



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0138097
(43) 공개일자 2016년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인
<i>C09J 133/08</i> (2006.01) <i>C09J 133/02</i> (2006.01)	쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박 스 33427 쓰리엠 센터
(52) CPC특허분류	(72) 별명자
<i>C09J 133/08</i> (2013.01)	장 원지에
<i>C09J 133/02</i> (2013.01)	중국 상하이 200336 싱이 로드 8 막스도 센터 38 층
(21) 출원번호 10-2016-7027854	(74) 대리인
(22) 출원일자(국제) 2014년03월26일	제일특허법인
심사청구일자 없음	
(85) 번역문제출일자 2016년10월07일	
(86) 국제출원번호 PCT/CN2014/074139	
(87) 국제공개번호 WO 2015/143649	
국제공개일자 2015년10월01일	

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 자외선 경화된 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

(메트)아크릴레이트 감압 접착제, (메트)아크릴레이트 감압 접착제를 제조하는데 사용될 수 있는 경화성 접착제 조성물 및 (메트)아크릴레이트 감압 접착제의 제조 방법이 제공된다. 특히, (메트)아크릴레이트 감압 접착제는 (a) 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초파인 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초파이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 포함한다. 감압 접착제는 유리하게는, 유기 용매를 최소량 함유하거나 전혀 함유하지 않는 경화성 접착제 조성물을 자외선(UV) 경화시켜 제조된다.

(52) CPC특허분류

C09J 133/10 (2013.01)

C09J 2201/606 (2013.01)

C09J 2205/31 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체;
- (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제; 및
- (c) 자외선 광개시제

를 포함하는 경화성 접착제 조성물로서,

상기 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차(non-tertiary) 알킬 아크릴레이트; 및 (2) 산 작용화된(acid-functionalized) 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하고,

상기 제1 시럽 중합체가 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량%; 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 포함하는,

경화성 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제 5 내지 40 중량%를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량 평균 분자량은 40,000 내지 150,000 g/mol(달톤)의 범위인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 접착부여제의 유리 전이 온도는 0 °C 이하인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 반응 혼합물은 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 반응 혼합물은,

- (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%;
- (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%;
- (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 유리 전이 온도(Tg)보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 40 중량%;
- (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량%;

(5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 5 중량%; 및

(6) 임의적인 다작용성 아크릴레이트 0 내지 5 중량%를 포함하며,

각각의 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

제1 반응 혼합물은,

(1) 비삼차 알킬 아크릴레이트와 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트의 배합물 85 내지 99.5 중량%; 및

(2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%를 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 접착부여제는,

(1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 30 내지 99.5 중량%;

(2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%;

(3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 유리 전이 온도(Tg)보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 60 중량%;

(4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 40 중량%; 및

(5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 40 중량%; 및

(6) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량%

를 포함하는 제2 반응 혼합물로부터 형성되며,

각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 접착부여제는,

(i) 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 접착부여제 70 내지 99 중량%; 및

(ii) 미반응 단량체 1 내지 30 중량%

를 포함하는 제2 시럽 중합체의 형태이며,

각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 접착부여제와는 상이한 제2 접착부여 수지를 추가로 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

제2 접착부여 수지는 탄화수소 수지 접착부여제 또는 수소화 테르펜 폐놀 수지 접착부여제인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,
감광성 가교결합제를 추가로 포함하는, 경화성 접착제 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 중량 평균 분자량은 1,000,000 g/mol(달톤) 초파인, 경화성 접착제 조성물.

청구항 14

(a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체이되, 상기 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트; 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하고, 상기 제1 시럽 중합체가 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초파인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량%; 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 포함하는, 제1 시럽 중합체;

(b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초파이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제; 및

(c) 자외선 광개시제

를 포함하는 경화성 접착제 조성물의 자외선 경화된 반응 생성물을 포함하며, 감압 접착제인, 경화된 접착제 조성물.

청구항 15

(a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체를 형성하는 단계로서, 상기 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트; 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하고, 상기 제1 시럽 중합체가 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초파인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량%; 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 포함하는, 단계;

(b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초파이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 제공하는 단계;

(c) 제1 시럽 중합체, (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 자외선 광개시제를 배합하여, 경화성 접착제 조성물을 제조하는 단계; 및

(d) 경화성 접착제 조성물을 자외선으로 경화시켜, 감압 접착제인 경화된 접착제 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 감압 접착제의 제조 방법.

청구항 16

(a) 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초파인 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체; 및
(b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초파이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제
를 포함하는, (메트)아크릴레이트 감압 접착제.

청구항 17

제16항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 감압 접착제의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제 5 내지 40 중량%를 포함하는, (메트)아크릴레이트 감압 접착제.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 접착부여제는 유리 전이 온도가 0 °C 내지 -20 °C의 범위인, (메트)아크릴레이트 감압 접착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 자외선 경화된 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

감압 접착(PSA) 테이프는 사실상 가정이나 직장에서 흔히 볼 수 있는 것이다. 이의 한 가지 가장 단순한 형태에서, 감압 테이프는 백킹층(backing layer) 및 백킹층에 부착되는 접착제층을 포함한다. 감압 테이프 협회(Pressure-Sensitive Tape Council)에 따르면, 감압 접착제는 다음을 포함하는 특성을 갖는 것으로 알려져 있다: (1) 강력하면서 영구적인 접착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력으로 접착, (3) 피착물 상에의 충분한 유지력, 및 (4) 피착물로부터 깔끔하게 제거되기에 충분한 응집 강도. PSA로서 우수하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계되고 제형화된 중합체를 포함하며, 이 점탄성 특성으로부터 접착성, 박리 접착력 및 전단 유지력(shear holding power)의 원하는 균형이 얻어진다. PSA는 실온(예를 들어, 약 20 °C 내지 25 °C)에서 통상 접착성인 것을 특징으로 한다. 단지 표면에 접착되거나 접착되는 재료는 PSA를 이루지 않으며, 용어 "PSA"는 추가의 점탄성 특성을 지닌 재료를 포함한다.

[0003]

아크릴계 감압 접착제가 널리 사용되어 왔다. 이러한 감압 접착제 조성물은 유기 용매 함유 또는 유기 용매 비함유일 수 있다. 유기 용매를 함유하는 PSA 조성물은 현재 시장에서 우세하게 시판되고 있지만, 유기 용매의 사용과 관련된 고 에너지 소비 및 관련된 오염 문제로 인해 중요성이 저하되고 있다. 즉, 접착제 공업은 점점 더 유기 용매 비함유형 감압 접착제에 주력하고 있다. 유기 용매를 함유하지 않는 PSA 조성물은 에멀젼형 접착제, 핫멜트형 접착제 또는 자외선 경화형 접착제로서 분류될 수 있다.

[0004]

특히 공업 분야에서, 용매 비함유 PSA 조성물의 사용 증가에 따라, 특히 접착 성능 요건이 증가되어 왔다. 아크릴계 PSA의 접착력을 효과적으로 향상시키기 위한 통상적인 경로는 제제에 가소제 또는 통상적인 접착부여제를 첨가하는 것을 포함한다. 가소제는 가공 한계, 원료 문제 및 안정성 문제로 인해 접착부여제보다 그다지 많이 사용되어 오지 않았다. 현재, 사용되는 일반적인 접착부여제는 주로 로진 수지, 테르펜 수지, 석유 수지, 방향족 수지 등이다. 이러한 일반적인 접착부여제가 널리 사용되어 왔지만, 이들은 전형적으로 자외선에 의해 경화되는 감압 접착제에 사용되어 오지 않았다. 즉, 이러한 일반적인 접착부여제는 상당량의 자외선을 흡수하고, 실질적으로 중합 반응을 억제하는 경향이 있으므로, 결국 얻어진 PSA의 성능에 악영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 상분리가 접착제와 접착부여제 사이에 일어날 수 있으며, 접착성 중합체의 저분자량 및 낮은 경화율로 인해 양호하지 못한 응집력이 형성될 수 있다.

[0005]

자외선에 의해 경화되는 아크릴계 PSA 조성물에 사용하기에 적합한 접착부여제를 찾는데 많은 시도가 이루어져 왔다. 사용되는 접착부여제는 전형적으로 수소화 로진 수지 또는 방향족 합성 수지이었으나, 이러한 접착부여제는 감압 접착제의 성능을 향상시키는 능력의 한계 및 고 비용과 같은 상당한 제약이 따른다.

발명의 내용

[0006]

따라서, 자외선 경화에 의해 제조될 수 있으며, 저 에너지 소비를 갖고, 고속 및 고효율을 가지며, 유기 용매를 함유하지 않는(또는 최소량의 유기 용매를 함유하는) 신규한 감압 접착제 조성물이 필요하다.

[0007]

산 작용화된(acid-functionalized) (메트)아크릴레이트 공중합체 및 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 포함하는 감압 접착제 조성물이 제공된다. 감압 접착제 조성물은 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함하는 제1 시럽 중합체, (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 자외선 광개시제를 함유하는 반응 혼합물로부터 형성된다. 의외로, 감압 접착제는 자외선을 사용하고 유기 용매를 사용하지 않고서(아니면, 최소량의 유기 용매를 사용하고서) 제조될 수 있다. PSA를 제조하는데 사용되는 방법은 저 에너지 소비, 고속 및 고효율을 나타낼 수 있다.

[0008]

제1 측면은 (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체, (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함하는 경화성 접착제 조성물에 관한 것이다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물은 (1) 비삼차(non-tertiary) 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다.

[0009]

제2 측면은 경화성 접착제 조성물의 자외선 경화된 반응 생성물인 경화된 접착제 조성물에 관한 것이다. 경화성 접착제 조성물은 (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체, (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함한다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다. 경화된 접착제 조성물은 감압 접착제이다.

[0010]

제3 측면은 감압 접착제의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 제1 반응 혼합물로부터 제1 시럽 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다. 상기 방법은 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 제공하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 방법은 제1 시럽 중합체, (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 자외선 광개시제를 배합하여, 경화성 접착제 조성물을 제조한 다음에, 상기 경화성 접착제 조성물을 자외선으로 경화시켜, 감압 접착제인 경화된 접착제 조성물을 제조하는 단계를 추가로 포함한다.

[0011]

본 발명의 제4 측면은 (a) 중량 평균 분자량(Mw)이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 포함하는 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

(메트)아크릴레이트 감압 접착제, (메트)아크릴레이트 감압 접착제를 제조하는데 사용될 수 있는 경화성 접착제 조성물 및 (메트)아크릴레이트 감압 접착제의 제조 방법이 제공된다. 보다 구체적으로는, (메트)아크릴레이트 감압 접착제는 (a) 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 포함한다. 감압 접착제는 유리하게는 유기 용매를 최소량 함유하거나 전혀 함유하지 않는 경화성 접착제 조성물을 자외선(UV) 경화시켜 제조된다.

[0013]

본원에 사용되는 용어 "중합체" 및 "중합체의" 및 "중합 생성물"은 단독중합체, 공중합체, 삼원중합체 등인 재료를 지칭한다. 본원에 사용되는 용어 "공중합체" 및 "공중합체의"는 2종 이상의 단량체로부터 형성된 중합체 재료를 말한다. 즉, 공중합체는 다만 단독중합체를 제외한 중합체의 서브세트이다.

[0014]

본원에 사용되는 용어 "시럽 중합체"는 1종 이상의 단량체를 함유하는 반응 혼합물을 부분적으로 중합시키거나 완전히 중합시키지 않음으로써 형성된 조성물을 지칭한다. 즉, 시럽 중합체는 부분적으로 중합된 중합체 재료 + 중합되지 않은 잔류 단량체(즉, 미반응 단량체)를 함유한다. 부분적으로 중합된 중합체 재료는 잔류 단량체에 가용성이며, 용질 중합체로 명명될 수 있다. 부분적으로 중합된 중합체 재료는 통상적으로 가교결합되지 않거나, 이러한 적은 가교결합을 나타내므로, 잔류 단량체 중의 이의 용해도는 악영향을 받지 않는다. 즉, 시럽 중합체는 통상 단일상이다. 부분적으로 중합된 생성물은 통상적으로 1% 이상 중합되거나, 5% 이상 중합되거나,

10% 이상 중합되거나, 15% 이상 중합되거나, 20% 이상 중합된다. 부분적으로 중합된 생성물은 원하는 양의 중합을 나타낼 수 있으나, 단, 중합되지 않은 단량체가 잔류하며, 잔류 단량체는 부분적으로 중합된 중합체 재료와 단일상을 형성한다.

[0015] 본원에 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 단량체를 지칭한다. 마찬가지로, 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 재료를 포함한다.

[0016] 용어 "유리 전이 온도" 또는 "Tg"는 유리상 상태(glassy state)에서 고무상 상태로 변하는 온도를 지칭한다. 이와 관련하여, 용어 "유리상"은 재료가 경질이면서 취성을 나타내는(따라서, 비교적 부서지기 쉬운) 것을 의미하는 반면에, 용어 "고무상"은 재료가 탄성과 가요성을 나타내는 것을 의미한다. 중합체 재료의 경우, Tg는 이의 유리상 성질과 고무상 성질로 분리하는 임계 온도이다. 중합체 재료가 이의 Tg 미만의 온도로 존재하는 경우, 대규모 분자 운동은 재료가 실질적으로 동결되기 때문에 염격하게 제한된다. 반면에, 중합체 재료가 이의 Tg를 초과한 온도로 존재하는 경우, 이의 반복 단위 규모의 분자 운동이 일어나서 연질 상태 또는 고무상으로 될 수 있다. 중합체 재료의 Tg가 종종 시차 주사 열량 측정법과 같은 방법을 이용하여 측정된다. 본 명세서에서 단량체의 Tg에 대한 언급은 그러한 단량체로부터 제조된 단독중합체의 Tg를 말한다.

[0017] 범위를 언급하는 경우, 그 범위의 끝점은 그 범위 내에 있는 것으로 간주된다. 예를 들어, 어구 "x에서 y까지의 범위로", "x 내지 y의 범위로", "x에서 y까지의 양으로", "x 내지 y의 양으로", 또는 유사한 어구는 끝점 x 및 y를 포함한다.

제1 시럽 중합체: 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 제조

[0019] 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체는 제1 반응 혼합물로부터 제조된다. 제1 반응 혼합물은 다수의 단량체를 함유한다. 보다 구체적으로는, 제1 반응 혼합물은 하기 단량체를 포함할 수 있다: (a) 비삼차 알킬 아크릴레이트, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트, (d) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체, (e) 임의적인 다른 비닐 단량체 및 (f) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트. 개시제(예를 들어, 중합 개시제)는 전형적으로 제1 반응 혼합물에 첨가된다. 이러한 개시제는 통상 광개시제, 예컨대 자외선 광개시제이다. 제1 반응 혼합물은 전형적으로 부분적으로 중합되나 완전히 중합되지 않음으로써 제1 시럽 중합체를 제조한다. 즉, 제1 시럽 중합체는 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체를 형성하는데 사용되는 미반응 단량체 + 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함한다.

[0020] 제1 반응 혼합물은 비삼차 알킬 아크릴레이트를 포함한다. 적절한 비삼차 일킬기는 탄소 원자수가 20 이하, 탄소 원자수가 18 이하, 탄소 원자수가 12 이하 또는 탄소 원자수가 10 이하이다. 비삼차 알킬기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 20, 탄소 원자수가 1 내지 18, 탄소 원자수가 2 내지 18, 탄소 원자수가 4 내지 18, 탄소 원자수가 1 내지 12, 탄소 원자수가 4 내지 12, 탄소 원자수가 1 내지 10, 또는 탄소 원자수가 4 내지 10이다. 비삼차 일킬기는 직쇄상, 분지상 또는 이들의 조합일 수 있다. 비삼차 알킬 아크릴레이트의 예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 아이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, 아이소펜틸 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-메틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 2-프로필헵틸 아크릴레이트, 아이소트라이데실 아크릴레이트, 아이소스테아릴 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 2-옥틸데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 및 헵타데카닐 아크릴레이트를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0021] 비삼차 알킬 아크릴레이트의 양은 전형적으로, 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 45 내지 99.5 중량% 또는 55 내지 99.5 중량%의 범위이다. 일부 실시양태에서, 비삼차 알킬 아크릴레이트의 양은 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량의 45 중량% 이상, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상 또는 90 중량% 이상이다. 비삼차 알킬 아크릴레이트의 양은 종종 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량의 99.5 중량% 이하, 99 중량% 이하, 98 중량% 이하, 95 중량% 이하, 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하 또는 70 중량% 이하이다.

[0022] 제1 반응 혼합물은 또한 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 각각의 산 작용화된 기는 산성기 또는 산성기의 염으로 존재할 수 있다. 적절한 염으로는 예를 들어, 암모늄 이온, 알킬 치환된 암모늄 이온 또는 알칼리 금속 양이온 중에서 선택되는 양이온을 들 수 있다. 유용한 산 작용화된 에틸렌계 단량체로는 에틸렌계

불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산 및 에틸렌계 불포화 포스폰산을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산, β -카르복시에틸 메타크릴레이트, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산, 비닐 포스폰산 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들의 가공성으로 인해, 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체는 통상, 예를 들어 (메트)아크릴산과 같은 에틸렌계 불포화 카르복실산 중에서 선택된다. 다수의 실시양태에서, 이러한 단량체는 아크릴산이다. 보다 강한 산이 요구되는 경우, 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌계 불포화 설폰산 및 에틸렌계 불포화 포스폰산일 수 있다.

[0023] 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체의 양은 전형적으로 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 15 중량%의 범위이다. 일부 실시양태에서, 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체의 양은 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상 또는 5 중량% 이상이다. 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체의 양은 15 중량% 이하, 10 중량% 이하 또는 5 중량% 이하이다.

[0024] 제1 반응 혼합물은 임의로 고 Tg 단량체를 포함할 수 있다. 이러한 단량체를 언급하는 경우, 용어 "고 Tg"는 특정 단량체로부터 형성된 대응하는 단독중합체의 Tg가 25 °C 이상, 30 °C 이상, 35 °C 이상, 40 °C 이상, 45 °C 이상 또는 50 °C 이상임을 의미한다. 고 Tg 단량체의 Tg는 전형적으로 상술한 비삼차 알킬 아크릴레이트의 Tg보다 크다. 고 Tg 단량체는 종종 사이클로알킬 아크릴레이트, 바이사이클릭 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 아릴 메타크릴레이트이다. 적절한 사이클로알킬 아크릴레이트로는 종종 예를 들어, 사이클로헥실 아크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트 및 아이소보르닐 아크릴레이트와 같은, 탄소 원자수가 6 내지 10인 환상 알킬을 갖는 것을 들 수 있다. 적절한 알킬 메타크릴레이트는 탄소 원자수가 20 이하, 탄소 원자수 18 이하, 탄소 원자수가 12 이하, 탄소 원자수가 10 이하 또는 탄소 원자수가 8 이하인 직쇄상, 분지상, 환상 또는 이들의 조합인 알킬기를 가질 수 있다. 알킬 메타크릴레이트의 예로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트 및 아이소보르닐 메타크릴레이트를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 적절한 아릴 메타크릴레이트로는 폐닐 메타크릴레이트 및 벤질 메타크릴레이트를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0025] 고 Tg 단량체는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 임의적이지만, 고 Tg 단량체가 다수의 실시양태에 포함된다. 존재하는 경우, 고 Tg 단량체는 종종 1 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상 또는 20 중량% 이상과 같은 양으로 존재한다. 고 Tg 단량체는 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하 또는 25 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 존재하는 경우, 고 Tg 단량체와 비삼차 알킬 아크릴레이트의 배합물은 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 99.5 중량% 이하, 99 중량% 이하, 95 중량% 이하 또는 90 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0026] 몇몇 제1 반응 혼합물에서, 단량체는 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량% 및 비삼차 알킬 아크릴레이트와 고 Tg 단량체의 배합물 85 내지 99.5 중량%를 포함한다. 예를 들어, 단량체는 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 1 내지 15 중량% 및 비삼차 알킬 아크릴레이트와 고 Tg 단량체의 배합물 85 내지 99 중량%, 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 1 내지 10 중량% 및 비삼차 알킬 아크릴레이트와 고 Tg 단량체의 배합물 90 내지 99 중량%, 또는 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 1 내지 5 중량% 및 비삼차 알킬 아크릴레이트와 고 Tg 단량체의 배합물 95 내지 99 중량%를 포함한다.

[0027] 제1 반응 혼합물은 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 극성 단량체는 극성기, 예컨대 하이드록실기, 일차 아미도기, 이차 아미도기, 삼차 아미도기, 아미노기 또는 에테르기(즉, 화학식 $-R-O-R-$ (여기서, 각 R은 탄소 원자수가 1 내지 4인 알킬렌임)의 알킬렌-옥시-알킬렌기를 1개 이상 포함하는 기)를 갖는다. 다양한 아미도기 또는 아미노기는 양이온 형태일 수 있으며, 음이온성 반대 이온을 가질 수 있다. 다수의 실시양태에서, 음이온성 반대 이온은 할로겐화물, 아세트산염, 포름산염, 황산염, 인산염 등이다.

[0028] 하이드록실기를 갖는 예시적인 극성 단량체로는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트), 하이드록시알킬 (메트)아크릴아미드(예를 들어, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드 또는 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴아미드), 에톡실화 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 상표명 "CD570", "CD571" 및 "CD572" 하에 사토머(Sartomer(미국 웬실베이니아주 엑스톤 소재))에서 시판 중인 단량체) 및 아릴옥시 치환된 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 2-하이드록시-2-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트)를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0029] 일차 아미도기를 갖는 예시적인 극성 단량체는 (메트)아크릴아미드이며, 이차 아미도기를 갖는 예시적인 극성 단량체로는 N-알킬 (메트)아크릴아미드, 예컨대 N-메틸 (메트)아크릴아미드, N-에틸 (메트)아크릴아미드, N-아이소프로필 (메트)아크릴아미드, N-tert-부틸 (메트)아크릴아미드, N-tert-옥틸 (메트)아크릴아미드 또는 N-옥틸 (메트)아크릴아미드를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 삼차 아미도기를 갖는 예시적인 극성 단량체로는 N-비닐 카프로락탐, N-비닐-2-페롤리돈, (메트)아크릴로일 모르폴린, 및 N,N-다이알킬 아크릴아미드, 예컨대 N,N-다이메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-다이에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-다이프로필 (메트)아크릴아미드 및 N,N-다이부틸 (메트)아크릴아미드를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0030] 아미노기를 갖는 극성 단량체는 다양한 N,N-다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 및 N,N-다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴아미드를 포함한다. 이의 예로는 N,N-다이메틸 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-다이메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N,N-다이에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-다이에틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 N,N-다이에틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0031] 에테르기를 갖는 예시적인 극성 단량체로는 비닐 에테르, 예컨대 비닐 메틸 에테르; 알콕실화 알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에톡시 에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-메톡시에틸 (메트)아크릴레이트; 및 종종 폴리알킬렌 글리콜 (메트)아크릴레이트로 명명되고, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 및 폴리프로 글리콜 (메트)아크릴레이트를 포함하는 폴리(알킬렌 옥사이드) (메트)아크릴레이트를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이를 단량체는 적절한 말단기, 예컨대 하이드록실기 또는 알콕시기를 가질 수 있다. 예를 들어, 말단기가 메톡시기인 경우에는, 단량체는 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트로 명명될 수 있다.
- [0032] 비산성 극성 단량체는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 존재하는 경우, 비산성 극성 단량체는 종종 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상 또는 5 중량% 이상의 양으로 사용된다. 비산성 극성 단량체는 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 6 중량% 이하 또는 5 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0033] 제1 반응 혼합물은 다른 임의적인 비닐 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 적절한 임의적인 비닐 단량체로는 비닐 에스테르(예를 들어, 아세트산비닐 및 프로피온산비닐), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어, 알파-메틸 스티렌), 염화비닐, 올레핀계 단량체(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌) 등을 들 수 있다. 이러한 다른 비닐 단량체는 상술한 비삼차 알킬 아크릴레이트, 고 Tg 단량체, 극성 단량체 또는 산 작용화된 단량체 중 어느 것도 포함하지 않는다.
- [0034] 임의적인 다른 비닐 단량체는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 존재하는 경우, 다른 비닐 단량체는 종종 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상 또는 2 중량% 이상의 양으로 사용된다. 상기 양은 5 중량% 이하, 4 중량% 이하 또는 3 중량% 이하일 수 있다.
- [0035] 제1 반응 혼합물은 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함할 수 있다. 제1 반응 혼합물이 전형적으로, 부분적으로 중합된 산작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함하는 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되기 때문에, 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트가 사용되지 않거나, 제1 시럽 내에 제2 상을 형성하지 않는 양으로 사용된다.
- [0036] 적절한 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트는 존재하는 경우, 종종 2개의 아크릴로일기를 갖는다(이때 다작용성 (메트)아크릴레이트는 다이아크릴레이트임). 2개의 아크릴로일기를 갖는 예시적인 가교결합제로는 1,2-에탄다이올 다이아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이아크릴레이트, 1,9-노난다이올 다이아크릴레이트, 1,12-도데칸다이올 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 공중합체 다이아크릴레이트 및 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트 변성 카프로락톤을 들 수 있다.
- [0037] 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양은 종종 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 2 중량%의 범위이다. 존재하는 경우, 상기 양은 종종 0.01 중량% 이상, 0.02 중량% 이상, 0.05 중량% 이상 또는 0.1 중량% 이상이다. 상기 양은 2 중량% 이하, 1 중량% 이하 또는 0.5 중량% 이하일 수 있다. 다수

의 실시양태에서, 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트가 제1 반응 혼합물에 포함되지 않는다.

[0038] 일부의 예시적인 제1 반응 혼합물은 (a) 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 40 중량%, (d) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량%, (e) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 5 중량% 및 (f) 임의적인 다작용성 아크릴레이트 0 내지 2 중량%를 포함한다. 다른 단량체는 존재하지 않는다. 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0039] 다른 예시적인 제1 반응 혼합물은 (a) 비삼차 알킬 아크릴레이트 70 내지 98 중량%, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 1 내지 10 중량%, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 1 내지 30 중량%, (d) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량%, (e) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 5 중량% 및 (f) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 1 중량%를 포함한다. 다른 단량체는 존재하지 않는다. 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0040] 또 다른 예시적인 제1 반응 혼합물은 (a) 비삼차 알킬 아크릴레이트 65 내지 99 중량%, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 1 내지 15 중량%, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 1 내지 30 중량%를 포함한다. 다른 단량체는 존재하지 않는다. 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0041] 자외선 광개시제가 전형적으로 제1 반응 혼합물에 첨가된다. 이러한 광개시제는 제1 반응 혼합물로부터 제1 시럽 중합체를 형성하는데 첨가된다. 즉, 제1 시럽 중합체는 제1 반응 혼합물의 광개시 자유 라디칼 중합에 의해 제조된다. 광개시 자유 라디칼 중합의 이점에는 다음과 같은 것이 포함된다: (1) 반응 혼합물은 가열될 필요가 없음 및 (2) 활성화 광원이 꺼지면 광개시는 중단됨. 중합도(즉, 단량체의 중합체 재료로의 전환율)는 광개시제의 사용을 통해 용이하게 조절될 수 있다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물의 경우, 중합 반응은 전형적으로 원하는 정도가 얻어지면 중지된다. 원하는 정도는 코팅에 적합한 정도에 상당하고, 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 중량을 기준으로 하여, 약 30 중량% 이하의 전환율에 상당한다. 원하는 전환율 및 정도에 이르면, 광원을 제거하고 공기 (산소)를 부분적으로 중합된 생성물로 도입하여, 라디칼을 켄칭 (quenching)하고 중합을 정지시킨다.

[0042] 필요에 따라, 유기 용매(즉, 비단량체 유기 용매)가 제1 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 유기 용매는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 고분자량 및 고 전환율을 갖는 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체를 제조하기 위해 첨가될 수 있다. 즉, 유기 용매는 반응 혼합물의 정도를 저하시킨다. 유기 용매가 사용되는 경우, 예를 들어 시럽 중합체가 형성된 후에, 진공 증류에 의해 제거될 수 있다. 허용되는 공정이지만, 추가의 유기 용매 제거 단계가 필요하고, 다른 재료(비단량체 유기 용매)가 필요하며, 단량체의 고분자량 및 고 전환율을 갖는 얻어진 부분적으로 중합된 재료를 용해시키는 것이 상당히 긴 시간을 필요로 할 수 있기 때문에, 가장 바람직한 것은 아니다.

[0043] 제1 반응 혼합물은 종종 유기 용매 또는 물을 함유하지 않는다. 존재하는 유기 용매 또는 물은 제1 반응 혼합물에 첨가되는 다른 성분들 중의 하나에 불순물로서 존재한다. 즉, 유기 용매 및/또는 물의 양은 제1 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 0.5 중량% 이하 또는 0.1 중량% 이하이다.

[0044] 그러나, 다른 실시양태에서, 유기 용매가 존재할 수 있다. 적절한 유기 용매는 불활성을 지닌 것들이다(예를 들어, 유기 용매는 반응 혼합물 중에서 중합 반응을 행하지 않거나 다른 성분과 반응하지 않음). 제1 반응 혼합물에 포함된 단량체와 상용성을 지니며, 단일상 시럽 중합체를 형성할 수 있는 적절한 용매가 선택된다. 즉, 단량체 및 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체와 양호한 상용성을 지니도록 용매가 선택된다. 용매의 예로는 아세트산에틸, 톨루엔 및 테트라하이드로푸란을 들 수 있다.

[0045] 자외선 광개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(예를 들어, 벤조인 메틸 에테르 또는 벤조인 아이소프로필 에테르) 또는 치환된 벤조인 에테르(예를 들어, 아니소인 메틸 에테르)를 들 수 있다. 다른 예시적인 광개시제는 치환된 아세토페논, 예를 들어, 2,2-다이에톡시아세토페논 또는 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논(巴斯夫 코포레이션(BASF Corp.; 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재)에서 상표명 "이르가큐어(IRGACURE) 651", 또는 사토미(미국 펜실베이니아주 액스턴 소재)에서 상표명 "에사큐어(ESACURE) KB-1" 하에 시판 중임)이다. 또 다른 예시적

인 광개시제는 치환된 알파-케톨, 예컨대 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 방향족 설포닐 클로라이드, 예컨대 2-나프탈렌설포닐 클로라이드, 및 광활성 옥심, 예컨대 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심이다. 다른 적절한 광개시제로는 예를 들어, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(상표명 "이르가큐어 184" 하에 시판 중임), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드(상표명 "이르가큐어 819" 하에 시판 중임), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(상표명 "이르가큐어 2959" 하에 시판 중임), 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄온(상표명 "이르가큐어 369" 하에 시판 중임), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(상표명 "이르가큐어 907" 하에 시판 중임) 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온(시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corp.(미국 뉴욕주 태리타운 소재))에서 상표명 "다로큐어(DAROCUR) 1173" 하에 시판 중임)을 들 수 있다.

[0046] 제1 반응 혼합물에 첨가되는 자외선 광개시제의 양은 제1 시럽 중합체 중의 단량체의 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체로의 원하는 전환도에 기초하여 결정된다. 그 농도는 통상 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.0001 내지 3 중량%이다. 그 양은 종종 0.0001 중량% 이상, 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 0.005 중량% 이상, 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상이다. 그 양은 종종 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 0.5 중량% 이하 또는 0.1 중량% 이하이다.

[0047] UV 광원으로 조사 시에 제1 시럽 중합체를 형성하는 제1 반응 혼합물의 전환율은 굴절률을 측정하여 모니터링될 수 있다. 유용한 점도를 지닌 시립 중합체를 얻기 위한 전환율은 통상 30 중량% 이하이다. 다수의 실시양태에서, 제1 시립 중합체로의 전환율은 25 중량% 이하, 20 중량% 이하 또는 15 중량% 이하이다. 전환율은 통상 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상이다. 일부 실시양태에서, 전환율은 1 내지 30 중량%의 범위, 2 내지 20 중량%의 범위, 5 내지 20 중량%의 범위, 5 내지 15 중량%의 범위, 7 내지 12 중량%의 범위이다.

[0048] 달리 말하면, 제1 시립 중합체는 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 30 중량% 이하(제1 반응 혼합물 중의 단량체 30 중량% 이하가 중합됨) 및 단량체 70 중량% 이상(중합되지 않은 미반응 단량체)을 함유한다. 중량% 값은 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 일부 실시양태에서, 제1 시립은 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 단량체 70 내지 99 중량%, 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 공중합체 2 내지 20 중량% 및 단량체 80 내지 98 중량%, 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 공중합체 5 내지 20 중량% 및 단량체 80 내지 95 중량%, 또는 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 공중합체 5 내지 15 중량% 및 단량체 85 내지 95 중량%를 함유한다. 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 공중합체는 제1 반응 혼합물의 미반응 단량체에 용해된다.

[0049] 제1 반응 혼합물은 전형적으로 중합되어, 22 °C에서의 점도가 500 내지 10,000 센티포아즈(cPs)인 제1 시립을 제공한다. 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 분자량은 전형적으로 500,000 g/mol(달톤, Da)보다 크다. 예를 들어, 중량 평균 분자량은 종종 750,000 Da 이상, 1,000,000 Da 이상, 1,500,000 Da 이상, 2,000,000 Da 이상 또는 3,000,000 Da 이상이다. 중량 평균 분자량은 5,000,000 Da 이하, 6,000,000 Da 이하, 8,000,000 Da 이하 또는 10,000,000 Da 이하일 수 있다.

[0050] 일부 실시양태에서, 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체를 제조하는데 사용되는 단량체는 모두 제1 시립 중합체를 형성하는데 사용되는 초기 제1 반응 혼합물에 포함된다. 다른 실시양태에서, 일부의 단량체, 예를 들어 임의적인 고 Tg 단량체는 제1 시립 중합체의 형성 후에 첨가될 수 있다. 즉, 일부의 단량체는 감압 접착제를 형성하는데 사용되는 경화성 접착제 조성물에 존재할 수 있으나, 제1 시립을 형성하는데 사용되는 초기 제1 반응 혼합물에 존재하지 않을 수 있다.

(메트)아크릴레이트 접착부여제의 제조

[0052] (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물은 상술한 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 이외에도, 추가의 중합체 재료를 포함한다. 보다 구체적으로는, (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물은 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, Tg가 20 °C 이하인 중합체 재료인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 포함한다.

[0053] 임의적인 적절한 방법을 사용하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제를 제조할 수 있다. 다수의 실시양태에서, (메트)아크릴레이트 접착부여제는 하기 단량체를 포함하는 제2 반응 혼합물로부터 제조된다: (a) 비삼차 알킬

아크릴레이트, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트, (d) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체, (e) 임의적인 다른 비닐 단량체 및 (f) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트. 개시제(예를 들어, 중합 개시제)는 전형적으로 제2 반응 혼합물에 첨가된다. 이러한 개시제는 통상 광개시제, 예컨대 자외선 광개시제이다.

[0054] 제2 반응 혼합물에 사용되는 적절한 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체는 제1 반응 혼합물에 사용되는 상술한 것과 동일하다. 비삼차 알킬 아크릴레이트의 양은 전형적으로, 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 30 내지 99.5 중량%의 범위로 존재한다. 일부 실시양태에서, 비삼차 알킬 아크릴레이트의 양은 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량의 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상 또는 90 중량% 이상이다. 비삼차 아크릴레이트의 양은 종종 99.5 중량% 이하, 99 중량% 이하, 98 중량% 이하, 95 중량% 이하, 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하 또는 70 중량% 이하이다.

[0055] 제2 반응 혼합물에 사용되는 적절한 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체는 제1 반응 혼합물에 사용되는 상술한 것과 동일하다. 이러한 단량체는 종종 (메트)아크릴산이다. 다수의 실시양태에서, 이러한 단량체는 아크릴산이다. 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체의 양은 전형적으로 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 15 중량%의 범위이다. 일부 실시양태에서, 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체의 양은 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상 또는 5 중량% 이상이다. 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체의 양은 15 중량% 이하, 10 중량% 이하 또는 5 중량% 이하이다.

[0056] 제2 반응 혼합물에 사용되는 적절한 임의적인 고 Tg 단량체는 제1 반응 혼합물에 사용되는 상술한 것과 동일하다. 고 Tg 단량체는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 60 중량%의 양으로 존재할 수 있으나, 단, 얻어진 (메트)아크릴레이트 점착부여제의 Tg는 20 °C 이하이다. 임의적이지만, 고 Tg 단량체는 제2 반응 혼합물의 다수의 실시양태에 포함된다. 존재하는 경우, 고 Tg 단량체는 종종 1 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상 또는 20 중량% 이상과 같은 양으로 존재한다. 고 Tg 단량체는 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하 또는 25 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0057] 존재하는 경우, 고 Tg 단량체와 비삼차 알킬 아크릴레이트의 배합물은 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 99.5 중량% 이하, 99 중량% 이하, 95 중량% 이하 또는 90 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 반응 혼합물 중의 유일한 다른 단량체는 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체이다.

[0058] 제2 반응 혼합물에 사용되는 적절한 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체는 제1 반응 혼합물에 대하여 상술한 것과 동일하다. 비산성 극성 단량체는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 존재하는 경우, 비산성 극성 단량체는 종종 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상의 양으로 사용된다. 비산성 극성 단량체는 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하 또는 20 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0059] 제2 반응 혼합물에 사용되는 적절한 다른 임의적인 비닐 단량체는 제1 반응 혼합물에 사용되는 상술한 것과 동일하다. 다른 임의적인 비닐 단량체는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 존재하는 경우, 다른 비닐 단량체는 종종 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상의 양으로 사용된다. 다른 비닐 단량체는 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하 또는 20 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0060] 제2 반응 혼합물에 사용되는 적절한 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 제1 반응 혼합물에 사용되는 상술한 것과 동일하다. 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양은 종종 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 5 중량%의 범위이다. 존재하는 경우, 그 양은 종종 0.01 중량% 이상, 0.02 중량% 이상, 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상이다. 그 양은 5 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하 또는 1 중량% 이하일 수 있다. 다수의 실시양태에서, 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트가 제2 반응 혼합물에 포함되지 않는다.

[0061] 일부의 예시적인 제2 반응 혼합물은 (a) 비삼차 알킬 아크릴레이트 30 내지 99.5 중량%, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 60 중량%, (d) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지

40 중량%, (e) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 40 중량% 및 (f) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량%를 포함한다. 다른 단량체는 존재하지 않는다. 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0062] 다른 예시적인 제2 반응 혼합물은 (a) 비삼차 알킬 아크릴레이트 35 내지 90 중량%, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 10 내지 60 중량%, (d) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 30 중량%, (e) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 30 중량% 및 (f) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 2 중량%를 포함한다. 다른 단량체는 존재하지 않는다. 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0063] 또 다른 예시적인 제2 반응 혼합물은 (a) 비삼차 알킬 아크릴레이트 40 내지 80 중량%, (b) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (c) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 30 중량%, (d) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 10 내지 40 중량%, (e) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 40 중량% 및 (f) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 1 중량%를 포함한다. 다른 단량체는 존재하지 않는다. 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0064] 제2 반응 혼합물은 전형적으로 개시제, 예컨대 자외선 광개시제를 포함한다. 적절한 자외선 광개시제는 제1 반응 혼합물에 대하여 상술한 것과 동일하다. 광개시제의 양은 종종 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.005 내지 5 중량%의 범위이다. 광개시제의 양은 종종 0.005 중량% 이상, 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상이다. 광개시제의 양은 5 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하 또는 1 중량% 이하일 수 있다.

[0065] 원하는 중량 평균 분자량 범위를 갖는 (메트)아크릴레이트 올리고머 접착부여제를 얻기 위해, 임의적인 연쇄이동체를 사용하여 분자량을 조절할 수 있다. 유용한 연쇄이동체의 예로는 사브롬화탄소, 알코올, 티올(예컨대, 티오글리콜레이트) 및 이들의 혼합물과 같은 연쇄이동체를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 다수의 실시양태에서, 바람직한 연쇄이동체는 아이소-옥틸 티오글리콜레이트(IOTG), 사브롬화탄소 또는 *tert*-도데실메르캅탄(TDDM)이다. 임의적인 연쇄이동체의 양은 종종 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 5 중량%의 범위이다. 존재하는 경우, 연쇄이동체는 종종 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상의 양으로 사용된다. 그 양은 5 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하 또는 1 중량% 이하일 수 있다.

[0066] (메트)아크릴레이트 접착부여제는 제2 반응 혼합물을 자외선에 노출시킴으로써 형성된다. 제2 단량체 혼합물을 자외선으로 중합하는 적절한 방법이 사용될 수 있다. 제1 방법에서, 제2 반응 혼합물을 자외선에 노출시켜, 제2 시럽 중합체를 제조한다. 제2 시럽 중합체는 부분적으로 중합되나 완전히 중합되지 않은 (메트)아크릴레이트 접착부여제 + 잔류 미반응 단량체를 함유한다. 예를 들어, 제2 시럽 중합체는 전환율이 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상 또는 85 중량% 이상일 수 있다. 전환율은 전형적으로 95 중량% 미만 또는 90 중량% 미만이다. 전환율은 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 이러한 제2 시럽은 경화성 접착제 조성물에 첨가된다.

[0067] 제2 방법에서, 제2 시럽 중합체는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 30 중량% 이상의 단량체의 전환율로 중합된다. 즉, 제2 반응 혼합물은 얻어진 부분적으로 중합된 제2 시럽 중합체가 적절한 코팅 점도를 가질 때까지 중합된다. 전환율은 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상 또는 80 중량% 이상 상승할 수 있다. 그 다음에 이러한 제2 시럽 중합체는 얇은 층으로서 코팅되고, 방사선(예를 들어, 자외선)에 노출시켜, 고도의 전환율을 얻는다. 예를 들어, 제2 방법을 이용한 전환율은 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상 또는 99.5 중량% 이상일 수 있다. 전환율은 종종 바람직하게는 95 중량% 이상, 98 중량% 이상 또는 99 중량% 이상이다. 고 전환율을 갖는 이러한 중합체 재료가 경화성 접착제 조성물에 첨가된다.

[0068] (메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량 평균 분자량은 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이다. 중량 평균 분자량은 20,000 Da 이상, 25,000 Da 이상, 30,000 Da 이상, 40,000 Da 이상, 50,000 Da 이상 또는 75,000 Da 이상일 수 있다. 중량 평균 분자량은 200,000 Da 이하, 175,000 Da 이하, 150,000 Da 이하, 125,000 Da 이하 또는 100,000 Da 이하일 수 있다.

- [0069] (메트)아크릴레이트 접착부여제는 T_g 가 20 °C 이하이다. 예를 들어, T_g 는 10 °C 이하, 0 °C 이하, -10 °C 이하 또는 -20 °C 이하일 수 있다. T_g 는 종종 -100 °C보다 크거나, -80 °C보다 크거나, -60 °C보다 크거나, -40 °C보다 크거나 -20 °C보다 크다. 일부 실시양태에서, T_g 는 -100 °C 내지 20 °C의 범위, -100 °C 내지 0 °C의 범위, -80 °C 내지 0 °C의 범위, -40 °C 내지 0 °C의 범위, 또는 -20 °C 내지 0 °C의 범위이다.
- [0070] 경화성 접착제 조성물
- [0071] (a) 상술한 제1 시럽 중합체, (b) 상술한 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함하는 경화성 접착제 조성물이 제조된다. 환연하면, 경화성 접착제 조성물은 제1 시럽 중합체의 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체, 제1 시럽 중합체의 미반응 단량체, (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 자외선 광개시제를 포함한다.
- [0072] 용매형 (메트)아크릴레이트 PSA 조성물에 사용되는 통상적인 접착부여제는 종종 자외선 경화에서의 사용에 적합하지 않다. 즉, 통상적인 접착부여제는 작업 중에 다량의 자외선을 흡수하는 경향이 있어서, 자외선 경화 반응을 억제하므로, 제조된 PSA의 성능에 크게 영향을 미친다. 의외로, 본 명세서에 기재된 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함하는 경화성 접착제 조성물은 자외선에 의해 효과적으로 경화될 수 있다. (메트)아크릴레이트 접착부여제는 전형적으로 경화성 접착제 조성물 내에서 연쇄이동제처럼, 연쇄정지제로서, 또는 자유 라디칼 스캐빈저로서 작용하지 않는다.
- [0073] 보다 구체적으로는, 경화성 접착제 조성물은 (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체, (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함한다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물은 (1) 비삼자 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다.
- [0074] 일부 실시양태에서, 제1 시럽 중합체에 포함되지 않은 추가의 단량체가 경화성 조성물에 첨가된다. 예를 들어, 임의적인 고 T_g 단량체는 제1 시럽 중합체의 형성 후에 첨가될 수 있다. 고 T_g 단량체는 상술한 것과 동일하다.
- [0075] 경화성 접착제 조성물에 사용되는 (메트)아크릴레이트 접착부여제는 전환율이 70 중량% 이상인 제2 시럽 중합체 또는 완전 중합 재료(예를 들어, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상 또는 99.5 중량% 이상의 전환율)로서 첨가될 수 있다. (메트)아크릴레이트 접착부여제는 제1 시럽 중에 가용성이다. 달리 말하면, 경화성 접착제 조성물은 전형적으로 단일상이다.
- [0076] 경화성 접착제 조성물에 첨가되는 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 양은 전형적으로, 비단량체 유기 용매를 제외한 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 40 중량% 이하이다. 즉, 제1 시럽 중합체(예를 들어, 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 미반응 단량체) 100부당 (메트)아크릴레이트 접착부여제 40부 이하가 첨가된다. 이러한 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량은 상술한 제2 시럽 중합체 또는 상술한 고 전환율을 갖는 중합체 재료로서 첨가될 수 있다. 다수의 실시양태에서, (메트)아크릴레이트 접착부여제의 양은 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하 또는 20 중량% 이하이다. (메트)아크릴레이트 접착부여제의 양은 종종 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상 또는 15 중량% 이상이다.
- [0077] 자외선 광개시제가 경화성 접착제 조성물에 첨가된다. 이러한 성분은 제1 시럽 중합체 중의 미반응 단량체 및 경화성 접착제 조성물에 포함되는 다른 임의적인 단량체 및/또는 가교결합제의 중합에 필요한 라디칼을 생성시킨다. 적절한 자외선 광개시제는 제1 시럽 중합체에 사용되는 상술한 것들을 포함한다. 경화성 접착제 조성물 중의 광개시제의 양은 종종 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.001 내지 3 중량%이다. 그 양은 종종 0.001 중량% 이상, 0.005 중량% 이상, 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이상 또는 0.1 중량% 이상이다. 그 양은 종종 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하 또는 0.5 중량% 이하이다.
- [0078] 다른 임의적인 성분이 경화성 접착제 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 경화성 접착제 조성물은 임의적인 가교결합제를 포함할 수 있다. 임의적인 가교결합제의 첨가에 의해, 예를 들어 얻어진 경화된 접착제 조성물의 응집력을 향상시킬 수 있거나, 경화된 접착제 조성물의 내후성을 향상시킬 수 있거나, 경화된 접착제 조성물의 내열성을 증가시킬 수 있거나, 경화된 접착제 조성물의 내유성 및/또는 내유기용매성을 증가시킬 수 있거나, 이

들의 조합일 수 있다.

[0079] 적절한 가교결합제가 경화성 접착제 조성물에 사용될 수 있다. 이는 예를 들어, 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 열 활성화된 가교결합제, 예컨대 다작용성 아지리딘 화합물, 다작용성 아이소시아네이트 화합물 및 다작용성 에폭시 화합물, 및 감광성 가교결합제, 예컨대 벤조페논계 단량체 및 트라이아진을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 경화성 접착제 조성물은 가교결합제, 예컨대 상이한 종류의 가교결합제의 배합물을 포함한다.

[0080] 일부의 예시적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체로는 예를 들어, 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 것들을 들 수 있다. 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 구체적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체로는 1,2-에탄다이올 다이아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이아크릴레이트, 1,9-노난다이올 다이아크릴레이트, 1,12-도데칸다이올 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 및 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트 변성 카프로락톤을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 3개 또는 4개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 예시적인 가교결합제로는 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트(예를 들어, 미국 조지아주 스미르나에 소재하는 서피스 스페셜티즈(Surface Specialties)에서 상표명 "TMPTA-N" 하에, 미국 펜실베이니아주 엑스턴에 소재하는 사르토머에서 상표명 "SR-351" 하에 시판 중임), 펜타에리드리톨 트라이아크릴레이트(예를 들어, 사르토머에서 상표명 "SR-444" 하에 시판 중임), 트리스(2-하이드록시에틸아이소시아누레이트) 트라이아크릴레이트(사르토머에서 상표명 "SR-368" 하에 시판 중임), 펜타에리드리톨 트라이아크릴레이트와 펜타에리드리톨 테트라아크릴레이트의 혼합물(예를 들어, 약 1:1 비율의 테트라아크릴레이트 대 트라이아크릴레이트로 상표명 "페티아(PETIA)" 하에, 약 3:1 비율의 테트라아크릴레이트 대 트라이아크릴레이트로 상표명 "페타(PETA)-K" 하에 서피스 스페셜티즈에서 시판 중임), 펜타에리드리톨 테트라아크릴레이트(예를 들어, 사르토머에서 상표명 "SR-295" 하에 시판 중임), 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트(예를 들어, 사르토머에서 상표명 "SR-355" 하에 시판 중임), 및 에톡실화 펜타에리드리톨 테트라아크릴레이트(예를 들어, 사르토머에서 상표명 "SR-494" 하에 시판 중임)를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 5개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 예시적인 가교결합제로는 다이펜타에리드리톨 펜타아크릴레이트(예를 들어, 사르토머에서 상표명 "SR-399" 하에 시판 중임)를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0081] 적절한 임의적인 열 활성화된 가교결합제가 경화성 접착제 조성물에 사용될 수 있다. 다수의 실시양태에서, 열 활성화된 가교결합제는 다작용성 아지리딘 화합물, 예컨대 1,1'-(1,3-프탈로일)-비스-(2-메틸 아지리딘)(CAS 번호 7652-64-4)이다. 다른 유용한 다작용성 아지리딘 화합물이 예를 들어, 미국 특허 제8,263,711호(Krepski 등) 및 미국 특허 제8,524,836호(Kavanagh 등)에 기재되어 있다. 이러한 종류의 가교결합제가 경화성 접착제 조성물에 첨가될 수 있으며, 경화성 조성물을 기재(substrate) 상에 코팅한 후에 열 활성화에 의해 반응할 수 있다.

[0082] 적절한 임의적인 감광성 가교결합제가 경화성 접착제 조성물에 사용될 수 있다. 이러한 종류의 가교결합제는 자외선에 노출되면 가교결합 가능한 방향족 기를 가지며, 중합성 기, 예컨대 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물일 수 있다. 자외선에 노출되면, 방향족기는 다른 중합체쇄 또는 동일한 중합체쇄의 다른 부분으로부터 수소원자를 제거(abstraction)할 수 있다. 이러한 제거에 의해, 중합체쇄 사이에 또는 동일한 중합체쇄 내에 가교결합이 형성된다. 이를 화합물은 또한 예를 들어, 미국 특허 제4,737,559호(Kellen 등)에 기재되어 있다. 다수의 실시양태에서, 방향족 케톤기는 (메트)아크릴로일기를 갖는 벤조페논 유도체(즉, 벤조페논 함유기)이다. 감광성 가교결합제의 예로는 4-(메트)아크릴로일옥시벤조페논, 4-(메트)아크릴로일옥시에톡시벤조페논, 4-(메트)아크릴로일옥시-4'-메톡시벤조페논, 4-(메트)아크릴로일옥시에톡시-4'-메톡시벤조페논, 4-(메트)아크릴로일옥시-4'-브로모벤조페논, 4-아크릴로일옥시에톡시-4'-브로모벤조페논 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0083] 다른 종류의 감광성 가교결합제는 트라이아진 화합물이다. 이러한 화합물은 예를 들어, 미국 특허 제4,391,687호(Vesley)에 기재되어 있다. 트라이아진 화합물의 일례는 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-트라이아진이다.

[0084] 경화성 접착제 조성물 중의 임의적인 가교결합제의 양은 종종 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 5 중량%의 범위이다. 존재하는 경우, 그 양은 종종 0.01 중량% 이상, 0.02 중량% 이상, 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상이다. 그 양은 5 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이

하 또는 1 중량% 이하일 수 있다.

[0085] 일부 실시양태에서, 경화성 접착제 조성물은 단지, 접착부여제로서 상술한 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 포함한다. 다른 실시양태에서, 경화성 접착제 조성물은 (메트)아크릴레이트 접착부여제 이외에도, 임의적인 제2 접착부여제를 포함한다. 임의적인 제2 접착부여제는 경화성 접착제 조성물로부터 얻어진 생성된 감압 접착제의 특성을 더욱 향상시키도록 첨가될 수 있다. 제1 시립 중합체 중의 단량체가 통상 임의적인 제2 접착부여제의 존재 하에 중합되기 때문에, 예를 들어, 자유 라디칼 스캐빈저, 연쇄정지제 또는 연쇄이동제로서 작용함으로써 중합 공정을 실질적으로 방해하지 않도록 임의적인 제2 접착부여제의 선택 시에 주의를 기울여야 한다.

[0086] 임의적인 제2 접착부여제는 로진 수지, 예를 들어, 로진산 및 이의 유도체(예를 들어, 로진 에스테르); 테르펜 수지, 예를 들어, 폴리테르펜(예를 들어, 알파 피넨계 수지, 베타 피넨계 수지, 및 리모넨계 수지) 및 방향족-개질된 폴리테르펜 수지(예를 들어, 폐놀 개질된 폴리테르펜 수지); 쿠마론-인텐 수지; 및 석유계 탄화수소 수지, 예를 들어, C5계 탄화수소 수지, C9계 탄화수소 수지, C5/C9계 탄화수소 수지 및 다이사이클로펜타다이엔계 수지를 기제로 하는 것과 같은 통상적인 접착부여제일 수 있다. 이러한 접착부여 수지는 첨가되면, 수소화되어 감압 접착제 조성물에 대한 이의 색상 기여(color contribution)를 줄일 수 있다. 필요에 따라, 다양한 접착부여제의 조합이 사용될 수 있다.

[0087] 로진 에스테르인 접착부여제는 다양한 로진산과 알코올의 반응 생성물이다. 이들은 로진산의 메틸 에스테르, 로진산의 트라이에틸렌 글리콜 에스테르, 로진산의 글리세롤 에스테르 및 로진산의 펜타에리트리톨 에스테르를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 이들 로진 에스테르는 부분적으로 또는 완전히 수소화되어, 안정성을 향상시키고 감압 접착제 조성물에 대한 이들의 색상 기여를 줄일 수 있다. 로진 수지 접착부여제는 예를 들어, 상표명 "퍼말린(PERMALYN)", "스테이밸라이트(STAYBELITE)" 및 포랄(FORAL)" 하에 이스트만 케미컬 캄파니 (Eastman Chemical Company; 미국 테네시주 킹스포트 소재)에서, 상표명 "뉴로즈(NUROZ) 및 "뉴택 (NUTAC)" 하에 뉴포트 인더스트리즈(Newport Industries; 영국 런던 소재)에서 시판 중이다. 완전히 수소화된 로진 수지는 예를 들어, 상표명 "포랄 AX-E" 하에 이스트만 케미컬 캄파니에서 시판 중이다. 부분적으로 수소화된 로진 수지는 예를 들어, 상표명 "스테이밸라이트-E" 하에 이스트만 케미컬 캄파니에서 시판 중이다.

[0088] 탄화수소 수지인 접착부여제는 다양한 석유계 공급원료로부터 제조될 수 있다. 이를 공급원료는 지방족 탄화수소(주로 C5 단량체이며, 트랜스-1,3-펜타다이엔, 시스-1,3-펜타다이엔, 2-메틸-2-부텐, 다이사이클로펜타다이엔, 사이클로펜타다이엔 및 사이클로펜텐의 혼합물과 같은 일부 다른 단량체가 존재함), 방향족 탄화수소(주로 C9 모노모이며, 비닐 톨루엔, 다이사이클로펜타다이엔, 인텐, 메틸스티렌, 스티렌 및 메틸인텐의 혼합물과 같은 일부 다른 단량체가 존재함) 또는 이의 혼합물일 수 있다. C5 단량체로부터 유도되는 접착부여제는 C5계 탄화수소 수지로 명명되지만, C9 단량체로부터 유도되는 것은 C9계 탄화수소 수지로 명명된다. 몇몇 접착부여제는 C5 단량체와 C9 단량체의 혼합물로부터 유도되거나, C5계 탄화수소 접착부여제와 C9계 탄화수소 접착부여제의 블렌드이다. 이러한 접착부여제는 C5/C9계 탄화수소 접착부여제로 명명될 수 있다. 임의적인 이러한 수지는 부분적으로 또는 완전히 수소화되어, 이의 색상 및 열 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0089] C5계 탄화수소 수지는 상표명 "피코택(PICCOTAC)" 및 "이스토택(EASTOTAC)" 하에 이스트만 케미컬 캄파니에서, 상표명 "윙택(WINGTACK)" 하에 크레이 밸리(Cray Valley; 미국 웨슬레이니아주 엑스톤 소재)에서, 상표명 "네브택(NEVTAC) LX" 하에 네빌 케미컬 캄파니(Neville Chemical Company; 미국 웨슬레이니아주 피츠버그 소재)에서, 상표명 "히코레즈(HIKOREZ)" 하에 코오롱 인더스트리즈 인코포레이티드(Kolon Industries, Inc.; 한국 소재)에서 시판 중이다. C5계 탄화수소 수지는 다양한 수소화도(degree of hydrogenation)로, 상표명 "이스토택" 하에 이스트만 케미컬에서 시판 중이다.

[0090] C9계 탄화수소 수지는 상표명 "피코(PICCO)", "크리스틀렉스(KRISTLEX)", "플라스톨린(PLASTOLYN)", "피코택", 및 "엔덱스(ENDEX)" 하에 이스트만 케미컬 캄파니에서, 상표명 "노르솔렌(NORSOLENE)" 하에 크레이 밸리(미국 웨슬레이니아주 엑스톤 소재)에서, 상표명 "노바레즈(NOVAREZ)" 하에 루트거스 엔브이(Ruetgers N.V.; 벨기에 소재)에서, 상표명 "히코택(HIKOTAC)" 하에 코오롱 인더스트리즈 인코포레이티드(Kolon Industries, Inc.; 한국 소재)에서 시판 중이다. 이러한 수지는 부분적으로 또는 완전히 수소화될 수 있다. 수소화 전에, C9계 탄화수소 수지는 종종 양성자(proton) 핵자기 공명에 의해 측정된 것으로 방향족 화합물이 약 40%이다. 수소화된 C9계 탄화수소 수지는 예를 들어, 50 내지 100%(예를 들어, 50%, 70%, 90% 및 100%) 수소화된 것으로, 상표명 "레갈라이트(REGALITE)" 및 "레갈레즈(REGALREZ)" 하에 이스트만 케미컬 캄파니에서 시판 중이다. 부분적으로 수소화된 수지는 전형적으로 몇몇 방향족환을 갖는다.

[0091] 다양한 C5/C9계 탄화수소 접착부여제는 상표명 "아르콘(ARKON)" 하에 아라카와(Arakawa; 독일 소재)에서, 상표

명 "퀀톤(QUINTONE)" 하에 제온(Zeon; 일본 소재)에서, 상표명 "에스코레즈(ESCOREZ)" 하에 엑슨 모빌 케미컬(Exxon Mobile Chemical; 미국 텍사스주 휴스턴 소재)에서, 상표명 "뉴레스(NURES)" 및 "에이치-레즈(H-REZ)" 하에 뉴포트 인더스트리즈(영국 런던 소재)에서 시판 중이다.

[0092] 다양한 테르펜 수지, 예컨대 테르펜 폐놀 공중합체는 야스하라 케미컬 캄파니 리미티드(Yasuhara Chemical Co., Ltd; 일본 히로시마 소재)에서 시판 중이다. 이는 예를 들어, 상표명 "TH130" 하에 시판 중인 것을 포함한다.

[0093] 임의적인 제2 접착부여제는 제1 시럽의 중량을 기준으로 하여, 0 내지 50 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 존재하는 경우, 상기 양은 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상일 수 있다. 그 양은 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하 또는 25 중량% 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 경화성 접착제 조성물은 임의적인 제2 접착부여제를 함유하지 않는다.

[0094] 경화성 접착제 조성물로부터 얻어진 생성된 감압 접착제의 성능에 악영향을 미치지 않는다면, 다른 임의적인 첨가제가 경화성 접착제 조성물에 포함될 수 있다. 적절한 첨가제로는 예를 들어, 가소제, 염료, 산화방지제, 유리 섬유, 실란 커플링제, 자외선 안정제 등을 들 수 있다. 특성, 예컨대 전기전도성, 자기적 성질, 열전도성 또는 이들의 조합을 갖는 감압 접착제를 제공하도록 다른 재료가 첨가될 수 있다. 이러한 특성은 이러한 특성을 얻도록 공지된 재료, 예컨대 각종 입자, 단섬유, 플레이크 등의 첨가에 의해 얻어질 수 있다.

경화된 접착제 조성물

[0096] 자외선 노출 시에, 경화성 접착제 조성물은 반응을 일으켜서 경화된 접착제 조성물을 생성한다. 즉, 경화된 접착제 조성물은 경화성 조성물의 자외선 노출에 의해 생긴 반응 생성물이다.

[0097] 보다 구체적으로는, 경화된 접착제 조성물은 경화성 접착제 조성물의 자외선 경화된 반응 생성물이다. 경화성 접착제 조성물은 (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체, (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함한다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다.

[0098] 경화된 접착제 조성물은 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체를 함유하는 감압 접착제이다. (메트)아크릴레이트 접착부여제는 전형적으로 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체와 혼화가능하다. 즉, 이러한 두 물질은 종종 감압 접착제 내에서 단일상을 형성한다.

[0099] 자외선 경화계는 라디칼계 또는 양이온계로서 분류될 수 있는데, 두 가지 모두 경화 기전 및 성분이 상이하다. 라디칼계와 함께, 자외선 노출 시에 광개시제로부터 발생된 라디칼은 단량체 및 공중합체의 중합 및/또는 중합체 가교결합을 일으킨다. 양이온계와 함께, 강한 양성자 산은 자외선 노출 시에 광개시제로부터 발생된다. 이러한 양이온은 부가 중합 반응을 촉진시켜, 수지를 경화시킨다(중합시키고/시거거나 가교결합시킨다). 양이온 경화계가 수분에 민감한 경향이 있으므로, 라디칼계가 보통 바람직하다. 라디칼 중합 반응은 고속, 환경 조건으로부터의 최소한의 영향 및 실시 용이성과 같은 이점을 제공한다. 따라서, 라디칼계를 사용하여 경화된 접착제 조성물을 생성하는 것이 바람직하다.

[0100] 라디칼계와 함께, 자외선 라디칼 경화는 다음 단계를 행한다: (1) 라디칼 발생: 자외선 노출 후에, 라디칼 광개시제를 자극하여 분해시켜, 라디칼을 발생시킴; (2) 연쇄 개시: 개시제에 의해 발생되는 라디칼은 수지 및 단량체 분자의 불포화 이중 결합을 개시하여, 새로운 라디칼을 발생시킴; (3) 쇄 연장: 수지 및 단량체에 의해 발생된 라디칼은 수지 및 단량체 분자의 불포화 이중 결합을 더욱 개시하여, 라디칼 연쇄 반응을 위한 라디칼을 발생시킬 수 있음; 및 (4) 연쇄 정지: 화학 반응에서, 라디칼은 라디칼 커플링 또는 산성화되기가 아주 쉬워서, 이의 비결합(uncoupled) 전자로 인해, 연쇄 반응이 정지된다. 상기 반응의 결과로서, 경화성 접착제 조성물은 시럽에서 감압 접착제인 경화된 접착제 조성물로 변화한다.

[0101] 두 가지 종류의 자외선 광원이 있다: (1) 전형적으로, 280 내지 400 nm의 파장 범위 내에서의 강도가 10 mW/cm² 이하인 저 강도 광원, 예컨대 불가시광선(예를 들어, 미국 국립 표준기술연구소(United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라, 제너럴 일렉트로닉 인스트루먼트 테크놀러지 캄파니 리미티드(General Electronic Instrument Technology Co., Ltd (미국 베지니아주 소재))가 제조한 UVIMAPTM UM 365 L-S 방사계를 사용하여 측정됨) 및 (2) 전형적으로, 강도가 10 mW/cm²보다 크고 강도가 600

mw/cm^2 이상까지 이를 수 있는 고 강도 광원, 예컨대 중압 수은 램프. 몇몇 자외선 광원은 강도가 15 내지 450 mw/cm^2 이다. 일부 실시양태에서, 고 강도 자외선에 의한 짧은 노출 시간이 요구된다. 예를 들어, 600 mw/cm^2 의 강도 및 1초간의 노출 시간이 사용될 수 있다. 강도 범위는 약 0.1 내지 약 150 mw/cm^2 , 약 0.5 내지 100 mw/cm^2 , 또는 약 0.5 내지 50 mw/cm^2 일 수 있다.

[0102] 감압 접착제의 제조 방법이 제공된다. 이 방법은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 제1 반응 혼합물로부터 제1 시럽 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다. 상기 방법은 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 제공하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 방법은 제1 시럽 중합체, (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 자외선 광개시제를 배합하여, 경화성 접착제 조성물을 제조한 다음에, 상기 경화성 접착제 조성물을 자외선으로 경화시켜, 감압 접착제인 경화된 접착제 조성물을 제조하는 단계를 추가로 포함한다.

[0103] 경화된 접착제 조성물은 경화성 접착제 조성물을 적절한 지지체에 적용한 다음에, 코팅된 경화성 접착제 조성물을 자외선에 노출시킴으로써 형성될 수 있다. 경화성 접착제 조성물이 적용되는 지지체는 강성 또는 가요성일 수 있고, 투명하거나 또는 불투명할 수 있으며, 원하는 재료, 예컨대 중합체 재료, 유리 또는 세라믹 재료, 금속 등으로 재조될 수 있다. 다수의 실시양태에서, 지지체는 중합체 재료, 예컨대 가요성 백킹으로도 명명될 수 있는 가요성 중합체 필름이다. 적절한 중합체 재료로는 예를 들어, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 (아이소택틱 폴리프로필렌); 폴리스티렌; 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리락타이드 및 폴리(카프로락탐); 나일론; 폴리비닐 알코올; 폴리(비닐리덴 플루오라이드); 및 셀룰로오스계 재료, 예컨대 셀룰로오스 아세테이트 및 에틸 셀룰로오스를 들 수 있다. 필요에 따라, 가요성 기재는 예를 들어, 미국 특허 제5,141,790호(Calhoun 등), 제5,296,277호(Wilson 등) 및 제5,362,516호(Wilson 등)에 기재된 것과 같은 특정한 미세구조 표면을 가질 수 있다. 이러한 미세구조 표면은 보통 미세복제기술에 의해 얻어진다.

[0104] 다른 적절한 지지체는 각종 직물, 예컨대 합성 섬유 또는 천연 섬유로부터 형성된 직물로 제조될 수 있다. 직물은 직포 또는 부직포로 이루어질 수 있다. 적절한 섬유로는 면, 나일론, 레이온, 유리 및 세라믹 재료를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또 다른 적절한 지지체로는 금속 시트 또는 포일, 금속화 중합체 필름 및 세라믹 시트를 들 수 있다. 또 다른 적절한 지지체로는 예를 들어, 아크릴 폼(foam), 폴리에틸렌 폼, 폴리우레탄 폼 또는 네오프렌 폼 등의 폼을 들 수 있다.

[0105] 경화성 접착제 조성물은 예를 들어, 롤러 코팅, 플로 코팅, 딥 코팅, 스판 코팅, 스프레이 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅 등과 같은 적절한 방법을 이용하여, 지지체에 적용될 수 있다. 이러한 다양한 코팅 방법에 의해, 경화성 접착제 조성물을 지지체 상에 다양한 두께로 적용할 수 있다. 코팅 두께는 달라질 수 있으며, 경화된 접착제 조성물의 전형적인 두께는 2 내지 500 μm 의 범위 또는 25 내지 250 μm 의 범위이다.

[0106] 경화된 접착제 조성물은 전형적으로 (메트)아크릴레이트 감압 접착제이다. (메트)아크릴레이트 감압 접착제는 전형적으로 이러한 접착제로 제조되는 각종 물품에 사용될 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴레이트 감압 접착제는 이형층 상에 형성되어, 전사 접착 테이프를 형성할 수 있다. 다른 접착 테이프에서, (메트)아크릴레이트 감압 접착제는 전형적으로 가요성 중합체 필름 (백킹)인 백킹층에 접착시켜, 접착 테이프를 형성한다. 접착 테이프는 백킹의 한면 또는 양면에 접착되는 (메트)아크릴레이트 감압 접착제를 가질 수 있다.

[0107] 경화성 접착제 조성물, 경화된 접착제 조성물, (메트)아크릴레이트 감압 접착제의 제조 방법 또는 (메트)아크릴레이트 감압 접착제인 다양한 실시양태가 제공된다.

[0108] 실시양태 1은 (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체, (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함하는 경화성 접착제 조성물이다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물

중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다.

[0109] 실시양태 2는 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제 5 내지 40 중량%를 포함하는, 실시양태 1의 경화성 접착제 조성물이다.

[0110] 실시양태 3은 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량 평균 분자량이 40,000 내지 150,000 g/mol(달톤)의 범위인, 실시양태 1 또는 2의 경화성 접착제 조성물이다.

[0111] 실시양태 4는 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 Tg가 0 °C 이하인, 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나의 경화성 접착제 조성물이다. 일부 실시양태에서, Tg는 0 내지 -20 °C의 범위이다.

[0112] 실시양태 5는 제1 반응 혼합물이 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%를 포함하는, 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나의 경화성 접착제 조성물이다.

[0113] 실시양태 6은 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 40 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 5 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 아크릴레이트 0 내지 2 중량%를 포함하는, 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나의 경화성 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0114] 실시양태 7은 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트와 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트의 배합물 85 내지 99.5 중량% 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%를 포함하는, 실시양태 6의 경화성 접착제 조성물이다.

[0115] 실시양태 8은 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 30 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 60 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 40 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 40 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량%를 포함하는 제2 반응 혼합물로부터 형성되는, 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나의 경화성 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0116] 실시양태 9는 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (i) 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 접착부여제 70 중량% 이상(예를 들어, 70 내지 99 중량%) 및 (ii) 미반응 단량체 1 내지 30 중량%를 포함하는 제2 시럽 중합체의 형태인, 실시양태 8의 경화성 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0117] 실시양태 10은 (메트)아크릴레이트 접착부여제와는 상이한 제2 접착부여 수지를 추가로 포함하는, 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나의 경화성 접착제 조성물이다. 일부 실시양태에서, 제2 접착부여 수지는 탄화수소 수지 접착부여제 또는 수소화 테르펜 폐놀 수지 접착부여제이다.

[0118] 실시양태 11은 감광성 가교결합제를 추가로 포함하는, 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나의 경화성 접착제 조성물이다.

[0119] 실시양태 12는 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol(달톤) 초파인, 실시양태 1 내지 11 중 어느 하나의 경화성 접착제 조성물이다.

[0120] 실시양태 13은 경화성 접착제 조성물의 자외선 경화된 반응 생성물인 경화된 접착제 조성물이다. 경화성 접착제 조성물은 (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체, (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초파이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함한다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초파인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다. 경화된 접착제 조성물은 감압 접착제이다.

[0121] 실시양태 14는 경화성 접착제 조성물이 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제 5 내지 40 중량%를 포함하는, 실시양태 13의 경화된 접착제 조성물이다.

- [0122] 실시양태 15는 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량 평균 분자량이 40,000 내지 150,000 g/mol(달톤)의 범위인, 실시양태 13 또는 14의 경화된 접착제 조성물이다.
- [0123] 실시양태 16은 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 Tg가 0 °C 이하인, 실시양태 13 내지 15 중 어느 하나의 경화된 접착제 조성물이다. 일부 실시양태에서, Tg는 0 내지 -20 °C의 범위이다.
- [0124] 실시양태 17은 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 40 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 5 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 아크릴레이트 0 내지 2 중량%를 포함하는, 실시양태 13 내지 16 중 어느 하나의 경화된 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0125] 실시양태 18은 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트와 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트의 배합물 85 내지 99.5 중량% 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%를 포함하는, 실시양태 17의 경화된 접착제 조성물이다.
- [0126] 실시양태 19는 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 30 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 60 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 40 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 40 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량%를 포함하는 제2 반응 혼합물로부터 형성되는, 실시양태 13 내지 18 중 어느 하나의 경화된 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0127] 실시양태 20은 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (i) 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 접착부여제 70 중량% 이상(예를 들어, 70 내지 99 중량%) 및 (ii) 미반응 단량체 1 내지 30 중량%를 포함하는 제2 시럽 중합체의 형태인, 실시양태 19의 경화된 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0128] 실시양태 21은 (메트)아크릴레이트 접착부여제와는 상이한 제2 접착부여 수지를 추가로 포함하는, 실시양태 13 내지 20 중 어느 하나의 경화된 접착제 조성물이다.
- [0129] 실시양태 22는 감광성 가교결합제를 추가로 포함하는, 실시양태 13 내지 21 중 어느 하나의 경화된 접착제 조성물이다.
- [0130] 실시양태 23은 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol(달톤) 초과인, 실시양태 13 내지 22 중 어느 하나의 경화된 접착제 조성물이다.
- [0131] 실시양태 24는 감압 접착제의 제조 방법이다. 상기 방법은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 제1 반응 혼합물로부터 제1 시럽 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다. 상기 방법은 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 제공하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 방법은 제1 시럽 중합체, (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 자외선 광개시제를 배합하여, 경화성 접착제 조성물을 제조한 다음에, 상기 경화성 접착제 조성물을 자외선으로 경화시켜, 감압 접착제인 경화된 접착제 조성물을 제조하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0132] 실시양태 25는 경화성 접착제 조성물이 제1 시럽 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제 5 내지 40 중량%를 포함하는, 실시양태 24의 방법이다.
- [0133] 실시양태 26은 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량 평균 분자량이 40,000 내지 150,000 g/mol(달톤)의 범위인, 실시양태 24 또는 25의 방법이다.
- [0134] 실시양태 27은 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 Tg가 0 °C 이하인, 실시양태 24 내지 26 중 어느 하나의 방법이다. 일부 실시양태에서, Tg는 0 내지 -20 °C의 범위이다.

- [0135] 실시양태 28은 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 40 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 5 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 아크릴레이트 0 내지 2 중량%를 포함하는, 실시양태 24 내지 27 중 어느 하나의 방법이다. 각각의 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0136] 실시양태 29는 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트와 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트의 배합물 85 내지 99.5 중량% 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%를 포함하는, 실시양태 28의 방법이다.
- [0137] 실시양태 30은 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 30 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 60 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 40 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 40 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량%를 포함하는 제2 반응 혼합물로부터 형성되는, 실시양태 24 내지 29 중 어느 하나의 방법이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0138] 실시양태 31은 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (i) 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 접착부여제 70 중량% 이상(예를 들어, 70 내지 99 중량%) 및 (ii) 미반응 단량체 1 내지 30 중량%를 포함하는 제2 시럽 중합체의 형태인, 실시양태 30의 방법이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0139] 실시양태 32는 (메트)아크릴레이트 접착부여제와는 상이한 제2 접착부여 수지를 추가로 포함하는, 실시양태 24 내지 31 중 어느 하나의 방법이다.
- [0140] 실시양태 33은 감광성 가교결합제를 추가로 포함하는, 실시양태 24 내지 32 중 어느 하나의 방법이다.
- [0141] 실시양태 34는 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol(달톤) 초과인, 실시양태 24 내지 33 중 어느 하나의 방법이다.
- [0142] 실시양태 35는 (a) 중량 평균 분자량 (M_w)이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 및 (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제를 포함하는 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다.
- [0143] 실시양태 36은 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제 5 내지 40 중량%를 포함하는, 실시양태 35의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다.
- [0144] 실시양태 37은 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량 평균 분자량이 40,000 내지 150,000 g/mol(달톤)의 범위인, 실시양태 35 또는 36의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다.
- [0145] 실시양태 38은 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 Tg가 0 °C 이하인, 실시양태 35 내지 38 중 어느 하나의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다. 일부 실시양태에서, Tg는 -20 °C 내지 0 °C의 범위이다.
- [0146] 실시양태 39는 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체가 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 45 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 40 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 10 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 5 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 아크릴레이트 0 내지 2 중량%를 포함하는 제1 반응 혼합물로 제조되는, 실시양태 35 내지 38 중 어느 하나의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0147] 실시양태 40은 제1 반응 혼합물이 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트와 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트의 배합물 85 내지 99.5 중량% 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%를 포함하는, 실시양태 39의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다.
- [0148] 실시양태 41은 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 30 내지 99.5 중량%, (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 15 중량%, (3) 비삼차 알킬 아크릴레이트 단량체의 Tg 값보다 높은 Tg

를 갖는 임의적인 고 Tg (메트)아크릴레이트 0 내지 60 중량%, (4) 임의적인 비산성 에틸렌계 불포화 극성 단량체 0 내지 40 중량%, (5) 임의적인 다른 비닐 단량체 0 내지 40 중량% 및 (6) 임의적인 다작용성 (메트)아크릴레이트 0 내지 5 중량%를 포함하는 제2 반응 혼합물로부터 형성되는, 실시양태 35 내지 40 중 어느 하나의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0149] 실시양태 42는 (메트)아크릴레이트 접착부여제가 (i) 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 접착부여제 70 중량% 이상(예를 들어, 70 내지 99 중량%) 및 (ii) 미반응 단량체 1 내지 30 중량%를 포함하는 제2 시럽 중합체로부터 형성되는, 실시양태 41의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다. 각각의 중량%는 제2 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0150] 실시양태 43은 (메트)아크릴레이트 접착부여제와는 상이한 제2 접착부여 수지를 추가로 포함하는, 실시양태 35 내지 42 중 어느 하나의 (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다. 일부 실시양태에서, 제2 접착부여 수지는 탄화수소 수지 접착부여제 또는 수소화 테르펜 페놀 수지 접착부여제이다.

[0151] 실시양태 44는 (메트)아크릴레이트 감압 접착제가 (a) 제1 반응 혼합물로부터 형성된 제1 시럽 중합체, (b) 중량 평균 분자량이 20,000 g/mol(달톤) 초과이되, 200,000 g/mol(달톤) 이하이고, 유리 전이 온도가 20 °C 이하인 (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 (c) 자외선 광개시제를 포함하는 경화성 접착제 조성물로 제조되는, (메트)아크릴레이트 감압 접착제 조성물이다. 제1 시럽 중합체를 형성하는데 사용되는 제1 반응 혼합물은 (1) 비삼차 알킬 아크릴레이트 및 (2) 산 작용화된 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 제1 시럽 중합체는 (i) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol(달톤) 초과인 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체 1 내지 30 중량% 및 (ii) 제1 반응 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 미반응 단량체 70 내지 99 중량%를 함유한다.

실시예

[0153] 본 발명의 목적 및 이점은 하기 실시예와 관련하여 더욱 상세하게 설명될 것이다. 이들 실시예에 기재된 특정 재료, 양, 및 기타 조건 및 세부 사항은 단지 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 어떤 식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 규정하지 않는 한, 본 발명에 인용된 %, 비, 부 등은 모두 중량을 기준으로 한 것이다.

[0154] 달리 지시하지 않는 한, 모든 양은 중량%로 명시한다.

표 1

재료의 용어 해설

약어 또는 상표명	설명
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트, 쓰리엠 캠파니(3M Company; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재) 제
2-EHA	2-에틸헥실 아크릴레이트, 후아이 아크릴릭 캠파니 리미티드(Huayi Acrylic Co., Ltd.; 중국 상하이 소재) 제
MA	메틸 아크릴레이트, 후아이 아크릴릭 캠파니 리미티드(중국 상하이 소재) 제
BA	부틸 아크릴레이트, 후아이 아크릴릭 캠파니 리미티드(중국 상하이 소재) 제
AA	아크릴산, 후아이 아크릴릭 캠파니 리미티드(중국 상하이 소재) 제
DMAA	N,N-다이메틸 아크릴아미드, 베이징 보루이롱 사이. 캠파니 리미티드(Beijing Boruileong Sci. Co., Ltd.; 중국 베이징 소재) 제
IBxA	아이소보르닐 아크릴레이트, 산 에스테르 코포레이션(San Ester Corp.; 일본 오사카 소재) 제
HDDA	1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 사이텍 캠파니 리미티드(Cytec Co., Ltd.; 미국 뉴저지주 우드랜드 파크 소재) 제

트라이아진	2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-트라이아진, 쓰리엠 캄파니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재) 제
이르가큐어 651	2,2-다이메톡시-2-페닐-1-아세토페논의 상표명, 바스프 캄파니 리미티드(BASF Co., Ltd.: 미국 뉴저지주 플로럼 파크 소재) 제
레갈레즈 6108	탄화수소 접착부여제의 상표명, 이스트만 케미컬 캄파니 리미티드(미국 테네시주 킹스포트 소재) 제
TH130	수소화 테르펜 폐놀 수지 접착부여제의 상표명, 야스하라 케미컬 캄파니 리미티드(일본 히로시마 소재) 제
IOTG	아이소옥틸 티오글리콜레이트, 쇼와 덴코 캄파니 리미티드(Showa Denko Co., Ltd.; 일본 도쿄 소재) 제
TDDM	tert-도데실 메르캅탄, 아르케마 캄파니 리미티드(Arkema Co., Ltd.; 프랑스 게네이 소재) 제

[0156]

시험 방법

[0157]

본 발명의 샘플에 대한 성능 시험 및 특성 평가는 하기 시험 방법에 따라 행한다.

[0158]

박리 접착력 시험(ASTM D 3330/D 3330M-04)

[0159]

단면 접착 테이프의 분석을 위해, 상기 접착 테이프를 제조된 그대로 사용하였다. 접착제면은 시험면이며, 처음에 이형필름 CP 필름 T10 PET(이스트만(미국 테네시주 킹스포트 소재)의 자회사인 솔루티아 캄파니 리미티드(Solutia Co., Ltd.)로부터 입수함)로 커버하였다. 단면 접착 테이프의 백킹은 최초 PET 필름 백킹(두께 0.075 mm, 로파렉스(Loparex; 중국 상하이 소재) 제)이었다. 이형필름을 분석하기 전에 제거하였다. 양면 접착 테이프의 분석을 위해, 접착 테이프의 한면의 이형필름을 제거하고, 1개의 0.051 mm PET 필름(중국 장쑤성 이정시에 소재하는 이화 도레이 폴리에스테르 필름 캄파니 리미티드(Yihua Toray Polyester Film Co. Ltd.) 제)을 부착시켜, 백킹으로서 사용하였다. 처음에 이형필름으로 커버된 접착 테이프의 다른 한면은 시험면이었다. 컷팅 나이프를 조심스럽게 사용하여, 폭이 25.4 mm이고, 길이가 약 203 mm인 두 종류의 테이프의 샘플 스트립을 얻었다.

[0160]

이형필름을 제거한 후에, 접착 테이프의 시험면을 스테인레스강(SS, 미국 오하이오주에 소재하는 켐설탄츠 인터내셔널 캄파니 리미티드(Chemsultants International Co. Ltd.) 제), 폴리카보네이트(PC, 중국 상하이에 소재하는 사빅 플라스틱스(SABIC Plastics) 제) 또는 폴리프로필렌(PP, 미국 펜실베이니아주에 소재하는 콰드란트 플라스틱스(QUADRANT Plastics) 제)으로 된 판(plate)에 부착시켰다.

[0161]

샘플을 2 kg 고무 롤러를 사용하여 304.8 mm/min의 속도로 앞뒤로 롤링하였다. 일정 시간 후에, 180° 박리에 요구된 힘을 인스트론(Instron) 3343(미국 오하이오주에 소재하는 켐설탄츠 인터내셔널 캄파니 리미티드 제)을 사용하여 304.8 mm/min의 박리 속도로 시험하였다. 평균값을 3개의 테이프 샘플로부터 계산하여, N/mm으로 기재하였다. 샘플을 시험 전에 다양한 조건 하에 유지하였다: 조건 A는 23 °C ± 2 / 50 ± 5% RH(상대 습도)에서 20분간 유지하고, 조건 B는 23 °C ± 2 / 50 ± 5% RH에서 3시간 유지하고, 조건 C는 85 °C / 85% RH에서 7일간, 이어서 23 °C ± 2 / 50 ± 5% RH에서 1일간 유지하였다.

[0162]

고온 전단 시험 (ASTM D-3654/D 3654M 06, PSTC-7)

[0163]

단면 접착 테이프의 분석을 위해, 상기 접착 테이프를 제조된 그대로 사용하였다. 접착제면은 시험면이며, 처음에 이형필름 CP 필름 T10 PET(이스트만(미국 테네시주 킹스포트 소재)의 자회사인 솔루티아 캄파니 리미티드로부터 입수함)로 커버하였다. 단면 접착 테이프의 백킹은 최초 PET 필름 백킹(두께 0.075 mm, 로파렉스(중국 상하이 소재) 제)이었다. 이형필름을 분석하기 전에 제거하였다. 양면 접착 테이프의 분석을 위해, 접착 테이프의 한면의 이형필름을 제거하고, 1개의 0.051 mm PET 필름(중국 장쑤성 이정시에 소재하는 이화 도레이 폴리에스테르 필름 캄파니 리미티드 제)을 부착시켜, 백킹으로서 사용하였다. 처음에 이형필름으로 커버된 접착 테이프의 다른 한면은 시험면이었다. 컷팅 나이프를 조심스럽게 사용하여, 폭이 12.7 mm이고, 길이가 약 150 mm인 두 종류의 테이프의 샘플 스트립을 얻었다.

[0164]

이형필름을 부분적으로 제거한 후에, 테이프를 스테인레스강판에 부착시켰다. SS판 상의 접착제의 접합 면적은 25.4 mm × 12.7 mm이었다. SS판에 부착되지 않은 접착 테이프 부분을 어댑터 혹의 중앙에 포개고, 스테이플하여, 적절한 위치에 유지시켰다. SS판에 부착된 접착 테이프 부분을 2 kg 고무 롤러를 사용하여 304.8 mm/min의 속도로 앞뒤로 롤링하였다. 시험편을 시험하기 전에 실온에서 20분간 유지하였다. 어댑터 혹에 첨가된 500 g

의 하중으로 시험을 행하였다. 시험편을 파손이 발생되고/되거나 시험 종료시까지 매달았다. 파손까지의 시간(분) 및 파손 모드를 기록하였다. 시간이 10,000분을 초과하면, 기록된 시간은 10,000분이었다. 각 샘플을 3회 시험하여, 평균 시간을 기록하였다.

[0165] (메트)아크릴레이트 접착부여제의 유리 전이 온도(Tg)

[0166] 시차 주사 열량 측정법(DSC)(Q100, 미국 델라웨어주에 소재하는 티에이 캄파니 리미티드(TA Co. Ltd.) 제)을 사용하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제의 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다. 각 샘플을 (1) -80 °C에서 평형시키고, (2) -80 °C에서 2분간 유지시킨 후에, (3) 10 °C/분의 속도로 40 °C까지(또는 100 °C까지) 가열시켰다. Tg는 유리에서 액체로의 전이의 피크 온도에 일치하였다.

[0167] 전환율 측정

[0168] 제1 시럽 중합체 및 (메트)아크릴레이트 접착부여제(또는 대응하는 제2 시럽 중합체)의 전환율을 고형분 함량(고형분 %)을 측정하여 결정하였다. 절차는 각 샘플을 알루미늄 트레이로 칭량하여, 알루미늄 트레이 내의 샘플을 강제 대류 가열을 이용한 오븐에서 105 ± 3 °C로 60 ± 30분간 가열하고, 샘플을 오븐에서 제거하여, 샘플을 5분간 냉각시킨 다음에, 샘플을 칭량하는 것을 포함하였다. 전환율은 하기 식을 사용하여 계산하였다.

[0169] 고형분 % = $100 [(M1 - M2) \div M1]$

[0170] 상기 식에서, M1은 가열 전의 샘플 질량을 나타내고, M2는 가열 후의 샘플 질량을 나타낸다. M1 및 M2는 모두 알루미늄 트레이 중량을 포함하지 않는다.

[0171] 분자량 측정

[0172] (메트)아크릴레이트 접착부여제 및 부분적으로 중합된 산 작용화된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 분자량(Mw)을 워터스 캄파니 리미티드(Waters Co., Ltd.; 미국 메사추세츠주 밀포드 소재)에서 입수 가능한 기구를 사용하여 젤 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. 절차는 샘플(0.1 g)을 5 mL 바이알로 칭량하여, 샘플을 테트라하이드로포란(3 mL)으로 용해시키는 것을 포함하였다. 샘플을 크로마토그래프 분석을 위해 필요에 따라, 추가로 회석하였다. 샘플 용액을 0.45 μm 막을 통해 여과시켰다. 여과된 용액을 GPC로 주입하여, Mw를 계산하였다. GPC를 알려진 분자량의 폴리스티렌 표준물질 및 선형 최소 제곱법 분석을 사용하여 보정하여, 보정 곡선을 작성하였다.

[0173] 제조예 S-1, S-2 및 S-3

[0174] 3개의 제1 시럽 중합체(S-1, S-2 및 S-3)를 제조하였다. 표 2에 기재된 단량체의 종류 및 양을 각 샘플에 대하여 1 쿼트 유리병에 주입하였다. 광개시제 이르가큐어 651(0.04 phr, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.04 중량%에 상당함)을 각 샘플의 단량체에 첨가하였다. 각 혼합물을 자석 교반 하에 15분간 질소로 페징한 다음에, 실온(RT)에서 점도가 약 2,000 내지 8,000 cPs인 시럽 중합체가 얻어질 때까지, 저 강도 자외선 광원(약 1.5 mw/cm²의 강도에서 365 nm)에 노출시켰다. Mw는 S-1의 경우에 7,300,000 g/mol이고, S-2의 경우에 4,800,000 g/mol이며, S-3의 경우에 1,700,000 g/mol이었다. 분자량을 GPC로 측정하였다.

표 2

제1 시럽 중합체 S-1, S-2 및 S-3의 조성

제조예	IOA(중량%)	2-EHA(중량%)	AA(중량%)	IBxA(중량%)
S-1	90	-	10	-
S-2	-	96	4	-
S-3	82	-	1	-17

[0176] 제조예 T-1, T-2 및 T-3

[0177] (메트)아크릴레이트 접착부여제의 형성을 위한 시럽 중합체(제2 시럽 중합체)를 제조하였다. 표 3에 기재된 단량체의 종류 및 양을 1 쿼트 유리병에 주입하였다. 게다가, 광개시제 이르가큐어 651(0.8 phr, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.8 중량%에 상당함) 및 연쇄이동제 TDDM(1 phr, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 1 중량%에 상당함)을 각 샘플에 첨가하였다. 각 혼합물을 자석 교반 하에 15분간 질소로 페징한 다음에, 고형분 %에 상당하는 원하는 전환율을 갖는 시럽 중합체가 얻어질 때까지, 저 강도 자외선 광원(약 1.5 mw/cm²의 강도에

서 365 nm)에 노출시켰다. 시럽의 부분적으로 중합된 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 중량 평균 분자량 및 유리 전이 온도(Tg)는 표 3에 기재되어 있다.

표 3

제2 시럽 중합체 T-1, T-2 및 T-3의 조성 및 특성

제조예	2-EHA (중량%)	BA (중량%)	IBxA (중량%)	AA (중량%)	고형분 (중량%)	Mw (Da)	Tg (°C)
T-1	42.5	42.5	12.5	2.5	84.2	54,300	-46.8
T-2	57.5	5.0	35	1.5	89.4	49,700	-31.5
T-3	36.5	46.5	15.5	1.5	88.4	63,400	-51.3

제조예 T-4 내지 T-9

처음에 시럽 중합체를 형성시켜, 필름으로서의 시럽 중합체를 지지체 상에 코팅한 다음에, 자외선 노출에 의해 시럽 중합체를 더욱 중합시켜, (메트)아크릴레이트 접착부여제 T-4 내지 T-9를 제조하였다. 시럽 중합체를 제조하는데 사용되는 단량체의 종류 및 양은 표 4에 있다. 단량체, 광개시제 이르가큐어 651(0.6 phr, 반응 혼합물 중의 단량체의 중량을 기준으로 하여, 0.6 중량%에 상당함) 및 연쇄이동제 IOTG(0.8 phr, 반응 혼합물 중의 단량체의 중량을 기준으로 하여, 0.8 중량%에 상당함)를 1 퀼트 유리병에 주입하였다. 각 혼합물을 자석 교반 하에 15분간 질소로 페징한 다음에, 원하는 점도(전환율)를 갖는 시럽 중합체가 얻어질 때까지, 저 강도 자외선 광원 (약 1.5 mw/cm²의 강도에서 365 nm)에 노출시켰다. 표 5의 고형분 %는 각 시럽 중합체의 전환율에 상당한다. 그 다음에 각 시럽 중합체를 2개의 이형필름(이스트만(미국 테네시주 킹스포트 소재)의 자회사인 솔루티아 캄파니 리미티드로부터 입수한 CP 필름 T10 PET) 사이에 코팅하였다. 이러한 이형필름은 두께가 0.051 mm이고, 한면에 투명한 실리콘 이형층을 갖고 있었다. 시럽 중합체의 각 코팅 두께를 0.1 내지 0.3 mm의 범위가 되게 조절하였다. 각 코팅을 공중합이 완료될 때까지 10 내지 20분간 상술한 동일한 저 강도 자외선 광원으로 조사하였다. 2개의 이형필름을 제거하여, (메트)아크릴레이트 접착부여제를 얻었다. 각 (메트)아크릴레이트 접착부여제의 고형분 %는 표 5에 나타내며, 이러한 값은 전환율에 상당한다.

표 4

(메트)아크릴레이트 접착부여제 T4 내지 T9의 조성

제조예	IOA (중량%)	2-EHA (중량%)	BA (중량%)	IBxA (중량%)	AA (중량%)	MA (중량%)	DMAA (중량%)
T-4	—	36.5	27.5	30	6	—	—
T-5	—	51	—	46	3	—	—
T-6	—	—	72	20	8	—	—
T-7	41	—	—	18	5	36	—
T-8	67	—	—	—	5	—	28
T-9	60	—	—	38.5	1	—	—

표 5

(메트)아크릴레이트 접착부여제 T4 내지 T9의 특성

제조예	시럽 고형분 (중량%)	올리고머 고형분 (중량%)	올리고머 Tg (°C)	Mw (Da)
T-4	60.3	98.7	-16.2	88,400
T-5	56.2	98.4	-14.7	50,800
T-6	46.7	99.0	-16.6	50,500
T-7	69.2	98.7	-12.3	44,200
T-8	44.6	98.6	-6.4	150,700
T-9	60.3	98.9	-17.8	22,200

[0183] 실시예 1 내지 5: 경화된 접착제 조성물

실시예 1 내지 5를 표 6에 나타낸 경화성 접착제 조성물로 제조하였다. phr 값은 시럽 중합체 (S-1)의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 시럽 중합체 S-1, 접착부여제 TH130, 광개시제 이르가큐어 651, 다작용성 아크릴레이트 HDDA 및 가교결합제 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-트라이아진(표 6에 "트라이아진"으로 명명됨)을 각 샘플에 대하여 1 쿼트 유리병에 주입하였다. (메트)아크릴레이트 접착부여제 T-2 및 T-3을 각각, 실시예 1 및 실시예 2에 첨가하였다. 레갈레즈 6108 및 (메트)아크릴레이트 접착부여제 T-1을 실시예 3에 첨가하고, 레갈레즈 6108 및 (메트)아크릴레이트 접착부여제 T-2를 실시예 4에 첨가하고, 레갈레즈 6108 및 (메트)아크릴레이트 접착부여제 T-3을 실시예 5에 첨가하였다. 각 유리병을 캡으로 닫은 후에, 얻어진 혼합물을 모든 성분이 용해될 때까지 3개의 롤러 머신에 올려 놓고 혼합하였다. 얻어진 경화성 접착제 조성물은 맑고 투명하였다.

표 6

실시예 1 내지 5의 경화성 접착제 조성물

실시예	S-1 (phr)	트라이아진 (phr)	HDDA (phr)	이르가큐어 651 (phr)	TH130 (phr)	레갈레즈 6108 (phr)	T-1 (phr)	T-2 (phr)	T-3 (phr)
1	100	0.35	0.12	0.20	35.0	—	—	10.0	—
2	100	0.35	0.12	0.20	35.0	—	—	—	10.0
3	100	0.30	0.12	0.20	21.0	15.0	10.0	—	—
4	100	0.30	0.12	0.20	21.0	15.0	—	10.0	—
5	100	0.30	0.12	0.20	21.0	15.0	—	—	10.0

[0185]

경화성 접착제 조성물을 2장의 CP 필름 T10 PET 투명 이형필름의 이형면 사이에 코팅하였다. 코팅 두께를 0.07 mm가 되게 조절하였다. 코팅층을 조성물이 경화될 때까지 5 내지 10분간 상술한 저 강도 자외선 광원을 사용하여 위에서 조사하였다.

[0187] 이형필름 중 1개를 제1 섹션에서 제거한 다음에, 제1 섹션의 접착제층을 두께가 0.013 mm인 PET 필름(중국 광동성 포산시에 소재하는 듀폰 포산(DuPont Foshan) 제)의 투명 필름으로 커버하여, 양면 접착 테이프를 제조하였다. 그 다음에, 이형필름을 제2 섹션에서 제거하여, 제2 섹션의 접착제층을 PET 필름의 반대측에 부착하였다. 제조된 양면 테이프를 1일간 23 ± 2 °C 및 50 ± 5% RH로 유지한 후에 관련 시험을 거치게 하였다. 상세한 시험 데이터는 표 7에 있다.

표 7

실시예 1 내지 5의 접착성

실시예	박리-SS (N/mm)			박리-PC (N/mm)			고 T 전단 (분)
	조건 A	조건 B	조건 C	조건 A	조건 B	조건 C	
1	1.25	1.82	1.23	1.27	1.57	1.32	10000+
2	1.11	1.53	1.18	1.12	1.21	1.13	10000+
3	1.11	1.61	1.09	1.20	1.35	1.18	10000+
4	1.23	1.38	1.17	1.12	1.15	1.19	10000+
5	0.98	1.18	1.01	1.02	1.32	1.04	10000+

[0188]

[0189] 비교예 C1 내지 C3, 및 실시예 6 내지 21

[0190] 비교예 C1 내지 C3, 및 실시예 6 내지 21을 표 8에 나타낸 경화성 접착제 조성물로 제조하였다. 비교예 C1 및 C2의 경우, 시럽 중합체(S-1 또는 S-2), 가교결합제 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-트라이아진 및 광개시제 이르가큐어 651을 1 쿼트 유리병에 주입하였다. 실시예 6 내지 15의 경우, 시럽 중합체(S-1 또는 S-2), (메트)아크릴레이트 접착부여제(T-4, T-6, T-7 또는 T-8), 가교결합제 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-트라이아진 및 광개시제 이르가큐어 651을 1 쿼트 유리병에 주입하였다. 비교예 C3의 경우, 시럽 중합체 S-3, 단량체 IBxA, 가교결합제 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-트라이아진 및 광개시제 이르가큐어 651을 1 쿼트 유리병에 주입하였다. 실시예 16 내지 21의 경우, 시럽 중합체 S-3, (메트)아크릴레이트 접착부여제 T-1을 각각 1 쿼트 유리병에 주입하였다.

이트 접착부여제(T-5 또는 T-5 + T-9), 단량체 IBxA, 가교결합제 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-트라이아진 및 광개시제 이르가큐어 651을 1 쿼트 유리병에 주입하였다. 각 유리병을 캡으로 닫은 후에, 얻어진 혼합물을 모든 성분이 용해될 때까지 3개의 롤러 머신에 올려 놓고 혼합하였다. 얻어진 경화성 접착제 조성물을 맑고 투명하였다.

표 8

경화성 접착제 조성물 C1 내지 C3 및 실시예 6 내지 21의 조성

예	S-1	S-2	S-3/IBxA	트라이아진 (phr)	이르가큐어 651 (phr)	T-4 (phr)	T-5 (phr)	T-6 (phr)	T-7 (phr)	T-8 (phr)	T-9 (phr)
C1	100	—	—	0.10	0.15	0	—	—	—	—	—
6	100	—	—	0.12	0.20	10	—	—	—	—	—
7	100	—	—	0.16	0.20	20	—	—	—	—	—
C2	—	100	—	0.1	0.15	0	—	—	—	—	—
8	—	100	—	0.12	0.20	10	—	—	—	—	—
9	—	100	—	0.16	0.20	20	—	—	—	—	—
10	—	100	—	0.19	0.20	30	—	—	—	—	—
11	—	100	—	0.12	0.20	—	—	10	—	—	—
12	—	100	—	0.12	0.20	—	—	—	10	—	—
13	—	100	—	0.16	0.20	—	—	—	20	—	—
14	—	100	—	0.19	0.20	—	—	—	30	—	—
15	—	100	—	0.12	0.20	—	—	—	—	10	—
C3	—	—	83/17	0.10	0.15	—	0	—	—	—	—
16	—	—	83/17	0.14	0.20	—	10	—	—	—	—
17	—	—	83/17	0.16	0.20	—	20	—	—	—	—
18	—	—	83/17	0.18	0.20	—	30	—	—	—	—
19	—	—	83/17	0.16	0.20	—	10	—	—	—	10
20	—	—	83/17	0.18	0.20	—	20	—	—	—	20
21	—	—	83/17	0.20	0.20	—	30	—	—	—	30

[0191]

[0192] 경화성 접착제 조성물을 2개의 필름 사이에 코팅하였다. 제1 이형필름은 1장의 CP 필름 T10 PET이었다. 제2 이형필름은 한면이 실리콘으로 코팅되고 두께가 0.075 mm인 투명 이형필름(중국 상하이에 소재하는 로파렉스 캠파니 리미티드 제)의 비이형면(non-release side)이었다. 코팅 두께를 0.051 mm가 되게 조절하였다. 코팅을 중합이 완료될 때까지 5 내지 10분간 저 강도 자외선 광원(365 nm, 약 1.5 mw/cm²)을 사용하여 위에서 조사하였다. 제조된 경화된 접착제 조성물을 1일간 23 ± 2 °C 및 50 ± 5% RH 하에 배치한 후에 관련 시험(박리 접착력 및 전단 강도)을 거치게 하였다. 표 9는 비교예 C1 내지 C3 및 실시예 6 내지 21의 스테인레스강 및 폴리카보네이트에 대한 박리 접착력뿐만 아니라, 전단 강도도 나타낸다. 실시예 16 내지 21, 및 비교예 C3의 폴리프로필렌에 대한 박리 접착력은 표 10에 나타낸다.

표 9

비교예 C1 내지 C3, 및 실시예 6 내지 21의 접착 성능

예	박리-SS (N/mm)			박리-PC (N/mm)			전단 (분)
	조건 A	조건 B	조건 C	조건 A	조건 B	조건 C	
C1	0.765	1.241	0.690	0.697	0.698	0.716	10000+
6	0.767	1.433	0.719	0.756	1.040	0.788	10000+
7	0.785	1.483	0.855	0.802	1.044	0.837	10000+
C2	0.320	0.578	0.350	0.313	0.566	0.369	10000+
8	0.444	1.001	0.462	0.525	0.868	0.547	10000+
9	0.497	1.048	0.529	0.641	1.045	0.656	10000+
10	0.519	1.170	0.585	0.566	1.070	0.784	10000+
11	0.549	0.878	0.607	0.733	0.909	0.837	10000+
12	0.687	0.930	0.765	0.799	1.189	0.925	10000+
13	0.657	1.002	0.763	0.740	1.102	1.046	10000+
14	0.746	1.273	0.834	0.753	1.298	1.108	10000+
15	0.755	1.367	0.662	0.801	1.192	0.943	10000+
C3	0.254	0.488	0.413	0.425	0.761	0.542	10000+
16	0.565	0.870	0.695	0.578	0.863	0.802	10000+
17	0.604	0.884	0.644	0.633	0.848	0.867	10000+
18	0.599	0.923	0.674	0.603	0.843	0.833	10000+
19	0.429	0.591	0.489	0.518	0.807	0.627	10000+
20	0.474	0.635	0.526	0.531	0.820	0.729	10000+
21	0.542	0.658	0.567	0.567	0.855	0.751	10000+

[0193]

표 10

예	박리-PP (N/mm)		
	조건 A	조건 B	조건 C
C3	0.333	0.525	0.566
16	0.615	0.710	0.703
17	0.605	0.826	0.789
18	0.636	0.804	0.804
19	0.420	0.633	0.635
20	0.478	0.699	0.683
21	0.513	0.743	0.747

[0194]