

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08L 51/00 C09D 151/00	(45) 공고일자 2002년11월 18일 (11) 등록번호 10-0338966 (24) 등록일자 2002년05월20일
(21) 출원번호 10-1996-0703788 (22) 출원일자 1996년07월 13일 번역문제출일자 1996년07월 13일 (86) 국제출원번호 PCT/US1994/14735 (86) 국제출원일자 1994년12월21일 (81) 지정국 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴	(65) 공개번호 특1997-0700229 (43) 공개일자 1997년01월08일 (87) 국제공개번호 WO 1995/19393 (87) 국제공개일자 1995년07월20일

(30) 우선권주장	08/182,573 1994년01월14일 미국(US)
(73) 특허권자	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3층 센터
(72) 발명자	그로브스 제임스 디 미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 피. 오. 박스 33427
(74) 대리인	김영, 장수길

심사관 : 반응병

(54) 아크릴레이트-함유중합체블렌드

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 예를들어 접착제, 프라이머, 잉크 및 도료로서 유용한 중합체 블렌드에 관한 것이다.

배경기술

<2> 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 다른 폴리올레핀들과 같은 저 표면 에너지 기재들은 약 35 다인/cm 이하의 습윤 임계 표면 장력을 특징으로 한다. 이러한 표면은 일반적으로 불량한 습윤성으로 인해 잉크, 도료 및 접착제를 잘 받아들이지 못한다. 이러한 표면뿐만 아니라 고에너지 표면에 대한 접착성을 개선시킬 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

<3> 하나의 태양으로, 본 발명은 (a) (i) 폴리스티렌 블록 및 (ii) 평균 하나이상의 카복실그룹에 의해 변형된 폴리디엔 블록 또는 수소화된 폴리디엔 블록을 포함하는 변형된 블록 공중합체; 및 (b) (i) 하나이상의 단량체가 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 하나이상의 단량체가 질소-함유 단량체인 2 개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응 생성물을 포함하는 중합체를 포함하는 중합체 블렌드를 특징으로 한다.

<4> 본 발명은 또한 (a) (i) 폴리스티렌 블록 및 (ii) 평균 하나이상의 카복실 그룹에 의해 변형된 폴리디엔 블록 또는 수소화된 폴리디엔 블록을 포함하는 변형된 블록 공중합체; 및 (b) (i) 하나이상의 단량체가 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 하나이상의 단량체가 질소-함유 단량체인 2 개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응을 포함하는 중합체를 물리적으로 블렌딩시킴으로써 상술한 중합체 블렌드를 제조하는 방법을 특징으로 한다.

<5> 본 발명에 따른 블렌드는 감압성 접착제와 문제의 기재간의 접착성을 증진시키기 위한 프라이머로서 특히 유용하다. 따라서, 또다른 태양으로, 본 발명은 (a) (i) 폴리스티렌 블록 및 (ii) 평균 하나이상의 카복실 그룹에 의해 변형된 폴리디엔 블록 또는 수소화된 폴리디엔 블록을 포함하는 변형된 블록 공중합체; 및 (b) (i) 하나이상의 단량체가 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 하나이상의 단량체가 질소-함유 단량체인 2개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응 생성물을 포함하는 중합체를 포함하는 중합체 블렌드로 기재를 초벌칠하는 단계, 및 이어서 감압성 접착제를 상기 초벌칠된 기재에 도포하는 단계를 포함하는, 기재와 감압성 접착제간의 결합을 향상시키는 방법을 특징으로 한다. 몇몇 바람직한 실시태양에서, 기재는 저에너지 기재이다. 본 발명에 사용된 "저에너지 기재"란 약 35 다인/cm 이하의 습윤 임계 표면 장력을 갖는 기재를 지칭한다. 예로서 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀 중합체가 있다.

<6> 본 발명은 저에너지 표면(예: 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀) 및 고에너지 표면

(즉, 35 다인/cm 이상의 표면 에너지를 갖는 표면, 예를들어 금속 및 유리) 모두와 양호하게 결합하는 중합체 블렌드를 제공한다. 이 블렌드는 프라이머(예: 도로 및 코팅제에 대해), 접착제(예: 이음층으로서 사용하기에), 감압성 접착제, 잉크 및 도로로서 유용하다.

- <7> 본 발명은 본 발명의 개요부에서 설명한 바와 같이 변형된 블럭 공중합체 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르-함유 중합체를 포함하는 블렌드를 특징으로 한다.
- <8> 블럭 공중합체는 하나이상의 폴리스티렌 블럭을 포함한다. 하나 또는 2개의 폴리스티렌 블럭이 존재하는 경우, 블럭 공중합체를 AB 블럭 공중합체(하나의 폴리스티렌 블럭 함유) 및 ABA 블럭 공중합체(2 개의 폴리스티렌 블럭 함유)로 나타낼 수 있다. "A"는 폴리스티렌을 나타낸다.
- <9> 또한, 블럭들중 적어도 하나는 하나이상의 카복실 그룹에 의해 변형된, 폴리디엔 블럭 또는 수소화된 폴리디엔 블럭, 예를들어 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에틸렌/부틸렌 또는 에틸렌/프로필렌 블럭을 포함한다. "폴리디엔"이란 용어는 디엔 단량체의 반복 단위를 지칭한다. 수소화된 폴리디엔 블럭은 폴리디엔 블럭의 원래의 에틸렌형 불포화도를 기준으로 바람직하게 10% 미만, 보다 바람직하게 5% 미만의 잔류 불포화도를 갖는다. 폴리디엔 블럭 또는 수소화된 폴리디엔 블럭과 반응하여 카복실 그룹 치환체를 제공할 수 있는 화합물의 예로는 카복실산 및 무수물(예를들어, 말레산, 말레산 무수물, 숙신산 및 숙신산 무수물)이 있다.
- <10> 블럭 공중합체는 약 5:95 내지 95:5, 바람직하게 10:90 내지 50:50 범위의 폴리스티렌 블럭 대 폴리디엔 블럭 또는 수소화된 폴리디엔 블럭의 중량비를 갖는다. 블럭 공중합체 대 중합체의 중량비는 바람직하게 약 95:5 내지 약 5:95, 보다 바람직하게 약 75:25 내지 약 25:75의 범위이다.
- <11> 특히 바람직한 블럭 공중합체는 말레산염화된(maleated) 스티렌-에틸렌/부타디엔-스티렌 블럭 공중합체이다. "말레산염화된"이란 용어는 폴리디엔 또는 수소화된 폴리디엔 블럭이 말레산 또는 무수물에 의해 변형된 것을 의미한다. 바람직한 중합체의 예는 2 중량%의 숙신산 무수물(카복실 그룹의 공급원)을 함유하는 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 트리블럭 공중합체로, 이는 쉘 케미칼 캄파니에서 상표명 "Kraton FG-1901X"로 시판되고 있다. "Kraton FG-1901X"는 약 5000 psi의 인장 강도, 약 500%의 신율, 약 75의 쇼어 A 경도, 약 0.91의 비중 및 77 ° F(25 ° C)에서 약 1250 cps의 브룩필드 점도를 갖는다.
- <12> 중합체(b)는 (i) 단량체들중 하나이상인 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 단량체들중 하나이상인 질소-함유 단량체인 2 개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응 생성물이다.
- <13> 질소-함유 단량체에는 바람직하게 N-비닐락탐(예: N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐카프로락탐), 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드(예: N-메틸아크릴아미드) 또는 N,N-디알킬아크릴아미드(예: N,N-디메틸아크릴아미드)가 있다. 중합체중의 질소-함유 단량체의 양은 바람직하게 중합체 100 중량부를 기준으로 약 5 내지 약 40 중량부의 범위이다.
- <14> 질소-함유 단량체는 스티렌 블럭의 페닐 그룹 및/또는 폴리디엔 또는 수소화된 폴리디엔 블럭의 카복실 그룹과의 결합을 통해 블렌드의 혼화성을 향상시켜 개선된 성질을 생성시키는 것으로 여겨진다. 20 ° C 이상의 Tg 및 2,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체 잔기(예: 상기 언급한 Groves 특허에 개시된 바와 같은 폴리스티릴 잔기)가 상기 중합체의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 부분과 중합되는 경우에, 이 잔기와 스티렌 블럭의 페닐 그룹간에 추가의 결합이 일어나는 것으로 여겨진다.
- <15> 비-3급 알콜로는 바람직하게 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,5,5-트리메틸-1-헥산올, 3-헥탄올, 2-옥탄올, 1-데칸올 또는 1-도데칸올이 있다. 특히 바람직한 에스테르 단량체는 이소-옥틸 아크릴레이트이다.
- <16> 바람직한 실시태양으로, 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르의 단독중합체는 20 ° C 미만의 Tg를 갖는다. 20 ° C 이상의 Tg, 2,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖고 블럭 공중합체의 하나이상의 블럭과 결합할 수 있는 중합체 잔기[예를들어, "감압성 접착제 조성물"이란 표제하의 Groves의 미합중국 특허 제 5,143,972 호(본 발명에 참고로 인용되어 있다)에 개시된 바와 같은 폴리스티릴 잔기]를 상기 중합체의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 부분과 중합시킬 수도 있다. 에스테르 및 질소-함유 단량체이외에, 중합체는 극성 단량체인 제 3의 단량체(예: 아크릴산, 메타크릴산 또는 이타콘산)를 포함할 수도 있다.
- <17> 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르-함유 중합체를 바람직하게 통상적인 중합 기법을 사용하여 기본 단량체들의 유리 라디칼-개시된 광- 또는 열 중합에 의해 제조한다. 이어서 생성된 중합체를 변형된 블럭 공중합체와 물리적으로 블렌딩시킨다.
- <18> 바람직한 중합체 블렌드의 구체적인 예로는 (1) 말레산염화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블럭 공중합체와 이소-옥틸 아크릴레이트/N-비닐카프로락탐/아크릴산 중합체의 블렌드; (2) 말레산염화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블럭 공중합체와 이소-옥틸 아크릴레이트/N-비닐카프로락탐 중합체의 블렌드; (3) 말레산염화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블럭 공중합체와 이소-옥틸 아크릴레이트/N-비닐카프로락탐/아크릴산/아크릴아미드/폴리스티렌 거대단량체 중합체의 블렌드; 및 (4) 말레산염화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블럭 공중합체와 이소-옥틸 아크릴레이트/아크릴아미드 중합체의 블렌드가 있다.
- <19> 블렌드를 점착제의 혼입, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르-함유 중합체의 구조 변경, 또는 이들의 조합에 의해 점착성으로 만들 수 있다. 블렌드의 점착화에 적합한 점착제에는 저분자량 탄화수소 수지, 및 α - 및 β -피핀 기재 수지가 있다. 다수의 점착제들이 시판되고 있으며, 점착제 배합 분야의 숙련가들에 의해 적절히 선택될 수 있다. 블렌드에 적합한 시판 점착제의 대표적인 예로 상표명 "Regalrez 1018", "Regalrez 1078" 및 "REZ-D 2084"(이들은 모두 헤르쿨레스 인코포레이티드사제이다); "Escorez-143H" 및 "Escorez 5380"(이들은 모두 엑손 코포레이션사제이다); 및 "Wingtack Plus"(이는 화이어스톤 타이어 앤드 러버 캄파니(Firestone Tire and Rubber Co.)사제이다)로 입수할 수 있는 수지들이 있다. 블렌드에 포함되는 점착제의 양은 바람직하게 블렌드 100 부당 약 20 내지 약 250 부의 범위이다. 일반적으로 블렌드가 프라이머의 형태인 경우 보다 낮은 농도의 점착제가 사용되는 반면, 블렌드가 감압

성 접착제의 형태인 경우에는 보다 높은 농도의 점착제가 사용된다.

- <20> 블렌드는 점착제의 산화를 억제하고 블렌드의 속성에 따른 점착제의 손실을 억제하기 위해서 산화방지제를 포함할 수도 있다. 적합한 산화방지제는 (1) 장애 페놀 또는 (2) 황-함유 유기-금속 염을 기재로 한다. 장애 페놀의 예로는 오르토-치환되거나 2,5-이치환된 페놀이 있으며, 이때 이들의 치환체 그룹 또는 그룹들은 탄소수 2 내지 30의 분지된 탄화수소 라디칼, 예를 들어 3급 부틸 또는 3급 아밀 라디칼이다. 본 발명을 실시하는데 유용한 다른 장애 페놀로는 파라-치환된 페놀이 있으며, 이때 치환체 그룹은 OR^1 (여기에서 R^1 은 메틸, 에틸, 3-치환된 프로피온산 에스테르 등이다)이다. 시판되는 장애 페놀의 예로는 시바-가이키 코포레이션에서 상표명 "Irganox 1076"으로 시판되는 것과 아메리칸 사이아나미드 캄파니에서 상표명 "Cyanox LTDP"로 시판되는 것이 있다. 적합한 황-함유 유기-금속 염은 디부틸디티오카바메이트의 니켈 유도체이다.
- <21> 블렌드는 탄산 칼슘, 점토, 활석, 실리카 및 제한된 양의 카본 블랙과 같은 무기 충전제뿐 아니라 목분 및 전분과 같은 유기 충전제를 추가로 포함할 수도 있다. 탄산 칼슘, 점토 및 활석이 가장 흔히 사용된다. 블렌드를 또한 무수 안료 또는 색상 농축물(대개 폴리스티렌 기재)의 혼입에 의해 착색시킬 수 있으며; 블렌드가 도료 또는 잉크의 형태인 경우 착색이 종종 요구된다. 전형적인 안료에는 이산화 티탄 및 카본 블랙이 포함된다. 살진균제 및 살노균제와 같은 안정제도 또한 포함할 수 있다.
- <22> 블렌드에 포함시킬 수 있는 다른 첨가제는 실란, 티타네이트 및 염소화된 폴리올레핀("CPO")이다. 더우기 에폭시 수지와 같은 수지를 블럭 공중합체 및 아크릴레이트 중합체와 블렌딩시킬 수도 있다.
- <23> 자외선 억제제를 블렌드에 혼입시켜 블렌드의 자외선 광분해에 대한 내성을 향상시킬 수 있다. 전형적으로, 상표명 "Cyasorb IV 531"(아메리칸 사이아나미드 캄파니)의 자외선 억제제, 또는 상표명 "Tinuvin 328"(시바-가이키 코포레이션) 및 "Uvinal 400"(GAF 코포레이션)의 동량 혼합물인 자외선 억제제 1 phr의 배합이면 이러한 향상을 제공하기에 충분하다. 향상된 결과는 상기 언급한 3개의 자외선 억제제들중 하나의 억제제 0.5 phr과 하기 제품들중 하나의 니켈 킬레이트를 배합시킴으로써 성취될 수도 있다: "Cyasorb UV 1084"(0.5 phr)(아메리칸 사이아나미드 캄파니) 또는 "NBC"(0.1 phr)(이.아이. 듀폰 드 네모와 앤드 캄파니). 본 발명에 사용된 phr은 달리 나타내지 않는 한 블렌드중의 블럭 공중합체의 중량을 기준으로 한다.
- <24> 하기의 비-제한적인 실시예는 본 발명을 더욱 예시한다. 모든 퍼센트는 달리 나타내지 않는 한 중량%이다.
- <25> 시험 방법
- <26> A. 프라이머
- <27> 알루미늄의 부식을 위한 FPL 공정
- <28> 알루미늄 시편 [전형적으로 152.4 mm x 50.8 mm x 1.6 mm 시편, 빈센트 메탈스(Vincent Metals, Minneapolis, MN)로부터 상표명 "2024-T3 Alclad"로 입수할 수 있음]을 문헌[H.W. Eichner, Forest Products Laboratory; Report No. 1842, 1954년 4월 1일, Madison, WI, USA]에 개시된 부식 방법에 따라 처리한다. 구체적으로, 이 시편을 하기와 같이 처리한다. 각각의 시편을 아세톤으로 세정하고 이어서 공기 건조시킨다. 이어서, 각각의 시편을 증류수 1 당 0.04kgite 164(알칼리성 세제) 76 g에 10 분간 침지시켜 유지를 제거한다. 이어서 각각의 시편을 수돗물로 2 분간 세정한 다음, 71 °C에서 10 분간 H₂SO₄ 1161 g, Na₂Cr₂O₇ 2H₂O 156.8 g, 202H-T3 비-도금 알루미늄 합금 칩 1.5 g, 및 3.5 l의 용액을 제조하기에 충분한 증류수로 이루어진 부식액에 침지시킨다. 부식액중에 침지시킨 다음, 각각의 시편을 수돗물로 2분간 세정하고 66 °C에서 10분간 건조시킨다.
- <29> 정적인 전단
- <30> 이중 코팅된 감압성 점착제 발포 테이프 또는 감압성 이동 점착제에 결합된 초벌칠된 기재 및 초벌칠되지 않은 기재의 전단 강도를 하기 공정에 따라 측정한다.
- <31> 중심 및 한쪽 테두리로 부터 10 mm 위치에 직경 7 mm의 구멍을 갖는 50.8 mm x 25.4 mm x 1.6 mm 크기의 FPL-부식된 2024-T3 알루미늄 스트립을 준비한다. 마찬가지로, 시험 하중하에 시험 온도에서 항복하지 않는 두께를 갖는 유사한 초벌칠된 기재 및 초벌칠되지 않은 기재 스트립을 각각 준비한다.
- <32> 이형 라이너상에 실린 너비 12.7 mm의 감압성 점착 테이프를 알루미늄 스트립의 충실한 단부(즉, 구멍이 있는 단부의 반대편 단부)에 접착시키고 25.4 mm의 길이로 끝을 자른다. 이어서 라이너를 제거하고 기재 스트립의 충실한 단부를 노출된 점착제 표면에 결합시킨다. 생성된 시편을 수평 위치로 두고 2.4 kg의 롤러를 사용하여 골려 표면들간의 긴밀한 접촉을 보장한다. 실온에서 24 시간동안 유지시킨 후에, 시편을 80 °C로 예열된 공기 순환 오븐에 넣는다. 15 분 후에, 상기 시편에 1 kg의 추를 매단다. 어떠한 박리력도 배제시키기 위해서 시편을 수직으로부터 2° 기울인다. 추가 떨어지는데 걸리는 시간(분)이 "정적 전단치"이다. 6,000 분 후에도 떨어지지 않는다면, 시험을 중단한다.
- <33> 90° 박리 접착력
- <34> 다양한 초벌칠된 기재 및 초벌칠되지 않은 기재에 대한 이중 코팅된 감압성 발포 테이프의 박리 접착력(N/100 mm)을 하기 방식으로 측정한다.
- <35> 114 mm x 15.9 mm x 0.13 mm의 알루미늄 호일(1145-0-SB, Lawrence Fredrick Co., Greenwood, Illinois) 조각의 거친면을 101.6 mm x 12.5 mm x 1.1 mm 크기의 이형 라이너상에 실린 발포 테이프 샘플의 라이너가 없는 면상에 놓는다. 이어서 2.4 kg의 단단한-고무로 덮인 강 롤러를 상기 시편위로 3회 전후 왕복통과시킨다.
- <36> 이어서, 약 50 mm의 라이너를 샘플의 라이너를 맨 면으로 부터 절단시키고 이어서 이 샘플을

152.4 mm x 50.8 mm x 5.1 mm의 초벌칠되거나 초벌칠되지 않은 기재 소판의 한쪽 단부 부근의 중앙에 놓는다. 다시 2.4 kg의 단단한-고무로 덮인 롤러를 상기 조립된 시편위로 3회 전후 왕복통과시킨다. 이어서 상기 공정을 반복하여 두번째 발포 테이프-알루미늄 구조물을 상기 소판의 다른쪽 단부에 적층시킨다.

<37> 주변온도에서 일정 기간동안 둔 후에, 시편을 90° 박리 정착물(PJ-90, Consultants INTL. Network, Mentor, Ohio)상에 놓고 인스트론 인장 시험기에 적재한다. 알루미늄 호일-적층된 발포 테이프의 비고정 단부를 30.5 cm/분의 속도로 제거함으로써 90° 박리 접착력을 측정한다. 기록된 박리 강도(N/100 mm)는 3회 측정치의 평균이다.

<38> 결합 강도

<39> 시판되는 발포 테이프의 결합 강도를 상기 90° 박리 접착력 시험의 공정에 따라 측정하였으나, 단 상기 테이프를 152.4 mm x 50.8 mm x 1.6 mm의 FPL-부식된 2024-T3 알루미늄 패널에 결합시키고, 시험 전에 2 시간동안 그대로 두었다. 발포 테이프는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "Y-4220", "VHB-4205" 및 "VHB-4950"(아크릴 감압성 접착제로 이중 코팅됨); "VHB-4952"(스티렌-부타디엔 고무(SBR) 감압성 접착제로 이중 코팅됨); 및 "VHB-4910"(1 mm 두께의 아크릴 이동 테이프)로 시판되는 스캇치 브랜드의 발포 테이프이었다. 이들 모든 테이프는 기포 코어의 결합 파괴로 인해 시험을 통과하지 못했다. 표 1에 나타낸 결과들은 각 테이프에 대한 3 회 측정치의 평균이다. 이 수치들을 하기 기술하는 반-정량적 박리 접착력 시험의 기준으로 사용한다.

[표 1]

테이프	접착 테이프	결합 파괴(N/100 mm)
Y-4220	아크릴	438
VHB-4205	아크릴	1050
VHB-4952	SBR	658
VHB-4910	아크릴	702
VHB-4950	아크릴	877

<41> 반-정량적인 박리 접착력

<42> 정량적으로 측정할 수 없는(예를들어, 기재가 얇고/얇거나 가요성인 필름 또는 크기가 정해진 강성 제품인 경우) 감압성 접착제에 대한 초벌칠된 기재 및 초벌칠되지 않은 기재의 결합 수준을 반-정량적으로 측정한다. 2개 이상의 발포 테이프를 사용하여 테이프-알루미늄 호일 적층물을 손으로 누르거나 또는 2.4 kg의 고무로 덮인 강 롤러를 사용하여 기재에 고정시킴을 제외하고 상기 90° 박리 접착력 시험 공정에 따라 샘플을 제조한다. 일정 기간(전형적으로 15분)동안 두었다가, 상기 테이프-알루미늄 호일 적층물의 비고정 단부를 손으로 기재로부터 잡아당긴다. 기포 코어의 결합 파괴가 관찰되지 않는 경우, 다음의 최저 결합 강도(상기 표 A를 참고로 측정함)를 갖는 발포 테이프를 결합시키고 이어서 제거한다. 기포 코어의 결합 파괴가 일어날 때까지 일련의 발포 테이프(상기 표 A를 참고로하여)를 사용하여 이 공정을 반복한다. 이어서 발포 테이프의 감압성 접착제에 대한 초벌칠된 기재의 반-정량적인 결합 수준을 표 A를 참고로 측정한다.

<43> 1회 중복 전단

<44> 각각 51 mm x 25.4 mm x 5 mm 크기의 2 개의 기재 소판들을 헵탄-포화된 유연 티슈로 2회 닦고 이어서 에탄올로 세정한다. 15분 후에, 프라이머 용액을 면봉을 사용하여 상기 각 소판의 한쪽면에 도포하고 30 분간 건조시킨다. 이어서 2 방향의 에틸 시아노아크릴레이트 접착제(미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니, St. Paul, MN, 상표명 Pronto CA-40)를 초벌칠된 표면의 한쪽면에 놓는다. 이어서, 나머지 초벌칠된 기재 소판을 상기 시아노아크릴레이트-함유 소판의 상부에 놓아 12.7 mm의 중복 접합부를 형성시킨다. 상기 접합부를 약 0.5 분간 손가락으로 누른다. 각 측정을 위해 3 개의 시험 조립체를 제조하고, 시험전에 72 시간동안 경화시킨다. ASTM 시험 방법 D4501에 따라 1.47 mm/분의 크로스헤드 속도로 접합부 강도를 측정한다.

<45> B. 감압성 접착제

<46> 본 발명에 따른 감압성 접착제 조성물로 코팅된 가요성 시이트 물질의 변수들을 평가하는데 사용되는 시험 방법은 표준 공업 시험이다. 이 표준 시험은 시험 및 물질에 대한 미합중국 협회(ASTM, Philadelphia, PA) 및 감압성 테이프 회의(PSTC, Glenview, IL)의 다양한 공보들에 상세히 개시되어 있다. 표준 시험 방법은 하기에 상세히 기술되어 있다. 각 표준 시험 방법에 대한 참조도 또한 제공되어 있다.

<47> 전단 강도

<48> 참조: ASTM:D3654-78; PSTC-7

<49> 전단 강도는 접착제의 결합도 또는 내부 강도의 척도이다. 이는 접착제 스트립을, 상기 스트립이 일정한 압력으로 고정된 표면에 평행한 방향으로 평평한 표준면으로 부터 잡아당기는데 필요한 힘의 크기를 기본으로 한다. 이를 접착제-코팅된 시이트 물질의 기준 영역을 표준 하중의 항력하에서 스테인레스 강 시험 패널로부터 잡아당기는데 필요한 시간(분)의 항으로 측정한다.

- <50> 시험을, 각 스트립의 12.5 mm x 12.5 mm 부분이 스테인레스 강 패널과 단단히 접촉하고 상기 테이프의 한쪽 단부 부분은 고정되지 않도록 상기 패널상에 적용된 접착제 코팅된 스트립상에서 수행한다. 코팅된 스트립이 부착된 패널을, 상기 패널이 테이프의 연장된 비고정 단부와 178°의 각도를 형성하는 선반에서 유지시키고 이어서 코팅된 스트립의 비고정 단부로부터 추를 매달아 1 kg의 힘을 적용시킴으로써 신장시킨다. 시험하는 테이프의 유지력을 보다 정확하게 측정하려는 시도로 180° 미만의 2°를 사용하여 임의의 박리력을 배제시킴으로써 전단력만을 측정한다. 각각의 테이프를 시험 패널로부터 분리시키는 데 걸리는 시간(분)을 전단 강도로서 기록한다.
- <51> 180° 박리 접착력
- <52> **참조: ASTM: D3330-78: PSTC-1(11/76)**
- <53> 박리력은 코팅된 가요성 시이트 물질을 시험 패널로부터 특정한 제거 각도 및 속도로 제거하는데 필요한 힘이다. 본 실시예에서, 이 힘을 코팅된 시이트의 너비 100 mm당 뉴턴(N/100 mm)으로 나타낸다. 측정 과정은 하기와 같다.
- <54> (1) 너비 12.5 mm의 코팅된 시이트를 깨끗한 유리 시험 플레이트의 수평면에 12.7 cm 이상의 길이로 단단히 접촉시키면서 적용시킨다. 단단한 고무 롤러를 사용하여 상기 스트립을 적용시킨다.
- <55> (2) 코팅된 스트립의 비고정 단부를 제거 각도가 180°가 되도록 거의 상기 스트립 자체에 닿을 정도로 뒤로 젖힌다. 상기 비고정 단부를 접착 시험기 스케일에 부착시킨다.
- <56> (3) 유리 시험 플레이트를 2.3 m/분의 항속으로 상기 스케일로부터 제거할 수 있는 인장 시험기의 조오에 상기 플레이트를 고정시킨다.
- <57> (4) 테이프가 유리면으로부터 박리됨에 따라 스케일을 판독하여 기록한다(뉴턴).
- <58> 고유 점도
- <59> 고유 점도는, 중합체 용액 10 ml(중합체 0.15 g/에틸 아세테이트 dl)의 유동 시간을 측정하기 위해서 25 °C에서 조절된 수욕중에서 Cannon-Fenske #50를 사용하여 통상적인 수단에 의해 측정한다. 실시예 및 비교 실시예를 동일한 조건하에서 수행하였다.

실시예

- <60> A. 프라이머
- <61> **실시예 1**
- <62> 본 실시예는 프라이머로서 유용한 본 발명에 따른 하나의 바람직한 블렌드를 예시한다.
- <63> 블럭 공중합체 용액의 제조
- <64> 2% 결합된 숙신산 무수물을 함유하는 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 트리블럭 공중합체(셀 케미칼 캄파니에서 상표명 "Kraton FG-1901X"로 시판) 25.0 g 및 산화방지제(시바-가이키 코포레이션에서 상표명 "Irganox 1076"으로 시판) 0.25 g을 사이클로hex산, 크실렌 및 에탄올(5.5:3.5:1.0)의 용매 혼합물 75.0 g에 용해시켜 25% 블럭 공중합체 용액을 제조하였다.
- <65> 아크릴레이트 에스테르 중합체의 제조
- <66> 이소-옥틸 아크릴레이트/N-비닐카프로락탐/아크릴산(10A/NVC/AA, 78:20:2)으로 이루어진 삼원공 중합체를 하기와 같이 제조하였다.
- <67> 237 ml의 헝구 병에 10A 39 g, NVC 10 g, AA 1 g, 아조비스이소부티로니트릴(이. 아이. 듀폰 드 네모와 앤드 캄파니로부터 "VAZ0-64"로 수득할 수 있음) 0.1 g, 에틸 아세테이트 52.5 g, 메틸 이소아밀 케톤 9.0 g 및 크실렌 13.5 g을 가하였다. 생성된 용액을 무수 아르곤으로 3분간 퍼징하고 밀봉시켰다. 이어서 밀봉된 병을 55 °C의 회전 수욕에서 24 시간동안 회전시켰다. 전환율은 적외선 분광광도 측정분석에 의해 99.1%인 것으로 측정되었다. 상기 용액은 40%의 고형물을 함유하고 약 7500 cps의 점도를 가졌다. 고유 점도는 약 0.72 dl/g인 것으로 측정되었다.
- <68> 블렌드의 제조
- <69> 상술한 바와 같이 제조된 블럭 공중합체 용액 1.0 g 및 상술한 바와 같이 제조된 아크릴레이트 에스테르 중합체 용액 1.9 g을 중량비 5.5:3.5:1.0의 사이클로hex산, 크실렌 및 에탄올의 용매 블렌드 30.4 g에 용해시킴으로써 총 고형분 농도 3.0%의 블럭 공중합체와 아크릴레이트 에스테르 중합체의 블렌드(중량비 1:3)를 제조하였다.
- <70> **실시예 2 내지 12**
- <71> 유사한 방식으로, 실시예 1에 개시한 바와 같이 제조된 블럭 공중합체와 다양한 아크릴레이트 에스테르 중합체의 블렌드를 1:3의 중량비로 제조하였다. 아크릴레이트 에스테르 중합체들을 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

실시에	중합체 조성
2	IOA/NVC/AA (88/10/2)
3	IOA/NVC/AA (83/15/2)
4	IOA/NVC/AA (93/5/2)
5	IOA/NVP/AA/ACM/PSM (71/20/1/1/7) ¹
6	IOA/ACM (95/5)
7	IOA/NVC (95/5)
8	IOA/NVC (90/10)
9	IOA/NVC (85/15)
10	IOA/NVC (80/20)
11	IOA/DMACM/AA (78/20/2) ²

<73> ACM은 아크릴아미드이다. PSM은 2-폴리스티릴에틸 메타크릴레이트(미합중국 특허 제 4,554,324 호에 개시된 바와 같이 제조, 중량 평균 분자량 10,000 g/몰; 사이클로헥산중의 52 % 고형분). NVP는 N-비닐피롤리돈이다.

<74> ² DMACM은 N,N-디메틸아크릴아미드이다.

<75> 실시예 1 내지 11에 따라 제조된 블렌드들을 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 폴리프로필렌(PP)(이들은 모두 Precision Punch and Plastics, Minneapolis, MN으로부터 입수할 수 있다) 및 열가소성 폴리올레핀(TPO)(Himont USA, Inc., Lansing, MI로부터 상표명 "ETA 3163"으로 입수할 수 있다)의 152 mm x 51 mm x 5 mm 소판에 브러쉬로 도포하였다. 10 분 후에, 알루미늄 호일-적층된 감압성 접착제 발포 테이프 샘플(미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니, St. Paul, MN으로부터 상표명 "VHB-4205"로 수득할 수 있는 두께 1 mm의 아크릴 감압성 접착제 발포 테이프)을 90° 박리 접착력의 시험 방법에 개시된 바와 같이 초벌칠된 영역에 결합시켰다. 1시간 후에, 90° 박리값을 측정하였으며; 이 값을 표 3에 3회 측정치의 평균으로 기록한다. 대조용 박리값을 또한 초벌칠되지 않은 소판에 대해 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

90° 박리값(N/100 mm)

실시에	LDPE	PP	TPO
대조용	26.0	26.0	17.5
1	158.0	281.0	754.0*
2	158.0	281.0	667.0
3	158.0	281.0	719.0*
4	158.0	263.0	210.0
5	158.0	491.0	754.0*
6	175.0	315.0	631.0
7	175.0	123.0	88.0
8	175.0	333.0	421.0
9	175.0	316.0	561.0
10	175.0	316.0	719.0*
11	125.0	614.0	772.0*

* 기포 파괴

<77> 표 3의 결과들은 저에너지 표면을 초벌칠하는데 본 발명에 따른 블렌드를 사용하여 상기 표면에 대한 감압성 접착제의 결합을 개선시킴을 입증한다.

<78> 실시예 12

<79> 실시예 1에 따라 제조된 블랙 공중합체 용액 및 실시예 5에 따라 제조된 아크릴레이트 에스테르 중합체를 각각 5.5:3.5:1.0 중량비의 사이클로헥산, 크실렌 및 메탄올 용매 블렌드를 사용하여 3 % 중합체 고형분으로 희석하고, 상술한 바와 같이 폴리프로필렌(PP) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 시험 소판에 브러쉬로 도포하였다. 박리값을 상술한 바와 같이 측정하고 실시예 5에 따라 제조되고 표 3에 기록된 된 블랙 공중합체/아크릴레이트 에스테르 중합체 블렌드에 대한 값들과 비교하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

90° 박리값(N/100 mm)

	LDPE	PP
블랙 공중합체	88.0	88.0
아크릴레이트 에스테르 중합체	24.0	70.0
실시예 5의 블렌드	158.0	491.0

<81> 표 4의 결과는 개별적인 블렌드 성분들을 단독으로 사용하는 경우 프라이머로서 잘 작용하지 않는 반면, 이들을 함께 블렌딩하는 경우에는 높은 박리 접착력이 얻어짐을 입증한다.

<82> 실시예 13

<83> 실시예 1에서와 같이 제조된 블랙 공중합체 및 실시예 5의 아크릴레이트 에스테르 중합체를 함유하는 블렌드를 1:3, 1:1 및 3:1의 중량비로 제조하고, 3 % 중합체 고형분으로 희석하고, 상술한 바와 같이 열가소성 폴리올레핀(TPO)의 시험 소판상에 브러쉬로 도포하였다. 박리값을 실시예 1에 개시된 바와 같이 상표명 "VHB-4205" 테이프를 사용하여 측정하였고; 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

블렌드 비율	90° 박리값(N/100 mm)
1:3	702*
1:1	684*
3:1	702*

* 기포 파괴

<85> 표 5의 결과는 광범위하게 다양한 블랙 공중합체/아크릴레이트 에스테르 중합체 비율로 저에너지 표면에 효과적인 프라이머 조성물이 수득됨을 입증한다.

<86> 실시예 14

<87> 실시예 10에 따라 제조된 블렌드를 보풀이 없는 티슈를 사용하여 폴리프로필렌(PP) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에 도포하였다. 10 분 후에, 알루미늄 호일-적층된 발포 테이프를 초벌칠된 기재에 결합시켰다. 특히, 하기와 같은 테이프들을 사용하였다: 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "VHB-4205"로 입수할 수 있는 이중 코팅된 아크릴 감압성 발포 접착 테이프; 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "VHB-4910"으로 입수할 수 있는 두께 1 mm의 아크릴 감압성 이동 접착 테이프; 및 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "VHB-4952"로 입수할 수 있는 이중 코팅된 스티렌-부타디엔 고무 감압성 발포 접착 테이프 1 시간 후에, 90° 박리값을 측정하였고; 초벌칠되지 않은 기재에 대한 값도 또한 측정하였다.

<88> 결과를 표 6에 나타낸다.

[표 6]

90° 박리값(N/100 mm)

초벌칠되지 않은 테이프	PP	LDPE
"VHB-4205"	26.0	26.0
"VHB-4910"	52.0	26.0
"VHB-4952"	298.0	210.0
초벌칠된 테이프		
"VHB-4205"	350.0	772.0*
"VHB-4910"	210.0	439.0
"VHB-4952"	421.0	702.0*

* 기포 파괴

<90> 표 6의 결과는 프라이머로서 본 발명에 따른 블렌드를 사용하여 저에너지 표면에 대한 아크릴 및 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 감압성 접착제의 박리 접착력이 개선됨을 입증한다.

<91> 실시예 15

<92> 실시예 1에 따라 제조된 3% 프라이머 용액 약 109 g을 에폭시 수지(셀 케미칼 캄파니로부터 상표명 "Epon 828"로 취득할 수 있음) 0.5 g, 염소화된 폴리프로필렌(이스트만 케미칼 캄파니로부터 상표명 "CP 343-3"으로 취득할 수 있음) 3.0 g, 실란 커플링제(유니온 카바이드 코포레이션으로부터 A-186으로 취득할 수 있음) 0.5 g 및 트리에탄올아민 티타네이트(이.아이. 듀폰 드 네모와 앤드 캄파니로부터 상표명 "Tyzor TE"로 취득할 수 있음) 0.8g을 첨가하여 개질시켰다. 이 용액 약 25 g을 중량비 5.5:3.5:1.0의 사이클로헥산, 크실렌 및 메탄올 용매 혼합물 109 g의 첨가에 의해 1% 고형분으로 희석하였다. 프라이머 용액을 유리, 알루미늄(Al) 및 스테인레스 강(S.S.)의 시험 소판상에 브러쉬로 도포하였다. 10 분 후에, 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니로부터 상표명 "VHB-4205", "VHB-4910" 및 "VHB-4952"로 입수할 수 있는 알루미늄 호일-적층된 테이프를 초벌칠된 샘플에 결합시켰다. 72시간 후에, 90° 박리값을 측정하였고; 결과를 표 7에 나타낸다.

<93> 비교 실시예 15

<94> 유리, 알루미늄 및 스테인레스 강 시험 소판을 노른 캄파니(Norton Co.)로부터 상표명 "Tite-R-Bond-2684"로 시판되는 염소화된 폴리프로필렌 프라이머를 사용하여 초벌칠함을 제외하고 실시예 15의 공정을 수행하였다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[표 7]

90° 박리값(N/100 mm)

프라이머 용액	유리	Al	S.S.
초벌칠되지 않은 것			
"VHB-4205"	386	684*	315
"VHB-4910"	263	140	210
"VHB-4952"	386	386	351
실시예 15			
"VHB-4205"	701*	701*	772*
"VHB-4910"	649	439	368
"VHB-4952"	614	649*	561
비교 실시예 15			
"VHB-4205"	32	351	35
"VHB-4910"	26	351	17
"VHB-4952"	456	491	26

* 기포 파괴

<96> 표 7은 본 발명의 프라이머 용액이 높은 표면 에너지를 갖는 기재(예: 유리, 스테인레스 강 및 알루미늄)에 대한 아크릴 및 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 감압성 접착제의 접착력을 개선시킴을 입증한다.

<97> **실시예 16**

<98> 실시예 15에 따라 제조된 1% 프라이머를 보풀이 없는 티슈(Kimberly Clark, Roswell, GA로부터 상표명 "Kimwipe"로 입수할 수 있음)를 사용하여 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 폴리프로필렌(PP)에 적용시켰다. 10 분 후에, 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니로부터 상표명 "VHB-4205", "VHB-4910" 및 "VHB-4952" 로 입수할 수 있는 알루미늄 호일-적층된 테이프를 상술한 바와 같이 초벌칠된 샘플에 결합시켰다. 1 시간 후에 박리값을 측정하였고; 결과를 표 8에 나타낸다.

<99> **비교 실시예 16**

<100> LDPE 및 PP 시험 소판을 노튼 캄파니로부터 상표명 "Tite-R-Bond-2684"로 시판되는 염소화된 폴리프로필렌 프라이머로 초벌칠함을 제외하고 실시예 16의 공정을 수행하였다. 결과를 표 8에 나타낸다.

[표 8]

90° 박리값(N/100 mm)

	LDPE	PP
초벌칠되지 않은 것		
"VHB-4205"	26	26
"VHB-4910"	26	52
"VHB-4952"	210	298
실시예 16		
"VHB-4205"	789*	824*
"VHB-4910"	596	421
"VHB-4952"	702*	526
비교 실시예 16		
"VHB-4205"	298	473
"VHB-4910"	140	351
"VHB-4952"	351	403

* 기포 파괴

<102> 표 8은 실시예 16의 프라이머 용액이 저 표면 에너지의 기재에 대한 아크릴 및 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 감압성 접착제의 접착을 개선시킴을 입증한다.

<103> **실시예 17**

<104> 실시예 15에 따라 제조된 1% 프라이머 용액을 125 mm x 75 mm x 0.25 mm의 선형 저밀도 폴리에틸렌 필름(LLDPE)(Consolidated Thermoplastics Co., Schaumburg, Illinois로부터 입수할 수 있음) 시편상에 브러쉬로 도포하였다. 15분 후에, 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "VHB-4220" 및 "VHB-4205"로 입수할 수 있는 알루미늄 호일-적층된 발포 테이프 샘플을 초벌칠된 샘플에 결합시켰다. 1 시간 후에, 테이프를 손으로 제거하려는 시도에 의해 반-정량적인 박리 접착력을 측정하였다. "VHB-4220"의 샘플은 기포 코어의 결합 파괴로 인해 제거할 수 없었다. 이는 425 N/100 mm 이상의 박리 접착치가 얻어졌음을 가리킨다.

<105> "VHB-4205" 발포 테이프의 탁월한 결합이 관찰되었지만, 점착성 기포 파괴없이 초벌칠된 LLDPE로부터 제거할 수 있었다. 12시간 후에, 점착성 기포 파괴가 관찰되었으며, 이는 약 1000 N/100 mm의 박리값이 얻어졌음을 가리킨다.

<106> **비교 실시예 17**

<107> 노튼 캄파니로부터 상표명 "Tite-R-Bond-2684"로 시판되는 염소화된 폴리프로필렌 프라이머를 LLDPE상에 브러쉬로 도포함을 제외하고 실시예 17의 공정을 수행하였다. 15분 후에, 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "VHB-4220"으로 입수할 수 있는 발포 테이프를 상기 샘플에 결합시켰다. 1 시간 및 12 시간의 간격후에, 상기 테이프를 손으로 쉽게 제거할 수 있었다. 박리값은 단지 약 90 N/100 mm이하인 것으로 평가되었다.

<108> **실시예 18**

<109> 실시예 15에 따라 제조된 1% 프라이머 용액을 실시예 17의 공정에 따라 2 개의 125 mm x 75 mm x 0.25 mm의 LLDPE 필름 시편상에 브러쉬로 도포하였다. 이어서 초벌칠된 시편을 각각 15분 및 12 시간동안 건조시켰다. 이어서, 초벌칠된 샘플을 라텍스 반-광택성 내장 에나멜(The Glidden Co., Cleveland, Ohio

로부터 입수할 수 있음), 내장/외장 오일-기재 고 광택 에나멜(Carver Tripp, Parks Corp. Somerset, MA로부터 입수할 수 있음) 및 에어로졸 폴리우레탄 래커(미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니, St. Paul, MN)로부터 N0-05904로 입수할 수 있음)로 도장하였다. 유사한 방식으로, LLDPE 필름의 초벌칠되지 않은 시편을 또한 도장하였다. 주변 조건하에서 24 시간동안 건조시킨 후에, 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "Scotch Brand 898"로 입수할 수 있는 필라멘트 테이프 125 mm x 75 mm x 0.25 mm 샘플을 상기 각각의 도장된 표면(초벌칠된 것과 초벌칠되지 않은 것)에 단단히 결합시켰다. 15 분 후에, 테이프를 각 시편으로부터 신속히 제거하였다. 초벌칠되지 않은 LLDPE 필름에 대한 모든 도료의 완전한 탈층이 관찰되었다. 초벌칠된 LLDPE 표면에서는 어떠한 도료의 탈층도 관찰되지 않았다.

<110> **비교 실시예 18**

<111> 노튼 캄파니로부터 상표명 "Tite-R-Bond-2684"로 시판되는 염소화된 폴리프로필렌 프라이머를 LLDPE 시편상에 브러쉬로 도포함을 제외하고 실시예 18의 공정을 수행하였다. 초벌칠된 시편을 도장하고 실시예 18에 개시된 바와 같이 시험하였다. 초벌칠된 필름에 대한 모든 도료의 완전한 탈층이 관찰되었다.

<112> **실시예 19**

<113> 실시예 15에 따라 제조된 3% 프라이머 용액 10 g에 힐스 아메리카 인코포레이티드(Hüls America Inc.)로부터 상표명 "GPD 82-0082"로 입수할 수 있는 이산화 티탄분산제 1 g을 가하였다. 마찬가지로, 또다른 동일한 프라이머 용액 10 g에 보덴 케미칼 캄파니(Borden Chemical Co.)로부터 상표명 "Codispersion 31L62"로 입수할 수 있는 카본 블랙 분산제 1 g을 가하였다. 혼합한 후에, 상기 2 개의 착색된 용액을 미처리된 LLDPE 필름상에 브러쉬로 도포하고 주변온도에서 24 시간동안 건조시켰다. 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "Scotch Brand 898"로 입수할 수 있는 필라멘트 테이프를 실시예 18에 기술된 방식으로 코팅된 표면에 단단히 결합시킴으로써 LLDPE 필름에 대한 착색된 코팅제의 박리 접착값을 측정하였다. 테이프를 신속히 제거할때 어떠한 코팅제의 탈층도 관찰되지 않았다.

<114> 본 실시예는 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 저에너지 중합체 표면에 잘 접착되는 코팅제, 잉크 및 도료를 제조할 수 있음을 입증한다.

<115> **실시예 20**

<116> 실시예 15에 따라 제조된 1% 프라이머 용액을 히몬트 USA 인코포레이티드(Lansing, Michigan)로부터 상표명 "ETA 3136"으로 시판되는 열가소성 폴리올레핀(TPO)의 50.8 mm x 24.4 mm x 5.1 mm 시편 소판상에 브러쉬로 도포하고 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "VHB-4210"로 입수할 수 있는 발포 테이프를 사용하여 1.0 kg의 하중하에 80 °C에서 FPL 부식된 2024-T3 알루미늄에 대한 정적인 전단을 시험하였다. 초벌칠되지 않은 열가소성 올레핀(TPO) 시편을 또한 시험하였다. 결과를 표 9에 나타낸다.

[표 9]

프라이머	정적 전단치(분)
없음	300
실시예 15	10,000 +

<118> 표 9의 결과는 본 발명의 프라이머 용액이 저 표면 에너지 기재에 대한 아크릴 감압성 접착제의 고온 유지력을 개선시킴을 입증한다.

<119> **실시예 21**

<120> 실시예 15에 따라 제조된 3% 프라이머 용액을 150 mm x 150 mm x 0.10 mm의 투명한 가요성 폴리비닐 클로라이드(PVC) 필름(Wiman Plastic Div., St. Cloud, Minnesota)로부터 입수할 수 있음) 시편 및 150 mm x 150 mm x 0.35 mm의 초벌칠되지 않은 불투명한 열가소성 폴리올레핀(TPO) 필름(Himont USA Inc., Lansing, MI)로부터 상표명 "HIFAX CA10A"로 입수할 수 있음) 시편의 양면에 브러쉬로 도포하고 30 분간 건조시켰다. 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(St. Paul, MN)로부터 상표명 "F 9473 PC"로 입수할 수 있는 제거가능한 라이너상에 실린 0.25 mm의 아크릴 감압성 이동 접착제를 상기 각 필름의 한 쪽면에 2.4 kg의 단단한 고무 롤러를 사용하여 적층시켰다. 마찬가지로, 126 mm x 12.5 mm의 동일한 접착제를 130 mm x 15.9 mm x 0.13 mm의 알루미늄 호일 스트립에 2.4 kg의 단단한 고무 롤러를 사용하여 적층시켰다.

<121> 이어서 각 이동 테이프/배면 구조물의 150 mm x 51 mm 샘플을 152 mm x 51 mm x 1.6 mm의 FPL 부식된 2024-T3 알루미늄 플레이트에 2.4 kg의 고무 롤러를 사용하여 적층시킴으로써 초벌칠된 테이프 배면에 대한 이동 접착제의 박리값을 측정하였다. 약 75 mm의 라이너를 알루미늄 호일 적층된 이동 접착제 샘플로부터 제거하고 각 테이프에 대한 2 개의 시험 샘플을 제조하는 방식으로 알루미늄 플레이트 상에서 각각의 테이프 샘플들에 결합시켰다. 생성된 샘플들은 하기와 같은 구조를 가졌다: 알루미늄 플레이트/이동 접착제/초벌칠된 배면(양면 모두)/이동 접착제/알루미늄 호일. 초벌칠되지 않은 대조용 샘플을 유사한 방식으로 제조하였다. 박리값을 표 10에 나타낸다.

[표 10]

	박리값(N/100 mm)
초벌칠되지 않은 배면	
PVC	175
TPO	7
초벌칠된 배면	
PVC	702*
TPO	702*

* 접착제 및 필름 파손

<123> 본 실시예는 접착제의 결합 강도 또는 배면의 인장 강도 또는 항복 강도와 동등한 배면에 대한 유지력을 갖는 감압성 접착 테이프를 제조할 수 있음을 입증한다.

<124> **실시예 22**

<125> 51 mm x 25.4 mm x 5 mm 크기의 폴리프로필렌(PP) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)(Precision Punch & Plastics, Minneapolis, MN)로부터 입수할 수 있음) 소판을 헵탄으로 세척하고 에탄올로 세정하였다. 15분 후에, 실시예 15에 따라 제조된 1% 프라이머 용액을 면봉을 사용하여 상기 각 소판의 한쪽면에 도포하였다.

<126> 이어서 초벌칠된 소판을 에틸 시아노아크릴레이트 접착제와 함께 결합시키고 중복 접합부의 강도를 측정하였다. 결과를 표 11에 나타낸다.

[표 11]

기재	중복 접합부 강도(N/mm ²)
HDPE	2.5
PP	4.6

<128> 본 실시예는 본 발명의 프라이머 용액이 에틸 시아노아크릴레이트 접착제의 중합을 개시시켜 저 표면 에너지의 기재들 사이에 높은 결합 강도를 제공함을 예시한다.

<129> B. 감압성 접착제

<130> **실시예 23**

<131> 본 실시예는 감압성 접착제로서 유용한 본 발명에 따른 하나의 바람직한 블렌드를 예시한다.

<132> 하기 나타낸 양의 성분들을 1 l의 용기에 도입시켰다.

[표 12]

성분	양(g)
말레산염화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 탄성중합체 (셀 케미칼 캄파니로부터 상표명 "Kraton FG 1901X"로 입수)	100
점착제(헤르쿨레스 인코포레이티드로부터 상표명 "Regalrez 1018"로 입수)	75
점착제(헤르쿨레스 인코포레이티드로부터 상표명 "Rez-D 2084"로 입수)	75
점착제(헤르쿨레스 인코포레이티드로부터 상표명 "Regalrez 1078"로 입수)	25
산화방지제(시바-가이기 코포레이션으로부터 상표명 "Irganox 1076"으로 입수)	1
산화방지제(아메리칸 사이아나미드 캄파니로부터 상표명 "Cyanox LTDP"로 입수)	1
자외선 억제제(시바-가이기 코포레이션으로부터 상표명 "Tinuvin 328"로 입수)	0.3
자외선 억제제(GAF 코포레이션으로부터 상표명 "Unvinal 400"으로 입수)	0.3
톨루엔	323
에탄올	16.5

<134> 성분들이 용해될때까지 용기를 진탕시켜 총 고형분 약 45%를 함유하고 약 1300 cps[브룩필드 점도계(모델 HAT, 스피들 번호 4, 속도 50 rpm)에 의해 측정시)를 갖는 용액을 수득하였다. 이 용액을 본 발명에서 "블럭 공중합체"라 칭한다.

<135> 블럭 공중합체 43.3 g을 실시예 6에 따라 제조된 이소-옥틸 아크릴레이트/아크릴아미드(10A/ACM) 공중합체 26.2 g과 함께 118 ml의 용기에 도입시켰다. 블렌드를 균질해질때까지 격렬히 교반하였다. 용기의 뚜껑을 닫고 약 1 시간동안 65 °C에서 가열하였다. 이어서 블렌드를 격렬히 교반하고 밤새 정치시켰다. 블렌드는 65 중량%의 블럭 공중합체 및 35 중량%의 10A/ACM 공중합체를 함유하였다. 온화하게 교반한 후에, 블렌드를 약 0.25 mm로 고정시킨 152 mm의 실험실용 나이프 코터를 사용하여 0.25 mm 두께의 배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름상에 코팅시켰다. 코팅된 필름을 95 °C에서 15 분간 공기 건조시켜 약 6.0 mg/cm²의 평균 코팅 중량을 얻었다. 샘플들을 상술한 시험 방법에 따라 제조하고, 유리, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 폴리프로필렌(PP) 및 스티레네스 강(SS) 표면에 대한 박리 접착력 및 전단 강도에 대해 시험하였다. 결과를 표 13에 나타낸다.

[표 13]

점착제	박리값(N/100 mm)				전단(분)
	유리	LDPE	PP	SS	
실시예 23	68	29	52.5	61	220

<137> 표 13의 결과는 본 발명에 따른 블렌드로부터 유용한 감압성 점착제를 제조할 수 있음을 입증한다.

<138> 실시예 24

<139> 실시예 1에 개시된 블럭 공중합체 용액 15 g 및 실시예 1에 개시된 아크릴레이트 에스테르 중합체 30 g을 합하여 블렌드를 제조하였다. 블렌드를 셀 케미칼 캄파니로부터 상표명 "Epon 828"로 입수할 수 있는 에폭시 수지 1 g, 이스트만 케미칼 캄파니로부터 상표명 "CP-343-3"으로 입수할 수 있는 염소화된 폴리프로필렌 3.0 g, 유니온 카바이드 코포레이션으로부터 상표명 "A-186"으로 입수할 수 있는 실란 커플링제 2.5 g, 이.아이. 듀폰 드 네모와 앤드 캄파니로부터 상표명 "Tyzor TE"로 입수할 수 있는 트리 에탄올아민 티타네이트 4 g, 및 중량비 5.5:3.5:1.0의 사이클로헥산, 크실렌 및 에탄올 용매 혼합물 99 g과 배합하여 약 18 % 용액을 제조하였다.

<140> 상기 용액을 3 개의 152.4 mm x 24.5 mm x 1.3 mm 알루미늄 스트립(Lawrence Fredrick Co., Greenwood, Illinois로부터 입수할 수 있음)의 매끄러운 면상에 주조시켰다. 상기 용액을 0.25 mm 두께의

코팅으로 건조시켜 각 스트립상에 약 0.037 mm 두께의 접착제 코팅을 형성시켰다.

<141>

실시에 15의 3% 프라이머 용액을 3 개의 152.4 mm x 24.5 mm x 2.5 mm 열가소성 올레핀 (TPO)(Himont USA, Inc., Lansing, Michigan으로부터 상표명 "ETA 3095"로 입수할 수 있음)상에 브러쉬로 도포하고 건조시켰다. 접착제-코팅된 알루미늄 스트립을 200 °C의 온도에서 저압하에 각각 15, 30 및 45 초 동안 약 137 mm의 초벌칠된 TPO 소판에 적층시켰다. 박리값은 각각 175.4, 245.6 및 265 N/100 mm인 것으로 측정되었다. 본 실시에는 유사하지 않은 물질들을 함께 적층시키기 위한 접착제 이음층으로서 본 발명 조성물의 유용성을 예시한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) (i) 폴리스티렌 블럭 및 (ii) 평균 하나이상의 카복실 그룹에 의해 변형된 폴리디엔 블럭 또는 수소화된 폴리디엔 블럭을 포함하는 변형된 블럭 공중합체; 및

(b) (i) 하나이상의 단량체가 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 하나이상의 단량체가 질소-함유 단량체인 2 개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응 생성물을 포함하는 중합체를 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비-3급 알콜이 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3,5,5-트리메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 2-옥탄올, 1-데칸올 또는 1-도데칸올을 포함하고, 상기 에스테르가 이소-옥틸 아크릴레이트를 포함하는 블렌드.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 질소-함유 단량체가 N-비닐락탐, 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드 또는 N,N-디알킬아크릴아미드를 포함하는 블렌드.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 질소-함유 단량체가 N-비닐피롤리돈, N-비닐카프락탐 또는 N,N-디메틸아크릴아미드를 포함하는 블렌드.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 변형된 블럭 공중합체가 말레산염화된(maleated) 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블럭 공중합체를 포함하고, 상기 중합체가 상기 에스테르, 상기 질소-함유 단량체, 및 아크릴산, 메타크릴산 또는 이타콘산을 포함하는 극성 단량체의 중합 반응 생성물을 포함하는 블렌드.

청구항 6

제1항에 있어서, 감압성 접착제; 도료, 잉크; 또는 프라이머를 비롯한 접착제의 형태인 블렌드.

청구항 7

(a) (i) 폴리스티렌 블럭 및 (ii) 평균 하나이상의 카복실 그룹에 의해 변형된 폴리디엔 블럭 또는 수소화된 폴리디엔 블럭을 포함하는 변형된 블럭 공중합체; 및

(b) (i) 하나이상의 단량체가 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 하나이상의 단량체가 질소-함유 단량체인 2 개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응 생성물을 포함하는 중합체를 포함하는 블렌드를 기재에 도포함으로써 이 기재를 초벌칠하는 단계, 및 감압성 접착제를 상기 초벌칠된 기재에 도포하는 단계를 특징으로 하는, 기재와 감압성 접착제간의 결합을 향상시키는 방법.

청구항 8

기재에

(a) (i) 폴리스티렌 블럭 및 (ii) 평균 하나이상의 카복실 그룹에 의해 변형된 폴리디엔 블럭 또는 수소화된 폴리디엔 블럭을 포함하는 변형된 블럭 공중합체; 및

(b) (i) 하나이상의 단량체가 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 하나이상의 단량체가 질소-함유 단량체인 2 개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응 생성물을 포함하는 중합체를 포함하는

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 블렌드를 도포하는 단계를 포함하는, 기재를 초벌칠하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 기재가 저 에너지 기재인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 접착제를 초벌칠된 기재에 도포하는 단계를 추가로 포함하고, 접착제가 감압성 접착제인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 블렌드를 포함하는 프라이머.

요약

본 발명은 (a) (i) 폴리스티렌 블록 및 (ii) 평균 하나이상의 카복실 그룹에 의해 변형된 폴리디엔 블록 또는 수소화된 폴리디엔 블록을 포함하는 변형된 블록 공중합체; 및 (b) (i) 하나이상의 단량체가 탄소수 1 내지 14를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이고, (ii) 하나이상의 단량체가 질소-함유 단량체인 2개 이상의 모노-에틸렌형으로 불포화된 단량체들의 중합 반응 생성물을 포함하는 중합체를 특징으로 하는 중합체 블렌드, 및 이 중합체 블렌드의 사용 방법을 개시한다.