



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월06일

(11) 등록번호 10-2394969

(24) 등록일자 2022년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 175/16 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01) C08F 222/10 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01) C09J 151/08 (2006.01)

C09J 7/38 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C09J 175/16 (2013.01)

C08F 220/1818 (2020.02)

(21) 출원번호 10-2019-7031757

(22) 출원일자(국제) 2018년03월21일

심사청구일자 2020년09월24일

(85) 번역문제출일자 2019년10월25일

(65) 공개번호 10-2019-0130156

(43) 공개일자 2019년11월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/057179

(87) 국제공개번호 WO 2018/184847

국제공개일자 2018년10월11일

(30) 우선권주장

62/481,298 2017년04월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050021977 A*

KR1020050021976 A

US20060292378 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아르코마 프랑스

프랑스 에프-92700 팔롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420

(72) 발명자

맥 그레일 브렌든

미국 19460 펜실베이니아주 피닉스빌 밀리컨 스트리트 310

베일리 마이클 에이

미국 19014 펜실베이니아주 애스턴 힐크레스트 레인 1600

오리얼 마헨드라 크리스토퍼

미국 19335 펜실베이니아주 다우닝타운 잭슨 드라이브 1216

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 백정임

(54) 발명의 명칭 경화성 조성물 및 그로부터 제조된 낮은 점착성, 자가-점착성 접착제

(57) 요약

적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머, 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머, 및 임의로 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제, 예컨대 광개시제 또는 퍼옥시드를 함유하나, 탄화수소 점착부여 수지는 거의 또는 전혀 없는 조성물을 경화시킴으로써 낮은 점착성, 자가-점착성 접착제가 수득된다.

이러한 접착제는 재밀봉성 포장재를 제조하는데 유용하며, 여기서 접착제 스트립은 패키지가 반복적으로 개방된 후 재밀봉될 수 있도록 반대 방식으로 배열된다.

(52) CPC특허분류

C08F 222/102 (2020.02)
C08F 290/067 (2013.01)
C08G 18/4825 (2013.01)
C08G 18/61 (2013.01)
C08G 18/755 (2013.01)
C08L 75/16 (2013.01)
C09J 151/08 (2013.01)
C09J 7/38 (2018.01)
C08G 2170/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 경화성 조성물:

- a) 단독중합된 형태로, 0℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머;
- b) 단독중합된 형태로, 적어도 20℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 적어도 하나의 폴리메타크릴레이트-작용화된 모노머;
- c) 임의로, 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제;

여기서, 임의의 탄화수소 점착부여제가 존재하는 경우, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 탄화수소 점착부여제를 포함하고, 경화될 때 낮은 점착성, 자가-점착성 점착제를 제공한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 경화성 조성물이 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 3 중량% 미만의 탄화수소 점착부여제 수지를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 a) 및 폴리메타크릴레이트-작용화된 모노머 b) 가 3:1 내지 7:1 의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 a) : 폴리메타크릴레이트-작용화된 모노머 b) 의 중량비를 제공하는데 효과적인 양으로 경화성 조성물에 존재하는 경화성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 a) 가 1 초과와 아크릴레이트 작용성을 갖는 경화성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 a) 가 1500 g/몰 내지 16,000 g/몰의 수 평균 분자량을 갖는 경화성 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 a) 가 실리콘화된 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머인 경화성 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 a) 가 지방족 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머인 경화성 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 폴리메타크릴레이트 모노머 b) 가 하나 이상의 디메타크릴레이트 모노머로 이루어진 경화성 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 폴리메타크릴레이트 모노머 b) 가, 그 각각이 단독중합된 형태로, 적어도 40℃ 의 유리 전이 온도를 갖는, 하나 이상의 디메타크릴레이트 모노머로 이루어진 경화성 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 폴리메타크릴레이트-작용기화 모노머 b) 가 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 모노머를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 25 중량% 이하의 일작용성 (메트)아크릴레이트-작용화된 모노머를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 12

제 1 항의 경화성 조성물을 경화성 조성물을 경화시키는 데 효과적인 양의 방사선에 노출시키는 것을 포함하는, 낮은 점착성, 자가-점착성 접착제의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 따른 경화성 조성물을 경화시킴으로써 수득되거나 제 12 항의 방법에 의해 수득된 낮은 점착성, 자가-점착성 접착제.

청구항 14

제 13 항의 낮은 점착성, 자가-점착성 접착제의 적어도 일부가 부착된 기판으로 구성되는 물품.

청구항 15

접착제-기판 재밀봉성 잠금장치를 갖는 패키지로서, 하기를 포함하는 패키지:

- 하나 이상의 제품을 수용하기 위한 공동을 형성하는 벽;
- 벽의 대향 패널;
- 제 1 항에 따른 경화성 조성물을 경화시켜 수득된 경화된 낮은 점착성, 자가-점착성 접착제의 대향 부분으로부터 공급되는 접착제-기판 재밀봉성 잠금장치.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (예를 들어, 조사에 의해) 경화되어 재밀폐성 포장재와 같은 재결합성 접착제를 필요로 하는 제품에 유용한 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제를 수득할 수 있는 조성물에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0002] 포장재, 특히 가요성 포장재는 운송 및 보관을 위해 식품 및 기타 소비재를 보관하는 데 유용하다. 가요성 필름 포장재는 강성 용기보다 실질적으로 더 낮은 비용으로 제조될 수 있고 경량이기 때문에, 운송 비용이 감소하고 다른 유형의 강성 포장재에 비해 저장 공간을 쉽게 감소시킨다는 점 때문에 많은 장점을 가질 수 있다.

[0003] 이러한 장점에도 불구하고, 패키지 내의 제품 신선도 및 봉쇄는 소비자가 원하는 것보다 더 많은 제품이 일회용으로 제공될 때 문제가 될 수 있다. 이전에 개봉된 가요성 패키지를 재밀봉하기 위해 여러 유형의 마개 및 잠금장치(fastener)가 이용가능하다. 슬라이드 지퍼, 클립, 탭, 인터라킹 스트립 등과 같은 기계적 재밀폐성 잠금장치를 사용하는 것이 일반적이다.

[0004] 감압 접착제(PSA: Pressure Sensitive Adhesive)를 사용하는 것과 같은 접착제-기반 재밀폐성 잠금장치는 기계적 잠금장치의 대안이 될 수 있다. 예를 들어, 높은-점착성 접착제 층을 패키지 웹/필름 표면에 도포한 후 이형 라이너로 덮을 수 있고, 이것을 필요에 따라 사용자에게 의해 제거할 수 있어 접착제 층에 대해 필름을 가압함으로써 패키지를 닫을 수 있다. 특정 최종 용도 적용에서, 자가-접착성 접착제를 사용하는 것이 바람직할 수 있는데, 이것은 2 개의 기관 각각에 층으로서 적용되고, 이어서 제 1 기관 상에 배치된 접착제 층 및 제 2 기관 (또는 제 1 기관의 다른 부분) 상에 배치된 접착제 층을 함께 가압함으로써 연결된다. 이러한 구성에서, 2 개의 접착제 층이 서로 단단히 접착되는 것이 바람직하지만 (기관 표면으로부터 접착제 층의 박리 없이) 박리에 의해 분리된 후 재밀봉되는 것이 바람직할 것이다.

[0005] 그러나, 완전히 만족스러운 접착제-기반 잠금장치용 접착제를 제형화하는 것은 어려운 것으로 입증되었다. 접착제는 점착성 계면에서 박리되기보다는 그것이 접착된 필름 기관으로부터 박리될 수 있다. 또한, 많은 감압 접착제는 점착성 수준이 높다. 점착성은 일반적으로 재료가 잠깐의 및/또는 가벼운 압력에서 또다른 재료의 표면과 결합을 형성할 수 있게 하는 접착 재료의 특성이다. 가요성 필름의 표면에 적용된 높은 점착성 접착제는 포장재에 사용되는 필름이 롤 스톡으로부터 자유롭게 풀리지 않기 때문에 제조 동안 문제를 야기할 수 있다. 사용시, 가요성 패키지 내에 함유된 미립자 제품은 높은 점착성 PSA에 달라 붙어, 패키지의 재밀봉이 시도될 때 접착 효과를 감소시킬 수 있다. 부가적으로, 높은 점착성 접착제에 기초한 접착제 층은 패키지를 개봉한 후 재밀봉하려는 소비자의 손가락에 원치않게 강하게 접착될 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 한 가지 시도는 더 낮은 점착성 접착제의 사용을 통한 것이지만, 이는 종종 포장 필름으로부터 박리의 가능성을 증가시키고 접착제의 원하는 자가-접착 특성을 방해한다.

[0006] 또한, 많은 종래의 감압 접착제가 용매계이지만, 이러한 용매계 접착제의 제조 및 사용은 이러한 접착제에 사용되는 용매와 관련된 잠재적 환경 및 작업자 안전 문제로 인해 불리하며, 이것은 일반적으로 기재 표면에 대한 접착제 제형의 적용 후에 실질적으로 제거되어야 한다. 따라서, 용매가 없고 UV-경화성 조성물을 자외선에 노출시킴으로써 적합한 감압 접착제로 전환될 수 있는 UV-경화성 조성물의 개발에 관심이 있었다. 이러한

UV-경화성 조성물은 예를 들어 미국 특허 번호 8,389,596 및 9,382,461 에 기재되어 있다. 이들 조성물은 "UV-경화성 아크릴 올리고머", "점착 제어 성분" (탄화수소 점착부여제 포함) 및 임의로, "엘라스토머 물질" 을 포함하며, 여기서 점착성 제어 성분 및 엘라스토머 물질의 중량% 의 합에 대한 UV-경화성 아크릴 올리고머의 중량% 는 약 0.5 내지 약 1.5 의 범위 내에 있는 것이 필요하다.

[0007] 무-용매의, 경화성 조성물의 추가 개선이 여전히 필요하지만, 특히 UV 경화를 필요로 하지 않거나 경화될 때 더 높은 박리 강도를 갖는 점착제를 제공할 수 있는 조성물의 개발이 여전히 필요하다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 다양한 예시적인, 비제한적 양상은 하기와 같이 요약될 수 있다:

[0009] 양상 1 : 하기를 포함하는, 하기로 본질적으로 이루어지는 또는 이루어지는, 경화성 조성물:

[0010] a) 단독중합된 형태로, 0℃ 미만의 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머;

[0011] b) 단독중합된 형태로, 적어도 20℃ 의 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머;

[0012] c) 임의로, 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제 (예를 들어, 광개시제 또는 퍼옥시드);

[0013] 여기서, 임의의 탄화수소 점착부여제가 존재하는 경우, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 탄화수소 점착부여제를 포함하고, 경화될 때 (예를 들어, 방사선에 노출시) 낮은 점착성, 자가-점착제를 제공한다.

[0014] 양상 2 : 양상 1 에 있어서, 경화성 조성물이 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 3 중량% 미만의 탄화수소 점착부여제 수지를 포함하는 경화성 조성물.

[0015] 양상 3 : 양상 1 또는 2 에 있어서, 경화성 조성물이 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 탄화수소 점착부여제 수지를 포함하는 경화성 조성물.

[0016] 양상 4 : 양상 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머가 약 3:1 내지 약 7:1 의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 : 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머의 중량비를 제공하는데 효과적인 양으로 경화성 조성물에 존재하는 경화성 조성물.

[0017] 양상 5 : 양상 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머가 1 초과의 아크릴레이트 작용성을 갖는 경화성 조성물.

[0018] 양상 6 : 양상 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머가 약 1.2 내지 약 2 또는 약 1.6 내지 약 1.8 (수 평균 아크릴레이트 작용성을 의미함) 의 아크릴레이트 작용성을 갖는 경화성 조성물.

[0019] 양상 7 : 양상 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머가 약 1500 g/몰 내지 약 16,000 g/몰의 수 평균 분자량을 갖는 경화성 조성물.

[0020] 양상 8 : 양상 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머가 실리콘화된 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머인 경화성 조성물.

[0021] 양상 9 : 양상 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머가 지방족 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머인 경화성 조성물.

[0022] 양상 10 : 양상 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머가 적어도 하나의 디이소시아네이트 및 폴리에스테르 디올, 폴리프로필렌 글리콜 및 실리콘-폴리(프로필렌 옥사이드) 블록 코폴리올 (블록 코폴리머 폴리올) 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 디올의 반응 생성물인 올리고머 백본을 갖는 경화성 조성물.

[0023] 양상 11 : 양상 10 에 있어서, 적어도 하나의 디올이 아디프산 및 C₂ 내지 C₆ 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 글리콜의 축합 생성물인 폴리에스테르 폴리올인 경화성 조성물.

[0024] 양상 12 : 양태 10 또는 11 에 있어서, 적어도 하나의 디이소시아네이트가 이소포론 디이소시아네이트인 경화성

조성물.

- [0025] 양상 13 : 양상 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트 모노머가 하나 이상의 디(메트)아크릴레이트 모노머로 이루어진 경화성 조성물.
- [0026] 양상 14 : 양상 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트 모노머가, 그 각각이 단독중합된 형태로, 적어도 40℃ 의 유리 전이 온도를 갖는, 하나 이상의 디(메트)아크릴레이트 모노머로 이루어진 경화성 조성물.
- [0027] 양상 15 : 양상 1 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 접착제를 제공하기 위해 경화될 때, 제공된 접착제는 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머로부터 유도된 연결 폴리머 도메인 및 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머로부터 유도된 경질 폴리머 도메인을 포함하는 경화성 조성물.
- [0028] 양상 16 : 양상 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트-작용기화 모노머가 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에폭실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 모노머를 포함하는 경화성 조성물.
- [0029] 양상 17 : 양상 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 25 중량% 이하의 일작용성 (메트)아크릴레이트-작용기화 모노머를 포함하는 경화성 조성물.
- [0030] 양상 18 : 양상 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하의 양으로 이소보르닐 (메트)아크릴레이트를 포함하는 경화성 조성물.
- [0031] 양상 19 : 양상 1 내지 18 중 어느 하나의 경화성 조성물을 경화성 조성물을 경화시키는 데 효과적인 양의 방사선에 노출시키는 것을 포함하는, 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제의 제조 방법.
- [0032] 양상 20 : 양상 19 에 있어서, 방사선이 전자 빔 방사선 및 자외선 방사선으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.
- [0033] 양상 21 : 양상 1 내지 18 중 어느 하나에 따른 경화성 조성물을 경화시킴으로써 수득되거나 양상 19 또는 20 의 방법에 의해 수득된 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제.
- [0034] 양상 22 : 양상 21 에 있어서, 접착제는 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머로부터 유도된 연결 도메인 및 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머로부터 유도된 경질 도메인을 포함하는 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제.
- [0035] 양상 23: 양상 21 또는 22 의 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제의 적어도 일부가 부착된 기판으로 이루어진 물품.
- [0036] 양상 24 : 양상 23 에 있어서, 기판이 플라스틱, 금속, 세라믹스, 셀룰로오스 재료 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 재료로 구성되는 물품.
- [0037] 양상 25 : 양상 23 또는 24 에 있어서, 물품이 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제의 대향 부분으로 구성된 잠금장치를 포함하는 재밀폐성 패키지인 물품.
- [0038] 양상 26 : 하기를 포함하는, 접착제-기반 재밀폐성 잠금장치를 갖는 패키지:
- [0039] - 하나 이상의 제품을 수용하기 위한 공동을 형성하는 벽;
- [0040] - 벽의 대향 패널;
- [0041] - 본 발명에 따른 경화성 조성물을 경화시켜 수득된 경화된 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제의 대향 부분으로부터 공급되는 접착제-기반 재밀폐성 잠금장치.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 전술한 바와 같이, 본 발명의 한 양상은 하기 성분으로 구성되거나 본질적으로 이루어지거나 이로 이루어진 경화성 조성물을 제공한다 :
- [0043] a) 단독중합된 형태로, 0℃ 미만의 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머;
- [0044] b) 단독중합된 형태로, 20℃ 초과와 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트-작용

화된 모노머;

[0045] c) 임의로, 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제 (예컨대, 광개시제 또는 퍼옥시드);

[0046] 여기서, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 탄화수소 점착부여제를 포함하고, 경화될 때 낮은 점착성, 자가-점착제를 제공한다.

[0047] 경화성 조성물의 다양한 성분이 선택될 수 있고, 그의 상대 비율은 실온 (25℃) 에서 액체이고 경화되지 않은 상태에서, 25℃ 에서 희석되지 않은 형태로 30,000 내지 40,000 mPa.s (cP) 또는 10 내지 20 중량% 의 용매 (예를 들어, 이소프로필 알코올) 로 희석될 때 1000 내지 3500 mPa.s (cP) 의 점도를 갖는 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

[0048] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 경화성 조성물은 경화시 점착성이 무시할 정도이나 자체에 강한 점착성을 갖는 점착제가 수득되도록 제형화된다. 특히, 점착제는 바람직하게는 동시에 0.1 lbf (0.445 N) 미만의 프로브 택 (probe tack) (ASTM 프로브 택 테스트 D2979 에 의해 측정됨) 및 적어도 0.5 lbf/인치 (0.876 N/cm) 의 t-박리 강도 (ASTM D1876 에 의해 측정됨) 를 갖는다. 본원에 사용된, 용어 "낮은 점착성" 은 ASTM 프로브 택 시험 D2979 에 의해 측정된 바와 같이 0.1 lbf (0.445 N) 미만의 프로브 택을 의미한다. 본원에 사용된, 용어 "자가 점착성" 은 ASTM D1876 에 의해 측정된 바와 같이 적어도 0.5 lbf/인치 (0.876 N/cm) 의 t-박리 강도를 의미한다. 또다른 구현예에서, 점착제는 바람직하게는 동시에 ASTM 프로브 택 테스트 D2979 에 의해 측정된 바와 같이 0.05 lbf (0.222 N) 미만의 프로브 택 및 ASTM D1876 에 의해 측정된 바와 같이 적어도 1 lbf/인치 (1.75 N/cm) 의 t-박리 강도를 갖는다. 특정 구현예에서, 경화된 점착제는 그 자체에 대하여 최대 4 lbf/인치 (7 N/cm) 의 t-박리 강도를 갖는다.

[0049] 본 발명의 특정 양상에 따르면, 경화성 조성물은 하기, 적어도 2 가지 유형의 성분을 함유한다: 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 (또는 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머의 조합) 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머 (또는 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머의 조합) - 조성물이 방사선-경화될 때 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머(들)로부터 어느 정도의 중합 유도 상 분리를 겪거나 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 보다 충분히 느린 속도로 방사선-개시된 중합을 겪거나 또는 최종 경화된 점착제가 차별화된 네트워크 또는 도메인 (그 중 하나는 주로 연질 (낮은 Tg), 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머-유래 네트워크 또는 도메인이고 그 중 다른 도메인은 주로 경질 (높은 Tg) 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머-유래 네트워크 또는 도메인임) 을 포함하는 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머와의 반응성 비율이 충분히 낮음.

[0050] 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머

[0051] 본 발명의 경화성 조성물은 적어도 하나의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 함유한다. 이러한 물질은 당업계에 공지되어 있고 때로는 대안적으로 "우레탄 아크릴레이트 올리고머" 로 지칭된다. 이들은 전형적으로 말단 위치에, 하나 이상의 아크릴레이트 ($-O-C(=O)CH=CH_2$) 작용기를 갖는 올리고머성 우레탄 백본 또는 사슬을 갖는 것을 특징으로 한다. 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 다양한 재료, 가장 바람직하게는 지방족 우레탄 아크릴레이트로부터 선택될 수 있다. 유용한 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 경화 동안 가교될 수 있는 이- 또는 폴리아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머를 포함한다. 이러한 이- 또는 폴리아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 본 발명의 특정 구현예에서, 모노아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머와 혼합될 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 성분은 예를 들어 약 1.2 내지 약 2 또는 약 1.6 내지 약 1.8 의 아크릴레이트 작용성을 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "아크릴레이트 작용성" 은 물질의 주어진 중량 (아크릴레이트 작용화된 우레탄 올리고머 또는 이러한 올리고머의 혼합물) 에 대한, 그러한 물질의 총 몰수에 의해 나뉘어진 아크릴레이트 기의 총 몰수의 비율을 의미하고, 이것은 실제로는 수 평균 아크릴레이트 작용성이다.

[0052] 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머의 우레탄 부분은 적어도 하나의 폴리올 (분자 당 2 개 이상의 히드록시기)를 함유하는 반응물, 유리하게는 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리실록산 및 폴리에테르의 블록 코폴리올 등과 같은 올리고머 물질) 와 적어도 하나의 폴리이소시아네이트의 축합 반응에 의해 제조될 수 있다. 폴리올(들) 및 폴리이소시아네이트(들) 의 분자량 및 폴리올과 폴리이소시아네이트 사이의 화학량론은 이로부터 목적하는 수 평균 분자량 (Mn) 의 제조되는 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머를 달성하기에 충분한 분자량의 우레탄 프리폴리머 (우레탄 올리고머) 를 제공하도록 선택되고 제어될 수 있다. 전형적으로, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 약 1500 내지 약 16,000 g/mol 의 수 평균 분자량 (Mn) 을 갖는 것이 유리할 것이다. 수 평균 분자량 (Mn) 은 겔 투과 크로마토그래피 및 폴리스티렌 표준을 사용하여 결정될 수

있다. 폴리올과 폴리이소시아네이트 사이의 반응은 또한 전형적으로 적어도 하나의 말단 위치에 반응성 이소시아네이트 (-NCO) 기를 갖는 우레탄 프리폴리머 (우레탄 올리고머) 를 제공하도록 제어되며, 이는 이어서 히드록시기와 같은 이소시아네이트-반응성 작용기를 포함하는 아크릴레이트-작용화된 화합물 (예를 들어, 히드록시에틸 아크릴레이트와 같은 히드록실알킬 아크릴레이트) 과 반응할 수 있다.

[0053] 유용한 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 아크릴레이트-작용화된 폴리에스테르 우레탄 올리고머, 특히 아크릴레이트-작용화된 지방족 폴리에스테르 우레탄 올리고머를 포함한다. 이러한 올리고머는 일반적으로 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올 및 적어도 하나의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물로서 기술될 수 있다.

[0054] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 예를 들어, 하나 이상의 폴리알콜 (예를 들어, 글리콜, 특히 지방족 글리콜 (예를 들어, C₂ 내지 C₆ 지방족 디올), 에컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 등) 및 디카르복실산 (예를 들어, 지방족 디카르복실산, 에컨대 아디프산) 의 축합 반응에 의해 제조된 폴리에스테르 폴리올 (특히, 지방족 폴리에스테르 폴리올) 을 포함한다. 예를 들어 폴리(ϵ -카프로락톤) 폴리올과 같은 다른 유형의 폴리에스테르 폴리올이 또한 사용될 수 있다.

[0055] 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머의 우레탄 부분의 제조에 사용될 수 있는 다른 유형의 폴리올은 폴리에테르 폴리올을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 당업계에서 공지된 방법에 의해 제조된 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 테트라히드로푸란과 같은 1 내지 12 개의 탄소 원자 (C₁₋₁₂) 를 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬렌 옥사이드의 올리고머 및 폴리머를 포함한다. 폴리에테르 폴리올은 호모올리고머/폴리머 및/또는 코올리고머/폴리머일 수 있다. 한 구현예에서, 사용된 폴리올은 프로필렌 옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드 및 실록산의 히드록시-작용화된 블록 코폴리머와 같은 실록산 반복 단위를 함유하는 소위 "실리콘화된" 폴리에테르 폴리올이다 (예를 들어, 하나 이상의 폴리(프로필렌 옥사이드) 블록 및 하나 이상의 폴리실록산 블록을 함유하는).

[0056] 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 또한 폴리카보네이트 폴리올 및 폴리디엔 폴리올과 같은 다른 유형의 폴리올을 기초로 할 수 있다. 그러나, 선택된 폴리올 또는 폴리올들은 일단 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머에 혼입되면 단독축합 반응 (즉, 다른 반응성 성분이 존재하지 않는 중합) 에서 경화될 때 본 발명의 다양한 유리한 구현예에서 0°C 미만, -10°C 미만, -20°C 미만, -30°C 미만 또는 -40°C 미만의 Tg 를 갖는 폴리머를 생성하는 올리고머를 제공하는 폴리올 또는 폴리올들의 조합이어야 한다.

[0057] 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머를 제조하는데 사용되는 폴리이소시아네이트는 지방족 폴리이소시아네이트 (일반적으로 바람직함) 및 분자 당 4 내지 20 개의 탄소 원자 (C₄₋₂₀) 및 2 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 방향족 폴리이소시아네이트를 포함한다. 대표적인 지방족 예로는 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,7-헵타메틸렌 디이소시아네이트, 1,8-옥타메틸렌 디이소시아네이트, 1,9-노나메틸렌 디이소시아네이트, 1,10-데카메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 2,2'-디메틸-1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 3-메톡시-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 3-부톡시-1,6-헥사메틸렌, 오메가, 오메가'-디프로필에테르 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 1,3-시클로헥실 디이소시아네이트, 트리메틸헥실네틸렌 디이소시아네이트 및 이들의 조합이 포함된다.

[0058] 폴리올(들) 을 폴리이소시아네이트(들) 와 반응시켜 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머의 우레탄 부분을 형성하기에 적합한 촉매는 금속-함유 촉매 및 3 차 아민 촉매와 같은 물질, 에컨대 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 옥사이드, 디부틸 주석 디-2-헥소에이트, 제1주석 올레에이트 및 옥토에이트, 납 옥토에이트, 철 아세토아세테이트, 트리에틸아민, 디에틸메틸아민, 트리에틸렌디아민, 디메틸에틸아민, 모르폴린, N-에틸 모르폴린, 피페르진, N,N-디메틸 벤질아민, N,N-디메틸 라우릴아민 및 이들의 조합을 포함한다.

[0059] 본 발명에 사용하기에 적합한 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 또한 예를 들어 미국 펜실베이니아 엑스턴에 본사를 둔 The Arkema Group 의 Sartomer 아메리카 사업부와 같은 상업적 공급처로부터 입수할 수 있다. 적합한 Sartomer 제품은 명칭 CN 9023D, CN 990, CN 9800 및 CN 9071 로 판매되는 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머를 포함한다.

[0060] 본 발명의 다양한 예시적인 양상에 따르면, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머(들) 는 총 경화성 조성물의 중량을 기준으로 (존재할 수 있는 임의의 비-반응성 용매를 제외하고) 약 50% 내지 약 85% 의 양으로 사용될 수 있다.

- [0061] 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머
- [0062] 점착성이 낮지만 그 자체 및 기관 (특히, 폴리올레핀 필름 및 복합체/적층체 플라스틱 필름과 같은 플라스틱 필름 기관) 둘 다에 대해 높은 정도의 점착력을 나타내는 점착제를 달성하기 위해, 점착제가 제조되는 경화성 조성물은 호모폴리머로서 중합될 때 적어도 20℃ 이상의 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는 폴리머를 산출하는 적어도 일부 량의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머를 함유하도록 제형화되어야 한다. 이론에 구속되지 않고, 경화성 조성물에 하나 이상의 이러한 폴리(메트)아크릴레이트 모노머를 포함시키는 것은 경화성 조성물의 경화에 의해 수득된 경화된 조성물의 표면에 바람직한 양의 점착성을 부여하는 데 도움이 되는 것으로 여겨진다 (즉, 폴리(메트)아크릴레이트 모노머는 점착제의 표면 점착성을 제어하는 것을 돕는다).
- [0063] 본원에 사용된, 용어 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머는 분자 당 2 개 이상의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 작용기를 갖지만, 어떠한 우레탄기를 함유하지 않는 화합물을 말한다 (따라서 이전에 기재된 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머와 구별가능함). 한 양상에 따르면, 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머는 2, 3, 4, 5 또는 6 개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유한다. 예를 들어, 경화성 조성물에 존재하는 각각의 폴리(메트)아크릴레이트 작용화된 모노머는 분자 당 2 개 또는 3 개의 (메트)아크릴레이트 작용기를 함유할 수 있다. 본 발명의 특히 유리한 한 구현예에서, 각 작용기는 메타크릴레이트 작용기이다. 다른 구현예에서, 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머 또는 각각의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머 (1 개 초과)의 이러한 모노머가 경화성 조성물에 존재하는 경우) 는 호모폴리머로 중합될 때, 적어도 30℃, 적어도 40℃, 적어도 50℃, 적어도 60℃ 또는 적어도 70℃ 의 Tg 를 갖는다.
- [0064] 본원에 사용된, 용어 "유리 전이 온도" 는 DMA (Dynamic Mechanical Analysis) 에 의해 측정된 물질의 유리 전이 온도, 특히 DMA 에 의해 관찰된 tan 델타 곡선의 피크에 상응하는 온도를 지칭한다.
- [0065] 상기 언급된 바람직한 점착 특성을 달성하는 것이 경화성 조성물에 적어도 일부 량의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머의 존재를 요구하는 것으로 밝혀졌지만, 동시에 경화성 조성물이 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머의 양에 비해 너무 많은 비율의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머를 함유하는 경우 일부 측면에서 해로울 것이다. 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머의 수준이 너무 높으면, 경화성 조성물로부터 수득된 경화물은 너무 부서지기 쉬워서 가요성 기관에 잘 접착될 수 없고/없거나 적절한 자가-점착 특성을 갖지 않을 것이다.
- [0066] 따라서, 본 발명의 유리한 구현예에서, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머가 경화성 조성물에 약 3:1 내지 약 7:1 또는 약 4:1 내지 약 6:1 의 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 : 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머의 중량비를 제공하는데 효과적인 양으로 존재한다.
- [0067] 본 발명의 적어도 특정 구현예에서, 경화성 조성물에서 메타크릴레이트 작용기 대 아크릴레이트 작용기의 비율을 제어하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 메타크릴레이트 작용기의 수준이 아크릴레이트 작용기의 수준에 비해 너무 높으면, 경화성 조성물은 조사 동안 완전히 경화되지 않을 수 있으며, 그 결과 다양한 비-자가 기관에 대한 비특이적 점착성을 나타내는 지나치게 점착성인 점착제가 생성될 수 있다.
- [0068] 적합한 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머는 일반적으로 글리콜, 올리고머 글리콜, 알콕시화 폴리알콜 등과 같은 폴리알콜의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르로부터 선택될 수 있다. 예시적인 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머는 제한 없이, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (예를 들어, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 이들의 조합), 에톡실화된 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 비스페놀 A 1 몰 당 반응된 에틸렌 옥사이드 약 1 내지 약 10 몰을 함유함), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0069] 일반적으로 말하면, 경화성 조성물은 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머(들) 가 전체적으로 경화성 조성물의 50 중량% 미만을 구성하도록 제형화될 것이다. 예를 들어, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 40 중량% 의 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머를 포함할 수 있다.
- [0070] 이론에 구속되지 않고, 본원에 기재된 모노머 및 올리고머를 선택하고 조합으로 사용함으로써, 경화성 조성물은 경화될 때 (예를 들어, 전자 빔 방사선 또는 자외선과 같은 방사선에 노출되거나 또는 화학적 경화에 의해), 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머(들) 로부터 유도된 연결 폴리머 도메인 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머(들) 로부터 유래된 경질 폴리머 도메인을 포함하는 점착제를 수득하도록 제형화될 수 있는 것으로 여겨진다. 연결 폴리머 도메인은 특성상 고무성 또는 엘라스토머성, 예를 들어 0℃ 미만, 10℃ 미만, 20℃

미만, 30℃ 미만 또는 40℃ 미만의 Tg 를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 대조적으로, 경질 폴리머 도메인은 비-고무성 또는 비-엘라스토머성이고 연질 폴리머 도메인 보다 높은 Tg, 예를 들어 적어도 10℃, 적어도 20℃, 적어도 30℃, 적어도 40℃ 또는 적어도 50℃ 높은 Tg 를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 연질 및 경질 폴리머 도메인은 경화된 접착제에 산재될 수 있다.

[0071] 이들 2 가지 유형의 성분들 사이에서 경화 동안 어느 정도의 반응이 일어날 수 있지만, 본 발명의 특정 구현에 있어서 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 분자가 주로 서로 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머 분자가 주로 서로 반응하도록 반응물 및 경화 조건을 선택하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머(들) 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머는 전자의 성분의 아크릴레이트기가 후자의 성분의 (메트)아크릴레이트기보다 사용된 방사선 경화 조건 하에서 상당히 더 반응성일도록 선택될 수 있다.

[0072] 일작용성 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머

[0073] 경화성 조성물은 상기 언급된 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머에 추가하여, 하나 이상의 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머 (즉, 분자 당 오직 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 작용기를 함유하는 모노머) 를 함유할 수 있지만, 일반적으로 이러한 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머의 총량이 제한되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 1 중량% 이하 또는 심지어 0 중량% 이하의 총 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함할 수 있다. 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머는 본 발명의 경화성 조성물에서 반응성 희석제로서 사용될 수 있다. 특히, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머 및 이로부터 제조된 경화성 조성물의 점도를 감소시키기 위해, 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머와의 혼합물로서 경화성 접착제에 사용될 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머를 제조하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머는 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머의 중량을 기준으로 10-25 중량% (예를 들어, 15-20 중량%) 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머에 희석될 수 있다. 예를 들어, 이소보르닐 아크릴레이트 또는 이소보르닐 아크릴레이트와 이소보르닐 메타크릴레이트의 블렌드가 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머로서 사용될 수 있다. 본 발명의 한 양상에 따르면, 경화성 조성물에는 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하의 양으로 이소보르닐 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 이소데실 아크릴레이트 (예를 들어, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 8.5 중량% 이하의 양) 또는 트리메틸 시클로헥실 아크릴레이트가 또한 이러한 목적으로 사용될 수 있다. 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머가 경화성 조성물에 존재하는 경우, 단독중합된 형태에서 비교적 높은 유리 전이 온도 (예를 들어, 적어도 30℃) 를 갖는 일작용성 (메트)아크릴레이트 모노머, 예컨대 이소보르닐 (메트)아크릴레이트를 사용함으로써 경화된 경화성 조성물의 기판 표면으로의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0074] 임의의 광개시제

[0075] 경화성 조성물이 자외선과 같은 광을 사용하여 경화되는 경우, 일반적으로 하나 이상의 광개시제를 포함하도록 조성물을 제형화하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 전자 빔 또는 화학적 경화가 사용되는 경우, 경화성 조성물은 임의의 광개시제를 함유할 필요가 없다.

[0076] 광개시제는 광의 흡수 시 광반응을 하여 반응성 화학 종을 생성하는 화합물이다. 이어서 생성되는 반응성 종은 경화성 조성물의 반응성 성분, 예를 들어 아크릴레이트-작용화된 우레탄 올리고머(들) 및 폴리(메트)아크릴레이트-작용화된 모노머(들) 의 중합을 개시한다. 일반적으로, 이러한 중합 (경화) 은 이러한 성분의 (메트)아크릴레이트 작용기에 존재하는 탄소-탄소 이중 결합의 반응을 포함한다.

[0077] 적합한 광개시제는, 예를 들어, 알파-히드록시 케톤, 페닐글리옥실레이트, 벤질디메틸케탈, 알파-아미노케톤, 모노-아실 포스핀, 비스-아실 포스핀, 메탈로센, 포스핀 옥시드, 벤조인 에테르 및 벤조페논 및 그의 조합을 포함한다.

[0078] 적합한 광 개시제의 구체적인 예는 비제한적으로, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 2-벤질안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1,2-벤조-9,10-안트라퀴논, 벤질, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 알파-메틸벤조인, 알파-페닐벤조인, 미힐러 (Michler) 케톤, 벤조페논, 4,4'-비스-(디에틸아미노) 벤조페논, 아세토페논, 2,2-디에틸옥시아세토페논, 디에틸옥시아세토페논, 2-이소프로필티옥산톤, 티옥산톤, 디에틸 티옥산톤, 아세틸나프탈렌, 에틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 벤질 케톤, α-히드록시 케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐 포스핀옥시드, 벤질 디메틸 케탈, 벤질 케탈 (2,2-디메톡시

-1,2-디페닐에타논), 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오) 페닐]-2-모르폴리노프로판-1, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판, 올리고머성 α-히드록시 케톤, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 에틸-4-디메틸아미노 벤조에이트, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스피네이트, 아니소인, 안트라퀴논, 안트라퀴논-2-술폰산, 소듐 염 모노히드레이트, (벤젠) 트리카르보닐크로뮴, 벤질, 벤조인 이소부틸 에테르, 벤조페논/1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 50/50 배합물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4-벤조일바이페닐, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 캄포르퀴논, 2-클로로티옥산텐-9-온, 디벤조수베레논, 4,4'-디히드록시벤조페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 4-(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-디메틸벤질, 2,5-디메틸벤조페논, 3,4-디메틸벤조페논, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드 /2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 50/50 배합물, 4'-에톡시아세토페논, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)포스핀 옥시드, 페로센, 3'-히드록시아세토페논, 4'-히드록시아세토페논, 3-히드록시벤조페논, 4-히드록시벤조페논, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 메틸벤조일포르메이트, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모르폴리노프로피오페논, 페난트렌퀴논, 4'-페녹시아세토페논, (큐멘)시클로펜타디에닐 철(ii) 헥사플루오로포스페이트, 9,10-디에톡시 및 9,10-디부톡시아트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시아트라센, 티옥산텐-9-온 및 이의 조합을 포함한다.

[0079] 적합한 광개시제의 예시적인 조합은 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀옥시드 에틸 에스테르 및 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥시드의 블렌드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥시드를 포함한다.

[0080] 광개시제가 경화성 조성물에 사용되는 경우, 이는 일반적으로 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하의 총 농도로 존재할 수 있다.

[0081] 다른 임의의 자유 라디칼 개시제

[0082] 다른 구현예에서, 본원에 기재된 경화성 조성물은 가열될 때 또는 가속제의 존재 하에 분해되고 화학적으로 (즉, 경화성 조성물을 방사선에 노출시킬 필요 없이) 경화가능한 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제를 포함한다. 가열될 때 또는 가속제 (종종 또한 활성화제라고 언급됨)의 존재 하에 분해되는 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제는, 예를 들어, 퍼옥시드 또는 아조 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 목적에 적합한 퍼옥시드는 적어도 하나의 퍼옥시 (-O-O-) 모이어티를 함유하는 임의의 화합물, 특히 임의의 유기 화합물, 예컨대, 예를 들어, 디알킬, 디알릴 및 아릴/알킬 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 퍼카르보네이트, 퍼에스테르, 퍼에시드, 아실 퍼옥시드 등을 포함할 수 있다. 적어도 하나의 가속제는, 예를 들어, 적어도 하나의 삼차 아민 및/또는 금속 염 (예컨대, 예를 들어, 전이 금속 예컨대 철, 코발트, 망간, 바나듐 등의 카르복실레이트 염 및 그의 조합)에 기초하는 하나 이상의 다른 환원제를 포함할 수 있다. 가속제(들)은 실온 또는 주위 온도에서 자유 라디칼 개시제의 분해를 촉진하여 활성 자유 라디칼 종을 생성하도록 선택될 수 있으며, 경화성 조성물을 가열 또는 베이킹할 필요 없이 경화성 조성물의 경화가 달성된다. 이러한 구현예에서, 경화성 조성물을 멀티-파트 시스템으로서 제형화하는 것이 바람직할 수 있는데, 자유 라디칼 개시제 및 가속제는 별도의 부분으로 존재하고 이어서 경화성 조성물을 제조하고자 할 때 조합된다 (일반적으로 부품 혼합시 경화 시작될 것임). 다른 구현예에서, 가속제가 존재하지 않고, 경화성 조성물은 자유 라디칼 개시제의 분해를 야기하고 경화성 조성물의 경화를 개시하는 자유 라디칼 종을 생성하기에 효과적인 온도로 가열된다.

[0083] 다른 임의의 성분

[0084] 본 발명의 경화성 조성물은 상기 기재된 것 이외의 하나 이상의 추가 성분 또는 첨가제를 함유하도록 제형화될 수 있다. 예를 들어, 경화성 조성물은 부가적으로 하기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다: 충전제 (예를 들어, 무기 충전제, 예컨대 점토, 유기점토, 탄산칼슘, 몬모릴로나이트, 실리카 및 다른 실리온 옥시드, 알루미늄 및 다른 알루미늄 옥시드, 티타늄 옥시드, 돌로마이트, 탈크, 미카 등을 포함하는 미립자 무기 충전제), 안료, 안정제, 향산화제, 증점제 (텍스트류), 레올로지 조절제, 레벨링제, 커플링제 등 및 이들의 조합.

[0085] 경화성 조성물로부터 수득된 경화된 접착제의 접착 특성을 제어하거나 변화시키기 위해 경화성 조성물에 하나 이상의 탄화수소 점착부여제 (또한 임의의 경화성 작용기를 함유하지 않는 탄화수소 점착제로도 공지됨)가 임의로 포함될 수 있다. 예를 들어, 테르펜 수지, 로진 에스테르, 테르펜-페놀 수지 및 지방족, 지환족 및 방향족 수소 수지 (C₅ 지방족 수지, C₉ 방향족 수지, C₅/C₉ 지방족/방향족 수지 및 수소화된 탄화수소 수지를 포함함) 및 이들의 조합과 같은 감압 접착제 분야에 공지된 임의의 통상적인 탄화수소 점착부여제를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명의 바람직한 한 구현예에서, 경화성 조성물은 탄화수소 점착부여제를 거의 또는 전혀

함유하지 않으며, 예를 들어 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5% 미만, 2% 미만, 1% 미만, 0.5% 미만 또는 심지어 0% 의 탄화수소 점착부여제를 함유한다. 놀랍게도, 가요성 포장재에 전형적으로 사용되는 유형의 기관 (예를 들어, 폴리올레핀 필름, 예컨대 폴리프로필렌 필름) 에 대한 점착성 뿐만 아니라 높은 정도의 자가-점착성을 갖는 낮은 점착성 점착제가 탄화수소 점착부여제가 존재하지 않으면서 성공적으로 제형화될 수 있음이 발견되었다.

[0086] 경화성 조성물은 용매 (예를 들어, 유기 용매 또는 물, 예를 들어, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 25 중량% 이하의 양) 를 함유할 수 있지만, 바람직한 구현예에서 비-반응성 용매가 거의 또는 전혀 존재하지 않는다. 본원에 사용된, 용어 "비-반응성 용매" 는 경화성 조성물이 조사되거나 (예를 들어, 자외선 또는 전자빔 방사선으로) 화학적으로 경화될 때 반응하지 않는 용매를 의미한다. 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에서, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5% 미만, 4% 미만, 3% 미만, 2% 미만, 1% 미만, 0.5% 미만, 0.1% 미만 또는 심지어 0% 의 총 비-반응성 용매를 포함한다. 적합한 비-반응성 용매의 예는, 제한 없이 테트라히드로푸란과 같은 에테르 및 이소프로필 알콜과 같은 알콜을 포함한다.

[0087] 경화성 조성물에 대한 용도

[0088] 본 발명의 경화성 조성물은 낮은 점착성, 자가-점착성 점착제를 제조하는데 유용하다. 이에 의해 수득된 점착제는 유리하게는 제 1 기관을 제 2 기관에 점착시켜 제 1 및 제 2 기관이 서로 분리가능하고 재밀봉 가능한 방식으로 결합되거나 연결되는 것이 바람직한 적용에 사용될 수 있다. 점착제의 층은 각각의 기관의 표면에 형성될 수 있고, 적용된 점착제 층은 점착제의 자가-점착성 특성의 결과로서 기관들 사이에 시일을 형성하기 위해 함께 가압된다. 그 후, 점착제 층의 기관 표면에 대한 강한 결합의 결과로서 분리된 기관 표면 상에 남아있는 점착제 층으로, 두 기관을 분리함으로써 (예를 들어, 기관을 박리시킴으로써) 시일이 파손 (이형) 될 수 있다. 두 기관 사이의 시일은 반복적으로 형성 및 이형될 수 있다.

[0089] 본 발명의 한 양상에서, 낮은 점착성, 자가-점착성 점착제는 이러한 점착제를 포함하는 재밀폐성 잠금장치 및 그러한 재밀폐성 잠금장치를 이용하는 패키지를 제공하는데 사용될 수 있다. 재밀폐성 잠금장치는 패키지를 밀폐하기 위해 함께 이형가능하게 점착되는 경화된 점착제의 대향 층, 부분 또는 패턴을 포함한다. 잠금장치는 경화된 점착제가 낮은 점착성을 갖더라도, 개방될 때 대향 점착제 층이 패키지 기관으로부터 박리되지 않도록 충분한 결합 강도로 패키지 기관에 고정된다. 잠금장치를 형성하는데 사용되는 점착제는 비교적 높은 응집 결합력을 갖지만, 동시에 비교적 점착력이 낮아서 부스러기, 보풀, 음식물 입자 또는 기타 입자상 물질에 노출될 때에도 효과적인 재밀폐성 잠금장치로 기능할 수 있다. 대향 점착제 층은 다양한 기관, 특히 필름, 판지 또는 다른 종이 제품, 카드보드, 포일, 금속, 라미네이트, 가요성, 강성 또는 반-강성 플라스틱 제품 또는 이의 조합 (복합 재료 포함) 과 같은 포장재로서 유용한 기관에 적용될 수 있다. 이러한 재료는 예를 들어 가요성 파우치 또는 백, 카톤 또는 박스, 슬리브 및 클램셀 패키지 등을 포함하는 상이한 유형의 패키지 또는 용기를 생성하는데 사용될 수 있다.

[0090] 한 양상에서, 재밀폐성 잠금장치를 제조하는데 사용되는 경화성 조성물은 일단 경화되면, 바람직하지 않은 표면에 대한 잠금장치의 점착성을 최소화하고 동시에 박리되지 않는 효과적인 재밀폐성 잠금장치로서 기능하는 조성물을 갖도록 선택된다. 따라서, 경화된 점착제는 재밀폐성 잠금장치가 패키지 내의 내용물을 여전히 효과적으로 밀봉하면서 동시에 여러 번 개폐될 수 있게 하는 동시에 기관 표면으로부터 점착제의 박리를 피하는 점착성 및 박리 특성을 갖는다. 경화된 점착제는 원치않은 오염물에 대한 점착성을 최소화하기 위한 비교적 낮은 점착성 수준 및 패키지의 확실한 재밀봉을 가능하게 하고 패키지의 반복적인 개봉 및 재밀봉을 가능하게 하기에 충분한 박리 강도를 제공한다. 그러나, 동시에, 경화된 점착제는 패키지의 개방 시에 점착제가 기관 표면으로부터 박리되지 않는 기관 표면 (예를 들어, 패키지의 일부를 포함하는 기관) 에 충분히 강하게 점착된다.

[0091] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 하기를 포함하는 재밀폐성 패키지가 제공된다: i) 본 발명에 따른 제 1 경화성 조성물의 제 1 층을 경화시켜 수득된 제 1 낮은 점착성, 자가-점착성 점착제로 코팅된 제 1 잠금장치 표면을 갖는 제 1 기관 및 ii) 본 발명에 따른 제 2 경화성 조성물의 제 2 층을 경화시킴으로써 수득된 제 2 낮은 점착성, 자가-점착성 점착제로 코팅된 제 2 잠금장치 표면을 갖는 제 2 기관, 제 1 잠금장치 표면 및 제 2 잠금장치 표면은 서로 대향된다. 패키지의 폐쇄는 제 1 잠금장치 표면과 제 2 잠금장치 표면을 함께 가압함으로써 얻어질 수 있으며, 이에 의해 제 1 낮은 점착성, 자가-점착성 점착제는 제 2 낮은 점착성, 자가-점착성 점착제에 이형가능하게 밀봉된다. 제 1 기관 및 제 2 기관은 서로 분리되거나 (컵 및 뚜껑의 경우에서와 같이) 또는 서로 일체화될 수 있다 (필름으로 형성된 파우치의 경우에서와 같이). 제 1 경화성 조성물 및 제 2 경화성

조성물은 서로 상이할 수 있지만, 바람직하게는 서로 동일하다.

- [0092] 본 발명의 또 다른 양상은 접착제-기반 재밀폐성 잠금장치를 갖는 패키지를 제공하며, 상기 패키지는 하기를 포함함:
- [0093] - 하나 이상의 제품을 수용하기 위한 공동을 형성하는 벽;
- [0094] - 벽의 대향 패널;
- [0095] - 본 발명에 따른 경화성 조성물을 경화시켜 수득된 경화된 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제의 대향 부분으로부터 공급되는 접착제-기반 재밀폐성 잠금장치. 경화된 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제의 대향 부분은 벽의 대향 패널 상에 위치된다.
- [0096] 재밀폐성 포장재에 추가하여, 본 발명에 따른 경화성 조성물을 경화시킴으로써 수득된 낮은 점착성, 자가-접착성 접착제는 임의의 다른 최종 용도 적용에 사용될 수 있으며, 여기서 이형성 접착제 시일의 형성이 예컨대 개인 관리 용품 (예, 기저귀 및 위생 제품) 에서 바람직할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 다양한 구현예에서, 본원에 기재된 경화성 조성물은 방사선 경화 (UV 방사선 또는 전자빔 경화), 화학적 경화 (가열될 때 또는 가속제의 존재 하에 분해되는 자유 라디칼 개시제를 사용하는 것, 예를 들어, 퍼옥시드 경화), 열 경화 또는 그의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기술에 의해 경화가능하다.
- [0098] 본 발명의 다양한 구현예에서, 경화성 조성물의 하나 이상의 층 (일반적으로 액체 형태일 것임) 은 기관에 도포된 다음 경화되어 고체 접착제를 형성하여, 이것이 기관의 표면에 부착될 수 있다 (예를 들어, 대향 접착제 층을 형성함). 예를 들어, 경화성 조성물을 기관 표면에 도포한 후, 경화성 조성물의 도포된 층(들) 은 경화성 조성물을 경화 (중합)시키기 위해 유효량의 적합한 방사선 (예를 들어, 전자 빔 방사선 또는 자외선) 에 노출함으로써, 기관 상에 고체 접착제를 형성할 수 있다. 한 양상에서, 경화성 조성물의 코팅의 두께는 약 0.0001 인치 (0.000254 cm) 내지 약 0.005 인치 (0.0127 cm) 의 범위일 수 있지만, 더 두꺼운 코팅이 적용될 수 있다. 본 발명의 다양한 구현예에서, 경화성 조성물은 분무, 나이프 코팅, 롤러 코팅, 캐스팅, 드럼 코팅, 디핑 및 그의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법에 의해 기관에 적용될 수 있다. 전체 기관 표면은 경화성 조성물의 층으로 코팅될 수 있으며; 그러나, 다른 구현예에서, 경화성 조성물의 적용은 경화성 조성물의 층이 기관 표면의 하나 이상의 미리-선택된 부분에만 존재하도록 제어된다. 경화성 조성물의 코팅은 고속 코팅 및 인쇄 라인을 사용하여 기관에 (예를 들어, 선택된 부분 또는 패키지 기관의 일부에) 도포될 수 있다. 예를 들어, 경화성 접착제는 통상적인 인쇄, 롤 코팅, 슬롯-다이 적용 기술 또는 특정 적용에 필요한 다른 적합한 적용 방법을 사용하여 기관 (예를 들어, 필름 기관) 에 적용될 수 있다.
- [0099] 경화성 조성물이 적어도 하나의 광개시제를 포함하는 경우 바람직한 경화 조건은 50-75 ft/분 (15.24-22.86 m/분) 에서 철-도핑된 UV 램프 (D 램프) 로부터의 UV 방사선 또는 보다 바람직하게는 약 50 ft/분 (15.24 m/분) 에서 갈륨-도핑된 램프 (V 램프) 와 직렬로 연결된 "D" 램프에 대한 노출을 포함한다. 일반적으로, 표준 수은 증기 램프 (H 램프) 를 사용하여 경화된 샘플은 D 램프 또는 V 및 D 램프의 조합을 사용하여 경화된 샘플보다 폴리올레핀 기관에 대한 접착력이 낮고 자가-접착력이 약한 것으로 나타났다. 전자 빔-경화 조건 하에서, 약 170 kV 빔 전력 및 약 3 Mrad 의 선량에서 최상의 성능이 달성되는 것이 관찰되었다. 160kV 빔 파워의 사용은 점착성 표면 및 폴리올레핀 기재에 대한 접착력이 불량한 접착제를 초래하였다.
- [0100] 이 명세서 내에서, 구현예는 간결하고 명확한 명세서를 작성하는 것을 가능하게 해주는 방식으로 기재되었으나, 본 발명에서 벗어나지 않으면서 구현예가 다양하게 조합 또는 분리될 수 있다는 것이 의도되고 이해될 것이다. 예를 들어, 본원에 기재된 모든 바람직한 특색은 본원에 기재된 본 발명의 모든 양태에 적용가능하다는 것이 이해될 것이다.
- [0101] 일부 구현예에서, 본원의 본 발명은 경화성 조성물, 경화성 조성물로부터 제조된 접착제 또는 경화성 조성물의 제조 또는 사용 방법의 기본적인 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 임의의 요소 또는 공정 단계를 배제하는 것으로 이해될 수 있다. 부가적으로, 일부 구현예에서, 본 발명은 본원에 명시되지 않은 임의의 요소 또는 공정 단계를 배제하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0102] 본 발명은 본원에서 특정 구현예를 참조하여 설명 및 기재되었지만, 본 발명은 제시된 세부사항에 제한되는 것이 의도되지 않는다. 오히려, 청구항의 균등물의 범주 및 범위 내에서 및 본 발명에서 벗어나지 않으면서 세부사항에서 다양한 변경이 만들어질 수 있다.

- [0103] 실시예
- [0104] 실시예 1
- [0105] 하기 제형을 제조하였다:
- [0106] 76.47 g Sartomer CN 990 실리콘화된 우레탄 아크릴레이트 올리고머
- [0107] 2.31 g Cray Valley Wingtack[®] 10 점착부여제
- [0108] 7.97 g Sartomer SR 484 옥틸 데실 아크릴레이트
- [0109] 5.17 g Sartomer SR 214 1,4-부탄디올 다메타크릴레이트
- [0110] 1.81 g BASF Irgacure[®] 2022 광개시제
- [0111] 제형의 성분을 3000 rpm 에서 2 분 동안 고속 믹서에서 블렌딩하였다. 이어서, 열 시일 층으로 코팅된 금속 배향 폴리프로필렌 (OPP) 필름 상의 드로우다운 바를 사용하여 제형을 0.004 인치 (0.0102 cm) 의 두께로 끌어 내렸다. 제형의 코팅을 Fusion V 램프를 사용하여 50 ft/분 (15.24 m/분) 에서 단일 통과로 경화시켰다. 이어서 필름을 반으로 절단하고 생성된 2 개의 점착제-코팅 면을 1 lb 롤러를 사용하여 함께 적층시켰다. 적층 필름을 1 인치 (2.54 cm) 폭 스트립으로 쪼개고 밤새 70°F (21.1°C) 및 50% 상대 습도에서 유지시켰다.
- [0112] 프로브 택 (0.197 인치 직경의 스테인리스 스틸 프로브를 사용하여 측정됨) 은 3 개의 샘플을 기준으로 0.035 ± 0.0065 kgf (0.343 ± 0.0637 N) 인 것으로 밝혀졌다. 박리 강도는 ASTM D1876 T-박리 시험을 사용한 3 개의 샘플을 기준으로 18.16 ± 2.27 gf (0.178 ± 0.0223 N) 였다. 샘플은 각 박리 시험 사이의 24 시간 체류 시간 동안 기관으로부터 박리되지 않고 3 사이클 동안 초기 이형력의 100-125% 에서 안정적이었다.
- [0113] 실시예 2
- [0114] 하기 제형을 제조하였다:
- [0115] 75.63 g Sartomer CN 9800 이작용성 지방족 실리콘 아크릴레이트 올리고머
- [0116] 2.61 g Cray Valley Wingtack[®] 10 점착부여제
- [0117] 7.38 g Sartomer SR 484 옥틸 데실 아크릴레이트
- [0118] 4.56 g Sartomer SR 214 1,4-부탄디올 다메타크릴레이트
- [0119] 1.78 g BASF Irgacure[®] 2022 광개시제
- [0120] 제형은 실시예 1 에 기재된 절차를 사용하여 제조, 경화 및 시험되었다.
- [0121] 프로브 택은 3 개의 샘플을 기준으로 0.0167 ± 0.00665 kgf (0.164 ± 0.0652 N) 인 것으로 밝혀졌다. 초기 박리 강도는 3 개의 샘플을 기준으로 0.04 ± 0.03 lbf/인치 (0.070 ± 0.052 N/cm) 였다. 초기 박리 시험에서, 2 개의 샘플은 기관에 부착된 상태로 유지되었고, 3 번째는 박리되었다. 나머지 두 샘플은 두 번째 24 시간 체류 후 기관으로부터의 박리에 의해 실패했다. 경화된 점착제가 기관에 대한 점착력보다 우수한 자가-점착력을 가지기 때문에 박리가 발생한 것으로 여겨진다.
- [0122] 실시예 3-6
- [0123] 코팅된 기관이 "D" 전구를 사용하여 50 ft/분 (15.24 m/분) 으로 2 회 통과하여 경화되는 것을 제외하고는, 실시예 1 의 절차에 따라 실시예 3 내지 6 의 제형을 제조, 경화 및 시험하였다. 사용된 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 올리고머 백본의 일부로서 폴리에스테르를 함유하고, 아크릴레이트 작용성 1.6, 수 평균 분자량 7900 g/mol 및 60°C 에서의 키네마틱 점도 16,250 mPa.s (cP) 를 가졌다. 각각의 경우에 사용된 광개시제는 Esstech로부터 입수가능한 PL4265, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 및 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥시드의 50:50 액체 블렌드였다.

[0124] 표 1

| 성분 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머, g | 19.80 | 19.51 | 19.56 | 28.64 |
| 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, g | 3.50 | - | - | 5.05 |
| 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, g | - | 3.51 | - | - |
| PEG 400 디메타크릴레이트, g | - | - | 3.56 | - |
| 광개시제, g | 1.30 | 1.21 | 1.27 | 1.46 |
| | | | | |
| 특성 | | | | |
| 점착성, lbf. | 0.45 | 0.121 | 0.849 | 0.091 |
| 박리 강도 (자가), lbf /인치 | 2.51 | 1.25 | 1.29 | 2.22 |

[0125]

[0126] 실시예 7-9

[0127] 실시예 7 내지 9 의 제형은 실시예 3 내지 6 의 절차에 따라 제조, 경화 및 시험되었다. 사용된 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 다음과 같았다 :

[0128] 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 A : 아크릴레이트 작용성이 2 이고 수 평균 분자량이 4600 g/mol 인 폴리(프로필렌 옥시드) 폴리올로부터 유도된 우레탄 아크릴레이트 올리고머.

[0129] 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 B : 아크릴레이트 작용성이 1.6 이고 수 평균 분자량이 8000 g/mol 인 실리콘-폴리(프로필렌 옥시드) 블록 코폴리올로부터 유도된 우레탄 아크릴레이트 올리고머.

[0130] 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 C : 아크릴레이트 작용성이 1.6 이고 수 평균 분자량이 6600 g/mol 인 폴리(프로필렌 옥시드) 폴리올로부터 유도된 우레탄 아크릴레이트 올리고머.

[0131] 각각의 경우에 사용된 광개시제는 Esstech로부터 입수가능한 PL4265, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 및 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥시드의 50:50 액체 블렌드였다.

[0132] 표 2

| 성분 | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 |
|--------------------------------|---------------|-------|-------|
| 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 A, g | 90.02 | - | - |
| 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 B, g | - | 28.96 | - |
| 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 C, g | - | - | 34.93 |
| 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, g | 18.04 | 5.46 | 6.55 |
| 옥틸데실 아크릴레이트, g | - | 1.52 | - |
| 광개시제, g | 3.34 | 1.45 | 1.66 |
| 특성 | | | |
| 점착성, lbf. | 0.8625 | 0.561 | 0.188 |
| 박리 강도 (자가), lbf /인치 | 기판으로부터 박리됨 | 0.063 | 0.026 |

[0133]

[0134] 하기 실시예 10-18 은 경화성 조성물이 광개시제를 함유하지 않지만, 전자빔 방사선에 노출되어 경화될 수 있는 본 발명의 구현예를 예시한다.

[0135] 실시예 10

[0136] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 1 의 제형이 복제된다.

[0137] 실시예 11

[0138] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 2 의 제형이 복제된다.

[0139] 실시예 12

[0140] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 3 의 제형이 복제된다.

[0141] 실시예 13

[0142] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 4 의 제형이 복제된다.

[0143] 실시예 14

[0144] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 5 의 제형이 복제된다.

[0145] 실시예 15

[0146] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 6 의 제형이 복제된다.

[0147] 실시예 16

[0148] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 7 의 제형이 복제된다.

[0149] 실시예 17

[0150] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 8 의 제형이 복제된다.

- [0151] 실시예 18
- [0152] 광개시제가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 9 의 제형이 복제된다.
- [0153] 하기 실시예 19 내지 27 은 경화성 조성물이 퍼옥시드 자유 라디칼 개시제 및 퍼옥시드 자유 라디칼 개시제를 위한 가속제를 함유하고 화학적으로 경화될 수 있는 본 발명의 구현예를 예시한다.
- [0154] 실시예 19
- [0155] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 1 의 제형이 복제된다.
- [0156] 실시예 20
- [0157] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 2 의 제형이 복제된다.
- [0158] 실시예 21
- [0159] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 3 의 제형이 복제된다.
- [0160] 실시예 22
- [0161] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 4 의 제형이 복제된다.
- [0162] 실시예 23
- [0163] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 5 의 제형이 복제된다.
- [0164] 실시예 24
- [0165] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 6 의 제형이 복제된다.
- [0166] 실시예 25
- [0167] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 7 의 제형이 복제된다.
- [0168] 실시예 26
- [0169] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 8 의 제형이 복제된다.
- [0170] 실시예 27
- [0171] 광개시제가 생략되고 가속제 (활성화제) 로서 0.3 g 의 코발트 옥토에이트로 대체되어 1.25 g 쿠멘 히드로퍼옥시드 개시제를 포함하는 부분 A 및 부분 B 를 포함하고, 여기서 부분 B 가 부분 A 와 조합되어 경화성 조성물을 형성하고 경화성 조성물의 화학적 경화를 개시하는 것을 제외하고는, 실시예 9 의 제형이 복제된다.