

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0005275 (43) 공개일자 2011년01월17일
<p>(51) Int. Cl. <i>C09J 133/04</i> (2006.01) <i>C09J 7/02</i> (2006.01) <i>C09J 131/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7025919</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월22일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년11월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/041399</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/132098 국제공개일자 2009년10월29일</p> <p>(30) 우선권주장 61/047,208 2008년04월23일 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 앤더슨 켈리 에스 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>루 잉-유 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(74) 대리인 양영준, 김영</p>

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 미소구체 감압 접착제 조성물

(57) 요약

본 발명은 (a) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올 - 여기서, 상기 알코올 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도됨 - 로부터 유도되는 중합가능 아크릴레이트와; (b) 개시제와; (c) 안정제의 반응 생성물로부터 제조되는 접착제를 제공하는데, 여기서 반응은 수중에서 일어나서 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) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올 - 여기서, 상기 알코올 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도됨 -로부터 유도되는 적어도 하나의 중합가능 아크릴레이트를 포함하는 중합가능 조성물과;

(b) 적어도 하나의 개시제와;

(c) 적어도 하나의 안정제

의 반응 생성물을 포함하며,

여기서 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성하는 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합가능 조성물은 상기 중합가능 조성물 100 중량부당 60 내지 100 중량부의 아밀 아크릴레이트, 0 내지 20 중량부의 아이소부틸 아크릴레이트, 및 0 내지 10 중량부의 프로필 아크릴레이트를 포함하는 접착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합가능 조성물은 아밀 알코올, 부탄올, 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올로부터 유도되는 중합가능 아크릴레이트를 포함하는 접착제.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 알코올은 퓨젤유로부터 유도되는 접착제.

청구항 5

제1항에 있어서, 바이오 기반 탄소 함량이 적어도 약 30%인 접착제.

청구항 6

제1항에 있어서, 바이오 기반 탄소 함량이 적어도 약 40%인 접착제.

청구항 7

제1항에 있어서, 바이오 기반 탄소 함량이 적어도 약 50%인 접착제.

청구항 8

제1항에 있어서, 바이오 기반 탄소 함량이 적어도 약 60%인 접착제.

청구항 9

제1항에 있어서, 반응 생성물은 계면활성제를 추가로 포함하는 접착제.

청구항 10

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 11

(a) (i) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올 - 여기서, 상기 알코올 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도됨 -로부터 유도되는 적어도 하나의 중합가능 아크릴레이트와, (ii) 적어도 하나의 개시제와, (iii) 적어도 하나의 안정제의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 반응

은 수중에서 일어나는 미소구체 접착제;

(b) 적어도 하나의 감압 접착제 결합제; 및

(c) 적어도 하나의 증점제를 포함하는 감압 접착제 조성물.

청구항 12

제11항에 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 13

제12항에 있어서, 종이, 중합체성 필름, 직조 천, 합성 또는 천연 재료의 부직 천, 금속, 금속화된 중합체성 필름, 및 세라믹 시트로 이루어진 군으로부터 선택되는 배킹(backing)의 제1 표면의 적어도 일부에 배치된 조성물.

청구항 14

(a) (i) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올과 (ii) (메트)아크릴산의 에스테르화로부터 유도되며, 여기서 상기 알코올 및 상기 (메트)아크릴산 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도되는, 약 92.0 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 중합가능 아크릴레이트와;

(b) 약 0.01 내지 4 중량%의 적어도 하나의 안정제와;

(c) 약 0.01 내지 4.0 중량%의 적어도 하나의 개시제

의 반응 생성물을 포함하며,

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

청구항 15

제14항에 있어서,

(1) 최대 약 75 중량%의 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체;

(2) 최대 약 30 중량%의 적어도 하나의 용질 중합체;

(3) 약 5 중량% 미만의 적어도 하나의 극성 공단량체;

(4) 최대 약 10 중량%의 적어도 하나의 아미도 공단량체;

(5) 최대 약 10 중량%의 적어도 하나의 폴리에틸렌 옥사이드 메타크릴레이트 공단량체;

(6) 최대 약 5 중량%의 적어도 하나의 이온성 공단량체;

(7) 최대 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교결합제; 및

(8) 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합가능 공단량체를 추가로 포함하며,

여기서 중량%는 중합가능 단량체 함량을 기준으로 하는 접착제.

청구항 16

제14항에 있어서, 중합가능 단량체 함량을 기준으로 최대 약 0.2 중량%의 사슬 전달제 및 가교결합제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 추가로 포함하는 접착제.

청구항 17

(a) 약 90 내지 98 중량%의 제14항의 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 18

종이, 중합체성 필름, 직조 천, 합성 또는 천연 재료의 부직 천, 금속, 금속화된 중합체성 필름, 및 세라믹 시트로 이루어진 군으로부터 선택되는 배킹의 제1 표면의 적어도 일부에 배치된 제14항의 미소구체 접착제를 포함하는 접착 용품.

청구항 19

제18항에 있어서, 접착제 조성물과 사실상 대향하여 놓이도록 배킹의 제2 표면의 적어도 일부에 배치된 이형 코팅을 추가로 포함하는 용품.

청구항 20

(a) (i) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올과 (ii) (메트)아크릴산의 에스테르화 반응으로부터 유도되며, 여기서 상기 알코올 및 상기 (메트)아크릴산 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도되는, 약 87 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 중합가능 아크릴레이트와;

(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 (d)의 전체를 기준으로 함 - 와;

(e) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 75 중량%의 약 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체와;

(f) 성분 (a)를 기준으로 약 5 중량% 미만의 적어도 하나의 극성 공단량체와;

(g) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 10 중량%의 적어도 하나의 아미도 공단량체와;

(h) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 10 중량%의 적어도 하나의 폴리에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트와;

(i) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 30 중량%의 적어도 하나의 용질 중합체와;

(j) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 0.2 중량%의 적어도 하나의 사슬 전달제와; (k) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 1%의 적어도 하나의 가교결합제와;

(l) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 5 중량%의 적어도 하나의 아미노 공단량체와;

(m) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 5 중량%의 적어도 하나의 이온성 단량체와;

(n) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 20 중량%의 적어도 하나의 비닐 또는 비닐에스테르 공단량체

의 반응 생성물로 이루어지며,

여기서 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성하는 접착제.

청구항 21

제20항에 있어서, 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체는 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)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 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 22

제20항에 있어서, 극성 공단량체는 (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 및 그의 조합으로

이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 23

제20항에 있어서, 아미도 공단량체는 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, (메트)아크릴아미드, N, N-다이메틸 아크릴아미드, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 24

- (a) 약 90 내지 98 중량%의 제23항의 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 25

종이, 중합체성 필름, 직조 천, 합성 또는 천연 재료의 부직 천, 금속, 금속화된 중합체성 필름, 및 세라믹 시트로 이루어진 군으로부터 선택되는 배킹의 제1 표면의 적어도 일부에 배치된 제24항의 미소구체 접착제를 포함하는 접착 용품.

청구항 26

제25항에 있어서, 접착제 조성물과 사실상 대향하여 놓이도록 배킹의 제2 표면의 적어도 일부에 배치되는 이형 코팅을 추가로 포함하는 용품.

명세서

기술 분야

- [0001] 우선권 주장
- [0002] 본 출원은 2008년 4월 23일자로 출원된 미국 가출원 제61/047,208호에 대한 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.

배경 기술

- [0004] 소정의 감압 접착제(pressure sensitive adhesive, "PSA")는 하기의 특성, 즉 (1) 강력하고 영구적인 점착력, (2) 손가락 압력 이하의 압력에 의한 점착성, (3) 기재 상에의 유지되기에 충분한 능력, 및 (4) 기재로부터 깨끗하게 제거하기에 충분한 응집 강도를 갖는 것으로 알려져 있다. PSA로서 우수하게 기능하는 것으로 밝혀진 물질은 필요한 점탄성 특성을 나타내도록 고안되고 제형화되는 중합체를 포함하여 점착성, 박리 점착성 및 전단 유지력의 원하는 균형을 야기한다. PSA는 실온 (예를 들어, 20°C)에서 보통 점착성인 것을 특징으로 한다.
- [0005] 미소구체 접착제는 PSA에 사용하기에 매우 유용한 것으로 입증되어 있는 데, 이는 PSA 함유 용품이 재부착가능(repositionable)하게, 즉 상이한 표면들에 여러 번 부착 및 재부착되게 할 수 있기 때문이다. 따라서, 미소구체 접착제는 재부착가능 노트, 재부착가능 플래그(flag) 또는 인덱스, 및 재부착가능 이젤 패드(easel pad)와 같은 그러나 이에 한정되지 않는 소모성 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 중합가능 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 예가 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 제조되는 새로운 접착제 조성물 및 다른 제품에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

- [0007] 비석유 자원으로부터 유도되는 단량체를 사용함으로써 매우 바람직한 미소구체 PSA가 제조될 수 있음이 이제 밝혀졌다. 수십년 동안 PSA에 사용된 미소구체는 석유 유도 단량체에 의존해 왔지만, 비석유 유도 단량체로부터 제조된 미소구체가 탁월한 PSA를 생성할 수 있음이 밝혀졌다. 특히, 비석유 유도 미소구체 및 그로부터 제조되는 PSA는 비용 효과적이고 제조 가능하고 환경 친화적이며 (석유 기반 공급 재료의 사용 감소 및 온실 가스의 누설 감소를 가능하게 함), 연장된 장기간에 걸쳐 종이에 대한 낮은 접착력 구조 또는 양호한 수직 현수 (vertical hang) 특성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 접착제 조성물에 의해 제공되는 이점들 중 일부로는 석유 유도 재료의 사용 감소, 지구 온난화 가스의 누설 감소, 및 더 우수하거나 개선된 접착제 성능이 포함된다.
- [0008] 본 발명은, 다른 성분들 중에서도 특히, 단량체의 적어도 일부가 비석유 자원으로부터 유도되는 적어도 하나의 중합가능 단량체의 반응 생성물로부터 유도되는 미소구체 접착제를 제조하기 위한 해법을 제공한다. 중합가능 단량체를 위한 비석유 자원의 비제한적인 예에는 퓨젤유로부터 획득되는 알코올이 포함된다. 미소구체 접착제는 다른 성분들과 혼합되어 미소구체 PSA 조성물을 형성할 수 있으며, 그 다음 이 조성물은 다양한 기재 또는 배킹(backing)에 적용되어 테이프, 라벨, 접착제 코팅 노트 및 플래그 등과 같은 용품을 생성할 수 있다. 유리하게는, 본 명세서에 개시된 미소구체 PSA 조성물을 함유하는 용품은 재부착가능하다.
- [0009] 일 태양에서, 본 발명은 접착제 조성물을 제공하며, 이 접착제 조성물은
- [0010] (a) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올 - 여기서, 상기 알코올 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도됨 - 로부터 적어도 부분적으로 유도되는 중합가능 단량체와;
- [0011] (b) 개시제와;
- [0012] (c) 안정제를
- [0013] 포함하거나 또는 일부 실시 형태에서는 이들로 본질적으로 이루어진 반응 생성물로부터 제조되며, 여기서 반응은 수중에서 일어나며, 접착제는 미소구체 접착제이다. 안정제에는 중합체성 안정제, 계면활성제, 및 그의 조합이 포함될 수 있다.
- [0014] 다른 태양에서, 본 발명은 접착제 조성물에 관한 것으로, 이 접착제 조성물은
- [0015] (a) (i) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올과 (ii) (메트)아크릴산의 에스테르화로부터 유도되며, 여기서 상기 알코올 및 상기 (메트)아크릴산 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도되는, 약 92 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 중합가능 아크릴레이트와;
- [0016] (b) 약 0.01 내지 4 중량%의 안정제와;
- [0017] (c) 약 0.01 내지 4.0 중량%의 개시제
- [0018] 의 반응 생성물을 포함하거나 또는 일부 실시 형태에서는 이들로 본질적으로 이루어지며, 여기서 각 성분의 중량%는 성분 (a) 내지 (c)의 총 중량을 기준으로 하고, 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성한다. 안정제에는 중합체성 안정제, 계면활성제, 및 그의 조합이 포함될 수 있다.
- [0019] 또 다른 태양에서, 본 발명은 접착제 조성물에 관한 것으로, 이 접착제 조성물은
- [0020] (a) (i) C₄ 알코올, C₅ 알코올, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알코올과 (ii) (메트)아크릴산의 에스테르화로부터 유도되며, 여기서 상기 알코올 및 상기 (메트)아크릴산 중 적어도 하나는 비석유 자원으로부터 유도되는, 약 87 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 중합가능 아크릴레이트와;
- [0021] (b) 약 0.01 내지 5 중량%의 적어도 하나의 계면활성제(들)와;
- [0022] (c) 약 0.01 내지 4 중량%의 적어도 하나의 중합체성 안정제(들)와;
- [0023] (d) 약 0.01 내지 4 중량%의 적어도 하나의 개시제(들) -
- [0024] 여기서, 각 성분의 중량%는 성분 (a) 내지 (d)의 전체를 기준으로 함 -와;
- [0025] (e) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 75 중량%의 약 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 알킬(메트)아크릴레이트 공단량체(들)와;
- [0026] (f) 성분 (a)를 기준으로 약 5 중량% 미만의 적어도 하나의 극성 공단량체(들)와;

- [0027] (g) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 10 중량%의 적어도 하나의 아미도 공단량체(들)와;
- [0028] (h) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 10 중량%의 적어도 하나의 폴리에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트(들)와;
- [0029] (i) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 0.2 중량%의 적어도 하나의 사슬 전달제(들)와;
- [0030] (j) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교결합제(들)와;
- [0031] (k) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 30 중량%의 적어도 하나의 용질 중합체(들)와;
- [0032] (l) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 5 중량%의 적어도 하나의 아미노 공단량체(들)와;
- [0033] (m) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 5 중량%의 적어도 하나의 이온성 단량체(들)와;
- [0034] (n) 성분 (a)를 기준으로 최대 약 20 중량%의 적어도 하나의 비닐 또는 비닐에스테르 공단량체의 반응 생성물을 포함하거나 또는 일부 실시 형태에서는 이들로 본질적으로 이루어지며,
- [0035] 여기서 반응은 수중에서 일어나서 미소구체 접착제를 생성한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 모든 숫자는 본 명세서에서 적절한 경우 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 가정된다. 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)를 포함한다.
- [0037] 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 자원에는 바이오 기반 자원, 예를 들어 식물로부터 유도되는 것들이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용품은, 그가 의도된 디스플레이 표면을 손상시킴 없이 그리고 그 표면 상에 접착제 잔류물을 남기지 않고, 여러 번 디스플레이 표면에 부착될 수 있고 그로부터 제거될 수 있다면, "재부착가능"하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0038] 중합가능 단량체가 비석유 기반인 것으로 여겨지도록 바이오 기반 함량을 포함하는지를 판단하기 위해서, ASTM D 6866-06a, 방사성 탄소 및 동위원소 비 질량분석법을 이용한 천연 범위 재료의 바이오 기반 함량을 측정하기 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 사용할 수 있다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 이러한 ASTM에 따라 측정될 때, 바이오 기반 탄소 함량이 적어도 약 30%, 바람직하게는 적어도 약 40%, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 약 50%, 그리고 일부 실시 형태에서는 적어도 약 60%인 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.
- [0039] 중합가능 단량체(들)
- [0040] 이제, 미소구체 접착제의 반응 혼합물에 사용되는 다양한 성분들을 참조하면, 예시적인 중합가능 단량체는 퓨젤 유로부터 유도될 수 있는데, 이는 예를 들어 퓨젤유 내의 알코올과 (메트)아크릴산을 에스테르화하여 상응하는 (메트)아크릴레이트를 형성함으로써 행해질 수 있다.
- [0041] 때때로 퓨젤 알코올이라 불리는 퓨젤유는 에탄올 증류로부터의 부산물 스트림으로서 이용가능한 비석유 재료 또는 자원이다. 퓨젤유는 많은 상이한 당 공급원으로부터 유래될 수 있으며, 예시적인 예에는 옥수수, 사탕수수, 풀(grass) 등이 포함된다. 퓨젤유는 전형적으로 C₄ 및 C₅ 알코올 예컨대 부탄올 및 아밀 알코올과 일정량의 더 작은, 예를 들어 C₂ 및 C₃ 알코올의 혼합물을 함유한다. 예시적인 구매가능한 퓨젤유는 하기의 제조업체 사양을 갖는다: 최대 10 중량%의 에탄올, 10 내지 17 중량%의 물, 40 내지 70 중량%의 C₅ 알코올, 7 내지 14 중량%의 아이소부탄올, 2 내지 7 중량%의 1-프로판올, 및 최대 3 중량%의 기타 알코올(예컨대, 부탄올, 메탄올 등). 한 가지 예시적인 시판용 퓨젤유는 3.8 중량%의 1-프로판올, 6.9 중량%의 아이소부탄올, 1.0 중량%의 1-부탄올, 11.2 중량%의 2-메틸-1-부탄올, 및 77.2 중량%의 3-메틸-1-부탄올(알코올 성분에 대하여 정규화됨)을 함유한다. 필요하다면, 주로 C₅ 알코올, 대개 3-메틸-1-부탄올, 그리고 일부 2-메틸-1-부탄올을 주로 함유하는 정제된 퓨

젤유가 본 발명에 사용될 수 있다.

- [0042] (메트)아크릴산은, 석유 기반 자원으로부터 유도될 수 있거나, 또는 전형적으로 바람직한 바와 같이, 다수의 적합한 경로를 거쳐 비석유 자원으로부터 또한 유도될 수 있는 단량체 화합물이다. 그러한 경로의 예가 하기에 제공되어 있다.
- [0043] (예를 들어, 대두유 및 다른 트라이글리세라이드 오일의 가수분해를 통해) 비석유 기반 재료로부터 유도되는 글리세롤은 2단계 공정에 따라 (메트)아크릴산으로 변환될 수 있다. 제1 단계에서, 글리세롤은 탈수되어 아크롤레인을 생성한다. 적합한 변환 공정은 기체 상태의 글리세롤을 산화알루미늄 담체 상의 H_3PO_4 와 같은 산성 고체 촉매에 노출시켜 아크롤레인을 생성하는 것을 포함한다. 글리세롤을 탈수하여 아크롤레인을 생성하는 것에 관한 구체적인 설명이, 예를 들어 미국 특허 제2,042,224호 및 제5,387,720호에 개시되어 있다. 제2 단계에서, 아크롤레인은 산화되어 아크릴산을 형성한다. 특히 적합한 공정은 산화몰리브덴 및 산화바나듐 촉매와 같은 금속 산화물 촉매의 존재 하에서 아크롤레인과 산소의 기상 상호작용을 포함한다. 아크롤레인을 산화시켜 (메트)아크릴산을 생성하는 것에 관한 구체적인 설명이, 예를 들어 미국 특허 제4,092,354호에 개시되어 있다.
- [0044] (예를 들어, 옥수수 전분의 효소 가수분해를 통해) 비석유 기반 재료로부터 유도되는 글루코오스는 중간 생성물로서 락트산을 사용하면서 2단계 공정을 통해 (메트)아크릴산으로 변환될 수 있다. 제1 단계에서, 글루코오스가 생물-발효되어 락트산을 생성한다. 미국 특허 제5,464,760호 및 제5,252,473호에 확인된 것들뿐만 아니라 락토바실러스 락티스(*Lactobacillus lactis*)와 같은 락토바실러스속으로부터의 구성원을 비롯하여 글루코오스를 발효시켜 락트산을 생성할 수 있는 임의의 적합한 미생물이 사용될 수 있다. 제2 단계에서, 락트산은 산성 탈수 촉매, 예를 들어 인산 염이 함침된 불활성 금속 산화물 담체의 사용에 의해 (메트)아크릴산을 생성하도록 탈수된다. 이러한 산성 탈수 촉매 방법은 미국 특허 제4,729,978호에 더 상세하게 기재되어 있다. 대안적인 적합한 제2 단계에서, 락트산은 미국 특허 제4,786,756호에 더 상세하게 기재된 바와 같이, 고체 인산알루미늄을 포함하는 촉매를 이용한 반응에 의해 (메트)아크릴산으로 변환된다.
- [0045] 글루코오스를 (메트)아크릴산으로 변환시키기 위한 다른 적합한 반응 경로는 중간 화합물로서 3-하이드록시프로피온산을 이용한 2단계 공정을 포함한다. 제1 단계에서, 글루코오스가 생물-발효되어 3-하이드록시프로피온산을 생성한다. 글루코오스를 발효시켜 3-하이드록시프로피온산을 생성할 수 있는 미생물이 상기 변환에 필요한 효소를 발현하도록 유전자 조작되어 왔다. 예를 들어, 클렙시엘라 뉴모니아에(*Klebsiella pneumoniae*)로부터의 *dhaB* 유전자 및 알데하이드 탈수소효소를 위한 유전자를 발현하는 재조합 유기체가 글루코오스를 3-하이드록시프로피온산으로 변환시킬 수 있는 것으로 밝혀져 왔다. 재조합 유기체의 생성에 관한 구체적인 설명은 미국 특허 제6,852,517호에서 알 수 있다. 제2 단계에서, 3-하이드록시프로피온산이 탈수되어 (메트)아크릴산을 생성한다.
- [0046] (예를 들어, 옥수수의 바이오 기반 자원으로부터 얻어지는 옥수수 전분의 효소 가수분해를 통해) 비석유 기반 재료로부터 유도되는 글루코오스는 다단계 반응 경로에 의해 (메트)아크릴산으로 변환될 수 있다. 글루코오스가 발효되어 에탄올을 생성한다. 에탄올이 탈수되어 에틸렌을 생성한다. 이 때, 에틸렌이 중합되어 폴리에틸렌을 형성할 수 있다. 그러나, 에틸렌은 또한 코발트 옥타카르보닐 또는 로듐 착물과 같은 촉매의 존재 하에서 일산화탄소 및 수소를 사용하여 에틸렌의 하이드로포르밀화에 의해 프로피온알데하이드로 변환될 수 있다. 프로판-1-올이 붕수소화나트륨 및 수소화알루미늄리튬과 같은 촉매의 존재 하에서 프로피온알데하이드의 촉매 수소화에 의해 형성될 수 있다. 프로판-1-올이 산 촉매 반응에서 탈수되어 프로필렌을 생성한다. 이 때, 프로필렌이 중합되어 폴리프로필렌을 형성한다. 그러나, 프로필렌은 또한 촉매 증기상 산화에 의해 아크롤레인으로 변환될 수 있다. 이어서, 아크롤레인이 몰리브덴-바나듐 촉매의 존재 하에서 촉매적으로 산화되어 (메트)아크릴산을 형성할 수 있다.
- [0047] 중합체성 안정제
- [0048] 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.
- [0049] 최종 중합된 액적들의 충분한 안정을 효과적으로 제공하고 현탁 중합 공정에서 응집을 방지하는 임의의 중합체성 안정제가 본 발명에 유용하다. 중합체성 안정제 성분(들)은, 사용될 때, 전형적으로 중량 기준으로 중합가능 단량체(들) 100 부당 0.01 내지 4 중량부의 양으로 반응 혼합물에 나타날 것이며, 더 바람직하게는 중량 기준으로 중합가능 단량체(들) 100 부당 0.04 내지 2 중량부의 양으로 존재할 것이다.
- [0050] 적합한 중합체성 안정제에는 중량 평균 분자량이 5000 초과인 폴리아크릴산의 염(예컨대, 암모늄, 나트륨, 리튬

및 칼륨 염), 카르복시 개질된 폴리아크릴아미드(예컨대, 아메리칸 시안아미드(American Cyanamid)로부터의 시안아머(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, 4차화 폴리비닐피롤리돈 공중합체, 또는 유니온 카바이드(Union Carbide)의 "JR-400", 4차화 아민 치환된 셀룰로오스 화합물), 셀룰로오스 화합물, 및 카르복시-개질된 셀룰로오스 화합물(예컨대, 헤라클레스(Hercules)의 나트로솔(NATROSOL)(등록상표) CMC 타입 7L, 소듐 카르복시 메틸셀룰로오스), 및 폴리아크릴아미드(예컨대, 사이텍(Cytek)으로부터의 시안아머(CYANAMER)TM N300)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0051] 개시제

[0052] 미소구체 접착제를 제조하기 위해 하나 이상의 개시제가 반응 혼합물에 사용된다. 중합에 영향을 주는 개시제는 중합가능 단량체들의 자유 라디칼 중합에 통상 적합한 것들이다. 적합한 개시제에는 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 아세토펜이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다른 적합한 개시제에는 라우로일 퍼옥사이드 및 비스(t-부틸 사이클로헥실)퍼옥시 다이카르보네이트가 포함된다.

[0053] 개시제(들)는 소정의 시간 간격 및 온도 범위 내에서 높은 단량체 변환을 일으키기에 충분한 촉매적으로 유효한 양으로 존재한다. 전형적으로, 개시제 성분(들)은 중합가능 단량체(들) 100 중량부당 0.01 내지 대략 4 중량부 범위의 양으로 존재한다. 사용되는 개시제(들)의 농도에 영향을 주는 파라미터에는 관여된 특정 단량체(들) 및 개시제(들)의 유형이 포함된다. 실시 형태에 따라, 촉매적으로 유효한 전체 개시제 농도는 전형적으로 중합가능 단량체(들) 100 부당 약 0.03 내지 약 2 중량부, 그리고 더 바람직하게는, 약 0.05 내지 약 0.50 중량부의 범위가 될 것이다.

[0054] 계면활성제

[0055] 미소구체 접착제를 제조하는 데, 예를 들어 원하는 입자 크기의 달성을 용이하게 하기 위해서 하나 이상의 계면활성제(들)가 반응 혼합물에 사용될 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 계면활성제(들)는 전형적으로 중합가능 단량체 함량 100 중량부당 최대 약 5 중량부, 때때로 최대 약 3 중량부의 전체량으로, 그리고 일부 실시 형태에서는 중합가능 단량체(들) 100 중량부당 0.2 내지 2 중량부의 범위로 반응 혼합물에 존재할 것이다.

[0056] 유용한 계면활성제에는 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제가 포함된다. 유용한 음이온성 계면활성제에는 알킬 아릴 설포네이트, 예를 들어 소듐 도데실벤젠 설포네이트 및 소듐 데실벤젠 설페이트, 알킬 설페이트의 나트륨 및 암모늄 염, 예를 들어 소듐 라우릴 설페이트, 및 암모늄 라우릴 설페이트가 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.

[0057] 사슬 전달제

[0058] 원하는 응용에 따라서는, 미소구체의 용매 가용성 부분(추출가능 퍼센트)을 조절하기 위해서 하나 이상의 개질제(들)가 사용될 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 사용된다면, 그러한 제제는 10 내지 98% 범위, 바람직하게는 15 내지 80% 범위의 용매 가용성 부분을 제공하기에 충분한 양으로 반응 혼합물에 종종 첨가된다. 다양한 개질제가 사용될 수 있다. 사용되는 양은 용매 가용성 부분을 갖는 미소구체를 충분히 제공하는 양이다.

[0059] 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-옥틸티오글리콜레이트, 부틸 메르캅탄, 및 tert-도데실 메르캅탄이 있다. 이들 미소구체 중합에 적합한 사슬 전달제의 양은 전체 중합가능 단량체 함량에 대한 중량 기준으로 계산된다. 사슬 전달제는, 사용될 때, 전형적으로 중합가능 단량체 함량의 전체량을 기준으로, 최대 약 0.2 중량%의 전체량으로, 일부 실시 형태에서는 최대 약 0.12 중량%의 전체량으로, 그리고 또 다른 실시 형태에서는 최대 약 0.08 중량%의 전체량으로 첨가된다. 이들 수준은 미소구체 내의 가용성 중합체 함량을 최대 약 98%로 제공하기에 적절하다.

[0060] 가교결합제

[0061] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 필요하다면, 생성되는 접착제의 특성을 개질시키기 위해서 하나 이상의 가교결합제(들)가 반응 혼합물에 사용될 수 있다. 적합한 가교결합제의 비제한적인 예에는 다작용성 (메트)아크릴레이트 및 다작용성 비닐이 포함된다. 적합한 다작용성 가교결합제에는 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트, 다비닐벤젠, 및 그의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다작용성 가교결합제의 비제한적인 예에는 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 다비닐벤젠, 및 그의 조합이 포함된다. 가교결합제(들)는, 사용될 때, 반응 혼합물에 사용되는 중합가능 단량체 함량의 최대 약 1 중량%, 바람직하게는 최대 약 0.5 중량%의 수준으로 첨가된다. 가교결합제 및 개질제 농도의 조합은 10 내지 98%의 용매 가용성 부분을 갖는 미소구체를 얻도록 선택된다.

[0062] 중합가능 공단량체

[0063] 반응 혼합물은 하나 이상의 중합가능 공단량체를 추가로 포함할 수 있는데, 이러한 공단량체에는 알킬 그룹이 1 내지 14개의 탄소 원자를 포함하는 알킬(메트)아크릴레이트, 비닐 에스테르 단량체, 이온성 단량체, 극성 단량체, 아미노-작용성 단량체, 아미도-작용성 단량체, 및 핵 또는 핵의 일부를 갖는 단량체가 포함된다. 석유 또는 비석유 자원 어느 것으로부터 유도되든지 간에 중합가능 공단량체의 각각의 유형이 하기에 상세하게 추가로 설명된다.

[0064] 원하는 결과에 따라, 퓨젤유 (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 (메트)아크릴레이트, 2-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)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 그의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0065] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, 원하는 특성에 따라, 퓨젤유 (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로 최대 5 중량%, 바람직하게는 최대 2 중량% 그리고 더 바람직하게는, 최대 0.5 중량%의 극성 공단량체가 사용될 수 있다. 극성 공단량체는 해리성 수소를 함유할 수도 있고 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, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 및 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트가 포함된다. (메트)아크릴산이 극성 공단량체로서 사용될 수 있지만, 0.5% 미만으로 반응 생성물에 사용된다. 0.5% 초과 (메트)아크릴산이 반응 혼합물에 사용될 때, 응고 문제가 일어날 수 있다.

[0066] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, 퓨젤유 (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 펠아르고네이트, 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.

[0067] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, 원하는 특성에 따라, 퓨젤유 (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 메타크릴이미드, 임의의 쯔비터이온성 단량체 등이 포함된다.

- [0068] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, 퓨젤유 (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로, 최대 5 중량%의 아미노 작용성 공단량체가 사용될 수 있다. 아미노 작용성 공단량체는 핵 또는 핵의 일부를 가질 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.
- [0069] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, 원하는 특성에 따라, 퓨젤유 (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 공단량체는 핵 또는 핵의 일부를 가질 수 있다. 아미노 작용성 공단량체의 비제한적인 예에는 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 아크릴아미드, N, N-다이메틸 아크릴아미드, 및 그의 조합이 포함된다.
- [0070] 미소구체 접착제를 생성하기 위해 반응 혼합물에 사용될 때, 퓨젤유 (메트)아크릴레이트 함량을 기준으로, 최대 5 중량%, 일부 실시 형태에서는 최대 8 중량%, 그리고 일부 다른 실시 형태에서는 최대 10 중량%의 하기 중합가능 공단량체 중 하나가 사용될 수 있다: 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트 중결된 폴리(에틸렌 옥사이드); (메트)아크릴레이트 중결된 폴리(에틸렌 글리콜); 메톡시 폴리(에틸렌 옥사이드) 메타크릴레이트; 부톡시 폴리(에틸렌 옥사이드) 메타크릴레이트; 및 그의 조합.
- [0071] 전형적으로, 중합가능 공단량체가 반응 혼합물에 존재할 때, 퓨젤유 (메트)아크릴레이트 단량체와 중합가능 공단량체의 중량을 기준으로 한 상대량은 약 99.5/0.5 내지 25/75의 범위이며, 바람직하게는 98/2 내지 50/50의 범위이다.
- [0072] 용질 중합체
- [0073] 미소구체 접착제를 제조하기 위해 반응 생성물에 첨가될 수 있는 다른 성분은 미국 특허 제5,824,748호(케스티(Kesti) 등)에 상세하게 기재된 바와 같이 용질 중합체이다.
- [0074] 본질적으로 수불용성인 용질 중합체는 퓨젤유 (메트)아크릴레이트 단량체나 또는 퓨젤유 (메트)아크릴레이트 단량체 및 전술된 중합가능 공단량체의 혼합물에 용해될 수 있는 중합체를 중합시에 제공하는 임의의 단량체 또는 단량체들의 혼합물로 구성될 수 있다. 전형적으로, 용질 중합체는 수평균 분자량이 적어도 2000이다.
- [0075] 용질 성분은 다양한 부류의 중합체들로 구성된다. 예를 들어, 용질 중합체는 분지되거나 또는 개질될 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.
- [0076] 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 그의 혼합물이 포함된다.
- [0077] 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-(아이소시아나토)에틸 메타크릴레이트를 함유하는 중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0078] 더욱이, 예를 들어, (메트)아크릴산, N-비닐 피롤리돈, (메트)아크릴아미드, 폴리(에틸렌) 옥사이드 거대 단량체, 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-(메타-메타크릴옥시에틸)암모늄 프로피오네이트 베타인, 4,4,9-트라이메틸-4-아조니아-7-옥소-8-옥사-데크-9-엔-1 설포네이트, 소듐 (메트)아크릴레이트, 암모늄 아크릴레이트, 및 말레산 무수물과 같은 기타 수용성 부분이 또한 복합 감압 접착제 미소구체의 제조시에 사용되는 용질 중합체 내로 혼입될 수 있는데, 단 용질 중합체가 본질적으로 수불용성이라는 조건에서이다.
- [0079] 현탁 중합 공정

- [0080] 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.
- [0081] 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.
- [0082] 추가적으로, 중합 반응 혼합물의 탈산소화가 종종 바람직하다. 반응 혼합물에 용해된 산소는 중합을 억제할 수 있으며, 이러한 용해된 산소를 방출시키는 것이 바람직하다. 반응 용기 내로 또는 반응 혼합물을 통해 버블링되는 불활성 기체가 탈산소화의 효과적인 수단이라 하더라도, 현탁 중합과 양립할 수 있는 탈산소화를 위한 다른 기술이 사용될 수 있다. 전형적으로, 질소가 탈산소화에 사용되지만, VIIIA 족 (CAS 버전) 불활성 기체 중 임의의 것이 또한 적합하다.
- [0083] 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.
- [0084] 바람직하게는, 교반 및 질소 퍼지가 반응 기간 전체에 걸쳐 유지된다. 반응 혼합물을 가열함으로써 개시가 시작된다. 중합 후, 반응 혼합물이 냉각된다.
- [0085] 1단계 공정에서는, 퓨젤유 (메트)아크릴레이트 단량체 및 임의의 선택적인 다른 중합가능 공단량체 둘 모두가 중합의 개시시에 현탁액에 함께 존재한다. 나머지 성분들, 예를 들어 개시제, 안정제, 계면활성제(사용된다면) 및 개질제가 반응 혼합물에 존재한다.
- [0086] 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.
- [0087] 미소구체는 다양한 리올로지 개질제 및/또는 라텍스 접착제 또는 "결합제"와 혼성될 수 있다. 전형적으로, 접착제 코팅은 건조될 때, 제곱미터당 2.15 내지 21.5 g(제곱피트당 0.2 내지 2 g) 범위의 건조 코팅 중량을 나타내어 접착제-코팅된 시트 재료를 제공하게 되는데, 여기서 접착제 코팅은 중합체성 미소구체, 중합체성 안정제, 계면활성제, 및 선택적으로 리올로지 개질제, 및/또는 라텍스 결합제를 포함한다.
- [0088] 본 발명의 미소구체 PSA의 특성은 중합 후 점착 부여 수지(들) 및/또는 가소제(들)의 첨가에 의해 변경될 수 있다. 본 명세서에 사용하기 위한 바람직한 점착부여제 및/또는 가소제에는 헤라클레스, 인크.(Hercules, Inc.)와 같은 회사로부터 포랄(FORAL)(등록상표), 레갈레즈(REGALREZ)(등록상표) 및 펜탈알린(PENTALYN)(등록상표)의 상표명으로 구매가능한 수소화 로진 에스테르가 포함된다. 점착 부여 수지에는 또한 t-부틸 스티렌을 기재로 한 것들이 포함된다. 유용한 가소제에는 다이옥틸 프탈레이트, 2-에틸헥실 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 그러한 점착 부여제 및/또는 가소제가 사용된다면, 접착제 혼합물에 사용되는 양은 그러한 첨가제의 공지된 용도에 대해 유효한 양이다.
- [0089] 선택적으로, 개질제, 예를 들어 리올로지 개질제, 착색제, 충전제, 안정제, 감압 라텍스 결합제 및 다양한 다른 중합체성 첨가제가 이용될 수 있다. 그러한 개질제가 사용된다면, 접착제 혼합물에 사용되는 양은 그러한 개질제의 공지된 용도에 대해 유효한 양이다.
- [0090] 기재
- [0091] 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. 일반적으로, 배킹 또는 기재 재료는 두께가 10 내지 155 마이크로미터이지만, 더 두껍거나 더 얇은 배킹 또는 기재 재료가 배제되지는 않는다. 전형적으로, 미소구체 PSA 조

성물은 기재의 제1 면의 적어도 일부에 적용되거나 또는 코팅될 것이다. 일부 실시 형태에서, 이형 코팅이 기재의 제2 면에, 일반적으로 미소구체 PSA의 영역의 반대측 영역에 적용된다.

[0092] 응용

[0093] 본 발명의 미소구체 접착제를 사용하여 제조되는 용품 중 특히 유용한 것에는 재부착가능 접착제 제품, 예를 들어 재부착 가능 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.

[0094] [실시예]

[0095] 본 발명은 하기의 예시적인 발명과 함께 추가로 설명될 것이다.

[0096] 시험 방법

[0097] 하기의 시험 방법을 사용하여 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 C1의 미소구체 PSA의 성능을 평가하였다.

[0098] 본드지에 대한 접착력

[0099] 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:

[0100] 코팅된 시트의 2.54 cm(1 인치) 폭의 스트립을 9.1 kg(20 파운드)의 본드지의 수평 표면에 적용시킨다. 2.0 kg(4.5 파운드)의 경질 고무 롤러를 사용하여 스트립을 본드지에 단단히 적용시킨다. 코팅된 시트의 자유 단부를 제거 각도가 90°가 되도록 접착력 시험기 로드 셀에 부착한다. 이어서, 분당 30.5 cm(12 인치)의 일정 속도로 로드 셀로부터 시험편을 떨어지게 할 수 있는 인장 시험 기계의 조(jaw)에 시험편을 클램핑한다. 코팅된 시트 cm당 g(인치당 g) 단위로 로드 셀 판독값을 기록한다. 시험을 반복하였으며, 3회 시험의 평균 수치로서 데이터를 기록한다.

[0101] 본드지에 대한 에이징(aging)된 접착력:

[0102] 코팅된 시트의 2.54 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. 라미네이트를 21°C(70°F) 및 80% 상대 습도에서 72시간 동안 에이징하였다. 에이징 후, 전술된 본드지에 대한 접착력의 시험 방법에 따라 샘플의 박리 접착력을 실시하였다.

[0103] 접착력

[0104] 텍스처 테크놀로지스 코퍼레이션(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.

[0105] 정적 각도 시험 (Static Angle Testing, SAT)

[0106] SAT는 일정한 하중 하에서 특정된 박리 각도로 제거 압력을 받는 동안 표준 시험 패널 상에 접착된 상태로 유지되는 샘플의 능력을 측정한다. 정적 각도 시험은 샘플의 분리 저항력을 측정하기 위한 하나의 정량적 절차이다.

[0107] 정적 각도 시험을 실시함에 있어서, 하기의 예시적인 공정을 사용하여 6개의 샘플을 제조할 수 있다. 각각의 샘플은 폭이 18 mm이고 길이가 33 mm인 접착제 스트립을 포함한다.

[0108] 시험 패널은 착색된 표면을 갖는 강철 패널이다. 각각의 샘플을 착색된 강철 패널에 적용시키는데, 이때 접착제 스트립의 긴 치수를 포토 매체 샘플의 상부에 수평으로 배향 및 위치시킨다. 그리고 나서, 인가 롤러의 2회의 패스(pass)에 의해 10.3 kPa(제곱 인치당 1.5 파운드)(77.6 mm의 수은주)의 인가 압력으로 착색된 강철 표면에 샘플을 가압 접착시킨다.

[0109] 장착된 샘플을 지면에 대해 대략 직각이 되게 수직으로 배향된 홀더 프레임에 위치시킨다. 착색된 강철 패널을 수직으로 배향된 프레임에 대하여 30°의 하향 각도로 유지한다. 홀더 프레임의 더 낮은 단부에 근접한 코팅된 시트 샘플의 더 낮은 단부에 100 g의 하중을 인가한다. 100 g 하중의 인가시에 타이머를 시작하여, 코팅된 시트 샘플이 강철 패널로부터 분리되기 전까지 착색된 강철 표면에 샘플이 접착된 상태로 얼마나 오래 유지되는지

를 측정한다. SAT는 대개 실패할 때까지, 즉 샘플이 강철 패널로부터 실제로 분리될 때까지 실행된다. 분리까지의 시간은 통상 6개 결과의 평균으로서 초로 측정된다.

[표 1]

실시예 1, 실시예 2 및 비교예 C1의 중합 제형

성분 기능	성분	실시예 1 (g)	실시예 2 (g)	비교예 C1 (g)
주 단량체	비석유 자원으로부터 유도된 퓨젤유 아크릴레이트	314	0	0
주 단량체	비석유 자원으로부터 유도된 정제된 퓨젤유	0	314	0
주 단량체	석유 자원으로부터 유도된 2-에틸 헥실 아크릴레이트	0	0	314
공단량체	2-하이드록시에틸메타크릴레이트	3.20	3.20	3.20
공단량체	N-비닐피롤리돈	0.32	0.32	0.32
공단량체	폴리에틸렌 옥사이드 메타크릴레이트 (엔 케이 에스테르(N K Ester) M90G)	1.63	1.63	1.63
사슬 전달제	t-도데실 메르캅탄	0.10	0.10	0.10
개시제	퍼코독스(PERKODOX)(등록상표) 16	0.32	0.32	0.32
개시제	루페록스(LUPEROX)(등록상표) A75	0.63	0.63	0.63
반응 매질	탈이온수	258	258	258
계면활성제	암모늄 라우릴 설페이트(스테파놀(STEPANOL)(등록상표) AMV)	2.36	2.36	2.36
계면활성제	폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르 암모늄 설페이트(히텐놀(HITENOL)(등록 상표) BC-1025)	2.64	2.64	2.64
중합체성 안정제	폴리아크릴아미드(시안아머(등록 상표) N-300)	0.18	0.18	0.18
이온성 단량체	Na 스티렌 설프오네이트	1.29	1.29	1.29
pH 완충제	중탄산나트륨	0.13	0.13	0.13

엔 케이 에스테르 M90G: 일본의 신 나카무라 케미칼 컴퍼니, 엘티디.(Shin Nakamura Chemical Company, Ltd.) 및 토와. 인크.(Towa, Inc.)로부터의 폴리에틸렌 옥사이드 메타크릴레이트 퍼코독스(등록상표) 16: 네덜란드 암스테르담 소재의 아크조 노벨(Akzo Nobel)로부터의 다이(4-tert-부틸사이클로헥실) 퍼옥시다이카르보네이트 루페록스(등록상표) A75: 미국 켈실베이니아주 필라델피아 소재의 아르케마(Arkema)로부터의 벤조일 퍼옥사이드 스테파놀(등록상표) AMV: 미국 일리노이주 노스필드 소재의 스테판 컴퍼니(Stepan Co.)로부터의 암모늄 라우릴 설페이트 히텐놀(HITENOL)(등록상표) BC-1025: 미국 오클라호마주 텔사 소재의 몬텔로 인크.(Montello Inc.)로부터의 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르 암모늄 설페이트 시안아머(등록상표) N-300: 사이텍으로부터의 폴리아크릴아미드

실시예 1 - 미소구체 접착제 중합 공정

현탁 중합 공정에 의해 수중에서 퓨젤유 아크릴레이트 미소구체 접착제를 제조하였다. 실시예 1의 퓨젤유 아크릴레이트 미소구체 접착제를 제조하기 위해서, 표 1에 나타난 성분들을 환류 응축기, 온도계, 교반기, 및 질소 기체 입구를 구비한 4구 플라스크 내로 충전시켰다. 이어서, 혼합물을 350 rpm(분당 회전수)으로 30분 동안 혼합하여 약 50 마이크로미터의 원하는 단량체 액적 크기를 달성하였다. 일단 단량체 액적 크기가 광학 현미경법에 의해 측정했을 때 규정 내에 있게 되면, 현탁액을 질소 분위기 하에서 45℃의 개시 온도로 가열하여 중합을 개시하였다. 반응은 발열 반응이 되게 하였다. 중합 후, 배치(batch)를 실온으로 냉각시키고, 치즈 클로스(cheese cloth)를 통해 여과하여 응고물을 제거하였다. 입자 크기 분석기, 호리바(Horiba) LA910으로 측정했을 때, 미소구체의 입자 크기는 46 마이크로미터였다. 추출가능 퍼센트, 즉, 미소구체 접착제 내의 가용성 중합체의 퍼센트는 52%였다.

실시예 2

표 1에 나타난 성분들을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 정제된 퓨젤유 아크릴레이트 미소구체를 제조하였다. 입자 크기 분석기, 호리바 LA910으로 측정했을 때, 미소구체의 입자 크기는 46 마이크로미터였다. 이 실시예의 추출가능 퍼센트는 35%였다.

[0117] 비교예 C1

[0118] 표 1에 열거된 성분들을 4구 플라스크 내로 충전시킴으로써 실시예 1의 것과 유사한 현탁 중합에 의해 수중에서 본 비교예의 미소구체 접착제를 제조하였다. 사용된 2-에틸헥실아크릴레이트는 알드리치 케미칼스(Aldrich Chemicals)로부터 구매가능하였으며, 석유 자원으로부터 유도되었다. 입자 크기 분석기, 호리바 LA910으로 측정했을 때, 미소구체의 입자 크기는 47 마이크로미터였다. 이 실시예의 추출가능 퍼센트는 42%였다.

[0119] 미소구체 PSA 조성물

[0120] 이어서, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 C1의 미소구체 접착제를 표 2에 따라 라텍스 결합제, 카르보탁(CARBOTAC)(등록상표) 26222, 및 증점제, 켈잔(KELZAN)(등록상표) S 및 아크릴솔(ACRYSOL)(등록상표) TT935와 혼성하였다. 미소구체 PSA 조성물의 점도를 브룩필드(Brookfield) 점도계를 사용하여 30 rpm에서 측정할 때 약 950 cp가 되게 증점제에 의해 조정하였다. 혼성된 미소구체 PSA 조성물을 평가를 위해 제곱미터당 3.77 g(제곱피트당 0.35 g)의 코트 중량으로 종이 상에 코팅하였다.

[0121] [표 2]

실시예 1, 실시예 2 및 비교예 C1의 혼성 제형

성분	실시예 1	실시예 2	비교예 C1
퓨켈유 아크릴레이트 미소구체 PSA(실시예 1)	400	0	0
정제된 퓨켈유 아크릴레이트 미소구체 PSA(실시예 2)	0	400	0
비교예 1	0	0	400
카르보탁(등록상표) 26222(결합제)	16	16	16
켈잔(등록상표) S(증점제)	0.43	0.43	0.43
타이온수	13.75	13.75	13.75
아크리솔(등록상표) TT935(증점제)	3.46	3.46	2.65
수산화나트륨(10% 용액)	3.1	3.1	1.63
MSA 점도(30 rpm에서의 cp)	930	930	960

[0122]

[0123] [표 3]

제곱미터당 3.77 g(제곱피트당 0.350 g)의 접착제 건조 코팅 중량에서 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 C1의 접착제 성능

시험	실시예 1	실시예 2	비교예 C1
종이에 대한 초기 접착력(g/in)	58	55	53
종이에 대한 에이징된 접착력(g/in)	84	66	89
종이 상에 강화된 접착력 %*	45%	20%	68%
접착력/텍스처 분석기(g)	25	22	14
정적 각도 시험(초)	477	373	47
ASTM D6866-06a에 의해 측정된 미소구체 PSA 내의 바이오 기반 함량	61%	61%	0%

* 종이 상에 강화된 접착력 %는 (종이에 대한 에이징 접착력 - 종이에 대한 초기 접착력)/종이에 대한 초기 접착력의 %로서 정의된다. 계산된 숫자가 0 또는 음이라면, 접착제는 어떠한 접착력 강화도 갖지 않는 것으로, 즉 0%인 것으로 여겨진다. 비교예 C1의 접착제는 시간이 지남에 따라 더 높은 접착력 강화를 가졌다. 다수의 응용에서, 접착력 강화의 증가는 바람직하지 않은데, 이는 샘플이 부착된 표면으로부터 샘플을 제거하는 데 더 큰 박리력이 필요하기 때문이다.

[0124]

[0125] 미소구체 접착제가 본 발명의 비석유 접착제인 것으로 여겨지도록 바이오 기반 재료를 함유하는지를 판단하기 위해서, ASTM D 6866-06a, 방사성 탄소 및 동위원소 비 질량분석법을 이용한 천연 범위 재료의 바이오 기반 함량을 측정하기 위한 표준 시험 방법을 사용하여 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 C1의 바이오 기반 함량을 측정할 수 있다. ASTM D 6866-06a에 의한 바이오 기반 함량을 측정하기 위해서, 실시예 1 및 실시예 2의 재생가능한 미소구체 접착제와, 석유 기반 2EHA 단량체로부터 제조된 비교예 C1을 조지아 대학의 CAIS(Center for Applied Isotope Studies)에 보냈다. 시험 결과는 석유 기반 접착제인 비교예 C1은 0%의 바이오 기반 재료를 함유하고, 실시예 E1 및 실시예 E2의 재생가능한 미소구체 접착제는 61%의 바이오 기반 재료를 함유하고 있음을 보여준다.

[0126] 표 3의 데이터가 나타내는 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2는 비교예 C1과 마찬가지로 잘 수행되며, 몇몇 경우에는, 비교예 C보다 더 우수하게 수행된다. 예를 들어, 실시예 1 및 실시예 2의 SAT 데이터는 비교예 C1의 것을 훨씬 능가하며, 이는 벽과 같은 수직 표면에 적용될 때, 실시예 1 및 실시예 2의 미소구체 PSA가 훨씬 더 긴 현수 시간을 갖는다는 것을 의미한다.

[0127] 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 변환 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.