



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0037050  
(43) 공개일자 2014년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C08F 255/10** (2006.01) **C08F 210/10** (2006.01)  
**C08G 81/02** (2006.01) **C09J 123/22** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01) **C09J 151/06** (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7023844  
(22) 출원일자(국제) 2012년02월01일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년09월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/023469  
(87) 국제공개번호 WO 2012/112303  
국제공개일자 2012년08월23일  
(30) 우선권주장  
13/027,484 2011년02월15일 미국(US)

(71) 출원인  
**쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니**  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
**클래퍼 제이슨 디.**  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
**이 해승**  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **그래프팅된 중합체 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체**

**(57) 요 약**

a) 그래프팅된 중합체 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체, b) 선택적으로 접착제, 및 c) 선택적으로 비-작용화된 폴리(아이소부틸렌) 중합체를 포함하는 공중합체가 개시된다. 본 조성물은 접착제 및 코팅에 유용하다.

(72) 발명자

차타지 준

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

가담 바부 엔.

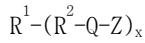
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

---

## 특허청구의 범위

## 청구항 1

하기 화학식의 그래프팅된 아이소부틸렌 공중합체 조성물:



(여기서,  $R^1$ 은 20개 이상의 반복 단위를 갖는 아이소부틸렌 공중합체를 나타내고,

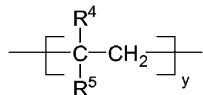
$R^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

Q는  $-O-$ ,  $-NR^3-$  (여기서,  $R^3$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임),  $-S-$  또는  $-O-CO-$ 이고;

Z는  $T_g$ 가 20°C 이상인 그래프팅된 중합체임).

## 청구항 2

제1항에 있어서, Z는 하기 화학식의 그래프팅된 중합체인 아이소부틸렌 공중합체:

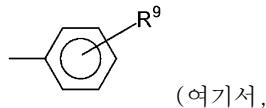


(여기서,  $R^4$ 는 수소 또는  $C_1-C_4$  알킬 기이고,  $R^5$ 는 (헤테로)아릴 기, 사이클로헥실 기 또는 에스테르 기이고,

y는 10 내지 500임).

### 청구항 3

제2항에 있어서,  $R^4$ 는 H이고,  $R^5$ 는 하기 화학식인 조성물:



$R^9$ 은  $H$ , 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 기임).

## 청구항 4

제2항에 있어서,  $R^5$ 는  $-CO-O-R^8$  (여기서,  $R^8$ 은 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 기임)인 조성물.

## 청구항 5

제1항에 있어서, 아이소부틸렌 공중합체의 반복 단위의 0.01 내지 40%가 그래프팅된 중합체 기로 치환되는 조성물.

## 청구항 6

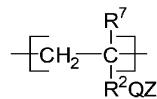
제1형에 있어서, 펜던트형 그래프팅된 중합체 기를 갖는 단량체 반복 단위는 아이소프렌 단량체 단위인 조성물.

## 청구항 7

제1항에 있어서, 웨던트형 그래프팅된 중합체는 스티렌계 또는 (메트)아크릴레이트 그래프팅된 중합체인 조성물.

## 청구항 8

제1항에 있어서, 펜던트형 그래프팅된 중합체 기를 갖는 단량체 단위는 하기 화학식을 갖는 조성물:



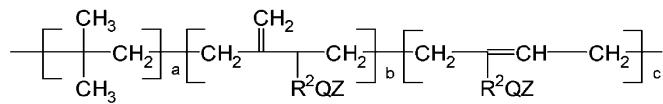
(여기서,  $\text{R}^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

$\text{Q}$ 는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ , 또는  $-\text{NR}^3-$  (여기서,  $\text{R}^3$ 는  $\text{H}$  또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬임)이고;

$\text{Z}$ 는 그래프팅된 중합체 기이고,  $\text{R}^7$ 은  $\text{H}$  또는  $\text{CH}_3$ 임).

### 청구항 9

제1항에 있어서, 공중합체는 하기 화학식을 갖는 조성물:



(여기서,  $\text{a}$ 는 20 이상이고,  $\text{b}$ 와  $\text{c}$  중 적어도 하나는 1 이상이고,

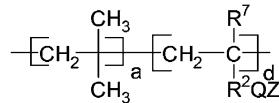
$\text{R}^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

$\text{Q}$ 는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ , 또는  $-\text{NR}^3-$  (여기서,  $\text{R}^3$ 는  $\text{H}$  또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬임)이고;

$\text{Z}$ 는 그래프팅된 중합체 기이고,  $\text{R}^7$ 은  $\text{H}$  또는  $\text{CH}_3$ 임).

### 청구항 10

제1항에 있어서, 아이소부틸렌 공중합체는 하기 화학식을 갖는 조성물:



(여기서,  $\text{a}$ 는 20 이상이고,  $\text{d}$ 는 1 이상이고,

$\text{R}^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고;

$\text{Q}$ 는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ , 또는  $-\text{NR}^3-$  (여기서,  $\text{R}^3$ 는  $\text{H}$  또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬임)이고;

$\text{Z}$ 는 그래프팅된 중합체 기이고,  $\text{R}^7$ 은  $\text{H}$  또는  $\text{CH}_3$ 임).

### 청구항 11

제1항에 있어서, 아이소부틸렌 공중합체는 분자량 ( $\text{M}_w$ )이 5,000 내지 5,000,000인 조성물.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 비-작용화된 폴리(아이소부틸렌) 중합체를 추가로 포함하는 조성물.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 그래프팅된 중합체는 10 내지 500개의 반복 단위를 갖는 조성물.

**청구항 14**

접착제 조성물로서, 제1항의 그래프팅된 아이소부틸렌 중합체 및 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 50 중량%의 접착제(tackifier)를 포함하는 접착제 조성물.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

- a. 30 중량% 초파의, 펜던트형 그래프팅된 중합체 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체;
- b. 1 내지 50 중량%의 접착제, 및
- c. 10 내지 50 중량%의 비-작용성 폴리(아이소부틸렌)을 포함하는 접착제 조성물.

**청구항 16**

배킹(backing) 상에 제14항의 접착제의 코팅을 포함하는 접착 용품.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 펜던트형 그래프팅된 중합체 기를 갖는 상기 아이소부틸렌 공중합체는 친핵성 그래프팅 중합체 화합물에 의한 할로겐화 아이소부틸렌 공중합체의 친핵성 치환에 의해 제조되는 조성물.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 친핵성 그래프팅 중합체 화합물은 하기 화학식을 갖는 조성물:



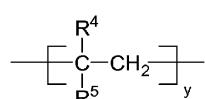
(여기서,

$X^1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-$ , 또는  $-NR^4-$  (여기서,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임)이고;

Z는 (메트)아크릴레이트 또는 스티렌계 중합체임).

**청구항 19**

제18항에 있어서, Z는 하기 화학식을 갖는 그래프팅된 중합체인 조성물:



(여기서,  $R^4$ 는 수소 또는  $C_1-C_4$  알킬 기이고,  $R^5$ 는 (해테로)아릴 기, 사이클로헥실 기 또는 에스테르 기이고, y는 10 내지 500임).

**명세서****기술분야**

[0001] 본 발명은 신규한 그래프팅된 아이소부틸렌 공중합체, 및 그로부터 제조되는 코팅 및 접착제에 관한 것이다. 본 접착제는 접착 특성과 응집 특성의 전체적인 균형, 및 낮은 표면 에너지 기재(substrate)에 대한 특출한 접착성을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0002] 감압 테이프는 가정 및 일터에서 사실상 도처에 존재한다. 그의 가장 단순한 형태에서, 감압 테이프는 접착제 및 배킹(backing)을 포함하고, 전체 구조물은 사용 온도에서 접착성이며, 단지 중간 정도의 압력을 사용해 다양한 기재에 접착하여 접합을 형성한다. 이러한 방식으로, 감압 테이프는 완전한 자급식 (self-contained) 접합 시스템을 구성한다.

[0003] 감압 테이프 협회 (Pressure-Sensitive Tape Council)에 따르면, 감압 접착제 (PSA)는 다음을 포함하는 특성을

갖는 것으로 알려져 있다: (1) 강력하며 영구적인 점착성, (2) 지압(finger pressure) 이하의 압력에 의한 점착, (3) 피착물 상에 유지되기에 충분한 능력, 및 (4) 피착물로부터 깨끗이 제거하기에 충분한 응집 강도. PSA로서 우수하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계되어 제형화된 중합체를 포함하며, 이 점탄성 특성으로부터 점착성, 박리 점착성 및 전단 유지력의 원하는 균형이 얻어진다. PSA는 실온 (예를 들어, 20°C)에서 보통 점착성인 것을 특징으로 한다. PSA는 단순히 표면에 접착되거나 부착되기 때문에 조성물을 포함하지 않는다.

[0004] 이러한 요건은, 문헌[A.V. Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2<sup>nd</sup> Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002]에 언급된 바와 같이, 점착성, 접착성(박리 강도), 및 응집성(전단 유지력)을 개별적으로 측정하도록 설계된 시험에 의해 일반적으로 평가된다. 이들 측정이 종합되어, PSA를 특성화하기 위해 흔히 사용되는 특성들의 균형을 구성한다.

[0005] 수년에 걸친 감압 테이프의 광범위한 사용으로 인해, 성능 요건에 대한 요구가 더욱 많아졌다. 예를 들어, 원래는 실온에서 적당한 하중을 지지하는 용도를 위해 의도된 전단 유지력은 현재 작업 온도 및 하중의 관점에서 다수의 용도를 위해 상당히 증가되었다. 소위 고성능 감압 테이프는 승온에서 10,000분 동안 하중을 지지할 수 있는 것들이다. 증가된 전단 유지력은 일반적으로 PSA를 가교결합하여 달성되었지만, 상술한 특성들의 균형을 유지하기 위해서는 높은 수준의 점착성 및 접착성을 유지하도록 상당한 주의를 기울여야 한다.

[0006] 천연 미가공 또는 합성 고무, 중합체 조성물을 기재로 하는 블록 공중합체 및 아크릴 에스테르를 포함하는 현재 입수 가능한 매우 다양한 감압 접착제 (PSA) 재료가 존재한다. 모든 PSA에 대해 중요한 것은, 아크릴 엘라스토머의 물성, 예컨대 유리 전이 온도 및 모듈러스(modulus)를 최적화함으로써 종종 성취되는 접착성과 응집성의 바람직한 균형이다. 예를 들어, 엘라스토머의 유리 전이 온도 ( $T_g$ ) 또는 모듈러스가 너무 크고, 접착성에 대한 달퀴스트 기준(Dahlquist criterion) (실온 및 1 Hz의 진동 주파수에서 저장 모듈러스  $3 \times 10^6$  다인(dyne)/cm<sup>2</sup> 임)을 초과하면, 재료는 점착성이 아닐 것이며, 그 자체로는 PSA 재료로 유용하지 않다. 이러한 경우 종종, 분자량이 낮고,  $T_g$ 가 높은 수지 중합체 (접착제(tackifier)) 또는 분자량이 낮고,  $T_g$ 가 낮은 중합체 (가소제)를 종종 사용하여  $T_g$  및 모듈러스를 최적의 PSA 범위로 조절한다.

### 발명의 내용

[0007] 본 발명의 공중합체는 a) 그래프팅된 중합체 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체, b) 선택적으로 점착제, 및 c) 선택적으로 비-작용화된 폴리(아이소부틸렌) 중합체를 포함한다. 본 조성물은 접착제 및 코팅에 유용하다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 a) 그래프팅된 중합체 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체, 및 b) 점착제를 포함하는 감압 접착제 조성물을 제공한다.

[0008] 본 발명의 감압 접착제는 점착성, 박리 접착성, 및 전단 유지력의 원하는 균형을 제공하며, 또한 달퀴스트 기준에 부합하는데; 즉, 적용 온도, 전형적으로 실온에서의 접착제의 모듈러스가 1 Hz의 주파수에서 300 kPa ( $3 \times 10^6$  다인/cm<sup>2</sup>) 미만이다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 용융물로부터 기재에 적용되는 고온 용융 접착제(hot melt adhesive) 조성물이 제공된다. 그러한 고온 용융 접착제 조성물은 실질적으로 무용매이다. 고온 용융 접착제는 다용도이고, 산업 응용, 예컨대 특히 책 바인딩, 판지 상자, 플라스틱 부품 및 목재 용품에서 널리 사용된다. 이들은 일반적으로 적용 온도가 약 150 내지 약 180°C로 변화하는 100% 고체 접착제이다.

[0010] 최근, 자동차, 페인트, 가전 및 전자장치 시장에서 표면 에너지가 낮은 올레핀계 열가소성 물질 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 프로필렌 다이엔 단량체 고무 (EPDM))의 사용이 상당히 증가하고 있다. 새로운 재료의 이점에는 알맞은 비용, 용이한 가공성, 및 우수한 기계적 특성이 포함된다. 그러나, 이러한 경향은 이러한 낮은 표면 에너지 기재에 대한 접착제 접합의 형성이라는 관점에서 난제를 야기한다.

[0011] 접착 테이프를 고려할 경우, 감압 접착 (PSA) 테이프가 사용하기에 가장 용이하지만, 대부분의 경우, 감압 접착제는 낮은 표면 에너지 기재에 잘 접착되지 않는다. 현재, 낮은 표면 에너지 표면에 대한 접합은 기재를 극성 액체로 프라이밍한 후, PSA를 적용함으로써 성취된다. 흔히, 이러한 2 단계 공정 후에도, 기준의 PSA는 접착성 또는 사용 용이성 어느 것에 대해서도 소비자 요구를 충족시키지 못한다. 경쟁력 있는 가격이지만 여전히 가장 최적화된 특성을 갖는 무프라이머 LSE (낮은 표면 에너지) PSA를 개발할 필요성이 있다.

- [0012] 최근, 폴리아이소부틸렌 (PIB)이 올레핀계 열가소성 물질에 대한 그의 우수한 접착 특성으로 인해, 낮은 표면 에너지 접합 응용을 위한 매력적인 재료로서 고려되고 있다. 또한, PIB의 우수한 수분 및 산소 장벽 특성은, PIB계 재료가 전자장치 및 광기전 캡슐화 응용에서의 잠재적인 용도를 갖는다는 것을 시사한다. 그의 이로운 특성에도 불구하고, 재료의 낮은 응집 강도는 고전단 응용에 대한 용도를 제한한다. PIB계 재료의 다른 가능한 응용은 의료용 접착제 분야이다. 아크릴레이트 PSA는 승온에서 유독성 증기를 제공하는 경향이 있기 때문에, 대부분의 아크릴레이트계 PSA는 의료용 응용에 적합하지 않다. 아크릴레이트계 PSA는 전형적으로, 심지어는 통상의 실온에서도 냄새를 풍기는 단량체성 재료를 함유하는데, 이러한 재료는 휘발성 화합물을 제거하지 않는 한 아크릴레이트 PSA 테이프를 일반적으로 의료용 용도에 부적합하게 만든다. 폴리아이소부틸렌 PSA는 생리학적으로 불활성이기 때문에 종종 의료용 용도에서 사용되지만, 또한 이들은 내부 강도가 부족한 경향이 있다.
- [0013] 본 발명의 접착제 조성물은 낮은 표면 에너지 (LSE) 기재를 비롯한 다양한 기재에 다양한 온도 범위 내에서 접착될 수 있고, 양호한 접착 강도 및 유지 특성을 제공할 수 있는 개선된 감압 및 고온 용융 접착제 조성물을 제공한다. 본 접착제 조성물은 용매와 같은 휘발성 유기 화합물 (VOC) 함량이 낮기 때문에 환경 친화적이며, 취급하기가 용이하다. 본 발명의 접착제 조성물은 추가로 감압 접착 용품, 예컨대 접착 테이프 및 실란트를 제공한다.
- [0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,
- [0015] "알킬"은 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형의 포화 1가 탄화수소, 예를 들어 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 펜틸 등을 의미한다.
- [0016] "알킬렌"은 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 선형의 불포화 2가 탄화수소 또는 3 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형의 포화 2가 탄화수소, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 펜틸렌, 헥실렌 등을 의미한다.
- [0017] "알케닐"은 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 선형의 포화 1가 탄화수소 또는 3 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형의 불포화 탄화수소를 의미한다.
- [0018] "아릴"은 1가 방향족 물질, 예를 들어 폐닐, 나프틸 등을 의미한다.
- [0019] "아릴렌"은 다가 방향족 물질, 예를 들어 폐닐렌, 나프탈렌 등을 의미한다.
- [0020] "아르알킬렌"은 아릴 기가 알킬렌에 부착된 상기 정의된 기, 예를 들어 벤질, 1-나프틸에틸 등을 의미한다.
- [0021] "헤테로아릴렌"은 방향족이고 헤테로사이클릭인 2가 기를 말한다. 즉, 헤테로아릴렌은 5 또는 6원의 방향족 고리 내에 적어도 하나의 헤테로원자를 포함한다. 적합한 헤테로원자는 전형적으로 옥시, 티오, 또는  $-NR^3-$  (여기서,  $R^3$ 는 수소 또는 알킬임)이다. 기는 연결되거나 융합되거나 또는 이들의 조합인 1 내지 5개의 고리를 가질 수 있다. 적어도 하나의 고리는 헤테로방향족이고, 임의의 다른 고리는 방향족, 비-방향족, 헤테로사이클릭, 카르보사이클릭, 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 헤테로아릴렌은 5개 이하의 고리, 4개 이하의 고리, 3개 이하의 고리, 2개 이하의 고리, 또는 하나의 고리를 갖는다. 헤테로아릴렌기의 예에는 트라이아진-다이일, 피리딘-다이일, 피리미딘-다이일, 피리다진-다이일 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0022] "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기와, 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하며, 후자는 에테르 또는 아미노 기와 같은 하나 이상의 카테나형(catenary)(사슬형(in-chain)) 헤테로원자를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 선택적으로 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬형) 작용기를 함유할 수 있다. 달리 나타내지 않는 한, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 그러한 헤테로하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 설명된 것에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0023] "(헤테로)아릴렌"은 아릴렌 및 헤테로아릴렌을 포함한다.

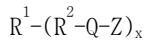
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 조성물은 a) 웬던트형 그래프팅된 중합체 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체, b) 선택적으로 접착제, 및 c)

선택적으로 비-작용화된 폴리(아이소부틸렌) 중합체를 포함한다.

[0025] 웬던트형 그래프팅된 중합체 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체는 하기의 일반 화학식으로 나타낼 수 있다:

[화학식 I]



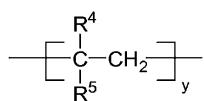
[0028] 여기서,  $R^1$ 은 10개 이상의 반복 단위를 갖는 중합체성 아이소부틸렌을 나타내고,

[0029]  $R^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

[0030] Q는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-$ , 또는  $-NR^3-$  (여기서,  $R^3$ 은 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임)이고;

[0031] Z는 하기 화학식의 그래프팅된 중합체이다:

[화학식 II]



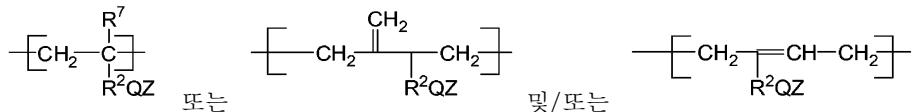
[0033]

[0034] 여기서,  $R^4$ 는 수소 또는  $C_1-C_4$  알킬 기이고,  $R^5$ 는 (해테로)아릴렌 기, 아릴 기, 사이클로헥실 기 또는 에스테르 기이고,

[0035] y는 10 내지 500이고;

[0036] x는 그래프팅된 중합체로 치환된 아이소부틸렌 공중합체 또는 반복 단위의 분율을 나타낸다. 전형적으로 아이소부틸렌 공중합체의 반복 단위의 0.1 내지 40%, 바람직하게는 0.1 내지 20%, 더 바람직하게는 1 내지 5%가 그래프팅된 중합체 Z 기로 치환될 것이다.

[0037] 웬던트형 그래프팅된 중합체 Z 기를 갖는 단량체 단위는 할로겐화 부틸 고무로부터 유도될 수 있으며, 하기 일반 화학식을 갖는다:



[0038]

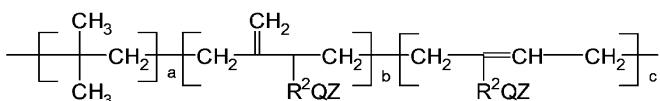
[0039] 여기서,  $R^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

[0040] Q는  $-O-$ ,  $-NR^3-$  (여기서,  $R^3$ 은 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임),  $-S-$  또는  $-O-CO-$ 이고;

[0041] Z는 화학식 II의 그래프팅된 중합체이다.

[0042] 보다 구체적으로, 아이소부틸렌 공중합체는 하기 화학식의 구조를 가질 수 있다:

[화학식 III]



[0044]

[0045] 여기서, a는 20 이상이고, b와 c 중 적어도 하나는 1 이상이고,

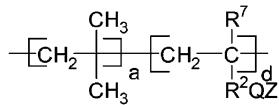
[0046]  $R^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

[0047] Q는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-$ , 또는  $-NR^3-$  (여기서,  $R^3$ 은 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임)이고;

[0048] Z는 그래프팅된 중합체 기이고, R<sup>7</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이다.

[0049] 대안적으로, 아이소부틸렌 공중합체는 하기 화학식을 가질 수 있다:

[화학식 IV]



[0051] 여기서, a는 20 이상이고, d는 1 이상이고,

[0053] R<sup>2</sup>는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

[0054] Q는 -O-, -S-, -O-CO-, 또는 -NR<sup>3</sup>- (여기서, R<sup>3</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬임)이고;

[0055] Z는 그래프팅된 중합체 기이고, R<sup>7</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이다.

[0056] 화학식 III 및 화학식 IV의 공중합체에 관하여, "a"를 갖는 단량체 단위는 혼성중합된(interpolymerized) 아이소부틸렌 단량체 단위인 것으로 인지될 것이다. 또한, 화학식 III 및 화학식 IV에 관하여, "b" 및 "c" 또는 "d"는 공중합체가 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 각자의 단량체 단위를 포함하도록 선택된다: 예를 들어, b, c 및 d는 -Q-Z 함유 단량체 단위가 공중합체의 0.1 내지 20 중량%를 구성하도록 하는 값이다.

[0057] 아이소부틸렌의 공중합체에는 아이소부틸렌을 다른 단량체와 공중합한 것이 포함될 수 있으며, 이어서 이것을 웬던트형 그래프팅된 중합체 기를 포함하도록 개질할 수 있다. 합성 고무에는 주성분인 아이소부틸렌과 소량의 아이소프렌의 공중합체인 부틸 고무, 예를 들어 상표명 비스타넥스(VISTANEX)<sup>TM</sup> (엑손 케미칼 컴퍼니(Exxon Chemical Co.)) 및 제이에스알(JSR)<sup>TM</sup> 부틸 (재팬 부틸 컴퍼니, 엘티디.(Japan Butyl Co., Ltd.)) 하에 입수가능한 부틸 고무가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 실질적으로 아이소부틸렌의 단일중합체, 예를 들어 폴리아이소부틸렌 수지이며, 이어서 이것을 웬던트형 그래프팅된 중합체 기를 포함하도록 개질할 수 있는데, 이러한 폴리아이소부틸렌 수지는 상표명 오파놀(OPPANOL)<sup>TM</sup> (바스프 아게(BASF AG)) 및 글리소팔(GLISSOPAL)<sup>TM</sup> (바스프 아게) 하에 입수가능하다. 공중합체에는 또한 주성분인 아이소부틸렌과 n-부텐 또는 부타다이엔의 공중합체가 포함될 수 있으며, 이어서 이것을 웬던트 불포화 기를 포함하도록 개질할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공중합체의 혼합물이 사용될 수 있는데, 즉 제1 폴리아이소부틸렌은 아이소부틸렌의 단일중합체를 포함하고, 제2 폴리아이소부틸렌은 부틸 고무를 포함하거나, 또는 제1 폴리아이소부틸렌은 부틸 고무를 포함하고, 제2 폴리아이소부틸렌은 아이소부틸렌의 공중합체를 포함하며, 이어서 이것을 개질한다. 아이소부틸렌 단일중합체 및 개질된 폴리(아이소부틸렌)의 블렌드가 또한 고려된다.

[0058] 아이소부틸렌 공중합체는 아이소부틸렌과 개질된 파라메틸스티렌 단위의 랜덤 공중합체를 포함할 수 있으며, 여기서, 상기 랜덤 공중합체는 1 내지 20 중량%의 상기 개질된 파라메틸스티렌 단위를 포함하고, 가교결합된 구조를 갖는다. 이러한 랜덤 공중합체는, 예를 들어, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 엑스프로(EXXPRO) 시리즈 하에 구매가능하며, 이들의 예에는 MDX90-10, MDX89-4가 포함된다. 이러한 파라메틸스티렌의 파라-위치에서 메틸 기의 일부를 브롬화하여, 화학식 III의 화합물에 의한 후속 친핵성 치환을 위한 자리를 형성할 수 있다. 따라서, 이하에서 상세하게 기재된 기술에 의해서 가교결합된 구조를 형성할 수 있다. 특히, 공중합체 MDX90-10과 관련하여, 파라메틸스티렌 (이것은 공중합체 내에 7.5 중량%의 양으로 함유됨) 중 1.2 몰%는 브롬화된다. MDX89-4와 관련하여, 파라메틸스티렌 (이것은 공중합체 내에 5 중량%의 양으로 함유됨) 중 0.75 몰%는 브롬화된다. 또한, 랜덤 공중합체를 제조하기 위한, 파라메틸스티렌의 브롬화, 및 아이소부틸렌과 파라메틸스티렌 간의 랜덤 중합은 공지된 기술에 의해서 수행할 수 있다.

[0059] 파라메틸스티렌 단량체 단위는 또한 파라메틸스티렌 자체의 응집력 및 경도에 의해서 공중합체에 내열성 및 강도를 부여할 수 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서, 바람직하게는, 파라메틸스티렌은 공중합체의 총량을 기준으로 0 초과, 바람직하게는 약 1 내지 20 중량부의 양으로 공중합체 내에 함유된다. 파라메틸스티렌의 양이 1 중량부보다 적을 경우, 응집력이 불충분하여, 통상적인 사용을 견디기에 충분한 접착성을 수득하기가 어려워진다. 한편, 파라메틸스티렌의 양이 20 중량부보다 많을 경우, 가요성이 상당히 낮아지고, 접착제의 중요한 특성으로

서의 접착성이 사라져서, 이것을 더 이상 감압 접착제로서 지칭하기가 불가능해진다. 유용한 아이소부틸렌 공중합체는 일반적으로 분자량 ( $M_w$ )이 10,000 내지 5,000,000, 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000인 아이소부틸렌 공중합체를 갖는다.

[0060] 화학식 III 및 화학식 IV의 공중합체는 일반적으로 할로겐화 폴리(아이소부틸렌-코-메틸스티렌), 할로겐화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌)을 비롯한, 구매가능한 할로겐화 PIB의 친핵성 치환에 의해 제조된다. 대안적으로, 비-할로겐화 PIB계 재료를 할로겐화한 다음, 이어서 치환시킬 수 있다. 그러한 재료 내의 할로겐 부분(moiety)은 하기 화학식의 친핵성 기로 종결된 중합체를 사용하여 펜던트형 그래프팅된 중합체 기의 도입을 가능하게 한다:

[화학식 V]

[0062]  $H-X^1-Z$

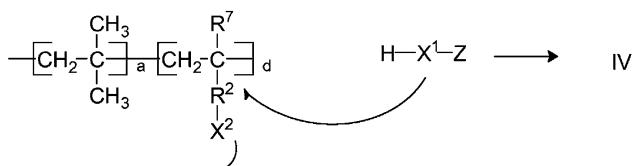
[0063] 여기서,  $X^1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-OCO-$ ,  $-NR^4-$  (여기서,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임)이고; Z는 화학식 II(상기에 기재됨)에 상응하는 (메트)아크릴레이트 또는 스티렌계 중합체이다.

[0064] 친핵성 그래프팅 중합체는 적어도 하나의 친핵성 작용기를 갖는다. 반응성 작용기 " $HX^1-$ "은 할로겐화 아이소부틸렌 공중합체의 할로겐 원자를 대신할 수 있다. 예를 들어, 반응성 작용기, 예컨대 아미노, 하이드록실, 카르복실 또는 메르캅탄은 아이소부틸렌 공중합체 상에 존재하는 상보적인 할라이드, 예컨대

[0065] 클로로-, 브로모-, 요오도를 대신할 수 있다.

[0066] 반응 도식 1은 화학식 V의 "친핵성 중합체 화합물"에 의한 치환 반응을 포함하며; 유기 중합체, 전형적으로 단일중합체를 적어도 하나의 친핵성 작용기로 치환한다. 예시된 반응 도식은 그래프팅된  $-R^2-Q-Z$  부분의 형성을 보여준다:

[반응 도식 1]



[0068]

[0069]  $R^7$ 은 H 또는  $CH_3$ 이고,

[0070]  $X^1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^4-$  (여기서,  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_4$  알킬임) 또는  $-O-CO-$ 이고,

[0071]  $R^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌 기이고,

[0072]  $X^2$ 는 이탈기, 예컨대 할라이드, 바람직하게는 브로마이드이고,

[0073] a는 20 이상이고, d는 1 이상이고,

[0074]  $R^2$ 는 공유 결합 또는 다가 알킬렌 또는 아릴렌이고,

[0075] Z는 그래프팅된 중합체 기이다.

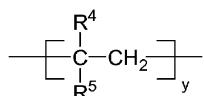
[0076] 일반적으로, 그래프팅된 중합체는, 전형적으로 약 50°C 내지 150°C 범위의 온도에서의 적합한 유기 용매(들) 중에서, 선택적으로 산 또는 염기 촉매의 존재 하에서 아이소부틸렌 공중합체와 (친핵성 말단 기를 갖는) 그래프팅 중합체를 반응시킴으로써 제조한다. 염기는 적합하게는 유기 용매 중에 가용성이어야 하며, 일반적으로 알칼리 수산화물 또는 금속 탄산염이다. 바람직하게는, 상 전달 촉매가 사용될 수 있다. 우세한 반응 조건 하에서 안정하고 효과적인 그러한 촉매 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 테트라알킬암모늄 할라이드, 예를 들어 테트라-n-부틸암모늄 염이 특히 바람직하다. 일반적으로, 그래프팅 중합체는 할라이드 기(반응 도식 I에서의  $X^2$ )의 양에 대해 몰 과량으로 첨가된다. 가장 흔하게는, 염기의 당량 대 친핵성 기의 몰의 비는 약 0.5 내지

1.5:1이며, 상전달 촉매 대 염기의 중량비는 약 0.01 내지 0.3:1이다.

그래프팅 중합체는 하기 화학식의 단량체로부터 제조하여:



하기 화학식의 그래프팅된 중합체를 생성한다:



여기서,  $R^4$ 는 수소 또는  $C_1-C_4$  알킬 기이고,  $R^5$ 는 (혜테로)아릴렌 기, 아릴 기, 사이클로헥실 기 또는 에스테르 기이고:

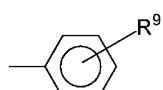
y는 10 내지 500이고;

×는 그레프팅된 중합체로 치환된 아이소부틸레 커터 중합체 또는 반복 단위의 불용을 나타낸다.

생성된 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다.

$R^5$ 가 에스테르 기인 경우, 이는 일반 화학식  $-CO-O-R^8$  (여기서,  $R^8$ 은 알킬, 사이클로알킬 또는 (헤테로)아릴 기임)을 가질 수 있다.

$R^5$ 가 아릴 기이 경우 이는 하기 화학식을 가질 수 있다:



여기서,

$R^9$ 은 H, 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 기이다.

적합한 에스테르 단량체는 (헵테노)아릴 및 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 폐녹시에틸 아크릴레이트, 폐녹시에틸 메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 노닐페놀 메타크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐사이클로헥실 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 트라이플루오로에틸 메타크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 다이사이클로펜테닐옥실에틸 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 및 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트로부터 선택된다.

일부 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는  $T_g$ 가 20°C 이상, 그리고 바람직하게는 50°C 이상인 고  $T_g$  단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 적합한 단량체의 예에는 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 및 프로필 메타크릴레이트 또는 조합이 포함되지만 이를 한정되지 않는다.

적합한 아릴 단량체에는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 알킬 치환된 스티렌 (예를 들어, 비닐 톨루엔, 다이메틸스티렌, 에틸스티렌, 아이소프로필스티렌, 및 *tert*-부틸스티렌) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 아릴 단량체 중 임의의 것은 선택적으로 아미노, 하이드록실, 알콕시, 할로 등으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되어 스티rene에 중합체를 형성할 수 있다.

중합체성 기 Z를 형성하는 데 사용될 수 있는 적합한 또 다른 에틸렌계 불포화 단량체는 다양한 비닐 단량체, 예컨대 비닐 에테르 단량체, 비닐 아릴 단량체, 비닐 헤테로사이클릭 단량체, 비닐 에스테르 단량체 등이다.

적합한 비닐 에테르 단량체에는 예를 들어, 비닐 메틸 에테르가 포함된다. 적합한 비닐 아릴 단량체에는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 알킬 치환된 스티렌(예를 들어, 비닐 툴루엔, 다이메틸스티렌, 에틸스티렌, 아이소프로필스티렌, 및 tert-부틸스티렌) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이를 비닐 아릴 단량체 중 임의의 것은 선택적으로는 아미노, 하이드록실, 알콕시, 할로 등으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환될 수 있다. 적합한 비닐 헤테로사이클릭 단량체에는 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, 및 n-비닐카프로락탐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 비닐 에스테르에는 비닐 아세테이트 및 비닐 프로프리오네이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 비닐 아릴 단량체, 비닐 헤테로아릴 단량체, 및 일부 비닐 에스테르 단량체와 같은 단량체는 단일중합체성 기로 형성될 때, 유리 전이 온도가 20°C 이상, 30°C 이상, 40°C 이상, 또는 50°C 이상인 경향이 있다. 공중합체의  $T_g$ 가 20°C 이상이라면, 소량의 저  $T_g$  단량체가 사용될 수 있다.

[0093] 유용한 단량체는 단일중합체로 중합될 때, 바람직하게는 유리 전이 온도 ( $T_g$ )가 20°C 이상, 30°C 이상, 40°C 이상, 또는 50°C 이상이다. 유리 전이 온도가 20°C 미만인 중합체성 기는 엘라스토머성인 경향이 있다. 다양한 단량체들의 특정 조합에 대한 혼성중합체  $T_g$ 의 유용한 예측인자는 폭스 식(Fox Equation) (1) (문헌[W.R. Sorenson and T.W. Campbell's text entitled "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience: New York (1968), p. 209]으로부터 얻어짐)을 적용하여 컴퓨터로 계산할 수 있다. 적절한 단일중합체의  $T_g$ 에 대한 특정 값은 문헌[P. Peyser's chapter in "Polymer Handbook", 3rd edition, edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Wiley: New York (1989), pp. VI-209 through VI-277]으로부터 얻어질 수 있다.

[0094] 그래프팅 중합체는 음이온성 중합 또는 자유 라디칼 중합에 의해 형성될 수 있다. 중합 반응은 전형적으로 개시제의 존재 하에서 수행한다. 임의의 공지된 개시제를 사용할 수 있지만, 개시제는 종종 아조 화합물이다. 적합한 아조 화합물에는, 상표명 바조(VAZO)™ 64 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴), 상표명 바조™ 67 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 상표명 바조™ 52 하에 구매가능한 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴), 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이 포함되지만 이로 한정되지 않으며, 이들 모두는 듀폰(DuPont) (미국 델라웨어주 월밍تون 소재)으로부터 구매가능하다.

[0095] 카르복실-함유 개시제, 예를 들어 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)의 사용이 흔히 바람직한데, 그 이유는 그러한 개시제는 말단 카르복실 기를 갖는 그래프팅 중합체를 제공하기 때문이다. 이 말단 카르복실 기는 당업계에 잘 알려진 수단에 의해 다른 친핵성 말단 기, 예를 들어 하이드록실, 티올 또는 아민으로 전환될 수 있다. 예시적인 방법이 문헌[Y. Yamashita, K. Ito, H. Mizuno and H. Okada, Polymer Journal 14, 255-260 (1982)] 및 문헌[K. Ito, N. Usami, and Y. Yamashita, Macromolecules 13, 216-221 (1980)]에 기재되어 있다.

[0096] 개시제는 전형적으로 단량체 조성을 내의 단량체의 중량을 기준으로, 0.01 내지 5 중량% 범위, 0.05 내지 3 중량% 범위, 0.05 내지 2 중량% 범위, 0.05 내지 1 중량% 범위, 또는 0.1 내지 1 중량% 범위의 양으로 첨가된다. 개시제의 양은 그래프팅 중합체의 중량 평균 분자량을 제어하는 데 사용될 수 있다.

[0097] 그래프팅 중합체를 형성하는 데 사용되는 단량체 조성을 또한 분자량을 제어하기 위하여 사슬 전달제를 포함할 수 있다. 유용한 사슬 전달제의 예에는 사브롬화탄소, 알코올, 메르캅탄, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 카르복실-함유 사슬 전달제, 예컨대 3-메르캅토프로피온산을 사용하는 것이 종종 바람직하다. 이를 카르복실-함유 사슬 전달제는 말단 카르복실 기를 갖는 그래프팅 중합체를 제공하는 경향이 있다.

[0098] 사슬 전달제 대신, 그래프팅 단량체 조성을, 예를 들어 알파 에이사(Alfa Aesar) (미국 매사추세츠주 워드 헬소재)로부터 구매가능한 2,2,6,6-테트라메틸-1-페페리디닐옥시(TEMPO), 알파 에이사로부터 구매가능한 4-옥소-TEMPO, 다이-tert-부틸 니트록사이드, 또는 1,1,3,3-테트라에틸-2,3-다이하이드로-1H-아이소인돌린-2-일옥실과 같은 니트록사이드 매개제(mediating agent)를 포함할 수 있다. 이 중합 반응은 "리빙(living)" 또는 "제어된(controlled)" 반응인 것으로 여겨지며, 필요에 따라 개시 및 종결될 수 있다. 제어 메커니즘은 니트록사이드 매개제가 활성 (즉, 전파(propagating)) 중합체 사슬 상의 자유 라디칼에 가역적으로 커플링하여 알콕시 아민 결합을 형성하는 것에 의존한다. 니트록사이드 매개제의 첨가는 중합체 사슬이 휴지기가 되게 하여 추가로 전파될 수 없게 한다. 그러나, 소정 온도에서는, 알콕시 아민 결합이 파괴되어 중합체 사슬이 활성이 되어 성장을 계속하도록 할 수 있다. 따라서, 활성 중합체와 휴지기 중합체 간의 평형은 중합에 사용되는 온도 범위의 선택을 통해서 제어될 수 있다. 이 온도 범위는 전형적으로 100°C 내지 160°C의 범위이다. 생성된 중합체성 물질은 분자량 분포가 상대적으로 좁은 경향이 있다.

[0099] 니트록사이드 매개제는 종종 스티렌과 같은 단량체의 중합에 사용된다. 니트록사이드 화합물을 사용할 경우,

그래프팅 중합체의 한 말단은 종종 개시제로부터 유도된 기이고, 다른 말단은 니트록사이드 화합물일 수 있다. 이들 중 적어도 하나는 전형적으로 산 작용기 (예를 들어, 카르복실 기)를 제공하도록 선택된다. 예를 들어, 개시제가 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이고, 니트록사이드 매개제 TEMPO가 사용될 경우, 중합체의 한 말단은 통상 기  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 이다. 이러한 예에서, 카르복실 기는 개시제에 의해 제공된다.

[0100] 일부 경우에, 니트록사이드 매개제 및 개시종은 하나의 화합물로부터 얻을 수 있다. 예를 들어, 일부 알콕시아민 화합물은 특정 온도에서 분해되어 개시 라디칼 및 니트록사이드 라디칼 둘 모두를 산출할 수 있다. 이러한 개시제는 메세슈미트(Messerschmidt) 등의 문헌[*Macromolecules*, 41 (2008)]에 기재되어 있다. 분해된 알콕시아민으로부터의 개시종은 또한 카르복실 기를 가질 수 있으며, 사슬의 한 말단에 카르복실 기를 갖는 생성된 중합체성 기를 남긴다. 사슬의 다른 말단은 분해된 알콕시아민 화합물의 니트록사이드 부분으로 캡핑(cap)된다. 리넨(Leenen) 등[*e-Polymers*, number 71 (2005)] 및 두필즈(Dufils) 등[*Polymer*, 48 (2007)]에 의한 논문에 기재된 그러한 한 화합물은 2-메틸-2-(N-tert-부틸-N-(1'다이에틸포스포노-2,2'-다이메틸프로필)아민옥실)프로판산이다.

[0101] 니트록사이드 매개제를 사용하는 경우, 다분산 지수는 종종 1.0 내지 1.4 범위, 1.0 내지 1.3 범위, 또는 1.0 내지 1.2 범위이다. 전통적인 사슬 전달제를 니트록사이드 매개제 대신에 사용하는 경우와 같이 비-리빙 중합 방법을 사용하는 경우, 다분산 지수는 종종 1.5 내지 10.0 범위, 1.5 내지 6.0 범위, 1.5 내지 4 범위, 1.5 내지 2.0 범위, 1.5 내지 2.0 범위, 또는 1.6 내지 2.0 범위이다.

[0102] 대안적으로, 그래프팅 중합체는 중합가능한 단량체의 음이온성 중합에 의해 리빙 중합체를 형성함으로써 제조할 수 있다. 그러한 단량체에는 화학식 II의 중합체에 상응하는 것들이 포함된다. 예시적인 종에는 비닐 방향족 화합물, 예를 들어 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 그의 이성체 또는 비-방향족 비닐 화합물, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트가 포함된다. 리빙 중합체는 편리하게는 단량체를 불활성 유기 희석제의 존재 하에서 알칼리 금속 탄화수소 또는 알콕사이드 염과 접촉시킴으로써 제조한다.

[0103] 음이온성 중합에 대한 개시제는 단작용성 리빙 중합체 - 즉, 중합체의 단지 하나의 말단만이 반응성 이온을 함유함 - 를 생성하는 알칼리 금속 탄화수소 또는 알콕사이드 염 중 임의의 것일 수 있다. 그러한 개시제에는, 예를 들어 20개 이하의 탄소 원자 또는 그 초과, 그리고 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬 라디칼을 갖는, 리튬, 나트륨 또는 칼륨의 탄화수소가 포함된다. 예시적인 알칼리 금속 탄화수소에는 에틸나트륨, 프로필나트륨, 부틸칼륨, 옥틸칼륨, 페닐나트륨, 에틸리튬, 부틸리튬, sec-부틸리튬, 아이소부틸리튬, tert-부틸리튬 및 2-에틸헥실리튬이 포함된다. sec-부틸리튬이 바람직한 개시제이다.

[0104] 개시제의 양은 통상 리빙 중합체의 분자량에 영향을 준다. 단량체의 양에 대하여 작은 부분의 개시제가 사용된다면, 리빙 중합체의 분자량은 일반적으로 더 클 것이다. 일반적으로, 개시제 농도는 단량체 몰당 활성 알칼리 금속이 약 0.01 내지 약 0.1 몰 또는 그 초과로 변할 수 있다. 바람직하게는, 개시제는 10 내지 500개, 바람직하게는 50 내지 250개의 반복 단위, 또는 약 5000 내지 50,000  $\text{M}_w$ 를 갖는 그래프팅 중합체를 제공하는 양으로 사용된다.

[0105] 리빙 중합체는 필요한 말단 친핵성 기를 제공하도록 여러 방법으로 종결될 수 있다. 하나의 수단은 적합한 캡핑제로 캡핑함에 의하는데, 이러한 캡핑제에는 말단 친핵성 하이드록실 기를 제공하기 위한 저급 알킬렌 옥사이드, 예를 들어 에틸렌 및 프로필렌 옥사이드, 또는 말단 아민 기를 제공하기 위한 아지리딘 화합물이 포함된다.

[0106] 캡핑 반응은 종결 반응의 경우에서와 같이, 캡핑 반응물을 중합 온도에서 리빙 중합체에 첨가함으로써 수행된다. 개시제의 양에 대해 약간의 몰 과량의 캡핑 반응물이 사용될 수 있다. 이 반응은 몰에 대한 몰 기준(mole for mole basis)으로 일어난다. 이 반응은 미국 특허 제3,842,059호 (밀코비치(Milkovich))에 기재되어 있다.

[0107] 아이소부틸렌 중합체 및 화학식 II의 그래프팅 중합체의 분자량은 필요에 따라 변할 수 있다. 게다가, 그래프팅 중합체에 의한 아이소부틸렌 중합체의 치환도는 필요에 따라 변할 수 있다.

[0108] 그래프팅된 중합체 기는 아이소부틸렌 중합체로부터 상 분리되는 것으로 여겨진다. 이러한 상 분리는 아이소부틸렌 공중합체를 위한 물리적 가교결합으로서 작용하는, 그래프팅된 중합체의 분리된 도메인들을 형성시킨다. 그래프팅된 공중합체는 접착제, 예컨대 감압 접착제로서 사용할 수 있다. 접착제의 응집 강도는 더 많은 그래프팅된 기를 도입함에 따라 증가하는 경향이 있다. 일반적으로, 중합체성 아이소부틸렌의 반복 단위의 0.01 내지 40%, 바람직하게는 0.1 내지 20%, 더 바람직하게는 0.1 내지 5%가 그래프팅된 중합체 기로 치환된다. 달리

말하면, 그래프팅된 중합체 내의 그래프팅 중합체의 중량%는 일반적으로 0.01 내지 40 중량%이다.

[0109] 물리적인 가교결합은 전형적으로 그래프팅된 중합체 사슬 내에 얹힘(entanglement)의 자연 형성 또는 유도 형성에 의존하며, 접착제 조성물, 예컨대 감압 접착제 조성물의 응집 강도를 증가시키는 경향이 있다. 물리적인 가교결합이 종종 바람직한데, 이는 감압 접착제가 비교적 고온에서 용융된 상태로 가공될 수 있으면서도 여전히, 더 낮은 온도에서 가교결합된 형태로 취급될 수 있기 때문이다. 즉, 감압 접착제는 고온 용융 접착제로서 사용될 수 있다. 대조적으로, 화학적으로 가교결합된 감압 접착제는 전형적으로 고온 용융 접착제로서 가공될 수 없다. 고온 용융 가공이 종종 바람직하다고 간주되는데, 이는 불활성 유기 용매의 사용을 최소화하거나 배제할 수 있기 때문이다. 불활성 유기 용매의 최소화 또는 배제는 환경적인 관점 및 경제적인 관점 둘 모두에서 바람직할 수 있다.

[0110] 아이소부틸렌 중합체로부터 상 분리하기 위하여, 그리고 물리적인 가교결합을 제공하기 위하여, 그래프팅 중합체는 종종 주위 온도에서 아이소부틸렌 중합체 중에 비혼화성인 것으로 선택된다. 물리적인 가교결합은 그래프팅 중합체의 유리 전이 온도가 20°C 이상일 때 향상된다. 그러한 그래프팅 중합체를 형성하기 위하여, 사용되는 단량체는 (단일중합체로서 중합될 때) 유리 전이 온도가 20°C 이상인 것으로 선택된다.

[0111] 유리 전이 온도에 더하여, 그래프팅 중합체의 분자량은 그래프팅된 아이소부틸렌 공중합체가 상 분리되고 물리적으로 가교결합될 지의 여부에 영향을 줄 수 있다. 상 분리 및 얹힘은 그래프팅 중합체의 분자량이 5000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 경우 더 일어나기 쉽다. 그래프팅 중합체의 중량 평균 분자량은 종종 7,500 그램/몰 초과, 10,000 그램/몰 초과, 12,000 그램/몰 초과, 15,000 그램/몰 초과, 또는 20,000 그램/몰 초과이다. 감압 접착제의 응집 강도는 그래프팅 중합체의 중량 평균 분자량이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다.

[0112] 그러나, 그래프팅 중합체의 분자량이 더 커질 경우, 아이소부틸렌과의 반응에 의해 중량 기준으로 형성된 그래프팅된 중합체 기의 수는 감소될 수 있다. 즉, 그래프팅 중합체의 분자량이 증가함에 따라, 중량 기준으로 그레프팅된 중합체 기의 더 높은 치환도를 성취하는 것이 더 어려워지게 될 수 있다. 그래프팅 중합체의 중량 평균 분자량은 종종 150,000 그램/몰 이하이다. 예를 들어, 중량평균 분자량은 120,000 그램/몰 이하, 100,000 그램/몰 이하, 80,000 그램/몰 이하, 60,000 그램/몰 이하, 또는 40,000 그램/몰 이하일 수 있다.

[0113] 본 발명의 조성물은 선택적으로 비-작용성 폴리(아이소부틸렌) 중합체를 추가로 포함한다. 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무는 일반적으로 폴리아이소부틸렌 주쇄 또는 측쇄를 갖는 수지이다. 일부 실시 형태에서, 아이소부틸렌 (공)중합체는 실질적으로 아이소부틸렌의 단일중합체, 예를 들어 상표명 오파놀™ (바스프 아게) 및 글리소팔™ (바스프 아게) 하에 입수 가능한 폴리(아이소부틸렌) 수지이다. 일부 실시 형태에서, 아이소부틸렌 (공)중합체성 수지는 아이소부틸렌의 공중합체, 예를 들어 아이소부틸렌이 다른 단량체와 공중합된 합성 고무를 포함한다. 합성 고무에는 주성분인 아이소부틸렌과 소량의 아이소프렌의 공중합체인 부틸고무, 예를 들어 상표명 비스타넥스™ (엑손 케미칼 컴퍼니) 및 제이에스알™ 부틸 (재팬 부틸 컴퍼니, 엘티디.) 하에 입수 가능한 부틸 고무가 포함된다. 합성 고무에는 주성분인 아이소부틸렌과 n-부텐 또는 부타디엔의 공중합체가 또한 포함된다. 일부 실시 형태에서, 아이소부틸렌 단일중합체 및 부틸 고무의 혼합물이 사용될 수 있는데, 즉 제1 폴리아이소부틸렌은 아이소부틸렌의 단일중합체를 포함하고, 제2 폴리아이소부틸렌은 부틸 고무를 포함하거나, 또는 제1 폴리아이소부틸렌은 부틸 고무를 포함하고, 제2 폴리아이소부틸렌은 아이소부틸렌의 단일중합체를 포함한다.

[0114] 일부 실시 형태에서, 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무 (예를 들어, PIB)의 중량 평균 분자량 ( $M_w$ )은 35,000 그램/몰 이상, 100,000 그램/몰 이상, 250,000 그램/몰 이상, 500,000 그램/몰 이상, 또는 심지어는 1,000,000 그램/몰 이상이다. 중량 평균 분자량은 전형적으로 4,000,000 g/몰 이하이다.

[0115] 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무는 단일중합체, 공중합체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 블록 공중합체는 중합체의 주 골격에, 측쇄에, 또는 주 골격 및 측쇄 둘 모두에 폴리아이소부틸렌 부분(section)을 포함할 수 있다. 폴리아이소부틸렌 재료는 전형적으로, 아이소부틸렌만을 중합시키거나 또는 아이소부틸렌과 추가의 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 아이소프렌을 루이스 산 촉매, 예를 들어 염화알루미늄, 삼염화붕소(공촉매로서 사염화티타늄과 함께), 또는 삼불화붕소의 존재 하에서 중합시켜 제조된다.

[0116] 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 고무는 몇몇 제조업체로부터 구매가능하다. 단일중합체는 예를 들어 바스프 코포레이션(BASF Corp.) (미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재)으로부터 상표명 오파놀™ (예를 들어, 오파놀

<sup>TM</sup> B10, B15, B30, B50, B80, B100, B150, 및 B200) 하에 구매가능하다. 이들 중합체는 흔히 중량 평균 분자량 ( $M_w$ )이 약 35,000 내지 4,000,000 그램/몰의 범위이다. 또 다른 예시적인 단일중합체가 유나이티드 케미칼 프로덕츠 (United Chemical Products, UCP) (러시아 세인트 피터스버그 소재)로부터 광범위한 분자량으로 구매 가능하다. 예를 들어, UCP로부터 상표명 에스디지(SDG)로 구매가능한 단일중합체는 점도 평균 분자량 ( $M_v$ )이 약 35,000 내지 65,000 그램/몰의 범위이다. UCP로부터 상표명 에프롤렌(EFROLEN)으로 구매가능한 단일중합체는 점도 평균 분자량 ( $M_v$ )이 약 480,000 내지 약 4,000,000 그램/몰의 범위이다. UCP로부터 상표명 제이에이치 와이(JHY)<sup>TM</sup>로 구매가능한 단일중합체는 점도 평균 분자량이 약 3000 내지 약 55,000 그램/몰의 범위이다. 이러한 단일중합체는 전형적으로 반응성 이중 결합을 갖지 않는다. 비작용화 (예를 들어, PIB) 합성 고무는 매우 작은 농도의 반응성 이중 결합 또는 그의 중합에 남아 있는 다른 작용기를 가질 수 있음이 이해된다. 그러한 반응성 이중 결합 또는 다른 작용기의 농도는 전형적으로 5 몰%, 4 몰%, 3 몰%, 또는 2 몰% 미만이다. 그러한 올레핀계 불포화는 또한 전형적으로 자유 라디칼 중합을 통한 공유 결합의 형성을 위해 적합한 작용기가 아니다.

[0117] 조성물 내의 비작용화된 아이소부틸렌 (공)중합체성 합성 고무 재료의 농도는 전형적으로 조성물의 총 중량에 대해 50 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 초과이다.

[0118] 종래의 접착제는 소정 기재, 예컨대 소정 유형의 자동차 페인트 및 낮은 에너지 표면에 잘 접착되지 않는다. 이들 유형의 표면에 대한 접착제의 접착성을 개선하기 위한, 즉 더 강력한 접착성을 개발하기 위한 노력이 이루어져 왔는데; 베이스 중합체에 대한 접착성 부여가 일반적으로 실시된다.

[0119] 다양한 유형의 접착제에는 폐놀-개질된 테르펜 및 로진 에스테르, 예컨대 로진의 글리세롤 에스테르 및 로진의 펜타에리트리톨 에스테르가 포함되며, 이들은 상표명 누로즈(Nuroz)<sup>TM</sup>, 누타크(Nutac)<sup>TM</sup> (뉴포트 인더스트리즈 (Newport Industries)), 폐르말린(Permalyn)<sup>TM</sup>, 스테이밸라이트(Staybelite)<sup>TM</sup>, 포랄(Foral)<sup>TM</sup> (이스트만 (Eastman)) 하에 입수 가능하다. 또한, 나프타 분해의 산물에 의해서 전형적으로 C5 내지 C9 단량체로부터 유래된 탄화수소 수지 접착제가 사용가능하며, 이들은 상표명 피코타크(Piccotac)<sup>TM</sup>, 이스토타크(Eastotac)<sup>TM</sup>, 레갈레즈(Regalrez)<sup>TM</sup>, 레갈라이트(Regalite)<sup>TM</sup> (이스트만), 아르콘(Arkon)<sup>TM</sup> (아라카와(Arakawa)) 노르솔렌 (Norsolene)<sup>TM</sup>, 윈타크(Wintack)<sup>TM</sup> (크레이 밸리(Cray Valley)), 네브타크(Nevtack), LX (네빌 케미칼 컴퍼니 (Neville Chemical Co.)), 히코타크(Hikotack)<sup>TM</sup>, 히코레즈(Hikorez)<sup>TM</sup> (콜론 케미칼(Kolon Chemical)), 노바레즈(Novares)<sup>TM</sup> (루트거스 엔.브이.(Rutgers N.V.)), 퀸톤(Quintone)<sup>TM</sup> (제온(Zeon)), 에스코레즈(Escorez)<sup>TM</sup> (액손모빌 케미칼(Exxonmobile Chemical)), 누레즈(Nures)<sup>TM</sup>, 및 에이치-레즈(H-Rez)<sup>TM</sup> (뉴포트 인더스트리즈) 하에 입수 가능하다.

[0120] 종래의 접착부여된 감압 접착제는 또한 흐려질 수 있고, 이것은 다수의 종래의 감압 접착제 조성물에서 발견되는 특징적인 투명성의 손실을 나타낸다. 흐림도는 접착제 및 중합체의 제한된 상용성 또는 불완전한 상용성의 지표이다. 접착성의 손실 또는 박리 접착성 감소에 의해서 명백한 바와 같이, 상용성 감소는 에이징 시에 접착 특성의 저하를 유발할 수 있다. 일부 경우에, 접착제를 접착제 조성물에 첨가하여 투명하게 할 수 있어서, 상용성인 것으로 여겨진다. 그러나, 용매를 제거하거나, 접착제를 경화하거나 또는 에이징 후에, 접착제는 흐려질 수 있고, 이것은 접착제와 아크릴계 중합체 간의 약간의 불상용성을 나타낸다.

[0121] 다수의 실시 형태에서, 본 발명은 당업계에서 인식되는 문제점을 극복하는 접착부여된 접착제 조성물을 제공한다. 접착제는 바람직하게는 임의의 에틸렌계 또는 아세틸렌계 불포화 결합이 본질적으로 존재하지 않는 재료로부터 선택된다. 접착제에는 수소화 로진 수지, 수소화 및 에스테르화 로진 수지, 수소화 테르펜 수지, 지방족 석유 수지, 방향족 석유 수지, 방향족 석유 수지를 수소화하여 수득되는 지환족 석유 수지 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직하게는, 사용되는 접착제는 수소화 C<sub>9</sub> 석유 수지, 예컨대 레갈레즈<sup>TM</sup> 접착제 (이스트만) 또는 아르콘<sup>TM</sup> (아라카와) 접착제 (이로 한정되지 않음)로부터 선택된다. 그러한 "소수성 접착제"는 0 초과, 전형적으로 조성물의 총 중량에 대해 50 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 초과의 양으로 사용될 수 있다.

[0122] 습윤 작용 및/또는 점도 제어를 제공하기 위하여, 가소제를 또한 접착제 제형에 사용할 수 있다. 이들 가소제는 당업계에 잘 알려져 있으며, 탄화수소 오일, 액체 또는 연성 접착제, 예를 들어 액체 탄화수소 수지, 액체 폴리테르펜, 액체 폴리(아이소부틸렌), 예컨대 글리소팔<sup>TM</sup> 등, 왁스, 및 오일의 혼합물을 포함할 수 있다. 가소제는 전형적으로 조성물의 총 중량에 대해 30 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 초과의 양으로 본 발명의 감압 접착제 내에 존재할 수 있다.

- [0123] 많은 실시 형태에서, 접착제 조성물은
- [0124] a) 30 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과의, 펜던트형 중합체 Z 기를 갖는 아이소부틸렌 공중합체;
- [0125] b) 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 접착제, 및
- [0126] c) 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 비-작용성 폴리(아이소부틸렌)을 포함할 수 있다.
- [0127] 본 발명의 접착제는 통상적인 코팅 기술을 이용하여 다양한 가요성 및 비가요성 배킹(backing) 재료 위에 코팅하여 접착제 코팅된 재료를 생산할 수 있다. 가요성 기재는 본 명세서에서 통상적으로 테이프 배킹으로 사용되거나 임의의 기타 가요성 재료의 것일 수 있는 임의의 재료로 정의된다. 예에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트), 폴리카르보네이트, 폴리메틸(메트)아크릴레이트(PMMA), 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트라이아세테이트, 및 에틸 셀룰로오스와 같은 가소성 필름이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 폼 배킹(foam backing)을 사용할 수 있다. 비가요성 기재의 예에는 금속, 금속화 중합체 필름, 인듐 주석 산화물로 코팅된 유리 및 폴리에스테르, PMMA 플레이트, 폴리카르보네이트 플레이트, 유리, 또는 세라믹 시트 재료가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 접착제-코팅된 시트 재료는 라벨류, 테이프류, 간판류, 커버류 및 마킹 인덱스류(marking indices), 디스플레이 구성요소, 터치 패널 등과 같이 접착제 조성물이 이용되는 것으로 통상적으로 알려진 임의의 용품의 형태를 취할 수 있다. 미세복제된(microreplicated) 표면을 갖는 가요성 배킹 재료가 또한 고려된다.
- [0128] 상술한 조성물은 필요에 따라 특정 기재에 변경된 종래의 코팅 기술을 이용하여 기재 상에 코팅된다. 예를 들어, 이를 조성물을 롤러 코팅, 유동 코팅, 딥 코팅, 스판 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 및 다이 코팅과 같은 방법에 의해 다양한 고체 기재에 적용할 수 있다. 이러한 다양한 코팅 방법에 의해, 조성물이 가변 두께로 기재 상에 적용되므로, 조성물을 보다 광범위하게 사용할 수 있다. 코팅 두께는 변할 수 있지만, 2 내지 500 마이크로미터(건조 두께), 바람직하게는 약 25 내지 250 마이크로미터의 코팅 두께가 고려된다.
- [0129] 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물, 특히 감압 접착제 조성물을 용매 용액 또는 분산물로서 적용하고, 용매를 증발시키고, 접착제 조성물을 수분 하에 가교결합시킨다. 적합한 용매는 공중합체의 성분의 작용기와 반응하지 않는 용매, 예컨대 알칸, 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 테트라하이드로푸란이다.
- [0130] 본 발명의 접착제는 낮은 표면 에너지(LSE) 기재에 강한 접합을 형성하는데 특히 유용하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 저 표면 에너지 기재는 약 45 다인/센티미터 미만, 더욱 전형적으로는 약 40 다인/센티미터 미만, 및 가장 전형적으로는 약 35 다인/센티미터 미만의 표면 에너지를 갖는 것이다. 그러한 재료에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌(예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌 또는 HDPE), 폴리스티렌 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)가 포함된다. 기재의 표면 상에 있는 오일 잔류물과 같은 잔류물, 또는 페인트와 같은 필름으로 인해 다른 기재가 또한 낮은 표면 에너지의 특성을 가질 수 있다. 그러나, 본 발명의 접착제가 낮은 표면 에너지 표면에 잘 접합한다고 하더라도, 본 발명의 접착제는 예를 들어, 기타 플라스틱, 세라믹, 유리 및 금속과 같은 높은 표면 에너지 기재에 또한 잘 접합할 수 있는 것으로 나타났기 때문에, 본 발명이 낮은 표면 에너지 기재에 접합하는 것으로 제한되지는 않는다.
- [0131] 기재는 사용될 특정 응용에 따라 선택된다. 예를 들어, 접착제는 시트류 제품(예를 들어, 장식용 그래픽 및 반사 제품), 라벨 스톡(label stock), 및 테이프 배킹에 적용될 수 있다. 추가로, 접착제를 자동차 패널 또는 유리창과 같은 기재 상에 직접 적용하여, 다른 기재 또는 물체를 상기 패널 또는 창에 부착할 수 있다.
- [0132] 접착제는 또한 추후에 영구적인 기재에 적용하기 위해 접착제의 적어도 하나의 층이 이형 라이너 상에 배치된 감압 접착제 전사 테이프의 형태로 제공될 수 있다. 접착제는 또한 접착제가 영구적인 배킹 상에 배치된 단면-코팅 또는 양면-코팅 테이프로서 제공될 수 있다. 배킹은 플라스틱(예를 들어, 이축 배향된 폴리프로필렌을 포함하는 폴리프로필렌, 비닐, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르), 부직물(예를 들어, 종이, 천, 부직 스크립), 금속 포일, 폼(foam)(예를 들어, 폴리아크릴, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 네오프렌) 등으로부터 제조될 수 있다. 폼은 폼의 단면 또는 양면 상에 접착제를 갖는 공압출된 시트로서 형성될 수 있거나, 접착제를 이것에 라미네이팅할 수 있다. 접착제를 폼에 라미네이팅하는 경우, 폼 또는 다른 유형의 배킹 중 임의의 것에 대한 접착제의 접착성을 개선시키기 위해서 표면을 처리하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 처리는 전형적으로 접착제의 재료의 특질 및 폼 또는 배킹의 재료의 특질을 기초로 선택되며, 프라이머 및 표면 개질(예를 들어, 코로나 처리, 표면 연마)이 포함된다. 추가적인 테이프 구조물에는, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,602,221호(베넷(Bennett) 등)에 기재된 것이 포함된다. 당업자는 또한

충전제, 산화방지제, 안정제 및 착색제와 같은 다른 첨가제를 이로운 특성을 위해서 접착제와 블렌딩할 수 있음을 인지할 것이다.

[0133] 단면 테이프의 경우, 접착제가 배치되는 곳 반대쪽의 배킹 표면 측은 전형적으로 적합한 이형 재료로 코팅된다. 이형 재료는 공지되어 있으며, 예를 들어, 실리콘, 폴리에틸렌, 폴리카르바메이트, 폴리아크릴 등과 같은 재료를 포함한다. 양면 코팅 테이프의 경우, 본 발명의 접착제가 배치되는 곳 반대쪽의 배킹 표면 상에 다른 충의 접착제가 배치된다. 다른 충의 접착제는 본 발명의 접착제와 상이한 접착제 (예를 들어, 통상적인 아크릴 PS A)일 수 있거나, 또는 동일하거나 상이한 제형을 갖는 본 발명과 동일한 접착제일 수 있다. 양면 코팅 테이프는 전형적으로 이형 라이너 상에 유지된다.

[0134] 실시예

[0135] 시험 방법:

[0136] 90° 각도 박리 접착 강도 시험.

[0137] ASTM 국제 표준, D3330, 방법 F에 기재된 절차를 사용하여, 이마스(IMASS) SP-200 미끄러짐(slip)/박리 시험기 (이마스, 인크.(IMASS, Inc.), 미국 매사추세츠주 어코드 소재)를 사용하여, 305 mm/분 (12 인치/분)의 박리 속도에서, 90° 각도에서의 박리 접착 강도를 측정하였다. 표 1에 기재된 상용하는 용매로 습윤된 티슈로 패널을 닦아서 시험 패널을 제조하였고, 강한 손 압력을 사용하여 패널을 8 내지 10회 닦았다. 용매로 습윤된 깨끗한 티슈를 사용하여 이 절차를 2회 더 반복하였다. 세정된 패널을 건조하였다. 접착 테이프를 1.27 cm × 20 cm (1/2 in. × 8 in.)로 측정된 스트립으로 절단하고, 스트립을 2.0 kg (4.5 lb.) 고무 롤러로 2회 통과시켜 세정된 패널 상에 올렸다. 시험 전에, 제조된 샘플을 23°C/50% RH에서 24시간 동안 보관하였다. 2개의 샘플을 각각의 실시예에 대해 시험하였고, 평균값을 N/dm 단위로 표현하였다. 파괴 모드를 확인하여, COH - 응집성 (즉, 접착제가 테이프 및 시험 표면 둘 모두 상에 잔류물을 남기면서 분리됨), ADH - 접착성 (즉, 접착제가 시험 표면으로부터 깨끗하게 박리됨)으로서 기록하였다.

## 표 1

박리 접착 시험 패널 재료	
재료	용매
HDPE - 고밀도 폴리에틸렌	아이소프로필 알코올
PP - 폴리프로필렌	아이소프로필 알코올
EPDM - 에틸렌/프로필렌/다이에틸렌 단량체 공중합체	아이소프로필 알코올
EPDM 빛 폴리프로필렌을 기재로 한 열가소성 엘라스토머 (TPE)	아이소프로필 알코올
SS - 스테인레스 강	헵탄
유리 - 소다-석회 유리	헵탄

[0138]

[0139] 정적 전단 강도

[0140] 1000 g 하중을 사용하여 23°C/50% RH (상대 습도)에서 ASTM 국제 표준, D3654, 절차 A에 기재된 바와 같이 정적 전단 강도를 평가하였다. 박리 접착 시험에 기재된 패널을 세정하고 테이프를 접착하는 방법을 사용하여, 1.27 cm × 15.24 cm (1/2 in. × 6 in.)로 측정된 테이프 시험 샘플을 3.81 cm × 5.08 cm (1.5 인치 × 2 인치) 스테인레스 강 (SS) 패널에 접착하였다. 테이프를 패널에 1.27 cm × 2.5 cm 만큼 중첩시키고, 스트립을 접착제 측에서 그것 자체 위로 접은 다음에, 다시 접었다. 후크를 두 번째 접힌 부분에 걸고, 후크 위에서 테이프를 스테이플링(stapling)하여 고정하였다. 추(weight)를 후크에 부착하고, 패널을 23°C/50% RH 방에 걸어 두었다. 파괴까지의 시간을 분 단위로 기록하였다. 10,000분 후 파괴가 관찰되지 않았다면, 시험을 멈추고 10,000분의 값을 기록하였다. 박리 접착 시험에 기재된 파괴 모드를 또한 기재하였다.

[0141] 실시예에서 사용된 재료

- [0142] 하기의 재료는 엑손모빌 코포레이션(ExxonMobil Corporation) (미국 텍사스주 베이타운 소재)으로부터 입수가능하다:
- [0143] 에스코레즈™ 1310 - 탄화수소계 점착제
- [0144] 에스코레즈™ 5340 - 지환족 탄화수소계 점착제
- [0145] 하기의 재료는 랑세스 코포레이션(Lanxess Corporation) (미국 오하이오주 아크론 소재)으로부터 입수가능하다:
- [0146] 랑세스 브로모부틸(Bromobutyl)™ 2030 - 브롬화 폴리(아이소프렌-코-아이소프렌)
- [0147] 하기의 재료는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능하다:
- [0148] 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 (TEMPO)
- [0149] H<sub>2</sub>O 중 40% 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (TBAH)
- [0150] 3-메르캅토프로페온산 (MPA)
- [0151] 4,4' 아조비스 (4-시아노발레르산)
- [0152] 테트라부틸암모늄 브로마이드
- [0153] 사용된 다른 재료
- [0154] 오파놀™ B15 중합체 - 바스프(미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재)로부터 입수가능한 폴리아이소부틸렌 (중간 MW 80K g/몰의 비작용화된 합성 고무)
- [0155] 글리소팔™ 1000 - 바스프(미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재)로부터 입수가능한 비작용화된 폴리아이소부틸렌 (저 MW 1000 g/몰)
- [0156] 알파 에이사 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 입수가능한 억제제 제거 수지 (CAS # 9003-70-7)
- [0157] 알파 에이사 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 입수가능한 스티렌 단량체
- [0158] 알파 에이사 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 입수가능한 메틸 메타크릴레이트 단량체
- [0159] 호스타판(Hostaphan)™ 3SAB - 미쓰비시(Mitsubishi) (미국 사우스 캐롤라이나주 그리어 소재)로부터 입수가능한 프라이밍된 폴리에스테르 필름
- [0160] 그래프팅 중합체의 제조
- [0161] 모든 백분율은 달리 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 알파 에이사 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터의 억제제 제거 수지 (CAS # 9003-70-7)로 충전된 컬럼을 통해서 단량체를 천천히 통과시켜서 단량체로부터 억제제를 제거하였다. 이러한 방식으로 처리된 단량체를 "처리된 단량체"로서 지칭한다.
- [0162] 제조 1: 산 종결된 폴리스티렌 그래프팅 중합체 1
- [0163] 100 그램의 처리된 스티렌 단량체, 2.5 그램의 4,4' 아조비스(4-시아노발레르산) 개시제, 1.0 그램의 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 (TEMPO), 및 25 g의 자일렌 용매를 응축기, 기계적 교반기, 및 질소 퍼지 라인을 구비한 250 mL 다중목 플라스크에 첨가함으로써 산 종결된 폴리스티렌 중합체 (PS)를 제조하였다. 플라스크를 고무 셉텀(septum)으로 밀봉하고, 혼합하고, 이어서 30분 동안 질소로 베블링하였다. 이어서, 플라스크를 145 °C에서 유조 내에 넣고, 교반하면서 그 온도에서 10분 동안 유지하였다. 반응 동안에, 초기에 적색이었던 용액이 담황색을 띤 색으로 변하고 고체 개시제는 용해되었다. 이 생성물을 냉각시키고, GPC 및 H-NMR 둘 모두의 분석을 위하여 샘플을 취하였다. 스티렌 단량체의 전환율은 대략 85%였으며, 중합체의 중량 평균 분자량 (M<sub>w</sub>)은 대략 13,500 그램/몰이었으며, 이때 다분산도는 1.3이었다. 이어서, 이 생성물을 6배 (부피 기준) 과량의 차가운 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전된 산 종결된 폴리스티렌 중합체를 여과하고, 수집하고, 24시간 동안 진공 하에서 건조시켰다.
- [0164] 제조 2: 산 종결된 폴리(메틸메타크릴레이트) 그래프팅 중합체 2 내지 5
- [0165] 74 그램의 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 1.0 그램의 3-메르캅토프로페온산 (MPA), 0.41 그램의 열 개시제 (4,4' 아조비스 (4-시아노발레르산)), 65 그램의 톨루엔, 및 10 g의 에틸 아세테이트를 교반 바아(stir bar)가 들어 있는 목이 좁은 유리병에 첨가하고, 잘 혼합하고, 이어서 30분 동안 질소로 베블링함으로써 산 종결된 폴리(메

틸메타크릴레이트) 중합체 (PMMA)를 제조하였다. 이어서, 이 병을 밀봉하고, 70°C에서 24시간 동안 회전 가열 수조 내에 두었다. 수조는 아틀라스, 잉크.(Atlas, Inc.) (미국 조지아주 아텐스 소재)에 의해 제조된 상표명 라운더-오-미터(Launder-O-meter) 하에 판매되었다. 생성된 용액을 6배 (부피 기준) 과량의 차가운 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전된 산 종결된 폴리(메틸메타크릴레이트) 중합체를 여과하고, 수집하고, 24시간 동안 진공 하에서 건조시켰다. GPC 분석에 기초하여, 산 종결된 폴리(MMA) 생성물의 중량 평균 분자량은 대략 12,900 그램/몰이었으며, 이때 다분산 지수는 1.59였다.

[0166] 생성된 생성물의 M<sub>w</sub>를 변경시키도록 사슬 전달제 (MPA)의 양을 변화시킨 것을 제외하고는, 상기의 방법 및 양을 사용하여 추가의 산 종결된 폴리(메틸메타크릴레이트) 중합체를 생성하였다. 예비 실시예 2 내지 5에 대한 결과가 하기 표 2에 나타나 있다.

표 2

산 종결된 폴리(메틸메타크릴레이트) 중합체			
재료	MPA (g)	M <sub>w</sub> (g/몰)	PDI
그래프팅 중합체 2	1.0	12,900	1.59
그래프팅 중합체 3	4.0	5,100	1.50
그래프팅 중합체 4	1.6	10,000	1.60
그래프팅 중합체 5	0.76	14,400	1.55

[0167]

[0168] 중합체 그래프팅된 폴리아이소부틸렌

[0169] 제조 3: 폴리스티렌 그래프팅된 PIB (그래프팅된 중합체 1)를 합성하기 위한 절차

[0170] 환류 응축기, 온도계, 및 질소 주입구를 구비한 3구 등근바닥 플라스크 내에, 브롬화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌) (랑세스 브로모부틸 2030) (17.00 g, Br 함량:  $3.88 \times 10^{-3}$  몰) 및 톨루엔 (96.30 g)을 충전하고, 중합체가 완전히 용해될 때까지 실온에서 질소 하에서 자기 교반 바아로 교반하였다. 20 mL 유리 바이알 내에, 3 g의 카르복실산 종결된 폴리스티렌 그래프팅 중합체 1 (PS, M<sub>w</sub>=13,500 g/몰) 및 10 g의 THF를 충전하고, 이들이 투명 용액을 형성할 때까지 자기 바아로 교반하였다. 균질 용액을 얻었을 때, 0.216 g의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (TBAH, H<sub>2</sub>O 중 40 중량%)를 이 용액에 서서히 첨가하였다. 이 용액을 10분 이상 동안 자기 교반 바아로 확실히 교반하고, 이미 제조된 브롬화된 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌)-톨루엔 용액에 첨가하였다. 일단 모든 성분들이 완전히 첨가되면, 플라스크를 105°C로 가열하였다. 4시간 후, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 아세톤에 부어서 개질된 중합체를 응고시켰다. 단리된 중합체를 새로운 아세톤으로 3회 세척하여 잔류 촉매 및 그래프팅되지 않은 PS 중합체 1을 제거하였다. 이어서, 중합체를 여과하고, 진공 오븐 내에서 12시간 동안 50°C에서 건조시키고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. NMR 분석에 기초하여, 그래프팅된 PS 그래프팅 중합체 1 함량은 7.4 중량%였다.

[0171] 제조 4: 폴리(메틸메타크릴레이트) 그래프팅된 PIB (그래프팅된 중합체 2)를 합성하기 위한 절차

[0172] 환류 응축기, 온도계, 및 질소 주입구를 구비한 3구 등근바닥 플라스크 내에, 브롬화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌) (랑세스 브로모부틸 2030) (17.00 g, Br 함량:  $3.88 \times 10^{-3}$  몰) 및 톨루엔 (96.30 g)을 충전하고, 중합체가 완전히 용해될 때까지 실온에서 질소 하에서 자기 교반 바아로 교반하였다. 20 mL 유리 바이알 내에, 3 g의 카르복실산 종결된 폴리(메틸메타크릴레이트) 그래프팅 중합체 2 (M<sub>w</sub>=12,900 g/몰) 및 10 g의 THF를 충전하고, 이들이 투명 용액을 형성할 때까지 자기 바아로 교반하였다. 균질 용액을 얻었을 때, 0.226 g의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (TBAH, H<sub>2</sub>O 중 40 중량%)를 이 용액에 서서히 첨가하였다. 이 용액을 10분 이상 동안 자기 교반 바아로 확실히 교반하고, 이미 제조된 브롬화된 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌)-톨루엔 용액에 첨가하였다. 일단 모든 성분들이 완전히 첨가되면, 플라스크를 105°C로 가열하였다. 4시간 후, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 아세톤에 부어서 개질된 중합체를 응고시켰다. 단리된 중합체를 새로운 아세톤으로 3회 세척하여 잔류 촉매 및 그래프팅되지 않은 PMMA 중합체 2를 제거하였다. 이어서, 중합체를 여과하고, 진공 오븐 내에서 12시간 동안 50°C에서 건조시키고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. NMR 분석에 기초하여, 그래프팅된 PMMA 중합체 2 함량은 5.9 중량%였다.

[0173] 제조 5: 폴리(메틸메타크릴레이트) 그래프팅된 PIB (그래프팅된 중합체 3)를 합성하기 위한 절차

[0174] 환류 응축기, 온도계, 및 질소 주입구를 구비한 3구 등근바닥 플라스크 내에, 브롬화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌) (랑세스 브로모부틸 2030) (15.00 g, Br 함량:  $3.42 \times 10^{-3}$  몰), 그래프팅 중합체 3 ( $M_w=5,100$ , 2.65 g), 테트라부틸암모늄 브로마이드 (TBAB, 0.55 g) 및 톨루엔 (85.00 g)을 충전하고, 실온에서 질소 하에서 자기 교반 바아로 교반하였다. 일단 모든 성분들이 완전히 용해되면, 플라스크를 105°C로 가열하였다. 4시간 후, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 아세톤에 부어서 개질된 중합체를 응고시켰다. 단리된 중합체를 새로운 아세톤으로 3회 세척하여 잔류 촉매 및 그래프팅되지 않은 PMMA 중합체 3을 제거하였다. 이어서, 그래프팅된 중합체를 여과하고, 진공 오븐 내에서 12시간 동안 50°C에서 건조시키고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. NMR 분석에 기초하여, 그래프팅된 PMMA 중합체 함량은 1.37 중량%였다.

[0175] 제조 6: 폴리(메틸메타크릴레이트) 그래프팅된 PIB (그래프팅된 중합체 4)를 합성하기 위한 절차

[0176] 그래프팅 중합체 3 대신에 그래프팅 중합체 4를 사용한 것을 제외하고는, 그래프팅된 중합체 3 제조에서의 절차에 따라 그래프팅된 중합체 4를 합성하였다. NMR 분석에 기초하여, 그래프팅된 PMMA 중합체 함량은 1.28 중량%였다.

[0177] 제조 7: 폴리(메틸메타크릴레이트) 그래프팅된 PIB (그래프팅된 중합체 5)를 합성하기 위한 절차

[0178] 그래프팅 중합체 3 대신에 그래프팅 중합체 5를 사용한 것을 제외하고는, 그래프팅된 중합체 3 제조에서의 절차에 따라 그래프팅된 중합체 5를 합성하였다. NMR 분석에 기초하여, 그래프팅된 PMMA 중합체 함량은 1.57 중량%였다.

[0179] 실시예 1 내지 실시예 3과 대조 조성물 C1 내지 대조 조성물 C3

[0180] 상이한 양의 폴리스티렌-그래프팅된 폴리아이소부틸렌 (그래프팅된 중합체 1) 및 비작용화된 중간 분자량 폴리아이소부틸렌 (오파놀 B15)을 둘으로써 접착제 조성물을 제조하였다. 시스템 내의 폴리아이소부틸렌의 전체량을 100 부로 유지하였지만, 개질된 폴리아이소부틸렌 및 비개질된 폴리아이소부틸렌의 양을 변화시켰고, 표 3에 부 (중합체 100 부당 부) 단위로 나타내었다. 모든 조성물은 400 부의 톨루엔으로 제조하였으며, 에스코레즈 1310 접착제 및 글리소팔 1000 가소제의 양은 둘 모두 10 pph로 유지하였다. 각각의 접착제 조성물을 100 mL 항아리(jar) 내에 두고, 롤러 밀 상에서 하룻밤 혼합하였다.

**표 3**

접착제 조성물					
예	그래프팅된 중합체 1 (부)	랑세스 2030 브로모 부틸 고무 (부)	오파놀 B15 PIB (pph)	에스코레즈 1310 (pph)	글리소팔 1000 (pph)
1	100	0	0	10	10
2	70	0	30	10	10
3	40		60	10	10
C1		100	0	10	10
C2		70	30	10	10
C3		40	60	10	10

[0181]

[0182] 생성된 조성물을 15.24 cm × 63.5 cm (6 인치 × 25 인치)의 폴리에스테르 필름 배킹 (호스타판™ 3SAB)의 스트립 상에 약 0.381 mm (15 밀(mi1))의 습윤 두께로 나이프 코팅하였다. 코팅된 필름을 70°C로 설정된 오븐 내에서 20분 동안 건조시켜, 접착제 코팅 두께가 0.05 mm (2 밀)인 테이프를 제공하였다. 톨루엔 중 비개질된 브롬화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌) (랑세스 브로모부틸 2030)을 함유하면서 동일한 양 및 유형의 접착제 및 가소제를 갖는 대조 조성물을 또한 제조하고(C1, C2, C3), 테이프에 코팅하였다.

[0183] 모든 테이프 (예 1, 2, 3, C1, C2, 및 C3)를 90° 박리 접착력 및 전단 강도에 대해 시험하기 전에 23°C, 50% RH에서 24시간 동안 컨디셔닝하였다. 접착력 및 전단 시험 결과가 각각 표 4 및 표 5에 나타나 있다.

표 4

접착 특성

예	90° 박리 접착력 (N/dm)						파괴 모드
	HDPE	PP	EPDM	산토프렌(Santoprene)	SS	유리	
1	16	22	62	72	41	42	ADH
2	19	10	61	93	39	38	ADH,COH
3	21	13	77	72	52	51	ADH,COH
C1	5	7	43	73	28	25	ADH,COH
C2	16	57	39	106	51	38	COH
C3	21	59	83	73	50	46	COH

[0184]

표 5

전단 특성

예	실온 전단 (분)	파괴 모드
1	>10,000	없음
2	1,000	COH
3	80	COH
C1	840	COH
C2	160	COH
C3	40	COH

[0185]

실시예 4 내지 실시예 6

[0187]

개질된 PIB가 그래프팅된 중합체 2인 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 실시예 3 각각에 기재된 바와 같이 실시예 4 내지 실시예 6에 대한 접착제 조성물 및 테이프를 제조하였다. 23°C, 50% RH에서의 전단 및 박리 접착력에 대한 시험 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

그래프팅된 중합체 2에 의한 테이프 접착 특성

예	실온 전단 (분)	파괴 모드	90° 박리 접착력 (N/dm)						파괴 모드
			HDPE	PP	EPDM	산토프렌	SS	유리	
4	>10,000	없음	6	12	44	32	39	41	ADH
5	>10,000	없음	8	21	57	73	47	41	ADH
6	180	COH	25	21	69	87	56	55	ADH,COH

[0188]

실시예 7 및 실시예 8

[0190]

사용된 중합체 및 접착제를 제외하고는, 실시예 1 및 실시예 2 각각에 기재된 것과 유사하게 실시예 7 및 실시예 8에 대한 접착제 조성물 및 테이프를 제조하였다. 그래프팅된 중합체 3 및 에스코레즈™ 5340을 그래프팅된 중합체 1 및 에스코레즈™ 1310 각각 대신 사용하였다. 접착제 조성물이 표 7에 요약되어 있으며, 23°C, 50% RH에서의 전단 및 박리 접착력에 대한 시험 결과가 표 8에 나타나 있다.

표 7

접착제 조성물		접착제 조성물			
예	그래프팅된 중합체 3 (부)	오파늘™ B15 PIB (pph)		에스코레즈™ 5340 (pph)	에스코레즈™ 1310 (pph)
7	100	0		20	0
8	70	30		20	0

[0191]

표 8

그래프팅된 중합체 3에 의한 테이프 접착 특성									
예	실온 전단 (분)	파괴 모드	90° 박리 접착력 (N/dm)						파괴 모드
			HDPE	PP	EPDM	산토프렌	SS	유리	
7	>10,000	없음	24	63	59	98	64	34	ADH
8	1,400	COH	30	59	58	132	64	53	ADH, COH

[0192]

[0193] 실시예 9 및 실시예 10

[0194]

개질된 PIB가 그래프팅된 중합체 4인 것을 제외하고는, 실시예 7 및 실시예 8 각각에 기재된 바와 같이 실시예 9 및 실시예 10에 대한 접착제 조성물 및 테이프를 제조하였다. 23°C, 50% RH에서의 전단 및 박리 접착력에 대한 시험 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

그래프팅된 중합체 4에 의한 테이프 접착 특성									
예	실온 전단 (분)	파괴 모드	90° 박리 접착력 (N/dm)						파괴 모드
			HDPE	PP	EPDM	산토프렌	SS	유리	
9	6,500	COH	26	52	52	91	66	45	ADH
10	1,000	COH	30	75	54	114	63	56	ADH, COH

[0195]

[0196] 실시예 11 및 실시예 12

[0197]

개질된 PIB가 그래프팅된 중합체 5인 것을 제외하고는, 실시예 7 및 실시예 8 각각에 기재된 바와 같이 실시예 11 및 실시예 12에 대한 접착제 조성물 및 테이프를 제조하였다. 23°C, 50% RH에서의 전단 및 박리 접착력에 대한 시험 결과를 표 10에 나타내었다.

표 10

그래프팅된 중합체 5에 의한 테이프 접착 특성									
예	실온 전단 (분)	파괴 모드	90° 박리 접착력 (N/dm)						파괴 모드
			HDPE	PP	EPDM	산토프렌	SS	유리	
11	4,100	COH	24	68	76	92	58	52	ADH, COH
12	700	COH	26	64	63	124	55	31	ADH, COH

[0198]