



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0119864
(43) 공개일자 2011년11월03일

(51) Int. Cl.
C09J 133/04 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0039257
(22) 출원일자 2010년04월28일
심사청구일자 2010년04월28일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울 관악구 신림동 산 56-1
(72) 발명자
김현중
서울특별시 관악구 중앙동 코업레지던스 1110호
임동혁
광주광역시 북구 오치동 1011-5번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김홍균

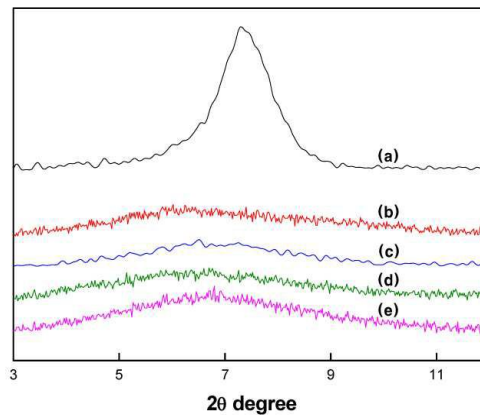
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 클레이를 이용한 수성 아크릴계 점착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 클레이를 이용한 수성 아크릴계 점착제의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 클레이의 층상 화합물을 이용하여 환경에 대한 유해성이 낮은 수성계 에멀전 점착제를 층간중합법으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 수성 아크릴계 점착제의 제조방법은 증류수에 클레이와 계면활성제를 혼합하여 클레이 분산액을 제조하는 단계; 2-에틸헥실아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 아크릴산의 모노머 혼합물과 계면활성제를 혼합하여 예비 에멀전을 제조하는 단계; 및 상기 클레이 분산액에 상기 예비 에멀전 및 개시제를 혼합하여 중합하는 단계를 포함한다. 본 발명에서 제조된 점착제는 종래 수성 점착제의 문제점을 해결하고 우수한 내열성과 뛰어난 점착물성을 가진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박영준

대전광역시 서구 월평동 244번지 우림필유 407호

오진경

서울특별시 서대문구 연희동 대림아파트 2동101호

특허청구의 범위

청구항 1

수성 아크릴계 점착제의 제조방법에 있어서,

증류수에 클레이와 계면활성제를 혼합하여 클레이 분산액을 제조하는 단계;

2-에틸헥실아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 아크릴산의 모노머 혼합물과 계면 활성제를 혼합하여 예비 에멀전을 제조하는 단계; 및

상기 클레이 분산액에 상기 예비 에멀전 및 개시제를 혼합하여 중합하는 단계를 포함하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 클레이는 몬모릴로나이트 또는 벤토나이트이고, 상기 계면활성제는 소듐 도데실 설페이트인 것을 특징으로 하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 클레이 분산액 제조시 클레이와 계면활성제의 혼합중량비는 1:2~6인 것을 특징으로 하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 점착제 중 클레이의 함량은 모노머 혼합물 총 중량에 대하여 0.1 내지 1.5 중량%인 것을 특징으로 하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 클레이를 이용한 수성 아크릴계 점착제의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 클레이의 층상화합물을 이용하여 환경에 대한 유해성이 낮은 수성 아크릴계 에멀전 점착제를 층간중합법으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래 범용적으로 사용하는 점착제는 휘발성 유기 용제를 용매로 하여 제조하는 용제형 점착제가 대부분이다. 하지만, 산업이 고도화되면서 환경규제들이 점차 강화되고 있는데 반하여 휘발성 유기용제를 사용하는 경우 많은 환경문제들이 야기 된다. 따라서 점착제 분야에서도 환경 유해 성분이 적은 점착제에 대한 요구가 증가되고 있다. 이러한 요구에 따라 최근에는 용제형 점착제를 대체할 수 있는 물을 용매로 사용하는 수성형의 점착제가 개발되고 있다. 하지만, 수성형 점착제는 용제형 점착제에 비해 점착 물성이나 내열성이 낮다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 가소제나 클레이 등과 같은 물질을 이용하여 내열성과 점착물성을 향상시킨 점착제가 개발되고 있다.

[0003] 클레이는 높은 표면 면적을 갖는 물질로서, 아주 소량만으로도 기존의 복합재료의 물성을 크게 향상시킬 수 있다. 종래 클레이 분산 유기/무기 나노복합체 제조 기술은 실리케이트 층상 구조의 점토 광물을 나노 크기의 판상 기본 단위로 박리하여 고분자 상에 분산시킴으로 기존의 고분자의 낮은 기계적 물성 또는 열적 특성의 한계를 극복하고자 하는 것이다. 그러나 클레이의 기본 단위인 판상 실리케이트는 각 판의 표면이 강한 극성기를 가짐으로 이에 따른 강한 반데르발스 인력으로 인해 쉽게 박리, 분산시키기가 어렵다는 문제점이 있다. 또한 클레이를 포함하는 나노복합체는 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethyl Methacrylate, PMMA)나 폴리스티렌(Polystyrene)과 같은 유리전이온도가 높은 고분자에 적용하는 연구가 주로 이루어져 왔다. 점착제는 일반적으로 -50℃~-30℃의 낮은 유리전이온도를 갖는 고분자로서, 클레이를 포함하는 나노복합체와 관련된 연구는 미흡

하였다.

[0004] 이와 관련된 기술로서 한국공개특허 제10-2009-0032180호는 비닐계 단량체가 주사슬을 구성하고, 주사슬에 붙어 있는 폴리에틸렌글리콜 구조의 결사슬이 Na-MMT 층 사이에 삽입된 구조를 가지도록 한 개질제를 제조하고, 이를 이용하여 반응성 핫멜트 접착제를 제조하는 기술을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 종래 수성 에멀전 점착제의 문제점을 극복하기 위하여, 클레이를 포함하는 수성 에멀전 점착제 나노복합제를 중간 중합법으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 클레이가 구성 최소단위인 판상 실리케이트 구조까지 완전박리가 이루어지게 되어 판상 실리케이트가 수성 에멀전 점착제에 균일하게 분산됨으로써 점착제의 물성을 향상시킬 수 있는 수성 에멀전 점착제 나노복합제의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 증류수에 클레이와 계면활성제를 혼합하여 클레이 분산액을 제조하는 단계; 2-에틸헥실아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 아크릴산의 모노머 혼합물과 계면 활성제를 혼합하여 예비 에멀전을 제조하는 단계; 및 상기 클레이 분산액에 상기 예비 에멀전 및 개시제를 혼합하여 중합하는 단계를 포함하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 클레이는 몬토릴로나이트 또는 벤토나이트이고, 상기 계면활성제는 소듐 도데실 설페이트인 것을 특징으로 하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 클레이 분산액 제조시 클레이와 계면활성제의 혼합중량비는 1:2~6인 것을 특징으로 하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 점착제 중 클레이의 함량은 모노머 혼합물 총 중량에 대하여 0.1 내지 1.5 중량%인 것을 특징으로 하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따라 제조된 클레이를 이용한 수성 에멀전 점착제 나노복합제는 클레이가 판상 실리케이트 구조까지 완전히 박리되어 점착제에 균일하게 분산되게 됨으로써, 본 발명에서 제조된 클레이를 포함하는 수성 아크릴계 점착제는 응집력이 높아 점착물성과 내열성이 우수하게 되고 다양한 용도로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 Na-MMT(a)의 X선 회절분석결과 및 비교예 1(b), 실시예 1(c), 실시예 2(d), 실시예 3(e)서 제조된 점착제의 X선 회절분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 점착제의 FE-SEM 사진이다.

도 3은 클레이의 함량에 따른 점착제의 유지력(a), 박리강도(b) 및 초기점착력(c)을 측정하여 나타낸 것이다.

도 4는 비교예 1(a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(d)에서 제조된 점착제를 열중량분석기(TGA)로 분석하여 온도변화에 따른 중량변화를 측정한 그래프이다.

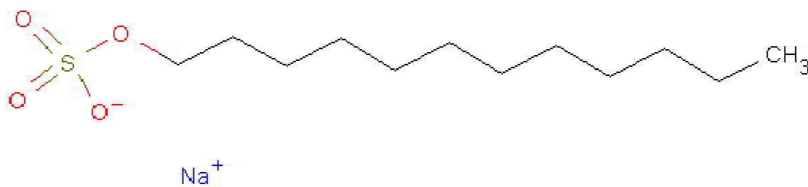
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 유기화된 클레이를 아크릴계 점착제의 중합단계에 첨가하여 중간중합법으로 수성 아크릴계 점착제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0013] 구체적으로는 클레이를 계면활성제와 증류수에서 혼합하여 클레이 분산액을 제조하는 단계(S11), 2-에틸헥실아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 아크릴산의 모노머 혼합물과 계면활성제를 혼합하여 예비 에멀전을 제조하는 단계(S11), 상기 클레이 분산액에 상기 예비 에멀전 및 개시제를 혼합하여 중합하는 단계(S13)를 포함하는 수성 아크릴계 점착제의 제조방법을 제공한다.

- [0014] 먼저, 클레이를 계면활성제와 증류수에 혼합하여 클레이 분산액을 제조한다(S11).
- [0015] 본 발명에서 사용되는 클레이는 천연 또는 합성 점토 광물로서 광물학적으로 스메틱 그룹(smectic group)에 속하며, 층상 실리케이트(layer silicate)로 이루어진 광물을 사용할 수 있다. 사용가능한 층상 실리케이트는 두께가 약 1nm이고, 가로와 세로가 수십 nm 이상인 라멜라로 구성된 다층 구조의 판상 실리케이트로서, 대표적으로 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 헥토라이트, 사포나이트 등을 들 수 있다.
- [0016] 이 중 몬모릴로나이트 또는 벤토나이트 등이 층간 확장능력을 우수하여 바람직하게 사용될 수 있다. 몬모릴로나이트의 라멜라 층 사이에 존재하는 양이온으로 Na^+ , K^+ 등과 같은 알카리 금속 양이온이 많이 존재하는 경우, 층간중합시 고분자의 삽입이 용이하게 잘 이루어지는 장점이 있다.
- [0017] 본 발명에서는 클레이의 층간 확장능력을 더욱 증대시키기 위하여 계면활성제를 클레이 및 증류수와 혼합시켜 실리케이트 층상 구조에 친유기화기를 삽입시킨 유기화된 클레이를 사용하였다. 일반적으로 몬모릴로나이트와 같은 클레이는 친수성을 나타내기 때문에 소수성을 나타내는 고분자에 분산시킬 경우, 클레이 입자가 서로 뭉쳐져 있기 때문에 물성 향상을 기대할 수 없다. 일반적으로, 고분자 나노 복합체에서는 클레이의 층 사이에 존재하는 양이온을 적절한 유기염으로 이온교환시켜 클레이의 층 사이에 유기사슬을 삽입한 유기화 클레이를 사용한다. 유기화 클레이를 사용할 경우, 고분자 기질과의 상용성이 개선될 뿐만 아니라, 층간 간격이 증가하여 실리케이트 층 사이에서 고분자 중합이 가능하여 분산이 효과적으로 이루어 질 수 있다.
- [0018] 본 발명은 상기 클레이와 계면활성제를 혼합하여 층상 실리케이트 구조에 금속이온(Na^+) 대신에 친유기화기를 도입하여 클레이의 친유기화도를 증가시키고, 층상 실리케이트의 층간 거리를 확대하였다. 그 결과 클레이의 층상 실리케이트에 고분자 수지가 용이하게 침투할 수 있게 된다. 수성형 에멀전 점착제의 제조시에는 음이온 계면활성제인 소듐 도데실 설페이트, 노닐페놀(nonyl phenol)계 비이온성 계면활성제 또는 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene) 계통의 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있다. 본 발명에서는 계면활성제로서 하기 화학식 1로 나타낸 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl sulfate, SDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$)를 사용하였다.

화학식 1



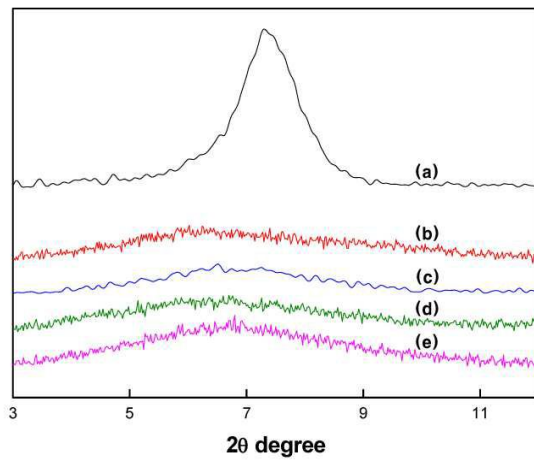
- [0019]
- [0020] 상기에서 클레이와 계면활성제의 혼합비율은 1:2~6인 것이 바람직하다. 계면활성제의 양이 증가할수록 점착제의 전환율이 높아지지만, 계면활성제가 너무 많을 경우, 점착제의 점착 물성 저하에 영향을 미칠 수 있기에, 상기한 비율로 계면활성제를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0021] 클레이 분산액을 제조할 때 계면활성제와 증류수 이외에 pH 조절을 위하여 제2 인산소다를 소량 투입하고 교반하여 클레이 분산액을 제조한다.
- [0022] 다음으로 클레이 분산액 제조와는 별도로 예비 에멀전을 제조한다(S12).
- [0023] 예비 에멀전은 아크릴 단량체들을 혼합한 혼합물에 계면활성제와 증류수를 혼합한 후 900~1200rpm의 속도로 1~2 시간 동안 교반하여 제조한다. 아크릴계 단량체로는 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexylacrylate), n-부틸아크릴레이트(n-butylacrylate), 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate) 및 아크릴산(acrylic acid)을 사용할 수 있다. 아크릴 단량체 혼합물에서 2-에틸헥실아크릴레이트와 n-부틸아크릴레이트는 각각 전체 단량체 중량 대비 40 내지 45중량%를 포함하고, 메틸메타크릴레이트는 전체 단량체 중량 대비 7 내지 9중량%를 포함하고, 아크릴산은 1 내지 3중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 아크릴 단량체의 혼합비율에서 최대의 점착력을 나타낼 수 있다.
- [0024] 다음으로 상기 클레이 분산액에 예비 에멀전 및 개시제를 첨가하여 본 발명의 점착제를 제조한다(S13).

- [0025] 본 발명에서는 상기 클레이 분산액에 예비 에멀전 및 개시제를 첨가하여 층간 중합법으로 수성 에멀전 점착제 나노복합체를 제조한다. 본 발명에서 사용한 층간 중합법이란, 계면활성제와 클레이를 혼합하여 클레이의 층상 실리케이트의 층간거리가 확대시켜서 유기화된 클레이가 분산된 클레이 분산액을 제조하고, 이를 아크릴 단량체 혼합물을 포함하는 예비에멀전과 혼합한 후 교반함으로써 층상 실리케이트의 층간에서 점착제를 중합하는 방법을 의미한다. 층간 중합시 클레이의 실리케이트층의 박리가 유도되는데, 이는 점착제 중합 중에 교반자 수지가 실리케이트의 층상에 용이하게 침투하게 하여 층상 실리케이트가 기본 단위인 판상 실리케이트로 박리하여 점착제 중에 균일하게 분산되게 된다.
- [0026] 상기 클레이의 함량은 모노머 혼합물 총 중량에 대하여 0.1 내지 1.5 중량%인 것이 바람직하다. 클레이의 함량이 0.1 중량% 보다 낮을 경우, 점착제의 물성 향상이 미미하게 나타나게 되고, 클레이의 함량이 1.5중량% 보다 높은 경우에는 합성과정에서 클레이가 완전히 박리되지 못하고 클레이끼리 응집되어 합성이 원활하지 못하게 된다.
- [0027] 점착제 중합 시 희석시킨 개시제를 사용하는 것이 바람직한데, 개시제로는 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate, APS) 등을 사용할 수 있다. 본 발명에서 제조된 수성 아크릴계 점착제는 점착제에 포함된 클레이로 인하여 뛰어난 점착물성과 우수한 내열성을 나타낸다.
- [0028] 본 발명은 아래의 실시예를 통하여 더욱 자세하게 설명되나, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 실시예 1-클레이를 이용한 수성 에멀전 점착제 나노복합체 합성
- [0030] 교반기, 온도계와 콘덴서 등이 장착 된 500ml 4구 유리 반응기에 클레이 (미국 southern Clay Products Inc. 제조, Closite Na⁺) 1.1g 을 증류수 103.72ml 에서 분산시켰다. 그 다음, 계면활성제인 소듐도데실설페이트(SDS) 2.2g과 제 2인산소다 0.22g을 상기 증류수에 넣고 질소 하에서 교반시켜서 클레이 분산액을 제조하였다.
- [0031] 이와 별도로, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexylacrylate) 99g(45중량%), n-부틸아크릴레이트(n-butylacrylate) 99g(45중량%), 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate) 15.4g(7중량%) 및 아크릴산(acrylic acid) 6.6g(3중량%)를 혼합하여 모노머 혼합물 220g을 제조하였다. 상기 모노머 혼합물 220g을 상기 유기화제가 포함된 증류수 51.86ml과 소듐도데실설페이트(SDS) 4.4g을 혼합한 후 1000rpm하에서 1시간 동안 교반기로 교반하여 예비 에멀전(pre-emulsion) 276.26g을 제조하였다.
- [0032] 상기 클레이 분산액을 포함하고 있는 4구 유리반응기에 예비 에멀전 30g과 10%로 희석시킨 개시제 암모늄 퍼설페이트 (APS) 수용액 2.2g를 천천히 가하여 예비 유화한 후에 75±3℃ 에서 30분간 유지한다. 이때 반응기는 계속 교반다. 반응이 개시되어 유화물의 색이 푸른빛을 띠는 것을 확인한 후에, 여분의 예비 에멀전과 4%로 희석시킨 개시제(APS) 수용액 11g을 동일한 속도로 3-4시간 동안 적하시킨다. 적하가 완료된 후 1시간 30분 동안 80±1℃의 온도에서 교반시켜서 단량체들의 반응을 완료하고, 40℃이하로 냉각한 다음 제품의 경시 안정성을 위해 NH₄OH 28% 수용액 1.1g을 투입하여 점착제 약 398g를 합성하였다.
- [0033] 합성한 점착제를 두께 25μm PET 필름에 점착제의 두께가 약 50μm정도 되도록 No. 26 도포기 (applicator)를 사용하여 고르게 도포한 다음, 110℃ 오븐에서 약 5분간 건조시켰다. 점착제가 도포된 필름을 이형지에 부착시켜 상온에서 약 24시간 정도 숙성시킨 후, 시편을 제조하였다.
- [0034] 상기와 같이 제조된 필름으로, 점착제의 유지력(Shear Adhesive Failure Temperate, SAFT, (a)), 박리강도 (Peel strength, (b)). 초기점착력(Probe tack. (c))을 측정하여 도 3에 나타내었다.
- [0035] 실시예 2
- [0036] 클레이 (미국 southern Clay Products Inc. 제조, Closite Na⁺) 2.2g을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제를 제조하였다. 제조된 점착제의 유지력(Shear Adhesive Failure Temperate, SAFT, (a)), 박리강도(Peel strength, (b)). 초기점착력(Probe tack. (c))을 측정하여 도 3에 나타내었다.

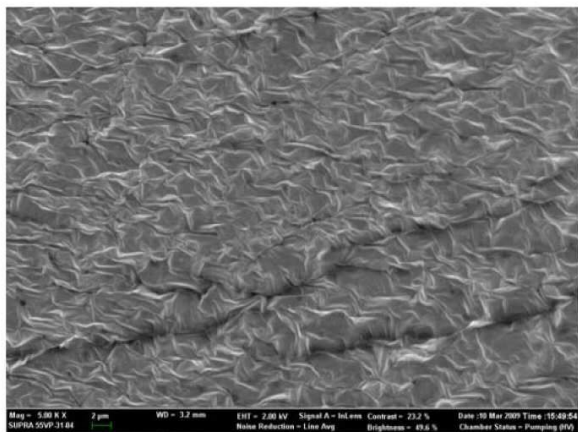
- [0037] 실시예 3
- [0038] 클레이 (미국 southern Clay Products Inc. 제조, Closite Na⁺) 3.3g을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제를 제조하였다. 제조된 점착제의 유지력(Shear Adhesive Failure Temperature, SAFT, (a)), 박리강도(Peel strength, (b)), 초기점착력(Probe tack, (c))을 측정하여 도 3에 나타내었다.
- [0039] 비교예 1
- [0040] 클레이를 사용하지 않고, 계면활성제인 소듐도데실설페이트(SDS) 2.2g, 제 2인산소다 0.22g를 상기 증류수 103.72ml에 넣고 질소 하에서 교반시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제를 제조하였다. 제조된 점착제의 유지력(Shear Adhesive Failure Temperature, SAFT, (a)), 박리강도(Peel strength, (b)), 초기점착력(Probe tack, (c))을 측정하여 도 3에 나타내었다.
- [0041] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 점착제에서, 클레이의 층간의 확장 유무는 X선 회절장치(XRD)로 측정하였으며, 측정 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1을 보면, Na-MMT(a)의 피크가 $2\theta=7.3^\circ$ 인데, Na-MMT의 함량이 1.1g인 실시예 1(c)의 경우와 Na-MMT의 함량이 2.2g인 실시예 2(d)의 경우에는 클레이를 포함하지 않는 비교예 1(b)과 비슷하게 $2\theta=7.3^\circ$ 의 클레이의 회절피크가 사라짐을 관찰할 수 있었다. 이로서 중합과정에서 클레이의 층상 실리콘레이트의 박리가 일어난 것을 알 수 있었다. 또한 실시예 1에서 제조된 점착제를 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 모폴로지를 살펴본 결과 도 2와 같이 매우 잘 분산이 되어있음을 알 수 있다.
- [0042] 실험예 1-점착제의 내열성 측정
- [0043] 합성한 점착제를 이형지에 도포한 다음 110°C 오븐에서 약 10분간 건조시켰다. 점착제가 도포된 이형지를 또 다른 이형지에 부착시켜 상온에서 24시간 놔둔 후에, 필름을 한 데 뭉쳐 작은 좁쌀크기 정도로, 무게 약 20mg으로 샘플을 제작한다.
- [0044] 상기 제조한 샘플을 열중량 분석기(TGA)를 통해 온도 변화에 따른 샘플의 중량 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4는 비교예 1(a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(d)에서 제조된 점착제를 열중량 분석기(TGA)로 분석하여 온도변화에 따른 중량변화를 측정한 그래프이다. 클레이의 함량이 많아질수록, 점착제의 온도 변화는 낮았으며, 클레이를 포함하지 않은 점착제에 비해 클레이 1.5 중량%를 포함한 점착제의 경우 약 35°C 정도의 열분해 온도가 상승한 것을 나타내었다.

도면

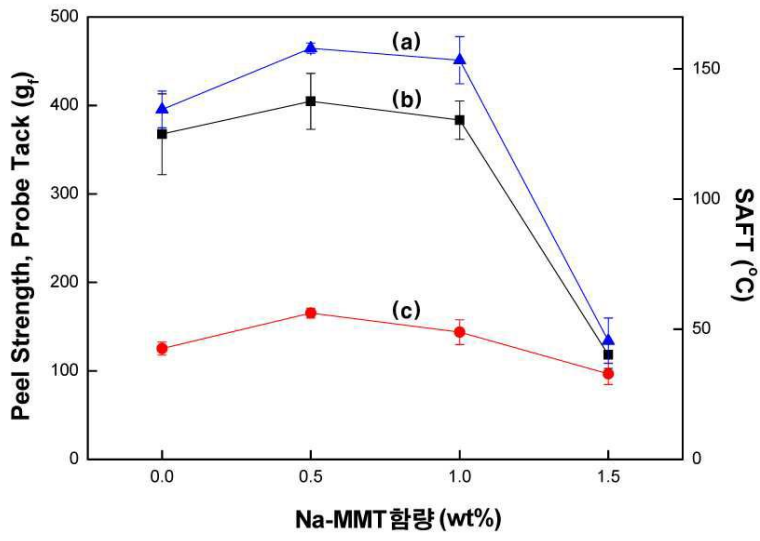
도면1



도면2



도면3



도면4

