

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0099756 (43) 공개일자 2011년09월08일
<p>(51) Int. Cl. <i>C09J 133/04</i> (2006.01) <i>C09J 7/00</i> (2006.01) <i>C09J 11/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7017171</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월22일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년07월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/069200</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/075387 국제공개일자 2010년07월01일</p> <p>(30) 우선권주장 61/140,684 2008년12월24일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자 루 잉-유 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>앤더슨 켈리 에스 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(74) 대리인 양영준, 김영</p>

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 미소구체 감압 접착제 조성물

(57) 요약

본 발명은 (a) 비석유 자원으로부터 적어도 부분적으로 유래된 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합성 단량체; (b) 개시제; (c) 중합체성 안정제의 반응 생성물로 제조된 접착제를 제공하며, 여기서 반응은 수중에서 발생하여 미소구체 접착제를 생성한다. 미소구체 접착제는 종이 및 중합체성 필름과 같은 다양한 기재에 적용되어 재부착가능 접착제 코팅 용품, 예를 들어 테이프, 노트, 플래그(flag), 이젤(easel) 등을 생성할 수 있는 감압 접착제 조성물로 제형화될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 팜유, 코코넛유, 탈로우(tallow) 또는 라드(lard)로부터 적어도 부분적으로 유래된 적어도 하나의 중합성 (메트)아크릴레이트 단량체; (b) 개시제; (c) 안정제의 반응 생성물을 포함하며, 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성하는 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합성 (메트)아크릴레이트 단량체는 하나 이상의 (메트)아크릴산과 비석유 자원으로부터 유래된 하나 이상의 $n-C_6$, $n-C_7$, $n-C_8$, $n-C_9$, $n-C_{10}$, $n-C_{11}$, $n-C_{12}$, $n-C_{13}$, 및 $n-C_{14}$ 알코올을 반응시킴으로써 제조된 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 바이오계 탄소 함량이 적어도 약 30%인 접착제.

청구항 4

제1항에 있어서, 바이오계 탄소 함량이 적어도 약 40%인 접착제.

청구항 5

제1항에 있어서, 바이오계 탄소 함량이 적어도 약 50%인 접착제.

청구항 6

제1항에 있어서, 바이오계 탄소 함량이 적어도 약 65%인 접착제.

청구항 7

제1항에 있어서, 반응 생성물은 계면활성제를 추가로 포함하는 접착제.

청구항 8

제1항에 있어서, 약 92.0 내지 99.9 중량%의 성분 (a), 약 0.01 내지 4.0 중량%의 성분 (b); 및 약 0.01 내지 4 중량%의 성분 (c)를 포함하며, 여기서 각 성분의 중량%는 모든 성분의 총 중량을 기준으로 하는 접착제.

청구항 9

(a) (i) 팜유, 코코넛유, 탈로우, 또는 라드로부터 적어도 부분적으로 유래된 하나 이상의 중합성 단량체(들); (ii) 하나 이상의 개시제(들); 및 (iii) 하나 이상의 안정제(들)의 반응 생성물 - 여기서, 반응은 수중에서 일어남 - 을 포함하는 미소구체 접착제;

(b) 감압 접착 결합제;

(c) 증점제를 포함하는 감압 접착제 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 중합성 (메트)아크릴레이트 단량체는 하나 이상의 (메트)아크릴산과 비석유 자원으로부터 유래된 하나 이상의 $n-C_6$, $n-C_7$, $n-C_8$, $n-C_9$, $n-C_{10}$, $n-C_{11}$, $n-C_{12}$, $n-C_{13}$, 및 $n-C_{14}$ 알코올을 반응시킴으로써 제조된 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 11

제9항에 있어서, 약 90 내지 98 중량%의 성분 (a), 약 1 내지 10 중량%의 성분 (b), 및 약 0.1 내지 3.0 중량%의 성분 (c)를 포함하는 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 종이, 중합체성 필름, 직조 천, 합성 또는 천연 재료의 부직 천, 금속, 금속화된 중합체성 필름, 및 세라믹 시트로 이루어진 균으로부터 선택된 배킹(backing)의 제1 표면의 적어도 일부에 배치된 조성물.

청구항 13

(a) 하나 이상의 (메트)아크릴산과 비석유 자원으로부터 유래된 하나 이상의 $n-C_6$, $n-C_7$, $n-C_8$, $n-C_9$, $n-C_{10}$, $n-C_{11}$, $n-C_{12}$, $n-C_{13}$, 및 $n-C_{14}$ 알코올을 반응시킴으로써 제조된 약 92.0 내지 99.9 중량%의 하나 이상의 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트;

(b) 약 0.01 내지 4.0 중량%의 중합체성 안정제; 및

(c) 약 0.01 내지 4.0 중량%의 개시제의 반응 생성물을 포함하며,

여기서 각 성분의 중량%는 성분 (a) 내지 성분 (c)의 전체를 기준으로 하고, 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성하는 접착제.

청구항 14

제13항에 있어서, $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 함량 100 중량부에 대하여

(1) 약 1개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 최대 약 75 중량부의 적어도 하나의 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체;

(2) 최대 약 30 중량부의 적어도 하나의 용질 중합체;

(3) 약 5 중량부 미만의 적어도 하나의 극성 공단량체;

(4) 최대 약 10 중량부의 적어도 하나의 아미도 공단량체;

(5) 최대 약 10 중량부의 적어도 하나의 폴리에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트 공단량체;

(6) 최대 약 5 중량부의 적어도 하나의 이온성 공단량체;

(7) 최대 약 1 중량부의 적어도 하나의 가교결합제;

(8) 최대 약 0.2 중량부의 하나 이상의 사슬 전달제; 및

(9) 그 조합 중 하나 이상이 반응 생성물에 사용되는 접착제.

청구항 15

제9항에 있어서, $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 약 0.2 중량%의 사슬 전달제를 추가로 포함하는 접착제.

청구항 16

(a) 약 90 내지 98 중량%의 제9항의 미소구체 접착제;

(b) 약 1 내지 10 중량%의 적어도 하나의 결합제; 및

(c) 약 0.1 내지 3.0 중량%의 적어도 하나의 증점제를 포함하는 미소구체 접착제 조성물.

청구항 17

종이, 중합체성 필름, 직조 천, 합성 또는 천연 재료의 부직 천, 금속, 금속화된 중합체성 필름, 및 세라믹 시트로 이루어진 균으로부터 선택된 배킹의 제1 표면의 적어도 일부에 배치된 제9항의 미소구체 접착제를 포함하는 접착 용품.

청구항 18

제17항에 있어서, 접착제 조성물의 사실상 반대편에 놓이도록 배킹의 제2 표면의 적어도 일부에 배치된 이형 코

팅을 추가로 포함하는 접착 용품.

청구항 19

- (a) (메트)아크릴산과 비석유 자원으로부터 유래된 하나 이상의 $n-C_6$, $n-C_7$, $n-C_8$, $n-C_9$, $n-C_{10}$, $n-C_{11}$, $n-C_{12}$, $n-C_{13}$, 및 $n-C_{14}$ 알코올을 반응시킴으로써 제조된 약 87 내지 99.9 중량%의 하나 이상의 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트(들)와;
- (b) 약 0.01 내지 5 중량%의 적어도 하나의 계면활성제와;
- (c) 약 0.01 내지 4 중량%의 적어도 하나의 중합체성 안정제와;
- (d) 약 0.01 내지 4.0 중량%의 적어도 하나의 개시제 - 여기서, 각 성분의 중량%는 성분 (a) 내지 성분 (d)의 전체를 기준으로 함 - 와,
- 선택적으로 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 함량 100 중량부에 대하여
- (e) 약 1개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 최대 약 75 중량부의 적어도 하나의 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체;
- (f) 약 5 중량부 미만의 적어도 하나의 극성 공단량체;
- (g) 최대 약 10 중량부의 적어도 하나의 아미도 공단량체;
- (h) 최대 약 10 중량부의 적어도 하나의 폴리에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트;
- (i) 최대 약 30 중량부의 적어도 하나의 용질 중합체;
- (j) 최대 약 0.2 중량부의 적어도 하나의 사슬 전달제;
- (k) 최대 약 5 중량부의 적어도 하나의 이온성 단량체; 및
- (l) 최대 약 1 중량부의 적어도 하나의 가교결합제 중 하나 이상의 반응 생성물 - 여기서, 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성함 - 로 이루어지는 접착제.

청구항 20

제19항에 있어서, 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체는 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-메틸부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 및 그 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 접착제.

청구항 21

제19항에 있어서, 극성 공단량체는 (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 22

제19항에 있어서, 아미도 공단량체는 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 아크릴아미드, N, N-다이메틸 아크릴아미드, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 23

- (a) 약 90 내지 98 중량%의 제15항의 미소구체 접착제;
- (b) 약 1 내지 10 중량%의 적어도 하나의 결합제;
- (c) 약 0.1 내지 3.0 중량%의 적어도 하나의 증점제를 포함하는 미소구체 접착제 조성물.

청구항 24

종이, 중합체성 필름, 직조 천, 합성 또는 천연 재료의 부직 천, 금속, 금속화된 중합체성 필름, 및 세라믹 시트로 이루어진 군으로부터 선택된 배킹의 제1 표면의 적어도 일부에 배치된 제23항의 미소구체 접착제를 포함하는 접착 용품.

청구항 25

제24항에 있어서, 접착제 조성물의 사실상 반대편에 놓이도록 배킹의 제2 표면의 적어도 일부에 배치된 이형 코팅을 추가로 포함하는 접착 용품.

명세서

기술분야

[0001] 우선권 주장

[0002] 본 출원은 2008년 12월 24일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/140,684호의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 감압 접착제 조성물, 특히 비석유 공급원으로부터 적어도 부분적으로 유도되는 하나 이상의 중합된 단량체(들)를 포함하는 감압 접착제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 소정의 감압 접착제 ("PSA") 조성물은 하기 특성을 갖는 것으로 알려져 있다: (1) 강력하고(aggressive) 영구적인 점착성, (2) 손가락 압력 이하의 압력에 의한 부착성, (3) 기재 상에 유지되기에 충분한 능력, 및 (4) 원할 경우 기재로부터 깨끗이 제거되기에 충분한 응집 강도. PSA로서 우수하게 기능하는 것으로 밝혀진 물질은 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 설계되어 제형화된 중합체를 포함하며, 이는 점착성, 박리 점착성 및 전단 유지력의 원하는 밸런스를 나타낸다. PSA는 전형적으로 실온 (예를 들어, 20 °C)에서 보통 점착성인 것을 특징으로 한다.

[0005] 미소구체 접착제는 PSA에 사용하기에 매우 유용한 것으로 입증되었는데, 이는 PSA 함유 용품이 재부착가능(repositionable)하게, 즉 상이한 표면들에 여러 번 부착 및 재부착되게 할 수 있기 때문이다. 따라서, 미소구체 접착제는 재부착가능한 노트, 재부착가능한 플래그(flag) 또는 인덱스 탭, 및 재부착가능한 이젤 패드(easel pad)와 같은, 그러나 이로 제한되지 않는, 소비가능한 제품에 사용되어 왔다. 미소구체 PAS의 중요한 특징으로는, 예를 들어 비용, 제조성, 환경 영향, 독성은 물론 상기에 언급된 접착제 특성도 포함된다. 전형적으로, 그러한 접착제는 (a) 석유 기반 자원으로부터 유도되는 중합성 단량체, 예를 들어 C₄ 내지 C₁₄ 알킬(메트)아크릴레이트, 선택적으로 공단량체와; (b) 개시제와; (c) 안정제의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성한다. 그러한 접착제의 예시적인 예는 미국 특허 제5,571,617호 (쿠프리더(Cooprider) 등) 및 제5,714,237호(쿠프리더 등)에 개시되어 있다. 전형적으로, 그러한 단량체는 석유 기반 공급원으로부터 유도되어 왔다.

[0006] 재생가능한 원료 물질로부터 제조되며 원하는 성능을 제공하는 새로운 접착제 조성물 및 기타 제품에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

[0007] 비석유 자원으로부터 유래된 단량체를 이용하여 매우 바람직한 미소구체 PSA가 제조될 수 있음이 밝혀졌다. 수십년 동안 PSA에 사용된 미소구체가 석유 유래 단량체에 의존하였지만, 소정의 비석유 유래 단량체로부터 제조된 미소구체가 놀랍게도 우수한 PSA를 생성함이 밝혀졌다. 구체적으로, 본 명세서에서 기재된 비석유 유래 미소구체 및 그로부터 제조된 PSA는 비용 효과적이며, 쉽게 제조가능하며, 환경친화적이며 (석유-기재 원료의 사용 감소 및 온실 가스 방출 감소를 가능하게 함), 석유 유래 미소구체에 비하여 장기간의 시간이 지남에 따른 종이에 대한 보다 낮은 점착력 강화(adhesion build)를 갖는다. 따라서, 본 발명의 접착제 조성물에 의해 제공되는 이점들 중 일부로는 석유 유래 재료의 사용 감소, 지구 온난화 가스의 방출 감소, 및 개선된 접착제 성능이 포함된다.

[0008] 본 발명은 다른 성분들 중에서도 적어도 하나의 중합성 단량체의 반응 생성물로부터 제조된 미소구체 접착제의 제조를 위한 해결책을 제공하며, 여기서 단량체의 적어도 일부는 비석유 자원으로부터 유래된다. 적합한 중합

성 단량체, 예를 들어, $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트가 유래될 수 있는 비석유 자원의 예시적인 예에는 식물유, 예를 들어, 코코넛유, 팜핵유 등과 같은 식물 지방, 및 탈로우(tallow) 및 라드(lard)와 같은 동물 지방을 포함한다.

- [0009] 미소구체 접착제는 다른 성분과 혼합되어 미소구체 PSA 조성물을 형성할 수 있으며 이 조성물은 이어서 다양한 기재 또는 배킹(backing)에 적용되어 테이프, 라벨(label), 노트(note), 플래그(flag) 등과 같은 용품을 생성할 수 있다. 유리하게는, 본 명세서에 기재된 미소구체 PSA 조성물을 함유한 용품은 재부착가능하다.
- [0010] 일 태양에서, 본 발명은
- [0011] (a) 적어도 부분적으로 본 명세서에 기재된 비석유 자원으로부터 유래된 하나 이상의 중합성 단량체(들);
- [0012] (b) 하나 이상의 개시제(들); 및
- [0013] (c) 하나 이상의 안정제(들)를 포함하거나 이들로 본질적으로 이루어지는 반응 생성물로부터 제조되는 접착제를 제공하며,
- [0014] 여기서 반응은 수중에서 일어나며 접착제는 미소구체 접착제이다. 안정제에는 중합체성 안정제, 계면활성제 및 그 조합이 포함될 수 있다.
- [0015] 다른 태양에서, 본 발명은
- [0016] (a) (메트)아크릴산을 비석유 자원으로부터 유래된 하나 이상의 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ 알코올과 반응시킴으로써 제조된 약 92.0 내지 약 99.9 중량%의 하나 이상의 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트;
- [0017] (b) 약 0.01 내지 약 4.0 중량%의 중합체성 안정제(들);
- [0018] (c) 약 0.01 내지 약 4.0 중량%의 개시제(들)의 반응 생성물을 포함하거나 이들로 본질적으로 이루어지는 접착제에 관한 것이며,
- [0019] 여기서 각 성분의 중량%는 성분 (a) 내지 성분 (c)의 전체를 기준으로 하고, 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성한다.
- [0020] 또 다른 태양에서, 본 발명은
- [0021] (a) (메트)아크릴산을 비석유 자원으로부터 유래된 하나 이상의 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ 알코올과 반응시킴으로써 제조된 약 87 내지 약 99.9 중량%의 하나 이상의 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트와;
- [0022] (b) 약 0.01 내지 5 중량%의 하나 이상의 계면활성제(들)와;
- [0023] (c) 약 0.01 내지 4 중량%의 하나 이상의 중합체성 안정제(들)와;
- [0024] (d) 약 0.01 내지 4 중량%의 하나 이상의 개시제(들) - 여기서, 각 성분의 중량%는 성분 (a) 내지 성분 (d) 전체를 기준으로 함- 와;
- [0025] 선택적으로, 성분 (a)의 100 중량부에 대하여,
- [0026] (e) 약 1개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 최대 약 75 중량부의 하나 이상의 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체(들),
- [0027] (f) 약 5 중량부 미만의 하나 이상의 극성 공단량체(들),
- [0028] (g) 최대 약 10 중량부의 하나 이상의 아미도 공단량체(들),
- [0029] (h) 최대 약 10 중량부의 하나 이상의 폴리에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트(들),
- [0030] (i) 최대 약 30 중량부의 하나 이상의 용질 중합체(들),
- [0031] (j) 최대 약 0.2 중량부의 하나 이상의 사슬 전달제(들),
- [0032] (k) 최대 약 5 중량부의 하나 이상의 이온성 단량체(들), 및
- [0033] (l) 최대 약 1 중량부의 하나 이상의 가교결합제(들) 중 하나 이상의 반응 생성물 - 여기서, 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성함 - 을

[0034] 포함하거나 이로 본질적으로 이루어지는 접착제에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 명세서의 모든 숫자는 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 간주된다. 중점들에 의한 수치 범위의 기술은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함한다).

[0036] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "비석유"는 일반적으로 원유 또는 그의 유도체가 최종적인 원료 물질(즉, 출발 물질)이 아닌 화합물을 말한다. 예시적인 비석유 자원은 예를 들어, 식물로부터 유래된 것들과 같은 바이오계 자원을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용품은 이것이 의도된 디스플레이 표면에 접착제 잔여물을 남기지 않고/않거나 상기 표면을 손상시키지 않고 여러 번 디스플레이 표면에 부착되고 표면으로부터 제거될 수 있으면 "재부착가능"하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트와 메타크릴레이트를 포함한다.

[0037] 중합성 단량체가 바이오계 내용물을 함유하여 이것이 비석유로 간주되는지를 결정하기 위하여, ASTM D 6866-06a, 방사성탄소 및 동위원소 비 질량 분광 분석을 이용한 천연 범위 물질의 바이오계 내용물의 결정을 위한 표준 시험 방법(Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis)을 이용할 수 있다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 이 ASTM에 따라 결정할 때 적어도 약 30%, 바람직하게는 적어도 약 40%, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 약 50%, 그리고 일부 실시 형태에서는, 적어도 약 65%의 바이오계 탄소 함량을 갖는 본 발명의 접착제 조성물이 제조될 수 있다. "바이오 기반 탄소 함량"은 석유 공급원으로부터 유도되는 알킬(메트)아크릴레이트와 같은 석유 공급된 재료로부터 유도되는 것에 대립되는 것으로서, 생물학적으로 생성된 공급 재료, 예를 들어 식물 물질의 발효로부터 유도되거나 또는 식물로부터 직접 추출되는 단량체 재료의 사용을 통해 비롯되는 조성물 내의 전체 탄소의 비율을 말한다.

[0038] 중합성 단량체(들)

[0039] 본 발명자들은 비석유 또는 바이오계 자원, 예를 들어, 식물 지방 또는 동물 지방으로부터 유래된 하나 이상의 중합성 단량체를 이용하여 미소구체 PSA가 제조될 수 있으며 그러한 접착제 조성물이 놀라운 결과를 제공함을 발견하였다.

[0040] 본 발명에 사용될 수 있는 비석유 자원으로부터 유래된 적합한 중합성 단량체의 예의 한 가지 예시적 부류에는 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트가 포함되며, 여기서 예를 들어 n -헥실(메트)아크릴레이트, n -헵틸 (메트)아크릴레이트, n -옥틸(메트)아크릴레이트, n -데실(메트)아크릴레이트, n -도데실 (메트)아크릴레이트 및 n -테트라데실 (메트)아크릴레이트를 비롯한 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산을 각각 n -헥산을, n -헵탄을, n -옥탄을, n -데칸을, n -도데칸을 및 n -테트라데칸올과 반응시킴으로써 제조된다. 본 발명에 사용하기 위한 중합성 단량체가 제조될 수 있는 예시적인 식물 지방의 예에는 코코넛유 및 팜핵유가 포함된다. 본 발명에 사용하기 위한 중합성 단량체가 제조될 수 있는 동물 지방의 예시적 예에는 동물 기름과 라드가 포함된다.

[0041] 짝수의 탄소 사슬 길이를 가진 $n-C_6$, $n-C_8$, $n-C_{10}$, $n-C_{12}$, 및 $n-C_{14}$ 알코올은 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Alcohols, Higher Aliphatic, Survey and Natural Alcohols Manufacture, John Wiley & Sons, Inc]에 기재된 바와 같이 코코넛유 및 팜핵유와 같은 식물유로부터 유래될 수 있다. 원한다면, 본 발명에 사용하기 위한 홀수의 탄소 사슬 길이를 가진 알코올은 자연 발생의 짝수 원료 물질의 개질에 의해, 예를 들어, 바이오계 지방산의 스팀 크래킹(steam cracking), 오존 분해(ozonolysis) 등에 의해 제조될 수 있다.

[0042] 원한다면, 두 가지 이상의 그러한 중합성 단량체의 혼합물을 사용하여 본 발명의 접착제를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 접착제에 사용되는 바이오계 중합성 단량체 성분은 두 가지 이상의 비석유 자원으로부터 유래될 수 있다.

[0043] 중합체성 안정제(들)

[0044] 미소구체 접착제를 제조하기 위해 하나 이상의 중합체성 안정제가 반응 혼합물에 사용된다. 유리하게는, 안정제의 존재는 상대적으로 적은 양의 계면활성제를 사용하면서도 여전히 미소구체를 얻을 수 있게 해준다.

[0045] 최종 중합된 액적들의 충분한 안정을 효과적으로 제공하고 현탁 중합 공정에서 응집을 방지하는 임의의 중합체

성 안정제가 본 발명에 유용하다. 사용될 경우, 중합체성 안정제 성분(들)은 전형적으로 중합성 단량체(들) 100부 당 약 0.01 내지 약 4 중량부의 중량 기준 총량으로 반응 혼합물에 존재할 것이며, 일부 실시 형태에서는 중합성 단량체(들) 100 부 당 약 0.04 내지 약 1.5 중량부의 중량 기준 양으로 존재할 것이다.

[0046] 적합한 중합체성 안정제에는 중량 평균 분자량 평균이 5000 초과인 폴리아크릴산의 염(예컨대, 암모늄, 나트륨, 리튬 및 칼륨 염), 카르복시 개질된 폴리아크릴아미드(예컨대, 아메리칸 시안아미드(American Cyanamid)로부터의 시안아미(CYANAMER)^(등록상표) A-370), 아크릴산과 다이메틸아미노에틸메타크릴레이트 등의 공중합체, 중합체성 4차 아민(예컨대, 제너럴 알라닌 앤드 필름(General Alanine and Film)의 가프쿠아트(GAFQUAT)^(등록상표) 755, 4차 화 폴리비닐-피롤리돈 공중합체, 또는 유니온 카바이드(Union Carbide)의 "JR-400", 4차화 아민 치환된 셀룰로오스 화합물), 셀룰로오스 화합물, 및 카르복시-개질된 셀룰로오스 화합물(예컨대, 허큘리스(Hercules)의 나트로솔(NATROSOL)^(등록상표) CMC 타입 7L, 소듐 카르복시 메틸셀룰로오스), 및 폴리아크릴아미드(예컨대, 사이텍(Cytek)으로부터의 시안아미(CYANAMER) N300)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0047] 개시제(들)

[0048] 미소구체 접착제를 제조하기 위해 하나 이상의 개시제가 반응 혼합물에 사용된다. 중합에 영향을 주는 개시제는 중합성 단량체들의 자유 라디칼 중합에 통상 적합한 것들이다. 적합한 개시제의 예시적인 예에는 열-활성화 개시제, 예를 들어 아조 화합물, 하이드로퍼옥사이드, 퍼옥사이드 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 광개시제에는 벤조페논, 벤조인 에틸 에테르 및 2,2-다이메톡시-2-페닐 아세토페논이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다른 적합한 개시제에는 라우로일 퍼옥사이드 및 비스(t-부틸 사이클로헥실)퍼옥시 다이카르보네이트가 포함된다.

[0049] 개시제(들)는 소정의 시간 기간 및 온도 범위에서 높은 단량체 전환율을 발생시키기에 충분한 촉매적 유효량으로 존재한다. 전형적으로, 개시제 성분(들)은 중합성 단량체(들) 100 중량부당 0.01 내지 대략 4 중량부 범위의 총량으로 존재한다. 사용되는 개시제(들)의 농도에 영향을 주는 파라미터에는 관여된 특정 단량체(들) 및 개시제(들)의 유형이 포함된다. 실시 형태에 따르면, 촉매적으로 유효한 총 개시제 농도는 전형적으로 중합성 단량체(들) 100 부 당, 약 0.03 내지 약 2 중량부, 그리고 일부 실시 형태에서는 약 0.05 내지 약 0.50 중량부 범위일 것이다.

[0050] 계면활성제(들)

[0051] 예를 들어, 원하는 입자 크기의 달성을 촉진하기 위하여, 반응 혼합물에 하나 이상의 계면활성제(들)를 사용하여 미소구체 접착제를 제조할 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 계면활성제(들)는 전형적으로 중합성 단량체(들) 함량 100 중량부당 최대 약 5 중량부, 때때로 최대 약 3 중량부의 전체량으로, 그리고 일부 실시 형태에서는 중합성 단량체(들) 100 중량부당 0.2 내지 2 중량부의 범위로 반응 혼합물에 존재할 것이다.

[0052] 유용한 계면활성제에는 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제가 포함된다. 유용한 음이온성 계면활성제에는 알킬 아릴 설포네이트, 예를 들어 소듐 도데실벤젠 설포네이트 및 소듐 데실벤젠 설포네이트, 알킬 설포네이트의 나트륨 및 암모늄 염, 예를 들어 소듐 라우릴 설포네이트, 및 암모늄 라우릴 설포네이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 유용한 비이온성 계면활성제에는 에톡실화 올레오일 알코올 및 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 유용한 양이온성 계면활성제에는, 알킬 사슬이 10 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 다이메틸벤질 암모늄 클로라이드들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 유용한 양쪽성 계면활성제에는 설포베타인, N-알킬아미노프로피온산, 및 N-알키베타인이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0053] 사슬 전달제(들)

[0054] 원하는 응용에 따라, 미소구체의 용매 용해성 부분(추출가능한 퍼센트)을 조절하기 위해 그리고 생성된 접착제 조성물의 특성을 조절하기 위해 하나 이상의 개질제(들)가 사용될 수 있다. 당업자에 의해 이해될 것처럼, 사용될 경우 그러한 제제는 종종 10 내지 98% 범위, 바람직하게는 20 내지 80% 범위의 용매 용해성 부분을 제공하기에 충분한 양으로 반응 혼합물에 첨가된다. 다양한 개질제가 사용될 수 있다. 사용되는 양은 용매 가용성 부분을 갖는 미소구체를 충분히 제공하는 양이다.

[0055] 특히 유용한 개질제는 사슬 전달제이다. 미소구체로 형성되는 중합체의 분자량을 제어하기 위해서, 사슬 전달제를 사용하는 것이 바람직하다. 많은 할로겐 및 황 함유 유기 화합물이 자유 라디칼 중합에서 사슬 전달제로서 잘 기능을 할 것이다. 그러한 제제의 비제한적인 예에는 사브롬화탄소, 사염화탄소, 도데칸티올, 아이소-옥

틸티오글리콜레이트, 부틸 메르캅탄, 및 tert-도데실 메르캅탄이 있다. 이들 미소구체 중합에 적합한 사슬 전달제의 양은 전체 중합성 내용물에 대하여 중량 기준으로 계산된다. 사용될 경우, 사슬 전달제는 전형적으로 중합성 단량체의 양의 최대 약 0.2%의 총량으로, 일부 실시 형태에서는 최대 약 0.12%의 총량으로, 그리고 또 다른 실시 형태에서는 최대 약 0.08%의 총량으로 첨가된다. 이들 수준은 미소구체 내의 가용성 중합체 함량을 최대 약 98%로 제공하기에 적절하다.

[0056] 가교결합제(들)

[0057] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 필요하다면, 생성되는 접착제의 특성을 개질시키기 위해서 하나 이상의 가교결합제(들)가 반응 혼합물에 사용될 수 있다. 적합한 가교결합제의 비제한적인 예는 다작용성 (메트)아크릴레이트(들), 예를 들어, 부탄다이올 다이아크릴레이트 또는 헥산다이올 다이아크릴레이트, 또는 기타 다작용성 가교결합제, 예를 들어, 다이비닐벤젠 및 그 혼합물을 포함한다. 사용될 경우, 가교결합제(들)는 전체 반응 혼합물의 최대 약 1 당량 중량%, 바람직하게는 최대 약 0.5 당량 중량%의 전체 수준으로 첨가되되, 단 가교결합제 및 개질제의 농도의 합은 10 내지 98% 용매 용해성 부분을 가진 미소구체가 얻어지도록 선택된다.

[0058] 중합성 공단량체(들)

[0059] 반응 혼합물은 추가로 하기를 비롯한 중합성 공단량체를 포함할 수 있다: 알킬기가 1개 내지 14개의 탄소 원자를 포함하는 알킬(메트)아크릴레이트, 비닐 에스테르 단량체, 이온성 단량체, 극성 단량체, 아미노-작용성 단량체, 아미도-작용성 단량체, 및 OH 작용기를 갖는 단량체. 석유 또는 비석유 자원 어느 것으로부터 유도되든지 간에 중합성 공단량체의 각각의 유형이 하기에 상세하게 추가로 설명된다.

[0060] 원하는 결과에 따라, n-C₆ 내지 n-C₁₄ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로, 최대 20 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 50 중량%, 그리고 또 다른 실시 형태에서는 최대 75 중량%의 알킬(메트)아크릴레이트가 사용될 수 있다. 적합한 알킬(메트)아크릴레이트에는 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-메틸부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0061] 미소구체 접착제를 생성하기 위하여 반응 혼합물에 사용될 경우, 원하는 특성에 따라, n-C₆ 내지 n-C₁₄ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 0.5 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 2 중량%, 그리고 일부 다른 실시 형태에서는 최대 5 중량%의 극성 공단량체가 사용될 수 있다. 극성 공단량체는 해리성 수소를 함유할 수 있거나 또는 함유하지 않을 수도 있다. 극성 공단량체의 비제한적인 예에는 3 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖고 대체로 1 내지 약 4개의 카르복실산 부분을 갖는 유기 카르복실산과, 하이드록실(알킬) (메트)아크릴레이트가 포함된다. 그러한 공단량체의 비제한적인 예에는 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 말레산, 베타-카르복시에틸아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 및 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트가 포함된다. (메트)아크릴산이 극성 공단량체로서 사용될 수 있지만, 전형적으로 0.5% 미만이 반응 생성물에 사용된다. 0.5% 초과 (메트)아크릴산이 반응 혼합물에 사용될 때, 응결 문제가 전형적으로 발생한다.

[0062] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, n-C₆ 내지 n-C₁₄ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 20 중량%의 비닐 또는 비닐 에스테르 공단량체가 사용될 수 있다. 비닐 에스테르 공단량체의 비제한적인 예에는 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 카프레이트, 비닐 라우레이트, 비닐 펄아르고네이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 악타노에이트, 비닐 아세테이트, 및 1 내지 14개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 카르복실산의 기타 1작용성 불포화 비닐 에스테르가 포함된다. 비닐 공단량체의 비제한적인 예에는 스티렌 및 알파-메틸스티렌이 포함된다.

[0063] 미소구체 접착제를 생성하기 위하여 반응 혼합물에 사용될 경우, 원하는 특성에 따라 n-C₆ 내지 n-C₁₄ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 1 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 2 중량%, 그리고 일부 다른 실시 형태에서는 최대 5 중량%의 이온성 공단량체가 사용될 수 있다. 이온성 공단량체의 비제한적인 예에는 소듐 스티렌 설포네이트, 소듐 (메트)아크릴레이트, 암모늄 (메트)아크릴레이트, 트라이메틸아민 p-비닐 벤즈이미드, 4,4,9-트라이메틸-4-아조니아-7-옥소-8-옥사-데크-9-엔-1-설포네이트, N,N-다이메틸-N-(베타-메타크릴옥시에틸) 암모늄 프로피오네이트 베타인, 트라이메틸아민 메타크릴이미드, 1,1-다이메틸-1(2,3-다이하이드록시프로필)아민 메

타크릴이미드, 임의의 쓰비터이온성 단량체 등이 포함된다.

- [0064] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 5 중량%의 아미노 작용성 공단량체가 사용될 수 있다. 아미노 작용성 공단량체의 비제한적인 예에는 N, N-다이메틸-아미노에틸 (메틸)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, t-부틸아미노에틸 (메틸)아크릴레이트 및 N,N-다이에틸아미노 (메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0065] 미소구체 접착제를 생성하기 위하여 반응 혼합물에 사용될 경우, 원하는 특성에 따라 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 5 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 8 중량%, 그리고 일부 다른 실시 형태에서는 최대 10 중량%의 아미노 작용성 공단량체가 사용될 수 있다. 아미노 작용성 공단량체의 비제한적인 예는 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드, 및 그 조합을 포함한다.
- [0066] 미소구체 접착제를 생성하기 위하여 반응 혼합물에 사용될 경우, 원하는 특성에 따라, $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 5 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 8 중량%, 그리고 일부 다른 실시 형태에서는 최대 10 중량%의 하기 중합성 공단량체 중 하나가 사용될 수 있다: 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트 종결된 폴리(에틸렌 옥사이드); 메톡시 폴리(에틸렌 옥사이드) 메타크릴레이트; 부톡시 폴리(에틸렌 옥사이드) 메타크릴레이트; (메트)아크릴레이트 종결된 폴리(에틸렌 글리콜); 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트; 부톡시 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트, 및 그 조합.
- [0067] 전형적으로, 중합성 공단량체가 반응 혼합물에 존재할 때, $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 단량체(들)와 중합성 공단량체의 중량을 기준으로 한 상대량은 약 99.5/0.5 내지 25/75의 범위이며, 바람직하게는 98/2 내지 50/50의 범위이다.
- [0068] 용질 중합체(들)
- [0069] 미소구체 접착제를 제조하기 위하여 반응 생성물에 첨가될 수 있는 다른 성분은 미국 특허 제5,824,748호 (케스티(Kesti) 등)에 상세히 개시된 바와 같이 하나 이상의 용질 중합체(들)이다.
- [0070] 본질적으로 수불용성인 용질 중합체는 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 단량체나 또는 $n-C_6$ 내지 $n-C_{14}$ (메트)아크릴레이트 단량체 및 전술한 중합성 공단량체의 혼합물에 용해될 수 있는 중합체를 중합시에 제공하는 임의의 단량체 또는 단량체들의 혼합물로 구성될 수 있다. 전형적으로, 용질 중합체는 적어도 2000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다.
- [0071] 용질 성분은 다양한 부류의 중합체들로 구성된다. 예를 들어, 용질 중합체는 분지형일 수 있거나 선형 중합체 사슬일 수 있다. 용질 중합체는 수반응성(water reactive) 또는 수용성 단량체, 자유 라디칼 중합가능하지 않은 단량체, 및 그의 조합을 사용하여 제조될 수 있다. 더욱이, 용질 중합체는, 당업자에게 알려져 있을 수 있고 문헌["Principles of Polymerization" Odian, 3rd ed., Wiley Interscience]과 같은 다양한 참조문헌에서 일반적으로 찾아질 수 있는 임의의 중합 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0072] 유용한 용질 중합체의 비제한적인 예에는 폴리(아크릴레이트), 폴리(메타크릴레이트), 폴리(스티렌), 탄성중합체, 예를 들어 (천연 및 또는 합성) 고무 또는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에스테르, 결정질 및 비결정질 중합체, 예를 들어 결정질 및 비결정질 폴리-알파-올레핀, 결정질 폴리(메타크릴레이트) 및 결정질 폴리(아크릴레이트), 및 그 혼합물이 포함된다.
- [0073] 유리하게는, 본 발명은, 그러한 단량체의 현탁 중합 이전에 단량체 형태로 사용될 때 수상에서 통상적으로 반응하는 부분을 포함할 수 있는 복합 미소구체 PSA를 제공한다. 그러한 수반응성 부분으로 구성된 용질 중합체의 비제한적인 예에는 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 2-비닐-4,4-다이메틸-2-옥사졸린-5-온(VDM) 및 2-(아이스시아나토)에틸 메타크릴레이트를 함유하는 중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0074] 더욱이, 예를 들어, (메트)아크릴산, N-비닐 피롤리돈, (메트)아크릴아미드, 폴리(에틸렌) 옥사이드 거대 단량체, (메트)아크릴이미드, 1,1-다이메틸-1(2-하이드록실프로필)아민 메타크릴이미드, 1,1,1-트라이메틸아민 메타크릴이미드, 1,1-다이메틸-1(2,3-다이하이드록시프로필)아민 메타크릴이미드와 같은 고도로 수용성인 부분과, N,N-다이메틸-N-(베타-메타크릴옥시에틸)암모늄 프로피오네이트 베타인, 4,4,9-트라이메틸-4-아조니아-7-옥소-8-옥사-데크-9-엔-1 설포네이트, 소듐 (메트)아크릴레이트, 암모늄 (메트)아크릴레이트 및 말레산 무수물과 같

은 기타 수용성 부분이 또한 복합 감압 접착제 미소구체의 제조시에 사용되는 용질 중합체 내로 혼입될 수 있는데, 단 용질 중합체가 본질적으로 수불용성이라는 조건에서이다.

[0075] 현탁 중합 공정

[0076] 본 발명의 미소구체 접착제는 현탁 중합에 의해 제조된다. 현탁 중합은 단량체가 불용성인 매질(통상적으로 수성임)에 단량체가 분산되는 과정이다. 이러한 중합은 개개의 단량체 액적 내에서 진행될 수 있게 한다. 단량체 가용성 자유 라디칼 개시제가 바람직하게는 사용된다. 반응속도론(kinetics) 및 메커니즘은 온도 및 개시제 농도의 유사한 조건 하에서의 상응하는 벌크 중합에 관한 것들이다.

[0077] 중합 반응을 개시하기 위하여, 충분한 개수의 자유 라디칼이 존재한다. 이는 열 또는 방사선 자유 라디칼 개시와 같은 여러 수단을 통해 달성될 수 있다. 예를 들어, 열 또는 방사선이 적용되어 단량체의 중합을 개시할 수 있으며, 이는 발열 반응을 가져온다. 그러나, 개시제의 열분해가 반응을 개시시키기에 충분한 개수의 자유 라디칼을 생성할 때까지 열을 가하는 것이 바람직하다. 이것이 일어나는 온도는 사용되는 개시제에 따라 크게 달라진다.

[0078] 추가적으로, 중합 반응 혼합물의 탈산소화가 종종 바람직하다. 반응 혼합물에 용해된 산소는 중합을 억제할 수 있으며, 이러한 용해된 산소를 방출시키는 것이 바람직하다. 반응 용기내로 또는 반응 혼합물을 통해 발생하는 불활성 가스는 탈산소화의 효과적인 수단이지만, 현탁 중합과 양립가능한 다른 탈산소화 기술이 이용될 수 있다. 전형적으로, 질소가 탈산소화에 사용되지만, VIIIA 족 (CAS 버전) 불활성 기체 중 임의의 것이 또한 적합하다.

[0079] 특정 시간 및 교반 속도 파라미터는 단량체 및 개시제에 좌우되지만, 반응 혼합물이 평균 단량체 액적 크기가 약 1 내지 300 마이크로미터, 그리고 바람직하게는 20 내지 75 마이크로미터인 상태에 도달할 때까지 반응 혼합물을 사전-분산시키는 것이 바람직할 수 있다. 평균 입자 크기는 반응 혼합물의 교반이 증가되고 연장됨에 따라 감소되는 경향이 있다.

[0080] 바람직하게는, 교반 및 질소 퍼지가 반응 기간 전체에 걸쳐 유지된다. 반응 혼합물을 가열함으로써 개시가 시작된다. 중합 후, 반응 혼합물이 냉각된다.

[0081] 1-단계 방법에서는 n-C₆ 내지 n-C₁₄ (메트)아크릴레이트와 임의의 선택적인 기타 중합성 공단량체 둘 모두가 중합 개시시 현탁액에 함께 존재한다. 나머지 성분들, 예를 들어 개시제, 안정제, 계면활성제(사용된다면) 및 개질제가 반응 혼합물에 존재한다.

[0082] 중합 후, 실온에서 미소구체의 안정한 수성 현탁액이 얻어진다. 현탁액은 비휘발성 고형물 함량이 약 10 내지 약 70 중량%일 수 있다. 미소구체의 수성 현탁액은 중합 후 즉시 사용될 수 있는데, 이는 미소구체의 현탁액이 응집 또는 응고에 특히 안정적이기 때문이다. 미소구체는 슬롯 다이 코팅과 같은 종래의 코팅 기술에 의해 수용액으로부터 코팅되어 접착제 코팅을 제공할 수 있다.

[0083] 미소구체는 다양한 리올로지 개질제 및/또는 라텍스 접착제 또는 "결합제"와 혼성될 수 있다. 전형적으로, 접착제 코팅은 건조될 때 0.22 내지 약 2.22 g/m² (0.2 내지 약 2 그램/제곱피트) 범위의 건조 코팅 중량을 나타내어 접착제-코팅된 시트 물질을 제공하며, 여기서 접착제 코팅은 중합체성 미소구체, 중합체성 안정제, 계면활성제, 및 선택적으로 리올로지 개질제, 및/또는 라텍스 결합제를 포함한다.

[0084] 본 발명의 미소구체 PSA의 특성은 중합 후 점착 부여 수지(들) 및/또는 가소제(들)의 첨가에 의해 변경될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 점착제 및/또는 가소제는 허큘리스, 인크.와 같은 회사로부터 상표명 포랄(FORAL)^(등록상표), 레갈레즈(REGALREZ)^(등록상표) 및 펜탈린(PENTALYN)^(등록상표)으로 구매가능한 수소화된 로진 에스테르를 포함한다. 점착 수지는 또한 t-부틸 스티렌 기체의 것들을 포함한다. 유용한 가소제에는 다이옥틸 프탈레이트, 2-에틸헥실 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 알킬 시트레이트 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 그러한 점착 부여제 및/또는 가소제가 사용된다면, 접착제 혼합물에 사용되는 양은 그러한 첨가제의 공지된 용도에 대해 유효한 양이다.

[0085] 선택적으로, 리올로지 개질제, 착색제, 충전제, 안정제, 감압 라텍스 결합제 및 다양한 기타 중합체성 첨가제와 같은 개질제가 사용될 수 있다. 그러한 개질제가 사용된다면, 접착제 혼합물에 사용되는 양은 그러한 개질제의 공지된 용도에 대해 유효한 양이다.

- [0086] 기재
- [0087] 본 발명에 사용하기에 적합한 배킹 또는 기재 재료에는 종이, 플라스틱 필름, 셀룰로오스 아세테이트, 에틸 셀룰로오스, 합성 또는 천연 재료로 구성된 직조 천 또는 부직 천, 금속, 금속화된 중합체성 필름, 세라믹 시트 재료 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 많은 실시 형태에서, 배킹 또는 기재 물질은 그 두께가 50 내지 155 마이크로미터이지만, 원한다면 더 두껍거나 더 얇은 배킹 또는 기재 물질을 사용할 수 있다. 전형적으로, 미소구체 PSA 조성물은 기재의 제1 면의 적어도 일부에 적용되거나 또는 코팅될 것이다. 일부 실시 형태에서, 이형 코팅이 기재의 제2 면에, 일반적으로 미소구체 PSA의 영역의 반대측 영역에 적용된다.
- [0088] 응용
- [0089] 본 발명의 미소구체 접착제를 사용하여 제조되는 용품 중 특히 유용한 것에는 재부착가능 접착제 제품, 예를 들어 재부착가능 노트 및 종이 제품, 재부착가능 테이프 및 테이프 플래그, 이젤 시트, 재부착가능 글루 스틱 등이 포함되지만, 또한 다른 재부착이 불가능한 산업적 상업적, 및 의학적 접착제 제품이 포함될 수 있다.
- [0090] 실시예
- [0091] 본 발명은 하기의 예시적인 실시예 및 비교예로써 추가로 설명될 것이다.
- [0092] 시험 방법
- [0093] 하기 시험 방법을 사용하여 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 1의 미소구체 PSA의 성능을 평가하였다.
- [0094] 본드지(bond paper)에 대한 접착력
- [0095] 박리 접착력은 특정 제거 각도 및 속도로 본드지 기재로부터 코팅된 시트를 제거하는 데 필요한 힘이다. 실시예에서, 이러한 힘은 코팅된 시트의 2.54 cm(1 인치) 폭당 g으로 표현된다. 절차는 하기와 같다:
- [0096] 2.54 cm (1 인치) 폭의 코팅된 시트의 스트립(즉, 샘플)을 9.1 kg (20 파운드) 본드지의 수평 표면에 적용한다. 2.0 kg (4.5 파운드)의 경질 고무 롤러를 이용하여 스트립을 본드지에 단단히 적용한다. 코팅된 시트의 자유 단부를 접착력 시험기 로드 셀(load cell)에 부착시켜 제거 각도가 90° 가 되도록 한다. 이어서 시험 플레이트를 30.5 cm (12 in)/min의 일정한 속도로 로드 셀로부터 멀어지는 방향으로 플레이트를 이동시킬 수 있는 인장 시험기의 조오(jaw)에 클램핑시킨다. 코팅 시트의 인치당 그램 단위의 로드 셀 판독치를 기록한다. 시험을 반복하였으며, 3회 시험의 평균 수치로서 데이터를 기록한다.
- [0097] 본드지에 대한 에이징(aging)된 접착력:
- [0098] 코팅된 시트의 2.5 cm (1 인치) 폭의 스트립을 9.1 kg (20 파운드)의 본드지의 수평 표면에 적용시킨다. 2 kg (4.5 파운드)의 경질 고무 롤러를 사용하여 스트립을 본드지에 단단히 적용시킨다. 라미네이트(laminate)를 72 시간 동안 21°C(70°F) 및 80% 상대 습도에서 에이징시켰다. 에이징 후, 전술된 본드지에 대한 접착력의 시험 방법에 따라 샘플의 박리 접착력을 실시하였다.
- [0099] 접착력
- [0100] 텍스처 테크놀로지스 코포레이션(Texture Technologies Corp.)에 의해 제조된 TA-XT2i 텍스처 분석기를 접착력 측정에 사용한다. 시편을 황동 시험 고정구로 접착제 면을 떠받친다. 7 mm 스테인리스강 프로브(probe)를 특정된 힘, 대개 100 g에 도달할 때까지 시편과 접촉시킨다. 1초의 접촉 시간 후, 프로브를 0.5 mm/초의 속도로 상승시키고, 시편으로부터의 프로브의 거리의 함수로서 접착력을 측정한다. 접착력은 최대 제거력이다.
- [0101] 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 C1
- [0102] 실시예 1 내지 실시예 4의 재생가능한 미소구체 접착제를 현탁 중합 방법에 의해 수중에서 제조하였다. 실시예 1 내지 실시예 4의 재생가능한 미소구체 접착제를 제조하기 위해서, 표 1에 나타난 성분들을 환류 응축기, 온도계, 교반기 및 질소 기체 입구를 구비한 4구 플라스크 내로 충전시켰다. 이어서, 혼합물을 30분 동안 350 rpm으로 혼합하여 약 40 내지 60 um의 원하는 단량체 액적 크기를 달성하였다. 일단 단량체 액적 크기가 광학 현미경에 의해 측정할 때 규격 내이면, 현탁액을 질소 분위기 하에서 45°C의 개시 온도로 가열하여 중합을 개시하였다. 반응은 발열 반응이 되게 하였다. 중합 후, 배치를 5시간 동안 80°C에서 경화시키고, 이어서 실온으로 냉각하고 치즈 클로스(cheese cloth)를 통해 여과하여 존재한다면 응결물(coagulum)을 제거하였다. 실시예 1 내지 실시예 4의 입자 크기는 입자 크기 분석기, 호리바(Horiba) LA910에 의해 측정할 때 각각 56 um, 53 um, 60 um 및 61 um였다. 실시예 1 내지 실시예 4의 추출성 % (즉, 미소구체 접착제 내의 에틸아세테이트 용매에

의해 추출되는 가용성 중합체 %)는 각각 30%, 38%, 28% 및 24%였다. 석유 기반 단량체, 즉 2-에틸 헥실 아크릴레이트 (2EHA)는 또한 비교용으로 미소구체 접착제 ("MSA")를 제조하는 데 사용하였다. 비교예 C1의 2EHA 미소구체 접착제를 제조하기 위하여, 표1에 나타난 성분과 상기 중합 방법을 이용하였다. 비교예 C1의 생성된 미소구체 접착제는 입자 크기가 46 μm 이고 추출성 %는 42%이다.

표 1

실시에 1 내지 실시예 4와 비교예 C1의 중합 제형

성분의 기능	성분	실시에				
		1 (g)	2 (g)	3 (g)	4 (g)	C1 (g)
주 단량체	n-옥틸 아크릴레이트	236	212	0	0	0
주 단량체	n-데실 아크릴레이트	0	0	200	0	0
주 단량체	n-헵틸 아크릴레이트	0	0	0	200	0
주 단량체	2-에틸 헥실 아크릴레이트 (석유 기반 단량체)	0	0	0	0	314
공단량체	아이소보르닐아크릴레이트	0	24	36	0	0
공단량체	2-하이드록시 에틸 메타크릴레이트	2.04	2.04	2.04	2.04	3.20
공단량체	N-비닐피롤리돈	0.20	0.20	0.20	0.20	0.32
공단량체	엔 케이 에스테르 M90G	1.04	1.04	1.04	1.04	1.63
사슬 전달제	t-도데실 메르캅탄	0.10	0.10	0.10	0.81	0.10
개시제	퍼코독스(PERKODO X)(등록상표) 16	0.24	0.24	0.24	0.20	0.32
개시제	루페록스(LUPEROX)(등록상표) A75	0.48	0.48	0.48	0.40	0.63
반응 매질	DI 수	286	286	286	242	258
계면활성제	스테판올(STEPANO L)(등록상표) AMV	2.13	2.13	2.13	1.8	2.36
계면활성제	히테놀(HITENOL)(등록상표) BC-1025	2.39	2.39	2.39	2.02	2.64
중합체성 안정제	시안아머(등록상표) N-300	0.17	0.17	0.17	0.14	0.18
공단량체	Na 스티렌 설포네이트	0.21	0.21	0.21	0.21	1.29
pH 완충제	중탄산나트륨	0.09	0.09	0.09	0.08	0.13

[0103]

[0104]

엔 케이 에스테르 M90G: 일본의 신 나카무라 케미칼 컴퍼니, 엘티디.(Shin Nakamura Chemical Company, Ltd.) 및 토와. 인크.(Towa. Inc.)로부터의 폴리에틸렌 옥사이드 메타크릴레이트

[0105]

퍼코독스(등록상표) 16: 악조 케미칼스 인크.(Akzo Chemicals Inc.)로부터의 다이(4-tert-부틸사이클로헥실) 퍼옥시다이카르보네이트

[0106]

루페록스(등록상표) A75: 오토 피나(Auto Fina)로부터의 벤조일 퍼옥사이드

[0107]

스테판올(등록상표) AMV: 스테판 컴퍼니(Stepan Co)로부터의 암모늄 라우릴 설페이트

[0108]

히테놀(등록상표) BC-1025: 몬텔로 인크.(Montello Inc.)로부터의 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르 암모늄 설페이트

[0109]

시안아머(등록상표) N-300: 사이텍으로부터의 폴리아크릴아미드

[0110]

실시에 1 내지 실시예 4와 비교예 C1의 미소구체 접착제를 표 2에 따라 라텍스 결합제, 카르보탁(CARBOTAC)(등록상표) 26222 및 증점제, 켈잔(KELZAN)(등록상표) S 및 아크리솔(ACRYSOL)(등록상표) TT935와 혼성하였다. MSA 용액의 점도를 브룩필드(Brookfield) 점도계를 사용하여 30 rpm에서 측정할 때 약 1000 내지 3000 cp가 되게 증점제에 의해 조정하였다. 혼성된 MSA를 평가를 위해 3.8 g/m^2 (제공피트당 0.35 g)의 코트 중량으로 종이 상에 코팅하였다.

표 2

실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 C1의 혼성 제형

성분	실시예				
	1	2	3	4	C1
실시예 1 MSA	400	0	0	0	0
실시예 2 MSA	0	400	0	0	0
실시예 3 MSA	0	0	400	0	0
실시예 4 MSA	0	0	0	400	0
비교예 C1 MSA	0	0	0	0	400
카르보탁(등록상표) 26222(결합제)	16	16	16	16	16
켈잔(등록상표) S(증점제)	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
아크리솔(등록상표) TT935(증점제)	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65
수산화나트륨 (10% 용액)	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63

[0111]

[0112] 결과:

표 3

3.8 g/m² (0.35 그램/제곱피트)의 접착제 건조 코팅 중량에서 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 C1의 접착 성능 및 재생가능한 함량.

조성물	1	2	3	4	C1
미세 본드지에 대한 초기 접착성 (g/cm (g/in))	20 (51)	24 (62)	14 (36)	17 (43)	21 (53)
미세 본드지에 대한 에이징된 접착성 (g/cm (g/in))	24 (62)	23 (58)	21 (54)	22 (57)	35 (89)
종이 상의 접착력 강화 %*	22%	0%	50%	33%	68%
접착력 (g)	10	12	13	13	14
ASTM D 6866-06a 에 의해 결정된 MSA 내의 바이오게 함량	70	70	75	67	0

* 종이 상의 접착력 강화 %는 (종이에 대한 에이징된 접착력 - 종이에 대한 초기 접착력)/(종이에 대한 초기 접착력)의 %로서 정의된다. 계산된 숫자가 0 또는 음이라면, 접착제는 어떠한 접착력 강화도 갖지 않는 것으로, 즉 0%인 것으로 여겨진다.

[0113]

[0114] ASTM D 6866-06a, 즉 방사성탄소 및 동위원소 비 질량 분광 분석을 이용한 천연 범위 물질의 바이오게 탄소 함량의 결정을 위한 표준 시험 방법(Standard Test Methods for Determining the Biobased Carbon Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis)을 이용하여 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 C1의 바이오게 탄소 함량을 결정하였다. 시험 결과는 석유 기반 접착제, 즉 비교예 C1이 0%의 바이오게 탄소를 함유하고 실시예 1 내지 실시예 4의 재생가능한 미소구체 접착제가 67 내지 75%의 바이오게 탄소를 함유함을 보여준다.

[0115] 실시예 1 내지 실시예 4의 재생가능한 미소구체 접착제의 접착 성능은 표 3의 결과에 의해 나타난 바와 같이 석유 기반 2-에틸헥실아크릴레이트 MSA만큼 우수하거나 일부 경우에는 더 우수하다. 특히, 비교예 C1의 접착제는 시간 경과에 따라 더 높은 종이 상의 접착력 강화를 가졌다. 다수의 응용에서, 접착력 강화의 증가는 바람직하지 않은데, 이는 샘플이 부착된 표면으로부터 샘플을 제거하는 데 더 큰 박리력이 필요하기 때문이다.

[0116] 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 수정 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.