



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0143837
(43) 공개일자 2014년12월17일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) C09J 163/06 (2006.01)
C09J 133/14 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09J 191/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7031416</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년12월05일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년11월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2012/067963</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/154610
국제공개일자 2013년10월17일</p> <p>(30) 우선권주장
61/621,681 2012년04월09일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
애버리 테니스 코퍼레이션
미합중국 캘리포니아주 91103 파사데나 노스 오렌지 그로우브 블러바드 150</p> <p>(72) 발명자
코치, 캐롤, 에이.
미국 91775 캘리포니아 샌 가브리엘 시카모어 드라이브 126
피닥, 스티칸트
미국 91765 캘리포니아 다이아몬드 바 체스넛 크릭 로드 2135</p> <p>(74) 대리인
특허법인 남앤드남</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **재생가능한 자원을 기반으로 한 감압 접착제, UV 경화 및 관련 방법**

(57) 요약

일 구체예는 페이스스톡, 및 페이스스톡상에 배치된 감압 접착제 조성물을 포함하는, 감압 접착제 라벨 또는 테이프이며, 감압 접착제 조성물은 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 다이머산과 반응시켜 제조된 생성물을 포함한다. 본 발명의 또 다른 구체예는 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 다이머산과 반응시켜 PSA 전구체를 형성시키고; PSA 전구체를 캐리어 상에 코팅시키고, PSA 전구체를 UV 방사선을 통해 경화시켜 감압 접착제를 형성시키는 것을 포함하는 방법이다.

대표도 - 도1

시작	110
에폭사이드화된 지방 또는 오일 및 적어도 하나 초과와 시약제공	120
소정의 시간 동안 승온에서 시약혼합	130
촉매 첨가	140
부분 중합을 수행하여 중간체 생성물 형성	150
중간체 생성물을 웹 또는 캐리어에 전달	160
추가적 중합 수행(경화)	170
종지	180

특허청구의 범위

청구항 1

에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 하나 이상의 추가의 시약과 반응시켜 소정 시간 동안 승온에서 PSA 전구체를 형성시키는 단계;

광산 발생제를 PSA 전구체와 혼합시키는 단계;

PSA 전구체를 캐리어 상에 적용시키는 단계; 및

PSA 전구체를 방사선으로 경화시켜 감압 접착제를 형성시키는 단계를 포함하여, 감압 접착제를 형성시키는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 생성물을 약 2분 미만의 시간 동안 승온에서 후경화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 혼합 단계 전에 주위 조건에서 생성물을 저장하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 후경화가 핫 롤러(hot roller)를 사용하여 수행되는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 가교제, 촉매, 보조-개시제, 점착제, UV 흡수제, 증강제, 및 감광제 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 증강제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 증강제가 메틸트리에톡시실란, 테트라에틸 오르쏘실리케이트, 1,4-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 펜타에리트리톨, 테트라(에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), IRGACURE 819, 아세토페논, 벤조페논, 안트라센 및 ITX 중 하나 이상으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 하나 이상의 다이머 산, 임의로 이산, 및 아크릴 또는 비닐 작용성화된 시약과 반응시켜 PSA 전구체를 형성시키고;

광 개시제를 첨가하고;

PSA 전구체를 UV 방사선을 사용하여 경화시키는 것을 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 그 전문이 본원에 참조로 포함되는, 2012년 4월 9일자 출원된 미국 가출원 일련 번호 제61/621,681호의 우선권을 주장한다.

배경기술

[0003] 본 발명은 일반적으로 감압 접착제(PSA) 분야에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 재생가능한 자원, 예를 들어, 바이오-기반 재료로부터 형성된 감압 접착제, 및 감압 접착제를 형성시키는 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

- [0004] 요약
- [0005] 한 가지 양태에서, 본 발명은 감압 접착제를 형성시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 다이머 산과 반응시켜 감압 접착제 전구체를 형성시키는 것을 포함한다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 방법은 감압 접착제 전구체를 방사선 경화시키는 것을 추가로 포함한다. 본 발명의 추가의 구체예에서, 상기 방법은 UV 경화 및 열적 후경화를 포함한다.
- [0006] 또 다른 구체예에서, 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 하나 이상의 다이머 산 및 하나 이상의 이산과 반응시켜 감압 접착제 전구체를 형성시키는 것을 포함하는 방법이 제공된다.
- [0007] 또 다른 구체예에서, 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 하나 이상의 다이머 산, 및 모노에폭사이드, 일산(monoacid), 폴리올, 바이오기반 폴리올, UV 증강제, 및 촉매 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 성분과 반응시켜 감압 접착제 전구체를 형성시키는 것을 포함하는 방법이 제공된다.
- [0008] 추가의 구체예에서, 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 이산과 반응시켜 감압 접착제 전구체를 형성시키고; 광 촉매를 감압 접착제 전구체에 첨가하고; UV 방사선을 사용하여 감압 접착제 전구체를 경화시켜 감압 접착제를 형성시키는 것을 포함하는, 감압 접착제를 형성시키는 방법이 제공된다.
- [0009] 또 다른 구체예에서, 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 다이머산과 반응시켜 PSA 전구체를 형성시키고; PSA 전구체를 캐리어 상에 코팅하고, PSA 전구체를 경화시켜 감압 접착제를 형성시키는 것을 포함하는 방법이 제공된다.
- [0010] 추가의 구체예에서, 감압 접착제를 형성시키는 방법은 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 하나 이상의 추가의 시약과 반응시켜 소정 기간 동안 승온에서 PSA 전구체를 형성시키고; 승온에서 광산 발생제를 PSA 전구체와 혼합하고; PSA 전구체를 캐리어 상에 적용시키고; PSA 전구체를 방사선으로 경화시켜 감압 접착제를 형성시키는 것을 포함한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 이들 방법에 의해 형성된 감압 접착제를 제공한다.
- [0012] 또 다른 양태에서, 본 발명은 페이스스톡(facestock), 및 에폭사이드화된 자연 발생 오일 또는 지방을 다이머산과 반응시킴으로써 제조된 생성물을 포함하는 감압 접착제를 포함하는, 감압 라벨 또는 테이프를 제공한다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 페이스스톡은 재생가능한 자원으로부터 이루어진 물질을 포함한다.
- [0013] 인지되는 바와 같이, 본 발명은 그 밖의, 그리고 다른 구체예가 가능하며, 이의 여러 세부 사항은 모두 본 발명에서 벗어나지 않고 여러 측면에서 변형이 가능할 수 있다. 따라서, 본 기재는 예시적인 것이고, 비제한적인 것으로 간주되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 일 구체예를 예시한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구체예를 예시한 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구체예에 따른 일례에 대해 시간에 대한 최대값(peak force)을 보여주는 SPAT 플롯(plot)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 상세한 설명
- [0016] 본 발명의 여러 구체예에서, 감압 접착제는 하나 이상의 자연 발생 지방 및/또는 오일로부터 생성된다. 천연 지방 또는 오일은 에폭사이드화되고, 하나 이상의 다이머산, 이산 또는 이들의 조합물과 반응하여 본 발명의 감압 접착제를 생성한다. 본 발명의 다른 구체예에서, 감압 접착제는 생물학적 기반 또는 바이오-기반 글리세롤 에스테르로부터 생성된다. 인지되는 바와 같이, 글리세롤 에스테르는 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 트리글리세라이드, 및 이들의 조합물을 포함한다. 바이오-기반 글리세롤 에스테르는 에폭사이드화되고, 하나 이상의 다이머산, 이산, 또는 이들의 조합물과 반응한다. 포블레이션(formulation)은 열경화되거나 방사선 경화되거나, 이들의 조합이 이루어져 감압 접착제를 생성한다. 상기 및 그 밖의 양태가 하기와 같이 본원에

기재된다.

[0017] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "자연 발생" 또는 "천연" 지방 및/또는 오일은 일반적으로 페트롤륨 또는 그 밖의 화석 연료로부터 얻어진 그러한 재료에 대비되는 식물, 조류 또는 동물로부터 얻어진 지방 또는 오일을 일컫는다. 따라서, 용어 "자연 발생" 또는 "천연"은 페트롤륨 공급원 또는 화석 연료 공급원으로부터 직접적으로 또는 간접적으로 얻어진 오일 또는 그 밖의 물질을 배제한다. 인지되는 바와 같이, 화석 연료의 예에는 석탄, 페트롤륨 기반 오일, 및 가스가 포함된다. 본원에서 일컬어지는 천연 지방 및/또는 오일에는 식물, 조류 또는 동물로부터 얻어진 지방 및/또는 오일, 및 또한 다양한 정제, 가공, 또는 화학 반응으로 처리된 그러한 지방 및/또는 오일이 포함된다.

[0018] 글리세롤 에스테르, 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 트리글리세라이드, 및 이들의 조합물과 관련하여 사용되는 경우, 용어 "바이오-기반"은, 자연 발생 지방 및/또는 오일로부터 얻어진 그러한 제제를 일컫는다.

[0019] 용어 "재생가능한 자원"은 생물학적 또는 그 밖의 자연 과정을 통해 대체되고, 시간 경과에 따라, 전형적으로 매년 보충되는 능력을 지닌 천연 자원을 나타낸다.

[0020] 본 기재를 통해, 용어 "지방", "오일" 및 그 밖의 시약은 다르게 명시되지 않는 한, 단수형 및 복수형으로 상호 교환가능하게 지칭된다. 각각의 시약에 대한 언급은 또한 이러한 제제와 함께 본래 존재하거나, 이러한 시약을 얻기 위한 공정의 결과물로서 그 밖의 성분, 혼합물 또는 불순물을 포함하는 것으로 이해해야 한다. 예를 들어, 본 발명에 사용되는 다이머산은 일산, 다이머산, 및 트라이머산의 혼합물일 수 있고, 본 발명에 사용되는 이산은 이산의 혼합물일 수 있다.

[0021] 식물, 조류 또는 동물 공급원으로부터의 천연 지방 및 오일의 예에는 대두유(soybean oil), 팜유(palm oil), 올리브 오일, 옥수수유, 카놀라유, 아마인유(linseed oil), 유채씨유(rapeseed oil), 피마자유(castor oil), 코코넛 오일, 면실유(cottonseed oil), 팜핵유(palm kernel oil), 미강유(rice bran oil), 홍화유(safflower oil), 참기름(sesame oil), 해바라기유(sunflower oil), 툴유(tall oil), 라드(lard), 우지(tallow), 어유(fish oil), 및 이들의 조합물이 포함되지만, 이로 제한되지 않는다. 전형적으로는, 천연 지방 및 오일과 관련된 지방산에는 장쇄, 예를 들어, C₈ 내지 C₂₂ 모이어티가 포함되고, 이들 중 다수는 사슬 당 많은 이중 결합을 포함한다. 글리세롤 분자는 3개의 하이드록실(OH-) 기를 지닌다. 각각의 지방산은 카르복실 기(COOH-)를 지닌다. 트리글리세라이드에서, 글리세롤의 하이드록실 기는 지방산의 카르복실기와 결합하여 에스테르 결합을 형성한다.

[0022] 오일은 공급원에 따라 소정 분포의 지방산을 함유한다. 표 1은 몇몇 일반적인 오일 및 지방에서 여러 지방산의 비율을 기재한 것이다. 이중 결합 수로 표현되는 불포화도가 중합을 위한 잠재적 반응 부위로서 작용하지만, 이중 결합은 통유(Tung oil)와 같은 건식 오일에서와 같이 쿨주게이트되지 않는다면 비교적 비반응성이다. 그러나, 본원에 기재된 하나 이상의 구체예에서, 이중 결합은 변형되고, 그러한 변형을 기초로 하여 중합이 발생한다.

[0023] 표 1

지방산	탄소수	이중결합 수	카놀라	옥수수	목화씨	아마인	올리브	팜	핑지씨	대두	고급올레산
미리스트산	14	0	0.1	0.1	0.7			1	0.1	0.1	
미리스톨레산	14	1									
팔미트산	16	0	4.1	10.9	21.6	5.5	13.7	44.4	3	11	6.4
팔미톨레산	16	1	0.3	0.2	0.6		1.2	0.2	0.2	0.1	0.1
마르가르산	17	0	0.1	0.1	0.1			0.1			
마르가롤레산	17	1			0.1						
스테아르산	18	0	1.8	2	2.6	3.5	2.5	4.1	1	4	3.1
올레산	18	1	60.9	25.4	18.6	19.1	71.1	39.3	13.2	23.4	82.6
리놀레산	18	2	21	59.6	54.5	15.3	10	10	13.2	53.2	2.3
리놀렌산	18	3	8.8	1.2	0.7	56.6	0.6	0.4	9	7.8	3.7
아라키드산	20	0	0.7	0.4	0.3		0.9	0.3	0.5	0.3	0.2
가돌레산	20	1	1						9		0.4
에이코사디에노산	20	2							0.7		
베헨산	22	0	0.3	0.1	0.2			0.1	0.5	0.1	0.3
에루스산	22	1	0.7						49.2		0.1
리그노세르산	24	0	0.2						1.2		

[0024]

- [0025] 본 발명의 특정 구체예에서, 하나 이상의 특정 부류의 바이오-기반 글리세롤 에스테르가 감압 접착제를 형성시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 글리세롤 에스테르에는 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 트리글리세라이드, 및 이들의 조합물이 포함된다. 몇몇 구체예에서, 글리세롤 에스테르에는 트리글리세라이드가 대부분 포함되지만, 본 발명에는 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 및 바이오-기반 글리세롤 에스테르와 관련된 그 밖의 성분이 포함됨이 인지될 것이다. 인지되는 바와 같이, 모노글리세라이드 및 디글리세라이드는 전형적으로 본원에 기재된 앞서 언급된 지방산을 다수 함유한다.
- [0026] 에폭사이드화된 지방 및 오일
- [0027] 본 발명에서 에폭사이드화된 자연 발생 지방 또는 오일은 하나 이상의 다이머산, 이산, 또는 이들의 조합물과 반응할 수 있다. 더욱 구체적으로, 반응은, 자연 발생 지방 또는 오일의 트리글리세라이드를 포함하는 바이오-기반 글리세롤 에스테르를 포함할 수 있다. 글리세롤 에스테르는 에폭사이드화된 후, 하나 이상의 다이머산, 이산, 또는 이들의 조합물과 반응한다.
- [0028] 에폭사이드화된 오일은 에폭사이드화된 트리글리세라이드, 에폭사이드화된 디글리세라이드, 에폭사이드화된 모노글리세라이드, 및 부분적으로 에폭사이드화된 등가물을 포함할 수 있다. 구입가능한 에폭사이드화된 대두유 및 이의 유도체의 예로는 Cognis/BASF사로부터 입수가 가능한 DEHYSOL, Arkema사로부터 입수가 가능한 VIKOFLEX 및 Galata Chemicals사로부터 입수가 가능한 DRAPEX가 포함된다. 에폭사이드화된 대두유 이외에, 에폭사이드화된 팜유, 에폭사이드화된 옥수수유, 에폭사이드화된 아마인유 및 그 밖의 것들 또한 구입가능하며, 본 발명과 관련하여 유용한 것으로 고려된다.
- [0029] 에폭사이드화된 자연 발생 지방 또는 오일은 또한 천연 지방 또는 오일로부터 형성될 수 있다. 하나 이상의 자연 발생 지방 또는 오일은 에폭사이드 작용기가 글리세라이드 내 이중 결합의 에폭사이드화에 의해 지방 또는 오일의 트리글리세라이드 디글리세라이드, 및/또는 모노-글리세라이드에 도입되는 반응으로 처리될 수 있다. 이후, 에폭사이드화된 물질은 추가의 성분과 반응할 수 있다.
- [0030] 에폭사이드화된 오일(들) 반응
- [0031] 기재된 바와 같이, 하나 이상의 에폭사이드화된 천연 지방 또는 오일은 하기 성분들 중 하나 이상과 반응하여 감압 접착제를 형성시킨다: (i) 다이머산(들), (ii) 이산(들), 및 이들의 조합물.
- [0032] 하나 이상의 이러한 다작용성 성분을 사용하는 것 이외에, 하나 이상의 모노에폭사이드, 일산, 알콜 및 이들의 조합물이 사용될 수 있다. 일반적으로, 이작용성 성분은, 충분한 분자량을 지녀 적합한 감압 접착제로서 작용하는 폴리머 생성물을 얻도록 에폭사이드화된 천연 지방 또는 오일과 반응하는데 사용된다. 그러나, 특정 적용을 위해, 하나 이상의 단일작용성 제제가 생성된 폴리머 생성물의 네트워크 밀도 또는 다른 특징을 조절하는데 사용될 수 있음이 고려된다.
- [0033] 이론에 결부되지 않고, PSA 전구체를 제조하는 반응은 산 기와 에폭시 기 간에 일어나는 것으로 여겨진다. 이후, PSA 전구체는 적합한 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 웹 상의 경화 또는 가교되어 PSA를 제조할 수 있다. 경화 단계는 UV와 같은 방사선 수단에 의해 또는 열적 수단에 의해 달성될 수 있다. 경화 메커니즘은 에폭시-에폭시, 에폭시-카르복실, 또는 에폭시-하이드록실 작용기 간의 반응에 의해 정해질 수 있다. 에폭시 함유 반응성 희석제가 최종 폴리머의 가교도 및 가요성을 제어하기 위해 첨가될 수 있다. 이론에 결부되지 않고, 형성되는 폴리머의 Tg는 생성물이 사용되고자 하는 온도보다 낮아야 하는 것으로 여겨진다. 형성되는 폴리머의 가교 밀도는 감압 접착제의 특성을 얻도록 비교적 낮아야 한다.
- [0034] 지방산으로부터 제조된 다이머산
- [0035] 에폭사이드화된 지방 또는 오일은 다이머산과 반응하여 대상이 되는 감압 접착제를 형성할 수 있다. 다이머산은 올레산 및 리놀레산과 같은 불포화 지방산의 다이머화에 의해 형성된 디카르복실산이다. 다이머화 조건은 아크릴릭, 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 물질을 포함하는 구조들의 혼합물을 형성한다. 구입가능한 다이머산은 전형적으로 낮은 수준의 일산, 많은 수준의 다이머산, 및 또한 소정량의 다작용성 또는 트라이머 산을 함유한다. 유용한 다이머산은 미정제이고, 증류되고, 수소화될 수 있다. 구입가능한 다이머산의 예로는 Arizona사로부터의 상표명 UNIDYME, Cognis/BASF사로부터의 상표명 EMPOL, 및 Croda사로부터의 상표명 PRIPOL의 다이머산을 포함한다.
- [0036] 이산
- [0037] 에폭사이드화된 지방 또는 오일은 이산과 반응하여 대상이 되는 감압 접착제를 형성할 수 있다. 이산의 예로는

석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 및 세바스산을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0038] 일산

[0039] 또한, 일산은 본 발명과 관련하여 유용한 것으로 고려된다. 일 구체예에서, 일산은 가교 밀도의 정도를 조절하는데 유용하다. 그 예로는 지방산, 예컨대, 스테아르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 및 혼합된 지방산, 예컨대, 코코넛오일로부터 유래된 코코지방산을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0040] 촉매

[0041] 촉매는 반응 속도를 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 전형적인 촉매로는 아민, 이미다졸, 페놀 및 금속 착물을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다. 그 예로는 디메틸 벤질 아민(DMBA), 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2,4,6-트리스(디메틸아미노에틸)페놀, 및 크로뮴 아세틸아세토네이트(CrAA)를 포함한다. 구입가능한 활성화된 크로뮴(III) 착물의 예로는 Ampac사로부터의 AMC2, 및 Dimension Technology Chemical Systems, Inc.로부터의 HYCAT를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다. 또한, 징크 킬레이트 촉매가 상표명 NACURE으로 King Industries사로부터 입수가 가능하다.

[0042] 광산 발생제(PAG)

[0043] 에폭사이드화된 오일을 다이머산 및/또는 이산과 반응시켜 제조된 PSA 전구체는 추가로 경화될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 방사선 경화가 바람직할 수 있다. 방사선 경화가 사용되는 경우, 광촉매(광 개시제)가 생성물에 첨가될 필요가 있을 수 있다. 전형적인 광촉매는 광산 발생제(PAG) 및 광염기 발생제를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다. 이론에 결부되지 않고, 광산이 유용할 수 있는 것으로 여겨지는데, 그 이유는 광산이 장기간 활성인 H+ 촉매를 기반으로 하기 때문이다. 따라서, 광산은 질소와 같은 불활성 가스 블랭킷을 필요로 하지 않을 수 있다. 추가로, 광산은 에폭사이드의 개환 중합에 적합한 시약이다. 구입가능한 광산의 예는 Dow Corning사로부터의 UVI-6976, UVI-6992, GE Silicones사로부터의 UV 9390C 01P, 및 Polyset Inc.로부터의 PC 2506를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다. 광산의 양은 개시 물질 중량을 기준으로 하여 약 0.05 내지 약 5 %일 수 있다. 몇몇 구체예에서, 광산의 양은 개시 물질 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 1.5 %일 수 있다. 몇몇 구체예에서, 에폭사이드화된 오일 중에 에폭시 함량이 높은 경우 동일한 경화 수준을 달성하는데 보다 낮은 양의 PAG 및 보다 낮은 선량의 에너지가 이용될 수 있다. 본 발명의 다른 구체예에서, 광염기가 사용될 수 있다. IRGACURE 907은 구입가능한 광염기의 일례이다.

[0044] 폴리올

[0045] 에폭시 기가 폴리올과 반응할 수 있다. 폴리올은 페트롤류, 예컨대 폴리부타디엔 디올로부터 유래되거나, 식물, 예컨대 피마자유로부터 유래되거나, 에폭사이드화된 대두유로부터의 폴리올일 수 있다. 바이오기반 폴리올은 구입가능하며, Biobased Technologies사로부터의 Agrol 및 Diamond 제품, Dow사로부터의 Renuva 제품 라인, Cargill사로부터의 BiOH 제품, Aldrich사로부터의 피마자유를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0046] 몇몇 구체예에서, 에폭사이드화된 오일 및 다이머산 및/또는 이산 포블레이션에 광산 발생제와 함께, 피마자유와 같은 폴리올을 첨가하는 것이 PSA의 경화 반응속도 및 성능을 개선시킬 수 있다. 이론에 결부되지 않고, 알콜이 에폭사이드화된 오일의 개환 중합을 가속화시킬 수 있는 것으로 여겨진다. PSA 포블레이션 중 알콜의 도입은 또한 보다 유연하고 보다 점착성인 점착제를 유도할 수 있다. 에폭사이드화된 지방 또는 오일의 양에 대한 알콜의 양은 약 5:95 내지 약 60:40일 수 있다. 에폭사이드화된 지방 또는 오일이 경화 속도에서의 저하를 보상하기 위해 줄어드는 경우에 보다 많은 양의 PAG가 사용될 수 있다.

[0047] 그 밖의 첨가제

[0048] 앞서 기재된 바와 같이, 하나 이상의 앞서 기재된 다이머산, 이산 이외에, 여러 에폭사이드화된 자연 발생 지방 에스테르, 에폭사이드화된 지방산, 또는 에폭사이드화된 디글리세라이드가 에폭사이드화된 지방 또는 오일과의 반응에 포함될 수 있다.

[0049] 또한, 생성된 감압 점착제의 특성을 추가로 변형시키기 위해 추가의 첨가제, 예컨대, 충전제, 점착제, 가소제, 바이오-기반 점착제(bio-based tackifier) 또는 가소제가 첨가될 수 있다.

[0050] 설폰산, 설페이트, 및 포스페이트 등과 같은 작용기를 함유하는 추가의 제제가 또한 형성되는 폴리머 네트워크에 이러한 작용기를 도입하기 위해 사용될 수 있다.

- [0051] 에폭시 기 또는 하이드록실 기를 함유하는 물질이 또한 추가 유형의 작용기를 도입하기 위해서 사용될 수 있다. 유용한 것으로 고려되는 물질은 하이드록시에틸아크릴레이트, 하이드록실에틸메타크릴레이트, 하이드록시프로필아크릴레이트, 하이드록시프로필메타크릴레이트, 하이드록시부틸아크릴레이트, 하이드록시부틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 및 이들의 조합물을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 하나 이상의 용매가 또한 시약, 시약 혼합물, 및/또는 생성되는 폴리머 생성물에 첨가될 수 있다. 다수의 용매들, 예컨대, 유기 용매가 사용될 수 있다. 예시적인 유기 용매로는 헵탄 또는 톨루엔을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 다수의 그 밖의 첨가제가 기재된 바이오-기반 감압 접착제의 코팅 또는 경화와 같은 가공을 개선시키거나 접착제 거동을 추가로 개질시키기 위해 첨가될 수 있다. 이러한 첨가제는 폴리에틸렌 (PE), 및 폴리프로필렌 (PP) 등과 같은 낮은 표면 에너지 기재 상에서의 박리 거동을 증강시킬 수 있다. 유용한 것으로 고려되는 첨가제의 예로는 Foral 85과 같은 로진 기반 접착제를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 또한, 경화 속도를 추가로 개선하거나 소정의 경화 속도를 위해 촉매의 양을 현저히 저감시키기 위해 첨가제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 다작용성 분자, 예컨대 하나 초과 하이드록실, 카르복실레이트, 티올, 비닐 에테르, 실란, 실록산 또는 에폭시 작용기를 함유하는 분자가 추가의 가교가능 부위를 제공함으로써 가교 효과를 증대시키는 작용을 할 수 있다. 이러한 첨가제의 비제한적 예로는 메틸트리에톡시실란, 테트라에틸 오르쏘실리케이트, 1,4-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 펜타에리트리톨, 테트라(에틸렌 글리콜 디메틸 에테르) 및 이의 유도체를 포함한다. 일반적으로, 이러한 첨가제는 개시 폴리머의 약 10 중량% 이하의 농도로 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 광산의 발생을 증진시킴으로써, 또는 추가의 가교가능 부위를 제공함으로써 가교를 촉진시킬 수 있다.
- [0055] 또한, 경화 반응속도를 추가로 개선시키기 위해 UV 증강제 또는 감광제로서 공지된, UV 흡수를 증진시킬 수 있는 첨가제가 첨가될 수 있다. 이러한 첨가제의 예로는 안트라센, 아세토페논, 및 벤조페논 등, 및 어떠한 UV 개시제를 포함한다. 예를 들어, 총 중량의 약 1% 내지 약 5%에서 이소프로필-9H-티옥산텐-9-온(ITX, UV 증강제)은 PAG 단독에 비해 PAG와 함께 사용하여 경화 반응속도를 현저히 개선시킬 수 있다.
- [0056] PSA의 형성시 화석-기반 성분의 사용은 일반적으로 바람직하지 않지만, 본 발명은 형성되는 네트워크에서 특정 요망되는 특성 또는 특징을 얻기 위해 첨가제로서 그러한 성분의 사용을 포함함이 이해될 것이다. 예를 들어, 본 발명은 본원에 기재된 감압 접착제를, 화석 연료 유도된 폴리머 또는 성분과 같은 재생가능하지 않은 자원으로 부터 얻어지거나 생성된 하나 이상의 성분들과 조합하는 것을 포함한다. 이와 관련하여, 본원에 기재된 바와 같은 천연 지방 및/또는 오일로부터 형성된 감압 접착제는 임의로 아크릴 또는 에폭사이드 작용기 또는 다른 펜던트 기를 함유하는 재생가능하지 않은 자원으로 부터 얻어진 폴리머와 조합되어 형성되는 물질의 특성을 선택적으로 조절하거나 제어할 수 있다. 그러한 특성의 비제한적 예에는 가교 밀도가 있다. 이러한 전략을 기초로 한 기술은 제조자가 최종 생성 물질의 특성 및 성능 특징을 구체적으로 조정하고/거나 조절하는 것을 가능하게 한다. 이러한 기술은 형성되는 물질 특성들의 특정 "밸런싱(balancing)"을 가능하게 한다. 본 발명의 일 구체예에서, 재생가능한 자원으로 부터 기원되는 물질의 비율은 25% 이상이고, 추가의 구체예에서 75% 이상이다.
- [0057] 반응 방법
- [0058] 본 발명의 일 구체예에서, 하나 이상의 에폭사이드화된 천연 오일 및/또는 지방, 더욱 특히 바이오-기반 에폭사이드화된 글리세롤 에스테르 및 이의 트리글리세라이드와 하나 이상의 (i) 다이머산, (ii) 이산, 또는 이들의 조합물 간의 반응은 바람직하게는 승온에서, 그리고 임의로 반응 속도를 증가시키기 위한 촉매(들)과 함께 수행된다. 본원의 기재가 일반적으로 바이오-기반 오일 및/또는 지방으로부터 얻어진 에폭사이드화된 트리글리세라이드를 반응시키는 것이 제공되지만, 본 발명은 또한 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 및 이들의 다양한 조합물의 사용을 포함함이 인지될 것이다.
- [0059] 본 발명의 일 구체예에서, 반응은 유동성의 점성 물질인 코팅가능한 시럽을 얻기에 충분히 높은 전환을 달성하기에 충분한 반응기 및 조건에서 수행된다. 이후, 유동성의, 비교적 점성 물질은 전환을 촉진시키기 위한 촉매의 존재하에 충분히 높은 온도에서 웹 또는 다른 부재 상에 놓인다.
- [0060] 보다 구체적으로, 여러 본 발명의 감압 접착제는 다수의 중합 기술을 이용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 반응은 여러 기술, 예컨대, 이로 제한되지 않지만, 벌크 중합(bulk polymerization), 용매 중합, 및 웹 중합에 의해 진행될 수 있다. 또한, 이러한 기술들의 조합들이 이용될 수 있는 것으로 사료된다. 또한, 하나 이상의 이러한 기술들이 광촉매 양이온 중합을 이용하여 요망되는 폴리머 생성물(들)을 달성하는 것으로 사료된다.

- [0061] 벌크 중합 방법에서, 온도를 증가시키고, 임의로 액체 상태의 에폭사이드화된 천연 지방 또는 오일에 하나 이상의 가용성 개시제를 첨가함으로써 피상 중합(mass polymerization)이 수행된다.
- [0062] 반응은 배치 반응, 주입 배치(fed batch) 반응 또는 연속 반응일 수 있다. 에폭사이드화된 오일이 다이머산 및 이산과 반응하면, 주입 배치 반응은 이산의 보다 많은 도입을 허용할 수 있다. 주입 배치 반응에서, 소정 비율의 성분들이 초기에 첨가될 수 있으며, 나머지가 소정 간격으로 첨가될 수 있다. 이러한 주입 배치 반응은 상당한 겔화 없이 매우 높은 점도를 지닌 PSA 전구체를 제조할 수 있다.
- [0063] 특정 적용 및/또는 중합 기술의 경우, 다작용성 성분(들)이 대부분의 개시 물질을 구성하는 것이 바람직할 수 있다. 앞서 기재된 바와 같이, 하나 이상의 단일작용성 제제가 첨가되어 가교 밀도를 제어하거나, 달리 조절할 수 있다. 그러나, 과량의 다작용성 성분이 고농도로 용매-기반 중합에 사용될 경우, 겔화가 일어나서 용이하게 코팅가능하지 않고 일반적으로 감압 접착제에 적합하지 않은 불용성 물질을 생성시킬 수 있다. 따라서, 다작용성 성분이 개시 물질 중 적은 비율을 차지하는 것이 바람직할 수 있다. 반응 시스템에 사용되는 다작용성 성분 및 다른 성분에 사용되는 특정 비율은 구성 성분의 작용기의 수 및 분자량을 포함하지만 이로 제한되지 않는 다수 요인에 의존한다.
- [0064] 또한, 감압 접착제는 웹 중합 기술을 이용하여 형성될 수 있다. 이러한 방법에서, 비교적 점성의 반응 혼합물이 초기에 형성되고, 이후 웹 또는 다른 부재 상에 놓이고, 반응이 허용되거나, 달리 촉진되어 진행됨으로써 본 발명의 감압 접착제가 생성된다.
- [0065] 몇몇 구체예에서, 시약은 부분적으로 중합되어 PSA 전구체를 형성할 수 있다. 이후, PSA 전구체는 웹, 라인, 또는 다른 수용 표면에 전달될 수 있다. 적합하게 대상이 되는 표면 또는 구성요소에 놓이거나 달리 적용되면, PSA 전구체는 추가로 중합되어 본 발명의 감압 접착제를 얻을 수 있다. 도 1은 이러한 공정을 예시한 순서도이다. 공정은 단계 110에서 시작한다. 단계 120에서, 에폭사이드화된 지방 또는 오일 및 적어도 하나 초과 시약이 제공된다. 이러한 적어도 하나 초과 시약은 다이머산, 이산 또는 이들의 조합물일 수 있다. 시약은 단계 130에서 소정 시간 동안 승온에서 혼합된다. 임의로, 촉매가 단계 140에서 첨가된다. 이후, 단계 150에서, 시약이 소정 시간 동안 승온에서 부분적으로 중합하게 된다. 부분 중합은 웹 상의 코팅으로서 그러한 물질을 적용하기에 적합한 점도를 지닌 유동성 PSA 전구체가 형성되는 경우에는 다음 단계로 옮겨질 수 있다. 적합한 점도는 적용 방법에 의거하여 코팅 조건에서 수 센티포이즈(centipoise)(cP) 내지 수천 포이즈일 수 있다. 이러한 부분 중합의 종말을 나타내는데 사용될 수 있는 또 다른 파라미터는 퍼센트 겔(percent gel)이다. 퍼센트 겔은 반응 시작시 0이다. 이 값이 낮은 수준, 예를 들어, 약 1%에 도달하면, 부분적으로 중합된 물질이 다음 단계로 전달될 수 있다. 부분 중합은 반응 혼합물을 적합한 양의 열 및/또는 방사선에 노출시킴으로써 수행될 수 있다. 이후, 단계 160에서, PSA 전구체는 웹 또는 다른 적합한 캐리어로 전달된다. 일 예시적인 전달 방법은 코팅을 통해서이다. 적합한 캐리어는 릴리스 라이너(release liner), 페이스스톡, 페이퍼 또는 폴리머 필름일 수 있다. 단계 170에서, 추가 중합이 예컨대 추가의 열 및/또는 방사선으로의 노출에 의해 수행된다. 공정은 단계 180에서 중지된다. 따라서, 본 발명은 시스템의 요망되는 점도를 얻기 위한 벌크 중합에 의한 성분들의 개시 중합, 이어서 중간체인 부분적으로 중합된 생성물을 대상이 되는 표면 상에 적용하고, 이어서 대상이 되는 표면 상에서 웹 중합에 의한 생성물의 추가 중합과 같은 작업들의 조합을 포함한다.
- [0066] 본 발명의 일 구체예에서, 열 중합은 PSA 전구체를 제조하기 위한 중합의 초기 반응기 내 상(in-reactor phase)을 위해 사용된다. 이후, 방사선 경화에 이은 열 처리가 웹 중합 및 경화에 사용될 수 있다. 도 2는 이러한 공정을 추가로 예시한 순서도이다. 공정은 단계 210에서 시작한다. 단계 220에서, 에폭사이드화된 지방 또는 오일 및 적어도 하나 초과 시약이 제공된다. 이러한 적어도 하나 초과 시약은 다이머산, 이산, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 이러한 시약들은 단계 230에서, 소정 시간 동안 승온에서 혼합된다. 임의로, 촉매가 단계 240에서 첨가된다. 이후, 단계 250에서, 시약들이 소정 시간 동안 승온에서 부분적으로 중합되게 되어 PSA 전구체를 형성한다. 광 개시제가 단계 260에서 제공되고, 이어서 단계 270에서 광 개시제를 PSA 전구체와 컴파운딩할 수 있다. 광 개시제는 광산, 광염기, 또는 다른 적합한 화학종일 수 있다. 이후, 단계 280에서, PSA 전구체가 웹 또는 다른 적합한 캐리어에 전달될 수 있다. 단계 290에서, 소정 선량으로 방사선 공급원에 노출됨으로써 추가의 중합이 수행된다. UV는 예시적인, 그러나 비제한적인 이러한 용도의 방사선 공급원이다. 단계 300에서, 샘플이 소정 시간으로 추가의 열에 노출됨으로써 후경화된다. 이 공정은 단계 310에서 중지된다.
- [0067] 본 발명에 따른 감압 접착제는 다용도 라벨에서, 사무용품 라벨, 산업용 테이프 및 의료 용도에 이르는 다양한 용도로 페이퍼 또는 필름 페이스스톡 상의 제거가능 또는 영구 접착제로서 사용될 수 있다. 페이스스톡은 페이퍼, 코팅지, 포뮬, 폴리머 필름, 투명, 불투명, 반투명 또는 금속처리된 플라스틱 필름, 금속처리된

페이퍼, 페이퍼 배킹된 호일(paper backed foil), 금속 호일, 직물, 부직물, 페브릭, 보강 물질 및 재생지일 수 있다. 페이스스톡은 바이오-기반 폴리머로부터 형성될 수 있다. 라벨링되는 기재(substrate)는 병, 캔, 컨테이너, 용기(vessel), 백, 파우치, 엔벨로프(envelope), 소포, 박스 및 판지 상자일 수 있다. 바이오-기반 PSA는 페이스스톡의 전체 면을 피복하거나 패턴 코팅될 수 있다. 바이오-기반 PSA는 페트롤륨 기반 자원으로부터 유래되는 PSA와 함께 사용되어 요망되는 특성 또는 비용 절감을 달성할 수 있다. 비제한적 예시적인 형태는 층들 중 하나로서 바이오-기반 PSA를 지닌 다층 PSA, 또는 패턴 형성 PSA 중 하나로서 바이오-기반 PSA를 지닌 패턴 코팅된 PSA를 포함한다.

[0068] 바이오-기반 PSA 포물레이션의 방사선 경화

[0069] 본 발명의 바이오-기반 PSA 포물레이션은 열 경화, 방사선 경화, 또는 이들의 조합을 통해 경화될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 방사선 경화는 경화 속도를 보다 빠르게 할 수 있으며, 이에 따라 생산 속도를 보다 빠르게 할 수 있다. 방사선 경화 방법은 사용되는 에너지 공급원에 따라 자외선(UV) 경화 및 전자 빔(EB) 경화를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0070] PAG가 UV 경화 반응을 위해 첨가될 수 있다. 광산을 선택하는 경우, 에폭사이드화된 오일 중 PAG의 용해도가 고려되어야 한다. 에폭사이드화된 오일 중 PAG의 용해도는 연장된 혼합, 또는 보다 높은 온도에서의 혼합을 통해 향상될 수 있다.

[0071] 또한, 구입가능한 광염기가 포물레이션을 경화시키는데 사용될 수 있다. IRGACURE 907는 이러한 광염기의 비제한적인 예이다. 이는 DRAPEX 6.8를 경화시킬 수 있으나, 1 wt% 수준에서 광산에 비해 보다 높은 UV 선량을 요구한다.

[0072] 경화 반응은 어떠한 입수가 가능한 UV 시스템을 사용하여 수행될 수 있다. 이러한 시스템의 예로는 400 W/in (인치당 와트(Watts per inch), 또는 WPI) 금속 할라이드 아크 램프가 구비된 Intelliray 400 데스크탑 UV 시스템을 포함한다. PSA 포물레이션을 경화시키는데 필요한 방사선량은 에폭사이드화된 오일의 유형, 중합도(제시된 시스템내)와 관련될 수 있으며, 분자의 에폭시 함량에 의존할 수 있다. 높은 에폭시 함량은 비교적 낮은 에너지 선량 및 보다 낮은 PAG 농도에서 경화될 수 있다.

[0073] 경화도는 점도 및 퍼센트 겔과 같은 다수의 물리적 성질을 통해 표시될 수 있다. 점도는 포물레이션이 증점되고 경화됨에 따라 상승한다. 퍼센트 겔은 가교된 물질의 양에 대한 척도이며, 제시된 용매에 대한 물질의 총량 중 불용성 부분의 백분율로 표현될 수 있다.

[0074] 포물레이션은 열적 가열을 통해 추가로 후경화될 수 있다. 이론에 결부되지 않고, 열적 가열은 주로 확산 속도를 증가시킴으로써 반응을 증대시키는 것으로 여겨진다. 열적 후경화는 동일한 겔 함량을 달성하는데 필요한 PAG의 양을 감소시킬 수 있다. 열 경화는 열 터널, 오븐, 적외선 램프 및/또는 핫 롤러(hot roller)와 같은 당업자들에게 공지된 수단에 의해 전달될 수 있다.

[0075] 에폭사이드화된 지방 또는 오일의 개질화

[0076] 몇몇 구체예에서, 접착제는 에폭사이드화된 지방 또는 오일 및 다이머산 또는 이산의 중합 동안 비닐, 아크릴, 또는 메타크릴 작용기를 지닌 시약을 도입시킴으로써 경화될 수 있다. 아크릴 작용기는 산 함유 아크릴 모노머, 예컨대, 아크릴산 또는 메타크릴산을 반응시킴으로써, 하이드록실 함유 아크릴 모노머, 예컨대 하이드록시에틸아크릴레이트 또는 하이드록시에틸메타크릴레이트를 반응시킴으로써, 또는 에폭시 함유 아크릴 모노머, 예컨대 글리시딜메타크릴레이트를 반응시킴으로써 폴리머 상에 도입될 수 있다. 아크릴 작용기가 에폭사이드화된 지방 또는 오일 및 다이머산/이산 폴리머 상에서 입수가 가능하다면, 그것은 다작용성 아크릴레이트, 예컨대 헥산디올디아크릴레이트 및 UV 광개시제, 예컨대 벤조페논과 함께 포물레이션되고, 릴리스 또는 페이스스톡 상에 코팅된 후 UV 방사선을 통해 경화될 수 있다.

[0077] 시험 방법

[0078] 180도 박리

[0079] PET 필름 상에 직접 코팅되거나, PET 필름에 릴리스 라이너로부터 라미네이션된 샘플을 약 2.54 cm X 약 20 cm의 시험 스트립으로 컷팅하였다. 이들을 스테인레스 강, HDPE 또는 판지의 시험 판넬 상에서 2kg 고무 클래드 강 롤러를 사용하여 약 30cm/분의 속도로 앞뒤로 이동시키면서 롤링 다운시켰다. 24시간의 체류 시간 후, 시험 스트립을 시험 판넬에 180도로, 즉, 그 자체로 뒤로 접히고 판넬의 표면에 평행하게 인스트론 텐실 테스터 (Instron Tensile Tester) 내 시험 판넬로부터 약 30cm/분의 속도로 벗겨냈다. 시험 판넬로부터 접착제 스트립

을 제거하는 힘을 인치당 파운드(1b/in)로 측정하였다. 시험을 3회 수행하고, 평균 값을 기록하였다.

[0080] 전단

[0081] PET 상에 코팅된 접착제의 샘플을 테이프의 한 자유 단부가 플레이트를 지나 연장되게 하면서 2kg 고무 클래드 강 롤러를 사용하여 스테인레스강(SS) 판넬에 라미네이션시켰다. 접착제 접촉 면적은 1.27 cm x 1.27 cm 였다. 실온에서 20분의 체류 후, 플레이트를 수직으로부터 2도 각도로 배치하고, 500 g 추를 상기 자유 말단으로부터 매달리게 하였다. 파손 시간을 분으로 측정하였다.

[0082] 겔

[0083] 하기 방법에 따라 겔 함량을 측정하였다: 약 15 mg의 샘플을 Millipore Corporation(Bedford, MA)으로부터의 사전-칭량된 10 마이크론 폴리프로필렌 필터 상으로 칭량하였다. 필터(W1)의 중량 및 샘플(W2)의 중량을 기록하였다. 필터를 반달 모양으로 접고, 외주 주변을 열 밀봉하여 샘플 파우치를 만들고, 이후, 이를 에틸 아세테이트가 충전된 22mL 소결 바이알에 넣었다. 바이알을 24시간 동안 텀블링(tumbling)시켰다. 샘플 파우치를 바이알로부터 제거하고, 동일 용매로 헹구고, 금속 팬에서 클램셸(clamshell)시키고, 3시간 동안 90℃ 오븐 안에 두었다. 샘플을 건조시킨 후 다시 칭량하고, 그것의 중량(W3)을 기록하였다. 시험을 3회 반복하고, 여기서 평균 값을 기록하였다. 중량%로 표현되는 겔 함량을 하기 식에 기초하여 산출하였다:

[0084] $겔\ 함량 = ((W3 - W1) / W2) \times 100$

[0085] Tg

[0086] 각 샘플의 유리 전이 온도(Tg)를 TA Instrument DSC Q2000를 사용하여 5℃/분의 가열 속도로 측정하였다.

[0087] 구형 프로브 접착 시험(Spherical Probe Adhesion Test)(SPAT)

[0088] 1" 직경의 스테인레스 스틸 구형 프로브를 지닌 SPAT 시험기를 사용하여 시험 속도 0.04 mm/초, 압축력 4.5 N로 분석을 수행하였다.

[0089] UV 측정

[0090] 실시예를 통틀어, 모든 UV 측정은 EIT Inc.(Virginia)에 의해 공급되는 UV 측정 펙 UVIcure 플러스(UV measuring puck UVIcure Plus)로 수행되었다. 달리 명시되지 않는 한, UV-A 측정만 제공되었다.

[0091] 대표적 실시예

[0092] 하기는 본 발명의 감압 접착제 형성시 지침을 제공하는 대표적 실시예이다.

[0093] **실시예 1:** 에폭사이드화된 대두유(ESO) (Edenol D81, 6.51 g) 및 다이머산 (UNIDYME 14, 6.51 g)을, 자기 교반 막대를 사용하여 50 mL 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 가열 맨틀에서 140℃로 가열하였다. 크로뮴 아세틸 아세토네이트 (0.016 g)를 첨가하고, 혼합물을 20분 동안 중합시켰다. 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하고, 오븐에서 20분 동안 160℃에서 경화시켰다. 형성되는 감압 접착제 구성물은 1.27 lbs/in의 스테인레스 강에 대한 박리, 0.36 lbs/in의 폴리에틸렌에 대한 박리, 그리고 10,000분 초과 전단(shear)을 이루었다. 폴리머는 에틸 아세테이트 중에서 84% 겔을 지녔고, DSC에 의한 유리 전이 온도는 -18℃였다.

[0094] **실시예 2:** 에폭사이드화된 대두유 (DRAPEX 6.8, 6.51 g), 다이머산 (UNIDYME 14, 6.55 g), 및 아디프산 (0.52 g)을, 자기 교반 막대를 사용하여 50 mL 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 가열 맨틀에서 140℃로 가열하였다. 크로뮴 아세틸아세토네이트 (0.016 g)를 첨가하고, 혼합물을 15분 동안 중합시켰다. 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하고, 오븐에서 20분 동안 160℃에서 경화시켰다. 형성되는 감압 접착제 구성물은 2.0 lbs/in의 스테인레스 강에 대한 박리, 1.0 lbs/in의 폴리에틸렌에 대한 박리, 그리고 10,000분 초과 전단을 이루었다. 폴리머는 에틸 아세테이트 중에서 63% 겔을 지녔고, DSC에 의한 유리 전이 온도는 -28℃였다.

[0095] **실시예 3:** 에폭사이드화된 대두유 (VIKOFLEX 7170, 5.51 g), 다이머산 (UNIDYME 14, 6.50 g), 및 에폭사이드화된 메틸 소이에이트(soyate) (VIKOFLEX7010, 1.0 g)를, 자기 교반 막대를 사용하여 50 mL 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 가열 맨틀에서 140℃로 가열하였다. 크로뮴 아세틸아세토네이트 (0.017 g)를 첨가하고, 혼합물을 25분 동안 중합시켰다. 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하고, 오븐에서 60분 동안 160℃에서 경화시켰다. 형성되는 감압 접착제 구성물은 1.86 lbs/in의 스테인레스 강에 대한 박리, 0.58 lbs/in의 폴리에틸렌에 대한 박리, 그리고 1500분 초과 전단을 이루었다. 폴리머는 에틸 아세테이트 중에서 53% 겔을 지녔다.

[0096] **실시예 4:** 부분적으로 에폭사이드화된 대두유 (5% 옥시란 함량, 6.50 g), 다이머산 (UNIDYME 14, 6.50 g), 및

아디프산 (0.51 g)을, 자기 교반 막대를 사용하여 50 mL 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 가열 맨틀에서 140 °C로 가열하였다. 크로몰 아세틸아세토네이트 (0.018 g)를 첨가하고, 혼합물을 40분 동안 중합시켰다. 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하고, 오븐에서 60분 동안 160°C에서 경화시켰다. 형성되는 감압 접착제 구성물은 0.9 lbs/in의 스테인레스 강에 대한 박리, 및 10,000분 초과 전단을 이루었다. 폴리머는 에틸 아세테이트 중에서 11% 겔을 지녔다.

[0097] **실시예 5:** 에폭사이드화된 대두유 (DRAPEX 6.8, 6.5 g), 다이머산 (UNIDYME 14, 6.50 g), 및 아디프산 (0.5 g)을, 자기 교반 막대를 사용하여 50 mL 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 가열 맨틀에서 140°C로 가열하였다. 혼합물을 100분동안 중합한 후, 90°C로 냉각되게 하였다. 광개시제(Polyset PC2506, 0.14 g)를 첨가하고, 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하고, 중간압 수은 UV 램프(300 W/in, 150 ft/min 이송 속도, 78 mJ/cm², 1.2 W/cm²) 하에서 경화시켰다. 형성되는 감압 접착제 구성물은 1.1 lbs/in의 스테인레스 강에 대한 박리, 및 2000분 초과 전단을 이루었다. 폴리머는 에틸 아세테이트 중에서 20% 겔을 지녔다.

[0098] **실시예 6-10:** 실시예 6-10을 실시예 1에서 언급된 절차에 따라 제조하였다. 사용된 각 성분의 양 및 PSA의 성능이 표 2에 요약된다. 알 수 있는 바와 같이, 대부분의 실시예들이 1 lbs/in 초과 스테인레스 강에 대한 박리 값을 가졌다. 일부 실시예들은 10,000분 초과 전단 값을 가졌다. 그러한 실시예들에 대한 겔 %의 범위는 20 % 내지 84 %였다.

[0099] 표 2

실시예 번호	ESO 공급원	ESO 양 (g)	다이머산 공급원	다이머산 양 (g)	이신 유형	열 경화된 실시예		촉매/광 촉매* (g)	촉매 양 (g)	중합 시간 (min)	경화 온도 (°C)	경화 시간 (min)	박리-SS (LBS/IN)	박리-HDPE (LBS/IN)	전단		Tg (°C)
						이신 양 (g)	온도 (°C)								min	%	
1	EDENOL D81	6.51	UNIDYME 14	6.51	-	-	140	CrAA	0.016	20	160	20	1.27	0.36	>10000	84	-18
2	DRAPEX6.8	6.51	UNIDYME 14	6.55	ADIPIC ACID	0.52	140	CrAA	0.016	15	160	20	2.0	1.0	>10000	63	-28
3	VIKOFLEX7170	5.51	UNIDYME 14	6.50	-	-	140	CrAA	0.017	25	160	60	1.86	0.58	1500	53	-
4	5% PESO	6.5	UNIDYME 14	6.50	ADIPIC ACID	0.51	140	CrAA	0.018	40	160	60	0.9	-	>10000	11	-
5	DRAPEX6.8	6.5	UNIDYME 14	6.50	ADIPIC ACID	0.5	140	POLYSET PC2506*	0.14	300W/IN	-	-	1.1	-	2000	20	-
6	EDENOL D81	6.0	UNIDYME 14	6.0	-	-	140	DMBA	3 DROP	25	160	160	0.23	-	>10000	54	-
7	DEHSOL D81	6.52	UNIDYME 14	6.52	ADIPIC ACID	0.51	100	CrAA	0.018	130	160	40	1.5	1.1	>10000	62	-
8	DEHSOL D81	6.56	EMPOL1062	6.50	ADIPIC ACID	0.50	140	CrAA	0.017	120	160	20	1.27	0.51	>10000	59	-
9	DEHSOL D81	6.5	UNIDYME 14	6.51	-	-	140	AMC2	4DROP	10	160	20	1.53	-	500	77	-
10	DRAPEX6.8	6.51	EMPOL1062	6.50	ADIPIC ACID	0.50	140	AMC2	4DROP	5	160	20	2.76	1.5	95	66	-

[0100] 실시예 11 내지 15: 실시예 11 내지 15의 경우, 약 90 mW/cm² (UV-A)의 플럭스(flux)를 지닌 Intelliray 400 데스크탑 UV 시스템을 UV 공급원으로서 사용하였다. 샘플로부터 약 10인치에 배치된 250 WPI의 적외선 램프를 열적 후경화를 위해 사용하였다.

[0102] 에폭사이드화된 대두유(DRAPEX 6.8, 6.5 g), 및 아디프산(2.0 g)을, 자기 교반 막대를 사용하여 50 mL 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하고, 가열 맨틀에서 140°C로 가열하였다. 혼합물을 20분 동안 중합한 후, 광 개시제 (UVI-6976)를 첨가하였다. 혼합물을 약 15분 동안 혼합하였다. 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하고, 다양한 시간 동안 Intelliray -400 UV 램프 하에서 약 90 mW/cm²로 경화시킨 후, 1분간 IR 램프에 노출시켰다. 표 3은 에틸 아세테이트 중에서 측정된 퍼센트 겔을 요약한 것이다. 형성된 각각의 폴리머는 점착성의 촉감을 지녔다. 한 방울의 PAG (실시예 14)의 경우, 90 mW/cm² 선량에서의 2초 UV 경화로 160°C에서의 20분 열 경화와 유사한 겔 퍼센트를 얻었다. 밤새 에이징으로, 퍼센트 겔은 상위 70 백분위수에 도달하였다. 결과는 UV 경화가 이들 폴리머에서 매우 높은 겔 %에 이르게 함을 나타낸다. 또한, 이들 폴리머를 가교시키고 초기 매우 점착성인 필름을 생성하는데 소량의 UVI-6976가 필요하였다.

[0103] 표 3

실시예	PAG 농도	반응기 뷰	% 겔						
			2 s @ 90 mW/cm ²		5 s @ 90 mW/cm ²		10 s @ 90 mW/cm ²		열 경화
			초기	24 시간 에이징	초기	24 시간 에이징	초기	24 시간 에이징	(20 분 동안 160 C)
11	7 방울 (~0.14 g)	43a	72		74		72		75
12	5 방울 (~0.10 g)	3	77		78		77		52
13	3 방울 (~0.06 g)	1	71	78	77	78	75	79	56
14	1 방울 (~0.03g)	1	63	76b	69	75b	70	75b	62
15	PAG 없음	2							

a-익일 셋업
b-에틸 아세테이트 중 주발 텀블링

[0104]

[0105] **실시예 16 내지 18:** 실시예 16 내지 18에서, 다양한 양의 단일작용성 에폭시, 1,2 에폭시도데칸을 DRAPEX 6.8에 첨가하였다. 표 4는 각 실시예의 UV 경화 거동에 대한 관찰결과를 요약한 것이다. 실시예 16의 유리 전이 온도는 -19℃이고, 실시예 18의 유리 전이 온도는 -33℃로 낮아졌다. 이 결과는 단일작용성 에폭시를 사용하는 것이 형성되는 폴리머의 Tg를 낮추는데 효과적일 수 있음을 나타내었다.

[0106] 표 4

실시예	Drapex 6.8 (g)	1,2 에폭시도데칸 (g)	UV-6976 (mg)	Tg (°C)
16	0.5	0.1	~5 mg, 1wt% 의 Drapex 6.8	-19
17		0.2		
18		0.3		-33

[0107]

[0108] **실시예 19-32:** 실시예 19 내지 32를 광개시제인 Polyset PC2506를 다양한 양에서의 여러 유형의 PAG로 대체하면서 실시예 5에서 언급된 절차에 따라 제조하였다. 각 실시예에 대해, 샘플을 UV 공급원 하에서 취하여지는 샘플의 통과 회수를 달리함으로써 UV 방사선의 다양한 선량에 노출시켰다. 대부분의 샘플들을 컨베이어의 중앙에서 마그네트론 구동 Uvitron D-전구가 장착된 Lesko Conveyer UV 시스템을 사용하여 225 mJ/cm² (1.3 W/cm²)의 선량으로 경화시켰다. 실시예 31 및 32를, 컨베이어의 중앙에서 측정하여 50 ft/min로 230 mJ/cm² (약 900 mW/cm²의 플릭스 또는 방사조도(irradiance))의 선량을 사용하여 America Ultraviolet로 경화시켰다. 표 5는 상기 특성을 요약한 것이다. 결과는 퍼센트 겔이 UV 선량이 증가함에 따라 증가함을 나타낸다. 대부분의 샘플은 스테인레스 강에 대해 허용가능한 박리를 지냈다. 실시예 20 및 21은 10,000분 초과 전단값을 달성하였다.

[0109] 표 5

실시예 #	성분	열 경화 조건	UV 경화 선량	% 겔	박리 (SS)	lbs/in	파손 양상 (FM)	전단 (min)
19	6.5 g Drapex 6.8	110 min	반응기 밖	0.5	AVG	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 149C	3 회 통과 (50 ft/min)	33	1	0.05	점착성	4. 3
	0.5 g 아디프산		5 회 통과(50 ft/min)	40	0.9	0.2	열록	215. 5
	15 방울 UVI 6976		7 회 통과(50 ft/min)	55	0.8	0.05	열록	335. 6
			60 min @ 160C	25				
20	6.5 g Drapex 6.8	110 min	반응기 밖	0.6	Avg	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140-146C	3 회 통과(50 ft/min)	44	0.48	0.03	깨끗함	1879. 7
	0.5 g 아디프산		5 회 통과(50 ft/min)	46	0.68	0.09	깨끗함	10K
	20 방울 UVI 6976		7 회 통과(50 ft/min)	46	0.73	0.03	깨끗함	10K
			60 min @ 160C	37				
21	6.5 g Drapex 6.8	105 min	반응기 밖	0.3	Avg	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 4	140-156C	3 회 통과 (50 ft/min)	44	1.29	0.03	50 CF	10K
	0.5 g 아디프산		5 회 통과 (50 ft/min)	46	1.33	0.02	50% CF	10K
	15 방울 UVI 6976		7 회 통과 (50 ft/min)	48	1.3	0.01	점착성	10K
22	6.5 g Drapex 6.8	90 min	반응기 밖	1	Avg	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140-145C	3 회 통과 (50 ft/min)	37	1.59	0.03	점착성	
	0.5 g 아디프산		5 회 통과 (50 ft/min)	39	1.5	0.06	점착성	
	15 방울 UVI 6976		7 회 통과 (50 ft/min)	44	1.29	0.09	점착성	
23	6.5 g Drapex 6.8	105 min	반응기 밖	0.6	AVG	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140-146C	3 회 통과 (50 ft/min)	44	1.24	0.07	50% CF	
	0.5 g 아디프산		5 회 통과 (50 ft/min)	45	1.5	0.02	50% CF	
	17 방울 UVI 6976		7 회 통과 (50 ft/min)	47	1.34	0.03	50% CF	

[0110]

24	6.5 g Drapex 6.8	100 min	반응기 밖	0.6	AVG	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140-149C	3 회 통과 (50 ft/min)	44	1.62	0.06	점착성		
	0.5 g 아디프산		5 회 통과 (50 ft/min)	45	1.51	0.02	점착성		
	20 방울 UVI 6976		7 회 통과 (50 ft/min)	47	1.43	0.06	점착성		
25	6.5 g Drapex 6.8	85 min	반응기 밖	0.3	AVG	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 회 통과 (50 ft/min)	35	1.48	0.04	mix		
	0.5 g 아디프산		5 회 통과 (50 ft/min)	40	1.55	0.02	mix	43. 2	
	~100 mg UV 9390C		7 회 통과 (50 ft/min)	41	1.23	0.05	25% Tr	64. 1	
26	6.5 g Drapex 6.8	90 min	반응기 밖	0.5	Avg	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 회 통과 (50 ft/min)	51	0.56	0.06	깨끗함	10K	
	0.5 g 아디프산		5 회 통과 (50 ft/min)	53	0.61	0.04	깨끗함	3. 9	
	~120 mg UV 9390C								
27	6.5 g Drapex 6.8	~ 120 min	반응기 밖	0.8	Avg	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 회 통과 (50 ft/min)	56	0.36	0.02	깨끗함		
	0.5 g 아디프산								
	~120 mg UV 9390C								
28	6.5 g Drapex 6.8	95 min	반응기 밖	0.5	Avg	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 143C	3 회 통과 (50 ft/min)	34	1.03	0.04	점착성		
	0.5 g 아디프산		5 회 통과 (50 ft/min)	38	시험이 수행되지 않음				
			7 회 통과 (50 ft/min)	43					
29	6.5 g Drapex 6.8	75 min	반응기 밖	0.6	Avg	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 회 통과 (50 ft/min)	38	1.19	0.1	얼룩	26. 7	
	0.5 g 아디프산	2 step	5 회 통과 (50 ft/min)	42	0.85	0.05	깨끗함	10K	
	~100 mg UV 9390C								

[0111]

30	6.5 g Drapex	130 min	반응기 밖	0.1	Avg	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140-141	3 회 통과 (50 ft/min)	49	0.56	0.04	깨끗함	10K	
	0.5 g Adipic	2 단계	5 회 통과 (50 ft/min)	49	0.59	0.05	깨끗함		
	0.196 g PC-205								
31	6.5 g Drapex 6.8	105 min	반응기 밖	-	Avg	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 144C	3 회 통과 (100 ft/min)	50	0.59	0.02	깨끗함	10K	
	0.5 g 아디프산	2 단계	5 회 통과 (100 ft/min)	51	0.64	0.02	깨끗함	(American UV)	
	1.02 wt % PC-2506								
32	6.5 g Drapex 6.8	120 min	반응기 밖	1	Avg	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 144C	1 회 통과 (100 ft/min)	42	0.9	0.07	깨끗함	(American UV)	
	0.5 g 아디프산	2 단계	3 회 통과 (100 ft/min)	48	0.48	0.1	깨끗함		
	1.00 wt % PC-2506		3 회 통과 (150 ft/min)	41	0.84	0.05	깨끗함		

[0112]

[0113]

실시예 33-45: 하기 절차에 따라 반응의 가능한 규모 증대를 조사하기 위해 실시예 33 내지 45를 제조하였다: 26 g DRAPEX 6.8, 26 g EMPOL 1062 및 2 g 아디프산을 기계식으로 혼합하면서 220분 동안 140℃에서 반응시켰다. 이후, 샘플을 약 70℃에서 PAG와 롤-혼합에 의해 포블레이팅하고, 이 공정을 균질한 용액이 얻어질 때까지 반복하였다. 이후, 형성된 포블레이션을 70℃로 가열한 직후 약 2-4 mil 갭(gap)으로 코팅하였다. 150 ft/min

의 웹 속도로 중간압 Hg 램프가 구비된 컨베이어 시스템에서 약 75 mJ/cm²의 선량으로 경화를 수행하였다. 조성물이 성공적으로 처리되었고, 이는 이들 포물레이션이 적절하게 규모가 증대될 수 있음을 나타낸다. 형성되는 샘플을 % 겔, SS에 대한 180도 박리 및 전단($\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 500$ g)에 대해 분석하였다. 표 6은 주요 성능 데이터를 요약한 것이다. 그 결과를 하기를 나타낸다: (a) %-겔은 일관되고, 높으며(UV 경화 샘플에 대해), 일반적으로 UV 에너지로 우수하게 기준화됨, 즉, 보다 오랜 노출(보다 낮은 이송 속도)로 약간 더 높은 % 겔이 얻어짐, (b) 접착제 성능이 낮은 표준 편차로 일관되며, 일반적으로 UV 에너지(플럭스 및 이송 속도)로 기준화됨, 및 (c) SS 기재로부터 모든 샘플에 대한 파손 양상은 접착제였음.

[0114] 표 6

실시예 #	PAG의 유형	PAG의 양	통과 회수 x 속도 (ft/min)	% 겔	기재	평균 박리 (lb/in)	파손 양상	전단 min.
33	PAG 없음 및 UV 경화 없음			2.2				
34	PC2506	0.75%	3x100	45.9	SS	0.78	깨끗함	10000+ min.
35	PC2506	0.75%	3x125	45.6	SS	0.79	깨끗함	5.1 min.
36	PC2506	0.75%	3x150	43.6	SS	1.11	깨끗함	5.7 min.
37	PC2506	1%	3x100	46.7	SS	0.67	깨끗함	7.8 min.
38	PC2506	1%	3x125	44.7	SS	0.58	깨끗함	10000+ min.
39	PC2506	1%	3x150	43.7	SS	0.94	깨끗함	0 min.
40	UVI6976	1.50%	3x100	48.0	SS	0.90	깨끗함	10000+ min.
41	UVI6976	1.50%	3x125	47.3	SS	1.20	깨끗함	10000+ min.
42	UVI6976	1.50%	3x150	46.9	SS	0.95	깨끗함	2237.5 min.
43	UVI6976	2%	3x100	48.0	SS	0.88	깨끗함	10000+ min.
44	UVI6976	2%	3x125	48.8	SS	0.69	깨끗함	10000+ min.
45	UVI6976	2%	3x150	46.2	SS	1.09	깨끗함	50.6 min.

[0115]

[0116] **실시예 46:** DRAPEX 6.8/UNIDYME 14/아디프산 (6.5 g/6.5 g/0.5 g). 먼저 2g의 DRAPEX 6.8로 반응이 진행되게 하고, 나머지 4.5 g을 0.5 내지 1.5시간에 걸쳐 첨가하였다.

[0117] **실시예 47:** 4.5 g의 DRAPEX 6.8을 먼저 첨가하고, 2 g을 초기 점도 증가 후에 첨가하고(자기 교반 막대의 회전을 모니터링함으로써 표시됨), 반응이 2차 점도 증가로 진행되게 하였다.

[0118] 실시예 46 및 47의 점도는 80°C에서 약 150 cP였으며, 이는 상당한 겔화 없이 주입 배치를 이용하여 높은 점도를 달성할 수 있는 능력을 나타낸다. 1.5 wt % UVI-6976로 경화된 경우, 샘플은 둘 모두 1.2 lbs/in 초과인 박리력을 나타냈다.

[0119] 실시예 48 내지 54의 경우, 포물레이션을 1단계 공정으로 제조하거나, 실시예들의 각각의 표에서 각 실시예에 대한 컬럼 '조건'에서 기재된 바와 같이 2단계 공정으로 제조하였다. 1단계 공정에서, 감압 접착제 전구체를 주위 조건으로 냉각시키지 않고 개시 중합의 말기에 광 촉매를 첨가하였다. 2단계 공정에서, 감압 접착제 전구체를 주위 조건으로 냉각시켰다. 광 촉매를 첨가하고, 약 80 내지 100°C에서 혼합하였다. 이후, 혼합물을 코팅하고, 추가의 경화 반응으로 처리하였다.

[0120] **실시예 48-50:** 실시예 48 내지 50을 PC-2506의 다양한 양으로 실시예 5에서 언급된 절차에 따라 제조하였다. 각각의 샘플을 다양한 이송 속도로, 그리고 3회 이하로 컨베이어 시스템 상에서 중간압 Hg 램프 하에 75 mJ/cm² 선량(150 ft/min으로 측정됨)의 공칭 선량으로 통과시킴으로써 다양한 양의 방사선에 노출시켰다. 모든 샘플은 표 7에 기재된 바와 같이 허용가능한 박리 및 퍼센트 겔을 나타냈다. 실시예 49는 150 ft/min에서도 우수한 전단을 나타냈다.

[0121] 표 7

실시예 #	샘플 조성물	조건	UV 경화 조건	겔 (%)	박리 (lbs/in)			전단 (min)
48	6.5 g Drapex 6.8	120 min	반응기 밖	1	Avg	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 144C	1 회 통과 (100 ft/min)	42	0.9	0.07	깨끗함	1. 8
	0.5 g 아디프산	2 단계	3 회 통과 (100 ft/min)	48	0.48	0.1	깨끗함	-
	1.00 wt % PC-2506		3 회 통과 (150 ft/min)	41	0.84	0.05	깨끗함	840. 0
49	6.5 g Drapex 6.8	100 min	반응기 밖	1	Avg	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	1 회 통과 (100 ft/min)	32 - 37	0.92	0.09	깨끗함	296. 1
	0.5 g 아디프산	2 단계	1 회 통과 (125 ft/min)	23 - 32	0.95	0.03	깨끗함	114. 8
	1.00 wt % PC-2506		1 회 통과 (150 ft/min)	15 - 29	1.07	0.06	깨끗함	2285. 2
50	6.5 g Drapex 6.8	110 min	반응기 밖	0.3	Avg	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 143	3 회 통과 (100 ft/min)	43	1.17	0.1	깨끗함	10. 8
	0.5 g 아디프산	2 단계	3 회 통과 (125 ft/min)	39	1.18	0.1	깨끗함	2. 7
	0.75% wt % PC-2506		3 회 통과 (150 ft/min)	34	1.39	0.1	깨끗함/mix	285

[0122]

[0123]

실시예 51 및 52: 실시예 51 및 52을 하기와 같이 제조하였다: 6.5 g의 DRAPEX 6.8 및 6.5 g의 UNIDYME14을 4 방울의 디메틸 벤질 아민의 존재 하에 140℃에서 반응시켰다. 폴리머를 실시예 51에서는 3 wt % UVI-6976로 포물레이팅하고, 실시예 52에서는 1.5 wt %의 UVI-6976로 포물레이팅하였다. 표 8은 각 샘플의 처리 조건 및 % 겔을 요약한 것이다. 약 3 % UVI 6976의 경우, UV 선량과 관계없이 높은 겔 값이 얻어질 수 있다. 한편, 1.5 % UVI-6976로는 유사한 처리 조건 하에서 낮은 % 겔을 얻었다. 이 결과는 초기 염기를 중화하는데 최소의 PAG 농도가 필요함을 시사한다. 또한, UVI-6976의 존재가 또한 열 경로에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 이때 코팅은 160℃/60 min 이후에도 여전히 오일성이었다. 디메틸 벤질 아민이 1%로 증가한 경우, 폴리머는 실온에서 가교되기 시작하였고, 코팅이 어려웠다.

[0124]

표 8

실시예 #	성분	조건	선량	% 겔
			램프 세기/ 속도/통과 회수	
51	6.5 g Drapex 6.8	90 min	반응기 밖 겔 없음	
	6.5 g Unidyme 14	140 - 148C	300WPI / 150 fpm / 1x	62
	4 방울 DmBA	2 단계	300WPI / 100 fpm / 1x	68
	0.92 (3%) UVI 6976		200WPI / 150 fpm / 1x	39
			200WPI / 100 fpm / 1x	56
			125WPI / 150 fpm / 1x	63
			125WPI / 100 fpm / 1x	57
52	6.5 g Drapex 6.8	120 min	반응기 밖 겔 없음	
	6.5 g Unidyme 14	140 - 145C	300WPI/150fpm/1x	3
	4 방울 DmBA	2 단계	300WPI/100fpm/1x	7
	0.16 (1.5%) UVI 6976		200WPI/150fpm/1x	2
			200WPI/100fpm/1x	2
			125WPI/150fpm/1x	3
			125WPI/100fpm/1x	1

[0125]

[0126] **실시예 53 및 54:** 실시예 53-54에서, 수개의 UV 경화성 ESO/다이머 이산 폴리머 조성물을 2, 4 및 5 wt%의 Foral-85(Arizona Chemicals)를 첨가함으로써 제조하였다. 요약된 조건 및 결과가 표 9에 제시된다. 기본 폴리머를 140℃로 가열하고, 이어서 약 100℃에서 Foral-85의 첨가한 후 PAG를 첨가하였다. 샘플은 낮은 선량 및 고속(American UV, 인치당 200 와트(WPI), 150 fpm)에서, 일관된 높은 퍼센트 겔, 및 어느 정도 유망한 박리 및 전단 성능을 나타냈다.

[0127] 표 9

실시예 #	성분	조건	선량	% 겔	박리 lbs/in	FM	박리 lbs/in	FM	전단 (min)
			램프 세기_속도_ 통과회수		스테인레스 강		HDPE		
53	13.0 g Drapex 6.8	90 min	반응기 밖_1	0.6	Avg STD	FM	Avg STD	FM	
	13.0 g Unidyme 14	140 - 146C	300WPI_100fpm_1x	49	0.9 0.08	깨끗함	0.5 0.02	깨끗함	
	1.0 g 아디프산	2 단계	300WPI_150fpm_1x	48	0.9 0.04	깨끗함	0.4 0.03	깨끗함	10000+
	2.5 wt % UVI 6976		200WPI_100fpm_1x	48	0.8 0	50% Tr	잔류 샘플 없음		154
	4% Foral 85		200WPI_150fpm_1x	47	1 0.02	깨끗함	0.5 0.03	깨끗함	10000+
	2% Foral 85		반응기 밖_2	0.6					
			300WPI_50fpm_1x	53	0.5 0.01	깨끗함	0.2 4E-04	깨끗함	10000+
			300WPI_100fpm_1x	49	0.6 0.1	깨끗함	0.2 0.004	깨끗함	3500
			300WPI_150fpm_1x	49	0.7 0.01	깨끗함	0.2 0.05	깨끗함	10000+
			200WPI_100fpm_1x	49	0.7 0.03	깨끗함	0.2 0.05	깨끗함	10000+
			200WPI_150fpm_1x	41	0.9 0.1	깨끗함	잔류 샘플 없음		
54	6.5 g Drapex 6.8	120 min	반응기 밖	1	Avg STD	FM			
	6.5 g Unidyme 14	140 - 142C	300WPI_50fpm_1x	38	0.9 0.03	얼룩			
	0.5 g 아디프산	93C 로 냉각됨	300WPI_100fpm_1x	30	0.5 0.2	점착성			
	2.0 wt % UVI 6976	1 단계	300WPI_150fpm_1x	30	0.3 0.1	점착성			
	5% Foral 85		300WPI_100fpm_2x	-	0.7 0.05	얼룩			

[0128]

[0129] **실시예 55:** DRAPEX 6.8/UNIDYME 14/아디프산 기본 폴리머를 각각 0.25 wt% 및 0.66 wt%의 UVI-6976로 포몰레이팅하였다. 샘플을 육안 관찰 및 압정을 사용하여 스크리닝하였다. 샘플을 50 fpm, 75 fpm 및 100 fpm(모두 300 WPI에서, American UV)에서 경화시켰다. 상기 UV 선량이 제공된 후 1시간 이내에, 0.66 wt %의 UVI-6976에서 모든 샘플이 완전히 경화된 것으로 나타났다. 0.25 wt%의 UVI-6976; 50 fpm 및 75 fpm 샘플을 완전히 경화시키는데 열적 단계 (70℃/60s)가 사용되었다.

[0130] **실시예 56:** DRAPEX 6.8/UNIDYME 14/아디프산 기본 폴리머를 1 wt %의 UVI-6976 및 1 wt %의 테트라(에틸렌 글리콜 디메틸 에테르) 또는 펜타에리트리톨을 사용하여 포몰레이팅하였다. 샘플은 둘 모두 점착성이었고, 200 WPI 및 150 fpm의 선량에서도 약간 과경화되었다.

[0131] **실시예 57:** PAG의 산 및 알콜과의 상용성. 산의 PAG와의 상용성을 이리한 산의 존재 하에 DRAPEX 6.8 샘플을 경화시킴으로써 시험하였다. 유사한 조건 하에서, DRAPEX 6.8가 PRIPOL 1013의 존재 하에 신속하게 필름을 형성하면, 90초의 UV 노출 후, 식별가능한 점도 증가는 관찰되지 않았다. 대조군 실험으로서, DRAPEX 6.8는 10초의 UV (90 mW/cm²) 노출에서도 1 % UVI-6976 및 50 % 아크릴산(에폭사이드화된 식물성 오일 중량에 대해)의 존재 하에서 고체 필름으로 중합/가교되는 것으로 나타났다. 아크릴산은 그 자체로 양이온 중합에 대해 반응하지 않았다.

[0132] **실시예 58:** 에폭사이드화된 식물성 오일을 약 99:1의 중량비로 PAG와 혼합하였다. 혼합물을 5초 내지 90초 동안 약 90 mW/cm² (UV-A)의 플럭스로 400 WPI 금속 할라이드 램프가 구비된, Uvitron Inc.로부터의 Intelliray 400 데스크탑 UV 시스템에 노출시켰다. 샘플을 250 WPI 적외선 램프를 사용하여 이 램프 아래 약 10 인치에서 추가로 열 경화시켰다. 표 10은 그러한 관찰결과를 요약한 것이다.

[0133] 표 10

ESO	PAG	관찰결과
Drapex 6. 8	UVI-6992	경화되지 않음
Drapex 6. 8	UVI-6976	경화됨
Drapex 6. 8	UV 9390C	경화됨
Drapex 6. 8	PC-2506	경화됨
Edenol D81	UVI-6992	경화되지 않음
Edenol D81	UVI-6976	경화됨
Edenol D81	UV 9390C	경화됨
Edenol D81	PC-2506	경화됨
Vikofkex 5025		
Vikoflex 5075	UVI-6976	경화되지 않음
Vikoflex 5075	UV 9390C	경화되지 않음

[0134]

[0135] **실시예 59:** Tg 및 경화 속도에 대한 블렌딩의 효과를 평가하기 위해-ESO를 하이드록실 말단화된 폴리부타디엔과 50:50 및 75:25의 비로 블렌딩하고, 이어서 UVI-6976 (1 중량%의 ESO)를 첨가하고, 다양한 경화 조건을 적용시켰다. 그 결과가 표 11에 요약된다. ESO양이 적을 수록 더 낮은 경화도를 유도하였다.

[0136] 표 11

ESO : OH- 폴리부타디엔 비	경화 조건, 초		관찰결과	
	UV @ 90 mW/cm ²	IR 램프		
Drapex 6.8	50:50:00	30	60 s	약간 경화됨
		90		점착성/취성
	75:25:00	5		거의 경화됨
		20		완전히 경화됨
		30		완전히 경화됨
		60		완전히 경화된 것은 아님
Edenol D81	50:50:00	90	점착성, 완전히 경화된 것은 아님	
		30	약간 경화됨	
	75:25:00	60	완전히 경화됨	

[0137]

[0138] **실시예 60:** DRAPEX 6.8 및 UNIDYME 14를 각각 6.5 g의 양으로 50 mL 등근 바닥 플라스크에서 자기 교반 막대를 사용하여 혼합하고, 가열 맨틀에서 140℃로 가열하였다. 혼합물을 20분 동안 중합한 후, 10 방울의 광개시제(UVI-6976)를 첨가하였다. 혼합물을 약 15분 동안 혼합하였다. 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하였다. 이에 따라 제조된 두 샘플을 각각 20초 및 30초 동안 Intelliray -400 UV 램프 하에서 약 90 mW/cm²로 경화시켰다. 20초 동안 경화된 샘플에 대한 퍼센트 겔은 54 %였고, 30초 동안 경화된 샘플에 대한 퍼센트 RF는 62 %였다. 시간 경과에 따른 샘플의 안정성을 SPAT를 사용하여 연구하였다. 도 3은 총 7일에서 시간 경과시 각각의 최대힘(Newton)에서의 변화를 나타낸다. 데이터는 샘플이 각각 시간 경과시 안정함을 나타낸다.

[0139] **실시예 61:** 10 wt% 미만의 일작용성 및 이작용성 에폭시 DER 732, 1, 2-에폭시도데칸 및 Epon Resin 862를 각각 세개의 개별 샘플에 대해 PAG (UVI-6976)의 첨가시에 첨가하는 것을 제외하고, 샘플을 실시예 60에서 언급된 절차에 따라 제조하였다. 각각의 샘플은 일주일의 데이터 수거를 거쳐 ~ 0.5 lb/in 박리(ss), 전단(> 10 K min, 1/2 × 1/2 × 500 g) 및 안정한 SPAT 측정치를 나타냈다. 결과는 소량의 일작용성 및 이작용성 에폭시가 추가로 점착 안정성의 조절을 도울 수 있음을 나타냈다.

[0140] **실시예 62:** 각각 6.5 g의 양으로 DEHSOL D81 및 UNIDYME 14를 50mL 등근 바닥 플라스크에서 자기 교반 막대를 사용하여 혼합하고, 가열 맨틀에서 145℃로 가열하였다. 혼합물을 150분 동안 중합한 후, 20 방울의 광개시제(UVI-6976)를 첨가하였다. 혼합물을 약 15분 동안 혼합하였다. 폴리머를 1 mil PET 필름 상에 코팅하였다. 이에 따라 제조된 세 개의 샘플을 마그네트론 구동 Uvitron D-전구가 장착된 Lesko Conveyer UV 시스템 하에 225 mJ/cm² (1.3 W/cm²)의 선량으로 컨베이어의 중심에서 50 ft/min로, 각각 3회 통과, 5회 통과 및 7회 통과에 50 ft/min로 경화시켰다. 플라스크에서 새로 나온 샘플에 대한 퍼센트 겔은 0.2 %였으며, 이는 각각 3회, 5회, 및 7회로 UV 경화를 통과하는 샘플에 대해 52 %, 53 % 및 54 %가 되었다. 스테인레스 강에 대한 평균 박리력은 세 개의 샘플 각각에 대해 0.88 lbs/in, 0.81 lbs/in 및 0.9 lbs/in였다. 세 개의 샘플 모두에 대한 전단은 10,000분 초과였다.

[0141] **실시예 63:** DRAPEX 6.8 (D)/EMPOL 1062 (E)/아디프산 (A)의 배치 반응물을 각각 PC 2506 및 UVI-6976를 사용하여 포블레이팅하고, 2 mil 갭으로 코팅한 후, UV와 함께 열 경화(70°C/5 min)를 수행하였다. 조성물을 상이한 웹 속도(100 fpm, 150 fpm) 뿐만 아니라 상이한 램프 세기(인치당 300 와트(WPI), 200 WPI, 125 WPI)로 American Ultraviolet (중간압 수은) 상에서 경화시켰다. 2단계 경화를 하기와 같이 실행하였다: 먼저, 적당한 UV 선량을 제공한 후 70°C/5분 또는 50°C/5분으로 열경화하였다. 표 12는 그 결과를 요약한 것이다.

[0142] 표 12

샘플	광축매 (농도)	통과회수 x 이송 속도 (ft/min)	반응 주석	% 겔	에이징된 % 겔	기재	평균 박리 (lbs/in)	표준편차 (박리)	파손양상
E63-초기			D/E/아디프산에 대해 13/13/1	2.4	2.6				
E63-0.5-1x150	PC 2506 (0.5%)	1x150	배치 반응 실시 @ 140C		56.4	SS	0.18	0.01	점착성
E63-0.5-3x150	PC 2506 (0.5%)	3x150	포블레이팅된 0.5% 2506		59.1	SS	0.50	0.01	깨끗함
E63-1%-1x150	UVI-6976 (1%)	1x150	나머지 절반 1% UVI-6976		53.5	SS	0.29	0.02	점착성
E63-1%-3x150	UVI-6976 (1%)	3x150			58.9	SS	0.59	0.03	깨끗함

[0143]

[0144] **실시예 64:** 30/70 주입 배치를 140°C에서 실시한 후, 0.5 wt %의 PC 2506 또는 1 wt %의 UVI-6976를 사용하여 포블레이팅하였다. 포블레이션을 제조하고, 약 70°C에서 약 2-4 mil 갭으로 코팅하였다. 코팅을 상이한 이송 속도(300 WPI)로 UV 경화시킨 후, 70°C/5 min로 열적 후경화시켰다. 표 13은 이 결과를 요약한 것이다.

[0145] 표 13

샘플	광축매 (농도)	통과회수 x 이송 속도 (ft/min)	반응 주석	% 겔	기재	평균 박리 (lbs/in)	표준 편차 (박리)	파손 양상	코트 중량 gsm
E64-초기			D/E/아디프산에 대해 13/13/1	2.0					60-100 gsm.
E64-0.5-1x150	PC 2506 (0.5%)	1x150	주입 배치 30/70 @30 min.	51.1	SS	0.40	0.05	깨끗함	
E64-0.5-2x150	PC 2506 (0.5%)	2x150	2-목 플라스크에서 @140C 실시	52.7	SS	0.60	0.2	깨끗함	
E64-0.5-3x150	PC 2506 (0.5%)	3x150	0.5 PC-2506, 1% UVI-6976	54.0	SS	0.42	0.2	깨끗함	
E64-1%-1x150	UVI-6976 (1%)	1x150		34.9	SS	0.51	0.2	점착성	
E64-1%-3x150	UVI-6976 (1%)	3x150		49.1	SS	1.18	0.3	깨끗함	

[0146]

[0147] **실시예 65:** 주입 배치(30/70)를 140°C에서 실시한 후, 약 70°C에서 0.5 wt %의 PC-2506를 사용하여 포블레이팅 하였다. 포블레이팅된 혼합물을 약 2-4 mil 갭으로 코팅한 후, 상이한 이송 속도 (150 fpm 및 100 fpm) 및 램프 세기(300 WPI, 200 WPI 및 125 WPI)로 UV 노출시켰다. UV 경화된 샘플을 추가로 5분 동안 50°C에서 열경화 단계에 노출시켰다. 표 14는 주요 결과를 요약한 것이다.

[0148] 표 14

샘플	램프 세기 (WPI)	통과회수 x 이송 속도 (ft/min)	반응 주석	% 겔	기재	평균 박리 (lbs/in)	표준 편차 (박리)	파손 양상	코트 중량 gsm
E65-초기			D/E/A 에 대해 6.5/6.5/0.5	1.6					30-40 gsm.
E65-125W-1x100	125	1x100	주입 배치 30/70 @30 min.	56.3	SS	0.12	0.02	깨끗함	
E65-125W-1x150	125	1x150	@140C 실시	52.8	SS	0.09	0.005	깨끗함	
E65-200W-1x100	200	1x100	0.5% PC 2506	55.0	SS	0.13	0.01	깨끗함	
E65-200W-1x150	200	1x150		54.9	SS	0.12	0.01	깨끗함	
E65-300W-1x100	300	1x100		55.9	SS	0.12	0.01	깨끗함	
E65-300W-1x150	300	1x150		54.8	SS	0.11	0.01	깨끗함	

[0149]

[0150] 실시예 66: ESO/다이머산 접착제의 파일럿(pilot) 배치를 5갤런의 씻어낸 벽이 있는 반응기를 사용하여 제조하였다. 파일럿 배치에 대한 레시피(recipe)는 표 15에 기재된다.

[0151] 표 15

배치 규모	16.81 lbs			
반응기	배치 %	lbs		절차:
충전물				반응기 충전물을 첨가하고 교반기를 40으로 설정
Unidyne 14	48.0%	8.07		오일 배치를 130C로 설정, 가열 시작
아디프산	4.0%	0.67		배치가 120C에 도달하면, 30분 동안 휴딩
Drapex 6.8	14.4%	2.42		(T=30) 휴딩 말기에, Drapex 공급 시작: 5분 마다 1 쿼트
반응기 충전물 합계		11.16		60분마다 점도 샘플을 빼낸 후, 말기 단계에서는 30분 마다 빼냄
공급물				80C 점도가 9.5-10 Pa*sec가 되면 반응 완료
Drapex 6.8	33.6%	5.65		1 쿼트 단계에서 4개의 샘플을 꺼냄 (각각 약 3/4 풀(full) / 1.4 lbs)
공급물	100.0%	5.65		충전물 CPI 6976 후첨가
합계				진공 적용
	합계	16.81		어느쪽이든 먼저 되는 것으로 탈기 또는 10분간 휴딩
	미만	5.6		진공 해제
	샘플			시험용으로 자켓형성된 공급물 용기로 방출
	실제	11.21		
첨가후	% BOR	lbs	G	
CPI 6976	0.75%	0.084	38.2	
첨가후		0.084	38.2	
합계		4	2	

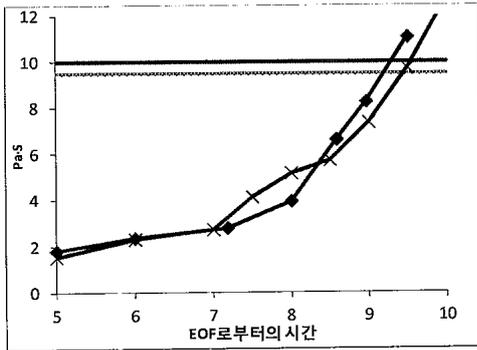
[0152]

[0153] 배치에 대한 점도는 물질의 적합한 "B 단계"를 결정하여 반응을 중단하고 광개시제(CPI 6976)를 후 첨가하기 위해 취해지는 것이며, 타깃은 9.5 내지 10 Pa*s였고, 실제로는 11 Pa*s에 이르렀다.

실시 시트

시각	시간	Pa*sec	비고
2:30			120C에서 반응기 충전
5:05	0.0		공급 말기
10:05	5.0	1.818	샘플 1
11:05	6.0	2.37	
12:16	7.2	2.801	
13:05	8	3.96	
13:40	8.58	6.625	
14:03	8.97	8.257	
14:35	9.5	11.08	냉각

[0154]



[0155]

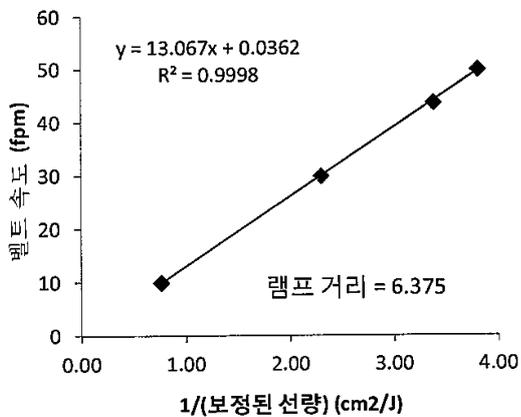
[0156] 과일렛 코팅

[0157] ESO/다이머산 포플레이션을 기계식으로 교반하면서 수자켓 공급 용기에서 80℃로 가열하였다.

[0158] 코팅기를 50 lb 반광택지 페이스스톡에 니핑된(nipped), 2 mil PET 라이너로 코팅하도록 설정하였다. 코팅기의 UV광을 50 피트/분의 최대 이송 속도로 300 mJ/cm²가 되도록 보정하였다. 보정 후, 300 mJ/cm²에 도달하기 위해서는 43.8 fpm의 이송 속도에서 실시되는 것이 필요한 것으로 나타났다.

[0159]

벨트 속도	램프 거리	미세경화	J/cm ²	cm ² /J
10	3	1.02	2.43	0.41
30	3	0.33	0.78	1.28
50	3	0.20	0.47	2.11
50	4	0.18	0.44	2.29
10	6.38	0.56	1.32	0.76
30	6.38	0.18	0.44	2.29
50	6.38	0.11	0.26	3.80
43.8	6.38	0.13	0.30	3.38



[0160]

[0161] 코팅을 43.8 fpm에서 실시하였고, 20gsm을 달성하도록 펌프를 조절하였으나, 실제 코트 중량은 17 gsm이었다. 다이는 0.015" 심(shim)을 지녔으며, 운반 시스템과 함께 80℃로 가열되었다. 코팅을 PET 라이너로 실시하고,

(냉각) 오븐 및 램프를 통과시킨 후, 50 lb 페이퍼에 니핑시켰다.

- [0162] 형성된 물질을 시험 전 2일 동안 TAPPI 룬에서 평형화시켰다. 형성되는 물질은 HDPE에 대해, 0.95, 0.95, 0.93, 0.93 pli의 허용가능한 박리 접착력을 지녔으며, 전달되는 것 없이 모두 깔끔한 박리였다.
- [0163] 본원에서 기재된 모든 특허, 공개된 출원, 및 논문은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0164] 본원에 기재된 한 구체예의 어떠한 하나 이상의 특징 또는 성분은 또 다른 구체예의 하나 이상의 다른 특징들 또는 성분들과 조합될 수 있는 것으로 이해해야 할 것이다. 따라서, 본 발명은 본원에 기재된 구체예들의 성분들 또는 특징들의 어떠한, 및 모든 조합을 포함한다.
- [0165] 본 발명의 특성을 설명하기 위해 본원에 기재되고 예시된 성분들 또는 작업들의 세부사항, 물질, 및 배열에서의 여러 변화가 첨부되는 특허청구범위에서 표현되는 바와 같이, 본 발명의 원리 및 범위에서 벗어나지 않고 당업자들에 의해 이루어질 수 있음을 인지해야 할 것이다.

도면

도면1

시작	110
에폭사이드화된 지방 또는 오일 및 적어도 하나 초과파의 시약제공	120
소정의 시간 동안 승온에서 시약 혼합	130
촉매 첨가	140
부분 중합을 수행하여 중간체 생성물 형성	150
중간체 생성물을 웹 또는 캐리어에 전달	160
추가적 중합 수행(경화)	170
종지	180

도면2

시작	210
에폭사이드화된 지방 또는 오일 및 적어도 하나 초과 시약 제공	220
소정의 시간 동안 승온에서 시약 혼합	230
촉매 첨가	240
부분 중합을 수행하여 중간체 생성물 형성	250
광개시제 제공	260
광촉매를 중간체 생성물과 컴파운딩	270
중간체 생성물을 웹 또는 캐리어에 전달	280
중간체 생성물을 소정 선량의 방사선에 노출	290
추가 열로 후경화	300
종지	310

도면3

