(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월14일
(11) 등록번호 10-1899179
(24) 등록일자 2018년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 293/00 (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7024533
(22) 출원일자(국제) 2012년03월07일
심사청구일자 2017년03월06일
(85) 번역문제출일자 2013년09월16일
(65) 공개번호 10-2014-0012674
(43) 공개일자 2014년02월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/053831
(87) 국제공개번호 WO 2012/126724
국제공개일자 2012년09월27일
(30) 우선권주장
11158823.2 2011년03월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004026911 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
에보니크 룀 게엠베하
독일 데-64293 다름슈타트 키르쉔알레
(72) 발명자
펠러즈 피터 디
영국 에스엘6 올드 테플로우 매이든헤드 콘웨이 로드 59
제니두 마리아
미국 08822 플레밍턴 노스 플레이스 7비
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **가교성 광개시제 기를 함유하는 블록-공중합체**

(57) 요 약

본 발명은 둘 이상의 상이한 블록을 함유하는 블록-공중합체에 관한 것이며, 이때 블록 A 는 (메트)아크릴레이트 단량체를 함유하고 상기 공중합체는 15℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖고, 블록 B 는 (메트)아크릴레이트 단량체를 함유하고 상기 공중합체는 25℃ 초과의 유리 전이 온도를 가지며, 중합체 사슬 내에 티오-화합물을 갖지 않고, 하나의 블록이 사슬에 화학적으로 결합된 하나 이상의 광개시제를 함유하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자
판 비크 케르슈틴
독일 40211 뒤쎌도르프 뒤쎌탈러슈트라쎄 48베
크라우제 지몬
독일 63743 아샤펜부르크 슈페스자르트슈트라쎄 21
힐프 슈테판
독일 63128 디첸바흐 콘라트-아데나우어-알레 18

(56) 선행기술조사문헌
KR100990673 B1
US20050187346 A1
US20030114582 A1
JP2007503518 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

둘 이상의 상이한 블록을 함유하는 블록-공중합체로서, 이때, 블록 A 가 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며 15℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖고, 블록 B 가 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며 25℃ 초과의 유리 전이 온도를 가지며, 중합체 사슬 내에 티오-화합물을 갖지 않는, 하나의 블록이 사슬에 화학적으로 결합된 하나 이상의 광개시제를 함유하고, 블록 A 가 tert-부틸 (메트)-아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 광개시제가 벤조일페녹시기 또는 아세토페논기 및 추가로 (메트)아크릴레이트기 또는 또 다른 중합성 기를 포함하는 물질에서 선택되는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 1 내지 10 개의 광개시제 기가 중합체 사슬 당 함유되는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 광개시제가 블록 A 에서 결합되는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 20000 내지 300000 g/mol 의 분자량 (M_n) 을 갖는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 블록 A 가 총 분자량의 98 내지 70 중량% 로 포함되거나 70 내지 25 중량% 의 블록 A 를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 블록 A 및/또는 B 가 ATRP 에 의해 중합가능한 추가의 단량체를 함유하는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체로서, 단량체가 (메트)아크릴레이트 군에 속하지 않는 블록-공중합체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 하나의 블록에서 다른 관능기를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 중합체가 5 개 이하의 블록을 함유하는 것을 특징으로 하는 블록-공중합체.

청구항 10

접착제가 고온 용융 접착제인 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체를 함유하는 감압 접착제.

청구항 11

접착제가 용매형 (solvent borne) 접착제인 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체를 함유하는 감압 접착제.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 접착제가 첨가제를 임의로 포함하는 것을 특징으로 하는 감압 접착제.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 접착제가 지지체 상에서 접착제 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 감압 접착제.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 접착제가 복사에 의해 가교되는 것을 특징으로 하는 감압 접착제.

청구항 15

중합체가 ATRP 에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 블록-공중합체를 제조하는 방법.

청구항 16

제 11 항에 있어서, 접착제가 첨가제를 임의로 포함하는 것을 특징으로 하는 감압 접착제.

청구항 17

제 11 항에 있어서, 접착제가 지지체 상에서 접착제 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 감압 접착제.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 접착제가 복사에 의해 가교되는 것을 특징으로 하는 감압 접착제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광개시제 기를 함유하는 아크릴성 블록 공중합체에 관한 것이며, 이러한 중합체는 복사 (radiation)에 의해 가교될 수 있다. 또한, 본 발명은 이러한 가교성 블록 공중합체를 포함하는 감압 접착제를 포함한다.

배 경 기 술

[0002] 아크릴성 단량체 및 다른 공중합성 단량체 기재의 블록 공중합체가 EP 1268591 에 개시되어 있다. 개시된 생성물은 다양한 블록 공중합체 구조물을 가지며, 이는 하나의 블록에서 반응성 단위로서 특히 알릴 메타크릴레이트를 함유할 수 있다. 그러나, 제시된 구조물의 우세한 분획물은 물질을 둘러싸고 있는 용매에서 2 개의 블록의 급격히 달라지는 용해도를 특징으로 하는 AB 이블록 공중합체를 포함한다. 본원에 개시된 바와 같은 겔화된 중합체는 액체 또는 용융 상태로 적용될 중합체 및 접착제에 유용하지 않다.

[0003] EP 2181131 은 OH-기를 함유하는 펜타블록 공중합체를 개시하고 있다. 이러한 중합체는 상기 OH-기와 반응성인 다른 성분에 의해 가교될 수 있다. 내부의 가교기를 함유하는 중합체는 개시되어 있지 않다.

[0004] EP 1300427 은 중합체 사슬에서 광개시제를 함유하는 아크릴성 단량체의 공중합체를 개시하고 있다. 통계적으로, 이러한 기가 사슬을 따라 분포되는 중합 공정이 사용된다. 특정 구조의 블록 공중합체는 개시되어 있지 않다.

[0005] EP 1595930 은 중합체 사슬에서 광개시제 기를 함유하는 아크릴성 단량체의 블록 공중합체를 개시하고 있다. 중합체 사슬은 티오에테르 분절을 함유한다. 티오에테르 또는 티오에스테르는 최종 생성물에서 남아 있지 않아야 하는 강한 향을 내는 물질이다. 또한, 개시된 중합체는 공지된 자유 라디칼 중합에 의해 제조된다. 개시된 중합체는 빗 또는 별 유사 구조이다.

[0006] US 7829606 는 아크릴성 중합체 및 장쇄 아크릴레이트 단량체를 함유하는 복사 경화성 고온 용융 접착제를 개시하고 있다. 아크릴성 블록 공중합체는 개시되어 있지 않다.

[0007] 블록 공중합체는 그 중에서도 접착제에 사용된다. 이러한 경우, 액체 또는 용융 형태로 접착제를 적용하는 것이 유용하다. 중합체를 용해하기 위한 용매의 사용은 공지되어 있으나, 환경적 측면에서 해로운 용매의 증발을 필요로 하는 고체 층을 형성한다. 많은 경우, 액체 비(非)-반응성 중합체는 중합체의 골격이 지나치게 짧기 때문에 점착 및 접착 강도에 대한 요건을 충족시키지 못한다. 가교에 의해 분자량을 증가시키는 것

이 공지되어 있으며, 이는 가교 물질의 첨가에 의해 이루어질 수 있다. 그러나, 이는 미(un) 반응기가 존재하지 않아 중합체가 저장 동안 이의 특성을 변화시키지 않는 성분의 적절한 혼합 및 반응을 필요로 한다. 또한, 통계적으로 가교 중합체는 이의 특성에 있어서 제한되는 것으로 알려져 있다. 이러한 중합체는 중합체 사슬에 의해 이의 특성에 있어서 개질되기 어려우므로, 상기 특성은 접착제에 함유된 첨가제에 의해 개선되어야만 한다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 목적은, 매우 점성이 있거나 저온에서 용융될 수 있는 블록 공중합체를 제공하는 것이다. 이러한 블록 공중합체는 하나 이상의 블록에서 복사에 의해 가교될 수 있는 관능기를 혼입할 것이다. 블록 공중합체 그 자체는 가교 후 보유되는 주위 온도에서의 탄성 거동을 나타낼 것이다. 공중합체는 접착제로부터 이동되거나 증발될 수 있는 티오-물질을 함유하지 않을 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 액체 또는 용융 형태로 적용될 수 있고 복사에 의한 가교 후 감압 접착제 층을 제공하는 감압 접착제를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 복사에 의해 가교된 감압 접착제의 층으로 코팅되는 테이프를 제공하는 것이다.

[0010] 본 목적은 둘 이상의 상이한 블록을 함유하는 블록-공중합체에 의해 해결되는데, 이때 블록 A 는 (메트)아크릴레이트 단량체를 함유하고 상기 공중합체는 15℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖고, 블록 B 는 (메트)아크릴레이트 단량체를 함유하고 상기 공중합체는 25℃ 초과의 유리 전이 온도를 가지며, 중합체 사슬 내에 티오-화합물을 갖지 않고, 하나의 블록이 사슬에 화학적으로 결합된 하나 이상의 광개시제를 함유하는 것을 특징으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명에 따른 블록-공중합체는 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 제조된다. 이러한 단량체 및 이의 특성은 공지되어 있다. 이들은 공중합체로서 이들이 상이한 유리 전이 온도 (T_g, DSC 로 측정됨, DIN ISO 11357) 를 나타내도록 선택될 수 있다. 본 발명에 따르면, 중합체는 상이한 T_g 를 갖는 상이한 조성물의 둘 이상의 블록을 함유할 것이다. 이는 상이한 블록의 단량체 선택에 의해 이루어질 수 있다. 이러한 선택은 당업계의 전문적 지식에 따라 당업자에 의해 실행될 수 있다. 중합체는 상이한 라디칼 중합 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 블록 공중합체는 ATRP 에 의해 제조될 수 있다.

[0012] 블록 A 및 블록 B 둘 모두에서 중합되는 단량체는, (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 탄소수 1-40 의 직쇄, 분지형 또는 지환족 알코올의 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)-아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트; 아릴 (메트)아크릴레이트 예를 들어, 벤질 (메트)아크릴레이트 또는 페닐 (메트)아크릴레이트 (이는 각 경우 치환되지 치환되지 않거나 일- 내지 사치환된 아릴 라이칼일 수 있음); 다른 방향족 치환된 (메트)아크릴레이트 예를 들어, 나프틸 (메트)아크릴레이트; 에테르의 모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 탄소수 5-80 의 이의 혼합물, 예를 들어, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 메톡시(메)에톡시에틸 메타크릴레이트, 1-부톡시프로필 메타크릴레이트, 시클로-헥실옥시메틸 메타크릴레이트, 벤질옥시메틸 메트-아크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메트-아크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시부틸 메타크릴레이트, 1-에톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시메틸 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트의 군에서 선택된다.

[0013] 상기 나열된 (메트)아크릴레이트 외에도, ATRP 에 의해, 상기 언급된 (메트)아크릴레이트와 공중합가능한 추가의 불포화 단량체를 또한 함유하기 위해 조성물이 중합될 수 있다. 이들은, 다른 것들 중에서도 1-알켄, 예컨대 1-헥센, 1-헵텐, 분지형 알켄 예를 들어, 비닐시클로헥산, 3,3-디메틸-1-프로펜, 3-메틸-1-디이소부틸렌, 4-메틸-1-펜텐, 아크릴로니트릴, 비닐 에스테르 예컨대 비닐 아세테이트, 스티렌, 비닐기 상에 알킬 치환기를 갖는 치환된 스티렌, 예컨대 α-메틸스티렌 및 α-에틸스티렌, 고리 상에 하나 이상의 알킬 치환기를 갖는 치환된 스티렌 예컨대 비닐톨루엔 및 p-메틸스티렌, 할로겐화 스티렌 예를 들어, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 및 테트라브로모스티렌; 헤테로시클릭 화합물 예컨대 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 2-메틸-5-비닐피리딘, 3-에틸-4-비닐피리딘, 2,3-디메틸-5-비닐피리딘, 비닐-피리미딘, 9-비닐카르바졸, 3-비닐카르바졸, 4-비닐카르바졸, 2-메틸-1-비닐이미다졸, 비닐옥솔란, 비닐푸란, 비닐티오펜,

비닐티올란, 비닐-티아졸, 비닐옥사졸 및 이소프레닐 에테르; 말레산 유도체, 예를 들어, 말레 무수물, 말레이미드, 메틸말레이미드 및 디엔 예컨대 디비닐벤젠, 예를 들어, 및 또한 각 히드록시-관능화된 및/또는 아미노-관능화된 및/또는 메르캅토-관능화된 화합물을 포함한다. 게다가, 이들 공중합체는 하나의 치환기에서 히드록실 및/또는 아미노 및/또는 메르캅토 관능기를 갖도록 또한 제조될 수 있다. 이러한 단량체의 예는 비닐피페리딘, 1-비닐이미다졸, N-비닐피롤리돈, 2-비닐피롤리돈, N-비닐피롤리딘, 3-비닐피롤리딘, N-비닐-카프로락탐, N-비닐부티로락탐, 수소화 비닐-티아졸 및 수소화 비닐옥사졸을 포함한다.

[0014] 공중합체는 중합 동안 관능성 단량체로서 혼입될 수 있는 알릴, 에폭시기와 같은 다른 관능기를 추가로 함유할 수 있다. 또는 다른 기는 중합 이후 후속 반응에 의해 제조될 수 있는 COOH 또는 OH 와 같이 존재할 수 있다. 둘 모두의 블록 또는 오직 하나의 블록 내에서 이러한 관능기를 혼입할 수 있다.

[0015] 추가적으로 본 발명에 따르면 블록의 한 유형에는 추가의 관능기로서 광개시제 기를 함유하는 화학적으로 결합된 단량체가 혼입된다. 상기 단량체는 블록에서 통계적으로 분포될 수 있다. 그러나, 다음 블록에 인접한 블록의 시작 부분 또는 말단에서 광개시제 단량체를 혼입할 수 있다.

[0016] 바람직하게는 광개시제 (PI) 는 중합체 사슬에서 라디칼 중합에 의해 결합될 것이다. 이를 위해, 광개시제는 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 또 다른 불포화 기 및 UV-활성 기를 함유할 것이다. 원칙적으로, UV-활성 기는 노리시 (Norrish) 유형 I 또는 유형 II 클리버 (cleaver) 로서 알려져 있다. 이러한 기는 예를 들어 벤조페논, 아세토페논, 벤질, 벤조인, 히드록시알킬페논, 페닐 시클로헥실 케톤, 안트라퀴논, 티옥산톤, 트리아진, 또는 플루오레논 유도체와 같은 방향족 케톤과 같은 구조를 가질 수 있다.

[0017] 이러한 중합성 광개시제는 예를 들어 (메트)아크릴기 또는 페닐-(2-프로펜) 기를 함유하는 아세토페논 또는 벤조페논 유도체에서 선택될 수 있다. 중합성 불포화 이중 결합은 아세토페논 또는 벤조페논기에 직접 결합될 수 있으며, 바람직하게는 둘 모두의 기는 스페이서에 의해 분리된다. 이러한 스페이서는 분자량이 500 g/mol 이하, 바람직하게는 300 g/mol 이하일 것이다. 이러한 스페이서는 카르복실기, 에스테르기, 폴리에테르기 또는 폴리우레탄기를 포함할 수 있다. 이러한 광개시제 단량체의 예는 US 7745505, US 4148987 또는 US 3214492 에 개시되어 있다. 이러한 광개시제는 시판된다.

[0018] 이러한 PI-단량체의 양은 블록에서 중합체 사슬 당 대략 하나 이상의 광개시제기, 바람직하게는 1 내지 10 개의 광개시제기가 결합되도록 선택된다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 광개시제는 블록 A 에서 결합되고, 상이한 구현예에서 광개시제는 블록 B 에서 결합된다.

[0019] 중합체는 둘 이상의 블록 AB 를 포함할 것이나, 본 발명은 또한 다른 구조의 것, 예를 들어 ABC, ABA, BAB, $(AB)_nA$ 또는 $(AB)_nZ$ (이때 n 은 2 내지 10 의 값이고; Z 는 다관능성 중심기이고; C 는 상이한 조성의 블록임)을 포함할 수 있다. 바람직한 구조는 AB, ABA, $(AB)_nA$ (n 은 2 내지 4 임) 이다. 블록은 단량체 조성의 선택에 의해 성취되는 상이한 유리 전이 온도를 나타낼 것이다. 블록 A 는 15℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만의 T_g 를 가질 것이고, 블록 B 는 25℃ 초과, 바람직하게는 50℃ 초과의 T_g 를 가질 것이다. T_g 는 각 블록으로서 동일한 단량체 조성을 갖는 공중합체의 DSC 에 의해 측정될 수 있다. 바람직하게는 B 는 스티렌 및/또는 메틸메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 바람직하게는 A 는 C4 내지 C12 의 알킬기를 갖는 알킬 아크릴레이트 단량체를 적어도 포함한다.

[0020] 블록 공중합체의 분자량은 20000 내지 300000 g/mol (M_n, 수 평균 분자량, PMMA 표준에 대해 GPC 에 의해 측정)일 것이다. 분자량 분포는 중합 매개변수에 의해 선택될 수 있다. 이는 1.3 내지 6.0, 바람직하게는 1.5 초과, 가장 바람직하게는 3.0 초과의 범위를 포함한다.

[0021] 블록의 화학적 조성에 추가로, 바람직한 구현예에서 블록(들) B 는 2 내지 30 중량% 의 블록 공중합체 및 98 내지 70 중량% 의 블록(들) A 를 포함할 것이고, 추가의 구현예에서 블록(들) B 는 30 내지 75 중량% 의 블록 공중합체를 포함할 것이다.

[0022] 본 발명에 따른 블록 공중합체는 순차 중합, 바람직하게는 ATRP 에 의해 제조될 수 있다. 본 방법은 임의의 원하는 할로겐-미함유 용매에서 수행될 수 있다. 바람직한 것은, 톨루엔, 자일렌, 물; 아세테이트, 바람직하게는 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트; 케톤, 바람직하게는 에틸 메틸 케톤, 아세톤; 에테르; 지방족, 바람직하게는 펜탄, 헥산, 바이오디젤 뿐만 아니라, 가소제 예컨대 저분자량 폴리프로필렌 글리콜 또는 프탈레이트이다. ATRP 할로겐 함유 물질에 유용한 이관능성 개시제가 공지되어 있으며, 예를 들

면, Cl, BR 또는 I 함유 에스테르, 케톤 및/또는 페닐 유도체가 사용될 수 있다. 중합을 개시하거나 이동시키는 티오-함유 물질은 회피될 것이다.

[0023] 구체적으로는, 생성되는 공중합체는 황 함유 화합물을 갖지 않는다. 중합은 대기압, 대기압 미만 또는 대기압 초과에서 수행될 수 있다. 중합 온도는 또한 중요하지 않다. 그러나 일반적으로, 이는 -20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 0℃ 내지 130℃, 특히 바람직하게는 40℃ 내지 120℃ 범위이다. 용액 중합 외에도, ATRP 가 또한 에멀젼, 미니에멀젼, 마이크로에멀젼, 현탁액 또는 벌크 중합으로서 실행될 수 있다. ATRP 에 의해 이러한 블록 공중합체를 제조하기 위한 매개변수 및 제조 공정이 일반적으로 공지되어 있다. 중합 후, 중합체는 추가로 가공될 수 있으며, 예를 들어 용매가 없는 공중합체를 제조할 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 목적은 접착제가 복사에 의해 가교될 수 있는 상기 언급된 블록 공중합체를 혼입하는 감압 접착제 (PSA) 이다. 이러한 PSA 는 공중합체 외에도, 예를 들어 접착 강도, 점도, 연화점 또는 안정도와 같은 요구되는 성능 특성을 달성하기 위해 첨가될 수 있는 다른 성분 또는 첨가제를 포함할 수 있다. 이들 접착제는 가소제, 안정화제, 접착제의 노화 거동을 개선시키는 산화방지제, 안료 또는 충전제, 점착도를 증가시키기 위한 로진, 복사 반응성 희석제 또는 용매를 포함할 수 있다. 하나의 구현예에서, 본 발명은 고온 용융 접착제로서 아크릴성 블록 공중합체를 포함하고, 상이한 구현예에서 접착제는 용매형 (solvent borne) 접착제이다.

[0025] 가소제는 바람직하게는 점도 조정에 사용되며 본 발명에 따른 고온 용융 감압 접착제 내에 일반적으로 0 내지 25 중량%, 바람직하게는 0 또는 15 중량% 이하의 농도로 포함된다. 적합한 가소제는 약용 화이트오일, 나프텐성 미네랄 오일, 프탈레이트, 아디페이트, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌 올리고머, 수소화 폴리이소프렌 및/또는 폴리부타디엔 올리고머, 액체 폴리에스테르, 벤조에이트 에스테르, 식물성 또는 동물 오일 및 이의 유도체를 포함한다. 수소화 가소제는 파라핀성 탄화수소 오일, 폴리이소부틸렌, 나프텐성 오일, 약용 화이트 오일의 군에서 선택되고; 다른 적합한 가소제는 분자량이 1000 내지 6000 g/mol 인 일가 또는 다가 알코올, 및 글리세롤 에스테르이고, 바람직하게는 탄화수소 화합물 및 오일 기재 가소제가 선택된다. 이러한 가소제는 이들이 접착제와 완전히 상용가능하도록 선택된다.

[0026] 본 발명에 따른 첨가제로서 사용하기 적합한 안정화제, 보다 특히 UV 안정화제, 또는 산화방지제는 포스파이트, 페놀, 고분자량의 입체 장해 페놀, 다관능성 페놀, 황- 및 인-함유 페놀을 포함한다. 본 발명의 맥락에 있어서 적합한 화합물은, 예를 들어 히드로퀴논, 히드로퀴논 메틸 에테르 또는 페노티아진이다. 이들은 통상 약 0.1 내지 3.0 중량% 의 양으로 고온 용융 PSA 에 첨가된다. 선택 및 특성은 당업자에게 공지되어 있다.

[0027] 접착제 조성물은 추가로 중성 또는 합성 수지를 포함할 수 있다. 중성 수지는 식물성 또는 동물성 기원의 것일 수 있다. 수지의 예는 셀락 및 콜로포니, 고무 수지 또는 목재 수지를 포함한다. 천연 자연 수지 뿐 아니라 이의 유도체 (불균화, 이량화, 수소화, 중합, 에스테르화, 염 형성에 의해 또는 예를 들어 말레산의 불포화 화합물의 첨가에 의해 수득됨) 가 사용될 수 있다. 합성 수지는 일반적으로 중합 또는 중축합에 의해 수득된다. 이들은 보통 분자량이 1500 g/mol 미만이다. 합성 수지의 예는 탄화수소, 테르펜, 쿠마론/인덴, 푸란, 알키드, 알데히드, 케톤, 페놀, 글리세롤 에스테르, 폴리에스테르, 에폭시, 우레아, 멜라민, 폴리아미드 및 이소시아네이트 수지를 포함한다. 바람직하게는, 탄화수소, 테르펜, 쿠마론/인덴, 푸란, 알데히드 및 케톤 수지가 바람직하다. 첨가되는 양은 총 접착제 조성물의 약 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량% 이다.

[0028] PSA 접착제는 하나 이상의 광개시제 및/또는 광감제를 0 내지 5 중량% 로 추가로 함유할 수 있다. 기본적으로, 임의의 시판되는 광개시제는 본 발명의 목적을 위해 사용될 수 있는 PSA 와 상용가능하며, 즉 적어도 실질적으로 균질한 혼합물을 형성한다. 광개시제는 빛의 부재 하에서는 안정하고, 복사에 노출시 라디칼 또는 이온성 중합을 개시시키는 많은 에너지를 흡수하는 물질 또는 물질의 혼합물이다.

[0029] 왁스는 0 내지 20 중량% 의 양으로 PSA 에 임의 첨가될 수 있다. 상기 양은 한편으로는 점도가 요구되는 범위로 감소되고, 다른 한편으로는 접착이 반대 효과를 내지 않도록 제한된다. 왁스는 천연 또는 합성 기원의 것일 수 있다. 적합한 천연 왁스는 식물성 왁스, 동물성 왁스, 광물 왁스 또는 석유화학 왁스이다. 바람직한 구현예는 임의의 왁스를 함유하지 않는다.

[0030] 특정 목적을 위해, 염료, 안료 또는 충전제가 접착제에 혼입될 수 있다.

[0031] 그러나 이러한 경우, 상기 접착제가 복사의 접착제로의 투과 및 중합 반응을 저해하지 않는다는 것을 확실히 해야 한다.

[0032] 상이한 구현예에서, 공중합체는 유기 용매에 용해된다. 단일 용매가 사용될 수 있거나 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 이러한 용매는 중합 공정에 유용한 상기 목록의 것이 적합하다. 가장 바람직하게는, 용매는 130℃ 미만의 비등점을 가질 것이고 이들은 접착제 층으로부터 증발할 수 있다. 용매의 양은 접착제의 10 내지 50 중량% 범위이다. 이러한 구현예에 유용한 첨가제는 상기 열거한 바와 동일한 것이다.

[0033] 특정 구현예에서, 고온 용융 접착제는 50 내지 100 중량% 의 하나 이상의 본 발명에 따른 블록 공중합체 및 50 내지 0 중량% 의 첨가제로 이루어질 것이다. 바람직하게는, 0.1 내지 3 중량% 의 산화방지제 및/또는 5 내지 50 중량% 의 하나 이상의 점착제가 함유된다. 블록-공중합체가 20 중량% 초과의 블록 B 를 함유하는 경우, 접착제 전구체는 25 중량% 이하의 양으로 하나 이상의 가소제를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 바람직한 형태는 중합체에 결합되지 않은 임의의 추가의 광개시제를 포함하지 않는다.

[0034] 또 다른 구현예에서, 접착제는 50 내지 90 중량% 의 하나 이상의 블록 공중합체, 및 0 내지 50 중량% 의 첨가제 및 10 내지 50 중량% 의 용매로 이루어질 것이다. 바람직하게는 0.1 내지 3 중량% 의 산화방지제 및/또는 5 내지 40 중량% 의 하나 이상의 점착제가 함유되며, 가장 바람직하게는 용매는 130℃ 미만의 비등점을 갖는 에스테르, 케톤 및/또는 알코올에서 선택된다.

[0035] 본 발명에 따른 접착제는 공지된 공정에 의해 제조될 수 있다. 블록 공중합체(들) 는 혼합될 수 있고 다른 원하는 첨가제, 예컨대 관능성 단량체, 점착제, 및 산화방지제와 배합될 수 있으며, 이는 점성 또는 고체 화합물을 가열하고 용융함으로써 지지될 수 있다. 혼합 작업은 맑은 혼합물이 형성될 때까지 수행될 것이다. 포획된 공기는 진공을 적용하여 제거될 수 있다. 임의의 복사는 반응성 접착제를 가교할 수 있도록 회피될 것이다. 이러한 공정은 당업계에 공지되어 있다.

[0036] 본 발명에 따른 고온 용융 접착제는 복사에 노출되기 전에 적합하게 낮은 점도를 가질 것이다. 130℃ 에서, 점도는 통상 10000 mPas 내지 450000 mPas 범위이고 (Brookfield 점도계, 스핀들 27, EN ISO 2555), 바람직하게는 20000 내지 100000 mPas 범위이다. PSA 는 복사의 부재 하에 저장될 수 있다. 용매형 PSA 로서의 구현예에서는 25℃ 에서 측정된 200 내지 5000 mPas 의 점도를 가질 것이다.

[0037] 본 발명의 또 다른 목적은, PSA 의 층으로 코팅된 가요성 플랫 기판이다. 층은 복사에 의해 가교된다. 본 발명에 따른 고온 용융 감압 접착제는 낮은 가공 온도에서 낮은 점도를 갖는다. 접착제는 용융 형태로 기판에 적용될 수 있다. 기판은 예를 들어 중합성 필름, 부직포, 이형 라이너 (release liner) 또는 패브릭에서 선택될 수 있으나, 바람직하게는 중합성 필름 물질이 예를 들어 라벨 또는 테이프로서 사용된다. 기판 물질은 통상 단일층 또는 다중층으로서 열가소성 중합성 시트 물질이다. 추가적으로 다른 층이 혼입될 수 있으며, 또한 기판이 인쇄될 수 있다. 기판의 예로서, 열가소성 폴리에스테르 또는 폴리올레핀으로 제조된 필름이 사용될 수 있다. 적어도 기판의 한 면에서, 본 발명에 따른 PSA 로 이루어진 코팅이 적용되고 후속적으로 이러한 층은 복사, 예를 들어 EB 또는 UV 복사에 의해 가교된다. 이러한 복사 방출원은 예를 들어 연속 램프, 섬광등, UV-발광 LED 또는 EB 원으로서 알려져 있다.

[0038] 접착제의 층은 약 5 내지 300 g/m^2 의 양으로 적용된다. 이는 경화 후 점착성 표면을 나타낸다. 이는 기판의 코팅되지 않은 표면에 대해 스테플링되거나 (stapled) 롤링될 수 있거나, 표면 상에 방출 시트를 적용할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 바람직한 구현예로서, 영구적인 점착성 접착제 필름 또는 테이프가 제조될 수 있다. 본 발명의 추가의 구현예는 자가-접착제 라벨을 제조하기 위한 용도이다. 이러한 경우, 상기 라벨은 본 발명의 접착제로 코팅되고 복사에 의해 가교된다. 생성되는 자가-접착제 표면은 항-접착 코팅된 이형 필름 (release film) 으로 커버될 수 있다. 따라서, 자가-접착제 라벨이 수득가능하다.

[0040] 본 발명에 따른 블록 공중합체는 개선된 용융 특성, 낮은 용융 온도 및 낮은 점도를 나타낸다. 이들은 어떠한 티오-화합물도 갖지 않는다. 이들은 복사에 의해 가교될 수 있고 추가의 저분자량 가교제를 필요로 하지 않는다. 이러한 공중합체는 용융 접착제로서 사용될 수 있고, 이는 접착제의 특정 특성을 개선시키기 위해 다른 보조제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 고온 용융 접착제는 중합성 필름 기판에 적용될 수 있다. 이러한 고온 용융 접착제는 가교성이고 접착제로부터 이동할 수 있는 저분자량 화합물을 함유하지 않는 방식으로 제형화될 수 있다. 유용한 적용 분야는 본 발명에 따른 PSA 의 층으로 코팅되는 필름, 테이프 또는 라벨이다.

[0041] 용매형 접착제로서 사용되는 접착제는 공지된 수단, 예를 들어 롤러, 블레이드, 노즐을 이용하여 스프레이 공정

또는 인쇄 공정에서 적용될 수 있다. 구체적으로는, 접착제의 박층이 적용될 수 있다. 적용 후 용매는 증발될 것이며, 이러한 공정은 열에 의해 또는 표면에 걸친 기체 취입에 의해 가속화될 수 있다. 층이 형성된 후, 접착제는 상기 서술된 바와 같이 가교될 수 있다.

[0042] 하기 실시예를 본 발명을 보다 상세히 설명할 목적으로 제공하나, 이에 개시된 특징에 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0043] 실시예 1

[0044] (중합체 1, 중합체 2-4 의 중합은 동일한 절차로 수행됨)

[0045] 기계적 교반기, 질소 유입구 및 압력 밸브가 장착된 5 L 유리 반응기에서 450 g 의 아세톤, 단량체 혼합물 (EHA 400 g, tBA 49 g, PI 8.9 g, BA 400 g, MA 150 g), 4.5 g 의 PMDETA 및 1.8 g 의 산화제1구리를 첨가하였다. 혼합물을 드라이아이스의 첨가로 탈기시키고, 질소로 펌프-플러시 사이클을 반복하였다. 탈기된 혼합물에 2.4 g 의 에틸-(2-브로모-2-메틸 프로피오네이트) 를 첨가하고 7MMA (75 g), 및 아세톤 (320 g) 을 혼합물에 한 번에 첨가하기 전에 14 시간 동안 60℃ 에서 교반하고, 추가 5 시간 동안 교반하였다. 이후, 용액에 공기를 관통시켜 중합을 켄칭하고 실온으로 냉각시켰다. 잔류 촉매 착물을 매우 활성인 표백토 (20 g, Tonsil) 상에서 교반하고 뎁스 필터 (depth filter) Seitz K700 상에서 필터링함으로써 제 1 단계에서 제거하였다. 아세트산 (4.5 g) 및 아연 분말 (1.8 g) 을 용액에 첨가하고, 15 분 동안 교반하고 뎁스 필터 K700 상에서 남아있는 아연을 필터링함으로써, 잔류 구리를 제거하였다.

[0046] 실시예 2 (스트립핑):

[0047] 중합체 용액 1-4 를 예비가열된 압출기 (ZSK 30, 하우징 온도 300℃) 로 감압 하에 압출하여 잔류하는 용매를 제거하고, 함유하고 있는 tert 부틸 에스테르를 갈라, 거의 무색에서 약간 갈색인 점착성 고체로서 유리산 함유 중합체를 수득하였다.

[0048] 조성

실시예:		중합체 1	중합체 2	중합체 3	중합체 4
단량체 1A	EHA	400 g	400 g	380 g	360 g
단량체 2A	tBA	49 g	49 g	95 g	140 g
단량체 3A	PI	8.9 g	8.9 g	8.7 g	8.5 g
단량체 4A	BA	400 g	400 g	380 g	360 g
단량체 5A	MA	150 g	150 g	140 g	130 g
개시제	PMDETA	2.4 g	2.4 g	2.4 g	2.4 g
단량체 5B	MMA	75 g	100 g	75 g	75 g
MN (1.단계)		약 77000	약 74000	약 67000	약 78000
MN (최종 생성물)		80000	80000	85000	90000
D		1.6	1.6	3.6	4.0

[0049]

[0050] MA = 메틸아크릴레이트; BA = n-부틸아크릴레이트, tBA = tert, 부틸아크릴레이트, EHA = 2-에틸헥실아크릴레이트 , PI = 벤조페논-아크릴레이트, MMA = 메틸메타크릴레이트, PMDETA = N,N,N',N',N"-펜타메틸디에틸렌트리아민

[0051] 공중합체를 90 : 10 또는 95 : 5 의 비로 탄화수소 점착제 (Foral 85) 와 약 150℃ 에서 배합하였다. 투명한 접착제를 수득하였고, 이는 약 130℃ 에서 적용할 수 있다. 접착제는 130℃ 의 온도에서 규소 라이너에 50 g/m^2 의 양으로 적용하였다. 이후, 중합체 필름을 90 mJ/cm^2 UVC 조사로 처리하였고, 경화된 필름을 PET 필름 (50 μm) 으로 이동시켰다. 그 후, 25℃ 에서 점착성 표면을 갖는 필름을 수득하였다. 필름을 24 시간 동안 저장하였다.

[0052] 전단 강도, 박리 접착 및 전단 접착 실패 온도 (SAFT) 에 대해 샘플을 시험하였다.

[0053] 중합체 3 을 40 중량% 에틸아세테이트에 용해시켰다. 용액을 규소 페이퍼에 적용하고, 용매를 증발시키고 접착제 층을 상기 기재된 바와 같이 UV 처리하였다. 접착제를 PET 필름 (50 g/m^2) 에 이동시켰다.

[0054] 접착제를 이의 특성에 대해 시험하였다.

[0055] 시험 결과

접착 조성물	전단 접착	박리 접착 20 분	박리 접착 24 시간	SAFT
중합체 1 + 5% 수지	168 시간	11.6 N/ mm²	14.2 N/mm²	154 °C
P. 1 + 10 %	57	10.9	16.6	144
P. 2 + 10 % 수지	>120	10.5	16.1	142
P. 3 + 10 %	>120	11.2	16.7	190
P. 4 + 10 %	>120	10.9	17.9	200
중합체 1	168	8.8	13.1	200
중합체 2	168	10.2	13.6	153
중합체 3	>120	12.6	9.9	200
중합체 4	>120	12.9	15	200
에틸 아세테이트 중 P. 3	>120			195

[0056]

[0057] >120 은 이 시점에서 실패 없이 시험이 중단되었음을 의미한다.

[0058] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)

[0059] 수 평균 분자량 M_n 및 다분산도 (PDI) 를 PMMA 표준으로 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 용리액은 0.1 부피% 의 트리플루오로아세트산을 갖는 THF 였다.

[0060] 전단 접착:

[0061] 전단 접착을 하기와 같이 적합화시킨 Finat TM04 절차에 따라 측정하였다.

[0062] 전단 접착을 25 x 25 mm 면적 상에서 1 kg 의 전단 하중 하에 측정하였고, 15 분 동안 시험 판넬을 습윤화한 후 적용하였다. 모든 시험을 70℃ 에서 수행하였다. 샘플이 떨어지는 시간을 기록하거나 시험이 중지될 때 시간을 기록하였다. 통상적으로, 168 시간이 매우 양호한 것으로 고려된다.

[0063] 박리 접착:

[0064] 박리 접착을 하기와 같이 적합화시킨 Finat TM02 절차에 따라 측정하였다. 기판 스테인레스 스틸과 접착제 필름 사이에서 180° 에서의 박리 접착을 하기와 같이 적합화시킨 시험 방법에 따라 측정하였다.

[0065] 20 분 및 또는 24 시간 동안 스테인레스 스틸 판넬을 습윤화한 후 박리 강도를 측정하고 결과를 N/25 mm 로 나타내었다.

[0066] 전단 접착 실패 온도 (SAFT):

[0067] SAFT 접착을 하기와 같이 적합화시킨 Finat TM05 절차에 따라 측정하였다.

[0068] 25 x 25 mm 결합된 시험 표본을 1 kg 의 전단 하중 하에 40℃ 에서 오븐에 둠으로써 SAFT 측정을 수행하였다 (하중 적용 전에 실온에서 15 분 습윤화). 이후, 오븐 온도를 매 1 분 마다 0.5℃ 씩 증가시켰고 결합이 실패한 온도를 기록하였다. 결합이 실패하지 않은 경우, 오븐이 냉각되기 시작하는 시점인 200℃ 에서 시험을 자동 종결하였다. 이들 고온에서 때때로 백킹 (backing) 기판이 접착 실패하였다.