



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월08일

(11) 등록번호 10-2507263

(24) 등록일자 2023년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/06 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 201/08 (2006.01) *C09J 4/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 133/068 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0099168

(22) 출원일자 2021년07월28일

심사청구일자 2021년07월28일

(65) 공개번호 10-2022-0150175

(43) 공개일자 2022년11월10일

(30) 우선권주장
 1020210057150 2021년05월03일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
 비특허문헌 1 (LINKER, O. 외, MACROMOLECULES,
 2020)

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

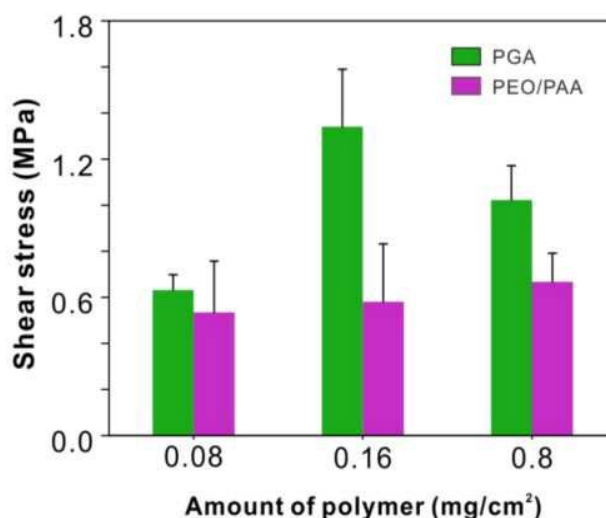
심사관 : 기광용

(54) 발명의 명칭 카르복실산기를 포함하는 폴리에테르계 수용성 접착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 카르복실산기를 포함하는 폴리에테르계 수용성 접착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 개환반응을 통해 카르복실산기를 포함하는 폴리에테르계 중합체를 합성하고 이를 포함하는 수용성 접착제를 제조하는 방법 및 상기 접착제를 포함하는 적층체 또는 라벨에 대한 것이다.

본 발명의 수용성 접착제는 별도의 고분자 블렌딩을 하지 않고도 분자내 및 분자간 수소결합이 가능하고, 우수한 접착력, 투명성 및 수용성이 있어 접착제로 사용하기에 매우 적합하다. 또한, 본 발명에 따른 수용성 접착제를 포함하여 적층체 및 라벨을 제조할 경우, 특히 극성 기재에 우수한 접착력을 발휘할 수 있으며, 수용성을 가지므로 종래에 문제가 되어왔던 포장용기의 분리수거를 용이하게 할 수 있어 재활용을 촉진하고, 친환경 문화를 형성하는데 도움이 될 수 있다.

대표도 - 도2

(52) CPC특허분류

C09J 201/08 (2013.01)

C09J 4/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019920006764 B1

비특허문헌 2 (JUNG, H. 외, MACROMOLECULES, 2020)

비특허문헌 3 (GERVAIS, M. 외, PURE APPL. CHEM., 2012)

비특허문헌 4 (LOPEZ, S. E. 외, JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 2013)

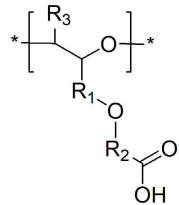
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체를 포함하는 수용성 접착제.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R₃은 수소 또는 메틸이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂은 메틸렌이고, R₃은 수소인 것인 수용성 접착제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 중합체의 중합도는 50 내지 175인 것인 수용성 접착제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 중합체의 유리전이온도는 8 내지 15℃인 것인 수용성 접착제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 수용성 접착제는 pH 3 내지 pH 12의 물에서 용해되는 것인 수용성 접착제.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 수용성 접착제는 유리화 유리 사이이고 25 mm x 5 mm 면적에서 0.08 mg/cm²이상의 도포량을 조건으로 할 때, 인장 전단 접착력이 0.6 MPa 이상인 것인 수용성 접착제.

청구항 7

기재; 상기 기재 상에 제 1항 내지 제6항에서 선택되는 한 항의 수용성 접착제를 포함하는 접착제층; 및 상기 접착제층 상의 필름;을 포함하는 적층체.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 기재는 유리, 금속 및 고분자에서 선택되는 하나인 것인 적층체.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 접착제층은 상기 수용성 접착제를 1 내지 500mg/ml의 농도로 용매에 녹인 후 0.1 내지 1 mg/cm²의 도포량만큼 도포한 뒤, 건조하여 제조하는 것인 적층체.

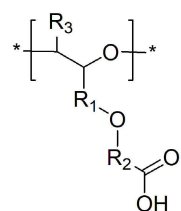
청구항 10

제 7항의 적층체를 포함하는 라벨.

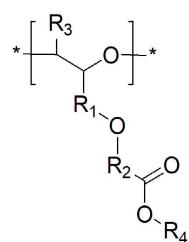
청구항 11

하기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체를 산처리하여 하기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 수용성 접착제의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



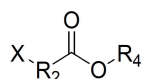
(상기 화학식 1 및 2에서 R₁ 및 R₂은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R₃은 수소 또는 메틸이고, R₄는 C₂₋₇ 분지형 알킬이다.)

청구항 12

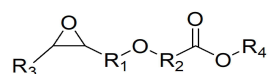
제 11항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 하기 화학식 4로 표시되는 에폭시화된 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 화학식 4로 표시되는 에폭시 화합물을 촉매 및 개시제 하에 개환반응으로 상기 화학식 2로 표시되는 중합체를 제조하는 단계;를 포함하여 제조되는 것인 수용성 접착제의 제조방법.

[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 3 및 4에서 R₁ 및 R₂은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R₃은 수소 또는 메틸이고, R₄는 C₂₋₇ 분지형 알킬이고, X는 할로겐이다.)

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 4에서 R_1 및 R_2 은 메틸렌이고, R_3 는 수소이고, R_4 는 s-프로필, s-부틸, t-부틸 또는 t-펜틸 이고, X는 Br 또는 Cl인 것인 수용성 접착제의 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 촉매와 개시제의 당량비는 2 내지 10 : 1 인 것인 수용성 접착제의 제조방법.

청구항 15

제 11항에 있어서,

상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체의 유리전이온도는 -50 내지 0℃인 것인 수용성 접착제의 제조방법.

청구항 16

제 11항에 있어서,

상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체의 수평균분자량(Mn)은 8,000 g/mol내지 25,000 g/mol인 것인 수용성 접착제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카르복실산기를 포함하는 폴리에테르계 수용성 접착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 개환반응을 통해 카르복실산기를 포함하는 폴리에테르계 중합체를 합성하고 이를 포함하는 수용성 접착제를 제조하는 방법 및 상기 접착제를 포함하는 적층제 또는 라벨에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 포장용기의 라벨은 재활용 공정에서 쉽게 제거하기 어려우며, 이렇게 라벨이 제거되지 않은 포장용기는 재활용이 어려워 최근에는 비접착식으로 라벨의 부착방식을 변경하여 분리수거 단계에서의 라벨 제거를 촉진하고 있지만, 이는 현실적으로 다소 어렵고, 비접착식 라벨을 제거할 수 있는 풍력선별기를 갖춘 재활용업체가 소수인데다, 이를 활용해도 비접착식 라벨이 완전히 제거되지 않는다는 문제점이 있다.

[0003] 또한, 접착식 라벨의 경우, 환경부에서 재활용 용이성을 향상시키기 위해 ‘포장재의 재질·구조 재활용 용이성 등급 기준’을 마련하였으며, 구체적으로 비중 1 미만(물에 떠서 분리가 잘 되는) 수(水)분리성 접착제를 붙인 포장용기를 ‘재활용 우수’로 분류하고 있다. 이에 국내 다수의 업체에서 수분리성(수용성) 접착제를 개발하여 라벨에 적용하고 있다.

[0004] 하지만, 상기 수용성 접착제는 90도 이상의 온도에서 수산화나트륨과 반응하는 등 특정 조건에서만 수용성을 가지며, 종래의 접착제보다 접착력이 미흡하다는 문제점이 여전히 존재한다.

[0005] 또한, 국내외 수많은 기업과 연구소에서 수용성을 갖는 고분자에 대한 연구가 진행되고 있는데, 대표적으로 PAA(Poly(acrylic acid))/PEG(Poly(ethylene glycol))를 들 수 있다. PAA/PEG는 서로간의 수소결합을 통해 고분자 착제를 형성할 수 있으며, 이를 하이드로겔화하여 의료용 접착제 등으로 활용하고 있다. 상기 PAA/PEG는 투명성, 수용성 및 접착력이 우수하지만, 이러한 물성을 발휘하기 위해서는 PAA와 PEG를 블렌딩하거나 공중합하는 등의 추가 공정이 필요하다는 번거로움이 있고, PEG의 함량이 증가할수록, 접착력이 더욱 미흡해진다는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 투명성 및 접착력이 우수하고, 또한, 재활용 용이성을 위한 수분리 조건이 간단한 수용성 접착제에 대한 연구가 절실하게 필요한 실정이다.

발명의 내용

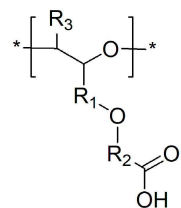
해결하려는 과제

- [0007] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 본 발명은 카르복실산기를 포함하는 폴리에테르계 수용성 접착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명은 별도의 고분자 블렌딩을 하지 않고도 분자내 및 분자간 수소결합이 가능한 중합체를 합성하고 이를 포함하는 수용성 접착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로 본 발명은 에폭시화, 개환반응 및 산처리 단계를 거쳐 분자내 및 분자간 수소결합이 가능한 중합체를 포함하는 수용성 접착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 수용성 접착제를 포함하는 적층체 및 라벨을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

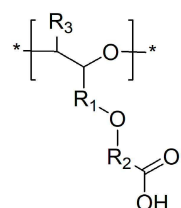
- [0010] 본 발명은 하기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체를 포함하는 수용성 접착제를 제공한다.

- [0011] [화학식 1]



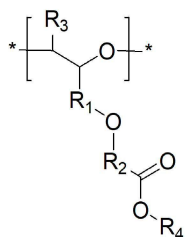
- [0012]
- [0013] 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R_3 은 수소 또는 메틸이다. 바람직하게 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 은 메틸렌이고, R_3 은 수소일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합체의 중합도는 50 내지 175인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합체의 유리전이온도는 8 내지 15℃인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 수용성 접착제는 pH 3 내지 pH 12의 물에서 용해되는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 수용성 접착제는 유리화 유리 사이이고 25 mm x 5 mm 면적에서 0.08 mg/cm²이 상의 도포량을 조건으로 할 때, 인장 전단 접착력이 0.6 MPa 이상인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명은 기재; 상기 기재 상에 상기 수용성 접착제를 포함하는 접착제층; 및 상기 접착제층 상의 필름;을 포함하는 적층체를 제공할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기재는 유리, 금속 및 고분자에서 선택되는 하나인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 접착제층은 상기 수용성 접착제를 1 내지 500mg/ml의 농도로 용매에 녹인 후 0.1 내지 1 mg/cm²의 도포량만큼 도포한 뒤, 건조하여 제조하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명은 상기 적층체를 포함하는 라벨을 제공할 수 있다.
- [0022] 본 발명은 하기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체를 산처리하여 하기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 수용성 접착제의 제조방법을 제공할 수 있다.

- [0023] [화학식 1]



- [0024]

[0025] [화학식 2]

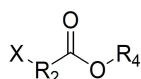


[0026]

[0027] 상기 화학식 1 및 2에서 R_1 및 R_2 은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R_3 은 수소 또는 메틸이고, R_4 는 C_{2-7} 분지형 알킬이다.

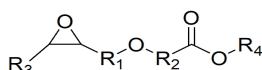
[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 2는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 하기 화학식 4로 표시되는 에폭시화된 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 화학식 4로 표시되는 에폭시 화합물을 촉매 및 개시제 하에 개환반응으로 상기 화학식 2로 표시되는 중합체를 제조하는 단계;를 포함하여 제조되는 것일 수 있다.

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] [화학식 4]



[0032]

[0033] 상기 화학식 3 및 4에서 R_1 및 R_2 은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R_3 은 수소 또는 메틸이고, R_4 는 C_{2-7} 분지형 알킬이고, X 는 할로젠일 수 있다.

[0034] 바람직하게, 상기 화학식 1 내지 4에서 R_1 및 R_2 은 메틸렌이고, R_3 는 수소이고, R_4 는 s-프로필, s-부틸, t-부틸 또는 t-펜틸이고, X 는 Br 또는 Cl인 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 촉매와 개시제의 당량비는 2 내지 10 : 1 인 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체의 유리전이온도는 -50 내지 0°C 인 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체의 수평균분자량(Mn)은 $8,000 \text{ g/mol}$ 내지 $25,000 \text{ g/mol}$ 인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 수용성 접착제는 별도의 고분자 블렌딩을 하지 않고도 분자내 및 분자간 수소결합이 가능하고, 우수한 접착력, 투명성 및 수용성을 가지므로 접착제로 사용하기에 매우 적합하다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 수용성 접착제를 포함하여 적층체 및 라벨을 제조할 경우, 특히 극성 기재에 우수한 접착력을 발휘할 수 있으며, 간단한 조건에서도 수용성을 가지므로 종래에 문제가 되어왔던 재활용 용이성을 향상시킬 수 있어, 환경부 기준 재활용 우수 등급에 적합한 포장재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

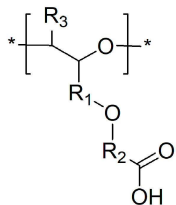
[0040] 도 1은 제조예 1에 따른 t-BGA, P(t-BGA) 및 PGA의 핵자기공명 분광분석(^1H NMR) 결과이다.

도 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 접착제의 접착력 테스트 결과를 비교한 그래프이다.

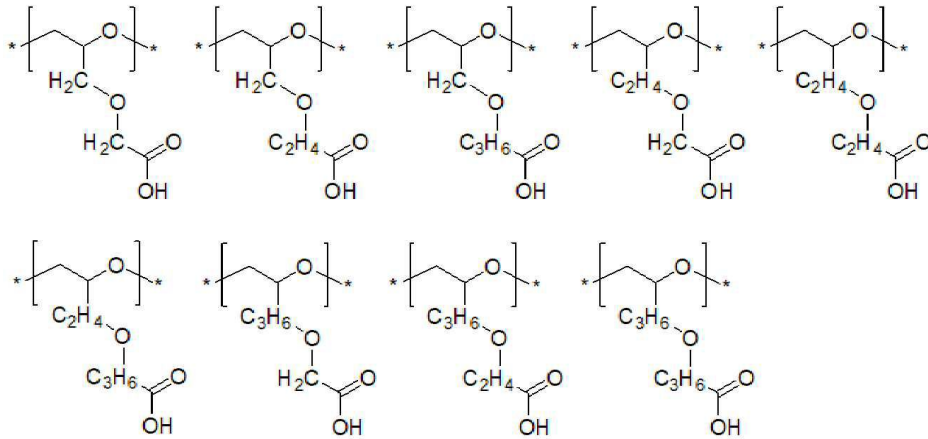
도 3은 실시예 1 및 4 내지 7에 따른 수용성 접착제의 접착력 테스트 결과를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0042] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0043] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0044] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량 % 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [0045] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0046] 본 명세서에 기재된 "포함한다"는 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0047] 본 명세서에 기재된 "중합체"는 한 종류 이상의 단량체로부터 중합되어 제조된 중합체 및 공중합체를 모두 포함한다.
- [0048] 이하 본 발명에 대하여 자세하게 설명한다.
- [0049] 본 발명은 하기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체를 포함하는 수용성 접착제를 제공한다.
- [0050] [화학식 1]



- [0051]
- [0052] 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R_3 는 수소 또는 메틸이다. 바람직하게 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 은 메틸렌이고, R_3 는 수소일 수 있고, 상기 화학식 1은 하기 화합물에서 선택되는 것일 수 있다.



[0053]

[0054]

상기 구조의 화합물의 경우, 분자내 및 분자간 수소결합이 가능하여, 더욱 우수한 접착력을 발휘할 수 있으며, 특히 극성 기재와의 접착력이 효과적으로 향상될 수 있어 바람직하다.

[0055]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합체의 중합도(DP, Degree of Polymerization)는 10 내지 200, 바람직하게 50 내지 175, 더욱 바람직하게 50 내지 150일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 상기 수용성 접착제의 인장 전단 접착력, 유리전이온도 및 수용성 특징 등과 같은 본 발명에서 목적으로 하는 물성을 만족할 수 있어 좋다.

[0056]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합체의 유리전이온도(Tg)는 -50 내지 50℃, 바람직하게 -20 내지 20℃, 더욱 바람직하게 8 내지 15℃ 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 상온에서도 우수한 접착력을 발휘할 수 있어 좋다. 또한, 본 발명의 수용성 접착제가 적용되는 분야에 따라 상기 유리전이온도를 다양하게 설정할 수 있으며, 상기 유리전이온도는 반복단위의 구조, 중합체의 중합도 및 중합조건 등에 따라 조절될 수 있다.

[0057]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 수용성 접착제는 카르복실산기를 말단으로 하는 폴리에테르계 중합체를 포함하며, 이는 pH 3 내지 pH 12 또는 pH 6 내지 pH 8의 물에서 용해될 수 있다. 또한, 비제한적인 예로, 본 발명의 수용성 접착제는 상기 범위의 pH이고, 10 내지 100℃ 또는 0 내지 50℃의 물에서 쉽게 용해될 수 있다. 상기 폴리에테르계 중합체는 단독 중합체만으로도 물과 수소결합이 가능하므로 수용성의 특징을 가질 수 있고, 이러한 특징을 이용하여 재활용 공정에 적용할 경우, 포장용기와 라벨의 분리를 용이하게 하여 작업성을 효율적으로 향상시킬 수 있어 매우 좋다.

[0058]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 수용성 접착제는 유리와 유리 사이이고 25 mm x 5 mm 면적에서 0.08 mg/cm² 이상의 도포량을 조건으로 할 때, 인장 전단 접착력이 0.6 MPa 이상일 수 있다. 구체적으로 유리 사이에서의 인장 전단 접착력을 측정하였으며, 접착면적은 25 mm x 5 mm였고, 도포량은 0.08 mg/cm² 이상, 총량은 0.1 내지 1.0 mg/cm²일 경우, 접착력이 0.6 MPa 이상, 총량은 1.0 MPa 이상일 수 있다. 본 발명의 수용성 접착제는 분자내 및 분자간 수소결합이 가능하여 향상된 접착력을 가질 수 있고, 특히 극성 기재간의 접착력이 더욱 향상될 수 있어 좋다.

[0059]

본 발명은 기재; 상기 기재 상에 상기 수용성 접착제를 포함하는 접착제층; 및 상기 접착제층 상의 필름;을 포함하는 적층체를 제공할 수 있다. 상기 기재는 유리, 금속 및 고분자 등에서 선택되는 하나일 수 있으며, 비제한적인 예로, 유리; 철, 알루미늄, 구리, 마그네슘 및 이들의 합금 등의 금속; 및 LDPE, HDPE, PP, PET, PC, PMMA, ABS, PS 및 PVC 등의 고분자 등을 사용할 수 있지만, 이에 제한되지 않으며, 상기 기재는 극성이 클수록 상기 수용성 접착제와의 수소결합을 통해 상기 접착제층과 더욱 우수한 접착력을 발휘할 수 있어 좋다. 또한, 상기 기재는 접착력 향상 등과 같은 물성향상을 위하여 추가적인 표면처리를 진행한 것일 수 있다.

[0060]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 접착제층은 상기 기재상에 위치하며, 상기 수용성 접착제를 용매에 녹인 후 0.01 내지 10 mg/cm²의 도포량만큼 도포한 뒤, 건조하여 제조한 것일 수 있다. 상기 수용성 접착제는 1 내지 500 mg/ml 또는 5 내지 300 mg/ml의 농도로 용매에 녹인 것일 수 있으며, 바람직하게 상기 도포량은 0.1 내지 2 mg/cm², 또는 0.1 내지 1 mg/cm²일 수 있다. 상기 용매는 상기 수용성 접착제가 용해되는 것이라면 크게 제한되지 않고 사용가능하며, 비제한적인 예로는 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤 및 IPA 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 농도는 기재상에 상기 수용성 접착제가 균일하게 도포될 수 있다면 크게 제한되지 않으며, 균일한 도포를 위해 상기 수용성 접착제가 상기 용매에 용해된 조성물의 점도는 10 내지 10000 cP일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

다. 상기 농도를 조절하여 상기 조성물의 점도를 조절할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 도포 방식 및 건조 방식은 공지되었거나 통상적으로 사용되는 도포 또는 코팅 방식 및 건조 방식이라면 크게 제한없이 사용할 수 있으며, 일례로 상기 건조 방식은 20 내지 200℃의 온도에서 1시간 이상 건조하는 것일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 접착제층은 상기 기재에 도포되는 것일 수 있고 상기 필름에 도포되는 것일 수 있다. 상기 도포 및 건조 순서 및 방식은 크게 제한되지 않는다.

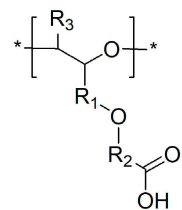
[0063] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 필름은 종이필름, 합성지필름, 고분자필름 및 실리콘필름 등을 사용할 수 있지만, 상기 접착제층 상에 접착될 수 있는 필름이라면 종류에 크게 제한되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 필름은 인쇄층을 포함한 종이필름 및 PET, OPP 등의 고분자필름을 사용할 수 있으며, 또한, 상기 필름은 특수한 목적을 위하여 하나 이상의 필름이 라미네이트된 필름일 수 있다.

[0064] 본 발명은 상기 적층체를 포함하는 라벨 또는 접착시트를 제공할 수 있다. 상기 적층체는 기재와 필름 사이에 본 발명의 수용성 접착제를 포함하며, 이를 포함한 라벨 또는 접착시트의 경우, 접착력이 우수하고, 무엇보다 재활용 공정에서 포장용기와 라벨 또는 접착시트를 쉽게 분리할 수 있어, 작업성을 효율적으로 향상시킬 수 있다.

[0065] 이하, 본 발명의 수용성 접착제의 제조방법에 대하여 설명한다.

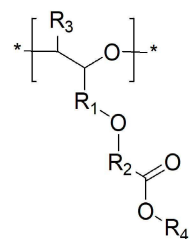
[0066] 본 발명은 하기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체를 산처리하여 하기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체를 제조하는 단계를 포함하는 수용성 접착제의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0067] [화학식 1]



[0068]

[0069] [화학식 2]



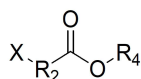
[0070]

[0071] 상기 화학식 1 및 2에서 R₁ 및 R₂은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R₃은 수소 또는 메틸이고, R₄는 C₂₋₇ 분지형 알킬이다.

[0072] 상기 산처리는 상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체의 말단부분을 수소로 치환하기 위해서 수행될 수 있으며, 상기 산처리는 산처리 용액을 제조하여 여기에 상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체 용액을 투입하여 1시간 이상 반응하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 산처리 용액은 산 및 용매를 포함하며, 상기 산은 트라이클로로아세트산, 트리플루오로아세트산 및 트리브로모아세트산 등의 강산 등을 사용할 수 있으며, 상기 용매는 상기 산이 용해되는 것이라면 크게 제한없이 사용할 수 있으며, 비제한적인 예로 디클로로메테인을 사용할 수 있다.

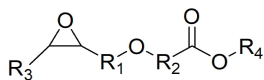
[0073] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 2는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 하기 화학식 4로 표시되는 에폭시화된 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 화학식 4로 표시되는 에폭시 화합물을 촉매 및 개시제 하에 개환반응으로 상기 화학식 2로 표시되는 중합체를 제조하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

[0074] [화학식 3]



[0075]

[0076] [화학식 4]



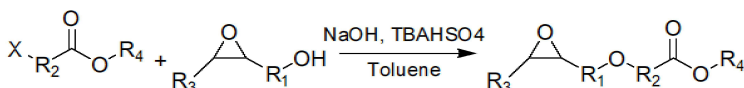
[0077]

[0078] 상기 화학식 3 및 4에서 R_1 및 R_2 은 독립적으로 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이고, R_3 은 수소 또는 메틸이고, R_4 는 C_{2-7} 분지형 알킬이고, X 는 할로젠일 수 있다.

[0079] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 1 내지 4에서 R_1 및 R_2 은 메틸렌이고, R_3 은 수소이고, R_4 는 s-프로필, s-부틸, t-부틸 또는 t-펜틸이고, X 는 Br 또는 Cl인 것일 수 있다.

[0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 하기 화학식 4로 표시되는 에폭시화된 화합물을 제조하는 단계는 상기 화학식 3의 X 를 에폭시기로 치환하기 위하여 수행될 수 있으며, 구체적인 반응은 하기 반응식 1에 따라서 진행될 수 있다.

[0081] [반응식 1]



[0082]

[0083] 상기 반응식 1에서 보는 바와 같이, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 에폭시기를 포함하는 화합물을 NaOH 및 Tetrabutylammonium hydrogensulfate(TBAHSO₄) 하에 반응하여 상기 화학식 4로 표시되는 에폭시 화합물을 제조할 수 있다.

[0084] 다음으로 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 4로 표시되는 에폭시 화합물을 촉매 및 개시제 하에 개환반응으로 상기 화학식 2로 표시되는 중합체를 제조할 수 있다. 상기 촉매와 개시제는 착체(complex)를 이뤄 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 활성화시켜 중합반응을 진행할 수 있으며, 바람직하게 상기 촉매와 개시제의 당량비는 2 내지 10 : 1, 더욱 바람직하게 3 내지 7 : 1인 것일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 반응시간이 더욱 단축될 수 있고 반응 전환율(conversion) 및 반응 속도가 더욱 높아질 수 있어 좋다.

[0085] 또한, 상기 개환반응은 음이온 개환반응(AROP)보다 단량체 활성화 개환중합(MAROP, monomer activated ring-opening polymerization)을 이용할 경우, 본 발명이 목적으로 하는 수용성 접착제를 제조할 수 있어 좋으며, 구체적으로 상기 촉매와 개시제가 착체를 이뤄 단량체인 상기 화학식 4로 표시되는 에폭시 화합물을 활성화시켜 중합반응이 더욱 활발하게 일어나도록 할 수 있어 더욱 바람직하다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체의 유리전이온도는 -50 내지 50℃, 또는 -50 내지 0℃, 또는 -20 내지 -15℃일 수 있다. 상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체를 산처리하여 상기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체를 제조할 경우, 상기 화학식 1을 반복단위로 갖는 중합체는 분자내 및 분자간 수소결합을 통해 유리전이온도가 상승하게 되며, 구체적인 유리전이온도에 대한 수치범위 및 설명은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 접착제의 제조방법에서, 상기 화학식 2를 반복단위로 갖는 중합체의 수평균 분자량(M_n)은 2,000 내지 30,000 g/mol, 또는 8,000 g/ 내지 25,000 g/mol, 또는 8,000 g/ 내지 20,000 g/mol 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 본 발명에서 목적으로 하는 수용성 접착제의 물성을 만족할 수 있어 좋다.

[0088] 이하 실시예 및 비교예를 통해 본 발명에 따른 수용성 접착제 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본

발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 또한, 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

- [0089] [제조예 1] PGA(Poly(glycidoxy acetate))의 제조
- [0090] -t-BGA(t-butyl glycidoxy acetate) 단량체의 제조
- [0091] 0 °C에서 TBAHSO₄ (Tetrabutylammonium hydrogensulfate) (1.75 g, 5.00 mmol)와 t-butyl bromoacetate (7.28 mL, 50 mmol)를 각각 50 mL의 40% NaOH 수용액과 50 mL의 톨루엔에 용해하여 플라스크에 투입하여 준비하였다. 여기에 글리시돌 (13.91 mL, 200.00 mmol)을 천천히 첨가하여 반응시키고, 후속 반응을 0 °C에서 1 시간 동안 진행하였다. 반응완료 후, 반응물을 물에 희석한 뒤 아세트이트(EtOAc)로 추출하였으며, 세척, 건조 및 증발 단계를 거쳐 얻은 액체를 다시 컬럼크로마토그래피(헥산/EtOAc, 2/1 v/v)로 정제하고 진공 증류하여 무색 오일 형태의 t-BGA를 수득하였다. (5.83 g, 62 %)
- [0092] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.97-4.11 (m, 2H), 3.87 (dd, J = 11.5, 3.0 Hz, 1H), 3.50 (dd, J = 11.5, 5.9 Hz, 1H), 3.16-3.24 (m, 1H), 2.81 (dd, J = 4.9, 4.2 Hz, 1H), 2.63 (dd, J = 5.0, 2.7 Hz, 1H), 1.48 (s, 9H).
- [0093] ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.61, 134.02, 133.96, 117.96, 81.57, 72.25, 67.69, 28.12, 28.09.
- [0094] ESI-MS (m/z): [M + Na]⁺ calcd for C₉H₁₆O₄Na, 210.09; found, 211.09.
- [0096] - P(t-BGA)(Poly(t-butyl glycidoxy acetate)) 중합체의 제조
- [0097] 쉬링크 플라스크에 TBAI(tetrabutylammonium iodide) 75.4 mg(0.20 mmol)를 투입하고 상기 제조된 t-BGA와 톨루엔을 첨가하여 0°C로 냉각하였다. 다음에 5.0 당량비의 1.0 M 농도의 Al(i-Bu)₃ sol'n [triisobutyl aluminum solution (1.0 M in hexane)] 1.0 mL (1.0 mmol)을 천천히 플라스크에 투입하여 반응을 개시하고 3시간 동안 교반하면서 반응을 진행하였다. 메탄올을 과량 투입하여 반응을 종결하고 용매를 증발시킨 후, 혼합물을 메탄올에 다시 용해시키고 증류수에 침전시켜 잔류 염을 제거하였다. 다음에 용액을 진공에서 농축하여 중합체 P(t-BGA)을 수득하였다. (2.96 g, 79%) P(t-BGA)의 목표중합도는 약 100이었으며, GPC로 측정한 수평균분자량은 12,400 g/mol이고, 유리전이온도는 17.4°C 로 측정되었다.
- [0098] ¹H NMR (¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.97 (s, 2H), 3.74-3.47 (m, 5H), 1.45 (s, 9H).
- [0099] ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.74, 81.33, 71.62, 69.34, 28.28.
- [0101] -PGA(Poly(glycidoxy acetate))의 제조
- [0102] 제조된 중합체 P(t-BGA) 2g(10.6mmol)을 디클로로메탄에 용해시킨 용액을 TFA(trifluoroacetic acid) (4.87mL, 63.6mmol)을 디클로로메탄 50mL에 용해시킨 용액에 첨가하고 25 °C에서 72시간 동안 교반하였다. 필요한 경우 반응을 더 진행했으며, 반응을 완료한 후 모든 용매와 잔류 TFA를 진공에서 제거한 뒤, 수득한 고체를 메탄올에 용해시켜 0°C 이하의 디에틸에테르에 침전시키고 정제하여 최종 목표물인 중합체 PGA를 수득하였다. PGA의 유리전이온도는 10°C로 측정되었다. (>99%)
- [0103] ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 4.25 (s 2H), 3.63-3.83 (m, 5H),
- [0104] ¹³C NMR (101 MHz, MeOD) δ 177.52, 79.28, 72.08, 71.51, 69.91
- [0105] 상기 실시예 1에 따른 t-BGA, P(t-BGA) 및 PGA의 NMR 분석 데이터를 도 1에 도시하였다.
- [0106] [실시예 1 내지 3]
- [0107] 상기 제조예 1에 따른 PGA를 메탄올에 농도 100 mg/ml의 농도로 용해하고, 하기 표 1에 따른 도포량대로 유리시편에 떨어뜨린 후 또다른 유리시편을 25 mm X 5 mm 의 면적이 접착되도록 하였다. 이후 40 °C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한 다음 만능시험기(UTM, WL2100C, Withlab)를 사용하여 인장 전단 접착력을 측정하였다.

측정 조건은 1.3 mm/min의 속도 및 25 ℃의 온도에서 진행하였으며, 그 결과는 표준편차로 3회 이상 반복한 평균값을 기록하였다. 그 결과 값을 표 1 및 도 2에 도시하였다.

[0108] [실시예 4 내지 7]

[0109] 상기 실시예 1에서 시편(기재)을 하기 표 1에 따라 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그 결과 값을 표 1 및 도 3에 도시하였다.

[0110] [비교예 1 내지 3]

[0111] 상기 실시예 1에서 PGA대신 PAA/PEO 블렌딩한 혼합물을 사용하였으며 도포량을 하기 표 1에 따라 도포한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 상기 PAA는 중합도(DPn, NMR)가 100이고, 수평균분자량(Mn)이 13,800 g/mol이고, PDI가(Mw/Mn) 1.28이고, 유리전이온도가 101℃ 인 중합체를 사용하였으며, 상기 PEO(4000 Da, sigma-aldrich)의 유리전이온도는 -76.6 ℃인 것을 사용하였다. 그 결과 값을 표 1 및 도 2에 도시하였다.

[0112] [비교예 4]

[0113] 상기 실시예 1에서 PGA대신 PAA 와 PEG의 공중합체(J. Biomater. Sci. Polymer Edn, Vol. 14, No. 6, pp. 515-531 (2003)에 따라 제조됨.)을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그 결과 값을 표 1에 도시하였다.

표 1

[0114]

	접착제	기재	도포량 (mg/cm ²)	인장 전단 접착력 (MPa)
실시예 1	PGA	유리	0.08	0.63
실시예 2	PGA	유리	0.16	1.34
실시예 3	PGA	유리	0.8	1.02
실시예 4	PGA	스테인리스스틸	0.16	1.10
실시예 5	PGA	PMMA	0.16	0.78
실시예 6	PGA	PC	0.16	0.46
실시예 7	PGA	PTFE	0.16	0.07
비교예 1	PAA/PEG	유리	0.08	0.63
비교예 2	PAA/PEG	유리	0.16	0.58
비교예 3	PAA/PEG	유리	0.8	0.67

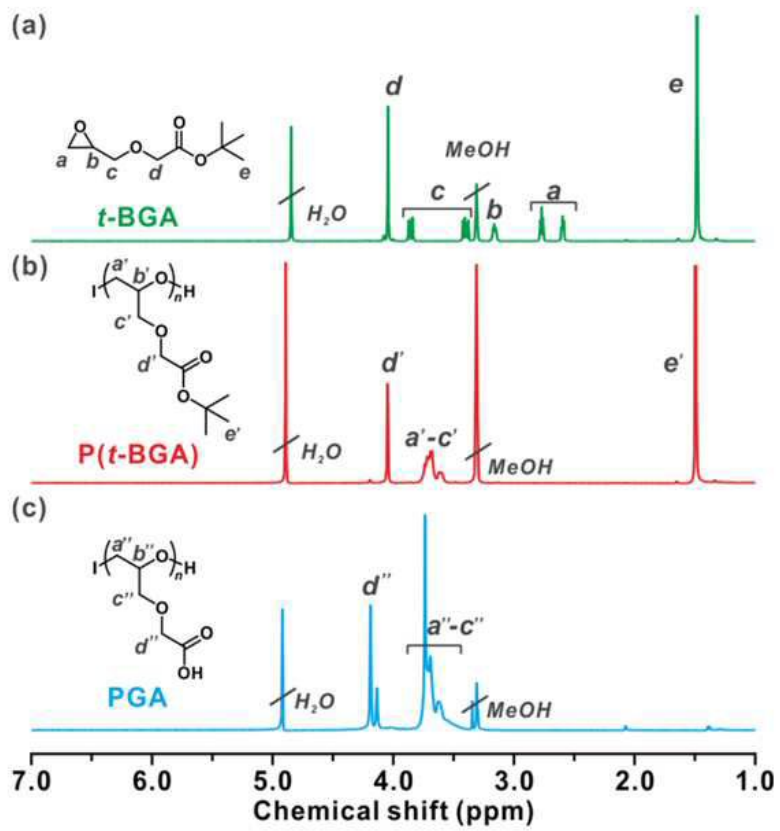
[0115] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 PGA는 비교예 1 내지 3의 블렌딩 또는 비교예 4의 공중합체보다 우수한 접착력을 발휘할 수 있음을 확인하였다. 또한, 실시예 1 내지 3을 비교해 보면, 0.1 mg/cm² 이상의 도포량일 때, 더욱 우수한 접착력을 발휘할 수 있고, 실시예 2 및 실시예 4 내지 7을 비교해볼 경우, 기재가 극성일수록 더욱 우수한 접착력을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0116] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

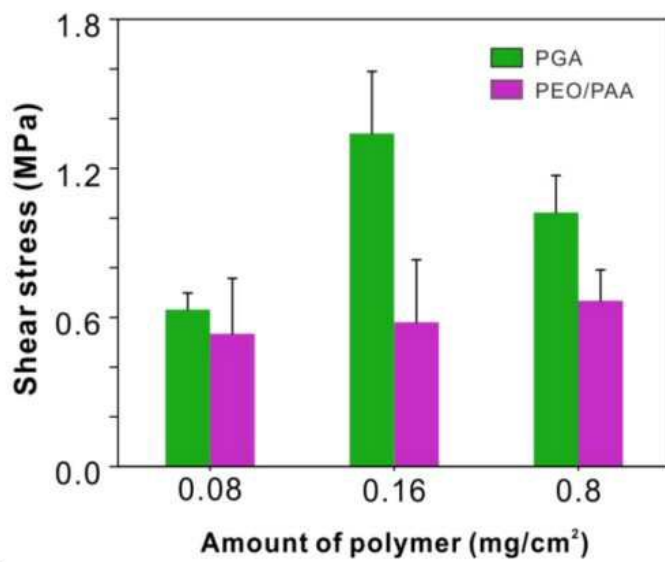
[0117] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

