



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0050874  
(43) 공개일자 2020년05월12일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C09J 4/06 (2006.01) C08F 2/26 (2006.01)<br/>C08F 218/08 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)<br/>C08F 220/34 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C09J 4/06 (2013.01)<br/>C08F 2/26 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0135680<br/>(22) 출원일자 2019년10월29일<br/>심사청구일자 2019년10월29일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>1020180133859 2018년11월02일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인<br/>주식회사 엘지화학<br/>서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자<br/>서성중<br/>대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원<br/>양승훈<br/>대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>유미특허법인</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 고온에서 장시간 보관시에도 노화 박리 강도를 유지하며 의류 원단 등에서 점착제 제거시의 잔사 특성이 크게 개선된 의류용 수성 아크릴계 점착제를 제조하는 방법과 이렇게 제조된 조성물을 포함하는 의류용 수성 아크릴계 점착제를 제공한다.

(52) CPC특허분류

*C08F 218/08* (2013.01)

*C08F 220/18* (2013.01)

*C08F 220/34* (2013.01)

*C09J 11/06* (2013.01)

*C09J 2201/622* (2013.01)

(72) 발명자

**조현주**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**박규연**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**여정은**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

유화제 존재 하에서, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체와 함께, 비닐 에스테르계 단량체, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산계 단량체, 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 유화 중합시키는 단계를 포함하고,

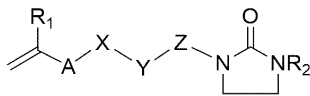
상기 단량체 혼합물 중 (메트)아크릴산계 단량체는 0.1 중량% 내지 2.5 중량%로 포함되고, 하기 화학식 1로 표시되는 단량체는 0.1 중량% 내지 0.3 중량%로 포함되며,

상기 유화제로는, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 설페이트계 화합물인 제1 유화제와 함께, 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 디알킬 소듐 설포숙시네이트계 화합물, 및 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 알킬 설페이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 제2 유화제를 사용하며, 단, 상기 제2 유화제는 상기 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물 또는 상기 소듐 알킬 설페이트계 화합물중 1종 이상을 포함하고,

상기 유화제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 1.6 중량부로 사용하고, 상기 제1 유화제의 중량을 기준으로 제2 유화제는 0.3 내지 0.6의 중량비로 사용하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

A는 -CH<sub>2</sub>-O-, -(C=O)-O-, 또는 -(C=O)-NR<sub>3</sub>-이고,

X는 단일 결합이거나 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 상기 알킬렌기의 수소 중 하나 이상이 히드록시기로 치환된 것이고, Y는 단일결합이거나 산소 원자, 또는 -NR<sub>4</sub>-이고, Z는 단일 결합이거나 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이거나, 또는 상기 X 및 Y가 하나의 단일 결합이거나, X, Y, 및 Z가 하나의 단일 결합이고

R<sub>3</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 상기 제1 유화제는 0.5 중량부 내지 1.1 중량부로 사용하고, 상기 제2 유화제는 0.2 중량부 내지 0.6 중량부로 사용하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유화제로는, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여,

상기 소듐 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 설페이트계 화합물 0.8 중량부 내지 1.1 중량부와 상기 디알릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물 0.1 중량부 내지 0.25 중량부, 상기 디알킬 소듐 설포숙시네이트계 화합물 0.2 중량부 내지 0.35 중량부;

상기 소듐 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 설페이트계 화합물 0.8 중량부 내지 1.1 중량부와 상기 디알릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물 0.4 중량부 내지 0.6 중량부; 또는

상기 소듐 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 설페이트계 화합물 0.5 중량부 내지 0.8 중량부와 상기 소듐 알킬 설페이트계 화합물 0.2 중량부 내지 0.4 중량부;

를 사용하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 메타크릴아미도에틸 에틸렌우레아, 메타크릴레이트 에스테르 에틸렌우레아, 알릴 에테르 에틸렌우레아, 및 N-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1일)에틸)(4-알릴에테르)(3-하이드록시)부틸아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공단량체는, 상기 단량체 혼합물을 기준으로 0.2 중량% 내지 45 중량%로 포함되는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단량체 혼합물은, 2-에틸헥실아크릴레이트 45 중량% 내지 70 중량%, 부틸아크릴레이트 0 내지 40 중량%, 메틸메타아크릴레이트 0 내지 25 중량%, 비닐아세테이트 0 내지 40 중량%, 스티렌 0 내지 10 중량%, 아크릴산 0.1 중량% 내지 2.5 중량%, 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 0.1 중량% 내지 0.3 중량%를 포함하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단량체 혼합물은, 2-에틸헥실아크릴레이트 45 중량% 내지 70 중량%, 비닐아세테이트 30 중량% 내지 40 중량%, 아크릴산 0.1 중량% 내지 2.5 중량%, 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 0.1 중량% 내지 0.3 중량%를 포함하고,

상기 유화제로는, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 0.8 중량부 내지 1.1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트 0.1 중량부 내지 0.25 중량부, 디옥틸 소듐 설포숙시네이트 0.2 중량부 내지 0.35 중량부; 또는 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 0.8 중량부 내지 1.1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트 0.4 중량부 내지 0.6 중량부;를 사용하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단량체 혼합물은, 2-에틸헥실아크릴레이트 45 중량% 내지 70 중량%, 부틸아크릴레이트 25 중량% 내지 40 중량%, 메틸메타아크릴레이트 10 중량% 내지 25 중량%, 스티렌 0.5 중량% 내지 10 중량%, 아크릴산 0.1 중량% 내지 2.5 중량%, 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 0.1 중량% 내지 0.3 중량%를 포함하고,

상기 유화제로는, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 0.5 중량부 내지 0.8 중량부와 소듐 라우릴 설페이트 0.2 중량부 내지 0.4 중량부를 사용하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단량체 혼합물은, 내부가교제, 중합개시제, 외부가교제, 완충제, 습윤제, 중화제, 중합종결제, 및 점착부여제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 유화 중합은 70 °C 내지 90 °C의 온도에서 3 시간 내지 8 시간 동안 교반하여 수행하는,

의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법.

### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 조성물을 포함하는, 의류용 수성 아크릴계 점착제.

### 청구항 12

제11항에 있어서,

온도 50 °C, 상대 습도 90%의 조건 하에서 24 시간 이상 경과한 후에 측정된, 노화 박리 강도는 5.7 N/inch 이하이고, 노화 잔사율은 20% 이하인,

의류용 수성 아크릴계 점착제.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고온에서 장시간 보관시에도 노화 박리 강도를 유지하며 의류 원단 등에서 점착제 제거시의 잔사 특성이 크게 개선된 의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0003] 최근 점착제(Pressure-Sensitive Adhesive, PSA)가 적용된 건축물의 내/외장재, 인테리어 재료 및 광고재 등 스티커 형식의 표면 마감재의 사용이 크게 증가하고 있다. 상기 점착제로서, 기존의 유성 점착제는 시공 후 장기간 동안 잔존 용매가 공기 중에 배출되기 때문에 건축물 내부에 거주하는 사람들에게 두통, 눈코목의 자극, 기침, 가려움증, 현기증, 피로감, 집중력 저하 등의 증상을 발생시키고, 오랜 기간 노출이 되면 호흡기질환, 심장병, 암 등을 유발하는 새집증후군(Sick House Syndrome)의 문제점을 발생시킨다.
- [0005] 이러한 이유로 물을 분산매로 사용하여 친환경적이면서 인체에 유해한 물질의 배출이 없는 수성 에멀전 점착제에 대한 관심이 집중되고 빠르게 대체되고 있다. 수성 에멀전 점착제는 점착제 점도와 분산체 폴리머의 분자량이 무관하여 용제계 폴리머에 비해 고분자량을 갖는 폴리머를 사용할 수 있고, 고형분의 농도 범위를 광범위하게 얻을 수 있으며, 내노화성이 작고, 저점도, 저고형분 영역에서의 점착성이 양호하며, 다른 폴리머와의 상용성이 좋은 장점을 가지고 있다.
- [0007] 그러나, 물을 용제로 사용하기 때문에 건조 속도가 느리고, 소수성의 점착면, 비다공질의 피착체에 대한 점착성이 낮으며, 경화제의 선택 범위가 협소하고, 초기 점착력이 떨어지는 문제점을 가질 뿐만 아니라, 유화 및 분산체를 포함하고 있기 때문에 내수성이 낮은 등 유성 점착제만큼의 물성에 이르지 못하는 등의 문제를 가지고 있다. 특히, 의류용 수성 점착제는 의류 원단 자체에 많은 먼지가 붙어있기 때문에 점착 특성이 나오기 어렵고, 부착 후에는 라벨보다 원단에 더 부착이 되는 경우가 많이 발생하고 있다. 특히, 의류용 원단에 우수한 점착력을 가지면서, 깨끗하게 기재에서 제거되는 특성을 동시에 발현하는 점착제를 개발해야 하는데, 두 가지는 서로 반대되는 물성이 되기 때문에, 어느 한 가지가 높아지면 다른 하나는 떨어지게 되어 모두 만족하지 못하는 문제를 가지고 있다.
- [0009] 또한, 의류 기재에 부착 후 포장처리 되어 수출 컨테이너에 선적하고 이동하는 과정에서 고온, 고습의 환경에 쉽게 노출이 되고 이 과정에서 점착제가 의류에 점착이 강하게 되는 현상이 발생하게 되는 문제가 있다. 기존에 알려진 의류용 수성 점착제의 경우 노화 박리 강도가 초기 박리 강도의 약 3 배 내지 약 5 배 수준으로 급격하게 높아져 의류가 손상이 발생하는 문제가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명은 고온에서 장시간 보관 시에도 의류용 원단 자체에 대한 점착강도가 우수하여 높은 물성을 유지하면서도, 의류용 원단 기재에서 점착제 제거 시 상기 의류용 원단 기재에 점착제가 남게 되는 잔사 특성이 크게 개선된 의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0013] 본 발명은 또한, 이렇게 제조된 조성물을 포함하는 의류용 수성 아크릴계 점착제를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0015] 발명의 일 구현 예에 따르면, 유화제 존재 하에서, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체와 함께, 비닐 에스테르계 단량체, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산계 단량체, 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 유화 중합시키는 단계를 포함하고,
- [0016] 상기 단량체 혼합물 중 (메트)아크릴산계 단량체는 0.1 중량% 내지 2.5 중량%로 포함되고, 하기 화학식 1로 표

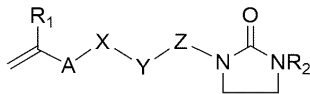
시되는 단량체는 0.1 중량% 내지 0.3 중량%로 포함되며,

[0017] 상기 유화제로는, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 설페이트계 화합물인 제1 유화제와 함께, 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 디알킬 소듐 설포속시네이트계 화합물, 및 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 알킬 설페이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 제2 유화제를 사용하고, 단, 상기 제2 유화제는 상기 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물 또는 상기 소듐 알킬 설페이트계 화합물 중 1종 이상을 포함하고,

[0018] 상기 유화제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 1.6 중량부로 사용하고, 상기 제1 유화제의 중량을 기준으로 제2 유화제는 0.3 내지 0.6 중량비로 사용하는,

[0019] 의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법이 제공된다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기 화학식 1에서,

[0023] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

[0024] A는 -CH<sub>2</sub>-O-, -(C=O)-O-, 또는 -(C=O)-NR<sub>3</sub>-이고,

[0025] X는 단일 결합이거나 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 상기 알킬렌기의 수소 중 하나 이상이 히드록시기로 치환된 것이고, Y는 단일결합이거나 산소 원자, 또는 -NR<sub>4</sub>-이고, Z는 단일 결합이거나 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이거나, 또는 상기 X 및 Y가 하나의 단일 결합이거나, X, Y, 및 Z가 하나의 단일 결합이고,

[0026] R<sub>3</sub>는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

[0027] R<sub>4</sub>는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[0029] 또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 방법으로 제조되는 조성물을 포함하는, 의류용 수성 아크릴계 점착제가 제공된다.

### 발명의 효과

[0031] 본 발명에서는 의류용 수성 점착제용 수지를 중합하는 과정에서 단량체 조성과 유화제의 조성을 함께 최적화하여 사용함으로써, 기존과 동등 이상의 물성을 유지하고 고온에서 장시간 보관 시에도 의류용 원단에서도 효과적인 점착력과 함께 점착제 제거시 안정적인 잔사 특성을 구현하는 효과가 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0035] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

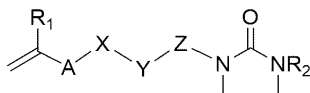
[0037] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법 및 이렇게 제조되는 조성물을 포함하는 의류용 수성 아크릴계 점착제 등에 대해 설명하기로 한다.

[0041] 본 발명에서는 의류용 수성 점착제용 라텍스, 즉, 아크릴계 에멀전 수지를 중합하는 과정에서 단량체 조성물과 유화제의 조성을 함께 최적화하여 사용함으로써, 기준과 동등 이상의 물성을 유지하고 고온에서 장시간 보관시에도 의류용 원단에서도 효과적인 점착력과 함께 점착제 제거시 안정적인 잔사 특성을 나타낼 수 있다.

[0043] 구체적으로, 발명의 일 구현예에 따른 의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법은, 유화제 존재 하에서, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체와 함께, 비닐 에스테르계 단량체, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산계 단량체, 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 유화 중합시키는 단계를 포함하고, 상기 단량체 혼합물 중 (메트)아크릴산계 단량체는 0.1 중량% 내지 2.5 중량%로 포함되고, 하기 화학식 1로 표시되는 단량체는 0.1 중량% 내지 0.3 중량%로 포함되며, 상기 유화제로는, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 설페이트계 화합물인 제1 유화제와 함께, 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 디알킬 소듐 설페이트계 화합물, 및 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 알킬 설페이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 제2 유화제를 사용하고, 단, 상기 제2 유화제는 상기 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물 또는 상기 소듐 알킬 설페이트계 화합물 중 1종 이상을 포함하고, 상기 유화제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 1.6 중량부로 사용하고, 상기 제1 유화제의 중량을 기준으로 제2 유화제는 0.3 내지 0.6 중량비로 사용하여, 아크릴계 에멀전 수지를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0044] [화학식 1]



[0045]

[0046] 상기 화학식 1에서,

[0047] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

[0048] A는 -CH<sub>2</sub>-O-, -(C=O)-O-, 또는 -(C=O)-NR<sub>3</sub>-이고,

[0049] X는 단일 결합이거나 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 상기 알킬렌기의 수소 중 하나 이상이 히드록시기로 치환된 것이고, Y는 단일결합이거나 산소 원자, 또는 -NR<sub>4</sub>-이고, Z는 단일 결합이거나 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이거나, 또는 상기 X 및 Y가 하나의 단일 결합이거나, X, Y, 및 Z가 하나의 단일 결합이고,

[0050] R<sub>3</sub>는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

[0051] R<sub>4</sub>는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[0053] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은, (메트)아크릴산 에스테르계 단량체와 함께 사용되는 공단량체 중에서 (메트)아크릴산계 단량체와 상기 화학식 1의 단량체를 특정의 조성 범위로 사용하고, 중합시 유화제로 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트계 화합물인 제1 유화제와 함께, 디페닐 옥사이드 디설포네이트계 화합물, 디옥틸 소듐 설페이트계 화합물, 및 소듐 라우릴 설페이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종

이상의 제2 유화제를 특정의 조성 범위로 사용하는 것을 특징으로 한다.

- [0055] 참고로, 본 명세서에서 "중량부 (part by weight)"란 어떤 물질의 중량을 기준으로 나머지 물질의 중량을 비로 나타낸 상대적인 개념을 의미한다. 예를 들어, A 물질의 중량이 50 g이고, B 물질의 중량이 20 g이고, C 물질의 중량이 30 g으로 포함된 혼합물에서, A 물질 100 중량부 기준 B 물질 및 C 물질의 양은 각각 40 중량부 및 60 중량부인 것이다.
- [0057] 한편, "중량% (% by weight)"란 전체의 중량 중 어떤 물질의 중량의 중량을 백분율로 나타낸 절대적인 개념을 의미한다. 상기 예로 든 혼합물에서, 혼합물 전체 중량 100 % 중 A 물질, B 물질, 및 C 물질의 함량은 각각 50 중량%, 20 중량%, 30 중량%인 것이다.
- [0059] 또한, 본 명세서에서 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 모두 포함하는 의미이다.
- [0061] 구체적으로, 상기 유화제는 단량체 혼합물을 중합 반응 시 초기 입자 생성, 생성된 입자의 크기 조절 및 입자의 안정성 등을 위해 사용된다. 본 발명에서는, 이러한 유화제로 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리 에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate, EO기에 따라 종류가 다양함)계 화합물과 함께, 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트(diaryl oxide disulfonate)계 화합물, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 디알킬 소듐 설페이트(dialkyl sodium sulfosuccinate)계 화합물, 및 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 알킬 설페이트(sodium alkyl sulfate)계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하여, 제1 유화제 및 제2 유화제를 2종 이상 혼합하여 사용한다.
- [0063] 또한, 상기 제2 유화제는 의류용 원단의 계면과 피착제인 점착제 조성물의 효과적인 상호 호환을 통해 점착 물성을 상승시키면서도 우수한 코팅성을 확보하는 측면에서 상기 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물 또는 상기 소듐 알킬 설페이트계 화합물 중 1종 이상을 포함하여야 한다.
- [0065] 상기 유화제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.5 내지 약 1.6 중량부로 사용해야 한다. 상기 유화제 함량은 코팅성 측면에서 약 0.5 중량부 이상이 되어야 하고, 구체적으로는 약 0.5 중량부 이상, 또는 약 0.6 중량부 이상, 또는 약 0.7 중량부 이상, 또는 약 0.8 중량부 이상, 또는 약 0.9 중량부 이상으로 사용할 수 있다. 또한, 상기 유화제 함량은 최종 생성된 라텍스, 즉, 아크릴계 에멀전 수지 건조 후에 유화제가 코팅 표면으로 분포되게 되면 점착을 방해하기 때문에 초기점착력과 박리 강도 등의 물성 저하를 방지하는 측면에서 약 1.5 중량부 이하가 되어야 하고, 구체적으로는 약 1.55 중량부 이하, 또는 약 1.5 중량부 이하로 사용할 수 있으며, 경우에 따라 약 1.3 중량부 이하, 또는 약 1.2 중량부 이하로 사용할 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 유화제 중에서 제1 유화제 및 제2 유화제의 조성은, 상기 제1 유화제의 중량을 기준으로 제2 유화제는 약 0.3 내지 약 0.6의 중량비로 사용하고, 구체적으로는 약 0.4 내지 약 0.55의 중량비, 또는 약 0.425 내지 약 0.535의 중량비로 사용할 수 있다. 상기 제2 유화제의 함량은 파티클 사이즈 측면에서 기 제1 유화제의 중량을 기준으로 약 0.3 중량비 이상이 되어야 하고, 수용성 측면에서 약 0.6 중량비 이하가 되어야 하며 그 이상일 경우 물에 녹지 않고 뿌옇게 흐린 상태가 된다.
- [0069] 바람직하게는, 상기 제1 유화제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.5 중량부 내지 약 1.1 중량부, 또는 약 0.6 내지 약 1.05 중량부, 또는 약 0.65 중량부 내지 약 1 중량부로 사용할 수 있으며, 상기 제2 유화제의 총량은 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.2 중량부 내지 약 0.6 중량부, 또는 약 0.25 내지 약 0.55 중량부, 또는 약 0.3 중량부 내지 약 0.5 중량부로 사용할 수 있다.

- [0071] 일 예로, 상기 유화제로, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate)계 화합물 약 0.8 중량부 내지 약 1.1 중량부와 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트(diaryl oxide disulfonate)계 화합물 약 0.1 중량부 내지 약 0.25 중량부, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 디알킬 소듐 설포숙시네이트(dialkyl sodium sulfosuccinate)계 화합물 약 0.2 중량부 내지 약 0.35 중량부; 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate)계 화합물 약 0.8 중량부 내지 약 1.1 중량부와 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트(diaryl oxide disulfonate)계 화합물 약 0.4 중량부 내지 약 0.6 중량부; 또는 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate)계 화합물 약 0.5 중량부 내지 약 0.8 중량부와 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 알킬 설페이트(sodium alkyl sulfate)계 화합물 약 0.2 중량부 내지 약 0.4 중량부;를 사용할 수 있다.
- [0073] 좀더 구체적으로는, 상기 유화제로, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate)계 화합물 약 1 중량부와 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트(diaryl oxide disulfonate)계 화합물 약 0.2 중량부, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 디알킬 소듐 설포숙시네이트(dialkyl sodium sulfosuccinate)계 화합물 약 0.3 중량부; 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate)계 화합물 약 1 중량부와 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트(diaryl oxide disulfonate)계 화합물 약 0.5 중량부; 또는 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate)계 화합물 약 0.65 중량부 내지 약 0.7 중량부와 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 알킬 설페이트(sodium alkyl sulfate)계 화합물 약 0.3 중량부;를 사용할 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 제1 유화제는 C1-C14의 알킬기, 즉, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 가진 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfate)로서, 당업계에 알려진 물질이라면 제한이 없다. 예를 들어, 상기 소듐 폴리에틸렌 알킬 에테르 설페이트계 화합물은 탄소수 8 내지 14의 알킬기를 포함하는 화합물일 수 있으며, 바람직하게는 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate)계 화합물일 수 있다.
- [0077] 상기 제2 유화제 중 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물은 C6-C20의 알킬기, 즉, 탄소수 6 내지 20의 알킬기를 포함하는 디아릴 옥사이드 디설포네이트(diaryl oxide disulfonate)계 화합물로서, 당업계에 알려진 물질이라면 제한이 없다. 예를 들어, 상기 디아릴 옥사이드 디설포네이트계 화합물은 탄소수 6 내지 12의 알킬기를 포함하는 화합물일 수 있으며, 바람직하게는 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate)일 수 있다.
- [0079] 상기 제2 유화제 중 디알킬 소듐 설포숙시네이트계 화합물은 C1-C14의 알킬기, 즉, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 가진 디알킬 소듐 설포숙시네이트(dialkyl sodium sulfosuccinate)계 화합물로서, 당업계에 알려진 물질이라면 제한이 없다. 예를 들어, 상기 디알킬 소듐 설포숙시네이트계 화합물은 탄소수 8 내지 14의 알킬기를 포함하는 화합물일 수 있으며, 바람직하게는 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate)계 화합물일 수 있다.
- [0081] 상기 제2 유화제 중 소듐 알킬 설페이트계 화합물은 C1-C14의 알킬기, 즉, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 소듐 알킬 설페이트(sodium alkyl sulfate)계 화합물로서, 당업계에 알려진 물질이라면 제한이 없다. 예를 들어, 상기 소듐 알킬 설페이트계 화합물은 탄소수 8 내지 14의 알킬기를 포함하는 화합물일 수 있으며, 바람직하게는 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate)계 화합물일 수 있다.

- [0083] 일 예로, 상기 유화제로, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 0.8 중량부 내지 약 1.1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate) 약 0.1 중량부 내지 약 0.25 중량부, 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate)계 화합물 약 0.2 중량부 내지 약 0.35 중량부; 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 0.8 중량부 내지 약 1.1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate) 약 0.4 중량부 내지 약 0.6 중량부; 또는 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 0.5 중량부 내지 약 0.8 중량부와 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate) 약 0.2 중량부 내지 약 0.4 중량부;를 사용할 수 있다.
- [0085] 좀더 구체적으로는, 상기 유화제로, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate) 약 0.2 중량부, 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate)계 화합물 약 0.3 중량부; 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate) 약 0.5 중량부; 또는 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 0.65 중량부 내지 약 0.7 중량부와 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate) 약 0.3 중량부;를 사용할 수 있다.
- [0087] 한편, 본 발명에서 상술한 바와 같은 유화제 존재 하에서 중합 공정을 수행하는 단량체 혼합물은, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체와 함께, 비닐 에스테르계 단량체, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산계 단량체, 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 공단량체를 포함한다.
- [0089] 본 명세서에서, 사용된 용어 "단량체 혼합물"은 아크릴계 단량체들을 기반으로 이하에서 설명하는 1종 이상의 단량체들이 함께 혼합된 상태를 말하며, 상기 1종 이상의 단량체들은 함께 투입되어 제조될 수도 있고, 서로 순차적으로 투입되어 제조될 수 있는 바, 그 제조 방법이 제한되지 않는다.
- [0091] 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 C1-C14의 알킬기, 즉, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 가진 (메타)아크릴산 에스테르 단량체로서, 당업계에 알려진 물질이라면 제한이 없다. 예를 들어, 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, n-아밀(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, n-헵틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, t-옥틸(메타)아크릴레이트, n-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 트라이데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 이소스테아릴(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 및 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 세틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 및 스테아릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 둘 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 상세하게는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트에서 선택되는 하나 또는 둘 이상이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0093] 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 단량체 혼합물의 전체 함량 중에서 약 55 중량% 내지 약 99.8 중량%, 혹은 약 58 중량% 내지 약 99 중량%, 혹은 약 62 중량% 내지 약 97 중량%으로 포함할 수 있다. 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 함량이 약 55 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 초기 점착력을 확보할 수 없어 의류에 부착되지 못하는 문제가 나타날 수 있다. 또한, 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체가 약 99.8 중량%를 초과하는 경우에는, 사용 후 제거 시 피착물에 대한 점착체의 전사가 크게 발생하고, 세척성이 떨어지므로 바람직

하지 않다.

- [0095] 좀더 바람직한 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 중 메틸(메타)아크릴레이트가 단량체 혼합물의 총량에서 약 5 내지 20 중량%으로 포함되고, 부틸(메타)아크릴레이트 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 나머지 (메타)아크릴산 에스테르 단량체가 단량체 혼합물 중 약 30 내지 50 중량%으로 포함될 수도 있다. 특히, 부틸(메타)아크릴레이트 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 장쇄의 알킬기를 갖는 단량체만으로 구성되는 경우에는 아크릴계 에멀전 수지의 유리전이온도(Tg)가 매우 낮아지고 소프트한(soft)한 고분자가 형성되며, 이렇게 되면 잔사가 크게 발생되므로 단량체 및 공단량체의 적절한 조성이 이뤄지는 것이 바람직하다. 특히, 점착제 물성은 아크릴계 에멀전 수지의 유리전이온도(Tg)로 인하여 발생하는 결과이므로, 단량체와 공단량체 각각의 함량 비율이 중요하게 된다. 나머지 단량체들의 비율을 조절하여 적합한 점착 물성을 얻도록 하는 것이 바람직하다.
- [0097] 상기 단량체 혼합물은 상기 (메타)아크릴레이트계 단량체와 함께, 비닐 에스테르계 단량체, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산계 단량체, 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 공단량체 1종 이상을 추가로 포함한다. 상술한 바와 같은 상기 공단량체들은 함께 투입되어 제조될 수도 있고, 서로 순차적으로 투입되어 제조될 수 있는 바, 그 제조 방법이 제한되지 않는다.
- [0099] 다만, 본 발명은 점착 물성 및 잔사 특성을 유지하면서 고온 다습한 조건 하에서 장기 보관 시 노화 박리 강도를 유지할 수 있도록 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체와 함께 사용하는 공단량체 중에서 (메트)아크릴산계 단량체는 약 0.1 내지 약 2.5 중량%로 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 약 0.1 내지 약 0.3 중량%로 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, (메트)아크릴산계 단량체는 약 0.2 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.8 중량%, 또는 약 0.7 중량% 내지 약 1.5 중량%로 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 약 0.15 내지 약 0.25 중량% 또는 약 0.18 중량% 내지 약 0.23 중량%로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0101] 상기 (메트)아크릴산계 무수말레인산, 푸마르산, 크로탄산, 이타콘산, 및 (메트)아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이들을 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 (메트)아크릴산계 단량체는, 유지력이나 내부 결합력 증진 및 분자량 증진 측면에서 약 0.1 중량% 이상이 되어야 하고, 고온에서 장시간 보관시에도 노화 박리 강도가 크게 증가되지 않도록 하는 측면에서 약 2.5 중량% 이하가 되어야 한다.
- [0105] 또한, 화학식 1로 표시되는 단량체는, 말단 알릴 치환기와 함께 에틸렌 우레아(ethyleneurea)계 치환기 또는 N-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일) [N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl))]계 치환기를 포함하여, 내부 가교를 효과적으로 형성하는 특징을 갖는다.
- [0107] 상기 화학식 1에서 치환기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>의 정의 중 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 1 내지 10일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 4이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 사이클로헵틸메틸, 사이클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 데실, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

- [0109] 또한, 상기 화학식 1에서 치환기 X, Y의 정의 중 알킬렌은 2가인 것을 제외하고는 전술한 알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다.
- [0111] 구체적으로, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸일 수 있다.
- [0113] 구체적으로, A는 -CH<sub>2</sub>-O-, -(C=O)-O-, -(C=O)-NH- 또는 -(C=O)-NCH<sub>3</sub>- 일 수 있다.
- [0115] 구체적으로, X는 단일결합이거나 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이며, 상기 알킬렌기의 수소 중 하나가 히드록시기로 치환된 것일 수 있으며, 일례로 2-히드록시 부틸렌기일 수 있다.
- [0117] 구체적으로, Y는 단일결합이거나, 산소 원자, -NH-, 또는 -NCH<sub>3</sub>- 일 수 있다.
- [0119] 구체적으로, Z는 단일 결합이거나 탄소수 1 내지 6의 알킬기일 수 있고, 일례로 에틸렌기일 수 있다.
- [0121] 또는, 상기 X 및 Y가 하나의 단일 결합이거나, X, Y, 및 Z가 하나의 단일 결합일 수 있다.
- [0123] 일 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 메타크릴아미도에틸 에틸렌우레아(methacrylamidoethyl ethyleneurea), 메타크릴레이트 에스테르 에틸렌우레아(methacrylate ester ethyleneurea), 알릴 에테르 에틸렌우레아 (allyl ether ethyleneurea), 및 N-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸)(4-알릴 에테르)(3-하이드록시)부틸아민 [N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethyl)(4-allyl ether)(3-hydroxy)butylamine]으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이들을 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로는, 메타크릴아미도에틸 에틸렌우레아(methacrylamidoethyl ethyleneurea)를 사용할 수 있다.
- [0125] 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는, 분자량 측면에서 약 0.1 중량% 이상이 되어야 하고, 물성 측면에서 약 0.3 중량% 이하가 되어야 한다. 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체를 약 0.1 중량% 미만으로 사용하는 경우에는 내부가교 역할을 크게 하여 잔사가 다량 발생하고, 약 0.3 중량%를 초과하여 사용하는 경우 잔사는 좋아지지만 초기 점착력과 박리 강도가 반 이상 감소하게 된다.
- [0127] 이외에 상기 공단량체 중 하나의 예로 비닐 에스테르계 단량체 및 스티렌계 단량체를 들 수 있다.
- [0129] 상기 비닐 에스테르계 단량체는 비닐 아세테이트, 에틸렌 비닐 아세테이트, 또는 에틸렌산 비닐 아세테이트를 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서, 상기 비닐 에스테르계 단량체는, 상기 단량체 혼합물을 기준으로 약 0 내지 약 35 중량%, 혹은 약 10 중량% 내지 약 25 중량%로 포함할 수 있다.
- [0131] 상기 스티렌계 단량체는 스티렌, 알파(α)-메틸스티렌을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서, 상기 비닐 에스테르계 단량체는, 상기 단량체 혼합물을 기준으로 약 0 내지 약 5 중량%, 혹은 약 0 내지 약 3 중량%로 포함할 수 있다.
- [0133] 한편, 상기 공단량체는 상기 단량체 혼합물을 기준으로 약 0.2 중량% 내지 45 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 42 중량%, 혹은 약 3 중량% 내지 38 중량%의 함량으로 첨가할 수 있다. 상기 공단량체의 함량이 약 45 중량%를

초과하여 포함되는 경우에는 과도하게 견고해져 점착력 저하가 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 다만, 점착제가 너무 유연해져 과도한 점착 물성이 나타나 전사가 발생할 수 있으므로, 약 0.2 중량% 이상으로 공단량체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0135] 일 예로, 상기 단량체 혼합물은, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 약 45 중량% 내지 약 70 중량%, 부틸아크릴레이트(BA) 약 0 내지 약 40 중량%, 메틸메타아크릴레이트(MMA) 약 0 내지 약 25 중량%, 비닐아세테이트(VAc) 약 0 내지 약 40 중량%, 스티렌(SM) 약 0 내지 약 10 중량%, 아크릴산(AA) 약 0.1 중량% 내지 약 2.5 중량%, 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 약 0.1 중량% 내지 0.3 중량%를 포함할 수 있다.

[0137] 본 발명에서, 상기 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체와 1종 이상의 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물은, 각 성분 함량의 총합이 100 중량%가 되는 범위로 이뤄진다.

[0139] 한편, 발명의 구체적인 일 구현예에 따르면, 상기 단량체 혼합물은, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 약 45 중량% 내지 약 70 중량%, 비닐아세테이트(VAc) 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 아크릴산(AA) 약 0.1 중량% 내지 2.5 중량%, 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량%를 포함하고, 상기 유화제로는, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 약 0.8 중량부 내지 약 1.1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트 약 0.1 내지 0.25 중량부, 디옥틸 소듐 설포숙시네이트 약 0.2 중량부 내지 약 0.35 중량부; 또는 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 약 0.8 중량부 내지 약 1.1 중량부와 디페닐 옥사이드 디설포네이트 약 0.4 중량부 내지 약 0.6 중량부;를 사용할 수 있다.

[0141] 또한, 발명의 구체적인 다른 일 구현예에 따르면, 상기 단량체 혼합물은, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 약 45 중량% 내지 약 70 중량%, 부틸아크릴레이트(BA) 약 25 중량% 내지 약 40 중량%, 메틸메타아크릴레이트(MMA) 약 10 중량% 내지 약 25 중량%, 스티렌(SM) 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 아크릴산(AA) 약 0.1 중량% 내지 약 2.5 중량%, 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량%를 포함하고, 상기 유화제로는, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 약 0.5 중량부 내지 약 0.8 중량부와 소듐 라우릴 설페이트 약 0.2 중량부 내지 약 0.4 중량부를 사용할 수 있다.

[0143] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단량체 혼합물은 전술한 성분 외에 발명이 목적하는 효과를 저하시키지 않는 범위 내에서 기타 첨가제를 특별한 제한 없이 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 첨가제로는 내부가교제, 중합개시제, 외부가교제, 완충제, 습윤제, 중화제, 중합중결제, 및 점착부여제 등을 들 수 있고, 이 중에서 하나 또는 둘 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0145] 상기 내부가교제는 알릴메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리카보다이이미드, 알릴-N-메틸로카바메이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 헥산디올에톡시레이트디아크릴레이트, 헥산디올프로폭시레이트디아크릴레이트, 펜타에리트리톨에톡시레이트트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨프로폭시레이트트리아크릴레이트, 비닐트리메톡시실란, 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 수 있다. 여기서, 상기 내부가교제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 0.2 중량부 이하 또는 약 0 내지 0.2 중량부, 혹은 약 0.15 중량부 이하 또는 약 0.01 중량부 내지 약 0.15 중량부로 사용할 수 있다.

[0147] 또한, 상기 중합 개시제로는, 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염(ex. APS, ammonium persulfate), 과산화수소, 퍼옥시드, 히드록퍼옥시드 등의 수용성 중합 개시제를 사용할 수 있으며, 저온 하에 유화중합 반응을 실시하기 위하여 환원제 1종 이상과 함께 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 중합 개시제의 함량은, 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 1.0 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 1.0 중량부, 또는 약 0.6 중량부 이하 또는 약 0.01 중량부 내지 약 0.6 중량부, 또는 약 0.45 중량부 이하 또는 약 0.1 중량부 내지 약 0.45 중량부, 또는 약 0.4 중량부 이하 또는 약 0.5 중량부 내지 약 0.4 중량부로 사용할 수 있다. 또한, 상

기 중합개시제는 상기 단량체 혼합물의 중합 단계 시, 1회 이상 분할하여 상술한 범위 내에서 적절히 분할하여 사용할 수도 있다. 다만, 상기 단량체 혼합물에 유화제를 투입한 프리에멀전을 투입하기 이전 중합 초기에 중합개시제를 투입하는 경우에는, 잔사 문제가 발생할 수 있는 가능성을 최소화할 수 있도록 약 0.2 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 0.2 중량부, 또는 약 0.1 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 0.1 중량부, 약 0.05 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 0.05 중량부 이하로 투입하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 중합개시제는 상기 프리에멀전과 동시에 투입하는 방식으로, 전체 중합 시간 중 약 70%까지의 시간 동안에 걸쳐 분할 또는 연속으로 투입할 수 있다.

[0149] 또한, 이러한 중합개시제와 함께, 중합 공정의 말단 부분에서 추후 첨가되어, 고분자와 고분자 사이를 연결시켜주는 인터크로스 링커(intercross linker) 역할을 하는 상기 외부가교제를 추가로 사용할 수도 있다. 상기 외부가교제로는, 디아세톤 아크릴아미드(DAAM)와 아디프산 디하이드라자이드(adipic acid dihydride, ADH)를 사용하여 추가적으로 외부에서도 가교 반응이 일어나도록 설계할 수 있다. 상기 외부가교제는 중합 공정의 말단 부분에서 추후 첨가되어, 고분자와 고분자 사이를 연결시켜주는 인터크로스 링커(intercross linker) 역할을 수행할 수도 있다. 상기 외부가교제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 1.2 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 1.2 중량부, 혹은 약 0.7 중량부 이하 또는 약 0.01 중량부 내지 약 0.7 중량부로 사용할 수 있다.

[0151] 상기 완충제(buffer)로는, 소듐 바이카보네이트, 소듐 카보네이트, 소듐 포스페이트, 소듐 셀페이트, 소듐 클로라이드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 완충제는 중합 반응에서 pH를 조절하고, 중합 안정성을 부여하는 역할을 수행할 수 있다. 상기 완충제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 1.0 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 1.0 중량부, 또는 약 0.5 중량부 이하 또는 약 0.1 중량부 내지 약 0.5 중량부로 사용할 수 있다.

[0153] 상기 습윤제(wetting agent)는 코팅성을 위해 표면 장력을 낮춰주는 유화제의 역할을 수행하는 것으로, 그 함량은 이 분야에 잘 알려진 범위 내에서 사용 가능하다. 일 예로, 상기 습윤제로는, 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate)계 화합물을 들 수 있다. 상기 습윤제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 1.0 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 1.5 중량부, 또는 약 1.2 중량부 이하 또는 약 0.1 중량부 내지 약 1.2 중량부로 사용할 수 있다.

[0155] 상기 중화제로는 NaOH, NH<sub>4</sub>OH, KOH를 들 수 있다. 상기 중화제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 1.0 중량부 이하 또는 0 내지 약 1.0 중량부, 또는 약 0.5 중량부 이하 또는 약 0.1 중량부 내지 약 0.5 중량부로 사용할 수 있다.

[0157] 또한, 상기 중합 종결제는 중합 종결제는 라텍스, 즉, 아크릴계 에멀전 수지 제조 후 남아있는 라디칼과 잔류모노머가 반응하는 부반응을 억제하기 위해 투입하는 것으로, 라디칼을 제거하여 추가적인 반응을 없애는 첨가제이다. 이러한 중합 종결제는 라디칼 금지제라고 하기도 한다. 또 간단하게 금지제라고 하기도 한다. 중합개시제 또는 단량체로서 된 라디칼과 빨리 반응하여 라디칼성을 소실시켜서 안정화시켜 중합반응을 정지시키는 물질, 또 라디칼 중합성이 있는 단량체를 순수한 상태로 방지하면 자연중합하므로 보존하기 위하여 첨가하는 경우 많고, 중합방지제, 중합억제제라고 하기도 한다. 그러나, 금지제를 첨가하여도 어떤 기간(유효기)이 너무 지나면 그 사이에 소비하므로 자연히 중합이 개시된다. 대표적인 금지제는 히드로 키논과 p-tert-프티카테콜이다. 그 외 벤존키논, 크로라닐, m-디니트로벤젠, 니트로벤젠 P-페닐자민 유황 등이 있고, 이것들은 라디칼과 쉽게 반응하여 안정화 시키는 물질이다. 또 그 자신 안정된 라디칼인 디페닐피크리히드라질지-P-폴올페닐아민, 트리-P-니트로페닐메틸도 금지제로서 사용한다. 바람직하게는, 상기 중합 종결제로는 NaNO<sub>2</sub>를 사용할 수 있다. 상기 중합종결제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 1.0 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 1.0 중량부, 또는 약 0.5 중량부 이하 또는 약 0.1 중량부 내지 약 0.5 중량부로 사용할 수 있다.

- [0159] 또한, 상기 점착부여제는 추가적으로 유화제를 투입하여 표면 장력을 낮춰주는 역할로 투입하게 된다. 이때 소량을 사용하여 표면장력을 크게 낮춰줄 수 있는 것으로 디옥틸 소듐 설푸숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate)계 화합물을 사용할 수 있다. 상기 점착부여제는 상기 단량체 혼합물 기준으로 약 1.5 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 1.5 중량부, 혹은 약 1.2 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 1.2 중량부, 혹은 약 0.8 중량부 이하 또는 약 0 내지 약 0.8 중량부, 또는 약 0.6 중량부 이하 또는 약 0.1 중량부 내지 약 0.6 중량부로 사용할 수 있다.
- [0161] 한편, 상기 단량체 혼합물은 아크릴계 에멀전 수지의 중합 반응 시 사슬 이동제(CTA, Chain Transfer Agent) 역할을 하며, 구체적으로 분자의 말단에 붙어 라디칼을 다른 곳으로 옮기는 역할을 하는 분자량 조절제를 추가로 포함할 수 있다. 다만, 의류용 점착제로 사용시에 잔사 발생이 많을 수 있기 때문에, 거의 사용하지 않거나 소량을 사용하여 분자량을 낮춰 초기 점착력을 향상하는 데 역할을 한다. 예컨대, 기존에 잘 알려진 n-DDM(1-dodecanethiol)보다 짧은 길이로 소량만으로도 조절이 가능한 3-머르카토프로피온산 (3-Mercaptopropionic acid) 등을 극소량으로 사용할 수도 있다. 다만, 이 경우에도, 잔사 문제가 발생할 수 있는 가능성이 많기 때문에, 의류용 점착제에는 거의 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0163] 한편, 상기 중합 공정이 원활히 수행되기 위해서는, 각 성분들이 투입되는 순서를 달리 수행할 수 있다. 예컨대, 중합 공정 초기에, 물에 계면활성제 및 완충제(buffer) 등의 첨가제를 먼저 교반하여 녹인 후에 교반을 진행하면서, (메타)아크릴산 에스테르 단량체와 공단량체, 유화제, 내부가교제 등의 단량체 혼합물을 투입하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0165] 또한, 상기 유화 중합은 약 70 °C 내지 약 90 °C의 온도에서 약 3 시간 내지 약 6 시간 동안 수행할 수 있다. 그리고, 점착제의 물성을 고려할 때 중합온도는 약 75 °C 내지 약 85 °C일 수 있다. 또한, 중합 개시제를 단독 또는 중합 개시제와 환원제 중 1종 이상을 혼합하여 사용하는 방법 등으로 조절될 수 있다. 중합 반응에서 사용되는 중합 개시제 및 환원제 등의 성분은 전술한 본 발명의 아크릴계 에멀전 수지에 사용되는 성분 및 함량이 특별한 제한 없이 적용될 수 있다. 본 발명에서 잔류 단량체를 줄이기 위해 기존에는 스트리핑(striping) 공정을 적용하여 감압 장치(vacuum)을 이용해 물과 함께 제거하는 방법을 사용하였지만 최근에는 중합 개시제 투입 시간을 늘려 고온에서 숙성을 추가로 진행하여 추가적인 반응이 되도록 시간을 연장하였다. 고온에서 반응을 지속 시키게 되면 경시 변화가 크게 줄어들고 보다 안정적인 제품을 공급할 수 있게 된다.
- [0167] 상기와 같이 발명의 일 구현예에 따른 의류용 수성 점착제 조성물의 제조 방법은, 중합하는 과정에서 단량체 조성물과 유화제의 조성을 함께 최적화하여 사용함으로써, 의류용 수성 아크릴계 점착제로 적용시 기존과 동등 이상의 물성을 유지하고 고온에서 장시간 보관시에도 의류용 원단에서도 효과적인 점착력과 함께 점착제 제거 시 안정적인 잔사 특성을 나타낼 수 있다.
- [0169] **의류용 수성 아크릴계 점착제**
- [0170] 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상술한 바와 같은 방법으로 제조되는 제조되는 조성물을 포함하는, 의류용 수성 아크릴계 점착제를 제공한다.
- [0172] 본 발명에 따른 수성 아크릴계 점착제는 특정하게 의류용 점착 시트로 적용될 수 있다. 따라서, 상기 수성 아크릴계 점착제는 의류용 원단 기재에 효과적으로 적용될 수 있고, 이후 상기 점착제를 제거 시 기존과 동등 이상의 물성을 만족하면서 점착제의 잔사율을 줄일 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따른 아크릴계 점착제는 의류용 원단의 잔사율이 적어도 약 10% 이하 또는 약 0 내지 10%로 줄일 수 있고, 더 좋게는 아크릴계 점착제의 잔사율이 약 8% 이하 또는 약 0 내지 8%, 혹은 약 5% 이하 또는 약 0 내지 5%인 효과를 제공할 수 있다.

[0174] 상기 잔사율은 KOTITI 의류시험기관에 분석 방법과 동일하게 적용할 수 있으며, 선정된 의류 원단에 라벨 샘플을 하중 약 5 kg의 롤러로 5 회 압착 후, 유리 시편을 이용하여 유리 사이에 끼워 넣은 후 (4개 내지 5개 시료 적층), 온도 약 60 °C, 상대 습도 95%의 항온항습기에서 약 5 kg의 하중으로 부착된 샘플을 누른 뒤 3 일 동안 숙성(aging)한다(보관 시 유리 시편 위에 5 kg 추를 얹음). 여기서, 의류 원단으로는 폴리에스테르 100% 원단이 나 면 100% 원단, 또는 폴리에스테르 52%와 면 48%의 혼방 원단 등을 사용한다. 이렇게 3일 동안 숙성된 샘플을 꺼내어 약 5 kg 하중을 그대로 적용한 뒤 항온항습실(약 24 °C, 약 50%)에서 약 24 시간 동안 방치 후 꺼내어 TA(Texture Analysers) 180도 박리력(peel) 측정법으로 라벨 샘플을 제거하여 의류 원단 기재에 남아있는 점착제 양으로 잔사율을 적용하여 측정할 수 있다.

[0176] 상기 수성 아크릴계 점착제는 또한, 초기점착력(loop tack)]이 약 7.5 N/inch 내지 약 11.0 N/inch, 또는 약 7.6 N/inch 내지 약 10 N/inch일 수 있다. 여기서, 초기 점착력(Loop tack)은 Glass 또는 HDPE, 스테인레스 스틸판(Bright Stainless steel plate)을 피착체로 사용하여 측정할 수 있다. 일례로, 시편을 Loop 모양으로 만들어 클램프에 고정하고, 시편을 글래스(Glass) 또는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene) 필름에 일정속도로 붙인다. 약 5초 후, 측정속도 약 300 mm/min를 적용하여 반대 방향으로 분리할 때 최고치에 해당하는 힘을 Loop tack 박리력으로 측정한다. 목표치는 스테인레스 스틸판(Stainless steel plate)에 대하여 약 6.0 N/inch 이상, 바람직하게는 약 9.0 N/inch 이상이고, HDPE 필름에 대하여 약 2.5 N/inch 이상, 바람직하게는 약 3.0 N/inch 이상으로 할 수 있다.

[0178] 상기 수성 아크릴계 점착제는 또한, 박리강도(90° peel)가 약 3.1 내지 5.5 N/inch, 또는 약 3.8 내지 5.4 N/inch일 수 있다. 여기서, 박리력(peel)은 시험법 FINAT TEST METHOD NO. 2에 준하여 측정할 수 있다. 일례로, 아크릴계 에멀전 점착제 의류용 라벨 시편을 약 2 kg 롤러로 약 300 mm/min의 속도로 1 회 이상 왕복시켜 Glass 또는 HDPE, 스테인레스 스틸판(Bright Stainless steel plate) 피착체 위에 부착시키고 약 20 분 동안 상온에서 숙성시킨 후 TA Texture Analyzer 기기를 사용하여 약 300 mm/min의 속도로 90도(90° ) 박리하면서 측정한다. 목표치는 데인레스 스틸판(Stainless steel plate)에 대하여 약 2.4 N/inch 이상, 바람직하게는 약 3.0 N/inch 이상으로 할 수 있다.

[0180] 상기 수성 아크릴계 점착제는 또한, 유지력(shear)이 약 30 분/0.5inch·1kg 내지 약 320 분/0.5inch·1kg, 또는 약 31 min/0.5inch·1kg 내지 약 200 분/0.5inch·1kg, 또는 약 32 분/0.5inch·1kg 내지 150 분/0.5inch·1kg일 수 있다. 여기서, 상기 유지력(shear)은 Holding Power test (Shear test) 방법으로 측정할 수 있다. 일례로, 선명한 스테인레스 스틸판(Bright Stainless steel plate)을 준비하여(Bright SUS: 광택이 나고 더 잘 미끄러짐), 점착제 시편을 약 2 kg의 롤러(Roller)로 2회 왕복하여 피착면에 부착 후, 체류시간(dwell time) 20 분 후 유지력을 측정한다. 시료의 하단에 약 1 kg 고정 하중을 준 후, 점착제 시료가 떨어진 시간을 측정한다. 목표치는 약 32 분 이상으로 할 수 있다.

[0182] 한편, 본 발명에 따른 수성 아크릴계 점착제는 고온 다습 조건 하에서 장시간 보관 시에도 기본적인 물성을 유지하고 노화 박리 강도를 유지하는 것을 특징으로 한다. 일례로, 온도 50 °C, 상대 습도 90%의 조건 하에서 24 시간 이상 경과한 후에 측정된, 예컨대, 스테인레스스틸(SUS) 기재 부착 후 노화 박리 강도가 약 5.7 N/inch 이하이고, 노화 잔사율이 약 20% 이하일 수 있다.

[0184] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로도 한정되는 것은 아니다.

[0186] <실시예>

[0187] 실시예 1

[0188] 다음과 같이 단량체 혼합물과 유화제, 물을 혼합하여 유화 중합을 수행하고, 아크릴계 점착제 조성물을 제조하였다.

[0190] **아크릴계 에멀전 수지의 제조**

[0191] 먼저, 온도계, 교반기, 적하 깔대기, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 2 L 용량의 유리 반응기에 물 약 450 g을 넣고 교반하면서 반응기 내부를 질소로 치환한 다음, 질소 분위기 하에서 약 80 °C로 승온시키고 이를 약 60 분 동안 유지하였다.

[0193] 별도로, 비이커에 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 약 628 g, 비닐아세테이트(VAc) 약 350.0 g, 아크릴산(AA) 약 20.0 g, 메타크릴아미도에틸 에틸렌우레아(WAM, methacrylamidoethyl ethyleneurea) 약 2 g를 투입 후 약 30 분 동안 혼합한 단량체 혼합물 1000 g을 준비하였다.

[0195] 그리고, 상기 단량체 혼합물에, 내부 가교제인 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트 (PEGDA, Polyethylene glycol 400 Diacrylate, M280) 약 1 g, 및 제1 유화제로 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 10 g을 넣고, 제2 유화제로 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate) 약 2 g, 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate) 약 3 g 및 물 약 230 g으로 이루어진 용액을 투입하고, 교반기로 섞어 백탁의 프리에멀전을 제조하였다.

[0197] 상기 2 L 용량의 유리 반응기에, 상기에서 제조된 프리에멀전과 약 5 중량% 과황산 암모늄 수용액 약 72 g을 약 5 시간 동안 균등하게 연속 투입하였다. 이후, 중합이 진행되는 반응기에 약 5 중량%의 과황산 암모늄 수용액 약 8 g을 더 투입한 다음, 약 80 °C로 약 2 시간 동안 유지하여 미반응 단량체를 반응시켰다. 상기 유화 중합 반응이 완료된 다음, 생성된 아크릴계 에멀전 수지는 상온 냉각시키고 약 9 중량% 농도의 암모니아 수용액을 첨가하면서 pH를 7 내지 9 사이로 조절하였다.

[0199] **점착제 조성물의 제조**

[0200] 상술한 바와 같이 pH 조절이 완료된 아크릴계 에멀전 수지에, 별도의 습윤제는 투입하지 않고, 중화제와 중합종결제 등을 순차적으로 투입 처리하여, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

[0202] **실시예 2 및 3**

[0203] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 내부가교제를 사용하지 않으며 단량체 및 유화제 함량을 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

[0205] **실시예 4**

[0206] 다음과 같이 단량체 혼합물과 유화제, 물을 혼합하여 유화 중합을 수행하고, 아크릴계 점착제 조성물을 제조하였다.

[0208] **아크릴계 에멀전 수지의 제조**

[0209] 먼저, 온도계, 교반기, 적하 깔대기, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 2 L 용량의 유리 반응기에 물 약 300 g과 제1 유화제로 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 7 g을 넣고 교반하면서 반응기 내부를 질소로 치환한 다음, 질소 분위기 하에서 약 80 °C로 승온시

키고 이를 약 60 분 동안 유지하였다.

[0211] 별도로, 비이커에 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 약 500 g, 부틸아크릴레이트 (BA) 약 318 g, 메틸메타크릴레이트(MMA) 약 145 g, 스티렌(SM) 약 20 g, 아크릴산(AA) 약 15 g, N-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸)(4-알릴 에테르)(3-하이드록시)부틸아민 [WAM, N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethyl)(4-allyl ether)(3-hydroxy)butylamine] 약 2 g를 투입 후 약 30 분 동안 혼합한 단량체 혼합물 1000 g을 준비하였다. 그리고, 상기 단량체 혼합물에, 제2 유화제로 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate) 약 7 g 및 물 약 230 g으로 이루어진 용액을 투입하고, 교반기로 섞어 백탁의 프리에멀전을 제조하였다.

[0213] 상기 제1 유화제가 포함된 2 L 용량의 유리 반응기에, 제1 유화제로 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) 약 1.2 g을 넣고 교반 후 약 5 중량%의 과황산 암모늄 약 10 g을 투입하고, 약 10 분 동안 교반하여 용해시켰다.

[0215] 그리고, 상기 유리 반응기에 상기에서 제조된 프리에멀전과 약 5 중량% 과황산 암모늄 수용액 약 80 g을 약 5.5 시간 동안 균등하게 연속 투입하였다. 이후, 중합이 진행되는 반응기를 약 80 °C로 약 2 시간 동안 유지하여 미 반응 단량체를 반응시켰다. 상기 유화 중합 반응이 완료된 다음, 생성된 아크릴계 에멀전 수지는 상온 냉각시키고 약 9 중량% 농도의 암모니아 수용액을 첨가하면서 pH를 7 내지 9 사이로 조절하였다.

[0217] **점착제 조성물의 제조**

[0218] 상술한 바와 같이 pH 조절이 완료된 아크릴계 에멀전 수지 100 g에, 코팅성을 위해 표면 장력을 낮춰주는 유화제의 역할을 하는 습윤제(wetting agent)로 디옥틸소듐 설포숙시네이트(Dioctyl sodium sulfosuccinate) 약 10 g을 넣고, 약 25 °C의 온도에서 약 60 분간 교반한 후에, 중화제와 중합중결제 등을 순차적으로 투입 처리하여, 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

[0220] **실시예 5**

[0221] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 단량체 및 유화제 함량을 달리한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

**표 1**

[0223]

|                 |       | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4    | 실시예 5    |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|
| 단량체<br>(중량%)    | 2-EHA | 62.8  | 62.8  | 62.8  | 50       | 50       |
|                 | VAc   | 35    | 35    | 35    | 0        | 0        |
|                 | BA    | 0     | 0     | 0     | 31.8     | 31.8     |
|                 | MMA   | 0     | 0     | 0     | 14.5     | 15       |
|                 | SM    | 0     | 0     | 0     | 2        | 2        |
|                 | AA    | 2     | 2     | 2     | 1.5      | 1        |
|                 | WAM   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2      | 0.2      |
| 내부가교제<br>(중량부)  | M280  | 0.1   | 0     | 0     | 0        | 0        |
| 외부가교제(중량부)      | DAAM  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0        | 0        |
| 중합개시제(중량부)      | APS   | 0/0.4 | 0/0.4 | 0/0.4 | 0.05/0.4 | 0.05/0.4 |
| 제1 유화제<br>(중량부) |       | 1     | 1     | 1     | 0.7      | 0.65     |

|                   |     |     |     |     |     |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 제2 유화제-1<br>(중량부) | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0   | 0   |
| 제2 유화제-2<br>(중량부) | 0   | 0   | 0   | 0.3 | 0.3 |
| 제2 유화제-3<br>(중량부) | 0.3 | 0.3 | 0   | 0   | 0   |

2-EHA: 2-에틸헥실아크릴레이트  
VAC: 비닐아세테이트  
BA: 부틸아크릴레이트  
MMA: 메틸메타크릴레이트  
SM: 스티렌  
AA: 아크릴산  
WAM: 메타크릴아미도에틸 에틸렌우레아(methacrylamidoethyl ethyleneurea)  
M280: PEGDA(Polyethylene glycol 400 Diacrylate)폴리에틸렌 글리콜 400다이아크릴레이트  
DAAM: 디아세톤 아크릴아미드  
APS: 과황산 암모늄  
제1 유화제: 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate)  
제2 유화제-1: 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate)  
제2 유화제-2: 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate)  
제2 유화제-3: 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate)

[0224] 상기 표 1에서, 중량%는 단량체 혼합물의 총량 중에서 각 단량체의 함량을 백분율로 나타낸 것이고, 중량부는 단량체 혼합물의 총량을 100 중량부로 기준하였을 때 함량 값을 나타낸 것이다. 또한, 상기 표 1에서 중합개시제의 함량은 단량체 혼합물의 프리에멀전 투입 이전의 중합 초기 단계에서 투입하는 함량과, 프리에멀전 투입과 동시에 또는 이후에 투입하는 함량을 각각 나타내었다(중합 초기 단계 투입량/ 프리에멀전 투입과 동시, 이후 투입량).

[0226] **비교예 1**

[0227] 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 단량체와 내부가교제, 유화제의 조성과 함량을 달리 적용하며, 중합이 개시된 후 약 3 시간 경과 후에 외부가교제로 디아세톤 아크릴아미드(DAAM)를 약 25% 수용액으로 제조하여, 아크릴계 에멀전 수지 100 중량부, 즉, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.73 중량부가 되는 약 29.2 g(DAAM 실중량 약 7.3 g)의 함량으로 교반을 하면서 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

[0229] **비교예 2**

[0230] 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 내부가교제와 외부가교제를 사용하지 않고 단량체와 유화제의 조성과 함량을 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

[0232] **비교예 3 및 4**

[0233] 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 단량체와 유화제의 조성과 함량을 각각 달리한 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

[0235] **비교예 5 내지 8**

[0236] 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 단량체와 유화제의 조성과 함량을 각각 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 제조하였다.

표 2

[0238]

|   |       | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 | 비교예 5 | 비교예 6 | 비교예 7 | 비교예 8 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 단량체<br>(중량%)  | 2-EHA | 50    | 63.3  | 62.8  | 62.3  | 63    | 62.6  | 64.8  | 60.8  |
|   | VAc   | 0     | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    |
|   | BA    | 32    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|   | MMA   | 15    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|   | SM    | 2     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|   | AA    | 1     | 1.5   | 2     | 2.5   | 2     | 2     | 0     | 4     |
|   | WAM   | 0     | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0     | 0.4   | 0.2   | 0.2   |
| 내부가교제<br>(중량부)  | AMA   | 0.03  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 외부가교제<br>(중량부)  | DAAM  | 0.73  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 중합개시제<br>(중량부)  | APS   | 0/0.4 | 0/0.4 | 0/0.4 | 0/0.4 | 0/0.4 | 0/0.4 | 0/0.4 | 0/0.4 |
| 제1 유화제<br>(중량부)   |       | 0.7   | 1.2   | 1     | 1.3   | 1     | 1     | 1     | 1     |
| 제2 유화제-1<br>(중량부)   |       | 0     | 0     | 0.3   | 0.7   | 0     | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| 제2 유화제-2<br>(중량부)   |       | 0.3   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 제2 유화제-3<br>(중량부)   |       | 0     | 0.5   | 0.5   | 0     | 0.5   | 0.3   | 0.3   | 0.3   |
| 2-EHA: 2-에틸헥실아크릴레이트<br>VAc: 비닐아세테이트<br>BA: 부틸아크릴레이트<br>MMA: 메틸메타크릴레이트<br>SM: 스티렌<br>AA: 아크릴산<br>WAM: 메타크릴아미도에틸 에틸렌우레아(methacrylamidoethyl ethyleneurea)<br>AMA: 알릴메타아크릴레이트<br>DAAM: 디아세톤 아크릴아미드<br>APS: 과황산 암모늄<br>제1 유화제: 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트(sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate)<br>제2 유화제-1: 디페닐 옥사이드 디설포네이트(diphenyl oxide disulfonate)<br>제2 유화제-2: 소듐 라우릴 설페이트(sodium lauryl sulfate)<br>제2 유화제-3: 디옥틸 소듐 설포숙시네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

[0239]

상기 표 2에서, 중량%는 단량체 혼합물의 총량 중에서 각 단량체의 함량을 백분율로 나타낸 것이고, 중량부는 단량체 혼합물의 총량을 100 중량부로 기준하였을 때 함량 값을 나타낸 것이다. 또한, 상기 표 2에서 중합개시제의 함량은 단량체 혼합물의 프리에멀전 투입 이전의 중합 초기 단계에서 투입하는 함량과, 프리에멀전 투입과 동시에 또는 이후에 투입하는 함량을 각각 나타내었다.

[0241]

<실험예>

[0242]

점착제가 코팅된 점착 시편 제조

[0243]

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 점착제 조성물들을 각각 실리콘 코팅 이형지 위에 도포하고, 약 120 °C의 온도에서 약 1 분간 건조하여 점착층이 약 20 μm 두께를 갖도록 하였다. 이것을 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름과 라미네이션하여 의류용 라벨을 만들고 1 inch x 150 mm 크기로 재단하여 의류용 라벨 시편을 제조하였다.

[0245]

상기 실시예 및 비교예로부터 제조된 아크릴계 에멀전 점착제 조성물을 사용한 의류용 라벨 시편의 점착 특성을

다음과 같은 방법으로 시험하였다. 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

- [0247] **1) 초기 점착력(Loop tack) 시험(N/inch)**
- [0248] Loop용 시편 준비
- [0249] - 시료 크기: 25mm X 150mm
- [0250] - 피착제: 스테인레스 스틸판(Stainless steel plate)
- [0251] - 측정 조건:  $22 \pm 2$  °C,  $50 \pm 5$  RH
- [0252] - 측정 방법: 시편을 Loop 모양으로 만들어 클램프에 고정하고, 시편을 글래스(Glass) 또는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene) 필름에 일정속도로 붙였다. 약 5초 후, 측정속도 약 300 mm/min를 적용하여 반대 방향으로 분리할 때 최고치에 해당하는 힘을 Loop tack 박리력으로 측정하였다.
- [0254] **2) 박리력(peel) 시험(N/inch)**
- [0255] 시험법 FINAT TEST METHOD NO. 2에 준하여 아크릴계 에멀전 점착제 의류용 라벨 시편을 약 2 kg 롤러로 약 300 mm/min의 속도로 1 회 왕복시켜 스테인레스 스틸판(Stainless steel plate) 위에 부착시키고 약 20 분 동안 상온에서 숙성시킨 후 TA Texture Analyzer 기기를 사용하여 약 300 mm/min의 속도로 90도(90°) 박리하면서 측정하였다.
- [0257] **3) 유지력(shear)**
- [0258] 다음 방법으로 Holding Power test (Shear test)를 실시하였다.
- [0259] - 시료 크기: 25mm X 25mm
- [0260] - 피착제: 선명한 스테인레스 스틸판(Bright Stainless steel plate, Bright SUS: 광택이 나고 더 잘 미끄러짐)
- [0261] - 측정 조건:  $22 \pm 2$  °C,  $50 \pm 5$  RH
- [0262] - 측정 방법: 시편을 약 2 kg의 롤러(Roller)로 1회 왕복하여 피착면에 부착 후, 체류시간(dwel time) 없이 유지력을 측정하였다(측정속도 300 mm/min).
- [0263] 시료의 하단에 약 1 kg 고정 하중을 준 후, 점착제 시료가 떨어진 시간을 측정하였다.
- [0265] **4) 잔사율**
- [0266] - 시료 크기: 25mm X 150mm
- [0267] - 피착제: 의류 원단 (원단에 따라 다른 종류를 선택 기본 4종 이상)
- [0268] - 측정 조건:  $22 \pm 2$  °C,  $50 \pm 5$  RH
- [0269] - 측정 방법: 선정된 의류 원단에 라벨 샘플을 하중 약 5 kg의 롤러로 5 회 압착 후, 유리 시편을 이용하여 유리 사이에 끼워 넣은 후 (4개 내지 5개의 시료 적층), 온도 약 60 °C, 상대 습도 95%의 항온항습기에서 약 5 kg의 하중으로 부착된 샘플을 누른 뒤 3 일 동안 숙성(aging)하였다(보관 시 유리 시편 위에 5 kg 추를 얹음). 여기서, 의류 원단으로는 폴리에스테르 100% 원단이나 면 100% 원단, 또는 폴리에스테르 52%와 면 48%의 혼방 원단 등을 사용하였다. 이렇게 3일 동안 숙성된 샘플을 꺼내어 약 5 kg 하중을 그대로 적용한 뒤 항온항습실(약 24 °C, 약 60%)에서 약 24 시간 동안 방치 후 꺼내어 TA(Texture Analysers) 180도 박리력(peel) 측정법으로 라벨 샘플을 제거하여 의류 원단 기재에 남아있는 점착제 양으로 잔사율을 적용하였다(의류 Size Sticker test는 KOTITI 의류시험기관에 분석 방법과 동일하게 적용하였다). 의류시험기관에서는 잔사율 등을 육안으로 보이는

접착제의 양상이나 손으로 만졌을 때 점착력 유무, 의류의 손상 여부, 의류 색 변화 등을 관찰하였다.

[0271] 5) SUS 노화 박리 강도 및 잔사율

[0272] 선명한 스테인레스 스틸판(Bright Stainless steel plate, SUS) 기재에 라벨 샘플을 부착 후, 온도 50 °C, 상대 습도 90% 항온항습기에서 24시간 방치한 후에 상술한 바와 같은 방법으로 박리력 테스트와 잔사율 테스트를 수행하였다.

[0273]

표 3

[0274]

|       | SUS 부착 노화 테스트<br>이전 측정값    |                           |                                   |                | SUS 부착 노화 테스트<br>이후 측정값   |               |
|-------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------|---------------------------|---------------|
|       | Loop tack<br>(N/inch, SUS) | 90° peel<br>(N/inch, SUS) | Shear<br>(min, 0.5<br>inch · 1kg) | 잔사율<br>(의류, %) | 90° peel<br>(N/inch, SUS) | 잔사<br>(의류, %) |
| 실시예 1 | 7.6                        | 3.9                       | 50                                | 5-10           | 4.0                       | 5-10          |
| 실시예 2 | 7.6                        | 3.8                       | 44                                | 5-10           | 3.5                       | 10-15         |
| 실시예 3 | 8.9                        | 5.4                       | 36                                | 5-8            | 2.6                       | 10-20         |
| 실시예 4 | 8.2                        | 4.3                       | 42                                | 10             | 3.5                       | 5             |
| 실시예 5 | 9.8                        | 5.2                       | 32                                | 10             | 5.7                       | 10            |
| 비교예 1 | 10.3                       | 5.2                       | 310                               | 1-3            | 17.7                      | 100           |
| 비교예 2 | 9.7                        | 3.2                       | 54                                | Gelation       | 3.0                       | 20-25         |
| 비교예 3 | 5.6                        | 3.1                       | 80                                | 100% 잔사        | 2.1                       | 100           |
| 비교예 4 | 코팅X                        | 코팅X                       | 코팅X                               | 코팅X            | 코팅X                       | 코팅X           |
| 비교예 5 | 6.5                        | 4.2                       | 32                                | 100% 잔사        | 2.5                       | 100           |
| 비교예 6 | 4.0                        | 2.9                       | 180                               | 1-5            | 12.8                      | 10            |
| 비교예 7 | 9.9                        | 5.1                       | 12                                | 100% 잔사        | 3.9                       | 100           |
| 비교예 8 | 4.1                        | 3.2                       | 370                               | 1-5            | 3.5                       | 5             |

[0275] 상기 표 3의 결과로부터, 실시예 1 내지 5는 가교도를 높임으로써 유지력이 향상되어 의류 잔사가 개선되고 스테인레스스틸(SUS) 기재 부착 후 노화 박리 강도, 즉, SUS 경시 박리 강도가 우수한 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0277] 반면에, 비교예 1은 스테인레스스틸(SUS) 기재 부착 후 노화 박리 강도, 즉, SUS 경시 박리 강도와 노화 잔사율이 100%로 크게 나타나는 문제가 발생하였다. 비교예 2는 아크릴계 에멀전 수지의 분자량이 너무 높아지면서 점착제 조성물의 보관 안정성이 현저히 떨어져 겔화(Gelation) 현상이 나타나며 상온에서 잔사율을 측정할 수 없었고, SUS 경시 잔사율은 20% 내지 25%로 크게 나타났다. 비교예 3은 의류 잔사가 크게 발생하며 노화 테스트 없이 상온에서 측정한 잔사율 뿐만 아니라 노화 테스트에 따른 SUS 경시 잔사율 모두 100%에 달하는 문제가 나타났다. 또한, 비교예 4는 아크릴계 에멀전 수지의 표면 장력이 증가하면서 코팅성이 떨어져, 점착제 조성물이 이형지에 제대로 도포가 되지 않아 점착 시트 제작이 어려운 문제가 발생하였다.

[0279] 또한, 비교예 5의 경우, 가교도가 낮아지며 유지력이 크게 감소하여 잔사 발생이 과량 생기게 된다. 반면에, 비교예 6의 경우, 가교도가 크게 증가하면서 점착 물성이 기존 대비 50% 이하로 하락하게 된다.

[0281] 한편, 비교예 7의 경우에는, 점착 물성은 개선되지만 유지력이 떨어지며 잔사율이 증가할 뿐만 아니라, 물과의 안정성이 좋지 않아 중합 안정성이 크게 떨어지는 것을 알 수 있다. 반면에, 비교예 8은 과량은 점착 물성이 떨어질 뿐만 아니라, 중합 시 점도가 크게 증가하여 겔화(Gelation) 현상이 나타나는 문제가 발생할 수 있다.