



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월31일

(11) 등록번호 10-1792265

(24) 등록일자 2017년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 7/02 (2006.01) C09J 133/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7023232

(22) 출원일자(국제) 2010년02월23일

심사청구일자 2015년02월23일

(85) 번역문제출일자 2011년10월04일

(65) 공개번호 10-2011-0126159

(43) 공개일자 2011년11월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/025045

(87) 국제공개번호 WO 2010/101738

국제공개일자 2010년09월10일

(30) 우선권주장

09154408.0 2009년03월05일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019910008345 B1*

WO2008073669 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 아크릴 발포체 층을 포함하는 접착 용품

(57) 요약

본 발명은 접착 용품을 제공하는데, 이 접착 용품은 제1 주면 및 제2 주면을 갖는 발포체 층 및 발포체 층의 주면들 중 적어도 하나와 연계된(associated) 감압 접착제 층을 포함하며, 상기 감압 접착제 층은 가교결합된 고무를 포함하고, 발포체 층은 알킬 기 내에 평균 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트, 하나 이상의 극성 단량체 및 적어도 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 하나 이상의 다작용성 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 중합시킴으로써 획득가능한 아크릴 중합체를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

제1 주면 및 제2 주면을 갖는 발포체 층 및 발포체 층의 주면들 중 적어도 하나와 연계된(associated) 감압 접착제 층을 포함하며,

상기 감압 접착제 층은 가교결합된 고무를 포함하고,

발포체 층은 알킬 기 내에 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트와, 하나 이상의 극성 단량체와, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 트라이프로필렌글리콜다이아크릴레이트, 1,12-도데칸다이올다이아크릴레이트, 및 헥산 다이올 다이아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 다작용성 단량체와, 플루오로지방족 계면활성제와, 0.20 중량% 이상의 광개시제 및 가교결합제를 포함하는 중합성 조성물을 중합시킴으로써 획득가능한 아크릴 중합체를 포함하며,

상기 중합성 조성물은 83 내지 96.7 중량%의 상기 알킬 아크릴레이트, 3 내지 16 중량%의 상기 극성 단량체 및 0.01 내지 1 중량%의 상기 다작용성 단량체를 포함하는, 접착 용품.

청구항 2

(i) (a) 알킬 기 내에 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트와, 하나 이상의 극성 단량체와, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 트라이프로필렌글리콜다이아크릴레이트, 1,12-도데칸다이올다이아크릴레이트, 및 헥산 다이올 다이아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 다작용성 단량체와, 플루오로지방족 계면활성제와, 0.20 중량% 이상의 광개시제 및 가교결합제를 포함하는 중합성 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 중합성 조성물은 83 내지 96.7 중량%의 상기 알킬 아크릴레이트, 3 내지 16 중량%의 상기 극성 단량체 및 0.01 내지 1 중량%의 상기 다작용성 단량체를 포함하는 것인, 단계, (b) 상기 중합성 조성물을 거품형성(frothing)시키는 단계, 및 (c) 상기 중합성 조성물을 중합시키는 단계에 의해 제1 주면 및 제2 주면을 갖는 발포체 층을 제조하는 단계;

(ii) 감압 접착제 층을 형성하도록 가교결합성 고무를 포함하는 감압 접착제 조성물을 상기 발포체 층의 상기 제1 주면 및 제2 주면 중 한면 또는 양면에 적용하는 단계; 및

(iii) 상기 가교결합성 고무를 가교결합시키는 단계를 포함하는, 제1항의 접착 용품의 제조 방법.

청구항 3

제1항의 접착 용품을 기재에 부착시키는 방법으로서, 상기 접착 용품을 상기 감압 접착제 층을 통하여 기재에 부착시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 아크릴 발포체 층, 및 가교결합된 고무를 포함하는 감압 접착제 층을 포함하는 접착 용품에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 접착 용품의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

접착제 및 테이프는 2개의 기재를 함께 접합시켜 접합된 복합재를 형성하는 데 일반적으로 사용된다. 특수 접착 테이프에는 발포체 층을 갖는 것들이 포함된다. 그러한 테이프 또는 접착 용품은, 예를 들어 자동차 산업에서 사용되는데, 여기서 그들은 다양한 구성요소들을 승용차 또는 기타 동력 차량의 차체에 접합시키는 데 이용될 수 있다. 전형적으로, 그들은 엠블렘, 플라스틱 부품뿐만 아니라 고무 개스킷과 같은 부품을 도어에 접합시키는 데에 사용된다.

[0003]

예를 들어, 국제 특허 공개 WO 2008/070386호, 미국 특허 제6,503,621호 및 미국 특허 제4,415,615호에 접착 테이프의 예가 개시되어 있다.

[0004]

매우 다양한 접착제 및 테이프가 이용가능하지만, 기재 및 최종 용도 요구사항에 있어서의 향상은 새로운 접착제 제형 및 테이프 구조물에 대한 필요성을 계속 제기시킨다. 예를 들어, 접착 테이프가 접합될 자동차 부품에 대한 페인트 및 코팅의 개발이 특히 흥미를 끄는 것으로 입증되어 왔다. 전형적으로, 이들 코팅 및 페인트는 저 표면 에너지를 가지며, 이는 특수 접착 테이프의 개발을 필요로 한다. 마찬가지로, 운송 부문에서는, 특히 자동차 산업에서는, 예를 들어 연비 절감을 위하여 승용차의 중량을 추가로 감소시키려는 경향이 계속되고 있다. 이러한 경향은 이전에는 접착 테이프가 사용되지 않았던 곳에서의 접착 테이프의 사용 및 적용으로 이어지거나, 또는 예를 들어 접착 테이프가 받을 수 있는 응력-변형률에 대하여 보다 많은 요구를 갖는 새로운 구성에서의 테이프의 적용으로 이어지고 있다. 성능 특성에 더하여, 환경 규제 및 가공비가 또한 제품 제형 요구사항에 영향을 준다.

[0005]

따라서, 하나 이상의 개선된 성능 특성을 갖는 추가의 접착 용품을 찾는 것이 바람직할 것이다. 예를 들어, 저 에너지 표면, 예컨대 자동차 부품의 페인트 및 코팅 표면에 부착시키는 데 있어서 개선된 접착 성능을 갖는 접착 용품을 찾는 것이 바람직할 것이다. 더욱이, 경제적 및 비용 효과적인 방법으로 용이하게 제조될 수 있는 접착 용품을 찾는 것이 바람직할 것이다. 게다가, 우수한 환경 특성을 갖는 접착 용품을 찾는 것이 바람직할

것이다. 또한, 접착 용품을 이용하는 기존의 제조 방법과 상용성인 접착 용품이 바람직할 것이다.

[0006] 일 태양에서, 본 발명은 접착 용품을 제공하는데, 이 접착 용품은 제1 주면 및 제2 주면을 갖는 발포체 층 및 발포체 층의 주면들 중 적어도 하나와 연계된(associated) 감압 접착제 층을 포함하며, 상기 감압 접착제 층은 가교결합된 고무를 포함하고, 발포체 층은 알킬 기 내에 평균 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트, 하나 이상의 극성 단량체 및 적어도 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 하나 이상의 다작용성 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 중합시킴으로써 획득가능한 아크릴 중합체를 포함한다.

[0007] 본 발명과 관련하여 사용된 용어 "~와 연계된(associated with)"은 관련 층이 표면 상에 직접적으로 제공되거나, 또는 예를 들어 프라이머 층과 같은 하나 이상의 층의 중간물을 통하여 간접적으로 제공됨을 의미한다.

[0008] 접착 용품은 우수 내지 탁월한 접착 성능을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 접착 용품은 저 에너지 표면에 대하여 우수 또는 탁월한 접착 성능 - 우수한 90° 박리 접착 특성뿐만 아니라 정적 및 동적 전단 시험 하에서의 성능을 포함함 - 을 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명의 추가의 태양에서, 접착 용품의 제조 방법이 제공되는데, 이 방법은

[0010] (i) (a) 알킬 기 내에 평균 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트, 하나 이상의 극성 단량체 및 적어도 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 하나 이상의 다작용성 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 제공하는 단계, (b) 상기 중합성 조성물을 거품형성(frothing)시키는 단계, 및 (c) 상기 중합성 조성물을 중합시키는 단계에 의해 제1 주면 및 제2 주면을 갖는 발포체 층을 제조하는 단계;

[0011] (ii) 감압 접착제 층을 형성하도록 가교결합성 고무를 포함하는 감압 접착제 조성물을 상기 발포체 층의 상기 제1 주면 및 제2 주면 중 한면 또는 양면에 적용하는 단계; 및

[0012] (iii) 상기 가교결합성 고무를 가교결합시키는 단계를 포함한다.

[0013] 다른 추가의 태양에서, 본 발명은 접착 용품을 상기 감압 접착제 층을 통하여 기재에 부착시키는 단계를 포함하는 접착 용품의 용도를 제공한다.

[0014] 본 발명의 특정 실시 형태가 하기와 같이 요약된다:

[0015] 1. 제1 주면 및 제2 주면을 갖는 발포체 층 및 발포체 층의 주면들 중 적어도 하나와 연계된 감압 접착제 층을 포함하며, 상기 감압 접착제 층은 가교결합된 고무를 포함하고, 발포체 층은 알킬 기 내에 평균 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트, 하나 이상의 극성 단량체 및 적어도 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 하나 이상의 다작용성 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 중합시킴으로써 획득가능한 아크릴 중합체를 포함하는 접착 용품.

[0016] 2. 실시 형태 1에 있어서, 상기 중합성 조성물은 83 내지 97 중량%의 상기 알킬 아크릴레이트, 3 내지 16 중량%의 상기 극성 단량체 및 0.01 내지 1 중량%의 상기 다작용성 단량체를 포함하는 접착 용품.

[0017] 3. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 상기 발포체 층은 요변제(thixotropic agent)를 추가로 포함하는 접착 용품.

[0018] 4. 실시 형태 3에 있어서, 상기 요변제는 건식 실리카를 포함하는 접착 용품.

[0019] 5. 상기 전 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 발포체 층은 거품형성된 발포체를 포함하는 접착 용품.

[0020] 6. 상기 전 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에서 있어서, 상기 감압 접착제 층은 아크릴 감압 접착제 성분을 포함하는 접착 용품.

[0021] 7. 실시 형태 6에 있어서, 상기 아크릴 감압 접착제 성분은 하나 이상의 극성 단량체 및 알킬 기 내에 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트로부터 유도되는 반복 단위를 갖는 아크릴 중합체를 포함하는 접착 용품.

[0022] 8. 상기 전 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 극성 단량체는 아크릴산, 이타콘산, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, N-비닐페롤리돈, N-비닐 카프로락탐 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착 용품.

- [0023] 9. 상기 전 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 가교결합된 고무는 고무질 블록 및 유리질 블록을 갖는 가교결합된 블록 공중합체를 포함하는 접착 용품.
- [0024] 10. 실시 형태 9에 있어서, 상기 고무질 블록은 제1 중합된 컨쥬게이트된 다이엔, 그의 수소화 유도체, 또는 그의 조합을 포함하고, 상기 유리질 블록은 모노비닐 방향족 단량체를 포함하는 접착 용품.
- [0025] 11. 실시 형태 9 또는 실시 형태 10에 있어서, 상기 감압 접착제 층은 감압 접착제 층의 총 중량을 기준으로 30 내지 50 중량부의 상기 블록 공중합체 및 감압 접착제 층의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 상기 아크릴 감압 접착제 성분을 포함하는 접착 용품.
- [0026] 12. 실시 형태 9 또는 실시 형태 10에 있어서, 상기 감압 접착제 층은 감압 접착제 층의 총 중량을 기준으로 10 내지 20 중량부의 상기 블록 공중합체 및 감압 접착제 층의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량부의 상기 아크릴 감압 접착제 성분을 포함하는 접착 용품.
- [0027] 13. 상기 전 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 접착 용품의 상기 제1 주면 및 제2 주면의 각각은 그들과 연계된 상기 감압 접착제 층을 갖는 접착 용품.
- [0028] 14. 실시 형태 1 내지 실시 형태 12 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 접착 용품은 상기 제1 주면과 연계된 상기 감압 접착제 층을 갖고, 상기 제2 주면은 그와 연계된 접착제 층을 갖지 않는 접착 용품.
- [0029] 15. 실시 형태 1 내지 실시 형태 12 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 접착 용품은 상기 제1 주면과 연계된 상기 감압 접착제 층을 갖고, 상기 제2 주면은 그와 연계된 추가의 접착제 층을 갖는 접착 용품.
- [0030] 16. 실시 형태 13에 있어서, 상기 추가의 접착제 층은 감압 접착제 성분 또는 열 활성화(heat activatable) 접착제 성분을 포함하는 접착 용품.
- [0031] 17. 상기 전 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 발포체 층의 두께는 0.3 mm 내지 2 mm 이고, 상기 감압 접착제 층의 면적당 중량은 $40 \text{ g}/\text{m}^2$ 내지 $100 \text{ g}/\text{m}^2$ 인 접착 용품.
- [0032] 18. (i) (a) 알킬 기 내에 평균 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트, 하나 이상의 극성 단량체 및 적어도 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 하나 이상의 다작용성 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 제공하는 단계, (b) 상기 중합성 조성물을 거품형성시키는 단계, 및 (c) 상기 중합성 조성물을 중합시키는 단계에 의해 제1 주면 및 제2 주면을 갖는 발포체 층을 제조하는 단계;
- [0033] (ii) 감압 접착제 층을 형성하도록 가교결합성 고무를 포함하는 감압 접착제 조성물을 상기 발포체 층의 상기 제1 주면 및 제2 주면 중 한면 또는 양면에 적용하는 단계; 및
- [0034] (iii) 상기 가교결합성 고무를 가교결합시키는 단계를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 17 중 어느 한 실시 형태에서 구체화된 바와 같은 접착 용품의 제조 방법.
- [0035] 19. 실시 형태 18에 있어서, 상기 가교결합시키는 단계는 상기 가교결합성 고무를 전자빔(e-beam) 방사선에 노출시키는 단계를 포함하는 방법.
- [0036] 20. 실시 형태 19에 있어서, 상기 감압 접착제 조성물은 상기 발포체 층 상에 직접적으로 제공되고, 상기 전자빔은 상기 발포체 층과 상기 감압 접착제 조성물 사이에 형성된 계면에 또는 계면 부근에 접속되는 방법.
- [0037] 21. 실시 형태 18 내지 실시 형태 20 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 중합성 조성물은 UV-감광성 개시제를 포함하고, 상기 중합성 조성물은 UV-광에 노출되는 방법.
- [0038] 22. 실시 형태 18 내지 실시 형태 21 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 거품형성시키는 단계는 상기 중합전에 또는 상기 중합과 동시에 수행되는 방법.
- [0039] 23. 실시 형태 18 내지 실시 형태 22 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 상기 거품형성시키는 단계는 중합성 조성물을 불활성 기체와 함께 휘핑(whipping)함으로써 수행되는 방법.
- [0040] 24. 상기 접착 용품을 상기 감압 접착제 층을 통하여 기재에 부착시키는 단계를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 17 중 어느 한 실시 형태에 따른 접착 용품의 용도.
- [0041] 25. 실시 형태 24에 있어서, 상기 기재는 표면 에너지가 $45 \text{ dyne}/\text{cm}$ 미만인 표면을 갖고, 상기 접착 용품은 상기 감압 접착제 층을 통하여 상기 표면에 부착되는, 접착 용품의 용도.
- [0042] 26. 실시 형태 24 또는 실시 형태 25에 있어서, 상기 접착 용품은 감압 접착제 층을 포함하는 면의 반대측 주면

에 추가의 접착제 층을 포함하고, 상기 접착 용품은 상기 추가의 접착제 층을 통하여 고무 캐스킷에 부착되는, 접착 용품의 용도.

[0043] 정의:

[0044] 본 출원의 개시 내용에서 하기의 용어는 달리 나타내지 않는다면 후술되는 바와 같이 정의된다.

[0045] "아크릴"은 아크릴뿐만 아니라 메타크릴 둘 모두의 단량체 및 중합체를 확인하는 데 사용된다.

[0046] "일작용성 단량체"는 단지 하나의 중합성 기를 갖는 단량체를 의미한다.

[0047] "다작용성 단량체"는 2개 이상의 중합성 기를 갖는 단량체를 의미한다.

[0048] 본 출원에서 확인된 임의의 범위는 명백히 달리 기술되지 않는다면 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0049] 용어 "감압 접착제"는 본질적으로 접착성이거나 또는 접착성 부여 수지의 첨가에 의해 접착성이 부여된 물질(예를 들어, 탄성중합체)을 나타내는 데 사용된다. 본 발명에 따른 감압 접착제에는 감압 접착제를 확인하기 위한 임의의 공지된 방법에 의해 확인될 수 있는 것들이 포함되며, 특히, 하기의 방법들 중 하나 이상에 의해 확인될 수 있는 것들이 포함된다. 첫 번째 방법에 따르면, 감압 접착제는 사용 온도에서 문헌[Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, D. Satas, 2nd ed., page 172 (1989)]에 기재된 달퀴스트 기준(Dahlquist criteria)에 의해 정의될 수 있다. 이 기준은 우수한 감압 접착제를 1초 크리프 캠플라이언스(creep compliance)가 $0.0001\text{m Pa} (1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dyne})$ 초과인 것으로서 정의한다. 대안적으로, 모듈러스가 제1 근사에 대하여 캠플라이언스의 역수이기 때문에, 감압 접착제는 모듈러스가 $100 \text{ kPa} (1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2)$ 미만인 접착제로서 정의될 수 있다.

[0050] 감압 접착제를 확인하는 다른 방법은 문헌["Glossary of Terms Used in the Pressure Sensitive Tape Industry" provided by the Pressure Sensitive Tape Council, August, 1985]에 기재된 바와 같이, 감압 접착제가 실온에서 강력하게 그리고 영구적으로 접착성이며, 손가락 또는 손의 압력보다 큰 압력을 가할 필요없이 단순 접촉시 다양한 상이한 표면에 단단히 부착된다는 것이다.

[0051] 감압 접착제를 확인하는 다른 적합한 방법은, 감압 접착제가 바람직하게는 25°C 에서의 모듈러스 대 주파수의 그레프에 그려진 하기 점들에 의해 정의된 영역 내에 실온 저장 모듈러스: 대략 $0.1 \text{ rad/s} (0.017 \text{ Hz})$ 의 주파수에서 대략 20 kPa 내지 $40 \text{ kPa} (2 \times 10^5 \text{ 내지 } 4 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2)$ 의 모듈러스의 범위, 및 대략 $100 \text{ rad/s} (17 \text{ Hz})$ 의 주파수에서 대략 200 kPa 내지 $800 \text{ kPa} (2 \times 10^6 \text{ 내지 } 8 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2)$ 의 모듈러스의 범위(예를 들어, 문헌[Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, D. Satas, 2nd ed., (1989)]의 p. 173의 도 8 내지 도 16을 참조)를 갖는다는 것이다.

[0052] 이하에서, 본 발명은 본 발명을 제한하려는 의도 없이 특정 실시 형태를 참고하여 보다 상세히 설명될 것이다.

[0053] 접착 용품은 알킬 기 내에 평균 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 아크릴레이트, 하나 이상의 극성 단량체 및 적어도 2개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 하나 이상의 다작용성 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 중합시킴으로써 획득가능한 아크릴 중합체를 갖는 발포체 층을 포함한다.

[0054] 중합성 조성물의 하나 이상의 알킬 아크릴레이트는 전형적으로 일작용성 단량체이며, 특히 비-3차 알코올의 아크릴산 에스테르 - 여기서, 알킬 기는 적어도 약 3개의 탄소 원자(평균), 그리고 바람직하게는 약 4 내지 약 14 개의 탄소 원자(평균)를 함유함 - 를 포함한다. 전형적으로, 그러한 단량체의 단일 중합체는 Tg가 약 0°C 이하이다. 적합한 아크릴산 에스테르의 부류의 예에는 2-메틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, 및 아이소노닐 아크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 바람직한 아크릴산 에스테르에는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 및 2-메틸부틸 아크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 그러한 단량체들의 다양한 조합이 이용될 수 있다. 예를 들어, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 아이소옥틸 아크릴레이트의 조합과 같은 둘 이상의 알킬 아크릴레이트의 조합이 사용될 수 있다.

[0055] 중합성 조성물은 하나 이상의 극성 단량체, 전형적으로 일작용성 극성 단량체를 추가로 포함한다. 그 예에는 특히 산성 단량체, 예컨대 카르복실산 단량체뿐만 아니라 다양한 아크릴아미드도 포함된다. 극성 단량체의 특정 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트

이트, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환 및 N,N-이치환된 아크릴아미드, 예를 들어 N-에틸 아크릴아미드, N-하이드록시에틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, 및 N-에틸, N-다이하이드록시에틸 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레산 무수물이 포함된다. 바람직한 극성 단량체에는 아크릴산, 이타콘산, N,N-다이메틸 아크릴아미드, 아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 및 N-비닐 카프로락탐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 그러한 극성 단량체들의 다양한 조합이 이용될 수 있으며, 특정 실시 형태에서는, 예를 들어 아크릴산 및 이타콘산의 조합과 같은 둘 이상의 극성 단량체들의 조합이 고려된다.

[0056] 발포체 층의 아크릴 중합체가 유도될 수 있는 중합성 조성물은 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 하나 이상의 다작용성 단량체를 추가로 포함한다. 다작용성 단량체의 예에는 특히 다작용성 아크릴 단량체가 포함되지만, 다른 다작용성 단량체 예를 들어 부타다이엔 및 치환된 트라이아진 예를 들어 비닐-할로메틸-s-트라이아진 유형 화합물 예를 들어 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트라이아진)도 포함된다. 다작용성 아크릴 단량체, 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 트라이프로필렌글리콜다이아크릴레이트, 1,12-도데칸다이올 다이아크릴레이트가 바람직하다. 다작용성 아크릴 단량체의 특히 바람직한 예에는 1,2 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 헥산 다이올 다이아크릴레이트 및 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트가 포함된다.

[0057] 전형적으로 발포체 층의 아크릴 중합체는 다량의 하나 이상의 알킬 아크릴레이트, 예를 들어 (조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로) 적어도 84 중량%를 갖는 중합성 조성물로부터 획득가능하다. 전형적인 범위는 84 내지 97 중량% 또는 88 내지 94 중량%이다. 중합성 조성물 내의 다작용성 단량체 또는 단량체들의 양은 전형적으로 적어도 0.01 중량%이며, 예를 들어 조성물 내의 단량체들의 총 중량의 0.01 중량% 내지 1 중량% 이하 또는 예를 들어 0.1 내지 0.5 중량%의 범위일 수 있다. 극성 단량체 또는 단량체들은 전형적으로 조성물 내의 단량체들의 총 중량의 적어도 3 중량%의 양으로 존재하며, 예시적인 범위는 3 내지 16 중량% 또는 5 내지 12 중량%이다.

[0058] 중합성 조성물은 특히 요변제를 비롯한 추가의 성분들을 함유할 수 있다. 요변제의 예에는 건식 실리카가 포함된다. 중합성 조성물은 또한 미소구체, 예를 들어 중공 유리 기포 또는 중합체성 미소구체를 함유할 수 있다. 더욱이, 중합성 조성물 내에 계면활성제를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 점착성 부여제, 특히 아크릴 접착제와 함께 사용하기에 적합한 점착성 부여제가 마찬가지로 첨가될 수 있다. 그 예에는 특히 로진 에스테르, 방향족 수지, 지방족 수지, 테르펜 및 부분 수소화 및 수소화 수지가 포함된다.

[0059] 중합성 조성물은 전형적으로 또한 자유 라디칼 중합을 개시하기 위한 개시제를 포함하는데, 이러한 개시제에는 열 개시제뿐만 아니라 광개시제도 포함된다. 광개시제가 본 발명과 관련하여 사용하기에 바람직하다. 개시제의 예는 미국 특히 제4,181,752호(마텐즈(Martens) 등), 제4,833,179호(영(Young) 등), 제5,804,610호(하머(Hamer) 등), 제5,382,451호(존슨(Johnson) 등), 제4,619,979호(코트너(Kotnour) 등), 제4,843,134호(코트너 등), 및 제5,637,646호(엘리스(Ellics))에서 찾아볼 수 있다. 특정 예에는 2,2 다이메톡시-2-페닐아세토페논이 포함된다.

[0060] 접착 용품의 발포체 층은 전형적으로 두께가 적어도 0.3 mm, 예를 들어 적어도 0.5 mm일 것이다. 발포체 층에 대한 전형적인 두께 범위는 0.3 mm 내지 최대 2 mm, 예를 들어 0.5 mm 내지 최대 1.5 mm 또는 0.7 mm 내지 1.2 mm이다. 발포체 층은 전형적으로 15 내지 85%의 공극(void)을 가질 수 있는 셀룰러 막 구조를 갖는다.

[0061] 발포체 층은 전형적으로 미국 특히 제4,415,615호에 기재된 방법에 따라 획득되고 제조된다. 이 방법은 전형적으로 중합성 조성물을 거품형성시키는 단계, 거품을 배킹, 예를 들어 이형 라이너에 코팅하는 단계 및 중합성 조성물을 중합시키는 단계를 포함한다.

[0062] 거품형성은 기체를 중합성 조성물 내로 휘핑함으로써 편리하게는 달성된다. 유용한 거품형성 기체는 전형적으로 불활성이며, 질소 기체 또는 이산화탄소를 포함한다. 특정 실시 형태에서, 중합성 조성물의 단량체는 거품형성 단계에 바람직한 점도를 달성하도록 하기 위하여 거품형성 전에 부분 중합될 수 있다. 조성물을 거품형성시키는 데 유용한 점도는 전형적으로 1000 내지 40,0000 cp이다. 이 점도는 전형적으로 원하는 셀 균일성(cell uniformity)을 달성하도록 선택된다. 예를 들어, 5000 cp 초과에서, 보다 높은 셀 균일성이 전형적으로 획득될 것이다.

[0063] 원하는 점도를 달성하기 위하여 예비중합을 사용하는 것에 추가적으로 그리고 대안적으로, 요변제 예컨대 건식 실리카가 사용될 수 있다. 그러한 경우에, 중합은 1단계로 수행될 수 있다.

[0064] 중합성 조성물의 중합은 열 활성화에 의해 수행될 수 있지만, 바람직하게는 광개시되며, 따라서 중합성 조성물

은 전형적으로 광개시제를 함유할 것이다. 전형적으로, 광개시는 UV 조사에 의해 수행되며, UV 개시제가 사용될 것이다. 중합이 2단계로 수행된다면(전술된 바와 같이 적합한 점도를 가능하게 하기 위한 예비중합의 경우), 초기에 사용되는 광개시제의 양은 추가의 중합의 개시를 가능하게 하기에 충분할 수 있다. 그러나 전형적으로는, 거품형성 후 추가의 중합을 개시하기 위하여 광개시제의 추가의 첨가가 필요할 수 있다.

[0065] 중합이 자외 방사선에 의해 달성될 때, 중합성 코팅은 바람직하게는, 자외 방사선에 대하여 상당히 투명하며 저-접착 표면을 갖는 플라스틱 필름 오버레이에 의해 공기로부터 보호된다. 자외 방사선에 대하여 약 75% 투명한 2축-배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이 매우 유용하다. 하부 배킹이 또한 저-접착 표면을 갖는다면, 셀룰러 접착막이 물체를 장착하는 데 사용될 수 있도록 배킹 및 투명 플라스틱 필름 둘 모두가 박리될 수 있다. 그러한 용도를 위해, 셀룰러 막은, 적용되기 전에 배킹 및 투명 오버레이 둘 모두로부터 제거될 경우, 변형되는 것을 피하기 위하여 조직-유사 웨브(tissue-like web)에 의해 보강될 수 있다.

[0066] 중합성 코팅을 덮는 대신에, 중합이 불활성 분위기에서 수행되는 경우, 불활성 분위기의 허용가능한 산소 함량은 미국 특허 제4,303,485호(레벤스(Levens))에 교시된 바와 같이 산화성 주석 화합물을 중합성 조성물 내로 혼합함으로써 증가될 수 있는데, 상기 특허는 그렇게 함으로써 두꺼운 코팅이 공기 중에서 중합될 수 있음을 또한 교시한다.

[0067] 접착막의 셀룰러 구조가 생성되는 공정에 관계없이, 조성물 내의 계면활성제, 바람직하게는 낮은 표면 장력을 갖는 유기 액체를 발포시키는 데 유용한 것으로 알려진 실리콘 또는 불소계 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 그렇게 함으로써, 우수한 균일성의 셀룰러 접착막을 갖는 발포체가 생성될 수 있으며, 여기서 셀은 평균 직경이 0.05 내지 0.3 μm 범위이다. 전형적으로, 접착막의 셀의 90%는 2:1 이하로 크기가 변화하지만, 접착막의 일부는 셀 크기의 유의한 변동에 의해 특징지워진다.

[0068] 발포체 층의 대향 주면 중 한면 또는 양면에 가교결합된 고무를 포함하는 감압 접착제 층(스킨 층이라고도 불림)이 제공된다. 가교결합된 고무는, 전형적으로 전자빔을 통하여, 고무질 블록 및 유리질 블록을 갖는 가교결합성 블록 공중합체의 가교결합으로부터 획득될 수 있다. 일반적으로, 고무질 블록은 실온 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 고무질 블록의 T_g 는 약 0°C 미만, 또는 심지어 약 -10°C 미만이다. 일부 실시 형태에서, 고무질 블록의 T_g 는 약 -40°C 미만, 또는 심지어 약 -60°C 미만이다.

[0069] 일반적으로, 유리질 블록은 실온 초과의 T_g 를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 유리질 블록의 T_g 는 적어도 약 40°C, 적어도 약 60°C, 적어도 약 80°C, 또는 심지어 적어도 약 100°C이다.

[0070] 적합한 블록 공중합체는 하나 이상의 고무질 블록 R 및 하나 이상의 유리질 블록 G를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체는 적어도 3개의 유리질 블록을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체는 3 및 5를 포함하여 3 내지 5개의 유리질 블록을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체는 4개의 유리질 블록을 포함한다.

[0071] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체는 일반 화학식 Q_n-Y 를 갖는 다중-아암(multi-arm) 블록 공중합체이며, 여기서 Q는 다중-아암 블록 공중합체의 아암을 나타내고; n은 아암의 개수를 나타내고 적어도 3의 정수이고; Y는 다작용성 커플링제의 잔기이다. 각각의 아암 Q는 독립적으로 화학식 R-G를 가지며, 여기서 G는 유리질 블록을 나타내고; R은 고무질 블록을 나타낸다.

[0072] 일부 실시 형태에서, 고무질 블록은 중합된 컨쥬케이트된 다이엔, 중합된 컨쥬케이트된 다이엔의 수소화 유도체, 또는 그의 조합을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 컨쥬케이트된 다이엔은 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 컨쥬케이트된 다이엔에는 부타다이엔, 아이소프렌, 에틸부타다이엔, 페닐부타다이엔, 피페릴렌, 펜타다이엔, 헥사다이엔, 에틸헥사다이엔, 및 다이메틸부타다이엔이 포함된다. 중합된 컨쥬케이트된 다이엔은 개별적으로 또는 서로와의 공중합체로서 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 컨쥬케이트된 다이엔은 아이소프렌, 부타다이엔, 에틸렌 부타다이엔 공중합체, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0073] 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 유리질 블록은 중합된 모노비닐 방향족 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 3블록 공중합체의 유리질 블록 둘 모두는 중합된 모노비닐 방향족 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 모노비닐 방향족 단량체는 8 내지 18개의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 모노비닐 방향족 단량체에는 스티렌, 비닐피리딘, 비닐 톨루엔, 알파-메틸 스티렌, 메틸 스티렌, 다이메틸스티렌, 에틸스티렌, 다이에틸 스티렌, t-부틸스티렌, 다이-n-부틸스티렌, 아이소프로필스티렌, 기타 알킬화-스티렌, 스티렌 유사체(analog), 및 스티렌 동족체(homolog)가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 모노비닐 방향족 단량체는 스티렌, 스티렌-상용성

단량체 또는 단량체 블렌드, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0074] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "스티렌-상용성 단량체 또는 단량체 블렌드"는 블록 공중합체의 폴리스티렌 말단 블록(endblock) 또는 폴리스티렌과 우선적으로 회합하는, 중합되거나 공중합될 수 있는 단량체 또는 단량체들의 블렌드를 말한다. 상용성은 단량체성 스티렌과의 실제 공중합; 고온 용융 또는 용매 가공 동안 폴리스티렌 상(phase)에서의 상용성 단량체 또는 블렌드, 또는 중합된 단량체 또는 블렌드의 용해성; 또는 가공 후 방치시 스티렌-풍부 상 도메인과 단량체 또는 블렌드의 회합으로부터 발생될 수 있다.

[0075] 본 발명의 일부 다중-아암 블록 공중합체에 대한 일반 화학식 Q_n-Y 에서, n 은 아암의 개수를 나타내고 적어도 3의 정수로, 즉 다중-아암 블록 공중합체는 성상(star) 블록 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, n 은 3 내지 10의 범위이다. 일부 실시 형태에서, n 은 3 내지 5의 범위이다. 일부 실시 형태에서, n 은 4이다. 일부 실시 형태에서, n 은 6 이상이다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 다중모드 블록 공중합체이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "다중모드"는 공중합체가 2개 이상의 상이한 분자량을 갖는 유리질 블록을 포함함을 의미한다. 그러한 블록 공중합체는 또한 적어도 하나의 "고" 분자량 유리질 블록, 및 적어도 하나의 "저" 분자량 유리질 블록을 갖는 것으로서 특징지워질 수 있으며, 여기서 용어 '고' 및 '저'는 서로 상대적으로 사용된다. 일부 실시 형태에서, 저 분자량 유리질 블록의 수평균 분자량 $(Mn)_L$ 에 대한 고 분자량 유리질 블록의 수평균 분자량 $(Mn)_H$ 의 비는 적어도 약 1.25이다.

[0077] 일부 실시 형태에서, $(Mn)_H$ 는 약 5,000 내지 약 50,000 g/mol의 범위이다. 일부 실시 형태에서, $(Mn)_H$ 는 적어도 약 8,000이며, 일부 실시 형태에서는 적어도 약 10,000이다. 일부 실시 형태에서, $(Mn)_H$ 는 약 35,000 g/mol 이하이다. 일부 실시 형태에서, $(Mn)_L$ 은 약 1,000 내지 약 10,000 g/mol의 범위이다. 일부 실시 형태에서, $(Mn)_L$ 은 적어도 약 2,000이며, 일부 실시 형태에서는 적어도 약 4,000이다. 일부 실시 형태에서, $(Mn)_L$ 은 약 9,000 g/mol 미만이며, 일부 실시 형태에서는 약 8,000 g/mol 미만이다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 제1 블록 공중합체는 비대칭 블록 공중합체이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "비대칭"은 블록 공중합체의 아암이 모두 동일하지는 않음을 의미한다. 일반적으로, 유리질 블록들의 분자량이 모두 동일하지는 않기 때문에 다중모드 블록 공중합체의 모든 아암이 동일한 것은 아닐 때 다중모드 블록 공중합체는 비대칭 블록 공중합체(즉, 다중모드 비대칭 블록 공중합체)이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 블록 공중합체는 다중모드 비대칭 블록 공중합체이다. 비대칭 다중모드 블록 공중합체의 제조 방법이, 예를 들어 미국 특허 제5,296,547호에 기재되어 있다.

[0079] 일반적으로, 다작용성 커플링제는 임의의 폴리알케닐 커플링제, 또는 리빙 중합체(living polymer)의 탄소온이온(carbanion)과 반응하여 결합된 중합체를 형성할 수 있는 작용기를 갖는 것으로 알려진 다른 물질일 수 있다. 폴리알케닐 커플링제는 지방족, 방향족, 또는 복소환식일 수 있다. 예시적인 지방족 폴리알케닐 커플링제에는 폴리비닐 및 폴리알킬 아세틸렌, 다이아세틸렌, 포스페이트, 포스파이트, 및 다이메타크릴레이트(예를 들어, 에틸렌 다이메타크릴레이트)가 포함된다. 예시적인 방향족 폴리알케닐 커플링제에는 폴리비닐 벤젠, 폴리비닐 톨루엔, 폴리비닐 자일렌, 폴리비닐 안트라센, 폴리비닐 나프탈렌, 및 다이비닐두렌이 포함된다. 예시적인 폴리비닐 기에는 다이비닐, 트라이비닐, 및 테트라비닐기가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 다이비닐벤젠(DVB)이 사용될 수 있으며, o-다이비닐 벤젠, m-다이비닐 벤젠, p-다이비닐 벤젠, 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 예시적인 복소환식 폴리알케닐 커플링제에는 다이비닐 피리딘, 및 다이비닐 티오펜이 포함된다. 다른 예시적인 다작용성 커플링제에는 할로겐화규소, 폴리에폭사이드, 폴리아이소시아네이트, 폴리케톤, 폴리안하이드라이드(polyanhydride), 및 다이카르복실산 에스테르가 포함된다.

[0080] 또한, 감압 접착제 층의 가교결합된 고무는 하기 화학식의 선형 블록 공중합체의 가교결합으로부터 획득될 수 있다:

[0081] $R - (G)_m$

[0082] 여기서, R 은 고무질 블록을 나타내고, G 는 유리질 블록을 나타내고, 유리질 블록의 개수 m 은 1 또는 2이다. 일부 실시 형태에서, m 은 1이고, 선형 블록 공중합체는 하나의 고무질 블록 및 하나의 유리질 블록을 포함하는 2블록 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, m 은 2이고, 선형 블록 공중합체는 2개의 유리질 말단 블록 및 1개의 고무질 중간 블록을 포함하는데, 즉 선형 블록 공중합체는 3블록 공중합체이다.

- [0083] 일부 실시 형태에서, 선형 블록 공중합체의 고무질 블록은 중합된 컨쥬케이트된 다이엔, 그의 수소화 유도체, 또는 그의 조합을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 컨쥬케이트된 다이엔은 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 제2 블록 공중합체에 유용한 예시적인 컨쥬케이트된 다이엔에는 전술된 예시적인 컨쥬케이트된 다이엔들 중 임의의 것이 포함된다.
- [0084] 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 유리질 블록, 그리고 일부 실시 형태에서는 선형 블록 공중합체의 각각의 유리질 블록이 중합된 모노비닐 방향족 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 모노비닐 방향족 단량체는 8 내지 18개의 탄소 원자를 포함한다. 제2 블록 공중합체에 유용한 예시적인 중합된 모노비닐 방향족 단량체에는 전술된 바와 같이 예시적인 중합된 모노비닐 방향족 단량체 중 임의의 것이 포함된다.
- [0085] 특정 실시 형태에서, 감압 접착제 층의 가교결합된 고무를 얻기 위하여 선형 블록 공중합체와 상기에 언급되고 기재된 다중-아암 블록 공중합체의 혼합물이 사용된다. 일부 실시 형태에서, 다중-아암 블록 공중합체 대 선형 블록 공중합체의 비는 1.5:1 내지 9:1의 범우이다. 일부 실시 형태에서, 다중-아암 블록 공중합체 대 선형 블록 공중합체의 비는 적어도 1.85:1, 또는 심지어 적어도 3:1이다. 일부 실시 형태에서, 다중-아암 블록 공중합체 대 선형 블록 공중합체의 비는 5.7:1 이하, 또는 심지어 4:1 이하이다.
- [0086] 특정 실시 형태에서의 감압 접착제 층은 하나 이상의 접착성 부여제 및 선택적으로 하나 이상의 가소제를 추가로 포함한다. 일반적으로, 접착성 부여제는 가교결합된 고무를 획득하는 데 사용될 수 있는 블록 공중합체의 고무질 블록과 상용성인 것으로 선택될 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 접착성 부여제가 블록과 혼화성이라면, 접착성 부여제는 그 블록과 "상용성"이다. 일반적으로, 접착성 부여제와 블록의 혼화성은 그 블록의 Tg에 대한 접착성 부여제의 영향을 측정함으로써 결정될 수 있다. 접착성 부여제가 블록과 혼화성이라면, 그것은 그 블록의 Tg를 변경(예를 들어, 증가)시킬 것이다.
- [0087] 접착성 부여제가 블록과 적어도 혼화성이라면, 접착성 부여제는 그 블록과 "주로 상용성"이지만, 그것은 또한 다른 블록과 혼화성일 수도 있다. 예를 들어, 고무질 블록과 주로 상용성인 접착성 부여제는 고무질 블록과 혼화성일 것이지만, 또한 유리질 블록과 혼화성일 수도 있다.
- [0088] 일반적으로, 비교적 낮은 용해도 파라미터를 갖는 수지는 고무질 블록과 회합하는 경향이 있지만; 이를 수지의 분자량 또는 연화점이 낮아짐에 따라 유리질 블록에서의 그 용해도는 증가하는 경향이 있다. 고무질 블록과 주로 상용성인 예시적인 접착성 부여제에는 중합체성 테르펜, 헤테로-작용성 테르펜, 쿠마론-인덴 수지, 로진산의 에스테르, 불균화 로진산 에스테르, 수소화 로진산, C5 지방족 수지, C9 수소화 방향족 수지, C5/C9 지방족/방향족 수지, 다이사이클로펜타다이엔 수지, C5/C9 및 다이사이클로펜타다이엔 전구체로부터 발생되는 수소화 탄화수소 수지, 수소화 스티렌 단량체 수지, 및 그의 블렌드가 포함된다.
- [0089] 특정 실시 형태에서, 제1 고 Tg 접착성 부여제는 유리 전이 온도(Tg)가 적어도 섭씨 60도(°C)이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "고 유리 전이 온도 접착성 부여제" 및 "고 Tg 접착성 부여제"는 유리 전이 온도가 적어도 60°C인 접착성 부여제를 말한다. 일부 실시 형태에서, 제1 고 Tg 접착성 부여제는 Tg가 적어도 65°C, 또는 심지어 적어도 70°C이다. 일부 실시 형태에서, 제1 고 Tg 접착성 부여제는 연화점이 적어도 약 115°C이며, 일부 실시 형태에서는 적어도 약 120°C이다.
- [0090] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체 접착제 조성물은 다중-아암 블록 공중합체의 유리질 블록(들) 및 선택적으로 선형 블록 공중합체의 유리질 블록(들)과 주로 상용성인 제2 고 Tg 접착성 부여제를 포함한다. 일반적으로, 유리질 블록과 주로 상용성인 접착성 부여제는 유리질 블록과 혼화성이며, 고무질 블록과 혼화성일 수도 있다.
- [0091] 일반적으로, 비교적 높은 용해도 파라미터를 갖는 수지는 유리질 블록과 회합하는 경향이 있지만; 이를 수지의 분자량 또는 연화점을 낮춤에 따라 고무질 블록에서의 그 용해도는 증가하는 경향이 있다. 유리질 블록과 주로 상용성인 예시적인 접착성 부여제에는 쿠마론-인덴 수지, 로진산, 로진산의 에스테르, 불균화 로진산 에스테르, C9 방향족 물질, 알파-메틸 스티렌, C9/C5 방향족-개질 지방족 탄화수소, 및 그의 블렌드가 포함된다.
- [0092] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 층은 저 Tg 접착성 부여제, 가소제, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 추가로 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "저 유리 전이 온도 접착성 부여제"는 유리 전이 온도가 60°C 미만인 접착성 부여제를 말한다. 예시적인 저 Tg 접착성 부여제에는 폴리부텐이 포함된다.
- [0093] 일반적으로, 가소제는 선형 블록 공중합체의 하나 이상의 블록 및/또는 다중-아암 블록 공중합체의 하나 이상의 블록과 상용성이다. 일반적으로, 블록과 상용성인 가소제는 그 블록과 혼화성일 것이며, 그 블록의 Tg를 낮출

것이다. 예시적인 가소제에는 나프텐계 오일, 액체 폴리부텐 수지, 폴리아이소부틸렌 수지, 및 액체 아이소프렌 중합체가 포함된다.

[0094] 일부 실시 형태에서, 고 유리 전이 온도 점착성 부여제 대 블록 공중합체의 총량의 비는 0.8:1 내지 1.25:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 고 Tg 점착성 부여제 대 블록 공중합체의 총량의 비는 적어도 0.85:1, 또는 심지어 적어도 0.9:1이다. 일부 실시 형태에서, 고 Tg 점착성 부여제 대 블록 공중합체의 총량의 비는 1.15:1 이하, 또는 심지어 1.1:1 이하이다.

[0095] 일부 실시 형태에서, 고무질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제 대 유리질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제의 비는 1:1 내지 9:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 고무질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제 대 유리질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제의 비는 적어도 1.25:1, 또는 심지어 적어도 1.5:1이다. 일부 실시 형태에서, 고무질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제 대 유리질 블록 상용성 고 Tg 점착성 부여제의 비는 4:1 이하, 또는 심지어 3:1 이하이다.

[0096] 특히 바람직한 실시 형태에서, 감압 접착제 층은 또한 아크릴 감압 접착제 성분을 포함한다. 전형적으로, 감압 접착제 층은 적어도 약 0.1 부, 일부 실시 형태에서는 적어도 약 0.5 부, 적어도 약 1 부, 또는 심지어 적어도 약 2 부의 아크릴 감압 접착제 성분을 포함한다.

[0097] 특정 실시 형태에서, 감압 접착제 층은 약 10 부 이하, 일부 실시 형태에서는 약 8 부 이하, 약 5 부 이하, 또는 심지어 약 4 부 이하의 아크릴 감압 접착제 성분을 포함한다. 가교결합된 블록 공중합체의 양은 전형적으로 감압 접착제 층의 총 중량의 30 내지 60 중량부 또는 30 내지 50 중량부일 것이다.

[0098] 다른 실시 형태에서, 아크릴 감압 접착제 성분은 40 내지 60 중량부의 양으로 감압 접착제 층에 포함될 수 있다. 본 실시 형태에서, 가교결합된 블록 공중합체의 양은 전형적으로 감압 접착제 층의 중량의 10 내지 20 중량부일 것이다.

[0099] 전형적으로, 감압 접착제 층의 아크릴 감압 접착제 성분은 3 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 비-3차 알킬 알코올의 하나 이상의 아크릴 에스테르로부터 유도되는 아크릴 중합체이다. 예시적인 아크릴산 에스테르에는 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 및 그의 조합이 포함된다. 예시적인 메타크릴산 에스테르에는 이들 아크릴산 에스테르의 메타크릴레이트 유사체가 포함된다. 전형적으로, 아크릴 중합체는, 예를 들어 전술된 것과 같은 극성 단량체로부터 유도되는 하나 이상의 단위를 추가로 포함할 것이다.

[0100] 일부 실시 형태에서, 아크릴 중합체는 적어도 약 70 부, 일부 실시 형태에서는 적어도 약 80 부, 적어도 약 90 부, 적어도 약 95 부, 또는 심지어 약 100 부의 적어도 하나의 비-3차 알킬 알코올의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 아크릴 중합체는 약 30 부 이하, 일부 실시 형태에서는 약 20 부 이하, 약 10 부 이하, 약 5 부 이하, 그리고 심지어 1 부 이하의 적어도 하나의 공중합된 극성 단량체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 아크릴 접착제 조성물은 공중합된 극성 단량체를 포함하지 않는다.

[0101] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체 및 고 Tg 점착성 부여제의 조합 대 아크릴 감압 접착제 성분의 비는 적어도 8.3:1이다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체 및 고 Tg 점착성 부여제의 조합 대 아크릴 감압 접착제 성분의 비는 적어도 12.5:1, 적어도 22:1, 적어도 90:1, 또는 심지어 적어도 180:1이다.

[0102] 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체, 고 Tg 점착성 부여제, 및 아크릴 감압 접착제 성분의 조합 대 액체 가소제의 비는 32:1 내지 10:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체, 고 Tg 점착성 부여제, 및 아크릴 감압 접착제 성분의 조합 대 액체 가소제의 비는 25:1 이하, 또는 심지어 20:1 이하이다. 일부 실시 형태에서, 블록 공중합체, 고 Tg 점착성 부여제, 및 아크릴 감압 접착제 성분의 조합 대 액체 가소제의 비는 적어도 12.5:1이다.

[0103] 발포체 층 상에 감압 접착제 층을 제공하기 위한 감압 접착제 조성물은 당업계에 알려진 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 이는, 블록 공중합체, 적합한 점착성 부여제, 임의의 가소제(들), 및 아크릴 감압 접착제 성분을 비롯한 임의의 다른 첨가제를 적합한 용매 중에 용해시키고, 통상적인 수단(예를 들어, 나이프 코팅, 롤 코팅, 그라비어 코팅, 로드(rod) 코팅, 커튼 코팅, 분무 코팅, 에어 나이프 코팅)을 사용하여 이형 라이너 상에 코팅하거나 발포체 층 상에 직접 코팅함으로써 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 층의 감압 접착제 조성물은 실질적으로 무용매인 공정으로 제조된다(즉, 접착제는 약 20 중량% 이하의 용매를 함유하며, 일부 실시 형태에서는 약 10 중량% 이하의 용매, 그리고 일부 실시 형태에서는 약 5 중량% 이하의 용매, 일부 실시 형태에서는 1 중량% 이하의 용매, 또는 심지어 극소량 이하의 용매(즉, 본질적으로 무용매)를

함유한다). 그러한 실질적으로 무용매인 공정은 공지되어 있으며, 예를 들어 캘린더링 또는 롤 밀링에 의해 배합하는 단계, 및 압출하는 단계(예를 들어, 일축 스크류, 이축 스크류, 디스크 스크류, 왕복 일축 스크류, 펀 배럴 일축 스크류 등)를 포함한다. 브라벤더(BRABENDER) 또는 밴버리(BANBURY) 내부 혼합기와 같은 구매가능한 장비가 또한 접착제 조성물을 배치 혼합(batch mix)하는 데 이용가능하다. 배합 후, 접착제는 다이를 통하여 원하는 형태, 예를 들어 접착제 층으로 코팅될 수 있거나, 또는 그것은 나중에 성형하기 위하여 수집될 수 있다. 특정 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 발포체 층 상에 압출될 수 있거나, 이형 라이너 상에 압출된 후에 이어서 발포체 층에 라미네이팅될 수 있다.

[0104] 감압 접착제 층은 전형적으로 40 내지 100 g/m²의 면적당 중량으로 발포체 층 상에 적용된다.

[0105] 접착 용품의 제조 방법에 따라, 감압 접착제 층의 가교결합성 고무, 예를 들어 전술된 하나 이상의 가교결합성 블록 공중합체가 가교결합된다. 특정 실시 형태에서, 가교결합성 고무는 발포체 층 상의 감압 접착제 층이 전자빔 조사를 받도록 함으로써 가교결합된다. 전형적으로, 전자빔 조사는 100 내지 300 keV의 가속 전압 및 2 내지 9 MRad의 선량으로 수행될 것이다. 특정 실시 형태에서, 전자빔 조사는 감압 접착제 층과 발포체 층의 계면에 접속된다. 다른 실시 형태에서, 전자빔의 접속은 발포체 층 또는 감압 접착제 층에서의 접속에 의해 계면의 부근에서, 예를 들어 계면의 약 10 내지 30 마이크로미터 이내에서 행해질 수 있다.

[0106] 가교결합성 고무를 갖는 감압 접착제 조성물이 발포체 층의 대향 주면의 양면 상에 제공될 때, 전형적으로 대향 주면의 양면으로부터 그러한 라미네이트를 순차적으로 또는 동시에 조사하는 것이 바람직할 것이다.

[0107] 다른 실시 형태에서, 가교결합된 고무를 갖는 감압 접착제 층은 발포체 층의 주면 중 단지 한면 상에만 제공될 수 있다. 그러면, 본 발명에 따라 발포체 층이 전형적으로 유용한 감압 접착제 특성을 가질 것이기 때문에, 다른 한 주면은 추가의 접착제 층 없이 남겨질 수 있다. 대안적인 실시 형태에서, 추가의 접착제 층이 가교결합된 고무를 갖는 감압 접착제 층을 갖는 주면의 반대측 주면 상에 제공될 수 있다. 그러한 추가의 접착제 층은 아크릴 감압 접착제 층, 실리콘계 접착제, 폴리우레탄계 접착제, 폴리-알파 올레핀 등을 비롯한 임의의 통상의 감압 접착제를 포함할 수 있다.

[0108] 또 다른 추가의 실시 형태에서, 반대측 주면 상에 제공되는 추가의 접착제 층은 열-활성화 접착제 층을 포함할 수 있다. 열-활성화 접착제 층이란 기재에 접합시 최대 접합 강도를 발현시키기 위하여 가열을 필요로 하는 접착제를 의미한다. 열-활성화 접착제는 실온(약 25°C)에서 유용한 감압 접착 특성을 가질 수 있거나 그렇지 않을 수도 있다. 전형적으로, 본 발명과 함께 사용하기 위한 열-활성화 접착제는 열가소성 중합체, 예를 들어 에틸렌과 프로필렌의 공중합체, 접착성이 부여될 수 있거나 그렇지 않을 수도 있는 열가소성 폴리우레탄의 필름을 기재로 할 것이다.

[0109] 본 발명과 관련된 접착 용품은 기재에 접합되는 데 사용될 수 있다. 따라서, 접착 용품의 감압 접착제 층은 용품을 원하는 기재에 접합시키는 데 사용된다. 특정 실시 형태에서, 그러한 기재는 저 표면 에너지, 예를 들어 45 dyne/cm 미만 또는 40 dyne/cm 미만 또는 35 dyne/cm 이하의 저 표면 에너지를 가질 수 있다.

[0110] 접착 용품은, 예를 들어 엠블렘, 플라스틱 차체 몰딩 및 고무 개스킷을 비롯한 다양한 구성요소들을 동력 차량, 특히 승용차의 차체에 접합시키는 데 특히 적합하다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 접착 용품은 가교결합된 고무를 갖는 그의 감압 접착제를 통하여 승용차의 차체에 접합될 수 있다. 플라스틱 몰딩, 엠블렘 등은 추가의 스키н 접착제 층을 함유할 수 있거나 그렇지 않을 수도 있는 반대측 주면의 접착 용품에 부착될 수 있다. 일반적으로, 엠블렘, 플라스틱 몰딩 또는 개스킷이 먼저 접착 용품에 접합될 것이며, 이어서 생성된 조립체가 동력 차량, 특히 승용차에 접합될 수 있다.

[0111] 다른 실시 형태에서, 접착 용품은 가교결합된 고무를 포함하는 감압 접착제 층을 갖는 주면에 반대측인 주면 상에서 고무 개스킷에 접합될 수 있다. 그러한 고무 개스킷은 접합 용품의 발포체 층에 직접 접합될 수 있지만, 전형적으로는 발포체 층 상에 제공되는 추가의 스키ن 접착제 층을 통하여 발포체 층에 접합된다. 일 실시 형태에서, 그러한 스키ن 접착제 층은 감압 접착제일 수 있으며, 다른 실시 형태에서, 스키ن 접착제 층은 열-활성화 접착제를 포함한다.

[0112] 앞의 단락에서 기재된 바와 같이 고무 개스킷이 구비된 접착 용품은, 예를 들어 승용차의 도어에 용이하게 적용되어 도어 밀봉을 제공할 수 있다.

[0113] 본 발명은 이제 하기의 비제한적 실시예를 참조하여 예시될 것이다. 모든 부는 달리 기술되지 않는다면 중량 기준이다.

[0114] 실시예

[0115] 시험 방법:

[0116] 동적 전단 시험:

[0117] ISO4587 : 2003의 수정 버전을 이용하였다.

[0118] 시험될 테이프를 그의 특정 면으로 페인팅된 강철 기재에 적용하였다. 그 테이프의 반대측 면에 알루미늄 쿠폰 ($50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$)을 적용하였다.

[0119] 접합된 테이프 면적은 수평으로 적용된 $1.27 \text{ cm} \times 2.54 \text{ cm}$ 이다.

[0120] 본 시험 방법에 이용된 페인팅된 강 패널은 하기의 별도의 섹션에서 언급된 공급자로부터 입수하였다. 페인트에 대한 기본적인 설명이 마찬가지로 하기의 그 별도의 섹션에서 제공된다.

[0121] 페인트 A 및 페인트 B를 n-헵탄 중에서 포화된 티슈로 닦아냄으로써 세정하였다. 페인트 C를 물 및 아이소프로판올의 1:1 부피 혼합물로 포화된 티슈로 닦아냄으로써 세정하였다. 시험을 위하여, 페인팅된 강 패널 기재를 쿠폰 ($50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$)으로 절단하였다.

[0122] 알루미늄 쿠폰을 스카치브라이트(Scotchbrite)TM no. 7447TM 스크러빙 패드(쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수 가능함)를 사용하여 가볍게 마멸시키고, 이어서 메틸에틸 케톤으로 포화된 티슈로 세정하고/닦아내었으며, 마지막으로 물 및 아이소프로판올의 1:1 부피 혼합물로 포화된 티슈로 닦아냄으로써 세정하였다.

[0123] 먼저, 처리된 알루미늄 쿠폰 면을 $1.27 \text{ cm} \times 2.54 \text{ cm}$ 면적으로 절단된 노출된 테이프 표면 측에 적용함으로써 조립체를 제조하였다. 이어서, 반대측 특정 테이프 영역 면으로부터 라이너를 제거하고, 6.8 kg 롤러를 사용하여 시험 시편 위에서 300 mm/min 의 속도로 2회 굴려서 이 테이프 표면에 세정된 페인팅된 강 패널 쿠폰을 적용한다. 20분, 24시간 또는 72시간의 체류 시간 후, 10 mm/min 또는 50 mm/min 의 크로스-헤드 속도로 동적 전단 강도 시험을 수행하였다. 3개의 반복 시험 샘플을 사용하여 시험을 반복하였으며, 평균값을 기록하였다.

[0124] 90° 박리 접착력 시험:

[0125] 하기의 표에 나타낸 바와 같이, FINAT(Federation Internationale des Fabricants Europeens et Transformateurs d'Adhesifs et Thermocollants sur Papiers et autres Supports) 시험 방법 no.2에 따라 300 mm/min 에서 90° 박리 접착력을 측정하였다:

[0126] 하기의 표에 나타낸 바와 같이, 20분, 24시간 및/또는 72시간 동안 시험하기 전에 본 발명의 감압 접착제 층이 기재 상에 체류되도록 하였다.

[0127] 시험된 테이프의 폭은 FINAT 시험에 의해 요구된 2.5 cm 대신에 1.27 cm 였다.

[0128] 한면이 양극산화 처리(anodize)되고 폭이 1.6 cm 인 $150 \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 스트립을 시험될 테이프의 특정 면에 양극산화 처리된 면을 손으로 적용하여 비-신장성 배킹을 형성한다.

[0129] 상기 방법에 의해 요구되는 바와 같이 2 kg 대신에 6.8 kg 롤러를 사용하여 시험될 테이프를 기재에 적용하였다. 6.8 kg 롤러를 300 mm/min 의 속도로 시편 위에서 2회 굴렸다.

[0130] 사용된 기재는 하기의 별도의 섹션에서 언급된 공급자로부터 입수된 페인팅된 강 패널이었다. 페인트에 대한 기본적인 설명이 마찬가지로 하기의 그 별도의 섹션에서 제공된다. 페인트 A 및 페인트 B를 n-헵탄 중에서 포화된 티슈로 닦아냄으로써 세정하였다. 페인트 C를 물 및 아이소프로판올의 1:1 부피 혼합물로 포화된 티슈로 닦아냄으로써 세정하였다.

[0131] 상기 방법에 의해 요구되는 바와 같은 $N/2.5 \text{ cm}$ 대신에 N/cm 로 결과를 기록하였다.

[0132] 승온에서의 정적 전단 시험:

[0133] 감압 테이프 협회(Pressure Sensitive Tape Council) (미국 일리노이주 시카고 소재) PSTC - 107(절차 G)에 따라 승온에서 표준 정적 전단 시험을 수행하였다. 시험은 상기 방법에 의해 요구되는 바와 같은 49°C (120°F) 대신에 90°C 에서 수행하였다. 사용된 기재는 하기의 별도의 섹션에서 언급된 공급자로부터 입수된 페인팅된 강 패널이었다. 페인트에 대한 기본적인 설명이 마찬가지로 하기의 그 별도의 섹션에서 제공된다. 페인트 A 및 페인트 B를 n-헵탄 중에서 포화된 티슈로 닦아냄으로써 세정하였다. 페인트 C를 물 및 아이소프로판올의 1:1

부피 혼합물로 포화된 티슈로 닦아냄으로써 세정하였다.

[0134] 접합된 샘플 면적은 (상기 방법에 의해 요구되는 바와 같은 1.27 cm × 1.27 cm 대신에) 2.54 cm 수직 방향 및 1.27 cm 폭 방향이었다. 테이프의 특정 면이 페인팅된 기재에 적용될 테이프 면의 반대측 테이프 면에, 150 μm 두께의 알루미늄 스트립이 테이프 영역에 겹쳐서 적용되어 PSTC-7에 기재된 로드 중량의 수단을 제공한다. 이러한 알루미늄 스트립은 폭이 1.6 cm이고 한면이 양극산화 처리된다. 이러한 양극산화 처리된 알루미늄 스트립 면이 테이프 영역에 먼저 적용되어야 한다. 이어서, 6.8 kg 롤러를 사용하여, 시험될 테이프 영역의 특정 면을 페인팅된 기재 패널에 적용하였다. 롤러를 300 mm/min의 속도로 시편 위에서 2회 굴렸다. 24시간의 체류 시간 후, 시편을 승온에서 전단 스탠드에 매달았다. 시편을 가진 전단 스탠드를 10분 동안 승온(90°C)으로 유지된 강제 대류식 오븐 내에 넣어서 그것을 컨디셔닝하고, 이어서 (상기 방법에 의해 요구된 1 kg 대신에) 750 g의 부하를 시험될 테이프 영역에 접합된 알루미늄 스트립의 단부에 매달았다. 접착제 접합이 파괴될 때까지의 시간을 분 단위로 기록하였다. 10000분의 유지 시간이 지나간 후, 시험을 정지시켰다.

[0135] 상기에 언급된 시험에서 기재로서 사용된 페인팅된 금속 패널에 대한 설명:

[0136] 페인트 A:

[0137] 부퍼탈 소재의 듀폰 퍼포먼스 코팅즈 게엠베하 앤드 컴퍼니. 카게(DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG)로부터 입수된, 강판 상에 코팅된 1K 아크릴 분말 코팅, 제너레이션 9, 자동차 페인트.

[0138] 페인트 B:

[0139] 부퍼탈 소재의 듀폰 퍼포먼스 코팅즈 게엠베하 앤드 컴퍼니. 카게로부터 입수된, 강판 상에 코팅된 1K 아크릴 분말 코팅, 제너레이션 8, 자동차 페인트.

[0140] 페인트 C:

[0141] 잉게스하임 소재의 피피지 인더스트리즈 락케 게엠베하(PPG Industries Lacke GmbH)로부터 입수된, 강판 상에 코팅된 2K 투명 코트, 나노입자 함유 자동차 페인트.

[0142] 실시예에서 사용된 재료:

[0143]

[표 1]

재료의 요약

약자	명칭	공급원
AA	아크릴산	
BA	부틸 아크릴레이트	
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트	
2-EHA	2-에틸 헥실 아크릴레이트	
HDDA	헥산다이올 다이아크릴레이트	
이르가큐어 (Irgacure) TM 651	2,2 다이메톡시-2-페닐아세토페논	시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corp.)(미국 뉴욕주 태리타운 소재)
IOTG	아이소옥틸 티오글리콜레이트	
크라톤(Kraton) TM 1161-D	SIS 선형 블록 공중합체 (15% S, 19% 2 블록)	크라톤 폴리머즈, 인크.(Kraton Polymers, Inc.) (미국 텍사스주 휴스턴 소재)
산티시저 (Santicizer) TM 141	2-에틸 헥실 다이페닐 포스페이트	페로 캠페니(Ferro Co.) (미국 뉴저지주 브리지포트 소재)
에스코레즈 (Escorez) TM 1310	지방족 C-5 접착성 부여 수지	엑손모빌 케미칼 리미티드(ExxonMobil Chemical LTD.)(영국 햄프셔주 사우 션프턴 소재)
4900 MB	용융 지수가 약 150인 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 수지 중 카본 블랙의 50/50 블렌드를 갖는 흑색 안료	엠에이 한나 컬러(MA Hanna Color)(미국 조지아주 스완니 소재)
수퍼에스터 (Superester) TM W-115	안정화된 로진산 에스테르	아라카와 케미칼 유에스에이(Arakawa Chemical USA)(미국 일리노이주 시카고 소재)
이르가녹스 (Irganox) TM 1010	펜타에리트리톨 테트라카이스(3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로파이오네이트)	시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(미국 뉴욕주 태리타운 소재)
티누빈 (Timuvin) TM 328	2-(2-하이드록시-3,5-다이-(tert-아민페닐)벤조트라이아졸	시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(미국 뉴욕주 태리타운 소재)
레갈라이트 (Regalite) TM R1125	수소화 탄화수소 수지	이스트먼 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)(미국 테네시주 킹스포트 소재)
ку마르(Cumar) TM 130	방향족 열가소성 수지	네빌 케미칼 컴퍼니(Neville Chemical Co.)(미국 웨슬레이니아주 피츠버그 소재)
나이플라스트 (Nyl plast) TM 222B	나프텐계 오일 가소제	나이나스 나프테닉스 아베(Nynas Naphthenics AB)(스웨덴 스톡홀름 소재)
K15	중공 유리기포	쓰리엠 컴퍼니(3M Co)
제면활성제	풀루오로지방족 중합체	쓰리엠 컴퍼니
에어로실 (Aerosil) TM 972	소수성 건식 실리카	에보닉(Evonik)

[0144]

아크릴 중합체의 제조:

[0145]

45 부의 IOA; 45 부의 BA; 10 부의 AA; 0.15 부의 이르가큐어 651; 및 0.06 부의 IOTG를 혼합함으로써 아크릴 중합체 1(AP-1)을 제조하였다. 포장 필름(미국 텍사스주 달라스 소재의 씨티 필름(CT Film)으로부터 VA-24 필름으로서 판매되는 0.0635 mm 두께의 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 필름)으로부터 별개의 필름 패키지를 형성하였다. 대략 10 센티미터(cm) × 5 cm × 0.5 cm 두께로 측정된 필름 패키지 내에 AP-1 조성물을 밀봉하였다. 약 21°C 내지 약 32°C로 유지된 수조에 침지하는 동안, NIST 단위로 측정했을 때 세기가 약 3.5 밀리와트/제곱센티미터(mW/cm²)이고 총 에너지가 약 1680 밀리줄/제곱센티미터(mJ/cm²)인 자외(UV) 방사선에 패키지를 노출시켰다. 패키지를 형성하고 경화시키는 방법은 미국 특허 제5,804,610호의 실시예 1에 기재되어 있는데, 그 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0146]

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

[0147]

제1 스킨 접착제(SA-1):

[0148]

표 2에 나타낸 조성에 따라 감압 접착제들을 60 mm 동회전 이축 스크류 압출기(베르스토르프(Berstorff)로부터 입수 가능함)(“제1 접착제 압출기”)를 사용하여 배합하였다. 다중모드 비대칭 성상 블록 공중합체(“PASBC”)를 미국 특허 제5,393,373호에 따라 제조하였는데, 그 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 중합체는

폴리스티렌 표준물을 사용하여 교정된 SEC(크기 배제 크로마토그래피)로 측정한 수평균 분자량이 2개의 말단블록의 경우 약 4,000 달톤 및 약 21,500 달톤이었으며, 아암의 경우 127,000 내지 147,000 달톤이었으며, 성상의 경우 약 1,100,000 달톤이었다. 폴리스티렌 함량은 9.5 내지 11.5 중량%였다. 고분자량 아암의 몰 백분율은 약 30%인 것으로 개산되었다.

[0150] 다중모드 비대칭 블록 공중합체 및 선형 스티렌-아이소프렌-스티렌(SIS) 블록 공중합체(크라운 1161-D)를 제1 접착제 압출기의 제1 구역 내로 건식 공급하였다. 롤-공급식 압출기(베르스토르프로부터 입수가능)를 사용하여, 아크릴 중합체 AP-1을 가열하고 제1 접착제 압출기의 제3 구역 내로 공급하였다. 산화방지제(이르가녹스 1010), 자외광 흡수제(티누빈 328), 착색된 EVA(4900 CMB)를 건식 공급하였으며; (레갈라이트 R1125), (쿠마르 130), 및 (나이플라스트 222B)를 제1 접착제 압출기의 다양한 구역 내로 용융 공급하였다.

[표 2]

제1 스키н 접착제 조성물(SA-1)

성분	중량% 단위의 양
PASBC*	31.19
크라운 1161D	13.37
레갈라이트 R1125	30.91
쿠마르 130	10.30
나이플라스트 222B	7.20
이르가녹스 1010	1.34
티누빈 328	1.34
4900 CMB	0.38
AP-1	4

* 다중모드 비대칭 성상 블록 공중합체

[0153] 제2 스키н 접착제(SA-2):

[0154] 조성이 하기와 같았던 것을 제외하고는, 제1 스키ن 접착제에 대하여 기재된 것과 유사한 방식으로 감압 접착제를 60 mm 동회전 이축 스크류 압출기(베르스토르프로부터 입수가능)("제2 접착제 압출기") 내에서 배합하였다: 12.70%의 다중모드 비대칭 성상 블록 공중합체(PASBC); 53.10%(중량 기준)의 AP-1; 23.30%의 접착성 부여 수지(에스코레즈 1310LC); 3.80%의 접착성 부여 수지(수퍼에스터 W115); 6.20%의 가소제(산티시저 141); 0.26%의 산화방지제(이르가녹스 1010); 0.25%의 자외광 흡수제(티누빈 328) 및 0.38%의 CMB 4900.

[0155] 양면 발포 테이프 샘플:

[0156] 실시예 A

[0157] 표 3에 나타낸 조성을 갖는 발포체 코어(FC-1)를 하기 절차에 따라 배합하였다. 흑색 착색된 EVA(4900 CMB)를 90 mm 동회전 이축 스크류 압출기("코어 압출기") (독일 하노버 소재의 베르스토르프로부터 입수가능함)의 제1 구역 내로 건식 공급하였다. 롤-공급식 압출기(베르스토르프로부터 입수가능함)를 사용하여, 아크릴 중합체 AP-2 및 AP-3 둘 모두를 가열하였고, 코어 압출기의 제2 구역 내로 공급하였다. 듀얼라이트(DUALITE) U010-185D 발포성 미소구체(henkel 코포레이션(Henkel Corporation)(미국 펜실베이니아주 걸프 밀즈 소재)으로부터 입수가능한 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴을 함유하는 셀 조성물 및 아이소펜탄의 코어를 갖는 발포성 미소구체)를 코어 압출기의 제9 구역 내로 공급하였다.

[0158] [표 3]

발포체 코어 조성물 FC-1 및 특성

성분 부분의 중량 퍼센트(%)	성분 부분의 중량 퍼센트(%)	성분 부분의 중량 퍼센트(%)	성분 부분의 중량 퍼센트(%)	발포체 밀도 (g/cm^3)	두께 (mm)
AP-3	AP-2	미소구체	안료	(g/cm^3)	(mm)
91.12	4.8	3.70	0.38	0.53	0.7

[0159]

[0160] 제1 스키ن 접착체 층, 중간층으로서의 발포체 코어 층, 및 제2 스키ن 접착제 층을 공압출하여 3층 공압출 테이프 샘플을 제조하였다.

[0161] 전술된 바와 같이, 제2 스키ن 접착제를 제2 접착제 압출기 내에서 배합하였고, 클로에렌 인크.(Cloeren Inc.)(미국 텍사스주 오렌지 소재)로부터 입수된 3층 다중-매니폴드 필름 다이의 외층을 통하여 공급하였다. 전술된 바와 같이, 발포체 코어 층을 코어 압출기 내에서 배합하였고, 3층 다이의 중심층으로 공급하였다. 전술된 바와

같이, 제1 스킨 접착제를 제1 접착제 압출기 내에서 배합하였고, 제2 스킨 접착제의 반대측에 있는, 3층 다이의 외층으로 공급하였다.

[0162] 다이에서의 배출시, 공압출된 층들을 실리콘 이형제가 코팅된 캐스팅 롤 상으로 캐스팅하였다. 온도가 약 12°C 인 물로 롤을 냉각시켰다. 냉각된 압출물을 캐스팅 롤로부터 0.117 mm 두께의 양면이 실리콘 코팅된 폴리에틸렌 이형 라이너로 전달하였으며, 이를 캐스팅 롤과 동일한 속도로 웨브 이송 라인의 단부로 이송하였다. 전달 후에 제1 스킨 접착제는 라이너와 접촉한 상태로 있는 반면, 제2 스킨 접착제는 공기에 개방되었다. 라이너는 권취 후에 라이너와 뒤섞이지 않고 테이프가 풀리게 하는 차별적인 이형 특성을 가졌다. 이형 라이너는 당업계에 잘 알려져 있으며, 임의의 공지의 이형 라이너를 이용할 수 있다. 전형적으로, 이형 라이너는 이형 물질로 코팅된 필름 또는 종이 기재를 포함한다. 구매가능한 이형 라이너에는 실리콘 코팅된 종이, 및 실리콘 코팅된 필름, 예를 들어, 폴리에스테르 필름이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 이형 라이너가 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티스 컴퍼니(3M Innovative Properties Company)에 양도된 미국 특허 제6,835,422호, 제6,805,933호, 제6,780,484호, 및 제6,204,350호에 또한 개시되어 있다.

[0163] 발포체 코어 및 둘 모두의 접착제 스킨을 라이너 상에 지지되어 있는 동안 전자빔 경화를 사용하여 웨브 상에서 (on-web) 가교결합시켰다. 테이프의 대향면 상에 작용하는 2개의 순차적인 조사 단계를 사용하였다. 폴리에틸렌 라이너를 통하여 제1 스킨 접착제를 조사한 반면, 개방면 조건에서 제2 스킨 접착제를 조사하였다. 전자빔 유닛은 표 4에 제공된 가속 전압 및 선량 조건에 따라 작동되는 브로드밴드(BROADBAND) 커튼-형 전자빔 프로세서(미국 아이오와주 데븐포트 소재의 피씨티 엔지니어드 시스템즈, 엘엘씨(PCT Engineered Systems, LLC))였다.

[0164] [표 4]

3층 테이프 샘플의 조성

		제 1 스킨 접착제(SA-1)	제 1 스킨 접착제 (SA-1)	제 2 스킨 접착제 (SA-2)	제 2 스킨 접착제 (SA-2)
실시 예	발포체 코어	가속 전압 (keV)	선량 (Mrad)	가속 전압 (keV)	선량 (Mrad)
A	FC-1	247	11.5	235	10

[0165]

실시 예 B:

[0166] 광중합성 단량체들(2-EHA 및 AA)의 혼합물 내로 0.04 중량%의 2,2-다이메톡시-2-페닐 아세토페논("이르가큐어" 651로서 입수가능함)을 교반하였다. 자외 방사선에 대한 노출에 의해 이것을 부분 중합시켜 점도가 약 3000 cp 인 시럽을 제공하였다. 시럽에 0.20 중량%의 추가의 "이르가큐어" 651 및 가교결합제 HDDA를 첨가하였다. 이러한 예비중합체 혼합물을 충전제 에어로실 972 및 유리 기포를 첨가하고, 공기 모터를 구비한 모터구동 교반기를 사용하여 서서히 혼합하였다. 탈기하고 계면활성제 및 안료를 첨가한 후, 혼합물을 300 rpm으로 작동하는 거품형성기(frother)에 전달하였다.

[0167] 질소 기체를 거품형성기 내로 공급하는 동안, 거품형성된 시럽을 튜브를 통하여 한 쌍의 투명한 이축-배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름들 - 이들 필름의 대향 표면들은 저-접착 코팅을 가짐 - 사이에 있는 나이프 코터에 전달하였다.

[0168] 나이프 코터로부터 나오는 복합재를 일렬로 늘어선 형광 흑색 전구(실바니아(Sylvania) F20T12BL) - 이의 방출의 90%는 300 내지 400 nm였으며 이때 최대치는 351 nm에서임 -로 조사하여 감압 접착제 발포체 층에 대한 중합을 완료시켰다. 250 내지 430 nm에서 스펙트럼적으로 반응하며 최대치가 350 nm에서인 EIT UV 방사선계에 의해 측정했을 때 총 노광량은 1360 mJ/cm²였다. 필름의 주름을 피하도록 필름의 온도를 85°C 미만으로 유지하기 위하여, 조사 동안 두 필름 모두에 대하여 공기를 블로잉함으로써 복합재를 냉각시켰다. 마지막으로, PET 공정 라이너를 박리하고 양면 실리콘 처리된 이형지 라이너를 2개의 테이프 표면 중 하나에 라미네이팅하여 나중의 를 권취 및 풀림을 가능하게 한다.

[0170]

[표 5]

실시 예 B 및 실시 예 C의 조성							
실시 예 번호	단량체 비 [%]	가교결합 제	고형물	유량 kg/h	질소 유동 l/h	압력 kPa	두께 [μm]
	2-EHA/AA [%]	HDDA [%]	양료 + 유리 기포 + 에어로실 [%]				
B	2-EHA/AA 83.4 %/8.0 %	0.1	8.5	550	8.7	250	800
C	2-EHA/AA = 83.4 %/8.0 %	0.1	8.5	550	8.7	250	1200

[0171]

[0172]

샘플 1 내지 샘플 8:

[0173]

상기에 언급된 제1 스킨 접착제 SA-1(이는 실시 예 A를 제조하는 데 사용되었음)의 층을 실시 예 B의 밸포체 층의 표면 상에 적용하고, 이어서 전자빔 방사 공정을 행함으로써 하기의 실시 예를 생성하였다.

[0174]

제1 스킨 접착제의 층을 실시 예 B의 밸포체 층 상에 적용하는 데 몇 가지 방법을 이용할 수 있다.

[0175]

A) 스킨 접착제 제형을 양면 실리콘 처리된 이형 담체 라이너 상에 고온 용융 코팅함으로써 획득된 전사 테이프를 밸포체 층에 라미네이팅함(라미네이션 힘: 전형적으로 웨브 폭당 50 N).

[0176]

B) 슬롯 다이를 사용하여 밸포체 층의 표면 상에 직접 고온 용융 코팅함.

[0177]

C) 압출 라인을 통하여 그리고 회전 로드 다이를 사용하여 밸포체 층의 표면 상에 직접 고온 용융 코팅함.

[0178]

D) 스킨 접착제의 용매계 제형을 밸포체 층 상에 직접 코팅하고, 이어서 오븐 건조 공정을 행함.

[0179]

다양한 전자빔 방사 경화 조건을 이용하였다(전자빔 챔버 내의 산소 수준: 항상 50 ppm 미만).

[0180]

[표 6]

전자빔 방사를 위한 공정 조건

포스트(post) 전자빔 방사의 방법	전자빔 선량 [MRad]	가속 전압 [keV]	빔 전류 [mAmpere]	라인 속도 [m/min]
EB1	6	190	1.9	3
EB2	6	220	2.2	3
EB3	8	210	2.9	3
EB4	6	210	2.2	3
EB5	4	210	1.5	3
EB6	2	210	1.2	5

[0181]

하기 표는 다양한 샘플의 구성을 요약한다.

[0182]

[표 7]

샘플 번호	스킨 접착제의 유형	스킨 층의 코트 총량 [g/m ²]	밸포체 코어	각 샘플의 제조 공정 방법	압출 라인의 온도 [°C]	코팅 다이의 온도 [°C]	포스트 전자빔 처리의 방법
샘플 1	SA-1	60	실시 예 B	A	200	175	EB1
샘플 2	SA-1	60	실시 예 B	A	175	175	EB2
샘플 3	SA-1	85	실시 예 B	C	200	200	EB3
샘플 4	SA-1	85	실시 예 B	C	200	200	EB4
샘플 5	SA-1	85	실시 예 B	C	200	200	EB5
샘플 6	SA-1	85	실시 예 B	C	200	200	EB6
샘플 7	SA-1	85	실시 예 B	D	오븐 건조	오븐 건조	EB4
샘플 8	SA-1	85	실시 예 C	B	없음	208	EB6

[0183]

표 7에서 요약된 샘플을 감압 접착제 스킨 층을 사용하여 하기의 표들 - 이들 표는 상기에 설명된 시험 방법을 사용하여 얻어진 결과를 요약함 - 에 나타낸 기재에 부착하였다.

[0186]

시험 결과:

[0187]

[표 8]

동적 전단 시험 결과

실시예 번호	기판	체류 시간	조(Jaw) 속도 [mm/min]	동적 전단 강도 [N/cm ²]	파괴 모드의 유형
샘플 1	페인트 C	72 시간	50	126	FS/pop
샘플 2	페인트 C	72 시간	50	128	POP
실시예 A	페인트 C	72 시간	50	74	FS
실시예 B	페인트 C	72 시간	50	89	POP
샘플 1	페인트 C	24 시간	50	102	FS/2B
샘플 2	페인트 C	24 시간	50	115	FS/2B
실시예 A	페인트 C	24 시간	50	66	FS
실시예 B	페인트 C	24 시간	50	81	POP
샘플 4	페인트 A	24 시간	10	100	FS
샘플 5	페인트 A	24 시간	10	97	FS
샘플 6	페인트 A	24 시간	10	86	FS
샘플 7	페인트 A	24 시간	10	93	FS
샘플 8	페인트 A	24 시간	10	84	2B/FS
실시예 A	페인트 A	24 시간	10	45	FS
실시예 B	페인트 A	24 시간	10	43	POP
실시예 C	페인트 A	24 시간	10	34	POP

[0188]

[표 9]

90° 박리 접착력 시험 결과

실시예 번호	기판	체류 시간	조 속도 [mm/min]	평균 박리력 [N/cm]	파괴 모드의 유형
샘플 1	페인트 C	72 시간	300	41	pop
샘플 2	페인트 C	72 시간	300	43	pop
실시예 A	페인트 C	72 시간	300	45	FS
실시예 B	페인트 C	72 시간	300	14	pop
샘플 1	페인트 C	24 시간	300	38	Pop sh
샘플 2	페인트 C	24 시간	300	33	Pop 매끈함(smooth)
실시예 A	페인트 C	24 시간	300	43	FS
실시예 B	페인트 C	24 시간	300	11	pop
샘플 4	페인트 A	24 시간	300	33	pop
샘플 5	페인트 A	24 시간	300	35	Pop
샘플 6	페인트 A	24 시간	300	39	pop
샘플 7	페인트 A	24 시간	300	20	pop
샘플 8	페인트 A	24 시간	300	41	pop
실시예 A	페인트 A	24 시간	300	40	FS
실시예 B	페인트 A	24 시간	300	7	pop
실시예 C	페인트 A	24 시간	300	8	pop

파괴 모드:

FS = 밸포체 분열(split)

Pop = 페널의 팝(pop)

2B = 2-접합 파괴 모드

FS/2B = 밸포체 분열 및 2-접합 파괴 모드의 혼합된 파괴 모드

Pop sh = 페널의 충격형(shocky) 팝

[0190]

[0191]

[표 10]

90°C에서의 정적 진단 시험의 결과

실시예 번호	기판	체류 시간	유지 시간 [min]	부하 [g]	파괴 모드의 유형
샘플 1	페인트 C	24 시간	>10000	750	없음
샘플 2	페인트 C	24 시간	>10000	750	없음
실시예 A	페인트 C	24 시간	<1900	750	FS
실시예 B	페인트 C	24 시간	>10000	750	없음
샘플 3	페인트 A	24 시간	2 x >10000 1 x 7211	750	없음 2B
샘플 4	페인트 A	24 시간	2 x >10000 1 x 641	750	없음 2B
샘플 5	페인트 A	24 시간	2 x >10000 1 x 1493	750	없음 2B
샘플 6	페인트 A	24 시간	<169	750	2B
샘플 8	페인트 A	24 시간	7	1000	2B
실시예 A	페인트 A	24 시간	121	1000	2B
실시예 A	페인트 B	24 시간	<1045	750	FS/pop
실시예 B	페인트 B	24 시간	>10000	750	없음
실시예 C	페인트 A	24 시간	>10000	1000	없음

[0192]