(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09J 7/00
C09J 7/02

(45) 공고일자 2005년05월31일
(11) 등록번호 10-0418310
(24) 등록일자 2004년01월30일

(21) 출원번호 10-1997-0705621
(22) 출원일자 1997년08월14일
번역문 제출일자 1997년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/001044
국제출원일자 1996년01월30일
(65) 공개번호 10-1998-0702224
(43) 공개일자 1998년07월15일
(87) 국제공개번호 WO 1996/26221
국제공개일자 1996년08월29일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 그루지야, 헝가리, 아이슬란드, 일본, 북한, 대한민국,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 케냐,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄,

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

(30) 우선권주장 08/389,719 1995년02월16일 미국(US)

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

(72) 발명자
바이멀 브이. 다카르
미국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 피.오.박스 33427

앨버트 아이. 에버레츠
미국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 피.오.박스 33427

(74) 대리인
나영환
이상섭
신정건

심사관 : 김성수

(54) 가소화된폴리염화비닐에대해개선된접착성을갖고있는감압성접착제를포함하는물품

요약

본 발명은 압감성 접착제 조성물의 코팅물을 갖는 기질, 바람직하게는 역반사 시이트를 포함하는 물품을 제공하며, 또한 상기 접착제가 고분자량 단량체로 가소화된 PVC 성분, 바람직하게는 PVC 코팅 직물을 기질에 부착시킨 물품을 제공한다. 상기 접착제는, 단독 중합체 상태로 -25 ℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖는 비-3급 알킬 알콜의 제 1 단일 관능기 아크릴레이트 에스테르의 가교결합된 공중합체, N,N-디알킬 치환 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 질소원자를 포함한 중간세기 염기성의 공중합성 단량체, 임의의 공중합성 산성 단량체, 단독 중합체 상태로 -25 ℃ 또는 그 이상의 유리 전이 온도를 갖는 비-3급 알킬 알콜의 임의의 제 2 단일 관능기의 아크릴레이트, 및 가교제로 구성된다. 또한, 본 발명은 접착제를 사용하여 고분자량 단량체로 가소화된 PVC 성분을 기질, 바람직하게는 역반사 시이트에 결합시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 재귀반사 물품 및 비재귀반사 물품과 같은 표시 물품에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 방수포(tarpaulins)에 자주 사용될 수 있는, 단량체에 의해 고도로 가소화된 폴리염화비닐 코팅 직물과 같은 표면에 대한 재귀반사 및 비재귀반사 베이스 기재의 매우 우수한 접착성을 허용할 수 있는 감압성 접착제에 관한 것이다.

배경기술

문헌 [DataTextile, 1991년 5월 발행] 의 "트럭 커버 시장 보고""(Truck Cover Market Report")에 관한 기사에서는 방수포와 트럭 커버 간의 차이점을 설명하고 있다. 트럭 커버는 플랫 베드, 오픈 톱, 덤프 트럭 또는 트레일러에 사용하도록 특수 고안된 장착 커버(fitted cover) 또는 커버로서 정의되는 한편, 방수포는 통상적으로 임의의 특정한 용도를 위해 장착되는 것은 아니기 때문에, 엄밀히 말하면 트럭 커버는 본질적으로 방수포 자체와는 다른 것이다. 본 발명의 목적을 위해서는 이들 용어를 바꾸어 사용할 수 있다.

PCT 출원 WO 93/10985호(1993년 6월 10일자로 공개됨)에 설명되어 있는 바와 같이, 방수포는 통상적으로 플라스틱 물질로 코팅된 직물로 이루어져 있다. 상기 직물은, 통상적으로 위사 삽입물(weft insertion)을 가질 수 있는 직포 폴리에스테르 또는 나일론이나, 모든 경우에 그럴 필요는 없다. 상기 플라스틱 물질은 전형적으로 인성 및 가요성을 갖도록 선택되므로, 가소화된 폴리염화비닐(PVC), 폴리아미드(예, 나일론 및 아라미드) 및 폴리프렌(예, 클로로프렌 고무)이 일반적으로 사용된다. 방수포는, 예를 들면 건축 산업에서 많은 커버 용도, 특히 트럭을 덮는 용도로 사용된다. 또한, 방수포는, 예를 들면 임시 군대 막사 및 피난민 캠프 뿐만 아니라 공공 행사용의 대형 텐트를 제조하는 데 사용되기도 한다.

상기 PCT 출원에서 상세히 설명된 바와 같이, 정보적 목적 및 광고 목적으로 로고, 회사 이름, 슬로건, 문구 및 다른 장식물을 트럭 방수포 상에 인쇄하는 것이 통상적인 실시이다. 반사 장식물은 야간에 트럭을 볼 수 있게 하기 때문에 매우 유리하다.

문제점에 대한 한가지 해결책이 상기 PCT 출원에 설명되어 있는데, 상기 출원에는 플라스틱 물질, 바람직하게는 PVC, 폴리아미드 또는 폴리프렌으로 코팅된 직물을 포함하는 방수포가 설명되어 있으며, 이 방수포는 방수포의 코팅과 동일한 유형을 갖고 있는(또는 그 방수포의 코팅에 필적하는) 코팅을 지닌 중간체 방수포천의 견본에 반사 시이트를 고주파 용접 또는 가열에 의해 (오버레이 투명한 가요 성 필름과 함께) 고정시킨 후, 임의로 원하는 형태로 형성되어 있는 반사 시이트 및 오버레이 투명한 가요성 필름을 구비한 중간체 방수포 천의 견본을 열풍 융합(hot air fusion)에 의해 상기 방수포에 부착시킴으로써 반사 물질의 장식물을 구비하고 있다.

PVC 코팅 직물은 PVC에 첨가되는 가소제의 유형 및 양에 따라 주로 달라진다. 한 시판용 PVC 코팅 직물은 저분자량 단량체 가소제를 42 중량% 이하로 함유하고 있는 것으로 분석되었다. 이러한 저분자량 단량체 가소제는 PVC 코팅 직물의 표면으로 이동하는 경향이 있고, 감압성 접착제(PSA)를 사용하여 PVC 코팅 직물에 물질을 접착시키는 경우 문제를 일으키는 경향이 있다.

아크릴 PSA는 일반적으로 중합시 낮은 유리 전이 온도(T_g) 및 낮은 모듈러스를 갖는(즉, 고무상이고 연성인) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 또는 이들 단량체의 혼합물을 제1 성분으로 포함한다. 이러한 연성 및 점착성의 낮은 T_g단량체는 전형적으로 높은 T_g 단량체, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산,아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 이들의 혼합물과 같은 통상적인 극성 단량체로 이루어진 제2 성분과 공중합된다. 미국 특허 제Re 24,906호(울리치)에 설명되어 있는 바와 같이, 그러한 극성 단량체를 다량의 낮은 T_g 단량체와 혼합시키는 경우, 높은 응집 강도 또는 내부 강도를 제공하는 충분한 점착성의 감압성 접착제가 형성된다. 수송 용도에서 처해지는 혹독한 환경적 및 화학적 조건을 견디어 내는 데 번번히 요구되는 내부 강도 또는 응집 강도(즉, 전단 강도)의 보다 큰 증가는 가교 결합을 통해 얻을 수 있다.

단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 코팅 직물로부터 부착된 PSA 내로 이동하는 단량체 가소제의 경향을 감소시키는 한가지 접근 방법은, 접착제에 가소제를 부하시켜서 PVC로부터 접착제로 이동하는 가소제의 물질 이동 구배(mass transfer grediant)를 감소시키는 것이다. 이러한 접근 방법은 미국 특허 제 4,946,742호(란딘)에서 취급되고 있는데, 상기 특허에는 디옥틸 프탈레이트 가소제와. 알킬 아크릴레이트, 질소 함유 비닐 단량체 및 비닐 카르복실산의 삼원 공중합체와의 대표적인 혼합물로부터 제조되고, 가소화된 비닐 표면에 대하여 우수한 장기접착성을 갖고 있는 통상적인 점착성의 감압성 접착제가 개시되어 있다. 그러나, 접착제에 가소제를 첨가하는 것은 접착제의 단가를 증가시키고, 추가 공정 단계를 필요로 한다. 또한, PVC 코팅 직물에 존재하는 가소제가 접착제에 존재하는 가소제와 상이한 경우에는 PVC 코팅 직물에 존재하는 가소제가 농도 구배로 인해 접착제로 이동하게 되는 구동력이 여전히 존재한다.

비가소화된 PSA의 개발에 의해, 모든 제조자는 큐브 코너형 및 다른 유형의 재귀반사 시이트를 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 코팅 직물에 부착시켜서 열적 부착 방법 및 가소화된 PSA에 대한 요구를 감소 또는 제거할 수 있었다.

유럽 특허 출원 제615 983 A2호(1994년 9월 21일자로 공개됨)에는, 산성비에 대한 내성이 있는 자동차 페인트 및 PVC와 같은 솔리드형 산성 표면에 결합하고, 이 표면에 견고한 결합 상태를 유지시키는 뛰어난 성능을 갖고 있는 PSA가 설명되어 있는 데, 상기 PSA는 (a) 비3급 알킬 알콜의 단일 작용성 불포화 (메타)아크릴레이트 에스테르와 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되고, 단독 중합체로서의 유리 전이 온도가 약 -20℃ 이하인 1종 이상의 단량체(상기 알킬기는 약 4개 내지 약 12개의 탄소 원자를 포함함) 약 60 중량부 내지 약 90 중량부, (b) 상응하게 성분 (a)의 단량체와 공중합 가능한 염기성 단량체 약 40 중량부 내지 10 중량부, (c) 성분 (a) 및 (b)의 단량체와 공중합 가능한 산성 단량체 0 중량부 내지 약 3 중량부(여기서, 산성 단량체를 포함하는 경우, 공중합 가능한 염기성 단량체는 과량의 몰로 존재해야 함), 및 (d) (a)+ (b)+ (c)의 합계 중량을 기준으로 하여 가교제 약 0.05 중량% 내지 약 1 중량%를 포함한다. 상기 특허에 설명된 공중합체의 대표적인 예로는 이소옥틸 아크릴레이트(낮은 T_g 단량체), 아크릴산, 그리고 강 염기성, 중간 염기성 및 약 염기성

단량체 중에서 선택할 수 있는 공중합 가능한 염기성 단량체로 이루어진 공중합체가 있다. 이러한 연구 내용이 인상적이긴 하지만, 상기 특허에서는 반사 및 비반사 표시 물품에 사용되는 것과 같은 다양한 재료를 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 표면에 결합시키는 데 상기 특허에 개시된 PSA 조성물을 사용하는 것에 대해서는 개시하거나 제안한 바가 없다.

PCT 출원 WO 94/19711호(1994년 9월 1일자로 공개됨)에는 재귀반사 구조물이 기재되어 있는데, 상용성 직물로 제조된 기존의 기재(예, 방수포)에 상기 구조물을 부착하는 경우에는 상기 구조물에서 자립형 재귀반사 프리즘의 배열이 상기 기재 상에 형성된다. 상기 구조물은, 1 성분의 수분 경화성 폴리우레탄 접착제와 같이 경화되는 데 시간이 필요한 비감압성 접착제를 사용하여 자립형 프리즘을 기재에 접착시키므로, 예비 조립을 필요로 한다.

단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 표면에 재귀반사 및 비재귀반사 시이트를 접착시키는 데에는 가소제가 함유되지 않은 감압성 접착제를 사용하는 것이 유리하다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명에 따르면, 본 발명은 정선된 부류의 아크릴레이트 접착제(이들 중,일부는 전술한 본 출원인의 공개된 유럽 출원에 개시되어 있음)를 사용하여 다양한 재료 [예, 다양한 중합체 물질, 예를 들면 폴리우레탄, 폴리에스테르 및 폴리염화비닐 필름 중 어느 것이라도 사용하여 큐브 코너 또는 금속 처리된 큐브 코너에 부착시켜서 제조한 큐브 코너형 재귀반사 시이트의 봉합 필름이거나, 또는 다른 유형의 재귀반사 시이트(예를 들면, 비이드 처리된 시이트) 및 비반사 베이스 시이트의 봉합 필름] 를 단량체에 의해 고도로 가소화된 폴리염화비닐(PVC) 성분에 접착시킨 물품을 제공하며, 상기 물품은 이러한 표시 물품에 요구되는 3가지 이상의 시험, 바람직하게는 모든 시험을 통과하기에 충분한 박리 강도, 정전단 강도와, 가소제 및 수분에 대한 내성을 갖는다. 본 명세서에 사용된 PVC 성분이란 용어는 PVC 코팅 직물 및 직물이 배제된 PVC 물품을 포함한다. 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분은 PVC 코팅 직물인 것이 특히 바람직하다.

특히, 본 발명의 한 양태는

(a) 하기 성분 (i), (ii), (iii) 및 임의로 (iv)의 단량체 100 중량부로 이루어진 가교 결합된 공중합체와 (v) (i)+(ii)+(iii)+(iv)의 총중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 가교제를 포함하는 감압성 접착제 층과,

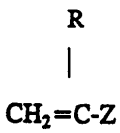
(b) 상기 접착제 층이 코팅되는 기재

를 포함하는 물품으로서, 상기 공중합체는

(i) 비3급 알킬 알콜의 제1 단일 작용성 아크릴레이트 에스테르와 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되고, 단독 중합체로서의 유리전이 온도가 -25℃ 미만인 1종 이상 단량체(상기 알킬기는 약 4개 내지 약 12개의 탄소 원자를 포함함) 약 50 중량부 내지 약 90 중량부(보다 바람직하게는 약 60 중량부 내지 약 80 중량부),

(ii) N,N-디알킬 치환 아미드, 바람직하게는 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐 및 하기 화학식 1에 속하는 단량체 중에서 선택되는 공중합 가능한 중간염기성 N,N-디알킬 치환 아미드로 이루어진 군 중에서 선택되는 공중합 가능한(즉, 1종의 에틸렌계 불포화기를 함유하는) 중간 염기성 단량체 약 10 중량부 내지 약 25 중량부(보다 바람직하게는 약 14 중량부 내지 약 20 중량부):

[화학식 1]



[상기 식 중, R은 -H 및 $-CH_3$으로 이루어진 군 중에서 선택되고, Z는 $-C(=O)NR^1R^2$이며, R^1 및 R^2는 각각 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖고 있는 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택됨] ,

(iii) 성분 (i) 및 (ii)의 단량체와 공중합 가능한 산성 단량체 0 중량부 내지 약 7 중량부(보다 바람직하게는 약 3 중량부 내지 약 6 중량부)(여기서, 산성 단량체를 포함하는 경우, 공중합 가능한 염기성 단량체는 과량의 물로 존재함), 및

(iv) 단독 중합체로서의 유리 전이 온도가 -25℃ 이상인 비3급 알콜의 제2 단일 작용성 아크릴레이트 에스테르 0 중량부 내지 약 30 중량부를 포함하고,

여기서, 상기 단량체들의 상대적 양은 물품이 물 함침 후의 가압 세척 시험(pressure wash test), 열적 조절 처리 후의 가압 세척 시험. 정전단 시험(초기), 열적 조절 처리 후의 정전단 시험, T 박리 시험(초기), 열적 조절 처리 후의 T 박리 시험, 및 물 함침 후의 T 박리 시험(이들 시험은 본 명세서에서 보다 상세히 설명되어 있음)으로 이루어진 군 중에서 선택되는 3가지 이상의 시험(바람직하게는 4가지 시험, 가장 바람직하게는 모든 시험)에 합격하도록 선택한다.

상기 접착체는 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분, 바람직하게는 PVC 코팅 직물을 기재에 접착시키는 데 바람직하게 사용된다.

상기 기재층은 (i) 실질적으로 평평한 표면과, 복수 개의 피이크를 구획하는 복수 개의 홈으로 이루어진 구조화된 제2 표면을 갖고 있는 투명한 재귀반사 시이트에 접착된 봉합 필름(바람직하게는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리염화비닐 또는 폴리카르보네이트), (ii) 실질적으로 평평한 표면과, 금속층을 상부에 가진 구조화된 제2 표면을 갖고 있는 금속 처리된 재귀반사 시이트, (iii) 비이드 처리된 재귀반사 시이트(즉, 복수 개의 투명한 마이크로 비이드를 포함하는 재귀반사 시이트)의 비광충돌(non-light-impinging) 표면, 및 (iv) 폴리우레탄 필름, 폴리올레핀필름 및 가소화된 비닐 필름 [예, 미국 특허 제4,605,592호(파케뜨 등)에 설명된 것] 을 비롯한 중합체 필름 또는 연질의 금속(예, 알루미늄) 처리된 필름과 같은 다른 비재귀반사 기재로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 한가지 재귀반사 물품의 실시태양에 있어서, 물품은 고주파 용접,열풍 융합 등과 같은 열적 수단을 이용하여 PVC 코팅 직물에 접착시킬 수 있다. 이것은 사용되었거나 오랜된 방수포에 재귀반사 시이트를 부착시키고자 하는 경우, 또는 찢어지거나 닳아진 방수포를 수선하고자 하는 경우에 유용하다.

본 발명의 또다른 양태는,

(a) 본 발명의 표시 물품과 관련하여 설명된 바와 같은 접착제 조성물을 제제화하는 단계,

(b) 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분, 기재의 부착 표면(즉, 비반사 표면의 반대 표면) 또는 이들 양자에 상기 접착제 조성물을 도포하는 단계, 및

(c) 상기 접착제 조성물을 PVC 성분과 기재의 부착 표면(여기서, 기재의 부착 표면은 전술한 기재에 의해 정의됨)사이에 배치하여 기재의 표면과 PVC 성분을 접합시키는 단계를 포함하여 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분을 상기 기재에 결합시키는 방법이다.

본 발명의 방법이 갖고 있는 하나의 중요한 이점은, 특히 재귀반사 기재가 현저한 식별성 표식으로서 트럭 방수포에 접착되는 경우, 사용자가 고주파 용접 및 고온 공기 용융 기계와 같은 임의의 추가적인 도구 없이도 재귀반사 시이트를 방수포에 용이하게 부착시킬 수 있다는 점이다.

본 발명의 또다른 양태 및 이점은 이하의 본 발명에 대한 상세한 설명으로부터 이해할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 명세서에서 설명한 접착제를 사용하여 PVC 성분에 접착시킨 큐브 코너형 재귀반사 물품을 포함하는 본 발명의 예시 물품의 (확대)단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 접착제를 사용하여 PVC 성분에 접착시킨 큐브 코너형 재귀반사 물품의 금속 처리된 층을 포함하는 본 발명의 예시 물품의 (확대)단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 접착제를 사용하여 PVC 성분에 접착시킨 렌즈 매립형 재귀반사 기재를 포함하는 본 발명의 예시 물품의 (확대)단면도이다.

이러한 도면들은 척도된 것이 아니고 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

예시적 실시태양에 관한 설명

본 발명은 감압성 접착제(PSA)에 의해 기재에 접착되어 있는 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분을 포함하는 재귀반사 물품을 제공한다. 주로 접착제에 의한 본 발명의 물품은, 이 물품이 실제 사용 환경에서 물 함침 후의 정전단, 열적 조절 처리 후의 정전단, 가압 세척 등을 견디어 낼 수 있는지의 여부를 측정하는데 사용되는 3가지 이상의 엄격한 시험, 바람직하게는 모든 시험을 통과하며, 상기 시험들은 이하에서 더욱 상세히 설명하기로 한다. 종래의 공지된 많은 접착제는 이들 시험 중 3 가지 이상을 충족시키는 성능을 보여주지 못하였다. 한편, 이들 시험 및 감압성 접착제를 설명하기 전에, 도면을 참조하여 본 발명의 물품을 설명하기로 한다.

재귀반사 물품

A. 큐브 코너형 재귀반사 시이트를 포함하는 물품

본 발명 물품의 한가지 바람직한 실시태양은, 실질적으로 평평한 제1 표면과, 복수 개의 피이크를 구획하는 복수 개의 홈 세트(통상적인 큐브 코너형 시이트에서는 3개 이상의 평형 홈 세트가 교차하는 반면, 프리즘 필름에서는 1개의 평형 홈 세트가 전형적임)로 구성된 구조화된 제2 표면을 갖고 있는 투명한 재귀반사 시 이트, 상기 홈의 제1 부분에 배치 결합되어 있는 봉합 필름층(유색 또는 무색), 봉합 필름층과 접촉이 배제되어 있는 홈의 제2 부분, 및 봉합 필름층과 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분 사이에 배치되어 있는 (본 명세서에서 설명되어 있는 바와 같은) 감압성 접착제 층을 포함하는 재귀반사 물품에 관한 것이다.

본 명세서에서 사용되어 있는 "피이크"라는 용어는 프리즘형, 피라미드형 돌출부, 큐브 코너형 돌출부 등과 같은 2개 이상의 면을 갖고 있는 돌출부를 의미한다. 이 용어는 홀로그래픽 필름에 존재하는 돌출부와 같이 평면을 포함하지 않는 돌출부는 포함하지 않는다.

"투명한 재귀반사 시이트"란 용어는 표준 분광계에 의해 측정했을 때 가시선스펙트럼(약 400 nm 내지 700 nm의 파장)의 입사 광을 90% 이상을 투과시키는 플라스틱 시이트를 의미한다.

도면을 참조하면, 본 발명의 큐브 코너형 투명한 재귀반사 물품의 바람직한 실시태양은 도 1에 (확대)단면도로서 예시되어 있다. 도면마다 동일한 부재를 지칭하는 데에는 동일한 도면 부호들을 사용한다. 도 1에서, 시이트(100)는 평평하고 평활한 표면(4)과 복수 개의 피이크(8)로 이루어진 구조화된 표면(6)을 갖고 있는 투명한 층(2)을 포함한다. 층(2)은 가요성을 강화시키기 위해서 매우 얇게 할 수 있고, 또한 오버레이 필름(13)은 본 출원인의 동시 계류 중인 특허 출원 제08/326,696호(1994년 10월 20일자로 출원됨)에 개시되어 있는 바와 같이 낮은 모듈러스를 가질 수 있다. 상기 출원에서, 층(2)은 열가소성 오버레이 필름(13)과 비결합된 열경화성 큐브 코너형 부재로 이루어져 있다.

열가소성 봉합 필름층(10)은 피이크(8)에 배치되어 있고, 큐브 코너와 봉합 필름층(10) 사이에는 물품에 재귀반사도가 부여되도록 복수 개의 기공(12)이 형성되어 있다. 봉합 필름층(10)은 층(2)의 복수 개의 봉합 영역(14)에 부착되는데, 여기서 열가소성 봉합 필름 물질은 각각의 큐브 코너형 요소들 사이로 유입되고, 열가소성 오버레이 필름(13)에 도달하여 그 필름과 융합된다. 이 봉합물은 수분, 오일 등이 봉합 필름층(10)과 층(2) 사이로 유입되는 것을 방지한다.

도 1에서, 도면 부호(16)은 봉합 필름층(10)과 PSA 층(17) 사이에 배치된 임의의 회학적 프라이머층 또는 코로나 처리층을 나타낸다. 화학적 및/또는 물리적 프라이머 처리는 바람직하지만, 본 발명에 반드시 필요한 것은 아니다. 층(2), 봉합 필름층(10) 및 프라이머층 또는 코로나 처리층(16)으로 이루어진 층들의 결합체는 재귀반사 시이트 기재(18)로서 표시된다. PSA 층의 표면을 보호하기 위해, 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분(20)에 접착시키기 전에, 그 PSA 층(17)의 표면에 라이너(도시되어 있지 않음)를 배치하는 것이 바람직하다.

도 2는 또다른 본 발명 물품의 실시태양을 각각 예시한 것이다. 도 2는, 도 1에 예시된 실시태양에서와 같은 층(2)을 포함하는 큐브 코너형 재귀반사 시이트(200)를 예시한 것이다. 그러나, 실시태양(200)은 층(2) 상에서 입사 광을 반사시키는 역할을 하는 금속층(3)을 포함한다. 봉합층은 전혀 존재하지 않는다. 도 2는 가소화된 PVC 성분을 금속층(3)에 접착시키고 있는 PSA 층(17)을 예시한 것이다. 이 실시태양은 봉합 필름의 필요성을 제거하지만, 가소화된 PVC 성분을 금속 표면에 결합시킬 수 있는 PSA를 필요로 한다.

층(2)은, 미국 특허 제3,140,340호, 제3,648,348호, 제4,576,850호, 제4,588,258호, 제4,775,219호, 제4,801,193호, 제4,805,984호, 제4,895,428호, 제4,906,070호, 제4,938,563호, 제5,056,892호, 제5,138,488호, 제5,175,030호 및 제5,183,597호에 설명된 큐브 코너형 반사 시이트 또는 실질적으로 내부 전반사 시이트 중 어느 하나일 수 있다.

보다 구체적으로, 층(2)은 부재를 한정하는 홈에 의해 구획되는 복수 개의 정밀 성형된 부재(바람직하게는 피라미드형, 큐브 코너형 또는 일련의 평형한 프리즘형)를 포함하는 것이 바람직하다. 피라미드, 큐브 코너 또는 프리즘은 입사 방향에 반대 방향으로 광을 실질적으로 전부 반사시킨다. 이 정밀 성형된 부재는 공기 또는 다른 유체로 채워지는 복수 개의 포켓(12)(도 1)을 한정한다. " 실질적 내부전반사(全反射)"는 필름의 광학적 성질에 관한 것으로, 필름이 5% 이하의 T 시험 값을 갖는다는 것을 의미하는데, 이 T 시험은 후술하기로 한다. 재귀반사 필름의 광학적 성질은, 공간 필터(spatial filter), 빔 익스팬더(beam expander) 및 콜리메이터(collimator)가 구비된 레이저(예, 스펙트라-피직스 인코오포레이티드 제품, 모델 117A)를 비롯한 기기를 사용하여 평가할 수 있다. 레이저로부터 18 cm와 38 cm의 지점에 2 개의 조리개를 배치하고, 직경이 6.35 cm인 개구를 갖는 환형 샘플 호울더를 레이저로부터 84 cm의 지점에 배치한다. 샘플 호울더의 바로 뒤에는 적분구(3 cm 직경인 구경을 지님) 및 LABSPHERE ML-400 라디오미터(radiometer)가 존재한다. 조리개(diaphragm 또는 iris)를 사용하여, 상기 구경을 통과하도록 레이저의 초점을 맞춰 샘플 호울더에 장착된 검정색 표면에 약 3mm 직경의 선명한 원형 광이 형성되도록 한다. 샘플을 배치하지 않고 100%의 광원 세기를 측정한다. 이어서, 시험하고자 하는 내부 전반사 필름(TIRF)을, 그 평평한 면이 레이저를 마주보고 홈은 수직으로 연장하도록 샘플 호울더에 장착시킨다. 특별한 기록이 없는 한, T 시험 값은 주위 온도에서 측정한 것이다. 이어서, 광이 샘플 호울더의 프레임에 충돌하지 않도록 하면서, TIRF의 5 cm 직경 영역 내에서 12개 내지 15개의 상이한 지점을 측정한다. 그 측정치의 평균을 내어 100을 곱하여 TIRF 샘플의 T 시험 값인 투과율(%)을 구한다. T 시험 값은 TIRF 광반사에 대한 충실도의 척도이다. 보다 작은 T 시험 값의 백분율은 보다 큰 백분율보다 광반사 충실도가 양호하다는 것을 의미하고, T 시험 값이 5% 이하라는 것은 필름이 실질적으로 내부 전반사한다는 것을 의미한다.

층(2)은 폴리(메틸)메타크릴레이트, 폴리에스테르(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트), 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리(염화비닐), 폴리(염화비닐리덴), 셀 룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리(에테르설폰), 폴리우레탄, 이오노머 수지(예, 제품명 SURLYN으로 공지되어 있는 금속 이온으로 가교 결합된 폴리에틸렌/아크릴산 이오노머) 등과 같은 매우 우수한 내구성을 갖고 있는 아크릴 물질을 포함하는 것이 바람직하며, 또한 UV 흡수제를 포함하는 것도 바람직하다.

기계적 강도 및 광 반사도 측면에서 볼 때, 층(2)은 약 1.6의 굴절율을 갖는것이 바람직한데, 이것은 층(2)이 폴리카르보네이트 수지, 전술한 바와 같은 이오노머 수지, 또는 아크릴 수지로 만들어진 경우에 가능하다.

구조화된 시이트 또는 층(2)은, 예를 들면 예비 형성된 시이트에 전술한 큐 브 코너 부재의 배열을 엠보싱시키거나, 유체 물질을 모울드에 주조시킴으로써 하나의 일체형 재료로 제조할 수 있거나, 또는 예를 들면 미국 특허 제3,684,348호에 교시된 바와 같이 예비 형성된 필름에 대하여 상기 부재를 주조시키거나 예비 형성된 필름을 각각의 성형된 부재의 정면 위에 적층시킴으로써 층상 제품으로 제조할수 있다. 이러한 일체형 시이트 재료로는 폴리카르보네이트 및 이오노머가 바람직하다.

층(2)의 두께는 피라미드 또는 프리즘의 꼭지점에서 바닥부의 바닥면까지의높이로서 약 50 ㎛ 내지 약 500 ㎛의 범위인 것이 바람직하다. 두께가 50 ㎛ 미만인 경우, 기계적 강도가 충분하지 않고, 피라미드 또는 프리즘에 대해 소정의 높이를 얻기가 어려우므로 재귀반사도가 저하된다. 반대로 두께가 500 ㎛를 초과하는 경우, 재귀반사 시이트의 전체 두께가 매우 두꺼워져서 취급하기가 어렵고 접착제의 필요량이 증가한다.

본 발명에 있어서, 봉합 필름층〔도 1, (10)〕은, 봉합 필름층(10)과 층(2) 사이에 공기층(12)을 형성시킴으로써 재귀반사도를 나타내는 것과 관련이 있다. 바꾸어 말하면, 층(2)이 재귀반사도를 나타내기 위해서는, 굴절율이 변화할 정도로 정밀 성형된 형상 부재 아래에 공기층이 존재해야 한다. 봉합 필름층(10)은 층(2)의 구조화된 표면에 적층되고, 봉합 필름층(10)은 그 구조화된 표면에 있어 복수 개의 위치에서 열 및/또는 방사선에 의해 결합되어 복수 개의 봉합 공기 포켓을 형성한다. 여기서, "공기"가 단지 예로서 사용된 것이고, 본 발명의 물품이 생산되는 대기에 따라 다른 유체가 사용될 수도 있는데, 단 사용된 유체는 층(2)과의 굴절율 차이가 현저한 것이어야 한다(굴절율의 차이는 0.5인 것이 바람직함). 미국 특허 제 4,025,159호의 절차는 층(2)의 구조화된 제2 표면에 봉합 필름층(10)을 결합시키는 데 이용될 수 있다.

물, 오일 등이 층(2)과 봉합 필름층(10) 사이에 유입되는 경우, 굴절율이 변화하고 재귀반사도가 낮아진다. 따라서, 봉합 필름층은 물 등에 대한 봉합 효과를 갖는다.

봉합 필름층(10)은 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리염화비닐 등과 같은 플라스틱 수지를 포함하는 플라스틱 필름류의 물품인 것이 바람직한데, 이 물품은 수지에 첨가되는 이산화티탄(백색 안료), 실리카, 산화철 등과 같은 1종 이상의 안료를 소정량으로 포함할 수 있다. 특히, 백색 안료를 사용하면 본 발명의 재귀반사 물품의 식별성이 높아지기 때문에 본 발명에 적합하다.

B. 비이드 처리된 재귀반사 시이트를 사용하는 물품

도 3은 본 발명에 따른 접착제를 사용하여 PVC 성분에 접착시킨 렌즈 매립형 재귀반사 기재를 포함하는 본 발명의 예시적 물품 실시태양(300)의 (확대)단면도이다. 이 실시태양에 있어서, 재귀반사 시이트 기재는 복수 개의 유리 미소구(34)가 매립되어 있는 폴리비닐 부티랄층(32)을 포함한다. 또한, 글리프탈, 알키드, 에틸렌 및/또는 프로필렌 아크릴산 공중합체, 에틸렌 메타크릴산 공중합체, 이오노머, 가교 결합 및/또는 비가교 결합된 지방족 폴리우레탄, 비닐, PMMA 등과 같은 다른 유기층도 층(32)을 구성할 수 있다. 내마모성, 화학적 열화에 대한 내성 등을 위한 커버 물질(38)이 인쇄된 표시물 위에 도시되어 있는데, 이것은 번호판, 고속도로 신호, 도로 신호 등과 같이 본 발명 물품의 사용자가 장기간(1년 이상) 실외에서 사용하는 경우에 요구된다.

바람직한 렌즈 매립형 재귀반사 기재 시이트로는 제품명 SCOTCHLITE로 공지되어 있는 것들, 특히 3700, 4200 및 5300 시리즈(미네소타주 세인트 폴에 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩츄어링 컴파니 제품, 이후에는 쓰리엠이라고 칭함)를 들 수 있다. 또한, 렌즈 봉입형 재귀반사 시이트도 사용될 수 있는데, 그 예들은 미국 특허 제2,407,680호, 제4,664,966호 및 제4,511,210호에 설명되어 있다. 또한, 유용한 재귀반사 기재는 미국 특허 제3,190,178호, 제4,025,159호, 제4,896,943호, 제5,064,272호 및 제5,066,098호에 개시되어 있는 것과 같은 렌즈 캡슐형 시이트이다.

비반사 물품

전술한 바와 같이, 비반사 기재는 본 발명의 접착제를 사용하여 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분에 접착시킬 수 있다. 적당한 비반사 기재의 예로는 폴리우레탄 필름, 폴리올레핀 필름 및 가소화된 비닐 필름〔예, 미국 특허 제4,605,592호(파케뜨 등)에 설명되어 있는 것〕, 또는 연질의 금속(예, 알루미늄) 처리된 필름을 비롯한 전술한 중합체 필름을 들 수 있다. 다른 기재로는 상품명VELCRO 및 SCOTCHMATE(쓰리엠 제품)로 공지된 것들과 같은 훅 및 루프 부착 시스템으로 된 1 부착 시이트를 들 수 있다.

인쇄된 표시물

본 발명의 물품은 기재의 노출 표면(즉, 코팅되는 접착제가 없는 기재의 표면)에 인쇄되어 있는 소정의 문자 숫자 표시물, 바 코드, 로고 등과 같이 사람 및/또는 기계가 판독할 수 있는 표시물을 가질 수 있으며, 그러한 표시물은 전술한 참고 인용 PCT 출원에 설명되어 있는 바와 같은 접착제 층 및 커버 필름층 아래에 매립될 수도 있다는 것에 유의해야 한다. 이 인쇄된 표시물은, 본 출원인의 계류 중인 미국 특허 출원 제O8/386,279호 및 제O8/386,280호(모두 1995년 1월 9일자로 출원됨)에 개시된 바와 같은 열물질 전이 공정(thermal mass trasnfer process)에서 왁스계 결합제/착색제 층 또는 수지계 결합제/착색제 층을 사용하여 인쇄하거나, 또는 미국 특허 제5,085,918호 및 미국 특허 출원 제O8/335,468호(1994년 11월 7일자로 출원됨)의 건식 토너 분말 절차를 이용하여 인쇄할 수 있다.

프라이머층

접착제와 접하는 재귀반사 및 비재귀반사 기재의 표면은 광범위한 물질로 이루어질 수 있다. 따라서, 가소화된 PVC 성분에 대한 보다 양호한 접착성을 보장하기 위해서는 표면 처리가 필요할 수 있다.

봉합 필름층을 형성하는 데 특히 바람직한 열가소성 수지로는 폴리에스테르또는 폴리우레탄 수지가 있다. 그러나, 접착제 층에 폴리우레탄 및 폴리에스테르 필름을 결합시키는 것은 용이하지 않으며, 또한 처리 보조제가 필름에 존재하는 경우에는 그 보조제가 접착제와 필름 사이의 계면으로 이동하여 결합을 약화시키는 경향이 있다. 그러나, 봉합 필름층이 물리적으로 또는 화학적으로 프라이머 처리된 경우 그러한 문제점은 효율적으로 해소될 수 있다.

본 발명에 있어서, 화학적 프라이머층 또는 코로나 처리층(16)은 봉합 필름 층(10)과 PSA 층(17) 사이에 배치하는 것이 바람직하다. 화학적 프라이머층 및/또는 코로나 처리층을 사용하는 경우, 봉합 필름층(10)과 PSA 층(17) 사이의 층간 접착성이 개선될 수 있으므로, 기재에 대한 본 발명의 물품의 강한 접착성이 가능하다.

적당한 화학적 프라이머층은 우레탄, 실리콘, 에폭시 수지, 비닐 아세테이트 수지, 에틸렌디아민 등 중에서 선택할 수 있다. 우레탄 및 실리콘 유형은 폴리에스테르 착색된 봉합 필름층에 특히 효과적인 화학적 프라이머이다. 실리콘 유형 중,특히 무기 입자의 연속적 겔화 망상 구조를 갖고 있는 프라이머층(일본 공개 특허공보 제2-200476호에 기재되어 있음)이 본 발명에 적합하다. 그 이유는 상기 프라이머가 폴리에스테르 수지 및 폴리올레핀 수지에 매우 뛰어난 친화도를 갖기 때문이다. 비닐 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 화학적 프라이머의 예로는 미국특허 제3,578,622호에 개시되어 있는 가교 결합된 아크릴에스테르/아크릴산 공중합체를 들 수 있다.

화학적 프라이머층의 두께는 10 nm 내지 3,000 nm 범위 내에 속하는 것이 적합하다. 두께가 10 nm 미만인 경우, 프라이머 효과는 최소가 되고, 반대로 두께가3,000 nm를 초과하는 경우, 프라이머층에서 층간 박리가 일어날 가능성이 있다.

코로나 처리는, 본 발명의 접착제가 나중에 코팅되는 기재의 미노출된 표면에 적절하게 적용할 수 있는 바람직한 물리적 프라이머 처리법이다. 코로나 처리는 접착제와 기재 사이의 층간 접착성을 개선시킨다. 필름의 코로나 처리는 공지된 기법으로서, 크램, R.H. 및 비베, D.V.의 문헌 [The Theory and Practice of Corona Treatment for Improving Adhesion, TAPPI, Vol.65, No.8, pp 75~78(1982년 8월)] 및 미 국방성 공보 H 688(1989년 10월 3일자로 발행됨)에 설명되어 있다.

감압성 접착제

본 발명에 유용한 접착제는 감압성 접착제로서, 양호한 초기 점착성(경우에 따라서는 "예비 접착성"이라고도 칭함)을 가지므로써 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분에 재귀반사 시이트를 용이하게 부착시키는 것이 바람직하다.

PSA는 가소제를 흡수한 후에도 허용 가능한 성능을 지녀야 한다. 여름 동안, 트럭 트레일러의 PVC 캔버스 면 상의 온도는 130°F(54℃) 정도의 높은 온도에 이를 수 있는 것으로 생각된다. 이것은 가소제가 접착제 내로 이동하는 것을 촉진시킨다.

PSA는 물 또는 수분에 노출된 후에도 허용 가능한 성능을 지녀야 한다. 우기 조건 하에서는, 재귀반사 시이트와 PVC 코팅 직물 재료 사이의 계면에 물이 존재할 수도 있다. 물은, 접착제가 친수성 성분을 보다 다량 함유하는 경우, 접착제의 성능에 현저한 영향을 미치게 된다.

또한, 재귀반사 시이트를 커튼 면을 가진 트럭 트레일러에 개폐 가능하도록 부착시키는 경우와 같이 응력이 가해지는 경우에는, 상기 시이트가 균일하게 들뜨지 않는 것이 바람직하다. 트럭 트레일러는 광범위한 조건 하에 도로 상에서 상당한 시간을 보내기 때문에 빈번한 세척을 필요로 한다. 따라서, 가압 세척 중에 접착제가 탈적층화되지 않는 것이 중요하다

A. 제1 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르

본 발명의 접착제에 유용한 아크릴 공중합체는 4개 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기를 지닌 비3급 알킬 알콜의 제1 단일 작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 단량체로 이루어진 공중합체 중에 함유되는 100 중량부 당 약 50 중량부 내지 약 90 중량부의 단량체를 함유하는 것이 바람직하고, 100 중량부 당 약 60 중량부 내지 약 80 중량부의 단량체를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 그러한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르는 일반적으로 단독 증합체로서의 유리 전이 온도가 약 -25℃ 이하이다. 다른 공단량체에 비하여 이 단량체의 양이 많으면 낮은 온도에서 보다 높은 점착성을 가진 PSA가 제공되는 한편, 이 단량체의 양이 약 50 중량% 보다 낮은 경우에는 접착제의 감압성이 저하되거나 완전히 없어진다.

바람직한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체로는, 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 선택된 것들을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

특히 바람직한 아크릴레이트로는 이소옥틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것들을 들 수 있다.

B. 염기성 단량체

공중합 가능한 염기성 단량체는, 이러한 접착제의 염기 특성 및 전단 강도를 모두 강화시키기 위해서 본 발명에 사용되는 PSA에 필요하다.

공중합 가능한 염기성의 극성 단량체로는 중간 염기성의 N,N-디알킬 치환 아미드 및 N,N-디알킬 치환 아미드로서 작용하는 단량체들을 들 수 있다. 유용한 공중합 가능한 중간 염기성 단량체로는 N,N-디메틸 아크릴아미드(NNDMA), N,N-디메틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드, N-비닐 피롤리돈(NVP), N-비닐 카프로락탐 등을 들 수 있다. N-옥틸 아크릴아미드와 같은 공중합 가능한 약 염기성 단량체는 다량의 중간 염기성 단량체와 함께 사용할 수 있다. N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 아크릴레이트 등과 같은 강 염기성 단량체(비입체 장애된 3급 아민 말단기를 갖고 있는 단량체)는, 단독 염기성 단량체로서 사용되는 경우 너무 염기성이 강해서 노화(aging)시 실질적으로 PVC를 탈염소화시키므로, PVC 코팅 직물 및 다른 PVC 성분의 유효 수명을 단축시킬 수 있다. N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 강 염기성 단량체를 사용하는 경우, 이러한 단량체는 다량의 중간 염기성 단량체와 함께 소량으로 사용하는 것이 바람직하다. 공중합 가능한 중간 염기성의 극성 단량체는 단독으로 또는 다른 염기성 단량체와 함께 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 유용한 PSA는 약 10 중량부 내지 25 중량부의 공중합 가능한 중간 염기성 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 예시의 기계적 시험 결과는, 약 14 중량부 내지 20 중량부의 공중합 가능한 중간 염기성 단량체가, 특히 낮은 T_g 단량체로서 약 60 중량부 내지 약 80 중량부의 이소옥틸 아크릴레이트 및/또는 n-부틸 아크릴레이트, 및 약 3 중량부 내지 6 중량부의 아크릴산과 함께 존재하는 경우에 얻어진다.

공중합 가능한 염기성 단량체는 상기 화학식 1로 표시되는 것이 바람직하다.구체적인 Z기의 예로는 $-C(=O)N(CH_3)_2$ 및 $-C(=O)N(C_2H_5)_2$로 이루어진 군 중에서 선택된 것들을 들 수 있지만, 이에 국한된 것은 아니다.

본 발명에 사용되는 질소 함유 단량체의 염기도는 그것의 치환도에 의해 한정된다. 장 효과(field effect) 또는 방향족 염기의 경우 공명에 의해 질소 원자 상의 전자 밀도를 증가시키는 치환기는 질소 원자의 염기도를 증가시킨다. 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬기에 의해 질소 원자 상의 치환도가 증가할수록, 단량체의 염기도는 증가한다. 반대로, 페닐기와 같이 공중합 가능한 염기성 단량체의 질소 원자 상의 전자 밀도를 감소시키는 치환기는 단량체의 염기도를 감소시킨다.

이러한 일반적인 원칙을 이용했을 때, 몇 개의 통상적인 공중합 가능한 염기성 단량체는 다음과 같은 증가하는 순서의 염기도, 즉 아크릴아미드 < N-메틸 아크릴아미드 < N,N-디메틸 아크릴아미드 < 3-(3-피리디닐)프로필 아크릴레이트 < N,N-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트의 순서를 갖는다.

특히 바람직한 공중합 가능한 중간 염기성 단량체로는 N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것들을 들 수 있다.

C. 산성 단량체

단량체의 염기도에 따라, 공중합 가능한 염기성 단량체의 사용량은 최종 공중합체 100 부 당 약 10 부 내지 약 25 부이다. 공중합 가능한 염기성 단량체가 과량의 몰로 유지되는 한, 감압성 접착제의 응집 강도를 증가시키기 위해서는 카르복실산과 같은 산성 단량체를 저함량(전형적으로 0 중량부 내지 약 7 중량부, 보다 바람직하게는 약 3 중량부 내지 약 6 중량부)으로 사용할 수 있다. 이러한 공중합가능한 산성 단량체는 다량으로 사용하면 본 발명의 감압성 접착제의 점착성을 감소시키는 경향이 있다.

유용한 공중합 가능한 산성 단량체로는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌 계 불포화 설폰산 및 에틸렌계 불포화 인산으로 이루어진 군 중에서 선택된 것들을 들 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다. 이러한 화합물의 예로는 아크릴산(AA), 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, β-카르복 시에틸 아크릴레이트, 설포에틸 메타크릴레이트 등과 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 것들을 들 수 있다.

D. 제2 아크릴레이트 단량체

전술한 바와 같이, 본 발명에 유용한 PSA는 바람직하게도 물 함침시에도 허용 가능한 성능을 나타내지만, 친수성 단량체가 존재하면 문제가 발생할 수 있다.따라서, 단독 중합체로서의 T_g가 -25℃ 이상인 0 중량% 내지 30 중량%의 소수성 단량체는 아크릴산과 같은 친수성 단량체 대신 사용되거나 또는 일부 대체할 수 있다. 유용한 제2 아크릴레이트 단량체로는 이소보닐 아크릴레이트(IBA), 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 비닐 아세테이트 등을 들 수 있다.

E. 가교제

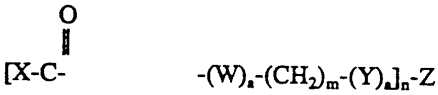
가교제는 복수 개의 에틸렌계 불포화기를 지님으로써 다른 단량체와 반응하는 유기 화합물이다. 본 발명에서 이러한 화합물은 다작용성 아크릴레이트를 의미한다. 대안으로, 가교제는 중합체 골격과 직접 반응하여 가교 결합, 예를 들면 과산화물 열적 경화 또는 벤조페논 UV 경화를 일으킬 수 있는 화합물이다.

가교제는 사용된 단량체의 총중량을 기준하여 본 발명의 감압성 접착제의 약0.05 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 존재한다.

가교제는 이용된 중합 방법에 따라 선택된다. 웨브 상에서 광중합을 통해 제조된 PSA에 바람직한 가교제로는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA)와 같은 다작용성 이크릴레이트 뿐만 아니라 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 1,12-도데칸디올 디아크릴레이트와 같은 미국 특허 제4,379,201호(헬리만 등)에 개시된 것들이 있다.

추가의 유용한 가교제로는 벤조페논, 아세토페논, 안트라퀴논 등을 주성분으로 하는 것과 같은 수소 제거형 광가교제도 들 수 있다. 이러한 가교제는 공중합 가능한 것이거나 또는 공중합 불가능한 것일 수 있다, 공중합 불가능한 수소 제거 가교제의 예로는 벤조페논, 하기 화학식 2에 속하는 미국 특허 제5,407,971호(에버레츠 등)에 설명된 것들과 같은 방사선 활성화 가능한 가교제 및 안트라퀴논을 들 수 있으며, 공중합 가능한 수소 제거 개시제 화합물의 예로는 미국 특허 제4,737,559호(켈렌 등)에 설명되어 있는 바와 같은 모노 에틸렌계 불포화 방향족 케톤, 특히 4-아크릴옥시벤조페논(ABP)을 들 수 있다.

[화학식 2]



상기 식중, W는 -0-, -N- 또는 -S-를 나타내고, X는 CH_3- 또는 페닐을 나타내며, Y는 케톤, 에스테르 또는 아미드 작용기를 나타내고, Z는 가교제를 사용하여 형성된 중합체의 수소 원자보다 광 제거 가능성이 더욱 큰 수소 원자는 함유하지 않은 다작용성 유기 분절을 나타내며, m은 0 내지 6의 정수를 나타내고, a는 0 또는 1를 나타내며, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.

또한, 아크릴아미도 작용성의 이중 치환된 아세틸 아릴 케톤(예, 1993년 10월 11일자로 출원된 본 출원인의 미국 특허 출원 제08/136,576호에 설명된 것들)과 같은 공중합 가능한 α-분해형 광개시제를 사용할 수도 있다.

또한, 다작용성 (메타)아크릴레이트 및 수소 제거형 가교제 또는 공중합 가능한 α-분해형 광개시제의 조합물을 사용할 수도 있다. "UV 블랙 광"과 같은 낮은 세기의 UV 광은 대부분의 경우에 가교 결합을 유도하는 데 충분하지만, 수소 제거형 가교제만을 사용하는 경우, 고 선속도에서 충분한 가교 결합을 달성하기 위해서는 높은 세기의 UV 노출(예, PPG, Aetek 등에서 시판하는 것들과 같은 수은 램프 프로세서에 의한 노출)이 필요하다.

그러나, (가교제의 첨가를 반드시 필요로 하지 않는) 또다른 방법은 전자빔 에 노출시키는 것이다.

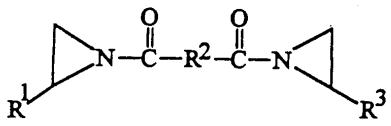
다른 유용한 가교제로는, 미국 특허 제4,329,384호 및 제4,330,590호(베즐리)에 개시된 것들과 같은 치환된 트리아진, 예를 들면 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티렌-5-트리아진 및 크로모포 할로메틸-5-트리아진을 들 수 있다.

본 발명에 유용한 용액 중합된 PSA에 사용되는 가교제로는, 자유 라디칼 공 중합 가능하고, 중합 후 방사선, 수분 또는 열에 노출되어 가교 결합시키는 것들이 있다. 그러한 가교제로는 상기 광활성 치환된 트리아진 및 수소 제거형 광가교제를들 수 있다. 또한, 유용한 가교제로는 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(유니온 카바이드 케미컬즈 및 플라스틱스 컴파니에서 상품명 "실란 A-174"로 시판됨), 비닐 디메틸에틸에톡시실란, 비닐디메틸디에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리페녹시실란 등을 비롯한 단일 에틸렌계 불포화 모노알콕시, 디알콕시 및 트리알콕시 실란 화합물과 같은 가수분해 가능하고, 자유 라디칼 공중합 가능한 가교제도 있으며, 이에 국한되는 것은 아니다.

열 활성화된 공중합 가능한 가교제로는 N-메틸올 아크릴아미드 및 아크릴아미드 글리콜산을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니며, 본 발명의 감압성 접착제 조성물의 전단 강도를 강화시키는 데 사용할 수 있다.

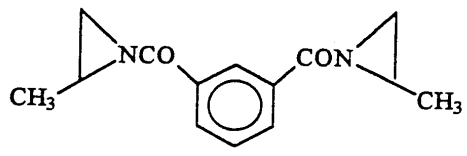
또한, 비스아미드 가교제도 사용할 수 있다. 비스아미드 가교제는 하기 화학식 3에 속하는 화합물로서 보다 상세히 설명된다.

[화학식 3]



상기 식 중, R^1 및 R^3은 동일하거나 상이한 것으로서, H와 C_nH_{2n+1}(여기서, n은 1 내지 약 5의 정수임)으로 이루어진 군 중에서 각각 선택되고, R^2은 벤제노(-C_6H_4-), 치환된 밴제노, 트리아진 및 C_mH_{2m}(여기서, m은 1 내지 약 10의 정수임)으로 이루어진 군 중에서 선택된 2가 라디칼이다. 화학식 3에 속하는 유용한 비스아미드의 예로는 N,N'-비스-1,2-프로필렌 이소프탈아미드가 있는데, 이것은 하기 화학식 4를 갖는다.

[화학식 4]



F. 개시제

사용될 수 있는 적당한 열적 자유 라디칼 개시제로는 2,2-아조비스(이소부티로니트릴)과 같은 아조 화합물, t-부틸 히드로퍼옥사이드와 같은 히드로퍼옥사이드, 및 벤조일 퍼옥사이드와 사이클로헥산 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드를 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 유용한 광개시제로는 벤조인메틸 에테르 또는 벤조인 이소프로필 에테르와 같은 벤조인 에테르, 아니솔 메틸 에테르와 같은 치환된 벤조인 에테르, 2,2-디에톡시아세토페논 및 2,2-디메톡시-

2--페닐 아세토페논과 같은 치환된 아세토페논, 2-메틸-2-히드록시 프로피오페논과 같은 치환된 알파 케톨, 2-나프탈렌 설포닐 클로라이드와 같은 방향족 설포닐클로라이드, 및 1-페닐-1,1-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)-옥심과 같은 광활성 옥심으로 이루어진 군 중에서 선택된 것들을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 열 및 방사선에 의한 중합의 경우, 개시제는 본 발명의 감압성 접착제 조성물의 단량체의 총중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량%의 양으로 존재해야 한다.

G. 유리 전이 온도

본 발명에 유용한 접착제의 유리 전이 온도(T_g)는 -10℃ 내지 약 10℃의 범위인 것이 바람직하고, 약 -5℃ 내지 약 5℃의 범위인 것이 보다 바람직하다. T_g가 -10℃보다 낮은 경우 예비 접착성(점착성)은 과도하게 높아지는 경향이 있는 한편, T_g가 10℃보다 높은 경우 예비 접착성이 매우 낮아지는 경향이 있다. 또한, T_g 값이 이런 바람직한 범위 내에 있으면, PVC 성분으로부터 단량체 가소제를 흡수한 후에도 접착제가 양호한 박리 강도를 가질 수 있다.

본 발명에 유용한 접착제의 "유리 전이 온도(T_g)"란 용어는, Bohlin VOR 유동계를 사용하고 역학 기계적 분석(DMA)을 이용하여 측정된 측정값을 의미한다. 각 접착제 샘플에 대한 진동 실험 결과, 주파수와 온도의 함수로서 저장(G′) 및 손실 전단 이완 모듈(G″)이 산출되었다. 사용된 평행 판은 직경이 1 인치(2.54 ㎝)이었다. 접착제 샘플의 두께는 0.5 mm 내지 2 mm이었다. 시험하고자 하는 각 샘플에 대해서, 25℃에서 제1 세트의 측정을 실시하였다. 측정은 10℃에서 시작하고, 액체 질소를 사용하여 10℃씩 하강시켜 -40℃까지 낮추어 실시하였다. 측정은 접착제 샘플이 설정 온도에서 이완하여 평형을 이루도록 상이한 온도(들)에서 대략 15 분 간격으로 실시하였다. 각각의 온도에서 주파수는 0.063 rad/sec 내지 63 rad/sec의 범위로 소인하였다. 법선력은 일정하게 유지하였고 토오크는 약 20 gm-cm로 하였다. 모든 샘플에 대해서, 각각의 온도에서 G' 와 G″를 얻었다. 비율(G″/G′)은 전형적으로 "tan δ"로 표기되는 단위 없는 파리미터로서, 온도에 대해 구성되었다. tan δ 곡선의 유리상 영역과 고무상 영역 사이에 있는 전이 영역 내 최대점(기울기가 0인 점)이 잘 한정된 경우, 그 점을 접착제의 T_g로서 구하였다.

H. 중합 방법

본 발명에 유용한 접착제는, 용액 중합 및 벌크 중합 방법을 비롯하여 열 또는 방사선에 의해 개시되는 통상의 자유 라디칼 중합 방법에 의해 중합될 수 있다.

한 용액 중합 방법에서는, 적당한 불활성 유기 용매 및 자유 라디칼 공중합가능한 가교제와 함께 아크릴레이트 에스테르 성분, 공중합 가능한 염기성 성분 및 산성의 극성 성분을 교반기, 온도계, 콘덴서, 첨가 깔대기 및 열시계를 구비한 4 목 반응기에 채워 넣는다. 이 단량체 혼합물을 반응기에 채워 넣은 후에, 진한 열적 자유 라디칼 개시제 용액을 첨가 깔대기에 첨가한다. 이어서, 전체 반응기, 첨가 깔대기 및 내용물을 질소로 세정(purge)하여 불활성 대기로 만든다. 세정한 후, 반응기 안의 용액을 약 55℃로 가열하고 개시제를 첨가하며, 이 혼합물을 반응 과정 동안 교반한다. 약 20 시간 내에 98% 내지 99%의 전환율이 얻어져야 한다.

또다른 중합 방법으로는, 100 %의 고형 단량체 혼합물의 2 단계의 자외선(UV) 개시 광중합법이 있다. 제1 단계에서는, 저점도 단량체를 적당한 비율로 혼합하고, 이 혼합물에 광개시제를 첨가한다. 이 혼합물을 질소로 세정하여 용존 산소를 제거한다. UV 선에 단시간 노출시키면 용이하게 코팅될 수 있는 적당한 점도를 갖는 부분 중합된 시럽(syrup)이 형성된다. 이 시럽에 광개시제와 가교제를 더 첨가한다. 이 시럽을 소정의 두께, 통상적으로 약 0.5 mil 내지 10 mil(약 0.01 mm 내지 0.25 mm)로 (O_2를 배제하면서) 코팅한다. 코팅 과정 동안, 그 시럽을 UV 광의 광원에 노출시켜서 접착제의 중합 및 가교 결합을 완료한다.

상기 2 단계 방법에 대안적인 방법은, 압출기의 사용과 관련이 있다. 이러한방법에서는, 플라스틱 파우치(pouch)에 단량체와 개시제를 채워넣으면서, 중합 후에도 중합체가 압출될 수 있기에 충분히 낮은 분자량을 유지하도록 사슬 전이제를첨가한다. 채워진 파우치를 UV에 노출시켜서 파우치 내에 중합된 조성물을 생성시킨다. 이어서, 파우치 및 내용물을 압출기에 넣고, 형성되는 용융된 조성물을 라이너에 고온 용융 코팅시킨 후, UV 또는 전자빔에 재노출시켜 접착제를 가교 결합시킴으로써, 내부에 전형적으로 3 중량% 이하의 소량의 파우치 플라스틱 중합체 물질을 갖고 있는 고분자량 PSA를 포함한 조성물을 생성시킨다.

본 발명에 유용한 PSA를 제조하는 데에는 미국 특허 제4,619,979호 및 제4,843,134호(모두 코트누르 등)에 설명되어 있는 연속적 자유 라디칼 중합 방법과같은 반응성 압출법을 이용할 수도 있다. 반응성 압출법은, UV 방사가 아닌 열적 수단에 의해 중합이 개시되는 무용매 기법이다. 개시제와 함께 단량체를 압출기에충전한다. 압출기의 온도를 변화시켜 중합을 제어한다. 사슬 전이제를 첨가하여 분자량을 조절하고 겔 형성을 방지한다. 압출기 말단에서 얻어지는 접착제를 고온 용 융 코팅시키고, 응집 강도를 강화하기 위해서 UV선 또는 전자빔으로 고온 경화시킨다.

I. 용매 및 임의의 접착제 성분

필요한 경우, 적당한 불활성 유기 용매는, 반응물과 생성물에 실질적으로 불 활성이고, 아니면 반응에 악영향을 미치지 않는 임의의 유기 액체일 수 있다. 이러한 용매로는 에틸 아세테이트, 아세톤, 메틸에틸 케톤 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 용매의 양은 일반적으로 반응물(단량체, 가교제, 개시제) 및 용매의 총중량을 기준으로 하여 약 30~80 중량%이다.

감압성 접착제 층 내에 혼합될 수 있는 다른 유용한 물질로는 충전제, 안료, 직포와 부직포, 항산화제, 안정화제, 난연제 및 점도 조정제로 이루어진 군 중에서 선택된 것들을 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

PVC 성분

단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분 재료에는 많은 유형이 있으며, 그 예로는 PVC 코팅 직물, 100 부의 비닐 수지에 대하여 25 부 내지 100 부의 단량체 가소제를 포함하는 비닐 필름, 그리고 비닐 코팅 종이 및 스크림(scrims)을 들 수 있다. 다른 기재로는, 본 명세서에 참고 인용된 일본 특허 공개 공보 제 5-263055호, 제5-140523호 및 제5-105857호에 언급되어 있는 것들과 같은 PVC 기재를 들 수 있다. 상기 '055호 공개 공보에는 금속 유형의 안정화제를 함유하는 연질의 염화비닐 수지가 설명되어 있는 반면, 상기 '523호 공개 공보에는 에폭시 라디칼을 함유하는 연질의 염화비닐 수지가 설명되어 있다. 상기 '587호 공개 공보에는 가소화된 PVC가 설명되어 있는데, 여기서 가소제는 하기 열거 기재된 것들 중 1종 이상이다.

단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 코팅 직물의 제1 성분은 물론 폴리염화비닐이다. 일부 PVC 코팅 직물은 PVC에 첨가된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공중합체를 갖는다. PVC 코팅 직물은 주로 폴리염화비닐에 첨가되는 가소제의 유형 및 양에 따라 다르다. 그러한 직물은 중량에 있어서도 다를 수 있다. 즉, 가장 통상적인 PVC 코팅된 직물은 중량이 1 yd^2 당 18 oz(610 g/m^2 또는 "gsm")인 변형물이고, 베이스 직물［통상적으로 직조 나일론, 폴리에스테르, 위사 삽입된 직물］은 일반적으로 중량이 1 yd^2 당 약 5 oz 내지 10 oz(약 170 gsm 내지 약 340 gsm)이며, 보다 전형적으로 1 yd^2 당 약 5 oz 내지 약 7 oz(약 170 gsm 내지 약 240 gsm)이다. 과중량 트럭 방수포에는 1 yd^2 당 약 25 oz(약 850 gsm) 정도의 중량을 가질 수 있는 보다 무거운 베이스 직물이 사용된다. 또한, 1 yd^2 당 약 1 oz 내지 14 oz(약 30 gsm 내지 약 475 gsm)의 보다 가벼운 직물도 본 발명의 영역 내에 포함되며, 이러한 직물은 중량이 중요하고 내마모성과 같은 물리적 성질은 중요하지 않은 용도에 사용된다.

전술한 바와 같이, 경량이고 일반적으로 중량이 1 yd^2 당 약 5 oz 내지 10 oz(약 160 gsm 내지 약 340 gsm)인 메쉬형 트럭 커버를 비롯한 트럭 커버 및 방수포 모두 본 발명 영역 내에 속한다.

상품명 DURASKIN, 유형 No, Bl56O35(독일 크레펠트에 소재하는 페어세이닥-인두텍스 게엠베하 제품)으로 공지된 PVC 캔버스가 높은 백분율의 단량체 가소제를 갖는 것으로 한 연구를 통해 확인되었다. 이러한 청색의 PVC 코팅 직물의 GC 및 IR 분석에 의하면, PVC 코팅물은 약 40 중량%의 단량체 가소제를 함유하고 있는 것으로 밝혀졌다.

이론적으로, 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분 물질은 다음과 같은 단량체 가소제, 즉 프탈산 유도체, 예를 들면 디메틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디헵틸 프탈레이트, 디 2-에틸헥실 프탈레이트, 디이소옥틸 프탈레이트, 디 n-옥틸 프탈레이트, 디노닐 프틸레이트, 디이소노닐 프탈레이트, 디이소데실 프탈레이트, 디운데실 프탈레이트, 디라우릴 프탈레이트, 디트리데실 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸벤질 프탈레이트, 디사이클로헥실 프탈레이트, 디메톡시에틸 프탈레이트, 디부톡시에틸 프탈레이트, 디메틸 사이클로헥실 프탈레이트, 옥틸데실 프탈레이트, 옥틸벤질 프탈레이트, n-헥실 n-데실 프탈레이트, n-옥틸 n-데실 프탈레이트: 프탈 이소머라이드 시리즈, 예를 들면 디메틸 이소프탈레이트, 디옥틸 이소프탈레이트, 디 2-에틸헥실 테레프탈레이트: 테트라히드로프탈산 유도체, 예를 들면 디 2-에틸헥실 테트라히드로프탈레이트, 디 n-옥틸테트라히드로프탈레이트: 인산 유도체, 예를 들면 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 옥틸디페닐 포스페이트, 크레실디페닐 포스페이트, 트리클로로에틸 포스페이트, 비스페놀 A 디페닐 포스페이트, 비스페놀 A 디크실레닐 포스페이트: 아디프산 유도체, 예를 들면 디메틸 아디페이트, 디부틸 아디페이트, 디이소데실 아디페이트, 디이소부틸 아디페이트, 디이소노닐 아디페이트, 디 2-에틸헥실 아디페이트, 디 n-옥틸 아디페이트, 디데실 아디페이트, n-옥틸 n-데실 아디페이트, n-헵틸 n-노닐 아디페이트, 벤질옥틸 아디페이트, 디부틸글리콜 아디페이트: 세바신산 유도체, 예를 들면 디 n-부틸 세바케이트, 디 n-옥틸 세바케이트, 디이소옥틸 세바케이트, 디 2-에틸헥실 세바케이트, 부틸벤질 세바케이트: 아젤렌산 유도체, 예를 들면 디 2-에틸헥실 아젤레이트, 디 n-헥실 아젤레이트, 디메틸 아젤레이트, 디벤질 아젤레이트, 디부톡시에틸 아젤레이트, 디이소옥틸 아젤레이트: 시트르산 유도체, 예를 들면 트리에틸 시트레이트, 아세틸트리에틸 시트레이트, 트리부틸 시트레이트, 아세틸트리부틸 시트레이트, 아세틸트리옥틸 시트레이트: 에폭시 유도체, 예를 들면 에폭시화된 대두유(soybean oil); 폴리에스테르, 예를 들면 폴리프로필렌 아디페이트, 폴리프로필렌 세바케이트: 염화 물질, 예를 들면 염화 파라핀 및 염화 지방산 에스테르: 글리콜산 유도체, 예를 들면 메틸프탈릴 에틸글리콜레이트, 에틸프탈릴 글리콜레이트 및 부틸프탈릴 부틸글리콜레이트: 트리멜리트산 유도체, 예를 들면 트리 2-에틸헥실 멜리테이트 및 트리 n-옥틸 n-데실 트리멜리테이트: 리시놀산 유도체, 예를 들면 메틸아세틸 리시놀레이트 및 부틸아세틸리시놀레이트: 부틸올레이트; 페트롤륨 수지 미네랄 오일, 예를 들면 파라핀 시리즈 공정 오일, 방향족 시리즈 공정 오일, 특수 공정 오일, 에틸렌 및 α-올레핀 올리고머, 파라핀 왁스, 유동 파라핀, 화이트 오일, 페트롤륨, 페트롤륨 설폰산, 페트롤륨 설포네이트, 페트롤륨 아스팔트 및 페트롤륨 수지: 식물성 오일, 예를 들면 캐스타 오일, 면실유, 대두 오일, 코코넛 오일, 땅콩 오일, 저팬 왁스 로진, 파인 오일, 디펜텐, 파인 타르 소프트너, 탈유, 정제된 탈유: 지방산 및 지방산 염, 예를 들면 리시놀산, 팔미산, 바륨 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트 및 아연 스테아레이트 중 1종 이상을 함유할 수 있다. 이러한 화합물 중, 특히 1종 이상을 사용할 수 있다. 이러한 가소제는 일반적으로 PVC 코팅 직물의 총중량의 약 10 중량% 내지 50 중량% 범위의 백분율로 사용된다.

이론적으로, 재귀반사 시이트는 본 발명의 접착제를 사용하여 가소화된 PVC 캔버스를 제외한 다른 재료, 예를 들면 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐 아세테이트, 폴리스티렌, PMMA, 폴리아세틸, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 아세틸셀룰로오스, 플루오로플라스틱, 자동차 페인트 등에 효과적으로 접착시킬 수 있다.

실시예 및 시험 방법

이하에서는 하기 실시예 및 시험 방법을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 하나, 이들에 의해 본 발명이 국한되는 것은 아니다. 특별한 언급이 없는 한, 부, 백분율 및 비율은 모두 중량을 단위로 한다.

약어 및 상품명

EA 에틸렌 아크릴레이트

EHA 2-에틸 헥실 아크릴레이트

CA2 상품명 AEROSET 1845(오클라호마주 칼럼버스에 소재하는 아쉬랜드 케미칼 컴파니 제품)로 공지된 아크릴 용매계 접착제

CA3 N,N'-비스-1,2-프로필렌이소프탈아미드와 가교 결합된 93/7 IOA/AA를 포함하는 접착제

CA4 65%의 아크릴 라텍스(80/16/4 EA/BA/AA)와 35%의 우레탄 라텍스의 접착제 혼합물〔이 혼합물은 상품명 QRO708로 공지된 점증제를 사용하여 점증시킨 상품명 BAYBOND 402a로 공지되어 있고, 롬앤드 하스로부터 시판되며, 일반적으로 미국 특허 제 5,229,207 호의 실시예 1-8에 설명되어 있음〕

CA5 상품명 9465로 공지된 아크릴 전이 접착제〔이 접착제는 3M으로부터 시판되고, 디이소노닐 프탈레이트(DINP) 가소제와 함께 IOA/NVP/AA를 포함하며, 미국 특허 제 4,985,488 호에 설명되어 있음〕

IBA 이소보닐 아크릴레이트

KB-1 벤질디메틸케탈(상품명 ESCACURE KB-1로 시판됨, 사토머 제품)

AA 아크릴산

BA n-부틸 아크릴레이트

IOA 이소옥틸 아크릴레이트

HDDA 1,6-헥산디올 디아크릴레이트

hr. 시간

min. 분

NNDMA N,N-디메틸 아크릴아미드

R.T. 실온(약 20-25℃)

PVC/CF 상품명 DURASKIN, 유형 No. B 156035으로 공지되어 있는 PVC 코팅 직물

ABF 4-아크릴옥시벤조페논

ANT 안트라퀴논

CPLA 아크릴아미도 작용성의 이중 치환된 아세틸 아릴 케톤

시험 방법

정전단 시험

본 시험은 PSTC-7, 즉 " 감압성 테이프용 시험 방법"(미국 일리노이주 글렌뷰에 소재하는 감압성 테이프 위원회, 8차 개정판)에 명시된 절차에 따라 수행하였다. 시험하고자 하는 접착제의 12.7 mm×10 cm 스트립을 봉합 필름에 부착하였다. 이것을, 수직 PVC 코팅 직물 시험 패널에 접착제의 12.7 mm × 25.4 mm와 접촉하도록 배치하였다. 핸드 로울러를 사용하여 접착제, 봉합 필름 및 PVC 코팅 직물 시험 패널을 양호하게 접촉시켰다. 이 샘플은 일정한 온도(R.T.) 및 상대 습도

(약 50%)(CTRH)의 룸에서 24 시간 동안 조절 처리하였다. 이 단계에서, 1 Kg의 추를 봉합 필름의 자유 단부에 부착하여 파손되는 시간을 기록하였다. 파손된 샘플은 파손 형태를 검사하였다. 이 시험은 전형적으로 실온에서 전단 하에 접착제의 응집 강도를 측정하는 데 이용된다. 그러나, 기재 또는 배킹에 대한 접착성이 불량하다거나 또는 접착제가 과도하게 가교결합되는 경우, 파손은 성질상 접착에 기인한 것이다. 10,000 분 동안 어떠한 파손도 일어나지 않는 경우, 시험을 중단하였다. 또한, 샘플을 1 주일 동안 158°F(70℃)에서 열적 조절 처리하고, 동일한 절차를 이용하여 실온에서 샘플의 전단 성능을 시험하였다.

가압 세척 시험

본 시험은, 고압 차 세척 스프레이에 견디어 낼 수 있는 시이트의 현저성을 시험하기 위해 제너랄 모토스 스탠다드 6531P(1989년 3월 발행)에 따라 수행하였다. 접착제의 25.4 mm × 50.8 mm 스트립을 큐브 코너형 재귀반사 시이트의 봉합 필름에 적층시키고, 이것을 PVC 코팅 직물 시험 샘플에 부착하였다. 핸드 로울러를 사용하여 접착제와 PVC 코팅 직물을 양호하게 접촉시켰다. 이 샘플을 일정한 온도(R.T.) 및 상대 습도(약 50%)(CTRH)의 룸에서 24 시간 동안 조절 처리하였다. 샘플의 절반을 1 주일 동안 158°F(70℃)에서 열적 조절 처리를 위해 오븐에 방치시키고, 나머지 절반을 증류 수조에 10일 동안 실온에서 방치하였다. 제거시, 시이트의 바닥부가 실온 또는 보다 차가운 물 스프레이 노즐로부터 212 mm의 거리로 떨어져 있고, 시이트의 정상부는 물 스프레이로부터 45°각도로 기울어지도록, 샘플들을 정착물에 배치하였다. 물 스프레이를 약 8500 kPa의 압력 하에 15초 동안 시이트의 하부 쪽으로 직접 배향하였다. 시험 후반부에는, 시이트 바닥부가 PVC로부터 들떴는 지를 검사하였다. 들뜬 상태가 1 mm 미만인 경우, 합격 등급으로 분류하였다. 시이트가 균일하게 1 mm 이상 들뜬 상태인 경우, 물품은 가압 세척 시험에 불합격 것으로 판단하였다.

T 박리 시험

접착제의 25.4 mm × 152.4 mm 스트립을 큐브 코너형 재귀반사 시이트의 봉합 필름에 적층시키고, 이것을 PVC 코팅 직물의 말단부에는 접착제가 없도록, 유사한 크기의 PVC 코팅 직물에 일부 겹치는 방식으로 부착하였다. 핸드 로울러를 사용하여 접착제, 봉합 필름 및 PVC 코팅 직물 시험 패널이 양호하게 접촉하도록 달성하였다. 이 샘플을 일정한 온도(R.T.) 및 상대 습도(약 50%)(CTRH)의 룸에서 24 시간 동안 조절 처리하였다. 시이트/접착제/PVC 코팅 직물의 샌드위치 형상은 복합체라고 칭한다. 접착성 성능을 시험하기 위해서 다음과 같은 박리 시험, 즉

(a) CTRH에서 24 시간 체류 후 박리,

(b) 1 주일 동안 158°F(70℃)의 오븐에 복합체를 방치하여 열적 조절 처리한 후의 박리, 및

(c) 10일 동안 실온에서 증류 수조에 상기 복합체를 방치시킨 후의 박리를 수행하였다.

조절 처리한 후, 접착제가 있는 시이트의 말단부가 상부 집게에 고정되고, PVC 코팅 직물만으로 구성된 말단부가 하부 집게에 고정되도록, 상기 복합체를 상 품명 SINTECH으로 공지된 인장 시험 기계에 배치하였다. 이어서, 상기 집게를 30.5 cm/min.로 분리시키고, 분리시키는 데 필요한 힘을 단위 $1b_f$/in로 기록하였다. 원래의 접착제 두께는 0.127 mm이었다.

실시예

실시예 1~4와 비교예 C-1 내지 C-5

실시예 1

80부의 IOA, 15부의 공중합 가능한 중간 염기성 단량체 NNDMA, 5부의 AA, 0.10 부의 KB-1의 혼합물을 불활성화시키고, 자외선(UV) [300 nm 내지 400 nm 사이에서 90%의 방사도 및 350 nm에서 최대 방사도를 갖고, 약 1~2 mW/cm^2 방사선 세기를 제공하는 40 와트 형광 블랙 램프] 하에 부분 광중합시켜 약 3,000 cps의 코팅 가능한 시럽을 생성시켰다. 이어서, 상기 시럽에 0.1 부의 KB-1 및 0.08 부의 HDDA를 첨가하여 완전히 혼합하였다. 샘플을 2 개의 실리콘 처리된 폴리에스테르 라이너 사이에 127 nm 두께로 코팅시키고, 동일한 형광 UV 램프의 광원 하에 중합시켰다. UV의 총 조사량은 약 300 mJ/cm^2이었고, 이로써 감압성 접착제가 생성되었다. 시험 샘플은 시험 방법에 설명되어 있는 바와 같이 제조하였다. 기재는 2.5 mil(0.64 nm)의 폴리우레탄층과 4 mil(1.0 mm)의 폴리카르보네이트 강화층을 포함하는 이층형 필름이며, 이 폴리우레탄층이 접착제와 접하고 있다.

실시예 1~4 및 비교예 C-1, C-2, C-3, C-4 및 C-5에 대한 시험 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

실시예 2

사용된 접착제가 80부 IOA, 18부 NNDMA, 2부 AA 및 0.08부 HDDA의 비율을 갖는다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하고 시험하였다.

실시예 3

사용된 접착제가 80부 BA, 18부 NNDMA, 2부 AA 및 0.08부 HDDA의 비율을 갖는다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하고 시험하였다.

실시예 4

사용된 접착제가 60부 IOA, 25부 IBA, 15부 NNDMA 및 0.08부 HDDA의 비율을 갖는다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하고 시험하였다.

비교예 C-1

표 1에서 용어 CA 1로 칭해진 접착제가 65부 IOA, 33부 IBA 및 2부 아크릴산(AA)의 비율을 갖는다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하였다.

비교예 C-2

이 비교예의 경우, 사용된 접착제가 CA 2이었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하였다.

비교예 C-3

이 비교예의 경우, 사용된 접착제가 CA 3이었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하였다.

비교예 C-4

이 비교예의 경우, 사용된 접착제가 CA 4이었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하였다.

비교예 C-5

이 비교예의 경우, 사용된 접착제가 CA 5이었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 시험 샘플을 제조하였다.

[표 1]

실시예	조성	T 박리(N/cm)[1]	T 박리(lb_f/cm)[1]	T_g(℃)
1	IOA/NNDMA/AA/HDDA	12.1, 5.8, 4.9	6.9, 3.3, 2.8	-3
2	IOA/NNDMA/AA/HDDA	9.3, 5.1, 6.1	5.3, 2.9, 3.5	-14
3	BA/NNDMA/AA/HDDA	11.9, 5.6, 7.0	6.8, 3.2, 4.0	-13
4	IOA/IBA/NNDMA/HDDA	7.4, 5.1, 6.5	4.2, 2.9, 3.7	0
CA-1	IOA/IBA/AA/HDDA	7.2, 0.7, 6.5	4.1, 0.4, 3.7	-8
CA-2	AEROSET 1845	10.5, 1.8, 8.6	6.0, 1.0, 4.9	-35
CA-3	IOA/AA	4.0, 0.5, 1.9	2.3, 0.3, 1.1	-
CA-4	65%의 아크릴 라텍스 (80/16/4EA/BA/AA)와 35%의 우레탄 라텍스	3.0, 4.9, 0.7	1.7, 2.8, 0.4	-
CA-5	IOA/NVP/AA/DINP	4.7, 3.5, 3.3	2.7, 2.0, 1.9	-4
[1] 박리력(초기값, 7 일간 오븐 처리 후 값, 10 일간 물 함침 후 값)				

2 lb_f/in(3.5 N/m) 미만의 박리 값은 허용 불가능하고, 3 lb_f/in(5.3 N/m) 이상의 박리 값은 바람직한 것으로 간주하였다. CA-3 및 CA-4 접착제는 3가지 T 박리 시험 중 2 개 이상에서 허용 불가능한 성능을 나타내었다. CA-5 접착제는 열적 조절 처리 및 물 함침 T 박리 시험에서 모두 허용 불가능한 범위와 밀접한 값을 나타내었다.

CA-1 및 CA-2 접착제는 초기값 및 10 일 동안 물 함침 후의 T 박리 값이 모두 높았으나, 열적 조절 처리 후의 T 박리 시험에서는 불량하였다. 접착제는 분명히 열적 조건화 후 가소제를 흡수하기 때문에, 그 결과 접착제의 성능이 보다 낮아졌다.

또한. 비교예 CA-1, CA-2, CA-3, CA-4 및 CA-5의 접착제는 모두 열적 조절 처리 후의 가압 세척 시험에 불합격하였다.

반대로, 바람직한 본 발명의 실시예 1의 접착제는 모든 시험에서 허용 가능한 T 박리 값을 나타내었다. 초기 접착력은 높았다［약 6.9 lb_f/in(12.1 N/m)］. 이들 값은 열적 조절 처리 및 물 함침 후에 모두 저하되었지만, 이들 양 시험에서의 박리 값들은 비교예보다 현저한 개선된 것이었다. 또한, 이러한 접착제는 열적 조절 처리 및 물 함침 후의 가압 세척 시험에 모두 합격하였다.

대등한 T_g에서, 60/25/15 IOA/IBA/NNDMA 제제(실시예 4)는 실시예 1의 80/15/5 IOA/NNDMA/AA 제제보다 낮은 초기 및 열적 조절 처리된 박리 값을 나타내었다. 그러나, 실시예 4의 접착제는 10 일 동안 물 함침 후의 박리 값이 24 시간 실온 체류 박리 값보다 훨씬 작지는 않았다. AA의 부재 및 소수성 아크릴레이트, 즉 IBA의 존재는 물에 함침시킨 후의 접착제 성능을 유지하는 데 도움을 주었다. 이것과 모든 IOA/NNDMA/AA 제제는 열적 조절 처리된 가압 세척 시험 및 물 함침 후의 가압 세척 시험에 모두 합격하였다.

또한, 실시예 3의 접착제는 실시예 2의 접착제보다 양호한 T 박리 결과를 나타내 보인다는 것을 유의해야 한다.

실시예 5~9

실시예 5

80부 IOA, 15부 NNDMA, 5부 AA 및 0.04부 KB-1을 사용하여 예비 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 질소 농후 대기 하에 자외선(40 와트 블랙 램프)에 노출시켜 부분 중합시킴으로써 약 3000 cps의 점도를 갖고 있는 코팅 가능한 시럽을 제조하였다. 이어서, 이 시럽에 0.05부 HDDA 및 0.16부 KB-1를 첨가하고, 이것을 실리콘 처리된 폴리에틸렌 코팅 종이 박리 라이너에 5 mil(0,127 mm)의 두께로 나이프 코팅하였다. 이어서, 이 형성된 복합체를, 질소 농후 대기 하에 300 nm 내지 400 ㎚의 스펙트럼 출력을 갖고 350 ㎚에서 최대치를 갖는 자외선에 노출시켰다. 550 mJ/cm^2의 총에너지를 발생시키기에 정도로 충분한 노출 시간동안 약 3 mW/cm^2의 세기를 사용하였다.

실시예 5~9의 접착제를 상기 시험 방법에 따라 시험하였고, 그 결과를 표 2에 기재하였다.

실시예 6

0.075부 ABP를 부분 중합 단계 전에 첨가하고, HDDA를 0.05부가 아닌 0.04부 로 시럽에 첨가했다는 것을 제외하고는, 시험 샘플을 실시예 5와 같이 제조하고 시험하였다.

실시예 7

HDDA대신 0.108부의 ABP를 사용하고, 제1 경화 단계에서는 450 mJ/cm^2의 총에너지를 발생시키기에 충분한 노출 시간 동안 약 3 mW/cm^2의 세기를 사용하며, 제 2 단계에서는 중압 수은 증기 램프를 사용하여 250 mJ/cm^2의 총에너지를 발생시키기에 정도로 충분한 시간 동안 제2 고강도 UV 경화 단계를 이용하였다는 것을 제외하고는, 시험 샘플을 실시예 5와 같이 제조하고 시험하였다.

실시예 8

ABP대신 0.09부의 ANT를 사용하였다는 것을 제외하고는, 시험 샘플을 실시예 7와 같이 제조하고 시험하였다.

실시예 9

ABP 대신 0.3부의 CPLA를 사용하였다는 것을 제외하고는, 시험 샘플을 실시예 7와 같이 제조하고 시험하였다.

[표 2]

실시예	조성	양	T 박리(N/cm)[1]	T 박리(lb_f/cm)[1]
5	IOA/NNDMA/AA/HDDA/KB-1	80/15/5/0.05/0.2	11.1, 6.3, 3.6	6.3, 3.6, 3.6
6	IOA/NNDMA/AA/HDDA/ABP/KB-1	80/15/5/0.04/0.075/0.2	12.6, 7.4, 7.7	7.2, 4.2, 4.4
7	IOA/NNMDA/AA/ABP/KB-1	80/15/5/0.108/0.2	13.3, 7.0, 8.4	7.6, 4.0, 4.8
8	IOA/NNDMA/AA/ANT/KB-1	80/15/5/0.09/0.2	13.1, 7.2, 9.3	7.5, 4.1, 5.3
9	IOA/NNDMA/AA/CPIA/KB-1	80/15/5/0.3/0.2	11.9, 8.8, 8.1	6.8, 5.0, 4.6
[1] 박리력(초기 값, 7 일간 오븐 처리 후 값, 10 일간 물 함침 처리 후 값)				

실시예 5~9의 접착제를 사용하여 제조한 본 발명의 모든 물품은 정전단 시험에 합격하였고, 모든 시험에서 허용 가능한 T 박리 값을 나타내었다. 초기 접착력은 이러한 실시예의 경우에 있어서 모두 높았다. 열적 조절 처리 및 물 함침 후에는 값들이 모두 저하되었지만, 이들 시험의 모든 박리 값은 표 1의 비교예보다 현저하게 개선된 것이었다. 또한, 실시예 5~9의 접착제는 열적 조절 처리 및 물 함침 후 각각의 가압 세척 시험에 합격하였다.

요약하건대, IOA/NNDMA/AA 접착제 BA/NNDMA/AA 접착제를 기본으로 한 접착제 제제들, 즉 80/18/2 BA/NNDMA/AA 제제 및 80/15/5 IOA/NNDMA/AA 접착제는 본 발명의 물품에 사용하기에 특히 바람직하다.

본 발명의 접착제 및 물품에 대한 추가 변경예들은 당업자자면 명백하게 이해할 수 있다. 따라서, 부가된 특허 청구 범위는 문자 그대로의 표현 또는 구체적으로 설명된 실시태양에 한정되어서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 하기 성분 (i) 및 (ii)의 단량체 100 중량부로 이루어진 가교 결합된 공중합체와 (v) (i)+(ii)의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 가교제를 포함하는 감압성 접착제 층과,

(b) 상기 접착제가 코팅되는 기재를 포함하는 물품으로서,

상기 공중합체는

(i) 약 C_4 내지 약 C_{12}의 알킬기를 가진 비3급 알킬 알콜의 제1 단일 작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르와 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되고, 단독 중합체로서의 유리 전이 온도가 -25℃ 미만인 1종 이상의 단량체 약 50 중량부 내지 약 90 중량부, 및

(ii) N,N-디알킬 치환 아미드로 이루어진 군 중에서 선택되는 공중합 가능한 중간 염기성 단량체 약 10 중량부 내지 약 25 중량부를 포함하고,

상기 단량체들의 상대적 양은, 물품이 물 함침 후의 가압 세척 시험과 열적 조절 처리 후의 가압 세척 시험(이들 가압 세척 시험에서는 들뜬 상태가 1 mm 미만인 경우에 합격 처리함), 정전단 시험(초기)과 열적 조절 처리 후의 정전단 시험(이들 정전단 시험에서는 파손이 10,000 분 이상 발생하지 않는 경우에 합격 처리함), 그리고 T 박리 시험(초기), 열적 조절 처리 후의 T 박리 시험 및 물 함침 후의 T 박리 시험(이들 T 박리 시험에서는 박리 값이 3 lb_f/in(5.3 N/cm) 이상인 경우에 합격 처리함)으로 이루어진 군 중에서 선택되는 3가지 이상의 시험에서 합격하도록 선택되는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 기재는 (i) 실질적으로 평평한 표면, 복수 개의 피이크를 구획하는 복수 개의 홈으로 이루어진 구조화된 제2 표면, 및 상기 구조화된 제2 표면의 복수 위치에 부착되고 상기 접착제와 접촉하는 중합체 봉합 필름을 포함하는 투명한 재귀반사 시이트, (ii) 실질적으로 평평한 표면, 상부에 금속층을 갖는 구조화된 제2 표면, 및 상기 금속층과 접촉하는 접착제를 포함하는 금속 처리된 재귀반사 시이트, (iii) 비이드 처리된 재귀반사 시이트의 비광충돌 표면, 및 (iv) 중합체 필름 및 연질의 금속 처리된 필름으로 이루어진 군 중에서 선택되는 비재귀반사 기재로 이루어진 군 중에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 물품.

청구항 3.

(a) 하기 성분 (i) 및 (ii)의 단량체 100 중량부로 이루어진 가교 결합된 공중합체와 (v) (i)+(ii)의 총중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 가교제를 포함하는 감압성 접착제 조성물을 제제화하는 단계,

(b) 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분, 기재의 표면, 또는 이들 양쪽에 상기 접착제 조성물을 도포하는 단계, 및

(c) 상기 PVC 성분과 상기 기재의 표면을 형성하는 재료 사이에 상기 접착제 조성물을 배치시켜서 상기 PVC 성분과 상기 기재를 결합시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 단량체에 의해 고도로 가소화된 PVC 성분을 기재에 결합시키는 방법:

(i) 약 C_4 내지 약 C_{12}의 알킬기를 가진 비3급 알킬 알콜의 제1 단일 작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되고, 단독 중합체로서의 유리 전이 온도가 -25℃ 미만인 1종 이상의 단량체 약 50 중량부 내지 약 90 중량부, 및

(ii) N,N-디알킬 치환 아미드로 이루어진 군 중에서 선택되는 공중합 가능한 중간 염기성 단량체 약 10 중량부 내지 약 25 중량부.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 성분 (i) 및 (ii)의 단량체와 공중합 가능한 산성 단량체 약 3 중량부 내지 약 7 중량부 (여기서, 공중합 가능한 염기성 단 량체는 과량의 몰로 존재함)를 더 포함하는 것인 물품.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 단독 중합체로서의 유리 전이 온도가 -25℃ 이상인 비3급 알콜의 제2 단일 작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르 약 3 중량부 내지 약 30 중량부를 더 포함하는 것인 물품.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 공중합체는 성분 (i) 및 (ii)의 단량체와 공중합 가능한 산성 단량체 약 3 중량부 내지 약 7 중량부 (여기서, 공중합 가능한 염기성 단 량체는 과량의 몰로 존재함)를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제3항에 있어서, 상기 공중합체는 단독 중합체로서의 유리 전이 온도가 -25℃ 이상인 비3급 알콜의 제2 단일 작용성 아크릴레이트 에스테르 약 3 중량부 내지 약 30 중량부를 더 포함하는 것인 방법.