



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0099923
 (43) 공개일자 2017년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09J 4/06 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
 C08F 265/06 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C09J 4/06 (2013.01)
 C08F 2/38 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7018285
 (22) 출원일자(국제) 2015년12월01일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년07월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/063077
 (87) 국제공개번호 WO 2016/089805
 국제공개일자 2016년06월09일
 (30) 우선권주장
 62/087,836 2014년12월05일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
그리스카 스테판 에이치
 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
리 해승
 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 53 항

(54) 발명의 명칭 **시럽 중합체 조성물 및 그로부터의 접착제**

(57) 요약

(메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저분자량 용질 (메트)아크릴 공중합체 및 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계, 사슬 전달제를 쉐칭하는 단계, 제1 시럽 중합체 조성물을 추가로 중합시켜 저분자량 용질 아크릴 공중합체, 고분자량 용질 아크릴 공중합체 및 선택적으로 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계, 선택적으로 가교결합제 및 광개시제를 첨가하는 단계; 및 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 감압 접착제를 생성하는 단계에 의해, 아크릴 시럽 중합체 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/50 (2013.01)

C08F 265/06 (2013.01)

(72) 발명자

하 성원

서울특별시 영등포구 의사당대로 82 하나대투증권
빌딩 19층

워니스 제니 비

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

소토 칸투 에릭 아이

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

가담 바부 엔

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

명세서

청구범위

청구항 1

(메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법으로서,

- a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- b) 상기 티올 사슬 전달제를 아민으로 킨칭(quenching)하는 단계;
- c) 고 M_w 공중합체를 제공하여 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽을 제공하는 단계;
- d) 선택적으로 가교결합제 및 광개시제를 단계 c)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계; 및
- e) 단계 c)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시키는 단계를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 고 M_w 공중합체가 원 위치에서(*in situ*) 제조되는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

- a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- b) 상기 티올 사슬 전달제를 아민으로 킨칭하는 단계;
- c) 추가로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체, 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- d) 선택적으로 가교결합제 및 광개시제를 단계 c)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계; 및
- e) 단계 c)의 상기 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시키는 단계를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 시럽 중합체 조성물은 최종 광중합 단계 전에 기재(substrate) 상에 코팅되는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 단계 a)는 3000 내지 300,000의 M_w 를 갖는 저 M_w 용질 공중합체로의 5 내지 40%의 전환율로 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물을 부분적으로 중합시키는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 단계 c)는 1 내지 25% 이상의 전환율로 부분적으로 중합시켜 300,000 내지 3,000,000의 M_w 를 갖는 고 M_w 용질 공중합체를 포함하는 제2 시럽 중합체를 생성하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 단계 a)의 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은

a) 50 내지 99 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

b) 산-작용성 단량체를 포함하는, 1 내지 50 중량부의 극성 단량체

를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 단계 a)의 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은

a) 50 내지 99.9 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

b) 0.1 내지 15 중량부의 산-작용성 단량체;

c) 산-작용성 단량체를 제외한, 0 내지 50 중량부의 극성 단량체

를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 상기 가교결합제는 다작용성 아크릴레이트인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 10

제3항에 있어서, 상기 가교결합제는 할로트리아진인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 11

제3항에 있어서, 상기 가교결합제는 미반응 단량체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1 중량부로 존재하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 12

제3항에 있어서, 상기 가교결합제는 수소-제거(hydrogen-abstraction) 유형 가교결합제인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 13

제3항에 있어서, 단계 d)의 접착제 공중합체는 가교결합된 고 M_w 공중합체, 및 저 M_w 공중합체를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 14

제3항에 있어서, 단계 d)의 접착제 공중합체 생성물은 5 내지 20 중량%의 고 M_w 공중합체, 5 내지 30 중량%의 저 M_w 공중합체, 및 50 내지 90 중량%의 가교결합된 아크릴레이트 공중합체를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 15

제3항에 있어서, 상기 가교결합제는 미반응 단량체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1 중량부로 존재하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 1 중량부 미만의 산-작용성 단량체, 및 0.1 내지 15 중량부의 t-부틸 아크릴레이트 단량체를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은

- a) 0.1 내지 15 중량부의 t-부틸 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 50 내지 99.9 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;
 - b) 1 중량부 미만의 산-작용성 단량체;
 - c) 0 내지 50 중량부의 (다른) 극성 단량체
- 를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

- a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 펜던트 t-부틸 에스테르기를 갖는 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
 - b) 상기 티올 사슬 전달제를 아민의 첨가에 의해 쉐칭하는 단계;
 - c) 단계 b)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 상기 저 M_w 용질 공중합체, 및 고 M_w 가교결합된 용질 공중합체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
 - d) 가교결합제를 단계 c)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계; 및
 - e) 단계 c)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 상기 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체, 및 제3 가교결합된 공중합체를 포함하는 제3 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계
- 를 포함하며;
- 촉매량의 산을 단계 c), 단계 d) 또는 단계 e) 중 임의의 단계의 시럽 중합체 조성물에 첨가하여 t-부틸기를 산기로 가수분해시키는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함하고, 제1 용질 공중합체는 펜던트 다이알킬아미노알킬기를 갖는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)의 상기 단량체 혼합물은 자유-라디칼 중합성 광개시제를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

- a) 상기 (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제 및 중합성 광개시제의 존재 하에 부분적으로 열 중합시켜, 펜던트 광개시제기를 갖는 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
 - b) 상기 티올 사슬 전달제를 아민으로 쉐칭하는 단계;
 - c) 단계 b)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 열 중합시켜 상기 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
 - d) 가교결합제를 첨가하는 단계;
 - e) 단계 d)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 상기 저 M_w 공중합체, 및 가교결합된 고 M_w 공중합체를 포함하는 조성물을 생성하는 단계
- 를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

- a) 상기 (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제 및 중합성 광개시제의 존재 하에 부분적으로 열 중합시켜, 펜던트 광개시제 기를 갖는 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- b) 상기 티올 사슬 전달제를 아민으로 퀘칭하는 단계;
- c) 가교결합제를 첨가하는 단계; 및
- d) 단계 c)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 상기 저 M_w 용질 공중합체, 및 가교결합된 고 M_w 용질 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 생성하는 단계를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은 총 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량부의 자유-라디칼 중합성 광개시제를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 24

아크릴레이트 접착제의 제조 방법으로서,

- a) 아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- b) 상기 티올 사슬 전달제를 퀘칭하는 단계;
- c) 분지화제(branching agent) 및 선택적인 광개시제를 첨가하는 단계; 및
- d) 추가로 중합시켜 저 M_w 공중합체, 및 고 M_w 가교결합된 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 생성하는 단계를 포함하는, 아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 분지화제는 다작용성 아크릴레이트 또는 알릴 아크릴레이트인, 아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 26

아크릴레이트 접착제의 제조 방법으로서,

- a) 아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- b) 상기 티올 사슬 전달제를 퀘칭하는 단계;
- c) 중합성 광개시제를 단계 b)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계;
- d) 단계 c)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 상기 저 M_w 용질 공중합체, 펜던트 광개시제 기를 갖는 고 M_w 용질 공중합체, 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계; 및
- e) 선택적으로 가교결합제를 단계 d)의 상기 시럽 중합체 조성물에 첨가하고; 추가로 광중합시키는 단계를 포함하는, 아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 중합성 광개시제는, 총 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량부의 양으로, 단계 c)의 시럽 중합체 조성물에 첨가되는, 아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 28

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 다이알킬 아미노알킬 아크릴레이트 단량체를 포함하고, 제1 시럽 공중합체는 펜던트 아미노알킬 기를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 펜던트 다이알킬 아미노알킬 기는 미반응 아크릴레이트 단량체로의 상기 티올 사슬 전달제의 마이클(Michael) 부가를 촉매하여 상기 사슬 전달제를 켜칭하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은

- a) 50 내지 99.9 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;
- b) 0.1 내지 15 중량부의 산-작용성 단량체;
- c) 0 초과 내지 50 중량부의 (다른) 극성 단량체를 포함하고, 상기 극성 단량체는 아미노알킬 아크릴레이트 단량체

를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 31

제28항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 총 단량체 100 중량부에 대해 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부의 아미노알킬 아크릴레이트 단량체를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 32

제28항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 0.1 내지 15 중량부의 t-부틸 아크릴레이트 단량체 및 1 중량부 미만의 산-작용성 단량체를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 친핵성 또는 친전자성 작용기를 갖는 작용성 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 접착제의 제조 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 제1 용질 공중합체는 펜던트 친전자성 또는 친핵성 작용기를 갖는, 접착제의 제조 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 제1 용질 공중합체의 작용기는 공반응성(co-reactive) 작용기를 갖는 광개시제와 반응하여 펜던트 광개시제 기를 갖는 용질 공중합체를 생성하는, 접착제의 제조 방법.

청구항 36

제33항에 있어서, 제1 용질 공중합체의 작용기는 공반응성 작용기를 갖는 불포화 화합물과 반응하여 펜던트 불포화 기를 갖는 용질 공중합체를 생성하는, 접착제의 제조 방법.

청구항 37

제33항에 있어서, 제1 용질 공중합체의 작용기는 공반응성 작용기를 갖는 알콕시실란 화합물과 반응하여 펜던트 알콕시실란 기를 갖는 용질 공중합체를 생성하는, 접착제의 제조 방법.

청구항 38

제1항에 있어서,

- a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및

미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;

b) 상기 티올 사슬 전달제를 아민으로 퀘칭하는 단계;

c) 고 M_w 공중합체를 개별적으로 제조하고, 단계 b)의 시럽 조성물과 조합하여 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽을 제공하는 단계;

d) 선택적으로 가교결합제 및 광개시제를 단계 c)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계; 및

e) 단계 c) 또는 단계 d)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시키는 단계

를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 단계 a)는 3,000 내지 300,000의 M_w 를 갖는 저 M_w 용질 공중합체로의 5 내지 40%의 전환율로 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물을 부분적으로 중합시키는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 40

제38항에 있어서, 단계 c)는 1 내지 25% 이상의 전환율로 부분적으로 중합시켜 300,000 내지 3,000,000의 M_w 를 갖는 고 M_w 용질 공중합체를 포함하는 제2 시럽 중합체를 생성하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 41

제38항에 있어서, 단계 a)의 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은

a) 50 내지 99 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

b) 산-작용성 단량체를 포함하는, 1 내지 50 중량부의 극성 단량체

를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 42

제38항에 있어서, 단계 a)의 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은

a) 50 내지 99.9 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

b) 0.1 내지 15 중량부의 산-작용성 단량체;

c) 산-작용성 단량체를 제외한, 0 내지 50 중량부의 극성 단량체

를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 43

제38항에 있어서, 상기 가교결합제는 다작용성 아크릴레이트인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 44

제38항에 있어서, 상기 가교결합제는 할로트라이아진인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 45

제38항에 있어서, 상기 가교결합제는 미반응 단량체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1 중량부로 존재하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 46

제38항에 있어서, 상기 가교결합제는 수소-제거 유형 가교결합제인, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 47

제38항에 있어서, 단계 d)의 접착제 공중합체는 가교결합된 고 M_w 공중합체, 및 저 M_w 공중합체를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 48

제38항에 있어서, 단계 d)의 접착제 공중합체 생성물은 5 내지 20 중량%의 고 M_w 공중합체, 5 내지 30 중량%의 저 M_w 공중합체, 및 50 내지 90 중량%의 가교결합된 아크릴레이트 공중합체를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 49

제38항에 있어서, 상기 가교결합제는 미반응 단량체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1 중량부로 존재하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 50

제38항에 있어서, 상기 시럽 중합체 조성물은 최종 광중합 단계 전에 기재 상에 코팅되는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법.

청구항 51

제1항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 증점제가 제2 광중합 전에 첨가되는, 접착제의 제조 방법.

청구항 52

제1항 내지 제51항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 접착제 조성물.

청구항 53

패킹 상에 제52항의 접착제 조성물의 층을 포함하는 접착제 물품.

발명의 설명

배경 기술

[0001] 감압 테이프는 가정 및 일터에서 사실상 도처에 존재한다. 이의 가장 단순한 형태에서, 감압 테이프는 접착제 및 배킹(backing)을 포함하며, 전체 구조체는 사용 온도에서 점착성을 나타내며, 단지 중간 정도의 압력의 사용으로 다양한 기재(substrate)에 접착하여 접합을 형성한다. 이러한 방식으로, 감압 테이프는 완전한 자급식(self-contained) 접합 시스템을 구성한다.

[0002] 감압 테이프 협회(Pressure-Sensitive Tape Council)에 따르면, 접착제는 다음을 포함하는 특성을 갖는 것으로 알려져 있다: (1) 지압 이하의 압력에 의한 점착성, (2) 피착물 상에 유지되기에 충분한 능력, 및 (3) 피착물로부터 깨끗이 제거하기에 충분한 응집 강도. 접착제로서 우수하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계되고 제형화된 중합체를 포함하며, 이 점탄성 특성으로부터 점착성, 박리 접착력 및 전단 보유력(shear holding power)의 원하는 균형이 얻어진다.

[0003] 이러한 요건은 문헌[A.V. Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2nd Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002]에 언급된 바와 같이, 점착성, 점착성(박리 강도), 및 응집성(전단 보유력)을 개별적으로 측정하도록 설계된 시험에 의해 일반적으로 평가된다. 이들 측정을 종합해서, 접착제를 특성화하기 위해 종종 사용되는 특성들의 균형을 구성한다.

[0004] 아크릴 접착제는 양호한 성능을 제공하는 것으로 알려져 있지만, 응집 강도를 개선하기 위한 노력으로 분자량을 증가시키기 위한 노력이 이루어져 왔다. 그러나, 분자량의 증가는 접착제의 점착성을 감소시킨다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은,

[0006] a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및

미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;

- [0007] b) 티올을 아민으로 퀘칭(quenching)하는 단계;
- [0008] c) 고 M_w 공중합체를 제공하여 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제 2 시럽을 제공하는 단계;
- [0009] d) 선택적으로 가교결합제 및 광개시제를 단계 c)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계; 및
- [0010] e) 단계 c) 또는 단계 d)의 시럽 중합체 조성물을 광중합시키는 단계
- [0011] 를 포함하는 아크릴 접착제 조성물의 신규한 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 일부 실시 형태에서, 고 M_w 공중합체는 개별적으로 제조되고, 사슬 전달제의 퀘칭 후에, 제1 시럽 공중합체와 조합된다.
- [0013] 다른 실시 형태에서, 고 M_w 공중합체는, 사슬 전달제의 퀘칭 후에 시럽의 추가의 중합에 의해 원 위치(in situ)에서 생성된다. 그러한 실시 형태에서, 본 방법은
- [0014] a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저분자량 용질 (메트)아크릴 공중합체 및 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계,
- [0015] b) 사슬 전달제를 퀘칭하는 단계,
- [0016] c) 제1 시럽 중합체 조성물을 추가로 중합시켜 저분자량 용질 아크릴 공중합체, 고분자량 용질 아크릴 공중합체 및 선택적으로 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계,
- [0017] d) 선택적으로 가교결합제 및 광개시제를 첨가하는 단계; 및
- [0018] e) 단계 d)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시키는 단계
- [0019] 를 포함한다.
- [0020] 본 발명은 또한 본 명세서에서 기재된 가교결합성 조성물(예를 들어, 시럽 조성물)로부터 제조된 감압 접착제뿐만 아니라 예를 들어, 이러한 접착제의 코팅을 포함하는 감압 접착제 물품을 제공한다. 본 발명의 감압 접착제, 가교결합된 조성물은 점착성, 박리 접착력, 및 전단 보유력의 원하는 균형을 제공하고, 또한 달퀴스트(Dahlquist) 기준에 부합하며, 즉 적용 온도, 전형적으로 실온에서의 접착제의 모듈러스가 1 Hz의 주파수에서 3×10^6 dyne/cm 미만이다.
- [0021] 비교적 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체가 소정 응용에서 더 우수한 성능을 갖는 것으로 널리 알려져 있지만, 이들 중합체가 점착성과 응집성의 양호한 균형을 가져야 하므로 가공 용이성 및 적용 용이성을 위해 광범위한 다분산도가 유리할 것이다. 저분자량 중합체는 베이스 중합체와 유사한 조성 및 유리 전이 온도를 갖기 때문에, 상용성(compatibility)이 문제가 되지 않는다. 또한, 중합체의 농도 및 분자량이 소정 임계치로 유지되기만 한다면, 접착제 매트릭스로부터 이동하는 경향이 덜 할 것 같다. 접착제 내의 저분자량 중합체의 존재는 탁월한 순응성(compliance)을 제공하며, 거칠고, 다공성이며, 만곡되고, 접합하기 어려운 기재를 접합하는 데 특히 유용하다. 그러한 PSA 시스템은 심지어 가혹한 에이징 조건 하에서도 안정할 것이다.
- [0022] 본 출원에서 "예비접착제"(pre-adhesive)는 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체, 단량체 혼합물 및 가교결합제를 포함하는 시럽 중합체 조성물을 지칭한다. 예비접착제는 추가로 중합되어 감압 접착제를 형성할 수 있다. 예비접착제는 a) 내지 단계 e) 중 임의의 단계의 시럽 중합체 조성물을 지칭할 수 있다. 통상, 단계 d)의 예비중합체는 적합한 기재 상에 코팅되고 추가로 경화되어, 기재 및 그의 표면 상의 경화된 접착제의 층을 포함하는 접착제 물품을 생성한다.
- [0023] "시럽 조성물"은 하나 이상의 용매 단량체 중의 용질 공중합체(들)의 용액을 지칭하며, 이 조성물은 점도가 22 °C에서 500 내지 20,000 cP이다.
- [0024] 본 명세서에서, "(메트)아크릴로일"은 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴아미드를 포함한다.
- [0025] 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 메타크릴과 아크릴 둘 모두를 포함한다.
- [0026] 본 명세서에서, "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트와 아크릴레이트 둘 모두를 포함한다.

[0027] 본 명세서에서, "알킬"은 직쇄형, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 지시되지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, 2-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로헵틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0028] (메트)아크릴 단량체 혼합물은 적어도 하나의 (메트)아크릴 에스테르 단량체를 포함하며, 기재된 바와 같은, 산-작용성 단량체, 비-산 작용성 극성 단량체 및 다른 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 광개시제 기를 갖는 중합성 단량체를 포함하며, 이는 공중합될 때, 광중합 단계에 사용될 수 있는 펜던트 광개시제 기를 갖는 공중합체를 생성한다.

[0029] 다른 실시 형태에서, 단계 a)로부터 생성된 용질 공중합체는 광개시제 기로 작용화되어, 광중합 단계에 사용될 수 있는 펜던트 광개시제 기를 갖는 공중합체를 생성한다.

[0030] 다른 실시 형태에서, (메트)아크릴 단량체 혼합물은 t-부틸 아크릴레이트 단량체를 포함하여, 가수분해되어 산기를 생성할 수 있는 펜던트 t-부틸 기를 갖는 공중합체를 생성한다.

[0031] 켄칭 단계에서, 티올 사슬 전달제는 몇몇 수단에 의해, 일반적으로 3차 아민의 첨가, 또는 단량체 혼합물 내로의 아민-작용성 단량체, 예를 들어, 다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트의 포함에 의해 켄칭될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명은, (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저분자량 용질 공중합체를 갖는 시럽 중합체 조성물을 제공하는 단계를 포함하는, (메트)아크릴레이트 접착제의 제조 방법을 제공한다. 사슬 전달제를 켄칭하고 제1 시럽 조성물을 다시 중합시켜 고분자량 용질 공중합체를 갖는 제2 시럽 중합체 조성물을 제공한다. 제2 시럽 중합체 조성물에 가교결합제를 제공하고 추가로 중합시켜 접착제 조성물을 제공한다. 일반적으로, 저 M_w 공중합체는 M_w 가 3,000 내지 300,000이고, 고 M_w 공중합체는 M_w 가 300,000 내지 3,000,000이다.

[0033] 시럽 중합 방법은 초기 자유 라디칼 중합에서 "반응종료 중합체"(dead polymer), 즉, 중합된 비-자유 라디칼 중합성 중합체를 생성할 것으로 이해될 것이다. 시럽 방법은 용매 또는 용액 중합 방법에 비해 이점을 제공하며; 이 시럽 방법은 (사슬 전달제의 부재 하에) 더 높은 분자량을 산출한다. 제2 중합 단계의 이러한 더 높은 분자량은 사슬 얽힘(chain entanglement)의 양을 증가시키므로 응집 강도를 증가시킨다. 후속적으로 용매 단량체는 잔존 용질 공중합체 상에 자유 라디칼 중합되지 않는다. 그러나, 시럽 공중합체가 광개시제 기 또는 중합성 기로 추가로 작용화되는 경우, 생성되는 작용화된 공중합체는 중합 반응에 추가로 참여할 수 있다.

[0034] 시럽 중합은 반응종료 중합체를 산출하기 때문에, 본 방법은 단계 a)에서의 별개의 저 M_w 공중합체, 단계 c)에서의 고 M_w 공중합체, 및 단계 e)에서의 제3의, 가교결합된 공중합체를 생성할 것이다. 최종 광중합 전에 첨가되는 가교결합제의 유형에 따라, 고 및/또는 저 M_w 공중합체가 또한 최종 중합에서 가교결합될 수 있다.

[0035] 일 실시 형태에서 접착제 조성물은

[0036] a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;

[0037] b) 티올 사슬 전달제를 켄칭하는 단계;

[0038] c) 추가로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체, 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;

[0039] d) 선택적으로 가교결합제 및 광개시제를 단계 c)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계; 및

[0040] e) 단계 c)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시키는 단계

[0041] 에 의해 제조될 수 있다.

[0042] 상기 방법의 생성물은 고 및 저 M_w 공중합체와, 마지막 중합 단계에서 생성된 가교결합된 제3 공중합체의 혼합물일 수 있다. 다중아크릴레이트 가교결합제가 사용되는 경우, 오직 제3 중합체만 가교결합될 수 있다. 할로트

라이아진 또는 수소-제거(hydrogen-abstraction) 유형 가교결합제가 사용되는 경우, 고 M_w 공중합체 및/또는 저 M_w 공중합체가 또한 가교결합될 수 있다. 일반적으로, 시럽 중합체는 최종 광중합 단계 전에 적합한 기재 상에 코팅된다.

[0043] 사슬 전달 단계가 단계 a)에서 추가되어 저 M_w 용질 중합체를 생성하기 때문에, 미반응 아크릴레이트 단량체로의 티올의 마이클(Michael) 부가를 촉매하는 아민을 첨가하여 후속 중합 단계 전에 잔류 사슬 전달제를 쉐칭할 필요가 있다. 사슬 전달제의 쉐칭은 고 M_w 공중합체의 제조를 가능하게 한다. 아민은 용매 단량체 및 용질 공중합체 중의(예를 들어, 아크릴산으로부터의) 산의 몰 당량을 초과하는 양으로 사용된다.

[0044] 초기 단량체 혼합물은

[0045] a) 50 내지 99 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

[0046] b) 산-작용성 단량체를 포함하는, 1 내지 50 중량부의 극성 단량체

[0047] 를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부이다.

[0048] 산 작용성 단량체는 종종 극성 단량체와는 별도로 설명되거나 고려되므로, 초기 단량체 혼합물은 일반적으로

[0049] c) 50 내지 99 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

[0050] d) 0.1 내지 15 중량부의 산-작용성 단량체;

[0051] e) 0 내지 50 중량부의 비-산 작용성 극성 단량체

[0052] 를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부이다.

[0053] 아민은 용매 (메트)아크릴레이트 단량체로의 티올 사슬 전달제의 마이클 부가를 촉매하여, 그를 비활성으로 만든다. 아크릴 접착제는 일반적으로 아크릴산 함량이 약 15 중량부 이하이기 때문에, 산 기는 아민이 쉐칭 단계 동안 미반응 아크릴레이트 단량체로의 티올의 마이클 부가를 촉매하는 것을 방지할 것이다. 산의 몰 당량을 초과하는 양으로 아민을 첨가할 수 있지만, 본 발명자는 t-부틸 아크릴레이트의 사용이 잠재적인 산 기의 역할을 함을 알아내었다. 티올 사슬 전달제를 쉐칭한 후, 산의 첨가는 t-부틸 아크릴레이트 기를 산 기로 가수분해시킨다.

[0054] 제2 실시 형태에서, 본 방법은

[0055] a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 펜던트 t-부틸 에스테르 기를 갖는 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계로서, 단량체 혼합물은 1 중량부 미만의 산-작용성 단량체, 및 0.1 내지 15 중량부의 t-부틸 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 단계;

[0056] b) 티올 사슬 전달제를 아민의 첨가에 의해 쉐칭하는 단계;

[0057] c) 시럽 중합체 조성물을 추가로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계,

[0058] d) 가교결합제를 단계 c)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계; 및

[0059] e) 단계 c)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체, 및 제3 가교 결합된 공중합체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계

[0060] 를 포함하며;

[0061] 촉매량의 산, 예를 들어 트라이플루오로아세트산을 단계 c), 단계 d) 또는 단계 e) 중 임의의 단계의 시럽 중합체 조성물에 첨가하여 t-부틸 기를 산 기로 가수분해시킨다.

[0062] 제2 실시 형태에서, 초기 단량체 혼합물은

[0063] a) 0.1 내지 15 중량부의 t-부틸 아크릴레이트 단량체를 포함하는, 50 내지 99.9 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

- [0064] b) 1 중량부 미만의 산-작용성 단량체;
- [0065] c) 0 내지 50 중량부의 (다른) 극성 단량체
- [0066] 를 포함할 수 있으며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부이다.
- [0067] 다른 실시 형태에서, 자유 라디칼 중합성 광개시제가 초기 단량체 혼합물에 첨가된다. 제1 시럽 용질 공중합체에서 펜던트 광개시제 기의 존재는 그에 분지점(branch point)을 혼입시킴으로써 티올 사슬 전달체의 존재를 압도한다. 제2 중합 단계에서 조사(irradiation) 시에, 펜던트 광개시제 기는 광분해되고 새로운 분지가 시작된다. 초기 단량체 혼합물은 총 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량부의 자유-라디칼 중합성 광개시제를 포함한다.
- [0068] 이 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0069] a) (메트)아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달체 및 중합성 광개시제의 존재 하에 부분적으로 열 중합시켜, 펜던트 광개시제 기를 갖는 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- [0070] b) 티올 사슬 전달체를 킨칭하는 단계;
- [0071] c) 단계 b)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 열 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- [0072] d) 가교결합제를 첨가하는 단계;
- [0073] e) 단계 d)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 및 가교결합된 고 M_w 용질 공중합체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계.
- [0074] 앞선 방법과 마찬가지로, 단계 c) 후에 시럽을 적합한 기재 상에 코팅하고 추가로 광중합시킬 수 있다. 단계 a)에서 저 M_w 용질 중합체가 생성되기 때문에, 고 M_w 용질 중합체가 형성될 수 있도록 단계 c) 전에 임의의 미반응 사슬 전달체를 킨칭할 필요가 있다. 그러나, 중합성 광개시제가 중합성 수소-제거 광개시제인 실시 형태에서, 이것은 제2 고 M_w 중합체가 생성될 수 있도록 사슬 전달체의 영향을 줄이거나 없애는 분지화제(branching agent)의 역할을 한다. 따라서 단계 b)는 반응, 산화 또는 휘발에 의해 킨칭될 수 있거나, 분지화제의 역할을 하는 광개시제에 의해 티올이 효과적으로 킨칭됨에 따라 생략될 수 있다.
- [0075] 본 방법의 생성물은 고 및 저 M_w 반응종료 중합체, 및 마지막 중합 단계에서 생성된, M_w 가 100,000 내지 1,000,000인 가교결합된 제3 중합체의 혼합물일 것이다. 다중아크릴레이트가 가교결합제로서 사용되는 경우, 오직 제3 중합체만 가교결합될 수 있다. 할로트리아진 또는 수소-제거 유형 가교결합제가 사용되는 경우, 고 M_w 중합체 및/또는 저 M_w 중합체가 또한 가교결합될 수 있다.
- [0076] 다른 실시 형태에서, 분지화제가 제1 시럽 중합체 조성물에 첨가된다. 이는 제2 용질 공중합체에서 다수의 분지점을 제공함으로써 티올 사슬 전달체를 압도한다. 이 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0077] a) 아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달체의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- [0078] b) 티올 사슬 전달체를 킨칭하는 단계;
- [0079] c) 분지화제 및 선택적인 광개시제를 첨가하는 단계; 및
- [0080] d) 추가로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 고 M_w 가교결합된 용질 공중합체, 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 조성물을 생성하는 단계.
- [0081] 일부 실시 형태에서, 가교결합제를 단계 d)의 시럽 중합체에 첨가하고, 추가로 광중합시킨다.
- [0082] 다른 실시 형태에서, 중합성 광개시제가 제1 시럽 중합체 조성물에 첨가된다. 이는, 분지화제의 첨가와 유사하게, 제2 용질 공중합체에서 다수의 분지점을 제공함으로써 티올 사슬 전달체를 압도한다. 이 방법은 하기 단계를 포함한다:

- [0083] a) 아크릴 단량체 혼합물을 티올 사슬 전달제의 존재 하에 부분적으로 중합시켜 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- [0084] b) 티올 사슬 전달제를 케칭하는 단계;
- [0085] c) 중합성 광개시제를 단계 b)의 시럽 중합체에 첨가하는 단계;
- [0086] d) 단계 c)의 시럽 중합체 조성물을 추가로 광중합시켜 저 M_w 용질 공중합체, 펜던트 광개시제 기를 갖는 고 M_w 용질 공중합체, 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 중합체 조성물을 생성하는 단계;
- [0087] e) 선택적으로 가교결합제를 단계 d)의 시럽 중합체 조성물에 첨가하는 단계; 및
- [0088] f) 추가로 광중합시키는 단계.
- [0089] 중합성 광개시제는, 총 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량부의 양으로, 단계 c)의 시럽 중합체 조성물에 첨가된다. 선택적으로 단계 c)의 시럽은 단계 d)에서 완전히 광중합될 수 있다.
- [0090] 일부 바람직한 실시 형태에서, 중합성 수소-제거 광개시제를 제1 시럽에 첨가하고, 이어서 추가로 광중합시켜 저 M_w (메트)아크릴레이트 용질 중합체, 고 M_w (메트)아크릴레이트 용질 공중합체 및 미반응 용매 단량체를 포함하는 제2 시럽 공중합체를 생성할 수 있다.
- [0091] 다른 실시 형태에서, 다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트를 추가적인 단량체 혼합물에 첨가하여 펜던트 다이알킬아미노알킬 기를 갖는 제1 용질 공중합체를 생성한다. 펜던트 아미노기는 미반응 용매 단량체로의 티올 사슬 전달제의 마이클 부가를 촉매한다. 전술한 바와 같이, 산 작용성 단량체 단위의 존재는 아미노알킬 함유 단량체 단위 내의 아민 기의 양을 압도할 수 있으며, 전술한 바와 같이 t-부틸 아크릴레이트 단량체가 사용될 수 있다 (메트)아크릴레이트 단량체 혼합물은
- [0092] a) 50 내지 99.9 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;
- [0093] b) 0.1 내지 15 중량부의 산-작용성 단량체; 및
- [0094] c) 0 초과 내지 50 중량부의 (다른) 극성 단량체
- [0095] 를 포함하고, 상기 극성 단량체는 다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부이다.
- [0096] 단량체 혼합물은 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부의 다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하고, 제1 시럽 공중합체는 미반응 아크릴레이트 단량체로의 티올 사슬 전달제의 마이클 부가를 촉매하여 사슬 전달제를 케칭하는 펜던트 아미노알킬 기를 포함한다.
- [0097] 일부 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 전술한 바와 같이 t-부틸 아크릴레이트 단량체를 추가로 포함한다. 단량체 혼합물은 0.1 내지 15 중량부의 t-부틸 아크릴레이트 단량체 및 1 중량부 미만의 산-작용성 단량체를 포함한다.
- [0098] 일부 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 친핵성 또는 친전자성 작용기를 갖는 작용성 아크릴레이트 단량체를 포함하여, 펜던트 친전자성 또는 친핵성 작용기를 갖는 제1 용질 공중합체를 생성한다. 이들 펜던트 작용기는 공반응성(co-reactive) 작용기를 갖는 화합물과의 반응에 의해 추가로 작용화될 수 있다. 예를 들어, 제1 또는 제2 용질 공중합체에는 펜던트 광개시제 기, 에틸렌계 불포화 기, 또는 알콕시실란 기가 제공될 수 있다.
- [0099] 일부 실시 형태에서, 1) 제1 용질 공중합체의 작용기를, 공반응성 작용기를 갖는 광개시제와 반응시켜 펜던트 광개시제 기를 갖는 용질 공중합체를 생성하거나, 2) 제1 용질 공중합체의 작용기를, 공반응성 작용기를 갖는 불포화 화합물과 반응시켜 펜던트 불포화 기를 갖는 용질 공중합체를 생성하거나, 또는 3) 제1 용질 공중합체의 작용기를, 공반응성 작용기를 갖는 알콕시실란 화합물과 반응시켜 펜던트 알콕시실란 기를 갖는 용질 공중합체를 생성한다.
- [0100] 각각의 방법에서, 제2 용질 공중합체를, 가교결합제와 조합하고, 기재 상에 코팅하고, 추가로 경화시켜 감압 집착제 물품을 생성할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 단량체 혼합물은 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체, 산-작용성 단량체, 및 선택적으로 비-산 작용성 극성 단량체를 포함한다. 일반적으로, 단량체는 생성되는 (공)중합체가, 폭스(Fox) 방정식에 의해 추정할

때, 20℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 이하의 T_g 를 갖도록 선택된다.

- [0102] 가교결합제는, 다작용성 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 헥사다이올 다이아크릴레이트, 할로트라이아진 또는 본 명세서에 기재된 바와 같은 수소-제거 가교결합제일 수 있다.
- [0103] 단량체 혼합물을 제조하는 데 유용한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 비-3차(non-tertiary) 알코올의 단량체성 (메트)아크릴 에스테르인데, 상기 알코올은 1 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 평균 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0104] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체로서 사용하기에 적합한 단량체의 예에는 아크릴산 또는 메타크릴산 중 어느 하나와, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 사이클로헥산올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 아이소옥틸알코올, 2-페닐에탄올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-프로필헵탄올, (아이소)보르네올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 1-테트라데칸올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤 등과 같은 비-3차 알코올과의 에스테르가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과 부틸 알코올 또는 아이소옥틸 알코올과의 에스테르, 또는 이들의 조합이지만, 둘 이상의 상이한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체의 조합이 적합하다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과, 재생가능한 자원으로 부터 유도된 알코올, 예를 들어, 2-옥탄올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤과의 에스테르이다.
- [0105] 일부 실시 형태에서 최종 공중합체는 저 T_g 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 적합한 저 T_g 단량체는 하나의 에틸렌계 불포화 기를 가지며, (폭스 방정식에 의해 추정할 때) 유리 전이 온도가 0℃ 미만이며, 본 발명에 적합한 것에는, 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-노닐아크릴레이트가 포함된다. 2-에틸-헥실아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸 아크릴레이트, 트라이데실아크릴레이트 및 에톡실화-노닐아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0106] 일부 실시 형태에서 최종 공중합체는 고 T_g 단량체를 포함하고 T_g 가 25℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상인 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 적합한 고 T_g 단량체의 예에는, t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸 사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 및 프로필 메타크릴레이트 또는 조합이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0107] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 공중합체를 제조하는 데 사용되는 총 단량체 함량 100부를 기준으로, 50 내지 99.9 중량부의 양으로 존재한다. 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 총 단량체 함량 100부를 기준으로, 70 내지 99 중량부, 가장 바람직하게는 80 내지 95 중량부의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 생성되는 중합체가, 폭스 방정식에 의해 추정할 때, 원하는 T_g 를 갖도록 선택된다면, 공중합체는 100%의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함할 수 있다.
- [0108] (메트)아크릴로일 공중합체는 산 작용성 단량체를 추가로 포함하며, 여기서, 산 작용기는 산 그 자체, 예를 들어, 카르복실산일 수 있거나, 또는 일부가 그의 염, 예를 들어, 알칼리 금속 카르복실레이트일 수 있다. 유용한 산 작용성 단량체에는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 포스폰산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 그러한 화합물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산, β -카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산, 비닐포스폰산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들이 포함된다.
- [0109] 산 작용성 공중합체의 산 작용성 단량체는, 이들의 입수 가능성 때문에, 일반적으로 에틸렌계 불포화 카르복실산, 즉 (메트)아크릴산으로부터 선택된다. 더욱 강한 산이 요구되는 경우에도, 산성 단량체로는 에틸렌계 불포화 설폰산 및 에틸렌계 불포화 포스폰산이 포함된다. 존재하는 경우, 산 작용성 단량체는 일반적으로 총 단량

체 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부의 양으로 사용된다.

- [0110] 본 발명의 방법에서는, 제1 중합 후에 사슬 전달제를 켄칭하여, 저 M^w 공중합체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 제조한다. (마이클 부가 반응을 촉매하는) 아민의 첨가에 의해 티올 사슬 전달제가 켄칭되는 실시 형태에서, 초기 단량체 혼합물 내의 산-작용성 단량체의 양을 최소화하는 것이 바람직하다. 마이클 부가를 촉매하고 티올 사슬 전달제를 켄칭하기에 충분한 아민을 제공하기 위하여, 아민의 양은 산 작용성 단량체의 양의 몰 과량으로 사용되어야 할 것이다. 티올 사슬 전달제를 아민으로 켄칭할 때, 바람직한, 산 작용성 단량체의 양은 총 단량체 100 중량부에 대해 1 중량부 미만이다.
- [0111] 그러한 실시 형태에서, 아크릴레이트 에스테르 단량체 혼합물에 t-부틸 아크릴레이트를 포함하는 것이 유리하다. t-부틸 기는 보호된 아크릴산 기의 역할을 하며, 이는 후속하여 산의 첨가에 의해 유리될 수 있다. 따라서, t-부틸 아크릴레이트는 펜던트 t-부틸 에스테르 기를 갖는 공중합체를 생성하기 위한 임의의 방법에 사용될 수 있다. 촉매량의 산, 예를 들어 트라이플루오로아세트산은 t-부틸 기를 가수분해시켜 펜던트 산 기를 갖는 공중합체를 산출한다. t-부틸 아크릴레이트는 공중합체 내의 아크릴산 단량체 단위의 원하는 양, 즉 0.1 내지 15 중량부가 달성되도록 하는 양으로 사용될 수 있다.
- [0112] 대안적으로, 초기 단량체 혼합물 내의 산-작용성 단량체의 양은 1 중량부 미만이며, 혼합물은 티올 사슬 전달제의 존재 하에 중합되고, 사슬 전달제는 켄칭되고, 총계가 0.1 내지 15 중량부가 되도록 추가적인 산 작용성 단량체가 제2 중합 단계에 사용된다.
- [0113] 다른 실시 형태에서, 산 작용성 단량체는 0.1 내지 15 중량부의 양으로 사용되고, 부분적으로 중합되어 제1 시럽 중합체 조성물을 생성하고, 티올 사슬 전달제는 아민에 의해 촉매되는 마이클 부가 반응을 개시하는 것 이외의 방법에 의해 켄칭된다. 예를 들어, 분지화제가 제1 시럽 중합체 조성물에 도입될 수 있다.
- [0114] 공중합체를 제조하는 데 유용한 극성 단량체는 다소 유용성(oil soluble) 및 수용성 둘 모두이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "극성 단량체"는 산 작용성 단량체를 포함한다. 용어 "비-산 작용성 극성 단량체"는 산 작용성 단량체를 제외한다.
- [0115] 적합한 극성 단량체의 대표적인 예에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트; N-비닐피롤리돈; N-비닐카프로락탐; 아크릴아미드; 모노- 또는 다이-N-알킬 치환된 아크릴아미드; t-부틸 아크릴아미드; 다이메틸아미노에틸 아크릴아미드; N-옥틸 아크릴아미드; 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트를 포함하는 폴리(알콕시알킬) (메트)아크릴레이트; 비닐 메틸 에테르를 포함하는 알킬 비닐 에테르; 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 바람직한 극성 단량체에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 N-비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함된다. 극성 단량체는 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 0 내지 40 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량부의 양으로 존재할 수 있다.
- [0116] 단량체 혼합물은 다른 비닐 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 사용되는 경우, (메트)아크릴레이트 중합체에 유용한 비닐 단량체에는 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어, α -메틸 스티렌), 비닐 할라이드, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 비닐 단량체는 산 작용성 단량체, 아크릴레이트 에스테르 단량체, 및 극성 단량체를 제외한다. 그러한 비닐 단량체는 일반적으로 총 단량체 100 중량부를 기준으로 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 사용된다.
- [0117] 요약하면, 단량체 혼합물은 일반적으로
- [0118] a) 50 내지 99 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체; 및
- [0119] b) 산-작용성 단량체를 포함하는, 1 내지 50 중량부의 극성 단량체
- [0120] 를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부이다.
- [0121] 산 작용성 단량체가 존재하는 경우, 단량체 혼합물은
- [0122] a) 50 내지 99 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;
- [0123] b) 0.1 내지 15 중량부의 산-작용성 단량체; 및
- [0124] c) 0 내지 50 중량부의 비-산 작용성 극성 단량체

- [0125] 를 포함하며, 상기 단량체들의 합계는 100 중량부이다.
- [0126] 본 발명의 제1 중합 단계에서, 개시제는 단량체 혼합물에 첨가되고 5 내지 40%의 전환율로 중합되어 300 내지 300,000의 M_w , 바람직하게는 5,000 내지 250,000의 M_w 를 갖는 공중합체를 생성한다. 전환율이란, 중합되는 단량체의 중량%를 지칭한다. 중합 매체의 굴절률을 측정함으로써 조사 동안 시럽 중합체로의 단량체 혼합물의 전환율을 모니터링할 수 있다. 더 높은 전환율이 종종 이용되며, 생성되는 시럽 중합체 조성물은 추가적인 단량체에 의해 희석된다. 첨가되는 단량체는 동일한 단량체 혼합물 또는 상이한 단량체 혼합물일 수 있다.
- [0127] 제1 중합 단계에서, 달리 제한되지 않는다면, 열개시제 또는 광개시제가 사용될 수 있다. 중합성 광개시제, 예를 들어 바즈피아(VAZPIA)가 초기 단량체 혼합물에 사용되는 경우, 열개시제는 제1 중합 단계에서 사용된다.
- [0128] 본 발명에 사용되는 중합체를 제조하기에 유용한 열개시제는, 열에 노출 시에, 단량체 혼합물의 (공)중합을 개시하는 자유 라디칼을 발생시키는 개시제이다. 적합한 개시제에는 아조 화합물, 예를 들어 둘 모두가 이.아이. 듀폰 드 네모아 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours Co.)로부터 입수가 가능한 바조(VAZO)TM 64(2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴)) 및 바조TM 52(2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴)), 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드 및 라우로일 퍼옥사이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 바람직한 유용성 열개시제는 (2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴))이다.
- [0129] 대안적으로, 광개시제는 제1 중합 단계에서 사용될 수 있다. 적합한 자유-라디칼 광개시제는 바람직하게는, 유형 I 및 바람직하게는 유형 II 광개시제 둘 모두를 포함한다.
- [0130] 유형 I 광개시제는 조사 시에 단분자 결합 절단 반응을 본질적으로 겪어서 이에 따라 자유-라디칼을 산출하는 것으로 정의된다. 적합한 유형 I 광개시제는 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α -다이알콕시아세토페논, α -하이드록시알킬페논, 및 아실포스핀 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 유형 I 광개시제는, 예를 들어, 이탈리아 갈라라테 소재의 람베르티 에스피에이(Lamberti Spa)로부터 에사큐어(Esacure)TM KIP 100으로, 또는 독일 라우터탈 소재의 시바-가이거(Ciba-Geigy)로부터 이르가큐어(Irgacure)TM 651로 구매가능하다.
- [0131] 유형 II 광개시제는 여기된 상태의 광개시제가 공-개시제로서 작용하는 제2 화합물과 상호작용하여 자유-라디칼을 발생시키는 이분자 반응을 본질적으로 겪는 것으로 정의된다. 적합한 유형 II 광개시제는 벤조페논, 티오잔톤 및 티타노센을 포함하는 군으로부터 선택된다. 적합한 공-개시제는 바람직하게는 아민 작용성 단량체, 올리고머 또는 중합체를 포함하는 군으로부터 선택되며, 아미노 작용성 단량체 및 올리고머가 바람직하다. 일차, 이차 및 삼차 아민 모두가 사용될 수 있으며, 삼차 아민이 바람직하다. 적합한 유형 II 광개시제는, 예를 들어, 이탈리아 갈라라테 소재의 람베르티 에스피에이로부터 에사큐어TM TZT로, 또는 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 컴퍼니(Aldrich Co.)로부터 2-메틸벤조페논 또는 3-메틸벤조페논으로 구매가능하다. 적합한 아민 공-개시제는, 예를 들어, 스위스 취리히 소재의 란 아게(Rahn AG)로부터 게노머(GENOMER)TM 5275로 구매가능하다.
- [0132] 개시제는, 감압 접촉제 내의 단량체 성분 100 중량부를 기준으로 약 0.001 내지 0.1 중량부, 바람직하게는 약 0.01 내지 0.1 중량부로 포함될 수 있다. 개시제의 양은, 부분적으로는, 단량체의 반응성에 따라 좌우될 것이다. 저 M_w 중합체는 더 많은 양의 개시제를 필요로 할 것이다.
- [0133] 티올 사슬 전달제를 단량체 혼합물 또는 시럽 중합체 조성물에 첨가하여 시럽 중합체 조성물 내의 용질 공중합체의 분자량을 감소시킨다. 바람직한 사슬 전달제는 아이소옥틸티오글리콜레이트 및 에틸헥실 메르캅토프로피오네이트이다. 사슬 전달제는 저 M_w 공중합체가 300,000 미만, 바람직하게는 100,000 미만의 M_w 를 갖도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 단량체 혼합물은, 총 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로, 사용되는 경우, 약 5 중량부 이하, 전형적으로 약 0.05 중량부 내지 약 3 중량부, 바람직하게는 약 0.15 중량부 내지 약 2 중량부의 사슬 전달제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0134] 사슬 전달제를 사용하는 경우, 일반적으로 시럽 중합체 조성물은 사슬 전달제가 부재할 때보다 더 높은 전환율로 중합된다. 전환율은 50 중량%만큼 높을 수 있지만, 저 M_w 공중합체를 제조할 때 일반적으로 5 내지 40 중량%이다. 이는 일반적으로 더 낮은 분자량을 갖는 공중합체를 생성한다. 사슬 전달제의 존재 하에 열 중합에 의해 생성되는 저 M_w 공중합체는 반응종료 공중합체이며, 후속 중합 단계에서 추가적인 단량체와 공중합되지 않는다. 고 M_w 공중합체를 제조할 때 0.1 내지 25%의 전환율이 사용된다.
- [0135] 시럽 중합체 조성물을 아민으로 처리하여 임의의 남아 있는 사슬 전달제를 켜칭한다. 일반적으로, 사슬 전달제

를 사용하여 저 M_w 공중합체를 생성하는 경우, 고 M_w 공중합체의 제조를 가능하게 하기 위해 사슬 전달제를 켄칭 하여야 한다. 티올 사슬 전달제는, 미반응 용매 아크릴레이트 단량체로의 티올의 마이클 부가를 촉매하는 3차 아민의 첨가에 의해 켄칭된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 출발 단량체 혼합물은 아미노알킬 (메트)아크릴 레이트를 포함하며, 이는 중합되어 펜던트 아미노알킬 기를 갖는 공중합체를 생성할 수 있다. 펜던트 아미노알 킬 기가 미반응 용매 아크릴레이트 단량체로의 티올의 마이클 부가를 촉매하는 속도에 비해 중합 속도가 빠르다 는 것이 밝혀졌다. 그러므로 제1 중합 단계는 사슬 전달제의 존재 하에 일어나서 저 M_w 용질 공중합체, 용매 단량체 및 티올 사슬 전달제를 포함하는 제1 시럽 조성물을 생성할 수 있다. 정치 시에, 마이클 부가가 일어나 서 제1 시럽 중합체 조성물에서 티올을 고갈시킨다. 이러한 고갈된 시럽 중합체 조성물을 이어서 가교결합체와 조합하고, 추가로 광중합시킬 수 있다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 분지화제를 사용하여 사슬 전달제를 켄칭할 수 있다. 분지화는 완전한 가교결합을 제공하 기에 충분하지 않은 양으로 다작용성 단량체를 사용하여 달성될 수 있다. 전형적으로 그러한 단량체의 사용은 가교결합된 중합체를 야기할 것이지만, 저농도의 그러한 단량체의 사용은 사슬 전달제를 켄칭하고 충분한 고 M_w 의 고도로 분지화된 중합체를 야기할 수 있다. 분지화는 알파 절단을 겪는 중합성 광개시제, 예를 들어 바즈피 아의 사용에 의해 또한 달성될 수 있다. 문헌[Sherrington et al. Facile, versatile and cost effective route to branched polymers, Polymer 41 (2000) 6027-31]을 참조할 수 있다.

[0137] 분지화제는, 동등하지 않은 활성을 갖는 둘 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체, 예를 들어, 알케닐 (메 트)아크릴레이트, 예를 들어, 알릴 (메트)아크릴레이트, 크로틸 (메트)아크릴레이트, 1-헥세닐 (메트)아크릴레 이트, 운데세노일 (메트)아크릴레이트, 알릴옥시페닐 (메트)아크릴레이트, 2-알릴옥시에틸 (메트)아크릴레이트 등을 포함할 수 있다. 바람직한 분지화제는 알릴옥시 (메트)아크릴레이트이다.

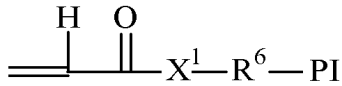
[0138] 분지화제는 또한 다작용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 그러한 다작용성 에틸렌계 불포화 단량 체의 예에는, 예를 들어, 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 포함된다. 다작용성 (메트)아크릴레이트는 트 라이(메트)아크릴레이트 및 다이(메트)아크릴레이트(즉, 3개 또는 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 화 합물)를 포함한다. 전형적으로, 다이(메트)아크릴레이트 단량체(즉, 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 화합물)가 사용된다. 유용한 트라이(메트)아크릴레이트에는, 예를 들어, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크 릴레이트, 프로폭실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이 트, 트리스(2-하이드록시 에틸)아이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 가 포함된다. 유용한 다이(메트)아크릴레이트에는, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에 티렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리아에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이 (메트)아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실 화 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크 릴레이트, 사이클로헥산 다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레 이트, 에톡실화 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다 이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 및 우레탄 다이(메트)아크릴레이트가 포 함된다. 분지화제 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트(HDDA)가 특히 적합하다. 전형적으로 다이(메트)아크릴레 이트 분지화제는 (메트)아크릴레이트 단량체 100 중량부당 0.001 내지 0.05 중량부의 범위의 양으로 사용된다.

[0139] 몇몇 기재된 방법에서, 단량체 혼합물은 사슬 전달제의 존재 하에 중합되어 저 M_w 용질 공중합체 및 미반응 단량 체를 포함하는 제1 시럽 중합체 조성물을 생성한다. 이러한 시럽에 중합성 광개시제를 첨가하고, 이어서 추가 로 중합시켜 저 및 고 M_w 용질 공중합체 둘 모두, 및 미반응 단량체를 포함하는 제2 시럽을 생성한다. 가교결 합제를 첨가할 수 있으며 시럽은 추가로 광중합될 수 있다.

[0140] 몇몇 기재된 방법에서, 초기 단량체 혼합물은 펜던트 광개시제 기를 갖는 제1 용질 공중합체를 생성하기 위한 중합성 광개시제를 포함한다. 제1 또는 제2 시럽 조성물의 단량체 혼합물은 총 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량부의 자유-라디칼 중합성 광개시제를 포함할 수 있다.

[0141] 광개시제 단량체, 또는 중합성 광개시제는, 아크릴로일 기 및 광개시제 기를 포함하며, 광개시제 기는 수소-제 거 유형 또는 α -절단-유형 광개시제 기일 수 있고, 하기 화학식 III으로 표시될 수 있다:

[0142] [화학식 III]



[0143]

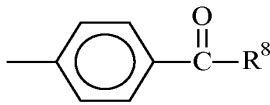
[0144] 상기 식에서,

[0145] X^1 은 -O- 또는 $-\text{NR}^3$ 이고, R^3 은 독립적으로 H 또는 C_1 - C_4 알킬이고;

[0146] R^6 은 아크릴레이트 기와 PI 기를 연결하는 2가 연결기이고;

[0147] PI는 하기 화학식 XII의 구조로 표시되는 광개시제:

[0148] [화학식 XII]



[0149]

[0150] 이고, R^8 은

	또는	

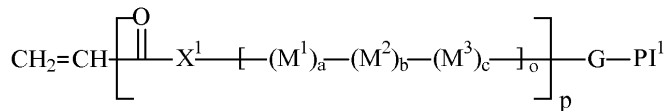
[0151]

[0152] 이고, R^7 은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기이고,

[0153] 각각의 R^9 는 독립적으로 하이드록실 기, 페닐 기, C_1 내지 C_6 알킬 기, 또는 C_1 내지 C_6 알콕시 기이다. 그러한 광개시제 단량체는, 예를 들어, 미국 특허 제5,902,836호(바부(Babu) 등) 및 제5,506,279호(바부 등)에 기재되어 있다. R^6 연결기에 대한 추가의 상세 사항은 본 명세서 및 인용된 참고 문헌에서 광개시제 그래프팅 단량체의 제조 방법과 관련하여 찾아볼 수 있다.

[0154] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 광개시제 단량체는 하기 화학식 XIII으로 표시되는 수소-제거 유형의 것일 수 있다:

[0155] [화학식 XIII]



[0156]

[0157] 상기 식에서,

[0158] X^1 은 O 또는 NH이고;

[0159] p는 0 또는 1이고;

[0160] o는 0 또는 1 내지 5의 정수이고;

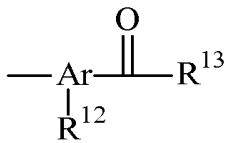
[0161] a, b, 및 c는 독립적으로 0 또는 1이고;

- [0162] M^1 은 CH_2 또는 $Si(R^1)_2$ 이고;
- [0163] M^2 은 $C(R^1)_2$ 또는 $Si(R^1)_2$ 이고;
- [0164] M^3 은 $-O-$, $-NH-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NH-$, 또는 $-OC(O)NH-$ 이고;
- [0165] 각각의 R^1 은 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기이고;

[0166] G는 공유 결합, $-(CH_2)_d-$, 또는 $-(CH_2)_d O-$ 이며, 여기서, d는 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이고;

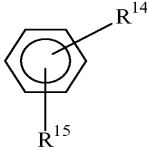
[0167] PI^1 은 하기 화학식 XIV의 방사선-민감성 수소 제거 기:

[0168] [화학식 XIV]



[0169] 이고; 여기서, Ar은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 치환된 아렌, 바람직하게는 벤젠트라이일 기이고;

[0171] R^{12} 은 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, C_1 내지 C_{12} 알콕시 기, 또는 페닐 기이고;

[0172] R^{13} 은 C_1 내지 C_6 알킬 기, 3 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 기, 또는  이고, 여기서, R^{14} 및 R^{15} 는 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, C_1 내지 C_{12} 알콕시 기, 및 페닐 기로부터 선택된다.

[0173] 화학식 XIII에 포함되는 수소 제거 광개시제 단량체 중에는, PI^1 이 하기 화합물 (또는 그의 치환된 유도체) 중 하나로부터 유도된 모이어티(moiety)이고, G에 대한 결합이 바람직하게는 브릿징 카르보닐 기에 대해 파라(para)로 위치하는 것들: 벤조페논, 안트라퀴논, 5,12-나프타센퀴논, 아세안트라센퀴논, 벤즈(A)안트라센-7,12-다이온, 1,4-크리센퀴논, 6,13-펜타센퀴논, 5,7,12,14-펜타센테트론, 9-플루오레논, 안트론, 잔톤, 티오잔톤, 아크리돈, 다이벤조수베론, 아세토페논, 및 크로몬이 포함된다. 화학식 XIII 단량체의 합성은 미국 특허 제 5,773,485호(베네트(Bennett) 등)에 기재되어 있다.

[0174] 바람직한 광개시제 단량체는 미국 특허 제5,506,279호(바부 등)의 실시예 1에 따라 제조된 2-프로페노일아미노에탄산, 2-(4-(2-하이드록시-2 메틸프로파노일)페녹시)에틸 에스테르인, "바즈피아"이다.

[0175] 광개시제 단량체는 반응성 작용기를 갖는 중합성 단량체와 공반응성 작용기를 갖는 광개시제 화합물 사이의 반응에 의해 제조될 수 있다.

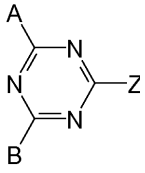
[0176] 반응성 작용기를 갖는 유용한 중합성 단량체의 대표적인 예에는 아크릴산, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-(2-하이드록시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 4-아미노스테렌; 옥사졸리닐 화합물, 예를 들어 2-에테닐-1,3-옥사졸린-5-온 및 2-프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 카르복시-치환된 화합물, 예를 들어 (메트)아크릴산 및 4-카르복시벤질 (메트)아크릴레이트; 아이소시아나토-치환된 화합물, 예를 들어 아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트 및 4-아이소시아나토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 에폭시-치환된 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 클로라이드가 포함된다.

[0177] 공반응성 작용기를 갖는 광개시제 화합물의 대표적인 예에는 1-(4-하이드록시페닐)-2,2-다이메톡시에탄온, 1-[4-(2-하이드록시에틸)페닐]-2,2-다이메톡시에탄온, (4-아이소시아나토페닐)-2,2-다이메톡시-2-페닐에탄온, 1-

{4-[2-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]}-2,2-다이메틸-2-하이드록시에탄올, 1-[4-(2-아미노에톡시)페닐]-2,2-다이메톡시에탄올, 및 1-[4-(카르보메톡시)페닐]-2,2-다이메톡시에탄올과 같은 화합물이 포함된다. 그러한 광개시제 단량체(및 그로부터 유도된 중합체성 광개시제)는, 예를 들어, 미국 특허 제5,902,836호(바부 등) 및 제 5,506,279호(바부 등)에 기재되어 있으며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

- [0178] 바람직한 광개시제는, 노리쉬 I 절단(Norrish I cleavage)을 거쳐서, 아크릴 이중 결합에 대한 부가 반응에 의해 개시될 수 있는 자유 라디칼을 발생시키는 광활성 화합물이다. 노리쉬 유형 1 광가교결합제, 특히 α-절단 유형 광개시제가 바람직하다.
- [0179] 중합성 광개시제를 사용하는 것에 대안적으로, 단량체 혼합물은, 중합시키고 후속하여 광개시제 기로 작용화시켜 펜던트 광개시제 기를 갖는 저 M_w 용질 공중합체를 산출할 수 있는 작용성 단량체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 초기 단량체 혼합물은 하이드록시알킬 또는 아미노알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 함유할 수 있다. 이의 부분 중합은 펜던트 하이드록시알킬 또는 아미노알킬 기를 갖는 공중합체를 산출하며, 이는 후속하여 광개시제 기, 및 공중합체의 펜던트 작용기와 공반응성인 작용기를 갖는 화합물로 작용화될 수 있다.
- [0180] 시럽 조성물 내의 광개시제 단량체의 중량 백분율은 단량체 및 저 M_w 용질 공중합체의 총 중량 100부에 대해 약 0.1 중량부 이상, 및 일반적으로 약 10 중량부 미만일 수 있다.
- [0181] 기재된 바와 같이, 용질 공중합체의 작용화에 의해 제1 용질 공중합체에 펜던트 광개시제 기가 제공될 수 있다. 단량체 혼합물에 친전자성 또는 친핵성 작용기를 갖는 단량체를 제공하여, 용질 공중합체에 펜던트 작용기를 제공한다. 이는 공반응성 작용기를 갖는 광개시제와 반응성이다. 유사하게, 용질 공중합체에는 중합성, 에틸렌계 불포화 기, 예를 들어 알케닐 기 또는 (메트)아크릴레이트 기가 제공될 수 있거나, 알콕시실란 기가 제공될 수 있다.
- [0182] 펜던트 불포화를 제공하기 위하여, 유용한 공반응성 화합물의 대표적인 예에는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-(2-하이드록시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 4-아미노스티렌; 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; 아이소시아나토-치환된 화합물, 예를 들어, 아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트 및 4-아이소시아나토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 에폭시-치환된 화합물, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 아지리딘-치환된 화합물, 예를 들어, N-아크릴로일아지리딘 및 1-(2-프로페닐)-아지리딘; 및 아크릴로일 할라이드, 예를 들어, (메트)아크릴로일 클로라이드가 포함된다. 유사하게, 아이소시아나토에틸 트라이메톡시실란과의 반응에 의해 용질 공중합체에 알콕시실란 기가 제공될 수 있다.
- [0183] 아크릴레이트 공중합체의 작용화와 관련된 추가의 설명을 위해 미국 특허 제7838110호(카바나흐(Kavanagh) 등), 미국 특허 제8507612호(추(Zhu) 등), 미국 특허 제6448301호(바부 등) 및 미국 특허 제7459489호(레반도프스키(Lewandowski) 등)를 참조하며, 이들 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0184] 본 방법에서, 시럽 중합체 조성물은 가교결합제, 전형적으로 감광성 가교결합제와 추가로 배합된다. 가교결합제는 일반적으로 할로메틸 트리아진, 수소-제거 가교결합제 또는 다작용성 아크릴레이트이다.
- [0185] 할로메틸-1,3,5-트리아진 가교결합제는 매우 효율적이고 신뢰할 만한 UV 가교결합제인 것으로 밝혀졌다. 이 가교결합제는 내산소성이고, 스캐빈징 능력(scavenging ability)을 가지며, 저장도 광 조사 하에서 본 조성물을 경화시키는 것으로 밝혀졌다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 할로메틸 트리아진 가교결합제는 공중합체의 수소 제거 후 라디칼-라디칼 커플링에 의해 작용하는 것으로 여겨진다. 대안적으로, 할로메틸-1,3,5-트리아진 그 자체가 가교결합제로서 작용할 수 있으며, 그에 의해 할로메틸 라디칼이 발생되고, 이는 공중합체로부터 양성자를 제거할 수 있거나, 공중합체 상의 라디칼과 커플링할 수 있다. 결과는 하기 일반 구조의 가교결합된 아크릴레이트 공중합체일 수 있다:
- [0186] 아크릴레이트 공중합체-CX₂-트리아진-CX₂-아크릴레이트 공중합체
- [0187] 상기 구조에서, X는 하기에 기재된 바와 같은 할로젠이다.
- [0188] 수소 제거는 비-선택적이기 때문에, 할로메틸 트리아진은 제1 고 M_w 공중합체, 제2 저 M_w 공중합체, 및 제2 시럽 조성물의 남아 있는 단량체로부터 생성되는 공중합체를 가교결합시킬 것이다.

[0189] 할로메틸-1,3,5-트리아진은 하기 화학식의 것이다:



[0190]

[0191] 상기 식에서,

[0192] A는 모노-, 다이-, 또는 트라이할로메틸, 바람직하게는 트라이클로로메틸이고,

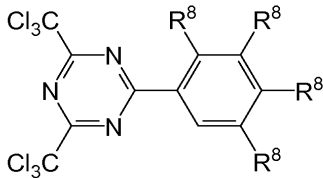
[0193] B는 A, $-N(R^1)_2$, $-OR^1$, R^1 , $L-R^{증감제}$ 또는 $-L-R^{PI}$ 이고, 여기서, R^1 은 H이거나, 바람직하게는 알킬 또는 아릴이고;

[0194] Z는 공액 발색단(conjugated chromophore), $L-R^{증감제}$ 또는 $-L-R^{PI}$ 이고,

[0195] L은 공유 결합 또는 (헤테로)하이드로카르빌 연결기이다.

[0196] 바람직하게는, A 및 B는 트라이할로메틸, 더욱 바람직하게는 트라이클로로메틸이다.

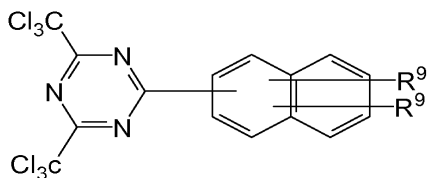
[0197] 일 실시 형태에서, 할로메틸-1,3,5-트리아진은 미국 특허 제4,330,590호(베슬리(Vesley))에 기재된 바와 같으며, 하기 화학식의 것이다:



[0198]

[0199] 상기 식에서, 각각의 R^8 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알콕시이고; R^8 기 중 1 내지 3개는 수소이다. 바람직하게는, 알킬 및 알콕시 기는 12개 이하의 탄소 원자, 및 종종 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 바람직하게는, 메타- 및/또는 파라- R^8 기 중 1개 또는 2개는 알콕시인데, 더 짧은 반응 시간을 제공하는 경향이 있기 때문이다. 인접한 알콕시 치환체들이 상호 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 트리아진 성분은, 문헌 [Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 42, page 2924 (1969)]에 기재된 바와 같이, HCl 가스와 루이스산, 예를 들어 $AlCl_3$, $AlBr_3$ 등의 존재 하에, 트라이클로로아세트니트릴과 아릴 니트릴의 공-삼량체화(co-trimerization)에 의해 제조될 수 있다.

[0200] 다른 실시 형태에서, 할로메틸-1,3,5-트리아진은 미국 특허 제4,329,384호(베슬리)에 기재된 바와 같으며, 하기 화학식의 것이다:



[0201]

[0202] 상기 식에서, 각각의 R^9 은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 알콕시이다. 이러한 표현은, R^9 기가 융합 고리 중 어느 하나 상에 존재할 수 있음을 의미한다. 바람직하게는, 광활성 s-트리아진 성분의 임의의 알킬 또는 알콕시 기는 12개 이하의 탄소 원자를 갖고, 2개 이하의 알킬 및 알콕시 기는 6개 초과인 탄소 원자를 갖는다. 소정 실시 형태에서, 이들은 4개 이하의 탄소 원자를 갖고, 알킬은 종종 메틸 또는 에틸이고, 알콕시는 종종 메톡시 또는 에톡시이다. 인접한 알콕시 치환체들이 상호 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 할로메틸 트리아진 성분은, 문헌[Bull. Chem. Soc. Jap., Vol. 42, pages 2924-2930 (1969)]에 기재된 바와 같이, HCl 가스와 루이스산, 예를 들어 $AlCl_3$, $AlBr_3$ 등의 존재 하에, 트라이클로로아세트니트릴과 다핵성 니트릴의 공-삼량체화에 의해 제조될 수 있다.

[0203] 적합한 할로메틸-1,3,5-트리아진 제제의 예에는, 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시)페닐)-s-트리아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4-다이메톡시)페닐)-s-트리아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4,5-트라이메톡시)페닐)-s-트리아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(2,4-다이메톡시)페닐)-s-트리아진; 미국 특허 제4,330,590호(베슬리)에 기재된 바와 같은 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3-메톡시)페닐)-s-트리아진, 및 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-나프테닐-s-트리아진 및 미국 특허 제4,329,384호(베슬리)에 기재된 바와 같은 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시)나프테닐-s-트리아진이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0204] 할로메틸 트리아진은 미반응 용매 단량체의 중합에 의해 생성된 중합체를 추가로 가교결합시킬 것이고, 고 M_w 용질 중합체를 추가로 가교결합시킬 것이다. 트리아진은 저 M_w 용질 중합체를 추가로 가교결합시킬 수 있지만, 가교결합도는 M_w 의 함수이고, 약 200,000 미만의 M_w 를 갖는 중합체는 최소한으로 가교결합된다. 할로메틸 트리아진을 사용하는 경우, 접착제 중합체는 고 M_w 중합체, M_w 가 100,000 내지 1,000,000인 제3 중합체, 및 선택적으로 저 M_w 중합체의 혼합물로서 설명될 수 있으며, 이들 중합체는 모두가 가교결합된다.

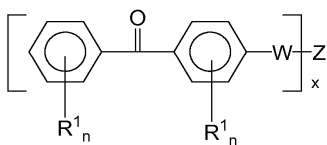
[0205] 할로메틸트리아진에 대한 대안으로서, 다작용성 아크릴레이트가 단계 c)에서 사용될 수 있다. 다작용성 아크릴레이트는 시럽 중합에 특히 유용하다. 가교결합 반응은 선택적이기 때문에, 다작용성 아크릴레이트는 제2 시럽 조성물의 남아 있는 단량체로부터 생성되는 공중합체만 가교결합시킬 것이며, 반면에 제1 고 M_w 공중합체, 및 제2 저 M_w 공중합체는 가교결합되지 않은 채로 남아 있다.

[0206] 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는, 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예를 들어 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타다이엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 및 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양 및 아이덴티티(identity)는 접착제 조성물의 응용에 따라 맞춰진다.

[0207] 할로메틸 트리아진 및 수소 제거 가교결합제와는 달리, 다작용성 아크릴레이트는 시럽의 고- 및 저 M_w 반응종료 중합체를 가교결합시키지 않을 것이다. 접착제 중합체는 고 M_w 중합체, 저 M_w 중합체, 중간 M_w 제3 중합체(제3 중합체는 M_w 가 100,000 내지 1,000,000임)의 혼합물로서 설명될 수 있으며, 이때 오직 제3 중합체만 가교결합된다.

[0208] 가교결합제에는 벤조페논 광가교결합제, 및 안트라퀴논 광가교결합제 또는 티오잔톤 광가교결합제 중 어느 하나, 또는 안트라퀴논 광가교결합제와 티오잔톤 광가교결합제 둘 모두를 포함하는 수소-제거 유형 가교결합제가 또한 포함될 수 있다.

[0209] 벤조페논 광가교결합제는 하기 화학식의 다작용성 벤조페논일 수 있다:



[0210]

[0211] 상기 식에서,

[0212] W는 -O-, -NH-, 또는 -S-이고;

[0213] Z는, 바람직하게는 알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 선택적으로 에스테르, 아마이드, 우레탄, 및 우레아 작용기를 함유하는 (헤테로)하이드로카르빌 유기 스페이서 기를 나타내며;

[0214] x는 2 이상, 바람직하게는 2 내지 6이고;

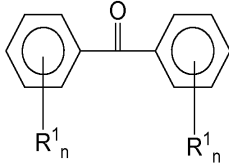
[0215] 각각의 R^1_n 은 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알킬옥시, C_1-C_{12} 알킬티오, 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, 니트릴 및 할라이드로부터 선택되고,

[0216] n은 0 내지 4이다.

[0217] 바람직한 일 실시 형태에서, W는 -O-이고; Z는 $-(CH_2)_{2-12}-$ 이고; n은 2이다.

[0218] 다작용성 벤조페논의 구체적인 예에는 1,5-비스(4-벤조일페녹시)펜탄, 1,9-비스(4-벤조일페녹시)노난, 및 1,11-비스(4-벤조일페녹시)운데칸이 포함된다.

[0219] 대안적인 실시 형태에서, 벤조페논 광가교결합제는 하기 화학식의 모노벤조페논이다:

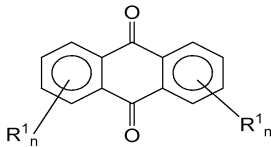


[0220]

[0221] 상기 식에서, 각각의 R¹은 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알킬옥시, C₁-C₁₂ 알킬티오, 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, 니트릴 및 할라이드로부터 선택된다.

[0222] 1작용성 벤조페논의 구체적인 예에는 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 4,4'-다이메톡시벤조페논, 4,4'-다이메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 4-(2-하이드록시에틸티오)-벤조페논, 및 4-(4-톨릴티오)-벤조페논이 포함된다.

[0223] 안트라퀴논 광가교결합제는 하기 화학식의 것이다:

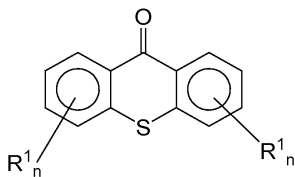


[0224]

[0225] 상기 식에서, 각각의 R¹은 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알킬옥시, C₁-C₁₂ 알킬티오, 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, 니트릴 및 할라이드로부터 선택되고, n은 0 내지 4이다.

[0226] 유용한 안트라퀴논 광가교결합제의 대표적인 예에는 안트라퀴논, 2-메틸 안트라퀴논, 2-t-부틸 안트라퀴논, 2-에틸 안트라퀴논, 2-페닐 안트라퀴논, 1,4-다이메틸 안트라퀴논, 2,3-다이메틸 안트라퀴논, 1,2-다이메틸 안트라퀴논, 1-메톡시-2-메틸 안트라퀴논, 2-아세틸 안트라퀴논, 및 2,6-다이-t-부틸 안트라퀴논이 포함된다.

[0227] 티오잔톤 광가교결합제는 하기 화학식의 것이다:



[0228]

[0229] 상기 식에서, 각각의 R¹은 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알킬옥시, C₁-C₁₂ 알킬티오, 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, 니트릴 및 할라이드로부터 선택되고, n은 0 내지 4이다.

[0230] 유용한 티오잔톤 광가교결합제의 대표적인 예에는 티오잔톤, 2-아이소프로필티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2-데실티오잔톤, 1-메톡시카르보닐티오잔톤, 2-에톡시카르보닐티오잔톤, 3-(2-메톡시에톡시카르보닐)-티오잔톤, 4-부톡시카르보닐티오잔톤, 3-부톡시카르보닐-7-메틸티오잔톤, 1-시아노-3-클로로티오잔톤, 1-에톡시카르보닐-3-클로로티오잔톤, 1-에톡시카르보닐-3-에톡시티오잔톤, 1-에톡시카르보닐-3-아미노티오잔톤, 1-에톡시카르보닐-3-페닐설파릴티오잔톤, 1-에톡시카르보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)-티오잔톤, 2-메틸-6-다이메톡시메틸티오잔톤, 2-메틸-6-(1,1-다이메톡시벤질)-티오잔톤, 2-모르폴리노메틸티오잔톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오잔톤, N-알릴티오잔톤-3,4-다이카르복스이미드, N-옥틸티오잔톤-3,4-다이카르복스이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-티오잔톤-3,4-다이카르복스이미드, 6-에톡시카르보닐-2-메톡시티오잔톤, 및 6-에톡시카르보닐-2-메틸티오잔톤이 포함된다. 2-아이소프로필티오잔톤이 특히 바람직하다. 다른 바람직한 티오잔톤에는 1-클로로-4-프로

폭시티오잔톤, 2-프로폭시티오잔톤, 및 4-프로폭시티오잔톤이 포함된다.

- [0231] 다른 유용한 벤조페논, 티오잔톤 및 안트라퀴논 발색단은 미국 특허 제6,235,922호(하일만(Heilmann) 등)에 기재되어 있다. 그러한 가교결합체에 의한 시럽 중합체 조성물의 가교결합은 가교결합된 접착제 중합체를 산출하며, 저 M_w , 고 M_w 및 제3 중합체(제3 중합체는 M_w 가 100,000 내지 1,000,000임)의 각각이 가교결합된다.
- [0232] 가교결합체의 양 및 아이덴티티는 접착제 조성물의 응용에 따라 맞춰진다. 전형적으로, 가교결합체는 접착제 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 5부 미만의 양으로 존재한다. 더욱 구체적으로, 가교결합체는 사용되는 총 단량체 100부를 기준으로 0.01 내지 5부, 바람직하게는 0.05 내지 1부의 양으로 존재할 수 있다.
- [0233] 감압 접착제는 또한 하나 이상의 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 접착부여제, 가소제, 염료, 산화방지제, 및 UV 안정제를 포함한다. 그러한 첨가제는 감압 접착제의 탁월한 특성에 영향을 미치지 않을 경우 이용될 수 있다. 그러한 첨가제는 일반적으로 최종 광중합 단계 전에 첨가된다.
- [0234] 접착부여제가 사용되는 경우, 총 접착제 중합체의 건조 중량을 기준으로, 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 미만, 그리고 더욱 바람직하게는 5 중량% 미만이 적합할 것이다.
- [0235] 그러나, 일부 기재, 특히 저 표면 에너지 기재의 경우, 아크릴레이트 공중합체는 고도로 접착부여될 수 있다. 저 표면 에너지 기재는 40 밀리뉴턴/미터(mN/m) 미만, 예를 들어, 35 mN/m 미만의 표면 에너지를 갖는 것이다. 예시적인 저 표면 에너지 재료에는 폴리올레핀, 예를 들어 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌(예컨대, 고밀도 폴리에틸렌)이 포함된다.
- [0236] 저 표면 에너지 기재를 위한 그러한 조성물에서, 접착제는, 모든 접착부여제의 총 중량을 아크릴 공중합체와 모든 접착부여제의 총 중량으로 나눈 값을 기준으로, 40 내지 60 중량%(wt.%)의 총 접착부여제 함량을 포함할 수 있다.
- [0237] (메트)아크릴레이트 중합체 조성물과 함께 사용하기에 적합한 접착부여제는 로진 산, 로진 에스테르, 테르펜 페놀 수지, 탄화수소 수지, 및 쿠마론 인덴 수지를 포함한다. 접착부여제의 유형 및 양은 접촉가능성(contactability), 접합 범위, 접합 강도, 내열성 및 특이적 접착과 같은 특성에 영향을 줄 수 있다.
- [0238] 접착제 공중합체를 위한 구매가능한 접착부여제에는 허큘리스(Hercules)로부터의 포랄(Foral)TM 85LB, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손 케미칼 컴퍼니(Exxon Chemical Co.)로부터 입수가능한 에스코레즈(Escorez)TM 2520 액체 지방족/방향족 개질된 접착부여 수지, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 에스코레즈TM 2101 지방족/방향족 탄화수소 접착부여 수지, 미국 오하이오주 아크론 소재의 굿이어 케미칼(Goodyear Chemical)로부터 입수가능한 윙택 플러스(Wingtack Plus)TM C5 지방족 방향족으로 개질된 접착부여 수지, 윙택 엑스트라(Wingtack Extra)TM C₅ 지방족 방향족으로 개질된 접착부여 수지, 및 윙택 10TM 액체 C₅ 지방족 접착부여 수지, 허큘리스, 인코포레이티드로부터 입수가능한 포랄 85TM 로진 에스테르, 둘 모두 허큘리스, 인코포레이티드로부터의, 피코텍스(Piccotex)TM LC-55wk 방향족 수지 및 피코텍(Piccotac)TM 95 지방족 수지, 둘 모두 아리조나 케미칼 컴퍼니(Arizona Chemical Co.)로부터의, 피코라이트(Picolyte)TM A-115 및 조나레즈(Zonarez)TM B-100 테르펜 수지, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터의 ECR-180TM 탄화수소 수지, 및 스킨넥터디 인터내셔널(Schenectady International)로부터의 SP 553TM 테르펜 페놀계 접착부여제 수지가 포함된다.
- [0239] 수성 분산액을 위해 적합한 구매가능한 접착부여제에는 타코린(Tacolyn)TM 1070, 5001 및 5002(허큘리스, 인코포레이티드)로부터 입수가능한, 저분자량 열가소성 수지 기반의 수성, 55% 고형물 함성 수지 분산액), SE1055TM (허큘리스, 인코포레이티드)로부터 입수가능한, 로진 에스테르의 수성 분산액), 에스코레즈TM 9271(엑손으로부터 입수가능한, 지방족 탄화수소 수지 에멀전), 더멀센(Dermulsene)TM 82, 더멀센TM 92, 더멀센TM DT 또는 더멀센TM DT50(디알티(DRT)로부터 입수가능한, 개질된 테르펜 페놀 수지의 수성 분산액) 및 아쿠아택(Aquatak)TM 4188(아리조나 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한, 개질된 로진 에스테르)이 포함된다.
- [0240] 본 발명의 접착제 조성물은 원한다면 가소제를 함유할 수 있다. 가소제는 접착제를 연화시키며, 그 결과로서, 기재는 접착제에 의해 더욱 용이하게 습윤화된다. 또한, 가소제를 사용하면 박리 및 전단을 포함하는 접착제 특성을 개선할 수 있다. 가소제는 소수성 오일, 친수성 오일 또는 이들의 조합일 수 있다. 가소제는 접착제 조성물의 약 0.1 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%의 범위의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0241] 유용한 가소제는 아크릴 감압 접착제와 상용성이어서, 일단 가소제가 아크릴 감압 접착제와 혼합되면, 가소제는 감압 접착제로부터 상 분리되지 않는다. "상 분리" 또는 "상 분리하다"란, 시차 주사 열량법(differential scanning calorimetry(DSC))에 의해서는 가소화된 접착제 조성물 중의 순수 가소제에 대한 검출가능한 열전이,

예를 들어 용융 온도 또는 유리 전이 온도를 알 수 없음을 의미한다. 조성물 평형 또는 온도 영향으로 인한 작은 분리와 같은, 가스화된 접착제로부터의 또는 가스화된 접착제 전반에 걸친 가소제의 일부 이동은 용인될 수 있으나, 가소제는 접착제와 가소제 사이에 상 분리가 일어날 정도로 이동하지는 않는다. 가소제와 접착제의 상 용성은 가소제의 화학적 성질 및 접착제의 단량체 함량에 따라 또한 좌우될 수 있다.

[0242] 유용한 가소제에는 중량 평균 분자량이 150 내지 5,000, 또는 150 내지 1,500인 폴리알킬렌 옥사이드, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜, 및 이들의 공중합체; 알킬 또는 아릴 작용화된 폴리알킬렌 옥사이드, 예를 들어, 피칼(PYCAL)TM 94(아이씨아이 케미칼스(ICI Chemicals)로부터 구매가능한, 폴리에틸렌 옥사이드의 페닐 에테르); 벤조일 작용화된 폴리에테르, 예를 들어 벤조플렉스(Benzoflex)TM 400(벨시콜 케미칼스(Velsicol Chemicals)로부터 구매가능한, 폴리프로필렌 글리콜 다이벤조에이트); 폴리에틸렌 옥사이드의 모노메틸 에테르, 우콘(Ucon)TM 50-HB-400(다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 구매가능한, 폴리에틸렌 프로필렌 글리콜 부틸 에테르) 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 유용한 가소제의 예에는 분자량이 대략 550이고 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corp.)으로부터 입수가 가능한 메톡시폴리에틸렌 글리콜 가소제인, 카르보왁스(CARBOWAX)TM MPEG 550; 분자량이 대략 1025이고 라이온텔 케미칼 월드와이드, 인코포레이티드(Lyondell Chemical Worldwide, Inc.)로부터 입수가 가능한 폴리프로필렌 글리콜 가소제인, 폴리올(Polyol) PPG TM 1025; 분자량이 대략 425이고 라이온텔 케미칼 월드와이드, 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 폴리프로필렌 글리콜 가소제인, 폴리올TM PPG 425; 및 바스프 컴퍼니(BASF Company)로부터 입수가 가능한 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체 가소제인, 플루로닉(PLURONIC)TM 25R4가 포함된다.

[0243] 비-수성 조성물의 경우, 유용성 화학종, 예를 들어 프탈레이트(예를 들어, 다이옥틸 아디페이트, 및 비스 2-에틸헥실 아디페이트), 시트레이트(예를 들어, 트라이헥실 시트레이트 및 트라이옥틸 시트레이트), 아디페이트(예를 들어, 다이옥틸 프탈레이트, 및 비스 2-에틸헥실 프탈레이트) 및 말레에이트(예를 들어, 다이부틸 말레에이트)가 사용될 수 있다.

[0244] 시립 중합체 조성물 및 광개시제에 활성화 UV 방사선을 조사하여 단량체 성분(들)을 중합시킬 수 있다. UV 광원은 2가지 유형의 것일 수 있다: 1) 280 내지 400 나노미터의 파장 범위에 걸쳐 일반적으로 10 mW/cm² 이하(미국 국립표준기술연구소(the United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라, 예를 들어, 미국 버지니아주 스틸링 소재의 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인코포레이티드(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에 의해 제조된 유티맵(Uvimap)TM UM 365 L-S 복사계를 사용하여 측정됨)를 제공하는 백라이트(backlight)와 같은 비교적 낮은 광 강도의 공급원; 및 2) 일반적으로 10 mW/cm² 초과, 바람직하게는 15 내지 450 mW/cm²의 강도를 제공하는 중압 수은 램프(mercury lamp)와 같은 비교적 높은 광 강도의 공급원. 화학 방사선을 사용하여 시립 중합체 조성물을 완전히 또는 부분적으로 중합시키는 경우, 높은 강도 및 짧은 노출 시간이 바람직하다. 예를 들어, 600 mW/cm²의 강도 및 약 1초의 노출 시간이 성공적으로 사용될 수 있다. 강도는 약 0.1 내지 약 150 mW/cm², 바람직하게는 약 0.5 내지 약 100 mW/cm², 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 50 mW/cm²의 범위일 수 있다. 그러한 광개시제는 바람직하게는 시립 중합체 조성물 100 중량부당 0.1 내지 1.0 중량부의 양으로 존재한다.

[0245] 따라서, 광개시제의 소광 계수(extinction coefficient)가 낮은 경우에, 비교적 두꺼운 코팅(예를 들어, 약 1 밀(mil) 또는 25.4 마이크로미터 이상)이 달성될 수 있다.

[0246] 전환율은 앞서 기재된 바와 같이 중합 매체의 굴절률을 측정함으로써 조사 동안 모니터링될 수 있다. 저 M_n 공중합체를 생성하는 제1 부분 중합에 대해 50% 이하, 바람직하게는 5 내지 40%의 범위의 전환율(즉, 중합된 이용가능한 단량체의 백분율)에 의해 유용한 코팅 점도가 달성된다. 저 M_n 용질 중합체(들)의 (중량 평균) 분자량은 적어도 3,000 내지 300,000이다. 고 M_n 공중합체를 생성하는 제2 중합 단계에서, 전환율은 최종 광중합 전에 약 0.1 내지 25%이다.

[0247] 감압 접착제를 제조할 때, 광개시되는 중합 반응은 약 70°C 미만(바람직하게는 50°C 이하)의 온도에서 24시간 미만, 바람직하게는 12시간 미만, 더욱 바람직하게는 6시간 미만의 반응 시간으로, 사실상의 완료, 즉 단량체 성분들의 고갈에 이르는 것이 유리하다. 이러한 온도 범위 및 반응 속도에서는 원치 않는 조기 중합 및 겔화에 대한 안정화를 위해 아크릴 시스템에 종종 첨가되는 자유 라디칼 중합 억제제가 필요하지 않다. 게다가, 억제제의 첨가는 시스템과 함께 잔류할 이물질을 부가하며, 시립 중합체의 원하는 중합 및 본 발명의 가교결합된 감압 접착제의 형성을 억제한다.

[0248] 최종 광중합 전에 접착제 조성물을 코팅하는 것이 바람직하다. 시립으로서의 접착제 중합체 조성물은 통상적인

코팅 기술에 의해 적합한 가요성 배킹 재료 상에 용이하게 코팅되고, 이어서 추가로 중합되고, 경화되거나 건조되어, 접착제 코팅된 시트 재료를 생성한다. 가요성 배킹 재료는 테이프 배킹, 광학 필름으로 통상적으로 이용되는 임의의 재료 또는 임의의 다른 가요성 재료일 수 있다.

[0249] 가요성 지지체에 포함될 수 있는 재료의 예에는 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(아이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌을 포함함), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐 알코올, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(카프로락탐), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리락타이드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 에틸 셀룰로오스 등이 포함된다. 본 발명에 유용한 구매가능한 배킹 재료에는 크라프트지(모나드록 페이퍼, 인코포레이티드(Monadnock Paper, Inc.)로부터 입수가능함); 셀로판(플렉셀 코포레이션(Flexel Corp.)으로부터 입수가능함); 스펀-본드(spun-bond) 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌), 예를 들어 타이벡(Tyvek)TM 및 타이파르(Typar)TM(듀폰, 인코포레이티드로부터 입수가능함); 및 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌)으로부터 얻어진 다공성 필름, 예를 들어 테슬린(Teslin)TM(피피지 인더스트리즈, 인코포레이티드(PPG Industries, Inc.)로부터 입수가능함), 및 셀가드(Cellguard)TM(헥스트-셀라니즈(Hoechst-Celanese)로부터 입수가능함)가 포함된다.

[0250] 배킹은 면, 나일론, 레이온, 유리, 세라믹 재료 등과 같은 합성 또는 천연 재료의 실로 형성된 직조 천, 또는 천연 또는 합성 섬유 또는 이들의 블렌드의 에어 레이드 웹(air laid web)와 같은 부직 천과 같은 천으로 또한 제조될 수 있다. 배킹은 또한 금속, 금속화된 중합체 필름 또는 세라믹 시트 재료로 형성될 수 있으며, 라벨, 테이프, 표시(sign), 커버, 마킹 표지 등과 같은 감압 접착제 조성물에서 이용되는 것으로 종래에 알려진 임의의 물품 형태를 취할 수 있다.

[0251] 상기에 기재된 조성물은 특정 기재에 적절하도록 변경된 통상적인 코팅 기술을 사용하여 기재 상에 코팅된다. 예를 들어, 이들 조성물은 롤러 코팅, 유동 코팅, 딥(dip) 코팅, 스펀 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅 및 다이 코팅과 같은 방법에 의해 다양한 고체 기재에 적용될 수 있다. 이러한 다양한 코팅 방법은 조성물이 가변 두께로 기재 상에 배치되게 하므로, 더욱 광범위한 조성물의 용도를 허용한다. 코팅 두께는 앞서 기재된 바와 같이 다양할 수 있다. 시립 중합체는 후속 코팅을 위한 임의의 바람직한 농도를 가질 수 있지만, 전형적으로 22°C에서 500 내지 10,000 cP(센티푸아즈)의 점도인 코팅가능한 점도에 도달하도록 하는 농도이다. 원하는 농도는 코팅 조성물의 추가 희석에 의해 또는 부분 건조에 의해 달성될 수 있다.

[0252] 가요성 지지체는 또한 이형-코팅된 기재를 포함할 수 있다. 그러한 기재는 전형적으로 접착 전사 테이프가 제공되는 경우에 사용된다. 이형-코팅된 기재의 예는 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 예시로서, 실리콘-코팅된 크라프트지 등을 포함한다. 본 발명의 테이프는 또한 본 기술 분야에 알려진 저접착성 백사이즈(low adhesion backsize, LAB)를 포함할 수 있다.

[0253] 시립 공중합체를 사용하는 일부 실시 형태에서, 두 개의 라이너 중 적어도 한 개의 라이너는 이형 재료로 코팅된 두 개의 라이너 사이에 코팅된 시립 공중합체의 층을 포함하는 구조물을 사용하여 시립을 코팅하고 경화시킬 수 있다. 이형 라이너는 전형적으로 자외 방사선에 투명한 폴리에스테르와 같은 투명 중합체 재료를 포함한다. 바람직하게는, 각각의 이형 라이너는 아크릴레이트 접착제 공중합체와 불상용성인 이형 재료로 먼저 코팅되거나 프라이밍된다. 접착제 조성물은 이형 라이너(들)를 투과하는 자외 방사선에 대한 노출에 의해 경화될 수 있다.

[0254] 실시예

[0255] 재료

명칭	설명	공급처
4-HBA	4-하이드록시부틸 아크릴레이트	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)
DMA	N,N-다이메틸아크릴아미드	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
DMEA	2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
IOTG	아이소옥틸 티오글리콜레이트	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 터씨아이 아메리카(TCI America)
HDDA	1,6-헥사다이올 다이아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스틴 소재의 사토머(Sartomer)
AIA	알릴 아크릴레이트	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
t-BA	tert-부틸 아크릴레이트	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
PIA	이르가큐어(IRGACURE) 2959 아크릴레이트 (ZLI-3331)	독일 소재의 바스프
IRG651	이르가큐어 651	독일 소재의 바스프
IBOA	아이소보르닐 아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스틴 소재의 사토머
AZSi	3-트라이메톡시실릴프로필 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.)에서 합성됨 (하기 참조)
AZBP	(4-벤조일페닐) 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니에서 합성됨 (하기 참조)
AZA	N-[1,1-다이메틸-2-(2-메틸아지리딘-1-일)-2-옥소-에틸]프로판-2-엔아미드	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니에서 합성됨 (하기 참조)
AZPIA	2-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로파노일)페녹시]에틸 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니에서 합성됨 (하기 참조)
TEA	트라이에틸아민	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
IOA	아이소옥틸아크릴레이트	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니
AA	아크릴산	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치
BTMPT	2,4-비스-트라이클로로메틸-6-(4-메톡시-페닐)-1, 3, 5-트리아진	문헌[Wakabayashi et al., Bull. Chem. Soc. Jap., Vol. 42, pages 2924-2930 (1969)]에 따라 제조 가능
바조 67	2,2'아조비스-(2-메틸부티로니트릴)	미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰
4-HBAGE	4-하이드록시부틸 아크릴레이트 글리시딜 에테르	일본 도쿄 소재의 닛폰 카세이 케미칼 컴퍼니 리미티드(Nippon Kasei Chemical Co. LTD.)
호스타판(HOSTAPHAN) 3SAB	프라이밍된 폴리에스테르 필름, 미국 사우스캐롤라이나주 그리어 소재의 미쓰비시(Mitsubishi)로부터 상표명 "호스타판 3SAB"로 입수가능함	미국 사우스캐롤라이나주 그리어 소재의 미쓰비시
TFA	트라이플루오로아세트산	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치

[0256]

[0257] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "pph"는 비개질된 산-작용성 (메트)아크릴 공중합체 내에 존재하는 단량체 100부당(예를 들어, IOA와 AA 전체 100부당) 부를 지칭한다.

[0258] 시험 방법

[0259] 박리 접착력 시험(ASTM D 3330/D 3330M-041)

[0260] 이 시험은 180° 의 각도로 유리로부터 테이프를 박리하기 위해 필요한 힘을 측정한다. ASTM D 3330/D 3330M-041에 기재된 절차를 사용하여 실시예에서 제조된 컨디셔닝된 테이프 상에서 시험을 수행하였다. 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 시험할 접착제 제형을 코팅하였다. 12.7 밀리미터(12.7 mm) 폭의 테이프를 유리("박리 유리"), 스테인리스강 판 또는 고밀도 폴리에틸렌 쿠펜("박리 PP")에 부착하고, 2 킬로그램(2 kg) 물리를 테이프 위에서 4회 물림함으로써 시험 샘플을 제조하였다. 박리 및 진단 시험 전에, 제어환경실(23°C/50% 상대 습도) 내에서 24시간 동안 테이프를 컨디셔닝하였다. 테이프를 인장력 시험기에서 12 인치/분(305 밀리미터/분(mm/min))의 압반(platen) 속도로 시험하였다. 각각의 실시예에 대해 3개의 샘플을 시험하였다. 평균된 값을 데시미터당 뉴턴(N/dm)으로 나타내었다.

[0261] 전단 강도 시험(ASTM D-3654/D 3654M 061)

[0262] 이 시험은, 테이프의 일 단부를 스테인리스강 판에 부착하고, 수직으로 매달고, 테이프의 자유 단부에 중량추를 부착하였을 때, 바로 아래에 기재된 바와 같이, 실온(RT) 또는 승온(70℃)에서 분 단위로 접착제 테이프의 정적 전단 강도를 측정한다. 테이프가 패널로부터 떨어지는 시간(분 단위)을 측정하였고, 파괴 시간(time to failure)을 기록하였다.

[0263] 70℃에서의 전단

[0264] 실시예에서 제조된 컨디셔닝된 테이프로부터 시험 샘플을 제조하였다. 12.7 mm의 폭 × 25.4 mm의 길이의 테이프를 스테인리스강 판의 한쪽 에지에 접착시켜 이 테이프가 12.7 mm만큼 패널과 중첩되게 하고, 2 kg 롤러를 패널에 접착된 테이프의 일부 위에서 4회 롤링하였다. 0.5 kg 중량추를 테이프의 자유 단부에 부착하였고, 패널을 70℃로 설정된 오븐 내에서 수직으로 매달았다. 테이프가 패널로부터 떨어지는 시간(분 단위)을 측정하였고, 파괴 시간과 파괴 모드(mode of failure)를 기록하였다. 파괴 모드는, 접착 테이프가 패널로부터 깨끗하게 떨어지는 팝-오프(pop-off; "p"), 캐리어 배킹으로부터 접착 테이프가 떨어지는, 2-접합(two-bond; "2b") 파괴, 또는 접착제가 분할되어 접착제의 일부는 테이프 상에 남고 일부는 테이프 배킹 상에 남는, 응집(cohesive; "c") 파괴로 지칭하였다. 10,000분 후에 파괴가 일어나지 않은 경우 시험을 종료하였고, 결과를 기록하였다. 기록된 데이터는 세 가지의 측정치의 산술 평균이었다.

[0265] 저분자량(LMW) 시럽 A의 제조.

[0266] 1 쿼트 병에, 240 그램(80 pph)의 IOA, 60 그램(20 pph)의 IBOA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 40 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시킨 후에, 0.6 그램(0.2 pph)의 TEA를 첨가하고, 혼합물을 하룻밤 롤링하여 IOTG를 완전히 소모시켰다. 그 후에, 추가적인 0.48 그램(0.16 pph)의 IRG651을 첨가하여, 표 1에 나타나 있는 총량을 얻었다.

[0267] 고분자량(HMW) 시럽 B의 제조.

[0268] 1 쿼트 병에, 240 그램(80 pph)의 IOA, 60 그램(20 pph)의 IBOA, 및 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651을 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 10 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시킨 후에, 추가적인 0.48 그램(0.16 pph)의 IRG651을 첨가하여, 표 1에 나타나 있는 총량을 얻었다.

[0269] [표 1]

	40% LMW 시럽 A (pph)	10% HMW 시럽 B (pph)
IOA	80	80
IBOA	20	20
이르가큐어 651	0.2	0.2
IOTG	0.2	-
TEA	0.2	-

[0270] 시럽 A 및 시럽 B로부터 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 C1 및 비교예 C2의 제조

[0272] 표 2에 요약된 바와 같이, 일부 경우에 추가적인 AA와 함께, 시럽 A 및 시럽 B를 상이한 비로 함께 블렌딩하였다. 이어서, 이 혼합물을 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0273] [표 2]

예	LMW 시럽 A	HMW 시럽 B	AA	전단 70°C	박리 PP
	(pph)	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
1	20	80	2	10000	39
2	40	60	2	10000	39
3	60	40	2	1873 c	45
4	20	80	-	10000	36
5	40	60	-	888 c	43
6	60	40	-	29 c	41
C1	-	100	-	10000	31
C2	100	-	-	1 c	49 c

c - 응집 파괴

[0274]

[0275]

저분자량(LMW) 시럽 C의 제조.

[0276]

1 쿼트 병에, 270 그램(90 pph)의 IOA, 54 그램(18 pph)의 t-BA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 40 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저강도 자외 방사선에 노출시킨 후에, 0.6 그램(0.2 pph)의 TEA를 첨가하고, 혼합물을 하룻밤 롤링하여 IOTG를 완전히 소모시켰다(양은 표 3에 요약되어 있음).

[0277]

고분자량(HMW) 시럽 D의 제조.

[0278]

1 쿼트 병에, 표 3에 요약된 바와 같이, 270 그램(90 pph)의 IOA, 54 그램(18 pph)의 t-BA, 및 0.12 그램(0.04 pph)의 이르기큐어 651을 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 10 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저강도 자외 방사선에 노출시켰다.

[0279]

[표 3]

	40% LMW 시럽 C (pph)	10% HMW 시럽 D (pph)
IOA	90	90
t-BA	18	18
IRG651	0.04	0.04
IOTG	0.2	-
TEA	0.2	-

[0280]

[0281]

시럽 C 및 시럽 D로부터 실시예 7 및 비교예 C3의 제조.

[0282]

시럽 C 및 시럽 D를 40/60 비로 함께 블렌딩하였고; 몇 방울의 TFA를 첨가하여 t-부틸기를 AA로 전환시켰다. 이어서, 추가적인 0.16 pph의 IRG651을 첨가한 후에, 표 4에 나타나 있는 바와 같이, 0.08 pph의 HDDA 및 0.1 pph의 BTMPT를 첨가하였다. 이어서, 시럽을 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2.4 밀(약 60 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0283]

[표 4]

t-BA

예	LMW 시럽 C	HMW 시럽 D	HDDA	BTMPT	전단 70°C	박리 유리
	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
7	40	60	0.08	0.1	10000	9
C3	40	60	-	-	1°	75°

c - 응집 파괴

[0284]

[0285]

시럽 A 및 시럽 B로부터 실시예 8 내지 실시예 10 및 비교예 C1 및 비교예 C2의 제조

[0286]

표 5에 나타나 있는 바와 같이 추가적인 성분과 함께, 시럽 A 및 시럽 B를 상이한 비로 함께 블렌딩하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0287] [표 5]

분지화제

예	LMW 시럽 A (pph)	HMW 시럽 B (pph)	AA (pph)	알릴 아크릴레이트 (pph)	전단 70°C (min)	박리 PP (N/dm)
8	20	80	2	0.2	10000	29
9	40	60	2	0.2	10000	32
10	60	40	2	0.2	10000	33
C1	-	100	-	-	10000	31
C2	100	-	-	-	1 c	49 c

c - 응집 파괴

[0288]

[0289] 시럽 A 및 시럽 B로부터 실시예 11 내지 실시예 13 및 비교예 C1 및 비교예 C2의 제조

[0290] 표 6에 나타나 있는 바와 같이 추가적인 성분과 함께, 시럽 A 및 시럽 B를 상이한 비로 함께 블렌딩하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍팅 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0291] [표 6]

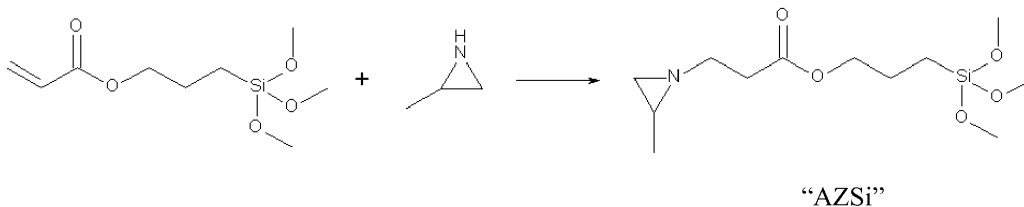
PIA

예	LMW 시럽 A (pph)	HMW 시럽 B (pph)	AA (pph)	PIA (pph)	전단 70°C (min)	박리 PP (N/dm)
11	20	80	2	0.2	10000	35
12	40	60	2	0.2	10000	45
13	60	40	2	0.2	1227 c	46
C1	-	100	-	-	10000	31
C2	100	-	-	-	1 c	49 c

c - 응집 파괴

[0292]

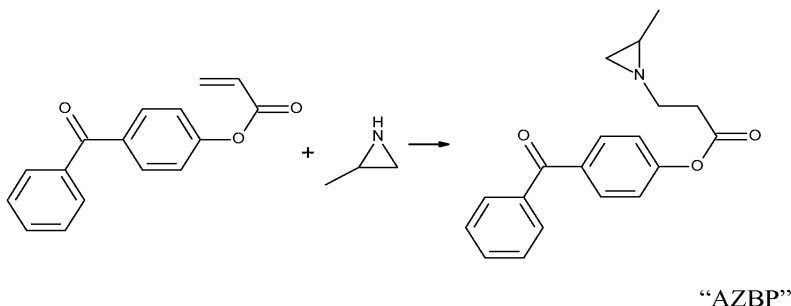
[0293] 3-트라이메톡시실릴프로필 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트("AZSi")의 제조



[0294]

[0295] 둥근 바닥 플라스크에, n-헥산(5.9 g)과 에틸 아세테이트(9 g)의 혼합물 중의 3-트라이메톡시실릴프로필 프로프-2-에노에이트(10 g, 42.677 mmol, 1.0 당량)를 첨가하였다. 2-메틸아지리딘(3.249 g, 51.2 mmol, 1.2 당량)을 재빨리 적가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반되게 두고, TLC 및 NMR에 의해 모니터링하였다. 완료 시에, 감압 하에 용매를 제거하여 생성물 3-트라이메톡시실릴프로필 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트("AZSi")를 얻었다.

[0296] (4-벤조일페닐) 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트("AZBP")의 제조



[0297]

[0298] 100 mL 플라스크에, n-헥산(5.9 g, 69 mmol)과 에틸 아세테이트(5.4 g, 61 mmol) 중의 4-아크릴옥시 벤조페논(6.00 g, 23.8 mmol, 1.00 당량)을 첨가하였다. 2-메틸아지리딘(1.70 g, 26.9 mmol, 1.2 당량)을 첨가하였다. 약간의 발열이 관찰되었다. 반응 혼합물을 실온에서 20시간 동안 교반되게 두었고, 이 시점에 ¹³C NMR은 알켄 피크가 남아 있음을 나타내었다. 에틸 아세테이트(12.0 g) 중의 추가적인 2-메틸아지리딘(1.7 g, 1.2 당량)을 첨가하고 TLC 및 ¹³C NMR에 의해 출발 재료의 완전한 소모가 관찰될 때까지, 반응물을 추가로 20시간 동안 교반하였다.

[0299] 저분자량(LMW) 시럽 E의 제조.

[0300] 1 쿼트 병에, 240 그램(80 pph)의 IOA, 57 그램(19 pph)의 IBOA, 3 그램(1 pph)의 AA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651, 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 40 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시킨 후에, 0.6 그램(0.2 pph)의 TEA를 첨가하고, 하룻밤 롤링하여 IOTG를 완전히 소모시켰다. 양은 표 7에 요약된 바와 같았다.

[0301] 고분자량(HMW) 시럽 F의 제조.

[0302] 1 쿼트 병에, 표 7에 요약된 바와 같이, 240 그램(80 pph)의 IOA, 57 그램(19 pph)의 IBOA, 3 그램(1 pph)의 AA, 및 0.12 그램(0.04 pph)의 이르가큐어 651을 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 10 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시켰다.

[0303] [표 7]

	LMW 시럽 E	HMW 시럽 F
	(pph)	
IOA	80	80
IBOA	19	19
AA	1	1
IRG651	0.04	0.04
IOTG	0.2	-
TEA	0.2	-

[0304] 시럽 E 및 시럽 F로부터 실시예 14 및 비교예 C4의 제조.

[0305] 시럽 E 및 시럽 F를 50/50 비로 함께 블렌딩한 후에, 추가적인 0.48 그램(0.16 pph)의 IRG651을 첨가하였다. 표 8에 나타나 있는 바와 같이 추가적인 성분을 첨가하고, 이어서, 혼합물을 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0306] 시럽 E 및 시럽 F로부터 실시예 15 및 실시예 16의 제조

[0307] 시럽 E에, 0.2 pph(오직 시럽 E에 대해서만)의 AZBP를 첨가하고 2시간 동안 함께 혼합하고, 이어서 0.32 pph(오직 시럽 E에 대해서만)의 IRG651을 첨가하였다. 그 후에, 시럽 F를 50/50 비로 블렌딩하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다. 이어서, 실시예 16의 접착제 필름을 추가적인 200 mJ/cm²의 UVC에 노출시켰다.

[0308] [표 8]

아지리디닐 화합물

예	시럽 E	시럽 F	AzBP	AztAS	BTMPT	전단 70°C	박리 유리
	(pph)	(pph)	(pph, 시럽 E + 시럽 F에 대해)	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
14	50	50	-	0.1	0.15	226 p	36
15	50	50	0.1	-	0.15	222 c	42
16	50	50	0.1	-	0.15	343 p	44
C4	50	50	-	-	-	1 c	90 c

c - 응집 파괴
p - 팝 오프 파괴

[0309]

[0311] 저분자량(LMW) 시럽 G의 제조.

[0312] 1 쿼트 병에, 표 9에 요약된 바와 같이, 270 그램(90 pph)의 IOA, 3 그램(1 pph)의 AA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 40 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시켰다.

[0313] 고분자량(HMW) 시럽 H의 제조.

[0314] 1 쿼트 병에, 표 9에 요약된 바와 같이, 270 그램(90 pph)의 IOA, 30g(30 pph)의 AA, 및 0.12 그램(0.04 pph)의 이르가큐어 651을 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 10 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시켰다.

[0315] [표 9]

IOA/AA 접착제 블렌드

	LMW 시럽 G	HMW 시럽 H
	(pph)	
IOA	90	90
AA	1	10
IRG651	0.04	0.04
IOTG	0.2	-

[0316]

[0317] 시럽 G 및 시럽 H로부터 실시예 17 및 실시예 18 및 비교예 C5의 제조.

[0318] 시럽 G에, 9 pph의 AA를 표 10에 요약된 비로 시럽 H와 함께 블렌딩한 후에, 0.16 pph의 IRG651을 첨가하였다. 코팅 전에, 표 10에 나타나 있는 바와 같이 0.15 pph의 BTMPT를 첨가하고, 이어서, 혼합물을 호스타판 3SAB 프 라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0319] [표 10]

IOA/AA 접착제 블렌드

예	LMW 시럽 G	HMW 시럽 H	BTMPT	전단 70°C	박리 유리
	(pph)	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
17	100	-	0.15	10000	29
18	50	50	0.15	10000	12 2b
C5	100	-	-	1 c	3 c

c - 응집 파괴
2b - 2 점합 파괴

[0320]

[0321] 저분자량(LMW) 시럽 I의 제조

[0322] 1 쿼트 병에, 270 그램(90 pph)의 IOA, 3 그램(1 pph)의 AA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서, 표 11에 요약된 바와 같이, 40 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시켰다.

[0323] [표 11]

산-염기 상호 작용

	LMW 시럽 I
	(pph)
IOA	90
AA	1
IRG651	0.04
IOTG	0.2

[0324]

[0325] 시럽 I 및 시럽 H로부터 실시예 19 및 실시예 20 및 비교예 C6의 제조.

[0326] 시럽 I에, 3.0 그램(1 pph)의 TEA를 첨가하고 하룻밤 롤링하여 IOTG를 완전히 소모시켰다. 이어서 9 pph의 AA를 첨가하고, 추가적인 0.16 pph의 IRG651과 함께, 특정 비로 시럽 H와 함께 블렌딩하였다. 코팅 전에, 표 12에 나타나 있는 바와 같이 0.15 pph의 BTMPT를 첨가하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0327] [표 12]

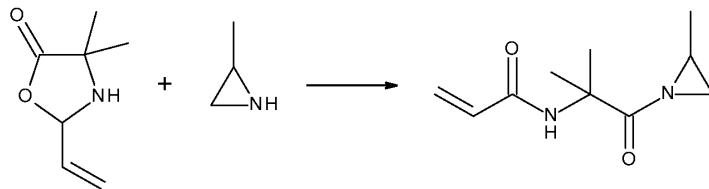
산-염기 상호 작용

예	LMW 시럽 I (pph)	HMW 시럽 H (pph)	BTMPT (pph)	전단 70°C (min)	박리 유리 (N/dm)
19	50	50	0.15	10000	45
20	30	70	0.15	10000	38
C6	100	-	-	1 c	77

c - 응집 파괴

[0328]

[0329] N-[1,1-다이메틸-2-(2-메틸아지리딘-1-일)-2-옥소-에틸]프로프-2-엔아미드("AZA")의 제조

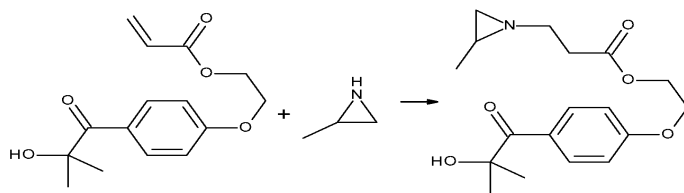


"AZA"

[0330]

[0331] 에틸 아세테이트(10 g, 200 mmol) 및 n-헥산(23.0 g, 267 mmol) 중의 4,4-다이메틸-2-비닐-옥사졸리딘-5-온(13.9 g, 98.5 mmol, 1.00 당량)의 교반된 용액에 2-메틸아지리딘(6.75 g, 118 mmol, 1.20 당량)을 빠르게 적가하였다. 반응 혼합물을 하룻밤 교반하였는데, 백색 고체가 형성되었다. 고체를 여과해 내고, 50 mL의 헥산으로 세척하고, 건조하여 원하는 생성물을 얻었다. NMR 및 IR 스펙트럼 분석으로 생성물의 구조를 확인하였다.

[0332] 2-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로파노일)페녹시]에틸 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트("AZPIA")의 제조



"AZPIA"

[0333]

[0334] 100 mL 플라스크에, n-헥산(5.92 g, 68.7 mmol) 및 에틸 아세테이트(4 g, 40 mmol) 중의 2-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로파노일)페녹시]에틸 프로프-2-에노에이트(6 g, 21.56 mmol, 1.00 당량)를 첨가하였다. 2-메틸아지리딘(1.391 g, 24.36 mmol, 1.12 당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반되게 하고, 용매를 감압 하에 제거하여 원하는 생성물("AZPIA")을 얻었고, 이를 NMR 및 IR 분석에 의해 확인하였다.

[0335] 저분자량(LMW) 시럽 J의 제조

[0336] 1 쿼트 병에, 표 13에 요약된 바와 같이, 270 그램(90 pph)의 IOA, 30 g(10 pph)의 AA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 40 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시켰다.

[0337] [표 13]

	LMW 시럽 J
	(pph)
IOA	90
AA	10
IOTG	1
IRG651	0.04

[0338]

[0339] 시럽 J 및 시럽 H로부터 실시예 21 내지 실시예 29의 제조.

[0340] 시럽 J를 N-[1,1-다이메틸-2-(2-메틸아지리딘-1-일)-2-옥소-에틸]프로프-2-엔아미드(AZA)(AA에 대해 1 몰 당량의 아지리딘)와 우선 반응시켜 실시예 21 내지 실시예 23을 제조하였다. 반응을 실온에서 교반하고 완료될 때까지 ¹H NMR에 의해 모니터링하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 그 후에 시럽 H를 표 14에 나타나 있는 바와 같이 추가적인 0.16 pph의 IRG651과 특정 비로 블렌딩하였다. 코팅 전에, 0.15 pph의 BTMPT를 첨가하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0341] 시럽 J를 2-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로파노일)페녹시]에틸 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트(AZPIA)(AA에 대해 1 몰 당량의 아지리딘)와 우선 반응시켜 실시예 24 및 실시예 25를 제조하였다. 반응을 실온에서 교반하고 완료될 때까지 ¹H NMR에 의해 모니터링하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 그 후에, 시럽 H를 표 14에 나타나 있는 바와 같이 특정 비로 블렌딩하였다. 코팅 전에, 0.15 pph의 BTMPT를 첨가하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0342] 시럽 J를 N-[1,1-다이메틸-2-(2-메틸아지리딘-1-일)-2-옥소-에틸]프로프-2-엔아미드(AZA)(AA에 대해 1 몰 당량의 아지리딘)와 우선 반응시켜 실시예 26 및 실시예 27을 제조하였다. 반응을 실온에서 교반하고 완료될 때까지 ¹H NMR에 의해 모니터링하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 그 후에 시럽 H 및 시럽 J를 표 14에 나타나 있는 바와 같이 추가적인 0.16 pph의 IRG651과 특정 비로 블렌딩하였다. 코팅 전에, 0.15 pph의 BTMPT를 첨가하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0343] 시럽 J를 2-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로파노일)페녹시]에틸 3-(2-메틸아지리딘-1-일)프로파노에이트(AZPIA)(AA에 대해 1 몰 당량의 아지리딘)와 우선 반응시켜 실시예 28 및 실시예 29를 제조하였다. 반응을 실온에서 교반하고 완료될 때까지 ¹H NMR에 의해 모니터링하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 그 후에 시럽 H 및 시럽 J를 표 14에 나타나 있는 바와 같이 추가적인 0.16 pph의 IRG651과 특정 비로 블렌딩하였다. 코팅 전에, 0.15 pph의 BTMPT를 첨가하고, 이어서, 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0344] [표 14]

예	LMW 시럽 J, 아지라딘- 작용화된	LMW 시럽 J	HMW 시럽 H	IRG651	전단 70°C	박리 유리
	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
21	100	-	-	0.16	10000	1.00
22	50	-	50	0.16	10000	1.00
23	30	-	70	0.16	10000	1.00
24	100	-	-	-	10000	8.00
25	50	-	50	-	10000	31.00
26	10	40	50	0.16	10000	41
27	5	45	50	0.16	10000	36
28	10	40	50	0.16	10000	40
29	5	45	50	0.16	10000	45

[0345]

[0346] 열 라디칼 중합을 통한 시럽의 제조

[0347] 시럽 K

[0348] 250 ml 호박색 병에, 90 그램(90 pph)의 IOA, 10 그램(10 pph)의 AA, 0.2 그램(0.2 pph)의 이르기큐어 2959 아크릴레이트(PIA), 및 0.2 그램(0.2 pph)의 열 라디칼 개시제(바조 67)를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 15분 동안 퍼징하고, 이어서, 병을 단단히 닫고, 70°C에서 1시간 동안 아틀라스(ATLAS) M228AA 론더-오미터(LAUNDRER-OMETER)에 넣었다. 이어서, 형성된 공중합체를, 90/10 IOA/AA 단량체 혼합물을 사용하여 22 중량%의 중합체로 희석하고, 그 후에, 표 15에 요약된 바와 같이 0.2 그램(0.2 pph)의 IRG651 및 0.15 그램(0.15 pph)의 트리아진 BTMPT를 첨가하였다.

[0349] 시럽 L

[0350] 250 ml 호박색 병에, 90 그램(90 pph)의 IOA, 10 그램(10 pph)의 AA, 0.4 그램(0.4 pph)의 ABP, 및 0.2 그램(0.2 pph)의 열 라디칼 개시제(바조 67)를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 15분 동안 퍼징하고, 이어서, 병을 단단히 닫고, 70°C에서 1시간 동안 아틀라스 M228AA 론더-오미터에 넣었다. 이어서, 형성된 공중합체를, 90/10 IOA/AA 단량체 혼합물을 사용하여 22 중량%의 중합체로 희석하고, 그 후에, 표 15에 요약된 바와 같이 0.2 그램(0.2 pph)의 IRG651 및 0.15 그램(0.15 pph)의 트리아진 BTMPT를 첨가하였다.

[0351] 시럽화 동안, 혼합물은 LMW 중합체, 반응성 LMW 중합체 및 단량체를 함유하였다. 웹 상에서의 최종 UV 노출 동안, 반응성 LMW 중합체가 고 HMW 중합체로 전환되었다.

[0352] [표 15]

	시럽 K	시럽 L
	(pph)	
IOA	90	90
AA	10	10
PIA	0.2	-
ABP	-	0.4
바조 67	0.2	0.2
IRG651	0.2	0.2
BTMPT	0.15	0.15

[0353]

[0354] 시럽 K 및 시럽 L로부터 실시예 30 및 실시예 31의 제조

[0355] 개별적으로, 시럽 K 및 시럽 L을 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 또는 UVA(500 mJ/cm²)에 의해 경화시킨 후에 UVC(200 mJ/cm²)로 경화시켰다. 관련 양 및 시험 결과는 표 16에 요약된 바와 같았다.

[0356] [표 16]

열 중합, 메르캅탄 없음

예	시럽 K	시럽 L	70° 전단	박리 유리
	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
30	100	-	10000	2
31	-	100	10000	11

[0357]

[0358] 저분자량(LMW) 시럽 M의 제조

[0359] 1 쿼트 병에, 285 그램(95 pph)의 IOA, 15 g(5 pph)의 4-HBA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651, 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 24 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자의 방사선에 노출시킨 후에, 0.6 그램(0.2 pph)의 TEA를 첨가하고, 혼합물을 하룻밤 롤링하여 IOTG를 완전히 소모시켰다. 그 후에, 표 17에 요약된 바와 같이, 추가적인 0.48 그램(0.16 pph)의 IRG651 및 0.45 그램(0.15 pph)의 트리아진 BTMPT를 첨가하였다.

[0360] 저분자량(LMW) 시럽 N의 제조

[0361] 1 쿼트 병에, 294 그램(98 pph)의 IOA, 6 그램(2 pph)의 DMAEA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 22 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자의 방사선에 노출시킨 후에, 0.6 그램(0.2 pph)의 TEA를 첨가하고, 하룻밤 롤링하여 IOTG를 완전히 소모시켰다. 그 후에, 표 17에 요약된 바와 같이, 추가적인 0.48 그램(0.16 pph)의 IRG651 및 0.45 그램(0.15 pph)의 트리아진 BTMPT를 첨가하였다.

[0362] 저분자량(LMW) 시럽 O의 제조

[0363] 1 쿼트 병에, 294 그램(98 pph)의 IOA, 6 그램(2 pph)의 DMAEA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 22 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자의 방사선에 노출시킨 후에, 표 17에 요약된 바와 같이, 추가적인 0.48 그램(0.16 pph)의 IRG651 및 0.45 그램(0.15 pph)의 트리아진 BTMPT를 첨가하였다.

[0364] [표 17]

	IOA	4-HBA	DMAEA	IRG651	IOTG	TEA	BTMPT
	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)
시럽 M	95	5	-	0.2	0.2	0.2	0.15
시럽 N	98	-	2	0.2	0.2	0.2	0.15
시럽 O	98	-	2	0.2	0.2	-	0.15

[0365]

[0366] 시럽 M, 시럽 N 및 시럽 O로부터 실시예 32 내지 실시예 34의 제조

[0367] 개별적으로, 시럽 M, 시럽 N 및 시럽 O를 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다.

[0368] [표 18]

자가-퀀칭 시스템을 포함하는 작용성 단량체 예

예	LMW 시럽 M	LMW 시럽 N	LMW 시럽 O	70° 전단	박리 유리
	(pph)	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
32	100	-	-	10000	2
33	-	100	-	10000	9
34	-	-	100	10000	6

[0369]

[0370] LMW/HMW 시럽 P의 제조

[0371] 1 쿼트 병에, 240 그램(80 pph)의 IOA, 60 그램(20 pph)의 IBOA, 0.12 그램(0.04 pph)의 IRG651 및 0.6 그램(0.2 pph)의 IOTG를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 5분 동안 퍼징하고, 이어서 54 중량%의 공중합체가 형성될 때까지 저장도 자의 방사선에 노출시켰다. 이어서, 시럽을, 80/20 IOA/IBOA 블렌드를 사용하여 최종 혼

합물 내의 중량 기준으로 18.5%의 공중합체로 희석하고, 그 후에, (원래의 시럽을 기준으로) 0.2 pph의 TEA를 첨가하고, 혼합물을 하룻밤 톨링하여 IOTG를 완전히 소모시켰다. 그 후에, (희석제 블렌드를 기준으로) 추가적인 0.04 pph의 IRG651을 첨가하고 시럽을 질소로 15분 동안 퍼징하고, 이어서 공중합체 수준이 총 혼합물의 25.5 중량%까지 증가할 때까지 저장도 자외 방사선에 노출시켰다.

[0372] 시럽 P로부터 실시예 35 내지 실시예 38 및 비교예 C7 및 비교예 C8의 제조

[0373] 실시예 35 내지 실시예 37에 대해서는, 시럽 P를 표 19의 항목에 따른 추가적인 성분과 함께 상이한 비로 블렌딩하였다. 이어서, 샘플을 호스타판 3SAB 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에 2 밀(약 50 마이크로미터) 두께로 코팅하고 UVA 광(500 mJ/cm²)에 의해 경화시켰다. 실시예 35 내지 실시예 37과 동일한 방식으로 실시예 38에 대한 접착제 필름을 제조하였지만, 전단 측정을 위해 시험하기 전에 추가적인 300 mJ의 UVC에 노출시켰다.

[0374] [표 19]

예	시럽 S-1 80/20 IOA/IBOA LMW/HMW	IRG651	AA	분지화제	BTMPT	70°C 전단	박리 유리
	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)	(pph)	(min)	(N/dm)
C7	100	0.16	-	-	-	1 c	72 c
35	100	0.16	-	-	0.1	28 c	28
C8	100	0.16	-	0.1 (A1A)	-	1 c	21
36	100	0.16	-	0.1 (A1A)	0.1	2537 p	20
37	100	0.16	2	0.05 (HDDA)	0.1	10000	9
38	100	-	2	0.1 (PIA)	0.1	2455 p	39

c - 응집 파괴

p - 팝 오프 파괴

[0375]