

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2020/130285 A1

(43) 국제공개일
2020년 6월 25일 (25.06.2020) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류: C09J 133/08 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C09J 11/08 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) 공개:

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011396 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2019년 9월 4일 (04.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0164124 2018년 12월 18일 (18.12.2018) KR
10-2019-0109115 2019년 9월 3일 (03.09.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이승모 (LEE, Seungmo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 양승훈 (YANG, Seung Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박용수 (PARK, Yong Su); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황운태 (HWANG, Yoontae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김효민 (KIM, Hyo Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서성종 (SEO, Sungjong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI



WO 2020/130285 A1

(54) Title: ACRYLIC EMULSION PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 아크릴계 에멀전 점착제 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to an acrylic emulsion pressure-sensitive adhesive composition. According to the present invention, it is possible to provide a pressure-sensitive adhesive composition having less residue and exhibiting excellent adhesion to both hydrophobic and hydrophilic substrates.

(57) 요약서: 본 발명은 아크릴계 에멀전 점착제 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 소수성 및 친수성 기재 모두에 우수한 점착력을 나타내며, 잔사가 적은 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

아크릴계 에멀전 점착제 조성물

5 【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 12월 18일자 한국 특허 출원 제10-2018-0164124호 및 2019년 9월 3일자 한국 특허 출원 제10-2019-0109115호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 아크릴계 에멀전 점착제 조성물에 관한 것이다.

【배경기술】

점착제(Pressure-Sensitive Adhesive, PSA)는 작은 압력으로 피착제에 접착하는 성질을 가진 물질이다. 점착제와는 다른 점탄성적인 물질로 초기 점착력, 점착력, 응집력의 기본적인 성질을 가지고 있으며, 인쇄, 화학, 의약품, 가전제품, 자동차, 문구 등 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다.

점착제는 제조 시 사용하는 모노머에 따라 아크릴계, 고무계, 실리콘계, EVA계 등으로 분류할 수 있고, 형태에 따라 용제형, 에멀전형, 핫멜트형으로 분류할 수 있다.

과거에는, 대부분 고무계 점착제 또는 용제형 점착제 등이 점착 테이프와 점착 라벨 등에 사용되었으나, 친환경적인 점착제에 대한 수요가 증가하면서 무용제형 점착제에 대한 관심이 높아졌으며, 이에 대한 기술 개발이 진행되었다. 현재는 무용제형 점착제의 사용 및 생산량이 크게 증가되었고, 앞으로도 지속적으로 증가할 것으로 예상된다.

무용제형 점착제는 대표적으로 수계 유화 중합에 의해서 제조되는데, 경제성 및 가공성 향상의 측면에서, 응집물 발생이 적고 우수한 점착 물성을 안정적으로 구현할 수 있는 특성이 요구된다.

이렇게 수계 유화 중합으로 제조되는 수성 점착제는 친수성 유화제를 사용하는데, 일반적으로 친수성과 소수성을 동시에 지니는 양극성 단분자가

친수성 유화제로서 사용된다. 특히 수계에서의 입자 형성 및 유지 안정성을 위하여 설펜소나이트와 같이 극성이 강한 친수성기를 포함하는 양극성 단분자가 사용된다.

한편, 유화제의 친수성기가 너무 많거나, 친수성의 정도가 너무 강할 경우 소수성 기재인 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 소재에 대한 점착력이 약한 문제가 있다. 또한, 친수성 소재에 적용하는 경우 지나치게 강한 점착력으로 인하여 점착제의 탈착 시 잔사가 남을 수 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 점착제 조성물의 단량체 조성을 소수성으로 하거나, 가교도를 높이는 방법이 제시되었으나, 이 경우 친수성 기재에 대한 점착력이 떨어지는 문제가 있다.

따라서, 소수성 기재에 대해 개선된 점착력을 나타내면서도, 친수성 소재에 대한 점착력이 유지되며, 잔사 현상이 발생하지 않는 새로운 점착제의 개발이 요구되고 있다.

15 【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

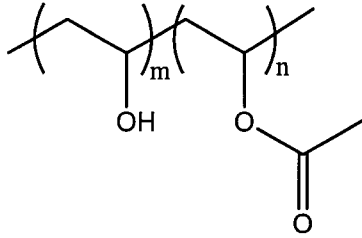
본 발명은 친수성 및 소수성 기재 모두에 우수한 점착력을 나타내면서, 피착제에 잔사를 남기지 않는 점착제 조성물 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

20

【기술적 해결방법】

본 발명은, (메트)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체 및 불포화 카르복실산계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이, 하기 화학식 1로 표시되며, 하기 수화식 1로 표시되는 수화도가 75 내지 99 %이고, 수평균분자량이 1,000 내지 8,000 g/mol인 고분자 유화제 존재 하에 유화 중합된 공중합체를 포함하는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



[수학식 1]

$$\text{수화도} = m/(m+n)*100$$

상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체는, 메틸 (메트)아크릴레이트,
 5 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필
 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-
 부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트,
 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트,
 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실
 10 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 및
 라우릴 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

상기 비닐계 단량체는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹을 포함하는, 비닐
 에스테르계 단량체; 및 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종
 이상일 수 있다.

15 상기 불포화 카르복실산계 단량체는 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산,
 이타콘산, 및 (메트)아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

또한, 본 발명은, (메트)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체 및
 불포화 카르복실산계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물; 가교제; 및 상기 화학식
 1로 표시되며, 상기 수학식 1로 표시되는 수화도가 75 내지 99 %이고,
 20 수평균분자량이 1,000 내지 8,000 g/mol인 고분자 유화제를 포함하는 프리
 에멀전을 제조하는 단계, 및

개시제의 존재 하에, 상기 프리 에멀전을 유화 중합하는 단계를 포함하는,
 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법을 제공한다.

상기 고분자 유화제는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5.0
 25 중량부로 포함될 수 있다.

상기 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체는 단량체 혼합물 100 중량부에
 대하여 70 내지 99 중량부로 포함될 수 있다.

상기 비닐계 단량체는 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 1 내지 25 중량부로 포함될 수 있다.

상기 불포화 카르복실산계 단량체는 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

5

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 친수성 및 소수성 기재 모두에 우수한 점착력을 나타내면서도 피착체에 잔사를 남기지 않는 점착제 조성물 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

10

【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

15

또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그
20 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

20

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및
25 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

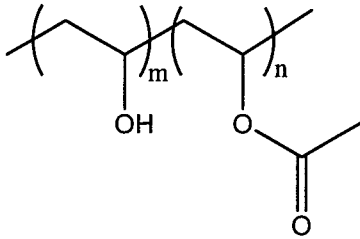
25

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, (메트)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계
30 단량체 및 불포화 카르복실산계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이, 하기

화학식 1로 표시되며, 하기 수학식 1로 표시되는 수화도가 75 내지 99%이고, 수평균분자량이 1,000 내지 8,000 g/mol인 고분자 유화제 존재 하에 유화 중합된 공중합체를 포함하는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물이 제공된다.

[화학식 1]



5

[수학식 1]

$$\text{수화도} = m/(m+n)*100$$

상기 화학식 1 및 수학식 1에서, m 및 n은 상기 고분자를 구성하는 반복단위의 몰수이다.

10 통상 수성 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조 시 유화제로는 설포네이트, 설페이트와 같이 극성이 강한 친수성기를 포함하는 양극성 단분자가 사용된다. 그러나 이러한 유화제를 사용하여 제조된 공중합체, 즉, 라텍스 입자의 에멀전을 포함하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 경우, 친수성 기재에 대한 점착력이 지나치게 강하여 잔사를 남기는 문제가 있고, 반대로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 소수성 기재에 대한 점착력은 떨어지는 문제가 있다.

15

이에, 본 발명자들은 소수성 및 친수성 기재 모두에 우수한 점착력을 나타내면서도, 피착체에 잔사를 남기지 않는 점착제 조성물에 관하여 연구를 거듭하였으며, 그 결과, 상기 화학식 1과 같은 고분자 유화제를 사용하는 경우 점착 특성을 향상시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

20

상기 고분자 유화제는 비닐 알코올 및 메틸 비닐 케톤 단량체가 공중합된 변성 폴리비닐알코올계 고분자로서, 교대, 랜덤, 블록 공중합체의 어느 것이든 가능하다. 상기 고분자 유화제에서 친수기인 히드록시기는 수상에서 입자 안정성을 유지하는 역할을 하며, 고분자 사슬 부분은 유화 중합 시 중합이 이루어지는 공간으로 역할 할 수 있다.

25

바람직하기로, 상기 고분자 유화제는 하기 수학식 1로 표시되는 수화도가 75 내지 99%, 또는 78 내지 95%이다.

[수학식 1]

$$\text{수화도} = m/(m+n)*100$$

상기 수화도는 고분자 내 비닐알코올로부터 유래된 반복 단위의 퍼센티지로, 수화도가 높을수록 고분자의 친수성이 높음을 의미한다. 만일 수화도가 75 % 미만이면 지나치게 많은 카르복실산 기능기에 의한 잔사 발생 문제가 있을 수 있고, 99 %를 초과하면 실질적으로 폴리비닐알코올에 해당하는데, 이는 물에 대한 용해도가 급격하게 낮아져 유화제로서 적합하지 않으므로 상기 수화도 범위를 만족함이 바람직하다.

상기 고분자 유화제의 수평균분자량은 1,000 내지 8,000 g/mol 범위가 바람직하다. 만일 고분자 유화제의 수평균분자량이 1,000 g/mol 미만이면 고분자 사슬의 길이가 과도하게 짧아 유화제로서의 역할을 하지 못하게 되는 문제가 있고, 8,000 g/mol을 초과하면 물에 대한 용해도가 낮아 적용이 어렵게 되는 문제가 있을 수 있다. 이때, 상기 고분자 유화제의 수평균분자량은 후술하는 실시예에서 구체화되는 바와 같이, 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정될 수 있다.

한편, 상기 고분자 유화제는 단량체 혼합물 총 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부, 또는 0.5 내지 3 중량부로 사용된다. 고분자 유화제의 함량이 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만인 경우 유화제가 부족하여 미셀 형성을 통한 유화중합이 정상적으로 일어나기 어려우며, 또한 응집물이 크게 발생하는 문제가 있을 수 있고, 5 중량부를 초과하는 경우 과도한 유화제 사용으로 점착물성이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

한편, 본 발명의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은 단량체로 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체 및 불포화 카르복실산 단량체를 혼합하여 사용한다. 이와 같이 3종의 단량체를 사용함에 따라, 본 발명의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은 점착력과 유지력을 전반적으로 향상시키는 효과를 가질 수 있다.

본 명세서에서, "단량체 혼합물"은 중합에 사용되는 모든 단량체를 혼합한 혼합물을 의미하는 것으로, 상기 단량체들을 기반으로 하여, 아크릴계 에멀전 수지를 만들기 위한 유화 중합 반응에 사용될 수 있는 것이면 특별한 제한이 없는 바, 예를 들어, 상기 단량체들이 함께 혼합된 상태로 중합 반응에 투입될 수도 있고, 상기 단량체들이 순차적으로 중합 반응에 투입될 수도 있다.

상기 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체는 탄소수 1 내지 10의 사슬형 알킬 그룹을 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 및 라우릴 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

10 상기 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체는, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 70 내지 99 중량부로 포함될 수 있다.

상기 비닐계 단량체는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹을 포함하는, 비닐 에스테르계 단량체; 및 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

15 구체적으로, 상기 비닐 에스테르계 단량체는 분자의 일 말단에 비닐 그룹을 포함하고, 반대쪽 말단에는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹을 포함하는, 에스테르 형태의 단량체를 들 수 있으며, 구체적으로 예를 들어, 아세트산 비닐, 프로판산 비닐, 부탄산 비닐, 및 펜탄산 비닐로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

20 그리고, 상기 방향족 비닐계 단량체는, 스티렌, 메틸스티렌, 메틸스티렌, 부틸스티렌, 클로로스티렌, 비닐벤조산, 비닐벤조산메틸, 비닐나프탈렌, 클로로메틸스티렌, 히드록시메틸스티렌 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

25 상기 비닐계 단량체는, 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 1 내지 25 중량부, 또는 5 내지 20 중량부로 사용되며, 이에 따라 상기 유화 중합체 내에서 비닐계 단량체 유래 반복 단위는 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 약 1 내지 25 중량부, 또는 5 내지 20 중량부로 포함된다.

30 만일 비닐계 단량체가 너무 많이 사용되는 경우 반응속도 차이에 의하여 고분자 사슬의 형성이 방해되어 요구수준의 점착력을 확보하지 못하며, 또한

잔류단량체가 크게 발생할 수 있다. 반면 너무 적게 사용되는 경우, 점착력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

상기 불포화 카르복실산 단량체는 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산, 이타콘산, 및 (메트)아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 5 이에 제한되는 것은 아니다.

상기 불포화 카르복실산계 단량체는, 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부, 또는 0.5 내지 2 중량부로 사용되며, 이에 따라 상기 유화 중합체 내에서 불포화 카르복실산계 단량체 유래 반복 단위는 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 약 10 0.1 내지 5 중량부, 또는 0.5 내지 2 중량부로 포함된다.

만일 불포화 카르복실산계 단량체가 너무 많이 사용되는 경우, 유화 중합된 공중합체 입자의 점도가 급격히 증가하는 문제점이 발생할 수 있고, 입자 외부의 가교 결합이 너무 많이 형성되어, 겔화를 유발할 수 있다. 너무 적게 사용되는 경우, 생성되는 공중합체 입자의 안정성이 저하될 수 있다.

한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유화 중합 시 단량체 혼합물 및 유화제 외에, 발명이 목적하는 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 일례로, 상기 첨가제로는 가교제, 중합 개시제, 완충제, 습윤제, 환원제, 사슬 이동제 등을 1 이상 포함할 수 있다.

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 20 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올디아크릴레이트, 펜타트리톨트리아크릴레이트, 3-트리메톡시실릴 프로필메타크릴레이트, 비닐트리메톡시실란, 디비닐벤젠, 메타크릴아미드, 메타크릴아미도에틸 25 에틸렌우레아, 메타크릴에스테르 에틸렌우레아, 알릴 에테르 에틸렌우레아, 또는 [N-(2-(2-옥소이미다졸린-1-일)에틸)(4-알릴에테르)(3-히드록시)부틸아민]으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 가교제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 0 내지 1.5 중량%로 사용할 수 있다.

상기 중합 개시제로는, 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염(ex. APS, 30 ammonium persulfate), 과산화수소, 퍼옥시드, 히드록퍼옥시드 등의 수용성 중합

개시제를 사용할 수 있으며, 저온 하에 유화 중합 반응을 실시하기 위하여 환원제 1종 이상과 함께 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 중합 개시제의 함량은, 상기 단량체 혼합물 기준으로 0.1 내지 2.0 중량%로 사용할 수 있다. 또한, 상기 중합 개시제는 상기 단량체 혼합물의 중합 단계 시, 5 1회 이상 분할하여 상술한 범위 내에서 적절히 분할하여 사용할 수도 있다.

상기 완충제(buffer)로는, 소듐 바이카보네이트, 소듐 카보네이트, 소듐 포스페이트, 소듐 설페이트, 소듐 클로라이드, 소듐 하이드록사이드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 완충제는 중합 반응에서 pH를 조절하고, 중합 10 안정성을 부여하는 역할을 수행할 수 있다. 상기 완충제는 단량체 혼합물 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 0.8 중량%로 사용할 수 있다.

상기 습윤제 (wetting agent)는 코팅성을 위해 표면 장력을 낮춰주는 유화제의 역할을 수행하는 것으로, 그 함량은 이 분야에 잘 알려진 범위 내에서 사용 가능하다. 일 예로, 상기 습윤제로는, 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(DOSS, 15 dioctyl sodium sulfosuccinate)계 화합물을 들 수 있다. 상기 습윤제는 단량체 혼합물 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 2 중량%로 사용할 수 있다.

상기 사슬 이동제는, 한 종류의 단량체로만 구성된 중합체인 호모 폴리머들을 마이셀 내로 들여보내는 역할을 하는 것으로, 소듐 카보네이트, 소듐 메틸알릴 설포네이트, n-도데실 머캅탄 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 20 것은 아니다. 상기 사슬 이동제는 단량체 혼합물 100 중량%를 기준으로 0.01 내지 0.50 중량%로 사용할 수 있다.

한편, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면,

(메트)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체 및 불포화 카르복실산계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물; 및 상기 화학식 1로 표시되는 25 고분자 유화제를 포함하는 프리 에멀전을 제조하는 단계, 및

개시제의 존재 하에, 상기 프리 에멀전을 유화 중합하는 단계를 포함하는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법이 제공된다.

상술한 본 발명의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은 구체적으로 하기와 같은 방법에 의하여 제조될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 제조방법에서는 먼저 단량체 혼합물 및 화학식 1로 표시되는 고분자 유화제를 물과 함께 혼합하여 프리 에멀전(pre-emulsion)을 제조한다. 이와 같이 유화 중합 반응 전 프리 에멀전을 형성함으로써 응집물의 생성을 감소시킬 수 있다.

5 이때, 프리 에멀전 제조에 사용되는 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 불포화 카르복실산계 단량체, 및 화학식 1로 표시되는 고분자 유화제는 전술한 바와 같다. 또한, 프리 에멀전 제조 시, 상술한 기타 첨가제, 즉, 가교제, 완충제, 습윤제, 환원제, 사슬 이동제 등을 1종 이상 첨가할 수 있다.

10 다음으로, 상기 프리 에멀전 및 중합 개시제를 균등한 비율로 소정의 시간 동안 연속 투입하여, 상기 프리 에멀전을 유화 중합한다.

상기 중합 개시제는 전술한 바와 같이 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염(ex. APS, ammonium persulfate), 과산화수소, 퍼옥시드, 히드록퍼옥시드 등의 수용성 중합 개시제를 사용할 수 있으며, 저온 하에 유화 중합 반응을 실시하기 위하여 환원제 1종 이상과 함께 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 중합 개시제의 함량은, 상기 단량체 혼합물 기준으로 0.1
15 내지 2.0 중량% 로 사용할 수 있다. 또한, 상기 중합 개시제는 상기 단량체 혼합물의 중합 단계 시, 1회 이상 분할하여 상술한 범위 내에서 적절히 분할하여 사용할 수도 있다.

20 상기 프리 에멀전 및 중합 개시제를 연속 투입하는 시간은 3 내지 5 시간일 수 있다.

상기 유화 중합은 중합 개시제 존재 하에서, 또는 70 내지 90 °C의 온도에서 3 시간 내지 8 시간 동안 교반하여 수행할 수 있다. 구체적으로 상기 유화 중합은 약 75 내지 90 °C의 온도에서 약 3 시간 내지 약 6 시간 동안
25 수행할 수 있다. 그리고, 점착제의 물성을 고려할 때 중합온도는 약 75 내지 약 85 °C일 수 있다.

전술한 방법에 따라 제조된 본 발명의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은 친수성 및 소수성 기재 모두에 우수한 점착 특성을 나타내는 바, 점착 시트에 적용될 수 있다. 상기 점착 시트는 건축 내외장재, 인테리어 재료, 광고용 필름,
30 또는 라벨의 점착용 필름이나 시트일 수 있지만, 본 발명이 반드시 이들만으로

한정되는 것은 아니다.

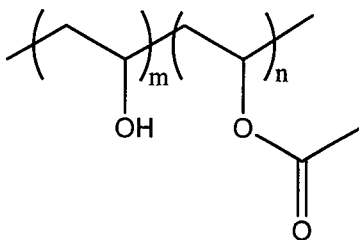
이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 상세한 설명이 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

수평균분자량(Mn)이 1,000 g/mol이고, 하기 수학적 식 1로 표시되는 수화도가 99 %인 하기 화학식 1의 변성 폴리비닐 알코올 유화제를 이용하여, 하기의 방법으로 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

[화학식 1]



[수학적 식 1]

15 수화도 = $m/(m+n)*100$

이때, 상기 수평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정되었으며, 구체적으로 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 평가하였다. 테트라하이드로퓨란을 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 20 μL 의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn 의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량(g/mol)은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 의 8종을 사용하였다.

25 3 L 용량의 유리 반응기에 물 138 g을 넣고 질소 분위기 하에서 85 °C로 승온하고 유지하였다.

별도로, 프리 에멀전(pre-emulsion) 제조를 위해 2-에틸헥실아크릴레이트 557 g, 메틸메타아크릴레이트 56 g, 비닐아세테이트 57 g, 스티렌 14 g, 아크릴산 14 g, 히드록시에틸아크릴레이트 14 g, 메타아크릴아미도에틸 에틸렌 우레아(methacrylamidoethyl ethylene urea, 또는 N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethyl)methacrylamide, Sipomer[®] WAMII) 1.5 g의 혼합물에, 상기 변성 폴리비닐 알코올 유화제 14 g, 60 중량%의 소듐 디옥틸 설포석시네이트 수용액 6 g, 소듐하이드록사이드 1.5 g, 및 물 176 g으로 이루어진 용액을 투입하고 교반기로 섞어 백탁의 프리 에멀전을 제조하였다.

상기 물이 담긴 유리 반응기에 20 중량%의 과황산 암모늄 수용액 3 g을 투입하고 5 분 동안 교반하여 용해시켰다. 상기 유리 반응기에 상기 프리 에멀전과 3 중량%의 과황산 암모늄 수용액 70 g을 각각 총 5 시간 및 총 5.5 시간 동안 균등하게 연속 투입하고, 85 °C로 승온하여 유화 중합 반응을 수행하였다.

이렇게 프리 에멀전과 과황산 암모늄 수용액을 모두 투입하고 나서 85 °C로 승온하여 약 1 시간 동안 유지하며 미반응 단량체들의 반응을 완료한 다음, 상온으로 냉각하여 아크릴계 에멀전 수지를 제조하였다.

실시예 2

상기 화학식 1의 유화제로, 수평균분자량이 1,500 g/mol이고, 수화도가 78 %인 변성 폴리비닐 알코올 유화제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 수지를 제조하였다.

실시예 3

상기 화학식 1의 유화제로, 수평균분자량이 4,000 g/mol이고, 수화도가 85 %인 변성 폴리비닐 알코올 유화제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 수지를 제조하였다.

실시예 4

상기 화학식 1의 유화제로, 수평균분자량이 6,000 g/mol이고, 수화도가 78 %인 변성 폴리비닐 알코올 유화제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과

동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 수지를 제조하였다.

실시예 5

상기 화학식 1의 유화제로, 수평균분자량이 7,500 g/mol이고, 수화도가
5 95 %인 변성 폴리비닐 알코올 유화제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과
동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 수지를 제조하였다.

비교예 1

상기 화학식 1의 유화제 대신, 30 중량%의 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴
10 에테르설페이트 22 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로
아크릴계 에멀전 수지를 제조하였다.

실험예

점착 시트의 제조

15 실시예 1 내지 5와 비교예 1 내지 2에서 제조된 아크릴 점착제를 각각
실리콘 코팅 이형지 위에 도포하고, 120 °C의 오븐에서 1 분간 건조하여 점착
수지 코팅층이 20 μm 두께를 갖도록 하였다. 실리콘 이형지 위에 도포된 점착
수지를 아트지와 라미네이션하여 점착 시트를 만들었다. 이 점착 시트를 25 mm
× 200 mm 크기로 재단하여 점착 테이프 시편을 제조하였다.

20

물성평가

1) 초기 점착력(loop tack) 측정 방법

상기에서 제조된 시편에 대하여, FINAT 테스트 방법 중 FTM 9에 준하여
측정하였다.

25 1 inch x 20 cm의 크기로 시편을 준비한 후, 이형지를 제거하고 시트의
양쪽을 접어 루프(loop) 모양을 만든 후 양 끝단을 고정한다. 이 루프(Loop)를
HDPE재질로 구성된 사각판 모양의 점착기재 표면에 순간적으로 부착한 후, 5초
후 분리할 때 최고치에 해당하는 힘을 23 °C, 50% 습도의 측정 환경에서 측정한다.
측정 시편을 5 개 이상 준비하여 측정한 후 평균한다. (단위: N/in)

30

2) 박리력(peel) 측정 방법

상기에서 제조된 점착 시트는 FINAT 테스트 방법 중 FTM 9에 준하여 측정하였다.

1 inch x 20 cm의 크기로 시편을 준비한 후, HDPE 재질로 구성된 사각판
5 모양의 점착기재 표면과 부착면이 1 inch x 1 inch 이상이 되도록 부착한 후 2 kg 롤러로 2 회 왕복하여 압착한다. 20 분 후, 300 mm/min의 속도로 90°부착면의 방향으로 분리할 때 해당하는 힘의 평균을 23 °C, 50% 습도의 측정 환경에서 측정한다. 측정 시편을 5 개 이상 준비하여 측정한 후 평균한다.

10 3) 잔사율 측정 방법

스테인리스 스틸(SUS)에 제조한 점착 시트를 부착시킨 후 60 °C 온도 및 60RH% 상대습도에서 24 시간 숙성한 후 180도 방향으로 박리하면서 박리력 테스트를 진행하여, 박리 후에 전체 면적 중 SUS에 점착제가 묻어 있는 부분의 비율을 육안으로 확인하여 잔사율을 측정하였다.

15 상기 방법으로 측정된 각 실시예 및 비교예의 점착 시트의 초기 점착력(loop tack), 박리력(peel), 및 잔사율을 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

	Loop tack (HDPE, N/in)	Peel (HDPE, N/in)	잔사율 (SUS, %)
실시예 1	7.8	3.8	17
실시예 2	7.2	3.6	37
실시예 3	6.5	3.5	23
실시예 4	7.3	3.5	32
실시예 5	6.4	3.7	14
비교예 1	6.3	2.8	80

20 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은 화학식 1의 구조를 갖는 고분자 유화제를 사용함에 따라, 단분자 유화제를

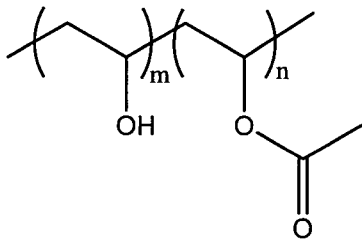
사용한 비교예 1에 비하여 소수성 기재에 대한 우수한 점착력과 박리력을 나타내면서도 잔사율이 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

(메트)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체 및 불포화 카르복실산계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이, 하기 화학식 1로 표시되며,
 5 하기 수학적 식 1로 표시되는 수화도가 75 내지 99 %이고, 수평균분자량이 1,000 내지 8,000 g/mol인 고분자 유화제 존재 하에 유화 중합된 공중합체를 포함하는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물:

[화학식 1]



10 [수학적 식 1]

$$\text{수화도} = m/(m+n)*100$$

【청구항 2】

제1항에 있어서,
 15 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체는, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트,
 20 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 및 라우릴 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

25 【청구항 3】

제1항에 있어서,
 상기 비닐계 단량체는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹을 포함하는, 비닐

에스테르계 단량체; 및 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

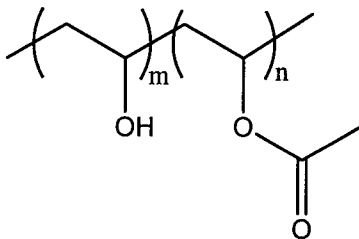
【청구항 4】

5 제1항에 있어서,
상기 불포화 카르복실산계 단량체는 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산, 이타콘산, 및 (메트)아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

10 【청구항 5】

(메트)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체 및 불포화 카르복실산계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물; 및 하기 화학식 1로 표시되며, 하기 수학적 식 1로 표시되는 수화도가 75 내지 99 %이고, 수평균분자량이 1,000 내지 8,000 g/mol인 고분자 유화제를 포함하는 프리 에멀전을 제조하는 단계, 및
15 상기 프리 에멀전과 개시제를 혼합하여 유화 중합하는 단계를 포함하는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법:

[화학식 1]



[수학적 식 1]

20 수화도 = $m/(m+n)*100$

【청구항 6】

제5항에 있어서,
상기 고분자 유화제는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5.0
25 중량부로 포함되는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법.

【청구항 7】

제5항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 70 내지 99 중량부로 포함되는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법.

【청구항 8】

제5항에 있어서,

상기 비닐계 단량체는 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 1 내지 25 중량부로 포함되는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법.

【청구항 9】

제5항에 있어서,

상기 불포화 카르복실산계 단량체는 상기 (메트) 아크릴산 에스테르계 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함되는, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 133/08(2006.01)i, C09J 11/08(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 220/06(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J 133/08; B29C 4700; C09J 129/04; C09J 151/06; C09J 7/00; D01F 600; C09J 11/08; C08F 220/18; C08F 220/06; C08F 2/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: acrylic emulsion adhesive, monomer mixture, polymer emulsifier, copolymer, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6120638 A (BAXTER, S. M. et al.) 19 September 2000 See claims 1-4; column 4, lines 10-12; examples 1-10; and table 1.	1-9
Y	US 6197238 B1 (WANG, J. H. et al.) 06 March 2001 See formula 1; and tables 1, 3.	1-9
A	GONZALEZ, G. S. M. et al. Characterization of poly(vinyl alcohol) during the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as emulsifier. Journal of polymer science, Part A, Polymer chemistry, 1996, vol. 34, no. 5, pages 849-862 See pages 850-851, Materials and Polymerization Process sections.	1-9
A	ATANASE, L. I. et al. Effect of poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) copolymer blockiness on the dynamic interfacial tension and dilational viscoelasticity of polymer-anionic surfactant complex at the water-1-chlorobutane interface. Soft matter, 2015, vol. 11, no. 13, pages 2665-2672 See the entire document.	1-9
A	JP 2006-028316 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 02 February 2006 See the entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 DECEMBER 2019 (10.12.2019)

Date of mailing of the international search report

10 DECEMBER 2019 (10.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/011396

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 6120638 A	19/09/2000	None	
US 6197238 B1	06/03/2001	AU 1999-45427 A1	20/12/1999
		MX PA01007750 A	11/08/2004
		MX PA01007752 A	11/08/2004
		MX PA01007754 A	11/08/2004
		US 2003-0040574 A1	27/02/2003
		US 6020425 A	01/02/2000
		US 6203903 B1	20/03/2001
		US 6350518 B1	26/02/2002
		US 6355347 B1	12/03/2002
		US 7012116 B1	14/03/2006
		WO 99-62988 A1	09/12/1999
JP 2006-028316 A	02/02/2006	JP 4289672 B2	01/07/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 133/08(2006.01)i, C09J 11/08(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 220/06(2006.01)i, C08F 2/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 133/08; B29C 4700; C09J 129/04; C09J 151/06; C09J 7/00; D01F 600; C09J 11/08; C08F 220/18; C08F 220/06; C08F 2/24

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus) & 키워드: 아크릴계 에멀전 점착제(acrylic emulsion adhesive), 단량체 혼합물(monomer mixture), 고분자 유화제(polymeric emulsifier), 공중합체(copolymer), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 6120638 A (BAXTER, S. M. 등) 2000.09.19 청구항 1-4; 컬럼 4, 라인 10-12; 실시예 1-10; 및 표 1 참조.	1-9
Y	US 6197238 B1 (WANG, J. H. 등) 2001.03.06 도식 1; 및 표 1, 3 참조.	1-9
A	GONZALEZ, G. S. M. 등, "Characterization of poly(vinyl alcohol) during the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as emulsifier", Journal of polymer science, Part A, Polymer chemistry, 1996, 제34권, 제5호, 페이지 849-862 페이지 850-851, Materials 및 Polymerization Process 섹션 참조.	1-9
A	ATANASE, L. I. 등, "Effect of poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) copolymer blockiness on the dynamic interfacial tension and dilational viscoelasticity of polymer-anionic surfactant complex at the water-1-chlorobutane interface", Soft matter, 2015, 제11권, 제13호, 페이지 2665-2672 전문 참조.	1-9
A	JP 2006-028316 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 2006.02.02 전문 참조.	1-9

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

- "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
- "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
- "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
- "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
- "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
- "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
- "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 12월 10일 (10.12.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 12월 10일 (10.12.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 박제현 전화번호 +82-42-481-3349
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 6120638 A	2000/09/19	없음	
US 6197238 B1	2001/03/06	AU 1999-45427 A1 MX PA01007750 A MX PA01007752 A MX PA01007754 A US 2003-0040574 A1 US 6020425 A US 6203903 B1 US 6350518 B1 US 6355347 B1 US 7012116 B1 WO 99-62988 A1	1999/12/20 2004/08/11 2004/08/11 2004/08/11 2003/02/27 2000/02/01 2001/03/20 2002/02/26 2002/03/12 2006/03/14 1999/12/09
JP 2006-028316 A	2006/02/02	JP 4289672 B2	2009/07/01