(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C08K 5/00

(11) 공개번호 특2000-0064990
(43) 공개일자 2000년11월06일

(21) 출원번호	10-1998-0708497		
(22) 출원일자	1998년10월23일		
번역문제출일자	1998년10월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/02235	(87) 국제공개번호	
(86) 국제출원출원일자	1997년04월25일	(87) 국제공개일자	
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 가나 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드		
(30) 우선권주장	60/017,045 1996년04월26일 미국(US)		
(71) 출원인	셀 인터나쵸나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이 오노 알버어스 네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30		
(72) 발명자	크리벨로 제임스 빈센트 미국 뉴욕 12065 클리프턴 파크 칼튼 로드 756 에릭슨 제임스 로버트 미국 텍사스 77450 케이티 차펠 글렌 20715		
(74) 대리인	차윤근		

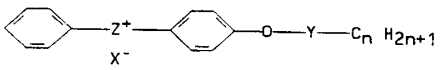
심사청구 : 없음

(54) 유브이경화성조성물

요약

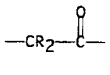
본 발명은 모노하이드록실화된 에폭시화 폴리디엔 중합체 및 화학식 1의 디아릴할라이드 염으로 구성된 그룹으로부터 선택된 광개시제를 포함하는 UV 경화성 조성물에 관한 것이다.

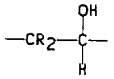
화학식 1



상기식에서,

X는 착 금속 할라이드 음이온 또는 강 양성자산의 착 할라이드 음이온이고;





Y는 (a) 또는 (b) 이며;

R은 수소, 아릴, 알킬 또는 알킬 할라이드이며;

Z는 I, Br 또는 Cl이며;

n은 적어도 정수 1이다. 본 발명은 추가로 비-수성 용매의 부재하에 UV 경화성 조성물의 제조방법, UV 경화 조성물 및 UV 경화 조성물을 함유한 제품에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 모노하이드록실화된 에폭시화 폴리디엔 중합체 및 광개시제를 포함하는 UV 경화성 조성물에 관

한 것이다. 본 발명은 추가로 UV 경화성 조성물의 제조방법; UV 경화 조성물 및 UV 경화 조성물을 함유한 제품에 관한 것이다.

배경기술

UV 경화성 조성물은 에폭시화된 모노하이드록실화 폴리디엔 중합체로부터 제조된 접착제, 실런트, 코팅제 및 기타 유형의 필름, 섬유 또는 얇은 부품에 유용하다.

UV 경화성 접착제 및 실런트 조성물에서 에폭시화된 모노하이드록실화 폴리디엔의 용도는 WO 96/11215에 기재되어 있다. 중합체는 점착 수지와 같은 기타 성분과 배합되어 접착제 및 실런트 산물에 적합하게 된다. 광개시제는 조성물의 UV 경화(가교 결합)를 촉진하기 위해 상기 배합물에 포함된다. 상기 특허 출원의 실시예에서 기재된 바와 같이, 성분은 비-수성 용매, 일반적으로 THF에서 분산되고, 그 다음 접착제 필름이 용액으로부터 떨어져 나온다. 비수성 용매는 쉽게 화합되지 않고 용해되지 않거나 미세하게 분산되지 않는 광개시제(트리아릴술포늄 헥사플루오로안티모네이트)를 접착제 혼합물과의 혼합시 직면하는 어려움을 해결하기 위해 필요하다. THF는 효과적인 UV 경화 - 이 경화는 비수성 용매의 부해하에서는 효과적이지 못함-를 얻는데 필요하다.

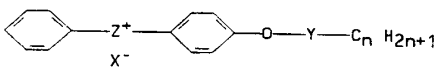
다수의 적용에 있어, 비수성 용매의 사용은 환경적인 위험 및 비수성 용매 제거 및 비수성 용매 자체의 비용으로 인해 바람직하지 못하다. 이러한 문제를 해결하는 한가지 가능한 방법은 비수성 용매를 사용함이 없이 이들 성분을 혼합하는 방법으로 이는 효과적으로 경화된 접착제, 실런트, 또는 기타 조성물을 제조하는데 강한 혼합을 사용하여 광개시제를 분산시킬 것을 요한다. 본 발명은 높은 전단 장치의 필요없이 박막 제조에 있어 동일한 결과를 달성한다.

놀랍게도, UV 경화성 조성물 및 이의 유리 비-수성 용매 제조법은 당해 분야의 관련 문제를 하나 이상 해결하는 것으로 현재 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은 모노하이드록실화된 에폭시화 폴리디엔 중합체 및 화학식 1의 디아릴할라이드 염으로 구성된 그룹으로부터 선택된 광개시제를 포함하는 UV 경화성 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



상기식에서,

X는 착 금속 할라이드 음이온 또는 강 양성자산의 착 할라이드 음이온이고;



Y는 또는 이며;

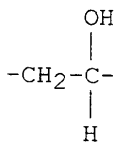
R은 수소, 아릴, 알킬 또는 할라이드이며;

Z는 요오드, 브롬 또는 염소이며;

n은 적어도 정수 1이다.

화학식 1에서, Z는 바람직하게는 요오드이다.

R 중 하나 또는 둘 모두 바람직하게는 수소 또는 알킬이며, 이 알킬은 전형으로는 10 개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 6 개 이하의 탄소 원자, 좀더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다.



가장 바람직하게는 두 R 모두 수소이다. Y는 바람직하게는 이다.

또한, 화학식 1에서, n은 바람직하게는 1 내지 25, 좀더 바람직하게는 5 내지 20, 더욱더 바람직하게는 10 내지 15 범위의 정수이다.

한가지 양태에서, X는 바람직하게는 착 금속 할라이드 음이온으로 여기서 금속은 원소 주기율표의 3 내지 15족(신규 IUPAC 명명법), 좀더 바람직하게는 13, 14 또는 15족(P 포함)에서 선택된다. 할라이드는 바람직하게는 F, Cl, Br 또는 I에서 선택되고, F가 좀더 바람직하다.

바람직한 착 금속 할라이드의 예로는 BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^- 및 SbF_6^-가 포함된다. 특히 바람직한 착 금속 할라

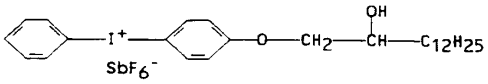
이드는 SbF_6^-이다.

또다른 양태에 따르면 X는 바람직하게는 강 양성자산의 착 할라이드 음이온이다. 특히 바람직한 강 양성자산의 착 할라이드 음이온은 ClO_4^-, $CF_3SO_3^-$, FSO_3^-, $CCl_3SO_3^-$ 및 $C_4F_9SO_3^-$를 포함한다.

특히 바람직한 광개시제는 디아릴이오도늄 헥사플루오로안티모네이트로, 이는 상표명 CD-1012하에 Sartomer Company에서 시판되고 있다.

디아릴이오도늄헥사플루오로안티모네이트는 화학식 2를 가진다:

화학식 2



본 발명에 따른 조성물에 존재하는 광개시제는 전형적으로는 총 조성물의 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.03 내지 1.0 중량%, 좀더 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량%의 양이 이용된다. 전형적으로, 광개시제는 나머지 조성물과 상용 가능하고, 바람직하게는 나머지 조성물에 용해된다. 유용한 광개시제는 미국 특허 제 5, 079, 378 호에 기재된 것들을 포함한다.

본 발명에 따른 UV 경화성 조성물의 이점은 조성물이 비-수성 용매를 함유하지 않고 높은 전단 장치를 이용한 상당한 정도의 혼합을 요하지 않는다는데 있다.

따라서 본 발명은 UV 경화성 접착제, 실런트, 코팅제, 또는 기타 조성물 및 최소 두가지 중합성 에틸렌계 불포화 탄화수소 단량체(이 중 적어도 하나는 디엔 단량체로 이는 조성물에 대한 바인더로 이용되는 에폭시화에 적당한 불포화를 생성함)로 구성된 에폭시화된 모노하이드록실화 폴리디엔 중합체로부터 이러한 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

바람직한 에폭시화된 모노하이드록실화 중합체는 최소 두가지 공액 디엔, 바람직하게는 이소프렌 및 부타디엔의 블록 공중합체, 및 임의로는, 하이드록실 그룹이 중합체 분자의 일단에 부착된 비닐 방향족 탄화수소이다. 이들 중합체는 수소화 또는 불포화될 수 있다.

본 조성물에 혼입된 광개시제는 조성물(중합체 블렌드)의 기타 성분을 함유한 혼합물에 용해되거나 쉽게 분산 가능하고 UV 방사를 이용하여 매우 우수한 경화가 얻어진다.

에틸렌계 불포화를 함유한 중합체는 하나 이상의 올레핀, 특히 디올레핀을 그들 자체 또는 하나 이상의 알케닐 방향족 탄화수소 단량체와 공중합시켜 제조될 수 있다. 공중합체는 물론, 랜덤, 테이퍼링, 블록 또는 이들의 조합, 및 선형, 스타(star) 또는 방사상일 수 있다.

일반적으로, 용액 음이온 기술을 사용할 경우, 공액 디올레핀과 임의로 비닐 방향족 탄화수소의 공중합체는 중합시킬 단량체를 IA족 금속, 바람직하게는 리튬, 이들의 알킬, 아미드, 나프탈리드, 비페닐 또는 안트라세닐 유도체와 같은 음이온 중합 개시제와 동시에 또는 순차적으로 접촉시켜 제조된다. 모노하이드록실화된 폴리디엔은 이러한 리튬 개시제와 공액 디엔 탄화수소의 음이온 중합에 의해 합성된다. 이 공정은 미국 특허 제 4, 039, 593 호 및 재발행 27, 145에 기재된 것으로 익히 공지되어 있다. 중합은 각 리튬 부위에 리빙 중합체 백본을 만드는 모노리튬 개시제로 개시된다. 전형적으로, 이러한 중합은 말단 하이드록실 그룹을 제공하기 위해 에틸렌 옥사이드를 이용한 말단화에 의해 캡핑된다. 이러한 특정 중합체 제조공정은 WO 96/11215에 상세히 기재되어 있다.

음이온 중합 가능한 공액 디올레핀은 1,3-부타디엔, 이소프렌, 피페릴렌, 메틸펜타디엔, 2-페닐-1,3-부타디엔, 3,4-디메틸-1,3-헥사디엔, 및 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔과 같이 4 내지 24개의 탄소 원자를 함유한 공액 디올레핀을 포함한다. 바람직한 공액 디올레핀(디엔)은 4 내지 12개의 탄소 원자, 좀더 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 함유한 것들이다. 이소프렌 및 부타디엔은 저가 및 손쉬운 이용 가능성으로 인해 본 발명에 유용한 가장 바람직한 공액 디엔 단량체이다.

공중합 가능한 알케닐(비닐) 방향족 탄화수소는 스티렌, 다양한 알킬-치환 스티렌, 알콕시-치환 스티렌, 비닐 나프탈렌, 및 알킬-치환 비닐 나프탈렌과 같은 비닐 아릴 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 알케닐 방향족 탄화수소는 스티렌 및/또는 알킬-치환 스티렌이고, 가장 바람직하게는 스티렌이다. 알킬 또는 알콕시 치환체는 전형적으로 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 분자당 알킬 또는 알콕시 치환체의 수는 존재시, 1 내지 3 범위가 가능하고, 바람직하게는 하나이다.

본 발명의 가장 바람직한 모노하이드록실화된 폴리디엔 중합체는 화학식 3을 가진다.

화학식 3

(HO)x-A-Sz-B-(OH)y

상기식에서,

A 및 B는 공액 디올레핀 단량체의 단일중합체 블록, 공액 디올레핀 단량체의 공중합체 블록, 또는 디올레핀 단량체 및 모노알케닐 방향족 탄화수소 단량체의 공중합체 블록일 수 있는 중합체 블록이다. 이들

중합체는 60 중량% 이하의 최소 하나의 비닐 방향족 탄화수소, 바람직하게는 스티렌을 함유할 수 있다. 일반적으로, A 블록은 B 블록이 가진 것보다 보다 높은 농도의 다소 많이 치환된 지방족 이중결합을 가져야 하는 것이 바람직하다. 따라서, A 블록은 B 블록보다 블록 매스 단위당 보다 큰 농도의 디-, 트리-, 또는 테트라-치환 불포화 부위(지방족 이중결합)를 가진다. 이는 중합체를 생성하는데 여기서 가장 손쉬운 에폭시화는 A 블록에서 일어난다. A 블록은 100 내지 6000 g/몰, 바람직하게는 500 내지 4,000 g/몰, 가장 바람직하게는 1000 내지 3000 g/몰의 수 평균 분자량을 가지고, B 블록은 1000 내지 15,000 g/몰, 바람직하게는 2000 내지 10,000 g/몰, 가장 바람직하게는 3000 내지 6000 g/몰의 수 평균 분자량을 가진다. S는 100 내지 10,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있는 비닐 방향족 탄화수소 블록이다. x 또는 y가 1인 경우, 나머지하나는 0이다. z는 0 또는 1이다. 바람직하게는, y는 1이다. A 또는 B 블록 중 하나는 개시, 비선호적인 공중합 속도로 인한 테이퍼링, 또는 캡핑의 어려움을 보상하기 위해, 50 내지 1000의 수 평균 분자량인 상이한 조성물의 중합체의 미니블록으로 캡핑될 수 있다. 이들 모노하이드록실화된 폴리디엔 중합체는 중합체 1 그램당 0.1 내지 7.0 밀리당량(meq)의 에폭사이드 작용가, 바람직하게는 중합체 1 그램당 0.5 내지 5 meq 에폭사이드 작용가를 함유하도록 에폭시화될 수 있다.

상기 설명 범위내의 디블록이 바람직하다. 이러한 디블록의 총 수 평균 분자량은 1500 내지 15000 g/몰, 바람직하게는 3000 내지 7000 g/몰 범위일 수 있다. 디블록 중 어느 한 블록은 상술한 바와 같이 몇몇 랜덤하게 중합된 비닐 방향족 탄화수소를 함유할 수 있다. 예를 들면, I가 이소프렌을 나타내고, B가 부타디엔을 나타내며, S는 스티렌을 나타내며, 슬래시(/)가 랜덤 공중합체 블록을 나타낼 경우, 디블록은 하기 구조를 가질 수 있다:

I-B-OH I-B/S-OH I/S-B-OH I-I/B-OH 또는

B/I-B/S-OH B-B/S-OH I-EB-OH I-EB/S-OH 또는

I-S/EB-OH I/S-EB-OH HO-I-S/B HO-I-S/EB

여기서 EB는 수소화된 부타디엔이고, -EB/S-OH는 하이드록실원이 스티렌 반복 단위에 부착됨을 의미하며, -S/EB-OH는 하이드록실원이 수소화된 부타디엔 반복 단위에 부착됨을 의미한다. 이 후자의 경우, -S/EB-OH는 에틸렌 옥사이드로 캡핑하기 이전에 스티렌의 테이퍼링 성향을 보충하기 위해 미니 EB 블록을 이용한 S/EB '랜덤 공중합체' 블록의 캡핑을 요구한다. 이들 디블록은 낮은 점도를 나타내고 상응하는 트리블록 중합체보다 제조하기 쉽다는 점에서 유리하다. 하이드록실이 부타디엔 블록에 부착되는 것이 바람직한데 이는 에폭시화가 이소프렌과 함께 보다 유리하게 진행되고 중합체상의 작용기간의 분리가 일어날 것이기 때문이다. 그러나, 하이드록실은 또한 원한다면 이소프렌 블록에 부착될 수 있다. 이는 저 부하 용량을 지닌 다소 계면 활성제-형 분자를 생성한다. 이소프렌 블록도 또한 수소화될 수 있다.

본원에서는 임의의 트리블록 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 트리블록은 일반적으로 중합체 유리 전이 온도, 극성 물질과의 상용성, 강도, 및 실온 점도를 증가시키기 위해 스티렌 블록 또는 임의로 중합된 스티렌을 포함한다. 이들 트리블록은 하기의 특정 구조를 포함한다:

I-EB/S-EB-OH I-B/S-B-OH I-S-EB-OH I-S-B-OH 또는

I-I/S-I-OH I-S-I-OH B-S-B-OH B-B/S-B-OH 또는

I-B/S-I-OH I-EB/S-I-OH 또는

I-B-S-OH I-EB-S-OH HO-I-EB-S

상기 마지막 줄에서 스티렌 블록이 외부에 존재하는 것으로 표시된 후자의 중합체 그룹은 화학식 4로 나타내어진다

화학식 4

(HO)x-A-B-S-(OH)y

상기식에서,

A, B, S, x 및 y는 상술한 바와 같다.

앞서 표시된 이들 중합체 및 기타 트리블록은 여러 부위에서 에폭시 작용기 블록을 모노하이드록실화된 중합체로 도입하는데 특히 유리하다.

염기 중합체의 에폭시화는 그 자리에서 미리 형성되거나 형성될 수 있는 유기 과산(peracid)과의 반응에 의해 수행될 수 있다. 적당히 미리 형성된 과산은 과아세트산, 과포름산, 및 과벤조산을 포함한다. 제자리 형성은 수소 퍼옥사이드 및 포름산과 같은 저분자량의 지방산을 이용하여 달성될 수 있다. 여러 방법에 관해서는 미국 특허 제 5, 229, 464 호 및 제 5, 247, 026 호에 좀더 상세히 기재되어 있다. 다르게는, 텅스텐으로 촉매된 상 전이 에폭시화가 문헌[참조: J. Polymer Science, Pt A, J. V. Crivello and B. Yang, 33 1881 (1995)]에 기재된 바에 따라 수행될 수 있다. 이들 폴리디엔 중합체의 에폭시화 양은 중합체 1 그램당 약 0.1 내지 약 7 밀리당량의 에폭시 그룹(옥시란 산소) 범위이다. 과도한 경화를 피하기 위해서는 낮은 수준이 바람직하다. 7 meq/g 이상은, 경도, 가교결합 밀도, 가격, 제조의 어려움, 및 에폭시화의 극성면에서 중합체에 이롭지 못하다. 바람직한 에폭시화 양은 약 0.5 내지 약 5 meq/g이고 가장 바람직한 에폭시화 양은 약 1.0 내지 3 meq/g이다. 가장 바람직한 양은 원하지 않는 과도한 경화에 대해 최상의 UV 경화 속도 평형을 제공하고 일반적으로 폴리디엔 기제 접착제와 함께 이용되는 다양한 제형 성분과의 우수한 상용성을 유지한다.

선형 중합체 또는 모노-, 디-, 트리블록 등과 같이 비조립된 선형 중합체 단편, 커플링 이전의 스타 중합체 아암의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 편리하게 측정되고, 여기서 GPC 시스템은 적절히 보정된다. 음이온 중합된 선형 중합체의 경우, 중합체는 본질적으로 단분산(중량 평균 분자량/수 평균 분자량비가 일정함)이고, 이는 관찰된 협소한 분자량 분포의 '피크' 분자량을 보고하는데 편리하고 적

절히 기술 가능하다. 일반적으로, 피크값은 수 및 중량의 평균이다. 피크 분자량은 크로마토그래프상에 표시된 가장 많은 종의 분자량이다. 다분산 중합체의 경우 수 평균 및 중량 평균 분자량은 크로마토그래프로부터 계산되어 이용되어야 한다. GPC의 컬럼에서 이용되는 물질의 경우, 스티렌-디비닐벤젠 겔 또는 실리카 겔이 일반적으로 이용되고 우수한 분자량 결과를 제공한다. 본원에서 기술된 유형의 중합체로는 테트라하이드로퓨란이 우수한 비-수성 용매이다. 굴절율 검출기가 이용될 수 있다. 음이온 중합체의 경우, NMR을 이용하는 말단 그룹 분석에 의해 수 평균 분자량을 측정하는 것이 종종 편리하다.

원한다면, 이들 블록 공중합체는 부분적으로 수소화될 수 있다. 수소화는 미국 특허 재발행 27, 145에 기재된 바와 같이 선택적으로 수행될 수 있다. 이들 중합체 및 공중합체의 수소화는 라니 니켈, 백금과 같은 귀금속 등의 촉매, 가용성 전이 금속 촉매 및 미국 특허 제 5, 039, 755 호에서와 같은 티타늄 촉매의 존재하에 수소화를 포함하는 익히 설정된 다양한 공정에 의해 수행될 수 있다. 중합체는 상이한 디엔 블록을 가질 수 있고 이들 디엔 블록은 미국 특허 제 5, 229, 464 호에 기재된 바와 같이 선택적으로 수소화될 수 있다. 부분적으로 불포화된 하이드록실화 중합체는 에폭시화된 본 발명 중합체를 제조하기 위한 추가 작용화에 유용하다. 부분적 불포화는 바람직하게는 에폭시화에 적당한 지방족 이중결합이 0.1 내지 7 meq가 중합체상에 존재하는 것이다. 이러한 양태에서 에폭시화에 적당한 지방족 이중 결합이 좀더 바람직하게는 0.5 내지 5, 특히 1.0 내지 3.0이 중합체상에 존재하는 것으로 평가되고 있다. 또한, 100% 이하의 효율을 지닌 에폭시화 공정을 사용할 수 있다면, 바람직한 지방족 이중 결합의 총량은 전형적으로 바람직한 에폭시화 양보다 높은 것으로 평가되고 있다.

수소화 이전에 에폭시화가 수행된다면, 모든 잔류 지방족 이중결합은 수소화되는 것이 바람직하다.

접착제의 접착성을 개선시키기 위해 조성물에 저분자량의 폴리디엔 모노-올을 포함하는 것이 매우 유리하다. 이러한 모노-올은 2,000 내지 30,000 g/몰의 수 평균 분자량을 가지고 바람직하게는 말단 OH, 예를 들어 모노하이드록실화된 수소화 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌을 지닌 수소화된 폴리디엔 중합체이다. 바람직한 모노-올은 2,000 내지 10,000 g/몰의 수 평균 분자량을 지닌 것들을 포함한다. 폴리디엔은 전형적으로 4 내지 24개의 탄소 원자를 지닌 하나 이상의 디엔 단량체에서 유도된다. 특히 이소프렌 및 부타디엔은 바람직하게는 4 내지 12개의 탄소 원자, 좀더 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자이다.

코팅 조성물의 경우 조성물에 저분자량의 폴리디엔 디올을 포함하는 것이 매우 유리할 수 있다. 이러한 디올은 전형적으로 저분자량의 폴리디엔 모노올의 경우 앞서 주어진 것과 동일한 범위의 수 평균 분자량을 가진다.

분자당 하이드록실 그룹의 평균 수는 전형적으로는 1.6 내지 2.4이고, 바람직하게는 1.8 내지 2.2이며, 좀더 바람직하게는 1.9 내지 2.0 범위이다.

본 발명의 조성물은 전형적으로 자외선 또는 전자빔 방사선에 의해 경화된다. 광범위한 전자기 파장을 이용한 방사선 경화가 적당하다. 알파, 베타, 감마, X-선 및 고 에너지 전자와 같은 이온 방사 또는 자외선, 가시광선, 적외선, 극초단파 및 고주파와 같은 비-이온 방사가 이용될 수 있다. 이러한 방사를 수행 가능케 하는 방법에 관한 상세한 설명은 미국 특허 제 5, 229, 464 호에 나타나 있다.

WO 96/11215의 실시예에 기재된 바와 같이, 광개시제는 효과적으로 방사 경화 가능한 조성물을 제공하기 위해 중합체 및 점착 수지와 함께 비-수성 용매에서 분산될 수 있다. 본 공정은 비-수성 용매의 사용없이 이를 수행할 수 있다. 광개시제가 중합체 블렌드와 매우 친화적이고 중합체 블렌드에 매우 잘 용해되거나 자발적으로 분산 가능하기 때문에 용매가 필요없다. 우수한 경화 필름은 본 발명에 따라 특정 공정 기법의 수고로움 및 비용없이도 제조될 수 있다.

방사 유도 양이온 경화는 또한 유리 라디칼 경화와 함께 수행될 수 있다. 유리 라디칼 경화는 추가의 유리 라디칼 광개시제 및 감광제의 첨가에 의해 추가로 증진될 수 있다.

본 발명의 공정 물질은 압력 민감 접착제, 실런트, (패킹 접착제, 접촉 접착제, 적층 접착제, 내후성 테이프 교체 및 마운팅 테이프 구조 접착제, 자동차 접착제, 및 조립품 접착제 포함), 코팅제, 잉크, 라벨, 및 인쇄 평판 및 필름 용도로 유용하다. 제형자는 특정 용도의 경우 적절한 특성(예: 접착성, 점착성, 내구성, 저가 등)이 조합된 산물을 수득하기 위해 다양한 성분을 본 발명의 중합체와 배합하는 것이 필요할 수 있다. 이들 용도의 대부분에서, 적절한 제형은 또한 수지, 가소제, 충진제, 안료, 반응성 희석제, 올리고머, 및 중합체, 비-수성 용매, 안정제 및 아스팔트와 같은 기타 성분의 다양한 배합을 함유한다.

중합체와, 일반적으로 중합체 100부당 20 내지 400부로 상용성인 접착 개선 또는 점착 수지를 첨가하는 것이 일반적 통례이다. 일반적인 점착 수지는 약 95℃의 연화점을 가진 피페릴렌 및 2-메틸-2-부텐의 디엔올레핀 공중합체이다. 이러한 수지는 미국 특허 제 3, 577, 398 호에서 교시한 바와 같이, 상표명 Wingtack 95하에 시판되고 대략 60% 피페릴렌, 10% 이소프렌, 5% 사이클로-펜타디엔, 15% 2-메틸-2-부텐 및 약 10% 이합체를 함유한 혼합물의 양이온 중합에 의해 제조된다. 기타 점착 수지가 적용될 수 있는데 여기서 수지성 공중합체는 20-80 중량%의 피페릴렌 및 80-20 중량%의 2-메틸-2-부텐을 포함한다. 점착 수지는 일반적으로 ASTM법 E28로 측정할 경우 약 20℃ 내지 150℃의 링 및 볼 연화점을 가진다. 수소화된 탄화수소 수지가 특히 유용하다. 이들 수소화된 수지는 Regalrez 1018, 1085, 1094, 1126 및 1139, 및 Regalite 91, 101, 125, 및 Hercules에서 공급된 T140, Arakawa에서 공급된 Arkon P70, P90, P115, P125와 같은 수지, 및 Exxon에서 공급된 Escorez 5300 수지류와 같은 유사한 기타 수지를 포함한다. Wingtack, Regalrez, Regalite, Arkon 및 Escorez는 상표명이다.

방향족 수지도 점착제로 이용될 수 있지만, 단 이들은 제형에 사용되는 특정 중합체와 상용 가능하다. 유용한 수지는 쿠마론-인덴 수지, 폴리스티렌 수지, 비닐 톨루엔-알파 메틸스티렌 공중합체 및 폴리인덴 수지를 포함한다.

본 발명의 임의 성분은 열분해, 산화 , 표피 형성 및 색 형성을 방해하거나 지연시키는 안정제이다. 안정제는 전형적으로 시판되는 화합물에 첨가되는데 이는 조성물의 제조, 사용 및 고온 저장 동안 열분해 및 산화로부터 중합체를 보호하기 위함이다.

접착제는 종종 보호된 환경(두 기질 모두에 부착)에서 이용되는 박층의 점착 조성물이다. 따라서, 불포화된 에폭시화 중합체는 종종 수지형의 적절한 안정성을 가질 것이고 농도는 산화 및 광안정성에 상당한 관련없이 최대 점착성을 위해 선택될 것이며, 안료는 일반적으로 사용되지 않을 것이다. 그러나, 고 성능 접착제의 경우, 수소화된 에폭시 중합체는 종종 수소화된 점착 수지와 함께 사용될 것이다.

실런트는 갭 충진제이다. 따라서, 이들은 두 기질간의 공간을 메우기 위해 상당히 두꺼운 층에 이용된다. 두 기질은 종종 서로에 대해 움직이기 때문에, 실런트는 일반적으로 이러한 움직임에 저항할 수 있는 낮은 모듈의 조성물이다. 실런트는 종종 날씨에 노출되기 때문에, 수소화된 에폭시화 중합체가 일반적으로 사용되어 환경에 대해 적절한 안정성을 부여한다. 수지 및 가소제는 낮은 모듈을 유지하고 오염물의 부착을 최소화하도록 선택될 것이다. 충진제 및 안료는 적절한 내구성 및 색을 제공하기 위해 선택될 것이다. 실런트는 상당히 두꺼운 층에 적용되기 때문에, 비수성 용매 함량은 수축을 최소화할 수 있을 정도로 낮아야 한다.

실시예

하기 실시예에서는 여러 접착제 시험을 통해 본 발명의 개선된 공정 및 조성물을 이용하는 시험 제형의 특성을 입증한다. 각 접착제 샘플의 경우 얻어진 공유 경화 정도는 방사 경화 접착제의 경우 J. R. Erickson에 의해 개발된 중합체 겔 함량 시험을 이용하여 측정되고, 논문[참조: 'Experimental Thermoplastic Rubbers for Enhanced Radiation Crosslinking of Hot Melt PSA's', TAPPI 1985 Hot Melt Symposium Proceedings, June 1985]에 최초로 기재되어 있다. 본 실시예의 실행 방법은 본질적으로는 공개된 방법과 동일하지만, 최초 공개된 방법보다 약간 개선되고 수정되었다. 폴리싱된 스테인레스 강으로부터 180° 박리는 Pressure Sensitive Tape Council Method 1을 이용하여 측정한다. 30 또는 60분의 체류 시간을 이용하여 박리 이전에 상당히 습윤화되도록 한다. 기질로부터 시험 테이프를 박리 시킬 경우 큰 값은 큰 강도를 의미한다. Loop Tack(LT)은 TLMI Loop Tack Tester를 이용하여 측정한다. Polyken Probe Tack(PPT)은 ASTM D2979에 의해 측정된다. LT 및 PPT의 높은 값은 강한 점착성을 나타낸다. Holding Power(HP)는 임의 온도에서, 표준 부하하에 2° 역박리(Pressure Sensitive Tape Council Method No. 7)로 표준 시험 표면으로부터 테이프의 표준 면적(2.54 ㎝ x 2.54 ㎝ (1 in x 1 in))을 당기는데 필요한 시간이다. 장시간은 높은 접착 및 점착 강도를 나타낸다. Shear Adhesion Failure Test(SAFT)는 HP와 유사하지만, 실패시의 온도가 기록된다. SAFT는 시간당 22.2℃(40°F)의 속도로 온도가 상승하는 오븐에서 수행된다. 높은 온도 값은 높은 점착 및 접착 강도를 나타낸다.

실시예 1에서 사용된 중합체 1은 5500의 수 평균 분자량을 지닌 에폭시화된 선형 모노하이드록시 디엔 중합체이다. 중합체는 디블록 중합체로 여기서 제 1 블록은 수소화된 에폭시화 폴리이소프렌으로 구성되고 제 2 블록은 수소화된 폴리부타디엔이다. 제 2 블록은 말단 1차 하이드록실 그룹을 가진다. 제 2 블록과 제 1 블록간의 수 평균 분자량비는 2/1이다. 중합체는 그램당 1.4 meq의 에폭사이드 작용가, 및 그램당 0.17 meq의 하이드록실 그룹을 가진다. 중합체 2는 3950의 수 평균 분자량 및 0.25 meq/g의 하이드록실 작용가를 지닌 선형 모노하이드록시 디엔 중합체이다. 모노-올은 말단 1차 하이드록실 그룹을 가진다. 앞서 논의된 상용성 광개시제가 사용된다. 이는 부착된 $C_{12}H_{25}$ 알킬 그룹을 지닌 디아릴이오도늄 헥사플루오로안티모네이트이다. 점착제는 Hercules에서 제조된 수소화된 점착 수지인, Regalrez 1085이다. 통상적인 양의 항산화제 Irganox 1010이 포함된다.

비교 실시예 A

에폭시화된 폴리디엔 모노-올 중합체, 폴리디엔 모노-올 중합체, Regalrez 1085 점착 수지, 및 광개시제 UVI-6974(트리아릴술포늄 헥사플루오로안티모네이트)로 구성된 상기 접착제는 테트라하이드로퓨란(THF)과 혼합되지 않으면 UV 경화되지 않는다. THF 없이, 비교적 밀도가 높은 광개시제는 접착제에서 상 분리되어 용기의 바닥 부분에 이르고 여기서 이것은 불용성 물질의 비드와 같이 육안으로 쉽게 식별될 수 있다. 효과적인 UV 경화 부족은 접착제의 점착성의 부족이 분명하다. 본질적으로 접착제는 점착성 액체(goo)로 남아 핑거(finger) 택 시험을 시도할 경우, 접착제는 간단히 핑거로 전달될 것이다. 이러한 수행은 UV 노출 후에는 전혀 받아들여지지 않는다. THF의 알려진 역할은 광개시제를 용해시키고 접착제 필름이 적용된 후 증발되어, 건조 접착제 필름에 미세하게 분산된 광개시제를 남기는 데 있다. 필름은 성공적으로 UV 경화될 수 있다. 다르게는, 광개시제는 비-수성 용매의 부재하에, 상당한 고 전단 혼합 또는 초음파 처리를 이용하여 직접 접착제로 분산된 다음, 성공적으로 UV 경화될 수 있다.

실시예 1

본 발명에 따른 UV 경화성 조성물, 특히 표 1a에서 보여진 압력 민감성 접착제(PSA) 제형을 비-수성 용매 없이 단지 단순한 낮은 전단 혼합 장치만을 이용하여 제조한다. PSA는 방사동안 두가지 필름 온도에서, 5 및 20 ㎜ 두께로 평가되고, 93℃(200 °F)에서 96 시간 용융 안정성이 측정된다. 이러한 평가 처리는 표 1b에서 요약하고 있다. 처리 A는 기타 세가지 처리와 비교되는 대조 처리이다.

[표 1a]

PSA 제형

성분	중량%
중합체 1	24.4
중합체 2	25.4
Regalrez 1085 (Hercules)	49.8
CD-1012 (Sartomer)	0.25
Irganox 1010 (Ciba)	0.15

[표 1b]

처리 요약

처리	A	B	C	D
필름 두께, ㎜	5	20	5	5
방사 동안 필름 온도, ℃	121	121	93	121
96 시간 용융 에이징 온도, ℃	23	23	23	93

접착제(400 g 뱃치)를 표 1a의 제형에 따라 하기 과정을 이용하여 제조한다. 광개시제 CD-1012를 제외한 모든 성분을 스테인레스 강 비이커에 첨가하고, 135℃ 오븐에서 1 시간 동안 가열한다. 비이커를 옮겨 찬 열판상에 놓고 온도가 93℃까지 떨어질 때까지 4-핀 패들 교반기를 이용해 성분을 매질 속도로 혼합한다. 광개시제를 첨가하고 열판을 이용해 30분간 계속 혼합시켜 온도를 93℃로 유지시킨다. PSA는 밝은 영역에서 500 배의 배율로 현미경 관찰시 투명하게 나타난다.

고온의 PSA를 이 등분으로 나눈다. 제 1 분량은 200 ㎖의 긴 형태 Pyrex 비이커로 부어진 100 그램으로 구성된다. 비이커를 알루미늄 박으로 덮고 93℃에서, 96 시간 동안 공기 오븐에 놓아둔다. 강철 비이커내의 나머지 분량을 호일로 덮고 실온에서 96 시간 동안 유지시킨다. 96 시간의 에이징 후 각 분량의 점도 프로필은 Bolin Rheometer를 이용해 얻어진다.

93℃ 적용 온도 및 핸드 도포구를 이용하여, 실온 및 93℃에서 에이징된 PSA 분량 부분을 1 ㎜ 폴리에스테르 필름상으로 부어 대략 5 또는 20 ㎜의 접착제를 얻는다. 두가지 캐스팅을 4 처리(A-D) 각각에 대해 행한다. 시험 필름을 93 또는 121℃ 오븐에 2분간 놓고, 옮겨온 다음, 1 'H' 전구로 작동하는 Fussion Lab Coater를 이용하여 즉시 방사시킨다. 접착제에 면한 입사광을 이용하여 방사를 수행한다. Lightbug 방사계상에서 측정한 바와 같이, 125 mJ/㎠의 방사량이 얻어지도록 컨베이어 속도(43 미터/분)를 선택한다.

처리 B의 것을 제외한 모든 샘플을 경화하여 즉시 터치(touch)시킨다. B상의 겔을 제외한 모든 시험을 방사된 시험 필름이 암실에서 대략 24 시간 동안 실온에서 에이징된 후 개시한다. B상의 겔 함량 시험은 방사 후 약 48 시간만에 행한다. 반복 시험을 위해 두 캐스팅으로부터 시험 표본을 취한다. 실제 경화된 필름의 두께는 마이크로미터를 이용해 각 캐스팅상에서 측정된다. 모든 필름은 경화 전후 모두 육안으로 보아 투명하게 보인다.

표 1c는 각 시험의 경우 얻어진 평균값을 나타내고, 평균값은 95% 신뢰 한계를 가진다. 평균값과 관련된 95% 신뢰 한계는 유효한 시험 관측과 관련된 시험 오차를 이용하여 계산된다.

[표 1c]

PSA 시험 결과, 평균값

처리	A	B	C	D	반복 횟수	평균에 대한 95% 신뢰 한계
측정된 접착제 필름 두께, ㎜	4.50	17.7	4.40	4.45	2	± 0.21*
직통 경화동안 측정	직통 경화	표면 경화	직통 경화	직통 경화	2	-
중합체 겔 함량, %	88.0	60.5 **	90.0	86.0	2	± 1.6
롤링 볼 택, ㎝	3.16	-	3.36	2.30	5	± 0.20
폴리켄 탐침 택, ㎏	1.16	-	0.95	1.34	5	± 0.23
TLMI 루프 택, N/m(온스/in)	780 (71.3)	-	905 (82.7)	905 (82.7)	3	(± 12.1)
강철에서 180。박리, Nm (pli)	683 (3.90)	-	779 (4.45)	753 (4.30)	2	(± 0.83)
강철에 대한 23℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 2㎏, 시간	> 648	-	> 648#	> 648#	2	± 0
Mylar의 전단 접착 실패 온도(SAFT), 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, ℃	> 143	-	> 130	> 157#	3	± 46

Mylar의 95℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	> 71	-	> 71	>71	2	± 0

* 이 신뢰 구간은 처리 B에는 적용되지 않음. 필름의 상부 경화층은 비경화 된 액체층상에 부유하고, 이로인해 마이크로미터 측정법이 덜 신뢰적임.

** B의 경우에 보여진 겔 값은 경화된 표면층과 비경화된 바닥층 모두를 포함 한 것으로부터 얻어진 평균을 나타냄. 처리 B 필름은 폴리에스테르 계면상 의 비경화된 액상 접착제로 인해 표준 PSA 성능 시험을 이용하여 시험될 수 없음.

반복 중 하나는 통계에서 벗어나, 제외됨. 처리 D에 대한 SAFT의 평균값의 신뢰 한계는 ± 56임.

처리 B는 분명히 기타 세 처리와는 상당히 다르다. CD-1012 광개시제의 농도가 크거나 UV 광 강도가 낮아 17.7 ㎜ 필름을 적절히 경화시키지 못한다. 필름의 상부층은 바닥층이 비경화된 액체로 존재하는 동안 경화한다. 경화된 층이 액체층상에서 '부유'하기 때문에, 중합체 겔 함량을 제외한 정량 시험은 불가능하다. 관측된 60.5% 겔 함량은 경화된 표면층이 방사 후 48 시간만에 대략 12 ㎜의 두께가 됨을 나타낸다.

대조 조건(처리 A)하에 시험된 PSA 제형은 우수한 수행 결과를 제공한다. 이는 우수한 겔 형성, 과감한 택, 박리, 유지력, 및 SAFT값을 가진다. 방사 동안 93℃ 필름 온도에서 수행된, 처리 C는 동일한 우수 결과를 제공한다. 93℃에서 유지 탱크중에 96 시간 실험한, 처리 D는 D가 약간 더 좋은 롤링 볼 택을 가지는 것을 제외하고는, A와 같이 우수한 결과를 제공한다. 점도 프로필은 93℃에서 96 시간 동안의 비경화된 접착제의 유지가 매우 약간 열적으로 유도된 반응을 야기시키는데 이는 점도가 실온에서 유지된 접착제에 비해 단지 약 50% 상승하기 때문임을 보여준다.

본 실시예에서 보여진 자료는 UV 경화된 에폭시화 모노하이드록실화 디엔 중합체/디엔 모노-올 기제 접착제에서 CD-1012 광개시제를 사용하여 우수한 PSA 특성을 얻을 수 있음을 보여준다. CD-1012 광개시제는 쉽게 이 제형과 혼합한다. 5 ㎜ 필름은 쉽게 경화되지만, 이보다 좀더 두꺼운 필름의 경화는 다소 어렵다. 방사를 유도하는 동안 93℃ 필름 온도를 사용하여 이 보다 높은 온도를 이용하여 행한 것만큼의 경화를 수행한다. 이 보다 낮은 필름 온도도 또한 작업 가능하다. 93℃에서의 용융 안정성이 우수하고, 이는 이 온도에서 작동하는 생성 단위의 유지 탱크에서 접착제의 포트(pot) 수명에 문제가 없음을 나타낸다. 경화 및 필름의 특성은 이러한 처리에 의해 영향을 받지 않는다. 93℃는 공업적 용도에 필요한 것보다 높은 온도인 것으로 여겨진다.

접착제를 40 내지 80℃ 범위의 온도에서 공업용 코터를 이용하여 적용할 경우, 원한다면, 방사 이전에 즉시 핫 롤(hot roll)위에 이를 통과시켜 필름 온도를 93℃까지 상승시킬 수 있다. 다르게는, 적외선 히터의 사용과 같은 기타 방법에 의해 가열을 수행할 수 있다.

실시예 2

PSA인 E, F, G, H 및 I(표 2a)는 본 발명의 예이다. 이들은 또한 단순한 교반기를 사용하여 제조된다. PSA인 J, K 및 L은 본 발명의 예는 아니고 Branson 450 Sonifier를 이용하여 제조된다. 중합체 3(표 2a 중)은 수 평균 분자량이 6070이고 1 그램당 1.6 meq의 에폭사이드 작용가를 가지는 것을 제외하고는 중합체 1과 일치한다. 중합체 4(표 2a 중)는 수 평균 분자량이 3900인 것을 제외하고는 중합체 2와 일치한다.

[표 2a]

압력 민감성 접착제

PSA	E	F	G	H	I	J	K	L
중합체 3 (에폭사이드화된 모노-올)	99.4 g	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
중합체 4 (모노-올)	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
Regalite R91	198.7	-	-	-	-	198.7	-	-
Arkon P90	-	198.7	-	-	-	-	198.7	-
Regalrez 1085	-	-	198.7	-	-	-	-	-
Escorez 5380	-	-	-	198.7	-	-	-	-
Wingtack 95					198.7	-	-	198.7
SarCat CD-1012	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-
Cyracure UVI-6974 *	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0
Irganox 1010	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

* UVI-6974는 50% 활성임. 이는 50%로 혼합된 트리아릴술포늄 헥사플루오로안 티모네이트 염 및 50% 프로필렌 카보네이트로 구성됨.

CD-1012 광개시제를 제외한 접착제 E, F, G, H, 및 I에 대한 모든 성분을 쿼트 캔에 실고 각각을 149℃ 오븐에서 약 1 시간 동안 가열한다. 각각을 옮겨, 핸드 교반한 다음, 또다른 1/2 시간 동안 오븐으로 복귀시킨다. 오븐에서 마지막으로 옮김과 동시에, 각각의 일부 제형을 온도가 약 93℃로 냉각될 때까지 임펠러 블레이드가 장착된 실험실 교반기로 혼합한다. 이 혼합 단계는 조 중합체/점착 수지 혼합물을 유동성의, 균일 혼합물로 전환시킨다. 요구된 CD-1012의 반을 첨가하고 각각의 일부 제형을 CD-1012가 용해된 형태로 나타날 때까지 약 15분간 서서히 교반한다. 요구된 CD-1012의 나머지를 첨가하고 88℃ 내지 99℃의 온도로 유지하면서 전체 제형을 추가 30분간 교반한다. 400 g의 뱃치를 실온으로 냉각하고, 덮개로 덮은 후, 1 주일 내에 사용한다.

접착제 J, K 및 L의 뱃치 400 g을 제조하기 위해, 하기 과정을 따른다. 중합체 4에서 5 중량%의 UVI-6974 광개시제 마스터 뱃치 50 그램은 2.5 g의 UVI-6974 및 47.5 g의 중합체 4를 재어 병에 넣고, 121℃ 오븐에서 30분간 가열하며, 손으로 혼합한 다음, 최종적으로 1분간 2회 Branson 450 Sonifier를 이용하여 초음파 처리하면서 각 기간 사이에 약 2분간의 냉각 시간을 가지고 제조된다. 접착제 J, K 및 L에 대한 성분, 보다 적은 양의 광개시제 및 몇몇 중합체 4를 쿼트 캔에 두고 각 캔을 149℃ 오븐에서 약 1 시간 동안 가열한다. 각 캔을 옮겨, 핸드 교반하고, 추가 1/2 시간 동안 오븐에 복귀시킨다. 오븐에서 마지막으로 옮긴 후, 각 부분 제형을 온도가 약 93℃로 냉각될 때까지 임펠러 블레이드가 장착된 실험실 교반기로 혼합한다. 40 그램의 광개시제 마스터 뱃치를 첨가하고 88℃ 내지 104℃ 사이의 뱃치 온도를 유지하면서 추가 30분간 계속 교반한다. 혼합을 완료함과 동시에, 각 뱃치를 121℃ 오븐에 놓고 물질을 상당한 정도로 유동화시킨다. 차례로, 50 그램 분량을 병에 붓고 1 내지 1.5분간 초음파 처리한 다음, 모든 특정 뱃치용 분량이 모이는 투명 캔으로 옮긴다. 연속 모드로 작동하는 Branson 450 Sonifier을 사용하여 초음파 처리를 행하고, 이때 전압 밀도는 접착제 1 ㎖ 당 대략 2.8 와트이다. 모여진 물질을 실험실 교반기로 5분간 재교반한다. 뱃치를 실온으로 냉각하고, 덮개를 덮은 후, 1 주일 내에 사용한다.

접착제 E - L을 ChemInstruments HLCL-1000 고온 용융 코터 및 라미네이터를 사용하여 Akrosil SBL80LC Silox FIU/0 열 경화 박리 라이너 상으로 5 ㎜의 두께가 되게끔 코팅한다. 요구되는 적용 온도는 49℃이다. 각 필름의 샘플을 예열된 오븐에서 2 분간 데우고, 옮긴 다음, Eye Ultraviolet PL-1 이동식 벤치톱 UV 경화 유닛을 이용하여 고온인 동안 즉시 UV 경화시킨다. UV 조사량은 400 mJ/㎠ 양을 요구하는 PSA I를 제외하고는 180 mJ/㎠이다. Eye Ultraviolet에 의해 공급된 EIT UVIMAP 핸드-헬드 방사량계를 사용하여 보정함으로써 방사량을 측정한다. 경화 후, 접착제를 Pilcher Hamilton 2 ㎜의 비처리된 폴리에스테르 필름에 적층하고 시험 이전에 실온에서 5 내지 15일간 에이징한다. 본 발명의 접착제 E, F, G, H 및 I를 접착제 J, K 및 L(이들은 광개시제를 분산시키기 위해 초음파 처리를 요구함), 두 용매 기제 아크릴성 접착제, 및 두 공업용 트랜스퍼 테이프와 대비하여 시험한다. 공업용 트랜스퍼 테이프는 박리 라이너상에서 자체적으로-감긴 5 ㎜ 두께의 접착제로 구성된다. 이러한 테이프는 아크릴성 조성물의 용매 코팅, 건조, 및 경화에 의해 제조된 아크릴성 테이프로 여겨진다. 공업용 테이프를 시험하기 위해, 이들을 2 ㎜의 비처리된 폴리에스테르 필름에 적층한다. 표 2b에서 보여진 시험 결과는 모든, 접착제 E, F, G, H 및 I가 초음파법에 의해 제조된 접착제, 또는 아크릴성 접착제 또는 공업용 트랜스퍼 테이프 접착제만큼의 우수한 특성을 제공함을 지적하고 있다.

[표 2ba]

비교 특성

PSA	E	F	G	H	I	J	K	L	아크릴 1	아크릴 2	비교 테이프 1	비교 테이프 2
방사 동안 필름 온도, ℃	50	93	93	93	93	93	93	93	-	-	-	-
중합체 겔 함량, %	95	93	84	87	79	91	90	90	-	-	-	-
루프 택, N/m (Pli)	1085 (6.2)	945 (5.4)	910 (5.2)	630 (3.6)	473 (2.7)	1155 (6.6)	1015 (5.8)	438 (2.5)	788 (4.5)	998 (5.7)	595 (3.4)	368 (2.1)
탐침 택, kg	1.64	1.42	1.43	0.94	1.64	1.27	1.46	1.27	1.46	1.23	1.05	1.38
스테인레스 강에서 180。 박리	4.4	5.0	4.8	3.2	6.5	4.7	4.2	5.3	4.8	5.4	4.7	5.0
유리에서 180。 박리	4.5	3.9	4.2	3.0	5.4	4.4	4.1	5.4	7.1	6.4	5.3	5.7
폴리메틸메타 크릴레이트에서 180。박리	4.6	4.4	4.5	3.1	6.3	4.4	4.0	5.3	5.9	5.2	4.2	4.6
폴리카보네이트 에서 180。박리	4.6	4.4	4.5	2.5	6.1	4.9	4.3	5.0	6.1	6.3	4.7	4.5

고밀도 폴리에틸렌에서 180。 박리	1.6	1.6	2.1	0.7	3.7	2.5	2.1	3.1	0.8	0.7	0.5	0.2
스테인레스 강에 대한 23℃ 유지력, 6.45㎠ (1 in^2) * 2kg,시간	>112	>112	>112	>100	71	>112	>112	>112	>113	>113	>112	>112

[표 2bb]

비교 특성

PSA	E	F	G	H	I	J	K	L	아크릴 1	아크릴 2	비교 테이프 1	비교 테이프 2
스테인레스 강에 대한 95℃ 유지력, 6.45㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	>100	>100	>100	>100	-	>100	>100	>100	30	-	>100	>100
스테인레스 강에 대한 전단 접착 실패 온도, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	>204	>204	>204	>204	102	>204	>204	194	145	>204	>204	>204

실시예 3

100 그램의 중합체 3 및 0.25 그램의 CD-1012 광개시제의 혼합물을 데우고 약 93℃에서 실험실 교반기를 이용해 30분간 매질 속도로 혼합하여 단순한 코팅 제형을 제조한다. 코팅의 일부를 페트리 디쉬에 부어 20 ㎜의 필름을 제조한다. 필름을 다시 93℃로 데운 다음 Fusion Lab Processor의 단일 'H' 전구에서 뿜어진 방사량 250 mJ/㎠로 즉시 방사시킨다. 5분내에 필름은 우드 스플린트(wood splint)로 조사되고 철저히 경화되어 고형 코팅 필름을 생성하는 것으로 밝혀졌다. 또다른 코팅 부위를 또다른 페트리 디쉬에 부어 50 ㎜의 액상 코팅을 생성하고, 이를 가열한 다음 500 mJ/㎠의 방사량으로 방사시킨다. 이는 상당히 빠르게 철저히 경화되어 고형 코팅 또는 얇은 부품을 생성한다.

실시예 4

60.2 그램의 중합체 3, 39. 8 그램의 중합체 5, 및 0.25 그램의 CD-1012 광개시제의 혼합물을 데우고 약 93℃에서 실험실 교반기를 이용하여 매질 속도로 30분간 혼합하여 단순한 코팅, 인쇄판, 또는 섬유 제형을 제조한다. 중합체 5는 3530의 수 평균 분자량을 가지고 1 그램당 0.53 meq의 하이드록실 작용가를 가진 수소화된 폴리부타디엔 디올 중합체이다. 하이드록실 그룹은 1차이고 중합체의 각 말단 중 하나에 위치된다. 코팅의 일부를 페트리 디쉬에 부어 20 ㎜의 필름을 생성한다. 필름을 93℃까지 다시 데운 다음 Fusion Lab Processor의 단일 'H' 전구에서 뿜어진 방사량 250 mJ/㎠로 즉시 방사시킨다. 5분내에 필름은 우드 스플린트로 조사되고 철저히 경화되어 고형 코팅 필름을 생성하는 것으로 밝혀졌다. 또다른 코팅의 일부를 또다른 페트리 디쉬에 부어 50 ㎜의 액상 코팅을 생성하고, 이를 가열한 다음 500 mJ/㎠의 방사량으로 방사시킨다. 이는 상당히 빠르게 철저히 경화되어 고형 물질을 생성한다.

실시예 5

표 5a에서 보여진 압력 민감성 접착제를 실시예 2의 방법에 따른 단순한 혼합에 의해 제조한다. 이들 접착제는 에폭시화된 중합체 3 : 모노-올 중합체 4의 상이한 상대비를 이용하고 몇몇 수준의 점착 수지 Regalite 91을 사용한다.

[표 5a]

압력 민감성 접착제

	RR1 중량	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
중합체 3	22.71	18.92	15.14	29.88	19.92	37.05	30.88	24.70
중합체 4	37.05	30.88	24.70	29.88	19.92	22.71	18.92	15.14

Regalite 91	39.84	49.80	59.76	39.84	59.76	39.84	49.8	59.76
SarCat CD-1012	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010	0.15	0.15	0.15	0.25	0.15	0.15	0.15	0.15

ChemInstruments HLCL-1000 고온 용융 코터 및 라미네이터를 사용하여 Akrosil SBL80SC Silox FIU/0 열경화 박리 라이너상으로 5 ㎜의 두께가 되게끔 접착제 RR-1 내지 RR-8을 코팅한다. 요구되는 적용 온도는 49℃이다. 각 필름의 샘플을 50℃의 온븐에서 2분간 데운 다음 Eye Ultraviolet PL-1 이동식 벤치톱 UV 경화 유닛을 사용하여 즉시 UV 경화시킨다. UV 방사량은 180 mJ/㎠이다. Eye Ultraviolet에서 공급된 EIT UVIMAP 핸드-헬드 방사계로 보정하여 방사량을 측정한다. 경화 후, 접착제를 Pilcher Hamilton 2 ㎜의 비처리된 폴리에스테르 필름으로 적층하고 시험 이전에 실온에서 5 내지 15 일간 에이징시킨다.

모든 접착제는 우수한 경화 및 표 5b 및 5c에서 보여진 PSA 특성을 나타낸다.

[표 5b]

5 ㎜ 접착제에서 PSA 특성

	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
중합체 겔 함량,%	85	90	82	92	95	95	96	98
루프 택, N/m (pli)	823 (4.7)	1208 (6.9)	1663 (9.5)	735 (4.2)	1330 (7.6)	683 (3.9)	1103 (6.3)	595 (3.4)
탐침 택, kg	0.86	1.31	1.61	0.74	1.62	0.62	1.33	1.58
스테인레스 강에서 180。 박리	3.5	4.9	9.6	2.6	9.6	2.5	4.7	8.6
유리에서 180。 박리	2.9	4.6	7.7	2.3	7.8	2.6	4.5	6.2
폴리메틸메타 크릴레이트에서 180。 박리	3.6	4.8	6.9	2.6	9.3	2.6	4.6	7.4
폴리카보네이트에서 180。 박리	3.3	4.8	6.6	2.6	8.0	2.8	4.5	6.7
고 밀도 폴리에틸렌에서 180。 박리	1.2	2.2	5.2	0.6	5.2	0.4	1.8	1.4
스테인레스 강에 대한 23℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 2 kg, 시간	>114	47.7	96.6	>114	>114	>160	>160	>160
스테인레스 강에 대한 95℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	>160	>160	>160	>160	>160	>160	>160	>160
스테인레스 강에 대한 전단 접착 실패 온도, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	204	192	159	>204	153	>204	>204	>204
c는 필름의 점착 분리임								

[표 5c]

1.5 ㎜ 접착제에서 PSA 특성

	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
중합체 겔 함량,%	83	87	71	84	87	95	87	94
루프 택, N/m (pli)	525 (3.0)	875 (5.0)	1138 (6.5)	438 (2.5)	245 (1.4)	508 (2.9)	893 (5.1)	123 (0.7)
탐침 택, kg	0.77	0.79	1.13	0.51	0.76	0.47	0.58	0.57
스테인레스 강에서 180。 박리	2.2	4.4	7.1 c	2.3	6.1	2.1	3.5	2.4
유리에서 180。 박리	2.2	3.1	6.4 c	1.8	2.1 c	1.6	3.6	1.8
폴리메틸메타크릴레이트에서 180。 박리	3.0	3.7	6.5 c	2.2	6.8 c	2.3	3.6	1.9
폴리카보네이트에서 180。 박리	1.4	4.2	6.3 c	2.3	3.5	2.2	3.7	1.5
고 밀도 폴리에틸렌에서 180。 박리	0.5	1.3	3.1	0.2	1.0	0.1	1.0	0.8
스테인레스 강에 대한 23℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 2 kg, 시간	>118	>118	>118	>118	>114	>114	>114	>114
스테인레스 강에 대한 95℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	>112	>112	>112	>160	>160	>160	>160	>160
스테인레스 강에 대한 전단 접착 실패 온도, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	>204	>204	200	>204	>204	>204	>204	>204
c는 필름의 점착 분리임								

실시예 6

표 6a에서 보여진 압력 민감성 접착제를 실시예 2의 방법에 따른 단순한 혼합에 의해 제조한다. 이들 접착제는 에폭시화된 중합체 3 : 모노-올 중합체 4의 상이한 상대비를 이용하고 몇몇 수준의 점착 수지 Arkon P90을 이용한다.

[표 6a]

압력 민간 접착제

	AP1 중량%	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	AP8
중합체 3	22.71	18.92	15.14	29.88	19.92	37.05	30.88	24.70
중합체 4	37.05	33.88	24.70	29.88	19.92	22.71	18.92	15.14
Arkon P90	39.84	49.80	59.76	39.84	59.76	39.84	49.8	59.76
SarCat CD-1012	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

ChemInstruments HLCL-1000 고온 용융 코터 및 라미네이터를 사용하여 Akrosil SBL80SC Silox F1U/0 열경화 박리 라이너상으로 5 ㎜의 두께가 되게끔 접착제 AP1 내지 AP8을 코팅한다. 요구되는 적용 온도는 49℃이다. 각 필름의 샘플을 50℃ 오븐에서 2분간 데운 다음 Eye Ultraviolet PL-1 이동식 벤치톱 UV 경화 유닛을 사용하여 즉시 UV 경화시킨다. UV 방사량은 180 mJ/㎠이다. 경화 후, 접착제를 Pilcher

Hamilton 2 ㎜의 비처리된 폴리에스테르 필름에 적층하고 시험 이전에 실온에서 5 내지 15 일간 에이징시킨다.

모든 접착제는 우수한 경화 및 표 6b에서 보여진 PSA 특성을 나타낸다.

[표 6b]

5 ㎜ 접착제에서 PSA 특성

	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	AP8
중합체 겔 함량,%	88	86	85	94	95	96	97	93
루프 택, N/m (pli)	840 (4.8)	1348 (7.7)	945 (5.4) c	665 (3.8)	263 (1.5) c	718 (4.1)	735 (4.2)	70 (0.4)
탐침 택, kg	0.82	1.30	>1.64	0.75	1.44	0.66	1.06	0.32
스테인레스 강에서 180。 박리	3.3	5.3	9.4	2.8	7.0	2.6	4.4	5.3
유리에서 180。 박리	3.0	5.4	7.7	2.7	2.5	2.2	4.6	1.7
폴리메틸메타 크릴레이트에서 180。 박리	3.4	5.7	7.0	3.2	7.8	2.6	4.3	6.3
폴리카보네이트 에서 180。 박리	3.2	6.0	6.8	3.0	7.2	2.9	4.2	5.7
고 밀도 폴리에틸렌 에서 180。 박리	1.2	2.7	5.7	0.7	1.0	0.4	2.1	0.4
스테인레스 강에 대한 23℃ 유지력, 6.45 ㎠ ($1\ in^2$) * 2 kg, 시간	82	93	>118	>118	>118	>118	>118	>118
스테인레스 강에 대한 95℃ 유지력, 6.45 ㎠ ($1\ in^2$) * 500 g, 시간	>117	>117	>112	>112	>112	>112	>112	>112
스테인레스 강에 대한 전단 접착 실패 온도, 6.45 ㎠ ($1\ in^2$) * 500 g, 시간	>204	172	136	>204	153	>204	>204	193
c는 필름의 점착 분리임								

실시예 7

교반기법을 이용하여 PSA 제형 PL1을 제조한다.

[표 7a]

압력 민감성 접착제

성분	중량%
중합체 3 (에폭시화된 중합체)	19.72
중합체 5 (모노-올 중합체)	25.10
Regalite 91	54.78
SarCat CD-1012	0.25
Irganonox 1010	0.15

PL1 접착제를 연속 코팅하고 슬롯 다이 및 경화용의 이동식 Eye Ultraviolet 유닛을 이용하여 파일럿 코

터 라인상에 UV 경화시킨다. 접착제를 80℃에서 9.144 m/분(30 피트/분)의 선속도로 Akrosil SBL80SSC 박리 라이너에 슬롯 코팅시키고 250 mJ/㎠의 방사량으로 방사시킨다. 2 ㎜의 코로나로 처리된 폴리에스테르 필름을 UV 경화된 접착제에 연속 적층시키고, 적층물을 재차 감싼 다음, 실온에서 저장한다. 접착제 적층물의 일부를 5.0 ㎜의 PL1으로 코팅하고 제 2 부분을 1.5 ㎜로 코팅한다.

코팅 후 1주일째에, 접착제의 특성을 시험한다.

[표 7b]

접착제 특성

시험:	5 ㎜	1.5 ㎜
중합체 겔 함량, %	78	79
루프 택, N/m (pli)	1383 (7.9)	1050 (6.0)
탐침 택, kg	2.1	0.8
스테인레스 강에서 180。 박리	5.6	5.3
스테인레스 강에 대한 23℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 2 kg, 시간	> 720	> 720
스테인레스 강에 대한 95℃ 유지력, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	> 120	> 120
스테인레스 강에 대한 박리 접착 실패 온도, 6.45 ㎠ (1 in^2) * 500 g, 시간	> 168	> 168

코팅 후 4 개월 째에, 열가소성 폴리올레핀의 결합 어려움을 내포하는, 다양한 기질에 대한 180。 박리의 경우에는 5 ㎜ 접착제를 시험한다. 표 7c에서 보여진 접착제로부터 우수한 결과가 얻어진다.

[표 7c]

180。 박리 결과

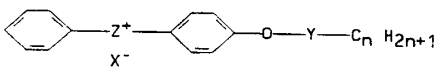
기질	박리, N/m (pli)
폴리메틸메타크릴레이트	945 (5.4)
폴리프로필렌	963 (5.5)
고 밀도 폴리에틸렌	490 (2.8)
폴리카보네이트	963 (5.5)
유리	893 (5.1)
스테인레스 강	910 (5.2)
DEFLEX 880 열가소성 폴리올레핀	805 (4.6)
HIMONT RTA 3263 열가소성 폴리올레핀	945 (5.4)

(57) 청구의 범위

청구항 1

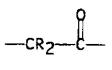
모노하이드록실화된 에폭시화 폴리디엔 중합체 및 화학식 1의 디아릴할라이드 염으로 구성된 그룹으로부터 선택된 광개시제를 포함하는 UV 경화성 조성물.

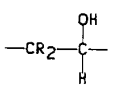
화학식 1



상기식에서,

X는 착 금속 할라이드 음이온 또는 강 양성자산의 착 할라이드 음이온이고;





Y는 또는 이며;

R은 수소, 아릴, 알킬 또는 알킬 할라이드이며;

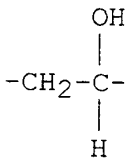
Z는 요오드, 브롬 또는 염소이며;

n은 적어도 정수 1이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 1의 Z가 요오드인 UV 경화성 조성물.

청구항 3



제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 1의 Y가 인 UV 경화성 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 X가 SbF_6^-인 UV 경화성 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 n이 5 내지 20 범위의 정수인 UV 경화성 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 모노하이드록실화된 에폭시화 폴리디엔 중합체가 적어도 두개의 중합된 에틸렌계 불포화 탄화수소 단량체로 구성되고, 여기서 적어도 하나의 단량체는 에폭시화에 적당한 불포화를 생성하는 디엔 단량체이며, 중합체는 중합체 1 그램당 0.1 내지 7.0 밀리당량의 에폭시를 함유하는 UV 경화성 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 모노하이드록실화된 에폭시화 중합체가 하기 화학식 중 하나를 가지는 UV 경화성 조성물.

화학식 3

(HO)x-A-Sz-B-(OH)y

화학식 4

(HO)x-A-B-S-(OH)y

상기식에서,

A 및 B는 공액 디올레핀 단량체의 단일중합체 블록, 공액 디올레핀 단량체의 공중합체 블록 또는 공액 디엔 단량체 및 알케닐 방향족 탄화수소 단량체의 공중합체 블록일 수 있는 중합체 블록이고,

S는 알케닐 방향족 탄화수소 블록이며,

x 또는 y가 1이면, 나머지는 0이며,

z는 0 또는 1이다.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 광개시제와 상용성인 점착 수지를 추가로 포함하는 실런트 또는 접착제 조성물로 유용한 UV 경화성 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 폴리디엔 모노-올을 추가로 포함하는 UV 경화성 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 충진제, 안료 및/또는 안정제를 추가로 포함하는 코팅 조성물로 유용한 UV 경화성 조성물.

청구항 11

비-수성 용매의 부재하에 화학식 1의 광개시제, 모노하이드록실화된 에폭시화 폴리디엔 중합체, 및 기타 성분의 혼합을 포함하는 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 UV 경화성 조성물의 제조방법.

청구항 12

UV원 존재하에 경화에 의해 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 UV 경화성 조성물로부터 수득된 UV-경화 조성물.

청구항 13

제 12 항의 UV-경화 조성물을 함유한 제품.