



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월12일

(11) 등록번호 10-1656897

(24) 등록일자 2016년09월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 183/04 (2006.01) *B05D 3/06* (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7011863
- (22) 출원일자(국제) 2009년10월29일
 심사청구일자 2014년10월27일
- (85) 번역문제출일자 2011년05월25일
- (65) 공개번호 10-2011-0075035
- (43) 공개일자 2011년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2009/062576
- (87) 국제공개번호 WO 2010/056543
 국제공개일자 2010년05월20일
- (30) 우선권주장
 61/109,211 2008년10월29일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문현
 JP05214316 A*
 JP6074399 B2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
리우 준캉 제이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
조지 클레이튼 에이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 전자빔 경화된, 비작용화된 실리콘 감압 접착제

(57) 요 약

실리콘 감압 접착제의 제조 방법이 기술된다. 이 방법은 비작용화된 실리콘 물질, 예를 들어 실리콘 유체 및 겔을 전자빔 경화시키는 단계를 포함한다. 전자빔 가교결합 전에 비작용화된 실리콘 물질의 고온 용융 프로세싱, 및 그러한 방법에 의해 제조되는 가교결합된 접착제가 또한 기술된다. 비작용화된 실리콘 물질을 고온 용융 코팅하고 전자빔 경화시킴으로써 제조되는 접착제 및 그러한 접착제를 포함하는 접착 용품이 또한 기술된다.

명세서

청구범위

청구항 1

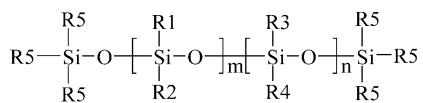
가교결합된 실리콘 감압 접착제(pressure sensitive adhesive)의 제조 방법으로서,

비작용화된(nonfunctionalized) 폴리실록산 물질 및 접착성 부여제를 포함하는 무용매 조성물을 기재(substrate)에 적용하는 단계, 및

무용매 조성물을 전자빔 조사(electron beam irradiation)에 노출시킴으로써 비작용화된 폴리실록산 물질을 가교결합시켜 가교결합된 실리콘 감압 접착제를 형성하는 단계를 포함하고,

비작용화된 폴리실록산 물질은 25°C에서의 역학 점도(dynamic viscosity)가 1,000,000 mPa · sec 초파인 겉(gum)이고,

비작용화된 폴리실록산 물질은 하기 화학식을 갖는 방법.



(여기서, R1, R2, R3 및 R4는 알킬기 및 아릴기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, R5는 알킬기이고, n 및 m은 정수이고, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아님)

청구항 2

제1항에 있어서, 적용하는 단계는 고온 용융 코팅(hot melt coating)을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따라 제조되는 실리콘 감압 접착제.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 실리콘 감압 접착제(pressure sensitive adhesive)에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 비작용화된(nonfunctionalized) 실리콘 물질을 전자빔(electron beam) 경화시킴으로써 감압 접착제를 제조하는 방법을 기술한다. 본 발명은 또한 전자빔 조사(irradiation)에의 노출에 의해 경화되는 비작용화된 실리콘 물질로부터 제조되는 실리콘 감압 접착제 및 그러한 접착제를 포함하는 용품을 기술한다.

배경 기술

[0002]

감압 접착제(PSA)는 중요한 부류의 물질이다. 일반적으로, PSA는 가벼운 압력(예를 들어, 손가락 압력)으로 기재(substrate)에 접착되며, 그의 최대 접합 강도를 달성하기 위하여 어떠한 후경화(post-curing) (예를 들어, 열 또는 방사선)도 전형적으로 필요로 하지 않는다. 예를 들어, 아크릴계, 고무계, 및 실리콘계 시스템을 비롯한 매우 다양한 PSA 화학적 특성들이 이용가능하다. 실리콘 PSA는 하기의 유용한 특성을 중 하나 이상을 제공할 수 있다: 낮은 표면 에너지의 표면에의 접착, 짧은 체류 시간에 의한 신속한 접착, 넓은 사용 온도(즉, 고온 및 저온 극한에서의 수행), 내후성(자외 방사선, 산화, 및 습기에 대한 저항성을 포함함), 응력 변동(예를 들어, 인가된 응력의 모드, 빈도 및 각도)에 대한 감소된 민감성, 및 화학 물질(예를 들어, 용매 및 가소제) 및 생물학적 물질(예를 들어, 곰팡이 및 진균류)에 대한 내성.

[0003]

일반적으로, 실리콘 감압 접착제는 중합체 또는 검(gum)과 접착성 부여 수지(tackifying resin) 사이의 축합 반

응에 의해 형성되어 왔다. 중합체 또는 검은 전형적으로 고분자량 실라놀-종결된(silanol-terminated) 폴리(다이오르가노실록산) 물질, 예를 들어 실라놀-종결된 폴리(다이메틸실록산) ("PDMS") 또는 폴리(다이메틸메틸페닐실록산)이다. 점착성 부여 수지는 전형적으로 트라이메틸실록시 기로 말단-캐핑된(end-capped) 3차원 실리케이트 구조이다. 중합체 또는 검의 말단 실라놀 기에 더하여, 점착성 부여 수지는 또한 잔류 실라놀 작용기를 포함할 수 있다.

[0004] 그러한 시스템들은 고분자량 출발 물질에 의존하며, 따라서, 그들은 실온에서 코팅하기에 적합한 점도를 달성하기 위해서 용매 중에 희석되어야 한다. 전형적인 코팅가능한 용액은 용매(예를 들어, 톨루엔 또는 자일렌과 같은 방향족 용매) 중에 60 중량% 미만의 고형물을 함유한다. 전통적인 실리콘 PSA를 사용할 때 50% 초과의 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량이 통상적이도록 추가의 용매가 코팅 전에 첨가될 수 있다.

[0005] 실리콘 PSA의 낮은 VOC 전달을 위하여 다수의 접근법이 연구되어 왔다. 예를 들어, 반응성 희석제(예를 들어, 반응성 기를 갖는 저분자량 분자)를 사용하는 액체 무용매 시스템 및 수계 에멀젼 시스템이 탐구되어 왔다. 전형적으로 경화되지 않는 고온 용융 제형이 또한 시도되어 왔다.

[0006] 이러한 진보에도 불구하고, 실리콘 PSA의 낮은 VOC 전달을 위한 보다 확고한 방법에 대한 필요성이 여전히 있다. 또한, 사용될 실리콘 화학적 특성의 보다 큰 다양성을 허용하여서, 보다 넓은 범위의 최종 사용 성능 특성을 가능하게 하는 낮은 VOC 전달 방법에 대한 필요성이 있다.

[0007] 몇몇 실리콘 PSA 제형은 용매 제거 후 허용가능한 성능을 제공하지만, 몇몇 시스템은 추가의 가교결합으로부터 이득을 얻는다. 통상의 실리콘 PSA는 특정 유형의 촉매를 이용하는 열 공정에 의해 경화되어 왔다. 예를 들어, 백금 촉매가 부가 경화 시스템과 함께 사용되어 왔으며, 과산화물(예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드)이 수소-추출 경화 시스템과 함께 사용되어 왔으며, 주석 촉매가 수분/축합 경화 시스템과 함께 사용되어 왔다.

[0008] 이들 접근법 중 몇몇은 실록산 골격에 부착된 상당수의 반응성 작용기를 필요로 한다. 예를 들어, 부가-경화 백금-촉매 작용 시스템은 일반적으로 규소 결합된 비닐 작용기와 규소 결합된 수소 사이의 하이드로실릴화 반응에 의존한다. 일반적으로, 가교결합을 달성하기 위하여 특정 작용기의 존재를 필요로 하지 않는 실리콘 점착제 시스템을 갖는 것이 바람직할 수 있는데, 예를 들어 여기서 그러한 작용기의 존재는 원하는 최종 사용 특성을 방해하고 PSA의 최종 적용가능성을 제한할 수 있다.

발명의 내용

[0009] 간단히 말하면, 일 태양에서, 본 발명은 가교결합된 실리콘 감압 점착제의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 비작용화된 폴리실록산 검을 포함하는 조성물을 기재에 적용하는 단계, 및 조성물을 전자빔 조사에 노출시킴으로써 비작용화된 폴리실록산을 가교결합시키는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 압출된다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 조성물은 복수의 비작용화된 폴리실록산 검을 포함하며, 또한 비작용화된 폴리실록산 유체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비작용화된 폴리실록산들 중 하나 이상은 할로겐화, 예를 들어 플루오르화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비작용화된 폴리실록산들 중 적어도 하나는 폴리(다이알킬 실록산), 예를 들어 폴리(다이메틸 실록산)이다. 일부 실시 형태에서, 비작용화된 폴리실록산들 중 적어도 하나는 방향족 실록산이다.

[0011] 일부 실시 형태에서, 조성물에는 촉매 및 개시제가 실질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 점착성 부여제(tackifier), 예를 들어 MQ 수지를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 10 중량% 미만의 작용성 실리콘을 포함한다.

[0012] 다른 태양에서, 본 발명은 가교결합된 실리콘 감압 점착제를 제공한다. 그러한 점착제는 본 발명에서 개시된 방법들 중 임의의 것에 따라 제조될 수 있다.

[0013] 또 다른 태양에서, 본 발명은 기재의 제1 주 표면(major surface)에 접합된 제1 점착제를 포함하는 테이프를 제공한다. 제1 점착제는 본 명세서에 개시된 E-빔 가교결합된 실리콘 감압 점착제들 중 임의의 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재는 폼(foam)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 기재는 중합체성 필름을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 테이프는 기재의 제2 주 표면에 접합된 제2 점착제를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 점착제는 또한 본 명세서에 개시된 E-빔 가교결합된 실리콘 감압 점착제들 중 임의의 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의

실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 하기의 상세한 설명과 특허청구범위로부터 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

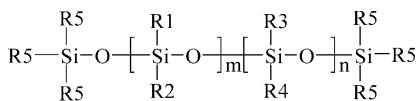
[0015] 도 1은 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 품 코어 테이프를 도시하는 도면.

도 2는 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 가교결합된 폴리실록산 품을 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 일반적으로, 본 발명의 실리콘 감압 접착제는 비작용화된 실리콘 물질로부터 형성된다. 일반적으로, 비작용화된 실리콘 물질은 저분자량 실리콘 오일, 보다 고분자량의 겸, 또는 수지, 예를 들어 잘 부서지는 고체 수지일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비작용화된 실리콘 물질은 지방족 및/또는 방향족 치환기를 갖는 실록산 골격을 예시하는 하기의 화학식으로 표현되는 선형 물질일 수 있다:

화학식 1



[0017]

여기서, R1, R2, R3, 및 R4는 알킬 기 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 R5는 알킬 기이고, n 및 m은 정수이고, m 또는 n 중 적어도 하나는 0이 아니다. 일부 실시 형태에서, 알킬 또는 아릴 기들 중 하나 이상은 할로겐 치환기, 예를 들어 불소를 함유할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 알킬 기들 중 하나 이상은 $-CH_2CH_2C_4F_9$ 일 수 있다.

[0019] 일부 실시 형태에서, R5는 메틸 기인데, 즉 비작용화된 실리콘 물질은 트라이메틸실록시 기로 종결된다. 일부 실시 형태에서, R1 및 R2는 알킬 기이고, n은 0인데, 즉 이 물질은 폴리(다이알킬실록산)이다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 메틸 기, 즉 폴리(다이메틸실록산)("PDMS")이다. 일부 실시 형태에서, R1은 알킬 기이고, R2는 아릴 기이고, n은 0인데, 즉 이 물질은 폴리(알킬아릴실록산)이다. 일부 실시 형태에서, R1은 메틸 기이고, R2는 폐닐 기인데, 즉 이 물질은 폴리(메틸폐닐실록산)이다.

[0020] 일부 실시 형태에서, R1 및 R2는 알킬 기이고, R3 및 R4는 아릴 기인데, 즉 이 물질은 폴리(다이알킬다이아릴실록산)이다. 일부 실시 형태에서, R1 및 R2는 메틸 기이고, R3 및 R4는 폐닐 기인데, 즉 이 물질은 폴리(다이메틸다이폐닐실록산)이다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 비작용화된 실리콘 물질은 분지될 수 있다. 예를 들어, 화학식 1을 참고하면, R1, R2, R3, 및/또는 R4 기들 중 하나 이상은 알킬 또는 아릴(할로겐화된 알킬 또는 아릴을 포함함) 치환기 및 말단 R5 기를 갖는 선형 또는 분지형 실록산일 수 있다.

[0022] 이전의 실리콘 접착제 시스템과 대조적으로, 출발 물질의 실록산 골격에 부착된 특정 작용기(예를 들어, 하이드라이드, 하이드록실, 비닐, 알릴, 또는 아크릴 기)의 존재가 본 발명의 가교결합된 실록산 네트워크를 얻는 데 필요하지 않다. 그러나, 비작용화된 실리콘 물질의 통상의 제조 과정에서는, 잔류 작용기, 특히 하이드라이드 및 하이드록시 기가 말단 위치에(즉, R5 기로서) 남아 있을 수 있다. 따라서, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비작용화된 실리콘 물질"은 R1, R2, R3, 및 R4 기가 비작용기이고, R5 기의 적어도 90%가 비작용기인 것이다. 일부 실시 형태에서, 비작용화된 실리콘 물질은 R5 기의 적어도 98%, 예를 들어 적어도 99%가 비작용기인 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비작용기"는 탄소, 수소, 및 일부 실시 형태에서는 할로겐(예를 들어, 불소) 원자로 이루어진 알킬 또는 아릴 기이다.

[0023] 일반적으로, 보다 저분자량이며 보다 저점도인 물질은 유체 또는 오일로 불리는 반면, 보다 고분자량이며 보다 고점도인 물질은 겸으로 불리지만, 이를 용어 사이에 엄격한 구별은 없다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "유체" 및 "오일"은 25°C에서의 역학 점도(dynamic viscosity)가 1,000,000 MPa · sec 이하(예를 들어, 600,000 MPa · sec 미만)인 물질을 말하는 반면, 25°C에서의 역학 점도가 1,000,000 MPa · sec 초과(예를 들어, 적어도 10,000,000 MPa · sec)인 물질은 "겸"으로 불릴 것이다.

- [0024] 본 발명의 감압 접착제는 비작용화된 실리콘 물질을 적절한 점착성 부여 수지와 조합하고, 생성된 조합물을 고온 용융 코팅하고, 전자빔(E-빔) 조사를 사용하여 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 일반적으로, 감압 접착제의 제형에 유용한 임의의 공지된 첨가제(예를 들어, 염료, 안료, 충전제, 난연제, 미소구체(microsphere)(예를 들어, 팽창성 미소구체) 등)가 또한 포함될 수 있다.
- [0025] 일반적으로, 임의의 공지된 점착성 부여 수지가 사용될 수 있으며, 예를 들어 일부 실시 형태에서는 실리케이트 점착성 부여 수지가 사용될 수 있다. 몇몇 예시적인 접착제 조성물에서, 복수의 실리케이트 점착성 부여 수지를 이용하여 원하는 성능을 달성할 수 있다.
- [0026] 적합한 실리케이트 점착성 부여 수지는 하기 구조 단위 M (즉, 1가 R'3SiO_{1/2} 단위), D (즉, 2가 R'2SiO_{2/2} 단위), T (즉, 3가 R'SiO_{3/2} 단위), 및 Q (즉, 4차 SiO_{4/2} 단위), 및 그 조합으로 구성된 수지를 포함한다. 전형적인 예시적 실리케이트 수지는 MQ 실리케이트 점착성 부여 수지, MQD 실리케이트 점착성 부여 수지, 및 MQT 실리케이트 점착성 부여 수지를 포함한다. 이들 실리케이트 점착성 부여 수지는 일반적으로 수평균 분자량이 100 내지 50,000 g/몰, 예를 들어 500 내지 15,000 g/몰의 범위이며, 일반적으로 R' 기는 메틸 기이다.
- [0027] MQ 실리케이트 점착성 부여 수지는 각각의 M 단위가 Q 단위에 결합되고, 각각의 Q 단위가 적어도 하나의 다른 Q 단위에 결합된 공중합체성 수지이다. Q 단위 중 몇몇은 단지 다른 Q 단위에만 결합된다. 그러나, 몇몇 Q 단위는 하이드록실 라디칼에 결합되어 HOSiO_{3/2} 단위(즉, "TOH" 단위)를 생성함으로써, 실리케이트 점착성 부여 수지의 약간의 규소 결합된 하이드록실 함량을 차지한다.
- [0028] MQ 수지 상의 규소 결합된 하이드록실기(즉, 실라놀)의 수준은 실리케이트 점착성 부여 수지의 중량을 기준으로 1.5 중량% 이하, 1.2 중량% 이하, 1.0 중량% 이하, 또는 0.8 중량% 이하로 감소될 수도 있다. 이는, 예를 들어 헥사메틸다이실라잔을 실리케이트 점착성 부여 수지와 반응시킴으로써 성취될 수 있다. 그러한 반응은, 예를 들어 트라이플루오로아세트산으로 촉매 작용될 수 있다. 대안적으로, 트라이메틸클로로실란 또는 트라이메틸실릴아세트아미드를 실리케이트 점착성 부여 수지와 반응시킬 수 있으며, 이 경우 촉매는 필요하지 않다.
- [0029] MQD 실리콘 점착성 부여 수지는 M, Q 및 D 단위를 갖는 삼원 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, D 단위의 메틸 R' 기 중 몇몇은 비닐(CH₂=CH-) 기("DVi" 단위)로 대체될 수 있다. MQT 실리케이트 점착성 부여 수지는 M, Q 및 T 단위를 갖는 삼원 공중합체이다.
- [0030] 적합한 실리케이트 점착성 부여 수지는 다우 코닝(Dow Corning)(예를 들어, DC 2-7066), 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials)(예를 들어, SR545 및 SR1000), 바커 케미 아게(Wacker Chemie AG)(예를 들어, 바커-벨실(WACKER-BELSIL) TMS-803), 및 로디아 실리콘즈(Rhodia Silicones)와 같은 공급원으로부터 구매 가능하다.
- [0031] 필요한 것은 아니지만, 일부 실시 형태에서, 임의의 다양한 공지된 첨가제가 포함될 수 있다. 예시적인 첨가제에는 가교결합제, 촉매, 고착 향상제, 염료, 안료, 충전제, 리올로지 개질제(rheology modifier), 난연제, 유동 첨가제, 계면활성제, 미소구체(예를 들어, 팽창성 미소구체) 등이 포함된다.
- [0032] 비작용화된 실리콘 물질, 점착성 부여 수지, 및 임의의 선택적인 첨가제가, 고온 용융 코팅되고 경화되기 전에 임의의 매우 다양한 공지된 수단을 이용하여 조합될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 믹서, 블렌더, 밀(mill), 압출기 등과 같은 통상의 장비를 사용하여 다양한 성분들이 사전 블렌딩될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 고온 용융 코팅 공정은 압출을 포함한다. 그러한 실시 형태에서, 다양한 성분들이 다양한 조합물로 또는 개별적으로, 압출기의 하나 이상의 개별 포트를 통하여 함께 첨가되고, 압출기 내에서 블렌딩되고(예를 들어, 용융 혼합되고), 압출되어 고온 용융 코팅된 조성물을 형성할 수 있다.
- [0033] 그것이 어떻게 형성되는 지에 관계없이, 고온 용융 코팅된 조성물은 E-빔 조사에의 노출을 통하여 경화된다. E-빔 경화를 위한 다양한 절차가 잘 알려져 있다. 경화는 전자빔을 전달하기 위해 사용되는 특정 장비에 좌우되며, 당업자는 사용되는 장비를 위한 선량 보정 모델을 정의할 수 있다.
- [0034] 구매 가능한 전자빔 생성 장비는 용이하게 입수 가능하다. 본 명세서에 기술된 실시 예의 경우, 방사선 프로세싱은 모델 CB-300 전자빔 생성 장치(에너지 사이언시스, 인크.(Energy Sciences, Inc.)(미국 매사추세츠주 월밍تون 소재)로부터 입수 가능함)에서 수행되었다. 일반적으로, 지지 필름(예를 들어, 폴리에스테르 테레프탈레이트 지지 필름)이 불활성 챔버를 통과한다. 일부 실시 형태에서, 라이너(예를 들어, 플루오로실리콘 이형 라이너(release liner))가 있는 양면("폐쇄된 면")을 갖는 비경화된 물질의 샘플이 지지 필름에 부착되고 약 6.1 m/min (20 ft/min)의 일정한 속도로 이송될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비경화된 물질의 샘플이 하나의 라

이너에 적용될 수 있으며, 라이너가 없는 반대 표면("개방된 면")을 갖는다.

[0035] 비경화된 물질은 이형 라이너를 통하여 하나의 면으로부터 E-빔 조사에 노출될 수 있다. 단일층 적층 접착제 유형의 테이프를 제조하는 경우, 전자빔 장비를 통한 1회 패스(pass)가 충분할 수 있다. 폼 테이프와 같은 더 두꺼운 샘플은 테이프의 단면에 걸친 경화 구배를 나타낼 수 있어, 비경화된 물질을 양면으로부터 전자빔 방사선에 노출시키는 것이 바람직하도록 할 수 있다.

[0036] 실리콘 물질을 경화시키는 이전의 방법과 대조적으로, 본 발명의 방법은 촉매 또는 개시제의 사용을 필요로 하지 않는다. 따라서, 본 발명의 방법은 그러한 촉매 또는 개시제가 "실질적으로 없는" 조성물을 경화시키는 데 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 조성물이 "유효량"의 촉매 또는 개시제를 포함하지 않는다면, 조성물에는 "촉매 및 개시제가 실질적으로 없다". 잘 이해되는 바와 같이, "유효량"의 촉매 또는 개시제는 촉매 또는 개시제의 유형, 경화성 물질의 조성, 및 경화 방법(예를 들어, 열 경화, UV-경화 등)을 비롯한 다양한 인자에 좌우된다. 일부 실시 형태에서, 특정 촉매 또는 개시제는 촉매 또는 개시제의 양이 조성물의 경화 시간을, 그 촉매 또는 개시제가 없는 동일한 경화 조건에서의 동일한 조성물에 대한 경화 시간에 대하여 적어도 10%만큼 감소시키지 않는다면, "유효량"으로 존재하지 않는다.

시험 방법

[0038] 용매 팽윤 시험. 물질의 1 g의 샘플을 유리 바이알 내의 10 g의 톤휴엔에 첨가하였다. 샘플을 2분 동안 진탕하고, 4일 동안 실온에 그대로 두었다. 이어서, 생성된 용액을 시각적으로 검사하여 임의의 용해되지 않은 젤이 있는지를 결정하였다. 이어서, 이 용액을 여과하고, 용해되지 않은 물질을 분리하여 알루미늄 팬(pan) 내에서 건조시켰다. 각각의 샘플에 대한 추출가능 함량을 하기 방정식에 따라 건조 중량 기준으로 계산하였다:

$$\% \text{추출가능 물질} = 100 * (\text{샘플의 중량} - \text{용해되지 않은 물질의 중량})$$

샘플의 중량

[0041] 박리 시험. 인스트론(INSTRON) 인장 시험기를 사용하여 박리 접착력을 측정하였다. 접착제 샘플을 1.27 cm의 폭 및 11.4 cm의 길이로 길게 자르고, 접착제의 주 표면들 중 하나를 이용하여 0.127 mm 두께 및 1.6 cm 폭의 알루미늄 포일 배킹(foil backing)에 적층하였다. 이어서, 생성된 테이프를 2 kg (4.5 lb)의 경질 고무 롤러의 총 4회 패스를 사용하여 깨끗한 패널에 적용하였다. 시험 전에 (1) 실온(22°C) 및 50% 상대 습도에서 3일 동안, 또는 (2) 실온(22°C) 및 50% 상대 습도에서 20분 동안 샘플을 에이징(aging)하였다. 이어서, 패널을 인스트론 인장 시험기에 장착하고, 테이프를 30.5 cm/min의 속도로 90도 각도로 당겨 떼어내었다. 결과를 lbf/0.5 인치 단위로 측정하였으며, N/cm (즉, 3.5 N/cm = 1 lbf/0.5 인치)로 환산하였다.

[0042] 전단(shear) 시험. 2.54 cm × 1.27 cm 크기의 테이프 샘플을 2.54 cm × 5.08 cm 크기의 패널에 적층시켜 테이프 에지가 패널의 에지와 함께 동일 평면에 있도록 하였다. 패널은 테이프와 1.27 cm 중복되어 덮었으며 패널의 자유 단부는 반대 방향으로 연장하였다. 패널의 일 단부는 500 그램의 추(weight)가 다른 패널의 단부의 바닥에 걸린 채 70°C로 설정된 오븐 내의 랙(rack)에 걸어, 테이프 샘플이 전단 응력 하에 있도록 하였다. 걸린 패널로부터 바닥 패널이 해제되는 시간을 최대 10,000분까지 모니터링하였다. 과정까지의 시간을 분 단위로 기록하였다. 10,000분 동안 견뎌낸 샘플에 대해서는, 시험을 정지하고 "10,000+" 값을 기록하였다.

[0043] 폴리프로필렌 패널 및 페인팅된 패널 둘 모두를 사용하여 박리 시험 및 전단 시험을 수행하였다. 폴리프로필렌 패널을 스텐다드 플래크 인크.(Standard Plaque Inc.)(미국 미시간주 멜빈데일 소재)로부터 입수하였다. 페인팅된 패널은 에이씨티(ACT)(미국 미시간주 헐데일 소재)로부터의 APR46336으로서 식별되었다. 입수된 때, 이들 페인팅된 패널은 전형적인 자동차 페인트 시스템을 사용하여 제조되어 있었다. 베이스 일렉트로코트(base electrocoat), 착색된 베이스 코트, 및 낫은 표면 에너지 카르바메이트 가교결합된 비착색된 아크릴계 투명 코트를 포함한 자동차 페인트 시스템을 스테인레스강 패널에 적용하였다. 생성된 시험 표면은 "아큐-다인(Accu-Dyne)" 용액을 사용하여 측정될 때 표면 에너지가 32 dyne/cm였다.

실시예

[0045] 본 명세서에 기술된 실시예의 경우, 방사선 프로세싱을 불활성 챔버를 통과하는 0.076 mm (0.003 인치) 두께, 30.48 cm (12 인치) 폭의 폴리에스테르 테레프탈레이트 지지 필름을 구비한 모델 CB-300 전자빔 발생 장치(에너지 사이언시즈, 인크.(미국 매사추세츠주 월밍턴 소재)로부터 입수가능함)에서 실시하였다. 양면에 폴리에스테르 이형 라이너를 갖는 물질 샘플(즉, 폐쇄된 면 구성)을 지지 필름 상에 테이핑하고 약 6.1 m/min (20 ft/min)의 속도로 이송하여 테이프가 폴리에스테르 이형 라이너를 통하여 일 면으로부터 처리되도록 하였다. 전자빔

챔버 내의 산소 수준을 50 내지 100 ppm 범위로 제한하였다. 윈도우와 웨브 경로(web path) 사이의 표준 질소 캡은 47 mm였다. 가속 전압 및 전자빔 선량이 각각의 샘플에 대하여 보고된다.

[0046] 샘플을 처리하기 전에, 파 웨스트 테크놀로지스, 인크.(Far West Technologies, Inc.)(미국 캘리포니아주 고레타 소재)로부터 구매가능한, 라디오크로믹(radiochromic) 염료를 함유한 중합체 필름인, 10 마이크로미터 및 45 마이크로미터 방사선량계를 이용한 방사선량법으로 ASTM E 1818에 따라 전자빔 장치를 보정하였다. 보정은 가속 전압 및 빔 흐름의 함수로서 표면 선량 및 선량/깊이 프로파일의 척도를 제공하였다. 실제 샘플 선량은 기재의 제곱센티미터 내로 침적된 에너지를 샘플의 밀도로 나눈 것이며, 따라서 방사선량계와 상이한 밀도를 갖는 기재의 선량-깊이 프로파일을 정규화하였다. 전자빔이 테이프의 중심에 도달하기 위하여 침투해야 하는 다양한 층들의 밀도의 차이를 계산하기 위하여 각각의 테이프 구성(전형적으로 라이너, 특정 조성의 폼 코어, 및 폼 코어 상의 특정 조성물들의 선택적인 표피층들 또는 각각의 면 상에 2개의 라이너를 갖는 표피 접착제의 단일층을 가짐)에 대해 선량-깊이 프로파일을 계산하였다.

[0047] 실시예 1 내지 실시예 5는 전자빔(E-빔) 조사가 비작용화된 실리콘 물질에 미치는 영향을 예시한다. 표 1에 요약된 바와 같이, 분자량 및 동점도(kinematic viscosity)에 따라 다른 5개의 비작용화된 실리콘 물질을 젤레스트, 인크.(Gelest, Inc.)(미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재)로부터 입수하였으며, 이들은 그들의 상표명으로 식별된다. 각각의 물질은 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 특히 트라이메틸실록시-종결된 폴리(다이메틸실록산)이었다.

[0048] 각각의 비작용화된 실리콘 물질을 76 마이크로미터(3 밀(mil)) 캡을 갖는 나이프 코터(knife coater)를 사용하여 플루오로실리콘 이형 라이너 상에 코팅함으로써 E-빔 경화된 샘플을 제조하였다. 코팅된 샘플을 50 ppm 미만의 산소를 함유하는 대기 중에서 4.005 줄(Joule)(250 keV)의 가속 전압 및 9 Mrad의 선량을 사용하여 E-빔 경화시켰다.

[0049] 생성된 샘플을 용매 팽윤 시험에 처하게 하였다. 각각의 E-빔 경화된 샘플에 대한 관찰된 겔화 거동 및 %추출 가능 물질이 표 1에 요약되어 있다. 비교를 위하여, 비경화된 비작용화된 실리콘 물질에 대한 겔화 거동 및 %추출 가능 물질을 또한 결정하였다. 각각의 비경화된 물질은 용해되었으며 100% 추출 가능 물질을 생성하였다.

[표 1]

실시예 1 내지 실시예 5

실시예	비작용화된 실리콘 물질	특성		E-빔 경화된 샘플	
		역학 점도 (MPa•sec)	MW (a)	관찰	%추출 가능 물질
1	DMS-T51	97,700	140,000	용해됨	100
2	DMS-T56	587,000	260,000	팽윤된 겔	0
3	DMS-T61	978,000	310,000	팽윤된 겔	0
4	DMS-T63	2,445,000	423,000	팽윤된 겔	0
5	DMS-T72	19,580,000	>500,000	팽윤된 겔	0

(a) 제조업체 의해 보고된 분자량. 동점도 측정치로부터 유도되고 수평균 분자량과 상관되는 것으로 기술됨.

[0051]

실시예 6 내지 실시예 11은 감압 접착제의 형성에서의 E-빔 경화된 비작용화된 실리콘 물질의 사용을 예시한다. 상표명에 의해 식별되는 이들 물질에 대한 설명이 표 2에 제공되어 있다.

[표 2]

비작용화된 실리콘 물질의 설명

실시예	비작용화된 실리콘 물질	설명	역학 점도 (MPa•sec)	공급처
6	AK 500000	PDMS	485,000	바커 케미 아게
7	DMS-T56	PDMS	587,000	겔레스트, 인크.
8	DMS-T61	PDMS	978,000	겔레스트, 인크.
9	DMS-T63	PDMS	2,445,000	겔레스트, 인크.
10	DMS-T72	PDMS	19,580,000	겔레스트, 인크.
11	EL 폴리머 NA	PDMS	N/A (b)	바커 케미 아게

(b) 동점도는 보고되어 있지 않지만, 이 물질은 고점도 겔이었다.

[0054]

각각의 비작용화된 실리콘 물질을 바커-베실 TMS-803 MQ 접착성 부여 수지(바커 케미 아게로부터 입수됨)와 50/50 중량비로 혼합함으로써 경화된 접착제 샘플을 제조하였다. 실리콘 물질을 2개의 플루오로실리콘 라이너들 사이에서 열 및 압력을 사용하여 가압하여 50 마이크로미터(2 밀)의 진조 두께를 달성하였다. 이어서, 실리콘 물질을 플루오로실리콘 라이너에 의해 지지하면서 이들 2개의 라이너들 사이에서(폐쇄된 면으로 됨) 조사하

였다. 이들 적층체(laminate)를 (산소가 50 ppm 미만인 질소 분위기 하에서) 지정된 선량 조건에서 E-빔 조사하였다. 샘플을 3 내지 18 Mrad의 e-빔 선량에 노출시켰다. 이어서, 경화된 샘플을 페인팅된 패널을 사용한 박리 시험에 처하게 하였다. 그 결과가 표 3에 나타나 있다.

[0056]

[표 3]

페인팅된 패널로부터의 박리력 (N/cm)

실시예	3 Mrad	6 Mrad	9 Mrad	12 Mrad	15 Mrad	18 Mrad
실시예 6	--	3.5	2.4	--	--	--
실시예 7	--	2.5	2.7	--	--	--
실시예 8	--	3.6	3.0	--	--	--
실시예 9	3.3	3.0	5.4	4.1	3.1	3.1
실시예 10	4.0	5.4	4.6	3.9	--	--
실시예 11	--	7.4	5.3	5.4	5.5	--

[0057]

고분자량(고점도)의 비작용화된 PDMS 겸(EL 폴리머 NA) 및 MQ 접착성 부여 수지(바커-베실 TMS-803) - 이들 둘 모두는 바커 케미 아게로부터 입수하였음 - 를 기재로 한 조성물을 사용하여 일정 범위의 E-빔 선량에 걸쳐 전단 및 박리 특성을 평가하였다. 실시예 12 내지 실시예 17은 저분자량(저점도)의 비작용화된 실리콘 오일(바커 케미 아게로부터의 AK 500000)의 양을 변화시키고 이에 상응한 PDMS 겸 또는 MQ 접착성 부여 수지의 상대적인 양의 감소에 따른 영향을 예시한다. 접착제 조성이 표 4에 요약되어 있다.

[0059]

[표 4]

접착제 조성

실시예	중량%		
	EL 폴리머	AK 500000	TMS-803
실시예 12	40	0	60
실시예 13	30	10	60
실시예 14	25	15	60
실시예 15	20	20	60
실시예 16	40	10	50
실시예 17	30	20	50

[0060]

샘플을 폴리프로필렌 패널(표 5a) 및 페인팅된 패널(표 5b)을 사용한 박리 시험에 처하게 하였다.

[0062]

[표 5a]

폴리프로필렌 패널로부터의 박리력 (N/cm)

실시예	6 Mrad	9 Mrad	12 Mrad	15 Mrad
실시예 12	5.9	4.2	4.4	3.1
실시예 13	6.4	4.9	5.1	3.7
실시예 14	6.7	5.0	4.8	4.7
실시예 15	5.9	4.1	3.6	3.7
실시예 16	3.9	2.0	2.7	2.7
실시예 17	3.1	2.7	2.0	1.4

[0063]

[표 5b]

페인팅된 패널로부터의 박리력 (N/cm)

실시예	6 Mrad	9 Mrad	12 Mrad	15 Mrad
실시예 12	8.2	7.2	7.0	6.8
실시예 13	9.5	10.5	7.5	8.9
실시예 14	7.7	6.9	7.3	8.8
실시예 15	6.0	6.1	6.1	5.3
실시예 16	4.5	4.1	4.9	4.7
실시예 17	3.7	4.7	3.5	3.5

[0064]

[표 6]

[0065]

실시예 18 내지 실시예 20은 고점도의 비작용화된 실리콘 중합체(EL 폴리머) 및 MQ 접착성 부여제(TMS-803)와 함께, 미국 뉴욕주 온타리오 소재의 사이언티픽 폴리머 프로덕츠, 임크.(Scientific Polymer Products, Inc.)로부터 입수 가능한 저점도의 폴리(알킬아릴) 실록산 비작용화된 실리콘 오일(폴리메틸페닐 실록산("PMPS"), # 801; CAS 번호 63148-58-3)을 포함하는 것의 영향을 예시한다. PMPS 물질은 분자량이 약 2600이고 점도가 500 cs였다. 접착제 조성이 표 6에 요약되어 있다.

[0067]

[표 6]

폴리메틸페닐 실록산을 포함하는 접착제 조성.

	종량%		
실시예	EL 폴리머	PMPS	TMS803
실시예 18	35	5	60
실시예 19	30	10	60
실시예 20	40	10	50

[0068]

샘플을 다양한 선량에서 E-빔 경화시키고, 폴리프로필렌 패널 및 페인팅된 패널을 사용한 박리 시험에 처하게 하였다(도 7a 참조). 경화된 샘플을 또한 폴리프로필렌 패널 및 페인팅된 패널을 사용한 전단 시험에 처하게 하였다(표 7b).

[0070]

[표 7a]

실시예 18, 실시예 19 및 실시예 20에 대한 박리 접착력 (N/cm)

E-빔 선량	폴리프로필렌 패널			페인팅된 패널		
	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 18	실시예 19	실시예 20
6 Mrad	6.0	5.0	2.7	7.8	5.9	5.3
9 Mrad	5.7	2.2	2.8	7.3	7.1	5.5
12 Mrad	4.5	3.2	2.1	6.9	5.7	4.4
15 Mrad	2.8	2.4	2.6	5.8	6.1	4.5

[0071]

[표 7b]

실시예 18, 실시예 19, 및 실시예 20에 대한 전단 (분)

E-빔 선량	폴리프로필렌 패널			페인팅된 패널		
	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 18	실시예 19	실시예 20
6 Mrad	362	--	--	739	--	--
9 Mrad	488	19	3	1240	380	43
12 Mrad	6836	116	19	10000 +	1216	10000 +
15 Mrad	132	38	< 1	10000 +	278	800

[0073]

일부 실시 형태에서, 본 발명의 실리콘 PSA는 폼 코어 테이프의 표피 접착제 층으로서 유용할 수 있다. 예시적인 폼 코어 테이프가 도면에 도시되어 있다. 테이프(10)는 폼 코어(20) 및 실리콘 PSA 층(30)을 포함한다. 선택적인 프라이머 층(40)이 PSA 층과 폼 코어 사이에 개재된다. 일부 실시 형태에서, 제2 접착제 층(50)이 폼 코어(20)의 반대 표면에 접착될 수 있다. 역시, 일부 실시 형태에서, 접착제 층을 폼 코어에 접합시키는 것을 돋기 위하여 프라이머 층이 사용될 수 있거나, 또는 도 1에 도시된 바와 같이 접착제 층(50)이 폼 코어(20)에 직접 접합될 수 있다. 폼 코어 테이프에 더하여, 일부 실시 형태에서, 본 발명의 실리콘 PSA는 내부 지지체, 예를 들어 스크림(scrim)을 갖거나 갖지 않는 자유 필름으로서 사용될 수 있다.

[0075]

예시적인 폼 코어는 아크릴레이트, 실리콘, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 및 고무(예를 들어, 블록 공중합체) 중 하나 이상을 포함한다. 이들 물질은 임의의 공지된 기술, 예를 들어 구체(예를 들어, 팽창성 미소구체를 포함한, 유리 및 중합체성 미소구체)의 혼입, 거품 형성(frothing), 화학 발포제의 사용 등에 의해 발포될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폼 코어(예를 들어, 실리콘 폼 코어)는 별도로 또는 실리콘 PSA와 동일한 단계에서 E-빔 경화될 수 있다.

[0076]

실리콘 PSA는 게다가 다른 단면-코팅 및 양면-코팅 테이프 구조물의 일부로서 사용될 수 있는데, 즉 지지 층, 예를 들어 종이, 중합체성 필름(예를 들어, 플루오르화 중합체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 우레탄 중합체), 또는 금속 포일에 직접적으로 또는 간접적으로 접합될 수 있다.

[0077]

실시예 12 내지 실시예 17 및 실시예 18 내지 실시예 20의 접착제 조성을 사용하는 폼 코어 테이프 샘플을 하기와 같이 제조하였다. 실리콘 물질을 2개의 플루오로실리콘 라이너들 사이에서 열 및 압력을 사용하여 가압하여 50 마이크로미터(2 밀)의 건조 두께를 달성하였다. 이어서, 실리콘 물질을 플루오로실리콘 라이너에 의해 지지하면서 이들 2개의 라이너들 사이에서(폐쇄된 면으로 됨) 조사하였다. 이들 적층체를 (산소가 50 ppm 미만인 질소 분위기 하에서) 지정된 선량 조건에서 E-빔 조사하였다. 노출 후, 1개의 라이너를 제거하고, 고무 배킹된 롤러 및 손 압력을 사용하여 아크릴릭 폼 테이프(ACRYLIC FOAM TAPE) 5666 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수 가능한 아크릴 폼 코어를 갖는 자가 접착(self stick) 테이프)의 일 면에 적층하였다. E-빔 유닛은 광대역 커튼 유형의 전자빔 처리기(미국 아이오와주 다벤포트 소재의 피씨티 엔지니

어드 시스템즈, 엘엘씨(PCT Engineered Systems, LLC))였다.

[0078] 생성된 폼 코어 테이프의 실리콘 표피 접착제의 박리 접착력을 페인팅된 패널을 사용하여 측정하였다. 결과가 표 8에 요약되어 있다.

[표 8]

폼 코어 테이프의 페인팅된 패널로부터의 박리 접착력 (N/cm)

접착제	6 Mrad	9 Mrad	12 Mrad	15 Mrad
실시 예 12	22.6	26.8	24.4	29.6
실시 예 13	23.6	23.4	25.5	29.8
실시 예 14	22.4	23.6	24.8	27.5
실시 예 15	14.8	16.0	19.8	17.9
실시 예 16	10.6	10.9	12.6	12.1
실시 예 17	7.5	8.4	10.8	10.0
실시 예 18	28.6	29.4	27.0	27.5
실시 예 19	32.0	26.6	21.3	30.2
실시 예 20	10.6	12.3	12.1	16.6

[0080]

전술된 방법 및 생성물은 감압 접착제에 관한 것이지만, 비작용화된 실리콘 물질로부터 비감압 물질을 생성하기 위하여 유사한 방법이 사용될 수 있다. E-빔 가교결합된 폴리실록산 네트워크를 갖는 그러한 물질에는 필름 및 코팅이 포함된다.

[0082] 본 발명의 e-빔 경화된 비작용성 실리콘 접착제는, 실리콘 접착제가 고온 및 저온 응용과 같은 특별한 이점을 제공하는 응용을 비롯한 매우 다양한 응용에 사용될 수 있다.

[0083]

정교한 표면을 악용 및 사용에 의한 손상, 예를 들어 극히 및 얼룩으로부터 예방하기 위하여 보호 필름의 설치 용이성이 흔히 필요하다. 많은 접착제 배깅된 투명 필름이 그러한 응용에 사용되어 왔다. 그러나, 이들 응용에 사용되는 접착제는 독특한 요건을 갖는다. 그들은 접착제와 보호된 표면 사이에 매끈하고 기포 없는 계면을 생성하기 위하여 특수 도구 또는 공정 단계에 대한 필요성 없이 용이하게 적용되어야 한다. 접착제는 또한 보호된 표면에 대하여 적절한 접합을 형성해야 한다. 일부 경우에, 접착 접합된 보호 층이 보호하고자 하는 하부의 표면으로부터 깨끗하게 그리고 용이하게 제거될 수 있도록 시간 경과에 따라 접착제 빌드(build)를 거의 또는 전혀 갖지 않는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 하나의 보호 필름이 손상될 때, 그 보호 필름을 간단히 제거하고 대체하는 것이 바람직할 수 있다. 마지막으로, 보호 용품, 예를 들어 보호 필름 및 접착제가 광학적으로 투명(즉, 물질이 가시 스펙트럼 내의 입사광의 적어도 97%를 투과시킴)한 것이 흔히 바람직하다.

[0084]

용이하지만 결함이 없는 설치를 위한 통상적인 관행에는 기포 및 주름이 없는 응용을 돋기 위하여 물/아이소프로필 알코올 활성화되는 건식 접착제(예를 들어, 페인트 보호 필름에 사용되는 것)를 사용하는 것이 포함된다. 그러나, 특수 용액 및 장비, 예를 들어 스퀴지(squeegee)가 요구된다. 대안적으로, 계면에서의 공기 축적을 방지하고 공기 배출을 달성하기 위하여 접착제와 하부의 표면 사이에 공기 경로를 생성하는 데 구조화된 접착제가 사용되어 왔다. 그러나, 접착제 내의 구조는 바람직하지 않은 광학 효과로 이어질 수 있다. 이들 접근법의 어느 것도 정교한 LCD 디스플레이, 특히 터치 감응형 LCD 디스플레이를 위한 스크린 프로텍터에 이상적이지 않다.

[0085]

최근에, 보호 필름을 위하여, 특히 스크린 프로텍터를 위하여, 매끄러운 표면 상으로 자발적으로 웨트-아웃(wet-out)함으로써 사실상 자가 적용되는 자가-웨팅(self wetting) 접착제가 개발되고 있다. 자가-웨팅 접착제는 비접착성 탄성중합체로부터 제조되어 왔다. 놀랍게도, 본 발명자들은 일부 실시 형태에서, 본 발명의 실리콘 접착제가 자가-웨팅 응용에 사용될 수 있음을 발견하였다.

[0086]

자가-웨팅 접착제 실시예

[0087]

실시 예 SW-1. 50 g의 EL 폴리머 NA(바커 케미, 아게로부터 입수됨)를 유리병 내에서 100 g의 톨루엔에 첨가하였다. 병을 밀봉하고 24시간 동안 롤러 상에 두었다. 용액을 나이프 코터를 통하여 (어떠한 두께로) 다양한 필름 상에 코팅하였다. 필름은 국제특허공개 WO2009/076389호(하오(Hao), 2009년 6월 18일자로 공개됨)에 기술된 방법에 따라 제조된 다양한 두께의 하드 코트(hard coat, HC)를 갖는 반사방지 필름이었다. ("광택 또는 무광택 AR 필름 상의 SW-1"). 코팅된 필름을 15분 동안 70°C에서 건조시켰다. 이어서, 건조된 샘플을 4.80 줄(300 keV)의 가속 전압 및 8 MRad의 선량으로 질소 분위기(100 ppm 미만의 산소) 하에 개방된 면 조건에서 E-빔 경화시켰다.

[0088]

스테인레스강 기재 대신에 유리 기재를 사용한 것을 제외하고는, ASTM3330-90에 기술된 시험 방법과 유사한 박리 접착력 시험을 수행하였다. 경화된 접착제 필름을 1.27 cm × 15.2 cm의 스트립으로 절단하였다. 이어서,

2 kg 롤러를 스트립 위로 1회 통과시키는 것을 이용하여 10 cm × 20 cm의 깨끗하고 용매 세척된 유리 쿠폰(glass coupon)에 각각의 스트립을 부착시켰다. 접합된 조립체를 실온에서 1주일 동안(7d-RT) 그리고 70°C에서 1주일 동안(7d-HT) 두었다. 10초 테이터 수집 시간에 걸쳐 0.30 m/min (12 인치/min)의 속도로 아이매스(IMASS) 슬립/박리 시험기(모델 3M90, 미국 오하이오주 스트롱스빌 소재의 인스트루멘터스 인크.(Instrumentors Inc.)로부터 구매가능함)를 사용하여 180도 박리 접착력에 대하여 샘플을 시험하였다. 3개의 샘플을 시험하였다. 보고된 박리 접착력 값은 3개의 샘플 각각으로부터의 박리 접착력 값의 평균이다.

[0089] 웨트-아웃 시험 절차. 경화된 접착제 필름을 2.54 cm 폭 및 10.16 cm 길이로 절단하고, 유리 기재에 자가 적층 함으로써 적층의 용이성에 대하여 시험하였다. 스트립의 일 단부를 손가락 압력을 사용하여 유리에 접합시키고, 10.16 cm 길이 필름의 나머지가 유리 기재 상으로 드레이프 다운(drape down)되게 하였다. 유리와의 접촉시, 접착제는 기재를 자가-웨팅(즉, 공기를 밀어내고 유리에 접합)하기 시작하였다. 전체 10.16 cm 길이 필름 접착제가 유리 기판에 웨트-아웃하여 포획된 공기 기포를 갖는 면적이 10% 미만으로 되게 하는 데 필요한 시간으로서 웨트-아웃 시간을 기록하였다.

[0090] 결과가 몇몇 구매가능한 제품에 대한 결과와 함께 표 9에 요약되어 있다.

[표 9]

실시 예 SW-1 경우에서 유리에 대한 웨트-아웃 시간 및 박리 접착력

실시 예	웨트-아웃 (초)	박리 접착력 (g/2.5 cm)	
		7d-RT	7d-HT
DQC 광택(3 마이크로미터 HC) 상의 SW-1	5.9	18	27
DQC 광택(5 마이크로미터 HC) 상의 SW-1	9.0	29	29
DQC 무광택(3 마이크로미터 HC) 상의 SW-1	5.8	35	44
DQC 무광택(4 마이크로미터 HC) 상의 SW-1	5.3	29	33
CE-1 ("서피스 쉴드(SURFACE SHIELD)") (a)	10.4	24	28
CE-2 ("로켓 피시(ROCKET FISH)") (b)	32.5	30	30
CE-3 ("인비저블 쉴드(INVISIBLE SHIELD)") (c)	>100	628	856

(a) 디지털 라이프스타일 아웃피터스(Digital Lifestyle Outfitters)로부터 입수됨

(b) 베스트 바이, 인크.(Best Buy, Inc.)로부터 입수됨

(c) 채그(Zagg)로부터 입수됨

[0092]

[0093] 접착성 부여제 로딩 수준이 유리에 대한 웨트-아웃 시간 및 박리 접착력에 미치는 영향을 평가하였다. 표 10에 요약된 조성에 따라 자가-웨팅 접착제의 실시예들을 제조하였다. 샘플들은 다양한 양의 PDMS 검(EL 폴리머 NA) 및 MQ 접착성 부여 수지(TMS-803)를 포함하였다. 각각의 실시예에 대하여, 물질을 유리병 내에서 100 g의 틀루엔에 첨가하였다. 병을 밀봉하고 24시간 동안 롤러 상에 두었다. 용액을 나이프 코터를 통하여 필름 상에 코팅하였다. 코팅된 필름을 15분 동안 70°C에서 건조시켰다. 이어서, 건조된 샘플을 4.80 줄(300 keV) 및 8 MRad로 E-빔 경화시켰다.

[표 10]

수지 대 접착성 부여제의 다양한 비율 갖는 자가-웨팅 접착제의 조성

실시 예	조성 (g) EL-P-NA (*)	TMS-803	웨트-아웃 (초)	박리 접착력 (g/2.5 cm)		
				초기	7d-RT	7d-HT
SW-2	45	5	32.1	8	56	38
SW-3	40	10	30.0	4	44	64
SW-4	35	15	25.5	6	124	317
SW-5	30	20	46.0	26	300	334

(*) EL-P-NA = EL 폴리머 NA

[0095]

[0096] 접착성 부여된 접착제 및 접착성 부여되지 않은 접착제에의 광유의 첨가가 유리에 대한 웨트-아웃 시간 및 박리 접착력에 미치는 영향을 평가하였다. 표 11에 요약된 조성에 따라 자가-웨팅 접착제의 실시예들을 제조하였다. 각각의 샘플에 대하여, 물질을 유리병 내에서 100 g의 틀루엔에 첨가하였다. 병을 밀봉하고 24시간 동안 롤러 상에 두었다. 용액을 나이프 코터를 통하여 필름 상에 코팅하였다. 코팅된 필름을 15분 동안 70°C에서 건조시켰다. 이어서, 건조된 샘플을 4.80 줄(300 keV)의 가속 전압 및 6 MRad의 선량으로 E-빔 경화시켰다.

[0097]

[표 11]

다양한 양의 광유를 갖는 자가-웨팅 접착제의 조성

실시 예	조성 (g)			웨트-아웃 (초)	박리 점착력 (g/2.5 cm)
	EL-P-A	TMS-803	광유		
SW-6	50	0	0.5	4.0	27
SW-7	50	0	1.0	3.2	28
SW-8	50	0	2.0	2.4	9
SW-9	50	2.5	0.5	7.6	26
SW-10	50	2.5	1.0	6.2	18
SW-11	50	2.5	2.0	3.8	9
					36

[0098]

E-빔 선량이 웨트-아웃 시간에 미치는 영향을 평가하였다. 표 12a에 요약된 조성에 따라 자가-웨팅 접착제의 실시예들을 제조하였다. 각각의 실시예에 대하여, 물질을 유리병 내에서 100 g의 톨루엔에 첨가하였다. 병을 밀봉하고 24시간 동안 냄비 상에 두었다.

[0100]

[표 12a]

자가-웨팅 접착제의 조성

실시 예	조성 (g)		
	EL-P-A	TMS-803	광유
SW-12	50	10	0
SW-13	50	10	10
SW-14	50	10	20
SW-15	50	20	0
SW-16	50	20	10
SW-17	50	20	20

[0101]

용액을 나이프 코터를 통하여 필름 상에 코팅하였다. 코팅된 필름을 15분 동안 70°C에서 건조시켰다. 건조 코팅된 필름을 4.80 줄(300 keV)의 가속 전압 및 표 12b에 열거된 선량으로 E-빔 경화시켰다. 각각의 샘플에 대한 웨트-아웃 시간을 평가하였다.

[0103]

[표 12b]

자가-웨팅 접착제에 대한 E-빔 선량 및 웨트-아웃 시간 (초)

실시 예	E-빔 선량			
	2 MRad	4 MRad	8 MRad	16 MRad
SW-12	7.5	7.3	4.0	6.9
SW-13	6.1	3.8	6.2	6.4
SW-14	12.3	6.2	13.2	8.2
SW-15	11.5	4.3	7.3	7.2
SW-16	14.8	9.0	9.6	17.7
SW-17	13.1	11.3	17.9	19.2

[0104]

작용화된 실리콘 물질을 사용하여 비교예를 제조하였다. 실라놀 종결된 폴리다이메틸실록산(젤레스트로부터 DMS-S42로서 입수됨)을 나이프 코터를 통하여 필름 상에 코팅하였다. 코팅된 샘플을 4.80 줄(300 keV) 및 6 MRad로 추가로 E-빔 경화시켰다. 경화된 작용성 실리콘은 100초 후 유리 패널을 웨트 아웃하지 않았다.

[0106]

본 발명자들은 또한 일부 실시 형태에서 본 발명의 e-빔 경화된 비작용성 실리콘 물질이 실리콘 품을 제조하는데 사용될 수 있음을 발견하였다. 실리콘 품은 탄성, 넓은 사용 온도 안정성(예를 들어, -50°C 내지 약 200°C), 불활성, 및 고유의 난연성을 비롯한 독특한 특성을 제공한다. 일반적으로, 실리콘 품은 셀 성장 또는 팽창(즉, 발포 공정)과 셀 안정화(즉, 가교결합 공정)가 동시에 일어나는 공정으로 제조되어 왔다. 실리콘 품의 가장 일반적인 셀 팽창 화학적 특성은 화학 발포제, 예를 들어 가교결합 반응으로부터의 응축된 가스 부산물 또는 아조 함유 화합물에 의존한다.

[0107]

대조적으로, 본 발명의 e-빔 경화 공정의 사용을 통하여, 셀 팽창 또는 발포 공정과 셀 안정화 또는 가교결합 공정은 독립적으로 최적화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이는 품 셀 크기의 균일한 분포에 의한 셀 구조에 걸친 개선된 제어로 이어질 수 있다. E-빔 경화된 실리콘 품은 강성 비중합체성 중공 미소구체, 예를 들어 유리 기포 및 팽창성 중합체성 중공 미소구체 둘 모두를 비롯한 미소구체를 사용하여 제조될 수 있다.

[0108]

품 실시 예

[0109]

[표 13]

실시 예 F-1 내지 실시 예 F-12에 사용된 물질

물질	설명	공급원
EL-P-A	EL 폴리머 NA 고분자량 PDMS 접	바커 케미, 아케
TMS-803	MQ 접착성 부여제	바커 케미, 아케
K-15	유리 기포	쓰리 앤 컴퍼니
K-37	유리 기포	쓰리 앤 컴퍼니
F100	팽창성 미소구체 (マイクロ펄(MICROPEARL) F100)	헨켈(Henkel)
R972V	실리카 (에어로실(Aerosil) R972V)	임자 캐보트(Cabot)

[0110]

93°C (200°F) 및 16 RPM에서 브라벤더(Brabender) 내에서 20 g의 EL 폴리머 NA(바커로부터 임수됨), 3 g의 TMS-803(바커로부터 임수됨), 및 2 g의 마이크로펄 F100 팽창성 미소구체(헨켈로부터 임수됨)를 혼합함으로써 실시 예 F-1을 제조하였다. 이어서, 이 혼합물을 204°C (400°F)에서 핫 프레서(hot presser)(카르버 래버러토리 프레스(Carver Laboratory Press))를 사용하여 팽창시켰다. 생성된 1.65 mm (65 밀) 두께의 폼 시트는 유백색이며 자가 접착성이었다. 이어서, 이러한 폼 시트를 양면으로부터 4.80 줄(300 keV) 및 6 MRad로 e-빔 조사하였다. 이렇게 제조되어진 경화된 자가 접착성 실리콘 폼은 밀도가 3.8 g/cm³(9.75 g/in³)였다.

[0112]

표 14a 및 표 14b에 제공된 제형에 따라 폼 실시 예 F-2 내지 실시 예 F-12를 제조하였다. 성분들을 스피드믹서(speedmixer)(DAC 600 FVZ)를 사용하여 5분 동안 2350 RPM으로 혼합하였다. 이어서, 이 혼합물을 204°C (400 F)에서 핫 프레서(카르버 래버러토리 프레스)를 사용하여 가압하였다. 생성된 1.5 mm (60 밀) 두께의 폼 시트는 유백색이었다. 이어서, 이러한 폼 시트를 양면으로부터 4.80 줄(300 keV) 및 15 MRad로 e-빔 조사하였다. 유리 비드(bead)를 사용한 샘플에 대하여 얻어진 폼 밀도가 표 14a에 요약되어 있다.

[0113]

[표 14a]

실시 예 F-2 내지 실시 예 F-7에 대한 폼 조성 및 밀도

(유리 비드의 첨가에 의해 생성된 폼)

실시 예	조성 (g)			밀도 (g/cc)
	EL 폴리머 NA	K-15	R972V	
F-2	40	3	0	0.83
F-3	40	6	0	0.82
F-4	40	12	0	0.86
F-5	40	6	1.67	0.87
F-6	40	6	3.33	0.89
F-7	40	6	6.67	0.91

[0114]

팽창성 중합체성 미소구체를 사용한 샘플에 대하여 얻어진 폼 밀도가 표 14b에 요약되어 있다.

[0116]

[표 14b]

실시 예 F-8 내지 실시 예 F-12에 대한 폼 조성 및 밀도

(팽창성 중합체성 미소구체를 사용하여 생성된 폼)

실시 예	조성 (g)			밀도 (g/cc)
	EL 폴리머 NA	F-100	R972V	
F-8	40	6	--	0.40
F-9	30	9	--	0.18
F-10	30	9	1.25	0.18
F-11	30	9	2.50	0.17
F-12	30	9	5.00	0.21

[0117]

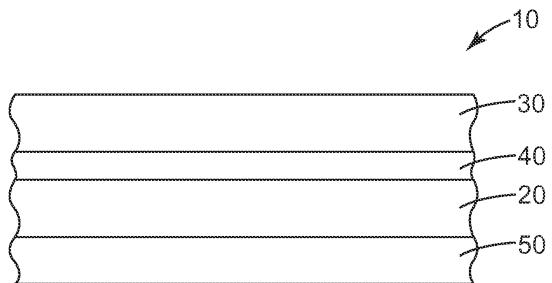
예시적인 가교결합된 폴리실록산 폼(200)이 도 2에 도시되어 있다. 폼(200)은 가교결합된 폴리실록산 물질(210)과 전체에 걸쳐 분산된 중합체성 미소구체(220)를 포함한다. 도시되지 않았지만, 유리 기포가 중합체성 미소구체와 함께 또는 이를 대신하여 포함될 수 있을 것이다.

[0119]

본 발명의 범주 및 사상을 벗어남이 없이 본 발명의 다양한 수정 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.

도면

도면1



도면2

