

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09J 4/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월29일 10-0629832 2006년09월22일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7014030	(65) 공개번호	10-2001-0052744
(22) 출원일자	2000년12월11일	(43) 공개일자	2001년06월25일
번역문 제출일자	2000년12월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/012260	(87) 국제공개번호	WO 1999/64528
국제출원일자	1998년06월12일	국제공개일자	1999년12월16일

(81) 지정국      국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 가나, 감비아, 짐바브웨, 시에라리온, 기니 비사우,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

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

(72) 발명자      모렌, 딘, 엠.  
미국55109미네소타주노오쓰세인트폴에이턴쓰애비뉴이스트2547

(74) 대리인      장수길  
김영

심사관 : 홍상표

(54) 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키기에 유용한 저취중합성 조성물

## 요약

저취 중합성 조성물은 평균 단량체 불소 친화도가 3.25 이상이고, 평균 비점이 약 160℃ 이상이고, 약 -20℃ 이상의 평균 유리 전이 온도를 갖는 중합체로 중합가능한 단량체 블렌드를 포함한다. 중합성 조성물은 호기성 개시제를 추가로 포함하는 키트에서 유용하다. 또한, 접착 조성물, 중합된 조성물, 피복된 기재, 및 중합성 조성물이 특히 유용한 접착 방법이 개시된다.

## 색인어

저취 중합성 조성물, 접착, 낮은 표면 에너지, 기재, 단량체 불소 친화도, 비점, 유리 전이 온도, 호기성 개시제, 키트

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 일반적으로 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키기에 유용한 중합성 조성물에 관한 것이다. 또한 중합성 조성물 및 그로부터 제조된 접착 조성물, 중합성 조성물을 포함하는 키트, 그로부터 제조된 피복 기재, 그로부터 제조된 접착 제품 및 이러한 접착 제품의 제조 방법이 개시된다. 특히, 중합성 조성물은 특정 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 블렌드를 포함한다.

### 배경기술

폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌(예컨대, 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이 아이 듀폰 드 네무아 (E. I. DuPont de Nemours)로부터 상표명 TEFLON으로 입수할 수 있음)과 같은 낮은 표면 에너지의 플라스틱 기재를 접착제에 의해 접착시키기 위한 효율적이고 효과적인 수단이 오랫동안 연구되어 왔다. 이들 물질을 접착제에 의해 접착시키는 것의 어려움은 널리 알려져 있다(예를 들어, 문헌 [Progress in Rubber and Plastic Technology, vol. 1, p. 1(1985)]에 있는 브루즈(D. M. Brewis)의 "Adhesion Problems at Polymer Surfaces"를 참조함).

통상의 접착 접근법은 종종 화염 처리, 코로나 방전, 플라즈마 처리, 오존 또는 산화성 산에 의한 산화 및 스퍼터 에칭과 같은 복잡하고 값비싼 기재 표면 제조 기법을 사용한다. 또 다르게는, 기재 표면은 높은 표면 에너지의 물질로 피복함으로써 하도될 수 있다. 그러나, 하도제의 적당한 접착을 이루기 위해서는, 먼저 전술한 표면 제조 기법을 사용하는 것이 필요할 수 있다. 이러한 모든 기법은 문헌 [Treatise on Adhesion and Adhesives(J. D. Minford, editor, Marcel Dekker, 1991, New York, vol. 7, pp. 333-435)]에 보고된 바와 같이 널리 알려져 있다. 공지의 접근법은 자주 특정 기재와 함께 사용하는데 맞춰진다. 결과로서, 이들은 일반적으로 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키기에는 유용하지 않다.

게다가, 현재 알려져 있는 접근법의 복잡성 및 비용으로 인해 이들은 소매 소비자(예컨대, 집수리, 자작 계획 등) 또는 소규모 공사에 의한 사용에 특히 적합하지 않다. 하나의 성가신 문제는 표면 에너지가 낮은 물질로 이루어진 많은 저렴한 일상 가정 제품의 수리이다. 이러한 가정 제품의 예는 쓰레기통, 세탁물 바구니, 장난감 등이다.

따라서, 광범위한 기재, 특히 낮은 표면 에너지의 물질(예: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌)을 복잡한 표면 제조, 하도 등이 필요없이 쉽게 접착시킬 수 있는 간단하고 사용하기 쉬운 접착제에 대한 필요가 상당히 오랫동안 있어 왔다.

표면 에너지가 낮은 기재를 접착시킬 수 있는 접착제가 특히 유리하지만, 이러한 접착제의 상업적인 유용성은 그의 성분들이 편리한 혼합비로 혼합될 수 있으면 증진될 수 있을 것이다. 이로써 상이한 성분들을 힘들게 손으로 칭량하고 혼합할 필요없이 통상의 접착제 분배기를 사용하여 접착제를 쉽게 도포할 수 있을 것이다. 그러나, 편리한 혼합비가 상당히 감소된 저장 안정성 또는 성능을 희생시켜서는 안된다. 그러므로, 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시킬 수 있는 접착제 뿐만 아니라, 편리한 혼합비로 쉽게 배합될 수 있는 접착제도 필요하다.

이러한 접착제는 다른 성질을 갖는 것이 바람직할 수도 있다. 예를 들어, 중합성 아크릴 접착제는 종종 강하고 불쾌한 냄새와 관련된다. 냄새는 성능에 영향을 주지는 않지만, 일부 사람들이 이러한 접착제를 사용하는 것을 단념시키고, 다른 대안을

선택하게끔 할 수 있다. 이외에, 특정 상황에 있어서, 자극-가능성(예컨대, 피부 및 호흡 자극)이 줄어든 접착제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 저분자량(즉, 140 이하의 분자량)의 아크릴레이트 단량체는 사용자에게 자극을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다.

에틸렌계 불포화 단량체의 중합은 널리 알려져 있다. 예를 들어, 리터(Ritter)(미국 특허 제4,385,153호)는 (1) 분자량이 63 내지 10,000인 중합성 올레핀계 불포화 화합물; (2) 산소의 존재하에 그의 중합을 개시할 수 있는 1종 이상의 유기불소 화합물; 및 (3) 음이온 중합을 저해 및(또는) 안정화할 수 있는 1종 이상의 화합물을 함유하는 호기-경화성 접착제의 1성분 혼합물을 개시하였다. 이 접착제는 금속, 나무, 유리, 세라믹 물질 및 플라스틱을 접착시키는데 뿐만 아니라 치과 및 외과에서 유용하다.

아크릴 접착제 조성물을 제조하는데 유용한 2부분 개시제 시스템도 또한 알려져 있다. 예를 들어, 스코울치(Skoultschi)의 문헌(미국 특허 제5,286,821호)을 참조한다. 스코울치는 아크릴 접착제 조성물을 제조하기에 유용한 2부분 개시제 시스템을 개시하였다. 이 시스템은 안정한 유기불소 아민 착체 및 알데히드 불안정제를 포함한다. 접착제 조성물은 보고에 의하면 스피커 자석, 금속-금속 접착(자동차), 유리-금속 접착, 유리-유리 접착, 회로판 구성요소 접착, 금속, 유리, 나무에 대해 선택된 플라스틱 및 전기 모터 자석과 같은 건축 및 반건축 용도에 특히 유용하다. 접착될 수 있는 플라스틱을 추가로 기술하지 않는다. 스코울치 등의 문헌(미국 특허 제5,106,928호 및 미국 특허 제5,310,835호)을 참조한다.

표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키기에 유용한 중합성 조성물은, 예를 들어 자로프(Zharov) 등의 문헌(미국 특허 제5,539,070호)에 최근 보고되었다. 자로프 등은 유기보란 아민 착체를 기본으로 하는 중합 시스템으로 이루어진 중합성 아크릴 단량체 조성물을 일반적으로 개시하였다. 특히 바람직한 단량체는 알킬 아크릴레이트(예컨대, 부틸 아크릴레이트)와 알킬 메타크릴레이트(예컨대, 메틸 메타크릴레이트)의 블렌드인 것으로 기술되었다.

포시우스(Pocius)(미국 특허 제5,686,544호)는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 낮은 표면 에너지의 중합체에 대해 뛰어나게 우수한 접착성을 갖는 폴리우레탄/폴리우레아 아크릴 접착제를 형성할 수 있는 유기보란 폴리아민 착체 개시제 시스템 및 중합성 조성물을 개시하였다. 아크릴 단량체는 일반적으로 반응에 유용한 것으로 개시되어 있다. 그러나, 가장 바람직한 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 메톡시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트 및 이들의 블렌드와 같은 저분자량의 메타크릴레이트 에스테르를 포함하는 것으로 기술되어 있다. 또한, 바람직한 단량체는 더 작은 분자량의 알킬 메타크릴레이트 에스테르(예컨대, 메틸메타크릴레이트)와 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 아크릴레이트(예컨대, 부틸아크릴레이트)의 블렌드이다. 유사한 시스템은 포시우스의 문헌(미국 특허 제5,616,796호 및 미국 특허 제5,621,143호)에 개시되어 있다. 전술한 중합성 조성물이 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키기에 유용할 수 있지만, 하나의 단점은 예시된 조성물의 비교적 강한 냄새이다.

표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키는데 사용할 수 있는 조성물로 중합가능한 신규 조성물을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 가장 바람직하게는, 통상의 조성물에 비하여 비교적 적은 냄새를 갖는 조성물을 제공하는 것이 바람직할 수 있다.

#### 발명의 요약

호기성 개시제와 함께 사용하기 위한 중합성 조성물은 제1 에틸렌계 불포화 단량체 및 제2 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 블렌드를 포함하며, 단량체 블렌드는 평균 비점이 약 160°C 이상이고, 평균 단량체 불소 친화도가 3.25 이상이며, 단량체 블렌드는 유리 전이 온도가 약 -20°C 이상인 중합체로 중합가능하다. 이러한 조성물은 유리하게는 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키는 경우에 사용되는 앞서 예시한 단량체 블렌드보다 적은 냄새를 갖는다. 조성물의 냄새를 더 줄이기 위하여, 바람직하게는 단량체 블렌드의 평균 비점은 약 190°C 이상, 더 바람직하게는 약 210°C 이상이다. 이는 사용자에게 더 마음에 드는 접착제를 가능하게 한다. 사용자의 친숙함을 더 증진시키기 위하여, 에틸렌계 불포화 단량체중 하나 이상, 더 바람직하게 둘다는 (메트)아크릴레이트 단량체가 사용되는 경우 메타크릴레이트 단량체인 것이 바람직하다.

이러한 조성물은 전형적으로 낮은 표면 에너지의 기재에, 바람직하게는 둘 이상의 상이한 낮은 표면 에너지의 기재에, 더 바람직하게는 셋 이상의 상이한 낮은 표면 에너지의 기재에 대해 적절한 접착이 가능하게 한다. 전형적인 낮은 표면 에너지의 기재로는 폴리프로필렌(PP), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이 있다. 가장 바람직하게, 이들로부터 제조된 특정 접착제는 약 300psi(4.14MPa) 이상의 오버랩 전단 결합 강도(overlap shear bond strength)로 PTFE와, 약 700psi(4.83MPa) 이상의 오버랩 전단 결합 강도로 HDPE와, 약 800psi(5.52MPa) 이상의 오버랩 전단 결합 강도로 PP와 적절히 접착할 수 있다.

이러한 접착 성능을 증진시키기 위하여, 단량체 블렌드의 평균 단량체 불소 친화도가 약 3.50 이상인 것이 바람직하다. 또한, 단량체 블렌드가 약 20℃ 내지 약 80℃의 유리 전이 온도를 갖는 중합체로 중합될 수 있는 것이 바람직하다.

특정한 바람직한 단량체 성분에 대하여, 단량체 블렌드는 단량체 블렌드의 전체 중량을 기준으로 하여 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트인 제1 단량체 10 내지 75중량%; 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체인 제2 단량체 25 내지 70중량%; 및 이소부틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체인 제3 단량체 0 내지 65중량%를 포함한다.

더욱 더 바람직한 단량체 성분에 대하여, 제2 단량체는 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이고, 제3 단량체는 n-헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이다. 가장 바람직하게는, 제2 단량체는 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이고, 제3 단량체는 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이다.

중합성 조성물은 중합성 조성물 및 중합성 조성물을 중합하기 위한 개시제 성분을 포함하는 키트에서 유용하며, 개시제 성분은 호기성 개시제를 포함한다. 호기성 개시제(예컨대, 유기보란 개시제)는 착화되지 않거나 착화될 수 있다. 이러한 키트는 낮은 표면 에너지의 기재를 접착시키기에 유용하다. 적용의 용이함을 위하여, 키트는 또한 대부분 분배기를 포함할 수 있다.

키트의 부분들이 서로 혼합되면, 접착 조성물이 얻어진다. 조성물은 기재, 특히 표면 에너지가 낮은 기재에 적어도 부분적으로 피복될 수 있다.

중합되면, 중합된 조성물이 얻어진다. 중합된 조성물은, 예를 들어 기재에 적어도 부분적으로 피복될 수 있거나 또는 제1 및 제2 기재를 함께 접착하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키는 방법은 전술한 키트를 제공하는 단계, 표면 에너지가 낮은 기재를 제공하는 단계, 중합성 조성물과 개시제 성분을 혼합하여 접착 조성물을 형성하는 단계, 낮은 표면 에너지의 기재의 적어도 일부를 접착 조성물로 피복하는 단계, 및 피복된 낮은 표면 에너지의 기재를 제2 기재에 접착시키는 단계를 포함한다. 유리하게는, 이러한 방법에서 개시제 성분은 접착 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 정도의 불소를 제공하는 양으로 혼합될 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

일반적으로, 본 발명은 2종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 블렌드를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다. 바람직하게는, 2종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합은 호기적으로 개시된다.

"호기성 개시제"는 공기 또는 산소의 존재하에 작용한다. 따라서, 바람직한 개시제 시스템은 유기보란 중합 개시제 시스템을 도입한다.

유리하게는, 본 발명은 비교적 냄새가 적은 중합성 조성물을 제공한다. "저취" 조성물은 적어도 메틸 메타크릴레이트보다 적은 냄새를 갖는 것이다. 냄새는, 예를 들어 ASTM D4339-95("Standard Test Method for Determination of the Odor of Adhesives")와 같은 공지의 방법을 사용하여 정량적으로 측정할 수 있다. 평균 비점이 약 160℃ 이상인 단량체 블렌드를 사용함으로써, 본원에서 청구된 조성물은 낮은 표면 에너지의 기재를 접착시키는 경우 이전에 사용된 것으로 예시된 단량체 블렌드보다 냄새가 더 적다.

게다가, 본 발명은 낮은 표면 에너지의 기재를 접착시키기에 유용한 중합성 조성물을 제공한다. "낮은 표면 에너지의 기재"는 표면 에너지가 45mJ/m<sup>2</sup> 미만, 더 전형적으로는 40mJ/m<sup>2</sup> 미만 또는 35mJ/m<sup>2</sup> 미만인 것이다. 이러한 물질에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리아미드, 및 표면 에너지가 20mJ/m<sup>2</sup> 미만인 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 플루오르화 중합체(미국 델라웨어주 월링톤 소재의 이 아이 듀폰 드 네무아로부터 상표명 TEFLON으로 시

판중임)가 포함된다. 본 발명의 조성물로 유용하게 접착될 수 있는 다소 더 높은 표면 에너지의 다른 중합체로는 폴리카르보네이트 및 폴리메틸메타크릴레이트가 있다. 그러나, 본 발명은 그렇게 한정되지 않으며, 조성물은 임의의 열가소성 물질 뿐만 아니라 나무, 세라믹, 콘크리트, 하도된 금속 등을 접착시키는데 사용될 수 있다.

본 발명의 하나의 양상으로, 중합성 조성물은 대부분 키트의 일부이다. 이러한 키트는 적어도 제1 부분(즉, 중합성 조성물) 및 중합성 조성물의 중합을 개시하기 위한 제2 부분(즉, 개시제 성분)을 포함한다. 가장 바람직하게는, 사용의 용이함을 위하여, 키트는 두 부분만을 포함한다. 키트의 두 부분은 대부분 분배기와 함께 쉽게 사용될 수 있도록, 1:10 이하, 더 바람직하게는 1:4, 1:3, 1:2 또는 1:1의 편리한, 상업적으로 유용한 정수 혼합비로 쉽게 혼합될 수 있다. 이러한 분배기는 미국 특허 제4,538,920호 및 제5,082,147호에 나와 있으며, 콘프로텍 인코포레이티드(ConProTec, Inc., 미국 뉴햄프셔주 살렘 소재)로부터 상표명 MIXPAC으로 입수가 가능하다. 키트의 부분들은 쉽게 혼합되어 중합된 조성물(즉, 중합체, 예를 들어 접착제)에 쉽게 중합되는 접착 조성물을 형성할 수 있다.

"중합성 조성물"은 2종 이상의 중합성 단량체, 및 착화된 개시제가 사용되는 경우 1종 이상의 탈착화제를 포함한다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 중합성 조성물은 종래의 조성물에 비하여 비교적 적은 냄새를 가지므로, 사용자에게 더 마음에 드는 접착제일 수 있다.

"개시제 성분"은 전형적으로 착화되거나(예컨대, 유기보란 아민 착체) 또는 착화되지 않은(예컨대, 유기보란) 1종 이상의 개시제 및 임의적인 희석제를 포함한다. 중합성 조성물과 혼합되는 경우, 중합성 조성물내의 단량체의 중합이 가능하다.

"접착 조성물"은 중합성 조성물과 개시제 성분의 혼합에 의해 생긴 조성물이다. 접착 조성물은 중합체, 나무, 세라믹, 콘크리트 및 금속을 포함한 광범위한 기재를 접착시키기에 유용하다. 접착 조성물은 낮은 표면 에너지의 기재를 접착시키기에 특히 유용하다.

"중합된 조성물"(중합체로도 부름)은 당업자가 알 수 있는 전형적으로 비중합된 양을 제외한, 중합성 조성물내의 실질적으로 모든 단량체가 중합된 접착 조성물이다. 본 발명에 따른 중합된 조성물은 접착제, 접착 물질, 밀폐제, 피복제 및 사출성형 수지를 포함한 광범위한 방식으로 사용될 수 있다. 이들은 또한 유리, 탄소 및 금속 섬유 매트(예: 수지 전사 성형 공정에 사용되는 것)와 관련하여 매트릭스 수지로서 사용될 수 있다. 이들은 또한 캡슐화제 및 포팅(potting) 화합물(예: 전기 부품, 인쇄회로판 등의 제조에서)로서 사용될 수 있다.

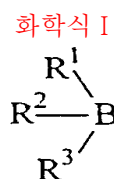
### 개시제 성분

개시제 성분은 에틸렌계 불포화 단량체의 자유 라디칼 중합을 개시하여, 예를 들어 접착제로서 유용할 수 있는 중합체를 형성한다. 지금까지, 유기보란 개시제 성분이 바람직하였지만, 임의의 적합한 호기성 개시제 성분 또는 그의 혼합물이 유용할 수 있다. 그러나, 그의 이용가능성 및 광범위한 용도 때문에, 개시제를 유기보란 개시제를 갖는 접착 조성물에 관하여 이하에 더 상세하게 기술하겠다.

낮은 표면 에너지의 기재에 대한 접착은 유효량의 유기보란 개시제를 사용하여 촉진된다. 유기보란 개시제는 착화되거나 착화되지 않을 수 있다. 놀랍게도, 낮은 표면 에너지의 기재를 접착시키는데 전형적으로 사용되는 것에 비하여 접착 조성물의 전체 중량을 기준으로 더 적은 중량%의 붕소가 청구된 조성물과 함께 사용될 수 있다. 전형적으로, 유기보란 개시제의 유효량은 충전제, 비반응성 희석제 및 다른 비반응성 성분의 중량보다 적은, 접착 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.01중량% 내지 약 1.5중량%, 더 바람직하게는 약 0.01중량% 내지 약 0.60중량%, 가장 바람직하게는 약 0.02중량% 내지 약 0.50중량%의 붕소를 제공하는 양이다.

### 비착화된 개시제

다양한 착화되지 않은 유기보란 개시제가 본 발명에 사용될 수 있으며, 하기 화학식 I의 구조가 적합한 것을 대표한다:



상기 식에서,

B는 붕소이고,

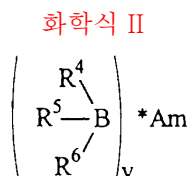
R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 내지 약 5의 알킬 기(예컨대, 에틸 또는 부틸)이고,

R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 내지 약 5의 알킬 기(예컨대, 에틸 또는 부틸) 및 페닐-함유 기중에서 독립적으로 선택된다.

#### 착화된 개시제

조기 산화에 대해 유기보란 개시제를 안정화하기 위하여, 유기보란 개시제는 착화제(예컨대, 아민 성분)로 착화될 수 있다. 이러한 경우, 유기보란 개시제는 착화제를 그와 반응성인 물질(즉, 탈착화제)과 반응시킴으로써 착체로부터 유리될 수 있다.

"착체"는 당업자에게 루이스 산(예컨대, 유기보란) 및 루이스 염기(예컨대, 아민)의 회합에 의해 형성된 치밀하게 배위된 것으로 쉽게 이해된다. 이러한 착체는 하기 화학식 II로 표현될 수 있다:



상기 식에서,

R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 약 10의 알킬 기이고,

R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 탄소수 1 내지 약 10의 알킬 기 및 페닐-함유 기중에서 독립적으로 선택되고,

Am은 아민을 표현한다.

바람직하게는, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 탄소수 1 내지 약 5의 알킬 기중에서 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 동일하다.

ν의 값은 착체내의 1급 또는 2급 아민 질소 원자 대 붕소 원자의 유효한 비를 제공하도록 선택된다. 착체내의 1급 또는 2급 아민 질소 원자 대 붕소 원자의 비는 넓게는 약 0.5:1 내지 4:1, 바람직하게는 약 1:1이어야 한다.

아민(Am)은 다양한 구조, 예를 들어 임의의 1급 아민 또는 2급 아민, 1급 또는 2급 아민을 함유하는 폴리아민 또는 암모니아를 포함할 수 있다. 최종의 중합된 아크릴 조성물의 용매저항성을 원하는 경우에는, Am은 바람직하게 폴리아민을 포함한다.

특정 개시제로는 트리메틸보란, 트리에틸보란, 트리-n-프로필보란, 트리이소프로필보란, 트리-n-부틸보란, 트리이소부틸보란 및 트리-sec-부틸보란이 있다. 특정 아민으로는 암모니아, n-부틸아민, 에틸렌디아민, 1,6-헥산디아민, 디에틸아민, 디에틸렌트리아민 및 α,ω-디아미노폴리프로필렌옥사이드가 있다.

유기보란 아민 착체는 공지의 기법을 사용하여 쉽게 제조될 수 있다. 전형적으로, 아민은 불활성 분위기에서 서서히 교반하면서 유기보란과 혼합된다. 발열이 종종 관찰되며, 따라서 혼합물의 냉각이 권장된다. 성분들이 높은 증기압을 갖는다면, 반응 온도를 약 70℃ 내지 80℃ 미만으로 유지시키는 것이 바람직하다. 물질들이 잘 혼합되면, 착체를 실온(즉, 약 22℃ 내지 약 25℃)으로 냉각시킨다. 특별한 저장 조건은 필요하지 않지만, 착체를 서늘하고 어두운 곳에서 뚜껑이 닫힌



용기에 보관하는 것이 바람직하다. 유리하게는, 착체는 후에 제거되어야 하는 유기 용매의 부재하에 제조될 수 있지만, 착체는 경우에 따라 용매내에서 제조될 수 있다. 착체의 제조에 사용되는 용매는, 바람직하게는 아민과 배워하지 않은 것이어야 한다(예를 들어, 테트라히드로푸란 또는 헥산).

### 회석제

개시제 성분은 또한 아지리딘-작용성 물질과 같은, 임의의 적합한 회석제 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 예를 들어, 이러한 회석제는 PCT 공개공보 WO 98/17694호에 기술되어 있다. 매우 유리하게는, 사용되는 경우, 유기보란 아민 착체는 개시제 성분내의 아지리딘-작용성 물질 또는 2종 이상의 상이한 아지리딘-작용성 물질의 블렌드에 의해 운반된다(예컨대, 용해 또는 회석되어). 일반적으로, 아지리딘-작용성 물질은 착체에 대해 반응성이어서는 안되며, 착체에 대해 증량제로 작용한다. 또한 유리하게는, 아지리딘-작용성 물질은 일반적으로 개시제 성분의 자발 연소 온도를 높일 수 있다.

"아지리딘-작용성 물질"은 하나 이상의 아지리딘 고리 또는 기,  $\text{—N—}$ 를 갖는 유기 화합물을 가리키며, 그의 탄소 원자(들)는 임의로 단쇄 알킬 기(예컨대, 탄소수 1 내지 약 10의 기, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필)에 의해 치환되어, 예를 들어 메틸, 에틸 또는 프로필 아지리딘 잔기를 형성할 수 있다.

유용한, 시중에서 입수할 수 있는 폴리아지리딘의 예로는 다음과 같은 상표명으로 입수할 수 있는 것이 있다:

CROSSLINKER CX-100(미국 매사추세츠주 윌밍톤 소재의 제네카 레진스(Zeneca Resins)), XAMA-2(미국 사우스캐롤라이나주 레이크 와일리 소재의 이아이티 인코포레이티드(EIT, Inc.)), XAMA-7(미국 사우스캐롤라이나주 레이크 와일리 소재의 이아이티 인코포레이티드) 및 MAPO(트리스[1-(2-메틸)아지리딘닐]포스핀 옥사이드)(미국 뉴욕주 플러싱 소재의 아세토 케미칼 코퍼레이션(Aceto Chemical Corporation)).

아지리딘-작용성 물질은 키트의 부분들이 쉽게 혼합될 수 있도록 일반적으로 중합성 조성물에 포함된 단량체에 가용성이어야 한다. "가용성"이란 나안으로 볼 때 실온(즉, 약 22°C 내지 약 25°C)에서 총 상분리의 증거가 보이지 않음을 뜻한다. 유사하게는, 유기보란 아민 착체는 또한 아지리딘-작용성 물질에 가용성이어야 하지만, 착체와 아지리딘-작용성 물질의 혼합물을 약간 가운시키는 것은 실온(즉, 약 22°C 내지 약 25°C)에서 둘의 용액을 형성하는데 도움이 될 수 있다. 따라서, 바람직하게는 사용되는 경우 아지리딘-작용성 물질은 실온 또는 그 근처에서(즉, 실온의 약 10°C 이내) 액체이거나 또는 실온 또는 그 근처에서 유기보란 아민 착체와 액체 용액을 형성한다.

아지리딘-작용성 물질은 유효량으로 사용된다. 일반적으로, 이것은 접착 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 50중량% 이하, 바람직하게는 약 25중량% 이하, 더 바람직하게는 약 10중량% 이하의 양이다. 그러나, 매우 바람직하게는 착체의 실질적인 양(예컨대, 약 75중량% 초과 약 10중량% 이하)은 아지리딘-작용성 물질에 용해될 수 있고, 이는 상업적으로 유용한 혼합비로 혼합될 수 있는 다부분 키트의 제공을 용이하게 한다.

### 중합성 조성물

유리하게는, 중합성 조성물은 비반응성 휘발성 유기 용매가 실질적으로 없게 만들어질 수 있다(즉, 조성물은 이러한 용매를 중합성 조성물의 약 15중량% 미만, 바람직하게는 약 5중량% 미만, 가장 바람직하게는 0중량%의 양으로 포함한다).

### 탈착화제

착화된 개시제가 사용되는 경우, 탈착화제가 중합성 조성물에 존재한다. 스코울치 등(미국 특허 제5,310,835호 및 제5,106,928호)에 의해 기술된 더 낮은 분자량의 카르복실산 탈착화제, 스코울치(미국 특허 제5,286,821호)에 의해 기술된 알데히드, 후지사와(Fujisawa), 이마이(Imai) 및 마스하라(Mashuhara)(문헌[[Reports of the Institute for Medical and Dental Engineering](#), vol. 3, p. 64(1969)]의 술폰일 클로라이드 및 산 클로라이드, 데비니(Deviny)(PCT 공개공보 WO 97/07171호)에 의해 기술된 이소시아네이트 기를 포함하는 이반응성 탈착화제, 데비니(PCT 공개공보 WO 97/17383호)에 의해 기술된 무수물 탈착화제, 데비니 등(본원과 동일자로 출원된, "개시제 시스템 및 그로 만들어진 접착제 조성물"(Initiator Systems and Adhesive Compositions Made Therewith)이란 발명의 명칭의 PCT 공개공보 WO \_\_\_\_\_호)에 의해 기술된 카르복실산 탈착화제 및 이들의 혼합물과 같은 임의의 적합한 탈착화제 또는 그의 혼합물이 사용될 수 있다. 이들 문헌은 모두 본원에 참조로 인용된다.

탈착화제는 유효량(즉, 그의 아민 착체로부터 유기보란을 유리시킴으로써 중합을 촉진하지만, 최종의 중합된 조성물의 특성에 물질적으로 불리한 영향은 주지 않는 유효한 양)으로 사용된다. 당업자는 알 수 있는 바와 같이, 더 많은 양의 탈착화

제는 중합을 너무 빠르게 진행시킬 수 있으며, 접착제의 경우, 생성된 물질은 낮은 에너지의 표면에 부적절한 접착을 나타낼 수 있다. 그러나, 탈착화제가 충분히 사용되지 않으면, 중합 속도가 매우 느려서 생성되는 중합체가 특정 용도에 적절한 분자량을 가질 수 없을 수 있다. 그러나, 감량된 탈착화제는 너무 빠른 중합 속도를 늦추는데 도움이 될 수 있다. 따라서, 이들 파라미터내에서, 탈착화제는 전형적으로 탈착화제(들)내 아민-반응성 기(예컨대, 산 기 또는 무수물 기) 대 아민 기의 비가 0.5:1.0 내지 3.0:1.0인 양으로 제공된다. 아민 기의 수는 아민이 폴리아민인 경우 1급 및 2급 아민 기를 둘다 포함함을 주의해야 한다. 더 나은 성능을 위하여, 바람직하게는 탈착화제(들)내 아민-반응성 기 대 아민 기의 비는 0.5:1.0 내지 1.0:1.0이다.

## 단량체

넓게는, 중합성 조성물은 자유 라디칼 중합이 가능한 2종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 블렌드를 포함한다. 에틸렌계 불포화를 함유하는 다수의 화합물이 중합성 조성물에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 1종 이상의 (메트)아크릴 단량체, 가장 바람직하게는 메타크릴 단량체를 포함한다. 에스테르 및(또는) 산 아마이드를 포함한 것과 같은 (메트)아크릴산 유도체가 특히 바람직하다. 예를 들어, 1가 알콜, 특히 탄소수 1 내지 12의 알칸올의 (메트)아크릴 에스테르(예: 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트 및 이들의 블렌드)가 적합하다. 바람직하게는 단량체는 하기 표 II에 예시된 단량체의 군에서 선택된다.

이외에, 비닐 아세테이트, 비닐 할라이드(예: 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드), 스티렌, 디비닐-벤젠, 크로톤산 에스테르 및 말레산 에스테르 또는 경우에 따라 소위 스티렌화된 불포화 폴리에스테르 수지 및 이들의 블렌드도 또한 블렌드가 청구된 기준을 만족시키는 한에서 유용할 수 있다.

일반적으로, 분자내에 1개 또는 2개의 올레핀 이중 결합을 갖는 단량체에 중점을 둔다. 더 고도로 불포화된 성분의 추가 사용은 배제되지 않지만, 이들의 존재는 중합된 조성물의 약화를 가져올 수 있음을 명심하여야 한다.

1종보다 많은 에틸렌계 불포화 단량체가 사용되는 경우, 조성물의 성형성(예컨대, 성형 정도)이 촉진된다. 이러한 방식으로, 더 다수의 에틸렌계 불포화 단량체가 가능하게는 사용될 수 있으며, 낮은 표면 에너지의 기재를 접착시키기 위해 유용한 저귀 중합성 조성물을 제공한다. 즉, 생성된 접착제의 접착 성능과 중합성 조성물의 냄새의 변화는, 예를 들어 중합성 조성물의 개별 단량체의 비를 변화시킴으로써 이루어질 수 있다. 블렌드를 사용하는 또 다른 이점은 비용-유효성이다. 예를 들어, 더 비싼, 일반적으로 냄새가 더 적은 단량체 대신에 "증량제"로서 덜 비싼 단량체가 블렌드에 사용될 수 있다. 이러한 방식으로, 비용과 냄새 사이의 균형이 이루어질 수 있다.

더 구체적으로, 본 발명의 에틸렌계 불포화 단량체 블렌드는 (1) 특정한 평균 플루오르화탄소 혼화성(이후, 불소 친화도라고 함), (2) 단량체 블렌드의 중합에 의해 형성된 중합체의 특정한 유리 전이 온도(Tg), 및 (3) 특정한 평균 비점을 갖는다. 기준 (1) 및 (2)는 낮은 표면 에너지의 기재에 대한 적절한 접착을 가능하게 한다. 임의의 특정 이론에 결부시키려는 것이 아니라, 매우 친플루오르성인 단량체 블렌드가 딱딱한 낮은 표면 에너지의 기재를 더 우수하게 침투하여, 중합하는 동안 중합체 왜 결합 및(또는) 상경계 영역(즉, 접착제 및 기재 둘다로부터의 요소를 포함하는 영역)에서의 그래프트화를 이룸으로써, 낮은 표면 에너지의 기재의 구조적 접착이 가능해진다고 생각된다. 기준 (3)은 저귀 중합성 조성물의 제조를 가능하게 한다. 평균 불소 친화도, 평균 유리 전이 온도 및 평균 비점은 개별 단량체의 불소 친화도, 유리 전이 온도 및 비점을 사용하여 계산할 수 있다. 이러한 개별 단량체 특성은 공지된 기법을 사용하여 측정하거나 또는 브랜드립(Brandrup, J.) 등의 문헌[Polymer Handbook, 2nd Ed. (1975)]에서 찾을 수 있다.

기준 (1): 단량체 블렌드는 청구된 평균 단량체 불소 친화도 기준이 만족되는 한에서 청구된 발명에 사용하기에 적합하다. 개별 단량체 불소 친화도는 다양한 비의 퍼플루오르화 옥탄(예: 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니(Minnesota Mining and Manufacturing Company)로부터 상표명 FLUORINERT FC-75로 시판중인 것) 및 1H,1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트(미국 펜실바니아주 와링톤 소재의 폴리사이언스 인코퍼레이티드(Polyscience, Inc.)로부터 시판중인 FOMA)를 포함하는 플루오르화탄소 블렌드에서의 단량체의 혼화성에 의해 측정된다. 단량체 불소 친화도는, 예를 들어 단량체 0.5ml 및 플루오르화탄소 1ml의 블렌드를 사용하여 결정될 수 있다. 블렌드를 제조하고 실온(즉, 약 22°C 내지 약 25°C)에서 약 2시간동안 방치하였다. "혼화성"은 실온(즉, 약 22°C 내지 약 25°C)에서 나안으로 볼 때 층 상분리가 일어나는지에 의해 결정된다. 대표적인 단량체 불소 친화도 지정은 하기 표 II에 예시된 바와 같이 다수의 단량체에 대하여 결정되었다.

평균 단량체 불소 친화도는 단량체 블렌드에 대하여 하기 수식 1에 의해 계산될 수 있다:



$$\text{수학식 1}$$

$$\Phi_{\text{블렌드}} = \sum(X_n \cdot \Phi_n)$$

상기 식에서,

$\Phi_{\text{블렌드}}$ 는 평균 단량체 불소 친화도이고,

$X_n$ 은 단량체 성분의 전체 중량을 기준으로 주어진 개별 단량체의 중량 분율이고,

$\Phi_n$ 은 그 개별 단량체의 불소 친화도(하기 표 I 및 표 II 참조)이다.

본 발명의 유용한 단량체 블렌드는 평균 단량체 불소 친화도가 3.25 이상이다. 더 바람직하게는, 본 발명의 단량체 블렌드는 평균 단량체 불소 친화도가 약 3.50 이상이다.

기준 (2): 단량체 블렌드는 청구된  $Tg_{\text{블렌드}}$  기준이 만족되는 한에서 청구된 발명에 사용하기에 적합하다. 단량체 블렌드의 중합에 의해 형성된 중합체의 유리 전이 온도는 하기 수학식 2를 사용하여 계산될 수 있다:

$$\text{수학식 2}$$

$$Tg_{\text{블렌드}} = (\sum(X_n / (273 + Tg_n)))^{-1} - 273$$

상기 식에서,

$Tg_{\text{블렌드}}$ 는 단량체 블렌드의 중합에 의해 형성된 중합체의 유리 전이 온도(°C)이고,

$X_n$ 은 주어진 개별 단량체의 중량 분율이고,

$Tg_n$ 은 그 개별 단량체의 중합에 의해 형성된 단독중합체의 유리 전이 온도(°C)이다.

본 발명의 단량체 블렌드는 평균 유리 전이 온도가 약 -20°C 내지 약 80°C, 바람직하게는 약 -10°C 내지 약 80°C, 더 바람직하게는 약 0°C 내지 약 80°C, 가장 바람직하게는 약 20°C 내지 약 80°C이다.

기준 (3): 단량체 블렌드는 청구된 비점 기준이 만족되는 한에서 청구된 발명에 사용하기에 적합하다. 단량체 비점은 저에너지 표면에의 접착에 대한 본 발명의 유용성에 중요하지 않지만, 더 높은 비점의 단량체를 포함하는 중합성 조성물은 일반적으로 덜 불쾌한 냄새를 생성하고 바람직하다. 바람직한 단량체 블렌드는 평균 비점이 약 160°C보다 크고, 더 바람직하게는 190°C보다 크고, 가장 바람직하게는 210°C보다 크다.

$$\text{수학식 3}$$

$$BP_{\text{블렌드}} = \sum(X_n \cdot BP_n)$$

상기 식에서,

$BP_{\text{블렌드}}$ 는 단량체 블렌드의 비점(°C)이고,

$X_n$ 은 주어진 개별 단량체의 중량 분율이고,

$BP_n$ 은 개별 단량체의 비점(°C)이다.

상기 나타낸 선택 기준, 상업적 이용가능성, 독성 및 비용을 근거로 하여, 유용한 단량체 블렌드의 예는 하기의 혼합물을 포함한다. 하나의 혼합물에서, 단량체는 일반적으로 단량체 블렌드의 전체 중량을 기준으로 하여 제1 단량체 10 내지 75 중량%, 제2 단량체 25 내지 70중량% 및 제3 단량체 0 내지 65중량%에서 선택될 수 있으며, 이때 제1 단량체는 테트라히

드로푸르푸릴 메타크릴레이트이고, 제2 단량체는 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이고, 제3 단량체는 이소부틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이다.

아크릴레이트 단량체의 비교적 더 큰 자극-가능성으로 인하여, 바람직하게는 제2 단량체와 제3 단량체중 하나 이상은 메타크릴레이트 단량체이다. 가장 바람직하게는, 제2 단량체 및 제3 단량체는 둘다 메타크릴레이트 단량체이다.

더욱 더 바람직한 단량체 혼합물은 평균 비점이 190℃보다 높은 단량체 블렌드를 포함한다. 예를 들어, 이러한 블렌드는 단량체 블렌드의 전체 중량을 기준으로 제1 단량체 10 내지 75중량%, 제2 단량체 25 내지 70중량% 및 제3 단량체 0 내지 65중량%를 포함할 수 있으며, 이때 제1 단량체는 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트이고, 제2 단량체는 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이고, 제3 단량체는 n-헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이다.

더욱 더 바람직한 단량체 조합물은 평균 비점이 210℃보다 높은 단량체 블렌드를 포함한다. 가장 바람직한 단량체 블렌드는 단량체 블렌드의 전체 중량을 기준으로 제1 단량체 10 내지 75중량%, 제2 단량체 25 내지 70중량% 및 제3 단량체 0 내지 65중량%를 포함하며, 이때 제1 단량체는 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트이고, 제2 단량체는 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이고, 제3 단량체는 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체이다.

## 첨가제

본 발명의 접착 조성물은 또한 추가의 임의의 첨가제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 이러한 첨가제는 키트의 중합성 조성물내에 존재한다. 따라서, 중합성 조성물은 다양한 임의의 첨가제를 포함할 수 있다.

하나의 특히 유용한 첨가제는 일반적으로 중합성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 50중량% 이하의 양으로 도입될 수 있는 중간 분자량(약 40,000)의 폴리부틸 메타크릴레이트와 같은 증점제이다. 증점제는 생성된 접착 조성물의 점도를 더 쉽게 도포되는 점성의 시럽형 조도로 증가시키기 위하여 사용될 수 있다.

다른 특히 유용한 첨가제는 엘라스토머 물질이다. 이들 물질은 이들로 만들어진 접착 조성물의 파괴 인성을 개선시킬 수 있으며, 이는 예를 들어 딱딱한 높은 항복강도의 물질(예컨대, 가요성 중합체 기재와 같은 다른 물질과 같은 정도로 쉽게 에너지를 기계적으로 흡수하지 않는 금속 기재)을 접착하는 경우에 유리할 수 있다. 이러한 첨가제는 일반적으로 중합성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 50중량% 이하의 양으로 도입될 수 있다.

코어-셀 중합체가 또한 중합성 조성물에 첨가되어 접착 조성물에 증진된 퍼짐성 및 유동성을 부여할 수 있다. 이러한 증진된 특성은 접착 조성물이 주사형 도포기로부터 분배될 때 바람직하지 않은 "줄"을 남기거나 또는 수직 표면에 도포된 후 늘어지거나 떨어지는 경향이 감소됨에 의해 증명될 수 있다. 따라서, 코어-셀 중합체 첨가제를 중합성 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 20중량%보다 많이 사용하는 것은 개선된 늘어짐-떨어짐 저항성을 얻는데 바람직할 수 있다.

히드로퀴논 모노메틸 에테르와 같은 소량의 저해제는, 예를 들어 저장하는 동안 단량체의 열화를 예방하거나 줄이기 위하여 중합성 조성물에 사용될 수 있다. 저해제는 그로 만들어진 중합체의 중합 속도 또는 최종 특성을 물질적으로 약화시키지 않는 양으로 첨가될 수 있다. 따라서, 저해제는 일반적으로 중합성 조성물내 단량체의 전체 중량을 기준으로 약 100 내지 10,000ppm의 양에서 유용하다.

다른 가능한 첨가제로는 비반응성 착색제, 충전제(예컨대, 카본블랙, 속빈 유리/세라믹 비드, 실리카, 이산화티탄, 고체 유리/세라믹 구 및 백악) 등이 있다. 다양한 임의의 첨가제는 임의의 양으로, 그러나 그로 만들어진 중합체의 중합 과정 또는 바람직한 특성에 불리한 영향을 거의 주지 않는 양으로 사용된다.

## 접착 조성물

키트의 부분들(즉, 중합성 조성물 및 개시제 성분)은 이러한 물질을 대상으로 할 때 일반적으로 할 수 있는 것과 같이 배합된다. 개시제 성분은 접착 조성물을 사용하는 것이 필요한 직전에 중합성 조성물에 첨가된다.

키트의 부분들이 혼합되어 접착 조성물을 형성하면, 조성물은 단량체, 개시제 성분의 양, 접착이 수행되는 온도, 가교결합제의 존재 또는 부재 및 희석제의 사용 여부에 따라 유용한 가사시간이 짧아질 수 있기 때문에 조성물은 재빨리 사용되어야 한다. 바람직하게는, 중합도를 개선시키기 위하여 온도를 약 40℃ 미만, 바람직하게는 30℃ 미만, 가장 바람직하게는 약 25℃ 미만으로 유지시키는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 접착 과정은 실온(즉, 약 22℃ 내지 약 25℃)에서 수행될 수 있다.

접착 조성물은 접착시킬 기재중 하나 또는 둘다에 도포된 다음, 과량의 접착 조성물이 접착선 밖으로 나가도록 기재들을 눌러서 함께 결합시킨다. 압력을 사용하는 것은 공기에 노출되어 산화하기 시작할 수 있는 접착 조성물을 제거하는 이점이 있다. 일반적으로, 접착은 접착 조성물이 기재(들)에 도포된 직후에, 바람직하게는 약 10분 이내에 이루어져야 한다. 전형적인 접착선 두께는 약 0.1 내지 0.3mm이다.

접착제는 적당한 상태 강도(green strength)로, 즉 이러한 접착 제품을 약 2 내지 3시간 이내에 취급할 수 있도록 경화(즉, 중합)될 수 있다. 완전 결합 강도는 일반적으로 주위 조건하에 약 24시간이면 도달될 것이다. 그러나, 경우에 따라 열에 의한 후경화가 사용될 수 있다.

하나의 바람직한 실시양태로, 접착 조성물은 낮은 표면 에너지의 기재에 피복된다. 다른 바람직한 실시양태로, 접착된 제품은 본 발명에 따른 접착 조성물의 층에 의해 접착제에 의해 함께 접착된 제1 기재 및 제2 기재(바람직하게는 이들중 하나 이상은 낮은 표면 에너지의 중합체 물질임)를 포함한다.

본 발명은 하기의 비제한적인 실시예를 참조하면 더 충분히 이해될 것이다. 이들 실시예는 단지 설명만을 위한 것이며, 첨부된 청구의 범위의 범주를 제한하려는 것은 아니다. 실시예 및 나머지 명세서의 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다.

## 실시예

### 오버랩 전단 결합 강도 시험 방법

각각의 접착 조성물을 처리되지 않은 2.5cm×10cm×0.3cm(1인치×4인치×0.125인치)의 시험판(0.2mm(8밀) 직경의 유리 비드 스페이서를 접착 조성물에 첨가하였음) 위에 직접 도포하였고, 아무것도 첨가하지 않은 제2 시험판을 즉시 제1 시험판의 접착 조성물에 대향하여 위치시켜 겹쳐진 구역이 1.3cm×2.5cm(0.5인치×1인치)이었다. 클램프를 겹쳐진 구역에 적용하였다. 시험판은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 고밀도의 폴리에틸렌(HDPE) 또는 폴리프로필렌(PP)중 하나이었고, 이들은 모두 미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 캐딜락 플라스틱(Cadillac Plastic)으로부터 시판중이다. 소량의 접착 조성물이 겹쳐진 구역으로부터 압착되고, 그대로 놔두었다.

접착제를 22℃에서 48시간 이상동안 경화시켰다. 그 다음, 클램프를 제거하고, 오버랩 접착부를 인장 시험기의 전단(OLS)에서 1.27cm/분(0.5인치/분)의 크로스헤드 속도로 시험하였다. 오버랩 전단값을 파운드/평방인치(psi) 및 메가파스칼(MPa)로 전환하였다.

바람직하게는, 적절한 접착 성능을 위하여, OSL 값은 PTFE의 경우 약 150psi(1.03MPa) 이상, 더 바람직하게는 약 300psi(4.14MPa) 이상이고, HDPE의 경우 약 500psi(3.45MPa) 이상, 더 바람직하게는 약 700psi(4.83MPa) 이상이고, PP의 경우 약 600psi(4.14MPa) 이상, 더 바람직하게는 약 800psi(5.52MPa) 이상이었다. 또한, 다용도를 위해서, 특정 접착제는 둘 이상의 상이한 종류의 낮은 표면 에너지의 기재를 적절히 접착시킬 수 있는 것이 바람직하다. 따라서, 더 바람직하게는, 특정 접착제는 PTFE, HDPE 및 PP 모두를 적절히 접착시킬 수 있다. 가장 바람직하게는, 특정 접착제는 PTFE를 약 300psi(4.14MPa) 이상의 OLS 값으로, HDPE를 약 700psi(4.83MPa) 이상의 OLS 값으로, PP를 약 800psi(5.52MPa) 이상의 OLS 값으로 적절히 결합시킬 수 있다.

### 단량체 불소 친화도

개별 단량체 불소 친화도는 다양한 비의 퍼플루오르화 옥탄(예: 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캄파니로부터 상표명 FLUORINERT FC-75으로 시판중인 것) 및 1H,1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트

(미국 펜실바니아주 와싱턴 소재의 폴리사이언스 인코포레이티드로부터 시판중인 FOMA)를 포함하는 플루오르화탄소 블렌드내의 단량체의 혼화성에 의해 측정된다. 단량체 불소 친화도는 단량체 0.5ml 및 플루오르화탄소 1ml의 블렌드를 사용하여 결정될 수 있다. 블렌드를 제조하고 실온(즉, 약 22℃ 내지 약 25℃)에서 약 2시간동안 방치하였다.

그 다음, 각 블렌드에 대하여 혼화성을 결정하였다. "혼화성"은 실온(즉, 약 22℃ 내지 약 25℃)에서 나안으로 볼 때 총 상 분리가 일어나는지에 의해 결정된다. FLUORINERT FC-75 자체와 혼화성인 단량체에 9의 불소 친화도를 지정하였다. FOMA와 비혼화성인 단량체에 0의 불소 친화도를 지정하였고, 중간 플루오르화탄소 혼화성을 갖는 단량체에는 표 I에 나타난 것과 같이 중간 불소 친화도를 지정하였다.

[표 I]

단량체 불소 친화도	단량체가 혼화성인 최대 FLUORINERT FC-75:FOMA 체적비
9	100:0
8	87.5:12.5
7	75:25
6	62.5:37.5
5	50:50
4	37.5:62.5
3	25:75
2	12.5:87.5
1	0:100
0	모든 비에서 비혼화성임

개별 단량체에 대한 대표적인 불소 친화도 지정과 함께 그의 단독중합체의 근사 유리 전이 온도 및 비점 데이터를 하기 표 II에 나타내었다.

[표 II]

단량체	불소 친화도	Tg(℃)	비점(℃)
메틸 메타크릴레이트	5	105	100
t-부틸 아크릴레이트	6	41	120
t-부틸 메타크릴레이트	6	107	140
n-부틸 아크릴레이트	5	-54	145
이소부틸 메타크릴레이트	6	73	155
메타크릴산	5	185	161
n-부틸 메타크릴레이트	5	20	164
시클로헥실 아크릴레이트	3	15	184
2-메톡시에틸 메타크릴레이트	4	16	190
n-헥실 아크릴레이트	4	-45	190
1H, 1H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트	9	60	200
시클로헥실 메타크릴레이트	4	66	210
n-헥실 메타크릴레이트	3	-5	210
이소옥틸 아크릴레이트	4	-99	215
2-에틸헥실 아크릴레이트	4	-50	217
2-히드록시에틸 메타크릴레이트	0	55	220
테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트	1	-12	220
테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트	3	60	225
벤질 아크릴레이트	1	6	228
2-에틸헥실 메타크릴레이트	4	-10	229
벤질 메타크릴레이트	1	54	230
2-시아노에틸 아크릴레이트	0	4	235

이소보르닐 아크릴레이트	4	94	245
2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트	1	-70	250
이소보르닐 메타크릴레이트	3	110	255
2-페녹시에틸 메타크릴레이트	0	54	270
이소데실 메타크릴레이트	3	-30	275
라우릴 아크릴레이트	1	-3	310
라우릴 메타크릴레이트	1	-55	320
2-페녹시에틸 아크릴레이트	0	-22	325

표 II로부터 알 수 있듯이, 많은 개별 단량체가 자체로 부적절한 조성물 및 접착제를 제공한다. 그러나, 본 발명의 블렌드는 많은, 달리 사용할 수 없는 단량체를 청구된 중합성 조성물에 사용할 수 있게 한다. 단량체 블렌드가 청구된 기준을 만족시키는 한에서, 임의의 단량체 혼합물이 사용될 수 있다. 그러나, 블렌드의 단량체들중 하나 이상은 메타크릴레이트 단량체인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 블렌드의 단량체들중 둘 이상은 메타크릴레이트 단량체이다. 가장 바람직하게는, 블렌드의 모든 단량체는 메타크릴레이트 단량체이다.

## 실시예 1

### 개시제 성분

각각의 몰비가 2:1인 트리에틸보란-헥사메틸렌디아민 착체(1.52g)를 트리메틸올프로판 트리스(3-(2-메틸아지리디노)) 프로피오네이트(3.48g, 미국 매사추세츠주 월링턴 소재의 제네카 레진으로부터 상표명 CROSSLINKER CX-100으로 시판중임)에 용해시켰다.

### 중합성 조성물

코어-셀 강화제(10.00g, 미국 웨스트버지니아주 파커스버그 소재의 GE 스페셜티 케미칼스(GE Specialty Chemicals)로부터 상표명 BLENDEX 360으로 시판중임) 및 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트(24.95g, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Co.)로부터 시판중임)를 함유하는 슬러리를 65℃에서 17시간동안 정치시켰다. 생성된 불투명한 분산액을 냉각시키고, 미국 펜실바니아주 리딩 소재의 프리미어 밀 코퍼레이션(Premier Mill Corporation)으로부터 시판중인 실험실용 분배기의 톱니형 블레이드로 공격적으로 전단하였다. 그 다음, 2-에틸헥실 메타크릴레이트(8.32g, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼 캄파니로부터 시판중임) 및 2-아크릴로일옥시에틸 말리에이트(6.73g, 미국 뉴저지주 서머셋 소재의 롬 테크(Rohm Tech, 현재는 훌스(Huls)임)를 분산액에 첨가하고, 잘 혼합하였다. 단량체 블렌드는 계산된 불소 친화도가 3.25이고, 계산된 비점이 226℃이고, 생성된 중합체의 계산된 유리 전이 온도는 39℃이었다.

### 접착제

중합성 조성물 및 개시제 성분을, 큰 실린더에는 중합성 조성물을 수용하고, 작은 실린더에는 개시제 성분을 수용하는 MIXPAC SYSTEM 50 10:1 체적비 이중 주사 도포기(미국 뉴햄프셔주 살렘 소재의 콘프로텍으로부터 시판중인 키트 No. MP-050-10-09)에 포장하였다. 두 부분을 4인치(10cm) 길이의 17-단계 무동작 혼합 노즐(미국 뉴햄프셔주 살렘 소재의 콘프로텍으로부터 시판중인 부품 No. MX 4-0-17-5)을 통해 동시 압출에 의해 혼합하였다. 접착 조성물을 전술한 오버랩 전단 결합 강도 시험 방법에 따라 시험하였다. 그 결과를 하기 표 III에 나타낸다.

[표 III]

기재	오버랩 전단, psi (MPa)
PTFE	353(2.43)
HDPE	920(6.34)
PP	1,137(7.84)

## 실시예 2 내지 7

테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트/2-에틸헥실 메타크릴레이트 블렌드 대신에 다양한 단량체 블렌드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 접착제를 제조하고 평가하였다. 그 결과를 하기 표 IV에 나타낸다.

[표 IV]

		실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
단량체	2-에틸헥실 메타크릴레이트	-	-	-	-	11.64	11.64
	이소옥틸 아크릴레이트	-	8.32	-	-	-	-
	이소보르닐 아크릴레이트	8.32	-	-	-	-	-
	이소부틸 메타크릴레이트	-	-	16.64	10.65	13.31	8.32
중량 (g)	테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트	24.95	24.95	16.64	22.62	8.31	14.97
Φ 블렌드		3.25	3.25	4.50	3.96	4.55	4.05
Tg 블렌드 (°C)		68	-2	66	64	36	35
BP 블렌드 (°C)		230	222	190	203	198	220
오버랩 전단 PTFE, psi(MPa)		172 (1.19)	216 (1.49)	402 (2.77)	399 (2.75)	420 (2.90)	381 (2.63)
오버랩 전단 HDPE, psi(MPa)		789 (5.44)	800 (5.52)	957 (6.60)	752 (5.18)	855 (5.90)	953 (6.57)
오버랩 전단 PP, psi(MPa)		871 (6.01)	879 (6.06)	1,159 (7.99)	1,159 (7.99)	949 (6.54)	1,089 (7.51)

## 실시예 8

### 개시제 성분

각각의 몰비가 2:1인 트리에틸보란-헥사메틸렌디아민 착체(6.24g)를 트리메틸올프로판 트리스(3-(2-메틸아지리디노)) 프로피오네이트(11.08g, 미국 매사추세츠주 윌밍톤 소재의 제네카 레진으로부터 상표명 CROSSLINKER CX-100으로 시판중임)에 용해시켰다.

### 중합성 조성물

코어-셸 강화제(7.76g, 미국 웨스트버지니아주 파커스버그 소재의 GE 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 BLENDEX 360으로 시판중임), 이소보르닐 아크릴레이트(22.5g, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼 캄파니로부터 시판중임), 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트(7.5g, 미국 일리노이주 시카고 소재의 모튼 인터내셔널 인코포레이티드 (Morton International, Inc.)로부터 시판중임) 및 메타크릴산 무수물(2.24g, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼 캄파니로부터 시판중임)을 함유하는 단량체 블렌드를 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 단량체 혼합물은 계산된 불소 친화도가 3.25이고, 계산된 비점이 246°C이고, 생성된 중합체의 계산된 유리 전이 온도는 32°C이었다.

### 접착제

실시예 1에서와 같이 접착제를 제조하고 평가하였다. 그 결과를 하기 표 V에 나타낸다.

[표 V]



기재	오버랩 전단, psi(MPa)
PTFE	164(1.13)
HDPE	845(5.83)
PP	821(5.66)

## 실시예 9 내지 12

하기 표 VI에 나타낸 바와 같이 개시제 성분에 더 적은 비율의 트리에틸보란-헥사메틸렌디아민 착체(TEB-HMDA)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 접착제를 제조하고 평가하였다. 각 실시예에서, 단량체 블렌드는 계산된 불소 친화도가 3.25이고, 계산된 비점이 226℃이고, 생성된 중합체의 계산된 유리 전이 온도는 39℃이었다.

[표 VI]

		실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
성분의 중 량(g)	TEB-HMDA	1.00	0.52	0.25	0.12
	CX-100	4.00	4.48	4.75	4.88
오버랩 전단 PTFE, psi(MPa)		359(2.48)	362(2.50)	353(2.43)	139(0.96)
오버랩 전단 HDPE, psi(MPa)		958(6.61)	955(6.58)	950(6.55)	942(6.49)
오버랩 전단 PP, psi(MPa)		1,117(7.70)	1,109(7.65)	1,088(7.50)	980(6.76)

## 실시예 13

### 개시제 성분

트리에틸보란(1.00g, 미국 일리노이주 시카고 소재의 아크조 케미칼 인코포레이티드(Akzo Chemical Inc.)로부터 시판중임)을 트리에틸올프로판 트리스(3-(2-메틸아지리디노))프로피오네이트(4.00g, 미국 매사추세츠주 윌밍톤 소재의 제네카 레진스로부터 상표명 CROSSLINKER CX-100으로 시판중임)에 질소 분위기하에 용해시켰다.

### 중합성 조성물

코어-셀 강화제(10.00g, 미국 웨스트버지니아주 파커스버그 소재의 GE 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 BLENDEX 360으로 시판중임), 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트(26.08g, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼 캄파니로부터 시판중임), 2-에틸헥실 메타크릴레이트(8.70g, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미칼 캄파니로부터 시판중임) 및 2-아크릴로일옥시에틸 말리에이트(5.22g, 미국 뉴저지주 서머셋 소재의 롬 테크(현재는 휠스임)로부터 시판중임)를 함유하는 균질한 슬러리에 Z-라이트 W-1600 세라믹 구(2.50g, 150-350미크론, 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 질란 인더스트리즈 인코포레이티드(Zeelan Industries, Inc.))를 분산시켰다.

### 접착제

유리 비드 스페이서가 생략된 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 접착제를 제조하고 평가하였다.

[표 VII]

기재	오버랩 전단, psi(MPa)
PTFE	330(2.28)
HDPE	743(5.12)
PP	814(5.61)

## 비교예 C1 내지 C7

청구된 기준을 만족시키지 않는 계산된 불소 친화도 및(또는) 유리 전이 온도를 갖는 다양한 단량체 블렌드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 2-아크릴로일옥시에틸 말리에이트를 포함하는 접착제를 제조하고 평가하였다. 본 발명의 실시예에 비하여, 이들 비교예에서는 감소된 오버랩 전단 결합 강도가 분명하다.

[표 VIII]

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
단 량 체  중 량 (g)	이소보르닐 아크릴레이트	24.95	-	-	-	-	-	-
	테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트	8.32	8.32	-	-	-	11.88	11.88
	이소옥틸 아크릴레이트	-	24.95	-	-	-	-	-
	메틸 메타크릴레이트	-	-	8.32	-	-	-	-
	n-부틸 아크릴레이트	-	-	24.95	-	-	-	-
	2-페녹시에틸 메타크릴레이트	-	-	-	33.27	11.09	-	-
	2-페녹시에틸 아크릴레이트	-	-	-	-	11.09	-	-
	테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트	-	-	-	-	11.09	-	-
	이소보르닐 메타크릴레이트	-	-	-	-	-	14.26	14.26
	2-에틸헥실 메타크릴레이트	-	-	-	-	-	7.13	-
	2-에틸헥실 아크릴레이트	-	-	-	-	-	-	7.13
	φ 블렌드	3.75	3.75	5.00	0.00	0.33	3.21	3.21
Tg 블렌드 (°C)		85	-75	-28	54	3	60	37
BP 블렌드 (°C)		240	218	134	270	272	239	236
오버랩 전단 PTFE, psi(MPa)		56 (0.39)	103 (0.71)	21 (0.14)	30 (0.21)	134 (0.92)	140 (0.97)	278 (1.92)
오버랩 전단 HDPE, psi(MPa)		405 (2.79)	344 (2.37)	309 (2.13)	42 (0.29)	663 (4.57)	364 (2.51)	531 (3.66)
오버랩 전단 PP, psi(MPa)		400 (2.76)	157 (1.08)	337 (2.32)	119 (0.82)	718 (4.95)	518 (3.57)	665 (4.59)

## 비교예 C8 내지 C12

실시예 8에서와 같이 접착제를 제조하고 평가하였다. 비교예 C1 내지 C7에서와 같이, 다양한 단량체 블렌드는 청구된 기준을 만족시키지 않는 계산된 불소 친화도 및(또는) 유리 전이 온도를 나타내었다. 본 발명의 실시예에 비하여 이들 비교예에서는 감소된 오버랩 전단 결합 강도가 분명하다.

[표 IX]

		C8	C9	C10	C11	C12
단 량 체  중 량 (g)	이소보르닐 아크릴레이트	-	22.5	-	-	-
	이소보르닐 메타크릴레이트	7.5	-	22.5	22.5	-
	2-(2-에톡시에톡시)-에틸 아크릴레이트	22.5	-	7.5	-	-
	2-시아노에틸 아크릴레이트	-	7.5	-	7.5	-
	t-부틸 메타크릴레이트	-	-	-	-	12
	이소부틸 메타크릴레이트	-	-	-	-	12
	메틸 메타크릴레이트	-	-	-	-	6

$\phi$ 블렌드	1.50	3.00	2.50	2.25	5.80
T <sub>g</sub> 블렌드 (°C)	-43	66	41	77	92
BP 블렌드 (°C)	251	243	254	250	148
오버랩 전단 PTFE, psi(MPa)	75 (0.52)	58 (0.40)	88 (0.61)	53 (0.37)	274 (1.89)
오버랩 전단 HDPE, psi(MPa)	396 (2.73)	845 (5.83)	507 (3.50)	635 (4.38)	496 (3.42)
오버랩 전단 PP, psi(MPa)	305 (2.10)	122 (0.84)	181 (1.25)	200 (1.38)	613 (4.23)

본 발명의 다양한 수정 및 변화는 본 발명의 범주 및 요지를 벗어남이 없이 당업자에게 분명할 것이다. 본 발명은 본원에 기술된 예시적인 실시양태에 한정되지 않는다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

단량체 블렌드의 전체 중량을 기준으로 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트 10 내지 75 중량%; 및 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체 25 내지 70 중량%를 포함하며, 평균 비점이 약 160°C 이상이고, 평균 단량체 불소 친화도가 3.25 이상이며, 20°C 내지 80°C의 유리 전이 온도를 갖는 중합체로 중합가능한 단량체 블렌드를 포함하는 중합성 조성물, 및

중합성 조성물을 중합하기 위한 것으로 유기보란 개시제를 포함하는 개시제 성분

을 포함하는, 표면 에너지가 낮은 기재 접착용 키트.

##### 청구항 2.

삭제

##### 청구항 3.

삭제

##### 청구항 4.

삭제

##### 청구항 5.

삭제

##### 청구항 6.

삭제

## 청구항 7.

삭제

## 청구항 8.

삭제

## 청구항 9.

삭제

## 청구항 10.

제1항에 있어서, 단량체 블렌드의 전체 중량을 기준으로 이소부틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체인 제3 단량체 0 내지 65 중량%를 더 포함하는 것인 키트.

## 청구항 11.

삭제

## 청구항 12.

삭제

## 청구항 13.

삭제

## 청구항 14.

삭제

## 청구항 15.

삭제

## 청구항 16.

삭제

## 청구항 17.

삭제

## 청구항 18.

제1항 또는 제10항에 따른 키트의 개시제 성분과 혼합된 제1항 또는 제10항에 따른 키트의 중합성 조성물을 포함하는 접착 조성물.

## 청구항 19.

삭제

## 청구항 20.

삭제

## 청구항 21.

제18항에 따른 조성물로 피복된 기재.

**청구항 22.**

삭제

**청구항 23.**

삭제

**청구항 24.**

제1항에 따른 키트를 제공하는 단계,

표면 에너지가 낮은 기재를 제공하는 단계,

중합성 조성물을 개시제 성분과 혼합하여 접착 조성물을 형성하는 단계,

표면 에너지가 낮은 기재를 접착 조성물로 피복하는 단계, 및

표면 에너지가 낮은 기재를 제2 기재에 접착시키는 단계

를 포함하는, 하나 이상의 표면 에너지가 낮은 기재를 접착시키는 방법.