(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 1 월 31 일 (31.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/022330 A2

(51) 국제특허분류:
G01N 33/44 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01)
C09J 133/10 (2006.01)
C09J 133/12 (2006.01)
C09J 7/00 (2018.01)
G01N 19/10 (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/001373

(22) 국제출원일: 2018 년 2 월 1 일 (01.02.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0096308 2017 년 7 월 28 일 (28.07.2017) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김동현 (KIM, Dong Hyun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김병현 (KIM, Byoung Hyoun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **한수연 (HAN, Su Youn)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **김애라 (KIM, Aera)**; 06211 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1301호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

WO 2019/022330 A2

(54) **Title:** METHOD FOR ANALYZING ACRYLIC ACID CONTENT IN ACRYLIC ADHESIVE RESIN COPOLYMER

(54) **발명의 명칭:** 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법

(57) **Abstract:** The present invention provides a method enabling the quantitative analysis of acrylic acid in an acrylic adhesive resin copolymer. The method, according to the present invention, is a method for analyzing acrylic acid content by: measuring, by means of a moisture analyzer for solid samples (MASS), moisture content generated through a ring forming reaction, in a high-temperature environment, of an acrylic polymer having a carboxyl group; and analyzing the acrylic acid content on the basis of the measured moisture content and the amount of the sample that is used.

(57) **요약서:** 본 발명은 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산을 정량분석할 수 있는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 카르복실 그룹을 갖는 아크릴계 고분자의 고온 환경에서의 고리 형성 반응을 통해 발생하는 수분의 함량을 MASS(Moisture Analyzer for Solid Sample)로 측정하여, 측정된 수분량 및 사용된 시료 양을 토대로 아크릴산의 함량을 분석하는 방법이다.

명세서

발명의 명칭: 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법

기술분야

[1] 본 출원은 2017년 7월 28일자로 출원된 한국 특허 출원 제10-2017-0096308호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[2] 본 발명은 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산을 정량분석하기 위한 새로운 방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산의 함량은 점착제의 물성에 영향을 미치는 주요 인자로 알려져 있다(참조: Polymer Testing 27 (2008) 870; International Journal of Adhesion & Adhesives 34 (2012) 107). 이러한 아크릴산의 분석 정보를 확보하기 위해 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared, FT-IR)법을 이용한 아크릴산의 존재 여부 확인, 가스 크로마토그래피(GC)를 활용한 아크릴산의 함량 분석법의 확립을 시도한 사례가 있다(참조: Polymer Testing 27 (2008) 870). 하지만, FT-IR법의 경우에는 아크릴산이 포함되지 않은 경우에도 아크릴산이 존재하는 것으로 결과가 나타나는 사례가 있었다. 또한, EGA-GC/MS(Evolved Gas Analysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry)법을 이용하여 고온의 환경에서 아크릴계 고분자로부터 발생하는 수분 함량 측정을 통해 아크릴산의 함량을 확인하고자 하였으나, EGA-GC/MS 자체에서 검출되는 수분의 방해와 피크 겹침 등의 문제로 적절한 분석법이 확립되지 않았다.

[4] 한편, MASS(Moisture Analyzer for Solid Sample)를 활용한 아크릴산의 함량 분석에는 외부에서 유래한 수분의 제거 및 수분이 발생하게 되는 카르복실 그룹의 고리화 반응이 완결되는 온도 조건과 시료 내 열 전달이 원활히 이루어지는 시료 양의 최적화가 해결되어야 할 과제이다.

[5] 본 발명자들은 상기한 방법들의 단점을 나타내지 않으면서, 카르복실 그룹을 갖는 아크릴계 고분자의 고온 환경에서의 고리 형성 반응을 통해 발생하는 수분의 함량을 MASS로 측정하여, 측정된 수분량 및 사용된 시료 양을 토대로 아크릴산의 함량을 분석하는 방법을 밝혀냈다.

발명의 상세한 설명

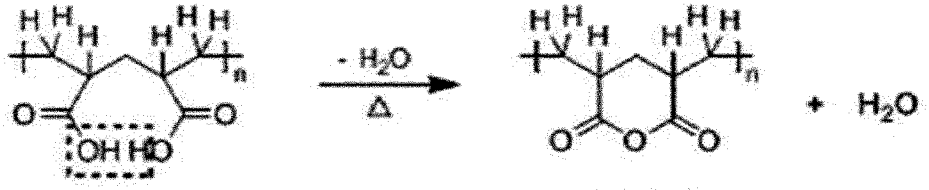
기술적 과제

[6] 본 발명은 카르복실 그룹을 갖는 아크릴계 고분자가 고온 환경에서 고리 형성 반응을 발생시키는 것을 이용한 아크릴산의 함량 분석 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[7] 카르복실 그룹을 갖는 아크릴계 고분자는 고온 환경에서 아래에 나타낸 바와 같이 카르복실 그룹의 고리 형성 반응을 통해 수분을 발생하게 된다.

[8]



폴리(아크릴산) 무수물

[9] 본 발명에서는 카르복실 그룹의 고리 형성 반응을 통해 발생하는 수분의 함량 측정에 자체 제작 장비인 MASS를 활용하여 확립한 MASS 기반 신규 분석법을 이용해 아크릴산의 함량을 측정하였으며, 이렇게 측정된 함량은 ^{1}H HR MAS NMR 실험 결과와도 잘 부합한다는 것을 확인하였다.

[10] 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 아크릴계 점착 수지 공중합체로부터 발생하는 수분의 함량을 MASS로 측정하고, 측정된 수분량 및 사용된 시료 양을 토대로 상기 공중합체 중의 아크릴산의 함량을 분석하는 방법을 제공한다.

[11] 한 실시양태에서, 본 발명은 2종 이상의 아크릴산 모노머가 중합된 아크릴계 점착 수지 공중합체로부터 발생하는 수분 함량을 MASS를 활용해 측정하고 아래 수식 1에 대입하는 것을 포함하는, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법을 제공한다:

[12] 수식 1

[13]

$$\text{AA 함량 (\%)} = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

[14] 위의 수식 1에서,

[15] AA는 아크릴산을 나타내고,

[16] W_{H2O}는 측정된 수분량(μg)이고,

[17] 분자 부분의 "2"는 아크릴산 2몰당 1몰의 H_2O가 발생한다는 의미이고,

[18] MW_{AA}는 아크릴산 모노머의 분자량(72.06g/mol)이고,

[19] 분모의 "1000"은 무게 단위의 보정을 위해 사용된 것이고,

[20] MW_{H2O}는 물 분자량(18.02g/mol)이고,

[21] W_S는 시료 양(mg)이다.

[22] 한 실시양태에서, 상기 수분 함량은 MASS를 활용해 355 내지 365℃의 최종 온도 범위에서 측정한다. MASS 측정 시 최종 온도가 350℃인 경우에는 고리화 반응이 충분히 일어나지 않아서 수분 함량이 적게 측정되며, 최종 온도가 370℃인 경우에는 고리화 반응에 이은 고리 열림(ring cleavage) 반응을 통해

수분이 추가로 발생하여 수분 함량 값이 실제 양보다 많이 평가된다.

[23] 한 실시양태에서, 상기 2종 이상의 아크릴산 모노머는 아크릴산(AA), 에틸헥실아크릴레이트(EHA), 부틸아크릴레이트(BA), 메틸아크릴레이트(MA), 에틸아크릴레이트(EA), 에틸헥실메타크릴레이트(EHMA), 부틸메타크릴레이트(BMA), 메틸메타크릴레이트(MMA) 및 에틸메타크릴레이트(EMA)로 이루어진 군에서 아크릴산(AA)을 포함하여 선택되는 2종 이상이다.

[24] 한 실시양태에서, 상기 2종 이상의 아크릴산 모노머는 아크릴산(AA), 에틸헥실아크릴레이트(EHA) 및 부틸아크릴레이트(BA)로 이루어진 군에서 아크릴산을 포함하여 선택되는 2종 이상이다.

[25] 한 실시양태에서, 상기 아크릴계 점착 수지 공중합체는 해당 모노머, 용매 및 TRI(thermal radical initiator)를 중합하여 필름 형태로 제작된다.

[26] 한 실시양태에서, 상기 용매는 에틸아세테이트(EtOAc) 및 비점이 60℃에서 78℃인 용매들이다.

[27] 한 실시양태에서, 상기 TRI는 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 및 디아조(diazo) 그룹을 포함하는 TRI이다.

[28] 한 실시양태에서, 상기 중합은 용매의 비점, 예를 들어, 60 내지 78℃에서 수행된다.

발명의 효과

[29] 본 발명의 아크릴산의 정량분석방법은 아크릴산의 정량분석에 사용되었던 기존의 방법들의 단점을 회피하면서, NMR 실험 결과에 부합하는 재현성있는 아크릴산 모노머 함량 분석치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이하에서는, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[31] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[32] 본 발명의 아크릴산 함량의 분석방법은 2종 이상의 아크릴산 모노머가 중합된 아크릴계 점착 수지 공중합체로부터 발생하는 수분 함량을 MASS를 활용해 측정하고 아래 수식 1에 대입하여 계산하는 것을 포함한다:

[33] 수식 1

[34]

$$\text{AA 함량 (\%)} = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

[35] 위의 수식 1에서,

[36] AA는 아크릴산을 나타내고,

[37] W_{H2O}는 측정된 수분량(μg)이고,

[38] 분자 부분의 "2"는 아크릴산 2몰당 1몰의 H_2O가 발생한다는 의미이고,

[39] MW_{AA}는 아크릴산 모노머의 분자량(72.06g/mol)이고,

[40] 분모의 "1000"은 무게 단위의 보정을 위해 사용된 것이고,

[41] MW_{H2O}는 물 분자량(18.02g/mol)이고,

[42] W_S는 시료 양(mg)이다.

[43] 한 실시양태에서, 상기 수분 함량은 MASS를 활용해 355 내지 365℃의 최종 온도 범위에서 측정한다. MASS 측정 시 최종 온도가 350℃인 경우에는 고리화 반응이 충분히 일어나지 않아서 수분 함량이 적게 측정되며, 최종 온도가 370℃인 경우에는 고리화 반응에 이은 고리 열림(ring cleavage) 반응을 통해 수분이 추가로 발생하여 수분 함량 값이 실제 양보다 많게 평가된다.

[44] 한 실시양태에서, 상기 2종 이상의 아크릴산 모노머는 아크릴산(AA), 에틸헥실아크릴레이트(EHA), 부틸아크릴레이트(BA), 메틸아크릴레이트(MA), 에틸아크릴레이트(EA), 에틸헥실메타크릴레이트(EHMA), 부틸메타크릴레이트(BMA), 메틸메타크릴레이트(MMA) 및 에틸메타크릴레이트(EMA)로 이루어진 군에서 아크릴산(AA)을 포함하여 선택되는 2종 이상, 예를 들어, 아크릴산(AA), 에틸헥실아크릴레이트(EHA) 및 부틸아크릴레이트(BA)로 이루어진 군에서 아크릴산을 포함하여 선택되는 2종 이상이다.

[45] 한 실시양태에서, 상기 아크릴계 점착 수지 공중합체는 해당 모노머, 용매 및 TRI의 중합 후 필름 형태로 제작된다.

[46] 한 실시양태에서, 상기 용매는 에틸아세테이트(EtOAc) 및 비점이 60℃에서 78℃인 용매들이고, 특히 EtOAc이다.

[47] 한 실시양태에서, 상기 TRI는 AIBN 및 디아조 그룹을 포함하는 TRI, 특히 AIBN이다.

[48] 한 실시양태에서, 상기 중합은 용매의 비점에서 수행되며, 특히 60 내지 78℃에서 수행된다.

[49] 본 발명에 따른 정량분석 방법으로 분석된 아크릴산의 함량은 각 모노머의 투입량과 잘 일치하고 이렇게 측정된 함량은 ^{1}H HR MAS NMR 실험 결과와도 잘 부합한다.

발명의 실시를 위한 형태

[50] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 아래에 기재한 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[51]

[52] 실시예

[53] 아크릴계 점착 수지 시료의 제조방법

[54] 아래 표 1에 명시된 바와 같이, 모노머 조성 및 이의 성분비(중량/중량)가 다른 6개의 아크릴계 점착 수지 시료[B99A1(BA 99%/AA 1%), B95A5(BA 95%/AA 5%), B90A10(BA 90%/AA 10%), E99A1(EHA 99%/AA 1%), E95A5(EHA 95%/AA 5%) 및 E90A10(EHA 90%/AA 10%)]를, 해당 함량의 모노머들, 용매(EtOAc) 및 TRI로서의 AIBN을 중합시킨 후 필름 형태로 제작하였다. 상기 중합은 용매인 EtOAc의 비점인 78에서 진행하였으며, 1시간 동안의 모노머 투입 시간에 이은 6시간의 중합 시간을 거쳐 약 99.7%의 공중합체 전환율(conversion)을 확보하였다. 중합 후 생성된 공중합체에 용매인 EtOAc를 첨가하여 코팅에 적합한 점도(1000 내지 2000cP)로 조절하였으며, 코팅 후 건조 과정을 통해 용매를 제거하였다. 코팅 시 상기 공중합체의 TSC(total solid content)는 일반적으로 10 내지 20% 정도였다.

[55] 코팅 과정은 준비된 공중합체를 바 코팅기(bar coater)를 이용하여 25μm의 두께로 이형 필름 면에 코팅하고 120℃의 오븐(convection oven)에서 3분 동안 건조시켜 용매 EtOAc와 미반응 모노머를 제거하는 것으로 이루어졌다. 건조 후 코팅 면에 박리력이 다른 이형 필름을 적층하여 양쪽 면에 이형 필름이 있는 형태로 제작하였다.

[56] [표1]

아크릴계 점착 수지 시료 6종의 모노머 조성 정보

아크릴계 점착제	중량%		
	1)BA	2)EHA	3)AA
B99A1	99	0	1
B95A5	95	0	5
B90A10	90	0	10
E99A1	0	99	1
E95A5	0	95	5
E90A10	0	90	10

[57] 1)BA: 부틸아크릴레이트, 2)EHA: 2-에틸헥실아크릴레이트, 3)AA: 아크릴산

[58]

[59] 분석방법 및 조건

[60] (1) EGA-MS(Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry) 분석

[61] 아크릴계 점착제로부터 수분이 발생하는 온도 구간의 확인을 위해 EGA-MS 분석을 실시하였다. EGA-MS법에 사용한 기기는 프론티어 라보라토리즈(Frontier Laboratories)사의 더블-샷 열분해기(Double-shot pyrolyzer)(PY-2020id)와 ALLOY-DTM 불활성 금속 컬럼(deactivated metal column)(0.15mm I.D. × 2.5m L., 코팅된 필름 두께 <0.01μm)을 장착한 애질런트(Agilent)사의 GC/MSD(Agilent 7890A GC system/5975C inert XL mass selective detector)를 사용하였으며, 열분해기 온도는 50℃에서 5분 동안 유지한 후, 분당 10℃씩 600℃까지 온도를 올리면서 피로그램(pyrogram)을 얻었다. 캐리어 가스(carrier gas)(He)의 유속(flow rate)은 1.0mL/분이었고, 분할비(split ratio)는 20:1이었다. GC/MSD의 인젝터(injector), 오븐(oven) 및 인터페이스(interface)의 온도는 300℃, 열분해기 인터페이스의 온도는 320℃, 스캔 범위는 15에서 700amu였다.

[62]

[63] (2) ^{1}H HR MAS NMR(High Resolution Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) 분석

[64] 실험장비는 Agilent 600MHz SSNMR(Solid State Nuclear Magnetic Resonance)을 이용하였으며, 프로브(probe)는 NANO 프로브를 사용하여 상온 조건(25℃)에서 실험하였다. ^{1}H HR MAS 실험은 s2pul 펄스 시퀀스(pulse sequence)를 사용하여, 스캔 수 = 16, 이완지연(relaxation delay) = 5초, 펄스 너비 = 9.5마이크로초(μsec), 획득시간(acquisition time) = 1.7초, 회전속도(spinning rate) = 2.3kHz의 조건으로 측정하였다. 시료는 HR MAS 회전자(rotor) 내부에서 $CDCl_3$에 담지하여 3시간 이상 팽윤(swelling)시킨 후 측정하였다.

[65]

[66] (3) K/F 측정기(Karl Fischer titrator)

[67] K/F 측정기의 시약(reagent)으로 HYDRANAL-Coulomat AG-Oven(Sigma-Aldrich, Cat. No. 34739-500ML-R)을 사용하였다. K/F 측정기의 추출시간(extraction time)은 300초, 스타트 드리프트(start drift)값은 20μg/분, 스톱 시간(stop time)은 OFF로 설정하였고, 측정 시 초기 드리프트(initial drift) 값은 10μg/분 이하의 상태를 유지하였다.

[68]

[69] (4) MASS(Moisture Analyzer for Solid Sample)에 의한 표준 물질의 수분 함량 측정

[70] 1% K/F 오븐 스탠다드(oven standard)($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)를 표준 물질로 사용하였고, 헬륨 유속(helium flow rate)은 100mL/분으로 설정하였다. 온도 조건은 2개의 구간으로 구성되어 있는데, 첫 번째 온도 구간은 50℃에서 5분 동안

유지하며, 밸브는 OFF 상태로 설정하여 기화물들이 퍼징되도록 하였다. 두 번째 온도 구간은 50℃에서 450℃까지 35분간 승온하도록 설정하였으며, 밸브는 ON 상태로 설정하여 기화물들이 K/F 측정기로 도입되도록 하였다.

[71]

[72] (5) MASS(Moisture Analyzer for Solid Sample)에 의한 시료의 수분 함량 측정

[73] 표준 물질의 수분 함량 측정 시와 동일하게 헬륨 유속은 100mL/분으로 설정하였다. 온도 조건은 4개의 구간으로 구성되어 있는데, 첫 번째와 두 번째 온도 구간은 상온에서 130℃까지 5분간 승온하고 130℃에서 5분간 유지하며, 밸브는 2개의 구간 모두 OFF 상태로 설정하여 기화물들이 퍼징되도록 하였다. 세 번째와 네 번째 온도 구간은 130℃에서 360℃까지 5분간 승온하고 360℃에서 10분간 유지하며, 밸브는 2개의 구간 모두 ON 상태로 설정하여 기화물들이 K/F 측정기로 도입되도록 하였다.

[74] 시료는 15 내지 25mg을 분취하여 0.1mg 단위까지 정확히 무게를 측정한 후 실험에 적용하였으며, K/F 측정기를 통해 측정된 수분의 함량(μg)을 이용하여 시료 중 아크릴산의 함량을 계산하였다.

[75]

[76] 아크릴산 함량의 계산 방법

[77] 분석실험에 적용한 아크릴계 점착 수지 시료의 양과 이로부터 발생하는 수분 함량을 MASS를 활용해 측정하고 측정된 수분 함량을 아래 수식 1에 대입하여, 아크릴계 점착 수지 시료 중 아크릴산의 함량을 계산하였다:

[78] 수식 1

[79]

$$\text{AA 함량 (\%)} = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

[80] 위의 수식 1에서,

[81] AA는 아크릴산을 나타내고,

[82] W_{H2O}는 측정된 수분량(μg)이고,

[83] 분자 부분의 "2"는 아크릴산 2몰당 1몰의 H_2O가 발생한다는 의미이고,

[84] MW_{AA}는 아크릴산 모노머의 분자량(72.06g/mol)이고,

[85] 분모의 "1000"은 무게 단위의 보정을 위해 사용된 것이고,

[86] MW_{H2O}는 물 분자량(18.02g/mol)이고,

[87] W_S는 시료 양(mg)이다.

[88] 상기 수분 함량은 MASS를 활용해 355 내지 365℃의 최종 온도 범위에서 측정하였다.

[89]

[90] 분석 결과

[91] (1) MASS 분석

[92] MASS를 활용하여 측정한 아크릴계 점착 수지 시료 중 아크릴산 함량의 결과는 아래 표 2와 같다.

[93] 아래 표 2의 RSD로부터 확인할 수 있듯이, 6종의 아크릴계 점착 수지 시료 모두 재현성있는 결과를 나타냈다. 아크릴산의 함량("평균")을 살펴 보면, BA 기반 시료(B99A1, B95A5 및 B90A10)의 경우에는 이의 제조에 사용된 각 모노머의 투입량(feed)과 잘 일치하였지만, EHA 기반 시료(E99A1, E95A5, E90A10)의 경우에는 각 모노머의 투입량과 0.3 내지 0.5포인트% 정도의 차이를 나타내었다.

[94] [표2]

MASS에 의한 아크릴산 함량 분석 결과

시료	투입량 (중량%, AA)	결과 (중량% AA)	평균 (n=3)	RSD(%)
B99A1	1.0	0.9	1.0	15.9
		1.0		
		1.2		
B95A5	5.0	5.0	5.0	1.2
		4.9		
		5.0		
B90A10	10.0	10.3	10.0	2.8
		10.1		
		9.7		
E99A1	1.0	1.3	1.3	0.0
		1.3		
		1.3		
E95A5	5.0	4.7	4.5	4.0
		4.3		
		4.6		
E90A10	10.0	10.3	10.4	0.5
		10.4		
		10.4		

[95] (2) ^{1}H HR MAS NMR 분석

[96] MASS 실험을 통해 얻은 표 2에 기재된 바와 같은 아크릴계 점착 수지 시료 중 아크릴산 함량 값의 정확도를 확인하기 위해 ^{1}H HR MAS NMR 분석을 수행하였고 수득된 결과는 아래 표 3과 같다.

[97] 아크릴산 함량에 대한 위의 표 2에 기재된 MASS를 활용한 결과와 아래 표 3에 기재된 ^{1}H HR MAS NMR을 활용한 결과를 비교해 보면, E95A5(EHA 95%/AA

5%) 시료를 제외한 나머지 5종의 경우 0.1포인트%, 0.2포인트% 또는 0.4포인트%의 차이를 보여 모두 0.5포인트% 이내의 차이를 나타냈지만, E95A5(EHA 95%/AA 5%) 시료의 경우에는 4.5중량%(MASS) 및 5.5중량%(NMR)로서 1.0포인트%의 차이를 나타냈다. 이는 ^{1}H HR MAS NMR 실험 시 검출되는 수분 피크로 인한 오차일 것으로 판단된다.

[98] [표3]

^{1}H HR MAS NMR에 의한 아크릴산 함량 분석 결과

시료	투입량 (중량%, AA)	^{1}H HR MAS NMR에 의한 성분비(중량/중량)		
		AA	BA	EHA
B99A1	1.0	1.1	98.9	-
B95A5	5.0	5.2	94.8	-
B90A10	10.0	10.4	89.6	-
E99A1	1.0	1.2	-	98.8
E95A5	5.0	5.5	-	94.5
E90A10	10.0	10.9	-	89.1

[99] 표 2의 MASS에 의한 아크릴산 함량 분석 결과와 표 3의 ^{1}H HR MAS NMR에 의한 아크릴산 함량 분석 결과로부터, 본 발명에 따라 아크릴계 점착 수지 공중합체로부터 발생하는 수분 함량을 MASS를 활용해 측정하고 수득된 수분량과 사용된 아크릴계 점착 수지 공중합체의 양을 위의 수식 1에 대입하여 계산함으로써, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량을 재현성있게 수득할 수 있고, 이러한 함량은 ^{1}H HR MAS NMR 분석결과와도 부합된다는 것을 알 수 있다.

[100] 이상에서는 본 발명에 따른 바람직한 실시양태를 기술하였으나, 이는 예시적인 것이며 당업계의 통상의 지식을 가진 자라면 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아니고 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시양태가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 2종 이상의 아크릴산 모노머가 중합된 아크릴계 점착 수지 공중합체로부터 발생하는 수분 함량을 MASS(Moisture Analyzer for Solid Sample)를 활용해 측정하고 아래 수식 1에 대입하는 것을 포함하는, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법:

수식 1

$$\text{AA 함량 (\%)} = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

위의 수식 1에서,

AA는 아크릴산을 나타내고,

W_{H2O}는 측정된 수분량(μg)이고,

분자 부분의 "2"는 아크릴산 2몰당 1몰의 H_2O가 발생한다는 의미이고,

MW_{AA}는 아크릴산 모노머의 분자량(72.06g/mol)이고,

분모의 "1000"은 무게 단위의 보정을 위해 사용된 것이고,

MW_{H2O}는 물 분자량(18.02g/mol)이고,

W_S는 시료 양(mg)이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 수분 함량은 MASS를 활용해 355 내지 365℃의 최종 온도 범위에서 측정하는 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 2종 이상의 아크릴산 모노머가 아크릴산(AA), 에틸헥실아크릴레이트(EHA), 부틸아크릴레이트(BA), 메틸아크릴레이트(MA), 에틸아크릴레이트(EA), 에틸헥실메타크릴레이트(EHMA), 부틸메타크릴레이트(BMA), 메틸메타크릴레이트(MMA) 및 에틸메타크릴레이트(EMA)로 이루어진 군에서 아크릴산을 포함하여 선택되는 2종 이상인 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.

[청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 2종 이상의 아크릴산 모노머가 아크릴산(AA), 에틸헥실아크릴레이트(EHA) 및 부틸아크릴레이트(BA)로 이루어진 군에서 아크릴산을 포함하여 선택되는 2종 이상인 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 아크릴계 점착 수지 공중합체가 해당 모노머, 용매 및 TRI(thermal radical initiator)를 중합하여 필름 형태로 제작된 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 용매가 에틸아세테이트(EtOAc) 및 비점이 60℃에서

78℃인 용매들인 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 TRI가 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 및 디아조(diazo) 그룹을 포함하는 TRI인 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 중합이 용매의 비점에서 수행되는 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 중합이 60 내지 78℃에서 수행되는 것인, 아크릴계 점착 수지 공중합체 중의 아크릴산 함량의 분석방법.