



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0015215
(43) 공개일자 2018년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) **C08F 220/36** (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) **C08L 71/02** (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01) **C09J 133/14** (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) **C09J 5/06** (2006.01)
C09J 7/20 (2018.01) **C09J 7/40** (2018.01)

(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08F 220/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7000037

(22) 출원일자(국제) 2016년05월13일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년01월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/032419

(87) 국제공개번호 WO 2016/195970
국제공개일자 2016년12월08일

(30) 우선권주장
62/170,892 2015년06월04일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
쉐이퍼 캐슬린 에스
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
캐스텍 토마스 큐
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
앤더슨 사이러스 에이
미국 워싱턴주 98225 벨링햄 웨스트 코네티컷 스트리트 2820

(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 UV 경화성 에폭시/아크릴레이트 접착제 조성물

(57) 요 약

테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체; 에폭시 수지; 폴리에테르 폴리올; 및 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체를 포함하는 접착제 조성물이 기재된다. 본 접착제는 구조용 및 반구조용 접합 응용에 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08L 33/14 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
C08L 71/12 (2013.01)
C09J 133/14 (2013.01)
C09J 163/00 (2013.01)
C09J 5/06 (2013.01)
C09J 7/20 (2018.01)
C09J 7/40 (2018.01)
C08G 2650/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a. 15 내지 50 부의 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체;
 - b. 25 내지 50 부의 에폭시 수지 성분;
 - c. 5 내지 15 부의 액체 폴리에테르 폴리올;
 - d. 10 내지 25 부의 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체;
- (이때, a) 내지 d)의 합은 100 중량부임); 및
- e. a) 내지 d) 100 부에 대해 0.1 내지 1 부의 양이온성 광개시제

를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체는

- a) 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 50 중량% 초과 내지 60 중량%의 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 단량체;
- b) 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 내지 50 중량% 미만의 C1-C8 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;
- c) 0 내지 10 중량%의 양이온 반응성 작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체

를 포함하며,

이때 a) 내지 c)의 합은 100 중량%인, 경화성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 에폭시 수지 대 아크릴레이트 중합체의 중량비가 1.1:1 내지 5:1인, 경화성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 0.1 내지 5 중량%의 양의 양이온 반응성 작용성 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는, 경화성 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필름-형성 중합체는 폐녹시 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 및 폴리비닐 아세탈 수지로부터 선택되는, 경화성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양이온성 광개시제는 설포늄 또는 요오도늄 염인, 경화성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 둘 이상의 에폭시 수지를 포함하며, 이때 적어도 하나의 에폭시 수지는 에폭시 당량이 약 300 내지 약 500이고, 적어도 하나의 에폭시 수지는 에폭시 당량이 약 1000 내지 약 1200인, 경화성 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체는 산작 용성 단량체 단위를 갖지 않는, 경화성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 C1-C8 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르의 몰 평균 탄소수는 3 내지 6인, 경화성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체는 테트라하이드로푸르푸릴/부틸 아크릴레이트 공중합체인, 경화성 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

- a. 25 내지 35 부의 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체;
 - b. 35 내지 45 부의 에폭시 수지 성분;
 - c. 5 내지 15 부의 폴리에테르 폴리올;
 - d. 10 내지 25 부의 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체;
- (이때, a) 내지 d)의 합은 100 중량부임); 및
- e. a) 내지 d) 100 부에 대해 0.1 내지 1 부의 양이온성 광개시제

를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체는 폐녹시 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 공중합체(25°C에서 고체), 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 및 25°C에서 고체인 폴리비닐 아세탈 수지로부터 선택되는, 경화성 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 하이드록실-작용성 필름-형성 중합체는 하이드록실가(hydroxyl number)가 적어도 0.01인, 경화성 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 접착제의 제조 방법으로서,

- a) (단량체들)의 단량체 혼합물을 적어도 부분적으로 중합하여 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체를 생성하는 단계;
 - b) 상기 공중합체를 에폭시 수지, 폴리에테르 폴리올, 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체, 양이온성 광개시제 및 선택적으로 추가의 자유-라디칼 광개시제와 배합하는 단계;
 - c) 선택적으로 상기 혼합물을 코팅하는 단계;
 - d) 광중합하는 단계
- 를 포함하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 단계 a)의 상기 단량체 혼합물은 용매 단량체 중에 용질 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함하는 시립 공중합체 조성물로 부분 중합되는, 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 단계 a)의 상기 단량체 혼합물은 THA 공중합체로 완전 중합되는, 방법.

청구항 17

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 배합하는 단계 b)는 용융 블렌딩하는 단계인, 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 용융 블렌딩하는 단계는 압출기 내에서 행해지는, 방법.

청구항 19

기재 및 그의 표면 상의 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 경화성 조성물의 총을 포함하는 접착 물품.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 조성물은 부분 경화되어 있는, 접착 물품.

청구항 21

제19항에 있어서, 이형 라이너를 추가로 포함하는 접착 물품.

청구항 22

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 경화성 조성물의 총이 표면 상에 있는 기재를 제공하는 단계, 상기 경화성 접착제 총을 화학 방사선에 노출시켜 경화를 개시하는 단계, 상기 제1 기재를 제2 기재에 부착하는 단계, 및 선택적으로 상기 접합된 기재들을 가열하는 단계를 포함하는 접합 방법.

청구항 23

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 증감제를 추가로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 증감제는 케톤, 쿠마린 염료, 잔텐 염료, 아크리딘 염료, 티아졸 염료, 티아진 염료, 옥사진 염료, 아진 염료, 아미노케톤 염료, 포르피린, 방향족 폴리사이클릭 탄화수소, p-치환된 아미노스티릴 케톤 화합물, 아미노트라이아릴 메탄, 메로시아닌, 스쿠아릴륨 염료 및 피리디늄 염료로부터 선택되는, 경화성 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 구조용 및 반구조용 접합 접착제, 접착 물품, 및 접착제 및 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 구조용 접합 접착제에 의해 함께 접합된 하나 이상의 구성요소들을 함유하는 제조 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

구조용 접합 테이프는 하나 이상의 기재를 서로 접합하는 데 유용하다. 많은 구조용 접합 테이프는 2개의 그룹 중 하나에 속한다: (1) 열경화성 구조용 접합 테이프, 및 (2) 자외(UV)광-활성화성 구조용 접합 테이프. 부류 명칭에 의해 시사되는 바와 같이, 열경화성 구조용 접합 테이프는 테이프의 접착제 조성물을 경화시키는 데 열을 필요로 한다. UVi 구조용 접합 테이프는 UV 광에 노출될 때 경화되기 시작하겠지만, 경화를 위해 가열을 필요로 하지 않는 접착제 조성물을 함유한다. UVi 구조용 접합 테이프의 경우 경화 속도를 촉진시키기 위해 열이 사용될 수 있다.

[0003]

전형적으로, 일정 길이의 구조용 접합 테이프 또는 다이 컷 테이프 조각이 롤로부터 제거되고, 지압을 사용하여 제1 기재에 부착된다. UVi 구조용 접합 테이프의 경우에, 구조용 접합 테이프는 화학 방사선, 예컨대 UV에 노출될 수 있다. 이어서, 제2 기재가 구조용 접합 테이프의 노출된 표면과 접촉되게 하고, 일정 기간 동안 기재에 압력이 적용된다. 이어서, 열경화성 구조용 접합 테이프, 및 선택적으로 UVi 구조용 접합 테이프가 열에 노

출되고, 이어서 조립체가 냉각되게 한다. 결과물은 접합된 물품이다.

[0004] 또한, 종래의 UVi 구조용 접합 테이프 제형은 높은 저온 유동 특성을 갖는다. 저온 유동은 상승되지 않은 온도에서의 재료의 크리프 거동의 척도이다. 많은 종래의 UVi 테이프 재료는 바람직하지 않을 정도로 높은 저온 유동 특성을 갖는데, 이는 룰 권취 장력 및 적재 중량(stacking weight) 하에서 상당한 재료 유동을 가져온다. 결과로서, 이러한 재료는 치수적으로 안정한 룰 및 다이 컷 부분을 유지하기 위하여 저온 저장 및/또는 특수 패키징을 필요로 할 수 있다.

[0005] 게다가, 많은 현재의 구조용 접착제 조성물은 접착제 조성물을 경화시키는 데 열을 필요로 한다. 접합된 물품의 제조 방법에서, 접합된 물품은 접착제 조성물을 경화시키기 위하여 가열 단계에 적용되어야 할 뿐만 아니라, 접합된 물품의 추가의 취급 및/또는 패키징을 가능하게 하기 위하여 냉각 단계에 적용되어야 한다. 가공 관점에서, 가열 단계 없이 접합된 물품을 제조하는 방법이 매우 바람직할 것이다.

[0006] 당업계에 필요한 것은, 저온 접합 성능을 갖고/갖거나 상이한 열팽창계수를 갖는 상이한 기재들을 접합하는 데 사용될 수 있는, 접착제 조성물 제형으로부터 형성된 구조용 접착 또는 접합 테이프이다. 게다가, 당업계에 필요한 것은, 테이프가 테이프의 한쪽 면으로부터 광-활성화가능하게 하는, 테이프 구조물을 갖는 UVi 구조용 접합 테이프이다. UVi 구조용 접합 테이프와 관련된 전형적인 기재는 UV 광에 대해 투과성이 아니고, 이에 따라 접합체가 완전히 조립된 후에는 UV 개시를 방지한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 개선된 저온 유동 특성뿐만 아니라, 이례적인 접착 특성을 갖는 신규한 구조용 또는 반구조용 접착제의 발견에 의해 상기 논의된 어려움 및 문제 중 일부를 해결한다. 본 구조용 접합 접착제는 원하는 강도 및 접착 특성을 갖는다. 본 접착제는 광-활성화되고(즉, 경화가 광원에 대한 노출 시에 개시되고), 경화를 위하여 가열을 필요로 하지 않는다. 본 구조용 접합 접착제는 다수의 응용에, 특히 하나 이상의 기재들을 함께 접합하기 위한 접착제로서 사용될 수 있다.

[0008] "반구조용 접착제"는, 중첩 전단 강도(overlap shear strength)가 적어도 약 0.75 MPa, 더 바람직하게는 적어도 약 1.0 MPa, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 약 1.5 MPa인 경화된 접착제이다. 그러나, 특히 높은 중첩 전단 강도를 갖는 경화된 접착제는 구조용 접착제로 지칭된다. 구조용 접착제는, 중첩 전단 강도가 적어도 약 3.5 MPa, 더 바람직하게는 적어도 약 5 MPa, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 약 7 MPa인 경화된 접착제이다.

[0009] 많은 실시 형태에서, 이러한 접착제는 본 명세서에 기재된 시험 방법을 사용하여, 1) 5 MPa 초과의 중첩 전단 값, 2) 40 N 초과의 플라스틱 대 유리의 벽개(cleavage) 값, 및 3) 500% 변형률 미만의 크리프 중 적어도 하나를 제공한다.

[0010] 본 발명은 경화 시에 반구조용 또는 구조용 접착제를 제공하는 경화성 감압 접착제를 기재하며, 이때 감압 접착제는 하기를 포함한다:

[0011] a) 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체;

[0012] b) 에폭시 수지;

[0013] c) 폴리에테르 폴리올;

[0014] d) 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체; 및

[0015] e) 광촉매.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 접착제 조성물은 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체 성분을 부분적으로 포함한다. 달리 명시되지 않는 한, THF 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 THFA로 약기될 것이다. 더 구체적으로는, 본 접착제 조성물은 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, C₁-C₈ (메트)아크릴레이트 에스테르 및 선택적인 양이온 반응성 작용성 (메트)아크릴레이트의 공중합체를 포함한다.

[0017] 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트에 더하여, 공중합체는 C₁-C₈ 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 추가로 포함한다. 유용한 단량체는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸 알코올의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 - 모든 이성질체들을 포함함 -, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

알코올은 C_3 - C_6 알칸올로부터 선택되는 것이 바람직하며, 소정 실시 형태에서, 알칸올의 몰평균 탄소수는 C_3 - C_6 이다. 이 범위 내에서 공중합체는 에폭시 수지 성분과의 충분한 혼화성을 갖고, 그것은 중첩 전단을 포함한 접착 특성들의 유용한 전체 균형을 갖는 UVi SBT의 제형을 가능하게 하는 것으로 확인되었다.

[0018] 몰평균 탄소수는 각각의 알칸올(C_{1-8} 알칸올)의 몰수에 각각의 알칸올의 탄소수를 곱한 값을 합하고, 결과값을 알칸올의 총 몰수로 나눔으로써 계산될 수 있다:

$$\sum_{\alpha=1}^{\omega} [(\text{알칸올 몰수}) \times (\text{알칸올에 대한 탄소 원자의 개수})] / \text{알칸올 } \alpha \text{ 내지 } \omega \text{의 몰수.}$$

[0019] 계다가, 공중합체는 양이온 반응성 단량체, 즉 양이온 반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체를 함유할 수 있다. 그러한 단량체의 예에는, 예를 들어 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메틸아크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트 및 알콕시실릴알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 트라이메톡시실릴프로필 아크릴레이트가 포함된다.

[0021] 중합성 조성물의 안정성을 위하여, 공중합체는 산작용성 단량체를 본질적으로 함유하지 않는데, 그의 존재는 UV 경화 전에 에폭시 수지의 중합을 개시할 것이다. 동일한 이유로, 공중합체는 어떠한 아민-작용성 단량체도 함유하지 않는 것이 바람직하다. 더욱이, 공중합체는 접착제 조성물의 양이온 경화를 억제하도록 할 정도로 충분히 염기성인 모이어티(moiety)를 갖는 어떠한 아크릴 단량체도 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0022] THFA 공중합체는 일반적으로

[0023] a) 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 50 중량% 초과 내지 60 중량%의 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트;

[0024] b) 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 내지 50 중량%의 C_1 - C_8 , 바람직하게는 C_3 - C_6 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체;

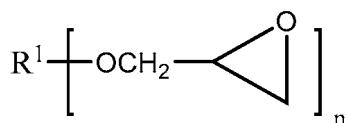
[0025] c) 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 양이온 반응성 작용성 단량체

[0026]의 중합된 단량체 단위들을 포함하며,

[0027] 이때 a) 내지 c)의 합은 100 중량%이다.

[0028] 접착제 조성물은 접착제의 원하는 특성에 따라 변동되는 양으로 하나 이상의 THFA 아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 바람직하게는, 접착제 조성물은 접착제 조성물 중의 단량체들/공중합체들 총 100 중량부를 기준으로 15 내지 50 중량부, 바람직하게는 25 내지 35 중량부의 양으로 하나 이상의 THFA 아크릴레이트 공중합체를 포함한다.

[0029] 접착제는 하나 이상의 에폭시 수지를 포함한다. 본 발명의 조성물에 유용한 에폭시 수지 또는 에폭사이드는 고리 개환에 의해 중합가능한 적어도 하나의 옥시란 고리를 갖는, 즉 평균 에폭시 작용기가 1개 초과, 및 바람직하게는 적어도 2개인 임의의 유기 화합물일 수 있다. 에폭사이드는 단량체 또는 중합체일 수 있고, 지방족, 지환족, 헤테로사이클릭, 방향족, 수소화, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직한 에폭사이드는 분자당 1.5개 초과의 에폭시 기 및 바람직하게는 분자당 적어도 2개의 에폭시 기를 함유한다. 유용한 물질은 전형적으로 중량 평균 분자량이 약 150 내지 약 10,000, 그리고 더 전형적으로는 약 180 내지 약 1,000이다. 에폭시 수지의 분자량은 경화된 접착제의 원하는 특성을 제공하도록 통상 선택된다. 적합한 에폭시 수지는, 말단 에폭시 기를 갖는 선형 중합체 에폭사이드(예를 들어, 폴리옥시알킬렌 글리콜의 다이글리시딜 에테르), 골격 에폭시 기를 갖는 중합체 에폭사이드(예를 들어, 폴리부타디엔 폴리 에폭시), 및 펜던트 에폭시 기를 갖는 중합체 에폭사이드(예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 에폭사이드-함유 물질은 하기 일반 화학식을 갖는 화합물을 포함한다:



[0030] [0031] (여기서, R^1 은 알킬, 알킬 에테르, 또는 아릴이고, n 은 1 내지 6임).

[0032] 이들 에폭시 수지는 방향족 글리시딜 에테르, 예를 들어 다가 페놀을 과량의 에피클로로하이드린과 반응시킴으

로써 제조된 것들, 지환족 글리시딜 에테르, 수소화 글리시딜 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 그러한 다가 폐놀은 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 및 다헥 폐놀, 예컨대 p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시다이페닐, p,p'-다이하이드록시페닐 설폰, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-1,1-다이나프틸메탄, 및 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄, 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', 및 4,4' 이성질체를 포함할 수 있다.

[0033] 또한, 반응성 기로서 단지 에폭시 기 또는 하이드록시 기만을 함유하는 폴리글리시딜 에테르 및 다가 폐놀 포함 알데하이드 축합 생성물이 유용하다. 유용한 경화성 에폭시 수지는 또한, 예를 들어 문헌["Handbook of Epoxy Resins" by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)], 및 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 6, p.322 (1986)]을 포함한 다양한 간행물에 기재되어 있다.

[0034] 사용되는 에폭시 수지의 선택은 그것이 의도되는 최종 용도에 좌우된다. 더 많은 양의 연성(ductility)이 접합라인(bond line)에 요구되는 경우에, 가요화된(flexibilized) 골격을 갖는 에폭사이드가 요구될 수 있다. 비스 폐놀 A의 다이글리시딜 에테르 및 비스폐놀 F의 다이글리시딜 에테르와 같은 물질은 이러한 물질이 경화 시에 획득하는 바람직한 구조용 접착 특성을 제공할 수 있으며, 한편 이들 에폭시의 수소화 버전이 유성 표면을 갖는 기재와의 상용성에 유용할 수 있다.

[0035] 본 발명에 유용한 구매가능한 에폭사이드의 예에는 비스폐놀 A의 다이글리시딜 에테르(예를 들어, 모멘티브 스페셜티 케미칼즈, 인크.(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)로부터 상표명 에폰(EPON) 828, 에폰 1001, 에폰 1004, 에폰 2004, 에폰 1510, 및 에폰 1310으로 입수가능한 것들, 및 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 입수가능한 상표명 D.E.R. 331, D.E.R. 332, D.E.R. 334, 및 D.E.N. 439의 것들); 비스폐놀 F의 다이글리시딜 에테르(예를 들어, 헌츠만 코포레이션(Huntsman Corporation)으로부터 입수가능한 상표명 아랄다이트(ARALDITE) GY 281로 입수가능한 것); 다이글리시딜 에폭시 작용기를 함유한 실리콘 수지; 난연성 에폭시 수지(예를 들어, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 브롬화 비스폐놀 유형 에폭시 수지인 상표명 DER 560으로 입수가능한 것); 및 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에테르가 포함된다.

[0036] 적어도 하나의 글리시딜 에테르 말단 부분, 및 바람직하게는, 포화 또는 불포화 환형 골격을 갖는 에폭시 함유화합물이 선택적으로 반응성 희석제로서 조성물에 첨가될 수 있다. 반응성 희석제는 가공을 돋기 위한, 예를 들어 조성물에서의 점도를 제어하기 위한 목적으로 뿐만 아니라, 경화 동안, 경화된 조성물을 가요화하기 위한 목적 및 조성물 중에 물질들을 상용화하기 위한 목적과 같은 다양한 목적으로 첨가될 수 있다.

[0037] 그러한 희석제의 예에는 사이클로헥산다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 레조르시놀의 다이글리시딜 에테르, p-tert-부틸 폐닐 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르, 트라이메틸올에탄의 트라이글리시딜 에테르, 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르, 트라이글리시딜 p-아미노 폐놀, N,N'-다이글리시딜아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜 메타-자일릴렌 다이아민, 및 식물성 오일 폴리글리시딜 에테르가 포함된다. 반응성 희석제는 모멘티브 스페셜티 케미칼즈, 인크.로부터 상표명 헬록시(HELOXY) 107 및 카르두라(CARDURA) N10으로 구매가능하다. 조성물은 원하는 중첩 전단, 내박리성, 및 충격 강도를 제공하는데 도움이 되기 위하여 장인화제(toughening agent)를 함유할 수 있다.

[0038] 접착제 조성물은 바람직하게는 에폭시 당량이 약 100 내지 약 1500인 하나 이상의 에폭시 수지를 함유한다. 더 바람직하게는, 접착제는 에폭시 당량이 약 300 내지 약 1200인 하나 이상의 에폭시 수지를 함유한다. 더욱 더 바람직하게는, 접착제는 둘 이상의 에폭시 수지를 함유하며, 이때 적어도 하나의 에폭시 수지는 에폭시 당량이 약 300 내지 약 500이고, 적어도 하나의 에폭시 수지는 에폭시 당량이 약 1000 내지 약 1200이다.

[0039] 접착제 조성물은 구조용 접착제 층의 원하는 특성에 따라 변동되는 양으로 하나 이상의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 접착제 조성물은 접착제 조성물 중의 단량체들/공중합체들 총 100 중량부를 기준으로 25 내지 50 중량부, 바람직하게는 35 내지 45 중량부의 양으로 하나 이상의 에폭시 수지를 포함한다.

[0040] 접착제 조성물은 접착제 조성물 중의 단량체들/공중합체들 총 100 중량부에 대해 5 내지 15 부의 양으로 더 낮은 M_w , 액체(25°C에서) 하이드록시-작용성 폴리에테르(폴리에테르 폴리올)를 추가로 포함한다.

[0041] 하이드록시-작용성 폴리에테르 화합물의 이러한 부류의 예에는 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 글리콜; 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 트라이올 및 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜이 포함되지만 이로 한정되지

않는다. 폴리옥시알킬렌 폴리올이 접착제 조성물의 "대기 시간(open time)"이 증가될 수 있도록 경화 반응을 지연시키는 데 특히 적합하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "대기 시간"은, 접착제 조성물이 조사된 후에, 접착제 조성물이 거기에 접합될 제2 기재를 위하여 충분히 미경화된 상태로 남아 있는 동안의 기간을 의미하는 데 사용된다.

[0042] 접착제 조성물의 대기 시간은 바람직하게는 약 1.6 J/cm²의 화학 방사선의 에너지 선량에 대한 노출 후 적어도 2분이다. 그러나, 함께 접합되고 있는 한쪽 또는 양쪽 기재가 구조용 접착제 층이 노출될 방사선에 대해 반투명한 경우, 대기 시간은 관련이 없는데, 그러한 경우에 방사선에 대한 노출은 양쪽 기재가 접착제에 의해 서로 부착된 후에 반투명 기재를 통해 영향을 받을 수 있기 때문이다. 조립체의 양쪽 기재가 불투명한 경우, 접착제는 제2 기재를 그것에 부착하기 전에 화학 방사선에 노출될 것이다. 이러한 경우에, 구조용 접착제 층의 적합한 작업성을 가능하게 하는 데 적어도 2분의 대기 시간이 바람직하다.

[0043] 본 발명에 사용하기에 적합한 구매가능한 하이드록시-작용성 폴리(알킬렌옥시) 화합물은 하기를 포함하지만 이로 한정되지 않는다: (미국 테네시주 잭슨 소재의 라이온델바젤, 인크.(Lyondellbasell, Inc.)로부터 입수가능한) 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜의 폴리메그(POLYMEG)TM 시리즈, (미국 멜라웨어주 뉴어크 소재의 인비스타(Invista)로부터의) 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜의 테라탄(TERATHANE)TM 시리즈; 바스프 코포레이션(BASF Corp.)(미국 노스 캐롤라이나주 샬롯 소재)으로부터의 폴리테트라메틸렌 옥사이드 글리콜의 POLYTHFTM 시리즈; (미국 캘리포니아주 로스엔젤레스 소재의 바이엘 머티리얼사이언스(Bayer MaterialScience)로부터의) 폴리옥시프로필렌 폴리올의 아르콜(ARCOL)TM 시리즈 및 미국 미시간주 오번 힐스 소재의 다우 오토모티브 시스템즈(Dow Automotive Systems)로부터의 폴리에테르 폴리올의 보라놀(VORANOL)TM 시리즈.

[0044] 접착제 층은 적어도 하나의 그리고 바람직하게는 적어도 2개의 하이드록실 기를 갖는 적어도 하나의 하이드록실-작용성 필름-형성 중합체를 추가로 함유한다. 또한, 용어 하이드록실-작용성 필름-형성 중합체는 전술된 폴리에테르 폴리올을 포함하지 않는데, 이 또한 하이드록실 기를 함유한다. 바람직하게는, 필름-형성 중합체에는 다른 "활성 수소" 함유 기, 예컨대 아미노 및 메르캅토 모이어티가 실질적으로 없다. 또한, 필름-형성 중합체에는 또한 바람직하게는, 화합물이 경화 동안에 화학 방사선 및/또는 열에 노출될 때 분해되지 않도록, 열적으로 그리고/또는 광분해적으로 불안정할 수 있는 기가 실질적으로 없다.

[0045] 하이드록실-함유 필름-형성 중합체는 둘 이상의 1차 또는 2차 지방족 하이드록실 기를 함유한다(즉, 하이드록실기가 비방향족 탄소 원자에 직접 결합된다). 일부 실시 형태에서, 하이드록실-작용성 필름-형성 중합체는 하이드록실가(hydroxyl number)가 적어도 0.01이다. 하이드록실 기는 에폭시 수지와의 양이온 중합에 참여하는 것으로 여겨진다.

[0046] 하이드록실-작용성 필름-형성 중합체는 폐녹시 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 공중합체(25°C에서 고체), 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 및 25°C에서 고체인 폴리비닐 아세탈 수지로부터 선택될 수 있다. 하이드록실 기는 말단에 위치될 수 있거나, 중합체 또는 공중합체로부터 펜던트될 수 있다.

[0047] 구조용 접착제 조성물에 대한 필름-형성 중합체의 첨가는 동적 중첩 전단 강도를 개선하고/하거나 접착제 층의 저온 유동을 감소시키는 것으로 확인되었다.

[0048] 하이드록실-함유 필름-형성 중합체들의 하나의 유용한 부류는 하이드록시-함유 폐녹시 수지이다. 특히 바람직한 폐녹시 수지는 다이글리시딜 비스페놀 화합물의 중합으로부터 유도된 것들이다. 전형적으로, 폐녹시 수지는 수평균 분자량이 60,000 미만, 바람직하게는 약 20,000 내지 약 30,000의 범위이다. 본 발명에 사용하기에 적합한 구매가능한 폐녹시 수지는 인켐 코포레이션(Incem Corp.)(미국 사우스 캐롤라이나주 록힐 소재)으로부터 입수가능한 파펜(PAPHEN)TM PKHP-200, 및 (미국 사우스 캐롤라이나주 스파틴버그 소재의 밀리肯 케미칼(Milliken Chemical)로부터의) 폴리옥시알킬화 비스페놀 A의 신파크(SYNFAC)TM 시리즈, 예컨대 신파크TM 8009, 773240, 8024, 8027, 8026, 8071 및 8031을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0049] 하이드록실-함유 필름-형성 중합체의 유용한 제2 부류는 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 공중합체 수지이다. EVA 수지는 소량의 유리 하이드록실 기를 함유하며, EVA 공중합체는 양이온 중합 동안에 추가로 탈아세틸화되는 것으로 여겨진다.

[0050] 적합한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 수지는 적어도 약 28 중량%의 비닐 아세테이트를 포함하는 열가소성 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 수지를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체는 공중합체의 중량의 적어도 약 28 중량%의 비닐 아세테이트, 바람직하게는 적어도 약 40 중량%의 비닐 아세테이트, 더 바람직하게는 적어도 약 50 중량%의 비닐 아세테이트, 그리고 훨씬 더

바람직하게는 적어도 약 60 중량%의 비닐 아세테이트를 포함하는 열가소성 공중합체를 포함한다. 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체는 공중합체 중에 하기 범위의 비닐 아세테이트의 양을 함유한다: 약 28 내지 약 99 중량%의 비닐 아세테이트, 바람직하게는 약 40 내지 약 90 중량%의 비닐 아세테이트, 더 바람직하게는 약 50 내지 약 90 중량%의 비닐 아세테이트, 그리고 훨씬 더 바람직하게는 약 60 내지 약 80 중량%의 비닐 아세테이트.

[0051] 본 발명에 사용될 수 있는 구매가능한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 예에는 하기가 포함되지만 이로 한정되지 않는다: 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. Du Pont de Nemours and Co.)로부터의 엘박스(Elvax) 시리즈, 예컨대 엘박스™ 150, 210, 250, 260, 및 265; 미국 텍사스주 어빙 소재의 셀라니즈, 인크.(Celanese, Inc.)로부터의 아테바(ATEVA)™ 시리즈; 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션(Bayer Corp.)으로부터의 레바프렌(LEVAPREN)™ 400 시리즈, 예컨대 레바프렌™ 450, 452, 및 456(45 중량%의 비닐 아세테이트); 각각 랑세스 코포레이션(Lanxess Corp.)으로부터의 레바프렌™ 500 HV(50 중량%의 비닐 아세테이트); 레바프렌™ 600 HV(60 중량%의 비닐 아세테이트); 레바프렌™ 700 HV(70 중량%의 비닐 아세테이트); 및 레바프렌™ KA 8479(80 중량%의 비닐 아세테이트).

[0052] 추가의 유용한 필름-형성 중합체는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼로부터 입수가능한 폴리카프로락톤 폴리올의 톤(TONE)™ 시리즈, 퍼스토프 인크.(Perstorp Inc.)로부터의 폴리카프로락톤 폴리올의 카파(CAPA)™ 시리즈, (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 입수가능한) 포화 폴리에스테르 폴리올의 데스모펜(DESMOPHEN)™ 시리즈, 예컨대 데스모펜™ 631A 75를 포함한다.

[0053] 접착제 층은 구조용 접착제 층의 원하는 특성에 따라 변동되는 양으로 하나 이상의 하이드록실-함유 필름-형성 중합체 수지를 포함한다. 바람직하게는, 접착제 조성물은 접착제 조성물 중의 단량체들/공중합체들 총 100 중량부를 기준으로 최대 약 25 중량부의 양으로 하나 이상의 하이드록실-함유 필름-형성 중합체 수지를 포함한다. 더 바람직하게는, 접착제 조성물은 접착제 조성물 중의 단량체들/공중합체들 총 100 중량부를 기준으로 약 10 내지 약 25 중량부의 양으로 하나 이상의 필름-형성 중합체 수지를 포함한다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 구조용 접착 테이프의 구조용 접착제 층은 접착제 조성물 중의 단량체들/공중합체들 총 100 중량부를 기준으로 15 내지 약 20 중량부의 양으로 하나 이상의 필름-형성 중합체 수지를 포함한다.

[0054] 요약하면, 경화성 접착제 조성물은

[0055] a. 15 내지 50 부의 THFA (메트)아크릴레이트 공중합체;

[0056] b. 25 내지 50 부의 에폭시 수지 성분;

[0057] c. 5 내지 15 부의 폴리에테르 폴리올;

[0058] d. 10 내지 25 부의 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체;

[0059] (이때, a) 내지 d)의 합은 100 중량부임); 및

[0060] e. a) 내지 d) 100 부에 대해 0.01 내지 1 부의 양이온성 광개시제를 포함한다.

[0061] 많은 실시 형태에서, 에폭시 수지의 양은 THFA 공중합체보다 더 많고; 에폭시 수지 대 아크릴레이트 중합체의 중량비는 1.1:1 내지 5:1이다.

[0062] 접착제 조성물은 (a) 내지 d) 100 중량부에 대해) 최대 약 50 중량부, 바람직하게는 최대 약 10%의 다양한 첨가제, 예컨대 충전제, 안정제, 가소제, 점착부여제(tackifier), 유동 제어제, 경화 속도 지연제, 접착 촉진제(예를 들어, 실란 및 티타네이트), 애쥬번트(adjuvant), 충격 개질제, 팽창성 미소구체, 열 전도성 입자, 전기 전도성 입자 등, 예컨대 실리카, 유리, 점토, 활석, 안료, 착색제, 유리 비드 또는 베블, 및 산화방지제를 추가로 포함하여, 구조용 접착제 층 조성물의 중량 및/또는 비용을 감소시키고/시키거나, 점도를 조정하고/하거나, 추가 보강을 제공하도록 하거나, 또는 본 발명의 접착제 조성물 및 물품의 열 전도성을 개질하도록 하여 더 신속하거나 균일한 경화가 달성되게 할 수 있다. 첨가제의 성질 및 그의 양은 경화성 접착제의 투과율을 방해하지 않아야 한다.

[0063] 접착제 조성물은 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 공중합체를 에폭시 수지, 폴리에테르 폴리올, 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체 및 양이온성 광개시제와 배합하고, 혼합물을 화학 방사선, 바람직하게는 UV로 조사하여 광중합함으로써 제조될 수 있다.

- [0064] 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트 공중합체는 광개시제 또는 열 개시제에 의한 단량체 혼합물의 자유 라디칼 중합에 의해 별도로 제조된다. 공중합체는 용액, 방사선, 별크(bulk), 분산, 유화, 무용매, 및 혼탁 공정을 비롯한 임의의 종래의 자유 라디칼 중합 방법에 의해 제조될 수 있다. 생성되는 접착제 공중합체는 랜덤 또는 블록 (공)중합체일 수 있다.
- [0065] THFA 공중합체를 제조하는 데 유용한 열 개시제는, 열에 대한 노출 시에, 단량체 혼합물의 (공)중합을 개시하는 자유 라디칼을 발생시키는 개시제이다. 적합한 수용성 개시제는 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 및 이들의 혼합물; 산화-환원 개시제, 예컨대 상기 언급된 과황산염과 환원제, 예컨대 메타중아황산나트륨 및 중아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들의 반응 생성물; 및 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) 및 그의 가용성 염(예를 들어, 나트륨, 칼륨)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다. 적합한 개시제는 또한 아조 화합물, 예컨대 둘 모두 이.아이. 듀폰 디 네모아 컴퍼니로부터 입수 가능한 바조(VAZO)TM 64 (2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴)) 및 바조TM 52 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴)), 과산화물, 예컨대 벤조일 페옥사이드 및 라우로일 페옥사이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다. 바람직한 유용성 열 개시제는 (2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴))이다.
- [0066] 사용될 때, 열 개시제는 감압 접착제 중의 단량체 성분 100 중량부를 기준으로 약 0.05 내지 약 1 중량부, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.5 중량부를 구성할 수 있다.
- [0067] 유용한 광개시제에는 벤조인 에테르, 예를 들어 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 아이소프로필 에테르; 치환된 아세토페논, 예컨대 이르가큐어(Irgacure)TM 651 광개시제(독일 루트비히스하펜 소재의 바스프(BASF))로서 입수가능한 2,2-다이메톡시아세토페논, 에사큐어(Esacure)TM KB-1 광개시제(미국 펜실베이니아주 웨스트체스터 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.))로서 입수 가능한 2,2 다이메톡시-2-페닐-1-페닐에탄온, 및 다이메톡시하이드록시아세토페논; 치환된 α-케톨, 예를 들어 2-메틸-2-하이드록시 프로피오페논; 방향족 설포닐 클로라이드, 예를 들어 2-나프탈렌-설포닐 클로라이드; 및 광활성 옥심, 예를 들어 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(0-에톡시-카르보닐)옥심이 포함된다. 이를 중 치환된 아세토페논이 특히 바람직하다.
- [0068] 바람직한 광개시제는, 노리쉬 I 절단(Norrish I cleavage)을 거쳐서, 아크릴 이중 결합에 대한 첨가 반응에 의해 개시될 수 있는 자유 라디칼을 발생시키는 광활성 화합물이다. 그러한 광개시제는 바람직하게는 단량체 혼합물 100 부당 0.1 내지 1.0 중량부의 양으로 존재한다. 단량체 혼합물 및 광개시제에 활성화 UV 방사선을 조사하여 단량체 성분(들)을 중합할 수 있다. UV 광원은 하기의 두 가지 유형이 있을 수 있다: 1) 280 내지 400 나노미터의 광장 범위에 걸쳐 일반적으로 10 mW/cm² 이하(미국 국립표준기술연구소(United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라, 예를 들어, 미국 버지니아주 스터링 소재의 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인크.(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에 의해 제조된 유비맵(Uvimap)TM UM 365 L-S 방사계를 사용하여 측정됨)를 제공하는 백라이트(backlight)와 같은 비교적 낮은 광 강도의 공급원; 및 2) 일반적으로 10 mW/cm² 초과, 바람직하게는 15 내지 450 mW/cm²의 강도를 제공하는 중압 수은 램프(medium pressure mercury lamp)와 같은 비교적 높은 광 강도의 공급원. 예를 들어, 600 mW/cm²의 세기 및 약 1초의 노출 시간이 성공적으로 사용될 수 있다. 세기는 약 0.1 내지 약 150 mW/cm², 바람직하게는 약 0.5 내지 약 100 mW/cm², 그리고 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 50 mW/cm²의 범위일 수 있다.
- [0069] 전형적인 용액 중합 방법은 단량체, 적합한 용매, 및 선택적인 사슬 이동제를 반응 베셀(vessel)에 첨가하고, 자유 라디칼 개시제를 첨가하고, 질소로 페징하고, 반응이 완료될 때까지 배치(batch) 크기와 온도에 따라 전형적으로 약 1 내지 24시간 동안 반응 베셀을 승온에서, 전형적으로 약 40 내지 100°C 범위에서 유지함으로써 수행된다. 용매의 예는 메탄올, 테트라하이드로푸란, 에탄올, 아이소프로판올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 톨루엔, 자일렌 및 에틸렌 글리콜 알킬 에테르이다. 이를 용매는 단독으로 또는 이들의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0070] 중합은 시럽 중합체의 성분들의 작용기와 반응하지 않는 적합한 용매, 예를 들어 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 테트라하이드로푸란의 존재 하에서, 또는 바람직하게는 부재 하에서 행해질 수 있다.
- [0071] 시럽 중합 기법은 단량체를 부분 중합하여 THFA (메트)아크릴레이트 공중합체 및 미중합 단량체를 포함하는 시럽 중합체를 생성하는 단계를 포함한다. 시럽 중합체 조성물은 유용한 코팅 점도까지 중합되고, 이는 접착제 조성물의 다른 성분들과 배합될 수 있고, 선택적으로 기재(예컨대, 테이프 배킹) 상에 코팅되고 추가로 중합될 수 있다. 부분 중합은 하나 이상의 용매 단량체 중 THFA (메트)아크릴레이트 용질 공중합체의 코팅 가능한 용액을 제공한다. 시럽 중합 방법이 사용되는 경우, 배합 후에 용매 단량체를 완전 중합하기 위하여 추가의 자유

라디칼 개시제가 필요함이 이해될 것이다.

[0072] 무용매 중합 방법, 예를 들어 미국 특허 제4,619,979호 및 제4,843,134호(코트누어(Kotnour) 등)에 기재된 연속 자유 라디칼 중합 방법; 미국 특허 제5,637,646호(엘리스(Ellis))에 기재된 배치 반응기를 사용하는 본질적인 단열 중합 방법; 및 미국 특허 제5,804,610호(해머(Hamer) 등)에 기재된 패킹된 예비-접착제 조성물의 중합에 대해 기재된 방법이 또한 중합체를 제조하는 데 이용될 수 있다. 바람직하게는, 제1 공중합체는 단열적 배치 중합 공정에 의해 제조되는데, 여기서는 반응 과정 동안 배치로의 또는 배치로부터의 임의의 교환된 에너지의 총 절대 값이, 중합이 일어난 시간 동안 발생한 상응하는 양의 중합에 대한 반응으로 인해 방출되는 총 에너지의 약 15% 미만이 될 것이며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5637646호(엘리스)에 기재된 바와 같다.

[0073] 바람직하게는, 이들 성분을 배합하고, 본 명세서에 참고로 포함된 국제 특허 출원 공개 WO9607522호(해머 등) 및 미국 특허 제5,804,610호(해머 등)에 기재된 패키징된 예비-접착제 조성물의 중합에 대해 기재된 방법을 사용하여 광중합한다.

[0074] 해머의 방법에서, 반응 베셀 또는 용기를 형성하는 데 사용되는 패키징 재료는 바람직하게는, 접착제 조성물과 배합될 때, 원하는 접착 특성에 실질적으로 악영향을 주지 않는 재료로 제조된다. 접착제 조성물과 패키징 재료의 혼합물로부터 생성된 고온 용융 코팅되는 접착제는 접착제 조성물 단독으로부터 생성된 고온 용융 코팅되는 접착제와 비교하여 개선된 접착 특성을 가질 수 있다.

[0075] 일부 실시 형태에서, 반응 혼합물을 캐리어 웨브 상에 코팅하고, 시트 재료로 덮고, 중합하는데, 이때 캐리어 웨브, 시트 재료, 또는 둘 모두는 접착제로 고온 용융 코팅가능하다. 캐리어 웨브 및 시트 재료 둘 모두가 고온 용융 코팅가능하다면, 생성된 복합재는 고온 용융 코터 내로 직접 공급되거나, 더 작은 스트립 또는 조각으로 절단되어서 고온 용융 코터로 공급될 수 있다. 캐리어 웨브 또는 시트 재료 중 단지 하나만이 접착제로 고온 용융-코팅가능하다면, 코팅 불가능한 개체(entity)는 접착제가 고온 용융 코팅되기 전에 제거된다. 코팅 불가능한 개체를 제거한 후에 취급을 용이하게 하기 위하여, 중합된 접착제 그 자체를 겹쳐 접어서 코팅가능한 개체가 코팅된 접착제의 주 표면을 실질적으로 둘러싸도록 한다. 이어서, 접착제 웨브를 고온 용융 코터 내로 공급할 수 있거나, 또는 이를 고온 용융 코팅 전에 더 작은 스트립 또는 조각으로 절단할 수 있다.

[0076] 캐리어 웨브 또는 시트 재료 어느 것도 접착제로 고온 용융 코팅가능하지 않다면, 이는, 필요하다면, 접착제가 그로부터 쉽게 제거될 수 있도록 처리되어야 한다. 그러한 처리는 실리콘 이형 코팅, 폴리플루오로폴리에테르 코팅, 및 폴리플루오로에틸렌 코팅, 예컨대 텐플론(Teflon)TM을 포함한다.

[0077] 필요하다면, 원하는 분자량을 갖는 THFA 공중합체를 생성하기 위하여 사슬 이동제가 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 유용한 사슬 이동제의 예에는 사브롬화탄소, 알코올, 메르캅탄, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 존재하는 경우, 바람직한 사슬 이동제는 아이소옥틸티오글리콜레이트 및 사브롬화탄소이다.

[0078] 사슬 이동제는 접착제의 가공 온도, 예를 들어 120°C에서 THFA 공중합체의 tan 텔타가 0.75 내지 3.0이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 단량체 혼합물은 사슬 이동제를 총 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 최대 약 5 중량부, 전형적으로 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부, 사용되는 경우, 바람직하게는 약 0.05 중량부 내지 약 0.5 중량부로 추가로 포함할 수 있다.

[0079] 접착제 조성물의 성분들은 접착제 조성물에 존재하는 임의의 광개시제의 분해를 피하기에 충분히 낮은 승온에서 적합한 혼합 베셀에서 배합 및 혼합될 수 있다. 혼합 시간은 변동될 수 있지만, 접착제 조성물의 성분들은 바람직하게는 성분들의 균일한 혼합물을 형성하기에 충분한 시간 동안 혼합된다.

[0080] 혼합 후에, 접착제 조성물은 각종 상이한 방법들에 의해 그의 최종 형상으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 접착제 조성물은 가열식 나이프 코터를 사용하여 이형 라이너 상에 코팅되어 층을 형성할 수 있다. 대안적으로, 접착제 조성물의 성분들은 압출기 내에서 배합되고, 이어서 원하는 프로파일을 갖는 다이를 통해 압출되어 접착제의 형상화된 스트립; 즉, 원하는 단면 형상을 갖는 스트립을 생성할 수 있다. 추가의 접근법에서, 접착제 조성물은 덩어리로 압출되고 미리 결정된 거리로 이격된 한 쌍의 모터-구동식 냉각 롤들 사이에 전달되어 접착제 조성물의 구조용 접착제 층의 편평한 시트를 형성할 수 있으며, 후속으로 편평한 시트는 원하는 두께로 캘린더링 될 수 있다.

[0081] 배치 공정에서, 접착제 조성물은 하나 이상의 적합한 베셀, 바람직하게는 화학 방사선에 대해 투과성이 아닌 베셀 내에서 다양한 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 액체 성분들, 예컨대 액체 에폭시 및 하이드록실-함유 물

짙은 성분들을 액화하기에 충분한 온도에서 제1 베셀 내에서 예비혼합될 수 있다. 성분들은 동시에 또는 임의의 순서대로 순차적으로 첨가될 수 있지만; 다른 성분들 전부가 완전히 혼합된 후에 양이온성 광개시제를 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0082] 연속 공정에서, 접착제 조성물은 하류 포트, 정적 혼합기, 및 적절한 출력 오리피스(즉, 필름 다이, 시트 다이, 프로파일 다이 등) 및 테이크-업 롤 및 와인드 업 롤(들)을 필요에 따라 구비한 압출기, 예를 들어 이축 압출기 내에서 혼합된다. 테이크-업 라인 속도는 출력 형태를 위하여 필요에 따라 조정될 수 있다.
- [0083] 배합된 접착제 조성물은 양이온성 광개시제로 경화될 수 있다. 적합한 광개시제는, 미국 특허 제5,709,948호에 둘 모두 기재된 오늄 염 및 양이온성 유기금속 염, 및 광활성화성 유기금속 착물 염, 예컨대 미국 특허 제5,059,701호; 제5,191,101호; 및 제5,252,694호에 기재된 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- [0084] 유용한 오늄 염은 다이아조늄 염, 예컨대 아릴 다이아조늄 염; 할로늄 염, 예컨대 다이아릴요오도늄 염; 설포늄 염, 예컨대 트라이아릴설포늄 염; 셀레노늄 염, 예컨대 트라이아릴셀레노늄 염; 설폭소늄 염, 예컨대 트라이아릴설폭소늄 염; 및 다른 다양한 부류의 오늄 염, 예컨대 트라이아릴 포스포늄 및 아르소늄 염, 및 피릴륨 및 티오피릴륨 염을 포함한다.
- [0085] 적합한 방향족 요오도늄 착물 염이 미국 특허 제4,256,828호에 더 상세히 기재되어 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 원하는 방향족 요오도늄 착물 염은 $[(Ar)_2I]^+[PF_6]^-$ 또는 $[(Ar)_2I]^+[SbF_6]^-$ 이며, 여기서 Ar은 동일하거나 상이하고, 각각은 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기를 포함한다.
- [0086] 본 발명에 유용한 방향족 요오도늄 착물 염은 스펙트럼의 자외 영역에서 감광성이다. 그러나, 이들은 알려진 광분해성(photolabile) 유기 할로겐 화합물에 대한 중감제에 의해 스펙트럼의 근자외선 및 가시광선 범위에 민감해질 수 있다. 예시적인 중감제는 미국 특허 제4,250,053호에 기재된 바와 같은 착색된 방향족 폴리사이클릭 탄화수소를 포함한다. 적합한 중감제는 접착제 조성물 내의 에폭시 수지의 양이온성 경화를 크게 방해하지 않도록 선택되어야 한다.
- [0087] 적합한 설포늄 염은 트라이아릴-치환된 염, 예컨대 트라이페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트 및 p-(페닐(티오페닐)다이페닐설포늄을 포함하며, 헥사플루오로안티모네이트가 원하는 설포늄 염이다. 본 발명에 유용한 다른 설포늄 염이 미국 특허 제5,256,828호 및 제4,173,476호에 더 상세히 기재되어 있다. 본 발명에 유용한 방향족 설포늄 착물 염은 전형적으로 스펙트럼의 자외 영역에서 감광성이다. 그러나, 이들은 미국 특허 제4,256,828호 및 제4,250,053호에 기재된 것과 같은 선택된 중감제 그룹에 의해 스펙트럼의 근자외선 및 가시광선 범위에 민감해질 수 있다.
- [0088] 중감제가 전술된 바와 같은 오늄 염과 조합하여 사용되는 경우, 이는 접착제 조성물 내의 에폭시 수지의 양이온성 경화를 크게 방해하지 않도록 선택되어야 한다.
- [0089] 일부 실시 형태에서, 중감제는 1) 커넥터 내의 접착제의 위치를 확인시켜 주고; 2) 경화 반응에 참여하고; 3) 경화의 개시를 반영하는 색 변화를 거치는 염료 또는 지시약으로서 사용될 수 있다. 경화성 조성물에서 색 변화 지시약으로서 사용되는 경우, 조성물은 중감제라기보다는 광개시제의 람다 최대값에 상응하는 조사 파장에서 경화될 수 있다. 개시제로부터 방출되는 초기 산이 중감제와 반응하여, 색 변화를 달성한다.
- [0090] 적합한 중감제는 하기 카테고리의 화합물을 포함하는 것으로 여겨진다: 케톤, 쿠마린 염료(예를 들어, 케토-쿠마린), 잔텐 염료, 아크리딘 염료, 티아졸 염료, 티아진 염료, 옥사진 염료, 아진 염료, 아미노케톤 염료, 포르피린, 방향족 폴리사이클릭 탄화수소, p-치환된 아미노스티릴 케톤 화합물, 아미노트라이아릴 메탄, 메로시아닌, 스쿠아릴륨 염료 및 피리디늄 염료. 케톤(예를 들어, 모노케톤 또는 알파-다이케톤), 케토쿠마린, 아미노아릴케톤 및 p-치환된 아미노스티릴 케톤 화합물이 바람직한 중감제이다. 높은 민감성을 필요로 하는 응용의 경우, 줄로리디닐(julolidinyl) 모이어티를 함유하는 중감제를 사용하는 것이 바람직하다. 깊은 경화(예를 들어, 코팅 또는 강화 섬유가 유사한 파장의 방사선을 감쇠시키는 경우)를 필요로 하는 응용의 경우, 광중합에 요구되는 조사 파장에서 약 1000 미만, 더 바람직하게는 약 100 미만의 흡광 계수(extinction coefficient)를 갖는 중감제를 사용하는 것이 바람직하다. 대안적으로, 적절한 파장(들)에서 탈색을 나타내는 중감제가 또한 사용될 수 있다. 이 반응에서, 중감제는 조성물을 탈색시키고, 이어서 재료의 층 또는 층들을 통해 개시가 진행될 수 있다.
- [0091] 예로서, 케톤 중감제의 바람직한 부류는 하기 화학식을 갖는다:

[0092] $A-CO-(Y)_b-B$

[0093] 상기 식에서, Y는 CO 또는 $CR^{11}R^{12}$ 이며, 여기서 R^{11} 및 R^{12} 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 알킬, 알크아릴 또는 아르알킬일 수 있고, b는 1 또는 0이고, A 및 B는 동일하거나 상이할 수 있고 치환되거나(하나 이상의 비방해 치환체를 갖거나) 비치환된 아릴, 알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 기일 수 있거나, A와 B는 함께, 치환 또는 비치환된 지환족, 방향족, 헤테로방향족 또는 융합 방향족 고리일 수 있는 환형 구조를 형성할 수 있다.

[0094] 상기 화학식의 적합한 케톤은 모노케톤($b=0$), 예컨대 2,2-, 4,4- 또는 2,4-다이하이드록시벤조페논, 다이-2-페리딜 케톤, 다이-2-푸라닐 케톤, 다이-2-티오페닐 케톤, 벤조인, 플루오레논, 퀴논, 예를 들어 클로로퀴논, 2-아자-3-카르복시-9-플루오레논 등, 칼콘, 미힐러(Michler) 케톤, 2-플루오로-9-플루오레논, 2-클로로티오잔톤, 아세토페논, 벤조페논, 1- 또는 2-아세토나프톤, 9-아세틸안트라센, 2-, 3- 또는 9-아세틸페난트렌, 4-아세틸바이페닐, 프로페오페논, n-부티로페논, 발레로페논, 2-, 3- 또는 4-아세틸피리딘, 3-아세틸쿠마린 등을 포함한다. 적합한 다이케톤은 안트라퀴논, 페난트렌퀴논, o-, m- 및 p-다이아세틸벤젠, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- 및 1,8-다이아세틸나프탈렌, 1,5-, 1,8- 및 9,10-다이아세틸안트라센 등과 같은 아르알킬다이케톤을 포함한다. 적합한 알파-다이케톤($b=1$ 및 $X=CO$)은 2,3-부탄다이온, 2,3-펜탄다이온, 2,3-헥산다이온, 3,4-헥산다이온, 2,3-헵탄다이온, 3,4-헵탄다이온, 2,3-옥탄다이온, 4,5-옥탄다이온, 벤질, 2,2'-, 3,3'- 및 4,4'-다이하이드록실벤질, 푸릴(furil), 다이-3,3'-인돌릴에탄다이온, 2,3-보르난다이온(캄퍼퀴논), 1,2-사이클로헥산다이온, 1,2-나프타퀴논, 아세나프타퀴논 등을 포함한다.

[0095] 다른 바람직한 중감제는 로즈 뱅갈(Rose Bengal), 메틸렌 바이올렛(Methylene Violet), 플루오레세인(Fluorescein), 에오신 엘로(Eosin Yellow), 에오신 Y, 에틸 에오신(Ethyl Eosin), 에오신 블루이시(Eosin Bluish), 에리트로신 엘로위시 블렌드(Erythrosin Yellowish Blend), 4',5'-다이브로모플루오레세인을 포함한다.

[0096] 오늘 양이온성 광개시제들 중에서, 설포늄 화합물이 열 안정성 때문에 바람직하다.

[0097] 본 발명에 사용하기에 적합한 광개시제들의 다른 부류는 광활성화성 유기금속 착물 염, 예컨대 미국 특허 제5,059,701호; 제5,191,101호; 및 제5,252,694호에 기재된 것들을 포함한다. 그러한 유기금속 양이온 염은 하기 일반 화학식을 갖는다:

[0098] $[(L^1)(L^2)M^m]^{+e}X^-$

[0099] 상기 식에서,

[0100] M^m 은 주기율표의 IVB, VB, VIB, VIIIB, 및 VIII족 원소, 바람직하게는 Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, 및 Co로부터 선택되는 금속 원자를 나타내고;

[0101] L^1 은 π -전자를 제공하는 0개, 1개, 또는 2개의 리간드들을 나타내며, 이때 리간드들은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각의 리간드는 치환 및 비치환된 지환족 및 환형 불포화 화합물 및 치환 및 비치환된 카르보사이클리 방향족 및 헤테로사이클리 방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 각각은 2 내지 12개의 π 전자를 금속 원자 M 의 원자가 껍질에 제공할 수 있다.

[0102] 바람직하게는, L^1 은 치환 및 비치환된 n³-알릴, n5-사이클로펜타다이에닐, n7-사이클로헵타트라이에닐 화합물, 및 n6-벤젠 및 치환된 n6-벤젠 화합물(예를 들어, 자일렌) 및 2 내지 4개의 융합 고리를 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 n6-방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 각각은 3 내지 8개의 π 전자를 M^m 의 원자가 껍질에 제공할 수 있고;

[0103] L^2 는 짹수의 시그마-전자를 제공하는 0개 또는 1 내지 3개의 리간드들을 나타내며, 이때 리간드들은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각의 리간드는 일산화탄소, 니트로소늄, 트라이페닐 포스핀, 트라이페닐 스티빈 및 인, 비소 및 안티몬의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 되, 단, L^1 및 L^2 에 의해 M^m 에 제공된 총 전하는 착물에 대해 e의 순 진류 양전하를 가져오고;

[0104] e는 착물 양이온의 잔류 전하로서, 1 또는 2의 값을 갖는 정수이고;

[0105] X는 전술된 바와 같은 할로겐-함유 착물 양이온이다.

- [0106] 적합한 구매가능한 양이온성 개시제는 하기를 포함하지만 이로 한정되지 않는다: 방향족 설포늄 착물 염 FX-512™(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니(Minnesota Mining and Manufacturing Company)), CD-1012™ 및 CD-1010™(미국 웜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머); 방향족 설포늄 착물 염인 유복스(UVOX)™ UVI-6976(미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼); 및 양이온성 유기금속 착물 염인 이르가큐어™ 261(미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션).
- [0107] 접착제 조성물을 경화시키는 데 사용되는 양이온성 광개시제가 메탈로센 염 촉매인 경우, 그것에는 선택적으로 촉진제, 예컨대 미국 특허 제5,436,063호에 기재된 바와 같은 3차 알코올의 옥살레이트 에스테르가 동반되지만, 이는 선택적이다. 사용될 수 있는 옥살레이트 공촉매는 미국 특허 제5,252,694호에 기재된 것들을 포함한다. 촉진제는 조성물에 존재하는 수지(THFA 공중합체, 에폭시 수지, 폴리에테르 폴리올 및 필름-형성 중합체)의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 4 중량%의 구조용 접착제 총 조성물을 포함할 수 있다.
- [0108] 접착제 조성물은 광원 및 노출 정도에 따라 변동되는 양으로 하나 이상의 양이온성 광개시제를 포함한다. 바람직하게는, 접착제 조성물은 접착제 조성물 총 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 1 중량부의 양으로 하나 이상의 양이온성 광개시제를 포함한다. 더 바람직하게는, 본 발명의 구조용 접합 테이프의 구조용 접착제 총은 접착제 조성물 총 100 중량부를 기준으로 약 0.2 내지 약 0.5 중량부의 양으로 하나 이상의 광개시제를 포함한다.
- [0109] 경화된, 부분 경화된 또는 경화되지 않은 접착제 조성물이 기재 상에 코팅되어 접착 물품을 형성할 수 있다. 예를 들어, 기재는 가요성 또는 비가요성일 수 있고, 중합체 재료, 유리 또는 세라믹 재료, 금속, 또는 이들의 조합으로부터 형성될 수 있다. 일부 기재는 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 이들의 공중합체), 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리카르보네이트, 폴리메틸(메트)아크릴레이트(PMMA), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 및 셀룰로스성 재료(예를 들어, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트라이아세테이트, 및 에틸 셀룰로스)로부터 제조된 것들과 같은 중합체 필름이다.
- [0110] 다른 기재는 금속 포일, 부직 물질(예를 들어, 종이, 천, 부직 스크림), 발포체(예를 들어, 폴리아크릴, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 네오프렌) 등이다. 일부 기재의 경우, 표면을 처리하여 가교결합된 조성물, 가교결합된 조성물 또는 둘 모두에 대한 접착력을 개선하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 처리는, 예를 들어 프라이머 층, 표면 개질 층(예를 들어, 코로나 처리 또는 표면 연마), 또는 둘 모두의 적용이다.
- [0111] 일부 실시 형태에서, 접착 물품은 접착제 층 내에 매설된 부직 스크림을 포함한다.
- [0112] 일부 실시 형태에서, 기재는 기재/접착제 층/이형 라이너 구조물의 접착 물품을 형성하도록 이형 라이너이다. 접착제 층은 경화되거나, 경화되지 않거나 또는 부분 경화될 수 있다. 이형 라이너는 전형적으로 경화성 조성물에 대해 낮은 친화성을 갖는다. 예시적인 이형 라이너는 종이(예를 들어, 크래프트지(Kraft paper)) 또는 다른 유형의 중합체 재료로부터 제조될 수 있다. 일부 이형 라이너는 실리콘-함유 재료 또는 플루오로카본-함유 재료와 같은 이형제의 외부 층으로 코팅된다.
- [0113] 본 발명은 접합 방법을 추가로 제공하며, 본 방법은 표면 상에 경화성 조성물 층을 갖는 기재(또는 공작물(workpiece))를 제공하는 단계, 접착제 층을 화학 방사선(예컨대, UV)에 노출시켜 경화를 개시하는 단계, 및 제1 기재를 제2 기재(또는 공작물)에 부착하는 단계, 및 선택적으로 접합된 공작물들을 가열하는 단계를 포함한다.
- [0114] 실시예

[0115]

[표 1]

제료

아르콜 LHT 240	미국 웬실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엔 머티리얼사이언스 엘엔씨로부터 입수된 폴리에테르 폴리우
로타더(LOTADER) AX8900	미국 웬실베이니아주 킹 오브 프러시아 소재의 아르케마 인크.(Arkema Inc.)로부터 입수된 폴리(에틸렌/메틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트)
하이템프(HYTEMP) 4054	미국 켄터키주 푸이밀 소재의 제온 케미칼즈 엘.피.(Zeon Chemicals L.P.)로부터 입수된 폴리아크릴레이트 탄성중합체
에폰 1001F	미국 오하이오주 콜롬버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼즈, 인크.로부터 입수된 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르로 구성된 고체 에폭시 수지
에폰 828	미국 오하이오주 콜롬버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼즈, 인크.로부터 입수된 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르로 구성된 액체 에폭시 수지
에포넥스(EPONEX) 1510	미국 오하이오주 콜롬버스 소재의 모멘티브 스페셜티 케미칼즈, 인크.로부터 입수된 수소화 비스페놀 A의 다이글리시딜에테르로 구성된 액체 에폭시 수지
레바쓰렌 700HV	미국 웬실베이니아주 피츠버그 소재의 랑세스 코포레이션으로부터 입수된 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체
페녹시 PKHA	미국 사우스 캘리포니아주 록힐 소재의 인켐 코포레이션(InChem Corporation)으로부터 입수된 페녹시 수지
UVI6976	미국 뉴욕주 포트 워싱턴 소재의 아세토(Aceto)로부터 입수된 프로필렌 카르보네이트 중 50% 트라이아릴-설포늄 헥사플루오로안데토네이트
GPTMS	미국 웬실베이니아주 브리스톨 소재의 유씨티, 인크.(UCT, Inc.)로부터 입수된 3-(글리시돌시프로필) 트라이메톡시설플란
HBA	미국 뉴욕주 뉴욕 시티 소재의 산 에스터스(San Esters)로부터 입수된 4-하이드록시부틸 아크릴레이트
PAG210S	일본 도쿄 소재의 산-아프로리미티드(San-Apro Ltd.)로부터 입수된 독점적인 포스페이트 음이온을 갖는 트라이아릴설포늄 염
프로필렌 카르보네이트	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma- Aldrich)로부터 입수된 용매
MA	미국 뉴저지주 풀로행 파크 소재의 마스프로로부터 입수된 메틸 아크릴레이트
1,4-사이클로헥산다이메탄올	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 입수된 1,4-사이클로헥산다이메탄올
1,6-헥산다이올	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 입수된 1,6-헥산다이올
BA	미국 뉴저지주 풀로행 파크 소재의 마스프로로부터 입수된 부틸 아크릴레이트
GMA	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼로부터 입수된 글리시딜 메타크릴레이트
이르가큐어 651	미국 뉴저지주 풀로행 파크 소재의 마스프로로부터 입수된 벤질다이메틸 캐탈 광케시제
IOTG	미국 뉴저지주 티맥 소재의 에반스 케메틱스 엘피(Evans Chemetics LP)로부터 입수된 아이소옥틸 티오글리콜레이트
2-POEA	미국 뉴욕주 뉴욕 시티 소재의 산 에스터스로부터 입수된 페녹시에틸 아크릴레이트(비스코트(VISCOAT) #192)
IBOA	미국 뉴욕주 뉴욕 시티 소재의 산 에스터스로부터 입수된 아이소보르닐 아크릴레이트(IBXA)
THFA	미국 뉴욕주 뉴욕 시티 소재의 산 에스터스로부터 입수된 테트라하이드로푸르必然会 아크릴레이트(V-150)
E-코팅된 강철 폐널	미국 미시간주 험즈데일 소재의 에이씨티 래버리토리즈 인크.(ACT Laboratories Inc.)의 ED-5050B 코팅을 갖는 ACT 냉연 강철(C710 C20 DTW 비풀리싱)
크라스틴(CRASTIN) 시험편	미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰(DuPont)으로부터 상표명 "LW9030 BK851"로 입수된 30% 유리-보강 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)
강화 유리(Tempered glass) 시험편	미국 캘리포니아주 로스 앤젤레스 소재의 인더스트리얼 글래스 프로덕츠(Industrial Glass Products)로부터 입수된 투명 강화 유리
에리트로신 B	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 입수된, 스페릿 가용성인 에리트로신 B

[0116]

시험 방법

동적 중첩 전단

[0117]

e-코팅된 강철('st1')에 대한 접착력을 접합된 시편들의 중첩 전단 강도를 측정함으로써 결정하였다. 25 mm × 50.8 mm로 측정된 기재 쿠판들을 아이소프로필 알코올 및 물의 1:1 (v:v) 용액으로 와이핑하고, 공기 건조되게 하였다. 이형 라이너를 접착제 조성물의 12.7 mm × 25 mm 부분의 한쪽 면으로부터 제거하고, 조성물을 하나의 쿠판에 적용하였다. 두 번째 이형 라이너를 제거하고, 조성물을 유비큐어 플러스 적분 방사계(UVICURE Plus Integrating Radiometer)(미국 베지니아주 스텔링 소재의 이아이티, 인크.(EIT, Inc.))에 의해 측정된 바와 같은 마이크로파 공급원(0.9 내지 1.2 J/cm² UVA, H-전구, 미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카(Heraeus Noblelight America))에 노출시켰다. 두 번째 쿠판을 조사된 샘플에 적용하고, 이렇게 함으로써 접합체를 폐쇄하였다. 정적 6 kg 하중을 시편에 30 내지 60초 동안 인가함으로써 조립체를 완전 습윤(wet-out)시켰다. 시편들을 시험 전에 주위 온도 및 습도에서 24시간 동안 경화되게 하였다.

[0118]

인스트론 인장 시험기(INSTRON TENSILE TESTER) 모델 5581(미국 매사추세츠주 캠턴 소재의 인스트론 코포레이션(Instron Corp.))을 사용하여 주위 온도에서 동적 중첩 전단 시험을 수행하였다. 시험 시편들을 그립 내로로

딩하고, 크로스헤드를 분당 2.5 mm로 작동시켜, 시편이 파괴되도록 부하를 가하였다. 파단 응력을 MPa 단위로 기록하였다.

[0121] 벽개 시험

유리에 대한 플라스틱의 접착력을 접합된 시편들의 벽개 강도를 측정함으로써 결정하였다. 22 mm × 28 mm × 4 mm로 측정된, 크라스틴으로 제조된 플라스틱 시험편들 및 127 mm × 50 mm × 4 mm로 측정된 강화 유리 플라크들을 아이소프로필 알코올 및 물의 1:1 (v:v) 용액으로 와이핑하고, 공기 건조되게 하였다. 이형 라이너를 접착제 조성물의 22 mm × 28 mm 부분으로부터 제거하고, 이 부분을 플라스틱 시험편에 적용하였다. 1 내지 3 kg 추를 시험편에 30초 동안 인가함으로써 완전 습윤을 달성하였다. 두 번째 이형 라이너를 제거하고, 접착 부분을 유비큐어 플러스 적분 방사계(미국 버지니아주 스텔링 소재의 이아이티, 인크.)에 의해 측정된 바와 같은 마이크로파 공급원(0.9 내지 1.2 J/cm² UVA, H-전구, 미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카)에 노출시켰다. 조사된 샘플을 강화 유리 플라크에 적용하고, 6 kg 추를 접합된 조립체에 30 내지 60 초 동안 인가함으로써 완전 습윤시켰다. 조립체를 시험 전에 주위 조건 하에서 24시간 경화되게 하였다.

[0123] 경화된 조립체들을 인스트론 인장 시험기 모델 5565(미국 매사추세츠주 캠던 소재의 인스트론 코포레이션) 내에 수직으로(즉, 접합체의 평면이 수직 배향이 되도록) 장착하였다. 70 mm 레버 아암을 접합체의 평면과 직각이 되게 플라스틱 시험편에 부착하고, 분당 2.5 mm의 속도로 (접합체의 평면과 평행하게) 상향으로 당겼다. 파단 최대값을 N 단위로 기록하였다.

[0124] FTIR-ATR 측정

[0125] 감쇠 총 반사율(attenuated total reflectance)(ATR) 측정을 MCT/A 검출기 및 스마트 옴니(SMART OMNI) 싱글-바운스 게르마늄(Ge) ATR 부속품을 구비한 니콜렛 넥서스 670 IR 분광계(NICOLET NEXUS 670 IR SPECTROMETER) (미국 매사추세츠주 월섬 소재의 서모 피셔 사이언티픽 인크.(Thermo Fisher Scientific Inc.)) 상에서 수행하였다. 스펙트럼은 4000 내지 650 cm⁻¹ 범위에 걸쳐 4의 분해능(데이터 간격 = 2 cm⁻¹)으로 32개의 스캔으로 이루어졌다.

[0126] 지정된 경화 프로파일 전("초기") 및 후("노출") 둘 모두에서 샘플에 대해 ATR 스펙트럼을 얻었다. "H 전구, 24 hr, RT" 샘플들의 경우, 상부 라이너를 제거하고, H 전구를 구비한 퓨전 라이트 해머(FUSION LIGHT HAMMER) 10(미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카)으로부터의 32 fpm으로의 2회 통과에 접착제를 노출시켰다. 이는 파워 퍽(Power Puck)® II 방사계(미국 버지니아주 스텔링 소재의 이아이티, 인크.)에 의해 측정된 바와 같은 1 UVA, 1 UVB, 0.25 UVC, 1.1 UVV의 총 노출량(J/cm²)에 상응하였다. 이형 라이너를 재적용하고, 후속으로 샘플을 ATR 전에 실온(약 21°C)에서 24시간 동안 유지하였다.

[0127] 각각의 ATR 측정을 위하여, 이형 라이너를 테이프 샘플의 한쪽 면으로부터 박리하였다. 생성된 접착 표면을 스펙트럼 획득의 지속시간 동안 아래로 가압하여 Ge 결정과 양호하게 접촉되게 하였다. 이후에, 샘플을 Ge 결정으로부터 박리하고, 결정을 에틸 아세테이트로 세정하였다.

[0128] 910 cm⁻¹ 흡광도의 크기를 에폭시 전환의 지표로서 모니터링하였는데, 이는 동일한 조성물의 "초기" vs. "노출" 스펙트럼을 비교함으로써 행하였다. 샘플은 하기와 같이 지정하였다: 910 cm⁻¹ 피크가 변화되지 않는다면 경화되지 않음(U), 피크가 약화되지만 여전히 가시적이라면 부분 경화됨(P), 또는 식별가능한 피크가 남아 있지 않다면 경화됨(C). 테이프의 두 면 모두(전면 및 후면)에 대한 스펙트럼을 획득하고 분석하였으며, 이때 '전면'은 직접 조사된 면이고, '후면'은 두께 관통 노출 면이었다.

[0129] 크리프 성능 시험

[0130] 조성물들의 크리프 성능 및 치수 안정성을 MCR 302 레오미터(오스트리아 그라츠 소재의 안톤 파르 게엠베하(Anton Paar GmbH))를 사용하여 결정하였다. 각각의 조성물의 0.6 mm 두께 샘플을 25 mm 평행판들 사이에 로딩하고, 1 N의 범선력(F_N)을 인가하였다. 1000 Pa의 일정 응력을 300초 동안 인가하고, 이어서 0 Pa의 일정 응력을 600초 동안 인가하였다. 조성물의 크리프 거동("저온 유동")을 특성화하기 위하여 300초에서의 변형률(γ_{300s})을 기록하고, % 변형률로 제공하였다.

[0131] 아크릴 공중합체 레올로지

[0132] 아크릴 공중합체의 유리 전이 온도, T_g 를 진동 모드로 작동하는 MCR 302 레오미터(오스트리아 그라츠 소재의 안

톤 파르 게엠베하)를 사용하여 결정하였다. 샘플들을 8 mm 평행판들 상에 로딩하고, 0.1 N의 법선력을 인가하였다. 샘플을 먼저 분당 10°C로 30°C부터 -50°C로 냉각시켰는데, 이 동안에 변형률(γ)은 1%부터 0.01%로 감소되고, 법선력(F_N)은 0.1 N부터 0.5 N으로 증가되었다. 이어서, 샘플을 분당 10°C로 -50°C부터 150°C로 가열하면서 분석하였는데, 이 동안에 γ 는 0.01%부터 5%로 증가되고, F_N 은 0.5 N부터 0.05 N으로 감소되었다. 진동 주파수(F)는 모든 실험에서 1 Hz였다. $\tan(\delta)$ 에서의 1차 피크와 일치하는 온도를 T_g 로 기록하였으며, 이는 °C 단위로 제공된다.

[0133] 아크릴 공중합체 합성 방법

[0134] 방법 1

[0135] 아크릴 공중합체 혼합물을 카림(Karim)(미국 특허 제5721289호)의 방법에 의해 제조하였다. 각각의 조성물에 대하여, 모든 아크릴 단량체들 및 0.04 부의 이르가큐어 651 광개시제를 유리 자르(glass jar) 내에서 혼합하였다. F1의 경우에만, 29 부의 에폰 828 및 10 부의 에폰 1001F를 추가로 첨가하였다. 용액을 질소로 퍼지하고, 혼합물의 점도가 코팅에 적합할 때까지(500 내지 5000 cP) 교반하면서 UVA 광에 노출시켰다. 100 부의 상기 시럽, 0.2 부의 이르가큐어 651, 및 임의의 나머지 성분들(에폭시 및/또는 알코올)의 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 2개의 0.050 mm 실리콘-코팅된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 이형 라이너들 사이에 0.75 mm 두께로 코팅하였다. 이러한 이중-라이너 구조물에 각각의 면으로부터, 유비라드 저에너지 UV 적분 방사계(UVIRAD LOW ENERGY UV INTEGRATING RADIOMETER)(미국 버지니아주 스텔링 소재의 아이티, 인크.)에 의해 측정된 바와 같은 350BL 형광 전구로부터의 1200 mJ/cm² UVA를 조사하였다. 이형 라이너들을 제거한 후, 후속 배합을 수행하였다.

[0136] 방법 2

[0137] 아크릴 공중합체들을 해머(미국 특허 제5804610호)의 방법에 의해 제조하였다. 호박색 유리 자르 내에서 아크릴 단량체들, 라디칼 광개시제(이르가큐어 651) 및 사슬 이동제(IOTG)를 배합하고, 수동으로 소용돌이치게 하여 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 용액을 에틸렌 비닐 아세테이트-기반 필름의 가열 밀봉식 구획들 내에 25 g 분량으로 세분하고, 16°C 수조 중에 침지하고, UV 광(UVA= 4.7 mW cm⁻², 면당 8분)을 사용하여 중합하였다.

[0138] 고온-용융 배합 및 코팅

[0139] 50 또는 250 g 용량 가열식 믹스 헤드 및 혼련 요소를 구비한 브라벤더(BRABENDER) 혼합기(미국 뉴저지주 해컨 색 소재의 씨.더블유. 브라벤더(C.W. Brabender))를 사용하여 조성물들을 제조하였다. 혼합기를 120 내지 150°C의 원하는 혼합 온도에서 작동시키고, 혼련 요소를 100 rpm으로 작동시켰다. 먼저, 아크릴 공중합체를 첨가하고, 수분 동안 혼합되게 하였다. 고체 에폭시 수지 및 하이드록시-작용성 필름-형성 중합체를 첨가하고, 혼합물 전체에 걸쳐 균일하게 분포될 때까지 혼합되게 하였다. 액체 에폭시 수지, 폴리올, 및 실란 물질을 균일하게 분포될 때까지 서서히 첨가하였다. 생성된 혼합물을 수분 동안 교반되게 하고, 이어서 광산 발생제를 적가하였다. 혼합물을 수분 동안 교반되게 하고, 이어서 알루미늄 팬에 옮기고 냉각되게 하였다. 물질 덩어리를 2개의 이형 라이너들 사이에 넣고, 95°C로 가열하면서, 유압식 프레스(미국 인디애나주 워배시 소재의 카버 인크.(Carver Inc.))에 의해 가압하여 0.6 mm 두께 필름을 형성하였다.

[0140] 후속 고온-용융 배합 실험에서의 사용을 위하여 표 3에 열거된 아크릴 혼합물을 제조하였다. 아크릴 공중합체 합성 방법 1에 따라 샘플 F1 내지 F4를 제조하였다. 이 방법은 카림(미국 특허 제5721289호)에 의해 교시된 대표적인 방법이었다. 일반적으로, 아크릴 단량체들, 에폭시 수지, 및 라디칼 광개시제를 배합하고, 코팅 가능한 점도로 시럽으로 부분 중합하여, 이로써 아크릴 혼합물을 산출하였다. 아크릴 공중합체 합성 방법 2에 따라 샘플 F5 및 F6를 제조하였다. 이 방법은 해머(미국 특허 제5804610호)에 의해 교시된 대표적인 방법이었다. 일반적으로, 아크릴 단량체들, 라디칼 광개시제, 및 사슬 이동제를 배합하고, 아크릴을 완전 경화시키고, 이로써 아크릴 혼합물을 산출하였다.

[0141]

[표 3]

배합을 위한 아크릴 혼합물.

조성 (중량%)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
2-POEA	43					
IBOA	14					
BA		35	50	49	50	49
THFA		23	50	49	50	49
GMA				2		2
에폭 828	29	31				
에폭 1001F	10	8				
1,4-사이클로헥산다이메탄올	2	4				
1,6-헥산다이올	2					
이르가큐어 651	0.24	0.24	0.24	0.24	0.2	0.2
IOTG					0.1	0.1

[0142]

[0143]

표 3으로부터의 아크릴 혼합물을 추가로 가공하여 표 4에 열거된 에폭시-아크릴 조성물들을 산출하였다. 조성물들을 카림(미국 특허 제5721289호) 및 웨글레브스키(Weglewski)(미국 특허 출원 공개 제2002/0182955 A1호)로부터 개조된 고온-용융 배합 절차에 의해 제조하였다. 일반적으로, 아크릴 혼합물 또는 탄성중합체, 에폭시 수지, 폴리올, 열가소성 물질, 실란, 및 광산 발생제를 가열식 혼합기 내에서 배합하고, 이형 라이너들에 옮기고, 후속 평가/기계적 시험에 있어서의 원하는 두께로 가압하였다.

[0144]

[표 4]

조성 (중량%)	CE-A ^a	CE-B ^b	CE-C ^c	CE-D ^d	EX-1	EX-2	EX-3	EX-4
아크릴 혼합물	F1	F2	로타더 AX8900	하이템프 4054	F5	F6	F3	F4
아크릴 혼합물 함량	97	97	22	22	32	32	32	32
에폰 828			38	39				
에포넥스 1510					19	19	19	19
에폰 1001F			7	7	19	19	19	19
아르콜 240 LHT			31	31	10	10	10	10
GPTMS			1		1	1	1	1
레바포렌 700HV					10	10	10	10
페녹시 PKHA					10	10	10	10
UVI 6976	2.9	2.8	1.5	1.4	0.5	0.5	0.5	0.5
중첩 전단 (MPa)								
H-전구, 24 hr, RT (stl)	0.3	1.0	--	--	8.5	6.5	10.8	6.0
벽개력 (N)								
H-전구, 24 hr, RT	71	12	--	--	151	161	187	158
FTIR-ATR (전면/후면) ^e								
H-전구, 24 hr, RT	C/C	C/C	--	P/U	C/C	C/C	C/C	C/C

^a 미국 특허 제 5721289 호 실시예 10^b 미국 특허 제 5721289 호 실시예 4

0182955 A1 호: [0073] 명세서; 조성물은 배합 시에 거대상 분리(macrophase separation)를 나타내었으며, 추가로 평가하지 않았다.

^d 미국 특허 출원 공개 제 2002/0182955 A1 호: 실시예 AE-1; 조성물은 코팅 시에 이형 라이너를 침투하였으며, 불량한 필름-형성 특성을 나타내었다.^e ATR 은 지정된 경화 프로파일 후의 경화 균일성을 평가하였다. 에폭시 전환을 각각의 표면에 대하여 경화됨(C), 부분 경화됨(P), 또는 경화되지 않음(U)으로 기록하였다.

[0145]

상이한 열가소성 성분들을 혼입시킨 추가의 조성물들을 제조하였다(표 5). 조성물들을 상술된 것과 동일한 고온-용융 배합 절차에 의해 제조하고, 이형 라이너에 옮기고, 후속 평가/기계적 시험에 있어서의 원하는 두께로 가압하였다. 의외로, 이들 열가소성 물질을 함유하는 에폭시-아크릴레이트 조성물들은 하중 하에서 감소된 크리프를 보여주었으며(경화되지 않은 상태), 일단 경화되면 유용한 궁극적인 접합 강도를 유지하였다.

[0146]

[0147]

[표 5]

조성 (중량%)	EX-2	EX-5	EX-6	CE-E
아크릴 혼합물	F6	F6	F6	F6
아크릴 혼합물 함량	32	34	34	38
에포넥스 1510	19	21	21	24
에폰 1001F	19	21	21	24
아르콜 240 LHT	10	11	11	12
GPTMS	1	1	1	1
레바프렌 700HV	10	11		
페녹시 PKHA	10		11	
UVI 6976	0.5	0.5	0.5	0.5
중첩 전단 (MPa)				
H-전구, 24 hr, RT (stl)	6.5	8.9	11.5	10
벽개력 (N)				
H-전구, 24 hr, RT	161	123	45	125
크리프 (% 변형률)	167	474	482	1250

[0148]

[0149]

아크릴 성분 로딩의 효과를 조사하기 위하여 추가의 조성물들을 제조하였다(표 6). 조성물들을 상술된 것과 동일한 고온-용융 배합 절차에 의해 제조하고, 이형 라이너에 옮기고, 후속 평가/기계적 시험에 있어서의 원하는 두께로 가압하였다.

[0150]

[표 6]

조성 (중량%)	EX-7	EX-2	EX-8	CE-F	CE-G
아크릴 혼합물	F6	F6	F6	F6	F6
아크릴 혼합물 함량	15	32	48	64	82
에포넥스 1510	24	19	14	10	5
에폰 1001F	24	19	14	10	5
아르콜 240 LHT	12	10	7	5	2
GPTMS	1	1	1	1	1
레바프렌 700HV	12	10	7	5	2
페녹시 PKHA	12	10	7	5	2
UVI 6976	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
중첩 전단 (MPa)					
H-전구, 24 hr, RT (stl)	5.2	6.5	5	2.6	0.6
벽개력 (N)					
H-전구, 24 hr, RT	61	161	128	42	30

[0151]

[0152]

후속 고온-용융 배합 실험에서의 사용을 위하여 표 7에 열거된 아크릴 혼합물들을 제조하였다. 아크릴 공중합체 혼성 방법 2에 따라 이들을 제조하였다. 일반적으로, 아크릴 단량체들, 라디칼 광개시제, 및 사슬 이동제를 배합하고, 아크릴을 완전 경화시키고, 이로써 아크릴 혼합물을 산출하였다.

[0153]

[표 7]

상이한 아크릴 조성물.

조성(중량%)	F7	F8	F9	F10	F11	F12
2-POEA	75					
IBOA	25					
BA		70	49	49	75	75
MA		20				
THFA				49	23	23
EOEOEA			49			
GMA		10	2		2	
HBA				2		2
이르가큐어 651	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
IOTG	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0154]

[0155]

아크릴 공중합체 조성을 변동시킨 조성물들을 제조하였다(표 8). 조성물들을 상술된 것과 동일한 고온-용융 배합 절차에 의해 제조하고, 이형 라이너에 옮기고, 후속 평가/기계적 시험에 있어서의 원하는 두께로 가압하였다.

[0156]

[표 8]

조성(중량%)	EX-1	EX-2	CE-H	CE-I	CE-J	EX-9	CE-K	CE-L	EX-10
아크릴 혼합물	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F6
아크릴 혼합물 함량	32	32	32	32	32	32	32	32	32
에포넥스 1510	19	19	19	19	19	19	19	19	19
에폰 1001F	19	19	19	19	19	19	19	19	19
아르콜 240 LHT	10	10	10	10	10	10	10	10	10
GPTMS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
레바프렌 700HV	10	10	10	10	10	10	10	10	10
페녹시 PKHA	10	10	10	10	10	10	10	10	10
UVI 6976	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
PAG210S									0.5
아크릴 T_g (°C)	-24	-23	25	-23	-44	-24	-33	-34	-23
중첩 전단 (MPa)									
H-전구, 24 hr, RT (stl)	8.5	6.5	2.6	0.4	2.4	6.9	1.5	1.1	6.2
벽개력 (N)									
H-전구, 24 hr, RT	151	161	71	20	65	126	48	35	156
FTIR-ATR									
H-전구, 24 hr, RT	C/C	C/C	C/C	P/P	C/C	C/C	C/C	C/C	C/C

[0157]

증감제/염료를 혼입시킴으로써 조성물들을 제조하였다(표 9). 조성물들을 상술된 것과 동일한 고온-용융 배합 절차에 의해 제조하고, 이형 라이너에 옮기고, 후속 평가/기계적 시험에 있어서의 원하는 두께로 가압하였다.

[0159]

[표 9]

조성 (중량%)	EX-10	EX-11
아크릴 혼합물	F6	F6
아크릴 혼합물 함량	33	33
에포넥스 1510	20	20
에풀 1001F	20	20
아르콜 240 LHT	10	10
GPTMS	1	1
레바프렌 700HV	10	10
페녹시 PKHA	10	10
UVI 6976	0.5	0.5
에리트로신 B	0.03	0.01
중첩 전단 (MPa)		
H-전구, 24 hr, RT (stl)	4.5	5.4
FTIR-ATR (전면/후면)		
H-전구, 24 hr, RT	C/C	C/C

[0160]