



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월28일  
(11) 등록번호 10-1216254  
(24) 등록일자 2012년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 131/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7010953  
(22) 출원일자(국제) 2005년01월07일  
심사청구일자 2009년11월05일  
(85) 번역문제출일자 2006년06월02일  
(65) 공개번호 10-2006-0110315  
(43) 공개일자 2006년10월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/000326  
(87) 국제공개번호 WO 2005/067607  
국제공개일자 2005년07월28일  
(30) 우선권주장  
11/029,412 2005년01월06일 미국(US)  
60/534,998 2004년01월09일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2000186253 A  
US20030031865 A1  
US6472056 B2  
US6610376 B1

(73) 특허권자  
앳슈랜드 라이선싱 앤드 인텔렉추얼 프라퍼티 엘  
엘씨  
미국 오하이오 (우편번호: 43017) 더블린 블레이  
저 파크웨이 5200  
(72) 발명자  
라핀, 스테펜, 씨.  
미국 위스콘신주 53185 워터포드 조이 마리 레인  
7126  
(74) 대리인  
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 20 항

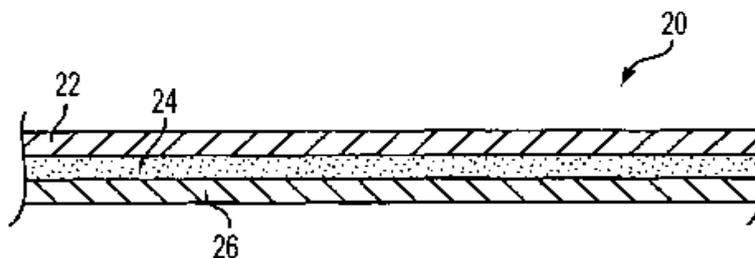
심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 토대로 한 방사선 경화성 라미네이트화 접착제

(57) 요약

본 발명은 방사선 경화된 라미네이트된 물질, 라미네이트된 물질에 사용하기에 적합한 방사선 경화성 접착제 조성물 및 라미네이트된 물질의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방사선 경화성 조성물은 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머의 사용을 포함한다.

대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

적어도 한 층의 방사선 경화된 라미네이트화 접착제에 의해 서로 결합되는 적어도 두 층을 포함하며, 상기 방사선 경화된 라미네이트화 접착제가 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 하나의 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머(functional monomer) 10 내지 90 중량% 및 하나 이상의 방사선 경화성 비(非)사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머 10 내지 90 중량%를 포함하는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제 조성물의 방사선 경화에 의해 형성되는, 가요성 패키징 물질을 포함하는 라미네이트된 물질.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머가 2-히드록시에틸아크릴레이트 및 헥사히드로프탈산 무수물의 하프에스테르(half ester)인 라미네이트된 물질.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머가 2-히드록시에틸아크릴레이트, 및 헥산 고리상에 존재하는 수소 원자가 알킬기 또는 할라이드로 치환된 헥사히드로프탈산 무수물의 하프에스테르인 라미네이트된 물질.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

적어도 한 층의 방사선 경화된 라미네이트화 접착제에 의해 서로 결합되는 적어도 두 층을 포함하며, 상기 방사선 경화된 라미네이트화 접착제가 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 하나의 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 10 내지 100 중량%로 포함하는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제 조성물의 방사선 경화에 의해 형성되고, 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머가 2-히드록시에틸아크릴레이트, 및 헥산 고리상에 존재하는 수소 원자가 알킬기 또는 할라이드로 치환된 헥사히드로프탈산 무수물의 하프에스테르인, 라미네이트된 물질.

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

제22항에 있어서, 가요성 패키징 물질, 라벨, 폴딩 카톤 또는 카드를 포함하는 라미네이트된 물질.

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

제7항 또는 제26항에 있어서, 상기 치환된 헥사히드로프탈산 무수물이 알킬-헥사히드로프탈산 무수물을 포함하는 것인 라미네이트된 물질.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 상기 알킬-헥사히드로프탈산 무수물이 메틸헥사히드로프탈산 무수물을 포함하는 것인 라미네이트된 물질.

**청구항 30**

제22항에 있어서, 10 내지 90 중량%의 하나 이상의 방사선 경화성 비사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 포함하는 라미네이트된 물질.

**청구항 31**

제1항 또는 제30항에 있어서, 상기 비사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머가 2-히드록시에틸 아크릴레이트 및 숙신산 무수물의 하프에스테르를 포함하는 것인 라미네이트된 물질.

**청구항 32**

제1항 또는 제22항에 있어서, 적어도 50 중량%의 방사선 경화성 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머, 방사선 경화성 비사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머 또는 이들의 조합을 포함하는 라미네이트된 물질.

**청구항 33**

제1항 또는 제22항에 있어서, 상기 조성물이 필수적으로 방사선 경화성 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머, 방사선 경화성 비사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머 또는 이들의 조합으로 이루어지는 라미네이트된 물질.

**청구항 34**

제1항 또는 제22항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머가 20 내지 80 중량%인 라미네이트된 물질.

**청구항 35**

제1항 또는 제22항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머가 30 내지 70 중량%인 라미네이트된 물질.

**청구항 36**

제1항 또는 제22항에 있어서, 상기 접착제가 적어도 하나의 라미네이트 층을 통과하는 전자 빔 조사에 의해 경화되는 라미네이트된 물질.

**청구항 37**

제36항에 있어서, 상기 전자 빔이 70 내지 300 kV의 전위를 갖고 접착층에서 1.0 내지 6.0 Mrads의 흡수선량을 갖는 라미네이트된 물질.

**청구항 38**

제37항에 있어서, 상기 전자 빔이 90 내지 170 kV의 전위를 갖고 접착층에서 2.0 내지 5.0 Mrads의 흡수선량을 갖는 라미네이트된 물질.

**청구항 39**

제1항 또는 제22항에 있어서, 적어도 하나의 라미네이트 층이 UV광에 대해 투과성이고, 상기 접착제가 상기 투과성 UV 층을 통과하는 UV 방사선에 의해 경화되는 라미네이트된 물질.

**청구항 40**

제39항에 있어서, 상기 UV 방사선의 광원이 수은을 포함하는 전동식 램프인 라미네이트된 물질.

**청구항 41**

제1항 또는 제22항에 있어서, 두 개의 접착층에 의해 서로 결합되는 세 개의 층을 포함하며, 상기 접착층의 적어도 하나가 상기 방사선 경화된 라미네이트화 접착제를 포함하는 것인 라미네이트된 물질.

**청구항 42**

제1항 또는 제22항에 있어서, 세 개의 접착층에 의해 서로 접착적으로 결합되는 네 개의 층을 포함하며, 상기 접착층의 적어도 하나가 상기 방사선 경화된 라미네이트화 접착제를 포함하는 것인 라미네이트된 물질.

**청구항 43**

삭제

**청구항 44**

삭제

**청구항 45**

삭제

**청구항 46**

삭제

**청구항 47**

삭제

**청구항 48**

삭제

**청구항 49**

삭제

**청구항 50**

삭제

**청구항 51**

삭제

**청구항 52**

삭제

**청구항 53**

삭제

**청구항 54**

삭제

**청구항 55**

삭제

**청구항 56**

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 방사선 경화된, 라미네이트된 물질, 상기 라미네이트된 물질을 형성하는데 사용하기에 적절한 방사선 경화성 접착제 조성물 및 라미네이트된 물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 라미네이트된 패키징은 식품, 비식품 및 의약품 용도로 널리 사용되어진다. 라미네이트 패키징은 가요성(flexible) 패키징 및 경성(rigid) 패키징(폴딩 카톤: folding carton)을 포함한다. 그외의 다양한 라미네이트된 산업재 또는 소비자 제품 또한 일반적이다. 이들은 라벨 및 식별, 멤버쉽, 프로모션 목적 및 기타 용도의 다양한 형태의 카드를 포함한다. 라미네이트된 패키징은 다양한 형태의 플라스틱 필름, 종이 및 알루미늄 호일을 포함하여 광범위한 범위의 다른 형태의 물질을 사용한다. 플라스틱 필름은 다양한 형태의 폴리올레핀, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함한다. 필름은 동중합체(homopolymer), 공중합체 및 중합체 블렌드의 다양한 조합물일 수 있다. 필름은 단일층이거나 또는 다층으로 공압출(coextrude)될 수 있다. 필름은 또한 일반적으로 피막되거나 금속화되거나 다르게 처리되어 만들어진 패키지의 성능을 향상시킨다. 패키징 물질은, 바람직한 차단 특성, 외관, 비용, 물리적인 느낌, 인쇄적성, 밀봉특성, 개방 용이특성, 및 재밀폐특성을 포함하는 다양한 요소를 토대로 하여 선택되어진다.

[0003] 가요성 패키징 물질의 주요한 두가지 종류는, 1) 공압출된 필름의 모노웹(mono-web)을 포함하는 모노웹 패키징; 2) 라미네이트 패키징이다. 라미네이트 패키징은, 생성되는 패키지의 바람직한 특성을 얻기 위해 두개 이상의 웹을 조합시키는 것이 유리한 점에서 흔히 바람직하다. 라미네이트 패키징 구조를 사용하는 이유로는, 1) 보호 및 향상된 외관을 제공하기 위하여 층 사이에 그래픽을 포함하기 위해; 2) 각 층의 차단 특성의 이점을 이용함으로써 제품의 신선도를 유지하기 위해; 3) 인쇄용 열안정성 웹을 패키지 밀봉용의 열밀봉성 웹과 결합하기 위해; 4) 소비자 욕구를 최대화하기 위한 바람직한 느낌 및 취급 특성을 제공하기 위해; 5) 채우기, 선적 및 소비자 취급시 본래 형태를 유지하기 위한 패키지 강도를 향상시키는 것을 포함한다.

[0004] 라미네이트 패키징에 사용된 층을 결합하기 위해 몇 가지 상이한 기술들이 사용되어졌다. 라미네이트 기술의 두가지 종류는 압출 라미네이트화 및 접착제 라미네이트화이다. 압출 라미네이트화는 패키징 물질의 두 웹 사이에 폴리에틸렌과 같은 열플라스틱 수지층을 용융 및 적층시키는 것을 포함한다. 가요성 패키징 물질을 적층시키기 위해서 현재 사용되는 다른 형태의 접착제는, 1) 1성분 용매계; 2) 2성분 용매계; 3) 1성분 수계; 4) 2성분 수계; 5) 2성분 무용매계를 포함한다.

[0005] 용매계 접착제는, 1) 휘발성 유기 화합물(VOC)의 방출; 2) 용매 소각 또는 회수 기구에 대한 고비용; 3) 인화성; 및 4) 패키지내의 잔류 용매의 분석 및 조절을 비롯한 고유의 한계가 있다.

[0006] 수계 접착제는, 1) 연장된 건조 기구의 필요성; 2) 감열 패키징 필름상에서 건조시 사용되는 열의 효과; 3) 대기 습도 수준에 따른 다양한 건조율; 4) 적용 기구상에서의 접착제 건조로 인한 개시와 중단의 어려움을 비롯한

고유의 한계가 있다.

- [0007] 임의의 2성분계(용매계, 수계, 무용매계)는, 1) 2성분의 정확한 혼합의 필요성; 2) 혼합된 성분의 제한된 포트 수명(pot life: 사용가능시간); 3) 최종 접착특성을 달성하기 위해 2성분을 반응시키는데 필요한 시간 지연(일반적으로 2일 내지 5일)을 비롯한 고유의 불리함이 있다. 2성분의 무용매계 접착제와 관련된 다른 제한은, 1) 가열된 적용 기구의 필요성; 2) 경화시스템을 토대로 하는 이소시아네이트의 부산물인 잔류 독성 방향족 아민을 포함한다.
- [0008] 방사선 경화성 접착제는 다른 가요성 패키징 라미네이트화 접착제보다 무수히 많은 이점을 잠재적으로 제공할 수 있다. 이들은 1) 안정한 1부분 조성물; 2) VOC가 거의 없고; 및 3) 경화 즉시 충분한 접착성능을 제공할 수 있을 것이다. UV 경화성 라미네이트화 접착제는 충분히 투명해서 UV광 침투를 허용하여 접착제를 경화시키는 적어도 1층의 패키징 물질을 필요로 한다. EB 경화는 접착제를 경화시키기 위해 불투명하거나 인쇄된 패키징 물질을 통과할 수 있는 추가의 이점을 갖는다.
- [0009] 방사선 경화성 라미네이트화 접착제의 개발에서 주요한 문제는, 1) 바람직한 패키징 적용에 적합한 결합 및 내화학성의 제공, 2) 식품 및 약품의 패키징을 허용하는 낮은 냄새, 얼룩 및 이동성을 갖는 것이다.
- [0010] 잉크 및 코팅과 같은 방사선 경화성 물질은 일반적으로 비교적 저분자량의 반응성 모노머 및 올리고머를 토대로 한다. 상기 성분은 UV 또는 EB 조사시 고분자량 중합체로 전환되도록 고안되어진다. 저분자량 성분의 고 전환은 달성될 수 있다. 그러나, 일부 잔류량의 모노머 또는 올리고머는 일반적으로 남는다. 이러한 잔류 성분은 패키징에서 냄새, 얼룩 및 이동 문제점의 원인이 될 수 있다. 방사선 경화성 잉크 및 코팅의 기술은 가요성 라미네이트 패키징 물질과 관련된 동일한 문제점을 해결하지 않으므로, 당업자는 라미네이트에 사용하기 위한 방사선 경화성 접착제와 관련된 문제를 해결할 때 방사선 경화성 잉크 및 코팅의 기술을 주목하지 않을 것이다.
- [0011] 식품 패키징 적용에서의 방사선 경화성 물질의 사용과 관련된 문제에 대한 논의는 본원에서 참고문헌으로 인용한 PCT출원번호 제 WO 02/081576호(Chatterjee)에서 발견할 수 있을 것이다. Chatterjee에 공개된 조성물은, 방사선-경화성 잉크 또는 코팅으로부터 분리되는 물을 함유한다. 패키징 물질의 2개 층 사이에 물이 들어가기 때문에 접착제를 적층화함으로써 가능하지 않으므로, Chatterjee는 라미네이트 제조에 사용하기 위한 방사선 경화성 접착제와 관련된 문제를 해결하는데 도움이 되지 않는다.
- [0012] 전자 빔(EB) 경화성 라미네이트화 접착제에 대한 현저한 관심은 약 4년 전부터 시작되었다. 이러한 관심의 원인은 저전압, 저비용의 전자 빔 기구의 새로운 세대의 개발에 부분적으로 기인된다. 저전압 기구에 대한 논의는 본원에서 참고문헌으로 인용한 미국 특허 제 6,610,376호(Rangwalla)에 개시되어 있다. 상기 저전압 기구는, 기질 상에서 EB 에너지의 역효과를 최소화하면서 코팅 또는 접착층에서 효율적인 에너지 증착(deposition)을 허용한다. EB 라미네이팅의 장점은 다수의 간행물에서 검토되어져 왔다. 가장 두드러진 장점은 바람직한 성능 특성에 도달하려면 수 일이 소요될 수 있는 이소시아네이트의 폴리올과의 반응을 토대로 한 접착제와 대비되는 즉각적인 결합특성이다.
- [0013] EB 라미네이트화 접착제 기술이 일부 산업용으로 사용되어져 왔으나, 식품 포장에서의 상업적 사용에는 제한되었다. 이는 제한된 내수성을 포함하는 접착제의 제한된 성능 특성에 부분적으로 기인한다.
- [0014] 방사선 경화성 라미네이트화 접착제에서, 잔류하는 저분자량 성분은 패키징 물질의 2개층 사이에 놓여져 있는 경화된 접착제 내에서 초기에 발견된다. 알루미늄 호일과 같은 일부 형태의 패키징 물질은 좋은 차단물질이며 저분자량 성분이 식품 또는 약제학적 제품내로 이동하는 것을 막는데 효과적이다. 폴리올레핀 기재 물질과 같은 다른 패키징 물질은 저분자량 유기 화합물의 이동을 막는데 덜 효과적인 것으로 알려져 있다. 따라서, 적절하게 경화될 때 라미네이트 패키징 물질에서 층을 통과하는 이동이 실질적으로 감소된 방사선 경화성 접착제 물질이 요청되고 있다.
- [0015] 또한 라미네이트된 패키징 물질은 일반적으로 사용중에 특히, 패키지가 공격성 액체 또는 공격성 식품 제품을 함유할 때 층 박리 문제를 또한 가지고 있다. 박리는 가공 또는 패키징 동안에도 생길 수 있다. 이는 단기, 채우기, 밀봉 및 열가공을 포함할 수 있다. 따라서, 적절하게 경화될 때 일반적인 사용중에 층의 박리를 막기 위해 충분한 접착성을 나타내는 방사선 경화성 접착제 물질이 요청된다.

**발명의 상세한 설명**

- [0016] 발명의 요약
- [0017] 본 발명의 목적은, 일반적인 사용중에 방사선 경화성 모노머가 그 내용물에 우러나지 않고 층의 박리를 피하기 위한 충분한 접착성을 나타내는 방사선 경화된, 라미네이트 패키징 물질을 제공하는 것이다.
- [0018] 다른 목적은 일반적인 사용중에 방사선 경화성 모노머가 그 내용물에 우러나지 않고 층의 박리를 피하기 위한 충분한 접착성을 나타내는 라미네이트 패키징 물질을 형성하는데 사용될 수 있는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제를 제공하는 것이다.
- [0019] 상기 목적과 기타 목적은, 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 하나의 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머(cycloaliphatic carboxylic acid functional monomer)를 10 내지 100중량%로 포함하는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제 조성물에 의하여 달성될 수 있다.
- [0020] 또한 상기 목적과 기타 목적은, 적어도 한 층의 방사선 경화된 라미네이트화 접착제에 의해 서로 결합되는 적어도 두 층을 포함하고, 상기 방사선 경화된 라미네이트화 접착제가 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 하나의 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 10 내지 100중량%로 포함하는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제 조성물의 방사선 경화에 의해 형성되는 라미네이트된 물질에 의하여 달성될 수 있다.
- [0021] 또한 상기 목적들과 기타 목적은, 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 하나의 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 10 내지 100중량%로 포함하는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제 조성물을 적어도 하나의 제 1 층에 적용하는 단계; 방사선 경화성 조성물과 접촉하여 적어도 하나의 제 2 층을 압착하여 라미네이트된 구조물을 형성하는 단계; 및 상기 라미네이트된 구조물에 방사선을 조사하여 방사선 경화성 조성물을 경화시키고 상기 라미네이트 층을 결합하는 단계;를 포함하는 라미네이트된 물질의 형성 방법에 의하여 달성될 수 있다.
- [0022] 바람직한 실시예에 대한 상세한 설명
- [0023] 방사선 경화성 라미네이트화 접착제에 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머의 사용은 이동성에 대한 향상된 저항성 뿐만아니라, 생성된 라미네이트 구조물의 결합 강도 및 내수성에서 기대 이상의 향상을 제공하는 것으로 밝혀졌다.
- [0024] 본원에서 참고문헌으로 인용된 미국 특허번호 제 6,720,050호 및 제 6,472,056호에 기재된 바와 같이, 방사선 경화된 접착제는, 경화 단계 이후 남아있는 적은양의 잔류 모노머를 가질 수 있다. 카르복시산 관능성 모노머는 폴리에틸렌을 포함하는 패키징 물질을 침투하는 이동성이 낮은 것으로 밝혀졌다. 본 발명자들은 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA) 및 숙신산 무수물(모노아크릴옥시에틸 숙신산, MAES)의 하프에스테르를 토대로 한 모노머를 포함하는 다른 모노머에 비해 사이클로알리파틱 카르복시산 모노머는 놀랍게도 더 낮은 이동성을 갖는다는 것을 발견하였다.
- [0025] 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머의 또 다른 기대 외의 이점은, 표면 자극 특성을 상당히 감소시킨다는 점이다. 예컨대, MAES가 멤브레인 시험에서 부식 반응이 일어나는데 반하여, 헥사히드로프탈산 무수물(모노아크릴옥시에틸 헥사히드로프탈산, MAHP)을 갖는 HEA의 하프에스테르는 동일한 시험에서 비(非)부식 반응이 일어난다.
- [0026] **방사선 경화성 라미네이트화 접착제**
- [0027] 방사선 경화성 라미네이트화 접착제(이하 "방사선 경화성 접착제 조성물"이라 함)는 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 하나의 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 10 내지 100중량%로 포함한다. 바람직하게는, 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 80중량%이고, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 70중량%이다.
- [0028] 상기 조성물은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 비(非)사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머 10 내지 90중량%를 포함할 수 있다. 상기 "비(非)사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머"라는 용어는 "사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머"의 정의에 포함되지 않는 다른 모든 카르복시산 관능성 모노머를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 바람직하게는, 상기 조성물은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 카르복시산 관능성 모노머를 적어도 50중량%

포함한다. 상기 "카르복시산 관능성 모노머"라는 용어는 사이클로알리파틱 및 비(非)사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머 모두를 포함한다. 더 바람직하게는, 상기 조성물은 카르복시산 관능성 모노머를 적어도 80 중량% 함유하며, 좀더 바람직하게는, 카르복시산 관능성 모노머를 적어도 90중량% 함유한다. 필요에 따라서는, 상기 조성물은 실질적으로 카르복시산 관능성 모노머 100중량%를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 카르복시산 관능성 모노머는 바람직하게는 약 100 내지 3000, 더욱 바람직하게는 약 150 내지 2000, 및 가장 바람직하게는 약 200 내지 1500의 수평균 분자량을 갖는다. 가장 간단한 형태의 카르복시산 관능성 모노머는 아크릴산이다. 그러나 아크릴산은 냄새, 독성 및 저분자량으로 인하여 바람직하지 않다. 따라서, 바람직한 방사선 경화성 접착제 조성물은 실질적으로 아크릴산을 함유하지 않는다.

[0031] 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머의 제조 방법은 새롭게 개발된 방법을 포함하여 어떤 방법도 사용될 수 있다. 카르복시산 관능성 모노머의 제조는 당업자에게 널리 공지되어 있으므로, 바람직한 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머의 제조가 기술될 것이다. 당업자는 잘 알려진 반응기전을 토대로 바람직한 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 쉽게 형성할 수 있을 것이다. 예컨대, 히드록시 작용기 및 무수물 간의 잘 알려진 반응을 이용하여 히드록시 작용기 및 바람직한 방사선 경화성 작용기를 함유하는 화합물을 무수물 화합물과 반응시켜 바람직한 카르복시산 관능성 모노머를 형성할 수 있다. 필요로 하는 사이클로알리파틱 기는 임의의 반응물상에 존재할 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머는 히드록시-관능성 모노머를 사이클로알리파틱 무수물과 반응시킴으로써 생성된다. 바람직한 사이클로알리파틱 무수물의 예로는 헥사히드로프탈산 무수물 및 치환된 헥사히드로프탈산 무수물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0033] 치환된 헥사히드로프탈산이라는 용어는 헥산 고리상에 존재하는 수소 원자에 대해 치환될 수 있는 기를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 바람직한 기는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 알킬기이다. 특히 바람직한 치환된 헥사히드로프탈산 무수물은 메틸헥사히드로프탈산 무수물이다. 다른 적합한 기는 플루오린, 클로린, 브로민 및 아이오딘과 같은 할라이드를 포함한다. 바람직하지는 않으나, 필요에 따라 아민, 알켄, 아릴, 에테르, 에스테르, 케톤 등과 같은 다른 기도 이용될 수 있다.

[0034] 필요하다면, 3, 4, 5 및 7 탄소 고리와 같은 다른 크기의 고리도 이용될 수 있다. 또한 바이사이클릭 무수물과 같은 1개 이상의 고리가 존재할 수 있다. 상업적으로 시판되는 바이사이클릭 무수물의 예는 나드산 메틸 무수물이다. 치환된 바이사이클릭 무수물의 예는 클로렌디 무수물이다. 포화 사이클로알리파틱 고리 구조가 일반적으로 바람직하기는 하나, 일부 잔류 불포화가 상기 고리내에 남아있을 수 있다. 남아있는 불포화를 갖는 구조의 예는 테트라히드로프탈산 무수물이다.

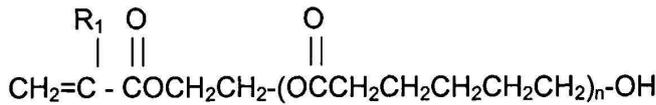
[0035] 바람직하지는 않으나, 상기 고리상의 하나 이상의 탄소가 황, 산소 또는 질소로 치환된 헤테로사이클릭 고리를 이용하는 것도 가능할 수 있다.

[0036] 상기 사이클로알리파틱 기가 다른 반응물에 의해 제공되는 경우, 프탈산 무수물, 말레산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 아디프산 무수물, 아젤라산 무수물, 세바신산 무수물, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 말론산 무수물, 피멜산 무수물, 수베르산 무수물, 2,2-디메틸숙신산 무수물, 3,3-디메틸글루타르산 무수물, 2,2-디메틸글루타르산 무수물, 도데세닐숙신산 무수물, 옥테닐 숙신산 무수물, HET 무수물 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아닌 임의의 적합한 무수물을 이용할 수 있다.

[0037] 히드록시 작용기 및 방사선 경화성 작용기를 함유하는 화합물("히드록시 작용, 방사선 경화성 화합물")은 바람직한 적용에 적합한 임의의 바람직한 방사선 경화성 작용기를 함유할 수 있다. 상기 방사선 경화성 작용기는 바람직하게는 에틸렌성 불포화를 포함한다. 적합한 에틸렌 불포화의 예로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌, 비닐에테르, 비닐 에스테르, N-치환된 아크릴아마이드, -비닐 아미드, 말레에이트 에스테르 또는 푸마레이트 에스테르를 포함한다. 바람직하게는, 상기 에틸렌 불포화는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트에 의해 제공된다. "(메트)아크릴레이트" 용어의 사용은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 그의 혼합물을 지칭한다.

[0038] (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 적합한 히드록시 작용, 방사선 경화성 화합물의 예로는 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시 3-페닐옥시프로필 (메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 모노(메트)아크릴레이트, 4-히드록시시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 모노(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜 모노(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타

에리트리트롤 펜타(메트)아크릴레이트 및 하기 화학식으로 표시되는 히드록시 작용 (메트)아크릴레이트를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다;



[0039]

[0040]

상기 식에서, R1은 수소원자 또는 메틸기이며, n은 1 내지 5의 정수이다. 상업적으로 시판되는 예로는, "Tone" 프리폴리머(Dow Chemical)로 판매되는 히드록시 종결 (메트)아크릴레이트 프리폴리머를 포함한다. 상기 (메트)아크릴레이트 화합물은 단독으로 또는 이들의 두개 이상의 혼합물로 사용되어질 수 있다. 이러한 (메트)아크릴레이트 화합물 중에서, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 비닐 에테르 작용기를 갖는 히드록시 작용, 방사선 경화성 화합물은 예를 들면, 4-히드록시부틸 비닐에테르, 및 트리에틸렌 글리콜 모노비닐에테르를 포함한다.

[0041]

바람직하게는, 상기 방사선 경화성 작용기는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이며, 아크릴레이트가 가장 바람직하다.

[0042]

2-히드록시에틸 아크릴레이트와 숙신산 무수물과의 반응 생성물로부터 형성되는 하프에스테르는 모노아크릴옥시에틸숙신산(MAES)이다. 2-히드록시에틸아크릴레이트와 헥사히드로프탈산 무수물의 반응으로부터 형성되는 사이클로알리파틱 하프에스테르는 모노아크릴옥시에틸-헥사히드로프탈레이트(MAHP)이다. 2-히드록시에틸아크릴레이트와 메틸헥사히드로프탈산 무수물의 반응으로부터 형성되는 사이클로알리파틱 하프에스테르는 모노아크릴옥시에틸메틸헥사히드로프탈레이트(MAMHP)이다. 이들은 본 발명에서의 가장 바람직한 카르복시산 관능성 모노머이다.

[0043]

필요하다면, 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머는 적합한 디카르복시산 작용 화합물을 히드록시 작용, 방사선 경화성 화합물과 반응시킴으로써 또한 형성될 수도 있다. 그러나, 이 방법은 히드록시 기와 카르복시산 기의 반응중 물이 형성되고 이러한 물은 방사선 경화성 접착제 조성물에서 카르복시 모노머를 사용하기 이전에 제거되어야 하므로 바람직하지 않다.

[0044]

사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머 및 올리고머는 필요한 경우 폴리무수물 및/또는 폴리올의 다양한 조합에 의해 또한 형성될 수도 있다.

[0045]

당업자는 바람직한 용도에 적합한 점도를 제공하기 위해 방사선 경화성 접착제 조성물을 쉽게 배합할 수 있을 것이다. 일반적으로, 기재에의 적용을 촉진하기 위해 방사선 경화성 접착제 조성물의 점도는, 예를 들면 적용 온도에서 약 3000 센티포아즈 이하로 낮아야 한다. 일반적으로, 적용온도는 실온(25℃)이다. 그러나 필요한 경우 더 높은 적용온도도 이용될 수 있다. 카르복시산 작용 단량체, 또는 다수의 카르복시산 관능성 모노머 혼합물의 혼합 점도는 희석 모노머의 사용을 피하기 위해, 가요성 패키징 물질의 층에 방사선 경화성 접착제를 적용하기 적합한 점도를 제공하기 위해, 낮은 점도를 갖는 것이 바람직하다. 카르복시산 관능성 모노머의 적합한 점도나, 다수의 카르복시산 관능성 모노머 혼합물의 혼합 점도는, 적용온도에서 약 50 내지 10,000 센티포아즈를 포함하며, 더욱 바람직하게는 약 100 내지 5,000 센티포아즈를 포함한다.

[0046]

방사선 경화성 접착제가 가시광, 자외선 등에서의 노출에 의해 경화되도록 배합될 때, 경화속도를 향상시키기 위해 하나 이상의 광개시제 및/또는 감광제가 중합 개시제로서 사용되어질 수 있다. 적합한 광개시제 및 감광제의 예로는, 2,2'-(2,5-티오펜디일)비스(5-tert-부티벤조옥사졸), 1-히드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜, 크산톤, 플루오레논, 안트라퀴논, 3-메틸아세토펜, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 미슬러스(Michler's) 케톤, 벤조페논, 벤조인 프로필 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤질 디메틸 케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 메틸벤조일 포르메이트 티오크산톤, 디에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 및 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 상업적으로 시판되는 예로는 IRGACURE 184, 369, 500, 651, 819, 907 및 2959, 및 Darocur 1173 (Ciba Geigy); Lucirin TPO (BASF); 및 Ebecryl P36 및 P37 (UBC Co.)이다.

[0047]

바람직하게는, 중합성 또는 다작용 광개시제는 방사선 경화성 접착제 조성물 에서 이용되어진다. 중합성 또는 다작용 광개시제의 사용은 광개시제 또는 광개시제 단편의 이동 가능성을 또한 감소시킨다. 적합한 중합성 또는 다작용 광개시제는, 상업적으로 시판되는 KIP 100, KIP 150 및 Esacure ONE (Lamberti)을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0048] 광광성 잔기 외에 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 중합가능한 광개시제는 방사선 경화성 조성물에 사용되어 질 수 있다. 중합가능한 광개시제의 사용은 광개시제 또는 광개시제의 단편이 접착제와 공중합화되게 하여 경화될 때 광개시제 또는 광개시제 단편의 이동 가능성을 또한 감소시킨다.
- [0049] 필요하다면, 하나 이상의 광개시제 및/또는 감광제는 총 조성물 중량의 약 0.1 내지 약 10중량%의 양으로 방사선 경화성 접착제 코팅 조성물내로 혼입되어 질 수 있다.
- [0050] 상기 방사선 경화성 접착제 조성물이 전자 빔(EB) 노출에 의해 자유라디칼 경화계를 이용하도록 배합된다면, 광개시제는 일반적으로 이롭지 않고, 바람직하게는, 상기 조성물은 광개시제가 없다. 그러나 양이온적으로 경화된 계에서는, 광개시제는 전자빔 경화를 수행할 때 조차도 이롭다. 본원에 개시된 내용을 토대로 방사선 경화성 접착제 조성물을 배합하는 당업자는 과도한 실험을 하지 않고도 바람직한 적용을 위해 적합한 경화계를 용이하게 배합할 수 있을 것이다.
- [0051] 방사선 경화성 접착제는 방사선 경화성 올리고머를 또한 포함할 수 있다. 모노머의 분자량과 비교했을 때 더 높은 분자량으로 인하여 이동은 일반적으로 올리고머와 관련이 없다. (메트)아크릴레이트 작용 올리고머가 바람직하다. 이들은 에폭시(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트 올리고머, (메트)아크릴레이트화 아크릴산 올리고머 및 상표명 Sarbox(Sartomer)로 시판되는 것과 같은 말레산 무수물의 공중합체를 토대로 하는 (메트)아크릴레이트화 올리고머를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 방사선 경화성 접착제에 사용되는 모노머의 대부분은 카르복시산 관능성 모노머가 바람직하나, 다른 비(非)카르복시산 모노머를 약 50%까지 포함하여 점도를 낮추고, 흐름 및 레벨링(leveling) 특성을 조절하며 가교결합을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 바람직한 비카르복시산 관능성 모노머는 1 내지 6개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머이다. 적절한 예로는 라우랄 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 에톡실레이트된 페놀 아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로폭실레이트된 네오펜글리콜 디아크릴레이트, 트리메티올 프로판 트리아크릴레이트, 에톡실레이트된 트리메티올 프로판 트리아크릴레이트 및 프로폭실레이트된 글리세롤 트리아크릴레이트를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 접착제 조성물은 라미네이트된 구조물에서 적절하게 경화될 때, 개선된 결합 강도 및 개선된 내수성을 제공하므로 본원에서 참고문헌으로 인용한 2003년 1월 21일자 출원된 미국특허번호 제 10/347,463에 개시된 유기 티타네이트 화합물은 필요로 하지 않는다. 그러나, 필요하다면 상기에 개시된 티타네이트를 이용할 수 있을 것이다.
- [0054] 상기 방사선 경화성 접착제는 상기 조성물 내에 분산되거나 용해된 필러(fillers), 플로 첨가제(flow additives), 포말 생성 방지용 첨가제(anti-foaming additive), 안료, 염료, 또는 수지성 물질과 같은 첨가제를 또한 포함할 수 있다. 그러한 첨가제의 선별과 사용은 공지되어 있다.
- [0055] 적절하게 경화될 때, 본원에 사용된 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머는 폴리올레핀 보호 필름과 같은 저 표면 에너지 층에 충분한 접착력의 기대 이상의 조합을 제공하여 탈라미네이션을 방지하고 비경화된 자유-모노머 형태로 상기 층을 통과하는 이동을 실질적으로 막는 것으로 밝혀졌다.
- [0056] 본 발명은 소정의  $T_g$ 를 사용하여 경화된 접착제를 제조하는 방법을 또한 제공한다. 임의의 소정의  $T_g$ 가 제공될 수 있으나, 바람직한 범위의  $T_g$ 는 20 내지 30°C이다. 상기  $T_g$ 는 카르복시산 관능성 모노머와 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머의 상대량을 조정함으로써 정교하게 조절될 수 있다. MAES:MAHP 비율을 어떻게 변경하는지에 따라 상기  $T_g$ 가 20 내지 30°C의 범위 내에서 극적으로 변화됨을 명백하게 입증하며, 이는 표 4에 나타나 있다. 이러한 교수법을 토대로 당업자는 소정의 카르복시산 관능성 모노머 및 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 쉽게 선별하고 상대량을 조정하여 소정의  $T_g$ 를 제공할 수 있을 것이다. 바람직하게는 상기  $T_g$ 는 라미네이트된 물질의 조작 온도에 가깝게 선택되어야 한다. 도 8에 나타낸 바와 같이, 상기  $T_g$ 는 약 실온인 22.4°C로 선택되었다. 50°C에서, 저장 모듈러스(modulus)( $G'$ )의 플래토(plateau)가 보일 수 있는데, 이는 100°C가 넘어도 계속된다. 이는 상기 접착제가 이 온도 범위 이상에서 매우 안정함을 의미하는 것으로, 그 결과 상승된 온도에서 라미네이트된 패키지가 사용될 때 상기 라미네이트는 박리(peeling)에 저항력을 나타낼 것이다.
- [0057] 상기 방사선 경화성 접착제 조성물은 하기에 개시된 바와 같은 개선된 라미네이트된 물질을 제조하는데 또한 사용될 수 있다.

[0058] 라미네이트 가요성 패키징 물질

[0059] 라미네이트 가요성 패키징 물질의 형성은 매우 잘 알려져 있으므로, 본원에서 상세하게 논의하지 않을 것이다. 본원에 기재된 신규한 가요성 라미네이트 패키징 물질은 전통적인 수법을 사용하고 전통적인 라미네이트 접착제를 본원에 기재된 방사선 경화성 라미네이트화 접착제로 교체함으로써 용이하게 제조될 수 있다. 상기 방사선 경화성 접착제의 바람직한 도포 방법은 롤 코팅, 그라비어(gravure), 오프셋 그라비어 등과 같은 매우 잘 알려진 웹(web) 코팅 방법의 사용을 포함한다. 상기 접착제는 필요에 따라 인쇄와 함께 또는 별도의 라미네이트 단계에서 오프라인(off-line)으로 도포되어 경화될 수 있다.

[0060] 폴리올레핀과 같은 저 표면 에너지 층을 사용할 때 결합될 층 표면은 접착을 향상시키기 위해 표면 처리되는 것이 바람직하다. 표면처리는 매우 잘 알려져 있으며 특정 용도에 따라 임의의 전통적인 표면처리 방법이 이용될 수 있다. 적절한 표면 처리 방법의 예로는 코로나 처리, 화학적 처리, 플라즈마 및 불꽃(flame) 처리를 포함한다. 바람직하게는 폴리올레핀을 기제로 한 층이 사용되면, 방사선 경화성 접착제와 결합하기 전에 코로나 처리 또는 불꽃 처리가 먼저 표면에 적용된다.

[0061] 가요성 라미네이트 패키징 물질은 도 1 내지 도 3을 참조하여 기재한다. 도 1 내지 도 3에서 도시된 바와 같이, 가요성 라미네이트 패키징 물질(20)은 신규의 방사선 경화된 접착제(24)에 의해 가요성 패키징 물질의 제 1층(26)에 가요성 라미네이트 패키징 물질의 적어도 하나의 제2층(22)을 포함하며, 층(26)은 완성된 패키지의 내부에 있는 층이다. 가요성 라미네이트 패키징 물질(20)은 필요에 따라 다른 층을 또한 포함할 수 있다. 적어도 하나의 제2층(22) 및 제1층(26)에 적절한 물질의 예로 종이, 알루미늄 호일, 금속 필름, 피막 필름, 인쇄 필름, 공압출 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리올레핀을 기본한 필름, 화이트 폴리올레핀을 기본한 필름, 폴리아미드를 기본한 필름, 공중합체 필름 및 다양한 중합체 블렌드를 포함하는 필름을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 제1층(26)은 폴리올레핀을 기본으로 한다.

[0062] 본원에 개시된 방사선 경화성 라미네이트 접착제는 모노머의 이동으로 인한 오염 문제를 실질적으로 줄이는 향상된 가요성 라미네이트 패키징 물질을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 방사선 경화성 접착제 조성물의 카르복시산 모노머는, 가요성 패키징 물질 특히, 폴리올레핀 층을 통하여 전통적인 방사선 경화성 접착제에 사용된 모노머 보다 훨씬 더 적은 양으로 이동한다는 것이 밝혀졌다. 본 발명에서 사용된 카르복시산 관능성 모노머는, 사용중 가요성 라미네이트된 가요성 패키징 물질의 탈라미네이션을 피하기 위해 적절하게 경화될 때 많은 형태의 패키징 물질에 충분한 접착력을 제공한다는 것이 밝혀졌다.

[0063] 본원에 개시된 방사선 경화성, 접착제 조성물은 UV광과 같은 종래의 기술을 이용하여 중간압 수은램프로부터 층을 통하여 직접적으로 도포되고 경화될 수 있다. 방사선 경화성 접착제 조성물을 경화시키기 위해 UV광을 사용할 때, 중합체 물질은 UV광을 흡수 또는 차단함으로써 방사선 경화성 접착제의 경화를 방해하거나 또는 실질적으로 억제하지 않는 물질로부터 선택되어야 한다. 따라서 UV 경화가 바람직할 때, 제2층(22) 또는 제1층(26) 중 적어도 하나는 실질적으로 투명하다. 실질적으로 투명한 층(22)은 임의의 적합한 물질로부터 형성될 수 있다. 실질적으로 투명한 적합한 중합체 물질의 예로는 폴리올레핀, 폴리에스테르 및 폴리스티렌을 포함한다. 바람직하게는 상기 층(22)은 폴리올레핀으로부터 형성된다.

[0064] 전자 빔 방사(EB)가 바람직하게는 방사선 경화성 접착제 조성물을 경화시키는데 사용될 수 있는데, 이는 광개시제를 사용할 필요없이 상기 조성물이 단순화되기 때문이다. 또한 상기 층(22, 26)은 EB 경화가 이용될 때 실질적으로 투명할 필요가 없다.

[0065] 바람직한 층(26)에서 사용하기 위한 적합한 폴리올레핀, 및/또는 폴리올레핀이 층(22)에서 사용될 때 폴리올레핀의 적합한 예로는 에틸렌, 부틸렌, 프로필렌, 헥센, 옥텐 등의 동중중합체 또는 공중합체를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 폴리올레핀을 기본으로 하는 필름은 폴리프로필렌 및 고-밀도 폴리에틸렌(HDPE) 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 같은 폴리에틸렌, 폴리이소부틸렌(PIB)을 포함한다. 폴리프로필렌의 배향 형태는 2축 배향(BOPP) 또는 배향된 폴리프로필렌(OPP)과 같이 원하는 대로 사용될 수 있다.

[0066] 필요한 경우, 층(22, 26)에 사용하기 위한 폴리올레핀은 차단, 취급, 외관 또는 밀봉 특성을 향상시키기 위해 다른 물질과 함께 피막, 혼합, 공중합되거나 또는 공압출될 수 있다. 이러한 변형은 층(22, 26)에 대한 "폴리올레핀을 기본으로 하는" 및 "폴리올레핀을 포함하는"것의 정의에 포함된다. 일반적인 코팅은 폴리비닐리덴 클로라이드(PVdC), 아크릴산을 기본으로 한 코팅 및 다양한 다른 차단 코팅 및 열-밀봉 코팅을 포함한다. 폴리올레핀은 진공 금속화 공정을 이용하여 박층 금속을 또한 받을 수도 있다. 가요성 패키징용 필름을 제조하기 위해 사용되는 일반적인 폴리올레핀 공중합체는 에틸렌과 비닐아세테이트의 공중합체(EVA), 에틸렌과 비닐알코올

의 공중합체(EVOH), 에틸렌과 아크릴산의 공중합체, 에틸렌과 에틸 아크릴레이트의 공중합체를 포함한다. 이들 변형물의 다수는 폴리올레핀의 차단 특성을 개선시키는 것으로 알려졌음에도 불구하고 포장된 제품에서 풍미저하나 악취를 방지하기 위해 이동 저항성 라미네이트화 접착제는 여전히 요망되고 있다.

- [0067] 본원에 참고문헌으로 인용된 미국 특허번호 제 5,399,396호는 가요성 라미네이트 패키징 물질에서 사용하기 위한 적합한 층의 예를 추가로 공개하고 있다. 다른 적합한 층은 Diane Twede와 Ron Goddard의 "패키징 물질" (제2판 Pira International, Surry, UK 1998)에 개시되어 있다.
- [0068] 가요성 라미네이트 패키징 물질의 또다른 예는 도 2에 도시되어 있고, 이는 내부 표면상에 역으로 인쇄(28)되어 방사선 경화성 접착제 조성물(24)을 사용하여 층(22)에 결합된 폴리올레핀을 포함하는 투명층(26)을 포함한다. 이러한 형태의 패키지에서, 인쇄된 물질은 패키지의 내부 표면상에서 관독할 수 있을 것이다.
- [0069] 도 3에 나타낸 바와 같이, 가요성 라미네이트 패키징 물질의 또 다른 예는 내부 표면상에 역으로 인쇄(28)되어 방사선 경화성 접착제 조성물(24)을 사용하여 층(26)에 결합된 투명층(22)을 포함한다. 이러한 형태의 패키지에서, 인쇄된 물질은 패키지의 외부상에서 관독할 수 있을 것이다.
- [0070] 도면에 도시되지는 않았으나, 가요성 라미네이트 패키징 물질의 다른 예는 방사선 경화성 접착제 조성물을 사용하여 함께 결합된 외부 표면에 인쇄된 물질을 갖는 흰색 폴리올레핀 층에 결합된 투명층을 포함한다. 인쇄는 잘 알려진 잉크 및/또는 전자사진 기법과 같은 임의의 전통적인 방법을 사용하여 실시될 수 있다. 바람직한 방법은 연속적인 선으로 인쇄에 적용하기 위해 플렉소그래픽 또는 그라비아 인쇄 프레스의 이용을 포함한다.
- [0071] 층(22, 26) 및 접착 층(24)은 특정 용도에 필요한 임의의 두께로 만들어질 수 있다. 예를 들어, 층(22)은 일반적으로 약 0.1 내지 약 5mils 두께이고, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 3mils 두께이다. 접착 층(24)은 통상 약 0.03 내지 약 1mils 두께이고, 바람직하게는 약 0.05 내지 0.2mils 두께이다. 층(26)은 통상 약 0.1 내지 5mils 두께이다.
- [0072] 가요성 라미네이트 패키징 물질은 종래의 임의의 전통적인 방법을 사용함으로써 형성될 수 있다. 도 4는 2-층 가요성 라미네이트 패키징 물질 및 임의의 3-층 가요성 라미네이트 패키징 물질을 제조하기 위한 방사선 라미네이션 방법의 예를 도시하다. 본원의 방사선 경화성 접착제를 사용하여 층을 얼마든지 결합시킬 수 있다.
- [0073] 가요성 패키징 물질의 제1층(101)은 감겨있지 않다. 상기 제1층(101)은 롤로부터 또는 패키징에 그래픽을 적용하기 위해, 사용되는 인쇄 프레스로부터 직접적으로 공급될 수 있다. 코팅 도포 롤러(102)를 이용하여 접착제 코팅(103)을 층(101)에 도포하여 접착 코팅층(104)을 형성한다. 이것은 단순화된 도면이다. 약 6개의 롤러를 이용하는 방법을 비롯하여 많은 다른 형태의 롤코팅 방법이 사용될 수 있다. 접착제 코팅(103)을 보유하고 있는 접착제 저장기는 열려있거나 또는 닫혀있다. 액상 접착제는 공급 시스템으로부터 또한 펌프되어질 수 있다. 접착제(103) 및 롤러(102)를 포함하는 상기 접착제 도포 시스템은 대기 온도에 있을 수 있거나 또는 가열될 수 있어 바람직한 도포 중량 및 유동 특성의 달성을 촉진시킨다.
- [0074] 가요성 패키징 물질의 제2층(105)은 감겨져 있지 않으며 닙(nip) 롤러(106)를 이용하여 접착제 코팅층(104)에 도포되어 2-층 라미네이트(107)를 형성한다. 닙 롤러(106)는, 예를 들면 고무, 강철 및 세라믹을 포함하여 다양한 상이한 물질로 만들어질 수 있다. 롤 압력은 최적의 성능 및 외관을 얻도록 설정될 수 있다. 상기 롤러(106)는 대기 온도에 있거나 또는 가열될 수 있다.
- [0075] 임의의 제2라미네이트화 접착제 도포 롤러(108)는 제2접착제 코팅(109)을 도포하여 라미네이트(107) 상에 접착제 코팅(110)을 형성할 수 있다. 가요성 패키징 물질의 임의의 제3층(111)은 감겨있지 않으며 라미네이트화 닙 롤러(112)의 임의의 두번째 세트를 이용하여 접착제 코팅(110)에 도포되어 3-층 라미네이트(113)를 형성한다.
- [0076] 전자 빔 발생 유닛 또는 UV램프 유닛(114)은 가속된 전자 또는 UV 방사선을 라미네이트(113)에 적용하여 접착제 코팅(104) 및/또는 (110) 중 적어도 하나를 경화시킨다. UV가 사용된다면, 가요성 패키징 물질층은 접착제를 경화시키기 위해 적어도 UV광의 일부 투과를 허용해야 한다. 불투명하거나 인쇄된 물질은 EB와 함께 이용될 수 있는데, 이는 가속된 전자가 불투명 패키징 물질의 층을 통과할 수 있기 때문이다. EB 가속 전위는 적어도 접착제를 경화시키기 위해 패키징 물질층을 침투하기에 충분할 정도로 높아야 한다. 상기 기구는 EB 생성과 관련된 UV광 또는 제2의 x-선에 작업자가 노출되는 것을 막기 위해 차폐되어야 한다. 임의의 백-업 롤러 또는 빔 덤프(116)는 경화과정으로부터 과도한 열을 조절하기 위해 냉각되어질 수 있다.
- [0077] 시판되는 전자 빔 생성 유닛은 Energy Science Inc.(ESI) 및 Advanced Electron Beams(AEB)을 포함한 다수의 공급자로부터 입수가 가능하다. 패키징 물질 내로 전자의 침투는 빔의 가속된 전위에 의해 측정된다. 일반적

으로 약 60 내지 250kV의 범위의 전위 범위가 최적의 가요성 패키징 라미네이션에 적합하다. 약 70 내지 170kV의 범위가 바람직하다. 상기 물질에 적용되는 총 전자 빔 에너지(조사량)는 Mrads의 단위로 측정된다. 0.5 내지 6.0Mrads의 조사량이 본 발명의 접착제를 경화시키는데 적절하다. 약 1.0 내지 4.0Mrads의 조사량 범위가 바람직하다.

[0078] 경화된 라미네이트(117)는 다듬기, 쪼개기, 쉬트화를 포함한 임의의 후-경화 웹 가공공정에 적용될 수 있을 것이다. 상기 경화된 라미네이트(117)는 다시 감겨져 패키징 물질의 라미네이트된 웹 용 물(119)을 형성한다.

[0079] 바람직하게는, 접착제(104 및 110)은 본 발명에 따른 방사선 경화성 접착제이다. 그러나 원한다면, 상기 접착제 중 하나는 비(非) 방사선 경화성일 수 있다. 다수층 라미네이트에서, 적어도 하나의 접착제 층은 본 발명에 따른 방사선 경화성 접착제를 포함해야 한다. 방사선 경화성 접착제는 상기 경화 유닛(114)전에 도포되어야 한다. 비-방사선 경화성 접착제는 경화 유닛(114)의 전후에 도포될 수 있다. 이는 설명하기 위한 목적으로 단순화된 도면이다. 다른 웹 처리, 세척, 취급 및 코팅 액세서리는 일반적인 과정의 일부이거나 과정이다.

[0080] 즉석 EB나 UV 경화는 신속한 연속가공처리(in-line processing)을 허용한다. 그러나, 다른 형태의 라미네이트화 접착제를 사용하면 상기 접착제가 짧은 기간에 적절하게 경화되지 않을 수 있기 때문에, 연속가공처리가 곤란하다.

[0081] 개선된 가용성 라미네이트 패키징 물질은 음료수, 약품, 의료 및 치과 장치 및 식품 제품을 함유하는데 사용될 수 있다. 바람직한 예로는, 스낵 식품 포장, 건조 식품 혼합, 고기 포장, 치즈 포장 및 가향 음료 용기이다. 개선된 가요성 라미네이트 패키징 물질을 비-식품 산업 또는 소비자 포장에 사용하는 것도 바람직할 것이다. 비-식품 적용의 경우에는 맛 또는 이동은 중요하지 않지만, 이들 신규한 방사선 경화성 라미네이트 접착제를 사용하여 달성한 즉각적인 결합과 박리내성은 요청될 것이다. 산업재 및 소비자 비-식품 적용의 예로는 습식 및 건조 세척 제품포장을 포함한다.

[0082] 상기 패키지는 임의의 전통적 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 도 5는 가요성 패키징 물질(122)내에 함유된 포장된 물질(12)의 단면도를 도시한다. 가요성 패키징 물질(122)의 단부(124)는 필요에 따라 접착제를 사용한 열밀봉 또는 냉각 밀봉과 같은 임의의 전통적 밀봉방법을 사용하여 밀봉될 수 있다.

[0083] **라미네이트 라벨 및 라미네이트 라벨을 갖는 폴리올레핀 용기**

[0084] 도 6에 나타난 바와 같이, 라미네이트 라벨(1)은 실질적으로 투명하거나 반투명 보호 중합체 층(2)을 포함하며, 이 층은 본 발명에 개시된 방사선 경화성 접착제 조성물(4)을 사용하여 페이스 스톡(face stock)(6)에 결합된다. 임의의 압력 감지(prsssure sensitive) 접착층(8)은 상기 보호 중합체 층(2)과 마주보는 상기 페이스 스톡(6)의 배면 상에 나타나 있다. 라미네이트 라벨은 필요한 경우, 릴리즈 라이너(release liner)(9)와 같이 당해 분야에서 일반적으로 사용되는 다른 층을 포함할 수도 있다. 릴리즈 라이너(9)는 적용 전에 라벨(1)로부터 제거되어야 한다. 상기 페이스 스톡은 공지된 방법에 의해 형성된 인쇄된 물질을 포함할 수 있다. 도 7은 압력 감지 접착제(8)에 의해 폴리올레핀 용기(10)에 결합된 라미네이트 라벨(1)을 도시한다.

[0085] 방사선 경화성 모노머는 페이스 스톡(6) 상에 도포될 때, 페이스 스톡(6)내로 흡착되는 것으로 밝혀졌다. 페이스 스톡(6)은 페이스 스톡(6)내로 흡착된 모노머의 경화를 저해하거나 방해하므로, 상기 흡착된 모노머는 형성된 라미네이트 라벨에서 결합되지 않는다. 시간이 경과될수록, 결합되지 않는 이러한 모노머는 페이스 스톡(6) 및 압력 감지 접착제(8)를 통해 이동하여 폴리올레핀 용기(10)에 도달할 수 있다. 바람직하지 않게도, 상기 모노머는 폴리올레핀 용기(10)를 통해 이동하여 용기의 내용물을 오염시키는 것으로 또한 밝혀졌다. 상기 모노머는 용기 내용물의 바람직하지 않은 냄새 및/또는 맛을 유발할 수 있다.

[0086] 본 발명에 따른 방사선 경화성 접착제 조성물은 낮은 이동성의 사이클로알리파틱 카르복시산 모노머로부터 배합된다(formulated). 상기 사이클로알리파틱 카르복시산 모노머는 전통적인 라미네이트 라벨에 통상적으로 사용된 모노머에 비해 현저하게 적은 양이 폴리올레핀 용기를 통해 이동하는 것으로 밝혀졌다.

[0087] 본 발명에 사용된 사이클로알리파틱 카르복시산 모노머는 적절하게 경화될 때 폴리올레핀 보호 필름과 같은 저 표면 에너지 층에 충분한 점착력을 제공하는 기대 이상의 조합물을 제공하여 탈라미네이션을 방지하고, 경화되지 않은 자유(free) 모노머 형태인 경우에는 폴리올레핀 용기(10)의 벽을 통해 이동하는 것을 실질적으로 방지하는 것으로도 밝혀졌다. 실질적으로 투명한 보호 중합체 층(2)은 임의의 적절한 중합체 물질로부터 형성될 수 있다. 적합한 중합체 물질의 예로는 폴리올레핀, 폴리에스테르 및 폴리스티렌을 포함한다. 바람직하게는, 상

기 보호 중합체 층은 폴리올레핀으로부터 형성된다. 적합한 폴리올레핀의 예로는 에틸렌, 부틸렌, 프로필렌, 헥센, 옥텐 등의 동중중합체 또는 공중합체를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 폴리올레핀은 폴리프로필렌 및 고-밀도 폴리에틸렌(HDPE) 또는 선형 저-밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 같은 폴리에틸렌 및 폴리이소부틸렌(PIB)을 포함한다. 폴리프로필렌이 특히 바람직하다. 폴리프로필렌의 배향형태는 2축배향(BOPP) 또는 배향된 폴리프로필렌(OPP)과 같이 원하는 대로 사용될 수 있다. 자외선(UV)광을 사용하여 방사선 경화성 접착제 조성물을 경화시킬 때, 중합체 물질은 상기 UV광을 흡수하거나 차폐함으로써 본 발명의 방사선 경화성 접착제의 경화를 방지하거나 실질적으로 억제하지 않도록 선택되어야 한다. 그러나, 전자 빔 경화를 사용할 때, 선택된 중합체 물질은 UV 경화시보다 실질적으로 더 불투명할 수 있다. 보호 중합체 층(2)은 일반적으로 약 0.2 내지 약 2mils 두께이고, 바람직하게는 약 0.4 내지 약 1.5mils이다.

[0088] 페이스 스톡은 라벨 기술 분야에서 널리 공지되어 있다. 페이스 스톡은 일반적으로 잉크 형태 및/또는 전자사진 기법에 의해 인쇄된 물질을 포함한다. 임의의 적절한 적합한 페이스 스톡이 본 발명에 이용될 수 있다. 표백된 크라프트 종이는 가장 많이 사용되는 라벨용 페이스 스톡 물질인데, 필요하다면 상기 페이스 스톡은 폴리올레핀, 폴리에스테르 및 폴리비닐클로라이드와 같은 합성 중합체 물질로부터 형성될 수 있다. 상기 페이스 스톡은 합성 섬유 및 식물 섬유 조합으로부터 직조 또는 비(非)직조 형태로 또한 형성될 수 있다. 본 발명은 합성 섬유 및/또는 식물 섬유로부터 제조되는 섬유 물질 또는 다공성 중합체 필름과 같은 방사선 경화성 모노머를 흡착할 수 있는 페이스 스톡에 특히 유용하다. 적합한 페이스 스톡은 본원에 참고문헌으로 인용된 미국 특허번호 제 5,284,688호 및 제 5,830,571호에 개시되어 있다.

[0089] 인쇄된 물질이 페이스 스톡상에서 형성되면, 상기 보호 중합체 층 및 방사선 경화성 접착제 조성물은 공지 기술을 이용하여 상기 페이스 스톡에 적용될 수 있다. 플렉소그래픽(flexographic) 인쇄 프레스를 이용하여 페이스 스톡을 인쇄하며 방사선 경화성 접착제를 연속적으로 도포하는 방법이 바람직하다. 방사선 경화성 접착제 조성물은 직접 보호 중합체 층을 통과하는, 중간압 수은 램프나 저장도 형광램프로부터 UV광에 의한 것과 같은 공지의 방법으로 경화될 수 있다. 다르게는, 전자 빔 방사선 경화성 접착제 조성물을 경화시키는데 사용될 수 있을 것이다. 필요하다면, 라미네이트 라벨은 미국 특허번호 제 5,262,216호 및 제 5,284,688호에 개시된 UV 경화방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0090] 압력감지 접착제는 라벨 기술 분야에 널리 공지되어 있다. 임의의 적절한 압력감지 접착제는 본원에 따른 라미네이트 라벨에 사용될 수 있다. 본원에 참고문헌으로 인용된 미국 특허번호 제 5,202,361호, 제 5,262,216호, 제 5,284,688호, 제 5,385,772호 및 제 5,874,143호는 라미네이트 라벨에 이용될 수 있는 적절한 압력감지 접착제의 예를 개시하고 있다. 압력감지 접착제는, 본원에서 참고문헌으로 인용된 미국 특허번호 제 5,861,201호에 개시된 바와 같은 공지 기술을 이용하여 라미네이트 라벨에 적용될 수 있다.

[0091] 적절한 폴리올레핀 용기의 예로는 음료수 또는 물 용기, 약품 용기 및 식품 용기를 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 정맥주사용 백, 폴리올레핀 랩 및 병 또한 폴리올레핀 용기의 적합한 예이다. 폴리올레핀 용기는 본 명세서에 개시된 임의의 폴리올레핀 물질로부터 형성될 수 있다.

[0092] **라미네이트된 폴딩 카톤**

[0093] 라미네이트된 폴딩 카톤은 널리 공지되어 있다. 상기 카톤은 전형적으로 종이 보드 물질을 토대로 한다. 상기 카톤은 다양한 비식품, 식품, 약품, 소비재 및 산업재 생산품의 패키지에 일반적으로 사용된다. 폴딩 카톤은 상기 제품의 1차포장 또는 플라스틱이나 유리 용기, 백 등과 같은 다양한 2차 포장을 포함할 것이다. 다양한 형태의 중합체 필름이 상기 카톤에 라미네이트될 것이다. 이러한 필름은 상술한 가요성 패키징에서 기술된 모든 필름을 필수적으로 포함한다. 알루미늄 호일 같은 금속 호일도 카톤에 또한 라미네이트될 것이다. 라미네이트 층은 카톤의 내부표면상에 또는 외부표면상에 있을 것이다. 몇몇 경우에 다수 라미네이트 층이 사용될 것이다. 라미네이트 층의 가장 일반적 용도는 카톤의 외관을 개선하고 차단 특성을 향상시키는 것이다. 상기 층은 열 밀봉을 허용하거나 또는 기계 강도를 향상시키기 위해 다른 기능적 특성을 또한 제공할 것이다. 이러한 기능적 특성의 예로는, 수분 내성을 제공하기 위해 분말 세계 카톤의 필름 라미네이션 및 주류, 화장품 등의 포장에 개선된 외관을 제공하기 위해 금속화 필름 라미네이션을 포함한다. 대부분의 경우, 상기 카톤은 바람직한 그래픽으로 또한 인쇄된다. 라미네이트 층이 카톤의 외부표면상에 있을 경우, 인쇄는 라미네이트의 상부상에 있을 것이다. 실질적으로 투명한 필름은 카톤에 라미네이트되기 전에 내표면상에 인쇄될 것이다. 이것은 결과적으로 인쇄된 그래픽의 개선된 외관 및 보호를 가져온다. 라미네이션 방법은 인쇄와 함께 또는 인쇄 전 후 별개의 방법에 의해 연속적으로 수행될 것이다. 카톤은 웹 또는 시트-페드(sheet-fed) 방법으로 일반적으로 인쇄

된다. 상기 라미네이션은 웹이나 시트에 도포될 것이나, 웹의 라미네이션이 일반적으로 바람직하다.

[0094] 압출 및 접착제 라미네이션을 포함하여 카톤에 라미네이트 층을 접착하기 위해 많은 방법이 이용된다. 상술한 방사선 경화성 접착제의 장점은 폴딩 카톤에 또한 적용하는 것이다. 특히, 즉각적인 결합 특성은 연속적인 인쇄, 다이 커팅(die cutting), 글루잉(gluing)과 같은 즉시(immediate) 공정을 허용한다. 방사선 경화성 접착제는 전통적인 물 또는 용매기제 접착제를 사용하는 열건조기를 작동하는데 필요한 에너지에 비교할 때 에너지 절약의 효과를 또한 제공한다. UV 및 EB 기구는 폴딩 카톤 물질을 라미네이트하는데 종종 사용되는 대형 열건조기보다 또한 훨씬 작다. 이는 연속적인 인쇄 또는 카톤의 가공을 통합하는 능력을 또한 향상시킨다.

[0095] 본 발명의 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 함유하는 방사선 경화성 접착제의 사용에 따른 장점은 향상된 결합성능, 제품 내성, 냄새 적음 및 낮은 이동성을 포함한다.

[0096] 상술한 바와 같이, UV 접착제가 카톤을 라미네이트하는데 사용될 때 UV광의 침투를 허용하도록 라미네이트 층은 실질적으로 투명해야 한다. EB 접착제는 투명한 라미네이트 층이나 프린팅된 필름, 필링된(filled) 필름, 금속화 필름을 포함하는 불투명한 층을 통과하여 경화될 것이다.

[0097] **기타 라미네이트 접착제 용도**

[0098] 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 함유하는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제의 1차적 용도는 상술한 바와 같이 패키징 및 라벨용일 것으로 기대되나, 이들 접착제 조성물은 이들의 탁월한 특성으로 인하여 광범위한 기타 결합 및 라미네이트화 용도에 유용할 것으로 여겨진다. 이들의 다른 용도로는 1) 식별, 멤버쉽 및 프로모션에 사용하기 위한 라미네이트된 카드, 2) 라미네이트된 광학 및 자성 데이터 저장 미디어, 3) 라미네이트된 그래픽 및 전자 디스플레이 적용, 4) 가구 제작용의 라미네이트된 장식 물질, 및 5) 건물 및 건축용 라미네이트된 장식 및 구조 물질을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

**실시예**

[0110] 본 발명은 하기 비제한적 실시예 및 비교예를 참조하여 더 기술될 것이다. 방사선 경화성, 접착제 조성물의 카르복시산 관능성 모노머의 이동은 음식 산업 기준을 이용하여 시험되었고 그 결과는 본 출원인의 미국 출원 제 6,720,050 및 6,472,056호에 기재되어 있다. 상기 시험 결과는 카르복시산 관능성 모노머가 종래 방사선 경화성 접착제에 사용되는 모노머보다 훨씬 낮은 정도로 가요성 라미네이트 패키징 물질 층을 통하여 이동함을 명백하게 보여주고 있다. 따라서, 상기 개선된 방사선 경화성 접착제 조성물은 경화되지 않은 모노머들이 가요성 패키징 층을 통해 이동할 위험 및 포장된 제품의 내용물이 경화되지 않은 모노머에 의하여 오염될 위험이 상당히 경감된 접착층을 제공할 수 있다.

[0111] 하기 시험결과는 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 포함하는 본 발명의 방사선 경화성 접착제가 피부 자극을 경감시키는 것을 보여주며, 적절하게 경화된 경우 현저히 개선된 접착성, 특히 액체가 존재할 때, 탈라미네이션에 대한 저항성 및 상당히 경감된 이동을 나타냄을 보여준다.

[0112] **실시예 1**

[0113] MAHP를 2 mil 두께의 선형저밀도(LLDPE) 패키징 필름의 웹(web)상에 약 1.3 pounds/3000ft<sup>2</sup>의 속도로 물 코팅하였다. 두번째 웹 즉 0.48 mil의 폴리에스테르(PET) 패키징 필름(DuPont Melinex 813)을 MAHP의 액상층에 니핑(nipped)하였다. 약 3.0 Mrads의 적용량으로 110kV에서 작동하는 통상의 가속기에서 발생한 전자 빔으로 폴리에스테르 필름을 통해 상기 이동 웹을 방사선 조사하였다. MAHP는 즉시 중합되어 상기 폴리에스테르 및 상기 LLDPE 필름을 결합하였다. 생성되는 라미네이트 구조물의 결합력을 T-peel 방법으로 시험하였다. 시험결과 PET 필름은 최대 강도 297 g/inch에서 즉시 파열(immediate tearing)되었다. 상기 라미네이트를 물에 흠뻑 적신 종이 타올층 사이에서 밤새 소킹(soaking)시킨 후 상기 시험을 반복하였다. 최대 강도 490 g/inch에서 즉시 파열(immediate tearing)되었다.

[0114] 실시예 2

[0115] LLDPE 필름 대신 1 mil 두께의 알루미늄 호일을 사용하여 상기 실시예 1의 방법과 동일하게 시행하였다. T-peel 시험결과 PET 필름은 최대 강도 326 g/inch에서 즉시 파열(immediate tearing)되었다. 상기 라미네이트를 4시간 동안 물에 침지한 후 상기 시험을 반복하였다. 평균 박리 강도는 213 g/inch이었고, 피크 강도는 328 g/inch이었다.

[0116] 실시예 3

[0117] PET 필름 대신 0.7 mil 두께의 연신 폴리프로필렌(oPP) 필름(Mobil SPW)을 사용하여 상기 실시예 1의 방법과 동일하게 시행하였다. 라미네이트의 두 필름층을 분리(delaminate)시켰을 때 oPP 필름이 즉시 파열되었다.

[0118] 실시예 4

[0119] 필름을 결합시키기 위하여 MAHP 대신 MAMHP를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1, 2, 및 3의 방법 및 물질을 사용하여 동일하게 시행하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 놀랍게도, 그리고 예기치 않게 PET 라미네이트의 결합력이 습식 조건(wet condition)하에서 실제로 증가되는 것을 볼 수 있었다.

[0120] 표 1

| 라미네이트           | PET/LLDPE | PET/A1 호일 | oPP/LLDPE |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| 평균 건식 결합력(g/in) | 225       | 160       | 파열        |
| 피크 건식 결합력       | 272       | 225       | 미시험       |
| 평균 습식 결합력       | 파열        | 파열        | 미시험       |
| 피크 습식 결합력       | 540       | 358       | 미시험       |

[0122] 실시예 5

[0123] 상기 실시예 1에서 개시된 방법에 따라 배합된 EB 경화성 라미네이트화 접착제를 제조하고 시험하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0124] 표 2

|   |                |
|---|----------------|
| 배합물 구성성분(중량 %)                          |                |
| MAHP                                    | 59.8           |
| MAES                                    | 30.0           |
| 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (Sartomer CN973)        | 8.5            |
| 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아크릴레이트 (Sartomer SR256) | 1.5            |
| 플루오로계면활성제(Ciba, Lodyne s107b)           | 0.2            |
| 라미네이트 박리강도(g/in)                        |                |
| 건식 박리 PET/LLDPE                         | 박리, 444 피크     |
| 습식 박리 강도 PET/LLDPE                      | 박리, 307 피크     |
| 건식 박리 PET/A1 호일                         | 박리, 405 피크     |
| 습식 박리 PET/A1 호일                         | 190 평균, 296 피크 |

[0126] 실시예 6

[0127] 상기 실시예 5의 접착제를 사용하고, 상기 실시예 1에서 개시된 방법에 따라 0.70 mil oPP 를 2.0 LLDPE에 라미네이트 하였다. 제조된 라미네이트 구조물을 단일면 추출 셀에 위치시켰다. 40℃에서 10일간, 라미네이트 표면적 스퀘어 인치당 95% 에탄올 10ml로 상기 라미네이트의 oPP 면을 추출하였다. 산출된 에탄올 용액을 분석한 결과 MAHP농도는 25 ppb 미만이었다.

[0128] 실시예 7

[0129] 하기 표 3에 나타난 바와 같은 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머(MAHP)를 사용하여 UV 경화성 라미네이트화 접착제 포블레이션을 제조하였다. 비교를 위하여 상기 접착제를 선형 알리파틱 카르복시산 관능성 모노머(MAES)를 토대로한 접착제와 병행하여 적용하였다. 접착제는 360 line/in 플렉소그래픽 핸드 프루퍼 (flexographic hand-proofer)로 적용하였다. 0.75 mil oPP 필름(Mobil LBW)을 사용하였다. 클레이 코팅 페이퍼 보드에의 라미네이션도 또한 시험되었다. 상기 라미네이트들을 다양한 스피드 컨베이어에 마운트된 300 w/분 중간압 수은 아크 램프로 경화하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다. 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 포함하는 포블레이션을 사용한 경우 결합이 보다 개선됨을 알 수 있었다.

[0130] 표 3 (t=필름 파열, cs=클레이 스플리트)

[0131]

|                                       | A          | B        | C         | D       | E         | 대조군  |
|---------------------------------------|------------|----------|-----------|---------|-----------|------|
| MAHP(%)                               | 97         | 56.9     | 82        | 87      | 47        |      |
| 광개시제 (Darocur 2959)                   | 3          | 3        | 3         | 3       | 3         |      |
| 벤질디메틸케탈                               |            |          |           |         |           | 2    |
| MAES                                  |            | 40       |           |         | 50        | 97.9 |
| FC4430                                |            | 0.1      |           |         |           |      |
| 에톡실레이트된 노닐페놀아크릴레이트 (Sartomer SR504)   |            |          | 15        |         |           |      |
| 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아크릴레이트 (Sartomer SR256) |            |          |           | 10      |           |      |
| 아크릴레이트된 실리콘                           |            |          |           |         |           | 0.05 |
| 광택제(Optical brightner)                |            |          |           |         |           | 0.05 |
|                                       |            |          |           |         |           |      |
| 대조군에 대한 박리 강도 (g/in)                  |            |          |           |         |           |      |
| oPP/oPP(100 ft/분)                     | 373/136    | 259/67   | 191/142   | 164/114 | 182/131   |      |
| oPP/oPP(200 ft/분)                     | 329/84     | 125/78   | 128/101   | 115/78  | 128/52    |      |
| oPP/페이퍼 보드(100 ft/분) 테이프 지지           | 362cs/tear | 410t/308 | 308cs/356 | 404/290 | 657cs/471 |      |
| oPP/페이퍼 보드(200 ft/분) 테이프 지지           | 333cs/382  | 749t/319 | 280cs/375 | 315/286 | 786cs/321 |      |

[0132] 실시예 8

[0133] 일련의 전자 빔 경화성 라미네이트화 접착제를 제조하였다. 상기 접착제는 다양한 가요성 패키징 기재에 대하여 뛰어난 필름 파괴 결합성을 나타내었다. 파열시 최대 강도는 경화된 접착제의 동적 기계적 특성과 관련되었다. 뛰어난 수분 및 식품 저항성을 나타내는 접착제와 기재 조합을 동정하였다.

[0134] 실험: 접착제의 동적 기계적 특성(DMA)은 1.0%의 광개시제(Lucirin TPO)를 스파이킹한(spiked) 접착제 시료를 사용하여 측정하였다. 상기 시료는 실온에서 석영창 및 UV광원이 구비된 레오로직카 기기 Stresstech HR 레오

미터를 사용하여 5Hz의 일정 주파수로 등은 UV 경화하였다. 이후 상기 경화된 시료를 레오로직카 기기 Stresstech DMA로 이동시킨 후 120 °C에서 -10°C까지 온도 함수로 그 특성을 관찰하였다.

- [0135] EB 라미네이션에는 하기 기재를 사용하였다:
- [0136] -선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)- Pilant Max 200-1, 50 마이크론(2.0 mil)
- [0137] -코로나 처리 폴리에스테르(PET)- DuPont LBT, 12 마이크론(0.48 mil)
- [0138] -화학 처리 폴리에스테르- DuPont Melinex 813, 12 마이크론(0.48 mil)
- [0139] -연신 폴리프로필렌(oPP)- Exxon Mobil LBW, 19 마이크론(0.75 mil)
- [0140] -메탈화 폴리프로필렌- Exxon Mobil MET, 18 마이크론(0.70 mil)
- [0141] -알루미늄 호일, 25 마이크론(1.0 mil)

[0142] 상기 접착제를 실온에서 오프셋 그라비아 코팅기(offset gravure coater)로 하부 웹(base web)에 적용하였다. 적용된 접착제 중량은  $2.1 \pm 0.3 \text{ g/m}^2$  ( $1.3 \pm 0.2 \text{ 파운드/3000ft}^2$ )이었다. 상부 웹(top web)을 습성 접착제에 니핑한 후, 에너지 사이언스 일렉트로큐어 유닛을 사용하여 110 kV, 3.0 Mrads에서 EB 경화하였다. 메탈화된 oPP는 접착제 적용전에 메탈화된 표면에 직렬로 코로나 처리하였다. 그외 모든 필름은 제조자에 의하여 전처리되었고 부가적인 처리없이 사용하였다.

[0143] 필름 파괴 결합 특성은 EB 경화 직후 수시험(hand testing)으로 확인되었다. ATS 텐실 테스터를 사용하여 분당 10 inch 속도 및 90도 형상(T-peel)으로 기계 방향으로 25.4 mm(1.0 inch) 폭의 라미네이트에 대하여 결합 강도를 측정하였다. 실온에서 물을 흠뻑 적신 종이 타올층 사이에 1.0 inch 폭의 스트립을 밤새 소킹한 후 습식 결합 강도를 측정하였다. 상기 강도는 종이 타올에서 스트립을 제거하는 즉시 측정하였다.

[0144] 식품 저항성은 LLDPE-기초 라미네이트를 시료 물질을 포함하는 열 밀봉성 파우치로 형성하여 측정하였다. 수성의 산성 식품에 대한 저항성을 시험하는데에는 Sunny Delight<sup>TM</sup>가 사용되었다. 수성의 감미 식품에 대한 저항성을 시험하는데에는 물에 50% 콘시럽을 녹인 용액이 사용되었다. 지방성 식품에 대한 저항성 시험에는 콘 오일을 사용하였다. 실온 및 냉장 조건에서 2주간 방치후 상기 파우치를 점검하였다. 이후 파우치 부위를 1.0 inch 폭의 스트립으로 절단한 후, 상기 기재된 대로 라미네이트의 박리 시험을 수행하였다.

[0145] **접착 특성:** 본 실험에는 일련의 4개의 EB 경화성 접착제가 사용되었다. 접착제 조성을 다양하게 하여 소수성 범위 및 동적 기계적(DMA) 특성을 포함하도록 하였다(표 4). 비록 이 접착제들은 EB 경화 목적으로 디자인되었으나, DMA 특성을 규명하는데에는 UV 경화법이 바람직하였다. 점도를 모니터링하면서 레오미터의 플레이트사이에서 상기 접착제들을 경화하였다.

[0146] 표 4 EB 경화성 접착제 특성

|                        | F    | G    | H    | I    |
|------------------------|------|------|------|------|
| MAES                   | 75   | 65   | 55   | 45   |
| MAHP                   | 25   | 35   | 45   | 55   |
| 점도(cps@25°C)           | 355  | 473  | 593  | 852  |
| 상대 소수성                 | 1    | 2    | 3    | 4    |
| 경화 T <sub>g</sub> (°C) | 21.5 | 22.4 | 27.6 | 29.2 |

[0148] UV 경화에 이어서, 상기 접착제의 동적 기계적(DMA) 특성을 온도 함수로 관찰하였다. 경화된 G 접착제에 대한 대표적 DMA 플롯을 도 8에 나타내었다. 상기 경화된 접착제의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)는 저장(G') 모듈러스에 대한 손실(G'') 모듈러스의 비율(탄젠트 델타)로 측정될 수 있다. 4가지 접착제 모두에 대한 탄젠트 델타 커브는 도 9에 나타내었다. 상기 데이터로부터 얻어진 피크 값(T<sub>g</sub>)은 표 4에 나타내었다.

- [0149] 결합 특성: 다양한 기재 조합에 대하여, 건식 및 습식 조건하에서의 결합 강도를 도 10A 내지 10E에 나타내었다. 4개의 접착제 조합물의 모든 기재는 건식 조건하 시험시 필름 파괴 결합을 보였는데, 이는 필름보다 접착 결합이 더 강하다는 것을 의미한다. 일반적으로 결합 강도를 최대화하기 위해서는 접착 유리 전이 온도가 접착 사용온도와 가까운 것이 바람직하다고 보고된 바 있다. 따라서  $T_g$ 가 약 20 내지 약 30℃의 범위인 본 실시예들은  $T_g$ 가 조작 범위에 가까울 때 결합 강도가 최대화된 것으로 생각되었다. 그러나 놀랍게도 상기 실시예들은 도 8에 도시된 플라투 모듈러스(plateau modulus)에 비교하여 상기 기재된  $T_g$  온도를 훨씬 넘어 증가된 결합 강도를 나타내었다.
- [0150] 필름 파괴에 도달하는 최대 결합 강도는 사용된 접착제에 의존하는 것으로 보인다. 최대 결합 강도와  $T_g$ 와의 관계는 상이한 필름 조합마다 상이하였다. 화학 처리된 PET/LLDPE(도 10B)는 중간  $T_g$  접착제에서 최대 결합 강도를 나타내었다. 필름 파열시 oPP/LLDPE 결합강도(도 10D)는 접착제의  $T_g$ 가 증가될 수록 감소하였다. oPP/메탈화 oPP 라미네이트는 최저 및 최고  $T_g$  접착제 양쪽 모두에서 가장 강력한 결합을 나타내었다. 또한 예기치 않게 LLDPE에 라미네이트된 화학 처리 및 비-화학 처리 PET 필름의 최대 건식 결합 강도와 대비되었다(도 10B 및 도 10C의 건식 결합 강도를 비교하라).
- [0151] 물에 소킹시킨 후, 상기 라미네이트들은 필름 파열없이 박리될 수 있다. 많은 경우 물에 적신 후 허용가능한 결합 강도가 150 g/in 을 초과하여 잔존하였다. 일련의 접착제에서의 습식 결합 강도는 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머(MAHP) 함량이 증가할 수록 증가되었다. 이는 화학 처리 및 비-화학 처리 PET의 습식 결합 강도와 크게 대비되었다(도 10B 및 도 10C의 습식 결합 강도를 비교하라).
- [0152] 식품 저항성: 상기 시료 파우치의 노화에 따른 탈라미네이션을 관찰하였다. 실온 노화시 수성의 감미성 시료 물질을 담은 코로나 처리 PET/G/LLDPE 라미네이트만이 탈라미네이션을 나타내었다(터널링:tunneling). 기타 다른 라미네이트 들에서는 전혀 탈라미네이션이 관찰되지 않았다.
- [0153] 노화된 파우치의 실온에서의 결합 강도를 도 11A 내지 도 11C에 나타내었다. 모든 파우치들이 박리시험에서 필름 파열을 나타내었으며, 이는 접착제가 필름보다 더 강하다는 것을 나타낸다. 이는 슬라이버(silver) 및 직선형 파열 조합이었다. 나타낸 결과들은 슬라이버 파열이 시작되기 전 평균 박리 값이다. 직선 파열의 경우 파열시 최고값을 기록하였다.
- [0154] 실험 결과 대다수의 라미네이트가 400g/in 이상을 유지하는 뛰어난 식품 저항성을 나타내었다. 사용된 접착제와 식품 저항성간의 명확한 상관관계는 없었다. 가장 현저한 점으로는 화학 처리 및 코로나 처리 PET 라미네이트간의 상이성이다(도 11A 및 도 11B를 비교하라). 수성의 산성 및 감미성 시료 물질을 갖는 파우치는 화학 처리 PET에서 실질적으로 더 큰 결합 강도를 나타낸다. 이는 이상에서 기재하고 도 10B 및 도 10C 에서 도시한 물-소킹 시험의 결과와 일치한다. 코로나 처리 PET의 결합 강도의 크기는 물-소킹 시험에 비해 파우치 시험에서 더 큰 것으로 나타났다(도 10C 및 도 10B를 비교하라). 이는 LLDPE 필름의 수분 방어 특성에 기인한 것으로 사료되나, 이러한 사실에 제한적이지는 않다. 화학적 및 코로나 처리 PET간의 결합 강도의 차이는 지방성 시료 물질이 사용된 경우에 비해 상대적으로 작다. 이러한 결과는 놀랍게도 이러한 접착제들이 화학 처리 필름을 사용할 필요 없이 PET 라미네이트 패키징에 적합하다는 것을 보여준다.
- [0155] 본 실시예에서, 접착제/기재 조합은 건식 및 습식 조건에서 뛰어난 결합 특성을 나타냄을 규명하였고, 또한 이는 상이한 형태의 식품에 대한 시험에서도 마찬가지로 입증되었다. 본 실시예는 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머를 포함하는 방사선 경화성 라미네이트화 접착제 조성물이 광범위한 패키징 물질에 유리하게 사용될 수 있음을 명확하게 보여준다.
- [0156] **실시예 9 및 비교예**
- [0157] 사이클로알리파틱 카르복시산 관능성 모노머(HEA/헥사하이드로프탈 무수물 하프에스테르, MAHP)의 성능을 상응하는 방향족 모노머(HEA/프탈 무수물 하프에스테르, MAEP)와 비교하기 위하여 하기의 EB 경화성 라미네이트화 접착제 조성물을 제조하였다.:

[0158] 포물러 J: MAES 45%, MAHP 45%, 라우렐 아크릴레이트 10%

[0159] 포물러 K: MAES 45%, MAEP 45%, 라우렐 아크릴레이트 10%

[0160] 상기 접착제를 알루미늄 호일 기재에 적용하고 프린트 PET 필름으로 씌웠다. 상기 접착제는 PET필름을 통해 3.0 Mrads로 조사하여 EB 경화하였다. 상기 라미네이트들의 박리 강도를 건조시 및 물-소킹 1시간후 측정하여 표 5에 나타내었다. 그 결과, 사이클로알리파틱 모노머는 상응하는 방향족 모노머에 비하여 현저하게 향상된 성능을 나타냄을 확인하였다.

[0161]

| 포물러 | 건식결합lnk (g/in) | 건식결합 비-lnk (g/in) | 습식결합lnk (g/in) | 습식결합 비-lnk (g/in) |
|-----|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| J   | 423(필름 파열)     | 직선형 필름 파열         | 108            | 55                |
| K   | 232            | 191               | 19             | 12                |

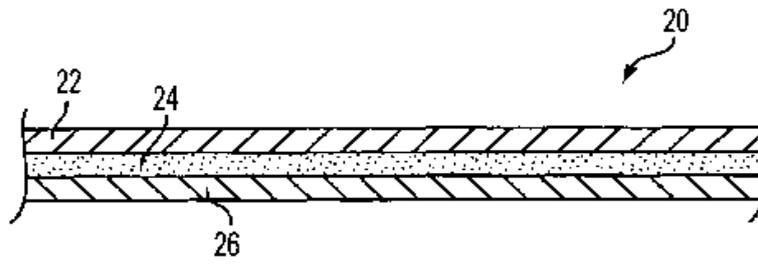
[0162] 어떤 잇점 및 바람직한 실시예를 설명하였으나, 당업자는 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어남이 없이 치환, 부가, 제거, 변형, 및/또는 다른 변화가 이루어질 수 있음을 인식할 것이다. 따라서, 본 발명은 상기한 설명에 의하여 한정되지 아니하며, 아래의 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

**도면의 간단한 설명**

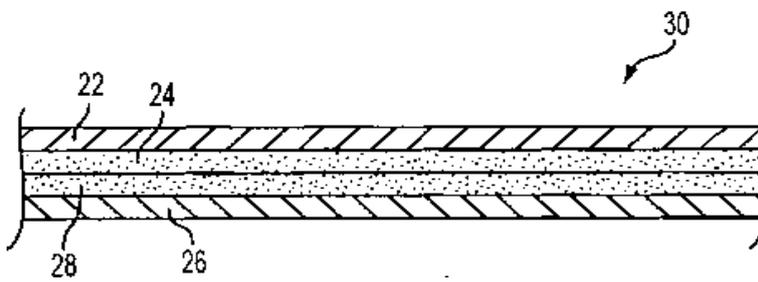
- [0099] 도 1은 방사선 경화된, 라미네이트 패키징 물질의 측면 단면도이다.
- [0100] 도 2는 방사선 경화된, 라미네이트 패키징 물질의 측면 단면도이다.
- [0101] 도 3은 방사선 경화된, 라미네이트 패키징 물질의 측면 단면도이다.
- [0102] 도 4는 방사선 라미네이트화 방법의 측면도이다.
- [0103] 도 5는 포장된 제품의 측면 단면도이다.
- [0104] 도 6은 본 발명에 따른 개선된 라미네이트 라벨의 측면 단면도이다.
- [0105] 도 7은 외부 표면에 결합된 상기 개선된 라미네이트 라벨을 갖는 약품 또는 식품을 포함하기에 적합한 폴리올레핀 용기의 측면의 단면도이다.
- [0106] 도 8은 광개시제를 이용한 UV 경화후, 본 발명에 따른 일 실시예의 DMA 특성의 그래프를 나타낸 도면이다.
- [0107] 도 9는 광개시제를 이용한 UV 경화후, 본 발명에 따른 일 실시예의 탄젠트 델타 플롯(tan delta plot)의 그래프를 나타낸 도면이다.
- [0108] 도 10A 내지 10E는 본 발명에 따른 실시예들의 결합 강도의 그래프를 나타낸 도면이다.
- [0109] 도 11A 내지 11C는 본 발명에 따른 실시예들의 식품에 대한 저항성의 그래프를 나타낸 도면이다.

도면

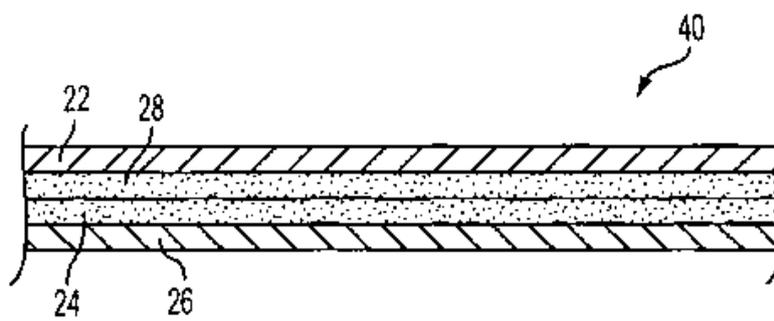
도면1



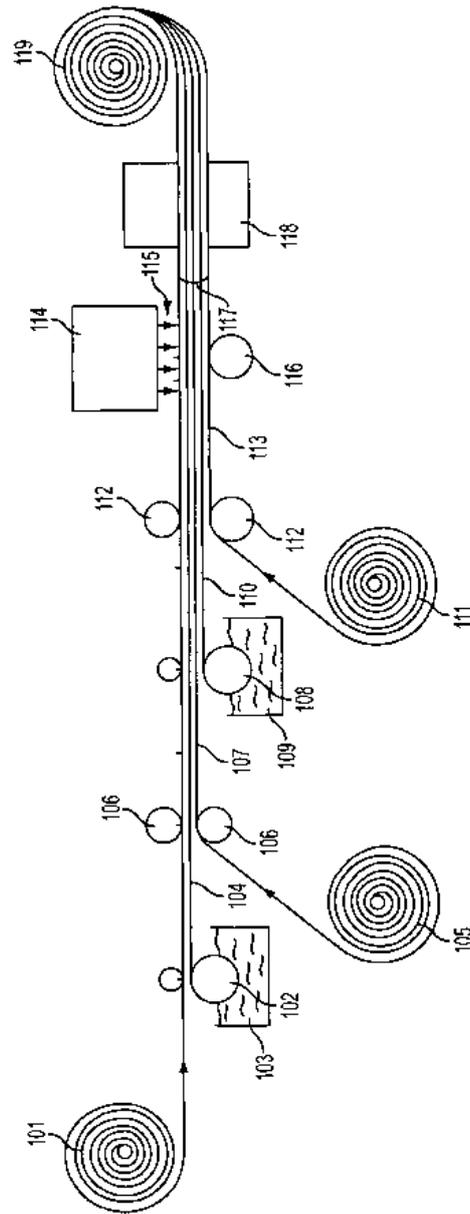
도면2



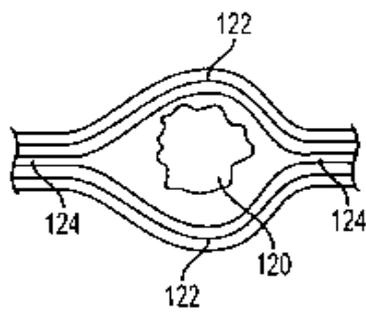
도면3



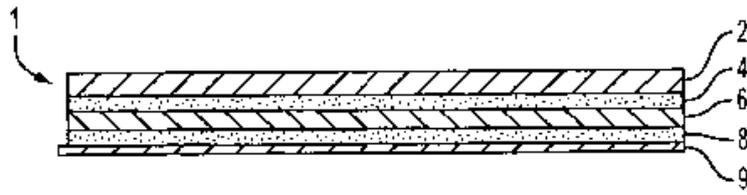
도면4



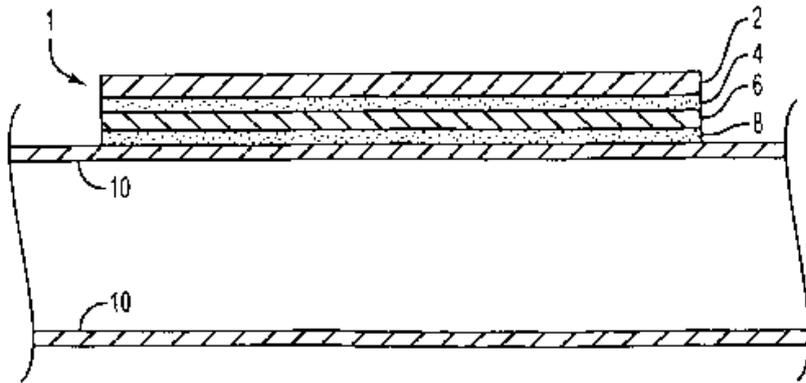
도면5



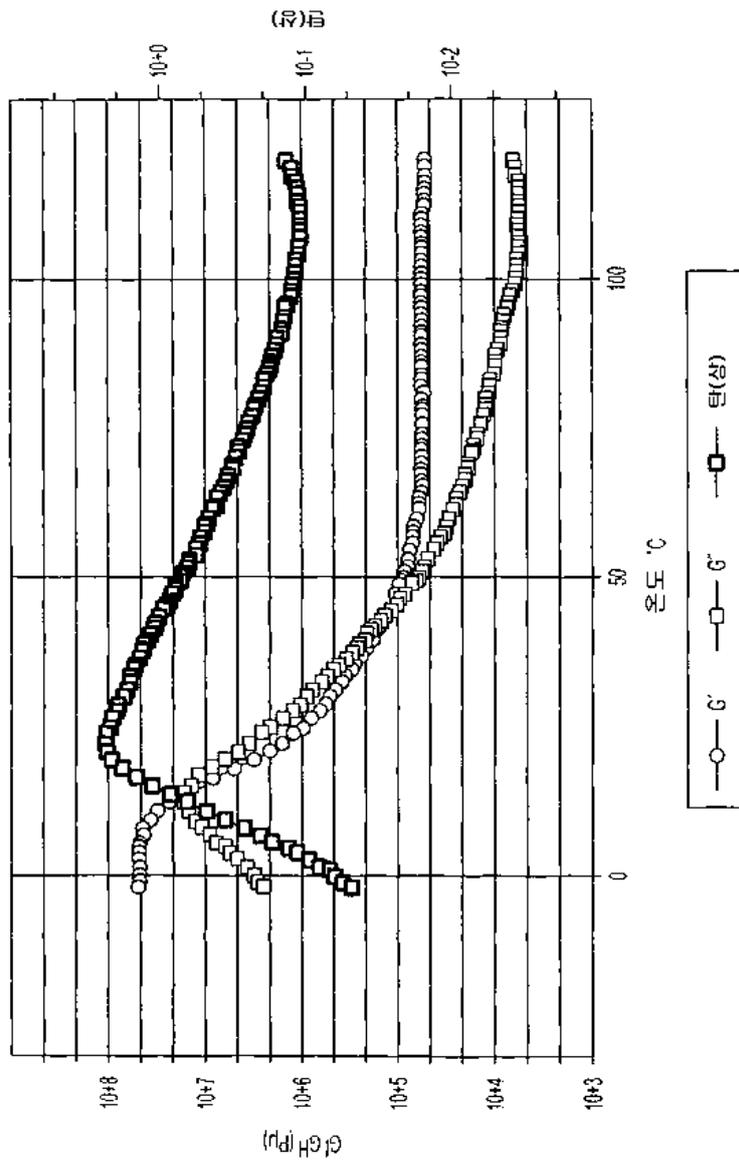
도면6



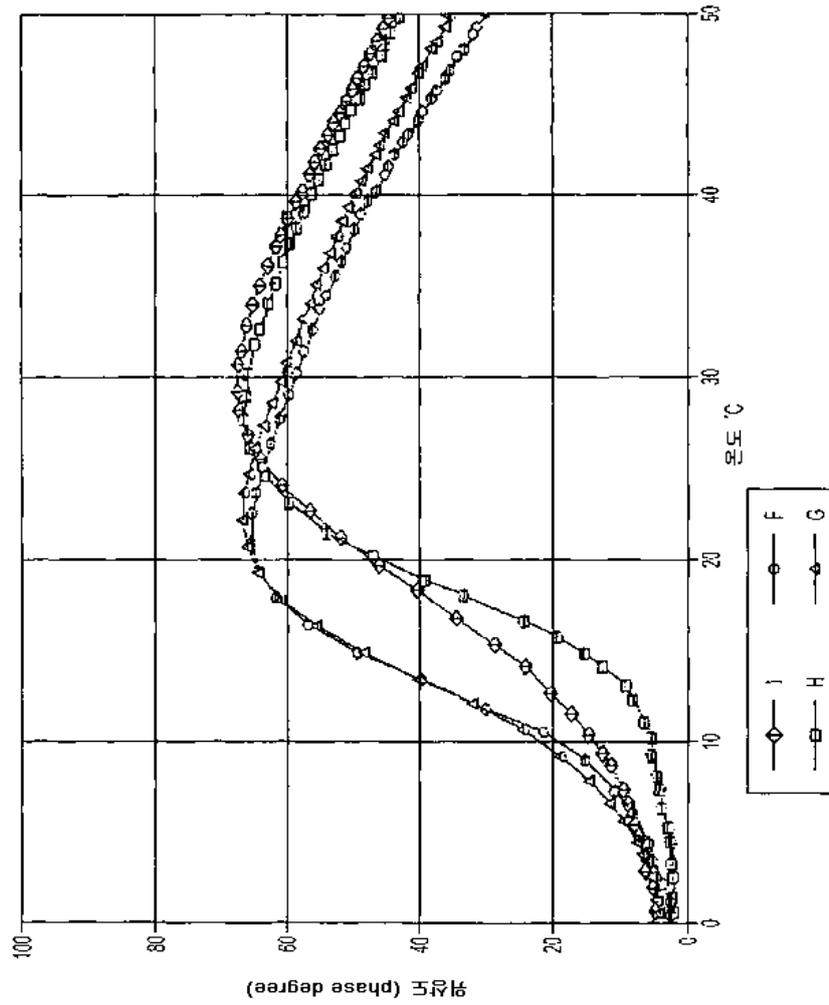
도면7



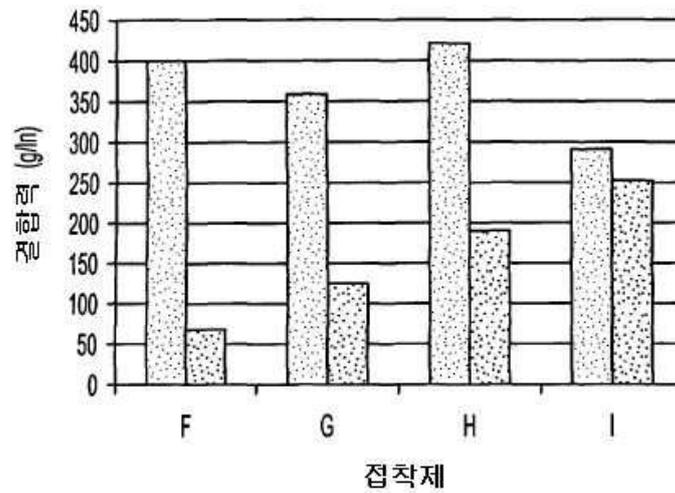
도면8



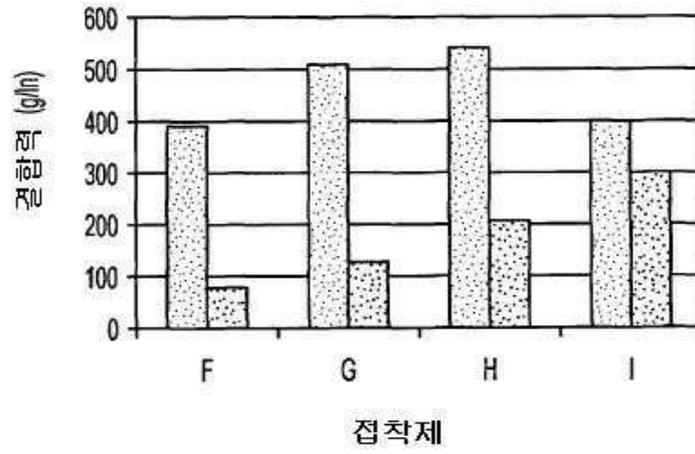
도면9



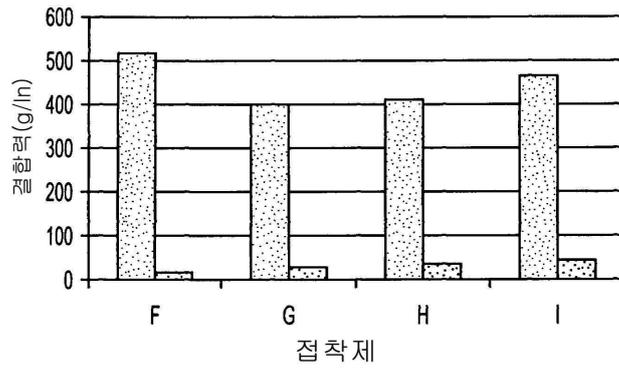
도면10a



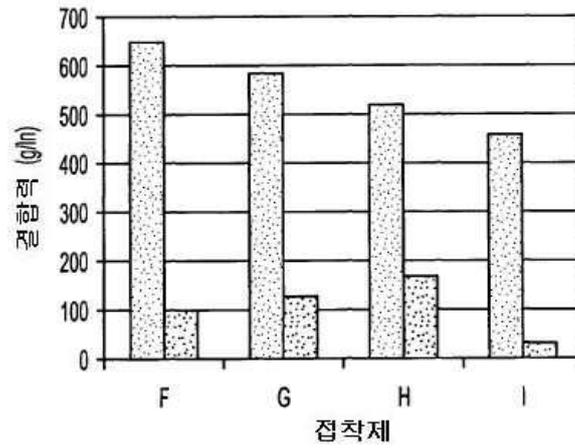
도면10b



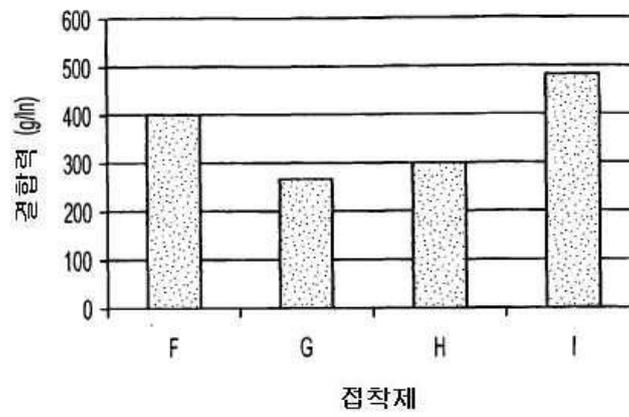
도면10c



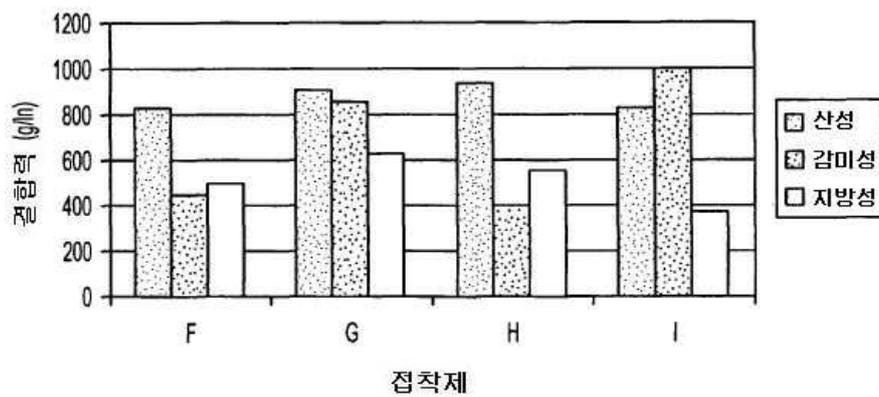
도면10d



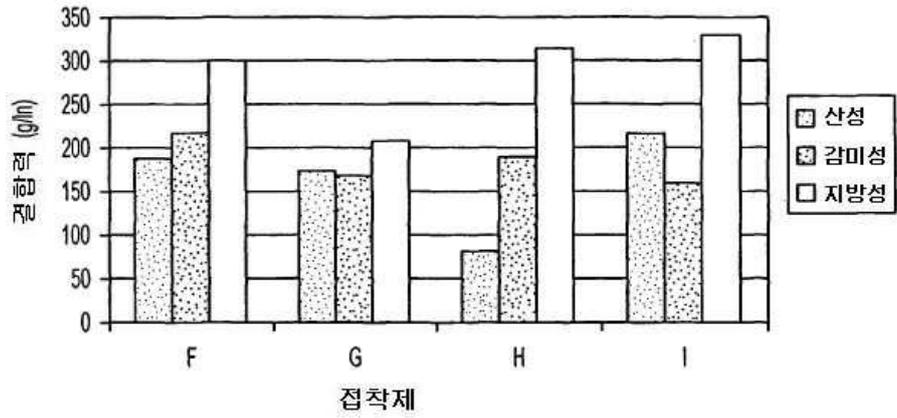
도면10e



도면11a



도면11b



도면11c

