

粘着劑의 配合技術과 그 性能의

改質에 對하여

朴 永 南*

1. 粘着劑의 配合 技術에서 本 최근의 동향

최근 특히 비약적인 성장상태를 나타내고 있는 粘着工業의 進歩는 그 관련 產業에 있어 高分子工業을 시점으로 제지공업, 필립공업, 인쇄공업 등의 제조기술가공기술의 진보와 밀접한 관계를 가지고 있다.

더구나 가공된 점착제품은 현대 生活에 고도의 편의를 주고 있으며 장식등 중요 포장자재로서, 어떤 것은 공업재료로서 그 진가를 충분히 나타내고 있다. 그리고 실제에 있어서도 여러 가지 產業에 있어 합리화, 간편화의 일면을 가지고 있다. 원래부터 점착가공 제품은 「接着시킨다」는 것에 목적을 두고 있는 것으로써 어떤 각도에서 보면 「接着」에 대한 기술로서도 보여지고 있으며 그 물성도 꽤 고도에까지 발전이 되고 있다. 이 외에도 이 「接着」하는 일에서 부터 점착가공 제품에 걸쳐 단지 合理化, 간편화에 그치지 않고 대기오염, 배수처리, 소음 등 전혀 문제시 되지 않던 點에서 크게 活用되고 있다. 그 때문에 이제부터 점점 粘着加工 제품의 活用 분야가 증가되고 있는 것은 명약 관화한 사실이다. 그러나 한편 점착(粘着) 가공제품을 구성하고 있는 기초재료 接着劑等に 눈을 돌리는 것은 특별하게 社會문제를 해결하는데 있어서 한계를 나타내고 있다. 작년에 Energy 위기를 배경으로 원료부족, 대기오염 등의 문제는 이러한 제품에 크게 위기를 몰고 왔다. 그렇지만 今後의 粘着工業의 技術은 여러 社會문제를 해결하지 않으면 안되게 되어 있다. 최근 선진국

의 compounding 관계를 조사해 보더라도 특히 주목할 만한 것은 여러가지 면에서 고속자동화를 행하는 동시에 무공해화가 크게 추진되고 있으며 기계 maker가 중심이 되어 전용 기계의 제작에 몰두하고 있다. 粘着劑의 配合技術에 있어서도 2~3년간에 걸쳐 많이 나타나는 동향도 보여지고 있다.

종래의 粘着劑는 역사적으로 볼 때 유기용제를 사용하고 있는 용제형 粘着劑가 주로 되어 있어 건조성, 생산성, 가공성에 있어서 여러 가지 성능을 가지고 있기 때문에 기술 전체가 여기에 총 집중하게 되었다. 그 후 점착배합 기술의 발전에 있어서 수성 emulsion 型이 출현하게 되었고 현재 粘着 Sheet 관계에서는 60~70%가 emulsion 型의 점착제를 사용하고 있다. 물론 emulsion 型 粘着劑는 내수성 등에서 아직 결점을 나타내고 있으나 다른면에서는 위험이나 대기오염이 없다는데서 보다 安全하게 사용되고 있다. 그러나 emulsion 에 있어서도 배수문제는 아직 미해결 상태이기 때문에 금후 크게 문제로서 남게되리라 생각된다. 최근 특히 등을 보면 구미 粘着劑의 동향은 더 한층 무공해화를 추진하고 있으며 무용제형, 특히 hot melt 型의 粘着劑가 더욱 두드러지게 나타나고 있다. 이에 대한 실제 가공은 별도로 연구가 진행되고 있다. 무용제형 점착제는 무공해의 관점에서 우위를 차지한다는 것은 명약관한 사실이나 현재의 가공 기술 특히 塗工기계에 관해서는 약간의 연구가 필요하다고 생각하는 바이며 粘着劑의 성능에 관해서도 종래의 배합기술에서 변환되어 더욱 더 연구의 필요성이 높아지는 경향이 나타나고 있다. 이 경우는 여러가지 문제를 가지고 있으며 최근의 배합기술에서 나타나지 않고 있다. 먼저 수성

* 朝一工業株式會社

계 emulsion 型 粘着劑를 살펴 보고자 한다. 먼저 記述한 바와 같이 이미 다량이 기업화되고 있고, 그 배합 기술도 용액형과 비슷하게 확립되어 여러가지 성능상의 개질이 이루어지고 있다. 종래의 수성계 emulsion 에 있어서는 後述할 「acryl系 接着劑」의 편에 나타내 고자 한다. 一般的으로 수성계 emulsion 은 방염면과 대기오염을 고려한다면 아주 우수하나 한거름 더 나아가 용제형과 성능면을 비교해 보면 떨어지는 경우가

많다. 또 배수문제도 크게 취급되고 있기 때문에 회수를 용이하게 한다거나 저독성이라는 점에서 보면 석유계 용제를 사용한 비수성계 emulsion 이 주목할만 하며 이 비수성계 emulsion 은 용제형과 수성계 emulsion 의 중간 위치에 있다는 특징을 가지고 있으나 수명은 그다지 길지 않다는게 약간 흥미로운 사실이다. 최근 비수성계 emulsion 형 점착제의 배합예를 표 1에 나타내었다.

표 1 非水系 Emulsion 型 接着劑의 배합예

例 1	例 2	例 3
Vinyl acetate 75	2-Ethylhexyl acrylate 90	Vinyl acetate 400
2-Ethylhexyl acrylate 75	Vinyl acetate 120	Butyl acrylate 100
n-Heptane 150	3급 alkanolic 산 vinyl ester 360	Poly Iso Butyl Vinyl Ether 10%용액 (벤젠) 280
	Acrylic acid 20	Ethylene 260
	n-Hexene 120	Triarylciamilate 4
	n-Heptane 120	
	n-Heptane 490	

비수성계 emulsion 은 一般的으로 저독성의 지방족계 용제로 제조된다. 여기에서 용제는 용해력이 적지않은 용액체로 어떤 type 에서도 분산체로서 잘 점착되어야 한다. 例 (1) (2)는 어느 때라도 자기 분산성을 갖고 있는 acryl ester 계를 선택하고 안정한 분산체를 만들고 있다. acryl 계 ester 는 특히 산소수 6~18의 acryl 基를 갖고있는 것이 바람직하다. 例 (2)는 지방족 탄화수소에 친화력을 가지게 하기 위한 제 3급 alkanolic acid 의 vinyl ester 를 공중합 시키고 있다. 예 (3)은 분산안정제로서 poly iso butyl vinyl 를 함유한 acryl 계의 점착제이다. 이 경우에 비수성계 emulsion 형 점착제는 성능상의 배합과 동시에 분산작용을 갖고 있는 monomer 가 polymer 를 필요로 하고 있다. 이 경우에 용매에 저독성의 용제를 사용하는 것이 가능하고 더구나 용액체로서 선정하여 사용한다면 아주 적합하다. 예를 든다면 수용성 接着劑를 들 수 있다. 여기에서는 수용액으로서 공급되기 때문에 생성계 emulsion 과 비슷한 防災面을 가지며 또한 대기오염면에서 유리하나 습기에 의한 영향등 성능 면에서 불리한 點이 없지 않다. 수용성 점착제는 옛날에는 poly vinyl methyl ether 과 같은 수용성 고분자를 주성분으로 알고 있었으나 최근에 와서는 acryl系 물질이라는 것이 판명되었다. 또 종래 물에 불용인 물질을 수용화하여 수용성 接着劑를 만드는 예가 있다. 어느 쪽에서도 아직 실제적으로 용매를 완전히 물로 사용하는 일은 없고 alcohol 등 일부 유기용제를 사용하는 일은 있다. 여기에 대한 배합예를 표 2에 나타내었다.

표 2 水溶性 接着劑의 배합 예

(예 4)	
Epoxylation cis 1.4-poly butadiene	78.6
1.4-dioxan	21.4
Monopholine	61.0
Phenol	6.5
(예 5)	
Vinyl acetate/butyl acrylate 공중합체 (75/25)	25
Rosin Natrium 염 수용액 (70%)	70
Glycerine	30
Icopropanal	30
Methanol	30
(예 6)	
Ethyl acrylate	100
Acrylic acid	30
Methanol	185
K ₂ S ₂ O ₈	0.3
Poly ether polyol	150
(예 7)	
Acrylic acid	18
Methyl acrylate	2
과유산 ammoscium	0.5
水	8.0
염화 alum 수용액 (33%)	3.0
(예 8)	
Poly vinyl methyl ether	100
Acrylic acid/buthyl acrylate copolymer (90/10)	0.5
노화방지제	1.0
Toluol	150

수용성 점착제는 성능면에 있어서 통상 용제형 emulsion 에 비해서 다소 열등한 점이 있다. 여기에서는 수용성으로 하기 위한 배합에 어느 정도 제약이 있기 때문이다. 그러나 금후 연구의 결과에 따라 기대가 주목되고 있다. 앞에 기술한 바와 같이 무공해의 제품에서는 무용제가 바람직하다. 그 중에서도 hot melt 가 최근 주목을 끌고 있다. 그러나 hot melt 는 아직 새롭고 그 실적은 없으나 금후 무공해와 함께 고속화, 간편화 등에서 상당히 진전할 것으로 기대된다. 전형적인 배합은 elastomer, 가소제, 점착부여제, 충전제, 안정제로 이루어지고 있으며 elastomer 로서 특징을 가지고 있다. elastomer 中에서 ethylene/vinyl acetate 共重合體, styrene/butadiene 의 block 共重合體, styrene/iso butylene 共重合體가 있고 그 외에 atactic polypropylene, 염소화 poly ethylene 이 있다. 여기에서는 어느쪽도 각 배합에 한가지 특징을 가지고 있다. 여기에서 hot melt 형 점착제의 배합예를 표 3, 4에 나타냈다.

표 3 Hot melt 型 粘着劑 배합

(예 9)	
Clayton 101	41.5
Pelindalton H	41.5
노화방지제	0.4
Picoright α 25	16.6
(예 10)	
Clayton 101	10~25
Steverite Ester #10	40~60
Wax	50~20
(예 11)	
Block SBR	40
Terphen resin	30
水添 rosin	15
Petrotium resin	15
노화방지제	1
(예 12)	
Stylene/iso butylene copolymer	50
Ethylene/vinyl acetate copolymer	50
표 4 Hot melt 型 粘着劑배합예	
(예 13)	
Elbax Ep 3643	16.25
Elbax Ep 250	16.25
노화방지제	0.10
CIR (1)	6.68
CIR (2)	6.67
Steverite Ester #10	13.40
Stevrite Ester #3	39.85
(예 14)	
Atatic propylene/Ethylene copolymer	20~80
水添 Rosin	80~20
(예 15)	
Atatic poly propylene (PA 15000~60000)	80
노화방지제	8

Poly terphen	20
(예 16)	
염소화 poly ester(염소함유량 62~75%)	5~15
가소제	5~20
점착부여제	5~20

Hot melt 형 점착제는 성능상 종래의 점착제와 비슷한 粘着性이 있어야 함과 동시에 당연히 hot melt 적성을 겸비해야 한다. 이 배합 기술에 있어서도 어느정도 제약이 있지만 아직 주 재료로서 elastomer source가 한정되어지고 있다. 배합예에 나타난 elastomer 는 어느쪽도 열가소성 polymer 가운데서도 절단력이 풍부한 cold flow 성 elastomer 가 重用되고 있고 hot melt 형 점착제의 결정인 응집성을 어느 정도 보강하고 있다. 금후 배합기술 뿐만 아니라 polymer source 의 전환 여하에 따라 꽤 좋은 良質의 점착제가 나타나리라고 기대된다. 막상 무용제의 것으로서 塗工時에 용융시키는 것은 없고 액상 그대로 塗工시키는 것 뿐이다. 그러나 이를 爲해서는 약간의 저분자량의 polymer 를 사용하지 않으면 안된다. 그렇지만 점착제의 응집성에 문제가 있으며 또 당연히 경화도 필요하게 된다. 표 5에 나타난 배합예도 액상 점착제를 塗工 후 가교제로 가교하고 있다.

이 밖에 경화방식은 열 이외에 에너지로서 자외선이

표 5 無溶劑型 粘着劑 配合例

(예 17)	
Acrylic acid n-butyl	190
m-Acrylic acid glycidil	6
Acrylic acid	4
Raulyl mecarptane	2.4
BPO	2.0
열화아연	1.0
poly isocianate	적량
(예 18)	
Poly propylene glycol (PA 2500 OH수 55)	100
Poly terphen (m·p 63~70°C)	10
poly terphen (m·p 117~130°C)	2
phthal 산 ester	2
Rosin methyl ester	4
TDI	3.9
錫 octate	0.3
(예 19)	
glycerol propylene glycol 반응생성물	100
dibutyl-tin-laulate	1
4,4-diisocionate, diphenyl methau	9.53
(예 20)	
Hydroxy 함유 elastomer	100
열경화성 phenol 수지	36
Zinc Resinate	20

나 전자선을 이용하고 있는 예도 있다. 여기에서 무용제형 점착제는 경화시키는데 장시간이 소요되며 현재의

가공조건보다 떨어진다는 사실이 문제로 남아 있다.

이 경우에 있어 지금부터의 점착제는 간단한 배합기술이 아닌 우리들이 취할 수 있고 환경에 적응시킬 수 있는 점착제를 만들지 않으면 안되게 되었다. 그렇게 하기 위해서는 종래의 polymer source를 밀바탕으로 하여 더욱 새로운 polymer를 개발시키고 또 조사하지 않으면 안될 것으로 내다 본다.

2. 고무계 점착제의 배합과 그의 성능

2-1. 기초 원료

점착제의 조성은 탄성체 점착부여제인 2성분이 주체이고 응집력을 나타내는 탄성체로서는 천연고무, 합성고무, poly vinyl ether, poly acryl 酸 ester 등이 있으며 또 고무탄성체를 이용한 점착제도 많이 나타나 있다. 이중 고무는 적당한 탄성을 가지고 있어 조성을 얻기가 용이하기 때문에 최적의 탄성체라고 말하고 있다. 그렇기 때문에 천연고무, 합성고무를 主體로한 점착제를 말하기를 일반적으로 점착제의 주류라고 말한다. 고무탄성체는 통상 천연고무, poly isoprene styrene-butadiene rubber, poly isobutylene, 재생고무가 주로 사용되고 있으며 최근에 와서는 특수한 polychloroprene, poly olefine계 탄성체 등이 개발되고 있다. 천연고무를 주체로 사용한 것은 점착, 점착성에 있어서도 良好하나, 자기 용착성에 있어 결점이 있다. 그러나 이것은 Mooney 점도를 저하시킴으로 약간의 물성이 향상되리라 하는 것도 기대할 수 있다. 또 이는 불포화基가 많기 때문에 열이나 공기중의 산소 등으로 보다 열화되기 쉽고 연화되기도 하므로 점착불량을 일으키는 결점이 있다. 또 이는 mastication 後 점도의 조절이 가능하고 다른 수지와의 상용성도 좋아 어떤 때는 cold flow가 큰 長點도 있어 base 탄성체로서 주류라고 하고 있다. 합성 isoprene은 천연고무와 비교해 볼 때 점착성이 우수하고 粘着性, 자기 용착성도 양호하다. 特히 cis 함유량이 많은 것은 clip 性이 좋다. 재생고무는 잇갈림이 적지 않고 우수한 보지력을 가지고 있다. 점착력이 특히 커서 비교적 내후성이 우수하며 가격이 安價인 것이 특징이다, 특히 높은 온도에까지 사용할 수 있는 특징이 있고 40°~50°C까지는 유동을 볼 수 없다는 것이 최대의 利點이다. 여기의 특징은 구조적으로나 혹은 어느정도 가교가 실시되고 있기 때문이다. Styrene/Butadiene rubber은 점착성이 부족하고 응집력도 적고 실갈이 빠지는 性質이 있다. styrene 量이 증가되면 응집력은 해결되나 점착성의 문제가 남는다. 그러나 그 반면 저흡수율, 노화 時間의 경과에 있어서 물성 보유가 천연고무와 비교하여 비교적 좋으므로 점

착제 원료로서 사용하는 이유이다. 그러나 合成物이라고 말하는 것으로부터 최근에서는 용액중합물, block 중합물이 만들어져 응집력이 높은 것을 임의로 제조할 수 있는 利點이 있어 금후도 흥미있는 점착제 원료라고 할 수 있다. poly iso butylene, butyl 고무는 내후성, 내오존성, 내약품성, 내수중기성 등이 비교적 良好하며 flow 되기 쉽다. poly isobutylene 이외 고무계 점착제와도 다르고 각종 重合度의 polymer를 임의적으로 제조하는 일이 있으나 이는 粘着부여제의 첨가를 필요로 하며 高分子量 物質과 저분자량 物質을 적당히 배합함으로써 점착성과 응집력의 balance를 取할 수 있다는 좋은 利點을 가지고 있다. 여기에 대한 배합연구도 많이 발표되고 있다. 위에 기술한 合成고무에 比較해 내유성, 내 Clip 性, 接着性 등에 特性을 갖고 있는 poly chloroprene은 粘着劑로서 그다지 실용화시키고 있지 않지만 최근에 있어서 粘着劑用 poly chloroprene이 Neoprene AJ로서 개발되었다. 또한 이는 점착력이 크고 높은 Clip 性을 보유하고 있다.

粘着부여제는 점착성, 接着性을 나타내는 要素를 가지고 있고, rosin 과 그의 유도체, CIR 수지, poly terphen resin, 비반응성 Phenol 수지, 석유계 탄화수소 수지 등을 함유한 일반적인 고흥수지가 많이 있으나 수소 첨가 rosin ester의 중간에는 액상의 물질도 있다. 점착부여제는 탄성체와 상용성을 좋게하며 점착을 부여하는 근원이 된다. 이것은 탄성체의 점도가 저하되는 것에 기인하는 것으로 평가되며 또 이에 따라 점착부여제는 산화성이 커지지 않아야 한다. rosin 系 중에서도 물을 첨가한 rosin이 사용되고 있는 것도 있다. 상용성 및 산화성으로 봐서 poly terphen, 水添 rosin 系가 一般的이다. 粘着性, 接着性을 나타 내기 위해서는 실제로 탄성체의 種類에 따라서 粘着부여제의 種類라든가 용점이 나타날 때에 2가지 이상의 수지의 병용도 할 수 있다. 이밖에 충전제 가소제가 이용되나 충전제는 응집력의 개량 등에 많이 이용되고 있고 가소제는 점착부여제로서 사용되며 種類라든가 사용면에서 보다 첨가제에서 보다 특수성을 얻고 있기 때문에 이방면의 연구나 개발도 무관심하게 보아 넘길 수는 없는 것이다.

2-2 최근의 배합제와 배합에

최근의 배합에 있어서는 기초原料의 배합기술보다 일보 나아가 개질에 중점을 두어야 한다. 예로는 내후성, 내수성, 내유성 등의 내성향상이 시험되어 오고 있으며 이를 위한 가교방법, 점착조정이나 개질제의 개발을 연구하고 있다. 최근 4,5년간의 배합에 對한 동향을 정리하여 보면 다음에 나타내는 바와 같다.

2-2-1 가교형 고무계 접착제

가교형 접착제에는 가교를 생성시킨 후의 一般 粘着劑와 비슷하게 사용되는 쪽과, 사용되기까지 상온에서 접착성을 가지며 가열하면 접착성을 상실하고 경화하는 가열경화형으로 나누어져 있다. 대개의 가교형 접착제 중에는 가열제를 배합하고 있는 것이 있으며 천연고무, 합성고무, 부타디엔계 탄성체—유황—가열 촉진제계로 가황상태로 분류시켜 나타나고 있다. 이것은 표 6에 나타난 바와 같이 Alkyl phenol 수지를 가교성분으로서, Aluminium, Alcolate iso cyanate 등을 가교제로서 사용하고 있다. 예 (21)은 고무탄성체에 Carbon 산을 부가시키고 Resol type Alkyl phenol 수지를 촉매로 이용할 基材로 하여 가열 경화시키는 것이 있으며 130°C—2min에서 경화한다. 이는 또 접착성이나 내열성도 양호하다.

표 6 가교형 접착제 배합 예(1)

(예 21)	
天然고무	60
SBR 1502	40
di-t-Butylphenol	1
malaic acid	5
Znie Oxide	20
염화아연	2
염화 Aluminium	2
polyterfen (m.p 115°C)	80
Resol 型 Alkyl phenol Resin	5
(예 22)	
SBR 4502	100
TPO #1	150
Schenectady 1056	25
Zinc Resinate	15
Ionol	1
Zinc dibutyl dithio Carbamate	1
(예 23)	
天然고무	60
SBR 1502	40
poly-A-pinene (m.p 115°C)	65
熱反應性 phenol 수지	15
Aluminium Isopropoxide	3
抗酸化劑	3
(예 24)	
clep Rubber	58.6
SBR (71 : 29)	8.5
Aluminium hyatrate	33.5
poly terfen Resin (m.p 115°C)	33.5
Toluene, diisocyanate	1.0
phenol Resin	6.8
抗酸化劑	2.5

이것과 비슷한 반응성 dene elastomer 와 Alkyl phenol Resin 을 이용한 것이 예 (22)이다. 粘着 . . . 라든가 그의 가소성이 있는 parking 에 의해 250°F에서 1분이

내에 경화된다.

Elastomer 는 butadiene polymer 가 적당하며 접착부여제로서는 Terfen Resin 이 적당하다. 경화용수지는 10~30部 사용하는 것이 좋다. 또 이것은 p-(C₈~C₉)와 Alkyl phenol 로부터 유도시키고 O- 위치의 한쪽은 쌍방의 Brom methyl 化시킨 것이 좋다. 촉진제는 elastomer 100에 대하여 10~20部 사용하는 것이 좋다. 이 밖에 Carboxy 변성 diene 탄성체와 반응성 phenol 수지 Alky 化 melamine aldehyde 수지를 利用한 가교형 粘着劑가 있다.

예 (23) (24)의 배합물은 Aluminium poly cyanate 를 가교제로 이용하고 있고 저온경화를 일으키고 있다.

특히 예 (23)은 열화 vinyl tape 用으로 90°C에서 6주간 가열시켜도 응집력은 감퇴되지 않는다. 또 최근에 와서 가교제로서 Epoxide 基를 이용한 것도 있다. 이에 대한 배합예는 (25), (26)에 나타났다.

표 7 가교형 접착제 배합 예(2)

(예 25)	
S 미변성 2-crol Butadiene polymer	18
S 변성 2-crol Butadiene polymer	10
炭化 Calcium	2
鹽化고무(20% sol, vis 13~14CPS)	5
액상 Epoxy Resin eg (170~180)	적량
triisocyanate (20%)	1.75
(예 26)	
COOH 末端 poly Butadiene (PA 5000)	94
Epoxy 化 poly Butadiene	6

예 (26)은 2-chloro butadiene polymer 와 Epoxy 당량 170~180의 액상 Epoxide 및 tri iso cyanate 를 이루는 것을 특징으로 하는 접착제로 열화 vinyl 타일을 Cement 바닥, 벽, 석고 등에 접착시킬 때 사용한다. 예 (26)는 종이, 직물 또는 plastic 호일 상에서 poly 산과 poly epoxide 를 100°C에서 8 hr 직접 반응시켜 만든다. 이 경우 poly carbonic acid 는 COOH 말단基를 갖고 acryl nitrile 을 함유한 Butadiene 또는 혼합 polymer 의 저응집 중합체에서 또는 poly epoxide 는 poly butadiene 또 는 poly glyceryl ether 중에서 epoxy 化한 것이 좋으며 그 외에 산화방지제 및 촉진제를 加해 주는 것이 좋다. 이 제품은 20°C~70°C의 범위에 있어서 粘着性이 좋다. 이 밖에 가교형 접착제는 표 8에 나타난 경우와 같이 광(光) 경화형 접착제가 있다.

표 8

(예 27)	
pale crepe No. 1(練)	100
poly terfen (m.p 100°C)	80
Benzo phenon(광증감제)	3

(예 28)

SBR(FRS 1013)練	100
Ether 계 가소제	10
염소화 diphenyl 광증감제	10
poly terfene (m.p 115°C)	60
Bonzo phenon(광증감제)	3

이것은 科學化反應을 利用한 物質로 증감제를 함유한 점착제를 基材 表面에 塗布하고 자외선 또는 가시광선을 照射한 것으로 接着劑를 보다 더 가교 혹은 관가교 시킨 것을 특징으로 하고 있다. 또한 이는 가교수단으로서 자외선을 利用하였다는 것이 흥미있는 사실이다. 다음에 가열경화형 점착제의 배합예를 표 9에 나타냈다.

표 9 熱硬化型 粘着劑 配合例

(예 29)	
Hycar 1072	300
Cellobond A-2811	150
DAP	160
Sartamer 35A	60
Pentalyn H	150
Antioxidant 425	2
Tranco 8A	적량
(예 30)	
Neoprene	5
야자유變性 Alkyde	20
Epoxy Resin	10
弗化硼素 mono Ethyl Amine	1
Alkylbenzol Resin	3
Desmodur R	1
MgO	0.5
ZnO	0.5
(예 31)	
Neoprene AC	180
MgO	10
ZnO	9
Alkyl phenol Resin	80
Epoxy Resin	200
dicyadi Amide	16
Alkyl Benzol Resin	30
Toluol	500
(예 32)	
熱硬化性수지 (m-Acrylic acid/Epoxy)	600
Butadiene/Acryl nitrile Rubber	50
Humalic acid	11.3
t-Butyl Pelocatae	1.5
N-N'-di metnyl-p-toluedien	0.3
(예 33)	
Carbonic acid 함유 Elastomer	25~65
Epoxy Resin	30~200
반응성 粘着劑 Resin	1~60
감복성 경화제	1~20

이것은 사용하기까지 반(半) 영구적인 점착성을 갖

고 그 후 가열하여 다른 점착제 보다 강력한 점착성을 갖는, 다시 말해서 점착제의 이상적인 형에 가까운 물질이며 가열해도 사용상 별다른 불편도 없다. 그러나 이는 지금까지의 가교형 점착제와는 다른 것이기 때문에 흥미가 있다. 통상 이 type의 물질은 상온에 있어서 接着力이 심히 작지는 않지만 가열하여 경화가 완료될 때까지 피착물을 외력으로 고정시키지 않으면 안되는 결점을 갖고 있으며 예 (30)은 상온에 있어서도 점착력이 一般 接着劑의 6~10 배의 수치를 나타내고 있다.

2-2-2 저온에서 사용하는 점착제

현재 粘着劑의 문제점의 하나로는 온도의존성이 적은 점착의 선택여하에 있고, 특히 저온에서도 粘着이 극도로 적게되는 경향이 심하여 사용하기에 지장을 초래하는 예가 적지 않다. 표 10에 나타난 배합에는 광

표 10 광범위의 온도에 견딜 수 있는 粘着劑

(예 34)	
Naural Rubber	60
Silicon	3.0
SBR	40
高分子 poly ester	2.0
재생 고무	5
Phenol Resin	4.0
Poly terfen (m.p 115°C)	2
맥 분	8.0
水添 Rosin triethylglycol	1
抗酸化劑	3.0
Poly terfen (m.p 70°C)	48
Alkyl phenal disulfide	3.0
水添Rosin glycerine ester	13
Methylene cis-4-phenol Isocyanate	0.25

범위한 온도에서 내구력이 있는 점착제로서 20°F~300°F 까지 사용가능하고 꽤 복잡한 배합이 되어 있다. 이 밖에 예 (35)는 flexible 한 packing의 한쪽면에 대해서는 30°C~300°C 까지 사용하고 30°C~150°C의 사이에서는 확실한 接着을 이루고 있다. 이의 배합중 1.4-Butyl butadiene polymer의 특징으로서 점착부여제는 poly terfen Rosin, 염소화 poly vinyl phenol 또는 탄화수소수지도, crosslinking agent로는 phenol formaldehyde 수지를 10部~30部 함유한 것이 좋다. 이 제품은 전기 절연 tape로서 사용되고 있다. 저온에서 사용하기 좋은 점착제로서 일반적인 고무-수지계의 점착제에 가소제로서 K가 20~30인 액상 cis-1.4-poly butadiene을 첨가한 물질이 있고 주로 직물을 기재로 하여 tape에 사용하며 20°C~30°C까지 점착력이 있다. cis-1.4-poly butadiene을 8% 가하면 tearing strength가 36°C에서 120~380kg/cm까지 나타나며 이것을 제거하면 2-5kg/cm²으로 불량하게 된다.

표 11 저온용 접착제 배합 예

(예 35)	
1.4-Butyl butadiene polymer	100
접착부여제	60~150
cross linking agent	필요량
(예 36)	
Natural Rubber	40
cis 1.4-poly Butadiene	20
Poly Iso Butylene	40
EVA	30
Rosin 誘導體	100

그외에 표 11에 나타난 배합예는 종래의 천연고무

系 접착제에 poly butadiene poly isoprene, EVA를 첨가한 것보다 40°C에 있어서 높은 접착력을 나타내고 있다.

2-2-3 Block 共重合體의 접착제

여기 2~3년에 걸쳐 粘着性, 耐 cleep 性を 가진 Block 共重合으로부터 얻어지는 접착제가 눈에 띄어지게 나타나고 있다. 이것은 기본적으로 어느 쪽에도 A-B-A-type의 Block polymer를 주체로서 A는 poly styrene, B는 poly Butadiene, poly Isoprene 등으로 되어 있다.

예 (37)은 poly styrene의 함유량을 규정하고 있어 12~15%가 최적으로 나타나 있다.

표 12 Block pplymer 접착제 배합 예

예 37		예 38		예 39	
PS/PI/PS 공중합체 (PS : 12~15% Tg20°C) (이상)	100	PS/PI/PS Copolymer	100	PS/PB/PS 공중합체	50
접착 부여제	25-125	PS : \overline{PA}	43000	PS : \overline{PA}	100000
반응성 경화제	2-50	PS : \overline{PA}	57000	PS : \overline{PA}	20000
		PI : \overline{PA}	108000	Rosin timer peuta Elistolitolester	84
		油	135	Rosin의 水添 methyl ester	35
		poly peleston #10	68	2,5di-t-Amyl hydroquinon	1
			1		
예 40		예 41		예 42	
PS/PO or PI/PS 공중합체	100	Solprene 1205	90~50	Natural Rubber	100
Rosin 유도제	10~150	Kraton 101	10~50	Rosin	20
CIR	25~100	Pentalyn H	50~150	poly terfen	40
분말 충전제	0~25			Rosin 산아연	5
Rubber extention 油	0~50			Phenol 수지	12
				抗酸化劑	2
				PS/PB/PS 공중합체	17
				Rosin의 penta Elistalitel Ester	10

註) PS : Poly styrene, PB : poly Butadiene, PI : Poly Isoprene

반응 경화제에 diene elastomer를 함유한 것을 특징으로 저점도 용액으로 하는 것이 좋고 용이하게 기본체층에 塗布되는 성질도 있으며 접착력이 고온에 있어서도 좋은 성과를 나타내고 있다. 예 38은 접착력과 응집력을 개선한 물질로서 종래의 접착제와 다른 성질을 가지고 있으며 접착 부여제 이외에 oil을 이용하는 것이 특징으로 되어 있다.

이것의 특성을 이용한 예에는 masking tape, 보수 tape, 절연 tape를 처음으로 카세트 뒷면 등 가열 용접 接着劑로서 利用하고 있다. 鋼基體를 가진 접착 tape에는 예 (39)가 적당하다. 이것은 primer를 이용하지 않고 금속에 접착될 때 그 接着力은 최고 160oz/in까지 나타난다.

이 접착제의 특징은 Block polymer의 평균 분자량을 한정했고 비 탄성 Styrene polymer를 최고 80%(중량)을 사용한 것이다.

또 Alkyl disulfide phenol Resin 경화제로 경화시키

고 접착은 300°F에까지 견딘다. 예 40은 접착제로서 뿐만 아니라 Contact Cement 또는 가열 活性化 조성물로서도 유리하게 사용될 수 있는 물질이다.

이는 특별한 tape sheet 이외에 積層體 제조용 接着劑, tyle用에 이용하고도 있다. 접착제로 가장 필요로 하는 접착력, 耐 cleep 性, 인장 강도가 우수한 배합은 예 (41)이다. 이것도 Butadiene系 Block polymer와 Isoprene계 Block polymer를 중합시키는 것을 특징으로 하고있다 이것과 비슷한 다른 고무 base 접착제 Styrene/Butadiene Block에 共重合體를 첨가하여 性能을 개량한 것으로 예 (42)가 있다.

이것은 Block 共重合體를 2-25% 첨가해서 만든 절단 박리 저항이 우수한 접착제로 고온에도 사용되는 접착제이다.

이 경우에 Block 공중합체를 사용함으로써 실온에서 고온에 이르기까지 접착력이 우수하고 또한 Cleep성이 좋고 절단력이 큰 접착제가 이루어진다. 따라서 그 이

용도 tape sheet 이외에 床, 벽 tyle 의 고정 等に 利用되고 있다. 어느 쪽에서도 기본 Base 인 Block 共重合體의 Block 種類, 分子量, 二次 전이점, 함유량을 규정하고 순간 接着性, 耐 cleep 性, 절단 강도의 증강을 특징으로 하고 있다. 또 이 Block 共重合體는 열 용융성이 우수하기 때문에 Hot melt 형 접착제로도 응용이 되는 것이 다른 고무 原料와 다른 點이다. (표 3 참조)

2-2-4 개질제에 의한 접착제

접착제의 개질에는 진술한 바와 같이 가교를 행하기도 하고 개질제 특히 여러가지의 첨가제를 첨가하는 것으로 알고 있다. 여기에 소개하는 배합 예는 접착부여제의 개존의 물질로부터 개질한 접착제 전체를 개질하려고 하는 것이다. 表 13의 例 43은 방향족 탄화수소 Form aldehyde 수지에 중합 가능한 탄량체를 graft 시켜 천연고무 및 합성고무를 혼합시켜 만든 접착제로 내부 응집력이 적고 접착성의 온도 변화가 적은 것이다

표 13 粘着 부여제의 개질 예

(예 43)	
Toluene-Aldehyde Resin/ n-Butylacrylate 중합물	100
Natural Rubber	100
노화방지제	1
CaCO ₃	10
Toluol	300
(예 44)	
Butadiene/Isoprene 2 量體	80
Natural Rubber	100
poly Butene	20
Toluol	800
(예 45)	
dicyclopentadiene 수지	50
Natural Rubber	50
(예 46)	
1, 3-pentadiene/Cyclopentadiene 반응성 생성수지	80
Natural Rubber	100

또 例 (44)는 Butadiene 과 Isoprene 보다 특수한 접착부여제인 수지를 만들며 다음 例 (45)(46)은 pentadiene 을 원료로 접착 부여제 수지를 만들고 천연고무 또는 합성고무와 혼합한 접착제를 배합하고 있다. 어느 쪽도 종래의 접착 부여제 수지에 비교해서 接着力, 응집력, 접착성이 우수함과 동시에 이것의 原料는 대량 사용해도 安價이라는 특징이 있다.

이밖에 특징있는 개질된 접착제를 소개하고자 한다. 예로서는 poly Iso Butylene, SBR, poly Butadiene, poly Isoprene 의 경우는 접착제의 주성분에 Lewis acid 또는 Bronsted acid 촉매 存在하에서 cation 중합성 monomer 를 graft 반응시켜 이것을 단독 또는 비변성의 고무와 병용한 접착제가 있다. 이것은 내후성이 우수하고 내부 응집성을 개량하고 monomer 의 種類에 따라 접착력,

接着力이 증가하고 저온 적성도 향상시키는 것으로 말하고 있다. 첨가제에 따라서는 접착제의 특성을 부가시키는 경우도 있다. 예로는 고무-접착 부여제 Base 인 접착제에 0.5~10%의 미분말(加水, 규산, 칼슘 또는 Silica)을 加하여 耐 Blocking 성을 향상시킨다. 또 Silica 등을 첨가해서 poly propylene Sheet 에 對한 접착성을 개량하여 Seal 재료로서 사용하는 예도 있다. 수용성 또는 Swelling 性, Hydrocolloid 와 불용성이 있는 천연 고무, poly Isoprene 등으로 부터 만든 접착제의 혼합물은 종이, 목재, 포의 경우나 수분이 있는 표면 에 접착 또는 볼트나트의 Sealing 에 사용되고 있다.

3. Acryl 系 粘着劑의 配合과 그의 性能

3-1 기초 原料

최근 고무계 粘着劑 代身 Acryl 系 접착제의 진출이 눈에 띄고 있다. 그에 대한 문헌과 특허의 수도 많이 나타나고 있다. Acryl 系 polymer 는 고무계 polymer 에 없는 내후성, 내유성 등이 우수한 점 외에도 Acryl 系 monomer 는 다른 Vinyl monomer 와의 共重合性이 活潑하기 때문에 피착 물질의 극성을 고려해서 임의의 polymer 의 분자 中에 극성기를 도입하게 하는 것이 되어 목적에 적당한 접착제로 비교적 용이하게 만들어져 있기에 원료로서 큰 특징을 가지고 있다. 또 polymer 의 분자 구조, 末端期의 分岐性 등이 접착제로서 영향이 있는 것은 일반 접착제와 비슷하다. 이 경우는 polymer 분자 구조를 중합 방법의 조작에 따라 變化시켜 얻은 것은 용액型의 쪽이 용이하기가 공업적인 작업성으로 부터 emulsion 型을 연구한 용액형이 아닌 특징을 이루고 있다. Acryl 系 접착제에서 사용하고 있는 monomer 는 크게 나누어 접착성분으로서 활용하는 물질, 응집성분으로서 活用하는 物質과 改質成分으로서 活用하는 물질로 이루어지고 있다. 접착 성분으로서는 Acryl 기의 탄소수가 4~10 의 Acryl 산 Alkyl ester 가 있고 polymer 의 Tg 가 20~70°C 정도의 것도 있다. 이것은 접착성이 풍부하나 응집성은 결여되어 있다. 이렇기 때문에 이를 위한 응집성분이 필요하게 되었다. 응집 성분에는 저급 Alkyl 기의 Acryl 산 Alkyl ester m-Acryl 산 Alkyl ester vinyl Acetate, 염화 Vinylidene styrene Acrylonitrile 等 共重合이 可能하고 Tg 가 높게 되는 Monomer 가 이용되고 있다. 이의 응집 성분은 응집성을 높이는 것 뿐이 아니라 때로는 接着性의 向上, 내수성의 향상, 투명성의 향상등, 성능이 향상되고 접착제의 특수성을 살려 이용하고 있다. 개질 성분은 一般적으로 이것과 共重合 가능한 관능기가 펼쳐 있어 Acryl 산을 처음으로 Carbon 酸, 수산기를 함유하는

Monomer Amide 산 등이 있다. 이것은 가교 역할을 하는 것은 물론이고 어떤 응집성을 높게 하기도 하고 접착성을 향상시켜 유용하게 쓰인다. 또 중합 中의 반응속도를 촉진하는 역할도 하고 있다. 이 경우에 Acryl계 粘着劑는 3成分이 기본적이고 어떤 때는 1성분, 어떤 때는 2성분으로 이루고 있는 경우가 있다. 어느편에서도 접착제의 기본적인 물성에서 어떤 접착성, 응집성, 접착성의 Balance 를 맞도록 배합한 것이다. 그러나 3物性은 상호간에 상반되는 경향이 있기 때문에 이것은 공중합 조성이 중요하게 되어 重合度가 그 粘着劑를 결정하는 경우가 있다. Acryl系 접착제의 중합법 및 형태는 一般的으로 다음의 3가지로 나누어진다

(1) 용액 중합법

Ester 類, 방향족 탄화 수소류, Keton 類 등 유기 용제 中에서 Acryl Monomer 를 과산화물 Azo 계의 촉매를 利用하는 重合이다. 최종 용도 및 요구하는 성능에 따라서 용제 Monomer 조성, 농도 등이 결정된다. 접착의 형태는 그대로 용액체를 공급시킨다.

(2) 유화 중합법

水中 또는 유기용제 中에 Acryl monomer 를 유화제로 사용하여 유화시키고 수용성 과산화물 Ledox 계 촉매로 중합시킨다. 접착제의 성능이 monomer 의 조성에 관여하는 것도 당연하나 유화제의 선정은 극히 重要하므로 Emulsion 의 안정성, 물성 등에도 관여하기 때문에 선정에 있어서는 충분한 검토가 필요하다. 유화중합형 접착제는 통상 증점제, 첨가제, 소포제의 배합을 시행하고 Emulsion 의 형태로 공급시킨다.

(3) 현탁 중합

水中에 Acryl monomer 를 현탁제를 이용 분산시키고 monomer 에 녹는 과산화물 등으로 중합시킨다. 용액 중합 유화중합은 그대로의 형태로 공급시키며 현탁 중합의 경우는 중합체를 취출 개량하여 용액체를 고체로 공급시킨다.

3-2 개질과 그의 배합기술과 배합 예

Acryl系 접착제를 대별해서 나누면 비 가교형과 가교형으로 나눌 수 있다. 비 가교형도 응집력이 낮기 때문에 공중합 Monomer 의 種類나 외부에서 phenol 수지 등을 첨가하여 응집력과 접착성 접착성의 Balance 를 보유하고 있다.

표 14 Acryl계 접착제의 배합 예(1)

(예 47)	
Cataline A1120	80
VAc/Acrylate copolymer (55%)	10
α-Methyl Styrene polymer (50%)	75

표 15 Acryl系 粘着劑의 배합 예(2)

(예 48)	
mono oxylmalate	22.8
Oxyl Acrylate	10.0
decil Acrylate	84.8
(예 49)	
monooxytridecilmalate	29.8
Ethyl Acrylate	10.0
Buthyl Acrylate	51.2
(예 50)	
Buthyl Acrylate	15.6
Ethyl Acrylate	48.7
N-t-C ₁₂ maleamic acid	35.2
sothidramssubylsulfate	5.0
水	240.0
촉매	2.0/0.9
(예 51)	
Vinyl Acetate	20
Oxylacrylate	10
無水 maleic acid	7.5

접착제의 응집력, 접착성, 접착력은 당연 Polymer 의 重合度로 조절해 왔다. 그 때문에 용액 중합체보다 유화중합체 쪽이 응집력이 우수하나 접착성에 결함이 있다. 응집력의 개질은 그 점을 고려하여 중합도 보다 오히려 共重合 monomer 에 의한 쪽이 더욱 효과가 있는 경우가 있다. 공중합 monomer 의 자체 응집 성분과 개질 성분과의 balance 가 필요하게 된다. 一般的으로 응집 성분으로서 Vinyl Acetate 가 아주 적합한 monomer 이고 개질 성분으로서 Mono 또는 Dicarbon 酸, 어떤 것은 그의 유도체가 얻어진다. 그의 예를 표 16 및 17 에 나타냈다. 표 16 는 Vinyl Acetate 의 적정량과 Carbon 酸과의 관계를 많이 이야기 해 오고 있다.

표 18 은 무수마레인산과 그의 성능을 나타내고 있다. 예 53 은 양호한 응집력과 접착성을 가짐과 동시에 염화 vinyl 필름에 대하여 투과력이 우수하다고 말하고 있다.

그러나 개질 성분 가운데 표 19 에 나타난 경우에 N-치환 Alkyl Acryl Amide 가 利用되고 있다. 예 (54) (55) 는 의과용 접착제로서 유용하다고 말하고 있다. 이것은 Acryl Amide 자 응집력을 향상시키고 접착성을 적당히 떨어트려 피부에서 떼어 내는데도 통증을 주지 않는 것이 直接 관계되고 있다. 예 (57) 도 접착제로 접착성을 조절하면 다시 용착이 가능하여 그 용도를 널리 하고 있다. 예 (56) 은 그 특성 외에 내수성을 향상시키고 있다. 이 경우에 비가교형 접착제는 접착 성분으로서 Acryl 산 Alkyl ester, 응집 성분으로서 Vinyl acetate, 저급 Acryl 산 Alkyl ester, m-Acryl 산 Alkyl ester 에서 제 3 성분이 있는 개질 성분으로 그 성능을 개질하고 있다.

표 16 Acryl系 粘着劑 배합例 (3)

Monomer	1	2	3	4	5	6	7	8
Acryl 酸 2 ethyl Hexyl	58	80	90	90	90	77	77	78
Vinyl Acetate	42	20	10				20	20
m-Acryl 酸				10	5	3	3	
Acrylic acid					5			2
Stylene						20		
接着力 (g)	1,278	2,272	1,448	1,051	1,278	1,278	1,278	1,164

표 17 Acryl系 점착제 배합例 (4)

예 52	A.	B.	예 53	A.	B.
Acrylic acid Ethyl	87	87	Acryl 酸 2 Ethyl hexyl	346	1018
m-Acryl 酸 methyl	10.5	3	Vinyl Acetate	460	452
metacon 酸	2.5	—	무수마레인酸	10.5	19
m-Acryl 酸	—	10			
Tg	-4°C	0°C			

표 18 Acryl점착제 배합例의 산과 성능

51						
무수마레인산 量	고유점도 (Acetone 25°C)	20°C 保持時 間(Hr)	轉着性	180° 박리 (Bond)	180° 保持(日)	粘着性
0	0.95	3.3	극대	1.4	<1	우수
5.0	1.05	0.3	경미	2.3	<2	"
6.5	1.04	2.0	없다	4.5	3+	양
7.0	1.21	24+	극대	3.8	3+	"
7.5	1.10	24+	"	6.0	3+	우량
8.0	1.10	24+	"	5.1	3+	양
10.0	1.01	24+	없다	6.5	3+	가
12.5	0.94	24+	"	4.0	3+	떨어짐

표 19 Acryl계 점착제 배합例(5)

예 54		예 55	
C6 이상 Acrylic acid ester	65~85	2-ethylhexyl acrylate	54~65
N-tert-Batylacrylamide	35~15	Vinyl Acetate 20~40	N-tert-Butyl acrylAmide 10~25
예 56		예 57	
2-ethylhexyl Acrylate	80~90	2-ethylhexyl Acrylate	80~96
N-octyl Acrylamide	2.0~19	1,1,3,3, tetramethyl-N-butyl	2.0~19
m-Acryl Amide	1~40	Acryl Amide	
		m-Acryl Amide	1~4

그 개질 성분의 범위 표 20의 배합例는 어느 쪽도 제 박리를 특징으로 하고 있는 것으로서 例 58는 적 극점착성을 저하시키고 free Album에 적당하다. 例 59는 점착제의 주 성분을 전부 수산기를 함유하고 있는 Acryl monomer로서 구성시키고 경도의 압력에 있어 강력한 점착성을 나타내어 박리시켜도 용이하게 깨뜨리게 박리된다.

수산기를 함유하고 있는 Acryl monomer는 이 경우에 다시 박리 성능을 갖고 있다. 1~12%의 Hydroxy ethyl Acryl 산 Ester를 공 중합시켜 plasta에 이용하는 예도 있다.

이밖에 개질 성분으로서 표 12에 나타난 특별한 배합예도 있다. 例 60은 제 3성분으로서 Vinyl imidazol을 利用한 용액 重合物로부터 착색성을 개량하고 중

표 20 Acryl系 점착제 배합 예(6)

(예 58)	
Acryl ethyl hexyl	90
Acrylo Nitrile	7
m-Acryl 酸	2
phtal diAryle	1
(예 59)	
β - γ Hydroxy acrylate	60~95
β - γ Hydroxym-Acrylate	5~40

합 조작을 개량하고 있다. 또 같은 type에 이 착성성을 heterocycl 환상의 N-Vinyl 化合物을 공중합하기 위하여 개질한 예도 있다. 예 61은 Vinyl pyrolidon을 공중합시켜 전기 절연성을 부여하고 있다.

비가교형 Acryl 점착제는 일반적으로 고무 탄성에 결합을 주고 있다.

표 21 Acryl系 점착제 배합 예(7)

(예 60)	
Butyl Acrylate	140
vinyl Acetate	430
1-vinyl- α -methyl Imidazol	50.3
(예 61)	
Buthyl Acrylate	105
.푸말산 di- α -ethyl hexyl	30
N-Vinyl- α -pyliliton	15

이 고무 탄성 부여 예는 가교도 고려하여야 하며 표 22에 나타난 경우나 Isoprene과 Acryl monomer를 다음에 graft 共重合시켜 넓은 온도 범위에 특성을 나타내는 배합예도 있다. 그래서 본래 응집력이 낮기 때문에 Acryl계 점착제에서는 가교형이 주로 연구되고 응집력, 점착성, 접착력의 Balance를 취하고 있는 예도 많다.

표 22 Acryl系 점착제 배합 예(8)

예 62	
Isoprene	70
Buthyl Acrylate	300
raulyl m-Acrylate	50
	} 100
Butyl Acrylate	5
Acrylic Acid	1

그러나 一般의 接着劑와 달리 점착제의 가교에는 自體 환도가 있어 가교 방법의 검토에 초점이 흐려지고 있다.

기본 재료만의 영향, 작업성, 저온으로 가교시키는 것이 오히려 바람직하다. 가교형은 단순히 응집력의 향상만 되는 것이 아니고 고무의 탄성을 부여하고 이 때문에 넓은 온도 범위의 성능을 유지함과 같이 내열성, 내유성, 내수성 등 여러 가지의 성능을 향상시키고 있다. 전형적인 가교형으로 Carbon 酸 poly Isocyanate

가 있으나 이것은 粘着劑의 potlife poly Isocyanate에 의한 가교반응의 조절등 여러가지 문제점이 있다. 그 배합예를 표 23에 나타냈다. 어느 쪽도 고도의 응집력과 내열성을 목적으로 하고 있으나 가교면으로 파서 그 성능을 유지하는 것은 좋지 않은 것으로 그 목적이 있어서도 monomer 조성에 특징을 갖고 있다.

표 23 Acryl系 粘着劑 배합 예(9)

예 36	
Butyl Acrylate	700
methyl m-Acrylate	20
Acrylic acid	6
Desmodur TH	0.5당량
예 64	
Vinyl Normal Butyl ether	50
Ethyl acrylate	45
Acryl 酸	5
Desmodur TH	5
예 65	
2-Ethyl hexyl Acrylate	75
Vinyl Acetate	23
무수 Maleic acid	2
poly Isocyanate	적량
예 66	
Acryl 酸 2-Ethyl hexyl	25.5
m-Acryl 酸 Buthyl	3.0
Acrylic acid	1.2
2-hydroxyethyl m-Acrylate	0.3
colonate L	적량
예 67	
Oxyethyl 함유 Acrylate	95
Acryl 酸	5
poly Isocyanate	적량
예 68	
Acryl 산 Butyl	60
Acryl 산 2-ethyl hexyl	26
m-Acryl 산 methyl	10
Acryl 산	3
Acryl 산 Amide	1
poly Isocyanate	적량

특히 예(67)은 oxy Ethyl 基를 함유하는 monomer를 成分으로 저온 특성 내유성등의 특징이 있다여 poly Isocyanate기 에서 에 의한 가교 문제 점을 개량하고 더욱 그 이상의 특성을 나타내는 방법으로서 포이나탄산 methylol基를 가진 化合物, 금속 化合物 등을 가교제로 하는 배합 예가 있다.

여기에서는 내열성, 내용제성의 향상과 함께, 비교적 낮은 온도에서 가교가된 이 때문에 내열성이 낮은 基本 개질에 영향을 주는 일없이 가교가 좋은 특징을 가지고 있다

표 24 Acryl 系 접착제 배합 예 (10)

예 69	
Acryl 酸 Butyl	60
Acryl 酸 2-ethyl Hexyl	26
m-Acryl 酸 methyl	10
Acrylic acid	4
methyl ether methylol melamin	
p-toluene Euffon 산 필요량	
예 70	
Acryl 산 Butyl	99
Acrylic acid	
Acetyl Acetonate titanium di Isopropylate 필요량	
예 71	
2-ethyl hexyl Acrylate	160
vinyl Acetate	40
Acryl 산	4
Glycedil m-Acrylate	2
인산	0.8

가교는 이 경우에 가교제를 외부에서 첨가 하는 것이 통상이나 이 불편함을 해소 하기 위하여 어떤 때는 열 경화를 시행 하는 것도 있다.

前者로서는 표 25에 나타난 경우에 Acryl 酸 Ester 공중합체를 용액 내에서 polyol 과 교환 결합 시키거나 carbon 酸을 금속 化合物에서 결합 시키거나 또 교환 결합성 Honomer 를 공 중합시켜 接着劑의 potlize 를 보

다 안정키는 예도 있다

표 25 Acryl 계 접착제 배합 예 (11)

예 72	
Buthyl Acrylate 80% Acrylic acid 20%	340
trimethylol propan	28.9
p-toluene Sulfonis acid	0.0289
예 73	
Buthyl Acryl Acrylate	100
40 Acrylic acid	10
Raulic acid	313
예 74	
2-Ethyl hexyl Acrylate	65
methyl Acrylate	28
di Aceton Acrylamide	5
無水 maleic acid 2	
3-methyl acryl oxipropyl trimethoxylan	0.05
촉 매	0.8

열 경화성 Acryl 계 접착제에는 N-methylol, Acryl. Amide, Glycidyl acrylate 및 Acryl 酸 등이 반응성 Mono mer 로서 공 중합되고 있고 그 중에서도 N-methyl Acryl Amide 는 자기 가교성을 갖고 있다는 것이 특징 이며 이 대표 배합예를 표 26에 나타냈다. 이것과 비슷한 각종 Ether 化한 Aldehyde 변성 Carbon 산 Amide 류 도 특징있는 접착제로 알려져 있다(표 27 참조)

표 26-1 열 경화성 Acryl 계 粘着劑 배합 예(1)

Formu- -lation No.	Composition of Blend						Total Resin Solids percent
	Non-crosslinking Resin lacquer			Crosslinking Resin lacquer			
	Composition	parts in blend	Solvent	Composition	parts in blend	Solvent	
1.	50 : 50 vinyl acetate : octyl acrylate	1	4 : 5 ethyl Ace- tate: Toluene	50 : 50 : 4 vinyl ace- tate: octyl acrylate: NMA (N-methylol acrylamide)	1	10:0.5:8 ethyl ace- tate: methyl alcohol: Isopropyl alcohol	40
2	35 : 65 vinyl acetate: butyl acrylate	2	do	35:61:4 vinyl acetate: butyl acrylate: NMA	1	10:0.5:8 ethyl acetate: methylalcohol: Toluene	40
3	do	19	do	do	1	do	40
4	poly ethyl acrylate(Tg- 20°C)	1	ethyl Acetate	100 : 4 poly ethyl ac- rylate: NMA	1	ethyl Acetate	50
5	do	1	do	100 : 4 poly Butyl- acrylate: NMA	1	do	50
6	20 : 80 Vinylidene chlo- ride: butyl acrylate	1	7:1 ethyl acetate methyl Alcobol	20:80:2.5 Vinylidene chloride: butyl acrylate NMA	1	4 : 1 ethyl acetate: Isopropyl alcohol	30
7	50 : 50 Octyl Acrylate : vinyl Acetate	1	5 : 4 toluene : ethyl acetate	50:50:5 octyl acrylate vinyl Acetate: hydro- xyethyl acrylate and 10.5 parts of melami- neform Aldehyde Resin	1	5 : 4 Toluene ethyl Acetate	40
8	do	1	do	50 : 50 : 5 octyl ac- rylate glycidyl meth- acrylate	1	2.5 : 2.8 : 1 toluene: ethyl acetate: methy ethyl ketone	35

표 26-2 열 경화성 Acryl 계 접착제 배합 예

Formu- -lation No	Resin	Solvent	Total Resin Solids	20° hold (sec)	cold flow	Tack	
						Initial	2weeks at 140°F
1.	Vinyl acetate: octyl acrylate: NMA (50 : 50 : 4)	10 : 5 : 8 ethyl Acetate: methyl alcohol: Isopropyl alcohol	40	350	No creep, 3days	Good	Foor
2.	vinyl Acetate (50 : 50)	4 : 5 ethyl acetate: Toluene	40	150	Complete separation 24hrs	Very Good	Very Good
3.	1 : 1 blend of(1) and (2)		40	200	No Creep, 3days	Do	Do

표 27 열 경화성 Acryl 계 접착제 (2)

예 75	
Vinyl Acetate	450
Acrylic acid 2 ethyl hexyl	1020
N-Butoxymethyl Acrylamide	30
Ethyl Acetate	1250
예 76	
Acryl 산 2-ethyl hexyl	170
Vinyl Acetate	75
N-Butoxymethyl Acryl Amide	5
Aydroxy ethyl cellulose	31.5
水	250.0
붕산 Soda	1.7
다우산카리	1.0
乳化劑 A	5.0
乳化劑 B	1.25

이 밖에 Di Keton Acryl 산 Ester 공중합체와 열 경화성 Phenol 수지 Epoxide 또는 Epoxy 수지에서 열 경화하는 예가 있으며 이것의 열경화가 여러가지의 성능에 영향을 미치게 하는 배합예도 있다. 본래 접착제는 비 가교형에서 점착성을 보지하고 있는 것이 통상이나 그 때문 이것을 이용하여 사용하는 방법이 일관적이었으며 점착하는 과정에서 생각하는 것은 역시 한계가 있다. 接着하는 것에서 接着當初는 粘着性에서 接着 후 경과하는 것보다 강인하게 接合하는 방법이 좋은 것이라 하겠다. 이 경우는 표 28 에 나타낸 바와 같이 흡습 경화성 접착제의 배합예가 있다. 어느 쪽도 接合後 공기 중의 습기 때문에 경화시키는 粘着劑이다.

一般的인 가공 제품단의 利用이 아니고 역시 점착성에서 부터 경화성에 대한 變化는 接合用 粘着劑 Cyanoacrylate가 있다. 표29 참조

표 28 흡습 경화형 Acryl 계 접착제 배합 예

예 77	예 78	예 79
Acryl 산 Acryl산 Butyl 공중합체 (Acryl산 10%) 100	100 methaacryl 산 Butyl 산 5	Acryl 산Oxyl/metha Acryl 산 공중합체 100
Xylene 수지 30	Acryive acid 5	산화 Calcium 30
poly Isocyanate 100	ethyl Acetate 225	TDI 2
	CIR 30	Toluol 400
	酸化 Calcium 30	

표 29 Cyanoacrylate 접착제 배합예

예 80	
methyl α Cyanoacrylate	93.3
Poly methyl metha acrylate	4.7
di pheny ether	2.0

가교형 접착제는 그의 가교 방법에 따라 특성을 표시하고 그 응용 범위도 넓게 펼쳐 있다. 금후도 계속 이에 대한 研究가 계속 행해지고 있는 걸로 알려 지고 있다.

<다음 호에 계속>