	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0031849 (43) 공개일자 2014년03월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09J 133/00</i> (2006.01) <i>C09J 133/06</i> (2006.01)		(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박 스 33427 쓰리엠 센터
(21) 출원번호 10-2013-7018104		
(22) 출원일자(국제) 2011년12월06일 심사청구일자 없음		(72) 발명자 트라세르 스테펜 독일 41453 네우스 칼 슈르츠 스트라세 1 포르스테르 잔 디 독일 41453 네우스 칼 슈르츠 스트라세 1
(85) 번역문제출일자 2013년07월11일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/063364		
(87) 국제공개번호 WO 2012/082448 국제공개일자 2012년06월21일		
(30) 우선권주장 61/422,305 2010년12월13일 미국(US)		(74) 대리인 김영, 양영준

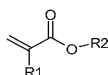
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **저 표면 에너지 기재용 감압 접착제**

(57) 요약

(a) 0.5 내지 25 중량%의 하기 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체:

[화학식 I]



(여기서, R₁은 CH₃ 또는 H이며; R₂는 (i) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분(moiety), 또는 (ii) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리(catenary) 헤테로원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분임);

(b) 0 내지 3 중량%의 극성 가교결합성 단량체;

(c) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

(d) 모든 단량체의 중량 합계(weight sum) 100부당, 5 내지 30부의 수소화 탄화수소 점착성 부여제;

(e) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제

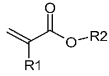
의 중합 반응 생성물 - 여기서, 중합 반응 생성물에는 용매가 사실상 없음 - 을 포함하는 UV 방사선 경화성 감압 접착제가 본 발명에서 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 0.5 내지 25 중량%의 하기 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체:

[화학식 I]



(여기서, R1은 CH₃ 또는 H이며; R2는 (i) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분(moiety), 또는 (ii) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리(catenary) 헤테로원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분임);

(b) 0 내지 3 중량%의 극성 가교결합성 단량체;

(c) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

(d) 모든 단량체의 중량 합계(weight sum) 100부당, 5 내지 30부의 수소화 탄화수소 점착성 부여제; 및

(e) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제

의 중합 반응 생성물 - 여기서, 중합 반응 생성물에는 용매가 사실상 없음 - 을 포함하는 UV 방사선 경화성 감압 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서, C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 부틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 그 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는 감압 접착제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 극성 가교결합성 단량체는 아크릴산인 감압 접착제.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 가교결합제는 트리아진, 다작용성 아크릴레이트 및 그 조합으로부터 선택되는 감압 접착제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화 탄화수소 점착성 부여제는 C₉인 감압 접착제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응 생성물의 분자량은 500,000 내지 3,000,000 g/mol인 감압 접착제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 중 적어도 하나로부터 선택되는 감압 접착제:

CH₂=CZC(O)O-(CH₂)_nOH (여기서, n은 3 내지 20임);

CH₂=CZC(O)O-(CH₂)_nH (여기서, n은 2 내지 13임);

CH₂=CZC(O)O-[R₀]_nH (여기서, n은 1 내지 13이며, R은 선형 또는 분지형으로서 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함함);

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-[\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ (여기서, n 은 1 내지 13임);

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$;

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$;

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_3$;

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})[\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}_3)(\text{R}_4)]$ (여기서, R_3 및 R_4 는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R_3+R_4 는 탄소 원자수가 총 6 내지 10임);

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-[\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}_3)(\text{R}_4)]$ (여기서, R_3 및 R_4 는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R_3+R_4 는 탄소 원자수가 총 6 내지 10임);

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 및

$\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_q(\text{CH}_3)$ (여기서, q 는 11 내지 13임) - 여기서, Z 는 H 또는 CH_3 임 -.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 감압 접착제는 폴리에틸렌 (매끄러운 면)에서 FINAT 시험 방법 제2 번에 따라 시험할 때 박리 값이 3.0 N/12.7 mm(밀리미터)(0.5 인치) 초과이며; 추가로, 경화 접착제는 강철에서 70°C에서 FINAT 시험 방법 제8번에 따라 시험할 때 전단 값이 5000분 초과인 감압 접착제.

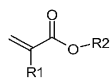
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 감압 접착제는 폴리프로필렌에서 FINAT 시험 방법 제2번에 따라 시험할 때 박리 값이 3.0 N/12.7 mm(밀리미터)(0.5 인치) 초과이며; 추가로, 경화 접착제는 강철에서 70°C에서 FINAT 시험 방법 제8번에 따라 시험할 때 전단 값이 5000분 초과인 감압 접착제.

청구항 10

(a) (i) 0.5 내지 25 중량%의 하기 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체:

[화학식 I]



(여기서, R_1 은 CH_3 또는 H이며; R_2 는 (1) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화 수소 부분, 또는 (2) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리 헤테로원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분임); (ii) 0 내지 3 중량%의 극성 가교결합성 단량체; (iii) 40 내지 99.5 중량%의 C_4 내지 C_{20} (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 수소화 탄화수소 점착성 부여제; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 중합시켜 경화성 접착제 조성물을 형성하는 단계 - 중합에서는 용매가 사실상 없음 - 와;

(b) 경화성 접착제 조성물을 경화시키는 단계와;

(c) 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재와 캐리어(carrier) 필름 사이에 경화 접착제 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는, 용품을 제조하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 UV 방사선 경화성 감압 접착제 및 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재를 포함하는 용품.

청구항 12

하기로부터 선택되는 조성물을 포함하는 조성물:

(a) (i) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.5 내지 25 중량%의 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트;

(b) (i) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, (iii) 0.5 내지 25 중량%의 4-하이드록시부틸 아크릴레이트; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트; 또는

(c) (i) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, (iii) 0.5 내지 25 중량%의 CH₂=CHC(O)O-CH(CH₂OH)[CH₂-O-C(O)-C(CH₃)(R₃)(R₄)]에 따른 화합물 (여기서, R₃ 및 R₄는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R₃+R₄의 탄소 원자수는 총 7임); (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아크릴레이트-기반의 감압 접착제 및 표면 에너지가 낮은 기재에의 그의 적용에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 아크릴레이트 감압 접착제는 당업계에 잘 알려져 있다. 울리히(Ulrich) (미국 재등록 특허 제24,906호)는 알킬 아크릴레이트 공중합체를 기재하고 있으며, 이는 아크릴산 단량체의 C₄ 내지 C₁₄ 알킬 에스테르 다량과, 아크릴산과 같은 공중합성 극성 단량체 소량을 포함한다. 이러한 접착제는 효과적인 감압 접착제에 요구되는 것으로 공지된, 접착성, 응집성, 신장성 및 탄성의 필요한 사중 균형을 제공하는 그의 능력, 그의 낮은 원가 및 그의 입수가능성으로 인하여 널리 인기가 있다.

[0003] 자동차, 디스플레이 및 그래픽 또는 항공우주 산업과 같은 일부 산업에서, 제조업자들은 저 표면 에너지 재료를 이용하기 시작하였다. 폴리올레핀 화학에서의 진보는 가공이 용이하고, 착색이 용이하고, 양호한 강성을 보유하고, 가장 중요하게는 원가가 낮은 재료로 이어지고 있다. 전형적인 엔지니어링 열가소성 플라스틱의 비용의 약 절반의 비용으로의, 양호한 기계적 성능의 이러한 조합은 폴리올레핀이 전세계적으로 경쟁적이고 원가를 의식하는 시장에서 급속하게 증가하는 것을 가능하게 하고 있다. 상기 시장은 상이한, 더욱 낮은 원가의 재료를 향해 이동하고 있지만, 이들 재료를 조립하고 접합시킬 필요성이 여전히 남아 있다. 접합될 필요가 있는 기재들은 전통적인 재료, 예를 들어 금속, 페인트 및 목재로부터 플라스틱, 예를 들어 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌으로 변화하고 있다.

[0004] 예를 들어, 교통 표지는 전통적으로 표면 에너지가 높은 기재인 알루미늄으로 만들어졌다. 최근에, 저 표면 에너지 기재, 예를 들어 분말 코팅되거나 또는 페인팅된 표면, 또는 폴리에틸렌을 사용하여 교통 표지를 만들어 왔다. 알루미늄 기재 상에서의 사용용으로 설계된 아크릴레이트-기반 접착제는 저 표면 에너지 기재 상에서 적당한 성능을 나타내지 않았으며, 예를 들어 상기 접착제는 제거가 용이하다. 고무-기반 접착제는 저 표면 에너지 기재 상에서 양호한 성능을 나타냈지만, 불량한 에이징 및 냉온 성능을 갖는다. 자동차 산업에서, 내부 차 부품은 플라스틱을 향해 이동하고 있다. 또한, 폴리올레핀으로 제조된 외부 차 부품, 예를 들어 사이드-바디 몰딩(side-body molding)은 새로운 것이고, 내스크래치성이며, 접합이 어려운 클리어 코트(clear coat)에 접합되어야 한다.

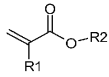
발명의 내용

[0005] 양호한 물리적 특성 (예를 들어 안정성, 양호한 저온 및 고온 전단 성능 등) 및 가공 효과 (예를 들어 감소된 가공 단계, 덜 비쌌, 환경 친화성이 더 큼 등)를 제공하면서 저 표면 에너지 기재에 접착할 수 있는 아크릴레이트-기반 접착제를 갖는 것이 요구된다.

[0006] 일 태양에서, 하기:

[0007] (a) 0.5 내지 25 중량%의 하기 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체:

[0008] [화학식 I]



[0009]

[0010] (여기서, R1은 CH₃ 또는 H이며; R2는 (i) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분(moiety), 또는 (ii) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리(catenary) 헤테로원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분임);

[0011] (b) 0 내지 3 중량%의 극성 가교결합성 단량체;

[0012] (c) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

[0013] (d) 모든 단량체의 중량 합계(weight sum) 100부당, 5 내지 30부의 수소화 탄화수소 점착성 부여제; 및

[0014] (e) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제

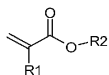
[0015] 의 중합 반응 생성물을 포함하는 UV-방사선 경화성 감압 접착제가 개시되며, 여기서, 중합 반응 생성물에는 용매가 사실상 없다.

[0016] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 폴리에틸렌에서 FINAT 시험 방법 제2번에 따라 시험할 때 박리 값이 3.0 N/12.7 mm 초과이며; 추가로, 경화 접착제는 강철에서 70°C에서 FINAT 시험 방법 제8번에 따라 시험할 때 전단 값이 5000분 초과이다.

[0017] 다른 태양에서, 하기 단계를 포함하는 용품의 제조 방법이 개시된다:

[0018] (a) (i) 0.5 내지 25 중량%의 하기 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체:

[0019] [화학식 I]



[0020]

[0021] (여기서, R1은 CH₃ 또는 H이며; R2는 (1) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분, 또는 (2) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리 헤테로원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분임); (ii) 0 내지 3 중량%의 극성 가교결합성 단량체; (iii) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 수소화 탄화수소 점착성 부여제; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 중합시켜 경화성 접착제 조성물을 형성하는 단계 - 중합에서는 용매가 사실상 없음 - 와;

[0022] (b) 경화성 접착제 조성물을 경화시키는 단계와;

[0023] (c) 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재와 캐리어(carrier) 필름 사이에 경화 접착제 조성물을 접촉시키는 단계.

[0024] 일 실시 형태에서, 기재는 하기로부터 선택된다: 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 페인트, 클리어코트 또는 그 조합.

[0025] 일 실시 형태에서, 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기로부터 선택된다:

[0026] CH₂=CZC(O)O-(CH₂)_nOH (여기서, n은 3 내지 20임);

[0027] CH₂=CZC(O)O-(CH₂)_nH (여기서, n은 2 내지 13임);

[0028] CH₂=CZC(O)O-[R₀]_nH (여기서, n은 1 내지 13이며, R은 선형 또는 분지형으로서 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함

함);

[0029] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-[\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ (여기서, n 은 1 내지 13임);

[0030] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$;

[0031] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$;

[0032] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_3$;

[0033] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})[\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}_3)(\text{R}_4)]$ (여기서, R_3 및 R_4 는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R_3+R_4 는 탄소 원자수가 총 6 내지 10임);

[0034] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-[\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}_3)(\text{R}_4)]$ (여기서, R_3 및 R_4 는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R_3+R_4 는 탄소 원자수가 총 6 내지 10임);

[0035] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

[0036] $\text{CH}_2=\text{CZC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_q(\text{CH}_3)$ (여기서, q 는 11 내지 13임) - 여기서, Z 는 H 또는 CH_3 임 -.

[0037] 일 태양에서, 하기를 포함하는 조성물이 개시된다: (i) 40 내지 99.5 중량%의 C_4 내지 C_{20} (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.1 내지 15 중량%의 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C_9 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥산다이올 다이아크릴레이트.

[0038] 다른 태양에서, 하기를 포함하는 조성물이 개시된다: (i) 40 내지 99.5 중량%의 C_4 내지 C_{20} (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.1 내지 15 중량%의 4-하이드록시부틸 아크릴레이트; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C_9 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥산다이올 다이아크릴레이트.

[0039] 또 다른 태양에서, 하기를 포함하는 조성물이 개시된다: (i) 40 내지 99.5 중량%의 C_4 내지 C_{20} (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.1 내지 15 중량%의 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})[\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}_3)(\text{R}_4)]$ 에 따른 화합물 (여기서, R_3 및 R_4 는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R_3+R_4 의 탄소 원자수는 총 7임); (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C_9 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥산다이올 다이아크릴레이트.

[0040] 상기 개요는 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 또한 하기의 구체적인 내용에서 설명된다. 다른 특징, 목적 및 이점이 구체적인 내용 및 특허청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어

[0042] 단수형("a", "an" 및 "the")은 상호교환가능하게 사용되며, 하나 이상을 의미하고;

[0043] "및/또는"은 언급된 경우 중 하나 또는 둘 모두가 발생할 수 있음을 나타내는 데 사용되며, 예를 들어, A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함하고;

[0044] "가교결합"은 재료의 모듈러스를 증가시키기 위해 화학 결합 또는 화학 기를 사용하여 2개의 미리 형성된 중합체 사슬을 연결하는 것을 지칭하고;

[0045] "혼성중합된(interpolymerized)"은 함께 중합되어 중합체 골격을 형성하는 단량체들을 지칭하고;

[0046] "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$) 또는 메타크릴레이트($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$) 구조 또는 그 조합을 함유하는 화합물을 지칭한다.

[0047] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를

들어, 1 내지 10은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 및 10을 포함함).

[0048] 또한, 본 명세서에서는, "적어도 하나"의 의미는 1 이상의 모든 수를 포함한다(예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등).

[0049] 감압 접착제의 특성은 계면 특성 및 유동학적 특성에 의해 결정된다. 감압 접착제의 리올로지(rheology)는 유리 전이 온도(T_g)의 변경에 의해 달라질 수 있음이 공지되어 있다. 폴리아크릴레이트 감압 접착제는 일반적으로 낮은 유리 전이 온도의 공단량체(역사적으로, 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 또는 부틸 아크릴레이트) 및 높은 유리 전이 온도의 공단량체 (역사적으로, 아크릴산)의 공중합체이다. T_g는 저 T_g 공단량체와 고 T_g 공단량체의 비의 조정에 의해 달라질 수 있다. 이들 감압 접착제 (이는 아크릴산의 양이 5 내지 15 중량%임)는 스테인리스강과 같은 고 에너지 표면 상에서의 탁월한 박리 및 전단 특성으로 이어질 것이다. 그러나, 저 표면 에너지 표면 상에서는, 이들 감압 접착제는 적절히 기능하지 않는다.

[0050] 전통적으로, 저 에너지 표면용 감압 접착제는 유동학적 특성을 유지하기 위하여 비-극성 아크릴레이트를 포함하였다. 전형적으로, 이들 감압 접착제는 적은 양의 아크릴산을 포함하며, 대신에 고 T_g, 저 극성 공단량체, 예를 들어 아이소보르닐 아크릴레이트를 이용한다. 이들 감압 접착제의 저 극성 및 보존된 유동학적 특성은 전통적으로, 고 T_g 공단량체를 포함하지 않는 제형보다 저 에너지 표면 상에서의 더 양호한 접착성 및 전단으로 이어지고 있다. 비-극성 공단량체 및 더욱 낮은 아크릴산 함량 외에, 저 에너지 표면과 같은 기재에 접착되기 어려운 때에 고 접착 박리력에 도달하기 위하여 접착성 부여제가 중합체 매트릭스 내에 혼입된다. 그러나, 전형적으로 접착성 부여제의 첨가는 특히 승온에서 접착제의 내부 강도가 감소되게 한다.

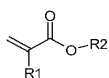
[0051] 저 표면 에너지 표면용 감압 접착제의 선택에 있어서, (전단 시험에 의해 측정할 때) 충분한 응집 강도(즉, 접착제의 내부 강도)를 가지면서 (박리 시험에 의해 측정할 때) 저 표면 에너지 표면에 접착하기에 충분한 접착력을 갖는 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 감압 접착제의 접착 특성과 응집 특성은 균형을 이루어야 한다. 본 발명의 감압 접착제는 단량체, 가교결합체 및 접착성 부여제의 특정 조합을 선택함으로써 저 표면 에너지 접합에 대한 더욱 엄한 요건을 충족시킨다.

[0052] 본 발명에서, 작용성 하이드록실 기를 포함하는 감압 접착제가 저 표면 에너지에의 양호한 접착성 및 응집성을 제공함이 발견되었다. 이론으로 한정되기를 원하는 것은 아니지만, 하이드록실 작용기는 강한 물리적 내부 네트워크를 만들어 내고 이는 높은 응집 강도로 이어진다고 여겨진다. 따라서, 전단 성능의 상당한 손실 없이 제형에 첨가되는 아크릴산의 양 및 가교결합체의 양을 감소시키는 것이 가능하다. 아크릴산 및 가교결합체의 양의 이러한 감소는 또한 높은 박리 값으로 이어질 수 있으며, 이는 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 첨가의 결과로서 박리 성능의 감소를 보상하는 것보다 더 많이 그러하다. 부가적으로, 감압 접착제 조성물에서의 하이드록실-함유 공단량체의 사용은 내부 강도의 상당한 손실 없이 더욱 많은 양의 접착성 부여제의 첨가를 가능하게 한다.

[0053] 본 발명의 감압 접착제는 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체, 극성 단량체, 접착성 부여제 및 가교결합체를 포함하는 출발 물질로부터 제조된다.

[0054] 본 발명에서, 접착제의 중합체 네트워크로 중합되는 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 사용하여 내부 강도를 증가시키며, 이는 하이드록사이드 기가 동일한 또는 상이한 중합체 사슬 내에서 카복실 및 하이드록실 기와 수소 결합하는 능력으로 인한 것이라 생각된다. 본 발명에서, 하기 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체가 사용된다:

[0055] [화학식 I]



[0056]

[0057] 여기서, R₁은 CH₃ 또는 H이며; R₂는 (i) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분, 또는 (ii) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리 헤테로원자 (예를 들어 O, N 및/또는 S) 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분이다.

[0058] 일 실시 형태에서, 화학식 I 중 R₂는 2, 3, 4, 6, 또는 심지어 8개 이상의 탄소 원자, 그리고 10, 12, 13, 15, 20, 또는 심지어 25개 이하의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 포화 탄화수소이다. 예에는

$-(CH_2)_nCH(CH_3)(CH_2)_mOH$ 가 포함되며, 여기서, n , 및 m 은 독립적으로 1, 2, 4, 6, 또는 심지어 8 이상; 그리고 10, 12, 14, 16, 또는 심지어 20 이하이다.

[0059] 일 실시 형태에서, 화학식 I 중 R_2 는 1개 이상의 에테르 연결체 및 2, 3, 4, 6, 또는 심지어 8개 이상의 탄소 원자, 그리고 10, 12, 13, 15, 20 또는 심지어 25개 이하의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 포화 탄화수소이다. 예에는 $-(CH_2O)_nH$, $-[CH_2CHCH_3O]_nH$, $-[CHCH_3CH_2O]_nH$, $-(CH_2)_nO-(CH_2)_mOH$, $-(CH_2)_nCH(CH_3)-O-(CH_2)_m-O-CH(CH_3)(CH_2)_pOH$, $-(CH_2)_nC(OH)(CH_2)-O-(CH_2)_mCH(CH_2CH_3)(CH_2)_pH$ 가 포함되며, 여기서, n , m 및 p 는 독립적으로 1, 2, 4, 6, 또는 심지어 8 이상; 10, 12, 14, 16, 또는 심지어 20 이하이다.

[0060] 일 실시 형태에서, 화학식 I 중 R_2 는 1개 이상의 에스테르 기 및 3, 4, 6, 또는 심지어 8개 이상의 탄소 원자, 그리고 10, 12, 13, 15, 20, 25, 30, 또는 심지어 35개 이하의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 포화 탄화수소이다. 예에는 $-(CH_2)_nCH(OH)(CH_2)_m-O-C(O)-C(CH_3)R_3R_4$ 가 포함되며, 여기서, n , m 및 p 는 독립적으로 1, 2, 4, 6, 또는 심지어 8 이상; 10, 12, 14, 16, 또는 심지어 20 이하이고, R_3 및 R_4 는 탄화수소 기로부터 독립적으로 선택되며, R_3 및 R_4 의 탄소 원자수는 1, 2, 4, 6, 또는 심지어 7 이상; 8, 10, 12, 14, 16, 또는 심지어 20 이하이다.

[0061] 화학식 I의 예시적인 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체에는 하기가 포함된다:

[0062] (a) $CH_2=CHC(O)O-[RO]_nH$ (여기서, n 은 1 내지 13이며, R 은 선형 또는 분지형으로서 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함함), 예를 들어 $CH_2=CHC(O)O-(CH_2O)_nH$ (여기서, n 은 2 내지 13임), $CH_2=CHC(O)O-(CH_2)_4OH$, 또는 $CH_2=CHC(O)O-(R)_n-(R')_mOH$ (여기서, $n+m$ 은 1 내지 20이며, R 은 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 분지형 알킬렌 기이고, R' 는 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬렌 기임), 예를 들어 $CH_2=CHC(O)O-CHCH_3CH_2OH$;

[0063] (b) $CH_2=CHC(O)O-[RO]_n-[R'O]_mH$ (여기서, R 및 R' 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 선형 또는 분지형일 수 있는 상이한 알킬렌 기이며, n 및 m 은 독립적으로 0 내지 13으로부터 선택되고, $n+m$ 은 2 내지 13임), 예를 들어 $CH_2=CHC(O)O-[CH_2CHCH_3O]_nH$ (여기서, n 은 1 내지 13임), $CH_2=CHC(O)O-[CHCH_3CH_2O]_nH$ (여기서, n 은 1 내지 13임), 및 $CH_2=CHC(O)O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2OH$;

[0064] (c) $CH_2=CHC(O)O-R''-R$ (여기서, R'' 는 하나의 하이드록사이드 및 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬렌 기이며, R 은 카테나리 헤테로원자를 선택적으로 포함할 수 있는, 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기임), 예를 들어 $CH_2=CHC(O)O-CH(OH)-(CH_2)-O-C_6H_5$, $CH_2=CHC(O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C_6H_4X$ (여기서, X 는 할로젠 또는 적어도 할로젠을 선택적으로 포함하는 알킬 기임), 또는

[0065] $CH_2=CHC(O)O-CH_2CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH(OH)-(CH_2)_2CH_3$;

[0066] (d) $CH_2=CHC(O)O-CH(CH_2OH)[CH_2-O-C(O)-C(CH_3)(R_3)(R_4)]$ (여기서, R_3 및 R_4 는 알킬 기로부터 독립적으로 선택되며, R_3+R_4 는 탄소 원자수가 총 4, 6, 7, 8, 또는 심지어 10임);

[0067] (e) $CH_2=CHC(O)O-CH_2CH(OH)-[CH_2-O-C(O)-C(CH_3)(R_3)(R_4)]$ (여기서, R_3 및 R_4 는 알킬 기로부터 독립적으로 선택되며, R_3+R_4 는 탄소 원자수가 총 4, 6, 7, 8, 또는 심지어 10임);

[0068] (f) $CH_2=CHC(O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C_6H_4-C(CH_3)_3$;

[0069] (g) $CH_2=CHC(O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-(CH_2)_q(CH_3)$ (여기서, q 는 11 내지 13임);

[0070] (h) $CH_2=CHC(O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-(CH_2CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$; 및

[0071] (i) $CH_2=CHC(O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C(O)-C(CH_3)(R_3)(R_4)$ (여기서, R_3+R_4 는 2 내지 12임), 예를 들어 $CH_2=CHC(O)O-CH_2-[CHCH_2OCH(CH_2OH)CH_2O]$ (사이클릭).

[0072] 상기 예들 전부는 아크릴레이트 단량체로 표기되어 있지만, 메타크릴레이트 단량체가 각각의 예에 대하여 또한 고려된다(즉, n 이 1 내지 13이며, R 이 선형 또는 분지형으로서 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는

$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-[\text{RO}]_n\text{H}$ 가 고려된다).

- [0073] 화학식 I의 예시적인 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체에는 하기가 포함된다: 상표명 "에이스 하이드록실아크릴레이트 모노머(ACE HYDROXYLACRYLATE MONOMER)"로 벨기에 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스(Hexion Specialty Chemicals)로부터 구매가능한, 베타틱산(versatic acid)의 글리시딜 에스테르와 아크릴산의 반응 생성물; 독일 소재의 바스프 아게(BASF AG)로부터 구매가능한 4-하이드록시부틸 아크릴레이트; 일본 소재의 신 나카무라(Shin Nakamura)로부터의 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트; 및 그 조합.
- [0074] 본 발명의 감압 접착제는 아크릴레이트-기반의 것이며, (다른 단량체들에 대하여) 40 중량% 이상의 중합 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함한다.
- [0075] 유용한 (메트)아크릴산 에스테르는 선형 또는 분지형 비-3차 알킬 알코올의 1작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체를 포함하는데, 이의 알킬 기는 4, 5, 6, 7, 8 또는 심지어 10개 이상의 탄소 원자; 그리고 14, 16, 18 또는 심지어 20개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 일 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 C_4 내지 C_{20} 이다.
- [0076] 예시적인 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체에는 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, (메트)데실 아크릴레이트, (메트)도데실 아크릴레이트 및 그 조합이 포함된다.
- [0077] 극성 가교결합성 단량체를 사용하여 감압 접착제의 응집 강도를 증가시킬 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "극성 가교결합성 단량체"는 문헌[Fedors, Polym. Eng. and Sci., v. 14, p. 147 (1974)]에 기재된 바와 같이, 페도르스(Fedors) 기술에 따라 측정할 때 단일중합체의 용해도가 11.0 초과인 단량체이다. 적합한 극성 가교결합성 단량체의 예에는 (메트)아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 및 말레산, β -카르복시에틸아크릴레이트 및 소정의 치환된 아크릴아미드, 예를 들어 N,N-다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 아크릴로니트릴 및 그 조합이 포함된다.
- [0078] 추가의 단량체를 조성물에 첨가하여 감압 접착제의 성능을 변경시킬 수 있다.
- [0079] 예를 들어, 비-극성 단량체를 첨가하여 감압 접착제의 전단 성능을 개선시킬 수 있다. 이 비-극성 단량체는 또한 수소화 탄화수소 점착성 부여제의 용매화 및 점착성 부여제의 상 분리의 최소화를 돕는다. 비-극성 단량체는 페도르스 기술에 의해 측정할 때 단일중합체의 용해도 파라미터가 11.0 이하인 단량체들로부터 선택되는 비-극성 에틸렌계 불포화 단량체로서 C_4 내지 C_{20} (메트)아크릴산 에스테르 이외의 것일 수 있다. 적합한 비-극성 공단량체의 예에는 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴아미드, t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 및 그 조합이 포함된다.
- [0080] 추가의 단량체는 공중합성 방향족 케톤 단량체, 예를 들어 아크릴로일 벤조페논, 페녹시에틸 아크릴레이트, 모노에틸렌계 불포화 모노-, 다이- 및 트라이알콕시 실란 화합물, 예를 들어 메타크릴록시프로필트라이메톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이메톡시실란, 및 비닐트라이페톡시실란 및 그 조합을 포함한다.
- [0081] 본 발명에서 적합한 점착성 부여제는 수소화 탄화수소 점착성 부여제를 포함한다. 부분 수소화 탄화수소 점착성 부여제가 특히 관심있다. 수소화 탄화수소 점착성 부여제는 아크릴-기반 감압 접착제라기보다는 오히려 더욱 고무-기반인 접착제에서 전통적으로 사용된다. 수소화 탄화수소 점착성 부여제는 본 명세서에 개시된 저 표면 에너지 기재용 아크릴레이트-기반 감압 접착제에서 특히 유용한 것으로 밝혀져 있다. 예시적인 수소화 탄화수소 점착성 부여제에는 C_9 수소화 탄화수소 점착성 부여제가 포함된다. C_9 수소화 탄화수소 점착성 부여제의 예에는 하기 상표명으로 판매되는 것들이 포함된다: 네덜란드 미텔부르크 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)에 의해 판매되는 "레갈라이트(REGALITE) S-5100", "레갈라이트 R-7100", "레갈라이트 R-9100", "레갈라이트 R-1125", "레갈라이트 S-7125", "레갈라이트 S-1100", "레갈라이트 R-1090", "레갈레즈(REGALREZ) 6108", "레갈레즈 1085", "레갈레즈 1094", "레갈레즈 1126", "레갈레즈 1139", 및 "레갈레즈 3103"; 미국 일리노이주 시카고 소재의 아라카와 케미칼 인크.(Arakawa Chemical Inc.)에 의해 판매되는 "아르콘(ARKON) P-140", "아르콘 P-125", "아르콘 P-115", "아르콘 P-100", "아르콘 P-90", "아르콘 M-135", "아르콘 M-115", "아르콘 M-100", 및 "아르콘 M-90".

- [0082] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 단지 수소화 탄화수소 점착성 부여제를 포함한다.
- [0083] 감압 접착제의 3차원 중합체 네트워크를 생성하고 높은 내부 강도를 성취하기 위하여 가교결합제를 사용한다.
- [0084] 낮은 가교결합제 농도가 저 표면 에너지 표면 상에서의 적합한 점착성의 성취에 필요하지만, 낮은 수준의 가교결합제를 포함하는 조성물은 전형적으로 전단 문제를 겪는다. 단량체와 수소화 탄화수소 점착성 부여제의 조합에 의해, 고 내부 강도의 적합한 시스템이 상기 가교결합제 농도에 대하여 성취된다.
- [0085] 유용한 가교결합제는 열적 가교결합제를 포함한다. 추가의 유용한 가교결합제는 감광성 가교결합제를 포함하며, 이는 자외광(UV light)에 의해 활성화된다. 유용한 가교결합제는 다작용성 아크릴레이트화(acrylated) 트리아진류 및 그 조합을 포함한다. 예시적인 가교결합제에는 치환된 트리아진류, 예를 들어 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시 페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4-다이메톡시 페닐)-s-트리아진, 및 발색단-치환된 할로-s-트리아진류 - 미국 특허 제4,329,384호 및 미국 특허 제4,330,590호 (베슬레이(Vesley))에 개시됨 - 가 포함된다. 다른 유용한 가교결합제는 다작용성 알킬 아크릴레이트 단량체, 예를 들어 트라이메틸프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라-아크릴레이트, 1,2 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4 부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6 헥산다이올 다이아크릴레이트, 및 1,12 도데칸올 다이아크릴레이트를 포함한다. (메트)아크릴레이트 작용체 사이의, 상이한 분자량을 갖는 다양한 다른 가교결합체들이 또한 유용할 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 감압 접착제의 제조에 대한 더 많은 상세 사항이 하기에 기재되어 있다.
- [0087] 본 발명에서, 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체, C₄ 내지 C₂₀ (메티)아크릴산 에스테르, 및 극성 가교결합성 단량체를 중합하여 공중합체를 형성한다. 단량체들의 중합에서는 "용매가 사실상 없다". 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "용매가 사실상 없는"은 5 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만 또는 심지어 0.5 중량% 미만의 단량체가 중합 동안 첨가되며, 더 바람직하게는 추가의 용매가 전혀 첨가되지 않음을 의미한다. 용어 "용매"는 당해 공정에서 휘발되는, 본 산업계에서 사용되는 통상적인 유기 용매와 물 둘 모두를 말한다.
- [0088] 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체, C₄ 내지 C₂₀ (메티)아크릴산 에스테르, 및 극성 가교결합성 단량체를 중합하여 공중합체를 형성한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 공중합체는 2가지 이상의 상이한 혼성중합된 단량체(즉, 단량체가 동일한 화학 구조를 갖지 않음)를 포함하는 중합체이며, 3원공중합체(3가지의 상이한 단량체 포함), 4원공중합체(4가지의 상이한 단량체 포함) 등을 포함한다.
- [0089] 본 발명의 공중합체는 다른 단량체에 대하여 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 또는 심지어 75 중량% 이상; 80, 85, 90, 95, 97, 또는 심지어 99.5 중량% 이하의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함한다. 다른 공단량체에 비하여 더 많은 양의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 저온에서 더 높은 점착성을 감압 접착제에 제공한다.
- [0090] 본 발명의 공중합체는 다른 단량체에 대하여 0.5, 1.0, 2.5, 5, 8, 또는 심지어 10 중량% 이상; 15, 18, 20, 또는 심지어 25 중량% 이하의 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.
- [0091] 본 발명의 공중합체는 다른 단량체에 대하여 0, 0.5, 1.0, 1.5, 또는 심지어 1.75 중량% 이상; 2.0, 2.5, 2.75, 또는 심지어 3.0 중량% 이하의 극성 가교결합성 단량체를 포함한다.
- [0092] 점착성 부여제는 공중합체와 혼화가능하여야 한다. 수소화 탄화수소 기반의 점착성 부여제는 낮은 극성의 것이며, 보통은 통상적인 극성 단량체 함유 접착제와 그다지 혼화가능하지 않다. 그러나, 저 아크릴산 내용물 및 공단량체를 접착제에 혼입하여 점착성 부여제를 용매화할 수 있다. 점착성 부여제의 특정한 양은 아크릴레이트-함유 중합체의 조성에 따라 달라지며, 일반적으로, 전단 강도를 손상시키지 않고서 박리 강도를 최대화하도록 선택된다.
- [0093] 수소화 탄화수소 점착성 부여제는 첨가되지 않을 수 있거나 또는 사용되는 단량체들 전부의 중량에 대하여 100 부당 5, 8, 10, 또는 심지어 12부 이상; 그리고 15, 20, 25, 또는 심지어 30부 이하의 수준으로 첨가될 수 있다.
- [0094] 선택적으로, 추가의 점착성 부여제를 수소화 탄화수소 점착성 부여제와 조합하여 사용할 수 있다. 예시적인 추가의 점착성 부여제에는 C5-수지, 테르펜 페놀 수지, (폴리)테르펜 및 로진 에스테르와 비-수소화 탄화수소 수지가 포함된다. 추가의 점착성 부여제는, 사용될 때 점착성 부여제의 총량의 30 중량%, 25 중량% 또는 심지어

20 중량%를 초과하지 않는 양으로 첨가될 것이다.

- [0095] 가교결합제는 사용되는 단량체들 전부의 중량에 대하여 100부의 고형물당 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 또는 심지어 1.75부 이상의 고형물; 2.0, 2.5, 2.75, 또는 심지어 3.0부 이하의 고형물의 수준으로 첨가될 수 있다.
- [0096] 추가의 접착제가 조성물에 첨가될 수 있다. 유용한 첨가제는 가소제를 포함한다. 예시적인 가소제에는 탄화수소유 (예를 들어, 방향족, 파라핀계 또는 나프탈렌계인 것들), 프탈레이트류 (예를 들어, 테레프탈레이트), 포스페이트 에스테르류, 2염기성 산 에스테르류, 지방산 에스테르류, 폴리에테르류 (예를 들어, 알킬 페닐 에테르), 에폭시 수지류, 세바케이트, 아디페이트, 시트레이트, 트라이멜리테이트, 다이벤조에이트 및 그 조합이 포함된다. 전형적으로, 선택적 가소제는 사용되는 단량체들 전부의 중량에 대하여 10 중량부 미만의 양으로 첨가될 것이다.
- [0097] 감압 접착제의 특성을 변화시키기 위하여 다른 첨가제를 중합성 혼합물에 포함시키거나 배합 또는 코팅시에 첨가할 수 있다. 이러한 첨가제는 표면 첨가제 (유동 첨가제), 리올로지 첨가제, 광 차단 첨가제, 나노입자, 탈기 첨가제, 산화방지제, 안료, 충전제, 예를 들어 유리 또는 중합체 버블 또는 비드 (이는 팽창되거나 또는 비팽창될 수 있음), 소수성 또는 친수성 실리카, 탄산칼슘, 유리 또는 합성 섬유, 강인화제, 강화제, 난연제, 산화방지제 및 안정제를 포함한다. 첨가제는 원하는 최종 특성을 얻기에 충분한 양으로 첨가된다.
- [0098] 폼-유사 감압 접착 테이프가 요구될 경우, 미소구체가 사용될 수 있다. 적합한 미소구체는 케마 노드 플라스틱(Kema Nord Plastics)로부터 상표명 "엑스판셀(EXPANCEL)"로, 그리고 마츠모토 유시 세이야쿠(Matsumoto Yushi Seiyaku)로부터 상표명 "마이크로펄(MICROPEARL)"로 구매가능하다. 미소구체는 팽창될 때 비밀도가 대략 0.02-0.036 g/mL이다. 감압 접착제 조성물에 비팽창된 미소구체를 포함시키고, 후속적으로, 이것이 적절하게 가공될 때 팽창이 야기되도록 이를 가열하는 것이 가능하지만, 일반적으로, 팽창된 미소구체를 접착제 내로 혼합하여 넣는 것이 바람직하다. 이 공정은 최종 접착제 중 중공 미소구체가 적어도 접착제의 박층에 의해 사실상 둘러싸이는 것을 보장하는 것이 더욱 용이해지게 한다.
- [0099] 평균 직경이 10 내지 200 마이크로미터인 중합체성 미소구체는 코팅 전에 약 15 부피% 내지 약 75 부피%의 양으로 경화성 조성물 내로 블렌딩될 수 있다. 평균 직경이 5 내지 200 마이크로미터, 바람직하게는 약 20 내지 80 마이크로미터인 유리 미소구체가 또한 유용하다. 이러한 미소구체는 감압 접착제의 5 부피% 내지 65 부피%로 포함될 수 있다. 중합체성 미소구체 및 유리 미소구체 둘 모두가 당업계에 공지되어 있다. 테이프의 감압 접착제 층은 미소구체의 직경의 3배 이상, 바람직하게는 7배 이상만큼 두꺼워야 한다. 다른 접착제가 사용될 경우, 전체 접착제의 건조 중량을 기준으로 2, 5, 10, 20, 25, 30, 35, 또는 심지어 40 중량% 미만이 적합할 것이다.
- [0100] 본 발명의 감압 접착제에서 사용되는 공중합체는 예를 들어 통상적인 무용매 중합 기술을 비롯하여 당업계에 공지된 기술에 의해 중합될 수 있다.
- [0101] 단량체 혼합물은 다양한 기술에 의해 중합될 수 있으며, 이때 광개시되는 벌크 중합이 바람직하다. 바람직하게는 개시제를 첨가하여 단량체 또는 예비-중합된 시럽의 중합을 돕는다. 사용되는 개시제의 유형은 중합 공정에 따라 달라진다. 바람직한 실시 형태에서, 광개시제를 사용하여 중합을 개시한다. 아크릴레이트 단량체의 중합에 유용한 광개시제는 벤조인 에테르류, 예를 들어 벤조인 메틸 에테르 또는 벤조인 아이소프로필 에테르, 치환된 벤조인 에테르류, 예를 들어 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 방향족 설포닐 클로라이드, 예를 들어 2-나프탈렌설포닐 클로라이드, 및 광활성 옥사이드류, 예를 들어 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(α -에톡시카르보닐)옥시미를 포함한다. 구매가능한 광개시제의 예로는 시바(Ciba)로부터 입수가 가능한 "이르가큐어(IRGACURE) 651"이 있으며, 이는 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온의 화학식을 갖는다. 일반적으로, 광개시제는 단량체의 중량을 기준으로 약 0.005 내지 1 중량%의 양으로 존재한다. 다른 실시 형태에서, 열개시제, 예를 들어 AIBN(아조비스아이스부티로니트릴) 및/또는 과산화물이 사용될 수 있다. 중합은 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 수행될 수 있다. 유용한 자유 라디칼 UV 개시제는 예를 들어 벤조페논을 포함한다.
- [0102] 본 발명의 바람직한 실시에서, 수소화 탄화수소 점착성 부여제는 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴 시럽에 용해된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 시럽은 코팅가능한 점도, 즉 사용되는 코팅법에 따라 약 300 내지 10,000 센티푸아즈 또는 그보다 더 높은 센티푸아즈로 증점된 혼합물을 말하며, 단량체들이 부분 중합되어 시럽을 형성하는 혼합물, 및 충전제, 예를 들어 실리카 등으로 증점된 단량체 혼합물을 포함한다.
- [0103] 본 발명의 조성물은 UV-방사선 경화성이다. 일 실시 형태에서, UV-방사선은 저 UV 방사선 공급원, 예를 들어 UV 램프로부터의 것이다. 전형적으로, 저 UV 방사선은 강도가 20, 10, 또는 심지어 5 밀리와트/제곱 센티미터

(mW/sq cm) 이하임을 의미한다. 일 실시 형태에서, UV 방사선 공급원은 약 280 내지 400 나노미터(nm)의 대다수의 방출 스펙트럼을 방출한다.

[0104] 일 실시 형태에서, UV 방사선을 사용하는 것에 더하여, 추가의 경화 기술, 예를 들어 열, 수분 또는 고-에너지 전자기 방사선, 예를 들어 감마 또는 e-빔 방사선이 이용될 수 있다.

[0105] 바람직하게는, 본 발명의 시립은 당업계에 공지된 그리고 열에너지 또는 방사선, 예를 들어 자외광에 의해 활성화될 수 있는 자유 라디칼 개시제에 의해 단량체들의 부분 중합으로 형성된다. 일부 예에서, 추가의 단량체와, 추가의 광개시제 및 다른 첨가제를 시립에 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 유효량의 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제가 아크릴레이트 단량체 또는 시립에 첨가된다. 그 후, 상기 혼합물을 기재, 예를 들어 투명 폴리 에스테르 필름 - 이는 이형제 코팅으로 선택적으로 코팅될 수 있음 - 상에 코팅되고, 질소 풍부 분위기에서 자외 방사선에 노출되어 감압 접착제를 형성한다. 대안적으로, 산소는 코팅된 접착제를 제2 이형제 코팅 폴리 에스테르 필름으로 덮어씌움으로써 차단될 수 있다. 바람직하게는, 자외 방사선은 대다수의 방출 스펙트럼이 약 280 nm 내지 400 nm - 이때 피크는 약 350 nm - 이고 강도가 약 20 mW/sq cm 미만인 자외선 램프에 의해 제공된다. 제2 에너지 공급원에의 접착제의 후속적인 노출을 이용하여 접착제를 가교결합시키거나 또는 추가로 경화시킬 수 있다. 이러한 에너지 공급원은 열, 전자 빔, 감마 방사선, 및 고강도 자외선 램프, 예를 들어 수은 아크 램프를 포함한다. 본 발명의 접착제 조성물은 자외 방사선에 의한 중합에 특히 적합하며, 그 이유는, 접착제에서의 탁도 또는 불투명도로 입증되는 바와 같이, 유용한 수소화 탄화수소 점착성 부여제가 조성물 내로 혼입된 후 이것이 상 분리되지 않고, 이것이 중합 공정을 저해하거나(즉, 완전히 중단시키거나) 또는 지연시킬 수 있는 황색과 같은 색을 부여하지 않고 바람직하지 못하게 높은 잔여 단량체/휘발성 올리고머 함량으로 이어지지 않기 때문이다.

[0106] 본 발명의 접착제는 단량체들, 수소화 탄화수소 점착성 부여제 및 자유 라디칼 개시제를 포함하는 접착제 조성물을 중합체성 필름과 같은 평판 기재 상에 코팅하고, 중합이 사실상 완료될 때까지, 즉 잔여 단량체가 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만일 때까지 저 산소 분위기, 즉 1000 백만분율(parts per million; ppm) 미만, 바람직하게는 500 ppm 미만에서 에너지 공급원, 예를 들어 저 UV 방사선 공급원에 노출시키는 벌크 중합법에 의해 또한 제조될 수 있다.

[0107] 대안적으로, 충분히 산소가 없는 분위기는 조성물을 예를 들어 중합체성 필름으로 둘러싸으로써 제공될 수 있다. 일 실시 형태에서, 필름을 코팅된 접착제 조성물의 상부 상에 덮어씌운 후 중합할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 접착제 조성물을 선택적으로 밀봉될 수 있는 파우치 내에 넣고, 그 후 에너지, 예를 들어 열 또는 자외 방사선에 노출시켜 접착제를 가교결합시킨다. 그 후, 접착제는 사용을 위하여 파우치로부터 분배될 수 있거나, 또는 파우치는 고온 용융 코팅기로 공급되고 기재 상에 코팅되어 테이프 또는 다른 유형의 접착제 코팅 기재를 만들 수 있다. 후자의 경우, 파우치 물질은 파우치 내의 접착제로 고온 용융 코팅가능하여야 하며, 파우치 물질은 접착제의 원하는 최종 특성에 해로운 영향을 주지 않는다.

[0108] 우수한 저온 적용성 및 성능이 본 발명에서 유용한 감압 접착제에 바람직하다. 더욱 높은 수준의 극성 가교결합성 단량체는 전형적으로 저온 성능 (예를 들어, 충격성 및 점착성) 및 점착성 부여제 혼화성에 악영향을 주며, 저 표면 에너지 기재에의 점착성을 손상시킨다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 접착제는 적어도 약 -10°C (14°F)에 이르기까지, 더 바람직하게는 적어도 약 -17°C (0°F)에 이르기까지 우수한 저온 충격성을 갖는다. 저온 충격 성능은 바람직하게는 ASTM D4272 또는 유사 시험을 이용하여 0°C (32°F) 이하의 온도에서 평가된다.

[0109] 단량체들, 점착성 부여제 및 가교결합제의 특정 조합의 선택 이외에, 중합체 조성물의 분자량이 또한 저 표면 에너지 표면에서의 접합에 있어서 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다. 낮은 분자량은 우수한 박리 값을 제공하지만 불량한 응집성을 제공하는 반면, 높은 분자량은 불량한 박리 값을 제공하지만 우수한 응집성을 제공한다. 따라서, 더욱 넓은 분자량 분포를 이용하여 고 전단 (높은 분자량 분획)을 갖는 점착성 시스템 (낮은 분자량 분획)을 성취할 수 있다.

[0110] 감압 접착제에서 사용되는 공중합체의 분자량 및 분자량 분포는 본 명세서에 개시된 바와 같이 저 표면 에너지 표면 상에서의 높은 점착력 값의 성취에 중요한 파라미터일 수 있다.

[0111] 본 발명의 공중합체의 중량 평균 분자량은 400,000, 500,000, 750,000, 또는 심지어 1,000,000,000 그램/몰 이상; 2,000,000; 2,250,000; 2,500,000; 2,750,000, 또는 심지어 3,000,000 그램/몰 이하이다.

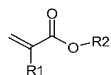
[0112] 공중합체의 분자량은 당업계에 공지된 바와 같이 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다. 본 발명의 공중합체는 전형적으로 공중합체의 수평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량으로서 계산될 수 있는 분자량 분산

도를 갖는다. 고유 점도는 공중합체의 분자량에 관련되지만, 다른 인자, 예를 들어 중합체의 농도를 또한 포함한다. 본 발명에서, 공중합체의 고유 점도는 0.15 그램/데시리터(g/dL)의 농도로 에틸 아세테이트 중에서 측정할 때, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6, 0.7, 또는 심지어 0.8 이상; 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 또는 심지어 2.3 이하이다.

- [0113] 공중합체의 분자량은 당업계에 공지된 기술을 이용하여 제어될 수 있다. 예를 들어, 중합 동안 사슬 전달제를 단량체에 첨가하여 분자량을 제어할 수 있다.
- [0114] 유용한 사슬 전달제는 예를 들어 사브롬화탄소, 알코올, 메르캅탄 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다. 예시적인 사슬 전달제로는 아이소옥틸티오글리콜레이트 및 사브롬화탄소가 있다. 사용되는 단량체들 전부의 전량에 대하여 100부를 기준으로, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 또는 심지어 0.4 중량부 이상의 사슬 전달제가 사용될 수 있으며; 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 또는 심지어 0.6 중량부 이하의 사슬 전달제가 사용될 수 있다.
- [0115] 본 발명에 따라 제조된 경화성 조성물은 통상적인 코팅 기술에 의해 캐리어 필름 상에 용이하게 코팅되어 본 발명에 따른 접착제 코팅 시트 재료를 생성하거나, 또는 두 이형제 코팅 폴리에스테르 필름들 사이에 코팅되고 자외 방사선을 통해 경화되고 캐리어 필름 상에 라미네이팅된다. 코팅 두께는 예를 들어 특정 응용 또는 코팅 제형과 같은 다양한 인자에 따라 달라질 것이다. 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 200, 250 μm 또는 300 μm 의 코팅 두께가 고려된다.
- [0116] 일반적으로, 경화 접착제 조성물을 본 명세서에서 캐리어 필름으로 칭해지는 물질 (예를 들어, 캐리어 필름, 라이너 또는 웹) 상에 라미네이팅한다. 캐리어 필름은 가요성 또는 비가요성 배킹 물질 또는 이형 라이너일 수 있다. 배킹 물질은 테이프 배킹으로 통상적으로 이용되는 임의의 물질일 수 있다.
- [0117] 본 발명의 접착 용품을 위한 캐리어 필름으로서 유용한 적합한 물질은 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(아이소탁틱(isotactic) 폴리프로필렌 및 고 충격성 폴리프로필렌 포함), 폴리스티렌, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 비롯한 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(카프로락탐), 폴리비닐 알코올, 폴리우레탄, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체, 예를 들어, 셀룰로오스 아세테이트 및 셀로판, 직물 및 부직물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 구매가능한 캐리어 필름은 크래프트지 (모나드록 페이퍼, 인크.(Monadnock Paper, Inc.)로부터 입수가가능함); 스펀-본드 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌), 예를 들어 상표명 "타이벡(TYVEK)" 및 "타이파르(TYPAR)" (듀폰, 인크.(DuPont, Inc.)로부터 입수가가능함)로 입수가가능한 것; 및 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌)으로부터 취득되는 다공성 필름, 예를 들어 상표명 "테슬린(TESLIN)" (피피지 인더스트리즈, 인크.(PPG Industries, Inc.)로부터 입수가가능함) 및 "셀가드(CELLGUARD)" (헥스트-셀라네즈(Hoechst-Celanese)로부터 입수가가능함)로 입수가가능한 것을 포함한다. 캐리어 필름은 본 발명의 감압 접착제를 원하는 기재에 전달한다. 캐리어 필름은 비어 있을 수 있거나, 또는 감압 접착제의 반대쪽 표면 상에 안료, 표시, 텍스트, 디자인 등을 포함할 수 있으며, 이는 그 후 기재의 표면에 고정 부착된다. 다시 말하면, 감압 접착제조성물은 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재의 적어도 일부분과 캐리어 필름의 적어도 일부분 사이에 위치하여 이들과 친밀하게 접촉한다.
- [0118] 본 발명의 기재는 저 표면 에너지 표면을 가지며, 따라서 감압 접착제에 의한 기재의 우수한 습윤이 바람직하다. 본 명세서에서, 저 표면 에너지 표면은 낮은 극성 및 약 50, 45, 43, 40, 또는 심지어 30 mN/m 미만의 임계 표면 장력을 나타내는 표면으로 정의된다. 표면 장력은 문헌[Owens *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, v. 13 p. 1741-1747 (1969)]에 기재된 바와 같이 측정될 수 있다. 예시적인 기재에는 저밀도 폴리에틸렌 (31 mN/m), 폴리프로필렌 (28 mN/m), 폴리스티렌 (43 mN/m), 폴리비닐 클로라이드 (39 mN/m), 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어 폴리메틸 메타크릴레이트 (39 mN/m) 및 그 조합이 포함된다. 값들은 문헌[Owens *et al.* above Houwinck *et al.*, Adhesion and Adhesives, Elsevier Science, Amsterdam (1965)]으로부터 취해진다. 다른 예시적인 기재에는 페인트 및 클리어코트 (예를 들어, 자동차용 클리어코트)가 포함된다. 구매가능한 클리어코트의 예에는 독일 소재의 바스프로부터 상표명 "우레글로스(UREGLOSS)"로 입수가가능한 것 및 미국 쉘비에니아주 피츠버그 소재의 피피지 인더스트리즈로부터 상표명 "세라미클리어5(CERAMICLEAR5)"로 입수가가능한 것이 포함된다. 이들 페인트 및 클리어코트는 단독으로 사용되거나 또는 하이드록시- 또는 글리시딜-작용체 또는 카르바마틱산 잔기 (기)를 포함하는 공중합체; 또는 히드록실 기, 자유 산 기 및 추가의 공단량체 (예를 들어, 스티렌)를 포함하는 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르의 공중합체의 혼합물과 함께 사용되는 폴리에스테르 및 아크릴 수지를 포함한다. 다른 예시적인 기재에는 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌, 폴리아미드, 폴리카르보네이트 및 그 조합이 포함된다.

- [0119] 본 발명에 따른 감압 접착제는 저 표면 에너지를 갖는 기재에 대한 접착성이 특히 우수하다.
- [0120] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 (매끄러운 면)에서 FINAT 시험 방법 제2번에 따라 시험할 때 박리 값이 3.0, 3.5, 4.0, 5.0, 6.0, 또는 심지어 7.0 N/12.7 mm 초과이다.
- [0121] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 폴리프로필렌에서 FINAT 시험 방법 제2번에 따라 시험할 때 박리 값이 3.0, 4.0, 5.0, 또는 심지어 10.0 N/12.7 mm 초과이다.
- [0122] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 강철에서 70℃에서 FINAT 시험 방법 제8번에 따라 시험할 때 전단 값이 5000, 7000, 8,000 또는 심지어 10000분 초과이다.
- [0123] 본 발명은 단량체들, 접착성 부여제, 및 가교결합제의 특정 조합을 선택하며, 이는 저 표면 에너지 표면 상에서 탁월한 성능을 성취한다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 다양한 저 표면 에너지 기재 상에서 적당한 성능을 제공한다. 예를 들어, 감압 접착제는 폴리에틸렌 표면 및 폴리프로필렌 표면에 적용되어 이들 둘 모두의 표면에 대하여 적당한 접착성을 나타낼 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 각각의 표면 장력이 50 mN/m 미만인 다수의 유형의 기재들에 적용될 때 박리 강도가 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 또는 심지어 6.0 N/12.7 mm 이상이다.
- [0124] 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 극한의 조건 하에 다양한 표면에 접착하는 능력을 갖는다. 본 발명의 용품은 가혹한 날씨 조건, 예를 들어 극한의 온도, 습도, 대기 오염 물질, 도로 염, 및 적외광, 가시광 및 자외광이 가해질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 감압 접착제는 우수한 고온 및 저온 전단, 우수한 저온 유동 및/또는 우수한 에이징을 나타낼 수 있다.
- [0125] 게다가, 본 감압 접착제는 토포그래피(topography)가 상이한 표면, 예를 들어 매끄러운 및/또는 거친 표면에 적용될 수 있는데, 이는 접합을 훨씬 더 복잡하게 만든다.
- [0126] 일부 응용에서, 유기 유체, 예를 들어 오일 또는 연료는 기재 및/또는 감압 접착제와 접촉하여 감압 접착제의 성능을 감소시킬 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 용매, 오일, 및 벤젠/디젤에 대한 내성을 제공한다.
- [0127] 놀랍게도, 본 발명의 가교결합 점성 부여 아크릴 접착제는 다양한 저 표면 에너지 기재에 대하여 그리고 다양한 복잡한 접합 상황 하에서 우수한 접착성을 나타낸다.
- [0128] 일 실시 형태에서, 조성물은 (i) 40 내지 99.5 중량% 또는 심지어 90 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량% 또는 심지어 0 내지 1 중량%의 아크릴산; (iii) 0.1 내지 15 중량% 또는 심지어 1 내지 10 중량%의 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부, 10 내지 25부, 또는 심지어 15 내지 25부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부, 0.05 내지 1부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트를 포함한다.
- [0129] 일 실시 형태에서, 조성물은 (i) 40 내지 99.5 중량% 또는 심지어 90 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량% 또는 심지어 0 내지 1 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.1 내지 15 중량% 또는 심지어 1 내지 10 중량%의 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부, 10 내지 25부, 또는 심지어 15 내지 25부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부, 0.05 내지 1부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트를 포함한다.
- [0130] 일 실시 형태에서, 조성물은 (i) 40 내지 99.5 중량% 또는 심지어 90 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량% 또는 심지어 0 내지 1 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.1 내지 15 중량% 또는 심지어 1 내지 10 중량%의 CH₂=CHC(O)O-C(CH₂OH)[CH₂-O-C(O)-C(CH₃)(R₃)(R₄)]에 따른 화합물 (여기서, R₃ 및 R₄는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R₃+R₄의 탄소 원자수는 총 7임); (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당 5 내지 30부, 10 내지 25부, 또는 심지어 15 내지 25부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부, 0.05 내지 1부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트를 포함한다.
- [0131] 본 발명의 일부 실시 형태/항목은 하기를 포함한다:
- [0132] 항목 1.
- [0133] (a) 0.5 내지 25 중량%의 하기 화학식 I의 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트 단량체:

[0134] [화학식 I]



[0135]

[0136] (여기서, R1은 CH₃ 또는 H이며; R2는 (i) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분, 또는 (ii) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리 헤테로원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분임);

[0137] (b) 0 내지 3 중량%의 극성 가교결합성 단량체;

[0138] (c) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

[0139] (d) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 수소화 탄화수소 점착성 부여제;

[0140] (e) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제

[0141] 의 중합 반응 생성물 - 여기서, 중합 반응 생성물에는 용매가 사실상 없음 - 을 포함하는 UV 방사선 경화성 감압 접착제.

[0142] 항목 2. C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 부틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 그 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는 항목 1의 감압 접착제.

[0143] 항목 3. 극성 가교결합성 단량체는 아크릴산인, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제.

[0144] 항목 4. 가교결합제는 트라이아진, 다작용성 아크릴레이트 및 그 조합으로부터 선택되는, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제.

[0145] 항목 5. 수소화 탄화수소 점착성 부여제는 C₉인, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제.

[0146] 항목 6. 중합 반응 생성물의 분자량은 500,000 내지 3,000,000 g/mol인, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제.

[0147] 항목 7. 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 중 적어도 하나로부터 선택되는, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제:

[0148] CH₂=CZC(O)O-(CH₂)_nOH (여기서, n은 3 내지 20임);

[0149] CH₂=CZC(O)O-(CH₂O)_nH (여기서, n은 2 내지 13임);

[0150] CH₂=CZC(O)O-[R₀]_nH (여기서, n은 1 내지 13이며, R은 선형 또는 분지형으로서 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함함);

[0151] CH₂=CZC(O)O-[CHCH₃CH₂O]_nH (여기서, n은 1 내지 13임); CH₂=CZC(O)O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂OH;

[0152] CH₂=CZC(O)O-CH(OH)-(CH₂)₂-O-C₆H₅;

[0153] CH₂=CZC(O)O-CH₂CH(CH₂CH₃)-CH(CH₂CH₃)-CH(OH)-CH₂CH₃;

[0154] CH₂=CZC(O)O-CH(CH₂OH)[CH₂-O-C(O)-C(CH₃)(R₃)(R₄)] (여기서, R₃ 및 R₄는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R₃+R₄는 탄소 원자수가 총 6 내지 10임);

[0155] CH₂=CZC(O)O-CH₂CH(OH)-[CH₂-O-C(O)-C(CH₃)(R₃)(R₄)] (여기서, R₃ 및 R₄는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R₃+R₄는 탄소 원자수가 총 6 내지 10임);

[0156] CH₂=CZC(O)O-CH(OH)-CH₂-O- C₆H₄-C(CH₃)₃;

[0157] CH₂=CZC(O)O-CH(OH)-CH₂-O- (CH₂)_q(CH₃) (여기서, q는 11 내지 13임) - 여기서, Z는 H 또는 CH₃임 -.

[0158] 항목 8. 감압 접착제는 폴리에틸렌 (매끄러운 면)에서 FINAT 시험 방법 제2번에 따라 시험할 때 박리 값이 3.0

N/12.7 mm(밀리미터)(0.5 인치) 초과이며; 추가로, 경화 접착제는 강철에서 70℃에서 FINAT 시험 방법 제8번에 따라 시험할 때 전단 값이 5000분 초과인, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제.

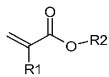
[0159] 항목 9. 감압 접착제는 폴리프로필렌에서 FINAT 시험 방법 제2번에 따라 시험할 때 박리 값이 3.0 N/12.7 mm (밀리미터)(0.5 인치) 초과이며; 추가로, 경화 접착제는 강철에서 70℃에서 FINAT 시험 방법 제8번에 따라 시험할 때 전단 값이 5000분 초과인, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제.

[0160] 항목 10. 가소제를 추가로 포함하는, 상기 전 항목들 중 어느 하나의 감압 접착제.

[0161] 항목 11.

[0162] (a) (i) 0.5 내지 25 중량%의 하기 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체:

[0163] [화학식 I]



[0164]

[0165] (여기서, R1은 CH₃ 또는 H이며; R2는 (1) 3개 이상의 탄소 원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분, 또는 (2) 4개 이상의 탄소 원자, 하나의 카테나리 헤테로원자 및 하나의 하이드록사이드 기를 포함하는 탄화수소 부분임); (ii) 0 내지 3 중량%의 극성 가교결합성 단량체; (iii) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 수소화 탄화수소 점착성 부여제; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 중합시켜 경화성 접착제 조성물을 형성하는 단계 - 중합에서는 용매가 사실상 없음 - 와;

[0166] (b) 경화성 접착제 조성물을 경화시키는 단계와;

[0167] (c) 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재와 캐리어 필름 사이에 경화 접착제 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는, 용품을 제조하는 방법.

[0168] 항목 12. 경화성 접착제를 자외 방사선을 통하여 경화시키는 항목 11의 방법.

[0169] 항목 13. 자외 방사선은 저 UV 방사선 공급원인 항목 12의 방법.

[0170] 항목 14. 항목 1 내지 10 중 어느 하나의 UV 방사선 경화성 감압 접착제 및 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재를 포함하는 용품.

[0171] 항목 15. 기재는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 페인트, 클리어코트 또는 그 조합으로부터 선택되는 항목 14에 따른 용품.

[0172] 항목 16. 캐리어 필름을 추가로 포함하는, 항목 14 내지 15 중 어느 하나에 따른 용품.

[0173] 항목 17. (i) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.5 내지 25 중량%의 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트를 포함하는 조성물.

[0174] 항목 18. (i) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.5 내지 25 중량%의 4-하이드록시부틸 아크릴레이트; (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트를 포함하는 조성물.

[0175] 항목 19. (i) 40 내지 99.5 중량%의 C₄ 내지 C₂₀ (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; (ii) 0 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) 0.5 내지 25 중량%의 CH₂=CHC(O)O-CH(CH₂OH)[CH₂-O-C(O)-C(CH₃)(R₃)(R₄)]에 따른 화합물 (여기서, R₃ 및 R₄는 독립적으로 알킬 기로부터 선택되며, R₃+R₄의 탄소 원자수는 총 7임); (iv) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 5 내지 30부의 C₉ 수소화 탄화수소; 및 (v) 모든 단량체의 중량 합계 100부당, 0.01 내지 3부의 1,6 헥사다이올 다이아크릴레이트를 포함하는 조성물.

[0176] 실시예

[0177] 본 발명의 이점 및 실시 형태들은 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항도 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 지시되지 않으면 중량 기준이다.

[0178] 모든 재료는 달리 언급되거나 또는 명백하지 않으면 예를 들어 독일 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니 (Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나; 또는 당업자에게 공지되어 있다.

[0179] 이러한 약어들이 하기 실시예에 사용된다: g = 그램, kg = 킬로그램, min = 분, cm = 센티미터, mm = 밀리미터, 및 wt = 중량.

재료		
약어 제품명	명칭	입수가능한 공급원
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트	아이소옥틸알코올 및 아크릴산으로부터 합성
IBOA	상표명 "SR 506D"로 판매되는 아이소보르닐 아크릴레이트	사토머 컴퍼니(Sartomer Co.; 프랑스 크레이 밸리 소재)
AA	아크릴산	독일 소재의 바스프
ACE	상표명 "에이스 하이드록실아크릴레이트 모노머"로 입수가 가능한, 아크릴산과 카르듀라(CARDURA) E10P (베르사틱산의 클리시틸 에스테르)의 반응 생성물을 기반으로 하는 모노아크릴레이트.	벨기에 소재의 헤시온 스페셜티 케미칼스
NK 에스테르 702A	2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트	일본 소재의 신 나카무라
4-HBA	4-하이드록시부틸 아크릴레이트	독일 소재의 바스프
Chdol 10	사이클로헥산스피로-2-(1,3-다이옥살란-4-일)아크릴레이트	일본 소재의 산 에스테르 코포레이션(San Ester Corp.) (오사카 오가닉 케미칼스(Osaka Organic Chemicals))
CD 420	아이소프릴 아크릴레이트	사토머 컴퍼니(프랑스 크레이 밸리 소재)
Medol 10	2-에틸-2-메틸-1,3-다이옥살란-4-일)메틸아크릴레이트	일본 소재의 산 에스테르 코포레이션 (오사카 오가닉 케미칼스)
Oxe-10	3-에틸-3-옥세타닐-메틸아크릴레이트	일본 소재의 산 에스테르 코포레이션 (오사카 오가닉 케미칼스)
TBA	3 차 부틸 아크릴레이트	독일 소재의 바스프
TACK-1	점착성 부여제 1: 상표명 "레갈레즈 6108"로 판매되는 수소화 탄화수소 수지	네덜란드 미델부르크 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
TACK-2	점착성 부여제 2: 상표명 "레갈라이트 R-7100"으로 판매되는 수소화 탄화수소 수지	네덜란드 미델부르크 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
TACK-3	점착성 부여제 3: 상표명 "레갈라이트 R-1090"으로 판매되는 수소화 탄화수소 수지	네덜란드 미델부르크 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
TACK-4	점착성 부여제 4: 상표명 "아르곤 M-100"으로 판매되는 수소화 탄화수소 수지	유럽 소재의 아라카와 케미칼스
TACK-5	점착성 부여제 5: 상표명 "아르곤 P-100"으로 판매되는 탄화수소 수지	유럽 소재의 아라카와 케미칼스
TACK-6	점착성 부여제 6: 상표명 "레갈라이트 S-7125"로 판매되는 수소화 탄화수소 수지	네덜란드 미델부르크 소재의 이스트맨 케미칼

[0180]

		컴퍼니
TACK-7	점착성 부여제 7: 상표명 "레갈라이트 P-1125"로 판매되는 수소화 탄화수소 수지	네덜란드 미텔부르크 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
TACK-8	점착성 부여제 8: 상표명 "레갈라이트 R-9100"으로 판매되는 수소화 탄화수소 수지	네덜란드 미텔부르크 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
C-TACK-1	비교용 점착성 부여제-1: 상표명 "에스코레즈(ESCOREZ) 5600"으로 판매되는 탄화수소 수지	미국 소재의 엑손 모빌 케미칼(Exxon Mobil Chemical)
C-TACK-2	비교용 점착성 부여제-2: 상표명 "포랄(FORAL) 85E"로 판매되는, 고도로 수소화된 정련된 우드 로진(wood rosin)의 합성 글리세롤 에스테르	유럽 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
C-TACK-3	비교용 점착성 부여제-3: 상표명 "수퍼스터(SUPERSTER) A-115"로 판매되는, 펜타 알코올로부터의 로진 에스테르	유럽 소재의 아라카와 케미칼스
C-TACK-4	비교용 점착성 부여제-4: 상표명 "실바레즈(SYLVAREZ) TP95"로 판매되는 테르펜 페놀 수지	미국 소재의 애리조나 케미칼스(Arizona Chemicals)
C-TACK-5	비교용 점착성 부여제-5: 상표명 "포랄 85"로 판매되는, 고도로 수소화된 정련된 우드 로진의 합성 글리세롤 에스테르	미국 킹즈포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
C-TACK-6	비교용 점착성 부여제-6: 상표명 "이스트택(EASTOTAC) 100R"로 판매되는 완전 수소화 C-5 수지	네덜란드 미텔부르크 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
광개시제	상표명 "옵니라드(OMNIRAD) BDK"로 입수가 가능한 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논	네덜란드 발베이크 소재의 iGm 레진즈(resins)
열개시제	에틸아세테이트 중 1% 용액으로 사용되는, 상표명 "V601"로 입수가 가능한 다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)	독일 네우스 소재의 와코 컴퍼니(Wako Co.)
XL-1	1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트	사토미 컴퍼니(프랑스 크레이 밸리 소재)
XL-2	상표명 "RD1054"로 입수가 가능한 아이소프탈로일-비스-(프로필렌이민)	영국 소재의 쓰리엠(3M)

[0181]

[0182] 점착제의 합성: 일반적인 절차

[0183] 합성 1: 일반적인 절차: 단량체들을 0.04 pph(백분율; parts per hundred)의 광개시제를 함유하는 용기에 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소로 10분간 플러싱하였다(flushed). 그 후, 질소를 상기 혼합물에 버블링시키고 상기 혼합물을 프로펠러 교반기로 교반하면서, 상기 혼합물을 UV 방사선에 노출시켜 중합을 개시하였다. 공기를 상기 시스템에 첨가함으로써 점도가 대략 3000 mPas(밀리파스칼)의 값에 도달했을 때 중합 공정을 중단하였다. 추가의 0.16 pph의 광개시제, 가교결합제 및 점착성 부여제 (명시될 경우)를 상기 시럽에 첨가하고, 이들이 용해될 때까지 혼합하였다.

[0184] 합성 2: 일반적인 절차: 유리병을 단량체들로 충전시켰다. 에틸아세테이트 및 헵탄을 첨가하여 45% 고형물의 반응 혼합물을 수득하였다. 에틸아세테이트/헵탄의 비를 원하는 분자량의 함수로 선택하였다. (단량체들의 중량에 대하여) 0.2%의 열개시제를 첨가하였다. 상기 병을 1.0 리터/분(L/min)으로 3분 동안 질소로 탈기시키고, 밀봉하였다. 반응을 론더-오-미터(laund-o-meter)에서 55℃에서 20 hr(시간) 동안 실행하였다. 약 98 내지 99%의 전환율이 수득되었다. 공중합체 용액을 점착성 부여제 용액 및 가교결합제 용액과 혼합하였으며, 이는 각각의 예에서 지시된 바와 같았다. 롤러 밑에서 1시간 동안 균질화한 후, 점착성 부여제 용액을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 24시간 동안 균질화하였다. 그 후, 가교결합제를 첨가하고, 생성된 혼합물을 1시간 동안 균질화하였다.

[0185] 감압 점착 테이프의 제조

[0186] 경화 1: 그 후 상기 시럽을 주위 조건에서, 실리콘 처리된 두 PET-라이너 사이에 약 100 μm 의 두께로 코팅하였다. 상기 시럽을 저 UV 방사선 광 (약 3.28 내지 4.95 mW/cm^2) 하에 경화시켰다.

[0187] 경화 2: 점착제 용액을 실리콘 코팅된 폴리에스테르 라이너 상에 코팅하고, 실온에서 10분 동안 그리고 100℃에서 3분 동안 경화시켰다. 코팅 중량은 100 g/m^2 (그램/미터²)이었다. 그 후, 이 구성을 폴리에스테르 캐리어 필름 상에 라미네이팅하였다.

[0188] 경화 3: 그 후 상기 시럽을 주위 조건에서, 실리콘 처리된 두 PET-라이너 사이에 약 100 μm 의 두께로 코팅하였다. 상기 시럽을 고 UV 방사선 광 (약 497 mW/cm^2) 하에 경화시켰다.

- [0189] 기재:
- [0190] 접착제들을 하기 기재들 상에서의 그의 접착제 특성에 대하여 시험하였다:
- [0191] Sub 1: 상표명 "보리디안 폴리에틸렌 폴리에틸렌 1550P(VORIDIAN POLYETHYLENE 1550P)"로 미국 테네시주 킹즈 포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능한, 폴리에틸렌 펠렛으로부터 자가 제조한 330 마이크로미터(13 mil) 두께의 폴리에틸렌 필름을 알루미늄 플레이트 (150 cm x 50 x 2 mm) 상에 고정시키고, 시험을 매끄러운 면에서 행하였다.
- [0192] Sub 2: 상표명 "쿤스트스토프프뤼프코르페르 아우스 피피 나투르 파브리카트 시모나(Kunststoffprüfkörper aus PP natur Fabrikat Simona) DWST" (150 x 50 x 2 mm)로 독일 아글라테르샤우젠 소재의 로홀 게엠베하(Rocholl GmbH)로부터 입수가 가능한 폴리프로필렌 플레이트.
- [0193] Sub 3: 강철
- [0194] 접착제를 적용하기 전에, 시험 패널 Sub 1 및 Sub 2를 아이소프로필알코올:증류수의 1:1 혼합물을 사용하여 세정하였다. 세정한 패널들을 티슈를 사용하여 건조시켰다. 시험 패널 Sub 3을 먼저 MEK, 그 후 n-헵탄으로 세정하고, 티슈로 건조시키고, 이어서 n-헵탄으로 다시 세정하고, 그 후 티슈를 사용하여 건조시켰다.
- [0195] 시험 방법:
- [0196] 90° 에서의 박리 시험 (FINAT 시험 방법 제2번)
- [0197] 12.7 mm의 폭 및 175 mm 초과와 길이의 스트립을 코팅된 감압 접착제 샘플로부터 기계 방향으로 절단해 냈다. 배킹을 스트립으로부터 제거하고, 스트립을, 약한 지압을 사용해, 접착제 면을 아래로 하여, 청결한 시험 플레이트 상에 두었다. 표준 FINAT 시험용 롤러 (2 kg)를 대략 10 mm/초의 속도로 각 방향으로 롤링시켜 접착제 매스와 기재 표면 사이의 친밀한 접촉을 수득하였다. 스트립을 시험 플레이트에 적용한 후, 시험 플레이트를 실온에 24시간의 기간 동안 놔둔 후 시험하였다. 시험 플레이트 및 스트립을 수평 지지체 내에 고정하고, 이를 인장 시험기의 기저부 조(jaw) 내에 고정시켰다. 시험기 (즈비크/로엘(Zwick/Roell) Z020, 독일 울름 소재)를 분당 300 mm(밀리미터)의 조 분리 속도로 설정하였다. 시험 결과를 12.7 mm당 뉴턴으로 표현한다. 제시된 박리 값은 3회의 90° -박리 측정의 평균이다.
- [0198] 500 g을 이용한 70℃에서의 정적 전단 시험 (FINAT 시험 방법 제8번)
- [0199] 25.4 mm의 폭 및 175 mm 초과와 길이의 스트립을 접착제 샘플로부터 기계 방향으로 절단하였다. 규정된 중량을 유지하기 위하여 스트립의 한 단부에 루프를 만들었다. 루프의 반대쪽 단부를 사용하여 스트립을 패널의 에지에 부착시켰다. 스트립을 정확하게 그리고 버블이 없도록 부착시켜서 25.4 x 25.4 mm의 접합된 면적을 수득하였다. 표준 FINAT 시험용 롤러 (2 kg)를 대략 10 mm/초의 속도로 각 방향으로 롤링시켜 접착제 매스와 기재 표면 사이의 친밀한 접촉을 수득하였다. 24시간의 체류 시간 후, 샘플을 전단 스탠드 내에 두고, 70℃의 명시된 시험 온도에서 10분간 체류시켰다. 500 g의 로드를 샘플의 루프 내에 두고, 타이머를 시작하였다. 시험 결과를 분 단위로 표현한다. 제시된 정적 전단 값은 6회의 전단 측정의 평균이다.
- [0200] 실시에 1 내지 실시에 4 및 비교예 CE-1 내지 비교예 CE-6
- [0201] 실시에 1 내지 4 및 비교예 CE-1 내지 CE-6에서, 접착제 제형을 단량체들 (모든 단량체에 대한 중량%), 가교결합제 (단량체 100 중량%당 부) 및 점착성 부여제 (단량체 100 중량%당 부)를 사용하여 제조하였으며, 이는 표 1에 지시된 바와 같았다. 광개시제 함량은 단량체 100 중량%당 0.2부였다. 접착제 조성물들을 사전 중합시키고, 코팅하고 경화시켰으며, 이는 합성 1 및 경화 1에 따른 것이었다. 접착제들을 90° 박리 Finat 제 2번 시험 및 정적 전단 Finat 제 8번 시험에 따라 시험하였다. 결과는 표 2에 주어져 있다.

표 1

예	IOA	AA	ACE	4-HBA	NK 에스테르 702A	TACK-1	HDDA
CE-1	99.5	0.5	/	/	/	/	0.08
CE-2	99.5	0.5	/	/	/	20	0.08
1	99.5	0.5	5	/	/	20	0.08
2	95	0	5	/	/	20	0.08
3	99.5	0.5	/	/	5	20	0.08
4	99.5	0.5	/	5	/	20	0.08
CE-3	85	10	5	/	/	20	0.08
CE-4	69.5	0.5	30	/	/	20	0.08
CE-5	82.5	2.5	15	/	/	/	0.08
CE-6	82.5	2.5	/	15	/	/	0.08

/는 첨가하지 않음을 의미함

[0202]

표 2

예	90° 박리력 (N/12.7 mm)		Finat 제 8 번 전단 (min) [과과]
	Sub 1	Sub 2	Sub 3
CE-1	2.88	6.03	57
CE-2	5.45*	6.52*	64
1	4.95	9.75	10000+
2	3.71	3.41	10000+
3	6.29	9.33	10000+
4	5.42	7.2	10000+
CE-3	0.77	0.41	10000+
CE-4	1.75	1.45	10000+
CE-5	0.90	2.01	10000+
CE-6	1.02	1.94	10000+

* 충격적인 박리력을 가짐

[0203]

[0204] 실시예 5 내지 실시예 7 및 비교예 CE-7 내지 비교예 CE-12

[0205] 실시예 5 내지 실시예 7 및 비교예 CE-7 내지 비교예 CE-12에서 상이한 공단량체들을 사용하였다. 접착제 제형은 표 3에 지시된 바와 같이 99.5 중량%의 IOA, 0.5 중량%의 AA 및 5 중량%의 공단량체를 단량체 100 중량%당 20부의 TACK-1, 단량체 100 중량%당 0.08부의 HDDA 및 단량체 100 중량%당 0.2부의 옴니라드(Omnirad) BDK를 사용하여 제조하였다. 접착제 조성물을 사전 중합시키고, 코팅하고, 경화시켰으며, 이는 합성 1 및 경화 1에 따른 것이었다. 접착제들을 90° 박리 Finat 제2번 시험 및 정적 전단 Finat 제8번 시험에 따라 시험하였다. 결과는 표 3에 주어져 있다.

표 3

예	사용한 공단량체	90° 박리력 (N/12.7 mm)			Finat 제 8 번 전단 (min)
		Sub 1	Sub 2	Sub 3	[과괴]
5	NK 에스테르 702A	5.42	9.33	7.35	10000+
6	4-HBA	6.29	7.20	7.69	10000+
7	ACE	4.42	8.62	5.33	10000+
CE-7	Chdol 10	3.90	11.67	10.84	47
CE-8	CD 420	4.25*	10.47	9.87	87
CE-9	Medol 10	5.45*	10.74	9.38	136
CE-10	Oxc-10	4.19	12.20	9.46	85
CE-11	TBA	4.27*	10.75	9.91	64
CE-12	IBOA	4.71	5.25	12.58	44

* 충격적인 박리력을 가짐

[0206]

[0207]

실시예 8 내지 실시예 15 및 비교예 CE-13 내지 비교예 CE-19

[0208]

실시예 8 내지 실시예 15 및 비교예 CE-13 내지 비교예 CE-19에서 상이한 점착성 부여제들을 사용하였다. 점착제 제형은 표 4에 지시된 바와 같이 99.5 중량%의 IOA, 0.5 중량%의 AA 및 5 중량%의 ACE를 단량체 100 중량%당 20부의 점착성 부여제, 단량체 100 중량%당 0.08부의 HDDA 및 단량체 100 중량%당 0.2부의 옴니라드 BDK를 사용하여 제조하였다. 점착제 조성물을 사전 중합시키고, 코팅하고 경화시켰으며, 이는 합성 1 및 경화 1에 따른 것이었다. 점착제들을 90° 박리 Finat 제2번 시험 및 정적 전단 Finat 제8번 시험에 따라 시험하였다. 결과는 표 4에 주어지 있다.

표 4

예	사용한 점착성 부여제	90° 박리력 (N/12.7 mm)		Finat 제 8 번 전단 (min)
		Sub 1	Sub 2	Sub 3
8	TACK-2	10.21	8.81	10000+
9	TACK-3	7.37	6.54	10000+
10	TACK-4	11.07	7.50	10000+
11	TACK-5	7.50	6.15	10000+
12	TACK-6	10.43	7.67	10000+
13	TACK-1	5.40	8.66	10000+
14	TACK-7	7.97	6.13	10000+
15	TACK-8	5.05	5.83	5600
CE-13	없음	2.10	2.90	10000+
CE-14	C-TACK-6	7.07	6.65	402
CE-15	C-TACK-1	9.39	7.57	11
CE-16	C-TACK-2	6.26	7.73	135
CE-17	C-TACK-3	시험하지 않음*		0
CE-18	C-TACK-4	시험하지 않음*		0
CE-19	C-TACK-5	샘플이 너무 연성이어서 시험할 수 없음		

* 불완전한 중합 및 존재하는 잔여 단량체 때문에 샘플을 시험하지 않음.

[0209]

[0210]

실시예 16 및 비교예 CE-20 내지 비교예 CE-21

[0211]

실시예 16 및 비교예 CE-20 내지 CE-21에서, 점착제 제형을 단량체들 (모든 단량체에 대한 중량%), 가교결합제 (단량체 100 중량%당 부) 및 점착성 부여제 (단량체 100 중량%당 부)를 사용하여 제조하였으며, 이는 표 5에 지시된 바와 같았다. 사용한 합성 (합성 1은 무용매 UV 경화이며, 반면 합성 2는 용매 기반 열중합임) 및 경화 방법을 표 5에 또한 나타낸다. 점착제들을 90° 박리 Finat 제2번 시험 및 정적 전단 Finat 제8번 시험에 따라

시험하였다. 결과는 표 5에 주어져 있다.

표 5

		실시예 16	CE-20	CE-21
합성		1	2	1
경화		1	2	3
IOA		94.5	94.5	94.5
AA		0.5	0.5	0.5
ACE		5	5	5
TACK-1		20	20	20
XL-1		0.08	/	0.08
XL-2		/	0.08	/
90° 박리력 (N/12.7 mm)	Sub1	4.95	4.82	1.1
	Sub 2	9.75	3.23	1.15
Finat 제 8 번 전단 (min)	Sub 3	10000+	3	61

[0212]

[0213] 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어나지 않고서 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시 목적으로 본 출원에서 설명된 실시형태로 제한되어서는 안된다.