(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C09J 103/02
C09J 107/02

(45) 공고일자 1991년03월18일
(11) 공고번호 특1991-0001690

(21) 출원번호	특1988-0000570	(65) 공개번호	특1988-0009104
(22) 출원일자	1988년01월26일	(43) 공개일자	1988년09월14일

(30) 우선권주장 7223 1987년01월27일 미국(US)

(71) 출원인 더 다우 케미칼 캄파니 리차드 지. 워터맨
미합중국 미시간 48640 미들랜드 아보트 로드 다우 센터 2030

(72) 발명자 아더 엔. 레드베터
미합중국 미시간 48640 미들랜드 폭스크라프트 드라이브 5104
제임스 지. 갈로웨이
미합중국 미시간 48640 미들랜드 벌락 크리크 드라이브 3195

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김능균 (책자공보 제2227호)

(54) 판지 및 골판용 라텍스-기본 접착제 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

판지 및 골판용 라텍스 - 기본 접착제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 판지 및 골판에 사용하기 위한, 라텍스를 기재로한 접착제 조성물에 관한 것이다.

전분을 기재로한 접착제는 다양한 접착적용에 널리 이용되어 왔고, 특히 판지 및 골판 분야에서 이용되고 있다. 일반적으로, 골(corrugationg)을 위한 전분을 기재로한 접착제는 쿠킹(cooking)또는 젤라틴 화한 전분 및 생전분 입자로부터 제형화된다. 쿠킹한 전분은 점도를 증가시키며, 생전분 입자의 현탁제로서 이용된다. 전분 혼합물을 가열하면 쿠킹하지 않은 전분을 겔화하고, 점도를 높히며, 결합특성을 개선시킨다.

전분을 기재로한 접착제의 제조에 있어서 중요한 사항은 궁극적인 접착강도이다. 접착강도의 한 측정 수단은 핀 강도(pin-strength)이다. 핀 강도는 골판 구조에 있어서 골을 이룬 매체로부터 라이너(liner)판을 층분리 하는데 요구되는 힘(파운드로 측정)이다.

핀 강도에 관한 좀 더 깊은 관심 사항은 특히 습윤-핀 강도이다. 습윤-핀 강도는 물에 담근 후의 골판 구조의 핀 강도이다. 습윤강도는 고습도 및 습윤 조건하에서 탁월한 접착성을 필요로 하는 경우에 중요하다. 또한, 이러한 탁월한 내수성은 최소 경화 조건하에서 이루어진다는 것이 중요하다. 통상적인, 전분을 기재로한 접착제는 내수성이 부족하며, 판지 및 골판용 접착제의 내수성의 개선이 요구된다.

본 발명은 전분 및 암모늄-기본 라텍스를 함유하는 수성 접착제에 관한 것이다. 바람직하게는, 접착제는 수산화나트륨과 같은 부식성 성분없이 제조된다.

암모늄-기본 라텍스를 이용하여 내수성을 개선하고, 그에 따라 골판의 습윤-핀 강도를 개선한다.

본 발명의 수성 접착제는 암모니아-기본 라텍스 및 전분으로 이루어진다.

접착제의 전분 성분은 건조상태에서 일반적으로 건조 접착제 100부를 기준으로하여 20 내지 95부(건조)의 양으로 존재한다. 좀 더 바람직하게는 전분이 건조 접착제 100부당 40 내지 90부(건조)로 일반적으로, 전분성분의 1 내지 10부는 최종 접착제에 점도를 부여하기 위해 쿠킹하지 않고, 합성 증량제를 사용할 수 있다.

실시예 접착제의 제조에 있어서, 소량의 전분을 우선 물과 혼합하고, 용해될 때까지 가열하여 쿠킹한다. 상시 첫 번째 혼합물을 라텍스 및 잔여의 전분 성분을 함유하는 두번째 혼합물에 가한다. 두 혼합물을 철저히 혼합하여 목적하는 접착제를 제조한다.

일반적으로 조성물의 쿠킹하지 않은 부분에 가해지는, 접착제의 라텍스 성분은 일반적으로 건조 접착제 100부당 80 내지 5부(건조)의 양으로 존재한다 : 바람직하게는, 건조 접착제 100부를 기준으로 하여 50 내지 10부(건조)로 존재한다. 경제적인 관점에서 볼 때, 라텍스를 가능한한 낮은 농도로 유지하는 것이

바람직하다.

"암모니아-기본 라텍스"는 수산화 암모늄 존재하에 제조된 중합체 라텍스를 의미한다. 수산화 나트륨과 같은 전형적으로 비-휘발성 염기를 중합반응 동안 중성화제(pH 상승을 위함)로서 사용한다. 그러나, 본 발명의 라텍스-기본 접착제에서 사용되는 라텍스에 있어서 수산화 암모늄과 같은 휘발성 염기는 중합 반응 중성화제로서 작용한다.

본 발명의 접착제에 사용될 수 있는 라텍스의 전형적인 예는 스티렌-부타디엔 라텍스 및 카복실화 스티렌-부타디엔 라텍스로, 미합중국 특허 제4,396,453호에 기술한 것과 유사하고, 다른 점은 본 라텍스는 수산화나트륨-기본이 아니라 수산화암모늄을 기본으로 한 것이라는 점이다.

접착제 조성물에 있어서, 이소프로페닐 옥사졸린-변형된 스티렌-부타디엔 라텍스와 같은 변형된 스티렌-부타디엔 라텍스를 적용하면 개선된 내수성을 얻는다. 옥사졸린-변형된 중합체 조성물은 일반적으로 미합중국 특허 제4,508,869호 및 제4,474,923호에 기술되어 있다. 이러한 옥사졸린-변형된 중합체는 우수한 장력 및 신장도 및 물 및 수성액체에 대해 탁월한 내성을 갖는다고 기술되어 있다. 이러한 성질들은 수산화 암모늄 존재하에 라텍스를 중합시키는 경우 상승한다.

작용성 모노머인 이소프로페닐 옥사졸린은 라텍스중에 전형적으로, 중합체 라텍스 100중량부당 0.25 내지 10부의 양으로 존재하고, 바람직하게는 중합체 라텍스 100중량부당 1 내지 2부가 존재한다.

전분 및 암모늄-기본 라텍스를 사용한 다양한 라텍스-기본 접착제의 제조 및 시험에 있어서, 중합반응중 중성화제로서 수산화나트륨 대신에 수산화암모늄을 사용함으로써 습윤-핀 강도를 확실하게 개선시킨다는 것이 알려졌다. 또한, 중성화제로서 수산화나트륨을 사용하여 제조된 라텍스에 수산화암모늄을 나중에 가하면 비등할 만한 결과를 얻을 수 없다는 것이 발견되었다.

본 발명의 라텍스-기본 접착제 조성물은 골판지 및 용기와 같은 골판지 제품의 생산에 이용할 수 있다. 골판지는 골을 이루는 매체의 양쪽끝에서 라이너와 접착된 골을 이루는 매체로 이루어진다. (본 발명의 라텍스로부터 제조된 접착제는 상기 언급한 골판지에 한정되어 사용되지 않고, 다른 홈이 파진 판의 구조에 사용할 수도 있다.) 본 발명의 접착제 조성물은 골을 이루는 매체 또는 라이너에 적용할 수 있지만, 보통 골을 이루는 매체의 골 끝에 적용하는 것이 바람직하다.

접착제는 접착제의 건조 중량 또는 고체중량을 기준으로, 1,000평방피트($93m^2$)당 1 내지 10파운드 (0.45 내지 4.5 kg)의 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 접착제는 1,000평방피트($93m^2$)당 1 내지 5파운드(0.45 내지 2.25kg)의 양으로 사용된다. 다양한 종이판 기질을, 습윤-핀 강도가 개선된 골판지를 제공하기 위해 본 발명의 접착제 조성물과 조합하여 이용할 수 있다. 본 발명의 라텍스-기본 접착제는 또한 내수성을 제공한다. 본 발명의 조성물은 왁스 또는 수지- 함침된 판지를 포함하는 각종 판지 제품에 다양하게 적용할 수 있고, 이는 본 발명에 따라 제조된 골판지의 내수성을 개선시킬 것이다.

본 발명을 추가 설명하기 위해 다음의 실시예들을 소개한다. 모든 부 및 퍼센트는 다른 지시가 없는한 중량에 관한 것이다.

[실시예 1]

모노머 및 수성의 내용물을 운반하는 실험실용 펌프가 장치된 1갈론(3.79ℓ)용 자케티드 반응기에 탈이온수 1088.05g, 1% 활성 수성의 펜타소디움 디에틸렌 트리아민 펜트아세테이트 용액 14.77g, 이타콘산 29.53g 및 입자의 평균 부피가 270Å(27nm)인 폴리스티렌 입자를 함유하는 39.7% 고체 시드 라텍스의 26.18g을 가한다. 반응기속에 질소를 도입시키고 90℃로 가열한다. 20시간 40분에 걸쳐 스티렌 590.63g 및 3급 도데실 머캅탄 5.17g을 함유하는 모노머 스트림을 가한다.

모노머 스트림을 가함과 동시에 부타디엔 355.0g을 함유하는 두번째 모노머 스트림을 2시간 40분에 걸쳐 가한다.

상기 두 모노머 스트림을 가함과 동시에, 5시간에 걸쳐 계속해서 탈이온수 295.3g , 45% 활성수성의 계면활성제용액, 10% 수성의 수산화 암모늄 용액 14.77g 및 과황산나트륨 10.34g을 가한다. 3시간 후에 5분에 걸쳐 10% 수산화암모늄 용액 78.55g을 가한다. 3시간 10분 후, 1시간 20분에 걸쳐 3급 도데실 머캅탄 2.21g, 이소프로필렌 옥사졸린 14.77g, 스티렌 302.7g 및 부타디엔 184.0g을 함유하는 다른 모노머 스트림을 가한다. 모노머 스트림과 수성 스트림을 가한 다음, 반응 혼합물을 한시간 더 90℃로 유지시키고, 냉각한다.

[접착제 화합물 제제]

혼합기에 냉수 400파운드(181.44kg)을 채운다. 옥수수 전분 45파운드(20.41kg)를 가하고 혼합물을 옥수수 전분이 분산될 때까지 진탕시킨다. 혼합물을 85℃로 가열하고 젤라틴화하기 위해 전분을 교반하면서 15분간 85℃를 유지시킨다. 냉수 50파운드(22.68kg)를 혼합물에 가하여 냉각시킨다.

분리된 혼합기중에서, 실시예 1에서의 라텍스와 유사하게 제조된 50% 고체 라텍스 2,000파운드(907.2kg)를 가한다. 다른 작은 용기에서, 10몰 보락스 10파운드(4.54kg)를 물 70파운드 (31.75kg)중에 진탕하여 용해시키고, 60℃로 가열한다. 용해된 보락스/물 혼합물을 혼합기 중의 라텍스에 진탕하면서 가한다. 옥수수 전분 665파운드(301.64kg)를 가하고, 혼합물을 옥수수 전분 모두가 잘 분산될 때까지 진탕시킨다. 젤라틴화된 옥수수 전분 45파운드(20.41kg)의 혼합물을 상기 제조된 뜨거운 물 450파운드(204.12kg)에 천천히 가한다. 부드럽고 균질화된 접착제가 수득될 때까지 계속해서 교반한다. 생성되는 접착제는 모델 RVT 브룩필드(Model RVT Brookfield) 점도계를 이용하여 20RPM에서 측정했을 때 2,700cps(2.7Pa.s) 점도를 갖는다.

[실시예 2]

모노머 및 수성의 내용물을 운반하는 실험실용 펌프가 장치된 1갈론(3.8ℓ)용 자케티드 반응기중에 탈이온수 1160.67g, 40% 활성 수성의 펜타소디움 디에틸렌트리아민 펜트아세테이트 용액 0.37g, 이타콘산 29.69g 및 입자의 평균 부피가 270Å(27nm)인 폴리스티렌 입자를 함유하는 40% 고체 시드 라텍스의 26.12g을 가한다. 반응기에 질소를 도입하고 90℃로 가열한다. 4시간에 걸쳐 부타디엔 556.60g을 함유하는 모노머 스트림을 가한다.

부타디엔 모노머 스트림을 가함과 동시에 4시간 30분에 걸쳐, 스티렌 897.98g 및 3급 도데실 머캅탄 7.43g을 함유하는 모노머 스트림을 계속해서 가한다. 또한, 모노머 스트림을 가함과 동시에 4시간에 걸쳐, 탈이온수 296.85g, 33.7% 과황산나트륨 용액 30.83g, 28% 수산화암모늄 용액 5.30g 및 45% 활성수성의 계면활성제 15.49g을 계속해서 가한다. 모노머 및 수성의 스트림을 가한 다음, 반응 혼합물을 한시간 더 90℃로 유지시키고 냉각한다.

상기 기술한 바에 따라 제조된 라텍스/전분 접착제는 상자판을 만드는데 사용한다. 상자판의 습윤-핀 접착력은 그것의 2×4인치(50.8×101.6mm)의 조각을 1시간 동안 물에 담그고, 인스트론(Instron) 기계위에 올려놓은 다음, 골을 이루는 물질로부터 지지대를 분리하는데 요구하는 힘을 기록하여 실험한다. 습윤-핀 접착력은 표 1에 나타나 있다.

[비교 공정 A]

라텍스 제조에 있어서, 수산화암모늄 대신에 수산화나트륨을 사용하는 것을 제외하고 라텍스 및 라텍스/전분 접착제를 제조하는데 실시예 2 공정을 수행한다. 이러한 라텍스/전분 접착제로 만들어진 상자판의 습윤-핀 강도를 실험하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[비교 공정 B]

라텍스 이외에, 실시예 2에 따라 제조된 라텍스/전분 접착제로는 통상적으로 이용할 수 있는 카복실화 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스(Dow Latex 620, The Dow Chemical Company)를 사용한다. 이러한 접착제를 사용하여 상자판이 제조되고 습윤-핀 접착력을 알아보기 위해 실시예 2에 따라 실험한다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

[표 I]

실시예 또는 비교 공정	중성화제	습윤-핀 접착력 강도, lbs (kg)
1	NH_4OH	63(30)
2	NH_4OH	60(27)
A	NaOH	15(7)
B	NaOH	10(4.5)

표 1의 데이타는 중합반응 중성화제로 수산화나트륨 보다는 수산화암모늄을 사용하는 것이 더 높은 습윤-핀 접착력을 부여한다는 것을 나타내고 있다.

비교 공정 C

중성화제로서 NH_4OH 또는 NaOH를 사용하여 제조된 라텍스에 NH_4OH 의 후-추가에 대한 영향을 결정하기 위해, 실시예 2 및 비교 공정 B에서 사용된 라텍스와 유사한 라텍스에 NH_4OH 를 후-추가한다. 이러한 라텍스를 함유하는 접착제를 사용하여 제조된 상자판의 습윤-핀 접착력을 알아보기 위해 실험한다. 그 결과가 표 II에 나타나 있다.

[표 II]

실시예 또는 비교 공정	중성화제	NH_4OH 중량부 (후-추가)	습윤-핀 접착력강도, lbs (kg)
2	NH_4OH	추가 안함	60(27)
C	NH_4OH	4.4	34.1(15.5)
A	NaOH	추가 안함	15(6.8)
D	NaOH	4.4	7.7(3.5)

표 II의 데이타는 중성화제로서 NaOH 또는 NH_4OH를 사용하여 제조된 라텍스에 NH_4OH의 후-추가는 상자판의 습윤-핀 접착 강도를 개선하지 않는다는 것을 나타낸다(비교 공정▷와 비교 공정 A 및 실시예 2와 비교 공정 C를 비교).

(57) 청구의 범위

청구항 1

전분 및 암모늄-기본 라텍스를 함유하는 수성 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 라텍스가 이소프로페닐-2-옥사졸린-변형된 라텍스인 접착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 전분이 건조 접착제 100부당 20 내지 95부(건조)의 양으로 존재하며, 암모늄-기본라텍스가 건조 접착제100 부당 80 내지 5부(건조)의 양으로 존재하는 접착제.

청구항 4

제1항에 있어서, 암모늄-기본 라텍스가 스티렌-부타디엔 라텍스 또는 카복실화 스티렌-부타디엔라텍스로 구성되어 있는 그룹으로부터 선택되는 접착제.

청구항 5

제1항에 있어서, 라텍스가 이소프로페닐-2-옥사졸린-변형된 스티렌-부타디엔 라텍스인 접착제.

청구항 6

제5항에 있어서, 이소프로페닐-2-옥사졸린이 중합체 라텍스 100부를 기준으로 하여 0.25 내지 10중량부의 양으로 존재하는 접착제.

청구항 7

제6항에 있어서, 이소프로페닐-2-옥사졸린이 중합체 라텍스 100부를 기준으로 하여 1 내지 2중량부의 양으로 존재하는 접착제.

청구항 8

골을 이룬 매체의 돌출한 부분에 전분 및 암모늄-기본 라텍스를 함유하는 수성 골판용 접착제를 적용시킴을 특징으로 하여, 판지의 골을 이룬 매체 및 라이너의 인접한 두 표면을 접착 결합시키는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 전분이 건조 접착제 100부당 20 내지 95부(건조)의 양으로 존재하고, 암모늄-기본라텍스가 건조 접착제 100부당 80 내지 5부(건조)의 양으로 존재하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 암모늄-기본 라텍스가 스티렌-부타디엔 라텍스, 카복실화 스티렌-부타디엔 라텍스 또는 이소프로페닐-2-옥사졸린-변형된 스티렌-부타디엔 라텍스인 방법.