



등록특허 10-2585918



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월05일
(11) 등록번호 10-2585918
(24) 등록일자 2023년09월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 167/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 167/00 (2013.01)
C09J 2301/302 (2020.08)
(21) 출원번호 10-2018-7007329
(22) 출원일자(국제) 2016년08월11일
심사청구일자 2021년07월23일
(85) 번역문제출일자 2018년03월14일
(65) 공개번호 10-2018-0031798
(43) 공개일자 2018년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/046463
(87) 국제공개번호 WO 2017/030881
국제공개일자 2017년02월23일
(30) 우선권주장
62/206,618 2015년08월18일 미국(US)
62/356,010 2016년06월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04122073 A*
JP2007099879 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
리우 리처드 와이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
마 징징
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 기광용

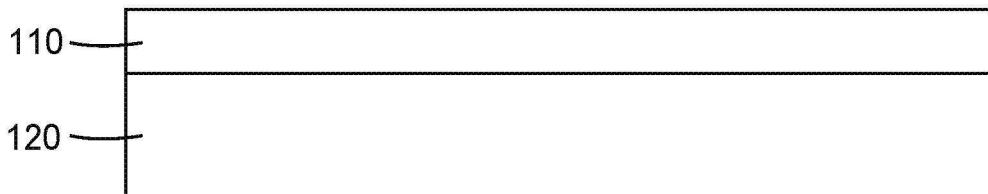
(54) 발명의 명칭 내충격성 폴리에스테르 감압 접착제

(57) 요 약

폴리에스테르 감압 접착제가 기재된다. 폴리에스테르는 적어도 2개의 상이한 이산 잔기 및 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기를 포함한다. 폴리에스테르는 알케닐 기를 함유하는 적어도 하나의 웨던트 기를 포함한다. 폴리에스테르 내의 적어도 하나의 웨던트 기의 총수 대 에스테르 기의 총수의 비가 0.001 내지 0.1의 범위이다. 폴리에스테르는 유리 전이 온도가 -50 °C 내지 -10 °C의 범위이다.

대 표 도 - 도1

100 →



(72) 발명자

천 종

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

호 빅토르

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

렌 나타니엘 아이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

먼순 해럴드 티

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에스테르로서,

적어도 2개의 상이한 이산 잔기;

적어도 2개의 상이한 다이올 잔기를 포함하며,

상기 폴리에스테르는 알케닐 기를 함유하는 적어도 하나의 웬던트 기를 포함하고, 상기 폴리에스테르 내의 적어도 하나의 웬던트 기의 총수 대 에스테르 기의 총수의 비는 0.001 내지 0.1의 범위이고,

상기 폴리에스테르는 시차 주사 열량측정법에 의해 결정된 유리 전이 온도가 -50°C 내지 -10°C의 범위이고,

상기 폴리에스테르는 감압 접착제이고,

상기 폴리에스테르는 시차 주사 열량측정법을 사용하여 결정된 용융열로부터 결정시 5 J/g 미만의 결정성을 갖는, 폴리에스테르.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기는 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기의 총 몰수를 기준으로, 0.1 내지 10%의 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르의 잔기를 포함하는 폴리에스테르.

청구항 3

제1항 또는 제2항의 폴리에스테르를 포함하고, 1 내지 60 중량%의 접착부여제를 추가로 포함하는 감압 접착제 조성물.

청구항 4

가교결합된 폴리에스테르로서,

적어도 2개의 상이한 이산 잔기;

적어도 2개의 상이한 다이올 잔기를 포함하며,

상기 가교결합된 폴리에스테르는 시차 주사 열량측정법에 의해 결정된 유리 전이 온도가 -50°C 내지 -10°C의 범위이고,

상기 가교결합된 폴리에스테르는 겔-퍼센트 시험에 의해 결정될 때 가교결합 밀도가 35% 미만이고,

상기 가교결합된 폴리에스테르는 감압 접착제이고,

상기 가교결합된 폴리에스테르는 시차 주사 열량측정법을 사용하여 결정된 용융열로부터 결정시 5 J/g 미만의 결정성을 갖는, 가교결합된 폴리에스테르.

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

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 접착제는 다양한 마킹(marking), 보유(holding), 보호, 밀봉 및 차폐 목적으로 사용되어 왔다. 접착 테이프는 일반적으로 배킹(backing) 또는 기재(substrate), 및 접착제를 포함한다. 접착제의 한 유형인 감압 접착제가 많은 응용에 대해 특히 유용하다.

[0002] 감압 접착제는 실온에서 다음을 포함하는 소정 특성을 보유하는 것으로 당업자에게 잘 알려져 있다: (1) 강력하면서 영구적인 접착성, (2) 지압 이하로 접착, (3) 피착물(adherend) 상에서의 충분한 보유력 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거되기에 충분한 응집 강도. 감압 접착제로서 양호하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 접착성, 박리 접착력 및 전단 강도의 원하는 균형을 가져오는 데 필요한 접착성 특성을 나타내도록 설계 및 제형화된 중합체이다. 감압 접착제의 제조에 가장 통상적으로 사용되는 중합체는 천연 고무, 합성 고무(예컨대, 스티렌/부타디엔 공중합체(SBR) 및 스티렌/아이소프렌/스티렌(SIS) 블록 공중합체), 다양한 (메트)아크릴레이트(예컨대, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트) 공중합체 및 실리콘이다. 각각의 이들 부류의 재료는 장점과 단점을 갖는다.

발명의 내용

[0003] 본 발명의 일부 태양에서, 적어도 2개의 상이한 이산 잔기 및 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기를 포함하는 폴리에스테르가 제공된다. 폴리에스테르는 알케닐 기를 함유하는 적어도 하나의 웬던트 기를 포함한다. 폴리에스테르 내의 적어도 하나의 웬던트 기의 총수 대 에스테르 기의 총수의 비가 0.001 내지 0.1의 범위이다. 폴리에스테르는 유리 전이 온도가 -50 °C 내지 -10 °C의 범위이다. 폴리에스테르는 감압 접착제이다.

[0004] 본 발명의 일부 태양에서, 적어도 2개의 상이한 이산 잔기 및 적어도 3개의 상이한 다이올 잔기를 포함하는 가교결합된 폴리에스테르가 제공된다. 가교결합된 폴리에스테르는 유리 전이 온도가 -50 °C 내지 -10 °C의 범위이고, 겔-퍼센트 시험에 의해 결정될 때 가교결합 밀도가 35% 미만이다. 가교결합된 폴리에스테르는 감압 접착제이다.

[0005] 본 발명의 일부 태양에서는, 폴리에스테르를 포함하는 감압 접착제 조성물이 제공되고, 일부 실시 형태에서는, 폴리에스테르 또는 감압 접착제 조성물을 포함하는 테이프가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0006] 도 1 및 도 2는 폴리에스테르를 포함하는 테이프의 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 하기 설명에서는, 본 명세서의 일부를 형성하고 다양한 실시 형태가 예시로서 도시된 첨부 도면을 참조한다. 도면은 반드시 축척대로 그려진 것은 아니다. 다른 실시 형태가 고려되며 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0008] 의료, 전자 및 광학 산업과 같은 분야에서 접착제, 특히 감압 접착제의 사용이 증가하고 있다. 이러한 산업의 요건은 감압 접착제에 접착성, 박리 접착력 및 전단 강도의 전통적인 특성들을 넘어서는 추가적인 요구를 제기한다. 새로운 부류의 재료는 감압 접착제에 대한 점점 더 까다로운 성능 요구를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0009] 폴리에스테르는 이산 및 다이올의 반응 생성물로서 형성될 수 있다. 예를 들어, 테레프탈산(이산)과 에틸렌 글리콜(다이올)을 반응시켜 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 형성할 수 있다. 더 일반적으로는, 하나 이상의 이산과 하나 이상의 다이올이 총 이산 및 총 다이올의 등몰 부분으로 반응되어 이산의 잔기 및 다이올의 잔기를 포함하는 폴리에스테르를 형성할 수 있다. 폴리에스테르의 성분들과 관련하여 사용될 때 용어 잔기는 상응하는 단량체의 반응으로부터 생성된 폴리에스테르 내의 모이어티(moiety)를 지칭한다. 일부 경우에, 상이한 단량체들은 폴리에스테르 내에 동일한 모이어티를 생성할 수 있고, 이러한 모이어티는 폴리에스테르 내에 모이어티로 생성되는 단량체들 중 임의의 것의 잔기로 지칭될 수 있다. 예를 들어, PET는 테레프탈산과 에틸렌 글리콜 사이의 에스테르화 반응에 의해 부산물로서 물과 함께 형성되거나 또는 다이메틸 테레프탈레이트와 에틸렌 글리콜 사이의 에스테르 교환 반응에 의해 부산물로서 메탄올과 함께 형성될 수 있다. 테레프탈산의 잔기 및 다이메틸 테레프탈레이트의 잔기는 동일한 모이어티이기 때문에, 이러한 모이어티는 폴리에스테르가 어떻게 형성되는지에 관계없이 테레프탈산의 잔기로서 또는 다이메틸 테레프탈레이트의 잔기로서 지칭될 수 있다.

[0010] 폴리에스테르는 사슬 연장제 또는 가교결합제로서 이작용성 또는 다작용성 아이소시아네이트를 이용함으로써 용액 상 반응에서 사슬-연장 또는 가교결합될 수 있다. 일부 경우에, 생성된 사슬-연장된 또는 가교결합된 폴리에스테르 조성물은 접착제로서 사용될 수 있지만, 그러한 접착제는 전형적으로 불량한 전단 강도를 나타낸다.

[0011] 용어 "접착제"는 2개의 피착물을 함께 접착시키는 데 유용한 중합체 또는 중합체 조성물을 지칭한다. 접착제의 예는 감압 접착제이다. 감압 접착제 조성물은 다음을 포함하는 특성을 보유하는 것으로 당업자에게 잘 알려져

있다: (1) 강력하면서 영구적인 접착성, (2) 감압 이하로 접착, (3) 피착물 상에서의 충분한 보유력 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거되기에 충분한 응집 강도. 감압 접착제로서 양호하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 접착성, 박리 접착력, 및 전단 보유력의 원하는 균형을 가져오는 데 필요한 접착 특성을 나타내도록 설계 및 제형화된 중합체이다. 특성들의 적절한 균형을 달성하는 것은 간단한 과정이 아니다.

[0012] 본 발명에 따르면, 접착제로서 개선된 성능을 제공하는 폴리에스테르, 및 폴리에스테르를 포함하는 조성물이 기재된다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 감압 접착제이다. 일부 실시 형태에서, 1 내지 60 중량%, 또는 1 내지 30 중량%, 또는 1 내지 15 중량%의 폴리에스테르 및 접착부여제를 포함하는 감압 접착제 조성물이 제공된다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 접착부여제를 포함하는 것에 대한 필요성 없이 충분한 접착 특성을 갖는다. 우수한 감압 접착 특성을 갖는 폴리에스테르, 또는 폴리에스테르를 포함하는 조성물은 전형적으로 낮은 유리 전이 온도(예를 들어, -10 °C 미만) 및 낮은 전단 또는 저장 모듈러스(예를 들어, 0.3 MPa 미만)를 갖는다. 본 발명의 폴리에스테르의 그러한 특성은 본 명세서의 어딘가 다른 곳에 추가로 기재되어 있다.

[0013] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 적어도 2개의 상이한 이산 잔기 및 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 2개의 상이한 이산 잔기는 적어도 2개의 이산 잔기의 총 몰수를 기준으로, 20 내지 80 몰%의 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기, 및 20 내지 80 몰%의 아디프산 또는 세바스산의 적어도 하나의 잔기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기는 아이소프탈산, 프탈산, 테레프탈산, 바이벤조산, 및 나프탈산 중 적어도 하나의 잔기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기는 적어도 2개의 다이올 잔기의 총 몰수를 기준으로, 적어도 5 몰%의 제1 다이올 잔기 및 적어도 5 몰%의 상이한 제2 다이올 잔기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기는 적어도 3개의 상이한 다이올 잔기를 포함하며, 적어도 3개의 상이한 다이올 잔기는 적어도 5 몲%의 제1 다이올 잔기, 적어도 5 몲%의 상이한 제2 다이올 잔기, 및 0.1 내지 10 몲%의 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르의 잔기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 다이올 잔기 각각은 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 또는 1,4-사이클로헥산다이메탄올의 잔기이다.

[0014] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 가교결합성 펜던트 기를 가짐으로써 가교결합성을 나타내는 하나 이상의 이산 잔기 또는 하나 이상의 다이올 잔기를 포함한다. 가교결합성 펜던트 기는 하나 이상의 반응성 불포화 탄소-탄소 결합, 예를 들어 알켄 또는 알킨을 포함할 수 있는데, 이들은 효율적인 라디칼-기반 부가 또는 전파 반응을 거칠 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가교결합성 펜던트 기는 말단 알켄, 치환된 알켄, 알케닐, 알릴옥시, 알킨, 사이클릭 알켄, (메트)아크릴레이트 또는 다른 반응성 기를 포함한다. 용어 (메트)아크릴레이트기는 아크릴레이트 기, 메타크릴레이트 기, 또는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 기의 조합을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 가교결합성 펜던트 기는 탄소-탄소 이중 결합(C=C)을 포함한다. 폴리에스테르는 화학 방사선(예를 들어, 자외 방사선 또는 전자빔 방사선)의 적용에 의해 가교결합성을 나타낼 수 있고/있거나 열의 적용에 의해 가교결합성을 나타낼 수 있다(열-유도 가교결합). 본 발명의 폴리에스테르는 다른 폴리에스테르 함유 접착제를 능가하는 이점을 제공한다. 예를 들어, 폴리에스테르는 고효율로 그리고 저분자량 단량체 첨가제 없이 가교결합될 수 있고/있거나, 폴리에스테르는 개선된 내화학성을 갖고/갖거나, 폴리에스테르는 개선된 내충격성을 갖는다.

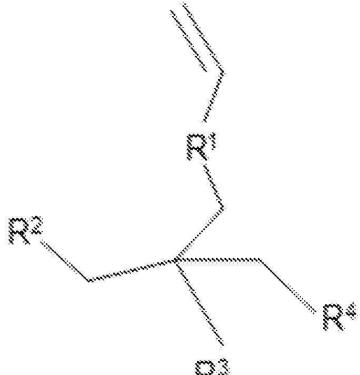
[0015] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르 내의 적어도 하나의 가교결합성 펜던트 기의 총수 대 폴리에스테르 내의 에스테르 기의 총수의 비가 0.0001 내지 0.5의 범위, 또는 0.001 내지 0.2의 범위, 또는 0.001 내지 0.1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르 내의 적어도 하나의 가교결합성 모이어티의 총수 대 에스테르 기의 총수의 비가 0.0001 내지 0.5의 범위, 또는 0.001 내지 0.2의 범위, 또는 0.001 내지 0.1의 범위이다.

[0016] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 적어도 하나의 이산, 가교결합성 펜던트 기를 함유하지 않는 적어도 하나의 다이올, 및 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적어도 하나의 단량체를 포함하는 전구체들을 반응시킴으로써 제조된다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 이산은 적어도 2개의 이산을 포함하고, 일부 실시 형태에서, 가교결합성 펜던트 기를 함유하지 않는 적어도 하나의 다이올은 적어도 2개의 다이올을 포함한다. 펜던트 기는 중합체의 골격 사슬에 부착된 측기(side group)를 지칭할 수 있다. 단량체는, 그것이 중합 시에 측기가 되는 기를 함유하는 경우, 펜던트 기를 함유한다고 할 수 있다. 적어도 하나의 단량체의 분자들의 수 대 적어도 하나의 이산의 분자들의 수와 적어도 하나의 다이올의 분자들의 수의 합계의 비가 0.0001 내지 0.5의 범위, 또는 0.001 내지 0.2의 범위, 또는 0.001 내지 0.1의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 이산의 분자들의 수 대 적어도 하나의 다이올의 분자들의 수의 비가 0.85 내지 1.15, 또는 0.9 내지 1.1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적어도 하나의 단량체는 알켄- 또는 알킨-함유 이산 또는 다이올 또는 다이에스테르일 수 있다. 본 발명의 폴리에스테르는 대안적으로 반응성 전구체들 중의 이산 대

신 다이에스테르를 사용함으로써 제조될 수 있음이 이해될 것이다.

[0017] 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 각각의 모이어티는 탄소-탄소 이중 결합을 포함할 수 있고, 일부 실시 형태에서는 하기 일반 화학식 1로 나타낼 수 있다:

[화학식 1]



[0019]

상기 식에서,

[0021] R^1 은 $-O-$, $-(CH_2)_n-$, $-C(=O)O-$, $-OCH_2O-$, $-OC(=O)-$, $-S-$, $-(C=O)-$, 또는 이들의 조합이고;

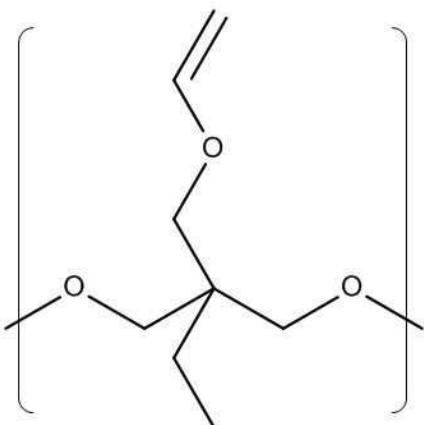
[0022] R^2 는 $-OH$, $-CO_2H$ 또는 $-R^{2'}-$ 이며, 여기서 $-R^{2'}-$ 는 $-O-$, $-C(=O)O-$, $-(CH_2)_n-$, $-(C=O)-$, $-S-$, 또는 이들의 조합이고;

[0023] R^3 은 $-H$, $-CH_3$, $-OH$, $-CH_2OH$, $-(CH_2)_mCH_3$, $-SO_3Na$, $-CO_2Na$, 또는 이들의 조합이고;

[0024] R^4 는 $-O-$, $-C(=O)O-$, $-(CH_2)p-$, $-(C=O)-$, $-S-$ 또는 이들의 조합이다.

[0025] 여기서, n , m 및 p 는 0보다 큰 정수이다. 예를 들어, n , m 및 p 는 각각 독립적으로 1 내지 100의 범위이거나, 독립적으로 1 내지 20의 범위이거나, 독립적으로 1 내지 18의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르의 말단 기가 모이어티를 포함할 수 있다(예를 들어, R^2 는 $-CO_2H$, 또는 $-OH$ 일 수 있다). 일부 실시 형태에서, 모이어티는 하기 화학식 2로 나타낼 수 있는 다이올 잔기이다:

[화학식 2]



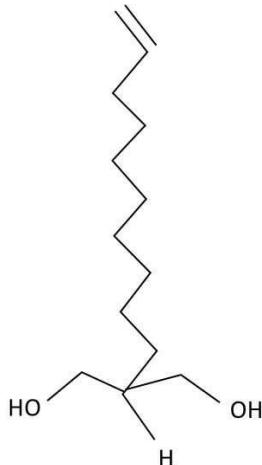
[0027]

[0028] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 적어도 하나의 이산, 가교결합성 펜던트 기를 함유하지 않는 적어도 하나의 다이올, 및 가교결합성 펜던트 기를 갖는 모이어티를 형성하는 단량체를 포함하는 전구체들을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 단량체는 상기 일반 화학식 1로 나타낸 모이어티를 제공하도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 단량체는 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르(TMPE)이며, 이는 화학식 2로

나타낸 모이어티를 형성할 수 있다. 다른 예시적인 실시 형태에서는, 화학식 3 내지 화학식 5 중 어느 하나로 나타낸 단량체가 선택될 수 있다.

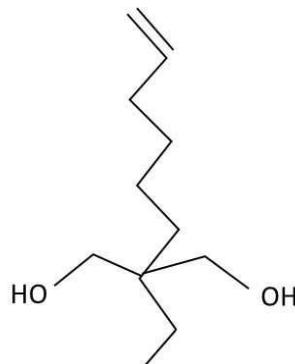
[0029]

[화학식 3]



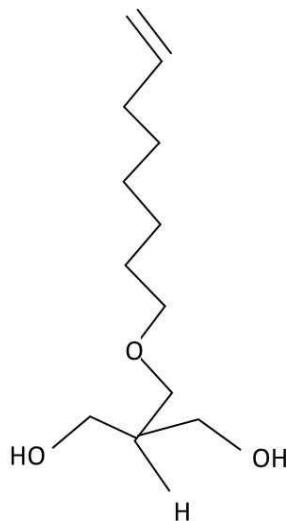
[0030]

[화학식 4]



[0032]

[화학식 5]



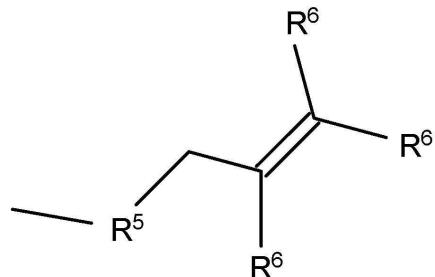
[0034]

화학식 3 내지 화학식 5로 나타낸 단량체는 다이올이다. 다른 실시 형태에서는, $-\text{OH}$ 기가 $-\text{CO}_2\text{H}$ 기(또는 대안적으로 에스테르 기)로 대체된 화학식 3 내지 화학식 5 중 어느 하나로 나타낸 단량체가 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 모이어티 생성 단량체의 펜던트 기는 적어도 3개의 작용기를 가지며, 이들 중 2개는 $-\text{OH}$ 또는 $-\text{CO}_2\text{H}$ 말단화된 것이고, 한편 세 번째 것은 $-\text{OH}$ 또는 $-\text{CO}_2\text{H}$ 어느 것도 아니다. 제3 펜던트 작용기는 $\text{C}=\text{C}$ 결합

으로 말단화될 수 있다. 다른 적합한 가능성이 화학식 1에 제공되어 있다. 가교결합성 펜던트 기에 대한 추가의 가능성이 화학식 6 내지 화학식 9에 제공되어 있으며, 여기서 R은 폴리에스테르의 골격의 성분을 나타내고; R⁵는 독립적으로 -CH₂- 또는 -O-이고; R⁶은 독립적으로 -CH₃ 또는 -H이고; R⁷은 -(CH₂)_m-이며, 여기서 m은 1 내지 4의 정수이다.

[0036]

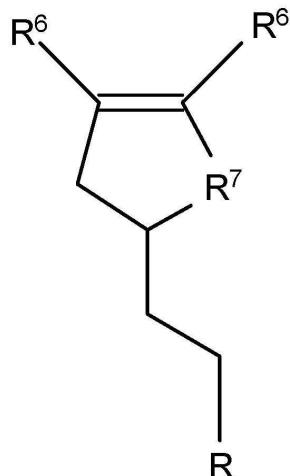
[화학식 6]



[0037]

[0038]

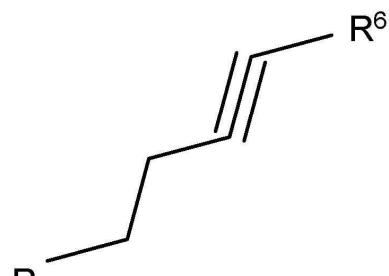
[화학식 7]



[0039]

[0040]

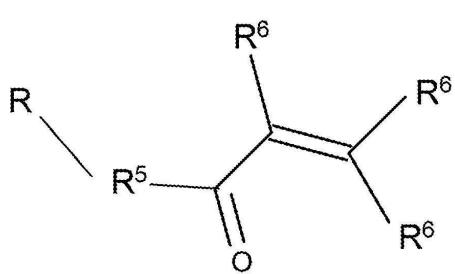
[화학식 8]



[0041]

[0042]

[화학식 9]



[0043]

[0044]

일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 적어도 하나의 산(예를 들어, 이산, 예컨대 다이카르복실산 또는 폴리산,

예컨대 폴리카르복실산), 적어도 하나의 알코올(예를 들어, 다이올 또는 폴리올), 및 적어도 하나의 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적어도 하나의 단량체를 포함하는 전구체들을 (예를 들어, 에스테르화 반응으로) 반응시킴으로써 형성된다. 적합한 산의 예에는 테레프탈산(예를 들어, 1,4-테레프탈산), 1,4-나프탈렌다이카르복실산, 아이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌다이카르복실산, 다이페닐다이카르복실산, 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산, 1,4-사이클로헥산다이카르복실산, 바이벤조산, 나프탈산, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0045] 적합한 알코올의 예에는 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 및 이들의 조합이 포함된다. 적어도 하나의 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적합한 단량체는 상기 일반 화학식 1로 나타낸 모이어티를 제공하도록 선택되는 것들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적어도 하나의 단량체는 하나 이상의 다이올 단량체, 하나 이상의 이산 단량체, 또는 다이올 및 이산 단량체의 조합일 수 있다.

[0046] 지정된 온도에서 지정된 시간 동안 화학물질에 노출될 때 용해되지 않고 접착된 기재로부터 탈착되지 않는 폴리에스테르가 내화학성으로 기재될 수 있다. 예를 들어, 폴리에스테르는 70°C에서 8시간 동안 올레산 또는 아이소프로필 알코올(IPA) 및 물의 70:30 중량비(IPA/H₂O) 혼합물 중에 잠길 때 접착력을 유지하고 용해되지 않을 수 있다.

[0047] 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산을 이용함으로써 단지 비방향족 이산만을 이용하는 것에 비하여 향상된 내화학성을 제공한다는 것이 확인되었다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 이산 잔기의 총 몰수를 기준으로, 20 내지 80 몰%, 또는 30 내지 70 몰%, 또는 40 내지 60 몰%, 또는 약 50 몰%의 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 또한 적어도 2개의 상이한 다이올, 또는 적어도 3개의 상이한 다이올의 잔기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 2개의 상이한 다이올, 또는 적어도 3개의 상이한 다이올은 본 명세서의 어딘가 다른 곳에 추가로 기재된 바와 같은 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적어도 하나의 다이올을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 폴리올 또는 폴리산의 잔기를 추가로 포함한다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 적어도 하나의 이산, 적어도 하나의 다이올, 및 선택적으로, 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적어도 하나의 단량체를 포함하는 전구체들을 반응시킴으로써 형성된다. 가교결합성 펜던트 기를 함유하는 적어도 하나의 단량체에서의 단량체들은, 예를 들어 다이올 또는 이산일 수 있거나, 또는 다른 적합한 단량체일 수 있다. 다이올과 이산과 펜던트 기를 함유하는 단량체 사이의 반응은 테트라부틸 티타네이트, 코발트 아세테이트, 아연 아세테이트, 안티몬 트라이아세테이트, 및/또는 다른 금속 아세테이트에 의해 촉매될 수 있다. 안정화제, 예컨대 트라이에틸 포스포노아세테이트가 반응 후에 촉매를 안정화하기 위하여 포함될 수 있다. 분지제, 예컨대 트라이메틸을 프로판이 또한 반응에 사용될 수 있다.

[0049] 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 조성물은, 폴리에스테르를 가교결합시키지 않고서, 접착제일 수 있고, 감압 접착제일 수 있다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 접착제의 특성(예를 들어, 모듈러스, 접합 강도 등)은 폴리에스테르를 가교결합(경화)시킴으로써 개선될 수 있는데, 이때 가교결합은, 예를 들어 화학 방사선을 적용함으로써 행해질 수 있다. 접착제는 가소제의 첨가 없이 적절한 접착 특성을 가질 수 있지만, 가소제가 선택적으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물은 99 내지 40 중량%의 폴리에스테르를 포함하고, 1 내지 60 중량%의 접착부여제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물은 폴리에스테르 및 접착부여제에 더하여 다른 첨가제 또는 구성 성분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 접착부여제는 10 내지 60 중량%, 또는 20 내지 50 중량%로 포함된다. 일부 실시 형태에서, 접착부여제는 1 내지 30 중량%, 또는 1 내지 15 중량%로 포함된다. 접착부여제는 접착제의 점착점(tack) 또는 점성(stickiness)을 증가시키기 위한 임의의 적합한 화합물 또는 화합물들일 수 있다. 적합한 접착부여제는 C5 탄화수소, C9 탄화수소, 지방족 수지, 방향족 수지, 테르펜, 테르페노이드, 테르펜 폐놀성 수지, 로진, 로진 에스테르, 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 접착부여제는, 연화점이 140 °C이고 독일 소재의 아라카와 유럽 게엠베하(Arakawa Europe GmbH)로부터 입수 가능한 아르콘(ARKON) P140, 연화점이 150 °C이고 일본 소재의 야스하라 케미칼 컴퍼니(Yasuhara Chemical Co.)로부터 입수 가능한 클리어론(CLEARON) P150, 및 연화점이 160 °C이고 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Company)로부터 입수 가능한 엔텍스(ENDEX) 160을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 접착부여제는 테르펜 폐놀 수지, 예컨대 연화점이 155 °C이고 미국 뉴욕주 스키넥터디 소재의 에스아이 그룹 인크.(SI Group Inc.)로부터 입수 가능한 SP-560이다. 일부 실시 형태에서, 접착부여제는 연화점이 140 °C 이상

이다. 일부 실시 형태에서, 접착부여제는 연화점이 적어도 140 °C 및 190 °C 미만, 또는 180 °C 미만이다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 결정된 유리 전이 온도(Tg)가 0 °C 미만, 또는 -10 °C 미만, 또는 -20 °C 미만, 또는 -30 °C 미만이다. 일부 실시 형태에서, 유리 전이 온도는 -60 °C 내지 -10 °C의 범위, 또는 -50 °C 내지 -10 °C의 범위이다.

[0051] 일부 실시 형태에서, 경화(가교결합) 전의 폴리에스테르는 1 Hz 및 23 °C에서의 전단 모듈러스가 1 MPa 미만, 또는 0.5 MPa 미만, 또는 0.3 MPa 미만, 또는 0.2 MPa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 전단 모듈러스는 0.001 MPa 내지 1 MPa의 범위이다. 전단 모듈러스는 복소 전단 모듈러스의 실수 부분을 지칭하는데, 이는 달리 명시되지 않는 한 동적 기계 분석(DMA)에 기초하여 G'(G 프라임)으로 표기될 수 있다. $\tan \delta$ 값이 또한 DMA에 의해 결정될 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 명시된 $\tan \delta$ 값은 DMA에 의해 결정된 $\tan \delta$ 값을 지칭한다.

[0052] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 중량 평균 분자량(M_w)이 40 내지 4000 kg/mol의 범위, 또는 100 내지 1000 kg/mol의 범위, 또는 200 kg/mol 내지 500 kg/mol의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 중량 평균 분자량은 적어도 60 kg/mol, 또는 적어도 100 kg/mol, 또는 적어도 200 kg/mol이다. 중량 평균 분자량(M_w)은 달리 명시되지 않는 한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 결정된 M_w 값을 지칭한다. 수평균 분자량(M_n)이 또한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 결정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 다분산 지수(M_w/M_n)가 3 내지 60의 범위, 또는 3 내지 30의 범위, 또는 3 내지 20의 범위이다.

[0053] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리에스테르는 고유 점도가 0.8 내지 2 dL/g의 범위 또는 1.0 내지 1.6 dL/g의 범위이다. 중합체의 고유 점도는 용매 중의 중합체의 용액의 점도와 중합체를 함유하지 않는 용매의 점도의 차이를 작은 농도의 한계에서 중합체의 농도와 중합체를 함유하지 않는 용매의 점도의 곱으로 나눈 값을 지칭한다. 달리 명시되지 않는 한, 폴리에스테르의 고유 점도를 결정하는 데 사용되는 용매는 페놀/o-다이클로펜젠의 60/40 중량% 혼합물이고, 고유 점도는 우벨로데(Ubbelohde) 모세관 점도계를 사용하여 23°C에서 결정된다.

[0054] 폴리에스테르의 결정성(crystallinity)은 시차 주사 열량측정법(DSC)을 사용하여 결정된 용융열(ΔH_m)로부터 결정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 20 J/g 미만, 또는 10 J/g 미만, 또는 5 J/g 미만, 또는 1 J/g 미만, 또는 실질적으로 제로인 용융 흡열에 상응하는 결정성을 갖는다. 결정성은, 용융 흡열의 통계학적으로 의미있는 비-제로 값을 표준 DSC 기법을 사용하여 측정할 수 없다면 실질적으로 제로라 할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 결정화되지 않을 것이며, 이에 따라 폴리에스테르는 융점을 갖지 않는다.

[0055] 일부 실시 형태에서, 경화(예를 들어, 화학 방사선의 적용을 통한 가교결합) 후의 폴리에스테르는 1 Hz 및 23 °C에서의 전단 모듈러스가 300,000 Pa 미만, 또는 200,000 Pa 미만이다. 일부 실시 형태에서, 경화 후의 폴리에스테르는 1 Hz 및 23 °C에서의 전단 모듈러스가 0.001 MPa 내지 1 MPa의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 경화 후의 폴리에스테르는 1 Hz 및 70 °C에서의 전단 모듈러스가 적어도 20,000 Pa이다. 일부 실시 형태에서, 경화 후의 폴리에스테르는 1 Hz 및 100 °C에서의 전단 모듈러스가 적어도 10,000 Pa이다. 일부 실시 형태에서, 경화 후의 폴리에스테르는 1 Hz 및 130 °C에서의 전단 모듈러스가 적어도 10,000 Pa이다.

[0056] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 경화 후 23 °C에서 DMA에 의해 결정된 바와 같은 $\tan \delta$ 가 0.7 미만이다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 DMA에 기초하여, 경화 후 70 °C에서의 $\tan \delta$ 가 0.8 미만이다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 DMA에 기초하여, 경화 후 100 °C에서의 $\tan \delta$ 가 0.8 미만이다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 DMA에 기초하여, 경화 후 130 °C에서의 $\tan \delta$ 가 0.8 미만이다.

[0057] 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 우수한 내충격성 또는 내낙하성을 갖는 감압 접착제이다. 내충격성 또는 내낙하성은 반복된 충격이 가해질 때 2개의 피착물들 사이에 접착력을 유지하는 폴리에스테르의 능력을 지칭한다. 예를 들어, 폴리에스테르 감압 접착제를 사용하여 알루미늄 플레이트와 폴리카르보네이트 플레이트를 함께 라미네이팅하고, 이 라미네이트를 최대 30회 반복해서 낙하할 수 있는데, 이때 각각의 낙하는, 예를 들어 1 미터, 이어서 1.2 미터, 그리고 이어서 2.0 미터로부터 수행된다. 내낙하성은 플레이트들의 탈층 없이 수행되는 낙하의 횟수에 의해 특성화될 수 있다.

[0058] 가교결합 밀도는 가교결합도(degree of crosslinking)의 지표로서 겔 함량을 사용함으로써 특성화될 수 있다. 폴리에스테르의 유리 전이 온도가 -50 °C 내지 -10 °C의 범위이고/이거나 그의 가교결합 밀도가 겔-퍼센트 시험에 의해 결정될 때 35% 미만인 경우 내낙하성이 향상되는 것으로 확인되었다. 예를 들어, 전술된 낙하 시험에서, 라미네이트는, 일부 실시 형태에서, 적어도 40회, 적어도 60회, 적어도 85회, 또는 적어도 90회의 그러한

낙하를 견딜 수 있다. 젤-퍼센트 시험은 ASTM D 3616-95 시험 표준에서 명시된 바와 같이 가교결합 밀도를 결정하는 데 사용될 수 있다. 간단히 요약하면, 젤%는 샘플에 대해 테트라하이드로푸란 중에서의 추출을 수행하고, 추출 동안의 중량 손실을 결정하고, 추출물%를 계산하고, 하기로부터 젤%를 계산함으로써 결정된다.

$$\text{추출물\%} = \frac{\text{추출 동안의 중량 손실}}{\text{원래 시편의 중량}} \times 100$$

$$\text{젤\%} = 100 - \text{추출물\%}$$

[0059]

[0060] 달리 명시된 경우를 제외하고는, 본 발명의 폴리에스테르의 가교결합 밀도는 ASTM D 3616-95 시험 표준에 따라 결정된 젤%를 지칭한다.

[0061]

일부 실시 형태에서, 폴리에스테르 감압 접착제는 내낙하성 및 내화학성 둘 모두일 것이 요구될 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 폴리에스테르는 유리 전이 온도가 -50°C 내지 -10°C 의 범위이고, 가교결합 밀도가 젤-퍼센트 시험에 의해 결정될 때 35% 미만일 수 있고, 적어도 2개의 이산 잔기의 총 몰수를 기준으로, 20 내지 80 몰%의 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기를 포함할 수 있다. 일부 응용에서는, 내화학성이 내낙하성 보다 더 중요할 수 있다. 그러한 응용에서는, 가교결합 밀도가 35% 초과일 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르는 가교결합 밀도가 젤-퍼센트 시험에 의해 결정될 때 20 내지 60%이다.

[0062]

일부 실시 형태에서, 기재 상에 배치된 폴리에스테르, 또는 폴리에스테르를 포함하는 접착제 조성물을 포함하는 테이프가 제공된다.

[0063]

도 1은 기재(120) 상에 배치된 접착제(110)를 포함하는 테이프(100)의 개략 단면도이다. 접착제(110)는 본 명세서에 기재된 폴리에스테르 접착제 또는 폴리에스테르 접착제 조성물 중 임의의 것일 수 있다. 기재(120)는 테이프에서 종래에 사용되는 임의의 기재(예를 들어, PET)일 수 있다. 대안적으로, 기재(120)는 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기를 포함하는 폴리에스테르일 수 있다. 예를 들어, 테레프탈산과 에틸렌 글리콜의 반응으로부터 PET를 형성하는 대신에, 테레프탈산의 일부분을 아이소프탈산, 또는 다른 방향족 다이카르복실산(들)으로 대체하여 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기를 포함하는 폴리에스테르를 생성할 수 있다.

[0064]

도 2는 제1 층(210), 제2 층(220) 및 제3 층(230)을 포함하는 테이프(200)의 개략도이다. 제1 층(210)은 제2 층(220)의 제1 주 표면(222) 상에 직접 배치되고, 제3 층(230)은 제2 층(220)의 제1 주 표면의 반대편에 있는 제2 층(230)의 제2 주 표면(224) 상에 직접 배치된다. 제1 및 제3 층(210, 230)은 각각 본 발명의 폴리에스테르 또는 본 발명의 폴리에스테르를 포함하는 감압 접착제 조성물을 포함한다. 제2 층(220)은 테이프에서 종래에 사용되는 임의의 기재일 수 있거나, 또는 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기를 포함하는 폴리에스테르일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 층(220)이 발포되고 복수의 셀(228)들을 포함하고, 이들 셀은, 예를 들어 공기 또는 질소 또는 불활성 가스로 충전될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 발포된 층은 제2 층(120)을 형성하는 데 사용되는 조성물 중에 발포제(foaming agent)를 포함함으로써 제조된다. 발포제는 계면활성제, 화학발포제, 팽창제(blowing agent) 또는 층 내에 가스를 형성할 수 있는 임의의 작용제 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 발포제는 0.5 내지 6.0 중량%로 조성물 내에 포함된다. 적합한 발포제는 아조다이카르본아미드, 중탄산나트륨, 시트르산, 및 미국 뉴저지주 락어웨이 소재의 폴리필 코포레이션(Polyfil Corporation)으로부터 입수가능한 에코셀(ECOCCELL)-P를 포함한다. 대안적인 실시 형태에서, 발포된 층(220) 내의 복수의 셀(228)들은 압출된 조성물 내로의 가스의 직접 주입에 의해 형성되어, 발포된 층(220)을 형성한다. 발포된 층은 테이프 내에 포함되어 테이프를 포함하는 물품에서 감쇠 효과(예를 들어, 진동 감쇠)를 제공할 수 있다.

[0065]

테이프들 중 어느 것(100 또는 200)도 테이프의 층들의 공압출에 의해 제조될 수 있다. 테이프들 중 어느 것(100 또는 200)에도 접착제 층(들)에 인접하여 이형 층이 제공될 수 있다.

[0066]

본 발명의 테이프의 박리 강도는 표준 박리 시험 규격, 예컨대 D3330/D3330M-04(2010)의 것을 사용하여 시험될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 테이프(100) 또는 테이프(200)의 박리 강도는 스테인리스 강 기재로부터 300 mm/min의 박리 속도로 180도 박리로 시험될 때 적어도 300 g/cm, 또는 적어도 1000 g/cm, 또는 적어도 2000 g/cm, 또는 300 g/cm 내지 10000 g/cm의 범위이다.

[0067]

본 발명의 폴리에스테르에 관련된 내화학성 폴리에스테르 감압 접착제는 본 출원과 동일자로 출원된 발명의 명칭이 "CHEMICAL-RESISTANT POLYESTER PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE"인 공계류 중인 미국 가출원(대리인 문서 번

호 78453US002)에 기재되어 있으며, 이로써 그것이 본 발명과 모순되지 않는 한에 있어서 본 명세서에 참고로 포함된다. 관련된 폴리에스테르는 2015년 8월 18일에 출원된 미국 특허 출원 제62/206618호(리우(Liu) 등)에 기재되어 있으며, 이는 이로써 그것이 본 발명과 모순되지 않는 한에 있어서 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0068] 실시예

[0069] 시험 방법

[0070] 시차 주사 열량측정법(DSC)

[0071] 시차 주사 열량측정계(DSC) 모델 Q-1000(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)로부터 구매가능함)을 사용하여 유리 전이 온도(T_g) 및 결정 용융 엔탈피(ΔH_m)를 측정하였다. 가열 속도는 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다.

[0072] 동적 기계 분석(DMA)

[0073] 저장 모듈러스는, $G'(G$ 프라임)으로 표기되는, 복소 전단 모듈러스의 실수부를 나타내고, 동적 기계 분석(DMA) 시험기 모델 G2 ARES(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠로부터 구매가능함)를 사용하여 측정하였다. 시험은 1 Hz 및 23°C 에서 수행하였다.

[0074] 박리 접착 강도

[0075] 제조된 접착제 테이프 각각으로부터 치수가 $12.7 \text{ mm} \times 127 \text{ mm}$ 인 시험 스트립들을 가늘게 자름으로써 시편들을 제조하였다. 각각의 실시예에 대하여 2개의 반복 시편을 제조하였다. 시험 스트립의 노출된 접착 표면을, 5.1 cm 폭 $\times 12.7 \text{ cm}$ 길이 $\times 0.12 \text{ cm}$ 두께인 것으로 측정되는 광휘 어닐링 마감(bright annealed finish)을 갖는 타입 304 스테인리스 강(SS) 플레이트(미국 오하이오주 페어필드 소재의 켐인스트루먼츠, 인코포레이티드(ChemInstruments, Incorporated))의 길이를 따라 접착하였다. 시험 스트립을 2.0 kg 고무 롤러를 사용하여 5회 눌렀다. 테이프를 적용하기 전에, 이 플레이트를 티슈 페이퍼(tissue paper)(미국 텍사스주 어빙 소재의 킴벌리-클락 코포레이션(Kimberly-Clark Corporation)으로부터 입수가능한 상표명 킴와이프(KIMWIPE))를 사용하여 아세톤으로 1회 닦고, 이어서 헵탄으로 3회 닦아서 세정하였다. 실온(RT)에서 50% 상대 습도(RH)에서 72시간 동안 컨디셔닝한 후, 시험 시편을 하단 클램프에 고정시키고 미부(tail)를 상단 클램프에 고정시킨 상태에서 180° 의 각도에서 300 mm/min 의 크로스헤드 속도를 사용하여, 1000 N 로드 셀(load cell)이 구비된 MTS 인사이트(MTS INSIGHT) 인장 시험기(미국 미네소타주 애덴 프레리 소재의 앰티에스 시스템즈, 코포레이션(MTS Systems, Corporation))를 사용하여 박리 접착 강도를 평가하였다. 2개의 시험 시편의 평균 박리 접착 강도를 g/cm 단위로 기록하였다.

[0076] 낙하 시험

[0077] 낙하 시험기(DROP TESTER)(일본 코베 소재의 신에이 테크놀로지 컴퍼니, 리미티드)를 사용하였다. 하나의 기재는 알루미늄 플레이트($1.6 \times 102 \times 152 \text{ mm}$)이고, 하나의 기재는 폴리카르보네이트 패널($3.2 \times 74 \times 96 \text{ mm}$)이었다. 이들을, 시험하고자 하는 접착제 조성물의 2 mm 폭의 스트립으로 제조된 직사각형 프레임을 사용하여 서로 접합하였다. 접착제 프레임 치수는 $50 \times 70 \text{ mm}$ 였다. 절차: 1) 알루미늄 플레이트를 아이소프로필 알코올(IPA)을 3회 닦아서 세정하였다. 2) 폴리카르보네이트 패널을 IPA를 3회 닦아서 세정하였다. 3) 알루미늄/접착제/폴리카르보네이트 조립체를 10초 동안 70 lb (케이지 압력)로 함께 가압하고, 이어서 시험 전에 실온에서 24시간 동안 체류되게 하였다. 이어서, 제조된 패널을, 그 조립체가 부서질(파괴) 때까지 3개의 상이한 높이에서 낙하시켰다. 결과를 하기의 3개의 상이한 높이로부터의 낙하 횟수로 기록하였다: 1.0 미터(최대 30회 낙하), 이어서 1.2 미터(최대 30회 낙하), 그리고 이어서 2.0 미터(최대 30회 낙하). 모든 3개의 높이로부터의 총 낙하 횟수의 합계를 접착제의 내충격성을 특성화하는 데 사용하였다. 40회 초과의 총 낙하 횟수는 우수한 내충격성이 것으로 여겨진다. 20회 미만의 총 낙하 횟수는 내충격성이 불량한 것으로 여겨진다. 총 낙하 횟수가 20 내지 40회 낙하인 경우 양호한 내충격성이 것으로 여겨진다.

[0078] 고유 점도(IV) 시험

[0079] 23°C 에서 60/40 중량% 페놀/o-다이클로로벤젠 중에서 폴리에스테르의 고유 점도(IV)를 측정하였다.

[0080] 분자량 시험

[0081] 표준물로서의 폴리스티렌 및 용매로서의 테트라하이드로포란(THF)과 함께 표준 GPC 유닛을 사용하여 중량 평균 분자량(M_w)을 결정하였다.

[0082] 겔 분율 시험(ASTM D 3616-95에 따라 시험됨):

[0083] 대략 0.08 g의 접착 테이프를 함유하는 시험 시편을 테이프로부터 잘라내어 대략 5 cm × 10 cm인 것으로 측정되는 120 메시 스테인리스 강 배스켓 내에 넣었다. 내용물은 0.1 mg 이내인 것으로 청량되었으며, 이것을 시편을 덮기에 충분한 양의 테트라하이드로푸란이 담긴 금속 팬 내에 침지하였다. 24 내지 48시간 동안 추출 후에, (남아 있는 시편이 들어 있는) 파우치를 꺼내어 진공 하에 두어서 잔류 용매를 제거하였다. 파우치를 청량하고, 겔 함량을 하기에 의해 결정하였다:

$$\text{겔 함량\%} = \left(1 - \frac{\text{추출 동안의 중량 손실}}{\text{원래 시편의 중량}} \right) \times 100\%$$

[0084]

[0085] 적어도 2개의 시편을 겔 함량에 대해 측정하였으며, 기록된 값은 적어도 2개의 시편의 평균을 나타낸다.

원료

[0087]

폴리에스테르 합성에 사용된 재료는 표 1에 나타나 있다. 이들 모두는 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치 코포레이션(Sigma Aldrich Corp.)으로부터 입수 가능하다.

[0088]

[표 1]

실시예에 사용된 재료

약어	재료
TereAc	테레프탈산, CAS# 100-21-0
IsoAc	아이소프탈산, CAS# 121-91-5
AdAc	아디프산, CAS# 124-04-9
SebAc	세바스산, CAS# 111-20-6
EG	에틸렌 글리콜, CAS# 107-21-1
HD	1,6-헥산다이올, CAS# 629-11-8
NPG	네오펜틸 글리콜, CAS# 126-30-
CHDM	1,4-사이클로헥산 다이메탄올, CAS# 105-08-8
TMP	트라이메틸올프로판, CAS# 77-99-6
TMPME	트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르, CAS# 682-11-1

[0089]

실시예 1

[0091]

이 폴리에스테르 조성물은 하기의 원료 장입물을 갖는 8000 cc 반응기 내에서 합성하였다: 에틸렌 글리콜(총 다이올의 6 몰부), 1,6-헥산다이올(총 다이올의 90 몰부), 트라이메틸올프로판(총 다이올의 3 몰부), 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르(총 다이올의 1 몰부), 세바스산(총 산의 30 몰부), 아이소프탈산(총 산의 70 몰부), 테트라부틸 티타네이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm), 및 트라이에틸포스포노아세테이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm). 혼합물을 2 기압(270 kPa)의 압력에서 248°C의 온도로 가열하였으며, 혼합물을 물 부산물을 제거하면서 반응되게 하였다. 반응을 완료하고 물을 제거한 후, 271°C로 가열하면서 압력을 0.5 내지 5 mmHg 범위로 감소시켰다. 점성 성질을 갖는 중합체가 생성될 때까지, 축합 부산물을 연속해서 제거하였다. GPC에 의해 결정된, 생성된 폴리에스테르의 Mw는 309 kg/mol이었다. 결정된 중합체의 IV는 1.4였다. DSC에 의해 결정된 Tg는 -21°C였다.

[0092]

실시예 2

[0093]

이 폴리에스테르 조성물은 하기의 원료 장입물을 갖는 8000 cc 반응기 내에서 합성하였다: 에틸렌 글리콜(총 다이올의 7 몰부), 1,6-헥산다이올(총 다이올의 60 몰부), 1,4-사이클로헥산 다이메탄올(총 다이올의 30 몰부), 트라이메틸올프로판(총 다이올의 1 몰부), 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르(총 다이올의 2 몰부), 세바스산(총 산의 50 몰부), 아이소프탈산(총 산의 50 몰부), 테트라부틸 티타네이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm), 및 트라이에틸포스포노아세테이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm). 혼합물을 2 기압(270 kPa)의 압력에서 248°C의 온도로 가열하였으며, 혼합물을 물 부산물을 제거하면서 반응되게 하였다. 반응을 완료하고 물을 제거한 후, 271°C로 가열하면서 압력을 0.5 내지 5 mmHg 범위로 감소시켰다. 점성 성질을 갖는 중합체가 생성될 때까지, 축합 부산물을 연속해서 제거하였다.

[0094] GPC에 의해 결정된, 생성된 폴리에스테르의 M_w는 167 kg/mol이었다. 결정된 중합체의 IV는 1.2였다. DSC에 의해 결정된 T_g는 -26°C였다. DMA에 의해 결정된 저장 모듈러스(G')는 23°C에서 0.26 MPa이었다.

실시예 3

[0096] 이 폴리에스테르 조성물은 하기의 원료 장입물을 갖는 8000 cc 반응기 내에서 합성하였다: 에틸렌 글리콜(총 다이올의 22 몰부), 1,6-헥산다이올(총 다이올의 25 몰부), 네오펜틸 글리콜(총 다이올의 25 몰부), 1,4-사이클로헥산 디아이메탄올(총 다이올의 25 몰부), 트라이메틸올프로판(총 다이올의 1 몰부), 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르(총 다이올의 2 몰부), 세바스산(총 산의 70 몰부), 아이소프탈산(총 산의 30 몰부), 테트라부틸 티타네이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm), 및 트라이에틸포스포노아세테이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm). 혼합물을 2 기압(270 kPa)의 압력에서 248°C의 온도로 가열하였으며, 혼합물을 물 부산물을 제거하면서 반응되게 하였다. 반응을 완료하고 물을 제거한 후, 271°C로 가열하면서 압력을 0.5 내지 5 mmHg 범위로 감소시켰다. 점성 성질을 갖는 중합체가 생성될 때까지, 축합 부산물을 연속해서 제거하였다.

[0097] GPC에 의해 결정된, 생성된 폴리에스테르의 M_w는 224 kg/mol이었다. 결정된 중합체의 IV는 1.2였다. DSC에 의해 결정된 T_g는 -39°C였다.

실시예 4

[0099] 이 폴리에스테르 조성물은 하기의 원료 장입물을 갖는 8000 cc 반응기 내에서 합성하였다: 에틸렌 글리콜(총 다이올의 1 몰부), 1,6-헥산다이올(총 다이올의 28 몰부), 네오펜틸 글리콜(총 다이올의 34 몰부), 1,4-사이클로헥산 디아이메탄올(총 다이올의 34 몰부), 트라이메틸올프로판(총 다이올의 1 몰부), 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르(총 다이올의 2 몰부), 세바스산(총 산의 50 몰부), 아이소프탈산(총 산의 50 몰부), 테트라부틸 티타네이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm), 및 트라이에틸포스포노아세테이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm). 혼합물을 2 기압(270 kPa)의 압력에서 248°C의 온도로 가열하였으며, 혼합물을 물 부산물을 제거하면서 반응되게 하였다. 반응을 완료하고 물을 제거한 후, 271°C로 가열하면서 압력을 0.5 내지 5 mmHg 범위로 감소시켰다. 점성 성질을 갖는 중합체가 생성될 때까지, 축합 부산물을 연속해서 제거하였다.

[0100] GPC에 의해 결정된, 생성된 폴리에스테르의 M_w는 216 kg/mol이었다. 결정된 중합체의 IV는 1.2였다. DSC에 의해 결정된 T_g는 -16°C였다. DMA에 의해 결정된 저장 모듈러스(G')는 23°C에서 0.47 MPa이었다.

[0101] 실시예 1 내지 실시예 4의 폴리에스테르의 조성물은 표 2에 요약되어 있고, 실시예 1 내지 실시예 4의 폴리에스테르의 접착 특성은 표 3에 요약되어 있다.

[0102] [표 2]

실시예 1 내지 실시예 4의 폴리에스테르 조성물

예	IsoAc	SebAc	EG	HD	NPG	CHDM	TMP	TMPME
Ex. 1	70.0	30.0	6.0	90.0			3.0	1.0
Ex. 2	50.0	50.0	7.0	60.0		30.0	1.0	2.0
Ex. 3	30.0	70.0	22.0	25.0	25.0	25.0	1.0	2.0
Ex. 4	50.0	50.0	1.0	28.0	34.0	34.0	1.0	2.0

[0103] [표 3]

실시예 1 내지 실시예 4의 폴리에스테르 접착 특성

예	T _g (°C)	M _w (g/mol)	IV (dL/g)	23°C에서의 G' (MPa)
Ex. 1	-21	309K	1.4	해당 없음
Ex. 2	-26	167K	1.2	0.26
Ex. 3	-39	224K	1.2	해당 없음
Ex. 4	-16	216K	1.2	0.47

[0106] 비교예 CE 1

- [0107] 실시예 1의 폴리에스테르를 접착부여제, 빈솔 에스테르 겸(VINSOL ESTER GUM) ("VEG") (미국 조지아주 브룬스윅 소재의 피노바, 인크.(Pinova, Inc.))과 함께, 70 중량%/30 중량%(폴리에스테르/VEG)의 조성비로, 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 200 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프는 유리 전이 온도가 8°C였다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 1회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 불량한 것으로 여겨진다.
- [0108] 비교예 CE 2
- [0109] 실시예 2의 폴리에스테르를 접착부여제, 빈솔 에스테르 겸("VEG")과 함께, 80 중량%/20 중량%(폴리에스테르/VEG)의 조성비로, 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 200 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프는 유리 전이 온도가 -8°C였다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 12회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 불량한 것으로 여겨진다.
- [0110] 실시예 5
- [0111] 실시예 2의 폴리에스테르를 접착부여제, 포랄(FORAL) 3085(미국 조지아주 브룬스윅 소재의 피노바, 인크.)와 함께, 80 중량%/20 중량%(폴리에스테르/포랄 3085)의 조성비로, 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 200 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프는 유리 전이 온도가 -14°C였다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 90회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.
- [0112] 실시예 6
- [0113] 실시예 3의 폴리에스테르를 접착부여제, 빈솔 에스테르 겸("VEG")과 함께, 80 중량%/20 중량%(폴리에스테르/VEG)의 조성비로, 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 200 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프는 유리 전이 온도가 -16°C였다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 90회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.
- [0114] 실시예 7
- [0115] 실시예 2의 폴리에스테르를 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 200 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프는 유리 전이 온도가 -26°C였다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 90회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.
- [0116] 실시예 8
- [0117] 실시예 3의 폴리에스테르를 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 200 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프는 유리 전이 온도가 -39°C였다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 90회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.
- [0118] 비교예 1 및 비교예 2와 실시예 5 내지 실시예 8의 낙하 시험 성능이 표 4에 비교되어 있다.

[0119]

[표 4]

CE1, CE2, 및 실시예 5 내지 실시예 8 의 낙하 시험 성능의 비교

예	두께 (마이크로 미터)	접착부여제	PSA Tg (°C)	낙하 횟수 (1.0/1.2/2.0 미터)	파괴까지의 총 낙하 횟수
C. Ex. 1	200	VEG 30%	8	1/0/0	1(불량)
C. Ex. 2	200	VEG 20%	-8	12/0/0	12(불량)
Ex. 5	200	포랄 3085 20%	-14	30/30/30	90(우수)
Ex. 6	200	VEG 20%	-16	30/30/30	90(우수)
Ex. 7	200	없음	-26	30/30/30	90(우수)
Ex. 8	200	없음	-39	30/30/30	90(우수)

[0120]

실시예 9. 0% 젤을 갖는 테이프

[0121]

실시예 4의 폴리에스테르를 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 100 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프는 유리 전이 온도가 -16°C였다. 생성된 테이프를 젤%에 대해 시험하였으며, 이는 0% 젤 잔류물을 갖는 것으로 결정되었다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 70회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.

[0122]

실시예 10. 8% 젤을 갖는 테이프

[0123]

실시예 4의 폴리에스테르를 광개시제, 이르가큐어(IRGACURE) 651(미국 노스 캐롤라이나주 샬롯 소재의 바스프 노스 아메리카(BASF North America))과 함께, 99.5 중량%/0.5 중량%(폴리에스테르/이르가큐어 651)의 조성비로, 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 100 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프를 퓨전(FUSION) UV D 전구 램프(미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 퓨전 유브이, 인크.(Heraeus Noblelight Fusion UV, Inc.))를 사용하여 2000 mJ/cm²로 경화시켰다. 생성된 테이프를 젤%에 대해 시험하였으며, 이는 8% 젤 잔류물을 갖는 것으로 결정되었다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 66회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.

[0124]

실시예 11. 15% 젤을 갖는 테이프

[0125]

실시예 4의 폴리에스테르를 광개시제, 이르가큐어 651과 함께, 99.2 중량%/0.8 중량%(폴리에스테르/이르가큐어 651)의 조성비로, 이축 압출기에서 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 100 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 생성된 감압 테이프를 퓨전 UV D 전구 램프를 사용하여 2000 mJ/cm²로 경화시켰다. 생성된 테이프를 젤%에 대해 시험하였으며, 이는 15% 젤 잔류물을 갖는 것으로 결정되었다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 70회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.

[0126]

실시예 12. 23% 젤을 갖는 테이프

[0127]

실시예 9의 폴리에스테르 접착 테이프에 200 KV 및 3 Mrad의 총 선량의 전자빔 방사선을 가하였다. 생성된 테이프를 젤%에 대해 시험하였으며, 이는 23% 젤 잔류물을 갖는 것으로 결정되었다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 52회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.

[0128]

실시예 13. 30% 젤을 갖는 테이프

[0129]

실시예 9의 폴리에스테르 접착 테이프에 200 KV 및 6 Mrad의 총 선량의 전자빔 방사선을 가하였다. 생성된 테이프를 젤%에 대해 시험하였으며, 이는 30% 젤 잔류물을 갖는 것으로 결정되었다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 44회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 우수한 것으로 여겨진다.

수한 것으로 여겨진다.

[0131] **비교예 CE 3 39% 젤을 갖는 테이프**

[0132] 실시예 9의 폴리에스테르 접착 테이프에 200 KV 및 9 Mrad의 총 선량의 전자빔 방사선을 가하였다. 생성된 테이프를 젤%에 대해 시험하였으며, 이는 39% 젤 잔류물을 갖는 것으로 결정되었다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 3회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 불량한 것으로 여겨진다.

[0133] **비교예 CE 4 45% 젤을 갖는 테이프**

[0134] 실시예 9의 폴리에스테르 접착 테이프에 200 KV 및 12 Mrad의 총 선량의 전자빔 방사선을 가하였다. 생성된 테이프를 젤%에 대해 시험하였으며, 이는 45% 젤 잔류물을 갖는 것으로 결정되었다. 이어서, 테이프를 낙하 성능에 대해 시험하였으며, 이것은 파괴 전에 2회의 총 낙하 횟수를 달성하였다. 낙하 성능은 내충격성에 대해 불량한 것으로 여겨진다.

[0135] 실시예 9 내지 실시예 13과 비교예 CE 3 및 CE 4의 낙하 시험 성능이 표 5에 비교되어 있다.

[0136] [표 5]

폴리에스테르 PSA에 대한 낙하 성능.

예	PSA Tg (°C)	두께 (마이크로미터)	이르가큐어 651 로딩률	경화 유형	경화 선량	젤%	파괴까지의 총 낙하 횟수
Ex. 9	-16	100	0.0%	UV	2000 mJ/cm ²	0%	70(우수)
Ex. 10	-16	100	0.5%	UV	2000 mJ/cm ²	8%	66(우수)
Ex. 11	-16	100	0.8%	UV	2000 mJ/cm ²	15%	70(우수)
Ex. 12	-16	100	0%	전자빔	3 Mrad	23%	52(우수)
Ex. 13	-16	100	0%	전자빔	6 Mrad	30%	44(우수)
C. Ex. 3	-16	100	0%	전자빔	9 Mrad	39%	3(불량)
C. Ex. 4	-16	100	0%	전자빔	12 Mrad	45%	2(불량)

[0137]

[0138] **실시예 14. 밸포 코어와 공압출된 폴리에스테르.**

[0139] 공압출 라인 상에서의 가공을 통해 물품을 제조하였다. 2개의 고온 용융 이축 압출기를 나란히 셋업하였다. 3-층 ABA 피드블록(feedblock) 및 캐스트 필름 다이의 조합을 사용하였다. 스킨 압출기(skin extruder), 압출기 A에 실시예 2의 폴리에스테르를 공급하였다. 스킨 압출기 상의 용융 온도를 350° F로 제어하였다. 스크류를 100 rpm으로 작동하였다. 기어 펌프를 사용하여 피드블록 내로의 공급 속도를 제어하였다. 피드블록은 스키니 PSA 용융 스트림을 2개로 분할하고, 그들을 외부 표면 "A" 층들에 공급하였다. 다른 압출기, 압출기 B에는 하기의 밸포 조성물을 공급하였다: 크라톤(KRATON) D1161(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 퍼포먼스 폴리머즈(Kraton Performance Polymers)) / 쿠마르(CUMAR) 130(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 네빌 케미칼 컴퍼니(Neville Chemical Co.)) / 아르콘 P125(미국 일리노이주 시카고 소재의 아라카와 케미칼 유에스에이 인크.(Arakawa Chemical USA Inc.)) / 에코셀-P(미국 뉴저지주 락이웨이 소재의 폴리필 코포레이션)(53/20/25/2, 중량%). 코어 압출기 상의 용융 온도는 350° F로 제어하였다. 접착제 층들 및 코어 층의 레올로지 특성을, 그들의 점도가 서로의 30% 이내에 있도록 그들의 용융 온도를 조정함으로써, 균접하게 매칭시켰다. 다이/피드블록 온도는 350° F였다. 생성된 공압출된 ABA 물품은 우수한 유동 및 레올로지 매치를 가졌으며, 그 결과 균일한 폼/접착제 형성 및 균일한 마이크로-폼 구조를 생성하였다. 스키니 대 코어 비는 2개의 압출기로부터의 공급 비에 의해 분할률이 1:2:1이 되도록 제어하였다. 이어서, 다층 용융 스트림을 캐스트 필름 다이 내에 펼치고, 이어서 이중-코팅된 이형 라이너를 구비한 냉각 롤 상에서 켄칭하였다. 이어서, 샘플을 롤 포맷으로 권취하였다. 캐스팅 훨 속도를 조정함으로써 2 밀(mil), 4 밀, 및 8 밀의 전체 두께의 샘플 롤을 제조하였다.

[0140] **실시예 15. 밸포 코어와 공압출된 폴리에스테르.**

[0141] 이 실시예에 사용된 폴리에스테르 중합체를 하기와 같이 합성하였다: 이 폴리에스테르 중합체는 하기의 원료 장입물을 갖는 7.6 리터 배치 반응기 내에서 합성하였다:

[0142] 아이소프탈산(1221 g),

- [0143] 세바스산(1553 g),
- [0144] 에틸렌 글리콜(1003 g),
- [0145] 1,6-헥산다이올(1288 g),
- [0146] 사이클로헥산다이메탄올(766 g),
- [0147] 트라이메틸올프로판(24.2 g),
- [0148] 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르(63.7 g),
- [0149] 트라이에틸 포스포노아세테이트(2.0 g), 및
- [0150] 테트라부틸 티타네이트(2.0 g).
- [0151] 모든 시약은 일반적으로 구매가능하다. 20 psig의 압력 하에서, 물(반응 부산물)을 제거하면서 이 혼합물을 254°C로 가열하였다. 대략 541 g의 물을 제거한 후에, 275°C로 가열하면서 압력을 약 1 mmHg로 서서히 감소시켰다. (23°C에서 60/40 중량%의 폐놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때) 중합체의 고유 점도가 1.2 dL/g이 될 때까지 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 연속해서 제거하였다.
- [0152] 생성된 폴리에스테르 중합체는 DSC에 의해 -28°C의 유리 전이를 그리고 GPC에 의해 200 kg/mol의 M_w를 나타내었다.
- [0153] 필름을 공압출 라인 상에서 제조하였다. 2개의 고온 용융 이축 압출기를 나란히 셋업하였다. 3-층 ABA 피드블록 및 캐스트 필름 다이의 조합을 사용하였다. 스킨 압출기, 압출기 A에 하기의 조성물을 공급하였다:
- [0154] 상기에 상술된 바와 같이 제조된, 50 중량% 폴리에스테르 중합체,
- [0155] 50 중량%의 SP-560 테르펜 폐놀성 수지 접착부여제(미국 뉴욕주 스키넥터디 소재의 에스아이 그룹, 인크.(SI Group, Inc.)).
- [0156] 스킨 압출기의 용융 온도를 320° F(160°C)로 제어하였다. 스크류를 200 rpm으로 작동하였다. 기어 펌프를 사용하여 피드블록 내로의 공급 속도를 제어하였다. 피드블록은 스킨 접착제 용융 스트립을 2개로 분할하고, 그들을 코어 층의 외부 표면들 상에 공급하였다. 다른 압출기, 압출기 B에 하기의 조성물을 공급하였다:
- [0157] 39 중량%의, 스티렌 및 아이소프렌을 기반으로 하고 폴리스티렌 함량이 15%인 크라톤 D1161 P 선형 삼중블록 공중합체(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 퍼포먼스 폴리머즈),
- [0158] 5 중량%의 IonPhasE IPE PE 0107M, 정전기 소산성 중합체(필란드 탐페레 소재의 IonPhasE Oy),
- [0159] 5 중량%의 누크렐(NUCREL) 960 에틸렌-메타크릴산 공중합체(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 컴퍼니(DuPont Co.)),
- [0160] 17 중량%의 쿠마르 130 방향족 탄화수소 수지(미국 웜실베이니아주 피츠버그 소재의 네빌 케미칼 컴퍼니),
- [0161] 25 중량%의 아르콘 P-125 지환족 포화 수소화된 탄화수소 수지(일본 오사카 소재의 아라카와 케미칼 인더스트리즈, 리미티드),
- [0162] 6 중량%의 레마핀 블랙(REMAFIN BLACK) 40% 흑색 안료 EVA 마스터배치(미국 노스 캐롤라이나주 샬롯 소재의 클라리언트(Clariant)),
- [0163] 1 중량%의 이르가녹스(IRGANOX) 1726 다작용성 폐놀성 산화방지제(미국 뉴저지주 플로햄파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)),
- [0164] 2 중량%의 에코셀-P. 발포제(미국 뉴저지주 락어웨이 소재의 폴리필 코포레이션).
- [0165] 코어 압출기의 용융 온도를 350° F(177°C)로 제어하였다. 접착제 층들 및 코어 층의 레올로지 특성을, 그들의 점도가 서로 근접하도록 그들의 용융 온도를 조정함으로써, 근접하게 매칭시켰다. 다이/피드블록 온도는 330° F(166°C)였다. 생성된 공압출된 다층 물품은 우수한 유동 특성을 가졌으며, 그 결과 균일한 품/접착제 형성 및 균일한 마이크로-폼 구조를 생성하였다. 2개의 압출기로부터의 공급비는 1.0:2.5(스킨 압출기 대 코어 압출기)로 제어하였다. 이어서, 다층 용융 스트립을 캐스트 필름 다이 내에 펼치고, 이어서 이중-코팅된 이형 라이너를 구비한 냉각 롤 상에서 켄칭하였다. 이어서, 샘플을 롤 포맷으로 권취하였다. 11 밀(0.28 mm)의 전체 두

께의 샘플 룰을 수집하였다.

[0166] 실시예 16

이 폴리에스테르 조성물은 하기의 원료 장입물을 갖는 8000 cc 반응기 내에서 합성하였다: 에틸렌 글리콜(총 다이올의 7 몰부), 1,6-헥산다이올(총 다이올의 60 몰부), 1,4-사이클로헥산 다이메탄올(총 다이올의 30 몰부), 트라이메틸올프로판(총 다이올의 1 몰부), 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르(총 다이올의 2 몰부), 세바스산(총 산의 50 몰부), 아이소프탈산(총 산의 50 몰부), 테트라부틸 티타네이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm), 및 트라이에틸포스포노아세테이트(장입된 단량체들을 기준으로 한 총 이론상의 중합체 중량을 기준으로 450 ppm). 혼합물을 2 기압(270 kPa)의 압력에서 248°C의 온도로 가열하였으며, 혼합물을 물 부산물을 제거하면서 반응되게 하였다. 반응을 완료하고 물을 제거한 후, 271°C로 가열하면서 압력을 0.5 내지 5 mmHg 범위로 감소시켰다. 점성 성질을 갖는 중합체가 생성될 때까지, 축합 부산물을 연속해서 제거하였다.

GPC에 의해 결정된, 생성된 폴리에스테르의 M_w 는 155 kg/mol이고, 다분산 지수는 6.1이었다. DSC에 의해 결정된 T_g 는 -26°C였다. 이 폴리에스테르는 DSC에 의한 ΔH_m 이 0 J/g로 결정성이 없었다. 실온에서의 저장 모듈러스(G')는 동적 기계 분석(DMA)에 의해 결정될 때 1×10^5 Pa이었다.

[0169] 실시예 17. 접착부여제를 갖지 않는 폴리에스테르 테이프

박리 접착력을 조사하기 위하여, 실시예 16의 폴리에스테르를 이축 압출기에서 고온 용융 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 50 마이크로미터 두께의 접착 전사 테이프를 형성하였다. 이어서, 생성된 테이프를 180도 박리 시험에 의해 스테인리스 강 기재에 대해 시험하였다. 박리 접착력은 2200 g/cm인 것으로 측정되었다.

[0171] 실시예 18. 접착부여제를 갖는 폴리에스테르 테이프

실시예 16의 폴리에스테르를 접착부여제, 포랄 85(미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니)와 함께, 70 중량%/30 중량%(폴리에스테르/포랄 85)의 조성비로, 이축 압출기에서 고온 용융 압출하였다. 압출기 용융 온도를 176°C로 제어하고, 스크류 속도는 100 rpm이었다. 이어서, 혼합된 용융물을 이형 라이너 상에 캐스팅하여 50 마이크로미터 두께의 전사 테이프를 형성하였다. 이어서, 생성된 테이프를 180도 박리 시험에 의해 스테인리스 강 기재에 대해 시험하였다. 박리 접착력은 2400 g/cm인 것으로 측정되었다.

[0173] 다음은 본 발명의 예시적인 실시 형태의 목록이다.

[0174] 실시 형태 1은 폴리에스테르로서,

[0175] 적어도 2개의 상이한 이산 잔기;

[0176] 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기를 포함하며,

[0177] 상기 폴리에스테르는 알케닐 기를 함유하는 적어도 하나의 웜던트 기를 포함하고, 상기 폴리에스테르 내의 적어도 하나의 웜던트 기의 총수 대 에스테르 기의 총수의 비는 0.001 내지 0.1의 범위이고,

[0178] 상기 폴리에스테르는 유리 전이 온도가 -50 °C 내지 -10 °C의 범위이고,

[0179] 상기 폴리에스테르는 감압 접착제인 폴리에스테르이다.

[0180] 실시 형태 2는, 실시 형태 1에 있어서, 적어도 2개의 상이한 이산 잔기는 적어도 하나의 웜던트 기를 포함하는 폴리에스테르이다.

[0181] 실시 형태 3은, 실시 형태 1에 있어서, 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기는 적어도 하나의 웜던트 기를 포함하는 폴리에스테르이다.

[0182] 실시 형태 4는, 실시 형태 1에 있어서, 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기는 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기의 총 몰수를 기준으로, 0.1 내지 10%의 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르의 잔기를 포함하는 폴리에스테르이다.

[0183] 실시 형태 5는, 실시 형태 1에 있어서, 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기는 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기의 총 몰수를 기준으로, 0.5 내지 5%의 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르의 잔기를 포함하는 폴리에스테르이다.

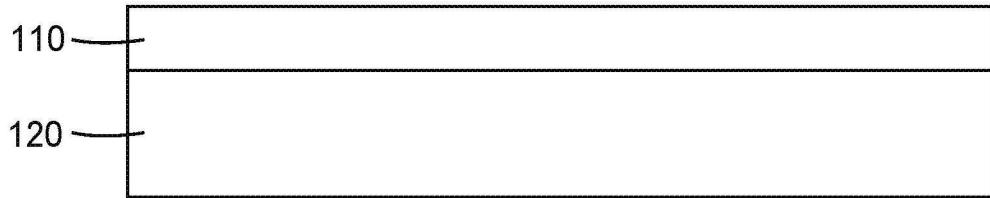
- [0184] 실시 형태 6은, 실시 형태 1에 있어서, 알케닐 기는 알릴 기인 폴리에스테르이다.
- [0185] 실시 형태 7은, 실시 형태 1에 있어서, 알케닐 기는 알릴옥시 기인 폴리에스테르이다.
- [0186] 실시 형태 8은, 실시 형태 1에 있어서, 적어도 2개의 상이한 이산 잔기는 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기를 포함하는 폴리에스테르이다.
- [0187] 실시 형태 9는, 실시 형태 8에 있어서, 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기는 아이소프탈산, 프탈산, 테레프탈산, 바이벤조산, 및 나프탈산 중 적어도 하나의 잔기를 포함하는 폴리에스테르이다.
- [0188] 실시 형태 10은, 실시 형태 1에 있어서, 적어도 2개의 상이한 이산 잔기는 아이소프탈산, 프탈산, 테레프탈산, 바이벤조산, 및 나프탈산, 아디프산, 및 세바스산 중 적어도 2개의 잔기를 포함하는 폴리에스테르이다.
- [0189] 실시 형태 11은, 실시 형태 1에 있어서, 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기는 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 1,4-부탄다이올, 네오펜틸 글리콜, 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올 중 적어도 2개의 잔기를 포함하는 폴리에스테르이다.
- [0190] 실시 형태 12는, 실시 형태 1에 있어서, 중량 평균 분자량이 100 kg/mol 내지 1000 kg/mol의 범위인 폴리에스테르이다.
- [0191] 실시 형태 13은, 실시 형태 12에 있어서, 중량 평균 분자량이 200 kg/mol 내지 500 kg/mol의 범위인 폴리에스테르이다.
- [0192] 실시 형태 14는, 실시 형태 1에 있어서, 고유 점도가 0.8 내지 2 dL/g의 범위인 폴리에스테르이다.
- [0193] 실시 형태 15는, 실시 형태 14에 있어서, 고유 점도가 1.0 내지 1.6 dL/g의 범위인 폴리에스테르이다.
- [0194] 실시 형태 16은 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나의 폴리에스테르를 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 제조가능한 가교결합된 폴리에스테르이다.
- [0195] 실시 형태 17은, 실시 형태 16에 있어서, 겔-퍼센트 시험에 의해 결정될 때 가교결합 밀도가 35% 미만인 가교결합된 폴리에스테르이다.
- [0196] 실시 형태 18은 가교결합된 폴리에스테르로서,
- [0197] 적어도 2개의 상이한 이산 잔기;
- [0198] 적어도 2개의 상이한 다이올 잔기를 포함하며,
- [0199] 상기 가교결합된 폴리에스테르는 유리 전이 온도가 -50 °C 내지 -10 °C의 범위이고,
- [0200] 상기 가교결합된 폴리에스테르는 겔-퍼센트 시험에 의해 결정될 때 가교결합 밀도가 35% 미만이고,
- [0201] 상기 가교결합된 폴리에스테르는 감압 접착제인 가교결합된 폴리에스테르이다.
- [0202] 실시 형태 19는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나에 있어서 또는 실시 형태 16 내지 실시 형태 18 중 어느 하나에 있어서, 동적 기계 분석에 의해 결정될 때 1 Hz 및 23 °C에서의 전단 모듈러스, G'가 0.001 MPa 내지 1 MPa의 범위인 폴리에스테르 또는 가교결합된 폴리에스테르이다.
- [0203] 실시 형태 20은, 실시 형태 19에 있어서, 전단 모듈러스는 0.5 MPa 미만인 폴리에스테르이다.
- [0204] 실시 형태 21은, 실시 형태 19에 있어서, 전단 모듈러스는 0.3 MPa 미만인 폴리에스테르이다.
- [0205] 실시 형태 22는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나에 있어서 또는 실시 형태 16 내지 실시 형태 18 중 어느 하나에 있어서, 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 결정된 용융열에 의해 결정될 때 결정성이 5 J/g 미만인 폴리에스테르 또는 가교결합된 폴리에스테르이다.
- [0206] 실시 형태 23은, 실시 형태 22에 있어서, 결정성은 1 J/g 미만인 폴리에스테르이다.
- [0207] 실시 형태 24는 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나의 폴리에스테르 또는 실시 형태 16 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 가교결합된 폴리에스테르를 포함하고, 1 내지 60 중량%의 접착부여제를 추가로 포함하는 감압 접착제 조성물이다.
- [0208] 실시 형태 25는, 실시 형태 24에 있어서, 1 내지 30 중량%의 접착부여제를 포함하는 감압 접착제 조성물이다.

- [0209] 실시 형태 26은, 실시 형태 24에 있어서, 1 내지 15 중량%의 점착부여제를 포함하는 감압 접착제 조성물이다.
- [0210] 실시 형태 27은 기재, 및 기재 상에 배치된 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나의 폴리에스테르 또는 실시 형태 16 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 가교결합된 폴리에스테르 또는 실시 형태 24 내지 실시 형태 26 중 어느 하나의 감압 접착제 조성물을 포함하는 테이프이다.
- [0211] 실시 형태 28은, 실시 형태 27에 있어서, 스테인리스 강 기재로부터 300 mm/min의 박리 속도로 180도 박리로 시험될 때 박리 강도가 적어도 300 g/cm인 테이프이다.
- [0212] 실시 형태 29는, 실시 형태 28에 있어서, 박리 강도는 적어도 1000 g/cm인 테이프이다.
- [0213] 실시 형태 30은, 실시 형태 28에 있어서, 박리 강도는 적어도 2000 g/cm인 테이프이다.
- [0214] 실시 형태 31은 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 포함하며, 제1 층은 제2 층의 제1 주 표면 상에 직접 배치되고, 제3 층은 제2 층의 제1 주 표면의 반대편에 있는 제2 층의 제2 주 표면 상에 직접 배치되고, 제1 및 제3 층은 실시 형태 1 내지 실시 형태 15 중 어느 하나의 폴리에스테르 또는 실시 형태 16 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 가교결합된 폴리에스테르 또는 실시 형태 24 내지 실시 형태 26 중 어느 하나의 감압 접착제 조성물을 포함하는 테이프이다.
- [0215] 실시 형태 32는, 실시 형태 31에 있어서, 제2 층은 적어도 하나의 방향족 다이카르복실산의 잔기를 포함하는 폴리에스테르를 포함하는 테이프이다.
- [0216] 실시 형태 33은, 실시 형태 31에 있어서, 제2 층은 발포된 층인 테이프이다.
- [0217] 도면 내의 요소에 대한 설명은, 달리 지시되지 않는 한, 다른 도면 내의 대응하는 요소에 동등하게 적용되는 것으로 이해되어야 한다. 특정 실시 형태가 본 명세서에 예시 및 기술되어 있지만, 당업자는 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고서 다양한 대안 및/또는 등가의 구현예가 도시 및 기술된 특정 실시 형태를 대신할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 본 출원은 본 명세서에 논의된 특정 실시 형태의 임의의 개조 또는 변형을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명은 오직 청구범위 및 이의 등가물에 의해서만 제한되는 것으로 의도된다.

도면

도면1

100 →



도면2

200 →

