



등록특허 10-2495336



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월06일

(11) 등록번호 10-2495336

(24) 등록일자 2023년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 11/08 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)

C08F 220/30 (2006.01) C08F 220/34 (2006.01)

C09J 9/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09J 11/08 (2013.01)

C08F 220/285 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2021-0165501

(22) 출원일자 2021년11월26일

심사청구일자 2021년11월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120112607 A

KR1020110128192 A

KR1020120127455 A

US3974131 A

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

차채녕

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

홍지수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 11 항

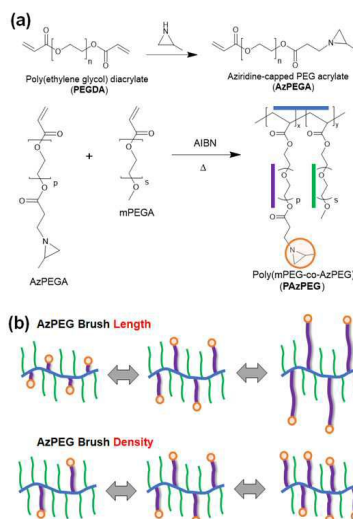
심사관 : 백정임

(54) 발명의 명칭 아지리딘기를 함유하는 고분자 브러시를 포함하는 가교제, 이의 제조방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 아지리딘기를 함유하는 고분자 브러시를 포함하는 가교제, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 상기 가교제는 고분자 브러시의 길이와 밀도를 조절함으로써 농도의 변화 없이 가교 밀도를 효과적으로 제어할 수 있으며, 다양한 기계적 및 접착 특성을 나타낼 수 있고, 양친매성 특성을 갖는 폴리에틸렌글리콜을 포함하여 용매형 및 수성 접착제 모두 사용 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/305 (2022.08)

C08F 220/34 (2022.08)

C09J 9/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172965
과제번호	20009198
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	바이오산업기술개발(R&D)
연구과제명	(2세부) 생분해성 바이오플라스틱 시제품 개발 및 실증
기 여 율	1/1
과제수행기관명	SKC주식회사
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

아지리딘기 말단기를 갖는 양친매성 고분자를 포함하는 제1 브러시 단량체 및 제2 브러시 단량체를 포함하는 브러시 공중합체를 포함하고,

상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) phenyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 가교제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제1 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜의 말단에 아지리딘기가 치환된 것을 특징으로 하는 가교제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제1 브러시 단량체의 분자량은 100 내지 1,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 가교제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제1 브러시 단량체의 치환도는 총 공중합체를 기준으로 10% 내지 85%인 것을 특징으로 하는 가교제.

청구항 5

아지리딘 화합물 및 양친매성 고분자를 혼합하여 제1 브러시 단량체를 제조하는 제1 단계; 및

상기 제조된 제1 브러시 단량체, 제2 브러시 단량체 및 개시제를 혼합하고 반응시켜 브러시 공중합체를 제조하는 제2 단계를 포함하고,

상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) phenyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 가교제의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제2 단계에서 상기 제1 브러시 단량체와 상기 제2 브러시 단량체의 몰비는 0~80:20~100인 것을 특징으로 하는 가교제의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 제1 단계는 아지리딘 화합물을 기준으로 양친매성 고분자를 1 내지 1.5의 몰비율로 혼합하고 질소분위기 및 상온에서 20~30시간 동안 교반하는 것을 특징으로 하는 가교제의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 제2 단계는 제1 및 제2 브러시 단량체의 농도는 0.1 내지 1.0 M인 것을 특징으로 하는 가교제의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 제1 단계에서 상기 양친매성 고분자의 분자량은 100 내지 1,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 가교제의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 가교제 및 예비중합체를 포함하고,

상기 예비중합체는 수성 또는 용제형 예비중합체를 포함하는 접착제.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 가교제는 상기 예비중합체 100 phr을 기준으로 하여 1 내지 20 phr(parts per hundred resin)으로 포함하는 접착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 아지리딘기를 함유하는 고분자 브러시를 포함하는 가교제, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

접착제는 가정용품에서 최첨단 전자 제품 및 의약품에 이르기까지 모든 산업 분야에서 어디에나 있습니다. 이처럼 막대한 경제적 파급효과를 감안할 때 차세대 접착제 개발을 위한 광범위한 연구가 진행되고 있다. 비용 효율적인 대량 생산을 달성하는 것 외에도 응집력(기계적 강도), 접착력 및 점착성을 효율적으로 제어하는 능력을 확보하는 것이 접착제 연구의 주요 포인트인데, 이러한 특성은 종종 복잡한 방식으로 상호 관련되기 때문이다. 응집력은 기계적 강도, 구조적 내구성 및 열적 안정성을 나타내며 가교 밀도에 의해 제어된다. 반면에, 표면에 빠르게 부착되는 능력인 점착성은 주로 내부 응집보다 표면과 접착 분자의 우선적인 상호작용에 의해 지배되며, 따라서 가교 밀도가 증가함에 따라 감소한다. 외부 전단력에 대해 표면 결합을 유지하는 능력을 설명하는 접착력은 초기에 초기 구조 붕괴를 방지하는 응집력을 증가시켜 초기에 향상되지만, 응집력이 계속 증가하면 강성이 증가하고 점착성이 손실되어 접착력이 감소한다.

[0003]

기존의 접착제용 가교제는 대부분 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 소분자 또는 올리고머이다. 일반적으로 프리폴리머 혼합물에 소량 포함되며, 이들의 유일한 목적은 베이스 폴리머를 가교시켜 응집력을 높이는 것이다. 한편, 접착 특성은 대부분 고분자 시스템의 물리적 특성에 의해 부여된다. 이들의 제한된 역할은 주로 베이스 폴리머(base polymer)에 비해 상대적으로 작은 크기가 높은 반응성으로 이어지기 때문에 농도가 증가함에 따라 다소 빠르게 접착력의 손실(및 동시 응집력 증가) 때문이다. 개별적으로 응집력을 향상시키기 위해 충전제로서의 나노 입자가 종종 복합 구조를 생성하기 위해 통합된다.

[0004]

따라서 현재의 가교 기술의 한계를 극복하기 위해서는 가교 밀도를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 물리화학적 상호작용에 의해 접착 특성에 영향을 줄 수 있는 가교제의 개발이 필요한 실정이다. 이와 관련하여 고분자 가교제('거대 가교제')는 여러 속성을 제공하기 때문에 소분자 가교제에 대한 유망한 대안으로 간주된다. 우선, 더 크고 조절 가능한 수의 반응성 관능기가 폴리머 백본(polymer backbone)에 접합될 수 있다. 따라서 전체 농도의 큰 변화 없이 넓은 범위에서 가교 밀도를 조절할 수 있다. 둘째, 다른 유형의 작용기가 동일한 중합체 사슬에 접합되어 다기능성을 나타낼 수 있다. 셋째, 충분한 물리적 상호작용과 혼화성이 보장되는 한 고분자 가교제 자체를 거대단량체로 사용할 수 있다. 따라서, 균일 용액의 농도 범위내에서, 둘 이상의 중합체성 가교결합제가

서로 반응하여 중합체성 네트워크를 형성할 수 있다. 넷째, 물리적 상호작용을 위한 경로가 거의 제공되지 않는 소분자와 달리, 고분자 가교제의 화학적 조성 및 물리적 치수는 다른 거대단량체와의 상이한 물리적 상호작용을 유도하여 생성되는 기계적 및 접착 특성을 최적화하도록 제어될 수 있다. 예를 들어, 기존의 선형 형태 대신에 폴리머 가교제에 그래프트 또는 분지형 형태를 채택하여 주변 폴리머 네트워크와의 물리적 상호 작용을 조절할 수 있다. 하전된 또는 소수성 모이어티는 각각 정전기 또는 소수성 상호작용을 생성하기 위해 추가로 포함될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1708074호(2017.02.17. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 고분자 브러시를 포함하는 가교제에 관한 것으로, 아지리딘기 및 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트를 포함하는 고분자 브러시의 길이 및 밀도를 조절하는 가교제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 아지리딘기 말단기를 갖는 양친매성 고분자를 포함하는 제1 브러시 단량체 및 제2 브러시 단량체를 포함하는 브러시 공중합체를 포함하고, 상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) phenyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate) 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 가교제를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 아지리딘 화합물 및 양친매성 고분자를 혼합하여 제1 브러시 단량체를 제조하는 제1 단계; 및 상기 제조된 제1 브러시 단량체, 제2 브러시 단량체 및 개시제를 혼합하고 반응시켜 브러시 공중합체를 제조하는 제2 단계를 포함하고, 상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) phenyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) acrylate) 및 폴리에틸렌글리콜 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 가교제의 제조방법을 제공한다.

[0009] 더불어, 본 발명은 상기 서술한 가교제 및 예비중합체를 포함하고, 상기 예비중합체는 수성 또는 용제형 예비중합체를 포함하는 접착제를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 발명의 가교제는 고분자 브러시의 길이와 밀도를 조절함으로써 농도의 변화 없이 가교 밀도를 효과적으로 제어할 수 있으며, 다양한 기계적 및 접착 특성을 나타낼 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 가교제는 양친매성 특성을 갖는 폴리에틸렌글리콜을 포함하여 용매형 및 수성 접착제 모두 사용 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 가교제에 포함된 화합물의 구조 및 가교제를 도식화한 이미지이다:(a) 아지리딘-PEG-아크릴레이트(AzPEGA) 및 메틸-PEG-아크릴레이트(mPEGA)를 라디칼 공중합하여 폴리(mPEG-co-AzPEG)를 합성하고, Az-PEG 및 mPEG 브러시(P(AzPEG))로 구성된 브러시 공중합체, (b) AzPEG 브러시의 길이와 밀도를 조정하여

P(AzPEG)의 구조를 제어.

도 2는 아지리딘 브러시(DS_{Az})의 다양한 치환도에 따른 P(AzPEG400)의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과이다.

도 3은 본 발명에 따른 가교제의 유변학적 물성을 측정한 결과이다: (a) 폴리(EHA-co-AA)와 P(AzPEG) 사이의 가교 반응 모식도; 및 P(AzPEG) 가교가 있거나 없는 폴리(EHA-co-AA)의 물리적 외관 이미지이고, (b-e) 다양한 농도(0-10%) 및 DSAz(DS1, DS3, DS5, 및 DS7)의 가교된 폴리(EHA-co-AA)의 저장 탄성률(G') 및 손실 탄성률(G'')이다.

도 4는 본 발명에 따른 가교제의 저장 탄성률 및 손실 탄성률을 측정한 결과이다: (a-c) 폴리(EHA-co-AA)와 P(AzPEG) 사이의 가교 후 측정된 최대 저장 탄성률(G'_{MAX}) 및 (d-f) G'_{MAX} 및 G''_{MAX}로부터 계산된 손실 탄젠트(Tan δ)이다.

도 5는 유리 기판에 대한 P(AzPEG) 가교된 폴리(EHA-co-AA)의 전단 탄성률 및 접착 강도를 측정하기 위해 랩 전단 테스트 수행한 결과이다: (a, d) P(AzPEG250), (b, e) P(AzPEG400) 및 (c, f) P(AzPEG 700) (*p<0.05). P(AzPEG) 가교가 없는 폴리(EHA-co-AA)를 대조군으로 사용했다.

도 6은 플라스틱 기판에 대한 P(AzPEG) 가교된 폴리(EHA-co-AA)의 전단 탄성률 및 접착 강도를 측정하기 위해 랩 전단 테스트 수행한 결과이다: (a, d) P(AzPEG250), (b, e) P(AzPEG400) 및 (c, f) P(AzPEG 700) (*p<0.05). P(AzPEG) 가교가 없는 폴리(EHA-co-AA)를 대조군으로 사용했다.

도 7은 유리 기판에 대한 P(AzPEG) 가교된 폴리(EHA-co-BA-co-MMA-co-AA-co-HEMA)의 전단 탄성률 및 접착 강도를 측정하기 위해 랩 전단 테스트 수행한 결과이다: (a, d) P(AzPEG250), (b, e) P(AzPEG400) 및 (c, f) P(AzPEG 700) (*p<0.05). P(AzPEG) 가교가 없는 폴리(EHA-co-AA)를 대조군으로 사용했다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.
- [0015] 본 발명은 아지리딘기 말단기를 갖는 양친매성 고분자를 포함하는 제1 브러시 단량체 및 제2 브러시 단량체를 포함하는 브러시 공중합체를 포함하는 가교제를 제공한다.
- [0016] 본 발명의 가교제는 제1 브러시 단량체 및 제2 브러시 단량체가 일정한 비율로 랜덤하게 공중합된 브러시 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 제1 브러시 단량체는 양친매성 고분자의 말단에 아지리딘기가 치환된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양친매성 고분자는 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate)일 수 있다.
- [0018] 상기와 같은 양친매성 고분자를 포함함으로써 본 발명의 가교제는 수성 또는 용제형 접착체에 모두 사용될 수 있다.
- [0019] 상기 제1 브러시 단량체의 분자량은 100 내지 1,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 브러시 단량체의 분자량은 200 내지 1,000 g/mol, 200 내지 700 g/mol 또는 400 내지 700 g/mol일 수 있다.
- [0020] 상기 제1 브러시 단량체의 치환도는 10% 내지 85%일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 브러시 단량체의 치환도는 15% 내지 85%, 15% 내지 70% 또는 20% 내지 85%일 수 있다.
- [0021] 상기와 같이 제1 브러시 단량체를 포함하여 본 발명의 가교제는 브러시의 길이와 밀도를 제어하여 농도의 변화 없이 가교밀도를 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0022] 상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) phenyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트일 수 있다.
- [0023] 상기 제2 브러시 단량체의 분자량은 100 내지 1,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 브러시 단량체의 분자량은 200 내지 1,000 g/mol, 200 내지 700 g/mol 또는 400 내지 700 g/mol일 수 있다.

- [0025] 또한, 본 발명은 아지리딘 화합물 및 양친매성 고분자를 혼합하여 제1 브러시 단량체를 제조하는 제1 단계; 및 상기 제조된 제1 브러시 단량체, 제2 브러시 단량체 및 개시제를 혼합하고 반응시켜 브러시 공중합체를 제조하는 제2 단계를 포함하는 가교제의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 제1 단계는 양친매성 고분자의 말단에 아지리딘기를 캡핑하는 단계이다. 구체적으로, 상기 제1 단계는 아지리딘 화합물을 기준으로 양친매성 고분자를 1 내지 1.5 몰비율로 혼합하고 질소분위기 및 상온에서 20~30시간 동안 교반하여 제1 브러시 단량체를 제조할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제1 단계는 아지리딘 화합물을 기준으로 양친매성 고분자를 1 내지 1.2 또는 1 내지 1.5의 몰비율로 혼합하고 질소분위기 및 상온에서 20~25시간 동안 교반하여 제1 브러시 단량체를 제조할 수 있다.
- [0027] 상기 아지리딘 화합물은 아지리딘, 2-메틸아지리딘, 2-페닐아지리딘 및 2-메틸-3-페닐아지리딘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 아지리딘 화합물은 2-메틸아지리딘일 수 있다.
- [0028] 상기 양친매성 고분자는 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트일 수 있다.
- [0029] 상기와 같은 양친매성 고분자를 포함함으로써 본 발명의 가교제는 수성 또는 용제형 접착제에 모두 사용될 수 있다.
- [0030] 상기 양친매성 고분자의 분자량은 100 내지 1,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 양친매성 고분자의 분자량은 200 내지 1,000 g/mol, 200 내지 700 g/mol 또는 400 내지 700 g/mol일 수 있다.
- [0031] 또한, 상기와 같은 분자량의 양친매성 고분자를 포함하여 본 발명의 가교제는 제1 브러시 단량체의 길이와 밀도를 제어하여 농도의 변화 없이 가교밀도를 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0032] 상기 제2 단계는 제1 브러시 단량체, 제2 브러시 단량체 및 개시제를 혼합하고 중합하여 브러시 공중합체를 제조하는 단계이고, 상기 제2 단계를 거쳐 제조된 브러시 공중합체는 제1 브러시 단량체 및 제2 브러시 단량체가 일정한 비율로 랜덤하게 공중합된 형태일 수 있다.
- [0033] 상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) phenyl ether acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) acrylate), 폴리에틸렌글리콜 메타아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 제2 브러시 단량체는 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 아크릴레이트일 수 있다.
- [0034] 상기 제2 브러시 단량체의 분자량은 100 내지 1,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 브러시 단량체의 분자량은 200 내지 1,000 g/mol, 200 내지 700 g/mol 또는 400 내지 700 g/mol일 수 있다.
- [0035] 상기 개시제는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산), 2,2'-아조비스(2-시아노-2-부탄), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르바니트릴), 포타시움 퍼셀페이트, 소듐 퍼셀페이트, 암모늄 퍼셀페이트, 벤조일 퍼옥사이드 및 Di-tert-부틸 퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 개시제는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN)일 수 있다.
- [0036] 상기 제2 단계는 제1 및 제2 브러시 단량체와 개시제를 혼합하여 질소로 30분 내지 2시간 동안 탈기하고, 질소 분위기 하에서 50~100℃ 또는 60~80℃의 온도로 15~30시간 또는 15~25시간 동안 반응시켜 브러시 공중합체를 제조할 수 있다. 추가적으로, 용매를 회전 증발기로 제거한 후 과량의 용매(디에틸에테르)로 2회 이상 세척할 수 있다.
- [0037] 상기 제2 단계는 제1 및 제2 브러시 단량체의 농도는 0.1 내지 1.0 M일 수 있고, 상기 제2 단계에서 상기 제1 브러시 단량체와 상기 제2 브러시 단량체의 몰비는 0~80:20~100일 수 있다. 구체적으로, 제1 및 제2 브러시 단량체의 농도는 0.1 내지 0.5 M일 수 있고, 상기 제1 브러시 단량체와 상기 제2 브러시 단량체의 몰비는 0~70:30~100일 수 있다.
- [0038] 상기 제2 단계를 거쳐 제조된 브러시 공중합체에서, 상기 제1 브러시 단량체의 치환도는 10% 내지 85%일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 브러시 단량체의 치환도는 15% 내지 85%, 15% 내지 70% 또는 20% 내지 85%일 수 있다.
- [0039] 상기와 같이 제1 브러시 단량체를 포함하여 본 발명의 가교제는 브러시의 길이와 밀도를 제어하여 농도의 변화

없이 가교밀도를 효과적으로 제어할 수 있다.

[0041] 더불어, 본 발명은 상기 서술한 가교제 및 예비중합체를 포함하는 접착제를 제공한다.

[0042] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분으로 대신하며, 이하에서 생략한다.

[0043] 상기 가교제는 상기 예비중합체 100 phr을 기준으로 하여 1 내지 20 phr(parts per hundred resin)으로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 가교제는 상기 예비 중합체 100 phr을 기준으로 하여 1 내지 15 phr 또는 1 내지 10 phr으로 포함할 수 있다.

[0044] 상기 예비중합체는 수성 또는 용제형 예비중합체를 포함하고, 상기 수성 예비중합체는 poly(EHA-co-BA-co-MMA-co-AA-co-HEMA), poly(EHA-co-AA-co-MMA), poly(EHA-co-AA-co-HEMA), poly(EHA-co-MMA-co-AA), poly(BA-co-AA-co-HEMA) 및 poly(BA-co-AA-co-MMA)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 용제형 예비중합체는 폴리(에틸 헥실 아크릴레이트-co-아크릴산)(poly(ethyl hexyl acrylate-co-acrylic acid; poly(EHA-co-AA)), poly(EHA-co-AA-co-BA) (BA: Butyl Acrylate), poly(EHA-co-AA-co-MMA), poly(EHA-co-AA-co-Sty) (Sty: Styrene) 및 poly(EHA-co-AA-co-VAc) (VAc: Vinyl Acetate)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 접착제는 상기 서술한 가교제를 포함하여 가교제를 포함하지 않은 접착제와 비교하여 향상된 저장 탄성률, 손실 탄성률을 나타내고, 이는 가교제의 제1 브러시 단량체의 길이에 따라 영향을 받을 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에 따른 접착제는 상기 서술한 가교제를 포함하여 가교제의 농도에 따라 전단 탄성률과 접착 강도가 증가하고, 이는 가교 밀도가 접착 강도에 영향을 미쳐 가교 밀도가 증가할수록 접착 강도가 증가할 수 있다.

[0048] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 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.

[0050] 재료

[0051] 4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 4-메톡시페놀, 글리시딜 메타크릴레이트(GMA), 폴리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트(Mn 250, 400 및 700g/mol)(PEGDA250, PEGDA400 및 PEGDA700), 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르아크릴레이트(mPEGA, Mn 480g/mol), n-부틸 아크릴레이트(n-BA), 암모늄 퍼설페이트(APS) 및 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TEMED)은 Sigma-Aldrich에서 구입했다. 디메틸설폭사이드(DMSO), 2-부타논, 2-에틸헥실아크릴레이트(EHA), 아크릴산(AA), 에틸아세테이트(EtAc), 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA), 테트라하이드로퓨란(THF), 탄산나트륨은 삼진화학(서울, 한국)에서 구입했다. 2-메틸아지리딘(2-methylaziridine)은 한울화학(울산, 한국)에서 구입했다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오닐) (AIBN)은 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan)에서 구입했다. 무수 톨루엔은 Alfa Aesar에서 구입했다. mPEGA를 염기성 알루미늄아 클럼에 통과시켜 정제하여 억제제를 제거하고 AIBN을 메탄올에서 재결정한 후 사용하였다.

[0052] 실시예 1

[0053] 1-1)아지리딘-PEG-아크릴레이트(Synthesis of aziridine-PEG-acrylate; AzPEGA)

[0054] 아지리딘(aziridine) 작용기는 마이클 첨가(Michael addition)에 의해 PEGDA에 결합(conjugated)되었다. 2-메틸아지리딘(3.57g, 62.6mmol)을 PEGDA250(14.2g, 56.9mmol)에 천천히 첨가하고, 건조 질소(N₂) 분위기 및 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 후, 과량의 2-메틸아지리딘을 회전 증발기(rotary evaporation)를 통해 제거하여 AzPEGA250을 합성하였고, 생성물은 무색 액체이고, 수율은 91%이다. 다른 분자량의 PEGA400 및 PEGA700을 사용하여 위의 과정과 동일하게 AzPEGA400 및 AzPEGA700을 합성하였고, 생성물은 무색 액체이고, 각각의 수율은 93.4% 및 93.7%이다.

[0055] 1-2)아지리딘-PEG- 브러시 공중합체(poly(mPEG-co-AzPEG) 합성)

[0056] m-PEGA 및 AzPEGA는 자유 라디칼 중합에 의해 공중합되었다. 다양한 물비의 mPEGA 및 AzPEG를 무수 톨루엔에 용해시켰고(단량체 농도=0.35M, mPEGA 대 AzPEG의 물비=95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 및 0:100), 이어서 개시제에 대한 단량체의 물비가 50이 되도록 개시제로 AIBN을 첨가하였다.

[0057] 혼합물을 건조 질소(N₂)로 1시간 동안 탈기하고, 건조 질소(N₂) 분위기 하에 70℃에서 20시간 동안 반응시켰다. 중합 후 용매를 회전 증발기로 제거하고 남은 혼합물을 침전시키고 과량의 디에틸에테르로 2회 세척하였다. 진

공에서 건조하여 최종생성물을 얻었다. ¹H-NMR 분광법을 사용하여 폴리(mPEG-co-AzPEG)의 화학 구조를 확인하였다. AzPEG 브러시(brush) 및 mPEG 브러시에 해당하는 특성 피크의 적분값을 사용하여 AzPEG(DSAz)의 치환도를 계산했다. 유사하게, AIBN과 두 브러시에 해당하는 특성 피크의 적분 값을 사용하여 분자량을 계산했다.

[0058] 실시예 2

[0059] 2-1) 용매형 접착제

[0060] 용매형 접착제 예비 중합체, 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트-co-아크릴산)(poly(EHA-co-AA))는 용액 중합에 의해 합성되었다. 기계적 교반기 및 응축기가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에 단량체, EHA, AA 및 개시제 AIBN를 에틸아세테이트(EtAc)에 용해시켰고, 이때 단량체 대 용매의 비율이 1:1이고, EHA 대 AA의 비율은 95:5이고, 개시제는 단량체의 0.3wt%의 비율로 용해시켰다. 혼합물을 1시간 동안 건조 질소(N₂) 분위기 하에 60℃에서 3시간 동안 교반하였다. 중합 후, 혼합물을 실온으로 냉각하고 진공 건조하여 생성물을 얻었다.

[0061] 2-2) 수성 접착제

[0062] 수성 접착제 예비 중합체는 유화 중합에 의해 합성되었다. 먼저, 18.5 mL 탈이온수(DI water), 2 g SDS 및 65% EHA, 20% n-BA, 10% MMA, 3% AA 및 HEMA 2%로 구성된 총 단량체 53.3 g을 격렬하게 혼합하여 예비-에멀전을 제조했다. 18.5 mL 탈이온수 중 0.33 g 탄산나트륨 및 0.084% 중탄산나트륨으로 이루어진 완충 용액을 질소(N₂) 분위기 하에 3구 플라스크에 넣고 80℃로 가열하였다. 그런 다음, 예비-에멀전과 APS의 총량의 10%(v/v)를 완충액에 첨가하고 APS 개시제 용액의 총량의 10%(탈이온수 1mL 중 0.33g APS)를 첨가한 후 반응을 시작하였다. 나머지 예비-에멀전 및 개시제를 80℃에서 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 이후 1시간 더 교반한 후 상온에서 반응을 종결시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각하고 진공에서 건조하여 생성물을 얻었다.

[0063] 실시예 3

[0064] 접착성 예비중합체 및 폴리(mPEG-co-AzPEG) 가교제를 용매에 25%(w/v)로 용해시켰다. 용제형 접착제용 용매는 THF이고, 수성 접착제용 용매는 탈이온수를 사용했다. 가교제의 양은 수지 100 부당 1, 5 및 10부(phr)였다. 용액을 두 기관(75mm × 25mm)의 겹치는 영역(25mm × 25mm) 사이에 놓고 건조하고 진공에서 20분 동안 80℃에서 열 경화시켰다. 추가 경화를 위해 실온에서 3시간 동안 냉각시키고 기계적 테스트 전에 평형에 도달했다.

[0065] 접착 특성을 측정하기 위해 랩 전단 시험을 수행하였고, 접착제가 결합된 기관은 접착제가 완전히 파손될 때까지 12mm/min로 단축 신장되었고, 응력-변형률 플롯이 얻어졌다(Model 3343, Instron). 전단 탄성률은 초기 10%의 기울기로 계산되었다. 실험 중 얻은 가장 높은 응력값을 접착강도로 선택했다.

[0066] 실시예 4

[0067] 경화 과정 중 유변학적 특성의 변화는 회전디스크 레오미터(Kinexus, Malvern)를 사용하여 모니터링되었다. 샘플 스테이지에 예비중합체 용액을 넣고, 작은 진폭의 진동 전단 모드에서 80℃에서 시간 경과에 따른 저장 탄성률(G') 및 손실 탄성률(G'')을 측정했다. 회전 디스크의 주파수와 변형률 각각 1Hz와 10%였다.

[0068] 실험예 1

[0069] AzPEG 브러시 공중합체(poly(mPEG-co-AzPEG))를 합성하는 방법으로, 아지리딘 모이어티를 함유하는 가교제는 다양한 중합체 물질에 대한 가교제로 오랫동안 사용되었다. 다른 가교결합체와 마찬가지로 대부분 작은 분자 또는 제한된 수의 아지리딘 그룹이 있는 올리고머이다. 반면에 폴리머 플랫폼에서 더 크고 조정가능한 수의 아지리딘을 갖는 것은 주어진 농도에서 가교 밀도의 더 큰 제어범위를 허용할 수 있다. 따라서 조절 가능한 아지리딘 그룹의 수를 나타내는 폴리머는 유망한 매크로-가교제로 볼 수 있다. 이때, 아지리딘 잔기를 갖는 고분자의 후개질(post-modification) 보다는 아지리딘을 함유한 아크릴계 단량체의 라디칼 공중합을 이용하여 대량 생산을 가능하게 하고, 분자량 및 치환도를 조절할 수 있도록 하였다.

[0070] 먼저, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(PEGDA)에 2-메틸아지리딘을 쉬운 마이클 첨가 반응에 의해 아지리딘 함유 단량체를 합성하여 아지리딘-PEG-아크릴레이트(AzPEGA)를 제조하였다. 이 연구에서는 AzPEGA(즉, AzPEGA250, AzPEGA400 및 AzPEGA700)를 합성하는 데, 3가지 다른 분자량 250, 400 및 700g/mol의 PEGDA가 사용되었으므로 생성된 폴리머는 서로 다른 브러시 길이를 갖는다. 그런 다음, 공단량체로서 AzPEGA 및 메톡시 폴리(에틸렌글리콜) 아크릴레이트(mPEG)를 중합하여 AzPEGA 및 mPEG 브러시가 있는 공중합체인 폴리(mPEG-co-AzPEG)를 합성했습니다(도 1a). 단순화를 위해 poly(mPEG-co-AzPEG)는 여기에서 P(AzPEG)라고 하고 AzPEGA의 다른 분자

량은 P(AzPEG250), P(AzPEG400) 및 P(AzPEG700)로 표시된다.

[0071] 총 브러시 수에서 아지리딘 그룹의 비율인 아지리딘 그룹의 치환정도(DS_{Az})는 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 AzPEGA와 mPEGA의 비율을 8가지 다른 조합(DS1~DS8)으로 변경하여 간단히 제어했다. AzPEGA의 분자량(MW)에 관계없이 P(AzPEG)의 DS_{Az} 범위는 유사하게 최대 약 82%까지 조절되었다(표 1). 또한 P(AzPEG) 백본의 길이도 DS_{Az} 에 관계없이 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 mPEGA 및 AzPEGA의 자유 라디칼 공중합이 AzPEGA의 크기 및 상대 농도에 의해 방해받지 않음을 입증했다.

[0072] 또한, 본 발명의 가교제의 장점은 브러시 링커로서 PEG의 양친매성 특성이다. PEG가 광범위하게 존재하면 모든 P(AzPEG)가 대부분의 유기 용매뿐만 아니라 물에도 용해될 수 있다. 결과적으로 P(AzPEG)는 소수성 폴리에틸렌 골격을 가지고 있음에도 불구하고 용매형 및 수성 접착 재료 모두에서 가교제로 사용할 수 있다.

표 1

[0073]

#	DS_{Az} (%)		
	AzPEGA250	AzPEGA400	AzPEGA700
DS 1	4	4	10
DS 2	8	6	14
DS 3	18	14	22
DS 4	24	20	34
DS 5	36	36	47
DS 6	64	54	56
DS 7	74	64	66
DS 8	82	78	74

[0075] 실험예 2

[0076] 고분자 브러시의 구조를 효율적으로 제어할 수 있는 능력으로 P(AzPEG)는 다양한 접착 재료의 유변학적 특성(기계적 및 접착 특성)을 확인하기 위해, P(AzPEG)는 잘 알려진 아크릴 접착제인 폴리(에틸 헥실 아크릴레이트-co-아크릴산)(poly(ethyl hexyl acrylate-co-acrylic acid; poly(EHA-co-AA)))의 가교제로 사용되었다. 카르복실산의 존재로 인해, 폴리(EHA-co-AA)는 아지리딘과의 고리열림 친핵 반응(ring-opening nucleophilic reaction)을 통해 P(AzPEG)와 반응할 수 있다. 가교 밀도를 제어하기 위해 4개의 다른 DS_{Az} (DS1, DS3, DS5 및 DS7)와 분자량이 다른 AzPEG(AzPEG250, AzPEG400, AzPEG700)를 사용하였으며, P(AzPEG) 농도는 10phr까지 조절하였다.

[0077] poly(EHA-co-AA)와 P(AzPEG) 간의 가교 반응 중 유변학적 특성의 변화는 가교 반응 중 저장 탄성률(G') 및 손실 탄성률(G'')을 측정하여 조사했다(도 3). DS_{Az} 가 증가함에 따라 G'' 에 비해 시간이 지남에 따라 G' 의 증가가 더 두드러졌다. 또한, G' 는 더 높은 DS_{Az} (DS5 및 DS7)에서 P(AzPEG) 농도와 함께 증가했다. 이러한 결과는 P(AzPEG)가 폴리(EHA-co-AA)의 가교 밀도를 효과적으로 제어할 수 있음을 분명히 나타낸다. G' 의 차이는 낮은 DS_{Az} (DS1 및 DS3)에서 눈에 띄지 않았으며, 이는 제한된 수의 아지리딘 그룹이 기계적 강도를 크게 부여하지 않기 때문일 수 있다.

[0078] AzPEG 브러시 길이의 영향은 전단 탄성률과 상관관계가 있는 가교 반응 완료 후 최대 저장 탄성률(G'_{MAX})에 의해 입증되었습니다(도 4). 동일한 DS_{Az} 에서 G'_{MAX} 는 모든 P(AzPEG) 농도에서 AzPEG의 길이에 따라 감소했습니다. 이 결과는 AzPEG 브러시의 길이가 가교 반응에 상당한 영향을 미친다는 것을 확인하였다. AzPEG250에서 AzPEG700으로 브러시 길이를 늘리면 더 긴 AzPEG 브러시의 형태 이동성이 감소하여 반응성이 감소했다(도 4).

[0079] 점성 전구체(sol)에서 가교 구조(겔)로의 전환 정도를 나타내는 최대 G' 및 G'' 값에서 계산된 손실 탄젠트도 DS5 및 DS7에 대한 DS_{Az} 및 농도 증가에 따라 크게 감소했다(도 4d-f). 손실 탄젠트는 낮은 G'_{MAX} 값과 일치하는 낮은 DS_{Az} (DS1 및 DS3)에서 의미 있는 변화를 나타내지 않았다. 이러한 결과는 P(AzPEG)에 의한 가교 밀도의 제어를 추가로 확인시켜 주었다.

[0080] 실험예 3

[0081] P(AzPEG)로 가교된 poly(EHA-co-AA)의 접착 특성을 조사하여 반응성 작용기의 밀도와 브러시 구조를 통해 세련

된 방식으로 응집 및 접착 거동을 제어하는 P(AzPEG)의 효과를 평가했습니다. 접착제는 유리 기관 사이에서 경화되었으며 전단 탄성률(shear moduli)과 접착 강도를 측정하기 위해 랩 전단 테스트를 수행했다(도 5).

[0082] 브러시 길이에 관계없이 DS_{Az} 가 증가함에 따라 전단 탄성률과 접착 강도가 점진적으로 증가하는 것이 분명했으며, 이는 가장 높은 DS_{Az} (DS7)에서 최대값을 나타낸다. 이러한 결과는 증가된 가교 밀도와 그로 인한 응집력 증가가 기계적 강도를 촉진하고 초기 구조 붕괴를 방지하는 데 도움이 되었음을 의미한다. 또한, 접착 영역을 결정적으로 지배하는 응집 영역으로 인해 종종 기관 계면에서 접착력의 약화로 이어지는 과도한 응집력 증가는 특히 낮은 P(AzPEG) 농도에서 DS_{Az} 가 증가함에 따라 발생하지 않았다.

[0083] 그러나 DS7에서 최대 접착 강도와 전단 탄성률은 1 phr의 가장 낮은 P(AzPEG) 농도에서 나타났고 P(AzPEG) 농도에 따라 감소했다. 도 4에서 더 높은 G'_{MAX} 및 손실 탄젠트에 의해 입증된 바와 같이 더 높은 DS_{Az} 는 더 큰 정도의 가교를 가져왔기 때문에 더 높은 P(AzPEG) 농도에서 감소된 접착 강도는 접착력을 심각하게 손상시키는 접착력이 실질적으로 증가했을 가능성이 높다. 그러나, 더 낮은 DS_{Az} 에서는 증가된 응집력이 접착력을 손상시킬 만큼 충분히 높지 않았기 때문에 P(AzPEG) 농도와 함께 전단 탄성률 및 접착 강도가 증가했다. 그럼에도 불구하고 다양한 농도와 DS_{Az} 를 갖는 P(AzPEG)를 통합함으로써 접착 특성을 광범위하게 제어할 수 있었다.

[0084] DS_{Az} 를 사용한 전단 탄성률 및 접착 강도의 증가는 P(AzPEG250)의 경우 더 점진적인 반면, 도 4의 G'_{MAX} 에서 유사하게 입증된 바와 같이 P(AzPEG400) 및 P(AzPEG700)의 경우 더 높은 DS_{Az} 에서 더 두드러졌다. 특히 P(AzPEG700)의 경우 전단탄성률과 접착강도는 DS_{Az} 가 낮을수록(DS1, DS3) 유의한 증가를 나타내지 않았다. 이것은 P(AzPEG)에 의해 조절되는 가교 밀도가 접착 특성에 직접적인 영향을 미친다는 의미이며, 보다 충분한 응집을 위해서는 특정 밀도의 아지리딘 그룹이 필요하다는 것을 알 수 있다.

[0085] 동일한 DS_{Az} 에서 접착 강도가 가장 낮았음에도 불구하고 P(AzPEG700)에서 가장 높았기 때문에 브러시 길이의 영향도 확인하였다(도 5의 d-f). 접착력은 더 긴 브러시가 높은 변형률에서 형태적 유연성을 통해 변형되고 주변 폴리머 사슬과 더 큰 사슬 엉킴을 통해 접착력을 유지하는 데 도움이 되는 능력으로 인해 강화되었을 수 있다.

[0086] 실험예 4

[0087] P(AzPEG)-가교된 폴리(EHA-co-AA)의 접착 특성은 널리 사용되는 아크릴 플라스틱 기관인 폴리(메틸 메타크릴레이트)에서 평가되었으며, 유리 기관에서 평가한 것과 비교하였다(도 6). 우선 주어진 DS_{Az} 에서 브러시 길이에 관계없이 P(AzPEG)와 함께 전단 탄성률 및 접착 강도가 모두 증가하였고, 이는 가장 낮은 P(AzPEG) 농도에서 가장 높은 값이 입증된 유리 기관의 경우는 그렇지 않았다. 이는 유리 표면(폴리머-유리 상호작용)보다 폴리머 표면(폴리머-폴리머 상호작용)에 대한 더 큰 계면 결합 때문일 가능성이 높고, 각각의 DS_{Az} 및 P(AzPEG) 농도에서 플라스틱 기관에 대한 더 높은 전단 탄성률 및 접착 강도에 의해 더 확인할 수 있다. 이러한 결과, DS_{Az} 와 P(AzPEG)의 농도에 의한 응집력 증가는 접착력을 계속 촉진하는 것을 확인하였다.

[0088] 유리 기관과 유사하게, 유사한 전단 탄성률을 가지고 있음에도 불구하고 최대 값이 P(AzPEG250)의 경우 81kPa에서 P(AzPEG700)의 경우 130kPa로 증가함에 따라 플라스틱 기관에 대한 브러시 길이에 따라 접착 강도가 증가했다(도 6d-f). 더 긴 브러시가 더 광범위한 구조적 변화를 겪을 수 있는 능력으로 인해 외부에서 가해진 힘에 대해 더 큰 저항과 더 광범위한 기계적 변형이 가능해졌다.

[0089] 실험예 5

[0090] 수성 접착제는 유기용제나 기타 휘발성 유기화합물을 포함하는 용매형 접착제에 비해 친환경적이며 무해하다고 여겨지기 때문에 주로 활용도가 높아지고 있다. 수성 접착제를 만들기 위해서는 기본 단량체 및 가교제를 포함한 수지성분이 수성 매체에 완전히 용해되거나 안정적으로 에멀전과 같이 분산되어야 한다. 이와 관련하여, 본 발명의 P(AzPEG)는 양친매성 PEG 브러시로 인해 P(AzPEG)가 물에 쉽게 용해되는 이점이 있다. 수성 환경에서 P(AzPEG)의 성능을 평가하기 위해 유리 기관에서 수성 아크릴 접착제인 poly(EHA-co-BA-co-MMA-co-AA-co-HEMA)에 대한 가교제로 P(AzPEG)를 사용했다(도 7).

[0091] P(AzPEG250)의 경우 모든 농도(DS5의 1phr 및 5phr 및 DS3의 10phr)에서 중간 DS_{Az} 에서 최대 전단 탄성률 및 접착 강도가 나타났다(도 7a 및 7d). 더 높은 DS_{Az} 에서의 감소는 5phr보다 10phr에서 더 두드러졌다. 이러한 결과는 수성 조건에서 친수성 PEG에 비해 더 많은 양의 소수성 아지리딘이 친수성-친유성 균형(hydrophilic-

lipophilic balance, HLB)을 하향 이동시켜 비효율적인 가교(e.g. 소수성 붕괴)를 초래할 수 있음을 알 수 있다.

[0092] P(AzPEG400)의 경우 1phr 및 5phr에서도 유사한 2상 경향이 나타났으며, 이는 중간 DS_{Az} 에서 최대값을 나타낸다. 그러나 10%에서 전단 탄성률과 접착 강도는 모두 DS_{Az} 와 함께 계속 증가했다(도 7b 및 7e). 증가된 PEG 브러시 길이로 증가된 친수성으로 인해 P(AzPEG400)은 친수성-친유성 균형(HLB)을 손상시키지 않고 더 많은 수의 아지리딘을 수용할 수 있다. 그 결과, 높은 DS_{Az} 에서도 가교 밀도와 그에 따른 접착 특성이 계속해서 증가할 수 있다.

[0093] 중량당 가장 높은 PEG 함량을 고려할 때 P(AzPEG700)가 가장 높은 HLB를 가질 것으로 예상되었으나, AzPEG700에 대한 PEG 브러시 길이가 추가로 증가함에 따라 DS_{Az} 와 함께 최대 DS_5 까지 전단 탄성률과 접착 강도가 증가했지만 DS_7 , 특히 10phr의 최고 농도에서 크게 감소했습니다(도 7c 및 7f). 이는 가장 높은 DS_{Az} 에서 PEG 브러시의 구조적 이동성은 아마도 상당한 양의 아지리딘이 가교 반응에 접근할 수 없게 되어 응집력이 감소하는 지점까지 소수성 붕괴를 통해 아지리딘 부분을 안쪽으로 밀어 넣었을 가능성이 있어 결과적으로 응집력이 감소하는 것으로 보인다. 전반적으로, 이러한 결과는 P(AzPEG) 가교제에서 PEG 브러시의 길이와 아지리딘 함량을 조정함으로써 용매형 및 수성 접착제 모두의 응집 및 접착 특성을 효과적으로 제어할 수 있음을 알 수 있다.

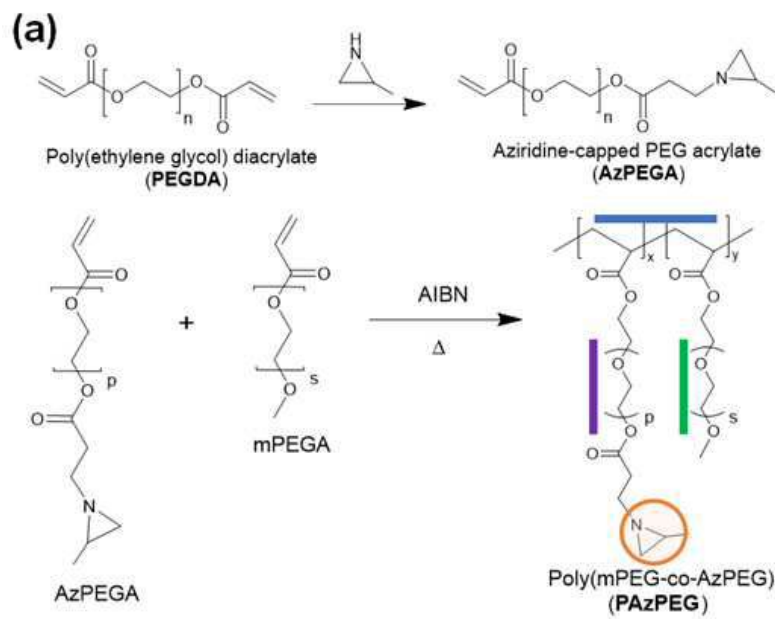
[0094] 따라서 본 발명은 아지리딘 캡핑된 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG) 브러시, 즉 폴리(AzPEG-co-mPEG)('P(AzPEG)')를 제공하는 다기능 공중합체가 접착성 중합체의 가교제를 제조하고, 다양한 비율의 아지리딘-PEG-아크릴레이트(AzPEGA) 및 메틸-PEG-아크릴레이트(mPEGA)의 라디칼 공중합을 통해 가교 밀도를 제어하기 위해 주요 폴리머 백본(main polymer backbone)의 길이를 일정하게 유지하면서 AzPEG 브러시의 치환 정도를 제어할 수 있다. 본 발명의 가교제는 매크로머와의 물리적 상호 작용을 매개하도록 AzPEG 브러시의 길이를 제어하였다. 또한, 양친매성 PEG를 포함하여 P(AzPEG)에 수성 및 유기 용매 모두 용해되는 이점이 있다.

[0095] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

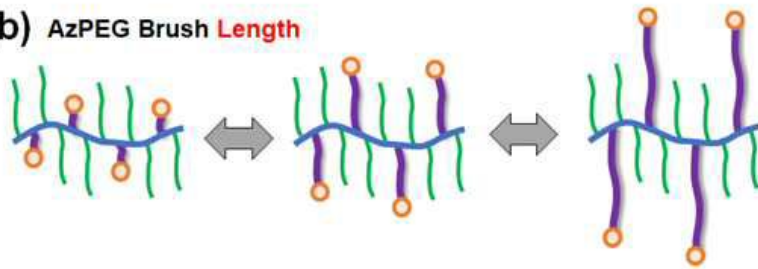
[0096] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

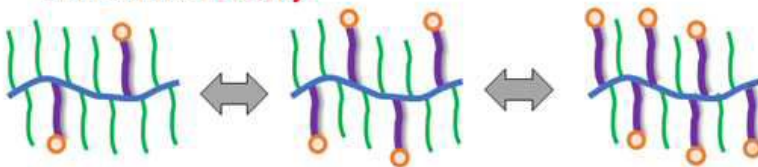
도면1



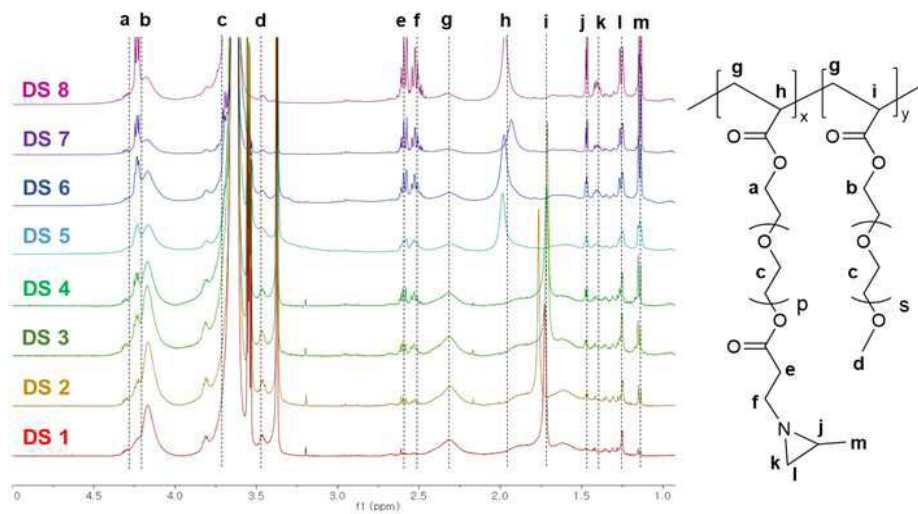
(b) AzPEG Brush Length



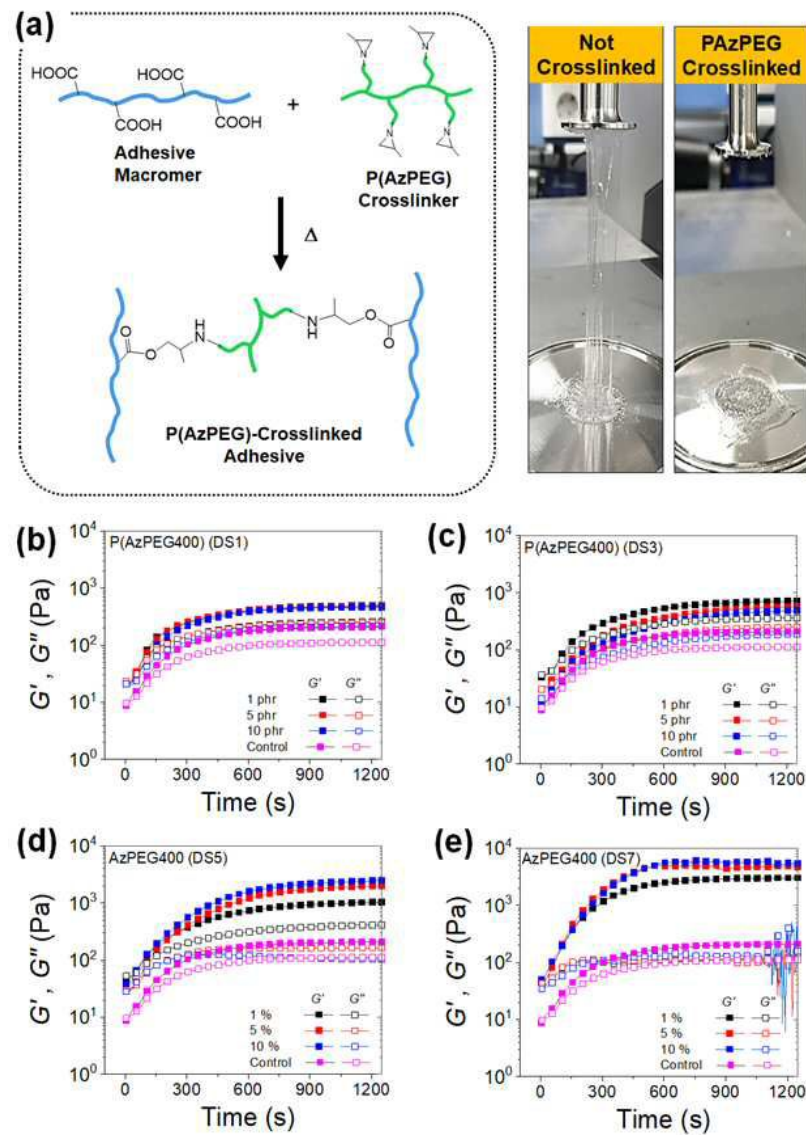
AzPEG Brush Density



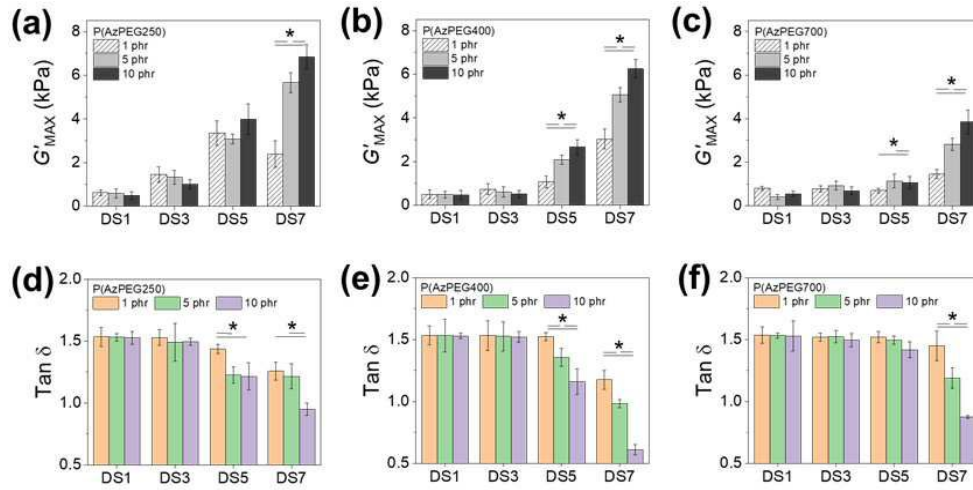
도면2



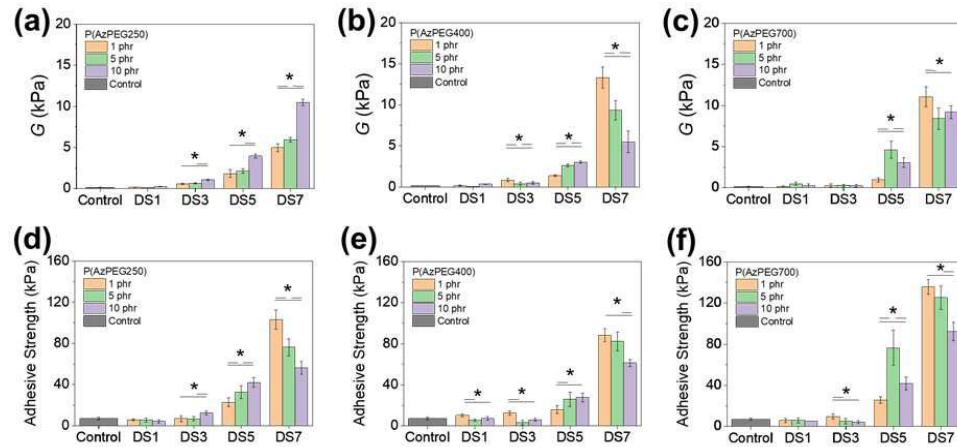
도면3



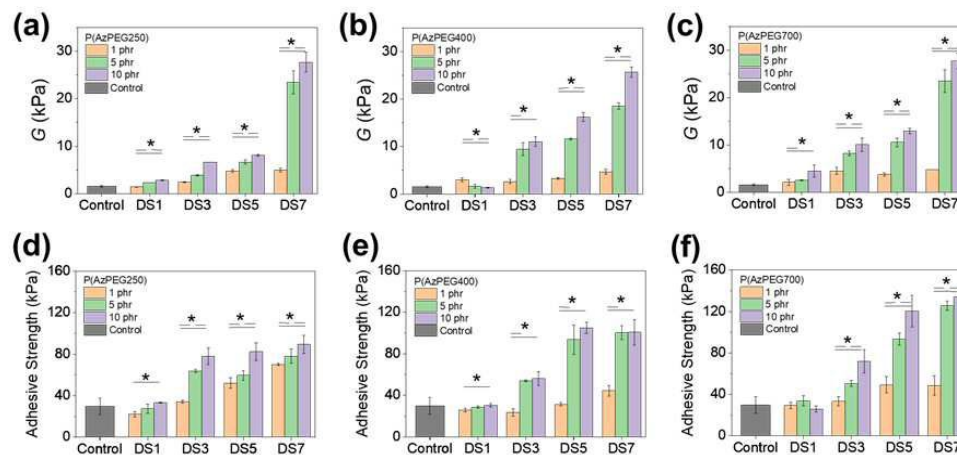
도면4



도면5



도면6



도면7

