



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092742
(43) 공개일자 2017년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 133/06 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09J 133/06 (2013.01)
C08F 2/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0013470

(22) 출원일자 2016년02월03일

심사청구일자 2016년02월03일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)

(72) 발명자

하기룡

대구광역시 수성구 범안로 40 105동 107호 (범물동, 우방청아아파트)

박성환

대구광역시 달성군 옥포면 비슬로 1941, 105동 101호 (대구옥포엘에이치허브시티)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

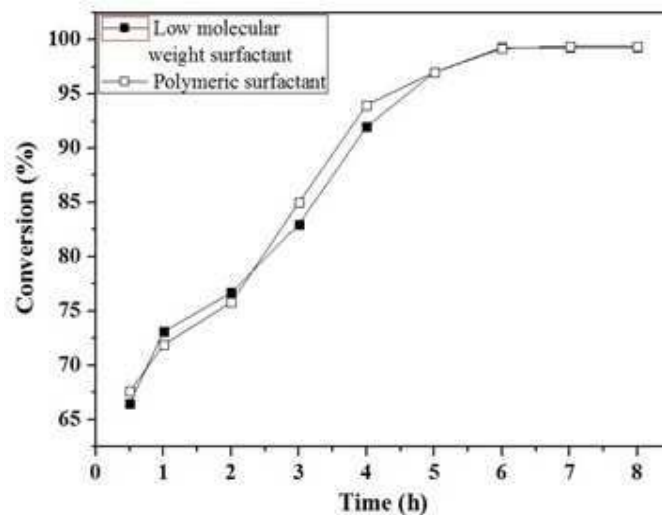
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법

(57) 요약

본 발명은 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법에 관한 것으로서, 상기 제조방법은 아크릴계 점착제의 물성을 향상시키기 위한 새로운 방법을 제시한다. 종래 아크릴계 점착제 제조 시 사용하는 유화제는 대표적으로 소듐 도데실 설페이트 (sodium dodecyl sulfate) 등을 사용하여 제조하였으나, 본 발명에서는 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용함으로써 낮은 박리강도, 높은 초기점착력 및 유지력을 가짐으로써 내구성 및 점착 강도를 보다 향상시킬 수 있는 아크릴계 점착제를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 212/08 (2013.01)

C08F 220/18 (2013.01)

(72) 발명자

권재범

대구광역시 서구 당산로47길 69, 8동 302호 (중리동, 일신아파트)

김성훈

대구광역시 달서구 호산동로36길 11-11, 썬빌라 501호 (호산동)

서보경

대구광역시 서구 평리3동 674-101번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013H1B8A2032183

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 유화중합을 이용한 다 기능성 고분자/CNT 나노코팅 소재 및 양산 공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

스타이렌/알파-메틸스타이렌/아크릴산의 3원 공중합체인 알칼리 수용성 수지 (Alkali Soluble Resin; ASR)에 알칼리 중화제 및 물을 투입하여 고분자 유화제를 제조하는 단계 (제1단계);

상기 고분자 유화제에 개시제를 용해시킨 수용액을 투입하는 단계 (제2단계);

상기 개시제가 포함된 고분자 유화제를 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA), n-부틸아크릴레이트 (n-butyl acrylate; n-BA), 및 메틸메타아크릴레이트 (methyl methacrylate; MMA) 및 아크릴산 (Acrylic acid; AAc) 단량체들의 혼합물에 적하 깔대기를 이용하여 90 내지 180분 동안 적하 (Dropping)시켜 예비 유화액을 제조하는 단계 (제3단계); 및

상기 단량체 적하 후 얻어진 반응물을 3 내지 9시간 동안 유화중합 하는 단계 (제4단계);를 포함하는, 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 알칼리 중화제는 수산화나트륨 (NaOH), 수산화암모늄 (NH₄OH) 및 수산화칼륨 (KOH)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 개시제는 과황산칼륨 (Potassium persulfate), 및 과황산암모늄 (Ammonium persulfate)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 따라 제조된 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 유화체인 알칼리 수용성 수지를 이용함으로써 내구성 및 점착 강도를 증가시킬 수 있는 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 아크릴계 점착제를 이용한 메도지와 라벨지 등 다양한 점착 제품들이 널리 사용되고 있으며, 이러한 제품들은 사람들이 사용하기 위한 다양한 기능과 편리성을 겸비하고 있다. 이러한 제품들에 사용되는 아크릴계 점착제는 용제형 점착제와 수계형 점착제가 있으며, 용제형 점착제는 수계형 점착제에 비하여 점착강도, 내습성, 내수성 및 내열성 등의 물성이 우수하여 산업분야에서 널리 사용하고 있다.

[0003] 다만, 아크릴계 점착제 제조 시 발생할 수 있는 화재의 위험성과 휘발성 유기 화합물 (volatile organic compound, VOC)에 의한 환경오염 문제 때문에 규제 대상이 되고 있어 이에 따라 친환경적이며 화재의 위험성이 적은 수계형 점착제 개발 및 제조에 관한 연구가 최근 국내외에서 활발히 진행되고 있다.

[0004] 수계 에멀전 중합은 사용하는 유화제로 인해 중합되는 입자들이 안정성을 가지지만 기존에 사용되는 유화제는 대부분 저분자량이기 때문에 필름 형성 시 유화제가 표면으로 이동(migration)하는 현상이 일어나 시간이 지날수록 내수성 및 내습성이 저하되어 물성에 나쁜 영향을 미치는 문제점이 있다.

[0005] 상기 저분자량 유화제의 표면으로 이동에 의한 단점들을 극복하기 위하여 고분자 유화제인 알칼리 수용성 수지 (Alkali Soluble Resin; ASR, 스타이렌/알파-메틸스타이렌/아크릴산의 3원 공중합체)를 이용한 아크릴계 점착제 제조방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2015-0123156호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용함으로써 아크릴계 점착제의 내구성 및 점착 강도를 증가시켜 점착제의 활용 폭을 넓힐 수 있는 아크릴계 점착제 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 스타이렌/알파-메틸스타이렌/아크릴산의 3원 공중합체인 알칼리 수용성 수지 (Alkali Soluble Resin; ASR)에 알칼리 중화제 및 물을 투입하여 고분자 유화제를 제조하는 단계 (제1단계); 상기 고분자 유화제에 개시제를 용해시킨 수용액을 투입하는 단계 (제2단계); 상기 개시제가 포함된 고분자 유화제를 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA), n-부틸아크릴레이트 (n-butyl acrylate; n-BA), 및 메틸메타아크릴레이트 (methyl methacrylate; MMA) 및 아크릴산 (Acrylic acid; AAc) 단량체들의 혼합물에 적하 깔대기를 이용하여 90 내지 180분 동안 적하 (Dropping)시켜 예비 유화액을 제조하는 단계 (제3단계); 및 상기 단량체 적하 후 얻어진 반응물을 3 내지 9시간 동안 유화중합 하는 단계 (제4단계);를 포함하는, 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한 상기 제조방법에 따라 제조된 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법에 따라 제조된 아크릴계 점착제는 저분자 유화제를 이용하여 제조된 아크릴계 점착제에 비해 낮은 박리강도, 높은 초기점착력 및 유지력을 가짐으로써 내구성 및 점착 강도를 보다 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 고분자로 전환한 중량의 변화를 측정한 전환율을 나타낸 도면이다.

도 2는 저분자 유화제와 고분자 유화제로 제조된 점착제의 중합 반응을 확인하기 위하여 측정한 푸리에 변환 적외선 분광기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 3은 저분자 및 고분자 유화제에 따라 중합되는 아크릴계 점착제 입자들의 크기 및 분포에 미치는 영향을 입도분석기로 측정하여 나타낸 도면이다.

도 4는 유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 유리전이온도 변화를 시차주사 열량 측정기를 사용하여 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 알칼리 수용성 수지를 수산화나트륨으로 100% 중화 시켰을 때, 중화에 따른 유리전이온도 변화를 시차주사 열량 측정기로 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 표면을 주사전자현미경으로 측정하여 1,000배 및 5,000배로 확대하여 나타낸 도면이다.

도 7은 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 표면을 주사전자현미경으로 측정하여 1,000배 및 5,000배로 확대하여 나타낸 도면이다.

도 8은 저분자 및 고분자 유화제로 제조된 점착제의 85 °C/85% 항온/항습 숙성시간에 따른 박리강도의 변화를 나타낸 도면이다.

도 9는 유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 항온/항습에서의 숙성시간에 따라 볼이 굴러간 거리 측정을 나타낸 도면이다.

도 10은 유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 유지력 측정을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0013] 본 발명에 따른 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법에 대해 연구 개발하던 중, 기존의 저분자 음이온 유화제를 대신하여 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용할 경우 제조된 아크릴계 점착제의 내구성 및 점착 강도가 보다 향상된 것을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0014] 본 발명은 스타이렌/알파-메틸스타이렌/아크릴산의 3원 공중합체인 알칼리 수용성 수지 (Alkali Soluble Resin; ASR)에 알칼리 중화제 및 물을 투입하여 고분자 유화제를 제조하는 단계 (제1단계); 상기 고분자 유화제에 개시제를 용해시킨 수용액을 투입하는 단계 (제2단계); 상기 개시제가 포함된 고분자 유화제를 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA), n-부틸아크릴레이트 (n-butyl acrylate; n-BA), 및 메틸메타아크릴레이트 (methyl methacrylate; MMA) 및 아크릴산 (Acrylic acid; AAc) 단량체들의 혼합물에 적하 깔대기를 이용하여 90 내지 180분 동안 적하 (Dropping)시켜 예비 유화액을 제조하는 단계 (제3단계); 및 상기 단량체 적하 후 얻어진 반응물을 3 내지 9시간 동안 유화중합 하는 단계 (제4단계);를 포함하는, 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제 제조방법을 제공한다.
- [0015] 구체적으로, 아크릴 중합체를 점착제로 사용하기 위해서는 중합체의 유리전이온도(T_g)가 -80°C 내지 -40°C 의 범위가 바람직하며, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA) 단일 중합체의 T_g 는 -70°C 로서 아크릴계 점착제 제조 시 주 단량체로 쓰이며, n-부틸아크릴레이트 (n-butyl acrylate; n-BA) 및 메틸메타아크릴레이트 (methyl methacrylate; MMA) 단일 중합체들의 T_g 는 각각 -40°C , 및 105°C 로서 아크릴계 점착제의 T_g 조절용 단량체들로 쓰이며, 또한 아크릴산 (acrylic acid; AAc) 단일 중합체의 T_g 는 106°C 로서 아크릴계 점착제 고분자 매트릭스 내의 응집력을 높이는 단량체로 사용될 수 있는 바, 아크릴계 점착제를 제조하기 위해 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA), n-부틸아크릴레이트 (n-butyl acrylate; n-BA), 메틸메타아크릴레이트 (methyl methacrylate; MMA) 및 아크릴산 (acrylic acid; AAc)을 함께 사용하는 것이 바람직하다.
- [0016] 또한 상기 알칼리 중화제는 수산화나트륨 (NaOH), 수산화암모늄 (NH_4OH) 및 수산화칼륨 (KOH)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 또한 상기 개시제는 과황산칼륨 (Potassium persulfate), 및 과황산암모늄 (Ammonium persulfate)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 또한 상기 제조방법에 따라 제조된 알칼리 수용성 수지를 고분자 유화제로 이용한 아크릴계 점착제를 제공한다.
- [0019] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

- [0020] 알칼리 수용성 수지(Alkali Soluble Resin)[(poly(styrene/ alpha-methylstyrene/acrylic acid), 한화케미칼, 분자량: 7000 g/mol, 산가 (acid number): 218 mg KOH/g, 랜덤 공중합체 (random copolymer)](ASR의 분자량은 2000, 7000, 8000, 9000 및 12000으로 다양하게 존재하여 사용 목적에 따라 분자량을 선택하여 할 수 있으며, 분자량 7000이 범용적으로 사용됨.), 2-에틸헥실아크릴레이트 (2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA, DUKSAN, 99%), n-부틸아크릴레이트 (n-butyl acrylate; n-BA, DUKSAN, 99%), 메틸메타아크릴레이트 (methyl methacrylate; MMA, DUKSAN, 99%), 아크릴산 (acrylic acid; AAc, DUKSAN, 99%), 폴리에틸렌 글리콜 터트-옥틸페닐 에터 (polyethylene glycol tert-octylphenyl ether, Triton X-114, laboratory grade, Sigma Aldrich), 소듐 도

데실 설페이트 (sodium dodecyl sulfate; SDS, Sigma Aldrich, 99%) 및 과황산칼륨 (potassium persulfate; KPS, Sigma Aldrich)를 별도의 정제 없이 사용하였다. 물은 탈 이온수(Resistivity: 18.1 MΩ-cm)를 사용하였다.

[0022] 600 ml 비이커형 반응기에 고분자 유화제인 ASR 5.0 g, NaOH 4.0 g 및 탈이온수 170 g을 넣고, 4구 반응기 뚜껑, 냉각기, 온도계 및 기계식 교반기를 설치하여 80℃에서 200 rpm으로 ASR이 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 또한, 250 ml 다른 비이커에는 탈이온수 100 g에 KPS 2.0 g을 녹여서 KPS 수용액을 제조된 다음 위 600 ml 비이커형 반응기에 한번에 투입하였다. 또한, 적하 깔때기에 2-EHA 106 g, n-BA 80 g, MMA 12 g 및 AAc 2 g를 넣어 600 ml 비이커형 반응기에 설치한 다음, 80℃, 200 rpm에서 교반되고 있는 위 600 ml 비이커형 반응기에 2시간 동안 적하하고 6시간 동안 더 중합을 실시하였다.

[0023] (실험예 1)

[0024] 아크릴계 점착제의 중합 시간에 따른 전환율을 측정하기 위하여 수분측정기(KERN, MLB 50-3)로 중합된 고형분의 양을 측정하여 하기 수학적 식 (1)과 같이 계산하였다.

수학적 식 1

$$\text{전환율}(\%) = \frac{W_D}{W_R * T_S} \times 100 \quad (1)$$

[0025]

[0026] W_D : 건조 후 무게(g)

[0027] W_R : 채취한 시료 무게(g)

[0028] T_S : 아크릴계 점착제가 100% 중합 될 때의 이론 고형분

[0029] 최적의 중합시간을 알아보기 위하여, 적하 깔때기에 들어 있는 2-EHA, n-BA, MMA 및 AAc 단량체들을 2시간에 걸쳐 적하 완료 후, 중합 시간별로 샘플을 소량 채취하여 전환율을 상기 수학적 식 (1)에 따라 측정하였다.

[0030] 도 1은 0.5시간, 1시간 및 1시간에서 8시간까지 1시간 간격으로 고분자로 전환한 중량 변화를 측정한 전환율을 나타낸 것으로서, 도 1을 참조하면, 저분자 유화제와 고분자 유화제를 사용하여 유화중합 할 때, 5시간 까지는 비슷한 속도로 전환율이 빠르게 상승하고, 6시간 중합에서는 99.4%의 전환율로 같은 값을 나타내었다. 또한, 6시간 이상으로 중합 시간을 길게 하여도 전환율의 변화가 거의 나타나지 않아 중합이 완료된 것을 확인하였다. 따라서, 본 실험에서는 단량체 적하 후 중합 시간을 6시간으로 고정하여 중합을 수행하였다.

[0031] (실험예 2)

[0032] 유화 중합된 아크릴계 점착제의 중합 여부를 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기 (Fourier Transform Infrared Spectrometry; FTIR, Thermo Scientific, iS50)를 사용하였으며, 에멀전 점착제를 50℃에서 장시간 건조시킨 다음, 감쇠 전 반사(Attenuated Total Reflection; ATR)법을 사용하여 4000~400 cm^{-1} 파수 범위에서 4 cm^{-1} 분해능 (resolution)으로 32번 스캔 (scan)하여 측정하였으며, 제조된 아크릴계 점착제의 평균 입자크기 및 평균 입도분포를 측정하기 위하여 입도분석기(Malvern, Mastersizer 200)를 사용하였다.

[0033] 도 2는 저분자 유화제와 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 중합 반응을 확인하기 위하여 중합 전 2-EHA, n-BA, MMA 및 AAc의 단량체 혼합물과 6시간 동안 중합 후 건조시킨 아크릴계 점착제들에 대해 측정된 FTIR 스펙트럼에 관한 것으로서 도 2(a)를 참조하면, 중합 전 단량체들의 스펙트럼에서 3039 cm^{-1} 에서 이중결합

을 가진 =CH의 신축 피크를 확인하였으며, 2936 cm^{-1} 및 2890 cm^{-1} 에서 각각 CH_2 와 CH_3 의 비대칭 및 대칭 신축 피크들이 나타났다. 이는, 유화중합에 사용한 단량체 구조 내의 C-H 기에 의한 것으로 확인되었다.

[0034] 또한, 1725 cm^{-1} 에서 C=O 신축 피크, 1640 및 1618 cm^{-1} 에서 아크릴레이트 (acrylate)기 및 메타아크릴레이트 (methacrylate)기에 포함된 C=C 신축 피크들을 확인하였다. 메타아크릴레이트 (methacrylate)의 C=C는 1640 cm^{-1} 에서 나타나며 아크릴레이트 (acrylate)의 C=C는 1640 cm^{-1} 와 1618 cm^{-1} 에서 동시에 나타나는 것으로 알려져 있다.

[0035] 도 2(b) 및 도 2(c)를 참조하면, 도 2(b) 및 도 2(c)는 저분자 유화제와 고분자 유화제인 ASR-Na를 사용하여 적하 후, 6시간 동안 중합하여 제조된 아크릴계 점착제들을 측정된 스펙트럼으로서, 3039 cm^{-1} 에서 나타나던 이중결합을 가진 =CH 신축피크는 자유라디칼 반응으로 중합됨으로써 사라졌으며, 2930 cm^{-1} 및 2880 cm^{-1} 에서 각각 CH_2 와 CH_3 의 비대칭 및 대칭 신축 피크들은 그대로 존재함을 확인하였다.

[0036] 또한, 도 2(a)를 참조하면, 1640 cm^{-1} 및 1618 cm^{-1} 에서 나타나던 메타아크릴레이트 (methacrylate) 및 아크릴레이트 (acrylate)기들의 C=C 피크는 도 2(b) 및 도 2(c)에서는 사라지므로 유화중합에 사용된 단량체들의 메타아크릴레이트 (methacrylate)기 및 아크릴레이트 (acrylate)기가 라디칼 중합반응으로 인하여 C-C로 변화된 것을 확인하였다. 또한, 도 2(a)를 참조하면, 1725 cm^{-1} 에서 나타나던 C=O 신축 피크가 도 2(b) 및 도 2(c)에서는 각각 1730 및 1731 cm^{-1} 으로 이동하여 나타나는 것은 각 단량체의 C=C 기가 자유 라디칼 반응으로 중합되어 C-C로 변함으로써 C=O 결합이 C=C기와의 공액 현상이 없어짐으로써 피크가 높은 파수로 이동하여 나타나는 것을 확인하였다.

[0037] (실험예 3)

[0038] 저분자 또는 고분자 유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 수평균 분자량($\overline{M}_n$), 무게 평균 분자량($\overline{M}_w$) 및 분자량 분포를 측정하기 위해서 칼럼 (column)이 장착된 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC, Waters, Alliance e2695)를 사용하였다.

[0039] 유화중합으로 중합된 에멀전을 건조시킨 후 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran; THF)을 용매로 사용하여 시료를 완전히 용해하여 필터링 한 후 1.0 ml/min의 유속과 35℃ 조건에서 표준물질로 폴리스타이렌(PS)를 사용하여 분자량을 측정하였다.

[0040] 도 3(a)를 참조하면, 저분자 유화제를 사용하여 유화중합한 에멀전의 입도 분포 측정 결과를 나타낸 것으로서, 0.16 μm 에서 피크 1개가 나타나는 단봉 (unimodal) 형이며, d_{50} 은 0.18 μm 로 나타났다. 이는, 저분자 유화제인 SDS에 존재하는 전하를 띄고 있는 설푼산염($\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$) 부분들이 정전기적 반발작용을 나타내어 입자를 안정화 시켰음을 알 수 있다.

[0041] 도 3(b)를 참조하면, 고분자 유화제를 사용하여 유화중합한 에멀전에 대한 측정 결과를 나타낸 것으로서, 피크가 2.52 μm 및 13.25 μm 에서 2개 나타나는 이봉(bimodal)형이며 d_{50} 은 3.01 μm 로 나타났다. 이는, 고분자 유화제에 존재하는 ASR-Na의 소수성 부분은 입자표면에 흡착하고 친수성 부분인 $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ 가 정전기적 반발 상호작용을 나타내어 입자를 안정화 시켰음을 알 수 있다.

[0042] 도 3의 결과를 살펴보면, 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제 입자들의 입도분포는 0.105 내지 0.316 μm 로 좁게 나타난 반면, 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제 입자들은 입도분포가 0.832 내지 30.20 μm 로 넓게 나타남을 확인하였다. 고분자 유화제로 제조된 입자들의 이러한 이봉 (bimodal) 형태의 넓은 입도분포는 100% 중화된 ASR-Na 응집체(aggregate)의 용해능력에 따라 달라지는 것을 알 수 있다.

[0043] (실험예 4)

[0044] 시차주사 열량 측정기(Differential Scanning Calorimetry; DSC, TA instrument, Q20)를 사용한 T_g 측정은 질소 분위기하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 중합한 아크릴계 점착제는 -80 내지 20°C, 고분자 유화제는 30 내지 180°C 범위의 온도 조건에서 측정한 2차 가열곡선을 사용하여 분석하였다. 또한, 폭스 방정식(Fox equation)인 하기 수학적식 (2)를 이용하여 단량체 투입 비율에 따른 아크릴계 점착제의 이론 T_g 값을 계산하여 DSC로 측정한 실제 T_g 값과 비교하였다.

수학적식 2

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{W(i)}{T_g(i)} = \frac{W(1)}{T_g(1)} + \frac{W(2)}{T_g(2)} + \frac{W(3)}{T_g(3)} + \frac{W(4)}{T_g(4)} \quad (2)$$

[0045]

[0046] T_g : 공중합체의 T_g (K 온도 단위)

[0047] $W(i)$: 구성요소 (component) i의 무게분율

[0048] $T_g(i)$: 구성요소 호모폴리머 i의 T_g

[0049] 유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 수평균분자량($\overline{M}_n$)과 무게평균분자량($\overline{M}_w$)을 측정하기 위하여 GPC를 이용하여 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0050]

	저분자 유화제	고분자 유화제
$\overline{M}_n$ (g/mol)	35640	162030
$\overline{M}_w$ (g/mol)	120330	453960
다분산성 (polydispersity)	3.4	2.8

[0051] 상기 표 1을 참조하면, 저분자 유화제를 사용하여 제조된 아크릴계 점착제의 $\overline{M}_n$ 은 35,640 g/mol, $\overline{M}_w$ 는 120,330 g/mol이며, 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 $\overline{M}_n$ 은 162,030 g/mol, $\overline{M}_w$ 는 453,960 g/mol으로서, 고분자 유화제를 사용하여 중합한 아크릴계 점착제의 $\overline{M}_n$ 와 $\overline{M}_w$ 값들이 높게 나타나는 것을 확인하였다. 즉, 고분자 유화제를 사용하면 ASR-Na가 장벽 층(barrier layer)을 형성하여 매크로라디칼(macroradical)이 입자로 들어가는 것을 방해하기 때문에 개시제 효율(initiator efficiency)을 감소시켜 분자량이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0052] 또한 다분산성지수(polydispersity index, PDI)는 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제가 3.4, 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제가 2.8로써, 상기 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제가 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 분자량 분포가 넓은 것으로 확인되었다.

[0053] 저분자 유화제와 고분자 유화제를 사용하여 제조된 아크릴계 점착제는 사용된 유화제에 따라서 상기 표 1의 GPC 결과에서 보는 바와 같이 분자량 차이가 나기 때문에 아크릴계 점착제의 T_g 도 달라질 것이므로 유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 T_g 변화를 DSC를 사용하여 측정한 결과를 도 4에 나타내었다.

[0054] 도 4(a)를 참조하면, 저분자 유화제를 사용하여 제조된 아크릴계 점착제의 T_g 를 나타낸 것으로서, T_g 가 -53.2°C로 나타났다. 상기 수학적식 (2)를 사용하여 계산한 이론 T_g 는 -53.0°C로서 DSC로 측정한 -53.2°C와 매우 근사 값

을 나타내었다.

- [0055] 도 4(b)를 참조하면, 고분자 유화제를 사용하여 제조된 아크릴계 점착제의 T_g 를 나타낸 것으로서, -51.5°C 로 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 T_g 가 약 1.7°C 상승하는 것을 확인하였다.
- [0056] ASR-Na를 유화제로 중합된 아크릴계 점착제는 위 GPC 결과에서 보던 저분자량 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 분자량이 높고, 가소제 역할을 할 수 있는 저분자 유화제가 없어서 T_g 가 높게 나타났다.
- [0057] 또한, 고분자 유화제와 유사한 폴리스타이렌과 아크릴산 공중합체의 T_g 는 NaOH와의 중화도가 증가하면 T_g 도 증가하는 것으로 알려져 있는 것을 고려하여 ASR을 NaOH로 100% 중화 시켰을 때, 중화에 따른 T_g 변화를 DSC로 측정하여 도 5에 나타내었다.
- [0058] 도 5를 참조하면, ASR의 T_g 값이 116.3°C 이지만, NaOH로 100% 중화된 ASR-Na는 123.2°C 로서 중화에 의하여 T_g 가 6.9°C 상승하였다.
- [0059] (실예 5)
- [0060] 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM, Hitachi, SU8220)을 사용하여 저분자 및 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 표면형상을 확인하였다. SEM을 사용한 분석은 양면이 코로나로 처리된 $50\text{ }\mu\text{m}$ 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate; PET) 필름에 아크릴계 점착제를 바 코터기로 $50\text{ }\mu\text{m}$ 두께로 도포한 다음 140°C 에서 5분간 건조시킨 후, 사산화오스뮴(Osmium tetroxide, OsO₄)를 사용하여 20초 동안 상온에서 코팅하여 측정하였다.
- [0061] 점착 성능 측정용 시편 제작은 위 SEM 분석용 시편 제작과 동일하게 아크릴계 점착제를 도포와 건조공정을 수행하였다. 건조 후, 아크릴계 점착제가 도포된 PET 필름 위에 실리콘으로 처리된 이형 필름을 2 kg 무게의 롤러(roller)로 1회 왕복하여 부착하여 시편을 제작하였다.
- [0062] 스테인리스로 이루어진 시험판(SUS 판넬)은 너비 및 길이가 각각 50 mm 및 125 mm로 제작된 것을 사용하였으며 표면은 메틸 에틸 케톤 (methyl ethyl ketone; MEK) 또는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)로 세척하여 사용하였다.
- [0063] 아크릴계 점착제의 점착 특성의 변화를 알아보기 위하여 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제와 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제를 바 코터기로 PET 필름위에 $50\text{ }\mu\text{m}$ 두께로 도포한 다음 140°C 에서 5분간 건조시킨 후, SEM으로 표면을 측정하여 도 6 및 도 7에 각각 나타내었다.
- [0064] 도 6(a) 및 도 6(b)는 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 표면을 측정하여 1,000배와 5,000배로 확대하여 나타낸 것으로서, 도 6을 참조하면, 아크릴계 점착제 표면의 구조(texture)가 상당히 매끄러운 것을 확인할 수 있었고 이는, PET 필름에 도포된 아크릴계 점착제가 140°C 에서 5분간 열을 받으면 T_g 가 -53.2°C 인 고분자의 입자가 합쳐지고, 점탄성을 가지는 고분자 아크릴계 점착제의 흐름성이 높아서(상대적으로 낮은 분자량) 표면이 매끄러운 필름 형태로 되는 것을 확인하였다.
- [0065] 도 7(a)와 도 7(b)는 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 표면을 측정하여 1,000배와 5,000배로 확대하여 나타낸 것으로서, 도 7을 참조하면, 아크릴계 점착제 표면의 구조가 매끄럽지 못한 것을 관찰할 수 있었다. 이는, PET 필름에 도포된 아크릴계 점착제가 140°C 에서 5분간 열을 받아도 T_g 가 123.2°C 인 ASR-Na가 T_g 가 -51.5°C 인 아크릴계 점착제 고분자 주위를 둘러싸서 셸(shell) 형태로 존재하기 때문에, 고분자가 잘 흐르지 못하여 표면의 구조가 매끄럽지 못한 것을 확인하였다.
- [0066] (실예 6)
- [0067] 박리강도는 박리강도측정기(Shimadzu, AGS-X)를 사용하여 한국산업규격 KS T 1028에 의거하여 측정하였다. 제조된 시편을 각각 $25\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ 로 잘라서 사용하였으며, 제작된 시편을 2 kg 무게의 roller로 1회 왕복하여 시험판에 부착하였고 상온에서 30분간 방치 후, 180° 박리강도 측정기기를 사용하여 300 mm/min의 속도로 3회 측정하여 평균값 및 표준편차를 계산하였다.
- [0068] 저분자 및 고분자 유화제로 제조된 점착제의 $85^{\circ}\text{C}/85\%$ 항온/항습 숙성시간에 따른 박리강도의 변화를 측정하여

도 8에 나타내었다.

- [0069] 도 8을 참조하면, 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 박리강도는 항온/항습시간이 0시간, 24시간, 48시간 및 72시간으로 증가함에 따라 670 ± 28 , 1619 ± 70 , 1526 ± 67 , 1673 ± 55 gf/in로 변화함을 알 수 있었다. 즉, 0시간으로부터 24시간까지는 박리강도가 670 ± 28 에서 1619 ± 70 로 약 2.4배 증가하였지만 48시간 및 72시간에서의 박리강도는 24시간의 박리강도와 큰 변화가 없는 것으로 확인하였다. 즉 0시간에서 24시간으로 숙성시간이 증가하면 아크릴계 점착제의 흐름이 일어나 PET 필름위에 잘 퍼져 시험판과 점착하는 면적이 증가하기 때문에 박리강도가 높아짐을 알 수 있다. 그러나, 24시간, 48시간 및 72시간의 숙성시간에서는 아크릴계 점착제 고분자들의 열에 의한 흐름현상에 의해 점착 면적의 증가가 더 이상 크지 않기 때문에 박리강도의 변화도 거의 없는 것을 알 수 있다.
- [0070] 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 박리강도는 0시간, 24시간, 48시간 및 72시간으로 시간이 증가함에 따라 204 ± 45 , 487 ± 27 , 478 ± 36 및 502 ± 70 gf/in로 변화함을 알 수 있었다. 즉, 0시간으로부터 24시간까지는 박리강도가 204 ± 45 에서 487 ± 27 로 약 2.4배 증가하였지만 48시간 및 72시간에서의 박리강도는 24시간의 박리강도와 큰 변화가 없어서 저분자 유화제를 사용하여 제조된 아크릴계 점착제의 경시변화와 같은 경향을 나타남을 알 수 있었다.
- [0071] 또한, 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 박리강도 값들이 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는, 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 고분자 점착제 입자 주위에 T_g 가 높은 ASR-Na가 둘러싸 셀 형태로 존재하기 때문에, 점착제를 항온 항습조건에서 열을 가하여도 PET 필름 위에서 잘 흐르지 못하기 때문임을 알 수 있다. 즉, 위 SEM 결과에서 보는 바와 같이, 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 표면이 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 매끄럽지 못하여 SUS 시험판에 닿는 점착 면적이 작아 박리강도가 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 낮은 것을 알 수 있다.
- [0072] (실험예 7)
- [0073] 초기 점착력은 점착력 측정기(ChemInstruments, RBT-100)를 사용하여 한국산업규격 KS T 1028에 의거하여 측정하였다. 제조된 시편을 $25 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 의 크기로 잘라서 수평인 바닥에 고정시킨 후 21.3° 로 기울어진 경사면을 갖는 구름판을 설치 한 후 15/32 in 지름의 스테인레스 볼을 MEK로 세척한 후, 경사면에 굴러서 볼이 구름 거리(mm)를 측정하였다. 2회 측정하여 평균값을 계산하였다.
- [0074] 유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 항온/항습에서의 숙성시간에 따라 볼이 굴러간 거리를 측정하여 도 9에 나타내었다.
- [0075] 볼이 굴러간 거리가 짧을수록 아크릴계 점착제의 초기 점착력이 높은 것을 나타내며, 굴러간 거리는 볼과 점착제 사이의 점착력과 볼의 경로에 있는 아크릴계 점착제를 밀어내는데 필요한 에너지 즉 압괴효과(plowing effect)에 의해 결정된다.
- [0076] 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 숙성시간이 0시간, 24시간, 48 시간 및 72시간으로 증가함에 따라 볼이 굴러간 거리는 28, 24, 18 및 17.5 mm로 감소함을 확인하였다. 이는, 저분자 유화제로 증합한 아크릴계 점착제의 평균 분자량과 T_g 가 낮아서 항온/항습에 의한 숙성시간이 증가하면 아크릴계 점착제의 높은 흐름이 일어나 아크릴계 점착제 표면이 매끄러워 지기 때문에 볼과 점착하는 면적이 증가하여 점착력이 상승하기 때문에 볼이 굴러가는 거리가 급격히 감소함을 알 수 있다.
- [0077] 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 점착력은 숙성시간이 0시간, 24시간, 48시간 및 72시간으로 증가함에 따라 22, 22, 21 및 20 mm로 거의 변화가 없음을 확인하였다. 이는, 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제는 분자량과 T_g 가 높은 ASR-Na가 아크릴계 점착제들을 셀 형태로 둘러싸고 있어 아크릴계 점착제가 용이하게 흐르지 못하기 때문에 시간에 따른 아크릴계 점착제의 표면 면적 변화가 작아 볼이 굴러간 거리의 변화가 거의 없는 것으로 확인되었다. 또한 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제가 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 0 시간 및 24시간의 숙성시간에서는 볼이 굴러간 거리가 긴 것으로 나타났다. 이는, 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제가 초기에는 표면 구조가 고르지 못하여 볼과 접촉하는 면적이 적고 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 분자량도 낮아서 plowing effect에 의한 에너지 소모도 낮기 때문이다. 그러나, 숙성시간이 48시간 및 72시간으로 증가하면 고분자의 높은 흐름이 일어나서 표면 구조가 매끄럽게 변화하여 볼과의 점착면적 증가에 의한 점착력 증대와 매끄러운 표면 때문에 밀어내야하는 아크릴계 점착제의 양이 증가하기 때

문에 볼이 굴러가는 거리가 짧아지는 것을 알 수 있다. 그러나, 고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 볼이 굴러가는 거리는 숙성시간이 0시간, 24시간, 48시간 및 72시간으로 증가하면 T_g 가 높은 ASR-Na로 둘러싸여 있는 아크릴계 점착제의 흐름이 매우 낮기 때문에 표면 구조 변화가 거의 없어서 볼이 굴러가는 거리는 큰 변화 없이 조금 감소하며, 즉 점착력이 증가하는 것으로 확인하였다.

(실험예 8)

유지력 측정은 유지력 측정기(Qmesys1, QM2000)를 사용하여 한국산업규격 KS T 1028에 의거하여 측정하였다. 시험편의 한 끝에 시편의 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 의 면적이 접하도록 붙여 2 kg 무게의 roller를 이용하여 약 300 mm/min 속도로 왕복 1회로 부착하고 상온에서 30분 동안 방치 후, 시험편의 한 끝을 고정시키고 시험편 및 시편이 수직으로 매달리도록 접어 포갠 부분의 끝에 하중 1 kg의 추를 부착하여 시편이 시험편에 떨어질 때까지의 시간을 측정하였다. 2회 측정하여 평균값을 계산하였다.

유화제에 따라 제조된 아크릴계 점착제의 유지력을 측정하여 도 10에 나타내었다.

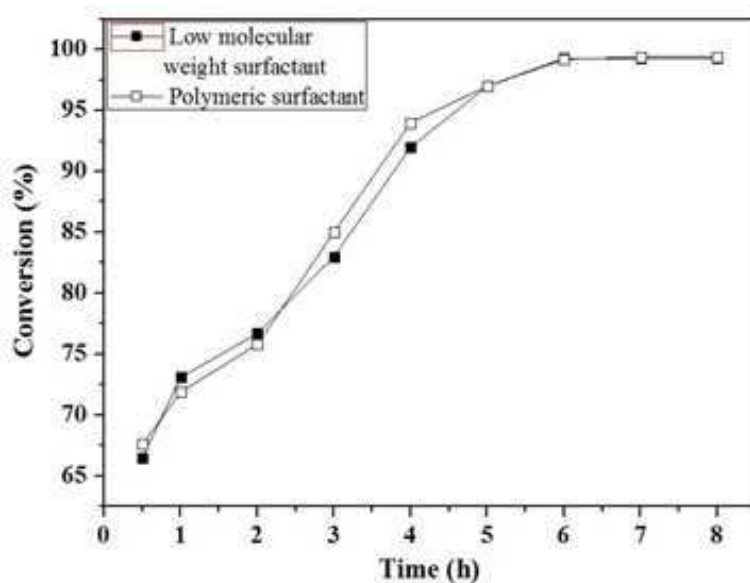
도 10을 참조하면, 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 유지력은 숙성시간이 0시간, 24시간, 48시간 및 72시간으로 변화함에 따라 17, 15.5, 13.5 및 12.5 min으로 나타났다. 이는, 아크릴계 점착제의 분자량이 낮아 고분자 사슬 간에 엉킴이 적고, 응력에 의하여 엉킴이 잘 풀려서 유지력이 낮아지는 것을 알 수 있다.

고분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제의 유지력은 숙성시간이 0시간, 24시간, 48시간 및 72시간으로 변화함에 따라 58, 60, 60 및 62 min으로 나타났다. 이는, 아크릴계 점착제의 분자량이 높아서 고분자 사슬 간에 엉킴이 많아서 분자의 운동이 제약을 받고, 아크릴계 점착제 내부의 응집력도 증가하기 때문에, 저분자 유화제로 제조된 아크릴계 점착제보다 유지력이 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

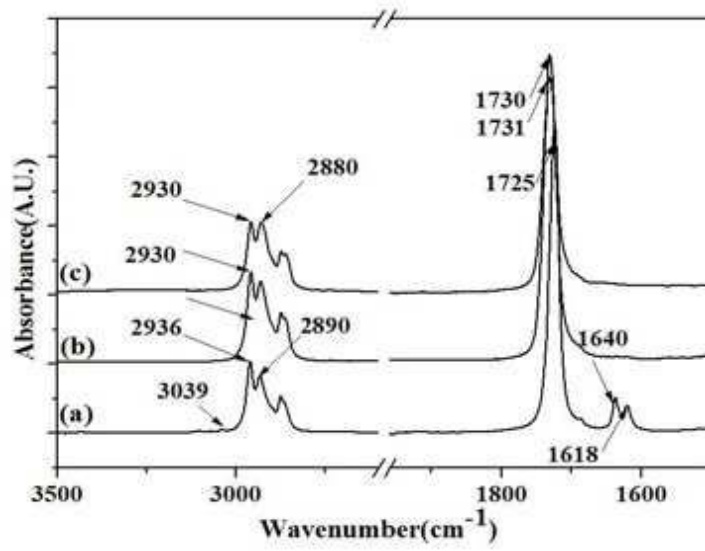
이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

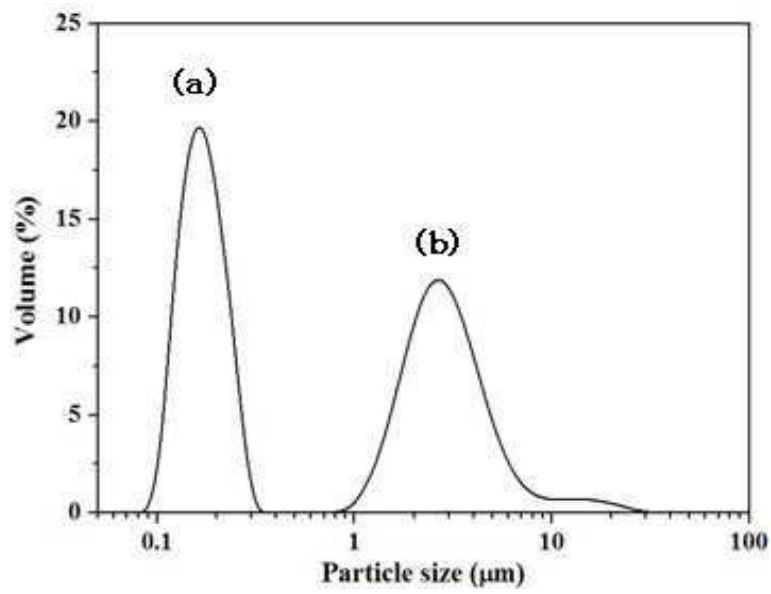
도면1



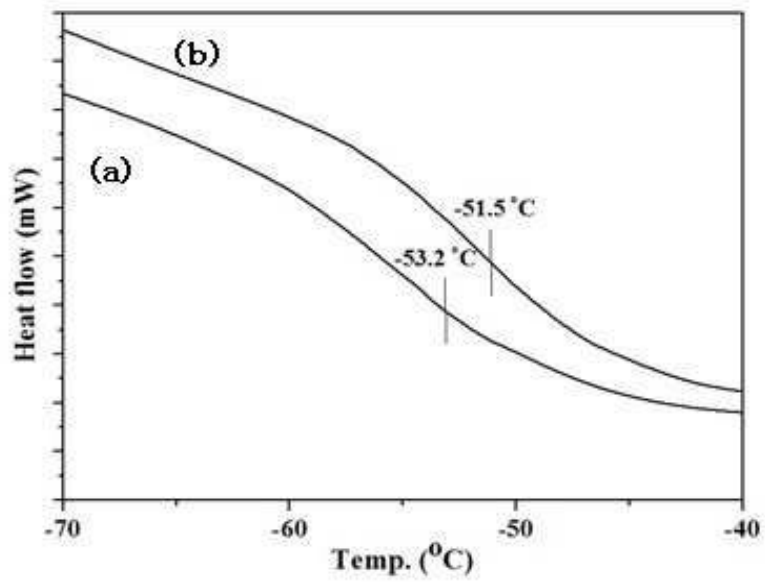
도면2



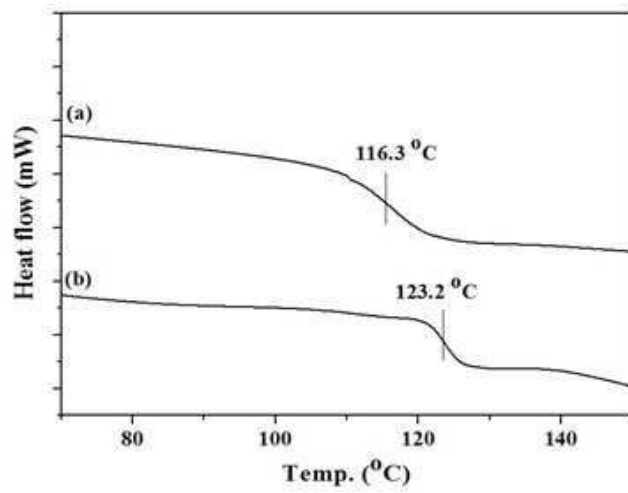
도면3



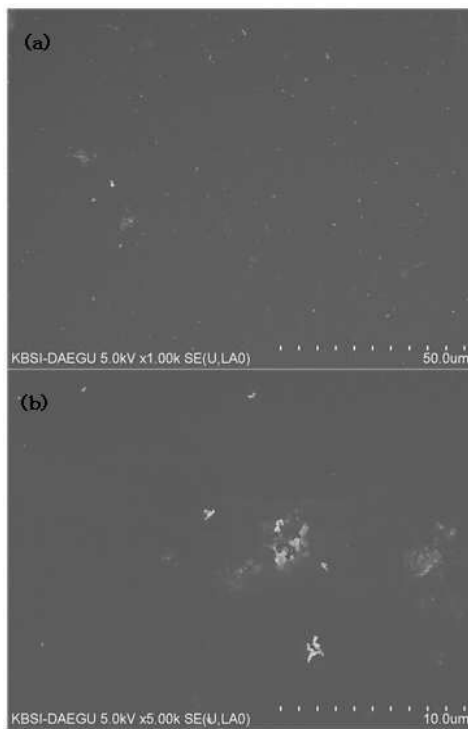
도면4



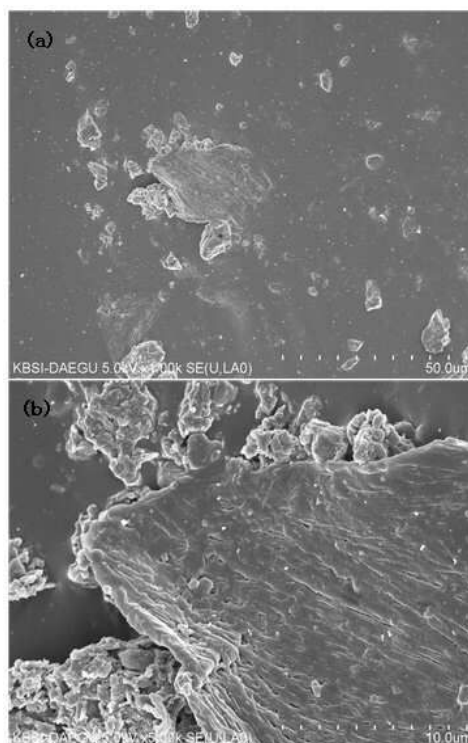
도면5



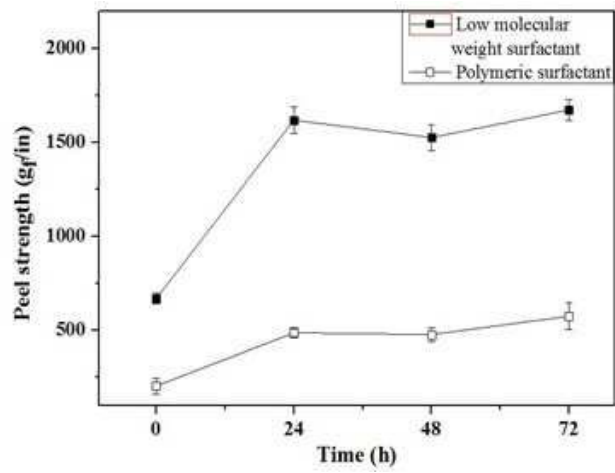
도면6



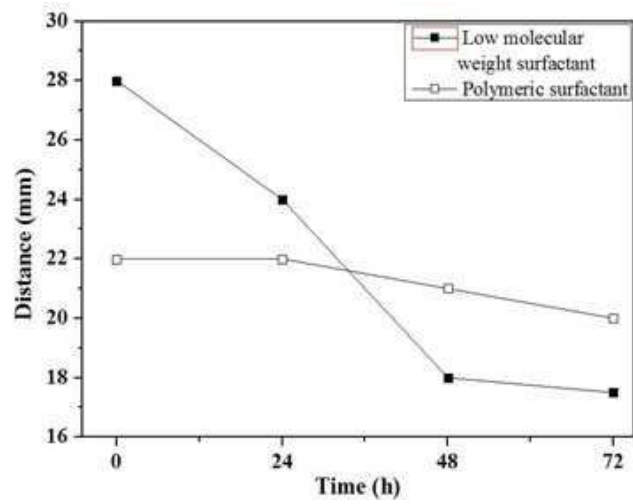
도면7



도면8



도면9



도면10

