

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) . Int. Cl.<sup>6</sup>  
 B32B 3/30

(45) 공고일자 2005년08월03일  
 (11) 등록번호 10-0505207  
 (24) 등록일자 2005년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-7003477	(65) 공개번호	10-2000-0052689
(22) 출원일자	1999년04월21일	(43) 공개일자	2000년08월25일
번역문 제출일자	1999년04월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/015125	(87) 국제공개번호	WO 1998/17466
국제출원일자	1997년08월28일	국제공개일자	1998년04월30일

## (81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨, 가나,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/735,724 1996년10월23일 미국(US)  
 08/879,897 1997년06월20일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니  
 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3эм 센터

(72) 발명자 타카르비 말브이  
 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

에버 래르츠 앤 버트아이  
 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인 나영환  
 김성기

심사관 : 오정아

## (54) 가요성의 재귀반사성 시트 재료를 포함하는 물품

### 요약

본 발명의 물품은 (a) 표면 에너지가 45 dyne/cm<sup>2</sup> 이하인 곡선형의 기판, (b) 가요성의 재귀반사성 시트 재료 및 (c) 상기 시트 재료를 상기 곡선형의 기판에 부착하기 위한 가교화되고 접착성이 부여된 감압성 접착제를 포함한다. 상기 접착제는 (i) 비3차 알킬 알콜의 제1 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 및 이들의 혼합물, 탄소 원자 수 약 4 내지 약 12개를 포함하는 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 단량체 약 65 내지 약 99 중량부(단독 중합체로서 유리 전이 온도는 -25°C 미만임); (ii) 성분 (i)의 단량체(들)와 공중합될 수 있는 극성 단량체 약 1 내지 약 10 중량부; (iii) 알킬 아크릴레이트, N-알킬 아크릴아미드 및 이의 배합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 임의의 성분으로서 성분 (i) 및 (ii)와 공중합될 수 있는 비극성 에틸렌계 불포화 단량체(단독 중합체의 용해도 변수는 10.50 이하이고, Tg는 15°C 이상임) 0 내지 약 25 중량부; (iv) 상기 성분들 (i), (ii) 및 (iii)의 총 중량을 기준으로 접착성 부여제 약 1 내지 약 65 중량부; 및 (v) 임의의 성분으로서 상기 성분들 (i), (ii) 및 (iii)의 총 중량을 기준으로 가교결합제 0 내지 약 1 중량부를 포함한다. 본 발명의 또 다른 구체예는 괴상 UV 중합 반응을 이용하여 본 발명의 물품을 제조하는 것이다.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 표면 에너지가 낮은 곡선형의 기판, 가요성의 재귀반사성 시트 재료 및 감압성 접착제 총을 포함하는 재귀반사성 물품에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 우수한 저온 특성, 특히 표면 에너지가 낮은 곡선형 기판에 접착하는 데 적합한 가교화되고 접착성이 부여된 아크릴 접착제에 관한 것이다.

#### 배경기술

재귀반사 물질은 입사광을 광원을 향하여 되돌려 반사시키는 성질을 갖는다. 이러한 유리한 성질은 각종 물품에 재귀반사성 시트 재료를 광범위한 용도로 사용할 수 있도록 유도한다. 재귀반사성 시트 재료는 평면형의 비가요성 물품, 예컨대 도로 표지 및 바리케이트에 매우 흔히 사용된다. 그러나, 이러한 시트 재료를 불규칙 표면 또는 곡선형 표면에 사용할 필요성이 종종 있다. 예를 들면, 재귀반사성 시트 재료는 교통 관리 시설, 예컨대 트래픽 콘, 폴, 배럴(드럼), 튜브 또는 노즈 콘 등의 불규칙한 표면에 부착되거나 또는 차량 범퍼라든지 훑받이 판에 부착될 수 있는데, 이들은 시트 재료를 원주가 변화되는 곡선형 표면에 부착할 필요가 있다. 하부 표면이 불규칙하거나 또는 곡선형인 경우에, 재귀반사성 시트 재료는 재귀반사 성능을 희생함이 없이도 양호한 적합성과 가요성을 갖는 것이 바람직하다.

하부 기판이 재귀반사성 시트 재료와는 다른 비율로 팽창 및 수축하는 경우가 있을 수 있다. 예를 들어, 온도 강하가 40°C(104°F)가 되는 경우에, 저밀도 폴리에틸렌 배럴 등의 교통 관리 시설은 20°C에서의 선형 열팽창 계수  $200 \times 10^{-6}$ (m/mK)을 기준으로 약 0.80% 수축한다. 동일한 온도 변화에 대하여, 폴리카르보네이트 총을 갖는 재귀반사성 시트 재료는 20°C에서의 선형 열팽창 계수  $57 \times 10^{-6}$ (m/mK)을 기준으로 약 0.23% 수축한다. 따라서, 배럴은 재귀반사성 시트 재료보다 거의 3.5 배 더 수축한다. 그 결과, 재귀반사성 시트 재료가 배럴 밖으로 감싸여 있기 때문에, 종래의 시트 재료는 온도 변화에 반응하여 주름이 생기고 배럴에서 들뜨게 될 수 있다. 이러한 경우에, 재귀반사성을 저하시키지 않으며 기판으로부터 들뜨는 일이 없이, 열팽창 및 열수축의 차이를 수용할 수 있는 재귀반사성 시트 재료가 바람직하다. 또한, 시트 재료와 배럴 사이에 존재하는 접착제는 이러한 열팽창과 열수축의 차이를 수용하는 것이 바람직하다.

교통 관리 시설 및 차량 부품은 표면 에너지가 낮은 불규칙한 표면 또는 곡선형 표면을 갖는 일이 흔히 있다. 그 외에도, 이들 기판은 기후, 온도 변화 및 차량으로부터 충격을 받을 수 있다. 재귀반사성 시트 재료와 이 시트 재료를 기판에 부착하기 위하여 사용된 접착제 둘다는 이러한 제한에도 불구하고 우수한 성능을 갖는 것이 바람직하다.

재귀반사성 시트 재료는 통상 두 가지 종류로 구분되는데, 그 하나는 미소구계 시트 재료이고, 또 하나는 입방체 모서리형 시트 재료이다.

미소구계 시트 재료는 당해 기술 분야에서 "비드형" 시트 재료로 알려져 있고, 다수의 미소구가 사용되며, 이들은 통상 결합제 층에 적어도 부분적으로 매립되고, 입사광을 재귀반사시키는 관련 검경 또는 확산 반사 물질(예를 들면, 안료 입자, 금속 플레이크 또는 증기 코트 등)을 갖는다. 상기 미소구는 서로 이격되어 있으므로 구부릴 수 있는 시트 재료의 성능은 크게 방해받지 않는다. 이러한 재귀반사체의 예가 미국 특허 제3,190,178호(McKenzie), 제4,025,159호(McGrath) 및 제5,066,098호(Kult)에 기재되어 있다.

입방체 모서리형 시트 재료는 통상 상호 연결된 다수의 경질 입방체 모서리 부재를 사용하여 입사광을 재귀반사시킨다. 다양한 종류의 가요성 입방체 모서리형 시트 재료가 당해 분야에 알려져 있다. 미국 특허 제3,992,080호(Rowland), 미국 특허 제4,576,850호(Martens) 또는 미국 특허 제5,450,235호(Smith 등) 참조.

표면 에너지가 낮은 기판에 대한 접착력이 양호한 다수의 감압성 접착제(PSA)가 당해 기술 분야에 알려져 있으며, 이들의 예로는 고무계 접착제, 점착성이 부여된 KRATON<sup>TM</sup>, 비극성 아크릴레이트, 점착성이 부여된 아크릴 및 폴리알파올레핀을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

그러나, 이들 접착제가 모두 저온에서 화학 약품 및 기타 도로 오염물에 노출된 후에 곡선형 기판(특히, 팽창 및 수축된 기판)에 대하여 만족스러운 접착 성능을 나타내고, 만족스러운 내후성을 갖는 것은 아니다.

접착제의 열화에 기인하여 가요성 시트 재료는 탈적층, 뒤틀림 및 심지어 이탈(pop-off)이 흔히 일어난다. 따라서, 이러한 단점에도 불구하고 적당한 성능의 접착제를 갖는 물품이 유리하다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 개요

본 발명은 표면 에너지가 낮은 곡선형 기판, 가요성의 입방체 모서리형 시트 재료 및 감압성 접착제 층을 포함하는 재귀반사성 물품 및 이러한 물품의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 물품은 (a) 표면 에너지가 45 dyne/cm<sup>2</sup> 이하인 곡선형의 기판, (b) 가요성의 재귀반사성 시트 재료 및 (c) 상기 시트 재료를 상기 곡선형의 기판에 부착시키기 위한 가교화되고 점착성이 부여된 감압성 접착제를 포함한다. 상기 접착제는 (i) 비3차 알킬 알콜(상기 알킬기는 탄소 원자 수가 약 4 내지 약 12 개이다)의 제1 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 단량체(단독 중합체로서 유리 전이 온도는 -25°C 미만임) 약 65 내지 약 99 중량부; (ii) 성분 (i)의 단량체(들)와 공중합할 수 있는 극성 단량체 약 1 내지 약 10 중량부; (iii) 필요에 따라, 알킬 아크릴레이트, N-알킬 아크릴아미드 및 이들의 배합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 성분 (i) 및 (ii)와 공중합할 수 있는 비극성 에틸렌계 불포화 단량체(단독 중합체의 용해도 매개변수는 10.50 이하이고, Tg는 15°C 이상임) 0 내지 약 25 중량부; (iv) 상기 성분들 (i), (ii) 및 (iii)의 총 중량을 기준으로 점착성 부여제 약 1 내지 약 65 중량부; 및 (v) 필요에 따라 상기 성분들 (i), (ii) 및 (iii)의 총 중량을 기준으로 가교결합제 0 내지 약 1 중량부를 포함한다.

곡선형 기판의 예로는 교통 포스트[곡률 반경이 약 0.025 미터(1 인치)임], 배럴[곡률 반경이 약 0.23 미터(9 인치)임], 노즈 콘[곡률 반경이 약 0.91 미터(3 피트)임] 및 철도 차량[곡률 반경이 약 1.5 미터(5 피트)임]을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다. 곡률은 원호 길이에 대한 곡선 방향의 변화율의 크기이다. 한 지점에서의 곡률 반경은 그 지점에서 곡률의 역수이다(*Calculus and Analytical Geometry*, Thomas, 4판, Addison Wesley 참조). 본 발명의 곡선형 기판은 1 이상의 곡률 반경을 가질 수 있다. 예를 들면, 트래픽 콘의 곡률 반경은 방향에 따라 달라진다. 본 발명의 곡선형 기판은 약 2.5 cm(1 인치) 내지 약 1.5 미터(5 피트)의 곡률 반경을 갖는 것이 바람직하다.

가요성 시트 재료는 미소구계 또는 입방체 코너형 중 하나일 수 있고, 기판의 표면에 잘 맞도록 충분한 가요성과 정합성을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 또 다른 구체예는 UV 별크 중합 반응을 이용하여 본 발명의 물품을 제조하는 방법이다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 감압성 접착제 층(14)을 사용하여 표면 에너지가 낮은 곡선형 기판(16)에 부착시킨 재귀반사성 시트 재료(12)를 포함하는 본 발명 물품의 단면 확대도이다.

상기 도면은 척도가 아니며, 단지 예시용으로 제시한 것으로 이들에 의해 제한되는 않는다.

### 구체예를 예시하기 위한 상세한 설명

본 발명은 가요성의 재귀반사성 시트 재료, 표면 에너지가 낮은 곡선형의 기판 및 상기 기판에 가요성 시트 재료를 부착하기 위한 접착제를 포함하는 물품을 제공한다.

본 발명의 접착제는 가요성 시트 재료가 "강성" 배킹을 갖추며, 상기 기판이 곡선형이며 표면 에너지가 낮더라도 시트 재료와 기판 사이에 양호한 접착력을 제공한다. 또한, 본 발명의 물품은 열팽창 및 열수축을 수용하고, 심한 기후에 대한 내성이 있고, 차량에 의한 충격 내성이 있으며, 양호한 저온 도포성 및 성능을 갖는 접착제를 포함하는 것이 바람직하다. 일부 실험실 조건 하에서 낮은 표면 에너지를 갖는 표면에 대하여 양호한 성능을 나타내는 접착제(예를 들면, 고무계 접착제, 접착성이 부여된 KRATON<sup>TM</sup>, 폴리알파올레핀계 접착제, 비극성 아크릴레이트계 접착제, 접착성이 부여된 아크릴 접착제 등)가 모두 이러한 규정을 만족하는 것은 아니다.

구부러지는 성질의 기판은 높은 전단 강도를 갖는 접착제를 필요로 한다. 높은 전단 강도는 극성 단량체 상호작용, 가교결합 또는 이들의 조합에 의해 얻어질 수 있다. 또한, 강성 시트 재료는 곡선형 기판에 대한 전단 필요치에 영향을 미칠 수 있다. 본 발명의 가요성 시트 재료는 비교적 강성 배킹을 가질 수 있다. 예를 들어, 밀봉층 또는 배킹층은 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함할 수 있다.

본 발명의 물품은 오목하거나 또는 볼록한 기판일 수 있다.

시트 재료는 단부들이 만나도록 접목 또는 겹치거나 단부들이 서로 접촉되지 않도록 배치될 수 있다. 1 장 이상의 시트 재료를 기판에 부착할 수 있다. 시트 재료의 배치에 무관하게, 시트 재료와 기판 사이의 열팽창 계수의 차이는 여전히 중요한 인자로 남는다.

기판은 낮은 표면 에너지를 갖기 때문에, 낮은 결합 모듈러스가 요망된다. 본 명세서에서 저 에너지 표면이란 낮은 극성과 낮은 임계 표면 장력(약 45 dyne/cm<sup>2</sup> 미만, 바람직하게는 40 dyne/cm<sup>2</sup> 미만임)을 나타내는 표면으로 정의된다.

접착성 부여제 및 가소제는 통상 접착제에 첨가되어 표면의 수화성을 개선시킨다. 예를 들어, 로진 에스테르, 테르펜 폐놀 수지 또는 탄화수소 수지 등의 상용성과 안정성이 있는 접착성 부여제를 접착제에 첨가할 수 있다. 접착성 부여제를 사용함으로써 실온에서의 접착성 뿐만 아니라, 저속[즉, 0.3 미터/분(12 인치/분)]에서 박리력으로 측정한 결합 강도가 현저히 개선되더라도, 이들 접착성 부여제를 혼입시키면 PSA의 유리 전이 온도가 상승되어 저온 성능 및 저온 도포성은 감소된다. 가소제는 박리 강도를 감소시키지 않고도 결합을 향상시키는 경향이 있다.

또한, 다량의 접착성 부여제 또는 가소제를 PSA에 첨가하면, 접착제 전단 강도의 손실 및 응집 강도의 손실이 관찰된다. 게다가, 일부 접착성 부여제는 접착제의 내후성에 영향을 미칠 수 있다.

양호한 저온 도포성 및 성능이 본 발명에 유용한 접착제에 요망된다. PSA는 약 -1 내지 4°C(30 내지 40°F) 범위의 온도에서 곡선형 기판에 도포될 수 있는 것이 바람직하다. 고함량의 극성 단량체는 저온 성능(예를 들면, 충격 및 접착성)에 영향을 미친다. 본 발명의 접착제는 약 -7°C 내지 -1°C(20 내지 30°F) 이상, 더욱 바람직하게는 약 -17°C(0°F) 이상에서 양호한 냉간 충격성을 갖는 것이 바람직하다. 냉간 충격 성능은 소정 온도에서 차량 이동 속도 88.5 km/시(55 mph)로 본 발명의 물품을 충격시킴으로써 평가한다.

본 발명에 유용한 접착제의 유리 전이 온도는 DMA(동적 기계 분석)로 측정시 통상 약 0°C 내지 약 -40°C이고, 바람직하게는 약 -15°C 내지 약 -30°C이다. 상기 바람직한 범위에서 T<sub>g</sub>는 접착제가 양호한 박리 강도와 양호한 저온 특성을 갖도록 한다.

본 발명의 물품은 극단적인 온도, 대기 오염제, 도로 염 및 적외선, 가시광선 및 자외선 등의 심한 기후에 노출된다. 아크릴 PSA는 우수한 옥외 내구성을 나타내는 반면, 고무계 PSA는 탄화수소 탄성중합체의 화학적 불포화에 기인한 불량한 자외선 및 산화 안정성을 나타낸다.

본 발명의 가교화되고 접착성이 부여된 아크릴 접착제는 놀랍게도 이들 규정 전부를 만족하는 반면, 저 에너지 표면에 대하여 통상 양호한 성능을 갖는 다른 접착제는 하나 이상의 성능이 부족하다.

## 감압성 접착제

표면 에너지가 낮은 곡선형의 기판에 가요성의 시트 재료를 접착하기 위하여 접착제를 사용한다. 본 발명에 유용한 접착제는 감압성 접착제이다. 통상, 입방체 코너형 시트 재료에 있어서, 접착제는 밀봉 부재의 한면에 적층된다. 미소구계 시트 재료에 있어서, 접착제는 배킹 중 한 면에 적층된다.

본 발명의 접착제는 표면 에너지가 낮은 곡선형의 중합체성 기판에 양호한 접착력, 내후성 및 저온 성능 및 도포성을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 접착제는 가교화되고 접착성이 부여된 아크릴 감압성 접착제이다.

## 아크릴산 에스테르 및 메트(아크릴)산 에스테르

본 발명의 접착제에 유용한 아크릴 공중합체는 약 65 내지 약 99 중량부, 바람직하게는 약 78 내지 약 98 중량부, 더욱 바람직하게는 약 95 내지 약 98 중량부의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 유용한 아크릴 공중합체는 비3차 알킬 알콜(상기 알킬기는 탄소 원자 수가 4 개 내지 12 개이다)의 제1 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1 종 이상의 단량체를 포함한다. 이러한 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테는 일반적으로 단독 중합체로서 유리 전이 온도가 약 -25°C 이하이다. 다른 공단량체에 비해 상기 단량체를 고함량으로 사용하는 것이 저온에서 PSA에 더 우수한 접착성을 제공한다.

바람직한 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체의 예로는 n-부틸 아크릴레이트(BA), n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트(IOA), 이소옥틸 메타크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

특히 바람직한 아크릴레이트의 예로는 이소옥틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 들 수 있다.

## 극성 단량체

카르복실산 등의 저함량(통상, 약 1 내지 약 10 중량부, 바람직하게는 약 2 내지 약 7 중량부, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 5 중량부)의 극성 단량체를 사용하여 감압성 접착제의 응집 강도를 증가시킬 수 있다. 고함량의 이들 극성 단량체는 접착성을 감소시키고, 저온 특성을 저하시키는 경향이 있다.

유용한 공중합성 산성 단량체의 예로는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 숀폰산 및 에틸렌계 불포화 인산으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다. 이러한 화합물의 예로는 아크릴산(AA), 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로토산, 시트라콘산, 말레산, β-카르복시에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트 등 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 들 수 있다.

다른 유용한 공중합성 단량체의 예로는 아크릴아미드, N,N-디알킬 치환 아크릴아미드, N-비닐 락탐 및 N,N-디알킬아미노알킬 아크릴레이트를 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다. 예시적인 예로는 N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 아크릴레이트, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐 등 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

## 비극성 에틸렌계 불포화 단량체

비극성 에틸렌계 불포화 단량체는 단독 중합체의 용해도 변수를 폐도르스(Fedors) 방법(*Polymer Handbook*, Bandrup and Immergut 참조)으로 측정했을 때 10.50 이하이고, Tg는 15°C 이상인 단량체이다. 상기 단량체의 비극성 성질은 접착제의 저 에너지 표면 접착력을 개선시키는 경향이 있다. 이들 비극성 에틸렌계 불포화 단량체는 알킬 아크릴레이트, N-알

킬 아크릴아미드 및 이들의 배합물로 이루어진 군 중에서 선택된다. 이들의 예로는 3,3,5-트리메틸시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드 또는 이들의 배합물을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

선택적으로 비극성 에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 25 중량부를 첨가할 수 있다.

### 첨착성 부여제

표면 에너지가 낮은 표면에 대하여 높은 결합 특성을 얻기 위하여, 아크릴 감압성 접착제에 가장 널리 사용되는 첨착성 부여제로는 테르펜 폐놀류, 로진, 로진 에스테르, 가수소화 로진의 에스테르, 합성 탄화수소 수지 및 이들의 배합물을 들 수 있다.

가수소화 로진 에스테르 및 가수소화 C<sub>9</sub> 방향족 수지가 바람직한 첨착성 부여제인데, 그 이유는 높은 수준의 "첨착성", 옥외 내구성, 내산화성 및 아크릴 PSA의 후경화의 제한 방지를 비롯한 유리한 성능 때문이다.

첨착성 부여제는 비3차 알킬 알콜의 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르, 극성 단량체 및 비극성 에틸렌계 불포화 단량체 100 부당 약 1 내지 약 65 부로 첨가되어 소정 "첨착성"을 얻을 수 있다. 그러나, 첨착성 부여제는 통상 비3차 알킬 알콜의 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르, 극성 단량체 및 비극성 에틸렌계 불포화 단량체 100 부당 약 1 내지 약 50 부의 농도로 첨가된다. 바람직하게는, 비3차 알킬 알콜의 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르, 극성 단량체 및 비극성 에틸렌계 불포화 단량체 100 부를 기준으로 첨착성 부여제 약 15 내지 약 50 부가 첨가된다. 그러나, 첨착성 부여제의 첨가는 전단 또는 응집 강도를 감소시키고, 저온 성능이 불량한 아크릴 PSA의 Tg를 상승시킬 수 있다.

### 가교결합제

아크릴 감압성 접착제의 전단 또는 응집 강도를 증가시키기 위하여, 일반적으로 가교결합 첨가제를 PSA에 첨가한다. 두 가지 주된 종류의 가교결합 첨가제를 일반적으로 사용한다. 제1 가교결합 첨가제는 다작용성 아지리딘 등의 열적 가교결합 첨가제이다. 첨가제의 한 예로는 1,1'-(1,3-페닐렌 디카르보닐)-비스-(2-메틸아지리딘)(CAS No. 7652-64-4)이 있고, 이것은 본 명세서에서 "비스아미드"로 지칭된다. 이러한 화학적 가교결합제는 중합 반응 이후에 용매에 PSA에 첨가되고, 코팅된 접착제의 오븐 건조 중에 열에 의해 활성화된다.

다른 구체예에서, 가교결합 반응을 수행하기 위하여 자유 라디칼에 의존하는 화학적 가교결합제를 사용할 수 있다. 이러한 시약의 예로는 과산화물을 들 수 있고, 이는 자유 라디칼의 제공원으로서 작용한다. 충분히 가열되는 경우에, 이들 전구체는 중합체의 가교결합 반응을 일으키는 자유 라디칼을 발생시킨다. 일반적인 자유 라디칼 발생 시약은 벤조일 퍼옥시드이다. 자유 라디칼 발생제는 단지 소량이 필요하지만, 가교결합 반응을 완결하기 위해서는 비스아미드 반응 시약의 경우에 필요한 온도보다 더 높은 온도를 필요로 한다.

두번째 종류의 화학적 가교결합제는 고강도 자외선(UV) 광에 의해 활성화되는 감광성 가교결합제이다. 핫 멜트 아크릴 PSA에 사용되는 통상의 두가지 감광성 가교결합제는 벤조페논 및 4-아크릴옥시벤조페논이고, 이들은 PSA 중합체에 공중합된다. 용액 중합체에 후-첨가되고 UV 광에 의해 활성화될 수 있는 다른 광가교결합제는 트리아진, 예컨대 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시-페닐)-s-트리아진이다. 이들 가교결합제는 중합 수은등 또는 UV 흑광 등의 인공 제공원으로부터 발생된 UV 광에 의해 활성화된다.

메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(유니온 카바이드 케미칼 앤드 플라스틱스 캄파니에서 상표명 "실란 A-174"로 시판함), 비닐디메틸에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리페녹시실란 등을 비롯한 모노에틸렌계 불포화 모노알콕시, 디알콕시 및 트리알콕시의 실란 화합물과 같은 가수분해성의 자유 라디칼 공중합성 가교결합제 역시 유용한 가교결합제이다.

가교결합제는 아크릴산 또는 메트(아크릴)산 에스테르, 극성 단량체 및 비극성 에틸렌계 불포화 단량체의 100 중량부를 기준으로 통상 0 내지 약 1 중량부로 존재한다.

열, 수분 또는 감광성 가교결합제 외에도, 감마선 또는 e-빔 방사선 등의 고 에너지 전자기 방사선을 사용하여 가교반응을 일으킬 수 있다. 이러한 경우에, 가교결합제[즉, 성분 (v)]는 필요치 않다.

## 기타 첨가제

아크릴 감압성 접착제는 우수한 산화 안정성을 갖기 때문에, 산화방지제 및 UV 광 흡수제 등의 첨가제는 일반적으로 필요치 않다.

소량의 열 안정화제를 핫 멜트 아크릴 PSA에 사용하여 처리 공정 중의 열 안정성을 증가시킬 수 있다.

## 가소제

임의로, 저함량의 가소제(즉, 10 중량부 미만)를 접착성 부여제와 함께 사용하여  $T_g$ 를 조절함으로써 접착제의 박리 성능 및 저온 성능을 최적화할 수 있다. 본 발명의 접착제에 첨가될 수 있는 가소제는 다양한 시판 물질로부터 선택될 수 있다. 각각의 경우에, 첨가된 가소제는 제제에 사용되는 접착성이 부여된 아크릴 PSA와 상용성이 있어야만 한다. 대표적인 가소제로는 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르, 디알킬 아디페이트, 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트, t-부틸페닐 디페닐 포스페이트, 디(2-에틸헥실)아디페이트, 틀루엔슬忿아미드, 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 폴리에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 폴리옥시프로필렌 아릴 에테르, 디부톡시에톡시에틸 포르말 및 디부톡시에톡시에틸 아디페이트를 들 수 있다.

## 중합 반응법

본 발명에 유용한 접착제는 통용되는 자유 라디칼 중합 반응법에 의해 중합될 수 있다.

예를 들어, 성분들 (i), (ii), (iii) 및 필요에 따라 (iv) 및 (v)는 교반기, 온도계, 응축기, 첨가 깔대기 및 서모워치(thermowatch)가 장착된 4구 반응 용기에 투입할 수 있다. 이어서, 응축된 열적 자유 라디칼 개시제 용액을 첨가 깔대기에 첨가한다. 그후, 반응 용기와 첨가 깔대기 및 이들의 내용물 전체를 질소로 세정하여 불활성 대기를 형성시킨다. 세정한 후에, 용기내에 담긴 용액을 개시제의 활성화 온도로 가열하고, 개시제를 깔대기로 첨가한 다음, 혼합물을 반응 진행 중에 교반한다.

또 다른 중합 반응법은 100% 고체 단량체 혼합물을의 2단계 자외선 개시 중합 반응이다. 먼저, 저점도 단량체를 적당한 비율로 혼합하고, 광개시제를 상기 혼합물에 첨가한다. 이 혼합물을 질소로 세정하여 용존 산소를 제거한다. UV 광에 단시간 노출시켜 쉽게 코팅될 수 있는 중간 정도의 점도를 지닌 부분 중합된 시럽을 얻는다. 추가의 광개시제 및 가교결합제를 시럽에 첨가한다. 이어서, 상기 시럽을 소정 두께, 통상 약 0.01 내지 약 0.25 밀리미터(0.5 내지 약 10 mil)로 ( $O_2$ 를 차단하면서) 코팅한다. 코팅 공정 중에, 상기 시럽을 일련의 저강도 UV 광에 추가로 노출시켜 접착제의 중합 반응 및 가교반응을 완결시킨다.

별법으로, 압출기로 코팅할 수 있는 접착제를 얻는 중합 반응법을 사용할 수 있다. 이러한 방법에서, 플라스틱 용기에 단량체들과 광개시제(즉, 전구체) 및 임의로 접착성 부여제, 가교제 및 가소제를 충전하고, 그 외에도 중합체가 압출될 수 있도록 중합 반응 이후에 충분히 낮은 분자량을 유지하도록 사슬 전달제를 첨가한다. 상기 용기 물질은 통상 에틸렌-비닐 아세테이트, 에틸렌-아크릴산, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부타디엔 및 이오노머성 필름으로 이루어진 군 중에서 선택된다. 충전된 용기는 저강도 UV(방사선 강도 1 내지 2 mW/cm<sup>2</sup>)에 노출시켜서, 용기 내부에 중합된 조성물을 생성시킨다. 이어서, 상기 용기 및 내용물을 압출기에 공급하는데, 이 때 용기는 물리적으로 분산되고, 기타 성분들(예를 들면, 접착성 부여제)이 첨가되고 용융 혼합될 수 있다. 얻어진 용융 조성물은 라이너 위에 핫 멜트 코팅되어 그속에 소량의 용기 물질, 통상 3 중량% 이하를 갖는 고분자량 PSA를 포함하는 조성물이 산출된 후에, UV 또는 e-빔에 노출시켜 접착제를 가교결합시킨다.

반응성 압출가공, 예컨대 미국 특허 제4,619,979호 및 제4,843,134호(둘다 Kotnour 등)에 기재된 연속 자유 라디칼 중합 반응 방법을 이용하여 본 발명에 유용한 PSA를 제조할 수 있다. 반응성 압출 가공은 중합 반응이 UV 방사선 이외의 열적 수단에 의해 개시되는 무용매 기술이다. 개시제와 함께 단량체들을 압출기에 공급한다. 압출기의 온도를 변화시켜 중합 반응을 제어한다. 쇄 전이제를 첨가하여 분자량을 조절하고 젤 형성을 방지한다. 압출기의 단부에서 얻어진 접착제는 UV 광 또는 e-빔 중 하나에 의해 핫 멜트 코팅되고 경화되어 이들의 응집 강도가 개선된다.

## 가요성의 재귀반사성 시트 재료

본 발명의 물품은 가요성 시트 재료를 포함한다. 이러한 가요성 시트 재료는 미소구계이거나 또는 입방체 모서리형일 수 있다. 적당한 가요성의 재귀반사성 시트 재료는 당업계에 알려져 있고, 그 예로는 미국 특허 제5,066,098호(Kult 등), 미국 특허 제5,069,964호(Tolliver 등), 미국 특허 제5,064,272호(Bailey 등), 미국 특허 제4,896,943호(Tolliver 등), 미국 특허 제3,551,025호(Bingham), 미국 특허 제4,950,525호(Bailey), 미국 특허 제5,008,142호(Wilson 등), 미국 특허 제5,262,225호(Wilson 등), 미국 특허 제5,491,586호(Phillips), 미국 특허 제5,264,063호(Martin), 미국 특허 제5,415,911호(Zampa 등), 미국 특허 제5,213,872호(Pricone 등), 유럽 특허 제0714040호 및 미국 특허 제5,514,441호(Pohto 등)를 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

본 발명에 적합한 가요성 시트 재료는 양호한 재귀반사성을 유지하면서 곡률 반경이 2.5 cm(1 인치)인 포스트에 도포될 수 있다.

재귀반사성은 ASTM E809 및 ASTM E12.08에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.

바람직한 구체예는 미국 특허 제5,450,235호(Smith 등)에 기재된 가요성의 재귀반사성 시트 재료를 포함한다. 상기 가요성 시트 재료는 탄성 모듈러스가  $7 \times 10^8$  파스칼 미만인 광 투과성 중합체성 물질을 함유하는 바디층을 포함하는 바디 부분과 상기 바디 부분의 제1면으로 돌출되는 다수의 입방체 모서리 부재를 포함한다. 상기 입방체 모서리 부재는 탄성 모듈러스가  $16 \times 10^8$  파스칼 이상인 광 투과성 중합체성 물질을 함유한다. "탄성 모듈러스"란 정적 중량법 A[12.7 cm(5 인치)의 초기 그립 분리, 2.54 cm(1 인치)의 시료 너비 및 2.54 cm/분(1 인치/분)의 그립 분리 속도]을 사용하는 ASTM-D 882-75b에 따라 측정된 탄성 모듈러스로서 정의된다.

상기 가요성의 입방체 모서리형 시트 재료는 다수의 입방체 모서리 부재와 바디 부분을 포함한다. 바디 부분은 랜드층과 바디층을 포함할 수 있다. 바디층은 통상 환경적 요인으로부터 시트 재료를 보호하고 및/또는 시트 재료에 큰 기계적 일체성을 제공하는 작용을 한다. 랜드층은 입방체 모서리 부재의 기저에 밀접하게 인접하는 층이다. 입방체 모서리 부재는 바디 부분의 제1면 또는 이면으로부터 돌출된다. 랜드층은 통상 두께가 약 0 내지 약 150 마이크로미터이다. 바디층은 통상 두께 범위가 약 20 내지 약 1000 마이크로미터이다. 입방체 모서리 부재는 통상 높이가 약 20 내지 약 500 마이크로미터이다.

밀봉층은 입방체 모서리 부재의 이면에 도포되어 입방체의 이면에서 공기 계면을 유지하여 재귀반사성을 강화시키는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 밀봉층은 탄성 모듈러스가  $7 \times 10^8$  파스칼 미만인 중합체성 물질을 포함한다. 별법으로, 금속성 증기 코트(예를 들면, 알루미늄)를 사용할 수 있다. 이어서, 접착제 층을 도포하여 곡선형 기판에 상기 시트 재료를 부착시킨다.

입방체 모서리 부재용으로 적합한 열가소성 중합체의 예로는 아크릴 중합체(예를 들면, 폴리메틸메타크릴레이트); 폴리카르보네이트; 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스(아세테이트-코-부티레이트), 셀룰로스 니트레이트 등의 셀룰로직; 애폭사이드; 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 등의 폴리에스테르; 폴루오로중합체; 폴리아미드; 폴리에테르캐恸; 폴리(에테르이미드); 폴리올레핀; 폴리(페닐렌 술피드); 폴리스티렌 및 폴리스티렌 공중합체; 폴리술폰; 실리콘 개질 중합체; 불소 개질 중합체; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

랜드층으로 적합한 중합체 물질은 상기 입방체 모서리 부재용으로 적합한 것과 일치한다. 랜드층은 바디층에 사용된 것과 같은 연성 중합체로부터 제조할 수도 있다. 상기 랜드층으로 적합한 중합체의 예로는 폴루오르화 중합체, 이오노머성 에틸렌 공중합체, 저밀도 폴리에틸렌, 가소화 할로겐화비닐 중합체, 폴리에틸렌 공중합체, 지방족 폴리우레탄, 방향족 폴리우레탄 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

착색제, UV 흡수제, 광 안정화제, 자유 라디칼 스케빈저 또는 산화방지제, 블록방지제 등의 공정 보조제, 이형제, 윤활제 및 기타 첨가제를 입방체 모서리 부재의 바디 부분에 첨가할 수 있다.

본 발명의 다른 바람직한 구체예는 U.S.S.N. 08/631,856(Janovec)(4월 10일자 출원)에 기재된 시트 재료를 혼입한다. 상기 기재된 시트 재료는 하부 중합체성 기판의 팽창 및 수축을 수용할 수 있다. 상기 시트 재료는 밀봉 부재에 규칙적인 패턴으로 결합된 베개형 또는 곡선형의 미세구조 부재를 갖는다. 상기 시트 재료는 (a) 바디 부분과 상기 바디 부분의 제1면으로 돌출되는 다수의 입방체 모서리 부재를 갖는 미세구조의 재귀반사성 부재; (b) 밀봉 부재; 및 (c) 규칙적인 셀 패턴으로 상기 바디 부분의 상기 제1면과 상기 밀봉 부재를 서로 결합시키는 교차선의 네트워크를 포함하므로, 상기 시트 재료는 (i) 정상 상태(이 때, 상기 미세구조형 부재는 구부러지고, 실질적으로 상기 밀봉 부재에 평행함) 및 (ii) 압착된 상태(이

때, 상기 미세구조화 부재는 호형이고, 상기 밀봉 부재는 실질적으로 평평함)로 존재한다. 상기 입방체 모서리 부재는 아크릴, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 가교화 아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 밀봉 부재는 폴리우레탄, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리에틸렌 공중합체, 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 및 중합체성 가소제를 포함하는 폴리염화비닐로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 바람직한 구체 예는 WO95/11464(Benson 등)에 기재된 시트 재료를 혼입한다. 상기 문헌에 기재된 초가요성 시트 재료는 (a) 2차원 배열의 독립적인 입방체 모서리 부재의 재귀반사성 층(이 때, 상기 재귀반사성 층은 제1 중합체성 물질로 구성됨) 및 (b) 제2 중합체성 물질로 구성된 중첩층을 포함한다. 상기 복합체 물질은 랜드 구조를 개재함이 없이 실질적으로 중첩층에 직접적으로 결합된 입방체 모서리 부재로 구성된다. 제1 중합체성 물질은 약  $25 \times 10^8$  파스칼의 탄성 모듈러스를 갖는다. 바람직하게는, 상기 제1 중합체성 물질은 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 다작용성 아크릴레이트 단량체의 가교화 중합체로 이루어진 군 중에서 선택된다. 상기 제2 중합체성 물질은 탄성 모듈러스가 약  $13 \times 10^8$  파스칼 미만인 열가소성 물질이다. 제2 중합체성 물질은 이오노머계 에틸렌 공중합체, 지방족 폴리우레탄, 방향족 폴리우레탄 및 이들의 배합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

### 표면 에너지가 낮은 곡선형 기판

가요성의 재귀반사성 시트 재료는 표면 에너지가 낮은 각종 곡선형 기판에 부착될 수 있다. 이들의 예로는 차량 차체(예를 들면, 범퍼), 흙받이 판 및 교통 관리 시설(예를 들면, 포스트, 콘, 배럴)을 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

이러한 표면 에너지가 낮은 표면을 제작하기 위하여 광범위한 중합체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 흙받이 판은 고무계인 반면, 교통 관리 부품은 통상 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 가소화 폴리비닐 클로라이드 및 이들의 공중합체를 포함하는 경향이 있다.

이들 기판의 곡률 반경의 범위는 약 2.5 cm(1 인치) 내지 약 1.5 미터(5 피트)인 것이 바람직하다.

한장의 시트 재료 또는 여러장의 시트 재료를 곡선형 기판에 도포할 수 있다. 상기 시트 재료는 "폐환"이거나 또는 캡을 가질 수 있다. 또한, 상기 시트 재료는 중첩되거나 또는 중첩되지는 않되 단부들이 만나도록 도포될 수 있다.

재귀반사성 시트 재료는 이들 기판에 수동적으로 또는 기계적 수단을 통해 도포될 수 있다. 교통 관리 시설에 시트 재료를 부착하기 위한 기계적 수단이 미국 특허 제5,047,107호(Keller 등)에 기재되어 있다.

### 실시예

본 발명은 이하 비제한적인 실시예 및 시험 방법을 참고로 하여 더욱 상세히 예시하고자 한다. 특별한 언급이 없는 한, 모든 부, 퍼센트 및 비율은 중량 단위이다.

### 재귀반사성 시트 재료

본 실시예에 사용된 재귀반사성 시트 재료는 다음과 같이 제조하였다.

용융된 폴리카르보네이트 수지(미국 필라델피아주 피츠버그 소재의 베이어 코포레이션에서 시판하는 MAKROLON™2407)를 깊이가 약 86 마이크로미터(0.0034 인치)인 미소입방체 프리즘 함몰부를 갖는 가열된 미세구조화 니켈 설비 위에 주조하였다. 상기 미소입방체 함몰부는 일반적으로 미국 특허 제4,577,258호(Hoopman)에 기재된 일차 흄으로부터 이격된 8.15 각도로 경사지거나 또는 기울어진 광학축을 구비한 잘맞는 한쌍의 입방체 모서리 부재로서 형성되었다. 니켈 설비 두께는 508 마이크로미터(0.02 인치)이었고, 상기 설비는 215.6 °C(420 °F)로 가열시켰다. 287.8 °C(550 °F)의 온도에서 용융된 폴리카르보네이트를 약  $1.03 \times 10^7$  내지  $1.38 \times 10^7$  파스칼(1500 내지 2000 psi)의 압력으로 상기 설비 위에 0.7 초간 주조하여 미소입방체 함몰부를 복제하였다. 입방체 함몰부를 충전함과 동시에, 부가의 폴리카르보네이트를 상기 설비 위에 연속상의 랜드층에 두께 약 51 마이크로미터(0.002 인치)로 증착시켰다. 이어서, 미리 압출시킨 71 마이크로미터(0.0028 인치) 두께의 지방족 폴리에스테르 우레탄 바디층(미국 뉴 햄프셔주 시브룩 소재의 모르튼 인터내셔널에서 MORTHANE™PN03-214로 시판함)을 표면 온도가 약 190.6 °C(375 °F)일 때 연속상의 폴리카르

보네이트 랜드층의 상부 표면에 적층하였다. 니켈 설비 및 폴리카르보네이트와 적층된 폴리우레탄 바디층은 실온의 공기로 18 초간 냉각시켜서 71.1 내지 87.8°C(160 내지 190°F)의 온도가 되도록 하고, 고화시켜서 미세구조화 부재를 형성하였다. 이어서, 실질적으로 평평한 제1면과 제2면에 다수의 입방체 코너를 갖는 부재를 니켈 설비로부터 제거하였다.

밀봉 부재는 다음과 같은 방법을 사용하여 제조하였다. 60%의 지방족 폴리에스테르 우레탄(MORTHANE™PN03-214) 및 40%의 방향족 폴리에스테르 폴리우레탄(50%의 방향족 폴리에스테르 우레탄, 미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 B.F. 굿리치 캄파니에서 시판하는 ESTANE™58810 및 50%의 이산화티탄, 트윈 스크류 압출기에서 이미 결합되고 펠릿화됨)의 블렌드를 압출하였다. 밀봉 부재의 한면을 51 마이크로미터(0.002 인치) 두께의 PET 필름으로 보호하였다.

후속적으로, 미세구조화되고 밀봉된 부재를 강철 엠보싱 롤러와 75 쇼어 A 듀로미터를 구비한 고무 롤러 사이에 거의 동일한 속도로 넓에 공급하였다. 강철 롤러의 엠보싱 패턴은 크기가 0.86 cm × 2.54 cm(0.34 인치 × 1 인치)인 직사각형 형상이었다.

미세구조화 부재의 PET 필름은 입방체 코너면이 노출된 고무 롤러에 접촉하도록 하였다. 밀봉 부재의 PET 필름은 노출된 밀봉 부재(즉, 이면 결합)를 갖는 강철 엠보싱 롤러에 접촉하도록 하였다. 상기 강철 엠보싱 롤러를 216°C(420°F)로 가열하였다. 상기 롤러를 1.52 미터/분(5 피트/분)의 속도로 회전시키고, 넓에 43 N/cm(25 lb/인치)의 힘을 가하였다. 상기 부재가 넓을 통과할 때, 결합이 노출된 밀봉 부재와 미세구조화 부재의 입방체 코너 사이에 형성되었다. 이어서, PET 보호 필름 둘다를 제거하였다.

### 접착제

이어서, 하기 실시예들에 기재된 각각의 접착제 조성물[두께가 약 63 마이크로미터(0.0025 인치)]을 밀봉 부재의 비결합면에 적층시켰다.

### 곡선형 기판

일반적으로 미국 특허 제5,026,204호(Kulp 등)에 기재된 바와 같이 시트 재료를 수동으로 교통 관리 배럴 또는 포스트에 도포하였다.

저밀도 폴리에틸렌 배럴(미국 캘리포니아주 산클리멘트 소재의 트래픽 데비스 인코포레이티드에서 시판함)은 높이가 약 1.2 미터(4 피트)이고, 다음에 있는 고리보다는 약간 더 크고 한장에 성형된 5개의 점차 가늘어지는 고리들을 지녔다. 상기 배럴은 곡률 반경의 범위가 약 20 내지 25 cm(8 내지 10 인치)이었다. 상기 배럴의 기판은 별도로 성형하였다.

포스트(미국 캘리포니아주 헌팅تون 비치 소재의 벤트 매뉴팩춰링에서 시판함)는 높이가 약 1.2 미터(4 피트)이었고, 곡률 반경의 범위는 약 2.4 내지 5 cm(1 내지 2 인치)이었다.

상기 배럴 또는 포스트를 1.52 미터/분(0.5 회전/분)으로 회전하는 맨드렐에 장착하였다. 이어서, 이들을 49°C(120°F)의 표면 온도로 가열시켰다. 이러한 가열은 동일한 제조업자에 의해 사용된 작업 조건을 모의하였고, 상기 제조업자는 재귀반사성 시트 재료를 도포한 후에 배럴 또는 포스트를 화염 처리하였다. 가열한 직후에, 시트 재료를 수동으로 배럴 또는 포스트에 도포하였다.

이어서 배럴 또는 포스트를 실온으로 냉각시켰다.

### 실시예 1

하기 접착제 화학물질을 열 사이클 시험법 및 냉각 충격 시험법을 사용하여 평가하였다.

#### 시료 1: 고무계 접착제(비교용)

50/50의 부타디엔 고무(미국 텍사스주 오렌지 소재의 바이어 코포레이션에서 TAKTENE™220으로 시판함) 및 PICCOLYTE™A 135 접착성 부여제(미국 멜라웨어주 월밍턴 소재의 허클래스) 혼합물을 e-빔을 사용하여 가교결합시켰다. 선량의 범위는 225 KeV의 전압에서 2 Mrad 내지 7 Mrad로 0.2 내지 0.35의 젤 분율 수치를 얻었다.

겔 분율은 하기 방법을 사용하여 얻었다. 약 0.3 g의 접착제 시료를 스텐레스강의 미세한 메쉬 와이어 스크린에 놓았다. 상기 스크린을 접고 실온의 THF 약 100 mL에 3 일간 침지시켰다. 용매로부터 제거한 후, 접착제 시료를 약 93°C(200°F)에서 30 분간 건조시키고 다시 무게를 재었다. 접착제의 가교결합되지 않은 부분은 용매로 추출하였다. 겔 분율은 최종 접착제의 무게 대 이들의 원래의 무게의 비율이다. 상기 방법은 다른 시료에 대해서도 사용하였다.

상기 접착제의 Tg는 Bohlin VOR 유동계를 사용하는 동적 기계 측정치에서 최대 tan 엘타로부터 계산하였을 때 약 -20°C이었다.

#### 시료 2: 접착성이 부여된 블록 공중합체(비교용)

SBS 공중합체인 SOLPRENE™411(미국 텍사스주 달лас 소재의 피나) 39 중량%, SBS 공중합체인 FINAPRENE™502(피나) 9 중량% 및 PICCOLYTE™A 135 접착성 부여제(허큘레스) 52 중량%의 혼합물을 용매중에서 블렌딩하고 코팅하였다. 이 접착제는 폴리스티렌 상을 통해 물리적으로 가교결합시켰다.

#### 시료 3: 접착성이 부여된 비극성 아크릴레이트

하기 성분들을 함께 혼합하였다.

95 부 IOA(이소옥틸 아크릴레이트), 미국 뉴저지주 올드 브릿지 소재의 CPS 케미칼에서 시판함

4.75 부 IBA(이소보르닐 아크릴레이트), 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 사토며 캄파니에서 시판함

0.25 부 AA(아크릴산), 미국 노스 캐롤라이나 소재의 바스프 코포레이션에서 시판함

플라스틱 용기(에틸렌-비닐 아크릴레이트)에 상기 혼합물을 충전하였다. 충전된 용기를 UV 흑광에 노출시켜 접착제를 완벽하게 중합 반응시켰다. 이어서, 상기 용기 및 내용물을 149°C(300°F)에서 역회전 34 밀리미터 트윈 스크류 압출기(미국 뉴저지주 소머셋 소재의 라이스트리츠)에 공급하였고, 여기에 접착성 부여제(REGALREZ™6108, 허큘레스에서 시판함) 약 15 내지 약 30 부를 첨가하였으며, 얻어진 조성물을 라이너 위에 핫 멜트 코팅하였다. 이후에, 압출된 코팅을 e-빔(전압 225 KeV에서 약 5 내지 약 8 Mrad)에 노출시켜 접착제를 가교결합시켰다. 겔 분율의 범위는 0.45 내지 0.62이었다.

#### 시료 4: 광에 의해 접착성이 부여된 비극성 아크릴레이트(비교용)

하기 성분들을 함께 혼합하였다.

75 부 IOA

24.5 부 IBA

0.5 부 AA

이어서, 접착성 부여제를 5 pph 첨가한 것을 제외하고는 시료 3에 기재된 방법을 사용하여 중합 반응시켰다. e-빔의 선량은 225 KeV의 전압에서 3 내지 6 Mrad로 변하였고, 그 결과 겔 분율은 0.35 내지 0.65의 범위가 얻어졌다.

#### 시료 5: 접착성이 부여된 아크릴레이트

하기 성분들을 함께 혼합하였다.

97 부 IOA

3 부 AA

이어서, 점착성 부여제(허큘레스에서 시판하는 FORAL™85)를 약 20 내지 약 40 pph 첨가한 것을 제외하고는 시료 3에 기재된 방법을 사용하여 중합 반응시켰다. e-빔의 선량 범위는 225 KeV의 전압에서 4 내지 7 Mrad로 변하였고, 그 결과 젤 분율은 0.36 내지 0.61의 범위가 얻어졌다.

#### 시료 6: 점착성이 부여된 아크릴레이트

하기 성분들을 함께 혼합하였고, 시료 5에 기재된 바와 같이 중합 반응시켰다.

98 부 IOA

2 부 AA

#### 시료 7: 점착성이 부여된 폴리알파올레핀(비교용)

폴리옥텐과 점착성 부여제를 다음과 같은 비율로 함께 혼합하였다.

70 부 폴리옥텐(미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼에서 시판함)

30 부 REGALREZ™1126(허큘레스에서 시판함).

이어서, t-부틸 안트라퀴논(미국 알드리치, 위스콘신 밀워키 소재) 0.12 중량%를 UV 가교결합제로 첨가하고, 각각의 조성물을 UV 에너지 800 mJ/cm<sup>2</sup>에서 가교결합시켰다. 얻어진 젤 분율의 범위는 약 0.45 내지 약 0.6이었다.

#### 시료 8: 점착성이 부여되지 않은 아크릴(비교용)

하기 성분들을 함께 혼합하고, 용매(에틸 아세테이트)의 존재 하에 중합 반응시켰다.

93 부 IOA

7 부 AA

이어서, 가교결합제(0.05 pph 비스아미드)를 첨가하고, 얻어진 점착제를 라이너 위에 코팅하였다.

이들 시료들을 전술한 바와 같이 교통 관리 배럴에 적층시키고, 두가지 열사이클 및 충격 시험을 이용하여 평가하였다.

#### 열 사이클 시험

길이가 약 1.5 내지 1.8 미터(5 내지 6 피트)이고, 폭이 약 0.14 미터(5.5 인치)인 시트 재료의 시료를 가열된 배럴에 놓았다. 이들 시트를 배럴에 완전히 감고 약 5 내지 8 cm(2 내지 3 인치)로 겹쳤다.

실온에서 하루동안 유지시킨 후에, 각 배럴이 시트 재료로부터 들뜨는지를 조사하였다. 이후에, 각 배럴을 약 -1°C(30°F)의 냉동 트럭에 방치하였다. 2 내지 3일 후에, 상기 배럴로부터 시트 재료가 들떠있는지의 여부를 다시 조사하였다.

#### 등급 시스템

등급은 배럴에서 관찰된 탈적층 또는 뒤틀림에 따라 정하였다. 수치 2 내지 5는 다음과 같이 정의하였다.

5 시트 재료의 폭[5.5 인치(0.14 미터)] 전반에 걸쳐서 탈적층되고, 시트 재료의 길이를 따라 2 내지 3 cm로 탈적층됨

4 시트 재료의 폭 전반에 걸쳐 탈적층되지만, 길이는 좁음(약 1 cm)

3 시트 재료 폭의 >50%가 탈적층됨[약 2.75 인치(0.07 미터) 이상]

2 시트 재료 폭의 <50%가 탈적층됨[약 2.75 인치(0.07 미터) 미만]

### 냉각 충격 시험

열사이클 시험 이후에 수행하는 시험으로서, 상기 배럴을 88.5 km/시(55 mph)로 운전되는 트럭으로 충돌시켰다. 하기 표 1에 나타낸 시료는 약 -11°C(12°F)에서 충돌시키고, 표 2에 나타낸 시료는 -18°C(0°F)에서 충돌시켰다. 이어서, 시트 재료가 상기 배럴에서 떼어졌는지의 여부를 기준으로 상기 배럴을 육안으로 조사하여 "합격" 또는 "불합격"로 나타내었다. 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

표 1.

시 료	각 등급에서 49°C(120°F) 내지 실온으로 냉 각시 불합격 수				각 등급에서 실온 내 지 -1°C(30°F)로 냉각시 불합격 수				등급>3인 총 수	-11°C(12°F)에서 냉각 총 격
	5	4	3	2	5	4	3	2		
1	4	0	0	0	0	0	0	1	4	합격
2	0	0	3	2	0	1	5	23	9	불합격
3	0	0	0	2	0	0	2	2	2	합격
4	1	1	4	3	0	0	0	3	6	불합격
7	0	1	2	5	0	0	1	1	4	불합격
8	0	1	2	4	0	0	3	4	6	불합격

표 2.

시 료	점착성 부여제 농도(pph)	e-빔 선 량 (Mrad)	겔 분 율	각 등급에서 49°C(120°F) 내지 - 1°C(30°F)로 냉각시 총 불합격 수		겹친 접목부에 서 뒤틀림*	-18°C(0°F)에서 냉각 총격
				3	2		
3	19	4	0.37	1	8	있음	합격
3	19	5	0.49	2	1	있음	합격
3	19	6	0.54	0	1	있음	합격
3	19	7	0.61	1	7	있음	합격
3	25	5	0.41	0	3	있음	합격
3	25	6	0.50	0	3	있음	합격
3	25	7	0.55	0	1	있음	합격
3	25	8	0.61	0	7	있음	합격
3	29	6	0.55	0	3	있음	합격
3	29	8	0.62	1	7	있음	합격
5	39	5	0.56	0	1	없음	합격
5	30	5	0.62	1	2	없음**	합격

\* 시트 재료 전반에 걸친 뒤틀림

\*\* 약간의 뒤틀림, 다만 시트 재료의 전폭에 걸친것은 아님

### 실시예 2

전술한 가요성 시트 재료를 실온에서 표 3에 나타낸 접착제 조성물을 사용하여 폴리에틸렌 배럴에 부착하였다. 상기 배럴을 약 49°C(120°F)의 오븐에서 3 일간 방치하였다.

이어서, 배럴을 오븐에서 꺼내고 실온에서 24 시간 정도 방치하였다.

이어서, 상기 배럴을 약  $-1^{\circ}\text{C}$ ( $30^{\circ}\text{F}$ )의 냉동 트럭에 약 1 주일간 방치하였다.

이어서, 상기 배럴을 탈적층 및 뒤틀림에 대하여 분석하였다. 전술한 등급을 사용하여 접착제의 성능을 평가하였다.

표 3.

시료	점착성 부여제 농도, FORAL 85(pph)	e-빔 선량 (Mrad)	각 등급에서의 불합격의 수				겹친 접목부에서 뒤틀림
			5	4	3	2	
6	30	4	0	0	0	0	0
6	30	5	0	1	0	0	3
6	30	6	0	0	0	2	0
6	30	7	0	0	0	1	2
6	30	8	0	0	1	1	4
6	39	4	0	0	0	0	0
6	39	5	0	0	0	0	0
6	39	6	0	0	0	0	0
6	39	7	0	0	0	0	3
6	39	8	0	0	0	0	4
5	30	4	0	0	0	0	0
5	30	5	0	0	0	0	0
5	30	6	0	0	0	0	3
5	30	7	0	1	0	0	4
5	30	8	0	0	0	1	4
5	39	4	0	0	0	0	0
5	39	5	0	0	0	1	0
5	39	6	0	0	0	1	3
5	39	7	0	0	0	0	1
5	39	8	0	0	0	0	0

일반적으로, 고함량의 점착성 부여제와 낮은 e-빔 선량 농도가 바람직하였다.

### 실시예 3

전술한 재귀반사성 시트 재료에 적층된 접착제 조성물 시료[23 중량%의 점착성 부여제(30 pph), 8 Mrad로 e-빔 처리]를 전술한 방법을 사용하여 도포하였다. 상기 시트 재료를 다른 길이로 절단한 다음, 다음과 같이 배럴에 도포하였다.

- A) 2.5 내지 5 cm(1 내지 2 인치)의 겹친 접목부를 한 개 갖는 한 장의 시트 재료[길이가 약 1.5 미터(5 피트)]
- B) 2.5 내지 5 cm(1 내지 2 인치)의 겹친 접목부를 두 개 갖는 두 장의 시트 재료[각각의 길이가 0.75 미터(2.5 피트)]
- C) 2.5 cm(1 인치)의 겹친 접목부를 세 개 갖는 세 장의 시트 재료[각각의 길이가 약 0.6 미터(2 피트)].

이어서, 열사이클 시험을 이용하여 시트 재료를 평가하였다. 이후에, 상기 시트 재료를 실온에서 배럴에 도포하고, 상기 배럴을 약  $49^{\circ}\text{C}$ ( $120^{\circ}\text{F}$ )의 오븐에서 24 시간 동안 방치하였다. 이어서, 상기 배럴을 실온에서 48 시간 동안 유지시키고, 시트 재료의 탈적층을 조사하였다. 이후에, 상기 배럴을  $-1^{\circ}\text{C}$ ( $30^{\circ}\text{F}$ )의 냉동 트럭에 48 시간 더 방치한 후 다시 탈적층을 조사하였다. 전술한 등급 시스템을 사용하여 접착제에 대하여 평가하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4.

시료	49°C (120°F)에서 가열시킨 후 실온에서 방치함	-1°C (30°F)에서
A	5-겹친 접목부에서	5-겹친 접목부에서 3 등급을 갖는 2 위치
B	4-겹친 접목부 둘다에서	4-겹친 접목부에서 2 등급을 갖는 2 위치
C	4-겹친 접목부 모두에서	5-겹친 접목부 모두에서

#### 실시예 4

시료 5의 접착제 조성물(점착성 부여제 39 pph, e-빔 선량 4 Mrad)을 40 cm(16 인치) 조각의 재귀반사성 시트 재료에 적층시키고, 전술한 방법을 사용하여 곡률 반경이 2 인치인 트래픽 콘 둘레에 배치하였다. 열 사이클 시험(실시예 3에서 설명함) 이후, 탈적층은 관찰되지 않았다.

당해 기술 분야의 당업자라면 본 발명의 범위 및 기술적 사상을 벗어남이 없이 본 발명을 각종 변경 및 수정할 수 있음을 잘 알 것이다. 본 발명은 본 명세서에서 예시한 구체예 및 실시예들에 의해 부당하게 제한되지 않으며, 이들 실시예 및 구체예들은 단지 예시용으로 나타낸 것이므로 본 발명을 제한하는 것으로 이해해서는 안된다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

- (a) 표면 에너지가 45 dyne/cm<sup>2</sup> 이하인 곡선형의 기판(16),
- (b) 가요성의 재귀반사성 시트 재료(12), 및
- (c) 상기 시트 재료를 상기 기판에 부착시키기 위한 가교화되고 점착성이 부여된 감압성 접착제(14)

를 포함하는 물품으로서, 상기 접착제는

- (i) 비3차 알킬 알콜(상기 알킬기는 탄소 원자 수 약 4 내지 약 12 개를 포함함)의 제1 단작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1 종 이상의 단량체(단독 중합체로 존재할 경우 유리 전이 온도는 -25°C 미만임) 약 65 내지 약 99 중량부;
- (ii) 상기 성분 (i)의 단량체(들)와 공중합할 수 있는 극성 단량체 약 1 내지 약 10 중량부;
- (iii) 필요에 따라, 알킬 아크릴레이트, N-알킬 아크릴아미드 및 이의 배합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 성분으로서 상기 성분 (i) 및 (ii)와 공중합할 수 있는 비극성 에틸렌계 불포화 단량체(단독 중합체로 존재할 경우 용해도 변수는 10.50 이하이고, Tg는 15°C 이상임) 0 내지 약 25 중량부;
- (iv) 상기 성분들 (i), (ii) 및 (iii)의 총 중량을 기준으로 점착성 부여제 약 1 내지 약 65 중량부; 및
- (v) 필요에 따라, 상기 성분들 (i), (ii) 및 (iii)의 총 중량을 기준으로 가교결합제 0 내지 약 1 중량부

를 포함하는 것인 물품.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 곡선형 기판(16)은 곡률 반경의 범위가 약 2.5 cm 내지 약 1.5 미터인 물품.

**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 상기 극성 단량체는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 슬픈산, 에틸렌계 불포화 인산, 아크릴아미드, N,N-디알킬 치환 아크릴아미드, N-비닐 락탐, N,N-디알킬아미노알킬 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 물품.

**청구항 6.**

삭제

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 점착성 부여제는 로진 에스테르, 가수소화 수지의 에스테르, 가수소화 C<sub>9</sub> 방향족 수지 및 테르펜 폐놀 수지로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 물품.

**청구항 8.**

제1항에 있어서, 상기 접착제는 e-빔, UV 방사선, 열적으로 활성화시키는 공정 또는 습식 경화를 통해 가교결합되는 것인 물품.

**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

도면

도면1

