



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월05일

(11) 등록번호 10-1875347

(24) 등록일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 133/06 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
C08F 14/18 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01) *C08F 246/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 39/04* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 7/20* (2018.01)

(52) CPC특허분류

C09J 133/06 (2013.01)
B32B 27/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7002078

(22) 출원일자(국제) 2015년06월25일

심사청구일자 2017년01월24일

(85) 번역문제출일자 2017년01월24일

(65) 공개번호 10-2017-0018075

(43) 공개일자 2017년02월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/037747

(87) 국제공개번호 WO 2015/200669

국제공개일자 2015년12월30일

(30) 우선권주장

62/017,021 2014년06월25일 미국(US)

62/017,666 2014년06월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP10168408 A*

KR1020060130397 A*

KR1020070047863 A

KR1020140056030 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 5 항

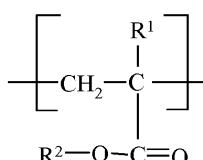
심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 자외광-흡수 올리고머를 포함하는 감압 접착제 조성물

(57) 요 약

감압 접착제와 자외광-흡수 올리고머의 블렌드를 포함하는 조성물. 올리고머는 펜던트 자외선 흡수 기를 갖는 제1 2가 단위 및 하기 화학식에 의해 나타내어지는 제2 2가 단위를 갖는다:

[화학식 I]



상기 식에서, R^1 은 수소 또는 메틸이고, R^2 는 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다. 조성물을 포함하는 물품이 개시된다. 예를 들어, 배리어 필름 및 조성물을 포함하는 조립체가 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류

C08F 14/18 (2013.01)

C08F 220/18 (2013.01)

C08F 226/06 (2013.01)

C08F 246/00 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 39/04 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 7/29 (2018.01)

(72) 발명자

노쓰 다이엔

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오

피스 박스 33427 쓰리엠 센터

더참 죄단 씨

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

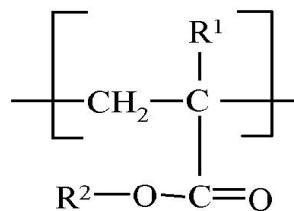
명세서

청구범위

청구항 1

감압 접착제와 자외광-흡수 올리고머의 블렌드를 포함하는 조성물로서,

상기 자외광-흡수 올리고머는 펜던트 자외선 흡수 기(pendent ultraviolet absorbing group)를 포함하는 제1 2가 단위; 및 하기 화학식에 의해 나타내어지는 제2 2가 단위를 포함하고:



[상기 식에서,

R^1 은 수소 또는 메틸이고;

R^2 는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다],

상기 감압 접착제는 상기 제2 2가 단위를 포함하는 아크릴 감압 접착제이고, 상기 감압 접착제 내의 상기 제2 2가 단위들 중 적어도 일부에 대하여, R^2 는 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제2 2가 단위들 중 적어도 일부와 동일한 개수의 탄소 원자를 갖는 알킬인, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

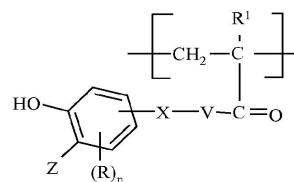
상기 감압 접착제 또는 상기 자외광-흡수 올리고머 중 적어도 하나는 펜던트 카르복실산, 하이드록실, 아미노카르보닐, 알킬아미노카르보닐, 또는 다이알킬아미노카르보닐 기를 포함하는 제3 2가 단위를 추가로 포함하며, 이 때 상기 알킬아미노카르보닐 또는 다이알킬아미노카르보닐 내의 알킬은 하이드록실에 의해 선택적으로 치환되는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 펜던트 자외선 흡수기는 트라이아진, 벤조페논, 또는 벤조트라이아졸을 포함하고,

각각의 제1 2가 단위는 하기 화학식에 의해 독립적으로 나타내어지는, 조성물:



상기 식에서,

R^1 은 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

V 는 0 또는 NH 이고;

X 는 결합, 알킬렌, 또는 알킬렌옥시이며, 상기 알킬렌 또는 알킬렌옥시는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고 선택

적으로 하나 이상의 -O-기가 개재되고 선택적으로 하이드록실 기에 의해 치환되고;

R은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고;

n은 0 또는 1이고;

Z는 하이드록실, 알킬, 할로겐, 또는 하이드록실에 의해 선택적으로 치환된 벤조일 기; 각각의 폐닐이 독립적으로 하나 이상의 알킬 또는 알콕시 기에 의해 선택적으로 치환된 4,6-비스페닐[1,3,5]트라이아진-2-일 기; 또는 하나 이상의 할로겐에 의해 선택적으로 치환된 2H-벤조트라이아졸-2-일 기이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 조성물은 상기 블렌드 내에 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머를 포함하고, 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위 및 상기 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위는 상이한 Z 기를 포함하는, 조성물.

청구항 5

제1 표면 및 상기 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 제1 중합체 필름 기재;

상기 제1 중합체 필름의 제1 표면 상에 배치되는 배리어 필름(barrier film);

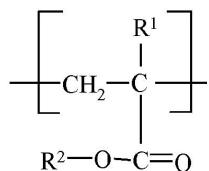
제1 표면 및 상기 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 감압 접착제 층으로서, 상기 감압 접착제의 제1 표면은 상기 제1 중합체 필름 기재의 반대편에서 상기 배리어 필름 상에 배치되는, 감압 접착제 층; 및

상기 감압 접착제 층의 상기 제2 표면 상에 배치되는 제2 중합체 필름 기재

를 포함하는 조립체(assembly)로서,

이때 감압 접착제 층은 자외광-흡수 올리고머를 포함하며,

상기 자외광-흡수 올리고머는 펜던트 자외선 흡수 기를 포함하는 제1 2가 단위; 및 하기 화학식에 의해 나타내어지는 제2 2가 단위를 포함하는, 조립체:



[상기 식에서,

R¹은 수소 또는 메틸이고;

R²는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다].

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

본 출원은 2014년 6월 26일자로 출원된 미국 가출원 제62/017,666호, 및 2014년 6월 25일자로 출원된 미국 가출원 제62/017,021호에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

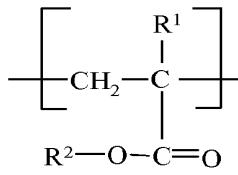
배경 기술

[0003] 자외(UV) 방사선에 노출되는 재료에 자외선 흡수제 (ultraviolet absorber; UVA)를 혼입하여, 예를 들어, UV 분해로부터 보호하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 UVA는 일부 조성물 중에 분산될 수 있으나, 때때로 휘발 또는 표면으로의 이동으로 인해 손실될 수 있다. UVA의 감압 접착제 (PSA) 조성물 내로의 공유적 혼입(covalent incorporation)이 제안되어 있다 (2012년 10월 4일자로 공개된 JP2012188620호 참조). UV 흡수 기를 갖는 단량체로부터 제조된 소정의 공중합체가, PSA 조성물 내에 포함하기 위한 것으로 기재되어 있다 (2000년 4월 28일자로 공개된 JP2000123621호 참조).

발명의 내용

[0004] 본 발명은 감압 접착제와 자외광-흡수 올리고머를 포함하는 조성물을 제공하며, 자외광-흡수 올리고머는 펜던트 자외선 흡수 기(pendent ultraviolet absorbing group)를 갖는 제1 2가 단위를 갖는다. 이러한 올리고머는 감압 접착제와 대체로 매우 상용성이고 접착제 외부로 이동하지 않는다. 감압 접착제 및 올리고머를 포함하는 조성물은 자외광으로부터의 보호를 제공하며 가시광 및 적외광에 대해 양호한 투과성(transparency)을 갖는다. 심지어 가속 UV 노출 및 고온 및 고습 조건에의 노출 후에도 이들 특성은 전형적으로 양호하게 유지된다.

[0005] 일 태양에서, 본 발명은 감압 접착제와 자외광-흡수 올리고머의 블렌드를 포함하는 조성물을 제공한다. 자외광-흡수 올리고머는 펜던트 자외선 흡수 기를 갖는 제1 2가 단위 및 하기 화학식에 의해 나타내어지는 제2 2가 단위를 포함한다:



[0006]

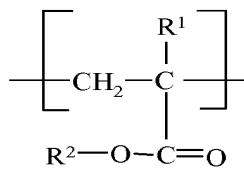
[0007] 상기 식에서, R^1 은 수소 또는 메틸이고, R^2 는 4 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다. 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 제2 2가 단위를 포함하는 아크릴 감압 접착제이고, 감압 접착제 내의 제2 2가 단위들 중 적어도 일부에 대하여, R^2 는 자외광-흡수 올리고머 내의 제2 2가 단위들 중 적어도 일부와 동일한 개수의 탄소 원자를 갖는 알킬이다.

[0008]

[0008] 본 조성물은, 예를 들어 필름을 물품(article)의 표면에 접착하는 데 또는 임의의 2개의 표면을 함께 접착하는 데 유용할 수 있다. 따라서, 다른 태양에서, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 물품을 제공한다. 본 물품은, 예를 들어, 조성물이 표면의 적어도 일부분 상에 배치된 광기전 소자 또는 필름이다. 필름은, 예를 들어, 차량용 랩(vehicle wrap), 그래픽 필름, 건축용 필름, 창문 필름, 또는 배리어 필름(barrier film)일 수 있다.

[0009]

[0009] 다른 태양에서, 본 발명은 조립체(assembly)를 제공하며, 본 조립체는 제1 표면 및 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 제1 중합체 필름 기재, 제1 중합체 필름의 제1 표면 상에 배치되는 배리어 필름, 제1 표면 및 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 감압 접착제 층으로서, 감압 접착제의 제1 표면은 제1 중합체 필름 기재의 반대편에서 배리어 필름 상에 배치되는, 감압 접착제 층, 및 감압 접착제 층의 제2 표면 상에 배치되는 제2 중합체 필름 기재를 포함한다. 감압 접착제 층은 펜던트 자외선 흡수 기를 갖는 제1 2가 단위 및 하기 화학식에 의해 나타내어지는 제2 2가 단위를 갖는 자외광-흡수 올리고머를 포함한다:



[0010]

[0011] 상기 식에서, R^1 은 수소 또는 메틸이고, R^2 는 4 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다.

[0012]

[0012] 감압 접착제 (PSA) 내의 UVA는 PSA 및 아래에 놓인 필름 또는 구조물을 UV 광으로부터 보호하기에 유용하다. 통상적인 UVA의 경우, 접착제 층 외부로의 이동뿐만 아니라 응집 및 그 결과로 인한 광학 결함이 문제가 될 수 있다. 본 명세서에 개시된 자외광-흡수 올리고머는 PSA의 투명도 및 투과율에 의해 입증된 바와 같이 동일한 부류의 구매가능한 UVA와 비교할 때 PSA 제형에서 월등한 상용성을 갖는다. 더욱이, 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 자외광-흡수 올리고머 내의 제2 2가 단위 및 선택적으로 제3 2가 단위는 PSA 제형 내의 것들과 동일하다. 투명도 및 투과율 데이터에 의해 입증된 바와 같은 증가된 상용성이, 대부분이 메틸 메타크릴레이트로부터 유래되는 올리고머와 비교하여, 이를 실시 형태에서 관찰된다.

[0013]

본 출원에서:

[0014]

부정관사 및 정관사("a", "an" 및 "the")와 같은 용어는 단수 개체만을 지칭하고자 하는 것이 아니고, 설명을 위해 특정 예가 사용될 수 있는 일반 부류를 포함한다. 용어 부정관사 및 정관사는 용어 "적어도 하나"와 상호 교환가능하게 사용된다.

[0015]

목록 뒤에 있는 구문 "~중 적어도 하나를 포함하다"는 목록 내의 항목 중 임의의 하나 및 목록 내의 2개 이상의 항목의 임의의 조합을 포함함을 지칭한다. 목록 뒤에 있는 구문 "~중 적어도 하나"는 목록 내의 항목 중 임의의 하나 또는 목록 내의 2개 이상의 항목의 임의의 조합을 지칭한다.

[0016]

용어 "자외선 흡수 기" 또는 자외광-흡수 기는 공유적으로 부착된 자외선 흡수제 (UVA)를 지칭한다. UVA는 UV 선으로부터 흡수된 광 에너지를 가역적 분자내 양성자 전이에 의해 열로서 소산시킬 수 있는 것으로 당업자에게 공지되어 있다. UVA는, 본 명세서에 개시된 올리고머 또는 제2 올리고머의 임의의 실시 형태에서의 올리고머가 180 나노미터 (nm) 내지 400 nm의 광장 범위에서 입사광의 70%, 80%, 또는 90% 이상을 흡수하도록 선택된다.

[0017]

"알킬 기" 및 접두어 "알크-"는 직쇄 및 분지쇄 기와 환형 기 둘 모두를 포함한다. 달리 명시하지 않는 한, 본

명세서에서 알킬 기는 최대 20개의 탄소 원자를 갖는다. 환형 기는 단환식 또는 다환식일 수 있으며, 일부 실시 형태에서, 3 내지 10개의 고리 탄소 원자를 가질 수 있다.

[0018] 예를 들어, 알킬 (플루오르화될 수 있거나 플루오르화되지 않을 수 있음), 알킬렌, 또는 아릴알킬렌과 관련하여, 구문 "적어도 하나의 -0- 기가 개재된"은, -0- 기의 양측에 알킬, 알킬렌, 또는 아릴알킬렌의 일부를 가짐을 지칭한다. 예를 들어, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-0-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 는 -0-가 개재된 알킬렌 기이다.

[0019] 용어 "중합체"는, 실제로 또는 개념상, 낮은 상대 분자 질량의 분자로부터 유래되는 단위의 다중 반복을 본질적으로 포함하는 구조를 갖는 분자를 지칭한다. 용어 "중합체"는 올리고머를 포함한다.

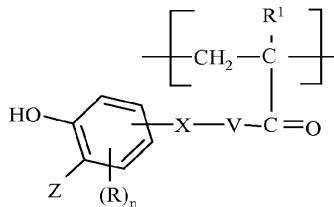
[0020] 모든 수치 범위는 달리 언급되지 않는 한 그것의 종점들 및 종점들 사이의 비-정수 값을 포함한다 (예컨대, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명에 따른 조성물에 유용한 자외광-흡수 올리고머는 선형 또는 분지형이다. 전형적으로, 자외광-흡수 올리고머는 선형 올리고머이다. 자외광-흡수 올리고머는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 자외광-흡수 올리고머는 공유적으로 가교결합되지 않는다. 따라서, 용매에 용해될 수 없고 분자량이 무한대에 육박하는 공유적으로 가교결합된 중합체와는 대조적으로 자외광-흡수 올리고머는 용매에 용해될 수 있고 측정 가능한 분자량을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 올리고머는 열가소성인 것으로 간주될 수 있다. 전형적으로 열가소성 물질은, 예를 들어 압출 공정에 의해서 용융-가공 가능하다. 본 발명에 따른 조성물에 유용한 올리고머는 수평균 분자량이 최대 150,000 그램/몰이다. 일부의 이들 실시 형태에서, 올리고머는 수평균 분자량이 최대 120,000, 100,000, 90,000, 80,000, 70,000, 60,000, 50,000, 40,000, 30,000, 20,000 그램/몰, 또는 20,000 그램/몰 미만 (예컨대, 최대 19,500, 19,000, 또는 18,500 그램/몰)이다. 일부 실시 형태에서, 올리고머의 수평균 분자량은 1000 그램/몰 이상, 5,000 그램/몰 초과, 또는 7,500 그램/몰 초과일 수 있다. 유용한 자외광-흡수 올리고머는 전형적으로 소정 분포의 분자량 및 조성을 갖는다. 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량은, 예를 들어, 당업자에게 공지된 기술을 사용하여 젤 투과 크로마토그래피 (즉, 크기 배제 크로마토그래피)에 의해 측정될 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 조성물에 유용한 자외광-흡수 올리고머는 임의의 그의 실시 형태에서 펜던트 자외선 흡수 (UVA) 기를 포함하는 제1 2가 단위를 포함한다. 임의의 부류의 UVA가 UVA 기를 제공하기에 유용할 수 있다. 유용한 부류의 예에는 벤조페논, 벤조트라이아졸, 트라이아진, 신나메이트, 시아노아크릴레이트, 다이시아노 에틸렌, 살리실레이트, 옥사닐리드, 및 파라-아미노벤조에이트가 포함된다. 일부의 이들 실시 형태에서, 펜던트 자외선 흡수 기는 트라이아진, 벤조페논, 또는 벤조트라이아졸을 포함한다. 본 발명에 따른 조성물의 일부 실시 형태에서, 펜던트 자외선 흡수 기는 트라이아진이다. 일부 실시 형태에서, 펜던트 자외선 흡수 기는 장파 UV 영역 (예컨대, 315 nm 내지 400 nm)에서 향상된 스펙트럼 커버 범위를 가져서, 중합체에서 황변을 야기할 수 있는 높은 파장의 UV 광을 차단할 수 있게 한다. 제1 2가 단위는 자외선 흡수 올리고머 내의 반복 단위인 것으로 간주될 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 조성물 또는 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 2가 단위는 화학식 $-[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{UVA}-]-$, $-[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{X}-\text{UVA}-]-$, $-[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{X}-\text{UVA}-]-$, $-[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{X}-\text{UVA}-]-$, 또는 $-[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{X}-\text{UVA}-]-$ 에 의해 나타내어질 수 있으며, 상기 식에서, X는 결합이거나, 1 내지 10개 (일부 실시 형태에서, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개)의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -0- 기가 개재되고 선택적으로 하이드록실 기에 의해 치환된 알킬렌 또는 알킬렌옥시 기이고, UVA는 UVA 기의 상기 실시 형태 중 임의의 것을 포함한다. 알킬렌옥시 기에서, 산소는 UVA 기에 부착된다. 올리고머는 독립적으로 선택된, (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는 20개 이상 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200개, 또는 최대 500개 이상의) 이러한 반복 단위를 포함할 수 있다. 반복 단위는 치환된 비닐, 치환된 아크릴레이트, 또는 치환된 메타크릴레이트 기로부터 유래될 수 있다. 일부의 이들 실시 형태에서, 각각의 제1 2가 단위는 하기 화학식에 의해 독립적으로 나타내어진다:



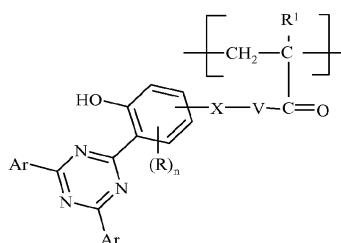
[0024]

[0025]

상기 식에서, R^1 은 수소 또는 메틸이고, V 는 0 또는 NH이고, X 는 결합이거나 X 는 1 내지 10개 (일부 실시 형태에서, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개)의 탄소 원자를 가지며 선택적으로 하나 이상의 -0- 기가 개재되고 선택적으로 하이드록실 기에 의해 치환된 알킬렌 또는 알킬렌옥시 기이고, R 은 (예컨대, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는) 알킬이고, n 은 0 또는 1이고, Z 는 벤조일 기, 4,6-비스페닐[1,3,5]트라이아진-2-일 기, 또는 2H-벤조트라이아졸-2-일 기이고, 여기서, 벤조일 기, 4,6-비스페닐[1,3,5]트라이아진-2-일 기, 및 2H-벤조트라이아졸-2-일기는 선택적으로 하나 이상의 알킬, 아릴, 알콕시, 하이드록실, 또는 할로겐 치환체, 또는 이들 치환체의 조합에 의해 치환된다. 일부 실시 형태에서, 알킬 및/또는 알콕시 치환체는 독립적으로 1 내지 4개 또는 1 내지 2개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 각각의 할로겐 치환체는 독립적으로 클로로, 브로모, 또는 요오도 기이다. 일부 실시 형태에서, 각각의 할로겐 치환체는 클로로 기이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "아릴"은, 예를 들어 1, 2, 또는 3개의 고리를 가지며 선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자 (예컨대, 0, S, 또는 N)를 고리 내에 함유하는 탄소환식 방향족 고리 또는 고리 시스템을 포함한다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 플루오레닐뿐만 아니라, 푸릴, 티에닐, 페리딜, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀리닐, 인돌릴, 아이소인돌릴, 트라이아졸릴, 피롤릴, 테트라졸릴, 이미디졸릴, 피라졸릴, 옥사졸릴 및 티아졸릴이 포함된다. 알킬렌옥시 기에서, 산소는 치환된 벤젠 고리에 부착된다. 일부 실시 형태에서, 각각의 V 는 0이고, X 는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 에틸렌옥시, 또는 부틸렌옥시인데, 산소는 치환된 벤젠 고리에 부착된다. 일부 실시 형태에서, n 은 0이다. 일부 실시 형태에서, R 은 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, s-부틸, 또는 t-부틸이고, n 은 1이다. 일부 실시 형태에서, Z 는 치환되지 않은 벤조일 기이다. 일부 실시 형태에서, Z 는 4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)[1,3,5]트라이아진-2-일; 4,6-비스(2,4-다이에틸페닐)[1,3,5]트라이아진-2-일; 4,6-비스(2,4-다이메톡시페닐)[1,3,5]트라이아진-2-일; 또는 4,6-비스(2,4-다이에톡시페닐)[1,3,5]트라이아진-2-일이다. 일부 실시 형태에서, Z 는 2H-벤조트라이아졸-2-일 또는 5-클로로-2H-벤조트라이아졸-2-일이다. 일부 실시 형태에서, Z 는 4,6-비스페닐[1,3,5]트라이아진-2-일이다. 일부 실시 형태에서, 자외광-흡수 올리고며 내의 제1 2가 단위들 중 적어도 일부는 상이한 Z 기를 포함한다.

[0026]

자외광-흡수 기가 트라이아진인 본 명세서에 개시된 조성물의 실시 형태에서, 제1 2가 단위 중 적어도 일부는 하기 화학식에 의해 나타내어질 수 있다:



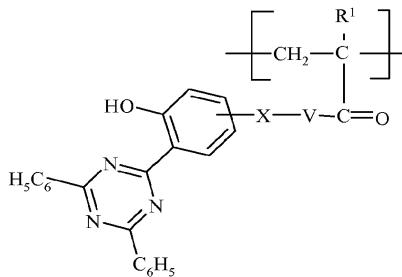
[0027]

[0028]

상기 식에서, R , R^1 , X , 및 V 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같고, 각각의 Ar 은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 아릴, 알콕시, 하이드록실, 또는 할로겐 치환체, 또는 이들 치환체의 조합에 의해 치환된 페닐 기이다. 일부 실시 형태에서, 알킬 및/또는 알콕시 치환체는 독립적으로 1 내지 4개 또는 1 내지 2개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 각각의 할로겐 치환체는 독립적으로 클로로, 브로모, 또는 요오도 기이다. 일부 실시 형태에서, 각각의 할로겐 치환체는 클로로 기이다. 아릴 치환체는 상기에 정의된 바와 같다. 일부 실시 형태에서, Ar 은 2,4-다이메틸페닐; 2,4-다이에틸페닐; 2,4-다이메톡시페닐; 또는 2,4-다이에톡시페닐이다.

[0029]

자외광-흡수 기가 트라이아진인 본 명세서에 개시된 조성물의 실시 형태에서, 제1 2가 단위 중 적어도 일부는 하기 화학식에 의해 나타내어질 수 있다:

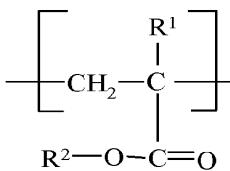


[0030]

[0031] 상기 식에서, R^1 , X , 및 V 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같다.

[0032]

본 발명에 따른 조성물에 유용한 자외광-흡수 올리고머는 하기 화학식에 의해 독립적으로 나타내어지는 적어도 하나의 (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는 20개 이상, 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200, 500, 1000개, 또는 최대 1500개 이상의) 제2 2가 단위를 포함한다:



[0033]

[0034] 상기 식에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 수소 또는 메틸 (일부 실시 형태에서, 수소, 일부 실시 형태에서, 메틸)이고, 각각의 R^2 는 독립적으로 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (일부 실시 형태에서)이다. 일부 실시 형태에서, 제2 2가 단위 내의 각각의 R^2 는 독립적으로, 4 내지 22개, 4 내지 20개, 4 내지 18개, 4 내지 16개, 4 내지 12개, 또는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다. 일부의 이를 실시 형태에서, R^2 는 8개의 탄소 원자를 갖는다 (예컨대, R^2 는 에틸헥실 또는 아이소옥틸이다).

[0035]

일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물에 유용한 자외광-흡수 올리고머는 펜던트 카르복실산, 하이드록실, 또는 아미노카르보닐 기를 포함하는 제3 2가 단위를 적어도 하나 (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는 20개 이상, 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200, 500개, 또는 최대 1000개 이상) 포함한다. 아미노카르보닐 기는 아미노카르보닐 ($-C(O)-NH_2$), 알킬아미노카르보닐, 다이알킬아미노카르보닐일 수 있으며, 이때 알킬아미노카르보닐 또는 다이알킬아미노카르보닐에서의 알킬은 하이드록실에 의해 선택적으로 치환된다. 아미노카르보닐 기는 아미도 기로도 알려져 있음이 당업자에 의해 이해될 것이다. 하나 초과의 제3 2가 단위가 존재하는 경우, 제3 2가 단위들은 독립적으로 선택될 수 있다.

[0036]

본 발명에 따른 올리고머는, 예를 들어, 전형적으로 개시제의 존재 하에 성분들의 혼합물을 중합함으로써 제조될 수 있다. 용어 "중합"이란, 각각의 성분에 기인하는 적어도 하나의 식별 가능한 구조적 요소를 포함하는 중합체 또는 올리고머를 형성하는 것을 의미한다. 전형적으로, 자외광-흡수 올리고머를 제조하는 단계는, 하기에 기재된, 자외광-흡수 기를 갖는 제1 단량체, 제2 단량체, 및 선택적으로 적어도 하나의 제3 단량체를 적어도 포함하는 성분들을 조합하는 단계를 포함한다.

[0037]

본 명세서에 개시된 조성물의 일부 실시 형태를 위해 적합한 제1 단량체는 벤조페논, 벤조트라이아졸, 트라이아진, 신나메이트, 시아노아크릴레이트, 다이시아노 에틸렌, 살리실레이트, 옥사닐리드, 또는 파라-아미노벤조에이트 기를 포함하는 것들이다. 적합한 제1 단량체의 예에는 2-(시아노- β , β -바이페닐아크릴로일옥시)에틸-1-메타크릴레이트, 2-(α -시아노- β , β -바이페닐아크릴로일옥시)에틸-2-메타크릴아미드, N-(4-메타크릴로일페놀)-N'-(2-에틸페닐)옥사미드, 비닐-4-에틸- α -시아노- β -페닐신나메이트, 2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로포시)벤조페논, 2-하이드록시-4-메타크릴로일옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)벤조페논, 2-하이드록시-4-(4-아크릴로일옥시부톡시)벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)벤조페논, 2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)-4'-(2-하이드록시에톡시)벤조페논, 4-(알릴옥시)-2-하이드록시벤조페논, 2-(2'-하이드록시-3'-메타크릴아미도메틸-5'-옥틸페닐)벤조트라이아졸, 2-(2-하이드록시-5-비닐페닐)-2-벤조트라이아졸, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-메틸-6-(2-프로페닐)페놀, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-

2H-벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시프로필페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시프로필페닐)-5-클로로-2H-벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트라이아졸, 2,4-다이페닐-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-메틸페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-메톡시페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-에틸페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-에톡시페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-다이페닐-6-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-메틸페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-메톡시페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-에틸페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-에톡시페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2-4-다이메톡시페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2,4-다이메틸페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2,4-다이에톡시페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2,4-다이에틸페닐)-6-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)]-1,3,5-트라이아진, 전술한 아크릴레이트의 메타크릴레이트 및 전술한 메타크릴레이트의 아크릴레이트가 포함된다. 이들 제1 단량체의 조합을 사용하여 올리고머를 제조할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 단량체는 트라이아진, 벤조페논, 또는 벤조트라이아졸 기를 포함한다. 이들 실시 형태에서, 제1 단량체는 상기에 열거된 트라이아진, 벤조페논, 또는 벤조트라이아졸 기를 포함하는 임의의 단량체일 수 있다. 본 발명에 따른 조성물의 일부 실시 형태에서, 제1 단량체는 트라이아진 기를 포함한다. 이들 실시 형태에서, 제1 단량체는 상기에 열거된 트라이아진 기를 포함하는 임의의 단량체일 수 있다.

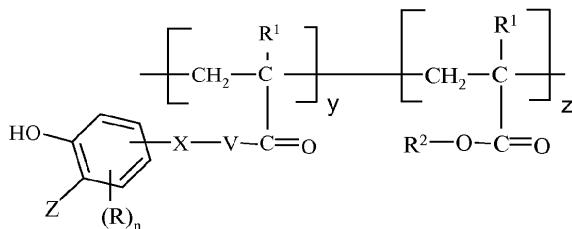
다수의 이들 제1 단량체는 다양한 화학물질 공급처로부터 상업적으로 입수할 수 있다. 다른 것들은, 이용 가능한 하이드록실 기 (예컨대, 트라이아진, 벤조일, 또는 벤조트라이아졸 기에 대해 오르토 위치에 있는 폐놀성 하이드록실 기 이외 것)를 갖는 UVA를, 통상적인 에스테르화 방법을 사용하여 (메트)아크릴산 또는 이의 등가물로 처리함으로써 제조될 수 있다. 용어 (메트)아크릴은 아크릴 및 메타크릴 둘 모두를 지칭한다. 이용 가능한 폐놀 기 (예컨대, 트라이아진, 벤조일, 또는 벤조트라이아졸 기에 대해 오르토 위치에 있는 폐놀성 하이드록실 기 이외 것)를 갖는 UVA의 경우에, 폐놀 기를 에틸렌 카르보네이트 또는 에틸렌 옥사이드로 처리하여 하이드록시에틸 기를 형성할 수 있고, 이것을 이어서 통상적인 에스테르화 방법을 사용하여 (메트)아크릴산 또는 이의 등가물로 처리할 수 있다.

본 명세서에 개시된 올리고머를 제조하기 위해 유용한 성분에는 제2 단량체가 포함된다. 일부의 이들 실시 형태에서, 올리고머는 중합될 성분에 화학식 $R^2-O-C(O)-C(R^1)=CH_2$ 에 의해 나타내어지는 적어도 하나의 화합물을 제2 단량체로서 포함시킴으로써 제조된다. R^1 및 R^2 는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같다. 적합한 이 식의 제2 단량체는 부틸 아크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 헥사데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트, 전술한 메타크릴레이트의 아크릴레이트 및 전술한 아크릴레이트의 메타크릴레이트를 포함한다. 이들 제2 단량체 중 다수는, 예를 들어, 몇몇 화학물질 공급처 (예컨대, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Company); 미국 펜실베이니아주 웨스트체스터 소재의 브이더블유알 인터내셔널(VWR International); 미국 펜실베이니아주 피스터빌 소재의 모노머-폴리머 앤드 다자크 랩스(Monomer-Polymer & Dajac Labs); 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 아보카도 오가닉스(Avocado Organics); 및 스위스 바젤 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals))로부터 입수 가능하거나 또는 통상적인 방법에 의해 합성될 수 있다. 이들 제2 단량체 중 일부는 단일 화합물의 단일 이성질체 (예컨대, 직쇄 이성질체)로서 입수가능하다. 다른 것들은, 예를 들어, 이성질체들의 혼합물 (예컨대, 직쇄 이성질체와 분지형 이성질체), 화합물들의 혼합물 (예컨대, 헥사데실 아크릴레이트와 옥타데실아크릴레이트) 및 이들의 조합으로서 입수가능하다.

본 명세서에 개시된 올리고머의 일부 실시 형태에서 적합한 제3 단량체는 아크릴산 (예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 및 푸마르산), (메트)아크릴아미드 (예컨대, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-하이드록시에틸 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, N-t-부틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, N-에틸-N-다이하이드록시에틸 아크릴아미드, 및 전술한 아크릴아미드의 메타크릴아미드), 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 (예컨대, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크

릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 8-하이드록시옥틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 9-하이드록시노닐 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트)를 포함한다. N-비닐 피롤리돈 및 N-비닐 카프로락탐이 또한 본 명세서에 개시된 자외광-흡수 올리고머의 제조 시에 유용할 수 있다.

[0041] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 그리고/또는 본 발명에 따른 조성물에 유용한 자외광-흡수 올리고머는 하기 화학식에 의해 나타내어진다:



[0042]

이 식에서, X, V, Z, n, R, R¹, 및 R²는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 정의된 바와 같고, y 및 z는 임의의 그들의 실시 형태에서 상기에 기재된 임의의 범위이다. 이 식에서의 2가 단위들의 표시 순서는 단지 편의를 위한 것이며 올리고머가 볼록 공중합체임을 명시하고자 하는 것은 아님이 이해되어야 한다. 제1 및 제2 2가 단위를 갖는 랜덤 공중합체가 또한 그 표시에 포함된다. 이 표시는 또한 임의의 순서대로 상기에 기재된 임의의 제3 단위를 포함할 수 있다.

[0043]

본 발명에 따른 조성물에 유용한 올리고머를 제조하기 위한 중합 반응은 첨가된 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 수행될 수 있다. 본 기술 분야에서 널리 알려지고 사용되는 것들과 같은 자유 라디칼 개시제가 성분들의 중합을 개시하는 데 사용될 수 있다. 적합한 자유 라디칼 개시제의 예에는 아조 화합물 (예컨대, 2,2'-아조비스 아이소부티로니트릴 (AIBN), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 또는 아조-2-시아노발레르산), 하이드로페온 사이드 (예컨대, 큐멘, tert-부틸 또는 tert-아밀 하이드로페온사이드), 다이알킬 페온사이드 (예컨대, 다이-tert-부틸 또는 다이큐밀페온사이드), 페온시에스테르 (예컨대, tert-부틸 페온조에이트 또는 다이-tert-부틸 페온시프탈레이트), 및 다이아실페온사이드 (예컨대, 벤조일 페온사이드 또는 라우릴 페온사이드)가 포함된다.

[0044]

자유 라디칼 개시제는 또한 광개시제일 수 있다. 유용한 광개시제의 예에는 벤조인 에테르 (예컨대, 벤조인 메틸 에테르 또는 벤조인 부틸 에테르); 아세토페논 유도체 (예컨대, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 또는 2,2-다이에톡시아세토페논); 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤; 및 아실포스핀 옥사이드 유도체 및 아실포스포네이트 유도체 (예컨대, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 다이페닐-2,4,6-트라이메틸벤조일포스핀 옥사이드, 아이소프로록시페닐-2,4,6-트라이메틸벤조일포스핀 옥사이드, 또는 다이메틸 피발로일포스포네이트)가 포함된다. 다수의 광개시제가, 예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프(BASF)로부터 상표명 "이르가큐어(IRGACURE)"로 입수 가능하다. 광개시제는, 중합을 개시하기 위해 필요한 광의 광장이 자외선 흡수 기에 의해 흡수되지 않도록 선택될 수 있다.

[0045]

일부 실시 형태에서, 중합 반응은 용매 중에서 수행된다. 성분들은 임의의 적합한 농도 (예를 들어, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 80 중량%)로 반응 매질 내에 존재할 수 있다. 적합한 용매의 예시적인 예에는 지방족 및 지환족 탄화수소 (예컨대, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산), 방향족 용매 (예컨대, 벤젠, 톨루엔, 자일렌), 에테르 (예컨대, 다이에틸 에테르, 글리임, 다이글리아민, 및 다이아이소프로필 에테르), 에스테르 (예컨대, 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트), 알코올 (예컨대, 에탄올 및 아이소프로필 알코올), 케톤 (예컨대, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 및 메틸 아이소부틸 케톤), 할로겐화된 용매 (예컨대, 메틸클로로포름, 1,1,2-트라이클로로-1,2,2-트라이플루오로에탄, 트라이클로로에틸렌, 트라이플루오로톨루엔, 및 예를 들어 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "HFE-7100" 및 "HFE-7200"으로 입수 가능한 하이드로플루오로에테르), 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0046]

중합은 유기 자유 라디칼 반응을 수행하기에 적합한 임의의 온도에서 수행될 수 있다. 특정 온도를 위한 온도 및 용매는, 시약의 용해도, 특정 개시제의 사용에 필요한 온도, 및 원하는 분자량과 같은 고려 사항에 기초하여 당업자에 의해 선택될 수 있다. 모든 개시제 및 모든 용매에 적합한 특정 온도를 열거하는 것은 실용적이지 않지만, 일반적으로 적합한 온도는 약 30°C 내지 약 200°C (일부 실시 형태에서는, 약 40°C 내지 약 100°C, 또는 약 50°C 내지 약 80°C)의 범위이다.

- [0048] 자유 라디칼 중합은 사슬 전달제의 존재 하에 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물의 제조에 사용될 수 있는 전형적인 사슬 전달제에는 하이드록실-치환된 메르캅탄 (예컨대, 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-2-부탄올, 3-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토-1-프로판올, 및 3-메르캅토-1,2-프로판다이올 (즉, 티오글리세롤)); 폴리(에틸렌 글리콜)-치환된 메르캅탄; 카르복시-치환된 메르캅탄 (예컨대, 메르캅토프로파온산 또는 메르캅토아세트산); 아미노-치환된 메르캅탄 (예컨대, 2-메르캅토에틸아민); 2작용성 메르캅탄 (예컨대, 다이(2-메르캅토에틸)설파이드); 및 지방족 메르캅탄 (예컨대, 옥틸메르캅탄, 도데실메르캅탄, 및 옥타데실메르캅탄)이 포함된다.
- [0049] 본 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여, 예를 들어, 개시제의 농도 및 활성, 각각의 반응성 단량체의 농도, 온도, 사슬 전달제의 농도, 및 용매를 조정하여 올리고머의 분자량을 제어할 수 있다.
- [0050] 본 명세서에 개시된 올리고머 내의 제1 2가 단위, 제2 2가 단위, 및 제3 2가 단위의 중량비는 임의의 그들의 실시 형태에서 달라질 수 있다. 예를 들어, 제1 2가 단위는 자외광-흡수 올리고머에 올리고머의 총 중량을 기준으로 5 내지 50% (일부 실시 형태에서, 10 내지 40% 또는 10 내지 30%)의 범위로 존재할 수 있다. 제2 2가 단위는 올리고머의 총 중량을 기준으로 5 내지 95%의 범위로 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 2가 단위는 올리고머에 올리고머의 총 중량을 기준으로 최대 90, 80, 75, 또는 70 중량%의 양으로 존재한다. 제3 2가 단위는 올리고머의 총 중량을 기준으로 1 내지 15, 1 내지 10, 또는 1 내지 5 중량%의 범위로 존재할 수 있다. 또는 자외광-흡수 올리고머 내에는 제3 2가 단위가 존재하지 않을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 올리고머는, 적어도 하나 (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는 20개 이상, 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200, 500, 1000개, 또는 최대 1500개 이상)의 독립적으로 선택된 제2 2가 단위, 및 적어도 하나 (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는 20개 이상, 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200개, 또는 최대 500개 이상)의 독립적으로 선택된 제1 2가 단위를 포함한다.
- [0051] 본 발명에 따른 조성물은 감압 접착제와 자외광-흡수 올리고머(들)의 블렌드를 포함한다. "블렌드"란, 감압 접착제 및 자외광-흡수 올리고머(들)가 별개의 성분인 것으로 이해되어야 한다. 이들은 일반적으로 서로 공유 결합되지 않는다. PSA 상에 그래프팅된 자외광-흡수 단량체는 본 명세서에 개시된 바와 같은 PSA와 올리고머(들)의 블렌드를 구성하지 않는다.
- [0052] 자외광-흡수 올리고머의 임의의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같은 자외광-흡수 올리고머는 감압 접착제 조성물에 혼입된다. PSA는 하기를 포함하는 특성들을 갖는 것으로 당업자에게 잘 알려져 있다: (1) 강력하면서 영구적인 접착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력으로 접착, (3) 피착물 상에의 충분한 보유력, 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거될 수 있기에 충분한 응집 강도. PSA로서 양호하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 접착성, 박리 접착력(peel adhesion) 및 전단 보유력(shear holding power)의 원하는 균형을 가져오는 필수적인 접탄성 특성을 나타내도록 설계 및 제형화된 중합체들이다.
- [0053] 감압 접착제를 확인하는 데 유용한 한 가지 방법은 달퀴스트(Dahlquist) 기준이다. 이 기준은 감압 접착제를 문헌["Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Donatas Satas (Ed.), 2nd Edition, p. 172, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989]에 기재된 바와 같이 1×10^{-6} cm²/다인 초파의 1초 크리프 컴플라이언스(creep compliance)를 갖는 접착제로서 정의한다. 대안적으로, 탄성계수(modulus)가, 일차 근사로는, 크리프 컴플라이언스의 역수이므로, 감압 접착제는 약 1×10^6 다인/cm² 미만의 저장 탄성계수를 갖는 접착제로서 정의될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 자외광-흡수 올리고머를 포함할 수 있는 유용한 부류의 PSA의 예에는 아크릴, 실리콘, 폴리아이소부틸렌, 우레아, 천연 고무, 합성 고무, 예컨대 A 블록으로서의 스티렌 또는 치환된 스티렌과 B 블록으로서의 폴리부타디엔, 수소화 폴리부타디엔, 폴리아이소프렌, 수소화 폴리아이소프렌, 또는 이들의 조합의 ABA 트라이블록 공중합체, 및 이들 부류의 조합이 포함된다. 본 발명에 따른 자외광-흡수 올리고머가 혼입될 수 있는 일부 유용한 구매가능한 PSA에는 UV 경화성 PSA, 예를 들어, 미국 웨슬레이너아주 글렌 록 소재의 어드헤시브 리서치, 인크.(Adhesive Research, Inc.)로부터 상표명 "에이알클리어(ARclear) 90453" 및 "에이알클리어 9053 7"로 입수가능한 것들, 및 예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "광학적으로 투명한 라미네이팅 접착제(OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE) 8171", "광학적으로 투명한 라미네이팅 접착제 8172", 및 "광학적으로 투명한 라미네이팅 접착제 8172P"로 입수가능한, 아크릴계의 광학적으로 투명한 PSA가 포함된다.
- [0055] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 자외광-흡수 올리고머가 혼입될 수 있는 PSA 조성물은 유동되지 않고, 접착제 접합 라인(adhesive bond line)을 통한 산소 및 수분의 느린 또는 최소한의 침투를 제공하기에 충분한 배

리어 특성을 갖는다. 또한, PSA 조성물은 가시광 및 적외광에 대해 대체로 투과성이어서, 예를 들어 창문 필름을 통한, 가시광의 투과, 또는 예를 들어 광기전 전자에 의한, 가시광의 흡수를 방해하지 않도록 할 수 있다. PSA는 수직축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, PSA는 수직축을 따라 측정된, 400 nm 내지 1400 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다.

[0056] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 유용한 PSA 조성물은 탄성계수 (인장 탄성계수)가 최대 50,000 psi (3.4×10^8 Pa)이다. 인장 탄성계수는, 예를 들어, 미국 매사추세츠주 노우드 소재의 인스트론(Instron)으로부터 상표명 "인스트론(INSTRON) 5900"으로 입수 가능한 시험 시스템과 같은 인장 시험 장비에 의해 측정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, PSA의 인장 탄성계수는 최대 40,000, 30,000, 20,000, 또는 10,000 psi (2.8×10^8 Pa, 2.1×10^8 Pa, 1.4×10^8 Pa, 또는 6.9×10^8 Pa)이다.

[0057] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 자외광-흡수 올리고머를 포함하는 PSA 조성물은 아크릴 PSA이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "아크릴" 또는 "아크릴레이트"는 아크릴 또는 메타크릴 기 중 적어도 하나를 갖는 화합물을 포함한다. 유용한 아크릴 PSA는, 예를 들어, 둘 이상의 상이한 단량체들 (상기에 기재된 바와 같은 제2 및 제3 단량체)을 조합함으로써 제조될 수 있다. 적합한 제2 단량체의 예에는 2-메틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, n-데실아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 및 전술한 아크릴레이트의 메타크릴레이트가 포함된다. 적합한 제3 단량체의 예에는 (메트)아크릴산 (예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 및 푸마르산), (메트)아크릴아미드 (예컨대, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-에틸 아크릴아미드, N-하이드록시에틸 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, N-t-부틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, N-에틸-N-다이하이드록시에틸 아크릴아미드, 및 전술한 아크릴아미드의 메타크릴아미드), (메트)아크릴레이트 (예컨대, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 및 전술한 아크릴레이트의 메타크릴레이트), N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 알파-올레핀, 비닐 에테르, 알릴 에테르, 스티렌성 단량체, 또는 말레이이트가 포함된다.

[0058] 일부 실시 형태에서, 감압 접착제는 제2 2가 단위를 포함하는 아크릴 감압 접착제이고, 감압 접착제 내의 제2 2가 단위들 중 적어도 일부에 대하여, R^2 는 자외광-흡수 올리고머 내의 제2 2가 단위들 중 적어도 일부와 동일한 개수의 탄소 원자를 갖는 알킬이다. 예를 들어, 아이소옥틸 아크릴레이트를 기재로 한 PSA의 경우, 이것은, R^2 가 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬인 제2 2가 단위를 포함하는 자외광-흡수 올리고머에 유용할 수 있다. PSA와 자외광-흡수 올리고머의 제2 2가 단위 내의 R^2 기를 일치시킴으로써 PSA와 올리고머 사이의 상용성을 개선하여, PSA 조성물에서 더 높은 광 투과율 및 투명도를 가져올 수 있다. 메틸 메타크릴레이트 공중합체를 상기에 기재된 제1 단량체와 함께 사용하여, PSA 내로 혼입시키기 위한 올리고머를 제조하는 것이 기재되어 있지만 (2000년 4월 28일자로 공개된 JP2000123621호 참조), 본 발명자들은 이러한 유형의 올리고머는, 자외광-흡수 올리고머가 PSA 내의 2가 단위와 일치하는 2가 단위를 포함하는 경우보다 PSA 조성물에서 더 낮은 투명도를 가져온다는 것을 확인하였다 (하기에서, 실시예 1에서의 표 1을 참조한다). 감압 접착제 및 자외광-흡수 올리고머 둘 모두가 (상기에 기재된 바와 같은 동일한 제3 단량체로부터 제조된) 동일한 제3 2가 단위를 포함하는 경우에, 추가의 상용성 개선이 달성될 수 있다.

[0059] 아크릴 PSA는 또한 제형 중에 가교결합제를 포함시킴으로써 제조될 수 있다. 예시적인 가교결합제에는 공중합성 다작용성 에틸렌계 불포화 단량체 (예컨대, 1,6-헥산다이올 디아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 및 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트); 수소 추출(abstracting)이 가능한 여기 상태인 에틸렌계 불포화 화합물 (예컨대, 미국 특허 제4,737,559호 (켈렌(Kellen) 등)에 기재된 것과 같은 아크릴화된 벤조페논, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토미 컴퍼니로부터 입수 가능한 p-아크릴옥시-벤조페논, p-N-(메타크릴로일-4-옥사펜타메틸렌)-카르바모일옥시벤조페논, N-(벤조일-p-페닐렌)-N'-(메타크릴옥시메틸렌)-카르보다이이미드, 및 p-아크릴옥시-벤조페논을 포함하는 미국 특허 제5,073,611호 (레머(Rehmer) 등)에 기재된 단량체); 예를 들어, 상기에 기재된 제3 단량체 중의, 올레핀계 불포화체가 본질적으로 없으며 카르복실산 기와 반응할 수 있는 비이온성 가교결합제 (예컨대, 1,4-비스(에틸렌이미노카르보닐아미노)벤젠; 4,4-비스(에틸렌이미노카르보닐아미노)다이페닐메탄; 1,8-비스(에틸렌이미노카르보닐아미노)옥

탄; 1,4-톨릴렌 다이아이소시아네이트; 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, N,N'-비스-1,2-프로필렌아이소프탈아미드, 다이에폭사이드, 다이언하이드라이드, 비스(아미드), 및 비스(이미드)); 및 올레핀계 불포화체가 본질적으로 없고, 제1 및 제2 단량체와 비공중합성이며, 여기 상태에서, 수소 추출이 가능한 비이온성 가교결합제(예컨대, 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시)페닐)-s-트라이아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4-다이메톡시)페닐)-s-트라이아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4,5-트라이메톡시)페닐)-s-트라이아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(2,4-다이메톡시)페닐)-s-트라이아진; 미국 특허 제4,330,590호 (베슬리(Vesley))에 기재된 바와 같은 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3-메톡시)페닐)-s-트라이아진; 미국 특허 제4,329,384호 (베슬리)에 기재된 바와 같은 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시)나프테닐-s-트라이아진 및 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-나프테닐-s-트라이아진)가 포함된다.

[0060] 전형적으로, 제2 단량체는 공중합체의 총 중량 100부를 기준으로 80 내지 100 중량부 (pbw)의 양으로 사용되고, 제3 단량체는 공중합체의 총 중량 100부를 기준으로 0 내지 20 pbw의 양으로 사용된다. 가교결합제는 단량체들의 합계 중량을 기준으로 0.005 내지 2 중량%, 예를 들어 약 0.01 내지 약 0.5 중량% 또는 약 0.05 내지 0.15 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0061] 본 발명을 실시하는 데 유용한 아크릴 PSA는, (예를 들어, 열, 전자 빔 방사선, 또는 자외 방사선을 사용하여) 예를 들어, 용매 중에서, 또는 무용매, 벌크, 자유 라디칼 중합 공정에 의해 제조될 수 있다. 그러한 중합은 전형적으로 중합 개시제 (예컨대, 광개시제 또는 열 개시제)에 의해 촉진된다. 적합한 중합 개시제의 예에는 자외광-흡수 올리고머의 제조에 대해 상기에 기재된 것들이 포함된다. 중합 개시제는 단량체의 중합을 촉진하기에 효과적인 양 (예컨대, 100부의 총 단량체 함량을 기준으로 0.1 중량부 내지 약 5.0 중량부 또는 0.2 중량부 내지 약 1.0 중량부)으로 사용된다.

[0062] 광가교결합제가 사용되는 경우, 코팅된 접착제는 약 250 nm 내지 약 400 nm의 파장을 갖는 자외 방사선에 노출될 수 있다. 이러한 파장 범위에서 접착제를 가교결합하는 데 필요한 방사 에너지는 약 100 밀리줄/cm² 내지 약 1,500 밀리줄/cm², 또는 더 구체적으로는, 약 200 밀리줄/cm² 내지 약 800 밀리줄/cm²이다.

[0063] 유용한 무용매 중합 방법이 미국 특허 제4,379,201호 (하일만(Heilmann) 등)에 개시되어 있다. 처음에, 광개시제의 일부분을 사용하여 제2 및 제3 단량체의 혼합물을 불활성 환경에서 코팅가능한 베이스 시럽을 형성하기에 충분한 시간 동안 UV 방사선에 노출시키고, 후속하여 가교결합제 및 나머지 광개시제를 첨가함으로써, 혼합물을 중합할 수 있다. 이어서, (예를 들어, 4호 LTV 스픈들을 사용하여, 60 rpm에서 측정 시 브룩필드(Brookfield) 점도가 23°C에서 약 100 센티푸아즈 내지 약 6000 센티푸아즈일 수 있는) 가교결합제를 함유하는 이러한 최종 시럽을 기재, 예를 들어 중합체 필름 기재 상에 코팅할 수 있다. 일단 시럽을 기재, 예를 들어 중합체 필름 기재 상에 코팅하면, 불활성 환경 (예를 들어, 산소가 배제된, 질소, 이산화탄소, 헬륨, 및 아르곤)에서 추가의 중합 및 가교결합을 수행할 수 있다. 충분히 불활성인 분위기는 광활성 시럽의 총을 UV 방사선 또는 e-빔에 투과성인 중합체 필름, 예를 들어 실리콘-처리된 PET 필름으로 덮고 공기 중에서 필름을 통과해 조사함으로써 달성될 수 있다.

[0064] PSA는 일반적으로 고분자량 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물 내의 감압 접착제 중 아크릴 중합체는 수평균 분자량이 적어도 300,000 그램/몰이다. 300,000 그램/몰 미만의 수평균 분자량은 저내구성을 갖는 PSA를 생성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, PSA의 수평균 분자량은 300,000 내지 3백만, 400,000 내지 2백만, 500,000 내지 2백만, 또는 300,000 내지 1백만 그램/몰의 범위이다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 자외광-흡수 올리고머는 수평균 분자량이 감압 접착제의 수평균 분자량의 1/2 이하이다. 일부 실시 형태에서, 자외광-흡수 올리고머는 수평균 분자량이 감압 접착제의 수평균 분자량의 1/3, 1/5, 또는 1/10 이하이다.

[0065] 본 발명에 따른 조성물 내에 상이한 자외광-흡수 올리고머들의 혼합물을 갖는 것이 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 블렌드 내에 적어도 2종의 상이한 자외광-흡수 올리고머를 포함하며, 각각의 자외광-흡수 올리고머는 독립적으로 제1 2가 단위, 제2 2가 단위, 및 선택적으로 제3 2가 단위를 포함한다. 각각의 자외광-흡수 올리고머는 독립적으로 트라이아진, 벤조페논, 또는 벤조트라이아졸을 포함할 수 있다. 2종의 상이한 자외광-흡수 올리고머는 2가지 상이한 유형의 펜던트 자외선 흡수 기를 갖는 것이 유용할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 상기 자외광-흡수 올리고머 및 상기 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위는 상이한 Z 기를 포함한다. 임의의 이들 실시 형태에서, 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머는 적어도 하나 (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는 20개 이상, 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200, 500, 1000개, 또는 최대 1500개 이상)의 제2 2가 단위, 적어도 하나 (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는

20개 이상, 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200개, 또는 최대 500개 이상)의 제1 2가 단위, 및 선택적으로 적어도 하나 (예컨대, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15개 이상, 또는 20개 이상, 최대 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200, 500개, 또는 최대 1000개 이상)의 제3 2가 단위를 포함할 수 있다. 제1, 제2, 및 제3 2가 단위는 자외광-흡수 올리고머에 대해 상기에 기재된 임의의 실시 형태에 기재된 바와 같을 수 있다. 일부 경우에 상용성을 개선하기 위해 2종의 상이한 자외광 흡수 올리고머의 혼합물이 유용할 수 있다.

[0066] 다른 안정제를 본 발명에 따른 조성물에 첨가하여 UV 광에 대한 저항성을 개선할 수 있다. 이들의 예에는 장애아민 광 안정제 (hindered amine light stabilizer; HALS) 및 산화방지제가 포함된다. 일부 적합한 HALS는 테트라메틸피페리딘 기를 포함하며, 이때, 피페리딘 상의 질소 원자는 치환되지 않거나 알킬 또는 아실에 의해 치환될 수 있다. 적합한 HALS에는 데칸이산, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리디닐)에스테르, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트라이아자스피로(4,5)-데칸-2,5-다이온, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘 석시네이트), 및 비스(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트가 포함된다. 적합한 HALS에는, 예를 들어, 바스프로부터 상표명 "치마소르브(CHIMASSORB)"로 입수 가능한 것이 포함된다. 예시적인 산화방지제에는 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터 입수 가능한, 상표명 "이르가포스(IRGAFOS) 126", "이르가녹스(IRGANOX) 1010" 및 "울트라녹스(ULTRANOX) 626"으로 입수되는 것들이 포함된다. 이들 안정제는, 존재하는 경우, 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 최대 5, 2, 내지 1 중량% 및 전형적으로 0.1, 0.2, 또는 0.3 중량% 이상의 임의의 유효량으로 본 발명에 따른 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 내식성 강으로 제조되지 않은 가공 장비의 부식으로부터 보호하기 위해, 일부 조성물에서는 방해석이 또한 유용한 첨가제일 수 있다.

[0067] 조성물, 또는 조성물 또는 필름을 제조하는 방법의 일부 실시 형태에서, 조성물에는 휘발성 유기 용매가 본질적으로 부재한다. 휘발성 유기 용매는 전형적으로 대기압에서 비점이 최대 150°C인 것들이다. 이의 예에는 에스테르, 케톤, 및 툴루엔이 포함된다. "휘발성 유기 용매가 본질적으로 부재하는"은, 휘발성 유기 용매가 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 2.5 중량% (일부 실시 형태에서, 최대 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 또는 0.01 중량%)의 양으로 (예컨대, 이전 합성 단계로부터, 또는 구매 가능한 단량체 내에) 존재할 수 있음을 의미할 수 있다. 유리하게는, 본 명세서에 개시된 조성물 및 그의 필름은 유기 용매를 제거하는 고비용 제조 단계 없이 제조될 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 조성물은 자외광-흡수 올리고머 및 선택적으로 제2 자외광-흡수 올리고머를 유용한 양의 범위로 포함할 수 있다. 예를 들어, 자외광-흡수 올리고머는, 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 약 25 중량%로 조성물에 존재할 수 있다. 둘 이상의 상이한 자외광-흡수 올리고머가 존재하는 경우, 둘 이상은 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 25%의 합계 중량의 양으로 조성물에 존재한다. 자외광-흡수 올리고머(들)의 유용한 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 25, 2 내지 20, 3 내지 15, 또는 4 내지 10 중량%의 범위일 수 있다. 자외선 흡수 기 (다시 말하면, 활성 UVA)의 유용한 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 15, 0.5 내지 10, 1 내지 7.5, 또는 2 내지 5 중량%의 범위일 수 있다.

[0069] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물은 가시광 및 적외광 둘 모두에 대해 투과성이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "가시광 및 적외광에 대해 투과성"은, 수직축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시광 부분 및 적외광 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)임을 의미할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 수직축을 따라 측정된, 400 nm 내지 1400 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다.

[0070] 본 발명에 따른 조성물은 다양한 옥외 응용을 위해 유용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어, 교통 표지 또는 다른 표지, 다른 그래픽 필름, 낙서 방지(anti-graffiti) 필름, 자동차 외장, 지붕재 또는 다른 건축용 필름, 배리어 필름, 또는 창문 필름 상의 PSA 층으로서 유용할 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어, 태양광 소자에 유용하다. 일부 실시 형태에서, 조성물 (예컨대, 임의의 실시 형태에서 필름의 형태)은 광기전 전지 상에, 광기전 전지 위에, 또는 광기전 전지 주위에 배치된다. 따라서, 본 발명은 본 명세서에 개시된 조성물을 포함하는 광기전 소자를 제공하며, 여기서 조성물은 광기전 소자 내의 PSA로서 사용된다. 광기전 소자는, 태양 에너지를 전기로 전환하는 고유한 흡수 스펙트럼을 각각 갖는 다양한 재료들을 사용하여 개발된 광기전 전지를 포함한다. 각각의 유형의 반도체 재료는, 광의 소정 파장에서 가장 효율적으로 광을 흡수하게 하는, 또는 더욱 명확하게는 태양광 스펙트럼의 일부분에 걸친 전자기 방사선을 흡수하게 하는 특징적인 대역 갭 (band gap) 에너지를 갖는다. 본 발명에 따른 조성물은 전형적으로, 예를 들어, 광기전 전지에 의한 가시광 및 적외광의 흡수를 방해하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 광기전

전지에 유용한 광의 파장 범위에 걸친 평균 투과율이, 수직축을 따라 측정될 때, 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다. 태양 전지를 제조하는 데 사용되는 재료 및 그의 태양 광 흡수 대역 경계(band-edge) 파장의 예에는: 결정질 규소 단일 접합 (약 400 nm 내지 약 1150 nm), 무정형 규소 단일 접합 (약 300 nm 내지 약 720 nm), 리본 규소 (약 350 nm 내지 약 1150 nm), CIS (구리 인듐 셀레나이드) (약 400 nm 내지 약 1300 nm), CIGS (구리 인듐 갈륨 다이셀레나이드) (약 350 nm 내지 약 1100 nm), CdTe (약 400 nm 내지 약 895 nm), GaAs 다중 접합 (약 350 nm 내지 약 1750 nm)이 포함된다. 이러한 반도체 재료의 더 짧은 파장 쪽 흡수 대역 경계는 전형적으로 300 nm 내지 400 nm이다. 유기 광기전 전지가 또한 유용할 수 있다. 그들 자체의 고유한 더 긴 파장 흡수 대역-경계를 갖는, 더 효율적인 태양 전지를 위해 신규한 재료가 개발되고 있음을, 당업자는 이해한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 광기전 소자는 CIGS 전지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조립체가 적용되는 광기전 소자는 가요성 필름 기재(substrate)를 포함한다.

[0072] 본 발명에 따른 조성물은 배리어 스택(barrier stack) 내의 PSA로서 사용될 수 있다 (예컨대, 미국 특허 출원 공개 제2012/0227809호 (바르티(Bharti) 등) 및 미국 특허 출원 공개 제2012/0003451호 (웨이겔(Weigel) 등)를 참조하며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된다).

[0073] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 조립체를 제공하며, 본 조립체는 제1 표면 및 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 제1 중합체 필름 기재, 제1 중합체 필름의 제1 표면 상에 배치되는 배리어 필름, 제1 표면 및 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 감압 접착제 층으로서, 감압 접착제의 제1 표면은 제1 중합체 필름 기재의 반대편에서 배리어 필름 상에 배치되는, 감압 접착제 층, 및 감압 접착제 층의 제2 표면 상에 배치되는 제2 중합체 필름 기재를 포함한다. 감압 접착제는 임의의 전술한 실시 형태에 기재된 바와 같을 수 있고 임의의 전술한 실시 형태에 기재된 바와 같은 적어도 하나의 자외광-흡수 올리고머를 포함한다.

[0074] 용어 "배리어 필름"은 산소 또는 물 중 적어도 하나에 대해 배리어를 제공하는 필름을 지칭한다. 전형적으로 배리어 필름은 응용에 따라 요구되는 지정된 수준의 산소 및 수분 투과율을 갖도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 그리고/또는 본 발명의 방법에 따라 제조된 배리어 필름의 수증기 투과율 (WVTR)은 38°C 및 100% 상대 습도에서 약 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만이며; 일부 실시 형태에서, 38°C 및 100% 상대 습도에서 약 $0.0005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만이며; 일부 실시 형태에서, 38°C 및 100% 상대 습도에서 약 $0.00005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만이다. 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 WVTR이 50°C 및 100% 상대 습도에서 약 0.05, 0.005, 0.0005, 또는 $0.00005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만, 또는 심지어 85°C 및 100% 상대 습도에서 약 0.005, 0.0005, $0.00005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만이다. 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 산소 투과율이 23°C 및 90% 상대 습도에서 약 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만; 일부 실시 형태에서는, 23°C 및 90% 상대 습도에서 약 $0.0005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만; 그리고 일부 실시 형태에서는, 23°C 및 90% 상대 습도에서 약 $0.00005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만이다.

[0075] 본 명세서에 개시된 조립체의 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 무기 배리어 층에 의해 분리된 적어도 제1 및 제2 중합체 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 산화물 층일 수 있는 무기 층이 제2 중합체 층 위에 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 제1 중합체 층 상에 제2 중합체 층과 산화물 층의 복수의 교번하는 층을 포함한다. 산화물 층 및 제2 중합체 층은 함께 "다이애드(dyad)"를 형성하며, 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 하나 초과의 다이애드를 포함할 수 있다. 하나 초과의 다이애드를 포함하는 다층 배리어 필름 내의 각각의 산화물 층 및/또는 제2 중합체 층은 동일하거나 상이할 수 있다. 산화물 층일 수 있는 선택적인 무기 층이 복수의 교번하는 층 또는 다이애드 위에 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 무기 층은 규소 알루미늄 산화물 또는 인듐 주석 산화물 중 적어도 하나를 포함한다.

[0076] 제1 및 제2 중합체 층은 박막으로 침착시키기에 적합한 임의의 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 중합체 층은 다양한 전구체, 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 및/또는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는 올리고머로부터 형성될 수 있다. 본 명세서에 개시된 배리어 필름 및 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 또는 제2 중합체 층 전구체 중 적어도 하나는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 단량체를 포함한다. 유용한 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 전구체의 예에는 우레탄 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 스티렌과 블렌딩된 에폭시 아크릴레이트, 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 펜타아크릴레이트 에스테르, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 에톡실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 에톡

실화 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 알콕실화 3작용성 아크릴레이트 에스테르, 다이프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실화 (4) 비스페놀 A 디이메타크릴레이트, 사이클로헥산 다이메탄올 디아크릴레이트 에스테르, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 환형 디아크릴레이트 및 트리스 (2-하이드록시 에틸) 아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트, 전술한 메타크릴레이트의 아크릴레이트 및 전술한 아크릴레이트의 메타크릴레이트가 포함된다. 유용한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 전구체의 추가의 예에는 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 디아크릴레이트, 헥산다이올 디아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 (모노)아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로페닐 아크릴레이트, 디아이트릴 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 니트로페닐 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로메틸 아크릴레이트, 및 이들 아크릴레이트 중 임의의 것의 메타크릴레이트가 포함된다.

[0077] 제1 및 제2 중합체 층은, 단량체 또는 올리고머의 층을 기재에 적용하고, 예를 들어, 방사-가교결합성 단량체의 플래시 증발 및 증착에 이어서, 예를 들어, 전자빔 장치, UV 광원, 전기 방전 장치, 또는 다른 적합한 장치를 사용하는 가교결합에 의해 층을 가교결합시켜 원위치에서(*in situ*) 중합체를 형성시킴으로써 형성될 수 있다. 기판을 냉각시킴으로써 코팅 효율이 개선될 수 있다.

[0078] 또한, 단량체 또는 올리고머는 상기에 기술한 바와 같이 통상적인 코팅 방법, 예를 들어 률 코팅 (예컨대, 그라비어(gravure) 률 코팅), 또는 분무 코팅(예컨대, 정전기 분무 코팅)을 사용하여 기재에 적용되고, 이어서 가교결합될 수 있다. 제1 및 제2 중합체 층은 또한, 용매 중에 올리고머 또는 중합체를 함유하는 층을 적용하고, 그렇게 적용된 층을 건조하여 용매를 제거함으로써 형성될 수 있다. 화학 증착 (CVD)이 또한 일부 경우에 이용될 수 있다.

[0079] 일부 실시 형태에서, 제1 또는 제2 중합체 층 중 적어도 하나는 중합된 (예를 들어, 가교결합된) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함한다. 일부의 이들 실시 형태에서, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 트라이아이클로데칸다이메탄올 디아크릴레이트, 3-(아크릴옥시)-2-하이드록시-프로필메타크릴레이트, 트라이아크릴옥시에틸 아이소시아누레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 에톡실화 트라이메틸올프로판 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 글리세릴 디아크릴레이트, 프로폭실화 (5,5) 글리세릴 디아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 트라이메틸올프로판 디아크릴레이트, 프로폭실화 (6) 트라이메틸올프로판 디아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 디아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 디아이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 디아펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 또는 이들의 조합이다.

[0080] 플래시 증발 및 증착 후에 원위치에서 가교결합하는 것을 위해 유용한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제 4,696,719호 (비쇼프(Bischoff)), 제4,722,515호 (햄(Ham)), 제4,842,893호 (이알리지스(Yializis) 등), 제 4,954,371호 (이알리지스), 제5,018,048호 (쇼 등), 제5,032,461호 (쇼 등), 제5,097,800호 (쇼 등), 제 5,125,138호 (쇼 등), 제5,440,446호 (쇼 등), 제5,547,908호 (후루자와(Furuzawa) 등), 제6,045,864호 (라이언스(Lyons) 등), 제6,231,939호 (쇼 등) 및 제6,214,422호 (이알리지스); 국제 특허 출원 공개 WO 00/26973호 (델타 브이 테크놀로지스, 잉크.(Delta V Technologies, Inc.)); 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs", 6th International Vacuum Coating Conference (1992)]; 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update", Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993)]; 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film", Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994)]; 문헌[D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois and C. Sheehan, "Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates", RadTech (1996)]; 문헌[J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado and E. Greenwell, "Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application", Thin Solid Films 270, 43-48 (1995)]; 및 문헌[J. D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell and P. M. Martin, "Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers", Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)]에서 찾을 수 있다.

[0081] 일부 실시 형태에서, 아미노-작용성 실란이 제1 또는 제2 중합체 층 중 적어도 하나에 첨가될 수 있다. 다층 배리어 필름 내의 무기 산화물 층과 중합체 층 사이의 접착성을 효과적으로 개선하기 위하여 중합체 층에 아미

노-작용성 실란이 첨가되었다. 환형 아자 실란은 85°C 및 85% 상대 습도에서 심지어 최대 250시간의 에이징(aging)까지 개선된 접착성을 나타내었다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2012-0003451호 (웨이겔 등) 및 제2012-0003484호 (로에리그(Roehrig) 등)를 참조하며, 이들 각각은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 적어도 2개의 실란 기를 갖는 2차 또는 3차 아미노-작용성 실란은 85°C 및 85% 상대 습도에서 1000시간 동안에 이정된 후에 접착성을 유지하고 탈층(delamination)에 저항한다. 국제 특허 출원 공개 WO2014/025983호 (스파그놀라(Spagnola) 등)를 참조하며, 이는 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다. 제1 또는 제2 중합체 층 중 적어도 하나가 중합된 (예컨대, 가교결합된) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는 일부 실시 형태에서, 실록산 반응 생성물은 2차 또는 3차 아미노-작용성 실란의 아미노 기와 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 사이의 반응으로부터 형성된 아미드 결합을 포함한다.

[0082]

전형적으로 산화물 층은 적어도 하나의 무기 산화물을 포함한다. 또한, 포함될 수 있는 적합한 무기 재료는 상이한 원자 원소의 질화물, 탄화물, 또는 봉화물이다. 산화물 층에 포함된 무기 재료의 예에는 IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IB, 또는 IIB족으로부터의 원자 원소, IIIB, IVB, 또는 VB족의 금속, 희토류 금속의 산화물, 질화물, 탄화물, 또는 봉화물, 또는 이들의 조합을 포함한다. 적합한 무기 재료의 예에는 산화규소, 예를 들어 실리카, 산화알루미늄, 예를 들어 알루미나, 산화티타늄, 예를 들어 티타니아, 산화인듐, 산화주석, 인듐 주석 산화물("ITO"), 산화탄탈륨, 산화지르코늄, 산화니오븀, 질화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 산질화알루미늄, 산질화규소, 산질화붕소, 산붕화지르코늄, 산붕화티타늄, 및 이들의 조합이 포함된다. ITO는 각각의 원소 성분의 상대 비율의 적절한 선택에 의해 전기 전도성으로 될 수 있는 특정 부류의 세라믹 재료의 예이다. 일부 실시 형태에서, 산화물 층은 규소 알루미늄 산화물 또는 ITO 중 적어도 하나를 포함한다. 본 명세서에 개시된 배리어 필름은 제1 중합체 층과 제2 중합체 층 사이에 적어도 하나의 산화물 층을 포함하지만, 일부 실시 형태에서는, 무기 층, 예를 들어, 무기 산화물 층이 최상위 제2 중합체 층에 적용될 수 있다.

[0083]

산화물 층은, 필름 금속화 분야에서 사용되는 기술, 예를 들어 스퍼터링 (예컨대, 캐소드 또는 평면 마그네트론(magnetron) 스퍼터링), 증발 (예컨대, 저항 또는 전자 빔 증발), 화학 증착, 도금 등을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 산화물 층은 스퍼터링, 예를 들어, 반응성 스퍼터링을 사용하여 형성된다. 통상적인 화학 증착 공정과 같은 더 낮은 에너지의 기술과 비교하여 스퍼터링과 같은 높은 에너지의 침착 기술에 의해 산화물 층이 형성될 때 향상된 배리어 특성이 관찰되었다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 향상된 특성은, 압착의 결과로서 더 낮은 공극률을 유발하는, 스퍼터링에서 발생하는 더 큰 운동 에너지를 동반하여 기재에 도달하는 필름-형성 화학종으로 인한 것으로 여겨진다.

[0084]

일부 실시 형태에서, 스퍼터 침착 공정은 불활성 및 반응성 기체, 예를 들어 각각 아르곤 및 산소를 갖는 기체 분위기의 존재 하에서 교류 (AC) 전원 장치에 의해 전력공급되는 이중 타깃을 사용할 수 있다. AC 전원 장치는 AC 사이클의 절반에 대해 하나의 타깃은 캐소드이고 다른 타깃은 애노드이도록 이중 타깃의 각각에 대해 극성을 교변시킨다. 다음 사이클에서는 극성이 이중 타깃들 간에 절환된다. 이러한 절환은, 설정 주파수, 예를 들어 약 40㎐에서 발생하지만, 다른 주파수가 사용될 수 있다. 이 공정에 도입되는 산소는 무기 조성물을 수용하는 기재 및 또한 타깃의 표면 둘 모두의 상에 산화물 층을 형성한다. 유전체 산화물은 스퍼터링 동안 하전될 수 있어서, 스퍼터 증착 공정을 방해할 수 있다. 극성 절환은 타깃으로부터 스퍼터링되는 표면 물질을 중화시킬 수 있으며, 증착된 물질의 균일성 및 더 우수한 제어를 제공할 수 있다.

[0085]

일부 실시 형태에서, 스퍼터 침착 공정은 불활성 및 반응성 기체, 예를 들어 각각 아르곤 및 산소를 갖는 기체 분위기의 존재 하에서 직류 (DC) 전원 장치에 의해 전력공급되는 타깃을 사용할 수 있다. DC 전원 장치는 다른 전원 장치와 무관하게 각각의 캐소드 타깃에 전력 (예컨대, 펄스 전력)을 공급한다. 이러한 태양에서, 각각의 개별 캐소드 타깃 및 상응하는 물질은 상이한 전력 수준에서 스퍼터링되어, 층 두께를 통한 조성의 추가적인 제어를 제공할 수 있다. DC 전원 장치의 펄싱(pulsing) 양상은 AC 스퍼터링에서의 주파수 양상과 유사하여, 산소와 같은 반응성 기체 종의 존재 하에서 고속 스퍼터링의 제어를 가능하게 한다. 펄싱 DC 전원 장치는 극성 절환의 제어를 허용하며, 타깃으로부터 스퍼터링되는 표면 물질을 중화시킬 수 있고, 증착된 물질의 균일성 및 더 우수한 제어를 제공할 수 있다.

[0086]

배리어 필름은, 미국 특허 제5,440,446호 (쇼 등) 및 제7,018,713호 (파디야스(Padiyath) 등)에 기재된 시스템과 유사한 롤-투-롤(roll-to-roll) 진공 챔버에서, 기재 상에 다양한 층을 침착함으로써 제조될 수 있으며, 이들 각각의 특허는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 층의 증착은 인라인(in-line)으로, 그리고 시스템을 1회 통과하여 이루어질 수 있다. 일부 경우에, 배리어 필름은 시스템을 수회 통과하여 수개의 다이애드를 갖는 다층 배리어 필름을 형성할 수 있다.

- [0087] 배리어 필름이 배치되는 유용한 제1 중합체 필름 기재의 예에는, 예를 들어, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트(예컨대, 폴리메틸 메타크릴레이트), 폴리카르보네이트, 폴리프로필렌, 고밀도 또는 저밀도 폴리에틸렌, 폴리설톤, 폴리에테르 설폰, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 클로라이드, 플루오로중합체(예컨대, 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌), 폴리에틸렌 설파이드, 에틸렌과 노르보르넨의 공중합체와 같은 올레핀계 공중합체(예컨대, 미국 켄터키주 플로렌스 소재의 토파스 어드밴스드 폴리머스(Topas Advanced Polymers)로부터 "토파스 COC(TOPAS COC)"로 입수가능함)를 포함하는 열가소성 중합체 필름, 및 에폭시, 셀룰로스 유도체, 폴리이미드, 폴리이미드 벤족사졸, 및 폴리벤족사졸과 같은 열경화성 필름이 포함된다.
- [0088] 일부 실시 형태에서, 제1 중합체 필름 기재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르이미드, 폴리아릴설톤, 폴리에테르설폰, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중 적어도 하나를 포함하며, 이들 중 임의의 것은 선택적으로 열-안정화될 수 있다.
- [0089] 일부 실시 형태에서, 제1 중합체 필름 기재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 열 안정화 PET, 열 안정화 PEN, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐나프탈렌, 폴리에테르에테르케톤, 플루오로중합체, 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리 α -메틸 스티렌, 폴리설톤, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르설톤, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 또는 폴리프탈아미드 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 기재는 PET를 포함한다.
- [0090] 예를 들어, 열 고정(heat setting), 장력 하에서의 어닐링(annealing), 또는 중합체 필름이 구속되지 않을 경우에 적어도 열 안정화 온도까지 수축을 방지할 다른 기술을 사용하여 기재의 열-안정화가 수행될 수 있다.
- [0091] 일부 실시 형태에서, 제1 중합체 필름 기재는 다층 광학 필름(multilayer optical film; "MOF"), 예컨대 미국 특허 출원 공개 제2012-0003451호 (웨이겔 등)에 기재된 것들이다.
- [0092] 기재는 다양한 두께, 예를 들어 약 0.01 밀리미터(mm) 내지 약 1 mm를 가질 수 있다. 그러나, 기재는, 예를 들어 독립형(self-supporting) 물품이 요구될 경우, 상당히 더 두꺼울 수 있다. 그러한 물품은 또한, 가요성 기재를 사용하여 제조된 개시된 필름을 비가요성이거나 덜 가요성인 더 두꺼운 보조 지지체에 라미네이팅하거나 또는 달리 결합시킴으로써 편리하게 제조될 수 있다.
- [0093] 일부 실시 형태에서, 제1 중합체 층(및 또한 각각의 산화물 층 및 제2 중합체 층)의 평탄성 및 연속성, 그리고 아래에 놓인 기재 또는 층에 대한 그의 접착성이 제1 중합체 필름 기재에 대한 적절한 전처리에 의해 향상될 수 있다. 적합한 전처리법의 예에는 적합한 반응성 또는 비반응성 분위기의 존재 하에서의 전기 방전(예컨대, 플라즈마, 글로우(glow) 방전, 코로나 방전, 유전체 배리어 방전 또는 대기압 방전); 화학적 전처리 또는 화염 전처리가 포함된다. 이를 전처리는 아래에 놓인 층의 표면을 후속 적용되는 중합체 층(또는 무기 층)의 형성에 더 수용성이 되게 하도록 돋는다. 플라즈마 전처리가 특히 유용할 수 있다.
- [0094] 일부 실시 형태에서, 제1 중합체 층과는 상이한 조성을 가질 수 있는 별개의 타이 층이 또한 접착성을 개선하기 위하여 기재 또는 아래에 놓인 층의 면 위에 사용될 수 있다. 접착성 측정 층은, 예를 들어, 별개의 중합체 층 또는 금속-합유 층, 예컨대 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 금속 산질화물의 층일 수 있다. 타이 층은 수 나노미터(nm)(예컨대, 1 또는 2 nm) 내지 약 50 nm의 두께를 가질 수 있고, 필요하다면 더 두꺼울 수 있다.
- [0095] 제1 중합체 층의 원하는 화학 조성 및 두께는 부분적으로 기재의 성질 및 표면 지형(surface topography)에 따라 달라질 것이다. 전형적으로 두께는, 후속의 산화물 층이 적용될 수 있는 평탄하고 결함이 없는 표면을 제공하기에 충분하다. 예를 들어, 제1 중합체 층은 두께가 수 nm(예컨대, 2 또는 3 nm) 내지 약 5 마이크로미터일 수 있으며, 필요하다면 더 두꺼울 수 있다.
- [0096] 배리어 필름의 주 표면이 본 발명에 따른 감압 접착제를 사용하여 제2 중합체 필름 기재에 접착된다. 제2 중합체 필름 기재는, 예를 들어 광기전 소자를 위한 배리어 조립체에서, 탑시트(topsheet)를 형성할 수 있다. 상부 시트를 형성할 수 있는 유용한 재료는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리올레핀, 플루오로중합체, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0097] 본 발명에 따른 배리어 조립체가, 예를 들어 태양광 소자의 봉지화를 위해 사용되는 실시 형태에서, 상부 시트는 자외(UV)광에 의한 분해에 저항성을 나타내고 내후성인 것이 전형적으로 바람직하다. (예를 들어, 280 내지

400 nm 범위의) UV 광에 의해 야기되는 광-산화적 분해는 중합체 필름의 광학 및 기계적 특성의 저하 및 색상 변화를 초래할 수 있다. 본 명세서에 기재된 상부 시트는, 예를 들어, 광기전 소자를 위한 내구성 내후성 탑코트(topcoat)를 제공할 수 있다. 기재는 일반적으로 내마모성 및 내충격성이며, 예를 들어 실외 악천후에 노출 시 광기전 소자의 열화를 방지할 수 있다.

[0098] 상부 시트에 다양한 안정제를 첨가하여, UV 광에 대한 그의 저항성을 개선할 수 있다. 그러한 안정제의 예에는 자외선 흡수제 (UVA) (예를 들어, 적색 편이 UV 흡수제), 장애 아민 광 안정제 (HALS), 또는 산화방지제 중 적어도 하나가 포함된다. 이들 첨가제는 하기에 추가로 상세하게 설명된다. 일부 실시 형태에서, 구문 "자외광에 의한 분해에 대해 저항성인"은 상부 시트가 적어도 하나의 자외선 흡수제 또는 장애 아민 광 안정제를 포함함을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 구문 "자외광에 의한 분해에 대해 저항성인"은 상부 시트가 적어도 300 나노미터 내지 400 나노미터의 광장 범위에서 적어도 30 나노미터 범위에 걸쳐 입사 자외광의 50% 이상을 반사하거나 또는 흡수하는 것 중 하나 이상을 하는 것을 의미한다. 일부의 이들 실시 형태에서, 상부 시트는 UVA 또는 HALS를 포함할 필요가 없다.

[0099] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 조립체 내의 제2 중합체 필름 기재는 플루오로중합체를 포함한다. 전형적으로 플루오로중합체는 UVA, HALS, 및 산화방지제와 같은 안정제가 없을 때 조차 UV 분해에 저항성을 나타낸다. 유용한 플루오로중합체에는 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체 (THV), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 이들의 블렌드, 및 이들의 그리고 다른 플루오로중합체들의 블렌드가 포함된다.

[0100] 플루오로중합체를 포함하는 기재는 또한 플루오르화되지 않은 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리메틸 메타크릴레이트의 블렌드가 사용될 수 있다. 유용한 가요성의 가시광 및 적외광-투과성 기재는 또한 다층 필름 기재를 포함한다. 다층 필름 기재는 상이한 층에 상이한 플루오로중합체를 가질 수 있거나, 또는 적어도 하나의 플루오로중합체 층 및 적어도 하나의 플루오르화되지 않은 중합체 층을 포함할 수 있다. 다층 필름은 몇 개의 층 (예컨대, 2개 또는 3개 이상의 층)을 포함할 수 있거나, 100개 이상의 층 (예를 들어, 총 100 내지 2000개 범위의 층 또는 그 이상)을 포함할 수 있다. 상이한 다층 필름 기재 중의 상이한 중합체는, 예를 들어, 미국 특허 제5,540,978호 (슈렌크(Schrenk))에 기재된 바와 같이 300 내지 400 nm의 광장 범위에서, 예를 들어, 상당한 분량 (예컨대, 30, 40, 또는 50% 이상)의 UV광을 반사하도록 선택될 수 있다.

[0101] 플루오로중합체를 포함하는 유용한 상부 시트는, 예를 들어, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. duPont De Nemours and Co.)로부터 상표명 "테프렐(TEFZEL) ETFE" 및 "테들라(TEDLAR)"로, 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)로부터 상표명 "다이네온(DYNEON) ETFE", "다이네온 THV", "다이네온 FEP" 및 "다이네온 PVDF"로, 미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스(St. Gobain Performance Plastics)로부터 상표명 "노턴(NORTON) ETFE"로, 아사히 글래스(Asahi Glass)로부터 상표명 "사이톱스(CYTOPS)"로, 그리고 일본 도쿄 소재의 덴카 가가쿠 고교 가부시키가이샤 (Denka Kagaku Kogyo KK)로부터 상표명 "덴카 DX 필름(DENKA DX FILM)"으로 상업적으로 입수될 수 있다.

[0102] 일부 실시 형태에서, 제1 중합체 필름 기재의 제2 표면은 봉지재 층을 사용하여 광기전 전지에 부착된다. 다른 봉지재가 유용할 수 있지만, 일부 실시 형태에서, 봉지재 층은 에틸렌 비닐아세테이트를 포함한다.

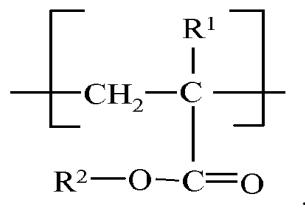
[0103] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 조립체 내의 PSA 층은 두께가 0.005 mm 이상 (일부 실시 형태에서, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 또는 0.05 mm 이상)이다. 일부 실시 형태에서, PSA 층은 두께가 최대 약 0.2 mm (일부 실시 형태에서, 최대 0.15, 0.1, 또는 0.075 mm)이다. 예를 들어, PSA 층의 두께는 0.005 mm 내지 0.2 mm, 0.005 mm 내지 0.1 mm, 또는 0.01 내지 0.1 mm의 범위일 수 있다.

[0104] PSA는 본 명세서에 개시된 조립체 내의 배리어 필름에 제2 중합체 필름 기재를 부착하기 위한 편리한 수단으로서의 역할을 할 뿐 아니라, PSA 층은 플루오로중합체일 수 있는 제2 중합체 필름 기재와, 배리어 필름이 배치되는 제1 중합체 필름 기재 사이의 CTE 불일치에 의해 야기될 수 있는 열 응력으로부터 배리어 조립체를 보호하는 역할도 하는 것으로 또한 여겨진다. 자외광-흡수 올리고머를 포함하는, 본 발명에 따른 PSA 층은 UV 광에 의한 분해로부터의 배리어 필름에 대한 보호를 추가로 제공한다.

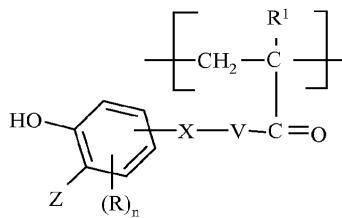
[0105] PSA의 UV 저항성 및 제공된 보호의 내구성은, 예를 들어, 촉진 내후성 연구(accelerated weathering study)를 사용하여 평가될 수 있다. 촉진 내후성 연구는 일반적으로 필름 상에서 ASTM G-155에 기재된 "실험실 광원을

사용하는 촉진 시험 장치에 비금속성 재료를 노출시키기 위한 표준 실무(Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources)"와 유사한 기술을 사용하여 수행한다. 언급된 ASTM 기술은 실외 내구성의 견실한 예측자로서 고려되는데, 즉 이는 재료의 성능을 올바르게 등급을 매긴다. 물리적 특성의 변화를 탐지하기 위한 한 가지 메커니즘은 ASTM G155에 기재된 내후성 사이클 및 반사된 모드로 작동하는 D65 광원을 사용하는 것이다. 언급된 시험 하에서, 그리고 UV 보호 층이 물품에 적용될 때, 물품은 상당한 균열, 박리, 탈층 또는 헤이즈(haze)가 시작되기 전에, CIE L*a*b* 공간을 사용하여 얻어진 b* 값이 5 이하, 4 이하, 3 이하 또는 2 이하로 증가하기 전에 340 nm에서 $18,700 \text{ kJ/m}^2$ 이상의 노출을 견뎌야 한다.

- [0106] 본 발명의 일부 실시 형태
- [0107] 제1 실시 형태에서, 본 발명은, 감압 접착제와 자외광-흡수 올리고머의 블렌드를 포함하는 조성물을 제공하며, 상기 자외광-흡수 올리고머는
- [0108] 펜던트 자외선 흡수 기를 포함하는 제1 2가 단위; 및
- [0109] 하기 화학식에 의해 나타내어지는 제2 2가 단위를 포함하고:



- [0110] ;
- [0111] 상기 식에서,
- [0112] R^1 은 수소 또는 메틸이고;
- [0113] R^2 는 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고,
- [0114] 상기 감압 접착제는 상기 제2 2가 단위를 포함하는 아크릴 감압 접착제이고, 상기 감압 접착제 내의 상기 제2 2가 단위들 중 적어도 일부에 대하여, R^2 는 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제2 2가 단위들 중 적어도 일부와 동일한 개수의 탄소 원자를 갖는 알킬이다.
- [0115] 제2 실시 형태에서, 본 발명은, R^2 가 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬인, 제1 실시 형태의 조성물을 제공한다.
- [0116] 제3 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머의 수평균 분자량이 상기 감압 접착제의 수평균 분자량의 1/2 이하인, 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태의 조성물을 제공한다.
- [0117] 제4 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 또는 상기 자외광-흡수 올리고머 중 적어도 하나가 펜던트 카르복실산, 하이드록실, 아미노카르보닐, 알킬아미노카르보닐, 또는 다이알킬아미노카르보닐 기를 포함하는 제3 2가 단위를 추가로 포함하며, 이때 상기 알킬아미노카르보닐 또는 다이알킬아미노카르보닐 내의 알킬은 하이드록실에 의해 선택적으로 치환되는, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0118] 제5 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 및 상기 자외광-흡수 올리고머 둘 모두가, 동일한 제3 2가 단위를 포함하는, 제4 실시 형태의 조성물을 제공한다.
- [0119] 제6 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 펜던트 자외선 흡수 기가 트라이아진, 벤조페논, 또는 벤조트라이아졸을 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0120] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, 각각의 제1 2가 단위가 하기 화학식에 의해 독립적으로 나타내어지는, 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다:



[0121]

상기 식에서,

[0123]

 R^1 은 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

[0124]

 V 는 O 또는 NH이고;

[0125]

X는 결합, 알킬렌, 또는 알킬렌옥시이며, 상기 알킬렌 또는 알킬렌옥시는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재되고 선택적으로 하이드록실 기에 의해 치환되고;

[0126]

 R 은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고;

[0127]

 n 은 0 또는 1이고;

[0128]

Z는 하이드록실, 알킬, 할로겐, 또는 하이드록실에 의해 선택적으로 치환된 벤조일 기; 각각의 페닐이 독립적으로 하나 이상의 알킬 또는 알콕시 기에 의해 선택적으로 치환된 4,6-비스페닐[1,3,5]트라이아진-2-일 기; 또는 하나 이상의 할로겐에 의해 선택적으로 치환된 2H-벤조트라이아졸-2-일 기이다.

[0129]

제8 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위들 중 적어도 일부가 상이한 Z 기를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.

[0130]

제9 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 25 중량% 범위의 양으로 상기 조성물에 존재하는, 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.

[0131]

제10 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 조성물이 상기 블렌드 내에 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머를 포함하고, 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위 및 상기 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위는 상이한 Z 기를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제9 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.

[0132]

제11 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머 및 상기 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 25 중량% 범위의 합계량으로 상기 조성물에 존재하는, 제10 실시 형태의 조성물을 제공한다.

[0133]

제12 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외선 흡수 기가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 15 중량% 범위의 양으로 상기 조성물에 존재하는, 제1 실시 형태 내지 제11 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.

[0134]

제13 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 포함하는, 물품을 제공한다.

[0135]

제14 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 물품이 광기전 소자인, 제13 실시 형태의 물품을 제공한다.

[0136]

제15 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 조성물이 필름의 표면의 적어도 일부분 상에 배치되는, 제13 실시 형태 또는 제14 실시 형태의 물품을 제공한다.

[0137]

제16 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 필름이 그래픽 필름, 건축용 필름, 창문 필름, 또는 차량용 랩 중 적어도 하나인, 제15 실시 형태의 물품을 제공한다.

[0138]

제17 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 필름이 배리어 필름인, 제15 실시 형태의 물품을 제공한다.

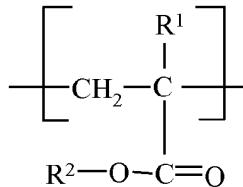
[0139]

제18 실시 형태에서, 본 발명은 조립체를 제공하며, 상기 조립체는

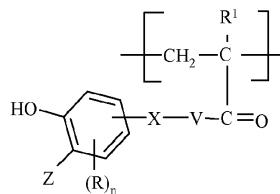
[0140]

제1 표면 및 상기 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 제1 중합체 필름 기재;

- [0141] 상기 제1 중합체 필름의 제1 표면 상에 배치되는 배리어 필름;
- [0142] 제1 표면 및 상기 제1 표면에 반대편인 제2 표면을 갖는 감압 접착제 층으로서, 상기 감압 접착제의 제1 표면은 상기 제1 중합체 필름 기재의 반대편에서 상기 배리어 필름 상에 배치되는, 감압 접착제 층; 및
- [0143] 상기 감압 접착제 층의 상기 제2 표면 상에 배치되는 제2 중합체 필름 기재를 포함하며,
- [0144] 이때 감압 접착제 층은 자외광-흡수 올리고머를 포함하며, 상기 자외광-흡수 올리고머는
- [0145] 웬던트 자외선 흡수 기를 포함하는 제1 2가 단위; 및
- [0146] 하기 화학식에 의해 나타내어지는 제2 2가 단위를 포함하고:



- [0147]
- [0148] 상기 식에서,
- [0149] R^1 은 수소 또는 메틸이고;
- [0150] R^2 는 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬이다.
- [0151] 제19 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 층이 아크릴레이트, 실리콘, 폴리아이소부틸렌, 우레아, 천연 고무, 또는 스티렌과 수소화 폴리부타디엔, 수소화 폴리아이소프렌, 또는 수소화 폴리부타디엔 및 폴리아이소프렌의 조합의 ABA 트라이블록 공중합체 중 적어도 하나를 포함하는, 제18 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0152] 제20 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 층이 아크릴 감압 접착제를 포함하는, 제18 실시 형태 또는 제19 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0153] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 층이 상기 제2 2가 단위를 포함하는 아크릴 감압 접착제를 포함하고, 상기 감압 접착제 내의 상기 제2 2가 단위들 중 적어도 일부에 대하여, R^2 는 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제2 2가 단위들 중 적어도 일부와 동일한 개수의 탄소 원자를 갖는 알킬인, 제18 실시 형태 내지 제20 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0154] 제22 실시 형태에서, 본 발명은, R^2 가 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬인, 제18 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0155] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머의 수평균 분자량이 상기 감압 접착제의 수평균 분자량의 1/2 이하인, 제18 실시 형태 내지 제22 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0156] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 또는 상기 자외광-흡수 올리고머 중 적어도 하나가 웬던트 카르복실산, 하이드록실, 아미노카르보닐, 알킬아미노카르보닐, 또는 다이알킬아미노카르보닐 기를 포함하는 제3 2가 단위를 추가로 포함하며, 이때 상기 알킬아미노카르보닐 또는 다이알킬아미노카르보닐 내의 알킬은 하이드록실에 의해 선택적으로 치환되는, 제20 실시 형태 내지 제23 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0157] 제25 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 및 상기 자외광-흡수 올리고머 둘 모두가, 동일한 제3 2가 단위를 포함하는, 제24 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0158] 제26 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 웬던트 자외선 흡수 기가 트라이아진, 벤조페논, 또는 벤조트라이아졸을 포함하는, 제18 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0159] 제27 실시 형태에서, 본 발명은, 각각의 제1 2가 단위가 하기 화학식에 의해 독립적으로 나타내어지는, 제18 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다:



[0160]

상기 식에서,

[0162] R^1 은 독립적으로 수소 또는 메틸이고;

[0163] V는 O 또는 NH이고;

[0164] X는 결합, 알킬렌, 또는 알킬렌옥시이며, 상기 알킬렌 또는 알킬렌옥시는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 -O- 기가 개재되고 선택적으로 하이드록실 기에 의해 치환되고;

[0165] R은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고;

[0166] n은 0 또는 1이고;

[0167] Z는 하이드록실, 알킬, 할로겐, 또는 하이드록실에 의해 선택적으로 치환된 벤조일 기; 각각의 폐닐이 독립적으로 하나 이상의 알킬 또는 알콕시 기에 의해 선택적으로 치환된 4,6-비스페닐[1,3,5]트라이아진-2-일 기; 또는 하나 이상의 할로겐에 의해 선택적으로 치환된 2H-벤조트라이아졸-2-일 기이다.

[0168] 제28 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위들 중 적어도 일부가 상이한 Z 기를 포함하는, 제27 실시 형태의 조립체를 제공한다.

[0169] 제29 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 감압 접착제 층이 상기 블렌드 내에 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머를 포함하고, 상기 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위 및 상기 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머 내의 상기 제1 2가 단위는 상이한 Z 기를 포함하는, 제27 실시 형태 또는 제28 실시 형태의 조립체를 제공한다.

[0170] 제30 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머 및 상기 상이한 제2 자외광-흡수 올리고머가 상기 감압 접착제 층의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 25 중량% 범위의 합계량으로 상기 감압 접착제 층에 존재하는, 제29 실시 형태의 조립체를 제공한다.

[0171] 제31 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외광-흡수 올리고머가 상기 감압 접착제 층의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 25 중량% 범위의 양으로 상기 감압 접착제 층에 존재하는, 제18 실시 형태 내지 제30 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.

[0172] 제32 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 자외선 흡수 기가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 15 중량% 범위의 양으로 상기 감압 접착제 층에 존재하는, 제18 실시 형태 내지 제31 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.

[0173] 제33 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 배리어 필름이 무기 배리어 층에 의해 분리된 적어도 제1 및 제2 중합체 층을 포함하는, 실시 형태 18 내지 실시 형태 32 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.

[0174] 제34 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 무기 배리어 층이 산화물 층인, 제33 실시 형태의 조립체를 제공한다.

[0175] 제35 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 배리어 필름이 상기 제1 중합체 필름 기재 상에 제2 중합체 층과 산화물 층의 복수의 교번하는 층을 포함하는, 실시 형태 18 내지 실시 형태 34 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.

[0176] 제36 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 제1 중합체 필름 기재가 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르아미드, 폴리아릴설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아미드아미드, 폴리아미드, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중 적어도 하나를 포함하며, 이들 중 임의의 것은 선택적으로 열-안정화될 수 있는, 제18 실시 형태 내지 제35 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.

[0177] 제37 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 제1 또는 제2 중합체 층 중 적어도 하나가, 중합된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는, 제33 실시 형태 내지 제36 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.

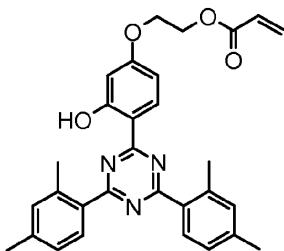
- [0178] 제38 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 트라이사이클로데칸다이메탄을 다이아크릴레이트, 3-(아크릴옥시)-2-하이드록시-프로필메타크릴레이트, 트라이아크릴옥시에틸 아이소시아누레이트, 글리세롤 다이아크릴레이트, 에톡실화 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 프로포실화 (3) 글리세릴 다이아크릴레이트, 프로포실화 (5,5) 글리세릴 다이아크릴레이트, 프로포실화 (3) 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 프로포실화 (6) 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 또는 이들의 조합인, 제37 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0179] 제39 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 제1 또는 제2 중합체 총 중 적어도 하나가 아미노-작용성 실란의 실록산 반응 생성물을 포함하는, 제33 실시 형태 내지 제38 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0180] 제40 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 실록산 반응 생성물이 상기 산화물 총과 실록산 결합을 공유하는, 제39 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0181] 제41 실시 형태에 있어서, 본 발명은, 상기 제2 중합체 필름 기재가 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 제18 실시 형태 내지 제40 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0182] 제42 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 제1 중합체 필름 기재의 제2 표면이 광기전 전지 상에 배치되는, 제18 실시 형태 내지 제41 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0183] 제43 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 광기전 전지가 CIGS 전지인, 제42 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0184] 제44 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 제1 중합체 필름 기재의 제2 표면이 봉지재 층을 사용하여 상기 광기전 전지에 부착되는, 제42 실시 형태 또는 제43 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0185] 제45 실시 형태에서, 본 발명은, 상기 봉지재 층이 에틸렌 비닐아세테이트를 포함하는, 제44 실시 형태의 조립체를 제공한다.
- [0186] 제46 실시 형태에서, 본 발명은, 배리어 필름이 23°C 및 90% 상대 습도에서의 0.005 g/m²/일 미만의 산소 투과율 또는 50°C 및 100% 상대 습도에서의 0.005 g/m²/일 미만의 수증기 투과율 중 적어도 하나를 갖는, 제18 실시 형태 내지 제45 실시 형태 중 어느 하나의 조립체를 제공한다.
- [0187] 본 명세서에 개시된 조성물 및 방법의 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라, 다른 조건 및 상세 사항이 본 발명을 과도하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0188] 실시예
- [0189] 분자량 측정
- [0190] 하기 올리고머 실시예에서는, 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 선형 폴리스티렌 중합체 표준물과 비교함으로써 분자량을 결정하였다. GPC 측정은, 워터스 얼라이언스(Waters Alliance) 2695 시스템 (미국 매사추세츠주 밀포드 소재의 워터스 코포레이션(Waters Corporation)으로부터 입수함)에서, 10,000, 1000, 500, 및 100 옹스트롬의 기공 크기를 갖는, 5 마이크로미터 스티렌 다이비닐벤젠 공중합체 입자의 4개의 300 밀리미터(mm) × 7.8 mm 선형 컬럼 (영국 슈롭셔 소재의 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories)로부터 상표명 "피엘겔(PLGEL)"로 입수함)을 사용하여 수행하였다. 워터스 코포레이션으로부터의 굴절률 검출기 (모델 410)를 40°C에서 사용하였다. 에틸 아세테이트 중의 올리고머의 50 밀리그램(mg) 샘플을 10 밀리리터 (mL)의 테트라하이드로푸란 (250 ppm의 BHT로 억제됨)으로 희석하고 0.45 마이크로미터 주사기 필터를 통해 여과하였다. 100 마이크로리터의 샘플 부피를 컬럼 상에 주입하였고, 컬럼 온도는 40°C였다. 1 mL/분의 유량을 사용하였고, 이동상은 테트라하이드로푸란이었다. 피크 평균 분자량이 3.8×10^5 그램/몰 내지 580 그램/몰의 범위인 좁은 분산도의 폴리스티렌 표준물을 사용하여 분자량 보정을 수행하였다. 분자량 보정 곡선에 대한 3차 다항식 적합(third order polynomial fit)을 사용하는 적합한 GPC 소프트웨어를 사용하여 보정 및 분자량 분포 계산을 수행하였다. 각각의 보고된 결과는 중복실험 주입의 평균이다.

[0191] 유리 전이 온도

[0192] 하기 올리고며 실시예에 대해, 미국 텔라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)로부터 입수한 Q2000 시차 주사 열량계를 사용하는 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 유리 전이 온도를 측정하였다. $\pm 1^{\circ}\text{C}$ /분의 변조 진폭(modulation amplitude) 및 $3^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 램프 속도(ramp rate)를 갖는 변조 DSC를 사용하여 유리 전이 온도를 결정하였다.

[0193] 예비 실시예 1

[0194] 2-[4-[4,6-비스-(2,4-다이메틸페닐)-[1,3,5]트라이아진-2-일]-3-하이드록시페녹시]-에틸 아크릴레이트 에스테르



[0195]

[0196] 파트 A

[0197] 3 리터 3구 등근 바닥 플라스크에 온도 프로브(probe), 응축기 및 기계적 교반기를 장착하였다. 플라스크를 500 그램 (1.26 몰)의 2,4-다이-(2,4-다이메틸페닐)-6-(2,4-다이하이드록시페닐)-트라이아진, 124 그램 (1.4 몰)의 에틸렌 카르보네이트, 18 그램 (0.085 몰)의 테트라에틸암모늄 브로마이드 및 475 그램의 다이메틸 포름 암이드로 충전하였다. 배치(batch)를 150°C 로 가열하고 그 온도에서 5시간 동안 유지하였다. 배치로부터의 CO_2 의 발생을 관찰하였다. 5시간 후에, 15 그램의 추가적인 에틸렌 카르보네이트 및 2 그램의 추가적인 테트라 에틸암모늄 브로마이드를 첨가하였다. 배치를 150°C 에서 3시간 동안 가열하고, 이어서 15 그램의 추가적인 에틸렌 카르보네이트 및 2 그램의 추가적인 테트라에틸암모늄 브로마이드를 첨가하였다. 배치를 150°C 에서 추가로 3시간 동안 가열하였고, 이 시점 후에는 박층 크로마토그래피에 의해서 더 이상 시재료가 관찰되지 않았다.

[0198] 배치를 80°C 로 냉각되게 두었고, 양호하게 교반하면서 1360 그램의 아이소프로판올 (IPA)을 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 고체 생성물을 여과에 의해 부호너 깔때기 상에 수집하였다. 고체 생성물을 각각 1000 그램의 물 및 IPA에 녹이고, 잘 교반하고, 여과에 의해 부호너 깔때기 상에 수집하였다. 생성물을 공기 건조하여 540 그램 (96%)의 미색(off-white) 고체 생성물, 2-[4,6-비스-(2,4-다이메틸페닐)-[1,3,5]트라이아진-2-일]-5-(2-하이드록시에톡시)페놀 ($\text{mp} = 172^{\circ}\text{C}$ 내지 173°C)을 얻었다. 생성물을 추가의 정제 없이 사용하였다.

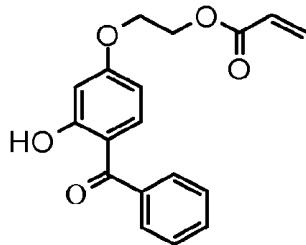
[0199] 파트 B

[0200] 2 리터 3구 등근 바닥 플라스크에 온도 프로브, 응축기를 갖는 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩, 및 기계적 교반기를 장착하였다. 플라스크를, 파트 A에서 제조된, 170 그램 (0.385 몰)의 2-[4,6-비스-(2,4-다이메틸페닐)-[1,3,5]트라이아진-2-일]-5-(2-하이드록시에톡시)페놀, 780 그램의 톨루엔, 0.24 그램의 4-메톡시페놀 (MEHQ) 억제제, 0.38 그램의 페노티아진 억제제, 8.5 그램의 p-톨루엔 설폰산, 및 30.5 그램 (0.42 몰)의 아크릴산으로 충전하였다. 6시간 동안 환류 (약 115°C)에서 중간 정도로 교반하면서 배치를 가열하였고, 공비증류된 (azeotroped) 물을 딘-스타크 트랩 내에 수집할 수 있다. 5시간 후에, 5 그램의 추가적인 아크릴산을 첨가하고, 배치를 추가로 3시간 동안 가열하였다. 박층 크로마토그래피에 의한 분석에서 배치는 잔류하는 시재료를 갖지 않는 것으로 나타났다.

[0201] 배치를 80°C 로 냉각되게 두었고, 300 그램의 물 중의 25 그램의 탄산나트륨의 사전-혼합물(pre-mix)을 첨가하였다. 열음조를 사용하여 반응 혼합물을 약 10°C 로 냉각하고, 침전된 생성물을 여과에 의해 부호너 깔때기 상에 수집하였다. 고체를 800 그램의 물과 200 그램의 IPA의 혼합물에 다시 녹이고, 혼합물을 잘 교반하고 여과하였다. 생성물을 공기 건조하여 182 그램 (96%)의 미색 고체 생성물, 2-[4-[4,6-비스-(2,4-다이메틸페닐)-[1,3,5]트라이아진-2-일]-3-하이드록시페녹시]-에틸 아크릴레이트 에스테르 ($\text{mp} = 126^{\circ}\text{C}$ 내지 128°C)를 얻었다. 이 구조는 ^1H NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0202] 예비 실시예 2

[0203] 2-(4-벤조일-3-하이드록시페녹시)에틸 아크릴레이트 에스테르



[0204]

[0205] 파트 A

5 리터 3구 동근 바닥 플라스크에 온도 프로브, 응축기 및 기계적 교반기를 장착하였다. 플라스크를 500 그램 (2.33 몰)의 2,4-다이하이드록시벤조페논, 216 그램 (2.45 몰)의 에틸렌 카르보네이트, 및 25 그램 (0.12 몰)의 테트라에틸암모늄 브로마이드로 충전하였다. 배치를 140°C로 가열하고 그 온도에서 24시간 동안 유지하였다. 배치로부터의 CO₂의 발생을 관찰하였다. 박층 크로마토그래피에 의한 분석에서 배치는 잔류하는 시재료를 갖지 않는 것으로 나타났다.

배치를 80°C로 냉각되게 두었고, 양호하게 교반하면서 1200 그램의 아이소프로판올을 첨가하였다. 배치 온도는 약 60°C에서 유지하였고, 약 60°C의 배치 온도를 유지하면서 2500 그램의 물을 첨가하였다. 배치를 천천히 교반하면서 실온으로 냉각하고, 생성물을 여과에 의해 부호너 깔때기 상에 수집하였다. 고체 생성물을 1000 그램의 물 및 200 그램의 IPA에 다시 녹이고, 잘 교반하고, 여과에 의해 부호너 깔때기 상에 수집하였다. 생성물을 공기 건조하여 545 그램 (90%)의 미색 고체 생성물, 2-하이드록시-4-(2-하이드록시에틸)벤조페논 (mp = 88°C 내지 89°C)을 얻었다. 생성물을 추가 정제 없이 사용하였다.

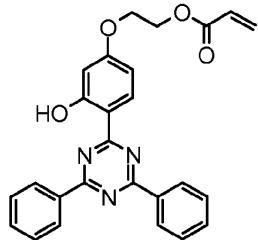
[0208] 파트 B

2 리터 3구 동근 바닥 플라스크에 온도 프로브, 응축기를 갖는 던-스타크 트랩, 및 기계적 교반기를 장착하였다. 플라스크를, 파트 A에서 제조된, 200 그램 (0.77 몰)의 2-하이드록시-4-(2-하이드록시에틸)벤조페논, 850 그램의 툴루엔, 0.48 그램의 MEHQ 억제제, 0.77 그램의 페노티아진 억제제, 17 그램의 p-톨루엔 셀론산, 및 61.4 그램 (0.85 몰)의 아크릴산으로 충전하였다. 6시간 동안 환류 (약 115°C)에서 중간 정도로 교반하면서 배치를 가열하였고, 공비중류된 물을 던-스타크 트랩 내에 수집하였다. 5시간 후에, 5 그램의 추가적인 아크릴산을 첨가하고, 배치를 추가로 3시간 동안 가열하였다. 박층 크로마토그래피에 의한 분석에서 배치는 잔류하는 시재료를 갖지 않는 것으로 나타났다.

배치를 80°C로 냉각하고, 300 그램의 물 중의 25 그램의 탄산나트륨의 사전-혼합물을 첨가하였다. 배치를 상분리하고, 하부 수성 층을 제거하였다. 유기 층을 300 그램의 물 중 25 그램의 염화나트륨의 혼합물로 세척하였다. 회전식 증발기를 사용하여 용매를 스트리핑하였다. 잔류하는 갈색 오일 생성물을 230 그램의 IPA에 녹이고, 약 60°C로 가열하여 용액을 제조하였다. 혼합물을 온화하게 교반하고 -10°C로 냉각하여 미색 고체 생성물을 결정화하였다. 생성물을 공기 건조하여 217 그램 (90%)의 미색 고체 생성물, 2-(4-벤조일-3-하이드록시페녹시)에틸 아크릴레이트 에스테르 (mp = 126°C 내지 128°C)를 얻었다. 이 구조는 ¹H NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0211] 예비 실시예 3

[0212] 2-[4-(4,6-다이페닐)-[1,3,5]트라이아진-2-일]-3-하이드록시-페녹시)-에틸 프로프-2-에노에이트



[0213]

[0214] 파트 A

[0215] 2 리터 3구 등근 바닥 플라스크에 온도 프로브, 응축기 및 기계적 교반기를 장착하였다. 플라스크를 400 그램 (1.17 몰)의 4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진-2-일)벤젠-1,3-다이올, 115.5 그램 (1.31 몰)의 에틸렌 카르보네이트, 16.7 그램 (0.085 몰)의 테트라에틸암모늄 브로마이드 및 440 그램의 다이메틸 포름아미드 (DMF)로 충전하였다. 배치를 150°C로 가열하고 그 온도에서 5시간 동안 유지하였다. 배치로부터의 CO₂의 발생을 관찰하였다. 5시간 후에, 10 그램의 추가적인 에틸렌을 첨가하였다. 배치를 150°C에서 3시간 동안 가열하고, 이어서 15 그램의 추가적인 에틸렌 카르보네이트 및 2 그램의 추가적인 테트라에틸암모늄 브로마이드를 첨가하였다. 배치를 150°C에서 추가로 3시간 동안 가열하였고, 이 시점 후에는 박층 크로마토그래피에 의해서 더 이상 시재료가 관찰되지 않았다.

[0216] 배치를 80°C로 냉각되게 두었고, 730 그램의 아이소프로판올 (IPA)을 첨가하였다. 혼합물을 농후하였고, 50/50 IPA/물의 혼합물을 첨가하여 교반을 개선하였다. 이어서, 고체 생성물을 여과에 의해 부흐너 깔때기 상에 수집하였다. 고체 생성물을 2500 그램의 DMF에 녹이고, 환류에서 가열하고, 실온으로 냉각하고, 여과에 의해 부흐너 깔때기 상에 수집하였다. 생성물을 공기 건조하여 373 그램 (83%)의 미색 고체 생성물, 2-(4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진-2-일)-5-(2-하이드록시에톡시)페놀을 얻었다.

[0217] 파트 B

[0218] 2 리터 3구 등근 바닥 플라스크에 온도 프로브, 응축기를 갖는 딘-스타크 트랩, 및 기계적 교반기를 장착하였다. 플라스크를, 파트 A에서 제조된, 150 그램 (0.389 몰)의 2-(4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진-2-일)-5-(2-하이드록시에톡시)페놀, 790 그램의 틀루엔, 0.24 그램의 4-메톡시페놀 (MEHQ) 억제제, 0.38 그램의 페노티아진 억제제, 8.5 그램의 p-톨루엔 셀폰산, 및 30.8 그램 (0.43 몰)의 아크릴산으로 충전하였다. 6시간 동안 환류 (약 115°C)에서 중간 정도로 교반하면서 배치를 가열하였고, 공비증류된 물을 딘-스타크 트랩 내에 수집하였다. 5시간 후에, 5 그램의 추가적인 아크릴산을 첨가하고, 배치를 추가로 3시간 동안 가열하였다. 50/50 에틸 아세테이트/헥산으로 용리하는 박층 크로마토그래피에 의한 분석에서, 배치는 잔류하는 시재료를 갖지 않는 것으로 나타났다.

[0219] 배치를 80°C로 냉각되게 두었고, 65 그램의 트라이에틸 아민을 첨가하였다. 배치를 대기압에서 환류에서 가열하여 틀루엔의 대부분을 제거하였다. 포트(pot) 온도는 120°C였고, 약 650 그램의 틀루엔을 수집하였다. 배치를 75°C로 냉각되게 두었고, 500 그램의 IPA를 첨가하였다. 혼합물을 환류에서 가열하여 (약 82°C) 틀루엔 및 IPA를 공비 제거하였다. 약 500 그램의 용매를 수집하였다. 반응 혼합물을 열음조를 사용하여 약 20°C로 냉각하고, 500 그램의 IPA를 교반하면서 첨가하였다. 침전된 생성물을 여과에 의해 부흐너 깔때기 상에 수집하였다. 고체를 700 그램의 물과 700 그램의 IPA의 혼합물에 다시 녹이고, 혼합물을 잘 교반하고 여과하였다. 생성물을 공기 건조하여 161.8 그램 (95%)의 담황색 고체 생성물 (mp = 125°C 내지 127°C)을 얻었다.

[0220] 추가로 정제하기 위하여, 약 90 그램의 담황색 고체를 1200 그램의 MEK와 조합하고 40°C로 가열하였다. 5 그램의 차콜을 첨가하고, 혼합물을 잘 교반하고 여과 보조제 베드(bed)를 통해 여과하였다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거하고, 이어서 400 그램의 IPA를 첨가하였다. 혼합물을 잘 교반하고, 고체 생성물 2-[4-(4,6-다이페닐)-[1,3,5]트라이아진-2-일]-3-하이드록시-페녹시)-에틸 프로프-2-에노에이트를 여과에 의해 수집하였다. mp = 126°C 내지 128°C. 이 구조는 ¹H NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0221] 올리고머 예비 실시예 1

[0222] 76 중량% 아이소옥틸 아크릴레이트, 4 중량% 아크릴산, 12 중량% 예비 실시예 1, 및 8 중량% 예비 실시예 2의

랜덤 공중합체

[0223]

양의(positive) 질소 유동 하에 열전쌍, 오버헤드 교반기, 및 환류 응축기가 장착된 3 리터 플라스크 내에서, 아이소옥틸 아크릴레이트 (380 g, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수함)를 60 g의 예비 실시예 1, 40 g의 예비 실시예 2, 12.5 g의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (미국 렐라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조(VAZO) 67"로 입수함), 및 500 g의 에틸 아세테이트와 혼합하였다. 재료 첨가가 완료된 후에, 플라스크를 양의 질소 압력 하에 유지하였다. 재료를 74°C에서 19시간 동안 가열하였다. 플라스크의 내용물을 따라내고 고체를 측정하였다. 5.77 g의 용액을 건조하여, 2.76 g의 고체를 얻었다 (47% 고형물). 수지 용액을 플라스틱 병에 부어서 1029 g의 용액을 얻었다. -100°C로부터 150°C까지의 스캔으로 상기에 기재된 방법에 따라 DSC를 사용하여 -23.6°C에서 1개의 유리 전이 온도가 관찰되었다. GPC (THF, 이엠디 옴니솔브(EMD Omnisolve), 2c PL-겔-2 300×7.5 mm, 폴리스티렌 표준물)에 의해 올리고머의 분자량을 결정하였다: $M_w=271,000$, $M_n=114,000$, $M_z=551,300$, 및 다분산도 2.38.

[0224]

올리고머 예비 실시예 2

[0225]

80 중량% 아이소옥틸 아크릴레이트와 20 중량% 예비 실시예 1의 랜덤 공중합체

[0226]

양의 질소 유동 하에 열전쌍, 오버헤드 교반기, 및 환류 응축기가 장착된 3 리터 플라스크 내에서, 아이소옥틸 아크릴레이트 (400 g, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수함)를 100 g의 예비 실시예 1, 6.0 g의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 67"로 입수함), 및 500 g의 에틸 아세테이트와 혼합하였다. 재료 첨가가 완료된 후에, 플라스크를 양의 질소 압력 하에 유지하였다. 재료를 74°C에서 19시간 동안 가열하였다. 플라스크의 내용물을 따라내고 고체를 측정하였다. 4.59 g의 용액을 건조하여, 2.43 g의 고체를 얻었다 (53% 고형물). 수지 용액을 플라스틱 병에 부어서 943 g의 용액을 얻었다. -100°C로부터 150°C까지의 스캔으로 상기에 기재된 방법에 따라 DSC를 사용하여 -31.3°C에서 1개의 유리 전이 온도가 관찰되었다. GPC (THF, 이엠디 옴니솔브, 2c PL-겔-2 300×7.5 mm, 폴리스티렌 표준물)에 의해 올리고머의 분자량을 결정하였다: $M_w=241,000$, $M_n=99,490$, $M_z=433,000$, 및 다분산도 2.43.

[0227]

올리고머 예비 실시예 3

[0228]

80 중량% 아이소옥틸 아크릴레이트와 20 중량% 2-[2-하이드록시-5-[2-(메타크릴로일옥시)-에틸]페닐]-2H-벤조트라이아졸의 랜덤 공중합체

[0229]

2-[2-하이드록시-5-[2-(메타크릴로일옥시)-에틸]페닐]-2H-벤조트라이아졸은 미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)로부터 입수하였다. 양의 질소 유동 하에 열전쌍, 오버헤드 교반기, 및 환류 응축기가 장착된 3 리터 플라스크 내에서, 아이소옥틸 아크릴레이트 (400 g, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수함)를 100 g의 2-[2-하이드록시-5-[2-(메타크릴로일옥시)-에틸]페닐]-2H-벤조트라이아졸, 5.0 g의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 67"로 입수함), 및 500 g의 에틸 아세테이트와 혼합하였다. 재료 첨가가 완료된 후에, 플라스크를 양의 질소 압력 하에 유지하였다. 재료를 74°C에서 19시간 동안 가열하였다. 플라스크의 내용물을 따라내고 고체를 측정하였다. 2.91 g의 용액을 건조하여, 1.49 g의 고체를 얻었다 (51% 고형물). 수지 용액을 플라스틱 병에 부어서 993 g의 용액을 얻었다. 상기에 기재된 방법에 따른 DSC를 사용하여 -100°C로부터 150°C까지의 스캔으로 -36.7°C에서 1개의 유리 전이 온도가 관찰되었다. GPC (THF, 이엠디 옴니솔브, 2c PL-겔-2 300×7.5 mm, 폴리스티렌 표준물)에 의해 올리고머의 분자량을 결정하였다: $M_w=574,100$, $M_n=96,120$, $M_z=1,663,000$, 및 다분산도 5.98.

[0230]

올리고머 예비 실시예 4

[0231]

80 중량% 아이소옥틸 아크릴레이트, 20 중량% 예비 실시예 3의 랜덤 공중합체

[0232]

양의 질소 유동 하에 열전쌍, 오버헤드 교반기, 및 환류 응축기가 장착된 1 리터 플라스크 내에서, 40 g의 아이소옥틸 아크릴레이트 (티씨아이 아메리카로부터 입수함)를 10 g의 예비 실시예 3, 1 g의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (미국 렐라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 67"로 입수함), 및 100 g의 에틸 아세테이트와 혼합하였다. 재료 첨가가 완료된 후에, 플라스크를 양의 질소 압력 하에 유지하였다. 재료를 74°C에서 1시간 동안 가열하고, 이어서 추가 1 g의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 첨가하였다. 재료를 74°C에서 18시간 동안 가열하였다. 플라스크의 내용물을 따라내고 고체를 측정하였다. 4.13 g의 용액을 건조하여, 1.53 g의 고체를 얻었다 (37% 고형물). 수지 용액을 플라스틱 병에 부어서 134 g의 용액을 얻었다. -100°C로부터 150°C까지의 스캔으로 상기에 기재된 방법에 따라 DSC를 사용하여 1개의

유리 전이 온도가 -31.9°C에서 관찰되었다.

[0233] 이 올리고머는, 예를 들어 아이소옥틸 아크릴레이트를 포함한 성분들로부터 제조된 감압 접착제 조성물 내로 혼입될 수 있다.

[0234] 올리고머 예비 실시예 5

[0235] 80 중량% 메틸 메타크릴레이트와 20 중량% 예비 실시예 1의 랜덤 공중합체

[0236] 올리고머 예비 실시예 1은 미국 특허 제5,986,011호 (엘리스(Ellis))에 기재된 일반 방법에 의해 제조하였다. 중합의 제1 단계에서, 스테인리스 강 반응기를, 64 그램의 메틸 메타크릴레이트 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터 입수함), 16 그램의 예비 실시예 1, 4.0 g의 에틸 아세테이트, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터 상표명 "이르가녹스 1010"으로 입수한, 0.08 그램의 산화방지제, 2.4 그램의 사슬 전달제 아이소옥틸 티오글리콜레이트 (IOTG), 0.34 그램의 MEHQ, 및 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 52"로 입수한, 0.024 그램의 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴)의 혼합물로 충전하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소를 사용하여 산소를 펴징하고, 이어서 대략 100 psig 질소 압력에서 유지하였다. 반응 혼합물을 제1 단계에서 60°C로 가열하고, 이어서 단열적으로 중합되게 두어, 최대로 113°C에 이르게 하였다. 반응이 완료되었을 때, 혼합물을 50°C 미만으로 냉각하였다.

[0237] 이어서, 18.64 그램의 에틸 아세테이트에 용해된 다양한 개시제의 용액 (이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 52"로 입수한, 0.80 그램의 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴), 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 67"로 입수한, 0.20 그램의 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 88"로 입수한, 0.20 그램의 2,2'-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴), 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 엘프 아토켐(Elf Atochem)으로부터 상표명 "루퍼졸(LUPERSOL) 101"로 입수한, 0.20 그램의 2,5-다이메틸-2,5 다이-(t-부틸페옥시)헥산, 및 엘프 아토켐으로부터 상표명 "루퍼졸 130"으로 입수한, 0.16 그램의 2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸페옥시)헥신-3) 및 1.13 그램의 IOTG를 제1 단계의 생성물에 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소를 사용하여 산소를 펴징하고, 이어서 100 psig 질소 압력에서 유지하였다. 반응 혼합물을 60°C로 가열하고 이어서 단열적으로 중합되게 두었다. 반응이 144°C의 피크 온도에 도달한 후에, 혼합물을 145°C에서 1시간 동안 유지하고, 뜨거운 동안 알루미늄 트레이로 배출하였다. 재료를 냉각한 후에, 생성된 고체 중합체를 망치로 두들겨 조각내었다. GPC (THF, 이엔디 옴니솔브, 2c PL-겔-2 300×7.5 mm, 폴리스티렌 표준물)에 의해 올리고머의 분자량을 결정하였다: Mw=108,700, Mn=54,980, 및 다분산도 1.99.

[0238] 올리고머 예비 실시예 6

[0239] 80 중량% 메틸 메타크릴레이트와 20 중량% 2-[2-하이드록시-5-[2-(메타크릴로일옥시)-에틸]페닐]-2H-벤조트라이아졸의 랜덤 공중합체

[0240] 2-[2-하이드록시-5-[2-(메타크릴로일옥시)-에틸]페닐]-2H-벤조트라이아졸은 미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)로부터 입수하였다. 올리고머 예비 실시예 2는 미국 특허 제5,986,011호 (엘리스)에 기재된 일반 방법에 의해 제조하였다. 중합의 제1 단계에서, 스테인리스 강 반응기를, 64 그램의 메틸 메타크릴레이트 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스로부터 입수함), 16 그램의 2-[2-하이드록시-5-[2-(메타크릴로일옥시)-에틸]페닐]-2H-벤조트라이아졸과 함께, 바스프로부터 상표명 "이르가녹스 1010"으로 입수한, 0.08 그램의 산화방지제, 2.4 그램의 사슬 전달제 IOTG, 0.34 그램의 MEHQ, 및 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 52"로 입수한, 0.024 그램의 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴)의 혼합물로 충전하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소를 사용하여 산소를 펴징하고, 이어서 대략 100 psig 질소 압력에서 유지하였다. 반응 혼합물을 제1 단계에서 60°C로 가열하고, 이어서 단열적으로 중합되게 두어, 최대로 111°C에 이르게 하였다. 반응이 완료되었을 때, 혼합물을 50°C 미만으로 냉각하였다.

[0241] 이어서, 18.64 그램의 에틸 아세테이트에 용해된 다양한 개시제의 용액 (이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 52"로 입수한, 0.80 그램의 아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴), 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 67"로 입수한, 0.20 그램의 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "바조 88"로 입수한, 0.20 그램의 2,2'-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴), 엘프 아토켐으로부터 상표명 "루퍼졸 101"로 입수한, 0.20 그램의 2,5-다이메틸-2,5 다이-(t-부틸페옥시)헥산, 및 엘프 아토켐으로부터 상표명 "루퍼졸 130"으로 입수한 0.16 그램의 2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸페

옥시)헥신-3) 및 1.13 그램의 IOTG를 제1 단계의 생성물에 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소를 사용하여 산소를 퍼정하고, 이어서 100 psig 질소 압력에서 유지하였다. 반응 혼합물을 60°C로 가열하고 이어서 단열적으로 중합되게 두었다. 반응이 150°C의 피크 온도에 도달한 후에, 혼합물을 170°C로 가온하여 170°C에서 1시간 동안 유지하고, 뜨거운 동안 알루미늄 트레이로 배출하였다. 재료를 냉각한 후에, 생성된 고체 중합체를 망치로 두들겨 조각내었다. GPC (THF, 이엠디 옴니솔브, 2c PL-겔-2 300×7.5 mm, 폴리스티렌 표준물)에 의해 올리고머의 분자량을 결정하였다: $M_w=8,090$, $M_n=5,824$, 및 다분산도 1.39.

[0242] 올리고머 예비 실시예 7

[0243] 80 중량% 메틸 메타크릴레이트와 20 중량% 예비 실시예 2의 랜덤 공중합체

[0244] 올리고머 예비 실시예 7은 미국 특허 제5,986,011호 (엘리스)에 기재된 일반 방법 및 상기의 올리고머 예비 실시예 5 및 올리고머 예비 실시예 6에 의해 제조하였다.

[0245] 실시예 1 내지 실시예 3

[0246] 올리고머 예비 실시예 2, 올리고머 예비 실시예 3, 및 올리고머 예비 실시예 1의 각각의 용액을 45% 고형물로 94/6 아이소옥틸 아크릴레이트/아크릴산을 포함하는 용매계 감압 접착제 (PSA) 조성물 내로 블렌딩하였다. 감압 접착제 조성물을 미국 특허 RE24906호에 기재된 바와 같이 제조하였다. 조성물 중 8% 활성 UVA를 목표로 하였다. 계산된 양의 올리고머 예비 실시예 용액을 유리 자르(glass jar) 내에서 습윤 PSA에 첨가하고, 내용물을 에어 믹서로 2분 동안 격렬하게 혼합하였다. 가교결합제 및 다른 첨가제는 첨가하지 않았다. 혼합 후에, 내용물을 탈기를 위하여 하룻밤 방치하였다.

[0247] 예시적인 실시예 1, 예시적인 실시예 2, 및 예시적인 실시예 3

[0248] 고체의 올리고머 예비 실시예 5, 올리고머 예비 실시예 6, 및 올리고머 예비 실시예 7 각각을 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에 기재된 용매계 PSA 조성물 내로 블렌딩하였다. 올리고머 예비 실시예 5, 올리고머 예비 실시예 6, 및 올리고머 예비 실시예 7이 고체이기 때문에, %고형물 계산이 없다는 것을 제외하고는, 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에 대해 기재된 계산을 사용하였다. 이어서, 계산된 양의 올리고머 재료를 과량의 에틸 아세테이트가 담긴 별개의 유리 자르 내에 넣고, 진탕/교반하고, 내용물이 시각적으로 용해될 때까지 핫 플레이트 상에서 가열하였다. 이어서, 이들 내용물을 유리 자르 내에서 PSA에 붓고, 내용물을 에어 믹서로 2분 동안 격렬하게 혼합하였다. 가교결합제 및 다른 첨가제는 첨가하지 않았다. 혼합 후에, 내용물을 탈기를 위하여 하룻밤 방치하였다.

[0249] 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3

[0250] 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프로부터 상표명 "티누빈(TINUVIN) 479"로 입수된 트라이아진 UV 흡수제 및 바스프로부터 상표명 "티누빈 928"로 입수된 벤조트라이아졸 UV 흡수제를 또한 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에 기재된 PSA 조성물 내로 블렌딩하였다. 목표량은 PSA 조성물의 %고형물을 기준으로 하였다. 이들 UV 흡수제는 100% 활성이었다. 계산된 양을 유리 자르 내에서 PSA에 첨가하고, 내용물을 에어 믹서로 2분 동안 격렬하게 혼합하였다. 가교결합제 및 다른 첨가제는 첨가하지 않았다. 혼합 후에, 내용물을 탈기를 위하여 하룻밤 방치하였다.

[0251] 실시예 1 내지 실시예 3, 예시적인 실시예 1 내지 예시적인 실시예 3, 및 비교예 1 내지 비교예 3 각각의 핸드 스프레드(handspread)를 생성하기 위하여, 노치바 코터를 사용하였다. 실시예 1 내지 실시예 3, 예시적인 실시예 1 내지 예시적인 실시예 3, 및 비교예 1 내지 비교예 3 각각에 대하여 상기에 기재된 용액을 2 밀(mil) 실리콘 이형 라이너 상에 붓고 6 내지 8 밀 캡을 설정하였다. 샘플을 붓고, 노치 바를 통해 당기고, 200°F의 오븐에 5 내지 10분 동안 넣어 두었으며, 이후에 라이너를 제거하고 2 밀 ETFE를 접착제의 양쪽 면에 핸드 라미네이팅하였다. 이에 의해, 접착제가 필름들 사이에 있는 샌드위치 구조물이 생성되었다. 이어서, 각각의 필름을 헤이즈-가드 플러스(Haze-Gard Plus) 기기 (미국 메릴랜드주 콜럼비아 소재의 비와이케이-가드너 유에스에이 (BYK-Gardner USA))를 사용하여 투과율, 헤이즈 및 투명도에 대해 평가하였다. 데이터가 하기 표 1에 나타나 있다.

[0252]

[표 1]

실시 예	UV 흡수 계	UVA 화학물질	목표 UVA 로딩률	필름 투과율	필름 투명도
비교 예 1	“티누빈 479”	트라이아진	4%	95	99
비교 예 2	“티누빈 479”	트라이아진	8%	83.7	99
비교 예 3	“티누빈 928”	벤조트라이아졸	8%	95	99
예시적인 실시 예 1	올리고머 예비 실시 예 5	트라이아진	8%	93.8	54
예시적인 실시 예 2	올리고머 예비 실시 예 6	벤조트라이아졸	8%	95	24
예시적인 실시 예 3	올리고머 예비 실시 예 7	벤조페논	8%	94	16
실시 예 1	올리고머 예비 실시 예 2	트라이아진	8%	94.6	95
실시 예 2	올리고머 예비 실시 예 3	벤조트라이아졸	8%	94.8	85
실시 예 3	올리고머 예비 실시 예 1	트라이아진 벤조페논	8%	94.8	93

[0253]

[0254]

본 발명의 다양한 수정 및 변경이 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 본 발명은 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되지 않아야 함을 이해하여야 한다.