



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0070829
(43) 공개일자 2017년06월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/08 (2006.01) C08K 5/5415 (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 133/08 (2013.01)
C08K 5/5415 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0166606
- (22) 출원일자 2016년12월08일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
10 2015 224 734.1 2015년12월09일 독일(DE)

- (71) 출원인
테사 소시에타스 유로파에아
독일 노르더슈테트 휴고-키르호베르크-슈트라쎬 1
(우: 22848)
- (72) 발명자
밤베르크, 사라
독일 22529 함부르크 펠트훅슈테른 41아
베퍼스, 율리아
독일 22850 노르데르슈테트 암 니크 6
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 12 항

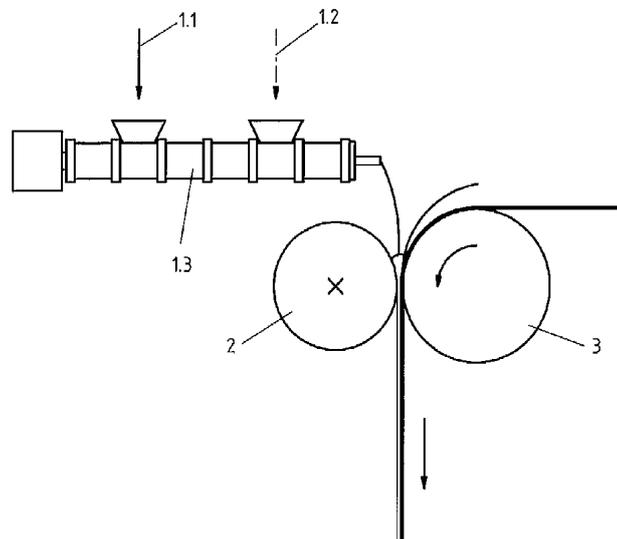
(54) 발명의 명칭 감압 접착제를 제조하기 위한 조성물

(57) 요약

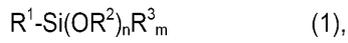
본 발명은 용융물로부터 가공될 수 있고, 긴 포트 수명 및 비교적 낮은 온도에서도 빠르고 완전하거나 거의-완전한 가교력으로 구별되며, 감압 접착제로 가공될 수 있는 열 가교가능한 폴리아크릴레이트-기반 조성물을 제공하고자 의도된 것이다. 이러한 목적은

(뒷면에 계속)

대표도



- a) 하나 이상의 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트;
- b) 하기 화학식 (1)에 따른 하나 이상의 오가노실란; 및
- c) 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 하나 이상의 물질을 포함하는 조성물로 달성된다:



상기 식에서,

R^1 은 환형 에테르 작용기를 함유하는 라디칼이고,

라디칼 R^2 는 서로 독립적으로 각각 알킬 또는 아실 라디칼이고,

R^3 은 하이드록실 기 또는 알킬 라디칼이고,

n 은 2 또는 3이고, m 은 $3 - n$ 에 의한 수이다.

본 출원은 추가로 조성물로부터 수득가능한 감압 접착체를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C09J 5/06 (2013.01)

C09J 2201/606 (2013.01)

(72) 발명자

퀴츠, 벤자민

독일 22527 함부르크 티르파르칼리 26 데

프렌첼, 알렉산데르

독일 22529 함부르크 에밀-안드레센-슈트라쎬 94

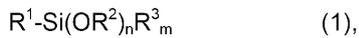
명세서

청구범위

청구항 1

감압 접착제를 제조하기 위한 조성물로서,

- a) 하나 이상의 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트;
- b) 하기 화학식 (1)에 따른 하나 이상의 오가노실란; 및
- c) 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 하나 이상의 물질을 포함하는 조성물:



상기 식에서,

R^1 은 환형 에테르 작용기를 함유하는 라디칼이고,

라디칼 R^2 는 서로 독립적으로 각각 알킬 또는 아실 라디칼이고,

R^3 은 하이드록실 기 또는 알킬 라디칼이고,

n 은 2 또는 3이고, m 은 $3 - n$ 에 의한 수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 폴리(메트)아크릴레이트가 하이드록실 및/또는 카복실 산 기를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, R^1 이 에폭사이드 기 또는 옥세탄 기를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 이 글리시딜옥시, 3-옥세탄일메톡시 또는 에폭시사이클로헥실 기를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 R^2 가 서로 독립적으로 각각 알킬 기임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 R^2 가 서로 독립적으로 각각 메틸 또는 에틸 기임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 R^3 가 메틸 기임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로 총 0.05 내지 0.5 wt%의 화학식

(1)에 따른 오가노실란을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 물질이 하나 이상의 염기성 작용기를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 물질이 하나 이상의 아미노 기 및 하나 이상의 알콕시 또는 아실옥시 기를 함유하는 오가노실란임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로 총 0.05 내지 1.0 wt%의 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 물질을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 열 가교시킴으로써 수득가능한 감압 접착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감압 접착제(pressure-sensitive adhesive: PSA), 특히 폴리아크릴레이트-기반 PSA의 기술 분야에 관한 것이다. 특히, 그러한 접착제를 위한 가교제-가속화제 시스템이 제안되는데, 이러한 시스템은 환형 에테르 작용기 및 둘 이상의 물-제거가능한 기를 지니는 오가노실란, 및 가교 반응을 가속화시키는 물질을 필수 성분으로 포함한다.

배경 기술

[0002] 산업적 적용에서의 고급 접착제, PSA 또는 열-밀봉 화합물(heat-sealing compound)에 있어서, 폴리아크릴레이트는 이러한 적용 분야에서 점점 더 많아지는 요건에 매우 적합한 것으로 입증되었기 때문에 빈번하게 사용되고 있다. 이에 따라서, PSA는 우수한 점착성을 나타낼 뿐만 아니라, 특히 고온에서 및 높은 대기 습도하에 및/또한 수분과의 접촉 시에 전단 강도 면에서 까다로운 요건들을 충족시킬 필요가 있다. 동시에, 이러한 조성물들은 또한 우수한 가공 품질을 가져야 하고, 특히, 캐리어 재료 상에 코팅시키기에 적합해야 한다. 이는, 예를 들어, 고분자량을 지니는 폴리아크릴레이트의 사용을 통해, 그리고 효율적인 가교를 통해 달성된다. 더욱이, 폴리아크릴레이트는 투명하고 풍화-안정성(weathering-stable) 형태로 생산될 수 있다.

[0003] 용액으로부터 또는 분산물로서의 폴리아크릴레이트 조성물의 코팅에 있어서, 열 가교가 오랫동안 최신 기술이었다. 일반적으로, 열 가교제, 통상적으로 다작용성 이소시아네이트, 금속 킬레이트 또는 다작용성 에폭사이드가 이에 따라서 작용기를 지니는 폴리(메트)아크릴레이트의 용액에 첨가되고, 생성된 용액은 닥터 블레이드(doctor blade) 또는 코팅 바(coating bar)를 사용하여 기재 상에서 시트형 필름으로서 코팅되고, 이어서 코팅이 건조된다. 이러한 절차를 통해, 분산물의 경우에 희석제, 즉, 유기 용매 또는 물이 증발되고, 폴리아크릴레이트가 이에 따라서 가교된다. 가교는 코팅에 매우 중요한데, 그 이유는 가교가 이들에 충분한 응집력(cohesion) 및 열 전단 강도를 제공하기 때문이다. 가교의 부재하에서, 코팅은 너무 연질이고 낮은 하중하에서도 흘러 없어지게 될 것이다. 우수한 코팅 결과에 있어서 중요한 것은 포트 수명(pot life)의 관찰이다. 이는 시스템이 가공한 상태에 있는 시간이다. 포트 수명은 가교 시스템에 따라 현저히 달라질 수 있다. 너무 짧은 경우, 가교제는 폴리아크릴레이트 용액 중에서 이미 반응을 거치며; 용액은 이미 부분적으로 가교되고(또는 겔화되고), 더 이상 균일한 코팅으로서 적용될 수 없다.

[0004] 환경적 보호의 이유로, 특히 PSA를 제조하기 위한 기술적 공정은 끊임없이 진행되고 있는 개발을 거치고 있다. 더욱 제한되는 환경적 시행에 의해 그리고 용매에 대한 비용의 증가가 동기가 되어, 접착제 및 접착 테이프를 위한 제조 작업으로부터 가능한 용매를 제거하는 것이 목표가 되고 있다. 따라서, 업계 내에서, 접착제 제품,

더욱 특히 PSA의 생산에서 무용매 코팅 기술로의 용융 공정(핫 멜트 공정(hot melt process)으로도 지칭됨)이 점점 중요해지고 있다. 이러한 공정에서, 용융가능한 폴리머 조성물, 즉, 상응된 온도에서 가교 없이 유체 상태에 진입하는 폴리머 조성물이 가공된다. 그러한 조성물은 이러한 용융 상태에서부터 뛰어나게 가공될 수 있다. 진행되고 있는 공정 개발에서, 생산은 또한 저용매 또는 무용매 절차로 수행될 수 있다.

- [0005] 핫 멜트 기술의 도입은 접착제에 대해 점점 더 많아지는 요건들을 부가하고 있다. 특히 용융 가능한 폴리아크릴레이트 조성물(대안적인 명칭: "폴리아크릴레이트 핫 멜트", "아크릴레이트 핫 멜트")은 개선을 위해 매우 집중적으로 조사되고 있다. 용융물로부터의 폴리아크릴레이트 조성물의 코팅에서, 열 가교는 이러한 방법의 이점에도 불구하고 지금까지 널리 보급되지 않았다.
- [0006] 지금까지 아크릴레이트 핫 멜트는 주로 방사선-화학적 공정 (UV 조사, EBC 조사)를 통해 가교되었다. 그러나, 이러한 절차는 다양한 단점들과 결부된다:
- [0007] - UV 선에 의한 가교의 경우, 단지 UV-투명 층만이 가교될 수 있고;
- [0008] - 전자 빔으로의 가교(전자 빔 가교 또는 전자 빔 경화, 또한 EBC)의 경우, 전자 빔은 제한된 관통 깊이를 갖는데, 이는 조사되는 물질의 밀도 및 가속화제 전압(accelerator voltage)에 의존적이며;
- [0009] - 상기 언급된 두 방법 모두로 가교되는 경우, 가교 후 층은 PSA 층이 균질하게 가교되지 않는 가교 프로파일(crosslinking profile)을 가진다.
- [0010] PSA 층은 잘 가교된 층이 얻어지도록 비교적 얇아야 한다. 실제로 밀도, 가속화제 전압 (EBC) 및 활성 파장(UV)의 함수로서 변화되긴 하지만 방사선이 통과할 수 있는 두께는 항상 크게 제한되어 있으며; 이에 따라, 임의의 두께의 층 또는 높은 충전제 분율을 지니는 층을 통해 가교를 야기하는 것이 불가능하며, 틀림없이 균질하지도 않다.
- [0011] 아크릴레이트 핫 멜트의 열 가교를 위한 많은 방법이 종래 분야에 공지되어 있다. 이러한 방법 각각에서, 가교제는 코팅 전에 아크릴레이트 용융물에 첨가되고, 이후에 조성물이 성형되고 감겨져서 롤을 형성한다.
- [0012] DE 10 2004 044 086 A1호에는 아크릴레이트 핫멜트의 열 가교 방법으로서, 열 반응성 가교제의 첨가 후, 컴파운딩(compounding), 이송 및 코팅을 위해 충분히 긴 가공 수명을 갖는 무용매 작용성화된 아크릴레이트 코폴리머를 추가의 물질의 웹-형태(web-form) 층에 코팅시키는 방법이 기재되어 있다. 코팅이 이루어진 후, 물질은 후속적으로 PSA 테이프에 충분한 응집력이 달성될 때까지 온화한 조건하에서 가교시킨다.
- [0013] 이러한 방법의 단점은 가교제의 반응성에 의해 자유 가공 수명(free processing life) 및 가교도가 미리 결정된다는 점이다. 이소시아네이트가 사용되는 경우, 이들은 일부 경우에서 심지어 첨가 시에도 반응하는데, 이는 시스템에 따라, 겔-부재 시간(gel-free time)이 매우 짧을 수 있음을 의미한다. 비교적 높은 비율의 작용기, 예컨대, 하이드록실 기 또는 카르복실산 기를 지니는 조성물은 이후 더 이상 충분한 품질로 적용될 수 없다. 겔 입자가 산재되어 균질하지 않은 줄이 생긴 코트(streaky coat)가 그 결과일 것이다.
- [0014] 발생하는 또 다른 문제는, 달성 가능한 가교도가 제한적이라는 점이다. 더 다량의 가교제의 첨가를 통해 더 높은 정도의 가교가 요망되는 경우에, 이는 다작용성 이소시아네이트를 사용하는 때에 단점을 지닌다. 조성물이 너무 빨리 반응할 것이고, 그렇더라도 단지 매우 짧은 가공 시간으로, 그리고 이에 따라 매우 높은 공정 속도로 적용될 것인데, 이는 불균질한 코팅 패턴의 문제를 가중시킬 것이다.
- [0015] EP 1 317 499 A호에는 UV-개시된 에폭사이드 가교를 통해 폴리아크릴레이트를 가교시키기 위한 방법으로서, 폴리아크릴레이트를 중합 동안 상응하는 기로 작용성화시키는 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법은 통상적인 가교 메커니즘에 비해, 특히 전자 빔 가교에 비해 가교된 폴리아크릴레이트의 전단 강도와 관련하여 이점을 제공한다. 상기 명세서에는 작용성화된 폴리아크릴레이트, 더욱 특히 작용성화된 아크릴레이트 핫 멜트 PSA를 위한 가교 시약으로서 디- 또는 다작용성 산소-함유 화합물, 더욱 특히 디- 또는 다작용성 에폭사이드 또는 알코올의 용도가 기재되어 있다. 가교는 UV 선에 의해 개시되기 때문에, 단점은 이미 여기서도 마찬가지로 확인된다.
- [0016] EP 1 978 069 A1호, EP 2 186 869 A1호 및 EP 2 192 148 A1호에는 폴리아크릴레이트의 열 가교를 위한 가교제-가속화제 시스템으로서, 가교제로서 에폭사이드 기 또는 옥세탄 기를 함유하는 물질, 및 폴리아크릴레이트의 용융 온도 미만의 온도에서 폴리아크릴레이트와 에폭사이드 또는 옥세탄 기 간의 링킹(linking) 반응에 대한 가속화 효과를 지니는 물질을 포함하는 가교제-가속화제 시스템이 개시되어 있다. 제안된 가속화제의 예는 아민 또는 포스핀이다. 이러한 시스템은 이미 핫 멜트 공정에서 매우 유용하지만, 성형 후에 폴리아크릴레이트의 가교 속도의 증가가 요망될 것이다. 가속화 효과를 지니는 물질은, 이들이 기재로 이동하고, 접착제와 기재 사이에

물의 침투를 촉진시킬 수 있기 때문에, 고온 다습 조건하에서 접착성 결합에 불리할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

- [0017] 특히 가교 반응의 용이한 제어 때문에 점점 더 많이 사용되고 있는 또 다른 부류의 가교제는 알콕시실란이다. WO 2008 116 033 A1호에는 대기 수분에 의해 가교될 수 있는 실릴-작용성화된 코모노머를 포함하는 아크릴레이트 PSA가 기재되어 있다. 그러나, 그러한 모노머의 도입은, 핫 멜트로서 또한 가공될 수 있는 무용매 폴리머를 제조하는 것을 더 어렵게 만드는데, 그 이유는 가교 반응이 용매의 제거 동안 및/또는 중합 동안처럼 일찍 발생할 수 있기 때문이다.
- [0018] US 2007/0219285 A1호에는 수분의 존재하에서 브뢴스테드 산(Brønsted acid)의 UV-개시된 방출에 의해 가교되는 실란-중결된 올리고머와 폴리아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 PSA가 기재되어 있다. 이러한 접착제 시스템의 안정한 가공에도 불구하고, 생성물은 방출된 산이 이동하고 기재의 부식 또는 분해를 초래할 수 있다는 단점을 지닌다.
- [0019] UV-개시가능한 실란-기반 가교제가 US 5,552,451 A1호에 개시되어 있지만, 이들은 또한 상기 나타나 있는 단점을 지닌다.
- [0020] DE 10 2013 020 538 A1호에는 글리시딜, 글리시딜옥시 또는 머캡토 기를 지니는 오가노실란 및 또한 알콕시실릴 말단 기를 포함하는 PSA가 개시되어 있다. 오가노실란은 PSA로 명백하게 국한되지 않았다.

발명의 내용

- [0021] 본 발명의 목적은 용융물로부터 가공될 수 있는 폴리아크릴레이트 조성물("폴리아크릴레이트 핫 멜트")의 열 가교를 가능하게 하는 것이고, 여기서는 용융물로부터의 가공에 이용가능한 충분히 긴 포트 수명이 존재해야 한다. 이는 특히 폴리아크릴레이트 핫 멜트를 위한 공지된 열 가교 시스템에 필적가능한 경우여야 한다. 바람직하게는, 폴리아크릴레이트 조성물의 성형 후에, 감소된 온도(예, 실온)에서의 가교 반응에 걸리는 시간은 지금까지 공지된 시스템의 경우에서보다 빨리 진행되어야 한다. 또한, 이에 따라서 생산가능한 생성물은 열 및 습도에 개선된 안정성을 가져야 하고, 우수한 열 전단 강도를 가져야 하며, 또한 PSA로서의 사용에 적합해야 한다. 즉, 이들은 적절한 기술적 접착제 특성을 가져야 한다.
- [0022] 이들 모두와 함께, 화학 방사선 또는 다른 방법에 의해 다시 제거가능 할 수 있는 보호 기, 및 생성물에 남아 있고 탈기(outgassing)를 초래하는 휘발성 화합물의 사용 없이 수행하는 것이 가능해야 한다. 더욱이, 폴리아크릴레이트 조성물의 가교도는 작업 양식(operating regime)의 이점들을 저해하지 않으면서 요망되는 수준으로의 조절이 용이해야 한다.
- [0023] 이러한 목적의 달성은 가교제로서 둘 이상의 상이한 작용기를 지니는 오가노실란을 사용하는 개념을 기초로 한다. 본 발명의 첫 번째 일반적인 주제는
- [0024] a) 하나 이상의 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트;
- [0025] b) 하기 화학식 (1)에 따른 하나 이상의 오가노실란; 및
- [0026] c) 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 하나 이상의 물질을 포함하는 감압 접착제를 제조하기 위한 조성물이다:



- [0028] 상기 식에서,
- [0029] R^1 은 환형 에테르 작용기를 함유하는 라디칼이고,
- [0030] 라디칼 R^2 는 서로 독립적으로 각각 알킬 또는 아실 라디칼이고,
- [0031] R^3 은 하이드록실 기 또는 알킬 라디칼이고,
- [0032] n은 2 또는 3이고, m은 3 - n에 의한 수이다.

[0033] 화학식 (1)에 따른 가교제 및 또한 가교 반응을 가속화시키는 물질을 포함하는, 본 발명의 가교제-가속화제 시스템에 의해서, 달성에는 특히 매우 빠른 가교 반응 및 생성된 접착제 면에서 개선된 열-및-습도 강성이 포함되는 것으로 밝혀졌다. 또한 이러한 맥락에서 놀라운 것은, 본 발명의 조성물에는 단지 짧은 시간 후에 생성물의

요망되는 가교도를 야기하는데 실패할 기를 통한 가교에 대기 수분에 대한 노출 또는 물의 추가 첨가가 필요하지 않고; 이에 따라 폴리머의 잔여 수분이 가교에 충분했다는 것이었다. 저장 동안 대기 습도의 증가가 가교 반응의 가속화를 야기하여 유사한 가교도를 생성시켰다.

- [0034] 감압 접착제는 일반적으로 통상적인 것으로서 특히 실온에서 영구적으로 점착성이고 또한 접착성인 물질로 본 발명에 따라 이해된다. 감압 접착제의 특성은 압력에 의해 기재에 적용되고 거기서 접착상태를 유지할 수 있는 것인데, 여기서 이러한 압력에 대한 노출의 기간 또는 적용될 압력의 추가의 규정은 없다. 일부 경우에, 감압 접착제의 정확한 성질, 온도, 대기 습도, 및 기재에 따라, 잠시 동안의 가벼운 접촉을 넘지 않는 단기간의 최소 압력에 대한 노출이 접착 효과를 달성하기에 충분한 반면, 다른 경우에는 고압에 대한 장기간의 노출이 또한 필수적일 수 있다.
- [0035] 감압 접착제는 영구적인 점착성 및 접착성을 생성시키는 특성의 특유 점탄성 성질을 갖는다. 이러한 접착제의 특징은 이러한 것들이 기계적으로 변형될 때 점성 흐름 과정이 있고, 또한 탄성 회복력의 발달이 있다는 것이다. 두 과정은 감압 접착제의 정확한 조성, 구조 및 가교도 뿐만 아니라 변형 속도 및 기간, 및 온도에 따라 이들의 개개의 비율의 측면에서 서로 특정 관계를 갖는다.
- [0036] 비례 점성 흐름은 접착의 달성을 위해 필요하다. 비교적 높은 이동도를 지니는 거대분자(macromolecule)에 의해서 야기되는 점성 성분만이 결합시키려는 기재 상에 효과적인 습윤화 및 효과적인 흐름을 가능하게 한다. 높은 점성 흐름 성분은 높은 점착성(표면 고착성(surface stickiness)으로도 일컬어짐)을 야기하고, 이에 의해서 또한 흔히 높은 박리 접착을 야기한다. 고도로 가교된 시스템, 즉, 결정질 폴리머 또는 유리형 고화가 있는 폴리머는 유동가능한 성분의 결여로 인해서 일반적으로 점착성이 없거나, 점착성을 조금만 지닌다.
- [0037] 비례 탄성 복원력은 응집의 달성을 위해 필요하다. 이들은, 예를 들어, 고도의 코일링(coiling)을 지니는 매우 긴 사슬의 거대분자에 의해서 그리고 또한 물리적으로 또는 화학적으로 가교된 거대분자에 의해서 유발되며, 이들은 점착성 결합에 작용하는 힘의 전달을 가능하게 한다. 이러한 복원력의 결과로서, 점착성 결합은 그 위에 작용하는 장기간 하중을 예를 들어 장기간 전단 하중의 형태로 비교적 장기간에 걸쳐 충분히 전달 수 있다.
- [0038] 탄성 및 점성 성분의 정도, 및 또한 이러한 성분의 서로에 대한 비율의 보다 정밀한 설명 및 정량화를 위하여, 저장 탄성률(G') 및 손실 탄성률(G'')의 변수가 이용되며, 동적 기계적 분석(Dynamic Mechanical Analysis: DMA)에 의해 측정될 수 있다. G'는 물질의 탄성 성분의 척도이고, G''는 물질의 점성 성분의 척도이다. 이러한 변수 둘 모두는 변형 주파수 및 온도에 좌우된다.
- [0039] 변수는 유동계(rheometer)의 도움으로 측정될 수 있다. 그러한 경우에, 예를 들어, 검사하려는 물질은 판/판 배열에서 사인곡선으로(sinusoidally) 진동하는 전단 응력에 노출된다. 전단 응력 제어로 작동되는 기기의 경우에, 변형율은 시간의 함수로서 측정되고, 전단 응력의 도입에 대한 이러한 변형율의 시간 오프셋(time offset)이 측정된다. 이러한 시간 오프셋은 위상각(δ)이라 지칭된다.
- [0040] 저장 탄성률(G')은 다음과 같이 정의된다: $G' = (\tau / \gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ =전단 응력, γ = 변형율, δ = 위상각 = 전단 응력 벡터와 변형율 벡터 사이의 위상 변이). 손실 탄성률(G'')의 정의는 다음과 같다: $G'' = (\tau / \gamma) \cdot \sin(\delta)$ (τ =전단 응력, γ = 변형율, δ = 위상각 = 전단 응력 벡터와 변형율 벡터 사이의 위상 변이).
- [0041] 조성물은 일반적으로 감압 접착제인 것으로 여겨지고, 본 발명의 의미 내에서 실온(본원에서 23°C로 규정됨)에서 G'가 적어도 부분적으로 10^0 내지 10^1 rad/sec의 변형 주파수 범위에서 적어도 부분적으로 10^3 내지 10^7 Pa 범위이고, G''가 마찬가지로 적어도 부분적으로 이러한 범위 내에 있는 경우와 같이 정의된다. "부분적으로"는, 곡선 G'의 적어도 한 섹션(section)이 10^0 내지 10^1 rad/sec의 변형 주파수 (가로 좌표) 및 10^3 이상 내지 10^7 이하 Pa의 G' 값 영역 (세로 좌표)에 의해 형성되는 범위 내에 있음을 의미한다. G''의 경우, 이는 상응하여 적용된다.
- [0042] "폴리(메트)아크릴레이트"는 모노머가 각각의 경우에 당해 폴리머의 전체 모노머 조성물을 기준으로 하여, 70wt% 이상의 정도의 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르로 기본적으로 구성되고, 여기서 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르가 50 wt% 이상으로 존재하는 폴리머이다. 폴리(메트)아크릴레이트는 아크릴 및/또는 메타크릴 모노머 및 또한 임의로 다른 공중합가능한 모노머의 라디칼 중합에 의해 일반적으로 수득가능하다. 본 발명에 따르면, 용어 "폴리(메트)아크릴레이트"는 아크릴산 및/또는 이들의 유도체를 기반으로 한 폴리머뿐만 아니라 아크릴산 및 메타크릴산 및/또는 이들의 유도체를 기반으로 한 것, 및 메타크릴산 및/또는 이들의 유도체를 기반으로 한 것을 포함한다.

[0043] 용어 "폴리(메트)아크릴레이트"는 따라서 폴리아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트 둘 모두 및 또한 아크릴레이트와 메타크릴레이트 모노머로 구성된 코폴리머를 포함하는 것으로 이해된다. 유사한 설명이 "(메트)아크릴레이트" 등과 같은 명칭에 대하여 적용된다.

[0044] "가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트"는 폴리(메트)아크릴레이트의 개별적인 폴리머 가닥이 그 결과로 및 임의로 후속 반응의 결과로 서로에 접합되는 방식으로 본 발명의 조성물의 성분 b)와 화학적으로 반응할 수 있는 폴리(메트)아크릴레이트이다. 이러한 반응은 본 발명에 따라 폴리(메트)아크릴레이트의 "가교 반응"으로 지칭된다. 특히, 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트는 화학식 (1)에 따른 오가노실란의 환형 에테르 기와 화학적으로 반응할 수 있는 작용기를 함유한다.

[0045] 본 발명의 조성물에서 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트(또한 이하에서 간단히 "폴리(메트)아크릴레이트" 또는 "폴리(메트)아크릴레이트들")는 바람직하게는 가소화 모노머를 포함하고, 이러한 모노머는 환형 에테르 작용기, 및 또한, 임의로, 추가의 공중합가능한 코모노머, 더욱 특히 경화 모노머(hardening monomer)와 반응할 수 있는 작용기를 지닌다. 본 발명의 조성물에서 폴리(메트)아크릴레이트의 가교능력을 보장하기 위해서, 폴리(메트)아크릴레이트는 바람직하게는 특히 바람직하게는 차례로 카복실산, 설폰산 및 포스폰산 기로부터 선택된 산 기; 하이드록실 기, 산 무수물 기 및 아미노 기로부터 선택된 작용기를 함유한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 조성물에서 폴리(메트)아크릴레이트는 하이드록실 및/또는 카복실 산 기를 포함한다.

[0046] 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 모노머 조성물은 바람직하게는 추가로 최대 30개의 C 원자를 지니는 아크릴산 및/또는 메타크릴산 에스테르, 최대 20개의 C 원자를 함유하는 카르복실산의 비닐 에스테르, 최대 20개의 C 원자를 지니는 비닐방향족 화합물, 에틸렌성으로 불포화된 니트릴, 비닐 할라이드, 1 내지 10개의 C 원자를 함유하는 알코올의 비닐 에테르, 2 내지 8개의 C 원자와 1 또는 2개의 이중 결합을 지니는 지방족 탄화수소를 포함한다.

[0047] 폴리(메트)아크릴레이트의 성질, 및 그에 따라서 제조하고자 하는 PSA의 성질은 특히 개별적인 모노머의 상이한 중량 비율에 의해서 폴리머의 유리전이온도를 변화시킴으로써 영향을 받을 수 있다. 모노머의 비율은 바람직하게는 폴리(메트)아크릴레이트가 ≤ 15°C의 정적 유리 전이 온도를 지니도록 선택된다. 정적 유리 전이 온도에 대한 수치는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry: DSC)에 의한 측정을 기초로 한다.

[0048] 모노머 조성물을 요망되는 유리 전이 온도로 맞추기 위해서는 폭스 식(Fox equation)(참조: T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123)과 유사한 식(E1)을 사용하는 것이 유리하다.

$$\frac{1}{T_g} = \sum_n \frac{W_n}{T_{g,n}} \quad (E1).$$

[0049]

[0050] 이러한 식에서, n은 사용된 모노머의 일련 번호를 나타내고, W_n은 각각의 모노머 n의 질량 비율(wt%)을 나타내고, T_{g,n}은 K에서의 각각의 모노머 n의 호모폴리머의 각각의 유리 전이 온도를 나타낸다.

[0051] 본 발명의 조성물에서 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트는 바람직하게는 하기 모노머 조성으로 역추적될 수 있다:

[0052] d) 화학식 CH₂ = C(R^I)(COOR^{II}) (2)(여기서, R^I은 H 또는 CH₃이고, R^{II}는 4 내지 14개의 C 원자, 더욱 바람직하게는 4 내지 9개의 C 원자를 지니는 알킬 라디칼임)의 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르;

[0053] e) 화학식 (1)에 따른 하나 이상의 오가노실란과 반응성을 나타내는 작용기를 지니는 올레핀성 불포화 모노머;

[0054] f) 임의로, 모노머 (d) 및 (e)와 공중합가능한 추가의 올레핀성 불포화 모노머.

[0055] 바람직하게는, 성분 (d)의 모노머는 각각의 경우에 모노머 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 45 내지 99 wt%의 비율로 존재하고, 성분 (e)의 모노머는 1 내지 15 wt%의 비율로 존재하고, 성분 (f)의 모노머는 0 내지 40 wt%의 비율로 존재한다.

[0056] 감압 핫 멜트 접착제로서, 다시 말해서, 가열 시에만 점착성이 되는 물질로서의 적용을 위하여, 성분 (d), (e) 및 (f)의 비율은 바람직하게는 코폴리머가 15°C 내지 100°C, 바람직하게는 30°C 내지 80°C, 더욱 바람직하게는 40°C 내지 60°C의 유리 전이 온도 (T_g)를 지니도록 선택된다.

- [0057] 양면 상에 감압 접착제 층으로 라미네이션(lamination)될 수 있는 점탄성 물질은 바람직하게는 -70℃ 내지 100℃, 바람직하게는 -50℃ 내지 60℃, 더욱 바람직하게는 -45℃ 내지 40℃의 유리 전이 온도 (T_g)를 지닌다. 모노머 (d), (e) 및 (f)의 분율은 또한 이러한 목적 상 적절하게 선택될 수 있다.
- [0058] 성분 (d)의 모노머는 특히 가소화 및/또는 무극성 모노머이다. 모노머 (d)로서, 4 내지 18개의 C 원자로 이루어진 알킬 기를 지니는 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르로부터 선택된 (메트)아크릴 모노머를 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 모노머의 예는 n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, n-펜틸 메타크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, n-헵틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, n-노닐 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 메타크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 헵타데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트 및 이들의 분지형 이성질체, 예컨대, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트이다.
- [0059] 성분 (e)의 모노머는 특히 환형 에테르 기와의 반응에 들어갈 수 있는 작용 기를 지니는 올레핀성 불포화 모노머이다. 바람직하게는, 모노머 (e)는 하이드록시, 카복실, 설펜산, 포스폰산, 산 무수물 및/또는 아미노 기를 함유하는 올레핀성 불포화 모노머로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, 성분 (e)의 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 아코니트산, 디메틸아크릴산, β -아크릴로일옥시프로피온산, 트리클로로아크릴산, 비닐아세트산, 비닐포스폰산, 말레산 무수물, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 6-하이드록시헥실 메타크릴레이트 및 알릴 알코올로부터 선택된다.
- [0060] 모노머 (f)로서 사용가능한 것은 원칙적으로 모노머 (d) 및/또는 (e)와 공중합가능한 모든 비닐로 작용성화된 화합물이다. 모노머 (f)는 바람직하게는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 3차-부틸페닐 아크릴레이트, 3차-부틸페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 사이클로헵틸 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸 아크릴레이트, 4-쿠밀페닐 메타크릴레이트, 시아노에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 메타크릴레이트, 4-바이페닐일 아크릴레이트, 4-바이페닐일 메타크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 메틸 3-메톡시아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 부틸 디글리콜 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 350, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 500, 프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 부톡시디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 에톡시트리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 옥타플루오로헵틸 아크릴레이트, 옥타플루오로헵틸 메타크릴레이트, 2,2,2 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카-플루오로옥틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필-메타크릴아미드, N-(1-메틸운데실)아크릴아미드, N-(n-부톡시메틸)아크릴아미드, N-(부톡시메틸)메타크릴아미드, N-(에톡시메틸)아크릴아미드, N-(n-옥타데실)-아크릴아미드, N,N-디알킬-치환된 아미드, 예컨대, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드; N-벤질아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-3차-부틸아크릴아미드, N-3차-옥틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴; 비닐 에테르, 예컨대, 비닐 메틸 에테르, 에틸 비닐 에테르, 비닐 이소부틸 에테르; 비닐 에스테르, 예컨대, 비닐 아세테이트; 비닐 클로라이드, 비닐 할라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 할라이드, 비닐피리딘, 4-비닐피리딘, N-비닐프탈이미드, N-비닐락탐, N-비닐피롤리돈, 스티렌, o- 및 p-메틸스티렌, α -부틸스티렌, 4-n-부틸스티렌, 4-n-데실스티렌, 3,4 디메톡시스티렌, 마크로모노머, 예컨대, 2-폴리스티렌-에틸 메타크릴레이트 (4,000 내지 13,000 g/mol의 분자량 (M_w)) 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)-에틸 메타크릴레이트 (2,000 내지 8,000 g/mol의 M_w)로부터 선택된다.
- [0061] 성분 (f)의 모노머는 유리하게는 또한 이들이 후속적인 방사선-화학적 가교(예를 들어, 전자 빔, UV에 의해서)를 보조하는 작용기를 함유하도록 선택될 수 있다. 적합한 공중합가능한 광개시제는, 예를 들어, 벤조인 아크릴레이트 및 아크릴레이트-작용성화된 벤조페논 유도체 모노머, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, N-3차-

부틸아크릴아미드 및 알릴 아크릴레이트를 포함한다.

- [0062] 특히 바람직하게는, 본 발명의 조성물이 둘 이상의 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트를 포함하는 경우, 본 발명의 조성물에서 모든 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트는 상술된 모노머 조성로 역추적될 수 있다.
 - [0063] 폴리(메트)아크릴레이트는 특히 통상적인 라디칼 중합 또는 제어된 라디칼 중합에 의해 당업자에게 익숙한 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리(메트)아크릴레이트는 통상적인 중합 개시제 및 또한 적절한 경우 사슬 전달제를 사용하고, 벌크(bulk), 에멀전, 예를 들어, 물, 액체 탄화수소, 또는 용액 중에 통상적인 온도에서 중합을 실시함으로써 모노머 성분의 공중합에 의해 제조될 수 있다.
 - [0064] 폴리(메트)아크릴레이트는 바람직하게는 용매, 더욱 특히 50 내지 150°C, 바람직하게는 60 내지 120°C의 비등 범위를 지나는 용매에서, 일반적으로 모노머의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5, 더욱 특히 0.1 내지 2wt%인 통상적인 양의 중합 개시제를 사용하여 모노머를 중합시킴으로써 제조된다.
 - [0065] 적합한 개시제는 원칙적으로 아크릴레이트에 대하여 당업자에게 익숙한 모든 것들이다. 라디칼 공급원의 예에는 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드 및 아조 화합물, 예를 들어, 디벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 사이클로헥산 퍼옥사이드, 디-3차-부틸 퍼옥사이드, 사이클로헥실실포닐 아세틸 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼카보네이트, 3차-부틸 퍼옥토에이트, 벤조퍼나콜이 있다. 사용되는 바람직한 라디칼 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (DuPont으로부터의 Vazo[®] 67TM) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (2,2'-아조비스이소부티로니트릴; AIBN; DuPont으로부터의 Vazo[®] 64TM)이다.
 - [0066] 적합한 용매는 알코올, 에컨대, 메탄올, 에탄올, n- 및 이소프로판올, n- 및 이소부탄올, 바람직하게 이소프로판올 및/또는 이소부탄올; 및 또한 탄화수소, 에컨대, 톨루엔 및, 특히 60 내지 120°C의 비등 범위를 갖는 벤진을 포함한다. 더욱 특히, 케톤, 예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 및 에스테르, 예를 들어, 에틸 아세테이트, 및 또한 명시된 용매들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하며, 이소프로판올을, 특히 사용되는 용액 혼합물을 기준으로 2 내지 15 wt%, 특히 3 내지 10 wt%의 양으로 함유하는 혼합물이 바람직하다.
 - [0067] 폴리(메트)아크릴레이트의 중량-평균 분자량(M_w)은 바람직하게는 20,000 내지 2,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 100,000 내지 1,500,000 g/mol, 매우 바람직하게는 400,000 내지 1,200,000 g/mol이다(겔 투과 크로마토그래피; 실험 섹션 참조). 이러한 값을 야기하기 위하여, 적합한 사슬 전달제, 에컨대, 티올, 할로젠 화합물 및/또는 알코올의 존재하에 중합을 실시하는 것이 유리할 수 있다.
 - [0068] 본 발명의 조성물에서 폴리(메트)아크릴레이트는 톨루엔(1% 강도 용액, 21°C) 중에서 측정하는 경우, 바람직하게는 30 내지 90, 더욱 바람직하게는 40 내지 70의 K 값을 지닌다. 피켄트체어(Fikentscher)의 K 값은 폴리머의 분자량 및 점도의 척도이다.
 - [0069] 본 발명의 조성물은 하기 화학식 (1)에 따른 하나 이상의 오가노실란을 포함한다:
- $$R^1-Si(OR^2)_nR^3_m \quad (1),$$
- [0070] 상기 식에서,
 - [0071] R¹은 환형 에테르 작용기를 함유하는 라디칼이고,
 - [0072] 라디칼 R²는 서로 독립적으로 각각 알킬 또는 아실 라디칼이고,
 - [0073] R³은 하이드록실 기 또는 알킬 라디칼이고,
 - [0074] n은 2 또는 3이고, m은 3 - n에 의한 수이다.
 - [0075] 이러한 종류의 오가노실란은 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트에서 반응성 기와 반응할 수 있다. 본 발명은 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트 중의 반응성 기의 링킹과 화학식 (1)에 따른 오가노실란의 가수분해가능한 실릴 기의 축합 반응 둘 모두를 제공한다. 이러한 방식으로 화학식 (1)에 따른 오가노실란은 폴리(메트)아크릴레이트의 서로에 대한 링킹을 가능하게 하며, 형성되는 네트워크로 도입된다.
 - [0077] 화학식 (1)에서 라디칼 R¹은 바람직하게는 환형 에테르 작용 기로서 에폭사이드 기 또는 옥세탄 기를 함유한다.

더욱 바람직하게는, R¹은 글리시딜옥시, 3-옥세탄일메톡시 또는 에폭시사이클로헥실 기를 함유한다. 마찬가지로, 바람직하게는 R¹은 에폭사이드 기 또는 옥세탄 기를 함유하는 알킬 또는 알콕시 라디칼이고, 2 내지 12개의 탄소 원자를 지닌다. R¹은 더욱 특히 3-글리시딜옥시프로필 라디칼, 3,4-에폭시사이클로헥실 라디칼, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 라디칼 및 3-[(3-에틸-3-옥세탄일)메톡시]프로필 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0078] 화학식 (1)에서 라디칼 R²는 바람직하게는 서로 독립적으로 각각 알킬 기, 더욱 바람직하게는 서로 독립적으로 각각 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 기, 매우 바람직하게는 서로 독립적으로 각각 메틸 또는 에틸 기이다. 이는 알콕시 기, 특히, 메톡시 및 에톡시 기가 용이하게 그리고 빠르게 가수분해될 수 있고, 제거 생성물로서 형성된 알코올이 조성물로부터 비교적 용이하게 제거될 수 있고 중요한 독성을 지니지 않기 때문에 유리하다.

[0079] 화학식 (1)에서 R³은 바람직하게는 메틸 기이다.

[0080] 화학식 (1)에 따른 하나 이상의 오가노실란은 더욱 바람직하게는 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란 (CAS No. 2530-83-8, 예를 들어, Dynasylan® GLYMO, Evonik), (3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시실란 (CAS No. 2602-34-8, 예를 들어, Dynasylan® GLYEO, Evonik), (3-글리시딜옥시프로필)메틸디메톡시실란 (CAS No. 65799-47-5, 예를 들어, Gelest Inc.), (3-글리시딜옥시프로필)메틸디에톡시실란 (CAS No. 2897-60-1, 예를 들어, Gelest Inc.), 5,6-에폭시헥실트리에톡시실란 (CAS No. 86138-01-4, 예를 들어, Gelest Inc.), [2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]트리메톡시실란 (CAS No. 3388-04-3, 예를 들어, Sigma-Aldrich), [2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]트리에톡시실란 (CAS No. 10217-34-2, 예를 들어, ABCR GmbH), 트리에톡시[3-[(3-에틸-3-옥세탄일)메톡시]프로필]실란 (CAS No. 220520-33-2, 예를 들어, Aron Oxetane OXT-610, Toagosei Co., Ltd.)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0081] 본 발명의 조성물에서, 화학식 (1)에 따른 오가노실란은 각각의 경우에 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 총 0.05 내지 3 wt%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1 wt%, 더욱 특히 0.05 내지 0.5 wt%, 예를 들어, 0.05 내지 0.3 wt%로 존재한다.

[0082] 본 발명에 따르면, 오가노실란 또는 화학식 (1)에 따른 오가노실란에 더하여 다작용성 에폭사이드 또는 옥세탄이 추가로 본 발명의 조성물에 가교제로서 존재하는 것이 가능하다. 이들은 바람직하게는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 폴리글리세롤-3 글리시딜 에테르, 사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스[1-에틸(3-옥세탄일)]메틸 에테르, 2,4:3,5-디안하이드리도-1,6-디-0-벤조일만니톨 및 1,4-비스[2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일]-3,3-디메틸-2,5-디옥사바이사이클로[2.1.0]펜탄으로부터 선택된다.

[0083] 본 발명의 조성물은 추가로 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 하나 이상의 물질(가속화제)을 포함한다. 가속화 효과를 지니는 물질은 특히 물질이 제 1 가교 반응, 즉, 예컨대, 충분한 반응 속도를 제공하는 정도로 폴리(메트)아크릴레이트에 대한 환형 에테르 작용기의 부착을 지원하는 반면, 반응이 가속화제의 부재하에서 특히 폴리(메트)아크릴레이트의 용융 온도 미만으로 불충분하게 느리게 일어나거나 전혀 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 종류의 가속화제는 또한 그 자체가 수분의 존재하에서 유기 실란의 가수분해, 및 생성된 실란올의 후속적인 축합 반응을 가속화시킬 수 있다. 그에 따라서, 가속화제는 가교 반응의 속도의 유의한 개선을 보장한다. 이는 본 발명에 따르면 촉매작용으로 또한 반응 경우로의 통합에 의해 이루어질 수 있다.

[0084] 폴리(메트)아크릴레이트와 같은 비정질 폴리머의 용융물의 정의에 대하여, 예를 들어, 문헌[F. R. Schwarzl, Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren, Springer Verlag, Berlin, 1990 on pages 89 ff.]에 사용되는 기준이 본 발명에 따라 참조되며, 이에 의해서 점도는 약 $\eta \approx 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 의 자릿수를 지니며, 내부 감쇠(internal damping)는 ≥ 1 의 $\tan \delta$ 값에 이른다.

[0085] 환형 에테르 작용기와 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 물질은 바람직하게는 하나 이상의 염기성 작용기, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 아미노 기를 함유하거나, 유기 아민이다. 유기 아민의 경

우에, 암모니아로부터 출발하여 하나 이상의 수소 원자가 유기 기로, 더욱 특히 알킬 기로 치환된다. 아미노 기 및 아민 중에서, 폴리(메트)아크릴레이트의 빌딩 블록(building block)과 반응에 들어가지 않거나 단지 매우 느린 반응에만 들어가는 것들이 바람직하다. 이러한 문맥에서 "느린 반응"은 "환형 에테르 작용기의 활성화보다 실질적으로 느리게 진행되는 반응"을 의미한다. 원칙적으로, 일차 아민(NRH₂), 이차 아민(NRH) 및 삼차 아민(NR₃), 및 또한 물론 둘 이상의 일차 및/또는 이차 및/또는 삼차 아미노 기, 예컨대, 디아민, 트리아민 및/또는 테트라민을 지니는 것들이 적합하다. 적합한 가속화제의 예에는 피리딘, 이미다졸 (예컨대, 2-메틸이미다졸), 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, 지환족 폴리아민, 이소포론디아민; 포스페이트-기반 가속화제, 예컨대, 포스핀 및/또는 포스포늄 화합물, 예를 들어, 트리페닐포스핀 또는 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트가 있다. 특히 바람직하게는, 폴리(메트)아크릴레이트와 환형 에테르 작용기의 반응을 가속화시키는 물질은 하나 이상의 아미노 기를 함유한다.

[0086] 바람직하게는 가속화제에 존재하는 염기성 작용기의 결과로서, 가속화 효과는 폴리(메트)아크릴레이트와 화학식 (1)에 따른 가교제의 환형 에테르 기의 반응성 기의 반응뿐만 아니라, 화학식(1)에 따른 유기 실란의 가수분해 및 또한 생성된 실란올의 후속 축합 반응에 가해진다. 따라서, 가속화제 물질은 전체 가교 메커니즘에 대하여 가속화 효과를 지닌다.

[0087] 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트와 환형 에테르 작용기의 반응을 가속화시키는 물질은 매우 바람직하게는 하나 이상의 아미노 기 및 하나 이상의 알콕시 기 또는 아실옥시 기를 함유하는 오가노실란이다. 이에 따라서, 가속화 효과를 지니는 물질은 생성된 네트워크로의 실란 작용기에 의해 도입될 수 있으며, 생성물 특성은 더욱 더 정밀하게 조절될 수 있다. 특히, 폴리(메트)아크릴레이트와 환형 에테르 작용기의 반응을 가속화시키는 물질은 N-사이클로헥실-3-아미노프로필트리메톡시실란 (CAS No. 3068-78-8, 예를 들어, Wacker), N-사이클로헥실 아미노메틸트리메톡시실란 (CAS No. 26495-91-0, 예를 들어, Wacker), 3-아미노-프로필트리메톡시실란 (CAS No. 13822-56-5, 예를 들어, Gelest Inc.), 3-아미노프로필트리에톡시실란 (CAS No. 919-30-2, 예를 들어, Gelest Inc.), 3-아미노프로필메틸디에톡시실란 (CAS No. 3179-76-8, 예를 들어, Gelest Inc.), 3-(2-아미노메틸아미노)프로필트리에톡시실란 (CAS No. 5089-72-5, 예를 들어, Wacker), 3-(N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란 (CAS No. 2530-86-1, 예를 들어, Gelest Inc.), 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란 (CAS No. 7538-44-5, 예를 들어, Gelest Inc.)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0088] 가속화제의 사용은 근본적으로 에폭사이드가, 예를 들어, 그러한 가속화제 없이 오직 열의 영향하에서 반응하고, 더욱 특히 열 에너지의 연장된 공급 후에만 그러하므로 이점이다. 옥세탄은 그 자체로는 촉매 또는 가속화제 없이 더욱 더 불량하게 반응할 것이다. 특정 가속화제 물질, 예컨대, ZnCl₂는 용융물의 온도 범위에서 반응성을 개선시키지만, 외부로부터의 열 에너지의 공급의 부재하에(그에 따라서 예를 들어 실온에서), 다수의 에폭사이드 또는 옥세탄의 반응성은 가속화제의 존재하에서도 저하되어, 가교 반응이 더 서서히 진행된다. 이는 특히 핫 멜트로서 가공된 폴리(메트)아크릴레이트가 열의 추가 공급의 부재하에 비교적 짧은 기간(예를 들어, 수분) 이내에 적용된 후 실온 또는 저장 온도로 빨리 냉각되는 경우에 단점이다. 이러한 경우에, 추가의 가교 반응의 개시 없이, 매우 높은 가교도를 달성하는 것이 불가능하여 폴리아크릴레이트의 특정 적용 면적에 대하여 불충분한 응집을 생성시킨다.

[0089] 예를 들어, ZnCl₂를 지니는 에폭사이드 또는 옥세탄 가교제와 같이 가교제 시스템이 고온 조건하에서 더 많이 작용하는 가속화제를 지니는 폴리아크릴레이트에 넣어지거나, 대안적으로 너무 일찍 상기 시스템에 넣어지는 경우 (높은 가교도를 달성하기 위해), 조성물은 너무 빨리 가교되기 때문에 더 이상 균질하게 가공되지 않고, 특히 컴파운딩(compounding)되거나 적용될 수 없을 것이다.

[0090] 대조적으로, 염기성 가속화제는 비교적 긴 포트 수명 및 또한 폴리머의 요망되는 응집력의 조절력의 개선을 보장한다.

[0091] 화학식 (1)에 따른 본 발명의 실란 가교제와 아미노 기 및 가수분해가능한 실릴 기를 포함하는 가속화제의 조합을 통해, 열 가교 공정은, 용융물에서의 폴리아크릴레이트 조성물의 가공의 맥락에서, 비제어된 반응(조성물의 겔화)에 쉽게 주어지지 않게 할 수 있고, 유리하게는 긴 포트 수명을 가능하게 한다. 특히 코팅 또는 캐리어에 대한 적용 동안, 이에 따라서, 균일한 기포-비함유 코팅이 형성될 수 있다. 바람직한 가교제-가속화제 시스템은 또한 가공 후에, 더욱 특히 코팅 또는 캐리어에 대한 적용 후에, 및 관련된 냉각 후에 폴리아크릴레이트의 최적의 추가 가교를 가능하게 한다. 이는 화학선 조사에 대한 필요 없이 발생하고, 높은 가교 속도로 이루어지며, 더욱이 개선된 생성물 특성을 생성시킨다.

- [0092] 특히, 이에 따라서, 바람직한 가교제-가속화제 시스템의 결과로서, 폴리(메트)아크릴레이트는 추가의 활성화, 즉, 공정-공학적으로-공급되는 열 에너지(가열) 없이 추가의 가교가 가능하다. 이는 특히 또한 폴리(메트)아크릴레이트를 실온 아래로 냉각시키는 경우이다. 따라서, 유리하게는, 가열 없이, 그에 따른 가교 반응의 유의한 감소 없이 이루어지는 것이 가능하다. 따라서, 핫 멜트 작업에서, 열 활성화 후에, 시스템은 실온에서도 가교를 계속할 수 있고, 특정 시간 후에, 안정한 가교도를 달성할 수 있다.
- [0093] 아미노 기 및 가수분해가능한 실릴 기를 포함하는 가속화제의 또 다른 이점은, 이들이 실릴 기의 축합 반응에 의해 공유결합으로 폴리머로 도입되고 그에 따라서 더 이상 기재와의 계면으로 이동할 수 없는 비휘발성 성분으로 이들이 접착제에 남게 된다는 것이다.
- [0094] 가속화제는 유리하게는 본 발명의 조성물에 조성물의 총 중량을 기준으로 총 0.07-2 wt%로 존재한다.
- [0095] 가속화제 분율은 가교된 폴리(아)크릴레이트의 적어도 20%로 탄성 성분이 생성되도록 선택되는 경우에 특히 유리하다. 탄성 성분은 바람직하게는 적어도 40%, 더욱 바람직하게는 적어도 60%이다(각각의 경우에 측정 방법 H3에 따라 측정됨; 실험 섹션 비교).
- [0096] 가교 비를 명시하기 위하여, 화학식 (1)에 따른 오가노실란 중의 환형 에테르 작용기의 갯수 대 폴리(메트)아크릴레이트 중의 반응성 작용기의 갯수의 비를 이용하는 것이 가능하다. 원칙적으로, 이러한 비는 자유롭게 선택 가능하여 폴리(메트)아크릴레이트에 대한 과량의 작용 기, 수치적 동량의 기들, 또는 가교제 중의 과량의 환형 에테르 기를 제공한다. 이러한 비는 바람직하게는 화학식 (1)에 따른 오가노실란의 환형 에테르 기가 최대 수치적 동량까지 부족하게 존재하도록 선택된다. 특히 바람직하게는, 화학식 (1)에 따른 오가노실란 중의 환형 에테르 기의 총 갯수 대 폴리(메트)아크릴레이트 중의 이와 반응성인 기의 갯수의 비는 0.05:1 내지 1:1이다. 이 외에, 가교가 이루어진 후에 얻어진 PSA의 특성, 특히 이러한 PSA의 탄성은 또한 화학식 (1)에 따른 오가노실란 중의 물-제거가능한 기의 갯수를 통해, 및 또한 가속화제 물질의 양을 통해 조절될 수 있다.
- [0097] 또 다른 특징적인 수는 가속화제 중의 가속화-활성 기의 갯수 대 가교제 중의 환형 에테르 기의 갯수의 비이다. 마찬가지로 이러한 비는 원칙적으로 자유롭게 선택될 수 있어서 과량의 가속화-활성 기, 수치적 동량의 기들, 또는 과량의 환형 에테르 기를 제공한다. 가속화제 중의 가속화-활성 기의 갯수 대 가교제 중의 환형 에테르 기의 갯수의 비는 바람직하게는 0.2:1 내지 4:1이다.
- [0098] 가교제의 가수분해가능한 실릴 기에 관하여, 화학식 (1)에 따른 $-OR^2$ 기의 갯수 대 환형 에테르 기와 가속화 효과를 지니는 염기성 기의 총 갯수의 비는 적어도 1.5:1, 더욱 바람직하게는 적어도 2:1인 경우가 바람직하다.
- [0099] 한 가지 특정의 구체예에서, 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 점착부여 수지(tackifying resin)를 포함한다. 점착부여 수지는 바람직하게는 지방족, 방향족, 및 알킬방향족 탄화수소 수지, 수소화된 탄화수소 수지, 작용성 탄화수소 수지, 및 천연 수지로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 점착부여 수지는 피넨 수지 및 인텐 수지, 및 로진, 이들의 불균일화된, 수소화된, 중합된, 및/또는 에스테르화된 유도체 및 염, 테르펜 수지 및 테르펜-페놀계 수지, 및 또한 C_5 , C_9 및 다른 탄화수소 수지로부터 선택된다. 또한, 필요에 따라 생성된 점착제의 특성들을 조절하기 위하여, 이러한 수지와 추가의 수지들의 조합물이 유리하게 사용될 수 있다. 더욱 특히, 점착부여 수지는 본 발명의 조성물에서 폴리(메트)아크릴레이트와 상용성이고, 상용성은 본질적으로 "이에 가용성"인 것으로 이해된다. 매우 바람직하게는, 점착부여 수지는 테르펜-페놀계 수지 및 로진 에스테르로부터 선택된다.
- [0100] 본 발명의 조성물은 추가로 분말형 및 과립형 충전제, 염료 및 안료, 예컨대, 초크($CaCO_3$), 이산화티탄, 산화아연 및 카본 블랙을 조성물의 총 중량을 기준으로 심지어 높은 비율로, 다시 말해서 1 내지 50 wt%로 포함할 수 있다. 이러한 물질은 특히 이들의 보강 및/또는 연마제 효과로 주지된다.
- [0101] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 적어도 하나의 초크, 더욱 바람직하게는 Mikrosoehl 초크를 포함한다. 초크는 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 30wt% 이하로 존재한다. 이는 기술적 접착제 특성, 예컨대, 실온에서의 전단 강도 및 강(steel) 및 PE에 대한 즉각적인 박리 접착성에 사실상 변화를 주지 않는 반면, 다른 한편으로, 초크가 유리하게는 보강 충전제로서 작용한다는 이점을 지닌다.
- [0102] 게다가, 본 발명의 조성물은 저-가연성 충전제, 예컨대, 암모늄 폴리포스페이트 및 알루미늄 디에틸포스피네이트; 전기 전도성 충전제, 예컨대, 전도성 카본 블랙, 탄소 섬유 및/또는 은-코팅된 비드(bead); 열 전도성 물질, 예컨대, 보론 니트라이드, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 카바이드; 강자성 첨가제, 예컨대, 산화철(III); 부피 증가를 위한, 특히 발포 층을 생성시키기 위한 첨가제, 예컨대, 팽창제(expandant), 고체 유리 비드, 중공형 유리 비드, 다른 물질로 제조된 마이크로비드, 팽창가능한 마이크로벌룬(microballoon); 실리카,

실리케이트; 유기적으로 재생가능한 원료, 예를 들어, 목분; 유기 및/또는 무기 나노입자; 섬유; 페이스트, 컴파운드(compound) 또는 안료 형태의 무기 및/또는 유기 착색제; 노화 억제제, 광 안정화제, 오존 보호제 및/또는 컴파운딩제를 포함할 수 있다. 이러한 구성성분들은 폴리아크릴레이트의 농축 전 및 후에 컴파운딩에 의해 첨가되거나 혼입될 수 있다. 첨가될 수 있는 노화 억제제는 마찬가지로 1차 노화 억제제, 예컨대, 4-메톡시페놀, 및 2차 노화 억제제, 예를 들어, BASF로부터의 Irgafos[®] TNPP 모두를 서로 조합하여 포함하고; 추가로, 페노티아진(C 라디칼 스캐빈저) 또한 산소 존재하의 하이드로퀴논 메틸 에테르, 및 또한 산소 자체가 사용될 수 있다.

[0103] 본 발명의 조성물은 추가로 하나 이상의 가소제(가소화 제제)를 더욱 특히 최대 5 wt%의 농도로 포함할 수 있다. 존재할 수 있는 가소제의 예는 저분자 질량 폴리아크릴레이트, 프탈레이트, 수용성 가소제, 가소화 수지, 포스페이트, 폴리포스페이트 및/또는 시트레이트가 포함된다.

[0104] 또한, 가공가능한 폴리(메트)아크릴레이트 외에, 본 발명의 조성물은 폴리(메트)아크릴레이트와 배합되거나 혼합된 다른 폴리머를 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 천연 고무, 합성 고무, EVA, 실리콘 고무, 아크릴계 고무, 및 폴리비닐 에테르로부터 선택된 적어도 하나의 폴리머를 포함할 수 있다. 이러한 폴리머는 바람직하게는 과립화되거나 달리 분쇄된(comminuted) 형태로 존재한다. 이들은 바람직하게는 열 가공제가 첨가되기 전에 첨가된다. 폴리머 배합물은 압출기, 더욱 바람직하게는 다축 압출기 또는 유성 롤러 혼합기에서 생산된다.

[0105] 특히 열적으로 가공된 아크릴레이트 핫 멜트와 다른 폴리머의 폴리머 배합물을 포함하는 열적으로 가공된 아크릴레이트 핫 멜트를 안정화시키기 위해서, 저용량의 전자적 조사에 성형된 물질을 주어지게 하는 것이 합리적일 수 있다. 이러한 목적 상, 본 발명의 조성물은 적절한 가공 촉진제, 예컨대, 이작용성, 삼작용성 또는 다작용성 아크릴레이트, 폴리에스테르 및/또는 우레탄 아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0106] 본 발명의 추가의 양태는 하나 이상의 가공가능한 폴리(메트)아크릴레이트, 화학식 (1)에 따른 하나 이상의 오가노실란 및 환형 에테르 작용기와 가공가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 반응을 가속화시키는 하나 이상의 물질을 포함하는 조성물을 가공시키기 위한 방법으로서, 가공 반응을 개시하기에 충분한 온도로 조성물을 가열함을 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0107] 본 발명의 방법의 맥락에서, 가공은 바람직하게는 폴리(메트)아크릴레이트의 용융물에서 개시되며, 그 후에 폴리(메트)아크릴레이트는 여전히 가공으로 우수하게 처리될 수 있는, 예를 들어, 따라서 균질한 적용 및/또는 성형이 가능한 시점에서 냉각된다. 특히 접착 테이프의 경우, 균질하고 균일한 코팅이 필요한데, 이 때 접착제의 층 내에는 덩어리(lump), 또는 겔 스펙(gel speck) 등이 없어야 한다. 상응하는 균질성의 폴리아크릴레이트가 또한 다른 형태의 적용에 요청된다.

[0108] 폴리(메트)아크릴레이트는 아직 가공되지 않거나 단지 낮은 정도로만 가공되는 경우에 성형될 수 있으며; 유리하게는, 냉각의 시작 시에 폴리(메트)아크릴레이트의 가공도는 요망되는 최종 가공도의 10% 이하, 바람직하게는 3% 이하, 더욱 더 우수하게는 1% 이하이다. 가공 반응은 바람직하게는 마찬가지로 최종 가공도가 달성될 때까지 냉각 후에 진행된다. 용어 "냉각"은 본원에서 그리고 이하에서 또한 시스템이 가열의 제거에 의해 냉각되게 하는 수동적인 단계를 포함한다.

[0109] 본 발명의 방법의 맥락에서, 가공은 바람직하게는 추가 가공 직전에, 특히 성형 또는 코팅 직전의 시점에 개시된다. 이는 일반적으로 가공 반응기(예를 들어, 컴파운더, 예컨대, 압출기)에서 이루어진다. 그 후에, 조성물은 컴파운더로부터 취해지고, 요망에 따라 추가 가공 및/또는 성형에 주어진다. 가공 및/또는 성형 동안, 또는 그 후에, 폴리아크릴레이트는 능동적 냉각 및/또는 가열의 조절에 의해 또는, 온도가 실온으로 떨어지지 않아야 한다면, 폴리아크릴레이트를 가공 온도 미만의 온도(여기서, 또한 가능하게는 앞선 능동적 냉각 후에)로 가열함으로써 냉각된다.

[0110] 추가의 가공 및/또는 성형은 특히 영구적인 또는 일시적인 캐리어에 대한 코팅 적용을 포함할 수 있다.

[0111] 본 발명의 방법의 한 가지 유리한 변형예에서, 폴리아크릴레이트는, 가공 반응기로부터 제거 동안에 또는 제거 후에, 영구적인 또는 일시적인 캐리어상에 코팅되며, 실온으로의(또는 실온에 근접한 온도로의) 적용 동안 또는 그 후에, 특히 적용 직후에 냉각된다.

[0112] 추가의 가공 "직전의" 개시는 특히 가공에 필요한 성분들 중 하나 이상(바람직하게는 화학식 (1)의 오가노실란)이 가능한 한 늦지만, 폴리머 조성물과의 효과적인 균질화를 달성하는데 필요한 만큼 이르게 핫 멜트에(즉, 용융물에) 첨가됨을 의미한다.

- [0113] 가교제-가속화제 시스템은 바람직하게는 가교 반응이 폴리아크릴레이트 조성물의 용융 온도 미만의 온도, 특히, 실온에서 진행되도록 선택된다. 실온에서의 가교 가능성은 추가 에너지가 공급될 필요가 없다는 이점을 제공한다.
- [0114] 이러한 맥락에서 용어 "실온에서의 가교"는 특히 접착 테이프, 또는 비-접착성 점탄성 물질 등의 전형적인 저장 온도에서의 가교를 지칭하며, 이에 따라서 20℃로 한정되는 것으로 의도되지 않는다. 물론, 본 발명에 따르면, 저장 온도는 기후-관련 또는 다른 온도 변동으로 인해 20℃에서 벗어나거나, 실온과 지역적 상황으로 인해서 20℃ 차이가 나는 경우, 또는 가교가 특히 추가의 에너지 공급 없이 진행되는 경우에 또한 유리하다.
- [0115] 본 발명의 조성물의 생산 및 그에 따라서 또한 본 발명의 조성물을 가교시키기 위한 방법은 바람직하게는 각각 가교가능한 폴리(메트)아크릴레이트의 농축을 포함한다. 폴리머는 가교제 물질, 및 임의로 가속화제 물질의 부재하에 농축될 수 있다. 그러나, 이러한 부류의 화합물 중 하나가 농축 전에도 폴리머에 첨가되는 것이 또한 가능하고, 이러한 경우에 농축은 이러한 또는 이들 물질(들)의 존재하에 이루어진다.
- [0116] 폴리머는 이후 컴파운더로 옮겨진다. 본 발명의 방법의 특정 구체예에서, 농축 및 컴파운딩은 동일한 반응기에서 이루어질 수 있다.
- [0117] 사용되는 컴파운더는 더욱 특히 압출기일 수 있다. 컴파운더에서, 폴리(메트)아크릴레이트는 용융 상태로 이미 도입되거나 용융물이 형성될 때까지 컴파운더에서 가열되어 용융물에 존재한다. 폴리머는 가열에 의해 컴파운더에서 용융물에서 유지된다.
- [0118] 가교제(화학식 (1)에 따른 오가노실란(들))도 또한 가속화제도 폴리머에 존재하지 않은 한, 용융물에서의 가능한 온도는 폴리머의 분해 온도에 의해서 제한된다. 컴파운더에서의 가공 온도는 전형적으로 80 내지 150℃, 더욱 특히, 100 내지 120℃이다.
- [0119] 가교제 물질은 가속화제의 첨가 전에 또는 그와 함께 폴리머에 첨가된다.
- [0120] 화학식 (1)에 따른 오가노실란은 중합 단계 전에 또는 중합 단계 동안에도 모노머에 첨가될 수 있는데, 이들이 중합이 발생하기에 충분히 안정한 경우를 단서로 한다. 그러나, 바람직하게는, 이들은 폴리머를 컴파운더에 공급하기 전에 또는 그 동안에 폴리머에 첨가되며, 그에 따라서, 폴리머와 함께 컴파운더 내로 도입된다.
- [0121] 가속화제 물질은 바람직하게는 추가의 가공 직전에, 특히 코팅 적용 또는 다른 성형 직전에 폴리머에 첨가된다. 코팅 전의 첨가의 시간 범위는 특히 이용가능한 포트 수명, 다시 말해서, 얻어진 생성물의 특성에 대한 해로운 변화 없이 용융물에서 작업 시간에 의해 유도된다. 본 발명의 방법으로, 몇 분에서 수십 분(실험 파라미터의 선택에 따라)의 포트 수명을 달성하는 것이 가능했고, 그에 의해서, 가속화제는 코팅 전에 그러한 기간 내에 첨가되어야 한다. 이상적으로, 가속화제는 가능한 한 늦게 그러나 폴리머 조성물과의 효과적인 균질화를 보장하기 위해 필요한 만큼 이르게 핫 멜트에 첨가된다.
- [0122] 이에 대하여 매우 유리한 것으로 나타난 기간은 110 내지 120℃의 가공 온도에서 2 내지 10분의 기간, 더욱 특히 5분 초과인 기간이다.
- [0123] 가교제 및 가속화제가 또한 둘 모두 폴리머의 추가의 가공 직전에 첨가될 수 있다. 이러한 목적 상, 가교제-가속화제 시스템을 단일 위치에서 동시에 작업에 도입하는 것이 유리하다.
- [0124] 원칙적으로, 상기의 언급에 따라, 가속화제가 가교제 물질 전에 첨가되도록 가교제 및 가속화제의 첨가 시간 및/또는 첨가 위치를 전환시키는 것이 또한 가능하다.
- [0125] 컴파운딩 작업에서, 가교제 및/또는 가속화제의 첨가 시의 폴리머의 온도는 50 내지 150℃, 바람직하게는 70 내지 130℃, 더욱 바람직하게는 80 내지 120℃이다.
- [0126] 조성물이 컴파운딩된 후에, 이는 추가의 가공, 더욱 특히 영구적인 또는 일시적인 캐리어상으로서의 코팅에 주어진다. 영구적인 캐리어는 사용 동안 접착제의 층에 접합된 채로 유지되는 반면, 일시적인 캐리어는 추가의 가공 작업에서, 예를 들어, 접착 테이프의 전환에서 다시 제거되거나, 사용 동안 접착제의 층으로부터 다시 제거된다.
- [0127] 자가-접착제 조성물은 당업자에게 공지된 핫멜트 코팅 노즐을 사용하거나, 바람직하게는 코팅 캘린더(coating calender)로도 불리는 롤 어플리케이터(roll applicator)를 사용하여 코팅될 수 있다. 코팅 캘린더는 유리하게는 두 개, 세 개, 네 개 또는 그 초과인 롤들로 구성될 수 있다.

[0128] 바람직하게는 조성물과 접촉되는 롤들 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 이들 모두에 접착 방지 롤 표면이 제공된다. 이에 따라서, 캘린더의 롤 모두가 접착 방지 피니시(anti-adhesive finish)를 지니는 것이 가능하다. 사용된 접착 방지 롤 표면은 바람직하게는 강-세라믹-실리콘 복합체이다. 이러한 종류의 롤 표면은 열 및 기계적 하중에 대해 저항성이다. 더욱 특히 롤 표면이 가공하고자 하는 폴리머 층과 완전한 접촉을 생성시키지 않는 종류의 표면 구조를 지니는 롤 표면을 사용하는 것이 특히 유리하다. 이는 접촉 면적이 매끄러운 롤에 비해 더 좁다는 것을 의미한다. 구조화된 롤, 예컨대, 인그레이브드 금속 롤(engraved metal roll), 예를 들어, 인그레이브드 강 롤이 특히 유리하다.

[0129] 코팅은 특히 WO 2006/027387 A1호의 12페이지 5줄 내지 20페이지 13줄에 기재된 바와 같은 코팅 기술에 따라 이루어질 수 있다. 따라서, WO 2006/027387 A1호의 관련 개시 내용은 본 명세서의 개시 내용에 명백하게 포함된다.

[0130] 특히 우수한 결과는 접착 방지 또는 개질된 표면이 구비된 캘린더 롤, 특히 바람직하게는 인그레이브드 금속 롤의 사용을 통해 2- 및 3-롤 캘린더 스택으로 달성된다. 이러한 인그레이브드(engraved) 금속 롤은 규칙적으로 기하학적으로 중단된 표면 구조를 지닌다. 이는 특히 유리하게는 전달 롤 ÜW에 적용된다. 특이적인 표면은 특히 유리한 방식으로 코팅 공정의 성공에 기여하는데, 그 이유는 접착 방지 및 구조화된 표면이 폴리아크릴레이트 조성물을 접착 방지 처리된 백킹 표면에도 전달시키기 때문이다. 다양한 종류의 접착 방지 표면 코팅이 캘린더 롤에 사용될 수 있다. 특히 적합한 것으로 입증된 것들은, 예를 들어, Pallas Oberflächentechnik GmbH(Germany)로부터의 금속-세라믹-실리콘 복합체 Pallas SK-B-012/5 및 또한 Advanced Surface Technologies(Germany)로부터의 AST 9984-B이다.

[0131] 코팅 과정에서, 특히 다중-롤 캘린더를 사용하는 경우, 300 m/min 이하의 코팅 속도를 실현하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0132] 본 명세서의 도 1에 예로서 도시된 것은 연속 공정을 기초로 하는 컴파운딩 및 코팅 작업이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0133] 폴리머는 제 1 공급 지점 (1.1)에서 컴파운더 (1.3) 내로, 여기서는, 예를 들어, 압출기 내로 도입된다. 도입은 이미 용융물에서 이루어지거나, 폴리머가 용융 상태에 도달할 때까지 컴파운더에서 가열된다. 제 1 공급 지점에서 폴리머와 함께 화학식 (1)에 따른 오가노실란은 유리하게는 컴파운더 내로 도입된다.

[0134] 코팅이 이루어지기 직전에, 가속화제가 제 2 공급 지점 (1.2)에서 첨가된다. 이의 성공은 코팅이 직전까지 폴리머에 가속화제가 첨가되지 않고, 용융물 중의 반응 시간이 낮은 것이다.

[0135] 반응 체제는 또한 불연속적일 수 있다. 반응물 탱크와 같은 상응하는 컴파운더, 예를 들어, 폴리머, 가교제, 및 가속화제의 첨가는 다른 시간에 그리고 도 1에 도시된 곳이 아닌 다른 위치에서 이루어질 수 있다.

[0136] 그 후에, 조성물은 롤 어플리케이션을 사용하여, 도 1에 나타나 있는 닥터 롤(2) 및 코팅 롤(3)에 의해 라이너 또는 다른 적합한 캐리어 상에 코팅될 수 있다. 코팅 적용 직후에, 폴리머는 단지 약간만 가교되고, 아직 충분히 가교되지 않는다. 가교 반응은 유리하게는 캐리어 상에서 진행된다.

[0137] 코팅 작업 후, 폴리머 조성물은 실제로 저장 온도, 일반적으로 실온으로 비교적 빠르게 냉각된다. 본 발명의 가교제-가속화제 시스템은 바람직하게는 추가 열 에너지의 공급 없이(열 공급 없이) 가교 반응을 지속시키기에 적합하다.

[0138] 폴리아크릴레이트의 작용기와 가교제의 환형 에테르 기 간의, 및 또한 가교제의 가수분해가능한 실릴 기와 바람직하게는 또한 가속화제 간의 가교 반응은 바람직하게는 표준 조건(실온)하에 열 공급 없이도 완전히 진행된다. 가교가 상술된 둘 모두의 반응이 일어나는 경우에만 발생하기 때문에, 두 반응 중 하나가 컴파운더 자체에서 부분적으로 또는 완전히 일어나게 하는 속도에서 진행되는 것이 유리할 수 있다. 일반적으로 말하면, 5 내지 14일의 저장 시간 후에, 가교는 폴리(메트)아크릴레이트를 기준으로 존재하는 기능성 제품, 더욱 특히 접착 테이프 또는 기능성 캐리어 층이 존재하기에 충분한 정도로 완결된다. 폴리머 및 가교제-가속화제 시스템의 선택에 좌우하여, 실온에서 특히 5 내지 14일의 저장 시간 후, 유리하게는 5 내지 10일의 저장 시간 후, 및 더 높은 저장 온도에서 예상한 대로 더 이르게 폴리머의 궁극적이 상태 및 이에 따라서 최종 응집이 달성된다.

[0139] 가교는 폴리머의 응집 및 그에 따라서 또한 전단 강도를 상승시킨다. 연결은 매우 안정하다. 이는 매우 노화-

안정성이고 내열성인 제품, 예컨대, 접착 테이프, 점탄성 캐리어 물질 또는 성형 물품을 가능하게 한다. 가속 화제의 네트워크로의 도입을 통해, 고온 다습 조건하에서 특성을 추가로 개선시키는 것이 또한 가능하다.

- [0140] 최종 생성물의 물리적 특성, 특히 이의 점성, 박리 접착성 및 점착성은 가교도를 통해 영향받을 수 있으며, 이에 따라 최종 생성물은 반응 조건의 적절한 선택에 의해 최적화될 수 있다. 다양한 인자가 공정의 작동 범위를 결정한다. 가장 중요한 영향을 미치는 변수는, 가교제 및 가속화제의 양(농도 및 서로에 대한 비율) 및 화학적 성질, 작동 온도 및 코팅 온도, 컴파운더(특히 압출기) 및 코팅 어셈블리 내의 체류 시간, 폴리(메트)아크릴레이트 중의 작용기의 분율 및 폴리(메트)아크릴레이트의 평균 분자량이다.
- [0141] 생산 공정을 더욱 밀접하게 특성화시키는 본 발명의 가교된 자가-접착제 조성물의 제조와 관련된 다수의 연관성이 이하에서 기술된다.
- [0142] 본 발명을 통해, 가교 패턴과 관련하여 우수한 제어 설비로, 가교도 및 반응성(반응 속도)의 실질적인 디커플링(decoupling)에 의해 안정하게 가교된 폴리(메트)아크릴레이트가 제공되는 것이 가능하다. 첨가되는 가교제의 양(환형 에테르 기로 작용성화된 가교제의 총량, 및 가교제-가속화제 시스템 중의 가수분해가능한 실릴 기의 총량)은 생성물의 가교도에 크게 영향을 미치며; 가속화제는 반응성을 크게 제어한다.
- [0143] 가교제-가속화제 시스템 중의 가수분해가능한 실릴 기의 총량에 더하여, 가교제가 도입된 환형 에테르 기의 양을 통해, 가교도를 제어하고, 달리 선택된 온도의 공정 파라미터, 및, 임의로, 첨가된 가속화제의 양과 독립적으로 상기와 같이 크게 제어하는 것이 가능한 것으로 관찰되었다.
- [0144] 환형 에테르 기에 대하여 입증되는 바와 같이, 달성되는 가교도는 이의 농도로 증가되는 반면, 반응 속도는 실제로 영향은 받지 않은 채로 유지된다.
- [0145] 또한, 가속화제가 네트워크로 도입될지라도, 첨가되는 가속화제의 양은 여전히 가교 속도에 대하여 직접적인 영향을 미치고, 본 발명의 가교제-가속화제 시스템의 전체 반응 속도는 종래 기술로부터 공지된 열 가교제 시스템의 것보다 유의하게 더 높은 것으로 입증되었다. 여기서, 바람직하게는 어떠한 추가의 열 에너지(활성으로)를 공급하거나 추가의 처리에 생성물을 주어지게 하는 것이 불필요하다.
- [0146] 가속화제 농도에 대한 일정한 온도에서의 가교 시간의 의존성의 경우, 가교도의 최대 값은 사실상 일정하게 유지되지만; 높은 가속화제 농도로 이러한 값은 낮은 가속화제 농도에서보다 빠르게 달성되는 것으로 밝혀졌다.
- [0147] 또한, 가교제 반응의 반응성은 또한 요망되는 경우 특히 표준 조건하의 저장 과정에서 "내재하는 가교"의 이점이 일조하지 않는다면 온도를 달리하여 영향을 받을 수 있다. 일정한 가교제 및 가속화제 농도에서, 작동 온도의 증가는 감소된 점도를 야기하고, 이는 조성물의 코팅력을 증가시키거나 작업 시간을 줄인다.
- [0148] 작업 시간의 증가는 가속화제 농도의 감소, 폴리머 분자량의 감소, 폴리머 중의 작용기의 농도의 감소, 덜 반응성인 가교제의 사용이나 덜 반응성인 가교제-가속화제 시스템의 사용 및/또는 작동 온도의 감소에 의해 획득된다.
- [0149] 조성물의 응집력의 개선은 다양한 경로에 의해 얻어질 수 있다. 하나는, 가속화제 농도가 증가하는데, 이는 작업 시간을 감소시킨다. 일정한 가속화제 농도에서 폴리(아)크릴레이트의 분자량을 증가시키는 것이 또한 가능하다. 본 발명의 의미에서, 어떠한 경우에 가교제의 농도를 증가시키는 것이 유리하다.
- [0150] 조성물의 또는 생성물의 요망되는 요건 프로파일에 좌우하여 적합한 방식으로 상기 언급된 파라미터를 맞추는 것이 필요하다.
- [0151] 본 발명의 조성물은 광범위한 적용에 사용될 수 있다. 하기에서, 다수의 특히 유리한 사용 분야는 실시예에 의해 기술된다.
- [0152] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 감압 접착제(PSA)를 제조하기 위하여, 특히 아크릴레이트 PSA가 캐리어 시트 상에 단면 또는 양면의 형태로 되어 있는 접착 테이프용 PSA로서 사용된다. 본 발명의 조성물은 하나의 코트에 높은 접착제 코트 층량이 필요한 경우에 특히 적합한데, 그 이유는 제시된 코팅 기술로 대개 임의의 높은 코트 층량, 바람직하게는 100g/m² 이상, 더욱 바람직하게는 200g/m² 이상이 달성되는 것이 가능하고, 코트를 통해 특히 균질한 가교와 함께 그렇게 되는 것이 가능하기 때문이다. 특정 적용의 예들은 기술용 접착 테이프, 더욱 특히, 예를 들어, 단열 테이프, 부식 제어 테이프, 접착 알루미늄 테이프, 직물-보강용 필름-배킹된 접착 테이프(덕트 테이프(duct tapes)), 특수-용도 접착 구조 테이프, 예컨대, 증기 배리어(vapour barrier), 접착 조립 테이프, 케이블 덮개 테이프(cable wrapping tape), 자가-접착제 시트 및/또는 종이 라벨이다.

- [0153] 본 발명의 조성물은 또한 접착 전사 테이프(adhesive transfer tape)라고 불리는 무캐리어 접착 테이프용 PSA를 제조하는데 사용될 수 있다. 여기서 마찬가지로, 코트를 통해 특히 균질한 가교와 함께 대개 임의의 높은 코트 중량을 설정할 수 있는 것이 특히 유리하다. 단위 면적당 바람직한 중량은 10 g/m^2 이상 내지 5000 g/m^2 이고, 더 바람직하게는 100 g/m^2 내지 3000 g/m^2 이다.
- [0154] 본 발명의 조성물은 접착 전사 테이프나 단면 또는 양면 접착 테이프에서 열-밀봉 접착제를 생산하는데 사용될 수 있다. 여기서 마찬가지로, 캐리어-함유 감압 접착 테이프의 경우, 캐리어는 본 발명의 조성물로부터 얻어진 점탄성 폴리아크릴레이트일 수 있다.
- [0155] 상기 기재된 접착 테이프는 스트리퍼블(strippable) 접착 테이프로서, 더욱 특히 결합의 관에서 상당히 잡아당김으로써 잔여물 없이 다시 탈착될 수 있도록 구성될 수 있다.
- [0156] 본 발명의 조성물은 또한 감압 접착성의 존재 또는 부재하에 3차원 모양의 물품을 생산하는데 특히 적합하다. 여기서 특정 이점은 UV- 및 ESC- 경화 조성물과 대조적으로 가교되고 성형될 폴리아크릴레이트의 층 두께에 제한이 없다는 것이다. 따라서, 코팅 또는 성형 어셈블리의 선택에 따라, 임의의 요망되는 모양의 구조물을 생산할 수 있는데, 이는 이후에 온화한 조건하에 요망되는 강도로 계속하여 가교시킬 수 있다.
- [0157] $80\mu\text{m}$ 이상의 두께를 지니는 폴리(메트)아크릴레이트-기반 조성물 층은 용매 기술로 생산되기 어려운데, 그 이유는 기포 형성, 매우 낮은 코팅 속도, 박층의 겹겹의 라미네이션의 어려움, 및 적층된 어셈블리에서의 약한 지점과 같은 문제가 발생하기 때문이다.
- [0158] 본 발명의 조성물을 기반으로 한 두꺼운 감압 접착제 층은, 예를 들어, 비충전된 형태로, 선형 아크릴레이트로서, 또는 수지-배합된 형태로 및/또는 유기 또는 무기 충전제로 충전된 형태로 존재할 수 있다. 또한 가능한 것은 공지된 기술에 따른 폐쇄-셀(closed-cell) 또는 개방-셀(open-cell) 형태로 발포(foaming)된 층이다. 하나의 가능한 발포 방법은, 압축 가스, 예컨대, 질소 또는 CO_2 를 통해 발포시키거나 팽창제, 예컨대, 하이드라진 또는 팽창가능한 마이크로벌룬을 통해 발포시키는 것이다. 팽창하는 마이크로벌룬이 사용되는 경우에, 조성물 또는 성형된 층은 유리하게는 열 도입에 의해 적합하게 활성화된다. 발포는 압출기에서 또는 코팅 후에 이루어질 수 있다. 발포된 층을 적합한 롤러 또는 이형 필름에 의해 평탄화시키는 것이 적절할 수 있다. 발포-유사 층을 생성시키기 위해서, 중공형 유리 비드 또는 사전-팽창된 폴리머 마이크로벌룬을 본 발명의 가교되거나 비-가교된 조성물에 첨가하는 것이 또한 가능하다.
- [0159] 특히, 본 발명의 조성물로부터 양면 PSA-코팅된 접착 테이프를 위한 캐리어 층으로 사용될 수 있는 두꺼운 층을 생성시키는 것이 또한 가능하다. 바람직하게는, 이는 발포체-유사 접착 테이프에 대한 캐리어 층으로서 사용될 수 있는 충전되고 발포된 층이다. 이러한 층들로 마찬가지로, 가교제-가속화제 시스템, 가교제 또는 가속화제의 첨가 전에 고체 유리 비드, 중공형 유리 비드 또는 팽창 마이크로벌룬을 첨가하는 것이 합리적이다. 팽창 마이크로벌룬이 사용되는 경우, 성형된 층 상의 조성물은 열 도입에 의해 적합하게 활성화된다. 발포는 압출기에서 또는 코팅 후에 이루어질 수 있다. 발포된 층을 적합한 롤러 또는 이형 필름에 의해 또는 이형 물질 상에 코팅된 PSA의 라미네이션에 의해 평탄화시키는 것이 적절할 수 있다. 따라서, 감압 접착제는 발포된 하나 이상의 면, 즉, 이러한 종류의 점탄성 층 상에 라미네이션될 수 있다. 양면 상의 코로나-전처리되거나 플라즈마-전처리된 폴리(메트)아크릴레이트 층의 라미네이션이 바람직하다. 대안적으로, 상이하게 전처리된 접착제 층, 즉, 폴리(메트)아크릴레이트가 아닌 폴리머를 기반으로 하는 감압 접착제 층 및/또는 열-활성화가능한 층을 점탄성 층 위로 라미네이션시키는 것이 가능하다. 그러한 층에 적합한 베이스 폴리머는 천연 고무, 합성 고무, 아크릴레이트 블록 코폴리머, 스티렌 블록 코폴리머, EVA, 특정 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르 및 실리콘이다. 그러나, 바람직한 조성물은, 폴리아크릴레이트와의 상용성이, 아크릴레이트 층으로 상당량 확산되고 그 내부의 특성들을 변경시키기에 충분한 상당 분율의 이동가능한 구성성분을 지니지 않는 것들이다.
- [0160] 감압 접착제 층을 양면 상에 라미네이션시키는 것 대신에, 하나 이상의 면 상에 멜트-접착제 층 또는 열 활성화 가능한 접착제 층을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 방식으로 얻어진 비대칭형 접착 테이프는 어려운 기재를 높은 결합 강도로 결합시키는 것을 가능하게 한다. 이러한 종류의 접착 테이프는, 예를 들어, 비히클(vehicle)에 EPDM 고무 프로파일을 고정시키는데 사용될 수 있다.
- [0161] 실시예
- [0162] 측정 방법(일반적):

[0163] 고형물 함량(측정 방법 A1):

[0164] 고형물 함량은 폴리머 용액 중 비-증발성 구성성분의 분획의 척도이다. 이는 용액을 계량한 다음, 건조 오븐에서 120℃로 2시간 동안 증발성 분획을 증발시키고 잔류물을 재계량함에 의해, 중량에 의해 측정된다.

[0165] K 값 (피켄트웨어에 따름) (측정 방법 A2):

[0166] K 값은 고-폴리머(high-polymer) 물질의 평균 분자 크기의 척도이다. 이는 1 퍼센트 강도(1g/100ml)의 톨루엔성 폴리머 용액을 제조하고 보겔-오사그(Vogel-Ossag) 점도계를 이용하여 이들의 동적 점도를 결정함으로써 측정된다. 톨루엔의 점도에 대한 표준화는 상대 점도를 제공하며, 이로부터 K 값이 피켄트웨어 방법에 의해 계산될 수 있다[*Polymer* 8/1967, 381 ff.].

[0167] 겔 투과 크로마토그래피 GPC (측정 방법 A3):

[0168] 본 명세서에서 중량-평균 분자량 M_w 및 다분산도 PD에 대한 수치는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 측정과 관련된다. 측정은 여과 정화에 주어진 100 μ l의 샘플 위에서 이루어진다 (샘플 농도 4g/l). 사용된 용리액은 0.1 부피%의 트리플루오로아세트산을 지니는 테트라하이드로푸란이다. 상기 측정은 25℃에서 일어난다. 사용된 예비 컬럼은 컬럼 유형 PSS-SDV, 5 μ , 10³Å, ID 8.0mm 50mm이다. 분리는 PSS-SDV 유형의 컬럼, 5 μ , 10³Å 및 또한 10⁵Å 및 10⁶Å을 이용하여 수행되며, 각각은 ID 8.0mm x 300mm를 지닌다 (폴리머 스탠다즈 서비스 (Polymer Standards Service)로부터의 컬럼; 쇼덱스(Shodex) RI71 시차 굴절계에 의해 검출). 유량은 분당 1.0ml이다. 보정은 PMMA 표준물에 대해 이루어진다(폴리메틸 메타크릴레이트 보정).

[0169] 코트 중량 및 층 두께를 통한 밀도 측정(측정 방법 A4):

[0170] 코팅된 자가-접착제 조성물의 비중량 또는 밀도(ρ)는 특정 층 두께에 대한 평량의 비율을 통해 측정된다:

$$[0171] \rho = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\rho] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

[0172] MA = 코트 중량/평량(라이너 중량 제외), [kg/m²]

[0173] d = 층 두께(라이너 두께 제외), [m]

[0174] 이 방법은 또한 그로스 밀도(gross density)를 제공한다.

[0175] 이러한 밀도 측정은 다층 생성물을 포함하여 최종 생성물의 전체 밀도를 측정하는데 특히 적합하다.

[0176] 측정 방법 (특히 PSA):

[0177] 180° 박리 강도 시험 (측정 방법 H1):

[0178] 층으로서 폴리에스테르에 적용된 20mm의 폭의 아크릴레이트 PSA 스트립을 강판에 적용하고, 이후 이를 아세톤으로 2회 그리고 이소프로판올로 1회 세척하였다. 감압 접착제 스트립을 2 kg의 추에 상응하는 압력을 가하여 기재 상에 2회 압착시켰다. 그 후에, 접착 테이프를 300 mm/min의 속도 및 180°의 각도로 기재로부터 즉시 제거하였다. 모든 측정은 실온에서 실시하였다.

[0179] 측정 결과를 N/cm로 보고하고, 3회 측정으로부터 평균 내었다. 유사하게, 폴리에틸렌 (PE)에 대한 박리 접착력을 측정하였다.

[0180] 고정력(측정 방법 H2):

[0181] 폭이 13mm이고 길이가 30mm인 접착 테이프의 스트립을, 아세톤으로 3회 그리고 이소프로판올로 1회 세정된 매끄러운 강 표면에 적용시켰다. 결합 면적은 20mm x 13mm (길이 x 폭)이었고, 접착 테이프는 모서리에서 10mm만큼 시험 판을 지나 돌출시켰다. 후속하여 접착 테이프를 강 지지체 위로 2kg의 추에 상응하는 압력을 가하면서 4회 압착하였다. 이 샘플을 접착 테이프의 돌출 단부가 아래를 향하도록 수직으로 매달았다.

[0182] 실온에서, 1kg의 추를 접착 테이프의 돌출 단부에 고정시켰다. 측정을 표준 조건 (23℃ 및 55%의 습도) 하에 그리고 가열 캐비닛에서 70℃로 수행하였다.

[0183] 측정된 고정력 시간(접착 테이프가 기재에서 완전히 탈착되는데 걸리는 시간; 측정은 10,000분에 종결됨)은 분

단위로 보고되며, 3회 측정의 평균 값에 상응한다.

[0184] 마이크로전단 시험(측정 방법 H3):

[0185] 이 시험은 온도 하중하에 접착 테이프에 대한 전단 강도의 가속화된 시험에 대한 역할을 한다.

[0186] 마이크로전단 시험을 위한 샘플 제조:

[0187] 각각의 샘플 시편으로부터 절단된 접착 테이프(길이 약 50 mm, 폭 10 mm)를, 강판이 좌우로 접착 테이프를 지나 돌출되고 접착 테이프가 상단 에지에서 2 mm까지 시험판을 지나 돌출하도록, 아세톤으로 세정된 강 시험판에 접착시켰다. 샘플의 결합 면적은 높이 × 폭=13 mm × 10 mm였다. 결합 부위를 이후에 2 kg 강 롤러로 10 m/분의 속도로 6회 이상 롤링하였다. 접착 테이프를 이동 센서에 대한 지지체로서 작용하는 안정한 접착제 스트립으로 플러싱(flushing)하여 강화시켰다. 샘플을 시험 판에 의해 수직으로 매달았다.

[0188] 마이크로전단 시험:

[0189] 측정을 위한 샘플 시편을 하단부에서 100 g 추로 로딩(loading)시켰다. 시험 온도는 40°C이며, 시험 기간은 30 분(15분의 로딩 및 15분의 언로딩(unloading))이었다. 일정 온도에서 소정 시험 기간 후에 전단 이동(shear travel)을 최대값["max"; 15분의 로딩의 결과로서 최대 전단 이동], 및 최소값["min"; 언로딩하고 15분 후의 전단 이동("나머지 편향(residual deflection)"); 언로딩 시에 완화의 결과로서 뒷쪽으로 이동함] 둘 모두로서 μm 의 결과로 보고하였다. 마찬가지로, 탄성 성분을 %로 보고하였다("elast"; 탄성 분율 = $(\text{max}-\text{min}) \times 100/\text{max}$).

[0190] 열-및-습도 내성(측정 방법 H4):

[0191] 각각의 접착제를 23 μm 두께의 에칭된 PET 필름의 양면 상에 50 μm 의 층 두께로 코팅하고; 실온에서 24시간의 저장 후, 시험 시편을 25 mm × 25 mm의 치수로 펀칭(punching)하였다.

[0192] 시험 기재 및 또한 42.2 g으로 칭량되는 알루미늄 큐브를 아세톤으로 세정하고, 용매를 증발시킨 후, 접착제 어셈블리를 먼저 알루미늄 큐브 이어서 시험 기재에 기포 없이 접착시켰다. 결합을 5 kg 추로 1분 동안 로딩하고, 실온에서 24시간 동안 저장하였다. 시험 기재를 90°의 각도로(즉, 수직으로) 저장하고, 큐브의 상부 에지를 마킹(marking)하고, 이 어셈블리를 85°C 및 85% 상대 습도에서 컨디셔닝 캐비닛에 저장하였다. 48시간 후, 큐브의 전단 이동을 측정하고, 이동을 cm로 보고하였다. 큐브가 탈착되는 경우, 접착성 결합의 실패까지의 시간을 보고하였다.

[0193] 측정 방법(특히 3층 구조)

[0194] 강, 즉, 개방 및 라이닝된 면에 대한 90° 박리 접착력(측정 방법 V1):

[0195] 23°C +/- 1°C 온도 및 50% +/- 5% 상대 습도의 시험 조건하에서 강에 대한 박리 접착력을 측정하였다. 시편을 20 mm의 폭으로 절단하고, 강판에 접착시켰다. 측정 전, 강판을 세정하고 컨디셔닝하였다. 이러한 목적 상, 판을 먼저 아세톤으로 와이핑(wiping)한 후, 공기에 5분 동안 정치시켜 용매가 증발되게 하였다. 시험 기재의 반대쪽 3층 어셈블리의 면을 이후 50 μm 의 알루미늄 호일로 라이닝하고, 이에 의해서 측정 과정에서 샘플이 팽창하는 것을 방지하였다. 이어서 시험 시편을 강 기재 상에 롤링시켰다. 이러한 목적 상, 10m/min의 롤링 속도로 2 kg 롤러를 사용하여 테이프를 5회 이상 동안 앞 뒤로 롤링하였다. 롤링 작업 직 후, 강판을, 90°의 각도의 수직 상향으로 시편이 제거되도록 시편 마운트(mount)에 삽입하였다. 박리 접착력의 측정을 Zwisch 인장 시험기를 사용하여 수행하였다. 라이닝된 면을 강판에 적용하는 경우, 3층 어셈블리의 개방 면을 먼저 50 μm 의 알루미늄 호일에 라미네이션하고, 이형 물질을 제거하고, 시스템을 강판에 접착시키고, 유사한 롤링 및 측정에 주어지게 하였다.

[0196] 개방되고 라이닝된 양면 상에서 측정된 결과를 N/cm로 보고하고, 3개의 측정으로부터 평균 내었다.

[0197] 고정력 - 개방되고 라이닝된 면(측정 방법 V2):

[0198] 23°C +/- 1°C 온도 및 50% +/- 5% 상대 습도의 시험 조건하에서 시편 제조를 수행하였다. 시험 시편을 13 mm로 절단하고, 강판에 접착시켰다. 결합 면적은 20 mm × 13 mm (길이 × 폭)이었다. 측정 전에, 강판을 세정하고 컨디셔닝하였다. 이러한 목적 상, 강판을 먼저 아세톤으로 와이핑한 다음 공기 중에 5분 동안 정치시켜 용매가 증발되게 하였다. 결합이 수행된 후, 개방 면을 50 μm 의 알루미늄 호일로 보강하고, 2kg의 롤러를 사용하여 2회 앞 뒤로 롤링하였다. 이어서, 벨트 루프(belt loop)를 3-층 어셈블리의 돌출 단부에 부착시켰다. 이후, 전체 시스템을 적합한 장치로부터 매달고, 10 N의 하중에 주어지게 하였다. 현수 장치는 추가 179° +/- 1°의 각도

로 샘플을 하중시키게 하는 것이었다. 이는 3-층 어셈블리가 판의 하부 에지로부터 박리될 수 없게 하였다. 측정된 고정력, 즉, 샘플의 현탁과 낙하 사이의 시간은 분으로 보고되고, 이는 3회의 측정으로부터의 평균 값에 상응한다. 라이닝된 면을 측정하기 위해, 개방 면을 먼저 50 μ m의 알루미늄 호일로 보강하고, 이형재를 제거하고, 시험 판에 대한 접착을 기재된 바와 같이 수행하였다. 측정을 표준 조건(23 $^{\circ}$ C, 55% 상대 습도) 하에서 실시하였다.

[0199] 동적 전단 강도(측정 방법 V3):

[0200] 에지 길이가 25 mm인 정사각형 접착 전사 테이프를 두 개의 강판 사이에서 겹치도록 결합시키고, 0.9 kN (힘 P)의 압력에 1분 동안 주어지게 하였다. 24시간 동안의 저장 후, 어셈블리를 두 개의 강판이 서로 180 $^{\circ}$ 로 떼어지도록 당김으로써 50 mm/min로, 그리고 23 $^{\circ}$ C 및 50% 상대 습도에서 Zwick 인장 시험기에서 분할시켰다. 최대 힘은 N/cm²로 보고된다.

[0201] 사용된 상업적으로 입수가 가능한 화학물질:

화학물질	상품명	제조업체	CAS No.
비스(4-3 차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트	Perkadox [®] 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-Azo 비스(2-메틸프로피오니트릴), AIBN	Vazo [®] 64	DuPont	78-67-1
테르펜-페놀-기반 접착부여 수지(연화점 110 $^{\circ}$ C, 하이드록실 가 45-60)	Dertophene [®] T110	DRT, France	73597-48-5
(3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시-실란	Dynasylan [®] GLYMO	Evonik	2530-83-8
(3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시-실란	Dynasylan [®] GLYEO	Evonik	2602-34-8
(3-글리시딜옥시프로필)메틸디에톡시-실란	KBE-402	Shinetsu Silicone, Japan	2897-60-1
[2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]-트리메톡시실란	-	Sigma-Aldrich	3388-04-3
트리에톡시[3-[(3-에틸-3-옥세탄일)-메톡시]프로필]실란	Aron Oxetane OXT-610	Toagosei Co., Ltd., Japan	220520-33-2
3-아미노프로필트리에톡시실란	Dynasylan [®] AMEO	Evonik	919-30-2
펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르	D.E.R. TM 749	Dow Chem Corp., USA	3126-63-4
이소포론디아민	Vestamin [®] IPD	Evonik	2855-13-2
3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트	Uvacure [®] 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트)	Reofos [®] RDP	Chemtura	57583-54-7
열가소성 중공형 마이크로비드 (입도 10 - 17 μ m; 밀도 최대치 0.017 g/cm ³ ; 팽창 온도 127 - 139 $^{\circ}$ C [시작점]; 164 - 184 $^{\circ}$ C [최대 종말점])	Expancel [®] 092 DU 40	Akzo Nobel	

[0202]

20 $^{\circ}$ C에서의 모든 사양 수치

[0203]

실시에

[0204]

출발 폴리머 P1 내지 P3의 제조

[0205]

[0206] 출발 폴리머의 제조가 이하에서 기술된다. 분석된 폴리머를 용액 중에서 자유 라디칼 중합을 통해 통상적으로 제조하였다.

[0206]

[0207] 베이스 폴리머 P1

[0208] 라디칼 중합에 통상적인 300 L 반응기에 30 kg의 EHA, 67 kg의 BA, 3 kg의 아크릴산 및 66 kg의 아세톤/이소프로판올 (96:4)을 충전시켰다. 질소 가스를 교반과 함께 반응기에 45분 동안 통과시킨 후, 반응기를 58℃로 가열하고, 50 g의 Vazo® 67을 첨가하였다. 이어서, 외부 가열 조를 75℃로 가열하고, 이 외부 온도에서 일정하게 반응을 수행하였다. 1시간 후, 추가 50 g의 Vazo® 67을 첨가하고, 4 h 후, 배치를 20 kg의 아세톤/이소프로판올 혼합물 (96:4)로 희석하였다. 5 h 후, 그리고 다시 7 h 후, 150 g의 Perkadox® 16으로 개시를 매시간 반복하고, 희석을 매시간 23 kg의 아세톤/이소프로판올 혼합물 (96:4)로 수행하였다. 24 h의 반응 시간 후, 반응을 중단하고, 배치를 실온으로 냉각시켰다. 폴리아크릴레이트는 75.1의 K 값, 50.2%의 고형물 함량, 및 GPC에 의해 측정하는 경우 $M_n = 91,900 \text{ g/mol}$ 및 $M_w = 1,480,000 \text{ g/mol}$ 의 평균 분자량을 가졌다.

[0209] 베이스 폴리머 P2

[0210] 라디칼 중합에 통상적인 300 L 반응기에 11.0 kg의 아크릴산, 27.0 kg의 부틸 아크릴레이트 (BA), 62.0 kg의 2-프로필헵틸 아크릴레이트 및 72.4 kg의 아세톤/이소프로판올 (94:6)을 충전시켰다. 질소 가스를 교반과 함께 반응기에 45분 동안 통과시킨 후, 반응기를 58℃로 가열하고, 50 g의 Vazo® 67을 첨가하였다. 이어서, 외부 가열 조를 75℃로 가열하고, 이 외부 온도에서 일정하게 반응을 수행하였다. 1 h의 반응 시간 후, 추가 50 g의 Vazo® 67을 첨가하였다. 배치를 3 h 후에 20 kg의 아세톤/이소프로판올 혼합물 (96:4)로 희석하고, 6 h 후에 10.0 kg의 아세톤/이소프로판올 (94:6)로 희석하였다. 잔여 개시제의 감소를 위하여, 0.15 kg부의 Perkadox® 16를 5.5 h 후에 그리고 다시 7 h 후에 첨가하였다. 24 h의 반응 시간 후, 반응을 중단하고, 배치를 실온으로 냉각시켰다. 폴리아크릴레이트는 50.3의 K 값, 50.1%의 고형물 함량, 및 GPC에 의해 측정하는 경우 $M_n = 25,000 \text{ g/mol}$ 및 $M_w = 1,010,000 \text{ g/mol}$ 의 평균 분자량을 가졌다.

[0211] 실시예 B8 - B10 및 또한 VB11 및 VB12에서, 베이스 폴리머를 또한 3-층 발포형 PSA 테이프를 위한 외부 PSA 층으로서 사용하였다. 이러한 목적 상, 폴리아크릴레이트를 0.2 wt%의 가교제 Uvacure® 1500로 용액 중에서 배합하고, 아세톤으로 30%의 고형물 함량으로 희석한 후, 실리콘화 이형 필름 (50 μm 폴리에스테르) 상에서 또는 23 μm 두께의 에칭된 PET 필름 상에 코팅하였다(코팅 속도 2.5 m/min, 건조 터널 15 m, 온도 영역 1: 40℃, 영역 2: 70℃, 영역 3: 95℃, 영역 4: 105℃). 코트 중량은 50 g/m² 였다.

[0212] 베이스 폴리머 P3

[0213] 라디칼 중합에 통상적인 300 L 반응기에 7.0 kg의 아크릴산, 25.0 kg의 메틸 아크릴레이트, 68.0 kg의 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 66.0 kg의 아세톤/이소프로판올 (96:4)을 충전시켰다. 질소 가스를 교반과 함께 반응기에 45분 동안 통과시킨 후, 반응기를 58℃로 가열하고, 50 g의 Vazo® 67을 첨가하였다. 이어서, 외부 가열 조를 75℃로 가열하고, 이 외부 온도에서 일정하게 반응을 수행하였다. 1 h의 반응 시간 후, 추가 50 g의 Vazo® 67을 첨가하였다. 배치를 3h 후에 25kg의 아세톤/이소프로판올(96:4)로 그리고 6h 후에 10.0kg의 아세톤/이소프로판올(96:4)로 희석하였다. 잔여 개시제의 감소를 위하여, 0.15kg부의 Perkadox® 16을 5.5h 후에 그리고 다시 7h 후에 첨가하였다. 24h의 반응 시간 후, 반응을 중단하고, 배치를 실온으로 냉각시켰다. 폴리아크릴레이트는 51.0의 K 값, 50.2%의 고형물 함량, 및 GPC에 의해 측정하는 경우 $M_n = 74,700 \text{ g/mol}$ 및 $M_w = 657,000 \text{ g/mol}$ 의 평균 분자량을 가졌다.

[0214] PSA 실시예 및 점탄성 발포형 캐리어 실시예 B1 - B10 및 또한 비교예 VB11 및 VB12의 생산

[0215] 공정 1: 핫멜트 PSA의 농축/제조:

[0216] 단축 압출기 (농축 압출기, Berstorff GmbH(Germany))에 의해 베이스 폴리머 P에서 용매를 매우 많이 제거하였다(≤ 0.3 중량%의 잔여 용매 함량). 베이스 폴리머의 농축에 대한 파라미터를 다음과 같았다: 스크류 속도는 150rpm이고, 모터 전류는 15 A이며, 58.0kg 액체/h의 처리율이 실현되었다. 농축의 경우, 진공이 3개의 상이한 돔에 가해졌다. 감소된 압력은 각각 20mbar 내지 300mbar였다. 농축된 핫멜트의 배출 온도는 대략 115℃였다. 이 농축 단계 후 고형물 함량은 99.8%였다.

[0217] 공정 2: 열 가교를 위한 가교제-가속화제 시스템과의 배합, 및 코팅으로 본 발명의 접착 테이프의 생산:

[0218] 가공 및 임의의 발포를 도 2에서의 대표도에 상응하는 실험 라인에서 수행하였다.

[0219] 베이스 폴리머 P를 공급 압출기(1)에서 공정 1에 따라 용융시키고, 이를 폴리머 용융물로서 가열가능한 호스

(11)를 거쳐 유성 롤러 압출기(2)(PRE)(더욱 특히, 서로 독립적으로 가열가능한 4개의 모듈, 즉, T1, T2, T3 및 T4를 지닌 PRE 사용)로 운반하였다. 계량 개구(22)를 거치면, 예를 들어, 킬러 페이스트와 같은 추가의 첨가제 또는 충전제를 공급하는 것이 가능했다. 위치(23)에서, 가교제를 첨가하였다. 모든 성분을 혼합하여 균질한 폴리머 용융물을 형성시켰다.

- [0220] 용융물 펌프(24a)에 의해, 폴리머 용융물을 이축 압출기(3)(공급 위치(33))로 전달하였다. 위치(34)에서, 가속 화제 성분을 첨가하였다. 이어서, 전체 혼합물에서 175 mbar의 압력(가스 비함유 기준, 상기 참조)으로 진공 돔(V)에서 모든 가스 내포물을 제거하였다. 진공 영역 후에, 블리스터(B)가 스크류 상에 위치되어 있었는데, 이는 이어지는 세그먼트(S)에 압력이 형성되게 한다. 발포형 생성물의 경우, 압출기 속도 및 용융물 펌프(37a)의 적절한 제어에 의해, 8 bar 초과 압력을 블리스터(B)와 용융물 펌프(37a) 사이의 세그먼트(S)에서 형성시키고, 계량 지점(35)에서, 마이크로벌룬 혼합물(분산 보조제 Reofos® RDP에 내재된 마이크로벌룬)을 첨가하고, 혼합 요소에 의해 예비 혼합물로 균질하게 혼합하였다. 생성된 용융물 혼합물을 다이(5)로 전달하였다.
- [0221] 다이(5)에서 벗어난 후, 다시 말해서, 압력 강하 후, 임의로 혼합된 마이크로벌룬에서 팽창이 진행되었고, 압력 강하는 폴리머 조성물의 낮은 전단 냉각을 야기하고, 발포형 PSA를 제공하였다.
- [0222] 단면 또는 양면 접착 테이프의 경우에, 폴리머를 생성물 구조에 따라 필름, 부직포 웹 또는 발포체 상에 코팅하였다. 코팅 라인을 통한 이동 시에 벨트 속도는 100 m/min였다.
- [0223] 접착 전사 테이프 또는 다층 접착 테이프에 대한 점탄성 캐리어 층의 경우, 이어서 비발포형 폴리머와 발포형 폴리머 둘 모두를, 이후 제거 후에 다시 사용될 수 있는 2개의 이형재(공정 라이너) 사이에서 코팅하고, 롤 캘린더(4)를 사용하여 웹 형태로 성형시켰다.
- [0224] 성형된 폴리아크릴레이트(발포체)에 대한 실시예 B8 - B10 및 또한 VB11 및 VB12로부터의 PSA P2(용액으로부터 코팅되고, Uvacure 1500로 가교됨)의 고정을 개선시키기 위해서, PSA 뿐만 아니라 폴리머 또는 폴리머 발포체를 코로나(Vitaphone로부터의 코로나 기기(Denmark), 70 W·min/m²)에 의해 전처리하였다. 3-층 어셈블리의 생산 후, 이 처리는 폴리아크릴레이트(발포체) 캐리어 층에 대한 개선된 화학적 부착을 야기하였다.
- [0225] 코로나 라인을 통한 이동 시에 벨트 속도는 30 m/min이었다.
- [0226] 롤 낚(roll nip)으로부터 벗어난 후, 접착-방지 캐리어를 필요한 경우에 제거하고, 완성된 3-층 생성물을 남아 있는 다른 접착-방지 캐리어와 함께 감았다.
- [0227] 표 1에 열거되어 있는 실시예 B1 내지 B10, 및 비교예 VB11 내지 VB13를 공정 1 및 2에 따라 생산하였다. 실시예 B1 내지 B7 및 VB11 내지 VB13의 경우에, 양면 PSA 테이프를 생산하였는데, PSA는 23 μm 두께의 에칭된 PET 필름 상에 코팅된 것이었다. 실시예 B8 및 B9는 발포형 접착 전사 테이프이고, 실시예 B10 및 VB14는 접착 어셈블리 테이프에 대한 발포형 점탄성 캐리어였는데, 이는 PSA로 양면 상에 추가로 코팅된 것이었다.

[0228] 표 1: 실시예 B1 - B10 및 비교예 VB11 - VB14 - 포물러

실시예	폴리머	가교제 [wt%] ^{a)}	가속화제 [wt%] ^{a)}	수지 DT110 [wt%]	마이크로벨론 [wt%]	층 두께 [μm] ^{c)}
B1	P1	GLYEO; 0.14	AMEO; 0.50	32	-	100
B2	P1	GLYEO; 0.20	AMEO; 0.40	32	-	100
B3	P1	GLYMO; 0.13	AMEO; 0.50	32	-	100
B4	P1	^{b)} ; 0.20	AMEO; 0.50	32	-	100
B5	P1	OXT-610; 0.18	AMEO; 0.40	32	-	100
B6	P1	OXT-610; 0.18	AMEO; 0.80	32	-	100
B7	P2	GLYEO; 0.10	AMEO; 0.30	-	-	100
B8	P3	GLYEO; 0.20	AMEO; 0.30	-	2	1000
B9	P3	GLYEO; 0.30	AMEO; 0.30	-	2	1000
B10	P1	GLYEO; 0.25	AMEO; 0.30	-	1.5	900
VB11	P1	GLYEO; 0.14	-	32	-	100
VB12	P1	-	AMEO; 0.50	32	-	100
VB13	P1	D.E.R. 749, 0.12	Vestamin IPD, 0.80	32	-	100
VB14	P1	D.E.R. 749, 0.14	Vestamin IPD, 0.14	-	1.5	900

[0229]

[0230] a) 가교제와 가속화제에 대한 농도 수치는 베이스 폴리머만을 기준으로 한 것이다. 성분을 폴리머에 추가로 첨가하고, 수지 및 적절한 경우 마이크로벨론의 양을 계산할 때는 고려하지 않았다.

[0231] b) [2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]트리메톡시실란

[0232] c) 100 μm 두께의 시편은 23 μm 두께의 에칭된 PET 필름의 양면 상에 코팅된 것이었다.

[0233] 발포된 시편 B8 - B10 및 또한 VB14의 밀도는 749 kg/m³ 이고, 측정 방법 A4에 의해 측정하였다.

[0234] 가교가 더 이상 측정 결과에서 분명한 어떠한 유의한 변화가 있지 않는 한 종결된다는 추정을 이용하여 탄성 성분을 측정함으로써 가교 반응 속도를 알아보았다(측정 방법 H3).

[0235] 표 2: 실시예 B1 - B10 및 비교예 VB11 - VB14 - 가교 반응의 속도를 알아보기 위한 탄성 성분(%)의 시간 프로파일

실시예	7d	10d	14d	28d	42d	66d
B1	40	58	62	66	65	66
B2	40	57	68	70	69	70
B3	45	61	65	66	67	66
B4	38	58	60	59	60	60
B5	20	58	62	63	61	62
B6	40	61	61	63	62	61
B7	56	78	85	86	85	85
B8	42	56	60	61	60	62
B9	49	66	72	72	71	73
B10	22	36	58	65	65	66
VB11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10	18
VB12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
VB13	n.d.	n.d.	2	33	65	65
VB14	n.d.	n.d.	5	42	64	66

[0236]

[0237] n.d.: 측정 방법 H3에서 지시된 시간 동안 시편이 떨어지지 않았으므로 탄성 성분 검출 불능.

[0238] 비교예 VB13와 실시예 B1 - B6의 비교는 가교제-가속화제 조합물 모두가 비슷한 탄성 성분을 제공한다는 것을

보여준다. 그러나, VB13의 경우에, 측정가능한 탄성 성분은 단지 14일 후에 얻어진 반면, 본 발명의 실시예의 가교는 14일 후에, 그리고 일부 경우에 단지 10일 후에 완전히 완료되었다. 유사한 결과가 B10를 VB14와 비교할 때 얻어졌다. 아크릴산 분율이 증가된 실시예(베이스 폴리머 P2 및 P3)는 또한 본 발명의 가교제-가속화제 시스템이 여전히 우수한 압출기 가공력을 지니며, 가교가 단지 짧은 시간 후에 완료된다는 것을 보여준다. 더욱이, 에톡시실란-기반 (B1 및 B2) 가교제보다는 오히려 메톡시실란-기반 (B3)의 사용이 또한 반응 속도의 추가 증가를 야기하는 것이 분명하다. 가속화제가 사용되지 않는 경우(VB11), 가교 속도가 너무 느린 것으로 밝혀졌다. VB12에서는 가교제가 아니라 가속화제만이 사용되었는데, 이는 완전히 비-가교된 폴리머를 야기하였다. 이러한 결과들을 기초로 하여, VB11 및 VB12는 추가로 평가되지 않았다.

[0239] 양면 PSA 테이프 실시예 B1 - B7 및 VB13의 기술적 접착성 평가

[0240] 하기 실시예로부터, 본 발명의 가교제 뿐만 아니라 비교예의 가교제-가속화제는 유사한 기술적 접착성 특성을 야기하는 것으로 입증되었다. 그러나, 본 발명의 실시예는 훨씬 더 빠른 가교를 나타낼 뿐만 아니라 다양한 물질 상에 유의하게 더 우수한 열-및-습도 내성을 나타냈다.

[0241] 표 3: 실시예 B1 - B7 및 비교예 VB13 - PSA의 기술적 접착성 데이터

실시예	박리 접착력 강 [N/cm]	박리 접착력 PE [N/cm]	HP, 10 N, 23°C [min]	HP, 10 N, 70°C [min]	MST 최대치 [μm]	탄성 성분 [%]	열/습도 PC [cm]	열/습도 유리 [cm]
B1	10.6	4.5	5 400	980	360	66	0.1	0.1
B2	9.9	4.2	> 10 000	1 800	220	70	0.1	0.1
B3	10.5	4.5	5 600	1 000	355	66	< 0.1	< 0.1
B4	10.6	5.0	> 10 000	2 200	240	60	0.1	0.2
B5	10.2	4.4	6 000	800	380	62	0.2	0.2
B6	10.3	4.8	6 400	900	350	61	0.1	0.1
B7	10.0	1.2	> 10 000	> 10 000	180	85	< 0.1	< 0.1
VB13	11.0	4.8	9 150	1 200	350	65	n.b. (24 h)	n.b. (3 h)

[0242]

[0243] 박리 접착성 강 및 PE = 측정 방법 H1, HP = 고정력 23° 및 70°C = 측정 방법 H2, MST = 마이크로전단 시험 = 측정 방법 H3, Elast. 성분 = 탄성 성분, 열/습도 = 측정 방법 H4, n.b. = 실패

[0244] 추가로, 가교 농도의 증가가 더 큰 응집력을 생성시키고(실시예 B1 및 B2 비교), 가교제 농도를 동일하게 유지시키면서 가속화제의 양을 증가시키는 것은 동일한 접착제 특성을 생성시키지만 가교에 대한 유의한 가속화를 생성시키는 것으로(실시예 B5 및 B6 비교) 입증되었다.

[0245] 점탄성 캐리어 B8 및 B9 및 3-층 구조 B10 및 VB14의 기술적 접착성 평가

[0246] 이러한 실시예들에서는 마찬가지로 본 발명의 가교제 뿐만 아니라 비교예의 가교제-가속화제 시스템이 유사한 기술적 접착성 특성을 야기하지만, 본 발명의 실시예가 훨씬 더 빠른 가교를 나타낼 뿐만 아니라 다양한 물질에 대하여 유의하게 더 우수한 열-및-습도 내성을 나타내는 것으로 입증되었다.

[0247] 표 4: 실시예 B8 - B10 및 비교예 VB12 - 점탄성 캐리어 및 3-층 구조의 기술적 접착성 데이터

실시예	외부 PSA 층	박리 접착력 강 [N/cm]	박리 접착력 PE [N/cm]	HP, 10 N, 23°C [min]	HP, 10 N, 70°C [min]	열/습도 PC [cm]	열/습도 유리 [cm]	동적 전단력 [N/cm ²]
B1	-	45 f.s.	18	> 10 000	1 200	0.1	0.1	120
B2	-	45 f.s.	16	> 10 000	2 400	0.1	0.1	130
B3	P2 ^{a)}	50 f.s.	28	> 10 000	6 800	< 0.1	< 0.1	90
VB14	P2 ^{a)}	50 f.s.	29	> 10 000	6 900	0.3	1.5	100

[0248]

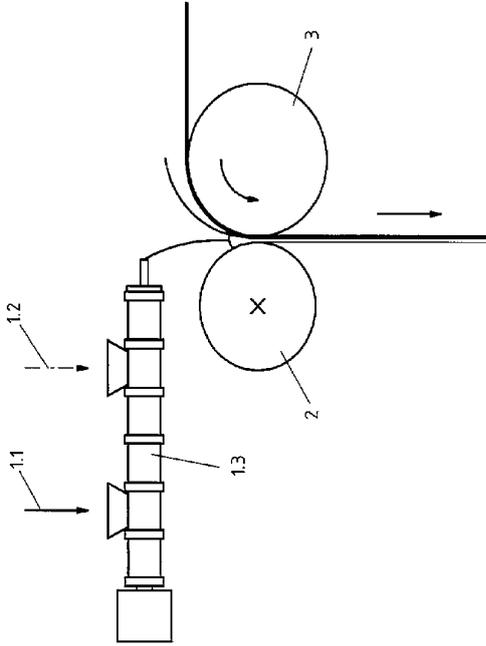
[0249] ^{a)} 0.2% Uvacure 1500로의 가교 및 용액으로부터의 코팅

[0250] 박리 접착성 강 및 PE = 측정 방법 V1, f.s. = 발포체 분할, HP = 고정력 23° 및 70°C = 측정 방법 V2, 열/습

도 = 측정 방법 H4, 동적 전단 강도 = 측정 방법 V3

도면

도면1



도면2

