(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월21일
(11) 등록번호 10-1513175
(24) 등록일자 2015년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) *C08K 5/1515* (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01) *C09J 133/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7023157
(22) 출원일자(국제) 2008년03월18일
심사청구일자 2013년03월07일
(85) 번역문제출일자 2009년11월05일
(65) 공개번호 10-2010-0016262
(43) 공개일자 2010년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/053229
(87) 국제공개번호 WO 2008/122489
국제공개일자 2008년10월16일
(30) 우선권주장
10 2007 016 950.9 2007년04월05일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US4051195 A
US4740536 A
JP2005535769 A

(73) 특허권자
데사 소시에타스 유로파에아
독일 함부르크 크빅보른스트랏세 24 (우:데-20253)
(72) 발명자
졸리너, 슈테판
독일 21244 부츠홀츠/노르드하이데 비젠슈트라쎄 51
브란데스, 케이
독일 21259 오터 파잔엔베크 4
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **열 가교성 폴리아크릴레이트 및 이의 생산 방법**

(57) 요 약

본 발명은 가교 반응에서 에폭시드 기와 반응하는데 적합한 작용기를 가진 폴리아크릴레이트의 열 가교를 위한 가교제/가속제 시스템에 관한 것이다. 상기 시스템은 하나 이상의 에폭시 기 함유 물질(가교제) 및 상기 폴리아크릴레이트의 용융점 아래의 온도에서 상기 가교 반응을 가속하는 하나 이상의 물질(가속제)을 포함한다.

(72) 발명자

한젠, 스벤

독일 22765 함부르크 바흐렌펠터슈트라쎄 127

폰 포쎌, 에스더

독일 22767 함부르크 베이 더 슐링에로퍼 6

명 세 서

청구범위

청구항 1

에폭시드 기와 결합 반응(linking reaction)에 참여하는 작용기를 지닌 폴리아크릴레이트의 열 가교를 위한 가교제-가속제 시스템으로서,

에폭시드 기를 함유하는 하나 이상의 물질(가교제) 및 상기 폴리아크릴레이트의 용융점 아래의 온도에서 결합 반응을 위한 가속제 작용을 하는 하나 이상의 물질(가속제)을 포함하고,

상기 폴리아크릴레이트의 중량-평균 분자량 M_w은 20,000 내지 2,000,000g/몰의 범위이고, 다분산도 PD는 4 미만이며, 2차 또는 3차 아민을 함유하는 다작용성 아민이 가속제로서 사용되고, 3개 또는 4개의 에폭시드 기를 함유하는 다작용성 에폭시드가 에폭시드 기를 함유하는 물질로서 사용되는, 가교제-가속제 시스템.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

에폭시드기와의 결합 반응에 참여할 수 있는 작용기를 지닌 폴리아크릴레이트의 열 가교를 위한 방법으로서, 에폭시드 기를 함유하는 물질(가교제) 및 상기 폴리아크릴레이트의 용융점 아래의 온도에서 결합 반응을 위한 가속제 작용을 하는 하나 이상의 물질(가속제)을 포함하는 가교제-가속제 시스템의 사용을 특징으로 하는 방법으로서,

상기 폴리아크릴레이트의 중량-평균 분자량 Mw은 20,000 내지 2,000,000g/몰의 범위이고, 다분산도 PD가 4 미만이고, 2차 또는 3차 아민을 함유하는 다작용성 아민이 가속제로서 사용되고, 3개 또는 4개의 에폭시드 기를 함유하는 다작용성 에폭시드가 에폭시드 기를 함유하는 물질로서 사용되는, 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 8항에 있어서, 폴리아크릴레이트의 작용기가 카르복실 기, 히드록실 기, 산 무수물 기, 설폰산 기, 포스폰산 기를 포함하는 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 8항 또는 제 10항에 있어서, 상기 가교가 가교제-가속제 시스템의 존재 하에서 폴리아크릴레이트의 용융물에서 개시되고, 그 후에 가교 반응이 10% 미만으로 완료되는 시점에서 냉각되는데, 단, 이때 가교 반응이 또한 냉각 후에도 최종 가교로 도달될 때까지 계속됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 냉각이 실온으로 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 개시가 공정 반응기에서 발생되며, 개시 후에 상기 폴리아크릴레이트가 상기 공정 반응기로부터 제거되고 영구적 또는 일시적 백킹(backing) 상에 코팅되며, 상기 폴리아크릴레이트가 코팅 중에 또는 코팅 직후에 실온으로 냉각됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 8항의 방법에 의해 제조된 가교된 폴리아크릴레이트를 포함하는 감압성 접착제.

청구항 15

제 14항의 감압성 접착제로 한 면 또는 양면이 코팅된 감압성 접착 테이프.

청구항 16

제 14항의 감압성 접착제를 포함하는 백킹되지 않은(unbacked) 접착 테이프.

청구항 17

제 8항의 방법에 따라 제조된 가교된 폴리아크릴레이트를 포함하는 열-밀봉 조성물.

청구항 18

제 14항의 감압성 접착제로 한 면 또는 양면이 코팅된 접착 테이프를 위한 백킹(backing) 물질.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

[0001] 본 발명은 폴리아크릴레이트의 열 가교를 위한 방법, 이러한 가교를 위한 가교제-촉진제 시스템 및, 이에 따라 제조된 열 가교성 및 가교된 폴리아크릴레이트에 관한 것이다.

[0002] 고성능 산업 용도를 위해, 예를 들어 더욱 특별하게, 접착제, 감압성 접착제 또는 열-밀봉(heat-sealing) 조성물을 위해, 사용되는 성분은 폴리아크릴레이트를 포함하며, 이 폴리머는 이러한 적용 분야에서의 증가하는 요구사항에 매우 적합한 것으로 인식되고 있다. 따라서, 접착제 화합물들은 우수한 점성(tack)을 가져야 하지만, 또한 전단 강도 영역에서의 엄격한 요구사항도 만족해야 한다. 동시에, 공정 특성은 또한 우수해야 하며, 예를 들어, 특히 백킹 물질 상에 이 조성물의 코팅에 대한 높은 적합성이 있어야 한다. 특히, 이는, 높은 분자량, 높은 극성 및 이에 따른 효율적 가교성을 가지는 폴리아크릴레이트에 의해 달성된다. 더구나, 폴리아크릴레이트는 투명하게 그리고 마모 안정성을 가지도록 제조될 수 있다.

[0003] 예를 들어, 감압성 접착제, 점탄성 백킹 또는 열-밀봉 조성물로서 사용될 수 있는, 용액으로부터의 또는 분산물으로서의 폴리아크릴레이트 조성물의 코팅에 있어서, 열 가교성은 잘 확립되어 있는 종래기술에 해당한다. 일반적으로, 열 가교제(예를 들어, 다가 이소시아네이트, 금속 킬레이트 또는 다가 에폭사이드)는 작용기로 마무리된 폴리아크릴레이트의 용액에 첨가되고, 이 조성물은 닥터 블레이트(doctor blade) 또는 코팅 바(coating bar)의 도움으로 기판 상에 평면 방식(planar fashion)으로 코팅되고, 후속하여 건조된다. 이 공정의 결과로서, 희석액(즉, 유기 용매 또는 분산의 경우에 물)은 증발되고, 따라서, 폴리아크릴레이트는 가교된다. 이 가교는 코팅에 있어서 매우 중요한데, 왜냐하면 충분한 점착 및 열 전단 강도를 제공하기 때문이다. 가교가 없는 경우에, 이 코팅은 너무 연할 것이고 낮은 로드 하에서도 흐르게(flow away) 될 것이다. 우수한 코팅 결과에 결정적인 것은 포트 라이프(pot life)(시스템이 공정 가능한 상태에 있는, 공정 기간)의 준수이고, 이 포트 라이프는 가교 시스템에 따라 크게 바뀔 수 있다. 이 라이프가 너무 짧으면, 이 가교제는 폴리아크릴레이트

용액에서 반응을 이미 끝내게 되고; 이 용액은 처음에 이미 가교되고(부분적으로 젤화되거나 완전히 젤화됨), 더이상 균일하게 코팅될 수 없다.

[0004] 특히 환경적 보호의 이유로, 감압성 접착제의 제조를 위한 기술적 작업은 연속 단계의 상태에 있다. 더욱 제한적이게 되고 있는, 환경적 제한의 결과로서, 그리고 용매의 증가하는 가격의 결과로서, 폴리머의 제조 작업으로부터 용매를 가능한한 멀리 제거하려고 한다. 그래서, 산업에서, 폴리머의 제조를 위해, 특히 감압성 접착제의 제조를 위해, 용매 없는 코팅 기술로의 용융 공정(또한 핫멜트 공정으로 칭해짐)과 관련된 중요성이 증가하고 있다. 이러한 공정에서, 용융 가능한 폴리머 조성물, 다시 말해 증가된 온도에서 분해 없이 유체 상태로 전이되는 폴리머 조성물이 가공된다. 이러한 종류의 조성물은 이 용융 상태를 벗어나(out of this melt state) 놀랍게도 가공될 수 있다. 이 작업의 발전 단계에서, 제조(preparation) 또한 낮은 용매 또는 용매 없는 공정에서 수행될 수 있다.

[0005] 핫멜트 기술의 도입은 접착제에 증가하는 요구사항을 부가하고 있다. 미리 언급된 용융성 폴리아크릴레이트 조성물(다른 이름: "폴리아크릴레이트 핫멜트", "아크릴레이트 핫멜트")은 개선을 위해 특히 매우 집중적으로 연구되고 있다. 이 핫멜트로부터의 폴리아크릴레이트 조성물의 코팅에 있어서, 열 가교는 현재까지 이 방법의 잠재적 이점에도 불구하고 매우 퍼져있지 아니하다.

[0006] 현재까지 아크릴레이트 핫멜트는 우선적으로 방사선-화학적 방법에 의해 가교된다(UV 조사, EBC 조사). 여전히, 이는 단점이 많은 방법이다:

[0007] - UV 선에 의한 가교의 경우에, 단지 UV-투명(UV-투과) 층만이 가교될 수 있다;

[0008] - 전자 빔(전자 빔 가교 또는 전자 빔 경화, 또는 EBC)으로의 가교의 경우에, 전자 빔은 단지 제한된 깊이로 투과되며, 이는 조사된 물질의 밀도 및 가속기 전압에 의존한다;

[0009] - 상기 언급된 두 가지 방법에서, 가교 후의 층은 가교 프로필을 가지고, 감압성 접착제 층은 균일하게 가교되지 않는다.

[0010] 감압성 접착제 층은 잘 가교된 층이 달성되기 위해 상대적으로 얇아야 한다. 실제로 밀도, 가속기 전압(EBC) 및 활성 파장(UV)에 따라 바뀌지만, 방사선이 통과될 수 있는 두께는 항상 매우 제한되고; 따라서, 임의의 두께의 층 전체를 가교시키는 것은 가능하지 않고, 확실하게는 균일하게 가교시키는 것은 가능하지 아니하다.

[0011] 또한 아크릴레이트 핫멜트의 열 가교를 위한 많은 공정이 당업에 알려져 있다. 이 공정의 각각에서, 가교제는 코팅 전, 아크릴레이트 용융물에 첨가되고, 그 다음에 조성물은 성형되고 롤을 형성하도록 감길 것이다.

[0012] NCO-반응기를 가지는 아크릴레이트 핫멜트 조성물의 직접 열 가교는 EP 0 752 435 A1에 기재되어 있다. 차단제가 없는, 사용되는 이소시아네이트, 및 더욱 특별하게는 입체적으로 방해되고 이량화된 이소시아네이트는 매우 극단적 가교 조건을 요구하고, 그래서 합리적인 기술적 반응은 문제점을 보여준다. 용융물로부터의 공정에서 우세하는 이 종류의 조건 하에서, EP 0 752 435 A1에 기재되어 있는 방법은 빠르고 상대적으로 광범위한 가교를 이끌고, 그래서 이 조성물의 공정은, 특히 백킹 물질의 코팅에 관점에서, 어렵다. 특히, 접착제 테이프의 많은 기술적 용도에 필요한 종류의 접착제의 임의의 매우 균일한 층을 얻는 것은 가능하지 않다.

[0013] 또한 블록화된 이소시아네이트의 사용은 종래 기술에 해당한다. 이 시도의 단점은 블록킹 기 또는 분획의 방출이며, 이들은 접착제 특성에 해로운 영향을 미친다. 일 예는 US 4,524,104 A이다. 이는, 촉매로서, 시클로아미딘 또는 이의 염과 함께, 블록킹된 폴리이소시아네이트와 가교될 수 있는 감압성 아크릴레이트 핫멜트 접착제를 기재하고 있다. 이 시스템에서, 필요한 촉매는, 특히 결과물인 HCN, 페놀, 카프로락탐 등을 제외하고, 생산물 특성에 크게 해로운 영향을 미칠 수 있다. 더구나, 이 시도로, 반응기의 방출을 위한 종종 과감한 조건에 대한 필요성이 있다. 중요한 생산물 용도는 최근까지 알려져 있지 않고, 더구나 매력적이지도 않다.

[0014] DE 10 2004 044 086 A1는 아크릴레이트 핫멜트의 열 가교를 위한 방법에 대해 기재하고 있으며, 여기서, 용매 없는 작용기화된 아크릴레이트 공중합체는 코팅되는데, 이 공중합체는 열 반응성 가교제의 첨가 후에, 중합, 이송 및 코팅을 위한 충분한 길이의 공정 기간을 가지며, 상기 코팅은 바람직하게 롤러 방법에 의해, 추가 물질, 더욱 특별하게는 테이프와 같은 백킹 물질의 웹과 같은 층 위에 또는 접착제 층 위에 이뤄지며, 코팅 후에, 달성되는 접착이 감압성 접착제 테이프에 충분할 때까지 온화한 조건 하에서 후속적 가교된다. 이 방법의 단점은 가교제(이소시아네이트)의 반응성이 자유 공정 기간(free processing life) 및 가교의 정도를 미리 결정한다는 것이다. 이소시아네이트가 사용되는 경우에, 이들은 실제 첨가 중에 부분적으로 반응하고, 이의 결과로서 젤이 없는 시간은 시스템에 의존하여, 매우 짧을 수 있다. 히드록실 기 또는 카르복실 산과 같은 작용기의 상대적으

로 높은 분획의 조성물은 이 경우에 코팅물에 충분히 잘 더 이상 코팅될 수 없다. 젤 입자가 산재되어 있고, 그래서 균질하지 아니한 줄무늬진 코트는 이의 결과일 것이다. 발생되는 추가 문제는 가교의 달성될 수 있는 정도가 제한적이라는 것이다. 높은 정도의 가교가 요구된다면, 더 높은 양의 가교제의 첨가를 통해, 이는 다작용성 이소시아네이트가 사용되는 경우에 결점을 가진다. 만약 단지 매우 작은 공정 기간을 가지고 따라서 매우 높은 코팅 속도를 가진다면, 이 조성물은 너무 빠르게 반응할 것이고 코팅될 수 있을 것이며, 이는 비균질 코팅 현상의 문제를 증가시킬 것이다.

[0015] DE 100 08 841 A1는 3차-부톡시카르보닐(BOC) 보호기, 양이온 광개시제 및 이작용성 이소시아네이트 및/또는 이작용성 에폭시드를 포함하는 폴리머 혼합물의 열 가교를 통해 달성될 수 있는 폴리아크릴레이트를 기재하고 있다. 또한, 가교된 폴리아크릴레이트를 제조하는 방법이 기재되어 있으며, 여기서 가교되는 이 폴리머는 우선 3차-부톡시카르보닐 기의 도입에 의해 보호되고, 이 가교는 탈보호되는 폴리아크릴레이트의 열 처리에 의해 단지 탈보호 후에 발생된다. 이 경우에 보호기의 도입은, 지배적인 작업 온도가, 예를 들어, 핫멜트 공정에서의 경우와 같이, 공정의 초기 단계의 과정에서 이미 높은 경우에, 단지 후속적으로 요구되는, 가교 반응을 차단한다. 이 보호는 장래의 이 지점에서의 가교 반응을 위해 특히 효과적이고, 또한 가공될 폴리머의 탈보호된 작용기, 더욱 특별하게는 이의 히드록시드 기를 공격하는 모든 다른 경쟁적 반응을 위해 효과적이다.

[0016] 여기서 존재하는 방법의 단점은, 코팅 후 반응기가 우선 UV 방사선에 의해 노출되어야 한다는 것이다. 결과적으로, 열 가교에 고려되는 단점은 방사선-유도된 가교(UV 방사선)를 위해 이미 상기 언급된 것과 동일하다. 더구나, 연소가능한 이소부텐이 방출된다.

[0017] EP 1 317 499 A는 UV-개시된 에폭시드 가교를 통한 폴리아크릴레이트의 가교를 위한 방법을 기재하고 있으며, 여기서 상기 폴리아크릴레이트는 상응하는 기와의 중합 중에 작용화된다. 이 방법은, 통상적 가교 메커니즘에 비해, 특히 전자 빔 가교에 비해, 가교된 폴리아크릴레이트의 전단 강도와 관련하여 이점을 제공한다. 이 명세서는, 작용화된 폴리아크릴레이트, 더욱 특별하게는 작용화된 감압성 아크릴레이트 핫멜트 접착제를 위한 가교 시약으로서, 이작용성 또는 다작용성, 산소-함유 화합물, 더욱 특별하게는 이작용성 또는 다작용성 에폭시드 또는 알코올의 용도를 기재하고 있다. 가교가 UV 선에 의해 개시되기 때문에, 그 결과로 생기는 단점은 이미 언급된 바와 동일하다.

[0018] 따라서, 폴리아크릴레이트 조성물, 특히 감압성 접착제 폴리아크릴레이트 핫멜트 접착제는, 현재까지, 다작용성 에폭시드와의 가교를 통해 쉽게 가교될 수 없었고, 이러한 타입의 가교는 그래서 생산 공정을 위해 산업적으로 사용될 수 없었다.

[0019] 본 발명의 목적은, 폴리아크릴레이트 조성물의 열 가교를 가능하게 하는 것으로서, 이 조성물은 용융물("폴리아크릴레이트 핫멜트")로 가공될 수 있으며, 충분히 긴 공정 기간("포트 라이트(pot life)")이, 특히 폴리아크릴레이트 핫멜트를 위한, 알려진 열 가교 시스템의 포트 라이프와 비교하여, 용융물의 가공에 이용될 수 있다. 동시에, 화학 방사선(actinic radiation) 또는 다른 방법에 의해, 다시 제거되어야 하는 보호 기를 사용하지 않는 것이 가능해야 한다. 더구나, 운영 체제의 이점에 해로운 영향을 미치지 아니하면서, 요구되는 수준으로 폴리아크릴레이트 조성물의 가교의 정도를 설정하는 것이 가능해야 한다. 아래에서는, 이 폴리아크릴레이트 화합물이 또한 동의어로서 그리고 짧게 "폴리아크릴레이트"로 지칭되어 있다. 비-가교된 폴리아크릴레이트 조성물의 경우, 용어 "부가 폴리머"는 또한 사용되며, 이 용어 "폴리머"는 가교된 또는 초기에 가교된 폴리아크릴레이트 조성물에 대해서 사용된다.

[0020] 놀랍게도, 가교제로서 에폭시드 기를 함유하는 하나 이상의 물질, 및 가속제로서 가교되는 폴리아크릴레이트의 용융점 아래의 온도에서, 에폭시 기를 함유하는 화합물에 의해 가교 반응을 위한 가속제 작용을 가지는 하나 이상의 물질을 포함하는 가교제-가속제 시스템("가교 시스템")이 언급된 목적의 놀라운 달성을 유도함이 밝혀졌다. 가속 작용을 가지는 물질은, 가속제 없이는 가교 반응이 전혀 발생되지 않든가, 선택된 반응 파라미터에서, 여기서 특히 폴리아크릴레이트의 용융점 아래에서의 온도에서, 부적절한 속도로 발생되지만, 이 물질이 본 발명에 맞게 충분한 반응 속도를 보장함에 의해 가교 반응을 지지함을 의미한다. 따라서 이 가속제는 가교 반응의 반응 운동학에서의 실질적 개선을 보장한다. 본 발명에 따라, 이는 촉매에 의해 또는 대안적으로 반응 이벤트로 통합됨에 의해 발생될 수 있다.

[0021] 가교를 위해 폴리아크릴레이트는 에폭시드 기와의 가교 반응(특히 부가 반응 또는 치환 반응의 관점에서)에 들어가기에 적합한 작용기를 포함한다. 이러한 가속제 없는 에폭시드는 단지 열의 영향 하에서, 특히 단지 열 에너지의 장기 공급 후에 반응된다. 알려진 가속제 물질, 예를 들어 $ZnCl_2$는 용융물의 온도 범위에서 그리고 외부에서 공급되는 열 에너지의 부재에서 (즉, 예를 들어 상온에서) 반응성을 개선시키고, 에폭시의 반응성은 가

속제의 존재에 조차도 상실되며, 그래서 가교 반응은 종결된다(주어진 온도에서, 그래서 이들은 상기 설정된 관점에서 더이상 가속 작업을 가지지 않는다). 이는 특히 핫멜트 형태로 가공되는 폴리아크릴레이트가 상대적으로 짧은 기간(수 분) 내에서 코팅되고, 그 다음에 추가 열 공급 없이 상온 또는 저장 온도로 빠르게 냉각되는 경우에 문제이다. 추가 가교 반응의 개시 없이, 더 높은 정도의 가교를 달성하는 것은 가능하지 않을 것이고, 이는 부적절한 조성물이 접착을 야기할 것이다, 특히 폴리아크릴레이트의 많은 영역에서의 적용, 예컨데 특히 감압성 접착제로서의 이의 사용에 있어서, 부적절한 접착을 야기할 것이다. 가교제 시스템이, 예를 들어 (충분한 정도의 가교를 달성하기 위해), $ZnCl_2$의 존재에서의 에폭시 가교제와 같은, 단지 고온 조건 하에서 작용하는 가속제와 함께 폴리아크릴레이트 시스템에 너무 일찍 첨가된다면, 균질하게 조성물을 가공하는 것은 더이상 가능하지 않을 것이고, 특히 이들을 합성하고 이들을 코팅에 이용하지 않는 것이 가능하지 않을 것인데, 왜냐하면 이 조성물은 과다한 그리고 과도하게 빠른 가교 또는 젤화(제어되지 않은 가교)를 겪게 될 것이기 때문이다.

[0022] 그래서 핫멜트 시스템으로의 이동은 당업자에 매우 명확하지 않았다. 단지, 상기 언급된 성분들의 본 발명의 조합을 통해서만, 열 가교 공정을 제공하는 것이 가능하게 되었으며, 상기 열 가교 공정은 폴리아크릴레이트 핫멜트 조성물, 다시 말해 용융물의 공정에 있어서, 제어되지 않는 반응을 이끌지 않으며(조성물의 젤화), 공정을 위한 충분히 긴 시간(포트 라이프)를 가능하게 하여서, 특히 층 또는 배킹의 용도로서 코팅되는 경우에, 균일하고 버블이 없는 코트를 만드는 것이 가능하다. 더구나, 이 가교제-가속제 시스템은, 용융물을 얻는데 요구되는 것보다 많이 감소된 열 에너지의 공급으로, 공정 후에, 특히 층으로서의 코팅 후에 또는 배킹에 적용 후에, 다시 말해 화학 방사선에 대한 필요성 없이, 냉각 후에, 폴리아크릴레이트의 추가 가교를 수행할 수 있다.

[0023] 특히, 가교제-가속제 시스템에 의해서, 폴리아크릴레이트는 능동적으로 제공되는 추가 열 에너지, 다시 말해 공정 엔지니어링 수단(가열)에 의한 에너지 없이, 특히 실온(RT, 20℃) 또는 실온 근처의 온도로 냉각 후에, 추가 가교될 수 있다. 특히 가교의 단계에서, 가열이 필요없고, 이것 없이 가교 반응의 종결을 이끌 수 있다.

[0024] 그래서 주 청구항은 폴리아크릴레이트의 열 가교를 위한 가교제-가속제 시스템으로서, 가교제로서 에폭시드 기를 포함하는 하나 이상의 물질, 및 가속제로서 폴리아크릴레이트의 용융점 아래의 온도에서, 더욱 특별하게는 상온에서, 연결 반응에 가속 효과를 가지는 하나 이상의 물질, 특히 다작용성 아민을 포함하는 시스템에 관한 것이다. 이 경우에, 이 가교제-가속제 시스템은 에폭시드 기와의, 특히 부가 또는 치환 반응의 형태로, 더욱 특별하게 연결 반응으로 들어갈 수 있는 작용기의 존재에서 사용된다. 그 다음에, 바람직하게, (특히, 가교 다리로서, 에폭시드 기를 수반하는 물질을 통해, 작용기를 수반하는 상응하는 폴리머 유닛의 가교의 관점에서) 작용기를 가지는 유닛의 에폭시드 기를 가지는 유닛과의 연결이 존재한다.

[0025] 본 발명의 추가 측면은 본 발명의 가교제-가속제 시스템의 수단으로서 실행될 수 있는 폴리아크릴레이트의 가교 방법에 관한 것이다; 특히 상기 기재된 가교제-가속제 시스템을 사용하는, 용융물로부터 공정될 수 있는 감압성 폴리아크릴레이트 접착제의 열 가교를 위한 방법에 관한 것이다.

[0026] 사용되는 가교제-가속제 시스템의 이로운 구체예의, 다시 말해, 예를 들어, 이로운 조성물 등의 아래에 상세한 설명이 본 발명의 방법과 함께, 제공되며, 이 상세한 설명은 또한, 방법 설명 및 방법 청구항의 직접적 참조 없이도, 본 발명 그 자체의 가교제-가속제 시스템에 적용되는 것으로 여겨진다.

[0027] 에폭시드 기를 함유하는 물질은 더욱 특별히 다작용성 에폭시드, 다시 말해 둘 이상의 에폭시드 기를 가지는 것이며; 따라서, 전반적으로 작용기를 가지는 유닛의 간접적 연결이 있다.

[0028] 놀라운 그리고 예기치 않은 방법에 있어서, 본 발명의 방법은, 가교 및 반응성(반응 운동학)의 정도의 실질적 분리의 결과로서, 가교 패턴과의 관계에서, 놀라운 조절 가능성을 가지는, 폴리아크릴레이트를 위한 안정한 가교 공정을 제공하는 것이 가능하다는 이점을 제공한다.

[0029] 본 발명의 방법은 두드러지게 폴리아크릴레이트의 열 가교를 제공된다. 출발점은, 폴리아크릴레이트 조성물(아래에서는 "폴리아크릴레이트"로 간단히 지칭됨), 더욱 특별하게는 아크릴산 에스테르 및/또는 메트아크릴산 에스테르에 기초된 폴리아크릴레이트 공중합체이며, 아크릴산 에스테르 및/또는 메트아크릴산 에스테르의 일부 또는 전부는 상기 설명된 방법으로, 더욱 특별하게는 공유 결합을 형성하여, 에폭시기와 반응할 수 있는 작용기를 포함한다.

[0030] 가교된 폴리아크릴레이트는, 일정한 조성물의 점착이 요구되는, 모든 가능한 분야의 용도를 위해 사용될 수 있다. 이 방법은 폴리아크릴레이트를 기초하는 점탄성 물질에 특별히 이롭다. 본 발명의 방법의 적용에 있어서 한 특정 분야는 감압성 접착제(PSA), 특히 핫멜트 PSA의 열 가교에 있다.

[0031] 특정 이점은, 본 발명의 방법의 관점에서 적용되는 방법이, 가교가 폴리아크릴레이트의 용융에서 개시되며, 후속하여 폴리아크릴레이트가 우수한 공정 특성을 보유하는, 다시 말해 예를 들어 균질하게 코팅될 수 있거나 우수하게 성형될 수 있는 적절한 시점에서 냉각된다는 것이다. 접착제 테이프를 위해, 특히 균질하고, 접착제의 층에서 발견되는 덩어리, 오점 등이 없는, 균일한 코트 패턴이 필요하다. 상응하게, 균질한 폴리아크릴레이트는 또한 다른 형태의 용도를 위해 요구된다. 성형능력 또는 코팅능력은 폴리아크릴레이트가 아직 가교되지 않거나 단지 적은 정도로 가교되는 경우에 존재한다; 이롭게는 냉각의 시작 시점에서 가교의 정도가 10% 이하, 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하이다. 가교 반응은 가교의 최종 정도에 도달될 때까지, 냉각 후에도 계속 진행한다. 용어 "냉각"은 본원에서 또한 열을 제거의 결과로서 수동적 냉각을 포함한다.

[0032] 본 발명의 방법은, 바람직하게는 추가 가공 직전에, 더욱 특별하게는 성형 또는 코팅 직전에 적절한 시점에서, 가교제의 존재에서, 더욱 특별하게는 가교제-가속제 시스템의 존재에서, 폴리아크릴레이트의 용융물에서 가교를 개시함에 의해 (즉, 열에 의한) 특히 수행될 수 있다. 공정 반응기(예를 들어, 컴파운더, 압출기)에서 이는 일반적으로 발생된다. 그 다음에 조성물은 컴파운더로부터 제거되고, 필요하다면 추가 공정 및/또는 성형을 받는다. 공정 또는 성형 중에, 또는 그 후에, 액티브 냉각(active cooling)을 전개함에 의해 및/또는 가열을 조절함에 의해 또는 공정 온도가 실온으로 떨어지지 않는다면, 폴리아크릴레이트를 공정 온도 아래의 온도로 가열함에 의해(여기서 또한 적절하다면 사전 액티브 냉각 후), 폴리아크릴레이트는 냉각된다.

[0033] 이 추가 공정 또는 성형은, 특히 이롭게는, 영구적 또는 일시적 백킹(backing) 위에의 코팅 공정일 수 있다.

[0034] 하나의 매우 이로운 본 발명의 변형예에 있어서, 이 공정 반응기로부터의 제거시 또는 제거 후의 폴리아크릴레이트는 영구적 또는 일시적 백킹 위에 코팅되고, 코팅 중 또는 코팅 후에, 폴리아크릴레이트 조성물은 실온(또는 실온 부근의 온도)으로 냉각되며, 더욱 특별하게는 코팅 직후에 실온으로 냉각된다.

[0035] 추가 공정 "직전"의 개시는, 특히 가교에 필요한 하나 이상의 성분(더욱 특별하게는 에폭시드 기를 함유하는 물질 및/또는 가속제)이 가능한 늦게(여기서 여전히 적은 가교 정도 때문에 균질한 가공성), 그러나 폴리머 조성물과의 효과적인 균질화에 필요한 만큼 빨리, 핫멜트(다시 말해, 용융물)에 첨가되는 것을 의미한다.

[0036] 가교제-가속제 시스템은, 가교 반응이 폴리아크릴레이트 조성물의 용융점 아래의 온도, 더욱 특별하게는 실온에서 진행되도록 선택된다. 실온에서의 가교 가능성은, 추가 에너지가 공급될 필요가 없고 그래서 경비 절감이 기록될 수 있는 이점을 제공한다. 이 경우에 용어 "실온에서의 가교"는 특히 접착 테이프, 점탄성 비-접착성 물질 등의 전형적 저장 온도에서의 가교를 의미하며, 그래서 20℃로 제한되어서는 않된다. 본 발명에 따라서, 또한 이 저장 온도가 기후적 또는 다른 온도 변동에 기인하여 20℃와 상이하고(또는 실온이 국소적 환경에 기인하여 20℃와 상이하고), (특히 에너지의 추가 공급 없는) 가교가 계속된다면 물론 이롭다.

[0037] 에폭시드 기를 함유하는 사용되는 물질은, 특히 다작용성 에폭시드, 다시 말해 분자 당 둘 이상의 에폭시드 유닛(즉 적어도 이작용성의)을 함유하는 것들이다. 이들은 방향족 및 지방족 화합물일 수 있다.

[0038] 놀랍게도 적합한 다작용성 에폭시드는 에피클로로히드린의 올리고머, 다가 알코올 [특별하게 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 글리콜, 폴리글리콜, 티오디글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 폴리비닐 알코올, 폴리알릴 알코올 등]의 에폭시 에테르, 다가 페놀[특히 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)메탄, 비스(4-히드록시-3,5-디플루오로페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 비스(4-히드록시-페닐)페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-히드록시-페닐)디페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)-4'-메틸페닐메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2,2,2-트리클로로탄, 비스(4-히드록시페닐)-(4-클로로페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 비스(4-히드록시페닐)시클로헥실메탄, 4,4'-디히드록시바이페닐, 2,2'-디히드록시바이페닐, 4,4'-디히드록시디페닐 설폰]의 에폭시 에테르 및 또한 이들의 히드록시에틸에테르, 페놀-포름알데히드 축합 생성물, 예컨데 페놀 알코올, 페놀-알데히드 수지 등, S- 및 N-함유 에폭시드(예를 들어 N,N-디글리시딜아닐린, N,N'-디메틸디글리시딜-4,4-디아미노디페닐메탄) 및 또한 불포화된 알코올, 글리시딜 에스테르, 불포화된 산의 중합성 또는 공중합성 글리시딜 에스테르에 의해 수득될 수 있는 또는 다른 산 화합물(시아누르산, 디글리시딜 설피드, 시클릭 트리메틸렌 트리설폰 및/또는 이의 유도체 등)로부터 수득될 수 있는 폴리글리시딜 에스테르의 폴리불포화된 카르복실산 또는 모노불포화된 카르복실산 에스테르로부터 표준 방법에 의해 제조된 에폭시드이다. 매우 적합한 에테르의 예는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 폴리글리세롤-3 글리시딜 에테르, 시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 네오펜틸글리콜 디글리시딜 에테르, 펜타에리트리톨 테트라

글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 및 비스페놀-F 디글리시딜 에테르이다.

[0039] 사용되는 가속제는 특히 바람직하게는 아민(암모니아의 치환 생성물로서 형식적으로 해석되는 아민; 후속하는 식에서, 치환체들은 "R"로 표시되고, 특히, 알킬 라디칼 및/또는 아릴 라디칼 및/또는 다른 유기 라디칼을 포함한다)이고, 특히 바람직하게는 폴리아크릴레이트의 빌딩 블록과 단지 약간 반응에 참여하거나 참여하지 않는 아민이다.

[0040] 가속제로서, 원칙적으로, 둘 또는 그 초과의 1차 및/또는 2차 및/또는 3차 아민 기를 가지는 것들을 본래 포함하는, 1차 아민(NRH_2), 2차 아민(NR_2H) 및 3차 아민(NR_3)을 선택할 수 있다. 그러나, (특별하게는 상기 주어진 이유로서) 특별히 바람직한 가속제는 3차 아민, 예컨데, 예를 들어, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 벤질디메틸-아민, 디메틸아미노메틸페놀, 2,4,6-트리스(N,N-디메틸아미노메틸)페놀, 및 N,N'비스(3-디메틸아미노)프로필)우레아이다.

[0041] 가속제로서, 또한 이롭게는 다작용성 아민 예컨데 디아민, 트리아민 및/또는 테트라민을 사용할 수 있다. 놀랍게는 예를 들어, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리메틸헥사메틸렌디아민이 적합하다.

[0042] 또한 두드러지게 접합한 가속제는 피리딘, 이미다졸(예컨데 2-메틸이미다졸, 예를 들어), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔이다. 시클로아릴파틱 폴리아민은 또한 가속제로서 두드러지게 사용될 수 있다.

[0043] 포스페이트-기재 가속제 예컨데 포스핀 및/또는 포스포늄 화합물, 예컨데 트리페닐포스핀 또는 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트가 예를 들어 또한 적합하다.

[0044] 본 발명에 따라 가교될 수 있는 조성물은 하나 이상의 폴리아크릴레이트를 포함한다. 이는, 메틸아크릴산 단량체를 포함하는 용어인 아크릴산 단량체, 그리고 요구된다면 추가 공중합성 단량체의 자유-라디칼 부가 중합에 의해 수득될 수 있는 부가 폴리머이다.

[0045] 폴리아크릴레이트는 바람직하게는 에폭시드 기와 가교될 수 있는 폴리아크릴레이트이다. 상응하게는 사용되는 단량체 또는 공단량체는 바람직하게는 에폭시드 기와 가교될 수 있는 작용성 단량체이며; 특히 여기서 사용되는 것은 산 기(특별하게는 카르복실산, 설폰 또는 포스폰산 기) 및/또는 히드록실 기 및/또는 산 안하이드라이드 기 및/또는 에폭시드 기 및/또는 아민 기와의 단량체이며; 카르복실산 기를 함유하는 단량체가 바람직하다. 폴리아크릴레이트가 공중합된 아크릴산 및/또는 메트아크릴산을 함유한다면 특히 이롭다. 폴리아크릴레이트를 위한 공단량체로서 사용될 수 있는 추가 단량체는 예를 들어, 30개 이하의 C 원자를 가지는 아크릴산 및/또는 메트아크릴산 에스테르, 20개 이하의 탄소 원자를 함유하는 카르복실산의 비닐 에스테르, 20개 이하의 탄소 원자를 가지는 비닐아로마틱, 에틸렌계 불포화된 니트릴, 비닐 할라이드, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 알코올의 비닐 에테르, 2 내지 8개의 탄소 원자 및 1 또는 2개의 이중 결합을 가지는 지방족 탄화수소 또는 이 단량체의 혼합물이다.

[0046] 본 발명의 방법을 위해, 특히 연화 단량체(softening monomer) 및 또한 에폭시 기와 반응될 수 있는 작용성 기를 가지는 단량체, 더욱 특별하게는 부가 반응 및/또는 치환 반응할 수 있는 작용성 기를 가진 단량체, 및 또한 임의로 추가 공중합성 공단량체, 특히 경화 단량체(hardening monomer)를 포함하는, 하기 반응 혼합물에 기초한, 폴리아크릴레이트를 사용하는 것은 바람직하다. 제조되는 폴리아크릴레이트의 특성(감압성 접착제; 열-밀봉 화합물, 점탄성 비-접착성 물질 등)은 개별적 단량체의 상이한 중량 분획에 의한 폴리머의 유리 전이 온도의 변화를 통해 특히 영향을 받을 수 있다. 용융점 T_m에서의 순수하게 결정성인 시스템을 위해, 결정과 액체 사이의 열 평형이 있다. 무정형 또는 부분적으로 결정성인 시스템은 대조적으로 다소 단단한 무정형 또는 부분적으로 결정성인 상의 더욱 연한(고무와 같은 내지 점탄성의) 상으로의 변형에 의해 특징된다. 유리 전이 점에서, 특히 폴리머 시스템의 경우에, 상대적 긴 사슬 부분의 Brownian 분자 운동의 "해빙(thawing)"(냉각의 경우에 "냉동(freezing)")이 있다. 그래서, 용융점 T_m(또한 "녹는 온도"; 단지 순수하게 결정성 시스템을 위해 실제로 정의된; "폴리머 결정")에서 유리 전이 점 T_g(또한 "유리 전이 온도", "유리 온도")으로의 전이는, 분석하에서 샘플 내의 부분적 결정성의 비율에 의존하여, 유체 전이로서 간주될 수 있다. 이 명세서의 내용에 있어서, 상기 내용의 관점에서, 유리 전이 점의 언급은 용융점을 또한 포함한다: 즉, 유리 전이 점(또는 그외, 동의어로서, 유리 전이 온도)은 또한 상응하는 "용융" 시스템을 위한 용융점으로 이해된다. 유리 전이 온도의 언급은 동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis(DMA))의 의해 낮은 주파수에서의 측정에 기초한다. 예를 들어 바람직한 유리 전이 온도를 가지는 폴리머, PSA 또는 열-밀봉 화합물을 수득하기 위해, 단량체 혼합물의 정

량적 조성물은 이 폴리머를 위한 바람직한 T_g 값이 Fox 식(cf. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123)과 유사한 식(E1)에 따라 얻어지도록 이롭게 선택된다.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \qquad (G1)$$

[0047]

[0048] 이 식에서, n은 사용되는 단량체의 시리얼 수를 나타내고, W_n은 각 단량체 n의 질량 분획(중량%)을 나타내며, $T_{g,n}$은 K에서 각 단량체 n의 균일폴리머의 각 유리 전이 온도를 나타낸다.

[0049] 하기 단량체 조성물로 규명될 수 있는 폴리아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직한 것으로 여겨진다.

[0050] a) 식 $CH_2 = C(R^I)(COOR^{II})$의 아크릴산 에스테르 및/또는 메트아크릴산 에스테르(여기서, R^I = H 또는 CH_3 및 R^{II}는 4 내지 14개의 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼이다),

[0051] b) 에폭시드 기와의 반응성을 위해 이미 정의된 종류의 작용성 기를 가지는 올레핀계 불포화된 단량체,

[0052] c) 임의로 추가 아크릴레이트 및/또는 메트아크릴레이트 및/또는 성분 (a)와의 공중합될 수 있는 올레핀계 불포화된 단량체.

[0053] PSA로서의 폴리아크릴레이트의 사용을 위해, 상응하는 성분 (a), (b) 및 (c)의 분획은 중합 생성물이 더욱 특별하게는 유리 전이 온도 ≤ 15℃(낮은 주파수에서의 DMA)를 가지도록, 선택된다.

[0054] PSA의 제조를 위해, 45중량% 내지 99중량%의 분획을 가지는 성분(a)의 단량체, 1중량% 내지 15중량%의 분획을 가지는 성분(b)의 단량체, 및 0중량% 내지 40중량%의 분획을 가지는 성분(c)의 단량체(이 수치들은 "기초 폴리머"를 위한 단량체 혼합물에 기초한다. 다시 말해 완성된 폴리머, 예컨데 수지 등에 임의의 첨가물의 첨가 없는 폴리머를 위한 단량체 혼합물에 기초한다)를 선택하는 것이 매우 이롭다.

[0055] 핫멜트 접착제의 사용을 위해, 다시 말해, 단지 열에 의해 점착성을 가지게 되는 물질의 사용을 위해, 상응하는 성분(a), (b) 및 (c)의 분획은 공중합체가 15℃ 내지 100℃, 바람직하게는 30℃ 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 40℃ 내지 60℃의 유리 전이 온도(Tg)를 가지도록 선택된다. 성분 (a), (b) 및 (c)의 분획은 그에 알맞게 선택되어야 한다.

[0056] 예를 들어 전형적으로 접착제 층으로 양면 상에 적층될 수 있는 점탄성 물질은 특히 유리 전이 온도(Tg) -50℃ 내지 +100℃, 바람직하게는 -20℃ 내지 +60℃, 더욱 바람직하게는 0℃ 내지 40℃를 가진다. 여기서 다시, 성분 (a), (b) 및 (c)의 분획은 그에 맞게 선택되어야 한다.

[0057] 성분 (a)의 단량체는 더욱 특별하게는 연성(softening) 및/또는 비극성(apolar) 단량체이다. 단량체(a)에 있어서, 4 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 9개의 탄소 원자로 이워지는 알킬 기를 가지는 아크릴산 및 메트아크릴산 에스테르를 포함하는 아크릴산 단량체가 바람직하게 사용된다. 이러한 종류의 단량체의 예는 n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메트아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, n-펜틸 메트아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 헥실 메트아크릴레이트, n-헵틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메트아크릴레이트, n-노닐 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 메트아크릴레이트, 및 이의 분지된 이소머, 예컨데, 예를 들어, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메트아크릴레이트이다.

[0058] 성분(b)의 단량체는, 특히 작용기, 특히 에폭시드 기와 반응될 수 있는 작용기를 가지는 올레핀계 불포화된 단량체(b)이다.

[0059] 성분(b)에 있어서, 다음으로부터 선택된 작용기를 가진 단량체를 사용하는 것이 바람직하다: 히드록실, 카르복실, 설폰산 또는 포스폰산 기, 산 무수물, 에폭시드, 아민. 성분(b)의 단량체의 특히 바람직한 예는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 아코니트산, 디메틸아크릴산, β-아크릴로일옥시프로피온산, 트리클로로아크릴산, 비닐아세트산, 비닐포스폰산, 이타콘산, 말레산 무수물, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시에틸 메트아크릴레이트, 히드록시프로필 메트아크릴레이트, 6-히드록시헥실 메트아크릴레이트, 알릴 알코올, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메트아크릴레이트.

[0060] 성분(c)에 있어서, 원칙적으로 성분(a) 및/또는 성분(b)와 공중합될 수 있는 그리고 또한 결과적으로 생기는 PSA의 특성을 세팅할 수 있도록 제공될 수 있는 모든 비닐계 작용기화된 화합물을 사용할 수 있다.

[0061] 성분(c)를 위한 예시되는 단량체는 다음과 같다: 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 메틸 메트아크릴레이트, 에틸 메트아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메트아크릴레이트, 2차-부틸 아크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메트아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메트아크릴레이트, 3차-부틸페닐 아크릴레이트, 3차-부틸페닐 메트아크릴레이트, 도데실 메트아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, n-운데실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 시클로헥실 메트아크릴레이트, 시클로펜틸 메트아크릴레이트, 펜옥시에틸 아크릴레이트, 펜옥시에틸 메트아크릴레이트, 2-부톡시에틸 메트아크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 아크릴레이트, 3,5 디메틸아다만틸 아크릴레이트, 4-큐밀페닐 메트아크릴레이트, 시아노에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 메트아크릴레이트, 4 바이페닐 아크릴레이트, 4-바이페닐 메트아크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메트아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메트아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-부톡시에틸 메트아크릴레이트, 메틸 3-메톡시아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 펜옥시에틸 아크릴레이트, 펜옥시에틸 메트아크릴레이트, 2-펜옥시에틸 메트아크릴레이트, 부틸디글리콜 메트아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸아크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌 글리콜 메트아크릴레이트 350, 메톡시-폴리에틸렌 글리콜 메트아크릴레이트 500, 프로필렌 글리콜 모노메트아크릴레이트, 부톡시디에틸렌 글리콜 메트아크릴레이트, 에톡시트리에틸렌 글리콜 메트아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 메트아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메트아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메트아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메트아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메트아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메트아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로옥틸 메트아크릴레이트, 디메틸-아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필메트아크릴아미드, N-(1-메틸-운데실)아크릴아미드, N-(n-부톡시메틸)아크릴아미드, N (부톡시메틸)메트아크릴아미드, N-(에톡시메틸)아크릴아미드, N-(n-옥타데실)아크릴아미드, 및 또한 N,N-디알킬-치환된 아미드, 예컨데, 예를 들어, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메트아크릴아미드, N-벤질아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-3차-부틸아크릴아미드, N-3차-옥틸-아크릴아미드, N-메틸로아크릴아미드, N-메틸로메트아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메트아크릴로니트릴, 비닐 에테르, 예컨데 비닐 메틸 에테르, 에틸 비닐 에테르, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 에스테르, 예컨데 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐 할라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 할라이드, 비닐피리딘, 4-비닐피리딘, N-비닐프탈이미드, N-비닐락탐, N-비닐피롤리돈, 스티렌, α- 및 p-메틸스티렌, a-부틸스트렌, 4-n-부틸스트렌, 4-n-데실스트렌, 3,4-디메톡시스트렌, 마크로단량체 예컨데 2-폴리스트렌-에틸 메트아크릴레이트 (분자량 M_w 4000 내지 13,000g/몰), 폴리(메틸 메트아크릴레이트)에틸 메트아크릴레이트 (M_w 2000 내지 8000g/몰).

[0062] 성분(c)의 단량체는 이롭게는 또한 이들이 (예를 들어 전자 빔, UV에 의해) 후속적 방사선-화학 가교를 보조하는 작용기를 함유하도록 선택될 수 있다. 적합한 공중합성 광개시제의 예는 벤조인 아크릴레이트 및 아크릴레이트-작용기화된 벤조펜온 유도체를 포함한다. 전자 빔에 의해 가교를 보조하는 단량체는, 예를 들어, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, N-3차-부틸아크릴아미드, 및 알릴 아크릴레이트이며, 이들에 한정되지 않는다.

[0063] **부가 폴리머의 제조**

[0064] 폴리아크릴레이트는 당업자에 친숙한 방법에 의해, 특히 바람직하게는 통상적 자유-라디칼 중합 또는 제어된 자유-라디칼 부가 중합에 의해 제조될 수 있다. 폴리아크릴레이트는 전형적 부가-중합 개시제 및 또한 적당한 곳에, 조절제를 사용하여 단량체 성분을 공중합함에 의해 제조될 수 있으며, 중합은 통상적 온도에서 벌크에서, 에멀젼에서, 예를 들어, 물 또는 액체 탄화수소, 또는 용액에서 이뤄진다. 폴리아크릴레이트는 바람직하게는, 통상적인 양, 일반적으로 0.01% 내지 5중량%, 더욱 특별하게는 0.1% 내지 2중량%(단량체의 전체 중량을 기준으로 함)의 부가-중합 개시제를 사용하여, 용매에서, 더욱 특별하게는 50내지 150℃, 바람직하게는 60 내지 120℃의 끓는점을 가진 용매에서, 단량체의 부가 중합에 의해 제조될 수 있다. 원칙적으로 모든 통상적인 개시제가 당업자에 친숙한 아크릴레이트에 적합하다. 자유-라디칼 공급원의 예는 퍼옥사이드, 히드로퍼옥사이드 및 아조 화합물이며, 예는, 디벤조일 퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, 시클로헥산온 퍼옥사이드, 디-3차-부틸 퍼옥사이드, 시클로헥실설폰일 아세틸 퍼옥사이드, 디이소프로필퍼카르보네이트, t-부틸 퍼옥토에이트, 벤즈피나콜

이다. 하나의 매우 바람직한 방법에 있어서, 사용되는 자유-라디칼 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(듀퐁으로부터의 Vazo® 67™) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(2,2'-아조비스이소부티로니트릴; AIBN; 듀퐁으로부터의 Vazo® 64™). 적합한 용매는 알코올, 예컨데 메탄올, 에탄올, n- 및 이소-프로판올, n- 및 이소-부탄올, 바람직하게는 이소프로판올 및/또는 이소부탄올; 및 또한 탄화수소 예컨데 톨루엔 및, 특히 60 내지 120℃ 범위의 끓는점을 가진 벤진을 포함한다. 특히, 케톤, 예컨데 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 및 에스테르, 예컨데 에틸 아세테이트, 및 또한 언급된 종류의 용매들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 이소프로판올, 더욱 특별하게는 사용되는 용매 혼합물에 기초하여, 2% 내지 15중량%, 바람직하게는 3% 내지 10중량%의 이소프로판올을 포함하는 혼합물을 사용할 수 있다.

[0065] 폴리아크릴레이트의 중량-평균 분자량 M_w은 20,000 내지 2,000,000g/몰; 매우 바람직하게는 100,000 내지 1,000,000g/몰, 가장 바람직하게는 150,000 내지 500,000g/몰의 범위에서 설정된다[명세서에서 평균 분자량 Mw 및 다분산도 PD에 대한 값들은 젤 투과 크로마토그래피에 의한 측정치와 관련된다(실험 섹션의 측정 방법 A3 참조)]. 이 목적을 위해, 바람직한 평균 분자량을 설정하도록, 적합한 부가-중합 조절제 예컨데 티올, 할로겐 화합물 및/또는 알코올의 존재 하에서, 부가 중합을 수행하는 것이 이로울 수 있다.

[0066] 폴리아크릴레이트는 바람직하게는 톨루엔(21℃에서 1% 강도 용액(strength solution))에서 측정된, 30 내지 90, 더욱 바람직하게는 40 내지 70의 K 값을 가진다. Fikentscher의 K 값은 분자량 및 부가 폴리머의 점도의 측정치이다.

[0067] 본 발명의 방법에 특히 적합한 것은 좁은 분자량 분배(다분산도 PD < 4)를 가지는 폴리아크릴레이트이다. 상대적으로 낮은 분자량에도 불구하고, 가교 후의 이 조성물들은 특히 우수한 전단 강도를 가진다. 더구나, 더 낮은 분자량은 더 용이한 공정을 가능하게 하는데, 이는 실질적으로 동일한 서비스 특성을 가지면서 이 점도(flow viscosity)가 더 넓은 분배를 가진 폴리아크릴레이트의 점도보다 낮기 때문이다. 좁은 분배를 가진 폴리아크릴레이트는 이롭게 음이온 부가 중합에 의해 또는 제어된 자유-라디칼 부가 중합 방법에 의해 제조될 수 있으며, 후자가 특히 적합하다. RAFT 방법에 의해 제조된 이러한 종류의 폴리아크릴레이트의 예는 US 6,765,078 B2 및 US 6,720,399 B2에 기재되어 있다. N-옥실을 경유해서, 또한 예를 들어 EP 1 311 555 B1에 기재된 바와 같이 이러한 폴리아크릴레이트를 제조할 수 있다. 원자 전달 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)은 또한 좁은 분배를 가지는 폴리아크릴레이트의 합성을 위해 이롭게 사용될 수 있으며, 사용되는 개시제는 바람직하게는 일작용성 또는 이작용성 2차 또는 3차 할라이드이며, 할라이드를 발췌하면, Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag 또는 Au (cf., 예를 들어, EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1)의 착물이다. ATRP의 여러 가능성은 US 5,945,491 A, US 5,854,364 A 및 US 5,789,487 A에 추가로 기재되어 있다.

[0068] 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는 폴리아크릴레이트는, 열 가교 전에, 하나 이상의 점착성 수지와 혼합될 수 있다. 부가를 위한 점착성 수지는 이미 알려져 있는 그리고 문헌에 기재되어 있는 점착성 수지이다. 모든 지방족, 방향족, 알킬방향족 탄화수소 수지, 순수한 단량체에 기초하는 탄화수소 수지, 수화된 탄화수소 수지, 작용성 탄화수소 수지 및 천연 수지가 특히 참조될 수 있다. 바람직하게는 피넨 수지, 인덴 수지 및 로진, 이의 불균화된, 수화된, 중합된 및 에스테르화된 유도체 및 염, 테르펜 수지 및 테르펜-페놀산 수지, 및 또한 C5, C9 및 다른 탄화수소 수지를 사용할 수 있다. 이것들 및 추가 수지의 조합은 또한 요구되는 바에 따라 그 결과 얻어지는 접착제의 특성을 설정하기 위해 이롭게 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 당해 폴리아크릴레이트와 상용되는(용해가능한) 모든 수지를 사용할 수 있다. 하나의 특히 바람직한 방법은 테르펜-페놀산 수지 및/또는 로진 에스테르를 첨가하는 것이다.

[0069] 임의로 또한 예를 들어, 초크($CaCO_3$), 티타늄 디옥사이드, 아연 옥사이드 및 카본 블랙과 같은, 높은 분획에 있는 것조차도, 다시 말해 전체 제형에 기초하여, 1 내지 50중량%의, 연마용의 그리고 강화용을 포함하는 파우더성 및 그래뉼성 필러, 염료 및 안료가, 폴리아크릴레이트 용융물로 놀랍게도 미터링되고, 균일하게 통합되며 2개의 적용기 위에 코팅되는 것이 가능하다. 이 통상적 방법은 전체적으로 합성된 제형의 매우 높은 점도 때문에, 종종 여기서 실패한다.

[0070] 매우 바람직하게는, 충전재로서 상이한 형태의 초크를 사용하는 것이 가능하며, 특히 바람직한 것은 Mikrosoehl 초크를 사용하는 것이다. 30중량% 이하의 바람직한 분획물로, 필러의 추가의 결과로서 접착 특성(실온에서의 전단 강도, 스틸 및 PE에 대한 순간 접착 강도)에 실제적 변화가 없다.

[0071] 더구나, 낮은 인화성 필러, 예를 들어 암모늄 폴리포스페이트, 및 또한 전기 전도성 필러(예를 들어, 전도성 카

본 블랙, 카본 섬유 및/또는 실버-코팅된 베드), 및 또한 열 전도성 물질(예를 들어, 보론 니트라이드, 알루미늄 옥사이드, 소듐 카르바이드), 및 또한 페로마그네틱 첨가제(예를 들어, 철(III) 산화물), 및 또한 부피 증가를 위한 첨가제, 특별히 발포된 층을 생산하기 위한 첨가제(예를 들어, 팽창제, 고체 유리 베드, 속빈 유리 베드, 다른 물질의 마이크로베드, 팽창될 수 있는 마이크로발룬(microballoons), 실리카, 실리케이트, 유기 재생가능한 천연 물질, 예는 목재 분말이다, 유기 및/또는 무기 나노입자, 섬유), 및 또한 노화 억제제, 빛 안정제, 오존 보호제, 합성제 및/또는 팽창제가, 폴리아크릴레이트의 농축 전 또는 후에 부가되거나 합성되는 것이 가능하다. 사용될 수 있는 노화 억제제는 바람직하게는 1차 억제제(primary inhibitors), 예를 들어 4-메톡시페놀 뿐만 아니라, 2차 노화 억제제(secondary ageing inhibitors) 예를 들어 Ciba Geigy로부터의 Irgafos® TNPP, 둘 다 각각 및 서로 조합된 것이다. 이 지점에서 여기서의 유일한 의도는 추가 상응하는 Ciba Geigy로부터의 Irganox® 생산품 및 Clariant로부터의 Hostano®를 참조해야 하는 것이다. 사용될 수 있는 노화에 대항하는 추가로 놀라운 작용제는 산소의 존재하에서의 페노티아진(C-라디칼 스카벤져) 및 또한 히드로퀴논 메틸 에테르 및 또한 산소 그 자체를 포함한다.

[0072] 임의로 통상적 가소제(가소 작용제)는 더욱 특별하게는 5중량% 이하의 농도로 추가될 수 있다. 미터링될 수 있는 가소제는 예를 들어, 저분자량 폴리아크릴레이트, 프탈레이트, 물-용해성 가소제, 가소제 수지, 포스페이트, 폴리포스페이트 및/또는 시트레이트를 포함한다.

[0073] 추가로, 임의로, 열 가교성 아크릴레이트 핫멜트가 다른 폴리머와 혼합되거나 섞이는 것이 가능하다. 이 목적에 적합한 것은 천연 고무, 합성 고무, EVA, 실리콘 고무, 아크릴산 고무, 폴리비닐 에테르에 기초된 폴리머이다. 본원에서, 열 가교제의 첨가 전에 그래뉼화된 또는 달리-분쇄된 형태의 이 폴리머를 아크릴레이트 핫멜트에 첨가하는 것이 이로운 것으로 드러났다. 폴리머 혼합물은 압출기에서, 바람직하게는 멀티-스크루 압출기에서 또는 플래네터리 롤러 믹서(planetary roller mixer)에서 생성된다. 열에 의해 가교된 아크릴레이트 핫멜트를 안정화시키고, 또한 특히 열에 의해 가교된 아크릴레이트 핫멜트와 다른 폴리머의 혼합물을 안정화시키기 위해, 낮은 용량의 전자 빔으로 성형된 물질에 방사선을 조사하는 것이 유용할 수 있다. 임의로 이 목적을 위해, 폴리아크릴레이트를 가교 증진제, 예컨데 디-, 트리- 또는 다작용성 아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 우레탄 아크릴레이트와 혼합하는 것이 가능하다

[0074] **추가 절차**

[0075] 추가 폴리머는 가교제 및 가속제 물질 없이 농축될 수 있다. 대안적으로, 이러한 부류의 화합물 중 하나를, 부가 폴리머에, 농축 전에도, 첨가하여, 이 농축이 이 물질 또는 이 물질들의 존재 하에서 발생되는 것이 가능하다.

[0076] 부가 폴리머는 그 다음에 컴파운더로 이동된다. 본 발명의 방법의 특정 구체예에서, 농축 및 합성은 동일 반응기에서 발생될 수 있다. 컴파운더로서, 더욱 특별하게는 압출기를 사용하는 것이 가능하다. 컴파운더 내에 부가 폴리머가 용융물 내에 존재한다: 용융 상태에 이미 이전에 도입됨에 의해 또는 컴파운더에서 용융물이 얻어질 때까지 가열됨에 의해. 컴파운더에서 부가 폴리머는 용융물로 가열에 의해 유지된다. 가교제(에폭시드) 및 가속제가 부가 폴리머에 존재하지 않는 경우에, 용융물에서의 가능한 온도은 부가 폴리머의 분해 온도에 의해 제한된다. 컴퍼운더에서의 작동 온도는 전형적으로 80 내지 150℃, 더욱 특별하게는 100 내지 120℃이다.

[0077] 에폭시드 기를 함유하는 물질은 가속제의 첨가 전 또는 이와 함께 부가 폴리머에 첨가된다. 에폭시드 기를 함유하는 물질은 이들이 충분히 안정하다면, 중합 단계 전에도 또는 그 단계 중에도 단량체에 첨가될 수 있다. 그러나, 이롭게는, 에폭시드 기를 함유하는 물질은 컴파운더에 첨가 전에 또는 컴파운더에 첨가 과정에서, 부가 폴리머에 첨가된다, 다시 말해 컴파운더에 부가 폴리머와 함께 도입된다.

[0078] 매우 이로운 방법에 있어서, 가속제 물질은 부가 폴리머에 이 폴리머의 추가 방법 직전에 더욱 특별하게는 코팅 또는 다른 성형 직전에 첨가된다. 코팅 전의 첨가의 타임 윈도우는 특히 가용되는 포트 라이프에 의해, 다시 말해 용융물 내에서의 프로세싱 라이프에 의해, 그 결과의 생성물의 특성에의 해로운 변화 없이, 안내 된다. 본 발명의 방법에 있어서, (실험 파라미터의 선택에 의존하여) 수 분 내지 수 십 분의 포트 라이프를 얻는 것은 가능하고, 그래서 이 가속제는 코팅 전에 이 시간 간격 내에서 첨가되어야 한다. 이롭게는 이 가속제는 핫멜트에 가능한 늦게 그러나 거기서 폴리머 조성물과의 효과적인 균일화를 위해 필요한 만큼 빨리 첨가된다. 매우 여기서 이로운 것으로 여겨지고 있는 시간 간격은 110 내지 120℃의 작동 온도에서, 2 내지 10분, 더욱 특별하게는 5 초과이다.

[0079] 가교제(에폭시드) 및 가속제 둘 모두는 폴리머의 추가 공정 직전에, 다시 말해 이롭게는 가속제를 위해 상기 제

시된 단계에서, 첨가될 수 있다. 이 목적을 위해, 에폭시드-가속제 혼합물의 형태를 포함하는, 가교제-가속제 시스템을 이 작업에 하나 및 동일 지점에서 도입하는 것은 이롭다.

[0080] 원칙적으로, 또한 상기 제시된 구체예에서의 가교제 및 가속제의 부가의 시간과 위치를 바꾸는 것이 가능하고, 그래서 이 가속제는 에폭시드 기를 함유하는 물질 전에 첨가될 수 있다.

[0081] 합성 작업에서, 가교제 및/또는 가속제의 부가시 부가 폴리머의 온도는 50 내지 150℃, 70 내지 130℃, 더욱 바람직하게는 80 내지 120℃이다.

[0082] 원칙적으로 가교제, 다시 말해 에폭시드 기를 함유하는 물질이 첨가제 없는 폴리머에 기초하여, 0.1-5중량%로 첨가된다면, 이로운 것으로 여겨지고 있다.

[0083] 첨가제 없는 폴리머에 기초하여, 0.05-5중량%의 가속제를 첨가하는 것이 이롭다.

[0084] 가교제 분획이 가교된 폴리아크릴레이트에서 적어도 20%의 탄성 분획의 결과를 가져오도록 선택된다면 특히 이롭다. 바람직하게는 탄성 분획은 적어도 40%, 더욱 바람직하게는 적어도 60%이다(측정 방법 H3에 따라 각 경우에 측정됨; 실험 섹션 참조).

[0085] 원칙적으로 작용기의 수, 다시 말해 특히 카르복실산 기의 수는 이들이 에폭시드 기에 대해서 넘치도록, 그리고 그래서 이 폴리머 내에서 충분한 수의 작용기(즉, 폴리머 내의 잠재적 가교 부위 또는 가교 부위)가 있도록, 바람직한 가교를 얻기 위해, 선택될 수 있다. 이의 여러 구체예를 포함하는, 특히 본 발명의 방법의 내용에 있어서, 본 발명의 가교제-가속제 시스템의 작용을 위해, 특히 이로운 것은 가속제 및 가교제의 양을 서로, 그리고 적당한 경우에 가교 반응을 위해 반응성이 있는 폴리아크릴레이트의 작용기의 양과 조화시키는 것이고, 바람직한 가교 결과를 위해 이 양을 최적화하는 것이다(이 지점에서 대응 관계에 관한 그리고 방법의 제어 기능과 관련된 리마크(remark)를 참조).

[0086] 가교제-가속제 시스템의 서로에 대한 성분들의 비율을 특정하기 위해, 더욱 특별하게는 가교제 내에서의 에폭시드 기의 폴리머 내에서의 반응 작용기의 수와의 비율을 이용할 수 있다. 원칙적으로 이 비율은 자유롭게 선택될 수 있고, 그래서 대안적으로 과량의 작용기, 기의 수적 당량, 또는 과량의 에폭시드 기가 존재한다. 이롭게는 이 비율은 에폭시드 기가 부족하도록 선택된다(최대 수적 당량 이하); 매우 특히 바람직하게는, 가교제에서의 에폭시드 기의 총 수의 폴리머에서의 작용기의 수에 대한 비율은 0.1:1 내지 1:1이다.

[0087] 추가 파라미터는 가속제에서의 가속-활성 기의 가교제에서의 에폭시드 기의 수에 대한 수의 비율이다. 가속-활성 기는 특히 2차 아민 기 및 3차 아민 기로 계산된다. 이 비율은 또한 자유롭게 선택될 수 있고, 그래서 대안적으로 과량의 가속-활성 기, 기들의 수적 당량, 과량의 에폭시드 기가 존재한다. 가교제에서의 에폭시드 기의 수에 대한 가속제에서의 가속제-활성 기의 수가 0.2:1 내지 4:1이라면, 특히 이롭다.

[0088] 조성물이 합성된 후에, 폴리머가 추가 공정, 더욱 특별하게는 영구적 또는 일시적 백킹을 받는다(영구적 백킹은 적용에 있어서 접착제의 층에 결합된 채로 남아 있고, 반면에, 일시적 백킹은 추가 공정, 예를 들어, 접착 테이프의 바꿈에 있어서 다시 제거된다, 또는 적용에 있어서 접착제의 층으로부터 다시 제거된다).

[0089] 자가 접착제 조성물은 당업자에 알려져 있는 핫멜트 코팅 노즐을 사용하여, 또는 바람직하게는 롤 적용기, 예를 들어 코팅 캘린더를 사용하여, 코팅될 수 있다. 코팅 캘린더는 둘, 셋, 넷 또는 그 초과의 롤로 구성될 수 있다.

[0090] 바람직하게는 하나 이상의 롤은 항 접착성 롤 표면이 구비되고, 이는 폴리아크릴레이트와 접촉하게 되는 모든 롤에 적용된다. 이로운 방법에 있어서, 캘린더의 모든 롤이 항 접착성 마무리를 가지는 것이 가능하다. 사용되는 항 접착성 롤 표면은 특히 바람직하게는 스틸-세라믹-실리콘 복합물이다. 이러한 종류의 롤 표면은 열 및 기계적 로드에 내성이 있다. 놀랍게도, 당업자에, 더욱 특별하게는 표면이, 가공되는 폴리머 층과 완전 접촉하지 않도록 하지만, 대신에 접촉 면이 부드러운 롤에 비해 더 낮은 종류의 표면 구조를 가지는 롤 표면을 사용하는 것이 특히 이롭운 것으로 알려져 있다. 특히 이로운 것은 새겨진(engraved) 금속 롤(새겨진 스틸 롤, 예를 들어)과 같은 구조화된 롤이다.

[0091] 코팅은 WO 2006/027387 A1의 페이지 12 줄 5 내지 페이지 20 줄 13, 및 더욱 특별하게는 섹션 "Variant A" (페이지 12), "Variant B" (페이지 13), "Variant C" (페이지 15), "Method D" (페이지 17), "Variant E" (페이지 19), 및 또한 도 1 내지6에 제시된 코팅 기술에 따라 특히 이롭게 발생될 수 있다. WO 2006/027387의 언급된 공개 문헌 단락은 그래서, 본 명세서의 공개 내용에 명백하게 포함된다.

[0092] 특별히 우수한 결과는 항 접착제 표면을 가지는 또는 표면-변경된 롤을 가지는, 특히 여기서 두드러진 것은 새겨진 금속 롤을 가지는, 캘린더 롤의 사용을 통해 둘- 및 세 개의 롤 캘린더 스택으로 달성된다(참조, 특히 WO 2006/027387 A1의 variants B - 도 3, variant C - 도 4 및 variant D - 도 4). 이 새겨진 금속 롤, 바람직하게는 새겨진 스틸 롤은 규칙적으로 기하학적으로 간섭된 표면 구조를 가진다. 이는 전달 롤 UW에 특히 이롭게 적용된다. 이 표면은 특별히 이로운 방식으로 코팅 방법의 성공에 기여하는데, 왜냐하면 항 접착성 및 구조된 표면은 폴리아크릴레이트 조성물이 항 접착성으로 처리된 백킹 표면에도 전달되도록 하기 때문이다. 여러 종류의 항 접착성 표면 코팅은 캘린더 롤을 위해 사용될 수 있다. 여기서 특히 적합한 것으로 여겨지고 있는 것들 중에서, 예를 들어, 이미 언급된 독일의 Pallas Oberflachentechnik GmbH로부터의 금속-세라믹-실리콘 복합물 Pallas SK-B-012/5 및 또한 독일의 Advanced Surface Technologies로부터의 AST 9984-B이 있다.

[0093] 전달 롤(UW)은 특히 새겨진 스틸 롤로서 고안될 수 있다(참조 WO 2006/027387 A1의 variants B - 도 3, variant C - 도 4 및 variant D - 도 4). 전달 롤 UW로서 특히 바람직하게 사용되는 것은 예를 들어 호칭(designation) 140 L/cm 및 비행 너비(flight width) 10㎛의 새겨진 스틸 롤이며, 예들은 독일의 Saueressig의 제품들이다.

[0094] 코팅의 과정에 있어서, 특히 멀티-롤 캘린더를 사용하는 경우에, 300m/분 이하의 코팅 속도를 실현하는 것이 가능하다.

[0095] 임의의 제한을 부가하려는 임의의 의도 없이 본 발명의 명세서의 도 1에서의 예에 의해 도시된 것은 연속 방법에 기초하는 합성 및 코팅 작업이다. 이 폴리머는 컴파운더(1.3)로, 여기서 예를 들어 압출기로, 제 1 공급 지점(1.1)에서 도입된다. 이 도입이 용융 상태에서 이미 발생되거나 폴리머는 이 용융 상태에 도달될 때까지 컴파운더에서 가열된다. 이 폴리머와 함께, 제 1 공급 지점에서, 에폭시드 함유 화합물은 이롭게 이 컴파운더로 도입된다. 코팅이 발생되기 직전에, 이 가속제는 제 2 공급 지점(1.2)에서 첨가된다. 이의 결과는 이 가속제가 코팅 직전이 되서야 에폭시드 함유 폴리머에 첨가된다는 것이고, 용융물에서의 반응 시간은 낮다는 것이다.

[0096] 이 반응 방법은 또한 불연속적일 수 있다. 상응하는 컴파운더 예컨데 반응기 탱크에서, 폴리머, 가교제 및 가속제의 첨가는 상이한 시간에서 발생될 수 있고 도 1에 도시된 바와 같이 상이한 위치에서 발생되지 않을 수 있다.

[0097] 코팅 직후 - 바람직하게는 롤러 적용 또는 압출 다이에 의해 - 폴리머는 단지 다소 가교되지만, 아직 충분히 가교되지는 않는다. 이 가교 반응은 이롭게는 백킹에서 진행된다.

[0098] 코팅 작업 후에, 폴리머 조성물은 상대적으로 빠르게, 사실 저장 온도로, 더욱 일반적으로는 실온으로, 냉각된다. 본 발명의 이 가교제-가속제 시스템은 가교 반응이 추가 열 에너지의 공급 없이 (열 공급 없이) 계속되도록 하는데 적합하다.

[0099] 본 발명의 가교제-가속제 시스템에 의한 폴리 아크릴레이트와 에폭시드의 작용 기들 사이의 가교 반응은 열 공급 없이도 표준 조건(실온) 하에서 완전히 진행된다. 일반적으로 말해서, 5-14일의 저장 시간 후에, 가교는 존재하는 기능성 생성물(더욱 특별하게는 접착 테이프 또는 폴리아크릴레이트의 기초에서 기능성 백킹 층)이 되도록 충분한 정도로 완성된다. 궁극적 상태 및 이에 따른 폴리머의 최종 접착은 폴리머 및 가교제-가속제 시스템의 선택에 의존하여, 특히 14 내지 100일의 저장 시간 후에, 이롭게는 14일 내지 50일의 저장 시간 후에, 실온에서 그리고 - 기대되는 바와 같이 - 더 높은 저장 온도에서 더욱 빨리, 달성된다.

[0100] 가교는 폴리머의 접착을 증가시키고 따라서 또한 전단 강도를 증가시킨다. 결합(link)은 매우 안정하다. 이는 매우 노화 안정적이고 열-내성이 있는 생성물 예컨데 접착 테이프, 점탄성 백킹 물질 또는 성형된 물품을 가능하게 한다.

[0101] 최종 생성물의 물리적 특성, 특별히 이의 점도, 결합 강도 및 점착성은 가교의 정도를 통해 영향을 받을 수 있고, 그래서 이 최종 생성물은 반응 조건의 적당한 선택을 통해 최적화될 수 있다. 여러 요소는 이 방법의 작업의 윈도우(operational window)를 결정한다. 가장 중요한 영향력 있는 변수는 양(농도 및 서로에 대한 비율) 및 가교제 및 가속제의 화학적 특성, 작업 온도 및 코팅 온도, 컴파운더(특별히 압출기) 및 코팅 어셈블리에서의 체류 시간, 부가 폴리머에서의 작용기의 분획(특히 산기 및/또는 히드록실기)이다.

[0102] 아래에 기재되어 있는 것은 본 발명의 가교된 자가 접착 조성물의 제조와 관련된 많은 관련 사항들이며, 이는 더욱 밀접하게 이 방법을 특정하여 기술하지만 본 발명의 내용을 제한하려는 의도가 있는 것은 아니다.

[0103] 본 발명의 방법은 두드러지고 기대되지 않은 방법으로, 폴리아크릴레이트를 위한 안정한 가교 방법이 제공될 수

있는, 그리고 가교 및 반응성(반응 동역학)의 전도의 실질적 디커플링에 의해, 가교 패턴과 관련된 두드러진 제언 기능을 가지는, 이점을 제공한다. 첨가되는 가교제의 양(에폭시드의 양)은 생성물의 가교의 정도에 크게 영향을 준다; 가속제는 크게 반응성을 제어한다.

[0104] 놀랍게도, 첨가되는 에폭시드-함유 물질의 양을 통해, 가교의 정도를 미리 선택하고 달리 선택된 온도의 공정 파라미터 및 첨가된 가속제의 양과 크게 독립적으로 그렇게 하는 것이 가능했다는 것이 관찰되었다.

[0105] 도 2는 일정한 가속제 양과 온도와의 가교의 정도에 따라 에폭시드 기 농도의 영향을 개략적으로 도시한다. 여기서 농도 A의 가속제 농도(상부 곡선; 낮은 농도)는 농도 B(두 번째로 가장 낮은 농도) 및 C(두 번째로 가장 높은 농도) 위에서 농도 D(더 낮은 곡선; 가장 높은 농도)로 지나간다. 분명히 알 수 있듯이, (마이크로쉐어(microshear) 값을 위한 값을 줄임에 의해 여기서 도시된) 가교 정도의 최대 값은, 에폭시드 농도가 증가하면서, 증가하며, 반면에 반응 동역학은 실제로 영향을 받지 않은 채로 남아 있다.

[0106] 추가로 첨가되는 가속제의 양이 가교의 최대 정도가 달성되는 시간을 포함하여, 가교 속도에, 이에 절대적으로 영향을 미침 없이, 직접적 영향을 미쳤다는 것이 관찰되었다. 가교 반응의 반응성은 통상적인 조건(실온) 하에서, 완성된 생성물의 저장 중의 가교가, 몇 주 내에, 바람직한 정도의 가교로, 특히 열 에너지를 추가로 제공할 필요 없이 또는 생성물이 추가로 처리될 필요 없이, 유도되도록 선택될 수 있다. 일정한 온도(여기서는 실온) 및 일정한 에폭시드 양에서의 가교 시간의 의존성은 도 3에서 개략적으로 재연된다. 여기서 농도 1의 가속제 농도(상부 곡선; 낮은 농도)는 농도 2(두 번째로 가장 낮은 농도) 및 3(두 번째로 가장 높은 농도) 위에서 농도 4(더 낮은 곡선; 가장 높은 농도)로 간다. 여기서 가교 정도의 최대 값이 (이 값이 아직 얻어지지 않은 매우 적은 반응의 경우에) 실제로 일정하게 남아 있지만; 높은 가속제 농도에서 이 값은 낮은 가속제 농도에서보다 더 빨리 달성됨이 발견되었다.

[0107] 상기 언급된 파라미터에 부가하여, 가교 반응의 반응성은 또한 온도 변화에 의해, 바람직한 경우에, 특별히, 표준 조건 하에서의 저장 중의 "본래의 가교(inherent crosslinking)"의 이점이 역할을 하지 않는 경우에 영향을 받을 수 있다. 일정한 가교제 농도에서, 작업 온도의 증가가 감소된 점도를 유도하며, 이는 조성물의 코팅 능력을 증가시키지만 공정 기간(processing life)을 줄인다.

[0108] 공정 기간의 증가는 가속제 농도의 감소, 분자량의 감소, 부가 폴리머에서의 작용기의 농도의 감소, 부가 폴리머에서의 산 분획의 감소, 적은 반응성 가교제(에폭시드)의 사용 또는 적은 반응성 가교제-가속제 시스템의 사용, 및 작동 온도의 감소에 의해 얻어진다. 조성물의 점착력의 증가는 여러 경로에 의해 달성될 수 있다. 한 가지에 있어서, 가속제 농도는 증가되며, 이는 공정 기간을 줄인다. 일정한 가속제 농도에 있어서, 또한, 바람직하게는 더욱 효과적인, 폴리아크릴레이트의 분자량을 증가시키는 것이 가능하다. 본 발명의 관점에서, 가교제(에폭시드 기를 함유하는 물질)의 농도를 증가시키는 임의의 경우에 이롭다. 조성물 또는 생성물의 바람직한 요구 조건 프로필에 의존하여, 적합한 방법에서 상기 언급된 파라미터를 맞추는 것이 필요하다.

[0109] **이로운 용도**

[0110] 본 발명에 따라 제조된 폴리아크릴레이트는 넓은 범위의 용도를 위해 이용될 수 있다. 아래에서는, 많은 특별하게 이로운 사용 분야가 예로서 제시되어 있다.

[0111] 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리아크릴레이트는 감압성 접착제(PSA), 바람직하게는 접착제 테이프를 위한 PSA로서 사용되며, 아크릴레이트 PSA는 백킹 시트 상에 단일면 또는 양면 필름의 형태이다. 이 폴리아크릴레이트는 높은 접착 코트 무게가 요구되는 때에 특히 적합하다, 왜냐하면 이 코팅 기술로, 거의 자의적인 높은 코트 무게, 바람직하게는 100g/m^2, 더욱 바람직하게는 200 g/m^2 이상을 얻는 것 그리고 이 코트를 통한 특별히 균일한 가교와 특히 동시에 그렇게 하는 것이 가능하기 때문이다. 완전함에 대한 요구 없이 선호하는 용도의 예는, 기술적 접착 테이프, 더욱 특별하게는 구성 용도(use in construction)를 위한 접착 테이프이며, 예는 절연 테이프, 부식 제어 테이프, 접착 알루미늄 테이프, 섬유-강화된 필름-백킹된 접착 테이프(덕트(duct) 테이프), 특별-목적의 접착제 구성 테이프, 예컨데 증기 배리어, 접착제 어셈블리 테이프, 케이블 랩핑 테이프, 자가 접착 시트 및/또는 종이 라벨이다.

[0112] 본 발명에 따라 제조된 폴리아크릴레이트는 또한 접착 전달 테이프로 불리는 형태의, 백킹되지 않은 접착 테이프를 위한 PSA로서 이용될 수 있다. 여기서 또한, 코트 전체의 특별히 균일한 가교와 함께 거의 자의적인 높이의 코트 무게를 설정하는 가능성은 특별한 이점이다. 단위 면적 당 바람직한 무게는 10g/m^2 초과 내지 5000g/m^2, 더욱 바람직하게는 100 g/m^2 내지 3000 g/m^2 이다.

[0113] 본 발명에 따라 제조된 폴리아크릴레이트는 접착 전달 테이프에서의 열-밀봉 접착제의 형태로 또는 단일면 또는 양면 접착 테이프의 형태로 존재할 수 있다. 여기서 또한, 백킹된 감압성 접착 테이프를 위해, 백킹은 본 발명에 따라 얻어진 점탄성 폴리아크릴레이트일 수 있다.

[0114] 따라서 얻어진 접착 테이프의 하나의 이로운 구체예는 스트립퍼블(strippable) 접착 테이프, 더욱 특별하게는 결합의 평면에서 실질적으로 당김에 의해 잔여물 없이 다시 탈착될 수 있는 테이프로서 하나의 이로운 방식으로 사용될 수 있다.

[0115] 본 발명의 방법은 또한, 이들이 점착성이 있던지간에, 3차원적 모양의 물품을 만드는데 특히 적합하다. 이 방법의 특별한 이점은 UV 및 EBC 경화 과정과 대조하여, 가교되고 성형되는 폴리아크릴레이트의 층 두께에 대한 제한이 없다는 것이다. 그래서 코팅 어셈블리 또는 성형 어셈블리의 선택에 따라, 순한 조건 하에서 바람직한 강도로 가교를 계속 할 수 있는, 임의의 바람직한 모양의 구조를 만드는 것이 가능하다.

[0116] 이 방법은 또한 80㎛ 초과의 두께를 가진, 특히 두꺼운 층, 특별히 감압성 접착제 층 또는 점탄성 아크릴레이트 층의 생산에 특별히 적합하다. 이러한 종류의 층은 용매 기술로 생산하기 어렵다(버블 형성, 매우 느린 코팅 속도, 박막 층의 그 위에의 적층이 복잡하고 하버러스(harbours)한 약점이다). 두꺼운 감압성 접첵제 층은 존재할 수 있다, 예를 들어, 곧은 아크릴레이트로서 채워지지 않은 형태로, 또는 수지-혼합된 형태로 또는 유기 또는 무기 충전재로 채워진 형태로 존재할 수 있다. 또한 가능한 것은 알려진 기술에 따라 닫힌 셀 또는 열린 셀 형태로 발포된 층이다. 발포의 하나의 가능한 방법은 압축 가스 예컨데 질소 또는 CO_2를 통한 발포 형성하는 것 또는 팽창제 예컨데 히드라진 또는 팽창가능한 마이크로발룬(microballoon)을 통한 발포 형성하는 것이다. 팽창가능한 마이크로발룬이 사용되는 경우에, 조성물 또는 성형된 층은 적절하게 열 도입에 의해 이롭게 활성화된다. 발포 형성은 압출기에서 또는 코팅 후에 발생될 수 있다. 적절한 롤러 또는 릴리스 필름에 의해 발포 형성된 층을 부드럽게 하는 것이 현명할 수 있다. 발포-유사한 층을 생성하기 위해, 속빈 유리 베드 또는 사전에 팽창된 폴리머 마이크로발룬을 점착성 있는 열에 의해 가교된 감압성 아크릴레이트 핫멜트 접착제에 첨가하는 것이 또한 가능하다.

[0117] 특히, 이 방법을 사용하여, 양면이 PSA-코팅된 접착 테이프를 위한 백킹 층으로서 사용할 수 있는, 두꺼운 층, 특히 바람직하게는, 발포와 같은 접착 테이프를 위한 백킹 층으로서 사용될 수 있는 채워진 및 발포 형성된 층을 또한 생산하는 것이 가능하다. 이 층들 또한, 속빈 유리 베드, 고체 유리 베드 또는 팽창성 마이크로발룬을 폴리아크릴레이트에 가교제-가속제 시스템 또는 가교제 또는 가속제의 첨가 전에 첨가하는 것이 현명하다. 팽창성 마이크로발룬이 사용되는 경우에, 조성물 또는 성형된 층은 열 도입에 의해 적절하게 활성화된다. 발포 형성은 압출기에서 또는 코팅 작업 후에 발생될 수 있다. 적절한 롤 또는 릴리스 필름에 의해, 또는 릴리스 물질 위에 코팅된 PSA의 적층에 의해 발포 형성된 층을 부드럽게 하는 것이 현명할 수 있다. 이러한 종류의 발포와 같은 점탄성 층의 하나 이상의 면 위에 감압성 접착제 층을 적층하는 것이 가능하다. 양면 위에 코로나-사전처리된 폴리아크릴레이트 층을 적층하는 것이 바람직하다. 대안적으로, 점탄성 층 위에, 상이하게 사전 처리된 접착제 층, 다시 말해 감압성 접착제 층 및/또는 아크릴레이트와 다른 폴리머에 기초한 열-활성화 가능한 층을 사용하는 것이 가능하다. 적합한 기초 폴리머는 천연 고무, 합성 고무, 아크릴레이트 블록 공중합체, 스트렌 블록 공중합체, EVA, 특정 폴리올레핀, 특이적 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 및 실리콘에 기초한 접착제이다. 그러나, 바람직한 조성물은 이동 가능한 성분의 큰 분획을 가지지 않는 것들이며, 이 성분의 폴리아크릴레이트와의 상용성은 너무 우수해서 이들은 아크릴레이트 층으로 많은 양이 확산되고 이의 특성을 바꾸게 된다.

[0118] 양면 위에 감압성 접착제 층을 적층하는 대신에, 하나 이상의 면 위에 핫멜트-접착제 층 또는 열에 의해 활성화되는 접착제 층을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 종류의 비대칭적 접착 테이프는 높은 결합 강도로 크리티컬 기판(critical substrate)의 결합이 가능하도록 한다. 이러한 종류의 접착 테이프는 예를 들어 EPDM 고무 프로필을 비히클(vehicle)에 고정하기 위해 사용될 수 있다.

[0119] 열에 의해 가교된 폴리아크릴레이트의 특별한 이점은, 특히 UV-가교된 그리고 EBC-가교된 층에 대조적으로, 점탄성 백킹으로서, 감압성 접착제로서 또는 열-밀봉 조성물로서 활용되든지 간에, 층(또는 따라서, 폴리아크릴레이트로부터 생성된 성형된 물품)에 걸친 어떠한 가교 프로필 없이 동등한 표면 질을 가지는 것이다. 결과적으로 접착(adhesive)과 점착(cohesive) 특성 사이의 균형이, 가교를 통한 전체 층을 위해 제어되고 이상적으로 설정되는 것이 가능하다. 방사선-화학적으로 가교된 층의 경우에, 대조적으로, 위에 또는 아래에 가교되어 있는, 한 면 또는 하나의 서브 층이 항상 있다.

[0120] **실험 섹션**

[0121] 다음의 예시적인 실험은 본 발명을 예시하려는 의도에 있지, 지시된 예들의 선택은 본 발명이 임의의 불필요한 제한을 받도록 하려는 의도는 아니다.

[0122] **측정 방법(일반):**

[0123] 고체 함량(측정 방법 A1):

[0124] 고체 함량은 폴리머 용액에서의 비-증발성 성분의 분획의 측정치이다. 용액의 중량을 측정하고, 그 다음에 120℃에서 2시간 동안 건조 오븐에서 증발성 분획물을 증발시키고 잔여물을 다시 중량 측정함에 의해 중량측정 방식(gravimetrically)으로 측정된다.

[0125] (Fikentscher에 따른) K 값 (측정 방법 A2):

[0126] K 값은 높은-폴리머 물질의 평균 분자량 크기의 측정치이다. 센티 강도 톨루엔산 폴리머 용액 당 하나(1g/100ml)를 제조하고, Vogel-Ossag 점도 측정계를 사용하여 운동학적인 점도를 측점함에 의해 측정된다. 톨루엔의 점도에 대한 표준화는 상대적 점도를 제공하며, 이로부터 K 값은 Fikentscher 방법에 의해 계산될 수 있다(폴리머 8/1967, 381 ff.)

[0127] 젤 투과 크로마토그래피 GPC (측정 방법 A3):

[0128] 본 명세서에서의 중량 평균 분자량 M_w 및 다분산도 PD를 위한 값들은 젤 투과 크로마토그래피에 의한 측정과 관련되어 있다. 청징 여과(clarifying filtration)를 받은 100㎕ 샘플에서 측정하였다(샘플 농도 4g/l). 사용되는 용리액은 0.1부피%의 트리플루오로아세트산을 가진 테트라히드로푸란이었다. 25℃에서 측정되었다. 사용되는 예비 칼럼은 칼럼 타입 PSS-SDV, 5μ, 10^3 Å, ID 8.0 mm - 50 mm였다. 각각 ID 8.0mm x 300mm을 가진 타입 PSS-SDV, 5μ, 10^3 Å 및 또한 10^5 Å 및 10^6 Å(Polymer Standards Service로부터의 칼럼; Shodex RI71 시차 굴절계에 의해 검출)의 칼럼을 사용하여 분리하였다. 흐름 속도는 분당 1.0ml이었다. PMMA 표준(폴리메틸 메트아크릴레이트 교정)에 대항하여 교정(Calibration) 하였다.

[0129] **측정 방법(특히 PSA):**

[0130] 180° 결합 강도 시험(측정 방법 H1):

[0131] 층으로서 폴리에스테르에 적용되는 아크릴레이트 PSA의 20mm 너비의 조각을 스틸 플레이트에 적용하였으며, 이 플레이트는 미리 아세톤으로 두 번 그리고 이소프로판올로 한번 세척되어 있었다. 감압성 접착제 조각을 2kg의 무게에 상응하는 적용된 압력으로 기판 위에 두 번 가압하였다. 접착 테이프를 그 다음에 기판으로부터 즉시 300mm/분의 속도로 그리고 180° 의 각으로 제거하였다. 모든 측정은 실온에서 수행하였다. 결과는 N/cm으로 보고하였고, 3번 측정으로부터 평균 내었다. 폴리에틸렌(PE)에 대한 결합 강도를 유사하게 측정하였다.

[0132] 유지 힘(Holding power)(측정 방법 H2):

[0133] 한 조각의 접착 테이프 13mm 너비 및 20mm 이상의 길이(30mm, 예를 들어)를 부드러운 스틸 표면에 적용하였다. 이 스틸 표면은 아세톤으로 세 번 그리고 이소프로판올로 한 번 세척되어 있었다. 이 결합 면적은 20mm * 13mm(길이*너비)이고, 접착 테이프는 가장자리에서 시험 플레이트를 넘어 돌출되어 있다(10mm 만큼, 예를 들어, 30mm의 상기 언급된 길이에 상응함). 그 다음에, 2kg의 무게에 상응하는 적용 압력으로, 접착 테이프를 네 번 스틸 지지대 위에 가압하였다. 이 샘플을 수직으로 매달았으며, 접착 테이프의 돌출되어 있는 말단은 아래로 향하고 있다. 실온에서, 1kg의 무게를 접착 테이프의 이 돌출되어 있는 말단에 고정하였다. 표준 조건(23℃, 55% 습도) 및 70℃의 열 캐비넷에서 측정을 하였다. 측정된 유지 힘 시간(기판으로부터 완전히 떨어지는데 접착 테이프가 걸린 시간; 10,000분에서 종결된 측정)을 분 단위로 보고하였고 3회 측정으로부터의 평균 값에 상응한다.

[0134] 마이크로쉐어 시험(측정 방법 H3):

[0135] 이 시험은 온도 로드 하에서 접착 테이프의 전단력의 가속된 시험을 위해 제공된다.

[0136] *마이크로쉐어 시험을 위한 샘플 제조:*

[0137] 각 샘플 표본으로부터 절단된 접착 테이프(길이 약 50mm, 너비 10mm)를 스틸 시험 플레이트에 부탁하였고, 이 플레이트는, 이 스틸 플레이트가 오른쪽 및 왼쪽으로 접착 테이프를 넘어 돌출되어 있고, 이 접착 테이프가 상부 가장자리에서 2mm 만큼 시험 플레이트 넘어 돌출되어 있는 방식으로, 아세톤으로 세척되어 있었다. 높이

× 너비로 샘플의 결합 면적은 13 mm × 10 mm이다. 6회 이상 2kg 스틸 롤러로 10m/분의 속도로, 결합 부위를 후속하여 롤링하였다. 이동 센서를 위한 지지체로서 제공되어 있는 안정한 접착제 스트립과 접착 테이프의 수준을 동일하게 유지하여 강화하였다. 접착 테이프를 시험 플레이트에 수직으로 매달았다.

[0138] *마이크로쉐어 시험:*

[0139] 측정을 위한 샘플 표본을 100g의 무게 추로, 하부 말단에 로딩하였다. 시험 온도는 40℃이고, 시험 기간은 30분(15분의 로딩과 15분의 언로딩)이다. 일정한 온도에서의 미리 설정된 시험 기간 후의 전단 이동을, 언로딩 15분 후 최대 값["max"; 15분 로딩의 결과인 최대 전단 이동]; 및 최소 값["min"; 15분 언로딩 후의 전단 이동("잔여 편향(residual deflection)"); 언로딩 시 이완의 결과로서 뒷쪽 방향의 이동이 있다.]으로서 μm로 결과를 보고하였다. 마찬가지로, 백분율로 탄성 성분을 보고하였다["elast"; 탄성 분획 = (최대 - 최소) * 100 / 최대].

[0140] 측정 방법 (특히 3-층 구조):

[0141] 스틸에 대한 90° 결합 강도 - 열린 그리고 라이닝된 측면(측정 방법 V1):

[0142] 스틸에 대한 결합 강도를 23℃ ± 1℃ 온도 및 50% ± 5% 상대 습도의 시험 조건 하에서 측정하였다. 표본을 20mm너비로 절단하였고 스틸 플레이트에 부착하였다. 측정 전에, 스틸 플레이트를 세척하였고 컨디셔닝하였다. 이 목적을 위해, 이 플레이트를 우선 아세톤으로 와이핑(wipe)하였고 그 다음에 5분 동안 공기 중에 두어서 용매가 증발되도록 하였다. 시험 기판과 등을 마주하는 3층 어셈블리의 면을 그 다음에 50μm 알루미늄 호일로 라이닝하였고, 이로써 측정 과정 중에 샘플이 팽창되는 것을 막았다. 이 다음에 시험 표본을 스틸 기판 위에 롤링하였다. 이 목적을 위해 테이프를 5번 뒤로 그리고 앞으로 롤링하였고, 롤링 속도는 10m/분이었고, 2kg 롤러를 사용하였다. 롤링 작업 직후에, 스틸 플레이트를 특별한 마운트에 삽입하다; 이 마운트는 표본이 90° 수직으로 상향되어 있는 각에서 제거되도록 한다. Zwick 인장 시험 기계를 사용하여 결합 강도를 측정하였다. 이 라이닝된 측면이 스틸 플레이트에 적용되는 경우에, 3층 어셈블리의 열린 측면은 우선 50 μm 알루미늄 호일로 적층되고, 릴리스 물질이 제거되며, 이 시스템은 스틸 플레이트에 부착되고 유사한 롤링 및 측정을 받았다. 양면, 열린 그리고 라이닝된 면에 측정된 결과를 N/cm으로 보고하였고 3회 측정으로부터 평균내었다.

[0143] 유지 힘 - 열린 그리고 라이닝된 면(측정 방법 V2):

[0144] 표본 제조는 시험 조건 23℃ ± 1℃ 온도 및 50% ± 5% 상대 습도에서 수행하였다. 시험 표본을 13mm로 절단하였고 스틸 플레이트에 부착하였다. 결합 면적은 20mm × 13mm (길이 × 너비) 였다. 측정 전에, 스틸 플레이트를 세척하였고 컨디셔닝하였다. 이 목적을 위해, 플레이트를 우선 아세톤으로 와이핑하였고 그 다음에 5분 동안 공기 중에 두어서 용매가 증발되도록 하였다. 결합이 발생된 후에, 열린 면을 50μm 알루미늄 호일로 강화하였고 뒤로 그리고 앞으로 2kg 롤러를 사용하여 2번 롤링하였다. 후속하여 벨트 루프를 3층 어셈블리의 돌출되어 있는 말단에 부착하였다. 전체 시스템을 그 다음에 적절한 장치로부터 매달았고 10N의 로드를 받도록 하였다. 이 매다는 장치는 무게가 179° ± 1° 의 각으로 샘플에 로딩되는 것이다. 이는 3층 어셈블리가 플레이트 하부 가장자리로부터 필링될 수 없음을 보장한다. 샘플의 매달기와 떨어짐 사이의 시간인, 측정된 유지 힘을 분으로 보고하였고 3회 측정의 평균 값에 해당한다. 라이닝된 면을 측정하기 위해, 열린 면을 우선 50μm 알루미늄 호일로 강화하였고, 박리지를 제거하였고, 시험 플레이트에의 접착은 기재되는 바와 같이 발생되었다. 측정을 표준 조건 하에서 수행하였다(23℃, 55% 상대 습도).

[0145] 벽 걸기 시험(Wall hook test)(측정 방법 V3):

[0146] 도 6은 감압성 폴리아크릴레이트 층(층 A 및/또는 C)의 생산을 보여준다. 30mm × 30mm이고 두 개의 연마된(polished) 스틸 플레이트(3.2)에 고정되어 있는 시험 표본(3.1)에 1분 동안 0.9kN (힘 P)의 압력을 가하였다. 그 후에, 9cm 길이의 레버 암(3.3)을 가장 높은 스틸 플레이트로 나사조임하였고 그 다음에 1000g 무게(3.4)로 로딩하였다. 압력의 적용과 로딩 사이의 시간이 2분이 초과하지 않도록 보장하도록 주의하였다($t \leq 2$분). 유지 시간, 즉 표본의 매달기와 떨어지기 사이의 시간을 측정하였다. 보고된 결과는 3회 측정으로부터의 평균으로서 분 단위로 되어 있는 유지 시간이었다. 시험 조건은 23℃ ± 1℃ 및 50% rh ± 5% rh이었다(rh는 상대 습도). 열린 면과 라이닝된 면 각각의 경우를 측정하였다.

[0147] 사용되는 상용되는 화학물

화학적 화합물	상표명	제조자	CAS 번호
비스(4-3차-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
테르펜-페놀산-기재 점착성 수지 (연화점 110℃, 히드록실 값 45-60)	Dertophene® T110	DRT, France	73597-48-5
펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르	Polypox® R16	UPPC AG	3126-63-4
트리에틸렌테트라민	Epikure® 3234 Epikure® 925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
이소 프로필화된 트리아릴 포스페이트	Reofos® 65	Great Lakes, USA	68937-41-7
디에틸렌트리아민	Epikure® 3223	Hexion Speciality Chemicals	111-40-0
트리메틸로프로판 트리글리시딜 에테르	Polypox® R20	UPPC AG	30499-70-8
트리메틸헥사메틸렌디아민	Epikure® 940	Hexion Speciality Chemicals	25620-58-0
2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
속이 빈 유리 베드 (밀도 0.28g/cm^3; 벌크 밀도 0.16g/cm^3, 입자 직경 5-115㎛[범위]; 65㎛[평균 값])	Q-Cel® Hollow Glass Spheres 5028	Potters Industries	
초크 (밀도 2.74g/cm^3, 벌크 밀도 0.56g/cm^3, pH 값 8.8-9.5, 용해도[물] 16mg/1, 분해점(decomposition point) 900℃)	Mikrosohl® 40	Vereinigte Kreidewerke Dammann kg	1317-65-3
열가소성 속빈 마이크로베드 (입자 크기 10-17㎛; 밀도 최대 0.017g/cm^3; 팽창 온도 127-139℃[출발]; 164-184℃[max. Exp.]	Expancel® 092 DU 40	Akzo Nobel	

모든 상기 값들은 20℃에서 측정됨;

[0148] Epikure®은 또한 Epi-Cure® 및 Bakelite® EPH의 상표 하에서 상용된다.

[0149] **감압성 접착제(PSA) 실시예**

[0150] 실시예 PSA B1 내지 B8를 위한 출발 폴리머의 제조

[0151] 아래에 기재되어 있는 것은 출발 폴리머의 제조이다. 조사되는 폴리머는 용액에서의 자유 라디칼 부가 중합을 통해 통상적으로 제조된다.

[0152] 기초 폴리머 P1

[0153] 자유-라디칼 중합에 통상적인 반응기를 45kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 45kg의 n-부틸 아크릴레이트, 5kg의 메틸 아크릴레이트, 5kg의 아크릴산 및 66kg의 아세톤/이소프로판올(92.5:7.5)로 채웠다. 질소 가스가 45분 동안 교반되면서 반응기를 통해 지나간 후에, 반응기를 58℃로 가열하였고, 50g의 AIBN를 첨가하였다. 후속하여, 외부 가열 바스를 75℃로 가열하였고, 반응을 이 외부 온도에서 지속적으로 수행하였다. 1시간 후에, 추가 50g의 AIBN를 첨가하였고, 4시간 후에 배치를 20kg의 아세톤/이소프로판올 혼합물로 희석하였다. 5시간 후에 그리고 다시 7시간 후에, 각 경우에 150g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트로 다시 시작하였다. 22시간의 반응 시간 후에, 중합을 종결하였고, 배치를 실온으로 냉각하였다. 폴리아크릴레이트는 전환율 99.6%, K 값 59, 고체 함량 54%, 평균 분자량 Mw = 557,000 g/몰, 다분산도 PD(Mw/Mn) = 7.6을 가졌다.

[0154] 기초 폴리머 P2

[0155] 자유-라디칼 중합에 통상적인 반응기를 47.5kg의 2 에틸헥실 아크릴레이트, 47.5kg의 n-부틸 아크릴레이트, 5kg의 아크릴산, 150g의 디벤조일트리티오카르보네이트 및 66kg의 아세톤로 채웠다. 질소 가스가 45분 동안 교반되면서 반응기를 통해 지나간 후에, 반응기를 58℃로 가열하였고, 50g의 AIBN를 첨가하였다. 후속하여, 외부 가열 바스를 75℃로 가열하였고, 반응을 이 외부 온도에서 지속적으로 수행하였다. 1시간 후에, 추가 50g의 AIBN를 첨가하였고, 4시간 후에 배치를 10kg의 아세톤으로 희석하였다. 5시간 후에 그리고 다시 7시간 후에, 각 경우에 150g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트로 다시 시작하였다. 22시간의 반응 시간 후에, 중합을 종결하였고, 배치를 실온으로 냉각하였다. 폴리아크릴레이트는 전환율 99.5%, K 값 41.9, 고체 함량 56.5%, 평균 분자량 Mw = 367,000 g/몰, 다분산도 PD(Mw/Mn) = 2.8을 가졌다.

[0156] 기초 폴리머 P3

[0157] 실시예 P1과 동일한 방식으로, 41.5kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 41.5kg의 n-부틸 아크릴레이트, 15kg의 메틸 아크릴레이트, 1kg의 아크릴산 및 1kg의 2-히드록시에틸 메트아크릴레이트(HEMA)를 66kg의 아세톤/이소프로판올(92.5:7.5)에서 중합하였다. 각 경우에 50g의 AIBN로 두 번, 각 경우에 150g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트로 두 번 개시를 하였고, 20kg의 아세톤/이소프로판올 혼합물(92.5:7.5)로 희석을 수행하였다. 22시간의 반응시간 후에, 중합을 종결하였고 배치를 실온으로 냉각하였다. 폴리아크릴레이트는 전환률 99.6%, K 값 69.5, 고체 함량 53.3%, 평균 분자량 Mw = 689 000 g/몰, 다분산도 PD (Mw/Mn) = 7.8를 가졌다.

[0158] 기초 폴리머 P4

[0159] 실시예 P1과 동일한 방식으로, 68kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 25kg의 메틸 아크릴레이트 및 7kg의 아크릴산을 66kg의 아세톤/이소프로판올(92.5:7.5)로 중합하였다. 폴리아크릴레이트는 전환률 99.7%, K 값 51, 고체 함량 55.0%, 평균 분자량 Mw = 657,000g/몰, 다분산도 PD (Mw/Mn) = 8.2를 가졌다.

[0160] 방법 1: 핫멜트 PSA의 농축/제조:

[0161] 아크릴레이트 공중합체(기초 폴리머 P1 내지 P4)를 단일-스크루 압출기(농축 압출기, Berstorff GmbH, 독일)(잔여물 용매 함량≤0.3중량%; 비교 개별 실시예)에 의해 매우 다량으로 용매로부터 제거하였다. 실시예에 의해 여기서 주어진 파라미터는 기초 폴리머 P1의 농축을 위한 것들이다. 스크루 속도는 150rpm이었고, 모터 전류는 15A이고, 출력은 58.0kg 액체/시간이었다. 농축을 위해, 진공을 3회 상이한 돔에서 적용하였다. 줄어든 압력은, 각각 20mbar 내지 300mbar였다. 농축된 핫멜트의 출구 온도는 약 115℃였다. 이 농축 단계 후의 고체 함량은 99.8%였다.

[0162] 방법 2: 변경된 핫멜트 PSA 및 점탄성 백킹의 제조

[0163] 상기 설명된 바와 같이 방법 1에 따라 제조된 아크릴레이트 핫멜트 PSA를 다운스트림 Welding 트윈-스크루 압출기(Welding Engineers, Orlando, USA; 모델 30mm DWD; 스크루 직경 30mm, 스크루 1의 길이 = 1258mm; 스크루 2의 길이 = 1081mm; 3 존)로 직접 운반하였다. 고체 미터링 시스템을 통해, 수지 Dertophene® T110을 존 1에서 미터링(meter)하였고 균일하게 혼합하였다. 조성물 예를 들어 MT 1 과 MT 2의 경우에, 어떠한 수지도 미터링되지 않았다. 실시예 MT 3, MT 4 및 MT 5의 경우에, 상응하는 아쥬번트를 고체 미터링 시스템을 통해 미터링하였고, 균일하게 혼합하였다. 실시예를 통해 여기서 주어진 이 파라미터는 기초 폴리머 P1과 수진 합성을 위한 것들이다. 속도는 451rpm, 모터 전류는 42A, 및 출력은 30.1 kg/시간이었다. 존 1 및 2의 온도는 각 105℃였고, 존 1에서의 용융 온도는 117℃이고, 출구(존 3)에서의 조성물 온도는 100℃이었다.

[0164] 방법 3: 열 가교 및 코팅을 위한 가교제-가속제 시스템과의 혼합하여, 본 발명의 접착 테이프의 생산.

[0165] 방법 1-2에 의해 제조된 아크릴레이트 핫멜트 PSA를 공급(feeder) 압출기 (단일-스크루 운반 압출기(Troester GmbH & Co. KG, 독일))에서 미터링하였고, 이 압출기를 사용하여, 폴리머 용융물로서 트윈-스크루 압출기(Leistritz, 독일, ref. LSM 30/34)로 운반하엿다. 이 어셈블리를 외부로부터 전기에 의해 가열하였고, 팬에 의해 공기-냉각하였고, 폴리머 매트릭스에서의 가교제-가속제 시스템의 효과적인 분배로, 동시에 압출기에서 접착제에 의해 보정된 짧은 체류 시간이 존재 하도록 고안하였다. 이 목적을 위해, 트윈-스크루 압출기의 혼합 샤프트를 운반 요소가 혼합 요소와 교대하는 방식으로 배열하였다. 적당한 경우에, 두 또는 그 초과의 지점(도 1: 미터링 지점 1.1 및 1.2)에서, 그리고 적당한 경우에 트윈-스크루 압출기의 가압되지 않은 운반 존으로 미터링 보조 수단을 사용하여, 적합한 미터링 장치를 가지고, 각 가교제 및 가속제를 첨가하였다. 트윈-스크루 압출기로부터 가교제-가속제 시스템과 혼합된 접착제의 준비된 합성된 접착제의 방출 후에(방출구: 원형 다이,

5mm 직경), 웹 형태의 백킹 물질 위에 도 1에 따라 코팅하였다. 가교제-가속제 시스템의 미터링된 첨가과 성형 또는 코팅 과정 사이의 시간을 공정 기간(processing life)로 칭하였다. 이 공정 기간은 가교제-가속제 시스템과 혼합된 접착제 또는 점탄성 백킹 층이 시각적으로 우수한 외형으로(젤이 없고, 스펙이 없는) 코팅되는 기간을 나타낸다. 1m/분 내지 20m/분의 웹 속도로 코팅하였다; 2-롤 적용기의 닥터 롤은 구동되지 않았다. 아래의 실시예 및 표 1 내지 3에서, 사용되는 제형, 생성물 파라미터 및 수득된 특성은 각각 더욱 상세하게 기재되어 있다.

[0166] 실시예 B1

[0167] 기초 폴리머 P1을 기재되어 있는 중합 방법에 따라 중합하였고, 방법 1에 따라 농축하였으며(고체 함량 99.8%) 그 다음에 방법 2에 따라 Dertophene® T110 수지로 혼합하였다. 이 수지-변경된 아크릴레이트 핫멜트 조성물을 그 다음에 방법 3에 따라 연속적으로 가교제-가속제 시스템과 합성하였으며, 이 가교제-가속제 시스템은:

[0168] - 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르,

[0169] 이 경우에 독일의 UPPC AG로부터의 Polypox® R16(에폭시드)

[0170] 및

[0171] - 트리에틸렌트리아민,

[0172] 이 경우에 독일의 Hexion로부터의 Epikure® 3234(아민 가속제)로 구성되어 있었다.

[0173] 상세한 설명: 방법 3에 기재되어 있는 트윈-스크루 압출기에서, 533.3g/분의 70부(parts)의 폴리머 P1 및 30부의 Dertophene® T110 수지(분 당 순수한 폴리머의 373g에 상응함)로 구성되는 총 질량 흐름을 1.14g/분의 에폭시드 가교제 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르(폴리머에 기초된 0.31중량%에 상응함) 및 1.89g/분의 아민 가속제 트리에틸렌테트라민(폴리머에 기초하여 0.51중량%에 상응함)과 혼합하였다. 아민 및 에폭시드를 미터링 지점 1.1에서 두 개의 연동 펌프로 별도로 미터링하였다(도 1 참조). 미터링 능력과 가용 혼합 능력을 개선하기 위해, 사용되는 가교제 시스템을 액체 포스페이트 에스테르(이소프로필화된 트리아릴 포스페이트; Reofos 65; Great Lakes, USA)(가교제에 대한 비율 0.5:1)로 희석하였다. 작업 파라미터를 표 2에 요약하였다. 완성된 합성된 제형의 공정 기간은 Leistritz 트윈-스크루 압출기로부터 출발한 후, 125℃의 평균 조성물 온도에서 7분 초과였다. 각 경우에 100℃의 롤 표면 온도에서, 그리고 86g/m^2의 코트 무게로, 도 1에 따라, 23㎛ PET 필름 위에, 2-롤 적용기로 코팅되었다. 이에 따라 생산된 접착 테이프 위에서, 실온에서 스틸에 대한 결합 강도 및 저장 기간의 함수로서 40℃에서 마이크로쉐어 이동을 측정하였다. 실온 저장의 25일 후에, 최대 마이크로쉐어 이동을, 75%의 탄성 분획으로, 160㎛에서 측정하였다. 실시예 B1의 추가 기술적 접착제 데이터를 표 3에 요약하였다. 이 예는, 극성 및 비극성 기판(스틸 및 폴리에틸렌)에 대한 높은 결합 강도 및 온도의 영향 하에서 조차도 우수한 점착력 특성이 다른 특성들 중에서 특히 두드러진, 매우 높은-성능의 접착 테이프가 생산될 수 있음을 보여준다.

[0174] 실시예 B2

[0175] 방법 1에 의해 농축되고 방법 2에 의해 Dertophene® T110 수지(잔여 용매 분획: 0.1중량%)와 혼합된 기초 폴리머 P2를 방법 3에 의해 트윈-스크루 압출기에서, 가교제-가속제 시스템과 합성하였고, 실시예 B1에서와 동일한 방식으로 코팅하였다.

[0176] 가교제-가속제 시스템은:

[0177] - 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르,

[0178] 이 경우에 독일의 UPPC AG로부터의 Polypox® R20(에폭시드); 및

[0179] - 디에틸렌트리아민,

[0180] 이 경우에, 독일의 Hexion로부터의 Epikure® 3223(아민 가속제)로 구성된다.

[0181] 실시예 B1에서와 동일한 방식으로, 0.87중량%의 다작용성 에폭시드 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르 및 0.48중량%의 아민 디에틸렌트리아민(아크릴레이트 공중합체에 각각 기초됨)을 방법 3에 의해 첨가하였다. Leistritz 트윈-스크루 압출기의 압출기 속도는 분 당 125회전이었고, 질량 출력은 16.4kg/시간이었다. 공정 기간은 압출기로부터 출발 한 후, 108℃의 효과적인 조성물 온도에 대해 5분 초과였다. 도 1에 따라 롤-적용기

에 의해, 23㎛ PET 필름 상에 101g/m^{2}의 코트 무게로 코팅하였다. 이 결과 생성된 접착제 테이프에서, 실온에서 표본의 저장 시간의 함수로서 마이크로쉐어 이동, 결합 강도 및 유지 힘을 측정하였다. 실온 저장의 25일 후에, 실온에서 10,000분 초과의 유지 힘을 측정하였다. 이 접착제 테이프 표본은 "마이크로쉐어 이동" 측정 방법 H3에 따라, 90%의 높은 탄성 분획으로부터 그리고 단지 70㎛의 매우 낮은 최대 전단 이동으로부터 명백하듯이, 크게 가교되어 있다. 폴리에틸렌(PE)에 대한 결합 강도는 2.5N/cm로, 기대 만큼 낮다. 추가 기술적 접착제 데이터는 실시예 B2 아래의 표 3에 목록되어 있다.

[0182] 실시예 B3

[0183] 사용되는 폴리머 P3의 중합, 농축, 가교제-가속제 시스템의 수지 혼합 및 통합 그리고 코팅은 특별하게 방법 1에 기재되어 있는 바와 같이, 이뤄졌다.

[0184] 이 경우에 사용되는 가교 시스템은

[0185] - 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르,

[0186] 이 경우에 독일의 UPPC AG로부터의 Polypox® R16; 및

[0187] - 트리메틸헥사메틸렌디아민,

[0188] 이 경우에 독일의 Hexion로부터의 Epikure® 940로 구성된다.

[0189] 실시예 B1에서와 동일한 방식으로 0.35중량%의 다작용성 에폭시드 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르 및 0.30중량%의 아민 트리메틸헥사메틸렌디아민(각 경우에 아크릴레이트 중합체에 기초됨)을 첨가하였다. 실시예 B1과 B2에 비해, 사용되는 이 폴리머 시스템은 아크릴산을 적게 함유하고, 69.5의 더 높은 K 값을 가지며, 23℃와 70℃의 유지 힘인, 접착제 특성의 관점에 더욱 알맞게 제형된다. 23℃에서의 유지 힘은 1600분이다. 조성물에 특이적인 수치의 더욱 상세한 것은 표 1에서 찾을 수 있다.

[0190] 실시예 B4

[0191] 사용되는 폴리머 P3의 중합, 농축, 가교제-가속제 시스템의 수지 혼합 및 통합 그리고 코팅은 특별하게 실시예 1에 기재된 바와 같이 이뤄졌다. 대조적으로, 방법 2에서, 초크 충전제 Mikrosoehl® 40를 또한 통합하였으며, 이를 위해 사용되는 트윈-스크루 압출기의 혼합 스크루 기하구조를 이에 맞게 적응시켰다. 여기서 사용되는 이 가교제-가속제 시스템을 실시예 P3에서와 같이 선택하였다. 0.45중량%의 다작용성 에폭시드 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르 및 0.40중량%의 아민 트리메틸헥사메틸렌디아민을 첨가하였다(각 경우에 아크릴레이트 공중합체에 기초됨). 합성 압출기로부터의 방출 후의 평균 조성물 온도는 실시예 B3로부터의 조성물 시스템에 비해, 110℃에서 117℃로 올라갔다. 9.4의 측정된 결합 강도 뿐만 아니라 3800분의 유지 시간은 실시예 B3에 비해 개선되었다. 각각의 경우에 B4 열에서, 조성물에 특이적인 수치의 추가 상세한 것은 표 1에서 찾을 수 있으며, 표 2에서는 작동 파라미터의 상세한 설명을 찾을 수 있고, 표 3에서는 기술적 접착제 결과를 찾을 수 있다.

[0192] 실시예 B5

[0193] 방법 1에 의해 농축된 기초 폴리머 P4(잔여물 용매 분획: 0.15중량%)를 트윈-스크루 압출기에서, 가교제-가속제 시스템과 방법 3에 의해 합성였고, 실시예 B1에서와 동일한 방식으로 코팅하였다.

[0194] 이 가교제-가속제 시스템은:

[0195] - 트리메틸로프로판 트리글리시딜 에테르,

[0196] 이 경우에 독일의 UPPC AG로부터의 Polypox® R20(에폭시드); 및

[0197] - 디에틸렌트리아민,

[0198] 이 경우에 독일의 Hexion로부터의 Epikure® 3223(아민 가속제)로 구성되어 있었다.

[0199] 실시예 B1에서와 동일한 방식으로, 0.78중량%의 다작용성 에폭시드 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르 및 0.48중량%의 아민 디에틸렌트리아민(각 경우에 아크릴레이트 공중합체에 기초함)을 방법 3에 의해 첨가하였다. Leistritz 트윈-스크루 압출기의 압출기 속도는 분 당 100 회정이었고, 질량 출력은 10kg/시간이었다. 공정 기간은 압출기로부터 출발한 후, 효과적인 조성물 온도 114℃를 위한 5분 초과였다. 도 1에 따른 두 개의 롤 적용기에 의해, 23㎛ PET 필름 상에 125g/m^{2}의 코트 무게로 코팅하였다.

[0200] 실시예 B6(비교례)

[0201] 사용된 폴리머 P1의 중합, 농축, 수지 혼합, 가교제 성분의 통합 및 코팅은 실시예 1에 기재된 바와 같이 실질적으로 발생되지만, 다음의 변화를 가진다:

[0202] 여기서 사용된 가교 시스템은:

[0203] - 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르,

[0204] 이 경우에 독일의 UPPC AG로부터의 Polypox® R16; 및

[0205] - 아연 클로라이드로 구성된다.

[0206] 이 경우에 독일의 Hexion로부터의 Epikure® 3223(아민 가속제)로 구성되어 있었다.

[0207] 0.79중량%의 다작용성 에폭시드 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르 및 0.43중량%의 아연 클로라이드를 첨가하였다. 실온에서 저장의 25일 후에, "마이크로전단 이동" 측정 방법 H3에 따라 측정된 전단 이동은 2000㎛ 초과이며, 탄성 분획은 0%인 것으로 밝혀졌고, 이는 어떠한 가교 또는 큰 가교가 발생되지 않았음을 의미한다.

[0208] 온도 저장 후 측정의 반복:

[0209] 이 접착 테이프 표본은 60℃에서의 6일 저장 후 뿐만 아니라 열 캐비넷에서 140℃의 1시간 저장 후에 가교를 겪지 않는다. "마이크로쉐어 이동" 측정 방법 H3으로 접착 테이프 표본을 이 저장 조건 하 후에 다시 측정하였고, 이 전단 이동은 다시 2000㎛ 초과인 것으로 밝혀졌다. 가교가 없는 관점에서, 추가 기술적 접착 시험을 수행하지 않았다. 각각의 경우에 열 B6에서, 조성물에 대한 특이적 수치의 더욱 상세한 설명은 표 1에서 찾을 수 있고, 설정된 작업 파라미터의 더욱 상세한 설명은 표 2에서 찾을 수 있다.

[0210] 실시예 B7(비교례)

[0211] 사용된 폴리머 P1의 중합, 농축, 수지 혼합, 가교제 성분의 통합 및 코팅은 실시예 1에 기재된 바와 같이 실질적으로 발생되지만, 다음의 변화를 가진다:

[0212] 여기서 사용된 가교 시스템은 단지:

[0213] - 트리에틸렌테트라민,

[0214] 이 경우에 독일의 Hexion로부터의 Epikure® 3234으로 구성된다.

[0215] 이 예에는 에폭시드가 사용되지 않는다. 0.50중량%의 다작용성 아민 트리에틸렌테트라민을 첨가하였다. 실온에서의 25일 저장 후에, "마이크로쉐어 이동" 측정 방법 H3에 따라 측정된 전단 이동은 2000㎛ 초과이고, 탄성 분획은 0%인 것으로 밝혀졌고, 이는 어떠한 가교도 또는 큰 가교가 발생되지 않았음을 의미한다.

[0216] 온도 저장 후의 측정의 반복:

[0217] 이 접착 테이프 표본은 70℃에서의 3달 저장 후 뿐만 아니라 열 캐비넷에서 140℃의 1시간 저장 후에 가교를 겪지 않는다. "마이크로쉐어 이동" 측정 방법 H3으로 접착 테이프 표본을 이 저장 후에 측정하였고, 이 전단 이동은 2000㎛ 초과 인 것으로 밝혀졌다. 가교가 없는 관점에서, 추가 기술적 접착 시험을 수행하지 않았다. 각각의 경우에 열 B7에서,조성물에 대한 특이적 수치의 더욱 상세한 설명은 표 1에서 찾을 수 있고, 설정된 작업 파라미터의 더욱 상세한 설명은 표 2에서 찾을 수 있다.

[0218] 실시예 B8 (비교례)

[0219] 사용된 폴리머 P1의 중합, 농축, 수지 혼합, 가교제 성분의 통합 및 코팅은 실시예 1에 기재된 바와 같이 실질적으로 발생되지만, 다음의 변화를 가진다:

[0220] 여기서 사용된 가교 시스템은 단지:

[0221] - 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르,

[0222] 이 경우에 독일의 UPPC AG로부터의 Polypox® R16으로 구성된다.

[0223] 다작용성 에폭시드 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르의 폴리머에 기초한, 0.31중량%을 첨가하였다.

[0224] 이 실시예에서는 아민이 사용되지 않는다. 실온에서의 25일 저장 후에, "마이크로쉐어 이동" 측정 방법 H3에 따라 측정된 전단 이동은 2000㎛ 초과 였고, 탄성 분획은 0%인 것으로 밝혀졌고, 이는 어떠한 가교도 또는 큰

가교가 발생되지 않았음을 의미한다.

[0225] 온도 저장 후의 측정의 반복:

[0226] 이 접착 테이프 표본은 70℃에서의 3달 저장 후 뿐만 아니라 열 캐비넷에서 140℃의 1시간 저장 후에 가교를 겪지 않는다. "마이크로쉐어 이동" 측정 방법 H3으로 접착 테이프 표본을 이 저장 후에 다시 측정하였고, 이 전단 이동은 각 경우에 2000㎛ 초과인 것으로 밝혀졌다. 가교가 없는 관점에서, 추가 기술적 접착 시험을 수행하지 않았다. 각각의 경우에 열 B8에서, 조성물에 대한 특이적 수치의 더욱 상세한 설명은 표 1에서 찾을 수 있고, 설정된 작업 파라미터의 더욱 상세한 설명은 표 2에서 찾을 수 있다.

[0227] 본 발명의 가교제-가속제 시스템이 사용되는 경우에, 표준 조건(실온) 하에서, 열 공급 없이도, 폴리아크릴레이트의 작용기를 통한 가교 반응은 완전하게 진행된다. 일반적으로, 5일 내지 14일의 저장 시간 후에, 가교 반응은 작용성 접착 테이프 또는 작용성 백킹 층을 제공하기에 충분한 정도로 완성된다. 조성물/가교제 시스템의 선택에 의존하여, 14 내지 100일 동안의 저장 후에, 최종 가교 상태 및 그에 따른 조성물의 최종 점착은 달성된다, 실온에서는 14 내지 50일의 저장 시간 후에 이로운 형태로 달성되며; 저장 온도가 더 높다면, 예상되는 바와 같이, 이 조건은 더욱 빨리 도달될 것이다. 가교는 접착제의 점착성을 증가시키고 그에 따라 또한 전단 강도를 증가시킨다. 이 기들은 매우 안정한 것으로 알려져 있다. 이는 매우 노화 안정성이 있고 열 내성이 있는 자가 접착 테이프를 가능하게 한다.

[0228] 대조적으로, 비교례 B6 내지 B8을 참조함으로서, 본 발명의 가교제-가속제 시스템이 사용되지 않는다면, 가교가 성공적이지 않음이 명백하다.

[0229] **점탄성 백킹 및 3-층 구조 실시예**

[0230] I. 감압성 접착제의 제조

[0231] 폴리아크릴레이트 PSA 1 (PA1):

[0232] 자유-라디칼 중합에 통상적인 100ℓ 유리 반응기를 2.8kg의 아크릴산, 8.0kg의 메틸 아크릴레이트, 29.2kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 20.0kg의 아세톤/이소프로판올(95:5)로 채웠다. 질소 가스가 45분 동안 교반되면서 반응기를 통과한 후에, 반응기를 58℃로 가열하였고, 20g의 AIBN를 첨가하였다. 후속하여, 외부 가열 바스를 75℃으로 가열하였고, 반응을 이 외부 온도에서 일정하게 수행하였다. 1시간의 반응 시간 후에, 추가 20g의 AIBN을 첨가하였다. 4시간 후에 그리고 다시 8시간 후에, 배치를 각 경우에 10.0kg의 아세톤/이소프로판올(95:5) 혼합물로 희석하였다. 이 잔여물 개시제의 감소를 위해, 60g 분획의 비스(4-3차-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트를 각 경우에 8시간 후 그리고 다시 10시간 후에 첨가하였다. 24시간의 반응 시간 후에, 반응을 종결하였고, 배치를 실온으로 냉각하였다. 후속하여 폴리아크릴레이트를 0.4중량%의 알루미늄(III) 아세틸아세톤에이트(이소프로판올 내의 3% 용액 강도)으로 혼합하였고, 이소프로판올로 30%의 고체 함량으로 희석하였으며, 실리콘화된 릴리스 필름(50㎛ 폴리에스테르)위에 용액으로부터의 코팅을 하였다. 그 후로, (코팅 속도 2.5m/분, 건조 깔데기 15m, 온도 존 1: 40℃, 존 2: 70℃, 존 3: 95℃, 존 4: 105℃) 코트 무게는 50g/m^2였다.

[0233] II. 점탄성 백킹의 생산

[0234] 실시예 VT 1 내지 5의 점탄성 백킹을 위한 출발 폴리머의 제조

[0235] 아래에 기재되어 있는 것은 출발 폴리머의 제조이다. 조사되는 이 폴리머는 용액에서의 자유 라디칼 부가 중합을 통해 통상적으로 제조된다.

[0236] 기초 폴리머 HPT 1

[0237] 자유-라디칼 중합을 위한 통상적 반응기를 40kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 40kg의 n-부틸 아크릴레이트, 15kg의 메틸 아크릴레이트, 5kg의 아크릴산 및 67kg의 아세톤/이소프로판올(95:5)로 채웠다. 질소 가스가 45분 동안 교반되면서 반응기를 통해 지나간 후에, 이 반응기를 58℃로 가열하였고, 40g의 AIBN를 첨가하였다. 후속하여, 외부 가열 바스를 75℃으로 가열하였고, 반응을 이 외부 온도에서 일정하게 수행하였다. 1시간의 반응 시간 후에, 추가 60g의 AIBN을 첨가하였고, 4시간 후에 이 배치를 14kg의 아세톤/이소프로판올 혼합물로 희석하였다. 5시간 그리고 다시 7시간 후에, 각 경우에 150g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트로 재시작하였다. 22시간의 반응 시간 후에 중합은 종결되고 배치가 실온으로 냉각된다. 이 폴리아크릴레이트는 57의 K 값을 가지고, 고체 함량은 54.6%이며, 평균 분자량은 Mw = 714 000 g/몰, 다분산도 PD (Mw/Mn) = 7.6이다.

[0238] 기초 폴리머 HPT 2

[0239] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 65kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 30kg의 3차-부틸 아크릴레이트 및 5kg의 아크릴산을 67kg의 아세톤/이소프로판올(95:5)에서 중합하였다. 각 경우에 50g of AIBN로 두 번, 각 경우에 150g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트로 두 번 개시하였고, 20kg의 아세톤/이소프로판올 혼합물(95:5)로 희석하였다. 22시간의 반응시간 후에, 중합을 종결하였고, 배치를 실온으로 냉각하였다. 폴리아크릴레이트는 61.0의 K 값을 가지고, 고체 함량이 53.2%, 평균분자량 Mw = 697 000 g/몰, 다분산도 PD (Mw/Mn) = 7.1이었다.

[0240] 기초 폴리머 HPT 3

[0241] 채용되는 이 방법은 실시예 1의 것과 유사하다. 중합을 위해, 60kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 30kg의 스트렌, 5kg의 메틸 아크릴레이트 및 5kg의 아크릴산을 25kg의 에틸 아세테이트/이소프로판올 (97:3)에서 중합하였다. 각 경우에 50 g의 AIBN로 두 번, 각 경우에 150 g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트로 두 번(36시간 및 44시간의 반응 시간 후) 개시하였고, 20kg의 에틸 아세테이트/이소프로판올 혼합물(97:3)로 희석하였다. 48시간의 반응 시간 후, 중합을 종결하였고, 배치를 실온으로 냉각하였다. 폴리아크릴레이트를 61의 K 값을 가졌고, 고체 함량은 68.4%, 평균 분자량 Mw = 567 000 g/몰, 다분산도 PD (Mw/Mn) = 11.8이었다.

[0242] 기초 폴리머 HPT 4

[0243] 자유-라디칼 중합을 위한 통상적 반응기를 65kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 30kg의 3차-부틸 아크릴레이트, 5kg의 아크릴산, 100g의 벤질 디티오벤조에이트 및 67kg의 아세톤로 채웠다. 질소 가스가 45분 동안 교반되면서 반응기를 통해 지나간 후에, 이 반응기를 58℃로 가열하였고, 50g의 AIBN를 첨가하였다. 후속하여, 외부 가열 바스를 75℃으로 가열하였고, 반응을 이 외부 온도에서 일정하게 수행하였다. 1시간의 반응 시간 후에, 추가 50g의 AIBN을 첨가하였고, 4시간 후에 이 배치를 10kg의 아세톤으로 희석하였다. 5시간 그리고 다시 7시간 후에, 각 경우에 150g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트를 첨가하였다. 22시간의 반응 시간 후, 중합을 종결하였고, 배치를 실온으로 냉각하였다. 폴리아크릴레이트는 49.2의 K 값을 가지고, 고체 함량은 59.2%, 평균 분자량은 Mw = 379 000 g/몰, 다분산도 PD (Mw/Mn) = 3.1이었다.

[0244] 기초 폴리머 HPT 5

[0245] 자유-라디칼 중합을 위한 통상적 반응기를 68kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 25kg의 메틸 아크릴레이트, 7kg의 아크릴산 및 66kg의 아세톤/이소프로판올(95:5)로 채웠다. 질소 가스가 45분 동안 교반되면서 반응기를 통해 지나간 후에, 이 반응기를 58℃로 가열하였고, 40g의 AIBN를 첨가하였다. 후속하여, 외부 가열 바스를 75℃으로 가열하였고, 반응을 이 외부 온도에서 일정하게 수행하였다. 1시간의 반응 시간 후에, 추가 60g의 AIBN을 첨가하였고, 4시간 후에 이 배치를 20kg의 아세톤/이소프로판올(95:5)로 희석하였다. 5시간 그리고 다시 7시간 후에, 각 경우에 150g의 비스(4-3차-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트를 첨가하였다. 22시간의 반응 시간 후, 중합을 종결하였고, 배치를 실온으로 냉각하였다. 폴리아크릴레이트는 55의 K 값을 가지고, 고체 함량은 55%, 평균 분자량은 Mw = 579,000g/몰, 다분산도 PD (Mw/Mn) = 7.9이었다.

[0246] 점탄성 백킹을 위한 기초 폴리머 HPT 1-5의 농축 및 합성:

[0247] 아크릴레이트 공중합체 HPT 1-5는 방법 1에 따라 용매로부터 자유롭고, 적당한 곳에서 후속하여 접착제와 방법 2에 의해 혼합된다; 비교, 각 실시예.

[0248] 방법 4: 2-롤 캘린더에 의해 3-층 구조의 생산

[0249] 이 방법은 도 5에 기재된 바와 같이 수행되었다. 매니폴드 다이(1)를 사용하여, 가교제-가속제 시스템과 이미 합성된 점탄성 조성물(3), 및 적당한 곳에, 충전제를 롤 닙(roll nip)에 공급하였다. 점탄성 필름으로 점탄성 조성물의 성형은, 교대로 항 접착제로 처리된 백킹 물질(5a, 5b) 위에 코팅 공급되어 있는, 두 개의 자가 접착제 조성물(6a, 6b) 사이의, 롤 닙 내의 캘린터 롤(W1)과 (W2) 사이에서 일어난다. 이 경우에, 동시에 점탄성 조성물이 세트 층 두께로 형성되고, 두 개의 공급된 자가 접착제 조성물로 코팅된다. 성형된 점탄성 백킹 층(4) 위에의 자가 접착제 조성물(6a, 6b)의 고정을 개선하기 위해, 롤 닙으로 공급되는 자가 접착성 조성물은 코로나 스테이션(8)에 의해 코로나 처리된다(덴마크의 Vitaphone로부터의 코러나 유닛, W·분/m^2). 이 처리 결과로서, 3-층 어셈블리의 생성 후에, 점탄성 백킹 층에 화학적 부착이 개선된다. 코팅 유닛을 통해 지나가는 웹 속도는 30m/분이었다. 롤 닙으로부터의 출발 후에, 항 접착제 백킹(5a)은 적당하다면 라이닝되고, 완성된 3-층

생성물(9)은 남아 있는 제 2 항 접착제 백킹(5b)과 함께 와인딩된다. 아래에 제시된 것은 자가 접착 조성물의 제조 그리고 본 발명의 접착 테이프의 코팅과 관련된 특이적 실시예로서, 특이적인 제형, 형상 및 작업 파라미터의 선택에 의해 본 발명이 불필요하게 제한되어야 하는 의도는 없다.

[0250] 실시예 MT 1

[0251] 기초 폴리머 HPT1는 방법 1에 의해 농축되었고(고체 함량 99.7%), 그 다음에 트윈-스크루 압출기에서 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르(Polypox® R20; 0.48중량% 폴리아크릴레이트에 기초됨) 및 디에틸렌트리아민(Epikure® 3223; 폴리아크릴레이트를 기준으로 0.40중량%)로 구성된 가교제-가속제 시스템으로 연속적으로 방법 3에 의해 합성되었다. 실리콘화된 폴리에스테르 필름 위에 미리 코팅된, 조성물 층 PA 1 사이의 기초 폴리머 HPT1으로부터의 점탄성 백킹 VT1을 생성하는 코팅은, 방법 4에 의해 롤 온도 100℃에서 2-롤 적용기에서 일어난다. 점탄성 백킹 VT 1의 층 두께는 800㎛이었다. 코러나 파워는 100W·분/m^2이었다. 실온 저장의 7일 후에, 기술적 접착 데이터를 열린 그리고 라이닝된 면을 위해 측정하였다. 실시예 MT 1의 데이터를 표 4에 요약하였다.

[0252] 실시예 MT 2

[0253] 기초 폴리머 HPT2은 방법 1에 의해 농축되었고(고체 함량 99.8%), 그 다음에 트윈-스크루 압출기에서 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르(Polypox® R20; 폴리아크릴레이트를 기준으로 0.56중량%) 및 디에틸렌트리아민(Epikure® 3223; 폴리아크릴레이트를 기준으로 0.40중량%)로 구성된 가교제-가속제 시스템으로 연속적으로 방법 3에 의해 합성되었다. 그 다음에, 실시예 1과 동일한 방식으로, 방법 3에 의한 2-롤 적용기에서, 각 경우에 실리콘화된 폴리에스테르 필름 위에 미리 코팅된, 조성물 층 PA 1 사이에서 코팅이 일어났다. 점탄성 백킹 VT 2의 층 두께는 850㎛이었다. 코러나 파워는 100W·분/m^2이었다. 실온 저장의 7일 후에, 기술적 접착 데이터를 열린 그리고 라이닝된 면을 위해 측정하였다. 실시예 MT 2의 데이터를 표 4에 요약하였다.

[0254] 실시예 MT 3

[0255] 기초 폴리머 HPT3은 방법 1에 의해 농축되었고(고체 함량 99.7%), 그 다음에 6.5중량%의 속빈 유리 베드 Q-CEL® 5028 (Potters Industries)와 방법 2에 의해 합성되었고, 트윈-스크루 압출기에서 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르(Polypox® R20; 폴리아크릴레이트를 기준으로 0.56중량%) 및 디에틸렌트리아민(Epikure® 3223; 폴리아크릴레이트를 기준으로 0.80중량%)로 구성된 가교제-가속제 시스템으로 연속적으로 방법 3에 의해 합성되었다. 실리콘화된 폴리에스테르 필름 위에 미리 코팅된, 조성물 층 PA 1 사이의 점탄성 백킹 VT3을 생성하는 코팅이, 2-롤 적용기에서 방법 3에 의해 100℃의 롤 온도에서 발생된다. 점탄성 백킹 VT 3의 층 두께는 800㎛이었다. 코러나 파워는 100W·분/m^2이었다. 실온 저장의 7일 후에, 기술적 접착 데이터를 열린 그리고 라이닝된 면을 위해 측정하였다. 실시예 MT 3의 데이터를 표 4에 요약하였다.

[0256] 실시예 MT 4

[0257] 기초 폴리머 HPT4은 방법 1에 의해 농축되었고(고체 함량 99.7%), 그 다음에 18중량%의 Mikrosoehl 초크(Mikrosoehl® 40)와 방법 2에 의해 혼합되었고, 트윈-스크루 압출기에서 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르 (Polypox® R20; 0.34중량% based on the 폴리아크릴레이트) 및 디에틸렌트리아민 (Epikure 3223; 0.42중량% based on the 폴리아크릴레이트)로 구성된 가교제-가속제 시스템으로 연속적으로 방법 3에 의해 합성되었다. 실리콘화된 폴리에스테르 필름 위에 미리 코팅된, 조성물 층 PA 1 사이의 점탄성 백킹 VT4을 생성하는 코팅이, 2-롤 적용기에서 방법 3에 의해 100℃의 롤 온도에서 발생된다. 점탄성 백킹 VT 4의 층 두께는 800㎛이었다. 코러나 파워는 100W·분/m^2이었다. 실온 저장의 7일 후에, 기술적 접착 데이터를 열린 그리고 라이닝된 면을 위해 측정하였다. 실시예 MT 4의 데이터를 표 4에 요약하였다.

[0258] 실시예 MT 5

[0259] 기초 폴리머 HPT5은 방법 1에 의해 농축되었고(고체 함량 99.8%), 그 다음에 3중량%의 팽창되지 않는 속빈 마이크고베드 Expancel® 092 DU 40(Akzo Nobel, Germany)와 방법 2에 의해 혼합되었고, 트윈-스크루 압출기에서 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르(Polypox® R20; 폴리아크릴레이트를 기준으로 0.54중량%) 및 디에틸렌트리아민(Epikure® 3223; 폴리아크릴레이트를 기준으로 0.42중량%)로 구성된 가교제-가속제 시스템으로 연속적으로 방법 3에 의해 합성되었다. 압출기에서 혼합물의 팽창을 위해 열을 도입하였고, 그 다음에, 실리콘화된 폴리에스테르 필름 위에 미리 코팅된, 조성물 층 PA 1 사이에 코팅이, 방법 3에 의해 130℃의 롤 온도에서 발생되

었다. 팽창된 점탄성 백킹 VT 5의 층 두께는 800㎛이었다. 감압성 접착제 층을 예열하기 위한, 코러나 파워는 100W·분/m^2이었다. 실온 저장의 7일 후에, 기술적 접착 데이터를 열린 그리고 라이닝된 면을 위해 측정하였다. 실시예 MT 5의 데이터를 표 4에 요약하였다.

[0260] 표 4에서의 데이터로부터 명백하듯이, 본 발명의 양면 접착제 어셈블리 테이프는 매우 우수한 기계적 접착제 데이터를 가진다. 특별하게 포지티브한 특성은 각 면의 균형된 결합 프로필이다. 접착 테이프의 양면 위에 접착제의 주어진 층을 위해, 이 면들은 실제로 동일한 기계적 접착 데이터를 제공한다. 이는 층을 통한 균일한 가교를 보여준다. 이는 당업자에게 놀라운 것이다. 더구나, 이 3-층 접착 테이프는 탈층(delamination)을 보여주지 않는다. 서로서로에 대한 층의 고정은 감압성 접착제 층의 코로나 열처리에 의해 그리고 인접한 점탄성 백킹 층의 가교 후에, 매우 우수하다.

[0261] 표 1: 조성물-특이적 값

			방법 2에 의한 합성		
실시예	기초 폴리머	K 값	폴리머 및 아쥬번트	성분 및 양	
				가교제 가속제	폴리머에 기초된 중량%
B1	P1	59	70 parts 폴리머 P1 + 30 parts 수지 DT 110	Polypox® R16	0.31
				Epikure® 3234	0.51
B2	P2	41.9	70 parts 폴리머 P2 + 30 parts 수지 DT 110	Polypox® R20	0.87
				Epikure® 3223	0.48
B3	P3	69.5	70 parts 폴리머 P3 + 30 parts 수지 DT 110	Polypox® R16	0.35
				Epikure® 940	0.30
B4	P3	69.5	49 parts 폴리머 P3 + 21 parts 수지 DT 110 + 30 parts Mikrosohl® 40 chalk	Polypox® R16	0.45
				Epikure® 940	0.40
B5	P4	51	100 parts 폴리머 P4	Polypox® R20	0.78
				Epikure® 3223	0.48
B6	P1	59	70 parts 폴리머 P1 + 30 parts 수지 DT 110	Polypox® R16	0.79
				아연 클로라이드	0.43
B7	P1	59	70 parts 폴리머 P1 + 30 parts 수지 DT110	/	/
				Epikure® 3234	0.50

[0262]

K 값 = 측정 방법 A2

DT110 = Dertophene® T110

[0263] 표 2: 작업 파라미터

실시예	기초폴리머		방법 2 에 의한 합성	작업 파라미터						
	폴리머	K 값	아쥬반트의 분획물	총질량 생산량 TSE [kg/h]	TSE 속도 [1/분]	Nominal power consumption TSE [A]	TSE 의 출구 압력 [bar]	TSE 후의 조성물의 온도 [°C]	닥터 롤 RW	코팅 롤 BW	공정 기간[분]
[ ]	[ ]	[ ]									
B1	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	32.0	110	15	12	125	100	100	7 초과
B2	P2	41.9	70 부 폴리머 P2 + 30 부 수지 DT 110	16.4	125	7	5	108	100	100	5 초과
B3	P3	69.5	70 부 폴리머 P3 + 30 부 수지 DT 110	12.0	110	8	10	110	100	100	5 초과
B4	P3	69.5	49 부 폴리머 P3 + 21 부 수지 DT 110 + 30 부 Mikrosöhl® 40 초크	16.0	120	10	15	117	100	100	7 초과
B5	P4	51	폴리머 P4	10.0	100	14	20	114	100	100	5 초과
B6	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	15.0	100	9	11	111	100	100	10 초과
B7	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	16.0	100	11	10	118	100	100	10 초과
B8	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	15.0	100	9	8	115	100	100	10 초과

TSE = 트윈-스크루 압출기; DT 110 = Dertophene® T110

[0264]

[0265]

표 3: 기술적 접착 결과

실시예	기초폴리머		합성 방법 2		실온에서 25 일 동안 표본의 저장 후에 기술적 접착 특성					
[ ]	폴리머 [ ]	K 값 [ ]	아쥬번트의 분획물	백킹 필름 [ ]	코트 무게 [g/m²]	스틸에 대한 결합 강도 [N/cm]	PE 에 대한 결합 강도 [N/cm]	유지 힘 10N, 23°C [min]	유지 힘 10N, 70°C [min]	MST 40°C / 탄성 분획 [µm] / [%]
B1	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	23µm PET 필름	86	9.8	4.6	> 10 000	80	160 / 75
B2	P2	41.9	70 부 폴리머 P2 + 30 부 수지 DT 110	23µm PET 필름	101	8.5	2.5	> 10 000	30	70 / 90
B3	P3	69.5	70 부 폴리머 P3 + 30 부 수지 DT 110	23µm PET 필름	79	8.1	3.4	1600	15	512 / 67
B4	P3	69.5	49 부 폴리머 P3 + 21 부 수지 DT 110 + 30 부 Mikrosöhl® 40 초크	23µm PET 필름	98	9.4	2.9	3800	28	430 / 73
B5	P4	51	단지 폴리머 P4	23µm PET 필름	125	8.6	2.5	10 000	5670	960 / 79
B6	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	23µm PET 필름	105	시험이 가능하지 않으며, 제형은 가교되지 않았다.				2000 초과 /0
B7	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	23µm PET 필름	75	시험이 가능하지 않으며, 제형은 가교되지 않았다.				2000 초과/0
B8	P1	59	70 부 폴리머 P1 + 30 부 수지 DT 110	23µm PET 필름	81	시험이 가능하지 않으며, 제형은 가교되지 않았다.				2000 초과/0

결합강도 스틸 / PE = 측정 방법 H1
유지 힘 = 측정 방법 H2
MST = 마이크로전단 이동 = 측정 방법 H3
DT 110 = Dertophene® T110

[0266]

[0267] 표 4: 생성물 구조 및 3층 구조의 기술적 접착 데이터

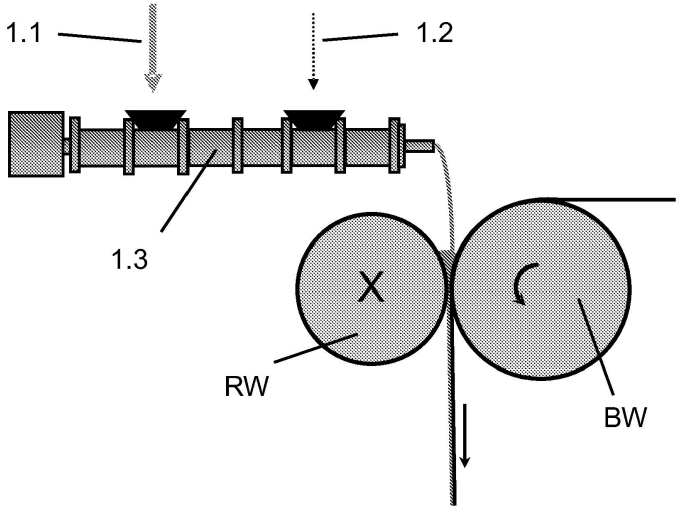
실시예	3 층 생성물			백킹 두께 [µm]	스틸에 대한 결합 강도 [N/cm]		유지 힘 10 N 23°C [분]		벽 매달림 시험 [min]		MST 40°C / 탄성 분원 [µm] / [%]
	PSA 1	결탄성 백킹 층	PSA 2		열린 면	라이닝된 면	열린 면	라이닝된 면	열린 면	라이닝된 면	
MT 1	50 g/m² PA 1	VT 1	50 g/m² PA 1	800	14.2	13.7	> 10 000	> 10 000	2580	2795	950 / 76
MT 2	50 g/m² PA 1	VT 2	50 g/m² PA 1	850	11.8	11.6	7850	6970	4876	4456	877 / 78
MT 3	50 g/m² PA 1	VT 3	50 g/m² PA 1	800	13.7	14.2	> 10 000	> 10 000	9320	9360	546 / 69
MT 4	50 g/m² PA 1	VT 4	50 g/m² PA 1	800	10.7	10.6	> 10 000	> 10 000	7540	7468	738 / 75
MT 5	50 g/m² PA 1	VT 5	50 g/m² PA 1	800	13.5	13.6	> 10 000	> 10 000	> 10 000	> 10 000	1067 / 78

결합 강도 스틸 = 측정 방법 V1
유지 힘 = 측정 방법 V2
벽 걸림 시험 = 측정 방법 V3

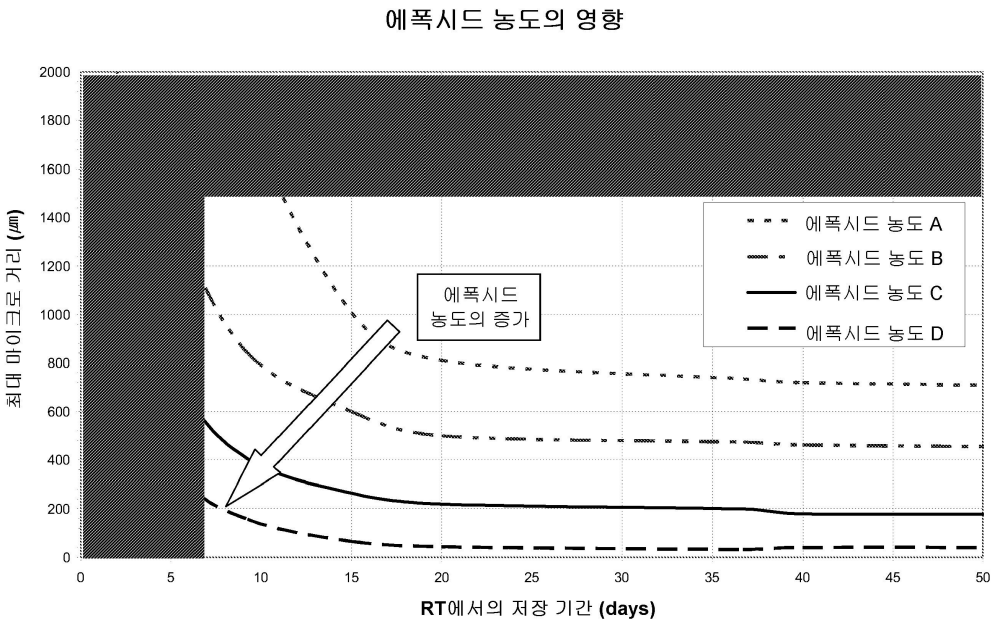
[0268]

도면

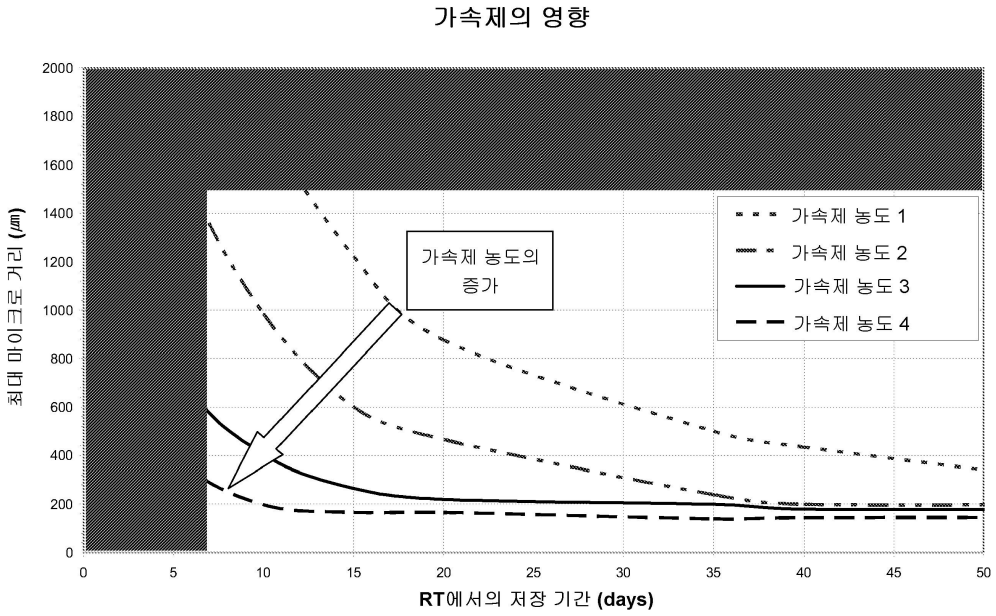
도면1


1.1
1.2
1.3
X
RW
BW

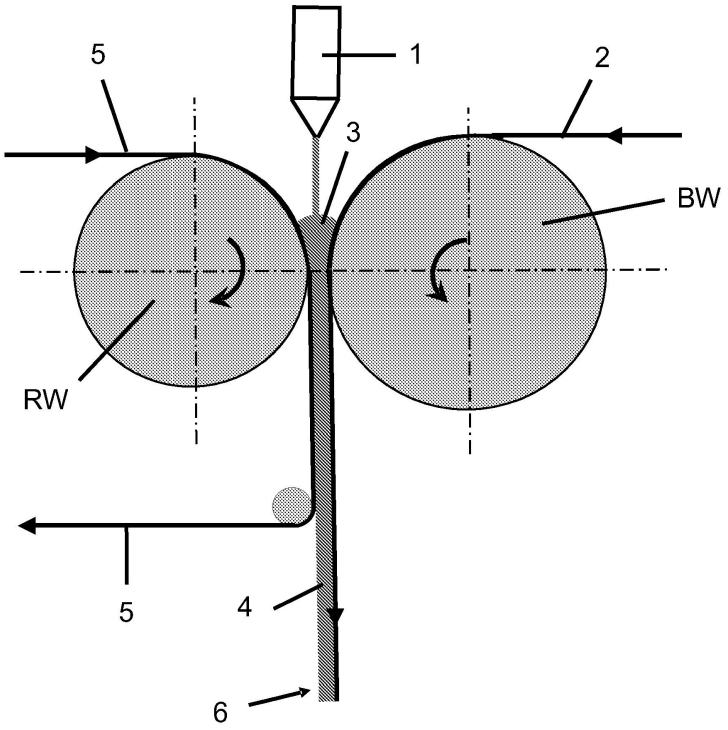
도면2


에폭시드 농도의 영향
최대 마이크로 거리 (μm)
RT에서의 저장 기간 (days)
에폭시드 농도 A
에폭시드 농도 B
에폭시드 농도 C
에폭시드 농도 D
에폭시드
농도의 증가
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

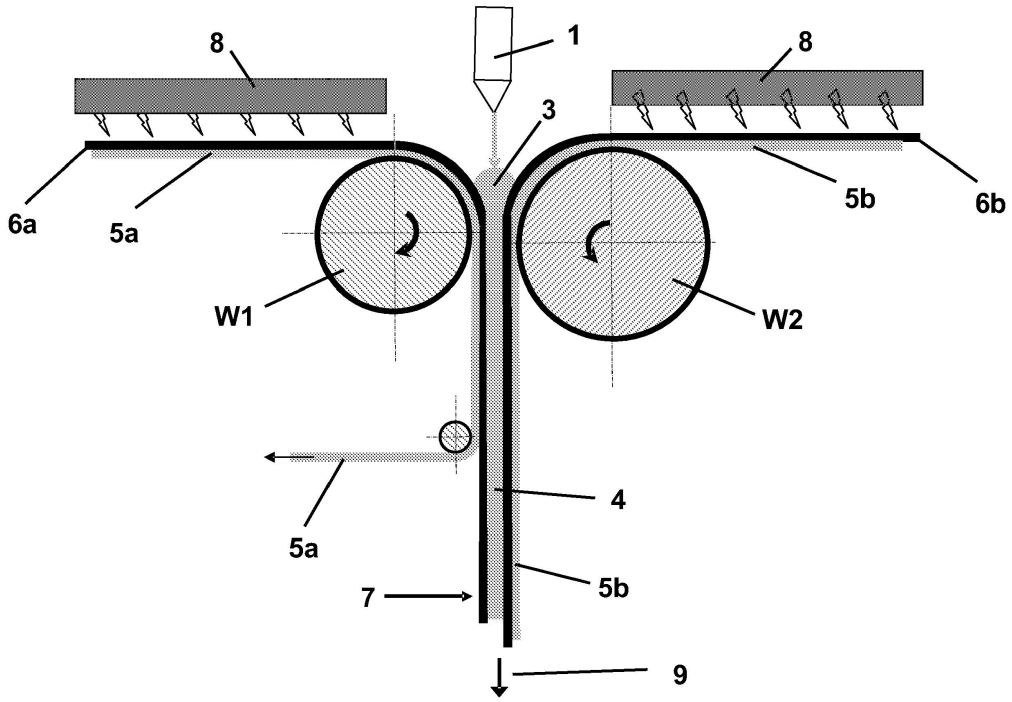
도면3


가속제의 영향
최대 마이크로 거리 (μm)
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
RT에서의 저장 기간 (days)
가속제 농도의
증가
가속제 농도 1
가속제 농도 2
가속제 농도 3
가속제 농도 4

도면4


5
1
2
3
BW
RW
5
4
6

도면5



도면6

