(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0095746
(43) 공개일자 2015년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01) *C09J 133/14* (2006.01)
C09J 143/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09J 4/00 (2013.01)
C08F 220/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7018013
(22) 출원일자(국제) 2013년11월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년07월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/071883
(87) 국제공개번호 WO 2014/093014
국제공개일자 2014년06월19일
(30) 우선권주장
61/735,296 2012년12월10일 미국(US)
61/778,679 2013년03월13일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
여트 세르칸
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
클래퍼 제이슨 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 **액체 광학 접착제 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 복수의 중합성 기를 갖는 제1 올리고머; 알킬렌 옥사이드 반복 단위 및 말단 중합성 기를 포함하는 제2 성분, 용매 단량체 성분; 및 광개시제를 포함하는 경화성 조성물을 개시한다. 경화성 조성물은 광학 응용에서 접착제로서 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09J 133/066 (2013.01)
C09J 133/14 (2013.01)
C09J 143/04 (2013.01)
(72) 발명자
베링 로스 이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
캠벨 크리스토퍼 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
엘리스 마크 에프.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
크렙스키 래리 알.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
포노프 앤 알.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
가담 바부 엔.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
디지오 제임스 피.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

a) i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위와,

ii. 하이드록실-작용성 단량체 단위와,

iii. 중합성 기를 갖는 단량체 단위를 포함하는 제1 올리고머;

b) C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위 및 중합성 말단 기를 포함하는 제2 성분; 및

c) 희석 단량체 성분

을 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 올리고머의 상기 중합성 기는 자유 라디칼 광중합성 기인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합성 기는 펜던트(pendent) (메트)아크릴레이트 기 또는 말단 아릴 케톤 광개시제 기인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 성분은 C_3 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 성분은 상기 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위와 상기 중합성 말단 기 사이에 2가 연결 기를 포함하며, 상기 2가 연결 기는 -N(H)C(O)-를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 성분은 15K 이하의 수평균 분자량을 갖는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 7

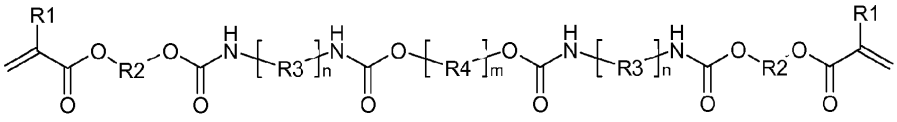
제5항에 있어서, 상기 2가 연결 기는 환형 지방족 다이아이소시아네이트의 잔기를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 성분은 말단 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 성분은 하기 일반 화학식으로 표시되는, 경화성 접착제 조성물:



상기 식에서, R1은 수소 또는 메틸이며;

R2는 알킬렌, 아릴렌 또는 알크아릴렌이고;

각각의 m에 있어서, R4는 독립적으로 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드이며;

m은 5 내지 100의 범위이고;

R3은 독립적으로 다이아이소시아네이트의 잔기임.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 50 중량% 보다 많은 양의 상기 제1 올리고머 및 0.5 내지 50 중량%의 상기 제2 성분을 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 11

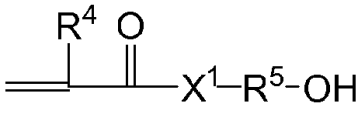
제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 20 중량% 미만, 또는 15 중량% 미만, 또는 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만의 상기 희석 단량체 성분을 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올리고머의 상기 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위는 C_4-C_{18}의 평균 탄소수를 갖는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드록실 작용성 단량체는 하기 일반 화학식으로 표시되는, 경화성 접착제 조성물:



상기 식에서,R^5는 (헤테로)하이드로카르빌 기이며;

R^4는 -H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

X^1은 $-NR^4-$ 또는 $-O-$임.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 기를 갖는 단량체 단위는 펜던트 하이드록실 작용기를 갖는 올리고머를 공동반응성(co-reactive) 작용기를 갖는 아크릴로일 화합물과 반응시킴으로써 제조되는 펜던트 (메트)아크릴레이트 기인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 기를 갖는 단량체 단위는 방사선 민감성 아릴 케톤 기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 올리고머는

i. 50 중량부 보다 많은 양의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위와,

ii. 3 내지 49 중량부의 하이드록실-작용성 단량체 단위와,

iii. 1 내지 10 중량부의, 중합성 기를 갖는 단량체 단위를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희석 단량체 성분은 아크릴레이트 에스테르 단량체 단위, 하이드록실-작용성 단량체 단위, 극성 단량체 단위, 실란-작용성 단량체 단위 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착제 조성물은 광개시제, 열개시제, 첨가제, 가소제 및 점착제(tackifier)로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 올리고머는 5 내지 50k의 M_w를 갖는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 20

하나 이상의 주 표면을 갖는 제1 기재; 및

상기 제1 기재의 상기 주 표면에 인접한 제1항 내지 제19항의 경화성 접착제

를 포함하는, 광학적으로 투명한 라미네이트(laminate).

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 경화성 접착제와 접촉 상태로 있는 하나 이상의 주 표면을 갖는 제2 기재를 추가로 포함하는, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 제1 기재, 상기 제2 기재, 또는 상기 제1 기재와 상기 제2 기재 둘 모두는 디스플레이 패널, 터치 패널, 광학 필름, 커버 렌즈 또는 창유리로부터 선택되는, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 커버 렌즈는 유리, 폴리메틸메타크릴레이트, 또는 폴리카르보네이트 중 적어도 하나를 포함하는, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 디스플레이 패널은 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, OLED 디스플레이, 전기습윤 디스플레이(electrowetting display), 및 음극선관 디스플레이로부터 선택되는, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 25

제22항에 있어서, 상기 광학 필름은 반사기, 편광기, 거울, 눈부심 방지 또는 반사 방지 필름, 파편 방지 필름(anti-splinter film), 확산기, 또는 전자기 간섭 필터로부터 선택되는, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 26

제20항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 조성물은 약 50 μm 보다 큰 두께를 갖는, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 27

제20항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재들 중 적어도 하나는 폴리카르보네이트 또는 폴리(메틸)메타크릴레이트인, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 28

제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 접착제는 상기 제1 기재 및 상기 제2 기재가 상기 접착제에 의해 접합되도록 광경화된, 광학적으로 투명한 라미네이트.

청구항 29

i. (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위,

ii. 하이드록실-작용성 단량체 단위, 및

iii. 중합성 기를 갖는 단량체 단위를 포함하는 제1 올리고머를 제공하는 단계와;

상기 제1 올리고머, C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위 및 중합성 말단 기를 포함하는 제2 성분, 및 희석 단량체 성분을 배합하는 단계

를 포함하는, 경화성 접착제 조성물의 제조 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 경화성 접착제 조성물은 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항 또는 제1항 내지 제19항의 조합에 의한 것임을 특징으로 하는, 경화성 접착제 조성물의 제조 방법.

청구항 31

제29항 또는 제30항에 있어서, 상기 방법은 상기 경화성 접착제를 기재에 적용하는 단계 및 상기 접착제를 화학 방사선에 의해 중합시키는 단계를 추가로 포함하는, 경화성 접착제 조성물의 제조 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 화학 방사선은 자외 방사선인, 경화성 접착제 조성물의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광학적으로 투명한 접착제 및 그 접착제를 포함하는 라미네이트(laminate)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광학적으로 투명한 접착제는 광학 디스플레이에 광범위하게 응용되고 있다. 이러한 응용에는 액정 디스플레이(LCD)의 모듈에 편광기를 접합하는 것과, 다양한 광학 필름을 예컨대 휴대용 핸드헬드(MHH) 장치의 유리 렌즈에 부착하는 것이 포함된다.

[0003] 다양한 광학적으로 투명한 액체 접착제가 개시되었지만, 산업계는 개선된 접착성을 갖는 조성물에서 이점을 찾을 것이다.

발명의 내용

[0004] a)

[0005] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위, 하이드록실-작용성 단량체 단위, 및 중합성 기를 갖는 단량체 단위를 포함하는 제1 올리고머; b) C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위 및 중합성 말단 기를 포함하는 제2 성분, 및 c) 희석 단량체 성분을 포함하는 경화성 접착제 조성물이 개시된다. 제1 올리고머의 중합성 기는 전형적으로 자유 라디칼 광중합성 기, 예를 들어 펜던트 (메트)아크릴레이트 기 또는 말단 아릴 케톤 광개시제 기이다.

[0006] 하나 이상의 주 표면을 갖는 제1 기재; 및 상기 제1 기재의 상기 주 표면과 접촉 상태로 있는 본 명세서에 개시된 경화성 접착제를 포함하는, 광학적으로 투명한 라미네이트가 또한 개시된다.

[0007] 또한,

[0008] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위, 하이드록실-작용성 단량체 단위, 및 중합성 기를 갖는 단량체 단위를 포함하는 제1 올리고머를 제공하는 단계; 및 상기 제1 올리고머, C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위 및 중합성

말단 기를 포함하는 제2 성분, 및 희석 단량체 성분을 배합하는 단계를 포함하는, 경화성 접착제 조성물의 제조 방법이 개시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이:

[0010] "운점"(cloud point)은 특정 온도 및 습도에서의 컨디셔닝(conditioning) 후, 경화된 접착제가 연속 접착제 상 및 분산된 수상(water phase)을 형성하는 온도를 말하며, 여기서, 분산된 상은 광의 파장보다 더 크며 따라서 접착제가 "백색"으로 보이거나 흐리게 보이게 하고;

[0011] "알킬"은 1 내지 약 32개를 갖는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형의 포화 1가 탄화수소, 예를 들어 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 펜틸 등을 의미한다.

[0012] "알킬렌"은 1 내지 약 12개의 탄소 원자들을 갖는 선형 2가 포화 탄화수소 또는 3 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형 2가 포화 탄화수소 라디칼, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 펜틸렌, 헥실렌 등을 의미한다.

[0013] "헤테로알킬"은 S, P, Si, O 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄형, 분지형 및 환형 알킬 기 둘 모두를 포함하며 이때 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. "헤테로알킬"은 후술되는 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 함유한 하이드로카르빌"의 하위세트이다. 본 명세서에 사용되는 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가, 즉, 1가 헤테로알킬 또는 다가 헤테로알킬렌일 수 있다.

[0014] "아릴"은 6개 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이며, 포화, 불포화 또는 방향족일 수 있는 임의의 융합된 고리를 함유할 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함하는 아릴이며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴 기의 일부 예로는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이 있다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가, 즉 1가 아릴 또는 다가 아릴렌일 수 있다.

[0015] "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하며, 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기는 에테르 또는 아미노 기와 같은 하나 이상의 카테나형(catenary) 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 선택적으로 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬형) 작용기를 함유할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 이러한 헤테로하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 설명된 것에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0016] "아크릴로일"은 에스테르 및 아미드 둘 모두를 포함한다.

[0017] "(메트)아크릴로일"은 아크릴로일 기 및 메트아크릴로일 기 둘 모두를 포함하는데; 즉, 에스테르 및 아미드 둘 모두를 포함한다.

[0018] "올리고머"는 분자량에 의해 나타나는 바와 같이, 중합체와 비교하여 상대적으로 적은 단량체 반복 단위를 갖는 분자를 말한다.

[0019] 본 경화성 접착제 조성물은 제1 올리고머를 포함한다. 제1 올리고머는 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위, 하이드록실-작용성 단량체, 및 중합성 기, 예를 들어 펜던트(pendent) (메트)아크릴레이트 기 또는 말단 (예를 들어, 아릴 케톤) 광개시제 기를 갖는 단량체 단위를 포함한다.

[0020] 본 경화성 접착제 조성물은 제2 성분을 추가로 포함한다. 제2 성분의 포함은 접착 특성을 향상시킬 수 있다. 경화성 접착제 조성물은 80, 85, 90, 또는 95 N/㎠ 이상의 플럭 접착력(pluck adhesion) (하기 실시예에 기재된 시험 방법에 따라 측정함)을 제공할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플럭 접착력은 100, 110, 또는 120 N/㎠ 이

상이다. 또 다른 실시 형태에서, 플럭 접착력은 130, 140, 150, 또는 160 N/㎠ 이상이다. 플럭 접착력은 적어도 200 N/㎠까지의 범위일 수 있다.

[0021] 제1 올리고머, 제2 성분 및 희석 단량체 (임의의 다른 선택 성분과 함께임)는 25℃에서 액체인 광학적으로 투명한 균질 혼합물을 형성한다. 제1 올리고머, 제2 성분 및 희석제는 각각 전형적으로 25℃에서 액체이다. 제1 올리고머는 이것이 단독의 희석 단량체에 의해 또는 희석 단량체와 제2 성분의 조합물에 의해 용해된다는 점에서 용질 올리고머로서 특성화될 수 있다.

[0022] 제2 성분은 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함한다. 에틸렌 옥사이드 반복 단위는 친수성 기로 간주될 수 있으며, 따라서 경화성 접착제 조성물의 친수성 내용물에 기여할 수 있다. 그러나, 알킬렌 기의 사슬 길이가 증가함에 따라, 알킬렌 옥사이드는 친수성이 감소하고 소수성이 증가한다. 일부 실시 형태에서, 제2 성분의 반복 단위는 C_3 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하거나 또는 상기 반복 단위로 이루어진다. 제2 성분은 30, 40, 50, 60, 70, 80, 또는 90 중량% 이상의 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드, 예를 들어 폴리프로필렌 옥사이드 (PPG)를 포함할 수 있다. 제2 성분 또는 접착제 조성물 중 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드의 농도는 공지된 정량적 기술, 예를 들어 NMR로 측정될 수 있다.

[0023] 제2 성분은 (예를 들어 C_3) C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위와 중합성 말단 기 사이에 2가 연결 기를 추가로 포함한다. 전형적으로 제2 성분은 1개, 2개 또는 3개의 중합성 말단 기, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다. 제2 성분이 (메트)아크릴레이트 말단 기를 포함할 때, 이것은 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머로 간주될 수 있다. 2가 연결 기는 우레탄 연결체의 경우에서와 같이, -NH,

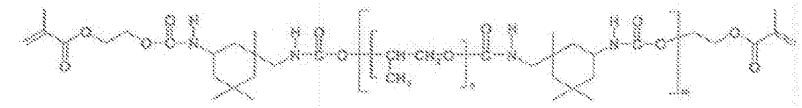
[0024] -N(H)C(O)- 또는 -N(H)C(O)O- 기를 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 제2 성분은 우레탄 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머로서 특성화될 수 있다.

[0025] 제2 성분의 분자량 (Mn)은 전형적으로 1500 또는 2000 g/몰 이상, 그리고 전형적으로 50K, 40K, 30K, 25K 또는 20K 이하이다. 일부 실시 형태에서, 제2 성분의 분자량 (Mn)은 15K, 14K, 13K, 12K 또는 10K 이하이다. 일부 실시 형태에서, 제2 성분의 분자량 (Mn)은 9K, 8K, 7K, 6K 또는 5K 이하이다.

[0026] 제2 성분으로 사용하기 위한 하나의 부류의 물질로는 저팬 유-피카 컴퍼니, 리미티드(Japan U-PiCA Company, Ltd.)로부터 상표명 "유-피카 8965" 및 "유-피카 8966"으로 입수가능한 폴리프로필렌 글리콜 우레탄 (메트)아크릴레이트가 있다. "유-피카 8965A"는 공급자에 의해 수평균 분자량 (Mn)이 1800 g/몰인 것으로 보고되며; 반면에 "유-피카 8966A"는 수평균 분자량 (Mn) 이 3600 g/몰인 것으로 보고되어 있다. "유-피카 8966A"의 분자량은 핵 자기 공명 분석법을 이용하여 확인되었다.

[0027] 제2 성분의 분자량이 너무 높을 때, 경화성 접착제의 점도가 또한 증가한다. 또한, 플럭 접착력의 원하는 증가는 성취되지 않을 수 있다. 예를 들어, 공급자에 의해 수평균 분자량 (Mn)이 18,000 g/몰인 것으로 보고된 "유-피카 8967A" 대신 실시예 3에서 "유-피카 8966A"를 사용했을 때, 플럭 접착력의 증가는 발견되지 않았다.

[0028] 그러한 메타크릴레이트 물질은 공급자에 의하면 하기 일반 구조를 갖는 것으로 보고되어 있다:

[0029] 

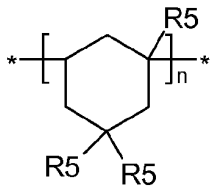
[0030] 상기 식에서, n은 프로필렌 옥사이드 반복 단위의 수이며, m은 프로필렌 옥사이드 반복 단위 및 우레탄 연결체를 포함하는 반복 단위의 수이다. 그러한 물질은 메타크릴레이트 대신 아크릴레이트 말단 기를 갖는 것이 또한 이용가능하다.

[0031] 일반적으로 제2 성분은 먼저 (예를 들어, 폴리프로필렌) 폴리알킬렌 옥사이드 다이올을 다이아이소시아네이트와 반응시키고, 그 후 다이아이소시아네이트 말단 기를 하이드록시 알킬렌 (메트)아크릴레이트 화합물과 반응시켜 말단 (메트)아크릴레이트 기를 형성하여 제조될 수 있다.

[0032] 다양한 지방족 및 방향족 다이아이소시아네이트 출발 재료가 이용가능하다. 방향족 다이아이소시아네이트는 2,4-톨루렌 다이아이소시아네이트 (2,4-TDI), 2,6-톨루렌 다이아이소시아네이트 (2,6-TDI), 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트 (4,4'-MDI), 2,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트 (2,4'-MDI), 1,4-페닐렌 다이아이소시아네이트, 자일렌 다이아이소시아네이트 (XDI), 테트라메틸 자일렌 다이아이소시아네이트 (TMXDI), 톨루이

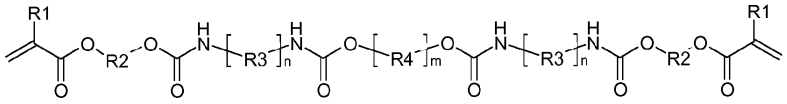
딘 다이아이소시아네이트, (TODI) 및 1,5-나프탈렌 다이아이소시아네이트 (NDI)를 포함한다. 지방족 다이아이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 (HDI), 트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 (TMHDI), 라이신 다이아이소시아네이트, 및 노르보르난 다이아이소시아네이트 (NBDI); 지환족 아이소시아네이트, 예를 들어, 트랜스-사이클로헥산-1,4-다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI); 전술한 다이아이소시아네이트의 카르보다이이미드-개질된 다이아이소시아네이트; 또는 이들의 아이소시아누레이트-개질된 다이아이소시아네이트를 포함한다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 제2 성분은 (예를 들어, 환형) 지방족 다이아이소시아네이트의 잔기, 예를 들어 아이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI)를 포함한다. 그러한 아이소시아네이트가 이용될 때, 제2 중합성 물질의 2가 연결 기는 하기 구조를 포함한다:

[0034] 

[0035] 상기 식에서, R5는 독립적으로 수소 또는 메틸이며, n은 1이다. 일부 실시 형태에서, 각각의 R5는 메틸이다.

[0036] 다른 폴리알킬렌 옥사이드 성분 및 다이아이소시아네이트 출발 재료가 이용될 때, 제2 올리고머는 하기 일반 화학식을 가질 수 있다:

[0037] 

[0038] 상기 식에서, R1은 수소 또는 메틸이며;

[0039] R2는 알킬렌, 아릴렌 또는 알크아릴렌이고;

[0040] 각각의 m에 있어서, R4는 독립적으로 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드이며;

[0041] m은 5 내지 100의 범위이고;

[0042] R3은 독립적으로, 이전에 기재된 다이아이소시아네이트의 잔기이다.

[0043] 일부에서, R2는 C_2 내지 C_4 알킬렌, 그리고 더 전형적으로 C_2 알킬렌이다. R4는 바람직하게는 C_3 알킬렌 옥사이드이다. 일부 실시 형태에서, m은 10, 15 또는 20 이상이다. 일부 실시 형태에서, m은 75 또는 50 이하이다.

[0044] 제1 올리고머는 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위를 포함한다. (메트)아크릴레이트 에스테르는 지방족, 지환족, 또는 방향족 알킬기를 포함할 수 있다. 유용한 알킬 아크릴레이트 (즉, 아크릴산 알킬 에스테르 단량체)에는 비-3차 알킬 알코올의 선형 또는 분지형 1작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 포함된다.

[0045] 유용한 단량체에는 예를 들어 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, n-노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, n-데실 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 메트(아크릴레이트), 벤질 메트(아크릴레이트), 트라이데실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트 및 2-메틸부틸 (메트)아크릴레이트 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트의 알칸올 부분의 평균 탄소수는 10 내지 14이다.

[0046] 제1 올리고머는 전형적으로 T_g 가 < 20℃, 또는 <10℃, 또는 <0℃이다. 다양한 단량체들의 특정 조합에 있어서의 혼성중합체(interpolymer) T_g의 유용한 예측자는 하기 폭스 방정식(Fox Equation)의 적용에 의해 계산될 수

있다: $1/T_g = \Sigma wi/T_gi$. 이 방정식에서, T_g는 혼합물의 유리 전이 온도이고, Wi는 혼합물 중 성분 i의 중량 분율이고, T_gi는 성분 i의 유리 전이 온도이고, 모든 유리 전이 온도는 켈빈(K) 단위이다. 올리고머가 < 20℃의 T_g를 갖기 위하여, 저 T_g 단량체를 포함하는 것이 편리하다.

[0047] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "저 T_g 단량체"라는 용어는 단일중합될 때 T_g가 < 20℃인 (메트)아크릴로일 중합체를 생성하는 단량체를 말한다. 저 T_g 단량체를 올리고머 내에 혼입시키는 것은 생성된 올리고머의 유리 전이 온도를 < 20℃로 감소시키기에 충분한데, 이는 폭스 방정식을 사용하여 계산되는 바와 같다. 대안적으로, 유리 전이 온도는, 예를 들어 시차 주사 열량 측정법 (DSC)을 통한 방법을 비롯한 다양한 공지된 방법으로 측정될 수 있다.

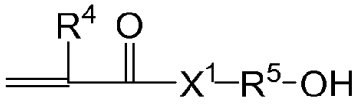
[0048] 적합한 저 T_g 단량체는 하나의 에틸렌성 불포화 기를 갖고 유리 전이 온도가 20℃ 미만, 바람직하게는 10℃ 미만이며(폭스 방정식에 의해 개산된 바와 같이), 적합한 것은 예를 들어, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸-헥실아크릴레이트, 아이소옥틸아크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 아이소데실아크릴레이트, 트라이데실아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-모노메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴-아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸 아크릴레이트 및 에톡실화-노닐아크릴레이트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 아이소옥틸아크릴레이트 및 트라이데실아크릴레이트가 바람직할 수 있다.

[0049] 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트 에스테르는 C_4-C_{32}의 평균 탄소수를 갖는 알칸올로부터 유도된다. 전형적으로, 알칸올은 C_{18} 이하, 또는 C_{16} 이하, 또는 C_{14} 이하의 평균 탄소수를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알칸올은 C_6 이상 또는 C_8 이상, 그리고 일부 실시 형태에서, C_{10} 이상의 평균 탄소수를 갖는다. 상기 평균 탄소수는 각각의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체의 중량 백분율을 기준으로 하여 계산될 수 있다.

[0050] 전형적으로 제1 올리고머는 50 중량부 (즉, 중량%)보다 많은 양의 (예를 들어, 저 Tg) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 올리고머는 55, 60, 65, 또는 70 중량부 이상의 (예를 들어, 저 Tg) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 올리고머는 75, 80, 85, 또는 90 중량부 이상의 (예를 들어, 저 Tg) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위를 포함한다.

[0051] 제1 올리고머는 친수성, 하이드록실 작용성 단량체를 추가로 포함한다. 친수성, 하이드록실 작용성 단량체 화합물은 전형적으로 하이드록실 당량이 400 미만이다. 하이드록실 당량 분자량은, 단량체 화합물의 분자량을 단량체 화합물 내의 하이드록실 기의 수로 나눈 값으로서 정의된다.

[0052] 하이드록실 작용성 단량체는 다음의 일반 화학식을 갖는다:

[0053] 

[0054] 상기 식에서, R^5는 알킬렌, 아릴렌 및 이들의 조합, 더 바람직하게는 C_1-C_6 알킬렌을 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌 기이며;

[0055] R^4는 -H 또는 C_1-C_4알킬이고;

[0056] X^1은 $-NR^4-$ 또는 -O-이다.

[0057] 이 유형의 유용한 단량체에는 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-2-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 및 하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴아미드, 및 N-하이드록시프로필아크릴아미드가 포함된다.

[0058] 일반적으로 하이드록실 작용성 단량체는 제1 올리고머의 총 단량체 단위 100부를 기준으로 2, 3, 4, 또는 5 중량부 이상의 양으로 사용된다. 전형적으로 하이드록실 작용성 단량체는 제1 올리고머의 전체 단량체 단위 100부를 기준으로 49 중량부 이하의 양으로 사용된다. 일부 실시 형태에서, 제1 올리고머는 45, 또는 40, 또는 35, 또는 30, 또는 25개 이하의 하이드록실 작용성 단량체 단위를 포함한다.

[0059] 제1 올리고머 또는 경화성 접착제 조성물은 선택적으로, 하이드록실-작용성 단량체 이외의 친수성 극성 단량체를 추가로 포함한다. 전형적으로 친수성 단량체는 약 70보다 크거나, 또는 약 500보다 크거나, 또는 심지어 이보다 더 큰 평균 분자량 (M_n)을 갖는다. 적합한 친수성 단량체 화합물은 폴리(에틸렌 옥사이드) 세그먼트(segment), 하이드록실 작용기, 또는 이들의 조합을 포함한다. 올리고머 중 하이드록실 작용기와 폴리(에틸렌 옥사이드)의 조합, 제2 성분 및 희석 단량체는 바람직하게는 생성된 접착제 조성물이 친수성이 되기에 충분히 많다. "친수성"은 경화된 접착제 조성물이 (운점) 상분리 없이 25 중량% 이상의 물을 포함할 수 있음을 의미한다.

[0060] 적합한 친수성 단량체 화합물은 10개 이상, 20개 이상, 또는 심지어 30개 이상의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 폴리(에틸렌 옥사이드) 세그먼트를 함유할 수 있다. 대안적으로, 적합한 친수성 단량체 화합물은 단량체의 탄화수소 함량을 기준으로 25 중량% 이상의 산소를 하이드록실 작용기 또는 폴리(에틸렌 옥사이드)로부터의 에틸렌 글리콜 기의 형태로 포함한다.

[0061] 유용한 친수성 단량체 화합물은 접착제와 혼화가능한 채로 남아 있으며 광학적으로 투명한 접착제 조성물을 생성하기만 한다면, 접착제 조성물과 공중합가능하거나 또는 공중합가능하지 않을 수 있다. 공중합성, 친수성 단량체 화합물에는, 예를 들어, 1작용성 메톡실화(methoxylated) 폴리에틸렌 글리콜 (550) 메타크릴레이트인, 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)로부터 입수가능한 CD552, 또는 비스페놀 A 모이어티(moiety)와 각각의 메타크릴레이트 기 사이에 30개의 중합된 에틸렌 옥사이드 기를 갖는 에톡실화(ethoxylated) 비스페놀 A 다이메타크릴레이트인, 사토머로부터 또한 입수가능한 SR9036이 포함된다. 다른 예에는 미국 뉴저지주 뉴와크 소재의 자르켐 인더스트리즈 인크.(Jarchem Industries Inc.)로부터 입수가능한 페녹시폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트가 포함된다.

[0062] 극성 단량체 성분은 또한 카르복실산, 아미드, 우레탄, 또는 우레아 작용기를 함유하는 아크릴 단량체와 같은 약한 극성의 단량체를 포함할 수 있다. 일반적으로, 접착제 중의 극성 단량체 함량은 약 5 중량부 미만, 또는 심지어 약 3 중량부 미만의 하나 이상의 극성 단량체를 포함할 수 있다. 유용한 카르복실산에는 아크릴산 및 메타크릴산이 포함된다. 유용한 아미드에는 N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피롤리돈, (메트)아크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 메트(아크릴아미드), 및 N-옥틸 (메트)아크릴아미드가 포함된다.

[0063] 하이드록실 작용성 단량체 및 선택적 극성 단량체는 올리고머가 친수성이도록 하는 양으로 사용된다. "친수성"은 올리고머 화합물이 상분리 없이 적어도 25 중량%의 물을 혼입할 수 있음을 의미한다. 일반적으로, 극성 단량체는 올리고머의 100부의 총 단량체를 기준으로 0부 내지 20부의 양으로 사용된다. 일반적으로, 극성 단량체는 존재 시에 1부 내지 10부, 바람직하게는 1부 내지 5부의 양으로 사용된다.

[0064] 제1 올리고머 또는 경화성 접착제 조성물은 하기 화학식으로 표시되는 것을 포함하는 실란 단량체 [$M^{실란}$]를 선택적으로 함유한다:

[0065] $A\text{-}R^{8}\text{-}Si\text{-}(Y)_p(R^{9})_{3-p}$

[0066] 상기 식에서,

[0067] A는 비닐, 알릴, 비닐옥시, 알릴옥시, 및 (메트)아크릴로일, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트를 포함하는 에틸렌성 불포화 중합성 기이고;

[0068] R^{8}은 공유 결합 또는 2가 (헤테로)하이드로카르빌 기이다.

[0069] 일 실시 형태에서, R^{8}은 탄소 원자가 약 1 내지 20개인 2가 탄화수소 가교기이며, 이는 알킬렌 및 아릴렌과 이의 조합을 포함하고, 선택적으로, 골격 내에 -O-, -C(O)-, -S-, $-SO_2-$ 및 $-NR^{1}-$ 기 (및 -C(O)-O-와 같은 이들의 조합)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 내지 5개의 모이어티를 포함하고, 여기서, R^{1}은 수소, 또는 C_1-C_4 알킬 기이다. 다른 실시 형태에서, R^{8}은 하기 화학식으로 표시되는 폴리(알킬렌 옥사이드) 모이어티이다:

[0070] $-(OCH_2CH_2-)_f(OCH_2CH(R^{1}))_g-$ 상기 식에서, f는 5 이상이며, g는 0일 수 있고, 바람직하게는 1 이상일 수 있으며,

f:g의 몰비는 2:1 이상 (바람직하게는 3:1 이상)이고, R^1은 H 또는 C_1-C_4 알킬이다.

[0071] 바람직하게는, R^8은 2가 알킬렌이고, Y는 알콕시, 알킬옥시 및 할로를 포함하는 가수분해성 기이고; R^9는 1가 알킬 또는 아릴 기이고, p는 1, 2 또는 3이고, 바람직하게는 3이다.

[0072] 유용한 실란 단량체에는, 예를 들어 3-(메트아크릴로일옥시) 프로필트라이메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트라이에톡실란, 3-(메트아크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-(메트아크릴로일옥시)프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸다이메톡시실란, 3-(메트아크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 3-(메트아크릴로일옥시) 프로필다이에틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트라이아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아이소프로폭시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트라이아이소프로페녹시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0073] 선택적 실란 단량체는 제1 올리고머 또는 경화성 접착제 조성물의 전체 단량체 100 중량부에 대하여 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5 중량부의 양으로 사용된다. 이러한 선택적 실란 단량체는 경화성 조성물에 대한 자기 가교결합기로서 또는 실라시우스 표면(silaceous surface), -OH 기를 갖는 표면에 대해 향상된 접합을 위한 접착 촉진제로서 사용된다.

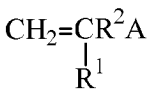
[0074] 제1 올리고머는 중합성 기를 갖는 중합된 단량체 단위를 추가로 포함한다. 전형적으로 제1 올리고머는 자유 라디칼 광중합성 기를 갖는 단량체 단위 1 중량부 이상을 포함한다. 전형적으로 제1 올리고머는 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 단량체 단위 10, 9, 8, 7, 6 또는 5 중량부 이하를 포함한다. 올리고머 분자당 작용기의 수는 전형적으로 평균 1개 이상, 1.25개 이상, 또는 1.5개 이상, 그리고 전형적으로 4개, 또는 3개, 또는 2.5개 이하이다.

[0075] 유리한 실시 형태에서, 올리고머의 중합성 기는 펜던트 (메트)아크릴레이트 기 또는 말단 아릴 케톤 광개시제 기이다.

[0076] 에틸렌성 불포화 중합성 기, 예를 들어 펜던트 (메트)아크릴레이트 기는 올리고머의 펜던트 하이드록실 기의 일부분이 에틸렌성 불포화 기를 갖는 공동반응성(co-reactive), 친전자성 화합물 – "공동반응성 단량체"와의 반응에 의해 추가로 작용화되는 간접적인 경로에 의해 올리고머에 제공될 수 있다.

[0077] 전형적으로, 공동반응성 작용기는 카르복실, 아이소시아네이토, 에폭시, 언하이드라이드(anhydride), 또는 옥사졸리닐 기, 옥사졸리닐 화합물, 예를 들어 2-에테닐-1,3-옥사졸린-5-온 및 2-프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 카르복시-치환된 화합물, 예를 들어, (메트)아크릴산 및 4-카르복시벤질 (메트)아크릴레이트; 아이소시아네이토-치환된 화합물, 예를 들어, 아이소시아네이토에틸 (메트)아크릴레이트 및 4-아이소시아네이토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 에폭시-치환 화합물, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 아지리디닐-치환된 화합물, 예를 들어, N-아크릴로일아지리딘 및 1-(2-프로페닐)-아지리딘; 및 아크릴로일 할라이드, 예를 들어, (메트)아크릴로일 클로라이드를 포함한다.

[0078] 공동반응성 단량체는 하기 일반 화학식을 가질 수 있다:

[0079] 

[0080] 상기 식에서, R^1은 수소, C_1 내지 C_4 알킬 기, 또는 페닐 기, 전형적으로 수소 또는 메틸 기이며; R^2는 단일 결합 또는 에틸렌성 불포화 기를 공동반응성 작용기 A에 연결시키며 전형적으로 34개 이하, 또는 18개 이하, 또는 10개 이하의 탄소, 및 선택적으로, 산소 및 질소 원자를 함유하는 (헤테로)하이드로카르빌 2가 연결 기이고, R^2가 단일 결합이 아닐 때에는 R^2는

[0081] $-R^3-$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR^3-$, 및 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHR^3-$ 로부터 선택되며, 여기서, R^3은 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬렌 기, 탄소 원자수 5 내지 10의 5- 또는 6-원 사이클로알킬렌 기, 또는 각 알킬렌이 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하거나 또는 탄소 원자수가 6 내지 16인 2가 방향족 기인 알킬렌-옥시알킬렌이며; A는 자유 라디칼 중합성 기의

혼입을 위해 올리고머의 펜던트 하이드록실 기와 반응할 수 있는 공동반응성 작용기이다.

[0082] 일부 실시 형태에서, 중합성 기를 갖는 단량체 단위는 펜던트 하이드록실 기를 갖는 올리고머와 공동반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴로일 화합물의 반응에 의해 제조되는 펜던트 (메트)아크릴레이트 기이다.

[0083] 펜던트 에틸렌성 불포화 기의 다른, 그러나 직접적인 혼입 방법은 단량체 혼합물 중에 폴리에틸렌성 불포화 단량체(예컨대, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 또는 1,6-헥사메틸렌다이올다이아크릴레이트)를 혼입시키는 것이다. 그러나, 그러한 폴리에틸렌성 불포화 단량체의 사용은 광범위한 분지화 및/또는 가교결합을 초래할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 폴리에틸렌성 불포화 단량체 또는 다른 가교결합제를 함유하지 않는다.

[0084] 일부 실시 형태에서, 제1 올리고머가 제조되고, 이는 그 후 후속적으로 펜던트, 중합성 (예를 들어, 에틸렌성 불포화) 기로 작용화된다. 즉, 아크릴 에스테르 단량체, 하이드록실 작용성 단량체 및 선택적 다른 극성 단량체가 배합되고, 중합되어 하이드록실 작용성 올리고머를 형성한다.

[0085] 제1 올리고머는 사슬 전달제의 존재 하에서 개시제와 단량체를 배합함으로써 라디칼 중합 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 이 반응에서, 사슬 전달제는 하나의 성장 사슬 상의 활성 부위를 다른 분자에 전달하고, 상기 다른 분자는 그 후 새로운 사슬을 시작할 수 있어서 중합도가 조절될 수 있다. 전형적으로, 올리고머의 M_w는 5, 6, 7, 또는 8K 이상, 그리고 전형적으로 50K 이하이다. 일부 실시 형태에서, 올리고머의 M_w는 40, 35, 30, 35, 20 또는 15k 이하이다. 중합도가 너무 높으면, 조성물의 점도가 너무 높아져서 쉽게 처리할 수 없는 것으로 밝혀졌다. 역으로, 중합도가 너무 낮으면, 모듈러스, 접착 특성 및 다른 기계적 특성이 감소된다(일정한 정도의 작용화에서).

[0086] 사슬 전달제는 본 발명에서 개시된 단량체를 중합할 때 생성된 올리고머의 분자량을 조절하기 위하여 이용될 수 있다. 적합한 사슬 전달제는 할로겐화 탄화수소(예를 들어, 사브롬화탄소) 및 황 화합물(예를 들어, 라우릴 머캅탄, 부틸 머캅탄, 에탄티올, 및 2-머캅토에틸 에테르, 아이소옥틸 티오글리콜레이트, t-도데실머캅탄, 3-머캅토-1,2-프로판다이올), 및 에틸렌글리콜 비스티오글리콜레이트를 포함한다. 유용한 사슬 전달제의 양은 원하는 올리고머의 원하는 분자량 및 사슬 전달제 유형에 의존한다. 사슬 전달제는, 단량체의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 0.1부 내지 약 10부; 또는 0.1 내지 약 8부; 또는 0.5부 내지 약 4부의 양으로 사용된다.

[0087] 단량체 및 선택적 사슬 전달제는 배합되고, 사슬 전달제의 존재 하에 올리고머화된다. 더 특히, 접착제의 제1 올리고머는 하기 단계에 의해 제조된다:

[0088] (i) 하나 이상의 자유 라디칼 중합 개시제 및 상기 자유 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 본질적으로 용매가 없는 혼합물을 제공하는 단계,

[0089] (ii) 중합 전 단량체의 질량에 대해 85 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 90 중량% 내지 98 중량%의 중합체로의 단량체의 전환도, 및 20℃에서 1,000 mPas 내지 125,000 mPas의 브룩필드 점도를 (바람직하게는) 나타내는 부분적으로 중합된 혼합물을 제공하기 위해 상기 혼합물을 부분적으로 중합하는 단계,

[0090] (iii) 하이드록실 작용성 단량체 단위의 일부분을 펜던트 중합성 (메트)아크릴레이트 기로 전환시키는 단계,

[0091] (iv) 하나 이상의 광개시제 및 용매 희석 단량체 (이외에도, 임의의 다른 선택 성분)를 부분적으로 중합된 혼합물에 첨가하여 방사선-경화성 전구체를 제공하는 단계,

[0092] (iv) 후속적으로, 방사선-경화성 전구체를 기재에 적용하는 단계, 및

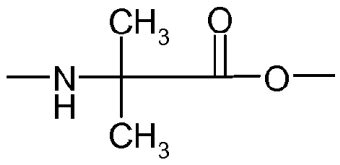
[0093] (v) 방사선-경화성 전구체에 화학 조사를 가하여 방사선-경화성 전구체를 추가로 중합시켜 상기 접착제를 제공하는 단계.

[0094] 대안적으로, 올리고머는 올리고머의 중합 동안 광개시제 기를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체의 포함에 의해 말단 광개시제 기를 포함할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 접착제의 제1 올리고머는 단계 iii)을 생략한 것을 제외하고는 상기에 기재된 것과 동일한 방법에 의해 제조된다. 하나의 부류의 적합한 단량체로는 방사선 감응성 아릴 케톤 기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체가 있다. 그러한 단량체는 하기 일반 화학식을 가질 수 있다:

[0095] $CH_2=C(R1)C(O)-L_1-P$

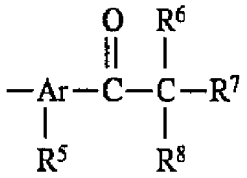
[0096] 상기 식에서, R1은 수소 또는 메틸이며;

[0097] L_1은 산소와 같은 2가 연결 원자, 또는 하기와 같은 2가 연결 기이다:



[0098]

[0099] P는 노리시 타입(Norrish Type) I 절단이 가능한 방사선 감응성 아릴 케톤 기일 수 있다. 바람직하게는 P는 하기 화학식을 갖는 방사선 감응성 기로부터 선택된다:



[0100]

[0101] 상기 식에서, Ar은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬 기로 치환될 수 있는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기이며, Ar은 바람직하게는 페닐렌, 나프탈레닐렌, 및 바이페닐렌으로부터 선택되고;

[0102] R^5는 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, C_1 내지 C_{12} 알콕시 기, 및 페닐 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0103] R^6, R^7, 및 R^8은 독립적으로, 하이드록실, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, C_1 내지 C_{12} 알콕시 기, 다이(C_1 내지 C_{12}) 아미노 기, 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단, R^6, R^7, 및 R^8 중 하나 이상은 하이드록실, C_1 내지 C_{12} 알콕시 기, 또는 C_1 내지 C_{12} 아미노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 R^6, R^7, 및 R^8 중 임의의 2가지는 함께 알킬렌 기, $-(C_p H_{2p})-$, 또는 알킬렌-다이옥시 기, $-O-(C_p H_{2p})-O-$ (여기서, p는 2 또는 3의 값을 갖는 정수임)일 수 있으며, 이들은 그들이 부착되는 탄소 원자와 함께 5- 또는 6-원 고리를 형성하거나, 또는 R^6, R^7, 및 R^8 중 임의의 2가지는 그들이 부착되는 탄소 원자와 함께 취해져서 카르보닐 기 $-C(O)-$를 형성할 수 있으며, 단, 나머지 R^6, R^7, 및 R^8은 하이드록실, C_1 내지 C_{12} 알콕시 기, C_1 내지 C_{12}아미노 기, 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0104] 일 실시 형태에서, 방사선 감응성 아릴 케톤 기를 포함하는 (메트)아크릴산 단량체는 미국 뉴욕주 호손 소재의 시바-가이기(CIBA-GEIGY)로부터 상표명 "다로큐어(Darocure) ZLI-331"로 입수가능한 2-(프로펜산 2-4-2 하이드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페녹시 에틸 에스테르이다.

[0105] 아크릴아미도 작용성 2치환(disubstituted) 아세틸 아릴 케톤 광개시제로의 예는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,506,279호에 기재되어 있다.

[0106] 올리고머가 광개시제 기를 포함할 때, 하이드록실 작용성 단량체 단위의 일부분을 펜던트 중합성 (메트)아크릴레이트 기로 전환시키는 단계 (iii)은 경화성 접착제의 제조 동안 생략된다. 또한, 올리고머가 펜던트 광개시제 기를 포함할 때, 다른 광개시제 성분의 첨가는 선택적일 수 있다.

[0107] 방사선-경화성 전구체 내에 포함되는 85 내지 99 중량%의 정도로의 중합체로의 단량체의 전환에 의해 수득되는 생성된 방사선-경화성 전구체 중합체는 전형적으로 1.5 내지 4의 다분산도 ($\rho = M_W/M_n$)를 갖는다.

[0108] 혼합물은 유효량의 하나 이상의 자유 라디칼 중합 개시제를 추가로 포함한다. 자유 라디칼 중합 개시제 및 이의 양과 중합 조건은 20℃에서 1,000 mPas 내지 500,000 mPas의 부분적으로 중합된 혼합물의 점도, 및 중합 이전에 단량체의 질량에 대해 85 중량% 내지 99 중량%의 정도로의 중합체로의 단량체의 필요한 전환을 제공하는 혼합물의 부분적인 중합을 초래하도록 선택된다. 상기 및 하기에서 사용된 바와 같이, 용어 "자유 라디칼 중합 개시제"는 화학 방사선, 예컨대, 특히 UV-방사선에 의해 활성화되거나 또는 열적으로 활성화될 수 있는 개시제

를 포함한다.

[0109] 하나 이상의 열 활성화성 자유 라디칼 중합 개시제가 올리고머를 형성하도록 단량체를 중합시키는 동안 존재한다. 적합한 열 활성화성 자유 라디칼 중합 개시제에는 유기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 및 자유 라디칼을 생성하는 아조-기 개시제가 포함된다. 유용한 유기 퍼옥사이드에는, 벤조일 퍼옥사이드, 다이-t-아밀 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 벤조에이트 및 다이-쿠밀 퍼옥사이드와 같은 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 유용한 유기 하이드로퍼옥사이드는 t-아밀 하이드로퍼옥사이드 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 화합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 유용한 아조-기 개시제에는, 듀폰(DuPont)에서 제조된 바조(VAZO)™ 화합물, 예컨대 바조™ 52 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴)), 바조™ 64 (2,2'-아조비스(2-메틸-프로판니트릴)), 바조™ 67 (2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴)) 및 바조™ 88 (2,2'-아조비스(사이클로헥산-카르보니트릴))이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0110] 중합 단계들은 단일 단계로서, 또는 다수의 단계로서 일어날 수 있다. 즉, 전부의 또는 일부분의 단량체 및/또는 개시제가 초기에 충전될 수 있고 부분적으로 중합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 부분적으로 중합되는 단량체 및 개시제의 초기 충전이 있고, 그 뒤에 추가 단량체 및/또는 개시제가 첨가되며 그 뒤에 추가로 중합된다. 이러한 다수의 중합 단계는 1) 반응의 다분산도의 감소, 구체적으로는 형성된 저 분자량 사슬의 양의 감소를 돕고, 2) 반응 열을 최소화시키며, 3) 중합 중에 허용가능한 단량체의 유형 및 양의 조절을 허용한다.

[0111] 상기 및 하기에서 사용된 바와 같이, 용어 "본질적으로 단열 중합"은 부분적으로 중합된 혼합물을 제공하기 위하여 30 중량% 내지 60 중량%의 전환도로 혼합물의 중합이 일어나는 반응계로 또는 상기 반응계로부터 교환되는 임의의 에너지의 절대값의 총합이 혼합물의 상기 중합 중에 방출된 총 에너지의 대략 15% 미만인 것을 의미한다.

[0112] 제1 올리고머는 배치식으로(batch-wise) 반응시키는 것에 의해 제조될 수 있으며, 즉, 부분적으로 경화된 혼합물이 중합의 종료 시에 용기로부터 배출될 수 있고 반응 중에는 연속적으로 배출되지 않을 수 있는 용기 내에서 혼합물의 중합 반응이 일어난다. 단량체 및 개시제, 및 선택적으로는 첨가제는 반응 이전에 한번에, 반응 중에는 시간이 지남에 따라 단계적으로, 또는 반응 중에 소정의 기간에 걸쳐 연속적으로 용기에 충전될 수 있고, 중합 반응은 85 중량% 내지 99 중량%의 중합체로의 하나 이상의 단량체의 원하는 전환도를 달성하기 위하여 필요한 양의 시간 동안 진행하도록 허용된다.

[0113] 전환도는 IR 분광법 및 중량 분석을 포함하는 표준 분석 방법에 의해 측정될 수 있다. 단열 반응 공정에 관한 추가 세부사항은 본 명세서에 참조로 인용되는 미국 특허 제7,691,437호(엘리스(Ellis) 등)에서 찾을 수 있다.

[0114] 그렇게 생성된 제1 (예를 들어, 중간) 올리고머는 하기 일반 화학식을 가질 수 있다:

[0115] ~$[M^{\text{에스테르}}]_a$-$[M^{OH}]_b$-$[M^{\text{극성}}]_c$-$[M^{\text{실릴}}]_e$~ 상기 식에서,

[0116] -$[M^{\text{에스테르}}]$-는 혼성중합된 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위를 나타내고;

[0117] -$[M^{OH}]$-는 펜던드 하이드록시 기를 갖는 혼성중합된 (메트)아크릴로일 단량체 단위를 나타내며,

[0118] $[M^{\text{극성}}]$은 선택적 극성 단량체 단위를 나타내고,

[0119] $[M^{\text{실릴}}]$은 선택적 실란-작용성 단량체 단위를 나타낸다.

[0120] 하첨자 a, b, c 및 e는 각각의 단량체 단위의 중량부를 나타낸다. 단열 공정의 올리고머성 생성물은 부분 전환으로 인해 미반응 단량체를 추가로 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0121] 이전에 기재된 바와 같이, 일부 실시 형태에서, 펜던트 중합성 (메트)아크릴로일 기를 갖는 (메트)아크릴로일 단량체 단위 또는 말단 (예를 들어, 아릴 케톤) 광개시제 기를 포함하는 단량체 단위와 같이, 하이드록실 작용성 단량체 단위의 일부분, -$[M^{OH}]$-는 $[M^{\text{폴리}}]$ 중합성 기로 전환된다.

[0122] 어느 하나의 실시 형태는 하기 화학식으로 표시되는 올리고머를 생성한다:

[0123] ~$[M^{\text{에스테르}}]_a$-$[M^{OH}]_{b*}$- $[M^{\text{폴리}}]_d$- ~,

[0124] ~[$M^{에스테르}$]$_a$-[M^{OH}]$_{b*}$-[$M^{극성}$]$_c$- [$M^{실릴}$]$_e$- [$M^{폴리}$]$_d$~

[0125] 상기 식에서,

[0126] [$M^{폴리}$]는 중합성 기를 포함하는 단량체 단위를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, [$M^{폴리}$]는 펜던트 중합성 (메트)아크릴로일 기를 갖는 혼성중합된 (메트)아크릴로일 단량체 단위를 나타내며, b*는 생성을 위한 작용화 후 남아 있는 하이드록실-작용성 단량체의 중량부를 나타내고, d는 펜던트, 자유 라디칼 중합성 단량체 단위를 갖는 단량체 단위의 중량부를 나타낸다. b* + d가 시작 올리고머에서 b의 값과 동일해지는 것은 자명해질 것이다. 또한, [$M^{폴리}$]가 말단 (예를 들어, 아릴 케톤) 광개시제 기일 때, b=b*이다.

[0127] 올리고머는 후속적인 광중합을 위한 광개시제 기 및/또는 (메트)아크릴레이트 기 1 내지 10 중량%를 포함한다. 전형적으로, 올리고머는 습한 환경에서의 운점 문제를 피하기 위하여 10 중량%, 15 중량%, 또는 20 중량% 이상의 하이드록실 작용성 단량체 단위 ((메트)아크릴레이트 기로 작용화되지 않음)를 포함한다.

[0128] 올리고머가 광개시제 기를 포함하지 않는 실시 형태에 있어서, 제2 성분을 포함하는 올리고머 혼합물이 광개시제와 배합된다. 전형적으로, 추가의 희석 단량체가 또한 첨가된다. 희석 단량체는 조성물의 점도를 조절하기 위하여 이용될 수 있다. 전형적으로, 희석 단량체의 총 양은 경화성 접착제 조성물의 50, 40, 30 중량% 미만, 그리고 일부 실시 형태에서, 25, 20, 15, 10, 또는 5 중량% 미만이다.

[0129] 희석 단량체는 올리고머의 제조에서의 사용에 대하여 이전에 기재된 상기 단량체일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 희석 단량체는

[0130] 80 내지 100부의 (예를 들어, 저 Tg) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

[0131] 0 중량부 내지 20 중량부의 하이드록시-작용성 단량체;

[0132] 0 중량부 내지 5 중량부의 극성 단량체;

[0133] 0 중량부 내지 2 중량부의 실릴 작용성 단량체를 포함하며, 여기서, 단량체의 합은 100 중량부이다.

[0134] 일부 실시 형태에서, 하이드록실-작용성 단량체는 경화성 조성물 (올리고머 + 희석제)이

[0135] 6.5×10^{-4} mol OH/g보다 많거나 또는 8.3×10^{-4} mol OH/g보다 많은 하이드록실 함량을 갖도록 하는 양으로 사용된다.

[0136] 전형적으로, 경화성 조성물은 광개시제를 별도 성분으로서 및/또는 올리고머의 중합성 기로서 포함한다.

[0137] 상기 및 하기에서 사용된 바와 같이, 용어 "광개시제"는 예를 들어, 광원, 구체적으로는 UV-광원, 또는 e-빔원과 같은 일부 종류의 화학 방사선에 의해 활성화될 수 있는 자유 라디칼 중합 개시제를 포함한다. 광원 및, 구체적으로는 UV-광원에 의한 활성화가 바람직하다. 광에 의해 활성화될 수 있는 자유 라디칼 방사선 중합 개시제는 흔히 자유 라디칼 광개시제로 지칭된다. 적합한 자유 라디칼 광개시제는 타입 I 및 타입 II 광개시제 둘 모두를 포함한다.

[0138] 타입 I 광개시제는 조사 시에 단분자 결합 분해 반응을 본질적으로 겪어서 이에 따라 자유 라디칼을 생성하는 것으로 정의된다. 적합한 타입 I 광개시제는 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 알파-다이알콕시아세토페논, 알파-하이드록시알킬페논 및 아실포스핀 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 타입 I 광개시제는 예를 들어, 이탈리아 갈라라테 소재의 람베르티 에스피에이(Lamberti Spa)로부터 에사큐어(Esacure)™ KIP 100으로, 또는 독일 라우터탈 소재의 시바-가이기로부터 이르가큐어(Irgacure)™ 651로 구매가능가능하다.

[0139] 타입 II 광개시제는 광개시제가 여기된 상태에서 공동개시제로서 작용하는 제2 화합물과 상호작용하여 자유 라디칼을 생성하는 이분자 반응을 본질적으로 겪는 것으로 정의된다. 적합한 타입 II 광개시제는 벤조페논, 티옥산톤 및 티타노센을 포함하는 군으로부터 선택된다. 적합한 공동개시제는 아민 작용성 단량체, 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 이에 의하면 아미노 작용성 단량체 및 올리고머가 바람직하다. 일차, 이차 및 삼차 아민 모두가 사용될 수 있으며, 이에 따라 삼차 아민이 선호된다. 적합한 타입 II 광개시제는 예를 들어, 이탈리아 갈라라테 소재의 람베르티 에스피에이로부터 에사큐어™ TZT로, 또는 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 컴퍼니(Aldrich Co.)로부터 2- 또는 3-메틸벤조페논으로 구매가능하다. 적합한 아민 공동개시제는 예를 들어, 스위스 취리히 소재의 란 아게(Rahn AG)로부터 제노머(GENOMER)™ 5275로 구매가능하다.

[0140] UV-방사선으로 경화시킬 때, 광개시제가 액체 조성물에 사용될 수 있다. 자유 라디칼 경화를 위한 광개시제에는 유기 과산화물, 아조 화합물, 퀴닌, 니트로 화합물, 아실 할라이드, 히드라존, 메르캅토 화합물, 피릴륨 화합물, 이미다졸, 클로로트라이아진, 벤조인, 벤조인 알킬 에테르, 케톤, 페논 등이 포함된다. 예를 들어, 접착제 조성물은 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 루시린(LUCIRIN)™ TPO-L로서 입수가능한 에틸-2,4,6-트라이메틸벤조일페닐포스피네이트 또는 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 이르가큐어™ 184로서 입수가능한 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤을 포함할 수 있다.

[0141] 광개시제 및, 선택적으로 하나 이상의 공동개시제의 총 양은 전형적으로 경화성 조성물의 중량에 대해 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량% 및 전형적으로 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 범위이다.

[0142] 방사선-경화성 전구체 (올리고머, 제2 성분 및 희석제)는 1,000 내지 500,000 mPas의 점도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 상기 점도는 25℃에서 1500 또는 2000 mPas 이상, 그리고 125,000 mPas 이하, 또는 75,000 mPas 이하, 또는 50,000 mPas 이하이다. 일부 실시 형태에서, 상기 점도는 25℃에서 40,000, 또는 30,000, 또는 20,000, 또는 10,000, 또는 5,000 mPas 이하이다.

[0143] 경화성 접착제 조성물은 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위, 하이드록실-작용성 단량체 단위, 및 중합성 기를 갖는 단량체 단위를 포함하는 제1 올리고머를 제공함으로써 제조된다. 전형적으로, 제1 올리고머는 희석 단량체 성분 중에 용해된 용질 올리고머로서 제공된다. 본 방법은 상기 제1 올리고머, C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위 및 중합성 말단 기를 포함하는 제2 성분, 및 희석 단량체 성분을 배합하는 단계를 추가로 포함한다. 따라서, 상기 올리고머는 제2 성분과의 배합 전에 사전 형성된다. 전형적으로, 희석 단량체는 용질 올리고머 (또는 이의 일부분)를 형성하는 데 이용되는 상기 단량체를 포함한다. 희석 단량체는 대안적으로 다른 단량체를 포함할 수 있다.

[0144] 일반적으로, 경화성 접착제 조성물은 50 중량%보다 많은 양의 제1 올리고머 및 0.5 내지 50 중량%의 제2 성분을 포함한다. 유리한 실시 형태에서, 접착제는 55, 60, 65, 또는 70 중량% 이상의 제1 올리고머 및 45, 또는 40, 또는 35, 또는 30, 또는 25 중량% 이하의 제2 성분을 포함한다. 제2 성분의 농도를 최소화함으로써, 제1 올리고머에 의해 기여되는 유익한 특성을 유지하면서 접착성이 향상될 수 있다. 예를 들어, 경화된 접착제 조성물의 수축률은 제2 성분의 농도가 충분히 낮을 때, 2% 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 접착제 조성물은 1, 2, 3, 4 또는 5 중량% 이상의 제2 성분 및 24, 23, 22, 21, 또는 20 중량% 이하의 제2 성분을 포함한다.

[0145] 제1 올리고머, 제2 성분, 희석 단량체(들) 및 광개시제를 포함하는 경화성 접착제 조성물은 철저히 혼합되며, 후속적으로, 단계 (iv)에서 기재에 적용된다. 이의 저 점도로 인해, 조성물은 나이프-코팅, 그라비어 코팅, 커튼 코팅, 에어 나이프 코팅 및 롤-코팅과 같은 종래의 코팅 방법에 의해 기재에 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 접합 영역에 걸쳐 고정된 양의 접착제를 분배함으로써 적용된다. 이는 니들, 니들 다이 또는 슬롯 다이를 통해 점 및/또는 선을 적용함으로써 적용될 수 있다. 전체 영역은 스프레이 코팅, 다이 코팅, 드로우 바 코팅 또는 커튼 코팅에 의해 코팅될 수 있다. 접합 영역의 주연부 주위에서 광학적으로 투명한 액체 접착제의 댐을 미리경화하고, 그 뒤에 전술된 임의의 방법을 사용하여 접합 영역을 충전하는 "댐 및 충전(dam and fill)" 방법이 사용될 수 있다. 댐은 또한 테이프, 또는 폼 및/또는 고무 개스킷의 형태일 수 있다. 상기 영역은 댐의 도움 없이 스텐실 인쇄 또는 스크린 인쇄를 사용하여 코팅될 수 있다. 이들 침착 방법에 대한 추가 정보는 본 명세서에서 참고로 포함된 국제특허 공개 WO 2011/119828호, 국제특허 공개 WO 2011/84405호, 미국 특허 공개 제2010/0265444호 및 미국 특허 공개 제2009/0283211호(부스만(Busman) 등)에서 찾을 수 있다.

[0146] 기재에 대한 이의 적용 이후에, 전구체에 화학선 조사, 바람직하게는 UV-조사를 가함으로써 전구체는 단계(v)에서 추가로 중합된다. 임의의 타입이며 임의의 공급원으로부터의 화학 방사선이 조성물의 경화를 위해 사용될 수 있고, 이에 따라 광원이 e-빔 공급원에 비하여 바람직하다. 광은 평행 광선 또는 발산 빔의 형태일 수 있다. 자유 라디칼을 생성하는 다수의 광개시제가 자외선 (UV) 범위 내에서 이의 최대 흡광도를 나타내기 때문에, 광원이 바람직하게는 이러한 방사선의 유효량을 방출하도록 선택된다. 적합한 광원에는 카본 아크 램프, 수은 증기 램프, 자외광-발광 인광체를 포함하는 형광 램프, 자외광-발광 다이오드, 아르곤 글로 램프 및 사진 투광 램프(photographic flood lamp)가 포함된다. 80 mW/㎠ 이상 및 더욱 바람직하게는 120 mW/㎠ 이상의 램프 전력 밀도를 갖는 고-강도 광원이 바람직하다.

[0147] 화학선 조사, 특히 UV-조사를 경화성 조성물에 가할 때, 전구체가 자유 라디칼 중합 메커니즘을 통해 경화된다. 중합체로의 올리고머 및 희석 단량체의 전환이 적어도 90%, 더욱 바람직하게는 적어도 95%, 구체적으로 바람직

하게는 적어도 97.5% 및 가장 바람직하게는 적어도 99%일 때 조성물이 "완전히 경화된" 것으로 불린다.

[0148] 적용된 에너지 밀도는 전형적으로 방사선-경화성 조성물의 250 μm 두께의 층을 경화시키기 위해 100 mJ/㎠ 내지 5,000 mJ/㎠ 및 더 전형적으로 300 mJ/㎠ 내지 3000 mJ/㎠이다.

[0149] 경화성 조성물 및 광개시제는 활성화 UV 방사선으로 조사되어 단량체 성분(들)을 중합시킬 수 있다. UV 광원은 하기의 두 가지 유형의 것일 수 있다: 1) 280 내지 400 나노미터의 파장 범위에 걸쳐 일반적으로 10 mW/㎠ 이하(미국 국립 표준 기술 연구소(United States National Institute of Standards and Technology; NIST에 의해 승인된 절차에 따라, 예를 들어, 미국 버지니아주 스털링 소재의 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인크.(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에 의해 제조된 UVIMAP UM 365 L-S 복사계를 사용하여 측정됨)를 제공하는 블랙라이트(Blacklight)와 같은 상대적으로 낮은 광 강도의 광원; 및 2) 일반적으로 10 또는 15 mW/㎠ 초과 내지 450 mW/㎠의 강도를 제공하는 중압 수은 램프와 같은 상대적으로 높은 광 강도의 광원.

[0150] 추가 성분 및 첨가제, 예를 들어 열 안정제, 산화방지제, 정전기 방지제, 증점제, 충전제, 염료, 안료, 착색제, 요변제, 가공 보조제, 나노입자, 섬유 및 이들의 임의의 조합을 접착제의 광학 특성이 유의하게 손상되지 않도록 하는 양으로 경화성 조성물 내에 선택적으로 포함시킬 수 있다. 이러한 첨가제는 일반적으로 경화성 조성물의 질량에 대해 0.01 중량% 내지 10 중량%, 더 전형적으로 0.05 중량% 내지 5 중량%의 양으로 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물 및 후속 접착제가 그러한 첨가제를 함유하지 않는다.

[0151] 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물이 액체 접착제의 점도 또는 접착제 층의 굴절률을 변경하기 위해 금속 산화물 입자를 추가로 포함할 수 있다. 사실상 투명한 금속 산화물 입자가 사용될 수 있다. 금속 산화물 입자는 원하는 효과를 생성하는 데 필요한 양으로, 예를 들어, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3.5 중량% 내지 약 7 중량%, 약 10 중량% 내지 약 85 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 85 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 금속 산화물 입자는 단지 그것이 바람직하지 않은 색, 탁도 또는 투과도 특성을 부가하지 않는 정도까지만 첨가될 수 있다. 일반적으로, 입자는 평균 입자 크기가 약 1 nm 내지 약 100 nm일 수 있다.

[0152] 금속 산화물 입자는 접착제 층 및 층을 코팅하는 조성물 중에서의 분산성을 개선하기 위하여 표면 처리될 수 있다. 표면 처리 화학물질의 예에는 실란, 실록산, 카르복실산, 포스폰산, 지르코네이트, 티타네이트 등이 포함된다. 이러한 표면 처리 화학물질을 적용하기 위한 기술은 공지되어 있다.

[0153] 일부 실시 형태에서, 접착제 층은 건식 실리카를 포함한다. 적합한 건식 실리카로는, 이에 한정되지 않지만, 에어로실(AEROSIL)™ 200; 에어로실™ R805; 및 에보닉(EVONIK)™ VP NKC 130(모두가 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries)로부터 입수가능함); 캅-오-실(CAB-O-SIL)™ TS 610; 및 캅-오-실™ T 5720 (이들 모두 캐보트 코포레이션(Cabot Corp.)으로부터 입수가능), 및 HDK™ H20RH(와커 케미 아게(Wacker Chemie AG)로부터 입수가능)가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 접착제 층은 건식 산화알루미늄, 예를 들어 에어로사이드(AEROXIDE)™ ALU 130(미국 뉴저지주 파시패니 소재의 에보닉으로부터 입수가능)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 접착제 층은 점토, 예를 들어 가라마이트(GARAMITE)™ 1958(서던 클레이 프로덕츠(Southern Clay Products)로부터 입수가능)을 포함한다.

[0154] 일부 실시 형태에서, 광학적으로 투명한 액체 접착제는 비반응성 올리고머성 리올로지 조절제를 포함한다. 이론에 의해 구애되고자 하지는 않지만, 비반응성 올리고머성 리올로지 조절제는 수소 결합 또는 다른 자기-회합 메커니즘을 통하여 저 전단율에서 점도를 형성한다. 적합한 비반응성 올리고머성 리올로지 조절제의 예로는, 이에 제한되지 않지만: 폴리하이드록시카르복실산 아미드(예컨대, 독일 베젤 소재의 비와이케이-케미 게엠베하(Byk-Chemie GmbH)로부터 입수가능한 BYK 405), 폴리하이드록시카르복실산 에스테르(예컨대, 독일 베젤 소재의 비와이케이-케미 게엠베하로부터 입수가능한 BYK R-606™), 개질된 우레아(예컨대, 미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈(King Industries)로부터의 디스파를론(DISPARLON) 6100™, 디스파를론 6200™ 또는 디스파를론 6500™ 또는 독일 베젤 소재의 비와이케이-케미 게엠베하로부터의 BYK 410™), 금속 설포네이트(예컨대, 미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈로부터의 케이-스테이(K-STAY)™ 501 또는 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 루브리졸 어드밴스트 머티리얼즈(Lubrizol Advanced Materials)로부터의 이르코겔(IRCOGEL) 903™), 아크릴레이트화 올리고아민(예컨대, 미국 일리노이주 오로라 소재의 란 유에스에이 코포레이션(Rahn USA Corp)으로부터의 제노머(GENOMER) 5275™), 폴리아크릴산(예컨대, 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 루브리졸 어드밴스트 머티리얼즈로부터의 카르보폴(CARBOPOL) 1620™), 개질된 우레탄(예컨대, 미국 코네티컷주 노워크 소재의 킹 인더스트리즈로부터의 케이-스테이 740™), 미세화 아미드 왁스(예컨대, 아르케마(Arkema)로부

터의 크레이발락 에스엘티(CRAYVALLAC SLT)™), 미세화 아미드 개질된 피마자유 왁스(예컨대, 아르케마로부터의 크레이발락 MT™), 미세화된 피마자유 유래된 왁스(예컨대, 아르케마로부터의 크레이발락 안티세틀(CRAYVALLAC ANTISETTLE) CVP™), (메트)아크릴레이트 단량체 내에 분산된 미리-활성화된 아미드 왁스(예컨대, 크레이발락 E00054) 또는 폴리아미드가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 비반응성 올리고머성 리올로지 조절제는 상분리를 제한하고 탁도를 최소화하기 위하여 광학적으로 투명한 접착제와 혼화성 및 상용성이 되도록 선택된다.

[0155] 일부 실시 형태에서, 접착제 층은 요변성인 광학적으로 투명한 액체 접착제로부터 형성될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 조성물은 조성물이 전단 박화(shear thin)된다면, 즉 조성물이 주어진 기간의 시간에 걸쳐 전단 응력을 받을 때 점도가 감소되고 이어서 전단 응력이 감소되거나 제거될 때 점도의 회복 또는 부분 회복이 일어난다면, 요변성인 것으로 여겨진다. 그러한 접착제는 영(zero) 또는 거의 영의 응력 조건 하에서 유동을 거의 또는 전혀 나타내지 않는다. 요변 특성의 이점은 저 전단율 조건 하에서의 점도의 신속한 감소로 인해 니들 분배(needle dispensing)와 같은 공정에 의해 접착제가 용이하게 분배될 수 있다는 것이다. 단순히 높은 점도에 비하여 요변 거동의 주요 이점은, 고 점도 접착제는 분배하기 어렵고 적용 동안 유동시키기 어렵다는 것이다. 접착제 조성물은 입자를 조성물에 첨가함으로써 요변성이 되게 할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 액체 접착제에 요변 특성을 부여하기 위하여 약 2 내지 약 10 중량%, 또는 약 3.5 내지 약 7 중량%의 양으로 건식 실리카가 첨가된다.

[0156] 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 요변제를 선택적으로 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 조성물은 조성물이 전단 박화된다면, 즉 조성물이 주어진 기간의 시간에 걸쳐 전단 응력을 받을 때 점도가 감소되고 이어서 전단 응력이 감소되거나 제거될 때 점도의 회복 또는 부분 회복이 일어난다면, 요변성인 것으로 여겨진다. 그러한 접착제는 영 또는 거의 영의 응력 조건 하에서 유동을 거의 또는 전혀 나타내지 않는다. 요변 특성의 이점은 저 전단율 조건 하에서의 점도의 신속한 감소로 인해 니들 분배와 같은 공정에 의해 접착제가 용이하게 분배될 수 있다는 것이다. 단순히 높은 점도에 비하여 요변 거동의 주요 이점은, 고 점도 접착제는 분배하기 어렵고 적용 동안 유동시키기 어렵다는 것이다. 접착제 조성물은 입자를 조성물에 첨가함으로써 요변성이 되게 할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 액체 접착제에 요변 특성을 부여하기 위하여 약 2 내지 약 10 중량%, 또는 약 3.5 내지 약 7 중량%의 양으로 건식 실리카가 첨가된다. 요변제의 효율 및 광학 특성은 광학적으로 투명한 액체 접착제의 조성물 및 그와 요변제의 상호작용에 좌우된다. 예를 들어, 회합성 틱소트로프(thixotrope) 또는 친수성 실리카의 경우에, 고도로 극성인 단량체, 예컨대 아크릴산, 단량체 또는 올리고머의 존재는 요변 또는 광학 성능을 방해할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 산-작용성 단량체 또는 올리고머를 함유하지 않는다.

[0157] 일부 실시 형태에서, 1 내지 10 초-1 전단율에서의 점도가 30 Pa·s 이하, 약 2 내지 약 30 Pa·s, 그리고 특히 약 5 내지 약 20 Pa·s인 임의의 광학적으로 투명한 액체 접착제가 요변제와 조합되어 스텐실 인쇄 또는 스크린 인쇄에 적합한 요변성인 광학적으로 투명한 액체 접착제를 형성할 수 있다. 요변제의 효율 및 광학 특성은 광학적으로 투명한 액체 접착제의 조성물 및 그와 요변제의 상호작용에 좌우된다. 예를 들어, 회합성 요변제 또는 친수성 실리카의 경우에, 고도로 극성인 단량체, 예컨대 아크릴산, 산 또는 하이드록실 함유 단량체 또는 올리고머의 존재는 요변 또는 광학 성능을 방해할 수 있다.

[0158] 경화성 조성물은 선택적으로 생성된 접착제에 대한 이의 유연성 및 가요성을 증가시키는 가소제를 포함한다. 가소제는 잘 알려져 있으며, 전형적으로 (메트)아크릴레이트 기의 중합에 참가하지 않는다. 가소제는 하나 초과의 가소제 물질을 포함할 수 있다. 접착제는 약 1 중량% 초과 내지 약 20 중량%, 또는 3 중량% 초과 내지 약 15 중량%의 가소제를 포함할 수 있다. 사용되는 특정 가소제뿐만 아니라 사용되는 양은 다양한 인자들에 좌우될 수 있다.

[0159] 경화성 조성물은 점착제를 포함할 수 있다. 점착제는 잘 알려져 있으며, 접착제의 점착성 또는 다른 특성을 증가시키기 위하여 사용된다. 많은 상이한 유형의 점착제가 있지만, 거의 임의의 점착제는 목재 로진, 검 로진 또는 톨유(tall oil) 로진으로부터 유도되는 로진 수지; 석유계 공급재료로부터 제조된 탄화수소 수지; 또는 목재 또는 소정의 열매의 테르펜 공급재료로부터 유도되는 테르펜 수지로 분류될 수 있다. 접착제 층은 예를 들어, 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 0.01 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 점착제를 포함할 수 있다. 접착제 층에는 점착제가 없을 수 있다.

[0160] 본 경화성 조성물의 광중합에서 생성된 접착제는 바람직하게는 처음에, 그리고 가속화된 에이징 후에 광학적으로 투명하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "광학적으로 투명한"이라는 용어는 350 내지 800 nm 파장 범위에서, 시감 투과율(luminous transmission)이 약 90% 초과이고 탁도(haze)가 약 2% 또는 1.5% 미만인 재료를

말한다. 바람직한 실시 형태에서, 탁도는 1 또는 0.5% 미만이다. 또한, 불투명도는 전형적으로 약 1% 미만이다. 시감 투과율 및 탁도 양자 모두는, 예를 들어 ASTM-D 1003-95를 사용하여 결정할 수 있다. 전형적으로, 광학적으로 투명한 접착제는 시각적으로 기포가 없다.

[0161] 본 경화성 조성물의 광중합에서 생성된 접착제는 바람직하게는 처음에, 그리고 가속화된 에이징 후에 비-황변성이다. 예를 들어, CIELAB b*는 전형적으로 10 mil (약 250 마이크로미터)의 두께에 있어서 1.5, 또는 1.0 또는 0.5 미만이다.

[0162] 접착제 층은 바람직하게는 그것이 사용되는 용품의 수명 내에 광학 투명성, 결합 강도, 및 층분리(delamination) 저항성을 유지한다. 접착제가 아마도 그러한 바람직한 특성들을 가질 것인 지의 여부는 가속 에이징 시험을 사용하여 결정될 수 있다. 접착제 층을 이러한 시험을 위한 두 개의 기재 사이에 위치시킬 수 있다. 그 다음, 생성된 라미네이트를 일정 시간 동안, 선택적으로, 높은 습도 조건과 조합된, 높은 온도에 노출시킨다. 예를 들어, 접착제 층은 습도 조절 없이(즉, 오븐 내의 상대 습도는 보통 약 10% 미만 또는 약 20% 미만임) 85℃에서 약 500시간 동안 에이징 후에 흔히 그의 광학 투명성을 보유할 수 있다. 유리한 실시 형태에서, 접착제는 65℃에서 대략 72시간 동안 약 90%의 상대 습도로 에이징한 후에 흔히 그의 광학 투명성을 유지할 수 있다. 더 유리한 실시 형태에서, 운점 저항성 접착제는 65℃에서 대략 72시간 동안 약 90%의 상대 습도로 에이징하고 신속히 (즉, 수분 이내에) 주위 조건으로 냉각한 후에 흔히 그의 광학 투명성을 유지할 수 있다. 에이징한 후에, 350 나노미터(nm) 내지 800 nm 사이에서 접착제의 평균 투과율은 약 85% 초과일 수 있고 탁도는 약 2% 미만일 수 있다.

[0163] 경화성 조성물의 광중합에서 생성된 접착제는 바람직하게는 5000 내지 1,000,000 파스칼의 전단율을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 상기 전단율은 100,000; 75,000; 또는 50,000 파스칼 이하이다.

[0164] 광학 필름 또는 광학적으로 투명한 기재, 및 광학 필름 또는 기재의 하나 이상의 주 표면에 인접한 광학적으로 투명한 접착제 층을 포함하는 라미네이트가 제공된다.

[0165] 광학적으로 투명한 접착제는 25 마이크로미터 이상, 그리고 전형적으로 5, 4, 3, 2, 또는 1 mm (즉, 1000 마이크로미터) 이하의 두께를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 접착제의 두께는 50 마이크로미터보다 더 크다. 일부 실시 형태에서, 상기 두께는 750 또는 500 마이크로미터 이하이다.

[0166] 상기 용품은 추가로 또 하나의 기재(예를 들어, 접착제 층에 영구적으로 또는 일시적으로 부착됨), 또 하나의 접착제 층 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "인접한"이라는 용어는 두 층이 직접 접촉하거나 또는 하나 이상의 얇은 층, 예를 들어, 프라이머 또는 하드 코트(hard coat) 또는 다른 표면 코팅(들)에 의해 분리되어 있는 것을 말하는 데 사용될 수 있다. 흔히, 인접한 층들은 직접 접촉한다. 추가로, 하나 이상의 기재는 광학 필름인, 두 개의 기재 사이에 위치한 접착제 층을 포함하는 라미네이트가 제공된다. 광학 필름은 필름의 표면 상에 부딪치는 광을 의도적으로 향상, 조작, 제어, 유지, 투과, 반사, 굴절, 흡수, 지연시키거나, 또는 달리 변경시킨다. 라미네이트에 포함되는 필름에는 광학적 기능을 갖는 재료의 부류, 예를 들어, 편광기, 간섭 편광기, 반사 편광기, 확산기, 착색된 광학 필름, 거울, 루버형(louvered) 광학 필름, 광 제어 필름, 투명 시트, 휘도 향상 필름, 눈부심 방지, 및 반사 방지 필름 등이 포함된다. 제공된 라미네이트를 위한 필름은 또한 지연 판, 예를 들어, ¼ 파장 및 반파장 위상 지연 광학 요소를 포함할 수 있다. 다른 광학적으로 투명한 필름에는 파편 방지 필름(anti-splinter film) 및 전자기 간섭 필터가 포함된다.

[0167] 일부 실시 형태에서, 생성된 라미네이트는 광학 요소일 수 있거나 또는 광학 요소를 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "광학 요소"라는 용어는 광학 효과 또는 광학 응용을 갖는 용품을 말한다. 광학 요소는, 예를 들어, 전자 디스플레이, 건축 응용, 운송 응용, 프로젝션 응용, 포토닉스 응용, 및 그래픽 응용에 사용될 수 있다. 적합한 광학 요소에는, 글레이징 (예를 들어, 창유리 및 차량 앞유리), 스크린 또는 디스플레이, 음극선관, 및 반사기가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0168] 예시적인 광학적으로 투명한 기재에는 디스플레이 패널, 예를 들어, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, OLED 디스플레이, 터치 패널, 전기습윤 디스플레이 또는 음극선관, 창유리 또는 글레이징, 광학 구성요소, 예를 들어, 반사기, 편광기, 회절 격자, 거울, 또는 커버 렌즈, 다른 필름, 예를 들어, 장식 필름 또는 다른 광학 필름이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0169] 광학적으로 투명한 기재의 대표적인 예에는 미국 켄터키주 루이스빌 소재의 제온 케미칼즈 엘피(Zeon Chemicals LP)로부터의 제오넥스(ZEONEX) 및 제오노르(ZEONOR)와 같은 사이클로올레핀 중합체뿐만 아니라 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리우레탄, 폴리(메

트)아크릴레이트 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐 알코올, 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스 트라이아세테이트를 함유하는 것을 비롯한 유리 및 중합체 기재를 포함한다.

[0170] 라미네이트는 적어도 하나의 하기 특성을 갖는다. 즉, 접착제 층이 용품의 유용 수명 전체에 걸쳐 광학 투과성을 가지며, 접착제가 용품의 층들 사이에서 충분한 결합 강도를 유지할 수 있고, 접착제가 층분리를 견디거나 피할 수 있고, 접착제가 유용 수명 전체에 걸쳐 접착제 층의 버블링(bubbling)을 견딜 수 있다. 기포 형성에 대한 저항성 및 광학 투명성의 보유는 가속 에이징 시험을 사용하여 평가될 수 있다.

[0171] 본 경화성 접착제 조성물은 편광기와 같은 광학 요소의 일면 또는 양면에 직접적으로 적용될 수 있다. 편광기는 추가층, 예를 들어, 눈부심 방지층, 보호층, 반사층, 위상 지연층, 광각 보상층 및 휘도 향상층을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 경화성 접착제는 액정 셀의 일면 또는 양면에 적용될 수 있다. 이것은 또한 편광기를 액정 셀에 부착하는 데 사용될 수 있다. 광학 라미네이트의 다른 예시적인 세트에는 커버 렌즈의 LCD 패널에의 적용, 터치 패널의 LCD 패널에의 적용, 커버 렌즈의 터치 패널에의 적용, 또는 그 조합이 포함된다.

[0172] **실시예**

재료	
약어 또는 상표명	설명
IOA	미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 유에스에이, 엘엘씨(Sartomer USA, LLC)로부터 상표명 "SR440"로 입수가능한 아이소옥틸 아크릴레이트.
TDA	사토머 유에스에이로부터 상표명 "SR489D"으로 입수가능한 트라이데실 아크릴레이트.
4-HBA	미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 산 에스테르즈 코포레이션(San Esters Corporation)으로부터 상표명 "4-HBA"으로 입수가능한 4-하이드록시부틸 아크릴레이트.
2-HEA	미국 뉴저지주 플로럼 파크 소재의 바스프로부터 입수가능한 2-하이드록시에틸 아크릴레이트.
IEM	일본 카나가와 소재의 쇼와 덴코(Showa Denko)로부터 입수가능한 아이소시아네이토에틸 메타크릴레이트.
EGBTG	미국 뉴저지주 티넥 소재의 에반스 케미틱스 엘피(Evans Chemitics LP)로부터 입수가능한 에틸렌 글리콜 비스티오글리콜레이트 사슬 전달제.
IOTG	아이소티오글리콜레이트 사슬 전달제.
바조 52	미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Co.)로부터 상표명 "바조 52"로 입수가능한 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴).
바조 67	미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 67"로 입수가능한 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴).
바조 88	이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 88"로 입수가능한 1,1'-아조비스(시아노사이클로헥산).
L130	미국 뉴욕주 버팔로 소재의 펜왈트 코포레이션(Pennwalt Corporation)으로부터 상표명 "루퍼졸(Lupersol) 130"으로 입수가능한 2,5-다이메틸-2,5-다이-(tert-부틸퍼옥시)헥신-3 열개시제.
다로큐어 ZLI-3331	미국 뉴욕주 호손 소재의 시바-가이기로부터 입수가능한 2-(프로펜산 2-4-2 하이드록시-2-메틸-1-옥소프로필)페녹시 에틸 에스테르.
AO503	일본 소재의 아데카 코포레이션(Adeka Corporation)으로부터 입수가능한 프로판산,3,3'-티오비스-, 1,1'-다이트라이데실 에스테르.
TPO-L	미국 뉴저지주 플로람 파크 소재의 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "루시린 TPO-L"로 입수가능한 에틸(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스피네이트.
A174	미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 모멘티브(Momentive)로부터 상표명 "실퀘스트(Silquest) A-174"로 입수가능한 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란.
IRG 1076	시바 스페셜티 케미컬즈, 인코포레이티드로부터 상표명 "이르가녹스 1076"으로 입수가능한 옥타데실-3-(3,5-다이-tert.부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 페놀 일차 산화방지제.
MEHQ	모노메틸 에테르 하이드로퀴논

[0173]

[0174] **시험 방법**

[0175] 점도 측정

[0176] 미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)로부터 입수가능한 40 ㎜, 1° 스테인리스강 원추 및 플레이트를 구비한 AR2000 유량계를 사용함으로써 점도 측정을 행하였다. 25℃에서 원추와 플레이트 사이에 28 ㎛의 간격을 갖고서 0.001 내지 100 sec^{-1}의 주파수로 정상 상태 유동 절차를 사용하여 점도를 측정하였다. 점도 값을 1 sec^{-1}의 전단율에서 센티푸아즈(cp) 단위로 기록한다.

[0177] 분자량 측정

[0178] 통상적인 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 화합물의 분자량 분포를 특징분석하였다. 워터스 코포레이션(Waters Corporation; 미국 매사추세츠주 밀포드 소재)으로부터, 얻어진 GPC 기기는 고압 액체 크로마토그래피 펌프(모델 1515HPLC), 오토-샘플러(auto-sampler; 모델 717), UV 검출기 (모델 2487), 및 굴절률 검출기(모

델 2410)를 포함하였다. 크로마토그래프는 배리안 인코포레이티드(Varian Inc; 미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재)로부터 입수가능한 5 마이크로미터 PLgel 믹스드(MIXED)-D 컬럼 2개를 구비하였다.

[0179] 중합체 또는 건조 중합체 샘플을 테트라하이드로푸란 중에서 0.5%(중량/부피)의 농도로 용해시키고, 브이더블유 알 인터내셔널(VWR International; 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 입수가능한 0.2 마이크로미터 폴리테트라플루오로에틸렌 필터를 통해서 여과하여, 중합체 용액의 샘플을 제조하였다. 생성된 샘플을 GPC에 주입하고, 35℃에서 유지되는 컬럼을 통해서 1 밀리리터/분의 속도로 용리시켰다. 시스템을 선형 최소 자승법(least squares fit) 분석을 사용하여 폴리스티렌 표준으로 보정하여 보정 곡선을 설정하였다. 각각의 샘플에 대해서 중량평균 분자량 (Mw) 및 다분산 지수 (중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나눈 값)를 이 표준 보정 곡선에 대해서 계산하였다.

[0180] 플럭 접착력

[0181] 2개의 부유 유리 슬라이드, 2 ¼ 인치(5.72 cm) × 1 3/16 인치(4.60 cm) × ¼ 인치(0.635 cm)를 아이소프로필 알코올(IPA)로 세척하였다. 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가능한 스카치 필라멘트 테이프(SCOTCH Filament Tape) 898의 2개의 층을 제1 기재의 2개의 1 3/16 인치(4.60 cm) 길이의 에지를 따라 부착하여 슬라이드 상에 배치되면 접착제 조성물의 두께를 조절하였다. 테이프에 약 340 마이크로미터의 스텝 높이를 형성하였다. 접착제 조성물을 슬라이드의 중심에서 피펫에 의해 분배하였고, 제2 슬라이드를 제1 슬라이드와 서서히 접촉시켰다. 슬라이드들 간의 접착제 조성물을 각각 석영 UV D-전구(실시예 1 내지 실시예 4) 또는 UV-H-전구 (실시예 5)를 사용하여 미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템즈 인크.(Fusion UV Systems Inc.)로부터 입수가능한 퓨전 UV 램프 아래에서 UV-A에서 3,000 mJ/㎠ 또는 UV-B 영역에서 2,880 mJ/㎠의 총 에너지로 경화시켰다. 그 후, 샘플들을 시험 이전에 50%의 상대 습도 및 74°F (23.3℃)의 온도에서 제어된 온도-습도(CTH) 실에 1일 동안 체류시켰다.

[0182] 경화된 접착제를 갖는 유리 슬라이드를 미국 미네소타주 에덴 프래리 소재의 엠티에스 시스템즈 코포레이션(MTS Systems Corporation)으로부터 입수가능한 5 Kn 로드 셀(load cell)을 갖는 엠티에스 인사이트(MTS INSIGHT) 전자기계 시험 시스템에서 슬라이딩 플럭 고정구 내로 적재하였다. 샘플들을 25 mm/분으로 분리하였고 파괴에 대한 시험을 하였다. 제1 측정 피크 로드를 그 뒤에 플럭 샘플 상의 접착제 조성물의 측정된 면적으로 나누어서 N/㎠로 측정된 플럭 접착력을 측정하였다. 적어도 3개의 샘플을 각각의 접착제 조성물에 대해 시험하였고 플럭 접착력에 대한 평균 값을 기록하였다.

[0183] 수축

[0184] 미국 조지아주 노크로스 소재의 마이크로메리틱스 인스트루먼트 코포레이션(Micromeritics Instrument Corporation)으로부터의 아큐피크(Accupyc) II 1340 피크노머터(Pycnometer)를 사용하여 % 부피 수축을 측정하였다. 알려진 중량의 미경화 접착제 조성물 샘플을 피크노미터의 은 바이알 안에 넣었다. 바이알을 피크노미터 내에 넣고 샘플의 부피를 측정하고, 샘플의 부피 및 중량을 기반으로 접착제 조성물의 밀도를 측정하였다. 경화 접착제 조성물의 밀도를 미경화된 것과 동일한 절차에 따라 측정하였다. 경화된 접착제 조성물을 11 mil(0.28 mm) 두께 조절기를 사용하여 2개의 이형 라이너들 사이에서 접착제 조성물의 핸드 스프레드 코팅을 캐스팅하고, 퓨전 UV 시스템즈 인크.로부터 입수가능한 석영 UV H 전구를 갖는 퓨전 UV 램프 아래의 UV-B 영역에서 2,450 mJ/㎠의 총 에너지로 경화함으로써 제조하였다.

[0185] 이어서, 다음 식으로부터 부피 수축을 계산하였다:

[0186] {[(1/평균 액체 밀도) − (1/ 평균 경화 밀도)] /(1/평균 액체 밀도)} × 100%

[0187] 광학 측정

[0188] 접착제 조성물의 광학 특성을 미국 펜실베이니아주 윌로 그로브 소재의 스페셜티 글래스 프로덕츠(Specialty Glass Products)로부터 입수가능한 2개의 2 인치(5.08 cm) × 3 인치(7.62 cm) × 200 마이크로미터 LCD 유리 패널(이글(EAGLE) 2000)들 사이에 접착제 조성물을 개재시킴으로써 측정하였다. 접착제 조성물을 퓨전 UV 시스템즈 인크.로부터 입수가능한, 석영 UV D 전구를 갖는 퓨전 UV 램프를 사용하여 UV-A 영역에서 3,000 mJ/㎠의 총 에너지를 이용하여 (실시예 1 내지 실시예 4), 그리고 석영 UV H 전구를 갖는 퓨전 UV 램프를 사용하여 UV-B 영역에서 3,200 mJ/㎠의 총 에너지를 이용하여 (실시예 5) 경화시켰다. 접착제 조성물의 두께는 쓰리엠 컴퍼니의 스카치 필라멘트 테이프 898의 두 층을, 패널들 중 하나의 2개의 2 인치 (5.08 cm) 에지를 따라서 적용함으로써 조절하였다. 경화된 LOCA의 탁도, 투과도 및 색상을 미국 버지니아 레스톤 소재의 헌터 어소시에이츠 래보러토리, 인크.(Hunter Associates Laboratory, Inc.)로부터 입수가능한 헌터랩 울트라스캔(HunterLab

UltraScan) PRO를 사용하여 환경 시험 조건 하에서 에이징 이전과 이후에 측정하였다.

[0189] 모듈러스의 측정

[0190] 모듈러스를 측정하기 위하여, 티에이 인스트루먼츠 ARES G2 유량계를 이용하여, 고정된 주파수에서의 온도 증가(ramp)를 통하여 전단 기계적 특성(shear mechanical property)을 포착하였다 (보통 DMA로 칭함). 액체 조성물을 10 mil의 두께로 2개의 이형 라이너들 사이에 코팅한다. 그 후, 샘플들을 3 J/cm2의 총 경화 에너지로 4000 mW/cm2 퓨전 D 조사로 경화시킨다. 경화된 샘플들을 8 mm 직경 펀치로 펀칭하였다. 공기 구동 프레스(air powered press)를 이용하여 샘플들을 펀칭한다.

[0191] 이 시험을 실행하기 위하여, 8 mm의 편평한 알루미늄 플레이트를 유량계 상의 샘플의 양면에 사용한다. 하나의 라이너를 먼저 핀셋을 사용하여 제거한다. 그 후, 샘플을 하부 고정구에 적용하고 엄지손가락 또는 손가락으로 문지른다. 샘플을 상기 고정구에 맞추어 정렬하여 이들이 잘 중첩되게 하는 것이 중요하다. 이러한 제1 조각의 다른 한 쪽의 라이너를 핀셋을 사용하여 제거한다. 그 후, 제2 샘플을 동일한 방식으로 상부 고정구에 적용한다.

[0192] 샘플이 놓였을 때, 상부 고정구는 기기 상의 업/다운(up/down) 버튼을 사용하여 수동으로 샘플에 더 가까워지게 한다. 일단 상부 고정구 및 하부 고정구가 접촉 상태로 있지만 샘플을 압착하지 않는 상태가 되면, 오븐 도어 챔버(oven door chamber)를 폐쇄하고, 그 후 시험을 실행한다. 상기 챔버를 -50℃로 냉각시킨다. 시험은 -50℃로부터 125℃까지 분당 3℃로 위쪽으로 스위프하며, 이때 기기는 1 Hz에서 모듈러스를 측정한다. 25℃에서 모듈러스를 기록하고, 유리 전이 온도를 최대 tan 델타 값으로서 기록한다.

[0193] 제1 (메트)아크릴로일 올리고머 (RO-1)의 제조

[0194] 270.5 g의 TDA, 73.5 g의 HBA, 및 8.75 g의 EGBTG를 환류 응축기, 열전쌍, 기계적 교반기, 및 질소 또는 공기 둘 모두를 용액 내로 버블링시키는 가스 입구가 구비된 4구 플라스크에 첨가하였다. 또한, 열개시제의 제1 충전물, 바조 52 (0.0158 g), 바조 88 (0.0158 g), 및 루퍼졸 130 (0.0158 g)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 질소 하에서 상기 혼합물을 교반하고 60℃로 가열하였다. 반응 혼합물의 온도는 신속히 발열하였고, 중합 중에 대략 160℃에서 피크를 나타냈다. 상기 반응 피크 후, 추가의 3 g의 TDA에 용해시킨 바조 88 (0.0158 g)의 제2 충전물을 상기 플라스크에 첨가하였다. 반응 용기를 90분 동안 160℃에서 유지한 후 100℃로 냉각하고 공기로 퍼징하였다.

[0195] 그 후, 8.75 g의 IEM을 상기 배치에 첨가하여 IOA/HEA 올리고머 사슬 상의 펜던트 하이드록실 기와 반응시켜서 메타크릴레이트 작용기를 중합체에 혼입시켰다. 반응기 용기를 100C에서 4시간 동안 유지하고, 그 후 냉각시키고 배출하였다. GPC에 의해 올리고머 분자량을 측정하기 위하여 이 반응 기간의 마지막에 샘플을 취하였다. 하기 표에 기재된 성분 및 양 (그램 단위의 질량)을 이용한 각각의 후속적인 반응성 올리고머 제조에 대하여 유사한 절차에 착수하였다. 올리고머의 성분들 각각의 중량%는 각각의 성분에 대하여 괄호 안에 있다.

성분	RO-1	RO-2	RO-3	RO-4
IOA		267 (97.25%)	247 (91.21%)	
TDA	270.5 g (75.12%)			77 g (70.83%)
HBA	73.5 (20.07%)			23 g (21.16%)
HEA			20 (7.38%)	
ZLI-3331		5.24 (1.90%)	2.5 (0.92%)	
EGBTG	8.75 (2.39%)	2.25 (0.82%)	1.25 (0.46%)	4.4 g (4.05%)
바조 52	0.0158 (0.004%)	0.0125 (0.004%)	0.0125 (0.004%)	0.035 g (0.019%)
바조 67				0.006 g (0.006%)
바조 88	0.0316 (0.008%)	0.0250 (0.009%)	0.0250 (0.009%)	0.006 g (0.006%)
L 130	0.0158 (0.004%)	0.0125 (0.004%)	0.0125 (0.004%)	
MEGQ	MEGQ			0.02 g (0.02%)
IEM	8.75 (2.39%)	0	0	4.25 g (3.91%)
Mw (Dal)	13000		22000	

[0196]

[0197] 반응성 올리고머들을 하기의 액체 광학 접착제 조성물의 성분으로서 이용하였다. 경화성 접착제 조성물의 성분들 각각의 중량%는 각각의 성분에 대하여 괄호 안에 있다.

[0198] 광학적 액체 접착제 제형들은 재료들을 백색 혼합 컨테이너(container) (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플락텍 인크.(FlackTek Inc.)) 내에 충전시킴으로써 제조하고, 이는 대략 3400 rpm에서 총 6분 동안 작동하는, 플락텍 인크.로부터의 하우스챠일드 스피드믹서(Hauschild Speedmixer)™ DAC 150 FVZ를 이용하여 혼합하였다.

재료	대조예 A	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	대조예 B
RO-1	30.02 (87.87%)	30.02 (87.00%)	30.02 (83.00%)	30.02 (77.99%)	30.02 (73.03%)			
RO-3						13.01 (67.04%)		
RO-2								14.991 (59.82%)
RO-4							78.84 (78.84%)	
유피카 8966A		0.34 (0.98%)	1.80 (4.97%)	3.84 (9.97%)	6.15 (14.96%)	4.42 (22.77%)	15.00 (15.00%)	5.053 (20.15%)
TDA	3.09 (9.04)	3.09 (8.95%)	3.25 (8.98%)	3.45 (8.96%)	3.68 (8.95%)		3.63 (3.63%)	
IOA						1.95 (10.04%)		4.994 (19.91%)
IRG 1076	0.34 (0.99%)	0.34 (0.98%)	0.35 (0.96%)	0.38 (0.98%)	0.40 (0.97%)		0.73 (0.73%)	
AO503	0.34 (0.99%)	0.34 (0.98%)	0.35 (0.96%)	0.38 (0.98%)	0.40 (0.97%)		0.73 (0.73%)	
TPO-L	0.34 (0.99%)	0.34 (0.98%)	0.36 (0.99%)	0.38 (0.98%)	0.41 (0.99%)		0.73 (0.73%)	
A174	0.034 (0.099%)	0.034 (0.098%)	0.036 (0.099%)	0.038 (0.098%)	0.041 (0.099%)	0.024 (0.123%)	0.36 (0.36%)	0.026 (0.103%)

[0199]

[0200] 제형들을 이전에 기재된 시험 방법에 따라 시험하였다. 점도를 제외하고는, 제형들을 UV-A 영역에서 D-전구 하에서 3 J/㎠를 이용하여 경화시킨 후 시험하였다. 경화 에너지를 파워퍽(power puck) 내의 검출기를 통해 시험 기재 (즉 LCD 유리, 창유리, 또는 T-10 이형 라이너)를 이용하여 조정하였다.

[0201]

	대조예 A		실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4	
	85 °C		85 °C		85 °C		85 °C		85 °C	
시간 (h)	초기	948	초기	948	초기	948	초기	948	초기	948
L	96.8	96.7	96.6	96.7	96.8	96.8	96.8	96.6	96.6	96.7
a*	-0.04	-0.05	-0.07	-0.07	-0.04	-0.07	-0.05	-0.09	-0.05	-0.08
b*	0.28	0.37	0.30	0.33	0.28	0.35	0.29	0.41	0.32	0.41
탁도 (%)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1
T (%)	91.3	91.1	91.0	90.9	91.3	91.1	91.3	90.6	90.9	90.9
모듈러스 (Pa)	17300		18000		25600		27500		45500	
점도 (cP)	2949		3162		3152		3021		3133	
플럭 접착력 (N/cm^2)	76.4		98.5		108.3		130.3		114.2	
수축률 (%)	0.91						1.53			

[0202]

	실시예 5	대조예 B
시간 (h)	초기	초기
L	96.7	96.5
a*	-0.07	-0.06
b*	0.37	0.41
탁도 (%)	0.0	1.2
T (%)	90.6	90.0
수축률 (%)	2.7	측정되지 않음*
점도 (cP)	2600	측정되지 않음
플럭 접착력 (N/cm^2)	163.9	측정되지 않음

[0203] 대조군 B는 너무 흐린 것으로 여겨졌기 때문에, 추가의 시험을 행하지 않았다. 실시예 5의 모듈러스는 그러한 시험을 행하기에 불충분한 양을 갖는다는 것을 고려하여 측정하지 않았다.