



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월23일
 (11) 등록번호 10-1851411
 (24) 등록일자 2018년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09J 133/00 (2006.01) C09J 11/00 (2006.01)
 C09J 7/00 (2018.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7028546
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월23일
 심사청구일자 2016년03월09일
 (85) 번역문제출일자 2012년10월31일
 (65) 공개번호 10-2013-0018829
 (43) 공개일자 2013년02월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/029571
 (87) 국제공개번호 WO 2011/126742
 국제공개일자 2011년10월13일
 (30) 우선권주장
 12/754,121 2010년04월05일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019940021684 A*
 US05902836 A*
 JP2002241624 A
 KR1020100126683 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
에르도간-하우그 벨마
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
카바나 모린 에이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 **아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 갖는 가교결합성 시럽 공중합체**

(57) 요약

중합 시에, 감압 접착제 및 감압 접착제 용품을 제공하는, 산-작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 포함하는 예비-접착제 시럽 중합체 조성물이 개시된다.

(72) 발명자

알로샤이나 이피 레수플레르 마리

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

크렙스키 레리 알.

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

가담 바부 엔.

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

명세서

청구범위

청구항 1

a) 산-작용성 (메트)아크릴레이트 용질 공중합체; 및

b) 하기 화학식:



(여기서,

R¹은 H 또는 CH₃이고;

X¹은 -O- 또는 -NH-이고;

R²는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

R³은 H 또는 C₁-C₁₂ 알킬 기이고,

R⁴는 C₁-C₁₂ 알킬 기 또는 (메트)아크릴로일알킬렌임)의 용매 단량체를 포함하는 용매 단량체 성분을 포함하는 시럽 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 산-작용성 (메트)아크릴레이트 용질 공중합체는, 총 단량체 100 중량부를 기준으로,

- i. 85 내지 99.5 중량부의, 비-3차 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르;
 - ii. 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;
 - iii. 0 내지 10 중량부의 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체;
 - iv. 0 내지 5부의 비닐 단량체; 및
 - v. 0 내지 5부의 다작용성 (메트)아크릴레이트
- 를 포함하는 시럽 중합체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 용매 단량체 중 5 내지 20 중량%의 용질 공중합체를 포함하는 시럽 중합체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 0.5 내지 5 중량부의 아크릴산 및 1 내지 5 중량부의 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체를 포함하는, 가교결합성인 시럽 중합체 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 비-3차 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르 중의 상기 비-3차 알코올은 2-옥탄올 또는 다이하이드로시트로넬롤로부터 선택되는, 가교결합성인 시럽 중합체 조성물.

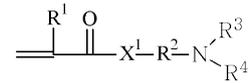
청구항 6

제1항에 있어서, 용매 단량체 성분은 (메트)아크릴산 에스테르 단량체, 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체, 선택적으로 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체, 선택적으로 비닐 단량체, 및 선택적으로 다작용성 (메

트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함하는, 가교결합성인 시럽 중합체 조성물.

청구항 7

- a) i. 85 내지 99.5 중량부의, 비-3차 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르;
- ii. 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 단량체;
- iii. 0 내지 10 중량부의 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체;
- iv. 0 내지 5부의 비닐 단량체를 포함하는 용질 공중합체와,
- (b) 하기 화학식:



(여기서,

R¹은 H 또는 CH₃이고;

X¹은 -O- 또는 -NH-이고;

R²는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

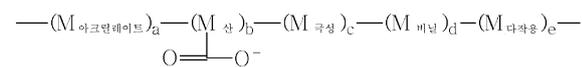
R³은 H 또는 C₁-C₁₂ 알킬 기이고,

R⁴는 C₁-C₁₂ 알킬 기 또는 (메트)아크릴로일알킬렌임)의 용매 단량체

의 반응 생성물을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 중합체 조성물:



(여기서,

M_{아크릴레이트}는 "a"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 비-3차 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도된 중합된 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 나타내고,

M_산은 "b"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 산 작용성 단량체로부터 유도된 중합된 단량체 단위를 나타내고,

M_{극성}은 "c"개의 중합된 단량체 단위를 갖는 중합된 극성 단량체 단위를 나타내고,

M_{비닐}은 "d"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 산 작용성 단량체로부터 유도된 중합된 비닐 단량체 단위를 나타내고,

M_{다작용}은 "e"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 중합된 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 나타내고;

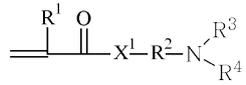
a 및 b는 1 이상이고, c, d 및 e는 0일 수 있거나 0이 아닐 수 있음).

청구항 9

- (a) i. 85 내지 99.5 중량부의, 비-3차 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르;
- ii. 1 내지 15 중량부의 산 작용성 단량체;
- iii. 0 내지 10 중량부의 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

iv. 0 내지 5부의 비닐 단량체를 포함하는 공중합체와,

(b) 하기 화학식:



(여기서,

R¹은 H 또는 CH₃이고;

X¹은 -O- 또는 -NH-이고;

R²는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고,

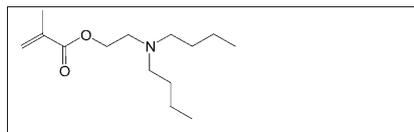
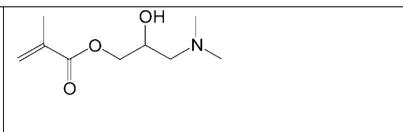
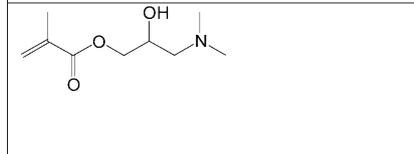
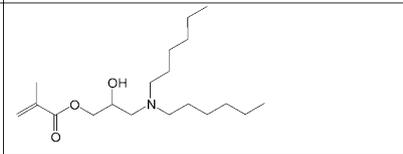
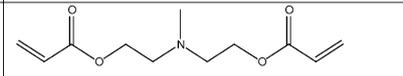
R³은 H 또는 C₁-C₁₂ 알킬 기이고,

R⁴는 C₁-C₁₂ 알킬 기 또는 (메트)아크릴로일알킬렌임)의 용매 단량체를 배합하는 단계; 및

(c) 혼합물을 중합하는 단계를 포함하는, 감압 접착제를 제조하는 방법.

청구항 10

하기로부터 선택되는 중합된 단량체를 포함하는 접착제 (공)중합체:

	
	
및	

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감압 접착제 및 이로부터 제조된 테이프 용품에 관한 것이다. 이러한 테이프는 접착 특성과 응집 특성의 전반적인 균형 및 승온에서의 이례적인 하중 지지 능력(load bearing capability)을 나타내는 것을 특징으로 한다.

배경 기술

[0002] 감압 테이프는 가정 및 일터에서 사실상 도처에 존재한다. 그의 가장 단순한 형태에서, 감압 테이프는 접착제 및 배킹(backing)을 포함하고, 전체 구조물은 사용 온도에서 점착성이며 단지 중간 정도의 압력의 사용으로 다양한 기재에 접착하여 접합을 형성한다. 이러한 방식으로, 감압 테이프는 완전한 자급식 (self-contained) 접합 시스템을 구성한다.

[0003] 감압 테이프 협회 (Pressure-Sensitive Tape Council)에 따르면, 감압 접착제 (PSA)는 다음을 포함하는 특성을 갖는 것으로 알려져 있다: (1) 강력하며 영구적인 점착성, (2) 지압 이하의 점착성, (3) 피착물 상에 유지되기에 충분한 능력, 및 (4) 피착물로부터 깨끗이 제거하기에 충분한 응집 강도. PSA로서 우수하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계되어 제형화된 중합체를 포함하며, 이 점탄성 특성으로부터 점착성, 박리 점착성 및 전단 유지력의 원하는 균형이 얻어진다. PSA는 실온 (예를 들어, 20℃)에서 보통 점착성인 것을 특징으로 한다. PSA는 단지 표면에 접착하거나 점착성이기 때문에 조성물을 포함하지는 않는다.

[0004] 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 유지력)을 개별적으로 측정하도록 설계된 시험에 의해 일반적으로 평가된다. 이들 측정이 종합되어, PSA를 특성화하기 위해 흔히 사용되는 특성의 균형을 구성한다.

[0005] 수년에 걸친 감압 테이프의 광범위한 사용으로 인해, 성능 요건에 대한 요구가 더욱 많아졌다. 예를 들어, 원래는 실온에서 적당한 하중을 지지하는 용도를 위해 의도된 전단 유지력은 현재 작업 온도 및 하중의 관점에서 다수의 용도를 위해 사실상 증가되었다. 소위 고성능 감압 테이프는 승온에서 10,000분 동안 하중을 지지할 수

있는 것들이다. 증가된 전단 유지력은 일반적으로 PSA를 가교결합하여 달성되었지만, 상술한 특성들의 균형을 유지하기 위해서는 높은 수준의 점착성 및 접착성을 유지하도록 상당한 주의를 기울여야 한다.

[0006] 아크릴 접착제에 대한 2가지 주요 가교결합 메커니즘 - 다작용성 에틸렌계 불포화기와 다른 단량체의 자유 라디칼 공중합, 및 아크릴산과 같은 작용성 단량체를 통한 공유 또는 이온 가교결합 - 이 있다. 다른 방법은 UV 가교결합제, 예컨대 공중합성 벤조페논, 또는 후첨가되는 광가교결합제, 예컨대 다작용성 벤조페논 및 트리아진을 사용하는 것이다. 지금까지, 다양한 상이한 재료들, 예를 들어 다작용성 아크릴레이트, 아세토페논, 벤조페논, 및 트리아진이 가교결합제로서 사용되어 왔다. 그렇지만, 상기 가교결합제는 고휘발성; 특정 중합체 계와의 불상용성; 부식성 또는 독성 부산물의 발생; 바람직하지 않은 색상의 발생; 가교결합 반응을 개시하는 데 별도의 광활성 화합물을 필요로 하는 것; 및 산소에 대한 높은 민감도 중 하나 이상을 포함하는 어떤 단점을 가진다.

발명의 내용

[0007] 간단히 말해, 본 발명은 중합 시에 감압 접착제 조성물을 제공하는, 산-작용성 (메트)아크릴레이트 용질 공중합체 및 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 포함하는, 예비-접착제(pre-adhesive), 경화성 시럽 공중합체 조성물을 제공한다. 예비-접착제 조성물은 공중합체의 산 기와 용매 단량체의 아미노 기 사이의 산-염기 상호작용에 의해 가교결합된다.

[0008] 본 발명의 감압 접착제, 즉 가교결합된 조성물은 점착성, 박리 접착성, 및 전단 유지력의 원하는 균형을 제공하고, 또한 달퀴스트(Dahlquist) 기준에 부합하며, 즉 적용 온도, 전형적으로 실온에서의 접착제의 모듈러스가 1 Hz의 주파수에서 3×10^6 dyne/cm 미만이다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 재생가능한 자원으로부터 유도된 접착제 조성물을 제공한다. 구체적으로는, 본 발명은 부분적으로 식물 재료로부터 유도된 접착제 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 추가로 기재 또는 배킹이 또한 재생가능한 자원으로부터 유도되는 접착제 용품을 제공한다. 오일, 및 수반되는 석유 유래 제품의 가격 상승은 많은 접착제 제품의 가격 및 공급의 격심한 변동을 초래하였다. 식물과 같은 재생가능한 자원으로부터 유도된 것으로 석유계 공급 원료의 전부 또는 일부를 대체하는 것은, 이러한 재료가 비교적 보다 저렴하므로, 경제적으로 사회적으로 유익하기 때문에 바람직하다. 따라서, 이러한 식물 유래 재료에 대한 필요성은 점점 더 중요해지고 있다.

[0010] 본 명세서에서, "예비-접착제"는, 가교결합되어 감압 접착제를 형성할 수 있는, 산-작용성 (메트)아크릴레이트 용질 공중합체 및 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 포함하는 시럽 조성물을 지칭한다.

[0011] "시럽 중합체"는 하나 이상의 용매 단량체 중의 용질 중합체의 용액을 지칭하며, 이 용액은 점도가 22°C에서 500 내지 10,000 cP이다.

[0012] 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 메타크릴 및 아크릴 둘 모두를 포함한다. "(메트)아크릴로일"은 메타크릴로일 및 아크릴로일을 포함하며, 즉 에스테르 및 아마이드 둘 모두를 포함한다.

[0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"은 직쇄, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, 2-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄, 분지형 및 환형 알킬 기를 포함하며, 이때 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 언급하지 않는 한, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. "헤테로알킬"은 이하에서 기술되는 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 포함하는 하이드로카르빌"의 서브셋이다. 본 명세서에 사용되는 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아릴"은 6 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이며, 포화, 불포화

또는 방향족일 수 있는 선택적 융합 고리를 함유할 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함하는 아릴이며 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴 기의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가일 수 있다.

[0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하며, 후자는 에테르 또는 아미노 기와 같은 하나 이상의 카테나형(catenary) 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 선택적으로 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기를 비롯한 하나 이상의 카테나형(사슬 내(in-chain)) 작용기를 함유할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 그러한 헤테로하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 설명된 것에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은, 중합 및 가교결합 시에, 감압 접착제 및 감압 접착제 용품을 제공하는, 산-작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 포함하는 예비-접착제 조성물을 제공한다.

[0018] 산 작용성 (메트)아크릴레이트 접착제 공중합체를 제조하는데 유용한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 1 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 평균 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 비-3차 알코올의 단량체성 (메트)아크릴산 에스테르이다.

[0019] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체로서 사용하기에 적합한 단량체의 일례로는 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, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 아이소옥틸알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-프로필헵탄올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 1-테트라데칸올, 시트르넬롤, 다이하이드로시트르넬롤 등과 같은 비-3차 알코올을 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르가 있다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과 부틸 알코올 또는 아이소옥틸 알코올의 에스테르, 또는 그 조합이지만, 둘 이상의 상이한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체의 조합이 적합하다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과, 재생가능한 자원으로부터 유도된 알코올, 예를 들어, 2-옥탄올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤의 에스테르이다.

[0020] 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 적어도 25°C, 바람직하게는 적어도 50°C의 T_g를 갖는 고 T_g 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 적합한 고 T_g 단량체는 하기를 포함한다. 본 발명에 유용한 적당한 단량체의 일례는 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 및 프로필 메타크릴레이트 또는 조합을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다.

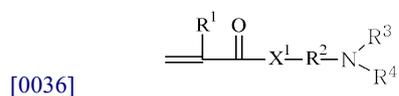
[0021] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 중합체를 제조하는데 사용되는 총 단량체 함량 100 중량부를 기준으로, 85 내지 99.5 중량부의 양으로 존재한다. 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 총 단량체 함량 100 중량부를 기준으로, 90 내지 95 중량부의 양으로 존재한다. 고 T_g 단량체가 포함될 때, 공중합체는 85 내지 99.5 중량부의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 성분 중 최대 30 중량부, 바람직하게는 최대 20 중량부를 포함할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 공중합체는, 총 단량체 100 중량부를 기준으로,

[0022] i. 85 내지 99.5 중량부의, 비-3차 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르;

[0023] ii. 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;

[0024] iii. 0 내지 10 중량부의 비-산 작용성, 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

- [0025] iv. 0 내지 5부의 비닐 단량체; 및
- [0026] v. 0 내지 5부의 다작용성 (메트)아크릴레이트
- [0027] 를 포함할 수 있다.
- [0028] 중합체는 산 작용성 단량체를 추가로 포함하며, 산 작용기는 산 그 자체, 예컨대 카르복실산일 수 있거나, 일부가 이의 염, 예컨대 알칼리 금속 카르복실레이트일 수 있다. 유용한 산 작용성 단량체는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 포스폰산, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 이러한 화합물의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산, β-카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산, 비닐포스폰산, 및 그 혼합물 중에서 선택되는 것들을 포함한다.
- [0029] 산 작용성 공중합체의 산 작용성 단량체는, 이들의 입수 가능성 때문에, 일반적으로 에틸렌계 불포화 카르복실산, 즉 (메트)아크릴산 중에서 선택된다. 더욱 더 강한 산이 요구될 때는, 산성 단량체는 에틸렌계 불포화 설폰산 및 에틸렌계 불포화 포스폰산을 포함한다. 산 작용성 단량체는 일반적으로, 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 0.5 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량부의 양으로 사용된다.
- [0030] 공중합체를 제조하는데 유용한 극성 단량체는 얼마간 유용성 (oil soluble)임과 동시에 수용성이며, 그 결과 극성 단량체가 에멀전 중합에서 수상(aqueous phase)과 유상(oil phase) 사이에 분포된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "극성 단량체"는 산 작용성 단량체 및 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 제외한다.
- [0031] 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 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 극성 단량체는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 N-비닐피롤리디논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함한다. 극성 단량체는 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 양으로 존재할 수 있다.
- [0032] 사용될 때, (메트)아크릴레이트 중합체에 유용한 비닐 단량체는 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어, α-메틸 스티렌), 비닐 할라이드, 및 그 혼합물을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 비닐 단량체는 산 작용성 단량체, 아크릴레이트 에스테르 단량체 및 극성 단량체를 제외한다. 이러한 비닐 단량체는 일반적으로 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 사용된다.
- [0033] 코팅된 접착제 조성물의 응집 강도를 증가시키기 위해, 다작용성 (메트)아크릴레이트가 중합성 단량체의 블렌드 내로 혼입될 수 있다. 다작용성 아크릴레이트는 에멀전 중합 또는 시럽 중합에 특히 유용하다. 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예컨대 1,6-헥사다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 및 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 그 혼합물이 포함되나, 이로 한정되지 않는다. 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양 및 아이덴티티(identity)는 접착제 조성물의 용도에 따라 조정된다. 전형적으로, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 접착제 조성물의 총 건조 중량에 대하여, 5부 미만의 양으로 존재한다. 더욱 구체적으로는, 가교결합체가, 접착제 조성물의 총 단량체 100부를 기준으로, 0.01 내지 5부, 바람직하게는 0.05 내지 1부의 양으로 존재할 수 있다.
- [0034] 예비-접착제 시럽 중합체 조성물은 (메트)아크릴레이트 공중합체에 더하여 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 추가로 포함한다. 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체는, 공중합체 100부에 대하여, 10 내지 90, 바람직하게는 50 내지 80 중량부의 양으로 존재한다.
- [0035] 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체는 하기 일반 화학식을 갖는다:



[0037] 여기서,

[0038] R¹은 H 또는 CH₃이고;

[0039] X¹은 -O- 또는 -NH-이고;

[0040] R²는, 선택적으로 하이드록실 기로 치환된, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자의, (헤테로)하이드로카르빌 기, 바람직하게는 알킬렌 기이고;

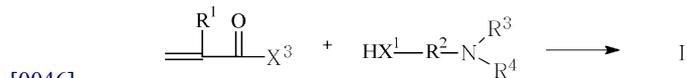
[0041] R³은 H 또는 C₁ 내지 C₁₂ 알킬 기이고,

[0042] R⁴는 C₁-C₁₂ 알킬 기 또는 (메트)아크릴로일알킬렌, 즉 CH₂=C(R¹)-CO-R⁵- (여기서, R⁵는 C₂-C₆ 알킬렌임)이다. R⁴가 (메트)아크릴로일알킬렌 기인 실시 형태에서, 부가적인 자유-라디칼 가교결합 수단이 조성물에 제공된다.

[0043] R²는, 바람직하게는 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 포함하는, 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이다. R²가 알킬렌인 경우, 이는 또한 헤테로 작용기, 예를 들어, 카르보닐, 옥시, 또는 카테나형 질소, 바람직하게는 치환체에 수소-공여체 수소 결합 작용 기가 없는 완전히 치환된 카테나형 질소를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, R²는 아릴렌 (예를 들어, 1,4-페닐렌) 또는 저급 알킬 또는 저급 알콕시로 치환된 아릴렌일 수 있으며, R²는 또한 그러한 아릴렌, 알케닐렌, 및 알킬렌 기, 예를 들어, 1,4-자일릴렌의 조합일 수 있다.

[0044] 화학식 I의 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체는 하기 도식 1에 도시된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0045] 도식 1



[0047] 여기서,

[0048] R¹은 H 또는 CH₃이고;

[0049] X¹은 -O- 또는 -NH-이고;

[0050] R²는, 선택적으로 하이드록실 기로 치환된, (헤테로)하이드로카르빌 기, 바람직하게는 알킬렌 기이고;

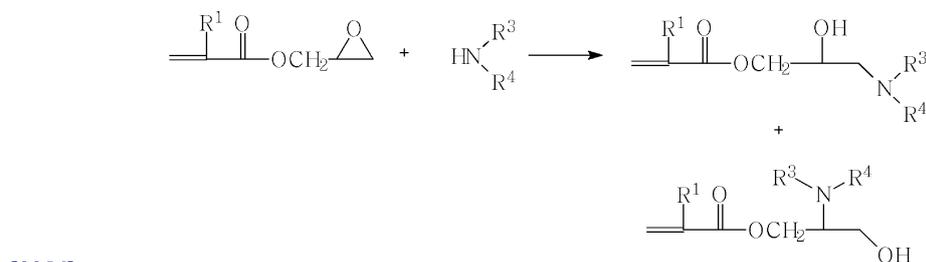
[0051] R³은 H 또는 C₁ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

[0052] R⁴는 C₁-C₁₂ 알킬 기 또는 (메트)아크릴로일알킬렌이고;

[0053] X³은 알콕시 기 또는 할라이드 이탈 기이다.

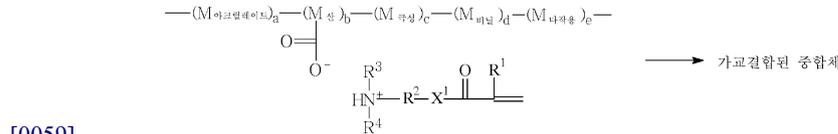
[0054] R²가 하이드록실 치환된 알킬렌 기인 실시 형태가, 하기 도식 2에 도시된 바와 같이, 1차 또는 2차 아민을 에폭시-함유 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트에 첨가하여 제조될 수 있다.

[0055] 도식 2



[0057] 예시된 바와 같이, 아민의 친핵성 첨가는 에폭사이드 기의 어느 하나의 탄소 원자에서 일어날 수 있어서, 생성물의 혼합물이 수득된다. 게다가, 유리 하이드록실 기는 분자 내에서 또는 다른 아크릴레이트 단량체와 함께 에스테르교환 반응을 진행할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0058] 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체가 현존 공중합체에 첨가될 수 있다. 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체의 아미노 기가 산 작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체의 펜던트 산 작용기와 반응하여 이온 결합, 즉 4차 암모늄 기를 형성하는 것으로 여겨진다. 펜던트 (메트)아크릴레이트 기는 후속하여 자유 라디칼 중합되어 공중합체를 가교결합할 수 있다. 접착제 조성물에서의 가교결합은 아미노 기와 산 기 사이의 이온 가교결합 (산-염기)이다.



[0060] 여기서,

[0061] M_{아크릴레이트}는 "a"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 비-3차 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도된 중합된 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 나타내고,

[0062] M_산은 "b"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 산 작용성 단량체로부터 유도된 중합된 단량체 단위 - 짝염기로 도시되어 있으나, 산이 존재할 수 있음 - 를 나타내고,

[0063] M_{극성}은 "c"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 중합된 극성 단량체 단위를 나타내고,

[0064] M_{비닐}은 "d"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 산 작용성 단량체로부터 유도된 중합된 비닐 단량체 단위를 나타내고,

[0065] M_{다작용}은 "e"개의 중합된 단량체 단위를 갖는, 중합된 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 나타내고;

[0066] a 및 b는 1 이상이고 c, d, 및 e는 0일 수 있거나 0이 아닐 수 있고;

[0067] R¹은 H 또는 CH₃이고;

[0068] X¹은 -O- 또는 -NH-이고;

[0069] R²는, 선택적으로 하이드록실 기로 치환된, (헤테로)하이드로카르빌 기, 바람직하게는 알킬렌 기이고;

[0070] R³은 H 또는 C₁ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

[0071] R⁴는 C₁-C₁₂ 알킬 기 또는 (메트)아크릴로일알킬렌이다.

[0072] 하첨자 a 내지 e의 값은 중합성 조성물 중의 단량체의 양, 즉 85 내지 99.5 중량부의 (메트)아크릴산 에스테르 단량체, 및 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 단량체에 상응한다는 것을 이해할 것이다. 다른 단량체가 앞서 언급된 양으로 존재할 수 있다. 도식 2에서, 아미노알킬 (메트)아크릴로일 가교결합 용매 단량체는 컨쥬게이트로서 도시되어 있으나, 염기로서 존재할 수 있다.

[0073] 산 작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체를 제조하는 바람직한 방법은 단량체를 부분 중합하여 산 작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 비중합된 단량체를 포함하는 시럽 중합체를 생성하는 단계를 포함한다. 시럽 중합체 조성물은 유용한 코팅 점도까지 중합되고, 기재 (예컨대, 테이프 배킹) 상에 코팅되어, 추가로 중합될 수 있다. 부분 중합은 하나 이상의 용매 단량체 중의 산 작용성 (메트)아크릴레이트 용질 공중합체의 코팅가능한 용액을 제공한다. 일반적으로, 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 부분 중합된 조성물에 첨가한 다음, 적합한 기재 상에 코팅하고 추가로 중합한다.

[0074] 시럽 적용 처리를 위해, 바람직한 단량체 혼합물(제2 성분)은, 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 85 내지 99.5 중량부의 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체, 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 단량체, 0 내지

10 중량부의 하나 이상의 제2 비산 극성 단량체, 및 0 내지 약 5 중량부의 다른 비닐 단량체를 포함한다. 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체가 현존 산 작용성 공중합체에 첨가될 수 있다.

[0075] 중합은 시럽 중합체의 성분들의 작용기와 반응하지 않는 적절한 용매, 예컨대 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 테트라하이드로푸란의 존재 하에, 또는 바람직하게는 부재 하에 행해 질 수 있다.

[0076] 중합은 시럽 중합체 조성물을 광개시제의 존재 하에 에너지에 노출시켜 달성될 수 있다. 예를 들어, 중합을 개시하는데 이온화 방사선이 사용되는 경우에는, 에너지 활성화 개시제가 필요하지 않을 수 있다. 이들 광개시제는, 용매 단량체(들) 100 중량부에 대해, 약 0.0001 내지 약 3.0 중량부, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1.0 중량부, 및 더욱 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.5 중량부 범위의 농도로 이용될 수 있다.

[0077] 시럽 중합체를 제조하는 바람직한 방법은 광개시 자유 라디칼 중합(photoinitiated free radical polymerization)이다. 광중합법의 이점은 1) 단량체 용액을 가열할 필요가 없다는 것과, 2) 활성화 광원을 끄면 광개시가 완전히 중지된다는 것이다. 코팅가능한 점도를 달성하기 위한 중합은 단량체의 중합체로의 변환율이 최대 약 30%가 되도록 행해질 수 있다. 중합은 원하는 변환율 및 점도가 달성되었을 때 광원을 제거하고 공기 (산소)를 용액 내로 버블링하여 자유 라디칼의 전파를 억제함으로써 종결시킬 수 있다. 용질 중합체(들)는 통상 비-단량체 용매 중에서 제조되고 높은 변환율 (중합도)로 진행될 수 있다. 용매 (단량체 또는 비-단량체)가 사용되는 경우, 용매는 시럽 중합체의 형성 전 또는 형성 후에 제거될 수 있다 (예를 들어, 진공 증류에 의해). 허용가능한 방법이지만, 고도로 변환된 작용성 중합체를 수반하는 이러한 절차는 추가적인 용매 제거 단계를 필요로 하며, 다른 재료 (비-단량체 용매)가 필요할 수 있고, 고분자량의 고도로 변환된 용질 중합체를 단량체 혼합물 중에 용해하는데 상당한 시간이 필요할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0078] 유용한 광개시제는 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 아이소프로필 에테르와 같은 벤조인 에테르; 이르가큐어 (Irgacure™) 651 광개시제(시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals))로서 입수가 가능한 2, 2-다이메톡시아세토페논, 에사큐어(Esacure™) KB-1 광개시제(사토머 컴퍼니(Sartomer Co.); 미국 펜실베이니아주 웨스트체스터 소재)로서 입수가 가능한 2,2 다이메톡시-2-페닐-1-페닐에탄논, 및 다이메톡시하이드록시아세토페논과 같은 치환된 아세토페논; 2-메틸-2-하이드록시 프로피오페논과 같은 치환된 α-케톤; 2-나프틸렌-염화설포닐과 같은 방향족 염화설포닐; 및 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(0-에톡시-카르보닐)옥심과 같은 광활성 옥심을 포함한다. 이들 중 치환된 아세토페논이 특히 바람직하다.

[0079] 바람직한 광개시제는 노리쉬 I 절단 (Norrish I cleavage)을 행하여, 아크릴 이중 결합에 대한 첨가반응에 의해 개시가 가능한 자유 라디칼을 발생시키는 광활성 화합물이다. 광개시제는 공중합체가 형성된 후에 코팅될 혼합물에 첨가될 수 있으며, 즉 광개시제는 시럽 중합체 혼합물에 첨가될 수 있다. 이러한 중합성 광개시제는 예를 들어, 미국 특허 제5,902,836호 및 제5,506,279호 (바부(Babu) 등)에 기재되어 있다.

[0080] 시럽 중합체 조성물 및 광개시제는 활성화 UV 방사선으로 조사되어 단량체 성분(들)을 중합시킬 수 있다. UV 광원은 두가지 타입의 것일 수 있다: 1) 비교적 낮은 세기의 광원, 예컨대 280 내지 400 나노미터 범위의 파장에 걸쳐서 일반적으로 10 mW/cm² 이하 (예를 들어, 미국 버지니아주 스티어링 소재의 일렉트로닉 인스트루먼트이션 앤드 테크놀로지, 인코포레이티드(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에서 제조된 유니맵(UVIMAP™) UM 365 L-S 방사계를 사용하여, 미국 국립 표준 기술 연구소(the United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라 측정 시)를 제공하는 블랙라이트(Blacklight) 및 2) 비교적 높은 세기의 광원, 예컨대 일반적으로 10 mW/cm² 초과, 바람직하게는, 15 내지 450 mW/cm²의 세기를 제공하는 중압 수은 램프. 화학선 조사를 사용하여 시럽 중합체 조성물을 완전히 또는 부분적으로 중합시키는 경우, 높은 세기 및 짧은 노출 시간이 바람직하다. 예를 들어, 600 mW/cm²의 강도 및 약 1초의 노출시간이 성공적으로 사용될 수 있다. 강도는 약 0.1 내지 약 150 mW/cm², 바람직하게는 약 0.5 내지 약 100 mW/cm², 및 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 50 mW/cm²의 범위일 수 있다. 이러한 광개시제는 바람직하게는 시럽 중합체 조성물 100 중량부 당 0.1 내지 1.0 중량부의 양으로 존재한다.

[0081] 그에 따라, 광개시제의 흡광 계수가 낮을 때, 비교적 두꺼운 코팅(예컨대, 적어도 약 25.4 마이크로미터 또는 1 밀)이 달성될 수 있다.

[0082] 조사 시의 변환율은 앞서 기재된 바와 같이 중합 매질의 굴절률을 측정함으로써 모니터링될 수 있다. 최대 30%, 바람직하게는 2 내지 20%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15%, 그리고 가장 바람직하게는 7 내지 12% 범위의 변환율 (즉, 중합된 이용가능한 단량체의 백분율)에서 유용한 코팅 점도가 달성된다. 용질 중합체(들)의 분자량(중량 평균)은 100,000 이상, 바람직하게는 500,000 이상이다.

- [0083] 산 작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체를 제조할 때, 약 70℃ 미만의 온도에서(바람직하게는 50℃ 이하에서) 24 시간 미만, 바람직하게는 12 시간 미만, 그리고 더욱 바람직하게는 6 시간 미만의 반응 시간으로 광개시 중합 반응이 거의 완료될 때까지(즉, 단량체 성분이 고갈될 때까지) 계속되는 것이 적절하다. 이러한 온도 범위 및 반응 속도에서는 원하지 않는 조기 중합 및 겔화에 대한 안정화를 위해 아크릴계에 종종 첨가되는 자유 라디칼 중합 억제제가 필요하지 않다. 게다가, 억제제의 첨가는 계에 남아 있게 될 이물질은 추가하며 시럽 중합체의 원하는 중합 및 가교결합된 감압 접착제의 형성을 억제한다. 자유 라디칼 중합 억제제는 흔히 70℃ 이상의 처리 온도에서 약 6 내지 10시간을 초과하는 반응 기간인 경우에 필요하다.
- [0084] 공중합성 혼합물은 생성된 중합체의 분자량을 제어하기 위하여 선택적으로 사슬 전달제를 추가로 포함할 수 있다. 유용한 사슬 전달제의 예로는 사브롬화탄소, 알코올, 머캅탄, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 존재하는 경우, 바람직한 사슬 전달제는 아이소옥틸티오글리콜레이트 및 사브롬화탄소이다. 예멸전 혼합물은 사용된다면, 총 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 약 0.5 중량부 이하, 전형적으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부, 바람직하게는 약 0.05 중량부 내지 약 0.2 중량부의 사슬 전달제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0085] 대안적으로, 산 작용성 공중합체는 용해, 방사선, 벌크(bulk), 분산, 예멸전, 및 현탁 공정을 비롯한 임의의 중합의 자유 라디칼 중합법에 의해 제조될 수 있다. 이어서, 별도로 제조된 공중합체가 용매 단량체와 배합된다. (메트)아크릴레이트 중합체는 미국 특허 제3,691,140호(실버(Silver)); 제4,166,152호(베이커(Baker) 등); 제4,636,432호(시바노(Shibano) 등); 제4,656,218호(키노시타(Kinoshita)); 및 제5,045,569호(텔가도)에 개시된 바와 같이 현탁 중합을 통해 제조될 수 있다. 각각은 접착제 조성물을 개시하며, 중합 방법에 대한 설명은 참고로 본 명세서에 포함된다.
- [0086] 산 작용성 공중합체를 제조하는 데 유용한 수용성 및 유용성 개시제는, 열에 노출 시에, 단량체 혼합물의 (공) 중합을 개시하는 자유 라디칼을 생성하는 개시제이다. 수용성 개시제가 예멸전 중합에 의해 (메트)아크릴레이트 중합체를 제조하는데 바람직하다. 사용될 때, 개시제는 산 작용성 공중합체에서 100 중량부의 단량체 성분을 기준으로 약 0.05 내지 약 1 중량부, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.5 중량부를 포함할 수 있다.
- [0087] 예멸전 기법을 통한 산 작용성 공중합체의 중합은 유화제(예멸전화제 또는 계면 활성제라고도 할 수 있음)의 존재를 필요로 할 수 있다. 본 발명에 유용한 유화제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함한다. 바람직하게는, 예멸전 중합이 음이온성 계면 활성제(들)의 존재 하에 수행된다. 유화제 농도의 유용한 범위는 예멸전 감압 접착제의 모든 단량체의 총 중량을 기준으로, 약 0.5 내지 약 8 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 5 중량%이다.
- [0088] 일부 실시 형태에서, 산 작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체는 용액법에 의해 제조될 수 있다. 전형적인 용액 중합법은 단량체, 적절한 용매, 및 임의의 사슬 전달제를 반응 용기에 첨가하고, 자유 라디칼 개시제를 첨가하며, 질소로 퍼징하고, 배치 크기 및 온도에 따라, 전형적으로 약 1 내지 20시간 내에 반응이 완료될 때까지 반응 용기를 고온, 전형적으로 약 40 내지 100℃의 범위로 유지함으로써 행해진다. 용매의 예로는 메탄올, 테트라하이드로푸란, 에탄올, 아이소프로판올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 톨루엔, 자일렌 및 에틸렌 글리콜 알킬 에테르가 있다. 상기 용매는 단독으로 또는 그 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0089] 예비-접착제 시럽 중합체 조성물은 제조 후에 바로 코팅하는 것이 바람직하다. (공중합체, 기타 단량체, 및 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체를 포함하는) 예비-접착제 시럽 중합체 조성물은 시럽 또는 용액으로서, 통상적인 코팅 기술에 의해 적합한 기재, 예를 들어, 가요성 배킹 재료 상에 용이하게 코팅되며, 이어서 추가로 중합되고, 경화 또는 건조되어 접착제 코팅된 시트 재료를 생성한다. 가요성 배킹 재료는 테이프 배킹, 광학 필름 또는 임의의 다른 가요성 재료로서 통상 사용되는 임의의 재료일 수 있다.
- [0090] 감압 접착제는 또한 하나 이상의 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 접착부여제(tackifier), 가스제, 염료, 산화방지제, 및 UV 안정제를 포함한다. 그러한 첨가제는 예멸전 감압 접착제의 탁월한 특성에 영향을 미치지 않을 경우에 사용될 수 있다.
- [0091] 접착부여제가 사용되는 경우, 총 접착제 중합체의 건조 중량을 기준으로, 약 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만이 적합할 것이다. 일부 실시 형태들에서, 접착부여제가 사용되지 않을 수 있다. (메트)아크릴레이트 중합체 분산액과 함께 사용하기에 적합한 접착부여제는 로진 산, 로진 에스테르, 테르펜 페놀 수지, 탄화수소 수지, 및 쿠마론 인덴 수지를 포함한다. 접착부여제의 종류 및 양은 접착가

능성, 접합 범위, 접합 강도, 내열성 및 특이적 접착과 같은 특성에 영향을 줄 수 있다.

[0092] 개요성 배킹과 같은 적합한 지지체에 접착제 또는 예비-접착제 조성물을 코팅하여 접착제 물품을 제조할 수 있다. 개요성 배킹에 포함될 수 있는 재료의 일례로는 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀, 폴리프로필렌(아이소택틱 폴리프로필렌을 포함함), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐 알코올, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(카프로락탐), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리락티드, 셀룰로오스 아세테이트, 및 에틸 셀룰로오스 등이 포함된다. 본 발명에 유용한 구매가능한 배킹 재료는 크라프트지(kraft paper)(모나드노크 페이퍼 인크.(Monadnock Paper, Inc.)로부터 입수가가능함); 셀로판(플렉셀 코포레이션(Flexel Corp.)으로부터 입수가가능함); 스펠-본드(spun-bond) 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌) - 타이벡(Tyvek™) 및 타이파(Typar™) 등(듀폰 인크.(DuPont, Inc.)로부터 입수가가능함); 그리고 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌)으로부터 얻어지는 다공성 필름 - 테슬린(Teslin™) 등(피피지 인터스트리츠 인크.(PPG Industries, Inc.)로부터 입수가가능함), 및 셀가드(Cellguard™)(회히스트-셀라니즈(Hoechst-Celanese)로부터 입수가가능함) - 을 포함한다.

[0093] 또한, 배킹은 면, 나일론, 레이온, 유리, 세라믹 재료 등과 같은 합성 또는 천연 재료의 실로 만들어진 직조 천, 또는 천연 또는 합성 섬유 또는 이들의 블렌드의 에어 레이드(air laid) 웹브와 같은 부직 천과 같은 천으로 제조될 수도 있다. 배킹은 또한 금속, 금속화된 중합체 필름 또는 세라믹 시트 재료로 형성될 수 있으며, 라벨, 테이프, 표지(sign), 커버, 마킹 표시 등과 같은 감압 접착제 조성물에서 이용되는 것으로 종래에 알려진 임의의 용품 형태를 취할 수도 있다.

[0094] 상기에 기재된 조성물은 특정 기재에 적절하도록 변경된 종래의 코팅 기술을 이용하여 기재 상에 코팅된다. 예를 들어, 이들 조성물은 롤러 코팅, 유동 코팅, 딥 코팅, 스펠 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 및 다이 코팅과 같은 방법에 의해 다양한 고품 기재에 적용될 수 있다. 이러한 다양한 코팅 방법에 의해, 조성물이 가변 두께로 기재 상에 적용되므로, 조성물을 보다 광범위하게 사용할 수 있다. 코팅 두께는 상술한 바와 같이 다양할 수 있다. 용액은 후속 코팅을 위한 임의의 바람직한 농도 및 변환율을 가질 수 있으나, 용매 중에 전형적으로 20 내지 70 중량% 중합체 고형물, 더욱 전형적으로 30 내지 50 중량% 고형물이다. 시럽 중합체는 후속 코팅을 위한 임의의 바람직한 농도일수 있으나, 용매 단량체 - 아미노알킬 (메트)아크릴로일 용매 단량체 및 부분적으로 중합된 용질 공중합체의 미반응 단량체를 포함하는 용매 단량체 중 전형적으로 5 내지 20 중량% 중합체 고형물이다. 원하는 농도는 코팅 조성물의 추가 희석에 의해, 또는 부분 건조에 의해 달성될 수 있다.

[0095] 개요성 지지체는 또한 이형 코팅된 기재를 포함할 수 있다. 이러한 기재는 전형적으로 접착제 전사 테이프가 제공되는 경우에 사용된다. 이형 코팅된 기재의 예는 당업계에 잘 알려져 있으며, 예로서, 실리콘 코팅된 크라프트지 등을 들 수 있다. 본 발명의 테이프는 또한 당업계에 알려진 저 접착성 백사이즈 (low adhesion backsize, LAB)를 포함할 수 있다.

[0096] 실시예

[0097] 본 발명의 목적 및 이점이 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다. 이들 실시예에 언급된 특정 재료 및 양뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 데 사용되어서는 안 된다.

재료

명칭 및 약어	명칭	구조	구입처
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트		
2OA	2-옥틸 아크릴레이트		
dh-CiA	다이하이드로시트 로닐릴 아크릴레이트		
AA	아크릴산		
Irg 651	이르가큐어 651 2,2-다이테르시-2-케닐아세토페논		미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 코포레이션(CIBA Corporation)
HDDA	1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트		
아미노알킬 (메트)아크릴로일 가교결합제			
I	다이(메틸아미노)에틸 아크릴레이트 DMAEA		알드리치(Aldrich) CAS # [2439-35-2]
II	다이(메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 DMAEMA		알드리치 CAS # [2867-47-2]
III	다이(에틸아미노)에틸 아크릴레이트 DEAEA		알드리치 CAS # [2426-54-2]
IV	다이(에틸아미노)에틸 메타크릴레이트 DEAEMA		알드리치 CAS # [105-16-8]
V	다이(아이소프로필아미노)에틸 메타크릴레이트 DIAEMA		사이언티픽 폴리머 프로덕츠, 인크.(Scientific Polymer Products, Inc.) CAS# [16715-83-6]
VI	다이(부틸아미노)에틸 메타크릴레이트 DBAEMA		제조방법 참조

[0098]

VII	GMA-DMA		제조방법 참조
VIII	GMA-DEA		제조방법 참조
IX	GMA-DHA		제조방법 참조
X	N-Me-N,N-DEA-DA		제조방법 참조

[0099]

[0100] 시험 방법

[0101] 박리 접착성 시험 [ASTM D 3330/D 3330M-04]

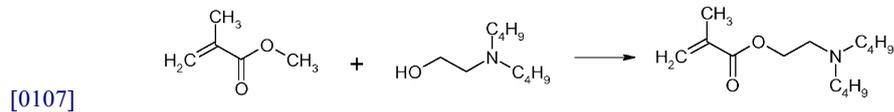
[0102] 2.04 kg (4.5 lb) 롤러를 테이프 상에서 굴림으로써 2개의 1.27 cm (0.5 인치) 테이프 스트립을 유리판에 접착하였다. 두 개의 테이프 샘플을 평균하였다. 0.0381 m/s (분당 90 인치)의 압반 속도를 사용하여 뉴턴/테시미터 단위로 힘을 측정하였다. 이어서, 하기 표를 위해 박리 접착 데이터를 ml/cm (온스/인치)로 정규화하였다.

[0103] 전단 강도 시험 [ASTM D-3654/D 3654M 06, PSTC-7]

[0104] 1.27 cm (0.5 인치) 테이프 스트립을 그의 접착제에 의해 스테인리스 강관에 접착하고, 실온 전단의 경우에는 1.27 cm x 1.27 cm (0.5 인치 x 0.5 인치) 정사각형으로, 그리고 70°C 전단의 경우에는 2.54 cm x 1.27 cm (1.0 인치 x 0.5 인치) 정사각형으로 절단하였다. 2.04 kg(4.5 lbs)의 분동을 접착된 부분 상에서 굴렸다. 실온 전단에 대해서는 1000 g 하중을 부여하였고, 70°C 전단에 대해서는 500 g 하중을 부여하였다. 각각의 샘플을 파괴 및/또는 시험 종료 시까지 매달아 두었다. 하기 표의 경우 샘플을 3회 반복하여 시험하여 평균하였다.

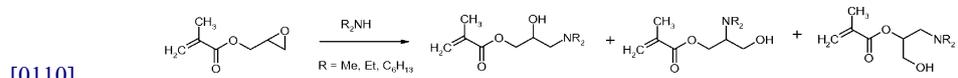
[0105] 아미노 알킬 아크릴레이트 및 다이아크릴레이트의 제조

[0106] 다이(부틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (화합물 VI)의 제조



[0108] 자석 교반기, 가열 맨틀, 및 증류 헤드가 구비된 500 ml 둥근바닥 플라스크를 메틸 메타크릴레이트 (100 g, 1.0 mol, 티씨아이(TCI)로부터 입수가능), 2-다이부틸아미노에탄올 (43.3 g, 0.25 mol, 미국 오하이오주 노우드 소재의 매드슨, 콜맨 앤드 벨 (Matheson, Coleman and Bell)로부터 입수가능), 알루미늄 아이소프로폭사이드 (5.0 g, 24 mmol, 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 입수가능), 및 N-페닐-1-나프틸아민 (2.5 g, 11 mmol, 알드리치로부터 입수가능)의 혼합물로 충전하였다. 혼합물을 교반하고 80°C에서 1시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물의 온도를 110°C의 온도에 도달할 때까지 시간당 10°C로 증가시켰다. 이때까지, 약 20 ml의 물질 (메탄올 및 메틸 메타크릴레이트)이 반응 플라스크로부터 증류되었다. 반응 혼합물을 실온에 하룻밤 두었다. 다음 날, 반응 혼합물을 115°C에서 2시간 동안 가열하고, 이어서 135°C에서 가열하면서 반응 플라스크로부터 물질을 증류하였다. 135°C에서 1시간 후에, 원하는 생성물인, 다이(부틸아미노)에틸 메타크릴레이트가 감압 하에 반응 플라스크로부터 증류되었고, 113 내지 118°C의 온도에서 2.5 mm 압력에서 수집하였다. NMR 스펙트럼 분석으로 생성물의 구조를 확인하였다. 이러한 메타크릴레이트에 대해 이전에 보고된 비등점 (미국 특허 제2,138,763호 (듀폰))은 2 mm 압력에서 108 내지 109°C이다.

[0109] 아미노 알킬 아크릴레이트의 제조: 화합물 VIII 내지 화합물 IX

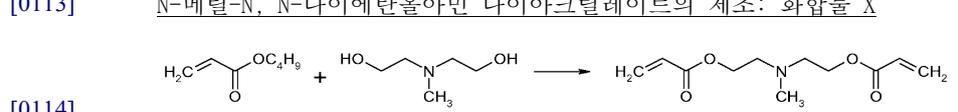


[0111] 118 ml (4 온스) 유리병에서, 각각 100 mmol의 글리시딜 메타크릴레이트 (14.2 g, 알드리치로부터 입수가능) 및 적절한 아민을 혼합하였다. 다이메틸아민 반응을 위해서, 초기 발열 반응이 가라앉을 때까지 빙조에서 유리병을 간간히 냉각하면서, 물 중 다이메틸아민의 40% 용액 11.2 g을 글리시딜 메타크릴레이트에 첨가하였다. 다른 아민의 반응을 위해서는, 7.2 g의 다이에틸아민 (알드리치로부터 입수가능) 및 18.5 g의 다이-n-헥실아민 (미국 코네티컷주 스태포드 소재의 팔츠 앤드 바우어(Pfaltz and Bauer)로부터 입수가능)을 이용하였다. 다이메틸아민 반응 혼합물은 실온에 하룻밤 두었고, 반면에 다이에틸아민과 다이-n-헥실아민의 반응 혼합물은 80°C에서 하룻밤 가열하였다. 반응 혼합물을 감압에서 증류하여 원하는 생성물을 제공하였으며, 이는 상기 도식에 도시된 바와 같이 모든 경우에 이성체의 혼합물이었다.

생성물	증류 비등점 범위	무헌 비등점 범위
VII: GMA-DMA	1.4 mm에서 105 내지 110°C	0.4 내지 0.5 mm에서 58 내지 62°C ^a
VIII: GMA-DEA	0.25 내지 0.40 mm에서 83 내지 105°C	2 mm에서 105 내지 110°C ^a
IX: GMA-DHA	0.30 mm에서 153 내지 163°C	보고되지 않음

^a 문헌[Bodnaryuk, F.N.; Korshunov, M.A.; Mikhlina, V.S.; *J. Org. Chem. SSR (English translation)* 1972, 8, 1368-1373].

[0112] N-메틸-N, N-다이에탄올아민 다이아크릴레이트의 제조: 화합물 X



[0115] 자석 교반기, 가열 맨틀 및 증류 헤드가 구비된 500 ml 둥근바닥 플라스크를 부틸 아크릴레이트 (231 g, 1.8 mol, 알드리치로부터 입수가능), N-메틸다이에탄올아민 (35.7 g, 0.30 mol, 알드리치로부터 입수가능), 티타늄

(IV) n-부톡사이드 (8.0 g, 24 mmol, 알파 에이사로부터 입수가능), 및 N-페닐-1-나프틸아민 (2.5 g, 11 mmol, 알드리치로부터 입수가능)의 혼합물로 충전하였다. 혼합물을 교반하고 125℃에서 15시간 동안 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 165℃의 온도에 도달할 때까지 시간당 10℃로 증가시켰다. 이때까지, 약 200 ml의 물질 (부탄올 및 부틸 아크릴레이트)이 반응 플라스크로부터 증류되었다. 반응 혼합물을 실온에 하룻밤 두었다. 다음 날, 부틸 아크릴레이트 (100 g, 0.78 mol), 티타늄 (IV) n-부톡사이드 (2.0 g, 3 mmol), 및 N-페닐-1-나프틸아민 (1.0 g, 4 mmol)의 추가 충전물을 첨가하고, 반응 혼합물을 165℃에서 6시간 동안 가열하면서 반응 플라스크로부터 물질을 증류하였다. 이어서, 반응 혼합물을 감압 하에 증류하였다. 여분의 부틸 아크릴레이트가 먼저 증류되었고, 이어서, 원하는 생성물인, N-메틸-N, N-다이에탄올아민 다이아크릴레이트가 증류되었으며, 이것을 140 내지 145℃의 온도 범위에서 7 mm 압력에서 수집하였다. NMR 스펙트럼 분석으로 생성물의 구조를 확인하였다. 이전에 보고된 비등점은 0.4 mm에서 94℃이다 (문헌[Korshunov, M.A.; Bodnaryuk, F.N.; J .Org. Chem. USSR (English translation) 1968, 4, 1157-1161]).

[0116] 실시예 2 내지 실시예 28, 실시예 73 내지 실시예 75, 및 비교예 C1 및 비교예 C72

[0117] 1 쿼트(quart) 병을 540 g의 아이소옥틸 아크릴레이트 (IOA, 90부), 60 g의 아크릴산 (AA, 10부), 및 0.24 g의 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제 (이르가큐어™ 651, 시바 스페셜티 케미칼스 인크(Ciba Specialty Chemicals Inc), 0.04 phr)로 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 20분 동안 퍼징한 다음, 코팅가능한 시럽 공중합체가 제조될 때까지 낮은 세기의 자외 방사선에 노출시키고, 그 후에 추가로 0.96 g(0.16 phr)의 광개시제를 첨가하였다.

[0118] 예비-접착제 중합체 시럽을 표 2에 나타낸 바와 같이 다양한 농도의 다이알킬아민 아크릴레이트 가교결합제와 블렌딩하였다. 이어서, 제형을 미쯔비시 호스트판(Mitsubishi Hostaphan™) 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에, 시럽 예비-접착제 제형에 대해 약 50 마이크로미터 (2 mil) 두께로 코팅하고 560 mJ/cm²에서 경화하였다. 박리 및 전단 데이터를 표 2에 나타낸다.

[0119] 비교를 목적으로, 가교결합제를 사용하지 않는 대조군 예 (비교예 C1)를 또한 제조하고 시험하였다. 상기 시험 방법에 기재된 바와 같이, 이들 접착제로 제조된 테이프에 대해 박리 접착성 및 전단 강도를 측정하였다.

[0120] [표 2]

예	가교결합제	양 (phr)	SS의 전단 강도 (분)	파괴 방식	박리 접착성 (N/dm)
IOA/AA 90/10					
C1	없음	--	12	응집 파괴	107.4
2	I	0.2	32	응집 파괴	85.4
3	I	0.5	537	응집 파괴	88.8
4	I	1	10000+	파괴되지 않음	86.3
5	II	0.2	51	응집 파괴	102.4
6	II	0.5	633	응집 파괴	103
7	II	1	10000+	파괴되지 않음	105
8	III	0.2	17	응집 파괴	108.8
9	III	0.5	16	응집 파괴	103.2
10	III	1	28	응집 파괴	105.3
11	IV	0.2	32	응집 파괴	103.8
12	IV	0.5	51	응집 파괴	109.7
13	IV	1	515	응집 파괴	109.4
14	V	0.2	38	응집 파괴	109.3
15	V	0.5	56	응집 파괴	107
16	V	1	62	응집 파괴	108.5
17	VI	0.2	15	응집 파괴	112.7
18	VI	0.5	16	응집 파괴	115
19	VI	1	25	응집 파괴	114
20	VII	0.2	26	응집 파괴	112.4
21	VII	0.5	238	응집 파괴	108.6
22	VII	1	1933+4840+115 27	2-접합	100.2
23	VIII	0.2	270	응집 파괴	105.4
24	VIII	0.5	10000+	파괴되지 않음	104.1
25	VIII	1	10000+	파괴되지 않음	99.9
26	IX	0.2	34	응집 파괴	111.1
27	IX	0.5	198	응집 파괴	104
28	IX	1	10000+	파괴되지 않음	102.4
C72	HDDA	0.5	10000+	파괴되지 않음	85.6
73	X	0.20	10000+	파괴되지 않음	99.4
74	X	0.50	10000+	파괴되지 않음	91.5
75	X	1.0	10000+	파괴되지 않음	89.7

MOF = 파괴 방식 범례: (co)는 응집 파괴를 나타냄.

[0121]

[0122]

실시예 30 내지 실시예 47 및 비교예 C29

[0123]

1 쿼트 병을 480 g의 아이소옥틸 아크릴레이트 (IOA, 80부), 114 g의 아이소보르닐 아크릴레이트 (IBOA, 19부), 6 g의 아크릴산 (AA, 1부), 및 0.24 g의 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제 (이르가큐어™ 651, 시바스페셜티 케미칼스 인크, 0.04 phr)로 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 20분 동안 퍼징한 다음, 코팅가능한 시럽 공중합체가 제조될 때까지 낮은 세기의 자외 방사선에 노출시키고, 그 후에 추가로 0.96 g (0.16 phr)의 광개시제를 첨가하였다.

[0124]

예비-접착제 중합체 시럽을 표 3에 나타낸 바와 같이 다양한 농도의 다이알킬아미노 아크릴레이트 가교결합제와 블렌딩하였다. 이어서, 제형을 미츠비시 호스트판™ 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에, 시럽 예비-접착제 제형에 대해 약 50 마이크로미터 (2 mil) 두께로 코팅하고 560 mJ/cm²에서 경화하였다. 박리 및 전단 데이터를 표 3에 나타낸다.

[0125]

비교를 목적으로, 가교결합제를 사용하지 않는 대조군 예 (비교예 C29)를 또한 제조하고 시험하였다. 상기 시험 방법에 기재된 바와 같이, 이들 접착제로 제조된 테이프에 대해 박리 접착성 및 전단 강도를 측정하였다.

[0126] [표 3]

IOA/IBOA/AA 80/19/1					
예	가교결합제	양 (phr)	SS에서 전단 강도 (분)	파괴 방식	박리 접착성 (N/dm)
C29	없음		1	응집 파괴	96.8
30	I	0.1	0	응집 파괴	96.5
31	I	0.2	1	응집 파괴	96.0
32	II	0.1	0	응집 파괴	94.8
33	II	0.2	1	응집 파괴	98.2
34	III	0.1	0	응집 파괴	98.9
35	III	0.2	0	응집 파괴	99.7
36	IV	0.1	1	응집 파괴	100
37	IV	0.2	0	응집 파괴	98.9
38	V	0.1	1	응집 파괴	101.3
39	V	0.2	0	응집 파괴	101.9
40	VI	0.1	0	응집 파괴	97.9
41	VI	0.2	0	응집 파괴	97.1
42	VII	0.1	0	응집 파괴	97.0
43	VII	0.2	0	응집 파괴	93.8
44	VIII	0.1	1	응집 파괴	91.9
45	VIII	0.2	0	응집 파괴	87.1
46	IX	0.1	0	응집 파괴	96.4
47	IX	0.2	1	응집 파괴	91.2

[0127]

[0128] 실시예 49 내지 실시예 66 및 비교예 C48

[0129] 1 쿼트 병을 570 g의 2-옥틸 아크릴레이트 (2-OA, 95부), 30 g의 아크릴산 (AA, 5부), 및 0.24 g의 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제 (이르가큐어™ 651, 시바 스페셜티 케미칼스 인크, 0.04 phr)로 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 20분 동안 퍼징한 다음, 코팅가능한 시럽 공중합체가 제조될 때까지 낮은 세기의 자외 방사선에 노출시키고, 그 후에 추가로 0.96 g (0.16 phr)의 광개시제를 첨가하였다.

[0130] 예비-접착제 중합체 시럽을 표 4에 나타난 바와 같이 다양한 농도의 다이알킬아민 아크릴레이트 가교결합제와 블렌딩하였다. 이어서, 제형을 미즈비시 호스트판™ 프라이밍팅 폴리에스테르 필름 상에, 시럽 예비-접착제 제형에 대해 약 50 마이크로미터 (2 mil) 두께로 코팅하고 560 mJ/cm²에서 경화하였다. 박리 및 전단 데이터를 표 4에 나타낸다. 비교를 목적으로, 가교결합제를 사용하지 않는 대조군 예 (비교예 C3)를 또한 제조하고 시험하였다. 상기 시험 방법에 기재된 바와 같이, 이들 접착제로 제조된 테이프에 대해 박리 접착성 및 전단 강도를 측정하였다.

[0131] [표 4]

2-OA/AA 95:5					
예	가교결합제	양 (phr)	SS에서 전단 강도 (분)	파괴 방식	박리 접착성 (N/dm)
C48	없음		3	응집 파괴	83.2
49	I	0.2	4	응집 파괴	83.3
50	I	0.5	9	응집 파괴	68.3
51	II	0.2	2	응집 파괴	86.7
52	II	0.5	9	응집 파괴	86.8
53	III	0.2	2	응집 파괴	85.2
54	III	0.5	3	응집 파괴	86.3
55	IV	0.2	3	응집 파괴	86.9
56	IV	0.5	3	응집 파괴	87.4
57	V	0.2	3	응집 파괴	87.6
58	V	0.5	3	응집 파괴	87
59	VI	0.2	3	응집 파괴	86.5
60	VI	0.5	3	응집 파괴	88.9
61	VII	0.2	3	응집 파괴	85.2
62	VII	0.5	8	응집 파괴	84.8
63	VIII	0.2	25	응집 파괴	91.4
64	VIII	0.5	242	응집 파괴	87.5
65	IX	0.2	4	응집 파괴	90.3
66	IX	0.5	11	응집 파괴	87.3

[0132]

[0133] 실시예 68 내지 실시예 71, 및 비교예 C67 및 비교예 C76

[0134] 1 쿼트 병을 540 g의 2-옥틸 아크릴레이트 (2-OA, 90부), 60 g의 아크릴산 (AA, 10부), 및 0.24 g의 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제 (이르가큐어™ 651, 시바 스페셜티 케미칼스 인크, 0.04 phr)로 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 20분 동안 퍼징한 다음, 코팅가능한 시럽 공중합체가 제조될 때까지 낮은 세기의 자외

방사선에 노출시키고, 그 후에 추가로 0.96 g (0.16 phr)의 광개시제를 첨가하였다.

[0135] 예비-접착제 중합체 시럽을 표 5에 나타난 바와 같이 다양한 농도의 다이알킬아민 아크릴레이트 가교결합제와 블렌딩하였다. 이어서, 제형을 미츠비시 호스트판™ 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에, 시럽 예비-접착제 제형에 대해 약 50 마이크로미터 (2 mil) 두께로 코팅하고 560 mJ/cm²에서 경화하였다. 박리 및 전단 데이터를 표 5에 나타낸다. 비교를 목적으로, 가교결합제를 사용하지 않는 대조군 예 (비교예 C67 및 비교예 C76)를 또한 제조하고 시험하였다. 상기 시험 방법에 기재된 바와 같이, 이들 접착제로 제조된 테이프에 대해 박리 접착성 및 전단 강도를 측정하였다.

[0136] [표 5]

2-OA/AA 90:10					
예	가교결합제	양 (phr)	SS 에서 전단 강도 (분)	파괴 방식	박리 접착성 (N/dm)
C67	없음		624	응집 파괴	92
68	II	1	10000+	파괴되지 없음	82
69	IV	1	2069	응집 파괴	90
70	VII	1	10000+	파괴되지 없음	82
71	VIII	1	10000+	파괴되지 없음	89
C76	HDDA	0.5	10000+	파괴되지 없음	81
78	X	0.20	10000+	파괴되지 없음	125
79	X	0.50	10000+	파괴되지 없음	75
80	X	1.0	10000+	파괴되지 없음	103

[0137]

[0138] 실시예 81 및 실시예 82

[0139] 약 473 ml (16 온스) 병에 450 g의 다이하이드로시트로넬릴 (dh-CiA, 90부), 50 g의 아크릴산 (AA, 10부), 및 0.2 g의 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제 (이르가큐어 651, 0.04 phr)를 충전하였다. 단량체 혼합물을 질소로 20분 동안 퍼징한 다음, 코팅가능한 시럽 공중합체가 제조될 때까지 낮은 세기의 자외 방사선에 노출시키고, 그 후에 추가로 0.8 g (0.16 phr)의 광개시제를 첨가하였다.

[0140] 예비-접착제 중합체 시럽을 실시예 81 내지 실시예 82에 나타난 바와 같이 다양한 농도의 DMAEA와 블렌딩하였으며, 이는 예비-접착제 중합체 시럽의 중량%를 기준으로 한다. 이어서, 제형을 미츠비시 호스트판™ 프라이밍된 폴리에스테르 필름 상에, 시럽 예비-접착제 제형에 대해 약 50 마이크로미터 (2 mil) 두께로 코팅하고 500mJ/cm²에서 경화하였다. 상기 시험 방법에 기재된 바와 같이, 박리 접착성 및 전단 강도를 측정하였다. 전단은 실온에서 측정하였다.

[0141] [표 6]

dh-CiA /AA 90:10					
예	가교결합제	양 (phr)	SS 에서 전단 강도 (분)	파괴 방식	박리 접착성 (N/dm)
81	I	0.1	983	응집 파괴	75.5
82	I	0.3	5140	응집 파괴	68.7

[0142]