



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월27일
(11) 등록번호 10-0914082
(24) 등록일자 2009년08월19일

(51) Int. Cl.

C09J 153/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7001518
(22) 출원일자 2002년06월24일
심사청구일자 2007년05월02일
(85) 번역문제출일자 2004년01월30일
(65) 공개번호 10-2004-0030894
(43) 공개일자 2004년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/019959
(87) 국제공개번호 WO 2003/011954
국제공개일자 2003년02월13일

(30) 우선권주장
09/919,595 2001년07월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US6103152 A*

US4104323 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

칸드퍼, 아시쉬케이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

겔센, 마크다.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 5 항

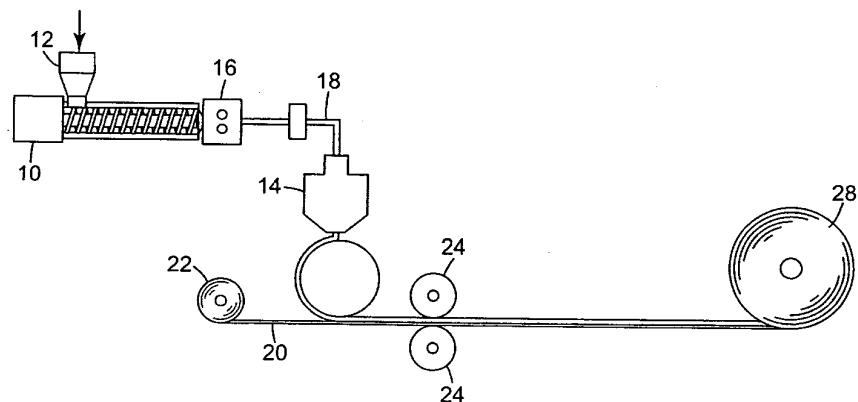
심사관 : 조한솔

(54) 높은 응집강도의 감압 접착성 발포체

(57) 요 약

발포된 감압 접착성 물품이 개시된다. 상기 물품은 스티렌계 블록 공중합체 및 폴리아릴렌 산화물 중합체를 함유하는 중합체 혼합물을 포함한다. 중합체 미소구를 팽창시킴으로써 중합체 혼합물 중 공극이 형성된다. 수득되는 발포된 물품은 파괴되지 않고 압축가능한 실질적으로 비-접착성인 내부를 갖는 다수의 공극을 함유한다. 본 발명은 또한 발포된 감압 접착성 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

헨리, 케네스제이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

스트라딩거, 존제이

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

피셔, 페이트릭제이

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

오스터택, 유진씨.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물을 중합체를 함유하는 중합체 혼합물 및
- b) 1종 이상의 팽창가능한 중합체 미소구(들)

를 포함하는, 25% 미만의 겔 함량을 갖는 발포된 감압 접착성 물품.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물을 포함하며,

500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하여 ASTM 3654에 의해 측정할 때 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 3000 분 이상의 전단 보유 능력, 및 25% 미만의 겔 함량을 갖는 감압 접착성 발포체인

발포된 감압 접착성 물품.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물을 포함하며,

500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하여 ASTM 3654에 의해 측정할 때 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 시험할 경우 폴리아릴렌 산화물을 함유하지 않는다는 점을 제외하고는 동일한 조성을 가지는 화학적으로 비가교된 발포체보다 100% 이상 더 큰 전단 보유 능력, 및 25% 미만의 겔 함량을 갖는 감압 접착성 발포체인

발포된 감압 접착성 물품.

청구항 17

a) 1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물 중합체, 및 1종 이상의 팽창가능한 중합체 미소구를 함유하는 중합체 혼합물,

b) 1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물 중합체를 함유하는 중합체 혼합물(여기에서 감압 접착성 발포체 층은, 스티렌계 블록 공중합체로서 Kraton D1107을 사용할 경우 70°C에서 양극처리된 알루미늄 상에서 1000 분 이상의 전단 보유 능력, 및 25% 미만의 겔 함량을 가짐) 및

c) 1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물 중합체를 함유하는 중합체 혼합물(여기에서 감압 접착성 발포체 층은, 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하여 ASTM 3654에 의해 측정할 때 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 시험할 경우 폴리아릴렌 산화물을 함유하지 않는다는 점을 제외하고는 동일한 조성을 가지는 화학적으로 비가교된 발포체보다 100% 이상 더 큰 전단 보유 능력, 및 25% 미만의 겔 함량을 가짐)

로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 감압 접착성 발포체 층을 포함하는 다층 물품.

청구항 18

삭제

청구항 19

a) 1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 중합체 물질 및 연화 온도가 110°C 이상인 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물 중합체를 함유하는 중합체 조성물을 제공하고,

b) 상기 중합체 조성물을 상기 중합체 성분을 실질적으로 분해시키지 않고 연화 온도까지 가열하고,

c) 상기 중합체 조성물을 혼합하고,

d) 상기 중합체 조성물을 중합체 미소구의 활성화 온도 미만의 온도로 냉각시키고,

e) 팽창가능한 중합체 미소구를 상기 냉각된 중합체 조성물에 첨가하는 것

을 포함하는, 25% 미만의 겔 함량을 갖는 발포된 감압 접착성 물품의 제조 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 접착성 발포체, 보다 특별하게는 낮은 및 높은 표면 에너지의 표면에 고-강도 접착을 형성하기 위한 감압 접착성 발포체, 및 그러한 발포체를 이용하여 만들어진 물품에 관한 것이다.

배경기술

<2> 감압 접착제(PSA) 발포체는 몰딩 및 번호판의 자동차 외부 고정과 같은 광범위하게 다양한 조립 및 제조 응용을 위한 부착 장치로서 사용된다. 그러한 다양한 응용에서 거칠거나 불규칙한 표면에의 접착이 요구되거나 필요하다. 이러한 상황에서 보다 두꺼운 적합한 감압 접착제 발포체는 일반적으로 얇은 감압 접착제(125 미크론 두께 미만의 것과 같은)를 능가한다. 많은 응용이, 높은 응집 강도 발포체가 요구하는 높은 온도, 전형적으로 70°C 범위의 온도에서 부하를 지지하는 PSA 발포체를 필요로 한다. 응집 강도를 증가시키는 표준 방법은 열 방사, 자외선(UV) 방사, 감마선 방사 및 전자 빔(EB) 방사 등과 같은 조사 공정을 이용하여 발포체를 화학적으로 가교시키는 것이다.

<3> 발명의 요약

<4> 본 발명은 특히 임의의 화학적 가교 없이 수득될 수 있는 것보다 더 높은 상승된 온도에서 실질적인 응집 강도를 갖는 발포된 감압 접착성 물품에 관한 것이다. 전형적으로 감압 접착제의 응집 강도는 그 전단 보유 능력과 직접적으로 관련되어 있다. 본 발명의 PSA 발포체의 전단 성능은 전체 접착제 발포된 물품 두께에는 별로 의존하지 않고, 화학적 가교제 및/또는 조사 처리의 사용을 통해 공유결합적으로 가교된 발포체에 비하여 재료 선택에 있어서 더 나은 융통성을 종종 나타낸다. 상기 발포체는 막대, 원통, 시트 등을 포함하는 다양한 형태로 제공될 수 있다.

<5> 상기 접착성 물품은 폴리아릴렌 산화물과 배합된 스티렌계 블록 공중합체 엘라스토머를 포함한다. 폴리아릴렌 산화물은 일반적으로 블록 공중합체의 스티렌계 블록에 대한 높은 열역학적 선택성을 가지며, 화학적으로 가교된 접착제의 많은 바람직한 성질을 보이지만 더욱 다양성을 갖는 접착제의 결과를 가져온다. 이러한 방식으로, 상기 접착제는 공유결합적으로 가교되지 않고 단단한(예를 들면 유리질의) 스티렌계 블록의 응집에 의해, 바람직하게는 폴리아릴렌 산화물에 의해 팽윤된 경질의 스티렌계 블록에 의해 형성된 미세-상 분리된 영역의 그물구조를 형성함으로써 주로 "물리적으로" 또는 "구조적으로" 가교된다. 미세상-분리된 영역은 라멜라 구형, 원통형, 미셀형, 또는 공-연속적 형태학, 또는 블록 공중합체 문헌에 보고된 다른 형태학을 가질 수 있다.

<6> 본 발명의 PSA 발포체는 중합체 매트릭스를 포함하며 별크 중합체 매트릭스 물질 그 자체의 밀도보다 낮은 밀도에 의해 특징된다. 밀도 감소는 예를 들면 매트릭스 중 기체-충진된 공극의 형성(예, 발포제를 이용) 또는 중합체성 미소구(예, 팽창된 미소구) 또는 비-중합체성 미소구(예, 유리 미소구)의 포함에 의한 것을 포함하는 다수의 방법으로 수행된다.

<7> 상기 감압성 물품은 1종 이상의 스티렌 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물 중합체를 함유하는 중합체 혼합물을 포함한다. 한 구현예에서, 상기 발포체는 1종 이상의 팽창가능한 중합체 미소구를 함유하는 중합체 혼합물이다. 팽창가능한 중합체 미소구는 다수의 공극을 갖는 발포체 물품을 제조하며, 상기 공극의 내부는 실질적으로 비-접착성이고 따라서 파괴되지 않고 압축가능하다. 이러한 방식으로 상기 발포된 감압 접착성 물품은 그 발포된 성질의 과도한 분해 없이 통상의 압력을 받을 수 있다.

<8> 감압 접착제에 사용되는 스티렌계 블록 공중합체는 이소프렌-기재 공중합체 또는 부타디엔-기재 공중합체 같은 디엔-기재 공중합체일 수 있다. 구체적인 적절한 스티렌계 블록 공중합체의 예로서 폴리모달(poly-modal) 비대칭 블록 공중합체 및 직쇄 스티렌계 블록 공중합체를 들 수 있다. 폴리아릴렌 산화물 중합체의 예로서, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)를 들 수 있다. 감압 접착제에 사용되는 폴리아릴렌 산화물 중합체는 스티렌 블록의 T_g 보다 높은, 통상적으로 약 20°C 이상 높은, ASTM D3418에 따른 시차 주사 열량측정으로부터 측정된 유리 전이 온도(T_g)를 전형적으로 갖는다.

<9> 또 다른 구현예에서, 상기 중합체 혼합물은, 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 적어도 3000 분의 전단 보유 능력을 갖는 발포된 감압 접착제 물품을 형성한다.

- <10> 또 다른 구현예에서, 상기 발포된 PSA는 폴리아릴렌 산화물을 함유하지 않는 유사한 조성의 화학적으로 비가교된 발포체보다 (500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 시험할 경우) 적어도 100% 많은 전단 보유 능력을 갖는다.
- <11> 또 다른 구현예는 적어도 하나의 감압 발포체 층을 갖는 다층 물품을 포함한다. 상기 발포체 층은 스티렌 블록 공중합체 및 폴리아릴렌 산화물을 포함하는 중합체 혼합물을 포함하며 적어도 하나의 팽창가능한 미소구를 갖는다. 그렇지 않으면, 상기 발포체 층은 스티렌 블록 공중합체 및 폴리아릴렌 산화물을 포함하는 중합체 혼합물이며 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 적어도 3000 분의 전단 보유 능력, 또는 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 시험할 경우 폴리아릴렌 산화물을 갖지 않는 유사 조성의 화학적으로 비가교된 발포체보다 적어도 100% 더 많은 전단 보유 능력을 가질 수 있다. 선택적으로, 상기 다층 물품은 발포되지 않은 적어도 하나의 표면층을 가질 수 있다.
- <12> 상기 중합체 혼합물은 일반적으로 발포체의 형성 후 추가로 가교되지 않고 상승된 온도에서 접착제 조성물로 사용되기 적합하다. 따라서, 대부분의 실시에서, 중합체 혼합물은 화학적 가교제를 함유하지 않고/또는 접착제의 화학적 가교를 일으키는 공정을 거치지 않는다. 화학적 가교가 존재할 경우에, 이는 일반적으로 상승된 온도에서 전단 보유 능력을 실질적으로 증가시키지 않을 정도로 존재한다. 이와 같은 실질적인 화학적 가교의 부재는 예를 들면 겔 함량 시험법에 의해 측정되는 접착제 조성물의 겔 함량에 의해 나타날 수 있다. 대부분의 실시에서 상기 중합체 혼합물은 약 0의 겔 함량을 갖는다. 본 발명의 발포체의 경우, 겔 함량은 바람직하게는 가교가능한 물질의 25% 미만, 더욱 바람직하게는 10% 미만, 가장 바람직하게는 2% 미만이다. 본 발명의 발포된 감압 접착성 물품은 화학적으로 가교되지 않도록 제조되지만, 특정 구현예에서 제한된 화학적 가교가 허용될 수 있다. 그러나, 어떤 실시에서, 본 발명의 발포체의 전단 성능은 상기 발포체에 조사(예, UV, EB, 열적)를 수행하거나 화학적 가교제를 첨가함으로써 증가될 수 있다.
- <13> 본 발명은 또한 발포된 감압 접착성 물품을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 110°C 또는 그 보다 큰 연화 온도를 갖는 스티렌계 블록 공중합체 및 폴리아릴렌 산화물을 함유하는 중합체 조성물을 제공하고; 상기 중합체 조성물을 상기 중합체 성분을 실질적으로 분해시키지 않고 연화 온도보다 높은 온도로 가열하고; 상기 중합체 조성물을 혼합하고; 상기 중합체 조성물을 중합체 미소구의 활성화 온도 아래의 온도까지 냉각시키고, 팽창가능한 중합체 미소구를 상기 냉각된 중합체 조성물에 가하는 것을 포함한다. 상기 방법은 일반적으로 상기 중합체 조성물을 중합체 미소구의 활성화 온도보다 높은 온도로 가열하는 것을 더 포함한다.
- <14> "연화 온도"란 유리 전이 온도(T_g) 또는 용융 온도(T_m)보다 높은 온도를 의미한다. 조성물의 연화 온도는 조성물의 모든 성분의 T_g 또는 T_m 보다 높다. 블록 공중합체의 연화 온도는, 단독 중합체가 그 단량체 경우의 블록 공중합체에 존재하는 것과 동일한 중합도를 갖도록, 상이한 블록을 구성하는 단량체의 단독 중합체의 T_g 또는 T_m 중 더 높은 것이다.
- <15> 본 발명의 다른 특징 및 장점은 이하의 발명의 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백할 것이다. 본 개시의 상기 원리적 요약은 각 예시된 구현예 또는 본 발명 개시의 모든 실시를 기술하고자 하는 것이 아니다. 이하의 도면 및 상세한 설명은 여기에 개시된 원리를 이용하는 특정 구현예를 더욱 특별히 예시한다.
- 발명의 상세한 설명**
- <19> 본 발명은 발포된 감압 접착성 물품에 관한 것이다. 상기 감압 접착성 물품은 1종 이상의 스티렌계 블록 공중합체 및 1종 이상의 폴리아릴렌 산화물 중합체를 함유하는 중합체 혼합물을 포함한다. 상기 중합체 혼합물은 (1) 혼합물 내 팽창가능한 중합체 미소구의 사용 또는 (2) 발포제의 사용에 의해 발포체로 형성된다.
- <20> 여기에서 사용된 "발포된 감압 접착성 물품"은 가벼운 손가락의 누름으로 접착이 가능한 표면을 갖는 중합체 매트릭스를 함유하고, 실온에서 접착성이며, 물품의 밀도가 순수한 중합체 매트릭스의 밀도보다 적은 물품을 의미한다.
- <21> "팽창가능한 중합체 미소구"는 기체, 액체 또는 그 조합의 형태인 코어 물질 및 중합체 외피를 포함하며 활성화 온도 또는 그보다 높은 온도로 가열 시 팽창하는 미소구이다. 코어 물질의 팽창은 적어도 활성화 온도에서 다시 외피의 팽창을 일으킨다. 팽창가능한 미소구는 외피가 초기에 팽창되거나 파괴 없이 더 팽창될 수 있는 것이다. 어떤 미소구는 활성화 온도에서 또는 그 근처에서만 코어 물질의 팽창을 허용하는 중합체 외피를 가질

수 있다.

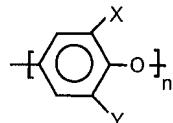
<22> 본 발명의 감압 접착성 물품은, 특히 높은 온도에서, 시험 방법에 기재된 바와 같이 강한 정적 전단 보유 능력을 가지며, 낮은 및 높은 표면 에너지의 기질에 대하여 양호한 접착을 갖는다. 본 발명의 접착성 발포체의 어떤 구현예는 낮은 표면 에너지의 기질에 대하여 강한 접착을 형성하는 데 특히 유용하다. 여기에서 사용된, 낮은 표면 에너지의 기질은 약 45 dyne/cm 미만, 더욱 전형적으로는 약 40 dyne/cm 미만, 가장 전형적으로는 약 35 dyne/cm 미만의 표면 에너지를 갖는 것들이다.

<23> 스티렌 블록 공중합체

<24> "블록 공중합체"라는 용어는 직쇄, 분지쇄, 다수의 팔을 가진(multi-arm), 별모양(방사상), 빗모양 및 테이퍼된 삼중블록 및 다중-블록, 및 이들의 조합을 포함하는 다양한 구조 및 구성을 포함한다. 바람직한 구성은 직쇄상 삼중블록 또는 별모양 블록 공중합체이다. 바람직한 별모양 블록 구성은 미국 특허 제 5,393,787 호에 개시된 폴리모달(polygonal) 비대칭 블록 공중합체이다. 추가로, 상기 블록 공중합체는 실질적인 양의 2-블록 또는 단독중합체 성분을 포함할 수 있다. 본 발명의 블록 공중합체는 A-B-(B-A)_n (n은 1 내지 20의 범위) 배열의 스티렌계 "A 블록" 및 엘라스토머 "B 블록"을 포함한다. 스티렌계 A 블록은 1,000 내지 약 50,000 g/mol 사이의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(알케닐방향족) 블록을 갖는 중합체로 구성된다. 스티렌계 블록의 예로서 스티렌; 알파-메틸 스티렌, 3-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 에틸스티렌, t-부틸스티렌, 이소프로필스티렌, 디메틸스티렌 및 비닐나프탈렌 같은 그 상동물 및 유사물, 및 이들의 혼합물 같은 단량체로부터 만들어진 중합체를 들 수 있다. 엘라스토머 B 블록은 전형적으로 1,000 내지 500,000 (g/mol) 사이의 중량 평균 분자량을 갖는 공역 디엔 단량체의 엘라스토머 중합체이다. 예시적인 엘라스토머 블록으로서 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌, 및 그의 공중합체를 들 수 있다. 폴리(에틸렌-코-부틸렌) 및 폴리(에틸렌-코-프로필렌)과 같은 상기 물질의 부분적으로 또는 완전히 수소화된 변형이 또한 포함된다. 특별한 응용의 필요에 따라 2종 이상의 스티렌계 블록 공중합체가 사용될 수 있다.

<25> 폴리아릴렌 산화물 중합체

<26> 본 발명에 유용한 폴리아릴렌 산화물 중합체는 다음 반복 단위를 갖는 것들을 포함한다:



<27>

<28> 식 중, n은 반복 단위의 수를 나타내고, "0"은 산소이며, "X" 및 "Y" 각각은 수소, 할로겐, 1차 또는 2차 저급 알킬(즉, 7 개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬), 페닐, 할로알킬, 아미노알킬, 탄화수소 기, 할로겐 원자와 페닐 핵 사이에 적어도 두 개의 탄소 원자를 갖는 할로수소 기, 히드로카르본옥시 기 및 할로겐 원자와 페닐 핵 사이에 적어도 2 개의 탄소 원자를 갖는 할로히드로카르본옥시 기로 구성된 군에서 선택된 독립적인 1가의 치환체이다. 바람직한 폴리아릴렌 산화물 중합체는 "X" 및 "Y"가 메틸 기인 것들을 포함한다. 구체적인 적절한 폴리아릴렌 산화물 중합체로서 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 같은 폴리페닐렌 에테르를 들 수 있다. 단독 중합체, 공중합체 및 말단-작용기화 폴리아릴렌 산화물이 포함된다.

<29> 감압 접착제에 사용되는 폴리아릴렌 산화물 중합체, 또는 수지는 시차 주사 열량 측정에 의해 측정할 때 일반적으로 110 내지 230°C, 바람직하게는 120°C 내지 170°C의 높은 연화 온도를 전형적으로 갖는다. 중량 평균 분자량(Mw)은 젤 투과 또는 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정할 때 전형적으로 1,000 내지 25,000 (g/mol), 바람직하게는 2,000 내지 10,000 (g/mol), 더욱 바람직하게는 4,000 내지 8,000 (g/mol)의 범위이다. 폴리아릴렌 산화물 중합체의 고유 점도(IV)는 25°C에서 클로로포름 중 측정할 때 가장 빈번하게는 약 0.05 내지 0.60 dL/g의 범위, 바람직하게는 약 0.08 내지 0.20 dL/g, 더욱 바람직하게는 약 0.10 내지 0.15 dL/g의 범위이다. 점도는 그 자체로서 여기에 도입되는 WO2000064973, "스티렌 블록 공중합체 수지 및 폴리페닐렌 에테르 수지의 조성물"에 논의되어 있다. 2종 이상의 폴리아릴렌 산화물이 특별한 응용의 필요에 따라 사용될 수 있다.

<30> 중합체 혼합물

<31> 상기 논의된 바와 같이, 중합체 혼합물은 스티렌 블록 공중합체 및 폴리아릴렌 산화물 중합체를 함유한다. 폴리아릴렌 산화물은 블록 공중합체의 스티렌계 "A" 블록과 혼화성이며 일반적으로 순수한 스티렌계 A 블록보다

더 높은 T_g 를 갖는다. 따라서 스티렌계 "A" 블록과 혼합된 폴리아릴렌은 상기 혼합물의 T_g 를 폴리아릴렌 산화물을 갖지 않는 스티렌계 블록보다 더 높게 상승시키는 역할을 한다. 폴리아릴렌 산화물을 함유하지 않는 스티렌계 블록에 비하여 상기 혼합물의 결과적인 T_g 에 측정가능한 증가를 이루기 위해 충분한 폴리아릴렌 산화물이 스티렌계 "A" 블록에 첨가된다. 이러한 T_g 의 증가는 블록 공중합체의 응집 강도에 증가를 가져온다. 점착성 구조의 경우, 자가-점착성이 블록 공중합체를 갖는 것이거나 점착제가 첨가된 것들이거나, 응집 강도의 증가는 또한 실시예에 정의된 바와 같은 전단 보유 능력의 증가를 가져온다. 전형적으로 폴리아릴렌 산화물 대 스티렌계 블록을 형성하는 물질의 중량비는 0.05 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5.0이다. 실제적인 비율은 발포된 PSA 중 물질의 종류와 양 및 원하는 성질에 의존한다.

<32> 상기 물품의 바람직한 용도는 감압 접착성 발포체이다. 다양한 조제 성분이 블록 공중합체로부터 접착제를 제조하기 위해 공지되어 있다. 조제 성분은 접착제로서의 다양한 기능을 수행하는 접착부여 수지 및 가소제를 포함할 수 있다. 블록 공중합체 자체는 접착제로서 기능하기에 충분히 점착성이지 않을 수 있다. 이런 경우에는 점착성을 증가시키기 위해 접착부여 수지 또는 수지들의 조합을 첨가하는 것이 필요할 수 있다.

<33> 상기 발포된 감압 접착성 물품은 중합체 혼합물 중 폴리아릴렌 산화물의 존재에 의해 역 영향을 실질적으로 받지 않는 박리 접착(peel adhesion)을 가질 수 있다. 실제적 박리 접착은 예를 들면 스티렌계 블록 공중합체의 "B" 블록, 접착부여제 및 가소제와 같은 각종 물질의 종류 및 양에 크게 의존할 수 있다.

<34> 발포된 PSA 물품의 어떤 구현에는 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 3000 분을 넘는 전단 보유 능력을 갖는다. 바람직하게는 상기 값은 5000 분 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 분 이상이다. 다른 구현에는 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 시험할 경우, 폴리아릴렌 산화물이 없는 유사 조성의 화학적으로 비가교된 발포체보다 적어도 100% 더 큰 전단 보유 능력을 갖는다. 바람직하게는 상기 값은 200% 이상 및 더욱 바람직하게는 500% 이상이다. 실제적 전단 보유 능력은 다른 것보다도 실시예에서 예시되는 것과 같이 사용되는 스티렌계 블록 공중합체에 의존한다.

<35> 물품의 최대 사용 또는 작용 온도는 혼합물 중 주어진 양의 폴리아릴렌 산화물의 경우 폴리아릴렌 산화물의 T_g 가 증가함에 따라, 또는 폴리아릴렌 산화물 대 스티렌계 물질의 비율이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다.

<36> 상기 중합체 혼합물은 일반적으로 발포체의 형성 후 추가로 가교되지 않고 접착성 조성물로서 사용하기 적합하다. 따라서, 대부분의 실시에서 중합체 혼합물은 실질적 양의 화학적 가교를 함유하지 않는다. 본 발명의 특정 실시에서 물질을 부분적으로 화학적으로 가교시키는 것이 허용되지만, 일반적으로 실현된 화학적 가교의 유효량이 존재하지 않는다. "유효량"이란 가교의 양이 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 적어도 3000 분을 넘도록, 또는 500 g 질량을 지지하는 25.4 mm x 12.7 mm의 치수를 갖는 시료를 이용하는 ASTM 3654에 의해 측정할 때, 70°C의 온도에서 양극처리된 알루미늄 상에서 시험할 경우 폴리아릴렌 산화물이 없는 유사 조성의 화학적으로 비가교된 발포체보다 100% 이상 크도록 전단 보유 능력을 증가시키기에 충분한 것을 의미한다.

<37> 화학적 가교를 포함으로써 상기 중합체 혼합물의 점착성 및 접착 특성이 더욱 쉽게 보존되고 큰 두께가 별다른 요인이 되지 않는다. 이와 같은 화학적 가교의 부재는 예를 들면 접착제 조성물의 겔 함량에 의해 나타날 수 있다. 대부분의 실시에서 상기 중합체 혼합물은 가교성 물질의 25% 미만, 바람직하게는 10% 미만 및 더욱 바람직하게는 2% 미만의 겔 함량을 갖는다.

<38> 겔 함량은 가교를 통하여 불용성이 되는 조성물의 분획을 결정함으로써 평가될 수 있다. 실시예에서 시험에 의해 겔 함량이 측정될 때 일반적으로 화학적 가교는 불용성이고 물리적 가교는 용해성이다.

<39> 상기 중합체 조성물은 실질적으로 무-용매인 것이 바람직하다. 즉, 상기 중합체 조성물은 바람직하게는 20 중량% 미만의 용매를 함유하고, 더욱 바람직하게는 실질적으로 0 내지 약 10 중량% 이하의 용매를 함유하며, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 이하의 용매를 함유한다.

<40> 팽창가능한 중합체 미소구

<41> 중합체 발포체는 복수의 팽창가능한 중합체 미소구를 포함한다. 상기 발포체는 중합체 또는 비-중합체 미소구 (예, 유리 미소구)일 수 있는 1종 이상의 비-팽창성 미소구를 또한 포함할 수 있다. 상기 팽창가능한 미소구는 굴곡성이며 열가소성인 중합체 외피 및 가열 시 팽창하는 액체 및/또는 기체를 포함하는 코어를 특징으로 한다.

코어 물질은 일반적으로 중합체 외피의 연화 온도보다 낮은 비점을 갖는 유기 물질이다. 적절한 코어 물질의 예로서 프로판, 부탄, 펜탄, 이소부탄, 네오펜탄 및 이들의 조합을 들 수 있다. 바람직한 코어 물질은 가열 시 팽창하는 공기 이외의 물질이다.

<42> 본 발명에 사용되기 적절한 미소구는 통상적으로 폴리아릴렌 산화물 중합체 및 스티렌계 물질을 용융 혼합하는 데 요구되는 온도보다 낮은 활성화 온도를 갖는다. 즉, 활성화 온도는 일반적으로 200°C 미만, 더욱 전형적으로는 150°C 미만이다.

<43> 미소구의 중합체 외피용 열가소성 수지의 선택은 발포체의 기계적 성질에 영향을 준다. 따라서, 발포체의 성질은 미소구의 적절한 선택을 통해서, 또는 상이한 종류의 미소구의 혼합물을 사용함으로써 조절될 수 있다. 예를 들어, 높은 인장 및 응집 강도가 요구되는 경우, 아크릴로니트릴-합유 수지가 유용하고, 특히 이 경우에 아크릴로니트릴 함량은 수지의 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 70 중량% 이상이다. 일반적으로, 아크릴로니트릴 함량이 증가함에 따라 인장 및 응집 강도가 둘 다 증가한다. 어떤 경우에는, 발포체가 매트릭스보다 낮은 밀도를 갖는 경우에 조차, 중합체 매트릭스 단독인 것보다 높은 인장 및 응집 강도를 갖는 발포체를 제조하는 것이 가능하다. 이는 높은 강도의 저밀도 물품을 제조할 수 있는 능력을 제공한다.

<44> 외피로서 사용될 수 있는 적절한 열가소성 수지의 예로서 폴리아크릴레이트, 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체 및 메타크릴레이트-아크릴산 공중합체와 같은 아크릴 및 메타크릴산 에스테르를 들 수 있다. 비닐리덴 클로라이드-메타크릴레이트 공중합체, 비닐리덴 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐리덴 클로라이드-메타크릴로니트릴-메틸 아크릴레이트 공중합체 및 아크릴로니트릴-비닐리덴 클로라이드-메타크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체 같은 비닐리덴 클로라이드-합유 중합체도 사용될 수 있으나 높은 강도가 요구될 경우에는 바람직하지 않다. 일반적으로, 높은 강도가 요구될 경우, 미소구 외피는 바람직하게는 20 중량% 이하의 비닐리덴 클로라이드, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이하의 비닐리덴 클로라이드를 갖는다. 높은 강도 응용에 더더욱 바람직한 것은 실질적으로 비닐리덴 클로라이드 단위를 갖지 않는 미소구이다. 중합체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

<45> 상업적으로 시판되는 적절한 팽창가능한 중합체 미소구의 예로서 Pierce Stevens (Buffalo, NY)로부터 상품명 "F30D", "F80SD" 및 "F100D" 하에 시판되는 것들을 들 수 있다. Akzo-Nobel로부터 상품명 "Expance1 551", "Expance1 461" 및 "Expance1 091" 하에 시판되는 팽창가능한 중합체 미소구도 적절하다. 이들 미소구 각각은 아크릴로니트릴-합유 외피로 특징된다. 또한 F80SD, F100D 및 Expance1 091 미소구는 실질적으로 외피 중 비닐리덴 클로라이드를 갖지 않는다.

<46> 팽창가능한 미소구의 양은 발포체 생성물의 원하는 성질을 기초로 하여 선택된다. 더 높은 미소구 농도는 일반적으로 발포체의 보다 낮은 밀도의 원인이 된다. 미소구의 양은 일반적으로 약 0.1 중량부 내지 약 50 중량부 (중합체 혼합물 100 부를 기준으로), 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량부 내지 약 20 중량부의 범위이다.

발포체

<48> 팽창가능한 미소구 대신 또는 그와 함께 화학적 발포제 및 물리적 발포제를 포함하는 발포체의 사용에 의해 본 발명의 발포체가 형성될 수 있다. 발포체를 형성하기 위해 팽창가능한 미소구 대신 발포제를 사용하는 것은 수득되는 발포체를 압력 하에 더욱 비가역적으로 분해되기 쉽게 만드는 경향이 있다. 이러한 특징은 불규칙한 표면에의 일치가 요구되는 일부 응용에서 바람직할 수 있다.

<49> 본 발명에 유용한 물리적 발포제는 발포체가 다이를 빼져 나오는 온도 및 압력에서 증기인 임의의 천연 유래의 대기 물질이다. 상기 물리적 발포제는 기체 또는 액체로서, 바람직하게는 액체로서, 중합체 물질 내로 도입될 수 있고, 초임계 상태로 도입될 수 있다. 사용되는 물리적 발포제는 수득되는 발포체 물품에서 요구되는 성질에 의존할 것이다. 발포제를 선택하는 데 고려되는 다른 요인들은 독성, 증기압 수준, 취급 용이성 및 사용되는 중합체 물질에 대한 용해도이다. 펜탄, 부탄과 같은 가연성 발포제 및 하이드로플루오로카본(HFC) 및 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)과 같은 여타 유기 물질이 사용될 수 있으나, 불연성, 비-독성의, 비-오존 고갈성 발포제가, 예를 들면 환경 및 안전 상의 우려가 보다 적은 등 사용이 용이하므로 바람직하다. 적절한 물리적 발포제로서 예를 들면 이산화 탄소, 질소, SF₆, 일산화 질소, C₂F₆ 같은 과플루오르화 유체, 아르곤, 헬륨, 크세논 같은 비활성 기체, 공기(질소 및 산소 배합물) 및 이들 물질의 배합물을 들 수 있다.

<50> 화학적 발포제가 상기 용융 혼합물에 첨가될 수도 있다. 적절한 화학적 발포제로서 중탄산 나트륨 및 시트르산 배합물, 디니트로소펜타메틸렌테트라민, p-톨루엔су포닐 히드라지드, 4-4'-옥시비스(벤젠су포닐 히드라지드),

아조디카르본아미드(1,1'-아조비스포름아미드), p-톨루엔솔포닐 세미카바지드, 5-페닐테트라졸, 5-페닐테트라졸 유사물, 디이소프로필히드라조디카르복실레이트, 5-페닐-3,6-디히드로-1,3,4-옥사디아진-2-온 및 수소화붕소 나트륨을 들 수 있다.

<51> 부가적 중합체

<52> 상기 발포된 감압 접착제의 성질을 증강하기 위해 부가적 중합체가 첨가될 수 있다. 이들은 예를 들면 물품을 경직시킬 수 있는 비교적 높은 탄성율의 중합체를 포함한다. 적절한 중합체의 예로서 폴리아미드 및 폴리에스테르와 같은 반-결정성 중합체, 및 예를 들면 가소화된 폴리비닐 클로라이드와 같이 물품의 굴곡성을 증가시킬 수 있는 비교적 낮은 탄성율의 중합체 조성물을 들 수 있다. 비교적 비혼화성인 중합체 조성물은 상기 비혼화성 상이 연신력 하에 연신될 때 물품의 응집 강도를 더 보강하기 위한 섬유성 그물구조를 형성하도록 작용할 수 있다. 이러한 섬유-같은 보강 그물구조를 함유하는 구조의 예는 WO 97/23577 "배합된 감압 접착제"에 개시되어 있다.

<53> 부가적 기타 성분

<54> 상기 발포된 감압 접착제는 미소구 외의 시약을 함유할 수 있으며, 그 선택은 물품의 의도하는 응용을 위해 적절한 성질에 의해 결정된다. 적절한 첨가제의 예로서 점착부여제(예, 로진 에스테르, 테르펜, 페놀, 및 지방족, 방향족 또는 지방족과 방향족이 혼합된 합성 탄화수소 수지), 가소제, 오일, 안료, 염료, 비-팽창성 중합체 또는 유리 미소구, 보강제, 소수성 또는 친수성 실리카, 탄산 칼슘, 인성강화제, 난연제, 산화방지제, 폴리에스테르, 나일론 또는 폴리프로필렌과 같은 미분된 중합체 입자, 안정화제 및 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 첨가제들은 원하는 최종 성질을 수득하기에 충분한 양으로 포함된다.

<55> 감압 접착성 물품의 제조 방법

<56> 본 발명은 또한 발포된 감압 접착성 물품을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 물질을 용융-혼합하고 (선택적으로 부가적 성분과 함께) 일반적으로 팽창가능한 미소구(이 시점에서는 첨가되지 않았지만)보다 높은 온도로 온도를 상승시킨다. 중합체 물질이 잘 혼합된 후, 이들을 일반적으로 계속 혼합하면서 상기 미소구의 활성화 온도보다 낮은 온도까지 냉각시킨다. 이어서 상기 팽창가능한 미소구를 첨가한 다음, 상기 혼합물의 온도를, 통상적으로 압출 다이에서, 미소구의 활성화 온도보다 높은 온도로 상승시킨다.

<57> 더욱 구체적으로는, 상기 방법의 첫번째 실시는 스티렌계 공중합체 물질 및 110°C 이상의 연화 온도를 갖는 추가의 폴리아릴렌 산화물을 함유하는 중합체 조성물을 제공하는 것을 포함한다. 상기 중합체 조성물을 중합체 성분을 실질적으로 분해시키지 않는 연화 온도까지 가열한 다음, 혼합한다. 상기 중합체 조성물을 팽창가능한 중합체 미소구의 활성화 온도보다 낮은 온도까지 냉각시킨 후, 팽창가능한 중합체 미소구를 상기 냉각된 중합체 조성물에 가한다. 이 방법은 일반적으로 중합체 조성물을 상기 중합체 미소구의 활성화 온도보다 높은 온도로 가열하는 것을 더 포함한다.

<58> 어떤 구현예에서는, 전부는 아닐지라도 팽창가능한 미소구의 대부분이, 중합체 조성물이 다이를 빠져나오기 전에 적어도 부분적으로 팽창된다. 상기 조성물이 다이를 빠져나오기 전에 팽창가능한 중합체 미소구의 팽창을 일으키는 것은 일반적으로 그것이 다이 밖에서 팽창되는 경우에 비하여 더 매끈한 표면을 갖는 압출된 발포체의 결과를 가져온다.

<59> 도 1을 참고하면, 중합체 매트릭스 및 1종 이상의 팽창가능한 중합체 미소구로 특징되는 중합체 발포체를 포함하는 물품을 제조하기 위한 압출 공정을 나타낸다. 이 방법에 따르면, 스티렌계 블록 공중합체를 공급 호퍼(12)를 통해, 수지를 연화시켜 실질적으로 용융물로서 압출기를 통해 결국 이동되기 적절한 작은 입자로 분마시키는 압출기(10, 전형적으로 이중 나사 압출기) 내로 초기에 공급한다. 상기 스티렌 중합체는 펠렛, 작은 조각, 막대기, 꾸러미, 가닥 및 로프를 포함하는 임의의 편리한 형태로 압출기(10)에 첨가될 수 있다.

<60> 상기 폴리아릴렌 산화물, 점착부여제, 가공 오일 및 선택적인 첨가제를 압출기의 혼련 부분 직전의 하나 이상의 지점에서 압출기(10)에 공급한다. 적정한 혼합이 이루어지도록 혼합 조건(예, 나사 속도, 나사 길이 및 온도)를 선택한다. 용융 온도는 일반적으로 팽창가능한 미소구의 팽창 온도를 넘어 도달되므로, 상기 온도는 혼합에 이어 팽창가능한 미소구를 첨가하기 전에 낮추어진다.

<61> 일단 중합체 성분 및 첨가제가 적절히 혼합되고 상기 물질이 냉각되면, 팽창가능한 중합체 미소구를 상기 수득된 혼합물에 첨가하고 혼합하여 팽창가능하고 압출가능한 조성물을 형성한다. 상기 혼합 단계의 목적은 팽창가능한 중합체 미소구 및 다른 첨가제가 용융된 중합체 혼합물에 걸쳐 어느 정도 실질적으로 균질하게 분포되는

팽창가능하고 압출가능한 조성물을 제조하는 것이다. 전형적으로, 미소구 및 접착제 조성물의 혼합은 적절한 혼합을 수득하기 위해 다수의 혼련 블록을 사용한다. 단순한 이동 요소가 부가적으로 사용될 수 있다. 혼합 도중 사용되는 온도, 압력, 전단 속도 및 혼합 시간은 실질적인 수의 미소구가 팽창하거나 파괴되지 않으면서 상기 팽창가능하고 압출가능한 조성물을 제조하도록 선택된다. 구체적인 온도, 압력, 전단 속도 및 혼합시간은 가공되는 특별한 조성에 기초하여 선택된다.

<62> 혼합에 이어, 상기 팽창가능하고 압출가능한 조성물을, 다이 압력을 제어하는 밸브로 작용하여 미소구의 때이른 팽창을 방지하는 기어 펌프(16)를 이용하는 이송 투브(18)의 길이를 통하여 압출 다이(14)(예, 접촉 또는 강하 다이) 내로 계량하여 넣는다. 다이(14) 내의 온도는 바람직하게는 이송 투브(18) 내의 온도와 실질적으로 같은 온도로 유지되며, 상기 팽창가능한 미소구의 팽창을 일으키는 데 요구되는 온도 또는 그보다 높은 온도이도록 선택된다. 그러나, 상기 투브(18) 내의 온도가 미소구 팽창을 일으키기에 충분히 높을지라도, 상기 이송 투브 내의 비교적 높은 압력이 그들의 팽창을 저지한다. 그러나 일단 상기 조성물이 다이(14)로 들어가면, 다이의 부피가 투브의 부피보다 크기 때문에 상기 압력은 강하된다. 상기 압력 강하는 다이로부터 열 전이와 함께, 상기 미소구가 다이 내에서 팽창되어 발포되도록 하는 원인이 된다. 다이 내부의 압력은 조성물이 출구로 접근함에 따라 더욱 강하를 계속하여 다이 내에서 미소구의 팽창에 더욱 기여한다. 중합체가 압출기 및 다이 출구 구멍을 통과하는 유량은, 상기 중합체 조성물이 다이를 통해 가공됨에 따라 중합체 조성물이 다이(14)의 출구 구멍에 도달하기 전에 팽창가능한 미소구의 팽창을 허용하도록 다이 공동의 압력을 충분히 낮게 유지하도록 유지된다. 발포체의 형태는 다이(14)의 형태에 의해 결정된다. 다양한 형태가 제조될 수 있지만, 상기 발포체는 전형적으로 연속 또는 비연속적 시트의 형태로 제조된다.

<63> 도 1에 나타나는 바와 같이, 상기 발포체는 선택적으로 공급 룰(22)로부터 분배되는 라이너(20)와 조합될 수 있다. 라이너(20)를 위한 적절한 물질로서 실리콘 이형 라이너, 폴리에스테르 필름(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름) 및 폴리올레핀 필름(예, 폴리에틸렌 필름)을 들 수 있다. 다음 한 쌍의 니프 룰러(24) 사이에서 라이너 및 발포체를 한데 적층하여 권취 룰(28) 상에 감는다.

감압 접착성 물품

<65> 본 발명의 어떤 구현예의 접착성 발포체는 예를 들면 폴리모달 비대칭 블록 공중합체를 사용하는 것과 같은 낮은 표면 에너지의 기질에 접착하는 데 특별히 유용하다. 여기에서 사용된, 낮은 표면 에너지의 기질이란 약 45 dyne/cm 미만, 더욱 전형적으로 약 40 dyne/cm 미만, 가장 전형적으로는 약 35 dyne/cm 미만의 표면 에너지를 갖는 것들이다. 이러한 물질로서 폴리프로필렌, 폴리에틸렌(예, 고밀도 폴리에틸렌 또는 HDPE), 폴리스티렌 및 폴리메틸메타크릴레이트를 들 수 있다. 다른 기질들도 기질의 표면 상에 존재하는 오일 잔류물 또는 페인트 같은 필름 등의 잔류물로 인하여 낮은 표면 에너지의 성질을 가질 수 있다. 본 발명의 접착성 발포체는 낮은 표면 에너지의 표면에 대하여 잘 접착되지만, 본 발명의 접착성 발포체가 예를 들면 다른 플라스틱, 세라믹(예, 유리), 금속과 같은 보다 높은 표면 에너지의 기질에도 잘 접착될 수 있는 것으로 밝혀졌듯이, 본 발명이 낮은 표면 에너지의 기질에 국한되는 것은 아니다.

<66> 상기 접착성 물품의 성질은 발포체에 1종 이상의 중합체 조성물(예, 연속적 층 또는 줄(stripe)과 같은 불연속 구조의 형태인)을 접착시킴으로써 조절될 수 있다. 발포된 및 발포되지 않은 조성물이 둘 다 사용될 수 있다. 조성물은 발포체에 직접 접착되거나 예를 들면 별도의 접착제를 통하여 간접적으로 접착될 수 있다.

<67> 또한 본 발명은 전술한 발포체 물품이 첫번째 기질의 주 표면에 제공되거나 한쌍의 기질 사이에 삽입된 것을 포함하는 다-층 물품에 관한 것이다. 적절한 기질의 예로서 목재 기질, 합성 중합체 기질 및 금속 기질(예, 금속 포일)을 들 수 있다.

<68> 추가의 다층 조성물이 여타 물질로 된 층을 상기 발포체 접착제에 부착함으로써 수득될 수 있다. 부착의 방법은 예를 들면 공-압출, 압출 피복 또는 적층일 수 있다. 용융 가공 기술이 사용될 경우 1종 이상의 압출가능한 중합체 조성물이 사용될 수 있다. 중합체 조성물의 수와 종류는 최종 발포체-함유 물품의 원하는 성질을 기초로 하여 선택된다. 예를 들면, 공-압출에 의해 제조된 중합체 조성물은 물품을 경직시키기 위해 비교적 높은 탄성율의 중합체 조성물(폴리아미드 및 폴리에스테르 같은 반-결정성 중합체), 물품의 굴곡성을 증가시키기 위해 비교적 낮은 탄성율의 중합체 조성물(예, 가소화된 폴리비닐 클로라이드), 및 추가의 발포체 조성물을 포함한다. 그렇지 않으면, 비-중합체 물질이 상기 발포체에 부착될 수도 있다. 비-중합체 물질은 천, 부직포 및 포일을 포함한다.

실시 예

<69> 본 발명을 이하에 기재하는 시험 방법을 이용하는 하기 실시예로써 설명한다.

<70> 발포체 밀도 (ASTM D792-86)

<71> 발포체 시료를 25.4 mm x 25.4 mm 견본으로 절단하여, 치환된 물의 질량을 측정하는 부력 측정기가 장착되고 Mettler-Toledo, Greifensee, Switzerland로부터 Model AG245로 입수 가능한 고정밀 저울 상에서 청량하였다. 각 시료의 부피는 실온(25°C)에서 치환된 물의 질량을 측정함으로써 수득되었다. 25°C에서 물의 밀도를 1 g/cm³으로 가정하여, 각 시료의 부피를 아르키메데스의 원리를 이용하여 계산하였다. 발포체의 밀도는 질량을 부피로 나눔으로써 수득되었다. 상기 측정의 정확도는 ±0.01 g/cm³이었다.

<72> 발포체 두께

<73> 발포된 물품의 총 두께를 표준 마이크로미터를 이용하여 ±2.5 (±0.1 mil) 미크론 내에서 측정하였다. 각 외피 "A" 층의 두께는 측정된 질량 유량 및 장치 크기로부터 계산되었다.

<74> 겔 함량

<75> 2.54 cm x 2.54 cm (1 인치 x 1 인치) 정사각형의 PSA 발포체 시료를 다이 절단하였다. 다음 이형 라이너를 PSA 테이프로부터 손으로 벗겨 내었다. 상기 PSA 테이프 시료를 미리-청량한 바구니에 넣고 청량하였다. 상기 바구니 및 시료를 기밀의 유리 병에서 24 시간 동안 톨루엔에 담그어 시료로부터 용해성인 화학적으로 비가교된 성분을 추출하면; 팽창가능한 미소구, 충진재 및 화학적으로 가교된 물질을 포함하는 불용성 성분이 잔류한다. 바구니에 잔류하는 상기 시료 부분을 65°C의 대류 오븐에서 12 시간 동안 건조시킨 후 청량하였다. 젤 함량은 다음 수학식에 의해 계산되었다.

<76> 젤 % = { (w_f - w_i) / w_s } x 100

<77> 식 중,

<78> w_s = 스티렌계 블록 공중합체의 중량 (가교가능한 질량)

<79> w_i = 화학적 가교 전 존재하는 불용성 물질의 중량

<80> w_f = 불용물을 포함하는 시료의 최종 중량

<81> 절단 보유 능력 (수정된 ASTM 3654)

<82> 표면에 대한 접착성 발포체 시료의 보유 능력을 양극처리된 알루미늄 기판을 이용하는 것 외에는 ASTM 3654의 방법을 이용하여 두 상이한 온도에서 측정하였다. 두 개 시료의 2 세트를 시료 필름으로부터 절단하였다. 각 시료는 길이 25.4 mm, 폭 12.7 mm의 치수였다. 시료를 두 조각의 깨끗한 양극처리된 알루미늄 사이에 놓은 다음 22°C 및 50% 상대 습도 하의 일정한 온도 및 습도를 가진 방에 24 시간 동안 두었다. 한 세트의 시료는 실온에서 수직으로 매달았다. 하나의 시험 표면의 상단을 고리에 부착시키고 1000-g 중량을 다른 시험 표면의 바닥으로부터 매달았다. 두번째 세트는 시험이 70°C로 유지된 오븐에서 수행되고, 상기 중량이 500 g이며 상기 시료가 중량을 매달기 전에 70°C에서 15 분 동안 방치된 것을 제외하고는 같은 방식으로 처리되었다. 상기 두 시험 표면이 분리되기 위한 시간을 측정하였다. 10,000 분 내에 이탈이 일어나지 않으면, 시험을 중단하고 결과를 10,000+ 분으로 기록하였다. 이탈은 달리 표시되지 않는 한 발포체에서 응집성이다.

<83> 박리 강도

<84> 다음과 같은 방법으로 발포체 테이프를 제조하여 시험을 수행하였다. 접착성 발포체를 1.27 cm 폭으로 가늘게 째고 두께 0.127 mm, 폭 1.6 cm의 알루미늄 포일 안감에 발포체의 주 표면의 하나에 대하여, 2 kg 경질 고무 롤러를 4번 통과시킴으로써 접착시켰다. 수득되는 적층물을 상기 원하는 기질 패널(스텐레스 스틸-SS, 폴리프로필렌-PP, 또는 고밀도 폴리에틸렌-HDPE)에, 발포체의 두번째 주 표면이 기질과 단단히 접착되도록 2 kg 경질 고무 롤러를 총 4회 통과로써 접착시켰다. 플라스틱 패널은 Aeromat Plastics, Burnsville, Minnesota로부터 입수되었고, 스텐레스 스틸 패널은 Assurance Mfg., Minneapolis, Minnesota로부터 입수되었다. 접착된 조립물을 70°C에서 3일 동안 노화시켰다. 노화 후, 패널을 22°C로 식히고 Instron Tensile Tester에 넣어, 테이프를 90° 각에서 30.5 cm/분의 속도로 잡아당겼다. 결과를 0.5 인치 당 파운드로 측정하고, 테시미터 당 뉴턴(N/d m)으로 환산하였다.

<85>

사용된 물질

<86>

물질	명세
폴리모달 비대칭 블록 공중합체	미국 특허 제 5,393,787 호에 기재된 중합체 B에 대한 방법에 따라 제조된 스티렌-이소프렌 기재의 폴리모달 비대칭 블록 공중합체. 상기 중합체는 상기 두 스티렌 말단 블록의 경우 4,000 및 21,500 (g/mol), 팔(arm)의 경우 135,400 (g/mol), 그리고 별모양의 경우 1,087,000 (g/mol)의 수평균 분자량을 가졌다. 높은 분자량 팔의 백분율은 약 40%로 추정되며, 첨가된 스티렌 및 이소프렌의 비율로부터 측정된 스티렌의 중량 백분율은 약 9%였다.
Kraton D1107	스티렌-이소프렌-스티렌 직쇄 삼중블록 공중합체, 15% 폴리스티렌 및 18% 이중블록 함유, Kraton Polymers, Houston, Texas로부터 시판
Kraton D1112	스티렌-이소프렌-스티렌 직쇄 삼중블록 공중합체, 15% 폴리스티렌 및 38% 이중블록 함유, Kraton Polymers, Houston, Texas로부터 시판
Regalite R9100	부분적으로 수소화된 탄화수소 접착부여제, Hercules Inc., Wilmington, Delaware로부터 시판
Regalite R1125	수소화된 탄화수소 접착부여제, Hercules Inc., Wilmington, Delaware로부터 시판
Escorez 1310LC	탄화수소 지방족 접착부여제, ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas로부터 시판
Escorez 2520	탄화수소 오일, ExxonMobile Chemical Co., Houston, Texas로부터 시판
Irganox 1010	산화방지제, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York로부터 시판
Tinuvin 328	UV 안정화제, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York로부터 시판
PPO	IV = 0.12 dL/g, $T_g = 160^\circ\text{C}$ 및 $M_w = 6300$ Da인 SA120-100으로 시판되는 폴리페닐렌 에테르. GE Plastics, Pittsfield, Maryland로부터 시판.

<87>

"A" 층 물질의 예비-배합

<88>

"A" 층이 발포되지 않은 ABA 구성을 갖는 실시예의 경우, "A" 층의 물질은 방법 A, 방법 B, 방법 C 또는 방법 D의 하나에 의해 예비-배합되었다.

<89>

방법 A: 중량비 100:4:4의 폴리모달 비대칭 블록 공중합체, Irganox 1010 산화방지제 및 Tinuvin 328 UV 안정화제를 중량측정 공급기(K-Tron Model F-1, K-Tron, Pitman, New Jersey)를 이용하는 이중 나사 압출기(30 mm Werner & Pfleiderer Model ZSK-30, L/D = 45:1, 15 배럴)의 배럴(1) 내로 공급하였다. 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부를 기준으로 중량비 0:30 또는 9:30의 PPO 및 Regalite R9100 접착부여제를 두번째 중량측정 공급기를 사용하는 압출기의 배럴(1) 내에 도입하였다. 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 124 부의 나머지 Regalite R9100 접착부여제를 2-격자 용융기(ITW Dynatech Model 022S, Burlington, Massachusetts)를 이용하여 액체로서 배럴(5 및 7, 동일하게 갈라진) 내로 도입하였다. Escorez 2520 오일을 $1.2 \text{ cm}^3/\text{rev.}$ 의 Zenith 기어 펌프(Parker Hannifin Corp., Sanford, North Carolina)를 이용하여 100 부의 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 당 43 중량부의 속도로 배럴(9)에 가하였다. 총 유량은 약 11.4 kg/hr(25 lb/hr)로 유지되었다. 각 압출나사는 2중 날개의, 스스로-닦이는, 각각의 작동이 대부분의 경우에 회전 당 1회의 완전한 주기(cycle)를 이루도록 다양한 피치(42 mm, 28 mm, 20 mm 및 14 mm)의 정사각 채널 운반 요소로 구성된다. 상기 나사는 또한 전방(RH) 또는 역(LH) 방식으로 40.5도의 5 개 패들 옵셋(offset)으로 구성된 길이 14 mm의 혼련 블록을 포함한다. 나사의 첫번째 226 mm는 공급 포트 밑에 정사각 채널 요소를 갖는 전방 요소(42s, 28s, 20s의 피치)로 구성된다. 첫번째 혼련 부분은 나사 길이의 226-268 mm 사이에 위치하며 두 개의 역 혼련 블록 (RH/LH/LH)에 이어지는 전방 혼련 블록으로 구성된다. 운반 부분(268-438 mm) 및 혼련 부분(RH/LH/LH/LH, 438-494 mm)이 그 뒤를 따른다. 네 개의 교차되는 운반 및 혼합(RH/LH/LH/LH) 부분이 494 및 1032 mm(혼련 부분은 438-494, 616-672, 798-854 및 976-1032를 차지한다) 사이에 위치한다. 운반 요소는 1430 mm의 총 나사 길이에 대하여, 나사의 나머지를 형성하고, 길이를 따라 피치를 감소시킨다. 압출기는 300 RPM의 나사 속도로, 배럴(2-8)에서는 약 177°C (350° F), 배럴(9-15)에서는 약 149°C (300° F)로 유지된 온도에서 작동되었다. 다음, 상기 배합된 물질을 압출기로부터, 149°C (300° F)에서 작동되는 12 mm(0.5 in) 직경의 스텐레스 스틸 이송관을 이용하는 508 미크론(20 mil) 간격을 갖는 폭 150 mm(6 in)의 슬릿 다이로, $5 \text{ cm}^3/\text{rev}$ 의 Zenith 기어 펌프를 이용하여 공급하였다. 상기 물질을 실리콘 라이너를 댄 상자 내로 수집하여 필요할 때까지 보관하였다.

<90>

방법 B: 약간의 차이점을 갖지만 방법 A와 유사한 조건을 이용하는 이중 나사 압출기(30 mm Werner & Pfleiderer, Model ZSK-30, L/D = 36:1, 12 배럴)에서 조성물들을 예비-배합하였다. PPO를 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 13.5 또는 18 중량부로 배럴(1) 내에 도입하였다. Regalite R9100 접착부여제를 폴리

모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 30, 62 및 62 부로 배럴(3, 6 및 8)에 각각 첨가하였다. Escorez 2520 을 배럴(10)에 공급하고; 상기 물질을 회전 막대 다이를 통과시켜, 실리콘-라이너 상자에 수집하여 필요할 때까지 보관하였다. 압출 나사는 몇 가지를 제외하고는 방법 A에 기재된 것과 유사하다. 전방 요소(42 mm 피치)가 나사의 첫번째 104 mm를 구성하고, 혼련 부분이 그 뒤를 따른다. 상기 부분은 두 개의 전방 혼련 블록에 이어 한 쌍의 역 혼련 블록(RH/RH/LH/LH)을 함유하며, 104-188 mm를 채운다. 다음 운반 부분(188-320)에 이어 네 개의 동일한 혼련 부분(RH/LH/LH/LH)의 첫번째 것이 320-376에 위치한다. 운반 요소는 508-564, 703-759 및 873-929에 위치한 나머지 세 개의 혼련 부분을 분리한다. 나사의 나머지는 운반 요소로 구성되어 1160 mm의 총 나사 길이의 경우 길이를 따라 피치를 감소시킨다.

<91> 방법 C: 약간의 차이점을 갖지만 방법 A와 실질적으로 유사한 조건을 이용하는 이중 나사 압출기(40 mm Berstorff, Model ZE, L/D = 40:1, 10 배럴)에서 몇 가지 조성물을 예비-배합하였다. 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 대신 직쇄상 스티렌계 블록 공중합체, Kraton D1107 또는 Kraton D1112를 사용하였다. PPO를 직쇄상 스티렌계 블록 공중합체 100 부 당 0, 15.0 및 37.5 중량부로 배럴(1) 내에 도입하였다. Escorez 1310LC 점착부여제를 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 66.7, 100 및 150 부로 배럴(2 및 6) 내에 공급하였다. Escorez 2520은 첨가되지 않았다. 압출 나사는 하기 "ABA 발포체의 공압출 - 방법 2"에 기재된 것과 실질적으로 유사하였다.

<92> 방법 D: 약간의 차이점을 갖지만 방법 A와 실질적으로 유사한 조건을 이용하여 또다른 이중 나사 압출기(40 mm Berstorff, Model ZE, L/D = 40:1, 10 배럴)에서 몇 가지 조성물을 예비-배합하였다. PPO를 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 9 중량부로 배럴(1) 내에 도입하였다. Regalite R9100 대신 Regalite R1125 점착부여제를 사용하였고, 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 96 부로 배럴(2)에 전부 첨가하였다.

ABA 발포체의 공압출 - 방법 1

<94> "B" 층을 형성하는 발포체 코아 물질을 이중 나사 압출기(40 mm Berstorff Model ZE, L/D = 40:1, 10 배럴)에서 배합하였다. "B" 층의 발포가능한 물질의 조성은, "B" 층 물질이 팽창가능한 미소구를 함유한 것 외에는 발포되지 않은 "A" 층 물질의 것과 유사하였다. 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 중량부를 중량측정 공급기 (K-Tron T-35)를 이용하여 압출기의 배럴(1) 내에 공급하였다. 고체 PPO, 산화방지제, UV 안정화제 및 Regalite R9100 점착부여제를 K-Tron T-20 중량측정 공급기를 이용하여 배럴(1) 내로 도입하였다. PPO를 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 0, 9, 13.5 또는 18 부로 첨가하였다. 산화방지제, UV 안정화제 및 일부의 Regalite R9100 점착부여제를 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 4:4:62 부의 비율로 첨가하였다. 나머지 Regalite R9100 점착부여제를 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 92 부의 양으로 격자 용융기를 이용하여 배럴(3) 내에 액체로 공급하였다. Escorez 2520 오일을 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 43 중량부의 양으로 1.3 cc/rev Zenith 기어 펌프를 이용하여 액체로 배럴(7)에 공급하였다.

<95> 총 유량은 약 10 kg/hr(22 lb/hr)였다. 모든 조성물 성분을 적절히 배합하기 위해 "A" 층 물질을 예비-배합하는 데 사용된 것과 유사한 나사 디자인을 사용하였다. 압출 나사는 이중-날개의, 다양한 피치(60 mm, 40 mm 및 30 mm, 각각의 작동이 회전 당 1회의 완전한 주기(cycle)를 이루는)의 완전히 스스로-닦이는 운반 요소, 및 전방(f) 또는 후방(r) 방식으로 45도에서 5 개의 패들 읍셋으로 구성된 길이 50 mm의 혼련 블록으로 구성된다. 나사의 첫번째 배럴은 전방 요소(40, 60, 30, 30)로 구성된다. 배럴(2)에 위치하여, 상기 부분은 전방 혼련 블록에 이어 반대의 것(f/r)을 포함한다. 다음, 세 개의 30 mm 운반 요소가 두개의 전방 혼련 블록(f/f)으로 구성된 부분을 혼련하는 배럴(3) 내로 이끈다. 운반(30, 30) 및 혼합(f/r, f/f, f/r, f/f) 부분의 교차되는 부분이 배럴(4-7)을 채우고, 각각의 배럴은 하나의 혼련 부분을 보유한다. 운반 요소가 나사의 나머지를 구성한다 (30, 60, 60, 40, 40, 40, 40, 40, 40, 40, 30). 압출기는 325 RPM의 나사 속도로 작동되며, 배럴(2)에서 160°C, 배럴(3-5)에서 200°C, 배럴(6)에서 155°C, 배럴(7)에서 130°C, 배럴(8)에서 120°C, 및 배럴(9-10)에서 110°C로 감소하는 온도 윤곽을 갖는다. 팽창가능한 미소구(EMS, F100D Peirce-Stevens, Buffalo, New York)를 총 중량 100 부의 2 중량부의 양으로 및 약 0.9 kg/hr(0.4 lb/hr)의 유량으로 K-Tron T-20 중량측정 공급기를 사용하여 압출기의 배럴(8)에 첨가하였다. 다음 팽창가능한 조성물을 압출기로부터 110°C에서 작동되는 10.3 cm³/rev Normag 기어 펌프를 이용하여, 149°C(300° F)에서 작동되는 16 mm(0.75 in) 직경의 스텐레스 스틸 이송관을 통하여 Cloeren 3-층 공급블록(Model 96-1501, Cloeren, Orange, Texas)에 공급하였다.

<96> 상기 예비-배합된 "A" 층 물질을 5 cm³/rev Zenith 기어 펌프를 갖는 단일 나사 압출기(51 mm (2 in) Bonnot Model WPKR, Green, Ohio)를 통하여 ABA 선택기 플러그(selector plug)를 갖는 3-층 공급블록의 "A" 슬롯 내로 공급하였다. 외피 층 장치는 177°C(350° F)에서 작동하였다. 외피들을 177°C(350° F)에서 작동되는 12 mm(0.5

in) 직경의 스텐레스 스틸 이송관을 이용하여 공급블록으로 이송하였다.

<97> 3-층 공급 블록은 "B" 층 발포가능한 코어 물질을 "A" 층 발포되지 않는 외피와 조합하였고 이는 160°C(320°F)에서 수행되었다. 3-층을 가진 용융 흐름을 1.54 mm(60 mils)의 다이 간격을 갖는 188°C(370°F)에서 작동되는 254 mm(10 in) 폭의 단일 층 EDI Ultraflex 40 다이(Chippewa Falls, Wisconsin)를 이용하여 평면 시트로 형성하였다. 발포가능한 "B" 층을 3-층 웨이 다이를 이탈하기 전에 발포체로 팽창시켰다. 수득되는 ABA 발포체 구조를 50°F 성형률 상에서 1.0 내지 1.2 m/분(3.2 내지 4 fpm) 사이의 속도로 성형하였다. 시료를 실리콘 피복된 폴리에틸렌 이형 라이너에 적층하고 회전식 자동 필름 와인더를 이용하여 수거하였다. 총 필름 두께는 명목상 약 1.14 mm(45 mil)이었고 각 외피 층은 약 0.08 mm, 0.13 mm 또는 18 mm(3 mil, 5 mil 또는 7 mil)로 계산되었다.

ABA 발포체의 공압출 - 방법 2

<99> "B" 층을 형성하는 발포체 코아 물질을 이중 나사 압출기(40 mm Berstorff Model ZE, L/D = 40:1, 10 배럴)에서 배합하였다. "B" 층의 발포된 물질의 조성은, "B" 층 물질이 팽창가능한 미소구를 함유한 것 외에는 발포되지 않은 "A" 층 물질의 것과 유사하였다. 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 엘라스토머 100 중량부를 진동 공급기(vibratory feeder, Engelhardt, Model KDE-SP 200E, Germany)를 이용하여 압출기의 배럴(1) 내에 공급하였다. 고체 PPO를 K-Tron T-20 중량측정 공급기를 이용하여 배럴(1) 내로 도입하였다. PPO는 엘라스토머 100 부당 0, 15 또는 37.5 부로 첨가하였다. 산화방지제, UV 안정화제 및 Escorez 1310LC 접착부여제를 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 엘라스토머 100 부당 4:4:67, 4:4:100 또는 4:4:150 부의 비율로 첨가하였다.

<100> 총 유량은 약 10 kg/hr(22 lb/hr)였다. 모든 조성물 성분을 적절히 배합하기 위해 "A" 층 물질을 예비-배합하는 데 사용된 것과 유사한 나사 디자인을 사용하였다. 각 나사는 물질을 첫번째 혼련 부분으로 이송하며 배럴(2)의 말단을 향하여 위치한 전방 요소(40, 60, 40, 30, 30)로 구성된다. 이 부분은 전방 혼련 블록에 이어 반대의 것(f/r)을 포함한다. 세 개의 30 mm 운반 요소가 배럴(3)(f/r)의 말단에서 다음 혼련 부분 내로 이끈다. 운반(30, 30) 및 혼합(f/f, f/r, f/f, f/f) 부분의 교차되는 부분이 다시 배럴(4-7)에 이어서 나머지 운반 부분(30, 60, 60, 40, 40, 40, 40, 40, 30)을 채운다. 압출기는 325 RPM의 나사 속도로 작동되며, 배럴(2 및 3)에서 200°C, 배럴(4 및 5)에서 180°C, 배럴(6)에서 155°C, 배럴(7)에서 130°C, 배럴(8)에서 120°C, 및 배럴(9 및 10)에서 110°C로 감소하는 온도 윤곽을 갖는다. F100D 팽창가능한 미소구(EMS)를 총 중량의 2 부의 양으로 및 약 0.9 kg/hr(0.4 lb/hr)의 유량으로 K-Tron T-20 중량측정 공급기를 사용하여 압출기의 배럴(8)에 첨가하였다. 다음 팽창가능한 조성물을 압출기로부터 110°C에서 작동되는 10.3 cm³/rev Normag 기어 펌프를 이용하여, 154°C(310°F)에서 작동되는 19 mm(0.75 in) 직경의 스텐레스 스틸 이송관을 통하여 100 mil 조절가능한 립(1ip)이 장치된 Cloeren 10 인치 3-층 바람개비(vane) 다이의 "B" 슬롯에 공급하였다.

<101> 상기 예비-배합된 "A" 층 물질을 5 cm³/rev Zenith 기어 펌프를 갖는 단일 나사 압출기(51 mm (2 in) Bonnot Model WPKR, Green, Ohio)를 통하여 3-층 다이의 "A" 슬롯 내로 공급하였다. 외피 층 장치는 177°C(350°F)에서 작동하였다. 외피들을 177°C(350°F)에서 작동되는 19 mm(0.75 in) 직경의 스텐레스 스틸 이송관을 통하여 다이로 이송하였다.

<102> 3-층 다이는 "B" 층 발포가능한 코어 물질을 "A" 층 발포되지 않은 외피와 조합하여 평면 시트를 형성하였고 이는 188°C(370°F)에서 수행되었다. 발포가능한 "B" 층을 3-층을 가진 웨이 다이를 이탈하기 전에 발포체로 팽창시켰다. 수득되는 ABA 발포체 구조를 55°F 성형률 상에서 1.0 내지 1.2 m/분(2.0 및 4 fpm) 사이의 속도로 성형하였다. 시료를 실리콘 피복된 폴리에틸렌 이형 라이너에 적층하고 회전식 자동 필름 와인더를 이용하여 수거하였다. 총 3-층 두께는 명목상 약 1.14 mm(45 mil)이었고 각 외피 층은 약 0.13 mm(5 mil)로 계산되었다.

실시예 1-3 및 비교예 1

<104> 실시예 1-3은 본 발명의 3-층 폴리모달 비대칭 블록 공중합체-기재 감압 접착성 발포체 구조의 성질에 대한 PPO의 영향을 보여준다.

<105> 실시예 1은 "A" 층 및 "B" 층 모두에 존재하는 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 엘라스토머 100 부당 9 중량부의 PPO를 이용하여 "A" 층 물질의 예비-배합(방법 A) 및 ABA 감압 발포체 구조(방법 1)의 형성에 관한 전술한 방법을 이용하여 제조되었다. 시료 A 및 B는 각각 0.13 mm 또는 0.08 mm(5 mil 또는 3 mil)로 계산된 각 시료의 "A" 층 두께로 제조되었다.

<106> 실시예 2 및 3은, 실시예 2 및 3의 경우 "A" 및 "B" 층 모두에 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 PPO가 각각 13.5 및 18 부 존재하고; 양자는 모두 예비-배합 방법 B 및 공압출 방법 1을 이용하여 제조된 것 외에는 실시예 1에서와 같이 제조되었다. 시료 2B의 각 "A" 층은 계산된 두께 -.18 mm(7 mil)를 가졌다.

<107> 비교예 1은 PPO가 "A" 층 또는 "B" 층의 하나에 첨가된 것 외에는 실시예 1과 같이 제조되었다.

<108> 각 실시예의 두 시료 모두를 실온에서의 전단, 70°C에서의 전단 및 박리 접착에 대하여 시험하였다. 표 1은 블록 공중합체 100 부 당 스티렌계 블록 공중합체(BC) / PPO / 접착부여제(T) / 가소제(P) / 산화방지제(AO) / 자외선 광 안정화제(UV)의 중량부 및 BC/PPO/T/P/AO/UV 100 부 당 팽창가능한 미소구(EMS)의 중량부를 나타낸다. 표 1은 또한 PPO 대 스티렌계 블록의 중량비, 각 "A" 층 및 총 물품의 두께, 및 시험 결과를 나타낸다.

표 1

실시예	BC/PPO/T/P/AO/UV	EMS	PP/OPS	"A"		"ABA"		밀도	겔	전단력 (문)	박리력 (N/dm : lb/in)			
				중량부	ps/전체	wt./wt.	mm	mm	g/cm ³	wt%	25°C	70°C	SS	PP
CE-1A	100/0/15/44/3/4/4	2	0	0.13	1.16	0.71	0	10000+	45	307 (17.5)	424 (24.2)	319 (18.2)		
CE-1B	100/0/15/44/3/4/4	2	0	0.08	1.11	0.70	0	10000+	120	333 (19.0)	477 (27.2)	263 (15.0)		
1A	100/9/15/44/3/4/4	2	1	0.13	1.07	0.62	0	10000+	10000+	939 (53.6)	427 (24.4)	294 (16.8)		
1B	100/9/15/44/3/4/4	2	1	0.08	1.18	0.61	0	10000+	10000+	761 (43.4)	371 (21.2)	224 (12.8)		
2A	100/13.5/15/44/3/4/4	2	1.5	0.13	1.23	0.60	0	10000+	10000+	536 (30.6)	477 (27.2)	207 (11.8)		
2B	100/13.5/15/44/3/4/4	2	1.5	0.18	1.17	0.62	0	10000+	10000+	757 (43.2)	693 (39.6)	308 (17.6)		
3A	100/18/15/44/3/4/4	2	2	0.13	1.09	0.65	0	10000+	5140 ¹	834 (47.6)	505 (28.8)	259 (14.8)		
3B	100/18/15/44/3/4/4	2	2	0.08	1.13	0.56	0	10000+	10000+	512 (29.2)	116 (16.6)	249 (14.2)		

1 – 시험 기체로부터의 접착제 실태

<109>

<110> 1 – 시험 기체로부터 접착제 이탈

<111> 표 1에 나타나듯이, 본 발명의 발표된 접착 접착제는 PPO를 함유하지 않는 유사한 접착제보다 실질적으로 큰 70°C 전단 보유 능력을 갖는다. 또한, 박리 강도는 높은 표면 에너지의 기질(스텐레스 스틸) 및 낮은 표면 에너지의 기질(PP 또는 HDPE)에 대하여 역영향을 받지 않는다.

<112>

실시예 4-7 및 비교예 2-4

- <113> 실시예 4-7은 직쇄상 스티렌계 블록 공중합체 엘라스토머를 사용하는 본 발명의 3-층 감압 발포체의 성질에 대한 PPO 농도 및 점착부여제 농도의 영향을 보여준다.
- <114> 실시예 4는 "A" 층 물질을 예비-배합하기 위해 전술한 방법 C를 사용하고, ABA 감압 발포체 구조를 형성하기 위해 방법 2를 사용하여 제조되었다. Escorez 1310LC 점착부여제 및 PPO의 중량부는 "A" 층 및 "B" 층 모두에 존재하는 Kraton D1107 엘라스토머 100 부 당 각각 66.7 부 및 15 부였다. "B" 층은 "B" 층의 나머지 물질 100 부 당 2 부의 팽창가능한 미소구를 가졌다.
- <115> 실시예 5-7은 Escorez 1310LC 점착부여제 및 PPO의 중량부가 "A" 층 및 "B" 층 모두에 존재하는 Kraton D1107 엘라스토머 100 부 당 100:15, 100:37.5 및 150:15인 것 외에는 실시예 4에서와 같이 제조되었다.
- <116> 비교예 2-4는 "A" 층 또는 "B" 층의 하나에 PPO가 첨가되지 않은 것을 제외하고는 각각 실시예 4, 5 및 7에서와 같이 제조되었다.
- <117> 각 실시예를 실온에서의 전단 보유 능력, 70°C에서의 전단 보유 능력 및 스텐레스 스틸(SS), 폴리프로필렌(PP) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 대한 박리 접착에 대하여 시험하였다. 표 2는 블록 공중합체 100 부 당 블록 공중합체(BC) / PPO / 점착부여제(T) / 가소제(P) / 산화방지제(AO) / 자외선 광 안정화제(UV)의 중량부 및 BC/PPO/T/P/AO/UV 100 부 당 팽창가능한 미소구(EMS)의 중량부를 나타낸다. 표 2는 또한 PPO 대 스티렌계 블록의 중량비, 각 "A" 층 및 총 물품의 두께, 및 시험 결과를 나타낸다.

표 2

실시예	BC/PPO/T/P/AO/UV 중량부	EMS pts/전체 wt./wt.	PPO/PS mm mm	"A" 밀도 g/cm ³		"ABA" 밀도 g/cm ³		25°C wt%	70°C wt%	전단력 (Pa)			박리력 (N/mm ² /lb/in)
				SS	PP	SS	PP			SS	PP	HDPE	
CE-2	100/0/66.7/0/44	2	0	0.13	1.22	0.80	0	10000+	82	361.4 (20.6)	368.4 (21.0)	108.7 (6.2)	
4	100/15/66.7/0/44	2	1	0.13	1.14	0.82	0	10000+	10000+	529.8 (30.2)	228.0 (13.0)	252.6 (14.4)	
CE-3	100/0/100/0/44	2	0	0.13	1.13	0.70	0	10000+	68	491.2 (28.0)	466.6 (26.6)	207.0 (11.8)	
5	100/15/100/0/44	2	1	0.13	1.15	0.73	0	10000+	6638	582.4 (33.2)	396.5 (22.6)	294.7 (16.8)	
6	100/37.5/100/0/44	2	2.5	0.13	1.13	0.73	0	10000+	10000+	642.1 (36.6)	207.0 (11.8)	140.3 (8.0)	
CE-4	100/0/150/0/44	2	0	0.13	1.11	0.69	0	10000+	86	719.3 (41.0)	438.6 (25.0)	378.9 (21.6)	
7	100/15/150/0/44	2	1	0.13	1.25	0.67	0	10000+	4627	785.9 (44.8)	389.4 (22.2)	477.1 (27.2)	

<118>

- <119> 표 2에 나타나듯이, 본 발명의 발포된 감압 접착제는 PPO를 함유하지 않는 유사한 접착제보다 실질적으로 큰 70 °C 전단 보유 능력을 갖는다. 또한, 박리 강도는 높은 표면 에너지의 기질(스텐레스 스틸) 및 낮은 표면 에너지의 기질(PP 또는 HDPE)에 대하여 역영향을 받지 않는다.
- <120> **실시예 8-9 및 비교예 5**
- <121> 실시예 8-9는 직쇄상 스티렌계 블록 공중합체 엘라스토머를 사용하는 본 발명의 3-층 감압 발포체의 성질에 대한 PPO 농도의 영향을 보여준다.
- <122> 실시예 8-9는 "A" 층 물질을 예비-배합하기 위해 전술한 방법 C를 사용하고, ABA 감압 발포체 구조를 형성하기 위해 방법 2를 사용하여 제조되었다. 스티렌 블록 공중합체는 Kraton D1112였고, 접착부여제 Escorez 1310LC는 "A" 층 및 "B" 층 모두에 존재하는 엘라스토머 100 부 당 100 중량부로 존재하였다. 실시예 8-9의 PPO는 "A" 층 및 "B" 층 모두에 존재하는 Kraton D1112 엘라스토머 100 부 당 각각 15 및 37.5 부였다. 실시예 8-9의 "B" 층은 "B" 층의 나머지 물질 100 부 당 2 부의 팽창가능한 미소구를 가졌다.
- <123> 비교예 5는 "A" 층 또는 "B" 층의 하나에 PPO가 첨가되지 않은 것을 제외하고는 각각 실시예 8-9에서와 같이 제조되었다.
- <124> 각 실시예를 실온에서의 전단 보유 능력, 70°C에서의 전단 보유 능력 및 스텐레스 스틸(SS), 폴리프로필렌(PP) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 대한 박리 접착에 대하여 시험하였다. 표 3은 블록 공중합체 100 부 당 블록 공중합체(BC) / PPO / 접착부여제(T) / 가소제(P) / 산화방지제(AO) / 자외선 광 안정화제(UV)의 중량부 및 BC/PPO/T/P/AO/UV 100 부 당 팽창가능한 미소구(EMS)의 중량부를 나타낸다. 표 3은 또한 PPO 대 스티렌계 블록의 중량비, 각 "A" 층 및 총 물품의 두께, 및 시험 결과를 나타낸다.

표 3

실시예	BCPPOTPAOUV	EMS	PPOPS	"A"		"ABA"		밀도	겔	전단력 (kg)	비라인 (N/dm : lb/in)			
				증량부	pts/전체	wt./wt.	mm	mm	g/cm ³	wt%	25°C	70°C	SS	PP
CE-5	100/0/100/0/4/4	2	0	0.13	1.11	0.71	0	10000+	78	515.8(29.4)	610.5(17.4)	203.5(11.6)		
8	100/15/100/0/4/4	2	1	0.13	1.16	0.67	0	10000+	7007	600.0(34.2)	442.1(25.2)	350.8(20.0)		
9	100/37.5/100/0/4/4	2	2.5	0.13	1.17	0.70	0	10000+	652.6(37.2)	438.6(25.0)	350.8(20.0)			

<125>

표 3에 나타나듯이, 본 발명의 발포된 감압 접착제는 PPO를 함유하지 않는 유사한 접착제보다 실질적으로 큰 70 °C 전단 보유 능력을 갖는다. 또한, 박리 강도는 높은 표면 에너지의 기질(스텐레스 스틸) 및 낮은 표면 에너지의 기질(PP 또는 HDPE)에 대하여 역영향을 받지 않는다.

<127>

실시예 10 및 비교예 6

<128>

실시예 10은 별모양 블록 스티렌계 공중합체를 다양한 접착부여제와 함께 사용하는 본 발명의 3-층 감압 발포체의 성질에 대한 PPO 농도의 영향을 보여준다.

<129>

실시예 10은 "A" 층 물질을 예비-배합하기 위해 전술한 방법 D를 사용하고, ABA 감압 발포체 구조를 형성하기 위해 방법 3을 사용하여 제조되었다. 스티렌계 블록 공중합체는 폴리모달 비대칭 블록 공중합체였고, 접착부여제 Regalite R1125는 "A" 층 및 "B" 층 모두에 존재하는 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 96 중량부로 존재하였다. PPO는 "A" 층 및 "B" 층 모두에 존재하는 폴리모달 비대칭 블록 공중합체 100 부 당 9 부로 존재하여 스티렌 대 PPO의 중량비가 1이 되도록 하였다. "B" 층은 "B" 층의 나머지 물질 100 부 당 2 중량부의 팽창가능한 미소구를 가졌다.

<130>

비교예 6는 "A" 층 또는 "B" 층의 하나에 PPO가 첨가되지 않은 것을 제외하고는 실시예 10에서와 같이 제조되었다.

<131> 각 실시예를 실온에서의 전단 보유 능력, 70°C에서의 전단 보유 능력 및 스텐레스 스틸(SS), 폴리프로필렌(PP) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 대한 박리 접착에 대하여 시험하였다. 표 4는 블록 공중합체 100 부 당 블록 공중합체(BC) / PPO / 접착부여제(T) / 가소제(P) / 산화방지제(AO) / 자외선 광 안정화제(UV)의 중량부 및 BC/PPO/T/P/AO/UV 100 부 당 팽창가능한 미소구(EMS)의 중량부를 나타낸다. 표 4는 또한 PPO 대 스티렌계 블록의 중량비, 각 "A" 층 및 총 물품의 두께, 및 시험 결과를 나타낸다.

표 4

실시예	BC/PPO/T/P/AO/UV		EMS	PP/PS	“A” 밀도 g/cm ³	“ABA” 밀도 g/cm ³	색 색	전단력 (㎩)		박리력 (N/in : lb/in)		
	중량부	ps/전체 wt/wt.						mm	mm	25°C wt%	70°C SS	PP
CE-5	100/0/96/3.6/4/4	2	0	0.13	1.06	0.68	0	10000+	2772	333.3 (19.0)	389.4 (22.2)	200.0 (11.4)
10	100/9/96/3.6/4/4	2	1	0.13	1.14	0.72	0	10000+	10000+	736.8 (42.0)	571.9 (32.6)	186.0 (10.6)

<132>

<133>

표 4에 나타나듯이, 본 발명의 발표된 감압 접착제는 PPO를 함유하지 않는 유사한 접착제보다 실질적으로 큰 70°C 전단 보유 능력을 갖는다. 또한, 박리 강도는 높은 표면 에너지의 기질(스텐레스 스틸) 및 낮은 표면 에너지의 기질(PP 또는 HDPE)에 대하여 역영향을 받지 않는다.

<134>

전술한 상세한 설명 및 실시예는 단지 이해를 명확히하기 위해서 주어진 것이다. 그것으로 불필요하게 한정하는 것으로 이해되어서는 안된다. 당업자에게 명백한 변법들이 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 범위 내에 포함될 것이므로, 본 발명은 나타내고 기술된 정확한 세부사항에 한정되는 것이 아니다.

도면의 간단한 설명

<16>

본 발명은 이하의 도면을 참고하여 더욱 상세히 설명될 것이다:

<17>

도 1은 본 발명의 실시예 따르는 물품을 제조하기 위한 압출 공정을 도시하는 도이다.

<18> 본 발명의 원리는 다양한 수정 및 대안적 형태의 여지가 있지만, 그 구체적인 것은 예시로써 도면에 의해 나타내었고, 상세히 기재할 것이다. 그러나, 이는 본 발명을 기재된 특정 구현예에 한정하고자 함이 아님이 이해되어야 한다. 반대로, 이는 본 개시의 정신과 범위 내에 해당하는 모든 수정, 동등물 및 대안을 포함하고자 하는 것이다.

도면

도면1

