



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월25일

(11) 등록번호 10-2733553

(24) 등록일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 133/14 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01) C08F 220/36 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09J 133/14 (2013.01)

C08F 212/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7021619

(22) 출원일자(국제) 2017년02월03일

심사청구일자 2022년01월21일

(85) 번역문제출일자 2019년07월23일

(65) 공개번호 10-2019-0107037

(43) 공개일자 2019년09월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/052367

(87) 국제공개번호 WO 2018/141399

국제공개일자 2018년08월09일

(56) 선행기술조사문헌

US20120263950 A1\*

EP02336254 A1

CN103476886 A

US20140142238 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신쏘머 유에스에이 엘엘씨

미국, 텔라웨어 19904, 도버, 스위트 101, 160 그  
린트리 드라이브

신쏘머 (유케이) 리미티드

영국, 씨엠20 2비에이치, 에섹스, 할로우, 템플필  
즈, 센트럴 로드

(72) 발명자

이 제이

미국, 사우스캐롤라이나 29307, 스파턴버그, 200  
헤이우드 애비뉴 넘버207

구오 중. 에스.

미국, 노스캐롤라이나 28277, 샬럿, 5107 드래곤  
플라이 레인

(74) 대리인

특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 감압성 접착제 조성물 및 이를 제조하는 방법

## (57) 요약

본 발명은 단량체 혼합물의 에멀션 중합 생성물을 포함하는 감압성 접착제 조성물로서, 단량체 혼합물이 (a) 38 중량% 초과 (메트)아크릴산의 적어도 하나의 알킬 에스테르; (b) 10 중량% 초과 내지 20 중량% 미만의 적어도 하나의 비닐 방향족 단량체; (c) 0.1 내지 8 중량%의 적어도 하나의 하이드록실 작용성 (메트)아크릴레이트 단량체; (d) 0.05 내지 3 중량%의 하나 이상의 우레이도 치환된 에틸렌계 불포화 단량체; (e) 0 내지 6 중량%의 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 카르복실산; (f) 단량체 (a) 내지 (e)와는 상이한 0 내지 25 중량%의 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하고, 단량체(a) 내지 (f)의 양이 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여 최대 100 중량%로 첨가되는 감압성 접착제 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 220/14* (2013.01)

*C08F 220/18* (2022.08)

*C08F 220/1804* (2022.08)

*C08F 220/1808* (2022.08)

*C08F 220/20* (2013.01)

*C08F 220/36* (2022.08)

*C08L 101/00* (2013.01)

*C09J 133/066* (2013.01)

*C09J 7/385* (2018.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

단량체 혼합물의 에멀션 중합 생성물을 포함하는 감압성 접착제(pressure sensitive adhesive) 조성물로서,  
단량체 혼합물이

- (a) 38 중량% 초과 내지 85 중량%의 (메트)아크릴산의 적어도 하나의 알킬 에스테르;
- (b) 10.5 중량% 내지 19 중량%의 적어도 하나의 비닐 방향족 단량체;
- (c) 0.1 내지 8 중량%의 적어도 하나의 하이드록실 작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;
- (d) 0.05 내지 3 중량%의 하나 이상의 우레이도 치환된 에틸렌계 불포화 단량체;
- (e) 0 내지 6 중량%의 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 카르복실산;
- (f) 상기 단량체 (a) 내지 (e)와는 상이한 0 내지 25 중량%의 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하고,

상기 단량체 (a) 내지 (f)의 양이, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 최대 100 중량%로 첨가되는, 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

- (b) 비닐 방향족 단량체가 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 및 이들의 조합물로부터 선택되는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

- (c) 하이드록실 작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가  $C_1-C_{17}$  하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산과  $C_2-C_{12}$  카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 제조된 에스테르, 및 이들의 조합물로부터 선택되는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서,

- (c) 하이드록실 작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시부틸아크릴레이트, 하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시헥실 아크릴레이트, 하이드록시헥실 메타크릴레이트, 하이드록시에틸헥실 아크릴레이트, 하이드록시에틸헥실 메타크릴레이트 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

- (c) 적어도 하나의 하이드록실 작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재하는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

- (c) 적어도 하나의 하이드록실 작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하

여, 0.1 내지 4.0 중량%의 범위로 존재하는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

(d) 우레이도 치환된 에틸렌계 불포화 단량체가 우레이도 치환된 (메트)아크릴레이트 단량체 및 우레이도 치환된 알릴 단량체 및 이들의 조합물로부터 선택되는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서,

우레이도 치환된 (메트)아크릴레이트 단량체가

2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트;

2-(1-메틸-2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트;

디메틸-[2-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)에틸]-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸]아자늄;

디메틸-[2-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)에틸]-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸]아자늄 클로라이드;

디메틸-[2-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)에틸]-[1-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸]아자늄;

디메틸-[2-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)에틸]-[1-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸]아자늄 클로라이드;

2-(4-메틸-2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트;

1-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트;

2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸리텐부타노에이트;

[1-아세타미도-2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸] 2-메틸프로프-2-에노에이트;

[2-옥소-2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸아미노]에틸]2-메틸프로프-2-에노에이트;

2-(3-메틸-2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트;

[2-옥소-2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]에틸] 2-메틸프로프-2-에노에이트;

[2-옥소-2-[1-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸아미노]에틸]2-메틸프로프-2-에노에이트,

2-이미다졸리디논, 1-(2-아미노에틸)-, N,N-비스[2-하이드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로필] 및 N-[2-하이드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로필] 유도체, 및

이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

(f) 상기 단량체 (a) 내지 (e)와는 상이한 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체가 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub> 카르복실산의 비닐 에스테르, 에틸렌계 불포화 계면활성제 및 이들의 조합물을 포함하는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 10

청구항 9에 있어서,

C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub> 카르복실산의 비닐 에스테르가 비닐 아세테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 부티레이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 스테아레이트, 비닐-2-에틸헥사노에이트, C<sub>9</sub> 분지된 탄화수소 산의 비닐 에스테르, C<sub>10</sub> 분지된 탄화수소 산의 비닐 에스테르로부터 선택되는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 11

청구항 1에 있어서,

(b) 적어도 하나의 비닐 방향족 단량체가, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 11 내지 18 중량%의 양으로 존재하는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 12

청구항 11에 있어서,

(b) 적어도 하나의 비닐 방향족 단량체가, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 11 내지 17 중량%의 양으로 존재하는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 13

청구항 1에 있어서,

(e) 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 카르복실산이, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.05 내지 4 중량%의 양으로 존재하고, 모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산 또는/및 이의 무수물인 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 14

청구항 1에 있어서,

(e) 에틸렌계 불포화 카르복실산이 단량체 혼합물에 존재하지 않는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 15

청구항 1에 있어서,

적어도 하나의 우레이도 치환된 에틸렌계 불포화 단량체 (d)가, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.05 내지 1 중량%의 양으로 존재하는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 16

청구항 1에 있어서,

(메트)아크릴산의 적어도 하나의 알킬 에스테르 (a)의 90 중량% 초과가 (메트)아크릴산 단량체의 알킬 에스테르로 구성되며, 이의 단독중합체(homopolymer)는, 중간점이 유리 전이 온도로서 기록되는 경우에, 10℃/min의 가열 속도로 D3418-03에 따른 DSC로 측정하여 50 ℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 17

청구항 16에 있어서,

(메트)아크릴산의 적어도 하나의 알킬 에스테르 (a)의 95 중량% 초과가 (메트)아크릴산 단량체의 알킬 에스테르로 구성되며, 이의 단독중합체는 50 ℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 18

청구항 1에 있어서,

점착성 부여제(tackifier) 또는 폴리올레핀 에멀션 또는 이들의 조합물을 추가로 포함하는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 19

청구항 1에 있어서,

조성물이 옥시란 작용성을 갖는 성분을 함유하지 않는 감압성 접착제 조성물.

#### 청구항 20

청구항 1에 있어서,

에멀션 중합 생성물이 원-스테이지 에멀션 중합 생성물(one-stage emulsion polymerization product)인 감압성

접착제 조성물.

## 청구항 21

청구항 20에 있어서,

원-스테이지 에멀션 중합 생성물의 제조에서, 단량체가 배치(batch), 반-연속적 또는 슈도배치(pseudobatch) 투입 방식을 이용하여 중합되는 감압성 접착제 조성물.

## 청구항 22

물품에 자유롭게 적용하여 사용하기 위한, 또는 자동차, 해양 선박, 전자 부품, 노(furnace), 열분해 장치(pyrolysis unit), 배기 가스 장치(exhaust gas equipment), 우주 장비(space equipment) 또는 지열 장치(geothermal apparatus)에 사용하기 위한 접착 테이프로서의, 청구항 1 내지 청구항 21 중 어느 한 항에 정의된 감압성 접착제 조성물.

## 청구항 23

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 양호한 주위 온도 박리 접착 강도(ambient peel adhesion strength)와 결부된 개선된 고온 전단 저항(high temperature shear resistance)을 갖는 감압성 접착제(pressure sensitive adhesive: PSA)를 생산하기에 용이한 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 통상적으로는, 접착 테이프 산업은 고온 작업 온도에 주어질 수 있는 자동차 및 건설 분야에서의 사용을 위한 고성능 제품의 생산에서 용매-기반 아크릴 기술을 사용하며, 이는 실온 뿐만 아니라 상승된 온도 둘 모두에서 높은 보유력을 나타낸다.

[0003] 따라서, 기재에 대한 접착 결합은, 접착층 내의 높은 응집 강도(cohesive strength)(내부 강도로도 공지됨)와 흔히 연관되는 높은 전단 접착 파괴 온도(shear adhesion failure temperature: SAFT) 값과 결부된, 낮은 온도에서의 높은 접착 특성, 예컨대, 높은 박리 저항을 나타내어, 고온에서 양호한 전단/크리프 저항(shear/creep resistance)을 나타내야 한다.

[0004] 그러나, 용매의 사용은 비용이 많이 들며, 환경친화적이지 않아서, 코팅 라인과 연관된 고가의 포착 및/또는 연소 장비를 필요로 한다. 따라서, 이들의 생산과 관련된 해로움 없이, 용매-기반 시스템의 박리 및 접착 이익을 전달할 수 있는 지속적인 물-기반 대체제에 대한 실질적인 수요가 있다.

[0005] 본원에서 기재된 결과는 본 발명자들의 R&D 그룹에서의 광범위한 중합 작업의 결과이며, 그것은, 예를 들어 US2012/0261070A1와 비교하여, 단량체가 단일 에멀션 입자 내에 친밀한 혼합물로 존재하는 적합하게 포물레이션화된 삼원공중합체(formulated terpolymer)의 현명한 사용이 생산의 단순성을 위한 중합 동안에 첨가되는 단일 단량체 혼합물을 사용하여 이들 결과를 달성할 수 있음을 입증하고 있다. 또한, 본 발명자들은, 그에 따라서 첨가되는 때에, 우레이도-작용성 단량체들 둘 모두가 낮은 수준에서 효과적이었음을 발견하였다. 더욱이, US5908908호 및 W02014/187692A1와는 달리, 본 발명의 발명자들은 만족할만한 접착 결합을 달성하기 위해서 메르캅탄-기반 사슬 전달제를 사용할 필요가 없어서, 에멀션 및 생성되는 접착 필름 중의 불쾌한 냄새를 내는 물질의 존재를 피했다. 더욱이, 생성되는 에멀션은 향상된 박리 접착 특성을 보유하는 높은 SAFT 접착층을 생성시키기 위한 물-기반 1-팩 시스템으로서 포물레이션(formulation)될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0006] WO 2014/187692호, US 2012/0261070호, US 2012/0263950호 및 US 2002/0083219호는 PSA 적용에 적합하게 사용될 수 있는 우레이도- 및 하이드록실-작용성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 사용한 에멀션 중합체의 제법을 개시하고 있다. 그러나, 요망되는 접착 특성은 단지 코어 셸 입자(core shell particle) 또는 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 갖는 입자와 같은 독특한 도메인(domain)을 갖는 에멀션 중합체 입자를 생성시키는 복잡한 다단계 중합 공정이 이용되는 경우에 달성될 수 있으며, 여기에서, 이들 도메인은 상이한 물리적

인 특성, 예컨대, 상이한 유리 전이 온도 및/또는 상이한 단량체 조성을 갖는다.

[0007] 본 발명의 목적은 개선된 접착 특성, 특히, 박리 강도와 높은 전단 접착 파괴 온도의 개선된 균형을 나타내는 에멀션 중합 생성물을 포함하는 감압성 접착제 조성물을 제공하는 것이다.

### 발명의 내용

[0008] **발명의 요약**

[0009] 이러한 목적은 단량체 혼합물의 에멀션 중합 생성물을 포함하는 감압성 접착제 조성물로서, 단량체 혼합물이

[0010] (a) 38 중량% 초과 (메트)아크릴산의 적어도 하나의 알킬 에스테르;

[0011] (b) 10 중량% 초과 내지 20 중량% 미만의 적어도 하나의 비닐 방향족 단량체;

[0012] (c) 0.1 내지 8 중량%의 적어도 하나의 하이드록실 작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

[0013] (d) 0.05 내지 3 중량%의 하나 이상의 우레이도 치환된 에틸렌계 불포화 단량체;

[0014] (e) 0 내지 6 중량%의 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 카르복실산;

[0015] (f) 단량체 (a) 내지 (e)와는 상이한 0 내지 25 중량%의 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하고,

[0016] 단량체 (a) 내지 (f)의 양이 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여 최대 100 중량%로 첨가되는, 감압성 접착제 조성물에 의해서 달성되었다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] **발명의 상세한 설명**

[0018] 놀랍게도, 임의로, 임의의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카르복실산 및  $C_2-C_{10}$  카르복실산의 하나 이상의 비닐 에스테르의 존재하에, 하이드록실 작용성 (메트)아크릴 단량체(들), 우레이도-치환된 에틸렌계 불포화 단량체(들) 및 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체와 함께, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여 10 중량% 초과 내지 20 중량% 미만의 양으로 비닐 방향족 단량체(들)을 조합하는 것은 고온 SAFT 성능을 유지하면서 우수한 박리 접착력(peel adhesion)을 갖는 에멀션 PSA를 생성시킨다는 것이 발견되었다.

[0019] 이러한 개선된 특성은, 중합 생성물이 단일 동종 단량체 투입물로부터 제조되는, 덜 복잡한 중합 공정, 즉, 원 스테이지 중합 공정(one stage polymerization process)을 이용함으로써 달성될 수도 있다. 또한, 종래 기술에 의해서 제안되었던 바와 같은 메르캅탄이 첨가될 필요가 없다.

[0020] 더욱이, 소수성 비닐 방향족 단량체의 혼합, 및 임의로 고도로 분지된 카르복실산, 예컨대, 베르사틱산(versatic acid)의 소수성 비닐 에스테르를 포함하는 단량체의 혼합은, 요망되는 높은 SAFT 성능에 추가로, 비극성 기재에 대한 향상된 접착 성능을 부여한다는 것이 밝혀졌다. 추가로, 본 발명의 발명자들은 에멀션 포물레이션 내로의 이들 단량체의 혼합이 접착층의 방수 특성을 추가로 향상시킬 수 있는 것으로 믿고 있다.

[0021] 일반적으로, 바람직한 (메트)아크릴산 성분(a)의 알킬 에스테르는  $C_1-C_{18}$  알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는  $C_1-C_{18}$  알킬 아크릴레이트 및 사이클릭 탄화수소 아크릴레이트, 예컨대, 노르보르닐 아크릴레이트로부터 선택될 수 있다. 그러한 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트 단량체의 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이차 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트, 2-에틸-헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, n-라우릴 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트를 포함한다. 적합한 알킬 메타아크릴레이트는 n-프로필 메타아크릴레이트, n-부틸 메타아크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트, 헥실 메타아크릴레이트, 옥틸 메타아크릴레이트 및 옥타데실 메타아크릴레이트, 데실 메타아크릴레이트, 도데실 메타아크릴레이트, 2-페닐에틸 메타아크릴레이트, 1-(디에틸아미노)에틸 메타아크릴레이트, 1-(디메틸아미노)에틸 메타아크릴레이트,  $C_1-C_{18}$  메타아크릴레이트, 메틸 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 4-3차-부틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 벤질 메타아크릴레이트, 사이클로헥실 메타아크릴레이트, 이소보르닐 메타아크릴레이트, 이소부틸 메타아크릴레이트, 이소프로필 메타아크릴레이트, 페닐 메타아크릴레이트, 3차-부틸 메타아크릴레이트, 라우릴 메타아크릴레이트, 스테아릴 메타아크릴레이트를 포함한다. 메틸 아크릴레이트, 에틸 아

크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 3차-부틸 (메트)아크릴레이트 및 이들의 조합물이 바람직하다. 바람직한 알킬 (메트) 아크릴레이트의 조합물은, 단독중합체(homopolymer)로서 중합되는 때에, 50 °C 이하의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 (메트)아크릴레이트 산 에스테르(들)의 혼합물, 및 단독중합체로서 중합되는 때에, 50 °C 초과와 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 (메트)아크릴레이트 산 에스테르(들)를 포함할 수 있다. 유리 전이 온도는 10 °C/min의 가열 속도로 D3418-03에 따른 DSC로 측정하며, 그에 의해서, 중간점이 유리 전이 온도로서 기록된다.

(메트)아크릴산의 적어도 하나의 알킬 에스테르 (a)의 90 중량% 초과가 (메트)아크릴산 단량체의 알킬 에스테르로 구성될 수 있으며, 이의 단독중합체(homopolymer)는, 중간점이 유리 전이 온도로서 기록되는 경우에, 10°C의 가열 속도로 D3418-03에 따른 DSC로 측정하여 50 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.

(메트)아크릴산의 적어도 하나의 알킬 에스테르 (a)의 95 중량% 초과는 (메트)아크릴산 단량체의 알킬 에스테르로 구성될 수 있고, 이의 단독중합체는 50 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0022] 전형적으로는, 성분(a)의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 41 중량% 초과, 적어도 45 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 55 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량%, 89.85 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 또는 45 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0023] 본 발명에서 사용하기에 적합한 비닐-방향족 단량체, 성분(b)의 예는, 예를 들어, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-3차-부틸스티렌, 2,4-10 디메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2-에틸스티렌, 3-에틸스티렌, 4-에틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 5-t-부틸-2-메틸스티렌, 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 4-브로모스티렌, 2-메틸-4,6-디클로로스티렌, 2,4-디브로모스티렌, 비닐-나프탈렌, 비닐톨루엔 및 비닐자일렌, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘 및 1,1-디페닐에틸렌 및 치환된 1,1-디페닐에틸렌, 1,2-디페닐에틸렌 및 치환된 1,2-디페닐에틸렌을 포함한다. 비닐-방향족 화합물의 하나 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 바람직한 단량체는 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌이다. 비닐-방향족 화합물은, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 10 중량% 초과 내지 20 중량% 미만, 임의로, 10.5 내지 19 중량%, 임의로 11 내지 18 중량%, 및 임의로 11 내지 17 중량%의 범위로 사용된다.

[0024] 따라서, 비닐-방향족 단량체, 성분(b)는, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 10.0% 중량% 초과, 적어도 11.0% 중량%, 적어도 12.0 중량%, 적어도 13.0% 중량%, 적어도 14.0 중량%, 적어도 15.0% 중량%, 적어도 16.0 중량%, 적어도 17.0 중량%, 적어도 18.0 중량%, 적어도 19.0 중량%, 20 중량% 미만, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0025] 하이드록실 작용성 (메트)아크릴 단량체 성분(c)은  $C_1$ - $C_{17}$  하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산과  $C_2$ - $C_{12}$  카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 제조된 에스테르, 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 여기에서, 알킬 기는 선형 또는 분지형일 수 있고, 하이드록실 기는 상기 분지된 알킬 기의 분지 상에 존재하거나 그렇지 않을 수 있다. 전형적인 예는 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시부틸아크릴레이트, 하이드록시부틸 메타크릴레이트, 하이드록시헥실 아크릴레이트, 하이드록시헥실 메타크릴레이트, 하이드록시에틸헥실 아크릴레이트, 하이드록시에틸헥실 메타크릴레이트, Hexion Inc로부터 상업적으로 구입 가능한 ACETM 하이드록실 아크릴레이트 단량체 및 이들의 조합물 또는 서브셋(subset)을 포함한다.

[0026] 전형적으로는, 성분(c)의 하이드록실 작용성 (메트)아크릴 단량체는, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.25 중량%, 적어도 0.5 중량%, 적어도 0.75 중량%, 적어도 1.0 중량%, 적어도 1.5 중량%, 적어도 2.0 중량%, 적어도 2.5 중량%, 적어도 3.0 중량%, 적어도 3.5 중량%, 적어도 4.0 중량%, 적어도 4.5 중량%, 적어도 5.0 중량%, 적어도 5.5 중량%, 적어도 6.0 중량%, 적어도 6.5 중량%, 적어도 7.0 중량%, 적어도 7.5 중량%, 8.0 중량% 이하, 7.5 중량% 이하, 7.0 중량% 이하, 6.5 중량% 이하, 6.0 중량% 이하, 5.5 중량% 이하, 4.0 중량% 이하, 3.5 중량% 이하, 3.0 중량% 이하, 2.5 중량% 이하, 2.0 중량% 이하, 1.5 중량% 이하, 1.0 중량% 이하, 0.75 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.25 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 또는 0.05 중량% 이하의 양으로 존재한다.



- [0027] 우레이도 치환된 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 우레이도 치환된 (메트)아크릴레이트 단량체, 성분(d)이며, C<sub>7</sub>-C<sub>17</sub>, 바람직하게는 C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub> 우레이도 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트를 포함한다. 전형적인 예는 2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트; 2-(1-메틸-2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트; 디메틸-[2-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)에틸]-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸]아자늄 클로라이드; 디메틸-[2-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)에틸]-[1-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸]아자늄 클로라이드; 2-(4-메틸-2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트; 1-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트; 2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸리텐부타노에이트; [1-아세타미도-2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸] 2-메틸프로프-2-에노에이트; [2-옥소-2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸아미노]에틸] 2-메틸프로프-2-에노에이트; 2-(3-메틸-2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트; [2-옥소-2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸]아미노]에틸] 2-메틸프로프-2-에노에이트; [2-옥소-2-[1-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸아미노]에틸] 2-메틸프로프-2-에노에이트; 등 및 이들의 어떠한 조합 또는 서브셋을 포함한다. 대안적으로, 또는 추가로 우레이도 치환된 알릴 단량체가 사용될 수 있으며, 그 예는 2-이미다졸리딘, 1-(2-아미노에틸)-, N,N-비스[2-하이드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로필] 및 Solvay S.A에 의해서 공급되는 SIPOMER® WAM(치환된 우레이아의 알릴 에테르)로도 알려진 N-[2-하이드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로필] 유도체를 포함한다.
- [0028] 대안적으로, 우레이도 치환된 에틸렌계 불포화 단량체는 에틸렌성 작용으로부터 우레이도 작용을 분리하는 스페이서 단위(spacer unit) 내의 산소 및/또는 질소 및/또는 실리콘 원자 중 하나 이상을 함유할 수 있다.
- [0029] 전형적으로는, 성분(d)의 우레이도 치환된 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 우레이도 치환된 알릴 단량체는, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 적어도 0.05% 중량%, 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.2 중량%, 적어도 0.35 중량%, 적어도 0.5 중량%, 적어도 0.75 중량%, 적어도 1.0 중량%, 적어도 1.5 중량%, 적어도 2.0 중량%, 적어도 2.5 중량%, 3.0 중량% 이하, 2.5 중량% 이하, 2.0 중량% 이하, 1.5 중량% 이하, 1.0 중량% 이하, 0.75 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.35 중량% 이하, 0.2 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 또는 0.05 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0030] 사용되는 때에, 임의의 에틸렌계 불포화 카르복실산(들), 성분(e)의 예는 모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 크로톤산, 및 β-카르복시에틸 아크릴레이트, 모노에틸렌계 불포화 디카르복실산, 예컨대, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 및 시트라콘산, 모노에틸렌계 불포화 트리카르복실산, 예컨대, 아코니트산, 및 이들 산의 할로겐 치환된 유도체(예, 알파-클로르아크릴산) 및 무수물(예, 말레산 무수물 및 시트라콘산 무수물) 및 이들의 염을 포함한다. 다른 적합한 에틸렌계 불포화 산의 예는 비닐 아세트산, 비닐 락트산, 비닐 설폰산, 2-메틸-2-프로펜-1-설폰산, 스티렌 설폰산, 아크릴아미도메틸 프로판 설폰산 및 이들의 염을 포함한다. (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, β-카르복시에틸 아크릴레이트, 말레산, 푸마르산 및 이들의 조합물이 특히 바람직하다. 대안적으로, 단량체 혼합물은 에틸렌계 불포화 카르복실산을 함유하지 않는다.
- [0031] 사용되는 경우에, 모노에틸렌계 불포화 카르복실산, 성분(e)은, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 적어도 0.05% 중량%, 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.5 중량%, 적어도 1.0 중량%, 적어도 2.0 중량%, 적어도 3.0 중량%, 적어도 4.0 중량%, 6.0 중량% 이하, 4.0 중량% 이하, 2.0 중량% 이하, 1.0 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0032] 사용되는 경우에, 단량체(a) 내지 (e)와는 다른 단량체, 성분(f)의 예는 비닐 에스테르 단량체로도 공지된 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 카르복실산 단량체의 비닐 에스테라이고, 비닐 아세테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 부티레이트 비닐 포르메이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 스테아레이트, 비닐-2-에틸헥사노에이트, C<sub>9</sub> 분지된 탄화수소 산의 비닐 에스테르(Momentive Speciality Chemicals Inc.에 의한 Veova™ 9의 상표명으로 공급됨), C<sub>10</sub> 분지된 탄화수소 산의 비닐 에스테르(베르사틱산의 비닐 에스테르, 비닐 베르사테이트로도 공지되어 있고, Momentive Speciality Chemicals Inc.에 의한 Veova™ 10의 상표명으로 공급됨)를 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 특히 적합한 비닐 에스테르 단량체는 C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> 카르복실산의 비닐 에스테르이다. 본 발명에서 사용하기에 가장 바람직한 비닐 에스테르 단량체는 Veova™ 10으로도 공지된 베르사틱산의 비닐 에스테르이다.
- [0033] 전형적으로는, 비닐 에스테르 단량체는, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 적어도 0.05% 중량%, 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.5 중량%, 적어도 1.0 중량%, 적어도 2.0 중량%, 적어도 4.0 중량%, 적어도 6.0 중량%, 적어도 8.0 중량%, 적어도 10.0 중량%, 적어도 12.0 중량%, 적어도 14.0 중량%, 적어도 16.0 중량%, 적어도

18.0 중량%, 적어도 20.0 중량%, 적어도 22.0 중량%, 적어도 24.0 중량%, 25 중량% 이하, 24 중량% 이하, 22 중량% 이하, 20 중량%, 18 중량% 이하, 16 중량% 이하, 14 중량% 이하, 12 중량% 이하, 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 6 중량% 이하, 4 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하 또는 0.05 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0034] 대안적으로는, 단량체 혼합물은  $C_1 - C_{20}$  카르복실산 단량체의 비닐 에스테르를 함유하지 않는다.

[0035] 성분(f)의 추가의 단량체의 예는 상기 에틸렌계 불포화 카르복실산의 니트릴, 예컨대, 아크릴로니트릴, 알파 클로로아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴을 포함한다. 그러한 예는 이들 카르복실산의 아미드, 예컨대, 비치환된 아미드 (예, (메트)아크릴아미드) 및 다른 알파 치환된 아크릴아미드 및 알데하이드(예, 포름알데하이드)와 상기 언급된 카르복실산의 아미드의 반응에 의해서 얻은 n-치환된 아미드를 포함한다. 전형적인 N-치환된 아미드는 N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드 알킬화된 n메틸올아크릴아미드, 및 N-메틸올메타크릴아미드(예, N-메톡시메틸아크릴아미드 및 N-메톡시메틸메타크릴아미드)를 포함한다.

[0036] 추가로, 성분(f)의 단량체의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 및 컨주게이티드 디엔(conjugated diene)(예를 들어, 배타적인 것은 아니지만, 부타디엔, 이소프렌 및 부타디엔과 이소프렌의 공중합체(copolymer)) 및 이들의 어떠한 조합물 또는 서브셋을 포함하는 탄화수소 단량체이다.

[0037] 사용되는 경우에, 본 발명의 PSA 조성물에 대한 단량체 혼합물은, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 3 중량%의 임의의 탄화수소 단량체를 포함할 수 있다. 존재하는 경우에, 본 발명의 PSA 조성물을 위한 단량체 혼합물은 약 0.05 내지 약 25 중량%의 모노에틸렌계 불포화 카르복실산의 니트릴 및/또는 아미드를 포함할 수 있고, 이들은, 단량체 혼합물의 전체 중량을 기준으로 하여, 적어도 0.05% 중량%, 적어도 0.1 중량%, 적어도 0.5 중량%, 적어도 1.0 중량%, 적어도 2.0 중량%, 적어도 4.0 중량%, 적어도 6.0 중량%, 적어도 8.0 중량%, 적어도 10.0 중량%, 적어도 12.0 중량%, 적어도 14.0 중량%, 적어도 16.0 중량%, 적어도 18.0 중량%, 적어도 20.0 중량%, 적어도 22.0 중량%, 적어도 24.0 중량%, 25 중량% 이하, 24 중량% 이하, 22 중량% 이하, 20 중량%, 18 중량% 이하, 16 중량% 이하, 14 중량% 이하, 12 중량% 이하, 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 6 중량% 이하, 4 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하 또는 0.05 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0038] 성분(f)에 따른 단량체의 추가의 예는 반응성 계면활성제로서 통상의 기술자에게는 공지된 에틸렌계 불포화 계면활성제이고, 본 발명의 에멀션 중합에서 사용될 수 있는 계면활성제를 기재하는 때에 바람직한 구체에 및 양과 관련하여 이하 기재될 것이다.

[0039] 본 발명에 따르면, 단량체 성분(f)로서  $C_4 - C_{20}$  카르복실산의 비닐 에스테르, 에틸렌계 불포화 계면활성제 또는 이들의 조합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명에 따른 감압성 접착 조성물에 사용되는 에멀션 중합 생성물은 바람직하게는 원-스테이지 에멀션 중합 생성물(one-stage emulsion polymerization product)이다. 원-스테이지 에멀션 중합 생성물은 중합이 중합 생성물을 제조하기 위한 단일 동종 단량체 투입물을 이용하여 원 스테이지(one stage)로 수행되는 것을 의미한다. 그리하여, 입자 크기를 조절하기 위한 에멀션 중합 생성물을 제조하기 위해서 사용되는 단량체 투입물과 동일한 단량체 조성물을 갖는 외부 또는 내부 씨드(seed)를 사용한 에멀션 중합 공정이 배제되지 않는다. 그 결과, 원-스테이지 에멀션 중합 생성물은 중합체 입자 내에 구별되는 도메인(domain)을 함유하지 않는다.

[0041] 본 발명의 분산액을 제조하기 위한 공정은 연속 상(일반적으로는 물)을 사용하고, 개시제, 환원제, 계면활성제, 소포제 습윤화제, 가교제, 및 보존제 등과 같은 본 기술분야에서의 표준 및 공지된 다른 성분을 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 중합체 라텍스는 본 기술분야의 전문가에게는 공지된 어떠한 에멀션 중합 공정에 의해서 제조될 수 있으며, 다만, 본원에서 정의된 단량체 혼합물이 사용된다. 원-스테이지 에멀션 중합 공정이 사용되면, 단량체들은 임의로 예비 혼합되고, 배치(batch), 반-연속 또는 슈도배치(pseudobatch) 투입 방식을 사용하여, 임의로, 본 기술분야에서 압 이니시오 중합(*ab initio* polymerization)으로도 공지된 중합에 첨가된 단량체 혼합물과 동일한 단량체 조성물을 포함하는 내부 씨드 라텍스(internal seed latex)의 존재 하에, 중합될 수 있다.

[0043] 상기-기재된 중합체 라텍스의 제조를 위한 공정은 0 내지 130 °C, 바람직하게는 40 내지 100 °C, 특히 바람직하게는 45 내지 95 °C, 매우 특히 바람직하게는 55 내지 90 °C의 온도에서, 하나 이상의 유화제 및 하나 이상의 개시제의 존재 하에, 또는 그것들 없이, 수행될 수 있다. 온도는 그러한 모든 값들 및 그들 사이의 서브-값들을

포함하고, 특히, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120 및 125 °C를 포함한다.

- [0044] 본 발명을 수행하는 때에 사용될 수 있는 개시제는 중합의 목적에 효과적인 수용성 및/또는 유용성 개시제를 포함한다. 대표적인 개시제는 본 기술분야에서 잘 공지되어 있고, 예를 들어, 아조 화합물(예컨대, 예를 들어, AIBN, AMBN 및 시아노발레르산) 및 무기 퍼옥시 화합물, 예컨대, 과산화수소, 소듐, 포타슘 및 암모늄 퍼옥시디설페이트, 퍼옥시카르보네이트 및 퍼옥시보레이트 뿐만 아니라, 유기 퍼옥시 화합물, 예컨대, 알킬 하이드로퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드, 아실 하이드로퍼옥사이드, 및 디아실 퍼옥사이드 뿐만 아니라, 에스테르, 예컨대, 3차 부틸 퍼벤조에이트 및 무기 및 유기 개시제의 조합물을 포함한다.
- [0045] 개시제는 요망되는 속도로 중합 반응을 개시시키기 위해 충분한 양으로 사용된다. 일반적으로는, 전체 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 3, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%의 개시제의 양이 충분하다. 개시제의 양은, 중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 가장 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%이다. 개시제의 양은, 중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 그러한 모든 값 및 그들 사이의 서브값을 포함하고, 특히, 0.01, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 및 3 중량%를 포함한다.
- [0046] 상기 언급된 무기 및 유기 퍼옥시 화합물이 또한 단독으로 또는 본 기술분야에서 잘 공지된 바와 같은 하나 이상의 적합한 환원제와 조합되어 사용될 수 있다. 언급될 수 있는 그러한 환원제의 예는 이산화황, 알칼리 금속 디설파이트, 알칼리 금속 및 암모늄 하이드로겐 설파이트, 티오설파이트, 디티오나이트 및 포름알데하이드 설폭실레이트 뿐만 아니라, 하이드록실아민 하이드로클로라이드, 하이드라진 설파이트, 철(II) 설파이트, 나프텐산 제일구리(cuprous naphthanate), 킬레이트화된 철염, 글루코오스, 설펜산 화합물, 예컨대, 소듐 메탄 설포네이트, 아민 화합물, 예컨대, 디메틸아닐린 및 아스코르브산이다. 환원제의 양은 바람직하게는 중합 개시제의 중량 부당 0.03 내지 10 중량부이다.
- [0047] 일 구체예에서, 수용성 중합 개시제 시스템은, 임의로 킬레이트화된 철 복합체 촉매(chelated ferric complex catalyst)와 함께, 3차-부틸 하이드로퍼옥사이드 + 소듐 포름알데하이드 설폭실레이트 기반 시스템과 같은 통상의 환원제와 조합되어 사용되는 퍼옥사이드이다.
- [0048] 라텍스 입자를 안정화시키기 위해 적합한 계면활성제 또는 유화제는 중합 공정을 위한 이들 통상의 표면-활성제를 포함한다. 계면활성제 또는 계면활성제들은 수성 상 및/또는 단량체 상에 첨가될 수 있다. 계면활성제의 유효량은 입자 크기에 영향을 주기 위해서 선택되는 양이다.
- [0049] 적합한 계면활성제 시스템의 예는 본 기술분야에서 공지된 것들이고, 음이온, 비이온, 양이온, 또는 양쪽성 유화제 및 이들의 혼합물을 포함한다. 음이온 계면활성제의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 알킬 설파이트, 에톡실레이트 알코올의 설파이트, 아릴 설포네이트, 에톡실화된 알코올의 포스페이트, 설포숙시네이트, 에톡실화된 알킬페놀의 설파이트 및 설포네이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0050] 비이온 계면활성제의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 에톡실화된 알코올, 에톡실화된 알킬페놀, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 친환경적이고 (알킬 페닐 에톡실레이트)가 없으며, 특히 (노닐페놀 에톡실레이트)가 없는 본 기술분야에서 공지된 비이온성 계면활성제의 군이 바람직하고, 이들 부류의 계면활성제의 예는 선형 및/또는 분지형 알킬 에톡실레이트를 포함한다. 그러한 예는 Solvay S.A.에 의해서 공급되는 Abex® 2535의 독점 계면활성제(proprietary surfactant)이다.
- [0051] 양이온 계면활성제의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 에톡실화된 지방 아민 및 이의 염을 포함한다.
- [0052] 일 구체예에서, 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 반응성 계면활성제 화합물질이 이용된다. 반응성 화합물질의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 알케닐 치환체를 함유하는 알킬페놀 에톡실레이트, 폴리옥시알킬렌-1-(알릴옥시메틸) 알킬 에테르 설파이트 염 화합물, 폴리(옥시-1,2-에탄디일)의 염, 알파-설포-오메가-[1-(하이드록시메틸)-2-(2-프로페닐옥시) 에톡시] (Adeka Corporation로부터 상업적으로 구입 가능한 Adeka SR Series), 및 이들의 혼합물 또는 서브셋을 포함한다. 일 구체예에서, 반응성 계면활성제는 Adeka SR Series 반응성 계면활성제를 포함한다.
- [0053] 추가의 대표적인 계면활성제는 포화된 및 에틸렌계 불포화 설펜산 또는 이의 염을 포함하고, 예를 들어, 불포화 탄화수소설펜산, 예컨대, 비닐설펜산, 알릴설펜산 및 메탈릴설펜산, 및 이들의 염; 방향족 탄화수소 산, 예컨대, p-스티렌설펜산, 이소프로페닐벤젠설펜산 및 비닐옥시벤젠설펜산 및 이의 염; 아크릴산 및 메타크릴산의 설포알킬 에스테르, 예컨대, 설포에틸 메타크릴레이트 및 설포프로필 메타크릴레이트 및 이들의 염, 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설펜산 및 이의 염; 알킬화된 디페닐 옥사이드 디설포네이트, 소듐 도데실벤젠설포네이트

및 소듐 셀포속시네이트의 디헥실 에스테르, 에톡실화된 알킬페놀 및 에톡실화된 알코올, 지방 알코올 (폴리)에 테르실페이트 및 이들의 염을 포함한다.

- [0054] 계면활성제의 유형 및 양은 전형적으로는 입자의 수, 이들의 크기 및 이들의 조성에 의해서 좌우된다. 계면활성제의 전형적인 중량은 0.2 내지 5.0 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 5.0 중량%, 가장 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%이다.
- [0055] 전형적으로는, 계면활성제는, 단량체의 전체 중량을 기준으로 하여, 0 내지 10, 바람직하게는 0.1 내지 5, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3, 가장 바람직하게는 1 내지 3 중량부의 양으로 사용된다. 계면활성제의 양은, 단량체의 전체 중량을 기준으로 하여, 이들 모든 값들 및 이들 사이의 서브-값들을 포함하고, 특히, 0, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 및 5 중량부를 포함한다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 중합은 계면활성제를 사용하지 않고 수행된다.
- [0056] 계면활성제는 본 기술분야에서 공지된 통상의 방법에 의해서 사용된다. 일 구체예에서, 본 발명의 에멀션을 제조하기 위한 공정은, 중합 반응 전에, 예비-유화로 공지된 공정에서의, 임의로 존재하는 계면활성제 시스템의 임의로 일부 또는 모두에 의한, 단량체 혼합물의 유화를 포함한다.
- [0057] 다양한 보호 콜로이드가 상기 기재된 계면활성제 대신에 또는 그에 추가로 또한 사용될 수 있다. 적합한 콜로이드는 폴리하이드록시 화합물, 예컨대, 부분적으로 아세틸화된 폴리비닐 알코올, 카제인, 하이드록시에틸 전분, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 텍스트린, 폴리에틸렌 글리콜 및 아라비아 검을 포함한다. 바람직한 보호 콜로이드는 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필셀룰로오스이다. 일반적으로, 이들 보호 콜로이드는, 단량체의 전체 중량을 기준으로 하여, 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 5, 더욱 바람직하게는 0 내지 2 중량부의 함량으로 사용된다. 보호 콜로이드의 양은, 단량체의 전체 중량을 기준으로 하여, 이들 모든 값들 및 그들 사이의 서브-값들을 포함하고, 특히, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 및 9 중량부를 포함한다.
- [0058] 본 기술분야에서의 통상의 기술자는 감압성 접착제 적용에 사용하기에 적합한 본 발명에 따른 중합체 라텍스를 제조하기 위해서 선택되어야 하는 극성 작용기를 지닌 단량체, 계면활성제 및 보호 콜로이드의 유형 및 양을 알 수 있을 것이다.
- [0059] 완충액 물질 및 킬레이트화제의 존재하에 에멀션 중합을 추가적으로 수행하는 것이 종종 바람직하다. 적합한 물질은, 예를 들어, 킬레이트화제로서의 알칼리 금속 카르보네이트 또는 탄산수소염 또는 이의 암모늄 염, 또는 알칼리 금속 포스페이트 및 피로포스페이트 또는 이의 암모늄 염(완충액 물질) 및 에틸렌디아민테트라-아세트산(EDTA) 또는 하이드록실-2-에틸렌디아민트리아세트산(HEEDTA)의 알칼리 금속 염이다. 사용되는 경우에, 완충액 물질 및 킬레이트화제의 양은, 단량체의 전체 양을 기준으로 하여, 일반적으로는 0.001-1.0 중량%이다.
- [0060] 중합 후에, 라텍스 에멀션의 pH는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 알칼리 금속 하이드록사이드, 암모늄 하이드록사이드, 아민, 하이드록시알킬 아민 및 이들의 혼합물을 포함하는 적합한 염기로 조절되는 것이 필요할 수 있다. pH는 적어도 6.0, 더욱 바람직하게는 6.5 내지 9.5, 가장 바람직하게는 7.0 내지 9.0로 조절된다. 일 구체예에서, 적합한 염기는 암모늄 하이드록사이드이다.
- [0061] 본 발명의 PSA 에멀션은 약 30 내지 70%, 바람직하게는 40 내지 55%의 전형적인 고형물 함량을 지닌다. 중합은 에멀션 중합을 위한 전형적인 온도에서 수행될 수 있다. 중합은 바람직하게는 110 °F (43.3 °C) 내지 210 °F (99 °C), 더욱 바람직하게는 130 °F (54 °C) 내지 190 °F (88 °C)의 범위에서 수행된다.
- [0062] 다양한 다른 첨가제 및 성분이 본 발명의 PSA 에멀션 조성물을 제조하기 위해서 첨가될 수 있다. 그러한 첨가제는, 예를 들어, 소포제(antifoam), 습윤화제, 증점제(thickener), 가소제, 충전제, 안료, 분산제, 향산화제 및/또는 살생물제를 포함한다.
- [0063] 본 발명에 따른 PSA 조성물은 PSA 조성물의 요망되는 특성을 조절하기 위한 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 점착성 부여제(tackifier) 및/또는 폴리올레핀 에멀션이 특성의 기재, 예컨대, 스테인리스 스틸 및 고밀도 폴리에틸렌에 대한 점착 특성을 개선시키기 위해서 첨가될 수 있다. 점착성 부여제 및 폴리올레핀 에멀션은, PSA 조성물의 전체 고형물을 기준으로 하여, 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 가장 바람직하게는 10-25 중량%의 고형물의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0064] 적합한 점착성 부여제는 로진 산(rosin acid), 로진 에스테르, 테르펜, 또는 탄화수소-기반 점착성 부여제로부터 선택될 수 있다. 상업적으로 구입 가능한 예는 Arizona Chemical로부터의 Aquatrac 6085, Lawter Inc로부터



의 Snowtack FH95G, Eastman Chemical Company로부터의 Tacolyn 1070 및 DRT로부터의 Dermulsene TR501이다.

[0065] 적합한 폴리올레핀 에멀션은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 분산액으로부터 선택될 수 있다. 폴리올레핀은 산 작용성을 함유할 수 있다. 상업적으로 구입 가능한 예는 Honeywell로부터의 Cohesa 0001, Michelman으로부터의 Michem Prime 4990R, 및 The Dow Chemical Company로부터의 Hypod 4501이다.

본 발명에 따른 PSA 조성물은 옥시란 작용성을 갖는 성분을 함유하지 않을 수 있다.

본 발명에 따른 PSA 조성물은 물품에 자유롭게 적용하여 사용하기 위한 것이거나, 또는 자동차, 해양 선박, 전자 부품, 노(furnace), 열분해 장치(pyrolysis unit), 배기 가스 장치(exhaust gas equipment), 우주 장비(space equipment) 또는 지열 장치(geothermal apparatus)에 사용하기 위한 접착 테이프일 수 있다.

[0066] 본 발명의 대표적인 이점을 포함한 본 발명의 더욱 양호한 이해를 제공하기 위해서, 하기 실시예가 제공된다.

[0067] 하기 약어가 이하 표에서 사용된다:

[0068] 2-EHA : 2-에틸헥실 아크릴레이트

[0069] BA : n-부틸 아크릴레이트

[0070] MMA : 메틸 메타크릴레이트

[0071] ST : 스티렌

[0072] AA: 아크릴산

[0073] HEA : 2-하이드록시에틸 아크릴레이트

[0074] UM : N-(2-메타크릴로일옥시에틸) 에틸렌 우레아 (2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트와 동일)

[0075] WAM : 치환된 우레아의 알릴 에테르 (2-이미다졸리딘, 1-(2-아미노에틸)-, N,N-비스[2-하이드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로필] 및 N-[2-하이드록시-3-(2-프로페닐옥시)프로필] 유도체)와 동일)

## [0076] 실시예

### [0077] 실시예 1(비교)

[0078] 예비-에멀션을 231.3 g의 물, 25.4 g의 Dowfax 2A1(Dow), 4.6 g의 Abex 2535(Solvay), 380.4 g의 2-EHA, 270.1 g의 BA, 59.0 g의 MMA, 22.8 g의 ST, 11.4 g의 AA, 15.2 g의 HEA 및 1.9g UM을 혼합함으로써 형성시켰다. 두 가지의 별도의 용액을 제조하였다: (A) 54.8 g의 물 중의 2.3 g의 소듐 퍼설페이트 및 (B) 13.7 g의 물 중의 1.5 g의 소듐 퍼설페이트. 349 g의 물 및 1.0 g의 Dowfax 2A1 계면활성제를 반응기에 투입하였다. 질소 퍼지(nitrogen purge)를 시작하였고, 78 °C로의 가열을 수행하였다. 78 °C에서, 31 g의 예비-에멀션을 반응기에 첨가하였다. 용액 B를 케틀(kettle)에 투입하고, 3 g의 물로 세척하였다. 질소 퍼지를 중단시켰고, 발열 반응을 시작되게 하였다. 발열이 최고가 된지 15분 후에, 예비-에멀션 탱크 및 용액 A로부터의 혼합물을 3.5 시간 동안 반응기 내로 흐르게 하였고, 반응기 온도를 85°C로 조절하였다. 흐름이 완료된 후에, 예비-에멀션을 8 g의 물로 세척하였고, 반응기를 87 °C에서 45 분 동안 유지시킨 후에 냉각시켰다. 용액(C) 20 g의 물 중의 2.7 g의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 (D) 16 g의 물 중의 1.2 g의 소듐 포름알데하이드 설폭실레이트를 제조하였다. 45 분에 걸친 반응기로의 용액 C 및 D의 흐름을 시작되게 하였고, 반응기를 또 다른 15분 동안 유지시켰다. 반응기를 실온으로 냉각시키고, pH를 28% 암모니아 수용액으로 6.0-8.0로 조절하였다. 전체 중량을 기준으로 하여 1% 에어로졸 OT-75(Cytec Solvay Group)를 첨가하였고 1 시간 동안 혼합하였다.

### [0079] 실시예 2

[0080] 예비-에멀션을 233.3 g의 물, 57.0 g의 암모늄 폴리아릴페닐 에테르 설페이트 계면활성제(20% 수용액), 6.1 g의 Abex 2535(Solvay), 379.8 g의 2-EHA, 216.5 g의 BA, 28.5 g의 MMA, 106.3 g의 St, 11.4 g의 AA, 15.2 g의 HEA 및 1.9 g의 UM를 혼합함으로써 형성시켰다. 두 가지 별도의 용액을 제조하였다: (A) 54.8 g의 물 중의 2.3 g의 소듐 퍼설페이트 및 (B) 13.7 g의 물 중의 1.5 g의 소듐 퍼설페이트. 308.4 g의 물 및 2.3 g의 암모늄 폴리아릴페닐 에테르 설페이트 계면활성제 (20% 수용액)를 반응기에 투입하였다. 질소 퍼지를 시작하였고, 78 °C로의 가열을 수행하였다. 78 °C에서, 31 g의 예비-에멀션을 반응기에 첨가하였다. 용액 B를 케틀(kettle)에 투입하고, 3 g의 물로 세척하였다. 질소 퍼지를 중단시켰고, 발열 반응을 시작되게 하였다. 발열이 최고가 된지 15

분 후에, 예비-에멀션 탱크 및 용액 A로부터의 혼합물을 3.5 시간 동안 반응기 내로 흐르게 하였고, 반응기 온도를 85℃로 조절하였다. 흐름이 완료된 후에, 예비-에멀션을 8 g의 물로 세척하였고, 반응기를 87 ℃에서 45 분 동안 유지시킨 후에 냉각시켰다. 용액(C) 20 g의 물 중의 2.7 g의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 (D) 16 g의 물 중의 1.2 g의 소듐 포름알데하이드 설폭실레이트를 제조하였다. 45 분에 걸친 반응기로의 용액 C 및 D의 흐름을 시작되게 하였고, 반응기를 또 다른 15분 동안 유지시켰다. 반응기를 실온으로 냉각시키고, pH를 28% 암모니아 수용액으로 6.0-8.0로 조절하였다. 최종적으로, 중합체의 전체 중량을 기준으로 하여 1% 에어로졸 OT-75 수용액(Cytec Solvay Group)를 첨가하였고 1 시간 동안 혼합하였다.

### [0081] 실시예 3 및 4

[0082] 실시예 3 및 비교예 4를 표 1에 기재된 상이한 단량체 조성으로 실시예 2에서와 동일한 방법을 이용하여 제조하였다.

표 1

단량체 투입물

	실시예 1 (비교)	실시예 2	실시예 3	실시예 4 (비교)
2-EHA	50	50	50	50
BA	35.5	28.5	25.5	17.5
MMA	7.75	3.75	3.75	3.75
ST	3	14	17	25
AA	1.5	1.5	1.5	1.5
HEA	2	2	2	2
UM	0.25	0.25	0.25	0.25

### [0084] 박리 접착 값을 측정하기 위한 실험 방법

[0085] 샘플을 2mm PET 필름(ChemInstruments에 의해서 공급됨) 상에 코팅하였고, 30 분 동안 실온에서 공기 건조하였고, 이어서, 50 g/m<sup>2</sup>의 표적 건조된 접착제 코팅 중량으로 3 분 동안 오븐에서 110 ℃에서 추가로 건조시킴으로써 시험하였다. 이어서, 코팅된 PET를 이형 라이너(ChemInstruments에 의해서 공급된 실리콘-기반 이형지)에 적층시켰다.

[0086] PET/접착제/라이너 구성을 2.54 cm의 폭의 스트립으로 절단하였고, 이형 라이너를 제거하고, 접착제를 지닌 PET 필름을 박리 시험을 위한 스테인리스 스틸 (SS) 쿠폰에 적층시켰다. 사용된 시험 방법은 15 분 또는 24 시간 체류 시간을 사용한 Pressure Sensitive Tape Council (USA) 방법, PSTC-101, 방법 A이었다. 구성물을 SS 시험 패널에 접착시킨 후에, 2 kg 중량 로울러를 사용하여 2회 감았다. 180도 박리 시험을, Instron Tester 모델 5564 또는 모델 3369를 사용하여, 특정된 체류 시간이 경과된 후에, 수행하였다. 박리 접착 값을 3회 반복 시험 진행의 평균으로부터 계산하였다.

[0087] 샘플 스트립을 또한 Pressure Sensitive Tape Council (USA) 방법, PSTC-17을 사용하여 SAFT(Shear Adhesion Failure Temperature: 전단 접착 파괴 온도)에 대해서 시험하였다. 접착제/PET/이형 라이너 구성물을 6 인치의 길이를 갖는 1-인치 폭 스트립으로 절단하였고, PET 필름을 뒷쪽에 알루미늄 호일 테이프로 보강하여 고온에서의 인열(tearing)을 피하였다. 알루미늄 테이프(Al)는 Nashua® Tape Products에 의해서 공급된 324A™ UL 181A-P & B-FX Listed premium cold weather foil tape이었다. 접착제/PET/Al 구성물은 1 인치 x 1 인치 접촉 면적을 갖는 스테인리스 스틸 패널에 접착시켰고, 이어서, 2kg 중량 로울러를 사용하여 2회 감았다. 이어서, 스트립으로 코팅된 스틸 패널을 40 ℃에서 유지된 오븐 내의 랙(rack)에 넣어, 패널이 수직에 대해서 178° 내지 180° 의 각을 형성하게 하였다. 사용된 오븐은 ChemInstruments에 의해서 공급된 S0-8 Shear Test Oven이었고, 램핑 제어기(ramping controller)를 갖는 강제-환기 오븐(forced-ventilation oven)을 포함하였다. 접착제 스트립을 갖는 스틸 패널에 대한 오븐에서의 컨디셔닝 시간은 30분이었다. 이어서, 1-kg 웨이트(weight)를 접착제 스트립에 매달았고, 웨이트를 부착한 직후에 오븐을 40 ℃에서 20 분 동안 유지시키도록 프로그래밍하였다. 이러한 20 분 유지 후에, 오븐 온도를 분당 0.5 ℃의 프로그램된 속도로 자동으로 증가시켰다. 오븐 온도가 200

℃에 도달했을 때에, 시험을 완료하였고, 오븐을 냉각시키기 시작하였다. 1-kg 웨이트가 스틸 쿠폰 상의 시험 스트립의 파괴로 인해서 떨어졌을 때에, 온도가 SAFT 값으로서 기록되었다. 시험 스트립이 온도 상승의 과정 전체를 통해서 파괴되지 않았으면, SAFT은 200+℃로서 기록되었다. SAFT 값을 3회 반복 시험 진행의 평균으로부터 계산하였다.

표 2

접착제 특성

	실시에 1 (비교)	실시에 2	실시에 3	실시에 4 (비교)
PL15 (SS) (lbs/인치)	2.00	1.94	2.23	3.26
PL24 (SS) (lbs/인치)	2.67	4.18	3.48	4.66
SAFT (°C)	200+	200+	200+	126

표 2로부터 입증되는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예는 비교예 4에 비해서 SAFT를 타협하지 않으면서 더 낮은 스티렌 함량을 갖는 비교예 1에 비해서 더 높은 박리 강도 특히 PL24를 지녀서, 박리 강도와 SAFT의 개선된 균형을 제공한다.