



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월21일
(11) 등록번호 10-0805790
(24) 등록일자 2008년02월14일

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006.01) *C09J 109/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0087256

(22) 출원일자 2006년09월11일

심사청구일자 2006년09월11일

(56) 선행기술조사문헌

KR100154983 B1

(73) 특허권자

주식회사 애니 테이프

경기도 군포시 당정동 231-38

(72) 발명자

이용희

경기도 부천시 오정구 내동 289-4 성진그린타운
5동 301호

박형진

서울시 중구 을지로5가 19-29

(74) 대리인

배용철

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 오세주

(54) 핫멜트 점착제

(57) 요약

본 발명은 OPP(Oriented PolyPropylene) 테이프 등에 사용되는 핫멜트 점착제에 관한 것으로, 특히 초기 점착력과 외관이 개선된 핫멜트 점착제를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

액상수지와 액상고무의 혼합물 및 디이소시아네이트와 폴리올의 예비중합체를 함유하는 점착력 개선제를 포함하며,

액상고무가 SIS 러버(Styrene Isoprene Styrene Rubber)이고,

SIS 러버의 디블록 함량(Diblock Content)이 75 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 디이소시아네이트의 NCO와 폴리올의 OH 비인 $[NCO]/[OH]$ 가 2 내지 3로서 NCO 작용기가 남아있는 상태의 예비중합체인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 3

제2항에 있어서, NCO 작용기의 함량이 3 내지 8 중량%인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리올의 수평균분자량이 4,000 내지 8,000인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 액상수지가 로진에스테르(액상로진)인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 8

제1항에 있어서, 열가소성 탄성중합체(TPE), 석유수지, 연화제, 점착부여제로서 폴리부텐, 노화방지제를 더욱 포함하는 핫멜트 점착제.

청구항 9

제8항에 있어서, 열가소성 탄성중합체(TPE)가 SIS(Styrene Isoprene Styrene) 블록 공중합체(Block Copolymer)인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 10

제8항에 있어서, 석유수지가 방향족이 첨가된 탄소수 5 내지 9의(C5-C9) 지방족 석유수지인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 11

제8항에 있어서, 연화제가 파라핀계 오일인 것을 특징으로 하는 핫멜트 점착제.

청구항 12

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 BOPP(Bi-axially Oriented PolyPropylene) 테이프 등에 사용되는 핫멜트 점착제에 관한 것으로, 특히 초기 점착력과 외관이 개선된 핫멜트 점착제에 관한 것이다.
- <2> 점착제 테이프는 용제형과 핫멜트형 점착제 테이프로 구분할 수 있다.
- <3> 용제형 테이프는 점착제 원재료와 유기용제를 혼합하여 액화시키고 테이프 상에 도포한 후 덕트에서 건조하여 용제를 휘발시킨 후 권취하여 제조한다. 용제형의 경우 점착제에 기포 발생이 없으나 유기용제를 휘발 건조시키는 시간이 오래 걸려 와인딩을 분당 30 m 정도로 천천히 해서 생산성이 저하된다.
- <4> 즉, 유기용제형 점착제의 경우, 기포가 발생하지 않아서 좋으나, 환경 문제 등으로 선진국에서는 그 사용을 제한하고 있고, 테이프에 도포한 후 말리는데 시간이 걸리므로 테이프 제품을 만드는데 많은 시간이 걸린다는 문제점이 있다.
- <5> 핫멜트형 테이프는 점착제를 가열 용해시켜 테이프 상에 도포한 후 경화시켜 제조하며, 권취속도가 분당 200 m 로 송출 생산성이 높으나, 도포 및 와인딩 시 기포가 발생하여 표면이 불균일하다.
- <6> 핫멜트 점착제는 환경오염의 문제는 없으나, 첫째 테이프를 제조하기 위해 필름에 도포 및 와인딩 시 기포가 발생하고, 둘째 초기 점착력이 나쁘며, 노화현상이 발생하는 문제점이 있다.
- <7> 핫멜트 공법자체가 유기용제를 사용하지 않기 때문에 보다 친환경적이지만, 국내에서는 그 물성이 용제형보다 나쁘기 때문에 유통되지 않고 있다. 가장 문제가 되는 것은 유기용제형 점착제에 비해서 초기 점착력이 약하다는 것이다. 이는 수작업이 많은 국내 시장에서는 통하지 않으며, 사계절이 존재하기 때문에 노화현상 또한 문제가 된다.
- <8> 핫멜트 공법의 경우 근로자들의 작업환경도 당연히 비교되지 않을 정도로 청결하다. 그러나 핫멜트 공법을 사용하게 되면 용제형에 비해서 초기 점착력이 너무나 많이 떨어지기 때문에 수작업 시 작업성이 떨어진다. 때문에 국내에서는 사용이 불가하였다. 그러나 최근 중국제 테이프가 급속도로 번지고 있는 과정에서 용제형 점착제를 사용한 테이프는 그 가격을 당할 수가 없다. 그 대안으로 생각한 것이 바로 핫멜트 점착제 테이프인데, 이는 생산성이 용제형에 비해서 엄청난 우위를 점하고 있다. 하지만, 상술한 바와 같이 2가지 문제점, 즉 우선은 제품의 물성이 떨어지고, 두 번째는 외관이 나쁘다는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명의 목적은 기존의 핫멜트 점착제의 장점인 유지력과 점착력을 떨어뜨리지 않고 초기 점착력을 상승시켜 용제형 점착제보다 좋은 물성을 나타내는 핫멜트 점착제를 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 다른 목적은 심한 기포자국에 의한 나쁜 외관을 개선한 핫멜트 점착제를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <11> 본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여, 액상수지와 액상고무의 혼합물 및 디이소시아네이트와 폴리올의 예비중합체를 함유하는 점착력 개선제(이하 DI-100 이라 함)를 포함하는 핫멜트 점착제를 제공한다.
- <12> 본 발명에서 습기경화형 원리를 적용하기 위해, 디이소시아네이트의 NCO와 폴리올의 OH 비인 [NCO]/[OH]가 2 내지 3로서 NCO 작용기가 남아있는 상태의 예비중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- <13> 본 발명에서 NCO 작용기의 함량은 습기에 의한 CO₂ 발생과 가교(경화)력을 고려하여 3 내지 8 중량%인 것이 바람직하다.
- <14> 본 발명에서 폴리올의 수평균분자량은 예비중합체의 분자량을 높여 핫멜트형 점착제의 강한 초기 점착력을 발휘하도록 4,000 내지 8,000인 것이 바람직하다.
- <15> 본 발명에서 액상고무로는 SIS 러버(Styrene Isoprene Styrene Rubber)가 바람직하며, 특히 디블록 함량(Diblock Content)이 75 중량% 이상인 SIS 러버가 바람직하다. 블록은 블록 공중합체에서 결가지 사슬을 의미하는 것으로, 디블록 함량이 높을수록 공중합체가 소프트(soft)해져서 초기 점착력 개선에 유리하다.

- <16> 본 발명에서 액상수지로는 연화점이 아주 낮고(상온에서 액상으로 존재) 가격도 저렴한 로진에스테르(액상로진)가 바람직하다.
- <17> 본 발명에 따른 핫멜트 점착제는 DI-100 이외에 열가소성 탄성중합체(TPE), 석유수지, 연화제, 점착부여제, 노화방지제 등을 포함한다.
- <18> 본 발명에서 열가소성 탄성중합체(TPE)로는 DI-100과의 상용성을 고려하여 SIS(Styrene Isoprene Styrene) 블록 공중합체(Block Copolymer)가 바람직하다. 이 SIS의 스티렌 함량이나 디블록 함량이 달라질 경우 그에 따라 고무 : 수지 비율이나 오일의 함량을 다르게 조정할 수 있다.
- <19> 본 발명에서 석유수지는 극성도가 높은 엘라스토머와의 상용성을 고려하여 방향족이 첨가된 탄소수 5 내지 9의 (C5-C9) 지방족 석유수지인 것이 바람직하다.
- <20> 본 발명에서 연화제는 작업성과 맞는 극성과 점도를 고려하여 파라핀계 오일인 것이 바람직하다.
- <21> 본 발명에서 점착부여제는 내습성과 가공성이 개량되도록 폴리부텐인 것이 바람직하다.
- <22> 본 발명은 핫멜트 점착제에 흐름성을 높여(유동성 증대) 기포 발생을 최소화시킨 것을 특징으로 하며, 이를 위해서 디블록 함량이 높은 고무와 액상수지 그리고 습기경화형 핫멜트 점착제 원리를 사용한 것을 특징으로 한다.
- <23> 본 발명에서 사용되는 DI-100은 소량이지만 핵심적인 역할을 수행한다. 먼저 습기경화형 반응성 핫멜트 점착제의 제조과정과 유사한 방법으로 폴리올과 디이소시아네이트를 벌크상태에서 반응시키고 이 두 반응물의 비를 [NCO]/[OH]가 2 내지 3 사이가 되도록 하여 NCO 작용기가 어느 정도 남아 있는 상태의 고분자량의 예비중합체를 형성한다. 이때 NCO 작용기 함량은 2 내지 10 wt%로 한다. 이는 습기에 의한 CO₂ 발생과 가교(경화)력을 고려하여 충분히 테스트 후 결정한 것이다.
- <24> 또한, 사용되는 폴리올은 폴리에스테르형 폴리올과 같이 결정성을 가지는 수평균분자량이 4,000 내지 8,000 사이의 것을 사용하여 예비중합체의 분자량을 높여 핫멜트형 점착제의 강한 초기 점착력을 발휘하도록 한다. 습기경화형 폴리우레탄은 먼저 NCO기를 가진 PU 분자들이 열에 의해 용융되어 공기 중에 노출되고 피착제에 도포되면 수분에 의해 일부 NCO기가 아민(NH₂)기로 변화한다. 그리고 아민기는 수분과 결합하지 못한 NCO기와 연속적으로 반응한다.
- <25> 즉, 습기경화의 원리인 예비중합체 NCO기가 기포의 수분과 반응하여 아민화되고 이 아민기가 다른 분자쇄의 미반응 NCO와 반응하여 요소(Urea)결합을 형성하는데, 이 과정에서 점착제 속에 섞여있는 이 작용기들이 젖음(WETTING)성이 극도로 좋은 액상수지, 디블록 함량이 높은 SIS 러버와 함께 움직이면서 다른 NCO기와 이런 반응기들이 연속적으로 가교반응을 일으키도록 하고 이와 다르게 분자쇄에 결합되어 있는 유기실란이 기포 중의 수분과 가수분해하면서 새로운 가교를 형성하는데 전자가 대부분의 반응을 이룬다. 이는 기포가 차지하는 면적이 전체 면적에 비해서 작기 때문이다.
- <26> 본 발명에서 일반 습기경화형 반응성 핫멜트 점착제와는 달리 점착제와 혼합하여 필름에 도포하고 그 위에 다시 필름이 합지되기 때문에, 유동성이 좋은 액상수지를 넣어줘야 기포와 반응을 하지 못한 NCO기가 아민과 결합하여 가교될 수 있다.
- <27> 또한, 본 발명에서는 용제형보다 뛰어난 물성을 나타내기 위해서 디블록 함량이 높은 SIS 러버와 액상수지를 넣어서 초기 점착력 및 접착력을 높일 수 있다.
- <28> 이 디블록 함량이 높은 SIS 러버와 액상수지는 물성뿐만 아니라 핫멜트 점착제 원료의 흐름성 또한 좋게 하여 기포 미발생의 역할도 동시에 담당하게 된다. 때문에 이 습기 경화가 이루어지면 점착제의 노화현상도 거의 일어나지 않는다.
- <29> 노화의 실험 기준은 70℃에서 3일간 방치한 후 물성을 테스트할 때 거의 변화가 없으며, 기존 용제형이나 다른 핫멜트 점착제의 경우 노화가 아주 심하다.
- <30> 본 발명에 따른 핫멜트 점착제의 원료는 다음과 같다.
- <31> 1. TPE(Thermoplastic Elastomer)
- <32> 베이스 폴리머(Base Polymer)로서 SIS(Styrene Isoprene Styrene) Block Copolymer를 사용한다.

- <33> 2. 석유수지(Petroleum Resin)
- <34> 방향족이 첨가된 지방족(C5-C9) 석유수지를 사용하여 다양한 엘라스토머, 특히 SIS와 같이 비교적 극성도가 높은 엘라스토머와 우수한 상용성을 나타내게 한다.
- <35> 3. 연화제(Softeners)
- <36> 점착제 배합 시 혼합하여 유연성, 가공성 등을 개선할 목적으로 고무 분자간의 윤활제로 작용하는 것으로서 작업성과 맞는 극성과 점도를 고려하여 파라핀계(Paraffinic Process Oil)를 사용한다.
- <37> 4. 점착부여제(Tackifier)
- <38> 점착성을 증대시켜주는 원료로서 2번의 석유수지도 이에 포함되나, 석유수지 이외에 폴리부텐(polybutene)을 사용하여 내습성과 가공성이 개량되도록 한다.
- <39> 5. 노화방지제(Age Resister)
- <40> 점착제가 산화되는 현상을 방지하기 위해 첨가한다.
- <41> 6. DI-100
- <42> 본 발명의 핵심적인 원료로서, 액상 석유수지 & 디블록 함량이 높은 SIS 러버, 디이소시아네이트와 폴리올 반응물, 산화방지제 등으로 조성된다.
- <43> DI-100은 액상 수지 & 액상 고무의 혼합물 30 내지 70 중량%, 디이소시아네이트와 폴리올 반응물 30 내지 70 중량%, 산화방지제 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 액상 로진 & 디블록 함량이 높은 SIS 러버 40 내지 60 중량%, 디이소시아네이트와 폴리올 반응물 40 내지 60 중량%, 산화방지제 0 내지 1 중량%로 조성된다.
- <44> DI-100으로 인해 핫멜트 테이프의 기포를 테이프 제작 후 2 내지 3일(수정) 안에 없앨 수 있다. 이는 테이프 속에 있던 기포들이 디이소시아네이트와 상온에서 경화하여 서로 퍼짐으로써 기포를 없애는 방법이다.
- <45> 본 발명에 따른 핫멜트 점착제의 제조방법은 다음과 같다.
- <46> 통상 교반기에 160 내지 170℃의 온도를 주고 먼저 석유수지와 파라핀 오일을 넣어주면서 임펠러를 가동시켜 교반하고 다 녹으면 폴리부텐과 산화방지제 그리고 고무를 투입하는데, 통상 고무는 3번에 걸쳐 투입한다. 석유수지와 고무는 동시에 투입하면 교반이 잘 되지 않으므로, 동시에 투입하지 않고 순차적으로 투입한다.
- <47> 마지막으로 DI-100 원료를 넣어주고 30분간 교반한다. 총 교반시간은 2시간 30분 정도이다. 점착제 사용시는 최초 온도에서 약 110℃ 정도까지 떨어뜨린 후 필름에 도포한다. 이는 필름의 내열도 때문이다.
- <48> [실시예]
- <49> 교반기에 165℃의 온도를 주고 먼저 석유수지와 파라핀 오일을 넣어주면서 임펠러를 가동시켜 교반하고 다 녹으면 폴리부텐과 산화방지제, 그리고 고무를 3번에 걸쳐 투입하였다. 마지막으로 DI-100 원료를 넣어주고 30분간 교반하였다. 총 교반시간은 2시간 30분 정도로 하였다. 최초 온도에서 약 110℃ 정도까지 떨어뜨린 후 OPP 필름에 도포하여 핫멜트 점착제 OPP 테이프를 제조하였다.
- <50> 이때, 핫멜트 점착제는 표 1과 같이 조성하였고, DI-100 원료는 표 2와 같이 조성하였다.

표 1

<51>

성분	함량
SIS 러버	50 kg
C5 석유수지	40 kg
C5/C9(공중합) 석유수지	10 kg
연화제(파라핀 오일)	9 kg
점착부여제(Polybutene)	6 kg
산화방지제(Iganox 1010)	0.5 kg
DI-100	10 kg

표 2

<52>	성분	함량
	액상 로진 & SIS 러버(디블록 함량 78 중량%, 스티렌 함량 15 중량%)	49.5 중량%
	디이소시아네이트와 폴리올 반응물([NCO]/[OH] = 2.5)	50 중량%
	산화방지제	0.5 중량%

<53> [시험예]

<54> 실시예에서 제조한 핫멜트 점착제 테이프와 기존 제품들의 점착성을 비교 측정하였으며, 그 결과는 표 3과 같다. 점착성 시험방법은 JIS-Z0237 규격에 준하여 시험하였다.

<55> 1. 점착력(박리력: Peel Strength) 테스트 (180도, 90도)

<56> 스테인리스 스틸(sus)판을 톨루엔 용제로 깨끗이 세척하였다. sus판에 시험편(테이프)을 180도 각도로 부착하고 2 kg 고무롤러로 2회 왕복 압착하였다. 압착 후 20 내지 30분 후에 시험기기에 걸어 테스트하였다. 박리속도는 300 mm/분으로 하였다. 시험편의 폭은 25 mm로 하고 sus판 부착면적은 25mm×100~150mm로 하였다.

<57> 2. 초기 점착력(Tack성) 테스트

<58> Rolling Ball Tack은 30도 경사면의 시험판에서 볼을 굴려 점착면에서 멈추는 길이(cm)를 택 수치로 하였다.

<59> 3. 유지력(Cohesion) 테스트

<60> 폭 25 mm, 길이 130 mm의 시험편을 제작하여 sus판에 시험편의 한쪽이 25×25mm의 면적이 되게 부착하고 롤러로 압착하였다. 시험편의 끝단에 1 kg 하중의 추를 매달아 추가 낙하하는 시간을 유지력으로 하였다.

표 3

		OPP Tape				Cloth Tape	
		실시예	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예	비교예 4
Rolling Ball Tack(cm)	초기	3.2	0.5	1.3	0.0	12	0.0
	내후	3.9	12.1	4.6	7.4	1.6	0
J.Dow Ball Tack (Ball Number)	초기	-	-	-	-	-	-
	내후	-	-	-	-	-	-
Loop Tack (kgf)	초기	2.44	3.25	1.72	1.37	3.28	2.14
	내후	1.87	0.67	1.17	0.97	3.54	1.66
Peel Strength (kgf/in)	초기	2.38	1.95	1.3	0.58	7.0 이상	2.7
	내후	1.57	0.75	1.03	0.37	7.0 이상	1.68
Cohesion(50℃) (min)	초기	457	1410	>8000	146	11	4
	내후	537	468	>8000	178	31	7

*실시예: Hot Melt, 비교예 1: Hot Melt(국내), 비교예 2: Hot Melt(국외), 비교예 3: Solvent(국내), 비교예 4: NR Base(국내)
*내후조건: 70℃×72hrs

<62> 실시예 테이프의 초기 점착력(Rolling Ball Tack)은 초기에는 다른 샘플에 비해 떨어지나 내후성이 아주 좋아서 내후(즉 산화)가 일어난 뒤에는 오히려 가장 좋게 나타난다.

<63> 실시예 테이프의 점착력은 초기부터 월등히 좋고 내후에도 그 값이 가장 적게 떨어진다.

<64> 실시예 테이프의 응집력(유지력)은 국내 핫멜트보다 초기에는 떨어지나 산화가 일어난 뒤에는 오히려 더 우수하고 용제형 점착제에 비하면 초기부터 월등히 우수하다.

발명의 효과

<65> 본 발명에 따라 기존의 핫멜트 점착제의 장점인 유지력과 점착력을 떨어뜨리지 않고 초기 점착력을 상승시켜 용제형 점착제보다 좋은 물성을 나타낼 수 있으며, 또한 기존의 핫멜트 점착제의 단점인 심한 기포자극에 의한 나

뿐 외관을 개선할 수 있다.