



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0084125

(43) 공개일자 2007년08월24일

(21) 출원번호 10-2007-7010545

(22) 출원일자 2007년05월09일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년05월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/036510

(87) 국제공개번호 WO 2006/044369

국제출원일자 2005년10월12일

국제공개일자 2006년04월27일

(30) 우선권주장 60/617,904 2004년10월12일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
파이버 아드라아나
미국 미네소타주 5133-3427 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427 3엠
센터
에버레츠 알버트 이.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427 3엠
센터
말머 제프리 디.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427 3엠
센터
엘리스 마크 에프.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 로스트 오피스박스 33427 3엠
센터
팬슬러 두안 디.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427 3엠
센터
김벤스 켈리 제이.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스박스 33427 3엠
센터

(74) 대리인 김성기
김진희

전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 보호용 필름 접착제

(57) 요약

본 발명은 고유 점도가 0.3 dℓ/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함하는 보호용 바닥 필름 접착제 조성물에 관한 것이다. 상기 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10℃ 이하이며, 상기 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 최종 180°박리 접착력 테스트 값이 40 oz/in 이하로 증가되며, 흐림도 테스트 값이 10% 이하이다. 또한, 본 발명은 보호용 바닥 필름 물품 및 바닥재의 보호 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위**청구항 1.**

고유 점도가 0.3 dℓ/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제;

가교제; 및

상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제

를 포함하는 보호용 바닥 필름 접착제 조성물로서,

상기 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10℃ 이하이고, 상기 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 최종 180°박리 접착력 테스트 값이 40 oz/in 이하로 증가되며, 흐림도 테스트 값이 10% 이하인 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 30 분 겹 테스트 값이 3 mm 이하인 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은

고유 점도가 0.7 내지 2.0 dℓ/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부;

가교제 0.1 내지 3.0 부; 및

상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 15 내지 50 부

를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은

고유 점도가 0.3 내지 0.7 dl/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부;
가교제 0.2 내지 5.0 부; 및
상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 5 내지 40 부
를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은
고유 점도가 1.5 내지 2.0 dl/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부;
가교제 0.2 내지 0.8 부; 및
상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 20 내지 50 부
를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은
고유 점도가 0.5 내지 1.0 dl/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부;
가교제 0.4 내지 1.0 부; 및
상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 10 내지 35 부
를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 감압성 접착제는 이소옥틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 구성된 군에서 선택된 단량체 85 내지 97 부 및, 아크릴산, 메타크릴산 및 아크릴아미드로 구성된 군에서 선택된 극성 단량체 3 내지 15 부를 포함하는 공중합체를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 감압성 접착제는 2-메틸 부틸 아크릴레이트 85 내지 95 부 및 아크릴산 5 내지 15 부를 포함하는 공중합체를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 감압성 접착제는 이소옥틸 아크릴레이트 85 내지 95 부 및 아크릴산 5 내지 15 부를 포함하는 공중합체를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 감압성 접착제는 이소옥틸 아크릴레이트 90 내지 97 부 및 아크릴아미드 3 내지 10 부를 포함하는 공중합체를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 가교제는 아지리딘을 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 가교제는 광가교제를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 가소제는 포스페이트 에스테르를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 가소제는 옥틸 디페닐 포스페이트를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 최종 180°박리 접착력 테스트 값이 30 oz/in 이하로 증가되는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값이 7 oz/in 이상이고, 최종 180°박리 접착력 테스트 값이 20 oz/in 이하로 증가되는 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 17.

제1항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값이 5 내지 15 oz/in 범위내인 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 접착력 증가 값이 300% 이하인 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 접착력 증가 값이 100% 이하인 것인 보호용 바닥 필름 접착제 조성물.

청구항 20.

베이스 바닥 필름 층; 및

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층

을 포함하는 보호용 바닥 필름 물품으로서,

상기 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dl/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함하며;

상기 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이고, 상기 접착제 조성물은 초기 180° 박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 최종 180° 박리 접착력 테스트 값이 40 oz/in 이하로 증가되며, 흐림도 테스트 값이 10% 이하인 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 30 분 겹 테스트 값이 3 mm 이하인 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 22.

제20항에 있어서, 상기 베이스 바닥 필름 층은 두께가 25 내지 250 μm 범위내인 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 23.

제20항에 있어서, 상기 베이스 바닥 필름 층은 중합체를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 24.

제20항에 있어서, 상기 베이스 바닥 필름 층은 투명 중합체를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 25.

제20항에 있어서, 상기 베이스 바닥 필름 층은 투명 폴리올레핀 또는 폴리에스테르를 포함하는 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 26.

제20항에 있어서, 상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 중합체 마모 층을 더 포함하며, 상기 베이스 바닥 필름 층은 중합체 마모 층과 아크릴계 감압성 접착제 층의 사이에 배치되며, 상기 중합체 마모 층은 두께가 2 내지 25 μm 범위내인 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 27.

제20항에 있어서, 상기 아크릴계 감압성 접착제 층상에 배치된 박리 층을 더 포함하며, 상기 아크릴계 감압성 접착제 층은 베이스 바닥 필름 층과 박리 층 사이에 배치되는 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 28.

제26항에 있어서, 상기 아크릴계 감압성 접착제 층상에 배치된 박리 층을 더 포함하며, 상기 아크릴계 감압성 접착제 층은 베이스 바닥 필름 층과 박리 층 사이에 배치되는 것인 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 29.

제20항에 있어서, 상기 베이스 바닥 층과 아크릴계 감압성 접착제 층 사이에 배치된 표면 처리 층을 더 포함하는 보호용 바닥 필름 물품.

청구항 30.

베이스 바닥 필름 층, 및

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층으로서, 상기 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dl/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함하며; 상기 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이고, 상기 접착제 조성물은 초기 180° 박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 최종 180° 박리 접착력 테스트 값이 40 oz/in 이하로 증가되고, 흐름도 테스트 값이 10% 이하인 것인 아크릴계 감압성 접착제 층

을 포함하는 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계; 및

상기 보호용 바닥 필름을 바닥 면상에 적층시키는 단계

를 포함하는 바닥재 보호 방법.

청구항 31.

제30항에 있어서, 상기 제공 단계는

베이스 바닥 필름 층;

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층; 및

아크릴계 감압성 접착제 층상에 배치된 박리 라이너

를 포함하는 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계로서, 상기 아크릴계 감압성 접착제 층은 박리 라이너와 베이스 바닥 필름 층 사이에 배치되는 것인 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 32.

제30항에 있어서, 상기 제공 단계는

베이스 바닥 필름 층;

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층; 및

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 중합체 마모 층

을 포함하는 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계로서, 상기 베이스 바닥 필름 층은 중합체 마모 층과 아크릴계 감압성 접착제 층 사이에 배치되는 것인 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 33.

제31항에 있어서, 상기 제공 단계는

베이스 바닥 필름 층;

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층; 및

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 중합체 마모 층

을 포함하는 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계로서, 상기 베이스 바닥 필름 층은 중합체 마모 층과 아크릴계 감압성 접착제 층 사이에 배치되는 것인 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 34.

제30항에 있어서, 상기 적층 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면에 0.05 m/s 이상의 속도로 적층시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 35.

제30항에 있어서, 상기 적층 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면에 0.5 m/s 이상의 속도로 적층시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 36.

베이스 바닥 필름 층, 및

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층으로서, 상기 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dl/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함하며; 상기 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이며, 상기 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 흐림도 테스트 값이 10% 이하인 것인 아크릴계 감압성 접착제 층

을 포함하는 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계;

보호용 바닥 필름을 바닥 면에 적층시키는 단계; 및

보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 제거하여 제거된 보호용 바닥 필름을 형성하는 단계로서, 상기 보호용 바닥 필름의 10% 이하가 바닥 면에서 잔존하는 것인 단계

를 포함하는 바닥재 보호 방법.

청구항 37.

제36항에 있어서, 상기 제거 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 제거하여 제거된 보호용 바닥 필름을 형성하는 단계로서, 상기 보호용 바닥 필름의 5% 이하가 바닥 면에 잔존하는 것인 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 38.

제36항에 있어서, 상기 제거 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 제거하여 제거된 보호용 바닥 필름을 형성하는 단계로서, 상기 보호용 바닥 필름의 1% 이하가 바닥 면에 잔존하는 것인 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 39.

제36항에 있어서, 상기 제거 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 0.05 m/s 이상의 속도로 제거하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 40.

제36항에 있어서, 상기 제거 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 0.5 m/s 이상의 속도로 제거하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 41.

베이스 바닥 필름 층, 및

상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층으로서, 상기 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dL/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함하며, 상기 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이고, 상기 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이며, 흐림도 테스트 값이 10% 이하인 것인 아크릴계 감압성 접착제 층

을 포함하는 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계;

보호용 바닥 필름을 바닥 면에 0.5 m/s 이상의 속도로 적층시키는 단계; 및

보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 제거하여 제거된 보호용 바닥 필름을 형성하는 단계

를 포함하는 바닥재 보호 방법.

청구항 42.

제41항에 있어서, 상기 제거 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 0.5 m/s 이상의 속도로 제거하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 43.

제41항에 있어서, 상기 제거 단계는 보호용 바닥 필름을 바닥 면으로부터 0.5 m/s 이상의 속도로 제거하여 제거된 보호용 바닥 필름을 형성하는 단계로서, 상기 보호용 바닥 필름의 5% 이하가 바닥 면에 잔존하는 것인 단계를 포함하는 것인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 필름 접착제에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 보호용 바닥 필름 접착제에 관한 것이다.

배경기술

바닥 관리 프로그램은 주로 바닥 기재, 예컨대 비닐, 대리석, 테라조, 세라믹, 리놀륨, 목재 등의 외관을 보호 및/또는 개선시키는 데 사용된다. 바닥 관리 프로그램은 매우 다양한 유형의 제품을 포함할 수 있으나, 일반적으로 바닥 기재의 표면에 적용한 시일러(sealer) 및/또는 피니쉬(finish)를 사용하는 것을 포함한다. 이러한 피니쉬는 다양한 버핑(buffing) 또는 버니싱(burnishing) 기기를 비롯한 클리너 및 기구를 사용하여 유지될 수 있다. 이러한 프로그램이 효과적이기는 하나, 이들은 소비자에게는 상당한 지출로 전가된다. 또한, 표면은 시간 경과에 따라 마모되거나 또는 불만족스럽게 될 경우, 바닥에 더 새로와 보이도록 하기 위하여 바닥 기재를 완전히 제거하여야만 한다.

중합체계 바닥 코팅은 통상적으로 경질 필름으로 건조되는 수성 에멀전 또는 용매 용액으로서 적용되는 피니쉬의 예가 된다. 수개월간 교통에 노출후, 이와 같은 피니쉬는 긁히며, 손상되며, 새로운 적용된 피니쉬 및 바닥으로부터 완전 제거하여야만 하는 지점에 얼룩이 생기게 된다. 바닥으로부터 이들 코팅의 제거는 통상적으로 화학 액제, 통상적으로 알칼리와 휘발성 용매의 혼합물을 사용할 것을 필요로 하고 있다. 이러한 화학 혼합물은 일반적으로 사용하기에 불쾌하며 불결해질 수 있다. 또한, 물리적 마모 이외의 임의의 수단에 의하여 제거하는 것이 불가능하지 않을 경우, 특정의 크게 가교된 중합체계 바닥 코팅은 곤란하다.

과거에는 감압성 접착제가 각종 필름을 기재에 적용하는데 사용되었으나, 감압성 접착제는, 필름 제품에 장기간의 제거 가능성 및 환경 안정성을 제공하면서 보호용 필름이 즉각적이며 깨끗한 적용을 제공하도록 보호용 필름을 바닥 기재에 성공적으로 적층시킬 수 있는 것으로 기재되어 있지는 않다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

일반적으로, 본 발명은 필름 접착제(film adhesive), 특히 그러한 접착제를 혼입하고 있는 보호용 바닥 필름 접착제 필름(protective floor film adhesive film) 및, 바닥재(flooring)의 보호 방법에 관한 것이다.

한 구체예에서, 보호용 바닥 필름 접착제 조성물은 고유 점도가 0.3 dL/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성(compatible)인 가소제를 포함한다. 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이며, 접착제 조성물은 초기 180°박리 접착력 테스트 값(peel adhesion test value)이 5 oz/in 이상이며, 최종 180°박리 접착력 테스트 값이 40 oz/in 이하로 증가되며, 흐림도 테스트 값(haze test value)이 10% 이하이다.

또다른 구체예에서, 보호용 바닥 필름 물품은 베이스 바닥 필름 층, 및 상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층을 포함한다. 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dL/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교

제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함한다. 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이고, 접착제 조성물은 초기 180°C 박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 최종 180°C 박리 접착력 테스트 값이 40 oz/in 이하로 증가되며, 흐림도 테스트 값이 10% 이하이다.

추가로 구체예에서, 바닥재 보호 방법은 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계 및 보호용 바닥 필름을 바닥면에 적층시키는 단계를 포함한다. 보호용 바닥 필름은 베이스 바닥 필름 층 및, 상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층을 포함한다. 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dl/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함한다. 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이며, 접착제 조성물은 초기 180°C 박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이며, 최종 180°C 박리 접착력 테스트 값이 40 oz/in 이하로 증가되며, 흐림도 테스트 값이 10% 이하이다.

또다른 구체예에서, 바닥재 보호 방법은 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계를 포함한다. 보호용 바닥 필름은 베이스 바닥 필름 층 및, 상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층을 포함한다. 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dl/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함한다. 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이며, 접착제 조성물은 초기 180°C 박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이고, 흐림도 테스트 값이 10% 이하이다. 보호용 바닥 필름은 바닥면에 적층된다. 그후, 바닥 필름은 바닥면으로부터 제거되어 제거된 보호용 바닥 필름을 형성한다. 보호용 바닥 필름의 제거후, 보호용 바닥 필름의 10% 이하가 바닥면에 잔존한다.

또다른 구체예에서, 바닥재 보호 방법은 보호용 바닥 필름을 제공하는 단계를 포함한다. 보호용 바닥 필름은 베이스 바닥 필름 층 및, 상기 베이스 바닥 필름 층상에 배치된 아크릴계 감압성 접착제 층을 포함한다. 아크릴계 감압성 접착제는 고유 점도가 0.3 dl/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함한다. 접착제 조성물은 유리 전이 온도가 -10°C 이하이고, 접착제 조성물은 초기 180°C 박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상이며, 흐림도 테스트 값이 10% 이하이다. 보호용 바닥 필름을 바닥면에 0.5 m/s 이상의 속도로 적층시킨다. 그후, 바닥 필름을 바닥면으로부터 제거하여 제거된 보호용 바닥 필름을 형성한다.

본 발명의 상기 발명의 개요는 본 발명의 각각 개시된 구체예 및 모든 실시를 설명하고자 하는 것이 아니다. 하기의 도면, 상세한 설명은 이들 구체예를 보다 상세하게 예시한다.

도면의 간단한 설명

본 발명은 하기에 첨부한 도면과 함께 본 발명의 다양한 구체예의 상세한 설명을 참조하면 완전하게 이해될 것이다.

도 1은 보호용 바닥 필름 물품의 개략도를 도시한다.

도 2는 바닥재 기체에 배치된 보호용 바닥 필름 물품을 중첩시킨 개략도를 도시한다.

본 발명은 각종 변형에 및 또다른 형태로 수정 가능하긴 하지만, 이의 상세한 예는 도면에서 예로서 제시하며, 상세하게 설명될 것이다. 그러나, 본 발명은 기재된 특징의 구체예에 한정되지 않는 것으로 이해하여야 한다. 반대로, 본 발명은 본 발명의 사상 및 영역에 속하는 모든 변형에, 균등에 및 변경예를 포함한다.

상세한 설명

하기 정의한 용어들의 경우, 상이한 정의가 청구의 범위 또는 본 명세서 다른 곳에서 제시되지 않는 한, 이들 용어의 정의를 적용한다.

용어 "중합체"는 중합체, 공중합체(예, 2 이상의 상이한 단량체를 사용하여 형성된 중합체), 올리고머 및 이의 조합물뿐 아니라, 혼화성 혼합물중에 형성될 수 있는 중합체, 올리고머 또는 공중합체 등을 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

용어 "감압성 접착제 (PSA: pressure-sensitive adhesive)"는 당업자에게 하기의 성질을 비롯한 성질을 갖는 것으로 주지되어 있다: (1) 공격적이고 영구적인 점착, (2) 지압 이하의 압력을 사용한 점착, (3) 피착제에 유지되는 충분한 능력 및 (4) 피착제로부터 깨끗하게 제거되도록 하는 충분한 응집 강도(cohesive strength).

종점에 의한 수치 범위를 인용하는 것은 해당 범위내에 포함되는 모든 숫자를 포함한다(예, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함한다).

본 명세서 및 첨부한 청구의 범위에 사용한 바와 같이, 단수형 형태인 "하나", "임의의", "상기"(부정관사 및 정관사 "a", "an" 및 "the") 등은 함량을 명백하게 지시하지 않는 한, 복수형 형태도 포함한다. 그래서, 예를 들면, "하나의 화합물"을 포함하는 조성물을 인용하는 경우에는 2 이상의 화합물의 혼합물도 포함한다. 본 명세서 및 첨부한 청구의 범위에서 사용한 바와 같이, 용어 "또는"이라는 것은 일반적으로 그 내용을 명백하게 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 사용한다.

특별하게 언급하지 않는 한, 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용한 성분, 성질의 측정치, 예컨대 콘트라스트 비 등을 설명하는 모든 수치는 용어 "약"에 의하여 모든 경우에서 변경되는 것으로 이해하여야 한다. 따라서, 반대로 지시하지 않는 한, 상기 상세한 설명 및 첨부한 청구의 범위에서 설명한 수치 변수는 본 발명의 교시를 이용한 당업자에 의하여 얻고자 하는 소정의 성질에 따라서 변경 가능한 근사 수치이다. 최소 한도로 청구의 범위에 대한 균등론 적용을 제한하고자 하는 의도가 아니며, 각각의 수치 변수는 적어도, 보고한 유의적인 숫자의 수에 따라 통상의 어림법을 적용하여 해석하여야만 한다. 본 발명의 넓은 범위를 설명하는 수치 범위 및 변수가 근사치임에도 불구하고, 특정의 예에서 설명한 수치값은 가능한 한 정확하게 보고하였다. 그러나, 임의의 수치 값은 본래 이의 각각의 테스트 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 반드시 발생하는 소정의 오차를 포함한다.

본 명세서에서 설명한 접착제는 기재, 예컨대 바닥재 기재 또는 기타의 기재에 임시적인 보호를 제공하기 위한 보호용 필름과 함께 사용할 수 있다. 다수의 적용예에서, 전체 구성 및 이의 기재 적층된 형태가 무결함의 시각적으로 깨끗하고(예, 10% 이하의 흐림도 값을 지님), 비-변색성인 것을 요구하는, 기재 외관의 유지 또는 개선(예를 들면 광택을 추가하여)할 것을 필요로 한다. 접착제는 보호용 필름 구조의 일체형 부분 및 적용된 생성물이기 때문에, 접착제에 대하여서는 특정의 요건, 즉 광학 투명도; 숙성시 비-갈변; 기재에 대한 무-오염; 이를 보호하는 기재의 외관에 대한 유해한 효과가 없으며; 수 개월 또는 수년간의 접착후 각종의 제거 조건(예, 제거율, 온도, 등)에 대하여 기재로부터 깨끗하게 제거될 수 있는 것(즉 접착력은 다양한 기재에 대하여 과도하게 증가되지 않음); 및 기재의 우수한 습윤을 필요로 할 수 있는 무-결함을 적용하는 것 등이 있다.

특정의 적용예에서, 기재는 상당량의 가소제를 포함할 수 있는 기재(예컨대 비닐 복합 바닥 타일)를 포함할 수 있으며, 이는 습기가 콘크리트로부터 나오는 지하실의 콘크리트 바닥에 부착된 타일에 적용과 같이 접착제 또는 습기로 이동 가능하다. 이러한 유형의 적용예는 가소제 내성(또는 적어도 용인); 및 습기와 곰팡이에 대한 내성을 비롯한 접착제에 대한 추가의 요건을 제시한다.

특정의 구체예에서, 보호용 필름은 수동으로 적용될 수 있다. 기타의 구체예에서, 보호용 필름은 1 분당 수백 또는 심지어 수천 인치의 높은 속도(즉, 도보 속도)에서 작동하는 기계적 애플리케이터를 사용하여 더 큰 표면(바닥과 같은)에 적용된다. 이는 접착제에 대한 추가의 도전을 제시하게 되는데, 접착제가 다양한 빈도수의 변형에 대하여 높은 순응도(그리하여 점착성을 유지함)를 제공하도록 선택하여야만 하기 때문이다(본 출원인은 보호용 필름을 더 빠르게 적용하였기 때문에, 변형의 빈도수가 증가하게 되며, 접착제는 더 적은 시간 동안 반응하게 되어 기재를 적시게 된다.) 또한, 애플리케이터 장치, 예컨대 고무 롤러는 더 빠른 적용 속도에서 더 빠르게 보호용 필름에서 이동하기 때문에, 압력을 가하는 시간은 유의적으로 더 짧게 된다. 더 높은 적용 압력은 통상적으로 이를 보상하지 못하며, 기재의 불량하거나 또는 불완전한 습윤화는 접착제 유동학이 적절하게 선택되지 않는 경우(즉, 접착제가 상기 속도에서 뺏겨지게 되는 경우)를 초래하게 된다. 광학 외관 및 무-결함 적층은 많은 적용예에서 중요하기 때문에, 접착제는 가장 큰 도전을 제시하게 되는 고속(즉 도보 속도)으로 다양한 범위의 속도 조건하에서 적용하게 되는 것이 중요하다.

고속에서 적용되는 것 이외에, 접착제의 제거는 매우 빠른 속도에서 실시될 수 있으며, 상기에서 이미 언급한 바와 같이, 이는 기재상에 접착제 또는 필름 잔류물을 남기지 않으면서 필름을 보호하여 실시하여야만 한다. 그래서, 특정의 구체예에서, 접착제에 대한 추가의 요건은 적용 가능성(즉 우수한 접착을 달성) 및 다양한 속도에 대한 깨끗한 제거 가능성 등이 있으며, 빠른 속도가 가장 곤란하며, 상이한 속도에서 적용할 경우 높은 습윤성 및 우수한 광학 외관 등이 있으며, 다시 이와 같은 빠른 속도는 최대한의 난제가 된다.

마지막으로, 보호용 필름의 노출된 엽지는 적용의 기간 동안 기재에 물질을 단단히 부착시켜야만 한다. 이와 같이 노출된 엽지는 엽지와 부딪치는 바퀴 또는 신발로부터의 기계적 충격에 견디어야 할 뿐 아니라, 결함을 약하게 할 수 있으며 기재로부터 필름 구조체가 영구적으로 분리되도록 할 수 있는 세정 약품, 유출물 및 물과의 접촉을 견디어야만 한다. 또한, 특정의 구체예에서, 기재는 완전 평면이 아닐 수 있거나 또는 중첩 스플라이스는 전체 기재를 도포하도록 할 필요가 있을 수

있다. 이는 접착제가 낮은 각도 및 낮은 박리율 탈리에 견디어야만 하는데, 이는 필름 구조체가 접착된 상태로 접착제에 일정한 응력을 부가할 수 있으며, 일부의 접착제는 견디어야만 하거나 또는 탈접착이 발생하게 된다. 기재에서의 불균형을 도모하도록 하는 것 이외에, 필름 구조체의 적용 및 이의 필요한 조종은 특정의 부위에서 백킹이 늘어나게 될 수 있다. 대부분의 백킹은 이와 같은 늘어남으로부터 복구되도록 하는 경향을 갖기 때문에, 접착제는 이와 같은 추가의 응력을 견디어야만 한다. 그래서, 특정의 구체예에서, 접착제에 대한 추가의 요건은 낮은 각도 및 낮은 박리 저항율; 우수한 응력 이완; 세정제, 물, 유출물 및 기계적 충돌에 대한 내성; 및 보호용 필름(예, 마모 층 또는 중첩 스플라이싱을 위한 마모 층)의 상부층으로의 높은 접착력 등이 있다. 그래서, 접착제 배합물은 전술한 독특한 난제를 극복하는 것으로 기재되어 있다.

도 1은 기재, 예컨대 바닥재 기재(130)에 배치된 보호용 바닥 필름 물품(140)의 예시 구체예의 개략도를 도시한다. 보호용 바닥 필름 물품(140)은 베이스 바닥 필름 층(120) 및, 상기 베이스 바닥 필름 층(120)에 배치된 감압성 접착제 층(110)을 포함할 수 있다. 감압성 접착제 층(110)은 바닥재 기재(130)에 배치되어 보호된 바닥재 물품(100)을 형성할 수 있다.

바닥재 기재(130)는 임의의 적절한 바닥재 재료로 형성될 수 있다. 바닥재 기재(130)의 부분적인 예로는 비닐, 대리석, 테라조, 세라믹, 리놀륨(linoleum), 목재, 금속, 플라스틱, 고무, 콘크리트, 석재, 비닐 복합 타일, 아스팔트 및 유리 등이 있다.

본 발명의 조성물 및 방법이 필름을 바닥에 적층시키는데 있어서의 용도를 지닐 수 있기는 하나, 이러한 조성물 및 방법은 기타의 표면, 예컨대 보도, 차도, 주차장, 벽, 조리대, 바닥재 재료, 드라이-이레이즈 보드(dry-erase board), 길, 탁상, 화이트보드, 창문, 선반, 패티오(patios), 천장, 계단 등에, 접착제 지지된 필름을 적층시키는데 사용될 수 있다.

바닥재 기재(130)는 바닥재 기재(130) 및 감압성 층(110)의 사이에 배치된 1 이상의 바닥재 피니쉬(도시하지 않음)를 임의로 포함할 수 있다. 바닥재 피니쉬 또는 바닥재 광택제는 이의 배합에 사용되는 중합체 조성물을 포함할 수 있다. 시판중인 바닥재 피니쉬 조성물은 1 이상의 유기 용매, 가소제, 코팅 조제, 소포제, 중합체 에멀전, 금속 착화제, 왁스 등을 포함하는 수성 에멀전계 중합체 조성물이 될 수 있다. 이러한 바닥재 피니쉬 조성물은 바닥면에 적용된 후, 통상적으로 상온 및 습도하에서 공기 건조시킨다.

베이스 필름 층(120)은 하도 바닥재 기재(130)에 보호 층을 제공하기에 적절한 임의의 재료로 생성될 수 있다. 베이스 필름 층(120)에 적절한 재료의 예로는 중합체가 있다. 특정의 구체예에서, 베이스 필름 층(120)은 중합체를 포함한다. 베이스 필름 층(110)은 투명 중합체를 포함할 수 있다. 적절한 중합체 필름의 예로 폴리프로필렌 필름, 폴리아세탈 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리스티렌 필름, 염화폴리비닐 필름, 염화폴리비닐리덴 필름, 폴리우레탄 필름, 폴리우레아 필름 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 한 구체예에서, 중합체 필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함한다. 또다른 구체예에서, 중합체 필름은 상표명 Surllyn(미국 델라웨어주 듀폰)으로 시판되는 이오노머 폴리올레핀을 포함한다.

베이스 필름 층(120)의 두께는 임의의 유용한 두께가 될 수 있다. 특정의 구체예에서, 베이스 필름 층(120)은 두께가 25 내지 2,500 μm 또는 25 내지 250 μm 이다. 또다른 구체예에서, 베이스 필름 층(120)은 두께가 25 내지 125 μm 이다. 또다른 구체예에서, 베이스 필름 층(120)은 두께가 25 내지 75 μm 이다.

감압성 접착제 층(110)은 고유 점도가 0.3 dL/g 이상 또는 0.3 내지 2.0 dL/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제, 가교제 및, 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제를 포함할 수 있다. 특정의 구체예에서, 감압성 접착제 층(110)은 유리전이 온도가 -10°C 이하이며, 180° 박리 접착력 테스트 값은 5 내지 40 oz/in, 또는 7 내지 25 oz/in, 또는 10 내지 20 oz/in 범위내이다. 특정의 구체예에서, 감압성 접착제 층은 초기 180° 박리 접착력 테스트 값이 5 oz/in 이상 또는 7 oz/in 이상 또는 5 내지 15 oz/in의 범위내이며, 접착력 증가 값(adhesion build value)(예를 들면, 최종 접착력 수준에 도달하기 위한 1 년의 지속 시간)은 300% 이하 또는 100% 이하 또는 40 oz/in 이하 또는 30 oz/in 이하 또는 20 oz/in 이하이다. 감압성 접착제 층은 30 분 갭 테스트 값(gap test value)이 3 mm 이하 또는 2 mm 이하이며, 흐림도 테스트 값(haze test value)은 10% 이하 또는 5% 이하 또는 2% 이하이다. 또한, 감압성 접착제 층은 실시예 부분에서 측정 및 정의된 바와 같이 무색일 수 있다. 특정의 구체예에서, 감압성 접착제 층은 L^* 값이 95 또는 그 보다 우수하며, a^* 및 b^* 값은 ± 0.7 이하 또는 ± 0.5 이하인 CIELAB 색상 척도(color scale)를 사용한 색 측정을 지닐 수 있다. 물성 값은 실시예 부분에서 설명한 테스트 방법에 의하여 측정한다.

특정의 구체예에서, 감압성 접착제 층(100)은 고유 점도가 0.7 내지 2.0 dL/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부, 가교제 0.1 내지 3.0 부 또는 0.1 내지 0.1 부 및 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 15 내지 50 부 또는 25 내지 50 부를 포함할 수 있다.

기타의 구체예에서, 감압성 접착제 층(100)은 고유 점도가 0.3 내지 0.7 dl/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부, 가교제 0.2 내지 5.0 부 및 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 5 내지 40 부 또는 5 내지 30 부를 포함할 수 있다.

추가 구체예에서, 감압성 접착제 층(100)은 고유 점도가 1.5 내지 2.0 dl/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부, 가교제 0.2 내지 0.8 부 및 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 20 내지 50 부를 포함할 수 있다.

또다른 구체예에서, 감압성 접착제 층(100)은 고유 점도가 0.5 내지 1.0 dl/g 범위내인 아크릴계 감압성 접착제 100 부, 가교제 0.4 내지 1.0 부 및 상기 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제 10 내지 35 부를 포함할 수 있다.

아크릴계 PSA는 일반적으로 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 1차 성분 또는 상기 단량체의 조합을 포함하며, 이들이 중합화될 경우 낮은 유리 전이 온도(T_g) 및 낮은 탄성률(즉, 이들은 고무상이며 연질임)을 갖는다. 이와 같은 연질의 점착성의 T_g 가 낮은 단량체는 T_g 가 높은 단량체, 일반적으로 극성 단량체, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 이의 혼합물로 이루어진 2차 성분으로 공중합될 수 있다. 미국 특허 제Re 24,906호에 기재된 바와 같이, 상기 극성 단량체가 우세한 T_g 가 낮은 단량체와 함께 혼입되는 경우, 높은 응집 또는 내부 강도를 갖는 충분히 점착성인 감압성 접착제가 형성된다. 내부 또는 응집 강도(즉, 전단 강도)에서의 추가의 증가는 가교에 의하여 얻을 수 있다.

특정의 구체예에서, 본 발명의 접착제에 유용한 아크릴 공중합체는 비-3차 알킬 알콜(여기서 알킬기는 4 내지 약 12 개의 탄소 원자를 포함함)의 제1의 단일작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 단량체의 공중합체에 포함된, 100 중량부당 약 50 내지 약 97 부의 단량체, 또는 단량체 100 중량부당 약 85 내지 약 97 부를 포함한다. 상기 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르는 일반적으로 단독중합체로서 유리 전이 온도가 약 -25°C 이하이다.

일부의 유용한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체의 예로는 n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트(IOA), 이소옥틸 메타크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트 또는 이의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 특정의 구체예에서, 특히 유용한 아크릴레이트의 예로는 이소옥틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 이의 혼합물 등이 있다.

유용한 공중합성 산성 또는 극성 단량체의 예로는 에틸렌형 불포화 카르복실산, 에틸렌형 불포화 설폰산 또는 에틸렌형 불포화 인산 등이 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 특정의 구체예에서, 본 발명의 접착제에 유용한 아크릴산 또는 극성 단량체는 100 중량부당 약 3 내지 약 50 부의 단량체 또는 100 중량부당 약 3 내지 약 15 부의 단량체를 포함한다. 이러한 혼합물의 예로는 아크릴산(AA), 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산 및 말레산, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 설포에틸 메타크릴레이트 등 또는 이의 혼합물 등이 있다. 기타의 유용한 극성 단량체의 예로는 아크릴아미드, N-알킬 치환된 아크릴아미드 및 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 등이 있다. 또한, N-비닐락탐과 같은 극성 단량체를 사용할 수 있다.

특정의 구체예에서, 아크릴계 감압성 접착제는 이소옥틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 구성된 군에서 선택된 단량체 85 내지 97 부 및, 아크릴산, 메타크릴산 및 아크릴아미드로 구성된 군에서 선택된 극성 단량체 3 내지 15 부를 갖는 공중합체를 포함한다. 기타의 구체예에서, 아크릴계 감압성 접착제는 85 내지 95 부의 2-메틸 부틸 아크릴레이트 및 5 내지 15 부의 아크릴산을 갖는 공중합체를 포함한다. 또다른 추가의 구체예에서, 아크릴계 감압성 접착제는 85 내지 95 부의 이소옥틸 아크릴레이트 및 5 내지 15 부의 아크릴산을 포함하는 공중합체를 포함한다. 또다른 구체예에서, 아크릴계 감압성 접착제는 90 내지 97 부의 이소옥틸 아크릴레이트 및 3 내지 10 부의 아크릴아미드를 포함하는 공중합체를 포함한다.

특정의 구체예에서, T_g 가 -25°C 보다 높은 2차 아크릴레이트 단량체는 친수성 단량체, 예컨대 아크릴산으로 치환되거나 또는 부분 치환될 수 있다. 2차 아크릴레이트 단량체의 유용한 예로는 이소보르닐 아크릴레이트(IBA), 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 비닐 아세테이트 등이 있다.

아크릴계 감압성 접착제 층(110)은 임의의 유용한 두께를 지닐 수 있다. 특정의 구체예에서, 아크릴계 감압성 접착제 층(110)은 두께가 25 내지 75 μm , 또는 25 내지 50 μm 이다.

감압성 접착제를 가교시키는 것은 장시간에 걸쳐 기재로부터 보호용 필름을 깨끗하게 제거할 수 있는 성질을 제공하는 것을 돕는다. 깨끗한 제거성은 보호 필름의 10% 미만이 기재 상에 잔존하는 경우, 또는 보호용 필름의 5% 이하가 기재상에 잔존하는 경우, 또는 보호용 필름의 1% 이하가 기재상에 잔존하는 경우인 기재(예, 바닥)로부터 보호용 필름의 제거를 의미한다. 특정의 구체예에서, 보호용 필름의 제거는 기재로부터 보호용 필름을 잡아당김으로써 이루어진다. 다수의 구체예에서, 보호용 필름은 추가의 제거 용매 또는 화학물질을 사용하지 않고 깨끗하게 제거될 수 있다.

이러한 가교는 본래 화학적(또는 공유) 결합이 될 수 있으나, 이는 본래 이온적 또는 물리적 결합일 수 있으며, 가교제를 감압성 접착제에 첨가하여 달성된다. 하나의 유형의 가교제는 복수개의 에틸렌형 불포화기를 갖는 성질에 의하여 기타의 단량체와 반응하는 유기 혼합물이다. 이러한 혼합물을 본 명세서에서는 다작용성 아크릴레이트로 지칭한다. 또는, 가교제는 중합체 주쇄와 직접 반응할 수 있으며, 그리하여 가교, 예를 들면, 퍼옥시드 열 경화 또는 벤조페논 UV 경화를 생성할 수 있는 화합물이다.

가교제는 사용한 중합 방법에 의하여 선택된다. 특정의 구체예에서, 웹상에서 광중합에 의하여 생성된 PSA에 대한 가교제는 다작용성 아크릴레이트, 예컨대 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA)뿐 아니라, 미국 특허 제4,379,201호에 개시된 것, 예컨대 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 1,12-도데칸디올 디아크릴레이트 등이 있다.

추가 유용한 가교제의 예로는 수소 제거형 광가교제, 예컨대 벤조페논, 아세토페논, 안트라퀴논 등에 기초한 것 등이 있다. 이들 가교제는 공중합성 또는 비-공중합성이 될 수 있다. 비-공중합성 수소 제거 가교제의 예로는 벤조페논; 방사선 활성화 가교제, 예컨대 미국 특허 제5,407,971호에 개시된 것 등이 있다. 공중합성 수소 제거 개시제 혼합물의 예로는 미국 특허 제4,737,559호에 기재된 바와 같은 모노에틸렌형 불포화 방향족 케톤, 특히 4-아크릴옥시벤조페논(ABP) 등이 있다. 또한, 공중합성 알파-분열 광개시제, 예컨대 아크릴아미도-작용성 이치환된 아세틸 아릴 케톤(미국 특허 제5,506,279호에 개시된 것) 등을 사용할 수 있다. 또한, 다중작용성 (메트)아크릴레이트 및 수소 제거형 가교제 또는 공중합성 알파-분열 광개시제의 조합을 사용할 수 있다. 저 강도 UV 광, 예컨대 "UV 흑광"은 대부분의 경우에서 가교를 일으키기에 충분하나, 수소 제거형 가교제를 단독으로 사용할 경우, 고 강도 UV 노출(예컨대 극초단파 동력 UV 처리기 또는 수은 램프 처리기, 예컨대 퓨전, 에이텍 및 기타 등)으로부터 입수 가능함)은 높은 선 속도에서 충분한 가교를 달성하는데 있어서 필수적이다.

기타의 유용한 가교제의 예로는 치환된 트리아진, 예컨대 미국 특허 제4,329,384호 및 제4,330,590호에 개시된 것, 예컨대 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티렌-5-트리아진 및 발색단 할로메틸-5-트리아진 등이 있다.

본 발명에 유용한 용액 중합 PSA에 유용한 가교제는 자유 라디칼 공중합성이며, 중합후 방사선, 습기 또는 열에 노출시켜 가교를 실시하는 것이다. 이와 같은 가교제의 예로는 전술한 광활성 치환된 트리아진 및 수소 제거형 광가교제 등이 있다. 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(젤레스트 컴퍼니에서 상표명 "Silane A-174"로 시판), 비닐디메틸에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리펜옥시실란 등을 비롯한 가수분해형 자유 라디칼 공중합성 가교제, 예컨대 모노에틸렌형 불포화 모노-, 디- 및 트리알콕시 실란 화합물이 유용한 가교제이지만, 이에 한정되지는 않는다. N-메틸올 아크릴아미드 및 아크릴아미도 글리콜산 등을 비롯한 열 활성화된 공중합성 가교제를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

또한, 아지리딘 가교제가 유용할 수 있다. 아지리딘 가교제의 한 유형으로는 비스아미드가 있다. 비스아미드 가교제는 미국 특허 제5,861,211호에 기재되어 있다. 이온성 가교제는 미국 특허 제6,720,387호에 기재되어 있다.

특정의 구체예에서, 가교제는 아크릴계 감압성 접착제 100 부당 0.05 내지 약 5 부의 함량으로 존재하는 가교제이다. 기타의 구체예에서, 가교제는 아크릴계 감압성 접착제 100 부당 0.1 내지 약 3 부의 함량으로 존재한다. 특정 예시의 구체예에서, 공유 가교제는 1 부 이하 또는 0.1 내지 1 부로 접착제에 첨가된다. 추가의 예시의 구체예에서, 이온성 가교제는 접착제에 1 부 이상 또는 1 내지 5 부로 첨가된다.

유용한 가소화제는 아크릴계 감압성 접착제와 상용성을 지녀서, 일단 가소제를 아크릴계 감압성 접착제에 혼합되면, 가소화제는 아크릴계 감압성 접착제로부터 상 분리되지 않게 된다. 용어 "상 분리" 또는 "상 분리되는"이라는 것은 시차 주사 열량계(DSC)에 의하여 검출 가능한 열 전이, 예컨대 융점 또는 유리 전이 온도가 가소화된 접착제 조성물에서의 순수한 가소제에 대하여 발견될 수 없다는 것을 의미한다. 가소화된 접착제로부터 또는 이를 통한 가소제의 일부의 이동, 예를 들면

조성물의 평형 또는 온도 영향으로 인한 소수의 분리는 용인될 수 있으나, 가소화제는 접착제와 가소화제 사이에서 상 분리가 발생할 정도로 이동되지는 않는다. 또한, 접착제와의 가소화제 상용성은 가소화제의 화학적 성질 및 접착제의 단량체 함량에 따라 달라질 수 있다.

특정의 구체예에서, 가소제의 유용한 예로는 중량 평균 분자량이 150 내지 약 5,000, 또는 150 내지 1,500인 폴리알킬렌 옥시드, 예컨대 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드, 폴리에틸렌 글리콜; 알킬 또는 아릴 작용화된 폴리알킬렌 옥시드, 예컨대 ICI 케미칼즈에서 상표명 "PYCAL 94"(폴리에틸렌 옥시드의 페닐 에테르)로 시판되는 것; 폴리에틸렌 옥시드의 모노메틸 에테르; 단량체 아디페이트, 예컨대 디옥틸 아디페이트, 디부틸 아디페이트, 디부톡시에톡시에틸 아디페이트 및 디부톡시프로폭시프로필 아디페이트; 중합체 아디페이트, 예컨대 폴리에스테르 아디페이트; 시트레이트, 예컨대 아세틸트리-n-부틸 시트레이트; 프탈레이트, 예컨대 부틸 벤질프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디이소옥틸 프탈레이트; 트리멜리테이트; 세바케이트, 예컨대 디부틸세바케이트; 미리스테이트, 예컨대 이소프로필 미리스테이트; 폴리에스테르, 예컨대 CP. 홀 컴파니로부터 상표명 "PARAPLEX"로 시판중인 것; 포스페이트 에스테르, 예컨대 몬산토로부터 상표명 "SANTICIZER"로 시판중인 것(예, 2-에틸헥실 디페닐포스페이트 및 t-부틸페닐 디페닐포스페이트); 글루타레이트, 예컨대 CP. 홀 컴파니로부터 상표명 "PLASTHALL 7050"로 시판중인 것(디알킬 디에테르 글루타레이트); 기타의 중합체 가소화제, 예컨대 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리비닐에테르, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트; 및 이의 혼합물 등이 있다.

특정의 구체예에서, 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제는 아크릴계 감압성 접착제 100 부당 5 내지 약 40 또는 50 부의 함량으로 존재한다. 기타의 구체예에서, 아크릴계 감압성 접착제와 상용성인 가소제는 아크릴계 감압성 접착제 100 부당 10 내지 약 40 부의 함량으로 존재한다.

보호용 바닥 필름 물품은 1 이상의 추가의 층(도시하지 않음)을 임의로 포함할 수 있다. 추가의 층의 예로는 예를 들면, 중합체 마모 층, 박리 라이너 층 또는 표면 처리 층 등이 있다.

특정의 구체예에서, 중합체 마모 층은 베이스 바닥 필름 층이 중합체 마모 층과 아크릴계 감압성 접착제 층 사이에 배치되도록 베이스 바닥 필름 층상에 배치될 수 있다. 중합체 마모 층은 두께가 2 내지 25 μm 가 될 수 있다. 중합체 마모 층은 평균 입자 크기가 5 내지 200 nm 범위내인 무기 나노입자, 예컨대 실리카 또는 알루미늄을 포함할 수 있다.

박리 라이너는 보호용 바닥 필름을 바닥재 기재에 적층시키기 이전에 아크릴계 감압성 접착제에 임의로 배치될 수 있다. 그래서, 아크릴계 감압성 접착제 층은 박리 라이너와 베이스 바닥 필름 층의 사이에 배치될 수 있다. 박리 라이너는 임의의 유용한 물질, 예컨대, 중합체 또는 종이로 이루어질 수 있으며, 이는 박리 코트를 포함할 수 있다. 박리 코트에 사용하기에 적절한 물질은 공지되어 있으며, 이의 예로는 박리 라이너를 아크릴계 감압성 접착제로부터 박리시키는 것을 촉진하도록 하는 플루오로중합체, 아크릴 및 실리콘 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 박리 코트는 필름을 피니쉬 처리하고자 하는 표면에 전달한 후, 박리 라이너에 실질적으로 접착된 상태를 유지하도록 할 수 있다.

아크릴계 감압성 접착제 층과 접촉하는 베이스 바닥 필름 층의 표면은 각종 물질이 될 수 있다. 그래서, 베이스 바닥 필름 층과 아크릴계 감압성 접착제 층 사이의 접착력을 확보하기 위하여 표면 처리가 유용할 수 있다. 표면 처리의 예로는 화학적 프라이밍 또는 코로나 처리 등이 있다.

화학적 프라이머 층 또는 코로나 처리 층은 베이스 바닥 필름 층(120)과 아크릴계 감압성 접착제 층(110)의 사이에 배치될 수 있다. 화학적 프라이머 층 및/또는 코로나 처리를 사용할 경우, 베이스 바닥 필름 층(120)과 아크릴계 감압성 접착제 층(110) 사이의 층간 접착력이 개선될 수 있다.

적절한 화학적 프라이머 층은 우레탄, 에폭시 수지, 비닐 아세테이트 수지 등으로부터 선택될 수 있다. 비닐 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 대한 화학적 프라이머의 예로는 미국 특허 제3,578,622호에 개시된 가교된 아크릴 에스테르/아크릴산 공중합체 등이 있다. 화학적 프라이머 층은 두께가 10 내지 3,000 nm 범위내인 것이 적절하다.

코로나 처리는 베이스 바닥 필름 층(120)에 적절하게 적용한 후, 아크릴계 감압성 접착제 층(110)을 코팅시키는 유용한 물리적 프라이밍이다. 코로나 처리는 베이스 바닥 필름 층(120) 및 아크릴계 감압성 접착제 층(110) 사이의 층간 접착력을 개선시킬 수 있다. 필름의 코로나 처리는 공지된 기법이며, 이는 문헌[Cramm, R. H. and Bibee, D. V., The Theory and Practice of Corona Treatment for Improving Adhesion, TAPPI, Vol. 65, No. 8, pp 75-78 (August 1982)] 및 문헌[U.S. Defensive publication H 688, 1989년 10월 2일 발행]에 기재되어 있다.

도 2는 바닥재 기재(230)에 배치된 보호용 바닥 필름 물품(200)을 중첩시킨 개략도이다. 제1의 보호용 바닥 필름(240)은 제2의 보호용 바닥 필름(250)의 일부분을 중첩시킨 것을 나타낸다. 보호용 바닥 필름(240, 250)은 전술한 바와 같고, 보호용 바닥 필름의 일부가 서로에 대하여 보호용 필름 프로그램에서 "이음매(seam)"를 따라 중첩되도록 적층될 수 있다. 특정의 구체예에서, 중첩 보호용 바닥 필름 계면을 따라 형성된 갭 "G"는 3 mm 이하 또는 2 mm 이하가 될 수 있다.

보호용 바닥 필름(240, 250)은 임의의 유용한 속도로 바닥재 기재(230)에 적층될 수 있다. 특정의 구체예에서, 보호용 바닥 필름(240, 250)은 0.005 m/s 또는 0.05 m/s 또는 0.5 m/s의 속도로 바닥재 기재(230)에 적층된다.

보호용 바닥 필름(240, 250)은 임의의 유용한 속도로 바닥재 기재(230)로부터 깨끗하게 제거될 수 있다. 특정의 구체예에서, 보호용 바닥 필름(240, 250)은 0.005 m/s 또는 0.05 m/s 또는 0.5 m/s의 속도로 바닥재 기재(230)로부터 제거된다.

특정의 구체예에서, 보호용 바닥 필름은 별도의 층으로서 바닥재 기재에 적층될 수 있다. 예를 들면, 접착제 층은 바닥재 기재에 적층될 수 있으며, 그후, 베이스 바닥 필름 층은 접착제 층에 적층될 수 있다. 접착제 층은 베이스 층을 접착제 층에 적층시키기 이전에 제거되는 박리 라이너를 포함할 수 있다.

본 명세서에서 설명한 바와 같이, 아크릴계 감압성 접착제는 보호용 바닥 필름을 바닥재 기재에 성공적으로 적용할 수 있다. 이러한 접착제는, 보호용 바닥 필름 제품에 대한 장시간의 제거 가능성 및 환경 안정성을 제공하면서, 클리어 보호용 필름을 바닥에 적용시킬 수 있다. 이러한 접착제는 낮은 각의 박리 저항 및 낮은 속도의 박리 저항으로 엇지가 들어올려지는 것을 방지하고 갭 형성을 감소시키는 필수 접착제 성능을 혼입하면서 최적의 시각적 투명도를 위한 거의 순간적인 습윤과 함께 고속으로 보호용 바닥 필름의 적용이 가능하다.

박리 양상, 들어올려지는 것(lifting)에 대한 저항 및 필름 구조의 제거 가능성은 모든 성분(마모 층, 필름 백킹 및 접착제) 및 이들의 상호작용에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 필름 구조의 균형은 순응성이 높고 연신성인 경우, 접착제는 바닥에서의 중첩 스플라이스 및 함몰부로서 상기 부위에서 더 낮은 응력으로 처리된다. 그 결과, 이들 부위에서 우수한 유지력을 유지하면서 응집 강도를 얻도록 더 많은 접착제를 가교시킬 수 있다. 강성인 백킹은 응집 강도 및 우수한 응력-이완의 균형을 유지하기 위하여 고 분자량 기재 중합체 또는 이의 조합물의 낮은 정도의 가교를 필요로 하는 접착제에 대하여 더 많은 응력을 부가할 수 있다. 상기의 성능 특징에 기초하여, 접착제 성능은 하기와 같이 '조정될' 수 있다: (1) 장시간 제거 가능성을 유지하기 위하여, 접착제를 소정의 기재 중합체에 대하여 가소화시키고, 더 높은 함량의 가소제는 최종의 박리력을 감소시킨다. 극성 단량체 함량이 더 높은 일반적으로 고분자량인 중합체는 더 많은 가소제를 용인할 수 있으며, 중합체 100 부당 50 부의 과량의 함량은 접착제를 지나치게 약하게 하여 응집 실패를 초래하며 제거시 잔류물을 잔존시킨다. (2) 가교는 응집 강도를 증가시키고 기재에 대한 접착력 증가를 최소화하는데 사용될 수 있다. 중합체의 분자량이 증가할수록, 가교제의 함량은 감소될 수 있다. (3) 낮은 각도 박리 내성이 요구되는 경우(예, 중첩 스플라이싱과 같은 경우), 접착제는 응력-이완이 가능하게 된다. 이와 같은 경우, 낮은 함량(100 부당 <0.4 부)의 가교제를 포함하는 고분자량의 중합체($M_w > 800,000$ 달톤)가 일반적으로 요구된다. (4) 기재에 높은 급속 점착 및 습윤을 달성하기 위하여, 접착제는 순응성이 커야만 하며, 이는 접착제를 가소화 처리하여 달성될 수 있다. 가소제 함량이 높은 것이 일반적으로 바람직하나, 100 부당 50 부 이상의 함량은 응집 강도 및 깨끗한 제거성을 유지하기에는 더 곤란하게 된다. (5) 우수한 습윤, 우수한 초기 점착력 및, 고속 적용(>100"/분)에서의 용이한 제거성을 얻기 위하여, 접착제의 유리 전이 온도(T_g)는 낮아야만 하며, 이는 아크릴 베이스 중합체를 가소화 처리하여 달성될 수 있다. 일반적으로, -10°C 이하의 T_g 또는 -15°C 이하가 요구된다.

본 발명은 본 명세서에 기재된 특정의 실시예로 한정되는 것으로 간주하여서는 아니되며, 첨부한 청구의 범위에 기재한 바와 같이 본 발명의 모든 구체예를 포함하는 것으로 이해하여야 한다. 본 발명이 적용될 수 있는 각종 변형예, 등가의 방법뿐 아니라 다양한 구조체는 본 발명이 본 명세서의 검토하에 관련된 당업자에게 자명할 것이다.

실시예

방법

고유 점도

본 명세서에서 보고한 고유 점도(IV)는 당업자에 의하여 사용되는 통상의 방법을 사용하여 (가교 이전의 중합체를) 측정하여 얻는다. IV는 10 ml의 중합체 용액(에틸 아세테이트중의 중합체 1 dl당 0.2 g)의 흐름 시간을 측정하기 위하여 25°C 로

조절된 수조내에서 Cannon-Fenske #50 점도계를 사용하여 얻는다. 실시한 테스트 절차 및 사용한 장치는 문헌 [*Textbook of Polymer Science*, F. W. Billmeyer, Wiley-Interscience, Second Edition, 1971, Pages 84 and 85]에 기재된 바와 같다.

유리 전이 온도(Tg)

Fox 방정식[Fox, T. G., *Bull. Am. Phys. Soc*, 1, (1956). p. 123]을 사용하여 Tg를 평가할 수 있다.

180°박리 접착력 테스트(ASTM D3330에 의함):

접착제 샘플은 하기 샘플 제조 부분에서 설명한 바와 같이 2 밀 PET(Mitsubishi 4507, 미국 사우스캐롤라이나주 그리어에 소재하는 미츠비시로부터 입수 가능함)에 형성하도록 한다.

·3M90 또는 SP2000 IMASS(미국 매사추세츠주 어코드에 소재하는 IMASS 인코포레이티드로부터 입수 가능함) 박리 테스트기를 사용한다.

·약 6 내지 8 인치 길이의 접착제 샘플의 1/2 인치 폭의 스트립을 절단한다.

·접착제 샘플의 한 단부의 약 1/4 인치에 탭을 단다.

·탭을 단 단부에서 출발하여 소정의 속도로 4.5 lb 롤러를 1회 통과시켜 샘플 "꼬리" 단부를 45°각도의 적층 샘플에서 유지하면서 Spangle 바닥재 피니쉬(미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3엠으로부터 입수 가능함) 테스트 기재의 4 개의 코트를 갖는 비닐 복합재 타일(VCT)에 상기 탭을 단 단부를 부착시킨다.

·초기 박리 접착력 값의 테스트의 경우, 샘플의 지속 시간은 1 분 미만이어야 한다.

·샘플을 타일로부터 1 분당 12 인치에서 박리시키고, 피이크, 밸리(Valley) 및 1/2 인치당 온스 단위의 평균 힘(2를 곱하여 인치당 온스 단위로 얻음)을 기록한다.

·각각의 샘플에 대하여 3회 박리시킨다.

·1 일, 1 주 및 1 개월의 지속 시간 동안 샘플을 생성하고, CTH[일정한 온도(21℃) 및 습도(50%)] 룸에 보관한다.

·1 일, 1 주 및 1 개월의 지속 시간 후 명시한 바와 같은 박리 테스트를 반복하고, 결과를 기록한다.

중첩 스플라이스 갭(Overlap Splice Gap)

·1 분당 12 인치에서 4.5 lb 롤러를 1회 통과시켜 샘플의 2 개의 1 인치 폭 스트립을, Spangle 바닥재 피니쉬(미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3엠으로부터 입수 가능함)의 4 개의 코트를 갖는 비닐 복합재 타일(VCT)에 적층시키고, 하나의 시이트가 다른 시이트에 적층되어 도 2에 도시한 바와 같은 중첩 샘플 구조체를 형성하도록 한다.

·샘플을 광학 현미경에 놓고, 필름에서 펜 뚜껑 또는 기타의 도구를 사용하여 눌러서 갭을 닫았다. 상기 도구는 갭에 들어갈 수 있으나, 필름을 손상시키지 않도록 둥근 엣지를 지녀야만 한다.

·현미경을 사용하여 즉시 및 5 분, 10 분 및 30 분에서 갭을 측정한다. 갭은 도 2에서 거리 "G"로서 예시한다.

·갭 측정 기법: 최종 효과를 무시하면서, 샘플의 폭에 대한 갭의 대표 범위를 메모한다. 데이터 분석을 위하여 범위를 기록하고, 중간점을 사용한다.

명료도

본 테스트는 전술한 180°박리 접착력 테스트에 기재한 샘플을 적용하여 실시하였다. 검은색 타일을 사용하여 시각적 분석을 실시한다. 적용한 샘플이 깊고 빛나는 검은 색상으로 보이면 샘플을 "클리어"로 표시한다. 샘플이 약간 회색 색조를 띠는 흑색으로 보이면 샘플을 "우수"로 표시한다. 샘플이 맑게 보이는 공기 기포 또는 회색으로 보이면 샘플을 "아님"으로 표시한다.

흐림도(Haze)

필름 샘플을 4×4 인치 LEXAN(상표명) 폴리카보네이트 타일(미국 매사추세츠주 피츠필드에 소재하는 GE 플라스틱으로부터 입수가능함)에 핸드 롤러를 사용하여 적층시켰다. 적층 이전에 그리고 적층 이후에 타일의 흐림도(%)를 측정한다. 이 타일에 필름을 적층시킨 직후, 흐림도 측정은 흐림도 판독기: BYK Gardner 흐림도 가드 플러스 Cat. No. 4725를 사용하여 실시한다. 흐림도는 타일의 엣지로부터 약 1 인치에서 흐림도 측정기의 측정 범위로 12 시, 3 시, 6 시 및 9 시 위치에서 타일 주위의 4 개소에서 측정한다. 이와 같은 절차는 초기 측정을 실시한 후 다양한 시간 간격으로 반복한다. 각각의 흐림도 측정에 대하여 샘플당 3 개의 반복을 실시하였다. 결과는 적층 이전 및 이후에 타일의 흐림도 변화율(%)로 보고한다.

색상 측정

색상 측정은 BYK 가드너 USA로부터 입수 가능한 TCS Plus 분광기를 사용하여 실시하였다. L*, a*, b*의 CIELAB (Commission of Lighting의 프랑스어 약어) 수색표준을 사용하여 계산한다. 이론적인 관점에서, 무색 접착제 또는 필름 구조는 L* 값이 100이고, a* 및 b* 값 모두는 0이다. 특정의 구체예에서, 본 명세서에 기재한 접착제는 L* 값이 90 또는 그 이상, 또는 95 또는 그 이상이고, a* 및 b* 값은 ± 0.7 이하, 바람직하게는 ± 0.5 이하이다. 이들 값은 적어도 접착제의 초기 적용중에 접할 수 있으며, 적어도 일부의 구체예에서는 기재에 적용될 경우 접착제의 수명 동안 초과되지는 않는다. 기준물로서 공기를 사용한다.

샘플 제조

용액 접착제는 용기중의 소정량의 낮은 I.V. 또는 높은 I.V. 아크릴계 접착제 및 가소제를 완전 혼합까지 혼합하여 형성하였다. 코팅 직전에, 소정량의 비스아미드 가교제를 혼합된 용액 접착제에 첨가하고, 다시 완전 혼합한다.

이와 같은 용액 접착제를 실리콘화 종이 박리 라이너(미국 일리노이주 윌로우브룩에 소재하는 로페렉스로부터 입수 가능) 상에서 나이프 코팅하고, 환기되는 오븐내에서 70°C에서 15 분간 건조시켜 가교 접착제를 건조 및 가교시킨다. 상기 건조된 접착제 필름을 선택한 백킹[아크릴 프라이밍 처리한 2 밀 PET(Mitsubishi 4507, 미국 사우스캐롤라이나주 그리어에 소재하는 미츠비시로부터 입수가능함) 또는 질소 코로나 처리함(1.7 J/cm²) Surlyn(상표명)]에 50 μ m의 건조 두께로 적층시킨다. 일단 백킹을 접착제에 적층시킬 경우, 접착제가 백킹에 접합되도록 12 시간 이상 동안 지속하도록 한다. 그후, 샘플(실시에 1 내지 19)을 본 명세서에 기재한 바와 같이 테스트한다.

높은 I.V. 아크릴계 접착제

높은 I.V. 아크릴계 접착제 중합체는 중합 용매로서 에틸 아세테이트중에서 2-메틸 부틸 아크릴레이트 및 Bing 아크릴산을 89.3/10.7(이하에서는 "90/10"으로 지칭함)의 중량비로 중합시켜 생성될 수 있다. 하기의 반응 용기에 첨가하고자 하는 모든 함량은 총 반응 혼합물 100 중량부를 기준으로 한 것이다. 반응 용기에 32.2 부의 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 3.85 부의 Bing 아크릴산, 61.5 부의 에틸 아세테이트를 첨가한다. 반응 혼합물을 교반하면서, 표준의 방법(예컨대 충분한 시간 동안 반응 혼합물을 통하여 질소를 버블링시킴)에 의하여 반응 용기로부터 반응 억제제인 산소를 세정한다. 반응 혼합물을 138°F(58.9°C)로 가온한다. 중합을 개시하기 위하여, 반응 혼합물에 1.2 부의 에틸 아세테이트에 용해된 0.036 부의 Luperox A75(아토피나)를 첨가한다. 산소가 혼합물에 유입되는 것을 방지하기 위하여 반응 혼합물을 불활성 기체하에서 유지한다. 일단 반응이 개시되면, 반응 온도를 10 시간 동안 140°F \pm 2°F(60°C \pm 1.1°C)에서 유지한다. 그후, 반응 혼합물에 0.036 부의 Luperox A75를 1.2 부의 에틸 아세테이트에 용해시킨다. 총 100 부를 반응 혼합물에 첨가하였다. 산소가 혼합물에 유입되지 않도록 불활성 가스하에서 반응 온도를 140°F \pm 2°F(60°C \pm 1.1°C)에서 유지하면서, 또다른 2 내지 4 시간 동안 반응시키거나 또는 첨가된 초기 단량체의 90% 이상이 중합될 때까지 반응시킨다. 이는 고유 점도(IV)가 약 1.8 dl/gm(약 1.7 내지 2.0 dl/gm 범위내)인 중합체를 생성한다. 이와 같은 높은 I.V. 아크릴계 접착제에 대한 유리 전이 온도 Tg는 -33.9°C이다.

낮은 I.V. 아크릴계 접착제

낮은 I.V. 아크릴계 접착제 중합체는 중합 용매로서 65/35 중량비의 헵탄/아세톤중의 반응 등급의 헵탄 및 아세톤 혼합물 중에서 90/10 중량비의 2-메틸 부틸 아크릴레이트 및 병 아크릴산의 중합에 의하여 생성된다. 반응 등급의 헵탄은 세브린-필립스 케미칼 컴파니로부터 "저 방향족 헵탄 블렌드"로서 입수 가능하다. 반응 용기에 첨가되는 모든 함량은 총 반응 혼합물 100 중량부를 기준으로 한다. 반응 용기에 42.7 부의 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 4.7 부의 병 아크릴산, 18 부의 아세톤 및 33.5 부의 반응 등급의 헵탄을 첨가한다. 반응 혼합물을 교반하면서, 표준의 방법(예컨대 충분한 시간 동안 반응 혼합물을 통하여 질소를 버블링시킴)에 의하여 반응 용기로부터 반응 억제제인 산소를 세정한다. 반응 혼합물을 142°F (60.1°C)로 가온시켰다. 중합을 개시하기 위하여, 반응 혼합물에 0.47 부의 아세톤에 용해된 0.03 부의 Vazo(상표명) 64 (듀폰)를 첨가한다. 산소가 혼합물에 유입되는 것을 방지하기 위하여 반응 혼합물을 불활성 기체하에서 유지한다. 일단 반응이 개시되면, 반응 온도를 150°F(65.6°C)로 승온되도록 한 후 4 시간 동안 150°F±2°F(65.6°C±1.1°C)에서 유지한다. 그후, 반응 혼합물에 0.47 부의 아세톤에 용해된 0.03 부의 Vazo(상표명) 64를 첨가한다. 총 100 부를 반응 혼합물에 첨가한다. 산소가 혼합물에 유입되지 않도록 불활성 가스하에서 반응 온도를 150°F±2°F(65.6°C±1.1°C)에서 유지하면서, 또 다른 9 내지 11 시간 동안 반응시키거나 또는 첨가한 초기 단량체의 95% 이상이 중합될 때까지 반응시킨다. 이는 고유 점도(IV)가 약 0.8 dL/gm(약 0.7 내지 0.85 dL/gm 범위내)인 중합체를 생성한다. 이와 같은 낮은 I.V. 아크릴계 접착제에 대한 Tg는 -34.6°C이다.

실시예 1

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 30 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141, 미국 오하이오주 클리블랜드에 소재하는 페로 코포레이션으로부터 입수가능함] 및 0.4 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제(미국 특허 제5,861,211호 참조)와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 PET 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 2

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(높은 I.V.)를 40 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 전술한 바와 같은 0.2 부의 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 PET 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 3

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 20 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.8 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 4

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 25 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.6 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 5

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 30 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.4 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 6

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(높은 I.V.)를 30 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.4 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 7

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(높은 I.V.)를 40 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.6 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 8

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 20 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.8 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 9

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 25 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.8 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 10

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 30 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.8 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 11

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 20 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.8 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 PET 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 12

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 25 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.6 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 PET 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 13

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 30 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.8 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 PET 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 14

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(높은 I.V.)를 20 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.6 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 PET 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 15

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(높은 I.V.)를 40 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.6 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 PET 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 16

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 20 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.4 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다. 하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

실시예 17

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(높은 I.V.)를 20 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.2 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 Surlyn 백킹에 생성하고, 이를 전술한 바와 같이 테스트하였다.

실시예 18

100 부의 90/10의 2-메틸부틸아크릴레이트/아크릴산 접착제(낮은 I.V.)를 20 부의 옥틸 디페닐 포스페이트 가소제 [Santicizer(상표명) 141] 및 0.4 부의 전술한 바와 같은 비스아미드 가교제와 혼합하였다. 이러한 접착제를 갖는 샘플을 2 밀의 PET 필름(Mitsubishi 4507, 미국 사우스캐롤라이나주 기어에 소재하는 미츠비시로부터 입수함)에서 생성하였다. 실리카 나노입자를 포함하는 UV 경화된 아크릴 마모 층을 PET 필름의 반대면에 코팅하였다(5 μ m 건조 두께).

UV 경화된 아크릴 마모 층은 하기와 같이 형성할 수 있다. 둥근 바닥 플라스크에서 1,195 g의 Nalco 2327 실리카 졸(날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수함, pH 9.3의 콜로이드성 실리카 입자를 갖는 암모늄 이온 안정화된 분산물, 40% 고형분, 평균 입자 직경 20 nm); 118 g의 N,N-디메틸 아크릴아미드(알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수함); 120 g의 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 커플링제(알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수함); 및 761 g의 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(SR444, 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터에 소재하는 사토머로부터 입수함)를 혼합하였다. 그후, 배쓰 온도를 55°C로 설정한 Buchi R152 회전증발기(스위스 플라닐에 소재하는 부치 래버러토리 아게로부터 입수함)의 진공 라인에 둥근 바닥 플라스크를 장착하였다. 50% 탈이온수/50% 부동체의 냉장한 혼합물을 냉각 코일을 통해 재순환시켰다. 증발율이 1 분당 5 방울 미만로 감소될 때까지(약 2 시간) 휘발성 성분을 25 torr의 감소된 압력하에서 제거하였다. 생성된 물질(1,464 g)은 N,N-디메틸 아크릴아미드 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 단량체(세라머 조성물)의 혼합물중의 아크릴레이트화 실리카 입자의 맑은 액체 분산물이었다. 이러한 세라머 조성물의 Carl Fisher 분석에 의하면, 조성물중 잔류하는 물은 조성물의 총 중량에 대하여 1.5 중량% 미만이라는 것을 알 수 있다. 이 혼합물에 1,282 g의 이소프로판올, 87 g의 물, 29 g의 Tinuvin 292 및 36 g의 Irgacure 184(광개시제, 시바 가이기로부터 입수함)를 첨가하였다. 최종 조성물은 고형분이 약 50%이고, 외관은 호박색이며, 뿌옇다. 전술한 바와 같이, 샘플을 PET에 5 μ m의 두께로 코팅하였다. 경화는 UV 처리기를 사용하고, 약 200 내지 240 mJ/cm², 50 ft/분에서 중압 수는 램프를 사용하고, RPC UV 처리기(미국 일리노이주 플레인필드에 소재하는 RPC 인더스트리즈), 정상/정상 설정을 사용하여 실시하고, 질소 세정으로 실시하고, 오븐에서 가열하여 경화를 완료하였다.

하기 표 1은 테스트 결과를 예시한다.

[표 1]

실시예	180° 박리 접착력 (oz/in)			겉 테스트 (μm)			명료도
	초기	1일	1주	초기	5 분	30 분	
1	9.06	14.54	19.8	40	760	1080	우수
2	9.46	18.8	22.9	160	520	1460	클리어
3	18.2	29.9	28.8	240	1260	1320	클리어
4	14.9	27.7	25.5	260	1260	1320	클리어
5	16.6	30.8	27.5	120	760	800	클리어
6	11.6	23.0	30.7	400	1400	1420	클리어
7	8.46	14.7	19.2	500	1700	1700	클리어
8	18.6	29.9	25.6	220	980	1100	클리어
9	15.0	26.5	24.5	500	960	1040	클리어
10	9.80	16.6	15.1	600	1320	1360	클리어
11	6.2	10.8	11.3	420	1540	2000	아님
12	8.8	14.4	13.8	200	840	1320	아님
13	4.14	8.4	7.54	560	1580	2000	아님
14	8.14	18.2	17.0	540	1160	1800	아님
15	3.86	8.20	8.80	260	1440	2000	아님
16	24.8	48.8	43.9	260	460	560	클리어
17	22.8	44.2	46.3	80	560	760	클리어
18	9.54	21.54	23.4	1	3.1	9.6	클리어

실시예 18의 샘플을 180°박리에 대하여 하기 표 2에 제시한 바와 같이 다양한 속도에서 테스트하였다. 하기 표 2에는 테스트 결과를 oz/in 단위로 제시하였다.

[표 2]

속도 (in/분)	1일 피이크	1일 밸리	1일 평균	1주 피이크	1주 밸리	1주 평균
12	15.4	14	14.6	16.6	13.8	15.2
12	15.6	13.4	14.6	17	9.4	14.3
60	34.6	26.8	30	30.4	26	28.8
60	32.8	28.8	30	30.2	24.4	27.8
90	33.2	22.8	30.6	34.4	29.8	32.4
90	34.2	27	31.4	34.6	29.6	32.4
120	36.2	29.4	33.6	39.6	31	35.6
120	35.6	28.2	34	38.4	31.2	35
200	40	31.8	37.4	43.2	30.4	40.2
200	43.6	33.6	40	40.4	33	38
300	42.6	37	39.2	46	29.8	41.6
300	44.8	31.2	40.6	47.2	28.6	41.8

실시에 18은 하기 표 3에서 제시한 바와 같이 초기 적용에서, 초기 적용후 24 시간에서 그리고 초기 적용후 120 시간에서 흐림도에 대하여 테스트하였다. 하기 표 3에는 테스트 결과를 흐림도(%)로서 제시하였다.

[표 3]

실시에	초기 흐림도(%)	24 시간 흐림도(%)	120 시간 흐림도(%)
18	3.96	1.72	1.55

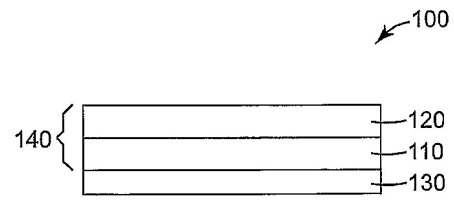
실시에 18(자유 기립 필름)은 상기의 방법 부분에서 설명한 바와 같이 초기 색상에 대하여 테스트하였다. 표준 물질로서 공기를 측정하여 100, 0, 0의 색상값(L^* , a^* , b^*)을 얻었다. 하기 표 4에는 색상 테스트 결과를 제시하였다.

[표 4]

	초기 색상
L^*	96.7
a^*	-0.03
b^*	-0.47

도면

도면1



도면2

