



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0048331
(43) 공개일자 2017년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/06 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 133/064 (2013.01)
C09J 7/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7003281
(22) 출원일자(국제) 2015년08월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년02월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/068808
(87) 국제공개번호 WO 2016/030220
국제공개일자 2016년03월03일
(30) 우선권주장
10 2014 217 193.8 2014년08월28일 독일(DE)

(71) 출원인
테사 소시에타스 유로파에아
독일 노르더슈테트 휴고-키르호베르크-슈트라쎈 1
(우: 22848)
(72) 발명자
프로이스, 필립
독일 20251 함부르크 로크슈테드터 베크 57
엘링크만, 카이
독일 22589 함부르크 하인-크뢰거-슈트라쎈 46아
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 습윤 표면 상에 결합시키기 위한, 특히, 자동차에 사용하기 위한 내수성 접착 물질

(57) 요약

고극성을 지니는 표면 상에 결합시키기 위한 접착 물질 K의 용도로서, 접착 물질 K가 적어도

(A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A, 및

(B) 공유 가교성 이- 또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교 성분 B를 포함하는 폴리머 물질의 가
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



교 생성물이고,

(A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교 성분 B는 폴리머 물질의 전체 조성물 중에 95 wt% 또는 그 초과와 총량으로 존재하고,

(A) 성분 A가

(i) 폴리머 성분 A의 양에 대해 60 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 성분 A1, 및

(ii) 폴리머 성분 A의 양에 대해 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고,

(i) 적어도 하나의 성분 A1 및 (ii) 적어도 하나의 수지 성분 A2가 폴리머 성분 A 중에 100 wt%의 총량으로 존재하고,

(i) 성분 A1이

(i-a) 성분 A1의 총량에 대해 1 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0°C가 되도록 각각 선택되는 모노머 a, 및

(i-b) 성분 A1의 총량에 대해 85 wt% 또는 그 초과 내지 99 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 또는 그 미만인 되도록 각각 선택되는 모노머 b를 포함하고,

모노머 a의 총량의 적어도 일부가 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합 및 적어도 하나의 카복실산 기를 지니는 적어도 하나의 모노머 a1을 포함하는 화합물로서 존재하고,

(i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b가 성분 A1 중에 100 wt%의 총량으로 존재하고, 고극성의 표면이

(I) 적어도 하나의 하이드록시-, 카보닐-, 카복시-, SH- 또는 NH- 기 및/또는 적어도 하나의 이온성 기, 및/또는

(II) 적어도 하나의 하이드록시 기를 함유하는 적어도 하나의 흡착된 이동가능한 화합물을 포함하는, 고극성을 지니는 표면 상에 결합시키기 위한 접착 물질 K의 용도가 본원에 개시된다.

(52) CPC특허분류

C09J 2201/606 (2013.01)

C09J 2201/622 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고극성 표면(high polarity surface)에 결합시키기 위한 감압 접착제(pressure sensitive adhesive: PSA) K의 용도로서, PSA K가 적어도

(A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A, 및

(B) 공유 가교성 이- 또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 성분 B를 포함하는 폴리머 물질의 가교 생성물이고,

(A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교제 성분 B가 폴리머 물질의 전체 조성물 중에 총 95 wt% 또는 그 초과 분율로 존재하고,

(A) 성분 A가

(i) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 60 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 성분 A1, 및

(ii) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고,

(i) 적어도 하나의 성분 A1 및 (ii) 적어도 하나의 수지 성분 A2가 폴리머 성분 A 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하고,

(i) 성분 A1이

(i-a) 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 경우에 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0°C가 되도록 선택되는 모노머 a, 및

(i-b) 성분 A1의 총량을 기준으로 85 wt% 또는 그 초과 내지 99 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 경우에 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 또는 그 미만이 되도록 선택되는 모노머 b를 포함하고,

모노머 a의 총 분율의 적어도 일부가 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물 및 적어도 하나의 카복실산 기를 포함하는 적어도 하나의 모노머 a1으로 존재하고,

(i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b가 성분 A1 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하고,

상기 고극성 표면이

(I) 적어도 하나의 하이드록실, 카보닐, 카복실, SH 또는 NH 기 및/또는 적어도 하나의 이온성 기, 및/또는

(II) 적어도 하나의 하이드록실 기를 함유하는 적어도 하나의 흡착된 이동가능한 화합물을 포함하는, 고극성 표면에 결합시키기 위한 감압 접착제(PSA) K의 용도.

청구항 2

제 1항에 있어서, (i-a) 적어도 하나의 모노머 a가

(a1) 0°C 또는 그 초과 T_g 를 지니는 에틸렌성 불포화 화합물 및 적어도 하나의 카복실산 기를 포함하는, 모노머 a1,

(a2) 0°C 또는 그 초과 T_g 를 지니는 에틸렌성 불포화 화합물 및 적어도 하나의 에스테르 기를 포함하는, 모노

며 a2, 및/또는

(a3) 0℃ 또는 그 초과와 T_g 를 지니는 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하고, 카복실 기(-COOH)도 포함하지 않고 에틸 및/또는 메틸 라디칼을 지니는 에스테르 기도 포함하지 않는, 모노머 a3로부터 선택되고,

모노머 a의 분율이 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만이고, 이 중 모노머 a1의 분율이 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만임을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 적어도 하나의 모노머 a1이 아크릴산, 메타크릴산 및/또는 이 둘의 혼합물을 포함하는 카복실산의 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 모노머 b가 선형, 분지형 및/또는 작용기-치환된 알킬 라디칼을 지니는 아크릴 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택되고, 선형 알킬 라디칼이 3개 또는 그 초과와 탄소 원자 내지 14개 또는 그 미만의 탄소 원자를 지니는 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 모노머 b가

(a) 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-헵틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-노닐 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, n-운데실 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, n-트리데실 아크릴레이트, n-테트라데실 아크릴레이트를 포함하는 비치환된 선형 아크릴 에스테르 및/또는

(b) 2-헵틸 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 3-메톡시프로필 아크릴레이트, 3-메틸부틸 아크릴레이트 및 이소데실 아크릴레이트를 포함하는 분지형 비치환된 및/또는 치환된 아크릴 에스테르로부터, 성분 A1의 총량을 기준으로 87 wt% 또는 그 초과 내지 100 wt% 또는 그 미만의 양으로 선택됨을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 고극성 표면이

(I) 적어도 하나의 우레아, 아마이드 및/또는 이소시아네이트 기를 포함하는, 미네랄 형성 물질의 표면 및/또는

(II) 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하고, 적어도 하나의 알코올로부터, 또는 수성-알코올 용액으로부터, H₂O, 응축상 중의 H₂O, 증기 중의 H₂O, 스팀(steam), 수용액 중의 H₂O, 결정질 형태의 H₂O, 수분 중의 H₂O, 오일을 포함한 혼합물 중의 H₂O, 에멀전 중의 H₂O, 분산물 중의 H₂O 및 연기 중의 H₂O로부터 선택되는 적어도 하나의 흡착된 이동가능한 화합물; 에스테르와의 혼합물 중에 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 화합물; 및/또는 상기 언급된 성분들 중 둘 이상의 혼합물을 각각의 경우에 독립적으로 포함하는, 젖은 표면 및/또는 습한 표면을 포함함을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 물질 중의 성분 A1의 적어도 하나의 카복실산 기가 극성 표면과 및/또는 극성 표면 상에 흡착된 이동가능한 화합물과 수소 결합의 네트워크를 기반으로 한 초분자(supramolecular) 구조를 형성시킴을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, PSA K가 적어도 하나의 층의 형태임을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, PSA의 층이 필름, 다이컷(diecut) 및 라벨을 포함하는 레이저-기록가능한 다층 물품(laser-writable multilayer article)에서 시트형 결합 수단의 형태이고, 물품이 적어도

- (1) 적어도 하나의 인그레이빙 층(engraving layer),
- (2) 인그레이빙 층 아래에 배치된, 적어도 하나의 콘트라스트 층(contrast layer), 및
- (3) 콘트라스트 층 아래에 배치되고 PSA K를 포함하는, 적어도 하나의 접착제 층들을 포함함을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 10

제 9항에 있어서, 레이저-기록가능한 다층 물품에서 추가로

- (1.1) 지지 필름(support film)이 인그레이빙 층 위에 배치되고,
- (1) 인그레이빙 층이 방사선-경화가능한 바니쉬를 포함하고,
- (2) 콘트라스트 층이 전자 빔-경화가능한 바니쉬를 포함하고, 인그레이빙 층과 콘트라스트 층이 서로 매우 크게 대비되고,
- (3) 접착제 층이 7 μm 또는 그 초과 내지 70 μm 또는 그 미만의 두께를 지니고,
- (4) 임의로, 보호 층이 접착제 층 위에 적용됨을 특징으로 하는, PSA K의 용도.

청구항 11

제 8항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 물 응력 시험에서 시트형 결합 수단이 100 h 또는 그 초과 내지 1000 h 또는 그 미만의 40℃의 내수성을 나타냄을 특징으로 하는 용도.

청구항 12

제 8항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 40℃에서의 물 응력 시험에서 시트형 결합 수단이 100 h 또는 그 초과 내지 1000 h 또는 그 미만 후에 단지 가역적인 블리스터링(blistering)만을 나타냄을 특징으로 하는 용도.

청구항 13

- (1) 적어도 하나의 인그레이빙 층,
 - (2) 인그레이빙 층 아래에 배치된, 적어도 하나의 콘트라스트 층, 및
 - (3) 콘트라스트 층 아래에 배치되고 PSA K를 포함하는, 적어도 하나의 접착제 층
- 을 적어도 포함하는, 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품으로서,
- PSA K가 적어도
- (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A, 및
 - (B) 공유 가교성 이- 또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 성분 B를 포함하는 폴리머 물질의 가교 생성물이고,
 - (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교제 성분 B가 폴리머 물질의 전체 조성물 중에 총 95 wt% 또는 그 초과로 존재하고,
 - (A) 성분 A가
 - (i) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 60 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 성분 A1, 및
 - (ii) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고,

(i) 적어도 하나의 성분 A1 및 (ii) 적어도 하나의 수지 성분 A2가 폴리머 성분 A 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하고,

(i) 성분 A1이

(i-a) 성분 A1의 총량을 기준으로 2.5 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 경우에 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0°C가 되도록 선택되는 모노머 a, 및

(i-b) 성분 A1의 총량을 기준으로 85 wt% 또는 그 초과 내지 97.5 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 경우에 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 또는 그 미만이 되도록 선택되는 모노머 b를 포함하고,

모노머 a의 총 분율의 적어도 일부가 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물 및 적어도 하나의 카복실산 기를 포함하는 적어도 하나의 모노머 a1으로 존재하고,

(i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b가 성분 A1 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하는, 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품.

청구항 14

제 13항에 있어서, 모노머 a1을 포함하는 PSA K의 접착제 층이, 성분 A1의 총량을 기준으로 2.5 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만, 바람직하게는 2.5 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율로, 아크릴 산 및/또는 메타크릴산으로부터 선택됨을 특징으로 하는 물품.

청구항 15

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 콘트라스트 층이

(a) 30 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 올리고머 A,

(b) 0 wt% 또는 그 초과 내지 20 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 모노머 B,

(c) 1 wt% 또는 그 초과 내지 30 wt% 또는 그 미만의 이작용성 모노머 C, 및

(d) 2 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 착색 안료를 포함하는 경화된 아크릴레이트 바니쉬 조성물을 기반으로 함을 특징으로 하는 물품.

청구항 16

제 13항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 100°C에서의 고온 물 응력 시험에서 15분 동안 내수성임을 특징으로 하는 물품.

청구항 17

제 13항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, ISO 29862에 따른 박리 강도로 측정하는 경우, 23°C에서 5 N/cm 또는 그 초과를 지니는 특성을 특징으로 하는 물품.

청구항 18

제 13항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 있어서, 라벨, 필름 및/또는 다이컷의 형태임을 특징으로 하는 물품.

청구항 19

40°C에서의 물 응력 시험에서 100 h 또는 그 초과 동안 내수성임을 특징으로 하는, 제 13항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 따른 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품의 용도.

청구항 20

40°C에서의 물 응력 시험에서 100 h 또는 그 초과 동안 단지 가역적인 블리스터링만을 나타냄을 특징으로 하는, 제 13항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 따른 물품의 용도.

청구항 21

제 13항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 따른 다층 물품을 생산하는 방법으로서,

- 1) 지지 필름을 제공하는 단계,
- 2) 지지 필름에 잉그레이빙 층을 적용하는 단계,
- 3) 콘트라스트 층을 생성시키기 위한 조성물을 잉그레이빙 층에 적용하는 단계,
- 4) 단계 3)으로부터의 조성물을 경화시켜 콘트라스트 층을 제공하는 단계;
- 5) PSA K를 콘트라스트 층에 적용하고, PSA K를 보호용 페이퍼(protective paper) 또는 이형 라이너(release liner)로 덮는 단계; 및
- 6) 지지 필름을 제거하는 단계를 포함하고,

단계 5)에서 PSA K가 적어도

(A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A, 및

(B) 공유 가교성 이- 또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 성분 B를 포함하는 폴리머 물질의 가교 생성물이고,

(A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교제 성분 B가 폴리머 물질의 전체 조성물 중에 총 95 wt% 또는 그 초과 분율로 존재하고,

(A) 성분 A가

(i) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 60 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 성분 A1, 및

(ii) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고,

(i) 적어도 하나의 성분 A1 및 (ii) 적어도 하나의 수지 성분 A2가 폴리머 성분 A 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하고,

(i) 성분 A1이

(i-a) 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 경우에 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0°C가 되도록 선택되는 모노머 a, 및

(i-b) 성분 A1의 총량을 기준으로 85 wt% 또는 그 초과 내지 97 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 경우에 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 또는 그 미만이 되도록 선택되는 모노머 b를 포함하고,

모노머 a의 총 분율의 적어도 일부가 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물 및 적어도 하나의 카복실산 기를 포함하는 적어도 하나의 모노머 a1으로 존재하고,

(i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b가 성분 A1 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하는, 다층 물품을 생산하는 방법.

청구항 22

제 21항에 있어서, 단계 3)에서

(a) 30 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 올리고머 A,

(b) 0 wt% 또는 그 초과 내지 20 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 모노머 B,

(c) 1 wt% 또는 그 초과 내지 30 wt% 또는 그 미만의 이작용성 모노머 C, 및

(d) 2 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 착색 안료를 포함하는 조성물을 적용함을 특징으로 하는,

다층 물품을 생산하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 아크릴계 폴리머 및 적어도 하나의 카복실산 기를 지니는 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하는 감압 접착제(pressure sensitive adhesive: PSA)의 용도 및 또한 매우 극성인 표면에 대한 물품의 결합을 위한 이러한 PSA를 포함하는 시트형 결합 수단에 관한 것이다. 물품은 특히 레이저-기록가능한 위조방지 필름이다. 매우 극성인 표면은 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 흡착된 이동가능한 화합물을 포함한다. 이러한 표면들은, 예를 들어, 적어도 부분적으로 습윤되거나, 습하거나, 젖은 표면이다.

배경 기술

- [0002] DE 81 30 861 U1호에는 외층, 및 그 아래에 배치된 제 2 바니쉬(vanish) 층을 지니는 레이저-기록가능한 라벨로서, 바니쉬 층이 폴리우레탄 아크릴레이트 및 헥산디올 비스아크릴레이트로부터 생산되는 라벨이 개시되어 있다. 500시간의 웨더로미터(Weatherometer) 영향의 결과로서 물질에 대한 불리한 영향은 관찰되지 않는다. 이를 기초로 해 볼 때, DE 100 48 665 A1호에는 전자-빔 경화된 바니쉬 층을 지니는 레이저-기록가능한 라벨이 개시되어 있다. 이러한 종류의 레이저-기록가능한 라벨을 생산하기 위한 방법은 DE 101 42 638 A1에 기재되어 있으며, 여기에는 UV-경화가능한 바니쉬를 지니는 인그레이빙 층(engraving layer)이 도입된다. 추가의 보상 층(compensation layer)에 의해서, DE 10 2005 061 125 A1호에서는 140℃ 초과와 높은 온도로부터 불리한 영향이 막아지는 라벨이 생산된다. 그 결과, 아크릴레이트 접착제에서의 균열, 그에 따라서 기재(substrate)에 대한 결합의 불리한 영향이 방지된다. 그럼에도 불구하고, 그러한 레이저-기록가능한 필름 및/또는 라벨의 내수성에 대해서 언급되어 있지 않으며, 또한 접착제가 제품의 내수성에 대하여 어떻게 불리하게 영향을 미치는지도 언급되어 있지 않다.
- [0003] 젖어 있거나 습한, 또는 액체의 필름으로 부분적으로 습윤된 표면에 대한 충분한 결합을 보장하는 것이 불가능한 내수성 문제가 실제로 발생했다. 더욱이, 빈번하게, 하이드록실 기를 함유하는 화합물은 그 과정에 걸쳐 침투되며, 외부 영향의 결과로서, 결합에 불리하게 영향을 미친다.
- [0004] EP 2 179 858 A1호에는 바니쉬 층을 지니는 내열성의 취약한 라벨로서, 내수성이 존재하는 글리콜 폴리머에 대하여 기재된 라벨이 개시되어 있다. 바니쉬 층의 경우, 높아진 친수성을 생성시키는, 카복실 및 OH 기와 같은 작용 기를 지니는 아크릴계 폴리머(아크릴 및 메타크릴 모노머로부터 제조됨)가 개시되어 있다. 생성물 면에서 어떠한 잠재적인 내수성에 대한 추가의 세부 사항은 개시되어 있지 않다.

발명의 내용

- [0005] 따라서, 본 발명의 목적은 높은 내수성(예를 들어, 물에서 보관 시에)을 나타내는 감압 접착제(PSA)를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 레이저-기록가능한 물품, 특히, 라벨, 필름 또는 다이컷(diecut)에서 접착제 층을 위한 PSA 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 이러한 내수성의 레이저-기록가능한 물품 및 또한 상응하는 이를 생산하는 방법을 제공하도록 의도되었다. 또한, 본 발명의 목적은 PSA, 특히 시트형 결합 수단, 및 내수성의 레이저-기록가능한 물품을 제공하는 것이고, 이 둘 모두는 특히 물의 제거 시에 기재에 대해서 그리고 그 위에서 영구적인 접착을 나타낸다. 또 다른 목적은 적어도 부분적으로 하이드록실-함유 화합물로, 예컨대, 수용액으로 습윤된 표면과 같은 매우 극성인 표면에 대한 물품, 특히, 상기 언급된 물품의 충분한 결합을 개선시키고, 이와 동시에 레이저-기록가능한 물품으로 제조된 기술적 요건을 적어도 보유하거나 개선시키는 것이다. 기록되는 것으로 의도된 그러한 물품에서 물질로 제조된 요건은 빠르게 기록가능하고, 높은 공간 분해능을 제공하고, 사용하기에 매우 용이하며, 분해 생성물이 부식성이 아닌 요건을 포함한다. 본 발명의 특정 목적은, 다른 상기 언급된 특성에 대한 제한 없이, 레이저 어블레이션(laser ablation) 방법에 매우 적합한 물품을 제공하는 것이다.
- [0006] 놀랍게도, 예기치 않게 PSA 성분의 증가된 극성이 동등한 결합과 함께 개선된 내수성을 야기하는 것으로 밝혀졌다. 당업자는 더 높은 극성이 보다 우수한 물 흡수를 가능하게 할 것으로 예상했고, 그에 따라서 PSA가 습한 표면 또는 습한 환경에서 실패할 것으로 예상했다. 놀랍게도, PSA 중의 작용기, 더욱 특히, 수소 결합을 형성시키는 기의 증가된 분율은 이러한 PSA를 포함하는 결합된 물품의 내수성을 개선시켰다.
- [0007] 이러한 목적의 달성은 독립항의 요지에 의해 기술되고, 또한 종속항에서 특정 형태로 및 또한 명세서 및 실시예

에서 상세하게 기재된다.

- [0008] 놀랍게도, 아크릴레이트 폴리머를 기반으로 한 PSA K가 사용되는 경우, 매우 극성인 기재, 특히 습한 기재에 대한 요망되는 적합성이 달성되는 것으로 관찰될 수 있었다. 유사한 설명이 시트형 결합 수단 및 레이저-기록가능한 물품에 관해서 적용된다.
- [0009] 이에 따라서, 본 발명의 첫 번째 양태는 고극성 표면에 대한 결합을 위한 PSA K의 조성물의 용도이며, 여기서 PSA K는 적어도
- [0010] (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A, 및
- [0011] (B) 공유 가교성 이- 또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 성분 B를 포함하는 폴리머 물질 (polymer material: PM)의 가교 생성물이고,
- [0012] (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교제 성분 B는 폴리머 물질(PM = ad 100 wt%)의 전체 조성물 중에 총 95 wt% 또는 그 초과 분율로 존재하고,
- [0013] (A) 성분 A는
- [0014] (i) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 60 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 성분 A1, 및
- [0015] (ii) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고,
- [0016] (i) 적어도 하나의 성분 A1 및 (ii) 적어도 하나의 수지 성분 A2는 폴리머 성분 A(A = ad 100 wt%)에서 총 100 wt%의 분율로 존재하고,
- [0017] (i) 성분 A1은
- [0018] (i-a) 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 경우에 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0°C가 되도록 선택되는 모노머 a, 및
- [0019] (i-b) 성분 A1의 총량을 기준으로 85 wt% 또는 그 초과 내지 99 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 경우에 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 또는 그 미만으로 되도록 선택되는 모노머 b를 포함하고,
- [0020] 모노머 a의 총 분율의 적어도 일부는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합 및 적어도 하나의 카복실산 기(-COOH)를 지니는 화합물을 포함하는 적어도 하나의 모노머 a1으로 존재하고(A1의 총량 중에 15 wt% 이하),
- [0021] (i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b는 성분 A1(A1 = ad 100 wt%) 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하고,
- [0022] 상기 고극성 표면은
- [0023] (I) 적어도 하나의 하이드록실, 카보닐, 카복실, SH 또는 NH 기 및/또는 적어도 하나의 이온성 기, 및/또는
- [0024] (II) 적어도 하나의 하이드록실 기를 함유하는 적어도 하나의 흡착된 이동가능한 화합물을 포함한다.
- [0025] 특히, 고극성 표면(동義어로 매우 극성인 표면)은 적어도 부분적으로 습한-습윤된 표면 및 또한 젖은 표면을 포함한다.
- [0026] 본 발명에 따르면, PSA K는 고극성 표면에, 더욱 특히, (I) 미네랄 형성 물질의 표면 및 적어도 하나의 우레아, 아미드 및/또는 이소시아네이트 기를 포함하는 표면에 접촉된다. 천연 기원이고 주로 알칼리성 및/또는 다공성인 미네랄 형성 물질은, 예를 들어, 석회, 시멘트, 석고, 진토(loam), 생석회(burnt lime) 및 규사(silica sand)를 포함하는 석회암, 세라믹 형성 물질, 가성 마그네시아, 무수물, 유리, 및 상기 언급된 형성 물질들 중 둘 이상의 혼합물, 또는 천연 섬유, 예컨대, 대마 섬유 또는 셀룰로오스 섬유의 혼합물을 포함한다. 적어도 하나의 우레아, 아미드 및/또는 이소시아네이트 기를 포함하는 표면은 상기 명시된 기들 중 하나 이상을 포함하는 플라스틱, 코팅 및/또는 바니쉬를 포함한다. 그러한 플라스틱의 예는 열가소성 물질, 예컨대, 폴리아미드, 열경화성 물질, 예컨대, 폴리우레탄, 아미노 플라스틱, 예컨대, 폴리우레아 및 멜라민이다.

- [0027] 마찬가지로, 본 발명의 추가의 양태는 PSA K가 고극성의 표면, 예컨대, 적어도 부분적으로 습하거나 부분적으로 습윤되거나 젖은 표면 및 또한 (II) 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 적어도 하나의 흡착된 이동가능한 화합물로서 상기 화합물이 적어도 하나의 알코올로부터, 또는 수성-알코올 용액으로부터, H_2O , 응축상 중의 H_2O , 증기 중의 H_2O , 스팀(steam), 수용액 중의 H_2O , 결정질 형태의 H_2O , 수분 중의 H_2O , 오일을 포함한 혼합물 중의 H_2O , 에멀전 중의 H_2O , 분산물 중의 H_2O 또는 연기 중의 H_2O 로부터 선택되는 화합물, 에스테르와의 혼합물 중에 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 화합물, 및/또는 상기 언급된 성분들 중 적어도 두 개의 혼합물을 포함하는 표면에 또는 그 위에 우수한 유동성(flow) 및 우수한 결합 또는 접착을 나타낸다.
- [0028] 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하고 매우 극성인 표면 상에 흡착된 상기 언급된 화합물은 주위 환경, 특히 수성 용매와 같은 액체, 상기 언급된 화합물을 포함하는 수성 혼합물로부터, 예를 들어, 엔진 컴파트먼트(engine compartment), 예컨대, 휘발유 또는 소분획의 엔진 오일, 냉각수, 냉각 유체(글리세롤, 에탄올 또는 에틸렌 글리콜), 부동액, 혼합물을 지니는 액체, 엔진 컴파트먼트로부터의 용액으로 유입되는 가스, 예컨대, 배기 가스를 포함하는 수성 혼합물, 타이어로부터의 마모, 브레이크로부터의 마모 및 미세 먼지와 같은 엔진 컴파트먼트로부터의 입자를 포함하는 수성 혼합물, 및 예를 들어 매우 익숙한 세차장으로부터 비롯되는 수성 혼합물; 또한 습한 공기, 미스트, 대기 습도, 얼음, 얼음 입자, 눈 및 응수, 비, 응축액, 증기, 에어로졸 및 또한 상기 언급된 물의 응집된 상태와의 혼합물 중의 모래유사 염(gritting salt)으로부터 비롯된다.
- [0029] 본 발명의 특정 요지는 (II) 적어도 하나의 기재된 하이드록실 기를 포함하는 화합물, 더욱 특히 H_2O 및 H_2O -함유 화합물이 PSA K와 수소 결합을 형성시키는 것이다. 따라서, 본 발명의 추가의 양태는 매우 극성인 표면 상에서의 PSA K의 용도이고, 여기서 극성 표면 및/또는 극성 표면 상에 흡착된 이동가능한 화합물과 폴리머 물질에서 성분 A1의 적어도 하나의 카복실산 기($-COOH$)는 수소 결합의 네트워크를 기초로 한 초분자 구조를 형성시킨다.
- [0030] 특히, 상기 언급된 흡착된 이동가능한 화합물의 H_2O 분자는 PSA K의 카복실산 기와 수소 결합을 형성시키고; 특히, 상기 언급된 화합물은 연장된 초분자 네트워크를 형성시킨다. 카복실산 기는 바람직하게는 성분 A1으로부터, 더욱 바람직하게는 모노머 a1으로부터 얻어진다.
- [0031] 시트형 형태의 PSA에서, 다수의 그러한 수소 결합이 형성되고, 수소 결합의 다차원 네트워크가 발달된다. 이러한 종류의 수소 결합 네트워크는 국소적으로 단지 부분적으로 H_2O -습윤된 표면의 경우에 얻어질 수 있거나, 달리, 예를 들어, 부품과 같이 라벨과 표시될 표면 사이의 전체 결합 면에 걸쳐 광범위하게 연장된 형태로 또는 통계학상으로 형성될 수 있다. 이는, 예를 들어, 스팀-포화된 대기에서 표면에 대한 경우이다.
- [0032] 수소 결합은 모노머 a1의 상기 기재된 카복실산 기와 (I) 미네랄 물질의 표면 및 적어도 하나의 우레아, 아미드 및/또는 이소시아네이트 기를 포함하는 표면 및/또는 (II) 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 적어도 하나의 흡착된 이동가능한 화합물을 포함하는 표면 사이에 형성된다. 수소 결합을 형성시키는 모노머 a1은 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산 또는 이 둘의 혼합물이다.
- [0033] 본 발명의 추가의 양태는 PSA K의 용도이고, 여기서 성분 A1은
- [0034] * (a1) $0^{\circ}C$ 또는 그 초과 T_g 를 지니는 에틸렌성 불포화 화합물 및 적어도 하나의 카복실산 기($-COOH$)를 포함하는 모노머 a1,
- [0035] * (a2) $0^{\circ}C$ 또는 그 초과 T_g 를 지니는 에틸렌성 불포화 화합물 및 적어도 하나의 에스테르 기를 포함하는 모노머 a2, 및/또는
- [0036] * (a3) 적어도 하나의 카복실산 기($-COOH$) 및 에스테르 기가 없는, $0^{\circ}C$ 또는 그 초과 T_g 를 지니는 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하는 모노머 a3으로부터 선택된 (i-a) 적어도 하나의 모노머 a를 포함하고,
- [0037] 모노머의 분율은 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만이다. 더욱 특히, 분율은 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과, 바람직하게는 3 wt% 또는 그 초과이다. 더욱 바람직하게는, 성분 A1 중의 모노머 a의 분율은 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만, 3 wt% 또는 그 초과 내지 5 wt% 또는 그 미만이다. 여기서, 어떠한 경우에, 성분 A1은, 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만, 더욱 특히 1 wt% 또는 그 초과, 바람직하게는 3 wt% 또는 그 초과, 더욱 바람직하게는 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만, 3 wt% 또는 그 초과 내지 5 wt% 또는 그 미만의 분율로 존재하는

적어도 하나의 모노머 a1을 포함한다.

- [0038] 매우 유리하게는, 성분 A1 중의 모노머 a1의 분율, 다시 말해서, 적어도 하나의 카복실산 기를 지니는 모노머의 분율은 성분 A1을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 5 wt% 또는 그 미만이다. 카복실산 기를 함유하는 적어도 3wt%의 분율의 모노머는 첨가된 가교제 측면에서 반응성의 유의한 증가를 보장하며, 가교 과정에서 우수한 반응 속도를 야기한다. 이와 동시에, 3 wt% 또는 그 초과 내지 5 wt% 또는 그 미만의 양의, 카복실산 기를 함유하는 모노머 a는 특히 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 이동가능하고 흡착된 화합물의 매우 극성인 표면과 충분한 상호작용을 보장하고, 그에 따라서 습한 표면과 PSA 또는 PSA K(실시에 참조, 접착제 C, D 및 E)를 포함하는 레이저-기록가능한 및/또는 위조방지 라벨 또는 필름 사이에 연장된 초분자 구조의 형성의 결과로 효과적인 결합을 보장한다.
- [0039] 본 발명의 용도의 맥락에서, 특히 레이저-기록가능한 및/또는 위조방지 물품, 예컨대, 라벨 및 필름의 결합에서, 수소 결합은 적어도 하나의 하이드록실 기, 더욱 특히 H₂O 또는 이미 상술된 바와 같은 혼합물을 포함하는 이동가능하고 흡착된 화합물과 적어도 하나의 모노머 a1의 카복실산 기 사이에 형성된다. 적어도 하나의 모노머 a1은 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 및/또는 이 둘의 혼합물을 포함하는 에틸렌성 불포화 카복실산의 기로부터 선택된 화합물을 포함한다. 이에 따라서, 상술된 수소 결합의 네트워크는 이동가능하고/거나 흡착된 하이드록실-함유 화합물과 아크릴산, 메타크릴산 및/또는 이 둘의 혼합물의 카복실산 기 사이에 형성된다.
- [0040] 상술된 수소 결합의 네트워크는, 놀랍게도, PSA K, 더욱 특히 이로부터 얻어질 수 있는 시트형 결합 수단과 이미 기재된 매우 극성인 표면 사이에 강한 접착을 야기한다(실시에 3, 5 및 6). 이는 표시될 표면, 예컨대, 특히 자동차 분야에서의 부품 및 전자 장치에 대한 PSA K를 포함하는 라벨의 특히 우수한 접착을 구성한다.
- [0041] 이는 실시예 1 내지 6에 의해 입증되는데, 여기는 PSA의 증가된 극성(접착제 C, D 및 접착제 E에서와 같이)은 증가된 내수성을 야기하는 것으로 입증되었다. 또한, 실시예에 의해서, PSA의 증가된 응집/가요성이 내수성에 대하여 긍정적인 영향을 지닌다는 것이 입증되었다. 특히, 접착제 A에서 기재 또는 기재의 표면 상에서 매우 잘 흐를 수 없는 것과 같이 비교적 경질인 PSA는 이를 습윤시키고 접착시키는데, 이는 물이 PSA와 기재 또는 표면 사이의 계면을 특히 미세공극(micropore) 및 채널(channel)을 통해 더욱 용이하게 침투할 수 있다는 것을 의미한다. 침투하는 물은 수소 결합 네트워크를 방해하고, 그 결과 접착력이 먼저 국소적으로 유입된다. 이는 접착력을 전반적으로 약하게 만들고, 탈착된 PSA로부터 접착시키는 PSA로의 전이에서 발생하는 전단력은 수소 결합 네트워크를 약하게 만드는데, 이는 결국 아마도 사슬 반응을 초래하고, 아마도 라벨과 같은 물품의 완전한 탈착을 초래한다.
- [0042] 가요성 PSA, 예컨대, 접착제 D 또는 E는 표면 상에서 매우 잘 흐를 수 있다. 또한, 1시간 또는 그 초과, 바람직하게는 24시간 또는 그 초과, 더욱 바람직하게는 72시간 또는 그 초과, 비교적 높은 결합 시간은 PSA와 기재 사이에 접착력을 증진시킨다. 결합 시간은 기재에 대한 PSA의 흐름, 습윤 및 부착이 파괴, 더욱 특히 인장 또는 전단력과 같은 힘에 대한 노출 없이 가능한 시간이다.
- [0043] 동시에, 공기 미세기포의 발생은 더 긴 결합 시간에 의해 감소되는데, 그 이유는 공기가 특히 상대적으로 가요성인 PSA의 경우에, 예컨대, 접착제 D에서 적절하게 피해될 수 있기 때문이다. 공기 미세기포의 감소는 수소 결합 형태의 분자 상호작용의 수의 증가 때문에 PSA의 보다 우수한 접착을 야기한다. 이에 따라서, 강한 수소 결합 네트워크는 특히 라벨의 에지(edge)에서 개선된 밀봉을 야기하는데, 이는 더 적은 물이 외부로부터 침투될 수 있기 때문이다. 따라서, 본 발명의 PSA K로, 내수성 레이저-기록가능한 물품, 더욱 특히, 이러한 종류의 라벨이 달성된다.
- [0044] 한 가지 바람직한 구체에서, 접착제, 더욱 특히, PSA는 40℃ 내지 60℃에서 탁월한 내수성뿐만 아니라 90℃에서의 우수한 고온 저항성을 지닌다(실시에 5 및 6).
- [0045] 이러한 종류의 수소 결합의 형성을 위하여, 성분 A1은 오로지 모노머 a1만을 포함할 수 있다. 그러나, 또한 모노머 a1의 일부는, 각각의 경우에 각각의 모노머의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0℃가 되도록 선택되지만, 카복실산 기(-COOH)를 지니지 않도록 선택되는 추가의 코모노머(i-a)의 일부와 교체되는 것이 가능하다. 그러나, 여기서 적어도 3 wt%, 바람직하게는 적어도 5 wt% 정도만 모노머 a1, 바람직하게는 아크릴산이 성분 A1에서 보유되어야 한다.
- [0046] 코모노머(i-a)의 관점에서, 두드러지게는, 일부가, 특히 각각의 모노머 a2의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0℃가 되도록, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물의 기로부터 선택되는 모

모노머 a2, 추가로 에틸 및/또는 메틸 라디칼을 지니는 적어도 하나의 에스테르 기를 지니는 모노머 a2를 사용하는 것이 가능하다. 당해 모노머는 특히 아크릴 및/또는 메타크릴 에스테르이고, 그에 따라서 이후 모노머 a2의 기는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 모노머 a2에 의해서, PSA K의 극성이 영향을 받을 수 있다.

[0047] 성분 A1은 오로지 모노머 a1만을 포함할 수 있거나, 오로지 모노머 a1 및 모노머 a2만을 포함할 수 있다. 그러나, 모노머 a1의 일부, 모노머 a2의 일부 및 추가 코모노머 a3의 일부가 또한 성분 A1에 존재할 수 있다. 그러한 경우에, 모노머 a3은 카복실산 기(-COOH)를 지니지도 않고 또한 에틸 및/또는 메틸 라디칼을 지니는 에스테르 기도 지니지 않는다. 또한, 성분 A1은 오로지 모노머 a1 및 a3만을 포함하는 것이 가능하다. 모노머 a3에 의해서, 생성된 PSA K의 유리 전이 온도 및/또는 유리 전이 주파수(glass transition frequency)는 궁극적으로 요망되는 값 쪽으로 조절될 수 있다. 각각의 경우에, 적어도 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율의 모노머 a1이 성분 A1에서 보유된다.

[0048] 카복실산 기(-COOH)나 에틸 및/또는 메틸 라디칼을 지니는 에스테르 기를 포함하지 않는 모노머 a3로서, 예로서 완전한 것으로 청구하지 않으면서, 다음 모노머들을 사용하는 것이 가능하다: 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 3차-부틸페닐 아크릴레이트, 3차-부틸페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 4-바이페닐일 아크릴레이트, 4-바이페닐일 메타크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필-메타크릴아미드, 및 또한 N,N-디알킬-치환된 아미드, 예컨대, N,N-디메틸아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 비닐 에테르, 예컨대, 비닐 메틸 에테르, 에틸 비닐 에테르, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 에스테르, 스티렌, α - 및 p-메틸스티렌, 마크로모노머, 예컨대, 2-폴리스티렌-에틸 메타크릴레이트(4,000 내지 13,000 g/mol의 분자량(M_w)), 폴리(메틸 메타크릴레이트)-에틸 메타크릴레이트(2,000 내지 8,000 g/mol의 M_w).

[0049] 본 발명의 추가의 양태는, -30°C 또는 그 미만의 T_g 를 지니는 적어도 하나의 모노머 b가 선형, 분지형 및/또는 작용기-치환된 알킬 라디칼을 지니는 아크릴 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택되고, 선형 알킬 라디칼이 3개 또는 그 초과와 탄소 원자 내지 14개 또는 그 미만의 탄소 원자, 바람직하게는 4개 또는 그 초과 내지 9개 또는 그 미만의 탄소 원자를 지니는 PSA K의 본 발명의 용도이다. 적어도 하나의 모노머 b는 바람직하게는

[0050] (a) 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-헵틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-노닐 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, n-운데실 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, n-트리데실 아크릴레이트, n-테트라데실 아크릴레이트를 포함하는 비치환된 선형 아크릴 에스테르 및/또는

[0051] (b) 2-헵틸 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 3-메톡시프로필 아크릴레이트, 3-메틸부틸 아크릴레이트 및 이소데실 아크릴레이트를 포함하는 분지형 비치환된 및/또는 치환된 아크릴 에스테르로부터 선택된다.

[0052] PSA K 중의 모노머 b의 양은 성분 A1의 총량을 기준으로 87 wt% 또는 그 초과 내지 100 wt% 또는 그 미만, 바람직하게는 95 wt% 내지 97 wt% 또는 그 미만이다.

[0053] 모노머 b의 관점에서 아크릴산의 바람직한 비치환된 선형 에스테르는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 헥실과 같은 알킬 라디칼을 지니는 알킬 아크릴레이트이다. 특히 바람직한 아크릴 에스테르는 메틸 아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트이다. 모노머 b의 관점에서 아크릴산의 바람직한 분지형 에스테르는 에틸헥실 에스테르 및 2-에톡시에틸 아크릴레이트이다.

[0054] 이에 따라서, 성분 A1은

[0055] (i-a) 성분 A1의 총량을 기준으로 1 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 경우에 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0°C가 되도록 선택되는 모노머 a, 및

[0056] (모노머 a의 총 분율의 적어도 일부는, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합 및 적어도 하나의 카복실산 기(-COOH)를 지니는 화합물을 포함하는 적어도 하나의 모노머 a1으로서 특히 성분 A1의 총량을 기준으로 적어도 3 wt% 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율로 존재함)

- [0057] (i-b) 성분 A1의 총량($A1 = ad\ 100\ wt\%$)을 기준으로 85 wt% 또는 그 초과 내지 99 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 경우에 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 $-30^\circ C$ 또는 그 미만이 되도록 선택되는 모노머 b를 포함하고,
- [0058] (i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b는 성분 A1($A1 = ad\ 100\ wt\%$) 중에 총 100 wt%의 분율로 존재한다.
- [0059] 성분 A1의 조성물 중의 모노머 a와 b의 바람직한 조합은, 모노머 a1으로서 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 각각의 경우에 독립적으로 $-30^\circ C$ 또는 그 미만의 T_g 를 지니는 모노머 b로서 선형 비치환된 아크릴 에스테르, 바람직하게는 메틸 아크릴레이트 및/또는 부틸 아크릴레이트, 및 또한 분지형 비치환된 아크릴 에스테르, 바람직하게는 에틸헥실 아크릴레이트이다.
- [0060] 성분 A1은 바람직하게는
- [0061] 모노머 a1: 3wt% 내지 5wt% 아크릴산
- [0062] 모노머 b: 부틸 아크릴레이트 40wt% 내지 48.5wt%
- [0063] 바람직하게는 43.5wt% 내지 48.5wt%
- [0064] 특히 43.5wt%, 47.5wt% 또는 48.5 wt%
- [0065] 에틸헥실 아크릴레이트 40wt% 내지 48.5wt%
- [0066] 바람직하게는 43.5wt% 내지 48.5wt%
- [0067] 특히 43.5wt%, 47.5wt% 또는 48.5wt%
- [0068] 메틸 아크릴레이트 0.0wt% 내지 15wt%
- [0069] 바람직하게는 10wt%
- [0070] 를 포함한다(100 wt%의 성분 A1을 기준으로 한 wt%).
- [0071] 유리 전이 온도(T_g)에 대한 데이터는, 개별적으로 달리 명시되지 않는 한, 저주파수에서의 동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis: DMA)(하기에서 "측정 방법" 섹션 참조)에 의한 측정에 관한 것이다.
- [0072] 폴리머 성분 A($A = A1 + A2$)는 성분 A1뿐만 아니라 수지 성분 A2를 포함한다. 폴리머 성분 A 중의 수지 성분 A2의 분율은 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만, 더욱 특히 20 wt%, 25 wt%, 30 wt% 및 35 wt% 또는 그 초과 또는 40 wt% 또는 그 미만이며, 수지 성분 A2는 하나 이상의 수지를 포함한다. 수지는 본 발명의 목적상 5000 g/mol 이하의 수-평균 분자량(M_n)을 지니는 올리고머 및 폴리머 화합물인 것으로 여겨진다(겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨). 특히, 대부분의 수지(전체 수지 성분의 중량부 기준), 바람직하게는 모든 수지는 $80^\circ C$ 또는 그 초과 내지 $150^\circ C$ 또는 그 미만의 연화점을 지닌다. 폴리머 화합물의 연화점(T_s)에 대한 데이터는, 달리 개별적으로 명시되지 않는 한, ASTM E28-99 (2009)에 따라 링 & 볼 방법(ring & ball method)에 의해 측정된 값에 대하여 주어진다.
- [0073] 수지 성분 A2의 관점에서, 천연 및/또는 합성 수지를 사용하는 것이 가능하다. 원칙적으로, 연화점이 명시된 온도 범위 내에 있는 모든 수지를 사용하는 것이 가능하다. 적합한 점착부여 수지(adhesive resin)는, 다른 것들 중에서, 몇 가지만 말하면, 로진 및 로진 유도체(예, 불균화 또는 수소화에 의해 안정화된 로진 에스테르, 또한 수지 유도체), 폴리테르펜 수지, 테르펜-페놀계 수지, 알킬페놀계 수지, 지방족, 방향족 및 지방족-방향족 탄화수소 수지를 포함한다. 매우 바람직하게는, 폴리아크릴레이트 성분과 상용성인, 더욱 특히, 이에 가용성인 및/또는 이와 균질하게 혼화성인 수지가 선택된다. 본 발명의 관점에서, 테르펜-페놀계 수지는 실제로 매우 적합하다. 수지 성분의 혼합은 PSA(전부)의 유리 전이 온도를 조절하기 위해 유리하게 사용될 수 있다.
- [0074] PSA K의 가교의 경우, 폴리머 물질($PM = A + B$)의 가교 생성물을 얻기 위하여, 적어도 하나의 이작용성 또는 다작용성 가교제(가교제 성분 B)는 소정량으로 폴리머 성분 A에 첨가된다. 가교제는 성분 A의 카복실산 기의 카보닐기를 통해, 더욱 특히, 도입된 모노머 a1을 통해 공유 가교를 실시할 수 있다.

[0075] 본 발명에 따르면, 적어도 하나의 가교제는 비율 $V(V = n_z/n_p)$ 이 0.15 내지 0.60의 범위가 되게 하는 양으로 PSA K에 첨가된다. V의 값은 바람직하게는 0.2 또는 그 초과이고, 더욱 특히 0.22 내지 0.58 범위에 있다.

[0076] 한 가지 바람직한 구체예에서, PSA K는, PSA K가 성분 A1의 거대분자의 물질의 이론적 양(n_p)에 대한 가교제의 가교-활성 중심의 물질의 양(n_z) 사이의 정량적 비율 $V = n_z/n_p$ 이 0.15 또는 그 초과 내지 0.60 또는 그 미만, 바람직하게는 0.38 또는 그 초과 내지 0.59 또는 그 미만의 값으로 가교제 성분 B를 포함하고, 여기서, 가교제의 가교-활성 중심의 물질의 양(n_z)은 가교제의 몰 질량(M_v)에 가교제 분자 당 가교제-활성 중심의 갯수(f)를 곱하고 이를 가교제의 몰 질량(M_v)으로 나눔으로써 얻어지고, 즉, $n_z = f \cdot m_v/M_v$ 이고, 성분 A1의 거대분자의 물질의 이론적 양(n_p)은 PSA K 중의 폴리머 성분의 질량(m_p)을 이러한 성분의 수-평균 몰 질량($M_{n,p}$)으로 나눔으로써 얻어지고, 즉, $n_p = m_p/M_{n,p}$ 이고, (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교제 성분 B는 PSA K(K = ad 100 wt%)의 전체 조성물 중에 총 95 wt%, 바람직하게는 97 wt% 또는 그 초과로 존재하는 조성물에 사용된다.

[0077] 본 발명에 따르면, 복수의 가교제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 특히, 상이한 작용기를 지니는 가교제를 포함하여 복수의 가교제가 사용되는 경우, 비율 V에 대하여 상술된 구체예의 정의가 하기와 같을 수 있다:

[0078]
$$V = n_z/n_p,$$

[0079] 상기 식에서, n_z 는 모든 가교제에 대한 합으로서 가교-활성 중심의 물질의 양이다:

[0080]
$$n_z = f_1 \cdot m_{v,1}/M_{v,1} + f_2 \cdot m_{v,2}/M_{v,2} \dots$$

[0081] 상기 식에서, 지수 1은 제 1 가교제의 값이고, 2는 제 2 가교제의 값을, 그리고 그 밖의 다른 것들을 의미한다.

[0082] 폴리머 샘플의 수-평균 분자량(GPC)을 알고 있다고 가정해 볼 때, PSA K의 바람직한 구체예에 따라, 가교제의 평균 분자량과 이의 작용성을 알게 되면 가교제의 양은 용이하게 결정될 수 있다. 단지 하나의 가교제만이 존재하는 경우, 도입되는 상응하는 값의 정의로 유리하게 사용되는 가교제의 초기 질량, 즉, m_v 는 폴리머 성분의 초기 질량(M_p) 및 이의 수-평균 몰 질량($M_{n,p}$)으로부터 하기와 같이 얻어진다(M_v = 가교제의 분자량):

[0083]
$$m_v = \frac{V \cdot m_p \cdot M_v}{M_{n,p} \cdot f}$$

[0084] 복수의 가교제, 특히, 상이한 작용기를 지니는 가교제가 존재하는 경우, 이러한 식은 그에 따라서 맞춰져야 한다. 가교된 PSA의 경우, 특히 가교 반응이 거의 완전한 전환을 통해 수행된다면, 가교 밀도는 평균하여 0.15 내지 0.60, 바람직하게는 0.38 또는 그 초과 내지 0.59 또는 그 미만의, 폴리머 성분의 거대분자당 가교 부위에 가장 비슷하게 상응한다.

[0085] 적어도 하나의 가교제는, 카복실 기 및 카복실산 기와 반응할 수 있는 공유 가교성 화합물이다. 가교제 성분 B로서 특히 유리하게는, 충분한 온도 안정성을 보장하기 위해서 화학적으로 결합하는(공유 가교성) 시스템이 선택된다(비-화학적 결합 가교제, 예를 들어, 킬레이트 가교제로 가교되는 물질에서, 연결 부위는 고온에서 다시 분할되어 시스템이 이의 응집 특성을 손실하게 만든다). 따라서, 가교제는 특히 카복실산 기를 통해 폴리아크릴레이트의 거대분자와 공유 결합에 도입될 수 있는 가교제이고; 가교제 분자의 작용기 당 하나의 연결 부위가 생성될 수 있다(따라서, 이작용성 가교제는 2개의 연결 부위를 통해 서로에 대해 2개의 거대분자를 접합시킬 수 있고; 삼작용성 가교제는 3개의 연결 부위를 통해 서로에 대해 3개의 거대분자를 접합시키거나(각각의 경우에 거대분자 당 하나의 카복실산 기에 의해) 3개의 연결 부위를 통해 서로에 대해 2개의 거대분자를 접합시킬 수 있고(하나의 거대분자의 하나의 카복실산 기 및 두 번째 거대분자의 2개의 카복실산 기에 의해), 등등). 폴리머 성분의 거대분자당 평균적으로 0.15개 또는 그 초과 내지 0.6개 또는 그 미만, 더욱 특히 0.22개 또는 그 초과 내지 0.58개 또는 그 미만의 가교 부위에 상응하는 가교 밀도가 실현되는 경우 매우 유리한 것으로 나타났다. 이를 위하여, 가교 반응이 가능한 완전한 전환쪽으로 수행되는 경우에 특히 유리하다(바람직하게는 90% 초과, 더욱 바람직하게는 95% 초과). 유리하게 실현되는 가교도에 의해, 가교된 조성물의 응집은 휨 응력하에 스플리팅(splitting)되지 않도록 충분히 높지만, 또한 휨 응력하에 물질의 접착 실패가 없도록 충분히 낮다(가교 부위

의 갯수를 적절하게 선택함으로써 지나친 가교를 방지함).

- [0086] 가교제 또는 가교제들은 유리하게는 가교되지 않은 PSA가 종종 주어지는 표준 저장 조건 하에 이들이 하이드록실 작용기, 및/또는 특히 물과의 어떠한 유의한 반응에 참여하지 않도록 선택된다. 이러한 방식으로, 종종 가교제, 예컨대, 이소시아네이트를 사용하는 때의 경우에서처럼, 그러한 반응의 결과에 따라 반응성의 감소를 방지하는 것이 가능하다.
- [0087] 매우 적합한 가교제는 가교제 분자당 3개 또는 4개의 작용기를 지니는 가교제이다(삼작용성 및 사작용성 가교제). 특히 적합하고 또한 우수한 저장 품질을 지니는 가교제는 이들 내에 에폭시 기뿐만 아니라 아민 기를 지니는 화합물인 것으로 입증되었다. 특히 적합한 그러한 가교제는, 예를 들어, 분자 중에 적어도 하나의 아민 기 및 적어도 두 개의 에폭시 기를 지니고; 매우 훨씬 더 효과적인 가교제는, 예를 들어, 2개의 아민 기 및 4개의 에폭시 기를 지닌다. 뛰어난게 적합한 가교제인 것으로 입증된 가교제는 N,N,N',N'-테트라글리시딜-메타-자일렌디아민(CAS No. 63738-22-7)이다. 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)사이클로헥산(CAS No. 65992-66-7)이 또한 매우 적합하다. 분자 중에 에폭시 기 및 아민 기를 지니는 이러한 가교제는 가교제 용액의 긴 안정성(가능한 가공 시간, "포트 수명(pot life)")으로 유명하고, 물과의 작용으로 인해 어떠한 반응성의 저하를 나타내지 않고, 그럼에도 불구하고 높은 가교 속도에 의해 특성화된다. 또한, 이러한 가교제를 사용하여, 가교된 생성물의 저장 동안 발생하는 어떠한 유의한 후속-가교 없이, 소정의 가교도를 본 발명의 표적 범위 내로 실현하는 것이 가능하다.
- [0088] 최적의 가교를 보장하기 위해서는 선택된 공유 가교성 가교제를 제외하고, 다른 가교 메커니즘에 의해 반응하는 추가의 가교제(예를 들어, 킬레이트 가교제와 같이)가 존재하지 않는 경우가 유리하다. 특히 바람직하게는, 가교제 성분은 테트라글리시딜-메타-자일렌디아민이다.
- [0089] 요약하면, 폴리머 물질(PM)은 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 적어도 하나의 가교제 성분 B를 포함하고, 그에 따라서 $PM = A + B$ 이다.
- [0090] 폴리머 성분 A는 적어도 하나의 성분 A1 및 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고, 그에 따라서 $A = A1 + A2$ 이다.
- [0091] 성분 A1은 적어도 하나의 모노머 a 및 적어도 하나의 모노머 b를 포함하고, 그에 따라서 $A1 = a + b$ 이다.
- [0092] 모노머 a는 적어도 하나의 모노머 a1을 포함하고, 다른 모노머 a2 및 모노머 a3를 추가로 포함할 수 있으며, 그에 따라서, $a = a1 + a2 + a3$ 이다.
- [0093] 성분 A1의 제조
- [0094] 폴리아크릴레이트를 포함하는 성분 A1은 당업자에게 알려진 통상적인 방법에 따라 기재된 성분으로부터의 중합에 의해, 특히 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있다. 중합은 바람직하게는 생성된 폴리머의 수-평균 분자량(M_n)이 적어도 50,000 g/mol이 되도록 수행된다. 수-평균 분자량(M_n)은 바람직하게는 250,000 g/mol의 수준을 초과하지 않아야 한다. 매우 바람직하게는, 성분 A1의 수-평균 분자량(M_n)은 50,000 g/mol 내지 150,000 g/mol의 범위 내에 있다. 폴리머의 분자량에 대한 모든 데이터는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 측정에 대한 것이며; 하기에서 "측정 방법" 섹션을 참조하라.
- [0095] 마찬가지로, 본 발명의 관점에서, 상술된 바와 같은 PSA K는 적어도 하나의 층의 형태로 사용된다. 더욱 특히, 이는 적어도 하나의 층을 포함하는 시트형 결합 수단의 형태이고, 5 μm 또는 그 초과 내지 70 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 10 μm 또는 그 초과 내지 60 μm 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 10 μm 또는 그 초과 내지 30 μm 또는 그 미만의 층 두께를 지닌다. 적어도 하나의 층의 층 두께는, PSA K가 매우 극성인 표면 상에, 더욱 특히, 흡착된 이동가능한 하이드록실-함유 화합물을 지니는 표면 상에 사용되는 경우에, 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 명시된 화합물과의 수소 결합을 형성시키는, 성분 A1 중의 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 바람직한 분율의 적어도 하나의 모노머 a1의, 더욱 특히 아크릴산의 카복실산으로 충분한 점착 또는 결합이 보장되도록 선택된다.
- [0096] 시트형 결합 수단은 제작 라인과 같은 기재에 또는 시트형 부재, 예컨대, 지지체, 더욱 특히, 라이너에 PSA K의 한 단계로의 적용으로 종래 기술에 따라 공지된 방법으로 PSA K의 제조에 의해 PSA K로부터 형성되고, 여기서 PSA K는 5 μm 또는 그 초과 내지 70 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 10 μm 또는 그 초과 내지 60 μm 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 10 μm 또는 그 초과 내지 30 μm 또는 그 미만(또는 $[g/m^2]$ 의 단위 면적 당 각각 상응하

는 중량)의 층 두께를 지니는 적어도 하나의 층을 제공하도록 적용된다. 임의의 단계에서, PSA 층은 냉각되어 후속적으로 PSA K의 시트형 결합 수단을 제공한다. 임의로, 이형 라이너와 같은 보호 층이 PSA의 층에 적용되는 것이 또한 가능하다.

- [0097] 적어도 하나의 PSA 층은 바람직하게는 본 발명에 따르면, 필름, 다이컷 및 라벨을 포함하는 레이저-기록가능한 다층 물품에서, 바람직하게는 레이저-기록가능한 위조방지 라벨 및 필름에서 시트형 결합 수단의 형태로 사용되고, 상기 물품은 적어도 하기 층들을 포함한다:
- [0098] (1) 1 μm 또는 그 초과 내지 25 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 2 μm 또는 그 초과, 3 μm 또는 그 초과, 5 μm 또는 그 초과 내지 20 μm 또는 그 미만, 15 μm 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 3 μm 또는 그 초과 내지 10 μm 또는 그 미만의 바람직한 층 두께를 지니는, 더욱 특히 아크릴레이트 바니쉬 또는 금속 층을 포함하는, 적어도 하나의 잉그레이빙 층,
- [0099] (2) 특히 바니쉬, 바람직하게는 아크릴레이트 바니쉬를 포함하고, 잉그레이빙 층 아래에 배치되는, 적어도 하나의 콘트라스트 층(contrast layer), 및
- [0100] (3) 콘트라스트 층 아래에 배치되고 PSA K를 포함하는, 적어도 하나의 접착제 층.
- [0101] (3) PSA 층은 바람직하게는 모노머 a1, 바람직하게는 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율로 포함한다.
- [0102] 추가의 구체예에서, PSA K는, 상기 언급된 층에 더하여,
- [0103] (1.1) 지지 필름(support film)이 필름 형태로 바람직하게는 열경화성 플라스틱, 예컨대, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함하고, 그 위에 (1) 잉그레이빙 층이 배치되며, 지지용 캐리어 필름이 개별적으로 인쇄가능하고,
- [0104] (1) 잉그레이빙 층이 바람직하게는 무용매의 방사선-경화가능한 바니쉬, 바람직하게는 전자- 및/또는 UV-경화가능한 바니쉬를 포함하고,
- [0105] (2) 콘트라스트 층이 특히 20 μm 또는 그 초과 내지 500 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 30 μm 또는 그 초과 내지 300 μm 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 30 μm 또는 그 초과 내지 100 μm 또는 그 미만의 층 두께로 전자빔-경화가능한 바니쉬를 포함하고, 콘트라스트 층이 잉그레이빙 층과 서로 매우 크게 대비되고,
- [0106] (3) 접착제 층이 7 μm 또는 그 초과 내지 70 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 10 μm 또는 그 초과 내지 60 μm 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 10 μm 또는 그 초과 내지 30 μm 또는 그 미만의 층 두께를 지니고,
- [0107] (4) 임의로, 보호 층, 바람직하게는 실리콘화된 페이퍼, 실리콘화된 필름 또는 실리콘 필름이 접착제 층 위에 적용되는 레이저-기록가능한 다층 물품에서 본 발명에 따라 사용된다.
- [0108] 바람직하게는, (3) PSA 층은 모노머 a1, 바람직하게는 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율로 포함한다.
- [0109] 레이저-기록가능한 물품은 마킹(marking), 예컨대, 텍스트, 및 코드 등이 강력한 제어가능한 레이저(예, Nd:YAG 레이저 또는 CO₂ 레이저)에 의해 자국이 나는 제품, 더욱 특히, 접착 테이프, 케이블 랩핑 테이프(cable wrapping tape), 사인, 라벨 및 필름을 포함한다. 이러한 종류의 레이저-기록가능한 물품, 특히, 라벨은 특히 플레이트(plate) 세트의 생산을 위한 합리적이고 가변적인 새김(inscription)에 사용된다. 이러한 플레이트 세트는 식별하기 쉽도록 예를 들어 자동차에서 부품에 대하여 필요한 완전수의 라벨을 함유한다(VIN 플레이트, 타이어 압력과 관련된 플레이트, 연료의 유형, 부트 로딩(boot loading), 자동차의 다양한 부품, 예컨대, 엔진에 대한 특징 데이터, 및 조립 등). 그러한 라벨 및/또는 필름은 마찬가지로 모델 플레이트로서, 공정 순서를 위한 제어 라벨로서, 및 또한 보증 표(guarantee badge) 및 시험 판(testing plaquette)으로서 사용된다.
- [0110] 그러한 기술적인 정보에 더하여, 레이저-기록가능한 라벨 및 필름은 또한 안전 정보, 예컨대, 새시(chassis) 및 차량 식별 번호를 함유할 수 있다. 그러한 라벨은 도난 또는 사고의 경우에 차량 및 이의 생산에서의 제작 스테이지와 관련된 정보를 제공한다. 라벨이 결합되는 기재 상의 특정 보안 특징, 예컨대, 홀로그램(hologram), 내구성 UV 풋프린트(footprint)의 사용, 및 레이저-기록가능한 라벨을 위한 물질의 특정 선택은 모두 첫 번째로 물질을 복제하는 것을 더 어렵게 하고, 두 번째로 조작 시도를 알리는데 사용된다. 이러한 종류의 위조방지 레이저-기록가능한 라벨 및 필름은 바람직하게는 잉그레이빙 층 상에 및/또는 그 내부에서 개별화 또는 진품(originality) 특징에 의해 특성화될 수 있거나, 특성화된다. 바람직하게는, 그러한 진품 특징은 바로 보이지는 않지만, 그 대신에 인식되기 위해서 그에 따라서 진품의 입증을 제공하기 위해서 더 많거나 적은 수준의 장치를

장치를 필요로 한다. 따라서, 예를 들어, 잉그레이빙 층은 예를 들어 자외선에서 형광을 내는 염료를 포함할 수 있고, 이는 UV 램프로 제거할 때 보이게 된다. 또 다른 예는 가열 시에 색이 바뀌는 감온변색 염료(thermochromic dye)이다. 또한, 잉그레이빙 층의 바니쉬는 진품의 입증에 제공할 수 있는 다른 검출가능한 물질, 예를 들어, "Biocode" 또는 "Microtaggent"와 같은 물질로 도핑(doping)되는 것이 가능하다. Biocode company에 의해 상표명 "Biocode"하에 판매되는 것은 생물학적 샘플의 맥락에서 특정 검증을 가능하게 하는 제제, 마커(marker) 및 수용체를 지니는 시스템이다. "Microtaggent"는 현미경으로 보는 경우에만 고객별-특정 색 코드(customer-specific colour code)를 입증하는 다층 색을 지니는 안료에 대한 Microtrace Inc. 업체의 상표명이다. 이러한 진품 특징은 그 자체가 공지되어 있으며, 다양한 구체예에서 이용가능하다. 이들은 제품의 모호하지 않은 식별 및 표시를 위한 다양한 용도를 제공할 수 있다.

[0111] (1) 잉그레이빙 층은 (2) 콘트라스트 층 위에 배치된 층이고, 이는 단일 레이저 빔에 의해 또는 둘 이상의 레이저 빔에 의해 새겨질 수 있다. 이러한 새김 작업에서, 잉그레이빙 층은 레이저 빔이 상응하는 에너지로 유도되는 그러한 부위에서 적어도 부분적으로 제거된다. 에너지 투입이 충분할 경우, 잉그레이빙 층이 국소적으로 완전히 제거되어 상기 부위에 빛이 투과될 수 있다. 마찬가지로, 잉그레이빙 층은 특정 부위에서 단지 부분적으로 제거되어 이러한 부위에서 잉그레이빙 층에 불투명한 외관을 생성시키는 것이 가능하다. 잉그레이빙 층은 바람직하게는 인쇄 공정에 의해 적용될 수 있는 바니쉬 층이다. 그러한 인쇄 바니쉬 층의 바람직한 예에는 전자-빔-경화가능하거나 UV-경화가능한 아크릴레이트 바니쉬, 예컨대, 특히 폴리우레탄 아크릴레이트 바니쉬를 기반으로 하는 인쇄 바니쉬가 포함된다. 본 발명의 대안적인 구체예에서, 잉그레이빙 층은 얇은 금속 층으로 구성된다. 잉그레이빙 층은 바람직하게는 1 μm 또는 그 초과 내지 30 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 1 μm 또는 그 초과 내지 20 μm 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 1 μm 또는 그 초과 내지 10 μm 또는 그 미만의 두께를 지닌다. 잉그레이빙 층의 두께가 이러한 범위 내에 있는 경우, 특히 열-안정성이고 동시에 또한 카복실산 기를 함유하는 PSA K와 조합된 내수성인, 레이저-기록가능한 필름을 제공하는 것이 가능하다. 바람직하게는 20 μm 또는 그 초과 내지 300 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 40 μm 또는 그 초과 내지 200 μm 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 60 μm 또는 그 초과 내지 150 μm 또는 그 미만의 두께를 지니는 콘트라스트 층과 비교하여, 잉그레이빙 층의 두께는 바람직하게는 예를 들어 콘트라스트 층의 10% 또는 그 미만이다. 완료된 필름은 노출된, 즉, 최상부에서 노출된 잉그레이빙 층을 지닌다.

[0112] 한 가지 바람직한 구체예에서, (1.1) 지지 필름은 인쇄, 즉, 0.1 μm 또는 그 초과 내지 15 μm 또는 그 미만의 높이, 바람직하게는 1 μm 또는 그 초과 내지 5 μm 또는 그 미만의 높이를 지니는 지지용 캐리어 필름 상에서의 인쇄를 포함한다. 특히, 인쇄된 지지용 캐리어 필름의 자국은 (1) 잉그레이빙 층에서 함몰부(depression)로 존재하며, 함몰부는 0.1 μm 또는 그 초과 내지 15 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 1 μm 또는 그 초과 내지 5 μm 또는 그 미만의 깊이를 지닌다.

[0113] 레이저-기록가능한 내수성 다층 물질의 한 가지 바람직한 구체예에서, (2) 콘트라스트 층은 30 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만, 바람직하게는 50 wt% 또는 그 초과 내지 60 wt% 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 52 wt% 또는 그 초과 내지 58 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 올리고머 A, 0 wt% 또는 그 초과 내지 20 wt% 또는 그 미만, 바람직하게는 5 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt%, 더욱 바람직하게는 8 wt% 또는 그 초과 내지 12 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 모노머 B, 1 wt% 또는 그 초과 내지 30 wt% 또는 그 미만, 바람직하게는 5 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 또는 그 초과 내지 12 wt% 또는 그 미만의 이작용성 모노머 C, 및 또한 2 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 착색 안료를 포함하는 조성물을 기반으로 한 경화된 아크릴레이트 바니쉬 조성물을 포함한다. 본 발명의 레이저-기록가능한 내수성 다층 물질, 더욱 특히, 필름의 콘트라스트 층은 성분 A, B 및 C 및 또한 착색 안료를 포함하는 조성물을 경화시킴으로써 제공될 수 있다. 이러한 목적 상, 조성물은 UV 방사선, 전자 빔 경화(이하에서, EBC)에 의해 또는 열적으로 가교된다. 가교는 바람직하게는 EBC에 의해 달성된다.

[0114] 콘트라스트 층은 적어도 하나의 착색 안료를 포함한다. 본 발명의 의미에서 착색 안료에는, 제한 없이, 페인트 및 잉크에서 염료 및/또는 광택제로서의 용도가 발견되는 모든 착색 안료가 포함된다. 착색 안료의 예에는 루틸 변형예("TiO₂"), 예를 들어, Kronos로부터의 루틸 유형), 유색 카본 블랙(예를 들어, Evonik로부터 Printex 유형) 또는 예를 들어, 문헌[Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Volume 5 (Hans Kittel and Juergen Spille, Hirzel Verlag (Stuttgart), 2003)]에 명시된 바와 같은, 당업자에게 공지된 그 밖의 착색 안료가 있다. 착색 안료는 바람직하게는 매우 내후성(weathering-stable)인 안료를 포함한다. 콘트라스트 층의 경우, 루틸 변형예에서의 티타늄 디옥사이드가 특히 바람직하다. 본 발명에 중요한 것은 안료 또는 콘트라스트 층 자체의 색이 아닌, 오히려 잉그레이빙 층과 비교하여 나타나는 대비 또는 색 차이이다. 본 발명에 따라 사용된 안료

는 필름의 새김 후, 다시 말해서, 잉그레이빙 층의 레이저 제거 후 콘트라스트 층과 잉그레이빙 층 사이에 생성되는 대비를 설정하는 기능을 한다.

[0115] 본 발명의 추가의 구체예에서, 레이저-기록가능한 내수성 다층 물품은 잉그레이빙 층과 콘트라스트 층 사이에 배치된 중간 층을 추가로 포함한다. 중간 층은 바람직하게는 안료화된 전자 빔-경화가능한 바니쉬, 바람직하게는 안료화된 전자 빔-경화가능한 폴리우레탄 아크릴레이트 바니쉬를 포함하는 추가의 바니쉬 층이다.

[0116] 필요 시, 레이저-기록가능한 내수성 다층 물품은, 찢김(tearing) 또는 탈착이 발생되지 않도록 라벨 내에서 발생하는 응력을 보상하기 위해, 콘트라스트 층과 접착제 층 사이에 배치된 보상 층을 지닌다. 이러한 종류의 보상 층은 가역적인 가요성을 지니는데, 그 이유는 50℃ 이하의 온도에서 이는 고화되고, 더 높은 온도에서 연화되거나 용융되며, 발생하는 응력을 보상할 수 있기 때문이다. 보상 층은 바람직하게는 예를 들어 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리아미드와 같은 열가소성 물질로 이루어진다. 또한, 선형 또는 이열성으로 가교되는 폴리머 분자, 예를 들어, 폴리에틸렌, 비닐 폴리머, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트 또는 달리 폴리우레탄 및 이오노머로 이루어지는 모든 플라스틱이 적합하다. 보상 층을 위한 열가소성 물질로서, 또한 열가소성 엘라스토머로 일컬어지는 분명한 엔트로피-탄성 특성을 지니는 열가소성으로 가공가능한 플라스틱이 사용되는 것이 가능하다. 보상 층의 특성은 가소제, 충전제, 안정화제 및 그 밖의 첨가제에 의한 첨가에 의해 및 또한 섬유 보강제에 의해 광범위하게 달라질 수 있다. 보상 층은 용액으로부터 코팅되거나 캐리어 층과 PSA 사이에 필름으로서 삽입될 수 있다. 보상 층은 바람직하게는 0.2 μm 또는 그 초과 내지 20 μm 또는 그 미만의 층 두께를 지닌다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 단위 면적 당 중량은 0.5 g/m^2 또는 그 초과 내지 5 g/m^2 또는 그 미만이다. 보상 층은 증가하는 특정 온도 범위로부터 연화되거나 용융됨으로써 특히 고온에서 발생하는 라벨 내 응력을 보상할 수 있다. 이러한 플라스틱 거동을 기초로 해 볼 때, 보상 층 내의 응력이 소산된다. 이에 따라서, 라벨은 고온에서 가요성이다. 라벨 또는 기재가 후속적으로 다시 냉각되는 경우, 보상 층은 고체 상태로 진입하여 라벨의 결합 강도는 어떠한 방식으로 불리하게 영향을 받지 않는다. 보상 층의 용융 및 후속 고화는 사실 상 요망될 때마다 반복될 수 있다.

[0117] 본 발명의 특정 양태는, 물 응력 시험에서, PSA K를 포함하는 시트형 결합 수단이 40℃, 바람직하게는 45℃, 50℃ 및 55℃ 또는 그 초과에서 100 h 또는 그 초과, 바람직하게는 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 h 또는 그 초과 내지 60℃ 또는 그 미만에서 1000 h 또는 그 미만의 내수성을 지닌다는 것이다(실시예 1, 5 및 6 참조). 물 응력 시험에서, 시트형 결합 수단은 바람직하게는 40℃ 또는 그 초과에서 1000시간 동안 내수성이다. 바람직하게는, 특히 물질에서의 변화 없이 단지 가역적인 블리스터링(blistering)만이 관찰된다.

[0118] 특히, 본 발명의 관점에서, 물 응력 시험에서 시트형 결합 수단은 40℃ 또는 그 초과에서 100 h 또는 그 초과 내지 60℃ 또는 그 미만에서 1000 h 또는 그 미만 후에 결합 수단에 가해지는 약한 압력에 의해 제거 가능한 단지 가역적인 블리스터링만을 나타낸다(도 6 내지 도 10 참조). 바람직하게는, 에지 리프팅(edge lifting)은 관찰되지 않고, 시트형 결합 수단은 더욱 특히 전 면적에 걸쳐 어떠한 부정적인 영향도 없이 접착된 채로 남는다(도 8d 참조). 특히, 고온 물 응력 시험에서, 시트형 결합 수단은 80℃ 또는 그 초과 내지 100℃ 또는 그 미만에서 15분 후에, 단지 약간의 에지 리프팅만이 있는, 바람직하게는 약간의 블리스터링이 발생하는, 더욱 특히 가역적인 블리스터링이 있는 내수성을 나타낸다(실시예 5).

[0119] 본 발명의 한 가지 특정 버전에서, 100℃에서의 물 응력 시험에서와 같이 직접적인 물 응력 노출 후에, 약간의 블리스터링 및/또는 약간의 에지 리프팅이 존재한다. 그러나, 이러한 블리스터링 및 에지 리프팅은 가역적이고, 시트형 결합 수단 및 각각의 경우에 PSA를 포함하는 물품, 예컨대, 라벨은 복원 단계(rehabilitation phase) 후에, 특히 15분 또는 그 초과 내지 72시간 또는 그 미만의 재생 시간(reconditioning time) 후에 다시 전면적 접착을 획득한다(도 9 및 도 10 및 또한 표 3 참조).

[0120] 재생 시간은 15분 또는 그 초과, 30분 또는 그 초과, 1시간 또는 그 초과, 12시간 또는 그 초과, 24시간 또는 그 초과 내지 48시간 또는 그 미만, 60시간 또는 그 미만, 72시간 또는 그 미만이다.

[0121] 본 발명의 PSA의 추가의 구체예에서, 이는 온도가 70℃ 또는 그 초과 내지 120℃ 또는 그 미만, 바람직하게는 75℃ 또는 그 초과 내지 110℃ 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 80℃ 또는 그 초과 내지 110℃ 또는 그 미만인 고온 물 응력 시험에서 우수한 내수성을 나타낸다. 상기 언급된 온도에서, 내수성은 바람직하게는 결합된 PSA, 더욱 특히 시트형 결합 수단, 및 본 발명의 물품이 단지 약간의 에지 리프팅, 바람직하게는 단지 약간의 블리스터링을 나타내며 더욱 바람직하게는 물질에서 변화가 없는 품질이다(표 4 참조). 용어 "내수성" 및 "물-저항성"은 유의어로 사용된다.

- [0122] 한 가지 특정 구체예에서, 본 발명의 PSA, 더욱 특히 시트형 결합 수단은 레이저 필름과 함께 사용되며, 레이저 필름은 50℃에서 3일 동안 물에서 레이저 필름의 함침 후에 전해식 Karl-Fischer 적정에 의해 측정되는 가역적인 물 흡수를 나타낸다(실시예 4). 물 흡수는 레이저 필름의 팽윤으로부터 입증되고; 바람직하게는, 레이저 필름은 이의 원래의 물 함량의 양보다 두 배까지 물을 수용할 수 있다. 물 흡수는 60분 또는 그 초과 내지 24시간 또는 그 미만의 재생 시간 후에 바람직하게는 가역적이고, 바람직하게는 완전히 가역적이며, 레이저 필름은 이의 원래의 모양 및 원래의 물 함량을 다시 획득한다.
- [0123] 마찬가지로, 본 발명의 요지는 적어도
- [0124] (1) 1 μm 또는 그 초과 내지 20 μm 또는 그 미만, 바람직하게는 5 μm 또는 그 초과 내지 15 μm 또는 그 미만의 바람직한 층 두께를 지니는, 특히 아크릴레이트 바니쉬 또는 금속 층을 포함하는, 적어도 하나의 잉그레이빙 층,
- [0125] (2) 특히 바니쉬, 바람직하게는 아크릴레이트 바니쉬를 포함하며, 잉그레이빙 층 아래에 배치되는, 적어도 하나의 콘트라스트 층, 및
- [0126] (3) 콘트라스트 층 아래에 배치되고 PSA K를 포함하는, 적어도 하나의 접착제 층을 포함하는 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품이고,
- [0127] 상기 PSA K는 적어도
- [0128] (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A, 및
- [0129] (B) 공유 가교성 이- 또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 성분 B를 포함하는 폴리머 물질의 가교의 생성물이고,
- [0130] (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교제 성분 B는 폴리머 물질(PM = ad 100 wt%)의 전체 조성물 중에 총 95 wt% 또는 그 초과 분율로 존재하고,
- [0131] (A) 성분 A는
- [0132] (i) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 60 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 성분 A1, 및
- [0133] (ii) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고,
- [0134] (i) 적어도 하나의 성분 A1 및 (ii) 적어도 하나의 수지 성분 A2는 폴리머 성분 A(A = ad 100 wt%) 중에 총 100 wt%의 분율로 존재하고,
- [0135] (i) 성분 A1은
- [0136] (i-a) 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0℃가 되도록 선택되는 모노머 a, 및
- [0137] (i-b) 성분 A1의 총량을 기준으로 85 wt% 또는 그 초과 내지 99 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 경우에 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 -30℃ 또는 그 미만인 되도록 선택되는 모노머 b를 포함하고,
- [0138] 모노머 a의 총 분율의 적어도 일부는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합 및 적어도 하나의 카복실산 기(-COOH)를 지니는 화합물을 포함하는 적어도 하나의 모노머 a1으로서 바람직하게는 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율로 존재하고,
- [0139] (i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b는 성분 A1(A1 = ad 100 wt%) 중에 총 100 wt%의 분율로 존재한다.
- [0140] 한 가지 바람직한 구체예에서, 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품은, 모노머 a1으로서, 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 분율, 바람직하게는 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율로 적어도 하나의 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 포함하는 PSA K의 접착제 층을 지닌다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 물품은, 모노머 a1으로서, 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지

8 wt% 또는 그 미만의 분율로 아크릴산을 포함한다.

[0141] 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품의 한 가지 특정 구체예에서, 콘트라스트 층은, 이미 상술된 바와 같이,

[0142] (a) 30 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 올리고머 A,

[0143] (b) 0 wt% 또는 그 초과 내지 20 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 모노머 B,

[0144] (c) 1 wt% 또는 그 초과 내지 30 wt% 또는 그 미만의 이작용성 모노머 C, 및

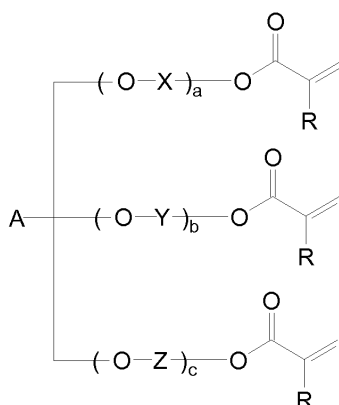
[0145] (d) 2 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 착색 안료를 포함하는 경화된 아크릴레이트 바니쉬 조성물을 기반으로 한다.

[0146] 삼작용성 올리고머 A는 분자 당 3개의 불포화 (메트)아크릴레이트 단위를 지니는 올리고머이고, 이의 수-평균 분자량(M_n)은 바람직하게는 1000 g/mol 또는 그 초과 내지 5000 g/mol 또는 그 미만, 바람직하게는 1400 g/mol 또는 그 초과 내지 3600 g/mol 또는 그 미만, 바람직하게는 1800 g/mol 또는 그 초과 내지 2200 g/mol 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 1900 g/mol 또는 그 초과 내지 2100 g/mol 또는 그 미만이다. 분자량(M_n)이 명시된 범위 내에 있는 경우, 이는 특히 치수적으로 안정한 콘트라스트 층을 얻는 것을 가능하게 하는, 경화된 아크릴레이트 바니쉬 조성물의 장기간 온도 안정성에 대하여 긍정적인 영향을 지닌다.

[0147] 한 가지 바람직한 구체예에서, 삼작용성 올리고머 A는 폴리우레탄 트리(메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 트리(메트)아크릴레이트로부터 선택되고, 이중 폴리우레탄 트리(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 표현 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 삼작용성 올리고머 A는 폴리우레탄 트리(메트)아크릴레이트, 더욱 바람직하게는 폴리우레탄 트리아크릴레이트이다. 폴리우레탄 트리(메트)아크릴레이트는 각각의 경우에 분자 당 3개의 불포화 (메트)아크릴레이트 기, 및 또한 복수의, 다시 말해서, 적어도 2개의 우레탄 단위를 지니는 올리고머이다. 바람직한 폴리우레탄 트리아크릴레이트의 예에는 지방족 우레탄 트리아크릴레이트인 Sartomer로부터의 CN9260D75® 및 CN9278D80®이 있고, 이들 중 CN9260D75®가 특히 바람직하다.

[0148] 삼작용성 모노머 B에는 분자 당 3개의 불포화 (메트)아크릴레이트 단위가 포함되며, 본 발명의 한 가지 바람직한 구체예에서, 300 g/mol 또는 그 초과 내지 1000 g/mol 또는 그 미만, 바람직하게는 350 g/mol 또는 그 초과 내지 800 g/mol 또는 그 미만, 바람직하게는 350 g/mol 또는 그 초과 내지 600 g/mol 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 400 또는 그 초과 내지 450 g/mol의 분자량을 지닌다. 성분 B는 바람직하게는 화학식(I)의 프로폭실화된 및 에톡실화된 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트 및 프로폭실화된 및 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0149] 화학식 I



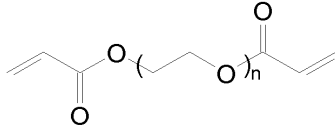
[0150]

[0151] 상기 화학식(I)에서, R은 수소 또는 메틸 기이고; A는 수소 또는 에틸 기이고; X, Y 및 Z는 각각의 경우에 서로 독립적으로 프로필렌 또는 에틸렌 단위이고; a, b 및 c는 각각의 경우에 서로 독립적으로 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이며, a+b+c는 3 내지 12, 바람직하게는 3 내지 9의 수이다. 본 발명의 한 가지 특히 바람직한 구체예에서, X, Y 및 Z는 프로필렌 단위이다. 삼작용성 모노머는 프로폭실화된 글리세롤 트리아크릴레이트인 것이 특히 바람직하다. 삼작용성 모노머 B가, 분자량이 상기 명시된 범위 내에 있고/거나 모노머 B가 상기 명시된 화학식(I) 내에 있도록 선택될 경우, 성분 B는 또한 콘트라스트 층, 그리고 이에 따라 레이저-기록가능한 필

름의 온도 안정성에 긍정적인 영향을 준다.

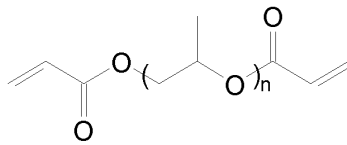
[0152] 이작용성 모노머 C는 분자 당 2개의 불포화 아크릴레이트 단위를 지니는 모노머이다. 성분 C는 바람직하게는 100 g/mol 또는 그 초과 내지 1000 g/mol 또는 그 미만, 바람직하게는 180 g/mol 또는 그 초과 내지 350 g/mol 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 220 g/mol 또는 그 초과 내지 280 g/mol 또는 그 미만의 분자량을 지니고, 바람직하게는 하기 화학식(II)의 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 화학식(III)의 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된다:

[0153] 화학식 II



[0154]

[0155] 화학식 III



[0156]

[0157] 상기 일반식(II) 및 (III)에서, n은 각각의 경우에 서로 독립적으로 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 9, 더욱 바람직하게는 2 내지 6, 매우 바람직하게는 3 또는 4의 정수이다. 본 발명의 한 가지 특히 바람직한 구체예에서, 이작용성 모노머 C는 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트이다. 이작용성 모노머 C가, 분자량이 상기 명시된 범위 내에 있고/거나 삼작용성 모노머 B가 상기 명시된 화학식(II) 또는 (III) 내에 있도록 선택될 경우, 성분 C는 또한 콘트라스트 층, 그리고 이에 따라 레이저-기록가능한 필름의 온도 안정성에 긍정적인 영향을 준다.

[0158] 본 발명의 한 가지 특히 바람직한 구체예에서, 레이저-기록가능한 내수성의 다층 물품에서 콘트라스트 층은 성분 A로서 적어도 하나의 폴리우레탄 트리아크릴레이트, 바람직하게는 Sartomer로터의 CN9260D75® 또는 CN9278D80®; 성분 B로서 상기 주어진 화학식(I)의 프로폭실화된 글리세롤 트리아크릴레이트; 성분 C로서 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 및 또한 안료, 예를 들어, 루틸 변형예에서의 티타늄 디옥사이드를 포함하는 조성물을 기반으로 한다.

[0159] 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품은 바람직하게는 라벨, 필름 및/또는 다이컷 형태이고, 이와 동시에 바람직하게는 특히 이미 상술된 바와 같이 개별화에 의해 위조-방지된다.

[0160] 한 가지 바람직한 구체예에서, 레이저-기록가능한 내수성의 다층 물품, 더욱 특히 본 발명의 결합 수단, 및 또한 특히, 본 발명의 PSA K는 80℃ 또는 그 초과 내지 150℃ 또는 그 미만에서 200시간 또는 그 초과 내지 2500시간 또는 그 미만, 바람직하게는 300시간 또는 그 초과 내지 2300시간 또는 그 미만, 500시간 또는 그 초과 내지 2500시간 또는 그 미만의 내열성을 지닌다. 더욱 바람직하게는, 내열성은 80℃에서 500시간 또는 그 초과 내지 1000시간 또는 그 미만 및 150℃에서 500시간 또는 그 초과 내지 2300시간 또는 그 미만이다. 내열성은 특히 변형이 적거나 없고(제로), 물품에 찢김이 없고, 물품에 단지 주름이 있는 것으로 나타나며; 바람직하게는 물품의 바 코드(bar code)가 또렷하다.

[0161] 한 가지 바람직한 구체예에서, 레이저-기록가능한 내수성의 다층 물품, 더욱 특히 본 발명의 결합 수단, 및 또한 특히 본 발명의 PSA K는 추가로 2.5% 또는 그 초과와 강도 및 5% 또는 그 미만의 강도의 H₂SO₄에 대해, 및 또한 유리 세정제, 1% 강도 소듐 하이드록사이드 수용액, 페트롤(petrol), 톨루엔, 엔진 오일/기계유(machine oil), 디젤 연료, 및 자동차 분야에서 통상적인 다른 유체에 대해 실온에서 24시간 또는 그 초과와 액체에 대한 노출에 저항성을 지닌다. 상술된 저항성은 바람직하게는 20℃ 또는 그 초과 내지 50℃ 또는 그 미만의 온도에서 15분 또는 그 초과 내지 24시간 또는 그 미만, 바람직하게는 30분 또는 그 초과 내지 12시간 또는 그 미만 동안 지속된다.

[0162] 한 가지 바람직한 구체예에서, 레이저-기록가능한 내수성의 다층 물품, 더욱 특히, 본 발명의 결합 수단, 및 또한 특히 본 발명의 PSA K는 마찬가지로 뛰어난 내마모성을 나타낸다. 특히, 본 발명의 물품은 200g의 추로 앞뒤

로 200회 문지르는 마모 시험에서 물질의 변화를 나타내지 않으며, 바람직하게는 바 코드가 또렷하다.

- [0163] 한 가지 바람직한 버전에서, PSA K를 포함하는 상술된 시트형 결합 수단을 포함하는 본 발명의 레이저-기록가능한 물품은 2007년 7월에 플라크(plaque), 금속 시트 및 호일로부터 제조된 식물 플레이트(plant plate)의 시험, 및 접착성 결합에 의한 이들의 고정에 대한 회보에 따라 "식물 플레이트"의 독일 차량 수송청(German motor transport office)의 요건을 충족한다.
- [0164] 본 발명의 물품은 단지 약간의 에지 리프팅, 바람직하게는 약간의 가역적인 블리스터링을 나타내는 물품으로 100℃에서 15분 동안의 고온 물 응력 시험에서 우수한 내수성을 나타낸다. 본 발명의 물품은 바람직하게는 ISO 29862에 따른 박리력으로서 측정하는 경우(방법 1, 300 mm/min의 박리 속도), 23℃에서 5 N/cm 또는 그 초과, 더욱 특히 40℃ 또는 그 미만에서 5 N/cm 또는 그 초과, 바람직하게는 70℃에서 4 N/cm 또는 그 초과, 및 100℃에서 3 N/cm 또는 그 초과의 접착력을 지닌다.
- [0165] 라벨, 필름, 접착 테이프 및 다이컷을 포함하는 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품의 본 발명의 용도에서, 물 응력 시험에서의 이러한 물품은 40℃에서 100 h 또는 그 초과, 더욱 특히, 45℃, 50℃ 및 55℃ 또는 그 초과 내지 60℃ 또는 그 미만에서 1000시간 또는 그 초과, 바람직하게는 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900시간 또는 그 초과까지의 내수성을 지니고/거나, 80℃ 또는 그 초과 내지 100℃ 또는 그 미만에서 15분 또는 그 초과의 고온 물 응력 시험에서의 내수성을 지닌다.
- [0166] 40℃ 또는 그 초과에서 100 h 또는 그 초과 내지 더욱 특히 60℃에서 또는 그 미만에서 1000 h 또는 그 미만의 물 응력 시험에서의 우수한 저항성은 바람직하게는 약하게 압착함으로써 제거될 수 있는 단지 가역적인 블리스터링으로 나타난다. 바람직하게는, 본 발명의 관점에서 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품에는 물 응력 시험에서 에지 리프팅이 보이지 않는다(실시예 1, 표 1; 실시예 5, 표 5; 실시예 6 및 도 6 내지 10 참조).
- [0167] 본 발명의 한 가지 특정 버전에서, 물 응력 시험에서와 같이 직접적인 물 응력 노출 후에는 약간의 블리스터링 및/또는 약간의 에지 리프팅이지만 복원 단계 후에는 가역적인 에지 리프팅이 있다. PSA를 포함하는 상술된 물품은 15분 또는 그 초과 내지 72시간 또는 그 미만의 복원 단계 후에, 더욱 특히 재생 시간 후에 전면적 접착을 회복한다(도 9 및 도 10 및 또한 표 3 참조).
- [0168] 재생 시간은 바람직하게는 15분 또는 그 초과, 30분 또는 그 초과, 1시간 또는 그 초과, 12시간 또는 그 초과, 24시간 또는 그 초과 내지 48시간 또는 그 미만, 60시간 또는 그 미만, 72시간 또는 그 미만이다.
- [0169] 본 발명의 물품의 추가의 구체예에서, 이는 70℃ 또는 그 초과 내지 120℃ 또는 그 미만, 바람직하게는 75℃ 또는 그 초과 내지 110℃ 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 80℃ 또는 그 초과 내지 100℃ 또는 그 미만에 이르는 온도의 고온 물 응력 시험에서 우수한 내수성을 나타낸다. 상기 언급된 온도에서, 내수성은 바람직하게는 본 발명의 결합된 물품이 단지 약간의 에지 리프팅, 바람직하게는 단지 약간의 블리스터링을 나타내며, 더욱 바람직하게는 물질에서 어떠한 변화도 발생하지 않는 품질이다(표 4 참조).
- [0170] 본 발명의 내수성의 레이저-기록가능한 다층 물품은 다양한 방식으로 생산될 수 있다. 한 가지 구체예에서, 본 발명은
- [0171] 1) 임의로, 지지 필름을 제공하는 단계;
- [0172] 2) 인그레이빙 층, 더욱 특히 바니쉬 층 또는 금속 층을 지지 필름에 적용하는 단계;
- [0173] 3) 콘트라스트 층을 생성시키기 위한 조성물, 더욱 특히 아크릴레이트 바니쉬 조성물을 인그레이빙 층에 적용하는 단계;
- [0174] 4) 단계 3)으로부터의 조성물을 경화시켜 콘트라스트 층을 제공하는 단계;
- [0175] 5) PSA K를 콘트라스트 층에 적용하고, PSA K를 보호용 페이퍼 또는 이형 라이너로 덮는 단계; 및
- [0176] 6) 지지 필름을 제거하는 단계를 포함하는, 내수성 다층 물품, 더욱 특히 레이저-기록가능한, 바람직하게는 또한 위조방지의 그러한 물품을 생산하는 방법, 및 또한 이러한 방법에 의해 수득가능한 물품에 관한 것이고,
- [0177] 단계 5)에서, PSA K는 적어도
- [0178] (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A, 및
- [0179] (B) 공유 가교성 이- 또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 성분 B를 포함하는 폴리머 물질의

가교 생성물이고,

- [0180] (A) 적어도 하나의 폴리머 성분 A 및 (B) 적어도 하나의 가교제 성분 B는 폴리머 물질(PM = ad 100 wt%)의 전체 조성물 중에 총 95 wt% 또는 그 초과 분율로 존재하고,
- [0181] (A) 성분 A는
- [0182] (i) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 60 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 성분 A1, 및
- [0183] (ii) 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 20 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 수지 성분 A2를 포함하고,
- [0184] (i) 적어도 하나의 성분 A1 및 (ii) 적어도 하나의 수지 성분 A2는 폴리머 성분 A의 양을 기준으로 총 100 wt%의 분율로 존재하고,
- [0185] (i) 성분 A1은
- [0186] (i-a) 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 15 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 a로서, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물을 포함하고, 각각의 경우에 각각의 모노머 a의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 적어도 0°C가 되도록 선택되는 모노머 a, 및
- [0187] (i-b) 성분 A1의 총량을 기준으로 85 wt% 또는 그 초과 내지 99 wt% 또는 그 미만의 적어도 하나의 모노머 b로서, 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르의 기로부터 선택되고, 각각의 경우에 각각의 모노머 b의 상응하는 호모폴리머의 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 또는 그 미만이 되도록 선택되는 모노머 b를 포함하고,
- [0188] 모노머 a의 총 분율의 적어도 일부는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 지니는 화합물 및 적어도 하나의 카복실산 기를 포함하는 적어도 하나의 모노머 a1으로서 바람직하게는 성분 A1의 총량을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율의 적어도 하나의 모노머 a1으로 존재하고,
- [0189] (i-a) 적어도 하나의 모노머 a 및 (i-b) 적어도 하나의 모노머 b는 성분 A1(A1 = ad 100 wt%) 중에 총 100 wt%의 분율로 존재한다.
- [0190] 이러한 방법에서, 다양한 물질, 예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 기반으로 한 통상적인 필름은 공정 라이너(process liner)로도 일컬어지는 지지 필름으로서 사용될 수 있다. 지지 필름에 대한 잉그레이빙 층의 적용과 잉그레이빙 층에 대한 아크릴레이트 바니쉬 조성물의 적용 둘 모두는 통상적인 인쇄 및 코팅 공정에 의해 수행될 수 있다. 본 발명의 한 가지 바람직한 구체예에서, 아크릴레이트 바니쉬 조성물은 콤마 바(comma bar)를 사용하여 적용된다.
- [0191] 본 발명의 내수성 다층 물품을 생산하기 위한 방법의 한 가지 바람직한 구체예에서, 방법의 단계 3)에서
- [0192] (a) 30 wt% 또는 그 초과 내지 80 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 올리고머 A;
- [0193] (b) 0 wt% 또는 그 초과 내지 20 wt% 또는 그 미만의 삼작용성 모노머 B;
- [0194] (c) 1 wt% 또는 그 초과 내지 30 wt% 또는 그 미만의 이작용성 모노머 C; 및
- [0195] (d) 2 wt% 또는 그 초과 내지 40 wt% 또는 그 미만의 착색 안료를 포함하는 조성물이 적용된다.
- [0196] 임의로, 본 발명의 내수성 다층 물품을 생산하기 위한 방법에서, 바람직하게는 안료화된 전자 빔-경화가능한 바니쉬를 지니는 중간 층이 잉그레이빙 층의 적용 후에 그리고 콘트라스트 층의 적용 전에 적용되고/거나, 바람직하게는 열가소성 폴리머를 포함하는 보상 층이 콘트라스트 층의 적용 후에 그리고 접착제 층의 적용 전에 적용된다.
- [0197] 본 발명은 하기에서 기술되고 기재되는 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명된다. 실시예는 본 발명을 실시예에 명시된 값으로 한정하지 않으면서 본 발명을 개략하고자 의도된 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0198] 도 1, 도 2, 도 3 및 도 4는 본 발명의 물품의 구성을 보여주는 것이다.
- 도 5는 물 응력 시험의 실험 설정을 보여주는 것이다.

도 6a 및 6b, 도 7a 및 7b, 도 8a 내지 8d는, 각각 ASTM 강(steel) 시험 표면에 결합된 물 응력 시험에서의 시험 접착 테이프의 사진 자료를 보여주는 것이다.

도 9a 및 9b 및 또한 도 10a 및 10b는 각각 ASTM 강 시험 표면에 결합된 고온 물 응력 시험에서 시험 접착 테이프의 사진 자료를 보여주는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0199] **참조 부호**
- [0200] 0은 본 발명의 의미에서 라벨의 일반적인 구성을 나타내고; 1.1, 1.2, 1.3 및 1.4는 각각 본 발명의 인그레이빙 층을 나타내고; 2.1, 2.2, 2.3 및 2.4는 각각 본 발명의 접착제 층을 나타내고; 3.1, 3.2, 3.3 및 3.4는 각각 본 발명의 콘트라스트 층을 나타내고; 4.2, 4.3 및 4.4는 각각 보호 층을 나타낸다. 5는 시험 접착 테이프, 6은 시험 표면, 7은 샘플 홀더, 8은 증류수, 9는 온도 센서, 10은 온도계 및 20은 오븐을 나타낸다.
- [0201] 도면의 설명
- [0202] 도면은 습하고/거나 젖은 표면에 결합시키는데 사용되는 내수성의 다층 레이저-기록가능한 물품, 더욱 특히, 이러한 종류의 라벨의 일반적인 및 바람직한 구체예를 보여주는 것이다.
- [0203] 도 1은 바람직하게는 아크릴레이트 바니쉬 또는 금속 층을 포함하는 외부로 노출된 인그레이빙 층(1.1); 접착제 층(2.1) 형태의 본 발명의 PSA K; 및 인그레이빙 층(1.1)과 접착제 층(2.1) 사이에 배치된 콘트라스트 층(3.1)을 지니는, 본 발명의 물품, 바람직하게는 라벨의 구성을 보여주는 것이다.
- [0204] 도 2는 바람직하게는 아크릴레이트 바니쉬 또는 금속 층을 포함하는 외부로 노출된 인그레이빙 층(1.2); 모노머 a1으로서, 성분 A1의 분율을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율의 적어도 하나의 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 포함하는, 본 발명의 PSA K를 포함하는 접착제 층(2.2); 전자 빔-경화가능한 바니쉬를 포함하는, 인그레이빙 층(1.2)과 접착제 층(2.2) 사이에 배치된 콘트라스트 층(3.1); 및 접착제 층(2.2) 위에 배치된 보호 층(4.2)을 지니는, 본 발명의 물품, 바람직하게는 그러한 종류의 라벨의 구성을 보여주는 것이다.
- [0205] 도 3은 바람직하게는 아크릴레이트 바니쉬 또는 금속 층을 포함하는 외부로 노출된 인그레이빙 층(1.3); 모노머 a1으로서, 성분 A1의 분율을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 8 wt% 또는 그 미만의 분율의 적어도 하나의 아크릴산을 포함하는, 본 발명의 PSA K를 포함하는 접착제 층(2.3); 전자 빔-경화가능한 바니쉬를 포함하는, 인그레이빙 층(1.3)과 접착제 층(2.3) 사이에 배치된 콘트라스트 층(3.3); 및 접착제 층(2.3) 위에 배치된 보호 층(4.3)을 지니는, 본 발명의 물품, 바람직하게는 그러한 종류의 라벨의 구성을 보여주는 것이다.
- [0206] 도 4는 바람직하게는 아크릴레이트 바니쉬 또는 금속 층을 포함하는 외부로 노출된 인그레이빙 층(1.4); 모노머 a1으로서, 성분 A1의 분율을 기준으로 3 wt% 또는 그 초과 내지 5 wt% 또는 그 미만의 분율의 적어도 하나의 아크릴산을 포함하는, 본 발명의 PSA K를 포함하는 접착제 층(2.4); 전자 빔-경화가능한 바니쉬를 포함하는, 인그레이빙 층(1.4)과 접착제 층(2.4) 사이에 배치된 콘트라스트 층(3.4); 및 접착제 층(2.4) 위에 배치된 보호 층(4.4)을 지니는, 본 발명의 물품, 바람직하게는 그러한 종류의 라벨의 구성을 보여주는 것이다.
- [0207] **실시예**
- [0208] 측정을 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 및 $50 \pm 5\%$ 의 상대 습도의 시험 조건하에서 수행하였다(달리 지시되지 않는 한).
- [0209] **측정 방법/명시된 파라미터 값에 대한 정보**
- [0210] 비-가교된 폴리(아크릴레이트(중합 생성물)의 평균 분자량의 측정
- [0211] 본 명세서에서 평균-분자량(M_w) 및 수-평균 몰 질량(M_n), 및 다분산도(PD)에 대한 정보는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography: GPC)에 의한 측정에 대한 것이다. 청징 여과(clarifying filtration)에 주어진 100 μl 의 샘플에 대하여 측정을 수행하였다(샘플 농도 4 g/l). 사용되는 용리액은 0.1 부피%의 트리플루오로아세트산을 지니는 THF이다. 측정을 25°C 에서 수행하였다.
- [0212] 사용된 예비-컬럼은 PSS-SDV 컬럼, 5 μm , $10^3 \text{ \AA}$, ID 8.0 mm $\times$ 50 mm였다(여기서 그리고 이하에서 데이터는 다음 순서임: 유형, 입도, 공극률, 내부 직경 $\times$ 길이, 1 $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$). 분리는 PSS-SDV 컬럼, 5 μm , 103 $\text{\AA}$ 및 또

한 10^5 Å 와 10^6 Å (각각 $8.0\text{mm} \times 300\text{mm}$ 를 지남)의 조합을 사용하여 수행하였다(Polymer Standards Service로부터의 컬럼; Shodex RI71 시차 굴절계에 의해 검출). 유량은 분당 1.0 ml였다. 보정은 PMMA 표준물(폴리메틸 메타크릴레이트 보정)에 대하여 수행하였다.

[0213] 연화점 T_g

[0214] 수지의 연화점(T_g)은 DIN EN 1427:2007의 단서의 상응하는 적용에 의해 링 & 볼 방법(ring & ball method)으로 측정된다(달리 존재하는 절차로 비튜멘(bitumen) 대신에 수지 샘플의 분석). 글리세롤 배스에서 측정을 수행하였다. 연화점에 대한 정보는 이러한 측정의 결과와 관련된다.

[0215] 유리 전이 온도(T_g)

[0216] 수지 유리 전이 온도(T_g)는 동적 기계 분석(DMA)에 의해 측정되고; 선택된 절차는 다음과 같다: 유리 전이 온도를 온도 스위프(temperature sweep)에 의해 측정하였다. 본 명세서의 문맥에서 모든 데이터는, 달리 구체적으로 지시되지 않는 한, 이러한 측정의 결과와 관련된다. DMA에는 사인과 기계적 응력(sinusoidal mechanical stress)하에 점탄성 물질의 특성이 응력의 주파수(즉, 시간) 및 또한 온도에 좌우된다는 사실이 이용된다.

[0217] 모든 DMA 절차:

[0218] 기기: Rheometric Scientific RDA III; 헤드 측정: 표준 힘을 지니는 스프링 장착; 가열: 챔버 가열; 기하학 구조 측정: 평행판 배열, 샘플 두께 $1 (\pm 0.1) \text{ mm}$; 샘플 직경 25 mm (1 mm 두께의 샘플을 제조하기 위해, 연구 중인 5개의 접착 테이프 층(각각 $200 \text{ }\mu\text{m}$)을 겹겹이(one to another) 라미네이션(lamination)시켰고; PET 캐리어는 레올로지 특성에 어떠한 유의한 기여를 하지 않기 때문에 이의 존재는 무시될 수 있음).

[0219] 물 응력 시험(도 5 참조)

[0220] 물 응력 시험, 또는 물에 대한 시험 접착 테이프의 저항성을 40°C 의 온도 및 60°C 의 상승된 온도에서 가열가능한 오븐(20)에서 수행하였다(도 5 참조). 오븐의 내부에는 뚜껑(미도시)으로 덮을 수 있고 증류수(8)가 충전된 샘플 홀더(7)가 위치된다. 물 부피는 시험 기간 전체에 걸쳐 시험 접착 테이프(5)가 증류수로 완전히 덮이도록 선택된다. 샘플 홀더는 물의 증발을 최소화시키기 위해 시험 기간 동안 덮여진다.

[0221] 40°C 내지 60°C 의 온도의 검증 및 제어를 온도계(10)가 있는 온도 센서(9)를 사용하여 수행하고, 센서는 물에 침지되어 있었다. 온도는 오븐의 외부에서 관독할 수 있다.

[0222] 시험 접착 테이프(5)를 ASTM 강 시험 표면(6)에 접착시켰다. 시험 표면(6)에 시험 접착 테이프(5)를 적용하고 이어서 1 h, 24 h 및 72 h의 결합 시간 동안 접착제로 기재를 습윤시켰다(h는 시(hour)를 나타냄). 그 후에, 시험 표면을 계속 물(8)-충전된 샘플 용기(7)에 약간 기울여 놓고, 물(8)로 완전히 덮었다. 결합된 시험 접착 테이프(5)가 있는 시험 표면(6)은 시험 표면(6)이 서로 접촉하거나 위에 붙는 것을 방지하기 위해 그러한 목적으로 의도된 장치(미도시)에 구성될 수 있다.

[0223] 시험을 각각의 경우에 40°C 및 60°C 에서 500 h 또는 1000 h의 시간 동안 수행하였다(도 5). 이어서, 하기 분류에 따라 광학적 또는 시각적 평가 및 등급화를 수행하였다:

[0224] -- = 완전한 탈착, 표면의 50% 초과

[0225] - = 여러 에지 리프팅, 표면의 10% 초과

[0226] 0 = 약간의 에지 리프팅, 가역적

[0227] + = 몇몇 블리스터, 가역적, 압력을 가함으로써 제거가능

[0228] ++ = 물질 변화 없음

[0229] 시험 표면이 기재된 구성으로부터 제거된 후에(도 5), 그리고 시험 접착 테이프에 대하여 실온에서 20분의 재생 시간 후에(도 6 내지 8에 도시됨) 평가를 수행하였다.

[0230] 고온 물 응력 시험

[0231] 기재(ASTM 강판) 상의 시험 접착 테이프의 결합 시간은 1 h, 24 h 및 72 h이었다. 그 후에, 시험 접착 테이프를 물로 완전히 덮으면서 시험 접착 테이프를 80°C , 90°C 및 100°C 의 물 온도에서 15분 동안 저장하였다. 물로부터

의 제거 직후에 그리고 24 h의 재생 시간 후에 상술된 바와 같은 동일한 분류에 따라 평가를 수행하였다. 결과는 표 4에 기재되어 있다.

[0232] 미세-전단 접착 시험을 이용한 응집/가요성의 측정:

[0233] 이 시험은 접착제, 더욱 특히, 감압 접착 테이프의 응집 또는 가요성을 평가하기 위한 신속한 시험이고, μm 로 보고되어 있다. 값[μm]이 높을수록, 접착제, 더욱 특히 PSA는 더욱 가요성이다.

[0234] 폭이 1 cm인 접착 테이프 스트립을, 접착된 스트립 위에 2 kg 롤러를 10회 통과시킴으로써, 연마된 강 플라크(시험 기재)에 5 cm의 길이에 걸쳐 접착시켰다. 시험 스트립을 190 μm 두께의 PET 필름으로 보강한 후, 고정 장치를 사용하여 직선 자(straight edge)로 절단하였다. 보강된 시험 스트립의 에지는 강 플라크의 에지 위를 1mm 돌출하였다. 플라크를 시험 조건(23°C, 50% 상대 습도)하에 측정 장치에서 그러나 로딩(loading) 없이 15분 동안 평형시켰다. 그 후에, 요망되는 시험 추(이러한 경우에, 50 g)를 매달아 결합 면적에 평행한 전단 응력을 생성시켰다. μm 범위의 해상도를 지니는 이동 센서를 그래프 형태로 시간의 함수로서 전단 이동을 플롯팅(plotting)하는데 사용하였다.

[0235] 마이크로전단 이동 μSI 으로서 보고된 것은 소정 시간(이러한 경우에, 10분) 동안의 추 로딩 후의 전단 이동(전단 거리)이다.

[0236] ISO 29862:2007에 따른 박리 강도로부터의 접착력의 측정

[0237] 접착제, 더욱 특히 PSA의 접착력을 강 기재 상에 결합된 시험 접착 테이프에 대해 180°의 각도로 가해지는 300 mm/min의 박리 속도로서의 박리 강도로서 측정하였다.

[0238] 결합 강도의 측정을 위하여, 19 mm 폭의 시험 스트립을 미세하게 제거되는(FEPA 240 등급을 지니는 에머리 페이퍼(emery paper)) 스테인리스 강으로 제조된 강판에 기포 없이 접착시키고, 고무-클래드 2kg 롤러를 사용하여 10 m/min의 속도로 압착하였다. 강판 및 접착 테이프의 돌출 단부를 이후 인장 시험기의 단부로 180°의 박리 각도를 생성시키는 방식으로 클램핑(clamping)시켰다. 접착 테이프를 300 mm/min의 속도로 강판으로부터 박리시켰다. 결합 강도를 N/cm로 보고하였다.

[0239] 다양한 시험 접착 테이프의 접착력(N/cm)을 하기와 같이 ASTM 강판 상에서 측정하였다:

[0240] a) 72 h의 결합 시간 후 23°C, 40°C, 70°C 및 100°C에서의 온도-의존(표 2a)

[0241] b) 실온에서 0분(기재에 대한 시험 접착 테이프의 적용 직후에 측정), 20분, 1 h, 24 h 및 72 h의 결합 시간에 대한 의존(표 2b). b)에 따라 측정된 N/cm 값을 추가로 %로 표현하고, 72 h의 값을 100%로 규정하였다(표 2c).

[0242] 레이저 필름의 물 흡수 측정

[0243] 물 흡수를 전해식 Karl-Fischer 적정에 의해 측정하였다. 샘플을 50°C 물 온도에서 72 h 동안 저장하고, 그 동안 샘플을 물로 완전히 덮었다. 물로부터 샘플의 제거 후에 그리고 1 h 또는 24 h의 재생 시간 후에 물 흡수를 측정하였다. 결과를 %로 보고하였다(표 3).

[0244] **실시예 1: 본 발명의 PSA의 조성**

[0245] 표 1에 나타나 있는 바와 같은 조성의 시험 접착 테이프를 생산하고, 물 응력 시험으로 시험하였다. 물 응력 시험의 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0246] 표 1a: PSA의 조성

	성분		단위	참조 I	참조 II	접착제 I	접착제 II	접착제 III	
아크릴산	a1	A1	wt%	1	1	3	5	3	
부틸 아크릴레이트	b		wt%	48.5	49.5	43.5	47.5	48.5	
에틸헥실 아크릴레이트	b		wt%	48.5	49.5	43.5	47.5	48.5	
글리시딜 메타크릴레이트	b		wt%	2	-	-	-	-	
메틸 아크릴레이트	b		wt%	-	-	10	-	-	
수지 (테르펜- 페놀계)	A2		다수 고체에 대한 wt%	20 - 40	20 - 40	20 - 40	20 - 40	20 - 40	
가교제 I (Erisys GA 240)	B		다수 고체에 대한 중량부	-	0.025 – 0.075	0.025 – 0.075	0.025 – 0.075	0.025 – 0.075	
가교제 II (Al chelate)	B		다수 고체에 대한 중량부	-	또는 0.1 – 0.2	또는 0.1 – 0.2	또는 0.1 – 0.2	또는 0.1 – 0.2	
가교제 III	B		다수 고체에 대한 중량부	0.3 ZnCl + 0.15 Desm. L75	-	-	-	-	
40°C 에서 1000 h 의 내수성	-		시각적 평가	o	o	++	++	++	
60°C 에서 1000 h 의 내수성	-		시각적 평가	--	--	o	++	o	

-- = 완전한 탈착, 표면의 50% 초과; - = 여러 에지 리프팅, 표면의 10% 초과; o = 약간의 에지 리프팅,

가역적; + = 몇몇 블리스터, 가역적, 압력을 가하여 제거가능; ++ = 물질 변화 없음

[0247]

[0248] 실시예 2: 연구된 접착제, 특히 PSA

[0249] 하기 접착제를 상이한 시험 접착 테이프로 시험하였다:

[0250] **접착제 A(참조 1):** 제품 tesa 6940 PV1 - HHR의 접착제(비교 접착제)

[0251] 접착제 A는 수지 및 UV 안료로 개질된 아크릴계 PSA였다. 응집/가요성: 45.1 μm

[0252] **접착제 B (참조 II):** 6930 PV6 AF48의 접착제(비교 접착제)

[0253] 접착제 B는 가소제 및 UV 안료로 개질되어 접착제 A 및 C보다 가요성인 아크릴계 PSA였다. 응집/가요성: 117.6 μm

[0254] 접착제 C (접착제 1): 대안 I - 접착제 A와 약간 다름

[0255] 접착제 C는 수지 및 UV 안료로 개질되고 접착제 A 및 B보다 높은 극성을 지니는 아크릴계 PSA였다. 이의 접착력은 접착제 A의 접착력에 상응하였다. 응집/가요성: 60.0 μm

[0256] 접착제 D (접착제 2): 대안 II - 접착제 A와 매우 다름

[0257] 접착제 D는 수지 및 UV 안료로 개질되고, 접착제 A, B 및 C보다 가요성인 아크릴계 PSA였다. 이의 접착력은 접착제 A의 접착력보다 높았다. 응집/가요성: 206.1 μm

[0258] **접착제 E (접착제 3): 대안 III - 접착제 A와 약간 다름**

[0259] 접착제 E는 수지 및 UV 안료로 개질되고 접착제 A, B, C 및 D보다 높은 극성을 지니는 아크릴계 PSA였다. 이의 접착력은 접착제 A의 접착력보다 높았다.

[0260] **실시예 3: 접착제, 특히 PSA의 접착력**

[0261] **표 2a: 온도-의존 접착력**

온도	참조 I [N/cm]	참조 II [N/cm]	접착제 I [N/cm]	접착제 III [N/cm]
23°C	6.43	5.14	5.96	9.89
40°C	5.61	5.87	5.40	8.65
70°C	4.15	3.93	4.38	7.29
100°C	3.67	3.07	3.27	5.89

[0262]

[0263] 온도-의존의 접착력의 측정은 온도가 증가하는 경우에 접착력의 감소를 나타냈다.

[0264] **표 2b: 결합 시간-의존 접착력(N/cm)**

결합 시간	참조 I [N/cm]	참조 II [N/cm]	접착제 I [N/cm]	접착제 III [N/cm]	접착제 II [N/cm]
0	4.57	2.72	4.53	6.07	6.6
20 분	4.97	3.78	5.20	7.37	8.2
60 분	5.13	3.83	5.22	7.9	8.7
24 시간	6.02	4.91	5.64	9.12	9.4
72 시간	6.43	5.14	5.96	9.42	10.8

[0265]

[0266] **표 2c: 결합 시간-의존 접착력(%)**

결합 시간	참조 I [%]	참조 II [%]	접착제 I [%]	접착제 III [%]	접착제 II [%]
0	71	53	76	64	70
20 분	77	74	87	78	76
60 분	80	75	88	-	80
24 시간	94	96	95	97	87
72 시간	100	100	100	100	100

[0267]

[0268] 결합 시간을 증가시키면, 기재에 대한 접착제, 특히 PSA의 접착력이 증가했다(표 2b). 각각의 PSA로의 기재의 72 h 후 완전한 습윤(100%)으로부터 출발하여, 24 h의 비교적 짧은 결합 시간 후, 접착제로의 기재의 습윤, 더욱 특히 접착제 A, B, C, D 또는 E의 기재에 대한 접착은 95% 내지 97%로 완료되지 않았다. PSA에 의한 표면의 불완전한 습윤을 지니는 접착 테이프의 영역에서, 물 응력 시험에서 접착 테이프의 팽윤 또는 블리스터링의 위

험이 있었다. 9.42 N/cm에서, 접착제 III는 72 h의 결합 시간 후에 가장 높은 접착력을 지녔는데, 이는 접착제 III의 증가된 응집/가요성에서 기인된 것이다. 72 h의 결합 시간 후에, 접착제 III는 참조 접착제 I의 접착력(6.43 N/cm)보다 약 31% 더 높았고, 접착제 B의 접착력(5.14 N/cm)보다 약 45% 더 높은 접착력을 지녔다.

[0269] 실시예 4: 레이저 필름의 물 흡수

[0270] 표 3: 물 흡수

	미처리 [%]	72 h 50°C/ 1 h [%]	72 h 50°C/ 24 h [%]
참조 접착제를 지니는 레이저 필름	0.75	1.44	0.99
접착제 III를 지니는 레이저 필름	0.88	1.56	1.22

[0272] 0.75% 및 0.88%의 물 함량을 지니는 미처리된 레이저 필름 6930 PV6 및 6940 PV1에 비해, 물 함량의 증가는 물에서 72 h 동안의 저장 후에 검출가능했다. 1 h 및 24 h의 재생 시간에 좌우하여, 물은, PSA 중의 물 함량의 측정가능한 감소로부터 검출가능한 바와 같이, 1.44%에서 0.99%로 그리고 1.56%에서 1.22%로 팽윤된 레이저 필름으로부터 방출되었다.

[0273] 실시예 5: 고온 물 응력 시험

[0274] 표 4: 내수성

물 온도	결합 시간 [h]	참조 I	참조 II	접착제 I	접착제 II	접착제 III
80°C	1	0	-	0	++	++
	24	0/+	0	+	++	++
	72	++	0	++	++	++
90°C	1	-	0	0	++	++
	24	-/0	0	++	++	++
	72	-	-	++	++	++
100°C	1	-	-	++	++	++
	24	-	-	+	++	++
	72	-	0	++	++	++

-- = 완전한 탈착, 표면의 50% 초과; - = 여러 에지 리프팅, 표면의 10% 초과; 0 = 약간의 에지 리프팅,

가역적; + = 몇몇 블리스터, 가역적, 압력을 가하여 제거가능; ++ = 물질 변화 없음

[0276] 접착제 III는 결합 시간 또는 습윤 시간과 관계없이 모든 온도에서 일관적으로 우수한 내수성을 나타냈다. 대조적으로, 접착제 I의 내수성은, 결합 시간이 짧아지고 온도가 증가함에 따라서 감소되었다. 접착제 B는 1 h의 결합 시간으로 100°C의 온도에서 가장 낮은 내수성을 나타냈다. 접착제 A는 낮거나 불량한 내수성을 지니고, 90°C 및 100°C에서 특히 낮았다.

[0277] 재생 시간의 영향은 도 9 및 도 10에 나타나 있다. 참조 접착제 I으로 결합된 시험 접착 테이프의 경우에 1 h의 결합 시간 후 및 100°C의 물 온도에 대한 후속 노출 후, 이러한 테이프는 물로부터의 제거 직후에 상당한 에지 리프팅을 나타냈다(도 9a). 24 h의 재생 시간 후, 접착 테이프는 전면적에 걸쳐 접착하는 상태를 회복했다(도 9b).

[0278] 참조 접착제와 대조적으로, 접착제 III와 결합된 시험 접착 테이프는 1 h의 결합 시간 및 100°C의 물 온도에 대한 후속 노출 후에, 물로부터의 직접적인 제거 후에 블리스터링을 나타냈다. 그러나, 24 h의 재생 시간 후, 블리스터링은 존재하지 않으며, 접착 테이프는 블리스터-비함유 접착 상태를 회복했다(도 10b).

[0279] 실시예 6: 물 응력 시험의 결과

[0280] 상술된 접착제를 상기 기재된 시험 응력 시험으로 시험하였다.

[0281] 40°C에서 500 h 후, 72 h의 결합 시간 후의 모든 경우에 시험 표면은, 도 6a 및 6b에서 예로서 접착제 A 및 B에

의해 나타나 있는 바와 같이, 물질 변화가 보이지 않았고, 그에 따라서 또한 에지 리프팅 또는 기재로부터의 탈착이 보이지 않았다.

[0282] 60℃에서 500 h 후에, 72 h 동안 참조 접착제 I과 결합된 시험 접착 테이프는 사전에 약간의 가역적인 에지 리프팅 및 약간의 블리스터링을 나타냈다(도 7a). 접착제 B의 경우, 72 h의 결합 시간 후, 여러 에지 리프팅, 블리스터링 및 기재로부터 시험 표면의 탈착이 관찰되었다(도 7b). 접착제 I, II 및 III의 경우, 약간의 가역적인 에지 리프팅만 있거나 물질 변화가 없는 것으로 밝혀졌다. 결론적으로, 물 응력 시험에서 접착제 I, II 및 III는 참조 접착제 I 및 B에 비해서 물에 대해 개선된 저항성을 나타냈다.

[0283] 이미 약간의 블리스터링을 나타낸 참조 접착제 I 및 B로 72h 동안 결합된 시험 접착 테이프의 경우, 40℃에서 1000 h 후에 달성된 결과는 40℃에서 500 h 후의 결과와 유사했다. 접착제 I, II 및 III는 물질 변화가 없는 것으로 나타났고, 그에 따라서 참조 접착제 I 및 B에 비해서 물에 대해 개선된 저항성을 나타냈다.

[0284] 60℃에서 1000 h 후, 72 h 동안 참조 접착제로 결합된 시험 접착 테이프에서는 블리스터링과 약간의 에지 리프팅이 입증되었다(도 8a). 접착제 B는 60℃에서 100 h 동안 물 응력 시험을 통과하지 않았고, 여러 에지 리프팅, 블리스터링 및 기재로부터의 탈착을 나타냈다(도 8b). 접착제 I 및 III는 단지 약간의 에지 리프팅만을 나타냈고, 그에 따라서 참조 접착제 I 및 B에 비해서 물에 대해 개선된 저항성을 나타냈다(도 8c 및 도 8d).

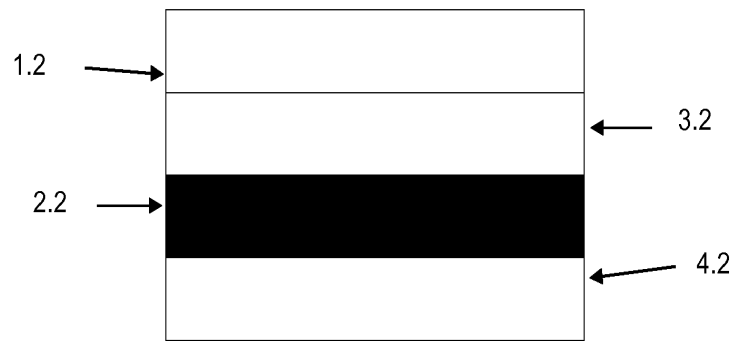
[0285] 상술된 접착제로의 시험에 의해서, 기재에 대한 접착제, 특히 감압 접착제(PSA)의 충분히 높은 접착력 및/또는 접착제의 충분히 높은 가요성은 특히 필름 상에서 세로로 그리고 가로로 신장하는 힘을 보상할 수 있는 것으로 나타났다. 접착제 I, II 및 III는 폴리머의 증가된 극성 및 접착제, 특히 PSA의 가요성에 기인하는 물에 대한 향상된 저항성을 나타냈다. 세 개의 접착제 I, II 및 III 모두는 40℃에서 물 응력 시험을 통과하고, 참조 접착제 A 및 B에 비해서 60℃에서 개선된 특성을 나타냈다.

도면

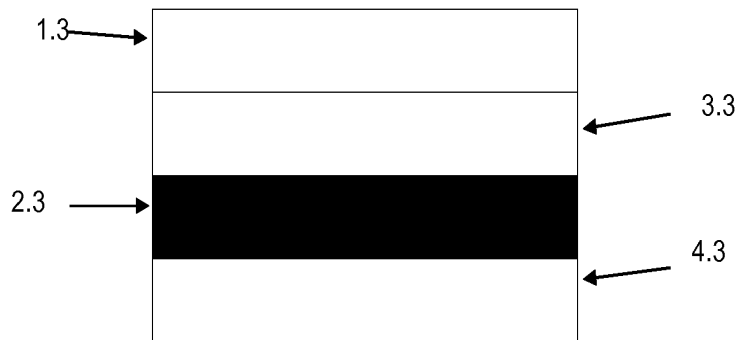
도면1



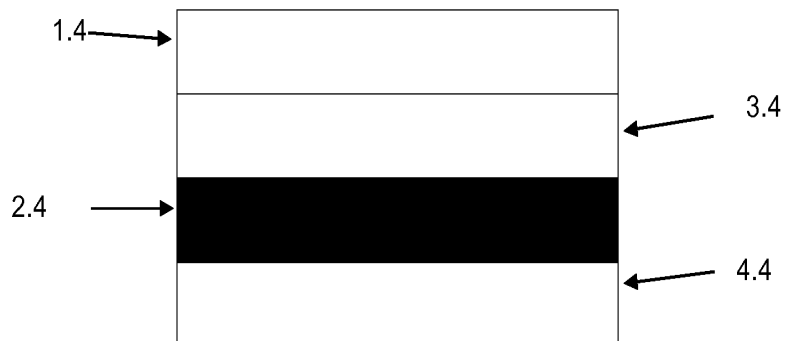
도면2



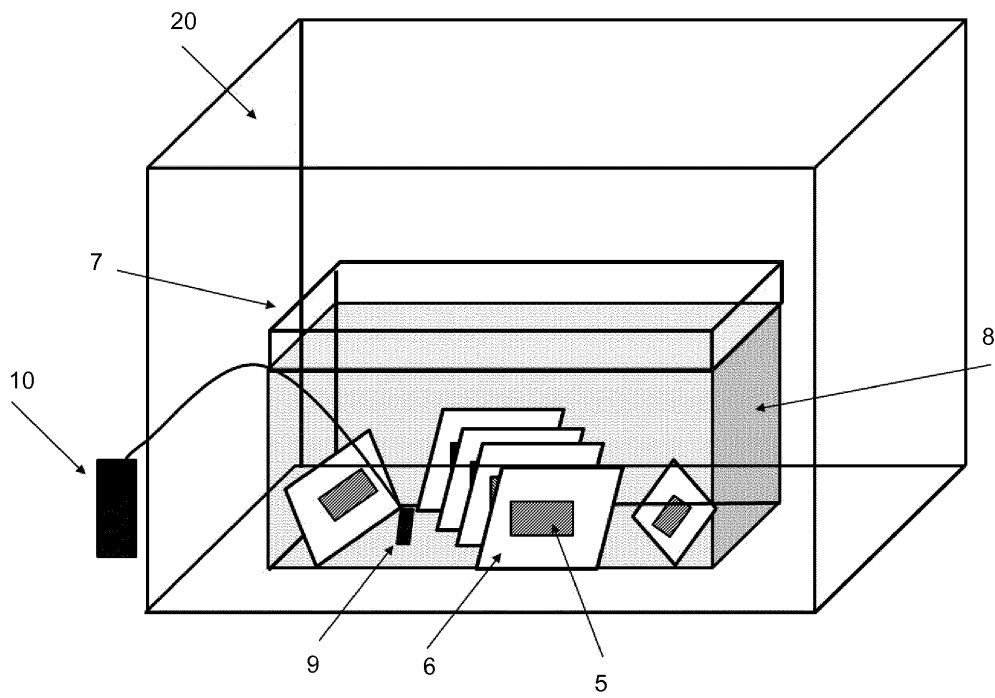
도면3



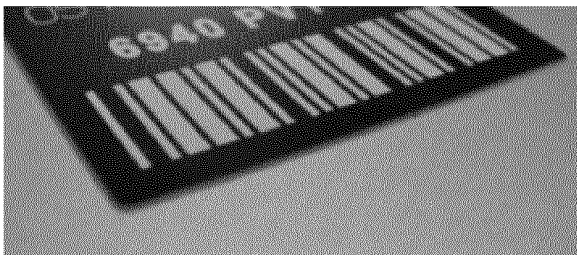
도면4



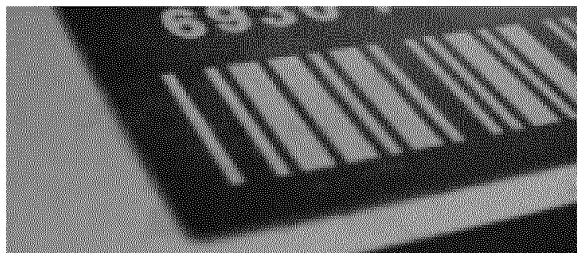
도면5



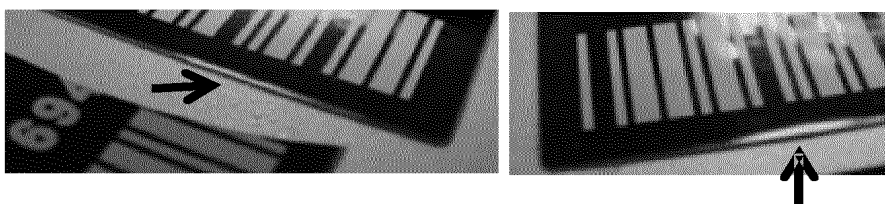
도면6a



도면6b



도면7a



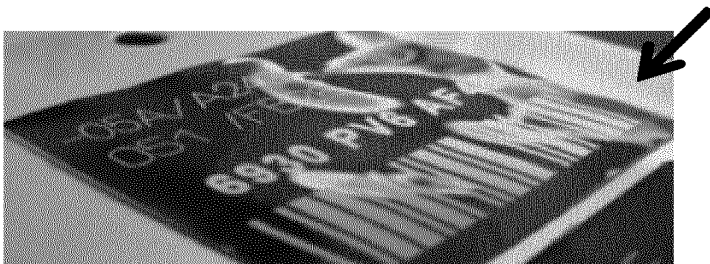
도면7b



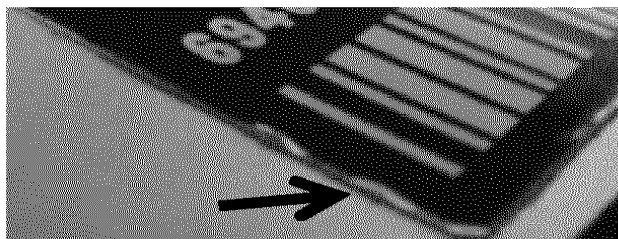
도면8a



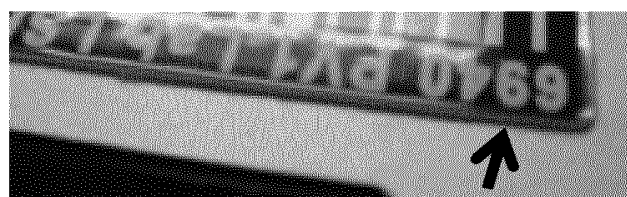
도면8b



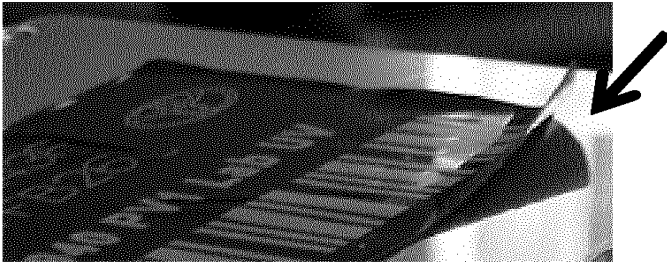
도면8c



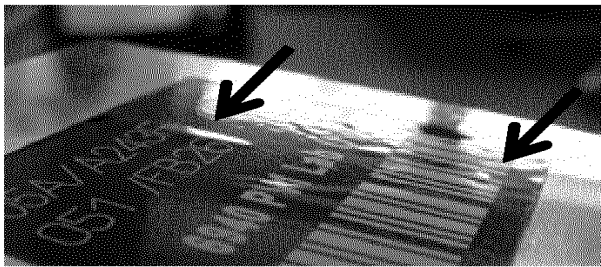
도면8d



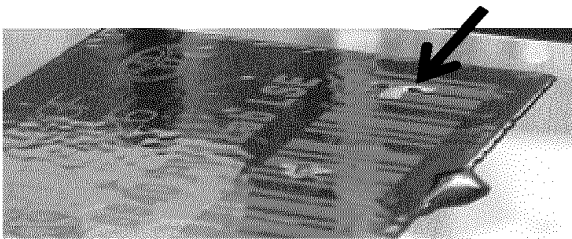
도면9a



도면9b



도면10a



도면10b

