



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0091090
(43) 공개일자 2018년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 153/02 (2006.01) C09D 133/26 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 153/02 (2013.01)
C09D 133/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7019950
(22) 출원일자(국제) 2016년12월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/065090
(87) 국제공개번호 WO 2017/105918
국제공개일자 2017년06월22일
(30) 우선권주장
62/268,794 2015년12월17일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
모렌 딘 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
아모스 데이비드 티
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 프라이머 조성물 및 이로부터 제조된 물품

(57) 요약

고무; 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 가소제를 포함하는 프라이머 성분을 포함하는 프라이머 조성물이 제공된다. 또한, 이들 프라이머 조성물을 사용하여 제조된 물품이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C09D 5/002 (2013.01)

C09D 7/40 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고무;

아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및

가소제

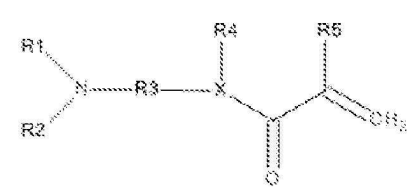
를 포함하는 프라이머 성분을 포함하는, 프라이머 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물과 비-아민-비닐 단량체의 중합 반응 생성물이고;

여기서, 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물은 하기 화학식 I:

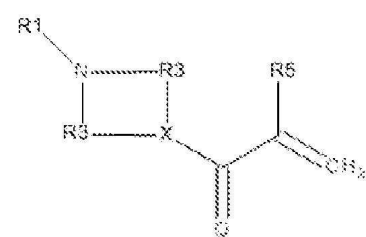
[화학식 I]



(상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; R2는 알킬 또는 아르알킬이거나; 또는 R1 및 R2는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 5원, 6원 또는 7원 고리를 형성할 수 있고; R3은 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소 또는 산소이고; R4는 X가 산소인 경우 존재하지 않고, X가 질소인 경우 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것이거나;

아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물은 하기 화학식 II:

[화학식 II]



(상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; 각각의 R3은 독립적으로 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것이거나; 또는 이들의 조합인, 프라이머 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 계산된 Tg가 12℃ 이상인, 프라이머 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 비-아민-비닐 단량체는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 프라이머 조성물.

청구항 5

제2항 또는 제4항에 있어서, 비-아민-비닐 단량체는 C1 내지 C18 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르인, 프라이머 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 고무는 스티렌과 알켄의 블록 공중합체를 포함하는, 프라이머 조성물.

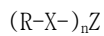
청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 고무는 말레산 무수물로 그래프팅된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체를 포함하는, 프라이머 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제는 하기 화학식 III의 것인, 프라이머 조성물:

[화학식 III]



(상기 식에서,

각각의 R은 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬일 수 있고;

각각은 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고;

각각의 X는 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드일 수 있고;

Z는 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, C1-C14 알킬렌, 아틸렌, 알크아틸렌, 아르알킬렌일 수 있고; 각각은 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고;

n은 1 내지 5의 정수임).

청구항 9

제8항에 있어서, n은 1 내지 4의 정수인, 프라이머 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제는 하기의 벤조산 에스테르, 미리스트산 에스테르, 시트르산 에스테르, 아세트산 에스테르, 석신산 에스테르, 글루라트산 에스테르, 아디프산 에스테르, 세바스산 에스테르 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 프라이머 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제는 하기의 벤조산 에스테르, 미리스트산 에스테르, 시트르산 에스테르 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 프라이머 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 프라이머 성분은

35 중량% 내지 70 중량%의 고무;

20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및

10 중량% 내지 40 중량%의 가소제를 포함하고,

여기서, 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 하는, 프라이머 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 프라이머 성분은

40 중량% 내지 60 중량%의 고무;

20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및

15 중량% 내지 35 중량%의 가소제를 포함하고,

여기서, 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 하는, 프라이머 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 담체를 추가로 포함하는, 프라이머 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 액체 담체는 하나 이상의 용매인, 프라이머 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서,

1 중량% 내지 25 중량%의 프라이머 성분; 및

75 중량% 내지 99 중량%의 용매를 포함하고,

여기서, 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 프라이머 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서,

2 중량% 내지 7 중량%의 프라이머 성분; 및

93 중량% 내지 98 중량%의 용매를 포함하고,

여기서, 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 프라이머 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프라이머 성분을 포함하는 프라이머 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 프라이머 성분 및 액체 담체를 갖는 프라이머 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 다른 폴리올레핀과 같은 저 표면 에너지 기재는 습윤의 임계 표면 장력이 약 35 dyne/cm 이하인 것을 특징으로 한다. 그러한 표면은 일반적으로 그의 열등한 습윤성으로 인하여 잉크, 페인트 및 접착제에 대하여 비수용적(unreceptive)이다. 그러한 표면뿐만 아니라 고 에너지 표면에 대한 접착력을 개선시킬 필요가 있다.

[0003] 몇몇 테이프는 매우 다양한 깨끗한 기재에 대하여 매우 높은 접합 강도를 제공한다. 일부 경우, 최대 접합 강도를 보장하도록 접합 전에 프라이머를 적용할 수 있고, 이는 일부 응용에 있어서 바람직할 수 있다. 몇몇 통상적인 프라이머의 사용은 정부 규제, 및 예를 들어, 크레이징(crazing) 및 부식과 같은 기재에 대한 해로운 효과를 포함하는 다양한 인자에 의해 복잡하게 될 수 있다.

[0004] 유니버설 프라이머(universal primer)로서 공지된 것과 같은 구매가능한 프라이머는 폴리프로필렌, 열가소성 폴리올레핀, ABS, 나일론, 아크릴, 폴리카르보네이트, 페인트, 스테인리스 강 및 알루미늄을 포함하는 저 표면 에너지, 중간 표면 에너지 및 고 표면 에너지 기재에 대한 접착력에 대해 밝히고 있다. 이들 프라이머는 종종 방향족 용매 (예를 들어, 자일렌, 톨루엔, 에틸벤젠, 클로로벤젠), 할로젠계 화합물 (예를 들어, 염소화 폴리올레핀) 및 비스페놀 A계 화합물 (예를 들어, 에폭시 수지)을 포함한다.

[0005] 방향족 용매, 할로젠 화합물 및 비스페놀 A계 화합물이 실질적으로 없는, 광범위한 저 표면 에너지, 중간 표면 에너지 및 고 표면 에너지 표면에 대해 강한 접착력을 제공하는 프라이머 성분을 포함하는 프라이머 조성물에

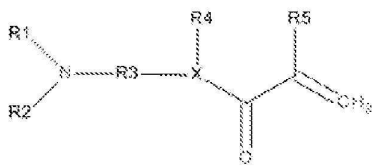
대한 필요성이 존재한다. 또한, 이들 프라이머 조성물이 예컨대 양면 폼 테이프(foam tape)와 같은 양면 테이프들과 광범위한 표면들 사이에 강한 접착력을 제공하고자 하는 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 비-휘발성 프라이머 성분을 포함하는 프라이머 조성물을 제공하며, 이 조성물에는 방향족 용매, 할로젠 화합물 및 비스페놀 A계 화합물이 실질적으로 없고, 이 조성물은 광범위한 저 표면 에너지, 중간 표면 에너지 및 고 표면 에너지 표면에 대해 강한 접착력을 제공한다. 또한, 본 발명은 예컨대 양면 폼 테이프와 같은 양면 테이프들과 광범위한 표면들 사이에 강한 접착력을 갖는 그러한 프라이머 조성물을 제공한다.

[0007] 일 태양에서, 본 발명은 고무; 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 가소제를 포함하는 프라이머 성분을 포함하는 프라이머 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물과 비-아민-비닐 단량체의 중합 반응 생성물이고; 여기서, 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물은 하기 화학식 I:

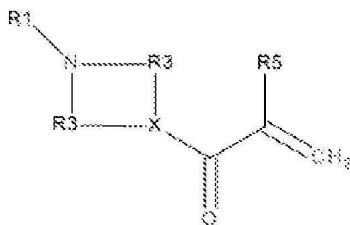
[0008] [화학식 I]



[0009] (상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; R2는 알킬 또는 아르알킬이거나; 또는 R1 및 R2는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 5원, 6원 또는 7원 고리를 형성할 수 있고; R3은 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소 또는 산소이고; R4는 X가 산소인 경우 존재하지 않고, X가 질소인 경우 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것이거나;

[0011] 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물은 하기 화학식 II:

[0012] [화학식 II]



[0013] (상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; 각각의 R3은 독립적으로 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것이거나; 또는 이들의 조합이다.

[0015] 일부 실시 형태에서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 계산된 유리 전이 온도 (Tg)가 12℃ 이상이다. 일부 실시 형태에서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 계산된 Tg가 20℃ 이상이다. 일부 실시 형태에서, 비-아민-비닐 단량체는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 비-아민-비닐 단량체는 C1 내지 C18 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르이다.

[0016] 일부 실시 형태에서, 고무는 스티렌과 알켄의 블록 공중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 고무는 말레산 무수물로 그래프팅된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체를 포함한다.

[0017] 일부 실시 형태에서, 가소제는 화학식 III의 것이다:

[0018] [화학식 III]

[0019] (R-X)_nZ

[0020] 상기 식에서, 각각의 R은 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬일 수 있고; 각각은 산소, 질소, 카

르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고; 각각의 X는 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드일 수 있고; Z는 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, C1-C14 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌, 아르알킬렌일 수 있고; 각각은 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고; n은 1 내지 5의 정수이다. 일부 실시 형태에서, n은 1 내지 4의 정수이다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 가소제는 하기의 것 중 적어도 하나로부터 선택된다: 벤조산 에스테르, 미리스산 에스테르, 시트르산 에스테르, 아세트산 에스테르, 석신산 에스테르, 글루타르산 에스테르, 아디프산 에스테르, 세바스산 에스테르 및 이들의 조합. 일부 실시 형태에서, 가소제는 하기의 것 중 적어도 하나로부터 선택된다: 벤조산 에스테르, 미리스산 에스테르, 시트르산 에스테르 및 이들의 조합. 시트르산 에스테르는 화학식 III에서 나타낸 바와 같이 1개, 2개, 3개 또는 4개의 R 기를 가질 수 있다.

[0022] 일부 실시 형태에서, 프라이머 성분은 35 중량% 내지 70 중량%의 고무; 20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 10 중량% 내지 40 중량%의 가소제를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 한다. 일부 실시 형태에서, 프라이머 성분은 40 중량% 내지 60 중량%의 고무; 20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 15 중량% 내지 35 중량%의 가소제를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 한다.

[0023] 일부 실시 형태에서, 프라이머 조성물은 액체 담체를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 액체 담체는 용매이다. 일부 실시 형태에서, 프라이머 조성물은 1 중량% 내지 25 중량%의 프라이머 성분; 및 75 중량% 내지 99 중량%의 용매를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 일부 실시 형태에서, 프라이머 조성물은 2 중량% 내지 7 중량%의 프라이머 성분; 및 93 중량% 내지 98 중량%의 용매를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 용매는 힐데브란트 총 용해도 파라미터(Hildebrand total solubility parameter)가 약 15 MPa^{1/2} 내지 약 17.5 MPa^{1/2} 범위인 용매 블렌드(blend)이다. 일부 실시 형태에서, 가소제는 예상 증발 엔탈피(Predicted Enthalpy of Evaporation)가 약 50 kJ/mol 초과이다. 일부 실시 형태에서, 가소제는 예상 증발 엔탈피가 약 55 kJ/mol 초과이다.

[0025] 다른 태양에서, 본 발명은 기재; 및 기재의 적어도 하나의 외측 표면 상에 배치된 임의의 전술한 프라이머 성분의 층을 포함하는 물품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 기재 반대쪽의 프라이머 성분의 층 상에 배치된 접착제 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 물품은 임의의 전술한 프라이머 성분의 층 반대쪽의 접착제 층 상에 배치된 배킹(backing) 층을 추가로 포함한다.

[0026] 본 개시 내용의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점이 상세한 설명으로부터 그리고 청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 임의의 실시 형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 그의 적용에 있어서 하기의 설명에 기술되는 구성요소들의 구성 및 배열의 상세 사항에 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태가 가능하며 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 어법 및 용어는 설명의 목적을 위한 것이며, 제한적인 것으로 간주되어서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다. 본 명세서에서의 "구비하는", "포함하는", 또는 "갖는" 및 이들의 변형의 사용은 그 뒤에 열거된 항목 및 그 등가물뿐만 아니라 추가 항목을 포함하는 의미이다. 본 명세서에서 언급되는 임의의 수치 범위는 하한값에서 상한값까지의 모든 값을 포함한다. 예를 들어, 농도 범위가 1% 내지 50%로 언급되어 있는 경우, 2% 내지 40%, 10% 내지 30%, 또는 1% 내지 3% 등과 같은 값이 명시적으로 열거된 것으로 의도된다. 이들은 단지 구체적으로 의도되는 것의 예이며, 열거된 최저값과 최고값 사이이고 이들 값을 포함하는 수치 값들의 모든 가능한 조합이 본 출원에 명시적으로 언급되어 있는 것으로 여겨져야 한다.

[0028] 본 발명의 프라이머 조성물은 편리하게는 액체 형태로, 예를 들어 용융물로부터; 수성 에멀전, 분산액 또는 현탁액으로서; 또는 바람직하게는 용매 용액으로서 적용된다. 바람직한 용매 용액은 균질하고 저장 안정성이 있으며, 사용 동안 최소한으로 기재를 공격한다. 용매 용액은 단일 용매 또는 용매들의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 비-휘발성 프라이머 성분을 포함하는 본 명세서에 개시된 프라이머 조성물

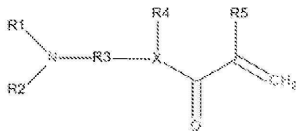
로부터 유도된 프라이머 표면 제제는, 2개의 접합된 기재들 사이에 35 뉴턴/센티미터 (N/cm) (20 파운드/인치 폭 (piw)) 이상의 박리 접착력, 바람직하게는 2개의 접합된 기재들 사이에 52 N/cm (30 piw)를 초과하는 박리 접착력, 더욱 바람직하게는 2개의 접합된 기재들 사이에 52 N/cm (30 piw)를 초과하는 박리 접착력이 존재하여 테이프에서 응집 파괴가 발생할 경우, 예를 들어 양면 폼 테이프와 같은 양면 테이프에 대해 강한 접착력을 제공하는 것으로 여겨진다.

[0030] 본 발명은 고무, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지 및 가소제를 포함하는 프라이머 성분을 갖는 프라이머 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 프라이머 조성물은 고무, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지, 가소제 및 지방족 탄화수소를 포함한다.

[0031] 본 발명에 유용한 고무에는 스티렌과 알켄의 블록 공중합체, 바람직하게는 수소화 스티렌/알켄 블록 공중합체, 더욱 바람직하게는 펜던트(pendant) 무수물 모이어티(moiety)를 추가로 갖는 수소화 스티렌/알켄 블록 공중합체가 포함된다. 가장 바람직하게는, 고무는 말레인 무수물로 그래프팅된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체, 예컨대 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 퍼포먼스 폴리머스 인크.(Kraton Performance Polymers Inc.)로부터 상표명 "크라톤(KRATON) FG1901"로 입수가능한 것들이다.

[0032] 본 발명에 유용한 아민-작용성 아크릴 수지는 아민-작용성 (메트)아크릴산 에스테르 및 아마이드와 비-아민-작용성 비닐 단량체와의 공중합에 의해 유도될 수 있는 것들을 포함한다. 아민-작용성 아크릴산 에스테르 및 아마이드는 화학식 I:

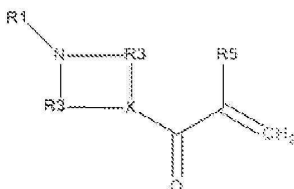
[0033] [화학식 I]



[0034]

[0035] (상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; R2는 알킬 또는 아르알킬이거나; 또는 R1 및 R2는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 5원, 6원 또는 7원 고리를 형성할 수 있고; R3은 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소 또는 산소이고; R4는 X가 산소인 경우 존재하지 않고, X가 질소인 경우 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것이고;

[0036] [화학식 II]



[0037]

[0038] (상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; 각각의 R3은 독립적으로 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것으로부터 선택된다.

[0039] 바람직한 아민-작용성 (메트)아크릴산 에스테르 및 아마이드에는 2-(N,N-다이메틸아미노에틸) (메트)아크릴레이트; 2-(N,N-다이에틸아미노에틸) (메트)아크릴레이트; 2-(t-부틸아미노에틸) (메트)아크릴레이트; 2-(N,N-다이메틸아미노에틸) (메트)아크릴아미드; 2-(N,N-다이에틸아미노에틸) (메트)아크릴아미드; 2-(t-부틸아미노에틸) (메트)아크릴아미드; 및 N-(메트)아크릴로일피페리딘이 포함된다. 2-(N,N-다이메틸아미노에틸) 메타크릴레이트 및 2-(t-부틸아미노에틸) 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 계산된 Tg가 12°C 이상이다. 일부 실시 형태에서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 계산된 Tg가 20°C 이상이다. 아민-작용성 (메트)아크릴 수지의 계산된 Tg는 식 V에 따라 편리하게 계산될(estimated) 수 있다:

[0041] $Tg_{\text{아민-작용성 (메트)아크릴 수지}} = 1/(\sum (W_i/(Tg_i+273)))-273$

[0042] 상기 식에서, Tg 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 아민-작용성 (메트)아크릴 수지에 대해 계산된 Tg이고, W_i 및 Tg_i 는 아민-작용성 (메트)아크릴 수지에 존재하는 개별 아민-작용성 (메트)아크릴산 에스테르 및 아마이드 및 비-아민-작용성

성 비닐 단량체에 대한 중량 분율 및 단일중합체 Tg이다. 각각의 Tg는 섭씨 온도 단위이다. 개별 아민-작용성 (메트)아크릴산 에스테르 및 아미드 및 비-아민-작용성 비닐 단량체에 대한 단일중합체 Tg 값은, 예를 들어 문헌[*Polymer Handbook, 2nd edition.* John Wiley, 1975]에 편리하게 도표화되어 있다.

- [0043] 비-아민-작용성 비닐 단량체에는, 예를 들어 (메트)아크릴산 및 이의 에스테르 및 아미드, 비닐 에스테르, 스티렌 및 (메트)아크릴로니트릴이 포함된다. (메트)아크릴산 에스테르가 바람직한 비-아민-작용성 비닐 단량체이다. 더욱 바람직한 (메트)아크릴산 에스테르는 형식적으로 (메트)아크릴산과 C1 내지 C18 알코올과의 에스테르이다.
- [0044] 본 발명에 유용한 가소제는 액체 담체, 예를 들어 용매의 증발 후에 프라이머 코팅에 남아 있고, 이와 함께 사용되는 기재 상에 공격 (예를 들어, 용해, 크레이징, 마링(marring), 변색)을 최소화한다. 바람직한 가소제는 예상 증발 엔탈피가 약 50 kJ/mol 초과이고, 화학식 III의 일반 구조를 갖는다:
- [0045] [화학식 III]
- [0046] $(R-X)_nZ$
- [0047] 상기 식에서, 각각의 R은 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬일 수 있고; 각각은 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고;
- [0048] 각각의 X는 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드일 수 있고;
- [0049] 각각의 Z는 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, C1-C14 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌, 아르알킬렌일 수 있고; 각각은 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고;
- [0050] n은 1 내지 5 범위의 정수이거나, 또는 일부 실시 형태에서, n은 1 내지 4 범위의 정수이다.
- [0051] 바람직한 가소제에는 벤조산 에스테르, 미리스틴산 에스테르, 시트르산 에스테르, 아세트산 에스테르, 석신산 에스테르, 글루타르산 에스테르, 아디프산 에스테르 및 세바스산 에스테르, 및 이들의 조합이 포함된다. 더욱 바람직한 가소제에는 벤조산 에스테르, 미리스틴산 에스테르 및 시트르산 에스테르가 포함된다.
- [0052] 본 발명에 유용한 가소제는 바람직하게는 증발에 저항하고, 장기간 동안 프라이머 성분에 남아 있다. 휘발성 가소제는 예를 들어 프라이밍 단계가 테이프 접합 단계 직전에 행해질 때 유용할 수 있지만, 바람직한 가소제는 심지어 테이프 접합 단계가 지연될 때에도 프라이머 성분에 남아 있다. 유용한 가소제는 바람직하게는 적용 후 3분 이상 동안, 더욱 바람직하게는 60분 이상 동안, 가장 바람직하게는 24시간 이상 동안 효능을 유지한다. 증발에 대한 저항은 구매가능한 화학 계산 소프트웨어(chemical computation software), 예컨대 스트럭처 어드밴스드 케미스트리 디벨롭먼트(Structure Advanced Chemistry Development)로부터 명칭 ["Percepta Predictors-Software Modules to Predict Physicochemical, ADME, and Toxicity Properties"]으로 입수가능한 것에 의해 제공되는 예상 기화 엔탈피 값에 따라 편리하게는 정량화될 수 있다(<http://www.chemspider.com>으로 불리는 웹사이트에 접속하여 공개적으로 입수할 수 있음, 2015년 11월 20일자에 마지막으로 접속함). 본 발명에 유용한 바람직한 가소제는 예상 기화 엔탈피가 약 50 kJ/mol 초과, 더욱 바람직하게는 약 55 kJ/mol 초과이다. 본 발명에 유용한 가소제에 대한 예상 기화 엔탈피가 하기 표에 열거되어 있다:

화합물	예상 기화 엔탈피 (kJ/mol)
트라이부틸 아세틸시트레이트	89
트라이부틸 시트레이트	74
다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트	73
다이에틸렌 글리콜 다이벤조에이트	66
프로필렌 글리콜 다이크프레이트/카프릴레이트	65
다이부틸 타르타레이트	65
트라이에틸 시트레이트	62
다이에틸 타르타레이트	60
다이에틸 말레이트	60
아이소데실 벤조에이트	59
다이부틸 프탈레이트	58
트라이에틸 아세틸시트레이트	57
아이소프로필 미리스테이트	56
다이에틸 세바케이트	55
에틸 톨루엔설포아미드	55
에틸헥실 벤조에이트	55
다이부틸 이타콘에이트	55
다이부틸 아디페이트	54
다이에틸 세바케이트	54
다이부틸 푸마레이트	52
트라이부틸 포스페이트	51
페녹시프로판올	51
글리세롤 트리아아세테이트	50
부틸 락테이트	49
다이에틸 아디페이트	47
다이에틸 석시네이트	46

[0053]

[0054]

일부 실시 형태에서, 본 발명은 고무, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지, 가소제 및 액체 담체를 포함하는 프라이머 성분을 갖는 프라이머 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 프라이머 조성물은 고무, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지, 가소제 및 지방족 탄화수소를 포함한다. 본 발명에 유용한 바람직한 액체 담체는 용매이다.

[0055]

일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 프라이머 조성물은 1 중량% 내지 25 중량%의 프라이머 성분; 및 75 중량% 내지 99 중량%의 용매를 포함하고, 이때 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 프라이머 조성물은 2 중량% 내지 7 중량%의 프라이머 성분; 및 93 중량% 내지 98 중량%의 용매를 포함하고, 이때 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0056]

본 발명에 유용한 용매 용액은 힐데브란트 총 용해도 파라미터가 약 $15 \text{ MPa}^{1/2}$ 내지 약 $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 인 것들이다. 단일 용매에 대한 힐데브란트 총 용해도 파라미터는 예를 들어 문헌[*Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2nd edition.* CRC Press, 1991]에 편리하게 도표화되어 있다. 용매 블렌드에 대한 힐데브란트 총 용해도 파라미터는 식 IV에 따라 용매 블렌드 중의 개별 용매 성분의 부피 평균 힐데브란트 총 용해도 파라미터로부터 계산될 수 있다:

[0057]

$$SP_{\text{블렌드}} = \sum (W_i / SG_i \times SP_i) / \sum (W_i / SG_i)$$

[0058]

상기 식에서, $SP_{\text{블렌드}}$ 는 용매 블렌드의 힐데브란트 총 용해도 파라미터이고, W_i , SG_i 및 SP_i 는 블렌드 중의 각각의 개별 용매에 대한 중량 분율, 비중 및 힐데브란트 총 용해도 파라미터이다. 선택된 개별 용매 및 다양한 용매 블렌드에 대한 대표적인 힐데브란트 총 용해도 파라미터 및 비중은 다음과 같다.

개별 용매	SP _i (MPa ^{1/2})	SG _i (g/ml)
헥사메틸다이실록산 (HMDS)	11.7	0.77
헵탄	15.3	0.68
메틸사이클로헥산 (MCH)	16.0	0.77
t-부틸 아세테이트 (tBAC)	16.2	0.87
메틸 아세테이트 (MAC)	19.4	0.94
아세톤	19.7	0.79

용매 블렌드	개산된 SP 블렌드 (MPa ^{1/2})
40/40/20 MCH/MAC/HMDS	16.3
30/40/30 MCH/MAC/HMDS	15.8
60/40 헵탄/MAC	16.6
40/40/20 헵탄/MAC/tBAC	16.9
46/15/39 헵탄/MCH/MAC	16.7

[0059]

[0060]

본 발명에 유용한 개별 용매에는 바람직하게는 아세톤, 메틸 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 헥사메틸다이실록산, 헵탄 및 메틸사이클로헥산이 포함된다.

[0061]

본 발명에 사용되는 더욱 바람직한 용매 용액은 0.1 중량% 미만의 임의의 하나의 방향족 탄화수소 - 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 클로로벤젠을 포함함 - 를 포함한다. 더욱 더 바람직한 용매 용액은 0.1 중량% 미만의 총 방향족 탄화수소를 포함한다. 가장 바람직하게는, 용매 용액은 0.01 중량% 미만의 총 방향족 탄화수소를 포함한다.

[0062]

더욱 바람직한 용매 용액은, 예를 들어 0 내지 50 중량% 아세톤, 0 내지 50 중량% 메틸 아세테이트, 0 내지 40 중량% 헥사메틸다이실록산, 및 0 내지 40 중량% t-부틸 아세테이트를 포함한다. 더욱 바람직한 용매 용액은 직쇄, 분지형 및 환형 탄화수소 - 특히, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 것들 - 를 포함하는 25 내지 90 중량% 지방족 알칸을 추가적으로 포함한다. 헵탄 및 메틸사이클로헥산이 특히 바람직한 지방족 알칸이다. 더욱 바람직한 용매 용액은 25 내지 45 중량% 아세톤 또는 메틸 아세테이트, 0 내지 25 중량% 헥사메틸다이실록산, 및 35 내지 75 중량% 지방족 알칸을 포함한다. 가장 바람직한 용매 용액은 메틸 아세테이트 및 메틸사이클로헥산 또는 메틸 아세테이트 및 헵탄을 포함한다.

[0063]

본 발명의 바람직한 프라이머 조성물은 92 내지 99 중량% 휘발성 용매 및 1 내지 8 중량% 비-휘발성 프라이머 성분, 더욱 바람직하게는 94 내지 97 중량% 휘발성 용매 및 3 내지 6 중량% 비-휘발성 프라이머 성분을 포함한다.

[0064]

일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 프라이머 조성물은 프라이머 성분을 포함하며, 이때 프라이머 성분은 35 중량% 내지 70 중량%의 고무; 20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 10 중량% 내지 40 중량%의 가소제를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 프라이머 조성물은 프라이머 성분을 포함하고, 이때 프라이머 성분은 40 중량% 내지 60 중량%의 고무; 20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 15 중량% 내지 35 중량%의 가소제를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 한다.

[0065]

일부 실시 형태에서, 프라이머 조성물은 착색제를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 착색제는 형광성이다.

[0066]

본 발명은 프라이머 성분을 포함하는 프라이머 조성물을 제공하는데, 이는 저 에너지 표면 (예를 들어, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀)뿐만 아니라 더 높은 에너지 표면 (즉, 표면 에너지가 35 dyne/cm 초과인 것, 예를 들어, 금속) 둘 모두에 대해 우수한 접착력을 나타낸다. 프라이머 조성물은 (예를 들어, 접착제, 페인트 및 코팅과 함께 사용하기 위한) 프라이머로서 유용하다.

[0067]

일부 실시 형태에서, 기재; 및 기재의 적어도 하나의 표면 상에 배치된 임의의 상기 개시된 실시 형태의 프라이머 성분의 프라이머 표면 트리트먼트(treatment)를 포함하는 물품이 제조될 수 있다. 이들 물품은 기재 반대쪽

의 프라이머 표면 트리트먼트의 층 상에 배치된 접착제 층을 또한 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이들 물품은 프라이머 표면 트리트먼트 반대쪽의 접착제 층 상에 배치된 배킹 층을 또한 포함할 수 있다.

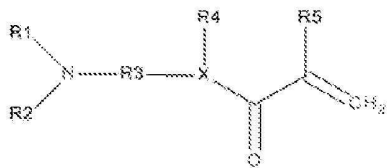
[0068] 본 발명에 대한 비제한적이고 예시적인 실시 형태 및 실시 형태들의 조합이 하기에 있다:

[0069] 실시 형태 1. 고무; 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 가소제

[0070] 를 포함하는 프라이머 성분을 포함하는, 프라이머 조성물.

[0071] 실시 형태 2. 실시 형태 1의 프라이머 조성물로서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물과 비-아민-비닐 단량체의 중합 반응 생성물이고; 여기서, 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물은 하기 화학식 I:

[0072] [화학식 I]

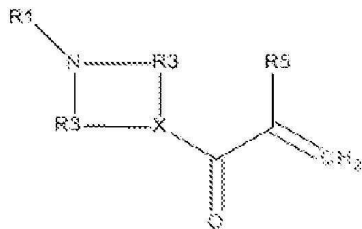


[0073]

[0074] (상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; R2는 알킬 또는 아르알킬이거나; 또는 R1 및 R2는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 5원, 6원 또는 7원 고리를 형성할 수 있고; R3은 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소 또는 산소이고; R4는 X가 산소인 경우 존재하지 않고, X가 질소인 경우 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것이고;

[0075] 아민-작용성 (메트)아크릴로일 화합물은 하기 화학식 II:

[0076] [화학식 II]



[0077]

[0078] (상기 식에서, R1은 수소, 알킬 또는 아르알킬이고; 각각의 R3은 독립적으로 알킬렌 또는 아르알킬렌이고; X는 질소이고; R5는 수소 또는 메틸임)의 것이거나; 또는 이들의 조합이다.

[0079] 실시 형태 3. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 프라이머 조성물로서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 계산된 Tg가 12°C 이상이다.

[0080] 실시 형태 4. 실시 형태 2의 프라이머 조성물로서, 비-아민-비닐 단량체는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0081] 실시 형태 5. 실시 형태 2, 실시 형태 3 또는 실시 형태 4 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 비-아민-비닐 단량체는 C1 내지 C18 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르이다.

[0082] 실시 형태 6. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 고무는 스티렌과 알켄의 블록 공중합체를 포함한다.

[0083] 실시 형태 7. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 고무는 말레산 무수물로 그래프팅된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체를 포함한다.

[0084] 실시 형태 8. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 가소제는 하기 화학식 III의 것이다:

[0085] [화학식 III]

- [0086] $(R-X)_nZ$
- [0087] 상기 식에서, 각각의 R은 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬일 수 있고; 각각은 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고; 각각의 X는 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드일 수 있고; Z는 수소, C1-C14 알킬, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, C1-C14 알킬렌, 아릴렌, 알크아릴렌, 아르알킬렌일 수 있고; 각각은 산소, 질소, 카르보닐, 카르복실 또는 카르바미드가 선택적으로 개재되고; n은 1 내지 5의 정수이다.
- [0088] 실시 형태 9. 실시 형태 8의 프라이머 조성물로서, n은 1 내지 4의 정수이다.
- [0089] 실시 형태 10. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 가소제는 하기의 벤조산 에스테르, 미리스트산 에스테르, 시트르산 에스테르, 아세트산 에스테르, 석신산 에스테르, 글루라트산 에스테르, 아디프산 에스테르, 세바스산 에스테르 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다.
- [0090] 실시 형태 11. 실시 형태 1 내지 실시 형태 9 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 가소제는 하기의 벤조산 에스테르, 미리스트산 에스테르, 시트르산 에스테르 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된다.
- [0091] 실시 형태 12. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 프라이머 성분은 35 중량% 내지 70 중량%의 고무; 20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 10 중량% 내지 40 중량%의 가소제를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0092] 실시 형태 13. 실시 형태 1 내지 실시 형태 11의 프라이머 조성물로서, 프라이머 성분은 40 중량% 내지 60 중량%의 고무; 20 중량% 내지 35 중량%의 아민-작용성 (메트)아크릴 수지; 및 15 중량% 내지 35 중량%의 가소제를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 성분의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0093] 실시 형태 14. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 이 조성물은 액체 담체를 추가로 포함한다.
- [0094] 실시 형태 15. 실시 형태 14의 프라이머 조성물로서, 액체 담체는 용매이다.
- [0095] 실시 형태 16. 실시 형태 15의 프라이머 조성물로서, 프라이머 조성물은 1 중량% 내지 25 중량%의 프라이머 성분; 및 75 중량% 내지 99 중량%의 용매를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0096] 실시 형태 17. 실시 형태 15의 프라이머 조성물로서, 프라이머 조성물은 2 중량% 내지 7 중량%의 프라이머 성분; 및 93 중량% 내지 98 중량%의 용매를 포함하고, 여기서 중량 백분율은 모두 프라이머 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0097] 실시 형태 18. 실시 형태 15 내지 실시 형태 17 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 용매는 힐데브란트 총 용해도 파라미터가 약 $15 \text{ MPa}^{1/2}$ 내지 약 $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 범위인 용매 블렌드이다.
- [0098] 실시 형태 19. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 가소제는 예상 증발 엔탈피가 약 50 kJ/mol 초과이다.
- [0099] 실시 형태 20. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 프라이머 조성물로서, 아민-작용성 (메트)아크릴 수지는 계산된 Tg가 20°C 이상이다.
- [0100] 실시 형태 21. 전술한 실시 형태 중 임의의 것의 프라이머 조성물로서, 가소제는 예상 증발 엔탈피가 약 55 kJ/mol 초과이다.
- [0101] 실시 형태 22. 기재; 및 기재의 적어도 하나의 외측 표면 상에 배치된 임의의 전술한 프라이머 성분의 층을 포함하는, 물품.
- [0102] 실시 형태 23. 실시 형태 22의 물품으로서, 이 물품은 기재 반대쪽의 임의의 전술한 프라이머 성분의 층 상에 배치된 접착제 층을 추가로 포함한다.
- [0103] 실시 형태 24. 실시 형태 23의 물품으로서, 이 물품은 프라이머 성분의 층 반대쪽의 접착제 층 상에 배치된 배킹 층을 추가로 포함한다.
- [0104] 본 발명의 다양한 변경 및 수정이 본 발명의 범주 및 사상을 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이다.

[0105] 실시예

[0106] [표 1]

재료	명칭	설명	공급처
MMA	메틸 메타크릴레이트		미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)
IOA	아이소-옥틸 아크릴레이트		미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.)
tBAEMA	2-(t-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트		미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프(BASF)
MAC	메틸 아세테이트		미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa-Aesar)
바조(VAZO)	2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)		미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰(DuPont)
NVC	N-비닐카프로락탐		미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프
크라톤 FG1901	스티렌 및 에틸렌/부틸렌을 기반으로 한 투명한 선형 삼중블록 공중합체		미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 폴리머스
티노팔(TINOPAL) OB	2,5-티오펜다이일비스(5-tert-부틸-1,3-벤젠사출		미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프
ATBC	트라이부틸 아세틸시트레이트		미국 텍사스주 오렌지 소재의 랑세스(Lanxess)
A186	2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실란		미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 모멘티브(Momentive)
MCH	메틸사이클로헥산		미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
HMDS	헥사메틸다이실록산		미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
AA	아크릴산		미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼

[0107]

[0108] 시험 방법

[0109] 중합체 고유 점도

[0110] 고유 점도(inherent viscosity)는 25℃ 수조에서 캐논-펜스키(Cannon-Fenske) #50 점도계를 사용하여 10 밀리리터의 중합체 용액 (에틸 아세테이트 1 데시리터당 0.60 그램)의 유동 시간을 측정하는 통상적인 수단에 의해 결정하였다.

[0111] 프라이머 성분 접착 성능 ("박리 시험")

[0112] 수성 아이소프로필 알코올 (50:50 vol/vol)로 습윤된 써패스(SURPASS) 페이스럴 티슈 (킴벌리-클라크(Kimberly-Clark))를 사용하여 기재를 세정한 후 건조되게 하였다. 프라이머 조성물을 새로운 써패스 페이스럴 티슈에 붓고, 고른 코트로 기재에 적용하고, 3분 동안 건조되게 하였다. 3M™ VHB™ 테이프 4611 테이프 스트립 (1 인치 × 4 인치, 약 2.5 cm × 약 10 cm)을 양극 산화된 알루미늄 호일이 있는 한 면 상에 배킹하였고, 다른 면은 프라이밍된 표면 상에 놓은 후, 1분당 12 인치 (약 30 cm)로 움직이는 15 파운드 (6.8 kg) 롤러 아래에서 2회 가압하였다. 실온에서 밤새 정치시킨 후, 양극 산화된 알루미늄 호일 배킹을 1분당 12 인치 (약 30 cm)로 기재에 수직으로 당겨, 90° 박리 강도를 평가하였다. 평균 박리력을 파괴 모드와 함께 기록하였다. 파괴 모드 "fs"는 시험 동안 폼 테이프 내에서의 응집 파괴를 나타내고, "cp"는 표면으로부터 깔끔하게 박리된 테이프를 의미하며, 이 테이프는 시험 동안 응집 파괴되지 않았으며, "mix"는 시험 동안 관찰되는 fs와 cp 파괴 모드의 혼합을 나타낸다. 접착 성능 시험 기재의 목록이 바로 아래에 이어진다:

[0113] 접착 성능 시험 기재

명칭	설명	공급처
스테인리스 강	폴리싱된 스테인리스 강	미국 오하이오주 페어필드 소재의 켈인스트루먼츠(ChemInstruments)
아크릴	투명한 아크릴, Ext PE 마스크, 0.118" 두께	미국 미네소타주 에덴 프레리 소재의 플라스틱 인터내셔널(Plastics International)
폴리카르보네이트	마크로론(MAKROLON) GP, 투명, 0.118" 두께	플라스틱 인터내셔널
ABS	ABS 내추릴(Natural) (Tan) S/S Ext, 0.125" 두께	플라스틱 인터내셔널
나일론	나일론 유형 6/6 내추릴, 0.125" 두께	플라스틱 인터내셔널
경질 PVC	유형 1 등급 1 그레이(Gray) PVC, 0.125" 두께	플라스틱 인터내셔널
폴리에스테르 FRP	GPO-3 폴리에스테르/유리 적색, 0.125" 두께, 유리 섬유 강화 폴리에스테르	플라스틱 인터내셔널
에폭시 FRP	FR4 에폭시/유리, 0.125" 두께, 유리 섬유 강화 열경화성 에폭시 수지	플라스틱 인터내셔널
페놀	CE 페놀/캔버스 내추릴(Canvas Natural), 0.125" 두께, 캔버스 강화 페놀	플라스틱 인터내셔널
TPO	바젤 하이팩스(BASEL HIFAX) ETA 3131 BLK 열가소성 폴리올레핀	미국 미시간주 펄빈데일 소재의 스탠다드 플라크(Standard Plaque)
폴리프로필렌	폴리프로필렌 SR 내추릴, 0.125" 두께	플라스틱 인터내셔널
백색 트럭 페인트	DC105W-2196 19G1393 폴라 화이트(POLAR WHITE), 0.019" 두께 알루미늄 상의 물-코팅되고 열-경화된 왁스-함유 코팅 (0.75 mil 두께)	미국 앨라배마주 헨츠빌 소재의 듀라 코트 프로덕츠(Dura Coat Products)

[0114]

[0115] 제조예 1 (PE-1): 아민-작용성 아크릴 수지 1 (AFAR1)의 제조

[0116] (55:30:15 MMA/IOA/tBAEMA, MAC 중 40 중량% 고형물)

[0117] 반응기에 132 그램의 MMA, 72 그램의 IOA, 36 그램의 tBAEMA, 360 그램의 MAC 및 1.92 그램의 바조 67을 충전하였다. 용액을 질소로 탈산소화하고, 반응기를 밀봉하고, 용액을 65℃에서 46시간 가열한 후 냉각되게 하였다. 생성된 용액은 40.3 중량% 고형물을 함유하는 것으로 밝혀졌으며, 고유 점도는 0.36이었다.

[0118] 제조예 2 내지 제조예 9 (PE-2 내지 PE-9): 아민-작용성 아크릴 수지 2 내지 아민-작용성 아크릴 수지 9 (AFAR2 내지 AFAR9)

[0119] (동일한 상대적인 양의 MAC 및 바조 67을 사용하여) PE-1의 제조에 대한 일반적인 절차를 반복하였지만, 얻어진 고유 점도 및 고형물 중량% ("phr"은 수지 100 중량부에 대한 것) 값이 열거되어 있는 표 2에 나타난 양에 따라 단량체 중량비를 달리하고/하거나 대안의 단량체를 포함하였다.

[0120] [표 2]

제조예	"AFAR" 번호	MMA, phr	BMA, phr	IOA, phr	tBAEMA, phr	DMAEMA, phr	계산된 Tg	고유 점도	고형물 중량%
PE-1	AFAR1	55	0	30	15	0	26℃	0.36	40.3
PE-2	AFAR2	42	0	42	16	0	6℃	0.38	40.1
PE-3	AFAR3	35	53	0	12	0	49℃	0.42	34.2
PE-4	AFAR4	35	53	0	0	12	47℃	0.37	34.9
PE-5	AFAR5	42	42	0	16	0	55℃	0.33	40.6
PE-6	AFAR6	56	14	14	16	0	47℃	0.35	40.4
PE-7	AFAR7	28	28	28	16	0	12℃	0.37	40.1
PE-8	AFAR8	0	42	42	16	0	-16℃	0.38	39.9
PE-9	AFAR9	14	14	56	16	0	-21℃	0.39	39.8

[0121]

[0122] 제조예 10 (PE-10): 아미드-작용성 아크릴 수지 ("AMD")

[0123] PE-1의 제조에 대한 일반적인 절차를 반복하였지만, 아미노-작용성 단량체를 아미드-작용성 단량체, N-비닐카프롤락탐 (NVC)으로 대체하고, 표 3에 나타난 양에 따른 단량체 중량비를 사용하였다.

[0124] [표 3]

제조예	IOA, phr	NVC, phr	AA, phr	고유 점도	고형물 중량%
PE-10 (AMDA)	78	21	1	0.58	37.5

[0125]

[0126] 실시예 1 프라이머 조성물: (용매 용액 중 50:24:24:2 크라톤 FG1901/ATBC/PE-1/A186)

[0127] 오버헤드 교반(overhead stirring), 열전쌍, 응축기 및 질소 주입구가 장착된 5 리터 플라스크에 100.0 그램의 크라톤 FG1901, 3.0 그램의 티노팔 OB, 48.0 그램의 ATBC, 및 4.0 그램의 A186을 충전하였다. 교반하기 시작하였고, 567 그램의 MCH를 첨가하고, 이 혼합물을 60℃에서 3시간 가열하여 균질 용액을 보장하였다. 용액을 추가 953 그램 MCH로 희석하고, 주변 온도로 냉각하고, 이어서 1448 그램의 메틸 아세테이트, PE-1의 120 그램의 AFAR 및 760 그램의 HMDS를 순차적으로 사용하여 희석하였다. 최종 용액은 4.7 중량% 고형물을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0128] 실시예 1 프라이머 조성물을 다양한 기재에 적용하였고, 건조된 코팅의 성능을 프라이머 성분 접착 성능 시험 방법에 따라 평가하였다. 박리력 및 파괴 모드가 표 4에 기록되었다.

[0129] [표 4]

기재	실시예 1 프라이머 조성물 박리력 시험 결과	
	piw (N/cm)	파괴 모드
스테인리스 강	46 (80)	fs
아크릴	46 (80)	fs
폴리카르보네이트	46 (80)	fs
ABS	46 (80)	fs
나일론	47 (82)	mix
경질 PVC	46 (80)	fs
폴리에스테르 FRP	43 (75)	mix
에폭시 FRP	46 (80)	fs
페놀	46 (80)	fs
TPO	45 (78)	fs
폴리프로필렌	27 (47)	mix
백색 트릭 페인트	36 (63)	cp

Piw 파운드 힘/인치 폭
N/cm: 뉴턴/cm
모드: fs = 폼 분할
mix = 혼합 모드
cp = 깔끔한 박리

[0130]

[0131] 실시예 2 내지 실시예 5

[0132] 50/24/24/2 크라톤 FG1901/AFAR/ATBC/A186 비를 유지하였지만, AFAR1을 AFAR2로 대체하고, 티노팔 OB를 생략하고, 표 5에 나타난 바와 같이 총 고형물의 농도를 변화시키면서, 실시예 1을 반복하였다. 박리력 시험 결과는 표 5에 나타난 것이었다.

[0133] [표 5]

기재	실시예 2		실시예 3		실시예 4		실시예 5	
	3 중량% 고형물		4 중량% 고형물		5 중량% 고형물		6 중량% 고형물	
	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
나일론	32 (56)	cp	32 (56)	cp	34 (59)	cp	34 (59)	cp
폴리프로필렌	32 (56)	mix	36 (63)	mix	19 (33)	mix	28 (49)	mix
백색 트럭 페인트	28 (49)	cp	32 (56)	cp	33 (57)	cp	31 (54)	cp

[0134]

[0135] 실시예 6 및 실시예 7과 비교예 1

[0136] AFAR2를 AMDA, AFAR3, AFAR4 또는 이들의 혼합물로 대체하고 비-휘발성 성분 비를 표 6에 나타난 바와 같이 조정하는 것을 제외하고는, 실시예 3을 반복하였다. 박리력 시험 결과는 표 6에 나타난 것이었다.

[0137] [표 6]

예	비-휘발성 물질, 중량비	폴리프로필렌		페놀	
		piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
실시예 6	50/7/15/26/2 크라톤 FG1901/AMDA/AFAR3/ATBC/A186	35 (61)	fs	35 (61)	fs
실시예 7	50/7/15/26/2 크라톤 FG1901/AMDA/AFAR4/ATBC/A186	35 (61)	fs	35 (61)	fs
비교예 1	50/20/28/2 크라톤 FG1901/AMDA/ATBC/A186	18 (31)	cp	19 (33)	cp

[0138]

[0139] 실시예 8 내지 실시예 16과 비교예 2 및 비교예 3

[0140] ATBC를 대안의 가소제로 대체하거나 가소제를 생략하는 것을 제외하고는 실시예 4를 반복하였으며, 이때 박리력 시험 결과는 표 7에 나타난 바와 같았다.

[0141] [표 7]

예	가소제	나일론		폴리프로필렌		백색 트럭 페인트	
		piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
실시예 8	아이소프로필 미리스테이트	38 (66)	mix	40 (70)	fs	32 (56)	cp
실시예 9	다이부틸 아디페이트	36 (63)	cp	43 (75)	fs	30 (52)	cp
실시예 10	페녹시프로판올	32 (56)	cp	31 (54)	mix	38 (66)	cp
실시예 11	아이소데실 벤조에이트	32 (56)	cp	26 (45)	cp	37 (64)	mix
실시예 12	다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트	42 (73)	mix	21 (36)	cp	39 (68)	mix
실시예 13	다이에틸렌 글리콜 다이벤조에이트 / 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트	32 (56)	cp	32 (56)	mix	38 (66)	mix
실시예 14	2,2,4-트라이메틸펜틸 다이벤조에이트	41 (71)	cp	19 (33)	cp	40 (70)	mix
실시예 15	트라이에틸렌 글리콜 다이에틸헥사노에이트	32 (56)	cp	21 (36)	cp	31 (54)	cp
실시예 16	다이에틸헥실 테레프탈레이트	32 (56)	cp	32 (56)	cp	29 (50)	cp
비교예 2	없음	42 (73)	mix	14 (24)	cp	26 (45)	cp
비교예 3	2-옥틸도데칸올	31 (54)	cp	16 (28)	cp	30 (52)	cp

[0142]

[0143] 실시예 17 내지 실시예 24와 비교예 4 내지 비교예 9

[0144] AFAR2를 AFAR3으로 대체하고, 크라톤 FG1901/AFAR3/ATBC 중량비를 변화시키는 것을 제외하고는 모두 4 중량% 고형물로 실시예 3을 반복하였으며, 이때 박리력 시험 결과는 표 8에 나타난 바와 같았다.

[0145] [표 8]

예	비-취발성 물질, 중량비 크라톤 FG1901/AFAR3/ATBC	나일론		폴리프로필렌		백색 트럭 페인트	
		piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
실시예 17	48/32/20	36.8 (64)	mix	37.5 (65)	mix	39.5 (69)	mix
실시예 18	40/24/36	33.3 (58)	mix	39 (68)	mix	28.7 (50)	cp
실시예 19	64/24/12	29.4 (51)	cp	25.1 (44)	cp	24.9 (43)	cp
실시예 20	64/10/26	25.6 (44)	cp	24.7 (43)	mix	22.1 (38)	cp
실시예 21	48/24/28	31.6 (55)	cp	36 (63)	mix	26.3 (46)	cp
실시예 22	40/32/28	29.5 (51)	cp	27.6 (48)	mix	28.1 (49)	cp
실시예 23	48/16/36	29.2 (51)	cp	24 (42)	cp	23.7 (41)	cp
실시예 24	56/24/20	32.8 (57)	cp	29.1 (51)	mix	24.4 (42)	cp
비교예 4	32/40/28	25.6 (44)	cp	10.8 (18)	cp	20.2 (35)	cp
비교예 5	55/17/28	35.8 (62)	mix	16.4 (28)	cp	28.7 (50)	cp
비교예 6	40/48/12	24.8 (43)	cp	13.9 (24)	cp	18.4 (32)	cp
비교예 7	55/40/5	28.1 (49)	cp	18.5 (32)	cp	16.9 (29)	cp
비교예 8	32/24/44	33.1 (58)	cp	16.5 (28)	cp	16.7 (29)	cp
비교예 9	48/10/42	28.2 (49)	cp	18.4 (32)	mix	25.3 (44)	cp

[0146]

[0147] 실시예 25

[0148] 40/40/20 MCH/MAC/HMDS 용매 블렌드를 표 9에 나타난 용매 블렌드로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 4를 반복하였다.

[0149] [표 9]

실시예	용매 블렌드 중량비			나일론		폴리프로필렌		백색 트럭 페인트	
	MCH	MAC	HMDS	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
실시예 25	30	40	30	32 (56)	cp	28 (49)	cp	30 (52)	cp

[0150]

[0151] 실시예 26 및 실시예 27

[0152] 40/40/20 MCH/MAC/HMDS 용매 블렌드를 표 10에 나타난 용매 블렌드로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다.

[0153] [표 10]

실시예	용매 블렌드 중량비				폴리카르보네이트		TPO		폴리프로필렌	
	MCH	MAC	헵탄	tBAC	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
실시예 26	0	40	60	0	41 (71)	fs	41 (71)	fs	42 (73)	fs
실시예 27	0	40	40	20	41 (71)	fs	42 (73)	fs	18 (31)	cp

[0154]

[0155] 실시예 28 내지 실시예 30과 비교예 10 및 비교예 11

[0156] 표 11에 나타낸 바와 같이 AFAR2를 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 3을 반복하였다.

[0157] [표 11]

예	AFAR	AFAR 계산된 T _g	나일론		폴리프로필렌		백색 트럭 페인트	
			piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
실시예 28	AFAR5	55℃	38 (66)	fs	30 (52)	mix	31 (54)	cp
실시예 29	AFAR6	47℃	36 (63)	fs	40 (70)	mix	30 (52)	cp
실시예 30	AFAR7	12℃	31 (54)	cp	29 (50)	mix	24 (42)	cp
비교예 10	AFAR8	-16℃	23 (40)	cp	20 (35)	mix	17 (29)	cp
비교예 11	AFAR9	-21℃	23 (40)	cp	7 (12)	cp	15 (26)	cp

[0158]

[0159] 실시예 31 및 실시예 32와 비교예 12

[0160] 표 12에 나타낸 바와 같이 ATBC를 변화시키는 것을 제외하고는, 실시예 3을 반복하였다.

[0161] [표 12]

예	비-휘발성 물질, 중량비 크라톤 FG1901/AFAR2/ATBC/A186	나일론		폴리프로필렌		백색 트럭 페인트	
		piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드	piw (N/cm)	모드
실시예 31	50/24/24/2	37 (64)	cp	38 (66)	fs	27 (47)	cp
실시예 32	58/28/12/2	40 (70)	mix	25 (43)	cp	29 (50)	cp
비교예 12	66/32/ 0 /2	39 (68)	mix	16 (28)	mix	22 (38)	cp

[0162]