

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09J 4/06
C09J 175/16

(11) 공개번호 10-2005-0021977
(43) 공개일자 2005년03월07일

(21) 출원번호	10-2004-7020556	(87) 국제공개번호	WO 2004/000962
(22) 출원일자	2004년12월17일		
번역문 제출일자	2004년12월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2003/016607		
국제출원출원일자	2003년05월28일		

(30) 우선권주장 02013605.7 2002년06월19일 유럽특허청(EPO)(EP)

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

(72) 발명자 그라이첸,안드레아스,에이치.
독일 40721 힐덴 하켈크루즈스트라쎄 3

고브,시프라이드,알.
독일 47877 빌리크 에쎌베그 7

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 접착제 전구체

명세서

기술분야

본 발명은 자유-라디칼에 의해 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 접착제 전구체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 전구체의 UV-경화에 의해 수득되는 접착제 및 상기 전구체를 사용하여 제1 기재에 제2 기재에 조립하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

감압 접착제는 원하는 형태로 다이-절단될 수 있는 예비-경화된 접착 테이프로서 기재에 적용될 수 있다. 이러한 기술은 많은 기술적 응용에 편리하며, 특히, 일반적으로 임의의 제자리 경화 단계를 필요로 하지 않지만, 다음의 이유로 여타의 기술적 응용에서 불리할 수 있다:

· 양면 접착 테이프는 접착 테이프의 적용 시 폐기되어야 하는 하나 이상의 이형 라이너의 사용을 통상적으로 필요로 한다. 상기 접착 테이프를 원하는 형태로 다이-절단할 때, 과잉의 테이프가 또한 폐기되어야 한다.

· 특히 전자 산업에서 접착될 기재의 형태가 점점 작아지고 복잡해지는 경향이 있어, 접착 테이프의 다이-절단이 더욱 어려워지고 기술이 요구되는 경향이 있다.

이러한 관점에서, 예를 들면 인쇄 공정에 의해 적용될 수 있는 액체 접착제를 사용하는 것이 제안되었다. 예를 들면, 미국 특허 제6,180,200 B1호는, 스크린 인쇄에 의해 적용될 수 있고 디지털 다목적 디스크(DVD)를 결합하는데 사용되는, 방사선-경화가능한 혼성의 자유 라디칼 및 양이온성 감압 접착제 조성물을 개시한다. 상기 조성물은 아크릴레이트 올리고머 및 임의로, 양이온성 에폭시 수지계와 공중합되는 아크릴레이트 단량체를 포함한다. 상기 조성물의 아크릴레이트 성분은 UV 조사에 의해 경화된다. 다음, 두 개의 DVD 반쪽을 한 데 압축하면, 조성물의 에폭시 성분이 계속하여 양이온에 의해 경화된다. 에폭시 성분의 "암(dark)" 경화 시간은 일반적으로 24시간이지만, 이는 많은 응용에 있어서 허용가능하지 않다.

JP 2001/226,645-A는 아크릴레이트 올리고머, 아크릴레이트 단량체 및 광개시제를 포함하는 조성물을 개시한다. 상기 조성물은 300 내지 600 mPa·s의 점도를 가져서, 예를 들면 그라비아 옵셋 인쇄에 의해 적용될 수 있다. 경화시, 상기 조성물은 약간 자가-접착성이나 서로 쉽게 분리될 수 있는 중합체 물질을 제공한다. JP '645의 조성물은, 예를 들면 두 기재 사이에 강한 결합을 제공하기에 적합하지 않다.

미국 특허 제4,174,307호 및 미국 특허 제4,305,854호는 2 개 이상의 올레핀계 불포화기를 갖는 폴리우레탄 화합물 및 광개시제를 포함하는 UV 방사선 실온 경화가 가능한 실질적으로 수-불용성인 단량체 조성물을 개시한다. 상기 조성물은 인쇄될 수 있고, 예를 들면 인쇄 잉크용 담체로서 사용될 수 있다. 그러나, 경화된 중합체의 전단 값이 모든 실질적 요건에 부합하는 것은 아니다.

본 특허 출원과 동일자에 본 출원인에 의해 출원된 발명의 명칭이 "자유-라디칼에 의해 방사선-경화가 가능한, 무용매의 인쇄 가능한 감압 접착제 전구체"인 유럽 특허 출원은

- (i) 적어도 1종의 올리고머 화합물이 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 1종 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 30 내지 75 중량%,
- (ii) 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 0 내지 15 중량%,
- (iii) 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 5 내지 45 중량%,
- (iv) 2 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 0 내지 5 중량%, 및
- (v) 1종 이상의 자유 라디칼 광개시제 유효량을 포함하며, 전구체의 질량에 대한 중량 백분율인 상기 백분율은 20°C 및 100 s⁻¹의 전단 속도에서 300 내지 15,000 mPa·s의 동적 점도를 갖도록 선택되는, 감압 접착제 전구체를 개시하고 있다.

상기 전구체의 경화에 의해 수득되는 감압 접착제는, 예를 들면, 높은 T-피일(T-peel) 값 및 아크릴로니트릴 부타디엔-스티렌(ABS)으로부터의 높은 정적 전단 값을 나타낸다. 감압 접착제는 또한 스테인레스 강을 비롯한 다양한 기재로부터의 유리한 전단 접착 파열 온도(SAFT) 값으로 특징된다.

그러나, 전자 산업에서의 고도의 응용을 위해서는, 예를 들면 2 장의 PET 필름으로 된 결합된 조립품의 SAFT가 70°C, 더욱 바람직하게는 80°C, 특히 바람직하게는 90°C를 초과할 것이 요구된다. 이러한 요건은 모든 전구체 및 본 출원인의 함께 계류 중인 특허 출원에서 청구된 수득된 감압 접착제에 의해 항상 만족되는 것은 아니다.

따라서, 본 발명의 목적은, 스크린-인쇄 또는 플렉소(flexo)-인쇄와 같은 인쇄 기술에 의해 적용될 수 있고, 2 개의 기재를 서로 조립하는데 사용될 경우, 경화시, 특히, 경화된 전구체에 의해 접착된 조립품의 유리한 온도 안정성 및 (또는) 높은 전단 접착 파열 온도(SAFT)와 함께 고 성능 결합을 제공하는, 자유-라디칼에 의해 방사선-경화가 가능한 무용매의 접착제 전구체를 제공하는 것이다. 본 발명의 기타 목적은 이하 본 발명의 상세한 설명으로부터 얻어질 수 있다.

발명의 간단한 기재

본 발명은

- (i) 적어도 1종의 올리고머 화합물이 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 1종 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 10 내지 60 중량%,
- (ii) 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 5 내지 85 중량%,
- (iii) 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 5 내지 45 중량%,
- (iv) 2 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 0 내지 10 중량%, 및
- (v) 1종 이상의 자유 라디칼 광개시제 유효량을 포함하고, 전구체의 질량에 대한 중량 백분율인 상기 백분율은 상기 전구체가 20°C 및 100 s⁻¹의 전단 속도에서 300 내지 15,000 mPa·s의 동적 점도를 갖도록 선택되는, 자유 라디칼에 의해 방사선-경화가 가능한 무용매의 인쇄 가능한 감압 접착제 전구체에 관한 것이다.

또한, 본 발명은

- (i) 본 발명의 전구체를 하나의 기재에 적용하고,
- (ii) 상기 전구체가 단지 부분적으로 경화되도록 하는 방사선 용량을 사용하여 상기 전구체에 화학선 및(또는) UV를 조사하고,
- (iii) 상기 화학선 및(또는) UV 조사의 처리를 중단하고, 상기 부분적으로 경화된 전구체가 두 기재 사이에 끼이도록 두 기재를 서로에 대하여 조립하고,

(iv) 상기 전구체를 완전히 경화시키기에 충분히 높은 방사선 용량을 이용하여, 화학선 조사 및(또는) UV 조사에 대하여 적어도 부분적으로 투명한 기재를 통하여 상기 조립품에 화학선 및(또는) UV를 조사하는 단계를 포함하는, 적어도 부분적으로 (또는 부분적으로) 화학선 조사 및(또는) UV 조사에 투명한 기재를 또 다른 기재에 접착시키는 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

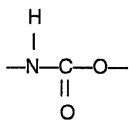
이상 및 이하에서 사용되는 올리고머 화합물이라는 용어는 1,000 내지 35,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 30,000의 중량 평균 분자량 M_w 를 갖는 비교적 저 분자량의 중합체 화합물을 의미한다. 올리고머 화합물은 전형적으로 실온 및 주위 압력에서 액체이고, 그 동적 점도(하기에 기재된 바와 같이 측정됨)는 20°C 및 s^{-1} 의 전단 속도에서 바람직하게는 500 Pa·s 미만, 더욱 바람직하게는 200 Pa·s 미만이다.

이상 및 이하에서 사용되는 단량체 화합물이라는 용어는 중합 반응에 참여하여 중합체 물질을 형성할 수 있는 저 분자량의 구성 단위를 의미한다. 단량체 화합물의 중량 평균 분자량 M_w 는 바람직하게는 1,000 미만이고, 더욱 바람직하게는 750 미만이다. 에틸렌계 불포화 단량체는 자유-라디칼 중합 메커니즘에 의해 자체 반응하여 중합체를 형성할 수 있다.

올리고머의 경우, 이상 및 이하에서 사용되는 "모노(메트)아크릴레이트 작용성"이라는 용어는 0.7 내지 1.3, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2, 특히 바람직하게는 0.9 내지 1.1의 평균 모노(메타)아크릴레이트 작용성을 갖는 올리고머를 의미한다. 올리고머의 경우, 이상 및 이하에서 사용되는 "폴리(메트)아크릴레이트 작용성"이라는 용어는 1.5 이상, 더욱 바람직하게는 1.8 이상의 평균 아크릴레이트 작용성을 갖는 올리고머를 의미한다. 이러한 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 평균 (메트)아크릴레이트 작용성은 바람직하게는 5 미만, 더욱 바람직하게는 3 미만, 특히 바람직하게는 2.5 미만이다.

이상 및 이하에서, 적어도 부분적으로 투명한 기재를 통과한 후 화학선 조사 및(또는) UV 조사의 강도의 비가 작용하는 조사의 강도에 대해 50% 이상, 더욱 바람직하게는 60% 이상일 경우, 기재는 화학선 조사 및(또는) UV-조사에 대하여 적어도 부분적으로 (또는 부분적으로) 투명하다고 한다.

자유 라디칼에 의해 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 본 발명의 전구체는 적어도 1종의 올리고머 화합물이 적어도 하나의 우레탄 결합(하기 화학식)을 갖는 1종 이상의 모노-메타아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물을 첫 번째 성분 (i)로 포함한다.



본 발명에 유용한 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 분지쇄이거나 근본적으로 직쇄일 수 있고, (메트)아크릴레이트 작용기(들)은 각각 말단기 및(또는) 올리고머 골격에 결합된 부속의 측쇄기일 수 있다. 올리고머 골격의 조성은 중요하지 않으며, 예를 들면, 폴리에테르, 폴리카보네이트를 비롯한 폴리에스테르, 폴리올레핀 또는 이들의 공중합체를 기재로 할 수 있다. 올리고머 골격은 또한, 예를 들어 우레탄 결합에 의해 서로 연결되어 있는, 폴리에테르 또는 폴리에스테르 블록과 같은 하나 이상의 올리고머 블록을 포함할 수 있다.

성분 (i)의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 올리고머 골격은, 상기 올리고머를 중합시켜 수득된 단독중합체의 유리 전이 온도가 -30 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 -30 내지 70°C가 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

성분 (i)의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물의 중량 평균 분자량 M_w 는 바람직하게는 1,500 내지 35,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 30,000이다.

모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 공지의 합성 방법에 의해 제조될 수 있다.

모노(메트)아크릴레이트 작용성 폴리에테르 올리고머는, 예를 들면, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 테트라히드로푸란과 같은 옥시란 등의 고리형 에테르 단량체를, 출발 또는 중결 화합물로서 HEA 또는 HEMA (2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트)와 같은 α,ω -히드록시-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물을 사용하여 중합시킴으로써 수득될 수 있다. 상기 반응은 α,ω -히드록시-모노(메트)아크릴레이트 작용성 폴리에테르 올리고머 화합물을 제공한다.

모노(메트)아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 올리고머는, 예를 들면, ϵ -카프로락톤 또는 피발로락톤 같은 고리형 에스테르를, 출발 또는 중결 화합물로서 HEA 또는 HEMA와 같은 α,ω -히드록시-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물을 사용하여 중합시킴으로써 수득될 수 있다. 상기 반응은 α,ω -히드록시-모노(메트)아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 올리고머 화합물을 제공한다.

위에서 특정된 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 수득 방법은 본 발명을 제한하지 않고 이를 설명하기 위한 것이다. 당업자는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리에테르/폴리에스테르 또는 또 다른 골격을 포함하는 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머를 제조하기 위한 다른 합성 방법을 쉽게 확인하여 적용할 수 있다.

적어도 1종의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 적어도 하나, 더욱 바람직하게는 적어도 2 개의 우레탄 결합을 포함한다.

수득된 화합물(II)의 (메트)아크릴레이트 작용성은 본질적으로 1이다.

별법으로, 모노히드록시 작용성 폴리에테르 올리고머 또는 모노히드록시 작용성 폴리에스테르 올리고머와 같은 모노히드록시 작용성 올리고머를 이소시아네이트에틸(메트)아크릴레이트와 같은 α, ω -이소시아네이트-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물과 반응시킴으로써 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물을 제조하는 것도 가능하다.

적어도 하나의 우레탄 결합을 포함하는 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는, 예를 들면,

(a)' 1종 이상의 α, ω -디히드록시 올리고머 화합물을 과량의 1종 이상의 디이소시아네이트 화합물과 반응시켜, α, ω -디히드록시 올리고머 화합물과 2종의 디이소시아네이트 화합물과의 1종 이상의 부가물이 형성되도록 하는 한편, 폴리우레탄 중합 부반응을 효과적으로 억제하고,

(b)' 과량의 수득된 부가물을 HEA 또는 HEMA와 같은 α, ω -히드록시-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물과 반응시키고,

(c)' 단계 (b)'의 반응 생성물을 알코올과 같은 1종 이상의 모노히드록시 작용성 화합물과 반응시켜, 본 발명의 성분 (i)에 유용한 화학식(III)의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물을 제공함으로써 수득될 수도 있다.

단계 (a)에 사용되는 α, ω -디히드록시 올리고머 화합물은, 양 말단에 히드록시기를 갖는 α, ω -디히드록시 폴리에스테르 올리고머(α, ω -디히드록시 폴리카보네이트 올리고머 포함) 및 α, ω -디히드록시 폴리에테르 올리고머를 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 두 개의 비-말단 히드록시기를 갖는 디히드록시 작용성 올리고머 화합물을 사용하는 것도 가능하지만, 덜 바람직하다.

디히드록시 작용성 올리고머 화합물의 평균 분자량은, 수득되는 모노아크릴레이트 작용성 올리고머의 원하는 중량 평균 분자량 M_w 가 수득되도록 선택되는 것이 바람직하다. 디히드록시 작용성 올리고머 화합물의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 800 내지 34,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 30,000이다.

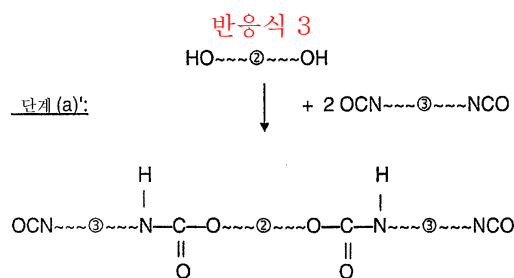
단계 (a)'에서, 2종 이상의 디히드록시 작용성 올리고머 화합물을 사용하는 것이 가능하지만, 통상적으로 1 - 5 종, 더욱 바람직하게는 1-3 종의 디히드록시 작용성 올리고머 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 1종 이상의 트리-또는 그 이상의-히드록시 작용성 올리고머 화합물 소량이 디히드록시 작용성 올리고머 화합물에 더하여 사용될 수 있지만, 이는 수득되는 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 작용성을 조절하는 것을 더욱 어렵게 하므로, 일반적으로 바람직하지 않다.

디-히드록시 작용성 폴리에스테르 올리고머 화합물은 적어도 2 개의 히드록시기를 함유하는 1종 이상의 알코올과 1종 이상의 디카르복실산으로부터 제조되는 것이 바람직하다. 2작용성 알코올의 바람직한 예로서, 에틸렌 글리콜, 1,3- 및 1,2-프로필렌-글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 및 1,12-도데칸디올을 들 수 있다. 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 세바스산, 수베르산, 메틸아디프산, 글루타르산, 피멜산, 아젤라산, 티오디프로피온산, 시트라론산 및 방향족 디카르복실산(예, 테레프탈산 및 프탈산)을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, ϵ -카프로락톤 및 3-히드록시부티르산과 같은 히드로카르복실산, 락톤 및 카보네이트가 폴리에스테르 디올의 제조를 위해 사용될 수 있다.

디-히드록시 작용성 폴리에테르 올리고머 화합물은 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,5-펜탄디올과 같은 1종 이상의 알킬렌 글리콜의 축합 생성물인 것이 바람직하다. 또한, 바람직한 디-히드록시 작용성 폴리에테르 올리고머 화합물은 테트라히드로푸란, 에틸렌 옥시드 및(또는) 프로필렌 옥시드로부터 수득된다.

단계 (a)와 관련하여 상기 예시된 디이소시아네이트 화합물이 단계 (a)'에서도 사용될 수 있다.

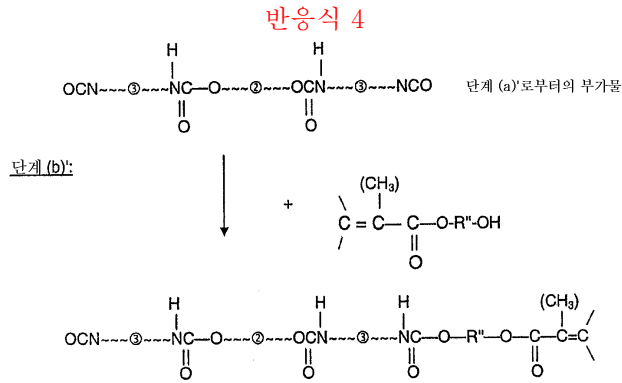
디이소시아네이트 화합물은 단계 (a)'에서, 폴리우레탄 중합 부반응이 효과적으로 억제되도록, 디-히드록시 작용성 올리고머 화합물에 대하여 과량으로 사용된다. 1종 이상의 α, ω -디히드록시 올리고머 화합물 1몰 당, 바람직하게는 2몰 이상, 더욱 바람직하게는 5몰 이상, 특히 바람직하게는 8몰 이상의 1종 이상의 디이소시아네이트 화합물이 사용된다. 단계 (a)'의 반응은 다음과 같이 도식화될 수 있다:



식 중, ~~~②~~~ 및 ~~~③~~~은 각각 α,ω-디히드록시 올리고머 화합물 및 디이소시아네이트 화합물의 골격 또는 분자 구조를 도식적으로 나타낸다.

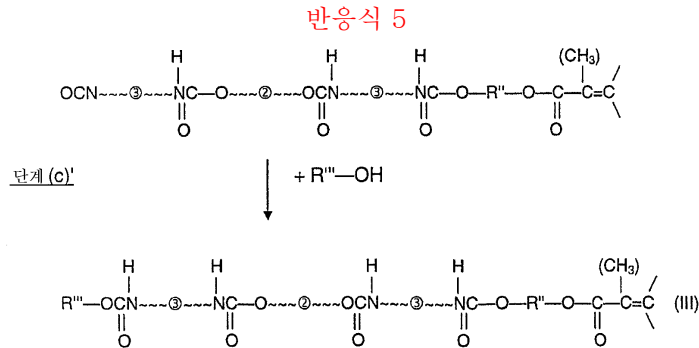
단계 (a)'에서 수득된 과량의 부가물을 단계 (b)'에서 HEA 또는 HEMA와 같은 α,ω-히드록시-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물과 반응시킨다. 기타 적합한 α,ω-히드록시-(메트)아크릴레이트 작용성 단량체는, 예를 들면, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 히드록시부틸(메트)아크릴레이트를 포함한다.

단계 (b)'의 반응은 다음과 같이 도식화될 수 있다:



식 중, R''은, 예를 들면, 임의로 치환된 알킬렌기이다.

마지막 단계 (c)'에서, 단계 (b)'의 반응 생성물을 알코올 화합물과 같은 모노히드록시 작용성 단량체와 반응시켜, 본 발명의 성분 (i)에 유용한 화학식(III)의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물을 수득한다. 이 반응 단계는 다음과 같이 도식적으로 나타낼 수 있다:



R'''은, 예를 들면, 임의로 치환된 알킬기이다.

당업자는 화학식(III)의 화합물의 (메트)아크릴레이트 작용성이 0.9 내지 1.3, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.2이 되도록 반응 조건을 쉽게 선택할 수 있다.

전술한 구체적인 반응 메커니즘 및 상기 개시된 α,ω-디히드록시 올리고머 화합물, 디이소시아네이트, α,ω-히드록시 모노(메트)아크릴레이트 작용성 단량체 화합물 및 (모노)히드록시-작용성 단량체 화합물의 구체적인 예는 본 발명을 제한하지 않고 이를 설명하기 위한 것이다. 당업자는 독창적 노력을 기울이지 않고 위에 예시된 것들 이외의 반응 방법 및 화합물을 쉽게 사용할 수 있다.

적어도 하나의 우레탄 결합을 포함하는 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는, 예를 들면, 란 아게(Rahn AG, Zurich, Switzerland)로부터 시판된다. 게노머(GENOMER) 4188은 적어도 하나의 우레탄 결합을 포함하는 모노아크릴레이트-작용성 폴리에스테르 기재 올리고머 80 중량%, 및 2-에틸헥실-아크릴레이트 20 중량%로 구성된 혼합물이며; 게노머 4188에 포함된 올리고머는 약 8,000의 중량 평균 분자량 M_w을 가지며, 평균 아크릴레이트 작용성은 1 ± 0.1이다.

적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 바람직하게는 적어도 2 개, 더욱 바람직하게는 적어도 4 개의 우레탄 결합을 갖는다.

본 발명의 전구체의 성분 (i)은 바람직하게는 1 - 5종, 더욱 바람직하게는 1 - 4종, 특히 바람직하게는 1 - 3종의 하나 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머를 포함한다. 본 발명의 전구체의 바람직한 구현예에서, 성분 (i)의 질량에 대하여 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 1종 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 질량은 60 내지 100%, 더욱 바람직하게는 80 내지 100%이다.

본 발명의 전구체의 성분 (i)은, 올리고머 화합물의 적어도 1종이 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 1종 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물을 전구체의 질량에 대하여 10 내지 60 중량% 포함한다. 전구체의 질량에 대한 성분 (i)의 양이 60 중량%를 초과하는 경우, 전구체의 점도가 너무 높아지기 쉬워, 전구체가 인쇄되지 않는 경향이 있다. 또한, 예를 들면, 이하에 기재하는 폐쇄 면(closed-face) 경화 방법을 이용하여 수득된 두 기재 사이의 결합의 고온 성능이 저하되기 쉽다. 전구체의 질량에 대한 성분 (i)의 양이 10 중량% 미만인 경우, 전구체의 점도가 너무 낮아지기 쉽다.

자유-라디칼에 의해 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 본 발명의 전구체는 두 번째 성분 (ii)으로 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물을 전구체의 질량에 대하여 5 내지 85 중량%의 양으로 포함한다.

본 발명에 유용한 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 분지쇄이거나 본질적으로 직쇄일 수 있고, (메트)아크릴레이트 작용기는 말단기 및(또는) 중합체 골격에 결합된 부속의 측쇄기일 수 있다.

올리고머 골격의 조성은 중요하지 않으며, 예를 들면, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리올레핀 또는 이들의 공중합체를 기재로 할 수 있다. 또한, 올리고머 골격은, 예를 들어 우레탄 결합에 의해 서로 연결된 하나 이상의 올리고머 블록을 포함할 수 있다.

성분 (ii)의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 올리고머 골격은, 상기 올리고머를 중합시켜 수득되는 단독 중합체의 유리 전이 온도가 -30°C 내지 100°C , 더욱 바람직하게는 -30°C 내지 70°C 가 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

성분 (ii)의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물의 평균 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 35,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 30,000이다.

폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 공지의 합성 방법에 의해 수득될 수 있다. 디(메트)아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 올리고머는, 예를 들면, α,ω -디히드록시 작용성 폴리에스테르 올리고머를 디소시아네이트 및 이어서 HEA 또는 HEMA와 같은 α,ω -히드록시-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물과 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 디(메트)아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 올리고머는 α,ω -디히드록시 작용성 폴리에스테르 올리고머를 이소시아네이트에틸(메트)아크릴레이트와 같은 α,ω -이소시아네이트-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물과 반응시킴으로써 수득될 수도 있다.

적어도 1종의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 바람직하게는 하나 이상, 더욱 바람직하게는 2 개 이상, 특히 바람직하게는 4 개 이상의 우레탄 결합을 포함한다.

적어도 하나의 우레탄 결합을 포함하는 디(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는, 예를 들면, 단계 (a)로부터의 부가물을 HEA 또는 HEMA와 같은 1종 이상의 α,ω -히드록시-(메트)아크릴레이트 작용성 화합물 과량과 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 우레탄 올리고머의 제조 방법은, 예를 들면, 미국 특허 제 5,847,021호에도 개시되어 있다.

적어도 하나의 우레탄 결합을 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는, 예를 들면, 사르토머 사(Sartomer Co., Exton, PA, U.S.A.)로부터 사르토머 CN 966 또는 사토머 CV 965로, 래드큐어 사(Radcure Co., Louisville, KY, U.S.A.)로부터 에베크릴(Ebecryl) 230으로 시판된다. 적어도 하나의 우레탄 결합을 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머는 란 아게(Zurich, Switzerland)로부터 게노머라는 상품명 하에 입수될 수도 있다. 예를 들면, 이하에 기재된 실시예에 사용된 게노머 4269는 디아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 우레탄 올리고머 80 중량%를 포함하는 혼합물이다.

본 발명의 전구체는 전구체의 질량에 대하여 5 중량% 이상, 바람직하게는 15 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 17.5 중량% 이상, 특히 바람직하게는 20 내지 75 중량%의 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물을 포함한다. 성분 (ii)의 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물의 높은 질량 비로 인하여, 완전히 경화된 전구체는 탄성을 나타내나, 점탄성의 성질은 나타내지 않는 경향이 있다. 즉, 완전히 경화된 전구체는 감압 접촉제가 아닌 경향이 있다. 완전히 경화된 본 발명의 전구체는 또한 전형적으로 택(tack)을 나타내지 않는다. 택은 이하의 시험 부분에 기재된 폴리켄(PolykenTM) 프로브 택 시험에 의해 정량적으로 평가될 수 있다. 100 g 미만, 더욱 바람직하게는 50 g 미만의 택을 갖는 완전히 경화된 전구체는 실질적으로 택이 없는 것으로 이해된다. 성분 (ii)의 질량이 전구체의 질량에 대하여 85 중량% 보다 높은 경우, 전구체의 점도가 너무 높아져서 전구체의 인쇄 적성이 악영향을 받을 수 있다. 성분 (ii)의 질량이 전구체의 질량에 대하여 5 중량% 미만인 경우, 예를 들면, 이하에 기재된 폐쇄 면 경화 방법을 이용하여 수득된 두 기재 사이의 결합의 고온 성능이 저하될 수 있다.

바람직한 구현예에서, 성분 (ii)의 총 질량에 대하여 적어도 하나, 더욱 바람직하게는 적어도 2 개, 특히 바람직하게는 적어도 4 개의 우레탄 결합을 갖는 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 질량 비는 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 특히 바람직하게는 90% 이상이다.

자유-라디칼에 의해 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 본 발명의 전구체는 세 번째 성분 (iii)으로 하나의 에틸렌계 불포화기(하기 화학식)를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물을 5 내지 45 중량%의 양으로 포함한다. 적합한 에틸렌계 불포화기의 예로서, 비닐, 비닐렌, 알릴, 특히, (메트)아크릴레이트기를 들 수 있다.



본 발명에 유용한 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 화합물은 그들의 극성의 관점에서, 또는 각각의 단량체를 라디칼 중합시켜 수득되는 단독중합체의 유리 전이 온도의 관점에서 구별될 수 있다.

극성 단량체라는 용어는 중간 극성 및 강한 극성 단량체를 모두 포함한다. 극성(즉, 수소-결합 능력)은 "강한", "중간" 및 "빈약한"과 같은 용어의 사용에 의해 빈번하게 표현된다. 상기 및 기타 용해도 용어를 기술하는 참고문헌으로 문헌[Paint Testing Manual, 3rd ed., G.G. Seward, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania 및 "A Three-Dimensional Approach to Solubility", Journal of Paint Technology, Vol. 38, No. 496, pp. 269-280]을 들 수 있다.

빈약한 극성 단량체의 적합한 예로서, 예를 들면, 알킬기가 4 내지 15 개, 특히 4 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 비-삼차 알킬 알코올의 직쇄 또는 분지쇄 단일 작용성 불포화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 들 수 있다. 본 발명에 사용되는 이들 저급 알킬 아크릴레이트의 예는 n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, n-노닐 아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 4-메틸-2-헨틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸아크릴레이트 및 2-아크릴산-2-((부틸아미노)카르보닐)옥시에틸 에스테르를 포함하지만, 이에 국한되지는 않는다. 바람직한 저급 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르로서 이소옥틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸아크릴레이트 및 도데실 아크릴레이트를 들 수 있다.

본 발명에 적합한 중간 극성 및 강한 극성 단량체는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, N-비닐 락탐 (예, N-비닐 피롤리돈 또는 N-비닐 카프로락탐), 아크릴로니트릴, 아크릴로일모르폴린 및 디메틸 아미노-프로필 메타크릴레이트를 포함한다.

본 발명에 적합한, 하나의 에틸렌계 불포화기 및 0°C 미만의 상응하는 단독중합체의 유리 전이 온도를 갖는 낮은 T_G 단량체는, 예를 들면, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸-헥실아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 트리데실아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-모노메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴-아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸 아크릴레이트 및 에톡시화된-노닐아크릴레이트를 포함한다. 특히 바람직한 것은 2-에틸-헥실아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸 아크릴레이트, 트리데실아크릴레이트 및 에톡시화된 노닐아크릴레이트이다.

본 발명에 적합한, 하나의 에틸렌계 불포화기 및 50°C 이상의 상응하는 단독중합체의 유리 전이 온도를 갖는 높은 T_G 단량체는, 예를 들면, N-비닐피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, 이소보르닐메타크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 아크릴아미드를 포함한다. 특히 바람직한 것은 N-비닐피롤리돈 및 아크릴로일모르폴린이다.

성분 (iii)의 화합물 질량에 대하여 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 강한 및 중간 극성 단량체 화합물의 양은, 전구체의 질량에 대하여 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 12.5 중량% 이상, 특히 바람직하게는 15 중량% 이상이다.

전구체의 질량에 대하여 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 빈약한 극성 단량체의 양은 바람직하게는 3.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5.0 중량% 이상이다.

본 발명의 바람직한 구현예에서, 성분 (ii)의 보다 높은 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 및 성분 (iii)의 50°C 보다 높은 T_G를 갖는 모노 (메트)아크릴레이트 작용성 단량체의 양의 합은 전구체의 질량에 대하여 20 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이상, 특히 바람직하게는 30 중량% 이상이다. 성분 (ii)의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머의 평균 (메트)아크릴레이트 작용성이 2.5보다 클 경우, 상기의 보다 높은 아크릴레이트 작용성 올리고머 및 T_G가 50°C보다 높은 모노-아크릴레이트 작용성 단량체의 양의 합은 전구체의 질량에 대하여 바람직하게는 17.5 중량% 이상, 특히 바람직하게는 20 중량% 이상이다.

본 발명의 전구체의 성분 (iii)은, 전구체의 질량에 대하여 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물을 5 내지 45 중량% 포함한다. 전구체의 질량에 대한 성분 (iii)의 양이 45 중량%를 초과할 경우, 전구체의 점도가 너무 낮아지기 쉽다. 45 중량% 보다 많은 매우 높은 백분율의 성분 (iii)을 사용하는 것은 또한, 예를 들면, 이하에 기재하는 폐쇄 면 경화 방법을 이용하여 수득되는 두 기재 사이의 결합으로 사용될 경우 덜 유리한 고온 거동을 나타내는 경화된 전구체를 생성하는 경향이 있다. 전구체 질량에 대한 성분 (iii)의 양이 5 중량% 미만일 경우, 전구체의 점도가 너무 높아서 전구체가 인쇄되지 않는 경향이 있다.

자유-라디칼에 의해 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 본 발명의 전구체는 네 번째 선택적 성분 (iv)로 둘 이상의 에틸렌계 불포화기(하기 화학식)를 갖는 1종 이상의 단량체 화합물을 0 내지 10 중량%의 양으로 포함한다.



둘 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 적합한 단량체 화합물의 예로서, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트와 같은 $C_2 - C_{12}$ 탄화수소디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디비닐에테르 같은 $C_4 - C_{14}$ 탄화수소 디비닐에테르 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 같은 $C_3 - C_{12}$ 탄화수소트리올 트리아크릴레이트를 들 수 있다. 2 또는 그 이상의 아크릴레이트 작용성 단량체, 특히, 2- 또는 3 아크릴레이트-작용성 단량체가 바람직하다.

본 발명의 바람직한 구현예에서, 2 이상의 불포화 에틸렌-작용성, 특히, 2 또는 3의 아크릴레이트 작용성을 갖는 단량체의 양은 0 내지 7.5 중량%이다. 성분 (ii)의 보다 높은 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 및 2 이상의 불포화 에틸렌-작용성을 갖는 성분 (iv)의 단량체의 양의 합은 전구체의 질량에 대하여 바람직하게는 75 중량%를 넘지 않고, 더욱 바람직하게는 20 내지 65 중량%이다.

본 발명의 전구체의 성분 (iv)는 전구체의 질량에 대하여 0 내지 5 중량%의, 2 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물을 포함한다. 성분 (iv)의 질량이 전구체의 질량에 대하여 10 중량%를 초과하는 경우, 수득되는 완전히 경화된 전구체가 탄성의 성질을 나타내지 않아, 전구체가 두 기재를 접착하는데 덜 적합할 수 있다.

자유-라디칼에 의해 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 본 발명의 전구체는 유효량의 1종 이상의 자유 라디칼 광개시제를 포함한다. 임의의 원천으로부터의 임의의 종류의 화학선 방사가 본 발명의 전구체를 경화시키기 위해 사용될 수 있고, 여기에서 광원은 e-빔 광원 이상이 바람직하다. 빛은 평행 광선 또는 발산하는 빔의 형태일 수 있다. 자유 라디칼을 생성하는 많은 광개시제가 자외선(UV) 범위에서 흡수 최대치를 나타내므로, 광원은 이러한 방사선의 유효량을 방사하도록 선택되는 것이 바람직하다. 적합한 광원은 탄소 아크 램프, 수은 증기 램프, 자외선 발광 인광체를 포함하는 형광 램프, 아르곤 백열등 및 사진 플러드(flood) 램프를 포함한다. 80 mJ/cm^2 이상, 더욱 바람직하게는 100 mJ/cm^2 이상의 강도를 갖는 고 강도 광원이 바람직하다.

자유 라디칼 광개시제 화합물(들)의 양은 광원의 방사 특성 및 강도의 관점 및 자유 라디칼 광개시제의 스펙트럼 강도의 관점에서 선택된다. 전구체 질량에 대한 성분 (v)의 광개시제의 양은 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 12.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%이다.

본 발명에 적합한 광개시제는 I형 및 II형 광개시제 둘 다를 포함한다.

I형 광개시제는, 조사 시 본질적으로 단분자 결합 절단 반응이 진행되어 자유 라디칼을 생성하는 것으로 정의된다. 적합한 I형 광개시제는 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α -디알콕시-아세토페논, α -히드록시알킬페논 및 아실-포스핀 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 I형 광개시제는, 예를 들면, 람베르티(Lamberti Spa, Gallarate, Italy)로부터 에사큐어(Esacure) KIP 100으로서, 또는 시바-가이거(Ciba-Geigy, Lautertal, Germany)로부터 이르가큐어(Irgacure) 651로서 시판된다.

II형 광개시제는, 본질적으로 2분자 반응이 진행되어 광개시제가 공-개시제로서 작용하는 두 번째 화합물과 여기 상태에서 상호작용하여 자유 라디칼을 생성하는 것으로 정의된다. 적합한 II형 광개시제는 벤조페논, 티오크산톤 및 티타노셀을 포함하는 군으로부터 선택된다. 적합한 공-개시제는 아민 작용성 단량체, 올리고머 또는 중합체를 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 아미노 작용성 단량체 및 올리고머가 바람직하다. 1차, 2차 및 3차 아민이 모두 사용될 수 있지만, 3차 아민이 바람직하다. 적합한 II형 광개시제는, 예를 들면, 람베르티(Gallarate, Italy)로부터 에사큐어 ZTZ로, 또는 알드리히 사(Aldrich Co., Milwaukee, WI, U.S.A.)로부터 2- 또는 3-메틸벤조페논으로 시판된다.

적합한 아민 공-개시제는, 예를 들면, 란 아게(Zurich, Switzerland)로부터 게노머 5275로서 시판된다.

상술한 I형 및 II형 광개시제의 정의는, 본 발명의 전구체 조성물에 있어서, 각각 단분자 또는 2분자 반응이 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 75% 이상, 특히 바람직하게는 85% 이상의 현저한 정도까지 진행되는 광개시제를 포함한다.

본 발명의 전구체에 화학선, 특히 UV를 조사하면, 전구체가 자유-라디칼 중합 메카니즘에 의해 경화된다. 자유-라디칼 경화 반응의 진행은 올리고머 성분 (i) 및 (ii)의 (메트)아크릴 작용기(들) 및 단량체 성분 (iii) 및 (iv)의 에틸렌계 불포화기(들) 중의 불포화 C-C 이중 결합이 이하의 실험 부분에 상술되는 바와 같이 조사 도중 시간의 함수로서 소모되는 정도를 측정함으로써 추적될 수 있다.

이상 및 이하에서, 본 발명의 전구체는, 성분 (i) - (iv)의 올리고머 화합물(들) 및 단량체 화합물(들)의 에틸렌계 불포화기(들) 중의 불포화 C-C 이중 결합의 소모 정도가 90% 이상일 때, "완전히 경화"되었다고 일컬어진다. 90% 이상의 소모 정도를 수득하기 위해 요구되는 조사 시간은 이상 및 이하에서 경화 시간으로 일컬어진다.

본 발명의 전구체가 한 단계로 완전히 경화되는 경우, 수득되는 완전히 경화된 전구체가 탄성을 나타내나, 점탄성의 성질은 나타내지 않을 수 있음(즉, 완전히 경화된 전구체가 감압 접촉체가 아닌 경향이 있음)이 본 발명자들에 의해 발견되었다. 이는, 다량의 성분 (ii)의 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 및 임의로, 2 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 성분 (iv)의 1종 이상의 단량체에 기인하는 완전히 경화된 전구체의 높은 교차결합 밀도로 인한 것으로 생각된다.

본 발명의 완전히 경화된 전구체의 점탄성 거동 및 텍은, T_G 가 50°C 이상인 성분 (iii)의 1종 이상의 단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향이 있다는 것이 추가로 관찰되었다.

전구체가 1 단계로 완전히 경화되는 상기 경화 방법은 또한, 이상 및 이하에서 "개방 면(open face)" 경화 방법이라 일컬어진다.

놀랍게도 이제, 본 발명의 전구체가 조립품의 결합에 사용될 수 있고, 여기에서 상기 결합이 고 성능을 나타내며, 특히, 전구체를 이상 및 이하에서 "폐쇄 면" 경화라고 일컫는 2 단계 방법으로 경화시킬 경우 유리한 온도 거동을 나타낸다는 것이 본 발명자들에 의해 밝혀졌다.

상기 방법에서 전구체는, 예를 들면, 제1 기재의 표면에 적용되고, 부분적으로 경화된다. 이를 위해, 전구체에 적용된 조사의 용량은 상기 전구체를 완전히 경화하는데 요구되는 용량의 단지 일부이다. 초기의 부분 경화 단계 도중 화학선 조사, 더욱 바람직하게는 UV 조사의 용량은, 에틸렌계 불포화기 및 (메트)아크릴기의 평균 C-C 이중 결합 소모 정도가 바람직하게는 약 30 내지 80%, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 80%가 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

화학선 조사, 더욱 바람직하게는 UV 조사의 용량은, 에틸렌계 불포화 또는 (메트)아크릴기(들)의 C-C 이중 결합의 소모 정도를 결정하는 것과 독립적으로, 상기 부분적으로 경화된 전구체가 거시적 냉 흐름(cold flow) 거동을 나타내도록 선택된다. 냉 흐름은 이하의 실험 부분에 상술된 측정 방법에 의해 측정된다. 초기 조사의 용량은, 23°C에서 3일 동안의 체류 시간 후 이하의 시험 부분에 기재된 방법에 따라 냉 흐름(또는 흐름 저항)을 측정할 때, 부분적으로 경화된 전구체가 20% 이상, 바람직하게는 25%, 특히 바람직하게는 30% 이상의, 방사선-경화가능한 전구체 시료의 직경 변화 백분율을 나타내도록 선택되는 것이 바람직하다.

초기 조사 단계 후, 제2 기재를 부분적으로 경화된 전구체를 포함하는 제1 기재에 적용하고, 제2 기재를 제1 기재와 접촉하도록 바람직하게는 압축한다. 이어서, 전구체에 화학선 및(또는) 특히 UV를 조사하여 전구체를 완전히 경화시킨다.

전술한 2 단계 또는 폐쇄 면 경화 방법에서, 감압 접착제의 전구체는 양 기재의 표면 상에 적용될 수도 있다.

상기 폐쇄 면 경화 방법에서, 기재를 한 데 조립한 후 부분적으로 경화된 전구체가 더 경화될 수 있도록, 적어도 하나의 기재가 경화에 사용된 화학선 조사, 특히 UV 조사에 대하여 적어도 부분적으로 투명할 필요가 있다. 화학선 조사, 특히 UV 조사에 대한 투명도는 각 기재 재료의 흡수 계수, 기재의 두께, 및 조사의 스펙트럼 조성 및 강도를 비롯한 각종 변수에 의존한다. 당업자는, 상기 전구체가 5 분 미만, 더욱 바람직하게는 3 분 미만, 특히 바람직하게는 1 분 미만 이내에 완전히 경화되도록, 상기 변수 및 적어도 하나의 기재의 재료를 선택할 것이다. 적어도 부분적으로 투명한 기재를 통과한 후 화학선 조사, 특히 UV 조사의 강도는 작용하는 조사의 강도에 대하여 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 65% 이상임이 경험적으로 관찰되었다.

UV-투명한 기재로 사용하기에 적합한 재료는 폴리오레핀, 폴리카보네이트를 비롯한 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄 및 유리와 같은 UV-투명한 중합체 재료를 포함한다.

본 발명의 폐쇄 면 경화 방법에서, I형 광개시제 또는 II형 광개시제/공-개시제 계가 사용될 수 있으며, I형 광개시제 및 II형 광개시제/공-개시제 계의 조합을 사용하는 것도 가능하다. I형 광개시제의 사용이 바람직하다.

본 발명의 폐쇄 면 경화 방법은, 조립품의 높은 정적 전단 값 및 피일 값, 특히, 상승된 온도에서의 유리한 거동을 특징으로 하는 고 성능 접착제 결합을 제공할 것이다. 감압 접착제 결합의 이러한 유리한 성질은, 전구체가 단지 부분적으로 경화되어 양호한 습윤(wet-out) 성질을 가져오는 거시적 흐름 거동을 나타내는 동안 기재가 조립되는 접착 메카니즘에 의해 뒷받침될 수 있다는 것이 본 발명자들에 의해 추론된다. 완전히 경화된 결합의 유리한 온도 거동은 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 및 임의로, 2 개 이상의 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 단량체 및(또는) 임의로, 하나의 에틸렌계 불포화 결합 및 50°C 이상의 T_G를 갖는 단량체를 본 발명의 접착제 전구체에 포함시키는 것에 의해 뒷받침되는 것으로 생각된다.

따라서, 본 발명의 폐쇄 면 경화 방법은, 그 결합이 유리한 성질, 특히 고온 둔감성을 나타내는 조립품을 제공한다. 본 발명의 완전히 경화된 전구체는 바람직하게는, 상승된 온도에서 유리한 정적 전단 값 및 바람직하게는 75°C 이상, 더욱 바람직하게는 80°C 이상, 특히 바람직하게는 100°C 이상의 전단 접착 파열 온도를 나타낸다.

광개시제 성분 (v)는 바람직하게는 1-3종, 더욱 바람직하게는 1 또는 2종의 I형 광개시제 화합물 및(또는) 전술한 바와 같은 적용되는 경화 방법에 따라, 1-3종, 더욱 바람직하게는 1-2종의 II형 광개시제 및 바람직하게는, 적합한 공-개시제를 포함한다. 성분 (v)는 자유-라디칼 광개시제 이외의 어떠한 광개시제 화합물도 포함하지 않는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 구현예에서, 전구체는

- 10 내지 40 중량%의 1종 이상의 성분 (i) 화합물,
- 15 내지 35 중량%의 1종 이상의 성분 (ii) 화합물,
- 5 내지 15 중량%의 1종 이상의 T_G < 0°C인 성분 (iii)의 화합물, 및 15 내지 30 중량%의 1종 이상의 T_G > 50°C인 성분 (iii)의 화합물, 및
- 유효량의 광개시제 성분을 포함한다.

상기 바람직한 구현예의 완전히 경화된 전구체는, 예를 들면, 후술하는 폐쇄면 경화 방법을 이용하여 수득된 두 기재 사이의 접착제로 사용될 경우, 매우 유리한 고온 거동을 나타낼 것이다.

본 발명의 전구체는 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 성분 (i) 및 (ii), 및 반응성 희석제로 고려될 수 있는 에틸렌계 불포화 단량체 성분 (iii) 및 (iv)를 포함한다. 청구항 1에 주어진 한계 내에서 이들 성분의 양을 변화시킴으로써, 전구체가 20°C 및 100 s⁻¹의 전단 속도에서 300 내지 15,000 mPa·s의 동적 점도를 나타내도록 전구체의 점도를 조절하는 것이 가능하다.

동적 점도를 상기 범위 내로 조절하는 것은 전구체에 인쇄 적성을 부여한다. 스크린-인쇄, 플렉소-인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 탐폰(tampon) 인쇄를 비롯한 다양한 인쇄 방법이 사용될 수 있다. 스크린-인쇄가 바람직하다. 당업자는, 특정 전구체의 점도 값을 고려하여, 스크린 인쇄의 경우 인쇄 스크린의 메쉬 크기와 같은 인쇄 변수를 쉽게 조절할 수 있다.

전구체의 점도는 로진 에스테르, 합성 탄화수소 및 테르핀 수지, 및 가소제를 비롯한 점착증진제와 같은 올리고머 또는 중합체성 비-반응성 첨가제를 포함시킴으로써 더 조절될 수 있다. 전구체의 질량에 대한 1종 이상의 점착증진제의 양은 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.5 내지 35 중량%일 수 있다. 하나 이상의 광활성화가능한 기를 포함하는 올리고머 또는 중합체성 첨가제를 포함하는 것도 가능하다. 이러한 유형의 올리고머 및 중합체성 첨가제는 상업적으로 입수가 가능하며, 본 발명을 한정하지 않으면서 이를 설명하기 위한 예시적인 첨가제는, 예를 들면, 레갈라이트(Regalite) 5100, 7100 및 9100과 같은 부분적으로 수소화된 합성 탄화수소인 레갈라이트 시리즈, 또는 로진 에스테르 포랄(Foral) 105를 포함한다(이들 모두 이스트만 케미칼즈(Eastman Chemicals, Middleburg, The Netherlands)로부터 시판됨). 본 발명에 유용한 올리고머 또는 중합체성 첨가제는 50°C 이상의 불연화점을 나타내는 것이 바람직하다. 바스프(BASF, Ludwigshafen, Germany)로부터 시판되는 아크릴산 에스테르 수지 AC 레진 258이 광활성화가능한 기를 포함하는 시판 수지의 한 예이다.

본 발명의 전구체는 기포제거제, 열 안정화제, 산화방지제, 정전방지제, 증점제, 충전제, 안료, 염료, 착색제, 사슬 전이제 및 텍소트로프제와 같은 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 양은(존재할 경우), 점도와 같은 전구체의 성질 및(또는) 경화 시 수득되는 감압 접착제의 성질에 악영향을 주지 않도록 선택된다.

바람직한 첨가제는, 인쇄된 전구체의 기포제거를 위해 요구되는 시간을 경감시키기 위해, 전구체 질량에 대하여 0.01 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%의 양으로 포함될 수 있는 기포제거제를 포함한다.

또 다른 바람직한 첨가제로서, 전구체의 점도를 조절하기 위해, 전구체 질량에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양으로 첨가될 수 있는, 친수성 및(또는) 소수성 발연 실리카와 같은 충전제를 들 수 있다.

본 발명의 전구체는 무용매, 즉, 근본적으로 메탄올, 아세톤, 디메틸술폭시드, 테트라히드로나프탈렌, 실란 또는 톨루엔과 같은 임의의 비활성 용매를 포함하지 않는다. 그러나, 바람직하지는 않더라도, 상기 전구체는 기재의 습윤을 향상시키기 위해 전구체의 질량에 대하여 바람직하게는 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 중량% 미만의 소량의 1종 이상의 상기 비활성 용매를 포함할 수 있다.

1종 이상의 첨가제를 포함하는 임의의 첨가제 성분의 양은 전구체 질량에 대하여 바람직하게는 0 중량% 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%이다.

이상 및 이하에서, 중량 백분율은 달리 명시되지 않는 한 전구체의 총 질량에 대한 것이다. 성분 (i) - (v)(특정 조성 에 존재하는 한)의 중량 백분율 및 임의로, 전구체의 첨가제 또는 기타 성분을 합하여 100 중량%가 된다.

이제 본 발명을 이를 제한함이 없이 하기 실시예에 의해 더욱 설명하고자 한다.

이에 앞서, 실시예에 사용될 몇 가지 시험 방법을 기재한다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 실시예에서 경화는 주위 조건 하에서 수행된다.

실시예에 사용되는 물질

반응성 올리고머

80 중량%의 모노아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 및 20 중량%의 2-에틸헥실아크릴레이트의 혼합물로서, 란 아게(Zurich, Switzerland)로부터 게노머 4188로 시판되는 $M_w = 8,000$ 의 모노아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 우레탄 올리고머.

80 중량%의 디아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 및 20 중량%의 2-아크릴산 2-(((부틸아미노)카르보닐)옥시)에틸 에스테르(=게노머 1122, 하기 참조)의 혼합물로서, 란 아게(Zurich, Switzerland)로부터 게노머 4269로 시판되는 $M_w = 7,000$ 의 디아크릴레이트 작용성 폴리에스테르 우레탄 올리고머.

아크릴화 올리고 아민 수지; 에사큐어 TZT와 사용하기에 적합한 공-개시제, $M_w = 10,000$, 란 아게(Zurich, Switzerland)로부터 게노머 5275로 시판됨.

반응성 희석제

EHA - 2-에틸헥실아크릴레이트; 상응하는 단독중합체의 T_g , -53°C

Et-EtEA - 에톡시-에톡시에틸아크릴레이트, 크레이 밸리(Cray Valley, Paris, France)로부터 사르토머 SR 256으로 시판; 상응하는 단독중합체의 T_g , -56°C

HDDA - 헥산디올 디아크릴레이트

2-아크릴산 2-(((부틸아미노)카르보닐)옥시)에틸 에스테르, 란 아게(Zurich, Switzerland)로부터 게노머 1122로 시판; 상응하는 단독중합체의 T_g , $+13^\circ\text{C}$

ACMO - 아크릴로일모르폴린, 란 아게(Zurich, CH)로부터 시판; 상응하는 단독중합체의 T_g , $+135^\circ\text{C}$

광개시제

II형 광개시제, 80 중량%의 2,4,6-트리메틸벤조페논 및 20 중량%의 벤조페논을 포함, 람베르티(Gallarate, Italy)로부터 에사큐어 TZT로 시판.

아크릴화 올리고 아민 수지, $M_w = 10,000$, 란 아게(Zurich, Switzerland)로부터 게노머 5275로 시판; 에사큐어 TZT를 위한 공-개시제.

I형 광개시제, 70 중량%의 폴리[2,히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온] 및 30 중량%의 2,히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온을 포함, 람베르티(Gallarate, Italy)로부터 에사큐어 KIP 100으로 시판.

첨가제

Byk 055 - 무-실리콘 중합체성 기포제거제, BYK 케미(BYK Chemie GmbH, Wesel, Germany)로부터 시판.

시험 방법

경화되지 않은 감압 접착제 전구체의 경우

점도 (동적)

감압 접착제 전구체의 점도를 써모 하케(Thermo Haake, Karlsruhe, Germany)로부터 RHEOSTRESS RS75로서 시판되는 원뿔 및 플레이트 점도계를 이용하여 20°C 에서 전단 속도의 함수로서 측정하였다. 동적 점도는 상향 스캔(시간에 따라 증가하는 전단 속도) 및 하향 스캔(시간에 따라 감소하는 전단 속도) 모두에 대하여 전단 속도(s^{-1})의 함수로서 측정되었다. 약 $(4.4 \text{ s}^{-1}) \text{ s}^{-1}$ 의 시간 경과에 따른 전단 속도의 증가(상향) 또는 감소(하향)의 선 스캔 속도가 적용되었다. 100 sec^{-1} 의 전단 속도에서의 점도 값을 취하여 감압 접착제 전구체의 레올로지 성질을 평가하였다. 상향 스캔 및 하향 스캔에 대해 취득된 두 곡선이 상이할 경우(틱소트로피 거동), 100 sec^{-1} 의 전단 속도에서의 점도 값을 상향 스캔으로부터 취하였다.

불포화 C-C 이중 결합의 소모 백분율

올리고머 성분 (i) 및 (ii)의 (메트)아크릴레이트 작용기 및 단량체 성분 (iii) 및 (iv)의 에틸렌계 불포화기 중의 불포화 C-C 이중 결합이 경화 도중 시간의 함수로서 소모된 정도를 푸리에 변환 적외선 분광학 기술(FT IR)을 이용하여 측정하였다. 성분 (i) 및 (ii)의 올리고머 화합물에 비해 성분 (iii) 및 (iv)의 단량체 화합물의 현저하게 더 작은 기하학적 연장으로 인하여, 단위 부피 당 단량체 분자의 수(즉, 농도) 및 따라서, 단위 부피 당 단량체 C-C 이중 결합의 수가 올리고머 분자의 수 및 따라서, 단위 부피 당 올리고머 C-C 이중 결합의 수를 증가하므로, 단량체 성분 (iii) 및 임의로, (iv)의 에틸렌계 불포화기(들)의 C-C 이중 결합으로부터 유래되는 신호는 통상적으로 올리고머 성분 (i) 및 (ii)의 (메트)아크릴 기(들)의 C-C 이중 결합으로부터 유래된 신호를 지배한다. 따라서, 통상적으로, 단량체 성분 (iii) 및 임의로, (iv)의 에틸렌계 불포화기(들) 중의 C-C 이중 결합으로부터 유래된 신호의 소멸을 추적하는 것은 충분하다. FTIR 측정의 경우, $30 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 전구체의 층이 사용되었다.

성분 (iii) 및 임의로, (iv)의 단량체 중의 에틸렌계 불포화기가 아크릴레이트기일 경우, 상기 소모 정도는, 예를 들면, 약 810 cm^{-1} 에서 아크릴레이트기의 불포화 C-C 이중결합으로 인한 신호의 시간에 따른 소멸을 측정함으로써 측정될 수 있다.

소모 백분율은 조사 도중 사라진 이중 결합의 백분율이며, 따라서, 조사 이전 값은 0%이다.

당업자는 메타크릴기, 비닐 또는 알릴기와 같은 다른 에틸렌계 불포화기를 갖는 단량체를 성분 (iii) 및 (iv)에 사용할 경우 본 방법을 쉽게 조절할 수 있다. 이 경우, 추적되는 C-C 이중 결합의 신호는 상이한 파수에서 나타날 것이다.

(예외 면 또는 2 단계 경화 방법의 단계 1에서 취득된) 부분적으로 경화된 접착제 결합의 경우

냉 흐름 (흐름 저항)

50 μm의 두께를 갖는 본 발명의 감압 접착제 전구체의 층을 이형 라이너 상에 코팅하고, 상기 전구체를 완전히 경화 하기에 불충분한 화학선 조사, 바람직하게는 UV-조사의 용량을 이용하여 부분적으로 경화시켰다. 다음, 두 번째 이형 라이너를 상기 부분적으로 경화된 전구체의 층 위에 적층하였다.

2 개의 이형 라이너에 의해 덮인 상기 부분적으로 경화된 전구체의 48-mm 직경의 원형 쿠폰을 다이 절단하고, 기재의 평평한 표면 상에 놓았다.

500 g의 추를 상기 이형 라이너들 사이의 부분적으로 경화된 전구체 층의 쿠폰 상에 120℃에서 2 시간 동안 놓아 두었다. 다음, 상기 쿠폰 직경의 변화 백분율로서 냉 흐름을 측정하였다.

(예제 면 또는 2 단계 경화 방법의 단계 2 후에 수득된) 경화된 접착제 결합의 경우

23℃에서 T-피일

시료 제조:

175 μm 두께의 폴리에스테르 필름에 나이프 코팅기를 이용하여 접착제 전구체를 도포하여 두께 50 μm를 수득하고, 스크린-인쇄 잉크의 건조 및 경화에 통상적으로 사용되는 나토그래프 사(Natograph Ltd., Nottingham, UK)로부터 나토그래프 사 - UV 건조기, 90-0220-T8 형으로 시판되는 UV 건조기를 이용하여 부분적으로 경화시켰다. 듀폰(DuPont)으로부터 멜리넥스(Melinex) ST 726으로 시판되는 폴리에스테르 필름의 양면을 아크릴레이트 프라이머로 프라이밍하고, 입수된 대로 사용하였다. 접착제 전구체의 층에 입사되는 에너지의 양은 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤 테크놀로지(Sterling VA/USA 소재의 Electronic Instrumentation and Technology (EIT))로부터 유비맵(UVIMAP™) UM 365H S로 시판되는 입수가능한 광 측정 장치를 이용하여 측정할 때 200 mJ/cm²였다. 시료의 램프 하 체류 시간은 약 1초였다.

다음, 부분적으로 경화된 접착제 전구체의 층을 추가의 폴리에스테르 필름(상기와 같은 멜리넥스 ST 726)에 적층하였다.

상기 구조를 전술한 것과 같은 램프 장치를 이용하여 폴리에스테르 필름을 통하여 두 번째로 조사하여, 접착제를 완전히 경화시켰다. 접착제 전구체의 층에 입사되는 에너지의 양은 800 mJ/cm²이었다. 마지막 경화 단계의 경우 시료의 램프 하 체류 시간은 약 2.5초였다.

이와 같이 제조된 구조를 23℃ 및 50% 상대 습도에서 24 시간 동안 컨디셔닝하였다. 다음, 305 mm/분의 집게 분리 속도로 인장 시험기를 사용하여 ASTM (미국 시험 및 물질 협회) 방법 D1876-61T에 따라 T-피일 접착 시험을 수행하였다. 2 개의 폴리에스테르 시트를 분리하는데 요구되는 힘을 N/cm로 기록하였다. 시험을 3회 반복하여 결과를 평균하였다.

정적 전단 (23℃)

상기 23℃에서 T-피일 하에 기재된 방법에 의해 2 개의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 사이의 접착제 결합을 제조하였다. 이 적층물을 23℃ 및 50% 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝하였다.

FINAT (Federation Internationale des Fabricants et Transformateurs d'Adhesifs et Thermocollants sur Papiers et autres Supports, The Hague, Netherlands) 시험 방법 8 (1995)에 준하여 정적 전단 시험을 수행하였다. 시험할 결합 면적이 2.54 cm x 1.27 cm가 되도록 시험 구조를 제조하였다. 1 kg의 하중을 폴리에스테르 시트의 하나에 적용하고, 결합 파열까지의 시간을 분으로 기록하였다. 시험을 반복하여 2 개의 결과를 평균하였다.

정적 전단 (70℃)

70℃에서의 정적 전단 시험을 위한 시료는 23℃에서의 정적 전단 시험을 위해 사용된 것과 동일한 방법으로 제조되었다.

시험 자체는, 중량이 적용되기 전에 전단 스탠드 및 시료를 70℃에서 30분 동안 강제 송풍 오븐 내에서 컨디셔닝한 것 외에는, 유사한 방법으로 수행되었다. 정적 전단의 측정 역시 70℃에서 수행되었다. 결합 파열까지의 시간을 분으로 기록하였다. 시험을 반복하고 2 개의 결과를 평균하였다.

전단 접착 파열 온도(SAFT), °C

2 개의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 사이의 접착제 결합을 상기 23℃에서 T-피일 하에 기재된 방법에 의해 제조하였다. 2.54 cm x 1.27 cm의 결합 면적이 사용되도록 시료 구조를 제조하였다. 이 적층물을 23℃ 및 50% 상대 습도에서 24시간 동안 컨디셔닝하였다.

상기 시료를 보유하는 전단 스테이션 및 500 g의 추를 시간의 함수로서 프로그램가능한 온도 변동을 갖는 강제 송풍 오븐에 넣었다. 상기 오븐을 25℃에서 10분 동안 유지시킨 다음, 0.5℃/분의 속도로 120℃까지 가열하였으며,

총 가열 시간은 3시간 10분이었다. 접착제 결합이 파열되어 추가 떨어진 시간 t를 분으로 기록하였다. 시험을 반복하여 2 개의 시험 결과를 평균하였다.

전단 접착 파열 온도는 다음 수학적식을 이용하여 계산되었다:

$$\text{SAFT } (^{\circ}\text{C}) = 0.5 ^{\circ}\text{C} (t-10) + 25^{\circ}\text{C}$$

폴리켄(Polyken™) 프로브택 시험

접착제 전구체를 폴리에스테르 필름 상에 코팅하고, 실시예 1에 기재된 UV 방사원으로부터 600 mJ/cm²의 UV 노출을 사용하여 1 단계 공정으로 완전히 경화시켰다.

이와같이 제조된 경화된 접착제 층에, 폴리켄™ 프로브택 시험(ASTM Spec. Publ. 360 (1963)에 일반적으로 기재되고, 시험 방법 ASTM D14 "전화된 프로브 기계를 이용하는 접착제의 감압택"에 상술됨)을 수행하였다.

직경이 5 mm인 연마된 스테인레스 강 프로브를 1초 동안 0.2 N의 힘으로써 시료 표면과 접촉시켰다. 프로브를 시료 표면으로부터 1 cm/s의 속도로 제거하는데 요구되는 힘을 그램으로 기록하였다. 시험을 2회 반복하고, 3 개의 결과를 평균하였다.

실시에

실시예 1

표 1의 실시예 1에 대하여 나타낸 성분을 조합하여 접착제 전구체를 제조하였다. 표 1에 각각 주어진 모노- 및 디-아크릴레이트 작용성 올리고머의 양은 계노머 4188 또는 4269의 각각의 양으로부터 계산되었다. 유사하게, 계노머 4188 및 4269 각각에 함유된 단량체 EHA 및 2-아크릴산 2-(((아크릴아미노)카르보닐)옥시) 에틸에스테르(=계노머 1122)의 양은 상기 단량체에 대하여 주어진 각각의 양으로 포함되었다.

접착제 전구체를 나이프-코팅기를 이용하여 175 μm 폴리에스테르 필름에 도포하여, 50 μm의 두께를 수득하였다.

접착제 전구체를 스크린-인쇄 잉크의 건조 및 경화에 통상적으로 사용되는 나토그래프 사(Nottingham, UK)로부터 나토그래프 사 - UV 건조기, 90-0220-T8 형으로 시판되는 UV 건조기를 이용하여 먼저 부분적으로 경화시켰다. 듀퐁으로부터 멜리넥스 ST 726으로 시판되는 폴리에스테르 필름의 양면을 아크릴레이트 프라이머 로 프라이밍하고, 입수된 대로 사용하였다. 부분 경화 단계에서 접착제 전구체의 층에 입사되는 에너지의 양은, 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤 테크놀로지(Sterling VA/USA 소재의 EIT)로부터 유비맵(UVIMAP™) UM 365H S로 시판되는 광 측정 장치를 이용하여 측정할 때, 200 mJ/cm²였다. 부분 경화 단계를 위한 시료의 램프 하 체류 시간은 약 1 초였다.

다음, 부분적으로 경화된 접착제 전구체의 층을 추가의 폴리에스테르 필름(상기와 같은 멜리넥스 ST 726)에 적층하였다.

접착제 전구체의 층을 전술한 것과 같은 램프 장치를 이용하여 폴리에스테르 필름을 통하여 두 번째로 조사하여, 접착제를 완전히 경화하였다. 두 번째 경화 단계에서 접착제 전구체의 층에 입사되는 에너지의 양은 800 mJ/cm²이었다. 두 번째 경화 단계에서, 시료의 램프 하 체류 시간은 약 2.5초였다.

이렇게 형성된 접착제 결합의 성질을 나타내는 시험 결과를 표 2에 나타낸다. 특히, 고온 성능에 관련된 성질이 우수하였다. 이러한 성질을 반영하는 시험은 70°C에서의 정적 전단 및 전단 접착 파열 온도(SAFT)이다.

실시예 2-5

실시예 1에서와 같은 방법으로 실시예 2-5를 제조하고, 시험하였다. 실시예 2-5의 접착제 전구체 조성을 표 1에 나타낸다. 상당량의 2작용성 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머(실시예 4 및 5) 뿐만 아니라, 보다 높은 수준의 아크릴로일모르폴린(ACMO)이 존재하였다(실시예 2, 3 및 5). 표 1에 각각 주어진 모노- 및 디-아크릴레이트 작용성 올리고머의 양은 계노머 4188 또는 4269의 각각의 양으로부터 계산되었다. 유사하게, 계노머 4188 및 4269 각각에 함유된 단량체 EHA 및 2-아크릴산 2-(((아크릴아미노)카르보닐)옥시) 에틸에스테르(=계노머 1122)의 양은 상기 단량체에 대하여 주어진 각각의 양으로 포함되었다.

2 개의 기재 사이에 형성된 접착제 결합을 상기 시험 방법 하에 나타낸 방법에 의해 시험하였다. 시험 결과를 표 2에 나타낸다. 실시예 2-5에 대한 전단 접착 파열 시험은 모두 100°C를 넘는 값을 나타내었다.

별도의 실험에서, 표 1에 나타낸 실시예 1-5의 접착제 전구체 조성물을 50 μm의 두께로 175 μm 폴리에스테르(PET) 필름에 도포하고, 실시예 1에 기재된 UV 방사원으로부터 600 mJ/cm²을 이용하여 1 단계 공정으로 완전히 경화시켰다. 이와 같이 형성된 노출된 접착제 층을 시험하여, 감압 접착제 특성이 존재하는지 여부를 결정하였다. 접착제 층 어느 것도 접촉 시에 끈끈하지 않았다. 실시예 1, 2 및 4는 상기 시험 방법 하에 기재된 폴리켄™ 프로브택 시험에 의해 측정하였을 때 매우 낮은 값을 나타내었다. 프로브택 시험의 결과를 표 2에 나타낸다.

비교예 1

표 1의 비교예 1에 나타난 조성을 갖는 접착제 전구체를 실시예 1에 기재된 조건 하에서 2 단계 공정으로 경화시켰다. 접착제 전구체는 2작용성 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 포함하지 않았고, 그 단독중합체가 높은 T_G를 갖는 단량체인 아크릴로일 모르폴린(ACMO)을 포함하지 않았다. 표 1에 주어진 모노아크릴레이트 작용성 올리고머의 양은 계노머 4188의 양으로부터 계산되었다. 유사하게, 계노머 4188에 함유된 단량체 EHA의 양은 상기 단량체에 대하여 주어진 양으로 포함된다.

전단 접착 과열 온도(SAFT)는 58℃로 측정되었다. 따라서, 비교예 1의 접착제 전구체로부터 형성된 접착제 결합은 본 발명의 실시예(실시예 1-5)에 비하여 고온 결합 응용에 훨씬 덜 적합하다.

표 1.

성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
단일작용성 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머	51.6	49.0	35.0	15.0	15.0	66.6
2작용성 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머	9.1	10.0	17.5	49.5	24.5	--
아크릴화 올리고 아민 수지	3.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1
2-EHA	12.9	10.5	10.0	10.0	10.0	21.3
Et-et-EA	--	--	--	5.0	5.0	4.6
ACMO (아크릴로일모르폴린)	15.2	20.0	25.0	--	25.0	--
계노머 1122	2.3	2.5	4.4	12.0	6.0	--
1형, KIP 100	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.7
II형, TZT	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.7
HDDA	--	0.1	0.1	--	--	--
Byk 55	1.1	--	--	0.5	0.5	--
100 sec ⁻¹ 에서의 점도 (mPa·s)	6,500	12,000	10,500	14,800	6,000	6,000

표 2.

실시예	T-피일 N/cm	정적 전단 23℃, 분	정적 전단 70℃, 분	SAFT ℃	폴리켄 프로브 택, g
1	13.5	> 10,000	7,000	80	160
2	15.8	> 10,000	> 10,000	115	100
3	> 19.8*	> 10,000	> 10,000	120	0
4	8.9	> 10,000	5,800	106	15
5	> 18.0*	> 10,000	> 10,000	119	0
비교예 1	5.8	6,000	--	58	720

* 폴리에스테르 필름이 시험 도중 파열됨

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (i) 적어도 1종의 올리고머 화합물이 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 1종 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 15 내지 60 중량%,
- (ii) 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 5 내지 85 중량%,
- (iii) 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 5 내지 45 중량%,
- (iv) 2 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 0 내지 10 중량%, 및

(v) 1종 이상의 자유 라디칼 광개시제 유효량을 포함하고, 전구체의 질량에 대한 중량 백분율인 상기 백분율은 상기 전구체가 20℃ 및 100 s⁻¹의 전단 속도에서 300 내지 15,000 mPa·s의 동적 점도를 갖도록 선택되는, 자유 라디칼에 의해 방사선-경화가능한 무용매의 인쇄가능한 접착제 전구체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 전구체의 성분 (i)의 단일 작용성 아크릴레이트 올리고머 화합물의 질량에 대한 적어도 하나의 우레탄 단위를 갖는 1종 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물의 질량 비가 60 내지 100%인 전구체.

청구항 3.

제 1 또는 2 항에 있어서, 전구체의 성분 (i)의 단일 작용성 아크릴레이트 올리고머 화합물의 질량에 대한 적어도 하나의 우레탄 단위를 갖는 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물의 질량 비가 60 내지 100%인 전구체.

청구항 4.

제 1 내지 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (i)의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물의 평균 분자량이 1,500 내지 35,000인 전구체.

청구항 5.

제 1 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 우레탄 단위를 갖는 단일 작용성 아크릴레이트 올리고머를 중합시켜 수득된 단독중합체의 유리 전이 온도가 -30 내지 70℃인 전구체.

청구항 6.

제 1 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (iii)의 단량체가, 그 단독중합물이 50℃ 보다 높은 T_g를 갖는 적어도 1종의 단량체를 전구체의 질량에 대하여 5 내지 35 중량%의 양으로 포함하는 전구체.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 적어도 1종의 단량체가 N-비닐피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, 이소보르닐메타크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 아크릴아미드를 포함하는 군으로부터 선택되는 전구체.

청구항 8.

제 1 내지 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (iii) 및 (iv)의 UV-경화가능한 단량체가, 그 단독중합물이 0℃ 미만의 T_g를 갖는 적어도 1종의 UV-경화가능한 단량체 화합물을 전구체의 질량에 대하여 1 내지 25 중량%의 양으로 포함하는 전구체.

청구항 9.

제 6 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 단량체가 n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 트리데실아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-모노메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴-아크릴레이트, 에톡시-에톡시에틸아크릴레이트, 에톡실화된-노닐아크릴레이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 전구체.

청구항 10.

제 1 내지 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 점착증진제, 광활성화가능한 기를 갖는 올리고머 또는 중합체성 첨가제, 기포제거제, 열 안정화제, 산화방지제, 정전방지제, 증점제, 충전제, 안료, 염료, 착색제, 사슬 전이제 및 텍소트로프제와 같은 올리고머 또는 중합체성 비-반응성 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 전구체.

청구항 11.

- (i) 제 1 항의 전구체를 하나의 기재에 적용하고,
- (ii) 상기 전구체가 단지 부분적으로 경화되도록 하는 방사선 용량을 사용하여 상기 전구체에 화학선 및(또는) UV를 조사하고,

(iii) 상기 화학선 및(또는) UV 조사의 처리를 중단하고, 상기 부분적으로 경화된 전구체가 두 기재 사이에 끼이도록 두 기재를 서로에 대하여 조립하고,

(iv) 상기 전구체를 완전히 경화시키기에 충분히 높은 방사선 용량을 이용하여 UV-투명한 기재를 통하여 상기 조립품에 화학선 및(또는) UV를 조사하는 단계를 포함하는, 화학선 조사 및(또는) UV-조사에 적어도 부분적으로 투명한 기재를 또 다른 기재에 접착시키는 방법.

청구항 12.

제 10 항에 있어서, 전구체를 인쇄에 의해 기재에 적용하는 방법.

청구항 13.

제 10 또는 11 항에 있어서, 전구체가 30 내지 250 μm 의 두께를 갖는 층으로 적용되는 방법.

청구항 14.

제 10 내지 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학선 및(또는) UV 조사에 의한 노출에 의한 전구체의 경화가 주위 조건 하에서 수행되는 방법.

청구항 15.

스테인레스 강으로부터의 전단 접착 파열 온도가 70°C 이상인, 제 1 항의 완전히 경화된 전구체에 의해 결합된 두 기재를 포함하는 조립품.

요약

본 발명은 (i) 적어도 1종의 올리고머 화합물이 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 1종 이상의 모노(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 15 내지 60 중량%, (ii) 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 화합물 5 내지 85 중량%, (iii) 하나의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 5 내지 45 중량%, (iv) 2 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 1종 이상의 단량체 화합물 0 내지 10 중량%, 및 (v) 1종 이상의 자유 라디칼 광개시제 유효량을 포함하고, 전구체의 질량에 대한 중량 백분율인 상기 백분율은 상기 전구체가 20°C 및 100 s⁻¹의 전단 속도에서 300 내지 15,000 mPa·s의 동적 점도를 갖도록 선택되는, 자유 라디칼에 의해 방사선-경화가 가능한 무용매의 인쇄가능한 접착제 전구체에 관한 것이다.

색인어

접착제 전구체, 방사선, 경화, 올리고머, 단량체, 점도