(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월27일
(11) 등록번호 10-2560813
(24) 등록일자 2023년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/04 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/04 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7026673
(22) 출원일자(국제) 2016년02월29일
심사청구일자 2021년02월25일
(85) 번역문제출일자 2017년09월21일
(65) 공개번호 10-2017-0122218
(43) 공개일자 2017년11월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/054229
(87) 국제공개번호 WO 2016/135341
국제공개일자 2016년09월01일
(30) 우선권주장
15157011.6 2015년02월27일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011052056 A*
JP4139851 B2*
KR1020140133606 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
(72) 발명자
호이허 라이마르
독일 50259 풀하임 암 에거스호프 22
포르드 이사벨
영국 에스엘6 6 비비 버크셔 메이든헤드 케블 로드 27
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 기광용

(54) 발명의 명칭 **탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제**

(57) 요 약

본 발명은 반응성 핫 멜트 접착제 조성물로서, 전기 전압의 인가 시 그의 접착성을 적어도 부분적으로 손실하여, 상기 접착제를 사용하여 결합되었던 기판의 탈결합을 가능하게 하는, 반응성 핫 멜트 접착제 조성물에 관한 것이다. 나아가, 본 발명은 상기와 같은 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 제조 방법 및 이를 사용하여 결합된 기판을 형성하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C09J 5/06 (2013.01)
C09J 2301/304 (2020.08)
C09J 2301/502 (2020.08)
(72) 발명자
조셉 줄리
영국 에이치피9 2알더블유 버킹엄셔 비콘스필드 윌튼 파크 뒤프레 크레센트 30
크로포드 앨러스데어
영국 알지27 9이유 햄프셔 훅 툭스우드 클로즈 4

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체;

b) 하나 이상의 유기 또는 무기 염; 및

c) 상기 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체 a) 및 상기 하나 이상의 유기 또는 무기 염 b) 와 상이한, 하나 이상의 극성 화합물

을 포함하는,

전기적으로 탈결합 가능한 (debondable) 반응성 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체가 접착제 조성물 중 20 내지 90 중량 % 의 양으로 존재하는, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 유기 또는 무기 염이 접착제 조성물 중 1 내지 30 중량% 의 양으로, 또는 1 내지 16 중량% 의 양으로 존재하는, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 극성 화합물이 프로필렌 카르보네이트 및 폴리(에틸렌 글리콜)비스(2-에틸헥사노에이트)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 화합물 b) 가 트리플루오로메탄술포네이트 염, 또는 리튬 트리플루오로메탄술포네이트인, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체 중 유리 (free) NCO 함량이 0.1 내지 5 %, 또는 1 내지 2.5 % 범위인, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 화합물 a) 내지 c) 와 상이한, 가소제, 접착 촉진제, 안료, 부식 억제제, 레벨링제 (leveling agent), 광택 증진제, 안정성 증진제, 소포제, 항산화제 및 충전제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 제조 방법으로서, 상기 방법은 용융 상태의 반응성 폴리우레탄 핫 멜트를 하나 이상의 유기 또는 무기 염과 배합하는 것을 포함하며, 여기서 반응성 폴리우레탄 핫 멜트는 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체 및 임의로 하나 이상의 첨가제를 포함하고, 배합은 핫 멜트를 용융 상태로 유지시키는 온도에서 수행되는 방법.

청구항 9

제 1 및 제 2 기판 사이에 탈결합 가능한 접착제 결합을 형성하는 방법으로서,

i) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물을, 제 1 기판의 표면 및 임의로 제 2 기판의 표면에 도포하는 단계;

ii) 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물이 2 개의 기판 사이에 개재되도록, 제 1 및 제 2 기판을 접촉시키는 단계;

iii) 2 개의 기판 사이에 접착제 결합을 형성하여, 결합된 기판을 제공하는 단계; 및

iv) 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물과 기판 표면 사이의 하나 이상의 계면에서의 접착이 실질적으로 약화되도록, 임의로 결합된 기판에 전압을 인가하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

(1) 인가된 전압이 9 내지 100 V, 또는 9 내지 48 V 범위이고;

(2) 전압이 1 초 내지 20 분, 또는 1 초 내지 3 분의 간격으로 인가되고/되거나;

(3) 제 1 및/또는 제 2 기판이 전기 전도성인,

방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 단계 iv) 에서, 전압 이외에, 가열, 또는 80℃ 이하로의 가열이 결합된 기판에 적용되는 방법.

청구항 12

제 9 항의 방법에 따라 수득된 결합된 기판으로서, 결합된 기판이 전기 전압, 및 임의로 열의 적용 시 탈결합될 수 있는 결합된 기판.

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반응성 핫 멜트 접착제 조성물로서, 전기 전압의 인가 시 그의 접착성을 적어도 부분적으로 손실하여, 상기 접착제를 사용하여 결합되었던 기판의 탈결합을 가능하게 하는, 반응성 핫 멜트 접착제 조성물에 관한 것이다. 나아가, 본 발명은 상기와 같은 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 제조 방법 및 이를 사용하여 결합된 기판을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 접착제 결합은 통상적으로 제작품의 조립 및 마무리 가공에서 사용된다. 이는 나사, 볼트 및 리벳 (rivet) 과 같은 기계적 파스너 (fastener) 대신 사용되어, 제조 공정에 있어서 기계 가공 비용을 감소시키고 보다 우수한 적응성을 제공한다. 접착제 결합은 응력을 고르게 분산시키고, 피로 가능성을 감소시키고, 부식성 종으로부터 접합부를 밀봉한다. 다수의 산업적 적용에서, 핫 멜트 접착제가 바람직하게 사용된다.

[0003] 핫 멜트 접착제는 실온에서 고체이지만, 열의 적용 시, 액체 또는 유체 상태로 용융되어, 기판에 적용될 수 있는 형태가 된다. 냉각 시, 접착제는 이의 고체 형태로 회복된다. 접착제의 냉각 시 형성된 경질상(들)은 모든 응집성 (강도, 인성, 크리프 (creep) 및 내열성) 을 최종 접착제에 부여한다. 또한 용융된 형태로 적용되는 반응성 핫 멜트 접착제는, 냉각되어 고체화되고, 이어서 화학적 가교 반응에 의해 경화된다. 전형적인 액체 경화 접착제에 비해 핫 멜트 경화성 접착제의 이점은, 경화 전 냉각 시 "그린 강도 (green strength)" 를 제공하는 이의 능력이다. 비(非)반응성 핫 멜트 접착제에 비해 핫 멜트 경화성 접착제의 이점에는, 개선된 온도 및 내화학성이 포함된다.

[0004] 대부분의 반응성 핫 멜트는 수분-경화 우레탄 접착제이다. 이러한 접착제는 주로 표면 또는 주변 습기와 반

응하여 사슬-연장되어, 신규한 폴리우레탄/우레아 중합체를 형성하는, 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 예비중합체로 이루어져 있다. 폴리우레탄 예비중합체는 통상적으로 폴리올과 이소시아네이트의 반응에 의해 수득된다. 경화는 대기 또는 기판에서 접착제로의 수분의 확산, 및 후속 반응을 통해 수득된다. 수분과 잔류 이소시아네이트의 반응은 카르밤산을 형성한다. 이러한 산은 불안정하여, 아민과 이산화탄소로 분해된다. 아민은 이소시아네이트와 신속하게 반응하여, 우레아를 형성한다. 최종 접착제 생성물은 주로 우레아기 및 우레탄기를 통해 중합된, 가교된 물질이다.

[0005] 첨가제는 통상적으로 반응성 핫 멜트 접착제 제형에 포함되어 있다. 고체화 전 개선된 그린 강도 및 증가된 경화 속도와 같은 개선된 특성을 제공할 수 있는, 저 비용 첨가제의 혼입이 특히 유리하다. 고정 전 그린 강도는 특히 반응성 핫 멜트 접착제에 있어서 중요한데, 이는 목적하는 개방 및 고정 시간을 유지하면서, 도포 직후 접착제의 결합 강도를 핸들링하는 것을 가능하게 하기 때문이다. 빠른 경화 속도는 제형 구성성분이 보다 빠르게 이용될 수 있도록 한다. 높은 그린 강도, 긴 개방 시간 및 빠른 경화 속도는, 패널 적층 및 제품 조립과 같은 특정한 수분 반응성 핫 멜트 접착제 최종 용도에 있어서 특히 유리하다.

[0006] 핫 멜트 접착제는 결합을 위한 접착제의 표면에의 도포의 용이성, 접착제 결합이 형성되는 신속성으로 인해, 및 핫 멜트 접착제는, 전형적으로 물질의 혼합물이지만, 접착제 결합을 형성하는 화학 반응을 개시하기 위한 촉매의 첨가 또는 혼합이 요구되지 않는, 단일 구성성분으로서 제공될 수 있기 때문에, 고 부피, 저 비용 제조에 있어서 특히 유리하다.

[0007] 비반응성 핫 멜트 접착제에 의해 형성된 결합을 분리하기 위하여, 접착제의 용융 온도 초과의 온도로 결합을 가열하는 것이 요구된다. 하지만, 실제로는, 열에 민감한 결합된 부품 또는 큰 결합된 조립체에 충분한 열을 적용하는 것은 종종 실용적이지 않다. 나아가, 용융된 접착제는 전형적으로 높은 점착도 (degree of tack)와 같은 실질적 접착제 특성을 보유하여, 분리를 방해하고 깔끔한 표면 분리를 막는다. 대신, 용융된 접착제는 응집 실패에 의해 분리되어, 분리된 표면 상에 지저분한 잔류물을 남긴다. 나아가, 반응성 핫 멜트 접착제가 이용되는 경우, 경화된 반응성 핫 멜트 접착제는 일반적으로 용융될 수 없기 때문에, 일반적으로 결합을 분리하기 위하여 열을 적용하는 것으로 충분하지 않다.

[0008] 하지만, 접착제 결합을 용이하게 분리하는 능력은, 많은 이점을 제공한다. 탈결합, 즉, 접착제 결합의 해제는, 예를 들어, 수리, 보수, 교체 또는 개조 작업을 가능하게 하도록 하기 위하여, 임시 구조물 또는 사전 결합된 품목의 조립체의 해체가 요구되는 경우, 바람직할 수 있다. 단순화된 해체 절차는 접착제 결합된 물품 및 구조물로부터의 재료 및 구성성분의 수명 만료 재활용을 가능하게 한다. 나아가, 가역적 결합은 패키징 또는 해상운송 중 물품의 고정에의 사용에 있어서 유리하다.

[0009] 전형적으로 존재하는 분리 전략은, 고온 및 공격적인 화학물질이 요구되는 시간 소모적 화학적 절차를 포함한다. 이러한 기술의 예는, U.S. Pat. No. 4,171,240 (Wong) 및 U.S. Pat. No. 4,729,797 (Linde et al.) 에 기재되어 있다. 이러한 기술은, 일반적으로 효과적이지만, 상당히 가혹하고, 분리되는 물품에 손상을 야기할 수 있어, 다수의 적용에 적합하지 않다.

[0010] 기판으로부터 보다 용이하게 제거되는 물질을 제공하기 위하여, 선행 기술에는, 화학적 열화에 민감한 연결을 함유하는 반응성 단량체로부터 형성된 접착제, 예를 들어 열적으로 불안정한 연결 또는 열적으로 가역적인 가교 결합을 함유하는 경화성 수지가 기재되어 있다. 이러한 특별히 제조된 물질은 기판으로부터 용이하게 절단되지만, 이는 여전히 부서지기 쉬운 기판 또는 인접한 접착제 결합에 대하여 가혹한 조건을 필요로 한다.

[0011] 고체에서 전도성을 생성할 수 있는 각종 이온성 액체 뿐 아니라, 전기적으로 탈결합 가능하고 이온성 구성성분을 함유하는 접착제가 공지되어 있다. 예를 들어, DE 102012 203 794 A1 에는, 전기 전압의 인가 시 탈결합 가능한 이온성 전기 전도성 구성성분을 함유하는, 폴리아미드 기반의 핫 멜트 접착제가 기재되어 있다. 하지만, 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제는 개시되어 있지 않다.

[0012] 따라서, 당업계에는, 개선된 접착제, 특히 냉각 시 "그린 강도" 를 제공하고, 개선된 온도 뿐 아니라 내화학성을 가지며, 이상적으로는 2 개의 결합된 표면으로부터, 온건한 조건 하에서 선택적으로 및 정확하게 탈결합될 수 있는 접착제에 대한 요구가 여전히 남아있다. 이러한 물질은 표면으로부터 물질의 손쉬운 제거를 목적으로 하는 각종 적용에 이용될 수 있는 접착제 결합을 제공할 수 있고, 부가적으로 반응성 핫 멜트 접착제의 모든 이점을 제공할 수 있다.

[0013] 본 발명자들은, 놀랍게도 이러한 요구가, 유기 또는 무기 염을 함유하기 때문에 전기 전압의 인가 시 탈결합 가능하게 되는 반응성 핫 멜트 접착제에 의해 충족될 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 저장 안정성 및 경화

속도에 악영향을 미치지 않기 때문에, 보다 더욱 놀라운 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

발명의 효과

도면의 간단한 설명

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 따라서, 제 1 양태에서, 본 발명은

[0015] a) 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체; 및

[0016] b) 하나 이상의 유기 또는 무기 염

[0017] 을 포함하는,

[0018] 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물에 관한 것이다.

[0019] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 제조 방법으로서, 상기 방법은 용융 상태의 반응성 폴리우레탄 핫 멜트를 하나 이상의 유기 또는 무기 염과 배합하는 것을 포함하며, 여기서 반응성 폴리우레탄 핫 멜트는 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체 및 임의로 하나 이상의 첨가제를 포함하고, 배합은 핫 멜트를 용융 상태로 유지시키는 온도에서 수행되는 방법에 관한 것이다.

[0020] 또 다른 양태에서, 본 발명은 제 1 및 제 2 기판 사이에 탈결합 가능한 접착제 결합을 형성하는 방법으로서,

[0021] i) 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물을, 제 1 기판의 표면 및 임의로 제 2 기판의 표면에 도포하는 단계;

[0022] ii) 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물이 2 개의 기판 사이에 개재되도록, 제 1 및 제 2 기판을 접촉시키는 단계;

[0023] iii) 2 개의 기판 사이에 접착제 결합을 형성하여, 결합된 기판을 제공하는 단계; 및

[0024] iv) 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물과 기판 표면 사이의 하나 이상의 계면에서의 접착이 실질적으로 약화되도록, 임의로 결합된 기판에 전압을 인가하는 단계

[0025] 를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0026] 또 다른 추가의 구현예에서, 본 발명은 전기 전압, 및 임의로, 열의 적용 시 탈결합될 수 있는, 본원에 기재된 방법에 따라 수득된 결합된 기판에 관한 것이다.

[0027] 보다 바람직한 구현예는 종속항에 설정되어 있다.

[0028] 본원에 사용된 바 "하나 이상" 은, 적어도 하나에 관한 것으로, 언급된 종의 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 개 또는 그 이상을 포함한다. 유사하게, "적어도 하나" 는 하나 이상, 즉, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 개 또는 그 이상을 의미한다. 임의의 구성성분과 관련하여 본원에 사용된 바, "적어도 하나" 는, 화학적으로 상이한 분자의 수, 즉, 언급된 종의 상이한 유형의 수를 의미하는 것이며, 분자의 총 수를 의미하는 것이 아니다. 예를 들어, "적어도 하나의 폴리올" 은 폴리올에 대한 정의에 속하는 적어도 하나의 유형의 분자가 사용되지만, 또한 이러한 정의에 속하는 둘 이상의 상이한 분자 유형이 존재할 수 있으며, 이는 상기 폴리올의 분자가 단지

하나만 존재한다는 것을 의미하지는 않는다. 본 명세서에서, 단수 형태의 표현 및 "적어도 하나" 는, 용어 "하나 이상" 과 동일하며, 이는 상호교환적으로 사용될 수 있다.

[0029] 본원에서 분자량에 대하여 언급되는 경우, 이는, 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 수 평균 분자량 M_n 을 나타낸다. 수 평균 분자량 M_n 은, 말단기 분석 (DIN EN ISO 4629 에 따른 OH 수) 및 화합물의 관능도를 기반으로 산출될 수 있거나, 또는 DIN 55672, 특히 DIN 55672-1 에 따라, 용리액으로서 THF 를 이용하여, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 제시된 분자량은 DIN 55672-1 에 따라 용리액으로서 THF 를 이용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 값이다. 중량 평균 분자량 M_w 은, M_n 에 대하여 기재된 바와 같이, GPC 에 의해 측정될 수 있다.

[0030] 본 명세서에서, 또한 NCO 함량 또는 이소시아네이트 가로서 언급되는 이소시아네이트 함량은, 달리 명백하게 언급되지 않는 한, DIN EN ISO 11909 에 따라 측정되는 바와 같은 값을 나타낸다.

[0031] 본원에서 히드록실 가 (OH 가, OH 수) 에 대하여 언급되는 경우, 이는 달리 명백하게 언급되지 않는 한, DIN EN ISO 4629 에 따라 측정되는 바와 같은 값을 나타낸다.

[0032] 히드록실 가 및 NCO 함량을 기준으로, NCO/OH 당량비가 산출될 수 있다.

[0033] 본 명세서에서, 용융점은 달리 언급되지 않는 한, ISO 11357, 특히 ISO 11357-3 에 따라 시차 주사 열량계 (DSC) 에 의해 측정된 값을 나타낸다. 특히, 온도가 10℃/분의 속도로 -50℃ 에서 250℃ 까지 상승될 때 관찰된 흡열 피크의 피크 톱이 용융 온도로서 간주되었다.

[0034] 본원에서 연화점에 대하여 언급되는 경우, 이는 달리 언급되지 않는 한, ISO 11357, 특히 ISO 11357-3 에 따라 시차 주사 열량계 (DSC) 에 의해 측정된 값을 나타낸다. 특히, 온도가 10℃/분의 속도로 -50℃ 에서 250℃ 까지 상승될 때 관찰된 흡열 피크의 피크 톱이 연화점으로서 간주되었다.

[0035] 조성물 또는 제형에 관하여 본원에 제시된 모든 백분율 (%) 은, 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 각각의 조성물 또는 제형의 총 중량에 대한 중량% (wt%) 이다.

[0036] 수치와 관련하여 본원에 사용된 바 "약" 또는 "대략" 은, 수치 ± 10%, 바람직하게는 ± 5% 를 나타낸다. 따라서, "약 20 중량%" 는 20 ± 2, 바람직하게는 20 ± 1 중량% 에 관한 것이다.

[0037] 본 발명의 전기화학적으로 탈결합 가능한 조성물은 매트릭스 관능성 및 전해질 관능성을 보유한다. 전해질 관능성은 조성물과 접촉 시 전기 전도성 기판 표면에서 패러데이 (faradaic) 반응을 지지하는데 충분한 이온 전도성을 제공한다. 이러한 전해질 관능성은 유기 또는 무기 염의 사용에 의해 달성된다. 탈결합 가능한 조성물의 매트릭스 관능성은 이의 의도된 용도를 위하여 요구되는 접착제 특성을 제공한다. 이러한 매트릭스 관능성은 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체에 의해 달성된다.

[0038] 조성물의 접착성은 조성물과 이에 결합된 하나 이상의 표면 사이의 결합선을 가로지르는 전기 전압의 인가에 의해 약화된다. 작동 방식에 관한 임의의 특정 이론에 구애받는 것을 바라지는 않지만, 조성물/기판 계면에서 일어나는 패러데이 반응이, 그 사이의 결합을 약화시키는 것으로 추정된다. 패러데이 반응은 탈결합을 직접 야기할 수 있으나, 접착제 결합의 약화는 패러데이 반응에 의해 개시되는 간접적인 과정, 특히 접착제를 형성하는데 사용되는 중합체의 모폴로지 (morphology) 를 불안정화시키는, 이온의 자유 유동의 결과일 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 매트릭스 관능성은 반응성 핫 멜트 접착제에 전형적으로 사용되는 바와 같은 폴리우레탄 중합체에 의해 제공된다. 물질은, 시판용 폴리우레탄 중합체 수지로부터, 종종 변형 없이 제조될 수 있다. 따라서, 본원에서 상호교환적으로 사용되는 용어 "폴리우레탄", "폴리우레탄 중합체", "폴리우레탄 수지" 는, 반응성 핫 멜트 적용에서 전형적으로 사용되는 바와 같은, 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다.

[0040] 폴리우레탄은 점착성, 접착성, 응집성, 용융 특성 및 안정성을 포함하여, 필수적인 접착제 특성을 갖는 접착제 조성물을 제공한다. 이러한 기본 특성은 임의로 통상적으로 사용되고 당업자에게 공지된 첨가제 및 보조제에 의해 제어될 수 있다.

[0041] 본원에 기재된 폴리우레탄은, 또한 NCO-관능성 폴리우레탄 예비중합체로서 언급되는, 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 예비중합체이다. 본원에 사용된 바 "NCO" 는, 이소시아네이트기 -N=C=O 를 나타낸다. 본 발명의 폴리우레탄은 하나 이상의 폴리올과 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 수득 가능하고, 여기서 하나 이상의 폴리이소시아네이트는, NCO 기가 하나 이상의 폴리올의 히드록실기에 대하여 과량의 몰로 존재하도

록 하는 양으로 사용된다. 결과적으로, NCO/OH 당량비는 1 초과, 바람직하게는 1 내지 2, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 1.8 이다. 유리 (free) NCO 함량은 전형적으로 폴리우레탄 예비중합체의 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2.5 중량% 범위이다.

[0042] 각종 구현예에서, 폴리우레탄의 제조에 사용되는 폴리올은 그 분야에서 전형적으로 사용되는 것들로부터 선택될 수 있으며, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리아세탈 폴리올, 폴리아미드 폴리올, 폴리에스테르아미드 폴리올, 폴리알킬렌 폴리에테르 폴리올, 폴리티오에테르 폴리올 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 및 이들의 혼합물.

[0043] 폴리에스테르 폴리올에는, 디카르복실산과 폴리올의 중축합 반응에 의해 수득 가능한 것들이 포함된다. 디카르복실산은 지방족, 지환족 또는 방향족 및/또는 이의 유도체, 예컨대 무수물, 에스테르 또는 산 염화물일 수 있다. 이들의 구체예는, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 또는 세바스산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이량체 지방산 및 디메틸 테레프탈레이트이다. 적합한 폴리올의 예는, 모노에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 3-메틸펜탄-1,5-디올, 네오펜틸 글리콜 (2,2-디메틸-1,3-프로판디올), 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄글리콜, 시클로헥산디메탄올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 테트라프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 트리부틸렌글리콜, 테트라부틸렌글리콜 및 폴리부틸렌글리콜이다. 대안적으로, 이는 시클릭 에스테르, 바람직하게는 ε-카프로락톤의 개환 중합에 의해 수득될 수 있다.

[0044] 각종 구현예에서, 폴리에스테르 폴리올은 용융 온도 T_m > 0℃, 바람직하게는 > 40 ℃ 및/또는 400 내지 5,000 g/mol, 바람직하게는 400 내지 3,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 800 내지 2,500 g/mol, 가장 바람직하게는 1,000 내지 2,000 g/mol 범위의 수 평균 분자량 M_n 을 갖는다.

[0045] 폴리에테르 폴리올은, 폴리알킬렌 글리콜 동종- 또는 공중합체, 특히 폴리프로필렌 글리콜 동종- 또는 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜 동종- 또는 공중합체, 폴리테트라메틸렌 글리콜 동종- 또는 공중합체, 또는 폴리프로필렌 글리콜 / 폴리에틸렌 글리콜 블록 공중합체를 포함한다.

[0046] 각종 구현예에서, 폴리에테르 폴리올은 1,000 내지 4,000, 바람직하게는 1,000 내지 3,000 g/mol 의 수 평균 분자량을 갖는다.

[0047] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은, 탄소 산 유도체, 예를 들어 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과 디올의 반응에 의해 수득될 수 있다. 이러한 디올의 적합한 예에는, 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸 펜탄디올-1,3, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 테트라브로모비스페놀 A 뿐 아니라 락톤-개질 디올이 포함된다. 디올 구성성분은 바람직하게는 40 내지 100 wt% 헥산디올, 바람직하게는 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올 유도체를 함유한다. 더욱 바람직하게는, 디올 구성성분에는, 말단 OH 기 이외에, 에테르 또는 에스테르기를 나타내는 예가 포함된다.

[0048] 폴리카르보네이트 폴리올은 실질적으로 선형이어야 한다. 하지만, 이는 임의로 다관능성 구성성분, 특히 저분자 폴리올의 혼입에 의해 약간 분지화될 수 있다. 적합한 예에는, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 헥산트리올-1,2,6, 부탄트리올-1,2,4, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 및 소르비톨, 메틸 글리코시드, 1,3,4,6-디안히드로헥시트가 포함된다.

[0049] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은, 비제한적으로, 상표명 Desmophen® C3200 (Bayer) 및 Kuraray® C2050 (폴리-(3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올)카르보네이트; Kuraray) 으로 수득 가능한 것들이다.

[0050] 또한, 추가 폴리올, 특히 디올이, 상기와 조합으로 사용될 수 있다. 상기와 같은 디올은 단량체성 디올, 예컨대 1,4-부탄디올일 수 있다.

[0051] 적합한 폴리올은 추가로 히드록시-관능화된 중합체, 예를 들어 히드록시-관능화된 실록산인 폴리올 뿐 아니라, 부가적인 관능기, 예컨대 비닐 또는 아미노기를 포함하는 폴리올을 포함한다.

[0052] 폴리이소시아네이트로서 사용하기 위하여, 둘 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 임의의 화합물이 본 발명의

고려 하에 있다. 하지만, 폴리이소시아네이트가 디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 2 개 초과의 관능기를 갖는 이소시아네이트, 특히 트리이소시아네이트의 소량의 혼입이, 또한 고려되며, 특정한 환경 하에서 심지어 유리할 수 있다. 이러한 폴리이소시아네이트는 가교제로서 작용할 수 있다. 폴리이소시아네이트가 가교제로서 작용하는 경우, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기반의 폴리이소시아네이트가 바람직하다. 적합한 디이소시아네이트에는, 비제한적으로, 메틸렌디페닐 디이소시아네이트 (MDI), 톨루엔-2,4-디이소시아네이트 (TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트 (PMDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 메틸렌-4,4-비스(시클로헥실)디이소시아네이트 (H12MDI) 및 이들의 혼합물이 포함된다.

지방족 및 방향족 폴리이소시아네이트 모두 본 발명의 고려 하에 있지만, 폴리이소시아네이트가 지방족 폴리이소시아네이트인 것이 바람직하다. 따라서, 특히 바람직한 구현예에서, 폴리이소시아네이트는 지방족 디이소시아네이트이다. 특히 바람직한 지방족 디이소시아네이트 중에는, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 및 이들의 혼합물이 있다. 적합한 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, Bayer AG (DE) 사에서 상표명 Desmodur® 로 시판되는 것이다. 지방족 이소시아네이트의 사용은, 수득된 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체가, 유기 또는 무기 염, 또는 추가 화합물, 예컨대 용매화 매트릭스 또는 첨가제로서 사용되는 극성 화합물에 비해 반응성이 낮다는 이점을 갖는다. 이는 개선된 저장 안정성을 갖는 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물을 제공할 수 있다.

[0053] 폴리우레탄은 또한 혼성 중합체일 수 있고, 우레탄 단위 이외에, 부가적인 중합체성 단위, 예컨대 아크릴레이트, 실록산 등을 포함할 수 있다.

[0054] 일반적으로, 폴리우레탄의 합성에 사용되는 구성성분은, 용융 가능한, 비(非)가교된 생성물이 수득되도록 선택된다. 사용되는 폴리올 및 이소시아네이트, 특히 사용되는 폴리올의 유형은, 용융된 중합체의 용융 거동 및 점도에 대하여 결정적이다.

[0055] 각종 구현예에서, 폴리우레탄의 분자량 M_w 은 10,000 내지 250,000 g/mol, 바람직하게는 50,000 내지 150,000 g/mol 이다.

[0056] 용융 상태에서, 폴리우레탄은 1,000 내지 100,000 mPas (100℃ 에서 측정 시, Brookfield Thermosel RVT, EN ISO 2555), 바람직하게는 2,000 내지 50,000 mPas, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 10,000 mPas 의 점도를 가져야 한다. 적합한 폴리우레탄의 연화점은 바람직하게는 60℃ 내지 220℃, 특히 80℃ 내지 120℃ 이어야 한다.

[0057] 각종 구현예에서, 폴리우레탄은 접착제 조성물 중 약 20 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 40 내지 90 중량% 의 양으로 사용된다.

[0058] 폴리우레탄은 핫 멜트 접착제를 제조하기 위하여 통상적으로 공지된 첨가제 및 보조제와 조합될 수 있다. 이에는, 비제한적으로, 가소제, 접착 촉진제, 안료, 레벨링제, 광택 증진제, 안정성 증진제, 소포제, 항산화제 및 충전제가 포함된다. 가소제는 조성물의 가소성을 증가시키며; 예를 들어, 극성 가소제, 예컨대 에스테르, 장쇄 아민, 술폰산 에스테르가 사용 가능하다. 충전제, 예를 들어 규산염, 탈크, 탄산칼슘, 점토, 카본 블랙, 또는 색상 페이스트 또는 안료가 또한 부수적인 양으로 사용될 수 있다. 전기 전도성 안료 및 충전제는 바람직하게는 사용되지 않는다. 반응성 핫 멜트 접착제는, 사용되는 전도성 표면이 단락 회로 (short circuit) 형성 및 탈결합 과정에서 서로 접촉되는 것을 방지하기 위하여, 비전도성 물질의 입자, 예를 들어 파쇄된 유리 또는 플라스틱 비드를 추가로 포함할 수 있다. 다른 첨가제가 당업자에게 명백할 것이며, 이는 본 발명의 범위 내에 속한다.

[0059] 핫 멜트 조성물은 폴리아미드, 폴리아크릴레이트 및 폴리에스테르를 포함하여, 핫 멜트 적용에 적합한 부가적인 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 하지만, 이것이 사용되는 경우, 이는 폴리우레탄의 양에 대하여 단지 30 중량% 이하의 양으로 사용된다.

[0060] 상기 중합체는 조성물의 매트릭스 관능성을 제공하는데 매우 적합하다. 하지만, 전기 전도성 기판에서 패러데이 반응을 지지하기 위하여, 탈결합 조성물은 또한 이온의 이동을 가능하게 하기에 충분한 이온 전도성을 보유해야 한다. 따라서, 전기적으로 탈결합 가능한 접착제 조성물은 탈결합 가능한 접착제 조성물의 전해질 관능성을 제공하기 위하여 유기 또는 무기 염을 추가로 포함한다. 유기 또는 무기 염은 25 ℃ 및 1013 mbar 에서 고체 또는 액체일 수 있으며, 즉 염에는 고체 염 뿐 아니라 소위 이온성 액체가 포함된다.

[0061] 유기 또는 무기 염은 폴리우레탄 중에 용해 또는 분산될 수 있거나, 또는 이는 중합체 그룹과 결합될 수 있다.

[0062] 하기에서, 이온성 또는 중성 화합물이 열거되지만, 이는 염에 존재하는 해당 이온성 구조을 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 상기 염은 결합된 형태의 결정수를 함유할 수도 있다.

[0063] 예를 들어, 유기산의 염, 예를 들어 지방족 C_{2-6} 모노- 또는 디-카르복실산, 방향족 모노- 또는 디-카르복실산, 및 트리플루오로메탄 술폰산의 Li, Na 또는 K 염이 사용될 수 있다. 하나의 구현예에서, 4 차 유기 화합물은 양이온으로서 사용되며, 여기서 음이온은 상기 언급된 산 음이온 또는 할라이드이다. 추가의 바람직한 구현예는 음이온으로서, 아세술팜 또는 사카린과 같은 시클릭 구조의 일부로서, 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(트리플루오로메탄 술포닐)이미드 또는 트리플루오로메탄 카르보닐-트리플루오로메탄 술포닐 이미드와 같은 선형 구조의 일부로서, 술폰기를 함유하는 유기 화합물을 사용한다.

[0064] 사용될 수 있는 양이온성 4 차 유기 화합물에는, 비제한적으로, 테트라알킬포스포늄, 트리알킬술포늄, 테트라알킬암모늄, N^+-알킬-치환 시클릭 5- 또는 6-원 고리 아민, N^+-알킬 치환 방향족 5-원 고리 이미다졸린이 포함되며, 여기서 알킬기는 탄소수 1 내지 12 의 선형 지방족 알킬 라디칼일 수 있다. 알킬 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있으며, 임의로 또한 OH 기로 치환될 수 있다.

[0065] 이론적으로, 각종 음이온 및 양이온은, 수득된 화합물이 염-유사 특성을 갖는 한, 서로 조합될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 염-유사 화합물은 40℃ 초과의 용융 온도를 가져야 한다. 유기 또는 무기 염이 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체 또는 대기 중의 물과 반응하지 않는 것이 또한 바람직하다.

[0066] 적합한 양이온성기의 예에는, 비제한적으로, 하기가 포함된다: 테트라알킬-치환 N-화합물, 예컨대 N-테트라부틸-암모늄, N-트리메틸-N-부틸 암모늄, N-트리에틸-N-벤질암모늄, N,N-디메틸-시클로헥실아민, N-메틸-N-트리옥틸 암모늄; OH-관능화 테트라알킬아민, 예컨대 트리메틸-히드록시에틸암모늄 (콜린), 아세틸콜린, N-메틸-N-히드록시에틸-시클로헥실아민; 트리알킬-치환 S-화합물, 예컨대 트리에틸술포늄, 트리메틸술포늄; 5-원 N-헤테로사이클, 예컨대 N-알킬 이미다졸륨 유도체, 예컨대 1-메틸-3-에틸-이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥사데실-3 메틸-이미다졸륨, 1-메틸-3-옥틸-이미다졸륨, 1-메틸-3-노닐-이미다졸륨, 1-헵틸-3-메틸-이미다졸륨, 1-에틸-2-메틸-이미다졸륨, 1-프로필-4-메틸-이미다졸륨, 1-프로필-2-메틸-이미다졸륨, 1,2-디메틸-3-프로필-이미다졸륨; 6-원 N-헤테로사이클, 예를 들어 알킬-치환 피리디늄, 피롤리디늄, 또는 피페리디늄 화합물, 예컨대 1-부틸-피리디늄, 1-부틸-3-메틸-피리디늄, 1-부틸-4-메틸-피리디늄, 1-프로필-3-메틸-피리디늄, 1-부틸-3-프로필-피페리디늄, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄, 1-부틸-3-메틸-피롤리디늄, 1-헥실-3-메틸-피롤리디늄 등.

[0067] 일부 적용에 있어서, 음이온으로서 할라이드를 피하는 것이 바람직하다. 적합한 음이온의 예에는, 비제한적으로, 테트라플루오로보레이트, 트리플루오로메탄 술포네이트, 방향족 디카르복실레이트, 예컨대 프탈산 및 이의 이성질체, 술포네이트기 함유 화합물, 예컨대 아세술팜, 사카린, 비스(트리플루오로메탄 술포닐)이미드 또는 트리플루오로메탄 카르보닐-트리플루오로메탄 술포닐 이미드가 포함된다.

[0068] 트리플루오로메탄 술포네이트 염, 특히 알칼리 금속 염, 더욱 특히 리튬 트리플루오로메탄 술포네이트가 바람직하다.

[0069] 유기 또는 무기 염은, 탈결합 과정의 패러데이 반응을 지지하는데 필요한 이온 전도성을 제공하기에 충분한 양으로, 탈결합 가능한 접착제 조성물 중에 포함된다. 특정한 조성물 중에 사용되는 유기 또는 무기 염의 실제량은, 조성물 내에서 연속적인 전도성 경로를 형성하는 염의 능력 및 중합체의 이온 전도성에 의존한다. 연속적인 경로가 절대적으로 요구되지 않는 경우, 이는 과정의 효율을 증진시킨다. 이온이 보다 큰 저항 영역을 통과하도록 요구되는 경우, 보다 높은 전압 및 보다 긴 시간이 탈결합에 요구된다.

[0070] 본 발명에 따른 접착제 조성물에서, 하나 이상의 유기 또는 무기 염은 전형적으로 접착제 조성물 중 1 내지 30 중량% 의 양으로, 바람직하게는 1 내지 16 중량% 의 양으로 사용된다.

[0071] 추가 구성성분으로서, 반응성 핫 멜트 접착제 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체 및 하나 이상의 유기 또는 무기 염과 상이한, 하나 이상의 극성 화합물을 포함한다. 극성 화합물은 또한 본원에서 "용매화 매트릭스" 로서 언급된다. 이러한 극성 화합물은 염과의 혼화성을 증진시킬 수 있다. 염 및 용매화 매트릭스는 현탁액, 분산액 또는 용액을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 염은 용매화 매트릭스 내에 남아있다. 이는 접착제의 구조적 및 화학적 완전성을 개선시켜, 인가된 전압 하에 놓이게 될 때, 염은 매트릭스를 통해 이동할 수 있다. 극성 화합물은 중합체, 예컨대 폴리포스파젠, 폴리메틸렌술피드, 폴리옥시알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 이민, 폴리에틸렌 아민 등을 포함할 수 있다. 또한, 저 분자

량 폴리올이 적합하다. 이러한 화합물은 25 ℃ 및 1013 mbar 에서 고체 또는 액체일 수 있다.

[0072] 적합한 극성 화합물의 군에는, 2 내지 120 개의 히드록실기를 갖는 저 분자량 지방족 폴리올이 포함된다. 이는 전형적으로 1,000 g/mol 이하, 바람직하게는 500 g/mol 이하의 분자량을 갖는다. 3 내지 6 개의 OH 기를 갖는 것이 바람직하다. 예에는, 비제한적으로, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨, 글리세롤, 단당류 및 당 알코올, 예컨대 글루코오스, 아라비노오스, 자일로오스, 만니톨, 소르비톨, 아라비노오스 및 기타 다중 OH-기 함유 화합물이 포함된다.

[0073] 바람직한 구현예에서, 극성 화합물은 단지 하나 이하의 H-산성 관능기를 갖는다. H-산성 관능기는 NCO-반응성 관능기이며, 이는 1차 아미노기, 2차 아미노기, 메르캅토기, 카르복실기 또는 히드록실기일 수 있다. 극성 화합물과 하나 이하의 H-산성 관능기의 사용은, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 적용 전, 이의 조기 경화를 방지할 수 있다. 가장 바람직하게는, 극성 화합물은 H-산성 관능기를 함유하지 않으며, 즉 가장 바람직하게는, 극성 화합물은 비(非)양성자성 극성 화합물이다. 이는, 극성 화합물이 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 반응성 및 저장 안정성에 악영향을 미치지 않는다는 것을 보장한다.

[0074] 적합한 극성 화합물의 군에는, 폴리에테르, 특히 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜이 포함된다. 말단-캡핑된 폴리에테르, 즉 히드록실기가 단지 하나 이하의 H-산성 관능기를 함유하도록, 바람직하게는 H-산성 관능기를 함유하지 않도록 반응되는, 폴리에테르 폴리올의 반응 생성물이 특히 적합하다. 이러한 폴리에테르는 시판된다. 폴리에테르, 바람직하게는 10,000 g/mol 미만, 바람직하게는 350 내지 5,000 g/mol 의 분자량을 갖는 말단-캡핑된 폴리에테르가 특히 적합하다. 이러한 폴리에테르는 25 ℃ 및 1013 mbar 에서 고체 또는 액체일 수 있다.

[0075] 적합한 말단-캡핑된 폴리에테르는, 메틸 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트; 메틸 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트 프로폭실레이트 (EO/PO 랜덤); 알릴 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트; 알릴 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트 프로폭실레이트 (EO/PO 랜덤); 에폭시기 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트; 에폭시기 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트 프로폭실레이트 (EO/PO 랜덤); 부틸 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트 프로폭실레이트 (EO/PO 랜덤); 아세틸 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트; 아세틸 말단 캡핑된, 알릴 알코올 에톡실레이트 프로폭실레이트 (EO/PO 랜덤); 에폭시기 말단 캡핑된, 메틸 알코올 에톡실레이트; 에폭시기 말단 캡핑된, 메틸 알코올 에톡실레이트 프로폭실레이트; 에폭시기 말단 캡핑된, 부틸 알코올 에톡실레이트; 에폭시기 말단 캡핑된, 부틸 알코올 에톡실레이트 프로폭실레이트 (EO/PO 랜덤); 메틸 말단 캡핑된, 지방 알코올 폴리옥시에틸렌 에테르; 부틸 말단 캡핑된, 지방 알코올 폴리옥시에틸렌 에테르; 부틸 말단 캡핑된, 노닐 페놀 폴리옥시에틸렌 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 에틸 에테르 메타크릴레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 디비닐 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 부틸 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 토실레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 베헤닐 에테르 메타크릴레이트 용액; 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 토실레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 테트라히드로푸르푸릴 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 옥틸 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 페닐 에테르 아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜-비스(2-에틸헥사노에이트) (PEG-비스(2EH)) 및 이들의 혼합물이다. 폴리에틸렌 글리콜-비스(2-에틸헥사노에이트)가 특히 적합하다.

[0076] 또한, 예를 들어 시클릭 카르보네이트, 예컨대 바람직하게는 1000 g/mol 미만, 더욱 바람직하게는 500 g/mol 미만, 보다 더욱 바람직하게는 200 g/mol 미만의 분자량을 갖는 1,3-디옥솔란-2-온이 적합하다.

[0077] 적합한 시클릭 카르보네이트에는, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4-클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디클로로-1,3-디옥솔란-2-온, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디메틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔란-2-온 (1,2-부틸렌 카르보네이트), 시스-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온 (시스-2,3-부틸렌 카르보네이트), 1,3-디옥솔란-2-온 (에틸렌 카르보네이트) 및 4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온 (프로필렌 카르보네이트)이 포함된다.

[0078] 특히 적합한 시클릭 카르보네이트는, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 및 이들의 혼합물이다.

[0079] 디메틸 술폭시드 (DMSO) 및 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 는 또한 하나 이상의 극성 화합물로서 이용될 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에서, 용매화 매트릭스는 프로필렌 카르보네이트 또는 에틸렌 카르보네이트에

의해 형성되고, 유기 또는 무기 염은 리튬 트리플루오로메탄술포네이트이다.

[0081] 또 다른 바람직한 구현예에서, 용매화 매트릭스는 폴리(에틸렌 글리콜)비스(2-에틸헥사노에이트)에 의해 형성되고, 유기 또는 무기 염은 리튬 트리플루오로메탄술포네이트이다.

[0082] 극성 화합물은 개별적으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 각종 구현예에서, 사용되는 극성 화합물은 25 ℃ 및 1013 mbar 에서 액체이거나, 또는 접착제의 용융 온도 미만, 바람직하게는 100℃ 미만, 더욱 바람직하게는 80℃ 미만, 보다 더욱 바람직하게는 60℃ 미만의 용융 온도를 갖는다.

[0083] 극성 화합물은 핫 멜트 접착제의 총 중량을 기준으로 0 내지 25 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량% 의 양으로 사용될 수 있다.

[0084] 탈결합 가능한 조성물의 전해질 관능성은, 계면에서 전기 전도성 표면과의 패러데이 반응을 유지하기에 충분한 이온 전도성을 제공한다. 충분한 전도성은 조성물을 제조하고, 전기 전도성 기판과의 결합선을 가로질러 전압을 인가함으로써 용이하게 확립될 수 있다. 전류 흐름이 관찰되는 경우, 결합선에서의 패러데이 반응이 추정될 수 있다. 충분한 이온 전도성은 또한 결합선을 가로질러 전압을 인가하고, 결합이 약화되었는지 여부를 주목함으로써 실험적으로 관찰될 수 있다. 실온에서 10^{-11} 내지 10^{-3} S/cm 범위의 이온 전도성을 갖는 조성물이, 본 발명의 범위 내로 간주된다. 보다 높은 이온 전도성을 갖는 물질은 일반적으로 보다 짧은 탈결합 시간이 요구된다. 실온에서 10^{-9} 내지 10^{-7} S/cm 범위의 이온 전도성을 갖는 조성물이 바람직하다.

[0085] 본원에 기재된 바와 같은 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 제조 방법은, 당업계에 공지되어 있다. 이러한 방법은 공지된 장치, 예컨대 정적 믹서, 용해기, 혼련기 및 압출기를 사용하여, 용융 상태의 폴리우레탄에 첨가제 및 보조제를 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 이어서, 접착제가 냉각되고, 저장될 수 있다. 본 발명에 따른 각종 구현예에서, 상기 방법은 반응성 폴리우레탄 핫 멜트와 유기 또는 무기 염 및 임의로 하나 이상의 첨가제의 배합을 포함하며, 여기서 배합은 조성물을 용융 상태로 유지시키도록 하는 온도에서 수행된다.

[0086] 결합된 기판은 본원에 기재된 바와 같은 탈결합 가능한 조성물을 둘 이상의 기판의 둘 이상의 표면 사이에 배치함으로써 수득될 수 있는데, 이때 조성물이 각각의 표면에 대하여 접착제 결합을 형성하고, 적어도 가장 가벼운 결합된 요소의 중량과 동일한 힘에 대응하여 그 위치를 유지하면서, 각각의 표면을 다른 표면 또는 표면들에 대하여 일반적으로 고정된 위치에서 보유하도록 함으로써 수득될 수 있다.

[0087] 본 발명의 반응성 핫 멜트 접착제는 전형적으로 80 내지 220 ℃ 의 연화점을 갖는다. 이는 전형적으로 예를 들어 220 ℃ 이하, 바람직하게는 80 내지 120 ℃ 의 온도에서 용융되고, 이어서 유동 상태로 기판에 적용된다. 본 발명의 핫 멜트 접착제의 점도는 바람직하게는 80℃ 내지 120 ℃ 의 적용 온도에서 500 내지 25,000 mPas 범위일 수 있다 (Brookfield Thermosel RVT, EN ISO 2555). 점도는 적용 방법에 따라 조정될 수 있다. 온도를 상승시킴으로서 높은 점도를 감소시키는 것이 공지되어 있다. 그 직후, 제 2 기판이 접착제 층에 대하여 가압되고, 냉각 후, 물리적 접착제 결합이 형성된다. 당업자는 핫 멜트 접착제의 용융 및 적용을 위한 장치에 익숙하다. 접착제 층의 두께 또한 당업자에게 공지되어 있으며, 이는 그의 기술적 지식 및 목적하는 적용을 기반으로 선택될 수 있다. 층 두께는 일반적으로 5 내지 1,000 ㎛, 특히 10 내지 500 ㎛ 이다. 냉각 후, 고체화된 층은 접착제 결합을 제공한다. 접착제 층은 비정질일 수 있으나, 이는 또한 결정질 성분을 가질 수 있다.

[0088] 따라서, 상기 기재된 조성물을 사용하여 제 1 및 제 2 기판 사이에 탈결합 가능한 접착제 결합을 형성하는 방법은, 일반적으로 하기 단계를 포함한다:

[0089] i) 본 발명에 따른 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물을, 제 1 기판의 표면 및 임의로 제 2 기판의 표면에 도포하는 단계;

[0090] ii) 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물이 2 개의 기판 사이에 개재되도록, 제 1 및 제 2 기판을 접촉시키는 단계;

[0091] iii) 2 개의 기판 사이에 접착제 결합을 형성하여, 결합된 기판을 제공하는 단계; 및

[0092] iv) 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물과 기판 표면 사이의 하나 이상의 계면에서의 접착이 실질적으로 약화되도록, 임의로 결합된 기판에 전압을 인가하는 단계.

[0093] 본 발명의 맥락에서, 본 발명에 따른 반응성 핫 멜트 접착제 조성물에 적용될 수 있는 "기판" 은, 플라스틱, 금속, 세라믹 및 기타 기판을 포함하여 임의의 유형의 기판일 수 있다. 바람직하게는, 기판은 결합되는 표면

상에서 세정된다. 또한 임의로 부가적인 프라이머 층 또는 기타 코팅이 적용될 수 있다. 기판은 고체이며 강성일 수 있으나, 다른 구현예에서는, 하나의 층 또는 다중층 필름과 같은 가요성 기판이 결합에 사용될 수 있다. 2 개의 기판은 동일하거나 상이한 물질로 제조될 수 있다.

[0094] 결합에 사용되는 기판들, 또는 이들 중 적어도 하나는, 전기 전압이 접착제 조성물에 의해 형성된 결합을 약화시키기 위하여 인가될 수 있도록, 전기 전도성이거나 전기 전도성 표면을 갖는 것이 바람직하다. 이는 기판 그 자체의 전도성에 의해 달성될 수 있으며, 기판은 전도성 코팅을 가질 수 있거나, 또는 예를 들어 전기 전도성 성분이 기판에 혼입될 수 있다. 적합한 전기 전도성 기판의 예에는, 비제한적으로, 알루미늄, 강철, 아연 등과 같은 금속 기판 뿐 아니라 이들의 합금 및 혼합물이 포함된다. 본 발명에 따른 핫 멜트 접착제는 금속성 기판 또는 플라스틱 기판의 접착제 결합에 특히 적합하다.

[0095] 본 발명에 따른 탈결합은, 전기 전압을 결합된 기판에 인가함으로써 달성될 수 있다. 이를 위하여, 전형적으로 접착제 층에 수직으로, 즉 하나의 기판에서 다른 기판으로의 방향으로, 전기 전압이 인가된다. 전압은 전형적으로 9 내지 100 V, 특히 9 내지 48 V 범위이다. DC 전압이 특히 적합하다.

[0096] 특정 반응 시간 후, 2 개의 기판은 통상의 견인 또는 측면 전단에 의해 서로 분리될 수 있다. 접착 손실의 속도는 염의 양 및 유형에 의해 영향을 받을 수 있다. 빠른 분리를 목적하는 경우 (예를 들어 10 내지 60 초), 양은 증가될 수 있다. 접착의 빠른 손실을 목적하지 않는 경우 (예를 들어 2 내지 5 분), 보다 적은 양이면 충분하다. 전형적으로, 전압이 인가되는 기간은, 1 초 내지 20 분, 특히 1 초 내지 3 분 범위일 수 있다.

[0097] 본 발명에 따른 접착제 조성물과 표면의 탈결합은 단지 하나의 자극에 의해 유발될 수 있으며, 이러한 자극은 전기 자극이다. 상기 전기 전류에의 노출은 주위 온도에서, 즉, 예를 들어 실온에서, 약 20 ℃ 에서 수행될 수 있다. 부가적으로, 탈결합 과정을 용이하게 하기 위하여, 제 2 자극이 적용될 수 있다. 이러한 제 2 자극은 열일 수 있다. 전기 전류 및 상승된 온도의 조합은, 보다 용이한 탈결합을 유도한다. 하지만, 열 노출은 임의적이다.

[0098] 따라서, 각종 다른 구현예에서, 접착제 층은 탈결합을 위해 부가적으로 가열될 수 있다. 특히, 80℃ 이하, 특히 35 내지 70℃ 에서의 가열이 유리하다. 이러한 온도는 접착제를 유동성이 있게 만드는데 충분하지 않지만, 인가된 전압과 함께 접착 손실을 유도한다. 증가된 온도는 또한, 이것이 사용되고, 이러한 온도 범위 내에서 용융 온도를 갖는 경우, 극성 화합물에 영향을 미칠 수 있다. 극성 화합물의 용융은 탈결합 과정을 지지할 수 있다. 또한 열에 의해, 매트릭스, 극성 화합물, 특히 유기 또는 무기 염의 이동성을 증가시킬 수 있다. 전압과 함께 열에 의해 유발되는 탈결합 메카니즘은, 이중 유발 탈결합으로서 지칭되는 반면, 전압 단독의 적용은 단일 유발 탈결합으로서 지칭된다.

[0099] 탈결합을 위하여 기판 및/또는 접착제 층을 가열하는 방법은 당업자에 공지되어 있으며, 비제한적으로, 고온 기체 노출, 예컨대 고온 공기 노출, 및 방사선원, 예컨대 IR 또는 NIR 방사선에의 노출이 포함된다. 또한, 초음파에 의해 접착제 층을 가열할 수도 있다.

[0100] 조성물과 관련하여 본원에 개시된 모든 구현예는, 개시된 방법 및 용도에 유사하게 적용 가능하며, 그 반대로 마찬가지인 것으로 이해된다.

[0101] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위하여 제시된다. 이러한 실시예는 단지 예시 목적으로 제시되는 것이기 때문에, 본 발명이 이에 제한되는 것으로 간주되어서는 안된다.

[0102] 실시예

[0103] *전기적으로 탈결합 가능한 반응성 핫 멜트 접착제 조성물의 제조*

[0104] 반응성 폴리우레탄 핫 멜트를 70 ℃ 까지 가열하였다. 이어서, 전해질 조성물을 적절한 양으로 첨가한 후, 약 10 분 동안 기계적 교반하였다 (70 rpm). 적용된 열은 조성물을 용융 상태로 유지시키는데 충분해야 하며, 기계적 교반은 시각적 균질성을 달성하기 위하여 이온성 물질을 철저하게 분산시키기 위해 요구된다.

[0105] *실시예 1*

[0106] 15 wt% 전해질 조성물 1 을 함유하고 약 1.8 % 의 유리 NCO 함량을 갖는 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체를 포함하는, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 폴리우레탄 핫 멜트 조성물을, 2 개의 알루미늄 기판 사이에 적용하여 복합체를 형성하였다.

[0107] 전해질 조성물 1 =

[0108] 30 wt% 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 (CF_3SO_3Li)

[0109] 70 wt% 4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온 (프로필렌 카르보네이트) ($C_4H_6O_3$)

[0110] 25 ℃ 및 1 atm 에서 48 V 전류의 도입 시, 0.06 MPa 의 결합 강도를 갖는 캐소드 부착 기판에서 접착 실패가 관찰되었다 (대조군 = 1.15 MPa).

[0111] 45 ℃ 및 1 atm 에서 48 V 전류의 도입 시, 0.63 MPa 의 결합 강도를 갖는 캐소드 부착 기판에서 접착 실패가 관찰되었다 (대조군 = 1.10 MPa).

[0112] 65 ℃ 및 1 atm 에서 48 V 전류의 도입 시, 0.30 MPa 의 결합 강도를 갖는 캐소드 부착 기판에서 접착 실패가 관찰되었다 (대조군 = 0.58 MPa).

[0113] *실시예 2*

[0114] 실시예 1 로부터의 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 폴리우레탄 핫 멜트 조성물을, 하나의 알루미늄 기판과 하나의 스테인레스 강철 기판 사이에 적용하여 복합체를 형성하였다.

[0115] 25 ℃ 및 1 atm 에서 48 V 전류의 도입 시, 0.05 MPa 의 결합 강도를 갖는 캐소드 부착 기판에서 접착 실패가 관찰되었다.

[0116] *실시예 3*

[0117] 실시예 1 로부터의 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 폴리우레탄 핫 멜트 조성물을, 2 개의 알루미늄 기판 사이에 적용하여 복합체를 형성하였다.

[0118] 25 ℃ 및 1 atm 에서 9 V 전류의 도입 시, 0.04 MPa 의 결합 강도를 갖는 캐소드 부착 기판에서 접착 실패가 관찰되었다 (대조군 = 1.15 MPa).

[0119] *실시예 4*

[0120] 하기 정의된 바와 같은 15 wt% 전해질 조성물 2 를 함유하고 약 1.8 % 의 유리 NCO 함량을 갖는 이소시아네이트 관능성 폴리우레탄 중합체를 포함하는, 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 폴리우레탄 핫 멜트 조성물을, 2 개의 알루미늄 기판 사이에 적용하여 복합체를 형성하였다.

[0121] 전해질 조성물 2 =

[0122] 30 wt% 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 (CF_3SO_3Li)

[0123] 70 wt% 폴리(에틸렌 글리콜)*비스*(2-에틸헥사노에이트) (PEG-*비스*-2EH) 평균 M_N ~ 650

[0124] 25 ℃ 및 1 atm 에서 48 V 전류의 도입 시, 0.16 MPa 의 결합 강도를 갖는 애노드 부착 기판에서 접착 실패가 관찰되었다 (대조군 = 1.20 MPa).

[0125] *실시예 5*

[0126] 실시예 4 로부터의 전기적으로 탈결합 가능한 반응성 폴리우레탄 핫 멜트 조성물을, 2 개의 알루미늄 기판 사이에 적용하여 복합체를 형성하였다.

[0127] 35 ℃ 및 1 atm 에서 48 V 전류의 도입 시, 0.12 MPa 의 결합 강도를 갖는 애노드 부착 기판에서 접착 실패가 관찰되었다 (대조군 = 1.14 MPa).