



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043530
(43) 공개일자 2020년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/46 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/54 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01) C09J 133/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/46 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7011149(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년12월06일
심사청구일자 2020년04월17일
(62) 원출원 특허 10-2015-7018516
원출원일자(국제) 2013년12월06일
심사청구일자 2018년11월08일
(85) 번역문제출일자 2020년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/073453
(87) 국제공개번호 WO 2014/093139
국제공개일자 2014년06월19일
(30) 우선권주장
61/737,217 2012년12월14일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
마이애스 사샤 비
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
오닐 다니엘 제이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이온화 방사선을 사용하여 에틸렌계 불포화 재료를 중합하는 방법

(57) 요약

자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 비-탈기 혼합물을 배치 반응기 내에 제공하는 단계, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 적어도 일부의 (공)중합을 개시하기에 충분한 시간 동안 비-탈기 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출시키는 단계, 및 적어도 부분적으로 (공)중합된 (공)중합체를 산출하기에 충분한 시간 동안 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 계속 노출시키면서, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료가 본질적으로 단일 조건 하에서 (공)중합되게 하는 단계를 포함하는, 에틸렌계 불포화 재료를 (공)중합하는 방법. 에틸렌계 불포화 재료는 비닐-작용성 단량체, 비닐-작용성 올리고머, 비닐-작용성 거대단량체, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 혼합물에는 바람직하게는 열-유도 또는 UV-유도 자유 라디칼 중합 개시제가 부재한다. 이온화 방사선의 공급원은 감마선 공급원, x-선 공급원, 300 keV 초과와 방출 에너지를 갖는 전자 빔 공급원, 및 이들의 조합일 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/54 (2013.01)

C08F 220/18 (2013.01)

C09J 133/08 (2013.01)

C09J 133/10 (2013.01)

(72) 발명자

리호더 칼 비

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

트란 투-반 티

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

해머 크레이그 이

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

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료를 포함하며, 비-불균질(non-heterogeneous)한 비-탈기(non-deaerated) 혼합물을, 배치 반응기(batch reactor) 내에 제공하는 단계;

(b) 상기 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 (공)중합을 개시하도록 상기 비-탈기 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출시키는 단계; 및

(c) (공)중합된 (공)중합체를 산출하도록 상기 혼합물을 상기 이온화 방사선의 공급원에 계속 노출시키면서, 상기 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료가 단일 조건 하에서 (공)중합되게 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 혼합물에는 열-유도(induced) 또는 UV-유도 자유 라디칼 (공)중합 개시제가 부재하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 이온화 방사선의 공급원은 감마선 공급원, x-선 공급원, 300 keV 초과인 방출 에너지를 갖는 전자 빔 공급원, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
단계 (a), 단계 (b), 단계 (c), 또는 이들의 조합에서 상기 혼합물은, 상기 배치 반응기의 증기 공간 내의 산소 수준을 감소시키도록 불활성 기체로 블랭킷(blanket)되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 혼합물은 사슬 전달제(chain transfer agent)를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 사슬 전달제는 사브롬화탄소, 헥산브로모에탄, 브로모트라이클로로메탄, 에탄티올, 아이소옥틸티오글리콜레이트, 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판다이올, 2-부틸 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 2-에틸헥실 메르캅토프로피오네이트, 2-메르캅토이미다졸, 2-메르캅토에틸 에테르, 쿠멘, 에틸 아세테이트, 에탄올, 2-프로판올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 혼합물은 광개시제(photoinitiator)를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 광개시제는 아세토페논, 치환된 알파-케톤, 벤조인 에테르, 치환된 벤조인 에테르, 방향족 설폰일 클로라

이드, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 벤젠, (1-메틸에테닐)-, 단일중합체, Ar-(2-하이드록시-2-메틸-1-옥소프로필), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료는 비닐-작용성 단량체, 비닐-작용성 올리고머, 비닐-작용성 거대단량체(macromer), 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 단량체는, N-비닐 피롤리돈, N,N-다이메틸 아크릴아미드, (메트)아크릴산, 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, 스티렌, 비닐 아세테이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, (공)중합하기 어려운 단량체를 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항에 따라 제조되는 감압성(pressure sensitive) 접착제로서,

상기 감압성 접착제는 VDA-278에 따라 결정되는 1,000 $\mu\text{g/g}$ 이하의 FOG 값을 나타내는, 감압성 접착제.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 감압성 접착제는 VDA-278에 따라 결정되는 2,000 $\mu\text{g/g}$ 이하의 VOC 값을 나타내는, 감압성 접착제.

청구항 13

제11항의 감압성 접착제를 포함하는 감압성 접착제 물품으로서,

상기 감압성 접착제 물품은 기재(substrate)의 주 표면(major surface) 상에 상기 감압성 접착제의 적어도 하나의 층을 포함하는, 감압성 접착제 물품.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 감압성 접착제 층은 1 mm 이상의 두께를 갖는, 감압성 접착제 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2012년 12월 14일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/737,217호의 이득을 주장하며, 이 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 에틸렌계 불포화 재료를 방사선 (공)중합하는 방법, 더욱 특히는, 감마선, x-선, 및/또는 고에너지 전자 빔 방사선을 사용하여 비닐-작용성 단량체 및/또는 올리고머를 (공)중합하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 예를 들어, 접착제로서 유용한, 비닐-작용성 단량체의 공중합체는, 배치 반응기(batch reactor)에서 본질적으로 단일 반응 조건 하에서 (예를 들어, 불활성 기체를 사용한 스파징(sparging)에 의해) 탈기된(de-aerated) 단량체 혼합물의 벌크 (즉, 무용매) 자유 라디칼 (공)중합에 의해 생성될 수 있다 (예를 들어, 미국 특허 제

5,986,011호 참조). 중합은 전형적으로 그러한 비닐-작용성 단량체의 반응 및 후속적인 사슬 형성을 개시하는 첨가 화합물 (즉, "개시제")의 사용을 포함한다. 자유 라디칼 개시제가 이용될 때, 개시 단계는 전형적으로 두 가지 반응으로 이루어진다. 제1 반응에서는, 개시제가 에너지 공급원 (예를 들어, 열, 자외광 등)에 노출될 때 분할 또는 해리되어, 개시제의 하나 이상의 라디칼 종의 형성을 유발한다. 제2 단계에서는, 그 후에, 라디칼이 제1 단량체와 조합하여 중합체의 사슬 개시 종을 형성한다. 일단 형성되면, 이러한 사슬 개시 라디칼은 중합 반응을 전파하여, 다른 단량체를 성장하는 중합체 사슬 내에 통합시킨다.

[0005] 열이 자유 라디칼 반응성 단량체의 중합을 개시하기 위한 에너지의 공급원으로서 사용되는 경우, 열 개시제, 예를 들어, 아조-화합물이 전형적으로 반응기에 첨가된다. 자외 방사선이 반응성 단량체의 자유 라디칼 중합을 개시하기 위해 사용되는 에너지의 공급원인 경우, 자외광 내지 가시광 범위 (250 내지 700 nm)에서 에너지에 노출될 때 광을 흡수하고 라디칼 종을 형성하는 광개시제(photoinitiator)가 전형적으로 이용된다. 대안적으로, 라디칼 종의 형성을 유도하기 위한 열 개시제 또는 광개시제의 첨가 없이, 전자-빔 (e-빔) 방사선을 에너지의 공급원으로서 사용하여 (공)중합을 개시할 수 있다.

발명의 내용

[0006] 전술한 것에 비추어, 접착제로서 사용하기에 적합한 에틸렌계 불포화 재료의 (공)중합체를 제조하는 방법으로서, (공)중합 공정에 이온화 방사선의 공급원을 사용하여, 반응 혼합물의 탈기 없이, 그리고 열 개시제 또는 광개시제의 부재 하에, 실질적으로 단열적으로 (공)중합이 일어나는 방법이 필요함을 본 발명자들은 인지하고 있다.

[0007] 따라서, 일 태양에서, 본 발명은, (a) 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 비-탈기(non-deaerated) 혼합물을 배치 반응기 내에 제공하는 단계, (b) 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 적어도 일부의 (공)중합을 개시하기에 충분한 시간 동안 비-탈기 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출시키는 단계, 및 (c) 적어도 부분적으로 (공)중합된 (공)중합체를 산출하기에 충분한 시간 동안 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 계속 노출시키면서, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료가 본질적으로 단열 조건 하에서 (공)중합되게 하는 단계를 포함하는, 에틸렌계 불포화 재료를 자유 라디칼 (공)중합하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 유리하게는 배치 (즉, 비-연속식) 반응기에서 수행된다.

[0008] 전술한 방법의 일부 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은 비-불균질(non-heterogeneous)한 것일 수 있다. 임의의 전술한 방법의 소정 예시적인 실시 형태에서, 혼합물에는 열-유도 또는 UV-유도 자유 라디칼 (공)중합 개시제가 실질적으로 부재한다. 임의의 전술한 방법의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 이온화 방사선의 공급원은 감마선 공급원, x-선 공급원, 300 keV 초과와 방출 에너지를 갖는 전자 빔 공급원, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 바람직하게는, 에틸렌계 불포화 재료는 비닐-작용성 단량체, 비닐-작용성 올리고머, 비닐-작용성 거대단량체(macromer), 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0009] 예시적인 실시 형태의 목록

[0010] 임의의 전술한 방법의 일부 예시적인 실시 형태에서, 단계 (a), 단계 (b), 단계 (c), 또는 이들의 조합에서 혼합물은 배치 반응기의 증기 공간 내의 산소 수준을 감소시키도록 불활성 기체로 블랭킷(blanket)된다. 임의의 전술한 방법의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은 100 킬로그래이(kiloGray)까지의 이온화 방사선의 선량(dose)을 받기에 충분한 시간 동안 이온화 방사선에 노출된다.

[0011] 전술한 방법의 일부 특정한 예시적인 실시 형태에서, 에틸렌계 불포화 재료는 비닐-작용성 단량체로 구성된다. 소정의 그러한 실시 형태에서, 비닐-작용성 단량체는 비-3차 알킬 알코올의 1작용성 불포화 (메트)아크릴레이트 에스테르로 구성되고, 상기 비-3차 알킬 알코올은 1 내지 약 30개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기를 포함한다. 소정의 그러한 실시 형태에서, 비-3차 알킬 알코올의 1작용성 불포화 (메트)아크릴레이트 에스테르는 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 3-옥틸 아크릴레이트, 4-옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, N-부틸 메타크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 특정한 실시 형태에서, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 단량체는 N-비닐 피롤리돈, N,N-다이메틸 아크릴아미드, (메트)아크릴산, 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, 스티렌, 비닐 아세테이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, (공)중합하기 어려운 단량체로 구성된다.

[0012] 임의의 전술한 방법의 소정 실시 형태에서, 혼합물은 사슬 전달제(chain transfer agent)를 추가로 포함한다.

일부 그러한 실시 형태에서, 사슬 전달제는 사브롬화탄소, 헥산브로모에탄, 브로모트라이클로로메탄, 에탄티올, 아이소옥틸티오글리콜에이트, 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판다이올, 2-부틸 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 2-에틸헥실 메르캅토프로피오네이트, 2-메르캅토이미다졸, 2-메르캅토에틸 에테르, 쿠멘, 에틸 아세테이트, 에탄올, 2-프로판올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정의 그러한 실시 형태에서, 혼합물 중 사슬 전달제의 농도는 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 20 중량%이다. 일부 특정한 그러한 실시 형태에서, 혼합물 중 사슬 전달제의 농도는 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.2 중량% 이하이다.

[0013] 임의의 전술한 방법의 추가적인 또는 대안적인 실시 형태에서, 혼합물은 광개시제를 추가로 포함한다. 일부 그러한 실시 형태에서, 광개시제는 아세토페논, 치환된 알파-케톤, 벤조인 에테르, 치환된 벤조인 에테르, 방향족 설폰일 클로라이드, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 벤젠, (1-메틸에테닐)-, 단일중합체, Ar-(2-하이드록시-2-메틸-1-옥소프로필), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0014] 임의의 전술한 방법의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은 가소제, 점착 부여제(tackifier), 미립자 충전제, 비-휘발성 유기 용매, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 비-반응성 희석제를 추가로 포함한다. 일부 그러한 실시 형태에서, 비-반응성 희석제는 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 25 중량%의 수준으로 첨가된다.

[0015] 비-반응성 희석제를 포함하는 전술한 방법의 소정 예시적인 실시 형태에서, 비-반응성 희석제는 가소제를 포함하도록 선택된다. 일부 특정한 그러한 실시 형태에서, 가소제는 다이옥틸 프탈레이트, 포스페이트 에스테르, 및 알킬 또는 아릴 작용화된 폴리알킬렌 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0016] 비-반응성 희석제를 포함하는 임의의 전술한 방법의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 비-반응성 희석제는 점착 부여제를 포함하도록 선택된다. 일부 특정한 그러한 실시 형태에서, 점착 부여제는 수소화 로진(hydrogenated rosin)의 에스테르 및 합성 탄화수소 수지로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0017] 비-반응성 희석제를 포함하는 임의의 전술한 방법의 일부 예시적인 실시 형태에서, 비-반응성 희석제는 미립자 충전제를 포함하도록 선택된다. 일부 특정한 그러한 실시 형태에서, 미립자 충전제는 표면 처리된 미립자, 전기 전도성 미립자, 금속 산화물 미립자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정의 그러한 실시 형태에서, 미립자 충전제는 중위 미립자 직경(median particulate diameter)이 1 마이크로미터 미만인 나노 미립자의 집단(population)을 포함한다. 추가의 그러한 실시 형태에서, 미립자 충전제는 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 수준으로 첨가된다.

[0018] 비-반응성 희석제를 포함하는 임의의 전술한 방법의 소정 예시적인 실시 형태에서, 비-반응성 희석제는 혼합물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 양으로 혼합물에 혼화가능한 비-휘발성 유기 용매를 포함하도록 선택된다.

[0019] 임의의 전술한 방법의 일부 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은, 단계 (c)의 완료 시에, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도가 혼합물의 총 중량의 3 중량% 미만이다. 소정의 그러한 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은, 단계 (c)의 완료 시에, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 농도가 혼합물의 총 중량의 1 중량% 미만이다. 임의의 전술한 방법의 다른 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은, 단계 (c)의 완료 시에, 겔 함량이 혼합물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만이다.

[0020] 다른 태양에서, 본 발명의 예시적인 실시 형태는, 임의의 전술한 방법에 따라 제조되는 감압성 접착제로서, 상기 감압성 접착제는 VDA-278에 따라 결정되는, 1,000 $\mu\text{g/g}$ 이하의 FOG 값, 및 선택적으로, VDA-278에 따라 결정되는, 2,000 $\mu\text{g/g}$ 이하의 VOC 값을 나타내는, 감압성 접착제를 제공한다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 적어도 부분적으로 (공)중합된 (공)중합체의 광학 활성(optical activity)은 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료를 포함하는 혼합물의 광학 활성과 실질적으로 동일하다. 소정 예시적인 실시 형태에서, 임의의 전술한 방법에 따라 제조되는 감압성 접착제를 포함하는 감압성 접착제 물품은 기재(substrate)의 주 표면(major surface) 상에 감압성 접착제의 적어도 하나의 층을 포함한다. 선택적으로, 감압성 접착제 층은 두께가 1 mm 이상이다.

[0021] **일부 예시적인 실시 형태의 뜻밖의 이점**

[0022] 본 발명의 다양한 공정 및 방법은, 일부 예시적인 실시 형태에서, 유리하게도, 접착제, 더욱 바람직하게는 감압

성 접착제, 더욱 더 바람직하게는 핫 멜트(hot melt) 감압성 접착제를 제조하는 데에 유용한, 연속적 또는 반연속적, 고-처리량 (공)중합 공정을 제공한다. 본 발명자들의 계산은, 고도로 최적화된 구성에서, 1 MCi의 이온화 방사선 공급원이 6백만 lb/yr의 접착제 생성물만큼 높은 처리량을 가져올 수 있음을 나타낸다.

[0023] 게다가, 이온화 방사선을 사용하여 (공)중합을 개시하는 것은 고도로 분지화되고/되거나 가교결합된 (공)중합체를 산출할 수 있으며, 따라서 접착제 응용을 위해 특히 매우 적합하다. 따라서, 이온화 방사선을 사용하여 (공)중합을 개시하는 것은, 휘발성 유기 화합물 (VOC)을 적게 함유하거나 함유하지 않고, FOG이 낮거나 감소되며, 냄새가 감소되고, 안정성이 개선된, 접착제, 더욱 특히 감압성 접착제, 더욱 더 특히 핫 멜트 감압성 접착제를 생성할 수 있다.

[0024] 또한, 고에너지 광자가 단량체 혼합물 내로 깊게 침투하여, 심지어 실질적으로 단일 조건 하에서도, 바람직하지 않은 에너지 구배를 없애고 대규모 벌크 (공)중합이 가능하게 한다. 더욱 특히, 이온화 방사선을 사용하여 (공)중합을 개시하는 것은, (중중 반응 혼합물에 첨가되어 증발열 제거에 의해 반응 온도를 제어하고 응축에 의한 열 제거 후에 반응 혼합물 내로 환류되는) 첨가 휘발성 유기 용매의 부재 하에 단일 벌크 (공)중합을 수행하는 것을 용이하게 한다.

[0025] 게다가, 이온화 방사선을 사용하여 에틸렌계 불포화 재료의 (공)중합을 개시하는 것은, (예를 들어, 자유 라디칼 형성의 개시를 억제할 수 있는 용존 산소를 제거하도록, 불활성 기체를 사용하여 반응 혼합물을 스파징하는 것에 의한) 반응 혼합물의 탈기 또는 탈산소화(deoxygenation)가 필요 없이, 그리고 첨가된 화학적 개시제, 예를 들어, 열 개시제 또는 광개시제 없이, 효과적으로 수행될 수 있다.

[0026] 추가로, 열-개시되거나 또는 광-개시되는 자유 라디칼 (공)중합은 일반적으로 잔류 개시제 및 개시제 단편의 분해를 (공)중합 생성물 중에 남기는데, 이는 헤이즈(haze)를 유발할 수 있으며 시간 경과에 따라 황변될 수 있다. 대조적으로, 이온화 방사선을 사용하여 (공)중합을 개시하는 것은, 이온화 방사선 그 자체가 (공)중합을 개시하기 때문에, 일반적으로 중합 개시제의 첨가를 필요로 하지 않는다. 따라서, 이온화 방사선을 사용하는 (공)중합은 헤이즈 및 황변이 더 적은 더 깨끗한 반응 생성물을 생성한다.

[0027] 게다가, 개시제의 부재에 의해서, 최종 (공)중합체의 광학 활성 (흡광도)은 (공)중합 공정에서 출발점으로서 사용된 에틸렌계 불포화 재료의 혼합물과 실질적으로 동일하게 되고, 따라서 생성되는 (공)중합체는 일반적으로 광학적으로 불활성이고/이거나 광학적으로 투명하다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 생성되는 접착제는 광학적으로 투명한 액체 접착제일 수 있다.

[0028] 따라서, 이온화 방사선을 사용하여 (공)중합을 개시하는 것과 관련된 다른 이점은 전자, 의료, 승용 차량 내장, 및 광학 응용에서의 사용에 적합한 깨끗하고 투명한 (공)중합체 접착제를 생성할 가능성을 포함한다. (공)중합 공정 동안의 이온화 방사선의 사용은 더 저분자량의 화학종을 더 큰 중합체 네트워크에 그래프팅하는 경향이 있어서, 바람직하지 않은 추출가능 물질, 예를 들어, 잔류 단량체, 및 다른 바람직하지 않은 부산물의 잔류 수준을 감소시킨다. 추출가능물(extractable)이 적으며 개시제 (또는 그의 분해)를 사용하지 않고 생성되는 (공)중합체는, 이러한 잔류물 및 부산물이 바람직하지 않은 응용에서, 예를 들어, 피부-접촉 의료용 테이프 또는 승용 차량 (예를 들어, 항공기, 열차, 자동차 및 보트) 내장에 사용하기 위한 저 휘발성 유기 화합물 (VOC) 접착제에서 특히 유용할 수 있다.

[0029] 본 발명의 예시적인 실시 형태의 다양한 태양 및 이점을 요약하였다. 상기의 발명의 내용은 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 개시하고자 하는 것은 아니다. 하기의 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용은 본 명세서에 개시된 원리를 사용하는 소정의 현재 바람직한 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 아크릴 감압성 접착제 (PSA)는 전형적으로 화학적 개시제를 사용하여 합성된다 — 화학적 개시제는 단량체(들)와 혼합되고 승온에서 또는 가시광/자외광에의 노출에 의해 활성화된다. 이러한 열 개시제 및 광개시제는 고가일 수 있으며, (공)중합 후에 남아 있는 잔류 개시제 또는 개시제 단편은 시간 경과에 따라 접착제 성능에 악영향을 줄 수 있다. 개시 공급원으로서 감마 방사선을 사용하는 것이 화학적 개시제에 대한 필요성을 감소시키거나 없앨 수 있다.

[0031] 개시제-무함유 조성물은 2가지 넓은 부류의 접착제를 위해 유용하다: 광학적으로 투명한 접착제 (OCA) 및 저 VOC/FOG 접착제 (유기물 방출이 낮은 것). 이온화 방사선 (공)중합된 접착제 조성물에서 개시제의 부재는 그러한 조성물을, 일반적으로 높은 광 투과율, 낮은 헤이즈, 및 낮은 황변을 나타내는, 그의 성분인 에틸렌계 불포

화 원료처럼 광학적으로 투명하게 (및/또는 광학적으로 불활성으로) 만든다. 개시제 및 단편은 또한 접착제의 휘발성 유기 화합물 (VOC) 또는 FOG 방출에 기여할 수 있다. 이러한 성분은 압출 동안 진공에 의해 용이하게 제거되지 않기 때문에 특히 문제가 된다.

[0032] 감마 방사선은 단량체 혼합물을 직접 이온화시킴으로써 (공)중합을 유도하는데, 이는 자유 라디칼을 발생시키고 그로부터 전파가 일어날 수 있다. 감마 광자의 침투 깊이 및 낮은 선량률(dose rate)은 고분자량 (공)중합체를 위해 이상적인데, 개시가 벌크 전반에 걸쳐서, 그리고 장쇄 성장을 위한 시간을 허용하기에 충분히 낮은 빈도로 일어나기 때문이다. 감마 방사선은 통계적으로 존재하는 모든 화학종에 대해 라디칼을 생성한다: 중합하기 어려운 단량체, 현존하는 중합체 사슬, 및 임의의 다른 단량체 또는 첨가제. 따라서, 더 낮은 반응성을 갖는 에틸렌계 불포화 재료를 포함시키는 것이 가능하며, 단쇄가 더 큰 중합체 네트워크 내로 그래프팅될 수 있다. 결국, 화학적 개시제를 사용하는 것보다 더 고도로 분지화되고, 다작용성이며, 잔류물이 더 적은 접착제가 생성될 수 있다.

[0033] 이온화 방사선 (공)중합된 접착제의 경우, 단지 조성적 변화에만 의존하는 것이 아니라, 총 선량 또는 선량률 (자유 라디칼 발생의 양 및 빈도)을 변화시킴으로써 접착제 특성을 맞춤화할 수 있다. 예를 들어, 심지어 다작용성 단량체의 부재 하에서도, 더 높은 총 선량은 더욱 가교결합된 접착제를 생성할 것이다. 더 높은 선량률은, 표준 열 개시제 또는 광개시제를 사용하여서는 사실상 불가능한, 더 높은 짧은-분지 함량을 갖는 (공)중합체를 생성할 수 있다.

[0034] 작은 조정을 위해서는 선량이 유용할 수 있지만, 단지 선량만을 사용하여 (공)중합체 특성을 맞춤화하는 것은 난제일 수 있다. 목표 선량은 거의 완전한 단량체 전환을 보장하기에는 충분히 높지만, 중합체 네트워크를 가교결합할만큼 높지는 않아야 한다 -- 전형적으로 약 4 kGy. 낮은 수준의 사슬 전달제 (CTA), 즉, 전통적인 UV-또는 열-개시 시스템에 전형적인 것에서는, 이러한 윈도우가 상당히 작다 - 1 또는 2 kGy. 1 내지 2 kGy의 정밀도는 실험적 용량에서는 달성하기에 어렵지 않지만, 제조 규모에서는 커다란 난제를 일으킬 것이다. 다량의 CTA (전통적인 수준의 2 내지 6배)를 포함시킴으로써, 크게 확대된 범위의 허용가능 선량이 얻어지며, 이는 연속 제조 공정에 적합한 로버스트(robust) 작업 공정 윈도우를 생성한다. 따라서, 고도로 전환된, 저 겔 접착제가 4.5 내지 >45 kGy의 선량에서 생성될 수 있다.

[0035] 전형적인 UV- 또는 열-개시 중합의 경우, 다량의 CTA를 함유하는 제형은 불량한 성능을 갖는 단쇄 접착제를 생성할 것이다. 생성되는 임의의 단쇄는, 물론, 그것이 다른 전달 이벤트를 거치지 않는 한 (가능성이 낮음), 최종 조성물 내에 잔존할 것이다. 감마 (공)중합의 경우, 단쇄는 "데드(dead)" 상태가 아니다. 개시 이벤트가 단쇄 및 장쇄에서 무작위로 일어나며, 그러한 자유 라디칼들은 조합되거나 추가적인 단량체 포함을 위한 부위를 제공할 수 있다. 따라서, 감마 (공)중합을 통해, 단쇄, 장쇄, 및 단량체를 조합하여 고분자량, 분지형 (공)중합체 구조가 생성된다. 본 발명의 다양한 방법의 이러한, 및 다른 뜻밖의 결과 및 이점이 하기에 상세하게 기재되어 있다.

[0036] 본 명세서 전반에서, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수치를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4, 및 5를 포함한다). 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 실시 형태에서 사용되는 양 또는 성분, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 실시 형태의 목록에 개시되는 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한, 그리고 청구된 실시 형태의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 숫자의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0037] 하기의 정의된 용어들의 용어 해설의 경우, 청구범위 또는 명세서의 어딘가 다른 곳에서 상이한 정의가 제공되지 않는 한, 이러한 정의가 전체 적용을 위해 적용될 것이다.

[0038] 용어 해설

[0039] 대부분은 잘 알려져 있지만 어떤 설명을 필요로 할지도 모르는 소정의 용어가 본 명세서 및 청구범위 전체에 걸쳐 사용되고 있다. 이들 용어는, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 다음과 같이 이해되어야 한다.

[0040] 수치값 또는 형상과 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"은 수치값 또는 성질 또는 특성의 +/- 5%를 의미하지만, 정확한 수치값을 명확히 포함한다. 예를 들어, "약" 100℃의 온도는 95℃ 내지 105℃의 온도를 지칭하지만, 또한 정확히 100℃의 온도를 명확히 포함한다.

- [0041] 성질 또는 특성과 관련하여 용어 "실질적으로"는 성질 또는 특성이, 그러한 성질 또는 특성과 정반대의 것이 나타나는 것보다 더 큰 범위까지 나타난다는 것을 의미한다. 예를 들어, "실질적으로" 단일인 공정은 공정 외로 전달된 열의 양이, +/- 5%로 공정 내로 전달된 열의 양과 동일한 공정을 지칭한다.
- [0042] 용어 관사 ("a", "an", 및 "the")는 그 내용이 명백히 달리 나타내지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "화합물"을 함유하는 재료에 대한 언급은 둘 이상의 화합물들의 혼합물을 포함한다.
- [0043] 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백히 달리 나타내지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 사용된다.
- [0044] 용어 "균질"은 거시적 규모에서 관찰했을 때 오직 단일상의 물질만을 나타내는 것을 의미한다.
- [0045] 용어 "비-불균질"은 "실질적으로 균질"을 의미한다.
- [0046] 용어 "(공)중합체" 또는 "(공)중합체들"은 단일중합체 및 공중합체뿐만 아니라, 예를 들어 공압출에 의해 또는, 예를 들어 에스테르 교환을 비롯한 반응에 의해 혼화성 블렌드 형태로 형성될 수 있는 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다. 용어 "(공)중합체"는 랜덤, 블록 및 성상(star) (예를 들어, 수지상(dendritic)) (공)중합체를 포함한다.
- [0047] 단량체, 올리고머 또는 ~에 관하여 용어 "(메트)아크릴레이트"는 알코올과 아크릴산 또는 메타크릴산의 반응 생성물로서 형성된 비닐-작용성 알킬 에스테르를 의미한다.
- [0048] 용어 "광학적으로 투명한 액체 접착제 조성물"은 광학적으로 투명한 액체 접착제 (liquid optically clear adhesive; LOCA), 또는 경화되어 LOCA를 형성할 수 있는 전구체 조성물을 의미한다.
- [0049] 용어 "유리 전이 온도" 또는 " T_g "는 박막 형태에서보다는 벌크 형태에서 평가할 때의 (공)중합체의 유리 전이 온도를 지칭한다. (공)중합체가 오직 박막 형태에서만 시험될 수 있는 경우에, 벌크 형태 T_g 는 보통은 합당한 정확도로 추정될 수 있다. 벌크 형태 T_g 값은, 시차 주사 열량법 (DSC)을 사용해 열유동 대 온도의 비를 평가하여 (공)중합체에 대한 세그먼트 이동성(segmental mobility)의 개시, 및 (공)중합체가 유리질 상태에서 고무질 상태로 변화한다고 언급될 수 있는 변곡점 (보통 2차 전이)을 결정함으로써 보통 결정된다. 벌크 형태 T_g 값은 온도 및 진동수의 함수로서 (공)중합체의 모듈러스의 변화를 측정하는 동적 기계적 열적 분석 (DMTA) 기술을 사용하여 또한 추정될 수 있다.
- [0050] 용어 "분자적으로 동일한 (공)중합체(들)"는 본질적으로 동일한 반복 분자 단위를 갖지만 분자량, 제조 방법, 상업적 형태 등이 상이할 수 있는 (공)중합체(들)를 의미한다.
- [0051] 용어 "가교결합된" (공)중합체는, 분자 사슬들이, 보통은 분자 또는 기의 가교결합을 통해, 공유 화학 결합에 의해 함께 결합되어 네트워크 (공)중합체를 형성하는 (공)중합체를 지칭한다. 가교결합된 (공)중합체는 일반적으로 불용성(insolubility)을 특징으로 하지만, 적절한 용매의 존재 하에서 팽윤가능할 수 있다.
- [0052] 본 명세서에 정의된 바와 같이, "본질적으로 단일"은, 반응 과정 동안 반응 혼합물로 또는 반응 혼합물로부터 교환되는 임의의 에너지의 절대값의 총합이, (공)중합이 일어난 시간 동안 발생한 상응하는 양의 (공)중합 반응으로 인하여 유리되는 총 에너지의 약 15% 미만일 것임을 의미한다. 수학적으로 표현하면, (단량체 중합의 경우) 본질적으로 단일인 기준은 다음과 같다:
- [0053] [식 1]
- $$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{j=1}^N |q_j(t)| dt \leq f \cdot \int_{x_1}^{x_2} \Delta H_p(x) dx$$
- [0054]
- [0055] 여기서, f 는 약 0.15이고, ΔH_p 는 (공)중합열이고, $x = \text{단량체 전환율} = (M_0 - M)/M_0$ 이며, 여기서, M 은 단량체의 농도이고 M_0 은 초기 단량체 농도이고, x_1 는 반응 시작 시의 (공)중합체 분율이고 x_2 는 반응 종료 시의 (공)중합으로 인한 (공)중합체 분율이고, t 는 시간이다. t_1 은 반응의 시작 시간이고, t_2 는 반응의 종료 시간이고, $q_j(t)$ (여기서, $j=1..N$ 임)는, 반응 시스템 내로의 모든 N 개의 에너지 유동원으로부터, 주위로부터 반응 시스템으로의 에너지 전달 속도이다.
- [0056] $q_j(t)$ (여기서, $j=1..N$ 임)에 대한 에너지 전달원의 예에는, 반응기 재킷으로부터 반응 혼합물로 전도되거나 반

응 혼합물로부터 전도되는 열에너지, 교반기 블레이드 및 샤프트와 같은 반응 설비 내의 내부 구성 요소를 가온하는 데 필요한 에너지, 및 반응하는 혼합물의 혼합으로부터 도입되는 일에너지가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 실시에서, 가능한 한 0에 가까운 f 를 갖는 것이 반응 동안 반응 혼합물 내에서 균일한 조건을 유지하기 위하여 (즉, 반응 혼합물 전반에 걸쳐 균일한 온도 조건을 유지하기 위하여) 바람직하며, 이는 설비의 특정 부품에서 배치에 따른(batch-to-batch) 변동을 최소화하는 것뿐만 아니라, 상이한 크기의 배치 반응기에서 반응이 행해질 때 배치에 따른 변동을 최소화하는 것 (즉, 반응의 균일한 증대 또는 축소)을 돕는다.

[0057] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "반응 사이클"은, 반응 혼합물에 개시제(들), 단량체 (첫 번째 반응 사이클에서는 선택적이지 않지만, 후속 반응 사이클에서는 선택적일 수 있음), 비-반응성 희석제/충전제 (첫 번째 및 후속 반응 사이클에서 선택적일 수 있음), 및 기타 선택적인 성분(들)이 첨가된 후에, 하나 이상의 본질적 단열 반응이 이어지며 본질적 단열 반응들 사이에 선택적 가열을 갖는 처리 시퀀스(processing sequence)로서 정의된다.

[0058] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "희석제"에서는, 전형적으로 (공)중합체 생성물로부터 제거되는 휘발성 용매, 예를 들어 톨루엔, 에틸 아세테이트 및 아세톤과 같은 휘발성 용매는 특별히 배제된다.

[0059] 용어 "비-반응성"은 베이스 (공)중합체의 공단량체와 동시-반응할 수 있는 자유 라디칼 반응성 에틸렌계 불포화기, 또는 단량체 (공)중합을 유의하게 억제하거나 단량체의 (공)중합 동안 사슬 전달을 유의하게 억제하는 작용기를 함유하지 않는 (충전제를 포함하는) 희석제를 지칭한다.

[0060] 용어 "층(layer)"은 2개의 주 표면들 사이에 형성된 단일 계층(single stratum)을 의미한다. 층은 단일 웹(web), 예를 들어 웹의 두께를 한정하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 단일 웹에서의 다수의 계층들로 형성된 단일 계층 내에 내적으로 존재할 수 있다. 다수의 웹를 포함하는 복합 물품, 예를 들어 제2 웹의 두께를 한정하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제2 웹가 제1 웹의 위에 중첩되거나 또는 아래에 중첩될 때, 웹의 두께를 한정하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 웹에서의 단일 계층에서 층이 또한 존재할 수 있으며, 그 경우에 제1 및 제2 웹 각각은 적어도 하나의 층을 형성한다. 또한, 단일 웹 내에, 그리고 그 웹과 하나 이상의 다른 웹 사이에, 층들이 동시에 존재할 수 있을 것이며, 이때 각각의 웹가 층을 형성한다.

[0061] 특정한 제1 층과 관련하여 용어 "인접한"은, 제1 층과 제2 층이 바로 옆에 있고 (즉, 이웃해 있고) 서로 직접 접촉하거나, 또는 서로 근접해 있지만 직접 접촉하지 않은 (즉, 하나 이상의 추가 층이 제1 층과 제2 층 사이에 개재됨) 위치에서, 다른 제2 층과 결합되거나 그에 부착되는 것을 의미한다.

[0062] 개시된 코팅된 물품에서 다양한 요소들의 위치에 대해 "상부에", "상에", "덮고 있는", "맨 위에" "아래에 있는" 등과 같은 배향에 관한 용어를 사용함으로써, 본 발명자들은 수평으로 배치되고 위쪽으로 향해 있는 기재에 대한, 요소의 상대적 위치를 지칭한다. 기재 또는 물품이 제조 동안에 또는 제조 후에 임의의 특정의 공간 배향을 가져야만 한다는 것을 의도하지 않는다.

[0063] 기재 또는 본 발명의 필름의 다른 요소에 대한 층의 위치를 기술하기 위해 용어 "오버코팅된"을 사용함으로써, 본 발명자들은 기재 또는 다른 요소의 상부에 있지만 기재 또는 다른 요소에 반드시 접촉해 있을 필요는 없는 층을 지칭한다.

[0064] 2개의 무기 배리어 층에 대한 (공)중합체 층의 위치를 기술하기 위해 용어 "~에 의해 분리된"을 사용함으로써, 무기 배리어 층들 사이에 있지만 어느 무기 배리어 층에도 반드시 접해 있는 것은 아닌 (공)중합체 층을 지칭한다.

[0065] 예시적인 공정 실시 형태

[0066] 이제, 본 발명의 다양한 예시적인 실시 형태를 설명할 것이다. 본 발명의 예시적인 실시 형태는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태가 하기에 기술된 예시적인 실시 형태로 한정되지 않고 청구범위 및 임의의 그의 등가물에 기재된 제한에 의해 규제되어야 한다는 것을 이해해야 한다.

[0067] 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은, 실질적으로 열 개시제의 부재 하에, 선택적으로, (공)중합체 생성물 중에 잔류할 수 있는 비-반응성 희석제의 존재 하에, 이온화 방사선의 공급원을 사용하여 에틸렌계 불포화 재료를 자유 라디칼 (공)중합하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 (a) 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료를 포함하는 비-탈기 혼합물을 배치 반응기 내에 제공하는 단계, (b) 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 적어도 일부의 (공)중합을 개시하기에 충분한 시간 동안 비-탈기 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출

시키는 단계, 및 (c) 적어도 부분적으로 (공)중합된 (공)중합체를 산출하기에 충분한 시간 동안 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 계속 노출시키면서, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료가 본질적으로 단일 조건 하에서 (공)중합되게 하는 단계를 포함한다.

[0068] 다른 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은, 실질적으로 열 개시제의 부재 하에, 선택적으로, (공)중합체 생성물 중에 잔류할 수 있는 나노미립자 충전제의 존재 하에, 이온화 방사선의 공급원을 사용하여 비닐-작용성 단량체, 비닐-작용성 올리고머, 또는 이들의 조합을 자유 라디칼 (공)중합하는 방법을 제공한다.

[0069] 임의의 전술한 방법의 소정 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은 비-불균질한 것일 수 있거나 균질한 것일 수 있다. 임의의 전술한 방법의 소정 예시적인 실시 형태에서, 혼합물에는 열-유도 또는 UV-유도 자유 라디칼 (공)중합 개시제가 실질적으로 부재한다. 임의의 전술한 방법의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 이온화 방사선의 공급원은 감마선 공급원, x-선 공급원, 300 keV 초과와 방출 에너지를 갖는 전자 빔 공급원, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0070] **자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료**

[0071] 본 발명의 예시적인 방법을 실시하는 데 사용하기에 적합한 에틸렌계 불포화 재료는 일반적으로 비닐-작용성 단량체, 비닐-작용성 올리고머, 비닐-작용성 거대단량체, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0072] 비닐-작용성 단량체

[0073] 다양한 자유 라디칼 (공)중합성 단량체가 본 발명의 방법에 따라 사용될 수 있다. 따라서, 일부 예시적인 실시 형태에서, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료는 비닐-작용성 단량체, 더욱 바람직하게는, 비닐-작용성 (메트)아크릴레이트 단량체로 구성된다.

[0074] 그러한 성분들의 아이덴티티(identity) 및 상대적인 양은 당업자에게 잘 알려져 있다. (메트)아크릴레이트 단량체 중에서 알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 비-3차 알킬 알코올의 1작용성 불포화 아크릴레이트 에스테르가 특히 바람직하며, 여기서, 상기 알킬 기는 1 내지 약 30개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 포함한다. 이러한 부류의 단량체 내에는, 예를 들어 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0075] 일부 현재 바람직한 실시 형태에서, 비-3차 알킬 알코올의 1작용성 불포화 (메트)아크릴레이트 에스테르는 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 3-옥틸 아크릴레이트, 4-옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, N-부틸 메타크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0076] 소정 예시적인 실시 형태에서, 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 단량체는 N-비닐 피롤리돈, N,N-다이메틸 아크릴아미드, (메트)아크릴산, 아크릴아미드, N-옥틸 아크릴아미드, 스티렌, 비닐 아세테이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, (공)중합하기 어려운 단량체로 구성된다.

[0077] PSA를 제조하는 데 있어서 선택적으로 그리고 바람직하게는, 극성 (공)중합성 단량체는 (메트)아크릴레이트 단량체와 (공)중합되어 최종 접착제 조성물의 금속에의 접착성을 개선할 수 있으며 또한 최종 접착제 조성물에서 응집성을 개선할 수 있다. 강 극성(strongly polar) 또는 중간 극성(moderately polar) (공)중합성 단량체가 사용될 수 있다.

[0078] 강 극성 (공)중합성 단량체에는 (메트)아크릴산, 이타콘산, 하이드록시알킬 아크릴레이트, 시아노알킬 아크릴레이트, 아크릴아미드, 치환된 아크릴아미드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 강 극성 (공)중합성 단량체는 바람직하게는 단량체 혼합물의 적은 쪽의 양, 예를 들어, 약 25 중량% 이하의 단량체, 더욱 바람직하게는 약 15 중량% 이하를 구성한다. 강 극성 (공)중합성 단량체가 존재할 때, 알킬 아크릴레이트 단량체는 일반적으로 아크릴레이트-함유 혼합물 중 단량체들의 많은 쪽의 양, 예를 들어, 단량체들의 약 75 중량% 이상을 구성한다.

[0079] 중간 극성 (공)중합성 단량체는 N-비닐 피롤리돈, N,N-다이메틸 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 비닐 클로라이드, 다이알릴 프탈레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 중간 극성 (공)중합성 단량체는 바람직하게는 단량체 혼합물의 적은 쪽의 양, 예를 들어 약 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%를 구성한다. 중간 극성 (공)중합성 단량체가 존재할

때, 알킬 아크릴레이트 단량체는 일반적으로 단량체 혼합물의 약 60 중량% 이상을 구성한다.

[0080] 비닐-작용성 올리고머 및 거대단량체

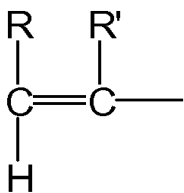
[0081] 거대단량체가 본 발명의 소정 실시 형태에 유용한 다른 에틸렌계 불포화 재료이다. 일반식 $X-(Y)_n-Z$ 를 갖는 자유 라디칼 (공)중합성 거대단량체의 사용이 미국 특허 제4,732,808호에 기재되어 있으며, 여기서,

[0082] X는 반응 혼합물 중의 다른 단량체(들)와 (공)중합가능한 비닐 기이고;

[0083] Y는 2가 연결 기이고; n은 0 또는 1일 수 있고;

[0084] Z는 유리 전이 온도, T_g 가 약 20°C 초과이고, 중량 평균 분자량이 약 2,000 내지 약 30,000의 범위이고, 열 개시 (공)중합 조건 하에서 본질적으로 비-반응성인 1가 (공)중합체 모이어티(moiety)이다.

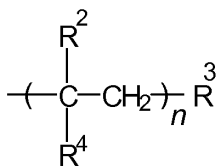
[0085] 이들 거대단량체는 일반적으로 다른 (공)중합성 단량체(들)와의 혼합물 형태로 사용된다. 미국 특허 제 4,732,808호에 기재된 바람직한 거대단량체는 하기 일반식을 갖는 X 기를 갖는 것으로서 추가로 정의될 수 있다:



[0086]

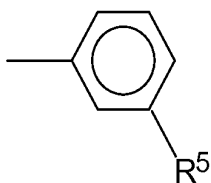
[0087] 여기서, R은 수소 원자 또는 $-\text{COOH}$ 기이고, R'은 수소 원자 또는 메틸기이다. 탄소 원자들 사이의 이중 결합은 반응 혼합물 중의 다른 단량체(들)와 (공)중합가능한 (공)중합성 모이어티를 제공한다.

[0088] 바람직한 거대단량체는 하기 일반식을 갖는 Z 기를 포함한다:



[0089]

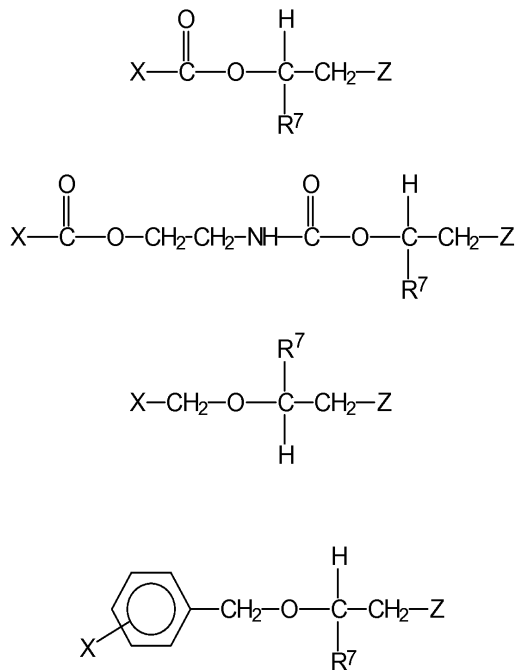
[0090] 여기서, R^2 는 수소 원자 또는 저급 알킬 기 (전형적으로 C_1 내지 C_4)이고, R^3 은 저급 알킬 기 (전형적으로 C_1 내지 C_4)이고, n은 20 내지 500의 정수이고, R^4 는



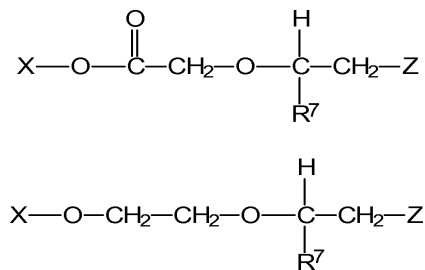
[0091]

[0092] 및 $-\text{CO}_2\text{R}^6$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1가 라디칼이고, R^5 는 수소 원자 또는 저급 알킬 기 (전형적으로 C_1 내지 C_4)이고, R^6 은 저급 알킬 기 (전형적으로 C_1 내지 C_4)이다.

[0093] 바람직하게는, 거대단량체는:



[0094]



[0095]

[0096] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 일반식을 가지며, 여기서, R^7 은 수소 원자 또는 저급 알킬 기(전형적으로 C_1 내지 C_4)이다.

[0097] 바람직한 거대단량체는 단일 작용기 (비닐 기)를 갖는 작용기 말단형(functionally terminated) (공)중합체이며, 때로 "세미텔레켈릭(semitelechelic)" (공)중합체로서 식별된다. (문헌[Vol. 27 "Functionally Terminal Polymers via Anionic Methods" D. N. Schultz *et al.*, pages 427-440, *Anionic Polymerization*, American Chemical Society [1981]]). 그러한 거대단량체는 공지되어 있으며 밀코비치 (Milkovich) 등의 미국 특허 제3,786,116호 및 미국 특허 제3,842,059호에 개시된 방법으로 제조될 수 있다. 상기 특허에 개시된 바와 같이, 비닐 말단형 거대단량체는 (공)중합성 단량체를 음이온 (공)중합하여 리빙 (living) (공)중합체를 형성함으로써 제조된다. 그러한 단량체는 올레핀 기를 갖는 것들, 예를 들어 비닐-함유 화합물을 포함한다. 리빙 (공)중합체는, (공)중합 공정에 참여하지 않거나 (공)중합 공정을 방해하지 않는 불활성 유기 용매의 존재 하에 단량체를 알칼리 금속 탄화수소 또는 알콕시드 염과 접촉시킴으로써 편리하게 제조된다. 음이온 (공)중합하기 쉬운 단량체는 잘 알려져 있다. 예시적인 화학종에는 비닐 방향족 화합물, 예를 들어 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 및 그의 이성체 또는 비-방향족 비닐 화합물, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트가 포함된다. 음이온 (공)중합하기 쉬운 다른 단량체가 또한 유용하다.

[0098] (공)중합성 거대단량체의 사용 목적은, 예를 들어, (공)중합체 골격 상의 펜던트 Z 모이어티들의 상호 작용에 의해, 예를 들어, 냉각 압출된 시트형 PSA의 응집 강도를 증가시킴으로써, PSA의 핫 멜트 코팅을 가능하게 하는 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 거대단량체의 사용량은 일반적으로 단량체의 총 중량의 약 1% 내지 약 30%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 7% 범위 이내이다. 그러한 거대단량체의 선택적 사용은 본 발명의 범주 이내에 포함된다. 본 발명의 일부 예시적인 실시 형태의 특정 이점은 상기 거대단량체를 (공)중합체 골격으로

성공적으로 (공)중합할 수 있다는 점이다.

[0099] **선택적인 재료**

[0100] 다양한 선택적인 재료가, 단계 (a), 단계 (b), 및/또는 단계 (c) 중 임의의 하나 이상 전에, 동안에, 또는 후에, 본 발명의 방법에 사용되는 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 일부 선택적인 재료, 예를 들어, 사슬 전달제, 가교결합제, 광개시제 등은 반응 혼합물에서 하나 이상의 에틸렌계 불포화 재료와 반응할 수 있으며, 바람직하게는 단계 (a) 전에, 단계 (a) 동안에, 단계 (b) 동안에, 단계 (c) 동안에, 또는 이들의 조합에 반응 혼합물에 첨가된다.

[0101] **선택적인 사슬 전달제(들)**

[0102] 예를 들어, 분자량 또는 다른 (공)중합체 특성을 제어하기 위해, (공)중합 기술 분야에 잘 알려져 있는, 사슬 전달제가 또한 임의의 본 발명의 방법에 포함될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이 용어 "사슬 전달제"는 "텔로젠 (telogen)"을 또한 포함한다. 본 발명의 예시적인 방법에 사용하기에 적합한 사슬 전달제에는 사브롬화탄소, 헥산브로모에탄, 브로모트라이클로로메탄, 에탄티올, 아이소옥틸티오글리콜에이트, 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판다이올, 2-부틸 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 2-에틸헥실 메르캅토프로피오네이트, 2-메르캅토이미다졸, 2-메르캅토에틸 에테르, 쿠멘, 에틸 아세테이트, 에탄올, 2-프로판올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

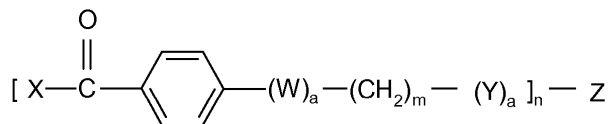
[0103] 특정 사슬 전달제의 반응성 및 원하는 사슬 전달의 양에 따라, 혼합물 중 사용된 에틸렌계 불포화 (공)중합성 재료의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.01 중량% 내지 25 중량%의 사슬 전달제가 사용된다. 더욱 바람직하게는, 혼합물 중 사용된 에틸렌계 불포화 (공)중합성 재료의 총 중량을 기준으로, 약 0.025 중량% 내지 약 20.0 중량%의 사슬 전달제가 사용된다. 가장 바람직하게는, 혼합물 중 사용된 에틸렌계 불포화 (공)중합성 재료의 총 중량을 기준으로, 약 0.04 중량% 내지 약 15 중량%의 사슬 전달제가 사용된다.

[0104] **선택적인 가교결합제(들)**

[0105] 가교결합이 또한 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 예를 들어, 핫 멜트 PSA 제조 기술 분야에서, PSA는 흔히 그에게 우수한 접합 강도 및 인성(toughness)을 주기 위하여 시트 형태로 압출 후에 경화 단계를 필요로 한다. 사후 경화로도 공지된 이 단계는 일반적으로, 화학적 가교결합제의 사용과 함께 몇몇 형태의 복사 에너지, 예를 들어 전자 빔, 또는 자외광에 압출된 시트를 노출시키는 것을 포함한다.

[0106] 따라서, 하나 이상의 가교결합제(들)가 단계 (a), 단계 (b), 및/또는 단계 (c) 중 임의의 하나 이상 전에, 동안에, 또는 후에, 본 발명의 방법에 사용되는 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 적합한 가교결합제 또는 가교결합제의 예에는 수소 제거(hydrogen abstraction) 유형 광-가교결합제, 예를 들어, 벤조페논, 아세토페논, 안트라퀴논 등에 기초한 것들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 광개시제는 (공)중합성 또는 비-(공)중합성일 수 있다.

[0107] 적합한 비-(공)중합성 수소 제거 가교결합제의 예에는 벤조페논, 안트라퀴논, 및 방사선-활성화가능한 가교결합제, 예를 들어 미국 특허 제5,407,971호에 기재된 것들이 포함된다. 그러한 제제는 하기 일반식을 갖는다:



[0108]

[0109] 여기서, W는 -O-, -N-, 또는 -S-를 나타내고; X는 CH₃- 또는 페닐을 나타내고; Y는 케톤, 에스테르, 또는 아미드 작용기를 나타내고; Z는 가교결합제를 사용하여 형성되는 (공)중합체의 수소 원자보다 더 광-제거가능한 수소 원자를 함유하지 않는 다작용성 유기 세그먼트를 나타내고; m은 0 내지 6의 정수를 나타내고; "a"는 0 또는 1을 나타내고; n은 2 이상의 정수를 나타낸다. 원하는 가교결합의 양 및 사용되는 특정 가교결합제의 효율에 따라, 비-(공)중합성 가교결합제는, 에틸렌계 불포화 재료 (예를 들어 단량체들)의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 0% 내지 약 10%의 양으로 포함되며, 약 0.05% 내지 약 2%의 범위가 바람직하다.

[0110] 적합한 (공)중합성 수소 제거 가교결합 화합물의 예에는 오르토방향족 하이드록실기가 부재하는 모노-에틸렌계-불포화 방향족 케톤 단량체가 포함된다.

[0111] 적합한 자유 라디칼 (공)중합성 가교결합제의 예에는 4-아크릴옥시벤조페논 (ABP), 파라-아크릴옥시에톡시벤조

페논, 및 파라-N-(메타크릴옥시에틸)-카르바모일에톡시-벤조페논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. (공)중합성 화학적 가교결합체는 단량체(들)의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0% 내지 약 2%의 양으로 포함되며, 약 0.025% 내지 약 0.5%의 양이 바람직하다. 다른 유용한 (공)중합성 가교결합체가 미국 특허 제4,737,559호에 기재되어 있다.

[0112] 선택적인 광개시제(들)

[0113] 임의의 본 발명의 방법에서, 혼합물은 단계 (a), 단계 (b), 및/또는 단계 (c) 중 임의의 하나 이상 전에, 동안에, 또는 후에 반응 혼합물에 첨가되는 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 광개시제는 또한 자외 방사선 가교결합체이다. 선택적인 광개시제는 단계 (a), 단계 (b), 단계 (c) 중 임의의 하나 이상 전에, 동안에, 또는 후에, 본 발명의 방법에 사용되는 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0114] 선택적인 광개시제(들)는 단계 (c) 전에 또는 동안에 첨가될 수 있지만, 본 발명에 사용되는 광개시제는 보통은, 단계 (a) 내지 단계 (c)에서 수행되는 것과 같은, 이온화 방사선의 공급원을 사용하여 개시되는 (공)중합 공정 동안 에틸렌계 불포화 재료와 반응하도록 의도되지 않는다. 본 발명의 일부 예시적인 공정에서, 예를 들어, 본 발명의 이온화 방사선-개시 (공)중합 공정에서 생성되는 (공)중합체를 기재 상에 코팅하는 동안 또는 그 후에, 후속 광경화 또는 광경화 공정을 개시하는 데 사용하기 위해 하나 이상의 광개시제가 반응 혼합물에 첨가된다. 그러한 후속 광경화 공정은 핫 멜트 감압성 접착제 층을 경화시키는 데 특히 매우 적합하다. 그러한 실시 형태에서, 선택적인 광개시제는 단계 (c)의 완료 후에 (공)중합체에 첨가되는 것이 현재 바람직하다.

[0115] 유용한 부류의 광개시제에는 치환된 아세토페논, 예를 들어, 벤질 다이메틸 케탈 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 치환된 알파-케톤, 예를 들어, 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 벤조인 에테르, 예를 들어, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 아이소프로필 에테르, 치환된 벤조인 에테르, 예를 들어, 아니소인 메틸 에테르, 및 방향족 설폰일 클로라이드, 그리고 아마도 광활성 옥심이 포함된다.

[0116] 특히 유용한 광개시제는 상표명 다로큐어(DAROCURE) TPO [CAS 명: 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드], 다로큐어 1173 [CAS 명: 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온; CAS 번호: 7473-98-5], 이르가큐어(IRGACURE) 184 [CAS 명: 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤; CAS 번호: 947-19-3], 이르가큐어 651 [CAS 명: 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온; CAS 번호: 24650-42-8], 및 이르가큐어 819 [CAS 명: 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드] (모두 바스프 코포레이션(BASF Corp.)의 자회사인 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals) (미국 뉴욕주 플로햄 파크 소재)에 의해 제조됨); 및 에사큐어(ESACURE) KK [CAS 명: 벤젠, (1-메틸에테닐)-, 단일중합체, Ar-(2-하이드록시-2-메틸-1-옥소프로필) 유도체; CAS 번호: 163702-01-0] (람베르티 유에스에이, 인크.(Lamberti USA, Inc.) (미국 텍사스주 헝거포드 소재)에 의해 제조됨)로 구매가능하다.

[0117] 광개시제는 반응 혼합물 중 총 에틸렌계 불포화 재료 100부당 약 0.001 내지 약 5.0 중량부의 양으로; 바람직하게는 반응 혼합물 중 총 에틸렌계 불포화 재료 100부당 약 0.01 내지 약 5.0 중량부; 및 더욱 바람직하게는 반응 혼합물 중 총 에틸렌계 불포화 재료 100부당 0.1 내지 0.5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[0118] 선택적인 비-반응성 희석제 및/또는 충전제

[0119] 비-반응성 희석제 또는 충전제는 반응열의 일부를 흡수하여 반응 동안 단열 온도 상승을 감소시키기 위해서 임의의 본 발명의 방법에 유리하게 사용될 수 있다. 또한, 비-반응성 희석제는 용융된 (공)중합체 생성물의 점도를 감소시키고/시키거나 (공)중합체 생성물의 최종 특성에 유리하게 영향을 줄 수 있다. 유리하게는, 비-반응성 희석제 또는 충전제는 그의 사용가능한 형태로 최종 (공)중합체 생성물 중에 남아있을 수 있다.

[0120] 적합한 비-반응성 희석제는 일반적으로 비-휘발성이며 (즉, 상기 희석제는 (공)중합 및 처리 조건 하에서 여전히 존재하고 안정한 채로 있음) 혼합물에서 상용성 (혼화성)이다. "비-휘발성" 희석제는 (공)중합 및 처리 동안 전형적으로 3% 미만의 VOC (휘발성 유기물 함량(volatile organic content))를 발생시킨다. 용어 "상용성"은, 규정된 양으로 블렌딩될 때, 베이스 (공)중합체로부터의 큰 상 분리를 전혀 나타내지 않으며, 베이스 (공)중합체와 일단 혼합되면, 에이징 시에 베이스 (공)중합체로부터 유의하게 상 분리되지 않는 희석제를 지칭한다. 비-반응성 희석제는, 예를 들어, (공)중합체 생성물의 유리 전이 온도 (T_g)를 상승시키거나 저하시킬 수 있는 재료를 포함하며, 이는 점착 부여제, 예를 들어 합성 탄화수소 수지 및 가소제, 예를 들어 프탈레이트를 포함한다.

[0121] 비-반응성 희석제는 또한 불상용성 공단량체 혼합물을 위한 비-휘발성 "용매"로서의 역할을 할 수 있다. 그러

한 불상용성 공단량체 혼합물은 전형적으로 효과적인 (공)중합을 촉진하기 위하여 휘발성 반응 매질, 예를 들어 유기 용매를 필요로 한다. 휘발성 반응 매질과는 다르게, 비-반응성 희석제는 (공)중합체 생성물로부터 제거될 필요가 없다.

[0122] 바람직한 비-반응성 희석제에는 비-휘발성 유기 용매, 가소제 (유연화제(flexibilizers)) 및 점착 부여제가 포함된다. 비-반응성 희석제의 적절한 양은 당업자에게 친숙할 것이며, 예를 들어, 이용되는 단량체(들), 비-반응성 희석제의 유형, 및 (공)중합체 생성물의 최종 용도를 포함하는 수많은 요인에 따라 좌우될 것이다. 그러나, 전형적으로, 사용되는 비-반응성 희석제의 양은, 반응 혼합물 또는 최종 (공)중합체의 총 중량을 기준으로, 약 1 중량%, 2 중량%, 5 중량%, 7.5 중량% 또는 심지어 약 10 중량% 이상; 및 약 50 중량% 이하, 40 중량% 미만, 30 중량% 미만, 20 중량% 미만, 또는 심지어 10 중량% 미만이다.

[0123] 선택적 유기 용매

[0124] 본 발명의 다수의 예시적인 방법에서, 자유 라디칼 (공)중합은 첨가된 유기 용매 없이 일어날 수 있으며, 즉, 반응 혼합물 중의 에틸렌계 불포화 시재료뿐만 아니라 형성된 (공)중합체가 모두 상호 혼화성 또는 심지어 서로 용해성인 진정한 벌크 (공)중합이 일어난다. 그러나, 에틸렌계 불포화 시재료, 특히 극성 단량체 및/또는 올리고머 및/또는 거대단량체는 일부 경우에 (공)중합하기 위해서 용매가 필요할 수 있다. 예를 들어, 아크릴아미드는 아이소옥틸 아크릴레이트와 혼화성으로 만들기 위해 소량의 극성 유기 용매에 유리하게 용해시킬 수 있는 극성 단량체이다. 유기 용매는 또한 (공)중합의 종료 시에 (공)중합체의 점도를 감소시켜 배출 또는 후속 처리를 용이하게 하기 위해 사용될 수 있다.

[0125] 그러므로, 임의의 본 발명의 방법은 자유 라디칼 (공)중합을 수행함에 있어서 에틸렌계 불포화 재료와 비-반응성인 유기 용매의 사용을 포함할 수 있다. 유용한 용매는 반응 혼합물에서 혼화가능한 것들이며, 이는 유기 용매, 예를 들어 톨루엔, 헥산, 펜탄 및 에틸 아세테이트를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 현재 바람직한 유기 용매는 일반적으로 비-휘발성이며, 즉, 정상 비등점이 약 100°C 초과, 더욱 바람직하게는 약 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 또는 심지어 225°C 초과이다.

[0126] 현재 바람직한 방법은 바람직하게는, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 약 20 중량%, 15 중량%, 10 중량%, 5 중량%, 1 중량% 이하의 유기 용매를 이용하며, 이는 바람직하게는 비-휘발성 유기 용매이다.

[0127] 그러나, 전형적으로, 임의의 첨가된 유기 용매, 및 더욱 특히 임의의 휘발성 유기 용매는, 예를 들어, 증발, 진공 스트리핑 등에 의해, 바람직하게는 최종 생성물로부터 실질적으로 제거된다. 유기 용매 및 더욱 특히 휘발성 유기 용매는, 최종 (공)중합체 재료의 총 중량을 기준으로, 최종 (공)중합체 재료의 약 20 중량%, 15 중량%, 10 중량%, 5 중량%, 1 중량% 이하를 구성하는 것이 현재 바람직하다.

[0128] 선택적인 가소제

[0129] 가소제가 임의의 본 발명의 방법에 선택적으로 사용될 수 있다. 유용한 가소제에는, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜과 같은, 중량 평균 분자량이 150 내지 약 5,000, 또는 150 내지 1,500인 폴리알킬렌 옥사이드; 크로다 인크.(CRODA, Inc.; 미국 뉴저지주 에디슨 소재)로부터 상표명 "피칼(PYCAL) 94"로 구매가능한 것과 같은, 알킬 또는 아릴 작용화된 폴리알킬렌 옥사이드; 폴리에틸렌 옥사이드의 페닐 에테르; 폴리에틸렌 옥사이드의 모노메틸 에테르; 다이옥틸 아디페이트, 다이부틸 아디페이트, 다이부톡시 에톡시에틸 아디페이트, 및 다이부톡시프로폭시프로필 아디페이트와 같은, 단량체성 아디페이트; 폴리에스테르 아디페이트와 같은 (공)중합체성 아디페이트; 아세틸트라이-*n*-부틸 시트레이트와 같은 시트레이트; 부틸 벤질프탈레이트, 다이부틸 프탈레이트, 다이아이소옥틸 프탈레이트와 같은 프탈레이트; 트라이멜리테이트; 다이부틸세바케이트와 같은 세바케이트; 아이소프로필 미리스테이트와 같은 미리스테이트; 씨.피.홀 컴퍼니(C.P. Hall Co.; 미국 일리노이주 시카고 소재)로부터 상표명 "파라플렉스(PARAPLEX)"로 구매가능한 것과 같은 폴리에스테르; 페로 코포레이션(Ferro Corp.; 미국 오하이오주 메이필드 하이츠 소재)로부터 상표명 "산티사이저(SANTICIZER)"로 구매가능한 것과 같은 포스페이트 에스테르, 예를 들어, 2-에틸헥실 다이페닐포스페이트 및 *t*-부틸페닐 다이페닐포스페이트; 씨.피.홀 컴퍼니로부터 상표명 "플라스트홀(PLASTHALL) 7050" (다이알킬 다이에테르 글루타레이트)로 구매가능한 것과 같은 글루타레이트; 기타 (공)중합체성 가소제, 예를 들어, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리비닐에테르, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트; 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0130] 현재 바람직한 가소제에는, 예를 들어, 다이옥틸 프탈레이트, 포스페이트 에스테르, 및 알킬 또는 아릴 작용화된 폴리알킬렌 옥사이드가 포함된다.

[0131] 전형적으로, 가소제는, 반응 혼합물 또는 최종 (공)중합체 재료의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 50

중량% (바람직하게는, 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%)의 수준으로 첨가될 것이다.

[0132] 선택적인 점착 부여제

[0133] 점착 부여제가 임의의 본 발명의 방법에 선택적으로 사용될 수 있다. 유용한 점착 부여제에는, 예를 들어, 테르펜 페놀계 물질, 로진, 로진 에스테르, 수소화 로진의 에스테르, 합성 탄화수소 수지 및 이들의 조합이 포함된다. 바람직한 점착 부여제에는, 예를 들어, 수소화 로진의 에스테르 및 합성 탄화수소 수지가 포함된다. 전형적으로, 점착 부여제는, 반응 혼합물 또는 최종 (공)중합체 재료의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 50 중량% (바람직하게는, 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%)의 수준으로 첨가될 것이다.

[0134] 선택적인 충전제/나노미립자

[0135] 임의의 본 발명의 방법에서, 비-반응성 회석제는 미립자 충전제로 구성될 수 있다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 미립자 충전제는 표면 처리된 미립자, 전기 전도성 미립자, 금속 산화물 미립자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0136] 유용한 충전제는 바람직하게는 비-반응성이어서, 반응 혼합물의 에틸렌계 불포화 재료와 동시-반응할 수 있는 자유 라디칼 반응성 에틸렌계 불포화 기, 또는 반응 혼합물의 (공)중합을 유의하게 억제하거나 반응 혼합물의 (공)중합 동안 사슬 전달에 유의하게 영향을 주는 작용기를 함유하지 않는다. 충전제는, 예를 들어, 비용을 감소시키거나, 또는 최종 (공)중합체 재료의 성능 (예를 들어, 응집 강도)을 개선하는 데 사용될 수 있다.

[0137] 유용한 충전제에는, 예를 들어, 점토, 활석, 염료 입자 및 착색제 (예를 들어, TiO_2 또는 카본 블랙), 유리 비드, 금속 산화물 입자, 실리카 입자, 및 표면 처리된 실리카 입자 (예를 들어, 데구사 코포레이션(Degussa Corporation; 미국 뉴저지주 파시파니 소재)으로부터 입수가 가능한 에어로실(Aerosil) R972)가 포함된다. 또한, 충전제는 전도성 입자 (예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2003/0051807호 참조), 예를 들어, 탄소 입자, 또는 은, 구리, 니켈, 금, 주석, 아연, 백금, 팔라듐, 철, 텅스텐, 몰리브덴, 땀납 등의 금속 입자, 또는 이들 입자들의 표면을 금속 등의 전도성 코팅으로 피복함으로써 제조되는 입자를 포함할 수 있다.

[0138] (공)중합체, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, (메트)아크릴 수지, 페놀계 수지, 벤조구아나민 수지, 또는 유리 비드, 실리카, 흑연 또는 세라믹의 비-전도성 입자를 사용하는 것이 또한 가능한데, 상기 비-전도성 입자의 표면은 금속 등의 전도성 코팅으로 피복되어 있다. 현재 바람직한 충전제에는, 예를 들어, 소수성 건식 실리카 입자, 전기 전도성 입자, 및 금속 산화물 입자가 포함된다.

[0139] 임의의 전술한 방법의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은 집단 중위 입자 직경이 1 마이크로미터 미만인 무기 나노미립자의 집단을 추가로 포함할 수 있다. 일부 그러한 예시적인 실시 형태에서, 무기 나노미립자는 이산화티타늄, 산화알루미늄, 이산화규소, 산화인듐, 산화주석, 산화아연, 산화지르코늄, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속 산화물 미립자이다. 무기 나노미립자는, 중합 단계의 완료 전에, 동안에, 또는 후에, 또는 이들의 조합에 혼합물 중에 분포될 수 있으며, 바람직하게는 균질하게 분포될 수 있다.

[0140] 충전제의 적절한 양은 당업자에게 친숙할 것이며, 예를 들어, 이용되는 단량체(들), 충전제의 유형, 및 (공)중합체 생성물의 최종 용도를 포함하는 수많은 요인에 따라 좌우될 것이다. 전형적으로, 충전제는, 반응 혼합물 또는 최종 (공)중합체 재료의 총 중량을 기준으로, 약 1 중량% 내지 약 50 중량% (바람직하게는, 약 2 중량% 내지 약 30 중량%; 더욱 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 20 중량%)의 수준으로 첨가될 것이다.

[0141] 선택적인 (공)중합체(들)

[0142] 선택적으로, 첫 번째의 본질적 단열 반응 사이클 전에 하나 이상의 (공)중합체(들)가 반응 혼합물에 용해될 수 있다. 대안적으로 및/또는 추가적으로, 선택적인 (공)중합체(들)는 후속의 본질적 단열 반응 사이클에 포함될 수 있다. 그러한 (공)중합체(들)는 반응 완료 후 최종 (공)중합체 생성물의 분자량 분포, 분자량 또는 특성을 변경시키기 위해 포함될 수 있으며, 일반적으로 본 발명의 방법의 (공)중합 동안 비-반응성일 것이다. (메트)아크릴 (공)중합체를 제조하기 위해 (공)중합체 시럽을 사용하는 것이, 예를 들어, 미국 특허 제4,181,752호에 설명되어 있다.

[0143] 필수적이지는 않지만, (공)중합체는 일반적으로 반응 혼합물에 사용되는 것과 동일한 에틸렌계 불포화 재료로 구성되거나, 또는 그렇지 않다면 그러한 재료와 상용성일 것이다. 바람직하게는, (공)중합체(들)는, 반응 혼합

물에 첨가되는, 단량체(들), 올리고머(들), 거대단량체(들), 선택적인 사슬 전달제(들), 선택적인 가교결합제(들), 선택적인 광개시제(들) 등과 상용성이다.

[0144] 반응 혼합물에 첨가되는 선택적인 (공)중합체(들)는, 반응 혼합물 또는 최종 (공)중합체 재료의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 1 중량% 이상 내지 약 50 중량% 이하; 약 3 중량% 이상 내지 약 30 중량% 이하; 또는 약 5 중량% 이상 내지 약 20 중량% 이하의 양으로 첨가된다.

[0145] 이온화 방사선 공급원

[0146] 본 발명의 예시적인 실시 형태에서, 에틸렌계 불포화 재료의 혼합물의 중합을 개시하기 위해 이온화 방사선의 공급원이 사용된다. 투과 이온화 방사선의 임의의 통상적인 공급원, 즉, 저 LET (선형 에너지 전달) 방사선의 임의의 공급원이 이용될 수 있으며, 이는 단량체로부터 양성자를 추출하여 자유 라디칼을 생성할 수 있고, 그러한 자유 라디칼은 전파되어 (공)중합체 사슬을 형성한다. 공지의 유형의 이온화 방사선에는, 예를 들어, 감마선 및 X-선이 포함된다. 따라서, 이온화 방사선의 공급원은 감마선 공급원, x-선 공급원, 300 keV 초과 방사선 에너지를 갖는 전자 빔 공급원, 및 이들의 조합일 수 있다.

[0147] 감마 방사선을 이온화 방사선으로서 이용하는 것이 현재 바람직하다. 적합한 감마 방사선 공급원은 잘 알려져 있으며, 예를 들어, 코발트-60 및 세슘-137과 같은 방사성 동위원소를 포함한다. 통상적으로, 적합한 감마선 공급원은 400 keV 이상의 에너지를 갖는 감마선을 방출한다. 전형적으로, 적합한 감마선 공급원은 500 keV 내지 5 MeV의 범위의 에너지를 갖는 감마선을 방출한다. 적합한 감마선 공급원의 예에는 코발트-60 동위원소 (거의 동일한 비율로 대략 1.17 및 1.33 MeV의 에너지를 갖는 광자를 방출함) 및 세슘-137 동위원소 (대략 0.662 MeV의 에너지를 갖는 광자를 방출함)가 포함된다. 공급원으로부터의 거리는 고정될 수 있거나, 또는 목표 또는 공급원의 위치를 변화시킴으로써 변경가능하게 할 수 있다. 공급원으로부터 방출된 감마선의 플럭스는 통상적으로 공급원으로부터의 거리의 제곱 및 동위원소의 반감기에 의해 결정되는 지속 시간에 따라 감소한다.

[0148] 일단 선량률이 확립되면, 흡수 선량은 일정 기간에 걸쳐 누적된다. 이러한 기간 동안, 에틸렌계 불포화 재료가 움직이거나, 또는 다른 흡수 대상이 공급원과 샘플 사이로 지나가는 경우, 선량률을 변화시킬 수 있다. 임의의 주어진 설비 및 조사 샘플 위치에 대해, 전달되는 선량은, 제목이 "방사선 처리를 위한 감마선 조사 설비에서의 선량 측정을 위한 실무(Practice for Dosimetry in a Gamma Irradiation Facility for Radiation Processing)"인 ASTM E-1702에 따라 측정될 수 있다. 선량 측정은 제목이 "라디오크로믹 필름 선량 측정 시스템의 사용을 위한 실무(Practice for Use of a Radiochromic Film Dosimetry System)"인 ASTM E-1275에 따라 GEX B3 박막 선량 측정계를 사용하여 결정될 수 있다.

[0149] 따라서, 소정 예시적인 실시 형태에서, 반응 혼합물은 100 킬로그래이까지, 90 킬로그래이까지, 80 킬로그래이까지, 70 킬로그래이까지, 60 킬로그래이까지, 또는 50 킬로그래이까지의 이온화 방사선의 선량을 받기에 충분한 시간 동안 이온화 방사선에 노출된다. 추가의 예시적인 실시 형태에서, 혼합물은 5 킬로그래이 이상, 10 킬로그래이 이상, 20 킬로그래이 이상, 30 킬로그래이 이상, 40 킬로그래이 이상, 또는 심지어 50 킬로그래이 이상의 이온화 방사선의 선량을 받기에 충분한 시간 동안 이온화 방사선에 노출된다.

[0150] 반응기

[0151] 본 발명의 방법을 실시하는 데 있어서 배치 반응기가 유리하게 사용될 수 있다. 배치식으로 반응시킨다는 것은, 생성물이 반응의 마지막에 배출되며, 반응하는 동안 연속적으로 배출되지는 않는 용기에서 (공)중합 반응이 일어남을 의미한다. 원료는 반응 이전에 한꺼번에, 반응하는 동안 시간 경과에 따라 단계들에서, 또는 반응하는 동안의 기간에 걸쳐 연속적으로 용기에 충전될 수 있으며, 반응은, 이러한 경우, 원하는 (공)중합 양, 분자량 등을 포함하는 (공)중합체 특성을 달성하는 데 필요한 양의 시간 동안 진행되게 한다. 필요한 경우, 배출 이전에 첨가제가 반응 혼합물 내로 혼합될 수 있다. 처리가 완료된 때에, 생성물이 반응 용기로부터 배출된다.

[0152] 비-반응성 회석제를 포함하는 반응 혼합물의 경우, 배치 반응기는 반응 혼합물이 통과해 유동할 수 있는 튜브 또는 파이프일 수 있으나, 벌크 중합은 드럼 또는 토트(tote)와 같은 개별 밀봉 용기에서 반응 혼합물을 조사함으로써 유리하게 수행된다.

[0153] 소규모 생산의 경우, 유리하게는 배치 반응기는, 밀봉가능한 바이알, 병, 플라스크, 캔, 페일(pail) 등과 같은, 밀봉가능한 용기이도록 선택될 수 있다. 밀봉가능한 유리 용기가 현재 바람직하지만, 플라스틱 또는 금속 용기가 또한 사용될 수 있다. 중간 규모 생산의 경우, 유리하게는 배치 반응기는 밀봉가능한 버킷, 드럼 또는 토트이도록 선택될 수 있다. 바람직하게는, 밀봉된 용기는 온도 제어 장치, 예를 들어, 수조, 쿨드 박스, 냉장고 등의 안에 배치된다. 바람직하게는, 온도 제어 장치는 반응 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출시키기 전

에 반응 혼합물을 예냉하는 데 사용된다.

[0154] 일부 실시 형태에서, 반응 혼합물을 용기, 바람직하게는 직경이 약 0.5 인치 (1.27 cm) 내지 약 30 인치 (76.2 cm)인 원통형 용기 내에 밀봉하고, 이어서 내용물에 의한 감쇠를 최소화하여 더욱 균일한 조사를 얻기 위해서, 바람직하게는 원통형 용기를 그의 대칭 중심축 (중심축은 방사선 공급원에 평행함)에 대해 회전시킬 수 있다. 예를 들어, 10 인치 (25.4 cm) 직경의 원통형 용기의 축에서는 약 20%의 감마선 감쇠가 발생하며, 그러한 비-균일성은 일반적으로 허용가능하다.

[0155] 대안적으로, 직경이 약 16 인치 (약 40.6 cm)인 중심의 원통형의 빈 영역을 수용하는, 회전하는 24 인치 (약 70 cm) 직경의 원통형 드럼에서 비견되는 노출 균일성이 달성될 수 있다. 그러한 용기는 드럼이 회전함에 따라 내용물의 자유 라디칼 농도가 현저히 변화할 것이기 때문에, 더 큰 폭의 분자량 분포를 제공할 것이다.

[0156] 대규모 생산의 경우, 전형적인 배치 반응기는, 다수의 유형의 자유 라디칼 (공)중합에 보통 사용되는, 유리 또는 심지어 스테인리스 강과 같은, (공)중합에 적합한 재료로 구성된 용기 또는 탱크를 포함할 것이다. 전형적으로, 용기는, 원료 충전용 포트, 생성물 제거용 포트, 긴급 압력 완화용 (emergency pressure relief) 포트, 불활성 기체를 이용한 반응기 가압용 포트, 반응기 상부 공간(head space)에 진공을 가하기 위한 포트 등을 가질 것이다. 바람직하게는, 용기는, 용기의 내용물의 예냉을 위해 (예를 들어, 물과 같은) 열전달 유체가 통과하는 재킷 내에 적어도 부분적으로 봉입된다. 선택적으로, 용기는 교반 블레이드가 부착된, 용기 내로 삽입된 모터 구동식 샤프트와 같은 교반 메커니즘을 포함한다.

[0157] 중합 방법

[0158] 본 발명의 방법에 의한 전형적인 반응(들)은 하기와 같이 진행된다. 단량체(들)를 원하는 양(들)으로 반응기에 충전한다. 반응 용기의 온도는, 단량체(들)의 열적 (공)중합이 사실상 전혀 일어나지 않도록 충분히 낮게 하여야 하고, 또한 개시제(들)가 반응 혼합물에 첨가될 때 사실상 (공)중합이 전혀 일어나지 않도록 충분히 낮게 하여야 한다. 또한, 반응기가 건조한 것, 특히 임의의 원하지 않는 휘발성 용매 (예를 들어, 반응기 세정 용매)가 부재하는 것을 보장하도록 주의하여야 하는데, 상기 휘발성 용매는 (공)중합열로 인하여 온도가 증가할 때 반응 용기의 압력을 잠재적으로 위험하게 상승시킬 수 있다. 선택적인 광개시제(들), 선택적인 비-반응성 희석제(들), 선택적인 나노입자 충전제(들), 선택적인 사슬 전달제(들), 선택적인 가교결합제(들), 선택적인 (공)중합제(들), 선택적인 유기 용매(들) 등이 또한 반응기에 충전된다.

[0159] 본 발명의 방법에서, 반응 혼합물은 본 방법의 단계 (a) 내지 단계 (c) 전에 또는 동안에 탈기되지 않는 것이 현재 바람직하다. 탈기 (즉, 탈산소화) 절차는 자유 라디칼 (공)중합의 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들어, 탈기는 질소와 같은 불활성 기체를 반응 혼합물을 통해 버블링 (즉 스파징)하여 용존 산소를 대체함으로써 전형적으로 달성된다.

[0160] 그러나, 일부 예시적인 실시 형태에서, 단계 (a), 단계 (b), 단계 (c), 또는 이들의 조합에서, 반응 혼합물을 불활성 기체로 블랭킷하여 (즉, 덮어서) 반응 혼합물 액체 계면 위의 배치 반응기의 증기 공간 내의 산소 수준을 감소시키는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 일부 예시적인 실시 형태에서, 반응기 내의 상부 공간은, 반응 동안 온도가 상승할 때 반응 혼합물의 비등을 억제하는 데 필요한 수준으로, 질소, 헬륨, 아르곤 등과 같은 불활성 기체로 가압될 수 있다. 불활성 기체 가압은 또한 (공)중합이 진행 중인 동안 반응 설비 내의 가능한 작은 누출부를 통해 산소가 (공)중합 혼합물에 유입되는 것을 방지한다.

[0161] 반응 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출시키기 전에, 상기한 바와 같이 반응 혼합물을 예냉하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, (공)중합 공정이 실질적으로 단일 조건, 더욱 바람직하게는 단일 조건 하에서 수행될 수 있도록, 단계 (a) 내지 단계 (c) 동안에 반응 혼합물을 냉각하지 않는 것이 현재 바람직하다.

[0162] 본 발명의 방법의 소정 실시 형태에서, 반응 혼합물은 (공)중합 반응을 개시하기에 충분한, 단계(b)의 시작 시의 단지 짧은 기간 동안 이온화 방사선의 공급원에 노출된다. 그러한 실시 형태에서, 단계 (c)의 전부 또는 일부 동안 반응 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출시키지 않는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 단계 (b) 및/또는 단계 (c)에서의 이온화 방사선의 공급원에 대한 노출 시간은 유리하게는 약 1분 내지 약 120분, 약 5분 내지 약 60분, 약 10분 내지 약 30분, 또는 심지어 약 15분 내지 약 20분에서 달라질 수 있다. 다른 실시 형태에서, 단계 (b) 및/또는 단계 (c)의 전체 동안 반응 혼합물을 이온화 방사선의 공급원에 노출시키는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 단계 (b) 및/또는 단계 (c)에서의 이온화 방사선의 공급원에 대한 노출 시간은 유리하게는 약 10분 내지 약 24시간, 약 20분 내지 약 12시간, 약 30분 내지 약 6시간, 또는 심지어 약 1시간 내지 약 3시간에서 달라질 수 있다.

- [0163] (공)중합은 1 킬로라드(kilorad)/초 내지 약 1 킬로라드/시간 범위의 광범위한 선량률(dose rate)에 걸쳐 수행될 수 있다. 그러나, 선량률은 5 내지 약 500 킬로라드/시간, 약 10 내지 약 400 킬로라드/시간, 또는 심지어 약 20 내지 약 250 킬로라드/시간으로 유지되는 것이 일반적으로 바람직하다. 1 킬로라드/시간 미만의 선량률은 분자량이 너무 높아서 낮은 점착성 및 접착 파괴로 인해 유용하지 않은 중합체를 생성할 수 있다. 10분의 몇 킬로라드/초를 초과하는 선량률은 분자량이 너무 낮아서 응집 파괴 또는 낮은 크리프 저항성(creep resistance)으로 인해 접착제로서 유용하지 않은 (공)중합체를 생성할 수 있다. 그러나, 이러한 범위 초과에서 생성되는 일부 (공)중합체 제형이 특수 제품에서의 응용에 이용될 수 있다. 다른 경우에, 이러한 저분자량 (공)중합체는 그 후에 가교결합되어 충분한 응집을 제공할 수 있다.
- [0164] 본 발명의 일부 예시적인 방법은 최종 (공)중합체의 분자량 및 분자량 분포 둘 모두의 주의 깊은 제어를 가능하게 하며, 그에 의해 전문가(practitioner)가 생성된 (공)중합체, 접착제, 감압성 접착제, 또는 핫 멜트 감압성 접착제의 특성을 "맞춤화"할 수 있게 한다. 몇몇 변수를 조정하여 최종 생성물의 분자량을 제어할 수 있는데, 방사선 선량률 및 사슬 전달제의 농도가 가장 중요하다.
- [0165] 사슬 개시의 속도 (및 그 결과로서 분자량)가 고도로 온도 의존적인, 종래 기술의 화학적으로 개시되는 중합 절차와는 다르게, 본 발명의 중합 절차는, 사슬 전달이 중요한 인자인 반응 혼합물에서 제거하고, 온도에 의해 비교적 영향을 받지 않는다. 그 결과로, 반응물로부터 열을 제거하는 능력에 대한 제한이 본 발명의 방법에서 분자량을 제어하는 능력을 실질적으로 방해하지 않는다.
- [0166] 화학적으로 개시되는 (공)중합에서보다 본 발명의 방법에서는 분자량을 제어하는 데에 온도가 비교적 덜 중요하지만, 그럼에도 불구하고 사슬 전달 대 단량체 계수가 비교적 높은 점성 조성물, 예를 들어, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 N-비닐 피롤리돈에서는, 또는 사슬 전달제의 농도가 비교적 높은 조성물에 대해서는 온도가 중요한 인자일 수 있다. 그러한 조성물에서는, 선량률뿐만 아니라 온도를 변화시켜 원하는 분자량을 얻을 수 있는데, 온도의 증가는 더 낮은 분자량을 가져온다. 따라서, 선량률, 사슬 전달제 농도 및 온도 모두를 개별적으로 또는 조합하여 사용하여 분자량을 제어할 수 있다.
- [0167] 본 발명의 일부 예시적인 핫 멜트 감압성 접착제를 생성하는 데 사용되는 것과 같은, 저 용매 또는 무용매 벌크 (공)중합에서는, 반응 혼합물에 구축된 점도가 열의 제거 및 반응 온도의 제어를 어렵게 만들기 때문에 조성, 선량률, 및 초기 온도의 조정에 의해 분자량이 효과적으로 제어될 수 있다.
- [0168] 분자량 분포는, (공)중합 반응 동안 연속식 또는 단계식으로 선량률을 변화시킴으로써 제어될 수 있다. 따라서, 다양한 점착성 및 응집성 생성물을 갖는 넓은 범위의 생성물의 생성을 가능하게 하는 다분산(polydisperse) 또는 폴리모달(polymodal) 분자량 분포를 생성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 본질적으로 바이모달(bimodal) 분자량 분포를 생성하기 위해, 제1 선량률에서 일정 기간 동안 (공)중합 반응을 수행하고, 이어서 나머지 (공)중합에 대해서는 선량률을 변경할 수 있다.
- [0169] 총 통합 방사선 선량은 에틸렌계 불포화 재료의 최종 (공)중합체 재료로의 전환 정도에 주로 영향을 준다. 일반적으로, 95% 이상이 전환율 및 바람직하게는 99.5% 이상의 전환율까지 조사하는 것이 바람직하다. 그러나, 반응 속도는 단량체 농도가 고갈됨에 따라서 시간 경과에 따라 점근적(asymptotic)으로 되고, 매우 높은 전환율을 달성하는 것이 더 어려워진다. 저 용매 또는 무용매 반응 혼합물은 일반적으로 바람직하지 않은데, 더 높은 점도가 단량체 반응 감소 및 더 낮은 전환율을 야기하기 때문이다. 그러나, 본 발명의 방법을 사용하여 무용매 조성물을 중합하여서, 매우 낮은 수준의 잔류 단량체를 달성할 수 있다. 이는, 심지어 소량의 잔류 단량체조차도 피부를 자극할 수 있는, 의료 응용을 위해 사용되는 감압성 접착제에서 특히 중요하다.
- [0170] 반응의 점근적 또는 단량체 고갈 단계 동안, 방사선 가교결합이 일어나기 시작할 것이다. 방사선 유발 가교결합은 고형물 농도가 증가함에 따라 더욱 유의미할 것이다. 가교결합은 사슬 전달제의 포함에 의해, 그러나 단지 최종 (공)중합체 재료에 대해 더 낮은 분자량을 얻는 것을 희생하여, 최소화될 수 있다.
- [0171] 소정 가교결합도를 달성하기 위한 과도한 조사(over-irradiation)가 허용가능하거나, 또는 심지어 바람직한 경우가 있다. 가교결합은, 더 큰 응집 및 크리프 저항성을 제공하기 때문에, 소정 밀도까지 허용될 수 있거나 또는 심지어 요구될 수 있다. 그러나, 너무 큰 밀도에서는, 가교결합이 생성물 코팅 및 성능에 악영향을 줄 것이며; 따라서, 과도한 조사는 제한되어야만 한다. 반응 종료 근처에 단량체 소모에 비례하여 가교결합은 더 높은 선량률에서 더 크다. 생성물 열화를 방지하면서 높은 전환 정도를 달성하기 위하여, 200 킬로라드/시간 미만의 최종 단계 선량률이 바람직하다.
- [0172] 본 방법은, 넓은 범위의 최종 점착제 특성, 특히 분자량 분포, 잔류 단량체 농도, 가교결합 밀도, 점착성, 전단

강도 등을 나타내는 매우 다양한 (공)중합체를 생성하도록 변화될 수 있다. 특히 핫 멜트 접착제로서 사용될 때, 적용 후의 자외 방사선 또는 이온화 방사선 조사를 이용하여 (공)중합체의 특성을 추가로 변경할 수 있다. 최종 접착제 특성은 중합 및 적용-후 처리 조건 둘 모두에 따라 좌우될 것이다. 적용-후 조사가 이용되는 경우에, 어느 정도의 잔류 단량체를 함유하는 생성물이 특히 유용할 수 있다.

[0173] 얻을 수 있는 더 높은 분자량 및 적용-전 가교결합은, 화학적 또는 방사선 공정 중 어느 하나에 의한, 적용-후 경화를 다수의 현존 제품보다 유의하게 더 적게 필요로 하는, (메트)아크릴 (공)중합체 접착제의 생성을, 용매 중 또는 무용매 중 어느 하나에서, 가능하게 한다.

[0174] 앞서 나타난 바와 같이, 본 발명의 일부 예시적인 공정은 용매의 부재 또는 거의 부재 하에서 수행되어, 핫 멜트 응용에 적합한 (메트)아크릴레이트계 감압성 접착제를 생성할 수 있다. 반응 시스템 중 용매의 양이 0에 접근함에 따라, 반응 혼합물로부터 중합열을 제거할 수 없기 때문에, 반응 조건은 본질적으로 단열로 된다. 그럼에도 불구하고, 본 발명자들은, 분자량의 분해 또는 폭주 반응(runaway reaction)의 생성 없이, 단열 조건 하에서, 반응 혼합물의 탈기 없이, 본 발명의 중합 공정을 수행할 수 있음을 발견하였다.

[0175] (공)중합은 실질적으로 단열적으로 수행되기 때문에, 이온화 방사선의 공급원에서의 반응 혼합물의 노출에 의한 (공)중합 공정의 개시 후에 방출되는 반응열은 반응 혼합물의 온도를 증가시키는 작용을 한다. 반응 혼합물의 온도는 피크 농도까지 상승하고, 이어서 반응 혼합물 중 에틸렌계 불포화 재료의 공급량이 (공)중합체로 전환되고 (공)중합 반응(들)이 완료에 접근함에 따라 하강하기 시작한다.

[0176] 일단 반응 온도가 피크에 도달하였으면, 그 시점에서의 (공)중합체 함량은, 반응기 내의 에틸렌계 불포화 재료 및 (공)중합체의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 30 내지 90 중량%이다. 이 시점에 (공)중합 반응 사이클은 중단될 수 있다. 전형적으로, 반응 혼합물 온도는, 다음 반응 사이클을 시작하거나 반응기를 비우기 전에 냉각된다. 일반적으로 반응 혼합물은 약 20 내지 40℃의 온도로 냉각된다.

[0177] 부분적으로 (공)중합된 반응 혼합물이 냉각됨에 따라, 그의 점도가 증가할 것이다. 선택적으로, 필요하다면, 반응 혼합물이 완전히 냉각되어 점도 증가를 상쇄하기 전에, 추가적인 에틸렌계 불포화 재료, 예를 들어, 비닐-작용성 단량체(들), 및/또는 선택적인 비-반응성 희석제 (예를 들어, 선택적인 사슬 전달제(들), 가교결합제(들), 광개시제(들), 비-휘발성 유기 용매(들), 가소제(들), 점착 부여제(들) 등)가 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 전형적으로, 필요하다면, 비교적 소량의 추가적인 에틸렌계 불포화 재료가 첨가될 수 있다. 첫 번째 반응 사이클에서 첨가된 에틸렌계 불포화 재료의 양의 약 30 중량% 미만의 양의 추가적인 에틸렌계 불포화 재료를 충전하는 것이 바람직하다.

[0178] 반응 혼합물이 냉각되는 동안 또는 그것이 원하는 온도로 냉각되었을 때, 선택적으로 더 많은 에틸렌계 불포화 재료를 첨가하여, 이전 반응 사이클에서 사용된 에틸렌계 불포화 재료의 동등하지 않은 반응성 비에 대해 조정할 수 있다. 유사하게, 이전의 반응 사이클에 포함되지 않은 에틸렌계 불포화 재료를 첨가하여 (공)중합체 특성을 필요한 대로 맞춤화할 수 있다. 에틸렌계 불포화 재료 첨가는, 이전 반응 사이클에서 얻어진 (공)중합 반응 전환의 양의 배치에 따른 약간의 변동을 상쇄하도록, 공정내 보정(in-process correction)으로서 또한 수행될 수 있다.

[0179] 추가적으로 또는 대안적으로, 일단 반응 혼합물이 원하는 온도로 냉각되면, 선택적인 광개시제(들)를 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 선택적으로, 추가의 사슬 전달제(들)가 첨가될 수 있다. 사슬 전달제의 양의 조정은 이전의 반응 사이클로부터 얻어지는 생성물의 분자량에 대한 공정내 보정을 제공할 수 있다. 다른 비-반응성 희석제 (예를 들어, 선택적인 사슬 전달제(들), 가교결합제(들), 광개시제(들), 비-휘발성 유기 용매(들), 가소제(들), 점착 부여제(들) 등)를 포함하는 다른 첨가제가 또한 이때에 첨가될 수 있다.

[0180] 선택적으로, 가소제, 점착 부여제, 산화방지제, 안정제, 충전제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이에 한정되지 않는 추가적인 첨가제 중 하나 이상을 용융된 (공)중합체 생성물 내에 혼합함으로써, 그러한 추가적인 첨가제가 이때에 첨가될 수 있다. 그러한 성분들의 아이덴티티 및 상대적인 양은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0181] 예를 들어, 바스프 코포레이션의 자회사인 시바 스페셜티 케미칼스 (미국 뉴욕주 플로햄 파크 소재)에 의해 제조되는 상표명 이르가녹스(IRGANOX) 1010 (테트라키스(메틸렌(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트))메탄)으로 판매되는 산화방지제/안정제를, (공)중합체 내로 혼합하여 (공)중합체의 온도 안정성을 증가시킬 수 있다. 산화방지제는, (공)중합체 생성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 0.01% 내지 약 1.0%의 범위로 사용된다.

- [0182] 최종 반응 사이클의 종료 시 온도에서의 반응 혼합물의 점도는 바람직하게는 약 200,000 내지 약 500,000 센티푸아즈 미만 (배출 온도에서의 브룩필드(Brookfield) 점도)이어서, 용융된 (공)중합체를 반응기로부터 배출하는 것 및 선택적으로, 첨가제를 반응 혼합물 내로 혼합하는 것을 허용한다. 전형적으로, 반응기의 상부 공간 내의 불활성 기체 (예를 들어, 질소)의 압력을 이용하여 반응기로부터의 당해 생성물의 배출을 앞당길 수 있다.
- [0183] 원한다면, 단계 (a) 내지 단계 (c)를 반복함으로써 추가적인 반응 사이클을 수행하여, 원하는 수준까지 전환을 계속 증가시킬 수 있다.
- [0184] 반응 혼합물의 배출 후, 추출기-압출기와 같은 장치를 사용하여 미반응 단량체 및/또는 반응 혼합물에 선택적으로 첨가된 임의의 유기 용매를 스트리핑하거나, 또는 가소제, 점착 부여제, 산화방지제 및/또는 안정제 및/또는 비-반응성 희석제를 포함하는 첨가제 중에 혼합하고, (공)중합체를 사용하고자 하는 물리적 형태로 (즉, PSA의 경우 시트 형태로) 압출함으로써 (공)중합체를 추가로 처리할 수 있다.
- [0185] 일부 예시적인 실시 형태에서, 중합 단계 (c)의 완료 시의 혼합물은 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료의 농도가, 중합 단계 (c)의 시작 시의 혼합물의 총 중량의 1 중량% 미만이다. 소정 예시적인 실시 형태에서, 중합 단계 (c)의 완료 시의 혼합물은 겔 함량이, 중합 단계 (c)의 시작 시의 혼합물의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 미만이다.
- [0186] 소정의 현재 바람직한 실시 형태에서, 중합 단계 (c)의 완료 시에 형성된 (공)중합체는 (접착제 샘플을 90℃의 온도로 30분 동안 가열하고, 기체 크로마토그래피/질량 분석법을 사용하여, 방출된 휘발성 유기 화합물의 양을 측정함으로써) VDA-278에 따라 결정되는, 1,000 $\mu\text{g/g}$ 이하의 FOG 값, 및 선택적으로, VDA-278에 따라 결정되는, 2,000 $\mu\text{g/g}$ 이하의 VOC 값을 나타내는 감압성 접착제이다.
- [0187] 감압성 접착제의 일부 예시적인 실시 형태에서, 적어도 부분적으로 (공)중합된 (공)중합체의 광학 활성은 자유 라디칼 (공)중합성 에틸렌계 불포화 재료를 포함하는 혼합물의 광학 활성과 실질적으로 동일하다.
- [0188] **감압성 접착제 물질**
- [0189] 소정의 예시적인 실시 형태에서, 감압성 접착제는 기재의 주 표면 상의 감압성 접착제의 적어도 하나의 층으로서 기재의 주 표면에 적용된다. 바람직하게는, 감압성 접착제 층은 두께가 5 마이크로미터, 10 μm , 25 μm , 50 μm , 100 μm , 200 μm , 300 μm , 400 μm , 500 μm , 750 μm , 또는 심지어 1 mm 이상; 및 5 mm, 2 mm, 1 mm, 750 μm , 500 μm , 400 μm , 300 μm , 250 μm , 또는 심지어 100 μm 이하이다.
- [0190] 바람직한 실시 형태에서, 접착제는 25℃에서 감압성 접착제이다. 다른 바람직한 실시 형태에서, 패키징 재료 및 접착제의 핫 멜트 코팅된 혼합물은 25℃에서 감압성 접착제이고, 25℃ 및 1 라디안/초에서의 비틀림 전단에서 측정할 때 저장 모듈러스가 약 10^4 내지 약 10^7 다인/ cm^2 이다. 본 발명의 (공)중합된 접착제는 25℃ 및 1초 (또는 1 라디안/초의 빈도)에서의 비틀림 전단에서 측정할 때 저장 모듈러스 (G')가 바람직하게는 약 10^4 내지 10^8 다인/ cm^2 , 및 더욱 바람직하게는 약 10^4 내지 10^7 다인/ cm^2 이다.
- [0191] 접착제 및 그의 패키징 재료를 용기 내로 도입하고 용기 내에서 접착제 및 그의 패키징 재료를 용융시킴으로써, (공)중합된 접착제를 사용하여 코팅가능한 열가소성 또는 열경화성 핫 멜트 접착제를 제조할 수 있다. 용융된 접착제 및 그의 패키징 재료를 시트 재료 또는 다른 적합한 기재 상에 코팅함으로써, 이러한 핫 멜트 접착제를 사용하여 감압성 접착제 시트를 형성할 수 있다. 시트 재료는 바람직하게는 테이프 배킹 또는 이형 라이너로부터 선택된다.
- [0192] 바람직하게는, 패키징된 접착제를 용융시키기에 충분한 온도에서, 패키징된 접착제를 핫 멜트 코팅기에 넣고, 코팅가능한 혼합물을 형성하기에 충분히 혼합하고, 코팅가능한 혼합물을 기재 상에 코팅함으로써, 중합된 접착제를 핫 멜트 코팅한다. 이러한 단계는 가열된 압출기, 벌크 탱크 용융기(bulk tank melter), 멜트-온-디맨드(melt-on-demand) 장비, 또는 핸드-헬드 핫 멜트 접착제 건(hand-held hot melt adhesive gun)에서 편리하게 수행될 수 있다. 가교결합제 또는 광개시제가 첨가된 경우, 이어서, 코팅된 접착제를 후속 코팅 또는 처리 동안 충분한 UV 방사선 또는 이온화 방사선에 노출시켜 가교결합을 달성할 수 있다. 가교결합은 바람직하게는 코팅 후에 개시된다.
- [0193] 단계들은 인-라인(in-line)으로 수행될 수 있거나, 즉, 예비 접착제 조성물을 패키징 재료로 둘러싸고, 중합하고, 핫 멜트 코팅하여 테이프를 형성하고, 선택적으로 가교결합할 수 있거나, 또는 단계들은 개별적인 시점 및 부위에 개별적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 패키징된 예비 접착제 조성물은 한 시점에 중합되고, 다른 시

점에 압출 및 가교결합될 수 있다.

[0194] 한 가지 예시적인 실시 형태에서는, 기재가 테이프 배킹인, 테이프가 형성된다. 전형적인 테이프 배킹에는 셀룰로오스 재료, 예를 들어, 종이, 크레이프지, 및 천 (직포 및 부직포 둘 모두를 포함함); 필름, 예를 들어, 이축 배향된 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리우레탄, 이축 및 단축 배향된 폴리프로필렌, 나일론; 폼 재료, 예를 들어, 폴리에틸렌 폼 및 아크릴 폼; 및 금속 포일, 예를 들어, 알루미늄 포일이 포함된다. 배킹은 보통 후면이 실리콘과 같은 이형 코팅으로 처리되며, 핫 멜트 코팅 전에 처리하여 배킹에 대한 접착제의 접착성을 향상시킬 수 있다. 배킹에 대한 접착제의 접착성을 향상시키기 위해 유용한 처리는 화학적 프라이밍 및 코로나 처리를 포함한다.

[0195] 다른 예시적인 실시 형태에서는, 기재가 이형 라이너인, 전사 테이프가 형성된다. 이형 라이너는 일면 또는 양면이 이형 코팅으로 코팅될 수 있으며, 최종 사용자에 의해 사용될 때, 전사 테이프가 기재로부터 제거된다.

[0196] 또 다른 실시 형태에서, 기재는 핫 멜트 접착제를 이용하여 다른 부품에 접합될 부품의 표면이다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 접착제, 또는 접착제로부터 제조되는 테이프는 진동 감쇠를 위해 또는 실란트로서 사용된다. 추가로, 접착제는 배킹의 일면 또는 양면에 코팅되어 이중 코팅된 테이프를 형성할 수 있다.

[0197] 본 발명의 예시적인 실시 형태는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태가 하기에 기술된 예시적인 실시 형태로 한정되지 않고 청구범위 및 임의의 그의 등가물에 기재된 제한에 의해 규제되어야 한다는 것을 이해해야 한다. 이와는 반대로, 다양한 다른 실시 형태, 변경 및 이의 등가물이 사용될 수 있으며, 당업자라면 본 명세서의 상세한 설명을 읽은 후에, 본 발명의 사상 및/또는 첨부된 청구범위의 범주로부터 벗어나지 않고 이것을 떠올릴 수 있음이 분명하게 이해되어야 한다.

[0198] 실시예

[0199] 이 실시예들은 단지 예시를 위한 것이며 첨부된 청구범위의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다. 본 발명의 넓은 범주를 기재하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 구체적인 실시예에 기재된 수치값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치값은 본질적으로 소정의 오류를 포함하는데, 이러한 오류는 그들의 각각의 시험 측정치에서 발견되는 표준 편차로부터 필연적으로 기인된 것이다. 최소한, 그리고 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 숫자의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0200] 재료

[0201] 표 1은 실시예에서 사용된 재료의 목록을 나타낸다. 실시예 및 나머지 명세서에서 모든 부, 백분율 및 비 등은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다. 사용된 용매 및 다른 시약은 달리 언급되지 않는다면 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company) (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 입수할 수 있다.

[0202] [표 1]

재료	화학 조성	공급원
AA	아크릴산	미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)
2-EHA	2-에틸 헥실 아크릴레이트	미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프
IOTG	아이소옥틸티오글리콜레이트	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)
MMA	메틸 메타크릴레이트	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼
NNDMA	N,N-다이메틸아크릴아미드	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치

[0203]

[0204] 시험 방법

[0205] 실시예에서 사용된 시험 방법을 하기에 추가로 설명한다.

[0206] 단량체 잔류량

[0207] NIR 절차를 사용하여 단량체 잔류량을 측정하였다. 각각의 단량체의 IR 시그니처 (파장 및 응답 계수)를 절대

함량에 대해 보정하였고, 이는 잔류량 (중량% 단위)의 정량적 측정을 가능하게 한다.

[0208] 겔 함량

[0209] 와이어 메시 케이지에 봉입된 샘플을 에틸 아세테이트 중에 24시간 침지하여 임의의 용해성 (공)중합체 사슬을 추출함으로써 겔 함량을 결정하였다. 보고된 겔의 퍼센트는, 시도된 용해 후에 남아 있는 전체 질량의 분량이다.

[0210] 실험 장치

[0211] 현재 기재된 실시예에서 반응 혼합물을 조사하는 데 사용된 실험 장치는 노르디온 코포레이션(Nordion Corp.: 캐나다 온타리오주 오타와 소재)에 의해 제조된 노르디온(Nordion) JS-10000 행잉 토트 이레디에이터 (Hanging Tote Irradiator)였다.

[0212] 이온화 방사선의 공급원으로서 감마선을 사용한 조사는 Co-60 (^{60}Co)이 담긴 일련의 중공 스테인리스 강 튜브로 이루어진 공급원으로부터 1.5 내지 3 MCi의 공급된 강도를 사용하여 달성하였다. 일반적으로, 다수 샘플의 선량 노출 도중에, 조사 챔버로부터 샘플을 회수하고, 더 균일한 노출을 제공하도록 상대 위치를 뒤바꾸었다. 샘플을 조사 챔버 내로 이송하고, 원하는 선량을 달성하는 데 필요한 기간 동안 감마선에 노출시켰다.

[0213] 샘플 제조 및 선량

[0214] 단량체 혼합물을 감마 방사선에 노출시켜 샘플을 생성하였다. B3 도즈스틱(DoseStix) 라디오크로믹 박막 선량 측정기를 사용하여, 각각의 샘플로 전달되는 선량 (에너지/질량)을 측정하였으며, 이는 조사 직후에 평가하였다. 총 흡수 선량은 5 내지 20 kGy의 범위였고, 선량률은 약 0.0005 내지 0.005 kGy/sec였다.

[0215] 용기에 가능한 한 적은 공기가 들어가도록 주의하면서, 단량체 혼합물을 25 g 계량하여 5 갤런 (약 19.5 리터) 용기에 넣어서 샘플을 제조하였다.

[0216] 실시예 1: 2-EHA/AA/IOTG

[0217] 96.5 중량% 2-EHA, 3.46 중량% AA, 및 0.04 중량% IOTG의 단량체 혼합물을 제조하였다. 가능한 한 많은 상부 공간을 없애도록 주의하면서, 단량체 혼합물을 계량하여 ½ 갤런 캔 (약 1.95 리터)을 완전히 채웠다. 용기를 7.6 kGy의 선량까지 감마 방사선에 노출시켰다. 생성된 샘플은 단량체 잔류량이 1.39 중량%였다.

[0218] 실시예 2: 2-EHA/AA/IOTG

[0219] 96.5 중량% 2-EHA, 3.38 중량% AA, 및 0.12 중량% IOTG의 단량체 혼합물을 제조하였다. 가능한 한 많은 상부 공간을 없애도록 주의하면서, 단량체 혼합물을 계량하여 ½ 갤런 캔 (약 1.95 리터)을 완전히 채웠다. 용기를 6.6 kGy의 선량까지 감마 방사선에 노출시켰다. 생성된 샘플은 단량체 잔류량이 2.19 중량%였다.

[0220] 실시예 3: IOA/IOTG

[0221] 99.88 중량% IOA 및 0.12 중량% IOTG의 단량체 혼합물을 제조하였다. 가능한 한 많은 상부 공간을 없애도록 주의하면서, 단량체 혼합물을 계량하여 파인트 캔 (약 487 ml)을 완전히 채웠다. 용기를 5.4 kGy의 선량까지 감마 방사선에 노출시켰다. 생성된 샘플은 단량체 잔류량이 1.84 중량%였다.

[0222] 실시예 4: MMA

[0223] 가능한 한 많은 상부 공간을 없애도록 주의하면서, MMA 단량체를 계량하여 30 g 유리 바이알을 완전히 채웠다. 용기를 18.7 kGy의 선량까지 감마 방사선에 노출시켰다. 생성된 샘플은, 유리 바이알로부터 꺼냈을 때, 고체 슬러그였다.

[0224] 실시예 5: IOA/AA/IOTG

[0225] 96.5 중량% IOA, 3.42 중량% AA, 및 0.08 중량% IOTG의 단량체 혼합물을 제조하였다. 3 갤런의 단량체 혼합물을 계량하여 5-갤런 버킷 (약 19.5 리터)에 넣었다. 남아 있는 상부 공간을 20 psi의 UHP N₂로 4분 동안 퍼징하여 산소를 없앴다. 이어서, 용기를 6.3 kGy의 선량까지 감마 방사선에 노출시켰다. 생성된 샘플은 단량체 잔류량이 2.68 중량%였고 겔 함량이 2 중량%였다.

[0226] 실시예 6: 2-EHA/AA/에어로실 200/IOTG

[0227] 91.5 중량% 2-EHA, 3.5 중량% AA, 4.92 중량% 에어로실 200, 및 0.08 중량% IOTG의 단량체 혼합물을 제조하였

다. 가능한 한 많은 상부 공간을 없애도록 주의하면서, 단량체 혼합물을 계량하여 ½ 갤런 캔 (약 1.95 리터) 을 완전히 채웠다. 이어서, 용기를 7.4 kGy의 선량까지 감마 방사선에 노출시켰다. 생성된 샘플은 단량체 잔류량이 2.94 중량%였고 겔 함량이 1.46 중량%였다.

[0228] 실시예 7: 2-EHA/AA/NNDMA/IOTG

[0229] 90 중량% 2-EHA, 4.96 중량% AA, 5 중량% NNDMA, 및 0.04 중량% IOTG의 단량체 혼합물을 제조하였다. 3 갤런의 단량체 혼합물을 계량하여 5-갤런 버킷 (약 19.5 리터)에 넣었다. 남아 있는 상부 공간을 20 psi의 UHP N₂로 4분 동안 퍼징하여 산소를 없앴다. 이어서, 용기를 17.0 kGy의 선량까지 감마 방사선에 노출시켰다. 생성된 샘플은 단량체 잔류량이 2.84 중량%였고 겔 함량이 0.72 중량%였다.

[0230] 표 2는 실시예에서 얻어진 샘플의 제형 및 특성의 요약을 나타낸다.

[0231] [표 2]

실시예	(공)중합체 명칭	조성 (중량%)	선량 (kGy)	잔류 단량체 수준 (중량%)	겔 함량 (중량%)
1	2-EHA/AA/IOTG	96.5/3.46/0.04	7.6	1.39	--
2	2-EHA/AA/IOTG	96.5/3.38/0.12	6.6	2.19	--
3	IOA/IOTG	99.88/0.12	5.4	1.84	7
4	MMA	100	18.7	--	--
5	IOA/AA/IOTG	96.5/3.42/0.08	6.3	2.68	2
6	2-EHA/AA//IOTG/에어로실 200	91.5/3.5/0.08/4.92	7.4	2.94	1.46
7	2-EHA/AA/NNDMA/IOTG	90/4.96/5/0.04	17.0	2.84	0.72

[0232] 본 명세서의 전체에 걸쳐 "일 실시 형태", "소정 실시 형태", "하나 이상의 실시 형태" 또는 "실시 형태"에 대한 언급은, 용어 "실시 형태"에 선행하는 용어 "예시적인"을 포함하든 포함하지 않든 간에, 그 실시 형태와 관련하여 설명된 특징의 특징, 구조, 재료, 또는 특성이 본 발명의 소정의 예시적인 실시 형태들 중 적어도 하나의 실시 형태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐 다양한 곳에서의 "하나 이상의 실시 형태에서", "소정 실시 형태에서", "일 실시 형태에서" 또는 "실시 형태에서"와 같은 어구의 표현은 반드시 본 발명의 소정의 예시적인 실시 형태들 중 동일한 실시 형태를 언급하는 것은 아니다. 특징의 특징, 구조, 재료, 또는 특성은 하나 이상의 실시 형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

[0234] 본 명세서는 소정의 예시적인 실시 형태를 상세히 기술하였지만, 당업자는 전술한 내용에 대해 이해할 때, 이들 실시 형태에 대한 변경, 그의 변형, 및 그의 등가물을 용이하게 인식할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 이상에서 개시된 예시적인 실시 형태들로 부당하게 한정되어서는 안된다는 것을 이해해야 한다. 더욱이, 본 명세서에서 언급된 모든 간행물, 공개된 특허 출원 및 허여된 특허는 마치 각각의 개별 간행물 또는 특허가 참고로 포함되도록 구체적으로 및 개별적으로 나타내어지는 것처럼 그와 동일한 정도로 전체적으로 참고로 포함된다. 다양한 예시적인 실시 형태가 기술되어 있다. 이들 및 다른 실시 형태는 하기의 청구범위의 범주 내에 있다.