

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09J 133/06  
C09J 7/02

(45) 공고일자 2005년05월18일  
(11) 등록번호 10-0418322  
(24) 등록일자 2004년01월30일

(21) 출원번호	10-1997-0707510	(65) 공개번호	10-1999-0007986
(22) 출원일자	1997년10월23일	(43) 공개일자	1999년01월25일
번역문 제출일자	1997년10월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/005297	(87) 국제공개번호	WO 1996/34066
국제출원일자	1996년04월17일	국제공개일자	1996년10월31일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 오스트레일리아, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국,

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

(30) 우선권주장 08/427214 1995년04월24일 미국(US)

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

(72) 발명자 브래들리 에스. 몸치로비치  
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427

마이클 에이. 존슨  
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427

폴 핫탐  
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427

마크 디. 퍼제트  
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427

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

케빈 카조레크  
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427

(74) 대리인 나영환  
이상섭  
김성기

심사관 : 김성수

(54) 폴리올레핀표면용감압성접착제

요약

본 발명은 거의 무용매의 하기 (a) 내지 (c) 성분을 포함하는 출발 물질의 중합 반응 생성물을 함유하는 감압성 접착제를 제공한다:

(a) 알킬기가 탄소 원자를 4 내지 20 개 포함하는 1 종 이상의 비3차 알킬 알콜의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르 50 내지 100 중량부;

(b) 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 1종 이상의 보강 단량체 0 내지 50 중량부(상기 (a)와 (b) 성분의 합량은 100 중량부임); 및

(c) 상기 (a)와 (b) 성분의 합량 100 중량부 당 거의 가용성인 염화 폴리올레핀 0.1 내지 15 중량부.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 접착제를 사용하여 표면 에너지가 낮은 표면을 결합시키는 데 유용한 감압성 접착제 및 이 접착제로 만든 테이프에 관한 것이다.

**배경기술**

아크릴계 감압성 접착제는 극성 기판, 예컨대 금속, 페인트를 칠한 표면 등을 결합시키는 기술 분야에 공지되어 있다. 용매계 아크릴 감압성 접착제의 제조 방법은 미국 특허 Re 24,906호(올리치)에 개시되어 있다. 환경적인 측면에서 접착제는 거의 무용매(solvent-free) 접착제로 가고 있는 것이 추세이며, 본 기술은 예컨대, 미국 특허 제4,181,752호(마텐스 등)에서 교시하는 바와 같이 자외선 조사에 의해 감압성 접착제를 제조하는 것과 관련이 있다. 그러나, 천연적으로 비극성인 공업용 플라스틱과 같은 신규한 중합체들이 개발됨에 따라 이들을 접착시키는 데 기존의 감압성 접착제를 사용하는 것이 곤란하게 되었다. 특히, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무류(EPDM), 열가소성 우레탄(TUP), 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 고무의 혼합물인 열가소성 올레핀류(TPO)는 차체 몰딩과 같은 자동차 구조물 및 틈마개(weather-stripping) 재료용으로 유용하다고 밝혀졌지만, 일반적으로 이들을 접착시키는 것이 어렵다. 게다가, 틈마개 재료는 이들보다 더 극성을 가진 표면에 종종 부착되는데, 극성 표면용으로 제조된 감압성 접착제는 틈마개 재료의 비극성 표면 상에 잘 부착되지 않는다.

비극성 기판에 대한 접착제의 접착력을 향상시키기 위한 수단으로서 감압성 접착제에 점착성 부여 수지를 혼입하였다. 점착성 부여 수지를 사용하는 기술은 그 중에서도 특히, 미국 특허 제4,988,742호(문 등), 제4,726,982호(트레이노르 등) 및 제5,028,484호(마틴 등)에 개시되어 있다. 그러나, 일반적으로 점착성이 부여된 접착제는 자동차 산업 분야에서 요구되는 것과 같은 일부 고성능 도포를 수행하는데 요구되는 전단 강도를 갖지 못한다. 게다가, 점착성이 부여된 접착제는 고온, 즉 약 25°C 이상의 온도에 노출되었을 때 비극성 표면에 대한 접착력이 감소하는 경향을 나타내었다.

또한, 제조업자들은 용매계 하도제로 하도된 부품을 지니므로 경제적으로 바람직하지 못할 뿐만 아니라 환경적으로도 바람직하지 못한 별도의 하도 및 건조 단계를 필요로 한다. 용매 중에 용해된 염화 폴리올레핀을 비롯한 각종 물질들이 상기 하도제용 베이스로서 사용되어 왔었다.

다른 기술을 이용한 하도 방법, 예컨대 코로나 처리법, 화염 처리법, 플라즈마 처리법, 화학 부식법 등도 상기 산업 분야에서 사용될 수 있다. 그러나, 이들 기술들은 그 자체로 제한성을 가지며, 이들 기술의 사용은 다른 제조 단계를 포함한다.

미국 특허 제4,880,849호는 방사선 조사에 의해 경화된 페인트 하도제로서 아크릴계 중합체 및 용매와 함께 염화 폴리올레핀을 사용하는 방법을 개시하고 있다.

유럽 특허 제344,756호는 방향족 용매 중의 클로로파라핀의 저고형분 용액중에 목적물을 침지하고 건조시킨 다음, 자외선에 노출시켜 아크릴계 페인트에 대하여 개선된 접착력을 갖는 표면을 제공하는, 폴리올레핀 생성물의 하도 방법을 제시하였다.

일본 특허 제01/242,676호는 염화 폴리올레핀, 특히 염화 폴리에틸렌을 가진 용매계 아크릴계 감압성 접착제를 개시하고 있다.

영국 특허 제2,018,805호는 폴리비닐에테르 접착제, 폴리에스테르 접착제 및 실리콘 접착제로 구성된 군 중에서 선택된 중합체, 클로로술폰화 폴리에틸렌 및 중합성 단량체 또는 불포화 올리고머를 갖는 감압성 접착제 조성물을 개시하고 있다. 상기 클로로술폰화 폴리에틸렌은 비교적 많은 양의 용매에 용해된다.

고온에서 접착력이 감소됨이 없이 비극성 기판에 잘 결합되고, 바람직하게는 금속과 같은 극성 기판에도 잘 결합되는 환경 친화성의 감압성 접착제에 대한 요구는 계속되고 있다.

**발명의 개요**

본 발명은 거의 무용매성인 하기 (a) 내지 (c) 성분들을 포함하는 출발 물질의 중합 반응 생성물을 포함하는 감압성 접착제를 제공한다:

(a) 알킬기가 탄소 원자를 4 내지 20 개 포함하는 1 종 이상의 비3차 알킬 알콜의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르 50 내지 100 중량부;

(b) 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 1종 이상의 보강 단량체 0 내지 50 중량부(상기 (a)와 (b) 성분의 합량은 100 중량부임); 및

(c) 상기 (a)와 (b) 성분의 합량 100 중량부 당 거의 가용성인 염화 폴리올레핀 0.1 내지 15 중량부.

본 발명의 다른 특징 및 이점은 하기의 상세한 설명 부분에서 더욱 상세히 예시할 것이다. 본 발명의 목적 및 기타 장점들은 본 명세서 및 첨부하는 청구 범위에서 제시하는 방법 및 물품에 의해 더욱 이해가 용이할 것이다.

이하 후술하는 발명의 상세한 설명 및 실시예들은 본 발명을 예시하고자 제시한 것이므로, 이들에 의해 본 발명이 제한되지는 않는다.

**발명의 상세한 설명**

본 발명의 감압성 접착제는 아크릴성 중합체와 염화 폴리올레핀을 포함하며, 상기 접착제는 이 접착제를 제조하는 데 추가의 용매를 필요로 하지 않는 공정에 의해 거의 무용매성 접착제 조성물에서 제조하였다. 상기 접착제는 비극성 또는 표면 에너지가 낮은 기관, 예컨대 표면에 부가의 하도 공정을 필요로 하지 않는 올레핀계 표면 및 일부 자동차용 페인트에 접착시키는 데 특히 적합하다. 또한, 이들 접착제는 실온에서 숙성시킨 후 이들 기관에 대한 접착 강도가 증가하였다. 또한, 상기 접착제는 극성이 더 큰 기관, 예컨대 많은 통상의 자동차용 페인트, 강철, 스텐레스강 및 기타 금속 표면에 잘 접착된다. 본 발명의 바람직한 구체예는 고온에서 테스트하였을 때, 일반적으로 고온에 노출된 후에는 접착력이 저하되는 경향을 나타내는 접착성이 부여된 접착제와는 달리 비극성 올레핀계 기관 상에 접착 구조를 나타내었다.

본원에서 사용된 "거의 무용매성"이란 용어는 용매를 대량으로 사용하지 않고 제조되는 접착제, 즉 코팅 조성물의 5 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 부가의 용매를 첨가하지 않고 제조한 감압성 접착제를 의미한다. 감압성 접착제의 제조 공정은 접착제로 사용된 단량체들을 중합시키는 공정 및 최종 물품, 예컨대 감압성 접착제 테이프를 제조하는 코팅 공정을 포함한다. 용어 "용매"는 본 산업 분야에서 사용되는 통상의 유기 용매, 예컨대 톨루엔, 헵탄, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 크실렌, 테트라히드로푸란, 트리클로로에틸렌, 및 이들의 혼합물을 의미한다.

본 발명의 접착제는, 알킬기가 탄소 원자를 4 내지 20 개 포함하는 1종 이상의 비3차 알킬 알콜의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르 약 50 내지 100 중량부; 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 1종 이상의 보강 단량체 0 내지 50 중량부(상기 (a)와 (b) 성분의 합량은 100 중량부); 및 상기 (a)와 (b) 성분의 합량 100 중량부 당 거의 가용성인 염화 폴리올레핀 0.1 내지 15 중량부를 포함하는 감압성 접착제 조성물로 제조하였다. 상기 출발 물질들은 거의 무용매이다.

본 발명의 실시예에 유용한 단량체들은 유리 전이 온도가 약 0°C 이하인 단일중합체를 갖는 화합물이다. 바람직한 알킬 아크릴레이트는 알킬 부분에 탄소 원자를 4 내지 20 개, 더욱 바람직하게는 4 내지 18 개의 탄소 원자를 포함하는 비3차 알킬 알콜의 불포화 단작용성 (메타)아크릴산 에스테르이다. 유용한 알킬 아크릴레이트 단량체의 예로는 n-부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다.

유리 전이 온도가 약 0°C 이상인 단일 중합체를 갖는 모노에틸렌계 불포화 보강 공단량체는 아크릴레이트 단량체와 공중합되는 것이 바람직하다. 유용한 보강 공중합성 단량체의 예로는 메타(아크릴)산, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 치환된 (메타)아크릴아미드, 예컨대 N,N-디메틸 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 이소보르닐 아크릴레이트, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 아크릴레이트, 카르복시에틸 아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 바람직한 구체예에서, 이소보르닐 아크릴레이트와 아크릴산의 배합물을 공중합성 단량체로 사용하였다. 공중합성 단량체를 사용하는 경우에, 알킬 아크릴레이트는 약 50 내지 99 중량부의 함량으로 조성물 내에 존재하고, 공중합성 단량체(들)는 50 내지 1 중량부의 함량으로 존재하며, 이때 총 함량은 100 중량부이다. 본원에서 사용된 "공중합체"란 용어는 삼공중합체, 사공중합체 등을 총괄하는 의미를 갖는다.

본 발명의 실시예에 적합한 염화 폴리올레핀은 아크릴레이트 시럽 또는 단량체에 거의 가용성인 염화 폴리올레핀을 지칭한다. 아크릴레이트 단량체의 시럽은 아크릴레이트 단량체를 부분 공중합시키거나 단량체 조성물에 증점제를 첨가함으로써 형성될 수 있다. 또한, 염화 폴리올레핀은 단량체 혼합물에 첨가될 수 있으며, 그후 부분적으로 중합되어 시럽을 형성한다. 적당한 염화 폴리올레핀은 화학적으로 작용화되어 접착제의 가용성을 해지거나 또는 접착제의 성능을 개선시킬 수 있다. 유용한 작용기의 예로는 아민, 니트로, 아세탈, 및 불포화기, 예컨대 비닐을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다.

본원에 사용된 "거의 가용성"이란 용어는 전술한 아크릴레이트 단량체 또는 시럽에 용해되어, 실온에서 최소한 24 시간 동안 교반하지 않고 방치하였을 때 층을 분리할 수 없거나 또는 침전물을 형성하는 흐린 용액을 거의 투명하게 만들 수 있는 염화 폴리올레핀을 지칭한다. 바람직한 구체예에서, 염화 폴리올레핀은 상술한 아크릴레이트 단량체 또는 시럽에 용해되어, 실온에서 최소한 1 주 동안 교반하지 않고 방치하였을 때 층을 분리할 수 없거나 또는 침전물을 형성하는 흐린 용액을 거의 투명하게 만들 수 있다. 상기 단량체 또는 시럽은 예컨대 약 70°C로 가열하여 염화 폴리올레핀을 용해시킬 수 있다. 실온에서 24 시간 동안 롤러 밀로 교반하는 방법으로도 염화 폴리올레핀을 충분히 용해시킨다. 어떠한 경우에는 상기 단량체 및 시럽을 가열한 다음, 더 높은 온도에서 코팅할 수 있다.

염화 폴리올레핀은 아크릴레이트, 즉 아크릴산 에스테르와 공단량체 100 중량부당 약 0.1 내지 15 중량부의 함량(pph)으로 사용할 수 있다. 바람직하게는 염화 폴리올레핀을 0.1 내지 10 pph의 함량으로 사용할 수 있고, 보다 더 바람직하게는 약 0.2 내지 7 pph, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 5 pph의 함량으로 사용할 수 있다.

바람직하게는, 염화 폴리올레핀은 약 10 내지 50%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40%의 염소 함량을 가진다. 매우 바람직한 구체예에서, 염화 폴리올레핀은 염화 폴리프로필렌이다. 게다가, 염화 폴리프로필렌은 약 20 내지 35%의 염소 함량을 갖는 것이 바람직하다.

시판되는 염화 폴리올레핀의 적당한 예로는 이스트만 케미칼 프로덕츠사(Eastman Chemical Products, Inc)의 등록 상표명 이스트만(Eastman) CP 343-1, 도요 가세이 가부시키가이샤(Touo Kasei Kogyo Co., Ltd.)의 하들렌(Hardlen) 브랜드 염화 폴리올레핀, 및 듀폰사(DuPont Co.)의 하이팔론(Hypalon™) 염화 폴리프로필렌을 들 수 있다.

본 발명의 조성물은 상기 성분 (a) 및 (b)를 중합시키는 데 효과적인 유형의 중합반응 개시제, 특히 열개시제 또는 광개시제 타입의 개시제를 상기 성분들을 중합시키는 데 효과적인 함량으로 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 구체예에서, 개시제는 광개시제이고, 그 예로는 2,2-디메톡시-2-2-페닐아세토페논과 같은 치환된 아세토페논, 벤조인 메틸 에테르와 같은 벤조인 에테르, 아니소인 메틸 에테르와 같은 치환된 벤조인 에테르, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논과 같은 치환된 알파-케톤, 및 공중합성 광개시제를 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 광개시제는 시바 게이지(Ciba Geigy)와 같은 공급처에서 상표명 이르가큐어(Irgacure™), 예컨대 이르가큐어™ 184, 이르가큐어™ 651, 이르가큐어™ 369, 이르가큐어™ 907, 및 사르토머(Sartomer)에서 상표명 에스카큐어(Escacure™)로 시판되고 있다.

광개시제는 광개시제의 유형 및 분자량에 따라 약 0.001 pph 내지 약 5 pph의 함량으로 사용할 수 있다. 일반적으로, 분자량이 작은 물질은 약 0.001 pph 내지 약 2 pph의 함량으로 사용되고, 분자량이 큰 중합 광개시제는 약 0.1 pph 내지 약 5 pph의 함량으로 사용될 수 있다.

또한, 감압성 접착제는 가교되어 보다 큰 전단 강도를 제공할 수 있다. 유용한 가교제로는 미국 특허 제4,379,201호(헤일 맨)에서 개시된 것과 같은 다작용성 아크릴레이트, 예컨대 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 이들의 혼합물, 및 미국 특허 제 4,737,559호(켈렌)에서 개시된 것과 같은 공중합성 방향족 케톤 공단량체류, 미국 특허 제4,329,384호(베슬리 등), 제 4,330,590호(베슬리) 및 제4,391,687호(베슬리)에 개시된 것과 같은 광활성 트리아진, 유기실란, 벤조페논 및 이소시아네이트를 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다.

가교제는 (아크릴레이트 단량체들, 즉 알킬 아크릴레이트 및 임의의 공단량체 100 부 당) 약 0.002 pph 내지 약 2 pph, 바람직하게는 약 0.01 pph 내지 약 0.5 pph의 함량으로 사용될 수 있다. 사용량은 가교제의 분자량 및 작용기의 함량, 및 접착제의 소정 특성에 따라 달라질 수 있다.

미국 특허 제4,554,324호(휴스맨 등)에서 개시된 공중합성 매크로 단량체와 같은 물리 가교제 또한 사용할 수 있다. 매크로 단량체의 유용한 사용량은 약 1 pph 내지 약 20 pph이고, 바람직하게는 약 2 pph 내지 약 10 pph이다. 바람직하게는, 감압성 접착제는 점착성 부여 수지, 즉 점착성 부여제를 포함할 수 있다. 광범위한 종류의 점착성 부여 수지가 사용될 수 있다. 상기 수지의 예로는 탄화수소 수지, 수소화 탄화수소 수지, 페놀 변성 테르펜, 폴리-(t-부틸) 스티렌, 로신 에스테르, 비닐 시클로헥산 등을 들 수 있다. 시판용으로 적당한 점착성 부여 수지로는 허큘레스(Hercules)의 상표명 레갈레즈(Regalrez™) 및 포랄(Foral™), 예컨대 레갈레즈™1085, 레갈레즈™1094, 레갈레즈™6108, 레갈레즈™3102 및 포랄™85를 들 수 있다.

또한, 원료 중의 단량체 함량을 기준으로 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상의 방향성(aromaticity)을 보유하는 무색 투명한 수소화된 방향족 탄화수소 점착성 부여 수지가 유용하다. 보유 방향성의 바람직한 범위는 70 내지 95%, 더욱 바람직하게는 80 내지 95%이다.

무색 투명한 점착성 부여 수지는 약 500 내지 1800, 바람직하게는 약 600 내지 1500, 가장 바람직하게는 약 650 내지 1200 범위의 Z-평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 더욱 바람직한 구체예에서, 점착성 부여 수지는 약 700 내지 1100의 Z-평균 분자량을 가진다. Z-평균 분자량은 1500 이하, 바람직하게는 1200 이하, 보다 더 바람직하게는 1000 이하가 되는 것이 더욱 바람직하다.

또한, 점착성 부여 수지는 2.5 이하, 바람직하게는 약 2.1 이하, 가장 바람직하게는 1.9 이하의 다분산도(Mw/Mn)를 갖는 좁은 분자량 분포를 가진다. 분자량 특성은 폴리스티렌 검량선을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피한 다음, 하기 수학적 1에 따라서 폴리스티렌 검량선으로 전환시켜 측정하였다:

[수학적 1]

$$\log(Mw_{\text{폴리이소부틸렌}}) = 1.1 \times \log(Mw_{\text{폴리스티렌}}) - 0.517$$

상기 절차는 WO-A-91-07472(Luvinh)에 상세히 설명되어 있다.

상기 점착성 부여 수지의 연화점(ASTM E-28로 측정된 링 앤 볼 연화점)은 통상 약 40 내지 약 120℃이고, 바람직하게는 약 65 내지 약 100℃이다.

수소 첨가 반응 후에, 상기 수지는 무색 투명하였다. "무색 투명" 수지란, 용융 가드너 색상이 약 2 이하인 수지를 의미한다. 특히 바람직한 수지는 용융 가드너 색상이 1 이하인 수지이다.

또한, 수지는 수소 첨가 반응 후에 초기 색상이 24 세이볼트(톨루엔의 10% 용액) 이상을 나타내는 것이 바람직하다.

무색 투명한 점착성 부여 수지는 주로 방향족 단량체의 촉매 중합 반응에 의해 제조될 수 있는 수소화 석유 탄화수소 수지이다. 중합 반응 및 수소 첨가 반응 후에, 이들 방향족 단량체들은 핵자기 공명법(NMR)로 측정시 20% 이상의 방향족 양성자를 보유하며, 바람직하게는 24% 이상의 방향족 양성자를 보유하였다. 방향성은 일반적으로 허용되는 양자 NMR(<sup>1</sup>H-NMR) 분석법으로 측정하였다. "보유 방향성"은 수소화 수지의 양성자 NMR에 의한 방향성:수소 첨가 반응 전의 중합 수지의 양성자 NMR에 의한 방향성의 비로 나타낸다. 이 절차는 WO-A-91-07472(Luvinh)에 상세히 개시되어 있다.

바람직한 무색 투명한 점착성 부여 수지는 탄화수소 원료로부터 제조하며, 상기 수지는 (i) 상기 원료 중 단량체 중량%를 기준으로 50 중량% 이상의 보유 방향성을 가지며; (ii) 연화점은 65 내지 120°C 이고; (iii) Mz는 1800 이하이며; (iv) 7000 이상의 분자량 분획이 거의 없다는 특징을 가진다. 보다 더 바람직한 무색 투명한 점착성 부여 수지는 65 내지 100°C 이상의 연화점을 가진다.

무색 투명한 점착성 부여 수지는 하기와 같은 반응 공정에 의해 제조할 수 있다:

(a) 비점이 약 135 내지 220°C 이고, 사슬 연장제의 중합 반응 혼합물 0 내지 40 중량%의 존재 하에서 비닐 방향족 단량체를 40 중량% 이상의 함량으로 포함하는 증기 분해된 증류액을 프리델-크라프트 중합 반응 조건 하에서 중합시키고;

(b) (a)의 산출물을 촉매적으로 수소 첨가 반응시켜서 75% 이상의 방향성을 보유하도록 반응시킨다.

무색 투명한 점착성 부여 수지는 중간 유분 증류물(Heartcut Distillates), 또는 HCD로 분류된 석유 분류물과 0 내지 40 중량%의 사슬 연장제를 촉매 중합 반응시켜 제조하는 것이 바람직하다. 이들 수지는 통상적으로 하기의 성분을 함유하는 비닐 방향족 스트림에서 제조하였다:

성분 통상의 범위 통상의 중간 유분 증류물

스티렌 1-15 8

스티렌의 알킬 유도체 15-40 25

인덴 5-20 10

인덴의 알킬 유도체 3-15 10

비반응성 성분들 15-76 47

상기 스트림은 이들이 충분한 비닐 방향족 성분을 포함하거나 또는 이들을 포함하도록 개질되는 한 비점이 약 135 내지 220°C 인 스트림 분해 석유 증류액 또는 이의 분류물들에서 유도될 수 있다. 예를 들면, 거의 순수한 스티렌 성분은 스티렌을 제외하고는 본 규정에 적합한 시판용 석유 증류물에 첨가할 수 있다. 상기 방법에서, 11.4 중량%의 스티렌, 31.6 중량%의 스티렌의 알킬 유도체, 17.1 중량%의 인덴, 5 중량%의 인덴의 알킬 유도체 및 34.9 중량%의 비반응성 성분을 포함하는 비닐 방향족 스트림이 적당한 원료로서 확인되었다.

탄화수소 수지의 중합 반응은 미국 특허 제4,078,132호(레페르트)의 교시에 따라 수행하는 것이 일반적이다. 상기 특허에 따르면, 분지쇄 지방족 올레핀은 중합 반응 공정 중에 사슬 연장제로서 도입되어 연화점을 낮추고 분자량 분포를 좁게 할 수 있다. 상기 특허에서는 거의 비방향족 불포화 열가소성 수지의 제법을 제시하지만, 중간 유분 증류물을 포함하는 공급 스트림 또는 비닐 방향족 단량체(들)을 포함하는 공급 스트림을 사용하여 방향성이 높은 전구체 수지를 얻을 수 있는 바, 상기 전구체 수지를 수소 첨가 반응시켰을 때 본원에서 기술한 방향족 점착성 부여 수지를 얻을 수 있다. 공급 스트림은 중합성 단량체들의 총량을 기준으로 40 중량% 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함해야 하며, 바람직하게는 50 중량% 이상을 포함해야 한다.

미국 특허 제4,078,132호의 중합 반응 절차는 염화알루미늄( $AlCl_3$ )과 같은 프리델-크라프트 촉매 및 분지쇄 반응성 올레핀 사슬 연장제, 바람직하게는 이소아밀렌, 디메이트, 또는 이들의 혼합물의 존재 하에서 중합 반응 온도를 -20 내지 100°C, 바람직하게는 30 내지 80°C로 하였을 때 특히 적합하다. 분지쇄 반응성 올레핀 화합물의 대부분은 미국 특허 제4,078,132호에 기술된 바와 같은 적당한 함량으로 사용했을 때 효과적이다. 일부 화합물, 예컨대 이소아밀렌은 반응성이 더 크며, 연화점 및 분자량 분포를 조절하기 위하여 보다 작은 양으로 사용하는 것이 유리할 수 있다. 반응성 사슬 연장제의 유용한 함량은 중간 유분 증류물 또는 비닐 방향족 공급 스트림의 총 중량을 기준으로 10 내지 20 중량%로 사용하는 것이 일반적이고, 바람직하게는 10 내지 15 중량%의 함량으로 사용한다. 미국 특허 제 4,514,554호(휴즈 등)에 기술된 공정 조건은 이소아밀렌을 비롯한 석유 분류 원료의 중합 반응의 규정을 포함한다.

수소 첨가 반응은 일반적으로 미국 특허 제4,629,766호(멜라테스터 등)에서 교시하는 바에 따르지만, 기타 통용되는 수소 첨가 반응 또한 사용할 수 있다. 통상적으로, 10 내지 300 kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 온도는 200 내지 300°C이고, 수소화 촉매 또는 수소 처리 촉매, 예컨대 니켈, 팔라듐, 코발트, 루테튬, 백금, 및 로듐과 같은 VIII족 금속, 텅스텐, 크롬 및 폴리브덴과 같은 VI족 금속, 및 망간 및 구리와 같은 VII족 금속을 사용하였다. 이들 금속은 단독으로 또는 2종 이상의 금속과 함께 금속형으로, 또는 활성화된 형태로 사용할 수 있으며, 알루미늄 또는 실리카-알루미나와 같은 고체 지지체 상에 사용하거나 또는 직접 사용할 수 있다. 바람직한 촉매는 120 내지 300 m<sup>2</sup>/g의 새로운 촉매 표면적을 갖는 감마-알루미늄 지지체 상에 황화 니켈-텅스텐을 포함하는 것이며, 상기 촉매는 미국 특허 제4,629,766호에 개시된 바와 같이 2 내지 10 중량%의 니켈과 10 내지 25 중량%의 텅스텐을 포함한다. 수소 첨가 반응은 일반적으로는 20 내지 300 대기의 수소압( $2.03 \times 10^5$

내지  $3.09 \times 10^7$  뉴톤/m<sup>2</sup>), 바람직하게는 150 내지 250 대기의 수소압( $1.52 \times 10^7$  내지  $2.53 \times 10^7$  뉴톤/m<sup>2</sup>)에서 수행한다. 방향족 수지의 수소 첨가 반응에 대한 부가의 설명은 미국 특허 제3,926,878호 및 WO-A-91/07472에 개시되어 있다.

수소 첨가 반응은 75% 이상의 방향성, 바람직하게는 80% 이상, 보다 더 바람직하게는 85% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상의 방향성을 보유하는 데 유효한 촉매를 사용하여 온도, 압력 및 시간의 조건에서 수행하는 것이 바람직하다. 최적의 수소 첨가 반응은 상술한 공정에 따라 경험적으로 달성할 수 있다.

접착성 부여 수지를 사용할 때, 상기 수지는 약 1 내지 50 pph, 바람직하게는 약 4 내지 25 pph의 함량으로 사용하였다.

본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 염화 폴리올레핀은 용매의 사용 없이 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴성 시럽 중에 용해된다. 본원에 사용된 시럽은 코팅할 수 있는 점도, 즉 바람직하게는 약 300 내지 10,000 센티포와즈 또는 사용된 코팅 방법 및 상기 시럽을 형성하기 위하여 부분적으로 중합되도록 포함된 단량체, 및 실리카 등과 같은 충전제로 농화된 단량체 성 혼합물에 따라 더 높은 점도로 농화시킨 광경화성 물질의 혼합물을 지칭한다. 염화 폴리올레핀은 시럽이 형성되기 전 또는 후에 혼합물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 시럽은 당 분야에서 공지된 자유 라디칼에 의한 단량체의 부분 중합 반응에 의해 형성되며, 자외선과 같은 열 에너지 및 방사선에 의해 활성화될 수 있다. 유효량의 1 종 이상의 자유 라디칼 개시제, 바람직하게는 광개시제가 염화 폴리올레핀을 포함하는 시럽 또는 아크릴레이트 단량체에 첨가된다. 상기 혼합물은 릴리즈 코팅으로 임의로 코팅할 수 있는 폴리에스테르 필름과 같은 기관 상에 코팅한 다음, 질소가 풍부한 대기 하에서 자외선에 노출시켜서 감압성 접착제를 형성하였다. 대안으로, 자외선에 대하여 충분히 투명하여 접착제 조성물의 경화를 허용하는 제2 릴리즈 코팅된 필름으로 상기 코팅된 접착제를 오버레이함으로써 산소를 배제할 수 있다. 바람직하게는, 상기 자외선은 램프의 주 방사 스펙트럼이 약 280 내지 400 나노미터(nm)이고, 피크 방사는 약 350 nm이며, 강도는 약 20 밀리와트/평방 센티미터(mW/cm<sup>2</sup>)인 램프에 의해 제공된다. 접착제를 제2 에너지 공급원에 연속 노출시켜서 접착제를 가교시키거나 또는 추가로 경화시킬 수 있다. 이러한 에너지 공급원으로는 열, 전자빔, 감마선, 및 고강도의 자외선 램프, 예컨대 수은 아크 램프를 들 수 있다.

다른 구체예에서, 접착제 조성물은 열 활성화된 개시제를 사용한다. 적절한 열적 자유 라디칼 개시제는 듀폰 컴패니에서 바조(VAZO)라는 상표명으로 시판된다. 이의 특정 예로는 바조TM 64(2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)) 및 바조TM 52 개시제를 들 수 있다. 또한, 적절한 개시제로는 히드로퍼옥시드, 예컨대 t-부틸 히드로퍼옥시드 및 퍼옥시드, 예컨대 벤조일 퍼옥시드 및 시클로헥산 퍼옥시드를 들 수 있다. 상기 조성물은 제2 릴리즈 처리된 필름으로 커버된 릴리즈 처리 필름 상에 코팅될 수 있고, 이 복합체는 열 전달 유체에 배치하여 중합 반응을 일으키기에 충분한 온도로 가열하였다.

접착제의 목적하는 최종 특성을 크게 열화시키지 않는 한 상기 조성물에 다른 보조제를 소정 특성을 갖는 데 요구되는 함량으로 첨가할 수 있다. 유용한 보조제로는 염료, 안료, 실리카, 섬유, 유리 또는 중합 비드, 중합 입자, 열 전도성이 있는 입자, 및 전기 전도성 입자를 들 수 있다.

염화 폴리올레핀이 용매를 사용하지 않고 아크릴 접착제에 혼입될 수 있다는 것은 예기치 못한 일이며, 그 이유는 염화 폴리올레핀을 제제에 첨가하기 전에 톨루엔, 에틸 아세테이트 등과 같은 유기 용매 중에 먼저 용해시킨다고 문헌들에서 교시하였기 때문이다. 사용된 용매의 함량은 종종 중요하다. 염화 폴리올레핀은 약 5 내지 50% 고형물로 용매에 용해되고, 그 나머지는 용매, 즉 약 50 내지 95% 용매가 된다. 공지의 염화 폴리올레핀은 이스트만 케미칼 컴패니의 94년 6월자 기술 브로셔, "염화 폴리올레핀 CP 343-1"에서 제시한 바와 같이 아크릴 물질과 특히 상용성이 없다.

감압성 접착제는 접착 물질이 릴리즈 라이너 상의 스트립 형상으로 제공된 접착제 트랜스퍼 테이프, 캐리어층이 두개의 접착제 층 사이에 개재된 이중 코팅 테이프, 또는 접착제가 영구(permanent) 지지체 상에 제공된 감압성 접착제 테이프로서 공급될 수 있다. 릴리즈 라이너의 예로는 주표면의 적어도 한면, 바람직하게는 주표면의 양면을 실리콘, 퍼플루오로폴리에테르, 테플론(TEFLONTVM) 등과 같은 이형체로 처리한 제지, 중합 필름, 직포 또는 부직포를 들 수 있다. 영구 테이프 백킹의 예로는 제지, 발포화 시트, 예컨대 아크릴계 폼, 폴리에틸렌 폼, 폴리우레탄 폼, 발포화 폴리스티렌, 중합 필름, 예컨대 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 가스화 비닐, 폴리에틸렌, 초 고분자량 폴리올레핀, 및 천연 고무 또는 합성 고무, 및 시트, 금속 호일, 및 직포 및 부직포를 들 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다. 이중 코팅 테이프의 캐리어층은 영구 테이프 백킹에 유용한 물질을 포함하며, 상기 테이프의 각각의 면에 다른 접착제를 가질 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 감압성 접착제는 상기 캐리어층의 한면 상에 위치하고, 제2 접착제는 상기 캐리어층의 다른 면에 위치한다. 제2 접착제는 동일하거나 또는 다른 유형의 접착제일 수 있는 바, 그 예로는 아크릴, 에틸렌 비닐 아세테이트, 합성 고무, 천연 고무, 또는 실리콘 감압성 접착제, 핫멜트 또는 열경화성 접착제를 들 수 있다. 바람직한 폼 캐리어층으로는 아크릴계 폼, 독립 기포형 폴리우레탄 폼, 독립 기포형 폴리에틸렌 폼 및 에틸렌 비닐 아세테이트로 개질된 폴리에틸렌 폼을 들 수 있다.

본 발명의 접착제는 영구 백킹 또는 캐리어층에 적층될 수 있고, 접착제 조성물은 상기 영구 백킹 또는 캐리어층 상에 직접 코팅되고 동일계에서 경화될 수 있다.

대안으로, 본 발명의 감압성 접착제를 사용하는 테이프는 미국 특허 제 4,894,259호(쿨러), 제4,818,610호(짐머맨 등), 및 제4,895,738호(짐머맨 등)에 개시된 것과 같은 방법에 의해 다층 테이프 형성될 수 있다.

포움형 감압성 접착제 테이프가 요구되는 경우에, 단량체 또는 시럽은 미소구를 포함할 수 있다. 유용한 미소구의 크기는 직경이 5 내지 200 마이크로미터, 바람직하게는 약 10 내지 80 마이크로미터이다. 시판용으로 적당한 미소구로는 케마 노르드 플라스틱(Kema Nord Plastics)에서 팽창성 미소구로 시판하는 상표명 "익스판셀(Expancel)" 및 마츠모토 유시 세이아쿠(Matsunoto Yushi Seiyaku)에서 시판하는 "마이크로펠(Micropeal)"을 들 수 있다. 미소구는 가열에 의해 팽창되고, 팽창된 형태로 접착제 조성물에 혼입되거나, 또는 비팽창된 형태로 접착제 조성물에 첨가된 다음 가열하여 포움형 테이프를 제공하였다. 유리 또는 세라믹 미소구 또한 사용할 수 있다. 미소구의 유용한 함량 범위는 감압성 접착제 조성물의 부피를 기준으로 약 2 내지 약 75 부피%이다.

포움형 테이프는 미국 특허 제4,415,615호(이스메이 등)에 교시된 바와 같이 감압성 접착제 조성물을 발포시켜서 제조하였다. 대안으로, 상기 테이프는 본 발명의 테이프를 미국 특허 제4,415,615호에서 교시한 포움형 테이프로 적층하여 제조할 수 있다.

본 발명의 감압성 접착제는 실온에서 열가소성 올레핀 표면에 접착 구조를 나타내는 것이 바람직하다. 본 발명의 감압성 접착제는 70°C에서 열가소성 올레핀 표면에 접착 구조를 나타내는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 감압성 접착제는 투명한 것, 특히 무색인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 전술한 감압성 접착제를 제1 및 제2 기관에 도포하는 단계를 포함하여, 제1 기관을 제2 기관에 접착시키는 방법을 제공한다. 바람직한 구체예에서, 적어도 하나의 기관은 열가소성 올레핀 중합체이다.

또한, 본 발명은 거의 무용매인 하기 (a) 내지 (c) 성분들을 포함하는 출발 물질을 중합 반응시켜서 감압성 접착제를 제조하는 방법을 제공한다:

(a) 알킬기가 탄소 원자를 4 내지 20 개 포함하는 1 종 이상의 비3차 알킬 알콜의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르 50 내지 100 중량부;

(b) 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 1 종 이상의 보강 단량체 0 내지 50 중량부(상기 (a)와 (b) 성분의 합량은 100 중량부임); 및

(c) 상기 (a)와 (b) 성분의 합량 100 중량부 당 거의 가용성인 염화 폴리올레핀 0.1 내지 15 중량부.

본 발명의 접착제는 저에너지 표면, 예컨대 열가소성 올레핀, 열경화성 올레핀, 틸마개물, 자동차 차체 몰딩, 자동차 페인트 표면, 열가소성 우레탄, 기타 플라스틱 표면, 및 금속을 비롯한 각종 다른 표면을 잘 접착시키는 데 유용하다.

이하의 비제한적인 실시예들은 본 발명의 특정 구체예를 더욱 상세히 예시한다.

## 테스트 방법

### 전단 강도

감압성 접착제 스트립(1.27 cm × 2.54 cm)을 두께가 20 mil(0.051 mm)인 양극 처리화 알루미늄 패널(약 2.54 cm × 5.08 cm)에 적층시켰다. 크기가 같은 제2 패널을, 상기 접착제의 상부가 2.54 cm 겹치고 상기 패널의 말단은 서로 대향하여 펼쳐지도록 상기 테이프 위에 놓는다. 이어서, 상기 샘플을 6.8 kg의 강철 롤러로 롤 다운시켜서 접착제와 패널의 총 접촉 면적이 1.27 cm × 2.54 cm가 되도록 하였다. 제2 패널로 사용된 기관은 스텐인레스강(SS), 또는 이하의 박리 접착력 테스트에서 기술된 것과 같은 유형의 페인트로 칠한 패널, 또는 열가소성 폴리올레핀[하이몬트(Himont)에서 제조한 ETA-3131 TPO]일 수 있다. TPO 표면은 이소프로판올/물의 50/50 혼합물로 한번 닦아냈다. 준비된 패널을 실온, 즉 약 21°C에서 1시간 이상 체류시켰다. 이어서, 이 패널을 70°C 오븐에 넣고, 박리 양상의 손상을 막기 위하여 수직에서 2°를 벗어나게 배치하였고, 무게추는 샘플의 자유단에 걸었다. 하중이 부하된 샘플에서 패널이 분리되는 데 걸리는 시간을 분단위로 기록하였다. 10,000 분 이내에 파손이 일어나지 않는 경우에, 테스트는 더 이상 진행하지 않고, 그 결과를 10,000 분으로 기록하였다.

### 90° 박리 접착력

감압성 접착제 시트 또는 테이프를 두께가 5 mil(0.127 mm)인 양극 처리된 알루미늄의 시트에 적층시켰다. 테이프 스트립(1.27 cm × 11.4 cm)을 시트로 절단하고 테스트 기관에 도포하였다. 사용된 테스트 기관은 이소프로판올/물의 50/50 혼합물로 한 번 닦아낸 하이몬트사의 ETA-3131 열가소성 올레핀(TPO), 폴리프로필렌(PP), 또는 듀폰사의 베이스코트/투명 코트 자동차 페인트 조성물(RK8010)로 페인트칠한 금속이다.

이어서, 상기 스트립을 6.8 kg 금속 롤러로 총 4회 통과하여 롤 다운시켰다. 이어서, 상기 샘플을 테스트하기 앞서 다음과 같은 조건에서 숙성시켰다:

· 20 분 RT - 실온에서 20 분

· 3 일 RT - 실온에서 3 일(72 시간)

· 7 일 70°C - 70°C에서 7 일

상기 샘플을 70°C에서 숙성시켰을 때, 샘플은 테스트하기 전에 실온으로 냉각시켰다. 숙성 후, 패널을 인스트론™ 인장 시험기에 장착하고, 상기 테이프를 30.5 cm/분의 속도 및/또는 1.27 cm/분의 속도로 90°각도에서 잡아당겼다. 그 결과는 파운드/0.5 인치로 측정되고, 이를 뉴턴/데시미터(N/dm)로 전환시켰다.

### 염화 폴리올레핀

CP 343-1; 염소 함량이 18 내지 22%이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 약 9,000 내지 12,000인 폴리프로필렌(이스트만 케미칼 컴패니).

17-LP; 염소 함량이 약 34 내지 36%이고, 분자량이 약 115,000인 폴리프로필렌(도요 가세이 고교 가부시키키가이샤).

16-LP; 염소 함량이 약 31 내지 33%이고, 분자량이 약 115,000인 폴리프로필렌(도요 가세이 고교 가부시키키가이샤).

15-LP; 염소 함량이 약 29 내지 31%이고, 분자량이 약 115,000인 폴리프로필렌(도요 가세이 고교 가부시키키가이샤).

13-LP; 염소 함량이 약 25 내지 27%이고, 분자량이 약 120,000인 폴리프로필렌 베이스(도요 가세이 고교 가부시키키가이샤).

하이팔론TMCP 827B; 염소 함량이 약 30%이고, Mw가 약 10,000 인 폴리프로필렌(듀폰사).

하이팔론TMCP 163; 염소 함량이 약 52%이고, 비닐 아세테이트 함량은 6%인 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체(듀폰사).

하이팔론TMCP 183; 염소 함량이 약 58%이고, 비닐 아세테이트 함량은 7%인 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체(듀폰사).

타이런TMCPE 4211P; 염소 함량이 약 42%인 폴리에틸렌(다우 케미칼 컴패니).

타이런TMCPE 3623A; 염소 함량이 약 36%인 폴리에틸렌(다우 케미칼 컴패니).

타이런TMCPE 3615P; 염소 함량이 약 36%인 폴리에틸렌(다우 케미칼 컴패니).

**점착성 부여 수지**

탄화수소 점착성 부여 수지 I

탄화수소 점착성 부여 수지 I, 방향족 수소화 탄화수소 점착성 부여 수지는 전술한 절차에 따라 제조하였고, 하기 표 1에서 제시한 것과 같은 특성을 가진다.

[표 1]

탄화수소 점착성 부여 수지 I의 특성

연화점	98℃
젤 투과 크로마토그래피 분자량	
Mw (중량 평균)	520
Mn (수 평균)	330
Mw/Mn (다분산도)	1.6
Mz (Z-평균)	900
방향성 <sup>(1)</sup> (%)	27
유리 전이 온도(DSC 미드포인트)	51℃
세이볼트 색상(10% 용액)	28
숙성된 가드너 색상(50% 용액), 175℃에서 5 시간	5
용융 가드너 색상	<1
왁스 클라우드 포인트 <sup>(2)</sup>	70℃
휘발률, 중량%(175℃에서 5 시간)	1.2

(1) 방향성 양성자(%), (방향족 단량체를 기준으로 약 95%)

(2) 20 에스코렌(Escorene) EVA UL7750, 40 수지, 40 파라핀 왁스(65℃ MP)

레갈레즈TM1085; 스티렌/비닐 톨루엔을 1:7.7의 비율로 포함하는 조성물을 지닌 방향족 탄화수소 수지, 97% 수소화, 18% 3차 수소, Tg=38℃, Mn=610, Mw=780, Mz=1010, Mw/Mn=1.28(히컬레스 인코오포레이티드).

레갈레즈TM3102; 스티렌/a-메틸 스티렌을 2.6:1의 비율로 포함하는 조성물을 지닌 방향족 탄화수소 수지, 34% 수소화, 10% 3차 수소, Tg=54°C, Mn=780, Mw=1210, Mz=1810, Mw/Mn=1.56(허큘레스 인코오포레이티드).

포탈TM85; 로진 에스테르(허큘레스 인코오포레이티드).

아라카와 KE311; (아라카와 케미칼).

**실시예**

**실시예 1**

이소옥틸 아크릴레이트(IOA) 68 부, 이소보르닐 아크릴레이트(IBA) 28 부, 아크릴산(AA) 4 부 및 벤질 디메틸 케탈 광개시제(에스카큐어TMKB-1, 사르토머 컴퍼니에서 시판) 0.04 pph를 밀폐된 유리 용기에 넣고 혼합하여 제조하였다. 이 용기를 질소로 퍼지하고, 질소 퍼징을 계속하면서 상기 조성물을 검정색 테이프로 부분적으로 테이프를 감아서 약 0.15 밀리 와트/평방 센티미터(mW/cm<sup>2</sup>)의 강도를 제공하는 자외선 흑색 광(GE F15T8 BL, 제너럴 엘렉트릭 컴패니)으로 조사하였으며, 산업 표준 G 유닛에 따라 측정하여 약 3000 센티프와즈의 코팅 가능한 점도를 갖는 시럽을 형성하였다. 상기 시럽에 1 pph의 염화 폴리올레핀(CP343-1, 이스트만 케미칼 컴패니)을 첨가하고, 이 혼합물을 약 70°C에서 약 30 분간 가열하였으며, 실온으로 냉각하여 안정하고 약간 흐린 시럽을 제조하였다. 이어서, 상기 시럽에 다음과 같은 화합물을 첨가하고, 이들 성분이 모두 용해될 때까지 혼합하였다: 탄화수소 점착성 부여제(레갈레즈TM1085) 7 pph, 추가분의 벤질 디메틸 케탈 0.16 부 및 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메틸옥시페닐)-s-트리아진 0.1 pph. 혼합 후, 이 혼합물을 실리콘 릴리즈 코팅으로 피복된 폴리에스테르 필름 위에 약 0.076 밀리미터 두께로 나이프 코팅한 다음, 질소가 풍부한 대기(50 ppm 산소)에서 형광 블랙 램프에 5 분간 노출시켜 감압성 접착제 트랜스퍼 테이프를 제조하였다. 강도는 국립 기기 표준 유닛(NIST 유닛)에 따라 측정하였을 때 1.7 분 동안 1.5 밀리 와트/평방 센티미터(mW/cm<sup>2</sup>), 3.3 분 동안 4.2 mW/cm<sup>2</sup>이었다. 형광 블랙 램프는 이들의 방사 스펙트럼의 약 90%가 약 300 내지 400 나노미터(nm) 사이에 있으며, 피크 방출은 약 350 nm이었다.

포음 시트 재료는 미국 특허 제4,415,615호(이스메이 등)에 교시된 바와 같이 87.5 부의 IOA, 12.5 부의 AA, 및 0.04 부의 벤질 디메틸 케탈의 혼합물을 사용하여 제조하여 전술한 바와 같은 시럽을 만들었다. 상기 시럽에 추가분의 벤질 디메틸 케탈 0.1 부, 소수성 실리카(R-972, 대구사) 2.0 부, 및 유리 마이크로버블(C15-250, 3M) 8 부를 첨가하였다. 이 조성물을 질소 및 미국 특허 제4,415,615호(이스메이 등)의 계면활성제 B/계면활성제 C의 60/40 혼합물 1 내지 2 pph를 사용하여 발포하고, 두께가 약 1 밀리미터가 되도록 코팅하고, 경화시켜 시트 재료를 형성하였다. 이어서, 상기 시트 재료를 50 부의 이소프로판올 및 50부의 n-프로판올의 용매 혼합물에 용해된 폴리아미드 수지의 10% 고용체[매크로멜트(Macromelt) 6240, 헨켈 인코오포레이티드(Henkel, Inc.)]로 코팅하고, 121°C의 오븐에서 15 분간 건조시켰다. 이어서, 감압성 접착제 트랜스퍼 테이프를 상기 코팅에 가열 적층시켰다.

감압성 접착제가 코팅된 시트 재료를 TPO 또는 스텐인레스강에 대하여 본 발명의 감압성 접착제 표면을 이용하여 전술한 90°박리 접착력 절차에 따라 테스트하였고, 그 결과를 하기 표 3에 제시하였다. 휘발량(Vol) 또한 수록하였다.

**실시예 2 내지 7 및 C1 내지 C4**

실시예 2 내지 4 및 C1 내지 C4를 실시예 1에서와 같이 제조하되, 하기 표 2에 제시한 바와 같이 다른 염화 폴리올레핀을 사용하였다. 실시예 5는 실시예 1에서와 같이 제조하되, 점착성 부여 수지를 사용하지 않았다. 아크릴레이트 시럽에 대한 염화 폴리올레핀의 가용성(Sol)은 표 2에 나타난 바와 같이, 거의 가용성이며, 거의 투명한 용액을 형성하는 경우에는 yes, 거의 가용성이며 흐린 용액을 형성하는 경우에는 mod, 불용성인 경우에는 no로 나타내었다. 염화 폴리올레핀이 가용성이 아닌 샘플은 코팅되지 않았다.

[표 2]

			90° 박리 접착력, 30.48 cm/분, TPO, N/dm			정적 전단, 70°C, 250 g 중량, (분)	
실시예	염화 폴리올레핀	Sol	20 분 RT	3 일 RT	7 일 70°C	TPO	SS
1	CP-343-1	yes	74	500	613	10000	10000
1	CP-343-1	yes	144	385	606	10000	10000
2	LP-17	yes	63	536	644	1805	10000
3	LP-13	mod	63	399	637	1693	10000
4	하이팔론TM827-B	yes	66	385	623	10000	10000
5	CP-343-1	yes	77	270	560	8560	10000
6	하이파론TMCP-163	mod	74	154	77	1501	10000
7	하이팔론TMCP-183	mod	67	536	74	2022	10000
C1	티린TMCPE3615P	no	-	-	-	-	-
C2	티린TMCPE3623P	no	-	-	-	-	-
C3	티린TMCPE4211P	no	-	-	-	-	-
C4	무	-	70	522	84	861	10000

\* 실시예 1은 RK 8010 페인트 상에서 테스트하였다.

상기 표 2의 데이터를 통해, 본 발명의 바람직한 구체예는 숙성 후에 올레핀기판에 대한 접착력이 증가하였음을 보여준다.

**실시예 8 내지 12**

감압성 접착제 시트 재료를 실시예 1에서 같이 제조하되, 점착성 부여 수지는 4 pph의 함량으로 사용하였고, 하기 표 3에서 제시한 바와 같은 다양한 점착성 부여 수지를 사용하였다.

[표 3]

		90° 박리 접착력 TPO, N/dm			정적 전단 70°C, 250 g 중량
실시예	점착성 부여 수지	20 분 RT	3 일 RT	7 일 70°C	TPO, 분
8	탄화수소 점착성 부여 수지 I	60	406	718	10000
9	레갈레즈TM1085	74	459	700	10000
10	레갈레즈TM3102	53	305	700	10000
11	포탈 85	49	301	609	10000
12	아라카와 KE311	56	357	578	10000

상기 표 3의 데이터는 가용성 염화 폴리올레핀과 함께 각종 점착성 부여 수지를 갖는 감압성 접착제가, TPO 표면 상에서 테스트하였을 때 접착 구조를 나타냄을 보여준다.

**실시예 13**

감압성 접착제 시트 재료는 실시예 1과 같이 제조하되, 시럽은 60 부의 부틸아크릴레이트, 10 부의 아크릴산 및 0.04 pph의 벤질 디메틸 케탈을 갖는 혼합물을 예비 중합시켜 제조하였다. 이 혼합물에 30 부의 IOA, 5 pph의 하들렌 LP-16, 5 pph의 탄화수소 점착성 부여 수지 I, 0.1 pph의 1,6-헥사디올디아크릴레이트, 0.1 pph의 트리아크릴레이트(OTA-480, 레드큐어), 0.16 pph의 벤질 디메틸 케탈을 첨가하고, 이 혼합물을 약 20 시간 동안 롤러 밀 상에서 혼합시켰다. 코팅하기 직전에, SnCl<sub>2</sub>/폴리프로필렌 글리콜의 용액 0.4 pph를 첨가하고, 롤러 밀 상에서 30 분간 혼합하였다. 코팅된 혼합물을 두 개의 투명한 실리콘으로 코팅된 폴리에스테르 필름사이에 코팅하고, 0.75 mW/cm<sup>2</sup>(G 유닛)의 강도로 2.43 분, 1.6 mW/cm<sup>2</sup>의 강도로 2.43분, 2.8 mW/cm<sup>2</sup>의 강도로 2.44 분 경화시켰다.

이 시트 재료의 박리 접착력을 테스트하였고, 그 결과를 하기 표 4에 제시하였다.

[표 4]

실시예	박리 접착력 30.48 cm/분, TPO, N/dm			박리 접착력 1.27 cm/분, TPO, N/dm			박리 접착력 30.48 cm/분, PP, N/dm		
	20 분 RT	3 일 RT	3 일 70℃	20 분 RT	3 일 RT	3 일 70℃	20 분 RT	3 일 RT	3 일 70℃
13	81	301	497	119	277	305	70	235	466
13 <sup>*</sup>	263	417	543	149	294	368	-	-	-

\*TPO 패널은 헵탄으로 패널을 닦아낸 것을 제외하고는 실시예 13의 감압성 접착제 시트 재료로 테스트하였다. 상기 결과는 비극성 용매로 패널을 닦아낸 것이 TPO 표면에 대한 박리 접착력을 증가시킬 수 있음을 보여준다.

**실시예 14 내지 16 및 비교예 C5**

실시예 1에서 제시한 바와 같이 97 부의 IOA, 3 부의 AA, 및 0.04 pph의 벤질 디메틸 케탈을 갖는 조성물을 부분 중합시켜서 시럽을 제조하였고, 이 조성물을 실리콘으로 코팅된 두 개의 투명한 폴리에스테르 필름 사이에 코팅하고 경화시켰다. 실시예 14 내지 16에 있어서, 하기 성분들을 첨가하였다: 추가분의 0.1 pph 벤질 디메틸 케탈, 0.1 pph 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-s-트리아진 및 5 pph의 염화 폴리올레핀. 사용한 염화 폴리올레핀은 다음과 같다: 실시예 14--15-LP; 실시예 15--16-LP; 실시예 16--17-LP. 감압성 접착제 트랜스퍼 테이프(두께 0.28 mm)를 실시예 13에서 나타낸 바와 같이 제조하였다. 비교예 C5는 동일한 방식으로 제조되, 염화 폴리올레핀을 사용하지 않았다. 감압성 접착제 트랜스퍼 테이프를 사용하는 박리 접착력 테스트 샘플은 상술한 바와 같이 제조하였다. 샘플 제 1 조를 실온에서 72 시간 동안 숙성시켰다. 동일한 샘플 제2 조를 실온에서 72 시간 동안 숙성시킨 다음, 120℃에서 1 시간 동안 가열 숙성시키고, 테스트하기 24 시간 전에 실온으로 냉각시켰다. 테스트 결과를 하기 표 5에 제시하였다.

[표 5]

실시예	박리 접착력-30.48 cm/분-TPO-N/dm		정적 전단, 70℃, 250 g 중량, 분
	3 일 RT	3 일 RT + 가열	
14	64	82	10000
15	91	107	10000
16	91	97	10000
C5	85	65	10000

**실시예 17-21**

감압성 접착제 조성물 및 트랜스퍼 테이프는 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 실시예 17에서, 감압성 접착제 트랜스퍼 테이프는 실시예 1에서와 같이 코팅된 폴리우레탄 폼[545 폼, 노르톤 컴패니(Norton Co.)]에 적층시켰다. 실시예 18에서, 테이프는 하도 시스템의 사용 없이 두께가 0.8 mm인 에틸렌 비닐 아세테이트로 개질된 폴리에틸렌 폼(0.096 g/cm<sup>3</sup>)[볼테크 폴리에틸렌 폼, 볼테크(Voltek)]에 적층시켰다. 실시예 19에서, 접착제 트랜스퍼 테이프는 하도 시스템의 사용 없이 두께가 1.6 mm인 폴리에틸렌 폼[T-Cell™ 가교된 에틸렌 비닐 아세테이트로 개질된 폴리에틸렌 폼(0.064 g/cm<sup>3</sup>), 센티널 프로덕츠 코오포레이션(Sentinel Products Corp.)에 적층시켰다. 실시예 20 및 21에서, 아크릴계 시럽 조성물을 실시예 1에서와 같이 각각 실시예 18 및 19의 폼 상에 직접 코팅하고 경화시켰다. 테스트 결과는 하기 표 6에 제시하였다.

[표 6]

실시예	박리 접착력- TPO- 30.48 cm/분- N/dm			
	20 초 RT	20 분 RT	3 일 RT	70℃
17	28	35	126	249
18	56	63	74	228 <sup>*</sup>
19	84	126	217	217 <sup>*</sup>
20	39	39	-	179 <sup>**</sup>
21	18	39	-	112 <sup>**</sup>

\*3일간 숙성시킴,

\*\* 1일간 숙성시킴.

실시에 17 내지 21은 각종 포유 기관에 본 발명의 감압성 접착제를 사용할 수 있음을 설명하는 것이다.

본 발명의 사상 및 범주를 벗어남이 없이 본 발명을 다양하게 수정 및 변경할 수 있음이 당 분야의 숙련자에게는 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허 청구의 범위 및 이들의 등가물의 범위 내에서 제공된 본 발명의 변형물 및 수정물도 포함함을 의미한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

용매를 포함하지 않거나 또는 감압성 접착제의 중량을 기준으로 0 중량% 초과 5 중량% 이하의 용매를 포함하고 하기 (a) 내지 (c) 성분을 포함하는 출발 물질의 중합 반응 생성물을 포함하는 감압성 접착제:

(a) 알킬기가 4개 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 1 종 이상의 비(非)-3차 알킬 알콜의 아크릴 또는 메타크릴 에스테르 50 내지 100 중량부;

(b) 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 1 종 이상의 보강 단량체 0 중량부 초과 50 중량부 이하[상기 (a) 성분의 함량과 (b) 성분의 함량의 총합은 100 중량부임]; 및

(c) 상기 (a) 성분의 함량과 (b) 성분 함량의 총합 100 중량부 당 가용성 염소화(chlorinated) 폴리올레핀 0.1 내지 15 중량부.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 출발 물질이 점착성 부여제(tackifier)를 더 포함하는 것인 접착제.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 가용성 염소화 폴리올레핀이 염소화 폴리프로필렌인 것인 접착제.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 가용성 염소화 폴리올레핀이 0.1 내지 10 중량부의 양으로 존재하는 것인 접착제.

**청구항 5.**

기관 및 제1항의 접착제를 포함하는 구조물(construction)로서, 상기 기관이 열가소성 올레핀 중합체, 열가소성 우레탄 중합체, 발포형(foam-like) 물질층, 자동차 페인트 또는 금속인 것인 구조물.

**청구항 6.**

제1항의 접착제를 사용하여 제2 기관에 부착시킨 제1 기관을 포함하는 구조물.