



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0103085
(43) 공개일자 2015년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/08 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09J 133/08 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7019963
(22) 출원일자(국제) 2013년12월19일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년07월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/076331
(87) 국제공개번호 WO 2014/105584
국제공개일자 2014년07월03일

(30) 우선권주장
61/746,643 2012년12월28일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
셔먼 오드리 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 광학적으로 맑은 핫 멜트 가공성의 고 굴절률 접착제

(57) 요 약

광학적으로 투명한 접착제 조성물이 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체, 및 열가소성 중합체의 입자를 포함한다. 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는다. 접착제 조성물은 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물로부터 제조된다.

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)

C08L 33/08 (2013.01)

(72) 발명자

라자마니 비체이

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

오거스틴 토마스 이

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

다니엘스 마이클 피

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

특허청구의 범위

청구항 1

굴절률(refractive index)이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체; 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하는 접착제 조성물로서, 상기 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는 광학적으로 투명한(optically transparent) 접착제 조성물.

청구항 2

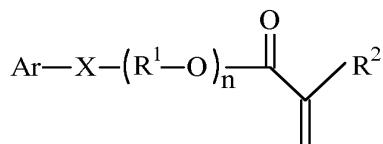
제1항에 있어서, 90%를 초과하는 가시광선 투과율, 및 5% 미만의 헤이즈(haze)를 갖는 광학적으로 맑은(clear) 접착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 열가소성 중합체의 입자가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 아크릴산 이오노머, 폴리프로필렌, 아크릴 중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 셀파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리우레탄, 및 그들의 혼합물 및 블렌드의 입자를 포함하는 접착제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, (메트)아크릴레이트계 공중합체가 하기 화학식을 갖는 방향족 단량체의 공중합체를 총 단량체 100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함하는 접착제 조성물.



[여기서,

Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고; z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고;

X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

n은 0 내지 3이고;

R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고;

R^2 는 H 또는 CH_3 임]

청구항 5

제4항에 있어서, 약 1 내지 약 12개 탄소의 비(non)-3차 알킬 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 아크릴 단량체를 추가로 포함하는 접착제 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 방향족 단량체(들)가 6-(4,6-다이브로모-2-아이소프로필 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-

(4,6-다이브로모-2-sec-부틸 폐녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-노닐페닐 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-도데실 폐닐 아크릴레이트, 2-(1-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 2-(2-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 6-(1-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(2-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 8-(1-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 8-(2-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 및 폐녹시 에틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제 조성물.

청구항 7

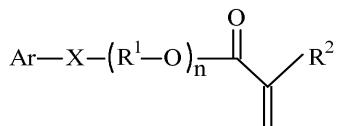
제1항에 있어서, 가교결합된 접착제 조성물.

청구항 8

중합된 예비 접착제 혼합물; 및 포장 재료(packaging material)를 포함하는 포장된 접착제 조성물로서,

중합성 예비 접착제 조성물은

하기 화학식을 갖는 방향족 단량체를 총 단량체 100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함하는 포장된 접착제 조성물.



[여기서,

Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고; z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고;

X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4-\text{O}-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

n은 0 내지 3이고;

R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고;

R^2 는 H 또는 CH_3 임]

청구항 9

제8항에 있어서, 중합성 예비 접착제 혼합물이 약 1 내지 약 12개 탄소의 비-3차 알킬 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 아크릴 단량체를 추가로 포함하는 포장된 접착제 조성물.

청구항 10

(없음)

청구항 11

제8항에 있어서, 방향족 단량체(들)가 6-(4,6-다이브로모-2-아이소프로필 폐녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(4,6-다이브로모-2-sec-부틸 폐녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-노닐페닐 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-도데실 폐닐 아크릴레이트, 2-(1-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 2-(2-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 6-(1-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(2-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 8-(1-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 8-(2-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 및 폐녹시 에틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 포장된 접착제 조성물.

청구항 12

기재; 및

기재의 적어도 일부 상에 배치된 접착제를 포함하는 용품으로서, 접착제는
굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체; 및
열가소성 중합체의 입자를 포함하고, 상기 입자의 적어도 일부는
가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖고,
접착제 조성물은 광학적으로 투명한 용품.

청구항 13

제12항에 있어서, 접착제 조성물이 90%를 초과하는 가시광선 투과율, 및 5% 미만의 헤이즈를 갖고, 광학적으로
맑은 용품.

청구항 14

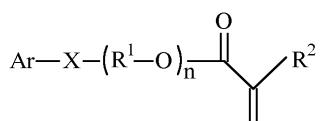
제12항에 있어서, 기재가 필름, 테이프 백킹(tape backing), 그래픽 용품, 광 가이드(light guide), 플라스틱
용품, 상처 드레싱, 보호 필름 또는 테이프, 광 추출 층, 키패드 또는 멤브레인 스위치, 열 수축성 층, 디스플
레이, 터치 센서, 또는 기재, 또는 성형성(moldable) 필름을 포함하는 용품.

청구항 15

제12항에 있어서, 열가소성 중합체의 입자가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트,
에틸렌 아크릴산, 에틸렌 아크릴산 이오노머, 폴리프로필렌, 아크릴 중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 셀
파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리우레탄, 및 그들의 혼합물 및 블렌드의 입자를 포함하
는 용품.

청구항 16

제12항에 있어서, (메트)아크릴레이트계 공중합체가 하기 화학식을 갖는 방향족 단량체의 공중합체를 총 단량체
100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함하는 용품.



[여기서,

Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향
족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지
형 알킬이고; z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0
인 것은 아니고;

X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4-\text{O}$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1C_4 알킬이고;

n은 0 내지 3이고;

R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고;

R^2 는 H 또는 CH_3 임]

청구항 17

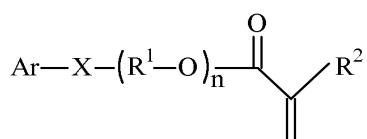
제12항에 있어서, 접착제가 가교결합된 용품.

청구항 18

굴절률이 적어도 1.48인 핫 멜트 가공성(hot melt processable) (메트)아크릴레이트계 공중합체, 및 포장 재료를 포함하는 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물을 제공하는 단계;
상기 포장된 접착제 조성물을 핫 멜트 가공하는 단계; 및
핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물을 기재 상에 배치하는 단계를 포함하는 접착제 용품의 제조 방법으로서,
접착제는 광학적으로 투명한, 접착제 용품의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물을 제공하는 단계가
중합성 예비 접착제 반응성 혼합물 및 포장 재료를 조합하여
포장된 예비 접착제 조성물을 형성하는 단계; 및 상기 예비 접착제 혼합물을 중합시키는 단계를 포함하고, 상기
예비 접착제 혼합물은
하기 화학식을 갖는 방향족 단량체를 총 단량체 100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함하는 방법.



[여기서,

Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고; z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고;

X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

n은 0 내지 3이고;

R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고;

R^2 는 H 또는 CH_3 임]

청구항 20

제18항에 있어서, 포장 재료가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 아크릴산 이오노머, 폴리프로필렌, 아크릴 중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 설파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리우레탄, 및 그들의 혼합물 및 블렌드를 포함하는 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 중합성 예비 접착제 혼합물이 약 1 내지 약 12개 탄소의 비-3차 알킬 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 아크릴 단량체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 기재 상에 배치된 접착제를 가교결합시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 가교결합 단계가 가교결합제의 광학적 개시 또는 감마 방사선 또는 전자빔에 대한 노출을 포함하는 방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 상기 예비 접착제 혼합물의 중합 단계가 개시제의 열 개시, 또는 감마 방사선에 대한 노출을 포함하는 방법.

청구항 25

제18항에 있어서, 핫 멜트 가공 단계가 압출기에서의 압출을 포함하고, 생성된 배치된 접착제가

굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체; 및

열가소성 중합체의 입자를 포함하고,

상기 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 26

제18항에 있어서, 핫 멜트 가공 단계가 압출기에서의 압출을 포함하고, 핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물을 기재 상에 배치하는 단계가 핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물 및 기재의 동시 압출을 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 명세서는 일반적으로 접착제, 구체적으로 광학적으로 맑고(optically clear), 핫 멜트 가공성(hot melt processable)이고, 높은 굴절률(refractive index)을 갖는 접착제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 접착제는 다양한 마킹(marking), 유지, 보호, 밀봉 및 차폐 목적으로 사용되어왔다. 접착 테이프는 일반적으로 배킹(backing) 또는 기재, 및 접착제를 포함한다. 접착제의 한 유형인 감압 접착제 (PSA)가 많은 응용에 특히 바람직하다.

[0003] PSA는 실온에서 하기를 포함한 소정 특성을 갖는 것으로 본 기술 분야의 숙련인에게 잘 알려져 있다: (1) 강력하고 영구적인 접착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력을 이용한 접착, (3) 피착물 상에 유지되기에 충분한 능력, 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거되기에 충분한 응집 강도. PSA로서 양호하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 접착성, 박리 접착력, 및 전단 강도의 원하는 균형을 가져오는 데 필요한 접착성 특성을 나타내도록 설계 및 제제화된 중합체이다. PSA의 제조에 가장 일반적으로 사용되는 중합체는 천연 고무, 합성 고무 (예를 들어, 스티렌/부타디엔 공중합체 (SBR) 및 스티렌/아이소프렌/스티렌 (SIS) 블록 공중합체), 및 다양한 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트) 공중합체이다. 본래 접착성인 몇몇 (메트)아크릴레이트를 제외하고, 이들 중합체는, 그들을 감압성으로 만들기 위해, 전형적으로 적절한 접착부여 수지(tackifying resin)와 블렌딩된다.

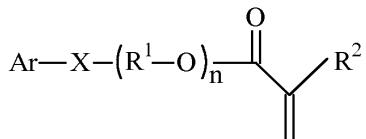
[0004] 접착제 영역에서 진행된 발전 중에는 포장재(package) 또는 파우치 내에서 제조된 접착제, 및 높은 굴절률을 갖는 접착제가 있다. 접착제는 예를 들어 미국 특허 제6,294,249호 및 제6,928,794호 (하머(Hamer) 등)에 기재된 바와 같이 포장재 및 파우치 내에서 제조되었다. 추가로, 높은 굴절률을 갖는 감압 접착제가 미국 특허 제7,335,425호 (올슨(Olson) 등)에 기재되어 있다.

발명의 내용

[0005] 본 명세서는 접착제 조성물, 포장된 접착제 조성물, 용품 및 용품의 제조 방법을 개시한다. 본 명세서의 접착제 조성물은 광학적으로 투명(optically transparent)하고, 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체, 및 열가소성 중합체의 입자를 포함한다. 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크

기를 갖는다.

[0006] 또한, 중합된 예비 접착제 혼합물을 포함하는 포장된 접착제 조성물을 개시하고, 중합성 예비 접착제 조성물 및 포장 재료(packaging material)를 포함한다. 중합성 예비 접착제 조성물은 하기 화학식을 갖는 방향족 단량체를 총 단량체 100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함한다:



[0007]

[0008] [여기서, Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y 는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고, R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고, z 는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고, X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고, n은 0 내지 3이고, R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고, R^2 는 H 또는 CH_3 임].

[0009]

또한, 기재, 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된 접착제를 포함하는 용품을 개시한다. 접착제는 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하고, 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖고, 접착제 조성물은 광학적으로 투명하다.

[0010]

또한, 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물을 제공하는 단계, 포장된 접착제 조성물을 핫 멜트 가공하는 단계, 및 핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물을 기재 상에 배치하는 단계를 포함하는 접착제 용품의 제조 방법을 개시한다. 포장된 접착제는 상기에 기재되어 있다. 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물을 제공하는 단계는 중합성 예비 접착제 반응성 혼합물 및 포장 재료를 조합하여 포장된 예비 접착제 조성물을 형성하는 단계, 및 예비 접착제 혼합물을 중합시키는 단계를 포함한다. 중합성 예비 접착제 조성물은 상기에 기재되어 있다. 포장된 예비 접착제 조성물의 중합은 예비 접착제 조성물 중에 존재하는 개시제의 활성화에 의해서 또는 감마방사선에 대한 노출에 의해서 수행될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011]

의료, 전자, 자동차, 및 광학 산업과 같은 분야에서 접착제, 특히 감압 접착제의 이용이 증가하고 있다. 이들 산업의 요건은 감압 접착제에 대해 통상적인 접착성, 박리 접착력 및 전단 강도 특성을 넘어서는 추가적 요구를 제기하였다. 새로운 부류의 재료는 감압 접착제에 대해 더욱 더 요구되는 성능 요구를 만족시키기에 바람직하다. 감압 접착제의 새로운 부류에 대한 성능 요구 중에는 광학적으로 투명하거나 또는 광학적으로 맑은 것과 같은 광학 특성이 있다.

[0012]

성능 문제에 대한 증가된 요구를 다루기 위해서 많은 부류의 감압 접착제가 제조되어 왔다. 종종 이러한 감압 접착제는 용액 또는 용매계 혼합물, 종종 다량의 용매를 함유하는 용액 또는 용매계 혼합물로서 제공된다. 코팅 또는 분배시, 용매는 접착제 층을 생성하도록 제거될 필요가 있다. 흔히 용매는 오븐을 이용한 가열과 같은 승온 가공의 사용을 통해 제거된다. 그러한 용매 제거 단계는 용품 형성에 비용을 추가시킬 수 있는데, 그 이유는 용매 제거는 추가 단계를 필요로 하기 때문이다. 추가 단계가 수반될 뿐만 아니라, 흔히 이를 단계는 용매가 휘발성이고 일반적으로 가연성이기 때문에 전문적인 케어(care), 예방 조치(precaution) 및 장비를 필요로 한다. 게다가, 접착제 용액의 선적은 추가된 용매 중량으로 인해 추가 비용이 들며, 용매의 존재로 인해 특수한 선적 예방 조치를 필요로 할 수 있다. 환경적 문제가 또한 용매계 접착제 시스템과 관련된 문제인데, 그 이유는 용매 재생 장비(solvent reclamation equipment)를 사용하더라도, 환경으로의 용매 방출이 일어날 가능성에 높기 때문이다.

[0013]

따라서, 100% 고체 접착제 시스템이 개발되어 왔다. 이를 100% 고체 시스템 중에, 핫멜트 가공성 감압 접착제를 포함하는 핫멜트 가공성 접착제가 있다. 용매 가공이 핫멜트 가공으로 대체되었을 때 어려움이 발생되었다. 흔히, 용매 전달 접착제 층의 특성을 핫멜트 전달 시스템으로 복제하기는 어렵다.

[0014]

추가로, 100% 고체 감압 접착제는 점착성 중합체 조성물이기 때문에, 특히 큰 규모로 이러한 조성물을 취급하는 것은 문제가 될 수 있다. 이러한 취급 문제를 다루기 위해서 매우 다양한 기술이 개발되어 왔다. 그러한 한 기술은 감압 접착제 중합체 또는 조성물을 중합체 파우치 내에서 제조하는 것이다. 이어서, 점착성 중합체 조성물을 접착하지 않고 그러한 파우치를 취급할 수 있다. 이어서, 전체 파우치를 예를 들어, 압출기 또는 유사한 혼합 장치에서 핫 멜트 가공하고, 코팅하여 감압 접착제 층을 형성할 수 있다. 이러한 층은 감압 접착제 중합체 또는 조성물뿐만 아니라 파우치 재료의 잔여물(remnant)을 함유한다. 종종, 파우치 재료의 잔여물은 중합체 입자를 포함한다. 감압 접착제가 가시적이지 않거나 (예컨대 다수의 테이프 구조물과 함께 사용되는 것) 또는 감압 접착제가 광학 특성을 가질 필요가 없는 시스템에서, 중합체 입자의 존재는 전형적으로 문제가 되지 않는다. 그러나, 입자가 가시광선을 산란시키기에 충분히 크고, 즉 스펙트럼의 가시 영역과 관련된 광의 괴장보다 더 크고, 중합체 입자가 감압 접착제 중합체 또는 조성물과 상이한 굴절률을 갖는 경우, 접착제 층은 가시광선을 산란시킬 수 있다. 이러한 산란은 가시광선 투과율 감소 및 헤이즈(haze) 증가의 유해한 결과를 갖는다. 상당히 어려운 광학 특성, 예컨대 높은 가시광선 투과율 및 낮은 헤이즈를 갖는 접착제 층에 대한 요구가 감압 접착제 중합체 또는 조성물을 중합체 파우치 내에서 제조하고, 이어서 이러한 파우치를 핫 멜트 가공 및 코팅하여 접착제 층을 형성하는 바람직한 방법을 성공시키기 어렵게 할 것처럼 보인다.

[0015]

본 명세서는 중합체 파우치 내의 감압 접착제 중합체 또는 조성물의 바람직한 제제를 사용하고, 이어서 그러한 파우치를 핫 멜트 가공 및 코팅하여 접착제 층을 형성하여 바람직한 광학 특성, 예컨대 높은 가시광선 투과율 및/또는 낮은 헤이즈를 갖는 접착제 층을 제조하는 것을 허용하도록 개발된 접착제 조성물 및 기술을 개시한다. 그러한 감압 접착제 조성물은 비교적 높은 굴절률을 갖는 (메트)아크릴레이트계 중합체를 포함한다. 그러한 비교적 높은 굴절률 중합체는 감압 접착제에서 사용되는 종래의 (메트)아크릴레이트계 중합체보다 더 높고, 파우치 재료에서 사용된 중합체의 굴절률에 유사하도록 설계된다. 따라서, 파우치의 잔여물이 가시광선의 괴장보다 더 큰 입자로서 존재하더라도, (메트)아크릴레이트계 중합체 및 파우치 잔여물 입자 간의 굴절률의 부조화(mismatch) 한계가 바람직한 광학 특성, 예컨대 높은 가시광선 투과율 및/또는 낮은 헤이즈를 갖는 접착제 층의 생성을 허용한다.

[0016]

달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에 사용되는 특징부 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 전술된 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 기술 분야의 숙련인이 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함) 및 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

[0017]

본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an", 및 "the")는, 그 내용이 명확하게 달리 언급하지 않는 한, 복수의 지시 대상들을 갖는 실시예들을 포함한다. 예를 들어, "하나의 층"에 대한 언급은 1개, 2개 또는 그 이상의 층들을 갖는 실시예들을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 달리 명백히 나타내지 않는 한 그 의미에 "및/또는"을 포함하는 것으로 사용된다.

[0018]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이 용어 "접착제"는 두 피착물을 함께 접착시키는 데 유용한 중합체 조성물을 지칭한다. 접착제의 예로는 열 활성화 접착제 및 감압 접착제가 있다.

[0019]

열 활성화 접착제는 실온에서 비점착성이나, 승온에서 점착성이 되어 기재에 접합될 수 있다. 이들 접착제는 통상 실온보다 높은 T_g (유리 전이 온도) 또는 융점 (T_m)을 갖는다. 온도가 T_g 또는 T_m 보다 높게 상승하면, 저장탄성률(storage modulus)은 통상 감소하고 접착제는 점착성이 된다.

[0020]

감압 접착제 조성물은 하기를 포함하는 특성을 갖는 것으로 본 기술 분야의 숙련인에게 잘 알려져 있다: (1) 강력하고 영구적인 점착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력을 이용한 접착, (3) 피착물 상에 유지되기에 충분한 능력, 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거되기에 충분한 용접 강도. 감압 접착제로서 충분히 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 점착성, 박리 접착력 및 전단 유지력 간의 바람직한 균형을 가져오는 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계되어 제제화된 중합체이다. 특성들의 적절한 균형을 얻는 것은 간단한 공정이 아니다.

[0021]

용어 "유리 전이 온도" 및 " T_g "는 상호교환적으로 사용된다. 달리 언급되지 않는 한, 전형적으로, T_g 값은 시차 주시 열량계 (DSC)를 사용하여 측정된다.

[0022] 달리 언급되지 않는 한, 용어 "실온"은 주변 온도, 일반적으로 20 내지 22°C를 지칭한다.

[0023] 용어 "(메트)아크릴레이트"는 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르를 지칭한다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 또는 올리고머는 본 명세서에서 총체적으로 "(메트)아크릴레이트"로 지칭된다. "(메트)아크릴레이트계"로 기술된 중합체는 주로 (50 중량% 초과) (메트)아크릴레이트 단량체로부터 제조된 중합체 또는 공중합체이며, 추가의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다.

[0024] 달리 지시되지 않는 한, "광학적으로 투명한"은 적어도 일부분의 가시광선 스펙트럼 (약 400 내지 약 700 nm)에 걸쳐 높은 광투과율을 갖는 용품, 필름 또는 접착제 조성물을 말한다.

[0025] 달리 지시되지 않는 한, "광학적으로 맑은"은 적어도 일부분의 가시광선 스펙트럼 (약 400 내지 약 700 nm)에 걸쳐 높은 광투과율을 가지며, 낮은 헤이즈를 나타내는 접착제 또는 용품을 말한다.

[0026] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 용어 "가시광선의 파장"은 가시광선을 구성하는 광 스펙트럼의 파장 (약 400 내지 약 700 nm)을 포함한다.

[0027] 본 명세서에서 굴절률은, 재료 내에서의 전자기 방사선의 속도에 대한 자유 공간 내의 방사선 속도의 비 (여기서 방사선은 파장 약 583.9 나노미터 (nm)의 나트륨 황색광임)라고 이해되는 재료 (예컨대, 단량체 또는 그의 중합 생성물)의 절대 굴절률로 정의된다. 굴절률은 공지된 방법을 이용하여 측정될 수 있고, 일반적으로는 아베 굴절계(Abbe Refractometer)를 이용해 측정된다.

[0028] 2개의 층을 언급할 때, 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "인접한(adjacent)"은 2개의 층이 이들 사이에 개방 공간을 개입시키지 않고서 서로 근접해 있는 것을 의미한다. 그들은 서로 직접 접촉할 (예를 들어, 함께 적층될) 수 있거나 또는 개입층이 있을 수 있다.

[0029] "알킬"이라는 용어는 포화 탄화수소인 알칸의 라디칼인 1가 기를 말한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형 또는 그 조합일 수 있으며, 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시양태에서, 알킬 기는 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸 및 에틸헥실이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 용어 "아릴"은 방향족이고 탄소고리인 1가 기를 지칭한다. 아릴은 방향족 고리에 연결되거나 융합된 1 내지 5개의 고리를 가질 수 있다. 다른 고리 구조는 방향족, 비-방향족, 또는 그 조합일 수 있다. 아릴 기의 예는 폐닐, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 폐난트릴, 안트라센일, 파이렌닐, 폐릴레닐, 및 플루오레닐을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] "알킬렌"이라는 용어는 알칸의 라디칼인 2가 기이다. 알킬렌은 직쇄, 분지형, 환형, 또는 그 조합일 수 있다. 알킬렌의 탄소 원자수는 흔히 1 내지 20이다. 몇몇 실시양태에서, 알킬렌은 1 내지 18, 1 내지 12, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자 (즉, 알킬리덴) 또는 상이한 탄소 원자 상에 있을 수 있다.

[0032] 용어 "아릴렌"은 탄소고리이고 방향족인 2가 기를 말한다. 이 기는 연결되거나, 융합되거나, 그 조합인 1 내지 5개의 고리를 갖는다. 다른 고리들은 방향족, 비-방향족, 또는 그 조합일 수 있다. 일부 실시양태에서, 아릴렌 기는 최대 5개의 고리, 최대 4개의 고리, 최대 3개의 고리, 최대 2개의 고리, 또는 하나의 방향족 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌 기는 폐닐렌일 수 있다.

[0033] 용어 "자유 라디칼 중합성(free radically polymerizable)" 및 "에틸렌계 불포화"는 상호교환적으로 사용되며, 자유 라디칼 중합 메커니즘을 통해 중합될 수 있는 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 반응성 기를 지칭한다.

[0034] 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체, 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하는 광학적으로 투명한 접착제 조성물을 개시하고, 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는다. 접착제 조성물은 또한 다른 임의적인 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 광학적으로 투명한 조성물은 전형적으로 85%를 초과하는 가시광선 투과율을 갖는다. 일부 실시양태에서, 광학적으로 투명한 조성물은 90%를 초과하는 가시광선 투과율을 갖는다. 또한, 이러한 광학적으로 투명한 조성물은 전형적으로 10% 미만, 일부 실시양태에서는 5% 미만의 헤이즈 값을 갖는다.

[0035] 본 명세서의 일부 실시양태에서, 접착제 조성물은 광학적으로 맑다. 광학적으로 맑은 조성물은 일반적으로 90%를 초과하는 가시광선 투과율, 및 5% 미만의 헤이즈를 갖는다. 일부 실시양태에서, 광학적으로 맑은 조성물은

95%를 초과하는 가시광선 투과율 및/또는 2% 미만의 헤이즈 값을 가질 수 있다.

[0036] 가시광선 투과율 및 헤이즈는 널리 이해되는 광학 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 가시광선 투과율 및 헤이즈는 시험 방법 ASTM D1003에 기재된 기술을 사용하여 비와이케이 가드너 분광 광도계(BYK Gardner Spectrophotometer)를 사용하여 측정될 수 있다. 접착제 조성물이 광학적으로 투명한지 또는 광학적으로 맑은지의 여부와 같은 접착제 조성물의 광학 특성은 매우 다양한 파라미터에 좌우될 수 있다. 이러한 파라미터 중에는 (메트)아크릴레이트계 중합체의 조성; 입자의 조성; 임의적인 첨가제의 유무; 접착제 조성물을 제조하는데 사용된 가공 조건 등이 있다. 바람직한 광학 특성은 상이한 응용 및 의도되는 용도에 대해서 상이할 수 있고, 따라서 상이한 광학 특성을 갖는 다양한 상이한 접착제 조성물이 적합할 수 있다. 예를 들어, 일부 응용의 경우, 광학적으로 투명한 접착제 조성물이 적합하지만, 다른 응용의 경우, 광학적으로 맑은 접착제 조성물이 필요하다.

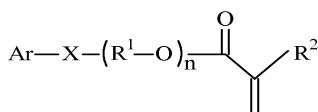
[0037] 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체는 다양한 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 제조되고, 또한 다른 자유 라디칼 중합성 단량체를 함유할 수 있다. 일부 실시양태에서, (메트)아크릴레이트계 공중합체의 굴절률은 적어도 1.50이다. (메트)아크릴레이트계 공중합체의 굴절률은 본 명세서의 접착제 조성물의 최종 특성을 제어하는 데 사용되는 파라미터 중 하나이고, 따라서 적어도 1.48의 다양한 굴절률이 본 명세에 포함된다.

[0038] (메트)아크릴레이트계 공중합체 내의 단량체 중 적어도 하나는 비교적 높은 굴절률을 갖는 방향족 단량체이다. 전형적으로, 방향족 단량체는 70°C 이하, 또는 심지어는 50°C 이하의 단일중합체 유리 전이 온도 (T_g)를 갖는다. 본 명세서에서, (메트)아크릴레이트계 공중합체는 전형적으로 적어도 1종의 방향족 단량체를 총 단량체 100 중량부 당 적어도 5 중량부의 양으로 포함한다. 일부 실시양태에서, (메트)아크릴레이트계 공중합체는 전형적으로 적어도 1종의 방향족 단량체를 총 단량체 100 중량부 당 적어도 10 중량부, 총 단량체 100 중량부 당 적어도 15 중량부, 총 단량체 100 중량부 당 적어도 20 중량부, 총 단량체 100 중량부 당 적어도 25 중량부, 또는 심지어는 총 단량체 100 중량부 당 적어도 30 중량부의 양으로 포함한다. 이러한 단량체는 전형적인 (메트)아크릴레이트 단량체보다 더 비싼 경향이 있기 때문에, 그리고 그것은 전형적으로 접착제, 예컨대 감압 접착제를 제조하는 데 사용되는 전형적인 (메트)아크릴레이트 단량체보다 더 높은 T_g 를 갖기 때문에, (메트)아크릴레이트계 중합체 중에 존재하는 방향족 단량체의 양을 제한하는 것이 종종 바람직하다.

[0039] 사용되는 방향족 단량체의 수준 및 사용되는 특정 방향족 단량체 또는 단량체의 아이덴티티(identity)는 (메트)아크릴레이트계 공중합체의 바람직한 특성에 적어도 부분적으로 좌우된다. 방향족 단량체는 접착제 중합체의 제조에서 사용되는 종래의 (메트)아크릴레이트 단량체보다 더 높은 단일중합체 유리 전이 온도를 갖는 경향이 있기 때문에, (메트)아크릴레이트계 공중합체의 제조에서 사용되는 방향족 단량체의 선택 및 양에 있어서 약간의 주의를 기울여야 한다. (메트)아크릴레이트계 공중합체가 감압 접착제 특성을 가져야 하는 경우, 전형적으로 감압 접착제 공중합체는 20°C 이하, 보다 전형적으로는 0°C 이하의 유리 전이 온도를 갖는다. 그러나, (메트)아크릴레이트계 공중합체가 열 활성화되는 접착제 특성을 가져야 하는 경우, 공중합체는 더 높은 유리 전이 온도를 가질 수 있다.

[0040] 적합한 방향족 단량체의 예에는 미국 특허 제7,335,425호 (올슨 등)에 기재된 것이 포함되고, 하기 일반 화학식 1로 기재될 수 있다:

[화학식 1]



[0042]

[여기서,

[0044] Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고, R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고, z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0

인 것은 아니고;

[0045] X는 산소, 황 또는 $-NR^4$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고; n은 0 내지 3이고;

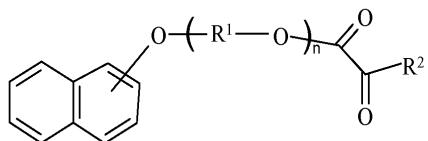
[0046] R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고;

[0047] R^2 는 H 또는 CH_3 임.

[0048] 방향족 단량체의 일부 실시양태에서, X는 산소이다. 방향족 단량체의 이러한 실시양태 내에서,

[0049] 단량체의 군은 Ar이 나프틸인 하기 화학식 2의 것을 포함하고:

[0050] [화학식 2]

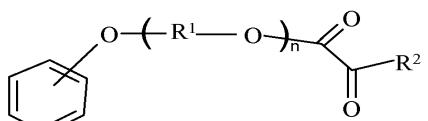


[0051]

[0052] R^1 , R^2 , 및 n은 상기에 정의된 바와 같다. 나프틸 기는 상기에 기재된 바와 같이 치환되거나 또는 비치환된다. 나프틸 방향족 단량체의 군 내에서, 또다른 군은 Ar이 1-나프틸 또는 2-나프틸인 것이다.

[0053] X가 산소인 방향족 단량체의 실시양태에서, 단량체의 또다른 군은 Ar이 페닐인 하기 화학식 3의 것을 포함하고:

[0054] [화학식 3]

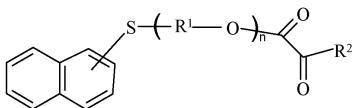


[0055]

[0056] R^1 , R^2 , 및 n은 상기에 정의된 바와 같다. 페닐 기는 상기에 기재된 바와 같이 치환되거나 또는 비치환된다. 페닐 방향족 단량체의 치환된 군 내에서, 일반적으로 페닐은 다이브로모 치환된다. 브롬 치환된 군의 내에서, 페닐 단량체는 또한 2-알킬 치환되거나 또는 4-알킬 치환될 수 있다.

[0057] 방향족 단량체의 다른 실시양태에서, X는 황이다. 방향족 단량체의 이러한 실시양태 내에서, 단량체의 군은 Ar인 나프틸인 하기 화학식 4의 것을 포함하고:

[0058] [화학식 4]

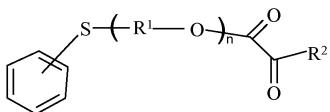


[0059]

[0060] R^1 , R^2 , 및 n은 상기에 정의된 바와 같다. 나프틸 기는 상기에 기재된 바와 같이 치환되거나 또는 비치환된다. 나프틸 방향족 단량체의 군 내에서, 추가적인 군은 Ar이 1-나프틸 또는 2-나프틸인 것이다.

[0061] X가 황인 방향족 단량체의 실시양태 내에서, 단량체의 또다른 군은 Ar이 페닐인 하기 화학식 5의 것을 포함하고:

[0062] [화학식 5]



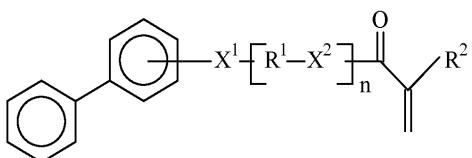
[0063]

[0064] R^1 , R^2 , 및 n 은 상기에 정의된 바와 같다. 페닐 기는 상기에 기재된 바와 같이 치환되거나 또는 비치환된다. 페닐 방향족 단량체의 이러한 군 내에서, 일반적으로 페닐은 다이브로모 치환된다. 또 다른 군에서, 페닐 단량체는 2-알킬 치환되거나 또는 4-알킬 치환될 수 있다.

[0065] 본 명세서에서 적합한 그러한 방향족 단량체의 일부 구체적인 예에는 6-(4,6-다이브로모-2-아이소프로필 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(4,6-다이브로모-2-sec-부틸 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-노닐페닐 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-도데실 페닐 아크릴레이트, 2-(1-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 2-(2-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 6-(1-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(2-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 8-(1-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 8-(2-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 2-페닐티오-1-에틸 아크릴레이트, 및 페녹시 에틸 아크릴레이트가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 방향족 단량체의 특히 적합한 한 부류는 미국 특허 공개 제2010/0048804 (데터만(Determan) 등)에 기재된 것이다. 이러한 방향족 단량체는 하기 일반 화학식 6으로 표현된다:

[0067] [화학식 6]



[0068]

[0069] [여기서,

[0070] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 $-O-$, $-S-$, 또는 $-NR^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고, 일부 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 각각 $-O-$ 이고;

[0071] R^1 은 1 내지 8개 탄소의 알킬렌이고, 하나 이상의 에테르 산소 원자 및 하나 이상의 펜던트 하이드록시 기를 함유할 수 있고;

[0072] n 은 0 내지 3의 정수이고;

[0073] R^2 는 H 또는 CH_3 임].

[0074] 화학식 6의 방향족 단량체의 특정 실시양태에서, R^1 은 1 내지 8개 탄소의 알킬렌이고; 즉, $-C_{a}H_{2a}-$ 이고, 여기서 a 는 1 내지 8이다. 다른 실시양태에서, R^1 은 하나 이상의 카테나형(catenary) 에테르 산소 원자를 함유할 수 있고; 예를 들어, $-C_bH_{2b}-O-C_cH_{2c}-$ 이고, 여기서 b 및 c 는 적어도 1이고, $b+c$ 는 2 내지 8이다. 또 다른 실시양태에서, R^1 은 펜던트 하이드록시 기를 함유할 수 있고; 예를 들어, $-C_bH_{2b}-CH(OH)-C_cH_{2c}-$ 이고, 여기서 b 및 c 는 적어도 1이고, $b+c$ 는 2 내지 8이다. 원하는 경우, 바이페닐 기는 수득되는 접착제의 굴절률을 증가시키기 위해 브롬화될 수 있다. 그러나, 그러한 브롬 치환은 또한 접착제의 Tg를 증가시킬 수 있다. 바이페닐 고리는 0 내지 2개의 브롬 원자를 가질 수 있고, X^1 기에 대해 전형적으로 오르토- 및/또는 퍼라- 위치에 치환된다. 특히 바람직한 바이페닐 단량체는 70°C 이하의 단일중합체 유리 전이 온도를 갖는 것이다.

[0075] 바람직한 (메트)아크릴레이트계 공중합체를 생성하기 위해서 매우 다양한 공단량체가 상기에 기재된 방향족 단량체와 함께 사용될 수 있다. 이러한 공단량체에는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 극성 (메트)아크릴레이트

및 에틸렌계 불포화 단량체, 및 다른 에틸렌계 불포화 단량체가 포함된다.

[0076] 유용한 알킬(메트)아크릴레이트 단량체는 총 단량체 100 중량부 당 최대 95 중량부의 범위로 존재할 수 있다. 보다 전형적으로, 알킬(메트)아크릴레이트는 총 단량체 100 중량부 당 70 내지 95 중량부 수준으로 존재할 수 있다. 유용한 단량체에는 비(non)-3차 알킬 알코올(그의 알킬기는 약 1 내지 약 12개의 탄소 원자, 보다 전형적으로는 약 4 내지 약 8개의 탄소 원자를 포함함)의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체가 포함된다.

[0077] 적합한 알킬(메트)아크릴레이트 단량체에는 아크릴산 또는 메타크릴산과 1-부탄올, 1-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 2-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올 등과 같은 비-3차 알킬 알코올의 에스테르, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르는 본 기술 분야에 공지되어 있고, 상업적으로 입수 가능하다.

[0078] 추가로, (메트)아크릴레이트계 공중합체는 또한 공중합성 극성 단량체를 함유할 수 있다. 극성 단량체는 접착제의 응집 강도를 증가시키기 위해서 사용될 수 있다. 일반적으로, 극성 단량체는 전형적으로는 총 단량체 100 중량부 당 약 0 내지 약 12 중량부, 보다 전형적으로는 총 단량체 100 중량부 당 약 2 내지 약 8 중량부의 범위로 존재한다. 유용한 극성 단량체에는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 셀론산, 및 에틸렌계 불포화 인산, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 그러한 화합물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, B-카르복시에틸 아크릴레이트, 설포에틸 메타크릴레이트 등, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 다른 유용한 공중합성 극성 단량체에는 아크릴아미드, N,N-다이알킬 치환된 아크릴아미드, N-비닐 락탐, 및 N,N-다이알킬아미노알킬 아크릴레이트, 및 그들의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 예시적인 예에는 N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 메타크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 메타크릴아미드, N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필 메타크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필 아크릴레이트 등, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 특히 유용한 극성 단량체에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 그들의 혼합물이 포함된다.

[0081] 성능을 개선시키고, 비용 등을 감소시키기 위해서 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 비닐 단량체가 첨가될 수 있는데, 그의 양은 접착제의 바람직한 광학 특성 또는 접착 특성에 악영향을 미치지 않을 정도이다. 사용되는 경우, 접착제 공중합체에 유용한 비닐 단량체에는 비닐 에스테르(예컨대, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예컨대, a-메틸 스티렌), 및 그들의 혼합물이 포함된다. 사용되는 경우, 그러한 비닐 단량체는 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 일반적으로는 0 내지 5 중량부, 보다 전형적으로는 1 내지 5 중량부로 사용된다.

[0082] (메트)아크릴레이트계 공중합체의 응집 강도를 증가시키기 위해서, 그것은 가교결합될 수 있다. (메트)아크릴레이트계 공중합체는 전형적으로 핫 멜트 가공되기 때문에, 가교결합은 일반적으로 핫 멜트 가공에 의해서 영향을 받지 않는 가교결합제를 사용하여 핫 멜트 가공 후에 수행된다. 전형적으로, 그러한 가교결합제는 (메트)아크릴레이트계 공중합체 내에 존재하는 총 단량체 100 중량부 당 약 0.05 내지 1.0 중량부의 가교결합제의 양으로 사용된다.

[0083] 전형적으로, 가교결합제는 가교결합 반응에 영향을 미치는 자유 라디칼을 생성하는 화학적 가교결합제이다. 화학적 가교결합제의 적합한 한 부류는 고강도 자외(UV) 광에 의해서 활성화되는 감광성 가교결합제이다. (메트)아크릴레이트계 공중합체를 위해서 사용되는 2가지 일반적인 감광성 가교결합제는 미국 특허 제4,737,559 호에 기재된 바와 같은 벤조페논 및 공중합성 방향족 케톤 단량체이다. (메트)아크릴레이트계 공중합체와 블렌딩되고, UV 광에 의해서 활성화될 수 있는 또 다른 광가교결합제는 트라이아진, 예를 들어, 2,4-비스(트라이클로메틸)-6-(4-메톡시-페닐)-s-트라이아진이다. 이들 가교결합제는 중압 수은 램프 또는 UV 블랙라이트와 같은 인공 광원으로부터 발생되는 UV 광에 의해 활성화된다.

[0084] 추가로, 가교결합은 가교결합제를 첨가하지 않거나 또는 가교결합제의 부재 하에서 중합체를 높은 에너지 전자

기 방사선, 예컨대 감마 방사선에 노출하거나, 또는 e-빔 (전자 빔)에 노출함으로써 핫 멜트 가공 후에 수행될 수 있다.

[0085] 대안적으로, 가교결합은 예를 들어 경질 세그먼트 (즉, 실온보다 높은, 바람직하게는 70°C보다 높은 Tg를 갖는 것) 및/또는 산/염기 상호작용 (즉, 동일 중합체 내의 또는 중합체들 사이의 또는 중합체와 첨가제 사이의 작용 기를 포함하는 것)의 상 분리로 인한 강화 도메인(reinforcing domain)의 형성으로부터 야기되는 열 가역적인 물리적 가교결합을 통해서 수행될 수 있다.

[0086] 접착제 조성물은 또한 열가소성 중합체의 입자를 포함하는데, 입자 중 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는다. 하기에 보다 상세히 논의될 바와 같이, 입자는 열가소성 필름으로부터 제조된 파우치 및 핫 멜트 가공의 잔여물이다.

[0087] 적합한 열가소성 재료에는 폴리에틸렌, 및 에틸렌 공중합체, 예컨대 에틸렌/폴리올레핀 공중합체, 및 에틸렌/비닐 공중합체, 예컨대 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌 메틸 아크릴레이트 (EMA), 에틸렌 아크릴산 (EAA), EAA 이오노미, 및 폴리프로필렌, 및 다른 열가소성 재료, 예컨대 아크릴, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 셀파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS), 폴리우레탄, 및 본 기술 분야의 숙련인에게 공지된 다른 것이 포함된다. 열가소성 재료의 블랜드가 또한 사용될 수 있다. 특히 적합한 열가소성 재료는 폴리에틸렌 및 EVA이다.

[0088] 적어도 일부 입자가 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는 한, 입자는 다양한 범위의 크기 및 형상을 가질 수 있다. 입자는 필름으로부터 제조된 파우치의 핫 멜트 가공으로부터 형성되기 때문에, 크기, 형상, 뿐만 아니라 크기 및 형상의 범위는 핫 멜트 가공 조건에 상당히 좌우될 수 있다. 이것이 하기에서 보다 상세히 논의될 것이다.

[0089] 일부 실시양태에서, 입자의 적어도 일부는 비교적 크다. 입자는 다양한 형상을 가질 수 있지만, 전형적으로 한 치수가 더 길고, 다른 두 치수가 더 좁은 대략 바늘 형상이다. 일부 실시양태에서, 입자는 가장 긴 치수가 1 마이크로미터 또는 심지어는 더 길 수 있다. 일부 실시양태에서, 입자는 가장 긴 치수가 최대 5 마이크로미터 일 수 있다. 입자의 치수를 측정하기 위해서 다양한 기술, 예컨대 전자 현미경법 또는 광학 현미경법이 사용될 수 있다. 하기 실시예 부분에 나타내어진 바와 같이, 광학 현미경법을 사용하여 입자 크기를 측정하였다.

[0090] 접착제 조성물은 또한 첨가제가 접착제 조성물의 바람직한 광학 특성 및 접착 특성을 방해하지 않는 한, 다양한 임의적인 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 예에는 접착 부여제, 가소제, 및 다른 성능 향상 첨가제가 포함된다. 추가로, 광학적 응용을 위해, 접착 부여제, 가소제 및 다른 첨가제는 약한 색상, 즉, 3 초파, 보다 전형적으로는 1 초파의 가드너(Gardner) 값을 가져야 한다.

[0091] 유용한 접착 부여제의 예에는 로진, 로진 유도체, 폴리테르펜 수지, 쿠마론-인덴 수지 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 접착제에 첨가될 수 있는 가소제는 매우 다양한 상업적으로 입수가능한 재료로부터 선택될 수 있다.

[0092] 대표적인 가소제에는 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르, 다이알킬 아디페이트, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, t-부틸페닐 다이페닐 포스페이트, 다이-(2-에틸헥실) 아디페이트, 툴루엔설폰아미드, 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리옥시프로필렌 아릴 에테르, 다이부톡시에톡시에틸 포름알, 및 다이부톡시에톡시에틸 아디페이트가 포함된다. 사용되는 경우, 접착 부여제는 바람직하게는 공중합체 100 중량부 당 약 50 중량부를 초과하지 않는 양으로 첨가되고, 가소제는 공중합체 100 중량부 당 최대 약 50 중량부의 양으로 첨가될 수 있다.

[0093] 임의의 첨가되는 접착 부여제 및/또는 가소제는 혼입이 접착제의 굴절률을 감소시키지 않도록 적어도 1.50의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 유용한 고 굴절률 가소제에는 방향족 포스페이트 에스테르, 프탈레이트, 벤조산 에스테르, 방향족 설피아미드, 및 일부 로진이 포함된다. 포스페이트 에스테르 및 프탈레이트가 바람직하다. 예시적인 가소제에는 다이에틸렌 글리콜 다이벤조에이트 (1.5424 n25/D), 4-(tert-부틸)페닐 다이페닐 포스페이트 (1.555 n25/D), 트라이메틸페닐 포스페이트 (1.5545 n25/D), 트라이페닐 포스페이트 (1.5575 n25/D), 페닐 메틸 벤조에이트 (1.56 n25/D), 다이에틸렌 글리콜 다이벤조에이트 (1.5424 n25/D), 부틸 벤질 프탈레이트 (1.537 n25/D), 로진의 메틸 에스테르 (1.531 n20/D), 알킬 벤질 프탈레이트 (1.526 n25/D), 부틸(페닐설포닐)아민 (1.525 n20/D), 벤질 프탈레이트(1.518 n25/D), 트라이메틸 트라이멜리테이트 (1.523 n20/D), 및 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트 (1.51 n20/D)가 포함된다.

[0094] 접착제 조성물의 성능을 향상시키기 위해 다른 첨가제가 첨가될 수 있다. 그러한 성능 향상 첨가제의 예에는

평탄화제, 자외 광 흡수제, 장애형(hindered) 아민 광 안정제 (HALS), 산소 억제제, 습윤제, 레올로지 개질제, 소포제, 살생물제, 염료, 안료 등이 포함된다. 이들 첨가제 전부와 그 용도는 본 기술 분야에서 잘 알려져 있다. 접착 및 광학 특성에 해로운 영향을 미치지 않는 한 이들 화합물 중 어느 것이나 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0095] 특히 유용한 첨가제 중에는 UV 흡수제 및 장애형 아민 광 안정제 (HALS)가 있다. UV 흡수제 및 장애형 아민 광 안정제는 접착제 조성물에 대한 UV 방사선의 유해한 효과를 감소시키는 작용을 하고, 따라서 접착제 조성물로부터 제조된 코팅의 내후성(weatherability) 또는 내크래킹성, 내황변성 및 내탈층성을 향상시킨다. 적합한 HALS는 시바-가이기 코포레이션(CIBA-GEIGY Corporation) (미국 뉴욕주 호손 소재)으로부터 티누빈(TINUVIN) 144로 입수 가능한 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리디닐) [3,5-비스(1,1-다이메틸에틸-4-하이드록시페닐)메틸]부틸프로판디오에이트이다.

[0096] 총 단량체 조성물을 기준으로 5 중량부 미만의 농도의 하기 UV 흡수제 및 그들의 조합이 바람직한 결과를 생성 할 수 있고, 총 단량체 조성물을 기준으로 1 내지 5 중량부 범위의 농도가 특히 적합하다: 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페페리디닐)(3,5-비스(1,1-다이메틸에틸 1-4-하이드록시페닐)메틸) 부틸프로판디오에이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-다이페닐아크릴레이트, 2-하이드록실-4-n-옥톡시벤조페논, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트라이아졸, 폴리(옥시-1,2-에탄디일), 알파-(3-(3-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-5-(1,1-다이메틸에틸)-4-하이드록실페닐)-1-옥소프로필)-오메가-하이드록시, 및 바스프 웨이안도트 인크.(BASF Wyandotte Inc.) (미국 뉴저지주 파시파니 소재)에 의해 판매되는 유비눌(UVINUL) D-50 및 유비눌 MS-40.

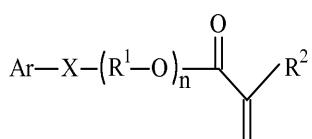
[0097] 추가로, 접착제 조성물은 입자가 접착제 조성물의 바람직한 광학 특성을 방해하지 않는 한, 입자를 또한 함유할 수 있다. 그러한 입자는 의도적으로 첨가되고, 파우치 재료의 핫 멜트 가공으로부터 유발된 것이 아니다. 가시광선을 산란시키지 않지만, 상이한 광장에서의 임의의 광장의 광을 흡수하고, 그 광을 재방출하는 입자가 특히 적합하다. 그러한 입자의 예에는 미국 특허 제7,294,861호 (쉬차르트(Schardt) 등)에 기재된 인광체(phosphor) 입자가 포함된다.

[0098] 본 명세서는 또한 접착제 조성물 및 포장 재료를 포함하는 포장된 접착제 조성물을 개시한다. 접착제 조성물은 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체를 포함하는 중합된 예비 접착제 혼합물을 포함한다. 접착제 조성물은 또한 다양한 상이한 첨가제를 포함할 수 있다.

[0099] 접착제 조성물은 중합성 예비 접착제 혼합물을 중합시킴으로서 제조된다. 중합성 예비 접착제 혼합물은 비교적 높은 굴절률을 갖는 방향족 단량체를 포함하고, 자유 라디칼 중합성 공단량체, 및 중합 개시제의 혼합물을 또한 포함할 수 있다.

[0100] 적합한 방향족 단량체의 예에는 상기에 기재된 미국 특허 제7,335,425호 (올손 등)에 기재된 것이 포함되고, 하기 일반 화학식 1로 기재될 수 있다:

[화학식 1]



[0102]

[여기서,

[0104] Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고, R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고, z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고;

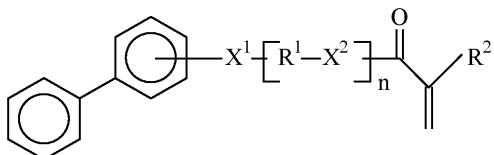
[0105] X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4-$ 이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고; n은 0 내지 3이고;

[0106] R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고;

[0107] R^2 는 H 또는 CH_3 임].

[0108] 방향족 단량체의 특히 적합한 한 부류는 미국 특허 공개 제2010/0048804 (데터만 등)에 기재된 것이다. 그러한 방향족 단량체는 상기에 기재되어 있고, 하기 일반 화학식 6으로 표현된다:

[화학식 6]



[0110]

[0111] [여기서,

[0112] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 $-O-$, $-S-$, 또는 $-NR^4$ -이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고, 일부 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 각각 $-O-$ 이고;

[0113] R^1 은 1 내지 8개 탄소의 알킬렌이고, 하나 이상의 에테르 산소 원자 및 하나 이상의 펜던트 하이드록시 기를 함유할 수 있고;

[0114] n은 0 내지 3의 정수이고; 및

[0115] R^2 는 H 또는 CH_3 임].

[0116] 본 명세서에서, 예비 접착제 혼합물은 전형적으로 적어도 1종의 방향족 단량체를 총 단량부 당 적어도 5 중량부의 양으로 포함한다. 일부 실시양태에서, 예비 접착제 혼합물은 적어도 1종의 방향족 단량체를 총 단량체 100 중량부 당 적어도 10 중량부, 총 단량체 100 중량부 당 적어도 15 중량부, 총 단량체 100 중량부 당 적어도 20 중량부, 총 단량체 100 중량부 당 적어도 25 중량부, 또는 심지어는 총 단량체 100 중량부 당 적어도 30 중량부의 양으로 포함한다. 이러한 단량체는 전형적인 (메트)아크릴레이트 단량체보다 더 비싼 경향이 있는데, 그리고 그것은 전형적으로 접착제, 예컨대 감압 접착제를 제조하는 데 사용되는 전형적인 (메트)아크릴레이트 단량체보다 더 높은 T_g 를 갖기 때문에, (메트)아크릴레이트계 중합체 중에 존재하는 방향족 단량체의 양을 제한하는 것이 종종 바람직하다.

[0117] 예비 접착제 혼합물은 또한 상기에 기재된 방향족 단량체와 함께 매우 다양한 공단량체를 포함할 수 있다. 이러한 공단량체에는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 극성 (메트)아크릴레이트 및 에틸렌계 불포화 단량체, 및 다른 에틸렌계 불포화 단량체가 포함된다.

[0118] 유용한 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 총 단량체 100 중량부 당 최대 95 중량부의 범위로 존재할 수 있다. 보다 전형적으로, 알킬 (메트)아크릴레이트는 총 단량체 100 중량부 당 70 내지 95 중량부 수준으로 존재한다. 유용한 단량체에는 비-3차 알킬 알코올 (그의 알킬 기는 약 1 내지 약 12개의 탄소 원자, 보다 전형적으로는 약 4 내지 약 8개의 탄소 원자를 포함함)의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체가 포함된다.

[0119] 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체에는 아크릴산 또는 메타크릴산과 1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 2-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올 등과 같은 비-3차 알킬 알코올의 에스테르, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르는 본 기술 분야에 공지되어 있고 상업적으로 입수 가능하다.

[0120] 추가로, 예비 접착제 혼합물은 또한 공중합성 극성 단량체를 함유할 수 있다. 극성 단량체는 접착제의 용접 강도를 증가시키기 위해서 사용될 수 있다. 일반적으로, 극성 단량체는 전형적으로는 총 단량체 100 중량부 당 약 0 내지 약 12 중량부, 보다 전형적으로는 총 단량체 100 중량부 당 약 2 내지 약 8 중량부의 범위로 존재한다. 유용한 극성 단량체에는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 셀프산, 및 에틸렌계 불포화 인산,

및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 그러한 화합물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, B-카르복시에틸 아크릴레이트, 설포에틸 메타크릴레이트 등, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0121] 다른 유용한 공중합성 극성 단량체에는 아크릴아미드, N,N-다이알킬 치환된 아크릴아미드, N-비닐 락탐, 및 N,N-다이알킬아미노알킬 아크릴레이트, 및 그들의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 예시적인 예에는 N,N-다이메틸 아크릴아미드, N,N-다이메틸 메타크릴아미드, N,N-다이에틸 아크릴아미드, N,N-다이에틸 메타크릴아미드, N,N-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필 메타크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필 아크릴레이트 등, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0122] 특히 유용한 극성 단량체에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 그들의 혼합물이 포함된다.

[0123] 성능을 개선시키고, 비용 등을 감소시키기 위해서 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 비닐 단량체가 첨가될 수 있는데, 그의 양은 접착제의 바람직한 광학 특성 또는 접착 특성에 악영향을 미치지 않을 정도이다. 사용되는 경우, 접착제 공중합체에 유용한 비닐 단량체에는 비닐 에스테르 (예컨대, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로페오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌 (예컨대, a-메틸 스티렌), 및 그들의 혼합물이 포함된다. 사용되는 경우, 그러한 비닐 단량체는 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 일반적으로는 0 내지 5 중량부, 보다 전형적으로는 1 내지 5 중량부로 사용된다.

[0124] 상기에 열거된 단량체 이외에, 예비 접착제 혼합물은 또한 임의적인 추가 첨가제, 예컨대 가교결합제 또는 쇄 전달제를 포함할 수 있다. (메트)아크릴레이트계 공중합체의 응집 강도를 증가시키기 위해서, 그것은 가교결합될 수 있다. 포장된 접착제 조성물은 전형적으로 핫 멜트 가공되기 때문에, 가교결합은 일반적으로 핫 멜트 가공에 의해서 영향을 받지 않는 가교결합제를 사용하여 핫 멜트 가공 후에 수행된다. 따라서, 그러한 문맥에서 가교결합제는 상기에 기재된 (메트)아크릴레이트 단량체와 공중합되고, 이어서 활성화되어 가교결합을 생성하는 재료를 지칭한다. 그러한 방식에서, 중합된 포장된 접착제 조성물은 가교결합되지 않고, 따라서 핫 멜트 가공성이지만, 핫 멜트 가공 및 코팅 시, 접착제는 가교결합될 수 있다.

[0125] 전형적으로, 가교결합제는 가교결합 반응에 영향을 미치는 자유 라디칼을 생성하는 화학적 가교결합제이다. 화학적 가교결합제의 적합한 한 부류는 고강도 자외 (UV) 광에 의해서 활성화되는 감광성 가교결합제이다. (메트)아크릴레이트계 공중합체를 위해서 사용되는 2가지 일반적인 감광성 가교결합제는 미국 특허 제4,737,559호에 기재된 바와 같은 벤조페논 및 공중합성 방향족 케톤 단량체이다. 전형적으로, 그러한 가교결합제는 예비 접착제 혼합물 중에 존재하는 총 단량체 100 중량부 당 약 0.05 내지 1.0 중량부의 가교결합제의 양으로 사용된다.

[0126] 추가로, 광가교결합제가 예비 접착제 혼합물과 블렌딩될 수 있다. 이러한 유형의 광가교결합제는 (메트)아크릴레이트계 공중합체 내에 중합되지 않고, 포장재에 남아있고, 핫 멜트 가공에 의해서 활성화되지 않는다. (메트)아크릴레이트계 공중합체와 블렌딩되고, UV 광에 의해서 활성화될 수 있는 그러한 광가교결합제의 예는 트라이아진, 예를 들어, 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시-페닐)-s-트라이아진이다. 이러한 가교결합제는, (메트)아크릴레이트계 공중합체 내에 혼입되는지 또는 공중합체와 블렌딩되는지의 여부에 따라서, 인공광원, 예컨대 중압 수은 램프 또는 UV 블랙라이트로부터 발생된 UV 광에 의해서 활성화된다.

[0127] 예비 접착제 혼합물은 또한 쇄 전달제를 포함할 수 있다. 유용한 쇄 전달제의 예로는 사브롬화탄소, 머캅탄, 알코올 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0128] 예비 접착제 혼합물은 또한 자유 라디칼 중합을 개시하기 위한 개시제를 포함할 수 있다. 전형적으로, 개시제는 열 개시제이다. 본 명세서에서 유용한 열 개시제에는 아조, 퍼옥사이드, 퍼설페이트, 및 산화환원(redox) 개시제가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 실시양태에서, 개시제를 포함하지 않고, 예를 들어 감마 방사선을 사용하여 개시를 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 실시양태에서, 포장된 예비 접착제 혼합물은 예를 들어, 2012년 12월 14일자로 출원된 계류 중인 출원인 미국 특허 제61/737221호에 기재된 바와 같이 감마 방사선에 노출된다.

[0129] 적합한 아조 개시제에는 2,2'-아조비스(2, 4-다이메틸발레로니트릴) (바조(VAZO) 52); 2,2'-아조비소아이소부티로니트릴 (바조 64); 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴 (바조 67); 및 1,1'-아조비스(1-사이클로헥산카르보니

트릴) (바조 88) (이들 모두는 듀폰 케미컬즈(DuPont Chemicals)로부터 입수가능함), 및 2,2'-아조비스(메틸 아이소부티레이트) (V-601) 및 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 다이하이드로클로라이드 (V-50) (와코 케미컬즈 (Wako Chemicals)로부터 입수가능함)가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 듀폰 케미컬즈로부터 바조 33으로서 이미 입수가능한 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-다이메틸발레로니트릴)이 또한 적합하다.

[0130] 적합한 페옥사이드 개시제에는 벤조일 페옥사이드, 아세틸 페옥사이드, 라우로일 페옥사이드, 데카노일 페옥사이드, 다이세틸 페옥시다이카르보네이트, 다이(4-t-부틸사이클로헥실) 페옥시다이카르보네이트 (약조 케미컬즈 (AKZO Chemicals)로부터 입수가능한 페카독스(PERKADOX) 16S), 다이(2-에틸헥실) 페옥시다이카르보네이트, t-부틸페옥시피발레이트 (아토켐(Atochem)으로부터 입수가능한 루퍼솔(LUPERSOL) 11), t-부틸페옥시-2-에틸헥사노에이트 (약조 케미컬즈, 인크.로부터 입수가능한 트리고녹스(TRIGONOX) 21-C50), 및 다이쿠밀 페옥사이드가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0131] 적합한 페설페이트 개시제에는 칼륨 페설페이트, 나트륨 페설페이트, 및 암모늄 페설페이트가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0132] 적합한 산화환원 (산화-환원) 개시제에는 상기에 언급된 페설페이트 개시제와 환원제, 예컨대 나트륨 메타바이설파이트 및 나트륨 바이설파이트의 조합; 유기 페옥사이드 및 3차 아민을 기재로 하는 시스템 (예를 들어, 벤조일 페옥사이드와 다이메틸아닐린); 및 유기 하이드로페옥사이드 및 전이 금속을 기재로 하는 시스템, 예를 들어, 쿠멘 하이드로페옥사이드와 코발트 나프테네이트가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0133] 다른 개시제에는 피나콜, 예컨대 테트라페닐 1,1,2,2-에탄다이올이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0134] 열 개시제는 총 단량체 100 부 당 약 0.01 내지 약 5.0 중량부, 보다 전형적으로는 총 단량체 100 부 당 0.025 내지 2 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[0135] 접착제 조성물은 또한 첨가제가 접착제 조성물의 바람직한 광학 특성 및 접착 특성을 방해하지 않는 한, 공중합성 재료가 아닌 다양한 첨가제, 예컨대 상기에 기재된 것을 포함할 수 있다. 가교결합 첨가제는 상기에 이미 기재되어 있다. 다른 적합한 첨가제의 예에는 접착 부여제, 가소제, 및 다른 성능 향상 첨가제가 포함된다. 추가로, 광학적 용도를 위해, 접착 부여제, 가소제 및 다른 첨가제는 약한 색상, 즉, 3 초파, 보다 전형적으로는 1 초파의 가드너 값을 가져야 한다.

[0136] 유용한 접착 부여제의 예에는 로진, 로진 유도체, 폴리테르펜 수지, 쿠마론-인덴 수지 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 접착제에 첨가될 수 있는 가소제는 매우 다양한 상업적으로 입수가능한 재료로부터 선택될 수 있다.

[0137] 대표적인 가소제에는 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르, 다이알킬 아디페이트, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, t-부틸페닐 다이페닐 포스페이트, 다이-(2-에틸헥실) 아디페이트, 톨루엔설폰아미드, 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리옥시프로필렌 아릴 에테르, 다이부톡시에톡시에틸 포름알, 및 다이부톡시에톡시에틸 아디페이트가 포함된다. 사용되는 경우, 접착 부여제는 바람직하게는 공중합체 100 중량부 당 약 50 중량부를 초과하지 않는 양으로 첨가되고, 가소제는 공중합체 100 중량부 당 최대 약 50 중량부의 양으로 첨가될 수 있다.

[0138] 임의의 첨가되는 접착 부여제 및/또는 가소제는 혼입이 접착제의 굴절률을 감소시키지 않도록 적어도 1.50의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 유용한 고 굴절률 가소제에는 방향족 포스페이트 에스테르, 프탈레이트, 벤조산 에스테르, 방향족 설플론아미드, 및 일부 로진이 포함된다. 포스페이트 에스테르 및 프탈레이트가 바람직하다. 예시적인 가소제에는 다이에틸렌 글리콜 다이벤조에이트 (1.5424 n25/D), 4-(tert-부틸)페닐 다이페닐 포스페이트 (1.555 n25/D), 트라이메틸페닐 포스페이트 (1.5545 n25/D), 트라이페닐 포스페이트 (1.5575 n25/D), 페닐 메틸 벤조에이트 (1.56 n25/D), 다이에틸렌 글리콜 다이벤조에이트 (1.5424 n25/D), 부틸 벤질 프탈레이트 (1.537 n25/D), 로진의 메틸 에스테르 (1.531 n20/D), 알킬 벤질 프탈레이트 (1.526 n25/D), 부틸(페닐설플로닐)아민 (1.525 n20/D), 벤질 프탈레이트 (1.518 n25/D), 트라이메틸 트라이멜리테이트 (1.523 n20/D), 및 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트 (1.51 n20/D)가 포함된다.

[0139] 접착제 조성물의 성능을 향상시키기 위해 다른 첨가제가 첨가될 수 있다. 그러한 성능 향상 첨가제의 예에는 평탄화제, 자외 광 흡수제, 장애형 아민 광 안정제 (HALS), 산소 억제제, 습윤제, 레올로지 개질제, 소포제, 살생물제, 염료, 안료 등이 포함된다. 이들 첨가제 전부와 그 용도는 본 기술 분야에서 잘 알려져 있다. 접착 및 광학 특성에 해로운 영향을 미치지 않는 한 이들 화합물 중 어느 것이나 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0140] 특히 유용한 첨가제 중에는 UV 흡수제 및 장애형 아민 광 안정제 (HALS)가 있다. UV 흡수제 및 장애형 아민 광 안정제는 접착제 조성물에 대한 UV 방사선의 유해한 효과를 감소시키는 작용을 하고, 따라서 접착제 조성물로부터 제조된 코팅의 내후성 또는 내크래킹성, 내황변성 및 내탈층성을 향상시킨다. 적합한 HALS는 시바-가이기 코포레이션 (미국 뉴욕주 호손 소재)으로부터 티누빈 144로 입수 가능한 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)[3,5-비스(1,1-다이메틸에틸-4-하이드록시페닐)메틸]부틸프로판디오에이트이다.

[0141] 총 단량체 조성물을 기준으로 5 중량부 미만의 농도의 하기 UV 흡수제 및 그들의 조합이 바람직한 결과를 생성 할 수 있고, 총 단량체 조성물을 기준으로 1 내지 5 중량부 범위의 농도가 특히 적합하다: 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)[3,5-비스(1,1-다이메틸에틸-1-4-하이드록시페닐)메틸]부틸프로판디오에이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-다이페닐아크릴레이트, 2-하이드록실-4-n-옥톡시벤조페논, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트라이아졸, 폴리(옥시-1,2-에탄디일), 알파-(3-(3-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-5-(1,1-다이메틸에틸)-4-하이드록실페닐)-1-옥소프로필)-오메가-하이드록시, 및 바스프 웨이안도트 인크. (미국 뉴저지주 파시파니 소재)에 의해 판매되는 유비눌 D-50 및 유비눌 MS-40.

[0142] 추가로, 접착제 조성물은 입자가 접착제 조성물의 바람직한 광학 특성을 방해하지 않는 한, 입자를 또한 함유할 수 있다. 가시광선을 산란시키지 않지만, 상이한 파장에서의 임의의 파장의 광을 흡수하고, 그 광을 재방출하는 입자가 특히 적합하다. 그러한 입자에 예에는 미국 특허 제7,294,861호 (쉬차르트 등)에 기재된 인광체 입자가 포함된다.

[0143] 포장된 접착제 조성물은 또한 포장 재료를 포함할 수 있다. 포장 재료는 중합된 예비 접착제 혼합물 및 임의의 임의적인 접착제를 완전히 에워싼다. 포장 재료는 일반적으로 중합된 예비 접착제 혼합물의 가공 온도 (즉, 중합된 예비 접착제 혼합물이 유동하는 온도) 이하에서 용융되는 열가소성 재료이다. 포장 재료는 일반적으로 용점이 200°C 이하, 또는 170°C 이하이다. 일부 실시양태에서, 용점은 90°C 내지 150°C 범위이다. 포장 재료는 가요성 열가소성 중합체 필름일 수 있다. 가요성 열가소성 중합체 필름은 열가소성 재료로부터 제조된다. 적합한 열가소성 재료에는 폴리에틸렌, 및 에틸렌 공중합체, 예컨대 에틸렌/폴리올레핀 공중합체, 및 에틸렌/비닐 공중합체, 예컨대 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌 메틸 아크릴레이트 (EMA), 에틸렌 아크릴산 (EAA), EAA 이오노머, 및 폴리프로필렌, 및 다른 열가소성 재료, 예컨대 아크릴, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 셀파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS), 폴리우레탄, 및 본 기술 분야의 숙련인에게 공지된 다른 것이 포함된다. 열가소성 재료의 블렌드가 또한 사용될 수 있다. 특히 적합한 열가소성 재료는 폴리에틸렌 및 EVA이다.

[0144] 가요성 열가소성 필름은 두께가 0.01 mm 내지 0.25 mm 범위이다. 가공 동안 양호한 강도를 갖지만, 신속하게 열 밀봉하고, 사용된 필름 재료의 양을 최소화하기에 충분히 얇은 필름을 수득하기 위해서 두께는 전형적으로 0.025 mm 내지 0.127 mm 범위이다.

[0145] 포장 재료는 가요성, 취급성, 가시성 또는 필름의 다른 유용한 특성을 증가시키기 위해서, 가소제, 안정제, 염료, 향제, 충전제, 슬립제, 블로킹 방지제, 난연제, 정전기 방지제, 마이크로파 서셉터(microwave susceptor), 열 전도성 입자, 전기 전도성 입자 및/또는 다른 재료를 함유할 수 되, 그들은 접착제 조성물의 바람직한 특성에 악영향을 미치지 않아야 한다.

[0146] 포장 재료의 양은 재료의 유형 및 바람직한 최종 특성에 좌우된다. 포장 재료의 양은 전형적으로 접착제 조성물 및 포장 재료의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량% 범위이다. 전형적으로, 포장 재료는 2 내지 15 중량%, 보다 전형적으로 3 내지 5 중량%이다.

[0147] 본 명세서는 또한 포장된 접착제 조성물의 제조 방법을 개시한다. 그러한 방법은 미국 특허 제6,294,249호 (하며 등)에 기재된 것과 유사하다. 그러한 방법으로, 중합성 예비 접착제 조성물을 제조한다. 중합성 예비 접착제 혼합물은 비교적 높은 굴절률을 갖는 방향족 단량체를 포함하고, 상기에 기재된 바와 같은 자유 라디칼 중합성 공단량체, 중합 개시제, 및 임의적인 첨가제의 혼합물을 또한 포함할 수 있다. 이러한 혼합물은 임의의 적합한 혼합 장치에서 제조되고 혼합될 수 있다.

[0148] 일부 실시양태에서, 열가소성 필름의 두 길이는 액체 성형-충전-밀봉기 (liquid form-fill-seal machine) 상에서 바닥을 가로질러서 그리고 측 모서리 각각 상에서 함께 열 밀봉되어 개방된 최종 파우치를 형성한다. 예비 접착제 조성물이 호스를 통해서 펌핑되어 파우치를 충전시키고, 이어서 파우치는 상부를 가로질러서 열 밀봉되어 접착제 조성물을 완전히 에워싼다.

[0149] 일반적으로, 그러한 성형-충전-밀봉기에는 임펠스 밀봉기가 장치되어 파우치를 가로지르는 상부 및 하부 밀봉부

를 형성한다. 그러한 밀봉기는 스케일링(scaling) 전에 파우치 셔트(pouch shut)를 클램핑하는 한 세트 또는 두 세트의 조(jaw)를 갖는다. 이어서, 밀봉 와이어를 가열하여 밀봉을 수행하고, 밀봉부를 냉각한 후, 조를 풀다. 밀봉 온도는 일반적으로는 파우치를 형성하는 데 사용되는 필름의 연화점보다 높고, 융점보다 낮다.

[0150] 밀봉 방법 동안, 밀봉 전에 공기의 대부분을 파우치로부터 배출시키는 것이 바람직하다. 산소의 양이 중합 방법을 실질적으로 방해하기에 충분하지 않는 한, 소량의 공기는 용인된다. 취급 용이성을 위해서, 파우치가 조성물로 충전되면 바로 파우치를 밀봉하는 것이 바람직하지만, 모든 경우에 즉각적인 밀봉이 필요한 것은 아니다. 일부 경우에, 예비 접착제 조성물은 포장 재료를 변경할 수 있고, 충전한 지 약 1분 이내, 보다 전형적으로는 30초 이내, 가장 전형적으로는 15초 이내에 파우치를 횡단-밀봉하는 것이 바람직하다. 예비 접착제 조성물이 포장 재료의 강도를 감소시키는 경우, 예비 접착제 조성물이 포장 재료에 의해서 애워싸여진 후 가능한 빨리 조성물을 중합시키는 것이 바람직하다.

[0151] 대안적으로, 예비 접착제 조성물로 충전되고, 밀봉된 필름의 단일 길이는 길이 방향으로 접히거나, 한 모서리가 밀봉될 수 있다. 또다른 실시양태에서, 필름의 단일 길이는 포밍 칼라(forming collar)를 통해서 당겨지고, 밀봉되어 조성물이 충전되고, 밀봉된 튜브를 형성할 수 있다. 또다른 실시양태는 시판 액체 성형-충전-밀봉기에서 수행될 수 있다. 그러한 기계의 공급원은 이글 코프.(Eagle Corp.)의 패키징 머시너리 디비전(Packaging Machinery Division)이다. 밀봉은 임의의 다수의 상이한 구성으로 수행되어 필름의 길이를 가로질러서, 길이를 따르는 다수의 파우치를 형성할 수 있다. 예를 들어, 측 모서리 상의 밀봉 이외에, 밀봉은 또한 필름의 길이의 중심을 따라서 형성되어, 횡단 밀봉이 2개의 충전된 파우치를 형성할 것이다. 파우치는 횡단-밀봉 및/또는 수직 밀봉에 의해서 서로에 부착되어 있거나 또는 그것은 개별 파우치 또는 파우치의 스트랜드로 절단될 수 있다. 파우치 각각은 동일하거나 또는 상이한 조성물을 함유할 수 있다.

[0152] 열 중합은 포장된 조성물을 약 40°C 내지 100°C의 온도에서 조성물을 중합시키기에 충분한 시간 동안 열 교환 매질 중에 담금으로써 수행될 수 있다. 열 교환 매질은 강제식 또는 충돌식(impinged) 기체 또는 액체, 예컨대 물, 퍼플루오르화 액체, 글리세린 또는 프로필렌 글리콜일 수 있다. 열 중합에 필요한 열은 또한 금속 플레이튼, 가열된 금속 둘 또는 마이크로파 에너지에 의해서 제공될 수 있다.

[0153] 중합이 진행되는 온도는 개시제의 활성화 온도에 좌우된다. 제어되는 온도에서 적절한 액체 열 교환 매질 중에서 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 적합한 액체 열 교환 매질은 바람직한 반응 온도로 가열된 물이다. 상업적으로 입수가능한 열 전달 유체가 또한 사용될 수 있다.

[0154] 중합의 완결 시, 포장된 접착제 조성물이 생성된다. 이러한 포장된 접착제 조성물은 즉시 사용되거나, 나중에 사용하기 위해서 저장되거나 또는 핫 멜트 가공을 위해서 상이한 지역으로 선적될 수 있다. 점탄성 접착제 조성물이 포장재 내에 함유되어 있기 때문에, 취급 및 저장이 상당히 단순화된다.

[0155] 또한, 본 명세서는 기재, 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된 접착제를 포함하는 용품을 개시한다. 접착제는 굴절률이 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하고, 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는다. 접착제는 광학적으로 투명하거나 또는 광학적으로 맑을 수 있다. 접착제는 상기에 상세히 기재되어 있다.

[0156] 매우 다양한 기재가 본 명세서의 용품에서의 이용에 적합하다. 접착제의 바람직한 광학 특성으로 인해서, 종종 기재는 광학 기재이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학 기재"는 광학적 효과를 생성하는 데 사용될 수 있는 기재를 지칭한다. 기재는 강성, 반강성 또는 가요성일 수 있다. 기재는 임의의 적합한 두께일 수 있다. 광학 기재는 종종 전자기 스펙트럼의 일부 파장 (예를 들어, 전자기 스펙트럼의 가시광선, 자외선, 또는 적외선 영역의 파장)에 대하여 적어도 부분적으로 투과성, 반사성, 반사방지성, 편광성, 광학적 투명성, 또는 확산성이다. 예시적인 광학 기재에는 플레이트, 시트, 광학 용품의 표면, 및 필름이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0157] 광학적으로 투명한 강성 및 반강성 기재의 예에는 플레이트, 시트, 용품의 표면 등이 포함된다. 강성 또는 반강성 기재는 광학적으로 맑거나, 광학적으로 투명하거나 불투명할 수 있다. 불투명한 기재의 예에는 반사 산란 요소(reflective scattering element)인 것이 포함된다.

[0158] 플레이트의 예는 매우 다양한 광학적으로 맑은 재료가 포함된다. 적합한 플레이트의 예에는 다양한 유리 또는 중합체 재료, 예컨대 폴리카르보네이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트가 포함된다. 플레이트는 다양한 두께일 수 있으며, 편평하거나 만곡될 수 있다. 일부 실시양태에서, 플레이트는 또한 추가의 층 또는 처리를 포함할 수 있다. 추가의 층의 예는 예를 들어 착색, 내파손성(shatter resistance) 등을 제공하도록 설계된 필름의 추

가의 층을 포함한다. 존재할 수 있는 추가의 처리의 예에는, 예를 들어 하드코트와 같은 다양한 유형의 코팅이 포함된다.

[0159] 시트는 플레이트와 유사하지만 일반적으로 플레이트보다 더 얇고 덜 강성이다. 시트의 예에는, 예를 들어 25 내지 100 마이크로미터 두께인 유리 또는 다른 광학적으로 맑은 재료의 광학적으로 맑은 반강성 기재가 포함된다.

[0160] 용품의 표면인 기재의 예에는 전자 디스플레이, 예컨대 액정 디스플레이 또는 음극선관, 터치 스크린과 같은 전자 디바이스, 전자레인지와 같은 기기 (예를 들어 시간/버튼 디스플레이)의 외측 표면, 윈도우 또는 글레이징(glazing)의 외측 표면, 광학 성분, 예컨대 반사기, 편광기, 회절 격자, 미러 또는 렌즈의 외측 표면 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 기재는 중합체 재료, 유리 재료, 세라믹 재료, 금속-함유 재료 (예를 들어, 금속 또는 금속 산화물), 또는 그들의 조합을 포함할 수 있다. 중합체 재료의 대표적인 예에는 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리우레탄, 폴리(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐 알코올, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리이미드, 셀룰로오스 트라이아세테이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 등이 포함된다. 기재는 반사 산란 요소일 수 있다. 반사 산란 요소는 확산 또는 반경면(semi-specular) 반사를 나타내는 것이다. 확산 및 반경면 반사는, 입사 광선이 경면 반사에서와 같은 단지 하나의 각도라기보다는 오히려 많은 각도로 반사되도록 하는 표면으로부터의 광의 반사를 포함한다. 반사 산란 요소를 제조하기 위해 매우 다양한 재료가 사용될 수 있는데, 이러한 재료는, 예컨대 플라스터, 종이, 섬유질 재료, 예컨대 천조각(cloth) 및 부직 섬유 매트, 무기물 충전된 반사 중합체, 세라믹 재료, 결정질 표면, 및 공극형(voided) 중합체 재료이다. 반사 산란 요소의 예에는 그래픽, 예컨대 사인(sign), 마킹 또는 그림; 금속의 거친 반사 표면, 예컨대 브러시드(brushed) 알루미늄 및 크롬; 코팅된 표면, 예컨대 폐인팅, 인쇄, 또는 잉크-코팅된 표면이 포함된다.

[0161] 가요성 광학 기재의 예에는 다양한 광학 필름이 포함된다. 본 명세서에 사용되는 용어 "광학 필름"은 광학 효과를 산출하는 데 사용될 수 있는 필름을 말한다. 광학 필름은 전형적으로 단일 층 또는 다층일 수 있는 중합체 함유 필름이다. 광학 필름은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 광학 필름은 종종 전자기 스펙트럼의 일부 파장 (예를 들어, 전자기 스펙트럼의 가시 자외선 또는 적외선 영역의 파장)에 대하여 적어도 부분적으로 투과성, 반사성, 반사방지성, 편광성, 광학적 맑음 또는 확산성을 나타낸다. 예시적인 광학 필름에는 가시광선 미러 필름(visible mirror film), 컬러 미러 필름, 태양광 반사 필름, 확산 필름, 적외선 반사 필름, 자외선 반사 필름, 반사 편광 필름, 예컨대 휘도 향상 필름 및 이중 휘도 향상 필름, 흡수 편광 필름, 광학적으로 투명한 필름, 틴트 필름(tinted film), 염착 필름(dyed film), 프라이버시 필름(privacy film), 예컨대 광-시준 필름(light-collimating film), 및 반사방지 필름, 눈부심 방지 필름(antiglare film), 방오성 필름, 및 지문방지 필름(antifingerprint film)이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0162] 일부 실시양태에 있어서, 광학 필름은 코팅을 갖는다. 일반적으로, 코팅은 필름의 기능을 향상시키거나 필름에 추가의 기능성을 제공하기 위해 사용된다. 코팅의 예에는, 예를 들어 하드코트, 김서림 방지 코팅, 스크래치 방지 코팅, 프라이버시 코팅, 지문방지 코팅, 항미생물 코팅 또는 그들의 조합이 포함된다. 증가된 내구성을 제공하는 하드코트, 김서림 방지 코팅 및 스크래치 방지 코팅과 같은 코팅은 예컨대 터치 스크린 센서, 디스플레이 스크린, 그래픽 용도 등과 같은 용도에서 바람직하다. 프라이버시 코팅의 예로는 예컨대 시야각을 제한하기 위해 침침한 시야 또는 차폐 필름(louvered film)을 제공하기 위한 흐릿하거나 탁한 코팅을 포함한다. 지문방지 코팅의 예에는 2011년 5월 13일자로 출원되고 발명의 명칭이 "감소된 지문 가시성을 나타내는 비이온성 계면활성제를 포함하는 코팅 조성물" (COATING COMPOSITIONS COMPRISING NON-IONIC SURFACTANT EXHIBITING REDUCED FINGERPRINT VISIBILITY)인 계류 종인 미국 특허 출원 제61/486000호에 기술된 것들이 포함되는데, 이 특허 출원은 경화성 수지 및 비이온성 계면활성제로부터 제조된 코팅을 기술한다. 항미생물 코팅의 예에는 필름-형성 조성물 및 필름-형성 조성물 중에 분산된 유효량의 항미생물제를 포함하는 항미생물 코팅 시스템을 기술하는 미국 특허 제8,124,169호 (일리탈로(Ylitalo) 등)에 기술된 것들이 포함된다.

[0163] 일부의 광학 필름은 다층, 예컨대 중합체 함유 재료 (예를 들어, 염료와 함께, 또는 이것 없이 중합체)로 된 다층 또는 금속 함유 재료 및 중합체 재료로 된 다층을 갖는다. 일부 광학 필름은 상이한 굴절률을 갖는 중합체 재료로 된 교변하는 층들을 갖는다. 다른 광학 필름은 교변하는 중합체 층 및 금속 함유 층을 갖는다. 예시적인 광학 필름은 하기 특허에 기재되어 있다: 미국 특허 제6,049,419호 (웨틀레이(Wheatley) 등); 미국 특허 제5,223,465호 (웨틀레이 등); 미국 특허 제5,882,774호 (존자(Jonza) 등); 미국 특허 제6,049,419호 (웨틀레이 등); 미국 특허 제RE 34,605호 (쉬렌크(Schrenk) 등); 미국 특허 제5,579,162호 (보나르드(Bjornard) 등); 및

미국 특허 제5,360,659호 (아렌즈(Arends) 등).

[0164] 일부 실시양태에서, 광학 필름은 자동차 및 다른 관련 용도와 함께 사용하기에 적합한 다층 페인트 보호 필름을 포함한다. 적합한 필름의 예에는 예를 들어 미국 특허 공개 제2008/0199704호 (호(Ho) 등)에 기재된 것이 포함된다. 이러한 다층 필름은 약간 가교결합되지만, 열경화되지 않은 폴리우레탄을 함유한다. 이러한 다층 필름은 페인트 보호 응용을 위해서 전형적으로 투명하고, 가능하게는 심지어는 반투명하거나, 다른 표면 보호 또는 개선 응용을 위해서 심지어는 불투명하다. 일부 용도의 경우, 다층 필름이 유색인 것이 바람직할 수 있다. 페인트 보호 필름으로 사용되는 경우, 다층 필름은 필름이 도포되기 전에 보호할 표면에 부합하도록 크기 조절되고 형상화되는 것이 종종 바람직하다. 다층 필름의 미리 크기 조절되고, 형상화된 조각은 차량, 예를 들어, 자동차, 비행기, 선박 등의 다양한 본체 부분, 특히 날아다니는 파편 (예를 들어, 모래, 돌 등), 곤충 등과 같은 위험 요소에 노출되는 차체의 이러한 부분 (예를 들어, 전면 후드의 선단 에지 및 다른 선단 표면, 락커 패널(rocker panel) 등)의 페인팅된 표면을 보호하기 위해서 상업적으로 바람직할 수 있다.

[0165] 특히 적합한 용품은 기재가 필름, 테이프 백킹(tape backing), 그래픽 용품, 광 가이드(light guide), 플라스틱 용품, 상처 드레싱, 보호 필름 또는 테이프, 광 추출 층, 키패드 또는 멤브레인 스위치, 열 수축성 층, 또는 기재, 디스플레이, 터치 센서, 또는 성형성(moldable) 필름을 포함하는 것이다.

[0166] 또한, 본 명세서는 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물을 제공하는 단계, 포장된 접착제 조성물을 핫 멜트 가공하는 단계, 및 핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물을 기재 상에 배치하는 단계를 포함하는 접착제 용품의 제조 방법을 개시한다. 접착제 조성물은 굴절률이 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하고, 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는다. 접착제는 광학적으로 투명하거나 또는 광학적으로 맑을 수 있다. 접착제는 상기에 상세히 기재되어 있다.

[0167] 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물의 제조 방법은 상기에 상세히 기재되어 있다. 이러한 포장된 접착제 조성물은 핫 멜트 혼합 장치의 사용을 통해서 핫 멜트 가공된다.

[0168] 다양한 핫 멜트 혼합 장비를 사용하는 다양한 핫 멜트 혼합 기술이 포장된 접착제 조성물을 가공하는 데 적합하다. 배치식(batch) 및 연속식 혼합 장비 둘 모두가 사용될 수 있다. 배치식 방법의 예에는 브라벤더(BRABENDER) (예를 들어, 씨.더블유. 브라벤더 인스트루먼츠, 인크.(C.W. Brabender Instruments, Inc.) (미국 뉴저지주 사우스 핵켄삭 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 브라벤더 프레프 센터(BRABENDER PREP CENTER)); 또는 밴버리(BANBURY) 내부 혼합 및 롤 밀링 장비 (예를 들어, 파렐 코.(Farrel Co.) (미국 코네티컷주 안소니아 소재)로부터 입수 가능한 장비)를 사용하는 것들이 포함된다. 연속식 방법의 예에는 단축 압출, 이축 압출, 디스크 압출, 왕복동식(reciprocating) 단축 압출, 및 핀 배럴식(pin barrel) 단축 압출이 포함된다. 연속식 방법은 분배 요소, 핀 혼합 요소, 정적 혼합 요소, 및 분산 요소, 예를 들어 매드독(MADDICK) 혼합 요소 및 삭스톤(SAXTON) 혼합 요소를 이용할 수 있다. 본 명세서의 포장된 접착제 조성물을 제조하기 위해서 단일 핫 멜트 혼합 장치가 사용될 수 있거나 또는 핫 멜트 혼합 장비의 조합이 사용될 수 있다.

[0169] 핫 멜트 혼합의 산출물은 기재 상에 코팅되어 접착제 층을 형성한다. 배치식 장치가 사용되는 경우에는, 생성된 핫 멜트 블렌드를 장치로부터 꺼내어, 핫 멜트 코터 또는 압출기 내에 배치하고 기재 상에 코팅할 수 있다. 압출기가 핫 멜트 블렌드를 제조하는 데 사용되는 경우에는, 블렌드를 기재 상에 직접 압출하여 연속식 형성 방법으로 접착제 층을 형성할 수 있다. 연속식 형성 방법에서, 접착제는 필름 다이로부터 인발되고, 이어서 이동식 플라스틱 웨브 또는 다른 적합한 기재에 접촉될 수 있다. 접착제가 테이프의 일부가 되는 경우, 기재는 테이프 백킹일 수 있다. 일부 방법에서, 테이프 백킹 재료는 필름 다이로부터 접착제와 공압출되고, 이어서 다층 구조물을 냉각시켜 단일 코팅 단계로 테이프를 형성한다. 접착제가 전사 테이프가 되는 경우에는, 접착제 층은 독립형 필름일 수 있으며, 기재는 이형 라이너 또는 다른 이형성 기재일 수 있다. 형성 후에, 접착제 층 또는 필름은 직접법 (즉, 냉각 롤(chill roll) 또는 수조) 및 간접법 (즉, 공기 또는 가스 충돌) 둘 모두를 사용하여 급랭(quenching)시킴으로써 고화될 수 있다.

[0170] 감압 접착제 층을 가교결합시키는 것이 바람직한 경우, 접착제 층은 가교결합 방법에 적용될 수 있다. 상기에 기재된 것과 같은 감광성 가교결합제가 존재하는 경우, 접착제 층은 가교결합을 수행하기 위해서 고 강도 UV 램프에 노출될 수 있다. 가교결합제가 존재하지 않는 경우, 가교결합은 접착제 층을 높은 에너지 전자기 방사선, 예컨대 감마 또는 e-빔 방사선에 노출시킴으로써 성취될 수 있다.

[0171] 본 명세서는 하기 실시양태를 포함한다:

[0172] 일부 실시양태 중에는 접착제 조성물이 있다. 제1 실시양태는 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계

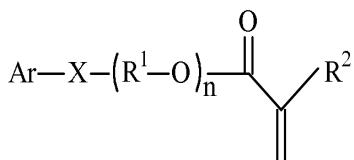
공중합체; 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하는 접착제 조성물을 포함하고, 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖고, 접착제 조성물은 광학적으로 투명하다.

[0173] 실시양태 2는 90%를 초과하는 가시광선 투과율, 및 5% 미만의 헤이즈를 갖는 광학적으로 맑은 실시양태 1의 접착제 조성물이다.

[0174] 실시양태 3은 열가소성 중합체의 입자가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 아크릴산 이오노마, 폴리프로필렌, 아크릴 중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 설파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리우레탄, 및 그들의 혼합물 및 블렌드의 입자를 포함하는 실시양태 1 또는 2의 접착제 조성물이다.

[0175] 실시양태 4는 열가소성 중합체의 입자가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 또는 그들의 혼합물 또는 블렌드의 입자를 포함하는 실시양태 1 내지 3 중 어느 것의 접착제 조성물이다.

[0176] 실시양태 5는 (메트)아크릴레이트계 공중합체가 하기 화학식을 갖는 방향족 단량체의 공중합체를 총 단량체 100부 당 적어도 5부의 양으로 포함하는 실시양태 1 내지 4 중 어느 것의 접착제 조성물이다.



[0177]

[0178] [여기서, Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y 는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고; z 는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고; X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4$ -이고, R^4 는 H 또는 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 알킬이고; n은 0 내지 3이고; R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고; R^2 는 H 또는 CH_3 임]

[0179] 실시양태 6은 약 1 내지 약 12개 탄소의 비-3차 알킬 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 아크릴 단량체를 추가로 포함하는 실시양태 1 내지 5 중 어느 것의 접착제 조성물이다.

[0180] 실시양태 7은 방향족 단량체(들)와 공중합성인 적어도 1종의 극성 단량체를 추가로 포함하는 실시양태 1 내지 6 중 어느 것의 접착제 조성물이다.

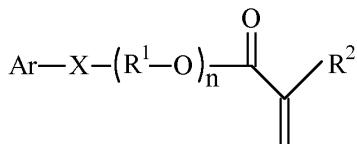
[0181] 실시양태 8은 아크릴 단량체가 1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 2-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 6의 접착제 조성물이다.

[0182] 실시양태 9는 극성 단량체(들)가 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 인산, 아크릴아미드, N,N-다이알킬 치환된 아크릴아미드, N-비닐 락탐, 및 N,N-다이알킬아미노알킬 아크릴레이트, 에틸렌계 불포화 니트릴, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 7의 접착제 조성물이다.

[0183] 실시양태 10은 방향족 단량체(들)가 6-(4,6-다이브로모-2-아이소프로필 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(4,6-다이브로모-2-sec-부틸 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-노닐페닐 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-도데실 페닐 아크릴레이트, 2-(1-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 2-(2-나프틸옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 6-(1-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(2-나프틸옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 8-(1-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 8-(2-나프틸옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 및 페녹시 에틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 5의 접착제 조성물이다.

[0184] 실시양태 11은 접착제 조성물이 가교결합된 실시양태 1 내지 10 중 어느 것의 접착제 조성물이다.

[0185] 실시양태 중에는 포장된 접착제 조성물이 있다. 실시양태 12는 중합된 예비 접착제 혼합물 및 포장 재료를 포함하는 포장된 접착제 조성물이고, 중합성 예비 접착제 조성물은 하기 화학식을 갖는 방향족 단량체를 총 단량체 100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함한다.



[0186]

[0187] [여기서, Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y 는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고; z 는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고; X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4$ -이고, R^4 는 H 또는 C_1C_4 알킬이고; n은 0 내지 3이고; R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고; R^2 는 H 또는 CH_3 임]

[0188] 실시양태 13은 포장 재료가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 아크릴산 이오노머, 폴리프로필렌, 아크릴 중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 설파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리우레탄, 및 그들의 혼합물 및 블렌드를 포함하는 실시양태 12의 포장된 접착제 조성물이다.

[0189] 실시양태 14는 포장 재료가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 또는 그들의 혼합물 또는 블렌드를 포함하는 실시양태 12 또는 13의 포장된 접착제 조성물이다.

[0190] 실시양태 15는 중합성 예비 접착제 혼합물이 약 1 내지 약 12개 탄소의 비-3차 알킬 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 아크릴 단량체를 추가로 포함하는 실시양태 12 내지 14 중 어느 것의 포장된 접착제 조성물이다.

[0191] 실시양태 16은 아크릴 단량체가 1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 2-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 15의 포장된 접착제 조성물이다.

[0192] 실시양태 17은 중합성 예비 접착제 혼합물이 방향족 단량체(들)와 공중합성인 적어도 1종의 극성 단량체를 추가로 포함하는 실시양태 12 내지 16 중 어느 것의 포장된 접착제 조성물이다.

[0193] 실시양태 18은 극성 단량체(들)가 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 인산, 아크릴아미드, N,N-다이알킬 치환된 아크릴아미드, N-비닐 락탐, 및 N,N-다이알킬아미노알킬 아크릴레이트, 에틸렌계 불포화 니트릴, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 17의 포장된 접착제 조성물이다.

[0194] 실시양태 19는 방향족 단량체(들)가 6-(4,6-다이브로모-2-아이소프로필 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(4,6-다이브로모-2-sec-부틸 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-노닐페닐 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-도데실 페닐 아크릴레이트, 2-(1-나프탈옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 2-(2-나프탈옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 6-(1-나프탈옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(2-나프탈옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 8-(1-나프탈옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 8-(2-나프탈옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 및 페녹시 에틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 12의 포장된 접착제 조성물이다.

[0195] 실시양태 중에는 용품이 있다. 실시양태 20은 기재; 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된 접착제를 포함하는 용품이며, 접착제는 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트계 공중합체; 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하고, 입자의 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖고, 접착제 조성물은 광학적으로 투명하다.

[0196] 실시양태 21은 접착제 조성물이 90%를 초과하는 가시광선 투과율, 및 5% 미만의 헤이즈를 갖는 광학적으로 맑은

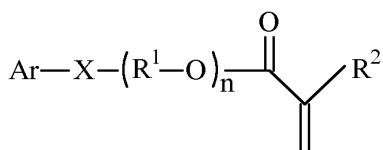
실시양태 20의 용품이다.

[0197] 실시양태 22는 기재가 필름, 테이프 배킹, 그래픽 용품, 광 가이드, 플라스틱 용품, 상처 드레싱, 보호 필름 또는 테이프, 광 추출 층, 키패드 또는 멤브레인 스위치, 열 수축성 층, 또는 기재, 디스플레이, 터치 센서, 또는 성형성 필름을 포함하는 실시양태 20 또는 21의 용품이다.

[0198] 실시양태 23은 열가소성 중합체의 입자가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 아크릴산 이오노머, 폴리프로필렌, 아크릴 중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 설파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리우레탄, 및 그들의 혼합물 및 블렌드의 입자를 포함하는 실시양태 20 내지 22 중 어느 것의 용품이다.

[0199] 실시양태 24는 열가소성 중합체의 입자가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 또는 그들의 혼합물 또는 블렌드의 입자를 포함하는 실시양태 20 내지 23 중 어느 것의 용품이다.

[0200] 실시양태 25는 (메트) 아크릴레이트계 공중합체가 하기 화학식을 갖는 방향족 단량체의 공중합체를 총 단량체 100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함하는 실시양태 20 내지 24 중 어느 것의 용품이다.



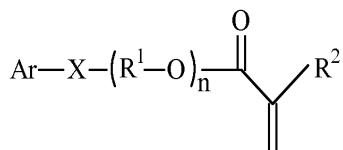
[0201] [여기서, Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고; z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고; X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4$ -이고, R^4 는 H 또는 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 알킬이고; n은 0 내지 3이고; R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고; R^2 는 H 또는 CH_3 임]

[0203] 실시양태 26은 접착제가 가교결합된 실시양태 20 내지 25 중 어느 것의 용품이다.

[0204] 실시양태 중에는 접착제 용품의 제조 방법이 있다. 실시양태 27은 굴절률이 적어도 1.48인 핫 멜트 가공성 (메트)아크릴레이트계 공중합체, 및 포장 재료를 포함하는 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물을 제공하는 단계; 포장된 접착제 조성물을 핫 멜트 가공하는 단계; 및 핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물을 기재 상에 배치하는 단계를 포함하는 접착제 용품의 제조 방법이며, 접착제 조성물은 광학적으로 투명하다.

[0205] 실시양태 28은 접착제 조성물이 90%를 초과하는 가시광선 투과율, 및 5% 미만의 헤이즈를 갖는 광학적으로 맑은 실시양태 27의 방법이다.

[0206] 실시양태 29는 핫 멜트 가공성의 포장된 접착제 조성물을 제공하는 단계가 중합성 예비 접착제 반응성 혼합물 및 포장 재료를 조합하여 포장된 예비 접착제 조성물을 형성하는 단계, 및 예비 접착제 혼합물을 중합시키는 단계를 포함하는 실시양태 27 또는 28의 방법이며, 예비 접착제 혼합물은 하기 화학식을 갖는 방향족 단량체를 총 단량체 100 부 당 적어도 5 부의 양으로 포함한다.



[0207] [여기서, Ar은 Br_y 및 $(\text{R}^3)_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 방향족 기이고, y는 방향족 기에 부착된 브롬 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 3의 정수이고; R^3 은 2 내지 12개 탄소의 선형 또는 분지형 알킬이고; z는 방향족 고리에 부착된 R^3 치환기의 수를 나타내고, 0 내지 1의 정수이되, 단 y 및 z 모두가 0인 것은 아니고; X는 산소, 황 또는 $-\text{NR}^4$ -이고, R^4 는 H 또는 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 알킬이고; n은 0 내지 3이고; R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고; R^2 는 H 또는 CH_3 임]

모두가 0인 것은 아니고; X는 산소, 황 또는 $-NR^4$ -이고, R^4 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고; n은 0 내지 3이고; R^1 은 2 내지 12개 탄소의 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 연결기이고; R^2 는 H 또는 CH_3 임]

[0209] 실시양태 30은 포장 재료가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 아크릴산 이오노머, 폴리프로필렌, 아크릴 중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리페닐렌 설파이드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리우레탄, 및 그들의 혼합물 및 블렌드를 포함하는 실시양태 27 내지 29 중 어느 것의 방법이다.

[0210] 실시양태 31은 포장 재료가 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 또는 그들의 혼합물 또는 블렌드를 포함하는 실시양태 27 내지 30 중 어느 것의 방법이다.

[0211] 실시양태 32는 중합성 예비 접착제 혼합물이 약 1 내지 약 12개 탄소의 비-3차 알킬 알코올의 단량체 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 아크릴 단량체를 추가로 포함하는 실시양태 29의 방법이다.

[0212] 실시양태 33은 아크릴 단량체가 1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-부탄올, 1-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 2-옥탄올, 1-데칸올, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 32의 방법이다.

[0213] 실시양태 34는 중합성 예비 접착제 혼합물이 방향족 단량체(들)와 공중합성인 적어도 1종의 극성 단량체를 추가로 포함하는 실시양태 29의 방법이다.

[0214] 실시양태 35는 극성 단량체(들)가 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 인산, 아크릴아미드, N,N-다이알킬 치환된 아크릴아미드, N-비닐 락탐, 및 N,N-다이알킬아미노알킬 아크릴레이트, 에틸렌계 불포화 니트릴, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 34의 방법이다.

[0215] 실시양태 36은 방향족 단량체(들)가 6-(4,6-다이브로모-2-아이소프로필 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(4,6-다이브로모-2-sec-부틸 페녹시)-1-헥실 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-노닐페닐 아크릴레이트, 2,6-다이브로모-4-도데실 페닐 아크릴레이트, 2-(1-나프탈옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 2-(2-나프탈옥시)-1-에틸 아크릴레이트, 6-(1-나프탈옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 6-(2-나프탈옥시)-1-헥실 아크릴레이트, 8-(1-나프탈옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 8-(2-나프탈옥시)-1-옥틸 아크릴레이트, 및 페녹시 에틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 실시양태 29의 방법이다.

[0216] 실시양태 37은 기재가 필름, 테이프 배킹, 그래픽 용품, 광 가이드, 플라스틱 용품, 상처 드레싱, 보호 필름 또는 테이프, 광 추출 층, 키파드 또는 멤브레인 스위치, 열 수축성 층, 또는 기재, 디스플레이, 터치 센서, 또는 성형성 필름을 포함하는 실시양태 27 내지 36 중 어느 것의 방법이다.

[0217] 실시양태 38은 기재 상에 배치된 접착제를 가교결합시키는 단계를 추가로 포함하는 실시양태 27 내지 37 중 어느 것의 방법이다.

[0218] 실시양태 39는 가교결합 단계가 가교결합제의 광화학적 개시 또는 감마 방사선 또는 전자빔에 대한 노출을 포함하는 실시양태 38의 방법이다.

[0219] 실시양태 40은 예비 접착제 혼합물의 중합 단계가 개시제의 열 개시, 또는 감마 방사선에 대한 노출을 포함하는 실시양태 29의 방법이다.

[0220] 실시양태 41은 핫 멜트 가공이 압출기에서의 압출을 포함하고, 생성된 배치된 접착제가 굴절률이 적어도 1.48인 (메트)아크릴레이트 공중합체; 및 열가소성 중합체의 입자를 포함하는 실시양태 27 내지 40 중 어느 것의 방법이고, 입자 중 적어도 일부는 가시광선의 파장보다 더 큰 평균 입자 크기를 갖는다.

[0221] 실시양태 42는 적어도 1종의 첨가제를 압출기에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 실시양태 41의 방법이다.

[0222] 실시양태 43은 핫 멜트 가공 단계가 압출기에서의 압출을 포함하고, 핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물을 기재 상에 배치하는 단계가 핫 멜트 가공된 포장된 접착제 조성물 및 기재의 동시 압출을 포함하는 실시양태 27 내지 42 중 어느 것의 방법이다.

[0223] 실시예

[0224] 허용 가능한 투과율, 투명도 및 헤이즈 값을 유지시키면서, 광학 접착제 제제를 제조하고, 코팅하고, 시험하여 접착제 특성을 보여주었다. 접착제 내의 파우치 도메인 크기를 또한 평가하였다. 이들 실시예는 단지 예시하기 위함이며 첨부된 특허청구범위의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다. 실시예 및 명세서의 나머지에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다.

[0225] 재료:

약어	설명
M1	씨피에스 케미컬 코.(CPS Chemical Co.) (미국 뉴저지주 올드 브릿지 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 단량체, 아이소옥틸 아크릴레이트
M2	바스프 코퍼레이션(BASF Corporation) (미국 뉴저지주 파시파니 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 단량체, 아크릴산
M3	토아고세이 코., 엘티디.(Toagosei Co., Ltd.) (일본 도쿄 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 단량체, 2-바이페닐옥시에틸 아크릴레이트
CTA	시바/바스프 (미국 뉴욕주 호손 소재)로부터 입수 가능한 쇄 전달제, 아이소옥틸티오클리콜레이트
PI1	시바/바스프 (미국 뉴욕주 호손 소재)로부터 "이르가큐어(IRGACURE) 651"로서 상업적으로 입수 가능한 광개시제
PI2	시바/바스프 (미국 뉴욕주 호손 소재)로부터 "이르가큐어 1076"로서 상업적으로 입수 가능한 광개시제
M4	시바/바스프 (미국 뉴욕주 호손 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 단량체, 아크릴옥시벤조페논
P1	2-에틸헥실 아크릴레이트 (시그마 알드리치(Sigma Aldrich) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수 가능한 #290815)를 IOA 대신에 사용한 것을 제외하고는 미국 특허 제 6,800,680 호 (스타크(Stark)) "기본 공중합체 J"에 기재된 바와 같은 중합체 이온성 가교결합제.
P2	엑손모빌 케미컬(ExxonMobil Chemical) (미국 텍사스주 베이타운 소재)로부터 "아그잭트(EXACT) 8203" 하에 상업적으로 입수 가능한 옥탄 플라스토머(plastomer)
M5	시그마 알드리치 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 단량체, N,N-다이메틸아크릴아미드
M6	시그마 알드리치 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 단량체, 2-에틸헥실 아크릴레이트

[0226]

제제 표

제제	성분 (중량부)
F1	M1/M2 (94/6) +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4
F2	M6/M2 (90/10) +0.03 CTA +0.15 PI 1
F3	M1/M2/M3 (89/6/5) +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4
F4	M1/M2/M3 (84/6/10) +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4
F5	M1/M2/M3 (74/6/20) +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4
F6	M1/M2/M3 (72/3/25) +0.08 CTA
F7	M1/M2/M3 (70/5/25) +0.03 CTA +0.15 PI 1
F8	M1/M2/M3 (65/5/30) +0.03 CTA +0.15 PI 1
F9	M1/M2/M3 (64/6/30) +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4
F10	M1/M2/M3 (80/5/15) +0.02 CTA +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4
F11	M1/M2/M3 (80/5/15) +0.02 CTA +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4 +11.15 P2
F12	M1/M2/M3 (80/5/15) +0.03 CTA +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +2.00 P1
F13	M1/M2/M3 (77/6/15) +0.04 CTA +0.15 PI 1 +0.20 PI 2 +0.15 M4 +2.00 M5

[0228]

시험 방법

박리 접착력 (ASTM D3330 PSTC 101)

[0230] 박리 접착력은 시험 패널로부터 코팅된 가요성 시트 재료를 제거하는 데 요구되는 힘을 특정 각도 및 제거 속도로 측정한 것이다. 실시예에서, 샘플 제조 및 시험 방법은 ASTM 방법 D 3330 (1992) 및 감압 테이프 협회 방법

PSTC-101 (1989)의 변형이다. 우레탄 필름 상에 압출된 접착제를 주변 조건 하에서 1주일 동안 평형화하였다. 샘플을 시험하기 하루 전에, 샘플을 일정한 온도 및 습도, 23°C 및 50% 상대 습도에 노출시켰다. 샘플을 10 밀리미터 폭 스트립으로 절단하였다. 아이소프로필 알코올을 사용하여 RK8014 페인트 패널 (에이씨티)(ACT) (미국 미시간주 힐스데일 소재)로부터 입수가능함)을 세정하였다. 이형 라이너를 제거하고, 스퀴지(squeegee)를 사용하여 접착제 스트립을 RK8014 패널에 적용하였다. 적용한 지 약 20분 후에 모델 1122 인장 시험기 (모듈러 테스트 시스템즈(Modular Test Systems) (미국 미네소타주 새코피 소재)로부터 입수가능함)를 사용하여 30 cm/min의 크로스헤드 속도에서 180도 박리로서 박리 접착력을 측정하였다. 박리 접착력을 온스/인치 단위로 측정하여 뉴톤/미터 (N/m)로 환산하였다.

[0232] **총 투과율 및 헤이즈 (ASTM D1003)**

[0233] 가드너 헤이즈-가드 플러스 모델 4725 (비와이케이-가드너(BYK-Gardner) (미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재)로부터 입수가능함)를 사용하여 ASTM D1003-00에 따라서 루미너스 투과율(luminous transmission), 투명도 및 헤이즈를 측정하였다. 접착제를 2개의 필름 (실시예 부분에 언급되어 있음) 사이에 샌드위칭하고, % 투과율, % 헤이즈, 및 % 투명도 값을 기록하였다.

[0234] **실시예**

[0235] **접착제 제조**

[0236] 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,294,249호 (하며 등)에 기재된 절차를 사용하여 접착제 조성물을 제조하였다. 에틸렌 비닐 아세테이트 필름 (베리 플라스틱스 코퍼레이션(Berry Plastics Corporation) (미국 인디애나주 에반스빌 소재)로부터 입수가능함) 2장의 측 모서리 및 바닥을 액체 성형 충전 및 밀봉기 (스콜스팩 폼 필 실 모델(Schlosspack Form Fill Seal Model)) # VM220HS 상에서 열 밀봉하여 3.175 cm 폭의 직사각형 파우치를 형성하였다. 이어서, 파우치를 제제 표에 특정된 고체 중량 백분율의 접착제 조성물로 충전하였다. 이어서, 충전된 포장재의 상부를 단량체 건너편에서 획단 방향으로 가열 밀봉하여 대략 25 그램의 조성물이 함유된 3.175 cm x 3.175 cm x 약 0.356 cm 두께의 개별 접착제 파우치를 형성하였다.

[0237] 접착제 파우치를 약 15°C 내지 17°C로 유지된 수조에 넣고, 약 4.5 mW/cm²의 강도로 8.33분 동안 자외 방사선에 노출시켰다. 방사선은 300 내지 400 nm에서 약 90%의 방출을 갖고, 351 nm에서 피크 방출을 갖는 램프에 의해서 공급되었다.

[0238] **실시예 1 내지 8 및 비교예 C1 내지 C2**

[0239] 하기 표 1의 제제 및 조건을 사용하여, 접착제 파우치를 177°C로 설정된 배럴 온도를 갖는 2축 압출기 (베르너 플라이더러(Werner Pfleiderer))에 넣었다. 접착제를 드롭 다이(drop die)로부터 51 마이크로미터의 두께로 (PCT 공개 제WO 2006/118883호 (호)의 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된) 폴리우레탄 필름 상에 압출하였다. 표 1에서 주목되는 바와 같이, 이어서 코팅된 접착제 샘플 중 일부를 자외 방사선에 노출시켰다. 양면이 실리콘 이형 코팅으로 처리된 종이 웹을 삽입하면서, 코팅된 접착제 샘플을 롤에 감았다. 코팅된 접착제를 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 루미네선스(luminance) 및 박리 접착력에 대해서 시험하였다. 결과를 표 1에 기록한다. 1.5%의 헤이즈, 89%의 투과율, 및 99.6%의 투명도를 갖는 165 마이크로미터 PET 필름을 루미네선스 시험 전에 샘플의 접착제 면에 적층하였다.

[0240] **[표 1]**

실시예 1 내지 8 및 비교예 C1 내지 C2에 대한 박리 접착력, 헤이즈, 투과율 및 투명도 데이터						
실시예 #	제제 #	UVC mJ/cm ²	% 헤이즈	% 투과율	% 투명도	박리력 (N/m)
E1	F3	0	8.9	89.4	95.3	1104
E2	F3	20	9.7	89.9	95.5	820
E3	F4	0	8.7	89.8	96.5	1063
E4	F5	0	3.9	89.8	98.1	1222
E5	F9	0	2.6	89.9	98.7	1000
E6	F11	0	4.2	90.0	99.6	1015
E7	F12	0	6.2	89.7	97.5	720
E8	F13	0	4.3	89.8	98.0	1244
비교예 C1	F1	0	16.4	88.9	93.8	1087
비교예 C2	F1	20	14.9	88.9	93.8	887

[0242] **실시예 9**

하기 표 2의 제제 및 조건을 사용하여, 접착제 파우치를 177°C로 설정된 배럴 온도를 갖는 2축 압출기 (베르너 플라이더)에 넣었다. 폴리우레탄 펠렛 (루브리졸 코퍼레이션(Lubrizol Corporation) (미국 오하이오주 위클리프 소재)로부터 입수 가능한 에스탄 알르((ESTANE ALR) CL87AV)을 177°C로 설정된 배럴 온도를 갖는 단축 압출기 (하케(Haake))에 넣었다. 2개의 용융물 스트림을 다층 다이에 공급하고, 양면이 실리콘 이형 코팅으로 처리된 종이 웹 상에 압출하였다. 압출된 샘플 내에서 충내 버블이 관찰되었다. 폴리우레탄은 두께가 152 마이크로미터였고, 접착제 샘플은 두께가 51 마이크로미터였다. 이어서, 코팅된 접착제 샘플을 자외 방사선에 노출시켰다. 접착제를 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 루미네선스 및 박리 접착력에 대해서 시험하였다. 결과를 표 2에 기록하였다. 1.5%의 헤이즈, 89%의 투과율, 및 99.6%의 투명도를 갖는 165 마이크로미터 PET 필름을 루미네선스 시험 전에 샘플의 접착제 면에 적층하였다.

[0244] [표 2]

실시예 9에 대한 박리 접착력, 헤이즈, 투과율 및 투명도 데이터

실시예#	제제#	UVC mJ/cm ²	% 헤이즈	% 투과율	% 투명도	박리력 (N/m)
E9	F10	30	10.1	89.8	94.9	395

[0245]

[0246] **실시예 10 내지 12 및 비교예 3**

하기 표 3의 제제 및 조건을 사용하여, 접착제 파우치를 램 압출기를 통해서 정적 혼합기에서 가공하였고, 둘 모두는 177°C로 설정되어 있었다. 접착제를 188°C로 설정된 드롭 다이로부터 압출하였다. 접착제를 양면이 실리콘 이형 코팅으로 처리된 종이 웹 상에 압출하였다. 표 3의 제제 및 조건을 참고하기 바란다. 이어서, 접착제 샘플을 자외 방사선 또는 감마 방사선에 노출시켰다. 자외 방사선은 약 80 와트/cm의 출력을 갖고, 180 내지 430 nm 범위에 걸친 스펙트럼 출력을 갖는 중압 수은 증기 램프에 의해서 공급되어 총 약 250 mJ/cm²의 에너지를 제공하였다. 접착제를 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 루미네선스에 대해서 시험하였다. 결과를 표 3에 기록하였다. 루미네선스 시험 전에, 4.9%의 헤이즈, 90.7%의 투과율, 및 95.9%의 투명도를 갖는 51 마이크로미터의 프라이밍된 PET 필름 (미즈비시 폴리에스테르 필름 인크.(Mitsubishi Polyester Film Inc.) (미국 사우스 캐롤라이나주 그리어 소재)로부터 입수 가능한 호스타판(HOSTAPHAN))을 접착제 샘플의 양면에 적층하였다.

[0248] [표 3]

실시예 10 내지 12 및 비교예 C3의 헤이즈, 투과율 및 투명도 데이터

실시예#	제제#	증합 방법 & 에너지	두께 (마이크로미터)	% 헤이즈	% 투과율	% 투명도
비교예 C3	F2	UV 250 (mJ/cm ²)	109.5	38.1	86.8	88.1
E10	F6	감마 5.8 (kGy)	89.7	4.9	87.5	97.9
E11	F7	UV 250 (mJ/cm ²)	97.3	6.4	87.6	99.0
E12	F8	UV 250 (mJ/cm ²)	233.2	4.7	86.5	96.5

[0249]

[0250] **상(phase) 크기 측정을 위한 현미경 사진**

접착제 만의 샘플인 제제 10, 실시예 9 대략 51 mm x 51 mm를 절단하고, 시스템 에익호스트(System Eickhost) (독일 함부르크 소재)로부터 입수 가능한 제이스 현미경(Zeiss microscope) 하의 유리 슬라이드에 놓았다. 78.75배의 배율로 현미경 사진을 찍었다. 내셔널 인스티튜트 오브 헬쓰(National Institute of Health)에 의해서 입수 가능한 이미지제이(IMAGEJ) 1.44K 소프트웨어를 사용하여, 압출된 파우치 재료의 높이 및 폭을 측정하고, 평균내어 접착제 내의 재료 도메인 크기를 결정하였다.

2015개의 압출된 파우치 도메인의 측정 결과를 평균내었다. 평균 높이는 0.9194 마이크로미터였고, 평균 폭은 0.3138 마이크로미터였다.