



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0044843  
(43) 공개일자 2008년05월21일

(51) Int. Cl.

*C09J 7/04* (2006.01) *C09J 123/36* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7004822

(22) 출원일자 2008년02월28일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년02월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/064714

국제출원일자 2006년07월27일

(87) 국제공개번호 WO 2007/012656

국제공개일자 2007년02월01일

(30) 우선권주장

10 2005 035 905.1 2005년07월28일 독일(DE)

(71) 출원인

테사 악티엔게젤샤프트

독일, 함부르크, 크빅보른스트랏세 24, (우:데-20253)

(72) 발명자

휴즈만, 마르크

독일 22605 함부르크 슈트레هل로우베크 48

한네만, 프랑크

독일 22047 함부르크 필라우어 슈트라쎄 133

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남상선

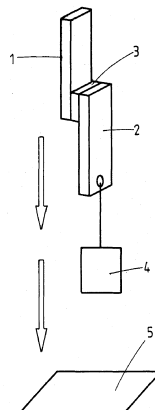
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 금속 부품을 플라스틱에 부착시키기 위한 니트릴 고무혼합물에 기초된 접착 시트

(57) 요약

본 발명은 세 개 이상의 합성 니트릴 고무 S1, S2 및 S3, 및 하나 이상의 반응성 수지로서 반응성 수지 그 자체와, 다른 반응성 수지와 및/또는 니트릴 고무 S1, S2 및 S3와 가교될 수 있는 반응성 수지의 혼합물을 포함하는 접착제로 공급되는 열 활성화 접착제 시트로서, a) 상기 니트릴 고무 혼합물은 미세상 분리되어 있고, DSC(dynamic scanning calorimetry) 온도기록도(thermogram)에서 셋 이상의 상이한 유리 전이 온도에 의해 특징되며; b) 상기 열 활성화 시트의 혼합은 3 이상의 유리 전이 온도를 가지며, 하나 이상의 유리 전이 온도가 10℃ 초과이고, 하나의 유리 전이 온도가 -20℃ 미만이고; c) 니트릴 고무 S1는 35% 이상의 아크릴로니트릴 분획을 가지며; d) 니트릴 고무 S2는 25% 초과 및 35% 미만의 아크릴로니트릴 분획을 가지고; e) 니트릴 고무 S3는 35 이하의 아크릴로니트릴 분획을 가지는 열 활성화 접착 시트에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**쿠프, 마티아스**

독일 22848 노르더슈테트 백커슈티그 2

**돌라스, 티로**

독일 22397 함부르크 임 엘러른부쉬 26체

**크라빈켈, 토르스텐**

독일 22457 함부르크 부르크베텔캠프 25

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

세 개 이상의 합성 니트릴 고무 S1, S2 및 S3, 및 하나 이상의 반응성 수지로서 반응성 수지 그 자체와, 다른 반응성 수지와 및/또는 니트릴 고무 S1, S2 및 S3와 가교될 수 있는 반응성 수지의 혼합물을 포함하는 접착제로 공급되는 열 활성화 접착제 시트로서,

- a) 상기 니트릴 고무 혼합물은 미세상 분리되어 있고, DSC(dynamic scanning calorimetry) 온도기록도 (thermogram)에서 셋 이상의 상이한 유리 전이 온도에 의해 특징되며;
- b) 상기 열 활성화 시트의 혼합은 3 이상의 유리 전이 온도를 가지며, 하나 이상의 유리 전이 온도가 10℃ 초과이고, 하나의 유리 전이 온도가 -20℃ 미만이고;
- c) 니트릴 고무 S1는 35% 이상의 아크릴로니트릴 분획을 가지며;
- d) 니트릴 고무 S2는 25% 초과 및 35% 미만의 아크릴로니트릴 분획을 가지고;
- e) 니트릴 고무 S3는 35 이하의 아크릴로니트릴 분획을 가지는 열 활성화 접착 시트.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 니트릴 고무 S1의 중량 분획이 총 니트릴 고무 분획에 기초하여, 5중량% 내지 50중량% 임을 특징으로 하는 열 활성화 접착 시트.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 니트릴 고무 S2의 중량 분획이 총 니트릴 고무 분획에 기초하여, 10중량% 내지 90중량% 임을 특징으로 하는 열 활성화 접착 시트.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 니트릴 고무 S3의 중량 분획이 총 니트릴 고무 분획에 기초하여, 5중량% 내지 50중량% 임을 특징으로 하는 열 활성화 접착 시트.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응되는 수지의 중량 분획이 니트릴 고무 및 반응성 수지를 포함하는 총 혼합물에 기초하여, 30중량% 내지 75중량% 임을 특징으로 하는 열 활성화 접착 시트.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 반응성 수지가 에폭시 수지, 노볼락 수지, 멜라민 수지, 테르펜-페놀산 수지, 페놀산 수지 및/또는 폴리이소시아네이트 기재 수지임을 특징으로 하는 열 활성화 접착 시트.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 가교제 및/또는 가속제가 상기 접착제에 첨가됨을 특징으로 하는 열 활성화 접착 시트.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

<1> 본 발명은 구성에 있어서 상이한 세 개 이상의 니트릴 고무, 그리고 -15℃ 이하의 낮은 온도에서 조차 높은 결합 강도 및 충격 저항성을 결합에 따라 지니는 휴대용 소비자용 전자제품에서의 플라스틱에 접착 방식으로 금속 부품을 결합하기 위한 반응성 수지의 혼합물에 관한 것이다.

<2> 금속 부품의 플라스틱에의 접착 방식의 결합은 전형적으로 이중 면 압력 민감성 접착 테이프를 사용하여 달성된다. 이 목적을 위해 요구되는 접착력은 플라스틱에 금속 성분들을 부착하고 조이는데 충분하다. 사용되는 금

속은 전형적으로 스틸이며, 스테인레스 스틸 및 알루미늄을 포함한다. 사용되는 플라스틱은 예를 들어 PVC, ABS, PC 또는 이 플라스틱들에 기초되는 혼합물들이다. 그러나, 휴대용 소비자용 전자제품들을 위해, 요구사항들은 계속적으로 증가하고 있다. 한 측면에서, 이 물품들은 계속적으로 작아지고 있고, 그래서 그 결합 영역은 또는 자동적으로 작아지게 된다. 다른 측면에서, 결합은 또한 추가적 요구사항을 충족시켜야 하며, 왜냐하면 휴대용 물품들은 매우 넓은 범위의 온도에서 사용되고, 더구나, 떨어트림에 따른 충격에 노출되기 쉬울 수 있다. 이 요구사항들은 금속이 플라스틱에 결합하는데 특히 문제가 된다. 떨어트림의 사건에서, 플라스틱은 어느 정도의 에너지를 흡수할 수 있고, 반면에 금속은 전혀 탈형되지 않는다. 이 경우에 접착 테이프는 큰 부분의 에너지를 흡수해야 한다. 활성화에 뒤따르는 특히 높은 접착력으로 나아갈 수 있는, 열 활성화 가능한 시트의 사용을 통해 이는 효과적으로 특히 수행될 수 있다. 접착 질의 조정을 위해 (접착 층의 형성을 위해), 열 활성화 접착 시트는 열의 적용을 요구하고, 일반적으로 - 압력에 민감한 모든 압력 민감성 접착제 또는 자가 접착제 (self-adhesive) 조성물의 경우에서와 같이 - 압력의 특정적 적용을 요구한다(그래서, 열이 적용되는 경우에 경화되고 그래서 자기 접착 조성물로 간주될 수 없는, 열경화성 반응 접착제와 혼동되어서는 아니 된다).

<3> 열 활성화 접착제는 두 분류로 나뉠 수 있다:

<4> a) 열가소성 열 활성화 시트

<5> b) 반응성 열 활성화 시트

<6> 열가소성 열 활성화 시트는 오랜 시간 동안 이미 알려져 있고, 예를 들어 폴리에스테르 또는 코폴리아미드에 기초된다. 이의 상업적 예들은 3M 615, 3M 615S 또는 테사(tesa) 8440이다. 그러나, 휴대용 소비자용 전자 제품에서의 적용을 위해, 이 열가소성 열 활성화 시트는 또한 단점이 있다. 특히 이는 압력과 온도의 적용 하에서 새는 (oozing) 특성에 관한 것인데, 이는 다이컷이 항상 적용에 있어서 진행되면, 이의 형태를 변경하기 때문이다.

<7> 또한 반응성 열 활성화 시트를 사용하는 것이 가능하다. 탄성 성분이 높은 탄성을 가진다면 이들은 매우 우수한 차원 안정성을 지닌다. 더구나, 반응성 수지는 가교 반응이 발생하여 결합 강도를 크게 증가시킬 수 있도록 한다. 따라서, 이 결합을 위해, 예를 들어 테사 8401로 상업적으로 상용되는 것과 같은 니트릴 고무 및 페놀 수지에 기초하는 열 활성화 시트를 사용하는 것이 가능하다. 그러나 이 반응성 열 활성화 시트의 단점은 경화 조건에서의 결합 강도에 의존한다는 것이다. 특히 정확한 요구사항은 여기에서 부가되는데, 이는 소비자용 전자 장치는 다량으로 제조되고 따라서 개별적 성분들은 매우 짧은 주기 시간으로 생산되기 때문이다.

<8> 니트릴 고무의 높은 흐름 점도는 열 활성화 시트에 높은 차원 안정성을 제공하고, 가교 반응의 결과로서, 금속과 플라스틱에 높은 접착력을 가능하게 한다. 그러나 또한 높은 차원 안정성 및 낮은 유동 능력은 단점도 가진다: 이러한 강도의 결과로서, 열 활성화 시트는 낮은 온도에서 매우 빠르게 경화되고, 깨지기 쉽게 되며, 그 결과로, 매우 낮은 온도에서, 결합은 충격 민감성 및 분열성이 된다.

<9> 지금까지 높고 낮은 온도에서 결합 강도가 매우 높고 따라서 매우 넓은 범위의 온도가 커버될 수 있는 형태에서의 열 활성화 시트를 생산하는데 불행하게도 성공을 하지 못하였다.

<10> 종래 기술의 관점에서, 본 발명이 기초되는 목적은 -20℃에서 냉 충격 시험을 견디고, -20℃ 내지 +50℃의 온도 범위에서 높은 결합 강도의 특징을 지닌 휴대용 소비자용 전자 제품을 위한 금속 부품을 플라스틱에 부착하는데 필요한 열 활성화 접착제 시트를 제공하는 것이다.

<11> 본 발명에 따라 이 목적은 세 가지 이상의 합성 니트릴 고무 S1, S2 및 S3와 그 자신, 다른 반응성 수지 및/또는 상기 니트릴 고무 S1, S2 및 S3와 가교될 수 있는 하나 이상의 반응성 수지의 혼합물을 포함하는 접착제로 공급되는 열 활성화 접착제 시트에 의해 달성되며, 여기서

<12> a) 열 활성화 시트의 혼합물은 미세상 분리되어 있고(microphase-separated), 세 개 이상의 DSC에서 상이한 유리 전이 온도에 의해 특징이 되고,

<13> b) 열 활성화 시트의 혼합물은 3 개 이상의 유리 전이 온도, 10℃ 초과인 하나 이상의 유리 전이 온도 및 -20℃ 미만인 하나의 유리 전이 온도를 가지며,

<14> c) 니트릴 고무 또는 고무 S1은 35% 이상의 아크릴로니트릴 분획을 가지고,

<15> d) 니트릴 고무 또는 고무 S2는 25% 초과 및 35% 미만의 아크릴로니트릴 분획을 가지며,

<16> e) 니트릴 고무 또는 고무 S3은 25% 이하의 아크릴로니트릴 분획을 가진다.

- <17> 상이한 폴리머 사이에 일반적으로 존재하는 불양립성 때문에, 이 폴리머들은 사전에 물리적으로 혼합된 후에, 더 큰 또는 더 작은 정도의 분리를 겪는다. 개별적 거대분자를 포함하는 다소 균질한 영역이 형성된다. 그 결과로는 이른바 도메인(상)이 형성되며, 여기서 동일 종의 둘 이상의 폴리머("양립성" 폴리머)가 모이게 된다. 도메인이 초기 폴리머와 같은 동일한 크기의 정도이면, 용어 "미세상 분리(microphase separation)"가 사용된다.
- <18> 본 발명의 하나의 바람직한 버전에서, 본원 발명의 조성물은 상온에서 1 m 이상의 시험 방법 A에 의해 측정된 떨어트림 높이를 가지고, -20℃에서 25 cm 이상의 떨어트림 높이를 가지고/거나 상온에서 2 N/mm<sup>2</sup> 이상의 시험 방법 B에 의해 측정된 결합 강도 및 -20℃에서 3 N/mm<sup>2</sup> 이상의 결합 강도를 가진다.
- <19> 혼합물의 본 발명의 혼합은 낮고 높은 온도에서 기술적 접착 특성에 있어서 개선점을 생산한다.
- <20> 미세상 분리 및 3 개의 유리 전이 온도의 형성(매우 낮은 온도(-20℃ 이하) 및 넓게 분포된 중간 유리 전이 온도에 의해 보조되는 매우 높은 온도(> 10℃))은 개별 성분의 기술적 접착 특성의 이로인 상호작용을 생산한다. 낮은 유리 전이 온도를 가지는 영역은 낮은 온도 충격 강도를 올려주고, 낮은 온도에서 접착력을 올려주며, 한편 높은 온도에서의 도메인은 높은 온도에서의 결합 강도를 유지하고, 압력 하에서 그리고 온도에서 다이컷의 차원 안정성을 유지시킨다.
- <21> 여기서 지시된 유리 전이온도들은 예를 들어, 시차주사열량측정법(differential scanning calorimetry : DSC)와 같은 준정상상태(quasi-steady-state) 실험으로부터 얻어진 것들에 상응한다.
- <22> 니트릴 고무 또는 고무 S1의 중량 분획은 바람직하게 6중량% 내지 50중량%이며, 이는 총 니트릴 고무 분획에 기초된다.
- <23> 니트릴 고무 또는 고무 S2의 중량 분획은 바람직하게 10중량% 내지 90중량%이며, 이는 총 니트릴 고무 분획에 기초된다.
- <24> 니트릴 고무 또는 고무 S3의 중량 분획은 바람직하게 5중량% 내지 50중량%이며, 이는 총 니트릴 고무 분획에 기초된다.
- <25> 플라스틱으로의 금속 부품의 접착성 결합을 위해, 열 활성화 시트는 25 내지 300 μm, 하나의 층 두께로 사용되며, 하나의 특히 바람직한 구체예에서, 50 내지 250 μm의 층 두께로 사용되고, 이는 표면 거칠도, 곡면도 또는 크기에 의존한다.
- <26> 본 발명의 열 활성화 접착 시트를 위해 사용되는 접착제는 세 가지 이상의 니트릴 고무 S1, S2 및 S3의 혼합물로 구성된다.
- <27> **니트릴 고무 S1**
- <28> 니트릴-부타디엔 고무는 에니 켐(Eni Chem)으로부터의 Europrene<sup>TM</sup>으로서, 또는 바이어(Bayer)로부터의 Krynac<sup>TM</sup> 및 Perbunan<sup>TM</sup> 또는 제온(Zeon)으로부터의 Breon<sup>TM</sup> 및 Nipol N<sup>TM</sup>으로서 상용된다. 니트릴-부타디엔 고무들은 냉 중합 또는 온 중합된다. 니트릴 고무 S1은 35% 이상의 아크릴로니트릴 분획을 가진다. 그러나, 전체 상 분리를 피하기 위해, 아크로니트릴 분획은 다시 S1의 총 분획에 기초하여, 60% 미만이어야 한다. 추가 기준은 니트릴 고무 S1의 유리 전이 온도이다. 미세상 분리를 달성하기 위해, DSC에서의 정적 유리 전이 온도는 하나의 바람직한 구체예에서, -20℃ 이상, 더욱 바람직하게는 -15℃ 초과이어야 한다. 니트릴 고무 S1을 위한 추가 기준은 무니 점도(Mooney viscosity)이다. 낮은 온도에서 높은 가요성을 보장하는데 필요하기 때문에, 무니 점도는 120도 아래이어야 한다(100℃에서 무니 ML 1+4). 이러한 니트릴 고무의 상업적 예는 제온 케미칼로부터의 Nipol<sup>TM</sup> 40-5을 포함한다.
- <29> **니트릴 고무 S2**
- <30> 니트릴-부타디엔 고무는 에니 켐으로부터의 Europrene<sup>TM</sup> 또는 바이어로부터의 Krynac<sup>TM</sup> 및 Perbunan<sup>TM</sup> 또는 제온으로부터의 Breon<sup>TM</sup> 및 Nipol N<sup>TM</sup>으로서 상용된다. 수화된 니트릴-부타디엔 고무들은 바이어로부터의 Therban<sup>TM</sup> 또는 제온으로부터의 Zetpol<sup>TM</sup>으로서 상용된다. 니트릴-부타디엔 고무는 열 중합 또는 냉 중합된다. 니트릴 고무 S2는 35% 미만의 아크릴로니트릴 분획 및 25% 초과 아크릴로니트릴 분획을 가진다. 추가 기준은 니트릴 고무 S2의 유리 전이 온도이다. 미세상 분리를 달성하기 위해, DSC에서의 정적 유리 전이 온도는 하나의 바람

직한 구체예에서 -20℃ 미만, 더욱 바람직하게는 -25℃ 미만이어야 한다. 니트릴 고무 S2를 위한 또 다른 기준은 무니 점도이다. 낮은 온도에서 높은 가요성을 보장할 필요가 있기 때문에, 무니 점도는 100 미만이어야 한다(100℃ 에서 무니 ML 1+4). 니트릴 고무들의 상업적 예들은 제온 케미칼로부터의 Breon™ N33C50를 포함한다.

### <31> 니트릴 고무 S3

<32> 니트릴-부타디엔 고무는 에니 켐으로부터의 Europrene™ 또는 바이어로부터의 Krynac™ 및 Perbunan™, 또는 제온으로부터의 Breon™ 및 Nipol N™으로서 상용된다. 수화된 니트릴-부타디엔 고무들은 바이어로부터의 Therban™ 및 제온으로부터의 Zetpol™으로서 상용된다. 니트릴-부타디엔 고무는 열 중합 또는 냉 중합된다. 니트릴 고무 S3는 25% 미만의 아크릴로니트릴 분획을 가진다. 그러나, 전체 상 분리를 피하기 위해, 아크릴로니트릴 분획은 다시 S3의 총 분획에 기초하여, 4% 초과이어야 한다. 추가 기준은 니트릴 고무 S3의 유리 전이 온도이다. 마이크로상 분리를 달성하기 위해, DSC에서의 정적 유리 전이 온도는 하나의 바람직한 구체예에서, -35℃ 이하, 더욱 바람직하게는 -40℃ 미만이어야 한다. 니트릴 고무 S3를 위한 또 다른 기준은 무니 점도이다. 낮은 온도에서 높은 가요성을 보장할 필요가 있기 때문에, 무니 점도는 100 미만이어야 한다(100℃에서 Mooney ML 1+4). 이러한 니트릴 고무의 상업적 예는 제온 케미칼로부터의 Nipol™ 1034-60을 포함한다.

### <33> 반응성 수지

<34> 본 발명에 따른 반응성 수지는 니트릴 고무 혼합물에 첨가된다. 반응성 수지는 활성화 되는 경우, 더욱 특히, 열적으로 활성화되는 경우에, 화학적 반응으로 진입할 수 있는 작용기를 함유하는 수지이다. 본 발명에 따라 사용되는 반응성 수지는 더욱 특별하게 그들 자신, 다른 반응성 수지 및/또는 니트릴 고무 S1, S2 및 S3와 가교될 수 있다.

<35> 이와 대조적으로, 첨가제로서 첨가될 수 있는 비반응성 수지는 이 첨가제와 실질적으로 물리적 혼합물을 형성하고, 활성화에 남아있고, 예를 들어 결정적으로 점탄성 특성에 영향을 줄 수 있다.

<36> 반응성 수지(및 적당하게는 첨가되는 다른 비반응성 수지; 아래 참조)의 분획은 니트릴 고무 혼합물과 반응성 수지의 총 혼합물에 기초하여 75중량% 내지 30중량%이다.

<37> 사용될 수 있는 반응성 수지의 하나의 매우 바람직한 군은 에폭시 수지를 포함한다. 널리 사용될 수 있는 에폭시 수지의 분자량 Mw는 폴리머 에폭시 수지에 대해 더욱 특별하게는 100 g/mol 내지 10,000 g/mol이다.

<38> 널리 사용될 수 있는 에폭시 수지는 예를 들어 에피클로로하이드린, 글리시딜 에스테르, 에피클로로하이드린과 p-아미노페놀의 반응 생성물, 및 비스페놀 A와 에피클로로하이드린의 반응 생성물을 포함한다.

<39> 바람직한 상업적 예들은 시바 게이지(Ciba Geigy)로부터의 Araldite™ 6010, CY-281™, ECN™ 1273, ECN™ 1280, MY 720, RD-2, 다우 케미칼로부터의 DER™ 331, DER™ 732, DER™ 736, DEN™ 432, DEN™ 438, DEN™ 485, 쉘 케미칼로부터의 Epon™ 812, 825, 826, 828, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1004, 1031, 등, 쉘 케미칼로부터의 HPT™ 1071, HPT™ 1079를 포함한다.

<40> 이로운 상업적 지방족 에폭시 수지의 예들은 비닐클로로헥산 디옥사이드, 예를 들어 유니온 카르바이드 코프(Union Carbide Corp.)로부터의 ERL-4206, ERL-4221, ERL 4201, ERL-4289 또는 ERL-0400를 포함한다.

<41> 사용될 수 있는 노볼락 수지의 예는 셀라네스(Celanese)로부터의 Epi-Rez™ 5132 슈미토모 케미칼(Sumitomo Chemical)로부터의 ESCN-001, 시바 게이지로부터의 CY-281, 다우 케미칼로부터의 DEN™ 431, DEN™ 438, Quatrex 5010, 니폰 카야쿠로부터의 RE 305S, 다이니폰 잉크 케미스트리로부터의 Epiclon™ N673, 쉘 케미칼로부터의 Epikote™ 152를 포함한다. 반응 수지로서, 더구나, 예를 들어 시텍(Cytec)으로부터의 Cymel™ 327 및 323과 같은 널리 사용되는 멜라민 수지를 사용하는 것이 또한 가능하다.

<42> 반응성 수지로서, 더구나, 예를 들어 아리조나 케미칼로부터의 Nirez™ 2019로부터의 테르펜-페놀산 수지의 사용이 또한 가능하다.

- <43> 반응성 수지로서, 더구나, 예를 들어 토토 카세이(Toto Kasei)로부터의 YP 50, 유니온 카르바이드 코프(Union Carbide Corp.)로부터의 PKHC 및 쇼와 유니온 고세이 코프(Showa Union Gosei Corp.)로부터의 BKR 2620와 같은 페놀산 수지의 사용이 또한 가능하다.
- <44> 추가 장점에 있어서, 반응성 수지로서 다른 페놀산 수지와 조합하여 페놀산 레졸 수지를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <45> 반응성 수지로서, 더구나 이롭게 예를 들어 니폰 폴리우레탄 인드(Nippon Polyurethan Ind.)로부터의 Coronate<sup>TM</sup> L, 바이어로부터의 Desmodur<sup>TM</sup> N3300 또는 Mondur<sup>TM</sup>과 같은 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <46> 두 성분들 사이에서의 반응을 가속시키기 위해, 선택적으로 이로운 공정에서 가교제 및 가속제와의 혼합물을 첨가하는 것이 가능하다.
- <47> 적합한 가속제의 예들은 시코쿠 켐 코프(Shikoku Chem. Corp.)로부터의 2M7, 2E4MN, 2PZ-CN, 2PZ-CNS, P0505, L07N 또는 에어 프로덕트로부터의 Curezol 2MZ로 상용되는 이미다졸을 포함한다. 더구나 가교제로서, HMTA (hexamethylenetetramine) 첨가는 적합하다.
- <48> 더구나, 아민, 특히 3차 아민을 가속을 위해 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <49> **추가 첨가제**
- <50> 기계적 접촉 특성 및 활성의 범위를 최적화하기 위해, 선택적으로 결합 강도 강화 수지 또는 추가 반응성 수지를 첨가하는 것이 가능하다.
- <51> 첨가를 위한 점착성 수지는 제한 없이 문헌에 기재되어 있고 이미 당업에 알려져 있는 모든 점착성 수지를 포함한다. 대표적인 것들은 피넨 수진, 인텐 수지 및 로진, 이의 과잉된(disproportionated), 수화된, 중합된 및 에스테르화된 유도체 및 염, 지방족 및 방향족 탄화수소 수지, 테르펜 수지 및 테르펜-페놀산 수지 및 또한 C5, C9 및 다른 탄화수소 수지를 포함한다. 이것들 및 추가 수지의 임의의 조합은 요구사항에 따라 결과로서 얻어지는 점착제의 특성을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로 말해서, 고무 S1 및 S2와 양립되는 (용해가 가능한) 임의의 수지는 사용될 수 있다; 모든 지방족, 방향족 및 알킬아로마틱 탄화수소 수지, 순수한 단량체에 기초한 탄화수소 수지, 수화된 탄화수소 수지, 작용기성 탄화수소 수지 및 천연 수지가 특히 참조될 수 있다. 도나타스 사타스(Donatas Satas)에 의한 "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" (van Nostrand, 1989)에서의 기술 분야의 기재가 특히 참조된다.
- <52> 반응성 수지뿐만 아니라 가소제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 여기서, 본 발명의 하나의 바람직한 구체예에서, 폴리글리콜 에테르, 폴리에틸렌 옥사이드, 포스페이트 에스테르, 지방족 카르복실 에스테르 및 벤조산 에스테르에 기초된 가소제는 사용될 수 있다. 더구나 방향족 카르복실산 에스테르, 고 분자량 디올, 설포아미드, 및 아디프산 에스테르를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- <53> 선택사항으로서 필러(예를 들어, 파이버, 카본 블랙, 산화아연, 티타늄 디옥사이드, 초크, 고체 또는 속이빈 유리 베드, 다른 물질의 마이크로스피어(microspheres), 실리카, 실리케이트), 핵형성자, 팽창제(expandants), 접착 강화 첨가제, 열가소성 플라스틱, 합성제 및 예를 들어 1차 및 2차 항산화제의 형태인 또는 광 안정화제의 형태인 노화 방지제를 첨가하는 것이 가능하다.
- <54> 추가 바람직한 구체예에서, 추가 첨가제는 혼합물, 예를 들어 폴리비닐포르말, 폴리아크릴레이트 고무, 클로로프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 메틸-비닐-실리콘 고무, 플루오로실리콘 고무, 테트라플루오로에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 부틸 고무, 및 스티렌-부타디엔 고무에 첨가된다.
- <55> 폴리비닐부티랄은 솔루시아(Solucia)로부터의 Butvar<sup>TM</sup>, 와커로부터의 Pioloform<sup>TM</sup>, 및 쿠라라이(Kuraray)로부터의 Mowital<sup>TM</sup>으로서 상용된다. 폴리아크릴레이트 고무는 제온으로부터의 Nipol AR<sup>TM</sup>으로서 상용된다. 클로로프렌 고무는 바이어로부터의 Baypren<sup>TM</sup>로 사용된다. 에틸렌-프로필렌-디엔 고무는 DSM으로부터의 Keltan<sup>TM</sup>, 엑손 모빌로부터의 Vistalon<sup>TM</sup> 및 바이어로부터의 Buna EP<sup>TM</sup>이 상용된다. 메틸-비닐-실리콘 고무는 다우 코닝으로부터의 Silastic<sup>TM</sup> 및 GE 실리콘으로부터의 Silopren<sup>TM</sup>으로서 상용된다. 플루오로실리콘 고무는 GE 실리콘으로부터의 Silastic<sup>TM</sup>으로서 상용된다. 부틸 고무는 엑손 모빌로부터의 Esso Butyl<sup>TM</sup>로 상용된다. 스티렌-부타디엔

고무는 바이어로부터의 Buna S<sup>TM</sup>, 에니 캄으로부터의 Europrene<sup>TM</sup>, 및 바이어로부터의 Polysar S<sup>TM</sup>로서 상용된다. 폴리비닐포르말은 라드 리서치(Ladd Research)로부터의 Formvar<sup>TM</sup>으로 상용된다.

<56> 추가 바람직한 구체예에서, 추가 첨가제는 혼합물, 예를 들어 폴리우레탄, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 테르폴리머, 폴리에스테르, 가소화되지 않은 폴리비닐 클로라이드, 가소화된 폴리비닐 클로라이드, 폴리옥시메틸렌, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리카르보네이트, 불소화된 폴리머, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아미드, 에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아미드, 폴리에테르, 코폴리아미드, 코폴리에스테르, 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소부텐, 및 폴리(메타)크릴레이트의 군으로부터의 열가소성 물질에 첨가된다.

<57> 열 활성화 시트의 접착력은 추가 목적 첨가에 의해 높아질 수 있다. 따라서, 예를 들어 접착력을 증진시키는 첨가로서 폴리아미드 공중합체 또는 폴리비닐 아세테이트 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

## <58> 제조 공정

<59> 본 발명의 열 활성화 접착 시트를 위한 혼합물은 용액으로부터 또는 용융물에서 제조될 수 있다. 용액에서 혼합물을 제조하기 위해, 하나 이상의 성분들이 우수한 용해능력을 가지는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 혼합물을 제조하기 위해, 알려진 교반 어셈블리, 예를 들어 컴파운더를 사용하였다. 이 목적을 위해, 열을 도입하는 것이 또한 필요할 수 있다. 혼합물은 후속적으로 용액 또는 용융물로부터 코팅된다. 용액으로부터 코팅 후, 용매는 건조 터널에서 제거되었다. 용융물로부터의 코팅을 위해, 용매는 이전에 혼합물로부터 제거된다. 하나의 바람직한 구체예에서, 용매는 상이한 또는 동일한 진공 단계에서 용매를 바람직하게 증발시켜 버리고, 공급 예열기를 가지는, 예를 들어 단일 나사 또는 트윈 나사 압출기를 사용하여 수행될 수 있는, 농축시키는 압출기에서 감압된 압력 하에 스트립트되어져 버린다(stripped off). 그 다음에 코팅은 용융 다이 또는 압출 다이를 통해 발생되고, 이 접착 필름은 요구된다면, 당겨져, 최적 코팅 두께를 달성한다.

<60> 본 발명의 추가 구체예에서, 혼합물은 용융물에서 제조된다. 이 수지의 혼합은 컴파운더 또는 트윈 나사 압출기 또는 플래네티리 롤러 압출기(planetary roller extruder)를 사용하여 수행될 수 있다.

<61> 그 다음에 코팅은 용융물로부터 다시 발생된다. 코팅은 용융 다이 또는 압출 다이를 통해 발생되며, 접착 필름은 요구되는 경우에 당겨져 최적의 코팅 두께를 달성한다.

<62> 혼합물을 위해 사용되는 백킹(backing) 물질은 당업자에 친숙한 전형적 물질, 예를 들어 필름(폴리에스테르, PET, PE, PP, BOPP, PVC, 폴리아미드), 부직물, 폼, 패브릭, 및 직물 필름, 및 또한 방출 페이퍼(글라스, HDPE, LDPE)이다. 백킹 물질은 방출 코트가 공급되어야 한다. 본 발명의 하나의 매우 바람직한 구체예에서, 방출 코트는 실리콘 방출 라커 또는 형광 방출 라커로 구성된다. 하나의 바람직한 구체예에서, 열 활성화 접착제는 방출 페이퍼에 직접적으로 코팅되고, 그 다음에 이송 테이프로서 추가로 사용된다. 상대적으로 큰 코트 두께를 생산하기 위해, 둘 이상의 층의 접착제를 함께 적층시키는 것이 이로우 수 있다. 이는 도입된 열 및 압력 하에서 특히 바람직하게 수행된다.

## <63> 실시예

### <64> 시험 모드:

### <65> 떨어트림 시험 A)(도 1 및 3 참조)

<66> 결합 영역은 2 cm<sup>2</sup>이었다. 알루미늄 1.5 mm 두께 및 2 cm 너비의 플레이트(1)를 폴리카르보네이트(PC) 플레이트(2) 2 cm 너비 및 3 mm 두께에 본 발명의 열 활성화 접착 시트(3)를 사용하여 결합시켰다.

<67> 제 1 단계에서, 열 활성화 시트 200 μm 두께를 알루미늄에 95°C 뜨거운 플레이트의 도움으로 적층 시켰다. 후속적으로, 방출 시트를 제거하였다. 시험 표본을 가열 프레스(도 3; 1=알루미늄 플레이트, 2=폴리카르보네이트 플레이트, 3=열-활성 접착 시트, 4=프레스 램(ram), 5=압력)에서 결합시켰고, 가열은 AI 측면을 통해 발생되었다. 열 활성화는 5초의 압력 시간 동안 5 bar의 압력에서 180°C 가열 프레스 램으로 수행되었다.

<68> 후속적으로 떨어트림 시험을 수행하였다(도면에서의 화살표 : 떨어트림의 방향). 50 g의 추(4)를 PC 플레이트에 부착시켰다. 전체 어셈블리를 그 다음에 상이한 높이로부터 스틸 플레이트(5) 위에 떨어트렸다. 열 활성화 시트로의 결합이 여전히 충격을 흡수할 수 있고, AI/PC 시험 표본이 떨어져 분리되지 않는 높이를 결정하였다. 시험을 추가로 상이한 온도에서 또한 수행하였다.

<69> **결합 강도 B) (도 2 및 3 참조)**

<70> 결합 강도를 동적 전단 시험에 의해 결정하였다(도 2). 결합 영역은  $2\text{ cm}^2$ 이었다. Al의 플레이트(1) 1.5 mm 두께 및 2 cm 너비를 PC 플레이트(2) 2 cm 너비 및 3 mm 두께에 본 발명의 열 활성 접착 시트(3)를 사용하여 결합시켰다.

<71> 제 1 단계에서, 열 활성 시트 200  $\mu\text{m}$  두께를 95°C 뜨거운 플레이트의 도움으로 알루미늄에 적층시켰다. 후속적으로 방출 시트를 제거하였다. 시험 표본을 가열 프레스에서 결합시켰고(도 3; 1=알루미늄 플레이트, 2=폴리카르보네이트 플레이트, 3=열-활성 접착 시트, 4=프레스 램(ram), 5=압력), Al 측면을 통해 열이 발생 되었다. 열 활성은 5초의 압력 시간 동안 5 bar의 압력에서 180°C 가열 프레스 램을 사용하여 수행하였다.

<72> 후속적으로 시험 표본을 천천히 증가되는 힘 F를 사용하여 쥘빅(Zwick machine) 머신으로 10 mm/분에서 나뉘도록 당겼다. 측정된 단위는  $\text{N/mm}^2$ 로 표현되었고, 최대 힘은 시험 표본(알루미늄 및 폴리카르보네이트)을 서로 분리함에 측정된다. 측정은 상이한 온도에서 수행되었다:

<73> -20°C, 0% 습도

<74> 23°C, 50% 습도

<75> 50°C, 50% 습도

<76> 압력 및 가열 활성 후 즉시 측정하였고, 각 온도 범위로의 순화를 약 30분 동안 기다렸다.

<77> **핸드폰 시험(C)**

<78> 열 활성 시트를 200  $\mu\text{m}$ 의 두께로 알루미늄 트림 조각을 폴리카르보네이트 핸드폰 케이스에 결합하기 위해 사용하였다. 결합 영역은 약  $4\text{ cm}^2$ 이었다. 결합을 5 초 경화 시간으로 180°C 및 5 bar에서 가열 프레스를 사용하여 수행하였다. 24시간 후 핸드폰 셀을 결합 후, -20°C로 냉각시켰다. 시험 표본을 그 다음에 이 온도에서 서로 반대로 비틀어지도록 하였다.

<79> **분자량 결정**

<80> 평균 분자량 Mw(중량 평균)을 하기 파라미터에 따라 젤 투과 크로마토그래피에 의해 측정하였다:

<81> 용리: THF/0.1부피% 트리플루오로아세트산

<82> 예비칼럼(Precolumn): PSS-SDV, 10  $\mu$ , ID 8.0 mm  $\times$  50 mm

<83> 칼럼: PSS-SDV, 10  $\mu$  선형, ID 8.0 mm  $\times$  300 mm

<84> 펌프 TSP P 100

<85> 유속: 0.5 ml/분

<86> 샘플 농도: 1.5 g/l

<87> 주입 시스템: 100  $\mu$ l 주입 볼륨의 TSP AS 3000

<88> 온도: 25°C

<89> 감지기: Shodex RI 71

<90> 톨루엔에 대하여 내부 표준으로서 측정을 수행하였다. 칼리브레이션을 칼럼의 분리 범위 내에서 폴리스티렌 표준을 사용하여; 알려진 마크 하우윅(Mark Houwink) 계수 a 및 K를 이용하여 수행하였고, 상기 폴리스티렌 칼리브레이션을 보편적인 PMMA 칼리브레이션으로 전환시켰다. 물 질량 평균 및 이의 분배를 보편적 (PMMA) 칼리브레이션에 기초하여, 컴퓨터 도움으로 스트립 방법(WinGPC 버전 6.20)에 의해 계산하였다. 기록된 모든 수치들은 "PMMA 물 질량 당량"이다.

<91> **참조예 1)**

<92> 제온으로부터의 Breon N36 C80(니트릴 고무)의 50중량%, HMTA (Rohm and Haas)의 8%로 혼합된 40중량%의 페놀산 노볼락 수지 Durez 33040 및 바켈라이트(Bakelite)로부터의 10중량%의 페놀산 레졸 수지 9610 LW를 컴파운더에서 메틸 에틸 케톤 내 30% 강도 용액으로서 제조하였다. 반죽(kneading) 시간을 20 시간이었다. 열 활성 접

착제는 후속적으로 용액으로부터 글라신 방출 페이퍼 상에 코팅되었고, 10분 동안 100℃에서 건조되었다. 건조 후 코팅 두께는 100  $\mu\text{m}$  이었다. 두 개의 이러한 플라이즈(plie)를 100℃에서 롤 적층기를 사용하여 그 다음에 함께 적층시켰다. 그 후에 코팅 두께는 200  $\mu\text{m}$ 였다.

#### <93> 참조예 2)

제온으로부터의 50중량%의 Nipol N1094-80(니트릴 고무), 8%의 HMTA (Rohm and Haas)로 혼합된 페놀산 노볼락 수지 Durez 33040의 40중량% 및 베이클라이트(Bakelite)로부터의 10 중량%의 페놀산 레졸레 수지 9610 LW를 킴 파운더로 메틸 에틸 케톤에서 30% 강도 용액으로서 제조하였다. 반죽 시간은 20 시간이었다. 열 활성화 접착제는 후속적으로 용액으로부터 글라신 방출 종이 상에 코팅되었고, 100℃에서 10분 동안 건조시켰다. 건조 후 코팅 두께는 100  $\mu\text{m}$ 였다. 두 개의 이 플라이즈(plies)를 그 다음에 100℃에서 롤 적층기를 사용하여 함께 적층시켰다. 그 후에 코팅 두께는 200  $\mu\text{m}$ 였다.

#### <95> 실시예 3)

제온으로부터의 Nipol 40-5 (니트릴 고무)의 17중량%, 제온으로부터의 Breon N33C50 (니트릴 고무)의 17중량%, 제온으로부터의 Nipol 1034-60 (니트릴 고무)의 16중량%, 8%의 HMTA (Rohm and Haas)와 혼합된 페놀산 노볼락 수지 Durez 33040 및 바켈라이트(Bakelite)로부터의 10중량%의 페놀산 레졸 수지 9610 LW를 파운더로 메틸 에틸 케톤에서 30% 강도 용액으로서 제조하였다. 반죽 시간은 20 시간이었다. 열 활성화 접착제를 후속적으로 용액으로부터 글라신 방출 종이 상에 코팅시켰고, 100℃에서 10분 동안 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100  $\mu\text{m}$ 였다. 두 개의 이러한 플라이즈를 그 다음에 100℃에서 롤 적층기를 사용하여 함께 적층시켰다. 그 후에 코팅 두께는 200  $\mu\text{m}$ 였다.

#### <97> 실시예 4)

제온으로부터의 10중량%의 Nipol 40-5 (니트릴 고무), 제온으로부터의 15중량%의 Breon N33C50 (니트릴 고무), 제온으로부터의 30중량%의 Nipol 1034-60 (니트릴 고무), 8%의 HMTA (Rohm and Haas)와 혼합된 45중량%의 페놀산 노볼락 수지 Durez 33040 및 바켈라이트(Bakelite)로부터의 10중량%의 페놀산 레졸 수지 9610 LW를 파운더로 메틸 에틸 케톤에서 30% 강도 용액으로서 제조하였다. 반죽 시간은 20 시간이었다. 열 활성화 접착제를 후속적으로 용액으로부터 글라신 방출 종이 상에 코팅시켰고, 100℃에서 10분 동안 건조시켰다. 건조 후의 코팅 두께는 100  $\mu\text{m}$ 였다. 두 개의 이러한 플라이즈를 그 다음에 100℃에서 롤 적층기를 사용하여 함께 적층시켰다. 그 후에 코팅 두께는 200  $\mu\text{m}$ 였다.

#### <99> 결과:

본 발명의 열 활성화 접착제 시트 3 및 4를 동일한 방법으로 두 개의 참조예 1 및 3와 함께 시험하였다. 참조예 1은 높은 아크릴로니트릴 분획(36%)을 가지는 니트릴 고무에 기초된 열 활성화 시트를 나타낸다. 참조예 2는 낮은 아크릴로니트릴 분획(23%)을 가지는 니트릴 고무에 기초된다. 모든 실시예들은 예를 들어 핸드폰의 제조에서 자주 발생하는 적용인 폴리카르보네이트(PC)에 알루미늄을 결합하는 동일한 경화 조건 하에서 사용되었다. 접착성 결합 후에, 표본은 떨어트림 시험을 받도록 하였다. 결과는 표 1에 있다. 각 떨어트림 높이는 cm로 되어 있다.

표 1

실시예	상온에서 시험 방법 A	-20℃에서 시험방법 A
참조예 1	> 150 cm	8 cm
참조예 2	> 150 cm	15 cm
3	> 200 cm	70 cm
4	> 200 cm	80 cm

표 1로부터 본 발명의 실시예 3 및 4는 -20℃에서 훨씬 더 우수한 내 충격 민감성을 가지는 것이 명백하며, 가능한 더 높은 떨어트림 높이에서 차례로 반영된다. 상온에서, 모든 실시예들은 높은 충격 강도를 보여준다.

더구나, 결합 강도를 상이한 온도에서 실시예들에 대해 측정하였다. 다시, 결합/경화 조건은 모든 실시예에 대해서 일정하게 유지하였다. 결과는 표 2에 있다.

표 2

실시예	상온에서 시험 방법	+50℃에서 시험 방법 A	-20℃에서 시험 방법 B
참조예 1	4.3 N/mm <sup>2</sup>	1.5 N/mm <sup>2</sup>	4.8 N/mm <sup>2</sup>
참조예 2	3.9 N/mm <sup>2</sup>	1.0 N/mm <sup>2</sup>	5.5 N/mm <sup>2</sup>
3	3.9 N/mm <sup>2</sup>	0.8 N/mm <sup>2</sup>	7.0 N/mm <sup>2</sup>
4	4.1 N/mm <sup>2</sup>	0.8 N/mm <sup>2</sup>	7.3 N/mm <sup>2</sup>

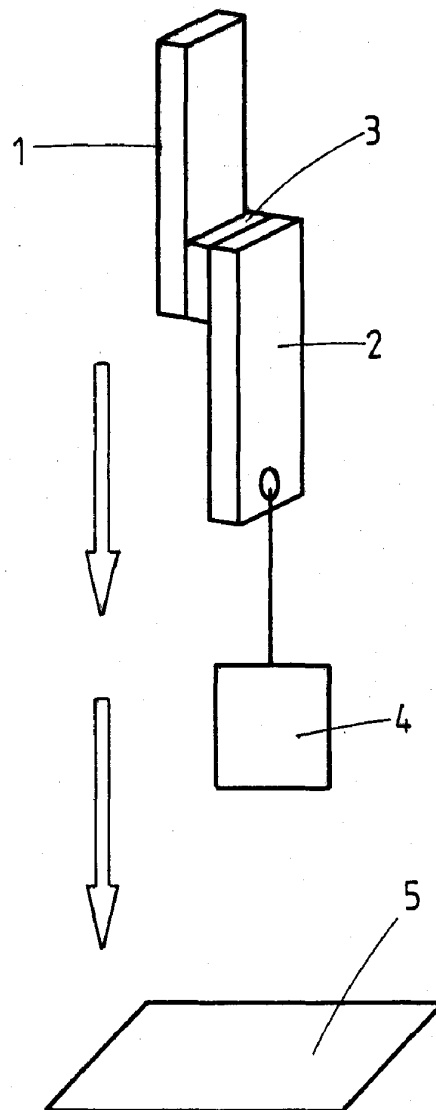
표 2로부터, 특히 낮은 온도에서 결합 강도는 본 발명의 실시예 3 및 4에 있어서 가장 강함이 명백하다. 이는 두드러진 낮은 온도 충격 강도와 함께, 본 발명은 훨씬 더 우수한 낮은 온도 특성을 보여준다는 사실을 예시한다.

상온 및 +50℃에서, 참조예 1이 가장 높은 값을 가지며, 이는 이 실시예가 높은 아크릴로니트릴 분획을 가지는 니트릴 고무에 단지 기초되며 그래서 동적 전단 시험에서 가장 낮은 흐름 특성을 보여주기 때문이다. 이것과 본 발명의 실시예 3과 4 사이에 차이 및 이것과 참조예 2와의 차이는 그러나 상대적으로 작다.

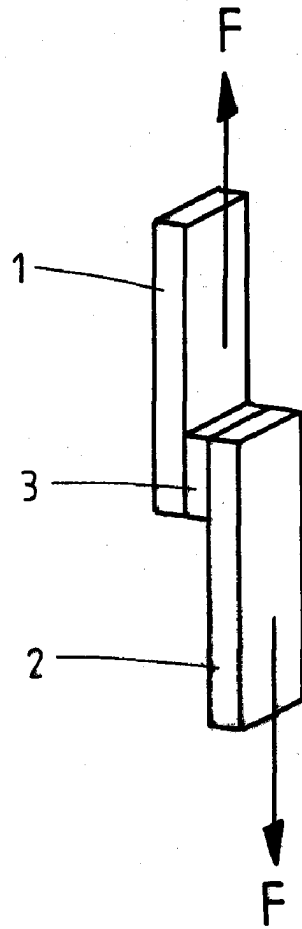
최종 시험에서, 핸드폰 셀을 실제 시험에 관련되게 하기 위해 알루미늄 트림 조각에 결합시켰다. 핸드폰 셀을 그 다음에 -20℃에서 비틀었다. 참조예 1 및 2의 경우에, 결합은 매우 쉽게 열렸다. 본 발명의 실시예 3 및 4는 대조적으로 문제 없이 낮은 온도에서 비틀어질 수 있었고, 따라서 낮은 온도에서 훨씬 우수한 접착 성능을 보여준다. 상온에서, 대조적으로 모든 4 개의 실시예는 문제 없는 성능 및 높은 수준의 접착을 보여주었다.

도면

도면1



도면2



도면3

