



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월31일
 (11) 등록번호 10-1078535
 (24) 등록일자 2011년10월25일

(51) Int. Cl.

C08F 2/50 (2006.01) *C08F 2/48* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7009753

(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년10월11일

심사청구일자 2007년10월10일

(85) 번역문제출일자 2004년06월19일

(65) 공개번호 10-2004-0069188

(43) 공개일자 2004년08월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/032815

(87) 국제공개번호 WO 2003/057741

국제공개일자 2003년07월17일

(30) 우선권주장

10/028,661 2001년12월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP07331198 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

라이트, 로빈, 이.

미국 55133-3427 미네소타 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인

장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김은정

(54) 아크릴계 접착제를 제조하기 위한 다단계 조사법

(57) 요 약

본 발명은 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 조성물을 중합하는 방법을 제공한다. 이 방법은 최대 조사 출력이 300 nm보다 큰 파장에서 일어나는 제1 조사원에 상기 조성물을 노출시키고, 이어서 최대 조사 출력이 300 nm보다 작은 파장에서 일어나는 제2 조사원에 상기 조성물을 노출시키는 일련의 단계를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 자유 라디칼 광개시제를 함유하는 조성물을 300 nm보다 큰 파장에서 최대 분광 출력이 일어나는 제1 조사원에 노출시키는 단계, 및
- (b) 이어서 상기 조성물을 300 nm보다 작은 파장에서 최대 분광 출력이 일어나는 제2 조사원에 노출시키는 단계를 포함하는, 감압성 접착제를 제조하기 위해 자유 라디칼 광개시제를 함유하는 조성물을 중합하는 방법.

청구항 2

- (a) 자유 라디칼 광개시제를 함유하는 조성물을 300 nm보다 큰 파장에서 최대 분광 출력이 일어나는 형광 램프를 포함하는 제1 조사원에 노출시키는 단계, 및
- (b) 이어서 상기 조성물을 300 nm보다 작은 파장에서 최대 분광 출력이 일어나는 살균 램프를 포함하는 제2 조사원에 노출시키는 단계를 포함하는, 자유 라디칼 광개시제를 함유하는 조성물을 중합하는 방법.

청구항 3

- (a) 자유 라디칼 광개시제를 함유하는 조성물을 제공하는 단계,
- (b) 상기 조성물을 315 nm 내지 500 nm 범위의 파장에서 최대 분광 출력이 일어나는 제1 조사원에 노출시키는 단계, 및
- (c) 이어서 상기 조성물을 200 nm 내지 300 nm 범위의 파장에서 최대 분광 출력이 일어나는 제2 조사원에 노출시키는 단계를 포함하는, 감압성 접착제를 제조하기 위해 조성물을 중합하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 조성물이

- (a) 1종 이상의 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 알콜의 아크릴산 에스테르 50 내지 100 중량부; 및
- (b) 1종 이상의 공중합성 단량체 0 내지 50 중량부

를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 조성물을 상기 제1 조사원에 노출시키는 단계를 산소의 농도가 1000 ppm 미만인 불활성 환경에서 수행하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 개괄적으로 본 발명은 조성물을 중합하는 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로 말하면 본 발명은 자유 라디칼 중합가능한 조성물을 서로 다른 파장 또는 파장 범위의 화학선에 순차적으로 노출시켜 상기 조성물을 중합하는 2단계 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 점탄성 물질, 특히 아크릴계 점탄성 물질을 제조하기 위해 조성물을 중합하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 감압 접착제(pressure sensitive adhesive; PSA)를 제조하는 방법 및 이것으로 만든 테이프에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 감압 접착제(종종 "PSA"라 칭함) 및 감압 접착제를 만들기 위해 조성물을 중합하는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면, 미국 특히 4,181,752(Martens et. al.)에는 중합가능한 부분을 포함하는 감조사(radiation-sensitive) 아크릴레이트를 UV 영역 근처의 조사선에서 약 0.1 내지 7 mW/cm^2 의 플루언스율로 노출시켜 일반적으로 점착성인 감압 접착제를 만드는 1단계 공정이 개시되어 있다.

[0003] 미국 특히 6,174,931 B1(Moon et. al.)에는 접착제 또는 감압 접착제 테이프와 같은 아크릴계 조성물을 만드는 다단계 조사 공정이 개시되어 있다. 첫번째 조사 단계에서는 비교적 낮은 정도의 단량체 전환율을 얻기 위해 상대적으로 낮은 플루언스율(즉, 0.1 내지 20 mW/cm^2)로 전자기선을 조사하고, 다음 조사 단계에서는 광중합을 실질적으로 완결짓기 위해 상대적으로 높은 플루언스율(예를 들면 20 mW/cm^2 보다 큰 플루언스율)로 전자기선을 조사한다.

[0004] 미국 특히 6,040,352에는 접착제 조성물을 만드는 방법이 개시되어 있는데, 이 방법은 자유 라디칼 중합가능한 조성물을 약 250 nm 내지 약 600 nm의 파장 범위에서 분광 출력 피크를 갖는 단색 조사원에 노출시키는 것을 포함한다.

[0005] 예를 들면 약 0.1 내지 약 20 mW/cm^2 와 같은 저플루언스율 자외선 조사는 고성능 특성(예를 들면, 높은 정적 전 단 강도)을 갖는 감압 접착제로서 특히 유용한 고분자량 아크릴레이트 중합체를 형성하는 데 사용될 수 있다. 그러나 오랜 기간동안 조사한다 하더라도 중합된 물질 내에는 중합되지 않은 물질이 소량 남는 것이 일반적이고, 이러한 중합되지 않은 물질은 몇몇 응용 분야에서는 바람직하지 않을 수 있다. 따라서 감압 접착제를 만들기 위한 조성물을 중합하는 방법을 개선할 필요가 있다.

[0006] 본 발명은 단일 광원 또는 여러 광원의 조합을 이용하는 공지된 방법을 사용하여 달성할 수 있는 물리적 특성을 회생시키지 않으면서도 상당히 짧은 시간 내에 높은 중합도(즉, 높은 전환율)를 달성하는 방법을 제공한다. 방출 파장의 대부분이 약 200 내지 약 280 nm인 광원은 단독으로는 고성능 감압 접착제를 만들 수 없다는 것이 여러 증거에 의해 밝혀져 있다. 그러나 놀랍게도 위 광원을 제2 광원으로 사용하면 본 발명을 실시함에 있어서는 바람직하다는 것을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

[0008] 본 발명은 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 조성물을 중합하는 방법을 제공한다. 이 방법은 최대 조사 출력이 300 nm보다 큰 파장에서 일어나는 제1 조사원에 상기 조성물을 노출시키고, 이어서 최대 조사 출력이 300 nm보다 작은 파장에서 일어나는 제2 조사원에 상기 조성물을 노출시키는 일련의 단계를 포함한다.

[0009] 본 발명의 한 측면에서, 상기 조성물은 자유 라디칼 중합가능한 조성물이다. 구체적인 실시 태양에서, 상기 조성물은 약 50 내지 100 중량부의 1종 이상의 알킬 알콜의 아크릴산 에스테르, 약 0 내지 50 중량부의 1종 이상의 공중합가능한 단량체, 및 광개시제를 포함한다. 상기 알콜은 1 내지 14개의 탄소 원자를 함유한다. 한 실시 태양에서, 상기 광개시제는 조성물 총량의 약 5 중량% 미만이다. 적절한 광개시제는 2,2-디메톡시-1,2-디페

닐에탄-1-온이다. 상기 조성물은 2개 이상의 서로 다른 광개시제의 조합을 포함할 수도 있다.

[0010] 다른 실시 태양에서, 상기 조성물은 아크릴레이트 단량체를 포함한다. 구체적인 실시 태양에서, 상기 아크릴레이트 단량체는 조성물 총량의 약 30% 이상이다. 상기 조성물은 또한 가교제를 포함할 수 있다. 적절한 가교제에는 다작용성 아크릴레이트, 트리아진, 벤조페논, 치환된 벤조페논, 또는 이들의 조합이 포함된다. 바람직한 가교제에는 다작용성 아크릴레이트 및 트리할로메틸-s-트리아진이 포함된다.

[0011] 본 발명의 다른 실시 태양에서, 상기 방법은 상기 조성물을 상기 제1 조사원에 노출시키기 전에 상기 조성물을 기재에 도포하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 기재는 종이, 중합체 필름, 금속박, 직물, 또는 부직물일 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 실시 태양에서, 상기 방법은 상기 조성물을 상기 기재에 도포하기 전에 상기 조성물을 5% 이상의 전환율까지 중합시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0013] 본 발명의 다른 실시 태양에서, 상기 방법은 산소의 농도가 일반적으로 약 1000 ppm 미만, 바람직하게는 500 ppm 미만, 더 바람직하게는 300 ppm 미만인 불활성 환경에서 상기 조성물을 상기 제1 조사원에 노출시키는 단계를 포함한다. 구체적인 실시 태양에서, 불활성 환경을 조성할 필요성을 없애기 위해 상기 조성물을 제1 조사원에 노출시키기 전에 상기 조성물을 투명한 필름으로 덮는다. 한 실시 태양에서, 상기 투명 필름은 화학선 출력의 50% 이상을 투과시킨다.

[0014] 본 발명의 한 실시 태양에서, 상기 조성물을 제1 조사원에 노출시키면 중합 반응의 약 20% 이상 내지 약 75% 이 상까지가 완료되고, 상기 조성물을 제2 조사원에 노출시키면 중합 반응의 약 95% 이상이 완료된다.

[0015] 본 발명은 또한 파장이 약 280 nm 내지 500 nm인 제1 조사원에 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 조성물을 노출시키고, 이어서 파장이 약 200 nm 내지 280 nm인 제2 조사원에 상기 조성물을 노출시키는 일련의 단계를 포함하는, 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 조성물을 중합하는 방법을 제공한다. 구체적인 실시 태양에서, 제1 조사원에서 방출되는 화학선 출력의 90% 이상이 그 파장 범위가 315 nm 내지 400 nm이고, 제2 조사원에서 방출되는 화학선의 90% 이상이 그 파장 범위가 200 nm 내지 280 nm이다.

[0016] 본 발명은 또한 백열 램프 및 형광 램프 중 하나 이상을 포함하는 제1 조사원에 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 조성물을 노출시키고, 이어서 저압 수은 아크 램프, 엑시머 램프, 및 엑시머 레이저 중 하나 이상을 포함하는 제2 조사원에 상기 조성물을 노출시키는 일련의 단계를 포함하는, 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 조성물을 중합하는 방법을 제공한다. 구체적인 실시 태양에서, 제1 조사 단계의 플루언스율은 약 50 mW/cm² 미만이고, 제2 조사 단계의 플루언스율은 2 mW/cm²보다 크다.

[0017] "화학선 출력"이라 함은 광화학 변화를 일으킬 수 있는 분광 파장을 말한다.

발명의 상세한 설명

[0019] 본 발명의 방법은 1종 이상의 광개시제 및 자유 라디칼 중합가능한 물질을 포함하는 자유 라디칼 중합가능한 조성물을 중합하거나 중합하고 가교하는 2단계 조사 공정을 포함한다. 일반적으로 제1 단계에서 사용되는 화학조사선의 파장은 제2 단계에서 사용되는 화학조사선의 파장보다 크다. 제1 단계의 화학조사선의 파장은 일반적으로 약 300 nm보다 크고, 제2 단계의 화학조사선의 파장은 일반적으로 약 300 nm보다 작다. 그러나 대부분의 조사원은 그 성질에 따라서는 제1 조사원과 제2 조사원 사이에 파장이 중복되는 부분이 있을 수도 있다.

[0020] 더 구체적으로 말하면, 제1 단계는 광개시제가 흡수하는 파장을 포함하는 제1 파장 범위에서 대부분의 방출이 일어나는 제1 조사원에서 나오는 화학조사선을 사용하여 수행하고, 이어서 행하는 하나 이상의 제2 단계는 광개시제가 제1 파장 보다 큰 범위에서 흡수하는 파장을 포함하는 상이한 파장 범위에서 대부분의 방출이 일어나는 제2 조사원에서 나오는 화학조사선을 사용하여 수행한다. 특정 파장 범위에서 대부분의 방출이 일어난다는 말은 특정 파장 범위에서 방출의 50% 이상이 일어난다는 것을 의미한다. 앞에서 설명하였듯이, 제1 파장 범위는 일반적으로 제2 파장 범위보다 큰 파장을 갖는 화학선 조사와 포함하는 것이지만, 현재 화학선을 조사하기 위해 이용되는 수단에 따라서는 제1 단계와 제2 단계의 파장 사이에 일부 중복되는 파장 범위가 있을 수도 있다. 두 광원 사이의 중복은 일반적으로 약 20% 미만, 바람직하게는 약 15% 미만, 더 바람직하게는 약 10% 미만이다. 방출 파장의 80% 이상이 특정 파장 범위에 있는 것이 바람직하고, 방출 파장의 90% 이상이 특정 파장 범위에 있는 것이 더 바람직하다. 또한, 제1 조사 단계는 저강도 화학선 조사(즉, 약 20 mW/cm² 미만의 플루언스율)를 사용하여 행하는 것이 바람직하다.

- [0021] 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 조성물을 제1 광원에 노출시켜 약 10% 이상의 전환율을 얻고, 이어서 제2 광원에 노출시키는 것이 실용적이다. 상기 조성물은 예를 들면 단량체, 올리고머, 단량체 시럽, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 조성물은 중합되어 점탄성의 중합체를 형성하는 것이 바람직하다. 아크릴레이트 점탄성 중합체가 형성되는 것이 더 바람직하다. 아크릴레이트 점탄성 중합체는 감압 접착제, 바이브레이션 댐퍼(vibration damper), 핫멜트 접착제와 같은 다양한 용도에 적합하다. 본 발명은 비점탄성 중합체를 포함하는 다른 물질에도 적용되지만, 편의를 위해 감압 접착제를 예로 들어 설명하겠다.
- [0022] 적절한 광원은 존재하는 광개시제를 적어도 하나 이상 여기하여 자유 라디칼을 생성하고 중합 반응을 개시할 수 있는 것이면 된다. 적절한 광원에는 저강도 광원이 포함되는데, 이 저강도 광원에는 직접적인 방출 에너지를 흡수하고 이것을 더 큰 파장에서 재방출하기 위해 인광체 코팅이 사용된다. 이러한 램프로부터 나오는 방출 파장은 넓은 파장 범위에 걸쳐 있고, 따라서 광대역 광원으로 분류된다. 가장 적절한 유형의 램프는 존재하는 광개시제에 따라 결정된다. 광개시제를 활성화시켜 원하는 특성을 얻기 위해 필요한 파장에서 조사선을 방출하는 램프를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 실시 태양에서, 제1 광원은 분광 출력의 대부분이 약 280 nm 내지 약 500 nm, 바람직하게는 약 300 nm 내지 약 500 nm, 더 바람직하게는 약 315 nm 내지 약 440 nm, 가장 바람직하게는 약 315 nm 내지 약 400 nm에서 일어나는 것이다. 제1 단계 조사는 낮은 플루언스율, 예를 들면 약 50 mW/cm^2 미만, 더 바람직하게는 약 20 mW/cm^2 미만, 가장 바람직하게는 약 10 mW/cm^2 미만으로 한다. 적절한 제1 광원의 예는 백열 램프 및 형광 램프이다.
- [0024] 제1 광원의 최대 분광 출력은 일반적으로 약 300 nm보다 큰 파장, 바람직하게는 약 310 nm보다 큰 파장, 가장 바람직하게는 약 320 nm보다 큰 파장에서 일어난다.
- [0025] 제2 광원은 분광 출력의 대부분이 약 200 nm 내지 약 280 nm, 바람직하게는 약 220 nm 내지 약 270 nm, 더 바람직하게는 약 240 nm 내지 약 260 nm에서 일어나는 것이다. 더 바람직한 본 발명의 실시 태양에서, 방출파의 80% 이상이 위 범위이고, 방출파의 90% 이상이 위 범위인 것이 가장 바람직하다. 제2 광원의 최대 분광 출력은 일반적으로 약 300 nm 미만, 바람직하게는 약 280 nm 미만, 가장 바람직하게는 약 260 nm 미만의 파장에서 일어난다. 제2 단계 조사에 적절한 광원에는 저압 수은 아크 램프, 엑시머 램프, 및 엑시머 레이저가 포함된다. 바람직한 제2 광원은 실질적으로 모든 램프 출력이 약 254 nm에 집중된 좁은 대역에서 발생하는 저압 수은 아크 램프, 특히 살균 램프이다. 이들 램프는 저온에서 작동 가능하기 때문에 감열 코팅 및 배킹(backing)과 함께 사용할 수 있다. 이러한 램프는 공기와 물을 정화하는 효능으로 인해 산업계에 잘 알려져 있다.
- [0026] 본 발명의 제2 단계에서 유용한 플루언스율은 높거나(20 mW/cm^2 초과) 낮을 수(20 mW/cm^2 미만) 있다. 본 발명의 바람직한 실시 태양에서, 제2 단계의 플루언스율은 2 mW/cm^2 이상, 바람직하게는 10 mW/cm^2 이상, 가장 바람직하게는 20 mW/cm^2 이상이다. 어떤 경우에는 최적의 효과를 얻기 위해 여러개의 램프를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 또는, 출력이 280 nm 미만인 광원의 조합을 사용할 수도 있다. 제2 단계 조사를 하는 동안 중합 반응은 실질적으로 완료된다. 즉, 바람직하게는 단량체의 95 중량% 이상, 더 바람직하게는 97 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99 중량% 이상이 전환되고 가교되어 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체의 형성을 실질적으로 완료시킨다.
- [0027] 조사의 각 단계는 특정 플루언스율 범위 내에서 플루언스율이 변화하는 구역을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 제1 단계는 여러 구역을 포함할 수 있고, 각 구역은 280 nm 내지 500 nm의 파장 범위 내에서 서로 다른 플루언스율을 가질 수 있다. 마찬가지로 제2 단계는 200 nm 내지 280 nm의 파장 범위 내에서 서로 다른 플루언스율을 갖는 여러 구역을 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 중합가능한 조성물은 기재에 코팅됨으로써 기재에 일시적으로 또는 영구히 접착된 후 본 발명의 방법으로 조사될 수 있다. 또는 상기 중합가능한 조성물은 튜브나 주머니(pouch)와 같은 용기 내에서 또는 교반 튜브 반응기나 기타 반응 베슬과 같은 반응기 내에서 중합될 수 있다. 적절한 기재에는 감압 접착제 테이프 배킹 뿐만 아니라 수공품이 포함된다. 영구적인 테이프 배킹은 종이, 중합체 필름, 금속박, 직물, 부직물, 및 이들의 조합을 포함한다. 이 테이프 배킹은 상기 조성물이 테이프 배킹에 접착되는 것을 향상시키기 위해 애벌칠을 할 수 있고, 후면을 박리 코팅으로 처리할 수도 있다. 일시적인 기재는 중합된 조성물을 사용하는 동안(예를 들면 감압 접착제가 2중으로 코팅된 테이프 및 전사 테이프의 라이너 내) 제거되는 것이다. 적절한 기재는 종이, 필름 등을 포함한다. 일시적인 기재는 필름에서 접착제를 제거하는 것을 용이하게 하기 위해 박리 코팅으로 처리

될 수 있다.

[0029] 본 발명의 바람직한 실시 태양에서, 상기 조성물은 종이 배경 위에 코팅되어 코팅된 웹을 형성하고, 제1 조사 단계, 그리고 임의로 제2 조사 단계는 산소 농도가 예를 들면 약 1000 ppm 미만, 바람직하게는 약 500 ppm 미만, 더 바람직하게는 약 300 ppm 미만으로 조절되는 불활성 환경에서 수행된다. 불활성 환경은 상기 코팅을 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤 등의 분위기에서 블랭킷함으로써 만들 수 있다. 불활성 환경은 또한 상기 조성물을 원하는 중합을 할 수 있을 정도로 충분히 자외선에 투과성인 장벽 필름으로 덮음으로써 만들 수도 있다. 상기 조성물로부터 산소를 차단하기 위해 중합체 필름과 같은 필름을 사용할 경우, 필름의 투과율, 즉 필름과 필름 표면상의 임의의 코팅을 통한 화학선의 투과는 약 70%보다 큰 것이 바람직하다.

[0030] 일반적으로 파장이 더 짧을수록 필름 투과에 더 민감한데, 이것은 특정 종류의 필름은 짧은 파장을 본질적으로 더 잘 흡수하기 때문이다. 제2 조사 단계에 적합한 투명 필름에는 2축 연신 폴리프로필렌(BOPP), 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀 필름, FEP 100A, FEP 200A, 테프겔 필름(E.I.Dupont de Nemours, Wilmington, DE), THV 200, THV 300, 및 THV 400(3M Dyneon, St. Paul, MN)와 같은 불소화된 폴리올레핀 필름이 포함된다. 후자는 필름이 긴 노출 기간동안 재사용 또는 사용되는 경우에 특히 유용하다. 또는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 투과성인 덜한 필름을 사용할 경우에는 제2 조사 단계에서 제거하여 조사선이 코팅에 직접 당도록 해야 한다. 상기 필름은 임의로 박리 물질로 처리하여 중합된 조성물로부터 필름을 제거하는 것을 용이하게 한다. 이와 같은 박리 물질은 일반적으로 공지되어 있고, 실리콘, 불화탄소, 폴리올레핀과 같은 물질을 포함한다.

[0031] 어떤 경우에는 조사 단계 중 어느 한 단계 또는 두 단계 모두에서 조성물을 냉각하는 것이 바람직할 수 있다. 냉각은 코팅된 필름을 냉각 플레이트 위로 잡아 당기거나 냉각된 질소를 코팅된 웹 위로 불어 넣거나, 공기를 앞에서 말한 샌드위치 구조에 불어 넣음으로써 코팅된 웹 상에서 할 수 있다. 예를 들면 용기를 물 속에 담그거나 용기 주위로 냉각 재킷을 사용하거나 냉각된 공기를 용기 위로 불어 넣음으로써 용기를 냉각할 수도 있다.

[0032] 본 발명에 적합한 광개시제는 중합을 하기 위해 필요한 파장에서 충분한 광에너지를 흡수하기 위해 선택된다. 광개시제는 제1 및 제2 단계 파장 범위 모두에서 흡수하는 하나의 광개시제일 수도 있고, 또는 2개의 서로 다른 광개시제의 조합일 수도 있다. 램프의 제1 및 제2 단계 파장 범위 모두에서 흡수하는 하나의 광개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 280 내지 600 nm의 파장 범위에서는 낮은 몰 흡광계수를 갖고 200 내지 280 nm의 파장 범위에서는 높은 몰 흡광계수를 갖는 광개시제가 특히 바람직하다.

[0033] 본 발명에 유용한 광개시제에는 벤조인 에테르, 치환된 벤조인 에테르(예를 들면, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르), 치환된 아세토페논(예를 들면, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2,2-디에톡시-아세토페논, 2,2-디메틸-아세토페논), 치환된 알파-케톨(예를 들면, 2-메틸-2-히드록시 프로피오페논), 방향족 술포닐 클로라이드(예를 들면, 2-나프탈렌 술포닐 클로라이드), 광활성 옥심(예를 들면, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심), 치환된 트리아진, 올리고머 광개시제(예를 들면, 2-히드록시-2-메틸-1-[4-메틸비닐]페닐]-1-프로판온 올리고머(Esacure KIP 150, Sartomer, Exton, PA에서 구입 가능) 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0034] 바람직한 광개시제에는 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(Ciba Additives에서 Irgacure 651로 구입 가능, Sartomer, Exton, PA에서 Esacure KB-1로 구입 가능), Irgacure 184(Ciba), Darocur 2959(Ciba), Darocur 1173(Ciba)이 포함된다.

[0035] 광개시제는 단량체 또는 단량체/올리고머 블렌드 100 중량부를 기준으로 약 0.01 내지 약 5 중량부, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2 중량부의 양으로 존재하는 것이 좋다.

[0036] 바람직한 실시 태양에서, 상기 중합가능한 조성물은 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알킬 알콜, 바람직하게는 비삼차 알콜(non-tertiary alcohol)의 1종 이상의 아크릴산 에스테르, 즉 아크릴레이트를 포함한다. 이러한 종류의 단량체에는 예를 들면 이소옥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 테실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트가 포함된다. 바람직한 단량체에는 이소옥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트가 포함된다.

[0037] 상기 아크릴레이트는 이 아크릴레이트 동종중합체의 유리전이온도보다 높은 동종중합체 유리전이온도를 갖는 강화 단량체와 함께 공중합하는 것이 좋다. 공중합할 수 있는 적절한 단량체는 일반적으로 에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, N-치환된 아크릴아미드, 히드록시 아크릴레이트, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피롤리돈, 말레산 무수물, 이소보르닐 아크릴레이트,

이타콘산이다.

[0038] 상기 아크릴레이트는 전체 단량체 조성물의 약 30 내지 100부의 양으로 존재하고, 상기 강화 단량체는 전체 단량체 조성물의 약 0 내지 70부의 양으로 존재한다. 단량체 및 그 양은 최종 용도에 요구되는 성질을 달성할 수 있도록 선택된다. 단량체의 종류 및 양의 선택, 그리고 접착제에서 나타나는 성질은 당업계에 공지되어 있다.

[0039] 상기 조성물을 조사 전에 기재에 코팅하는 경우에는 단량체 또는 단량체 혼합물의 점도를 높여 코팅 공정동안 더 쉽게 다룰 수 있는 "시럽"을 형성하는 것이 바람직하다. 시립이라는 용어는 코팅할 수 있는 점도까지 농축한 조성물을 뜻한다. 조성물의 점도를 원하는 수준까지 높일 수 있는 바람직한 방법은 소량의 적절한 개시제를 사용하여 화학 조사선(예를 들면 자외선)에 노출시키거나 또는 열중합하여 단량체 혼합물을 부분적으로 중합하는 것이다. 단량체 혼합물의 점도를 높이는 다른 방법에는 점도 개질제(예를 들면, 고분자량 중합체) 또는 요변제(예를 들면, 콜로이드 실리카 등)를 첨가하는 것이 포함된다.

[0040] 부분적으로 중합된 단량체 혼합물 또는 시립은 약 280 내지 500 nm의 파장 및 0.01 내지 20 mW/cm²의 플루언스율로 조사하여 제1 단계에서 광중합함으로써 단량체 혼합물 또는 예비중합된 시립의 약 10%를 아크릴레이트 공중합체로 전환시킨다. 제1 단계 조사 후 단량체 전환율은 바람직하게는 20% 이상, 더 바람직하게는 55% 이상, 가장 바람직하게는 75% 이상인 것이 좋다. 중합은 상기 조성물을 약 200 내지 280 nm의 파장을 갖는 조사선으로 조사함으로써 제2 단계에서 95% 이상 완료한다. 최종 전환율이 약 97% 이상인 것이 바람직하고, 약 99% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0041] 상기 중합가능한 조성물은 생성되는 접착제 또는 물품의 응집력(cohesive strength)를 향상시키기 위해 가교제를 포함할 수도 있다. 적절한 가교제에는 수소 추출 카르보닐(예를 들면, 미국 특허 4,181,752에 개시되어 있는 안트라퀴논, 벤조페논 및 이들의 유도체), 다작용성 아크릴레이트(예를 들면, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2-에틸렌글리콜 디아크릴레이트 및 미국 특허 4,379,201에 개시되어 있는 것들)이 포함된다. 유용한 다른 가교제에는 다작용성 (메타)아크릴레이트 중합체(예를 들면, 폴리(에틸렌 옥사이드), 디아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 옥사이드) 디메타크릴레이트), 폴리비닐 가교제(예를 들면, 치환되거나 치환되지 않은 디비닐벤젠), 2작용성 우레탄 아크릴레이트(예를 들면, "EBECRYL" 270, "EBECRYL" 230(각각 중량 평균 문자량이 1500 및 5000인 아크릴레이트화된 우레탄, 모두 UCB of Smyrna, Ga에서 구입 가능)) 및 이들의 조합이 포함된다. 광개시제로도 작용하는 유용한 가교제는 미국 특허 4,330,590 및 4,329,384에 개시된 크로모포어-치환된 할로메틸-s-트리아진이다.

[0042] 발포 유사 물질 또는 발포 PSA 테이프가 필요한 경우에는 마이크로버블을 포함하는 단량체 블렌드를 사용할 수 있다. 마이크로버블은 유리일 수도 있고, 미국 특허 3,615,972, 4,075,238, 4,287,308에 개시된 중합체일 수도 있다. 적절한 마이크로버블은 약 10 내지 약 200 마이크로미터의 평균 직경을 갖고, 약 5 내지 약 65 부피%의 감압 접착제층을 포함한다. 바람직한 유리 마이크로버블은 약 50 마이크로미터의 직경을 갖는다.

[0043] 본 발명의 방법은 미국 특허 4,415,615에 개시된 다공질(cellular) PSA 멤브레인을 만들기 위해 사용될 수 있다.

[0044] 본 발명의 방법에 의해 만든 PSA의 전형적인 두께는 약 1 내지 약 500 마이크로미터이고, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 250 마이크로미터이고, 가장 바람직하게는 약 1 내지 약 100 마이크로미터이다. 더 두꺼운 코팅이 요구될 때에는 양쪽 면을 동시에 조사하는 것이 유리할 수 있다.

[0045] 상기 중합가능한 혼합물과 함께 블렌드할 수 있는 다른 물질에는 충전제, 접착제, 발포제, 산화방지제, 가소제, 강화제, 소수성 실리카, 염료, 안료, 섬유, 방염제, 점도 조절제가 포함된다.

[0046] 본 명세서에 기재된 본 발명을 더 자세히 설명하기 위해 아래에 실시예들을 제시하였다. 이들 실시예들은 예시를 위한 것일 뿐이지 어떤 방법으로든 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

실시예

[0047] 실험 방법

[0048] 전환율(%)

[0049] 코팅 내의 휘발성 물질의 양은 조사 후 면적이 14.5 cm²인 샘플을 코팅된 웹으로부터 다이컷(die-cutting)하고, 미리 중량을 측정한 알루미늄 팬(W_{pan}) 내에서 코팅된 면을 위로 하여 샘플을 배킹과 함께 놓고, 중량을 측정하

고(W_1 샘플+pan), 110°C에서 2시간 동안 건조시키고, 중량을 다시 측정하여(W_2 샘플+pan) 결정하였다. 코팅되지 않은 배킹 중량($W_{backing}$)은 10개의 다이컷 샘플의 산술 평균을 구하여 얻었다. 휘발분의 백분율(V)은 아래 식으로 얻었다.

$$V = (W_1 \text{샘플+pan} - W_2 \text{샘플+pan}) / (W_1 \text{샘플+pan} - W_{\text{pan}} - W_{\text{backing}}) * 100$$

[0050] 전환율(%)은 아래 식으로 구하였다.

$$\text{전환율}(%) = 100\% - V$$

[0053] 극소량의 휘발분은 물일 수도 있는데, 이것은 계산에서 무시하였다.

정적 전단 강도

[0055] 브라이트 어닐링한(bright annealed) 스테인레스 스틸로 만든 시험 패널과 시험 스트립을 메틸 에틸 케톤에 담근 티슈로 닦고, 이어서 이소프로판올/증류수 50/50의 혼합물에 담근 티슈로 닦고, 마지막으로 아세톤에 담근 티슈로 3번 더 닦아 세정하였다. 충분한 적층을 보장하기 위해 썬 프레셔(thumb pressure)를 사용하여 박리 라이너 상의 감압 접착제를 12.7 mm x 50.8 mm x 1.6 mm의 스테인레스 스틸 시험 스트립에 적층하였다. 라이너를 제거하고, 스트립을 스테인레스 스틸 패널(시험 스트립보다 더 넓음)에 적층하여 패널과 스트립 사이의 중첩 부분이 25.4 mm가 되게 하였다. 1000 g의 추를 상기 적층물 위에 올려 놓고, (전단 파괴 모드를 보증하기 위해) 스트립의 자유로운 끝부분이 아래로 오도록 매달아 패널을 수직에서 2° 각도로 매달기 전에 상온(약 23°C)에서 약 15분 동안 있게 하였다. 1000 g의 추를 시험 스트립의 자유로운 끝부분에서 매달고 타이머를 가동하였다. 전단 강도는 시험 스트립이 패널에 접착한 상태로 유지되는 시간으로 표시된다. 아래에 나타낸 값들의 단위는 분이고 3개의 독립적인 샘플의 평균치이다.

실시예 1-15 및 참조예 R1-R4

[0056] 90부의 이소옥틸 아크릴레이트, 10부의 아크릴산, 0.04부의 광개시제(Ciba Additives에서 Irgacure™ 651로 구입할 수 있는 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온)을 혼합하여 감압 접착제 조성물을 준비하였다. 몇분에 걸쳐 버블링 질소 기체 스트림을 사용하여 이 조성물에서 가스를 없앴다. 상기 조성물을 실시예에 따라 2, 4, 6, 8 또는 10개의 40와트 형광 흑광(fluorescent black light; Osram Sylvania에서 구입할 수 있는 350BL)에 노출시켜 브룩필드 점도가 약 1500 센티포아즈인 시럽을 얻었다. 다음, 광개시제(2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온) 0.1 중량부를 추가로 시럽에 용해시켰다.

[0058] 실리콘 코팅이 한 면에 되어 있는 50.8 마이크로미터 두께의 폴리에스테르 필름의 박리면에 각 샘플을 약 50.8 마이크로미터의 두께로 나이프 코팅하고, 캐리어 벨트로 운반하고, 표 2에 나타낸 노출 조건 하에서 질소 불활성 분위기에서 조사하여 감압 접착제를 형성하였다.

[0059] 다양한 램프 조합의 플루언스 및 총에너지 저강도 감지 헤드(low intensity sensing head; EIT Inc., Sterling, VA에서 구입할 수 있음)가 장착되어 있는 PowerMap™ 라디오미터를 사용하여 15 cm/분에서 측정하였다. 표 1에는 속도비에 따라 계산한, 고속에서의 플루언스도 함께 나타내었다.

표 1

램프 번호 및 유형	표 1			
	플루언스-밀리줄/cm²			
	15 cm/min	30 cm/min	61 cm/min	122 cm/min
UVA - 2	280	140	70	35
UVA - 4	595	297	149	74
UVA - 6	966	483	241	121
UVA - 8	1329	664	332	166
UVA - 10	1677	838	419	210
UVC - 2	347	174	87	43
UVC - 10	1356	678	339	170

[0060]

[0061] * UVA: 320-390 nm

[0062] UVC: 250-260 nm

[0063] 제1 단계 노출 구역은 상기한 바와 같이 3.8 cm 지름의 350 BL 램프 0 내지 10개로 구성하였다. 각 램프는 중

심간의 간격을 5 cm로 하여 캐리어 벨트 맞은편에 위치시켰다. 이들 전구는 출력이 주로 약 320 nm 내지 390 nm에서 일어나고 방출 피크가 약 350 nm에서 생기는데, 이 대역은 UVA 분광 영역으로 불리기 때문에 UVA 전구라 불린다.

[0064] 제2 노출 구역은 중심간의 간격을 약 2.5 cm로 하여 캐리어 벨트 맞은편에 위치시킨, 1.6 cm 지름의 20 와트 살균 전구(Voltarc, Waterbury, CT에서 구입할 수 있음) 0 내지 10개로 구성하였다. 이들 전구는 250 nm 내지 260 nm에서 거의 단색 방출을 하는데, 출력의 대부분이 UVC 분광 영역에서 일어나기 때문에 UVC 전구라 불린다.

[0065] 참조예(R1-R4)는 UVC 전구만을 사용해 중합하였음에 반해 본 발명의 실시예들은 15, 30, 61 및 122 cm/분의 다양한 선속도에서 UVA 전구 및 UVC 전구의 일련의 조합을 사용하였다. 별도로 나타내지는 않았지만 "UVA 후"라고 표시한 간의 실시예들은 UVA 조사원에만 노출시킨 후 접착제의 잔류 및 전단 강도를 보여 준다.

[0066] 선속도 및 각 램프의 수는 UVA 전구에만 노출시킨 후의 접착제 조성물의 잔류 및 정적 전단 강도, UVC 전구에만 노출시킨 후의 접착제 조성물의 잔류 및 정적 전단 강도, 본 발명에 따라 UVA 및 UVC 전구 모두에 노출시킨 후의 접착제 조성물의 잔류 및 정적 전단 강도와 함께 표 2에 나타내었다. 실시예 1-15에서 "UVC 후"는 샘플을 UVA 조사 직후 계속해서 UVC 조사를 한 것을 의미한다. "UVA 후"에 해당하는 데이터는 UVA 조사만을 한 샘플을 의미한다. 후자는 사실 비교예이다.

표 2

실시예	속도 cm/min	램프 번호		전환율 (%)		정적 전단 강도 - 분	
		UVA	UVC	UVA 후	UVC 후	UVA 후	UVC 후
1	15	2	2	93.3	98.6	1.5	1.3
2	15	4	2	97.7	98.9	5.7	4.3
3	15	6	2	98.1	99.0	9.0	11.0
4	15	8	2	97.3	99.5	6.33	13.3
5	15	10	2	97.9	99.4	32.0	109.7
6	61	2	2	43.4	95.2	0.03	8.0
7	61	4	2	74.4	97.3	0.23	49.7
8	61	6	2	86.8	97.7	5.7	46.0
9	61	8	2	90.5	98.2	13.0	181
10	61	10	2	94.3	98.2	34.3	333
11	122	2	10	24.9	95.2	<0.1	8.0
12	122	4	10	43.1	95.2	<0.1	20.7
13	122	6	10	54.7	96.2	0.1	51.7
14	122	8	10	69.9	97.0	0.8	90.3
15	122	10	10	81.1	97.6	8.7	849
R1	15	0	2	0	83.4	NA	0.2
R2	15	0	10	0	99.1	NA	2.0
R3	61	0	2	0	93.9	NA	1.0
R4	122	0	10	0	93.2	NA	3.0

[0067]

[0068] 표 2에 나타낸 데이터는 비록 참조예 2에서는 전환율(%)이 더 높기는 하지만, 본 발명에 따라 만들어진 감압 접착제가 UVA 램프만 또는 UVC 램프만 사용한 경우보다 향상된 전단 강도를 나타냄을 보여준다.

[0069] 실시예 16-40 및 참조예 R5-R9

[0070] 시럽을 준비한 후 코팅 전에 0.1부의 1,6-헥산디올 디아크릴레이트를 가교제로서 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1 내지 15와 동일한 방법으로 감압 접착제를 만들었다.

표 3

설사예	속도 cm/min	램프 번호		전환율 (%)		정적 전단 강도 - 분	
		UVA	UVC	UVA 후	UVC 후	UVA 후	UVC 후
16	30	2	2	81.9	97.5	7.7	14.3*
17	30	4	2	92.0	98.3	13.0	13.7*
18	30	6	2	95.8	98.1	32.7	32.0*
19	30	8	2	97.4	98.1	176.3	28.0*
20	30	10	2	98.1	98.8	147.0	388*
21	61	2	2	40.1	96.0	0.1	29.7*
22	61	4	2	69.5	96.6	4.0	26.7*
23	61	6	2	84.9	97.9	70.0	5393*
24	61	8	2	91.9	96.9	127.0	738*
25	61	10	2	95.6	98.1	841.7	6248*
26	30	2	10	81.9	97.8	7.7	10.7*
27	30	4	10	92.0	99.3	13.0	14.3*
28	30	6	10	95.8	99.0	32.7	17.7*
29	30	8	10	97.4	99.2	176.3	161*
30	30	10	10	98.1	99.2	147.0	598*
31	61	2	10	40.1	97.8	0.1	109*
32	61	4	10	69.5	98.4	4.0	23.7*
33	61	6	10	84.9	98.5	70.0	107*
34	61	8	10	91.9	98.6	127	10000*
35	61	10	10	95.6	98.9	841.7	6800*
36	122	2	10	25.7	95.7	0.1	283
37	122	4	10	48.7	94.0	0.1	88.7
38	122	6	10	54.8	96.0	0.6	71.0
39	122	8	10	69.7	96.6	3.7	528
40	122	10	10	78.4	97.0	17.3	2568
R5	30	0	2	0	97.2	NA	23.0
R6	61	0	2	0	95.5	NA	22.0
R7	30	0	10	0	98.6	NA	11.7
R8	61	0	10	0	96.6	NA	18.7
R9	122	0	10	0	92.3	NA	38.3

* 몇몇 샘플은 접착 파괴 모드를 나타내었다.

[0073] 표 3의 데이터는 조성물을 UVA 조사선에 노출시키고 이어서 UVC 조사선에 노출시키는 것이 UVA 조사선 또는 UVC 조사선만에 노출시키는 것보다 높은 전단 강도를 얻을 수 있음을 보여준다.

[0074] 청구항에 정의된 본 발명의 정신 또는 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 상기한 개시 내용에 적절한 변형 또는 변화를 줄 수 있다.

[0075] 상기한 발명의 개념을 벗어나지 않고 다양한 변화 및 변형이 가능하다는 것은 당업자에게 명백하다. 따라서 본 발명의 범위는 본 명세서에 기재된 구성으로 한정되어서는 안되고 청구항에 기재된 구성 및 그 균등물에 의해서만 한정된다.