



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0027294
(43) 공개일자 2008년03월26일

(51) Int. Cl.

C09J 7/02 (2006.01) C09J 7/00 (2006.01)
C09J 109/02 (2006.01) C09J 7/00 (2006.01)
C09J 109/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7031015

(22) 출원일자 2007년12월31일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년12월31일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/004972

국제출원일자 2006년05월24일

(87) 국제공개번호 WO 2006/131214

국제공개일자 2006년12월14일

(30) 우선권주장

10 2005 026 191.4 2005년06월06일 독일(DE)

(71) 출원인

테사 악티엔게젤샤프트

독일, 함부르크, 크빅보른스트랏세 24, (우: 데-20253)

(72) 별명자

후제만, 마르크

독일 22605 함부르크 스트렐로브베그 48

한네만, 프랑크

독일 22047 함부르크 필라우에르 슈트라쎄 133

콥, 마티아스

독일 22848 노르데르슈테트 베케르스티에그 2

(74) 대리인

남상선

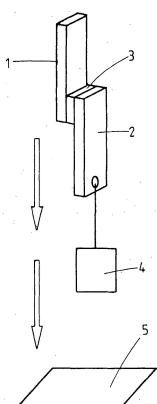
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 플라스틱에 금속 부문을 고정하기 위한 열-활성 필름

(57) 요약

하나 이상의 니트릴 고무(S1) 및 중량-평균 분자량이 $M_w = 20\ 000\text{g}/\text{몰}$ 인 하나 이상의 카르복시-말단, 아민-말단, 에폭시-말단 또는 메타크릴레이트-말단 니트릴 부타디엔 고무(S2)의 혼합물, 및 하나 이상의 반응성 수지를 기재로 하는 하나 이상의 열-활성 접착제를 포함하는 플라스틱 필름에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 니트릴 고무(S1) 및 중량-평균 분자량이 $M \leq 20\,000\text{g}/\text{몰}$ 인 하나 이상의 카르복시-, 아민-, 에폭시- 또는 메타크릴레이트-말단 니트릴 부타디엔 고무(S2)의 혼합물, 및 하나 이상의 반응성 수지를 기재로 하는 하나 이상의 열-활성 접착제를 포함하는 접착 쉬이트.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 하나 이상의 니트릴 고무(S1)의 아크릴로니트릴 분율이 15중량% 및 45중량% 사이인 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하나 이상의 카르복시-, 아민-, 에폭시- 또는 메타크릴레이트-말단 니트릴 부타디엔 고무(S2)의 아크릴로니트릴 분율이 5중량% 및 30중량% 사이인 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 적어도 어느 한 항에 있어서, 니트릴 고무 (S1) 및 (S2)가, 니트릴 고무(S1) 대 니트릴 고무(S2)의 중량비가 30 대 70 및 95 대 5 사이, 바람직하게 40 대 60 및 70 대 30 사이, 매우 바람직하게 약 50 대 50인 것들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 적어도 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 반응성 수지가, 열-활성 접착제에 대하여 30% 및 75중량% 사이의 분율로 존재하는 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 적어도 어느 한 항에 있어서, 상기 니트릴 고무(S2)가, 카르복실산 수가 15 내지 45, 바람직하게 20 내지 40인 카르복시-말단 니트릴 부타디엔 고무를 포함하는 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 적어도 어느 한 항에 있어서, 상기 니트릴 고무(S2)가, 아민가가 25 대 150, 바람직하게는 30 대 125인 아민-말단 니트릴 부타디엔 고무를 포함하는 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 적어도 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 반응성 수지가 에폭시 수지 또는 폐놀 수지인 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 적어도 어느 한 항에 있어서, 접착성 강화 수지가, 특히 니트릴 고무(S1) 및 (S2) 혼합물에 대하여 30중량% 이하의 분율로 블렌드에 가해지는 것을 특징으로 하는 접착 쉬이트.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 적어도 어느 한 항에 따른 접착 쉬이트를 전자제품에 있어 금속부분을 결합하는 데 사용하는 용도.

명세서

발명의 상세한 설명

<1> 본 발명은 하나 이상의 니트릴 고무 및 하나 이상의 니트릴 부타디엔 고무 및 하나 이상의 반응성 수지의 혼합

물, 특히 휴대용 소비자 전자 제품에 있어서 플라스틱에 금속부분을 접합시키기 위한 접착 쉬이트에 관한 것이다. 본 발명에 따른 혼합물은 접합에 사용되었을 때, -15°C 미만의 낮은 온도에서도 높은 결합강도 및 쇼크 내성을 갖는다.

<2> 플라스틱에 금속부분을 접합하는 데에는, 전형적으로 양면 압력-민감성 접착 테일을 사용하였다. 이에 필요한 접착력은 금속 성분을 플라스틱에 고정하고 부착시키기에 충분한 것이다. 사용되는 금속은 스테인리스 강철 및 알루미늄을 포함하는 강철이 바람직하다. 사용되는 플라스틱으로는 예컨대, PVC, ABS, PC 또는 이들 중합체를 기재로 한 블렌드가 있다. 그러나, 휴대용 소비자 전자 제품에 대한 수요가 증가하고 있다. 한편, 이러한 제품들은 점점 더 소형화되어 가고, 따라서 접합 면적이 너무 작아지고 있다. 다른 한편으로, 휴대용 제품들은 매우 광범위한 온도 영역에서 사용되고 기계적 하중(예컨대, 충돌 또는 낙하)에 노출될 수 있기 때문에, 부가적인 요구조건을 만족시킬 필요가 있다. 이러한 요구조건은 플라스틱에 금속을 접합시키는 경우에 특히 문제가 된다. 낙하의 경우, 금속은 전혀 변형되지 않는 데 반하여, 플라스틱은 어느 정도의 에너지를 흡수한다. 이러한 경우, 접착 테일은 다량의 에너지를 흡수해야 한다. 이는 특히, 열 활성화 후에 높은 접착력을 나타낼 수 있는 열-활성 쉬이트를 사용하여 하여, 효과적으로 이루어진다.

<3> 열-활성 접착제는 이하의 두 카테고리로 나눌 수 있다:

<4> a) 열가소성 열-활성 쉬이트

<5> b) 반응성 열-활성 쉬이트.

<6> 열가소성 열-활성 쉬이트는 이미 오래전부터 알려져 왔으며, 예컨대, 폴리에스테르 또는 공중합 아미드를 기재로 한다. 상업적으로 이용가능한 예로는 3M (제품 615, 615S) 또는 테사(제품 8440)가 있다. 그러나, 휴대용 소비자 전자 제품에 있어서, 이러한 열가소성 열-활성 쉬이트는 단점이 있다. 이러한 적용에 있어, 주로 다이-컷(diecut)이 처리되고, 이 후에 그 형상을 변화시키기 때문에, 상기 단점들은 특히 적용 온도 및 압력하에서, "누출(oozing)"에 관련된 것이다.

<7> 반응성 열-활성 쉬이트가 사용될 수도 있다. 이는 탄성 중합체 성분이 높은 탄성을 가지는 경우, 상당히 좋은 차수 안정성을 갖는다. 더욱이, 반응성 수지는 교차결합 반응이 일어날 수 있게 하여, 결합 강도를 상당히 증가시킨다. 따라서, 예컨대, 상업적으로 이용(테사로부터 제품 8401) 가능한 바와 같이, 예컨대, 니트릴 고무 및 폐놀 수지를 기재로 한 열-활성 쉬이트를 이용할 수 있다. 그러나, 이러한 반응성 열-활성 쉬이트의 단점은 경화 조건에서 결합 강도에 의존한다. 특히 소비자 전자 장치는 대량으로 제조되고 각 구성 요소가 매우 짧은 주기로 제조되기 때문에 엄격한 요건이 부여된다.

<8> 니트릴 고무의 높은 유동 점성도는 열-활성 쉬이트에 높은 치수 안정성을 제공하며, 교차결합 반응으로 인하여, 금속 및 플라스틱에 높은 접착력을 부여한다. 그러나, 높은 치수 안정성 및 낮은 유동 캐페시티는 다른 단점을 갖는다: 높은 강도로 인하여, 열-활성 쉬이트는 낮은 온도에서 매우 빠르게 경화되며, 깨지기 쉽게 되고, 따라서 매우 낮은 온도에서 결합이 충격에 민감하고, 잘 깨지게 된다.

<9> 이제까지 열-활성 쉬이트는 이러한 고온 및 저온에서 모두 결합 강도가 높고, 따라서 광범위한 온도 범위를 커버할 수 있는 형태의 열-활성 쉬이트를 제조하는 것에 성공할 수 없었다.

<10> 이러한 종래기술에 비추어, 본 발명의 목적은 광범위한 온도 범위에서 기능을 하는 휴대용 소비자 전자 제품에 대하여, 금속 부분을 플라스틱에 고정하기 위한 열-활성 접착 쉬이트를 제공하는 것이다. 쉬이트는 -20°C 저온 충격 테스트에 견딜 수 있고, -20°C 내지 +50°C의 광범위한 온도범위에서 높은 결합 강도를 나타낼 수 있는 것이 유리하다.

<11> 본 발명에 따라, 이러한 목적은 하나 이상의 니트릴 고무(S1) 및 중량-평균 분자량(M_w)이 20 000g/몰 이하인 하나 이상의 카르복시-, 아민-, 에폭시- 또는 메타크릴레이트-말단 니트릴 부타디엔 고무(S2)의 혼합물, 및 스스로, 다른 반응성 수지와, 및/또는 (S1) 및/또는 (S2)와 교차결합할 수 있는 하나 이상의 반응성 수지를 기재로 하는 하나 이상의 열-활성 접착제를 포함하는 접착 쉬이트에 의해 달성 될 수 있다.

<12> 본 발명에 따른 니트릴 고무(S1) 및 작용기화 말단 니트릴 부타디엔 고무(S2)의 블렌드 및 하나 이상의 반응성 수지는 하기 특성들 중 하나, 바람직하게는 둘 이상, 보다 더 바람직하게는 모든 특성이 있다.

<13> a) 하나 이상의 유리 전이 온도가 10°C 초파이며, 하나 이상의 유리 전이 온도가 -20°C 미만이고,

<14> b) 시험 방법 A에 따라 측정된 낙하 높이가 실온 (RT)에서 1cm 보다 크며, -20°C의 온도에서 25cm 보다 크고,

<15> c) 시험 방법 B에 따라 측정된 결합 강도가 실온에서 3 N/mm^2 보다 크고, -20°C 의 온도에서 6 N/mm^2 보다 크다.

<16> 혼합물은 (블렌드와 같은) 마이크로 상-분리형, DSC (시차 또는 동적 주사 열량계, Dynamic Scanning Calorimeter)에서, 적어도 두 개의 다른 유리 전이 온도로 특징 되는 (블렌드와 같은) 마이크로 상-분리 형태인 것이 매우 유리하다.

<17> 본 발명에 따른 혼합물은 접착 쉬이트의 접착 특성에 있어 개선점을 나타내었다.

<18> 본 발명에 따른 혼합물의 바람직한 실시 형태에 있어서, 접착 특성에 있어서의 개선은 마이크로 상 분리, 및 매우 낮은 온도 (-20°C 미만) 및 높은 온도 ($> 10^\circ\text{C}$)의 두 유리 전이 온도의 개발(고온 및 저온에서의 접착 특성의 조합)에 의해 달성될 수 있다.

<19> 열역학적으로 양립하지 않는 중합체 사슬 영역의 화학 결합으로 인하여, 이러한 중합체는 마이크로 상 분리 특징을 나타낸다: 즉, 열역학적으로 양립가능한 중합체 사슬 영역이 결합하며, 이에 반하여, 열역학적으로 양립하지 않는 중합체 사슬 영역이 마이크로 상 분리되지 않고, 공간적으로 분리되는 영역으로 나누어진다. 조성물에 따라, 다른 구조 ("도메인 형성")의 상을 만든다. 본 발명을 위하여는, 마이크로 상 분리가 "이상적" 또는 "불완전" 구조를 생성하도록 측정되거나 또는 관찰될 필요가 없다.

<20> 마이크로 상 분리의 존재를 결정하는 전형적인 방법으로는, 예컨대,

- 착색제에 따라 다르게 상호작용하는 물질에 의한 투과 전자 현미경(TEM);
- 표면 위상기하학 (surface topology)을 통한 원자간력 현미경(AFM), 경도 또는 접착에 있어서의 대비;
- 물질/방사선 효과 단면에 있어 다른 상을 가지는 물질에서의 스캐터링법

<24> [중성자 스캐터링, X선미소각도산란법(small-angle x-ray scattering)];

<25> ● 시차주사열계량법(DSC) 또는 시차열분석(DTA)과 같은 열량법, 및 다른 연화점에 의해 상을 가지는 물질에 대한 유동학적 측정;

<26> ● 다른 역학에 의해 상을 가지는 물질들에 대한 NMR 스펜 확산.

<27> 마이크로 상 분리의 경우, 낮은 유리 전이 온도를 가지는 도메인은 저온 충격 강도 및 저온 점착성을 증가시키며; 고온에서의 도메인은 고온에서의 결합강도 및 압력 및 온도하에서 다이컷의 치수 안정성을 유지한다.

<28> 본원에 기술된 유리 전이 온도는 예를 들어, DSC에 의해서와 같은 준정상 상태(quasi-steady-state) 실험으로부터 얻어진 온도에 상응한다.

<29> 니트릴 고무(S1) 및 (S2)의 전체 중량 분율은, 반응성 열-활성 쉬이트의 전체 조성물에 대하여 바람직하게 25중량% 내지 70중량%, 보다 바람직하게 30중량% 내지 60중량%이다.

<30> 플라스틱에 대한 금속 부분의 결합을 위하여, 열-활성 쉬이트의 총 두께는 표면 거칠기, 만곡상태 또는 크기에 의존하여, 25 내지 $300 \mu\text{m}$ 이며; 특히 바람직한 실시 태양에 있어서, 총 두께는 50 내지 $250 \mu\text{m}$ 이다.

<31> 본 발명에 따른 열-활성 접착제는 하나 이상의 니트릴 고무(S1) 및 중량-평균 분자량이 $M_w \leq 20,000\text{g/mol}$ 인 하나 이상의 카르복시-, 아민-, 에폭시- 또는 메타크릴레이트-말단 니트릴 부타디엔 고무(S2)의 혼합물을 기재로 한다.

<32> 니트릴 부타디엔 고무는, 유로프렌(Euro프렌)TM(EniChem사로부터 공급), 또는 크리낙(Krynac)TM 및 페르부난(Perbunan)TM(Bayer사로부터 공급), 또는 브레온(Breon)TM 및 니폴 엔(Nipol N)TM(Zeon사로부터 공급)과 같이 상업적으로 이용가능하다. 수소화 니트릴 부타디엔 고무는 테브란(Therban)TM (Bayer 공급) 및 젠톨(Zetpol)TM(Zeon 공급)과 같이 상업적으로 이용가능하다. 니트릴 부타디엔 고무는 고온 또는 저온 중합된다.

<33> 니트릴 고무(S1)는 특히 아크릴로니트릴 분율이 15% 내지 45중량%인 것이 유리하다. 반응성 수지와의 완전한 상분리를 방지하기 위하여, 아크릴로니트릴 분율은 전체 SI 량에 기하여, 15중량% 보다 커야 유리하다.

<34> 니트릴 고무(S1)에 대한 다른 척도는 무니 점성도(Mooney viscosity)이다. 저온에서 높은 가요성을 갖도록 하여야 하기 때문에, 무니 점성도는 100 미만인 것이 바람직하다(100°C 에서 Mooney ML 1+4). 이러한 니트릴 고무의

상업적인 예로는 니폴(Nipol)TM N917[Zeon Chemicals]이 있다.

<35> 분자량이 $M_w \leq 20\ 000$ g/몰인 카르복실-, 아민-, 에폭시- 또는 메타크릴레이트-말단 니트릴 부타디엔 고무(S2)는 아크릴로니트릴 분율이 5 내지 30중량%이다. 최적의 혼화성을 얻기 위하여, 아크릴로니트릴 분율은 (S2)의 전체 분율에 기하여, 바람직하게 적어도 5중량% 보다 커야한다.マイ크로 상 분리를 얻기 위하여, DSC에서의 정적 유리 전이 온도는 바람직하게 -30°C 미만, 보다 바람직하게 -35°C 미만이다. 저온에서 높은 가요성을 갖도록 해야 하기 때문에, 27°C에서의 점성도는 3 000 000 mPas 미만, 매우 바람직하게 1 000 000 mPas 미만[브룩필드(Brookfield) DV II 장치, 스펀들 21, 회전속도 6 분⁻¹, 또는 DIN 53018에 따름].

<36> 이러한 니트릴 고무(S2)의 상업적으로 이용가능한 예로는 하이카(Hycar)TM [Noveon사로부터 공급]가 있다.

<37> 카르복시-말단 니트릴 부타디엔 고무로는, 카르복실산 수가 15 내지 45, 매우 바람직하게는 20 내지 40인 고무가 사용하기에 적합하다. 카르복실산 수는 카르복실산을 완전히 중화하는 데 필요한 KOH을 밀리그램으로 나타낸 값이다.

<38> 아민-말단 니트릴 부타디엔 고무로는 아민가가 25 내지 150, 보다 바람직하게 30 내지 125인 고무를 사용하는 것이 바람직하다. 아민가는 에탄올 용액내의 HCl에 대하여 적정에 의해 결정되는 아민 당량에 관한 것이다. 아민가는 고무 100 그램 당 아민의 당량을 100으로 나눈 값이다.

<39> 매우 바람직하게, 니트릴 고무(S1) 및 (S2)는 30% 니트릴 고무(S1) 대 70% 니트릴 고무(S2) 및 95% 니트릴 고무(S1) 대 5% 니트릴 고무(S2) 사이의 중량비로 사용된다. 보다 바람직하게, 니트릴 고무(S1) 대 니트릴 고무(S2)의 중량비는 40 대 60 및 70 대 30 사이이다. 특히, 평형 중량비, 즉 필수적으로 50 대 50의 중량비가 유리한 것으로 밝혀졌다.

<40> 열-활성 접착제 내의 반응성 수지 분율은 75% 및 30중량% 사이이다. 매우 바람직한 예들 중 하나가 에폭시 수지이다. 에폭시 수지의 중량-평균 분자량 M_w 은 중합성 에폭시 수지에 대하여 100g/몰 내지 10 000g/몰 미만이다.

<41> 에폭시 수지는, 예컨대, 비스페놀 A와 에피클로로히드린의 반응성 생성물, 에피클로로히드린, 글리시딜 에스테르, 에피클로로히드린과 p-아미노페놀의 반응 생성물을 포함한다.

<42> 바람직한 상업적으로 이용가능한 예로는 시바 게이지(Cibageigy)사로부터의 아랄다이트(Araldite)TM 6010, CY-281TM, ECNTM 1273, ECNTM 1280, MY 720, RD-2, 다우 케미컬(Dow Chemical)사로부터의 DENTM 331, DENTM 732, DENTM 736, DENTM 432, DENTM 438, DENTM 485, 쉘 케미컬(Shell Chemical)사로부터의 엡론(Epon)TM 812, 825, 826, 282, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1004, 1031 등; 및 유사하게 쉘 케미컬사로부터의 HPTTM 1071, HPTTM 1079를 포함한다.

<43> 통상적인 지방족 에폭시 수지의 예로는 비닐시클로헥산 디옥사이드, 예컨대, 유니온 카르바이드 코포레이션(Union Carbide Corp.)사로부터의 ERL-4206, ERL-4221, ERL 4201, ERL-4289 또는 ERL-0400가 포함된다.

<44> 사용할 수 있는 노볼락 수지의 예로는 셀라니즈(Celanese)사로 부터의 에피-RezTM 5132, 수미모토 케미칼(Sumitomo Chemical)사로 부터의 ESCR-001, 시바 게이지(Cibageigy)사로부터의 CY-281, 다우 케미컬(Dow Chemical)사로부터의 DENTM 431, DENTM 438, 니폰 카가쿠(Nippon Kayaku)사로부터의 Quatrex 5010, RE 305S, 다이 니폰 잉크 케미컬(Dai Nippon Ink Chemistry)사로부터의 에피클론(Epiclon)TM N673 또는 쉘 케미컬(Shell Chemical)사로부터의 에피코트(Epikote)TM 152을 포함한다.

<45> 반응성 수지로서 추가로, 멜라민 수지, 예를 들어 사이텍(Cytec)사로부터의 CymelTM 327 및 323이 사용될 수 있다.

<46> 반응성 수지로서 테르펜-페놀 수지, 예를 들어 NIREZTM 2019 [Arizona Chemical사로부터 공급]도 사용될 수 있다.

<47> 보다 바람직한 공정에 있어서, 반응성 수지로서 추가로, 페놀 수지, 예를 들어 YP 50[Tote Kasei사로부터 공급], PKHC[Union Carbide Corp.사로부터 공급], 및 BKR 2620[Showa Unionosei Corp.사로부터 공급]이 사용될

수 있다. 반응성 수지로서 추가로, 다른 페놀 수지와 함께, 페놀 레졸 수지를 사용할 수 있다.

<48> 반응성 수지로서 추가로, 폴리이소시아네이트, 예를 들어 코로네이트(Coronate)TM L[Nippon Polyurethane Ind.사로부터 공급], 데스모듀르(Desmodur)TM N3300 또는 모듀르(Mondur)TM 489[Bayer사로부터 공급]을 사용할 수 있다.

<49> 본 발명에 따른 접착 쉬이트의 바람직한 실시태양에 있어서, 접착력을 증진시키는 수지(접착성 강화 수지)가 열-활성 접착제의 전체 혼합물에 기하여, 30중량% 이하의 분율로, 블렌드에 참가되는 것이 매우 유리하다. 참가되는 접착성 강화 수지로는, 본 명세서에 기재되거나 공지된 접착성 강화 수지가 예외없이 모두 포함될 수 있다. 대표적인 예로는 피넨 수지, 인텐 수지, 및 로진, 이들의 불균등반응, 수소화반응, 중합반응, 및 에스테르화 반응된 유도체 및 염, 지방족 및 방향족 탄화수소 수지, 테르펜 수지 및 테르펜-페놀 수지, 및 C5, C9, 및 다른 탄화수소 수지를 포함한다. 이들의 임의의 조합 및 추가의 수지가 요건에 따라 생성되는 접착제의 특성을 조절하기 위하여 사용될 수 있다. 일반적으로, 고무(S1) 및/또는 (S2)와 양립가능한(가용성) 임의의 수지가 사용될 수 있으며; 특히 모든 지방족, 방향족, 및 알킬방향족 탄화수소 수지를 언급할 수 있고, 탄화수소는 단일 단량체, 수소화 탄화수소 수지, 기능성 탄화수소 수지, 및 천연 수지를 기재로 한 것이다. 참고문헌["Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", 저자 Donatas Satas (van Nostrand, 1989)]의 기재를 참고할 수 있다.

<50> 두 성분 사이의 반응을 촉진하기 위하여, 선택적으로, 혼합물에 가교제 및 촉진제를 첨가할 수 있다.

<51> 적합한 촉진제로는 예컨대, 이미다졸이 있으며, 상업적으로 이용가능한 것으로는 2M7, 2E4MN, 2PZ-CN, 2PZ-CNS, P0505, 및 L07N[Shikoku Chem. Corp.사로부터 공급] 또는 큐레졸(Curezol) 2MZ[Air Product사로부터 공급]이 있다. 또한, 적합한 가교제로는 HMTA (헥사메틸렌테트라민)이 있다.

<52> 또한, 추가로, 촉진제로서, 아민, 특히 3차 아민이 적합하다.

<53> 또한, 반응성 수지 외에, 가소제를 사용할 수 있다. 여기에서, 본 발명에 따른 하나의 바람직한 실시태양에 있어서, 폴리글리콜 에테르, 폴리에틸렌 옥사이드, 포스페이트 에스테르, 지방족 카르복실산 에스테르, 및 벤조산 에스테르를 기재로 한 가소제가 사용될 수 있다. 추가로, 방향족 카르복실산 에스테르, 고분자량 다이얼, 술폰 아미드, 및 아디프산 에스테르를 사용할 수 있다.

<54> 부가적으로, 충전제(예컨대, 섬유, 카본 블랙, 산화아연, 이산화티탄, 췌크, 고체형 또는 동공형 유리 비이드, 다른 물질의 마이크로스피어, 실리카, 실리케이트), 뉴클리에이터, 팽창제, 접착성-강화 첨가제 및 열가소제, 혼합제 및/또는 예컨대 1차 및 2차 항산화제 형태 또는 과안정화제 형태의 에이징 억제제가 첨가될 수 있다.

<55> 본 발명의 다른 바람직한 실시태양에 있어서, 추가의 첨가제, 예를 들어 폴리비닐포르말, 폴리아크릴레이트 고무, 클로로프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 메틸-비닐-실리콘 고무, 플루오로실리콘 고무, 테트라플루오로에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 부틸 고무, 및 스티렌-부타디엔 고무가 블렌드에 첨가될 수 있다.

<56> 폴리비닐부티랄은 부트바(Butvar)TM [Solutia사로부터 공급], 피올로폼(Pioloform)TM [Wacker사로부터 공급], 및 모위털(Mowital)TM [Kuraray사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다. 폴리아크릴레이트 고무는 니폴(Nipol) ARTM [Zeon사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다. 클로로프렌 고무는 바이프렌(Baypren)TM [Bayer 사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다. 에틸렌-프로필렌-디엔 고무는 켈탄(Keltan)TM [DSM사로부터 공급], 비스탈론(Vistalon)TM [Exxon Mobil사로부터 공급], 및 부나(Buna) EPTM [Bayer사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다. 메틸-비닐-실리콘 고무는 실라스틱(Silastic)TM [Dow Corning사로부터 공급] 및 실로프렌(Silopren)TM [GE Silicones사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다. 플루오로실리콘 고무는 실라스틱(Silastic)TM [GE Silicones사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다. 부틸 고무는 에소 부틸(Esso Butyl)TM [Exxon Mobil사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다. 스티렌-부타디엔 고무는 부나(Buna) STM [Bayer사로부터 공급], 유로프렌(Europrene)TM [EniChem사로부터 공급], 및 as 폴리사(Polysar) STM [Bayer사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다.

<57> 폴리비닐포르말은 포름바(Formvar)TM [Ladd Research사로부터 공급]와 같이 상업적으로 이용가능하다.

<58> 본 발명에 따른 추가의 바람직한 실시 태양에 있어서, 예를 들어, 하기 중합체 군으로부터 선택된 열가소성 물질: 폴리우레тан, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 삼원 공중합체, 폴리에스테르, 비-가소화 폴리염화비닐, 가소화 폴리염화비닐, 폴리옥시메틸렌, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 플루오르화 중합체, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아미드, 에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리에테르, 공중합아미드, 공중합 에스테르, 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 및 폴리이소부텐, 및 폴리(메타)아크릴레이트와 같은 추가의 첨가제가 블렌드에 첨가될 수 있다.

<59> 열-활성 쉬이트의 접착력은 추가의 의도적인 첨가에 의해 강화될 수 있다. 따라서, 첨가시 접착력을 증진시키는 예컨대, 폴리아민 공중합체 또는 폴리비닐 아세테이트 공중합체를 사용할 수 있다.

<60> **제조공정**

<61> 본 발명에 따른 혼합물은 열-활성 접착제로서 바람직하게 사용될 수 있다. 열-활성 접착제는 용액 또는 용융액 형태로 제조될 수 있다. 용액 형태로 제조하기 위하여는, 하나 이상의 우수한 용해도를 가지는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 혼합물을 제조하기 위하여, 공지의 교반 어셈블리, 예를 들어 혼합제(compounder)가 사용될 수 있다. 이를 위하여, 열을 가할 필요가 있을 수도 있다. 이어서, 열-활성 접착제가 특히 임시 백킹에 용액 또는 용융액으로부터 코팅된다. 용액으로부터 코팅된 후, 용매가 건조 터널에서 제거된다. 용융액으로부터 코팅하기 위하여, 미리 블렌드로부터 용매가 제거된다. 본 발명에 따른 하나의 바람직한 실시 태양에 있어서, 용매는 감압하에서 농축 사출 성형기에서 제거되며, 예컨대 동일하거나 또는 상이한 진공 단계에서, 용매를 바람직하게 증류 제거하도록 하며 원료 예비 가열기가 있는, 단축 또는 이축 압출기를 사용하여 행해질 수 있다. 이후, 용융 다이 또는 사출 다이를 통하여 코팅이 일어나며, 최적의 코팅 두께를 얻기 위하여 필요한 경우, 접착 필름을 신장하게 된다.

<62> 본 발명에 따른 추가의 바람직한 실시 태양에 있어서, 열-활성 접착제가 용융액으로부터 제조된다. 수지는 혼합기를 사용하거나 또는 이축 사출 성형기 또는 압출 성형기(planetary roller extruder)를 사용하여 블렌딩된다. 이 후, 용융액으로부터 다시 코팅이 일어나며, 바람직하게는 임시 백킹에서 다시 일어난다. 코팅은 용융 다이 또는 사출 다이를 통해, 필요한 경우 접착제 필름은 적합한 코팅 두께를 얻기 위하여 신장된다.

<63> 사용된 백킹 물질은 당업자에게 익숙한 전형적인 물질로서, 예를 들어 필름(폴리에스테르, PET, PE, PP, BOPP, PVC, 폴리아미드), 부직포, 포움, 직물, 직조 필름 및 릴리즈 페이퍼(글라신, HDPE, LDPE)등이 있다. 백킹 물질은 릴리즈 코팅에 의해 처리되어야 한다. 본 발명에 따른 하나의 바람직한 실시 태양에 있어서, 릴리즈 코팅은 실리콘 릴리즈 래커 또는 플루오르화 릴리즈 래커이다. 본 발명에 따른 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 열-활성 접착제가 직접 릴리즈 페이퍼 상에 코팅되며, 이 후, 전달 테일으로서 추가로 사용될 수 있다. 상대적으로 큰 코팅 두께를 형성하기 위하여, 두개 이상의 접착제 층이 함께 적층되는 것이 유리할 것이다. 열 및 압력 도입하에서 행해지는 것이 특히 바람직하다.

<64> **실시예**

<65> **시험방법:**

<66> **낙하시험(A) (도 1 및 3 참조)**

<67> 접착면적은 2cm^2 이다. 1.5mm 두께 및 2cm 폭의 알루미늄 플레이트(1)가 2cm 폭 및 3mm 두께의 폴리카보네이트(PC) 플레이트(2)에 본 발명에 따른 열-활성 접착 쉬이트(3)를 사용하여 접합한다.

<68> 제 1 단계에서, 200 μm 두께의 열-활성 쉬이트가 95°C 핫 플레이트의 도움으로 알루미늄에 적층된다. 릴리즈 쉬이트가 제거된다. A1 면을 통해 가열하면서, 시험편들을 가열 프레스에서 접합시켰다(비교: 도 3; 1=알루미늄 플레이트, 2=폴리카보네이트 플레이트, 3=열-활성 접착 쉬이트, 4=프레스 램, 5=압력). 5초 동안의 프레스 타임 및 5 바아의 압력에서, 180°C 가열-프레스 램에 의해, 열 활성화가 이루어진다.

<69> 이어서, 낙하 시험이 행해졌다(도면의 화살표: 낙하방향). 50g 중량(4)이 PC 플레이트에 고착된다. 전체 어셈블리를 다른 높이로부터 강철 플레이트 (5)로 낙하시킨다. 어느 높이에서, 열-활성 쉬이트에 의한 접합이 충격을 흡수하고, A1/PC 시험 작업편이 부서지지 않는가를 결정한다. 부가적으로 다른 온도에서도 시험이 행해진다.

<70> **결합 강도 B) (도 2 및 3 참조)**

<71> 결합 강도가 동진단시험(dynamic shear test)에 의해 결정된다(도 2 비교). 결합 면적은 2cm^2 이다. 본 발명에

따른 열-활성 접착 쉬이트(3)를 사용하여, 1.5mm 두께 및 2cm 폭의 알루미늄 플레이트(1)가 2cm 폭 및 3mm 두께의 폴리카보네이트 (PC) 플레이트(2)에 결합한다.

<72> 제 1 단계에서, 200 μm 두께의 열-활성 쉬이트가 95°C 핫 플레이트의 도움으로 알루미늄에 적층된다. 릴리즈 쉬이트가 제거된다. A1면을 통해 가열하면서, 시험편들을 가열 프레스에서 결합시켰다(비교: 도 3; 1=알루미늄 플레이트, 2=폴리폴리카보네이트 플레이트, 3=열-활성 접착 쉬이트, 4=프레스 램, 5=압력). 5초 동안의 프레스 타임 및 5 바아의 압력에서, 180°C 가열-프레스 램에 의해, 열 활성화가 이루어진다.

<73> 이어서, 시험 작업편을 서서히 힘 F를 증가시키면서, 지brick 기기(Zwick machine)에 의해 10mm/분으로 잡아당겨 분리시킨다. 측정 단위는 N/mm^2 로 표현되며, 시험 작업편(알루미늄 및 폴리폴리카보네이트)을 다른 것과 분리하여, 힘의 최대치를 측정한다. 하기의 다른 온도에서도 측정된다:

<74> -20°C, 0% 습도

<75> 23°C, 50% 습도

<76> 50°C, 50% 습도.

<77> 프레싱 및 열 활성화 직후, 측정이 행해진다. 프레스 및 열 활성화 직후, 각 온도 범위에 순응하기 위하여 30분간 대기하여, 측정이 행해진다.

휴대폰 시험(C)

<79> 폴리카보네이트 휴대폰 케이스에 알루미늄 트림 피스를 결합하기 위하여 200 μm 두께의 열-활성 쉬이트가 사용된다. 결합 면적은 약 4cm²이다. 180°C 및 5 바아에서, 5-초의 경화시간으로 가열 프레스를 이용하여, 결합시킨다. 결합 후, 24시간 동안 휴대폰을 -20°C까지 냉각시킨다. 이 온도에서 샘플을 하나씩 비튼다.

분자량 결정

<81> 다음과 같은 파라미터의 젤 투과 크로마토그래피에 의해 평균 분자량 M (중량 평균)을 결정한다:

<82> 용리액: THF10.1 부피% 트리플루오로 아세트산

<83> 예비-컬럼: PSS - SDV, 10 μm , ID 8.0mm x 50mm

<84> 컬럼: PSS-SDV, 10 μm 직선형, ID 8.0mm x 300mm

<85> 펌프 TSP P 100

<86> 유동속도: 0.5 ml/분

<87> 샘플농도: 1.5g/l

<88> 주입 시스템: TSP AS 3000 (100 μl 주입 부피)

<89> 온도: 25°C

<90> 점출기: 쇼덱스(Shodex) RI 71

<91> 내부 표준으로 틀루엔에 대하여 특정되었다.

<92> 컬럼의 컷오프 범위 내의 폴리스티렌 표준에 의해 산정되며(공지의 Mark-Houwink 상수 및 K 사용); 폴리스티렌 산정은 보편적으로 PMMA 산정으로 전환된다.

<93> 몰 평균 분자량 및 그 분포는 스트립법(WinGPC version 6.20)에 의해, 범용(PMMA)산정에 기초한 컴퓨터의 도움으로 계산되었다. 모든 도면은 "PMMA 몰 질량 해당량"이다.

참조 실시예 1)

<95> 50중량%의 브레온(Breon) N36 C80 (니트릴 고무)[Zeon사로부터 공급], 8중량%의 HMTA [Rohm & Haas사로부터 공급]와 블렌드화된 40중량%의 폐놀 노볼락 수지 듀레즈[Durez사로부터 공급] 33040 및 10중량%의 폐놀 레졸 수지 9610 LW[Bakelite사로부터 공급]을, 혼합기에서, 메틸에틸케톤내의 30% 농도 용액으로 제조하였다. 니딩(kneading) 시간은 20시간이었으며, 이어서, 열-활성 접착제는 용액으로부터 글라신 릴리즈 폐이퍼로 코팅되고, 100°C에서 10 분간 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100 μm 이었다. 이 두 겹을 롤 적층기에 의해 100°C의 온

도에서 함께 적층시켰다. 그 후 코팅 두께는 200 μm 이었다.

참조 실시예 2)

<97> 50중량%의 니콜(Nipol) N1094-80(니트릴 고무)[Zeon사로부터 공급], 10중량%의 HMTA [Rohm & Haas사로부터 공급]와 블렌드화된 40중량%의 폐놀 노볼락 수지 듀레즈[Durez사로부터 공급] 33040 및 10중량%의 폐놀 레졸 수지 9610 LW[Bakelite사로부터 공급]을, 혼합기에서, 메틸에틸케톤내의 30% 농도 용액으로 제조하였다. 니딩(kneading) 시간은 20시간이었다. 이어서, 열-활성 접착제는 용액으로부터 글라신 릴리즈 페이퍼로 코팅되고, 100°C에서 10 분간 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100 μm 이었다. 이 두 겹을 를 적층기에 의해 100°C의 온도에서 함께 적층시켰다. 그 후 코팅 두께는 200 μm 이었다.

실시예 3)

<99> 35중량%의 니콜(Nipol) N1094-80(니트릴 고무)[Zeon사로부터 공급], 15중량%의 CTBN 1300X13 CL (카르복시-말단 니트릴 부타디엔 고무, Noveon사로부터 공급, $M_w = 3150\text{g/mol}$, 500 000 mPas(27°C에서), 카르복실산 수 32, 아크릴로니트릴 분율 26중량%), 8중량%의 HMTA [Rohm & Haas사로부터 공급]와 블렌드화된 40중량%의 폐놀 노볼락 수지 듀레즈[Durez사로부터 공급] 33040 및 10중량%의 폐놀 레졸 수지 9610 LW[Bakelite사로부터 공급]을, 혼합기에서, 메틸에틸케톤내의 30% 농도 용액으로 제조하였다. 니딩(kneading) 시간은 20시간이었다. 이어서, 열-활성 접착제는 용액으로부터 글라신 릴리즈 페이퍼로 코팅되고, 100°C에서 10 분간 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100 μm 이었다. 이 두 겹을 를 적층기에 의해 100°C의 온도에서 함께 적층시켰다. 그 후 코팅 두께는 200 μm 이었다.

실시예 4)

<101> 30중량%의 니콜(Nipol) N1094-80(니트릴 고무)[Zeon사로부터 공급], 20중량%의 CTBN 1300X13 CL (카르복시-말단 니트릴 부타디엔 고무, Noveon사로부터 공급, $M_w = 3150\text{g/mol}$, 500 000 mPas(27°C에서), 카르복실산 수 32, 아크릴로니트릴 분율 26중량%), 8중량%의 HMTA [Rohm & Haas사로부터 공급]와 블렌드화된 40중량%의 폐놀 노볼락 수지 듀레즈[Durez사로부터 공급] 33040 및 10중량%의 폐놀 레졸 수지 9610 LW[Bakelite사로부터 공급]을, 혼합기에서, 메틸에틸케톤내의 30% 농도 용액으로 제조하였다. 니딩(kneading) 시간은 20시간이었다. 이어서, 열-활성 접착제는 용액으로부터 글라신 릴리즈 페이퍼로 코팅되고, 100°C에서 10 분간 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100 μm 이었다. 이 두 겹을 를 적층기에 의해 100°C의 온도에서 함께 적층시켰다. 그 후 코팅 두께는 200 μm 이었다.

실시예 5)

<103> 35중량%의 니콜(Nipol) N1094-80(니트릴 고무)[Zeon사로부터 공급], 15중량%의 ATBN 1300X45 (아민-말단 니트릴 부타디엔 고무, Noveon사로부터 공급, $M_w = 3750\text{g/mol}$, 375 000 mPas (27°C에서), 아민 수 30, 아크릴로니트릴 분율 18중량%), 8중량%의 HMTA [Rohm & Haas사로부터 공급]와 블렌드화된 40중량%의 폐놀 노볼락 수지 듀레즈[Durez사로부터 공급] 33040 및 10중량%의 폐놀 레졸 수지 9610 LW[Bakelite사로부터 공급]을, 혼합기에서, 메틸에틸케톤내의 30% 농도 용액으로 제조하였다. 니딩(kneading) 시간은 20시간이었다. 이어서, 열-활성 접착제는 용액으로부터 글라신 릴리즈 페이퍼로 코팅되고, 100°C에서 10 분간 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100 μm 이었다. 이 두 겹을 를 적층기에 의해 100°C의 온도에서 함께 적층시켰다. 그 후 코팅 두께는 200 μm 이었다.

실시예 6)

<105> 30중량%의 니콜(Nipol) N1094-80(니트릴 고무)[Zeon사로부터 공급], 20중량%의 ATBN 1300X45 (아민-말단 니트릴 부타디엔 고무, Noveon사로부터 공급, $M_w = 3750\text{g/mol}$, 375 000 mPas (27°C에서), 아민 수 30, 아크릴로니트릴 분율 18중량%), 8중량%의 HMTA [Rohm & Haas사로부터 공급]와 블렌드화된 40중량%의 폐놀 노볼락 수지 듀레즈[Durez사로부터 공급] 33040 및 10중량%의 폐놀 레졸 수지 9610 LW[Bakelite사로부터 공급]을, 혼합기에서, 메틸에틸케톤내의 30% 농도 용액으로 제조하였다. 니딩(kneading) 시간은 20시간이었다. 이어서, 열-활성 접착제는 용액으로부터 글라신 릴리즈 페이퍼로 코팅되고, 100°C에서 10 분간 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100 μm 이었다. 이 두 겹을 를 적층기에 의해 100°C의 온도에서 함께 적층시켰다. 그 후 코팅 두께는 200 μm 이었다.

결과:

<107> 본 발명에 따른 열-활성 접착 쉬이트 3 내지 6이 참조 실시예 1 및 2의 두 실시예와 동일한 방식으로 시험 되었다. 참조 실시예 1은 니트릴 고무 및 아크릴로니트릴 분율이 36중량%인 열-활성 표준 접착제를 기재로 하는 활성 쉬이트를 나타낸다. 참조 실시예 2는 니트릴 고무 및 아크릴로니트릴 분율이 23중량%인 열-활성 표준 접착제를 기재로 하는 활성 쉬이트를 나타낸다. 모든 실시예들은 결합 알루미늄을 폴리카보네이트 PC에 결합하기 위하여(흔히 예컨대, 휴대폰 제조에서의 용도), 동일한 경화 조건하에서 사용된다. 결합 후, 작업편들이 낙하 시험된다. 결과를 표1에 나타내었다. 각 낙하 높이는 cm로 기재하였다.

<108> 표 1:

실시예	RT에서의 시험 방법	-20°C에서의 시험 방법
참조 1	> 150cm	8cm
참조 2	> 150cm	15cm
3	> 150cm	70cm
4	> 150cm	80cm
5	> 150cm	60cm
6	> 150cm	90cm

<110> 표1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3 내지 6은 -20°C에서, 상당히 우수한 저온 쇼크 민감성을 나타내며, 이는 더 높은 낙하 높이에 반영되었다. 실온에서는 반대로, 편차가 매우 작았으며, 모든 실시예들이 쇼크에 대한 높은 내성을 나타내었다.

<111> 또한, 결합 강도가 예컨대 다른 온도에서 측정되었다. 결합/경화 조건은 모든 실시예에서 동일하게 유지되었다. 결과를 표2에 나타내었다.

<112> 표 2:

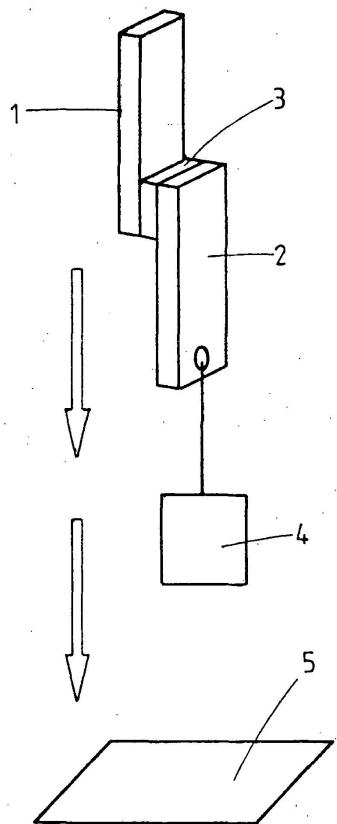
실시예	RT에서의 시험 방법	+50°C에서의 시험 방법	-20°C에서의 시험 방법
참조 1	4.3 N/mm ²	1.5 N/mm ²	4.8 N/mm ²
참조 2	3.9 N/mm ²	1.0 N/mm ²	5.5 N/mm ²
3	4.2 N/mm ²	2.0 N/mm ²	10.1 N/mm ²
4	4.8 N/mm ²	2.3 N/mm ²	12.2 N/mm ²
5	4.0 N/mm ²	1.6 N/mm ²	9.8 N/mm ²
6	5.1 N/mm ²	2.1 N/mm ²	13.5 N/mm ²

<114> 표2로부터 알 수 있는 바와 같이, 저온에서, 특히 결합강도가 본 발명에 따른 실시예 3 내지 6의 경우, 가장 컸다. 이는 본 발명이 탁월한 저온 충격 강도와 함께, 상당히 우수한 저온 특성 양상을 나타냄을 설명하고 있다.

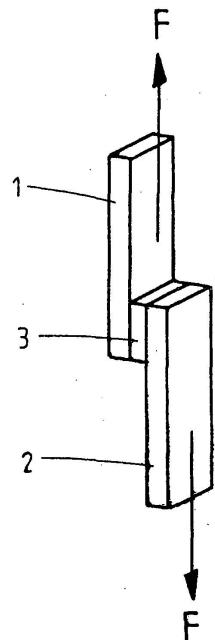
<115> 최종 시험에 있어서, 실제 사용에 관련하여, 휴대폰 외피를 알루미늄 트림 피스에 결합시켰다. 휴대폰을 -20°C의 온도에서 비틀었다. 참조 실시예 1 및 2의 경우, 매우 쉽게 결합이 해체되었다. 이에 반하여, 본 발명에 따른 실시예 3 내지 6의 경우, 저온에서도 아무 문제없이 비틀어졌으며, 따라서 저온에서 상당히 우수한 접착능을 보여주었다. 실온에서는 6가지 실시예들이 모두 문제없는 성능 및 높은 접착수준을 나타내었다.

도면

도면1



도면2



도면3

