



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0081115

(43) 공개일자

2016년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-0194339

(22) 출원일자

2014년12월30일

심사청구일자

2014년12월30일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)

(72) 발명자

조을룡

충청남도 천안시 서북구 월봉로 131, 108-1001

장선호

전라남도 순천시 북문2길 7-46(동외동, 205-44)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김정수

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 반응성 라텍스 입자를 포함하는 고분자 필름

(57) 요약

본 발명에 따른 반응성 라텍스 입자를 포함하는 고분자 필름은, 제1 반응성 라텍스 입자 및 금속 산화물을 포함하는 제2 반응성 라텍스 입자를 포함하여 다층 구조로 이루어져 낮은 계면 에너지를 가져 휨강도, 내수성 및 인장강도가 높다.

또한, 제2 반응성 라텍스 입자는 금속 산화물 입자를 포함하여 경화에 의한 고분자 필름의 물성 변화를 방지하며, 항균력이 우수하다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

박서빈

서울특별시 동작구 대방동길 81, 201동(대방동
381-1, 드림빌라트2차)

이태균

경기도 용인시 기흥구 탑실로 152, 208-1703(공세
동, 탑실마을대주피오레2단지아파트)

강승구

대전광역시 서구 동서대로1079번길 16, 8-12(내동)

김지현

대구광역시 수성구 동대구로 230, 5동 502호(범어
동, 범어우방1차아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 반응성 라텍스 입자를 포함하는 베이스 수지층; 및

금속 산화물 및 제2 반응성 라텍스 입자를 포함하는 금속 산화물 수지층을 포함하여 다층 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 필름.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1 반응성 라텍스 입자는 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체이고, 상기 제2 반응성 라텍스 입자는 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 필름.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금속 산화물은 알루미늄, 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 비스무트 및 이산화 티탄으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반응성 라텍스 입자를 포함하는 고분자 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 라텍스는 주변에서 우리가 흔히 접할 수 있는 소재로서, 접착제 또는 방수제의 원료로 사용되거나 라텍스 고무로 제조되어 풍선, 라텍스 고무 장갑, 라텍스 침구 등으로 제조되어 이용되고 있다. 특히, 최근에는 모기업에서는 내수성이 향상된 프린팅 방법 등에 이용할 수 있도록 라텍스를 이용한 잉크를 제조하여 사용되고 있다.

[0003] 하지만, 천연 고무를 사용하여 제조된 라텍스에는 천연 고무에 함유된 단백질이 일부 사용자들에게 통증이나 발진 등의 알러지 반응을 일으켜 이와 같은 특성이 문제가 되어, 이를 보완하기 위해서 알러지 반응을 일으키지 않는 합성 고무 라텍스를 제조하여 이용하고 있다.

[0004] 일반적인 합성 고무 라텍스를 제조하기 위해서는 최근에 환경 문제에 대한 인식이 점차 증가됨에 따라 물을 이용한 친환경적인 방법인 유화중합 공정으로 고분자 라텍스를 고분자 분체로 연속적으로 제조하는 방법을 사용하고 있다.

[0005] 상기한 유화중합 공정은 1차로 고분자 라텍스에 무기염류 또는 산류 등의 응집제 수용액을 투입하여 고분자 라텍스의 정전기적 안정화에 영향을 주어 라텍스 입자가 깨어지면서 라텍스 내 고분자 입자들은 서로 뭉쳐 응집되고, 이와 같이 서로 뭉쳐진 고분자 입자 슬러리(Slurry)를 제조한다. 이러한 슬러리는 물리적 결함을 형성하지 못한 일종의 다중체 모임(multi-particle assemblage)을 이루고 있기 때문에 이러한 상태로는 외부의 전단력(Shear) 등에 의해서 슬러리가 쉽게 파쇄 현상(break-up)이 일어날 수 있어, 슬러리의 강도를 증가시키기 위하여 숙성 과정을 거치게 하여 사슬 간 상호 침투에 의하여 어느 정도의 강도를 갖는 하나의 입자를 형성하도록 한다.

[0006] 하지만, 상기와 같은 공정은 대부분 과량의 응집제를 사용하여 응집과정이 매우 빨라 고분자 라텍스 입자 간 엉겨붙는 과정이 상당히 무질서해지기 때문에 최종 입자는 불규칙적인 형상이 되고 입도 분포도 상당히 넓어지는

단점이 있으며, 제조된 라텍스 소재 내에 미분말상의 분체가 다량 발생하여 탈수 및 건조 능력 저하로 인해 제품 제조시 탈수 및 건조가 느려 라텍스 필름의 제조 시간이 증가하고, 내수성 및 인장강도가 떨어지는 문제점이 있었으며, 고분자 라텍스를 사용하여 제조되는 라텍스 필름은 자외선에 약해 수분에 노출된 경우 햇볕에 말리게 되면 수분이 증발하면서 자외선에 의한 경화 현상이 발생하여 변형이 쉽게 발생할 수 있으며, 천연 라텍스에 비해 항균 능력이 낮은 단점이 있었다.

[0007] 따라서, 유화 중합 반응에 의해 제조되는 라텍스의 단점을 보완하기 위한 환경 친화적 고분자 필름 제조에 관심이 고조되고 있으며 이를 해결하기 위한 방법으로 유화중합 기술을 이용한 수용성 소재를 개발하고, 고분자 입자로 잘 분산된 균일한 상태로 존재하며 필름 형성 시 열에 의한 분산매의 증발로 입자들을 서로 융합시켜 얇은 필름을 형성시킬 수 있도록 유화중합에 의해 제조된 라텍스소재에 관한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0512224호 (공개일 : 2001.04.25)
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1168401호 (공개일 : 2010.03.31)
(특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2014-0050708호 (공개일 : 2014.04.29)
(특허문헌 0004) 한국공개특허 제10-2012-0094021호 (공개일 : 2012.08.23)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 유화 중합 반응에 의해 제조되는 라텍스의 단점을 보완하고 환경 친화적 고분자 필름 제조를 위해, 반응성 라텍스 입자를 포함하는 고분자 필름에 관한 기술 내용을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은, 제1 반응성 라텍스 입자를 포함하는 베이스 수지층 및 금속 산화물 및 제2 반응성 라텍스 입자를 포함하는 금속 산화물 수지층을 포함하여 다층 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 필름을 제안한다.

[0011] 또한, 상기 제1 반응성 라텍스 입자는 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체이고, 상기 제2 반응성 라텍스 입자는 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 상기 금속 산화물은 알루미늄, 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 비스무트, 이산화 티탄으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 반응성 라텍스 입자를 포함하는 고분자 필름은, 제1 반응성 라텍스 입자 및 금속 산화물을 포함하는 제2 반응성 라텍스 입자를 포함하여 다층 구조의 낮은 계면 에너지를 가져 휨강도, 내수성 및 인장강도가 높다.

[0014] 또한, 금속 산화물을 포함하여 경화에 의한 물성 변화를 방지하며, 종래에 제조된 고분자 필름에 비해 항균력이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 실시예에 따른 고분자 필름의 단면을 촬영한 TEM 이미지이다.
도 2는 본 실시예에 따른 고분자 필름을 촬영한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.
- [0017] 본 발명에 따른 반응성 라텍스 입자를 포함하는 고분자 필름은, 제1 반응성 라텍스 입자를 포함하는 베이스 수지층과 금속 산화물 및 제2 반응성 라텍스 입자로 이루어진 금속 산화물 수지층을 포함하여 계층화된 다층 구조를 이룬다.
- [0018] 보다 상세히 설명하면, 상기 제1 반응성 라텍스 입자는 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체를 블렌딩(blending) 후 공중합하여 베이스 수지층을 형성하도록 구성할 수 있다.
- [0019] 이를 위해서, 상기한 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체는 카르복실기를 포함하는 스티렌(styrene), 메틸스티렌(methylstyrene) 등의 비닐방향족(aromatic vinyls) 단량체, 메타크릴레이트(methacrylate)계 단량체, 탄소수 1 내지 6 정도의 알킬기를 갖는 알킬메타아크릴레이트(alkyl methacrylate) 단량체, 알코올 아크릴레이트(alcohol acrylate)계, 아크릴로나이트릴(acrylonitrile), 메타아크릴로나이트릴(methacrylonitrile) 등의 비닐시아나이드(vinyl cyanide)계 단량체, 또는 비닐클로라이드(vinyl chloride), 비닐브로마이드(vinyl bromide) 등의 비닐할로젠(vinyl halide)계 단량체 등을 단독 또는 2종 이상 혼합한 불포화 단량체를 사용할 수 있다.
- [0020] 그리고, 상기한 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체는 에폭시기를 포함하는 스티렌(styrene), 메틸스티렌(methylstyrene) 등의 비닐방향족(aromatic vinyls) 단량체, 메타크릴레이트(methacrylate)계 단량체, 탄소수 1 내지 6 정도의 알킬기를 갖는 알킬메타아크릴레이트(alkyl methacrylate) 단량체, 알코올 아크릴레이트(alcohol acrylate)계, 아크릴로나이트릴(acrylonitrile), 메타아크릴로나이트릴(methacrylonitrile) 등의 비닐시아나이드(vinyl cyanide)계 단량체, 또는 비닐클로라이드(vinyl chloride), 비닐브로마이드(vinyl bromide) 등의 비닐할로젠(vinyl halide)계 단량체 등을 단독 또는 2종 이상 혼합한 불포화 단량체를 사용할 수 있다.
- [0021] 상기한 제1 반응성 라텍스 입자는 상기한 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체를 음이온성, 양이온성, 비이온성 계면활성제 또는 이의 혼합물을 사용하여 물에 분산시키고, 계면활성제를 제거한 후, 제1 반응성 라텍스 입자의 총 중량 기준으로 5 중량% 이하의 개시제 및 응집제를 첨가해 유화 중합 반응을 통해 공중합체로 제조되어 베이스 수지층을 형성시키는 역할을 하며, 카르복실기 및 에폭시기의 반응성 작용기를 가지는 불포화 단량체를 사용함에 따라 통상적으로 사용되던 황이나 가황 촉진제를 사용하지 않고도 라텍스 필름을 제조하는 것이 가능하여, 카르복실기와 에폭시기가 유화 중합 반응을 통해 가교 반응을 일으켜 수지층의 결합력 및 기계적 강도를 증가시킬 수 있도록 고분자 사슬들이 서로 얽히고 연결되어서 연속적인 형태의 베이스 수지층을 형성시킨다.
- [0022] 참고로, 상기한 베이스 수지층은 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체 및 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체의 혼합(blending) 비율에 따라 기계적 물성이 달라질 수 있으며, 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 함량이 증가하면 가교 밀도가 증가해 인장강도가 향상되고, 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체의 비율이 증가하면 투습도가 증가하는 특성을 나타내 고분자 필름의 사용목적에 따라 다양한 혼합비율로 제조할 수 있다.
- [0023] 그리고, 반응성 라텍스 입자 제조시 불포화 단량체를 계면활성제에 분산시키는 과정에서 이온성 가교제, 안료, 충전제, 증점제 또는 pH조절제 등의 첨가제를 유화 중합 반응 전에 반응성 라텍스 입자 총 중량 기준으로 1 내지 5 중량% 범위로 추가로 첨가하여 제조되는 필름층의 물성을 향상시키도록 구성할 수 있으며, 상기한 응집제는 염산, 황산, 인산 등의 수용성 무기산 또는 염화칼슘, 황산마그네슘 등의 무기염 등을 1종 이상 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 고분자 필름의 특성에 따른 응집제의 임계 응집 농도에 의해 사용량을 조절하도록 구성할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 제2 반응성 라텍스 입자는 알루미늄, 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 비스무트로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물 나노입자를 포함하고, 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체를 다양한 불포화 단량체와 블렌딩 후, 공중합하여 수지층을 이루도록 구성할 수 있다.

- [0025] 이를 위해서, 제2 반응성 라텍스 입자는 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체를 이용할 수 있으며, 스티렌(styrene), 메틸스티렌(methylstyrene) 등의 비닐방향족(aromatic vinyls) 단량체, 메타크릴레이트(methacrylate)계 단량체, 탄소수 1 내지 6 정도의 알킬기를 갖는 알킬메타아크릴레이트(alkyl esters of methacrylic acid) 단량체, 알코올 아크릴레이트(ethyl acrylate)계, 아크릴로나이트릴(acrylonitrile), 메타아크릴로나이트릴(methacrylonitrile) 등의 비닐시아나이드(vinyl cyanide)계 단량체, 또는 비닐클로라이드(vinyl chloride), 비닐브로마이드(vinyl bromide) 등의 비닐할로젠(vinyl halide)계 단량체 등을 단독 또는 2종 이상 혼합한 불포화 단량체를 사용할 수 있으며 전체 제2 반응성 라텍스 입자의 총중량기준으로 10 내지 90 중량%로 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체를 포함하는 것이 바람직하며, 나머지 불포화 단량체는 상기한 제1 반응성 라텍스 입자를 구성하는 불포화 단량체를 추가로 첨가하여 수지층을 구성할 수 있도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0026] 상기한 제2 반응성 라텍스 입자는 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체는 개시제 및 응집제를 첨가한 후, 유화 중합 반응을 통해 공중합되어 베이스 수지층의 상면에 수지층을 형성하여, 베이스 수지층과 수지층으로 구성된 계층화된 다층 구조의 고분자 필름을 형성시킬 수 있다.
- [0027] 또한, 상기한 베이스 수지층 상에 금속 산화물 나노입자를 포함하는 제2 반응성 라텍스 입자를 코팅하여 수지층을 형성시키고 계층화된 고분자 필름을 제조할 수 있다.
- [0028] 이를 위해, 상기 제2 반응성 라텍스를 구성하는 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체를 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 이의 혼합물을 사용하여 물에 분산시키고, 계면활성제를 제거한 후, 개시제 및 응집제를 첨가해 유화 중합 반응을 통해 공중합체로 제조되어 제2 반응성 라텍스 입자를 포함하는 수지층을 형성시키며, 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체를 사용하여 베이스 수지층의 카르복실기 및 에폭시기와 가교 반응을 일으켜 수지층의 결합력 및 기계적 강도를 증가시킬 수 있도록 고분자 사슬들이 서로 얽히고 연결되어서 연속적인 형태의 수지층을 형성시켜 고분자 필름을 제조할 수 있으며, 베이스 수지층 형성을 위해 사용된 것과 동일한 첨가제를 첨가하여 금속 산화물 수지층의 물성을 더욱 향상시키도록 구성할 수 있다.
- [0029] 상기한 바와 같이 하여 제조된 고분자 필름은 반응성 라텍스 입자들 간에 입자와 입자 혹은 입자와 수지층과의 계면 접촉으로 또는 분자 상호확산에 의하여 고분자 필름의 결합력을 증가시키며, 제1 반응성 라텍스 및 제2 반응성 라텍스 간에 이온결합, 수소결합, 공유결합 등에 의해 화학적으로 가교 반응을 할 수 있는 기능성 물질이 부착되어 있어 가교 결합된 네트워크를 형성할 수 있고, 기계적 강도 및 용매 저항성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 상기한 바와 같이 하여 제조된 고분자 필름은 알루미늄, 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 비스무트, 이산화 티탄 등의 금속 산화물 입자를 포함하고, 불소 및 실란을 포함하는 불포화 단량체를 사용하여 제조되기 때문에, 자외선을 흡수할 수 있는 금속 산화물 수지층이 표면에 형성되어, 제조된 고분자 필름의 물성을 향상시켜 내구력을 향상시키는 역할을 하며, 이산화 티탄을 포함하여 제조되는 고분자 필름의 항균 활성을 증대시킬 수 있다.
- [0031] 또한, 금속 산화물 수지층과 베이스 수지층의 다층 구조의 형태로 고분자 필름이 제조되기 때문에 낮은 계면 에너지를 가져 휨강도, 내수성 및 인장강도가 높다.
- [0032] 그리고, 더욱 두꺼운 필름의 제조를 위해 동일한 방식으로 상기한 베이스 수지층과 금속 산화물 수지층을 반복 적층하도록 구성할 수 있다.
- [0033] <실시예>
- [0034] 본 실시예에 따른 고분자 필름을 제조하기 위해서, 제1 반응성 라텍스 입자는 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하고 공중합이 가능한 모노에틸렌성 불포화 단량체를 사용하였다.
- [0035] 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체는 스타이렌(styrene), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate)를 공중합한 폴리스타이렌부타디엔 공중합체를 구입하여 사용하였으며, 에폭시기를 포함하고 공중합이 가능한 모노에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌메틸 글리시딜 메타아크릴레이트를 사용하였으며 에틸렌메틸 글리시딜 메타아크릴레이트를

물에 첨가하여 유화 중합 반응을 통해 공중합시킨 것을 사용하였다.

[0036] 그리고, 제2 반응성 라텍스 입자는 불소 및 실란기를 포함하는 불포화 단량체는 불소 함유 아크릴레이트와 실란 함유 메타크릴레이트 단량체를 각각 구입하여 사용하였으며, 유화 중합 반응을 통해 공중합시에 이산화티탄을 첨가하여 제2 반응성 라텍스 입자를 제조하였다.

[0037] 또한, 개시제로는 과황화칼륨(potassium persulfate)을 사용하였으며, 유화제는 음이온성 계면활성제인 로틸황산나트륨(sodium lauryl sulfate, SLS)을 사용하였으며, 멸균된 탈이온증류수(distilled deionized water, DDI)를 유화 중합을 위해 사용하였다.

[0038] 그리고, 반응기는 용량 500 mL 파이렉스 상하 분리형 3구 플라스크를, 중합에 사용한 반응기는 용량 1L 파이렉스 상하 분리형 5구 플라스크를, 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 패들 타입을 사용하였다. 모터는 회전 속도가 0 내지 400 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0 내지 100℃ 까지 조절되는 항온수조를 사용하였고, 온도계는 온도 컨트롤러를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고 이음부분은 실리콘 오일을 사용하여 밀폐하였다.

[0039] 표 1은 반응성 라텍스 입자를 제조하기 위해 사용된 반응물 및 첨가물의 조성을 나타낸 표이다.

[0040] [표 1]

조성	첨가량(g)	
	카르복실기를 포함하는 불포화 단량체	에폭시기를 포함하는 불포화 단량체
SB 씨드	-	700
스타이렌	74.4	6.5
부틸 아크릴레이트	8536	7.5
글리시딜 메타아크릴레이트	-	4.2
로틸황산나트륨	0.288	0.4
과황화칼륨	1.6	0.14
탈이온증류수	620	-

[0041]

[0042] 상기한 반응기를 이용해 표 1에 나타낸 조성으로 먼저, 에폭시기를 포함하고 공중합이 가능한 불포화 단량체를 제조하기 위해서, 반회분식 씨드 유화 중합방법을 이용하여 씨드 입자로 사용될 poly(styrene-co-butyl acrylate, SB) 공중합체를 제조하였다.

[0043] 이때, 스타이렌과 부틸 아크릴레이트 단량체를 유리전이온도가 0 ℃가 되도록 조성을 조절하였고, 유화제와 개시제를 연속상인 물에 첨가하여 배치 중합하여 제조하였다.

[0044] 그리고, 두번째 단계에서는 제조된 라텍스를 씨드로 이용하여 탈이온증류수, 과황화칼륨(potassium persulfate), 그리고 로틸황산나트륨(sodium lauryl sulfate, SLS)을 첨가한 후 에폭시기를 포함하는 단량체 혼합물을 0.5mL/분의 속도로 씨드 라텍스에 투입하였으며, SB 입자 표면에 에폭시기가 도입된 poly(styrene-co-butylacrylate-co-glycidyl methacrylate, SB-G)를 제조하였다.

[0045] 그리고, 카르복실기가 도입된 폴리스타이렌부타디엔 공중합체와 에폭시기가 도입된 에틸렌메틸 글리시딜 메타아크릴레이트 공중합체를 메틸전 블렌딩하고 평평한 플레이트 상에 부어 50 ℃에서 24시간 건조하여 베이스 수지층을 형성시키고, 베이스 수지층의 상면에 이산화티탄 입자가 담지된 불소 함유 아크릴레이트와 실란 함유 메타크릴레이트 단량체 공중합물의 슬러리를 코팅하였다.

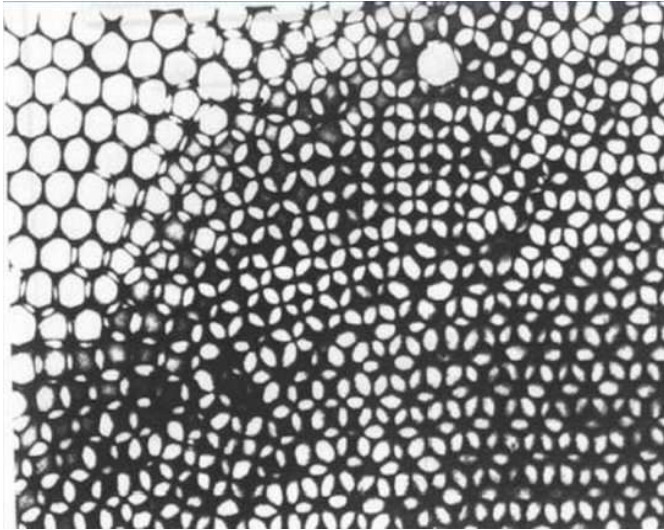
[0046] 코팅 후, 50 ℃에서 24시간 건조하여 금속 산화물 수지층을 형성시킨 후, 입자 표면에 존재하는 카르복실기와 에폭시기 그리고 불소 및 실란기의 화학적 계면 경화 반응을 위해서, 150 ℃에서 시간별로 2시간 동안 경화시켜

도 1 및 도 2에 나타난 바와 같은 고분자 필름을 제조하였다.

[0047]

도면

도면1



도면2

