



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월11일  
(11) 등록번호 10-2325162  
(24) 등록일자 2021년11월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 133/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 7/38 (2018.01)
- (52) CPC특허분류  
C09J 133/00 (2013.01)  
C09J 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7027803
- (22) 출원일자(국제) 2017년05월23일  
심사청구일자 2020년05월22일
- (85) 번역문제출일자 2018년09월27일
- (65) 공개번호 10-2019-0015184
- (43) 공개일자 2019년02월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/062417
- (87) 국제공개번호 WO 2017/207353  
국제공개일자 2017년12월07일
- (30) 우선권주장  
16172165.9 2016년05월31일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020130053397 A\*  
JP10077331 A  
US4810523 A  
JP2013091713 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
헨켈 아게 운트 코. 카게야아  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자  
반 홀렌, 유르겐  
벨기에 9400 니노베 로슬라어 67  
로쉬코우스키, 토마스  
독일 40591 뒤셀도르프 리즈-마이트너-슈트라쎄 32
- (74) 대리인  
양영준, 김영

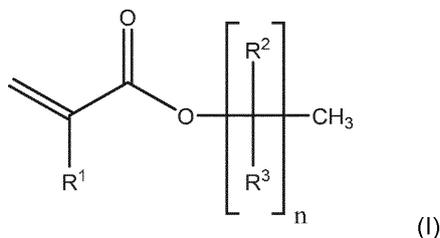
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 기광용

(54) 발명의 명칭 **중압 수은등에 의해 UV 경화된 양이온성 감압성 접착제**

(57) 요약

본 발명은 제1 단계에서 (i) 화학식 (I)의 적어도 1종의 아크릴 단량체 (여기서 R<sup>1</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고; 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 둘 다 H이거나 또는 둘 다 CH<sub>3</sub>이고; n은 0 내지 22의 정수임); 또는 그의 혼합물; 및 (ii) 시클로지방족 에폭시드, 옥세탄, 일치환된 옥시란 또는 그의 혼합물로부터 선택된 벤던트 반응성 관능기를 포함하는 적어도 1종의 단량체를 포함하는 혼합물을 반응시키고; 제2 단계에서 제1 단계로부터 획득된 혼합물을 (iii) 적어도 1종의 양이온성 광개시제; 및 (iv) 임의로 추가의 첨가제와 반응시킴으로써 수득가능한 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제에 관한 것이다. 상기 접착제를 포함하는 물품, 및 물품을 제조하는 방법.



(52) CPC특허분류

**C09J 7/385** (2018.01)

C09J 2301/302 (2020.08)

---

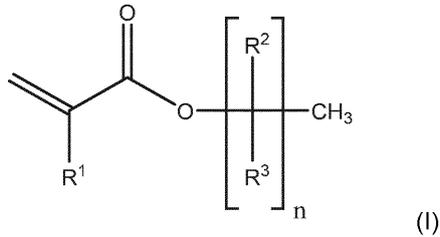
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

제1 단계에서, 하기로 이루어진 혼합물을 반응시키고:

(i) 화학식 (I)의 적어도 1종의 아크릴 단량체;



여기서 R<sup>1</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고;

여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 둘 다 H이거나 또는 둘 다 CH<sub>3</sub>이고;

n은 0 내지 22의 정수임;

또는 그의 혼합물; 및

(ii) 시클로지방족 에폭시드, 옥세탄, 일치환된 옥시란 또는 그의 혼합물로부터 선택된 펜던트 반응성 관능기를 포함하는 적어도 1종의 단량체;

제2 단계에서, 제1 단계로부터 수득된 혼합물을

(iii) 적어도 1종의 양이온성 광개시제; 및

(iv) 임의로 추가의 첨가제

와 반응시킴으로써 수득가능한 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제로서, 상기 단량체 (ii)가 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제의 총 중량을 기준으로 하여 0.0001 내지 2 wt%의 양으로 존재하는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.

**청구항 2**

제1항에 있어서, (i)이 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제의 총 중량을 기준으로 하여 50 내지 99.9 wt%의 양으로 존재하는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)에서

R<sup>1</sup>이 H 또는 CH<sub>3</sub>이고;

R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>이 둘 다 H이거나 또는 둘 다 CH<sub>3</sub>이고;

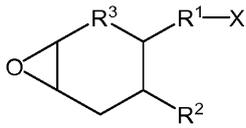
n이 0 내지 5의 정수인

UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단량체 (ii)가 하기 화학식을 갖는 시클로지방족 에폭시드로부터 선택되는 것인

UV-경화성 감압성 아크릴 접착제:



여기서

R<sup>1</sup>은 O, S, C=O, 또는 선형, 분지형, 또는 시클릭 알킬렌, 또는 옥시알킬렌, 아틸렌이고,

R<sup>2</sup>는 선형, 분지형, 및 시클릭 알킬 또는 알콕시, 아틸, H, 할로겐, C=O, 또는 공유 결합 연결을 통해 융합된 시클로지방족 고리로서의 R<sup>1</sup>의 일부이고,

R<sup>3</sup>은 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>이고, n = 0 내지 3이고,

X는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이거나, 또는 -W-Y 기를 포함하며, 여기서

W는 O, S, 아마이드, 카르보네이트, 우레탄, 우레아, 실록산 또는 그의 조합이고,

Y는 -R<sup>4</sup>-C(R<sup>5</sup>)=CH<sub>2</sub>이며, 여기서 R<sup>4</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>2-10</sub> 알킬렌, C<sub>2-10</sub> 옥시알킬렌, C=O, 또는 아틸렌 또는 그의 유도체이고, R<sup>5</sup>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이다.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 양이온성 광개시제 (iii)이 술포늄 또는 아이오도늄 염 또는 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 경화된 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제가 1 내지 3의 상대 점도를 갖는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 접착제를 추가로 포함하는 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 경화된 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제가 -50°C 내지 25°C의 Tg를 갖는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.

#### 청구항 9

제1항에 따른 경화된 UV-경화성 감압성 접착제 및 기판을 포함하는 물품.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 기판이 플라스틱; 유리; 부직물 또는 금속으로 만들어지는 것인 물품.

#### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 경화된 UV-경화성 감압성 접착제가 10 μm 내지 500 μm의 두께를 갖는 층인 물품.

#### 청구항 12

하기 단계를 포함하는, 제9항 또는 제10항에 따른 물품을 제조하는 방법:

(i) 제1항 또는 제2항에 따른 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제를 기판 상에 적용하는 단계;

(ii) UV-경화성 감압성 아크릴 접착제를 UV-경화시키는 단계.

**청구항 13**

제12항에 있어서, UV 경화 선량이 0.2 내지 20 mJ/μm인 방법.

**청구항 14**

고정, 접합, 밀봉, 라벨링 또는 약물 전달 수단으로서 제1항 또는 제2항에 따른 경화된 UV-경화성 감압성 접착제를 사용하는 방법.

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 제1 단계에서 특정한 아크릴 단량체를 시클로지방족 에폭시드, 옥세탄, 일치환된 옥시란 또는 혼합물로부터 선택된 펜던트 반응성 관능기를 포함하는 적어도 1종의 단량체와 반응시킨 다음, 수득된 혼합물을 적어도 1종의 양이온성 광개시제 및 임의로 추가의 성분과 반응시킴으로써 수득가능한 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제 (하기에서 또한 HMPSA라고도 지칭됨)에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 감압성 접착제 (PSA)는 실온에서 영구적으로 점착성이며, 가벼운 손가락 압력의 적용에 의해 표면에 부착된다. PSA 조성물은 통상적으로 다양한 기관, 예컨대 종이, 직물, 금속 및 플라스틱 필름에 적용되고, 이어서 다수의 다양한 제품, 특히 감압성 접착 테이프, 의약품 테이프 및 라벨로 전환된다. 이들 감압성 접착제 제품은 자동차 산업에서, 예를 들어 체결 또는 밀봉용으로, 제약 산업에서, 예를 들어 봉대 또는 경피 약물 전달 시스템용으로, 또는 포장 산업에서, 예를 들어 밀봉, 접합 또는 라벨링용으로 광범위한 적용 분야를 갖는다.

[0003] PSA는 적용을 위해 용매계 또는 용융 접착제로서 제형화될 수 있다. 핫 멜트 감압성 접착제 (HMPSA)는 핫 멜트 접착제의 특성이 감압성 접착제의 특성과 조합된 조성물이다. 핫 멜트 접착제는 실온에서 고체이고, 승온에서 용융되어 기관 상에 코팅되며, 냉각되면 그의 고체 형태로 되돌아간다. 이들 특성의 조합은 승온에서 용융되고 냉각되면 영구적으로 점착성인 고체 코팅을 형성하여, 접촉 시 부착되는 조성물을 제공한다. 우수한 작업가능한 HMPSA는 실온에서의 높은 응집 강도, 기관 상에서의 낮은 수축, 저장 및 사용 중 감압성 특성의 유지, 및 전형적인 코팅 온도 (예를 들어, 80°C 내지 180°C)에서의 상대적 유체 점도를 나타내야 한다. 초저분자량 중합체가 충분한 유동성을 갖는 핫 멜트 접착제를 생성할 것이지만, 생성된 접착제는 응집 강도가 결여되어 있다. 초고분자량 중합체는 보다 우수한 응집 강도를 제공하지만, 통상적인 적용 온도에서 너무 점성이 되어 기관 상에 용이하게 코팅할 수 없다. 이들은 점도를 감소시키기 위해 높은 비율의 저분자량 오일 또는 수지와 블렌딩되어야 한다. 저분자량 오일 또는 수지의 첨가는 결국 응집 강도 및 내열성을 손상시킨다. 이들 문제를 피하기 위해, 열 또는 화학 방사선에 의해 가교 반응 (경화)을 겪는 다양한 관능기를 갖는 중간 분자량의 중합체가 제조된 바 있다. 이러한 방식으로, 아크릴 PSA의 응집력이 충분한 경화에 의해 상승될 수 있다.

[0004] 아크릴 중합체는, 광범위한 단량체가 상업적으로 입수가 가능하고 중합체 아키텍처가 중합 동안 이미 제어될 수 있다는 점에서 큰 합성 다용성을 제공하기 때문에, PSA 분야에서 널리 사용되고 있다.

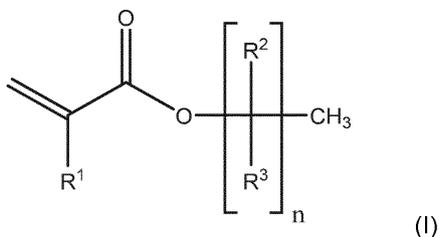
[0005] 예를 들어 EP 2545132 A1에는 양이온성 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제가 개시되어 있다. 그러나, 개시된 접착제는 본 발명의 특정한 아크릴 단량체를 이용함으로써 수득되지 않았다. EP 2545132 A1의 접착제가 기관 상에서, 시중에 통상적인 중압 수는 램프로 경화되는 경우에, 접착제의 양쪽에서의 점착력이 상당히 상이하다. 제1 기관, 예를 들어 이형 라인에 대해 있으며, 따라서 UV 광에 직접적으로 노출되지 않은 접착제 쪽은 크게 감소된 점착력을 갖는다. 결과적으로, 이러한 접착제는 전사 공정에 이용되는 경우에, 즉 부착될 최종 기관에 적용 후에 제1 기관이 제거되는 경우에, 제1 기관과 처음에 접촉해 있었던 쪽에서는 충분한 점착력을 갖지 않는 제품을 제공할 것이다. 이러한 결점은 또한 접착제가 양면 테이프에 이용되는 경우에도 존재하는데, 그 이유는 테이프가 매우 상이하게 거동할 것이기 때문이며, 즉 접착제의 한쪽은 건조할 것이고, 반면 다른 쪽은 상당히 점착성을 나타낼 것이다.

**발명의 내용**

- [0006] 따라서, 본 발명의 목적은 경화하는 동안 한쪽이 UV 광에 더 강하게 노출되어도, 경화 후에 최종 접착제의 양쪽에서 유사한 점착력 및 특성을 갖는 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제를 제공하는 것이다.
- [0007] 게다가, 본 발명의 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제는 통상적인 비-양이온성 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제와 비교하여 보다 낮은 UV 선량을 요구하여, 훨씬 더 높은 라인 속도 및 따라서 생산성을 야기한다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다. 본 발명의 접착제의 고온에서의 성능도 또한 SAFT 측정에 따르면 개선된다.
- [0008] 더욱이, 용매계 또는 수계 아크릴 접착제의 관점에서 볼 때 이점 중 하나는 용매 또는 물을 제거할 필요가 없으므로, 따라서 보다 높은 코팅 중량이 단일 단계에서 적용되어, 보다 적은 폐기물, 보다 높은 생산성 및 신규한 적용을 유도할 수 있다는 것이다.
- [0009] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도 이러한 개선된 양이온성 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제가 하기 정의된 바와 같은 특정한 아크릴 단량체를 이용함으로써 획득될 수 있다는 것을 밝혀내었다.

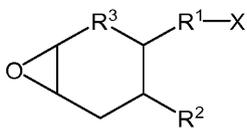
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0010] 하기에서 본 발명이 더욱 상세히 기재된다. 각각의 기재된 실시양태는 달리 명백하게 언급되지 않는 한 임의의 다른 실시양태 또는 실시양태들과 조합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 또는 유리한 것으로 지시된 임의의 특색은 바람직하거나 또는 유리한 것으로 지시된 임의의 다른 특색 또는 특색들과 조합될 수 있다.
- [0011] 본 발명의 문맥에서, 사용된 용어는 달리 명백하게 언급되지 않는 한 하기 정의에 따라 이해되어야 한다:
- [0012] 본원에 사용된 단수 형태는 "적어도 하나"로 해석되어야 한다.
- [0013] 본원에 사용된 용어 "포함하는", "포함한다" 및 "구성된"은 "포함한", "포함시킨다" 또는 "함유하는", "함유한다"와 동의어로서, 포괄적이거나 개방형이며, 추가의, 열거되지 않은 구성원, 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다.
- [0014] 수치 종점의 열거는 각각의 범위 내에 포괄된 모든 수 및 분수, 뿐만 아니라 열거된 종점을 포함한다.
- [0015] 달리 정의되지 않는 한, 기술 과학 용어를 포함한, 본 명세서에 사용된 모든 용어는 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 같은 의미를 갖는다.
- [0016] 본 발명의 문맥 내에서 용어 "본질적으로 함유하지 않는다"는 각각의 화합물이 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 5 wt%, 4 wt%, 3 wt%, 2 wt%, 1.5 wt%, 1 wt%, 0.75 wt%, 0.5 wt%, 0.25 wt% 또는 0.1 wt% 미만의 양으로 조성물에 함유되는 것으로 해석되어야 하며, 여기서 양은 각각 내림차순으로 보다 더 바람직하다. 예를 들어, 4 wt%가 5 wt%보다 더 바람직하고, 3 wt%가 4 wt%보다 더 바람직하다.
- [0017] 본 발명은 구체적으로 하기에 관한 것이다:
- [0018] 1. 제1 단계에서 하기를 포함하는 혼합물을 반응시키고:
- [0019] (i) 화학식 (I)의 적어도 1종의 아크릴 단량체;



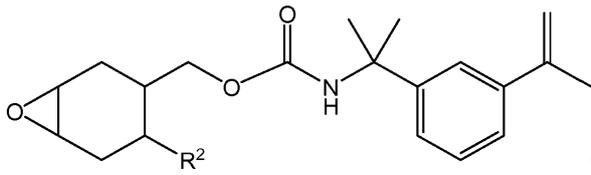
- [0020]
- [0021] 여기서 R<sup>1</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고;
- [0022] 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 둘 다 H이거나 또는 둘 다 CH<sub>3</sub>이고;
- [0023] n은 0 내지 22의 정수임;

- [0024] 또는 그의 혼합물; 및
- [0025] (ii) 시클로지방족 에폭시드, 옥세탄, 일치환된 옥시란 또는 그의 혼합물로부터 선택된 펜던트 반응성 관능기를 포함하는 적어도 1종의 단량체;
- [0026] 제2 단계에서
- [0027] 제1 단계로부터 수득된 혼합물을
- [0028] (iii) 적어도 1종의 양이온성 광개시제; 및
- [0029] (iv) 임의로 추가의 첨가제
- [0030] 와 반응시킴으로써 수득가능한 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0031] 2. 제1항에 있어서, (i)이 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제의 총 중량을 기준으로 하여 50 내지 99.9 wt%의 양으로 존재하는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0032] 3. 제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)에서
- [0033]  $R^1$ 이 H 또는  $CH_3$ 이고;
- [0034]  $R^2$  및  $R^3$ 이 둘 다 H이거나 또는 둘 다  $CH_3$ 이고;
- [0035] n이 0 내지 5의 정수인
- [0036] UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0037] 4. 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 (ii)가 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제의 총 중량을 기준으로 하여 0.0001 내지 2 wt%의 양으로 존재하는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0038] 5. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 (ii)가 하기 화학식을 갖는 시클로지방족 에폭시드로부터 선택되고:

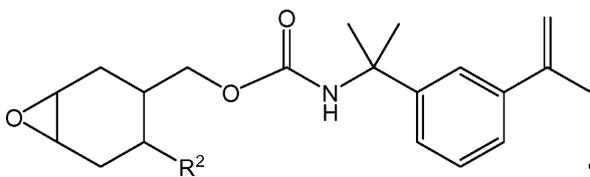
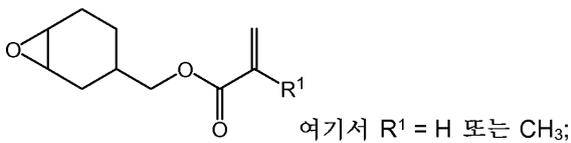
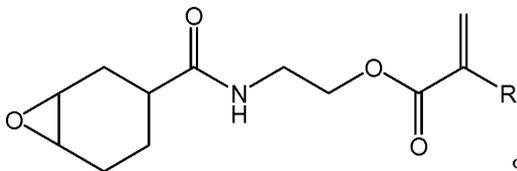
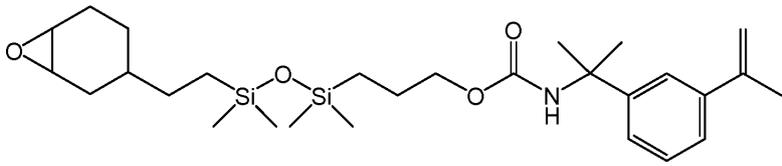
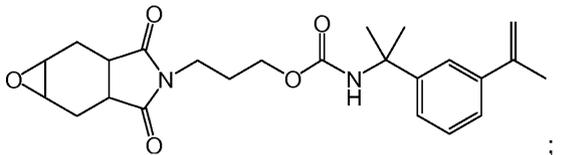
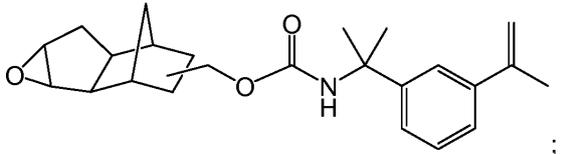
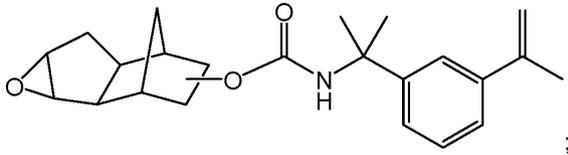


- [0039] 여기서
- [0040] 여기서
- [0041]  $R^1$ 은 O, S, C=O, 또는 선형, 분지형, 또는 시클릭 알킬렌, 또는 옥시알킬렌, 아틸렌이고,
- [0042]  $R^2$ 는 선형, 분지형, 및 시클릭 알킬 또는 알콕시, 아틸, H, 할로젠, C=O, 또는 공유 결합 연결을 통해 융합된 시클로지방족 고리로서의  $R^1$ 의 일부이고,
- [0043]  $R^3$ 은  $(CH_2)_n$ 이고, n = 0 내지 3이고,
- [0044] X는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이거나, 또는 -W-Y 기를 포함하며, 여기서
- [0045] W는 O, S, 아마이드, 카르보네이트, 우레탄, 우레아, 실록산 또는 그의 조합이고,
- [0046] Y는  $-R^4-C(R^5)=CH_2$ 이며, 여기서  $R^4$ 는 선형 또는 분지형  $C_{2-10}$  알킬렌,  $C_{2-10}$  옥시알킬렌, C=O, 또는 아틸렌 또는 그의 유도체이고,  $R^5$ 는 H 또는  $CH_3$ 임,

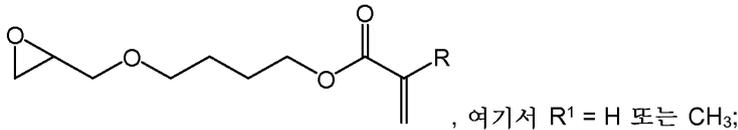
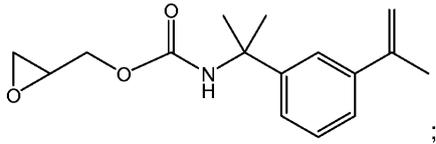
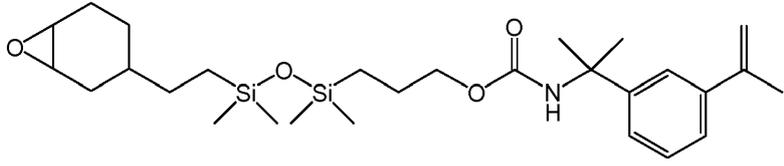
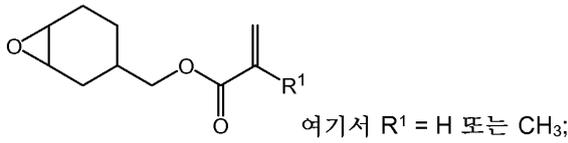
[0047] 바람직한 단량체 (ii)가 하기로부터 선택되는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제:



[0048]



[0049]



- [0050]
- [0051] 또는 그의 혼합물.
- [0052] 6. 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 양이온성 광개시제 (iii)이 술포늄 또는 아이오도늄 염 또는 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0053] 7. 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 경화된 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제가 1 내지 3의 상대 점도를 갖는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0054] 8. 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 접착제를 추가로 포함하는 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0055] 9. 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 경화된 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제가 -50℃ 내지 25℃의 Tg를 갖는 것인 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제.
- [0056] 10. 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 경화된 UV-경화성 감압성 접착제 및 기판을 포함하는 물품으로서, 바람직하게는 테이프, 의료용 테이프, 2개의 이형 라이너 사이의 프리 필름, 접착제 전사 필름, 장식용 또는 보호용 필름, 전사물 또는 라벨인 물품.
- [0057] 11. 제10항에 있어서, 기판이 플라스틱, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에스테르; 유리; 부직물 또는 금속으로 만들어진 것인 물품.
- [0058] 12. 제10항 또는 제11항에 있어서, 경화된 UV-경화성 감압성 접착제가 10 μm 내지 500 μm의 두께를 갖는 층인 물품.
- [0059] 13. 하기 단계를 포함하는, 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 물품을 제조하는 방법:
- [0060] (i) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 UV-경화성 감압성 아크릴 접착제를 기판 상에 적용하는 단계;
- [0061] (ii) UV-경화성 감압성 아크릴 접착제를 UV-경화시키는 단계.
- [0062] 14. 제13항에 있어서, UV 경화 선량이 0.2 내지 20 mJ/μm, 바람직하게는 1.0 내지 10 mJ/μm이고, 바람직하게는 UV 경화가 UV-C 경화이고, 보다 바람직하게는 경화를 위해 사용되는 램프가 중압 수은 램프인 방법.
- [0063] 15. 고정, 접합, 밀봉, 라벨링 또는 약물 전달 수단으로서의 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 경화된 UV-경화성 감압성 접착제의 용도.
- [0064] 본 발명의 접착제를 제조하는데 사용되는 아크릴 중합체를 구성하는 특정한 단량체 (i) 및 (ii)의 선택 및 상대량은 접착제의 목적하는 최종 특성 및 고려되는 최종 용도에 좌우된다. 목적하는 특성을 달성하기 위해 최종

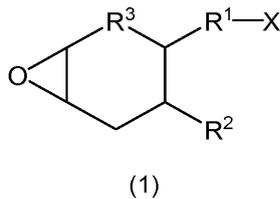
조성물에 어느 단량체 (i) 및 (ii)가 사용될지의 선택 및 그의 상대량은 관련 기술분야의 통상의 기술자의 전문 지식 범위 내에 있다.

[0065] 본 발명의 중합 방법 동안 성분 (i) 및 (ii)의 단량체는 라디칼 중합에 의해 아크릴 중합체로 전환된다. 중합에서, 단량체는 생성되는 중합체가 접착제를 제조하는데 사용될 수 있도록, 특히 생성되는 중합체가 도나타스 사타스(Donatas Satas)의 문헌 [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology] (van Nostrand, N.Y. 1989)에 따른 감압성 접착제 특성을 보유하도록 선택된다.

[0066] 제1 단계의 예시적인 아크릴 단량체 혼합물은 바람직하게는 25°C 미만, 보다 바람직하게는 10°C 미만의 Tg 값 및 약 10,000 내지 약 2,000,000 g/mol, 보다 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000 g/mol, 가장 바람직하게는 100,000 내지 700,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는다. 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 표준을 이용하여 GPC를 통해 측정된다.

[0067] 양이온성 UV-활성화된 가교 반응을 겪으며 접착 필름에 생형 강도를 제공할 수 있는 적합한 단량체 (ii)는 시클로지방족 에폭시드 단량체, 예컨대 3,4-에폭시시클로헥실 (메트)아크릴레이트 (예를 들어 다이셀(Daice1)로부터 M100 및 A400으로서 상업적으로 입수가능함), 디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트 에폭시드 (예를 들어, 펜실베니아주 소재 사토머 캄파니(Sartomer Co.)로부터 CD535로서 상업적으로 입수가능함), 또는 4-비닐-1-시클로헥센-1,2-에폭시드 (다우(Dow)로부터 상업적으로 입수가능함), 옥세탄 단량체 예컨대 (3-에틸-3-옥세타닐) 메틸 아크릴레이트 (예를 들어, 코와 캄파니(Kowa Company)로부터 OXE-10으로서 상업적으로 입수가능함) 및 (3-에틸옥세탄-3-일)메틸 메타크릴레이트 (예를 들어, 코와 캄파니로부터 OXE-30으로서 상업적으로 입수가능함)를 포함한다.

[0068] 추가의 예시적인 단량체 (ii)는 화학식 (1)을 갖는 양이온성 UV-반응성 관능기를 함유하는 비닐 또는 아크릴 화합물을 포함한다:



[0069] 여기서

[0070] 여기서

[0071] R<sup>1</sup>은 -O-, -S-, C=O, 또는 선형, 분지형, 또는 시클릭 알킬렌, 옥시알킬렌, 또는 아릴렌이고,

[0072] R<sup>2</sup>는 선형, 분지형, 또는 시클릭 알킬, 또는 알콕시, 아릴, H, 할로젠, C=O, 또는 공유 결합 연결을 통해 융합된 시클로지방족 고리로서의 R<sup>1</sup>의 일부이고,

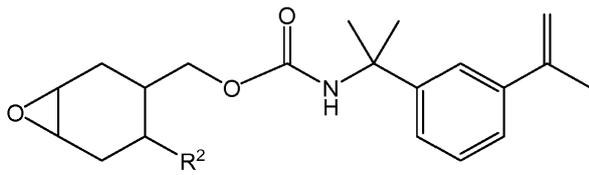
[0073] R<sup>3</sup>은 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>이고, n = 0-3이고,

[0074] X는 아크릴레이트, 메타크릴레이트이거나 또는 -W-Y 기를 포함하며, 여기서

[0075] W는 -O-, -S-, 아미드, 카르보네이트, 우레탄, 우레아, 실록산 또는 그의 조합이고,

[0076] Y는 -R<sup>4</sup>-C(R<sup>5</sup>)=CH<sub>2</sub>이며, 여기서 R<sup>4</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>2-10</sub> 알킬렌 또는 C<sub>2-10</sub> 옥시알킬렌, 아릴렌, 또는 그의 유도체이고, R<sup>5</sup>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이다.

[0077] 단량체 (ii)로서 사용하기에 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1A)에 의해 나타내어진다:

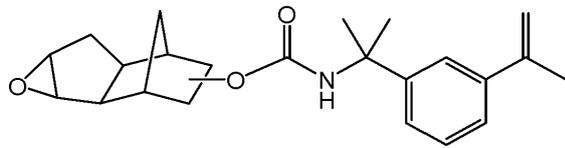


(1A)

[0078]

[0079] 여기서  $R^2 = H$  또는  $CH_3$ 이다.

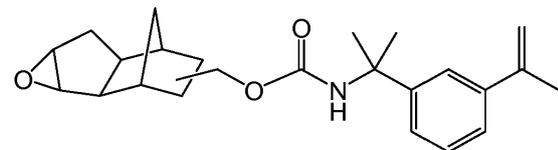
[0080] 단량체 (ii)로서 사용하기에 또 다른 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1B)에 의해 나타내어진다:



(1B)

[0081]

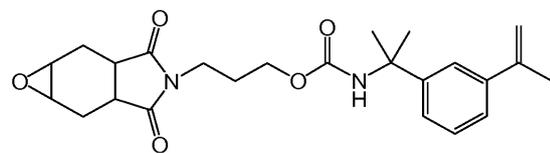
[0082] 단량체 (ii)로서 사용하기에 또 다른 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1C)에 의해 나타내어진다:



(1C)

[0083]

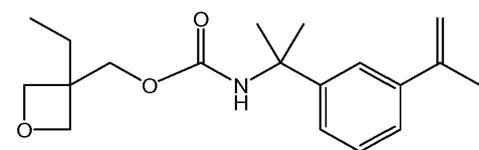
[0084] 단량체 (ii)로서 사용하기에 또 다른 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1D)에 의해 나타내어진다:



(1D)

[0085]

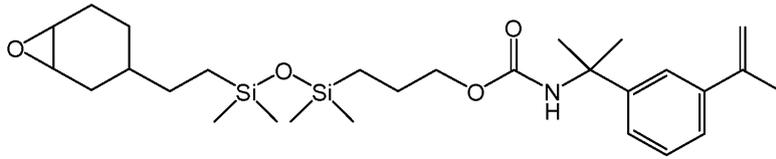
[0086] 단량체 (ii)로서 사용하기에 또 다른 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1E)에 의해 나타내어진다:



(1E)

[0087]

[0088] 단량체 (ii)로서 사용하기에 또 다른 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1F)에 의해 나타내어진다:

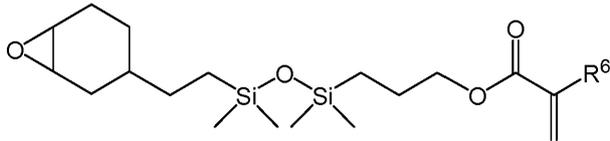


(1F)

[0089]

[0090]

단량체 (ii)로서 사용하기에 또 다른 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1G)에 의해 나타내어진다:



(1G)

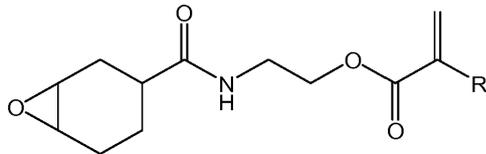
[0091]

[0092]

여기서  $R^6 = H$  또는  $CH_3$ 이다.

[0093]

단량체 (ii)로서 사용하기에 또 다른 바람직한 비닐 또는 아크릴 화합물은 구조 화학식 (1H)에 의해 나타내어진다:



(1H)

[0094]

[0095]

여기서  $R = H$  또는  $CH_3$ 이다.

[0096]

바람직한 실시양태에서 단량체 (ii)의 양은 아크릴 중합체 100g당 약 0.001 내지 약 0.015 당량이다. 바람직하게는, 아크릴 중합체는 핵산디올 디아크릴레이트와 같이 그의 쇠에 2개 이상의 아크릴레이트 말단-기를 갖는 아크릴레이트, 폴리올 또는 OH-관능기를 본질적으로 함유하지 않고, 중합체는 중합 후에 실질적으로 선형으로 남아있다. 보다 바람직한 실시양태에서, 단량체 (ii)의 양은 아크릴 중합체 100g당 약 0.002 내지 약 0.01 당량이다.

[0097]

본 발명은 적어도 1종의 양이온성 광개시제를 필요로 한다. 광개시제의 주요 기능은 광개시제에 UV 방사선이 조사될 때 가교 반응을 개시하는 것이다. UV 경화 선량은 바람직하게는 0.20 내지 20  $mJ/\mu m$ , 보다 바람직하게는 1 내지 10  $mJ/\mu m$ 이며, 여기서  $\mu m$ 는 코팅 층 두께를 나타낸다. UV 경화는 바람직하게는 UV-C 경화를 통해 수행되며, 이는 본 발명에 따르면 UV-C 스펙트럼에서, 즉, 280 nm 미만에서 적어도 2%를 방출하는 UV 램프이다.

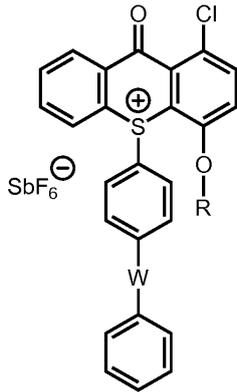
[0098]

가장 빈번하게 사용되는 양이온성 광개시제는 유기 아이오도늄 또는 술포늄 염이다. 양이온성 광개시제의 메카니즘은, 조사 시, 광개시제가 여기 상태를 형성하고, 이어서 분해되어 라디칼 양이온을 유리시키는 것이다. 이러한 라디칼 양이온은 용매 또는 다른 수소 원자 공여자와 반응하며, 가교 반응을 개시하는 활성 종인 프로톤산을 생성한다.

[0099]

양이온성 메카니즘에 의해 중합을 개시하는 것으로 공지된 많은 화합물 중 임의의 것이 본 발명에서의 가교 반응에 사용될 수 있다. 이들은, 예를 들어, 디알릴아이오도늄 염, 트리아릴술포늄 염, 디알킬페닐술포늄 염, 디알킬(히드록시디알킬페닐)술포늄 염 및 페로세늄 염을 포함한다. 이들 염에서의 음이온은 일반적으로 낮은 친핵성 특징을 보유하며,  $SbF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$  또는  $Ga(C_6F_5)_4^-$ 를 포함한다. 상업적으로 입수가능한 예는 시라큐어 UVI-6976 (다우 케미칼)을 포함한다. 특히 유용한 양이온성 개시제는 가용성 및 적색-편이성 술포늄 염 광개시제이며, 이는 UV-가교성 조성물에서 증가된 용해도를 가지고, 효율적인 후막 UV 경화를 촉진하며, 경화 전에 UV 가교성 조성물에서 증가된 열적 안정성을 나타내며, 증가된 경화 속도를 나타내며, 감

소된 암실 경화 시간을 갖는다. 바람직한 양이온성 광개시제는 구조 화학식 (6A) 및 (7A)를 갖는다:

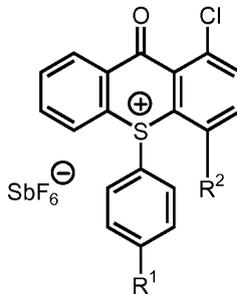


(6A)

[0100]

[0101]

여기서 R은 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>이고, W는 S, SO, SO<sub>2</sub> 또는 CO이다.



(7A)

[0102]

[0103]

여기서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 또는 OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>로부터 선택된다.

[0104]

접착제는 또한 다양한 다른 첨가제, 예컨대 가소제, 점착제, 가소제, 산화방지제 및 충전제를 포함할 수 있으며, 이들은 모두 PSA의 제조에 통상적으로 사용된다. 첨가될 점착제 또는 점착부여 수지로서, 문헌에 기재되어 있는 임의의 공지된 점착부여 수지를 사용하는 것이 가능하다.

[0105]

점착제의 비제한적 예는 피넨 수지, 인덴 수지, 및 그의 불균등화, 수소화, 중합, 및 에스테르화된 유도체 및 염, 지방족 및 방향족 탄화수소 수지, 테르펜 수지, 테르펜-페놀계 수지, C<sub>5</sub> 수지, C<sub>9</sub> 수지 및 다른 탄화수소 수지를 포함한다. 생성되는 점착제의 특성을 목적하는 최종 특성에 따라 조정하기 위해 이들 또는 다른 수지의 임의의 목적하는 조합이 사용될 수 있다.

[0106]

일반적으로, 상응하는 아크릴 중합체와 상용성인 임의의 수지를 사용하는 것이 가능하며; 특히 모든 지방족, 방향족, 알킬방향족 탄화수소 수지, 탄화수소 수지 계열 탄화수소 수지, 수소화된 탄화수소 수지, 관능성 탄화수소 수지, 및 천연 수지가 언급될 수 있다. 도나타스 사타스의 문헌 [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology] (van Nostrand, 1989)에서의 최신 기술의 설명을 분명히 참조할 수 있다.

[0107]

추가 유리한 실시양태에서, 1종 이상의 가소제, 예컨대 저분자량 아크릴 중합체, 프탈레이트, 벤조에이트, 아디페이트 또는 가소제 수지가 아크릴 HMPA에 첨가된다. HMPA는 1종 이상의 첨가제 예컨대 노화 억제제, 산화방지제, 광 안정화제, 킴파운딩제 및/또는 촉진제와 추가로 블렌딩될 수 있다. 점착제는 1종 이상의 충전제 예컨대 섬유, 카본 블랙, 산화아연, 이산화티타늄, 중실 또는 중공 유리 마이크로비드, 다른 물질의 마이크로비드, 실리카, 실리케이트 및 백악과 추가로 혼합될 수 있다.

[0108]

본 발명의 방법에 있어서 후속 가교를 용이하게 하는 화합물을 아크릴 PSA에 첨가하는 것이 추가로 유리할 수 있다. 이러한 목적을 위해 공중합체는 임의로 가교제와 블렌딩될 수 있다. 적합한 가교제의 예는 관능성 아크릴레이트이다. 가교가 방사선 하에 발생하는 본 발명의 방법에 따른 바람직한 물질은, 예를 들어, 이관능성 또는 삼관능성 아크릴레이트, 이관능성 또는 다관능성 우레탄 아크릴레이트, 이관능성 또는 삼관능성 또는 다관능

성 아크릴 에폭시 수지 예컨대 루미크릴 1000 및 1100 (에스트론 케미칼(Estron Chemical))이다. 그러나, 여기서, 숙련된 작업자에게 익숙하며 아크릴 중합체를 가교시킬 수 있는 임의의 추가의 이관능성 또는 다관능성 화합물을 사용하는 것도 또한 가능하다. 임의적인 열적 또는 습식 가교를 위해 블로킹된 이관능성 또는 다관능성 이소시아네이트, (메트)아크릴레이트 또는 다른 관능기를 사용하는 것이 가능하다.

- [0109] 본 발명의 방법을 핫 멜트 PSA의 제조에 특히 유리하게 하는 하나의 추가의 전개는 모든 첨가제가 용융된 무용매 아크릴 중합체에 블렌딩되거나 또는 보다 효율적으로 중합 반응이 끝날 때 공중합체의 용액에 첨가되는 것이다. 용매를 제거하면, 혼합물이 농축되어 핫 멜트 PSA를 제공한다.
- [0110] 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 공지된 바와 같이, 아크릴 중합체의 제조는 널리 공지된 중합 기술, 예컨대 자유 라디칼 기술을 사용하여 용액, 유화 또는 괴상 중합 절차에 의해 수행될 수 있다. 공중합체는 이어서 용매의 제거, 라텍스의 응고 또는 순수 중합체의 용융-가공에 의해 핫 멜트 접착제로 형성될 수 있다.
- [0111] 중합은 1종 이상의 유기 용매의 존재 하에 및/또는 물의 존재 하에 수행될 수 있다. 적합한 유기 용매 또는 용매의 혼합물은 알칸, 예컨대 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄 및 시클로헥산; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 크실렌; 에스테르, 예컨대 에틸, 프로필, 부틸 및 헵틸 아세테이트; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 클로로벤젠; 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소-프로판올, 에틸렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르; 에테르, 예컨대 디에틸 에테르 및 디부틸 에테르; 또는 그의 혼합물이다.
- [0112] 방법의 바람직한 실시양태에서, 제1 단계는 유기 용매, 바람직하게는 에틸 아세테이트 중에서 진행되며, 라디칼 개시제, 바람직하게는 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN)에 의해 열적으로 개시된다.
- [0113] 제조된 HMPSA는 일반적으로 10,000 내지 2,000,000 g/mol, 보다 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000 g/mol, 가장 바람직하게는 100,000 내지 700,000 g/mol의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가질 것이다. Mw는 폴리스티렌 표준을 이용하는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 또는 매트릭스-보조 레이저 탈착/이온화 질량 분광측정법 (MALDI-MS)에 의해 결정된다.
- [0114] 접착제는 용매계 접착제로서 제형화되며, 필름 또는 종이를 중합체 용액 또는 현탁액으로 코팅하고, 후속적으로 건조에 의해 용매를 제거함으로써 사용될 수 있다.
- [0115] HMPSA로서 사용되기 위해, 아크릴 중합체는 용매를 본질적으로 함유하지 않아야 한다. 이러한 목적을 위해 상기 기재된 바와 같이 제조된 공중합체는 2 중량% 미만, 바람직하게는 0.2 중량% 미만의 용매 함량으로 농축된다. 이러한 방법은 바람직하게는 숙련된 작업자에게 공지된, 반응 탱크, 또는 진공 혼합기, 농축 압출기, 예컨대 벤트 압출기, 링 압출기, 단축-스크류 압출기 또는 이축-스크류 압출기에서 실시된다.
- [0116] HMPSA의 적용은 임의의 통상적인 수단, 예컨대 롤러, 슬롯 오리피스, 분무 또는 압출 코팅을 사용하여 달성될 수 있다. 기관의 비제한적 예는 필름, 테이프, 시트, 패널, 발포체 등이며; 종이, 직물, 플라스틱 (폴리에스테르, PE, PP, BOPP 및 PVC), 부직물, 금속, 호일, 유리, 천연 고무, 합성 고무, 목재 또는 합판과 같은 물질로 만들어질 수 있다. 코팅된 기관이 자가-권취형 물의 형태로 사용될 것이라면, 기관의 배면은 통상적으로 이형 코팅으로 코팅되어 접착제가 기관의 반대쪽에 부착되는 것을 방지한다. 기관이 양쪽에서 접착제로 코팅되고 롤링될 것이라면, 벗겨낼 수 있는 종이 또는 다른 보호 수단이 한쪽의 접착제 위에 겹쳐져 그 접착제가 다른 쪽의 접착제에 부착되는 것을 방지한다. 일부 용도에서, 제2 기관은 접착제에 직접적으로 적용될 수 있다.
- [0117] 대부분의 감압성 접착제 용도에서, 핫 멜트 접착제는 가교 전에 백킹 또는 기관에 적용된다. 접착제는 바람직하게는 가열되어 기관 상에 코팅가능한 유체가 될 수 있는 조성물을 제공하도록 제형화된다. 통상적으로 사용되는 산업용 코팅 온도는 80 내지 180°C의 범위이다. 전형적으로, 본 발명의 핫 멜트 PSA는 이러한 적용 온도, 바람직하게는 150°C에서 바람직하게는 1000 내지 500,000 mPa.s, 보다 바람직하게는 5000 내지 100,000 mPa.s의 용융 점도를 갖는다. 점도 측정은 규정된 온도에서 브룩필드 DV-1 점도계를 사용하여 수행될 수 있다. 10 g의 샘플을 4 rpm의 속도 설정으로 27번 스핀들과 함께 사용하였다.
- [0118] 바람직한 실시양태에서 HMPSA는 1 내지 3, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5의 상대 점도를 갖는다. 상대 점도는 ASTM D 2857-95(2007)에 따라 결정될 수 있다.
- [0119] 감압성 접착 필름은 핫 멜트를 이형 라이너, 예컨대 실리콘 코팅된 종이 또는 플라스틱 필름에 적용함으로써 형성될 수 있고, 이어서 조사 후에 접착제는 이형 라이너로부터 벗겨지고 필름으로서 사용될 수 있다. 대안적으로, 접착제는 이형 라이너 상에 코팅되고, 적층되고, 기관으로 전사될 수 있다.
- [0120] 본 발명의 핫 멜트 PSA는 200 내지 500 nm 범위의 UV 광 조사에 의해 공기 중에서 가교될 수 있다. 조사는 접

착제 조성물이 여전히 용융물 형태인 동안에 즉각적으로 또는 이들이 실온으로 냉각된 후에 수행될 수 있다.

- [0121] 접착제 조성물은 낮은 응집력의 조성물을 보다 높은 계수의 점탄성 접착제로 변형시키기에 충분한 시간 기간 동안 조사된다. 정확한 노출 길이는 방사선의 성질 및 강도, 양이온성 광개시제의 양, 중합체 조성, 접착제 제형, 접착 필름의 두께, 환경 요인 및 방사선원과 접착 필름 사이의 거리에 좌우된다. 조사량 또는 노출 길이는 벨트 속도에 의해 편리하게 제어된다. 그의 열적 부하를 감소시키기 위해, 램프 출력을 벨트 속도에 대해 적합화하거나 또는 부분적으로 벨트를 가리는 것이 적절할 수 있다.
- [0122] 임의의 선원으로부터의 화학선이 접착제에 사용될 수 있으며, 단 선원은 유효량의 UV 방사선을 제공한다. 적합한 방사선원은 탄소 아크, 수은-증기 아크, 특수한 자외선 방출 인광체를 갖는 형광 램프, 전자 섬광 램프 등, 특정한 파장의 레이저, UV LED 또는 그의 조합이다. 바람직한 램프는 퓨전 시스템즈(Fusion Systems)로부터의 무전극 마이크로웨이브 발전형 램프, 또는 예를 들어 80 내지 240 W/cm의 출력을 갖는 상업적으로 통상적인 고압 또는 중압 수은 램프이다. 120 내지 240 W/cm의 출력을 갖는 중압 수은 램프가 바람직하다. 본 발명의 접착제 조성물은 일반적으로 자외선 범위의 파장에 대해 그의 최대 감응성을 나타낸다.
- [0123] 추가로, 본 발명에 따른 기재된 아크릴 핫 멜트 PSA는 전자 빔으로 가교될 수 있다. 이러한 유형의 가교는 또한 UV 가교에 대해 추가적으로 실시될 수 있다.
- [0124] 본 발명의 접착제는 하나의 기판을 제2 기판에 접합시키는데 사용될 수 있다. 기판은 플라스틱, 유리 또는 플라스틱-코팅된 유리, 목재, 금속 등을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 접착제는 함께 접합될 기판이 부착되도록 하기에 충분한 양으로, 코팅 또는 분무를 포함한 다양한 방법에 의해 적용될 수 있다. 접착제 코팅된 기판은 접합 전에 또는 접합 후에 조사될 수 있다. 경화는 조사 즉시 시작되지만, 수일 동안 완료되지 않을 수 있기 때문에, 조사 직후부터 접합이 실시되도록 하는 겔화 전까지 시간이 있다.
- [0125] 본 발명의 감압성 접착제는 유리하게는 산업용 테이프 및 전사 필름을 포함하나 이에 제한되지는 않는 접착제 물품의 제조에 사용될 수 있다. 단면 및 양면 테이프, 뿐만 아니라 지지된 및 지지되지 않은 프리 필름이 본 발명에 의해 포괄된다. 한 실시양태에서, 접착제 물품은 제1 및 제2의 주 표면을 갖는 백킹의 적어도 하나의 주 표면 상에 코팅된 접착제를 포함한다. 유용한 백킹 기판은 발포체, 금속, 종이, 직물 및 다양한 중합체 예컨대 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 접착제는 백킹의 한쪽 또는 양쪽 표면 상에 존재할 수 있다. 접착제가 백킹의 양쪽 표면 상에 코팅되는 경우에, 접착제 코팅은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0126] 실시예 섹션
- [0127] 접착제 코팅의 제조
- [0128] 2개의 가열가능한 롤을 갖는 랩 코터를 사용하여 접착제를 적용하였다. 접착제를 150°C로 가열하고, 2 mil (51 μm) 두께의 실리콘-코팅된 PET 이형 라이너 상에 코팅하였다. 라이너 상의 접착제에 H-벌브 (퓨전 시스템즈) 아래서 UV-C 257 mJ/cm<sup>2</sup>의 조사량을 분당 15 미터의 라인 속도로 조사하였다. 이어서 필름을 적층시키고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판 (마일라(Mylar)®, 듀폰(DuPont))으로 전사하고, 23°C 및 50% 상대 습도에서 컨디셔닝하였다. 달리 지지되지 않는 한, 접착 필름 두께는 3.5 mil (89 μm)이었다.
- [0129] UV 경화
- [0130] 접착 필름을 중압 수은 아크 램프를 사용하여 경화시켰다 (IST UV 경화 실험실 유닛 사용). EIT 파워 팩을 사용하여 UV C 선량을 측정하고 기록하였다. UV-C는 200 내지 280 nm의 영역에 있다.
- [0131] 측정 방법:
- [0132] AFERA 4001 (DIN EN ISO 11339:2010-06에 따른 접착력 (박리) 측정)
- [0133] AFERA 4012 (ASTM D3654 / D3654M - 06(2011), D 6364 또는 PSTC-107에 따른 응집력 (전단) 측정)
- [0134] 박리 접착력
- [0135] 접착제를 쉘솔탄츠(Chemsultants)® 핫 멜트 라미네이터 코터를 사용하여 실리콘 라이너 상에 소정의 범위의 코팅 중량 (20 내지 100 g/m<sup>2</sup>)으로 필름으로 캐스팅한 다음, 경화시켰다 (상기 나타낸 바와 같음). 경화된 프리 필름을 50 μm PET 백킹 필름으로 전사하였다.
- [0136] 박리 접착력은 하기와 같이 적합화된 FINAT 시험 방법 no. 1에 따라 명시된 각도 및 속도로 감압성 테이프를 표

준 스테인레스 스틸 패널로부터 제거하는데 요구되는 힘으로서 측정되었다. 이 값을 측정하는데 사용된 장비는 표준 FINAT 2kg 고무-피복 롤러 및 표준 인스트론(Instron)® 인장 시험 기계를 포함하였다.

- [0137] 스테인레스 스틸 패널 (로홀 게엠베하(Rocholl GmbH)로부터의 AFERA 스틸)을 표준 FINAT 방법에 따라 세정하였다. 스테인레스 스틸 패널을 사용하기 전에, 이를 수돗물 아래서 400-그릿 망수 습윤 및 건조 샌딩 페이퍼로 시험 패널의 길이를 따라, 물이 스틸 플레이트 위를 매끄럽게 흐를 때까지 연마하였다. 그 후에 이를 물로 헹구고 건조시키고, 에틸 아세테이트로 세정하고, 23°C 및 50% 상대 습도 (RH)에서 유지되도록 제어된 기후실에서 적어도 1시간 동안 컨디셔닝하였다.
- [0138] 시험하려는 코팅을 23°C + 2°C 및 50% + 5% RH에서 24시간 동안 컨디셔닝하였다. 시험 스트립을 25 mm X 175 mm로 절단하였다.
- [0139] 백킹 종이를 각각의 스트립으로부터 제거하고, 접착제 쪽을 아래로 하여 깨끗한 시험 플레이트 상에 가벼운 손가락 압력을 사용하여 위치시킨 다음, 표준 2kg FINAT 시험 롤러를 초당 대략 10mm의 속도로 각각의 방향으로 2회 롤링하였다. 2분마다 1개의 속도로 스트립을 시험 플레이트에 적용한 후에, 제1 시험편이 20분 또는 24시간의 경과 시간 (체류)을 가질 때까지 스트립을 방치하였다.
- [0140] 인장 시험기는 300 mm/분의 크로스헤드 속도를 갖도록 설정하였다. 테이프의 자유단을 180°의 각도로 반대로 접어, 기계의 상부 조오에 클램핑하였다. 패널의 단부를 하부 조오에 클램핑하였다. 이어서 시험 스트립을 패널로부터 박리시키고, 박리력을 뉴턴/테이프의 25 mm 폭으로 기록하였다.
- [0141] 접착 모드 파괴에 대해 얻어진 결과를 접착 파괴 (시험편이 어떠한 잔류물도 남기지 않으면서 시험 플레이트로부터 분리되었음) 또는 응집 파괴 (접착 필름이 응집력있게 떨어지며 시험편 및 시험 플레이트 상에 잔류물이 남아있음)로 분류하였다.
- [0142] 루프 점착력 FTM 9 (유리에 대해 25°C) 루프 점착력을 하기와 같이 적합화된 시험 방법 B, PSTC-16에 따라 측정하였다. 루프 점착력 시험기를 측정에 사용하였다. 아크릴 중합체의 모든 시험 샘플에 상기 기재된 절차에 따라 UV-조사하였다. 접착제를 50 µm PET 필름 백킹 상에 코팅하였고, 시험 스트립의 크기는 125 mm x 24 mm였다.
- [0143] 전단 접착 파괴 온도 (SAFT)를 ASTM D4498 - 07(2015)에 따라 측정하였다. 치수가 25 mm x 100 mm인, 3개의 샘플을 각각의 경화된 샘플로부터 기계 코팅 방향으로 절단하였다. SAFT 패널 (경면 스틸)을 에틸 아세테이트로 세정하였다. 평방 25 x 25mm의 접착제가 시험 패널과 접촉하도록 홈선까지 중첩시켜 샘플을 스틸 패널에 부착하였다. 패널과 시험 샘플 사이에 잘 접촉하도록 보장하기 위해 시험 면적을 일차날 목재 어플리케이터를 사용하여 문질렀다. 샘플을 실온의 시험 오븐에 위치시켰다. 가열 프로그램을 시작하고, 온도가 40°C에 도달하면 1kg 전단 하중을 적용하였다. 오븐 온도를 0.5°C/분으로 200°C까지 증가시키고, 파괴 온도 (SAFT)를 기록하였다.
- [0144] 롤링 볼을 ASTM D3121 - 94(1999)에 따라 측정하였다.
- [0145] 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백한 바와 같이, 본 발명의 많은 변형 및 변경이 그의 취지 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다. 본원에 기재된 구체적 실시양태는 단지 예로서 제공되며, 본 발명은 단지 첨부된 청구범위와, 이러한 청구범위에 의해 부여되는 등가물의 전체 범주의 측면에서 제한되어야 한다.
- [0146] 실시예 1 (비교예): 2-에틸헥실아크릴레이트를 함유하는 아크릴 중합체를 사용한 표준 실시예.
- [0147] UV 경화성 중합체의 제조:
- [0148] 1 L 용량의 4구 둥근-바닥 중합 플라스크에 온도 제어 장치와 연결된 온도계, 응축기, 오버헤드 기계적 교반기, 2개의 첨가 깔때기 및 질소 유입구/유출구를 장착하였다. 설정장치에 15분 동안 질소 기체를 퍼징하였다. 하기 단량체의 혼합물을 제조하였다: 2-에틸헥실아크릴레이트 (2-EHA, 99.8 g), 메틸 아크릴레이트 (MA, 96.2 g), 1-아크릴로메틸-3,4-시클로헥센 에폭시드 (M100, 1.0 g). 깔때기 중 하나에 160 g의 단량체 혼합물을 충전하였다. 또 다른 깔때기에 개시제 2,2'-아조비스-(2-메틸 프로피오니트릴) (AIBN, 0.5 g) 및 에틸 아세테이트 (60 mL)를 충전하였다. 중합 플라스크에 나머지 단량체 혼합물 (40 g), 개시제 AIBN (0.27 g) 및 에틸 아세테이트 (100 mL)를 충전하였다. 혼합물을 격렬하게 환류 (76 내지 80°C) 가열하고, 15분 동안 유지하였다. 이어서, 깔때기 내의 단량체 혼합물을 일정한 속도로 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 동시에, 깔때기 내의 개시제 용액을 일정한 속도로 3시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 개시제 용액의 첨가가 완료되면, 혼합물을 추가로 2시간 동안 환류 교반하였다. 짧은 반감기 개시제 (0.75 g) 및 에틸 아세테이트 (25 mL)를 개시제 깔때기

에 충전한 다음, 1시간에 걸쳐 중합 플라스크에 첨가하여 잔류 단량체를 감소시켰다. 중합 용액을 60℃로 냉각시키고, 양이온성 광개시제 움니켓 320 (1.0 g, 프로필렌 카르보네이트 중 50%)을 첨가하고 15분 동안 완전히 혼합하였다. 에틸 아세테이트를 진공 하 55-60℃에서 제거한 후에, 아크릴 중합체 (I)를 수득하였으며, 이는 GPC에 의해 결정된 Mw가 대략 97,000이었다. 중합체의 점도 (브룩필드)는 135℃에서 약 40,000 mPas였다.

[0149] 하기 표 1로부터 판독할 수 있는 바와 같이, 양쪽에서의 성능이 Afera 4012 시험에서는 10 및 5, 롤링 볼 시험에서는 23 대 52로 상당히 상이하였다.

[0150] 또한 상이한 경화 조건 하에서도 양쪽 사이의 성능 차이가 실질적이며, 이는 UV 선량을 적합화하는 것으로는 문제를 해결할 수 없다는 것을 입증하였다.

[0151] 표 1: 2-에틸헥실 아크릴레이트를 함유하는 접착부여된 UV 경화 접착제의 성능 측정

코팅 방법	단위	직접적	직접적	전사	전사
코팅 중량 : 65 g/m <sup>2</sup>					
적용된 선량 (mJ UV-C /cm <sup>2</sup> )		25	40	25	40
측정된 쪽		코팅 조건 1 : 광을 비춘 쪽	코팅 조건 2 : 광을 비춘 쪽	코팅 조건 1 : 광을 비추지 않은 쪽	코팅 조건 2 : 광을 비추지 않은 쪽
AFERA 4001, 스틸에 대해 10분 후	N/인치	10.7 AF	12.5 AF	11.1 AF	11.7 AF
AFERA 4001, 스틸에 대해 24시간 후	N/인치	12.6 AF	13.6 AF	15.3 AF	14.8 AF
AFERA 4001, HDPE에 대해 24시간 후	N/인치	5.2 AF	6.4 AF	6.7 AF	6.9 AF
루프 접착력 FTM 9 (RT) 유리	N/인치	11.4 AF	12.8 AF	11.2 AF	11.7 AF
AFERA 4012, 70℃ 스틸	N	10	10	5	5
SAFT	°C	> 180	> 180	> 180	> 180
롤링 볼	cm	23	22	52	35

[0152] 실시예 2: 아크릴 중합체에 단지 부틸 및 메틸 아크릴레이트를 사용한 실시예.

[0154] UV 경화성 중합체의 제조: 실시예 1에서 제조된 중합체와 동일하지만, 2-에틸헥실 아크릴레이트를 부틸 아크릴레이트로 대체하였다는 차이가 있다. 이 중합체의 성능은 하기 표 2에서 알 수 있다. 2가지의 상이한 경화 조건에서의 롤링 볼 값이 가장 중요하다: 20 mJ UV-C: 양쪽에서 20 및 21 cm. 보다 높은 경화 선량: 26 및 28 cm; 이들은 유의한 차이가 아니다.

[0155] 표 2: 단지 부틸 및 메틸 아크릴레이트를 사용한 점착부여된 중합체의 성능 측정

코팅 방법	단위	직접적	직접적	전사	전사
코팅 중량 : 65 g/m <sup>2</sup>		65 gsm	65 gsm	65 gsm	65 gsm
적용된 선량 (mJ UV-C /cm <sup>2</sup> )		20 mJ/cm <sup>2</sup>	40mJ/cm <sup>2</sup>	20 mJ/cm <sup>2</sup>	40mJ/cm <sup>2</sup>
측정된 쪽		코팅 조건 1 : 광을 비춘 쪽	코팅 조건 2 : 광을 비춘 쪽	코팅 조건 1 : 광을 비추지 않은 쪽	코팅 조건 2 : 광을 비추지 않은 쪽
AFERA 4001, 스틸에 대해 10분 후	N/인치	9.6 AF	9.6 AF	11.5 AF/CF	11.5 AF/CF
AFERA 4001, 스틸에 대해 24시간 후	N/인치	13.4 AF	12.6 AF	15.2 CF	15.1 CF/AF
AFERA 4001, HDPE에 대해 24시간 후	N/인치	6.6 AF	6.3 AF	7.3 AF	7.3 AF
루프 점착력 FTM 9 (RT) 유리	N/인치	11.1 AF	11.6 AF	12.7 AF	13.3 AF
AFERA 4012, 23°C 스틸	N	20	20	20	20
SAFT	°C	> 180	> 180	> 180	> 180
롤링 볼	cm	20	26	21	28

[0156]