(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월26일
(11) 등록번호 10-1098345
(24) 등록일자 2011년12월19일

(51) Int. Cl.
C08J 3/02 (2006.01) *C08L 51/06* (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01) *C08F 255/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7014328
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년12월06일
심사청구일자 2009년10월01일
(85) 번역문제출일자 2006년07월14일
(65) 공개번호 10-2006-0135713
(43) 공개일자 2006년12월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/018147
(87) 국제공개번호 WO 2005/058990
국제공개일자 2005년06월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00418619 2003년12월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001220474 A
JP2001279048 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
마츠자카 야스히로
일본국 오사카후 오사카시 요도가와쿠 쥬소혼마치 2쵸메 17반85고, 미쓰이 가가쿠 폴리우레탄 가부시키가이샤 내
시라키 히로유키
일본국 오사카후 오사카시 요도가와쿠 쥬소혼마치 2쵸메 17반85고, 미쓰이 가가쿠 폴리우레탄 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인 아주양헌

심사관 : 원용준

(54) 수계 분산체와 그의 제조방법 및 에틸렌·α-올레핀공중합체로 제조된 성형체의 접착방법

(57) 요 약

(A) 에틸렌·α-올레핀 공중합체, (B) 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체, (C) 광중합 개시제 및 (D) 에틸렌성 불포화 모노머, 필요에 따라 (E) 에틸렌·초산비닐 공중합체 및 (F) 비수계 유기용매를 포함하는 수계 분산체.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 에틸렌·α-올레핀 공중합체, (B) 에틸렌·초산비닐 공중합체의 부분 비누화물의 카르복실 변성수지인 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체, (C) 광중합 개시제 및 (D) 에틸렌성 불포화 모노머로서, 하기식 (4)로 표시되는 (메타)아크릴레이트 및 하기식 (8)로 표시되는 (메타)아크릴레이트를 포함하고,

상기 공중합체(A) 100 중량부에 대하여, 상기 변성체(B)를 5 내지 500 중량부 포함하고,

상기 공중합체(A)와 상기 변성체(B)의 합계 100 중량부에 대하여, 광중합 개시제(C)를 5 내지 1000 중량부 포함하고, 또한

상기 공중합체(A)와 상기 변성체(B)의 합계 100 중량부에 대하여, 모노머(D)를 50 내지 5000 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 수계 분산체:

$CHR^{1}=CHCOOR^{2}$ (4)

(식 중, R^{1}은 수소원자 또는 메틸기, R^{2}는 탄소수 6~16의 탄화수소기이다)

$CHR^{1}=CHCOOR^{2'}$ (8)

(식 중, R^{1}은 수소원자 또는 메틸기, $R^{2'}$는 히드록실기를 가지며, 또한 탄소수 2~5의 탄화수소기를 갖는 기이다).

청구항 2

제 1항에 있어서,

(E) 에틸렌·초산비닐 공중합체 및 (F) 비수계 유기용매를 추가로 함유하고, 상기 공중합체(A) 100 중량부에 대하여, 상기 공중합체 (E)를 0 내지 500 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 수계 분산체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는

(ⅰ) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀으로 수득되는 공중합체이고,

(ⅱ) ASTM D1505에 준거하여 측정된 밀도(23℃)가 0.857~0.910g/cm^{3}의 범위이며,

(ⅲ) ASTM D1238에 준거하여 측정된 190℃, 2.16kg 하중에서의 용융유속(MFR(2.16))이 0.1~40g/10분의 범위이고,

(ⅳ) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량평균분자량(Mw)과 수평균분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 1.5~3.0의 범위에 있음을 특징으로 하는 수계 분산체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는

(ⅴ) ASTM D1238에 준거하여 측정된 190℃, 10kg 하중에서의 용융유속(MFR(10))과 190℃, 2.16kg 하중에서의 용융유속(MFR(2.16))의 비(MFR(10)/MFR(2.16))가 하기식 (1) 및 (2)의 관계를 만족하고,

$$MFR(10)/MFR(2.16) \geq 6.0 \quad (1)$$

$$Mw/Mn + 5.0 \leq MFR(10)/MFR(2.16) \quad (2)$$

(식 중, Mw은 중량평균분자량, Mn은 수평균분자량을 나타낸다)

(vi) ^{13}C-NMR 스펙트럼에서의 Tαα에 대한 Tαβ의 강도비(Tαβ/Tαα)가 0.5이하이며,

(vii) 하기식 (3)

$$B=[POE]/(2[PE][PO]) \quad (3)$$

(식 중, [PE]는 공중합체 중의 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위의 몰분율, [PO]는 공중합체 중의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성단위의 몰분율, [POE]는 공중합체 중의 전체 다이애드(dyad) 연쇄에 대한 에틸렌·α-올레핀 연쇄수의 비율이다)

으로부터 산출되는 B값이 0.9~1.5의 범위에 있음을 특징으로 하는 수계 분산체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 에틸렌·1-부텐 공중합체인 것을 특징으로 하는 수계 분산체.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 비수계 유기용매(F)는 비점이 100℃ 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 수계 분산체.

청구항 7

제 2항에 있어서,

에틸렌·α-올레핀 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)를 10~300중량부, 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)를 0~200중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 수계 분산체.

청구항 8

적어도, (A) 에틸렌·α-올레핀 공중합체, (B)에틸렌·초산비닐 공중합체의 부분 비누화물의 카르복실 변성수지인 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체, (C) 광중합 개시제 및 (D) 에틸렌성 불포화 모노머로서, 하기식 (4)로 표시되는 (메타)아크릴레이트 및 하기식 (8)로 표시되는 (메타)아크릴레이트를,

상기 공중합체(A) 100 중량부에 대하여, 상기 변성체(B)를 5 내지 500 중량부,

상기 공중합체(A)와 상기 변성체(B)의 합계 100 중량부에 대하여, 광중합 개시제(C)를 5 내지 1000 중량부,

상기 공중합체(A)와 상기 변성체(B)의 합계 100 중량부에 대하여, 모노머(D)를 50 내지 5000 중량부로, (F) 비수계 유기용매에 용해 또는 분산시켜 유적성분을 제조하고,

상기 유적성분을 (G) 계면 활성제를 이용하여 수중에 분산시키는 것을 특징으로 하는 수계 분산체의 제조방법:

$$CHR^1=CHCOOR^2 \quad (4)$$

(식 중, R^1은 수소원자 또는 메틸기, R^2는 탄소수 6~16의 탄화수소기이다)

$$CHR^1=CHCOOR^{2'} \quad (8)$$

(식 중, R^1은 수소원자 또는 메틸기, $R^{2'}$는 히드록실기를 가지며, 또한 탄소수 2~5의 탄화수소기를 갖는 기이다).

청구항 9

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 수계 분산체를 함유하는 것을 특징으로 하는 접착성 조성물.

청구항 10

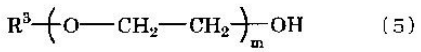
제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 수계 분산체를 함유하는 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물로 제조된 에틸렌·α-올레핀 공중합체용 프라이머를 이용하여 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체를 접착하는

것을 특징으로 하는 접착방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

하기식 (5)



(식 중, R^3은, 지방족 또는 방향족 탄화수소기이며, 또한 R^3의 탄소수는 4~35의 범위에 있고, m은 5~20이다)

및 하기식 (6)

(식 중, R^4는, 지방족 또는 방향족 탄화수소기이며, 또한 R^4의 탄소수는 4~25의 범위에 있다)

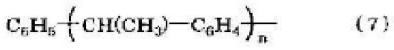
으로 표시되는 계면 활성제로부터 선택되는 적어도 1종의 계면 활성제를 포함하는 세정제용 조성물을 이용하여 에틸렌 · α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체를 세정한 후, 상기 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물을 도포하여 에틸렌 · α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체를 접착하는 것을 특징으로 하는 접착방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기식 (5) 중의 R^3는, 하기식 (7)

[화학식 7]



(식 중, n은 0~3이다)

로 표시되는 스티렌화 페닐기인 것을 특징으로 하는 접착방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 세정제용 조성물은 추가로 빌더(builder)를 함유하는 것을 특징으로 하는 접착 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수계 분산체 및 그를 함유하는 접착제나 프라이머 등의 접착성 조성물, 및 이들을 이용한 에틸렌 · α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체의 접착방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 저비중 즉 경량이면서 유연하고 기계강도가 높은 제품을 수득하기 위하여 가교 발포체를 이용하는 기술은 건축 내외장재, 내장재나 도어 글래스측 고무 등의 자동차 부품, 포장재료, 일용품 등의 폭넓은 분야에서 이용될 수 있다. 경량화를 위하여 수지를 발포시킨 것만으로는 기계강도의 저하를 초래하기 때문에, 상기 가교 발포체를 사용하면 수지의 가교반응에 의해 분자 사슬을 결합시켜 기계강도의 저하를 억제할 뿐만 아니라 발포에 의한 경량화를 달성할 수 있다.

[0003] 신발이나 신발용 부품 예를 들어, 스포츠 슈즈 등의 신발 밑창(주로 미드솔)에는 경량이며 장기간의 사용에 의한 변형을 방지할 뿐만 아니라 과도한 사용 조건에 견딜 수 있는 기계강도, 반발 탄성을 갖는 재료가 요구되고 있어, 이러한 분야에도 수지의 가교 발포체는 사용되고 있다.

[0004] 예를 들어, 신발 밑창에는 에틸렌 · 초산비닐 공중합체 조성물을 이용하여 형성되는 가교 발포체가 널리 사용되고 있지만 상기 가교 발포체는 비중이 클 뿐만 아니라 압축 영구변형이 크기 때문에 무겁고 또한 장기의 사용에 의해 신발 밑창이 압축되어 반발 탄성 등의 기계강도를 잃어버리는 문제점이 있었다.

[0005] 특허문헌 1에는 아스카C 경도가 20 내지 80의 범위 내이며 또한 저비중이고 영구압축변형(CS)이 작으며 게다가 인장강도특성, 인열강도특성 및 반발탄성이 우수한 에틸렌 · α-올레핀 공중합체의 비가교 발포체 및 가교 발포체가 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 상기 에틸렌 · α-올레핀 공중합체의 가교 발포체로 제조된 성형체는 성형체 자체의 물리특성은 우수하지만, 구성하는 수지의 구조에 유래하여 극성이 작고, 다른 재료와 조합하여 구두 등의 제품을 제조하는 경우, 접착불량 등을 일으키는 경우가 있었다.

[0007] 한편, 종래로부터 플라스틱 필름, 플라스틱 시트, 플라스틱 발포체, 섬유, 합성피혁, 금속 등의 각종의 성형품을 접착하기 위한 접착성 조성물로 유기용제계 접착제가 널리 사용되어 왔다.

[0008] 유기 용제계 접착제는 비교적 경질의 성형품에 대해서도 높은 접착성을 나타내며, 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나, 인화의 위험성이나 환경 위생상 그다지 바람직하지 않기 때문에, 최근에는 유기용제계 접착제를 대신하여 수계 접착제가 개발되고 있으며, 구두의 제조에 있어서도 수계 접착제나 수계 프라이머가 요구되고 있다.

[0009] 수계 접착제로는 에틸렌 · 초산비닐 공중합체를 포함하는 수계 에멀젼으로 구성되는 접착성 조성물이 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 2에는 에틸렌 · 초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실 변성수지와 계면활성제를 함유하는 수계 에멀젼 조성물이 개시되어 있다. 보다 구체적으로는 에틸렌 · 초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실 변성수지를 계면활성제에 의해 물에 유화하고, 필요에 따라서 에틸렌성 불포화 모노머나 광중합 개시제를 함유한 접착성 조성물이 기재되어 있다. 상기 접착성 조성물은 광범위한 재료에 대하여 높은 접착 강도를 가지며, 성형품 등에 있어서도 양호하게 접착할 수 있음이 기재되어 있다.

[0010] 또한, 특허문헌 3에는 에틸렌 · 초산비닐 공중합체 또는 그의 변성수지, 광중합 개시제 및 에틸렌성 불포화 모노머를 내포하는 미셀이 수중에 분산해 있는 수계 에멀젼 조성물이 개시되어 있다. 상기 에멀젼 조성물은 표면의 극성이 낮은 피착체에 대하여 충분한 접착성능을 발현할 수 있으며, 또한 에멀젼의 안전성이 양호하고 기계적 안정성, 저장 안정성의 향상을 도모할 수 있음도 개시되어 있다.

[0011] 그러나, 특허문헌 2에 기재된 접착성 조성물이나 특허문헌 3에 기재된 수계 에멀젼 조성물은 에틸렌 · 초산비닐 공중합체 등의 극성이 높은 공중합체로 제조된 성형체에 대해서는 높은 접착강도를 나타내지만 예를 들어, 특허문헌 1에 기재된 에틸렌 · α-올레핀 공중합체 등의 극성이 낮은 성형체에 대해서는 충분한 접착성을 발현시키기

는 곤란하였다. 이로 인해, 에틸렌·α-올레핀 공중합체의 성형체에는 당연하게 유기용제계 접착제가 사용되고 있으며, 에틸렌·α-올레핀 공중합체 등의 극성이 낮은 공중합체로 제조된 성형체에 대해서 높은 접착강도를 나타내는 수계 접착제나 수계 프라이머의 개발이 요구되어 왔다.

[0012] 특허문헌 1: 특개 제 2000-344924호 공보

[0013] 특허문헌 2: 유럽공개특허공보 EP1106628A1호

[0014] 특허문헌 3: 특개 제 2003-113207호 공보

발명의 상세한 설명

[0015] 발명의 개시

[0016] 발명이 해결하고자하는 과제

[0017] 본 발명은 상기와 같은 종래기술에 수반하는 문제점을 해결하고자 하는 것으로서, 다양한 성형체, 특히 에틸렌·α-올레핀 공중합체 등의 극성이 낮은 공중합체로 제조된 성형체에 대해서 높은 접착강도를 가지며, 접착 초기부터 충분한 접착강도를 발현시킬 수 있고, 또한 보존 안정성이나 기계적 안정성이 우수한 수계 분산체 및 이 수계 분산체를 함유하는 접착성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체를 높은 접착강도로 접착하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 과제를 해결하기 위한 수단

[0019] 본 발명자는 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구하여, 에틸렌·α-올레핀 공중합체와 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체를 함유하는 수계 분산체가 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체에 대하여 높은 접착강도를 갖는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0020] 즉, 본 발명에 관한 수계 분산체는 (A) 에틸렌·α-올레핀 공중합체, (B) 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체, (C) 광중합 개시제 및 (D) 에틸렌성 불포화 모노머를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 상기 수계 분산체는 (E) 에틸렌·초산비닐 공중합체 및 (F) 비수계 유기용매를 추가로 함유하는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는

[0022] (ⅰ) 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀으로 수득되는 공중합체이고,

[0023] (ii) ASTM D1505에 준거하여 측정된 밀도(23℃)가 0.857~0.910g/cm^3의 범위이며,

[0024] (iii) ASTM D1238에 준거하여 측정된 190℃, 2.16kg 하중에서의 용융유속(MFR(2.16))이 0.1~40g/10분의 범위이고,

[0025] (iv) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량평균분자량(Mw)과 수평균분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 1.5~3.0의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0026] 상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는

[0027] (iv) ASTM D1238에 준거하여 측정된 190℃, 10kg 하중에서의 용융유속(MFR(10))과 190℃, 2.16kg 하중에서의 용융유속(MFR(2.16))의 비(MFR(10)/MFR(2.16))가 하기식 (1) 및 (2)의 관계를 만족하고,

[0028] $$MFR(10)/MFR(2.16) \geq 6.0 \quad (1)$$

[0029] $$Mw/Mn + 5.0 \leq MFR(10)/MFR(2.16) \quad (2)$$

[0030] (식 중, Mw은 중량평균분자량, Mn은 수평균분자량을 나타낸다)

[0031] (v) ^{13}C-NMR 스펙트럼에서의 Tαα에 대한 Tαβ의 강도비(Tαβ/Tαα)가 0.5이하이며,

[0032] (vi) 하기식 (3)

[0033] $$B=[POE]/(2[PE][PO]) \quad (3)$$

[0034] (식 중, [PE]는 공중합체 중의 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위의 몰분율, [PO]는 공중합체 중의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성단위의 몰분율, [POE]는 공중합체 중의 전체 다이애드(dyad) 연쇄에 대한 에틸렌·α-올레핀 연쇄수의 비율이다)

[0035] 으로부터 산출되는 B값이 0.9~1.5의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0036] 상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 에틸렌·1-부텐 공중합체인 것이 바람직하다.

[0037] 상기 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)는 에틸렌·초산비닐 공중합체의 부분 비누화물의 카르복실 변성수지인 것이 바람직하다.

[0038] 상기 에틸렌성 불포화 모노머(D)는 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다.

[0039] 상기 (메타)아크릴레이트는 하기식 (4)

[0040] $$CHR^1=CHCOOR^2 \qquad (4)$$

[0041] (식 중, R^1은 수소원자 또는 메틸기, R^2는 탄소수 6~16의 탄화수소기이다)

[0042] 로 표시되는 (메타)아크릴레이트를 적어도 함유하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 비수계 유기용매(F)는 비점이 100℃이상의 유기용매인 것이 바람직하다.

[0044] 상기 수계 분산체는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)를 10~300중량부, 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)를 0~200중량부 함유하는 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명에 관한 수계 분산체의 제조방법은,

[0046] 적어도, (A) 에틸렌·α-올레핀 공중합체, (B) 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체, (C) 광중합 개시제 및 (D) 에틸렌성 불포화 모노머를 (F) 비수계 유기용매에 용해 또는 분산시켜 유적(油滴)성분을 제조하고,

[0047] 상기 유적성분을 (G) 계면 활성제를 이용하여 수중에 분산시키는 것을 특징으로 하고 있다.

[0048] 본 발명에 관한 접착성 조성물은 상기 수계 분산체를 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

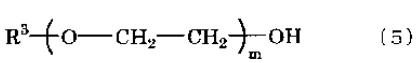
[0049] 본 발명에 관한 접착방법은 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물로 구성되는 에틸렌·α-올레핀 공중합체용 프라이머를 이용하여 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조되는 성형체를 접착하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0050] 상기 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물은 상기 수계 분산체를 함유하는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 관한 접착방법은,

[0052] 하기식 (5)

[0053] [화학식 1]

[0054] 

[0055] (식 중, R^3는 탄소수 4~35의 지방족 및/ 방향족 탄화수소기이며, m은 5~20이다)

[0056] 및 하기식 (6)

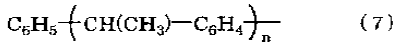
[0057] $$R^4-SO_3-Na \qquad (6)$$

[0058] (식 중, R^4는 탄소수 4~25의 지방족 및/방향족 탄화수소기이다)

[0059] 로 표시되는 계면 활성제로부터 선택되는 적어도 1종의 계면 활성제를 포함하는 세정제용 조성물을 이용하여 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조되는 성형체를 세정한 후, 상기 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물을 도포하여 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조되는 성형체를 접착하는 것이 바람직하다.

[0060] 상기식 (5) 중의 R^3은, 하기식 (7)

[0061] [화학식 2]

[0062] 

(7)

[0063] (식 중, n은 0~4이다)

[0064] 로 표시되는 스티렌화 페닐기인 것이 바람직하다.

[0065] 상기 세정제용 조성물은 또한 빌더(builder)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0066] 발명의 효과

[0067] 본 발명의 수계 분산체는 프라이머나 접착제 등의 접착성 조성물로 바람직하게 이용할 수 있으며, 광범한 재료에 대하여 높은 접착강도를 가진다. 특히, 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조되는 성형체에 대하여 높은 접착강도를 얻을 수 있다. 또한, 상기 접착성 조성물로는 피착체, 특히 표면의 극성이 낮은 피착체에 대해서도 충분한 젖음성을 확보하고, 충분한 접착성능을 발현시킬 수 있다. 상기 수계 분산체는 수계이기때문에 인화의 위험이 적고, 양호한 위생환경을 얻을 수 있다. 또한, 상기 수계 분산체가 수계 에멀젼 조성물인 경우, 에멀젼의 안정성이 양호하고, 기계적 안정성 및 저장 안정성의 향상을 도모할 수 있다.

[0068] 발명을 실시하기 위한 최량의 형태

[0069] <수계 분산체>

[0070] 본 발명에 관한 수계 분산체는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A), 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B), 광중합 개시제(C) 및 에틸렌성 불포화 모노머(D)를 포함하는 수계 분산체이며, 필요에 따라서 에틸렌·초산비닐 공중합체(E) 및 비수계 유기용매(F)를 또한 함유한다.

[0071] 우선, 본 발명에 이용되는 성분 (A)~(F)에 대하여 설명한다.

[0072] (A) 에틸렌·α-올레핀 공중합체:

[0073] 본 발명에 이용되는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 에틸렌과 탄소원자수 3~20의 α-올레핀으로 얻어지는 비정성 또는 저결정성의 랜덤 또는 블록 공중합체가 바람직하다. 이러한 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)로는 (i) 밀도(23℃)가 통상 0.857~0.910g/cm^3, 바람직하게는 0.860~0.905g/cm^3이며, (ii) 용융유속(MFR, 190℃, 하중 2.16kg)이 통상 0.1~40g/10분, 바람직하게는 0.5~20g/10분인 연질의 에틸렌·α-올레핀 공중합체가 바람직하다. 또한, 밀도는 ASTM D1505에 준거하여 23℃에서 측정되는 값이고, 용융유속(MFR)은 ASTM D1238에 준거하여, 190℃, 하중 2.16kg에서 측정되는 값이다.

[0074] 상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 (iii) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 중량평균분자량(Mw)과 수평균분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 바람직하게는 1.5~3.0, 보다 바람직하게는 1.7~2.5의 범위에 있다. 또한, Mw 및 Mn은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 컬럼: TSK GNHHT, 컬럼 온도: 140℃, 이동상: 오르토디클로로벤젠, 유량: 1.0mL/min, 시료농도: 0.1중량%, 주입량: 400㎕의 조건에서 측정되고, 폴리스티렌에 의해 환산한 값이다. Mw/Mn이 상기 범위에 있는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)를 함유하는 수계 분산체를 함유하는 접착성 조성물은 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조되는 성형체에 대하여 높은 접착성을 나타낸다. 이러한 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 통상 엘라스토머로의 성질을 나타낸다.

[0075] 또한, 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 (iv) ASTM D1238에 준거하여 측정된 190℃, 10kg 하중에서의 용융유속(MFR(10))과 190℃, 2.16kg 하중에서의 용융유속(MFR(2.16))의 비(MFR(10)/MFR(2.16))가 하기식 (1)

[0076] $$MFR(10)/MFR(2.16) \geq 6.0 \quad (1)$$

[0077] 바람직하게는 하기식 (1)'

[0078] $$7.0 \leq MFR(10)/MFR(2.16) \leq 15.0 \quad (1)'$$

[0079] 의 관계를 만족하고, 또한 하기식 (2)

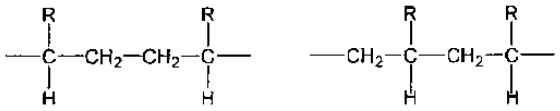
[0080] $$Mw/Mn + 5.0 \leq MFR(10)/MFR(2.16) \quad (2)$$

[0081] (식 중, Mw은 중량평균분자량, Mn은 수평균분자량을 나타낸다)

[0082] 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. MFR(10)/MFR(2.16)이 상기 관계식을 만족하는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)를 함유하는 수계 분산체를 함유하는 접착성 조성물은 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조되는 성형체에 대하여 높은 접착성을 나타낸다.

[0083] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 (ⅴ) ^{13}C-NMR 스펙트럼에서의 Tαα에 대한 Tαβ의 강도비(Tαβ/Tαα)가 바람직하게는 0.5이하이며, 보다 바람직하게는 0.4이하이다. 또한, ^{13}C-NMR 스펙트럼에서의 Tαα 및 Tαβ는 탄소원자수 3 이상의 α-올레핀으로 유도되는 단위 중의 CH_2의 피크 강도이며, 하기에 표시하는 바와 같이 제 3급 탄소에 대한 위치가 다른 2종류의 CH_2를 의미한다.

[0084] [화학식 3]



[0085] Tαβ Tαα

[0086] 상기 Tαβ/Tαα 강도비는 하기의 방법에 의해 구할 수 있다. 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 ^{13}C-NMR 측정장치(예를 들어, 일본전자(주) 제품의 JEOL-GX270)를 이용하여 측정한다. 시료농도가 5중량%가 되도록 조정된 헥사클로로부타디엔/d6-벤젠 = 2/1(체적비)의 혼합용액을 이용하여 67.8MHz, 25℃, d6-벤젠(128ppm) 기준의 조건에서 측정한다. 측정된 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 린데만 아담스의 제안(참조: Analysis Chemistry 43, p1245(1971)), J.C. Randall(Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))에 따라 해석하고, Tαβ/Tαα 강도비를 구한다.

[0087] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 (ⅵ) 하기식 (3)

[0088] $$B=[POE]/(2[PE][PO]) \quad (3)$$

[0089] (식 중, [PE]는 공중합체 중의 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위의 몰분율, [PO]는 공중합체 중의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성단위의 몰분율, [POE]는 공중합체 중의 전체 다이애드(dyad) 연쇄에 대한 에틸렌·α-올레핀 연쇄수의 비율이다)

[0090] 으로부터 산출되는 B값이 0.9~1.5의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또한, [PE], [PO] 및 [POE]는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)의 ^{13}C-NMR 스펙트럼으로부터 구할 수 있다.

[0091] 상기 B값은 에틸렌·α-올레핀 공중합체 중의 에틸렌과 탄소수 3~10의 α-올레핀의 분포상태를 나타내는 지표이며, J.C. Randall(Macromolecules, 15, 353(1982)), J. Ray(Macromolecules, 10, 773(1977)) 등의 보고에 기초하여 구할 수 있다. B값이 클수록 에틸렌 또는 α-올레핀의 블록적 연쇄가 짧아지게 되고, 에틸렌 및 α-올레핀의 분포가 일정하게 되며, 공중합 고무의 조성분포가 좁게됨을 보여주고 있다. 또한, B값이 1.0보다도 적게 될수록 에틸렌·α-올레핀 공중합체의 조성분포는 넓게 되고, 취급성이 악화하는 등의 문제가 있다.

[0092] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 X선 회절법에 의해 측정되는 결정화도가 통상 40% 이하, 바람직하게는 30% 이하인 것이 바람직하다.

[0093] 이러한 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 바나듐계 촉매, 티탄계 촉매 또는 메탈로센계 촉매 등을 이용하여 에틸렌과 탄소원자수 3~20의 α-올레핀을 공중합시키는 종래 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0094] 탄소원자 수 3~20의 α-올레핀으로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 4-메틸-1-펜텐 등을 들 수 있다. 이들 중, 탄소원자수 3~10의 α-올레핀이 바람직하고, 특히 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하다. 또한, 이들의 α-올레핀은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다.

[0095] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 에틸렌으로부터 유도되는 단위를 75~95몰%의 양으로, 탄소원자수 3~20의 α-올레핀으로부터 유도되는 단위를 5~25몰%의 양으로 함유하고 있는 것이 바람직하다. 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 이들의 단위 외에 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 다른 중합성 모노머로부터 유도되는 단위를 함유하여도 무방하다.

[0096] 구체적인 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)는 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌·에틸리덴노르보르넨 공중합체, 에틸렌·1-헥센 공중합체, 에틸렌·1-옥텐 공중합체 등이다. 이들 중, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·1-헥센 공중합체, 에틸렌·1-옥텐 공중합체 등이 바람직하게 이용되며, 특히 에틸렌·1-부텐 공중합체가 바람직하게 이용된다. 이들의 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체이지만 특히 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.

[0097] (B) 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체:

[0098] 본 발명에 이용되는 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)로는 특히 한정되지 않지만, 바람직하게는 에틸렌·초산비닐 공중합체의 카르복실 변성체, 에틸렌·초산비닐 공중합체의 이소시아네이트 변성체, 에틸렌·초산비닐 공중합체의 에폭시 변성체 등을 들 수 있다. 이들 중, 에틸렌·초산비닐 공중합체의 부분 비누화물의 카르복실 변성수지(이하, 「C-HEVA」로 약칭한다)가 바람직하다. C-HEVA는 예를 들어, 특공평 제 5-26802호 공보의 기재에 기초하여 제조할 수 있다. 우선, 에틸렌·초산비닐 공중합체(이하, 「EVA」로 약칭한다)를 유기용제에 용해하고, 그 용액 중에 저급 알콜을 가한다. 그 후, 특정량의 물의 존재 하에서 촉매로 알칼리알콜레이트를 첨가하여 부분 비누화(비누화도 10~90% 정도)함으로써 에틸렌·초산비닐 공중합체의 부분 비누화물(이하, 「HEVA」로 약칭한다)을 얻는다. 다음에, 상기 HEVA를 예를 들어, 불포화 카르복시산이나 산무수물 등의 산에 의해 변성시킨다.

[0099] 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)는 그 수산기가가 0~250mgKOH/g인 것이 바람직하고, 그 산가는 2~150mgKOH/g인 것이 바람직하다. 수산기가 및 산가가 상기 범위를 벗어나면 접착성능의 저하 등을 초래한다.

[0100] (C) 광중합 개시제:

[0101] 본 발명에 이용되는 광중합 개시제(C)로는 아실포스핀옥사이드계, 아세토페논계, 벤조인에테르계, 벤조페논계, 티옥산톤계 등의 중합 개시제를 들 수 있다.

[0102] 아실포스핀옥사이드계 중합 개시제로는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드(예를 들어, BASF사 제품의 루시린 TPO), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드(BAPO), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)n-부틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

[0103] 아세토페논계 중합 개시제로는 디에톡시아세토페논-2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(예를 들어, 치바 스페셜티 케미컬사 제품의 다로큐어 1173), 벤질디메틸케탈(예를 들어, 치바 스페셜티 케미컬사 제품의 일가큐어 651, BASF사 제품의 루시린 BDK), 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤(예를 들어, 치바 스페셜티 케미컬사 제품의 일가큐어 184), 2-메틸-2-몰폴리노(4-티오메틸페닐)프로판-1-온(예를 들어, 치바 스페셜티 케미컬사 제품의 일가큐어 907), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부타논(예를 들어, 치바 스페셜티 케미컬사 제품의 일가큐어 369), 2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐] 프로파논의 올리고머(예를 들어, 란벨치사 제품의 에사큐어 KIP) 등을 들 수 있다.

[0104] 벤조인에테르계 중합 개시제로는 벤조인, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등을 들 수 있다.

[0105] 벤조페논계 중합 개시제로는 벤조페논, O-벤조일안식향산메틸, 4-메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 2,4,6-트리메틸벤조페논, (4-벤조일벤질)트리메틸암모늄클로라이드 등을 들 수 있다.

[0106] 티옥산톤계 중합 개시제로는 2-또는 4-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤 등을 들 수 있다.

[0107] 본 발명에서는 상술한 광중합 개시제 이외에 메틸페닐글리옥시에스테르(AKZO사 제품의 바이큐어 55)나 3,6-비스(2-몰폴리노이소부틸)-9-부틸칼바졸(아사히덴카사 제품 A-Cure3), 티타노센 화합물 등도 사용할 수 있다.

[0108] 이들의 광중합 개시제는 1종 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 2종 이상의 조합으로서는 예를 들어, 일가큐어 1700(비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드/2-히드록시-2-메틸페닐프로판-1-온=25/75%), 일가큐어 1800(비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4,-트리메틸펜틸포스핀옥사이드/1-히드록시시클로헥실-페닐케톤=25/75%)(모두 치바 스페셜티 케미컬사 제품) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0109] 광중합 개시제(C)에 의한 광중합 반응을 촉진하기 위하여 필요에 따라서 다양한 증감제나 광중합 촉진제, 예를 들어, 디알킬아미노안식향산 또는 그의 유도체(4-디메틸아미노안식향산, 4-디메틸아미노안식향산에스테르 등), 포스핀계 광중합 촉진제(트리페닐포스핀 등의 아릴포스핀, 트리알킬포스핀 등의 포스핀 화합물) 등을 광중합 개시제와 함께 배합할 수 있다.

[0110] (D) 에틸렌성 불포화 모노머:

[0111] 본 발명에 이용되는 에틸렌성 불포화 모노머(D)로서는 단관능성 모노머, 이관능성 모노머 및 다관능성 모노머 등을 들 수 있다.

[0112] 단관능성 모노머(단관능중합성 희석제)로서는 예를 들어,

[0113] 복소환식 에틸렌성 불포화 화합물(예를 들어, N-메틸피롤리돈, N-비닐피리딘, N-비닐카프로락탐 등의 N-비닐 질소함유 복소환 화합물; 몰폴린(메타)아크릴레이트, 테트라히드로플프릴(메타)아크릴레이트 등의 복소환식(메타)아크릴레이트);

[0114] N-비닐포름아미드, N-비닐아세토아미드;

[0115] 디알킬아미노에틸(메타)아크릴레이트(예를 들어, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트);

[0116] N,N'-디메틸아크릴아미드; 알콕시(폴리)알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트(예를 들어, 메톡시에틸렌(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌(메타)아크릴레이트, 부톡시폴리에틸렌(메타)아크릴레이트;

[0117] 알킬페녹시메틸(메타)아크릴레이트(예를 들어, 노닐페녹시에틸(메타)아크릴레이트);

[0118] 페녹시(폴리)알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트(예를 들어, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트);

[0119] 알킬(메타)아크릴레이트(예를 들어, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 아우릴(메타)아크릴레이트, 이소미리스틸(메타)아크릴레이트, 이소스테아릴(메타)아크릴레이트);

[0120] 시클로알킬(메타)아크릴레이트(예를 들어, 시클로헥실(메타)아크릴레이트);

[0121] 아랄킬(메타)아크릴레이트(예를 들어, 벤질(메타)아크릴레이트);

[0122] 가교환식 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트(예를 들어, 이소보르밀(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타디엔(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시알킬(메타)아크릴레이트, 트리시클로데카닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 이소보르밀옥시에틸(메타)아크릴레이트);

[0123] 히드록시기 함유(메타)아크릴레이트(예를 들어, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시에틸프탈산, 3-아크릴로일옥시글리세린모노(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 펜탄디올모노(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴로일포스페이트, 4-히드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트;

[0124] 폴리ε-카프로락톤모노(메타)아크릴레이트; 글리시딜(메타)아크릴레이트; 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸]아시도포스페이트;

[0125] 할로겐 함유(메타)아크릴레이트(예를 들어, 트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로

필(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메타)아크릴레이트)를 들 수 있다.

[0126] 이관능성 모노머(이관능중합성 희석제)로는 예를 들어,

[0127] 2,2-디메틸-3-히드록시프로필-2,2-디메틸-3-히드록시프로피오네이트의 디(메타)아크릴레이트;

[0128] (폴리옥실)알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트(예를 들어, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드(에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드) 부가물의 디(메타)아크릴레이트(예를 들어, 2,2-비스(2-히드록시에톡시페닐)프로판의 디(메타)아크릴레이트);

[0129] 가교환식 탄화수소기를 갖는 디(메타)아크릴레이트(예를 들어, 트리시클로데칸디메틸올의 디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타디엔디(메타)아크릴레이트);

[0130] 이관능성 에폭시 수지의 (메타)아크릴산 부가물(예를 들어, 2,2-비스(글리시딜옥시페닐)프로판의 (메타)아크릴산 부가물)을 들 수 있다.

[0131] 다관능성 모노머(다관능중합성 희석제)로는 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴로일옥시)이소시아누레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리(메타)아크릴레이트, 트리스(히드록시프로필)이소시아누레이트의 트리(메타)아크릴레이트, 트리아릴트리메리드산, 트리아릴이소시아누레이트를 들 수 있다.

[0132] 이들의 에틸렌성 불포화 모노머는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0133] 또한, 상기 에틸렌성 불포화 모노머 중, (메타)아크릴레이트가 바람직하게 이용된다. (메타)아크릴레이트로는 하기식 (4)

[0134] $CHR^{1}=CHCOOR^{2}$ (4)

[0135] (식 중, R^{1}은 수소원자 또는 메틸기, R^{2}는 탄소수 6~16의 탄화수소기이다)

[0136] 를 함유하는 (메타)아크릴레이트가 바람직하게 이용된다. 탄소수 6~16의 탄화수소기에는 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기, 방향지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 등도 포함된다. 이러한 (메타)아크릴레이트로는 예를 들어, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 이소미리스틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타디엔(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0137] 또한, 상술한 R^{2}가 탄소수 6~16의 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트와 함께, 하기식 (8)

[0138] $CHR^{1}=CHCOOR^{2'}$ (8)

[0139] (식 중, R^{1}은 수소원자 또는 메틸기, $R^{2'}$는 히드록실기를 가지며, 또한 탄소수 2~5의 탄화수소기를 갖는 기이다)

[0140] 로 표시되는 (메타)아크릴레이트를 병용하는 것이 바람직하다.

[0141] 상기식 (8)로 표시되는 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 상기식 (8)로 표시되는 (메타)아크릴레이트를 이용함으로써, 후술하는 유적성분의 제조에 있어서, 에틸렌·초산비닐 공중합체 및 그의 변성체와 광중합개시제의 양방의 용해성 및

분산성의 향상, 그리고 접착성의 향상을 도모할 수 있다. 또한, 이러한 (메타)아크릴레이트와 함께 다른 에틸렌성 불포화 모노머를 적절히 조합시켜 이용함으로써 접착성을 조정하는 일, 예를 들어 향상시킬 수 있다.

[0142] 또한, 상기식 (8)로 표시되는 (메타)아크릴레이트 등 중에서, 친수성이 높은 (메타)아크릴레이트는 수계 분산체에 후첨가하여도 무방하다.

[0143] (E) 에틸렌·초산비닐 공중합체:

[0144] 본 발명에서는 필요에 따라 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)를 이용할 수 있다. 본 발명에 이용되는 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)는 예를 들어, 고압법, 유화법 등의 공지의 방법에 따라 제조할 수 있다. 이때 사용하는 초산비닐의 비율은 에틸렌과 초산비닐의 합계량에 대하여 바람직하게는 5~50중량%, 보다 바람직하게는 10~40중량%이다. 초산비닐의 비율이 상기 하한 미만으로 되면 광범위한 성형체에 대한 접착성이 저하하는 경우가 있으며, 상기 상한을 초과하면 에틸렌·초산비닐 공중합체로 제조된 성형체에 대한 접착성이 저하하는 경우가 있다.

[0145] 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)의 용융지수(190℃, 2160g 하중)는 바람직하게는 0.1~500g/10분, 보다 바람직하게는 1~300g/10분이다. 또한, 본 발명에 있어서, 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)의 용융지수는 ASTM D-1238에 준거하여 190℃, 2160g 하중의 조건으로 측정된다.

[0146] 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 초산비닐의 비율이 작은 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)는 수계 분산체의 유적성분으로 용해하기 어렵지만 초산비닐의 비율이 큰 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)를 병용함으로써 수계 분산체의 안정성이 향상한다.

[0147] (F) 비수계 유기용매:

[0148] 본 발명에 이용되는 비수계 유기용매(F)는 물에 대한 용해도가 무시할 수 있을 정도로 작은 것이 바람직하며, 예를 들어, 물로의 용해도가 통상 5중량% 이하, 바람직하게는 3중량% 이하이다. 또한, 비수계 유기용매(F)는 상온에서 유동성을 갖는 용제이다.

[0149] 이러한 비수계 유기용매(F)로는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 지환식 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 등의 탄화수소류; 알콜류; 페놀류; 에테르류; 케톤류; 에스테르류 등을 들 수 있다.

[0150] 지방족 탄화수소로는 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸 등을 들 수 있다.

[0151] 방향족 탄화수소로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘, 메시틸렌, 시클로헥시벤젠, 디에틸벤젠, 도데실벤젠, 스티렌 등을 들 수 있다.

[0152] 지환식 탄화수소로는 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, p-멘탄, 비시클로헥실, 시클로헥센, α-피넨, 디펜텐, d-리모넨, 데카린 등을 들 수 있다.

[0153] 할로겐화 탄화수소로는 염화메틸, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등을 들 수 있다.

[0154] 또한, 이러한 탄화수소류의 혼합물로서 천연에 산출되고 정제된 것, 예를 들어, 벤진, 나프타, 리그로인, 가솔린, 케로신, 솔벤토나프타, 캠퍼유, 테레빈유, 파인유 등을 들 수 있다.

[0155] 알콜류로서는 헵탄올, 옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 노난올, 데칸올, 도데칸올, 텔피네올 등을 들 수 있다.

[0156] 페놀류로는 페놀, 크레졸, 크실레놀 등을 들 수 있다.

[0157] 에테르류로는 디에틸에테르, 디부틸에테르, 디헥실에테르, 에틸비닐에테르, 아니솔, 부틸페닐에테르, 메톡시톨루엔, 벤질에틸에테르, 디페닐에테르, 퓨란, 테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 시네올 등을 들 수 있다.

[0158] 케톤류로는 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 2-헥사논, 메틸이소부틸케톤, 헵타논, 디이소부틸케톤, 이소포론, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 캠퍼, 캠퍼유 등을 들 수 있다.

[0159] 에스테르류로는 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산부틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산부틸, 초산펜틸, 초산이소펜틸, 프로피온산에틸, 프로피온산이소펜틸 등을 들 수 있다.

[0160] 이들의 비수계 유기용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들의 비수계 유기용매 중, 취급성의 관점에서 비점이 100℃ 이상의 비수계 유기용제가 바람직하게 사용된다. 또한, 에틸렌·초산비닐

공중합체 및 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체의 용해성이 높기 때문에 지환식 탄화수소가 바람직하게 이용된다.

[0161] <수계 분산체>

[0162] 본 발명에 관한 수계 분산체는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A) 100중량부에 대하여 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)를 5~500중량부, 바람직하게는 10~300중량부 함유한다. 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)의 함유량이 상기 범위에 있으면, 특히 에틸렌·초산비닐 공중합체로 제조된 성형체 등의 난접착성 재료에 대하여 높은 접착강도를 나타내고, 표면의 극성이 낮은 피착체에 대해서도 접착 초기부터 충분한 접착 강도를 발현시킬 수 있다. 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)의 함유량이 상기 상한을 넘으면, 에틸렌·α-올레핀 공중합체 등의 극성이 낮은 재료로 제조된 성형체에 대한 접착성이 저하하는 경우가 있으며, 상기 하한 미만으로 되면 극성이 낮은 재료에 국한되지 않고, 광범위한 재료에 대한 접착성도 저하하는 경우가 있다.

[0163] 또한, 상기 수계 분산체는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A) 및 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B) 이외에 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 에틸렌·초산비닐 공중합체 등의 다른 수지를 함유하지 않아도 좋다. 이 경우, 수계 분산체는 그 고형분에 대하여 15중량% 이상의 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)를 함유하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 수계 분산체의 고형분으로는 수계 분산체 중의 수분을 제거한 때에 남아있는 성분의 것이다. 본 발명에 있어서, 이 고형분의 양은 수계 분산체 중에 에틸렌성 불포화 모노머를 포함하기 때문에 수계 분산체에 자외선을 조사한 후, 130℃의 오븐 중에서 10분간 건조시켜, 건조 후의 중량을 측정함에 따라 구할 수 있다. 구체적으로는 직경 70㎜φ의 알루미늄제 증발접시에 증발접시의 내경과 동일한 크기의 무명을 넣고, 여기에 0.5g의 수계 분산체를 정밀하게 칭량한다. 그 후, UV 조사기(일본전지(주) 제품, 수은램프 형식, H120N)로 150mJ/cm^2의 자외선을 10회 조사한 후, 130℃의 오븐 중에서 10분간 건조시키고, 건조 후의 중량을 측정함으로써 구할 수 있다.

[0164] 또한, 상기 수계 분산체는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A) 100중량부에 대하여, 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)를 0~500중량부, 바람직하게는 0~200중량부, 보다 바람직하게는 5~200중량부 함유한다. 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)의 함유량이 상기 범위로 포함되면, 광범위한 재료에 대하여 높은 접착강도를 나타내고, 표면의 극성이 낮은 피착체에 대해서도 충분한 젖음성을 확보하여, 접착 초기부터 충분한 접착강도를 발현시킬 수 있다. 또한, 수계 분산체의 안정성이 양호하고, 기계적 안정성 및 저장 안정성이 우수한 수계 분산체를 얻을 수 있다.

[0165] 수계 분산체에 포함되는 광중합 개시제(C)의 비율은 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)와 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)의 합계량 100중량부에 대하여, 바람직하게는 5~1000중량부, 보다 바람직하게는 10~500중량부이다. 에틸렌성 불포화 모노머(D)의 비율은 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)와 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)의 합계량 100중량부에 대하여, 바람직하게는 50~5000중량부, 보다 바람직하게는 100~2000중량부이다. 비수계 유기용매(F)의 양은 에틸렌·초산비닐 공중합체(E) 및 그의 변성체(B)를 용해시키기에 충분한 양이면 좋고, 예를 들면, 수계 분산체의 제조공정이나 후술하는 접착방법에서의 수계 분산체의 취급성의 관점으로부터 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A)와 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B)의 합계량 100중량부에 대하여, 150~1000중량부의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0166] 본 발명에 관한 수계 분산체는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A), 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B), 광중합 개시제(C), 에틸렌성 불포화 모노머(D), 필요에 따라 에틸렌·초산비닐 공중합체(E) 및 비수계 유기용매(F)를 함유하는 것이라면 그 형태는 특히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 성분 (A)~(F)로 이루어진 미셀이 수중에 분산한 수계 에멀젼 조성물을 들 수 있다. 또한, 수계 에멀젼 조성물이지만 상기 성분 (A)~(F)의 일부, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 모노머(D) 중의 수용성 성분이 수상에 용해한 것이어도 좋다. 또한, 미셀을 형성하지 않고, 상기 성분 (A)~(F)가 모두 수중에 용해한 것이어도 좋다.

[0167] 본 발명에 관한 수계 분산체는 그 목적 및 용도에 따라 염소화 폴리올레핀, 로진류, 우레탄 에멀젼, 실란 커플링제 등의 접착성을 향상시키는 성분; 산화방지제, 자외선 흡수제, 착색제, 증백제, 염료 등의 각종 첨가제를 함유하여도 좋다.

[0168] 염소화 폴리올레핀으로는 예를 들어, 염소화 폴리올레핀 수지, 염소화 폴리올레핀 수지를 이것 이외의 중합체와 혼합함에 따라 수득하는 경우를 들 수 있다. 이러한 염소화 폴리올레핀 수지로는 공지의 폴리올레핀 수지, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-폴리프로필렌-디엔 공중합체, 폴리부텐, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체 등의 폴리올레핀류 또는 이들의 폴리올레핀류에 카르복시기, 수산기, 산무

수물기 등을 도입한 변성 폴리올레핀류를 공지의 방법으로 염소화한 수지 등을 들 수 있다.

[0169] 이들의 염소화 폴리올레핀은 1종 단독으로 사용하여도, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 염소화 폴리올레핀의 사용량은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 선택된다. 염소화 폴리올레핀의 함유량은 특별히 한정되지 않지만 폴리올레핀으로 이루어진 피착체의 정밀성을 향상시킬 수 있는 점에서 15~40중량%가 바람직하다.

[0170] 이러한 염소화 폴리올레핀 중, 폴리프로필렌 및/또는 폴리에틸렌을 염소화함으로써 수득되는 염소화 폴리올레핀 수지, 상기 예시한 염소화 폴리올레핀 수지를 무수 말레인산 등으로 변성한 산무수물 변성염소화 폴리올레핀 수지가 바람직하다.

[0171] 로진류로는 예를 들어, 아비에틴산을 주성분으로 하는 열가소성 수지인 검로진, 우드로진, 톨오일로진을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어, 수첨로진(디히드로아비에틴산, 테트라히드로아비에틴산), 불균화로진, 불균화수첨로진, 중합로진(일부 중합로진을 포함) 등의 변성 로진류; 로진 또는 변성 로진류의 알킬에스테르, 글리콜에스테르, 글리세린에스테르 또는 펜타에리스리톨에스테르; 폴리에스테르 산의 일부에 로진 또는 변성로진을 사용한 로진 변성 폴리에스테르를 들 수 있다. 로진 변성 폴리에스테르는 로진 또는 변성 로진의 글리시딜에스테르와 카르복시기를 갖는 화합물의 반응에 따라 수득할 수 있다. 이들 로진류는 1종 단독으로 사용하여도 2종 이상을 병용하여도 좋다. 로진류의 사용량은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 선택된다.

[0172] 실란 커플링제로는 예를 들어, 에폭시실란, 아미노실란, 비닐실란을 들 수 있다. 이들 중, 에폭시실란이 바람직하게 사용된다. 구체적인 에폭시실란으로는 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들의 실란 커플링제는 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 또한, 실란 커플링제의 사용량은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 선택된다.

[0173] <수계 분산체의 제조방법>

[0174] 본 발명에 관한 수계 분산체는 예를 들어, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0175] 우선, 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A), 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B), 광중합 개시제(C), 에틸렌성 불포화 모노머(D) 및 필요에 따라 에틸렌·초산비닐 공중합체(E)를 비수계 유기용매(F)에 배합하고, 적절히 교반하여 혼합함으로써 상기 성분 (A)~(E)를 비수계 유기용매(F)에 용해 또는 분산시켜 유적성분을 제조한다. 이때, 상기 성분 (A)~(E) 중, 수용성 성분은 후술하는 유화의 경우에 첨가하여도 좋다. 교반·혼합 시, 필요에 따라 혼합액을 40~90℃로 가온하여도 좋다. 또한, 수계 분산체에 있어서 비수계 유기용매(F)가 불필요한 경우에는 여기에서 제조한 유적성분으로부터 비수계 유기용매(F)를 유거하여 감량하여도 좋다.

[0176] 다음에, 상기 유적성분을, 예를 들어 계면 활성제를 이용하여 수중에 유화시킴으로써 수계 분산체를 수득한다. 유화시키는 방법으로는 강교반하에서 유적성분 중에 계면 활성제와 물을 첨가하고, 전상유화(강제유화)시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 성분 (A)~(E) 중, 수용성 성분은 이 유화시에 첨가하여도 좋다.

[0177] 접착성을 향상시키는 성분이나 각종 첨가제를 사용하는 경우, 유화 전의 유적성분에 첨가하여도 좋고, 유화 후의 수계 분산체에 첨가하여도 좋다.

[0178] 본 발명에 이용되는 계면 활성제로는 특별히 제한되지는 않지만, 공지의 계면 활성제를 이용할 수 있다. 예를 들어, 지방산염, 알킬황산에스테르염, 알킬벤젠황산염, 알킬술포호박산염, 폴리올시알킬렌알킬에테르황산에스테르염, 폴리옥시알킬에테르카르복시산염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산염 등의 음이온계 계면 활성제; 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르, 솔비탄지방산에스테르 등의 비이온계 계면 활성제 등을 들 수 있다.

[0179] 이들 중, 옥시에틸렌기를 갖는 계면활성제가 바람직하게 이용된다. 옥시에틸렌기를 갖는 계면활성제로는 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르, 기타의 폴리옥시에틸렌의 유도체 및 이들에 에틸렌성 불포화기 등을 부가시킨 반응성 계면활성제 등의 폴리옥시에틸렌계 계면활성제를 들 수 있다.

[0180] 상기 계면 활성제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다. 계면 활성제의 사용량은 상기 유적성분을 유화(강제유화)시킬 수 있다면 특별히 제한되지 않지만 예를 들어, 유적성분 100중량부에 대하여,

바람직하게는 3~50중량부, 보다 바람직하게는 5~30중량부이다. 계면 활성제의 사용량이 상기 하한 미만으로 되면 분산성의 저하를 초래할 수 있으며 또한 상기 상한을 초과하면 접착성의 저하를 초래할 수 있다.

[0181] 첨가하는 물의 양은 유적성분을 유화(강제유화)시킬 수 있다면 특별히 제한되지 않지만 예를 들어, 유적성분 100중량부에 대하여, 바람직하게는 100~3000중량부, 보다 바람직하게는 200~2000중량부이다.

[0182] 이와 같이하여 수득된 수계 분산체는 그 고형분이 통상 1~50중량%, 바람직하게는 3~40중량%가 되도록 제조되는 것이 바람직하다.

[0183] 수계 분산체가 수계 에멀젼 조성물의 경우, 수계 에멀젼 조성물은 에틸렌·α-올레핀 공중합체(A), 에틸렌·초산비닐 공중합체의 변성체(B), 광중합 개시제(C), 에틸렌성 불포화 모노머(D) 및 필요에 따라 에틸렌·초산비닐 공중합체(E), 비수계 유기용매(F)를 내포하는 미셀이 수중에 분산하여 있는 상태이다. 미셀의 크기는 그 직경이 200~300㎚인 것이 바람직하다. 또한, 상기 성분 (A)~(F)는 모두 미셀에 내포되어 있어도 좋지만 일부가 수상에 용해하여도 좋다. 수상에 용해하는 성분으로는 수용성의 에틸렌성 불포화 모노머, 예를 들어 수용성 아크릴레이트를 들 수 있다.

[0184] <접착성 조성물>

[0185] 본 발명에 관한 접착성 조성물은 상기 수계 분산체를 함유하는 조성물에 있어서, 접착제나 프라이머로 이용되는 것이다. 이 접착성 조성물은 극성이 낮은 재료로부터 광범위한 재료에 대하여 높은 접착강도를 갖는다. 예를 들어, 플라스틱필름, 플라스틱시트, 플라스틱발포체, 섬유, 합성피혁, 금속 등의 각종의 성형품을 양호하게 접착할 수 있다. 특히, 상기 접착성 조성물은 여기에 포함되는 수계 분산체가 상술한 성분 (A)~(F)를 포함하기 때문에 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체 등의 표면의 극성이 낮은 접착체에 대해서도 충분한 젖음성을 확보하고, 충분한 접착성능을 발현시킬 수 있음과 동시에 수계 분산체의 안정성이 양호하고, 기계적 안정성 및 저장 안정성이 우수하다. 또한, 초기의 접착력 및 내수성도 우수하며, 각종 용도에서 유효하게 사용할 수 있다. 또한, 이 접착 조성물은 수계이기 때문에 인화의 위험이 작고, 양호한 위생환경을 확보할 수 있다.

[0186] 이러한 접착성 조성물을 성형체의 표면에 종래 공지의 방법으로 도포하고, 이를 접착제로 하여 다른 기재와 접착할 수 있다. 또한, 접착성 조성물을 성형체의 표면에 도포하여 이를 프라이머로 하고, 또한 다른 종래 공지의 접착제를 도포하여 다른 기재와 접착할 수도 있다. 접착성 조성물은 단독으로 사용하여도 무방하지만 공지의 접착제나 프라이머와 혼합하여 사용할 수도 있다. 통상, 접착성 조성물을 도포한 후, 50~1000mJ/cm^2의 자외선을 조사하는 것이 바람직하다.

[0187] <접착방법>

[0188] 본 발명에 관한 접착방법은 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물로 제조된 에틸렌·α-올레핀 공중합체용 접착제 또는 프라이머를 이용하여 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체를 접착하는 방법이다. 상기 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물은 상술한 수계 분산체를 함유하는 것이 바람직하다. 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체는 에틸렌·α-올레핀 공중합체를 이용하여 성형한 것이며, 예를 들어, 발포제를 혼합하여 발포체로 성형한 것, 가교제를 사용하여 가교체로 성형한 것을 들 수 있다. 구체적으로는 특개 제 2000-344924호 공보에 기재된 성형체를 들 수 있다.

[0189] 본 발명에 관한 접착방법으로는 상기 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물을 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체의 표면에 도포하고, 형성된 코팅막을 접착제층으로 하여 다른 재료와 접착한다. 또한, 상기 UV 경화형 수계 에멀젼 조성물을 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체의 표면에 도포하고, 형성된 코팅막을 프라이머 층으로 하며, 그 위에 추가로 종래 공지의 접착제를 도포하고 접착제층을 형성하여 다른 재료와 접착할 수도 있다.

[0190] 종래 공지의 접착제로서는 예를 들어, 우레탄 수지계 접착제, 아크릴수지계 접착제, 에틸렌·초산비닐 공중합체 수지계 접착제, 변성 에틸렌·초산비닐 공중합체 수지계 접착제, 로진 수지계 접착제를 들 수 있다. 이들 접착제는 용제계, 수계 중 어느 접착제도 이용할 수 있지만 인화의 위험성이나 환경위생상, 수계 접착제가 바람직하게 사용된다.

[0191] UV 경화형 수계 에멀젼 조성물의 도포방법으로서는 브러시 도포, 스프레이 도포, 침지 등 공지의 방법을 사용할

수 있다. UV 경화형 수계 에멀젼 조성물의 도포량은 0.1~100g/m^2가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~50g/m^2이다. 도포량이 상기 하한 미만으로 되면 UV 경화형 수계 에멀젼의 효과를 얻을 수 없어, 접착력 부족을 초래하는 경우가 있으며, 상기 상한을 초과하면 도포량은 경제적으로 바람직하지 않다.

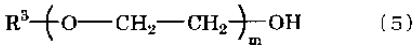
[0192] (세정방법)

[0193] 본 발명에 관한 접착방법은 필요에 따라 피착체(에틸렌 · α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체)의 표면을 세정한 후, UV 경화형 수계 에멀젼 조성물을 도포하는 것이 바람직하다. 이 세정조작에 따라, 성형시에 부착 또는 생성한 접착 저해 성분을 제거할 수 있다. 접착 저해성분으로는 예를 들어, 이형제나 유지, 먼지 등을 들 수 있으며, 이들은 물, 온수, 용제, 세정제 등을 이용하여 세정할 수 있다. 이들 중, 세정효과가 높고, 또한 인화의 위험이나 작업환경을 악화시키지 않기 때문에 수성의 세정제를 이용하여 세정하는 것이 바람직하다.

[0194] 본 발명에 이용되는 세정제는 에틸렌 · α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체의 성형시에 사용 또는 생성한 접착 저해성분을 제거하기 위한 세정제이며, 계면 활성효과를 갖는 계면 활성제를 함유하는 세정제용 조성물을 매체인 물에 분산시킨 것이다.

[0195] 구체적으로는 하기식 (5)

[0196] [화학식 4]

[0197] 

(5)

[0198] (식 중, R^3은 탄소수 4~35의 지방족 및/ 방향족 탄화수소기이며, m은 5~20, 바람직하게는 6~15이다)

[0199] 및 하기식 (6)

[0200] R^4-SO_3-Na (6)

[0201] (식 중, R^4는 탄소수 4~25의 지방족 및/ 방향족 탄화수소기이다)

[0202] 로 표시되는 계면 활성제로부터 선택되는 적어도 1종의 계면 활성제를 함유하는 세정제 조성물이다.

[0203] 상기식 (5)로 표시되는 계면 활성제는 비이온계 계면 활성제이다. 식 중의 R^3로는 예를 들어, 라우릴기, 세틸기, 스테아릴기, 올레일기, 미리스틸기, 페닐기, 스티렌화 페닐기, 디스티렌화 페닐기를 들 수 있다. 이들 중, 하기식 (7)

[0204] [화학식 5]

[0205]

(7)

[0206] (식 중, n은 0~4, 바람직하게는 0~2이다)

[0207] 로 표시되는 스티렌화 페닐기 및 그의 중합체가 바람직하다.

[0208] 상기식 (6)으로 표시되는 계면 활성제는 음이온계 계면 활성제이다. 식 중의 R^4로는 예를 들어, 라우릴기, 세틸기, 스테아릴기, 올레일기, 미리스틸기, 페닐기, 스티렌화 페닐기, 디스티렌화 페닐기, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르기, 직쇄상 또는 분지상 도데실벤젠기, 알킬나프탈렌기를 들 수 있다.

[0209] 이들 계면 활성제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 세정용으로 이용할 수 있는 계면 활성제를 병용하여도 좋다. 병용 가능한 계면 활성제로는 예를 들어, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 솔비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄 지방산 에스테르 등의 비이온계 계면 활성제; 알킬황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염, 알킬벤젠술폰산염, 지방산염, 나프탈렌술폰산포르말린 축합물염 등의 음이온계 계면 활성제; 알킬아민염, 제4급 암모늄염 등의 양이온계 계면 활성제; 알킬베타인, 알킬아민옥사이드 등의 양성 이온 계면 활성제를 들 수 있다.

[0210] (빌더)

[0211] 상기 세정제용 조성물은 필요에 따라 추가로 빌더를 함유할 수 있다. 빌더로는 그 자체로는 세정력이 없고, 또한 있어도 현저한 세정력을 갖고 있지는 않지만 세정제용 조성물에 배합하면 그 세정 능력을 현저히 향상시키고, 특히 세정제의 주요성분인 계면 활성제의 세정능력을 향상시키는 것이다. 이러한 빌더는 다가금속 양이온의 포착작용, 때 분산작용 및 알칼리 완충작용 중 적어도 하나의 작용을 발현한다. 이러한 작용을 갖는 빌더로는 예를 들어, 수용성 무기화합물, 수불용성 무기화합물, 유기화합물을 들 수 있다. 수용성 무기화합물로는 인산염, 규산염, 탄산염, 황산염 등을 들 수 있다. 수불용성 무기화합물로는 알루미노규산염, 결정성 규산염 등을 들 수 있다. 유기화합물로는 카르복시산염, 유기카르복시산염 폴리머 등을 들 수 있다. 이들 빌더의 염의 대이온으로서는 알칼리금속염, 아민류가 바람직하고, 특히 나트륨 및/또는 칼륨, 모노에탄올아민, 디에탄올아민이 바람직하다. 이들 빌더와 계면 활성제의 혼합물인 의료용 세제나 식기용 세제 등은 본 발명에 사용할 수 있다.

[0212] 본 발명에 이용되는 세정제는 상기 세정제용 조성물을 물에 용해 또는 분산한 것이다. 세정제용 조성물의 농도는 적으면 적을수록 좋지만 바람직하게는 0.01% 내지 20%, 보다 바람직하게는 0.1% 내지 10%이다. 0.01% 이하의 농도로는 세정제의 효과가 발현되지 않으며, 20% 이상의 농도로는 경제적으로 바람직하지 않다.

[0213] 피착체(성형체)의 세정은 이 세정제와 에틸렌 초산비닐 공중합체로 제조된 성형체를 접촉시킴으로써 수행한다. 세정방법은 회분식이어도 연속식이어도 무방하다. 접촉시간은 적절히 선택할 수 있지만 접촉시간이 짧으면 세정제의 효과가 발현되지 않으며, 세정시간이 길면 생산효율이 저하하기 때문에 0.1초 내지 10시간 정도가 바람직하다. 또한, 세정제와 성형체의 접촉 중에 세정제를 교반함으로써 세정효과를 향상시킬 수 있다. 또한, 초음파 등을 병용하는 것도 바람직하다.

[0214] 이와 같이 하여 세정제와 성형체를 접촉시킨 후, 성형체의 표면에 부착한 세정제를 제거한다. 세정제가 성형체의 표면에 고농도로 잔존하게 되면 UV 경화형 수계 에멀젼의 접착강도가 저하한다. 세정제의 제거는 공지의 방법에 의해 가능하지만 물을 이용하여 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 원심분리에 의해 세정제를 제거하는 방법을 병용함으로써 세정제 제거효율을 향상시킬 수 있다.

실 시 예

[0215] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만 본 발명은 이 실시예에 의해 어떠한 한정을 받는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 사용되는 「부(部)」 및 「%」는 특별한 기재가 없는 한 「중량부」 및 「중량%」를 표시한다.

[0216] 제조예

[0217] (1) 촉매용액의 제조

[0218] 트리페닐카르보늄(테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트 18.4mg에 톨루엔을 5mL 가하여 용해시키고, 농도가 0.004mM/mL의 톨루엔 용액(a)을 제조하였다. 또한, 「디메틸(t-부틸아미드)(테트라메틸-η5-시클로펜타디에닐)실란 」티탄디클로라이드 1.8mg에 톨루엔을 5mL 가하여 용해시키고, 농도가 0.001mM/mL의 톨루엔 용액(b)을 제조하였다.

[0219] 다음에, 상기 톨루엔 용액(a) 0.38mL 및 톨루엔 용액(b) 0.38mL에 희석용의 톨루엔을 4.24mL 가하여 트리페닐카르보늄(테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트가 붕소원자환산으로 0.002mM/L, 및 [디메틸(t-부틸아미드)(테트라메틸-η5-시클로펜타디에닐)실란]티탄디클로라이드가 티탄원자환산으로 0.0005mM/L인 촉매용액을 5mL 제조하였다.

[0220] (2) 에틸렌·1-부텐 공중합체의 제조

[0221] 충분히 질소치환한 용량 1.5리터의 교반날개가 부착된 SUS제 오토클레이브에 23℃에서 헵탄 750mL을 도입하였다. 상기 오토클레이브에 교반날개를 회전시키고, 또한 빙냉하면서 1-부텐 10g, 수소 120mL을 도입하였다. 다음에, 오토클레이브를 100℃까지 가열하고 또한 전체 압력이 6KG이 되도록 에틸렌으로 가압하였다. 오토클레이브의 내압이 6KG가 된 시점에서 트리이소부틸알루미늄(TIBA)의 1.0mM/mL 헥산 용액 1.0mL을 질소로 압입하였다.

[0222] 계속해서, 상기 (1)에서 제조한 촉매용액 5mL을 질소로 오토클레이브에 주입하고 중합을 개시하였다. 그 후, 5분간, 오토클레이브를 내온 100℃가 되도록 온도조정하고 또한 압력이 6KG가 되도록 직접적으로 에틸렌을 공급하였다. 중합개시로부터 5분 후, 오토클레이브에 펌프로 메탄올 5mL을 도입하여 중합을 정지한 후, 오토클레이브를 대기압까지 탈압하였다. 반응용액에 3리터의 메탄올을 교반하면서 주입하였다. 수득된 용매를 포함하는 중합체를 130℃, 13시간, 600torr에서 건조하여 10g의 에틸렌·부텐 공중합체를 수득하였다. 수득된 에틸렌·1-부텐 공중합체는 밀도(23℃)가 885kg/m^3, MFR(190℃, 2.16kg 하중)이 1.2g/10분, Mw/Mn이 2.1, MFR(10)/MFR(2.16)이 10.0, B값이 1.0, Tαβ/Tαα가 0.3이었다.

[0223] (3) 세정제의 제조

[0224] 비이온계 계면 활성제(상품명: 에말겐 A90(카오(주) 제품) 1000중량부, 직쇄 알킬벤젠술폰산나트륨(상품명: 네오펜렉스 No. 6F 파우더(카오(주) 제품) 200중량부, 4A형 제올라이트 200중량부, 규산나트륨 100중량부, 탄산나트륨 100중량부, 황산나트륨 400중량부로 되는 세정제 조성물을 18000중량부의 물에 분산시켜, 세정제를 수득하였다.

[0225] <제조예>

[0226] 상기 제조예 (2)에서 수득된 에틸렌·1-부텐 공중합체 100중량부, 디크밀퍼옥사이드(DCP) 0.5중량부, 트리아릴이소시아누레이트(TAIC)(상품명: M-60(TAIC 함유율 60중량%)(니혼카세이(주) 제품) 0.35중량부(TAIC 환산), 아조디카르복시아미드 7중량부 및 탈크 10중량부로 이루어진 혼합물을 롤 표면온도 100℃에서 10분간, 롤에 의해 혼련한 후, 시트상에 성형하였다.

[0227] 계속해서, 수득된 시트를 프레스 금형에 충진하고, 150kg/cm^2, 160℃, 12분간의 조건에서 가압, 가열하여 발포성형체(두께 24.5mm, 세로 150mm, 가로 200mm)를 수득하였다.

[0228] 실시예 1:

[0229] (1) 수계 분산체(수계 에멀젼 조성물)의 제조

[0230] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2kg/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부와, C-HEVA(수산기가: 0mgKOH/g, 산가: 84mgKOH/g, 테트라히드로퓨란 용액(수지함량 20중량%), 상품명: 케타멜트 SD-700(미쓰이 다케다 케미컬사 제품)) 25중량부와, 1-히드록시-시클로헥실-페닐케톤(광중합개시제, 상품명: 일가큐어 184(치바 스페셜티 케미컬사 제품)) 5중량부와, 4-메틸벤조페논 5중량부와, 이소보르닐메타크릴레이트 40중량부와, 테레빈유(상품명: 검테레핀N(야스하라 케미컬사 제품)) 40중량부를 반응용기에 장입한 후, 교반하면서 60℃까지 승온하여 용해시켰다. 그 후, 감압 하에서, 테트라히드로퓨란을 제거하여 유적성분을 제조하였다.

[0231] 상기 유적성분에 고속 믹서로 교반(회전수:2000rpm)하면서, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염계 계면 활성제(상품명: 에말 27C(카오(주)사 제품) 50중량부와 이온교환수 810중량부와 2-히드록시메틸메타크릴레이트 40중량부를 첨가하여 강제 유화를 행하고 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0232] 수득된 에멀젼은 제조직후(초기)와 40℃에서 7일간 저장한 것을 육안으로 관찰하고, 하기 기준으로 평가하였다.

[0233] A: 균일하게 분산하여 안정한 에멀젼

[0234] B: 상분리 또는 침전물이 발생

[0235] (2) 성형체의 접착

[0236] 상기 제조예에서 수득한 발포 성형체를 제조예 (3)에서 수득한 세정액에 침지하고, 5분간 교반하였다. 그 후, 발포 성형체를 취출하여, 수도물로 충분히 세정하고, 55℃ 오븐 중에서 5분간 건조시켜 세정이 끝난 발포 성형체를 수득하였다.

[0237] 상기 세정이 끝난 발포 성형체에 상기 (1)에서 제조한 수계 에멀젼 조성물을 10g/m^2 비율로 도포하고, 55℃의 오븐 중에서 2분간 건조시켰다. 그 후, UV 조사기(일본전지주식회사 제품, 수은램프 형식: H120N)로 150mJ/cm^2

의 자외선을 2회 조사하였다. UV 조사 후, 또한 2액의 우레탄계 수성 접착제를 도포하고 건조하였다.

[0238] 한편, 고무시트(200mm×50mm×3mm의 시트상 성형품)의 접착면에 바프 처리를 실시하고, 고무용 프라이머를 도포하여 건조한 후, 2액의 우레탄계 수성 접착제를 도포하고 건조하였다.

[0239] 접착제를 도포한 상기 발포 성형체와 고무시트를 접착제가 도포된 면들로 맞대게 하여, 0.4MPa의 압력으로 압축하였다. 압축 종료 후로부터 5분후, 10분후, 30분후, 1일 후의 접착강도를 JIS K6854에 준거하여 180도 박리시험에 의해 접착강도를 측정하였다. 또한, 접착 5분 후의 접착성능은 하기의 3단계로 평가하였다. 단, 실측치를 괄호 내에 표기하였다. 또한, 재료파괴가 보인 성형체 또는 고무시트에는 접착강도치의 뒤에 「sf」를 표기하였다.

[0240] 접착성능 A: 접착강도 20N/cm 이상

[0241] B: 접착강도 10~20N/cm

[0242] C: 접착강도 10N/cm 미만

[0243] 또한, 상기 작업 중의 악취의 발생을 확인하고, 하기 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0244] 악취 A: 강한 악취의 발생 없음

[0245] B: 강한 악취의 발생 있음

[0246] 실시예 2:

[0247] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부 대신에 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 885kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF810(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부를 이용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0248] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고, 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0249] 실시예 3:

[0250] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부 대신에 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 870kg/m^3, 용융지수: 35g/10분, 상품명: 태프머 DF7350(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부를 이용하고 테레빈유 40중량부 대신에 테레빈유(상품명: 검테레핀N(야스하라 케미컬사 제품)) 20중량부와 리모넨(상품명: D 리모넨(야스하라 케미컬사 제품)) 20중량부를 이용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0251] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0252] 실시예 4:

[0253] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF7350(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부 대신에 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 870kg/m^3, 용융지수: 1g/10분, 상품명: 엔게이지 8100(듀폰 다우 엘라스토머사 제품)) 5중량부를 이용한 점 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0254] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무 시트를 접착하여 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0255] 실시예 5:

[0256] 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부 대신에 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 902kg/m^3, 용융지수: 30g/10분, 상품명: 엔게이지 8402(듀폰 다우 엘라스토머사 제품)) 2.5중량부와 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 870kg/m^3, 용융지수: 30g/10분, 상품명: 엔게이지 8407(듀폰 다우 엘라스토머사 제품) 2.5중량부를 이용하고, 이소보르닐메타크릴레이트 40중량부 대신에 이소보르닐메타크릴레이트 20중량부와 시클로헥실메타크릴레이트 20중량부를 이용하며, 테레빈유 40중량부 대신에 리모넨(상품명: D리모넨(야스하라 케미컬사 제품)) 10중량부와 방향족 탄화수소(상품명: 솔벳소 150(엑손모빌 화학사 제품) 30중량부를 이용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 유적성분을 제조하였다.

[0257] 상기 유적성분에 고속 믹서로 교반(회전수: 2000rpm)하면서 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염계 계면 활성제(상품명: 에말 27C(카오사 제품)) 30중량부와 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 계면 활성제(상품명: 에말겐 A-90(카오사 제품) 20중량부와 이온교환수 810중량부와 2-히드록시메틸메타크릴레이트 40중량부를 첨가하여 강제 유화를 하고, 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0258] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0259] 실시예 6:

[0260] 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부 대신에 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 2.5중량부와 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 870kg/m^3, 용융지수: 35g/10분, 상품명: 태프머 DF7350(미쓰이 화학사 제품)) 2.5중량부를 이용하고, 테레빈유 40중량부 대신에 리모넨(상품명: D리모넨(야스하라 케미컬사 제품)) 20중량부와 이소파라핀계 탄화수소유(상품명: IP 솔벤트(이데미츠 석유화학사 제품)) 20중량부를 이용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0261] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0262] 실시예 7:

[0263] 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 2.5중량부 대신에 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 885kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF810(미쓰이 화학사 제품)) 2.5중량부를 이용한 점 이외는 실시예 6과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0264] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0265] 실시예 8:

[0266] 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 1중량부와 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 885kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF810(미쓰이 화학사 제품)) 2중량부와 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 870kg/m^3, 용융지수: 35g/10분, 상품명: 태프머 DF7350(미쓰이 화학사 제품)) 1중량부와 C-HEVA(수산기가:0mgKOH/g, 산가:84mgKOH/g, 테트라히드로퓨란 용액

(수지함량 20중량%), 상품명: 타케멜트 SD-700(미쓰이 다케다 케미컬사 제품)) 20중량부와 1-히드록시-시클로헥실-페닐케톤(광중합 개시제, 상품명: 일가큐어 184(치바 스페셜티 케미컬사 제품)) 5중량부와 4-메틸벤조페논 5중량부와, 이소보르닐메타크릴레이트 40중량부와, 리모넨(상품명: D리모넨(야스하라케미컬사 제품) 20중량부와 이소파라핀계 탄화수소유(상품명:IP 솔벤트(이데미츠 석유화학사 제품) 20중량부와, 에틸렌-초산비닐 공중합체(초산 비닐 함량: 33%, 용융지수: 1g/10분, 상품명: 에바플렉스 EV 170(미쓰이 듀폰 폴리케미컬사 제품) 1중량부와 에틸렌-초산비닐 공중합체(초산비닐 함량: 19%, 용융지수: 2.5g/10분, 상품명: 에바플렉스 EV 460(미쓰이 듀폰 폴리케미컬사 제품) 1중량부를 반응용기에 장입한 후, 교반하면서 60℃까지 승온하여 용해시켰다. 그 후, 감압 하에서, 테트라히드로퓨란을 제거하여 유적성분을 제조하였다.

[0267] 상기 유적성분에 고속 믹서로 교반(회전수: 2000rpm)하면서 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염계 계면 활성제(상품명: 에말 27C(카오사 제품)) 30중량부와 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 계면 활성제(상품명: 에말겐 A-90(카오사 제품) 20중량부와 이온교환수 810중량부와 2-히드록시메틸메타크릴레이트 40중량부를 첨가하여 강제 유화를 하고, 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0268] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0269] 실시예 9:

[0270] 실시예 8에서 이용한 3종류의 에틸렌 · α-올레핀 공중합체 대신에 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 870kg/m^3, 용융지수: 1g/10분, 상품명: 엔게이지 8100(듀폰 다우 엘라스토머사 제품)) 1중량부와 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 902kg/m^3, 용융지수: 30g/10분, 상품명: 엔게이지 8402(듀폰 다우 엘라스토머사 제품)) 1중량부와 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 870kg/m^3, 용융지수: 30g/10분, 상품명: 엔게이지 8407(듀폰 다우 엘라스토머사 제품)) 1중량부를 이용하고, 에틸렌 · 초산비닐 공중합체(초산비닐 함량: 33%, 용융지수: 1g/10분, 상품명: 에바플렉스 EV170(미쓰이 듀폰 폴리케미컬사 제품)을 1중량부에서 2중량부로 변경하고, 리모넨 20중량부 대신에 리모넨(상품명: D리모넨(야스하라케미컬사 제품)) 10중량부와 방향족 탄화수소(상품명: 솔벳소 150(엑손 모빌 화학사 제품)) 10중량부를 이용한 점 이외는 실시예 8과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0271] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0272] <비교예 1>

[0273] 상기 제조예에서 수득한 발포 성형체를 실시예 1과 동일하게 하여 세정하고, 세정이 끝난 발포 성형체를 얻었다. 상기 세정이 끝난 발포 성형체의 표면에 2액의 우레탄계 수성 접착제를 도포하고 건조하였다.

[0274] 실시예 1과 동일하게 하여 접착제를 도포한 고무시트와 접착제를 도포한 상기 발포 성형체를 실시예 1과 동일하게 하여 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0275] <비교예 2>

[0276] 테레빈유 40중량부 대신에 톨루엔 890중량부를 이용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 유적성분을 제조하였다.

[0277] 수계 에멀젼 조성물 대신에 상기 유적성분을 이용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고, 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0278] 또한, 건조시 및 UV 조사시에 용제의 악취가 강하고, 작업환경이 악화되었다.

[0279] <비교예 3>

[0280] 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품))를 사용하지 않고, C-HEVA(수산기가:0mgKOH/g, 산가:84mgKOH/g, 테트라히드로퓨란 용액(수지함량 20중량%),

상품명: 케타멜토 SD-700(미쓰이 다케다 케미컬사 제품)을 25중량부에서 50중량부로 변경한 점 이외는 실시예 2와 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0281] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0282] <비교예 4>

[0283] C-HEVA(수산기가: 0mgKOH/g, 산가: 84mgKOH/g, 테트라히드로퓨란 용액(수지함량 20중량%), 상품명: 타케멜토 SD-700(미쓰이 다케다 케미컬사 제품)을 사용하지 않고, 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품))을 5중량부에서 10중량부로 변경한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0284] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0285] <비교예 5>

[0286] 에틸렌·α-올레핀 공중합체(밀도: 862kg/m^3, 용융지수: 1.2g/10분, 상품명: 태프머 DF610(미쓰이 화학사 제품)) 5중량부 대신에 에틸렌·초산비닐 공중합체(초산비닐 함량: 33%, 용융지수: 1g/10분, 상품명: 에바플렉스 EV170(미쓰이 듀폰 폴리케미컬사 제품) 3중량부와 에틸렌·초산비닐 공중합체(초산비닐 함량: 19%, 용융지수: 2.5g/10분, 상품명: 에바플렉스 EV460(미쓰이 듀폰 폴리케미컬사 제품) 2중량부를 사용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 수계 에멀젼 조성물을 수득하였다.

[0287] 상기 수계 에멀젼 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여 세정이 끝난 발포 성형체와 고무시트를 접착하고 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0288] <비교예 6>

[0289] 발포 성형체를 세정하지 않고 사용한 점 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 발포 성형체와 고무시트를 접착하고, 접착강도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0290] 표 1:

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
(A)에틸렌 · α-올레핀 공중합체(부)									
태프머 DF610	5					2.5		1	
태프머 DF810		5					2.5	2	
태프머 DF7350			5			2.5	2.5	1	
엔게이지 8100				5					1
엔게이지 8402					2.5				1
엔게이지 8407					2.5				1
(B)에틸렌 · 초산비닐 공중합체의 변성체(부)									
타케멜트 SD-700(괄호내는 변성체량)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	25(5)	20(4)	20(4)
(C)광중합 개시제(부)									
일가큐어-184	5	5	5	5	5	5	5	5	5
4-메틸벤조페논	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(D)에틸렌성 불포화 모노머(부)									
이소보르닐메타크릴레이트	40	40	40	40	20	40	40	40	40
시클로헥실 메타크릴레이트					20				
2-히드록시 메틸 메타크릴레이트	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(E)에틸렌 · 초산비닐 공중합체(부)									
에바플렉스 EV170								1	2
에바플렉스 EV460								1	1
(F)비수계 유기용매(부)									
테레빈유	40	40	20	20					
리모넨			20	20	10	20	20	20	10
솔벳소150					30				10
IP솔벤트						20	20	20	20
톨루엔									
계면활성제(부)									
에말 27C	50	50	50	50	30	50	50	30	30
에말겐 A-90					20			20	20
이온교환수	810	810	810	810	810	810	810	810	810
성형체 세정	세정함	세정함	세정함	세정함	세정함	세정함	세정함	세정함	세정함
악취	A	A	A	A	A	A	A	A	A
저장 안정성									
초기	A	A	A	A	A	A	A	A	A
7일간 저장(40℃)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
접착성능									
5분후	A(27)	A(26)	A(23)	A(21)	A(22)	A(24)	A(25)	A(22)	A(24)
10분후	31	31	25	24	25	27	28	25	28
30분후	44sf	43	39	35	43	48sf	50sf	45sf	46sf
1일후	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf

[0291] 접착성능(5분후) A : 접착강도20N/㎝이상, B : 접착강도 10~20N/㎝, C : 접착강도 10N/㎝ 미만

[0292] 표 2:

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
(A)에틸렌 · α-올레핀 공중합체(부)						
태프머 DF610		5		10		5
태프머 DF810						
태프머 DF7350						
엔게이지 8100						
엔게이지 8402						
엔게이지 8407						
(B)에틸렌 · 초산비닐 공중합체의 변성체(부)						
타케멜트 SD-700(괄호내는 변성체량)		25(5)	50(10)		25(5)	25(5)
(C)광중합 개시제(부)						
일가큐어-184		5	5	5	5	5
4-메틸벤조페논		5	5	5	5	5
(D)에틸렌성 불포화 모노머(부)						
이소보르닐메타크릴레이트		40	40	40	40	40
시클로헥실 메타크릴레이트						
2-히드록시 메틸 메타크릴레이트		40	40	40	40	40
(E)에틸렌 · 초산비닐 공중합체(부)						
에바플렉스 EV170					3	
에바플렉스 EV460					2	
(F)비수계 유기용매(부)						
테레빈유			40	40	40	40
리모넨						
솔벳소150						
IP솔벤트						
톨루엔		890				
계면활성제(부)						
에말 27C			50	50	50	50
에말겐 A-90						
이온교환수			810	810	810	810
성형체 세정	세정함	세정함	세정함	세정함	세정함	세정안함
악취	A	B	A	A	A	A
저장 안정성						
초기		A	A	B	A	A
7일간 저장(40℃)		A	A	C	C	A
접착성능						
5분후	C(3)	A(21)	B(12)	C(9)	B(13)	C(5)
10분후	6	26	17	14	20	10
30분후	6	42	25	17	30	12
1일후	8	>50sf	33	23	35	24

[0293] 접착성능(5분후) A : 접착강도20N/㎝이상, B : 접착강도 10~20N/㎝, C : 접착강도 10N/㎝ 미만

산업상 이용 가능성

[0294] 본 발명에 의하면, 에틸렌 · α-올레핀 공중합체로 제조된 성형체 등의 극성이 낮은 성형체를 높은 접착강도로 접착할 수 있으며, 플라스틱 필름, 플라스틱 시트, 플라스틱 발포체, 섬유, 합성피혁, 금속 등의 각종의 성형품을 양호하게 접착할 수 있다. 예를 들어, 건축 내외장재, 내장재, 도어 글래스측 고무 등의 자동차 부품, 포장재료, 일용품 등의 가교 발포체, 특히 신발이나 스포츠 슈즈 등의 신발 밑창 등의 신발용 부품에 바람직하게 이용할 수 있다.