(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09J 133/08
C09J 7/02

(45) 공고일자 2005년05월18일
(11) 등록번호 10-0390685
(24) 등록일자 2003년06월27일

(21) 출원번호 10-1997-0707442
(22) 출원일자 1997년10월17일
번역문 제출일자 1997년10월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/004965
국제출원일자 1996년04월09일
(65) 공개번호 10-1999-0007919
(43) 공개일자 1999년01월25일
(87) 국제공개번호 WO 1996/33246
국제공개일자 1996년10월24일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 아이슬란드, 일본, 북한, 대한민국,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 케냐,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 영국,

(30) 우선권주장 08/425812 1995년04월20일 미국(US)

(73) 특허권자
미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자
알버트 아이. 에버레어츠
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427

마크 디. 푸게뜨
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427

브레들리 에스. 몸칠로비치
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오.박스 33427

(74) 대리인
나영환
이상섭

심사관 : 김성수

(54) 점착화된아크릴접착제

요약

본 발명은, 하기 (a)와 (b)를 포함하는 출발 물질의 중합 반응 생성물(A)와, 성분 (a)와 (b)의 합량 100 중량부 당 1 내지 75 중량부의 점착제(B)를 포함하며, 상기 성분 (B)는 상기 출발 물질내에 존재하거나 또는 존재하지 않을 수 있고, 상기 점착제는 탄화수소 공급원료로부터 제조된 수백색의 수소화된 수지를 포함하며, (i) 공급원료내 단량체의 중량 %를 기준으로 50% 이상의 보유된 방향족성; (ii) 65 내지 120 ℃의 연화점; 및 (iii) 1800 이하의 Mz을 갖고; (iv) 실질적으로 7000 이상의 분자량 분율은 실질적으로 포함하지 않는 접착제를 제공한다: (a) 알킬기내에 4 내지 20 개의 탄소원자를 함유하는

비-3급 알킬 알콜의 1종 이상의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르를 포함하는 25 내지 100 중량부의 중합성 성분; 및 (b) 성분 (a)와 공중합 가능하며, 1종 이상의 강화 단량체를 포함하는 0 내지 75 중량부의 중합성 성분((a)와 (b)의 합이 100 중량부임).

명세서

기술분야

본 발명은 점착화된 아크릴 접착제 및 점착화된 압감성 아크릴 접착제에 관한 것이다.

배경기술

고온 용융 접착제, 열 활성 접착제, 및 압감성 접착제를 비롯한 아크릴 접착제는 다양한 기재, 예를 들면 금속, 페인트 표면, 플라스틱 등을 접착시키기 위한접착제로서 해당 기술 분야에 공지되어 있다. 아크릴 접착제, 특히 감압성 아크릴접착제는 투명성 및 우수한 노화 특성 면에서 유명하다. 아크릴 감압성 접착제의 제조는, 예를 들어 미국 특허 제 Re 24,906호(울리치), 제4,181,752호(마텐스 등), 제4,952,650호(영 등) 및 제4,569,960호(블레이크)를 비롯한 다수의 참고 문헌에 개시되어 있다. 아크릴 접착제의 다용성에도 불구하고, 전형적인 아크릴 접착제가 용이하게 접착하지 못하는 특정 유형의 자동차 페인트 및 저에너지 올레핀 표면과 같은 특정의 기재가 실재한다. 이러한 유형의 표면에 대한 아크릴 접착제의 접착력을 개선시키기 위해서, 즉 보다 강한 점착력을 발현시키기 위해서 많은 노력들을 해오고 있는데, 통상적으로 실시되어 온 것은 베이스 아크릴 접착제를 점착화시키는 것이였다. 다양한 유형의 점착화 수지(tackifying resin)로는 페놀 개질 테르펜, 폴리비닐 시클로헥산 및 폴리(t-부틸 스티렌)과 같은 탄화수소 수지와, 로진의 글리세롤 에스테르 및 로진이 펜타에리치톨 에스테르와 같은 로진 에스테르를 들 수 있다.

대부분 감압성 아크릴 접착제의 높은 용해도 파리미터 및 이러한 접착제와 많은 점착화 수지 간의 특이적인 잠재적 상호반응의 존재 때문에, 제조업자가 사용 할 수 있는 점착화 수지를 선택하는 것은 제한되어 있다. 하나의 분류로서, 탄화수소계 점착성 수지, 특히 수소화된 탄화수소 수지는 전형적으로 비극성 특성 때문에 극성 아크릴 접착제 제제에 부적합하다.

로진산계 점착화 수지와 선택된 페놀 개질 테르펜 및 α-피넨계 수지는 다양한 아크릴 감압성 접착제에서 양호하게 작용한다. 그러나, 이러한 제한된 범위의 점착성 수지를 아크릴 접착제에 사용하는 것과 관련해 몇가지 문제점이 계속 존재한다. 점착화된 아크릴 압감성 접착제 제제는 변색되거나 또는 황색화되는 경우가 많다. 이러한 점착화된 아크릴 감압성 접착제의 황색 외관은 그러한 많은 점착화 수지 교유의 독특한 황색 색조에 직접적으로 기인한 것이다. 노화(aging) 및 노광시, 이러한 변색은 수지의 착색도가 가벼운 경우에도 훨신 더 두드러질 수 있다. 점착화제가 없는 아크릴 접착제는 전형적으로 우수한 노화 성질을 갖는다.

또한, 점착화된 아크릴 감압성 접착제는 흐려짐이 나타날 수도 있는데, 이것은 많은 아크릴레이트 감압성 접착제 조성물에서 발견되는 특징적인 투명도가 상실된다는 것을 말해준다. 이러한 흐려짐(cloudiness)은 점착화 수지와 아크릴 중합체와의 제한적인 또는 불완전한 상용성을 말해주는 것이다. 저하된 상용성은, 점착성 의 손실 또는 박리 접착력의 저하에 의해 입증되는 바와 같이, 노화시 접착제 특성의 열화를 야기시킬 수 있다. 일부 경우에는, 아크릴 단량체, 중합체, 올리고머, 및 이들의 혼합물을 포함하는 접착제 조성물에 점착호 수지를 첨가하면, 투명하면서 상용성을 나타낼 수 있다. 그러나, 용매를 제거하거나 접착제를 경화시킨 후 또는 노화시에는, 접착제가 흐려질 수 있는데, 이것은 점착화제와 아크릴 중합체 사이에 어느 정도 불상용성이 있음을 말해주는 것이다.

또한, 점착화 수지가 벌크 아크릴 중합 반은 중에 존재하는 경우에는, 점착화된 아크릴 접착제의 투명성 및 안정성에 있어서 이러한 손실들뿐만 아니라 다른 유해한 역효과도 관찰할 수 있다. 점착화 수지의 첨가에 의해 야기되는 바람직하지 못한 효과로는, 점착화 수지의 구조에 따라 달라지긴 하나, 점착화 수지가 사슬 전이제 또는 사슬 말단화제로서 작용하는 경우 중합 반응의 억제 또는 지연 및/또는 최종 중합체 구조의 변경을 들 수 있다. 그러한 효과는 점착화 수지의 존재 하에 중합된 아크릴레이트의 성능 및 안전성생 악영향을 미칠 수 있다. 또한, 사슬 말단화는 바람직하지 못할 정도로 높은 잔류 휘발성 물질을 발생시킬 수 있다.

미국 특허 제4,243,500호 및 제4,311,759호(글레논)에는, 단일 작용성 아크릴레이트, 이 단량체에 용해되어 있는 실질적으로 포화된 점착화 수지, 비결정성 탄성 중합체 물질 및 방사선에 반응하는 개시제를 포함하는 점착화된 감압성 접착체가 기재되어 있다.

미국 특허 제5,028,484호(마틴 등)에는, 광중합된 아크릴레이트에 폴리(t-부틸)스티렌 점착화 수지 5 내지 50 부를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 상기 아크릴레이트는 알킬기 내에 4내지 12개의 탄소 원자를 갖고 있으며, 극성 단량체 0 내지 15 부 또는 중간 극성 단량체 0 내지 30 부와 공중합할 수 있다.

미국 특허 제4,988,742호(문 등)에는, 아크릴 삼원중합체를 점착화시키는데수소화된 로진 에스테르 점착화 수지를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 미국 특허 제4,726,982호(트레이노 등)에는, 아크릴산 에스테르와 N-비닐 락탐과의 점착화된 가교 결합된 공중합체를 개시하고 있다. 유럽 특허 출원 제0-342,808에는, 수소화된 로진 에스테르에 이해 점착화된 아크릴 중합체가 개시하고 있다.

미국 특허 제5,130,375호(버나드 등)에는, 아크릴 감압성 접착제의 특성을 개질시키는 데 반응성 로진계 점착화제를 사용하는 방법이 개시되어 있는며, 이로써 개선된 고온 성능 및 박리 접착력을 지닌 접착제가 제조되었다. 방사선에 의한 경화시, 상기 점착화제는 중합체 골격과 가교 결합 또는 그라프트화 반응을 한다.

유럽 특허 출원 제196,844호(제이콥 등)에는, 아크릴 라텍스를 점착화시키 는 데 점착화제 에멀젼을 사용하는 방법이 개시하고 있다. 상기 점착화제는 방향족 단량체 10 중량% 내지 60 중량%와 조합된 C-5 또는 $(C-5)_2$를 주성분으로 한다.

유럽 특허 출원 제383,497호(예돈 등)에서는, 부틸 아크릴레이트 40 중량% 이상을 포함하는 아크릴 중합체를 점착화시키는 데 2,000 이하의 Mw 및 35% 내지 85%의 방향족 함량을 지닌 비수소화된 탄화수소 수지를 사용하는 방법이 개재되어 있다. 수지의 상용성은 건조된 새로운 코팅의 투명성에 의해 판단하였다.

미국 특허 제5,013,784호, 제5,095,065호 및 제5,164,441호, 그리고 PCT 특허 출원 WO 90/15111호 및 WO 91/18070호(상기 모든 특허들은 엑손(EXXON)에 양도됨)에는, 향상된 박리 강도와 높은 응집성을 지니고 있는 점착화된 아크릴 공중합체 라텍스를 제조하기 위한 조성물 및 방법을 기재하고 있다. 이러한 방법에 관한 설명에서는, 점착제는 단량체에 용해되고, 중합 반응 동안에 존재한다. 상기 점착화제는 수소화된 수지, 탄화수소, 로진 또는 폴리테르펜로서 정의된다. 주위 온도하에 단량체 중에서의 점착화제의 용해도는 점착화제를 선택하는 기준으로서 사용하지만, 최종 중합체에서의 점착화제 상용성에 관해서는 언급되어 있지 않다.

상기 탄화수소는 약 500 내지 약 5,000의 평균 분자량과 10 중량% 이상의 방향족 함량을 가진 수지로서 정의된다. 박리 시험 및 전단 시험은 건조 직후에 실시하였으며, 점착화제의 상용성 경향을 밝힐 수 있는 장 기간의 노화 시험은 전혀 실시되지 않았다. 또한, 건조된 접착제에 대한 투명성의 필요 요건들이 전혀 기재되어 있지 않다. 즉, 점착성이지만 흐린 상태의 접착제가 여전히 허용되고 있다.

우수한 노화 특성 및 광 안정성을 갖는 투명한 점착화된 아크릴 접착제 조성물에 대한 지속적으로 요구되어 왔다.

또한, 극성 아크릴 접착제 및 그러한 혼합물에 전형적으로 존재하는 비혼화성에 내성이 있는 수소화된 탄화수소 점착화 수지를 포함하는 안정하고 투명한 점착화된 접착제 조성물에 대한 요구가 있어 왔다.

또한, 점착화 수지가 (메타)아크릴레이트 및 다른 자유 라디칼 중합 가능한단량체와의 벌크 중합, 특히 방사선 중합을 실질적으로 방해하지 않은 점착화된 아크릴 접착제 조성물에 대한 요구가 있어 왔다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은,

(a) 알킬기가 4개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 비3급 알킬 알콜의 1 종 이상의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르를 포함하는 중합성 성분 25 중량부 내지100 중량부, 및

(b) 상기 성분 (a)와 공중합 가능하고 1종 이상의 강화 단량체를 포함하는 중합성 성분 0 중량부 내지 75 중량부[상기 성분 (a)와 성분 (b)의 합계는 100 중량부임]

를 포함하는 출발 물질의 중합 반응 생성물(A)과, 상기 성분 (a)와 성분 (b)의 합계 100 중량부 당 1 중량부 내지 75 중량부의 점착화제(B)를 포함하는 접착제를 제공한다.

성분 (B)는 상기 출발 물질에 존재하거나 또는 존재하지 않을 수 있다. 상기 점착화제는 탄화수소 공급 원료로부터 제조한 수백색(水白色)의 수소화된 수지를 포함한다. 이러한 점착화제는 (i) 공급 원료내 단량체의 중량%를 기준으로 하여 50% 이상의 보유된 방향족성, (ii) 65"C 내지 120'c의 연화점, (iii) 1800 미만의 Mz, 및 (그) 실질적으로 7000을 초과하지 않는 분자량 분율을 갖는다.

본 발명의 추가 특징 및 이점은 이하의 상세한 설명에서 기재되어 있으므로,

그러한 설명으로부터 일부 명백히 이해할 수 있고, 본 발명의 실시에 의해 인지할수 있다. 본 발명의 목적 및 다른 이점은, 본 명세서에서 기술된 상세한 설명 및 특허 청구 범위에서 구체적으로 지적한 방법 및 물품에 의해 실현되고 달성될 수 있다.

전술한 일반적인 설명과 후술한 상세한 설명은 예시적 설명으로서, 청구된 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 접착제는, 공급 원료 내의 단량체 양을 기준으로 하여 50 % 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상의 보유된 방향족성을 가지는수백색의 수소화된 방향족 탄화수소 점착화 수지에 의해 점착화된 아크릴 중합체이다. 이 보유된 방향족성 범위는 70% 내지 95%인 것이 바람직하고, 80% 내지 95%인 것이 보다 바람직하다.

유용한 점착화 수지는 약 500 내지 1800, 바람직하게는 약 600 내지 1500, 가장 바람직하게는 약 650 내지 1200의 Z 평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에 있어서, 점착화 수지는 약 700 내지 1100의 Z 평균 분자량을 갖는다. 이 Z 평균 분자량은 1500 미만인 것이 바람직하고, 1200 미만인 것이 보다 바람직하며, 1000 미만인 것이 가장 바람직하다.

또한, 유용한 점착화 수지는 2.5 미만, 바람직하게는 약 2.1 미만, 가장 바람직하게는 1.9 미만의 다분산도(polysidpersity)(Mw/Mn)을 지닌 좁은 분자량 분포를 갖는다. 분자량 특성은, 폴리스티렌 검정 시약을 사용하여 하기 수학식 1에 따라 폴리이소부틸렌 검량 기준으로 전환시킴으로써 겔 투과 크로마토그래피에 의해서 측정된다.

[수학식 1]

$$\log(Mw_{폴리이소부틸렌}) = 1.1 \times \log(Mw_{폴리스티렌}) - 0.517$$

상기 절차는 본 발명에 참고 인용한 WO-A-91-07472호(루빈호)에 상세히 기재되어 있다.

이러한 점착화 수지의 연화점(ASTM E-28에 의해 측정한 링 앤드 볼(Ring and Ball) 연화점)은 전형적으로 약 40℃ 내지 약 120℃ 범위, 바람직하게는 약 65℃ 내지 약 100℃ 범위 내에 존재한다.

수소화 후의 수지는 투명하고 본질적으로 무색이다. 수지는 수백색인 것이 바람직하다. " 수백색" 수지는 약 2 미만의 용융 가드너 색(Gardner color)을 갖는 수지로 정의한다. 특히, 바람직한 수지는 약 1 미만의 용융 가드너 색을 갖는다.

또한, 수지는 수소화 후의 초기 색이 톨루엔 중에서 24 세이볼트(Saybolt)(10% 용액) 이상으로 나타내 보이는 것이 바람직하다.

유용한 점착화 수지는, 주로 방향족 단량체의 촉매 중합에 의해 생산될 수 있는 수소화된 석유 탄화수소 수지이다. 중합 및 수소화 후, 이러한 방향족 단량체는 핵자기 공명(NMR)으로 측정했을 때 20% 이상의 방향족 프로톤, 보다 바람직하게는 24% 이상의 방향족 프로톤을 보유한다. 방향족성은 일반적으로 허용되는 절차를 이용하여 프로톤 NMR(^{1}H-NMR) 분석에 의해 측정한다. "보유된 방향족성"은 수소화전 중합된 수지의 프로톤 NMR에 의한 방향족성에 대한 수소화된 수지의 프로톤 NMR에 의한 방향족성 비율이다. 그 절차는 W0-A-91-07472호(루빈호)에 상세하게 기재되어 있다.

점착성 수지는,

(a) 0 중량% 내지 40 중량%의 사슬 전이제의 중합 혼합물의 존재 하에서 약 135℃ 내지 220℃의 비점을 갖고 40 중량% 이상의 비닐 방향족 단량체 함량을 포함하는 증기 열분해 증류물, 또는 이들의 분류물을 프리델-크라프트(Friedel-Craft) 중합 반응 조건 하에 중합시키는 단계; 및

(b) 75% 이상의 방향족성이 보유하도록 상기 (a)의 생성물을 촉매 하에 수소화시키는 단계

에 의해 제조할 수 있다.

점착화 수지는 중간 유분 증류물(Heartcut Distillates) 또는 HCD로서 정의되는 석유 분류물과 0 중량% 내지 40 중량%의 사슬 전이제를 촉매 하에 중합 시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다. 수지는 전형적으로 하기 표 1의 성분을 포함하는 비닐 방향족 스트림으로로부터 제조한다

[표 1]

성분	전형적인 범위	전형적인 중간 유분 증류물
스티렌	1 ~ 15	8
스티렌의 알킬 유도체	15 ~ 40	25
인덴	5 ~ 20	10
인덴의 알킬 유도체	3 ~ 15	10
비반응성 성분	15 ~ 76	47

이들 스트림은, 충분한 비닐 방향족 함량을 포함하거나 또는 그렇게 포함하도록 개질도니 것이라면 약 135℃ 내지 220℃의 비점을 갖는 증기 분해 석유 증류물 또는 이것의 분류물로부터 유도할 수 있다. 예를 들어, 본질적으로 순수한 스티렌 성분은 스티렌을 제외하고 상기 설명에 적합한 시판 중인 석유 증류물 생산물에 첨가할 수 있다. 이러한 방식에서는, 스티렌 11.4%, 스티렌 알킬 유도체 31.6%, 인덴 17.1%, 인덴 알킬 유도체 5% 및 비반응성 성분 34.9%를 포함하는 비닐 방향족 단량체가 적당한 수지 공급 원료인 것으로 확인되었다.

탄화수소 수지의 중합은, 일반적으로 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제 4,078,132호(레퍼트)의 교시 내용에 따라 달성한다. 이 교시 내용에 의하면, 분지쇄형 지방족 올레핀은 사슬 전이제로서 중합 중에 도입되어 연화점의 저하 및 분자량 분포의 축소를 모두 달성한다. 상기 특허가 실질적으로 비방향족 불포화 열가소성 수지의 제조를 다루고 있지만, 그 교시 내용은 중간 유분 증류물을 포함하는 스트림을 공급하거나 또는 비닐 방향족 단량체(들)를 포함하는 스트림을 공급하여 높은 방향족 전구 물질 수지를 생성시키는 데 적용할 수 있으며, 이 전구 물질 수지는 수소화시키는 경우 본 명세서에 설명된 방향족 점착화 수지를 생성할 수 있다. 이 공급 스트림은 중합성 단량체의 총중량을 기준으로 하여 40% 이상, 바람직하게는 50% 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함해야 한다.

미국 특허 제4,078,132호의 중합 방법은, -20℃ 내지 100℃, 바람직하게는 30℃ 내지 80℃의 중합 온도에서, 염화알루미늄($AlCl_3$)과 같은 프리델-크라프트 촉매의 존재 하에, 그리고 분지쇄형 반응성 올레핀 사슬 전이제, 바람직하게는 이소아밀렌, 디메이트 또는 이들의 혼합물의 존재 하에 실시하는 경우에 특히 적합하다. 대다수 분지쇄형 반응성 올레핀 화합

물은, 상기 미국 특허 제4,078,132호에 기재된 바와 같이 적절한 양으로 사용하는 경우 효과적이다. 이소아밀렌과 같은 일부 화합물은 보다 큰 반응성을 가지므로, 유리하게도 연화점 및 분자량 분포를 조절하는 데 소량만을 또는 비닐 방향족 공급 스트림의 총량을 기준으로 하여 10 중량% 내지 20 중량% 범위, 바람직하게는 10 중량% 내지 15 중량% 범위이다. 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제4,514,554호(휴 등)에 기재되어 있는 처리 조건들은, 이소아밀렌을 함유한 석유 분류물의 공급 원료의 중합에 대한 설명을 포함한다.

수소화는, 일반적으로 본 명세서에서 참고 인용한 미국 특허 제4,629,766호 (말라테스타 등)에 교시된 내용에 따라 달성할 수 있지만, 다른 종래의 수소화 수단도 사용할 수도 있다. 전형적으로, 200℃ 내지 300℃의 온도는 10 kg/cm^2 내지 300 kg/cm^2 의 압력에서 사용하고, Ⅷ족 금속, 예를 들면 니켈, 팔라듐, 코발트, 루테늄, 플라티늄 및 로듐, Ⅵ족 금속, 예를 들면 텅스텐, 크롬 및 몰리브덴, Ⅶ족 금속, 예를 들면 망간 및 구리 등의 수소화 촉매 또는 수소화 처리 촉매를 사용한다. 이들 금속은 단독으로 또는 2 종 이상 금속의 조합으로, 금속 형태로 또는 활성 사용할 수 있고, 직접 사용하거나 또는 알루미나 또는 실리카-알루미나와 같은 고체 지지체 상에 사용할 수 있다. 바람직한 촉매는, 미국 특허 제4,629,766호에 기재되어 있는 바와 같이, 2 중량% 내지 10 중량%의 니켈과 10 중량% 내지 25 중량%의 텅스텐을 함유하고, 120 m^2/g 내지 300 m^2/g 범위의 새로운 촉매 표면적을 갖는 감마-알루미나 지지체 상에 황화니켈-텅스텐을 포함하는 촉매이다. 수소화는, 전형적으로 20 atm 내지 300 atm(2.03×10^5 N/m^2 내지 3.09×10^7 N/m^2), 바람직하게는 150 atm 내지 250 atm(1.52×10^7 N/m^2 내지 2.53×10^7 N/m^2)의 수소 압력 하에 실행한다. 방향족 수지의 수소화에 대한 추가 설명은 미국 특허 제3,926,878호와 WO-A-91/07472 호에 기재되어 있다.

수소화는, 75% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상의 방향족성을 보유하도록, 효과적인 촉매를 사용하여 적절한 온도, 압력, 및 시간 하에 수행하는 것이 바람직하다. 수소화 처리의 최대적합화는 상기 방법에 따라 실험적으로 달성할 수 있다.

본 발명의 접착제는, 1종 이상의 알킬 아크릴레이트 단량체 약 25 중량부 내지 100 중량부 및 강화 공동단량체(co-monomer) 약 0 중량부 내지 75 중량부를 포함하는 출발 물질로부터 제조한다.

본 발명의 실시에 유용한 아크릴레이트는, 약 0℃ 이하, 바람직하게는 -20℃ 미만의 단독 중합체 유리 전이 온도를 갖는 것들이다. 유용한 알킬 아크릴레이트단량체는 알킬 부위 내에 4개 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개 내지 18 개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 4개 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 비3급 알킬 알콜의 단일 작용성 (메타)아크릴산 에스테르이다. 유용한 알킬 아크릴레이트 단량체의 예로는, n-부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

약15℃ 이상, 바람직하게는 25℃ 이상의 단독 중합체 유리 전이 온도(T_g)를 갖는 단일 에틸렌계 불포화 강화 공단량체는 아크릴레이트 단량체와 공중합하는 것이 바람직하다. 유용한 공중합성 단량체의 예로는, 메타(아크릴)산, 이타콘산, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N,N-디메틸 아크릴아미드와 같이 치환된 (메타)아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 말레인 무수물 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 다른 적당한 극성 단량체로는 알킬 치환체의 탄화수소에 대한 에스테르기의 상대적인 양이 많고, 단량체가 고급 알킬 치환된 아크릴레이트 및 비닐 에스테르 보다 큰 용해도 파라미터를 갖고 있는 단일 작용성 불포화 단량체를 들 수 있다. 이러한 단량체의 예로는,메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트,비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 등이 있다. 이소보르닐 아크릴레이트와 같은 비극성 단량체도 사용할 수 있다.

강화 공단량체를 사용하는 경우, 알킬 아크릴레이트는 100 중량부의 총량을 기준으로 하여 조성물 내에 약 25 중량부 내지 99 중량부의 양으로 존재하고, 강화 공단량체는 1 중량부 내지 75 중량부의 양으로 존재한다. 각 유형 단량체의 유용한 양은 접착제의 원하는 특성에 따라 달라진다. 15℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고 있는 단량체를 보다 많은 양, 예를 들어 약 40 중량부 내지 75 중량부로 사용하면 열 활성 접착제 조성물이 제공하는 반면, 보다 적은 양, 예를 들어 약 40 중량부 미만으로 사용하면 감압성 접착제 조성물이 제공될 수 있다.

일반적으로, 출발 물질은, 단량체와 공단량체와의 합계 100 중량부 당 2 중량부 이상의 공단량체를 포함하는 것이 바람직하고, 5 중량부 이상의 공단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 감압성 접착제의 경우, 공단량체의 바람직한 범위는 단량체와 공량체와의 합계 100 중량부 당 약 1 중량부 내지 약 30 중량부인 것이 바람직하다. 공단량체가 아크릴산 또는 메타크릴산인 감압성 접착제의 경우, 공단량체의바람직한 범위는 단량체와 공단량체의 합계 100 중량부 당 1 중량부 내지 15 중량부이다.

본 명세서에 사용한 공중합체라는 용어는 삼원 중합체, 사원 중합체 등을 포함하는 것이다. 극성 공단량체는, 산, 아미드, 무수물, 락탐, 니트릴과 같은 강한 수소 결합 성능을 갖는 단량체와, 저급 알킬(1개 내지 3개의 탄소 원자) 아크릴레이트 및 저급 알킬(1개 내지 3개의 탄소 원자) 비닐 에스테르와 같은 중간 극성 공단량체를 포함한다.

탄화수소 수지(즉, 점착화제)는 약 1 pph 내지 75 pph(알킬 아크릴레이트 단량체와 임의의 선택적 공단량체(들)와의 합계 100 중량부 당 중량부)의 양으로 사용할 수 있다. 전형적으로, 탄화수소 수지는 접착제 내에 약 2 pph 내지 50 pph의 양으로 존재한다. 탄화수소 수지는, 3 pph 내지 45 pph의 양으로 존재하는 것이 바람직하고, 약 5 pph 내지 약 30 pph의 양으로 존재하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 실시에 있어서, 점착화 수지는 1종 이상의 아크릴레이트 단량체와 극성 공단량체와의 공중합체인 아크릴 접착제와 조합하는 것이 특히 유용하다. 일반적으로, 보다 높은 단독 중합체 유리 전이 온도를 갖고 있는 공단량체, 특히 아크릴산과 같은 극성 공단량체를 첨가하면, 접착제의 응집력 형성되어 전단 강도가 향상하게 된다. 시판용 수소화된 탄화수소 점착화 수지는 수소 결합 극성 단량체를 갖는 극성 단량체 또는 아크릴 중합체와 상용성이 없는 경우가 많고, 이러한 점착화된 접착제는 보통 낮은 전단 강도을 가지며, 접착제가 일정한 기간에 걸쳐 노화됨에 따라 기재에 대한 접착력이 저하된다. 본 발명의 접착제는 투명하고 실질적으로 무색인 것이 바람직하다.

본 발명의 실시에 있어서, 아크릴 중합체는 에멀젼 중합, 용매 중합, 벌크 중합, 자외선, 전자빔, 및 감마선을 사용한 공정을 비롯한 방사선 중합의 종래 기법을 비롯한 기법으로 중합할 수 있는데, 이에 국한되는 것은 아니다. 출발 물질은, 중합 개시체, 중합성 성분 (a)와 성분 (b)를 중합시키는 데 효과적인 유형의 열 개시제 또는 광 개시제를 효과적인 양으로 포함할 수 있다.

용매 중합은 해당 기술 분야에 공지되어 있으며, 미국 특허 Re 24,906호 (울리치)와 제4,554,324호(휴스만 등)에 같은 각종 문헌에 기재되어 있다. 요약하건대, 이 중합 절차는 단량체, 에틸렌 아세테이트와 같은 적당한 용매, 및 임의의 사슬 전이제를 반응 용기에 첨가하고, 이어서 자유 라디칼 개시제를 첨가한 후, 질소를 사용하여 정화시킨 다음, 배치 사이즈(batch size)와 온도에 따라 다르지만 반응이 완결될 때까지 전형적으로 약 1 시간 내지 20 시간의 범위에서, 반응 용기를 고온, 전형적으로 약 40℃ 내지 100℃로 유지시킴으로써 수행한다. 적당한 자유 라디칼 개시제로는, 예를 들어 바조(VAZO)라는 상품명으로 듀퐁 컴퍼니(Dupont Company)가 시판하고 있는 개시제가 있다. 구체적인 예로는 바조(상품명) 64(2,2′-아조비스(이소부티로니트릴)와 바조(VAZO)(상품명) 52를 들 수 있다. 또한, 적당한 개시제로는 t-부틸 히드로퍼옥사이드와 같은 히드로퍼옥사이드, 및 벤조일 퍼옥사이드 및 시클로헥산 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드를 들 수 있다. 탄화수소 수지는 중합하기 전에 단량체에 첨가할 수 있거나, 또는 중합한 후에 접착제 혼합물에 첨가할 수도 있다.

또한, 에멀션 중합은 미국 특허 Re 24,906호에 기재되어 있는데, 그 에멀션중합에서는, 단량체를 반응 용기 내에서 유화제 및 적당한 개시제와 함께 증류수에 첨가하고, 질소를 사용하여 정화시킨 후, 반응이 완결될 때까지 전형적으로 약 25℃ 내지 80℃ 범위의 온도로 가열한다. 마찬가지로, 탄화수소 수지는 중합 전에 단량체에 첨가할 수 있거나, 또한 중합 후에 접착제 혼합물에 첨가할 수도 있다.

또한, 본 발명의 접착제는, 단량체, 점착화 수지, 및 자유 라디칼 개시제를 포함하는 접착체 조성물을 중합체 필름과 같은 평평한 기재 상에 코팅시키고, 낮은 산소 대기, 즉 1000 ppm 미만, 바람직하게는 500 ppm 미만에서, 중합이 실질적으로 완결될 때까지, 즉 잔류 단량체가 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만이 될 때 까지 에너지원에 노출시키는 벌크 중합 방법에 의해 제조할 수도 있다.

대안으로, 예를 들면 중합체 필름으로 조성물을 밀봉함으로써, 충분하게 산소가 없는 대기를 제공할 수 있다. 한 실시태양에서는, 중합하기 전에 코팅된 접착제 조성물의 상부를 그 필름으로 덮을 수 있다. 또다른 실시태양에서는, 접착제 조성물을 임의로 봉할 수도 있는 파우치 내에 넣고, 열 또는 자외선과 같은 에너지에 노출시켜 접착체를 형성시킨다. 접착제는 사용하기 위해 파우치로부터 꺼낼 수 있거나, 또한 파우치를 고온 용융 코팅기에 이송하여 기재에 코팅시킴으로써 테이프 또는 다른 유형의 접착제 코팅된 기재를 제조할 수 있다. 후자의 경우에 있어서, 파우치 재료는 파우치 내의 접착제에 의해 고온 용융 상태에서 코팅 가능해야 하고, 접착제의 소정의 최종 특성에 악영향을 미쳐서는 안된다.

접착제 조성물은 실질적으로 무용매인 것이 바람직하다. 본 명세서에 사용한 바와 같이, "실질적인 무용매"라는 것은 많은 양의 용매를 사용하지 않고, 즉 코팅 조성물의 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만, 보다 바람직하게는 추가 용매를 전혀 첨가하지 않고 제조한 접착제를 의미한다. 접착제의 제조 방법는 접착제로서 사용되는 단량체의 중합에 이용되는 공정 뿐만 아니라 최종 물품, 예를 들면 접착제를 지닌 테이프를 제조하는 코팅 과정 중의 공정을 포함한다. "용매"라는 용어는 물과 공정 중에 휘발되는 종래의 유기 용매를 모두 의미한다. 이러한 유기 용매로는, 예를 들면 톨루엔, 헵탄, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 및 이들의 혼합물이 있다.

또한, 모두 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제4,619,979호(코트노르 등)과 제4,843,134호(코트노르 등)에 기재되어 있는 연속적인 자유 라디칼 중합 방법과 같은 다른 중합 방법이 본 발명의 접착제를 제조하는 데 이용 할 수 있다.

본 발명의 접착제는 전술한 중합 방법 중 어느 하나에 의해 고온 용융 접착제 및/또는 열 활성 접착제로 제제화할 수 있다. 열 활성 접착제는 실질적으로 실온에서 비점착성이지만, 가열했을 때 점착성을 갖게 되는 접착제이다.

본 발명의 바람직한 실시에서는, 탄화수소 점착화 수지를 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴 시럽 내에 용해시킨다. 본 명세서에 사용한 바와 같이, 시럽은, 코팅 가능한 점도, 즉 이용된 코팅 방법에 따라 다르지만 바람직하게는 약 300 cps 내지 10,000 cps 이상으로 점증된 혼합물을 의미하며, 그 예로는 단량체가 부분적으로 중합되어 시럽을 형성하는 혼합물 및 실리카 등과 같은 충전제에 의해 점증된 단량체 혼합물이 있다. 본 발명의 시럽은, 해당 기술 분야에 공지되어 있고, 열 에너지, 또는 자외선과 같은 방사선에 의해 활성화 될 수 있는 자유 라디칼 개시제에 의한 단량체의 부분 중합으로 제조하는 것이 바람직하다. 일부 예에서는, 시럽에 추가 단량체 뿐만 아니라 추가 광 개시제 및 다른 보조제를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 1종 이상의 자유 라디칼 개시제는 효과적인 양으로 아크릴레이트 단량체 또는 시럽에 첨가된다. 이어서, 이 혼합물은 박리 코팅에 의해 임의로 코팅될 수 있는 투명한 폴리에스테르 필름과 같은 기재상에 코팅하고, 질소 농후 대기 하에 자외선에 노출시켜 감압성 접착제를 제조한다. 대안으로, 코팅된 접착제를 제 2 박리 코팅된 폴리에스테르 필름으로 덮음으로써 산소를 배출시킬 수 있다. 자외선은 약 350 nm의 피크와 약 20 mW/sq ㎠ 미만의 세기를 가지고 대부분의 방출 스펙트럼의 약 280 nm 내지 400 nm인 자외선 램즈에 의해 제공되는 것이 바람직하다. 이어서, 접착제를 가교 결합시키거나 추가로 경화시키기 위해, 제2 에너지원에 접착제를 노출시길 수 있다. 그러나 에너지원으로는 열, 전자 빔, 감마선, 및 수은 아크 램프와 같은 높은 세기의 자외선 램프를 들 수 있다. 유용한 탄화수소 점착화 수지는 접착체의 탁도 또는 불투명도에 의해 입증되는 바와 가팅, 조성물에 함유된 후에 상 분리를 일으키지 않코, 중합 공정을 억제(즉, 완전히 중단) 또는 지연시켜 바람직하지 못할 정도로 높은 잔류 단량체/휘발성 올리고머 함량을 야기시킬 수 있는 황색과 같은 색을 부여하지 않기 때문에, 본 발명의 접착제 조성물은 자외선에 의해 중합시키는 것이 특히 적합하다.

또다른 실시태양에 있어서, 접착제 조성물은 열 활성화된 개시제를 사용한다. 조성물은 제1 박리 처리된 필름 상에 코팅하고, 제2 박리 처리 필름으로 덮은 후, 이 복합체를 열 전이 유체 내에 넣고 중합이 이루어질 정도의 충분한 온도로 가열할 수 있다.

유용한 자유 라디칼 개시제로는 열 개시제 및 광 개시제를 들 수 있다. 유용한 열 자유 라디칼 개시제의 예로는 전술한 용매 중합에서 언급한 것들을 들 수 있다. 바람직한 실시태양에서는 개시제가 광 개시제이며, 그 예로는 2,2-디메톡시-2-2-페닐아세토페논과 같은 치환된 아세토페논, 벤조인 메틸 에테르와 같은 벤조인 에테르, 아니소인 메틸 에테르와 같은

치환된 벤조인 에테르 및 2-메틸-2-히드록시프로피오페논과 같은 치환된 α-케톨을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 또한, 공중합체 광 개시제도 유용하다. 광 개시제는, 광 개시제의 유형과 분자량에 따라 단량체와 임의의 공동단량체와의 합계 100 중량부 당 약 0.001 중량부(pph) 내지 약 5 pph의 양으로 사용할 수 있다. 바람직한 양의 범위는 약 0.1 pph 내지 약 1 pph이다.

또한, 감압성 접착제는 보다 큰 전단 강도를 제공하기 위해 가교 결합시킬 수도 있다. 방사선 경화의 경우, 유용한 가교제로는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만 이에 국한되지 않은 미국 특허 제4,379,201호(헤밀만)에 개시된 것들과 같은 다작용성 아크릴레이트, 미국 특허 제4,329,384호(베슬리 등), 제4,330,590호(베슬리) 및 제4,391,687호(베슬리)에 개시된 것들과 같은 공중합성 방향족 케톤 공단량체, 오가노실란, 벤조페논, 이소시아네이트, 및 비스아미드를 포함한다.

이 가교제는 일반적으로 약 0.002 pph 내지 약 5 pph, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5 내지 pph의 양으로 포함된다. 사용량은 가교제의 작용기 양 및 분자량, 그리고 접착제의 원하는 특성에 따라 달라진다.

본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제4,554,324호(휴스만 등)에 개시되어 있는 공중합성 거대 단량체와 같은 물리적 가교제가 사용될 수 있다. 거대 단량체의 유용량은 약 1 pph 내지 20 pph 범위, 바람직하게는 2 pph 내지 10 pph 범위이다.

다른 보조제는, 접착제의 원하는 최종 특성에 영향을 끼치지 않은 한, 원하는 특성을 이루는 데 필요한 양으로 조성물에 포함될 수 있다. 유용한 보조제로는 염료, 안료, 실리카, 소수성 실리카, 셀룰로오스, 섬유, 유리 비이드 또는 중합체 비드, 중합체 입자, 전기 또는 열 전도성 입자를 들 수 있다.

감압성 접착제는, 접착제 물질이 박리 라이너 상에 스트립 형태로 제공되어 있는 전자 테이프로서, 운반층이 접착제의 2개 층 사이에 삽입되어 있는 이중 코팅 테이프로서, 또는 접착제가 영구 배킹 상에 제공되어 있는 감압성 접착 테이프로서 제공될 수 있다. 박리 라이너의 예로는, 1개 이상의 주표면, 바람직하게는 양 주표면이 실리콘, 퍼플루오로폴리에테르, 테플론(TEFLON)(상품명) 등과 같은 박리제에 의해 처리되어 있는 종이, 중합체 필름, 직포 또는 부직포를 들 수 있다. 영구 테이프 배킹으로는 종이, 아크릴 포움, 폴리에틸렌 포움, 우레탄 포움과 같은 발포된 시이트, 중합체 필름 및 시이트, 금속 호일, 및 직포와 부직포를 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 이중 코팅 테이프의 운반층으로는 영구 테이프 배킹에 유용한 것들을 들 수 있고, 테이프의 각 면에 상이한 접착제를 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 제1 감압성 접착제는 운반층의 한 면 상에 배치되고, 제2 접착제는 운반층의 나머지 다른 한 면 상에 배치된다. 제2 접착제는 동일하거나 상이한 유형의 감압성 접착제, 예를 들면 아크릴, 합성 고무, 천연 고무, 또는 실리콘 감압성 접착제, 고욘 용융 또는 열경화성 접착제일 수 있다. 본 발명의 테이프는 접착제 전사 테이프를 배킹 또는 운반체에 적층시키거나 또는 접착제 조성물을 운반체의 배킹 상에 코팅하고 그 현상에서 경화시킴으로써 제조할 수 있다.

발포계 감압성 접착제 테이프가 필요한 경우, 단량체 또는 시럽은 미소구를 포함할 수 있다. 유용한 미소구는 직경상 약 5 ㎛ 내지 200 ㎛, 바람직하게는 약 10 ㎛ 내지 80 ㎛의 크기를 가질 수 있다. 시중으로부터 구입할 수 있는 적당한 미소구로는, 케마 노드 플라스틱(Kema Nord Plastics)에서 "익스판셀(Expancel)"이란 상품명으로 시판 중인 팽창 가능한 미소구 및 마츠모토 유시 세이야쿠(Matsumoto Yushi Seiyaku)에서 "마이크로펄(Micropearl)"이란 상품으로 시판중인 미소구를 들 수 있다. 미소구는 가열시 발포되며, 발포된 형태로 접착제 조성물에 함유되거나 또는 미발포된 형태로 접착제 조성물에 첨가한 후 가열시킴으로써 발포계 테이프를 제공할 수 있다. 또한, 유리 또는 미소구 또는 세라믹 미소구도 사용할 수 있다. 미소구의 유용량은 감압성 접착제 조성물의 약 2 부피% 내지 약 75 부피% 범위이다.

또한, 발포계 테이프는, 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제4,415,615호 (에스메니 등)에 교시되어 있는 감압성 접착제 조성물을 발포시킴으로써 제조할 수 있다.

대안으로, 본 발명의 감압성 접착제를 사용하는 테이프는, 미국 특허 제 4,894,259호(쿨러), 제4,818,610호(짐머만 등), 및 제4,895,738호(짐머만 등)에 개시되어 있는 것들과 같은 방법에 의해 다층 테이프로 제조할 수도 있다.

본 발명의 접착제는, 열가소성 올레핀, 열가소성 우레탄, 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 고무, 웨더스트립핑(weatherstripping) 재료, 자동차 차체 측면 모울딩, 자동차 페인트 표면, 다른 플라스틱 표면 및 금속과 같은 저에너지 표면을 비롯한 다양하면서 상이한 표면들을 용이하게 접착시키는 데 유용하다. 또한, 접착제는 라벨, 의약용 접착 테이프, 장식용 테이프, 외과용 드레이프 등을 제조하는 데 사용할 수 있다.

본 발명의 접착제는 실온에서 3일 동안 노화시킨 후에 11N/dm 이상의 90°박리 접착력에 의해 나타난 바와 같이, 자동차 페인트에 특히 유용하다.

하기 실시예들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위해 제공한 것으로, 본발명을 제한하는 것은 아니다.

시험 방법

정지 전단 강도 시험 1

1.27 cm × 2.54 cm 스트립의 감압성 테이프를, 20 mil(0.51 mm) 두께로 양극 처리된 약 2.54 cm × 5.08 cm의 알루미늄 판넬에 적층화시킨다. 동일한 크기의 제2 판넬을 2.54 cm 가 중첩되도록 상기 테이프 상에 배치하고, 판넬의 말단을 서로 반대 방향으로 연장시킨다. 이어서, 샘플을 6.8 kg의 스틸 로울러로 로울링하여 판넬에 대한 샘플의 전체 접촉 면적이 1.27 cm × 2.54 cm가 되도록 한다. 제2 판넬로 사용되는 기재는 스테인레스 스틸(SS)이거나 또는 하기 박리 접착력 시험에서 설명되는 바와 같은 페인트 유형을 나타내는 페인트화된 판넬이다. 이 제조한 판넬을 실온, 즉 약 21℃에서 1 시간 이

상 동안 유지시킨다. 이어서, 판넬을 70℃ 오븐에 넣고, 박리 모드 실패를 방지하기 위해서 수직으로부터 2°되게 배치한 다음, 500 g의 추를 샘플의 자유 말단에 메단다. 평량한 샘플이 그 판넬로부터 낙하하는데 소요되는 시간을 분 단위로 기록한다. 어떠한 파손도 10,000 분 이내에 일어나지 않는다면, 시험을 중단하고, 결과를 10,000 + 분으로 기록한다.

정지 전단 강도 시험 2

이 시험은 ASTM D3654M-88에 따라 수행한다. 1.27 cm의 폭과 약 6 cm의 길이를 갖고 있는 시험 샘플을 최소 압력으로 스테인레스 스틸 시험 판넬에 부착시키고, 시험 판넬과 2 cm 중첩되게 한다. 테이프의 자유 말단은 박리 표면에 의해 일시적으로 지지되어 있다. 2kg의 경질 고무로 피복된 스틸 로울러를 사용하여 6 회 왕복으로 샘플을 로울링하고, 이 샘플을 절단하여 스테인레스 스틸 판넬에 12.7 mm × 12.7 mm로 중첩시킨다. 이어서, 스테인레스 스틸을 수직으로부터 약 2 °되게 시험 스탠드에 장착하고(이것은 접착제 테이프가 스테인레스 판넬로부터 박리되는 것을 방지함), 1 kg 하중을 테이프 말단에 메단다. 파손에 소요되는 시간을 분 단위로 기록한다. 10,000 분 이후에, 시험을 중단한다. 파손이 곧바로 일어나면, 접착제 파손 모드를 기록한다.

90°박리 접착력

감압성 접착제 시이트를 5 mil(0.127 mm)의 두께로 **양극** 처리된 알루미늄 시이트에 적층화시킨다. 1.27 cm × 11.4 cm인 테이프의 스트립을 상기 시이트로부터 절단하고, 하기 베이스코트/클리어 코트의 자동차 페인트 조성물 중 어느 하나로 페인팅한 금속 기질에 부착시킨다.

RK-8010, 듀퐁 컴퍼니 제품

E-176, 바스프(BASF) 제품

UCC-1000, 피피지 인더스트리이스(PPG Indurstries) 제품

RK-3939, 듀퐁 컴퍼니 제품

RK-8004, 듀퐁 컴퍼니 제품

이어서, 6.8 kg의 경질 고무 로울러를 사용하여 상기 스트립을 전체 4 회 왕복으로 로울링을 한다. 시험 하기 전에, 샘플을 하기 조건 하에 노화시킨다.

A - 실온에서 5 초

B - 실온에서 20 초

C - 실온에서 3 일

D - 70℃에서 5 일

노화시킨 후, 상기 판넬을 인스트론(Instron)(상품명) 인장 시험 기기에 장착하여 상기 테이프를 30.5 cm/분 및 1.27 cm/분의 속도 하에 90°각도로 박리한다. 결과를 0.5 인치 당 파운드로 측정하여 N/dm으로 환산한다.

180°박리 접착력

이 시험은 ASTM D3330-87에 따라 수행한다. 1.27 cm의 폭과 약 20 cm의 길이를 갖고 있는 시험 샘플을 시험 판넬의 한 말단에 부착시킨다. 나머지 다른 말단은 스트립이 시험 판넬과 접촉하지 않도록 고정한다. 이어서, 2 kg의 경질 고무로 피복된 스틸 로울러로 스트립을 로울링하여 각종 시간 간격 동안 방치시킨다. 사용된 시험 판넬과 방치 시간을 각 샘플마다 구체화한다. 이어서, 테이프의 자유 말단을 2 번 후퇴시켜, 폴리프로필렌 표면으로부터 30 cm/분의 박리 후진 속도 또는 유리 표면으로부터 228 cm/분의 박리 후진 속도로 180°박리를 측정한다. 이어서, 박리력을 측정한다. 다른 지시사항이 없는 한, 모든 실패 모드는 시험 기재에서 점착성을 갖는다.

탄화수소 수지

이하 실시예에서 사용된 방향족 탄화수소 점착화 수지는 진술한 개시 내용에 따라 제조하는데, 하기 표 2에 기재한 성질들을 특징으로 한다.

[표 2]

탄화수소 수지의 성질

연화점		98℃
겔 투과 크로마토그래피 분자량	Mw(중량 평균)	520
	Mn(수 평균)	330
	Mw/Mn(다분산도)	1.6
	Mz(Z 평균)	900
방향족성[1] ,%		27
유리 전이 온도(DSC 중점)		51℃
세이볼트 색(Saybolt Color)(톨루엔 중의 10% 용액)		28
노화된 가드너 색(용매 중의 50% 용액), 175℃에서 5 시간		5
용융 가드너 색		< 1
왁스 담점[2]		70℃
휘발량, 중량%(175℃에서 5 시간)		1.2

[1] % 방향족성 프로톤(방향족 단량체 베이스의 약 95%)
[2] 20부의 에스코렌(Escorene) EVA UL7750, 40 부의 수지, 40 부의 파라핀 왁스(65℃ MP)

실시예

실시예 1

압감성 접착제 조성물은, 이소옥틸 아크릴레이트(IOA) 54 부, 부틸 아크릴레이트(BA) 36 부, 아크릴산(AA) 10 부 및 벤질 디메틸 케탈 광개시제[사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)에서 시판 중인 에스카큐어(Escacure)(상품명) KB-1]0.4부를 밀폐된 용기에 내에서 혼합하고 질소로 저화시킴으로써 제조하였다. 질소로 계속 정회시키면서, 약 0.15 mW/cm^{2}의 세기를 부여하기 위해서 검정색 테이프로 부분적으로 테이핑한 자외 흑광[제너랄 일렉트릭 컴퍼니(General Electric Co.)에서 시판 중인 GE F15T8 BL]으로 조성물에 방사시켜, 산업상 표준 G 단위에 따라 측정했을 때 약 3000 cps의 코팅 가능한 점도를 갖는 시럽을 제조하였다. 상기 시럽에 벤질 디메틸 케탈 0.16 부, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-s-트리아진 0.15 부, 탄화수소 수지(상술함) 20 부 및 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.06 부를 더 첨가하였다. 혼합시킨 후, 상기 혼합물을 실리콘 박리 코팅으로 코팅된 투명한 폴리에스테르 필름 상에 약 0.076 mm의 두께로 나이프 코팅시킨 후, 질소 불활성 체임버(50 ppm 산소)에서 350 nm 부근에서 최대 값을 지닌 300 nm 내지 400 nm의 방출 스펙트럼의 90%를 갖고 있는 형광 검정 램프에 노출시켰다. 이러한 공정에 의하여, 감압성 접착제 전사 테이프를 형성시켰다. 램프를 코팅된 웨브 상하에서 사용하였고, 빛의 세기는 2.2 분 동안 1.2 mW/cm^2(G 단위)이였으며, 4.4 분 동안 2.2 mW/cm^{2}로 증가시켰다.

발포 시이트 재료는 미국 특허 제4,415,615호(에스메이 등)에 교시되어 있는 바와 같이 제조하고, 폴리아미드 수지로 프라이머 처리하였다. 이어서, 감압성 접착제 전사 테이프를 발포 시이트 재료에 열로 적증화시켰다.

감압성 접착제 코팅된 발포 시이트 재료를, 90°박리 접착력에 대하여 상술한 절차에 따라 시험하고, 그 결과를 표 3에 기재하였다. 또한, 감압성 접착제의 물리적 외관 뿐만 아니라 휘발량(vol.)도 기재하였다.

실시예2-4

실시예 2는, 탄화수소 수지 10 pph를 접착제에 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 제조하였다. 실시예 3 및 실시예 4는, 트리아진을 삭제하고, 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1 pph와 트리메틸올프로판트리아크릴레이트를 0.1 pph 첨가한다는 것을 제외하고는, 실시예 1 및 실시예 2와 같이 각각 제조하였다. 모든 샘플을 발포 시이트 재료에 적층시켜, 실시예 1에서 상술한 바와 같이 제조하고 시험하였다.

비교 실시예 C1-C7

점착화 수지를 생략하거나 하기와 같은 시판용 수지를 사용한 것을 제외하고는, 비교 실시예 C1-C3은 실시예 1과 같이 제조하고, 비교예 C4-C7은 실시예 3과 같이 제조하였다.

C1 - 점착성 수지 존재 무

C2 - 20 부의 리갈레즈(Regalrez)(상품명) 6108[헤라클레스 인코포레이티드(Hercules, Inc.) 제품]

C3 - 20 부의 리갈레즈(상품명) 3102[헤라클레스 인코포레이티드 제품]

C4 - 점착화 수지 무함유

C5 - 20 부의 포랄(Foral)(상품명) 85[헤라클레스 인코포레이티드 제품]

C6 - 20 부의 리갈레즈(상품명) 6108

C7 - 20 부의 리갈레즈(상품명) 3102

[표 3]

시험 데이터

실시예	외관	[1]휘발량	[2]박리 접착력 - N/dm 30.48 cm/분				[2]박리 접착력 - N/dm 1.27 cm/분			
		중량%	A	B	C	D	A	B	C	D
1	투명	1.6	179	294	396	588	151	203	326	333
2	투명	1.1	130	168	214	637	63	91	249	364
C1	투명	0.5	88	109	158	609	32	39	105	354
C2	불투명/백색	1.2	77	84	193	581	39	39	70	354
C3	불투명/백색	1	81	116	129	571	46	60	77	354
3	투명	1.8	175	186	399	627	151	245	298	371
4	투명	1.2	121	175	245	641	67	119	200	364
C4	투명	0.6	84	112	172	571	35	60	109	326
C5	투명/황색	3.8	210	231	533	574	60	112	294	343
C6	불투명/백색	1.4	77	109	98	606	42	49	105	350
C7	불투명/백색	1.2	88	88	168	--	46	60	119	350

[1]휘발량 - 가열하기 전과 121℃에서 2 시간 동안 가열한 후 중량을 측정하여, 중량%로 표시한 휘발량.
[2]박리 접착력 시험을 위한 페인트 표면은 RK-8010임.

상기 표 3의 데이터는, 본 발명의 자외선 방사로 경화시킨 감압성 접착제가 투명하고, 휘발량을 증가시키는 일 없이 페인트 기재에 대하여 개선된 박리 접착력을 나타낸다는 것을 보여 준다.

실시예 5

감압성 접착제 조성물은, 단량체 조성이 IOA 46.25 부, BA 46.25 부 및 AA 7.5 부로 이루어진다는 것을 제외하고는, 실시예 3(상술한 탄화수소 수지 점착화제20 pph를 사용함)와 같이 제조하였다. 이 접착제를 실시예 1과 같이 제조한 포움에 적층시켜서, 다양한 자동차 페인트 기재 상에서 시험하였다. 시험 결과를 표 4에 기재하였다.

비교예 C8

감압성 접착제 테이프는, 20부의 탄화수소 수지를 삭제했다는 것을 제외하고는, 실시예 5와 같이 제조하였다. 시험 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4]

자동차 페인트 상에서의 시험

시험 기재	시험	실시예 5	비교예 C8
E-176	90 ° 박리 접착력 - N/dm - A	242	84
	90 ° 박리 접착력 - N/dm - B	336	133
	90 ° 박리 접착력 - N/dm - C	525	216
UCC	90 ° 박리 접착력 - N/dm - A	221	95
	90 ° 박리 접착력 - N/dm - B	273	133
	90 ° 박리 접착력 - N/dm - C	501	221
RK-3939	90 ° 박리 접착력 - N/dm - A	371	154
	90 ° 박리 접착력 - N/dm - B	448	224
	90 ° 박리 접착력 - N/dm - C	511	529
E-176	정지 전단 - 158°F에서의 분	10,000 +	10,000 +
SS	정지 전단 - 158°F에서의 분	10,000 +	10,000 +
무	휘발량 - %	1.19	0.8

상기 표 4의 데이터는, 본 발명의 감압성 접착제가 탄화수소 수지를 갖지 않은 조성물과 비교했을 때 다양한 페인트 기재에 대하여 우수한 접착력 형성을 나타낸다는 것을 보여 준다.

실시예 6

접착제 조성물은, 이소옥틸 아크릴레이트(IOA) 45 부, 아크릴산(AA) 10 부 및 벤질 디메틸 케탈 광 개시제[사토머 컴퍼니에서 시판 중인 에스카큐어(상품명) KB-1] 0.4 부를 용기에 내에서 혼합함으로써 제조하였다. 상기 용기를 질소로 정화시키고, 계속해서 질소를 살포시키면서, 상기 혼합물 약 0.15 mW/cm^{2}의 산업상 표준 G 단위에 따른 세기의 흑광 자외선 램프[제너랄 일렉트릭 컴퍼니에서 시판 중인 GE F15T8 BL)에 노출시켜, 약 3000 cps의 점도를 갖는 시럽을 제조하였다. 이어서, 상기 시럽에 부틸 아크릴레이트 45 부, 1,6-헥산디올디아크릴레이트 0.1 pph, 트리아크릴레이트[래드큐어(Radcure)에서 구입한 OTA-800) 0.1 pph, 탄화수소 점착제(상술함) 16 pph 및 추가의 벤질 디메틸 케탈 광 개시제 0.16 pph를 첨가하고, 상기 모든 성분들이 용해되어 투명한 용액을 형성할 때까지 약 20 시간 동안 로울러 밀로 상기 시럽을 혼합시켰다. 코팅시키기 전에, $SnCl_2$/프로필렌 글리콜(80/20의 중량) 용액 0.4 pph를 첨가하여 약 30 분동안 로울러 밀로 혼합시켰다. 상기 조성물을 실리콘 박리 코팅으로 코팅된 2개의 투명한 폴리에스테르 필름 사이에 약 0.06 mm의 두께로 나이프 코팅시키고, 다음과 같은 빛의 세기 프로필, 즉 2.43분 동안 0.75 mW/cm^2, 2.43분 동안 1.6 mW/cm^2, 2.44 분 동안 2.8 mW/cm^{2}를 예외 사용하였다. 감압성 시이티 재료는 실시예 1에서 상술한 바와 같이 제조하고 실험하였다. 휘발량(vol.)은 2% 미만인 것으로 측정되었다. 박리 접착력을 RK-8004 페인트 기재 상에서 측정하고, 결과를 하기 표 5에 기재하였다.

[표 5]

30.48 cm/분에서의 박리 접착력(N/dm)			1.27 cm/분에서의 박리 접착력(N/dm)		
A	B	C	A	B	C
231	368	385	91	270	263

실시예 7

점착화된 용액 접착제는 다음과 같은 방식으로 제조하였다. 콘덴서, 첨가 깔대기, 반달 모양의 폴리테트라플루오로에틸 블레이드를 갖춘 유리 교반봉, 및 기계적 교반기가 구비되어 1L 들이 분할 수지 플라스크에 에틸아세테이트 178.43g을 첨가하였다. 가열은 다양한 전압 공급원에 접속된 맨틀에 의하여 제공하였다. 또한, 이소옥틸아세티에트(IOA) 104 g, n-부틸아크릴레이트(BA) 99 g, 아크릴산(AA) 16.5 g, 4-아크릴옥시벤조페논("ABP"-에틸 아세테이트내 25% 용액) 2.12 g 및 바조(상품명) 64[2,2′-아조비스(이소부티로니트릴), 듀퐁(duPont)에서 구입한 개시제1.01 g로 이루어진 아크릴 단량체 혼합물 55 g을 첨가하였다. 이 용액을 150 RPM으로 교반시켰다.

이 용액을 가열하여 환류시키고, 잔류 아크릴 단량체 혼합물을 60분에 걸쳐서 첨가 깔대기를 통해 플라스크에 서서히 첨가하였다. 일단 모든 아크릴레이트 단량체 혼합물을 첨가한 후, 용액의 교반을 350 RPM까지 증가시키면서 상기 용액을 3시간 동안 환류시켰다. 일단 실온까지 냉각시킨 후, 실온에서 에틸 아세테이트 중에서 실혼상 중합체의 고유 점도를 0.5 g/dl의 농도로 측정하였다. 고유 점도는 0.5 dl/g 이였다.

이어서, 점착화된 용액 접착제는 100 부의 아크릴레이트(알킬 아크릴레이트 와 강화 공단량체) 당 20 부의 상술한 탄화수소 수지를 상기 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 이어서, 점착화된 용액 접착제를 투명한 폴리염화비닐 필름[스코취칼(Scotchcal)(상품명) 3334, 쓰리엄 컴퍼니 제품] 상에 코팅하고, 오븐에 건조시켜 약 40 ㎛의 건조된 코팅물 두께를 얻었다. 이 건조된 접착제 코팅을 약 100 mJcm^{-2}의 조사량을 사용하는 높은 세기의 자외선(중간 압력 수은 램프, 불활성이 아님)에 노출시켜 가교 결합시킴으로써 테이프 샘플을 제조하였다. 이 테이프 샘플을 2 kg의 경질 고무로 피복된 금속 로울러(3 회)를 사용하여 페인트화된 금속 시험 판넬[E-176, 바스프에서 시판하는 베이스 코트/투명한 코트의 자동차 페인트]에 부착시키고, 상술한 바와 같이 30 cm sec^{-1}의 박리 속도로 180 °박리 접착력을 시험하였다. 이러한 시험 결과들을 하기 표 6에 나타내었다.

비교 실시예 C9와 C10

비교예 C9는, 실시예 7의 탄화수소 수지를 수소화된 로진계 점착화 수지[포랄(상품명) 85, 헤라클레스 인코포레이티드에서 시판하는 수소화된 송진]로 대체시킨 것을 제외하고는, 실시예 7에 따라 제조하고 코팅하여 시험하였다. 비교예 C10은 유사하게 제조하고 코팅하여 시험하였지만, 용액 접착제 조성물에 점착화 수지를 첨가하지 않았다. 이러한 시험 결과를 하기 표 6에 기재하였다.

[표 6]

박리 접착력(방치 시간 및 노화 조건, N/dm)			
실시예	20 분, 실온	3 일, 실온	7 일, 70℃
7	89.8	99.5	129.8
C9	69.7	76.0	118.4
C10	53.1	66.0	98.9

이들 결과는, 실시예 7의 점착화된 접착제 조성물이 이러한 극성 아크릴레이트 접착제 조성물에 있어서 우수한 노화된 박리 특성을 입증한다는 것을 명백히 보여 준다. 또한, 실시예 7은 비점착화된 비교예 C10과 유사하게 투명성을 갖는 반면에, 비교 실시예 C9는 약간의 엷은 황색을 나타낸다.

실시예 8-10 및 비교예 C11

점착화된 수분산성 감압성 접착제 조성물은, 미국 특허 제4,569,960호(블레이크)의 방법에 따라, 용액 중합된 75:25의 n-부틸 아크릴레이트:아크릴산 공중합체 100 부, 인산 에스테르[로다팩(Rhodafac)(상품명) PE-510, 론-포렝(Rhone-Poulenc)에서 시판 중인 착물 유기 인산염 에스테르의 유리산] 85 부 및 알칼리 금속 수산화물(수산화칼륨) 3.6 부로부터 제조하였다. 상술한 탄화수소 수지의 다양한 양과 일부 수소화된 로진 점착제[포랄(상품명) AX, 헤라클레스 인코포레이티드에서 시판함, 비교예 C11]를 표 7에 기재한 바와 같이 이러한 접착제 조성물에 첨가하였다. 이러한 점착화된 조성물은 나이프 코팅기를 사용하여 8.1 kg/ream 크리텍스(Critex)(상품명) 티슈 페이퍼[크리스탈 페이퍼 컴퍼니(Crystal Paper Co.)제품] 상에 50-60 ㎛의 두께로 도포하였다. 테이프 샘플을 대략 2.5 ×10.2 cm 로 제조하여, 상술한 바와 같이 스테인레스 스틸("SS") 및 폴리에스테르 섬유["PET", 스탠다드 텍스타일(Standard Textiles) 에서 랩텔 티(WrapTel T)(상품명)로서 시판함]에 180 °박리 접착력을 순간 시험을 수행하였다.

또한, 이들 샘플은 공업용 세탁 시험을 시험하였다. 이 세탁 시험을 다음과 같이 수행하였다. 탈이온수(pH = 10.0) 200 ml 중의 섬유 세제 1 g의 80℃ 용액에 테이프 샘플을 넣었다. 세탁에 따른 샘플 상에 발견되는 접착제 잔류량에 따라, 세탁된 샘플을 1(불량) 내지 5(우수)로 등급화시켰다. "5"라는 등급은 세탁된 샘플상에 접착제 잔류물이 전혀 발견할 수 없는 경우에만 얻어지는 반면, "1"이라는 등급은 접착제가 전혀 용해되지 않았다는 것을 나타낸다. 중간 등급의 점수는 테이프 또는 섬유의 약간의 응집되었다는 것을 나타낸다.

표 7.

실시예	점착화제(중량부)	박리 접착력 (SS, N/dm)	박리 접착력 (PET, N/dm)	수분산성
8	12.3	64.1	11.6	5
9	24.6	81.0	15.3	5
10	36.9	83.2	10.4	5
C11	24.6*	49.9	10.3	3
*포랄(상품명) AX				

이들 결과는 본 발명의 수분산성 점착화된 감압성 접착제가 우수한 성능을 갖고 있다는 것을 보여준다. 박리 접착력 및 수분산성은 로진 점착화된 제제에 의해 향상된다. 또한, 이들 결과는 수소화된 탄화수소 수지의 독특한 조합이 강한 극성 아크릴레이트 감압성 접착제 조성물에 있어서 우수한 특성 및 상용성을 제공한다는 것을 추가로 입증해 보여 준다.

실시예 11 비교예 C12-C19

본 실시예들은, 아크릴레이트 감압성 접착제 제제에 사용되는 시판용 다른 부류의 합성 탄화수소 점착하제에 대한 본 발명의 점착화 수지의 화학적 불활성을 예시하기 위한 것이다. 이러한 모든 실시예에서는, 90/10의 IOA/AA 단량체 혼합물을, 가교제를 전혀 사용하지 않는 다는 것(즉, 트리아진 또는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트가 존재하지 않음)을 제외하고는, 실시예 1의 자외선 중합 방법을 이용하여 벌크 중합시켰다. 비교예 C12는 점착화 수지를 전혀 사용하지 않고 제조하였지만, 하기 표 8에 기재한 점착화 수지 20 부를 중합시키기 전에 실시예 11 및 비교예 C13-C19의 단량체 혼합물에 첨가하였다. 가교제를 전혀 사용하지 않았기 때문에, 분자량에 있어서 상이한 폴리스티렌 기준치에 대하여 테트라히드로퓨란 중에서 샘플을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 분석하였다. 또한, 중합시킨 후에 투명성에 대하여 샘플을 검사하였다. 아들 결과를 하기 표 8에 기재하였다. 중합시키기 전의 모든 샘플은 투명하였다.

[표 8]

실시예	사용한 점착화제	GPC로 부터의 Mz	광학 투명성
11	탄화수소 수지	725,000	투명, 무색
C12	무함유	1,800,000	투명
C13	포랄(상품명) 85	180,000	투명, 엷은 황색
C14	리갈레즈(상품명) 1018[1]	1,360,000	엷게 흐림
C15	리갈레즈(상품명) 1094[2]	1,200,000	진하게 흐림
C16	리갈레즈(상품명) 3102[3]	1,250,000	진하게 흐림
C17	리갈레즈(상품명) 6108[4]	1,530,000	진하게 흐림
C18	에스코레즈(상품명) 5380[5]	1,700,000	엷게 흐림
C19	에스코레즈(상품명) 5300[6]	1,825,000	진하게 흐림

[1] 16~20℃의 연화점(링 앤드 볼)을 갖는 결정성 투명한 탄화수소 점착화 수지, 헤라클레스 인코포레이티드 제품.
[2] 90~98℃의 연화점(링 앤드 볼)을 갖는 결정성 투명한 탄화수소 점착화 수지, 헤라클레스 인코포레이티드 제품.
[3] 98~106℃의 연화점(링 앤드 볼)을 갖는 결정성 투명한 탄화수소 점착화 수지, 헤라클레스 인코포레이티드 제품.
[4] 104~112℃의 연화점(링 앤드 볼)을 갖는 결정성 투명한 탄화수소 점착화 수지, 헤라클레스 인코포레이티드 제품.
[5] 79~90℃의 연화점(링 앤드 볼), 50% 톨루엔 용액 중에서 < 1의 가드너 색을 갖는 수소화된 시클로디엔 점착화 수지, 엑손 케미컬스 컴파니(Exxon Chemicals Co.) 제품.
[6] 105℃의 연화점(링 앤드 볼), 50% 톨루엔 용액 중에서 < 1의 가드너 색을 갖는 수소화된 시클로디엔 점착화 수지, 엑손 케미컬스 컴파니 제품.

이들 결과는, 다른 합성 점착제(비교 실시예 C14-C19)는 보다 극성인 아크릴 접착제에 있어서 불량한 상용성을 갖고, 중합 후에는 비혼합성을 갖게 된다는 것을 보여 준다. 리갈레즈(상품명) 1018 및 리갈레즈(상품명) 1094 점착화제는 완전히 수소화시키고, 리갈레즈(상품명) 3102와 리갈레즈(상품명) 6108 점착화제는 부분적으로 수소화시켰다.

실시예 12-14

96:4의 이소옥틸 아크릴레이트:메타크릴산 현탁 감압성 접착제는, 본 명세서에서 참고 인용한 미국 특허 제4,952,650호(영 등)의 실시예 5의 방법에 따라, ZnO 현탁 안정화제 0.5 중량%를 사용하여 제조하였다. 이러한 현탁 감압성 접착제의 일부는 탄화수소 10 pph, 20 pph 및 30 pph를 사용하여 실시예 12, 실시예 13 및 실시예 14를 각각 제조하였다. 모든 실시예들은 피부에 허용 가능한 순간 접착력 및 노화된 잡착력을 갖고 있다는 거을 입증해 보여 준다.

실시예 15 비교예 C20

10 부의 탄화수소 수지(실시예 15) 및 포랄(상품명) 85(비교예 20)를 사용하여 점착화시킨 93.5:6.5의 IOA:AA 접착제 조성물을, 37.7 ㎛(1.5 mil)로 프라이머처리된 PET 배킹 상에 100 ㎛(4 mil)의 두께로 코팅시키고, 경화시킨 다음, 트리아진[2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3,4-디메톡시 페닐)-s-트리아진] 가교제 0.15 중량 %와 낮은 세기의 자외선(510 mJ/

cm^2 PR 단위 및 3.2 mW/cm^2의 플랫 세기 프로필)을 사용하여 가교 결합시켰다. 일단 경화시킨 후에, 이러한 접착제를 50 ㎛(2 mil) 알루미나 호일 배킹에 이전시켰다. 이들 샘플을, 상술한 바와 같이 다양한 기재("SS" = 스테인레스 스틸, "PC" = 폴리카보네이트, "PP" = 폴리프로필렌)에서의 90°박리 접착력 시험 및 전단 접착력 시험 수행하였다. 실온(RT)의 전단은 1 kg의 하중을 사용하는 반면, 반면에 70℃의 전단은 500 g의 하중을 사용하였다. 시험 결과는 하기 표 9에 기재하였다.

표 9.

사용한 시험	실시예 15(N/dm)	비교예 C20
초기 박리, SS	72.9	73.1
3 일 실온 박리, SS	135.9	109.7
3 일 70℃ 박리, SS	146.7	129.6
초기 박리, PC	79.0	76.6
3 일 실온 박리, PC	87.0	85.8
3 일 70℃ 박리, PC	47.7	42.7
초기 박리, PP	51.9	47.9
3 일 실온 박리, PP	61.1	60.2
3 일 70℃ 박리, PP	54.5	64.1
실온 전단, SS(분)	10,000 +	1,255*
70℃ 전단, SS(분)	3,413*	23*
* : PSA의 응집 파손		

상기 표 9는, 본 발명의 점착화된 조성물이 상이한 표면 상에서 박리 접착력을 개선시킨다는 견지에서, 적어도 수소화된 로진 에스테르 계 점착제와 부합하는 것을 보여 준다. 탄화수소 수지가 벌크 중합 중에 존재하는 경우, 전단 강도에 있어서 극적인 증가가 놀라운 결과로 존재하게 된다. 전단 향상은, 이러한 부류의 탄화수소 수지가 그러한 유형의 중합을 매우 제한적으로 방해하는 결과인 것으로 여겨진다.

실시예 16-17과 비교예 C12-C22

이러한 일련의 실시예는, 강화 공단량체로서 이소보르닐 아크릴레이트(IBA)를 함유하는 제제에서 열 활성 점착화된 아크릴 접착제 조성물의 제조를 예시하기 위한 것이다. 2개의 용액 중합체는, 미국 특허 Re 24,906호(울리치)의 방법에 따라 50/10/40/0.2의 IOA/AA/IBA/ABP(비교예 C21) 및 50/10/40/0.2의 BA/AA/IBA/ABP(비교예 C22) 단량체 조성물을 에틸아세테이트 중의 30%의 고형물로 중합시킴으로써 제조하였다. 이 중합은 0.3 중량%(단량체를 기준)의 바조(상품명) 64로 개시하고 불활성 대기 하에 55℃에서 약 20 시간 동안 반응을 실시하였다. 비교예 C21의 일부는, 100(고형물을 기준) 당 20 부의 탄화수소 수지를 사용하여 점착화시켜 점착화된 아크릴 접착제 실시예 16을 형성시켰다. 유사하게, 실시예 17은 비교예 C22의 일부를 100 당 20 부의 탄화수소 수지로 점착화시킴으로써 제조하였다.

4 개의 모든 샘플을 38.1 ㎛로 프라이머 처리된 폴리에스테르(PET)상에 코팅시켜코 오븐에 건조시켰다. 약 25.4 ㎛의 건조된 접착제 두께를 얻었다. 모든 테이프 샘플은 투명하고 실질적으로 비점착성이었다. ABP(4-아크릴옥시-벤조페논)을 접착제에 혼합하여 UV 가교 결합을 수행하였지만, 자외선 경화를 전혀 사용하지 않았다.

1.25 cm 폭의 접착제 테이프 스트립을 각각의 조성물로부터 제조하고, 그 테이프 스트립은 180 °박리 접착력 및 전단 접착력 시험용 스테인레스 스틸 시험 판넬에 열 적층화시켰다. 이 샘플은, 테이프/시험 판넬 구조물을 적층기의 가열된 닙에 통과시킴으로써(닙 아래에 체류하는 2 초 내지 3 초의 평균 체류 시간), 90℃ 및 110℃에서 열 적층화시켰다. 박리 접착력을 시험하는 경우, 228 cm/분의 박리 속도를 사용하는 반면, 정지 전단 시험은 시험 판넬과 1.25 cm × 1.25 cm 중첩되는 샘플을 포함하고, 테이프 샘플의 자유 말단에 1 kg의 하중을 메달았다.

배킹을 파단시키는 박리 시험에 의해 설명된 바와 같이, 90 ℃에서는 점착화된 실시예 16과 17만이 성공적으로 메달릴 수 있었다. 동일 온도에서 부착된 비점착화된 비교예 C21과 C22는 시험하였는데, 약 1.1 N/ dm의 180°박리 수치를 얻었다. 비교예 C21과 C22는 적층화 온도가 약 110 ℃까지 증가할 때까지 그러한 정도의 박리 접착력(즉, PET 배킹의 파단)을 얻지 못하였다.

또한, 정지 전단은 점착화 및 비점착화된 실시예 대하여 모두 측정하였다. 어떠한 전단 실패도 실시예 16 및 17과 비교예 C21 및 C22에서 관찰되지 않았고, 시험은 10,000 분이 지난 후에 중단하였다. 이러한 실험은, 탄화수소 수지 점착화제가 열 활성 접착제 조성물에 성공적으로 사용할 수 있다는 것을 명백히 보여 준다. 점착화된 열활성 접착제는 비점착화된 아크릴 접착제 조성물의 광학적 투명성 및 전형적인 전단 강도를 유지하면서, 박리 성능에 역영향을 미치는 일이 없이 사용 온도를 유익하게 저하시킬 수 있다.

다양한 변경예와 변형예는, 본 발명의 사상 또는 영역으로부터 벗어남이 없이 본 발명에서 만들어질 수 있다는 것을 당업자면 명백히 이해할 수 있다. 따라서, 본 발명은 변형예 및 변경예가 첨부된 특허 청구 범위 및 이들의 등가물의 영역 내에 존재하는 한, 본 발명의 다양한 변경예 및 변형예를 포함할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) (a) 알킬기 내에 4개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 비3급 알킬 알콜의 1종 이상의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르를 포함하는 중합성 성분 25 중량부 내지 100 중량부, 및

(b) 상기 성분 (a)와 공중합 가능하고 1종 이상의 강화 단량체를 포함하는 중합성 성분 0 중량부 내지 75 중량부[상기 성분 (a)와 성분 (b)의 합계는 100 중량부임]

를 포함하는 출발 물질의 중합 반응 생성물과,

(B) 상기 성분 (a)와 성분 (b)의 합계 100 중량부 당 1 중량부 내지 75 중량부의

점착화제

를 포함하고,

상기 점착화제는, (1) 50% 이상의 비닐 방향족 단량체를 함유하는 방향족 탄화수소 공급 원료와 (2) 0 중량% 내지 40 중량%의 올레핀 사슬 전이제로부터 제조된 수소화된 수지를 포함하며, (i) 보유된 방향족성이 공급 원료 내의 단량체의 중량%를 기준으로 80% 이상이고, (ii) 연화점이 65℃ 내지 120℃이며, (iii) Mz가 1800 미만이고, (iv) 7000을 초과하는 분자량 분율은 실질적으로 갖지 않으며, (iv) 용융 가드너 색은 2 미만인 것인 투명하고 실질적으로 무색인 접착제.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 출발 물질은 실질적으로 무용매인 것인 접착체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 출발 물질은 중합 개시제를 더 포함하는 것인 접착제.

청구항 4.

테이프 배킹 또는 박리 라이너 및 제1항에 기재된 접착제 층을 포함하는 시이트 재료.