

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C09J 133/06

C09J 11/02

G09F 13/16

(11) 공개번호 특 1999-0067309

(43) 공개일자 1999년 08월 16일

(21) 출원번호	10-1998-0703293		
(22) 출원일자	1998년 05월 04일		
번역문제출일자	1998년 05월 04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/16399	(87) 국제공개번호	WO 1997/17411
(86) 국제출원출원일자	1996년 10월 10일	(87) 국제공개일자	1997년 05월 15일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체크 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본		
(30) 우선권주장	8/554132 1995년 11월 06일 미국(US)		
(71) 출원인	미네소타마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캠판니	스프레이그 로버트 월터	
(72) 발명자	미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 알버트 아이. 에버레이어츠 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427 아라키 요시노리 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427 하타 미치루 미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427 김성택, 이상섭		
(74) 대리인			

**심사청구 : 없음****(54) 열 활성화 가능한 접착제 조성물****요약**

본 발명은 아크릴 공중합체를 포함하는 열 활성화 가능한 접착제 조성물에 관한 것이다. 상기 공중합체는 유리 전이 온도가 약 0°C 이하인 비삼차 알킬 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르로 된 단량체; 유리 전이 온도가 약 50°C 이상인 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르로 된 단량체; 및 작용성 단량체를 포함한다. 선택된 구체에는 역반사 제품을 포함하는데, 이 제품은 실질적으로 평평한 표면 및 다수의 정확하게 형성된 돌출부를 포함하는 구조화된 표면; 상기 구조화된 표면에 배치되고, 다수의 불연속 지점에 의해 부착된 착색된 층; 및 상기 착색된 층에 위치된 열 활성화 가능한 접착층을 포함한다.

**형세서****기술분야**

본 발명은 활성화 온도가 낮은 가교결합된 아크릴 열 활성화 가능한 접착제 및 이 접착제를 함유하는 제품에 관한 것이다.

**배경기술**

대부분의 매립 렌즈 또는 캡슐화 렌즈 역반사성 시이트, 특히 일본 교통 표지 시장에서 사용되고 있는 상기 시이트는 열 활성화 가능한 접착제를 보유하는 열 적용 가능한 시이트이다. 그러나, 입방체 코너(cube corner) 역반사 시이트는 전형적으로 감압성 접착제를 이용하여서만 접착되었는데, 이 접착제는 열 활성화 가능한 접착제와는 실질적으로 다른 것이다[참조: Adhesion and the Formulation of Adhesives(2판), Wake, pp. 98-99(Elsevier Applied Science Publishers 1986)]. 열 도포 가능한 입방체 코너 역반사 시이트는 더 양호한 취급 특성, 더 양호한 품질 및 용이한 유지성으로 인해 이점이 있을 수 있다.

열 도포 가능한 입방체 코너 역반사 사이트는 바람직한 광학 투명도를 가져야 하며; 바람직한 수준의 점착성을 가져 이 사이트가 적절하게 배치할 수 있으나, 일단 위치가 고정되면 기재 상에서 미끄러지지 않아야 하고; 광학 특성의 상실 없이 열 램프 진공 도포기(Heat Lamp Vacuum Applicator: HLVA)를 이용하여 약 70°C 이하의 온도에서 도포될 수 있는 능력을 보유하여야 하며; 임의의 탈적층화 또는 '팝 오프(pop off)' 장애 없이 매우 강력하게 점착되어야 하고; 일본의 규제용 도로 표지에 사용되는 알루미늄 패널과 같은 만곡된 단부 기재에 도포할 수 있어야 한다.

일본 공개 제88056274-B호에 개시된 니트릴 고무 및 아크릴 종합체를 포함하는 점착제는 일본 교통 표지 시장에서 알루미늄 기재에 역반사 사이트를 점착하는데 현재 사용되고 있는 열 활성화 가능한 점착제이다. 그러나, 이런 형태의 점착제는 입방체 코너 역반사 사이트에 도포되는 경우, 상기 사이트의 백색도(whiteness)가 감소되는데, 그 이유는 상기 점착제의 색이 암갈색이고, 상기 사이트는 반투명하기 때문이다. 또한, 종래 기술의 열 활성화 가능한 점착제가 입방체 코너 역반사 사이트에 적층되는 경우(이 때, 상기 사이트의 밀봉 필름은 코로나 또는 화학 프라이머와 같은 것으로 표면 처리됨), 상기 사이트는 만곡된 단부 기재 상에 유지될 수 없다. 그 이유는 승온에서 그들의 부착성이 낮기 때문이다. 현재 열 활성화 가능한 점착제의 열 활성화 온도는 비교적 높기 때문이다(약 82 내지 93°C), 상기 사이트의 광도는 그의 역반사 부재의 열 변형으로 인해 일반적으로 감소한다. 또한, 니트릴 고무계 열 활성화 가능한 점착제는 실온에서 점착성이 없거나 거의 없다. 결과적으로, 이들은 알루미늄에 입방체 코너 역반사 사이트를 부착하기에 부적합한데, 그 이유는 상기 사이트가 HLVA 처리 이전에 이동하기 때문이다.

압력-도포 가능한 입방체 코너 역반사 사이트는 용이하게 배치시킬 수 없는데, 그 이유는 대부분의 감압성 점착제는 초기 점착성이 매우 크기 때문이다. 상기 점착제는 상기 사이트 도포후 일반적으로 부착되지 않기 때문에, 상기 사이트는 반경이 127 mm 이상의 만곡된 기재에만 도포될 수 있다. 이러한 점착제는 일본 교통 표지 시장에서 규제성 안내 표지의 반경이 보편적으로 7 내지 8 mm인 만곡된 단부상에 유지될 수 없다. 또한, 감압성 점착제를 이용하여 도포된 사이트는 표지판 제작중 기재와 사이트 사이에 공기를 포집하는 경향이 있어서 폐기물이 현저히 증가된다.

교통 표지, 다이녹(Dinoc) 제품 및 유리 또는 투명한 플라스틱 표면에 대한 광 조절 필름의 적층물에 대한 광학적으로 투명한 오버레이 필름의 도포에도 상기한 것과 유사한 필요조건이 충족될 필요가 있다. 오버레이 필름은 전형적으로 기포를 포집하지 않고, 제품의 광학을 방해하지 않으면서 그들의 기재에 적층되어야만 한다. 이러한 필름은 전형적으로 얼룩 방지 특성, 이슬 형성 방지 특성 등과 같은 독특한 특성을 제공한다. 컴퓨터 또는 모니터 스크린용 광도 증강 필름, 광 조절 필름 및 프라이버시 필름과 같은 광 조절 제품은 오버레이 필름의 특별한 예로 생각할 수 있는데, 이 때 주 기능은 상기 제품의 광학 특성의 조절이다.

또한, 타일, 테이블 및 카운터 표면(top)과 같은 장식용 필름도 오버레이 필름을 이용할 수 있다. 이러한 장식용 필름에서, 배치 가능성 및 기포의 포집없이 기재에 부착할 수 있는 능력을 포함하는 도포의 용이성은 상당히 중요한 것으로 생각된다.

현재 자외선(UV) 종합에 의해 제조된 감압성 점착제 및 테이프는 상기 요구조건, 특히 점착성에 대한 요구조건을 충족시키지 못하는데, 그 이유는 공지된 감압성 점착제의 더 큰 점착성이 그들의 배치를 매우 어렵게 하기 때문이다. 공지된 열 활성화 가능한 점착제는 종종 본 발명의 역반사 사이트내에 사용되는 것과 같은 미세구조화된 표면의 적층에 결정적인 광학 투명성, 높은 부착 강도 및 낮은 활성화 온도의 조화가 결여되어 있다.

이소보르닐 아크릴레이트를 이용하는 아크릴 점착제는 일본 공개 특허 공보 5(1993)-310810호 및 6(1994)-128544호에 기재되어 있으나, 이들 문현은 기재에 역반사 사이트를 점착시키는데 상기 점착제를 사용하는 것에 대한 언급은 없다.

N,N-디알킬 치환된 아미드를 이용하는 아크릴 점착제는 미국 특허 제4,946,742호, 제5,334,686호 및 EP 615 983 A2에 기재되어 있다. 이들 중 일부는 PVC 도포용 감압성 점착제를 개시하고 있지만, 사이트 제품의 도포용으로 사용되는 열-활성화 가능하고, 광학적으로 투명한 점착제는 개시된 바 없다.

바람직한 기재에 사이트를 점착하기 위한 개선된 열 활성화 가능한 점착제가 여전히 요구되고 있다. 또한, 예를 들어, 광도를 증강시키거나, 광을 조절하거나, 컴퓨터 스크린의 프라이버시를 유지하거나, 기재의 외관을 증강시키거나 옷감 또는 기타 제품상에서 역반사 부분을 생성시키므로써 사용자의 가시성을 증강시키는데 사용할 수 있는 열 도포 가능한 사이트 제품도 계속 요구되고 있다.

본 발명은 아크릴 공중합체를 포함하는 열 활성화 가능한 점착제 조성물을 제공하는데, 상기 공중합체는 (a) 단량체 중량을 기준하여 유리 전이 온도( $T_g$ )가 약 0°C 이하인 비삼차 알킬 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르로 된 단량체 약 10 내지 85 중량%; (b) 단량체 중량을 기준하여 유리 전이 온도가 약 50°C 이상인 비삼차 알킬 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르로 된 단량체 약 10 내지 70 중량%; 및 (c) 단량체 중량을 기준하여 약 5 내지 50 중량%의 작용성 단량체를 포함한다.

또한, 본 발명은 후면, 즉 빛이 침입하지 않는 표면상에 저온 열 활성화 가능한 점착제를 보유하는 역반사 제품을 제공한다. 또한, 본 발명은 1개 이상의 표면 상에 저온 열 활성화 가능한 점착제를 보유하는 광 조절성이고, 광학적으로 투명한 오버레이 필름을 제공한다. 본 발명의 점착제는 도포시 및 노화후에도 투명성이 높으며, 부착 강도가 뛰어나며, 알루미늄, 유리, PVC, PMMA 및 스테인레스 강과 같은 극성 기재에 대한 점착력이 크며, 무용매 처리로 얻어진다.

본 발명의 역반사 제품은 순차적으로 실질적으로 평평한 표면 및 입방체 코너 부재와 같은 정확하게 성형된 다수의 돌출부로 구성된 구조화된 표면, 상기 구조화된 표면 상에 배치되고, 그곳에 다수의 불연속 지점에 의해 점착된 착색된 열가소성 층; 및 착색된 열가소성 층상에 위치한 열 활성화 가능한 점착제 층을 포함한다. 상기 열 활성화 가능한 점착제 층은 탄성을(동적 기계적 열 분석기, 6.28 rad/초에서 압축 모드로 측정함)이 30°C에서 약  $5 \times 10^6$  내지 약  $1 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 70°C에서 약  $5.0 \times 10^5$  내

지 약  $1.0 \times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup> 인 가교된 아크릴 종합체를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명은 본 발명의 열 활성화가능한 접착제를 함유하는 장식 특성과 광학 특성을 보유하는 제품을 제공한다.

본 발명의 오버레이 필름은 유기 용매, 물, 오물, 기름, 먼지등과 같은 외래 물질이 역반사 필름, 예를 들어 입방체 코너 필름을 침식하지 못하도록 하는 장벽을 제공하는데 사용된다. 또한, 상기 필름을 이용하여 낙서와 같은 파괴 행위로부터 여러 가지 표면 및 기재를 보호할 수 있다. 따라서, 상기 오버레이 필름에 사용된 종합체 재료는 일반적으로 기후 조건(예를 들어, 열, 자외선)에 의한 분해에 대해 저항성이 있어야 하며, 화학적인 침식에도 견딜 수 있으므로 역반사 사이트는 일반적으로 장기간 동안의 옥외 적용을 위해 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 접착제는 일본 교통 신호 시장의 요구 조건을 충족시킨다. 즉, 본 접착제는 초기 및 노화시에도 높은 투명도를 보유하며; 사이트를 베치하기 위해 적합한 초기 실온 접착성을 보유하며; 알루미늄, 스테인레스 강 및 기타 사이트 재료에 대한 높은 접착력을 보유하며; 활성화 온도가 낮으며(약 70 °C 이하); 역반사 사이트의 역반사 광도를 저하시키지 않으며; 만곡된 기재상에 사이트를 유지하기 위해 탁월한 부착 강도를 나타낸다. 이들 모든 특성의 조합은 어려우나, 용매에 열 활성화가능한 접착제로부터 수득하는 것이 불가능한 것은 아니다. 그러나, 본 발명의 접착제는 환경 보호 측면에서 더 유리한데, 그 이유는 이들이 무용매 처리에 의해 제조될 수 있기 때문이다.

본 발명의 열 도포가능한 입방체-코너 역반사 사이트, 광 조절, 오버레이 및 기타 필름은 영구적으로 공기를 포집함이 없이 용이하게 도포할 수 있다. 역반사 제품은 일본의 규제성 도로 표지용으로 사용되는 단부가 둥근 기재 및 건축 공사 지역에서 유용한 심하게 만곡된 각종 기재에 대한 탁월한 접착을 제공한다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 예시적인 역반사 제품은 도 1에 확대된 횡단면으로 도시되어 있다. 오버레이 필름(1)은 층(2)의 평평하고, 평활한 표면상에 위치하는 것이 바람직하며, 오버레이(1)와 층(2)의 조합은 구조화된 사이트(7)라 칭한다. 착색된 밀봉 필름(3)은 층(2)의 후면 또는 구조화된 표면 상에 배치되며, 빈 공간(10)는 층(2)의 험몰부와 착색된 밀봉 필름(3) 사이에서 형성되어 역반사성을 상기 제품에 부여한다. 밀봉 필름(3)은 미국 특허 제4,025,159호(McGrath)에 기술된 바와 같은 상호연결 결합의 망상구조로 층(2)에 밀봉되는 것이 바람직하다.

도 1에서, 도면 부호(4)는 착색된 밀봉 필름(3)의 표면 상에 배치된 임의의 화학적 프라이머 층 또는 코로나 처리 층을 의미한다. 화학적 및/또는 물리적 프라이밍이 바람직하나, 본 발명에 필수적인 것은 아니다. 구조화된 사이트(7), 착색된 밀봉 필름(3) 및 프라이머 및/또는 처리 층(4)의 조합물은 '역반사 사이트'(8)라 칭한다. 프라이머 층의 예시적인 구체예는 밀봉 필름(3)과 접착제 층(5) 사이의 강한 결합을 제공하는 재료로 된 층을 포함한다. 다른 예시적인 구체예에서, 밀봉 필름(3) 및/또는 접착 층(5)은 예를 들어, 서로 결합하기 이전에 코로나 처리에 의해 표면처리할 수 있다.

열 활성화가능한 접착제 층(5)은 프라이머 층 또는 코로나 처리층(4)의 표면 상에 배치하거나, 프라이머 처리를 이용하지 않는 경우, 밀봉 필름(3)에 직접 배치한다. 라이너(6)는 그의 표면을 보호하기 위해, 열 활성화가능한 접착제 층(5)의 표면 상에 배치하는 것이 바람직하다. 이하, 본 명세서에서 상기 구성원 (1) 내지 (6)를 보유하는 사이트는 '열 활성화가능한 역반사 사이트'라 칭한다.

이하, 본 발명의 제품의 접착제 및 제품 자체를 상세히 기술한다.

#### I. 아크릴 열 활성화가능한 접착제

본 발명의 열 활성화가능한 접착제는 후술하는 실시예에 기술된 방법으로 그 값을 측정했을 때 85% 이상의 투명도를 나타낸다. 상기 접착제 투명도가 85% 미만인 경우, 상기 접착제의 색상은 상기 제품의 밀봉 필름 및 구조화된 표면부를 통해 볼 수 있으며, 상기 제품의 외관 및 가시성은 저하된다. 바람직한 투명도는 88% 이상이며, 반사 사이트의 성능을 개선하기 위해서는 90% 이상이 더 바람직하다.

중합체의 유리 전이 온도( $T_g$ )는 각 단량체의 단독중합체의 유리 전이 온도 및 각 단량체의 중량 분율을 이용하여 계산하는데, 하기하는 바와 같이 문헌[참조: Fox, T.G., Bull. Am. Phys. Soc. (Ser2) 1: 123 (1956)]에 기재된 식을 이용하여 계산한다.

$$1/T_g = W_a/T_g a + W_b/T_g b + W_c/T_g c$$

상기 식에서,  $T_g$ ,  $T_g a$ ,  $T_g b$  및  $T_g c$ 는 각각 단량체 a, b 및 c로 된 삼중합체, 단량체 a로 된 단독중합체, 단량체 b로 된 단독중합체 및 단량체 c로 된 단독중합체의 유리 전이 온도(°K)를 의미한다.  $W_a$ ,  $W_b$  및  $W_c$ 는 각각 단량체 a, b 및 c의 중량 분율이며, 여기서  $W_a + W_b + W_c = 1$  이다. 본 발명의 목적을 위해, 열 활성화가능한 접착제의  $T_g$ 는 아크릴 공중합체 또는 삼중합체의  $T_g$ 와 실질적으로 동일해야 한다.

적합한 접착성을 수득하기 위해, 열 활성화가능한 접착제의 유리 전이 온도는 보편적으로 사용되는 감압성 접착제의 유리 전이 온도 보다 더 높은 값으로 증가시켜야만 한다. 이는 더 높은 단독중합체 유리 전이 온도를 갖는 단량체를 이용하거나; 성분 단량체의 중량 분율을 변경시키므로써 수행할 수 있다.

본 발명에 유용한 접착제의 유리 전이 온도는 약 0 내지 40°C이다. 유리 전이 온도가 0°C 보다 낮은 경우, 전 접착 접착성이 과도하게 높아져 배치 및 재배치를 어렵게 만드는 경향이 있다. 유리 전이 온도가 약 40°C를 초과하는 경우, 전 접착 접착성은 과도하게 낮아져 열-활성화 및 결합중에 안정하게 배치된 제품을 유기하기 어렵게 만드는 경향이 있다. 또한, 양호한 결합을 얻기 위해 필요한 열 압착 온도가 높아지는 경향이 있다. 상기 접착제의 유리 전이 온도는 약 10 내지 35°C가 바람직하며, 약 15 내지 30°C

가 더 바람직하다. 유리 전이 온도가 상기 범위 내에 있는 경우, 더 낮은 열 압착 온도에서 최종 결합은 더 용이해지며, 동시에 바람직한 범위의 점착성을 얻는 것이 가능하다.

본 발명의 접착제의 점착성 값은 후술하는 실시예의 '전 접착력 테스트'에서 측정된 값으로 약 50 내지 약 1,000 그램-포스/인치(gf/inch)이며, 더 바람직하게는 약 500 내지 약 950 gf/inch이다.

본 발명의 접착제는 3가지 유형의 단량체, 즉 저  $T_g$  아크릴레이트 단량체, 작용성 단량체 및 고  $T_g$  아크릴레이트 단량체를 포함한다. 아크릴 중합체의 중량 평균 분자량은 10,000 내지 5,000,000 범위가 바람직하며, 500,000 내지 2,000,000 범위가 특히 바람직하다.

본 발명의 접착제로 유용한 아크릴 공중합체는 단량체 중량을 기준하여 약 10 내지 약 85 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 70 중량%의 1종 이상의 저  $T_g$  아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 다른 공단량체에 비해 더 많은 양의 상기 단량체가 열 활성화 가능한 접착제를 연화시키지만, 약 10 중량% 미만의 상기 단량체는 점착성을 현저히 저하시키거나 완전히 제거시킨다. 유용한 저  $T_g$  단량체는 비삼자 알킬 알콜의 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르, 4 내지 약 12개의 탄소원자를 포함하는 알킬기 및 이의 혼합물을 포함한다. 이러한 저  $T_g$  아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르는 일반적으로 단독중합체로서 약 0°C 보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는다.

바람직한 저  $T_g$  아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체로는 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트(BA), 이소부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트(10A), 이소옥틸 메타크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트 및 이의 혼합물을 들 수 있다.

특히 바람직한 저  $T_g$  아크릴레이트 단량체로는 이소옥틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 이의 혼합물을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 공중합체는 1종 이상의 작용성 단량체를 함유하는데, 이는 임의 표면에 대한 특정 접착을 증강시키며, 전체 접착을 증가시키는데 유용하다. 예를 들어, 아크릴산과 같은 산 작용성 단량체는 유리 또는 금속, 도료등의 극성 표면 및 염기성 표면에 대한 접착을 증강시킬 것이다. 약 염기성 단량체, 예를 들어, N,N-디메틸 아크릴아미드 및 N-비닐피롤리돈은 가소화된 강성 PVC와 같은 표면 및 산성 표면에 대한 접착을 증강시킬 것이다.

유용한 작용성 단량체의 예로는 극성 작용기, 예를 들어 카르복실산, 살포산 및 인산; 히드록시기, 락тон 및 락톤기; N-치환된 아미드, N-치환된 아민, 카르바메이트등을 함유하는 단량체를 들 수 있다. 일반적으로, 작용성 단량체는 공중합체의 총 단량체 중량을 기준하여 약 5 내지 50 중량%를 포함할 수 있다.

중간 정도의 염기성 작용성 단량체의 예로는 N,N-디알킬 치환된 아미드 및 N,N-디알킬 치환된 아미드 처럼 행동하는 단량체를 들 수 있다. N,N-디메틸 아크릴아미드(NDMA)의 예로는 N,N-디에틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드, N-비닐 피롤리돈(NVP), N-비닐 카프로락탐 등을 들 수 있다.

약 염기성 공중합가능한 단량체, 예를 들어 N-옥틸 아크릴아미드는 다량의 중간 정도의 염기성 단량체와 병용할 수 있다. 강 염기성 단량체(비입체장애성 3차 아민 말단기를 보유하는 단량체), 예를 들어 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 아크릴레이트등이 유일한 염기성 단량체로 사용되는 경우, 너무 염기성이 것으로 확인되었으며, 노화시 PVC를 탈수염소화하므로써 PVC 피복된 직물 및 기타 PVC 성분의 유효수명을 단축할 가능성이 있다. 강 염기성 단량체가 사용되는 경우, 이들 단량체는 소량 존재하는 것이 바람직하며, 또한 다량의 중간 정도의 염기성 단량체와 함께 사용되는 것이 바람직하다. 강 염기성 단량체가 사용되는 경우, 이들은 총 단량체 중량을 기준하여 최대 약 5 중량% 까지의 양으로 존재한다. 중간 정도의 염기성 극성 단량체는 단독으로 사용하거나, 기타 염기성 단량체와 함께 사용하는 것이 더 바람직하다. 약 5 내지 45 중량%의 중간 정도의 염기성 단량체를 사용할 수 있으며, 약 15 내지 30 중량%의 염기성 단량체가 특히 바람직하다.

바람직한 산 작용성 단량체로는 아크릴산, b-카르복시에틸 아크릴레이트, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산 등을 들 수 있다. 중간 정도의 염기성 단량체, 예를 들어 N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피롤리돈 등을 들 수 있다. 산성 작용성 단량체가 사용되는 경우, 이는 공중합체의 약 5 내지 20 중량%를 구성하는 것이 바람직하다.

작용성 단량체(들)는 전형적으로 공중합체 성분의 나머지와 공중합체 성분 100 중량부당 약 5 내지 50 부, 더 바람직하게는 단량체 조성을 100 중량부당 10 내지 40부의 수준에서 공중합된다. 또한, 이들 작용성 단량체는 상기 공중합체를 위한 가교결합 부위로 사용할 수도 있다. 예를 들어, 산성 단량체는 산기, 예를 들어 다작용성 에폭시 또는 이소시아네이트와 반응하는 가교결합제와 반응할 수 있다.

본 발명의 열 활성화 가능한 접착제에 유용한 아크릴 공중합체는 단량체 100 부당 약 10 내지 70부(중량%), 바람직하게는 약 20 내지 60 중량%를 함유하며, 단독중합체로서 높은  $T_g$ 를 갖는 1종 이상의 단량체로 된 공중합체를 함유한다. 본 명세서에서 사용한 용어 '고  $T_g$ '는 상응하는 단독중합체의  $T_g$ 가 50°C 이상, 바람직하게는 75°C 이상 및 더 바람직하게는 100°C 이상임을 의미한다.

전형적으로 본 발명의 열 활성화 가능한 접착제의 아크릴레이트 공중합체 내의 고  $T_g$  단량체의 양이 더 많을수록 접착제의 점착성과 전 접착력은 더 낮아지며, 열-활성화 온도는 더 높아진다. 이들 고  $T_g$  단량체의 양이 적을수록 전 접착력은 더 높아지고, 활성화 온도는 더 낮아진다. 상기 고  $T_g$  단량체 및 저  $T_g$  단량체의 양이 균형을 이루면 바람직한 특성이 제공된다.

상기 단량체가 아크릴 공중합체를 구성하는 단량체의 나머지와 중합할 수 있는한, 스티렌 등을 포함하는 임의의 고  $T_g$  단량체를 사용할 수 있다. 그러나, 고  $T_g$  단량체는 전형적으로 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르이다. 바람직한 고  $T_g$  단량체는 6개 이상의 탄소 원자를 보유하는 연결된 시클로알킬 알콜 및 방향족 알콜의 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르이다. 시클로알킬 및 방향족 기 둘다는 예를 들어,  $C_{1-6}$  알킬, 할로겐, 시아노 등에 의해 치환될 수도 있다. 특히 바람직한 고  $T_g$  단량체의 예로는 3,5-디메틸아다만틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 이소보르닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 4-비페닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 페닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 및 2-나프틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 들 수 있다.

또한, 고  $T_g$  단량체의 혼합물도 사용할 수 있다.

본 발명의 접착제로서 유용한 아크릴 중합체는 가교결합된 것이다. 이는 상기 접착제의 부착 강도를 개선시키므로써 탄성을, 열 활성화 온도 및 전 접착 접착성의 더 용이한 조절을 가능하게 한다.

가교결합제는 접착제내의 단량체의 중량을 기준하여 열 활성화가능한 접착제 내에 약 0.05 내지 약 3 중량%, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 2 중량%의 양으로 존재한다. 상기 성분들의 분자량과 아크릴레이트 당량에 따라, 약 20 중량% 만큼 많은 양의 가교결합제를 사용할 수 있다.

본 발명의 접착제에 유용한 가교결합제는 통상 다작용성 아크릴레이트로 본 명세서에 언급된 다수의 에틸렌계 불포화기를 보유함으로 인해 다른 단량체와 반응하는 유기 화합물이다. 대안으로 가교결합제는 중합체 백본과 직접 결합할 수 있는 화합물이며, 예를 들어 퍼옥사이드 열 경화 또는 벤조페논 UV 경화에서와 같이 가교결합을 형성한다.

본 발명의 접착제는 기재에 사이트를 결합하기 이전 또는 이후에 가교결합될 수 있다. 본 발명의 아크릴 중합체 접착제를 위한 2개의 중요한 가교결합 기작이 있다: 다작용성 에틸렌계 불포화 기와 다른 단량체 와의 공중합반응 및 아크릴산과 같은 작용성 단량체를 통한 공유 결합 또는 이온 결합. 다른 방법은 공중합가능한 벤조페논과 같은 UV 가교결합제 또는 다작용성 벤조페논 및 트리아진과 같은 후첨가된 광가교결합제를 이용하는 방법이다. 고 에너지 조사, 예를 들어 전자빔 또는 감마선도 유용하다. 다작용성 비닐 불포화 단량체를 이용하는 경우를 제외하고, 모든 가교결합은 중합체의 피복이후에 수행된다.

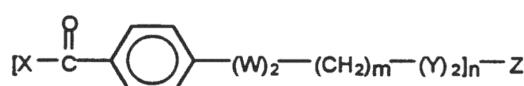
본 발명에 유용한 가교결합제는 트리아진 화합물; 아크릴화된 우레탄, 예를 들어 상표명에 베크릴(EBECRYL), 특히 에베크릴 230(미국, 베지니아, 노풀크에 소재하는 라드큐어 스페셜티즈, 인코 오포레이티드에서 시판되는 폴리우레탄 디아크릴레이트)으로 공지된 디아크릴화된 우레탄; 공중합가능한 모노-에틸렌계 불포화 방향족 케톤, 특히 미국 특허 제4,737,559호(Kellen 등)에 기술된 바와 같은 4-아크릴옥시벤조페논(APB) 및 미국 특허 제5,407,971호(Everaerts 등)에 기술된 바와 같은 후첨가된 다작용성 벤조페논(상기 두 문헌은 본 명세서에 참고로 인용함)을 포함하는 수소 추출 가교결합 화합물; 및 1,6-헥산 디올 아크릴레이트(HDDA)와 같은 다작용성 아크릴레이트로 구성되는 군으로부터 선택할 수 있다.

가교결합제는 사용된 종합 방법에 따라 선택된다. 웨브 상에서 광중합에 의해 제조된 접착제용으로 적합한 가교결합제는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA)와 같은 다작용성 아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 1,12-도데칸디올 디아크릴레이트와 같은 본 명세서에 참고로 인용한 미국 특허 제4,379,201호(Heilmann 등)에 기재된 가교제이다.

또한, 더 큰 분자량의 관점에서 상기한 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 등과 같은 저분자량 디아크릴레이트 보다 아크릴레이트 함량이 더 낮은 에베크릴 230과 같은 아크릴레이트 작용성 올리고머 및 메타크릴레이트 작용성 올리고머도 가교제로서 유용하다. 이러한 더 낮은 아크릴레이트 함량을 보충하기 위해, 더 큰 분자량 분율의 다작용성 아크릴레이트가 상기 접착제 조성물에 사용되어야만 한다.

다른 유용한 가교결합제는 벤조페논, 아세토페논, 안트라퀴논과 같은 수소 추출 유형 광가교결합제를 포함한다. 이들 가교결합제는 공중합가능할 수도 있고, 공중합가능하지 않을 수도 있다. 공중합가능하지 않은 수소 추출 가교결합제의 예로는 벤조페논; 안트라퀴논 및 미국 특허 제5,407,901호에 기술된 것과 같은 조사-활성화가능한 가교결합제를 들 수 있다. 이러한 제제는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다:

### 화학식 1



상기 식에서,

$\text{W}$ 는  $-0-$ ,  $-\text{N}-$ , 또는  $-\text{S}-$ 이고;

$\text{X}$ 는  $\text{CH}_3-$  또는 페닐이고;

$\text{Y}$ 는 케톤, 에스테르 또는 아미드 작용기이고;

$\text{Z}$ 는 상기 가교결합제를 이용하여 형성된 중합체의 수소 원자 보다 더 광추출가능한 수소 원자를 함유하지 않는 다작용성 유기 분자를 의미하며;

$m$ 은 정수 0 내지 6이고;

a 는 0 또는 1 이고;

n은 2 이상의 정수이다.

공중합가능한 수소 추출 가교 결합 화합물의 예로는 모노에틸렌계 불포화 방향족 케톤, 특히 미국 특허 제4,737,559호(Kellen 등, 본 명세서에 참고 인용함)에 기재된 바와 같은 4-아크릴옥시벤조페논(ABP)을 들 수 있다.

또한, 공중합가능한 a-절단 유형 광개시제를 사용할 수도 있는데, 그 예로는 본 명세서에 참고로 인용한 양수인의 PCT 출원 94/10620(1994년 9월 16일)에 기재된 바와 같은 아크릴아미도-작용성 이치환된 아세틸 아릴 케톤을 들 수 있다.

또한, 다작용성 (메트)아크릴레이트와 수소 추출 유형 가교결합제의 조합 또는 공중합가능한 a-절단 유형 광개제를 사용할 수 있다. 낮은 세기의 UV 광, 예를 들어 'UV 흐광'은 대부분의 경우 가교결합을 유도하기에 충분하지만; 수소 추출 유형 가교결합제는 그 자체로 사용되며, 높은 세기의 UV 노출은 높은 선 속도로 충분한 가교결합을 획득하는데 필요할 수 있다. 이러한 노출은 미국, 펜실베니아, 피츠버그에 소재하는 PPG에서 시판되는 것과 같은 수은 램프 프로세서 및 다른 램프 프로세서를 이용하여 수행할 수 있다.

그러나, 가교결합제의 첨가를 필요로 하지 않는 가교결합 방법은 전자 빙에 대한 노출이다.

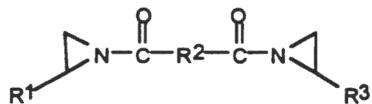
기타 유용한 가교결합제로는 예를 들어, 미국 특허 제4,329,384호 및 제4,330,590호(둘 다 Vesley, 둘 다 본원 명세서에 참고 인용함)에 기재된 것, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티렌-s-트리아진 및 크로모포어 할로메틸-s-트리아진과 같은 트리아진을 들 수 있다.

본 발명의 용액 중합된 열 활성화가능한 접착제의 제조에 유용한 가교결합제는 유리 라디칼 공중합가능한 것 및 조사선, 습기 또는 열에 대한 노출을 통해 가교 결합을 수행하고, 이어서 중합한 것들이다. 이러한 가교결합제로는 상기한 광활성인 치환된 트리아진 및 수소 추출 유형의 광가교결합제를 들 수 있다. 유용한 가교결합제인 가수분해가능하고, 자유 라디칼 공중합가능한 가교결합제, 예를 들어 모노에틸렌계 불포화 모노-, 디- 및 트리알콕시 실란 화합물의 예로는 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(유니온 카바이드 케미칼스 및 플라스틱스 컴퍼니에서 상표명 '실란 A-174'로 시판됨), 비닐디메틸에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리페녹시실란 등을 포함할 수 있으나 이들로 제한되지는 않는다.

열-활성화된 공중합가능한 가교결합제는 N-메틸을 아크릴아미드 및 아크릴아미도 글리콜산을 들 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니며, 이들을 사용하여 본 발명의 감압성 접착제 조성물의 전단 강도를 증강 시킬 수 있다.

또한, 다작용성 아지리딘 가교결합제를 사용할 수도 있다. 비스아미드 가교결합제는 하기 화학식 I의 화합물로 더 상세히 기술된다:

### 화학식 I



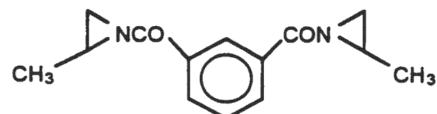
상기 식에서,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^3$ 은 동일하거나 상이하며, H 와  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (이때, n은 1 내지 약 5 임)로 구성되는 군으로부터 개별적으로 선택되며;

$\text{R}^2$ 는 벤제노( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 치환된 페닐렌 및  $\text{C}_m\text{H}_{2m}$ (이때, m은 정수 1 내지 약 10 임)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 2가 라디칼이다.

화학식 I 내에서 유용한 다작용성 아지리딘의 예로는 하기 화학식 II의 N,N'-비스-1,2-프로필렌이소프탈아미드를 들 수 있다:

### 화학식 II



기타 가교결합제는 본 발명의 산 함유 중합체를 위해 사용할 수 있다. 이들은 에폭시드, 이소시아네이트 등을 포함한다.

본 발명의 접착제는 통상적인 유리 라디칼 중합 방법, 예를 들어 열적으로 개시되든 조사에 의해 개시되는 용액 및 벌크 중합 방법에 의해 중합할 수 있다. 바람직한 방법은 혼탁 중합, 에멀젼 중합 및 벌크

종합으로부터 얻은 것과 같이 용매를 이용하지 않고 고 분자량 종합체를 산출한다. 웨브 상에서 UV 경화가 특히 바람직하며, 이들은 단일 단계에서 마무리된 생성물을 산출한다.

사용하기에 적합한 열 자유 라디칼 개시제는 2,2'-아조(이소부티로니트릴)과 같은 아조 화합물; 3차-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드 및 벤조일 퍼옥사이드와 시클로헥사논 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드를 들 수 있으나, 이로 제한되지는 않는다. 본 발명에 유용한 광개시제는 벤조인 메틸 에테르 또는 벤조인 이소프로필 에테르와 같은 벤조인 에테르; 아니솔 메틸 에테르와 같은 치환된 벤조인 에테르; 2,2-디에톡시아세토페논과 2,2-디에톡시-2-페닐 아세토페논과 같은 치환된 아세토페논; 2-메틸-2-히드록시 프로피오페논과 같은 치환된 알파 케톨; 2-나프탈렌 설포닐 클로라이드와 같은 방향족 설포닐 클로라이드 및 광활성 옥심으로 구성되는 군으로부터 선택되나, 이로 제한되지는 않는다.

열 및 조사 유도된 종합에 있어서, 개시제는 순간 열 활성화가능한 접착제 조성물의 단량체의 전체 중량을 기준하여 약 0.01 내지 약 0.5 중량%의 양으로 존재한다.

한 용액 중합법에서, 고  $T_g$  및 저  $T_g$  단량체와 작용성 단량체는 적합한 불활성 유기 용매 및 유리 라디칼 공중합가능한 가교결합제와 함께 교반기, 온도계, 응축기, 첨가 깔때기 및 열시계를 구비한 4목 반응 용기에 충전한다. 이 단량체 혼합물은 상기 반응 용기에 충전한 후, 농축된 열 유리 라디칼 개시제 용액은 첨가 깔때기에 첨가한다. 이어서, 전체 반응 용기 및 첨가 깔때기 및 그들의 내용물을 질소를 이용하여 세정하여 불활성 대기를 생성한다. 일단 세정되면, 상기 용기 내의 용액은 약 55°C로 가열하고, 개시제를 첨가하고, 혼합물을 반응 기간 동안 교반한다. 98 내지 99%의 전환율은 약 20 시간 내에 얻어야 한다.

다른 종합 방법은 100% 고체 단량체 혼합물의 2 단계 자외선(UV) 조사 개시된 광중합이다. 제1 단계에서, 저 정도 단량체는 적합한 비율로 혼합하고, 상기 혼합물에 광개시제를 첨가한다. 이 혼합물은 질소로 세정하여 용해된 산소를 제거한다. UV 선에 대한 단기간의 노출은 중간 정도의 점도를 갖는 부분적으로 중합된 시럽을 생성하며, 이는 용이하게 피복할 수 있다. 추가의 광개시제 및 가교결합제는 시럽에 첨가한다. 이어서, 이 시럽은 산소를 배제하면서 바람직한 두께, 일반적으로 약 0.5 내지 10 mil(약 0.01 내지 0.25 mm)로 피복된다. 피복 공정 중에, 상기 시럽은 UV 광에 추가로 노출시켜 접착제의 중합 및 가교 결합을 완료한다.

상기 두 단계 방법에 대한 별법은 압출기의 이용을 포함한다. 이 방법에서, 플라스틱 파우치(pouch)는 단량체와 개시제로 충전하며, 쇄 전이제를 첨가하여 중합후의 분자량을 충분히 낮게 유지하여 상기 중합체를 압출할 수 있도록 한다. 충전된 파우치는 UV에 노출시키고, 상기 파우치 내에 중합된 조성물이 생성된다. 이어서, 상기 파우치 및 내용물은 압출기에 공급하고, 생성된 용융 조성물은 라이너상에 고온 용융 피복하고, 이어서 UV 또는 전자 빔에 다시 노출시켜 접착제를 가교결합시키면, 내부에 파우치로부터 소량, 전형적으로 3 중량% 이하의 상기 플라스틱 중합체 재료를 보유하는 고분자량 열 활성화가능한 접착제를 산출한다.

또한, 반응성 압출, 예를 들어 미국 특허 제4,619,979호 및 제4,843,134호(둘다 Kotnour 등, 둘다 본원에 참고 인용함)에 기재된 연속 유리 라디칼 중합 방법은 본 발명의 열 활성화가능한 접착제를 제조하는데 사용할 수 있다. 반응성 압출은 무용매 기법이며, 여기서 중합은 UV 조사와는 반대로 열적 수단에 의해 개시된다. 상기 개시제와 함께 단량체는 압출기에 공급된다. 압출기의 온도를 변화시켜 중합을 조절한다. 쇄 전이제를 첨가하여 분자량을 조절하고, 겔 형성을 예방한다. 압출기의 단부에서 얻은 접착제는 고온 용융 피복하고, UV 광 또는 전자 빔을 이용하여 경화시켜 그의 부착 강도를 개선시킨다.

이하, 본 발명의 열 활성화가능한 접착제의 조성을 약술한다:

성분	용량	바람직한(산성 작용성 단량체)	바람직한(염기성 작용성 단량체)
저 $T_g$ 단량체	10-85	10-40	10-40
작용성 단량체	5-50	5-20	15-30
고 $T_g$ 단량체	10-70	25-60	25-60
가교결합제	0.05-0.5*	0.05-0.5*	0.05-0.5*
개시제	0.05-0.3	0.05-0.3	0.05-0.3

\* 20 중량% 만큼 높을 수 있음.

아크릴 열 활성화가능한 접착제의 탄성률(동적 기계적 열 분석기, 628 rad/sec, 압축 모드로 측정함)은 30°C에서 약  $5 \times 10^6$  내지 약  $1 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>이다. 상기 탄성률이 30°C에서  $5 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup> 미만인 경우, 초기 접착성 또는 '전 접착력'은 후술하는 바와 같이 감압성 접착제의 경우와 유사하게 매우 커져 시이트 도포 중 접착제와 기재 사이에 공기가 포집될 수 있다. 상기 탄성률이  $1 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>을 초과하는 경우, 이는 고압 도포의 경우에도 일정 시간의 예비 결합시 시이트를 일정 위치에 유지하는 것이 어렵게 된다.

따라서, 탄성률이 30°C에서 약  $5 \times 10^6$  내지 약  $1 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>인 경우, 편리한 예비 결합을 위한 최적 특성이 얻어진다. 탄성률이 상기 범위의 값인 경우, 열 활성화가능한 접착제는 필요에 따라 접착되지 않고 기재 상에 위치시킬 수 있다. 열 활성화가능한 접착제가 적절한 위치에 존재하는 경우, 압력의 인가는 그 위치를 유지하기 위한 약한 예비 결합을 생성한다. 재배치가 필요한 경우, 상기 접착제는 기재로부터 용이하게 들어 재배치할 수 있다. 압력의 인가는 일시적인 결합을 다시 제공하고, 상기 접착제가 열-활성화될 때까지 위치를 유지하게 한다. 더 바람직한 범위의 30°C에서의 탄성률은 약  $7.5 \times 10^6$  내지

약  $6.0 \times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup>, 특히 바람직하게는 약  $1.0 \times 10^7$  내지 약  $3.6 \times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup> 이다.

본 발명에서, 아크릴 열 활성화가능한 접착제의 탄성률은 70°C에서 약  $5 \times 10^5$  내지 약  $1 \times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup> 이다. 탄성률이 70°C에서 약  $5 \times 10^5$  dyn/cm<sup>2</sup> 미만인 경우, 부착 강도는 낮아지는 경향이 있으며, 따라서 접착제는 접착되지 않거나 심하게 연신되는 경향이 있어 사이트는 심하게 만곡된 기재상에 유지되지 않는 문제점, 즉 팝-오프라는 문제점이 발생한다. 한편, 탄성률이  $1 \times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup>를 초과하는 경우, 약 70°C 미만의 열 압축 온도에서 최종 결합을 수행하는 것이 어려워진다. 상기 온도가 70°C 보다 높은 경우, 상기 구조화된 사이트의 역반사성은 감소되는 경향이 있는데, 그 이유는 돌출부의 열적 변형 때문이다. 탄성률이 상기 범위 내에 있는 경우, 저온 압축 온도에서의 최종 결합은 더 용이해지고, 더 높은 부착 강도를 얻을 수 있다. 70°C에서 더 바람직한 탄성률의 범위는 약  $9.0 \times 10^5$  내지 약  $8.0 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>이며, 특히 바람직한 범위는 약  $2.0 \times 10^6$  내지 약  $6.0 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>이다.

본 발명의 접착제의 탄성률은 레오메트릭스 컴퍼니에서 시판되는 동적 기계적 열 분석기 모델 RSA II를 이용하여 30°C 및 70°C에서 측정한다. 상기 측정 조건은 다음과 같다:

- 샘플 형상: 원통형(외경=3 내지 3.5 mm, 두께=6 내지 8 mm)
- 온도 범위: -60 내지 160°C
- 주파수: 6.28 rad/sec
- 측정 모드: 압축 모드.

본 발명의 열 활성화가능한 접착제의 탄성률은 30°C에서 측정하는데, 그 이유는 본 발명에 유용한 접착제에는 70°C에서 열 압착할 수 있는 능력 및 실온(25°C)에서 적합한 예비 접착 점착성을 보유할 수 있는 능력이 필요하기 때문이다. 본 명세서에 사용한 용어 '열 압착 온도'는 열전쌍을 이용하므로써 측정되는 역반사 사이트의 표면 온도 값을 의미한다.

다른 첨가제, 예를 들어 자외선('UV') 흡수제, 산화 방지제, 점도 증가제, 점증제, 무기 입자등은 본 발명의 열 활성화가능한 접착제에 첨가될 수 있는데, 이들은 종합을 방해하지 않고, 바람직한 투명도를 현저히 감소시키지 않고, 상기 접착제의 유리 전이 온도 또는 탄성률에 유해한 영향을 미치지 않을 정도로 첨가하여야 한다.

본 발명의 접착제는 매우 상이한 사이트 또는 필름형 제품, 특히 광학 투명도가 바람직한 제품의 제조에 유용하다. 상기 접착제의 한 적용예는 도 1에 나타낸 바와 같은 구조화된 사이트에서 확인할 수 있다.

도 1에서, 입방체-코너 사이트(7)는 오버레이 또는 커버 필름(1)과 이의 후 표면 상에 입방체 코너 부재를 보유하는 구조화된 층(2)을 포함한다. 상기 오버레이 필름은 분해를 예방하기 위한 UV 흡수제를 함유하는 폴리메틸메타크릴레이트('PMMA')가 전형적이며, 또한 바람직한 반면, 역반사 입방체 코너 부재는 폴리카르보네이트 수지로 제조되는 것이 바람직하다. 본 발명은 바람직한 적용을 위해 적합한 임의의 입방체 코너 광학 디자인으로 사용할 수 있다. 본 발명에 사용할 수 있는 몇몇 입방체 코너 부재 디자인의 예시적인 예들은 미국 특히 제4,588,258호(Hoopman); 제4,775,219호(Appeldorn); 및 제5,138,488호(Szczecin)에 개시되어 있다. 또한, 구조화된 사이트(7)는 미국 특히 제4,805,984호(Cobb); 제4,906,070호(Cobb); 제5,056,892호(Cobb); 제5,175,030호(Lu); 또는 제5,183,597호(Lu)에 기재된 바와 같이 다수의 평행 프리즘을 포함하는 거의 완전히 내부 반사성인 필름을 포함할 수 있다.

구조화된 층(2) 및 밀봉 층(3)의 정확히 성형된 부재는 공기 또는 기타 유체로 채워진 다수의 오목홀(10)으로 한정된다. 상기 용어 '거의 완전히 내부 반사성인'이란 용어는 상기 필름의 광학적 특성과 관련되어 있으며, 상기 필름의 T-테스트 값이 5% 이하임을 의미한다. T-테스트는 후술한다.

역반사 필름의 광학적 특성은 공간 필터, 빙 익스팬더, 콜리메이터를 보유하는 레이저(예를 들어, 스펙트라-피직스 브랜드 모델 117A)를 포함하는 장치를 이용하여 평가할 수 있다. 2개의 조리개(diaphragm 또는 iris)는 레이저로부터 18 및 38 cm 떨어져 위치되어 있고, 직경이 6.35 cm인 개구부를 보유하는 환형 샘플 훌더는 상기 레이저로부터 84 cm 떨어져 위치되어 있다. 샘플 훌더 바로 뒤에는 통합구(integrating sphere: 직경 3 cm의 구멍) 및 랩스피어(RABSPHERE) 브랜드 ML-400 복사계가 위치하고 있다.

조리개를 이용하여, 상기 레이저는 상기 구멍을 통해 초점을 맞추어 샘플 훌더상에 위치한 흑색 표면상에 직경 약 3 mm의 밝고 투명한 원을 얻는다. 100%의 광원 세기 측정은 같은 장소에서 샘플 없이 수행한다. 이어서, 테스트하려는 TIRF(완전히 내부 반사성인 필름)는 그의 평평한 표면이 레이저를 마주보고, 그의 틈(groove)이 수직으로 팽창하도록 샘플 훌더에 위치시킨다. 특별한 언급이 없는 경우, T-테스트 값은 주위 온도에서 측정한다. 이어서, 판독은 직경 5 cm 부위 내의 12 내지 15개의 상이한 점에서 수행하는 한편, 샘플 훌더의 프레임을 비추는 빛이 없도록 주의한다. 판독치는 평균값을 취하고, 100을 곱하여 TIRF 샘플의 T-테스트 값인 투과율을 얻는다. T-테스트 값은 TIRF 반복 충실도의 기준이다. T-테스트 값(%)이 더 작다는 것은 T-테스트 값이 더 큰 경우 보다 반복 충실도가 더 양호함을 나타내며, T-테스트 값이 5% 이하인 경우는 상기 필름이 거의 완전히 내부 반사성임을 의미하는 것이다.

오버레이 필름(1)은 탁월한 내구성을 갖는 아크릴 재료, 예를 들어 폴리(메틸)메타크릴레이트; 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 비롯한 폴리에스테르; 폴리아미드; 폴리카르보네이트; 폴리(비닐클로라이드); 폴리(비닐리덴클로라이드); 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트; 셀룰로즈 아세테이트 프로피오네이트; 폴리(에테르설폰); 폴리우레탄; 금속 이온 가교결합된 폴리에틸렌/상표명 서린(SURLYN)등으로 공지된 이오노머와 같은 이오노머 수지를 포함하며, 또한 UV 흡수제도 포함하는 것이 바람직하다.

기계적인 강도 및 광 반사도의 관점에서, 층(2)의 굴절률은 약 1.60이 바람직하며, 상기 층은 폴리카르보네이트 수지, 상기한 바와 같은 이오노머 수지 또는 아크릴 수지로 제조할 수도 있다. 입방체 코너 역반

사 제품의 경우, 피라미드 입방체 코너 부재의 밀면의 길이는 양호한 역반사성 및 광각(wide range) 특성을 보장하기 위해, 약 0.1 내지 약 3.0 mm가 바람직하며, 약 0.2 내지 약 1.0 mm가 더 바람직하다. 옷감에서 사용하는 경우와 같은 본 발명의 가요성 제품을 위해서는 0.625 mm 이상의 길이가 바람직하다.

구조화된 사이트(7)는 하나의 통합 재료로 제조할 수 있는데, 예를 들어 입방체-코너 부재의 묘사된 배열로 예비성형된 사이트를 엠보싱처리하거나 유체 재료를 주형으로 주조하므로써 제조하거나; 또는 층상 제품으로 제조할 수 있는데, 예를 들어 미국 특허 제3,684,348호에 개시된 바와 같은 예비성형된 필름에 대해 상기 부재를 주조하거나, 개개의 성형된 부재의 전면에 예비성형된 필름을 적층하므로써 제조할 수 있다. 폴리카르보네이트 및 이오노머는 적합한 통합 사이트 재료이다.

구조화된 사이트(7)의 두께, 즉 입방체 코너 부재 또는 프리즘의 정점으로부터 밀면까지의 높이는 약 50 내지 약 500  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 상기 두께가 50  $\mu\text{m}$  미만인 경우, 상기 사이트의 기계적 강도는 불충분할 수 있으며, 전형적으로 기설정된 높이는 피라미드 또는 프리즘에 대해 설정하기기 어려워져 역반사성이 감소된다. 한편, 상기 두께가 500  $\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우, 역산사 사이트의 전체 두께가 너무 두꺼워져 취급이 어렵게 되고, 필요한 접착제의 양도 많아지게 된다.

상기한 바와 같이, 상기 오버레이 필름은 광투과 가능하여야 하며, 실질적으로 투명한 것이 바람직하다. 상기 오버레이 필름에 사용한 종합체는 절곡, 커링, 가요성, 정합성 또는 연신을 위해 적합한 탄성을 갖는 종합체를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 오버레이 필름에 사용된 종합체는 유연성을 갖는 것이 바람직한데, 이는 영율로 표현할 수 있다. 상기 영율은 약  $0.7 \times 10^5$  내지  $5.7 \times 10^5$  psi일 수 있으며, 약  $2.5 \times 10^5$  내지  $4.0 \times 10^5$  psi가 더 바람직하다. 상기 종합체는 입방체-코너 층에 도포되는 온도에서 물리적 통합성을 보유하여야 하며, 약 50°C 보다 큰 비카트 연화 온도(Vicat softening temperature)를 보유하는 것이 바람직하다.

상기 오버레이 필름에 사용할 수 있는 종합체의 예로는 플루오르화된 종합체, 예를 들어 미국, 미네소타, 세인트 폴, 3엠 컴퍼니에서 상표명 KEL-F800으로 시판되는 폴리(클로로트리플루오로에틸렌); 미국, 메사추세츠, 브람프톤에 소재하는 노르톤 퍼포먼스에서 상표명 EXAC FEP로 시판되는 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-헥사플루오로프로필렌); 노르톤 퍼포먼스에서 상표명 EXAC PEA로 시판되는 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로(알킬)비닐에테르); 미국, 펜실베니아, 필라델피아에 소재하는 펜월트 코오포레이션에서 상표명 KYNAR로 시판되는 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 또는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌); 미국, 델라웨어, 월밍تون, 드 네무아에 소재하는 이.아이. 뒤풋에서 상표명 서린-8920 및 서린-9910으로 시판되는 나트륨 또는 아연 이온을 가진 폴리(에틸렌-코-메타크릴산)과 같은 이오노머성 에틸렌 공중합체; 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 매우 저밀도 폴리에틸렌과 같은 저밀도 폴리에틸렌; 가소화된 폴리(비닐클로라이드)와 같은 가소화된 비닐 할라이드 종합체; 폴리(에틸렌-코-아크릴산)과 폴리(에틸렌-코-메타크릴산), 폴리(에틸렌-코-말레산) 및 폴리(에틸렌-코-푸마르산)과 같은 산 작용성 종합체를 포함하는 폴리에틸렌 공중합체; 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리(에틸렌-코-알킬아크릴레이트)[이때, 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸등 또는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ -(여기서, n은 0-12임)임] 및 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트)와 같은 아크릴 작용성 단량체; 및 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥실 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 이들 이소시아네이트의 조합물과 같은 디이소시아네이트와 폴리펜틸렌아디페이트 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리카프로락톤 디올, 폴리-1,2-부틸렌 옥사이드 글리콜 및 이들 폴리디올의 조합과 같은 폴리디올과 부탄디올 또는 헥산디올과 같은 쇄 증량제로부터 유도된 지방족 및 방향족 폴리우레탄을 들 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다. 상업적으로 시판되는 우레탄 종합체는 미국, 뉴햄프셔주의 시브룩에 소재하는 모르톤 인터내셔널 인코오포레이티드의 PN-03 또는 3429 이거나 오하이오주, 클리블랜드에 소재하는 비.에.프. 굿리치 컴퍼니의 NH 또는 X-4107이다. 이들 종합체의 조합물들이 오버레이 필름에 사용될 수 있다.

오버레이 필름을 위한 바람직한 종합체로는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF)와 같은 플루오르화된 종합체; 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 아크릴 작용성 종합체; 및 이의 조합을 들 수 있다. 특히 바람직한 종합체 군은 약 60-95 중량%의 PMMA와 약 5-40 중량%의 PVDF를 함유하는 PVDF와 PMMA의 블렌드를 들 수 있다. 이들 블렌드에서, PMMA는 오버레이 필름의 내구성에 기여하는 반면, PVDF는 오버레이 필름의 화학적(예를 들어, 유기 용매) 안정성 및 가요성에 기여한다. 상기 PMMA는 충격 변형되지 않는 것이 바람직하다. 이러한 PMMA 재료는 '직쇄' PMMA라고도 칭한다. 상기 '직쇄' PMMA의 바람직한 예로는 툴 앤드 하스 V044, V045, V052, V081 등을 들 수 있다. PVDF는 미국, 텍사스, 휴스턴에 소재하는 솔텍스 폴리머 코오퍼레이션에서 상표명 솔레프(SOLEF) 또는 솔레이(SOLVEY)로 시판되며, 펜월트 코오포레이션에서 키나(KYNAR) 1010 및 1008로 시판되며, 미국, 펜실베니아, 필라델피아에 소재하는 엘파토켐 노스 아메리카 인코오포레이티드에서 상표명 테틀라(TEDLAR) 710 및 720으로 시판된다. 이들 종합체들은, 적합한 기계적 특성, 입방체-코너 필름에 대한 양호한 접착; 투명도; 증강된 용매 불활성; 및 환경적 안정성 중 하나 이상의 이유로 인해 바람직하다.

상기 오버레이 필름은 필요에 따라 단일층이거나 다수층일 수 있다. 오버레이 필름과 입방체-코너 필름 사이의 계면 접착은 사이에 얇은 타이층(tie layer)을 위치시키므로써 개선시킬 수 있다. 또한, 전기방전법(예를 들어, 코로나 또는 플라즈마 처리)과 같은 표면 처리법을 사용하여 오버레이 필름에 대한 타이층의 접착 또는 입방체-코너 층에 대한 타이층의 접착을 개선시킬 수 있다. 그러나, 전형적으로 타이층 또는 표면 처리법은 본 발명의 구체예에서 필요한 것은 아니다.

입방체-코너 층 및 오버레이 필름에 사용되는 종합체 재료는 산 제거제 및 UV 흡수제와 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 이들은 처리중 또는 환경 조건(예를 들어, 열 및 UV 조사)에 대한 노출시 종합체 재료의 분해를 예방하는데 유용하다. UV 흡수제의 예로는 미국, 뉴욕, 아드슬레이에 소재하는 시바-가이기 코오포레이션에서 상표명 티누빈(TINUVIN) 327, 328, 900, 1130 및 티누빈(TINUVIN)-P로 시판되는 것과 같은 벤조트리아졸의 유도체; 미국, 뉴저지, 클리프تون에 소재하는 바스프 코오포레이션에서 상표명 유비닐(UVINYL)-M40, 408 및 D-50으로 시판되는 것과 같은 벤조페논의 화학 유도체; 및 네빌-신테스 오가닉스에서 상표명 신타제(SYNTASE) 230, 800, 1200으로 시판되는 것과 같은 기타 관련된 벤조페논 유도체를

을 수 있다.

착색된 밀봉 필름(3)은 층(2)의 구조화된 표면상에 적층하고, 다수의 위치에서 열 및/또는 조사에 의해 결합시키므로써 다수의 밀봉된 공기 포켓을 형성한다. 상기 포켓 형성에서, '공기'는 한 예로서 사용한 것이다. 본 발명의 제품이 제조되는 분위기에 따라 기타 유체가 사용될 수 있으나, 사용된 유체는 상기 층(2)과는 굴절률이 현저하게 달라야 한다. 굴절률의 차이는 약 0.5 이상이 바람직하다. 미국 특허 제4,025,159호(McGrath)는 층(2)의 구조화된 제2 표면에 착색된 밀봉 필름(3)의 결합을 수행하기 위해 사용할 수 있다.

착색된 밀봉 필름(3)은 바람직한 색상을 부여하기 위해 산화 타탄, 실리카, 레드 옥사이드 등과 같은 하나 이상의 색소를 적정량 함유하는 폴리에스테르와 같은 플라스틱 수지를 포함하는 플라스틱 필름이 바람직하다. 색상의 예로는 백색, 회색, 적색, 황색, 녹색, 오렌지색, 청색, 및 갈색을 들 수 있다. 염료 및 색소와 같은 착색제를 이용하여 원하는 용도에 맞게 밀봉 층(3)에 원하는 색상을 부여할 수 있다. 당업자는 의도한 적용을 위해 적합한 착색제 및 그의 사용량을 용이하게 선택할 수 있을 것이다.

본 발명에서는 백색 및 회색이 바람직한데, 그 이유는 이들 색상을 사용하는 경우, 본 발명의 역반사 제품의 인식가능성이 증가하기 때문이다.

착색된 밀봉 필름층을 형성하는데 특히 바람직한 수지는 폴리에스테르 수지인데, 그 이유는 안료가 수지에 용이하게 첨가될 수 있기 때문이다. 그러나, 접착층에 폴리에스테르 필름을 결합하는 것이 어려울 수 있다.

본 발명에서, 임의의 화학적 프라이머 층 또는 코로나 처리 층은 착색된 밀봉 필름(3)과 열 활성화 가능한 접착제 층(5) 사이에 위치하는 것이 바람직하다. 화학적 프라이머 층 및/또는 코로나 처리를 이용하는 경우, 착색된 밀봉 층 필름(3)과 열 활성화 가능한 접착제 층(5) 사이의 층간 접착을 개선하여 기재에 대한 본 발명의 접착제의 높은 접착을 가능하게 할 수 있다.

적합한 화학 프라이머 층 유형의 예시적인 예로는 우레탄, 실리콘, 에폭시 수지, 비닐 아세테이트 수지, 에틸렌이민 등을 들 수 있다.

적합한 프라이머층 또는 처리의 선택은 밀봉 필름(3), 접착제 층(5) 및 생성된 제품을 사용하는 조건에 부분적으로 의존한다. 우레탄 및 실리콘 유형은 폴리에스테르 착색된 밀봉 필름용으로 특히 효과적인 화학 프라이머이다. 하나의 적합한 실리콘 형태의 프라이머 층은 무기 입자의 굳어진 연속 망상 구조를 보유하며, 이는 일본 공개 특허 공보 2-200476호에 기재되어 있다. 이 프라이머 층은 폴리에스테르 수지 및 폴리올레핀 수지에 대한 친화성이 매우 강하다. 비닐 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 위한 화학적 프라이머의 예시적인 예로는 미국 특허 제3,578,622(Brown)에 기재된 가교결합된 아크릴 에스테르/아크릴산 공중합체를 들 수 있다.

본 발명의 아크릴 접착제는 일반적으로 다수의 표면에 양호하게 부착한다. 그러나, 몇몇 경우, 예를 들어 기재의 연마 또는 부식에 의해 수행될 수 있는 접착제와 기재의 기계적인 연결을 증강시키거나, 후술하는 엠졸(Msol) 프라이밍과 같이 부착을 위한 접착제의 표면적을 현저히 증가시키는 재료를 이용하여 프라이밍하므로써 기재에 대한 접착을 증가시키는 것이 유용할 수 있다. 본 발명을 위해 사용되는 아크릴 접착제는 작용성 단량체, 예를 들어 아크릴산 또는 N,N-디메틸아크릴아미드를 함유한다. 이들 작용성 단량체는 수소 결합, 산-염기 상호작용 또는 접착제/프라이머 계면에서의 반응과 같은 기작에 의해 화학적 프라이머와 강하게 상호작용한다.

상기 화학적 프라이머 층의 두께는 10 내지 3,000 nm 범위가 적합하다. 상기 두께가 10 nm 미만인 경우, 상기 프라이머 효과는 최소로되며; 한편, 상기 두께가 3,000 nm를 초과하는 경우, 프라이머 층 내에 층간 박리가 일어날 수 있다.

코로나 처리는 차후에 본 발명의 접착제가 도포되는 착색된 밀봉 필름 층의 표면에 적절히 도포될 수 있는 바람직한 물리적 프라이밍 방법이다. 코로나 처리는, 구조화된 사이트(7)와 착색된 밀봉 필름 층(3)이 밀봉된 후 개별적으로 도포될 수 있다라는 점에서 접착제와 착색된 밀봉 필름사이의 층간 접착을 개선한 뿐만 아니라 제조 공정 중 여러 가지 잇점을 제공한다.

표면 처리(4)는 도 1에 예시한 바와 같이 밀봉 필름과 열 활성화 가능한 접착제 층(5) 사이에 강한 결합을 얻는 것이 바람직하다. 일반적으로, 표면 처리는 화학적 처리, 물리적 처리 및 이의 조합으로 기술될 수 있으며, 하기 하는 예시적인 표면 처리가 적합할 수 있다:

1) 지방족 폴리우레탄 프라이머 피막(코로나 처리후 도포함), 예를 들어 하기 조성의 피막(양은 중량%):

[표 A]

양	성분
58.28	네오레즈(NEOREZ) R-960 지방족 폴리우레탄(제네카 레진즈)
31.09	탈이온수
1.56	CX-100 다작용성 아지리딘(제네카 레진즈)
0.03	칼코플루오르 염료(巴斯프)
8.77	에탄올
0.77	FC 93 플루오로케미칼(수미모토 3엠 컴퍼니)
0.20	버블 브레이커 3056A(위트코 코오포레이션)

2) 코로나 처리후 Msol 프라이머 피막. Msol 프라이머 기법은 일본 특허 J02200476-A에 기초함, 하기 표

B에 제시된 예(양은 중량부임):

[표 B]

양	성분
67.56	탈이온수
31.63	날코 2326. 콜로이드성 실리카(날코 케미칼 컴퍼니)
0.41	A-1100 실라 커플링제(니폰 유니카)
0.40	트리톤 X-100 계면활성제 10 중량% 수성 용액(톰 앤드 하스)

### 3) 질소 코로나 처리

본 발명의 상기 표면의 코로나 처리는 질소 대기에서 수행하는 것이 적합할 수 있는데, 그 이유는 층간 접착 개선의 지속시간이 크기 때문이다. 질소 코로나 처리의 유용한 에너지 밀도는 약 15 내지 500 와트/ $m^2$ /분, 바람직하게는 약 80 내지 250 와트/ $m^2$ /분이다. 상기 에너지 밀도는 하기 수학식 2로 계산할 수 있다:

$$\text{에너지 밀도(와트}/m^2\text{/분}) = \frac{\text{순 전력}}{\text{전극 폭}(m) \times \text{선 속도}(cm/mm)}$$

상기 식에서, 전극 폭은 0.035 mm이고, 순 전력 및 선 속도는 바람직한 에너지 밀도를 얻기 위해 변화시킬 수 있다.

필름의 코로나 처리는 널리 알려진 방법이며, 문헌[참조: Cramm, R.H., 및 Bibee, D.V., The Theory and Practice of Corona Treatment for Improving Adhesion, TAPPI, Vol. 65, No. 8, pp 75-78 (1982.8)]에 기재되어 있다.

본 발명의 열 활성화 가능한 접착제는 도 2에 도시한 바와 같이 여러 가지 상이한 제품을 제조하는데 사용할 수 있다. 도 2는 투시도로서 본 발명의 열 활성화 가능한 접착제를 이용하여 제조된 단일 제품을 도시하고 있다. 바람직한 두께(11), 폭(12) 및 평면 길이(13)를 갖는 상기 제품은 또한 둥근 단부(15)를 보유하고 있다. 상기 둥근 단부의 곡률은 반경 R로 나타낸다. 역반사 사이트 제품(14)은 본 발명의 열 활성화 가능한 접착제 층에 의해 상기 제품에 부착되어 있으며, 상기 역반사 사이트 제품(16)의 단부에 '팝-오프' 현상이 발생하지 않는다.

도 3은 이미 기술된 역반사 사이트와 유사한 획단면으로 열 활성화 가능한 교통 규제용 역반사 사이트를 도시한다. 이 제품에서, 오버레이 필름(21)은 프리즘 층(22)에 결합된다. 상기 프리즘 층(22)은 상기 도 1에서 기술한 바와 같이 두 개의 층 사이에 형성된 다수의 밀봉된 공기 포켓을 갖는 그의 구조화된 표면에 결합되어 있다. 상기 밀봉 필름 층은 예를 들어 표 B에 기술된 Msol 프라이머 층, 표 A에 기술한 바와 같은 폴리우레탄 유형의 프라이머 피막, 코로나 처리등일 수 있는 프라이머 층(24)에 결합되어 있다. 열 활성화 가능한 접착제 층(25)은 프라이머 층(24)에 위치되어 있으며, 보호성 박리 라이너(26)는 열 활성화 가능한 접착제 층 상에 위치되어 접착제를 보호하고, 열에 의한 적층 과정 이전에 제거된다.

또한, 본 발명의 역반사 사이트는 필요에 따라 보호 특성을 보유하는 추가의 필름 층(27)을 포함할 수 있다. 적합한 필름의 예로는 낙서 방지 필름, 이슬 생성 방지 필름; 방습 필름; 화학물질, 열 및/또는 충격에 대한 내성을 갖는 필름을 들 수 있다. 이러한 필름이 사용되는 경우, 이들은 본 발명의 열 활성화 가능한 접착제로 된 층(25)을 이용하여 오버레이 필름(21)에 결합된다.

역반사 사이트의 제조에 사용하는 것 이외에, 본 발명의 열 활성화 가능한 접착제는 도 4에 도시한 바와 같이 그래픽 필름 또는 장식 필름의 제조에 사용할 수 있다. 예를 들어, 열 활성화 가능한 접착제를 이용하여 장식 필름 제품상에 얼룩 형성 방지 오버레이 필름 또는 내열 오버레이 필름을 부착하므로써 테이블 표면, 바 카운터, 부엌 카운터 등에 사용하는 것과 같은 어려운 용도에 사용할 수 있다. 그래픽 필름의 예는 도 4의 단면에 도시한다.

도 4의 그래픽 필름은 사이트의 잔존 부분을 보호하는 열, 얼룩 및/또는 화학적으로 내성인 필름인 경질 피막(31)을 보유한다. 이 경질 피막 층은 임의의 적합한 중합체 재료로 제조될 수 있으나, UV 경화성 아크릴 수지로 제조하는 것이 바람직하다. 이 경질 피막(31)에 이어 투명한 필름 층(32), 예를 들어 폴리 에스테르 필름이 존재하는데, 이를 이용하여 그래픽 필름을 매끄럽게 하고, 경질 피막과 함께 뛰어난 경도를 얻는다. 이 투명한 필름은 가소제 이동을 예방하여 뛰어난 얼룩 생성 방지 특성을 얻을 수 있다. 이 필름은 NNDMA와 같은 염기성 작용성 단량체를 함유하는 열 활성화 가능한 접착제(33) 층에 의해 투명한 PVC로 된 층(36)에 결합된다. 인쇄된 또는 기타 장식 층(35)은 투명한 PVC 층에 접착되고, 이어서 칙색된 PVC로 된 기재 층(36)에 접착될 수 있다. 감압성 접착제로 된 층(37)은 감압성 접착제의 표면상에서 보호성 박리 라이너(38)를 가진 기재 칙색된 PVC의 표면 상에 위치된다.

도 5에 나타낸 바와 같은 추가의 그래픽 용도에서, 필요에 따라 그의 표면에 일정 패턴의 엠보싱을 가진 투명한 PVC로 된 층(41)은 그의 후 표면 또는 매끄러운 표면에 부착된 장식 인쇄 층(42)을 보유한다. 본 발명의 열 활성화 가능한 접착제로 된 층(43)은 상기 인쇄 층의 표면 상에 위치된다. 이러한 특별한 적용에서 광학적 투명도는 결정적인 사항은 아니지만, 저 열 활성화 온도는 PVC 필름의 열 민감성을 고려하면 바람직하다. 알루미늄 또는 기타 금속 호일로 된 층(44)은 열 활성화 가능한 접착제의 표면상에 위치된다. 이 표면 상에는 이 제품을 바람직한 기재에 부착하기 위한 감압성 접착제로 된 층(45)이 존재한다. 상기 감압성 접착제의 표면 상에는 상기 제품의 표면을 보호하기 위한 보호성 박리 라이너(46)가 존재한다.

미국 특허 제4,775,219호(Appledorn)에 기재된 것과 같은 광학 특성을 보유하는 미세복사된 필름이 전형적으로 유리 표면에 적층되어야 하는 경우, 상기 적층에 사용된 접착제는 광학적으로 투명하여 의도한 광학적 특성을 가진 미세복사된 필름을 남겨야 하며, 이들은 필름의 변형과 그의 광학적 변화를 예방하기 위해 중온에서 열-활성화가능하여야 한다. 예를 들어, 본 발명의 열 활성화가능한 접착제는 미세복사된 필름과 같은 필름을 컴퓨터 스크린 또는 기타 모니터와 같은 유리 표면에 직접 적층 또는 접착하기 위해 사용할 수 있다. 자동차 또는 기타 창문 유형의 적용에서, 상기 필름은 전형적으로 두 개의 유리 패널 사이에서 '샌드위치' 형태로 적층된다.

본 발명의 열 활성화가능한 접착제는 광 또는 광학 조절에서 낙서 방지 필름과 역반사 제품의 최종 용도를 갖는 광범위한 시이듯 또는 오버레이 제품에 유용한 것은 명백한 사실이다. 도면은 일정 비율에 따라 도시한 것은 아니며, 본 발명을 예시하기 위한 것이지 제한하려는 의도는 없다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 제조된 역반사 시이트 제품의 횡단면도이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 표지 제품의 투시도로서, 체계적으로 둥근 단부 테스트를 예시한다.

도 3은 본 발명에 따라 제조된 오버레이 필름을 갖는 교통 규제용 역반사 시이트의 횡단면도이다.

도 4 및 도 5는 본 발명에 따라 제조된 그래픽스 및/또는 장식 시이트의 횡단면도이다.

이들 도면은 단지 예시하기 위해 이상화한 것이며, 일정 비율로 도시하거나 발명의 범위를 제한하려는 의도는 없다.

### 실시예

본 발명은 하기 비제한적이며, 예시적인 실시예에 의해 추가 기술될 것이다. 특별한 언급이 없으면, 모든 양은 중량부로 나타낸다.

하기 실시예에서, 알킬아크릴레이트의 단량체와 작용성 단량체는 각 실시예에서 제시된 바와 같이 각각의 중량 분율로 사르토머 컴퍼니에서 에사큐어(ESACURE) KB-1로 시판되는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논으로 공지된 광개시제 0.1 중량%와 혼합하였다. 생성되는 용액은 질소 기체를 이용하여 10분 동안 탈기한후, 질소 기체 하에서 낮은 세기의 UV 램프를 이용하여 8-12%의 전환율로 중합하였다. 중합은 산소에 노출시키므로써 정지시킬 수 있었다.

여러 가지 가교결합제와 추가로 0.2%의 광개시제를 상기 시럽 용액에 첨가하고, 철저히 혼합하였다. 본 실시예에서 사용된 가교결합제는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3,4-디메톡시-페닐)-s-트리아진인 XL-353 트리아진(3엠), 4-아크릴옥시벤조페논(ABP) 및 우레탄 디아크릴레이트[에베크릴(EBECRYL) 230; 라드큐어 스페셜티즈에서 시판됨]이었다.

하기하는 2 단계 경화 방법을 사용하였다.

#### I. 오픈 페이스 경화

XL-353 가교결합제를 함유하는 시럽 용액은 실리콘 처리된 종이 라이너상에 4 mil(0.01 cm) 바 세팅으로 피복하고, 상기 웨브는 낮은 세기의 UV 램프(실바니아에서 시판되는 UV 흐광; 300 내지 400 nm에서 방출, 약 350 nm 주위에서 한 피크 및 약 2 mW/cm<sup>2</sup>의 세기)를 이용하여 질소 기체하에서 조사하였다. UV 광의 총 조사량은 420.7 mJ/cm<sup>2</sup>이었다.

#### II. 이중 라이너 경화

HDDA, ABP 및 우레탄 디아크릴레이트를 함유하는 시럽 용액은 실리콘 처리된 종이 라이너상에 4 mil(0.01 cm) 바 세팅으로 피복하고, 실리콘 처리된 폴리에스테르 필름은 상기 웨브에 적층하였다. 샌드 위치된 웨브는 낮은 세기의 UV 램프를 이용하여 총 조사량 444.2 mJ/cm<sup>2</sup>로 조사하였다.

상기 ABP 함유 시럽의 경우, 상기 웨브는 낮은 세기의 UV 램프를 이용하여 조사한 후, 높은 세기의 UV 램프를 이용하여 조사하였다. 높은 세기의 UV 램프의 총 조사량은 429.0 mJ/cm<sup>2</sup>이었다.

UVIMAP 조사계(일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인코오포레이티드)를 이용하여 총 조사량을 측정하였다.

또한, 열 활성화가능한 접착제는 용매 중합으로 얻을 수 있으나, 상기 접착제는 UV 중합에 의해 경화된 것과는 약간 상이한 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 매우 만곡된 표면상에서의 유지력은 더 낮을 수 있으며, 더 평평한 표면 도포에 더 적합할 수 있다.

#### 실시예 1

이소옥틸 아크릴레이트 60 중량%, 아크릴산 10 중량% 및 이소보르닐 아크릴레이트 30 중량%를 광개시제(에스카큐어 KB-1; 사르토머 컴퍼니에서 시판됨) 0.1 중량%와 혼합하였다. 생성된 용액은 질소 기체를 이용하여 10분 동안 탈기하고, 이어서 질소 기체하에서 낮은 세기의 UV 램프를 이용하여 8.7% 이하의 전환율로 중합하였다. 중합은 상기 용액을 공기애 노출시키므로써 정지시켰다.

단량체 총 중량을 기준하여 트리아진(XL-353) 0.2 중량부 및 추가의 광개시제 0.2 중량%를 상기 시럽 용액 100 중량부에 첨가하고, 철저히 혼합하였다.

상기 시럽 용액은 실리콘 처리된 종이 라이너 상에 4 mil(0.01 cm) 바 세팅으로 피복하고, 상기 웨브는

낮은 세기의 UV 램프를 이용하여 질소 기체 하에서 조사하였다. UV 광의 총 조사량은  $420.7 \text{ mJ/cm}^2$  이었다.

30°C 및 70°C에서의 탄성을, 투명도, 유리 전이 온도, 전 접착력 및 후 접착력은 표 1a 및 표 1b에 나타냈다. 이하, 이들 측정값들의 측정 방법을 기술한다:

-탄성을: 전술되었음.

- 투명도: 4 mil 바 세팅으로 피복된 경화된 열 활성화가능한 접착제는 상기 접착제의 양면에 50 mm 도요보 폴리에스테르 필름 A4100을 적층하고, 이 샘플은 JIS K7105의 5.5편에 따라 통합구 광도계를 이용하여 측정하였다.

-유리 전이 온도: 전술되었음.

- 전 접착력: 열 활성화가능한 접착제는 실리콘 처리된 종이 라이너 상에 4 mil(0.01 cm) 바 세팅으로 피복하고, 경화한후, 70°C에서 열 적층기를 이용하여 상기 접착제에 50 mm 알루미늄 호일을 적층하였다. 상기 샘플은 1 인치(2.54 cm) 폭으로 절단하고, 이 시험편은  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도 및  $65 \pm 5\%$ 의 상대습도(테스트 표준 JIS Z8703에 따름)에서 24시간 동안 평형을 유지하였다. 두께가 3 mm인 폴리카르보네이트 기재는 이소프로필 알콜로 닦아내고, 이어서 시험편은 자동 적층기를 이용하여 5 mm/초의 적층 속도로 JIS Z0237에 따라 기재상에 적층하였다. 적층 직후, 공지된 인스트론 인장 시험기를 이용하여 박리 각도 90° 및 박리 속도 300 mm/분으로 박리력을 측정하였다. 전 접착력은 3회 측정치의 평균 박리력으로 정의하였다.

- 후 접착력: 상기한 바와 동일한 방법을 이용하여 후 접착력을 측정하였으나, 다음 내용만 다르게 하였다: 테스트 기재로서 80 mm 알루미늄 호일 및 1 mm 알루미늄 패널 및 측정전 최종 결합을 위해 HLVA를 사용하였다. 열 도포가능한 입방체-코너 역반사 시이트는 상기한 바와 동일한 방법으로 제조하였으나, 실리콘 처리된 박리 라이너 대신에 Msol 프라이밍된 입방체-코너 역반사 시이트를 사용하였으며, 이 시이트에 직접 도포하였다. 이들 시이트의 특성은 하기 표 2에 나타냈다. 이하, 측정 방법을 기술한다:

- 백색도: 백색도는 칼라 미터 S 80(니핑 덴쇼쿠 공업)을 이용하여 Cap Y(D65/2°)로 측정하였다. 더 큰 Cap Y 값은 백색도가 더 크다는 것을 의미한다. 백색 시이트의 색상은 하기 칼라 박스 내에 유지되어야 한다: 1(x=0.305, y=0.305), 2(x=0.355, y=0.355), 3(x=0.355, y=0.375), 4(x=0.285, y=0.325). 참조: 색 및 외관 측정에 대한 ASTM 표준, 표준 E308.

- 예비 결합능: 본 구체예에서 입방체 코너 역반사 시이트의 기결정된 결합 위치(도로 표지용 알루미늄 기재)에 대한 배치 용이성을 측정하였다. 배치가 용이하게 수행되고, 예비 또는 일시적인 결합이 압력 인가시에 형성되는 경우, 이는 탁월함을 의미하는 '탁월함'으로 평가하였으며, 반사 시이듯이 접착되지 않고, 알루미늄 표면을 따라 낮은 마찰과 함께 미끄러지는 경우, 이는 시이트의 바람직하지 않은 미끄러짐을 의미하는 '미끄러짐'으로 평가하였으며, 상기 시이듯 강하게 접착되어 손으로 용이하게 박리되지 않는 경우, 과도하게 큰 접착성으로 인해 시이트의 배치가 불가능함을 의미하는 '접착성'으로 평가하였다.

- HLVA 도포 온도(열 압착 온도): 입방체 코너 역반사 시이듯 도로 표지의 알루미늄 기재에 결합되는 경우, HLVA 도포 온도는 열전쌍을 상기 시이트의 표면에 접촉시키므로써 측정하였다.

- HLVA 도포후 역반사 손실: 입방체 코너 시이듯 상기한 바와 같은 도로 표지용 알루미늄 기재에 결합된 후 측정된 역반사 손실율은 결합 이전의 역반사율을 100%로 하여 평가하였다. 역반사율은  $0.2^\circ$ 의 관찰 각 및  $-4^\circ$ 의 입사각에서 측정하였다.

- 결합 테스트: 입방체-코너 역반사 시이트의  $90^\circ$  박리 접착력은 JIS Z0237에 기초하여 HLVA 도포후 수행하였다. 박리력이 1.5 kgf/in를 초과하거나, 시이듯 시이트를 손상시키지 않고 박리되는 경우, '탁월함'으로 평가하였으며, 접착제 종과 시이듯 사이에 박리가 발생하는 경우 '박리'라 평가하였다.

- 둑근 단부 테스트: 직경이 3 내지 10 mm인 테스트 패널을 도 2와 같이 제조하였다. 상기 패널의 크기는  $1.5 \times 70 \times 110 \text{ mm}$  였다. 폭이 1 인치(2.54 cm)인 열 도포가능한 입방체 코너 역반사 시이트의 2개의 시험편은 비이온성 유화제(폴리에틸렌 글리콜의 알킬페닐에테르)의 2% 수성 용액으로 닦아낸후, HLVA로 상기 패널에 도포하였다. HLVA 도포 온도는 표 2 및 4에 나타낸 바와 같이 선택하였다. 각각의 테스트 시험편(결합된 샘플을 보유하는 기재)을 냉각한 후, 둘출된 테스트 샘플의 단부는 다툼었다. 이 방법에서, 테스트 샘플은 곡률 반지름이 3 내지 10 mm인 기재에 결합하고, 환경 노화 테스트는 하기 조건에서 14 사이클 수행하여 만곡된 표면으로부터 역반사 시이트의 팝-오프 장애를 관찰하였다. 그 결과, 2개의 테스트 샘플에서 역반사 시이트의 팝-오프 제거가 관찰되지 않는 각각의 시험편 기재의 곡률 반지름의 최소값을 본 테스트의 결과로 이용하였다. 반지름=3,4,5,6,7,8,9 및 10 mm.

#### 환경 노화 테스트의 1 사이클 조건 \*

- 온도 =  $-30^\circ\text{C}$ , 상대습도 = 0% (2 시간)~(1 시간)~
- 온도 =  $23^\circ\text{C}$ , 상대습도 = 65% (0.5 시간)~(0.5 시간)~
- 온도 =  $40^\circ\text{C}$ , 상대습도 = 95% (2 시간)~(0.5 시간)~
- 온도 =  $23^\circ\text{C}$ , 상대습도 = 65% (0.5 시간)~(0.5 시간)~
- 온도 =  $-30^\circ\text{C}$ , 상대습도 = 0% (1.5 시간)~(1 시간)~
- 온도 =  $23^\circ\text{C}$ , 상대습도 = 65% (0.5 시간)~(1 시간)~
- 온도 =  $80^\circ\text{C}$ , 상대습도 = 50% (1 시간)~(1 시간)~

## 8. 온도 = 23°C, 상대습도 = 65% (0.5 시간)

\* 상기 사이클 조건은 자동차 산업에서 최초로 사용한 것으로, 옥외 내후성에 대한 상관 관계를 제공한다. 각각의 단계에서 목록화된 최초의 시간은 샘플이 제시된 조건에서 견딜 수 있는 시간을 나타낸다. 두 개의 상이한 조건 사이의 시간, 예를 들어 ~(1 시간)~은 변화되어 다음 조건에 이를 때까지의 간격을 의미한다.

### 실시예 2

실시예 1과 동일한 과정을 반복하였으나, 트리아진(XL-353) 가교결합제 0.4 중량부를 첨가하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 3

실시예 1과 동일한 과정을 반복하였으나, 트리아진(XL-353) 가교결합제 0.6 중량부를 첨가하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 4

실시예 1과 동일한 과정을 반복하였으나, ABP 가교결합제 0.2 중량부를 첨가하였으며, 이중 라이너 방법을 사용하였다. 이때, 상기 시이트는 네오레즈(NEOREZ)로 프라이밍하였다.

### 실시예 5

실시예 4와 동일한 과정을 반복하였으나, ABP 가교결합제를 추가로 0.2 중량부 첨가하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 6

실시예 4와 동일한 과정을 반복하였으나, ABP 가교결합제를 추가로 0.4 중량부 첨가하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 7

실시예 4와 동일한 과정을 반복하였으나, 이소옥틸 아크릴레이트 대신에 n-부틸 아크릴레이트를 사용하고, HDDA 가교결합제 0.1 중량부를 첨가하였다. 또한, 시이트는 M-sol 용액으로 프라이밍하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 8

실시예 7과 동일한 과정을 반복하였으나, 우레탄 디아크릴레이트(에베크릴 230) 가교결합제 4.4 중량부를 첨가하였으며, 시이트는 질소 코노라를 이용하여 프라이밍하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 9

실시예 8과 동일한 과정을 반복하였으나, 우레탄 디아크릴레이트(에베크릴 230) 가교결합제 8.8 중량부를 첨가하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 10

실시예 8과 동일한 과정을 반복하였으나, 우레탄 디아크릴레이트(에베크릴 230) 가교결합제 13.2 중량부를 첨가하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 11

실시예 8과 동일한 과정을 반복하였으나, 이소옥틸 아크릴레이트 81 중량부 및 아크릴산 19 중량%를 사용하였으며, HDDA 가교결합제 0.2 중량%를 첨가하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b 및 2에 나타났다.

### 실시예 12

메틸메타크릴레이트 120 g, N,N-디메틸 아크릴아미드 40 g 및 이소옥틸아크릴레이트 40 g을 에틸아세테이트 300 g 및 바조(등록상표) 64(듀퐁 케미칼) 0.6 g을 함유하고 있는 반응 용기에 첨가하였다. 상기 반응 용기는 질소로 세정하고, 밀봉하고, 55°C의 수조 내에서 24 시간 동안 교반하였다. 생성된 중합체는 에틸아세테이트를 이용하여 30% 고체로 희석하고, 피복하여 광학적으로 투명하고, 점착성이 없는 필름을 산출하였다.

이 필름 접착제는 70°C 이하의 온도에서 배치시킬 수 있었으며, 110°C의 온도에서 가소된 비닐[3엠 컴퍼니에서 시판되는 파나플렉스(Panaflex: 등록상표)]의 두 개의 조각 사이에서 열-적층하여 강한 결합을 형성할 수 있었다. 노화(65°C에서 9일)후, 두 개의 PVC 조각은 비닐을 파괴시키지 않고 더 이상 분리시킬 수 없었다.

### 실시예 13

실시예 12와 동일한 충전물질 및 반응 조건을 사용하였으나, 사브롬화탄소 0.2 g을 이용하여 중합체의 분자량을 감소시켰다. 상기 중합체는 40% 고체로 피복하여 투명하고, 점착성이 없는 필름을 산출하였으며, 이는 약 70°C의 온도에서 배치할 수 있었으나, 약 110°C의 온도에서 PVC에 열-적층하였다. 다시, 매우 양호한 결합을 형성하였다.

### 실시예 14

실시예 12와 동일한 충전물을 사용하였으나, 메틸메타크릴레이트는 에틸메타크릴레이트로 대체하였다. 용액 피복은 50°C 이하의 온도에서 배치할 수 있는 투명하고, 비점착성인 필름을 산출하였으나, 약 90°C

의 온도에서 가소된 비닐에 열-적층할 수 있었으며, 강한 결합을 형성하였다.

### 실시예 15

실시예 13과 동일한 충전물을 사용하였으나, 메틸메타크릴레이트는 에틸메타크릴레이트로 대체하였다. 용액 피복은 약간 점착성이나, 약 50°C 이하의 온도에서 배치할 수 있었다.

90°C에서 가소화된 비닐에 대한 열 적층은 강한 결합을 형성시켰다.

상기 샘플은 PVC 도포를 위한 양호한 열 활성화가능한 특성을 보유하는 광학적으로 투명한 접착제가 용액으로부터 얻어질 수 있다는 것을 입증하고 있다.

상기 공정으로부터 용매를 제거하기 위해, 본 발명자들은 단량체를 혼탁 중합할 수 있었으나, 중합체 비드를 얇은 피막으로 전환시켜야 하는 추가 단계가 필요하였다. 웨브 상에서의 벌크 중합은 매우 바람직하였는데, 그 이유는 프리-스탠딩 접착제 필름 또는 접착제 피복된 제품이 한 단계로 얻어지기 때문이다. 몇몇 단량체의 높은 휘발성 및 가연성 때문에, 웨브 상에서 중합을 위한 단량체의 선택은 더 제한된다. 예를 들어, 메틸메타크릴레이트 또는 에틸메타크릴레이트와 같은 단량체는 너무 가연성이고, 냄새가나 안전하게 취급할 수 없으며, 이소보르닐 아크릴레이트와 같은 불연성 단량체는 더 높은 Tg 산출 단량체로 대체하여야만 한다. 본 실시예는 PVC 도포를 위해 유용한 접착제의 UV 개시된 이중 라이너 경화를 이용함을 예시하고 있다.

### 실시예 16

이소보르닐 아크릴레이트 30 g, N,N-디메틸 아크릴아미드 30 g, 이소옥틸 아크릴레이트 40 g 및 에사큐어(Esacure; 등록상표) KB-1 0.3 g의 혼합물을 질소로 세정하고, 낮은 세기의 UV 광(실바니아에서 시판되는 UV '흑광')에 노출시켜 피복가능한 시럽을 제조하였다. 일단 피복가능한 시럽이 얻어지면, UV 광을 끄고, 상기 시럽을 산소에 노출시켜 반응을 정지시켰다. 이어서, 상기 시럽은 상기한 이중 라이너 경화에서 개략적으로 설명한 바와 같이 완전히 중합하였다.

### 실시예 17

본 샘플은 상기 실시예 16과 유사하였으나, 이소보르닐 아크릴레이트 20 g, N,N-디메틸 아크릴아미드 30 g 및 이소옥틸 아크릴레이트 50 g을 사용하였다.

실온에서, UV 경화된 샘플 둘 다는 파나플렉스 기재 상에 용이하게 배치할 수 있었다. 80°C에서의 열-적층은 기포의 포집없이 PVC에 대한 양호한 결합을 형성하였다. 이 접착제는 변색되지 않았으며, 광학적으로 투명하였다.

예상한 바와 같이, 더 높은 수준의 이소보르닐 아크릴레이트는 열-활성화 온도를 증가시켰으나, 또한 접착제의 깨짐성을 유도하였다.

### 비교예 1

부타디엔/아크릴로니트릴 합성 고무(니폰 제온 컴퍼니, 니플 N009) 17.2 g 및 산화 아연 0.5 g(뉴저지 징크 컴퍼니, 인코오포레이티드, 프로토스 166) 0.5 g은 고무 밀로 가황하였다. MEK(메틸 에틸 케톤) 60.4 g 및 페놀 수지(레이크홀드 인코오포레이티드, 바쿰(Varcum) 861) 10.4 g을 펠릿화된 합성 고무에 첨가하고, 이어서 생성된 혼합물을 철저히 혼합하였다.

이 용액은 폴리에틸렌 적층된 박리 라이너에 피복하고, 약 25°C의 오븐에서 5분 동안, 65°C에서 5분 동안, 93°C의 온도에서 3분 동안 건조하여 피복 중량이  $90.4 \text{ g/m}^2$  인 열 활성화가능한 접착제를 산출하였다. 결과는 하기 표 3에 나타났다.

상기 접착제는 75°C에서 열 적층기를 이용하여 M-sol 프라이밍된 프리즘형 역반사 사이트에 적층하였다. 특징은 하기 표 4에 나타났다.

### 비교예 2

톨루엔 내의 5 중량%의 비스아미드 가교결합제 0.23 g 및 MEK 15 g을 이소옥틸아크릴레이트:아크릴산 공중합체의 93:7 혼합물 100 g에 첨가하고, 생성된 용액은 철저히 혼합하였다.

이 용액은 실리콘 처리된 종이 라이너 상에 피복하고, 실온(약 75°C)에서 5분 동안, 65°C에서 4분 동안 및 95°C에서 3분 동안 건조하였다. 그 결과, 감압성 접착제( $133.9 \text{ g/m}^2$ )를 얻었으며, 결과는 하기 표 3에 나타났다.

상기 접착제는 프라이밍된 프리즘형 역반사 사이트에 실온에서 적층기를 이용하여 적층하였다. 특성은 하기 표 4에 나타났다.

### 비교예 3

실시예 1과 동일한 과정을 반복하였으나, 이소옥틸 아크릴레이트 90 중량% 및 아크릴산 10 중량%를 사용하였으며, 트리아진(XL-353) 가교결합제 0.18 중량부를 첨가하였다. 결과는 하기 표 3 및 4에 나타났다.

[표 1a]

실시예 1 내지 11의 열 활성화 가능한 접착제

	30°C에서 탄성률(dyn/cm <sup>2</sup> )	70°C에서 탄성률(dyn/cm <sup>2</sup> )	투명도(%)	유리 전이온도(°C)	전접착력(gf/in)	후접착력(kgf/in)
실시예 1	$2.5 \times 10^7$	$3.5 \times 10^6$	89.4	24	160	5.5
실시예 2	$2.3 \times 10^7$	$3.4 \times 10^6$	89.6	24	140	2.2

[표 1b]

	30°C에서 탄성률(dyn/cm <sup>2</sup> )	70°C에서 탄성률(dyn/cm <sup>2</sup> )	투명도(%)	유리 전이온도(°C)	전접착력(gf/in)	후접착력(kgf/in)
실시예 3	$2.3 \times 10^7$	$3.5 \times 10^6$	89.5	23	140	2.2
실시예 4	$2.6 \times 10^7$	$3.5 \times 10^6$	90.1	27	260	1.7
실시예 5	$3.3 \times 10^7$	$3.6 \times 10^6$	89.8	26	250	1.5
실시예 6	$3.6 \times 10^7$	$4.0 \times 10^6$	89.9	26	230	1.5
실시예 7	$3.0 \times 10^7$	$4.2 \times 10^6$	90.3	20	190	3.5
실시예 8	$1.0 \times 10^7$	$2.0 \times 10^6$	89.7	16	820	8.3
실시예 9	$1.1 \times 10^7$	$3.6 \times 10^6$	89.4	15	780	6.5
실시예 10	$1.3 \times 10^7$	$6.0 \times 10^6$	89.4	13	730	5.9
실시예 11	$1.4 \times 10^7$	$4.1 \times 10^6$	90.4	14	250	7.4

[표 2]

실시예 1 내지 11의 열 활성화 가능한 분광성 역반사성 사이트

	백도Cap Y(%)	예비 결합테스트	HLVA 온도(°C)*	HLVA 도포후 역반사 손실율(%)	결합 테스트	둥근 단부테스트(mm)
실시예 1	46.5	탁월함	70	2	탁월함	5
실시예 2	47.2	탁월함	70	5	탁월함	5
실시예 3	46.3	탁월함	70	1	탁월함	5
실시예 4	45.9	탁월함	70	3	탁월함	5
실시예 5	46.3	탁월함	70	3	탁월함	5
실시예 6	46.5	탁월함	70	2	탁월함	5
실시예 7	47.2	탁월함	70	2	탁월함	6
실시예 8	46.1	탁월함	70	1	탁월함	5
실시예 9	45.5	탁월함	70	4	탁월함	6
실시예 10	46.7	탁월함	70	2	탁월함	7
실시예 11	46.3	탁월함	70	2	탁월함	7

\* 소성 시간은 70°C에서 1.5분임.

[표 3]

비교예 1 내지 3

	30°C에서 탄성률(dyn/cm <sup>2</sup> )	30°C에서 탄성률(dyn/cm <sup>2</sup> )	투명도(%)	유리 전이온도(°C)	전접착력(gf/in)	후접착력(kgf/in)
비교예 1	$2.0 \times 10^8$	$2.0 \times 10^7$	40.5	42	0	1.8
비교예 2	$2.5 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$	92.1	-13	2030	3.5
비교예 3	$3.3 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	89.7	-7	1750	4.9

## [표 4]

비교예 1 내지 3

	백도Cap Y(%)	예비 결합 테스트	HLVA 온도(°C)*	HLVA 도포후 역 반사 손실율(%)	결합 테스트	둥근 단부 테스트(mm)
비교예 1	39.3	미끄러짐	93	30	밖리	>10
비교예 2	46.1	점착성	실온	0	탁월함	>10
비교예 3	46.5	점착성	실온	0	탁월함	>10

본 발명의 범위와 사상을 벗어나지 않는 한도 내에서의 본 발명의 변형 실시는 당업자에게 명백할 것이다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

- (a) 단량체 중량을 기준하여 유리 전이 온도( $T_g$ )가 약 0°C 이하인 비삼차 알킬 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르로 된 단량체 약 10 내지 85 중량%;  
 (b) 단량체 중량을 기준하여 유리 전이 온도가 약 50°C 이상인 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르로 된 단량체 약 10 내지 70 중량%; 및  
 (c) 단량체 중량을 기준하여 작용성 단량체 약 5 내지 50 중량%를 포함하는 아크릴 공중합체를 포함하는 열 활성화 가능한 접착제 조성물.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 도포시 및 노화후 실질적으로 투명한 접착제 조성물.

## 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단량체 (a)는 알킬분이 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 비삼차 알킬 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르를 포함하고, 상기 단량체 (b)는 6개 이상의 탄소 원자를 함유하는 연결된 시클로알킬 알콜 또는 방향족 알콜의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르를 포함하는 접착제 조성물.

## 청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 (a)는 n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 메타크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 접착제 조성물.

## 청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 (a)가 n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 접착제 조성물.

## 청구항 6

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 상기 작용성 단량체가 카르복실산, 살폰산, 인산, 히드록시, 락탐, 락تون, 치환된 아미드, 치환된 아민 및 카르바메이트로 구성되는 군으로부터 선택된 극성 작용기를 함유하는 접착제 조성물.

## 청구항 7

제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 있어서, 상기 작용성 단량체가 아크릴산, b-카르복시에틸 아크릴레이트, 메타크릴산, 크로톤산, 푸마르산, N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드, N-비닐 카프로락탐 및 N-비닐 피롤리돈으로 구성되는 군으로부터 선택되는 접착제 조성물.

## 청구항 8

제1항 내지 제7항중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 (b)가 3,5-디메틸 아다만틸 아크릴레이트; 3,5-아다만틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트; 4-비페닐릴 아크릴레이트, 4-비페닐릴 메타크릴레이트; 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트; 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 접착제 조성물.

## 청구항 9

실질적으로 평평한 표면 및 다수의 정확히 성형된 돌출물로 구성된 구조화된 표면; 상기 구조화된 표면 상에 배치되고, 다수의 불연속 지점에 의해 접착된 착색된 층; 및 상기 착색층 상에 배치된 제1항 내지

제8항중 어느 한 항의 열 활성화가능한 접착제 층을 포함하는 역반사 사이트를 포함하는 역반사 제품.

**청구항 10**

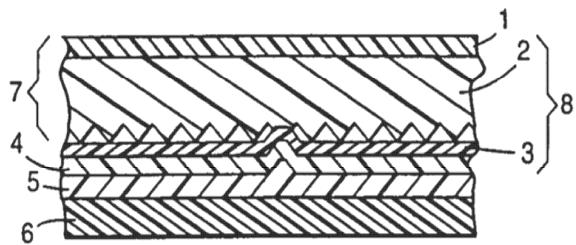
- (a) 경질 피막;
- (b) 폴리에스테르 층;
- (c) 제1항 내지 제9항중 어느 한 항의 열 활성화가능한 접착제 층;
- (d) 투명한 종합체 층;
- (e) 장식 층; 및
- (f) 감압성 접착제 층을 포함하는 사이트 제품.

**청구항 11**

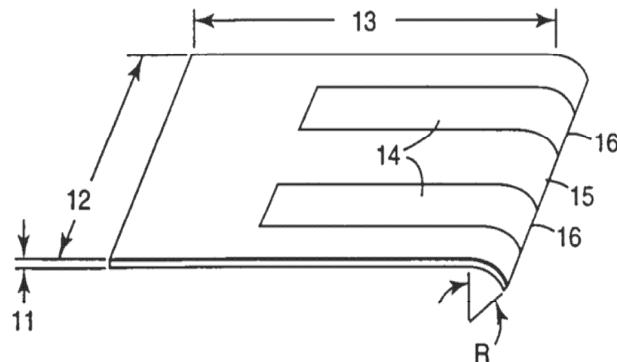
- (a) 엠보싱 처리되거나 텍스쳐 가공된 층;
- (b) 임의의 인쇄된 층;
- (c) 제1항 내지 제9항중 어느 한 항의 열 활성화가능한 접착제 층;
- (d) 금속 호일 층; 및
- (e) 감압성 접착제 층을 포함하는 사이트 제품.

**도면**

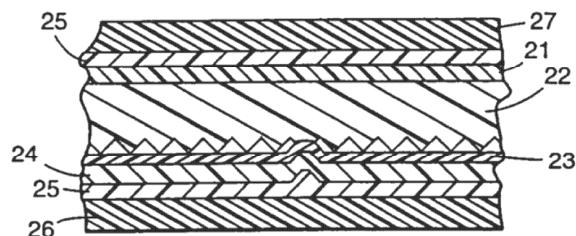
**도면1**



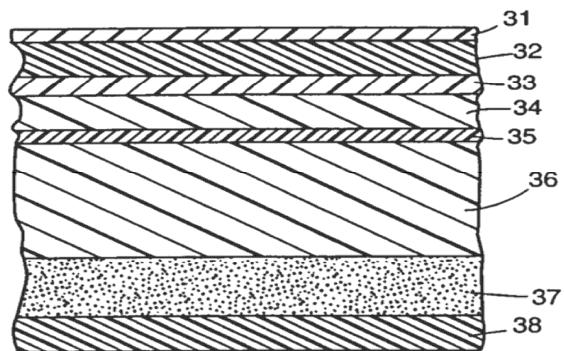
**도면2**



**도면3**



도면4



도면5

