



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월23일

(11) 등록번호 10-1605906

(24) 등록일자 2016년03월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 153/00 (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7011610
- (22) 출원일자(국제) 2007년11월06일
 심사청구일자 2012년11월06일
- (85) 번역문제출일자 2009년06월05일
- (65) 공개번호 10-2009-0094441
- (43) 공개일자 2009년09월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2007/083741
- (87) 국제공개번호 WO 2008/070386
 국제공개일자 2008년06월12일
- (30) 우선권주장
 60/868,975 2006년12월07일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US06503621 B1*
 KR100235818 B1
 US7084209 B2
 US6579941 B2
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
 와이드, 로버트 디.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 줄리, 파누 케이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 개드보이스, 그레고리 비.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

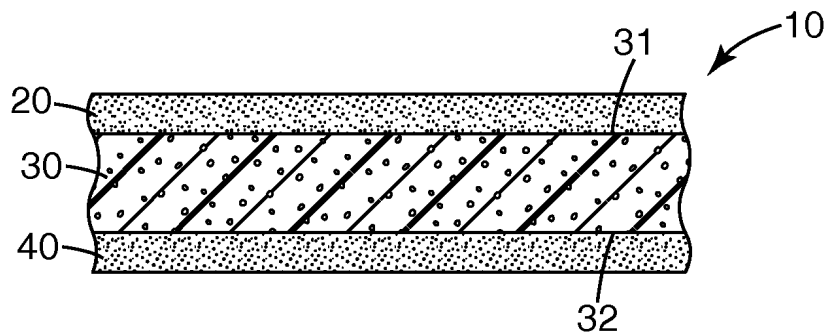
심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체와 아크릴 접착제의 블렌드**

(57) 요약

92 내지 99.9부의 블록 공중합체 접착제 조성물 및 0.1 내지 10부 미만의 아크릴 접착제 조성물을 포함하는 감압 접착제 조성물이 개시된다. 그러한 접착제를 포함하는 테이프 및 그러한 테이프의 제조 방법도 개시된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

(A) (a) (i) 중합된 제1 공액 디엔, 그의 수소화 유도체 또는 이들의 조합을 포함하는 적어도 하나의 고무질 블록; 및 (ii) 중합된 제1 모노비닐 방향족 단량체를 포함하는 적어도 하나의 유리질 블록을 포함하는 제1 블록 공중합체를 포함하는 92 내지 99.9부의 블록 공중합체 접착제 조성물과;

(B) (i) 비-3차 알킬 알코올 (여기서, 비-3차 알킬 알코올은 4 내지 20개의 탄소 원자를 포함함)의 적어도 하나의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 70 내지 100부; 및 (ii) 공중합된 보강 단량체 10 내지 30부를 포함하는 0.1 내지 8부 미만의 아크릴 접착제 조성물을 포함하고,

상기 제1 블록 공중합체는 화학식 Q_n-Y [여기서, (a) Q는 다중-아암(multi-arm) 블록 공중합체의 아암을 나타내고 각각의 아암은 독립적으로 화학식 R-G (여기서, (i) R은 고무질 블록을 나타내며; (ii) G는 유리질 블록을 나타냄)를 가지며; (b) n은 아암의 수를 나타내고 적어도 3의 정수이며, (c) Y는 다작용성 커플링제의 잔기임]의 다중-아암 블록 공중합체인 감압 접착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 블록 공중합체 접착제 조성물이 (b) 중합된 제2 공액 디엔, 그의 수소화된 유도체 또는 이들의 조합을 포함하는 적어도 하나의 고무질 블록; 및 중합된 제2 모노비닐 방향족 단량체를 포함하는 적어도 하나의 유리질 블록을 포함하는 제2 블록 공중합체를 추가로 포함하는 감압 접착제.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 제1 블록 공중합체가 다중모드(polymodal), 비대칭 성상 블록 공중합체인 감압 접착제.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 블록 공중합체 접착제 조성물은 Tg가 적어도 60°C이고 적어도 하나의 고무질 블록과 상용성인 제1 고 Tg 점착성 부여제; 및 Tg가 적어도 60°C이고 적어도 하나의 유리질 블록과 상용성인 제2 고 Tg 점착성 부여제를 추가로 포함하고, 제1 고 Tg 점착성 부여제 및 제2 고 Tg 점착성 부여제는 연화점이 적어도 115°C인 감압 접착제.

청구항 6

제5항에 있어서,

- (a) 선형 블록 공중합체에 대한 다중-아암 블록 공중합체의 비는 1.5:1 내지 9:1의 범위이고,
- (b) 블록 공중합체에 대한 고 Tg 점착성 부여제의 총량의 비는 0.8:1 내지 1.25:1의 범위이고,
- (c) 유리질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제에 대한 고무질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제의 비는 1:1 내지 9:1의 범위이고,
- (d) 아크릴레이트 성분에 대한 블록 공중합체와 고 Tg 점착성 부여제의 조합의 비는 적어도 8.3:1인 감압 접착제.

청구항 7

제1 주표면 및 제2 주표면을 갖는 폼 배킹과; 제1 주표면에 접합되고 제1항 또는 제3항에 따른 제1 감압 접착제를 포함하는 제1 접착제 스킨을 포함하는 테이프.

청구항 8

표면 에너지가 35 dyne/cm 미만인 제1 표면을 갖는 제1 기재;

제2 표면을 갖는 제2 기재; 및

제1항 또는 제3항에 따른 감압 접착제를 포함하는, 제1 기재의 제1 표면과 제2 기재의 제2 표면 사이의 접합 계면

을 포함하는 접합된 복합재.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 블록 공중합체계 접착제에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 아크릴 개질된 블록 공중합체 감압 접착제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 2개의 기재를 함께 접합하여 접합된 복합체를 형성하기 위해서는 접착제 및 테이프가 보통 사용된다. 아주 많은 접착제 및 테이프가 이용가능하지만, 기재의 진보 및 최종 용도 요건에 의해 새로운 접착제 제형 및 테이프 구성이 계속 필요하게 되었다. 성능 특성 외에도, 환경 규제 및 처리 비용이 또한 제품 제형 요건에 영향을 미친다. 예를 들어, 일부 응용에서, 용매계 접착제보다는 오히려 핫멜트 접착제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0003] 접착제 제형에 사용하기 위한 새로운 재료의 확인 및 개발에 일부 노력이 기울여지고 있지만, 많은 진전은 유용한 접착제 및 테이프에 도달하기 위하여 기존 원료의 적당한 비용을 확인, 선택 및 조합함으로써 여전히 이루어질 수 있다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 간략하게는, 일 태양에서, 본 발명은 92 내지 99.9부의 블록 공중합체 접착제 조성물 및 0.1 내지 10부 미만의 아크릴 접착제 조성물을 포함하는 감압 접착제 조성물을 제공한다. 본 블록 공중합체 접착제 조성물은 (i) 중합된 제1 공액 디엔, 그의 수소화된 유도체 또는 이들의 조합을 포함하는 적어도 하나의 고무질 블록; 및 (ii) 중합된 제1 모노비닐 방향족 단량체를 포함하는 적어도 하나의 유리질 블록을 포함하는 제1 블록 공중합체를 포함한다. 아크릴 접착제 조성물은 비-3차 알킬 알코올 - 비-3차 알킬 알코올은 4 내지 20개의 탄소 원자를 포함함 - 의 적어도 하나의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 70 내지 100부; 및 공중합된 보강 단량체 0 내지 30 부를 포함한다.

[0006] 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 화학식 Q_n-Y의 다중-아암 블록 공중합체(multi-arm block copolymer)이며, 여기서, Q는 다중-아암 블록 공중합체의 아암을 나타내고, n은 아암의 수를 나타내며 적어도 3의 정수이고; Y는 다작용성 커플링제의 잔기이다. 각각의 아암, Q는, 독립적으로 화학식 R-G를 가지며, 여기서 R은 고무질 블록을 나타내고; G는 유리질 블록을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 다중모드(polymodal), 비대칭 성상 블록 공중합체이다.

[0007] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 (i) 중합된 제2 공액 디엔, 그의 수소화된 유도체 또는 이들의 조합을 포함하는 적어도 하나의 고무질 블록; 및 (ii) 중합된 제2 모노비닐 방향족 단량체를 포함하는 적어도 하나의 유리질 블록을 포함하는 제2 블록 공중합체를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 블록 공중합체는 선형 블록 공중합체이다.

[0008] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 T_g가 적어도 60℃인 제1 고 T_g 점착성 부여제를 추가로 포함하며, 제1 고 T_g 점착성 부여제는 적어도 하나의 고무질 블록과 상용성이다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체 접착제 조성물은 T_g가 적어도 60℃인 제2 고 T_g 점착성 부여제를 추가로 포함하며, 제2 고 T_g 점착성 부여제는 적어도 하나의 유리질 블록과 상용성이다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 핫멜트 접착제이다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 용매계 접착제이다.

[0010] 다른 태양에서, 본 발명은 제1 주표면 및 제2 주표면을 갖는 폼 배킹(foam backing)과; 제1 주표면에 접합되고 전술한 청구항 중 임의의 한 항에 따른 제1 감압 접착제를 포함하는 제1 접착제 스킨을 포함하는 테이프를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 테이프는 제2 주표면에 접합된 제2 접착제 스킨을 추가로 포함한다.

[0011] 일부 실시 형태에서, 배킹은 폼 배킹이다. 일부 실시 형태에서, 폼은 열가소성 폼이다. 일부 실시 형태에서, 폼은 열경화성 폼이다.

[0012] 또 다른 태양에서, 본 발명은 테이프의 제조 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 폼 배킹을 압출하는 단계 및 제1 감압 접착제를 공압출하여 폼 배킹의 제1 주표면에 접합된 제1 접착제 스킨을 형성하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 제2 접착제를 압출하여 폼 배킹의 제2 주표면에 접합된 제2 접착제 스킨을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

- [0013] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 폼 배킹을 제공하는 단계, 및 제1 감압 접착제를 포함하는 제1 접착제 조성물을 폼 배킹의 제1 표면에 적용하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 조성물을 적용하는 단계는 라미네이팅을 포함한다.
 - [0014] 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 조성물을 적용하는 단계는 코팅을 포함하며, 선택적으로, 본 방법은 제1 접착제 조성물을 가교결합시키는 단계를 추가로 포함하고, 선택적으로 제1 접착제 조성물을 가교결합시키는 단계는 방사선 가교결합을 포함한다.
 - [0015] 다른 태양에서, 본 발명은 제1 표면을 갖는 제1 기재; 제2 표면을 갖는 제2 기재; 본 발명에 따른 감압 접착제를 포함하는 제1 기재의 제1 표면과 제2 기재의 제2 표면 사이의 접합 계면을 포함하는 접합된 복합재를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 제1 표면은 표면 에너지가 35 dyne/cm 미만이다.
 - [0016] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적, 및 이점은 발명의 상세한 설명과 청구의 범위로부터 명백하게 될 것이다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0019] 일 태양에서, 본 발명은 블록 공중합체 접착제 조성물 및 아크릴 접착제 조성물 둘 모두를 포함하는 감압 접착제 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 하나 이상의 추가의 블록 공중합체, 하나 이상의 점착성 부여제, 기타 첨가제 및 그 조합을 추가로 포함한다.
 - [0020] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 적어도 약 90부, 그리고 일부 실시 형태에서, 적어도 약 92부, 그리고 일부 실시 형태에서, 적어도 약 96부의 블록 공중합체 접착제 조성물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 약 99.9부 이하, 그리고 일부 실시 형태에서, 약 99부 이하, 또는 심지어 약 98부 이하의 블록 공중합체 접착제 조성물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 92 내지 99.9부, 그리고 일부 실시 형태에서, 96 내지 99부의 블록 공중합체 접착제 조성물을 포함한다.
 - [0021] 제1 블록 공중합체는 고무질 블록, R, 및 적어도 하나의 유리질 블록, G를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 적어도 3개의 유리질 블록을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 3과 5를 포함하여 3 내지 5개의 유리질 블록을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 4개의 유리질 블록을 포함한다.
 - [0022] 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 일반식 Q_n-Y 를 갖는 다중-아암 블록 공중합체이며, 여기서 Q는 다중-아암 블록 공중합체의 아암을 나타내고; n은 아암의 수를 나타내며 적어도 3의 정수이고; Y는 다작용성 커플링제의 잔기이다. 각각의 아암, Q는, 독립적으로 화학식 R-G를 가지며, 여기서 G는 유리질 블록을 나타내고; R은 고무질 블록을 나타낸다. 일반적으로, 고무질 블록은 실온보다 낮은 유리 전이 온도(T_g)를 나타낸다.
 - [0023] 일부 실시 형태에서, 고무질 블록의 T_g 는 약 0°C 미만, 또는 심지어 약 -10°C 미만이다. 일부 실시 형태에서, 고무질 블록의 T_g 는 약 -40°C 미만, 또는 심지어 약 -60°C 미만이다.
 - [0024] 일반적으로, 유리질 블록은 실온보다 높은 T_g 를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 유리질 블록의 T_g 는 적어도 약 40°C , 적어도 약 60°C , 적어도 약 80°C , 또는 심지어 적어도 약 100°C 이다.
 - [0025] 일부 실시 형태에서, 고무질 블록은 중합된 공액 디엔, 중합된 공액 디엔의 수소화된 유도체, 또는 그 조합을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 공액 디엔은 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 공액 디엔에는 부타디엔, 아이소프렌, 에틸부타디엔, 페닐부타디엔, 피페릴렌, 펜타디엔, 헥사디엔, 에틸헥사디엔, 및 다이메틸부타디엔이 포함된다. 중합된 공액 디엔은 개별적으로 또는 서로와의 공중합체로서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 공액 디엔은 아이소프렌, 부타디엔, 에틸렌 부타디엔 공중합체 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
 - [0026] 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 유리질 블록은 중합된 모노비닐 방향족 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 3블록 공중합체의 둘 모두의 유리질 블록은 중합된 모노비닐 방향족 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 모노비닐 방향족 단량체는 8 내지 18개의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 모노비닐 방향족 단량체는 스티렌, 비닐피리딘, 비닐 톨루엔, 알파-메틸 스티렌, 메틸 스티렌, 다이메틸스티렌, 에틸스티렌, 다이에틸 스티렌, t-부틸스티렌, 다이-n-부틸스티렌, 아이소프로필스티렌, 기타 알킬화된-스티렌, 스티렌 유사체, 및 스티렌 동족체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 모노비닐 방향족 단량체는 스티렌, 스티렌-상용성 단량체 또는 단

량체 블렌드 및 그 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된다.

- [0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "스티렌-상용성 단량체 또는 단량체 블렌드"는 폴리스티렌과 또는 블록 공중합체의 폴리스티렌 말단블록과 우선적으로 회합되는, 중합 또는 공중합될 수 있는 단량체 또는 단량체의 블렌드를 말한다. 상용성은 단량체성 스티렌과의 실제 공중합; 핫멜트 또는 용매 처리 동안 폴리스티렌 상(phase) 중의 상용성 단량체 또는 블렌드, 또는 중합된 단량체 또는 블렌드의 용해성; 또는 처리 후 정치시 단량체 또는 블렌드와 스티렌-풍부 상 도메인과의 회합에 기인할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일부 다중-아암 블록 공중합체에 대한 일반식, Q_n-Y 에서, n 은 아암의 수를 나타내며 적어도 3의 정수인데, 즉, 다중-아암 블록 공중합체는 정상 블록 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, n 은 3 내지 10의 범위이다. 일부 실시 형태에서, n 은 3 내지 5의 범위이다. 일부 실시 형태에서, n 은 4이다. 일부 실시 형태에서, n 은 6 이상이다.
- [0029] 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 다중모드 블록 공중합체이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "다중모드"라는 용어는 공중합체가 적어도 2가지의 상이한 분자량을 갖는 유리질 블록을 포함함을 의미한다. 그러한 블록 공중합체는 적어도 하나의 "고" 분자량 유리질 블록, 및 적어도 하나의 "저" 분자량 유리질 블록을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있으며, "고" 및 "저"라는 용어는 서로에 대해 상대적으로 사용된다. 일부 실시 형태에서, 저분자량 유리질 블록의 수평균 분자량 (M_n)_L에 대한 고분자량 유리질 블록의 수평균 분자량 (M_n)_H의 비는 적어도 약 1.25이다.
- [0030] 일부 실시 형태에서, (M_n)_H는 약 5,000 내지 약 50,000의 범위이다. 일부 실시 형태에서, (M_n)_H는 적어도 약 8,000이며, 일부 실시 형태에서, 적어도 약 10,000이다. 일부 실시 형태에서, (M_n)_H는 약 35,000 이하이다. 일부 실시 형태에서, (M_n)_L은 약 1,000 내지 약 10,000의 범위이다. 일부 실시 형태에서, (M_n)_L은 적어도 약 2,000이며, 일부 실시 형태에서, 적어도 약 4,000이다. 일부 실시 형태에서, (M_n)_L은 약 9,000 미만이며, 일부 실시 형태에서, 약 8,000 미만이다.
- [0031] 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 비대칭 블록 공중합체이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비대칭"이라는 용어는 블록 공중합체의 아암이 모두 동일하지는 않음을 의미한다. 일반적으로, 유리질 블록의 분자량이 모두 동일하지는 않기 때문에 다중모드 블록 공중합체의 모든 아암이 동일한 것은 아닐 때 다중모드 블록 공중합체는 비대칭 블록 공중합체(즉, 다중모드 비대칭 블록 공중합체)이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 블록 공중합체는 다중모드 비대칭 블록 공중합체이다. 비대칭, 다중모드 블록 공중합체를 제조하는 방법이 예컨대 미국 특허 제5,296,547호에 기재되어 있다.
- [0032] 일반적으로, 다작용성 커플링제는 임의의 폴리알케닐 커플링제 또는 리빙 중합체(living polymer)의 탄소음이온과 반응하여 연결된 중합체를 형성할 수 있는 작용기를 갖는 것으로 알려진 다른 재료일 수 있다. 폴리알케닐 커플링제는 지방족, 방향족 또는 복소환식일 수 있다. 예시적인 방향족 폴리알케닐 커플링제는 폴리비닐 및 폴리알킬 아세틸렌, 다이아세틸렌, 포스페이트, 포스파이트 및 다이메타크릴레이트(예컨대, 에틸렌 다이메타크릴레이트)를 포함한다. 예시적인 방향족 폴리알케닐 커플링제는 폴리비닐 벤젠, 폴리비닐 톨루엔, 폴리비닐 자일렌, 폴리비닐 안트라센, 폴리비닐 나프탈렌, 및 다이비닐두렌을 포함한다. 예시적인 폴리비닐기는 다이비닐, 트라이비닐 및 테트라비닐 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 다이비닐벤젠(DVB)이 사용될 수 있으며, 이는 *o*-다이비닐 벤젠, *m*-다이비닐 벤젠, *p*-다이비닐 벤젠 및 그 혼합물을 포함할 수 있다. 예시적인 복소환식 폴리알케닐 커플링제는 다이비닐 피리딘 및 다이비닐 티오펜을 포함한다. 다른 예시적인 다작용성 커플링제는 할로겐화규소, 폴리에폭사이드, 폴리아이스시아네이트, 폴리케톤, 폴리안하이드라이드(polyanhydride), 및 다이카복실산 에스테르를 포함한다.
- [0033] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제 조성물은 적어도 약 0.1부, 일부 실시 형태에서, 적어도 약 0.5부, 적어도 약 1부, 또는 심지어 적어도 약 2부의 아크릴 접착제 조성물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제 조성물은 약 10부 이하, 일부 실시 형태에서, 약 8부 이하, 약 5부 이하, 또는 심지어 약 4부 이하의 아크릴 접착제 조성물을 포함한다.
- [0034] 일부 실시 형태에서, 비-3차 알킬 알코올은 4 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 아크릴산 에스테르에는 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 및 그 조합이 포함된다. 예시적인 메타크릴산 에스테르에는 이들 아크릴산 에스테르의 메타크릴레이트 유사체가 포함된다.

- [0035] 일부 실시 형태에서, 아크릴 접착제 조성물은 비-3차 알킬 알코올의 적어도 하나의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르와, 선택적으로 적어도 하나의 공중합된 보강 단량체의 반응 생성물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 아크릴 접착제 조성물은 비-3차 알킬 알코올의 적어도 하나의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르를 적어도 약 70부, 일부 실시 형태에서, 적어도 약 80부, 적어도 약 90부, 적어도 약 95부, 또는 심지어 약 100부 포함한다. 일부 실시 형태에서, 아크릴 접착제 조성물은 약 30부 이하, 일부 실시 형태에서, 약 20부 이하, 약 10부 이하, 약 5부 이하, 그리고 심지어 1부의 적어도 하나의 공중합된 보강 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 아크릴 접착제 조성물은 공중합된 보강 단량체를 포함하지 않는다.
- [0036] 일부 실시 형태에서, 공중합된 보강 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, N,N' 다이메틸 아크릴아미드, N,N' 다이에틸 아크릴아미드, 부틸 카르바모일 에틸 아크릴레이트, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0037] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체 접착제 조성물은 제2 블록 공중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 블록 공중합체는 선형 블록 공중합체일 수 있다. 선형 블록 공중합체는 하기 화학식으로 기재될 수 있다:
- [0038] $R - (G)_m$
- [0039] 여기서, R은 고무질 블록을 나타내며, G는 유리질 블록을 나타내고, 유리질 블록의 수 m은 1 또는 2이다. 일부 실시 형태에서, m은 1이며, 선형 블록 공중합체는 하나의 고무질 블록 및 하나의 유리질 블록을 포함하는 2블록 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, m은 2이고, 선형 블록 공중합체는 2개의 유리질 말단블록(endblock)과 하나의 고무질 중간블록(midblock)을 포함하는데, 즉, 선형 블록 공중합체는 3블록 공중합체이다.
- [0040] 일부 실시 형태에서, 제2 블록 공중합체의 고무질 블록은 중합된 공액 디엔, 그의 수소화된 유도체 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 공액 디엔은 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 제2 블록 공중합체에서 유용한 예시적인 공액 디엔에는 상기에 기재된 임의의 예시적인 공액 디엔이 포함된다.
- [0041] 일부 실시 형태에서, 제2 블록 공중합체의 적어도 하나의 유리질 블록, 그리고 일부 실시 형태에서, 각각의 유리질 블록은 중합된 모노비닐 방향족 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 모노비닐 방향족 단량체는 8 내지 18개의 탄소 원자를 포함한다. 제2 블록 공중합체에서 유용한 예시적인 중합된 모노비닐 방향족 단량체에는 상기에 기재된 바와 같이 임의의 예시적인 중합된 모노비닐 방향족 단량체가 포함된다.
- [0042] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 블록 공중합체 접착제 조성물은 유리 전이 온도(Tg)가 적어도 섭씨 60도(°C)인 제1 고 Tg 점착성 부여제를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "고 유리 전이 온도 점착성 부여제" 및 "고 Tg 점착성 부여제"라는 용어는 유리 전이 온도가 적어도 60°C인 점착성 부여제를 말한다. 일부 실시 형태에서, 제1 고 Tg 점착성 부여제는 Tg가 적어도 65°C, 또는 심지어 적어도 70°C이다. 일부 실시 형태에서, 제1 고 Tg 점착성 부여제는 연화점이 적어도 약 115°C 이고, 일부 실시 형태에서, 적어도 약 120°C이다.
- [0043] 제1 고 Tg 점착성 부여제는 제1 블록 공중합체의 고무질 블록과 주로 상용가능하다. 일부 실시 형태에서, 제1 고 Tg 점착성 부여제는 또한 제2 블록 공중합체의 고무질 블록과 상용가능하다. 일부 실시 형태에서, 제1 고 Tg 점착성 부여제는 제1 블록 공중합체의, 그리고 선택적으로 제2 블록 공중합체의 고무질 블록과 주로 상용가능하다.
- [0044] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 점착성 부여제가 블록과 혼화가능한 경우 점착성 부여제는 그 블록과 "상용성"이다. 일반적으로, 점착성 부여제와 블록의 혼화가능성은 그 블록의 Tg에 대한 점착성 부여제의 영향을 측정함으로써 결정될 수 있다. 점착성 부여제가 블록과 혼화가능한 경우 이는 그 블록의 Tg를 변경(예컨대, 증가)시킬 것이다.
- [0045] 점착성 부여제가 블록과 적어도 혼화가능한 경우, 점착성 부여제는 그 블록과 "주로 상용가능"하지만, 점착성 부여제는 다른 블록과 또한 혼화가능할 수 있다. 예를 들어, 고무질 블록과 주로 상용가능한 점착성 부여제는 고무질 블록과 혼화가능할 것이나, 유리질 블록과 또한 혼화가능할 수 있다.
- [0046] 일반적으로, 용해도 파라미터가 상대적으로 낮은 수지는 고무질 블록과 회합되는 경향이 있으나; 유리질 블록 중의 그 용해도는 이러한 수지의 분자량 또는 연화점이 낮아짐에 따라 증가하는 경향이 있다. 고무질 블록과 주로 상용가능한 예시적인 점착성 부여제는 중합체성 테르펜, 헤테로-작용성 테르펜, 쿠마론-인덴 수지, 로진산의 에스테르, 불균등화 로진산 에스테르, 수소화된 로진산, C5 지방족 수지, C9 수소화 방향족 수지, C5/C9 지방족/방향족 수지, 다이사이클로펜타디엔 수지, C5/C9 및 다이사이클로펜타디엔 전구체로부터 기인한 수소화된

탄화수소 수지, 수소화된 스티렌 단량체 수지 및 그 블렌드를 포함한다.

- [0047] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체 접착제 조성물은 제1 블록 공중합체의 유리질 블록(들)과, 그리고 선택적으로는 제2 블록 공중합체의 유리질 블록(들)과 주로 상용가능한 제2 고 Tg 점착성 부여제를 포함한다. 일반적으로, 유리질 블록과 주로 상용가능한 점착성 부여제는 유리질 블록과 혼화가능하며 고무질 블록과 혼화가능할 수도 있다.
- [0048] 일반적으로, 용해도 파라미터가 상대적으로 높은 수지는 유리질 블록과 회합되는 경향이 있으나; 고무질 블록 중의 그 용해도는 이러한 수지의 분자량 또는 연화점이 낮아짐에 따라 증가하는 경향이 있다. 유리질 블록과 주로 상용가능한 예시적인 점착성 부여제에는 쿠마론-인덴 수지, 로진산, 로진산의 에스테르, 불균등화 로진산 에스테르, C9 방향족 물질, 알파-메틸 스티렌, C9/C5 방향족-개질 지방족 탄화수소 및 그 블렌드가 포함된다.
- [0049] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 저 Tg 점착성 부여제, 가소제 및 그 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 추가로 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "저 유리 전이 온도 점착성 부여제"라는 용어는 유리 전이 온도가 60°C 미만인 점착성 부여제를 말한다. 예시적인 저 Tg 점착성 부여제는 폴리부텐을 포함한다.
- [0050] 일반적으로, 가소제는 선형 블록 공중합체의 하나 이상의 블록, 및/또는 다중-아암 블록 공중합체의 하나 이상의 블록과 상용성이다. 일반적으로, 블록과 상용성인 가소제는 그 블록과 혼화가능할 것이며 그 블록의 Tg를 낮출 것이다. 예시적인 가소제는 나프텐계 오일, 액체 폴리부텐 수지, 폴리이소부틸렌 수지 및 액체 아이소프렌 중합체를 포함한다.
- [0051] 일부 실시 형태에서, 다중-아암 블록 공중합체 대 선형 블록 공중합체의 비는 1.5:1 내지 9:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 다중-아암 블록 공중합체 대 선형 블록 공중합체의 비는 적어도 1.85:1, 또는 심지어 적어도 3:1이다. 일부 실시 형태에서, 다중-아암 블록 공중합체 대 선형 블록 공중합체의 비는 5.7:1 이하, 또는 심지어 4:1 이하이다.
- [0052] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체에 대한 고 유리 전이 온도 점착성 부여제의 총량의 비는 0.8:1 내지 1.25:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체에 대한 고 Tg 점착성 부여제의 총량의 비는 적어도 0.85:1, 또는 심지어 적어도 0.9:1이다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체에 대한 고 Tg 점착성 부여제의 총량의 비는 1.15:1 이하, 또는 심지어 1.1:1 이하이다.
- [0053] 일부 실시 형태에서, 고무질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제 대 유리질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제의 비는 1:1 내지 9:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 고무질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제 대 유리질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제의 비는 적어도 1.25:1, 또는 심지어 적어도 1.5:1이다. 일부 실시 형태에서, 고무질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제 대 유리질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제의 비는 4:1 이하, 또는 심지어 3:1 이하이다.
- [0054] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체와 고 Tg 점착성 부여제의 조합 대 아크릴레이트 성분의 비는 적어도 8.3:1이다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체와 고 Tg 점착성 부여제의 조합 대 아크릴레이트 성분의 비는 적어도 12.5:1, 적어도 22:1, 적어도 90:1, 또는 심지어 적어도 180:1이다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 10 중량% 이하, 일부 실시 형태에서, 8 중량% 이하, 4 중량% 이하, 1 중량% 이하 또는 심지어 0.5 중량% 이하의 아크릴레이트 성분을 포함한다.
- [0055] 일부 실시 형태에서, 액체 가소제에 대한 블록 공중합체, 고 Tg 점착성 부여제, 및 아크릴레이트 성분의 조합의 비는 32:1 내지 10:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 액체 가소제에 대한 블록 공중합체, 고 Tg 점착성 부여제, 및 아크릴레이트 성분의 조합의 비는 25:1 이하, 또는 심지어 20:1 이하이다. 일부 실시 형태에서, 액체 가소제에 대한 블록 공중합체, 고 Tg 점착성 부여제, 및 아크릴레이트 성분의 조합의 비는 적어도 12.5:1이다.
- [0056] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 핫멜트 접착제이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 핫멜트 접착제는 통상적인 실온보다 유의하게 더 높은 공정 온도에서 기재 또는 캐리어 상에 박층으로 코팅될 수 있으나, 실온에서의 유용한 감압 접착 특성을 유지하도록 하는 용융 점도 프로파일을 갖는 중합체 또는 블렌딩된 중합체성 재료이다.
- [0057] 본 발명의 감압 접착제 조성물은 당업계에 알려진 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 조성물은 블록 공중합체, 적합한 점착성 부여제, 임의의 가소제(들), 및 임의의 다른 첨가제를 적합한 용매 중에 용해시키고, 종래의 수단(예컨대, 나이프 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 로드 코팅, 커튼 코팅, 스프레이 코팅, 에어

나이프 코팅)을 사용하여 기재(예컨대, 이형 라이너, 테이프 배킹, 코어, 또는 패널) 상에 코팅함으로써 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 사실상 무-용매 공정으로 제조된다(즉, 접착제는 약 20 중량% 이하의 용매, 일부 실시 형태에서, 약 10 중량% 이하의 용매, 그리고 일부 실시 형태에서, 약 5 중량% 이하의 용매, 일부 실시 형태에서, 1 중량% 이하의 용매, 또는 심지어 미량 이하의 용매(즉, 본질적으로 용매가 없음)를 포함함). 그러한 사실상 무-용매 공정이 알려져 있으며, 이는 예컨대 캘린더링 또는 롤 밀링, 및 압출(예컨대, 단축 압출, 이축 압출, 디스크 압출, 왕복동식 단축 압출, 핀 배럴식 단축 압출 등)에 의한 배합을 포함한다. 브라벤더(BRABENDER) 또는 밴버리(BANBURY) 내부 혼합기와 같은 구매가능한 장비가 또한 접착제 조성물을 배치 혼합하는 데 이용가능하다. 배합 후에, 접착제는 다이를 통해 원하는 형태, 예를 들어, 접착제 층으로 코팅될 수 있거나, 또는 이것은 나중에 성형하기 위해 수집될 수 있다.

[0058] 다른 태양에서, 본 발명은 배킹 및 배킹의 적어도 하나의 주표면에 접합된 감압 스킨 접착제를 포함하는 테이프를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 테이프는 코어 및 코어의 둘 모두의 주표면에 접합된 스킨 접착제를 포함하며, 적어도 하나의 스킨 접착제는 감압 접착제이다. 일부 실시 형태에서, 둘 모두의 스킨 접착제는 감압 접착제이다. 일부 실시 형태에서, 둘 모두의 스킨 접착제는 동일한 접착제이다. 일부 실시 형태에서, 스킨 접착제는 상이한 접착제이다.

[0059] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "코어"라는 용어는 양면 테이프 구성, 즉, 배킹 또는 코어의 둘 모두의 주표면에 접착제 층을 갖는 테이프 구성을 말할 때, "배킹"이라는 용어와 서로 교환가능하게 사용될 수 있다.

[0060] 본 발명의 테이프의 적어도 하나의 스킨 접착제는 본 명세서에 개시된 바와 같이 블록 공중합체 접착제 조성물과 아크릴 접착제 조성물의 블렌드를 포함하는 감압 접착제이다. 일부 실시 형태에서, 제2 스킨 접착제는 열활성화 접착제일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 둘 모두의 스킨 접착제는 본 명세서에 개시된 바와 같이 블록 공중합체 접착제 조성물과 아크릴 접착제 조성물의 블렌드를 포함하는 감압 접착제이다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 스킨 접착제는 배킹 또는 코어의 주표면에 직접적으로 접합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 스킨 접착제는 배킹 또는 코어의 주표면에 간접적으로 접합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예컨대, 프라이머 층이 스킨 접착제와 주표면 사이에 개재될 수 있다. 유용한 프라이머는 일반적으로 알려져 있으며, 예컨대, 미국 특허 제5,677,376호(그로브스(Groves)) 및 미국 특허 제5,605,964호(그로브스)에 기재된 프라이머를 포함한다.

[0062] 임의의 알려진 배킹 또는 코어를 사용할 수 있다. 예시적인 배킹은 종이 및 중합체성 필름(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 폴리에스테르 및 폴리프로필렌), 금속 포일, 및 직조 및 부직 웹을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폼, 예컨대, 개방 셀형 폼(open cell foam) 또는 폐쇄 셀형 폼(closed cell foam)을 포함하는 배킹 또는 코어를 사용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폼은 열가소성 폼을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폼은 열경화성 폼을 포함할 수 있다. 예시적인 폼은 아크릴계 폼, 폴리에틸렌 폼 및 폴리우레탄 폼을 포함한다. 예시적인 폼이 또한 예컨대, 문헌[the Handbook of Polymer Foams, David Eaves, editor, published by Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK : Rapra Technology, 2004]에 기재되어 있다.

[0063] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 테이프(10)는 배킹(또는 코어)(30) 및 2개의 접착제 층을 포함한다. 제1 접착제 층(20)은 배킹(30)의 제1 주표면(31)에 접합되는 반면, 제2 접착제 층(40)은 배킹(30)의 제2 주표면(32)에 접합된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 제1 접착제 층(20) 및 제2 접착제 층(40) 둘 모두는 배킹(30)의 주표면에 직접적으로 접합된다. 일부 실시 형태에서, 하나 또는 둘 모두의 접착제 층이 배킹(30)에 간접적으로 접합될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 추가층(예컨대, 프라이머, 접착 촉진층, 필름, 웹, 스크립 등)이 배킹과 접착제 층 사이에 개재될 수 있다.

[0064] 다른 태양에서, 본 발명은 접합된 복합체를 제공한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 접합된 복합체는 제1 주표면을 갖는 제1 기재 및 제1 주표면을 갖는 제2 기재를 포함하며, 제1 기재의 제1 주표면은 접합 계면을 통해 제2 기재의 제1 주표면에 접합된다. 본 발명의 접합된 복합체에서, 접합 계면은 코어의 제1 주표면에 접합된 제1 스킨 접착제 및 코어의 제2 주표면에 접합된 제2 스킨 접착제를 갖는 코어를 포함한다. 본 발명의 접합 계면의 적어도 하나의 스킨 접착제는 본 명세서에 개시된 바와 같이 블록 공중합체 접착제 조성물과 아크릴 접착제 조성물의 블렌드를 포함하는 감압 접착제이다. 일부 실시 형태에서, 둘 모두의 스킨 접착제는 본 명세서에 개시된 바와 같이 블록 공중합체 접착제 조성물과 아크릴 접착제 조성물의 블렌드를 포함하는 감압 접착제이다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 제1 기재는 금속, 유리, 세라믹 또는 중합체성 재료, 및 그 조합을 포함한다. 일부 실시

형태에서, 제1 기재는 프라이밍된, 도장된, 또는 중합체성의 표면을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 도장된 표면은 자동차 도료 또는 클리어코트(clearcoat)를 포함할 수 있다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 제1 기재의 제1 주표면은 낮은 표면 에너지의 표면이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 낮은 표면 에너지의 표면은 측정된 표면 에너지가 약 35 dyne/cm 미만인 표면을 의미한다. 표면의 표면 에너지는 ASTM 표준 D2578에 따라 시험될 수 있다. 적합한 시험 키트는, 미국 뉴햄프셔주 클레어몬트 소재의 다이버서파이드 엔터프라이즈(Diversified Enterprises)로부터 입수가 가능한, 예컨대, 아큐-다인(ACCU-DYNE) 표면 흡윤성 키트를 포함한다.

[0067] 일부 실시 형태에서, 제2 기재는 금속, 유리, 세라믹 또는 중합체성 재료, 및 그 조합을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 기재는 프라이밍된, 도장된, 또는 중합체성의 표면을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 도장된 표면은 자동차 도료 또는 클리어코트(clearcoat)를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 기재의 제1 주표면은 낮은 표면 에너지의 표면이다.

[0068] 일부 실시 형태에서, 접합 계면의 코어는 폼, 예컨대, 개방 셀형 폼 또는 폐쇄 셀형 폼을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폼은 열가소성 폼이다. 일부 실시 형태에서, 폼은 열경화성 폼이다. 일부 실시 형태에서, 폼은 아크릴계 폼을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폼은 가요성 폼이다. 일반적으로, 가요성 폼은 시트 형태일 때 파열 없이 그 자체 상으로 구부릴 수 있는 폼이다. 예시적인 폼이 예컨대, 문헌[the Handbook of Polymer Foams, David Eaves, editor, published by Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK : Rapra Technology, 2004]에 기재되어 있다.

[0069] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 접합된 복합재(50)는 접합 계면(110)을 통해 제2 기재(70)에 접합된 제1 기재(60)를 포함한다. 접합 계면(110)은 배킹(또는 코어)(130) 및 2개의 접착제 층을 포함하는 테이프를 포함한다. 제1 접착제 층(120)은 배킹(130)의 제1 주표면에 접합되는 반면, 제2 접착제 층(140)은 배킹(130)의 제2 주표면에 접합된다. 도 2에 도시된 바와 같이, 제1 접착제 층(120) 및 제2 접착제 층(140) 둘 모두는 배킹(130)의 주표면에 직접적으로 접합된다. 일부 실시 형태에서, 하나 또는 둘 모두의 접착제 층이 배킹(130)에 간접적으로 접합될 수 있다.

[0070] 도 2에 도시된 바와 같이, 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층(120)은 제1 기재(60)의 주표면(61)에 직접적으로 접합된다. 이와 유사하게, 일부 실시 형태에서, 제2 접착제 층(140)은 제2 기재(70)의 주표면(71)에 직접적으로 접합된다. 일부 실시 형태에서, 하나 또는 둘 모두의 접착제 층이 기재의 주표면에 간접적으로 접합될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 추가층(예컨대, 프라이머, 점착 촉진층, 필름, 웨브, 스크림 등)이 접착제 층과 기재 사이에 개재될 수 있다.

[0071] 다른 태양에서, 본 발명은 상기에 기재된 것들과 같은 폼을 포함하는 배킹 또는 코어를 포함하는 테이프를 제조하는 방법을 제공한다. 테이프는 적어도 하나의 스킨 접착제를 포함하며, 적어도 하나의 스킨 접착제는 블록 공중합체 접착제 조성물과 아크릴 접착제 조성물의 블렌드를 포함하는 감압 접착제인데, 이는 본 명세서에 개시된 바와 같다.

[0072] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 폼을 압출하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 적어도 하나의 스킨 접착제를 압출하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폼 및 적어도 하나의 스킨 접착제는 공압출된다. 중합체성 폼을 압출하는 방법 및 중합체 폼과 스킨 접착제를 공압출하는 방법이 예컨대, 미국 특허 제6,103,152호(젤센(Gehlsen) 등) 및 미국 특허 제6,630,531호(칸드푸르(Khandpur) 등)에 기재되어 있으며, 이들 둘 모두는 본 출원인에게 양도되었고, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0073] 일부 실시 형태에서, 폼 코어 테이프를 제조하는 방법은 폼 코어를 압출하는 단계 및 본 명세서에 기재된 제1 감압 접착제를 공압출하여 폼 코어의 제1 주표면에 접합된 제1 접착제 스킨을 형성하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 제2 접착제를 압출하여 폼 코어의 제2 주표면에 접합된 제2 접착제 스킨을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0074] 일부 실시 형태에서, 폼 코어 테이프를 제조하는 방법은 압출 또는 임의의 다른 알려진 수단에 의해서 제조될 수 있는 폼 코어를 제공하는 단계, 및 본 명세서에 기재된 제1 감압 접착제를 포함하는 제1 접착제 조성물을 폼 코어의 제1 표면에 적용하는 단계를 포함한다. 제1 접착제 조성물은, 예컨대, 라미네이팅 또는 코팅(예컨대, 나이프 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 로드 코팅, 커튼 코팅, 스프레이 코팅, 또는 에어 나이프 코팅)에 의해 적용될 수 있다.

[0075] 일부 실시 형태에서, 제2 접착제는 독립적으로 압출될 수 있거나, 또는 폼 및/또는 제1 접착제와 함께 공압출될

수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 접착제는 예컨대, 라미네이팅 또는 코팅에 의해서 폼 코어에 적용될 수 있다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 접착제는 경화될 수 있다. 임의의 알려진 경화 공정, 예컨대, 열경화 및 방사선 경화를 사용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 하나 또는 둘 모두의 접착제가 화학 방사선, 예컨대, 전자빔 방사선 또는 자외 방사선에의 노출에 의해 가교결합될 수 있다.

[0077] 하기 구체적이지만 한정적이지 않은 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율은 달리 표시하지 않는 한 중량부이다.

표 1

재료의 요약

AA	아크릴산	
BA	부틸 아크릴레이트	
EA	에틸 아크릴레이트	
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트	
2-EHA	2-에틸헥실 아크릴레이트	
이르가큐어 (IRGACURE) 651	2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논	시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) (미국 뉴욕주 태리타운 소재)
IOTG	아이소옥틸 티오글리콜레이트	
크라톤 (KRATON) 1161-D	SIS 선형 블록 공중합체 (15% S, 19% 2블록)	크라톤 폴리머스, 인크. (Kraton Polymers, Inc.) (미국 텍사스주 휴스턴 소재)
샌티사이저 (SANTICIZER) 141	2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트	페로 컴퍼니 (Ferro Co.) (미국 뉴저지주 브릿지포트 소재)
에스코레즈 (ESCOREZ) 1310LC	지방족 C-5 접착성 부여 수지	엑손모바일 케미칼 리미티드 (ExxonMobil Chemical LTD.) (영국 램프셔 사우스램프턴 소재)
4900 CMB	용융 지수가 약 150인 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 수지 중의 카본 블랙의 50/50 블렌드를 갖는 흑색 안료	엠에이 한나 컬러 (MA Hanna Color) (미국 조지아주 스와니 소재)
수퍼에스테르 (SUPERESTER) W-115	안정화된 로진산 에스테르	아라카와 케미칼 유에스에이 (Arakawa Chemical USA) (미국 일리노이주 시카고 소재)

[0078]

이르가녹스(IRGANOX) 1010	펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트	시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션 (미국 뉴욕주 태리타운 소재)
티누빈(TINUVIN) 328	2-(2-하이드록시-3,5-다이-tert)-아밀페닐)벤조트리아아졸	시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션 (미국 뉴욕주 태리타운 소재)
리갈라이트(REGALITE) R1125	수소화된 탄화수소 수지	이스트먼 케미칼 컴퍼니 (Eastman Chemical Co.) (미국 텍사스주 킹스포트 소재)
쿠마르(CUMAR) 130	방향족 열가소성 수지	네빌 케미칼 컴퍼니 (Neville Chemical Co.) (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)
나이플라스트(NYPLAST) 222B	나프텐계 오일 가소제	나이나스 나프테닉스 아베 (Nynas Naphthenics AB) (스웨덴 스톡홀름 소재)
인도폴(INDOPO L) H-8	폴리부텐 가소제	비피 아모코 케미칼스 (BP Amoco Chemicals) (미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)

[0079]

[0080]

아크릴계 중합체의 제조

[0081]

45부의 IOA; 45부의 BA; 10부의 AA; 0.15부의 이르가큐어 651; 및 0.06부의 IOTG를 혼합하여 아크릴계 중합체 1 (AP-1)을 제조하였다. 패키징 필름(미국 텍사스주 델러스 소재의 씨티 필름(CT Film)으로부터 VA-24 필름으로서 판매되는 0.0635 mm 두께의 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 필름)으로부터 별개의 필름 패키지를 형성하였다. AP-1 조성물을 약 10 센티미터(cm) × 5 cm × 0.5 cm 두께로 측정된 필름 패키지 내에 밀봉하였다. 약 21 °C 내지 약 32°C로 유지된 수조 내에 침지한 동안, 패키지를 NIST 단위로 측정할 때, 약 3.5 밀리와트/평방 센티미터(mW/sq cm)의 세기, 및 약 1680 밀리줄/평방 센티미터(mJ/sq cm)의 총 에너지를 갖는 자외(UV) 방사선에 노출시켰다. 패키지를 형성하고 경화시키는 방법이 미국 특허 제5,804,610호의 실시예 1에 기재되어 있는데, 그 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0082]

85부의 2-EHA; 15부의 AA; 0.15부의 이르가큐어 651 및 0.8부의 IOTG를 사용한 것을 제외하고는, AP-1에 대한 절차에 따라 아크릴계 중합체 2 (AP-2)를 제조하였다. 이와 유사하게, 조성물이 95부의 2-EHA; 5부의 AA; 0.15부의 이르가큐어 651; 및 0.03부의 IOTG인 것을 제외하고는, 아크릴계 중합체-1에 대한 절차에 따라 아크릴계 중합체 3 (AP-3)을 제조하였다. AP-2 및 AP-3을 패키지에 넣고, AP-1에 대한 절차에 따라 UV 에너지에 노출시켰다.

[0083]

제1 스킨 접착제

[0084]

표 2a 내지 표 2b에 나타나 있는 조성에 따라 60 mm, 동회전 이축 압출기(베르스토르프(Berstorff)로부터 입수가 가능) ("제1 접착제 압출기")를 사용하여 감압 접착제를 배합하였다. 다중모드 비대칭 성상 블록 공중합체 (polymodal, asymmetric star block copolymer, "PASBC")를 미국 특허 제5,393,373호에 따라 제조하였는데, 그 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 중합체는 폴리스티렌 표준물을 사용하여 보정된 SEC(크기 배제 크로마토그래피)로 측정된 수평균 분자량이 2개의 말단블록의 경우 약 4,000 달톤 및 약 21,500 달톤, 아암의 경우 127,000 달톤 내지 147,000 달톤이며, 성상체의 경우 약 1,100,000 달톤이다. 폴리스티렌 함량은 9.5 내지 11.5 중량%였다. 고분자량 아암의 몰 백분율은 약 30%인 것으로 계산되었다.

[0085]

다중모드 비대칭 블록 공중합체 및 선형 스티렌-아이소프렌-스티렌(SIS) 블록 공중합체(크라톤 1161-D)를 제1 접착제 압출기의 제1 구역 내로 건식 공급하였다. 롤-공급식 압출기(베르스토르프로부터 입수가 가능)를 사용하여, 아크릴계 중합체 AP-1 및 AP-2 중 어느 하나를 가열하였고 제1 접착제 압출기의 제3 구역 내로 공급

하였다. 산화방지제(이르가녹스 1010), 자외선광 흡수제(티누빈 328), 착색된 EVA (4900 CMB)를 건식 공급하였고; (리갈라이트 R1125); (쿠마르 130); 및 (나이플라스트 222B)를 제1 접착제 압출기의 다양한 구역 내로 용융 공급하였다.

표 2a

제1 스킨 접착제 조성 (중량 퍼센트)

	제1 스킨 접착제					
	Adh-1	Adh-2	Adh-3	Adh-4	Adh-5	Adh-6
PASBC*	31.44	30.52	31.16	32.19	30.85	30.85
크라톤 1161D	13.47	13.08	13.35	13.80	13.22	13.22
리갈라이트(REGAL ITE) R1125	24.92	25.90	26.44	31.90	26.17	26.17
쿠마르 130	16.62	17.26	17.63	10.64	17.45	17.45
나이플라스트 222B	6.50	6.24	6.37	5.34	0	0
인도폴 H-8	0	0	0	0	6.31	6.31
이르가녹스 1010	1.34	1.31	1.34	1.38	1.32	1.32
티누빈 328	1.34	1.31	1.34	1.38	1.32	1.32
4900 CMB	0.38	0.38	0.38	0.37	0.37	0.37
AP-1	4.00	4.00	2.00	0	0	0
AP-2	0	0	0	3.00	3.00	3.00

* 다중모드 비대칭 성상 블록 공중합체

[0086]

표 2b

감압 접착제 조성물 (중량%)

	제1 스킨 접착제					
	Adh-7	Adh-8	Adh-9	Adh-10	Adh-11	
PASBC*	29.59	31.30	31.93	32.23	31.93	
크라톤 1161-D	12.62	13.34	13.63	13.77	13.63	
리갈라이트(REGAL ITE) R1125	29.32	30.85	31.51	31.85	31.51	
쿠마르 130	9.77	10.28	10.50	10.61	10.50	
나이플라스트 222B	7.90	7.19	7.34	7.42	7.34	
인도폴 H-8	0	0	0	0	0	
이르가녹스 1010	1.26	1.32	1.35	1.37	1.35	
티누빈 328	1.26	1.32	1.35	1.37	1.35	
CMB 4900	0.37	0.38	0.38	0.37	0.38	
AP-1	0	0	0	0	0	
AP-2	7.92	4.00	2.00	1.00	2.00	

* 다중모드 비대칭 성상 블록 공중합체

[0087]

[0088]

비교용 제1 스킨 접착제 CE 1-3

[0089]

하기를 제외하고는, 제1 스킨 접착제 Adh-1에 대하여 상기에 설명한 바와 같이 표 3에 나타나 있는 조성에 따라 감압 접착제를 제1 접착제 압출기에서 배합하였다. 이들 비교예의 이들 접착제는 아크릴계 중합체를 포함하지 않았으며, 따라서, 아크릴계 중합체를 압출기의 제2 구역 내로 공급하지 않았다.

표 3

비교용 제1 스킨 접착제 조성 (중량 퍼센트)

	비교용 제1 스킨 접착제		
	CE-1	CE-2	CE-3
PASBC*	31.80	33.19	31.80
크라톤 1161-D	13.63	14.23	13.63
리갈라이트 R1125	26.98	32.89	26.98
쿠마르 130	17.99	10.97	17.99
나이플라스트 222B	6.50	5.50	0
인도폴 H-8	0	0	6.50
이르가녹스 1010	1.36	1.42	1.36
티누빈 328	1.36	1.42	1.36
CMB 4900	0.38	0.38	0.38

* 다중모드 비대칭 성상 블록 공중합체

[0090]

[0091]

제2 스킨 접착제.

[0092]

조성이 하기와 같았던 것을 제외하고는, 제1 스킨 접착제에 대해 기재된 것과 유사한 방식으로, 60 mm, 동회전 이축 압출기(베르스트로프로부터 입수가능) ("제2 접착제 압출기")를 사용하여 감압 접착제를 배합하였다:

12.70%의 다중모드 비대칭 정상 블록 공중합체(PASBC); 53.10% (중량%)의 AP-1; 23.30%의 점착성 부여 수지 (에스코레즈 1310LC); 3.80%의 점착성 부여 수지 (수퍼에스테르 W115; 6.20%의 가소제 (샌티사이저 141); 0.26% 산화방지제 (이르가녹스 1010); 및 0.25%의 자외선광 흡수제 (티누빈 328).

[0093] 양면 폼 테이프 샘플.

[0094] 표 4에 나타나 있는 조성을 갖는 폼 코어(FC1 - FC5)를 하기 절차에 따라 배합하였다. 흑색 착색된 EVA (4900 CMB)를 90 mm, 동회전 이축 압출기("코어 압출기")(독일 하노버 소재의 베르스토르프로부터 입수가능)의 제1 구역 내로 건식 공급하였다. 물-공급식 압출기(베르스토르프로부터 입수가능)를 사용하여, 아크릴계 중합체 AP-2 및 AP-3 둘 모두를 가열하였고 코어 압출기의 제2 구역 내로 공급하였다. 듀얼라이트(DUALITE) U010-185D 발포성 미소구체(미국 펜실베이니아주 걸프 밀스 소재의 헨켈 코퍼레이션(Henkel Corporation)으로부터 입수가능)한 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴을 포함하는 셀 조성물 및 아이소펜탄의 코어를 갖는 발포성 미소구체를 코어 압출기의 제9 구역 내로 공급하였다.

표 4

폼 코어의 조성 및 특성.

조성	성분 부분의 중량 퍼센트(%)				폼 밀도 g/cm ³	두께 (mm)
	AP-3	AP-2	미소구체	안료		
FC-1	91.82	4.8	3	0.38	0.53	0.99
FC-2	90.22	6.6	2.8	0.38	0.55	0.99
FC-3	86.33	9.59	3.7	0.38	0.55	0.98
FC-4	84.73	9.59	5.3	0.38	0.51	0.99
FC-5	94.32	0	5.3	0.38	0.51	0.99

[0095]

[0096] 제1 스킨 점착제 층, 중간층으로서의 폼 코어 층, 및 제2 스킨 점착제 층을 공압출하여 3층 공압출 테이프 샘플을 제조하였다. 실시예 1 내지 실시예 11은 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 점착제(Adh-1 내지 Adh-11)를 사용한다. 참고예 1 내지 참고예 3은 비교용 점착제 CE-1 내지 CE-3을 사용한다. 테이프 구성이 표 5에 설명되어 있다.

[0097] 상기에 기재된 바와 같이, 제2 스킨 점착제를 제2 점착제 압출기에서 배합하였고, 클로에렌 인크(Cloeren Inc.)(미국 텍사스주 오렌지 소재)로부터 입수한 3층, 다중-매니폴드 필름 다이의 외층을 통해 공급하였다. 상기에 기재된 바와 같이, 폼 코어 층을 코어 압출기에서 배합하였고, 3층 다이의 중심층으로 공급하였다. 상기에 기재된 바와 같이, 제1 스킨 점착제를 제1 점착제 압출기에서 배합하였고, 제2 스킨 점착제와 반대쪽에 있는, 3층 다이의 외층으로 공급하였다.

[0098] 다이에서의 배출시, 공압출된 층들을 실리콘 이형제가 코팅된 캐스팅 롤 상으로 캐스팅하였다. 약 12°C의 온도를 갖는 물로 롤을 냉각시켰다. 냉각된 압출물을 캐스팅 롤로부터 0.117 mm 두께의 양면이 실리콘 코팅된 폴리에틸렌 이형 라이너로 옮겼으며, 상기 라이너를 캐스팅 롤과 동일한 속도로 웹 이송 라인의 말단으로 이송하였다. 옮긴 후에 제1 스킨 점착제는 라이너와 접촉한 상태로 있는 반면, 제2 스킨 점착제는 공기에 개방되었다. 라이너는 권취 후에 라이너와 뒤섞이지 않고 테이프가 풀리게 하는 차별적인 이형 특성을 가졌다. 이형 라이너는 당업계에 잘 알려져 있으며, 임의의 공지의 이형 라이너를 이용할 수 있다. 전형적으로, 이형 라이너는 이형 물질로 코팅된 필름 또는 종이 기재를 포함한다. 구매가능한 이형 라이너에는 실리콘 코팅된 종이, 및 실리콘 코팅된 필름, 예를 들어, 폴리에스테르 필름이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 이형 라이너가 쓰리엠 이노베티브 프로퍼티스 컴퍼니(3M Innovative Properties Company)에게 양도된 미국 특허 제 6,835,422호; 제6,805,933호; 제6,780,484호; 및 제6,204,350호에 또한 개시되어 있다.

[0099] 폼 코어 및 둘 모두의 점착제 스킨을 라이너 상에 지지된 동안 전자 빔 경화를 사용하여 웹 상에서(on-web) 가교결합시켰다. 테이프의 반대쪽 면에 작용하는 2가지의 순차적인 조사 단계를 사용하였다. 폴리에틸렌 라이너를 통해 제1 스킨 점착제를 조사하였고, 반면, 개방-면 조건에서 제2 스킨 점착제를 조사하였다. 전자 빔 유닛은 브로드밴드(BROADBAND) 커튼-형 전자 빔 프로세서(미국 아이오와주 데븐포트 소재의 피씨티 엔지니어드 시스템즈, 엘엘씨.(PCT Engineered Systems, LLC.))였고, 표 5에 제공된 가속 전압 및 조사량 조건에 따라 작동시켰다.

표 5

3층 테이프 샘플의 조성

예	제 1 스킨 접착제	아크릴계 중합체 (wt. %)	폼 코어	제 1 스킨 접착제		제 2 스킨 접착제	
				가속 전압 (keV)	조사량 (Mrad)	가속 전압 (keV)	조사량 (Mrad)
1	Adh-1	4	FC-1	247	11.5	235	10
2	Adh-2	4	FC-2	247	11.5	235	10
3	Adh-3	2	FC-2	247	11.5	235	10
4	Adh-4	3	FC-3	250	10	230	10
5	Adh-5	3	FC-3	250	10	230	10
6	Adh-6	3	FC-3	275	7	230	10
7	Adh-7	7.9	FC-4	250	9	230	10
8	Adh-8	4	FC-4	250	9	230	10
9	Adh-9	2	FC-4	250	9	230	10
10	Adh-10	1	FC-4	250	9	230	10
11	Adh-11	2	FC-5	250	9	230	10
RE-1	CE-1	0	FC-2	247	11.5	235	10
RE-2	CE-2	0	FC-3	245	11.5	230	10
RE-3	CE-3	0	FC-3	245	11.5	230	10

[0100]

[0101]

포드 모터 컴퍼니(Ford Motor Co.)의 설계 명세서 WSB-M3G138-B에 기재된 방법인 "분리 및 연속 박리 접착성 (Breakaway and Continuous Peel Adhesion)" (BACP)에 따라 저 표면 에너지 자동차 도료에 대한 접착성에 대하여 경화된 접착제 테이프를 시험하였다. 분리 하중값, 평균 연속 박리값 및 총 에너지를 계산하도록 프로그래밍된 테스트웍스(TestWorks) 4 소프트웨어를 갖춘 MTS 모델 1122 인장 시험기(미국 미네소타주 에텐 프레리 소재의 엠티에스 시스템즈 코퍼레이션(MTS Systems Corp.))를 사용하여 인장 시험을 실시하였다.

[0102]

시험 표면은 베이스 일렉트로코트(base electrocoat), 착색된 베이스코트(basecoat), 및 저 표면 에너지, 카르바메이트-가교결합된 비착색 아크릴계 클리어코트를 포함하는 자동차 도료 시스템으로 도장된 강 패널이었다. 실험용 테이프를 시험을 위해 클리어코트에 부착하였다. 시험 표면 1은 측정된 표면 에너지(아큐-다인 솔루션즈)가 33 dyne/cm이었고, 시험 표면 2는 측정된 표면 에너지가 32 dyne/cm이었다.

[0103]

시험 테이프를 시험 표면에 적용한 후, 시험 전에 샘플을 컨디셔닝하였다. 첫번째로, 샘플을 실온에서 3일간 컨디셔닝하였다. 다음으로, 샘플을 38℃ 및 100% 상대 습도에서 6일간 컨디셔닝하였다. 각각의 테이프에 대하여 4개의 샘플을 시험하였으며, 그 평균 결과가 표 6에 보고되어 있다. 샘플의 각 세트에 대하여 관찰된 파괴 모드(들)가 또한 표 6에 보고되어 있다.

번호	파괴 모드
1	폼 분할 (foam split)
2	폼의 분할 및 깨끗한 제거의 조합
3	팝-오프 (Pop-off)

[0104]

표 6

3층 테이프 샘플의 조성

예	제 1 스킨 접착제	아크릴 계 중합체 (wt. %)	시험 표면	분리 하중 (N)	박리 (N/cm)	박리 파괴 모드	총 에너지 (N·cm)
1	Adh-1	4	1	122.1	48.4	1	764
2	Adh-2	4	1	126.7	51.2	1	803
3	Adh-3	2	1	130.9	49.7	1	787
RE-1	CE-1	0	1	120.4	31.2	1,2	503
4	Adh-4	3	1	99.2	45.7	1	693
5	Adh-5	3	1	109.3	49.0	1	797
6	Adh-6	3	1	98.4	43.4	1	662
RE-2	CE-2	0	1	88.0	18.5	N/A	N/A
RE-3	CE-3	0	1	75.7	17.5	3	285
7	Adh-7	7.9	1	102.5	51.7	1,3	770
8	Adh-8	4	1	105.1	50.6	1	760
9	Adh-9	2	1	104.4	53.4	1,3	796
10	Adh-10	1	1	103.0	54.1	1	801
11	Adh-11	2	1	93.0	37.8	1	588
12	Adh-1	4	2	126.6	49.1	1	780
13	Adh-2	4	2	131.6	51.4	1	812
14	Adh-3	2	2	127.8	53.2	1	830
RE-4	CE-1	0	2	127.5	50.7	1	796

[0105]

[0106]

본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017]

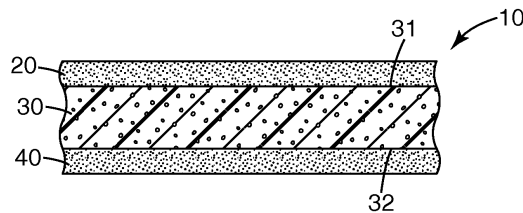
도 1은 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 테이프를 도시한 도면.

[0018]

도 2는 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 접합된 복합재를 도시한 도면.

도면

도면1



도면2

