



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0099608
 (43) 공개일자 2016년08월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 133/14* (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 4/00 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018385
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월05일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년07월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/068723
- (87) 국제공개번호 WO 2015/094710
 국제공개일자 2015년06월25일
- (30) 우선권주장
 13198136.7 2013년12월18일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
 리히터 마라이케
 독일 41453 니스 칼-슐츠-스트라쎄 1
 운베르하우 커스틴
 독일 41453 니스 칼-슐츠-스트라쎄 1
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 후경화성 감압 접착제

(57) 요 약

본 발명은 감압 접착제의 경화성 전구체에 관한 것으로, 본 감압 접착제의 경화성 전구체는

- a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
- b) 다작용성 아지리딘 경화제; 및
- c) 산발생제를 포함한다.

본 발명은 또한 그러한 감압 접착제의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 133/14 (2013.01)
C09J 4/06 (2013.01)
C09J 7/0207 (2013.01)
C09J 2201/606 (2013.01)

- (72) 발명자
메쉐르니치 실케 디.
독일 41453 노이스 칼-셀츠-스트라쎄 1
펍 시에그프리드 알.
독일 41453 니스 칼-술츠-스트라쎄 1
-

비성거 폐터

독일 41453 니스 칼-술츠-스트라쎄 1

명세서

청구범위

청구항 1

감압 접착제의 경화성 전구체로서,

- a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
- b) 다작용성 아지리딘 경화제; 및
- c) 산발생제(acid generating agent)를 포함하는, 경화성 전구체.

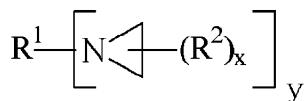
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다작용성 아지리딘 경화제는 적어도 2개의 아지리딘 작용기, 특히 2개 또는 3개의 아지리딘 작용기를 포함하는, 경화성 전구체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는, 경화성 전구체:

[화학식 I]



여기서,

R^1 은 (헵테로)하이드로카르빌 기이고;

R^2 는 H 또는 C_1-C_{12} 알킬 기, C_1-C_8 알킬 기, C_1-C_6 알킬 기, C_1-C_4 알킬 기, C_1-C_2 알킬 기, C_6-C_{12} 방향족 기, C_6-C_{10} 방향족 기, 또는 심지어 C_6-C_7 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 심지어 페닐 기이고;

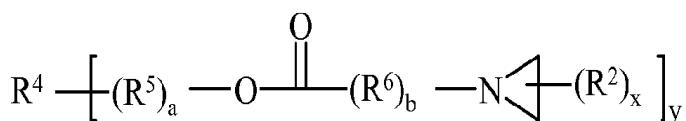
x는 0, 1 또는 2이고;

y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3임.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는, 경화성 전구체:

[화학식 IV]



여기서,

R^4 는 y의 가수(valency)를 갖는 (헵테로)하이드로카르빌 기이고;

R^5 및 R^6 은 독립적으로 (헵테로)하이드로카르빌 기이고;

R^2 는 H 또는 C₁-C₁₂ 알킬 기, C₁-C₈ 알킬 기, C₁-C₆ 알킬 기, C₁-C₄ 알킬 기, C₁-C₂ 알킬 기, C₆-C₁₂ 방향족 기, C₆-C₁₀ 방향족 기, 또는 심지어 C₆-C₇ 방향족 기이며; 바람직하게는 R²는 H, CH₃, C₂H₅ 또는 심지어 폐닐 기이고;

y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3이고;

x는 0, 1 또는 2이고;

각각의 a 및 b는 독립적으로 0 내지 6, 0 내지 4, 또는 심지어 0 내지 2임.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산발생제는 열 산발생제, 광 산발생제, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 경화성 전구체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산발생제는 4차 블로킹된 초강산(superacid), 아민 블로킹된 초강산, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 열 산발생제인, 경화성 전구체.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산발생제는 유기금속 착물의 이온성 염 및 오듐 염, 특히 요오도늄 또는 설포늄 염, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 광 산발생제인, 경화성 전구체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 상기 선택적 공단량체는 비-산작용성 극성 단량체로 된 군으로부터, 바람직하게는 단일 에틸렌계 불포화 기 및 질소-함유 기 또는 그의 염을 갖는 비-산작용성 극성 단량체로 된 군으로부터 선택되는, 경화성 전구체.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 질소-함유기는 2차 아미도 기 및 3차 아미도 기, 특히 N-비닐 락탐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들로부터 선택되는, 경화성 전구체.

청구항 10

제9항에 있어서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 상기 선택적 공단량체는 N-비닐 카프로락탐으로 선택되는, 경화성 전구체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 상기 (공)중합체 재료에는 산작용성 단량체가 없는, 경화성 전구체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 전구체는

a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는, 100 중량부의 (공)중합체 재료;

b) 0.1 내지 30 중량부, 0.5 내지 25 중량부, 1 내지 20 중량부, 1 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 15 중량부의 다작용성 아지리딘 경화제;

c) 0.01 내지 10 중량부, 0.1 내지 8 중량부, 0.2 내지 6 중량부, 또는 심지어 0.2 내지 5 중량부의 산발생제; 및

d) 선택적으로, 1 내지 20 중량부, 3 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 13 중량부의 충전제 물질, 바람직하

계는 중공 유리 미소구체를 포함하는, 경화성 전구체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 경화성 전구체를 경화시키는 단계에 의해 얻을 수 있는 경화된 감압 접착제로서, 상기 경화 단계는 바람직하게는 감압 접착제의 상기 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 수행되는, 경화된 감압 접착제.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 경화 단계는 감압 접착제의 상기 경화성 전구체를 상기 산발생제가 감압 접착제의 상기 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 상기 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택되는, 경화된 감압 접착제.

청구항 15

감압 접착제를 기재에 적용하는 방법으로서,

a)

- i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
 - ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및
 - iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계;
- b) 감압 접착제의 상기 경화성 전구체를 상기 기재의 표면의 적어도 일부에 적용하는 단계; 및
- c) 감압 접착제의 상기 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 경화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 16

감압 접착제를 기재에 적용하는 방법으로서,

a)

- i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
 - ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및
 - iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계;
- b) 감압 접착제의 상기 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 부분 경화시키는 단계;
- c) 부분 경화된 감압 접착제를 상기 기재의 표면의 적어도 일부에 적용하는 단계; 및
- d) 상기 부분 경화된 감압 접착제를 상기 기재 상에 완전 경화되게 하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 경화 단계는 감압 접착제의 상기 경화성 전구체를 상기 산발생제가 감압 접착제의 상기 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 상기 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 18

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 경화 단계는 감압 접착제의 상기 경화성 전구체를 산의 공급원과 접촉시킴으로써 수행되며, 상기 산의 공급원은 바람직하게는 산-함유 조성물, 산-함유 층, 산-함유 프라이밍 조성물, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 19

불균일하거나 불규칙한 기재, 바람직하게는 저 표면 에너지 기재에 대한 접합을 위한, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 제13항 또는 제14항에 따른 경화된 감압 접착제의 용도.

청구항 20

산업적 응용을 위한, 특히 건설 응용 및 자동차 응용을 위한, 특히 자동차 산업에 있어서의 차체 상 테이프 시일(taped seal on body) 응용을 위한 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 제13항 또는 제14항에 따른 경화된 감압 접착제의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원의 상호참조

[0002]

본 출원은 2013년 12월 18일자로 출원된 유럽 특허 출원 제13198136.7호의 이익을 주장하며, 그 개시 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.

[0003]

본 발명은 대체로 접착제 분야, 보다 구체적으로는 감압 접착제(PSA) 분야에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 감압 접착제의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0004]

접착제는 다양한 마킹(marking), 보유(holding), 보호, 밀봉 및 차폐 목적으로 사용되어 왔다. 접착 테이프는 일반적으로 배킹(backing), 또는 기재(substrate), 및 접착제를 포함한다. 다수의 응용을 위해 특히 바람직한 접착제의 한 유형은 감압 접착제로 대표된다.

[0005]

감압 테이프는 가정 및 일터에서 사실상 도처에 존재한다. 이의 가장 단순한 형태에서, 감압 테이프는 접착제 및 배킹을 포함하며, 전체 구조체는 사용 온도에서 접착성을 나타내며, 단지 중간 정도의 압력의 사용으로 다양한 기재에 접착하여 접합을 형성한다. 이러한 방식으로, 감압 테이프는 완전한 자급식(self-contained) 접합 시스템을 구성한다.

[0006]

감압 접착제(PSA)는 당업자에게 잘 알려져 있으며, 감압 테이프 협회(Pressure-Sensitive Tape Council)에 따르면, PSA는 하기로 포함한 특성을 갖는 것으로 알려져 있다: (1) 강력하면서 영구적인 접착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력으로 접착, (3) 피착물 상에의 충분한 보유력, 및 (4) 피착물로부터 깔끔하게 제거되기에 충분한 응집 강도. PSA로서 우수하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 필요한 접탄성 특성을 나타내도록 설계되고 제형화된 중합체를 포함하며, 이 접탄성 특성으로부터 접착성, 박리 접착력 및 전단 보유력(shear holding power)의 원하는 균형이 얻어진다. PSA는 실온(예를 들어, 20°C)에서 통상 접착성인 것을 특징으로 한다. PSA는 단지 조성물이 표면에 접착되거나 접착되기만 한다고 해서 그 조성물을 포함하지는 않는다.

[0007]

이러한 요건은 문헌[A.V. Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2nd Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002]에 언급된 바와 같이, 접착성, 접착력(박리 강도), 및 응집력(전단 보유력)을 개별적으로 측정하도록 설계된 시험에 의해 일반적으로 평가된다. 이를 측정을 종합해서, PSA를 특성화하기 위해 종종 사용되는 특성들의 균형을 구성한다.

[0008]

수년간에 걸친 감압 테이프의 광범위한 사용으로 인해, 성능 요건에 대한 요구가 더욱 많아졌다. 예를 들어, 전단 보유력의 경우, 이는 원래 실온에서 적당한 하중을 지지하는 응용을 위해 의도되었는데, 지금은 작업 온도 및 하중의 관점에서 다수의 응용을 위해 사실상 증가되었다. 다양한 조립 및 제조 응용, 예컨대 패널 및 몰딩의 내부 또는 외부 자동차 마운팅을 위한 부착 장치로서 사용되는 경우, 감압 접착제는 거칠거나 불규칙한 표면에 대한 우수한 접착 성능을 제공할 것을 추가로 필요로 한다. 게다가, 다수의 용도에서, 감압 접착제는 승온에서, 전형적으로 70°C 내지 90°C의 범위에서 하중을 지지할 필요가 있는데, 이를 위해서는 높은 응집 강도가 필요하다. 소위 고성능 감압 테이프는 고온에서 10,000분 동안 하중을 지지할 수 있는 것들이다. 증가된 전단 보유력은 일반적으로 PSA를 가교결합함으로써 달성되었지만, 상기 언급된 특성들의 균형을 유지하기 위해서는 고수준의 접착성 및 접착력을 유지하도록 상당한 주의를 기울여야 한다.

[0009]

따라서, 우수한 접착력과 우수한 응집 특성을 겸비하는 것이 접착 테이프 산업에서 인식되어 있는 난제이다.

특정 기재, 특히 불규칙한 기재에 대한 PSA의 접착력을 최적화하기 위하여, 탁월한 표면 습윤이 필요하다.

[0010] 부분 용액이 당업계에 기재되어 왔으며, 이에 의하면 비가교결합되거나 매우 낮게 가교결합된 접착제가 표면에 적용되고 이어서 후경화되어, 적절한 표면 습윤 후에, 응집 강도가 구축되게 될 수 있다. 그와 관련하여, 예를 들어 미국 특허 제5,721,289호(카림(Karim) 등)에 기재된 소위 "반구조용 테이프"가 그와 같이 사용되어 왔다. 이러한 시스템은 후경화성 에폭시 작용기를 기반으로 하고, 촉발 에너지로서 UV 조사에 의해 활성화되는 초강산(superacid)의 사용을 특별히 필요로 한다. 그러나, 이러한 알려진 시스템은 원치 않는 수분 민감성을 나타내는데, 에폭시-작용기의 UV-유도 양이온 경화 또는 가교결합에 필요한 초강산이 하이드로늄 이온으로 분해되기 때문으로, 이는 에폭시의 개환 중합을 무효로 만든다. 다른 알려진 후경화성 시스템은, 예를 들어 EP-A1-0798354호에 기재된 소위 "DICY-화학(DICY-chemistry)"에 기초하는데, 여기서는 에폭시-아민 경화 반응이 열에 의해 촉발된다. 그러나, 이러한 시스템은 경화 또는 가교결합 단계가 완료될 때까지 경화 반응을 유지하도록 연속 가열 단계를 필요로 한다. 특히 출원 US 2011/0076493-A1호(카바나(Kavanagh) 등) 및 US 2011/0178248-A1호(카바나 등)는 아지리딘 가교결합제를 포함하는 예비접착제 조성물을 개시한다.

[0011] 일반적으로 알려진 경화 또는 가교결합 시스템은 허용되는 특성을 갖는 감압 접착제의 생성을 위한 산업적으로 실행가능한 해결책을 종종 제공하지 못한다. 감압 접착제를 생성하기 위한 당업계에 알려진 경화 또는 가교결합 시스템과 관련된 기술적인 이점과 대립하지 않고서, 특히 불균일하거나 불규칙한 기재 상에서, 접착 특성과 응집 특성의 탁월하고 다능적인 균형을 구비한 감압 접착제에 대한 필요성이 여전히 있다.

[0012] 본 발명의 감압 접착제 및 방법의 다른 이점은 다음 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 내용

[0013] 일 태양에 따르면, 본 발명은 감압 접착제의 경화성 전구체에 관한 것으로, 본 감압 접착제의 경화성 전구체는

[0014] a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;

[0015] b) 다작용성 아지리딘 경화제; 및

[0016] c) 산발생제(acid generating agent)를 포함한다.

[0017] 다른 태양에서, 본 발명은 복합 조립체에 관한 것으로, 본 복합 조립체는 기재, 및 기재의 표면의 적어도 일부 상에 적용되어 감압 접착제의 경화성 전구체의 층을 형성한, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체를 포함한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 감압 접착제를 기재에 적용하는 방법이 제공되며, 본 방법은

[0019] a)

[0020] i. (메트)아크릴산 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;

[0021] ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및

[0022] iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계;

[0023] b) 감압 접착제의 경화성 전구체를 기재의 표면의 적어도 일부에 적용하는 단계; 및

[0024] c) 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 경화시키는 단계를 포함한다.

[0025] 또 다른 태양에서, 본 발명은 불균일하거나 불규칙한 기재에 대한 접합을 위한, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체의 용도에 관한 것이다. 또 다른 태양에서, 본 발명은 산업적 응용을 위한, 특히 자동차 응용을 위한, 특히 차체 상 테이프 시일(taped seal on body) 응용을 위한 감압 접착제의 경화성 전구체의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 제1 태양에 따르면, 본 발명은 감압 접착제의 경화성 전구체에 관한 것으로, 본 감압 접착제의 경화성 전구체는

[0027] a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스

테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;

[0028] b) 다작용성 아지리딘 경화제; 및

[0029] c) 산발생제를 포함한다.

[0030] 본 발명과 관련하여, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체가, 특히 불균일하거나 불규칙한 기재 상에서, 접착 특성과 응집 특성의 탁월하고 다능적인 균형을 구비한 후경화된 감압 접착제를 생성하는 데 현저하게 적합하다는 것을 뜻밖에도 알아내었다. 본 발명에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체는 요구가 많은 후경화, 즉 활성화 가능하고 지연된 현장(in-place) 경화를 수행하는 데 특히 적합하다. 본 발명과 관련하여, 본 발명에 사용하기 위한 산발생제는, 다작용성 아지리딘 경화제의 양이온(개환) 중합을 일으켜서 본 발명에 따른 감압 접착제의 전구체를 경화되게 하기 위한 산 촉매의 활성화 가능한 잠재성 공급원으로서 작용한다.

[0031] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 감압 접착제의 내부 강도를 구축하는 데 사용되는 경화 메커니즘은 다작용성 아지리딘 단량체성 단위의 산-촉매 양이온 개환 중합으로부터 생성되는 아지리딘 네트워크 및 (메트)아크릴레이트 에스테르계 (공)중합체 재료를 포함하는 상호침투 네트워크의 형성을 수반하는 것으로 여겨진다.

[0032] 여전히 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 다작용성 아지리딘 경화제와 산발생제의 특정 조합이, 특히 불균일하거나 불규칙한 기재 상에서, 감압 접착제의 전구체에 대하여 그의 경화되지 않은 상태에서의 탁월한 표면 습윤 특성의 제공을 가능하게 하는 것으로 여겨지는데, 이는 궁극적으로 감압 접착제의 전구체의 경화로부터 생성되는 감압 접착제에 대해 탁월한 접착 및 응집 특성을 제공하게 된다.

[0033] 본 발명의 감압 접착제의 경화성 전구체는 (예비)중합되고 현장에서 경화되어, 직접 원하는 기재 또는 물품 상에 탁월한 특성을 구비한 감압 접착제를 생성할 수 있다.

[0034] 본 발명의 경화성 전구체 조성물의 용도 및 방법은 종래의 후경화성 조성물, 예컨대 후경화성 애피시 작용기 또는 소위 "DICY-화학"을 기반으로 한 것들과 비교하여 다수의 이점을 제공한다. 이러한 이점은 경화성 조성물의 수분에 대한 비민감성, 및 경화가 완료될 때까지 촉발 에너지의 연속 공급원을 제공할 필요성 없이 적합한 촉발 에너지(예를 들어, 열에너지 또는 화학 방사선)에 의한 짧은 개시에 의해 경화성 전구체의 후경화를 수행하는 능력을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0035] 게다가, 경화된 감압 접착제는 높은 박리 강도, 높은 응집 강도, 고온 전단 강도, 및 탁월한 응력 완화 특성을 나타낸다. 본 발명에 따른 감압 접착제, 즉 경화된 상태의 감압 접착제는 접착성, 박리 접착력, 및 전단 보유력의 원하는 균형을 제공하고, 추가로 달퀴스트 기준(Dahlquist criteria)에 부합하는데; 즉, 적용 온도, 전형적으로 실온에서의 접착제의 탄성률(modulus)이 1 Hz의 주파수에서 3×10^6 dyn/cm 미만이다.

[0036] 본 발명에 따른 감압 접착제는, 예를 들어, 자동차 차체 사이드 몰딩(side moulding), 웨더 스트립(weather strip), 도로 표지, 광고판(commercial sign), 구조물, 전기 캐비닛(electrical cabinet), 쉘 몰드(shell mould), 기계 부품, 접속함(junction box), 또는 광기전 모듈용 백시트 솔루션(backsheet solution)을 부착시키는 데 특히 유용할 수 있다. 특히 유리한 태양에서, 본 발명의 감압 접착제는 저 표면 에너지 기재, 예컨대 폴리올레핀 표면 및 클리어 코트(clear coat) 표면에 대해 탁월한 접착 특성을 제공한다. 더 특히, 본 명세서에 개시된 감압 접착제는 자동차 클리어 코트 표면에 유리하게 접합될 수 있다.

[0037] 본 발명과 관련하여, "저 표면 에너지 기재"라는 표현은 34 dyn/cm 미만의 표면 에너지를 갖는 기재를 지칭하는 것으로 여겨진다. 그러한 재료 중에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌(예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌 또는 HDPE), 및 폴리프로필렌의 블렌드(예를 들어, PP/EPDM, TPO)가 포함된다. 표면 에너지는 전형적으로, 예를 들어 ASTM D7490-08에 기재된 바와 같은 접촉각 측정으로부터 결정된다.

[0038] 본 발명과 관련하여, 용어 "경화"는 가교결합을 지정하는 것으로 여겨지지 않고, 오히려 상호침투 중합체 네트워크 구조, 예를 들어 다작용성 아지리딘 단량체성 단위의 산-촉매 양이온 개환 중합으로부터 생성되는 아지리딘 중합체 네트워크 및 (메트)아크릴레이트 에스테르계 (공)중합체 네트워크를 포함하는 상호침투 네트워크의 형성을 지칭하는 것으로 여겨진다.

[0039] 본 발명과 관련하여, 그리고 당업자에게 잘 알려진 바와 같이, 용어 "산발생제"는, 예를 들어 양이온(개환) 중합을 수행하기 위한, 그리고 적합한 촉발 에너지(예컨대, 열에너지 또는 화학 방사선)에 대한 노출에 의해 활성화 가능한 산 촉매의 잠재성 공급원을 지칭하는 것으로 여겨진다.

[0040] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트" 및 "알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르"는

상호교환적으로 사용된다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 둘 모두를 지칭한다. 용어 "(메트)아크릴"은 메타크릴, 아크릴, 또는 둘 모두를 지칭한다. "(메트)아크릴계" 재료는 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-(\text{CO})-$ 의 기인 (메트)아크릴로일 기를 갖는 하나 이상의 단량체로부터 제조되는 것을 지칭하며, 여기서 R은 수소 또는 메틸이다.

[0041] 용어 "알킬"은 포화 탄화수소인 1가 기를 지칭한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 1 내지 32개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 25개, 1 내지 20개, 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 2-옥틸 및 2-프로필헵틸이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0042] 용어 "유리 전이 온도" 및 "Tg"는 상호교환 가능하게 사용되며, 재료 또는 혼합물의 유리 전이 온도를 지칭한다. 달리 나타내지 않는 한, 유리 전이 온도 값은 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 결정된다.

[0043] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄형, 분지형 및 환형 알킬 기를 포함하며, 이때 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 나타내지 않는 한, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. "헤테로알킬"은 하기에 기재된 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 함유하는 하이드로카르빌"의 하위세트이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0044] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아릴"은 6 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이며, 포화, 불포화 또는 방향족일 수 있는 선택적 융합 고리를 함유할 수 있다. 아릴 기의 예에는 폐닐, 나프틸, 바이페닐, 폐난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤�테로원자, 예컨대 질소, 산소, 또는 황을 함유하는 아릴이고, 융합 고리를 함유할 수 있다. 헤테로아릴 기의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0045] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤�테로아릴 기를 포함하며, 후자는 에테르 또는 아미노 기와 같은 하나 이상의 카테나형(catenary) 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬형) 작용기를 선택적으로 함유할 수 있다. 달리 나타내지 않는 한, 비중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 함유한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 그러한 헤�테로하이드로카르빌의 일부 예에는, 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 기재된 것들에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0046] 전형적인 태양에서, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료는 폴리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 베이스 재료를 포함하는데, 이 때 폴리아크릴레이트의 주요 단량체 성분은, 바람직하게는 1 내지 32개, 1 내지 20개, 또는 심지어 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 갖는, 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르, 바람직하게는 비극성 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함한다.

[0047] 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 (공)중합체 재료는 폴리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 베이스 재료를 포함하는데, 이 때 폴리아크릴레이트의 주요 단량체 성분은, 바람직하게는 1 내지 32개, 1 내지 20개, 또는 심지어 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르, 바람직하게는 비극성 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르를 바람직하게 포함한다.

[0048] 본 발명의 감압 접착제의 경화성 전구체의 바람직한 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 (공)중합체 재료는 폴리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 베이스 재료를 포함하는데, 이 때 폴리아크릴레이트의 주요 단량체 성분은 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 아이소-펜틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소-헥실

(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 아이소포릴 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함한다.

[0049] 더 바람직한 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르는 아이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터; 더 바람직하게는 아이소-옥틸 아크릴레이트(IOA), 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA), 2-옥틸 아크릴레이트(2-OA) 및 2-프로필헵틸 아크릴레이트(2-PHA)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르는 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하거나 이로 이루어진다.

[0050] 대안적인 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르는 2-옥틸(메트)아크릴레이트를 포함하도록 선택된다. n-옥틸 및 아이소옥틸과 같은 옥틸 (메트)아크릴레이트의 다른 이성질체와 비교할 때, 2-옥틸 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 중합체 베이스 재료는 비견되는 접착 특성을 제공한다. 추가로, 본 감압 접착제 조성물은, 아이소옥틸 아크릴레이트와 같은 다른 옥틸 이성질체로부터 유도되는 접착제 조성물과 비교할 때, 동일한 농도에서, 그리고 동일한 중합 조건 하에서, 더 낮은 고유 점도 및 용액 점도를 갖는다.

[0051] 2-옥틸 (메트)아크릴레이트는 2-옥탄을 및 (메트)아크릴로일 유도체, 예를 들어 에스테르, 산 및 아실 할라이드로부터 종래의 기법에 의해 제조될 수 있다. 2-옥탄을은, 피마자유로부터 유래된 리시놀레산 (또는 이의 에스테르 또는 아실 할라이드)을 수산화나트륨으로 처리한 후, 부산물인 세바스산으로부터 증류시켜 제조될 수 있다.

[0052] 그러나, 본 발명에 사용하기 위한 2-옥틸(메트)아크릴레이트 단량체는 생물학적 재료, 더 바람직하게는 식물 재료로부터 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히(즉 100 중량%) 유래되는 것이 바람직하다. 이는, "그린(green)" 공급원으로부터 적어도 부분적으로 유래되는 접착제 필름/테이프를 제공하는 데에 유리하게 사용될 수 있으며, 이는 생태학적으로 더욱 지속가능하고 또한 광유에 대한 의존성 및 가격 상승(price development)을 감소시킨다.

[0053] 본 발명과 관련하여, 용어 "생물학적 재료로부터 유래된"은, 소정 화학 성분에서, 그의 화학 구조의 적어도 일부분, 바람직하게는 그의 화학 구조의 50 중량% 이상이 생물학적 재료로부터 기인함을 나타내는 것으로 여겨진다. 이러한 정의는, 보통 오직 지방산 부분만 생물학적 공급원으로부터 유래하는 바이오디젤유에 대해서와 원칙적으로 동일하며, 한편 메탄을은 또한 석탄 또는 광유와 같은 화석 원료로부터 유래될 수 있다.

[0054] 따라서, 일 구체적인 태양에서, 화학 구조의 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 또는 심지어 100 중량%의 2-옥틸(메트)아크릴레이트는 생물학적 재료로부터, 더 바람직하게는 식물 재료로부터 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히(즉, 100 중량%) 유래된다.

[0055] 본 발명에 사용하기 위한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체(들)는 임의의 적합한 양으로 (공)중합성 재료에 존재할 수 있다. 일부 예시적인 태양에서, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체(들)는 (공)중합성 재료의 100 중량부 이하, 90 중량부 이하, 또는 심지어 80 중량부 이하의 양으로 존재한다. 일부 다른 예시적인 태양에서, 이 양은 전형적으로 (공)중합성 재료의 50 중량부 이상, 또는 60 중량부 이상이다.

[0056] 따라서, 일부 예시적인 태양에서, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체(들)는 (공)중합성 재료의 50 내지 100 중량부, 60 내지 95 중량부, 65 내지 90 중량부, 또는 심지어 65 내지 80 중량부 범위의 양으로 존재한다.

[0057] 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 (공)중합체 재료는, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 전술된 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체(들)와 상이한 선택적 공단량체를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는, 본 발명의 설명을 고려하여, 당업자에 의해 용이하게 확인될 것이다. 그렇기 때문에, 본 발명에 사용하기 위한 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 이것이 전술된 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체(들)와 상이한 한 특별히 제한되지 않는다.

[0058] 일 바람직한 태양에서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 극성 단량체, 특히 비-산작용성 극성 단량체

로 된 군을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0059] 본 발명의 다른 태양에서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 단일 에틸렌계 불포화 기 및 질소-함유 기 또는 그의 염을 갖는 비-산작용성 극성 단량체로 된 군으로부터 선택된다. 전형적인 태양에서, 질소-함유기는 2차 아미도 기 및 3차 아미도 기, 특히 N-비닐 락탐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들로부터 선택된다.

[0060] 유리하게는, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 N-비닐 락탐, 특히 N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피페리돈, N-비닐 피롤리돈; 아크릴로일 모르폴린, 아크릴아미드 및 치환된 아크릴아미드; 특히 t-부틸 아크릴아미드, 다이메틸아미노 에틸 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, N,N-다이알킬 아크릴아미드, N-메틸 아크릴아미드, N-에틸 아크릴아미드, N-아이소프로필 아크릴아미드, tert-옥틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, N,N-다이프로필 아크릴아미드, N,N-다이부틸 아크릴아미드; 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 N-비닐 카프로락탐을 포함한다. 더 바람직하게는, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체는 N-비닐 카프로락탐으로 선택된다.

[0061] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 단일 에틸렌계 불포화 기 및 질소-함유 기를 갖는 비-산작용성 극성 단량체, 그리고 특히 질소-함유 기가 N-비닐 락탐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들로 된 군으로부터 선택되는, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 경화 메커니즘에 유리하게 영향을 주는 것으로 여겨진다. 단일 에틸렌계 불포화 기 및 질소-함유 기를 갖는 비-산작용성 극성 단량체로 된 군으로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는, 다작용성 아지리딘 단량체성 단위의 산-촉매 양이온 개환 중합으로부터 생성되는 아지리딘 네트워크 및 (메트)아크릴레이트 에스테르계 (공)중합체 재료를 포함하는 상호침투 네트워크의 형성에 유익하게 참여하는 것으로 추가로 여겨진다.

[0062] 본 발명에 사용하기 위한 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 임의의 적합한 양으로 (공)중합성 재료에 존재할 수 있다. 일부 예시적인 태양에서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 (공)중합성 재료의 40 중량부 이하, 35 중량부 이하, 또는 심지어 30 중량부 이하의 양으로 존재한다. 일부 다른 예시적인 태양에서, 이 양은 전형적으로 (공)중합성 재료의 5 중량부 이상, 또는 10 중량부 이상이다.

[0063] 따라서, 일부 예시적인 태양에서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 (공)중합성 재료의 0 내지 40 중량부, 5 내지 35 중량부, 또는 심지어 20 내지 35 중량부 범위의 양으로 존재한다. 일부 다른 예시적인 태양에서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체(들)는 (공)중합성 재료의 0 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 10 중량부 범위의 양으로 존재한다.

[0064] 본 발명의 경화성 전구체의 특정 태양에서, (공)중합성 재료는

[0065] a) 60 내지 100 중량부, 65 내지 95 중량부, 또는 심지어 65 내지 80 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및

[0066] b) 선택적으로, 0 내지 40 중량부, 5 내지 35 중량부, 또는 심지어 20 내지 35 중량부의, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체를 포함한다.

[0067] 일부 예시적인 태양에서, 경화성 전구체의 (공)중합체 재료를 제조하기에 적합한 (공)중합성 재료는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 제2 공단량체를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 제2 공단량체(들)는, 본 발명의 설명을 고려하여, 당업자에 의해 용이하게 확인될 것이다. 그렇기 때문에, 본 발명에 사용하기 위한, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 제2 공단량체(들)는 특별히 제한되지 않는다.

[0068] 일 예시적인 태양에서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 제2 공단량체(들)는 고 Tg 단량체로 이루어진 군을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명과 관련하여, "고 Tg 단량체"라는 표현은 Tg가 25°C 이상, 바람직하게는 50°C 이상인 단량체를 지칭하는 것으로 여겨진다(여기서, 단량체의 Tg는 그 단량체로부터 제조된 단일중합체로서 측정된다).

[0069] 본 발명에 사용하기에 적합한 고 Tg 단량체는 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 프로필 메타크릴레이트, 및 이들

의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0070] 본 발명에 따른 경화성 전구체의 특정 태양에 따르면, (공)중합성 재료는

[0071] a) 50 내지 100 중량부, 60 내지 90 중량부, 또는 심지어 65 내지 80 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및

[0072] b) 선택적으로, 0 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 10 중량부의, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체; 및

[0073] c) 선택적으로, 0 내지 30 중량부, 5 내지 25 중량부, 또는 심지어 15 내지 25 중량부의, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 제2 공단량체를 포함한다.

[0074] 본 발명에 따른 경화성 전구체의 특정 태양에 따르면, (공)중합성 재료에는 산작용성 단량체가 없다.

[0075] 감압 접착제의 응집 강도를 증가시키기 위하여, 다작용성 (메트)아크릴레이트가 선택적으로 중합성 단량체들의 블렌드 내로 혼입될 수 있다. 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는, 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타다이엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 및 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양 및 정체(identity)는 접착제 조성물의 응용에 따라 맞춰진다. 전형적으로, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 접착제 조성물의 총 건조 중량을 기준으로, 5 중량부 미만의 양으로 존재한다. 더 구체적으로는, 가교결합제는 접착제 조성물의 총 단량체(중합되거나 비중합됨) 100 부를 기준으로, 0.01 내지 5 부, 바람직하게는 0.05 내지 1 부의 양으로 존재할 수 있다.

[0076] 일반적으로, (공)중합체 재료를 제조하는 데 사용되는 (공)중합성 재료(예비중합 단량체 혼합물)는 적절한 개시제를 포함한다. 자외광에 의한 중합의 경우, 광개시제가 포함된다. 유용한 광개시제에는 치환된 아세토페논, 예컨대 벤질 다이메틸 케탈 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 치환된 알파-케톨, 예컨대 2-메틸-2-하이드록시프로페오페논, 벤조인 에테르, 예컨대 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 아이소프로필 에테르, 치환된 벤조인 에테르, 예컨대 아니소인 메틸 에테르, 방향족 설포닐 클로라이드, 광활성 욕심 및 아조-유형 개시제가 포함된다. 광개시제는 총 단량체 100 중량부당 약 0.001 내지 약 5.0 중량부, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 5.0 중량부의 양으로, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량부의 양으로, 그리고 더 바람직하게는 0.05 내지 0.3 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[0077] (공)중합체 재료의 아크릴레이트를 제조하기 위해 사용되는 예비중합 단량체 혼합물은 또한 열 중합에 의해 또는 열 중합 및 방사선 중합의 조합에 의해 중합될 수 있다. 열 중합의 경우, 열개시제가 포함된다. 본 발명에 유용한 열개시제는 아조, 과산화물, 과황산염, 및 레독스(redox) 개시제를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 듀폰 케미칼 컴퍼니(DuPont Chemical Co.)로부터 구매 가능한 아조-유형 개시제, 예컨대 "바조(Vazo)" 라인이 특히 바람직하다. 열개시제는 총 단량체 100 중량부당 약 0.01 내지 약 5.0 중량부, 바람직하게는 0.025 내지 2 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

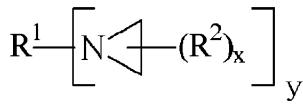
[0078] (공)중합성 재료는, 생성된 중합체의 문자량을 제어하기 위하여, 선택적으로 사슬 이동제를 추가로 포함할 수 있다. 유용한 사슬 이동제의 예에는 사브롬화탄소, 알코올, 메르캅탄, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 존재하는 경우, 바람직한 사슬 이동제는 아이소옥틸티아글리콜레이트 및 사브롬화탄소이다. 에멀젼 혼합물을 사용된다면, 총 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로, 약 0.5 중량부 이하, 전형적으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부, 바람직하게는 약 0.05 중량부 내지 약 0.2 중량부의 사슬 이동제를 추가로 포함할 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 경화성 전구체는 다작용성 아지리딘 경화제를 추가로 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 다작용성 아지리딘 경화제는, 본 발명의 설명을 고려하여, 당업자에 의해 용이하게 확인될 것이다. 그렇기 때문에, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에 사용하기에 적합한 다작용성 아지리딘 경화제는, 예를 들어 US-A1-2011/0178248호(카바나 등)에 기재되어 있으며, 이의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0080] 일 예시적인 태양에서, 다작용성 아지리딘 경화제는 적어도 2개의 아지리딘 작용기, 특히 2개 또는 3개의 아지리딘 작용기를 포함한다. 다른 예시적인 태양에서, 다작용성 아지리딘 경화제는 적어도 하나의 아지리딘 작용기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴로일 작용기를 포함한다.

[0081] 본 발명의 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는다:

[화학식 I]



[0083]

여기서,

[0085]

R^1 은 (해테로)하이드로카르빌 기이고;

[0086]

R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 삼지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 삼지어 폐닐 기이고;

[0087]

x는 0, 1 또는 2이고;

[0088]

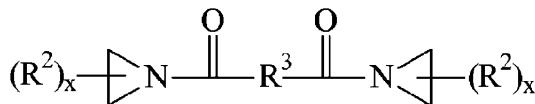
y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 삼지어 2 내지 3이다.

[0089]

본 발명의 다른 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는다:

[0090]

[화학식 II]



[0091]

여기서,

[0093]

R^3 은 (해테로)하이드로카르빌 기이고;

[0094]

R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 삼지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 삼지어 폐닐 기이고;

[0095]

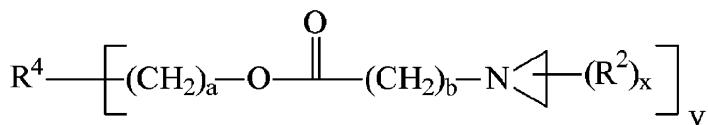
x는 0, 1 또는 2이다.

[0096]

본 발명의 다른 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는다:

[0097]

[화학식 III]



[0098]

여기서,

[0100]

R^4 는 y의 가수(valency)를 갖는 (해테로)하이드로카르빌 기이고;

[0101]

R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 삼지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 삼지어 폐닐 기이고;

[0102]

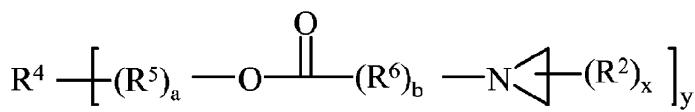
y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 삼지어 2 내지 3이고;

[0103] x는 0, 1 또는 2이고;

[0104] 각각의 a 및 b는 독립적으로 0 내지 6, 0 내지 4, 또는 심지어 0 내지 2이다.

[0105] 본 발명의 또 다른 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는다:

[0106] [화학식 IV]



[0107]

여기서,

[0109] R^4 는 y의 가수를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0110] R^5 및 R^6 은 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0111] R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 심지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 심지어 페닐 기이고;

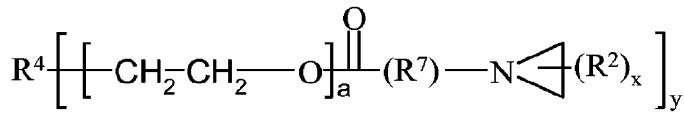
[0112] y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3이고;

[0113] x는 0, 1 또는 2이고;

[0114] 각각의 a 및 b는 독립적으로 0 내지 6, 0 내지 4, 또는 심지어 0 내지 2이다.

[0115] 본 발명의 또 다른 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는다:

[0116] [화학식 V]



[0117]

여기서,

[0119] R^4 는 y의 가수를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0120] R^7 은 (헤테로)하이드로카르빌 기, 특히 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, 또는 심지어 $\text{CH}_2\text{-}\text{CHR}'\text{-O-}$ 기이며, 이때 R' 은 H 또는 CH_3 이고;

[0121] R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 심지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 심지어 페닐 기이고;

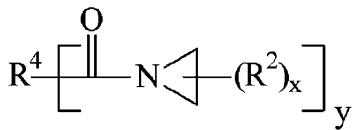
[0122] y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3이고;

[0123] x는 0, 1 또는 2이고;

[0124] a는 0 내지 100, 1 내지 50, 1 내지 20 또는 심지어 1 내지 10이다.

[0125] 본 발명의 또 다른 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는다:

[0126] [화학식 VI]



[0127]

[0128] 여기서,

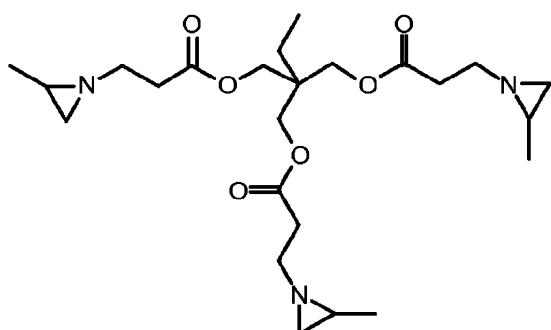
[0129] R^4 는 y의 가수를 갖는 하이드로카르빌 기이고;[0130] R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 심지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 심지어 페닐 기이고;

[0131] y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3이고;

[0132] x는 0, 1 또는 2이다.

[0133] 본 발명의 또 다른 특정 태양에 따르면, 본 발명에 사용하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제는 하기 화학식을 갖는다:

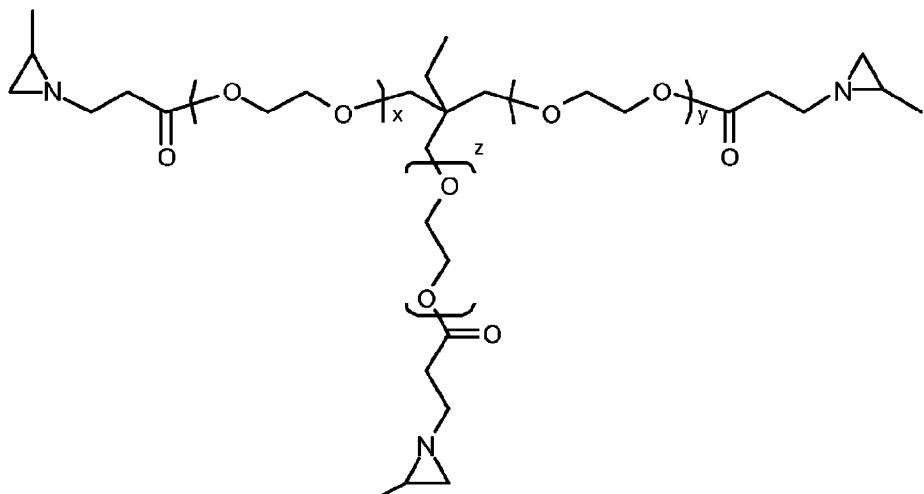
[0134] [화학식 A]



[0135]

[0136] ; 또는

[0137] [화학식 B]



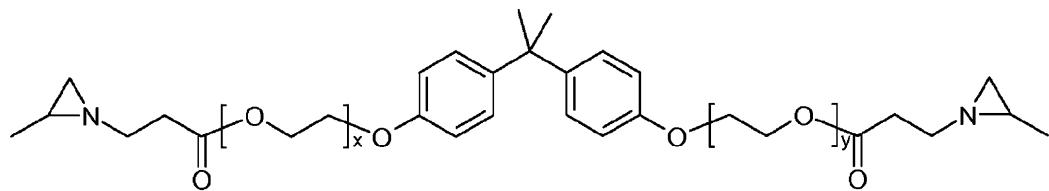
[0138]

[0139] 여기서, $x+y+z=14$

[0140] ; 또는

[0141]

[화학식 C]



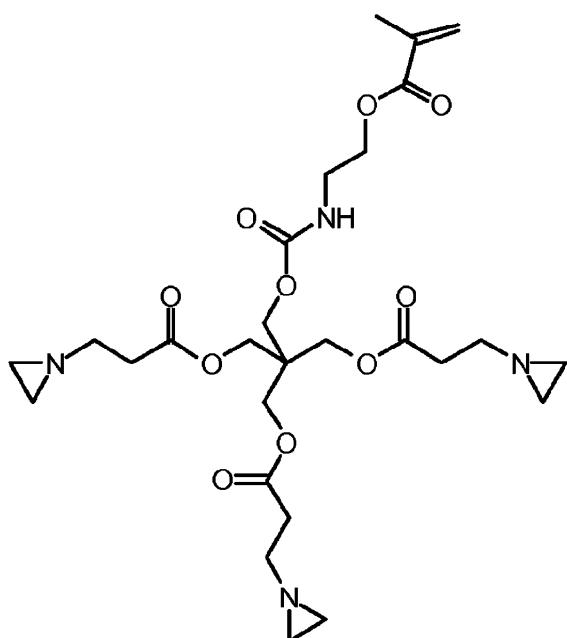
[0142]

[0143]

; 또는

[0144]

[화학식 D]



[0145]

[0146]

본 발명에 따른 경화성 전구체는 산발생제를 추가로 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 산발생제는, 본 발명의 설명을 고려하여, 당업자에 의해 용이하게 확인될 것이다. 그렇기 때문에, 본 발명에 사용하기 위한 산발생제는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에 사용하기에 적합한 산발생제는, 예를 들어 US 5,089,536호(팔라조토(Palazzotto)), US-A1-2011/0178248호(카바나 등) 및 US 5,721,289호(카림 등)에 기재되어 있으며, 이들은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0147]

일 전형적인 태양에서, 산발생제는 열 산발생제, 광 산발생제, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 일부 산발생제는 열 산발생제 및 광 산발생제 둘 모두로 작동할 수 있다.

[0148]

이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 산발생제에 의해 발생된 (초강)산은 단량체성 단위로서 작용하는 다작용성 아지리딘 경화제의 개환 단일중합을 개시하는 것으로 여겨진다.

[0149]

적합한 열 산발생제는, 예를 들어 4차 블로킹된 초강산, 아민 블로킹된 초강산, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 사용하기 위한 예시적인 4차 블로킹된 초강산은 4차 차단된 SbF₆, 4차 차단된 트라이플산(triflic acid), 및 이들의 임의의 조합이다. 예시적인 적합한 열 산발생제는, 예를 들어 킹 인더스트리즈(King Industries)로부터 상표명 K-퓨어(Pure) CXC 및 TAG 시리즈로 구매가능하다.

[0150]

특정 태양에서, 본 발명에 사용하기 위한 산발생제는 4차 차단된 SbF₆, 4차 차단된 트라이플산, 4차 차단된 플루오로설폰산, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0151]

적합한 광 산발생제는, 예를 들어 유기금속 치약의 이온성 염 및 오늄 염, 특히 설포늄 및 요오도늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 사용하기 위한 예시적인 유기 오늄 염은 음이온 SbF₆⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻,

$C_4F_9SO_3^-$ 및 $C_8F_{17}SO_3^-$ 의 요오도늄 또는 설포늄 또는 폐닐요오도늄 염, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물이다. 예시적인 적합한 광 산발생제는, 예를 들어 블루스타 실리콘즈(Bluestar Silicones)로부터 상표명 로도실(Rhodorsil) 2074로, 와코 케미칼즈(Wako Chemicals)로부터 상표명 WPI 113(요오도늄 염)으로, 햄프포드 리서치 인크.(Hampford Research Inc.)로부터 상표명 FP 5386으로, 또는 바스프(BASF)로부터 상표명 CGI 1907 또는 이르가큐어(Irgacure) 290(설포늄 염)으로 구매가능하다.

[0152] 일부 태양에서, 본 발명에 따른 경화성 전구체는 충전제 물질을 추가로 포함할 수 있으며, 충전제 물질은 바람직하게는 충전제 입자, 특히 팽창 펠라이트, 미소구체, 팽창성 미소구체, 유리비드, 유리 미소구체, 실리카 유형 충전제, 소수성 실리카 유형 충전제, 친수성 실리카 유형 충전제, 소수성 견식 실리카, 친수성 견식 실리카, 섬유, 전기 및/또는 열 전도성 입자, 나노입자, 특히 실리카 나노입자, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그러나, 본 발명은, 대안적인 충전제 물질이 본 발명을 고려하여 당업자에 의해 용이하게 확인될 수 있기 때문에, 그것으로 제한되지 않는다. 특정 태양에서, 충전제 물질, 특히 미립자 충전제 물질은 중공 유리 미소구체를 포함한다.

[0153] 본 발명에 사용하기 위한 충전제 물질은 임의의 적합한 양으로 감압 접착제의 경화성 전구체에 존재할 수 있다. 일부 예시적인 태양에서, 충전제 물질은 감압 접착제의 경화성 전구체의 30 중량부 이하, 25 중량부 이하, 또는 심지어 20 중량부 이하의 양으로 존재한다. 일부 다른 예시적인 태양에서, 이 양은 전형적으로 감압 접착제의 경화성 전구체의 1 중량부 이상, 또는 3 중량부 이상이다.

[0154] 따라서, 일부 예시적인 태양에서, 충전제 물질은 감압 접착제의 경화성 전구체의 1 내지 20 중량부, 3 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 13 중량부 범위의 양으로 존재한다.

[0155] 본 발명과 관련하여, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료는 나머지 성분들의 양을 계산하기 위하여 100 중량부의 양으로 감압 접착제의 경화성 전구체에 존재한다.

[0156] 특정 태양에서, 본 발명의 경화성 전구체는

[0157] a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는, 100 중량부의 (공)중합체 재료;

[0158] b) 0.1 내지 30 중량부, 0.5 내지 25 중량부, 1 내지 20 중량부, 1 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 15 중량부의 다작용성 아지리딘 경화제;

[0159] c) 0.01 내지 10 중량부, 0.1 내지 8 중량부, 0.2 내지 6 중량부, 또는 심지어 0.2 내지 5 중량부의 산발생제; 및

[0160] d) 선택적으로, 1 내지 20 중량부, 3 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 13 중량부의 충전제 물질, 바람직하게는 중공 유리 미소구체를 포함한다.

[0161] 감압 접착제의 경화성 전구체는 또한 하나 이상의 종래의 첨가제를 함유할 수 있다. 바람직한 첨가제는 접착부여제(tackifier), 가소제, 염료, 산화방지제, 및 UV 안정제를 포함한다. 그러한 첨가제는 감압 접착제의 탁월한 특성에 영향을 미치지 않을 경우 이용될 수 있다.

[0162] 접착부여제가 사용되는 경우, 총 접착제 중합체의 전조 중량을 기준으로, 약 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 미만, 그리고 더 바람직하게는 5 중량% 미만이 적합할 것이다. 접착부여제의 유형 및 양은 접촉가능성(contactability), 접합 범위, 접합 강도, 내열성 및 특이적 접착과 같은 특성에 영향을 줄 수 있다.

[0163] 적합한 접착부여 수지에는, 예를 들어 테르펜 폐놀계 물질, 로진/rosin), 로진 에스테르, 수소화 로진의 에스테르, 합성 탄화수소 수지 및 이들의 조합이 포함된다. 특히 적합한 접착부여 수지에는 하기의 구매가능한 접착부여 수지가 포함된다: 네덜란드 미델뷔르흐 소재의 이스트만(Eastman)으로부터 구매가능한 포랄(FORAL) 85E(고도로 수소화된 정제 겸 로진의 글리세롤 에스테르); 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 허클레스 인크.(Hercules Inc.)로부터 구매가능한 포랄 3085(고도로 수소화된 정제 우드 로진의 글리세롤 에스테르); 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손모빌 코포레이션(ExxonMobil Corp.)으로부터 구매가능한 에스코레즈(ESCOREZ) 2520 및 에스코레즈 5615(지방족/방향족 탄화수소 수지); 및 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만으로부터 구매가능한 레갈라이트(Regalite) 7100(부분 수소화된 탄화수소 수지).

[0164] 감압 접착제의 경화성 전구체는 필요하다면 가소제를 함유할 수 있다. 가소제는 전형적으로 조성물 내의 다른

성분, 예를 들어, 중합성 재료 및 임의의 선택적인 접착부여제와 상용성(즉, 혼화성)이도록 선택된다. 적합한 가소제에는 다양한 폴리알킬렌 옥사이드(예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드), 아디프산 에스테르, 포름산 에스테르, 인산 에스테르, 벤조산 에스테르, 프탈산 에스테르, 셀론아미드, 또는 나프텐계 오일이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0165] (공)중합체 재료는 용액, 방사선, 벌크(bulk), 분산, 유화, 무용매, 및 혼탁 공정을 비롯한 임의의 종래의 자유 라디칼 중합 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, (공)중합체 재료를 제조하는 데 사용되는 예비중합 단량체 혼합물은 적절한 개시제를 포함한다.

[0166] 당업자에게 명백한 바와 같이, 본 발명에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체는 생성되는 경화된 감압 접착제에 대해 구상하고 있는 특성에 따라 다양한 추가 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 추가 첨가제에는 하나 이상의 가소제, UV 안정제, 정전기 방지제, 착색제, 산화방지제, 살진균제, 살세균제, 유기 및/또는 무기 충전제 입자, 안료, 및 임의의 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 유리하게는, 본 발명에 사용하기 위한 추가 첨가제는 비중합성 첨가제이다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 본 발명에 사용하기 위한 추가 첨가제는 적절한 시기에 그리고 적절한 중합체 또는 예비중합체 매트릭스 내에 포함될 수 있다.

[0167] 감압 접착제의 경화성 전구체를 제조하는 일 예시적인 방법은 단량체를 부분 중합하여, (메트)아크릴레이트 공중합체 및 중합되지 않은 단량체들을 포함하는 시럽 중합체를 생성하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 다작용성 아지리딘 경화제, 산발생제, 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체가 부분 중합된 조성물에 첨가되고, 이어서 적합한 기재 상에 코팅되고 추가로 중합된다. 시럽 중합체 조성물은 유용한 코팅 점도까지 중합되고, 기재(예컨대, 테이프 배킹) 상에 코팅되어, 추가로 중합될 수 있다. 부분 중합은 (메트)아크릴레이트 공중합체의 코팅 가능한 용액을 제공한다.

[0168] 감압 접착제의 경화성 전구체를 제조하는 대안적인 예시적인 방법에서, (메트)아크릴레이트 공중합체는 용액 방법에 의해 제조된다. 전형적인 용액 중합 방법은 단량체, 적합한 용매, 및 선택적인 사슬 이동제를 반응 용기에 첨가하고, 자유 라디칼 개시제를 첨가하고, 질소로 퍼징하고, 반응이 완료될 때까지 배치 크기와 온도에 따라 전형적으로 약 1 내지 20시간 동안 반응 용기를 승온에서, 전형적으로 약 40 내지 100°C 범위에서 유지함으로써 수행된다. 용매의 예는 메탄올, 테트라하이드로푸란, 에탄올, 아이소프로판올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 톨루엔, 자일렌 및 에틸렌 글리콜 알킬 에테르이다. 이를 용매는 단독으로 또는 이들의 혼합물로 사용될 수 있다. 일반적으로, 다작용성 아지리딘 경화제 및 산발생제는 (메트)아크릴레이트 공중합체의 용액에 첨가되어 코팅 용액을 형성하고, 이어서 적합한 기재 상에 코팅되고 오븐 내에서 추가로 건조된다.

[0169] 중합은 시럽 중합체의 성분들의 작용기와 반응하지 않는 적합한 용매, 예를 들어, 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 테트라하이드로푸란의 존재 하에, 또는 바람직하게는 부재 하에 행해질 수 있다.

[0170] 중합은 시럽 중합체 조성물을 광개시제의 존재 하에 에너지에 노출시킴으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, 중합을 개시하는 데 이온화 방사선이 사용되는 경우에는, 에너지 활성화 개시제가 필요하지 않을 수 있다.

[0171] 코팅 가능한 시럽 중합체를 제조하는 바람직한 방법은 광개시 자유 라디칼 중합이다. 광중합 방법의 이점은 1) 단량체 용액을 가열할 필요가 없다는 것과, 2) 활성화 광원을 끄면 광개시가 완전히 중지된다는 것이다. 코팅 가능한 점도를 달성하기 위한 중합은 단량체의 중합체로의 변환율이 약 30% 이하가 되도록 행해질 수 있다. 중합은 원하는 변환율 및 점도가 달성되었을 때 광원을 제거하고 공기 (산소)를 용액 내로 버블링하여 자유 라디칼의 전파를 억제함으로써 종결시킬 수 있다. 용질 중합체(들)는 통상적으로 비단량체 용매 중에서 제조될 수 있고 높은 변환율 (중합도)로 진행될 수 있다. 용매(단량체 또는 비단량체)가 사용되는 경우, 용매는 시럽 중합체의 형성 전 또는 형성 후에 (예를 들어, 진공 중류에 의해) 제거될 수 있다. 허용 가능한 방법이지만, 고도로 변환된 작용성 중합체를 수반하는 이러한 절차는, 추가적인 용매 제거 단계를 필요로 하며, 다른 재료(비단량체 용매)가 필요할 수 있고, 고분자량의 고도로 변환된 용질 중합체를 단량체 혼합물 중에 용해하는 데 상당한 시간이 필요할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0172] 유용한 광개시제는 벤조인 에테르, 예를 들어 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 아이소프로필 에테르; 치환된 아세토페논, 예를 들어 이르가큐어™ 651 광개시제(미국 뉴욕주 아즐리 소재의 시바-가이기 코포레이션(Ciba-Geigy Corp.))로 입수가능한 2,2-다이메톡시아세토페논, 에사큐어(Esacure)™ KB-1 광개시제(미국 펜실베이니아주 웨스트체스터 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.))로 입수가능한 2,2 다이메톡시-2-페닐-1-페닐에타논, 및 다이메톡시하이드록시아세토페논; 치환된 α-케톨, 예를 들어 2-메틸-2-하이드록시 프로피오페논; 방향족 설포닐 클

로라이드, 예를 들어 2-나프탈렌-설포닐 클로라이드; 및 광활성 옥심, 예를 들어 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(0-에톡시-카르보닐)옥심을 포함한다. 이들 중 치환된 아세토페논이 특히 바람직하다.

[0173] 바람직한 광개시제는, 노리쉬 I 절단(Norrish I cleavage)을 거쳐서, 아크릴 이중 결합에 대한 부가 반응에 의한 개시가 가능한 자유 라디칼을 발생시키는 광활성 화합물이다. 광개시제는 공중합체가 형성된 후에 코팅될 혼합물에 첨가될 수 있으며, 즉 광개시제는 시럽 중합체 혼합물에 첨가될 수 있다. 그러한 중합성 광개시제는, 예를 들어 미국 특히 제5,902,836호(베넷(Bennett) 등) 및 제5,506,279호(바부(Babu) 등)에 기재되어 있다.

[0174] 시럽 중합체 조성물 및 광개시제에 활성화 UV 방사선을 조사하여 단량체 성분(들)을 중합시킬 수 있다. UV 광원은 다음과 같은 2가지 유형일 수 있다: 1) 280 내지 400 나노미터의 파장 범위에 걸쳐 일반적으로 10 mW/cm^2 이하(미국 국립표준기술연구소(the United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라, 예를 들어, 미국 버지니아주 스텔링 소재의 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인크.(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에 의해 제조된 유비맵(UVIMAP)TM UM 365 L-S 복사계를 사용하여 측정됨)를 제공하는 블랙라이트(Blacklight)와 같은 비교적 낮은 광 세기의 공급원; 및 2) 일반적으로 10 mW/cm^2 초과, 바람직하게는 15 내지 450 mW/cm^2 의 세기를 제공하는 중압 수은 램프(medium pressure mercury lamp)와 같은 비교적 높은 광 세기의 공급원. 화학 방사선을 사용하여 시럽 중합체 조성물을 완전히 또는 부분적으로 중합시키는 경우, 높은 세기 및 짧은 노출 시간이 바람직하다. 예를 들어, 600 mW/cm^2 의 세기 및 약 1초의 노출 시간이 성공적으로 사용될 수 있다. 세기는 약 0.1 내지 약 150 mW/cm^2 , 바람직하게는 약 0.5 내지 약 100 mW/cm^2 , 그리고 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 50 mW/cm^2 의 범위일 수 있다. 이러한 광개시제는 바람직하게는 시럽 중합체 조성물 100 중량부당 0.1 내지 1.0 중량부의 양으로 존재한다.

[0175] 따라서, 광개시제의 소광 계수(extinction coefficient)가 낮은 경우에, 비교적 두꺼운 코팅(예를 들어, 약 1 밀(mi1) 또는 25.4 마이크로미터 이상)이 달성될 수 있다.

[0176] 변환 정도는 앞서 기재된 바와 같이 중합 매체의 굴절률을 측정함으로써 조사 동안 모니터링될 수 있다. 30% 이하, 바람직하게는 2 내지 20%, 더 바람직하게는 5 내지 15%, 그리고 가장 바람직하게는 7 내지 12% 범위의 변환율(즉, 중합된 이용가능한 단량체의 백분율)로 유용한 코팅 점도가 달성된다. 용질 중합체(들)의 분자량(중량 평균)은 100,000 이상, 바람직하게는 500,000 이상이다.

[0177] 감압 접착제를 제조할 때, 광개시 중합 반응은 약 70°C 미만의 온도에서(바람직하게는 50°C 이하에서) 24시간 미만, 바람직하게는 12시간 미만, 그리고 더 바람직하게는 6시간 미만의 반응 시간으로 실질적 완료, 즉 단량체 성분들의 고갈에 이르는 것이 유리하다. 이러한 온도 범위 및 반응 속도에서는, 원치 않는 조기 중합 및 젤화에 대한 안정화를 위해 아크릴 시스템에 종종 첨가되는 자유 라디칼 중합 억제제가 필요하지 않다. 게다가, 억제제의 첨가는 그 시스템에 남아 있게 될 이물질을 부가하며, 시럽 중합체의 원하는 중합 및 본 발명의 경화된 감압 접착체의 형성을 억제한다. 자유 라디칼 중합 억제제는 종종 70°C 이상의 처리 온도에서 약 6 내지 10시간을 초과하는 반응 기간인 경우에 필요하다.

[0178] 제조 직후에 감압 접착제의 경화성 전구체를 코팅하는 것이 바람직하다. 시럽 또는 용액으로서의 감압 접착제의 경화성 전구체 조성물은 종래의 코팅 기법에 의해 적합한 기재, 예컨대 가요성 배킹 재료 상에 쉽게 코팅되고, 이어서 추가로 중합되고, 경화 또는 건조되어, 접착제 코팅된 시트 재료를 생성한다. 가요성 배킹 재료는 테이프 배킹, 광학 필름으로 통상적으로 이용되는 임의의 재료 또는 임의의 다른 가요성 재료일 수 있다.

[0179] 감압 접착제의 경화성 전구체 조성물을 적합한 지지체, 예컨대 가용성 배킹 상에 코팅함으로써 접착 물품이 제조될 수 있다. 가요성 배킹에 포함될 수 있는 재료의 예에는 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(아이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌을 포함함), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐 알코올, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(카프로락탐), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리락타이드, 셀룰로스 아세테이트, 및 에틸 셀룰로스 등이 포함된다. 본 발명에 유용한 구매가능한 배킹 재료는 크라프트지(모나드녹 페이퍼, 인크.(Monadnock Paper, Inc.)로부터 입수가능함); 셀로판(플렉셀 코포레이션(Flexel Corp.)으로부터 입수가능함); 스펀-본드(spun-bond) 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌), 예컨대 타이벡(Tyvek)TM 및 타이파르(Typar)TM(듀폰, 인크.(DuPont, Inc.)로부터 입수가능함); 및 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌)으로부터 얻어진 다공성 필름, 예컨대 테슬린(Teslin)TM(피피지 인더스트리즈, 인크.(PPG Industries, Inc.)로부터 입수가능함), 및 셀가드(Celgaard)TM(헥스트-셀라니즈(Hoechst-Celanese)로부터 입수가능함)를 포함한다.

[0180] 또한, 배킹은 면, 나일론, 레이온, 유리, 세라믹 재료 등과 같은 합성 또는 천연 재료의 실(thread)로 형성된 직조 천, 또는 천연 또는 합성 섬유 또는 이들의 블렌드의 에어 레이드 웨브(air laid web)와 같은 부직 천과

같은 천으로 제조될 수도 있다. 배킹은 또한 금속, 금속화된 중합체 필름 또는 세라믹 시트 재료로 형성될 수 있으며, 라벨, 테이프, 간판, 커버, 표시인(marking indicia) 등과 같이 감압 접착제 조성물과 함께 이용되는 것으로 종래 알려진 임의의 물품의 형태를 취할 수 있다.

[0181] 전술된 전구체 조성물은 특정 기재에 적절하도록 변경된 종래의 코팅 기법을 사용하여 기재 상에 코팅된다. 예를 들어, 이들 조성물은 롤러 코팅, 유동 코팅, 딥(dip) 코팅, 스픬 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 및 다이 코팅과 같은 방법에 의해 다양한 고체 기재에 적용될 수 있다. 이들 다양한 코팅 방법은 조성물이 가변 두께로 기재 상에 배치되게 하므로, 더 광범위한 조성물의 용도를 허용한다. 코팅 두께는 앞서 기재된 바와 같이 다양 할 수 있다.

[0182] 시럽 중합체는 후속 코팅을 위한 임의의 바람직한 농도를 가질 수 있지만, 단량체 중에 전형적으로 2 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 중합체 고형물이다. 원하는 농도는 코팅 조성물의 추가 화석에 의해, 또는 부분 건조에 의해 달성될 수 있다.

[0183] 가요성 지지체는 또한 이형-코팅된 기재를 포함할 수 있다. 그러한 기재는 전형적으로 접착 전사 테이프가 제공되는 경우에 사용된다. 이형-코팅된 기재의 예는 당업계에 잘 알려져 있으며, 예로서, 실리콘-코팅된 크라프트지 등을 포함한다. 본 발명의 테이프는 또한 당업계에 알려진 저 접착력 배킹(low adhesion backing, LAB)을 포함할 수 있다.

[0184] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 전술된 바와 같은 경화성 전구체를 경화시키는 단계에 의해 얻을 수 있는 경화된 감압 접착제에 관한 것이다. 이와 관련하여, 경화 단계는 바람직하게는 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 수행된다.

[0185] 본 발명에 따른 경화된 감압 접착제의 바람직한 태양에서, 경화 단계는 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택된다.

[0186] 본 발명의 또 다른 태양에서는, 복합 조립체가 제공되며, 본 복합 조립체는 기재, 및 기재의 표면의 적어도 일부 상에 적용되어 감압 접착제의 경화성 전구체의 층을 형성한, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체를 포함한다.

[0187] 복합 조립체의 대안적인 실시에 따르면, 감압 접착제의 경화성 전구체의 층은, 바람직하게는 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 경화된다.

[0188] 본 발명에 따른 복합 조립체의 바람직한 태양에서, 경화 단계는 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택된다.

[0189] 유리하게는, 본 발명에 따른 복합 조립체는 접착 물품이며, 여기서 기재는 바람직하게는 가요성 배킹 층이다.

[0190] 복합 조립체의 유리한 태양에 따르면, 감압 접착제의 경화성 전구체의 층은 중합체 폼 층의 형태를 취한다. 이러한 유익한 태양에 따르면, 적용 문제, 변형 문제 및 에너지 분포와 같은 전체 복합 조립체의 특성/요건이 이러한 중합체 폼 층의 적절한 제형에 의해 유리하게 대처될 수 있으며, 한편 접착(신속한 접착)과 같은 다른 특성은 다른 비-폼 감압 접착제 층(또한 일반적으로는 스키н 층(skin layer)으로 지칭됨)의 형성에 의해 조정될 수 있다.

[0191] 본 발명과 관련하여, 용어 "중합체 폼"은 중합체를 기반으로 하는 재료를 지칭하는 의미이며, 이 재료는 전형적으로 공극을 5 부피% 이상, 전형적으로 10 부피% 내지 55 부피% 또는 10 부피% 내지 45 부피%의 양으로 포함한다. 공극은 가스에 의해 형성된 셀(cell)과 같이 임의의 공지된 방법에 의해 얻어질 수 있다. 대안적으로, 공극은 중공 충전제, 예를 들어, 중공 중합체 입자, 중공 유리 미소구체 또는 중공 세라믹 미소구체의 포함에 기인할 수 있다.

[0192] 본 발명에 사용하기 위한 중합체 폼 층은, 예를 들어, 100 내지 6000 μm , 200 내지 4000 μm , 500 내지 2000 μm , 또는 심지어 800 내지 1500 μm 에 포함되는 두께를 갖는다. 본 발명의 설명을 고려하여 당업자에게 명백한 바와 같이, 중합체 폼 층의 바람직한 두께는 의도된 응용에 따라 달라질 것이다.

[0193] 중합체 폼 층은 전형적으로 0.45 g/cm³ 내지 1.5 g/cm³, 0.45 g/cm³ 내지 1.10 g/cm³, 0.50 g/cm³ 내지 0.95 g/cm³,

0.60 g/cm³ 내지 0.95 g/cm³, 또는 심지어 0.70 g/cm³ 내지 0.95 g/cm³에 포함되는 밀도를 갖는다. 이러한 밀도는 공극 또는 셀을 포함함으로써 달성된다. 전형적으로, 중합체 폼 층은 5 부피% 이상, 예를 들어 15 부피% 내지 45 부피%, 또는 20 부피% 내지 45 부피%의 공극을 포함할 것이다.

[0194] 중합체 폼 층 중의 공극 또는 셀은, 가스 또는 발포제를 사용하는 것 및/또는 중합체 폼 층을 위한 조성물에 중공 입자를 포함시키는 것을 포함하며 본 기술 분야에 기재된 임의의 공지된 방식으로 생성될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,415,615호에 기재된 중합체 폼을 생성하는 한 가지 방법에 따르면, (i) 아크릴레이트 단량체 및 선택적인 공단량체를 함유하는 조성물을 거품 발생(frothing)시키는 단계, (ii) 거품을 배킹 상에 코팅하는 단계, 및 (iii) 거품 발생된 조성물을 중합하는 단계에 의해 아크릴 폼을 얻을 수 있다. 아크릴레이트 단량체 및 선택적인 공단량체의 거품 발생되지 않은 조성물을 배킹에 코팅하고 이어서 조성물을 동시에 발포 및 중합하는 것이 또한 가능하다. 조성물의 거품 발생은 중합성 조성물 내로 가스를 휘핑(whipping)함으로써 달성될 수 있다. 이러한 목적을 위해 바람직한 가스는, 특히 중합이 광개시되는 경우, 불활성 가스, 예를 들어, 질소 및 이산화탄소이다.

[0195] 또 다른 태양에 따르면, 감압 접착제를 위한 (후)경화 시스템을 제공하며, 본 시스템은 다작용성 아지리딘 경화제 및 산발생제를 포함한다.

[0196] 또 다른 태양에 따르면, 본 발명은 감압 접착제를 기재에 적용하는 방법에 관한 것으로, 본 방법은

a)

i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;

[0199] ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및

[0200] iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계;

[0201] b) 감압 접착제의 경화성 전구체를 기재의 표면의 적어도 일부에 적용하는 단계; 및

[0202] c) 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 경화시키는 단계를 포함한다.

[0203] 다른 태양에 따르면, 본 발명은 감압 접착제를 기재에 적용하는 방법에 관한 것으로, 본 방법은

a)

i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;

[0206] ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및

[0207] iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계;

[0208] b) 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 부분 경화시키는 단계;

[0209] c) 부분 경화된 감압 접착제를 기재의 표면의 적어도 일부에 적용하는 단계; 및

[0210] d) 부분 경화된 감압 접착제를 기재 상에 완전 경화되게 하는 단계를 포함한다.

[0211] 전술된 바와 같이, 감압 접착제를 기재에 적용하는 방법의 바람직한 태양에서, 경화 단계는 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택된다.

[0212] 전술된 바와 같이, 감압 접착제를 기재에 적용하는 방법의 대안적인 실시에서, 경화 단계는 감압 접착제의 경화성 전구체를 산의 공급원과 접촉시킴으로써 수행된다.

[0213] 본 발명에 사용하기에 적합한 산의 공급원은 본 발명을 고려하여 당업자에 의해 용이하게 확인될 수 있다. 산의 공급원의 적합한 예는, 예를 들어 산-함유 조성물, 산-함유 층, 산-함유 프라이밍 조성물, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0214] 본 발명의 또 다른 태양에서는, 경화된 감압 접착제를 제조하는 방법이 제공되며, 본 방법은

- [0215] a)
- [0216] i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
- [0217] ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및
- [0218] iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계; 및
- [0219] b) 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 경화시키는 단계를 포함한다.
- [0220] 전술된 바와 같이, 경화된 감압 접착제를 제조하는 방법의 바람직한 태양에서, 경화 단계는 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택된다.
- [0221] 전술된 바와 같이, 경화된 감압 접착제를 제조하는 방법의 대안적인 실시에서, 경화 단계는 감압 접착제의 경화성 전구체를 산의 공급원과 접촉시킴으로써 수행된다.
- [0222] 본 발명에 사용하기에 적합한 산의 공급원은 본 발명을 고려하여 당업자에 의해 용이하게 확인될 수 있다. 산의 공급원의 적합한 예는, 예를 들어 산-함유 조성물, 산-함유 층, 산-함유 프라이밍 조성물, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0223] 본 발명과 관련하여, 전술된 바와 같은 본 방법에 사용하기 위한 감압 접착제의 경화성 전구체, (메트)아크릴산 에스테르 단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료, (메트)아크릴산 에스테르 단량체, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 선택적 공단량체, 다작용성 아지리딘 경화제, 및 선택적 산발생제는 본 발명의 다른 태양에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체에 관하여 전술된 것들과 동일하다.
- [0224] 또 다른 태양에서, 본 발명은 경화된 감압 접착제를 제조하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제 및 산발생제의 조합의 용도에 관한 것으로, 상기 경화된 감압 접착제는
- [0225] a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료; 및
- [0226] b) 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함한다.
- [0227] 또 다른 태양에서, 본 발명은 불균일하거나 불규칙한 기재에 대한 접합을 위한, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제의 용도에 관한 것이다.
- [0228] 다른 특정 태양에서, 본 발명은 저 표면 에너지 기재에 대한 접합을 위한, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제의 용도에 관한 것이다.
- [0229] 또 다른 태양에서, 본 발명은 산업적 응용을 위한, 특히 건설 응용 및 자동차 응용을 위한, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제의 용도에 관한 것이다. 특정 태양에 따르면, 전술된 바와 같은 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제는 자동차 응용에, 특히 자동차 산업에 있어서의 차체 상 테이프 시일 응용에 사용된다.
- [0230] 본 발명의 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제는 그러한 조립체를 사용하는 것으로 종래 알려진 임의의 물품, 예를 들어, 라벨, 테이프, 간판, 커버, 표시인(marking index), 디스플레이 구성요소, 터치 패널 등에 사용될 수 있다. 미세복제된(microreplicated) 표면을 갖는 가요성 배킹 재료가 또한 고려된다.
- [0231] 본 발명에 따른 감압 접착제 조립체는 저 표면 에너지(LSE) 기재에 대한 강력한 접착 접합을 형성하는 데에 특히 유용할 수 있다. 그러한 재료 중에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌(예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌 또는 HDPE), 폴리프로필렌의 블렌드(예를 들어, PP/EPDM, TPO)가 포함된다. 기재의 표면 상에 있는 오일 잔류물과 같은 잔류물, 또는 페인트와 같은 필름으로 인해 다른 기재가 또한 저 표면 에너지의 특성을 가질 수 있다.
- [0232] 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제가 적용될 수 있는 기재는 특정 용도에 따라 선택된다. 예를 들어, 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제는 시트 제품(예를 들어, 장식용 그래픽 및 반사 제품), 라벨 스톡(label stock), 및 테이프 배킹에 적용될 수 있다. 추가적으로, 감압 접착제의 경화성

전구체 또는 경화된 감압 접착제는 금속 패널(예를 들어, 자동차 패널) 또는 유리창과 같은 다른 기재 상에 직접 적용되어, 또 다른 기재 또는 물체가 패널 또는 창에 부착되게 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 경화된 감압 접착제는 자동차 제조 산업에서(예를 들어, 외장 트림 부품의 부착을 위하여 또는 웨더스트립(weatherstrip)을 위하여), 건설 산업에서, 또는 태양 패널 제조 산업에 특히 유용할 수 있다.

[0233] 항목 1은

a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;

[0235] b) 다작용성 아지리딘 경화제; 및

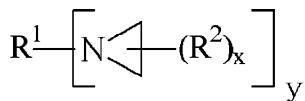
c) 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체이다.

[0237] 항목 2는 다작용성 아지리딘 경화제가 적어도 2개의 아지리딘 작용기, 특히 2개 또는 3개의 아지리딘 작용기를 포함하는, 항목 1에 따른 경화성 전구체이다.

[0238] 항목 3은 다작용성 아지리딘 경화제가 적어도 하나의 아지리딘 작용기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴로일 작용기를 포함하는, 항목 1에 따른 경화성 전구체이다.

[0239] 항목 4는 다작용성 아지리딘 경화제가 하기 화학식을 갖는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다:

[화학식 I]



[0241]

여기서,

[0243] R^1 은 (해테로)하이드로카르빌 기이고;

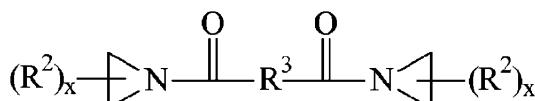
[0244] R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 삼지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 삼지어 페닐 기이고;

[0245] x는 0, 1 또는 2이고;

[0246] y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 삼지어 2 내지 3임.

[0247] 항목 5는 다작용성 아지리딘 경화제가 하기 화학식을 갖는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다:

[화학식 II]



[0249]

여기서,

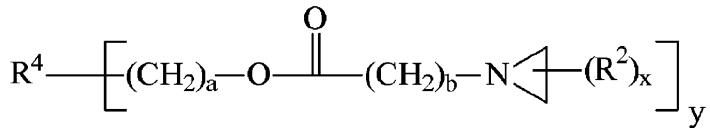
[0251] R^3 은 (해테로)하이드로카르빌 기이고;

[0252] R^2 는 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 알킬 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$ 방향족 기, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 방향족 기, 또는 삼지어 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 삼지어 페닐 기이고;

[0253] x는 0, 1 또는 2임.

[0254] 항목 6은 다작용성 아지리딘 경화제가 하기 화학식을 갖는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다:

[0255] [화학식 III]



[0256]

[0257] 여기서,

[0258] R^4 는 y의 가수를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0259] R^2 는 H 또는 C_1-C_{12} 알킬 기, C_1-C_8 알킬 기, C_1-C_6 알킬 기, C_1-C_4 알킬 기, C_1-C_2 알킬 기, C_6-C_{12} 방향족 기, C_6-C_{10} 방향족 기, 또는 심지어 C_6-C_7 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 심지어 페닐 기이고;

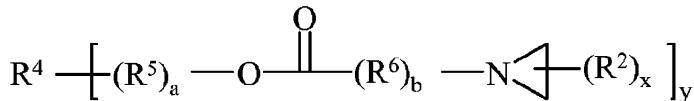
[0260] y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3이고;

[0261] x는 0, 1 또는 2이고;

[0262] 각각의 a 및 b는 독립적으로 0 내지 6, 0 내지 4, 또는 심지어 0 내지 2임.

[0263] 항목 7은 다작용성 아지리딘 경화제가 하기 화학식을 갖는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다:

[0264] [화학식 IV]



[0265]

[0266] 여기서,

[0267] R^4 는 y의 가수를 갖는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0268] R^5 및 R^6 은 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0269] R^2 는 H 또는 C_1-C_{12} 알킬 기, C_1-C_8 알킬 기, C_1-C_6 알킬 기, C_1-C_4 알킬 기, C_1-C_2 알킬 기, C_6-C_{12} 방향족 기, C_6-C_{10} 방향족 기, 또는 심지어 C_6-C_7 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 심지어 페닐 기이고;

[0270] y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3이고;

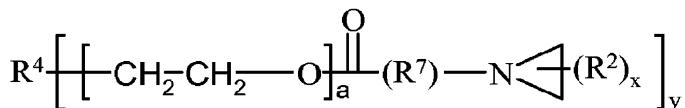
[0271] x는 0, 1 또는 2이고;

[0272] 각각의 a 및 b는 독립적으로 0 내지 6, 0 내지 4, 또는 심지어 0 내지 2임.

[0273] 항목 8은 다작용성 아지리딘 경화제가 하기 화학식을 갖는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다:

[0274]

[화학식 V]



[0275]

[0276] 여기서,

[0277] R^4 는 y의 가수를 갖는 (헵테로)하이드로카르빌 기이고;

[0278] R^7 은 (헵테로)하이드로카르빌 기, 특히 C_2-C_{12} 알킬 기, C_2-C_8 알킬 기, C_2-C_6 알킬 기, 또는 심지어 $CH_2-CHR'-O-$ 기이며, 이때 R' 은 H 또는 CH_3 이고;

[0279] R^2 는 H 또는 C_1-C_{12} 알킬 기, C_1-C_8 알킬 기, C_1-C_6 알킬 기, C_1-C_4 알킬 기, C_1-C_2 알킬 기, C_6-C_{12} 방향족 기, C_6-C_{10} 방향족 기, 또는 심지어 C_6-C_7 방향족 기이며; 바람직하게는 R^2 는 H, CH_2 , C_2H_5 또는 심지어 페닐 기이고;

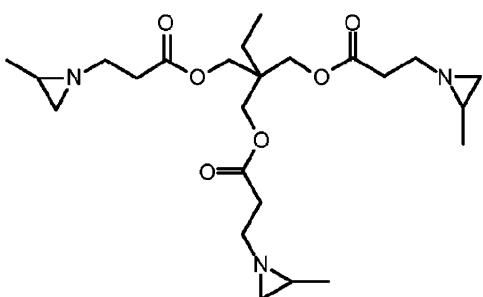
[0280] y는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4, 또는 심지어 2 내지 3이고;

[0281] x는 0, 1 또는 2이고;

[0282] a는 0 내지 100, 1 내지 50, 1 내지 20 또는 심지어 1 내지 10임.

[0283] 항목 9는 다작용성 아지리딘 경화제가 임의의 하기 화학식을 갖는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다:

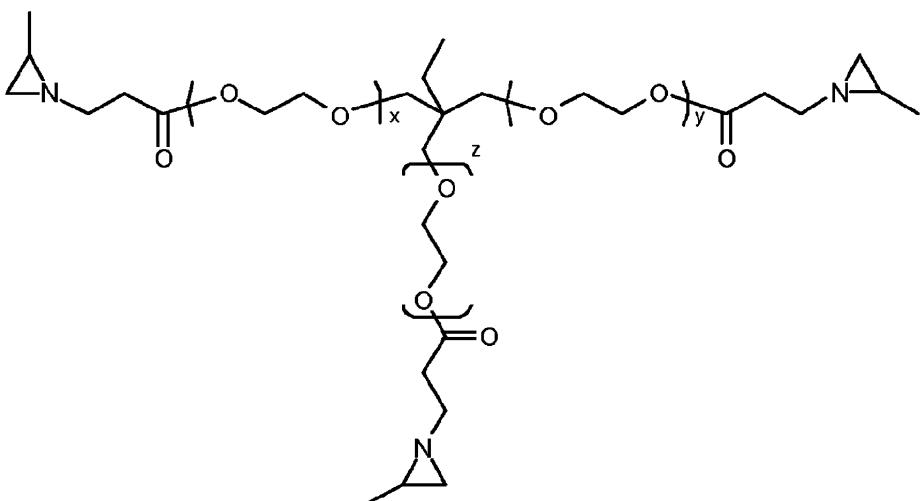
[0284] [화학식 A]



[0285]

; 또는

[0287] [화학식 B]

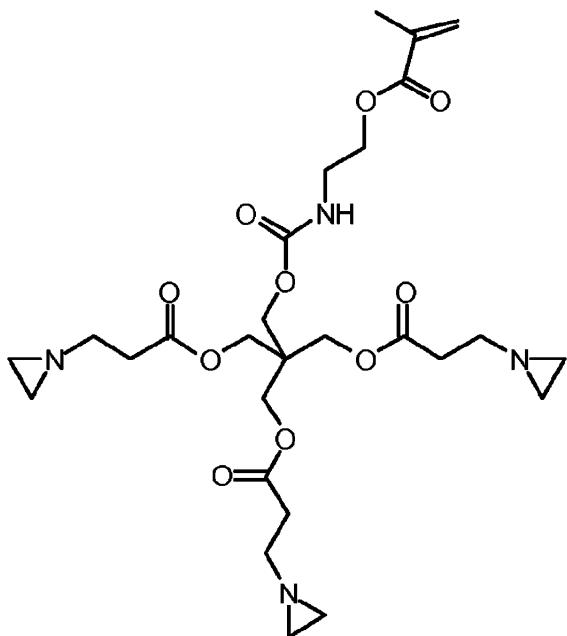


[0288]

여기서, $x+y+z=14$

[0289]; 또는

[0290] [화학식 D]

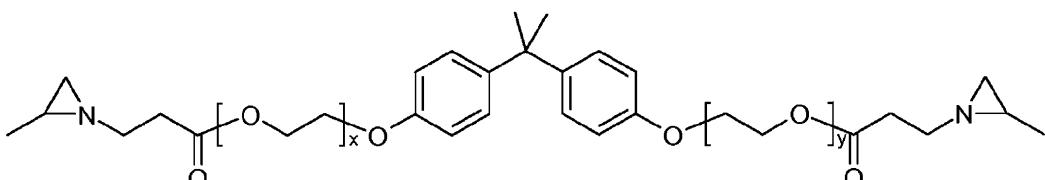


[0292]

; 또는

[0293]

[화학식 C]



$$x+y = 4$$

[0294]

[0295]

항목 10은 산발생제가 열 산발생제, 광 산발생제, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0296]

항목 11은 산발생제가 4차 블로킹된 초강산, 아민 블로킹된 초강산, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 열 산발생제인, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0297]

항목 12는 4차 차단된 SbF₆⁻, 4차 차단된 트라이플산, 4차 차단된 플루오로설폰산, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 열 산발생제인, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0298]

항목 13은 산발생제가 유기금속 치물의 이온성 염 및 오늄 염, 특히 요오도늄 또는 설포늄 염, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 광 산발생제인, 항목 1 내지 항목 11 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0299]

항목 14는 산발생제가 음이온 SbF₆⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻ 및 C₈F₁₇SO₃⁻의 요오도늄 또는 설포늄 또는 페닐요오도늄 염, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 광 산발생제인, 항목 13에 따른 경화성 전구체이다.

[0300]

항목 15는 (공)중합체 재료가 폴리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 베이스 재료를 포함하며, 폴리아크릴레이트의 주요 단량체 성분은, 바람직하게는 1 내지 32개, 1 내지 20개, 또는 심지어 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 갖는, 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르, 바람직하게는 비극성 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0301]

항목 16은 (공)중합체 재료가 폴리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 베이스 재료를 포함하며, 폴리아크릴레이트의 주요 단량체 성분은 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, tert-부

틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 아이소-펜틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소-헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 테실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 아이소포릴 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함하는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0302] 항목 17은 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르가 아이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터; 더 바람직하게는 아이소-옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트 및 2-프로필헵틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 16에 따른 경화성 전구체이다.

[0303] 항목 18은 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르가 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하는, 항목 16 또는 항목 17에 따른 경화성 전구체이다.

[0304] 항목 19는 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르가 2-옥틸(메트)아크릴레이트를 포함하는, 항목 16 또는 항목 17에 따른 경화성 전구체이다.

[0305] 항목 20은 화학 구조의 25 중량% 이상, 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 또는 심지어 100 중량%의 2-옥틸(메트)아크릴레이트가 생물학적 재료로부터, 더 바람직하게는 식물 재료로부터 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히(즉, 100 중량%) 유래되는, 항목 19에 따른 경화성 전구체이다.

[0306] 항목 21은 에틸렌계 불포화 기를 갖는 선택적 공단량체가 비-산작용성 극성 단량체로 된 군으로부터 선택되는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0307] 항목 22는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 선택적 공단량체(들)가 단일 에틸렌계 불포화 기 및 질소-함유 기 또는 그의 염을 갖는 비-산작용성 극성 단량체로 된 군으로부터 선택되는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0308] 항목 23은 질소-함유 기가 2차 아미도 기 및 3차 아미도 기, 특히 N-비닐 락탐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들로부터 선택되는, 항목 22에 따른 경화성 전구체이다.

[0309] 항목 24는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 선택적 공단량체가 N-비닐 카프로락탐; N-비닐 피페리돈, N-비닐 피롤리돈; 아크릴로일 모르폴린, 아크릴아미드 및 치환된 아크릴아미드; 특히 t-부틸 아크릴아미드, 다이메틸아미노에틸 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, N,N-다이알킬 아크릴아미드, N-메틸 아크릴아미드, N-에틸 아크릴아미드, N-아이소프로필 아크릴아미드, tert-옥틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, N,N-다이프로필 아크릴아미드, N,N-다이부틸 아크릴아미드; 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 22 또는 항목 23에 따른 경화성 전구체이다.

[0310] 항목 25는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 선택적 공단량체가 N-비닐 카프로락탐으로 선택되는, 항목 24에 따른 경화성 전구체이다.

[0311] 항목 26은 (공)중합성 재료가

[0312] a) 60 내지 100 중량부, 65 내지 95 중량부, 또는 심지어 65 내지 80 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및

[0313] b) 선택적으로, 0 내지 40 중량부, 5 내지 35 중량부, 또는 심지어 20 내지 35 중량부의, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체를 포함하는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0314] 항목 27은 (공)중합성 재료가 에틸렌계 불포화 기를 갖는 제2 공단량체를 포함하며, 제2 공단량체는 바람직하게는 고 Tg 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0315] 항목 28은 고 Tg 단량체가 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트

이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 프로필 메타크릴레이트, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 27에 따른 경화성 전구체이다.

[0316] 항목 29는 (공)중합성 재료가

a) 50 내지 100 중량부, 60 내지 90 중량부, 또는 심지어 65 내지 80 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및

b) 선택적으로, 0 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 10 중량부의, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체; 및

c) 선택적으로, 0 내지 30 중량부, 5 내지 25 중량부, 또는 심지어 15 내지 25 중량부의, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 제2 공단량체를 포함하는, 항목 27 또는 항목 28에 따른 경화성 전구체이다.

[0320] 항목 30은 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료에 산작용성 단량체가 없는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0321] 항목 31은 충전제 물질을 추가로 포함하며, 충전제 물질은 바람직하게는 충전제 입자, 특히 팽창 펠라이트, 미소구체, 팽창성 미소구체, 유리비드, 유리 미소구체, 실리카 유형 충전제, 소수성 실리카 유형 충전제, 친수성 실리카 유형 충전제, 소수성 건식 실리카, 친수성 건식 실리카, 섬유, 전기 및/또는 열 전도성 입자, 나노입자, 특히 실리카 나노입자, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0322] 항목 32는 미립자 충전제 물질이 중공 유리 미소구체를 포함하는, 항목 31에 따른 경화성 전구체이다.

[0323] 항목 33은

a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는, 100 중량부의 (공)중합체 재료;

b) 0.1 내지 30 중량부, 0.5 내지 25 중량부, 1 내지 20 중량부, 1 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 15 중량부의 다작용성 아지리딘 경화제;

c) 0.01 내지 10 중량부, 0.1 내지 8 중량부, 0.2 내지 6 중량부, 또는 심지어 0.2 내지 5 중량부의 산발생제; 및

d) 선택적으로, 1 내지 20 중량부, 3 내지 15 중량부, 또는 심지어 5 내지 13 중량부의 충전제 물질, 바람직하게는 중공 유리 미소구체를 포함하는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체이다.

[0328] 항목 34는 경화 단계가 바람직하게는 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 수행되는, 선행하는 항목들 중 어느 하나의 항목에 따른 경화성 전구체를 경화시킴으로써 얻을 수 있는 경화된 감압 접착제이다.

[0329] 항목 35는 경화 단계가 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택되는, 항목 34에 따른 경화된 감압 접착제이다.

[0330] 항목 36은 기재, 및 기재의 표면의 적어도 일부 상에 적용되어 감압 접착제의 경화성 전구체의 층을 형성한, 항목 1 내지 항목 33 중 어느 하나의 항목에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체를 포함하는 복합 조립체이다.

[0331] 항목 37은 감압 접착제의 경화성 전구체의 층이, 바람직하게는 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 경화되는, 항목 36에 따른 복합 조립체이다.

[0332] 항목 38은 경화 단계가 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택되는, 항목 37에 따른 복합 조립체이다.

[0333] 항목 39는 감압 접착제의 경화성 전구체의 층이 중합체 품 층의 형태를 취하는, 항목 36 내지 항목 38 중 어느 하나의 항목에 따른 복합 조립체이다.

- [0334] 항목 40은 접착 물품이며, 기재는 바람직하게는 가요성 배킹 충인, 항목 36 내지 항목 39 중 어느 하나의 항목에 따른 복합 조립체이다.
- [0335] 항목 41은 다작용성 아지리딘 경화제 및 산발생제를 포함하는, 감압 접착제를 위한 (후)경화 시스템이다.
- [0336] 항목 42는
- [0337] a)
- [0338] i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
- [0339] ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및
- [0340] iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계;
- [0341] b) 감압 접착제의 경화성 전구체를 기재의 표면의 적어도 일부에 적용하는 단계; 및
- [0342] c) 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 경화시키는 단계를 포함하는, 감압 접착제를 기재에 적용하는 방법이다.
- [0343] 항목 43은
- [0344] a)
- [0345] i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
- [0346] ii. 다작용성 아지리딘 경화제; 및
- [0347] iii. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계;
- [0348] b) 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 부분 경화시키는 단계;
- [0349] c) 부분 경화된 감압 접착제를 기재의 표면의 적어도 일부에 적용하는 단계; 및
- [0350] d) 부분 경화된 감압 접착제를 기재 상에 완전 경화되게 하는 단계를 포함하는, 감압 접착제를 기재에 적용하는 방법이다.
- [0351] 항목 44는 경화 단계가 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택되는, 항목 42 또는 항목 43에 따른 방법이다.
- [0352] 항목 45는 경화 단계가 감압 접착제의 경화성 전구체를 산의 공급원과 접촉시킴으로써 수행되며, 산의 공급원은 바람직하게는 산-함유 조성물, 산-함유 층, 산-함유 프라이밍 조성물, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 42 또는 항목 43에 따른 방법이다.
- [0353] 항목 46은
- [0354] a)
- [0355] iv. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료;
- [0356] v. 다작용성 아지리딘 경화제; 및
- [0357] vi. 선택적으로, 산발생제를 포함하는, 감압 접착제의 경화성 전구체를 제공하는 단계; 및
- [0358] b) 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산이 방출되게 함으로써 그를 경화시키는 단계를 포함하는, 경화된 감압 접착제의 제조 방법이다.
- [0359] 항목 47은 경화 단계가 감압 접착제의 경화성 전구체를 산발생제가 감압 접착제의 경화성 전구체 내로 산을 방출하게 하기에 충분한 촉발 에너지에 노출시킴으로써 수행되며, 촉발 에너지는 바람직하게는 열에너지 또는 화학 방사선, 더 바람직하게는 UV 방사선으로 된 군으로부터 선택되는, 항목 46에 따른 방법이다.
- [0360] 항목 48은 경화 단계가 감압 접착제의 경화성 전구체를 산의 공급원과 접촉시킴으로써 수행되며, 산의 공급원은

바람직하게는 산-함유 조성물, 산-함유 층, 산-함유 프라이밍 조성물, 및 이들의 임의의 조합 또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 46에 따른 방법이다.

[0361] 항목 49는 불균일하거나 불규칙한 기재에 대한 접합을 위한, 항목 1 내지 항목 30 중 어느 하나의 항목에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 항목 31 또는 항목 32에 따른 경화된 감압 접착제의 용도이다.

[0362] 항목 50은 저 표면 에너지 기재에 대한 접합을 위한, 항목 1 내지 항목 30 중 어느 하나의 항목에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 항목 31 또는 항목 32에 따른 경화된 감압 접착제의 용도이다.

[0363] 항목 51은 경화된 감압 접착제를 제조하기 위한 다작용성 아지리딘 경화제 및 산발생제의 조합의 용도이며, 경화된 감압 접착제는

[0364] a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는 (공)중합성 재료의 반응 생성물을 포함하는 (공)중합체 재료; 및

[0365] b) 선택적으로, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체와 상이한 공단량체를 포함한다.

[0366] 항목 52는 산업적 응용을 위한, 특히 건설 응용 및 자동차 응용을 위한, 특히 자동차 산업에 있어서의 차체 상태이프 시일 응용을 위한 항목 1 내지 항목 30 중 어느 하나의 항목에 따른 감압 접착제의 경화성 전구체 또는 항목 31 또는 항목 32에 따른 경화된 감압 접착제의 용도이다.

실시예

[0368] 본 발명은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시된다. 이들 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며 첨부된 청구범위의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

적용된 시험 방법:

[0370] 300 mm/min으로의 90° 박리 시험(시험 방법, Finat No. 2에 따름):

[0371] 폭이 10 mm이고 길이가 175 mm 초과인, 본 발명에 따른 감압 접착제 조립체 스트립을 샘플 재료로부터 기계 방향으로 잘라낸다.

[0372] 시험 샘플 제조를 위해, 한쪽 접착제 면으로부터 라이너를 우선 제거하고, 하기 치수 $22 \times 1.6 \text{ cm}$ 를 갖는 알루미늄 스트립 상에 배치한다. 이어서, 라이너를 제거한 후에, 가벼운 손가락 압력을 사용하여, 각각의 PSA 조립체 스트립의 접착제 코팅된 면을 접착제 면이 아래로 오게 하여 깨끗한 시험 패널 상에 배치한다. 그 다음에, 시험 샘플을 약 10 mm/sec의 속도로 표준 FINAT 시험 롤러(중량 6,8 kg)를 사용하여 각각의 방향으로 2회 롤링 하여, 접착제 매스(mass)와 표면 사이의 밀접한 접촉을 얻는다. 감압 접착제 조립체 스트립을 시험 패널에 적용한 후에, 시험에 앞서 시험 샘플을 주위 실온($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 50% 상대 습도 $\pm 5\%$)에 24시간 놓아둔다. 이어서, 샘플들 중 절반에 대해서는 박리 시험을 거치고(경화되지 않은 버전), 한편 샘플들 중 나머지 절반은 110°C 에서 20분 동안 오븐에 넣어둔다(경화된 샘플). 샘플을 오븐에서 꺼낸 후, 샘플을 주위 실온($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 50% 상대 습도 $\pm 5\%$)에서 24시간 동안 냉각되게 한다.

[0373] 박리 시험을 위해, 시험 샘플을 제1 단계에서 쥐빅(Zwick) 인장 시험기(독일 울름 소재의 쥐빅/로엘 게엠베하(Zwick/Roell GmbH)로부터 구매가능한 모델 Z020)의 하측 가동 조(jaw)에 클램핑한다. 감압 접착제 필름 스트립을 90° 의 각도로 접어 젖히고, 그의 자유 단부를 90° 박리 측정에 일반적으로 이용되는 구성으로 인장 시험기의 상측 조 내에 과지시킨다. 인장 시험기를 300 mm/min의 조 분리 속도로 설정한다. 시험 결과는 10 mm당 뉴턴(N/10 mm)으로 표현한다. 제시된 박리 값은 2회 90° -박리 측정의 평균이다.

[0374] 100 m/min으로 T-블록 지오메트리(geometry)를 사용한 인장 시험

[0375] 시험은 주위 실온($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) 및 50% $\pm 5\%$ 상대 습도에서 수행한다. 우선, 알루미늄 T-블록 표면을 스카치브라이트(ScotchBrite) 4774 세정 스펜지로 거칠게 만들고 그 후에 순수 아이소프로필 알코올로 세정한다. 이어서, 세정된 알루미늄 T-블록 시험 표면을 구매가능한 3M 프라이머 P94로 추가로 전처리하여, 시험 중의 갑작스러운(pop-off) 알루미늄 파괴를 피한다. 시험 시편의 한쪽 면으로부터 라이너를 우선 제거한다. 이어서, 첫 번째 알루미늄 T-블록을 시험 시편의 노출된 접착제 표면 상에 배치하고 여분의 접착제를 알루미늄 T-블록의 에지에서 잘라낸다. 그 후에, 시험 시편의 다른 면 상의 라이너를 제거하고, 이어서, 동일한 방식으로 세정되고 프라이밍된 두 번째의 알루미늄 T-블록을 개방된 접착제 표면 상에 배치하고 여분의 에지를 잘라낸다. 이어

서, 제조된 시험 샘플 상에 15초 동안 300 N +/- 5 N의 힘을 가한다. 주위 실온(23°C +/- 2°C 및 55% +/- 5% 상대 습도)에서 24시간 이상의 체류 시간 후에, 쪼빅 인장 시험기에서 100 mm/min으로 인장 시험을 수행함으로써 시험 샘플을 시험한다. 이어서, 완전한 응력-변형률 곡선뿐만 아니라 접착 에너지 및 최대 힘을 수집한다.

[0376] 100 mm/min으로의 OLS(중첩 전단(overlap shear)) 지오메트리에서의 인장 시험(ASTM D897에 따른)

[0377] 100 mm/min의 크로스헤드 속도로 쪼빅/로엘 Z2020 유형의 인장 시험기(독일 울름 소재의 쪼빅 게엠베하 운트 코. 카게(Zwick GmbH & Co. KG)로부터 입수가능함)를 사용하여 ASTM D897에 따라 중첩 전단 강도를 결정한다.

[0378] 시험 조립체 제조를 위해, 2개의 알루미늄 시험 패널(나중에 c. 부분에 기재된 바와 같음)을 본 발명의 접착제 조립체를 사용하여 10 mm 폭 및 25 mm 길이의 중첩 연결부에서 연결하고 300 N(+/- 5 N)으로 15초 동안 이러한 중첩 전단 시험 조립체를 프레싱한다. 이어서, 시험 조립체를 시험 전에 23°C +/- 2°C 및 50% +/- 5% 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝한다.

[0379] 시험에 사용된 시험 패널/기재:

[0380] a.) 치수가 150 mm × 50 mm × 2 mm인 (로콜 게엠베하(Rocholl GmbH)로부터 구매가능한) EN1939:20에 따른, 표면 1.4301 경면-유사(mirror-like) 스테인리스 강 시험 패널이 모든 90° 박리 시험에 대해 선택된 패널이다.

[0381] 시험 전에, 스테인리스 강 패널을 하기에 기재된 절차에 따라 세정한다. 우선, 스테인리스 강 패널을 헬탄으로 1회 와이핑하고, 이어서 MEK로 와이핑한 다음, 헬탄으로 최종 와이핑하고, 그 후에 종이 티슈로 건조한다.

[0382] b.) 알루미늄 T-블록: AlMg₃(Int. 5754) T-프로파일, 치수가 25 mm × 25 mm이고 높이가 25 mm이며 10 mm 폭의 천공된 구멍을 가짐; 재료 두께 3 mm.

[0383] 알루미늄 T-블록은 다음과 같이 세정한다. 우선, 알루미늄 T-블록 표면을 스카치브라이트 4774 스펜지(독일 소재의 쓰리엠 도이칠란트 게엠베하(3M Deutschland GmbH)에 의해 구매가능함)로 거칠게 만들고, 이어서 순수 아이소프로필 알코올로 세정한다. 세정된 알루미늄 T-블록 시험 표면을 구매가능한 3M 프라이머 P94로 추가로 전처리한다.

[0384] c.) 치수가 50 mm × 25 mm × 1 mm인, ASTM B211에 따른 알루미늄 시험 패널. OLS 시험 조립체의 제조 전에, 스카치브라이트 4774(쓰리엠으로부터 구매가능함)를 사용하여 알루미늄 패널을 거칠게 만들고 그 후에 아이소프로필 알코올로 1회 와이핑한다. 건조는 종이 티슈를 사용하여 행한다. 세정된 알루미늄 시험 패널 표면을 구매가능한 3M 프라이머 P94로 추가로 전처리한다.

[0385] **원료:**

[0386] 실시예에서는, 하기 원료를 사용한다:

[0387] **2-에틸헥실아크릴레이트(C8-아크릴레이트, 2-EHA):** 독일 소재의 바스프 아게(BASF AG)로부터 입수한, 2-에틸알코올과 아크릴산의 에스테르이다. Tg 값: -58°C.

[0388] **N-비닐 카프로락탐(NVC):** 측쇄에 아미드 기를 갖는 단작용성 아크릴 단량체, 독일 루트비히스하펜 소재의 바스프 게엠베하로부터 구매가능함.

[0389] **이르가큐어 651:** 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온은 독일 루트비히스하펜 소재의 바스프 게엠베하로부터 구매가능한 라디칼 중합을 위한 개시제이다.

[0390] **K-퓨어 CXC-1612:** 4차 아민 블로킹된 SbF₆, 열 산발생제, 미국 노워크 소재의 킹 인더스트리즈 인크.(King Industries Inc.)에 의해 구매가능함.

[0391] **K-퓨어 CXC-1614:** 4차 아민 블로킹된 트라이플산, 열 산발생제, 미국 노워크 소재의 킹 인더스트리즈 인크.에 의해 구매가능함.

[0392] **K-퓨어 CXC-1802:** CXC-1612와 유사하지만 안티몬을 함유하지 않는 4차 아민 블로킹된 초강산, 열 산발생제, 미국 노워크 소재의 킹 인더스트리즈 인크.에 의해 구매가능함.

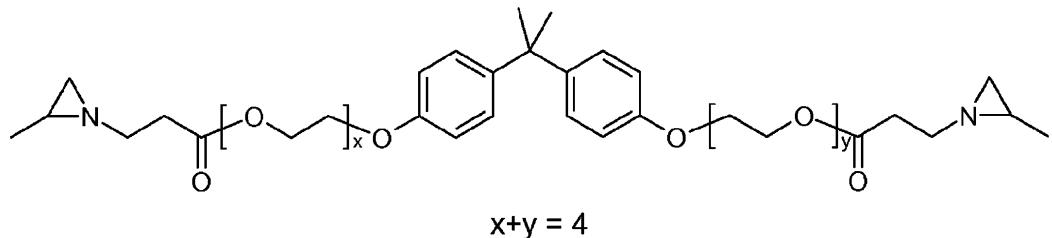
[0393] **이르가큐어 PAG 290:** 테트랄리스 (2,3,4,5,6,-펜타플루오로페닐) 보라나이드; 트리스(4-(4-아세틸페닐)설포닐페닐)설포늄, 광 산발생제, 독일 루트비히스하펜 소재의 바스프 게엠베하로부터 구매가능함.

[0394] **아지리딘 경화제 A:** CX-100 트라이메틸올프로판 트리스(2-메틸-1-아지리딘프로피오네이트), 삼작용성 아지리딘

경화제, 네덜란드 발베이크 소재의 디에스эм 네오 레진즈 비브이(DSM Neo Resins BV)로부터 구매가능함.

[0395]

아지리딘 경화제 C: 에톡실화 (4 EO) 비스페놀 A 비스[3-(2-메틸아지리디노)-프로파노에이트]

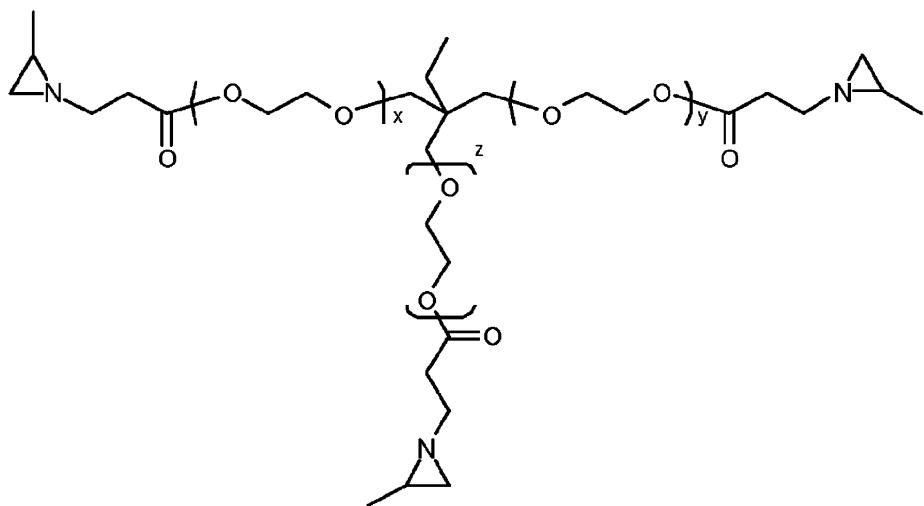


[0396]

나중에 기재된 바와 같이 합성됨.

[0398]

아지리딘 경화제 B: 에톡실화 (14 EO) 트라이메틸올프로판 트리스[3-(2-메틸아지리디노)-프로파노에이트]

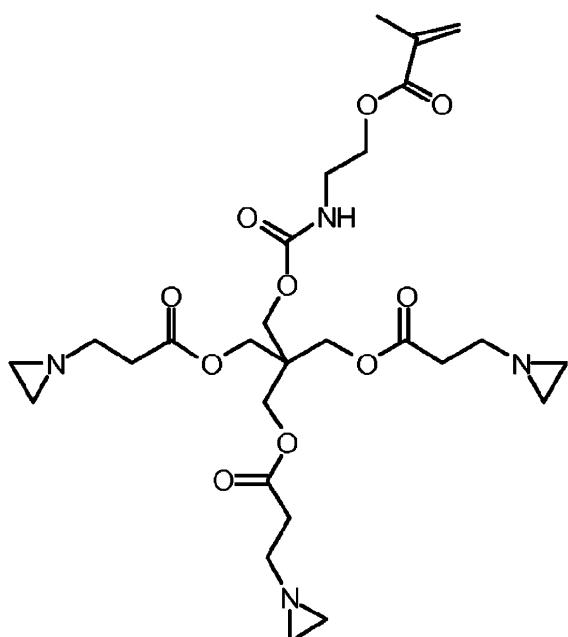


[0399]

여기서, $x+y+z=14$ 이고, 나중에 기재된 바와 같이 합성됨.

[0401]

아지리딘 경화제 D: (2-(2-메틸-아크릴옥시)-에틸-카르바메이토)-펜타에리트리톨 트리스[3-(2-메틸아지리디노)-프로파노에이트]



[0402]

- [0403] 나중에 기재된 바와 같이 합성됨.
- [0404] 옴니라드(Omnirad) BDK: 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논은 UV-캐시제이며, 네덜란드 밸베이크 소재의 아이지 엠 레진즈(iGm resins)로부터 구매가능하다.
- [0405] 3M 유리 베블(K15)은 독일 소재의 쓰리엠으로부터 입수가능한, 직경이 115 μm인 중공 유리 베블이다.
- [0406] 3M 유리 베블(K37)은 독일 소재의 쓰리엠으로부터 입수가능한, 직경이 85 μm인 중공 유리 베블이다.
- [0407] 에어로실(Aerosil) R-972는 독일 소재의 에보닉(Evonik)으로부터 입수가능한 소수성 전식 실리카 입자이다.
- [0408] 산화칼슘: 안정제, 독일 시엘체 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 구매가능함.
- [0409] 프라이머 94(P94): 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, ABS, PET/PBT 블랜드, 콘크리트, 우드, 유리, 금속 및 페인팅된 금속 표면과 같은 표면에 대한 감압 접착제를 위한 접착 촉진제, 독일 소재의 쓰리엠 도이칠란트 게엠베하로부터 구매가능함.
- [0410] 아지리딘 경화제 B의 제조:
- [0411] 등근바닥 플라스크에, 1,1,1-트리스하이드록시메틸프로판-에톡실레이트(약 14 E0/ 30H) 트라이아크릴레이트(200 g = 658 meq. C=C, 예를 들어 사토미 SR9035)를 넣는다. 2.14 g과 등량인 3 ml 트라이에틸 아민을 첨가하고 혼합물을 교반한다. 이어서, 투명한 용액에, 2-메틸 아지리딘(137.5 g = 2408.4 mmol)을 연속 교반하면서 주위 실온(23°C +/- 2°C) 및 50% +/- 5% 상대 습도에서 적가한다. 온도는 초기에 23 내지 24°C로 유지되지만, 2-메틸 아지리딘의 약 30%의 첨가 후에 약 41°C로 상승한다. 반응 혼합물의 온도를 35 내지 40°C로 유지하기 위하여, 빙조(ice bath)를 사용한다. 전체 투입 시간은 약 2시간이다. 그 후에, 반응 혼합물을 주위 실온에서 96시간 교반하여, 반응 혼합물의 ¹H NMR 스펙트럼에서 보이는 아크릴레이트 이중 결합의 흔적(trace)이 더 이상 없음을 보장한다. 트라이에틸 아민과 함께 과량의 2-메틸 아지리딘을 40°C 및 0.1 mbar에서 진공 증류에 의해 제거한다. 97%(229 g) 수율로 투명한 황색 오일이 얻어지며, 이의 동점도는 23°C 및 50 내지 100 1/s에서 24.9 mPa*s이다.
- [0412] 아지리딘 경화제 C의 제조:
- [0413] 등근바닥 플라스크에, 에톡실화 (4EO) 비스페놀 A 다이아크릴레이트(500 g = 1927 meq. C=C, 예를 들어 사토미 SR601E)를 넣는다. 이어서, 6.25 g과 등량인 8.6 ml 트라이에틸 아민을 첨가하고 혼합물을 교반한다. 투명한 용액에, 2-메틸 아지리딘(137.5 g = 2408.4 mmol)을 연속 교반하면서 주위 실온(23°C +/- 2°C) 및 50% +/- 5% 상대 습도에서 적가한다. 온도는 초기에 23°C 내지 24°C로 유지되지만, 2-메틸 아지리딘의 약 20%의 첨가 후에 약 41°C로 상승한다. 반응 혼합물의 온도를 35°C 내지 40°C로 유지하기 위하여, 빙조를 사용한다. 전체 투입 시간은 대략 4시간이다. 그 후에, 반응 혼합물을 주위 실온에서 48시간 교반한다. 그 시간 후에, 반응 혼합물의 ¹H NMR 스펙트럼에서 아크릴레이트 이중 결합의 흔적은 더 이상 보이지 않는다. 이어서, 트라이에틸 아민과 함께 과량의 2-메틸 아지리딘을 40°C 및 0.1 mbar에서 진공 증류에 의해 제거한다. 99%(602 g) 수율로 투명한 무색 오일이 얻어지며, 이의 동점도는 23°C 및 50 내지 100 1/s에서 1.5 Pa*s이다.
- [0414] 아지리딘 경화제 D의 제조:
- [0415] 등근바닥 플라스크에, 0.0800 g의 비스무트 네오테카노에이트, 0.0068 g의 4-메톡시 페놀, 0.0068 g의 BHT(2,6-다이-tert-부틸-p-크레졸) 및 50.0 g과 등량인 117 mmol의 PZ-33(폴리아지리딘, 엘엘씨 (PolyAziridine, LLC) - 미국 08055 뉴저지주 메드포드 퍼오 박스 637 소재)(CAS# 57116-45-7)을 장입한다. 고체 성분들이 용해될 때까지 혼합물을 교반한다. 이어서, 13.7 g과 등량인 88 mmol의 아이소시아네이토에틸 메타크릴레이트를 적가한다. 반응 혼합물의 온도를 빙조를 사용하여 35°C 미만으로 유지한다. 아이소시아네이토에틸 메타크릴레이트의 첨가는 15분 내에 완료한다. 첨가가 완료된 후 2시간째에, 2130 cm⁻¹에서 남아 있는 NCO-밴드는 더 이상 검출 불가능하다. 투명한 점성의 황색 수지가 얻어진다. 수율은 59 g(87%)이다.
- [0416] 경화성 전구체 및 비교예(C1/C2)의 제조:
- [0417] 유리 용기에서 C8 아크릴레이트(2-EHA)와 광캐시제로서의 0.04 pph의 옴니라드 BDK를 배합함으로써 감압 접착제의 C1, C2 및 CP1 내지 CP24의 경화성 전구체를 제조한다. 자외선 노출을 개시하기 전에, 혼합물을 질소로 10분간 풀러싱하고, 또한 공기를 시럽에 첨가하여 중합 공정을 중지할 때까지 계속 질소를 혼합물에 베블링한다. 혼합물을 프로펠러 교반기(300 U/min)로 계속 교반하여, (브룩필드 점도계, T = 25°C, 스픈들 4, 12 rpm으로 측정)

정할 때) 점도가 약 4500 mPas에 이르면 반응을 중지한다. 추가적으로, 0.16 pph의 나머지 양의 옴니라드 BDK, 선택된 아지리딘 경화제, 선택된 유리 베를 또는 이들의 혼합물 및 NVC의 일부(10 g의 NVC는 따로 남겨둠)를 시럽에 첨가하고, 이들이 용해/분산될 때까지 혼합한다. 마지막으로, 개시제 - 남은 10 g의 NVC 중에 용해됨 - 를 연속 교반 하에서 첨가한다. 경화성 전구체의 정확한 제형은 나중에 하기 표 2 내지 표 4에 열거되어 있다 (pph 단위)

[0418] 경화성 전구체의 코팅을 위하여, 코팅기의 라인 속도는 0.82 m/min으로 설정한다. 생성된 접착제 층 두께는 약 800 μ 이다. 경화는 길이가 300 cm인 UV-경화 스테이션에서 상기에 주어진 라인 속도로 달성된다. 상부 및 저부로부터 누적적으로 조사된 총 방사 세기, 및 UV-경화 스테이션 내의 3개의 코팅 구역의 각각의 길이는 다음과 같다:

[0419] [표 1]

	구역 1	구역 2	구역 3
총 세기 [mW/cm ²]	2.07	4.27	4.98

[0420]

감압 접착제를 제조하는 데 사용된 경화성 전구체의 제형

[0421] 감압 접착제를 제조하는 데 사용된 경화성 전구체의 제형이 하기 표 2, 표 3, 및 표 4에 열거되어 있다. 표 2는 나중에 C1 및 C2로 지칭되는 비교예 1 및 비교예 2를 포함하는데, 이들은 산발생제를 함유하지 않고 다작용성 아지리딘 경화제를 함유하지 않는 경화성 전구체이다. 표 2에 열거된 경화성 전구체는 상이한 열 산발생제 및/또는 다양한 양의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 공단량체를 갖는다.

[0422] [표 2]

경화성 전구체(CP)	2-EHA 중량%	NVC 중량%	BDK I pph	BDK II pph	CXC- 1612 pph	CXC- 1614 pph	CXC- 1802 pph	CX 100 pph	GB K15 pph
C1	75	25	0.04	0.16	-	-	-	-	9
C2	75	25	0.04	0.16	-	-	-	5	9
CP1	70	30	0.04	0.16	0.6	-	-	5	9
CP2	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	5	9
CP3	70	30	0.04	0.16	-	0.6	-	5	9
CP4	75	25	0.04	0.16	-	0.6	-	5	9
CP5	70	30	0.04	0.16	-	-	0.6	5	9
CP6	75	25	0.04	0.16	-	-	0.6	5	9
CP7	70	30	0.04	0.16	-	0.6	-	10	9
CP8	70	30	0.04	0.16	-	0.6	-	5	9
CP9	70	30	0.04	0.16	-	0.6	-	1	9

[0423]

표 3에 열거된 경화성 전구체는 상이한 종류의 다작용성 아지리딘 경화제를 사용한다.

[0424] [표 3]

경화성 전구체	단량체		개시제			아지리딘				총 전 재
	2-EHA	NVC	BDK I	BDK II	CXC- 1614	A	B	C	D	
	중량%	중량%	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph
CP10	75	25	0.04	0.16	0.6	-	10	-	-	9
CP11	75	25	0.04	0.16	0.6	-	5	-	-	9
CP12	75	25	0.04	0.16	0.6	-	1	-	-	9
CP13	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	10	-	9
CP14	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	5	-	9
CP15	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	1	-	9
CP16	75	25	0.04	0.16	0.6	4	-	-	1	9
CP17	75	25	0.04	0.16	0.6	-	4	-	1	9
CP18	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	4	1	9

[0425]

[0428] 하기 표 4는 상이한 종류의 아지리딘, 광 산발생제("PAG")를 갖고 용매-기반 또는 고온 용융 공정에 의해 코팅되는 경화성 전구체의 제형을 제공한다.

[0429]

[표 4]

경화성 전구체	단량체		개시제		아지리딘		PAG	충전제		
	2- EHA	NVC	BDK I	BDK II	1	2	이르가큐어 290	GB K37	에어로실 R 972	CaO
	중량 %	중량 %	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph
CP19	70	30	0.04	0.16	20	-	4	-	-	-
CP20	70	30	0.04	0.16	20	-	4	-	-	0,06
CP21	70	30	0.04	0.16	20	-	4	-	-	0,60
CP22	70	30	0.04	0.16	-	10	-	10	3	0,06
CP23	70	30	0.04	0.16	-	10	2	10	3	0,06
CP24	70	30	0.04	0.16	-	10	4	10	3	0,06

[0430]

[0431] 시험 결과:

[0432]

스테인리스 강 패널에 대한 90° 박리 결과

[0433]

비교예 C1 및 C2뿐만 아니라 경화성 전구체 CP1 내지 CP9로부터 제조된 감압 접착제의 박리 결과가 하기 표 5에 제시되어 있다.

[0434]

[표 5]

사용된 경화성 전구체	박리 값(N/cm), (경화되지 않음)	박리 값(N/cm), (110°C에서 20 분 경화됨)	박리 값(N/cm), (110°C에서 20 분 동안 기재 상에 경화됨)
C1	13.9	10.6	11.4
C2	8.9	10.3	7.7
CP1	12.7	10.7	20.4
CP2	14.4	10.0	35.7
CP3	13.0	12.1	22.1
CP4	14.4	12.9	30.2
CP5	13.7	11.1	32.1
CP6	11.9	10.8	26.4
CP7	9.7	9.2	17.8
CP8	13.0	12.1	22.1
CP9	16.2	12.9	18.7

[0435]

비교예 C1 및 C2는 경화 후 박리 거동의 증가를 나타내지 않는 반면, 본 발명에 따른 경화성 전구체(C1 내지 C9)로부터 제조된 감압 접착제는 기재 상에 경화된 후에 그들의 박리 성능에서 의외로 강한 증가를 나타낸다. 이는 사용되는 모든 열 산발생제에 적용가능하다.

[0436]

OLS 및 T-블록 인장 결과

[0437]

경화성 전구체 CP1 내지 CP9뿐만 아니라 비교예 C1 및 C2로부터 제조된 감압 접착제에 대한 OLS 인장 시험의 결과가 표 6에 제공되어 있다. 이 표에는, 경화되지 않은 감압 접착제 및 경화된 감압 접착제에 대하여 2 mm 및 4 mm 신장 시에 생성된 힘이 열거되어 있다.

[0439]

[표 6]

사용된 경화성 전구체	F (2 mm) / N (경화되지 않음)	F (2 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)	F (4 mm) / N (경화되지 않음)	F (4 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)
C1	74.2	64.9	111.1	96.2
C2	53.6	55.5	100.2	96.4
CP1	203.2	263.0	356.8	512.3
CP2	86.7	162.6	148.4	362.4
CP3	109.7	149.7	186.2	308.7
CP4	78.4	107.2	126.1	212.3
CP5	123.1	192.8	217.3	396.5
CP6	71.3	116.2	138.8	261.2
CP7	81.7	163.4	132.1	340.7
CP8	109.7	149.7	186.2	308.7
CP9	179.0	181.7	304.1	355.1

[0440]

[0441]

OLS 지오메트리에서의 인장 시험은 C1 및 C2의 경우 110°C로 20분 동안 처리된 후에 경화 효과가 없음을 보여준다. 본 발명에 따른 경화성 전구체(CP1 내지 CP9)로부터 제조된 감압 접착제의 경우, 감압 접착제의 후경화 효과가, 열 산발생제가 어느 것이 선택되는지에 관계없이, 명백히 관찰될 수 있다.

[0442]

경화성 전구체 CP1 내지 CP9뿐만 아니라 비교예 C1 및 C2로부터 제조된 감압 접착제에 대한 T-블록 인장 시험의 결과가 표 7에 제공되어 있다. 이 표에는, 경화된 감압 접착제 및 경화되지 않은 감압 접착제의 2 mm 및 4 mm 신장 시에 생성된 힘이 열거되어 있다.

[0443]

[표 7]

사용된 경화성 전구체	F (2 mm) / N (경화되지 않음)	F (2 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)	F (4 mm) / N (경화되지 않음)	F (4 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)
C1	218.6	224.1	222.22	231.9
C2	170.1	201.7	178.1	237.3
CP1	487.8	835.7	150.6	-
CP2	262.4	-	270.1	-
CP3	292.8	613.6	308.7	356.6
CP4	221.6	437.0	228.6	275.1
CP5	421.9	560.8	347.6	588.2
CP6	283.1	442.7	371.9	-
CP7	241.1	678.8	269.4	-
CP8	292.8	630.4	308.7	252.2
CP9	423.9	632.3	398.9	683.3

[0444]

[0445]

표 6에서의 결과와 유사하게, T-블록 지오메트리에서의 기계적 인장 시험의 결과 또한 비교예 C1 및 C2와 비교하여 감압 접착제의 후경화 효과를 명백히 보여준다.

[0446]

경화성 전구체 CP10 내지 CP18로부터 제조된 감압 접착제에 대한 OLS 인장 시험의 결과가 표 8에 제공되어 있다. 이 표에는, 경화되지 않은 감압 접착제 및 경화된 감압 접착제에 대하여 2 mm 및 4 mm 신장 시에 생성된 힘이 열거되어 있다. 이들 감압 접착제는 그들 모두가 동일한 열 산발생제를 갖지만 상이한 다작용성 아지리딘 경화제를 다양한 양으로 사용한다는 공통점이 있다.

[0447]

[표 8]

사용된 경화성 전구체	F (2 mm) / N (경화되지 않음)	F (2 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)	F (4 mm) / N (경화되지 않음)	F (4 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)
CP10	93.7	111.0	156.1	203.6
CP11	89.1	108.6	141.1	189.3
CP12	101.1	120.0	160.6	211.7
CP13	92.9	150.6	153.0	308.8
CP14	92.5	127.1	156.3	257.3
CP15	95.2	128.0	155.1	247.6
CP16	127.5	194.1	248.8	118.7
CP17	143.0	208.8	305.1	212.5
CP18	123.3	227.3	267.9	-

[0448]

[0449] 경화성 전구체 CP10 내지 CP18로부터 제조된 감압 접착제에 대한 T-블록 인장 시험의 결과가 표 9에 제공되어 있다. 이 표에는, 경화된 감압 접착제 및 경화되지 않은 감압 접착제의 2 mm 및 4 mm 신장 시에 생성된 힘이 열거되어 있다.

[0450]

[표 9]

사용된 경화성 전구체	F (2 mm) / N (경화되지 않음)	F (2 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)	F (4 mm) / N (경화되지 않음)	F (4 mm) / N (110°C에서 20 분 경화됨)
C10	254.4	422.9	319.1	543.94
C11	234.6	300.6	274.8	359.8
CP12	229.4	403.2	246.8	441.2
CP13	292.9	566.8	319.6	662.1
CP14	256.9	549.4	273.8	357.0
CP15	267.0	468.5	280.3	576.7
CP16	440.6	81.1	291.2	-
CP17	392.1	265.1	-	-
CP18	322.9	217.2	-	-

[0451]

[0452] 표 8 및 표 9로부터의 OLS 및 T-블록 지오메트리에서의 기계적 인장 시험의 결과는, 아지리딘 작용기의 수, 선택된 아지리딘 경화제의 분자량을 다양하게 함으로써 그리고 아지리딘 경화제의 선택된 양을 조절함으로써, 후 경화된 테이프의 특성이 파단시 신율 및 파단시 힘과 같은 특성에 관하여 조절될 수 있음을 명백히 보여준다.

[0453]

경화성 전구체 CP19 내지 CP24로부터 제조된 감압 접착제에 대한 OLS 인장 시험의 결과가 표 10에 제공되어 있다. 이 표에는, 경화되지 않은 감압 접착제 및 경화된 감압 접착제에 대하여 2 mm 및 4 mm 신장 시에 생성된 힘이 열거되어 있다. 경화성 전구체 CP19, CP20 및 CP21로부터 제조된 감압 접착제는 이전에 열거된 모든 전구체 C1 내지 C18에 대해 앞서 기재된 바와 같은 2-EHA 및 NVC의 중합체 혼합물을 제조함으로써 제조된다. 이어서, 코팅 용액을 제조하기 위해, 이 중합체 혼합물을 에틸 아세테이트 중에 용해시킨다. 아지리딘 및 광 산발 생제를 중합체 혼합물의 33% 용액에 첨가한다. 350 μm의 코팅 두께를 실리콘 처리된 라이너(Akrosil 유럽 Akrosil Europe)로부터 아크로실 BR90GGLSILSILOX G1H/G7 스카치칼(Scotchcal)로서 구매가능함) 상에 코팅하고, 오븐에서 80°C에서 10분 동안 건조시킨다. 이어서, 이러한 방식으로 얻어진 감압 접착제 층들을 서로의 상부 상에 8회 라미네이팅하고, 이어서 가열가능한 유압식 테이블 프레스(유형 번호 TP400, 네덜란드 소재의 포천(Fortune)에 의해 구매가능함)를 사용하여, 우선 10 kN의 공기압(pneumatic pressure)으로 80°C에서 1분 동안, 그 후에 40 kN의 공기압을 사용하여 80°C에서 30분 동안, 800 μm의 총 두께로 프레싱한다.

[0454]

경화성 전구체 CP22 내지 CP24로부터 제조된 감압 접착제는 이전에 열거된 모든 전구체 C1 내지 C18에 대해 앞서 기재된 바와 같은 2-EHA 및 NVC의 중합체 혼합물을 제조함으로써 얻어진다. 이어서, 이 중합체 혼합물을 충전제, 아지리딘 및 광 산발생제와 함께 혼련기 유형 플라스토그래프(Plastograph) 350EHT(독일 소재의 브라벤더 게엠베하 운트 코. 카게(Brabender GmbH & Co. KG)로부터 구매가능함)에서 60 Nm의 토크(torque)로 170°C에서 혼련한다. 그 후에, 고온 용융 혼합물을 가열가능한 유압식 테이블 프레스(유형 번호 TP400, 네덜란드 소재의 포천에 의해 구매가능함)를 사용하여, 우선 10 kN의 공기압으로 150°C에서, 그 후에 40 kN의 공기압을 사용하여 150°C에서 5분 동안, 800 μm의 두께로 프레싱한다.

[0455] 독일 플라네그 소재의 디알. 흰레(Dr. Höngle)로부터 구매가능한 유형 UVA 램프 250인 UV-A 램프를 사용하여 감압 접착제의 경화를 행한다.

[0456] [표 10]

사용된 경화성 전구체	F (2 mm) / N (경화되지 않음)	F (2 mm) / N (UV-A로 30초 경화됨)	F (4 mm) / N (경화되지 않음)	F (4 mm) / N (UV-A로 30초 경화됨)
C19	20.7	32.6	50.3	130.1
C20	23.2	36.4	52.9	139.5
CP21	22.2	35.1	49.3	136.1
CP22	120.1	230.1	118.7	210.3
CP23	128.7	232.7	150.5	306.0
CP24	152.8	274.8	219.7	384.2

[0457]

[0458] 후경화 효과는 경화성 전구체 내의 광 산발생제 및 다작용성 아지리딘의 양이 증가함에 따라 증가되고, CP22 내지 CP24의 OLS 인장 시험에서 알 수 있다.