



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월26일

(11) 등록번호 10-2526740

(24) 등록일자 2023년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/06 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01) C09J 7/20 (2018.01)
C09J 7/38 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09J 175/06 (2013.01)
C08G 18/4211 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7010786

(22) 출원일자(국제) 2016년01월14일

심사청구일자 2021년01월14일

(85) 번역문제출일자 2018년04월17일

(65) 공개번호 10-2018-0055859

(43) 공개일자 2018년05월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/013372

(87) 국제공개번호 WO 2017/052680

국제공개일자 2017년03월30일

(30) 우선권주장

62/221,197 2015년09월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20100266854 A1*

*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

천 중

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

루 용상

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

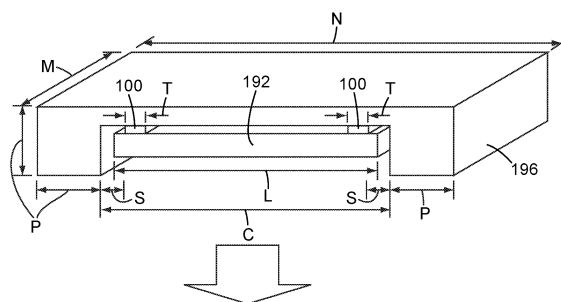
심사관 : 기광용

(54) 발명의 명칭 내화학성 폴리우레탄 접착제

(57) 요약

감압 접착제 조성물은 지방족 폴리아이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 및 작용성 산 함유 화합물의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄 중합체를 포함한다. 폴리올 성분은 10 내지 14 (cal/cm²)^{1/2}의 범위의 총 용해도 파라미터를 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/6659 (2013.01)

C08G 18/73 (2013.01)

C08G 18/765 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 5/06 (2013.01)

C09J 7/20 (2018.01)

C09J 7/385 (2018.01)

C09J 2301/302 (2020.08)

C09J 2301/312 (2020.08)

(72) 발명자

마 정정

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

앤더슨 조너선 제이

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

명세서

청구범위

청구항 1

감압 접착제(pressure sensitive adhesive) 조성물로서,

지방족 폴리아이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 및 작용성 산 함유 화합물의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄 중합체를 포함하며,

상기 폴리올 성분이 a) 오르토- 또는 메타- 프탈레이트의 반복 단위를 포함하고, b) 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기를 포함하고, c) 10 내지 14 (cal/cm²)^{1/2}의 범위의 총 용해도 파라미터를 갖고,

상기 감압 접착제 조성물은 G'가 25℃ 및 1 헤르츠의 진동수에서 1 MPa 미만인, 감압 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리올 성분은 3.5 내지 6의 범위의 수소 결합을 갖는, 감압 접착제 조성물.

청구항 3

감압 접착제 조성물로서,

폴리우레탄 중합체를 포함하며,

상기 폴리우레탄 중합체는,

25℃에서 액체인 폴리아이소시아네이트를 포함하는 지방족 폴리아이소시아네이트 성분,

4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기, 및 오르토- 또는 메타- 프탈레이트의 반복 단위를 포함하는 폴리올 성분, 및

작용성 산 함유 화합물

의 반응 생성물을 포함하고,

상기 감압 접착제 조성물은 G'가 25℃ 및 1 헤르츠의 진동수에서 1 MPa 미만인, 감압 접착제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 지방족 폴리아이소시아네이트 성분은 지방족 환형 폴리아이소시아네이트를 포함하는, 감압 접착제 조성물.

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

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

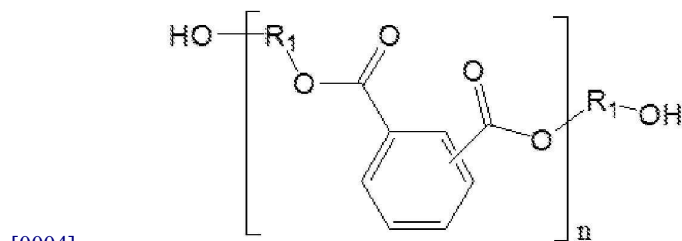
발명의 설명

발명의 내용

[0001] 일 실시 형태에서, 감압 접착제(pressure sensitive adhesive) 조성물은 지방족 폴리아이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 및 작용성 산 함유 화합물의 반응 생성물을 포함하는 폴리우레탄 중합체를 포함한다. 폴리올 성분은 10 내지 14 (cal/cm²)^{1/2}의 범위의 총 용해도 파라미터를 갖는다. 폴리올 성분은 전형적으로 3.5 내지 6의 범위의 수소 결합을 갖는다. 폴리올 성분은 전형적으로 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 또는 이들의 조합을 포함한다. 폴리올 성분, 지방족 아이소시아네이트 성분 또는 이들의 조합은 적어도 하나의 6원 (예를 들어, 방향족) 고리 구조를 포함한다. 폴리올 성분, 지방족 아이소시아네이트 성분 또는 이들의 조합은 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 추가로 포함한다.

[0002] 일 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체는 지방족 폴리아이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 및 작용성 산 함유 화합물의 반응 생성물을 포함하며, 폴리올 성분은 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기, 및 오르토- 또는 메타- 프탈레이트의 중합된 단위를 포함한다.

[0003] 일 실시 형태에서, 폴리올 성분은 하기 구조를 갖는 중합체성 폴리에스테르 폴리올을 포함한다:



[0005] 여기서, R₁은 독립적으로 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기이고, n은 2 이상이고, 에스테르 기 치환체는 오르토- 또는 메타- 위치에서 고리에 결합된다.

[0006] 또한, 라미네이팅 테이프(laminating tape) 및 보호 필름과 같은 물품뿐만 아니라, 감압 접착제 및 라미네이팅 테이프로 기재(substrate)를 접합하는 방법이 기술된다.

도면의 간단한 설명

[0007] 본 발명은 첨부 도면과 함께 본 발명의 다양한 실시 형태에 대한 하기의 상세한 설명을 고찰함으로써 더욱 완전히 이해될 수 있다.

도 1은 양면-코팅된 접착제 테이프의 충격 성능을 평가하기 위한 시험 구성을 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 전자 장치, 특히 이동식 전자 장치 (예를 들어, 핸드헬드(handheld) 또는 착용형 전자 장치)에서, 렌즈-접합 접착제 테이프 (중중 양면 감압 접착제 테이프)가 커버 유리 (또는 렌즈)를 장치의 프레임에 접합하는 데 전형적으로 사용된다. 이러한 응용의 경우, 감압 접착제는 이동식 전자 장치가 정상 조건 하에 작동 중일 때뿐만 아니라 외부의 힘에 의해 변형되거나 외부 충격 힘(traumatic force) (예를 들어 경질 표면 상으로의 이동식 전자 장치의 낙하)을 겪을 때에도 커버 유리의 접착을 적절히 유지하기 위해 높은 접착 강도를 가져야 한다. 변형과 관련하여, 전자 장치의 구성 요소는 사용자가 전자 장치를 주머니에 넣은 채로 의자에 앉거나 전자 장치를 엉덩이로 누를 때 변형될 수 있다. 그러한 조건 하에서, 감압 접착제는 커버 유리에 대한 접착을 유지하기에 충분한 접착 강도 (때때로 들뜸 방지(anti-lifting) 특성으로 지칭됨)를 가져야 한다. 외부 충격 힘과 관련하여, 낙하 시에 휴대용 전자 장치에 큰 순간적인 충격이 가해질 때에도 감압 접착제가 구성 요소들의 접착을 유지하도록, 감압 접착제는 충분한 충격 방지 신뢰성(impactproof reliability) 또는 내낙하성(drop resistance)을 가져야 한다.

[0009] 폴리올 성분, 지방족 폴리아이소시아네이트 성분, 및 작용성 산 함유 화합물의 반응 생성물을 포함하는 소정 폴리우레탄 접착제 조성물은 내낙하성과 들뜸 방지 성능의 드문 조합뿐만 아니라 내화화성을 나타내는 것으로 밝혀졌으며, 이로 인해 렌즈-접합 응용을 위한 접착제로서 특히 적합하다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 폴리올 성분은 2개 이상의 하이드록실 말단 기를 포함하는 방향족 및/또는 지방족 (예를

들어, 폴리에스테르, 폴리카프로락톤, 폴리카르보네이트) 폴리올을 포함한다. (예를 들어, 폴리에스테르) 폴리올이 평균 2개의 하이드록실 기를 갖는 경우, (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 다이올로서 특징지어질 수 있다. 다른 실시 형태에서, (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 폴리올은 (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 트라이올로서 특징지어질 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 폴리올은 다이올과 트라이올의 혼합물을 포함할 수 있고, 여기서 하이드록실 기의 개수는 평균 2개 초과이지만 3개 미만이다. 다른 폴리올은 4, 5 또는 6개의 하이드록실 말단 기를 갖는다. 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어 폴리올 성분과 산 성분 사이의 에스테르화 반응에 의하여 수득될 수 있다. 산 성분의 예에는 석신산, 메틸석신산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세바스산, 1,12-도데칸이산, 1,14-테트라데칸이산, 이량체산, 2-메틸-1,4-사이클로헥산다이카르복실산, 2-에틸-1,4-사이클로헥산다이카르복실산, 테레프탈산, 아이소프탈산, 프탈산, 1,4-나프탈렌다이카르복실산, 4,4'-바이페닐다이카르복실산, 및 이들의 산 무수물이 포함된다.

[0011] 방향족 폴리에스테르 폴리올은 당업계에 알려진 바와 같이, 방향족 다이카르복실산과 지방족 다이올을 중합함으로써 제조될 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 다이카르복실산은 전형적으로 많은 양의 아이소프탈산 또는 프탈산을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올은 소량의 다른 방향족 다이카르복실산, 예컨대 테레프탈산으로부터 선택적으로 제조될 수 있다. 또한, 폴리에스테르 폴리올은 소량의 지방족 다이카르복실산, 예컨대 1,3-사이클로헥탄다이카르복실산, 1,2-사이클로헥산다이카르복실산, 1,4-사이클로헥산다이카르복실산, 2,5-노르보르난다이카르복실산 등으로부터 선택적으로 제조될 수 있다. 이들 다이카르복실산은 전형적으로 산 무수물의 형태이다.

[0012] 방향족 또는 지방족 (예를 들어, 폴리에스테르 또는 폴리카르보네이트) 폴리올을 제조하는 데 이용되는 지방족 다이올은 전형적으로 직쇄 또는 분지형 알킬렌 기, 예컨대 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,7-헵탄다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,9-노난다이올, 1,10-데칸다이올, 2,4-다이메틸-2-에틸헥산-1,3-다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올 (네오펜틸 글리콜), 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판다이올, 2-에틸-2-아이소부틸-1,3-프로판다이올, 3-메틸-1,5-펜탄다이올, 2,2,4-트라이메틸-1,6-헥산다이올, 옥타데칸다이올 등을 포함한다. 전형적인 실시 형태에서, 방향족 또는 지방족 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 데 이용되는 지방족 다이올 중 적어도 하나는 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자, 전형적으로 24개 이하 또는 36개 이하를 포함하는 직쇄 또는 분지형 알킬렌 기 (예를 들어, 하기 화학식에서 R_1)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 직쇄 또는 분지형 알킬렌 기는 12 또는 8개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 직쇄 알킬렌 기가 바람직하다.

[0013] 일부 실시 형태에서, 폴리올은 환형 에스테르 단량체, 예컨대 엡실론-카프로락톤 또는 시그마-발레로락톤을 개환 중합으로 처리함으로써 수득될 수 있는 폴리카프로락톤 폴리올이다. 폴리카프로락톤 폴리올은 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 포함한다.

[0014] 다른 실시 형태에서, 폴리올은 지방족 다이올, 예컨대 부탄다이올-(1,4) 및/또는 헥산다이올-(1,6)과 포스젠, 다이아틸-카르보네이트, 예컨대 다이페닐카르보네이트 또는 환형 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 카르보네이트의 반응으로부터 수득될 수 있는 폴리카르보네이트 폴리올이다. 전술된 폴리에스테르 또는 폴리락톤과 포스젠, 다이아틸 카르보네이트 또는 환형 카르보네이트로부터 수득된 폴리에스테르 카르보네이트가 또한 적합하다. 폴리에스테르 또는 폴리카르보네이트 폴리올의 제조는 일반적으로 상기 기술된 바와 같은 적어도 하나의 지방족 다이올의 이용을 포함한다. 지방족 다이올 및 (예를 들어, 방향족) 폴리에스테르 또는 폴리카르보네이트 폴리올의 알킬렌 기는 소수성 치환체, 예컨대 할로젠 치환체를 포함할 수 있다. 그러나, 그러한 알킬렌 기에는 일반적으로 친수성 기, 특히 에테르 기, 예컨대 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 (예를 들어, 반복) 단위가 결여되어 있다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 친수성 기를 갖는 폴리올의 포함은 생성되는 폴리우레탄의 내화학적성을 손상시키는 것으로 여겨진다.

[0015] 전형적인 실시 형태에서, 단일 지방족 다이올이 (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 폴리올의 제조에 이용된다. 이러한 실시 형태에서, 지방족 다이올은 상기 기술된 바와 같은 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기를 포함한다. 대안적으로, 2개 이상의 지방족 다이올이 (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 폴리올의 제조에 이용될 수 있고, 여기서 그러한 다이올 중 적어도 하나는 상기 기술된 바와 같은 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기를 포함한다. 지방족 다이올의 혼합물을 이용하는 경우, 다이올 (또는 전체 R_1 알킬렌 기)의 총량의 50, 60, 70, 80, 90 또는 95 중량% 이상은 상기 기술된 바와 같은 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기이다.

[0016] 전형적으로, 폴리올은 중합체이다. (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 폴리올은 전형적으로 당량 (하이드록실 기당 분자량)이 약 250 내지 약 30000의 범위이다. 일부 실시 형태에서, (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 폴

리올의 당량은 20000, 10000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4000, 3500, 3000, 2500 또는 2000 이하; 또는 500 내지 30000, 2000 내지 20000, 2000 내지 10000, 또는 2000 내지 4000이다. 다이올의 경우, (예를 들어, 방향족 폴리에스테르) 폴리올의 분자량은 방금 기술된 당량의 2배이다. 트라이올의 경우, (예를 들어, 폴리에스테르) 폴리올의 분자량은 방금 기술된 당량의 3배이다.

[0017] 일 실시 형태에서, 지방족 폴리에스테르 폴리올은 (R_1) 알킬렌 기 및 말단 에스테르 기, 또는 에스테르 연결기에 의해 결합된 1개 초과 (R_1) 알킬렌 기 및 말단 에스테르 기를 포함하는 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0018] 다른 실시 형태에서, 지방족 폴리카르보네이트 폴리올은 (R_1) 알킬렌 기 및 말단 카르보네이트 기, 또는 카르보네이트 연결기에 의해 결합된 1개 초과 (R_1) 알킬렌 기 및 말단 카르보네이트 기를 포함하는 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0019] 다른 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 폴리올은 에스테르 연결기에 의해 (지방족 다이올의) (R_1) 알킬렌 기에 결합된 (다이카르복실산의) 방향족 (예를 들어, 프탈레이트) 기를 포함하는 반복 단위를 포함할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 6원 고리 대 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기의 비는 약 1:1이고, 약 1.5:1 내지 1:1.5의 범위일 수 있다.

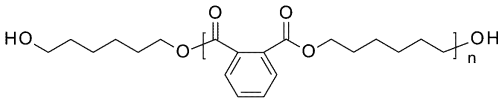
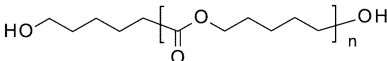
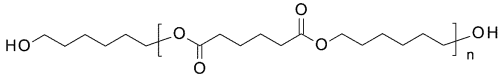
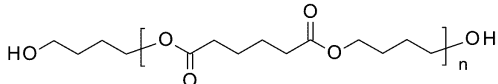
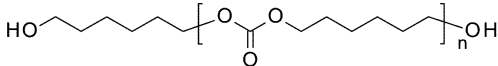
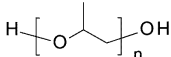
[0020] 폴리올은 문헌[K.L. Hoy, J. Coated Fabrics, Volume 19, 53 (1989)]에 기술된 바와 같은 그룹 기여 방법 (group contribution method)을 사용하여 컴퓨터 계산된 소정 용해도 파라미터를 갖도록 선택된다. 계산은 노르그윈 몽고메리 소프트웨어, 인크.(Norgwyn Montgomery Software, Inc.) (미국 펜실베이니아주 노스 웨일즈 소재)로부터의 프로그램인 분자 모델링 프로 플러스(Molecular Modeling Pro Plus)를 사용하여 수행되었다.

[0021] 선호되는 실시 형태에서, 폴리올은 총 용해도 파라미터가 9.8, 9.9 또는 10 (cal/cm^3)^{1/2} 이상이다. 폴리올의 총 용해도 파라미터는 전형적으로 14 (cal/cm^3)^{1/2} 이하이다. 일부 실시 형태에서, 총 용해도 파라미터는 13, 12.5, 12, 11.5 또는 11 (cal/cm^3)^{1/2} 이하이다.

[0022] 폴리올의 수소 결합은 전형적으로 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 또는 3.5 (cal/cm^3)^{1/2} 이상이고, 전형적으로 6 (cal/cm^3)^{1/2} 이하이다. 일부 실시 형태에서, 폴리올의 수소 결합은 5.5 또는 5.0 (cal/cm^3)^{1/2} 이하이다. 일부 실시 형태에서, 분산 용해도 파라미터는 약 7 내지 9 (cal/cm^3)^{1/2}의 범위일 수 있다. 또한, 극성 용해도 파라미터는 약 4 내지 6 (cal/cm^3)^{1/2}의 범위일 수 있다.

[0023] 하기 표는 명시된 범위 미만의 용해도를 갖는 폴리프로필렌 글리콜 폴리올과 비교하여 방금 기술된 총 용해도 파라미터 및 수소 결합을 갖는 몇몇 폴리올을 나타낸다.

[0024] [표 A]

폴리올 구조	용해도 파라미터 (cal/cm ³) ^{1/2}				
	총	분산	극성	수소 결합	
	스테판 컴퍼니(Stapan Company)로부터 상표명 "PH-56"으로 입수가 가능한 폴리에스테르 폴리올				
PH-56	10.6	7.8	5.5	4.4	
	퍼스토프 유케이 리미티드(Perstorp UK Ltd.)로부터 상표명 "카파(Capa) 2200"으로 입수가 가능한 폴리카프로락톤 폴리올				
카파 2200	10.0	8.1	4.6	3.6	
	스테판 컴퍼니로부터 상표명 "PC-205P-56"으로 입수가 가능한 폴리에스테르 폴리올				
PC-205P-56	10.2	8.0	4.9	3.9	
	캠투라 코포레이션(Chemtura Corporation)으로부터 상표명 "폼레즈(Fomrez) 44-55"로 입수가 가능한 폴리에스테르 폴리올				
폼레즈 44-55	10.4	7.9	5.3	4.2	
	바이엘 머티리얼즈 사이언스 엘엘씨(Bayer Materials Science LLC)로부터 상표명 "데스모펜(Desmophen) C2200"으로 입수가 가능한 폴리카르보네이트 폴리올				
데스모펜 C2200	10.5	8.0	5.2	4.3	
	바이엘 머티리얼즈 사이언스 엘엘씨로부터 상표명 "PPG 2000"으로 입수가 가능한 폴리프로필렌 글리콜				
PPG 2000	9.6	8.1	4.5	2.8	

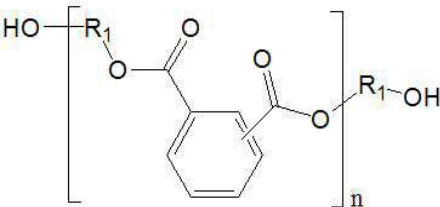
[0025]

[0026]

일부 선호되는 실시 형태에서, 방향족 오르토- 또는 메타- 다이카르복실산 (무수물) 성분과 지방족 다이올 성분을 반응시킴으로써 수득될 수 있는 방향족 폴리에스테르 폴리올이 이용된다. 따라서, 폴리올 성분은 오르토- 또는 메타- 프탈레이트의 중합된 단위를 포함하고, 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기의 중합된 단위를 포함한다.

[0027]

일 실시 형태에서, 폴리에스테르 폴리올 (아이소프탈산 또는 프탈산으로부터 제조됨)은 하기 구조를 갖는다:



[0028]

[0029]

여기서, R₁은 독립적으로 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기이고,

[0030]

n은 2, 3, 4 또는 5 이상이고,

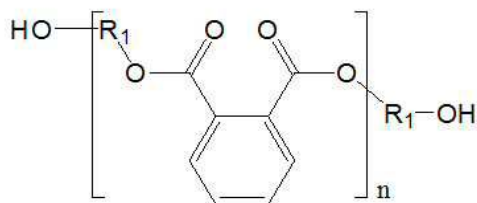
[0031]

에스테르 기 치환체는 오르토- 또는 메타- 위치에서 고리에 결합된다.

[0032] 일부 실시 형태에서, n 은 25, 20, 15 또는 10 이하이다.

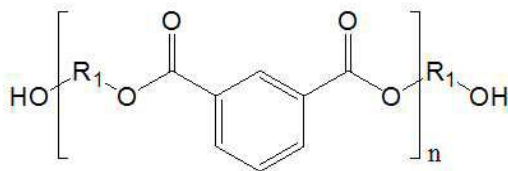
[0033] 방향족 폴리에스테르 폴리올이 오르토- 또는 메타- 에스테르 모이어티(moiety)를 갖는 경우, 폴리에스테르 폴리올은 유리 전이 온도가 낮은, 예를 들어 0, 5, 또는 10℃ 미만인 경향이 있다. 또한, 그러한 방향족 폴리에스테르 폴리올은 25℃에서 (무정형) 점성 액체인 경향이 있다. 일부 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 폴리올은 점도가 80℃에서 10,000 또는 5,000 cP 미만이다.

[0034] 오르토- 프탈산으로부터 유도된 방향족 폴리에스테르 폴리올은 스테판으로부터 상표명 스테판폴(Stepanpol)TM로 구매가능하고, 이는 하기 구조를 갖는다:



[0035]

[0036] 방향족 폴리에스테르 폴리올이 아이소테레프탈산으로부터 유도되는 경우, 폴리에스테르 폴리올은 하기 구조를 가질 수 있다:



[0037]

[0038] 일부 선호되는 실시 형태에서, 상기 나타난 방향족 폴리에스테르 다이올(들)은 폴리우레탄의 주된 또는 유일한 하이드록실-작용성 반응물 및 유일한 폴리올이다. 다른 실시 형태에서, 상기 기술된 용해도 파라미터(들)를 갖는 다른 (예를 들어, 지방족 폴리에스테르, 폴리카프로락톤 또는 폴리카르보네이트) 다이올(들)이 폴리우레탄의 주된 또는 유일한 하이드록실-작용성 반응물 및 유일한 폴리올이다.

[0039] 상기 기술된 용해도 파라미터(들)를 갖는 폴리올 (예를 들어, 다이올)은 폴리우레탄의 주된 폴리올이고, 그러한 폴리올은 폴리올 성분의 총량의 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 99 중량% 이상의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 다이올(들)은 폴리우레탄의 주된 폴리올이고, 폴리올 성분의 총량의 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 99 중량% 이상의 양으로 존재한다. 폴리올 성분은 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 중량%의 다른 하나의 폴리올 또는 기타 폴리올, 예컨대 사슬 연장제 및 가교결합제를 추가로 포함할 수 있다. 방향족 폴리에스테르 다이올(들)이 기여하는 내열성 및/또는 내화학적 성을 유지하기 위해서, 다른 폴리올(들)은 친수성 기, 특히 에테르 기, 예컨대 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 (예를 들어, 반복) 단위를 상기 기술된 이유로 인해 거의 또는 전혀 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 상기 기술된 용해도 파라미터(즉, 폴리아이소시아네이트 성분과의 반응 전)를 갖는 방향족 폴리에스테르 폴리올 또는 다른 폴리올의 하이드록실가(hydroxyl number)는 5, 10, 25, 30 또는 40 mg KOH/g 이상이고, 일부 실시 형태에서 200, 150, 100, 90, 80 또는 70 mg KOH/g 이하이다. 일부 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 폴리올 또는 다른 폴리올의 물 함량은 폴리올의 0.10 또는 0.05 중량% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 폴리올 또는 다른 폴리올의 가드너 컬러(Gardner color)는 3, 2 또는 1 이하이다. 일부 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 폴리올 또는 다른 폴리올의 산가(acid number)는 5, 4, 3, 2 또는 1 mg KOH/g 이하 또는 다시 말해서 폴리올의 0.005, 0.004, 0.003, 0.002 또는 0.001 중량% 이하이다. 마찬가지로, 폴리우레탄 중합체는 또한 방금 기술된 바와 같이 저 농도의 산을 포함한다.

[0041] 지방족 폴리아이소시아네이트 성분은 다양한 다작용성 아이소시아네이트 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 다작용성 아이소시아네이트 화합물의 예에는 다작용성 지방족 아이소시아네이트 화합물 및 다작용성 지방족 환형 아이소시아네이트 화합물이 포함된다.

[0042] 다작용성 지방족 아이소시아네이트 화합물의 예에는 트라이메틸렌 다이아이소시아네이트, 테트라메틸렌 다이아

이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 펜타메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,2-프로필렌 다이아이소시아네이트, 1,3-부틸렌 다이아이소시아네이트, 도데카메틸렌 다이아이소시아네이트, 및 2,4,4-트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소시아네이트가 포함된다.

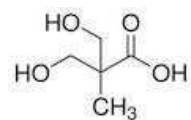
[0043] 다작용성 지방족 환형 아이소시아네이트 화합물의 예에는 1,3-사이클로펜텐 다이아이소시아네이트, 1,3-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 1,4-사이클로헥산 다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트, 수소화 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 수소화 자일릴렌 다이아이소시아네이트, 수소화 톨릴렌 다이아이소시아네이트, 수소화 테트라메틸자일렌 다이아이소시아네이트 및 생체-기반 다작용성 지방족 환형 아이소시아네이트, 예컨대 바스프 코퍼레이션(BASF Corporation)으로부터 상표명 DDI[®] 1410의 2-헵틸-3,4-비스(9-아이소시아나토노닐)-1-펜틸사이클로헥산이 포함된다.

[0044] 일부 실시 형태에서, 다작용성 지방족 아이소시아네이트는 25℃에서 액체인 폴리아이소시아네이트를 단독으로 포함하거나, 25℃에서 고체인 소량의 폴리아이소시아네이트와 조합하여 포함한다. 다른 실시 형태에서, 예컨대 폴리올이 지방족 폴리올인 경우, 다작용성 지방족 아이소시아네이트는 25℃에서 고체이다.

[0045] 일부 실시 형태에서, 다작용성 지방족 아이소시아네이트 화합물은 지방족 환형 아이소시아네이트 화합물, 예컨대 아이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI), 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 다작용성 지방족 아이소시아네이트 화합물은 방향족 아이소시아네이트 화합물, 예컨대 1,4 메틸렌 다이페닐 다이아이소시아네이트 (MDI), m-테트라메틸렌 다이아이소시아네이트 (TMXDI) 또는 이들의 혼합물과 혼합될 수 있다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 지방족 폴리에스테르 폴리올 (예를 들어, 카프로락톤 중합체) 또는 지방족 폴리카르보네이트 폴리에스테르 폴리올은 환형 지방족 폴리아이소시아네이트와 함께 이용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 또는 폴리카르보네이트 폴리올은 지방족 또는 환형 지방족 폴리아이소시아네이트와 함께 이용될 수 있다.

[0047] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 접착제 조성물은 상기 기술된 폴리아이소시아네이트 성분과 폴리올 성분, 및 또한 하기 화학식으로 표시되는 작용성 산 함유 화합물의 반응 생성물을 포함한다: $(HX)_2 R^1 A$; 여기서, A는 $-CO_2 M$, $-OSO_3 M$, $-SO_3 M$, $-OPO(OM)_2$, $-PO(OM)_2$ 로부터 선택되는 작용성 산 기이고, M은 H 또는 양이온, 예컨대 나트륨, 칼륨 및 칼슘이고; X는 O, S, NH 또는 NR이고, 여기서 R은 1 내지 10개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기이고; R^1 은 원자가가 3 이상이고, 1 내지 50개, 1 내지 30개, 1 내지 15개, 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 포함하는 유기 연결기이고, 선택적으로 하나 이상의 3차 질소, 에테르 산소 또는 에스테르 산소 원자를 포함하고, 아이소시아네이트-반응성 수소 함유 기가 없다. 일부 실시 형태에서, A는 $-CO_2 M$ 이고, X는 O 또는 NH이고, R^1 은 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬렌이다. 예시적인 작용성 산 함유 화합물에는 다이하이드록시카르복실산, 다이하이드록시설포산, 다이하이드록시포스포산 및 이의 염, 예컨대 다음과 같이 표시된 바와 같은 다이메틸올프로피온산 (DMPA) (또는 지오 스페셜티 케미칼스, 인크.(GEO Specialty Chemicals, Inc.)로부터의 DMPA(등록상표) 폴리올 HA-0135, DMPA(등록상표) 폴리올 HA-0135LV2, DMPA(등록상표) 폴리올 HC-0123 및 DMPA(등록상표) 폴리올 BA-0132와 같은 상표명의 그 유도체)이 포함된다:



[0048]

[0049] 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄 중의 작용성 산의 양은 폴리우레탄 100 g (100 g PU)당 작용성 산 기 A의 밀리몰 (mmol A)의 수와 관련하여 기재될 수 있다. 이와 관련하여, 폴리우레탄은 0.001 내지 37 mmol A/100g PU, 0.1 내지 37 mmol A/100g PU, 1 내지 37 mmol A/100g PU, 또는 1 내지 25 mmol A/100g PU를 포함할 수 있다. 폴리우레탄 중에 소량의 산 작용성 기를 포함하는 것은 (산 작용성 기가 없는 본 발명의 폴리우레탄에 비해) 접착 특성뿐만 아니라 재료, 예를 들어 극성 화학물질의 내화학성을 더욱 개선시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리우레탄은 25, 30, 35, 40, 또는 45 몰% 이상의, 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리우레탄은 65 또는 60 몰% 이하의, 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기를 포함하고, 이들 중 일부는 장쇄 알킬렌 기를 포함하는 폴리아이소시아네이트, 예컨대 헥산다이아이소시아네이트 또는 아이소포론 다이아이소시아네이트를 사용하여 제공된다.

다른 실시 형태에서, 폴리우레탄은 약 55 또는 50 몰% 이하의, 4, 5 또는 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 기를 포함한다. 알킬렌 기는 전형적으로 상기 기술된 바와 같은 24, 12 또는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 폴리우레탄은 방향족 폴리에스테르 폴리올 및/또는 상기 기술된 용해도 파라미터(들)를 갖는 다른 폴리올을 포함하는 폴리올 성분, 적어도 하나의 다작용성 지방족 아이소시아네이트 화합물, 및 적어도 하나의 작용성 산 함유 화합물을 반응시킴으로써 수득된다. 그러한 조성물은 폴리우레탄의 원하는 내열성 및/또는 내화학성을 손상시키지 않는 다른 성분들을 선택적으로 포함할 수 있다.

- [0051] 전형적으로, 비이온성 수성 폴리우레탄 분산액은 모노알코올 및/또는 폴리에테르 기, 예컨대 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 (반복) 단위를 갖는 것들을 함유하는 폴리올을 이용한다. 폴리에테르 기는 수 가용화 (water solubilizing) 기로서 작용한다. 그러한 폴리에테르 기의 농도는 전형적으로 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 5 내지 10 중량%이다.
- [0052] 반대로, 본 명세서에 기술된 폴리우레탄은 비이온성 수 가용화 기를 거의 또는 전혀 (즉, 0) 포함하지 않는다. 따라서, 폴리우레탄은 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1 또는 0.05 중량% 미만의 그러한 비이온성 수 가용화 기를 포함한다. 또한, 본 명세서에 기술된 폴리우레탄은 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1 중량% 미만의 비이온성 수 가용화 기, 예컨대 폴리에테르 기를 포함한다.
- [0053] 일부 실시 형태에서, 방향족 폴리에스테르 폴리올은 NCO 아이소시아네이트 당량 (NCO 기)에 대한 하이드록실 당량 (OH 기)의 비가 약 1:1이도록 아이소시아네이트 성분과 반응된다. 생성되는 폴리우레탄의 하이드록실 함량은 약 0.5 중량% 이하이다.
- [0054] 다른 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체는 화학량론적 과량의 유기 폴리아이소시아네이트의 반응에 의해 제조될 수 있다. NCO 대 OH의 몰비는 전형적으로 약 1.3 대 1 또는 1.2 대 1 또는 1.1 대 1이다.
- [0055] 이러한 실시 형태에서, NCO 말단 기는 전형적으로 다작용성 폴리올과 추가로 반응된다. 적합한 다작용성 폴리올은, 예를 들어 분지형 아디페이트 글리콜, 트라이메틸올프로판, 1,2,6-헥산트라이올, 트라이메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨, 트라이펜타에리트리톨 등과 같이, 둘 이상의 하이드록실 기를 포함할 수 있다.
- [0056] 다른 실시 형태에서, 폴리우레탄 중합체는 화학량론적 과량의 폴리올의 반응에 의해 제조될 수 있다. OH 대 NCO의 몰비는 전형적으로 약 1.3 대 1 또는 1.2 대 1 또는 1.1 대 1이다.
- [0057] 이러한 실시 형태에서, OH 말단 기는 전형적으로 다작용성 폴리아이소시아네이트와 추가로 반응된다. 적합한 다작용성 폴리아이소시아네이트는, 예를 들어 바이엘로부터의 데스모두르(Desmodur) N-3300, 데스모두르 N-3390 및 데스모두르 N-3400과 같이, 둘 이상의 아이소시아네이트 기를 포함할 수 있다.
- [0058] 우레탄 연결기 외에도, 폴리우레탄은 당업계에 공지된 추가의 기를 함유할 수 있되, 단 그러한 추가의 기는 원하는 내열성 및/또는 내화학성을 손상시켜서는 안 된다. 전형적인 실시 형태에서, 폴리우레탄은 (말단) 실릴 기를 함유하지 않는다.
- [0059] 폴리올 성분(들)과 아이소시아네이트 성분(들)을 반응시키는 경우, 반응 온도는 전형적으로 개별 반응물의 선택 및 촉매의 선택에 따라 약 60℃ 내지 약 90℃의 범위이다. 반응 시간은 전형적으로 약 2 내지 약 48시간의 범위이다.
- [0060] 폴리우레탄 조성물은 당업계에 알려진 바와 같은 촉매를 사용하여 전형적으로 제조된다. 촉매의 양은 폴리우레탄의 최대 약 0.5 중량부의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 촉매의 양은 폴리우레탄의 약 0.001 내지 약 0.05 중량%의 범위이다. 유용한 촉매의 예에는 주석 II 및 IV 염, 예컨대 옥토산 주석 및 다이부틸주석 다이아우레이트, 및 다이부틸주석 다이아세테이트; 3차 아민 화합물, 예컨대 트라이에틸 아민 및 비스(다이메틸아미노에틸) 에테르, 모르폴린 화합물, 예컨대 베타, 베타'-다이모르폴리노다이에틸 에테르, 비스무스 카르복실레이트, 아연-비스무스 카르복실레이트, 염화철 (III), 옥토산 칼륨 및 아세트산 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0061] 용매를 사용하여 폴리우레탄의 점도를 조절할 수 있다. 이러한 목적을 위해서 첨가되는 유용한 용매 (전형적으로 휘발성 유기 화합물임)의 예에는 케톤 (예를 들어, 메틸 에틸 케톤, 아세톤), 3차 알코올, 에테르, 에스테르 (예를 들어, 에틸 아세테이트), 아마이드, 탄화수소, 클로로하이드로카본, 클로로카본 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0062] 생성되는 폴리우레탄은 전형적으로 분자량 (Mw)이 실시예에 기술된 시험 방법에 따라 결정될 때 20,000,

30,000, 40,000, 또는 50,000 g/몰 이상이다. 폴리우레탄의 분자량 (Mw)은 전형적으로 500,000 g/몰, 300,000 g/몰 이하, 또는 일부 실시 형태에서 275,000 g/몰 또는 250,000 g/몰 이하이다. 일부 실시 형태에서 폴리우레탄은 분자량 (Mw)이 20,000 내지 500,000 g/몰, 50,000 내지 300,000 g/몰, 또는 100,000 내지 200,000 g/몰이다.

[0063] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리우레탄 접착제는 화학 가교결합제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 임의의 적합한 가교결합제가 사용될 수 있다. 예시적인 가교결합제에는 공유 가교결합제, 예컨대 비스아미드, 에폭시, 멜라민, 다작용성 아민 및 아지리딘; 및 이온성 가교결합제, 예컨대 금속 산화물 및 유기-금속성 킬레이팅제 (예컨대, 알루미늄 아세틸아세토네이트)가 포함된다. 포함되는 가교결합제의 양은 특정 시스템 내의 가교결합제의 상대적인 유효성 및 가교결합의 원하는 정도와 같은 잘 이해된 요인들에 좌우된다. 화학 가교결합제를 사용하는 폴리우레탄의 가교결합은 임의의 통상적인 기술, 예컨대 열 개시를 사용하여 개시될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량% 또는 0.1 내지 1 중량%의 비스아미드 가교결합제를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량% 또는 0.1 내지 2 중량%의 알루미늄 아세틸아세토네이트 가교결합제를 포함할 수 있다. 화학 가교결합제의 첨가는 접착제의 전단 강도 및 응집 강도뿐만 아니라 내화학적 및 고온 크리프 저항성(high temperature creep resistance)을 더욱 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 화학 가교결합제에 대한 대안으로 또는 이에 더하여, 본 발명의 폴리우레탄은 폴리우레탄에 (광개시제를 사용하거나 사용하지 않고) 감마, 전자 빔 또는 자외 방사선을 가함으로써 가교결합될 수 있다.

[0064] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 비-수성 유기 용매에 용해된 본 명세서에 기술된 폴리우레탄 중합체를 포함한다. 전형적으로, 유기 용매 함량은 약 2 중량% 내지 98 중량%의 범위이다. 비-수성이란, 액체 매질이 3, 2 또는 1 중량% 미만의 물을 함유함을 의미한다.

[0065] 폴리우레탄 외에도, 감압 접착제 조성물은 하나 이상의 첨가제, 예컨대 (예를 들어, 무기 산화물) 충전제, 예컨대 (예를 들어, 건식) 실리카 및 유리 버블, 점착부여제, 점착 촉진제, 가소제, (예를 들어, 화학) 발포제, 요변화제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 정전기 방지제, 착색제, 내충격성 보조제, 난연제 (예를 들어, 붕산아연) 등을 선택적으로 포함할 수 있다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 점착부여제 및/또는 가소제를 포함하여 점착력을 조정한다. 이러한 실시 형태에서, 점착제 조성물의 점착부여제 및/또는 가소제의 총량은 전형적으로 전체 점착제 조성물의 50, 40, 30, 20, 15, 10 또는 5 중량% 고형물 이하이다. 다른 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 점착부여제 및/또는 가소제를 거의 또는 전혀 (즉, 0) 포함하지 않는다. 이러한 실시 형태에서, 점착제 조성물은 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1 또는 0.05 중량% 이하의 점착부여제 및/또는 가소제를 포함한다.

[0067] 점착제 조성물이 점착부여제 및/또는 가소제를 거의 또는 전혀 포함하지 않는 경우, 폴리우레탄의 R_1 기 (예를 들어, 방향족 또는 지방족 폴리에스테르 또는 폴리카르보네이트 폴리올)가 일반적으로 감압 접착제 특성 (예를 들어, 점착, 박리 점착력)에 기여한다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 점착 및 박리 점착력은 더 긴 분지형 알킬렌 기의 사용에 의해 및/또는 가교결합을 감소시킴으로써 증가될 수 있다. 역으로, 점착 및 박리 점착력은 더 짧은 분지형 알킬렌 기의 사용에 의해 또는 가교결합을 증가시킴으로써 감소될 수 있다. 또한, 점착력은 더 길거나 더 짧은 알킬렌 기를 갖는 다른 지방족 폴리올의 첨가에 의해 조정될 수 있다.

[0068] 감압 접착제 조성물이 투명한 것이 요구되는 경우, 전형적으로 점착제에는 점착제 조성물의 투명도를 손상시킬 수 있는 100 nm 초과 입자 크기를 갖는 충전제가 없다. 이러한 실시 형태에서, 점착제 조성물의 충전제의 총량은 점착제 조성물의 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 또는 2 중량% 고형물 이하이다. 일부 선호되는 실시 형태에서, 점착제 조성물은 1, 0.5, 0.1 또는 0.05 중량% 이하의 충전제를 포함한다.

[0069] 그러나, 다른 실시 형태에서, 감압 접착제는 더 많은 양의 무기 산화물 충전제, 예컨대 건식 실리카를 포함할 수 있다.

[0070] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 착색제, 예컨대 티타니아 및 카본 블랙을 포함하는 염료 및 안료를 포함한다. 그러한 염료 및 안료의 농도는 총 조성물의 약 20 중량% 이하의 범위일 수 있다.

[0071] 무기 산화물, 예컨대 (예를 들어, 건식) 실리카 및 티타니아의 포함은 점착제 조성물의 인장 강도를 증가시킬 수 있다.

- [0072] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 폼(foam)의 형태 (즉, 폴리우레탄 중합체 그 자체의 밀도보다 낮은 밀도를 갖는 중합체 매트릭스의 형태)일 수 있다. 발포, 또는 밀도 감소는, (예컨대 발포제에 의한) 매트릭스 내의 가스-충전된 공극의 생성, 중합체성 미소구체(microsphere)의 포함, 또는 비중합체성 미소구체의 포함을 통한 방식들을 포함하는 다수의 방식으로 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 미소구체는 가열 시에 팽창하는 유체 형태의 중합체 셀 및 코어 재료를 포함하는 팽창가능한 중합체성 미소구체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 사전-팽창된 중합체성 미소구체를 첨가하여 밀도 감소를 달성할 수 있다. 감압 접착제에서의 발포는 그의 내충격성 및 순응성(conformability)을 개선하는 것으로 이해된다.
- [0073] 라미네이팅 테이프는 통상적인 코팅 기술을 사용하여 배킹(backing) 또는 이형 라이너(release liner) 상에서 감압 접착제를 코팅함으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 이들 조성물은 롤러 코팅, 유동 코팅, 침지 코팅, 스프인 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 및 다이 코팅과 같은 방법에 의해 적용될 수 있다. 코팅 두께는 달라질 수 있다. 조성물은 후속 코팅을 위한 임의의 바람직한 농도를 가질 수 있으나, 전형적으로 유기 용매 중 20 또는 25 중량% 이상의 폴리우레탄 중합체 고형물이다. 일부 실시 형태에서, 코팅은 약 60 중량% 고형물 초과인 폴리우레탄을 포함한다. 원하는 농도는 코팅 조성물의 추가 희석에 의해 또는 부분 건조에 의해 달성될 수 있다. 코팅 두께는 감압 접착제 층의 원하는 두께에 따라 달라질 수 있다.
- [0074] 감압 접착제 층의 두께는 전형적으로 5, 10, 15, 20 또는 25 마이크로미터 (1 밀(mil)) 이상 500 마이크로미터 (20 밀) 두께 이하의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 층의 두께는 400, 300, 200 또는 100 마이크로미터 이하이다. 감압 접착제는 단일 또는 다중 층으로 코팅될 수 있다.
- [0075] 감압 접착제 조성물은 통상적인 코팅 기술을 사용하여 다양한 가요성 및 비가요성 배킹 재료 상에 코팅되어 단면 코팅된 또는 양면 코팅된 감압 접착제 테이프가 생성될 수 있다. 테이프는 이형 재료 또는 이형 라이너를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 단면 테이프의 경우, 접착제가 배치된 곳 반대편의 배킹 표면 측은 전형적으로 적합한 이형 재료로 코팅된다. 이형 재료는 알려져 있으며, 예를 들어, 실리콘, 폴리에틸렌, 폴리카르바메이트, 폴리아크릴 등과 같은 재료를 포함한다. 양면 테이프의 경우, 접착제의 제2 층이 배킹 표면의 반대편 표면 상에 배치된다. 제2 층은 본 명세서에 기술된 폴리우레탄 감압 접착제 또는 상이한 접착제 조성물을 또한 포함할 수 있다. 가요성 기재는, 테이프 배킹으로서 통상적으로 이용되거나 임의의 다른 가요성 재료의 것일 수 있는 임의의 재료로서 본 명세서에서 정의된다. 예에는 중합체 필름, 직조 천 또는 부직 천; 금속 포일, 폼 (예를 들어, 폴리아크릴, 폴리에틸렌, 본 발명의 폴리우레탄을 포함하는 폴리우레탄, 네오프렌), 및 이들의 조합 (예를 들어, 금속화된 중합체 필름)이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 중합체 필름에는, 예를 들어 폴리프로필렌 (예를 들어, 이축 배향됨), 폴리에틸렌 (예를 들어, 고밀도 또는 저밀도), 폴리비닐 클로라이드, 폴리우레탄, 폴리에스테르 (폴리에틸렌 테레프탈레이트), 폴리카르보네이트, 폴리메틸(메트)아크릴레이트 (PMMA), 폴리비닐부티랄, 폴리이미드, 폴리아미드, 플루오로중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아아세테이트, 및 에틸 셀룰로오스가 포함된다. 직조 천 또는 부직 천은 합성 또는 천연 재료의 섬유 또는 필라멘트, 예컨대 셀룰로오스 (예를 들어, 티슈), 면, 나일론, 레이온, 유리, 세라믹 재료 등을 포함할 수 있다.
- [0076] 기재는 본 명세서에 기술된 감압 접착제 또는 라미네이팅 테이프에 의해 접합될 수 있다.
- [0077] 기재는 배킹에 대해서 방금 기술된 바와 동일한 재료를 포함할 수 있다.
- [0078] 하나의 접합 방법은 제1 기재를 제공하는 단계 및 제1 기재의 표면을 감압 접착제 (예를 들어, 라미네이팅 테이프 또는 보호 필름)와 접촉시키는 단계를 포함한다. 이러한 실시 형태에서, 감압 접착제의 반대편 표면은 전형적으로 이형 라이너에 의해 일시적으로 덮인다.
- [0079] 다른 실시 형태에서, 상기 방법은 감압 접착제의 반대편 표면을 제2 기재에 접촉시키는 단계를 추가로 포함한다. 제1 기재 및 제2 기재는 상기 기술된 바와 같은 다양한 재료, 예컨대 금속, 무기 재료, 유기 중합체성 재료 또는 이들의 조합으로 구성될 수 있다.
- [0080] 일부 접합 방법에서, 기재, 감압 접착제 또는 이들의 조합을 가열하여 저장 모듈러스(storage modulus, G')를 감소시킴으로써, (예를 들어, 박리) 접착력을 증가시킬 수 있다. 기재 및/또는 감압 접착제는 30, 또는 35, 또는 40, 또는 45, 또는 50, 또는 55, 또는 60, 또는 65 또는 70°C 이하의 온도로 가열될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재(들)는 주위 온도 (예를 들어, 25°C)에서 초기 박리 접착력에 의해 기재(들)에 접합된 접착제와 함께 오븐 내에서 원하는 온도로 가열된다. 다른 실시 형태에서, 기재 및/또는 감압 접착제는 핫 에어 건(hot air gun)에 의해 가열된다.
- [0081] 본 명세서에 기술된 투명 접착제 조성물은 또한 제거가능한 또는 영구 표면 보호 필름으로서 사용하기 위해 투

명 필름 상에 배치될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 및 투명 필름은 90% 이상의 가시광 투과율을 갖는다.

[0082] 본 명세서에 기술된 감압 접착제, 라미네이팅 테이프 및 보호 필름은 전자, 기기, 자동차 및 일반 산업 제품 분야에서 사용하기 적합하다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 및 라미네이팅 테이프는 가전 제품, 자동차, 컴퓨터 (예를 들어, 태블릿) 및 다양한 핸드-헬드 장치 (예를 들어, 전화기)에 포함될 수 있는 (예를 들어, 조명식) 디스플레이에서 이용될 수 있다. 본 발명에 개시된 접착제 조성물은 주위 온도 (25℃)에서 고체 기재에 라미네이팅될 수 있고, 양호한 높은 온도/습도 안정성 및 내화학성을 제공한다. 본 발명에 개시된 접착제 조성물의 뛰어난 오일 (예를 들어, 올레산) 및 알코올 저항성은 높은 온도/습도 및 화학적 환경 하에 접착제 접합 강도를 유지하는 것이 중요한 자동차, 항공우주, 전자 및 기기 시장을 포함하는 다양한 응용에 대해서 상기 조성물을 매력적으로 만든다.

[0083] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 감압 접착제 및 라미네이팅 테이프는 조명식 디스플레이 장치, 예컨대 액정 디스플레이 ("LCD") 및 발광 다이오드 ("LED") 디스플레이, 예컨대 휴대폰 (스마트폰 포함), 착용형 (예를 들어, 손목) 장치, 자동차 내비게이션 시스템, 위성 위치 확인 시스템, 수심 측정기, 컴퓨터 모니터, 노트북 및 태블릿 컴퓨터 디스플레이의 내부 구성 요소 또는 외부 구성 요소를 접합시키는 데 적합하다.

[0084] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 또는 라미네이팅 테이프는 유리 또는 스테인리스강에 대해 낮은 수준의 접착력을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 실온 180° 박리 값은 25℃에서 24시간의 체류 시간 후 300 mm/분 박리 속도에서 약 5, 10, 15 또는 20 N/dm일 수 있다 (이는 실시예의 시험 방법에서 추가로 기술됨). 다른 실시 형태에서, 감압 접착제 또는 라미네이팅 테이프 (예를 들어, 열 접합성)의 180° 박리 값은 더 높을 수 있다 (예를 들어, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 또는 60 N/dm 이상).

[0085] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 또는 라미네이팅 테이프는 승온 및 습기에 대한 노출 후, 예컨대 65℃ 및 90% 상대 습도에서 72시간의 체류 시간 후 유리 또는 스테인리스강에 대해 동일하게 더 높은 수준의 접착력을 나타낼 수 있다. 일부 실시 형태에서, 접착력의 증가는 300%, 250%, 200%, 150%, 100%, 90%, 80% 또는 70% 이하이다 (에이징 박리 값으로부터 24시간 실온 값을 차감하고, 이를 24시간 실온 값으로 나누고 100%를 곱함으로써 결정됨).

[0086] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 또는 라미네이팅 테이프는 70℃에서 8시간 후 올레산 및/또는 70% 아이소프로필 알코올 수용액 중에 용해되지 않는다.

[0087] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 동적 기계적 분석(Dynamic Mechanical Analysis) (실시예에서 추가로 기술됨)에 의해 측정될 수 있는 저장 모듈러스 G'가 25℃ 및 1 헤르츠의 진동수에서 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 또는 0.5 MPa 미만이다. 저장 모듈러스는 온도가 증가함에 따라 감소한다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 저장 모듈러스 G'가 35℃ 및 1 헤르츠 진동수에서 0.6 또는 0.5 미만이다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 저장 모듈러스 G'가 45℃ 및 1 헤르츠 진동수에서 0.5 또는 0.4 미만이다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 저장 모듈러스 G'가 55℃ 및 1 헤르츠 진동수에서 0.4 또는 0.3 미만이다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제 조성물은 저장 모듈러스 G'가 65℃ 및 1 헤르츠 진동수에서 0.3 또는 0.2 미만이다. 감압 접착제는 저장 모듈러스 G'가 70, 또는 65, 또는 60, 또는 55, 또는 50, 또는 45℃ 미만의 온도 및 1 헤르츠 진동수에서 0.3 미만이다.

[0088] 감압 접착제는 시차 주사 열량법 (differential scanning calorimetry, DSC)에 의해 측정될 수 있는 유리 전이 온도가 5℃ 미만이다. 일부 실시 형태에서, 유리 전이 온도는 0℃ 또는 -5℃ 미만이다. 일부 실시 형태에서, 유리 전이 온도는 -10℃, -20℃, -30℃ 또는 -40℃ 미만이다.

[0089] 일부 실시 형태에서, (폴리올 성분, 지방족 폴리아이소시아네이트 성분, 및 작용성 산 함유 화합물의 반응 생성물인 폴리우레탄 접착제 조성물을 포함하는) 본 발명의 감압 접착제의 물리적 특성 및 접착 특성은 렌즈-접합 응용을 위한 접착제로서 특히 적합할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 실시예에서 확정된 바와 같이, 본 감압 접착제는 적어도 아크릴계 감압 접착제 및/또는 방향족 아이소시아네이트로부터 형성된 폴리우레탄계 접착제와 비교하여 뛰어난 고온 박리 크리프, 고온 들뜸 방지 성능, 인장 낙하 성능, 및 내낙하성을 나타낼 수 있다.

[0090] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 폴리우레탄 조성물은 프라이머(primer)로서 이용될 수 있다. 이들 실시 형태에서, 폴리우레탄 조성물은 화학 가교결합제, 예컨대 공유 가교결합제, 예컨대 비스아미드, 에폭시, 및 멜라민; 이온성 가교결합제, 예컨대 다작용성 아민 및 아지리딘, 금속 산화물 및 유기-금속성 킬레이팅제 (예컨대, 알루미늄 아세틸아세토네이트), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 폴리우레탄 조성물은 유

기 용매 (예컨대 MEK) 또는 용매 혼합물 중의 묽은 용액 (예컨대 2 내지 20 중량% 고형물)으로 형성될 수 있다. 용액을 기재에 적용하고 건조시킨다. 이어서, 감압 접착제를 건조된 프라이머에 적용할 수 있다. 감압 접착제는 본 명세서에 기술된 바와 같은 폴리우레탄 감압 접착제일 수 있다. 대안적으로, 감압 접착제는 상이한 감압 접착제, 예컨대 상이한 폴리우레탄 또는 상이한 아크릴 접착제일 수 있다.

[0091] 실시예

[0092] [표 1]

재료

명칭	설명	공급처
PH-56	폴리에스테르 폴리올 Mw = 2000, 상표명 스테판폴 PH-56	미국 일리노이주 노스펠드 소재의 스테판 컴퍼니
DPR-5205-16A	30.5 mgKOH/g의 OH가를 갖는 PA-HDO 폴리올	미국 일리노이주 노스펠드 소재의 스테판 컴퍼니
DPR-5205-16B	20.1 mgKOH/g의 OH가를 갖는 PA-HDO 폴리올	미국 일리노이주 노스펠드 소재의 스테판 컴퍼니
MEK	메틸 에틸 케톤, 용매	미국 펜실베이니아주 센터 밸리 소재의 아벤토르 퍼포먼스 머티리얼즈, 인크(Avantor Performance Materials, Inc)
DBTDA	다이부틸주석 다이아세테이트	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)
몬두르(Mondur) MLQ	단량체성 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트의 이성체 혼합물, 상표명 몬두르 MLQ	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼즈 사이언스 엘엘씨
베스타나트(VESTANAT) TMDI	2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트의 혼합물, 상표명 베스타나트 TMDI	미국 뉴저지주 파시파니 소재의 에보닉 코퍼레이션(Evonik Corporation)
데스모두르 H	헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 상표명 데스모두르 H	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼즈 사이언스 엘엘씨
데스모두르 I	아이소포론 다이아이소시아네이트, 상표명 데스모두르 I	미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티리얼즈 사이언스 엘엘씨
TMXDI	m-테트라메틸자일렌 다이아이소시아네이트, 상표명 몬두르 MLQ	미국 조지아주 알파레타 소재의 알넥스 유에스에이 인크(Allnex USA Inc)
DMPA	다이메틸올프로피온산	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치
HA0135LV2	산 함유 다이올, 상표명 DMPA 폴리올 HA0135LV2	미국 19002-3420 펜실베이니아주 앰블러 소재의 지오 스페셜티 케미칼스, 인크.
AlAcAc	알루미늄 2,4-펜탄다이오네이트	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
OA	90% 올레산	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
듀얼라이트(Dualite) E135-025D 사전 팽창된 미소구체	탄산칼슘으로 코팅된, 중공 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 셀	미국 29609 사우스캐롤라이나주 그린빌 퍼맨 홀 코트 9 소재의 체이스 코퍼레이션 -듀얼라이트 (Chase Corporation - Dualite)
2,4-펜탄다이온	2,4-펜탄다이온	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사

[0093] 시험 방법

[0094] 내화학성 시험 방법

[0096] 제조된 접착제 전사 테이프 샘플들 각각으로부터 시험 스트립 0.5 인치 × 0.5 인치 (1.27 cm × 1.27 cm)를 슬리팅(slitting)함으로써 샘플들을 제조하였다. 이어서, 일 표면 상의 이형 라이너를 제거하고, 시험 스트립을 페트리 접시(petri dish) 바닥에 부착시켰다 (붙였다). 시험 스트립의 노출된 제2 표면 상의 이형 라이너를 제거하고, 부착된 샘플 시험 스트립을 포함하는 페트리 접시를 따로 두어 15분 동안 실온 (약 23℃)에서 체류시켰

다. 이어서, 시험 스트립을 8시간 동안 70℃에서 중량비가 70:30 (IPA/H₂O)인 아이소프로필 알코올과 물의 혼합물 또는 올레산 중에 넣었다. 올레산 또는 IPA/H₂O 혼합물에 대한 접착제 샘플의 저항을 하기 지침을 사용하여 등급을 매기고, 보고하였다.

[표 2]

내화학성 평가 기준	
관찰/기준	내화학성 등급
접착제 샘플이 페트리 접시로부터 제거되거나 완전히 용해되었다.	1
접착제 샘플이 에지를 따라 부분적으로 분리되거나 용해되었다.	3
접착제 샘플이 분리 또는 용해되지 않았다.	5

박리 접착 강도

제조된 접착제 테이프 샘플들 각각으로부터 치수가 12.7 mm × 127 mm인 시험 스트립들을 슬리팅함으로써 샘플들을 제조하였다. 각각의 실시예에 대해 2개의 복제품을 제조하였다. 이어서, 시험 스트립의 노출된 접착제 표면을 5.1 cm 폭 × 12.7 cm 길이 × 0.12 cm 두께로 측정된 스테인리스강 (SS) 판 (미국 오하이오주 페어필드 소재의 켐인스트루먼츠, 인코포레이티드(ChemInstruments, Incorporated)로부터 입수한, 광택성 어닐링 마무리 (bright annealed finish)를 갖는 타입 304)의 길이를 따라 접착시키고, 2.0 kg 고무 롤러를 사용하여 5회 하향 롤링하였다. 테이프를 적용하기 전에, 이 판을 티슈 페이퍼(tissue paper) (미국 텍사스주 어빙 소재의 킴벌리-클라크 코포레이션(Kimberly-Clark Corporation)으로부터 입수가 가능한 상표명 킴와이프(KIMWIPE))를 이용하여 아세톤으로 1회 닦고, 그 후 헤파탄으로 3회 닦아 세정하였다. 실온 (RT) 및 50% 상대 습도 (RH)에서 1시간 동안 컨디셔닝한 후, 시험 시편을 하단 클램프에 고정시키고 미부(tail)를 상단 클램프에 고정시킨 상태에서 180°의 각도에서 300 mm/분의 크로스헤드(crosshead) 속도를 사용하여, 1000 N 로드 셀(load cell)이 설치된 인장 시험기 (미국 미네소타주 에덴 프레리 소재의 엠티에스 시스템스, 코포레이션(MTS Systems, Corporation)으로부터 입수가 가능한 MTS 인사이트(MTS Insight))를 사용하여 박리 접착 강도를 평가하였다. 2개의 시험 시편의 평균을 N/mm 단위로 보고하였다. 이러한 수치를 "1시간 RT 체류 후 SS에 대한 박리"로서 보고하였다.

70℃에서의 정적 전단 강도

70℃로 설정된 오븐에서 500 그램 하중을 사용하여 ASTM 국제 표준, D3654/D3654M-06(2011년에 재승인됨) - 절차 A에 따라 접착제의 정적 전단 강도를 결정하였다. 접착제 테이프의 0.5 인치 × 1 인치 (1.3 cm × 2.5 cm) 조각을 스테인리스강(SS) 패널 상에 라미네이팅함으로써 시험 시편을 제조하였다. 파괴까지의 시간, 즉, 추가 패널로부터 접착제를 잡아당겨 떼어내는 시간을 분 단위로 기록하였다. 10,000분 후 파괴가 관찰되지 않았다면, 시험을 멈추고 10,000+분의 값을 기록하였다.

박리 크리프 보유 강도 시험

테이프의 스트립들 중 하나를 2.0 kg (4.5 lb) 고무 롤러로 스테인리스강 시험 패널에 라미네이팅함으로써 시험 시편을 제조하였다. 패널 상의 접착제의 접촉 면적은 2.5 cm × 2.5 cm (1 인치 × 1 인치)이었다. 모두 70℃ 오븐에서, 시험 시편을 먼저 1시간 동안 컨디셔닝하고, 이어서 100 g의 추를 사용하여 수직 하향으로 180° 박리로 매달아서, 정적 180도 박리를 형성하였다. 매달려 있는 시간을 타이머로 기록하였다. 10,000분 후 파괴가 관찰되지 않았다면, 시험을 멈추고 10,000+분의 값을 기록하였다.

중합체 분자량 측정

겔 투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography, GPC)를 사용하여 화합물의 분자량 분포를 특성화하였다. 워터스 코포레이션(Waters Corporation; 미국 매사추세츠주 밀포드 소재)으로부터 입수한 GPC 장비는 고압 액체 크로마토그래피 펌프 (모델 1515HPLC), 오토-샘플러 (모델 717), UV 검출기 (모델 2487), 및 굴절률 검출기 (모델 2410)를 포함하였다. 크로마토그래프는 배리안 인크.(Varian Inc.) (미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재)로부터 입수가 가능한 2개의 5 마이크로미터 PL 겔 혼합-D 칼럼을 장착하였다.

건조 중합체 샘플을 테트라하이드로푸란 중에서 1.0% (중량/부피)의 농도로 용해시키고, 브이더블유알 인터내셔널(VWR International) (미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 입수가 가능한 0.2 마이크로미터 폴리테트라플루오로에틸렌 필터를 통해 여과하여, 중합체 용액의 샘플을 제조하였다. 생성된 샘플을 GPC에 주입하고,

35℃로 유지되는 칼럼을 통해서 1 밀리리터/분의 속도로 용리시켰다. 이 시스템을 선형 최소 제곱 분석(linear least squares analysis)을 사용하여 폴리스티렌 표준물로 보정하여 표준 보정 곡선을 확립하였다. 각각의 샘플에 대해서 중량 평균 분자량 (Mw) 및 다분산 지수 (중량 평균 분자량을 수 평균 분자량 (Mn)으로 나눈 값)를 이 표준 보정 곡선에 대해서 계산하였다.

[0108] DSC 측정

[0109] 유리 전이 온도 (Tg)는 TA DSC Q200 (미국 텔라웨어주 뉴캐슬 소재) 기구를 사용하여 얻었다. 약 7 내지 10 mg의 PU PSA 필름 샘플을 티제로(Tzero) 팬(pan) 내에 밀봉하였다. 샘플을 -70℃로부터 200℃까지 5℃/분의 비율로 가열하고, -70℃에서 5분 동안 등온적으로 컨디셔닝하였다.

[0110] 인장 낙하 시험 - 실온 컨디셔닝

[0111] 도 1을 참조하면, 폴리카르보네이트 (PC) 패널 (1/8x2x4 인치, 미국 미네소타주 미네톤카 소재의 프리시전 펀치 앤드 플라스틱 컴퍼니(Precision Punch & Plastics Co.))을 2-프로판올로 3회 세척하였다. 세척된 표면의 표면 에너지를 휴대용 고니오미터(goniometer)(스웨덴 소재의 피브로 시스템 에이비(FIBRO System AB)로부터 상표명 "포켓 고니오미터(POCKET GONIOMETER) PG-X"로 입수가가능함)를 사용하여 측정하였으며, 대략 39 내지 40 dyn/cm인 것으로 확인되었다.

[0112] 도 1에 도시된 바와 같이, 폭 "T" = 2 mm이고 길이가 2 인치(5.1 cm)인 양면 감압 접착제 테이프(100)(또는 비교예 테이프 재료)의 2개의 스트립을, 테이프의 스트립들이 공동의 단부 벽으로부터 "S" = 0.5 인치(약 1.3 cm)가 되도록, 주문 제작된 알루미늄 시험 고정구(196)의 하부 공동의 폭을 가로질러 길이방향으로 적용하였다. 시험 고정구(196)는 폭 "M" = 2 인치(5.1 cm) × 길이 "N" = 4.5 인치(13.97 cm) × 높이 "P" = 0.5 인치(약 1.3 cm)이고, 질량이 143 g이었다. 폴리카르보네이트 패널(192)을 테이프 스트립(100)들 각각과 접촉시킨 상태로 시험 고정구(196)의 공동 내의 중심에 위치시켜 접합된 물품을 제공하였다. 이어서, 접합된 물품을 공동이 상향으로 향하는 상태로 위치시키고, 4 kg(8.8 lb) 추를 15초 동안 폴리카르보네이트 패널의 노출된 표면 상에 놓아두었으며, 이 시간 후에 추를 제거하고, 접합된 물품을 23℃ 및 50% RH에서 24시간 동안 유지되게 하였다. 이어서, 낙하 시험기(미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 신예이 코포레이션 오브 아메리카(Shinyei Corporation of America)로부터 상표명 "DT-202"로 입수가가능함), 및 도 1에서와 같이 폴리카르보네이트 기재가 하향으로 향하는 상태로(즉, 큰 화살표는 하향 방향을 나타냄), 접합된 물품의 수평 배향을 사용하여 인장 모드에서 내낙하성에 대해 접합된 물품을 평가하였다. 접합된 물품을 40 cm 또는 70 cm 높이에서 1.2 cm 두께의 강판 위로 낙하시켰다. 2개의 샘플을 각각의 높이에 대해 시험하였으며, 파괴까지의 낙하 횟수를 각각의 샘플에 대해 기록하였다. 예를 들어, 팝-오프(pop-off), 응집, 또는 접착 파괴로 인한 파단 또는 부분 접합면 파괴, 또는 분리에 대한 시각적 검사에 의해 인장 낙하 시험 파괴를 결정하였다. 데이터 표에서의 파괴 카운트는 임의의 가시적으로 분명한 파괴 전 샘플 낙하 횟수이다.

[0113] 반발방지(Anti-Repulsion) 시험

[0114] 양극산화처리된(anodized) 알루미늄 스트립 (180 mm × 20 mm × 0.5 mm)을 (미국 일리노이주 스트렘우드 소재의 로렌스 앤드 프레드릭(Lawrence & Fredrick)으로부터 상표명 "5005 엘로이 H34 템퍼 밀 피니시 언트/언시일드 애노다이즈드 알루미늄(5005 ALLOY H34 TEMPER MILL FINISH UND/UNSEALED ANODIZED ALUMINUM)"으로 입수가 가능한) 시트 스톡(sheet stock)으로부터 잘랐다. 길이 7.9 인치(200 mm), 폭 1.19 인치(30 mm), 및 두께 0.093 인치(약 2 mm)의 폴리카르보네이트 기재를 독일 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)로부터 상표명 "마크로론(MAKROLON) 2405"로 입수하였다.

[0115] 양면 코팅된 접착제 테이프 샘플(30 mm 초과와 폭 및 200 mm 길이, 한쪽 면 상에서 이형 라이너에 의해 보호됨)을, 고무 롤러를 사용하여, 양극산화처리된 알루미늄 스트립 상에 라미네이팅하였다. 알루미늄 스트립의 모든 4개의 에지 주위의 여분의 테이프를 주의 깊게 트리밍하여 제거하였다. 이형 라이너를 제거하고, 이어서 가벼운 지압을 사용하여, 시편의 접착면을, 시편 에지의 한쪽 단부를 기재의 단부와 수평을 이루면서 중심 아래로 정렬하도록, 기재 상에 가압하였다. 알루미늄 스트립 면을 위로 하여 라미네이팅된 시편을 롤링 머신 상에 놓고, 15 파운드(약 6.8 kg) 추를 사용하여 12 인치(약 30 cm)/분으로 각각의 방향으로 1회 롤링하였다. 시편을 일정 온도 및 습도의 방(23 +/- 2℃ 및 50 +/- 1% 상대 습도)에서 24 +/- 2시간 동안 저장하였다.

[0116] 라미네이팅된 시편의 단부들을 (기재 면을 아래로 하여) 약간 하향으로 굽히고, 라미네이팅된 시편을 길이가 190 mm인 벤딩 지그(bending jig) 내에 넣었다. 시험 샘플을 갖는 벤딩 지그를 24 +/- 1시간 동안 70℃ 오븐 내에 넣어 두었다. 이어서, 샘플을 갖는 벤딩 지그를 오븐으로부터 꺼내고, 30분 동안 냉각되게 하였다. 이어

서, 강철 자를 사용하여 테이프 샘플의 가장 단부에서 기재로부터의 시편의 "용기(lifting)"를 측정하였다. 기재의 상부 표면으로부터 접착제 표면의 바닥면까지의 거리를 측정하였으며, 값을 1 mm 단위까지 기록하였다.

[0117] 실험:

[0118] 박리 접착 강도, 전단, 및 박리 크리프 시험을 위한 샘플을 제조하기 위해, 폴리우레탄 접착제 용액을 51 마이크로미터 두께의 폴리에스테르 필름 배킹 상에 코팅하고 70℃ 오븐에서 15분 동안 건조시켜 접착제 두께가 대략 50 마이크로미터인 단면 코팅된 접착제 테이프를 생성하였다.

[0119] 낙하, 들뜸 방지, 및 인장 충격 시험을 위해, 두 층의 전사 테이프를 함께 라미네이팅하여 100 um 접착제 샘플을 생성하였다.

[0120] 비교예 1 (CE1): 기계적 교반기, 응축기 및 질소 유입구가 구비된 수지 반응 용기에 하이드록실 종결된 폴리에스테르 PH-56 (하이드록실가 56 mg KOH/g) 50.0 g 및 MEK 10.0 g을 첨가하였다. 용액을 75℃까지 가열한 후, MEK 중 1 중량% DBTDA 2.8 g 및 몬두르 MLQ 6.26 g을 교반하면서 첨가하였다. 2시간 반응 후, MEK 20 g을 첨가하여 시스템의 점도를 희석하였다. 이어서, 약 10시간 동안 또는 FT-IR에 의해 자유 NCO 기가 관찰되지 않을 때까지 온도를 75℃에서 유지하였다. 마지막으로, MEK 26.5 g을 첨가하여 고형물 함량을 50 중량% 이하로 조정하여, 맑고 투명한 폴리우레탄 PSA 용액을 생성시켰다. GPC에 의해 결정된 실시예 E1의 Mw 및 다분산도는 각각 85K 및 1.98이다. DSC에 의해 결정된 Tg는 -0.1℃이다.

[0121] 실시예 2 (E2): 기계적 교반기, 응축기 및 질소 유입구가 구비된 수지 반응 용기에 하이드록실 종결된 폴리에스테르 PH-56 (하이드록실가 56 mg KOH/g) 30.0 g, DMPA 1.83 g 및 MEK 10.0 g을 첨가하였다. 용액을 75℃까지 가열한 후, MEK 중 1 중량% DBTDA 3.0 g 및 몬두르 MLQ 9.37 g을 교반하면서 첨가하였다. 2시간 반응 후, 약 10시간 동안 또는 FT-IR에 의해 자유 NCO 기가 관찰되지 않을 때까지 MEK 20 g 및 PH-56 20 g을 75℃에서 첨가하고 교반하였다. 마지막으로, MEK 32 g을 첨가하여 고형물 함량을 50 중량% 이하로 조정하여, 맑고 투명한 폴리우레탄 PSA 용액을 생성시켰다. GPC에 의해 결정된 실시예 E2의 Mw 및 다분산도는 각각 76.1K 및 2.26이다. 용액을 MEK로 5%로 추가 희석하여 프라이머 용액으로서 사용하였다.

[0122] 실시예 3 (E3): 기계적 교반기, 응축기 및 질소 유입구가 구비된 수지 반응 용기에 하이드록실 종결된 폴리에스테르 DPR-5205-16A (하이드록실가 30.5 mg KOH/g) 87.5 g, HA0135LV2 3.5 g, MEK 20.0 g 및 DBTDA 0.05 g을 첨가하였다. 용액을 20분 동안 80℃까지 가열하여 균질한 용액을 얻은 후, 베스타나트 TMDI 7.49 g을 교반하면서 첨가하였다. 2시간 반응 후, MEK 20 g을 첨가하여 시스템의 점도를 희석하였다. 이어서, 약 10시간 동안 또는 FT-IR에 의해 자유 NCO 기가 관찰되지 않을 때까지 온도를 80℃에서 유지하였다. 마지막으로, MEK 27 g을 첨가하여 고형물 함량을 60 중량% 이하로 조정하여, 맑고 투명한 폴리우레탄 PSA 용액을 생성시켰다. GPC에 의해 결정된 실시예 E3의 Mn, Mw 및 다분산도는 각각 22622, 177967 및 7.86이다. DSC에 의해 결정된 Tg는 -4.81℃이다.

[0123] 실시예 4 (E4): 기계적 교반기, 응축기 및 질소 유입구가 구비된 수지 반응 용기에 하이드록실 종결된 폴리에스테르 DPR-5205-16A (하이드록실가 30.5 mg KOH/g) 87.5 g, HA0135LV2 3.5 g, MEK 20.0 g 및 DBTDA 0.05 g을 첨가하였다. 용액을 20분 동안 80℃까지 가열하여 균질한 용액을 얻은 후, 테스모두르 H 5.99 g을 교반하면서 첨가하였다. 2시간 반응 후, MEK 30 g을 첨가하여 시스템의 점도를 희석하였다. 이어서, 약 10시간 동안 또는 FT-IR에 의해 자유 NCO 기가 관찰되지 않을 때까지 온도를 80℃에서 유지하였다. 마지막으로, MEK 68.5 g을 첨가하여 고형물 함량을 45 중량% 이하로 조정하여, 맑고 투명한 폴리우레탄 PSA 용액을 생성시켰다. GPC에 의해 결정된 실시예 E4의 Mn, Mw 및 다분산도는 각각 39262, 164066 및 4.178이다. DSC에 의해 결정된 Tg는 -7.1℃이다.

[0124] 실시예 5 (E5): 용액을 접착제 필름으로 캐스팅하기 직전에, E4 중합체 용액에, 건조 E4 중합체 100부를 기준으로 1 phr의 AlAcAc를 첨가하였다. 코팅 전 용액의 겔 형성을 방지하기 위해 1.7 phr의 2,4-펜탄다이온을 또한 용액에 첨가하였다.

[0125] 실시예 6 (E6): 용액을 접착제 필름으로 캐스팅하기 직전에, E4 중합체 용액에, 건조 E4 중합체 100부를 기준으로 0.25 phr의 비스아미드를 첨가하였다.

[0126] 실시예 7 (E7): E4 중합체 용액에, 건조 E4 중합체 100부를 기준으로 2.3 phr의, 듀얼라이트 (미국 사우스캐롤라이나주 그린빌 소재)로부터의 25 um 사전 팽창된 미소구체를 첨가하고 잘 혼합하였다.

- [0127] **비교예 8 (CE8) :** 기계적 교반기, 응축기 및 질소 유입구가 구비된 수지 반응 용기에 하이드록실 종결된 폴리에스테르 DPR-5205-16A (하이드록실가 30.5 mg KOH/g) 87.5 g, HA0135LV2 3.5 g, MEK 20.0 g 및 DBTDA 0.05 g를 첨가하였다. 용액을 20분 동안 80℃까지 가열하여 균질한 용액을 얻은 후, 몬두르 MLQ 8.88g을 교반하면서 첨가하였다. 2시간 반응 후, MEK 20 g을 첨가하여 시스템의 점도를 희석하였다. 이어서, 약 10시간 동안 또는 FT-IR에 의해 자유 NCO 기가 관찰되지 않을 때까지 온도를 80℃에서 유지하였다. 마지막으로, MEK 26.5 g을 첨가하여 고형물 함량을 60 중량% 이하로 조정하여, 맑고 투명한 폴리우레탄 PSA 용액을 생성시켰다. GPC에 의해 결정된 실시예 E8의 Mn, Mw 및 다분산도는 각각 15157, 48880 및 3.22이다. DSC에 의해 결정된 Tg는 -5.83℃이다.
- [0128] **실시예 9 (E9) :** 기계적 교반기, 응축기 및 질소 유입구가 구비된 수지 반응 용기에 하이드록실 종결된 폴리에스테르 DPR-5205-16A (하이드록실가 30.5 mg KOH/g) 87.5 g, HA0135LV2 3.5 g, MEK 20.0 g 및 DBTDA 0.05 g를 첨가하였다. 용액을 20분 동안 80℃까지 가열하여 균질한 용액을 얻은 후, TXMDI 8.70g을 교반하면서 첨가하였다. 2시간 반응 후, MEK 20 g을 첨가하여 시스템의 점도를 희석하였다. 이어서, 약 10시간 동안 또는 FT-IR에 의해 자유 NCO 기가 관찰되지 않을 때까지 온도를 80℃에서 유지하였다. 마지막으로, MEK 27 g을 첨가하여 고형물 함량을 60 중량% 이하로 조정하여, 맑고 투명한 폴리우레탄 PSA 용액을 생성시켰다. GPC에 의해 결정된 실시예 E9의 Mn, Mw 및 다분산도는 각각 13489, 46380 및 3.43이다. DSC에 의해 결정된 Tg는 1.34℃이다.
- [0129] **실시예 10 (E10) :** 기계적 교반기, 응축기 및 질소 유입구가 구비된 수지 반응 용기에 하이드록실 종결된 폴리에스테르 DPR-5205-16B (하이드록실가 20.1 mg KOH/g) 87.5 g, HA0135LV2 3.5 g, MEK 20.0 g 및 DBTDA 0.047 g를 첨가하였다. 용액을 20분 동안 80℃까지 가열하여 균질한 용액을 얻은 후, HDI 4.66 g을 교반하면서 첨가하였다. 2시간 반응 후, MEK 30 g을 첨가하여 시스템의 점도를 희석하였다. 이어서, 약 10시간 동안 또는 FT-IR에 의해 자유 NCO 기가 관찰되지 않을 때까지 온도를 80℃에서 유지하였다. 마지막으로, MEK 45 g을 첨가하여 고형물 함량을 50 중량% 이하로 조정하여, 맑고 투명한 폴리우레탄 PSA 용액을 생성시켰다. GPC에 의해 결정된 실시예 E10의 Mn, Mw 및 다분산도는 각각 38539, 208031 및 5.39이다. 건조 폴리우레탄 중합체 100부를 기준으로 0.25 phr의 비스아미드의 가교결합제를 코팅 직전에 첨가하였다.
- [0130] **실시예 11 (E11) :** 용액을 접착제 필름으로 캐스팅하기 직전에, E10 중합체 용액에, 건조 E10 중합체 100부를 기준으로 1 phr의 AlAcAc를 첨가하였다. 코팅 전 용액의 겔 형성을 방지하기 위해 1.7 phr의 2,4-펜탄다이온을 또한 용액에 첨가하였다.
- [0131] **실시예 12 (E12) :** 용액을 접착제 필름으로 캐스팅하기 직전에, E10 중합체 용액에, 건조 E4 중합체 100부를 기준으로 0.25 phr의 비스아미드를 첨가하였다.
- [0132] **비교예 13 (CE13):** 쓰리엠(3M)으로부터 구매가능한 아크릴 접착제를 비교예로서 포함하였다.
- [0133] 상기 기술된 실시예 및 비교예의 물리적 특성 및 접착 특성이 표 3에 열거되어 있다. 아크릴 접착제와 비교하여, 본 발명의 PU 조성물을 사용하여 뛰어난 고온 박리 크리프 및 들뜸 방지 성능을 얻었다. E4와 비교하여, E5, E6, 및 E7에 나타난 바와 같이, 화학 가교결합제의 첨가에 의해 70℃ 전단이 개선되었다.

[0134] [표 3]

실시에 및 비교예의 물리적 특성 및 접착 특성

샘플 ID#	아이소시아네이트 유형	-COOH [mmol/100g PU]	Mw	DSC Tg (°C)	1 시간 RT 체류 후 SS에 대한 박리 (N/mm)	70°C 전단 (분)	70°C 전단 크리프 (분)	70°C PMMA 상에서의 들뜸 (mm)	85°C /85% RH 들뜸 (mm)
CE1	MDI	0	85K	-0.1	0.67	72	68		
CE8	MDI	5.49	49K	-5.8	0.56	10000+	666		
E9	TMXDI	5.50	46K	1.3	0.69	129	329		
E3	TMDI	5.57	178K	-4.8	0.70	1,342	366		
E4	HDI	5.66	164K	-7.1	0.82	8957	3882		
E5	HDI	5.66	164K		0.72	10000+	665		
E6	HDI	5.66	164K		1.04	10000+	2127	0	0
E7	HDI	5.66	164K		0.68	10000+	2544	0	0
E12	HDI	5.74	208K		0.64	5602	5292		
CE13	NA	-	NT	NT	0.53	10000+	250		

[0135]

[0136]

프라이머 예 E2로 프라이밍된 Al 및 PC 패널을 사용하여 인장 낙하 성능을 먼저 평가하였다. 표면을 완전히 코팅할 최소량을 사용하여 직사각형 헤드 스왑(swab) (미국 노스캐롤라이나주 커너스빌 소재의 텍스와이프 (Texwipe)(등록상표)로부터의 클린팁스(CleanTips)(등록상표) 스왑스(Swabs))으로 프라이머 용액을 패널에 수동으로 적용하였다. 프라이머 코팅을 10분 동안 실온에서 건조되게 한 후 테이프에 적용하였다. 결과를 표 4에 열거하였다. 지방족 아이소시아네이트를 갖는 폴리우레탄 접착제, 즉, E3 및 E4는 방향족 아이소시아네이트를 갖는 것, 즉, E1, E8, 및 E9보다 훨씬 더 우수하게 수행하였다.

[0137]

[표 4]

프라이머 예 E2를 사용한 인장 낙하 시험 결과; 분명한 가시적 파괴 전 낙하 횟수로서 나타낸 결과.

샘플	40 CM	70 CM	120 CM	200 CM
CE1	19			
CE8	30	12		
E9	30	15		
E3	30	30	20	
E4	30	30	30	18

[0138]

[0139]

이어서 프라이머 E2를 사용하지 않고서 인장 낙하 성능을 또한 평가하였다 (표 5). 프라이머를 사용하지 않았지만, 지방족 아이소시아네이트를 갖는 폴리우레탄 접착제는, 방향족 아이소시아네이트를 갖는 폴리우레탄 접착제 및 또한 아크릴 접착제 둘 모두와 비교하여 뛰어난 내낙하성을 나타내었다. E6과 E7의 비교에서 나타난 바와 같이, 팽창된 미소구체의 포함에 의해 낙하 성능이 추가로 개선되었다. E4와 E12 사이의 비교에서 알 수 있는 바와 같이, 폴리올의 Mw의 증가가 또한 낙하 성능을 개선한다.

[0140]

방향족 및 지방족 아이소시아네이트를 갖는 폴리우레탄 접착제에 대해 프라이머를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 낙하 성능에서 동일한 경향이 관찰되었다는 놀라운 사실은, 계면 특성이 아니라 벌크 물리적 특성으로 인해 차이가 생긴다는 것을 시사한다. E3이 그의 다소 더 높은 Tg에도 불구하고 E8보다 낙하 성능이 더 우수하기 때문에, Tg로는 차이를 완전히 설명할 수 없다. 지방족 아이소시아네이트를 갖는 PU 중합체는 충격 응력을 접착제 내에서 더 고르게 분산시킬 수 있고, 따라서 높은 계면 및 벌크 응력 집중 및 조기 접합 파괴의 가능성을 감소시키는 것으로 여겨진다.

