(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C07C 233/49

(45) 공고일자 2002년10월04일
(11) 등록번호 10-0320097
(24) 등록일자 2001년12월26일

(21) 출원번호	10-1996-0701869	(65) 공개번호	특1996-0704950
(22) 출원일자	1996년04월10일	(43) 공개일자	1996년10월09일
번역문제출일자	1996년04월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/10620	(87) 국제공개번호	WO 1995/10552
(86) 국제출원일자	1994년09월16일	(87) 국제공개일자	1995년04월20일
(81) 지정국	국내특허 : 브라질 캐나다 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/136576 1993년10월13일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 개덤 엔. 바부
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427
스티븐 엠. 헤일만
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427
하웰 케이. 스미스 II
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427
루이스 이. 윈슬로우
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피. 오.박스 33427

(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 고태욱

(54) 아크릴아미도작용성이치환아세틸아릴케톤광개시제

명세서

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 자유 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 화합물의 중합 반응에 있어 광개시제로서 유용한 신규 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 에틸렌계 불포화 화합물과 공중합될 수 있는 광개시제, 및 그러한 광개시제를 함유하는 중합 가능한 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기한 바와 같은 광개시제의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 광개시제를 사용하여 제조한 감압성 접착제 및 테이프 제품에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

<4> 자유 라디칼 중합성 화합물 및 조성물의 중합 반응을 일으키는데 광개시제를 사용한다는 것은 널리 공지되어 있으며, 현재 많은 광개시제가 시판되고 있다. 어떤 조성물에 사용하기 위한 구체적 광개시제의 선택은 일반적으로 용해도, 반응 속도, 활성화 파장, 및 그 광개시제의 목적하는 용도(예를 들면, 보호성 코팅, 점탄성 제품 등으로서의 용도)에 근거하여 이루어진다.

<5> 최근까지도, 광개시제는 방사선 민감성 화합물이었으므로, 그 광개시제를 함유하는 단량체 조성물을 활성화 방사선에 노출시켰을 때 광개시제는 그 조성물 내의 다작용성 단량체의 부재 하에서 조성물 내의 단량체들을 실질적으로 선형의 열가소성 중합체로 중합 반응시키게 된다. 그러한 광개시제의 구체적인 예로는 아실로인 및 이의 유도체, 예를 들면 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 및 α-메틸벤조인, 유기 술파이드, 예컨대 디페닐 술파이드, 디페닐 디술파이드, 데실 페닐 술파이드, 및 테트라메틸티우람 모노술파이드, S-아실 디티오카르바메이트, 예컨대 S-벤조일-N,N-디메틸디티오카르바메이트, 및 α-치환 아세토페논, 예컨대 α,α-디메틸-α-히드록시아세토페논, α,α-디에톡시 아세토페논을 들 수 있다. 이러한 개시제는 통상 총 중합성 조성물의 약 0.01 내지 5.0 중량%의 양으로 사용된다.

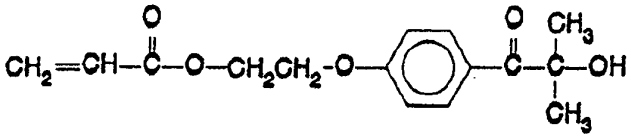
<6> 감광성 화합물은 광중합성 조성물 내에 혼입시켰을 때 조성물의 가교를 일으키고 그 조성물의 응집 강도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 광활성 화합물의 예로는 술포닐 할라이드, 예컨대 β-나프탈렌 술포닐 클로라이드: 할로겐화 방향족 화합물, 예컨대 α-클로로메틸나프탈렌: 및 트리클로로메틸-s-트리아진, 예컨대 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-s-트리아진을 들 수 있다. 이러한 감광성 화합물들은 단량체 함유 조성물의 중합 반응과 광가교 결합 반응에 사용하기에는 매우 효과적이지만, 중합 반응과 가교 결합 반응을 개시하는 원인이 되는 염소 라디칼에 의해 수소를 추출시킨 후에 부산

물로서 염화수소를 유리시킨다. 유리된 염화수소는 부식성을 갖기 때문에 이들 감광성 가교 결합제는 일부 용도에 만족스럽지 못하다.

<7> 염화수소를 유리시키지 않고 단량체 함유 조성물의 가교 결합 반응을 일으킬 수 있는 감광성 화합물이 유럽 특허 출원 제0 281 941호에 개시되어 있다. 상기 특허 출원에 의하면, 하기 일반식 (I)로 표시되는 공반응성 광개시제가 개시되어 있다:

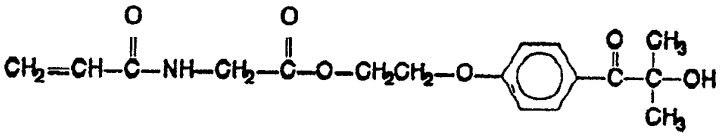
$$RG - A - IN \qquad (I)$$

<9> 상기 식에서, IN은 광개시제 구조를 나타내고, A는 연결기를 나타내며, RG는 작용기를 나타낸다. 상기의 극히 광범위한 일반식(I)에는 아크릴로일옥시 작용성의 감광성 화합물, 및 아크릴아미도아실 작용성의 감광성 화합물, 예컨대 일종의 2-프로펜산으로서 일반식 (II)



(II)

<11> 로 표시되는 2-[4-(2- 히드록시-2-메틸프로판오일)페녹시]에틸 에스테르 (또한, 2-히드록시-1-[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온으로도 명명됨), 및 일종의 2-프로펜오일아미노에탄산으로서 일반식 (III)



(III)

<13> 으로 표시되는 2-[4-(2-히드록시-2-메틸프로판오일)페녹시]에틸 에스테르가 포함된다.

<14> 상기 일반식 (II)로 표시되는 아크릴로일옥시 작용성 감광성 화합물은 문헌 [RADCURE '86, Conf Proc., 10th, 4/43-4/55(1986년 9월 8-11일)]에도 개시되어 있으며, 특히 이의 제조 방법은 미국 특허 제4,922,004호에 기술되어 있는데, 상기 특히 공보에서는 상기 일반식 (II)의 화합물이 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온 (Iragure™ 2959, 일리노이주 시카고 소재의 시바-가이기)과 아크릴로일 클로라이드와의 반응으로부터 이론적 수율 60%로 제조됨을 교시하고 있다.

<15> 상기 일반식 (III)으로 표시되는 화합물과 같은 아크릴아미도아세틸 작용성 감광성 화합물은 유럽 특허 출원 제281,941호의 일반식 RG-21-IN에도 포함되기는 하지만, 상기 일반식에 이용될 수 있는 것으로 개시된 많은 기들중에서 선택된 적절한 기의 조합에 의해서만 가능할 따름이다. 즉, 상기 일반식에서는 연결기 "A"를 단지 치환되지 않은 (CH_2) 단위로서 개시하고 있을 뿐이다.

<16> 일본 특개평 2(1990)-248482호는 광경화성의 감압성 접착제(PSA)를 기술하고 있는데, 그 PSA는 수소 추출성 광가교 결합제인 1-아크릴로일옥시-2-[4-(4-클로로벤조일)벤조일옥시]에탄을 광개시제로 사용하여 인쇄배선반을 고속으로 생산할 수 있는 스크린 프린트법에 적당하다. 상기 조성물은 100 분 미만의 전단가를 가진 접착제를 산출한다.

<17> 일본 특개평 2(1990)-235908호는 2-히드록시-1-[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)패닐1-2-메틸-1-프로판온(일반식 (II))과 같은 에틸렌계 불포화 분해형 광중합 반응 개시제, 통상의 광중합 반응 개시제 및 헥산디올 디아크릴레이트와 같은 다작용성 가교 결합제로 된 조성물을 사용한 감압성 접착제를 개시하고 있다. 상기 PSA는 통상의 다작용성 가교 결합제에 주로 기인하여 우수한 전단성을 갖는다. 그와 같은 통상의 다작용성 가교 결합제가 없을 경우에, 그 PSA는 불량한 전단성을 나타낼 것으로 예상된다.

<18> 발명의 개요

<19> 본 발명은 중합 가능한 에틸렌계 불포화된 조성물, 바람직하게는 감압성 접착제 조성물과 같은 아크릴산 조성물에 있어서 상응하는 아크릴로일옥시 작용성 광개시제에 비해 가수분해에 대해 더욱 안정하고 더욱 신속한 자유 라디칼 단독 생장반응(homopropagation) 속도를 가지며 광개시제로서 유용하게 사용되는 신규의 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤류를 제공한다. 또한, 상기 광개시제를 사용할 경우 통상의 다작용성 가교 결합제의 존재 또는 부재 하에서 중합되었는지의 여부에 상관없이 탁월한 전단 강도를 가지는 조성물을 얻을 수 있다.

<20> 또한, 본 발명은 (a) 히드록시, 티올 또는 1차 아민 작용성 아릴 케톤을 제공하는 단계: 및 (b) 상기 히드록시, 티올 또는 1 차 아민 작용성 아릴 케톤을 알켄일 아즈락톤과 반응시키는 단계를 포함하여, 70% 이상의 이론적인 수율로 상기 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤을 제조하는 방법을 제공한다.

<21> 추가로, 본 발명은 (a) 하나 이상의 광중합 가능한 에틸렌계 불포화 화합물, (b) 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제, 및 (c) 임의로, 에틸렌계 불포화 작용기를 갖지 않는 광개시제를 포함하는 광가교 결합성 조성물을 제공한다. 본 발명의 조성물은 종래의 가교 결합된 PSA에 비해서 가교 결합 부위들 사이에서 보다 큰 분자량을 갖는 "PSA"를 제공한다. 본 발명의 광가교 결합성 조성물 및 광가교 결합된 조성물은 테이프 및 적층 구조물의 형태로 사용될 수 있는 감압성 접착제를 제공한다.

<22> 또한, 본 발명은 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제, 평균 탄소원자 수가 4 내지 12인 하나 이상의 1가 알코올 아크릴산 에스테르, 및 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로서 그것

의 단일 중합체의 유리 전이 온도가 50℃ 이상인 단량체의 중합 반응 생성물을 포함하는 감압성 접착제, 및 그로부터 제조된 제품을 제공한다.

<23> 본 명세서에 사용한 용어의 정의는 다음과 같다.

<24> "아크릴아미도" 또는 "아크릴아미드"는 호환적으로 사용하였다.

<25> "알킬"은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄, 환상 또는 분지쇄의 탄화수소로부터 수소 원자 하나가 제거된 후에 남아있는 1가의 기를 의미한다.

<26> "저급 알킬" 또는 "저급 알콕시"는 C_1~C_6 알킬 또는 알콕시를 의미한다.

<27> "아릴"은 6 내지 12 개의 탄소 원자 및 임의로 S, N 및 비과산화성 O 중에서 선택된 3 개 이하의 헤테로원자를 가진 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 하나가 제거된 후에 남아있는 1가의 기를 의미하며, 그 예로는 저급 알킬(C_1~C_6) 및 저급 알콕시(C_1~C_6)기 중에서 선택된 3 개 이하의 기를 치환체로 갖는 치환된 방향족 화합물을 들 수 있다.

<28> "아크릴아미도 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 화합물"은 2-(N-아크릴아미도)-2,2-이치환 아세톡시 작용성 아릴 케톤, 2-(N-아크릴아미도)-2 2-이치환 티올아세톡시 작용성 아릴 케톤, 또는 2-(N-아크릴 아미도)-2.2-이치환 아세트아미도 작용성 아릴 케톤을 의미한다.

<29> "아렌일"은 알킬 및 아릴 기를 둘 다 함유하는 방향족 탄화수소로부터 하나의 수소원자가 제거된 후에 남아있는 1가의 잔기를 의미한다.

<30> "아릴렌"은 6 내지 12 개의 탄소원자 및 임의로 S, N 및 비과산화성 O 중에서 선택된 3 개 이하의 헤테로원자를 가진 방향족 탄화수소로부터 2 개의 수소원자가 제거된 후에 남아있는 2가의 기를 의미하며, 그 예로는 저급 알킬 및 저급 알콕시기 중에서 선택된 3 개 이하의 기를 치환기로 갖는 치환된 방향족 화합물이 있다.

<31> "아크릴", "아크릴로일", "아크릴로일옥시", "아크릴아미도" 및 "아크릴아미도아실"은 상응하는 "메타크릴", "메타크릴로일", "메타크릴로일옥시", "메타크릴아미도", 및 "메타크릴아미도아실"까지 포함하는 의미로 해석해야 한다.

<32> "이치환 아세틸"은 아미드와 카르보닐기 사이의 탄소원자가 2 개의 알킬기 또는 하나의 알킬기와 하나의 아릴기로 치환되어 있는 아세틸기를 의미한다.

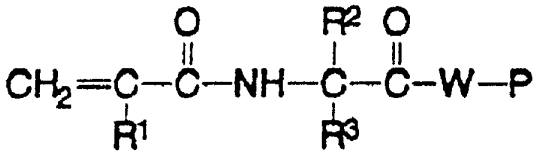
<33> "기"는 치환을 가능하게 하거나 또는 목적하는 생성물을 간섭하지 않는 통상의 치환체에 의해 치환될 수 있는 화학종을 의미하며, 이때 치환체의 예로서는 알콕시, 페닐, 할로(F, Cl, Br, I), 시아노, 니트로 등을 들 수 있다.

<34> 본 발명의 신규한 케톤류는 에틸렌계 불포화 치환체를 함유함으로써 중합 반응에 직접 참여하고 그 잔기는 중합체 구조물 내로 혼입되므로, 그 구조물은 광개시 성질이 그대로 유지된다.

<35> 종래, 아크릴산 감압성 접착제 조성물에 있어서 상응하는 아크릴로일옥시 작용성 광개시제에 비해 더욱 높은 자유 라디칼 생장 반응 속도를 가지는 아크릴아미도아세틸 작용성 광개시제를 개시한 바가 전혀 없다.

<36> 상세한 설명

<37> 본 발명의 신규한 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤류는 하기 일반식 (IV)로 표시된다:



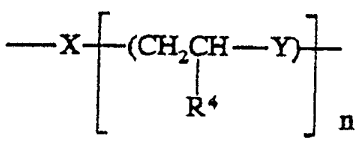
(IV)

<39> 상기 식에서,

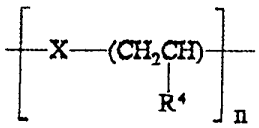
<40> R^1은 수소원자 또는 메틸이고;

<41> R^2 및 R^3는 각각 C_1~C_{14} 알킬기, C_3~C_{14} 시클로알킬기, 5 내지 12 개의 고리 원자로 된 아릴기, 6 내지 16 개의 탄소원자와 S, N 및 비과산화성 O 중에서 선택된 3 개 이하의 헤테로원자를 가진 아렌일기이거나, 또는 R^2와 R^3가 그들이 결합되어 있는 탄소원자와 함께 4 내지 12 개의 고리 원자로 된 탄소환을 형성하며;

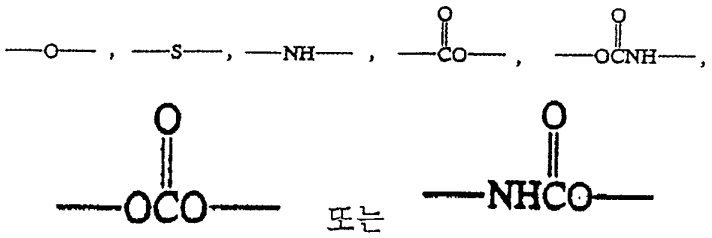
<42> W는 -X-, 또는 아크릴아미도아세틸 작용기의 카르보닐기를 감광성 아릴 케톤기(P)에 연결시키는 2가의 연결기로서, W는



및

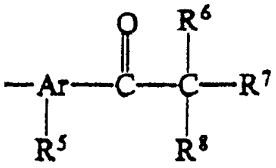


<44> 으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 상기 식에서, n은 1 내지 4의 정수이고, R^4는 수소원자 또는 메틸기이고, X는 -O-, -S-, 또는 -NH-이고, Y는



<47> 이며;

<48> P는 노리쉬 타입 I 분해 반응(Norrish Type I cleavage)을 할 수 있는 방사선 민감성 아릴 케톤기로서(아릴 케톤의 광화학적 기초에 관해서는 문헌 [J.G. 칼버트 및 J.N. 피츠, 쥬니어, "Photochemistry", 존 윌리 앤드 선즈, 인코오포레이티드, 뉴욕(1966) pp 377-3891에 논의되어 있음), P는 일반식



<50> 로 표시되는 방사선 민감성 기 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 식 중,

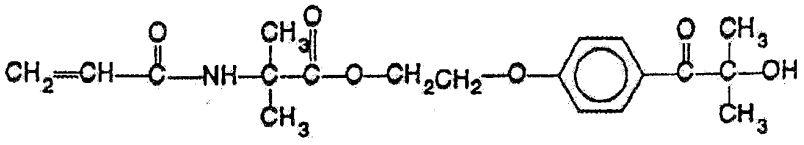
<51> Ar은 1 내지 6 개의 탄소원자를 가진 저급 알킬기에 의해 치환될 수 있는 C_6~C_{12} 아릴렌기이고, Ar은 페닐렌, 나프탈렌일렌 및 비페닐렌 중에서 선택되는 것이 바람직하며;

<52> R^5는 수소 원자, C_1~C_{12} 알킬기, C_1~C_{12} 알콕시기 및 페닐기로 이루어진 군 중에서 선택되고;

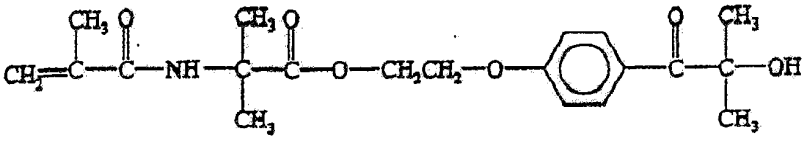
<53> R^6, R^7 및 R^8은 각각 히드록시, C_1~C_{12} 알킬기, C_1~C_{12} 알콕시기, 디(C_1~C_{12})아미노기 및 아릴기로 이루어진 군 중에서 선택되며, 이때 R^6, R^7 및 R^8 중 적어도 하나는 히드록시, C_1~C_{12} 알콕시기 또는 C_1~C_{12} 아미노기로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 R^6, R^7 및 R^8 중 2 개의 기가 함께 알킬렌기 $-(C_pH_{2p})-$, 또는 알킬렌디옥시기 $-O-(C_pH_{2p})-O-$ (식 중, P는 2 또는 3의 값을 갖는 정수임)가 되고 그들이 결합되어 있는 탄소원자와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성함을 조건으로 하거나, 또는 R^6, R^7 및 R^8 중 2 개의 기가 그들이 결합되어 있는 탄소원자와 함께 카르보닐기 를 형성하되, 단 남아 있는 R^6, R^7 또는 R^8은 히드록시, C_1~C_{12} 알콕시기, C_1~C_{12} 아미노기 및 아릴기로 이루어진 군 중에서 선택됨을 조건으로 한다.

<54> 본 발명에 의한 상기 일반식 (IV)로 표시되는 아크릴아미도 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제의 예로서는 하기의 화합물들을 들 수 있다:

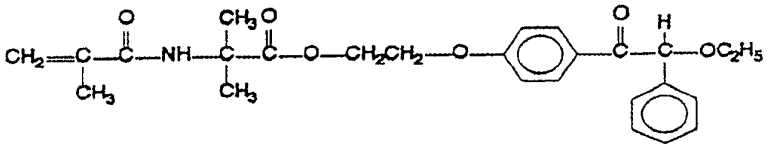
1.



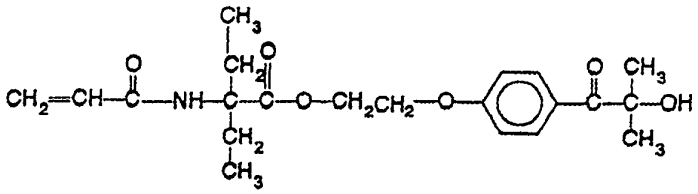
2.



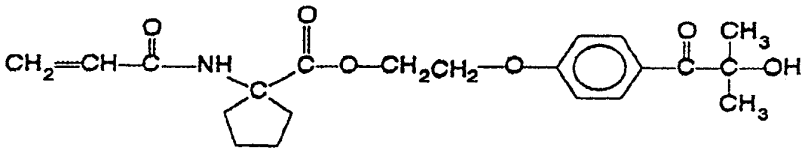
3.



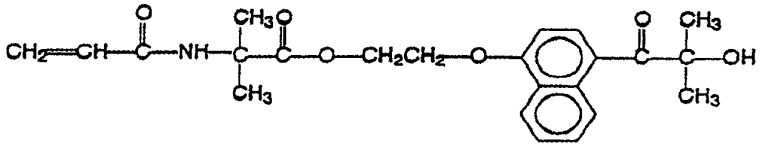
4.



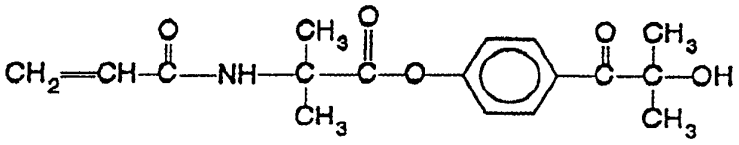
5.



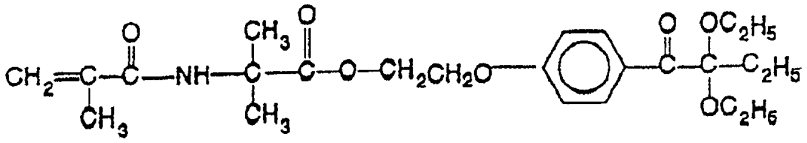
6.



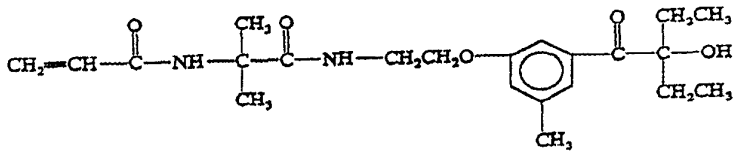
7



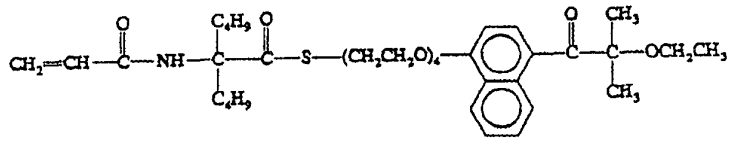
8.



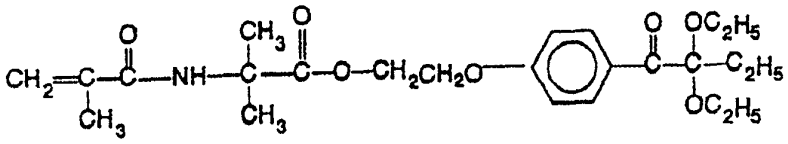
9.



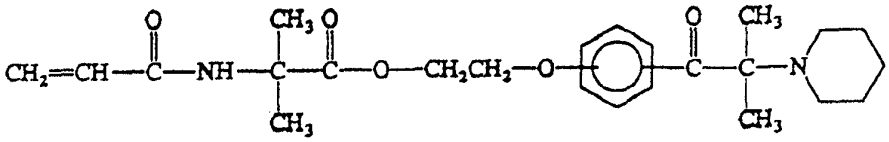
10.



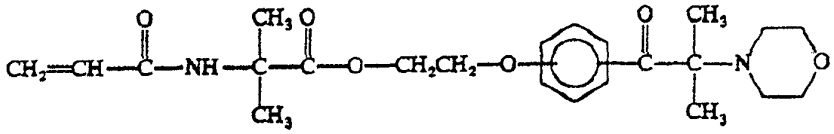
11.



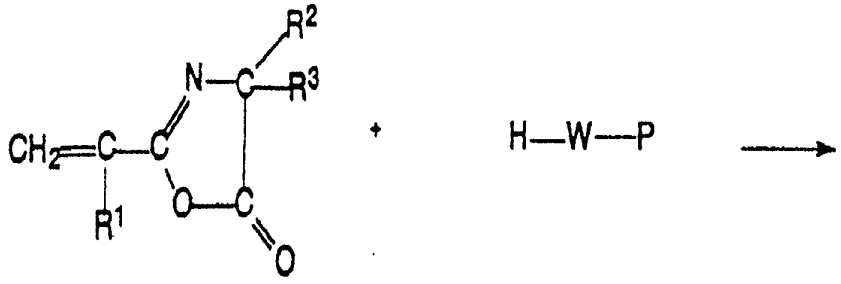
12.



13.

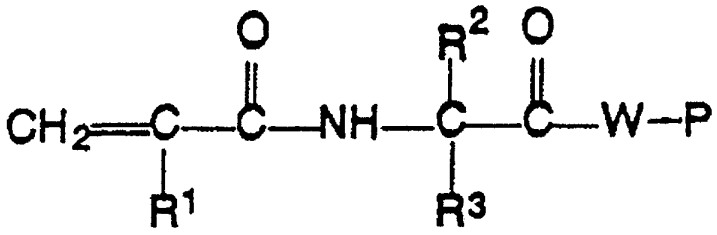


<58> 본 발명의 아크릴아미도 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제는 일반식 H-W-P(이때, W 및 P는 상기 정의한 바와 같음)으로 표시되는 히드록시, 티올 또는 아민 작용성 아릴 광개시제를 등량의 4,4-이치환 알켄일 아즈락톤과 하기 반응식에 따라서 반응시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다.



알켄일 아즈락톤
(일반식 V)

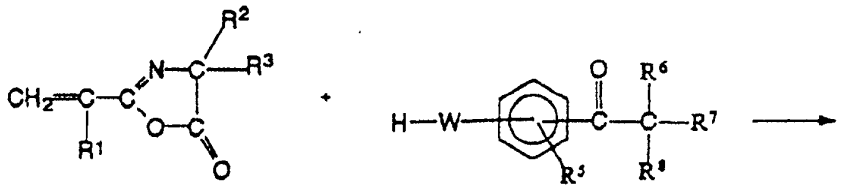
히드록시, 티올 또는 아민
작용성 아릴 케톤
(일반식 VI)



아크릴아미도 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제(일반식 VII)

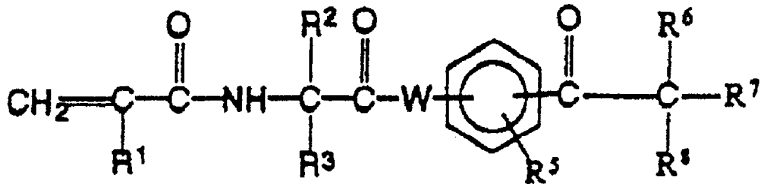
<60> 상기 식에서, R^1, R^2, R^3, W 및 P는 상기 정의한 바와 같다.

<61> 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤의 한 부류는 하기 반응식에 따라서 히드록시, 티올 또는 아민 작용성 아릴 케톤과 아즈락톤을 반응시킴으로써 제조한다:



알켄일 아즈락톤
(일반식 V)

히드록시, 티올 또는 아민 작용성
아세토페논 광개시제
(일반식 VIII)



아크릴아미도아실 작용성 아세토페논 광개시제
(일반식 IX)

<63> 상기 식에서, R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^8 및 W는 상기 정의한 바와 같다.

<64> 히드록시, 티올, 또는 아민 작용성 아릴 케톤과 알켄일 아즈락톤과의 반응은 하기 (a) 및 (b) 중에서 선택된 유효량의 촉매의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하다:

<65> (a) 이환(bicyclic) 아미딘, 예를 들면 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU), 및 1,5,7-트리아자비시클 로[4.4.0]데크-5-엔(TBD)(이들 화합물에 관한 추가의 정보는 미국 특허 제4,874, 822호에 기술되어 있음), 및

<66> (b) 3가의 인을 포함하는 화합물, 예를 들면 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리스(디메틸아미노)포스핀, 디메틸페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀, 1,2-비스(디-n-프로필포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 디에틸메톡시포스핀, 및 트리페닐포스핀.

<67> 본 발명의 방법에 사용되는 개시제의 양은 약 0.05 몰%(알켄일 아즈락톤 기준) 내지 약 10 몰% 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 그러나, 대부분의 경우에, 0.5 내지 5 몰% 이면 적당한 반응 속도를 제공하기에 충분하다.

<68> 본 발명의 광개시제를 제조하는 데 사용되는 상기 일반식 (V)의 알켄일 아즈락톤은 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 그 예로는 4,4-디메틸-2-에텐일-2-옥사졸린-5-온(2-비닐-4,4-디메틸아즈락톤으로도 공지되어 있음), 4,4-디메틸-2-이소프로펜일-2-옥사졸린-5-온, 2-에텐일-4-메틸-4-페닐-2-옥사졸린-5-온, 2-에텐일-4,4-펜타메틸렌-2-옥사졸린-5-온, 4,4-디페닐-2-이소프로펜일-2-옥사졸린-5-온, 및 2-에텐일-4-에틸-4-메틸-2-옥사졸린-5-온이 있다. 그 밖의 화합물들이 동 양수인의 미국 특허 제4,777,276호 및 미국 특허 제4,304,705호에 개시되어 있다.

<69> 본 발명의 아크릴아미도아세틸 작용성 케톤의 제조에 출발물질로서 사용되는 상기 일반식 (VI)로 표시되는 히드록시, 티올, 및 아민 작용성 아릴 케톤은, 예컨대 문헌[크렙스키 등, Tetrahedron Letters 24, (38) pp 4075-4078 (1983)]에 기술된 바와 같은 당해 기술분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반식 (VI)의 아릴 광개시제의 일부는 시판되고 있는데, 예를 들면 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온은 미국 일리노이주 시카고에 소재하는 시바-가이기에서 Irgacure™ 2959로서 시판되고 있다.

<70> 본 발명의 제조 방법을 수행하는데 바람직한 조건은 반응물들과 촉매를 용매의 부재 하에서 혼합하여 실온(약 22℃)에서 반응시키는 것이다. 그러나, 상기 조건은 특정한 경우에 변화시킬 수 있으며, 이 또한 당업자에게는 자명한 사실이다. 예를 들면, 실온 이하(발열 반응의 경우) 또는 실온 이상(반응 속도가 매우 느린 경우 또는 고형의 반응물인 경우)의 반응 온도가 유리할 수도 있다. 일반적으로, 약 0℃ 내지 약 100℃ 정도의 반응 온도를 이용하여 본 발명의 방법을 수행할 수도 있다. 또한, 특정한 경우에, 비반응성 용매 또는 희석제를 이용하여 반응을 중재하거나 촉진시킬 수도 있다. "비반응성" 이라 함은 그 용매가 사용된 조건 하에서 아즈락톤이나 히드록시, 티올 또는 아민 작용성 분자, 또는 촉매와 반응할 수 있는 작용기를 함유하지 않음을 의미한다. 적당한 비반응성 유기 용매의 예로서는 에틸 아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 헥산, 헵탄, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등, 또는 이들의 조합물을 들 수 있다. 많은 경우에, 유효량의 항산화제 또는 자유라디칼 억제제(예를 들면, 아즈락톤 및 히드록시, 티올 또는 아민 작용성 광개시제의 합계 중량을 기준으로 하여 0.00005 내지 5.0 중량%), 예컨대 힌더드 페놀을 반응 혼합물 또는 최종적인 아크릴아미드 작용성 생성물에 첨가하는 것이 유리할 수 있다.

<71> 대부분의 경우에 본 발명의 방법은 알켄일 아즈락톤 : 히드록시, 티올 또는 아민 작용기가 1:1의 화학양론적 평형을 이루어서 이들 기를 전부 아크릴아미드 기로 전환시키도록 수행하는 것이 바람직하지만, 히드록시, 티올 또는 아민 당량을 기준으로 하여 등량 이상 또는 미만(예를 들면 50 내지 150 몰%)의 아즈락톤을 사용하는 것도 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 간주할 수 있다.

<72> 당업자들에게 자명한 바와 같이, 상기 일반식 (VI)의 히드록시, 티올 또는 아민 작용성 화합물을 일반식 (IV)의 아크릴아미도 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤으로 전환시키는데 소요되는 반응시간은 광범위하게 변할 것이다. 반응 시간은 일반식(VI) 중의 작용기의 특성, 아즈락톤의 치환체, 사용된 촉매의 유형, 촉매의 양, 반응물들의 농도 및 반응 온도를 비롯한 몇가지 인자에 좌우될 것이다. 알켄일아즈락톤과 히드록시, 티올 또는 아민 작용성 분자와의 반응의 진행은 적외선 분광 분석에 의해 1800 cm^{-1} (약 5.5 ㎛) 부근의 아즈락톤 카르보닐 신장에 해당하는 흡수 띠의 소멸을 통해 용이하게 모니터된다. 경합하는 부 반응의 부재 및 아크릴 아미드 당량의 추정은 ^{1}H-NMR 분석에 의해 용이하게 측정할 수 있다.

<73> 본 발명의 광중합성 조성물은 하나 이상의 광중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체 및 아크릴아미도 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제를 포함한다. 상기 본 발명의 조성물은 종이, 플라스틱, 목재, 금속, 유리 및 세라믹을 비롯한 각종 기재에 유용한 필름 및 피복층을 제조하는데 유용하다. 상기 조성물에 사용하기에 적합한 광중합성 단량체는 임의의 자유 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 단량체 중에서 선택되는데, 그러한 단량체의 예로서는 하나 이상의 비닐 방향족 단량체, 예컨대 스티렌, α-메틸스티렌, 2-비닐 피리딘 및 4-비닐 피리딘 등: α,β-불포화 카르복실산 및 이의 유도체, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페네틸 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, β-시아노에틸 아크릴레이트, 무수 말레산, 디에틸 이타코네이트, 아크릴아미드, 메타크릴로니트릴, N-부틸아크릴아미드 등; 카르복실산의 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트 등; 할로겐화 비닐, 예컨대 염화비닐, 염화비닐리덴 등; 비닐 에테르, 예컨대 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르 등: N-비닐 화합물, 예컨대 N-비닐 피롤리돈, N-비닐카르바졸 등, 비닐 케톤, 예컨대 메틸 비닐 케톤 등: 및 비닐 알데히드, 예컨대 아크롤레인, 메타크롤레인 등: 히드록시 작용기를 가진 비닐 단량체, 예컨대 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴아미드, 2-히드록시에틸 말레이이미드, 4-히드록시부틸 비닐

에테르, 글리세롤 모노아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 디에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트를 들 수 있다.

<74> 또한, 필요에 따라 폴리불포화 단량체를 사용하여 본 발명의 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 광개시제 함유 조성물에 있어서 부가의 응집 강도를 제공할 수 있는데, 그러한 단량체의 예로서는 다작용성 아크릴레이트, 예를 들면 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 프로폭시화 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크필레이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 상기 조성물에는 아크릴화 폴리에스테르, 폴리에테르, 및 실리콘 중합체를 비롯한 불포화 올리고머 및 중합체도 유용하다. 폴리불포화 단량체로서는 헥산디올 디아크릴레이트가 바람직하다. 공중합 가능한 폴리불포화 단량체는 중합 가능한 조성물 내에 0 내지 5.0 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5.0 중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 2.0 중량부, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량부의 양으로 존재할 수 있다.

<75> 본 발명의 바람직한 가교 결합성 조성물에 있어서, 0.05 중량부 정도로 소량의 폴리불포화 단량체를 사용하면, 높은 전단가를 얻는데 필요한 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 광개시제의 양이 약 0.05 중량부 이하까지 감소하게 된다.

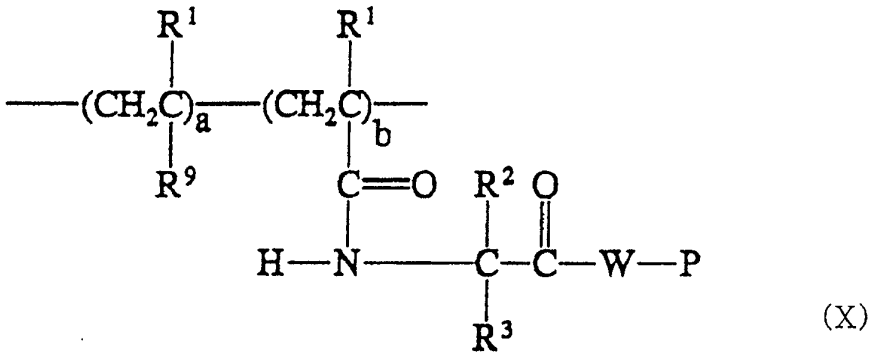
<76> 본 발명의 광중합 가능한 조성물은 공지의 열 억제제 및 항산화제, 예를 들면 히드로퀴논 또는 히드로퀴논 유도체, 피로갈롤, 티오페놀, 니트로 화합물, 또는 β-나프톨을 본 발명에 의한 광개시제의 개시 작용을 유의적으로 손상시키는 일 없이 통상적으로 사용되는 양으로 첨가함으로써 안정화시킬 수 있다. 그와 같은 작용제를 첨가하는 주요 목적은 시스템의 제조 중에 조기의 중합반응을 방지하는 것이 다.

<77> 목적하는 용도에 따라서, 본 발명의 조성물은, 예를 들면 가소제, 점도부여 제, 염소제(艶消製), 살균제, 충전제, 윤활제, 계면활성제, 안료, 염료, 및 기타 작용제를 함유할 수 있다. 이러한 물질들의 사용량은 최종 경화된 조성물에 목적하는 특성을 제공할 수 있도록 선택된다. 첨가량은 의도하는 용도에 따라 다르다.

<78> 본 발명에 의하면, 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제 및 에틸렌계 불포화 단량체는 단독 중합시키거나 화학선에 노출시킴으로써 가교 결합시킬 수 있는 선형 생성물로 공중합시킬 수 있다. "화학선"이라는 용어는 200 내지 600 nm 범위, 바람직하게는 280 내지 450 nm 범위, 더욱 바람직하게는 300 내지 450 nm 범위의 파장을 가진 방사선을 의미한다. 적당한 광원으로는 태양광, 탄소 아크, 수은 증기 아크, 흑광 램프, 형광 램프, 아르온 및 크세논 백열 램프, 전자 플래쉬 유니트 및 일광 램프를 들 수 있다. 특히 유용한 강도에는 0.1 내지 150 mW/cm^2 범위, 바람직하게는 0.5 내지 100 mW/cm^2 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 50 mW/cm^2 범위의 강도가 포함된다. 광개시제의 농도, 조성물에 사용된 특정한 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸아릴 케톤 광개시제, 및 조성물의 깊이에 따라서 그 조성물을 중합/공중합시키는데 필요한 노출 시간은 약 1 초 이하 내지 약 10 분 이상의 범위일 수 있다.

<79> 제1 방법에 있어서, 에틸렌계 불포화 단량체 및 본 발명의 신규한 광개시제 (들), 및 바람직하게는 통상의 광개시제(예를 들면, 상기 발명의 배경란에 기술한 바와 같은 광개시제, 바람직하게는 Irgacure 2959(시바-가이기))를 부분적으로 증합시켜서 피복 가능한 점도를 가진 시럽을 형성할 수 있다. 상기 시럽은 측쇄의 광개시제 기를 가진 선형 중합체를 포함한다. 이 방법은 선형 중합체를 생성시키는 열적 기법에 의해서, 또는 분지쇄 중합체를 생성시키는 화학선에의 노출에 의해서 수행할 수 있다.

<80> 상기 중합체는 중합체 광개시제로서 사용될 수 있으며, 이는 하기 일반식 (X)로 표시될 수 있다:



(X)

<82> 상기 식에서, R^1, R^2, R^3, W 및 P는 상기 정의한 바와 같고; R^9는 중합성 조성물내의 에틸렌계 불포화된 단량체의 종류에 의해 결정되는 하나 이상의 유기 기로서, R^9는 C_1~C_{20}의 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아릴 및 아렌일기(이들 기는 상기 정의한 바와 같음)인 것이 바람직하고, a 및 b는 각각 선형 중합체에 약 1000 내지 5,000,000의 수 평균 분자량을 제공하기에 충분한 수이며, 이때 몰 비율 b/(a+b)는 약 0.0001 내지 0.5의 값을 가진다.

<83> 제2 방법에 있어서는, 에틸렌계 불포화 단량체 및 신규한 본 발명의 광개시제를 함유하는 단량체 조성물을 측쇄의 광개시제 기를 가진 선형 중합체로 중합시킬 수 있다. 이 방법은 공중합 가능한 기를 함유하지 않으며 아크릴아미드 작용성이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제의 화학선 파장과 상이한 파장의 화학선 또는 열에 의해서 활성화되는 통상의 자유 라디칼 공급원을 조성물 내에 포함시킴으로써 수행할 수 있다.

<84> 상기 일반식 (X)로 표시되는 중합체 광개시제를 제조하는 제3 방법은 일반식 (V)의 알켄일 아즈락톤을 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체와 중합시키는 단계, 및 수득한 공중합체를 상기 일반식 (VI)의 히드록시, 티올 또는 아미노기 치환 광개시제와 반응시켜서 일반식 (X)의 중합체 광개시제를 제공

하는 단계를 포함한다.

<85> 측쇄의 광개시제 기를 함유하며, 바람직하게는 Tg 범위가 -70℃ 내지 150℃ 인 상기 일반식 (X)의 중합체는 아크릴 시럽(하나 이상의 아크릴 단량체로부터 제조된 부분적으로 중합된 물질)에 첨가하거나, 또는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체에 첨가하여 소정의 고성능을 가진 가교 결합성 감압 접착제로 중합할 수 있는 조성물을 제공한다.

<86> 본 발명의 바람직한 광가교 결합성 조성물은 100 중량부당,

<87> (1) 평균 탄소 원자 수가 4 내지 12인 하나 이상의 1가 지방족 알코올 아크릴산 에스테르 60 내지 99.95 중량부,

<88> (2) 유리 전이 온도(Tg)가 50℃ 이상인 단일중합체를 형성할 수 있는 에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 39.95 중량부,

<89> (3) 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제 0.01 내지 10.0 중량부,

<90> (4) 다작용성 아크릴레이트 0 내지 5.0 중량부, 및

<91> (5) 에틸렌계 불포화기로 치환되어 있지 않으며 열 또는 화학선에 의해 활성화되는 자유 라디칼 공급원 0 내지 5.0 중량부

<92> 를 포함한다.

<93> 감압성 접착제(PSA)는 일반적으로, 가장 간단한 형태일 경우 감압성 접착제와 지지체를 포함하는 감압성 접착 테이프의 구성 성분이며, 그 테이프 구조물 전체적으로는 사용 온도(대개 실온) 하에서 점착성과 접착성이 있으며 단지 중간 정도의 압력(대개는 지압)을 사용하여도 각종 기재에 부착되어 결합을 형성할 수 있다. 이러한 방식으로 감압성 접착 테이프는 완전한 일체 완비된 결합 시스템을 구성한다.

<94> 본 발명에 있어서, 일반 상태에서 점착성이 있는 감압성 접착 테이프는 매우 다양한 부류의 제품, 예를 들면 절연, 취부, 밀봉, 수선, 지지, 차폐, 표지, 결합, 연결, 적층, 보호 및 강화 성능을 가진 제품을 제공한다. 테이프는 단면 또는 양면 피복될 수 있으며(즉, 기재 양면상의 PSA), 기재에 부착될 수 있다.

<95> 가요성 지지체 상에 피복하는 경우, 광가교 결합될 수 있거나 광가교 결합된 조성물은 소정의 가수분해 안정성을 가진 감압성 접착 테이프를 제공할 수 있다. 통상의 박리 재료로 된 층을 테이프 구조물 내에 포함시켜서 테이프 구조물을 감압성 접착 테이프의 롤 형태로 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 감압성 접착 테이프를 2 개의 기재 사이에 포함시켜서 적층 구조물을 제공할 수 있다. 적어도 하나의 기재는 비접착성이거나 PSA에 대해 박리성을 가질 수 있다.

<96> 테스트 방법

<97> 이하에 기술된 테스트를 사용하여 본 발명의 접착 테이프를 평가하였다.

<98> 정지 상태 전단가

<99> 실시예에 기술된 바와 같은 접착제 필름을 폭 1.27㎝의 시험편으로 절단하여 그 접착제에 의해서 편평하고 단단한 스테인레스 강판에, 정확히 테이프의 1.27㎝ 길이가 그 판과 접촉하도록 접착시켰다. 테스트하기에 앞서, 25℃하에 1000 g의 추를 접착된 영역 상에 15 분통안 놓았다. 이어서, 테이프가 접착된 판을 실온(RT)에 방치하거나 70℃로 예열된 공기 순환식 오븐 내에 방치하고, 15 분 경과 후에 500 g 또는 1000 g의 추를 테이프의 자유 말단에 매달아 놓되, 어떠한 박리력에도 대항하도록 패널을 수직선으로부터 2° 경사를 이루도록 하였다. 추가 낙하하는 시간(분 단위)을 "정지 상태 전단가 RT(1000 g) 또는 70℃(500 g)"으로 하였다. 파단 현상이 나타나지 않는다면 10,000분 경과 시에 테스트를 중단하였다. 하기 표에서는 이를 10,000+ 분으로 표시하였다.

<100> 박리 접착력

<101> 박리 접착력은 ASTM D-3330-78의 의거하여 측정하되, 단 테스트 테이프를 폭 1.27㎝로 하여 유리 표면 또는 스테인레스 강 표면에 접착시킨 직후에 테스트하였다. 그 결과를 하기 표에 뉴톤/데시미터(N/dm) 단위로 나타내었다.

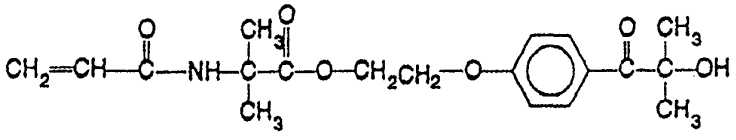
<102> 겔(%) 테스트[ASTM D-3616-82]

<103> 겔 테스트는 미국 특허 제5,112,882호 공보. 컬럼 10 제18행 내지 컬럼 11 제2행에 기술된 바와 같이 수행하였다.

<104> 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명의 목적과 장점을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예에 인용된 특정한 재료 및 그 사용량뿐만 아니라 조건과 세부 사항이 본 발명의 범위를 부당하게 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 특별한 언급이 없는한, 실시예에서 모든 부와 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이며, 모든 온도는 섭씨이다.

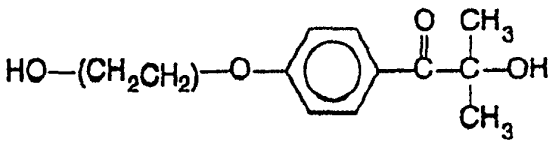
<105> [실시예]

<106> 실시예 1. 아크릴아미도아세틸 광개시제의 제조



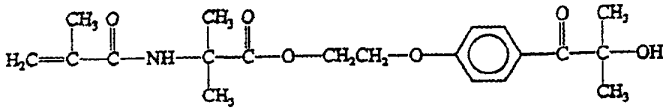
화합물 번호 1

<108> 자기 교반기를 구비한 200 ㎖ 둥근 바닥 플라스크에 하기 일반식



<110> 으로 표시되는 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐1-2-메틸-1-프로판온 22.4g (0.1 몰) (시바-가이기에서 Irgacure™ 2959로 시판함), 2-비닐-4,4-디메틸-2-옥사졸린-5-온(VDM) (미국 뉴저지주 08540 프린스턴에 소재하는 SNPE 인코오포레이티드에서 시판함) 14.2 g(1.102 몰), 및 아밀 아세테이트 50 ㎖를 넣었다. 상기 혼합물을 교반시키면서 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU) (미국 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미칼 컴패니에서 시판함) 0.76 g을 첨가하였다. 반응 성분들이 용액으로 되어감에 따라 발열이 일어났으며, 완전한 용액을 수득한 후에 교반을 중단하였다. 그 혼합물을 실온으로 냉각시키고 형성된 고형물을 여과에 의해 수집하였다. 회수된 고형물을 약 40℃ 하의 진공 오븐에서 건조시킨 후에, 32.6 g의 반응 생성물을 수득하였다 (이론치의 89.8%). 이 물질은 융점 84.5-85.5℃였다(보정하지 않음). 원소 분석, 적외선 분광 분석, 및 ^{1}H 및 ^{13}C 핵자기 공명 분석 결과, 이 물질은 표제 화합물인 것으로 확인되었다.

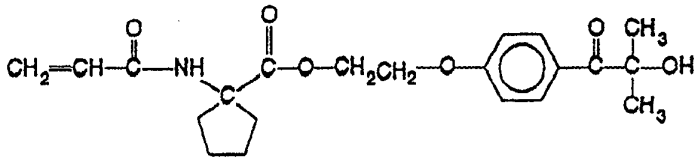
<111> 실시예 2. 메타크릴아미도아세틸 광개시제의 제조



화합물 번호 2

<113> VDM 대신에 2-이소프로펜일-4,4-디메틸-2-옥사졸린-5-온(IDM; 문헌[테일러 등, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1971, 9, 187]에 기술된 바에 따라 제조함)을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복하였다. 반응은 0.5 몰 비율로 실시하였다. 약 40℃ 하의 진공 오븐에서 건조시킨 후에 141.6 g 의 반응 생성물을 수득하였다(이론치의 75%). 이 물질의 융점은 69~71℃이었다 (보정하지 않음). ^{1}H 및 ^{13}C 핵자기 공명 분석 결과, 이 물질은 표제 화합물인 것으로 확인되었다.

<114> 실시예 3. 아크릴아미도아세틸 광개시제의 제조



화합물 번호 3

<116> 단계 1. 2-에텐일-4,4-펜타메틸렌-2-옥사졸린-5-온의 제조

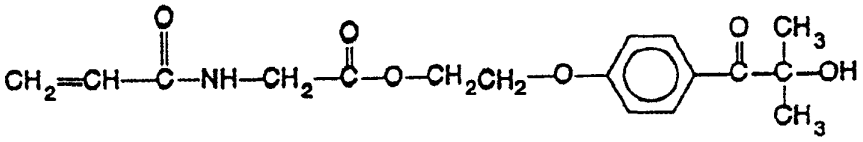
<117> 환류 응축기 및 자기 교반기를 구비한 500 ㎖ 등근 바닥 플라스크에 1-아크릴아미도시클로펜탄카르복실산(문헌 [하일만 등, Synthetic Communications 17(7), 843-862(1987)]에 기술된 방법에 의해 제조됨) 9.15g(0.05몰), 탈수제인 N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(알드리치 케미칼 컴패니에서 시판함) 10.32 g(0.05 몰), 및 염화메틸렌 150 ml를 넣고 그 혼합물을 18 시간 동안 교반시켰다. 수득한 슬러리를 여과하여 반응 도중에 생성된 N,N'-디시클로헥실우레아를 제거하고, 염화메틸렌를 실온에서 감압 하에 제거하였다. 수득한 아즈락톤을 더 이상 정제하지 않고 단계 2에 사용하였다.

<118> 단계 2. 단계 1 로부터 얻은 생성물과 Irgacure™ 2959의 축합

<119> a) 단계 1의 아즈락톤, b) 11.2 g(0.05 몰)의 Irgacure™ 2959, c) 40 ml의 아밀 아세테이트, 및 d) 5 방울의 DBU를 사용하여 실시예 1의 절차를 반복하였다.

<120> 표제 화합물인 아크릴아이도아세틸 광개시제 17.5 g(이론치의 90.0%)을 수득하였다. 이 물질의 보정되지 않은 융점은 119-121℃이었다. 적외선 분광 분석, 원소 분석, 및 ^{1}H 및 ^{13}C 핵자기 공명(NMR) 분광 분석 결과, 이 물질은 표제 화합물(화합물 번호 3)인 것으로 확인되었다.

<121> 비교예 1. 비교 화합물 A의 제조



비교 화합물 A

<123> 자기 교반기 및 환류 응축기를 구비한 500 ㎖ 플라스크에 N-아크릴로일글리신 (문헌 [쿨카르니 및 모라베츠, J. Polymer Sci., 54, 491 (1961)]에 기술된 절차에 따라 제조됨) 6.46 g(0.05 몰),

Irgacure™ 2959 10.75 g(0.048 몰), N,N-디시클로헥실카르보디이미드 9.90 g(0.048 몰), 염화메틸렌 150 ml 및 트리플루오로아세트산 0.57 g(0.005 몰)을 넣었다. 이 혼합물을 실온(약 22℃)에서 75 시간동안 교반시켰다. 수집된 고형물을 여과에 의해 제거하고 여과액을 감압하에 농축시켜 유상 물질을 수득하였다. 실온에서 7 일동안 방치한 후에 그 유상물질은 응고되었다. 그 고형물을 에틸 아세테이트로부터 재결정화하고 60℃ 하의 진공 오븐에서 건조시켰다. 보정되지 않은 융점 93-94℃를 나타내는 생성물 9.0g을 수득하였다 (Irgacure™ 2959를 기준으로 하여 이론치의 56.0%) 이 물질의 샘플을 에틸 아세테이트/펜탄으로부터 재결정화한 후에, 보정되지 않은 융점은 94.5-95.5℃이었다. 원소 분석, ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼 분석 결과, 이 물질은 표제 화합물인 것으로 확인되었다.

<124> 실시예 4: 이소옥틸 아크릴레이트/아크릴산, 및 아크릴아미도아세틸 광개시제(화합물 1) 삼원중합체(중합체 I)의 제조

<125> 이소옥틸 아크릴레이트 및 아크릴산 (90/10 중량부) 9 g, 화합물 1 1 g, 에틸 아세테이트 100 g, 사브롬화탄소(연쇄이동제) 0.1 g, 및 벤조일 퍼옥사이드 0.1 g을 반응 용기 내에 넣었다. 반응용기를 10 분동안 질소로 세정하였다. 반응 용기의 덮개를 씌우고 60℃ 하의 수조에 넣은 후 약 20~24 시간 동안 교반시켰다. 용액의 점도가 증가하였으며, 그 중합체의 적외선 스펙트럼을 확인한 결과 비닐 단량체가 소멸한 것으로 나타났다. 회전식 증발기에서 용매를 제거하였다. 그 혼합물을 메탄을 중에 침전시키고 진공하에서 일정한 중량까지 건조시켰다.

<126> 실시예 5: 이소보르닐 아크릴레이트/아크릴산 및 아크릴아미도아세틸 광개시제(화합물 1) 삼원중합체(중합체 II)의 제조

<127> 이소보르닐 아크릴레이트 및 아크릴산 (90/10 중량부) 9 g, 화합물 1 1 g, 에틸 아세테이트 100 g, 사브롬화탄소(연쇄이동제) 0.1 부, 및 벤조일 퍼옥사이드 0.1 g을 반응 용기 내에 넣었다. 반응 용기를 10 분 동안 질소로 세정하고, 이어서 반응 용기의 덮개를 씌우고 60℃ 하의 수조에 넣은 후 약 20~24 시간 동안 교반시켰다. 용액의 점도가 증가하였으며, 그 중합체의 적외선 스펙트럼을 확인한 결과 비닐 단량체가 소멸한 것으로 나타났다. 회전식 증발기에서 용매를 제거하였다. 그 혼합물을 메탄올 중에 침전시키고 진공 하에서 일정한 중량까지 건조시켰다.

<128> 실시예 6: 이소옥틸 아크릴레이트-아크릴아미도 작용성 개시제의 공중합체(중합체 III)의 제조

<129> 이소옥틸 아크릴레이트 92.5 g 및 비닐디메틸아즈락톤 7.5 g, 에틸 아세테이트 100 g, 사브롬화탄소(연쇄이동제) 0.1 g, 및 벤조일 퍼옥사이드 0.1 g을 반응 용기에 넣었다. 반응용기를 10분동안질소로 세정하였다. 반응 용기의 덮개를 씌우고 60℃ 하의 수조에 넣은 후 약 20~24 시간 동안 교반시켰다. 용액의 점도가 증가하였으며, 그 중합체의 적외선 스펙트럼을 확인한 결과 탄소-탄소 이중 결합이 소멸한 것으로 나타났다. 그 반응 용기에 Irgacure™ 2959 11.97 g 및 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데크-7-엔 0.7 g을 넣었다. 반응 혼합물을 질소 하에 60℃에서 가열하였다. 반응의 진행을 적외선 분광 분석으로 모니터하였다. 반응말기에, 회전식 증발기에서 용매를 제거하였다. 그 혼합물을 메탄올 중에서 교반시키고 측쇄의 광개시제 기를 가진 침전된 중합체를 진공 하에서 일정한 중량까지 건조시켰다.

<130> 실시예 7: 이소보르닐 아크릴레이트-아크릴아미도 작용성 광개시제의 공중합체(중합체 IV)의 제조

<131> 이소보르닐 아크릴레이트 92.5 g 및 비닐디메틸아즈락톤 7.5 g, 에틸 아세테이트 100 g, 사브롬화탄소(연쇄이동제) 0.1 g, 및 벤조일 퍼옥사이드 0.1 g을 반응 용기에 넣었다. 반응 용기를 10분 동안 질소로 세정하였다. 반응 용기의 덮개를 씌우고 60℃ 하의 수조에 넣은 후 약 20~24 시간 동안 교반시켰다. 용액의 점도가 증가하였으며, 그 중합체의 적외선 스펙트럼을 확인한 결과 탄소-탄소 이중 결합이 소멸한 것으로 나타났다. 그 반응 용기에 Irgacure™ 2959 11.97 g 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 0.7 g을 넣었다. 반응 혼합물을 질소하에 60℃에서 가열하였다. 반응의 진행을 적외선 분광 분석으로 모니터하였다. 반응 말기에, 회전식 증발기에서 용매를 제거하였다. 그 혼합물을 메탄을 중에서 교반시키고 측쇄의 광개시제 기를 가진 침전된 중합체를 진공 하에서 일정한 중량까지 건조시켰다.

<132> 실시예 8. 감압성 접착제의 제조

<133> 이소옥틸 아크릴레이트(IOA) 90 중량부, 아크릴산(AA) 10 중량부, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(KB-1™, Sartomer에서 시판함) 0.04 중량부를 함유하는 단량체 혼합물을 제조하였다. 상기 단량체 혼합물의 일분량에 0.3 내지 1.0 중량%의 화합물 1, 즉, 실시예 1의 디메틸 치환된 아크릴아미도아세틸 작용성 광개시제 또는 0.3 내지 0.7 중량%의 비교 화합물 A, 즉 디히드로아크릴아미도아실 작용성 광개시제를 첨가하였다 각각의 분량을 40 와트의 형광성 추장 뱅크를 사용하여 비활성(질소) 분위기 중에서 부분적으로 (5 내지 10%) 대량 광중합시켜서 점도(브룩필드) 약 1500 cps 인 피복 가능한 시럽을 수득하였다.

<134> 각각의 피복물 시럽을 40 ㎛ 폴리(에틸렌 테레프팔레이트) 필름(PET)에 40 ㎛ 두께로 나이프 피복하였다. 그 피복층을 흑광 전구 뱅크(약 300~400 nm)에 노출시켰다. 피복층은 약 2.0 분 동안 약 2.2 mW/cm^2의 강도로 노출시켰다. 각각의 피복층은 약 250 mJ/cm^2의 조사 용량을 수용하였다. 각종 감압 접착제의 성질을 하기 표 I에 기록하였다.

표 I

광개시제	중량%	박리 접착력[a] (N/dm)	전단 지지 강도, 25℃[b]
			분
화합물 번호 1	0.3	80	5997
	0.7	66	6876
	1.0	66	10,000+
비교예 A	0.3	67	384
	0.4	66	2509
	0.7	66	4303

<136> [a] 박리 접착력은 230 cm/분의 박리 속도 하에 180℃ 유리판으로부터 측정한 것임.

<137> [b] 전단 지지 강도는 스테인레스 강판에 접착된 접착제의 1.27 cm × 1.27 cm (1/2" × 1/2") 영역을 사용하여 25℃에서 1000 g의 하중을 매달아서 측정한 것임.

<138> 상기 표 I의 데이타로부터 본 발명의 광개시제, 즉 화합물 번호 1을 사용하여 제조한 감압성 접착제가 디히드로아크릴아미도아세틸 광개시제, 즉 비교 화합물 A를 사용하여 제조한 접착제의 박리 접착력과 동등한 범위내의 박리 접착력을 가지며, 또한 화합물 번호 1을 사용하여 제조한 접착제의 전단 지지 강도는 25℃에서 10,000 분 이상인 반면에, 비교 화합물 A를 사용하여 제조한 접착제의 전단 지지 강도는 25℃에서 4500 분 미만이었다.

<139> 실시예 9

<140> 먼저 90 중량부의 이소옥틸 아크릴레이트, 10 중량부의 아크릴산 및 1.30 중량부의 화합물 번호 1을 함유하는 혼합물을 부분적으로 중합시킴으로써 일련의 감압 접착 테이프를 제조하였다.

<141> 부분적인 광중합 반응을 40 와트의 형광성 흑광 뱅크를 사용하여 비활성(질소) 분위기 하에 수행하여 피복 가능한 시럽을 수득하였다. 그 혼합물을 40 ㎛ 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 필름 상에 상이한 두께로 피복하였다. 피복층을 흑광 전구 뱅크에 노출시켰다. 피복층을 다양한 조사 용량으로 처리하였다. 반응 조건 및 다양한 감압성 접착제의 성질을 하기 표 II에 기록하였다.

표 II

샘플 번호	산소 (ppm)	에너지 (mJ/cm^2)	두께 (μm)	박리 접착력 (N/dm)	전단 강도 (분)	겔 (%)	휘발성 물질 (%)[b]	$I^{(a)}$ mW/cm^2	시간 (초)
1	96	298	45	80	10,000+	86	0.77	2.65	111
2	114	298	90	104	10,000+	86	1.15	2.65	111
3	119	279	47	82	10,000+	83	0.62	2.65	104
4	111	279	88	104	10,000+	83	1.22	2.65	104
5	113	279	120	130	10,000+	87	1.01	2.65	104
6	138	265	47	82	10,000+	83	0.92	2.65	99
7	210	251	90	101	10,000+	88	1.14	2.65	93
8	114	237	48	84	10,000+	77	0.85	2.65	89
9	114	237	89	104	10,000+	88	1.34	2.65	89

<143> (주) 전단 강도는 25℃에서 1 kg 하중하에 1.27 cm × 1.27 cm 면적 상에서 실온 하에 측정된 3회 측정값의 평균치임.

<144> [a] I= 강도

<145> [b] 휘발성 물질(%)은 120℃에서 3 시간 건조시킨 후 중량 분석에 의해 측정함.

<146> 상기 표 II의 데이타는 접착제의 두께가 증가하면 박리 접착력도 증가함을 보여준다. 상기 표 II의 모든 접착제는 산소 농도와 무관하게 10,000+ 이상의 전단 강도를 나타내었다.

<147> 실시예 10

<148> 본 발명의 광개시제 및 다작용성 아크릴레이트를 둘 다 사용하여 감압성 접착제를 제조하였다.

<149> 90 중량부의 이소옥틸 아크릴레이트(IOA), 10 중량부의 아크릴산(AA), 및 0.04 중량부의 KB-1을 함유하는 단량체 혼합물을 제조하였다.

<150> 하기 표 III에 나타낸 바와 같이, 상기 단량체 혼합물의 일분량에 0 내지 0.5 중량부의 화합물 1을 첨가하였다. 각각의 분량을 실시예 8에 기술된 바와 같이 부분적으로 중합시켜 코팅 시럽을 수득하였다. 하기 표 III에 나타낸 바와 같이 각각의 시럽에 0.16 중량부의 KB-1 및 0 내지 0.3 중량부의 헥산디올 디아크릴레이트 (HDDA)를 첨가하고, 각각의 시럽을 피복한 후 다음과 같이 조사에 의해 경화시켰다.

<151> 모든 PSA는 질소 농후 환경(250 ppm 산소)에서 무용매 실리콘 종이 박리 라이너 상에서 경화시켰다. 125 ㎛(5 mil) 두께의 PSA를 150 초 동안에 걸쳐 가해진 355 mJ/cm^2의 에너지를 사용하여 자외선 조사에 의해 경화시켰다. 표 III의 모든 샘플에 대하여 3 개의 평균 강도를 사용하였다(차례로): 50 초 동안 1.0 mW/cm^2, 95 초 동안 2.1 mW/cm^2, 그리고 5 초 동안 36 mW/cm^2, 박리 강도 값은 스테인레스 강판을 아세톤으로 1 회, 50/50 이소프로판올/물 혼합물로 3 회 세척한 후에 그 강판으로부터 측정하였다. 모든 박리 강도는 30.5 cm/분의 속도로 90° 박리 방식을 사용하여 측정하였다. 125 ㎛ 두께(5 mil)의 양극 처리된 알루미늄 지지층을 가진 1.27 cm 폭의 샘플을 모든 테스트에 사용하였다. 정지상태의 전단 강도 값은 아세톤으로 1 회, 그리고 50/50 이소프로판올/물 혼합물로 3 회 세정한 스테인레스 강 기판으로부터 측정하였다. 2.54 cm × 1.27 cm 샘플을 만들어서 실온 하에 1000 g의 하중을 사용하고 70℃에서 500 g의 하중을 사용하였다. 결합이 파단하는데 소요되는 시간을 기록하였다. 모든 정지 상태의 전단 샘플에 있어서는 125 ㎛ 두께(5 mil)의 양극 처리된 알루미늄 지지층을 사용하였다. 휘발성 물질(%)은 120℃에서 3 시간 동안 건조시킨 후에 중량 분석에 의해 측정하였다.

표 III

샘플 번호	화합물 번호 1 (중량부)	HDDA (중량부)	실온 전단 강도 (분)	70℃ 전단 강도 (분)	72 시간 박리력 (N/dm)	휘발성 물질 (%)
1	0.1	0	10,000+	712	149	0.88
2	0.2	0	10,000+	10,000+	187	0.84
3	0.3	0	10,000+	10,000+	175	0.80
4	0.5	0	10,000+	10,000+	152	0.69
5	0.8	0	10,000+	10,000+	152	0.80
6	1.1	0	5,329	10,000+	181	0.83
7	0	0.02	10,000+	1,444	167	0.84
8	0	0.05	7,676	97	168	0.85
9	0	0.10	10,000+	126	169	0.83
10	0	0.15	10,000+	432	171	0.97
11	0	0.20	10,000+	156	184	0.95
12	0	0.25	10,000+	353	169	0.93
13	0	0.30	10,000+	765	160	0.86
14	0.01	0.02	8986	40	189	1.17
15	0.01	0.05	10,000+	144	206	1.15
16	0.01	0.10	10,000+	107	183	1.14
17	0.05	0.02	10,000+	380	167	1.08
18	0.05	0.05	10,000+	10,000+	194	1.13
19	0.05	0.10	10,000+	10,000+	199	1.04
20	0.10	0.02	10,000+	10,000+	200	0.87
21	0.10	0.05	10,000+	10,000+	159	0.88
22	0.10	0.10	10,000+	10,000+	166	0.74
23	0.20	0.02	10,000+	10,000+	210	0.79
24	0.20	0.05	10,000+	10,000+	152	0.75
25	0.20	0.10	10,000+	10,000+	160	0.76
26	0.50	0.02	10,000+	10,000+	161	0.71
27	0.50	0.05	10,000+	10,000+	178	0.74
28	0.50	0.10	10,000+	10,000+	148	0.77

<153> 상기 표 III의 데이타는 0.02 내지 0.30 중량부의 HDDA를 함유하고 화합물 1을 전혀 함유하지 않는 조성물(샘플 7-13)이 1,444 분 이상의 70℃ 전단 강도를 가진 접착제를 제공하지 않음을 보여준다. 또한, 상기 표 III의 데이타는 HDDA를 사용하지 않을 경우 0.1 중량부 이하의 화합물 1을 함유하는 조성물(샘플 1)을 사용해서 10,000 분 이상의 70℃ 전단 강도를 가진 감압성 접착제를 수득할 수 없지만, 0.05 중량부 정도의 소량의 HDDA만을 사용하는 경우에는 0.05 중량부의 화합물 1을 함유하는 조성물(샘플 18)이 10,000 분 이상의 70℃ 전단 강도를 가진 접착제를 제공함을 보여준다. 또한, 샘플 18의 접착제는 탁월한 72 시간 박리 강도를 나타내었다.

<154> 실시예 11

<155> 먼저 90 중량부의 이소옥틸 아크릴레이트, 10 중량부의 아크릴산, 및 0.04 중량부의 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(KB-1, Sartomer에서 시판함)으로 이루어진 혼합물을 (실시예 8의 방법에 따라) 부분적으로 중합시킴으로써 시럽으로 만들어서 일련의 감압성 접착 테이프를 제조하였다.

<156> 중합체 광개시제 5 g(실시예 4의 중합체 I 또는 실시예 5의 중합체 II)을 각각의 시럽에 첨가하고 충분히 혼합하였다. 이 혼합물을 50 ㎛의 두께로 40 ㎛의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 필름 상에 나이프 피복하였다. 그 피복층을 흑광 전구 뱅크에 노출시켰다. 각각의 피복층은 193 ppm의 산소 농도 하에 104 초 동안 250 mJ/cm^2, 2.4 mW/cm^2의 조사 용량을 수용하였다. 각각의 감압성 접착 테이프의 성질을 하기 표 IV에 기록하였다. 박리 접착력 및 전단 지지 강도는 실시예 8에 기술된 바와 같이

측정하였다.

표 IV				
중합체 광개시제	중량%	박리 접착력 (N/dm)	전단 지지 강도	
			25℃	70℃
중합체 I	5	68	10,000+	4890
중합체 II	5	58	10,000+	6810

<158> 상기 표 IV의 데이타는, 중합체 광개시제를 부분적으로 중합된 아크릴산 시럽에 첨가한 후에 광화학적으로 경화시킬 경우 우수한 성능을 가진 감압성 접착제가 제공됨을 보여준다.

<159> 실시예 12: 감압 접착제의 제조

<160> 90 중량부의 이소옥틸 아크릴레이트(IOA), 10 중량부의 아크릴산(AA), 및 0.04 중량부의 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논의 혼합물을 부분적으로 광중합시킴으로써 일련의 감압성 접착 테이프를 제조하였다.

<161> 부분적인 광중합 반응을 비황성(질소) 분위기 중에서 40 와트 형광성 흑광 뱅크를 사용하여 수행함으로써 점도 약 1500 cps의 피복 가능한 시럽을 수득하였다. 중합체 광개시제(실시예 6의 중합체 III 또는 실시예 7의 중합체 IV)를 각각의 시럽에 첨가하였다. 각각의 혼합물을 통상적인 나이프 피복기를 사용하여 이축 연신된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 상에 50 ㎛ 두께로 피복하였다. 피복된 필름을 실시예 11의 절차에 따라 경화시켰다.

표 V				
중합체	중량부(g)	처리실 내의 산소 농도 (ppm)	박리 접착력 (N/dm)	전단 강도 (분)
III	2	195	74	1207
III	5	197	68	4400
III	10	202	69	6808
IV	2	207	70	2005
IV	5	194	72	6452
IV	10	199	69	8426

<163> 이들 데이프는 각각 68 내지 74 N/dm 범위의 박리 접착력(유리판으로부터 180° 각도로 230 cm/분의 박리율 하에 측정함) 및 8426 분에 이르는 25℃ 전단 강도를 나타냈다.

<164> 실시예 13

<165> 본 실시예는 메타크릴아미도아세틸 광개시제(실시예 2의 화합물 번호 2)를 통상의 광개시제(KB-1) 및 디아크릴레이트 첨가제(HDDA)와 함께 사용하는 방법을 교시한 것이다. 실시예 10에 기술된 부분 중합된 시럽을 사용하여 후술되는 각각의 샘플을 제조하였으며, 이때 각각의 시럽에 추가의 KB-1 광개시제(0.12 중량%)를 용해시켰다. 실시예 10에 기술된 바와 같이 피복하고 높은 전환율, 즉, 98% 이상의 전환율로 중합 반응을 수행하였으며, 다음과 같은 2가지 조사 조건을 이용하였다. 흑광 단독 사용(샘플 1-3; 200 ppm의 산소 농도 하에 147 초 동안 2.4 mW/cm^2의 강도를 사용하여 250 mJ/cm^2의 에너지 조사), 및 흑광에 이어서 중압 수은 램프에 노출(샘플 4-6; 8 초 동안 16.9 mW/cm^2의 강도를 사용하여 70 mJ/cm^2의 에너지 조사). 하기 표 VI의 기록된 전단 지지 강도 데이타는 70℃에서 2.54 cm × 1.27 cm(1.0" ×0.5")의 접착제 영역과 500 g의 하중을 사용하여 얻은 것이며, 얻어진 전단 강도는 디아크릴레이트 첨가제의 존재 하에서와 부재 하에서 화합물 2의 효능을 구별하는 수단으로서 이용된다.

표 VI					
샘플 번호	화합물번호 2	HDDA	흑광 단독 조사 시 전단 강도 (분)	흑광 + 수은 램프 조사 시	
				전단 강도 (분)	박리 접착력 (N/dm)
1	0.40	--	142	10,000+	158
2	0.80	--	7584	10,000+	144
3	1.20	--	10,000+	51 p.o.*	139
4	0.05	0.10	17	434	157
5	0.10	0.10	27	10,000+	148
6	0.20	0.10	33	10,000+	157

<167> * p.o. = 급격한 (pop-off) 파단

<168> 상기 샘플 1~3의 데이타는 전단 지지 강도 면에서 고성능을 나타내는데 있어 화합물 번호 2가 약 1.20% 농도로 필요함을 보여주는 반면에, 샘플 4~6의 데이타는 HDDA 및 고강도 흑장 노출 후처리를 사용할 경우 화합물 2의 농도를 현저하게, 즉 0.10% 정도의 소량으로 감소시킬 수 있음을 보여준다.

<169> 실시예 14

<170> 본 실시예는 실시예 2의 화합물 2 및 고장도 노출만을 사용하여 휘발성 물질의 백분율이 낮은 고성능 감압 접착제를 제조할 수 있음을 교시한다.

<171> 1.3 중량%의 화합물 2를 실시예 8의 단량체 용액에 첨가하고 그 용액을 피복 가능한 점도가 얻어질 때까지 흑광에 노출시킴으로써 다음과 같은 샘플들을 제조하였다. 수득한 시럽을 폴리에스테르 상에 나이프 피복하고, 피복된 시럽을 폴리에스테르 커버 시트(두께 50 마이크로미터)로 덮은 후에 중압 수은 램프로부터 조사된 고강도 광에 노출시켰다.

표 VII						
샘플	총 노출 에너지 (mJ)	휘발성 물질 (%)	전단 강도 (분)	박리 접착력 (N/dm)	I [(a)] (mW/cm^2)	시간 (초)
1	408	11.6	---	---	16.9	24
2	816	1.2	10,000+	108	16.9	48
3	1224	1.1	10,000+	105	16.9	72
4	1632	1.0	10,000+	107	16.9	96

<173> [(a)] I = 강도

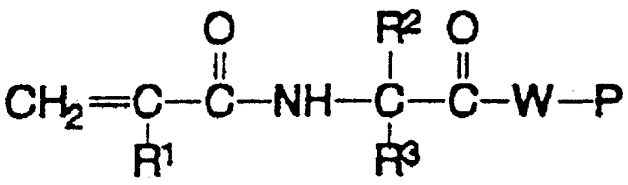
<174> 샘플 1은 중합되지 않은 단량체의 형태로 존재하는 휘발성 물질 함량(%)이 과다한 수준으로 존재하기 때문에 허용될 수 없는 감압 테이프를 제공하였다. 그러나, 고강도 방사선의 조사량을 증가시킬 경우 샘플 2~4에서는 허용 가능한 휘발성물질(%) 및 테이프 성능이 관찰되었다.

<175> 당업자라면 본 발명의 범주와 기술 사상을 벗어나지 않는 한도 내에서 본 발명의 다양한 수정과 변경을 할 수 있을 것이며, 본 발명은 전술한 구체적인 실시양태에 국한되는 것이 아님을 알아야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(IV)으로 표시되는 광개시제로서의 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤:



(IV)

상기 식에서,

R^1은 수소 원자 또는 메틸이고,

R^2 및 R^3는 각각 C_1~C_{14}의 알킬기, C_3~C_{14} 의 시클로알킬기, 5 내지 12 개의 고리 원자로 된 아릴기, C_6~C_{16}의 아렌일기이거나, 또는 R^2와 R^3 가 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 4 내지 12 개의 고리 원자로 된 탄소환을 형성하며, 이 때 상기 아릴기와 아렌일기는 S, N 및 비과산화성 O 중에서 선택된 3 개 이하의 헤테로원자를 가지고;

W는 -O-, -S- 또는 -NH-, 또는 아크릴아미도아세틸 작용기의 카르보닐기를 감광성 기 P에 연결시키는 2가의 연결기이며;

P는 노리쉬 타입 1 분해 반응(Norrish Type I cleavage)이 가능한 방사선 민감성 아릴 케톤기이다.

청구항 2

감압성 접착제로 광중합될 수 있는 조성물로서, 이 조성물 100 중량부당,

(1) 평균 탄소 원자 수가 4 내지 12 인 하나 이상의 1가 지방족 알코올 아크릴산 에스테르 60 내지 99.95 중량부;

(2) 유리 전이 온도(Tg)가 50℃ 이상인 단일중합체를 형성할 수 있는 에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 39.95 중량부;

(3) 제1항에 따른 아크릴아미드 작용성 이치환 아세틸 아릴 케톤 광개시제 0.01 내지 10.0 중량부;

(4) 다작용성 불포화 단량체 0 내지 5.0 중량부; 및

(5) 에틸렌계 불포화기가 없으며 열 또는 화학선에 의해 활성화된 자유 라디칼 공급원 0 내지 5.0 중량부

를 포함하며, 임의로 중합되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 조성물의 층을 갖는 것을 특징으로 하는 기재.

청구항 4

가요성 지지체, 및 상기 지지체의 하나 이상의 표면 상에 존재하는 제2항에 따른 광중합된 조성물의 층을 포함하며, 임의로 박리 피복층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 감압성 접착 테이프.

요약

본 발명은 신규의 아크릴아미도 작용기를 가진 이치환된 아세틸 아릴 케톤 화합물, 및 2작용기 물질에 의해 오염되는 일 없이 고수율로 상기 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체, 및 광개시제로서 본 발명의 아크릴아미드 작용기를 가진 이치환된 아세틸 아릴 케톤을 포함하는 광가교성 조성물을 제공한다. 본 발명의 조성물은 필름 및 피복층, 특히 압감성 접착제 피복층을 제조하는데 유용하다.