

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09J 125/14 (2006.01)
C09J 125/18 (2006.01)
C09J 129/10 (2006.01)
C09J 125/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0094846
(43) 공개일자 2006년08월30일

(21) 출원번호 10-2005-7024151

(22) 출원일자 2005년12월16일

번역문 제출일자 2005년12월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/018761

(87) 국제공개번호 WO 2004/113465

국제출원일자 2004년06월15일

국제공개일자 2004년12월29일

(30) 우선권주장 10/462,381 2003년06월16일 미국(US)

(71) 출원인 옛슈랜드 라이선싱 앤드 인텔렉추얼 프라퍼티 엘엘씨
미국 오하이오 (우편번호: 43017) 더블린 블레이저 파크웨이 5200

(72) 발명자 리차드스, 콜리스, 제이.
미국 43221 오하이오주 콜럼버스 브리스톨 로드 2210 엑스큐터오브 더
에스테이트 오브 하베이 제이. 리차드스
자오, 야치우
미국 43017 오하이오주 더블린 칼디 코트 419
하베이, 스콧, 알.
미국 43085 오하이오주 워팅톤 헤이모어 노쓰 535

(74) 대리인 장수길
김영

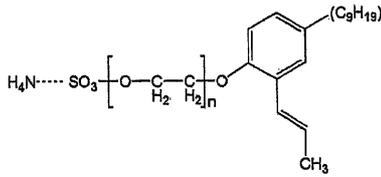
심사청구 : 없음

(54) 수-백화 저항성의 라텍스 유화액 감압성 접착제 및 그의제조

요약

본 발명의 수성의 블러쉬 저항성 감압성 접착제(PSA)는 평균 입자 크기 직경이 실질적으로 약 100 nm를 초과하지 않으며, 본질적으로 하기 화학식 I로 이루어진 유화제의 존재하에서 유화된 수성 라텍스 유화액으로부터 제조된다.

<화학식 I>



상기 식 중, n은 1 내지 200의 정수이다.

색인어

감압성 접착제, 블러쉬 저항, 수-백화 저항, 유화제

명세서

배경기술

본 발명은 수성 라텍스 유화액 기재의 감압성 접착제(pressure sensitive adhesive) 및 상기 접착제의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 감압성 접착제는 평균 입자 직경 크기가 약 100 nm 이하이고, 좁은 입자 크기 분포를 갖는다. 상기 감압성 접착제는, 온수 분무 또는 침지되는 경우에 감압성 접착제가 기재와 원단 사이의 접착력을 유지시켜야 하는 용도에 특히 적합하다. 또한, 접착제는 종종 냉수 또는 빙수 침지 시험에 의해 측정하여 수-백화(water-whitening) 또는 "블러쉬" 저항을 나타낸다. 온수 접착력은 병의 세척 작업에서 온수 분무를 받는 병 라벨과 같은 용도에서 요구된다. 일반적으로, 수-백화 저항은 투명 원단 또는 기재에서의 감압성 접착제가 수분 또는 높은 습도에 노출되기 쉬운 어디서든지 바람직하다. 예로는 트럭, 표지 및 병 측면에서의 라벨이 포함된다.

감압성 접착제에서 사용하기 위한 수-백화 저항성의 라텍스 유화액을 제공하는 방법은 미국 특허 제5,286,843호 및 제 5,536,811호에 개시되어 있고, 이는 수용성 이온을 제거하고 pH를 적어도 약 6으로 조정함으로써 수성 라텍스 유화액 및 수용성 이온을 함유하는 감압성 접착제의 수-백화 저항을 향상시키는 방법을 개시한다. 상기 특허들은 수용성 이온이 원심분리, 투석, 침전, 및 이온 교환 수지를 사용한 탈이온화를 비롯한 다수의 기술에 의해 제거될 수 있는 것으로 개시하고 있다. 수용성 이온을 제거하는 바람직한 방법은 수성 라텍스 유화액, 수성 유화액을 함유하는 제제화된 감압성 접착제 또는 이들 둘 다를 이온 교환 수지와 접촉시키는 것이다.

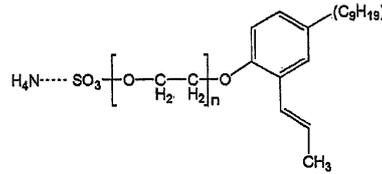
국제 출원 제WO 97/11996호는 감압성 접착제 조성물에 유용한 온수-백화 저항성의 라텍스 유화액을 제조하는 방법을 개시한다. 상기 방법은 약 7 중량% 이상의 양으로 존재하는, 4개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알코올의 1종 이상의 알킬 아크릴레이트 에스테르, 1종 이상의 극성 공단량체 및 1종 이상의 부분적으로 가용성인 공단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 공중합하는 것을 포함한다. 중합은 8 몰 이상의 에틸렌 옥시드를 함유하는 1종 이상의 비이온성 계면활성제 및 약 10 몰 이하의 에틸렌 옥시드를 함유하는 1종 이상의 음이온성 계면활성제의 존재하에서 수행된다. 중합 생성물을 중화하여 pH가 7 초과이고 부피 평균 입자 크기 직경이 약 165 nm 이하인 입자를 함유하는 유화액을 제조한다. 전해질은 후속적으로 중합에 첨가되어 유화액으로부터 필름 구조물의 불투명도를 안정화시킬 수 있다.

국제 출원 제WO 98/44064호는 1종 이상의 알킬 아크릴레이트 (알킬기의 탄소 원자수는 4 내지 12임), 약 3 내지 5개의 탄소 원자 및 1개의 스티렌계 단량체를 함유하는 1종 이상의 불포화 카르복실산을 포함하는 1종 이상의 단량체 혼합물의 유화 중합에 의해 제조된 본래 접착성인 감압성 접착제 (이때, 입자의 평균 직경은 300 nm 이하임)를 개시한다. 상기 공개 문헌에서는 실시예 4D, 4E, 4F, 4G 및 4H에서 평균 입자 크기가 245 nm 내지 139 nm인 수성 아크릴산 유화액의 단일 단계 제조를 개시하고 있다. 상기 각 실시예에서는 실란 가교제를 사용하여 블러쉬 저항을 향상시키는 것을 개시하고 있다. 상기 공개문헌은 수-백화 저항의 접착제를 수득하고 제1 및 제2 단량체 충전물의 순차적 중합을 포함하는 바람직한 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 문헌 어디에도 온수 환경에서 접착력을 유지하고 수-백화 저항을 갖는 감압성 접착제를 개시하고 있지 않다.

<발명의 개요>

수성의 블러쉬 저항성 감압성 접착제(PSA)는 평균 입자 크기 직경이 약 100 nm 이하이고, 하기 화학식 I의 유화제의 존재하에서 유화된 수성 라텍스 유화액으로부터 제조된다.

화학식 I



상기 식 중, n은 1 내지 200, 바람직하게는 10 내지 20의 정수이다.

바람직한 수성 라텍스 유화액은 알킬 쇠의 탄소 원자가 4개 이상인 1종 이상의 알킬 아크릴레이트, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 그의 상응하는 무수물, 및 1종 이상의 스티렌계 단량체로 주로 이루어진 단량체 혼합물로부터 제조되며, 바람직한 평균 입자 크기 직경은 약 100 nm 이하이다.

본 발명의 감압성 접착제는 투명한 라벨 용도, 마킹 필름 등에 유용하다. 본 발명의 감압성 접착제는 비등수에 10분 동안 침지된 경우에 접착력 및 투명성 (수-백화 저항)을 유지한다. 본 발명의 PSA는 양호한 앓-아웃(wet-out) 특성을 또한 갖는다.

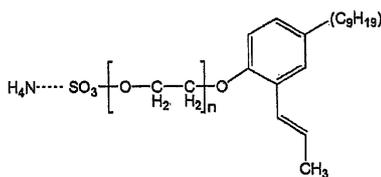
발명의 상세한 설명

중합은 이하 기재하는 바와 같이 반응성 유화제 또는 계면활성제의 존재하에서 수행된다. 산화환원형 자유 라디칼 개시제 시스템은 단량체의 자유 라디칼 중합을 촉진하기에 충분한 양으로 사용된다. 중합이 완료되면, 라텍스 유화액의 pH를 조정하여 그의 안정성을 향상시키는 것이 바람직할 수 있다. 완충제, 쇠전달제, 가교제 등과 같이 수성 라텍스 유화액의 제조에서 통상적으로 사용되는 다른 성분들이 존재할 수 있다. 일반적인 라텍스 기술은 본원에서 참고로 포함되는 문헌[Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, [4th Ed.], vol.15, p.51-65]에서 논의된다. 감압성 접착제는 수성 라텍스 유화액 이외에 살생제, 습윤제, 소포제, 점착성 부여제 등과 같은 추가의 성분을 함유할 수도 있다.

본 발명에서 사용되는 반응성 유화제는 그 기재가 본원에서 명백히 참고로 포함되는 미국 특허 제5,332,854호에 개시된 방법에 따라서 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 유화제는 하기 화학식을 갖는다.

<화학식 I>



상기 식 중, n은 1 내지 200, 바람직하게는 10 내지 20의 정수이다.

화학식 I에 포함되는 바람직한 유화제의 예는 몬텔로(Montello; 미국 오클라호주 톨사 소재)에서 히테놀(Hitenol) BC-10 및 히테놀 BC-20 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α -술포- ω -[4-노닐-2-(1-프로페닐)페닐옥시]-분지화 암모늄 염 (황갈색 점성 액체, 활성 97.0%, 배합된 황산 함량 8.70 내지 9.70%, pH 6.5 내지 8.5 (1% 수용액) (이때, 반복되는 옥시-1,2-에탄디일 단위의 수(n)는 BC-10에서 10이고, BC-20에서 2임))으로 시판된다. 매달린 이중 결합은, 약간 고온에서 사용되고, 많은 양의 산화환원 촉매가 사용되고, 친수성 단량체가 단량체 혼합물에 포함되는 경우에 라텍스 유화액 제제에서 반응성이다. 라텍스 총 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 내지 약 4.0 중량%, 바람직하게는 약 2.0 중량% 내지 약 3 중량%의 반응성 유화제가 사용된다.

신규 PSA의 제제화를 위해 반응성 유화제를 다양한 라텍스 유화액과 함께 사용할 수 있지만, 바람직한 라텍스 유화액은 공동 양도된 출원 제09/290,159호 (1999년 4월 12일 출원)에 기재되어 있다. 상기 수성 라텍스를 제조하는데 사용되는 단량체는 알킬 아크릴레이트, 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 이들의 상응하는 무수물 및 스티렌계 단량체를 포함한다.

알킬 아크릴레이트는 분자의 알킬 부분의 탄소 원자가 4개 이상인 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르이다. 예로는 부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 이소데실 아크릴레이트가 포함된다. 단일 알킬 아크릴레이트 또는 1종 초과 알킬 아크릴레이트들의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 알킬 아크릴레이트는 2-에틸헥실 아크릴레이트이다. 알킬 아크릴레이트 단량체는 단량체 혼합물 중에 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 50 중량% 내지 약 90 중량%, 더욱 바람직하게는 약 60 중량% 내지 약 65 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명에서 사용되는 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 그의 상응하는 무수물의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물이 포함된다. 단일 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 그의 상응하는 무수물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 카르복실산은 베타-카르복시에틸 아크릴레이트이다. 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 이들의 상응하는 무수물은 단량체 혼합물 중에 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명에 사용되는 스티렌계 단량체의 예에는 스티렌, t-부틸 스티렌, 디메틸 스티렌 및 비닐 톨루엔이 포함된다. 바람직한 단량체는 스티렌이다. 스티렌계 단량체는 단량체 혼합물 중에 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 15 중량% 내지 약 40 중량%, 이롭게는 약 28 중량% 내지 약 34 중량%의 양으로 존재한다.

임의로는, 경질의 단량체가 스티렌계 단량체와 함께 사용될 수 있다. 스티렌계 단량체 함량의 100% 이하를 경질 단량체, 즉 Tg가 30 °C를 초과하는 단량체로 대체할 수 있다. 대표적인 경질 단량체로는 특히 메틸 메타크릴레이트(MMA), 이소보르닐 아크릴레이트, 비닐 아세테이트 등이 포함된다. 임의로는, 가교제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 내부 가교제가 유용하다. 유용한 내부 가교제의 예로는 비닐트리에톡시실란, 디메타크릴레이트 및 N-(이소-부톡시메틸)아크릴아미드가 포함된다. 가교제는 바람직하게는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 양으로 존재한다.

임의로는, 쇠전달체가 본 발명에 사용될 수 있다. 유용한 쇠전달체로는 당업계에 공지된 것이 포함되며, 그 예로는 n-도데실 머캅탄이 포함된다. 쇠전달체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이하의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 가교제 및 쇠전달체가 라텍스 유화액의 제조에 함께 사용되는 경우, 상기 라텍스 유화액을 사용하여 제조된 감압성 접착제는 양호한 응집 강도 및 수-백화 저항을 유지하면서, 특히 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 같이 저 에너지 물질에서 향상된 접착력을 나타낸다.

산화환원형 자유 라디칼 개시제 시스템이 단량체의 중합을 촉진하기 위해 사용된다. 개시제는 퍼옥시드 또는 히드로퍼옥시드, 예컨대 t-부틸 히드로퍼옥시드이다. 산화환원 시스템에서 사용되는 환원제는 아연 포름알데히드 술폭실레이트, 나트륨 포름알데히드 술폭실레이트, 아스코르브산, 이소아스코르브산, 나트륨 메타비술파이트 등이다. 바람직한 산화환원형 시스템은 t-부틸 히드로퍼옥시드 및 아연 포름알데히드 술폭실레이트로 이루어진다.

본 발명의 감압성 접착제의 기초를 형성하는 수성 라텍스 유화액은 단량체 공급을 시작하기 이전에 반응 용기에서 시드의 존재 또는 부재하에 단일 단계 합성으로 제조된다. 단량체 공급 동안의 반응 온도는 약 50 °C 내지 약 90 °C 범위일 수 있다. 수성 라텍스의 바람직한 제조 방법에서, 예비 유화액, 개시제의 수용액 및 환원제의 수용액은 개별 용기에서 제조된다. 반응 용기는 탈이온수, 음이온성 계면활성제 및 예정량의 개시제로 충전된다. 반응 용기 중 혼합물은 교반하면서 가열되고, 예비 유화액의 20 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 8 중량% 이하, 가장 바람직하게는 4 중량%가 예정량의 환원제와 함께 반응 용기에 첨가되어 시드를 형성한다. 실험실 규모의 합성과 같은 소규모 배치에서는 예정량의 환원제인 "초기 Zn 히트(hit)"가 초기 예비 유화액 충전 이전에 첨가될 수 있다. 더 큰 규모의 합성에서는, 예정량의 환원제가 초기 예비 유화액 충전물이 반응 용기에 첨가된 이후에 첨가되는 것이 바람직하다. 시드 형성 후에, 반응 용기의 내용물을 바람직한 온도로 가열하고, 예비 유화액, 개시제 및 환원제를 교반하면서 반응 용기로 동시에 계량첨가한다. 예비 유화액과 개시제를 혼합하는 것이 이로운 것으로 밝혀졌다. 이는 예비 유화액과 개시제 공급 스트림을 합하고 합쳐진 스트림을 정적 혼합기에 통과시키거나 단순히 2가지 공급 스트림을 통상의 공급 라인에서 수렴함으로써 달성될 수 있다. 예비 유화액 공급이 완료되면, 반응 용기의 내용물을 냉각하고, 예정량의 개시제 및 환원제를 교반하면서 교대로 반응 용기에 첨가한다. 이처럼 개시제/환원제를 교대로 첨가하는 것은 적어도 한번에 수행하는 것이 바람직하다. 반응이 완료되면 pH를 조정할 수 있다. 수성 라텍스 유화액의 pH는 바람직하게는 약 6 내지 약 9, 더욱 바람직하게는 약 6 내지 약 7.5로 조정한다. 효율성 및 경제성 측면에서, 수산화암모늄의 수용액을 사용하여 pH를 조정할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 염기로는 아민, 이민, 알칼리 금속 및 알칼리토금속 수산화물, 카르보네이트 등이 포함된다.

감압성 접착제 조성물이 수성 라텍스 유화액 이외에 살생제, 습윤제, 소포제, 점착성 부여제 등을 함유하는 것이 이롭다. 적합한 살생제의 예로는 롬 앤 하스(Rohm & Haas)에서 1.5% 용액으로 시판되는 카톤(Kathon) LX 및 ACIMA에서 시판

되는 메타틴(Metatin) 910이 포함된다. 적합한 습윤제의 예는 에어 프러덕츠(Air Products)에서 시판되는 수피놀(Surfynol) SE, 바스프 코포레이션(BASF Corp)에서 시판되는 플루로닉(PLURONIC, 등록상표)형 폴리올 등이 있다. 소포제의 예로는 애쉬랜드 스페셜티 케미칼 캄파니(Ashland Specialty Chemical Company)에서 시판되는 드루플러스(Drewplus) T-1201 및 드루플러스 1-191, 및 로디아(Rhodia)에서 시판되는 로돌린(Rhodoline) 6681이 포함된다. 점착성 부여제의 예로는 로진 에스테르, 테르펜 페놀성 에스테르, 로진 에스테르/테르펜 페놀성 하이브리드 등과 같은 감압성 접착제 제제에서 사용하기 위한 당업계에 공지된 점착성 부여제가 포함된다. 바람직한 점착성 부여제는 로진 에스테르이고, 그 예로는 아리조나 케미칼(Arizona Chemica)에서 시판되는 아쿠아택(Aquatac) 6085가 있다. 테르펜 페놀성 수지와 같은 다른 점착성 부여제 (예로는, 엔 앤드 디 디스퍼션스 엘엘씨(N&D Dispersions LLC)에서 시판되는 더물센(Dermulsene) TR501 및 하이브리드, 예컨대 더물센 RE 222)가 접착력을 향상시키지만 몇몇 블러쉬 저항의 손실을 일으킨다.

상기 기재한 감압성 접착제를 사용하여 테이프, 라벨, 표지, 마킹 필름 등과 같은 물품을 제조할 수 있다. 통상적인 구조에서, 감압성 접착제는 코팅되거나, 다르게는 실리콘 중이와 같은 이형 라이너에 도포되고, 건조되고, 원단에 적층된다. 별법으로, 감압성 접착제는 원단에 바로 코팅된다. 원단의 예로는 셀룰로스, 금속 호일, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 (HDPE 및 LDPE 둘 다), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 비닐 필름이 포함된다.

감압성 접착제는 통상적으로 pH를 약 6 내지 약 8로 조정된 후에 25 °C에서 약 1,000 내지 약 20,000 센티포이즈의 점도를 갖는다. 감압성 접착제는 코팅하기 어려운 필름에도 코팅할 수 있도록 전단-뭉어짐 레올로지를 나타낸다. 통상의 코팅 기술을 사용하여 감압성 접착제를 도포할 수 있다. 상기 기술에는 침지, 슬롯 다이(slot die), 에어 나이프(air knife), 브러쉬 커튼(brush curtain), 압출 블레이드, 리버스 롤(reverse roll), 스퀴즈 롤(squeeze roll) 코팅 등이 포함된다.

본 발명이 바람직한 실시양태를 참고로 기재되었지만, 본 발명의 범주에서 벗어남이 없이 다양한 변화가 만들어질 수 있고 그의 요소가 등가물로 대체될 수 있다는 것을 당업자는 이해할 것이다. 또한, 본 발명의 본질적인 범주에서 벗어남이 없이 많은 변형이 만들어져 본 발명의 교시내용에 특정 상황 또는 물질을 적합화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위해 생각되는 가장 최고의 방식으로 기재된 특정 실시양태로 한정되는 것이 아니라 첨부되는 청구범위의 범주 내에 속하는 모든 실시양태를 포함하는 것으로 의도된다. 본 출원에서는, 달리 명백히 언급되지 않는 한 모든 단위는 미터 기준이고, 모든 양 및 백분율을 중량 기준이다. 또한, 본원에 참고된 모든 인용문헌은 명백히 참고로 포함되는 것이다.

실시에

실시예에서는 하기 시험 방법을 사용하였다:

1. 180°박리 시험: PSTC-1(1975년 11월), 미국 일리노이주 글렌뷰 소재의 감압성 테이프 의회. 상기 시험의 결과는 스트립에서 하나 당 파운드/인치로 보고되었다.
2. 178°전단 시험: 1 x 1 x 4 lbs를 사용한 변형된 PSTC-7 (1975년 11월). 감압성 테이프 의회. 상기 시험 결과는 22 °C에서 시간/500 gm/0.25 in²으로 보고되었다.
3. 폴리켄 점착 시험: 상기 시험은 이하 조건하에서 테스트 머신스, 인크.(Testing Machines, Inc.; 미국 뉴욕주 아미티빌 소재)에서 공급되는 폴리켄 주니어 프로브 점착 시험기 (폴리켄은 켄달 캄파니(Kendall Company)의 등록상표임)에서 수행되었다:

프로브: 304 SS. 280 그릿(grit) 연마 마감을 갖는 0.5 cm 직경의 프로브

머무름 시간: 1초

프로브 접촉 압력: 100 gm/cm²

프로브 수축률: 1 cm/초

환상 중량(annular weight): 0.5 cm 직경의 프로브의 20 gm 내지 100 gm/cm² 압력

과정: 접착제로 코팅된 마이라(MYLAR) 폴리에스테르 필름 1 in²을 환상 중량의 상부에 위치시켜 구멍이 접착제 면적으로 완전하게 덮히도록 하고, 상기 어셈블리는 중량 캐리어 휠에 두었다. 기계를 작동시키고, 프로브 압력 및 프로브 수축의 순서를 자동적으로 달성하였다. 프로브를 접착제 코팅된 필름으로부터 제거하는데 요구되는 힘 (그램/cm²으로 측정)은 기계상의 지시기 다이얼에서 판독하였다.

4. 수돗물 침지 및 블러쉬 시험.

접착제를 2 mil의 마이라 폴리에스테르 필름에 코팅하고, 5분 동안 90 °C에서 건조시켰다. 접착제 코팅된 폴리에스테르 원단을 수돗물 단지에 침지시켰다. 필름에서 시간이 지남에 따른 헤이즈 또는 퇴색의 진행을 관찰하였다.

실시예 1

본 발명의 PSA의 통상적인 제제는 다음과 같다:

[표 1]

6448-79 라텍스의 조성	
성분	라텍스를 기준으로 한 중량%
물	51.80
중탄산나트륨	0.10
히테놀 BC-10*	1.12
70% t-부틸 히드로퍼옥시드	0.19
2-에틸 헥실아크릴레이트	32.27
스티렌	7.61
메틸 메타크릴레이트	3.81
β-카르복시에틸 아크릴레이트	2.48
메타크릴산	1.50
아연 포름알데히드 술폰실레이트	0.12
*히테놀 BC-10은 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α-술포-ω-[4-노닐-2-(1-프로페닐)페닐옥시]-분지화 암모늄 염; 황갈색 점성 액체, 활성 97.0%, 배합된 황산 함량 8.70 내지 9.70%, pH 6.5 내지 8.5 (1% 수용액), 미국 오클라호마주 톨사 소재의 몬텔로에서 공급됨.	

통상의 합성법을 이하에 기재하였다.

예비 유화액의 제조

터빈 교반기가 장착된 500 ml의 예비 유화액 용기에 탈이온수 (64.8 g), NaHCO₃ (0.4 g), 70% t-부틸 히드로퍼옥시드 개시제 (t-BHP, 0.60 g), 및 히테놀 BC-10 중합성 음이온성 계면활성제 (3.6 g)를 충전하였다. 교반을 400 rpm으로 조정하였다. 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 (β-CEA, 10.0 g), 메타크릴산 (MAA, 2.0 g), 메틸 메타크릴레이트 (MMA, 15.33 g), 2-에틸헥실 아크릴레이트 (2-EHA, 129.9 g) 및 스티렌 (30.65 g)으로 구성된 단량체 용액을 용기에 서서히 첨가하였다. 유화액의 교반을 35분 동안 계속한 후에, 중합 반응 용기로의 최종 전달을 위해 예비 유화액을 계량첨가 펌프 시스템의 보관소로 옮겼다.

환위제 공급 용액의 제조

탈이온수 (12.0 g) 중 아연 포름알데히드 술폰실레이트 (ZFS, 0.35 g)의 용액을 제조하고, 중합 반응 용기로의 최종 전달을 위해 연동식 펌프의 보관소로 옮겼다.

반응기 충전 및 중합

터빈 교반기, 온도계, 가열 맨틀, 온도 조절 장치, N₂ 살포기, 및 예비 유화액 및 환원제용 전달 라인이 장착된 500 ml 반응 용기에 탈이온수 (118.1 g) 및 히테놀 BC-10 중합성 계면활성제 (0.90 g)을 첨가하였다. N₂ 살포기를 작동시키고, 교반을 200 rpm으로 설정하고, 가열 맨틀을 작동시켰다. 온도가 60 °C에 이르면, N₂ 살포기를 중지시키고, 예비 유화액의 4% (~12 ml)를 반응 용기로 펌핑하였다. 온도가 70 °C에 이르면, 탈이온수 (5.0 g) 중 ZFS 환원제 (0.07 g) 용액을 단일 첨가하였다. 수분 내에 반투명의 푸른색 분산액이 형성된 것은 중합이 시작되었음을 나타내는 것이다. 가열을 80 °C의 조절된 중합 온도로 계속하고, 이때 예비 유화액 및 ZFS 환원제 공급을 시작하였다. 첨가 속도를 조절하여 80 °C의 반응 온도에서 3 시간에 걸쳐 전달을 완료하였다. 공급 완료 10 분 후에 탈이온수 (1.25 g) 중 추가의 개시제 (70% t-BHP, 0.075 g)를 첨가한 후, 10분이 더 지난 후에 탈이온수 (1.25 g) 중 추가의 ZFS 환원제 (0.03 g)를 첨가하였다. 반응을 1 시간 더 80 °C에서 유지한 후에 냉각을 시작하였다. 온도가 50 °C에 이르면, 탈이온수 (1.25 g) 중 추가의 개시제 (70% t-BHP, 0.075 g)를 첨가한 후, 10분이 더 지난 후에 탈이온수 (1.25 g) 중 추가의 ZFS 환원제 (0.03 g)를 첨가하였다. 냉각을 30 °C 미만의 온도까지 계속하고, 이 온도에서 라텍스를 제거하였다.

상기한 바와 같이 추가의 제제를 배합하고 이들의 특성을 평가하였다. 평가된 제제 및 기록된 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[표 2]

% BOM	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2-에틸 헤실아크릴레이트	58.6	58.6	69.15	69.15	65.55	68.36	73.71	72.51	72.51	60.37
스티렌	0	16.31	16.31	8.16	16.31	8.16	0	0	0	30.72
메틸 메타크릴레이트	32.62	16.31	8.16	16.31	8.16	16.31	16.31	16.31	16.31	-
β-카르복시에틸 아크릴레이트	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	3.57	5.32	5.32	5.32	5.12
메타크릴산	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	0	1.06	1.06	1.06	1.02
히테놀 BC-10	2.4	2.4	2.4	2.4	3.6	3.6	3.6	4.8	4.8	2.77
시험 결과										
견면 (1 x 1 x 4 lb)	144+	144+	102.6 cf	104 cf	87+	15.9 cf	11.5 cf	12.4 cf	36.7 cf	17.86
15분 반리	2.3 d	2.4 d	2.2 d	2.2 d	2.3 d	2.32 d	1.9 d	1.5 d	1.5 d	2.6 d
24시간 반리	3.0 d	3.5 d	3.2 d	3.1 d	3.0 d	2.9 d	2.8 d	2.4 d	2.3 d	3.9 d
홀리켄 전착 시험	40	67	183	107	151	197	203	242	218	470
입자 크기 (nm)	100	86.1	86	88	81.8	81.5	92	86.4	97.6	82.1
블리쉬(%) (수분물 제거)	19+	16+	2	14+	10+	6	7+	4+	3+	3+

접착 불량 코드:

cl = 깨끗함, 접촉 불량

cf = 밀착 불량

+ = 초과

상기 요약한 결과는 라텍스 유화액을 제조하는데 사용된 유일한 유화제로서 반응성 유화제를 사용한 수성 라텍스 유화액 PSA를 사용한 본 발명의 PSA에 의해 나타난 주목할만한 특성을 설명한다. 추가의 비반응성 유화제는, 소량이 바람직하지 않지만, 본 발명의 PSA에 의해 나타나는 다른 뛰어난 성능을 저하시킬 것이다. 실시예 11에서 경질의 단량체(MMA)가 사용되지 않았고 주목할만한 특성이 여전히 나타남을 또한 주목한다.

하기 표 3의 라텍스 제제는 임의의 추가 성분, 예컨대 내부 가교제 및 쇠전달제 뿐 아니라 2가지 중합성 음이온성 계면활성제들의 혼합물을 함유한다.

[표 3]

성분	라텍스를 기준으로 한 중량%
물	55.5
중탄산나트륨	0.09
히테놀 BC-10*	0.834
히테놀 BC-20*	0.379
70% t-부틸 히드로퍼옥시드	0.202
2-에틸 헥실아크릴레이트	30.82
스티렌	0.87
메틸 메타크릴레이트	7.91
β-카르복시에틸 아크릴레이트	2.95
메타크릴산	0.01
아연 포름알데히드 술폭실레이트	0.12
비닐 트리에톡시실란 A-151	0.04
n-도데실 머캅탄	0.06
*히테놀 BC-10 및 히테놀 BC-20은 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α-술포-ω-[4-노닐-2-(1-프로페닐)페닐옥시]-분지화 양모늄 염; 황갈색 점성 액체, 활성 97.0%, 배합된 황산 함량 8.70 내지 9.70%, pH 6.5 내지 8.5 (1% 수용액), 미국 오클라호마주 톨사 소재의 몬텔로에서 공급됨.	

통상의 합성법을 이하에 기재하였다.

예비 유화액의 제조:

터빈 교반기가 장착된 2000 ml의 예비 유화액 용기에 탈이온수 (218.0 g), NaHCO₃ (1.4 g), 70% t-부틸 히드로퍼옥시드 개시제 (t-BHP, 1.9 g), 및 히테놀 BC-10 및 히테놀 BC-20 중합성 음이온성 계면활성제 (14.6 g)를 충전하였다. 교반을 400 rpm으로 조정하였다. 이어서 베타-카르복시에틸 아크릴레이트 (β-CEA, 44.3 g), 메타크릴산 (MAA, 0.2 g), 메틸 메타크릴레이트 (MMA, 118.6 g), 2-에틸 아크릴레이트 (2-EHA, 462.1 g), 스티렌 (13.0 g), 실퀘스트(Silquest) A-151 (0.8 g) 및 n-도데실 머캅탄 (n-DDM, 0.9 g)으로 구성된 단량체 용액을 용기에 서서히 첨가하였다. 유화액의 교반을 30분 동안 계속한 후에, 중합 반응 용기로의 최종 전달을 위해 예비 유화액을 계량첨가 펌프 시스템의 보관소로 옮겼다.

환원제 공급 용액의 제조:

탈이온수 (42.0 g) 중 아연 포름알데히드 술폭실레이트 (ZFS, 1.15 g)의 용액을 제조하고, 중합 반응 용기로의 최종 전달을 위해 연동식 펌프의 보관소에 첨가하였다.

반응기 충전 및 중합

터빈 교반기, 온도계, 순환 수조, 온도 조절 장치, N₂ 살포기, 및 예비 유화액 및 환원제용 전달 라인이 장착된 2000 ml 반응 용기에 탈이온수 (462.0 g) 및 히테놀 BC-10 중합성 계면활성제 (3.6 g)을 첨가하였다. N₂ 살포기를 작동시키고, 교반을 200 rpm으로 설정하고, 순환 수조를 작동시켰다. 온도가 70 °C에 이르면, 예비 유화액 (35.0 g)을 용기에 충전하고, 탈이온수(20.0 g) 중 ZFS 환원제 (0.2 g) 용액을 단일 첨가하였다. 수분 내에 반투명의 푸른색 분산액이 형성된 것은 중합이 시작되었음을 나타내는 것이다. 가열을 80 °C의 조절된 중합 온도로 계속하고, 이때 예비 유화액 및 ZFS 환원제 공급을 시작하였다. 첨가 속도를 조절하여 80 °C의 반응 온도에서 3 시간에 걸쳐 전달을 완료하였다. 공급 완료 10 분 후에 탈이온수 (2.0 g) 중 추가의 개시제 (70% t-BHP, 0.51 g)를 첨가한 후, 10분이 더 지난 후에 탈이온수 (2.0 g) 중 추가의 ZFS 환원제 (0.2 g)를 첨가하였다. 반응을 1 시간 더 80 °C에서 유지한 후에 냉각을 시작하였다. 온도가 50 °C에 이르면, 탈이온수 (2.0 g) 중 추가의 개시제 (70% t-BHP, 0.51 g)를 첨가한 후, 10분이 더 지난 후에 탈이온수 (2.0 g) 중 추가의 ZFS 환원제 (0.2 g)를 첨가하였다. 냉각을 30 °C 미만의 온도까지 계속하고, 이 온도에서 라텍스를 암모니아로 중화시킨 다음 300 면 치즈 클로쓰를 통해 여과하였다.

실시에 12

터빈 교반기, 온도계, 순환 수조, N₂ 살포기, 및 예비 유화액 및 환원제용 전달 라인이 장착된 2000 ml의 4구 자켓 유리 반응기에 탈이온수 (462.0 g) 및 히테놀 BC-10 중합성 계면활성제 (3.6 g)를 첨가하였다. N₂ 살포기를 작동시키고, 교반을 200 rpm으로 설정하고, 순환 수조를 작동시켰다. 카르복시에틸 아크릴레이트 33.7 g, 메타크릴산 0.2 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 475.0 g, 스티렌 132.0 g으로 구성된 단량체 혼합물을 중탄산나트륨 1.3 g, 70% t-부틸 히드رو퍼옥시드 개시제 1.9 g 및 히테놀 BC-10 중합성 음이온성 계면활성제 14.6 g을 함유한 물 217.1 g에 첨가하고, 안정한 예비 유화액 공급물이 형성될 때까지 충분한 시간 동안 교반하였다. 별도로, 물 42 g 중 아연 포름알데히드 술폭실레이트 1.2 g을 함유한 환원제 공급물을 제조하고, 중합 반응 용기로의 최종 전달을 위해 연동식 펌프의 보관소에 첨가하였다. 온도가 70 °C에 이르면, 예비 유화액 35.0 g을 용기에 충전하고, 물 20.0 g 중 ZFS 환원제 0.2 g을 단일 첨가하였다. 수분 내에 반투명의 푸른색 분산액이 형성된 것은 중합이 시작되었음을 나타내는 것이다. 가열을 80 °C의 조절된 중합 온도로 계속하고, 이때 예비 유화액 및 ZFS 환원제 공급을 시작하였다. 첨가 속도를 조절하여 80 °C의 반응 온도에서 3 시간에 걸쳐 전달을 완료하였다. 공급 완료 10 분 후에 물 2.0 g 중 추가의 개시제 70% t-BHP 0.51 g을 첨가한 후, 10분이 더 지난 후에 물 2.0 g 중 추가의 ZFS 환원제 0.2 g을 첨가하였다. 반응을 1 시간 더 80 °C에서 유지한 후에 냉각을 시작하였다. 온도가 50 °C에 이르면, 물 2.0 g 중 추가의 개시제 70% t-BHP 0.51 g을 첨가한 후, 10분이 더 지난 후에 물 2.0 g 중 추가의 ZFS 환원제 0.2 g을 첨가하였다. 냉각을 30 °C 미만의 온도까지 계속하고, 이 온도에서 라텍스를 암모니아로 중화시킨 다음 300 면 치즈 클로쓰를 통해 여과하였다. 생성된 조성물은 고체 함량이 44%이고, 응괴율은 0.01 % 미만이고, 점성은 브룩-필드 점도계로 측정하여 약 500 센티포이즈이고, pH는 6.8이었다.

실시에 13

예비 유화액 혼합물이 n-도데실 머캅탄 0.2 g을 함유한 것을 제외하고는 실시에 12를 반복하였다.

실시에 14

예비 유화액 혼합물이 카르복시에틸 아크릴레이트 44.3 g, 메타크릴산 0.3 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 462.7 g, 실란 A151 0.63 g 및 n-도데실 머캅탄 0.6 g을 함유한 것을 제외하고는 실시에 12를 반복하였다.

실시에 15

예비 유화액 혼합물이 실란 A151 0.40 g 및 n-도데실 머캅탄 0.73 g을 함유한 것을 제외하고는 실시에 14를 반복하였다.

실시에 16

예비 유화액 혼합물이 카르복시에틸 아크릴레이트 44.3 g, 메타크릴산 0.2 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 462.1 g, 스티렌 13.1 g, 메틸 메타크릴레이트 118.6 g, 히테놀 BC-10 8.9 g, 히테놀 BC-20 5.7 g, 실란 A151 0.84 g 및 물 219.0 g을 함유한 것을 제외하고는 실시에 12를 반복하였다.

실시예 17

예비 유화액 혼합물이 n-도데실 머캅탄 0.2 g을 함유한 것을 제외하고는 실시예 16을 반복하였다.

실시예 18

예비 유화액 혼합물이 n-도데실 머캅탄 0.9 g을 함유한 것을 제외하고는 실시예 16을 반복하였다.

실시예 19

PSA 제제에 20% 로진 에스테르 점착성 부여제를 첨가하여 실시예 14를 반복하였다.

실시예 20

PSA 제제에 20% 로진 에스테르 점착성 부여제를 첨가하여 실시예 15를 반복하였다.

실시예 21

PSA 제제에 20% 로진 에스테르 점착성 부여제를 첨가하여 실시예 18을 반복하였다.

실시예 22

예비 유화액 혼합물이 카르복시에틸 아크릴레이트 35.3 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 457.6 g, 스티렌 23.5 g, 메틸 메타크릴레이트 109.6 g, N-(이소-부톡시메틸)아크릴아미드 12.9 g을 함유한 것을 제외하고는 실시예 18을 반복하였다.

실시예 23

예비 유화액 혼합물이 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 0.4 g 및 n-도데실 머캅탄 0.73 g을 함유한 것을 제외하고는 실시예 12를 반복하였다.

실시예 24

PSA 제제에 20% 로진 에스테르 점착성 부여제를 첨가하여 실시예 22를 반복하였다.

상기 실시예 12 내지 24의 감압성 접착제를 2 mil 마이라 필름상에 코팅하였다. 필름을 90 °C의 오븐에서 5분 동안 가열 건조시켰다. 코팅된 마이라를 이후 시험을 위해 이형 라이너와 함께 적층하였다.

[표 4]

%BOM	일시에 12	일시에 13	일시에 14	일시에 15	일시에 16	일시에 17	일시에 18	일시에 22	일시에 23
2-에틸 헤살아크릴레이트	72.1	72.1	70.3	70.3	70.3	70.3	70.3	69.5	72.1
스티렌	20	20	20	20	1.9	1.9	1.9	3.6	20
메틸 메타크릴레이트	-	-	-	-	18	18	18	16.7	-
β-카로복시메틸 아크릴레이트	5.1	5.1	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	5.4	5.1
메타크릴산	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
비닐 트리에톡시실란 A-151	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
N-(이소-부톡시메틸)아크릴아미드	-	-	-	-	-	-	-	1.96	-
1,3-부탄디올 디메타크릴레이트	-	0.03	0.09	0.11	-	0.02	0.13	0.13	0.11
n-도데실 머캅탄	2.8	2.8	2.8	2.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.8
히타논 BC-20	-	-	-	-	0.87	0.87	0.87	0.87	-
시험 결과									
전단 (1x1x4 lb)	5 cf	5 cf	8.9 cf	16 cf	24+	24+	24+	4 c	4 c
스테인레스 강에서 30분 박리	2.6 c	3.2 c	3.9 c	4.1 c	1.9 c	2.3 c	2.8 c	3.0 c	3.9 c
스테인레스 강에서 24시간 박리	4.1 c	5.5 c	6.2 cf	6.3 cf	3.3 c	3.8 c	4.5 cf	4.5 cf	6.9 cf
HDPE에서 30분 박리	0.3 c	0.2 c	1.0 c	0.9 c	0.2 c	0.3 c	0.4 c	0.4 c	0.8 c
HDPE에서 24시간 박리	0.3 c	0.4 c	0.8 c	1.4 c	0.3 c	0.4 c	0.5 c	0.5 c	1.3 c
플러젠 전착 시험 (그랜)	318	281	389	393	234	262	394	493	
블러쉬 (일) (수돗물 침지)	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+

쇄전달제 n-도데실 머캅탄과 가교제 (실란, N-(이소-부톡시메틸)아크릴레이트 및 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 등)을 조합하여, HDPE와 같은 폴리올레핀 표면에 대한 접착력을 크게 향상시켰으며, 접착제는 여전히 뛰어난 블러쉬 저항을 가졌다.

저 에너지 표면에 대한 접착력은 상기 접착제를 아쿠아텍 6085와 같은 로진 에스테르 접착성 부여제와 함께 제제화하였을 때 더욱 향상될 수 있다.

[표 5]

시험 결과	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22
전단 (1x1x4 lb)	6 cf	10 cf	8.9 cf	8.9 cf
스테인레스 강에서 30분 박리	4.4 ci	4.4 ci	4.2 ci	3.3 ci
스테인레스 강에서 24시간 박리	5.9 cf	5.8 cf	4.9 cf	4.0 ci
HDPB에서 30분 박리	2.2 ci	1.4 ci	1.5 ci	0.9 ci
HDPB에서 24시간 박리	2.0 ci	1.7 ci	1.3 ci	1.5 ci
플리젠 권좌 시험 (그램)	255	506	465	493
클리쉬 (원) (수돗물 침지)	1+	1+	1+	1+

실시예 19는 점착성이 강화된 실시예 14 (20 중량%)이다.

실시예 20은 점착성이 강화된 실시예 15 (20 중량%)이다.

실시예 21은 점착성이 강화된 실시예 18 (20 중량%)이다.

실시예 24는 점착성이 강화된 실시예 22 (20 중량%)이다.

점착성 부여제는 중합 단계 이후에 제제에 첨가하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 알킬기의 탄소 원자가 4개 이상인 1종 이상의 알킬 아크릴레이트,
- b) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 그의 상응하는 무수물,

제1항에 있어서, 스티렌계 단량체가 1종 이상의 스티렌, tert-부틸 스티렌, 디메틸 스티렌 또는 비닐 톨루엔인 감압성 접착제.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 경질 단량체가 1종 이상의 메틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 비닐 아세테이트인 감압성 접착제.

청구항 7.

제1항에 있어서, 습윤제를 추가로 포함하는 감압성 접착제.

청구항 8.

제1항에 있어서, 점착성 부여제를 추가로 포함하는 감압성 접착제.

청구항 9.

제2항에 있어서, n이 10, 20 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 정수인 감압성 접착제.

청구항 10.

제1항에 있어서, 가교제가 수성 라텍스 중에 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 이하의 양으로 존재하는 감압성 접착제.

청구항 11.

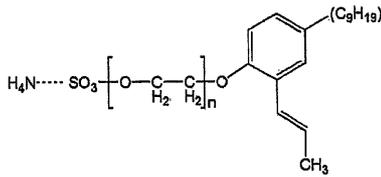
제1항에 있어서, 쇄전달제가 수성 라텍스 중에 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이하의 양으로 존재하는 감압성 접착제.

청구항 12.

- a) 가교제,
- b) 쇄전달제,
- c) 베타-카르복시에틸 아크릴레이트를 포함하는 단량체 혼합물,
- d) 산화환원형 자유 라디칼 개시제, 및
- g) 하기 화학식 I의 유화제

로 주로 구성되는 평균 입자 크기 직경이 약 100 nm 이하인 수성 라텍스 유화액을 포함하는, 수성의 블러쉬 저항성 감압성 접착제(PSA).

<화학식 I>



상기 식 중, n은 1 내지 200의 정수이다.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 단량체 혼합물이 추가로 상기 유화제 및 산화환원형 자유 라디칼 개시제 시스템의 존재하에서 a) 알킬기의 탄소 원자가 4개 이상인 1종 이상의 알킬 아크릴레이트, b) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 그의 상응하는 무수물 및 c) 1종 이상의 스티렌계 단량체로 주로 구성되는 것인 감압성 접착제.

청구항 14.

제13항에 있어서, 알킬기의 탄소 원자가 4개 이상인 상기 알킬 아크릴레이트의 알킬기가 1종 이상의 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 또는 이소데실 아크릴레이트인 감압성 접착제.

청구항 15.

제13항에 있어서, 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 그의 상응하는 무수물이 1종 이상의 아크릴산, 메타크릴산, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 또는 말레산 무수물인 감압성 접착제.

청구항 16.

제13항에 있어서, 스티렌계 단량체가 1종 이상의 스티렌, tert-부틸 스티렌, 디메틸 스티렌 또는 비닐 톨루엔인 감압성 접착제.

청구항 17.

제13항에 있어서, 스티렌계 단량체의 100% 이하는, Tg가 30 °C를 초과하는 경질 단량체로 대체되는 것인 감압성 접착제.

청구항 18.

제1항 또는 제17항에 있어서, 상기 경질 단량체가 1종 이상의 메틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 비닐 아세테이트인 감압성 접착제.

청구항 19.

제13항에 있어서, 가교제가 수성 라텍스 중에 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 이하의 양으로 존재하는 감압성 접착제.

청구항 20.

제13항에 있어서, 쇠전달제가 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이하의 양으로 존재하는 감압성 접착제.

청구항 21.

(a) 이형 라이너,

(b) 원단 및

(c) 이형 라이너와 원단 사이에서 이들을 접착시키는 제1항의 감압성 접착제를 포함하는 적층체.

청구항 22.

(a) 이형 라이너,

(b) 원단 및

(c) 이형 라이너와 원단 사이에서 이들을 접착시키는 제2항의 감압성 접착제를 포함하는 적층체.

청구항 23.

(a) 이형 라이너,

(b) 원단 및

(c) 이형 라이너와 원단 사이에서 이들을 접착시키는 제6항의 감압성 접착제를 포함하는 적층체.

청구항 24.

(a) 이형 라이너,

(b) 원단 및

(c) 이형 라이너와 원단 사이에서 이들을 접착시키는 제7항의 감압성 접착제를 포함하는 적층체.

청구항 25.

- (a) 이형 라이너,
- (b) 원단 및
- (c) 이형 라이너와 원단 사이에서 이들을 접착시키는 제8항의 감압성 접착제를 포함하는 적층체.

청구항 26.

외측면 및 내측면을 가지며, 상기 내측면이 제1항의 감압성 접착제로 코팅되어 있는 권취롤(wound roll) 원단을 포함하는 테이프.

청구항 27.

외측면 및 내측면을 가지며, 상기 내측면이 제2항의 감압성 접착제로 코팅되어 있는 권취롤 원단을 포함하는 테이프.

청구항 28.

외측면 및 내측면을 가지며, 상기 내측면이 제6항의 감압성 접착제로 코팅되어 있는 권취롤 원단을 포함하는 테이프.

청구항 29.

외측면 및 내측면을 가지며, 상기 내측면이 제7항의 감압성 접착제로 코팅되어 있는 권취롤 원단을 포함하는 테이프.

청구항 30.

외측면 및 내측면을 가지며, 상기 내측면이 제8항의 감압성 접착제로 코팅되어 있는 권취롤 원단을 포함하는 테이프.