

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 4 월 17 일 (17.04.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/058199 A1

- (51) 국제특허분류:
C09J 4/00 (2006.01) C09J 11/00 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008961
- (22) 국제출원일: 2013 년 10 월 8 일 (08.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0111648 2012 년 10 월 9 일 (09.10.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 하재웅 (HA, Jae Woung); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김영민 (KIM, Young-Min); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한정섭 (HAN, Jung Sup); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송공주 (SONG, Kong Ju); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김미영 (KIM, Mi Young); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이금형 (LEE, Kumhyoung); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울시 강남구 역삼 1 동 642-16 번지 성지하이츠 2 차빌딩 1403 호, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ACRYLIC EMULSION ADHESIVE COMPOSITION COMPRISING NANO SIZED LATEX PARTICLES HAVING A MONO-MODAL PARTICLE SIZE DISTRIBUTION, AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 발명의 명칭 : 모노모달 입도분포의 나노 사이즈 라텍스 입자를 포함하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to an acrylic emulsion adhesive composition which comprises latex particles wherein 3 or more different types of anionic emulsifiers cover polymer fine particles comprising (A) a main monomer consisting of a (meth)acrylic acid ester monomer having a C₁-C₁₄ alkyl group, (B) an auxiliary monomer consisting of one or more monomer selected from the group consisting of monomers comprising an alkyl ester, a vinyl ester, an unsaturated ester group or a mixture thereof and a cyano group, monomers comprising an amine group, and styrene-based monomers having a vinyl group, (C) a functional monomer consisting of a monomer having a carboxyl group and/or hydroxyl group, and (D) a crosslinking agent; and the composition has an outstandingly stable high-solids fraction in which the latex particles have a nano-sized mean particle size and monomodal form of particle size distribution. The present invention also relates to a production method for the acrylic emulsion adhesive composition.

(57) 요약서: 본 발명은, (A) 주단량체로서 C₁-C₁₄ 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체; (B) 부단량체로서 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기 또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체, 아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 단량체; (C) 기능성 단량체로서 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체; 및 (D) 가교제;를 포함하는 중합체 미립자를 3 종 이상의 음이온 유화제들이 감싸고 있는 라텍스 입자를 포함하고 있고, 상기 라텍스 입자는 나노 사이즈의 평균입경 및 모노모달(monomodal)형태의 입경 분포를 가지는 고고형분의 안정성이 우수한 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2014/058199 A1

명세서

발명의 명칭: 모노모달 입도분포의 나노 사이즈 라텍스 입자를 포함하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은, 모노모달 입도분포의 나노 사이즈 라텍스 입자를 포함하는 고고형분의 코팅성이 우수한 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, (A) 주단량체로서 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체; (B) 부단량체로서 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기 또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체, 아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체; (C) 기능성 단량체로서 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체; 및 (D) 가교제; 를 포함하는 중합체 미립자를 3 종 이상의 음이온 유화제들이 감싸고 있는 라텍스 입자를 포함하고 있고,
- [2] 상기 라텍스 입자는 나노 사이즈의 평균입경 및 모노모달(monomodal)형태의 입경 분포를 가지고 고고형분의 코팅성이 우수한 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 점착제(Pressure-Sensitive Adhesive, PSA)는 작은 압력으로 피착제에 점착하는 성질을 가진 반고체 상태의 물질로서, 점착제와는 다른 점탄성적인 물질로 초기 점착력, 점착력, 응집력의 기본적인 성질을 가지고 있으며, 제품의 상표, 광고는 물론 인쇄, 화학, 의약품, 가전제품, 자동차, 문구 등 거의 전 산업분야에 사용되고 있다.
- [4] 점착제는 제조 시 이용되는 모노머에 따라 아크릴계, 고무계, 실리콘계, EVA계 등으로 분류할 수 있고, 형태에 따라 용제형, 에멀전형, 핫멜트형으로 분류할 수 있다.
- [5] 과거 점착테이프와 점착라벨 등에 사용되던 점착제의 대부분은 고무계 점착제, 용제형 점착제이었으나, 친환경적인 점착제에 대한 수요가 증가하면서 무용제형 점착제에 대한 관심과 기술 개발이 진행되어, 현재에는 무용제형 점착제의 개발과 생산량이 크게 증가되었고, 앞으로도 지속적으로 증가될 추세이다. 무용제형 점착제는 대표적으로 수계 에멀전 중합법에 의해서 중합된다.
- [6] 아크릴계 점착제는 경제성과 가공성 향상의 측면에서, 고고형분 및 저점도 특성이 요구된다. 하기의 선행기술들은, 고고형분 및 저점도 특성을 갖는 아크릴계 점착제를 개시하고 있다.
- [7] 구체적으로, 대한민국 공개특허 제 10-2008-0043926 호는 2단계 씨드 에멀전

공중합 방법을 사용하여 마이크론 사이즈 또는 이에 근접한 입자를 포함하고 바이모달(bimodal)형태 또는 멀티모달(multimodal)형태의 입경 분포를 갖는 고고형분 및 저점도 특성의 수성 점착제를 개시하고 있다.

- [8] 대한민국 공개특허 제 10-2009-0008702 호는 고고형분의 저점도 아크릴 에멀전 점착제를 개발하기 위해 이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제를 함께 사용하고, 계면활성제를 중합단계에서 분할 투입한다고 개시하고 있다.
- [9] 또한, 미국등록특허 제 6,706,356 호는 복수의 모노머 함량이 서로 다른 예비 에멀전들을 2개의 구별된 공급원료로 반응기에 서로 다른 투입 속도로 공급함으로써, 바이모달 형태 또는 멀티모달 형태의 입경 분포를 갖는 에멀전을 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [10] 상기한 선행기술들은, 고고형분의 라텍스를 제조하면서 바이모달 형태 또는 멀티모달 형태의 입자분포를 갖는 마이크론 사이즈 또는 이에 근접한 입자들을 포함하는 아크릴계 에멀전 점착제를 개시하고 있음을 알 수 있다.
- [11] 그러나, 다양한 입자모양의 고고형분의 라텍스는 안정성이 문제가 되는데, 라텍스 안정성이 낮으면 중합 중에 응집물이 과량 발생하여 중합 후 필터에 문제가 발생하고 저장할 때도 안정성이 문제가 되어 라텍스가 굳어버리는 현상이 발생할 수 있다. 그리하여 안정성 보장을 위해 추가로 유화제를 투입하여야 하는데 이는 점착력을 낮추는 원인이 되기도 한다. 또한, 아크릴계 점착제가 도포된 종이 및 필름 라벨과 같은 기재의 박리력 및 점착제의 응집력을 높게 유지시키기 위해서는, 모노모달(monomodal)형태의 입경 분포를 갖는 나노 사이즈의 라텍스(latex)입자들이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 이에, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 2 종 이상의 음이온 유화제만으로 이루어진 유화액에 단량체들의 유화 중합체인 프리 에멀전(pre emulsion)을 혼합하는 경우, 2 종 이상의 음이온 유화제만으로 이루어진 입자 내로, 수용액 중의 부유 모노머 또는 부유 중합체들이 유입함으로써, 라텍스 안정성이 높으며 모노모달 형태의 입경 분포를 갖는 나노 사이즈의 라텍스 입자들을 포함하는 고고형분 및 저점도의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

- [13] 따라서, 본 발명에 따른 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은,
- [14] (A) 주단량체로서 C₁-C₁₄ 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체; (B) 부단량체로서 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기 또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체, 아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체; (C) 기능성 단량체로서 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체; 및 (D)

가교제; 를 포함하는 중합체 미립자를 3 종 이상의 음이온 유화제들이 감싸고 있는 라텍스 입자를 포함하고 있고, 상기 라텍스 입자는 나노 사이즈의 평균입경 및 모노모달(monomodal)형태의 입경 분포를 가지고 라텍스 안정성이 우수한 것을 특징으로 한다.

- [15] 본 명세서에서, 상기 모노모달은, 입도분석기(Dynamic Light Scattering: DLS, Nicomp 380)를 이용하여 분석할 때, 표준편차가 1% 이상 내지 40% 미만의 범위 이내, 바람직하게는, 1% 이상 내지 35% 이하의 범위 이내 인 것으로 정의할 수 있다. 바이모달(bimodal) 또는 멀티모달(multimodal)은, 상기 입도분석기를 이용하여 입자의 크기와 분포를 확인할 때, 표준편차가 40% 이상인 경우일 수 있다. 표준편차가 40% 이상인 경우에는, 입자크기 피크(peak)이 두 개 이상으로 나타날 수 있다.
- [16] 본 발명에 따른 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은, 라텍스 안정성이 우수하고 바람직하게는, 라텍스 내의 응집물의 양이 1000 ppm 이하이고 나노 사이즈의 평균입경, 바람직하게는, 0.1 μm 이상 내지 0.4 μm 이하의 평균입경 및 모노모달 형태의 입경 분포를 가지는 라텍스 입자들을 포함하고 있으므로, 기재에 대한 유지력 및 점착제 자체의 응집력이 높게 유지되는 장점이 있다.
- [17] 또한, 본 발명에 따른 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은, 고고형분 및 저점도를 갖는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물로서, 구체적으로, 60% 이상의 고형분 함량 및 500 내지 1500 cps의 점도를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [18] 이러한 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은, 3 종 이상의 음이온 유화제를 사용하여 제조할 수 있다.
- [19] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기한 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하는 방법은, 하기와 같은 (i) 내지 (iv) 과정을 포함하여 이루어진 것일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [20] (i) 과정은, 2 종 이상의 음이온 유화제들만으로 이루어진 유화액을 제조하는 과정으로서, 하기 프리 에멀전(pre-emulsion) 제조과정과 별도로 2 종의 음이온 유화제 및 물을 포함하는 유화액을 제조한다.
- [21] 이러한 과정을 통해 안정한 수 나노미터 크기의 초기 입자(micelle)가 안정적으로 형성된다.
- [22] (ii) 과정은, 주단량체, 부단량체 및 기능성 단량체 등을 유화중합하여 프리 에멀전을 제조하는 과정으로서, (a) 주단량체로서 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체, (b) 부단량체로서 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기 또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체, 아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체, (c) 기능성 단량체로서 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체, (d) 가교제 및 (e) 2 종 이상의 음이온 유화제를 물에 혼합하여 프리 에멀전을 제조한다.
- [23] 이 과정을 통해서 상기 프리 에멀전 내에는, 나노 사이즈의 라텍스 입자들이

형성된다.

- [24] 상기 (i) 과정의 2 종 이상의 음이온 유화제와 (ii) 과정의 2 종 이상의 음이온 유화제는 서로 상이할 수 있다.
- [25] 구체적으로, 상기 (i) 과정의 2 종 이상의 음이온 유화제는, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 알킬 디페닐옥사이드 디설포네이트로 이루어진 군에서 선택된 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [26] 상기 (ii) 과정의 2 종 이상의 유화제는, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 알킬 디페닐옥사이드 디설포네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상과 소듐 디옥틸 설포석시네이트로 포함할 수 있다.
- [27] (iii) 과정은, 상기 유화액에 중합 개시제를 투입한 후, 상기 프리 에멀전 및 중합 개시제를 균등한 비율로 소정의 시간 동안 연속 투입하는 과정이다.
- [28] 본 발명의 비제한적인 실시예에서, 상기 유화액에 투입되는 중합 개시제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.001 내지 0.02 중량부일 수 있고, 상기 프리 에멀전과 함께 투입되는 중합 개시제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 0.5 중량부일 수 있으며, 상기 소정의 시간은, 3 시간 내지 5 시간일 수 있다.
- [29] 이 과정을 통해서, 수용액 중에 부유 모노머 또는 중합체들이 상기 (i) 과정에서 생성된 초기 입자들 내로 유입된다.
- [30] (iv) 과정은, 중합 개시제의 존재 하에서, 상기 (iii) 과정의 결과물을 가온 중합하는 과정이다. 이 과정을 통해, 단량체들의 중합이 이루어진다.
- [31] 이 경우, 중합 개시제는 주단량체 100 중량부 대비 0.001 내지 0.02 중량부가 더 투입될 수 있고, 상기 가온 중합은, 75 내지 85°C의 온도를 40분 내지 80분 정도 유지하는 것일 수 있다.
- [32] 상기한 중합 개시제는, 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 중합 개시제로서, 구체적인 예로서, 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염 및 과산화수소 중에서 선택되는 1종 이상의 것을 들 수 있다.
- [33] 상기한 방법으로 제조된 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은 알칼리성 물질로 중화시킨 다음에 점착제의 주성분으로 사용된다. 상기 알칼리성 물질은 1가 금속 또는 2가 금속의 수산화물, 염화물, 탄산염 등의 무기물, 암모니아 또는 유기 아민 등일 수 있으며, 암모니아를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [34] 이러한 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법은, 이원화된 유화액 제조과정과 프리 에멀전 제조과정 이후, 유화액에 프리 에멀전을 혼합하는 단순화된 제조과정으로 이루어져 있으므로, 종래의 고고형분, 저점도의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하는 방법들에 비해 공정성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [35] 상기한 주단량체, 부단량체, 기능성 단량체, 가교제 및 음이온 유화제의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니다.

- [36] 구체적으로, 주단량체로서, 상기 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타) 아크릴산 에스테르 단량체는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 및 라우릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트일 수 있다.
- [37] 이러한 주단량체는, 초기 점착력에 영향을 미치므로, 상기한 주단량체, 부단량체, 기능성 단량체들의 혼합물의 전체 중량을 기준으로 70 내지 90 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 70 중량% 미만인 경우에는 만족할 만한 초기 점착력을 확보할 수 없으므로 바람직하지 않다.
- [38] 부단량체로서, 상기 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기 또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체, 아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로 이루어진 군은, 비닐아세테이트, 플루오르화니트릴, 염화니트릴, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아마이드, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-t-부틸스티렌을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 아크릴로니트릴일 수 있다.
- [39] 이러한 부단량체는 주단량체와 중합되어 점착제의 응집력에 영향을 미치므로, 상기한 주단량체 100 중량부 대비 10 내지 60 중량부를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 10 중량부 미만인 경우에는, 응집력이 저하되어 박리 시 전사가 발생하게되므로 바람직하지 않고, 60 중량부 초과인 경우에는, 점착력이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [40] 기능성 단량체로서, 상기 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체는, 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산, 이타콘산, 및 아크릴산, 메타아크릴산, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 히드록시옥틸(메타)아크릴레이트, 히드록시라우릴(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필글리콜(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 아크릴산, 메타아크릴산, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트일 수 있다.
- [41] 이러한 기능성 단량체는 점착력, 응집력 등에 영향을 미치므로, 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 1 내지 20 중량부를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 1 중량부 미만인 경우에는, 응집력이 저하되어 박리 시 전사가 발생하게되므로 바람직하지 않고, 20 중량부 초과인 경우에는, 점착력이 저하되므로 바람직하지 않다.

- [42] 또한, 상기 가교제는, 알릴메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트, 헥산디올프로폭시레이트디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에톡시레이트디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜프로폭시레이트디아크릴레이트, 트리메틸프로판에톡시레이트트리아크릴레이트, 트리메틸프로판프로폭시레이트트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨에톡시레이트트리아크릴레이트, 펜타에리트로톨프로폭시레이트트리아크릴레이트, 비닐트리메톡시실란 및 디비닐벤젠 등에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 알릴메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트일 수 있다.
- [43] 이러한 가교제의 투입으로 응집력과 재박리성을 향상시킬 수 있고, 바람직한 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 1 중량부일 수 있다.
- [44] 상기 음이온 유화제는, 포스페이트계, 카르복실레이트계, 설페이트계, 석시네이트계, 설포석시네이트계, 설포네이트계, 디설포네이트계로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 3 종 이상의 음이온 유화제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 5 중량부일 수 있고, 상기 유화액 제조과정 중에는, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 3 중량부가 공급되고, 상기 프리에멀전 제조과정 중에는, 주단량체 100 중량부 대비 2 내지 6 중량부가 공급될 수 있다.
- [45] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 3 종 이상의 음이온 유화제는, 소듐 알킬 설페이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 설페이트, 소듐 라우릴 에테르 설페이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(Sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate), 소듐 라우릴 설페이트(Sodium lauryl sulfate), 소듐 알킬 설포네이트, 소듐 알킬 에테르 설포네이트, 소듐 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 리니어 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 알파-올레핀 설포네이트, 소듐 알코올 폴리옥시에틸렌 에테르 설포네이트, 소듐 디옥틸 설포석시네이트(Sodium dioctyl sulfosuccinate), 소듐 퍼플루오로옥탄설포네이트, 소듐 퍼플루오로부탄설포네이트, 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트(Alkyl diphenyloxide disulfonate), 소듐 디옥틸 설포석시네이트(Sodium dioctyl sulfosuccinate, DOSS), 소듐 알킬-아릴 포스페이트, 소듐 알킬 에테르 포스테이트, 소듐 라우오릴 사르코시네이트 등으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다. 다만, 이들로 제한되는 것은 아니고, 공지된 음이온 유화제들은 모두 본 발명의 내용으로 포함될 수 있다.
- [46] 한편, 상기한 프리 에멀전 제조과정은, 사슬 이동제를 더 포함할 수 있고, 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 사슬 이동제는, 소듐 카보네이트, 소듐

메틸알릴 설프네이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 한 종류의 단량체로만 구성된 중합체인 호모 폴리머들을 미셀 내로 들여보내는 관능기를 가진 것이면 본 발명의 효과를 발휘하기 위한 사슬 이동제로서 사용될 수 있다. 상기 사슬 이동제는 음이온성 유화제로서도 작용할 수 있다. 바람직한 함량은 주단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 1 중량부일 수 있다.

- [47] 본 발명은 또한 상기한 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 포함하는 수성 점착제가 종이 또는 필름 라벨의 일면 또는 양면에 도포되어 형성된 보호필름을 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [48] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[49]

[50] <실시예 1>

- [51] 본 발명의 하나의 실시예에 따른 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은 하기와 같은 과정을 통해 제조할 수 있다.

- [52] 온도계, 교반기, 적하 깔대기, 질소가스 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 3L 용량의 유리 반응기에 증류수 360 g과 계면활성제로서 30 중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 5g 그리고 30 중량% 소듐 라우릴 설페이트 10g을 넣고 교반하면서 반응기 내부를 질소로 치환한 다음, 질소 분위기 하에서 80°C로 승온시키고 이를 60분간 유지하였다.

- [53] 상기 유화액 제조과정과 별도로, 프리 에멀전을 제조하기 위해 비이커에 부틸아크릴레이트(BA) 330 g, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 930 g, 비닐아세테이트 110 g, 아크릴로니트릴 76g, 아크릴산(AA) 60 g, 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트 3g을 혼합한 단량체 혼합물에 30중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 50g, 60중량% 소듐 디옥틸 설프석시네이트 15g, 소듐 카보네이트 2g, 소듐 메틸알릴 설프네이트 2g 및 증류수 300g으로 이루어진 용액을 투입하고 교반기로 섞어 백탁의 프리 에멀전을 제조하였다.

- [54] 유화액이 담긴 유리 반응기에 10중량% 과황산 암모늄 10g을 투입하고 10분 동안 교반하여 용해하였다.

- [55] 유화액이 담긴 유리 반응기에 상기 프리 에멀전과 10 중량% 과황산 암모늄 수용액 180 g을 4 시간동안 균등하게 연속 투입하고, 이후 10중량% 과황산 암모늄 수용액 10 g을 더 투입한 다음, 80°C의 온도를 1시간 동안 유지시킨 다음, 상온으로 냉각하여 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

- [56] 상기 에멀전 아크릴계 수지에 28 중량%의 암모니아 수용액을 첨가하여 pH를 7.5로 조절하였다.

[57]

[58] <실시예 2>

[59] 실시예 1의 유화액 제조과정에서, 30 중량% 소듐 라우릴 설페이트의 함량을 2배로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[60]

[61] <실시예 3>

[62] 실시예 1의 유화액 제조과정에서, 계면활성제 중 30 중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 그리고 30 중량% 소듐 라우릴 설페이트의 함량을 2배로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[63]

[64] <실시예 4>

[65] 실시예 3의 프리에멀전 제조과정에서, 계면활성제 중 30 중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 60g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[66]

[67] <실시예 5>

[68] 실시예 3의 프리에멀전 제조과정에서, 계면활성제 중 30 중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 70g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[69]

[70] <실시예 6>

[71] 실시예 1의 유화액 제조과정에서, 계면활성제를 30 중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 5g 그리고 30 중량% 소듐 도데실 디페닐옥사이드 디설포네이트 10g으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[72]

[73] <실시예 7>

[74] 실시예 6의 유화액 제조과정에서, 30 중량% 소듐 도데실 디페닐옥사이드 디설포네이트의 함량을 2배로 한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[75]

[76] <실시예 8>

[77] 실시예 6의 유화액 제조과정에서, 계면활성제를 30 중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 그리고 30 중량% 소듐 도데실 디페닐옥사이드 디설포네이트의 함량을 2배로 한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[78]

[79] <비교예 1>

[80] 실시예 1에서, 유화액을 제조과정을 생략한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[81]

[82] <비교예 2>

[83] 실시예 1의 유화액 제조과정에서, 계면활성제로서 30중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 10g 만을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[84]

[85] <비교예 3>

[86] 실시예 1의 유화액 제조과정에서, 계면활성제로서 30중량% 소듐 라우릴 설페이트 20g 만을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[87]

[88] <비교예 4>

[89] 실시예 1의 유화액 제조과정에서, 계면활성제로서 60중량% 소듐 디옥틸 설포석시네이트 15g 만을 투입하고, 프리 에멀전 제조과정에서, 계면활성제로서 30중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 50g 만을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[90]

[91] <비교예 5>

[92] 비교예 4의 유화액 제조과정에서, 계면활성제로서 30중량% 소듐 라우릴 설페이트 20g 만을 투입한 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[93]

[94] <비교예 6>

[95] 실시예 1에서 유리 반응기에 고형분 함량 55중량%의 150 nm 에멀전 라텍스 130g 과 증류수 130g 을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다. 비교예 6은 종래의 씨드를 사용하여 고고형분 저점도의 중합체를 제조하는 방법이다.

[96]

[97] <비교예 7>

[98] 실시예 1의 유화액 제조과정에서, 계면활성제로서 음이온 반응형 유화제인 20 중량% 소듐 폴리옥시에틸렌 노닐에테르 설퍼릭 에스테르(sodium polyoxyethylene nonylether sulfuric ester; Hitenol KH-10) 4g 만 투입하고, 프리에멀전 제조과정에서, 계면활성제로서 20 중량% Hitenol KH-10(음이온계 반응형 유화제) 30g만 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다. 비교예 7은 음이온계 반응형 유화제를

사용하여 고고형분 저점도의 중합체를 제조하는 방법이다.

[99]

[100] <비교예 8>

[101] 비교예 7의 유화액 제조과정에서, 계면활성제로서 20 중량% Hitenol KH-10 8g 만 투입하고, 프리에멀전 제조과정에서, 계면활성제로서 20 중량% Hitenol KH-10 40g만 투입한 것을 제외하고는 비교예 7과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[102]

[103] <비교예 9>

[104] 비교예 7의 유화액 제조과정에서, 계면활성제로서 20 중량% Hitenol KH-10 13g 만 투입하고, 프리에멀전 제조과정에서, 계면활성제로서 20 중량% Hitenol KH-10 30g만 투입한 것을 제외하고는 비교예 7과 동일한 방법으로 에멀전 아크릴계 수지를 제조하였다.

[105]

[106] <실험예 1>

[107] 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조된 에멀전 아크릴계 점착제의 고형분 함량, 점도, 응집물 함량, 입경 분포를 하기의 방법으로 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[108]

[109] 고형분 함량 측정

[110] 에멀전 라텍스 1 내지 2g 을 알루미늄 접시에 떨어뜨려 건조 전의 무게를 측정하고, 알루미늄 접시를 150°C의 오븐에서 20분간 건조한 후, 알루미늄 접시의 무게를 측정하였다. 하기의 식을 이용하여 고형분 함량을 계산하였다.

[111]

$$\text{고형분의 함량(\%)} = \frac{\text{건조 전 무게} - \text{건조 후 무게}}{\text{건조 전 무게}} \times 100$$

[112]

[113] 점도 측정

[114] Brookfield DV-III Ultra 점도계를 이용하여 측정하였다. 측정조건은 25°C, Spindle No. LV3, 12 rpm으로 설정하였다.

[115]

[116] 응집물 함량 측정

[117] 에멀전 라텍스 100g 을 눈금 크기 74 μm 의 표준체를 이용하여 거르고, 걸러진 응집물을 흘러내리는 물이 투명하게 될 때까지 증류수로 씻은 후, 110°C 이하의 온도에서 건조하였다. 건조된 잔량의 무게와 건조 전의 무게를 측정하고 상기 식을 이용하여 응집물 함량을 계산하였다.

[118]

[119] 입자분포 측정

[120] Nicomp 380 입도분석기를 이용하여 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 입자들의 입자의 크기와 분포도를 측정하였다.

[121]

[122] <실험예 2>

[123] 상기한 실시예들 및 비교예들에서 제조된 에멀전 아크릴계 점착제 수지를 실리콘이 코팅된 이형지 위에 도포하고, 120°C 의 오븐에서 1분간 건조하여 아크릴계 점착수지 층이 $20\ \mu\text{m}$ 두께를 갖도록 하였다. 이것을 종이와 라미네이션하여 종이라벨을 만들고 $1\ \text{inch} \times 100\ \text{mm}$ 크기로 재단하여 종이라벨 시편을 제조하였다. 점착특성을 하기의 방법으로 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[124]

[125] 박리력 시험

[126] 점착 테이프 시편의 점착력은 JIS Z 0237에 준하고 2kg 롤러 $300\ \text{mm/min}$ 의 속도로 2회 왕복시켜 유리판 위에 부착시키고 20분 동안 상온에서 숙성시킨 후 TA Texture Analyzer 기기를 사용하여 $300\ \text{mm/min}$ 의 속도로 90° 박리하면서 측정하였다.

[127]

[128] 초기 점착력(Loop Tack) 측정 방법:

[129] FINAT TEST METHOD No. 9 에 의거하여 종이시편을 고리모양으로 만들어 유리 표면에 압력을 가하지 않은 채 붙이고 5초 동안 TA Texture Analyzer 기기를 사용하여 $300\ \text{mm/min}$ 의 속도로 박리하면서 측정하였다.(N/in)

[130]

[131] <표 1>

[132]

구분	고형분 함량(%)	점도(cps)	평균입경 (nm)	표준 편차(%)	응집물 함량 (ppm)	90°박리력 (N/in)	초기 점착력 (N/in)
실시예 1	63	800	280	27	500	7.5	19
실시예 2	63	700	270	30	150	8	18
실시예 3	63	750	260	33	400	7	18
실시예 4	63	1150	285	22	750	8	17
실시예 5	63	1400	300	20	800	7	17
실시예 6	63	700	280	25	900	8	18
실시예 7	63	750	280	20	700	8	17
실시예 8	63	850	275	25	650	7	17
비교예 1	63	160	200/674 이중입자	46	2300	4.5	13
비교예 2	63	1260	150/600 이중입자	43	1500	6	13
비교예 3	63	900	220/700 이중입자	45	3000	6	10
비교예 4	64	4000	250	7	3500	7	9
비교예 5	64	1600	300	26	2300	5	7
비교예 6	64	2300	500	11	7000	6	15
비교예 7	64	500	330	28	6000	7	18
비교예 8	63	2800	250	12	3400	7	17
비교예 9	62	3500	220	10	1500	6	15

[133]

[134] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예들은 비교예들과 달리 400 nm 이하의 평균입경 및 모노모달의 입자분포를 가지고, 고형분의 함량이 63% 이상이며, 점도가 500 내지 1500 cps 의 범위 내이고, 응집물의 함량이 1000 ppm 이하임을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예들이 비교예들에 비해 유지력과 초기 점착력이 우수함을 확인할 수 있다.

[135] 특히, 2종 이상의 음이온 유화제를 사용하여 초기 입자를 형성하지 않은 비교예 1은 바이모달의 형태의 입경 분포를 가짐을 확인할 수 있고, 1종의 음이온 유화제를 사용한 비교예 2 내지 5의 경우에는, 응집물의 함량이 1500 ppm 이상임을 알 수 있다.

[136] 또한, 씨드를 이용하여 고고형분 저점도의 아크릴계 에멀전 수지를 제조한 비교예 6의 경우에는, 본 발명에 따른 아크릴계 에멀전 점착제 조성물에 비해 고점도이고, 평균입경이 크며, 응집물의 함량이 매우 높음을 알 수 있다.

[137] 그리고 음이온계 반응형 유화제를 사용하여 고고형분의 아크릴계 에멀전 수지를 제조한 비교예 7 내지 9의 경우, 점도가 높거나 응집물의 함량이 매우

높음을 알 수 있다.

[138]

[139] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[140]

이상에서와 같이, 본 발명에 따른 아크릴계 에멀전 점착제 조성물은, 나노 사이즈의 평균입경 및 모노모달 형태의 입경 분포를 가지는 유화 중합체 입자를 포함하고 있으므로, 기재의 박리력 및 점착제 자체의 응집력이 높게 유지되는 장점이 있다.

[141]

이러한 아크릴계 에멀전 점착제 조성물의 제조방법은, 이원화된 유화액 제조과정과 프리 에멀전 제조과정 이후, 유화액에 프리 에멀전을 혼합하는 단순화된 제조과정으로 이루어져 있으므로, 종래의 고고형분, 저점도의 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하는 방법들에 비해 라텍스 안정성을 높여 공정성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (A) 주단량체로서 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체;
 (B) 부단량체로서 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기 또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체, 아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체;
 (C) 기능성 단량체로서 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체; 및
 (D) 가교제; 를 포함하는 중합체 미립자를 3 종 이상의 음이온 유화제들이 감싸고 있는 라텍스 입자를 포함하고 있고, 상기 라텍스 입자는 나노 사이즈의 평균입경 및 모노모달(monomodal)형태의 입경 분포를 가지는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, $74\ \mu\text{m}$ 이상의 크기를 가지는 응집물의 함량이 1000 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 고형분 함량은 60% 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 점도는 500 내지 1500 cps인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 평균입경은 $0.1\ \mu\text{m}$ 이상 내지 $0.4\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 부단량체의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 10 내지 60 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 기능성 단량체의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 1 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 가교제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 1 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 3 종 이상의 음이온 유화제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 5 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는, 메틸(메타)아크릴레이트,

에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 및 라우릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

[청구항 11]

제 1 항에 있어서, 상기 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기 또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체, 아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로 이루어진 군은, 비닐아세테이트, 플루오르화니트릴, 염화니트릴, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아마이드, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-t-부틸스티렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

[청구항 12]

제 1 항에 있어서, 상기 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체는, 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산, 이타콘산, 및 아크릴산, 메타아크릴산, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 히드록시옥틸(메타)아크릴레이트, 히드록시라우릴(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필글리콜(메타)아크릴레이트, 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

[청구항 13]

제 1 항에 있어서, 상기 가교제는, 알릴메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트, 헥산디올프로폭시레이트디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에톡시레이트디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜프로폭시레이트디아크릴레이트, 트리메틸프로판에톡시레이트트리아크릴레이트, 트리메틸프로판프로폭시레이트트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨에톡시레이트트리아크릴레이트,

[청구항 14]

펜타에리트로톨프로폭시레이트트리아크릴레이트,
비닐트리메톡시실란 및 디비닐벤젠 등에서 선택된 1종 이상인
것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.
제 1 항에 있어서, 상기 3 종 이상의 음이온 유화제는,
카르복실레이트계, 포스페이트계, 설페이트계, 석시네이트계,
설포석시네이트계, 설포네이트계, 디설포네이트계로 이루어진
군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제
조성물.

[청구항 15]

제 14 항에 있어서, 상기 3 종 이상의 음이온 유화제는, 소듐 알킬
설페이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 설페이트, 소듐 라우릴
에테르 설페이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르
설페이트(Sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate), 소듐
라우릴 설페이트(Sodium lauryl sulfate), 소듐 알킬 설포네이트,
소듐 알킬 에테르 설포네이트, 소듐 알킬벤젠 설포네이트,
소듐 리니어 알킬벤젠 설포네이트, 소듐 알파-올레핀
설포네이트, 소듐 알코올 폴리옥시에틸렌 에테르 설포네이트,
소듐 디옥틸 설포석시네이트(Sodium dioctyl sulfosuccinate),
소듐 퍼플루오로옥탄설포네이트, 소듐
퍼플루오로부탄설포네이트, 알킬디페닐옥사이드
디설포네이트(Alkyl diphenyloxide disulfonate), 소듐 디옥틸
설포석시네이트(Sodium dioctyl sulfosuccinate, DOSS), 소듐
알킬-아릴 포스페이트, 소듐 알킬 에테르 포스테이트, 소듐
라우오릴 사르코시네이트으로 이루어진 군에서 선택되는 것을
특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

[청구항 16]

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 하나에 따른 아크릴계 에멀전 점착제
조성물을 포함하는 수성 점착제가 필름의 일면 또는 양면에
도포되어 형성된 것을 특징으로 하는 보호필름.

[청구항 17]

제 1 항에 따른 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하는
방법으로서,

(i) 하기 프리 에멀전(pre-emulsion) 제조과정과 별도로 2 종 이상의
음이온 유화제 및 물을 포함하는 유화액을 제조하는 과정;

(ii) 주단량체로서 C_1 - C_{14} 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르
단량체,

부단량체로서 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 불포화 에스테르기
또는 이들의 혼합물, 시안기(cyano group)를 포함하는 단량체,

아민기를 포함하는 단량체 및 비닐기를 가진 스티렌계 단량체로
이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체,

기능성 단량체로서 카르복시기 및/또는 수산기를 가진 단량체,

가교제 및 2 종 이상의 음이온 유화제를 물에 혼합하여 프리 에멀전을 제조하는 과정;

(iii) 상기 유화액에 중합 개시제를 투입한 후, 상기 프리 에멀전 및 중합 개시제를 균등한 비율로 연속 투입하는 과정; 및

(iv) 중합 개시제의 존재 하에서, 상기 (iii) 과정의 결과물을 가온 중합하는 과정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 18]

제 17 항에 있어서, 상기 유화액 제조과정 중에 포함되는 2 종 이상의 유화제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 3 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 19]

제 18 항에 있어서, 상기 프리 에멀전 제조과정 중에 포함되는 2 종 이상의 유화제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 2 내지 6 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 20]

제 17 항에 있어서, 상기 (iii) 과정에서, 유화액에 투입되는 중합 개시제의 함량은 주단량체 100 중량부 대비 0.001 내지 0.02 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 21]

제 17 항에 있어서, 상기 (iii) 과정에서, 프리 에멀전과 균등한 비율로 투입되는 중합 개시제의 함량은, 주단량체 100 중량부 대비 0.1 내지 0.5 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 22]

제 17 항에 있어서, 상기 (iv) 과정에서, 중합 개시제의 함량은 주단량체 100 중량부 대비 0.001 내지 0.02 중량부인 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 23]

제 17 항에 있어서, 상기 (ii) 과정은, 주단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 1 중량부의 사슬 이동제(chain transfer agent)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 24]

제 17 항에 있어서, 상기 (i) 과정의 2 종 이상의 음이온 유화제와 (ii) 과정의 2 종 이상의 음이온 유화제는 서로 상이한 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 25]

제 24 항에 있어서, 상기 (i) 과정의 2 종 이상의 음이온 유화제는, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 알킬 디페닐옥사이드 디설포네이트로 이루어진 군에서 선택된 둘 이상을 포함하고,

(ii) 과정의 2 종 이상의 유화제는, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 알킬

디페닐옥사이드 디설포네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상과 소듐 디옥틸 설포석시네이트로 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물 제조방법.

[청구항 26]

제 1 항에 있어서, 상기 모노모달은, 입도분석기(Dynamic Light Scattering: DLS, Nicomp 380)를 이용하여 분석할 때, 표준편차가 1% 이상 내지 40% 미만 이내의 범위인 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀전 점착제 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/008961**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09J 4/00(2006.01)i, C09J 133/04(2006.01)i, C09J 11/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J 4/00; C09J 133/00; C09J 11/08; C08F 2/44; C09J 133/08; C08F 2/26; C09J 133/04; C09J 11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: acryl emulsion adhesive, monomodal, singlemodal, latex

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0101844 A (LG CHEM. LTD.) 20 September 2010 See claim 1; and paragraphs [0031]-[0033] and [0051]-[0058].	1-26
A	UDAGAMA, RAVINDRA et al., "Synthesis of acrylic polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications." Macromolecules. 2011, vol. 44, no. 8, pp. 2632-2642. See pages 2633-2634.	1-26
A	FONSECA, GABRIELA E. et al., "Effect of bimodality on the adhesive properties of pressure sensitive adhesives: role of bimodal particle size and molecular weight distributions." Industrial and Engineering Chemistry Research. 2010, vol. 49, pp. 7303-7312. See abstract; and pages 7303-7305, 7307 and 7310.	1-26
A	JP 2005-200440 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, CO., LTD.) 28 July 2005 See paragraphs [0029]-[0032]; and claims 1-9.	1-26
A	JP 2003-335805 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 28 November 2003 See paragraphs [0010]-[0014]; and claims 1-6.	1-26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 DECEMBER 2013 (17.12.2013)

Date of mailing of the international search report

17 DECEMBER 2013 (17.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/008961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0101844 A	20/09/2010	KR 10-1082635 B1	10/11/2011
JP 2005-200440 A	28/07/2005	NONE	
JP 2003-335805 A	28/11/2003	JP 3964264 B2	22/08/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 4/00(2006.01)i, C09J 133/04(2006.01)i, C09J 11/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 4/00; C09J 133/00; C09J 11/08; C08F 2/44; C09J 133/08; C08F 2/26; C09J 133/04; C09J 11/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 아크릴 에멀전 점착제, 모노모달, 싱글모달, 라텍스

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0101844 A (주식회사 엘지화학) 2010.09.20 청구항 1; 및 단락 [0031]-[0033] 및 [0051]-[0058] 참조.	1-26
A	UDAGAMA, RAVINDRA 외 5명. `Synthesis of acrylic polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications.` Macromolecules. 2011년, 44권, 8호, 페이지 2632-2642. 페이지 2633-2634 참조.	1-26
A	FONSECA, GABRIELA E. 외 2명. `Effect of bimodality on the adhesive properties of pressure sensitive adhesives: role of bimodal particle size and molecular weight distributions.` Industrial and Engineering Chemistry Research. 2010년, 49권, 페이지 7303-7312. 요약; 및 페이지 7303-7305, 7307 및 7310 참조.	1-26
A	JP 2005-200440 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, CO., LTD.) 2005.07.28 단락 [0029]-[0032]; 및 청구항 1-9 참조.	1-26
A	JP 2003-335805 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 2003.11.28 단락 [0010]-[0014]; 및 청구항 1-6 참조.	1-26



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 12월 17일 (17.12.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 12월 17일 (17.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

홍성란

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0101844 A	2010/09/20	KR 10-1082635 B1	2011/11/10
JP 2005-200440 A	2005/07/28	없음	
JP 2003-335805 A	2003/11/28	JP 3964264 B2	2007/08/22