



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0070352
(43) 공개일자 2020년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/06 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/06 (2013.01)
C08G 18/4258 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014477
(22) 출원일자(국제) 2018년07월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/067759
(87) 국제공개번호 WO 2019/081075
국제공개일자 2019년05월02일
(30) 우선권주장
17198208.5 2017년10월25일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
(72) 발명자
브란트 아드리안
독일 45219 에센 테오도어-폰타네-백 31
백 호르슈트
독일 41470 노이쎄 마르틴-부버-슈트라쎄 10
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **재생 가능한 원료로부터 수득된 푸란디카르복실산을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올 기반 접착제**

(57) 요약

본 발명은 재생 가능한 원료로부터 수득된 푸란디카르복실산을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올을 함유하는 접착제, 및 상기 접착제를 사용하여 기재, 특히 필름형 기재를 결합하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/7671 (2013.01)

C09J 2201/622 (2013.01)

(72) 발명자

슈뢰더 케어슈팅

독일 41516 그레펜브로이히/베펠링호펜 비르겐슈트라쎄 51

쿡스 알렉산더

독일 40789 몬하임 린덴슈트라쎄 12

반크만 데니스

독일 40595 뒤셀도르프 야콥-크나이프-슈트라쎄 71

가르만 헬가

독일 40724 힐덴 호흐달러 슈트라쎄 98

툼케 슈테판

독일 46147 오베르하우젠 지게스슈트라쎄 131

파제만 티모

독일 46045 오베르하우젠 보겐슈트라쎄 35

루쓰벨트 케어슈팅

독일 40724 힐덴 몰츠하우스백 51

명세서

청구범위

청구항 1

플라스틱 및/또는 금속 기재를 결합하기 위한 접착제로서, 접착제는 푸란디카르복실산 (FDCA) 기반 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올 및 NCO 기를 함유하는 적어도 하나의 화합물을 포함하고, 사용된 푸란디카르복실산은 재생 가능한 원료로부터 수득된 것을 특징으로 하는, 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리에스테르 폴리올이 푸란디카르복실산과 폴리올의 반응 생성물인 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 폴리올이 디올, 바람직하게는 재생 가능한 원료로부터 수득된 디올인 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 폴리에스테르 폴리올이 전부 재생 가능한 원료로부터 수득된 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 재생 가능한 원료로부터의 폴리에스테르 폴리올의 비율이 각 경우 접착제 중 폴리에스테르 폴리올의 총 중량을 기준으로 적어도 80 wt.%, 바람직하게는 적어도 90 wt.% 인 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 하나 이상의 항에 있어서, NCO 기를 함유하는 화합물이 2 개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트 (NDI), 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI) 의 이성질체, 메틸렌 트리페닐 트라이이소시아네이트 (MIT), 수소첨가 MDI (H12MDI), 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 1-이소시아나토메틸-3-이소시아나토-1,5,5-트리메틸시클로헥산 (IPDI), 자일릴렌 디이소시아네이트 (XDI), 헥산-1,6-디이소시아네이트 (HDI), 펜타메틸렌 디이소시아네이트 및 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 및 이들의 올리고머 및 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 하나 이상의 항에 있어서, NCO 기를 함유하는 화합물이 NCO-말단 예비중합체인 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 접착제가 용매를 함유하거나 용매를 함유하지 않거나 수계 분산액으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 9

적어도 하나의 기재에 제 1 항 내지 제 8 항 중 하나 이상의 항에 따른 접착제를 적용하고 이어서 상기 기재를 적어도 하나의 추가의 기재와 함께 결합하는, 적어도 2 개의 기재를 결합하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 기재 중 적어도 하나가 금속 표면 또는 인쇄된 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 결합 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 접착제가 제 1 필름형 기재에 적용되고 상기 기재는 제 2 필름형 기재에 결합되는 것을 특징으로 하는 결합 방법.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 접착제가 1 내지 100 g/m²의 양으로 적용되는 것을 특징으로 하는 결합 방법.

청구항 13

푸란디카르복실산이 재생 가능한 원료로부터 수득된 것을 특징으로 하는 접착제의 제조를 위한 푸란디카르복실산의 용도.

청구항 14

제 8 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 방법을 사용하여 수득될 수 있는 물품.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 물품이 식품 포장인 것을 특징으로 하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 재생 가능한 원료로부터 수득된 푸란디카르복실산을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올을 함유하는 접착제, 및 상기 접착제를 사용하여 기재, 특히 필름형 기재를 결합하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환경 인식의 증가와 화석 원료에 대한 제한된 자원으로 인해 제품의 지속 가능성에 대한 새로운 인식이 생겼다. 일상 용품 및 일회용 제품이라고 하는 것의 분야에서, 대부분 석유를 기반으로 하는 일반 제품을 재생 가능한 원료로 제조된 대체재로 대체하려는 노력이 각광을 받고 있다. 대부분의 일상 용품 제조의 기초를 형성하는 가장 일반적인 화학 물질을 위해 재생 가능한 원료로 제조된 대체재를 찾는 것은 필요한 양과 필요한 품질로 원하는 물질을 제공할 수 있는 적합한 공급원을 식별하는 문제를 갖는다. 재생 가능한 원료로부터 수득된 제품의 물리적 특성은 때때로 종래의 석유 기반 제품의 물리적 특성과 상이하며 항상 동일한 표준에 도달하는 것은 아니라는 것이 또한 관찰되었다. 또한, 예를 들어 법적 규제로 인해 처음부터 제한된 양의 원료만 이용 가능한 다수의 분야가 있다. 이러한 분야 중 하나는 그 중에서도 특히 식품 포장과 관련하여 엄격한 조건이 적용되는 식품 산업이다. 일반적으로, 식품 안전 및 건강의 관점에서 안전하다고 간주되는 화학 화합물은 거의 없다.

[0003] 따라서, 재생 가능한 원료를 기반으로 제조될 수 있고 종래의 화합물과 유사한 특성을 갖는 화학 화합물에 대한 요구가 존재한다.

[0004] WO 2014/054940 은 디올로부터 유도된 하나 이상의 기 및 산으로부터 유도된 하나 이상의 기를 갖는 중합체로서, 산은 디카르복실산 및 탄산으로부터 선택되고 디올 화합물은 디메틸렌 이소소르비드, 디메틸렌 이소만리드 또는 디메틸렌 이소이디드인 중합체를 기재하고 있으며, 즉 중합체는 당과 같은 재생 가능한 공급원으로부터의 빌딩 블록으로부터 형성된다.

[0005] US 2013/0171397 은 바이오매스로부터 전적으로 또는 부분적으로 제조된 폴리에스테르를 개시하고 있다. 기재된 폴리에스테르는 화석 공급원으로부터의 폴리에스테르를 전적으로 또는 부분적으로 대체하기 위해 바람직한 물리적 및 열적 특성을 갖는다.

[0006] 그러나, 종래 기술에 기재되어 있는 접근법은 지속 가능성에 대한 요구가 완제품에 제한되는 것이 아니라 생산 및 제조 공정에서 중요한 역할을 한다는 사실을 고려하지 않는다. 예를 들어, 지속 가능성의 원칙이 접착제와 같은 제품의 생산에서 사용되는 보조제에도 적용되어야 한다는 사실은 고려되지 않는다. 따라서, 예를 들어 접착제로서 가공에 사용될 수 있고, 상응하는 석유 기반 화합물과 적어도 동일한 물리적 특성을 갖는 재생 가능한 원료로부터 제조된 화학 화합물에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 성분이 적어도 부분적으로 재생 가능한 원료를 기반으로 제조되고, 또한 식품 산업, 특히 식품 포장에 사용하기에 적합한 접착제를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 맥락에서, 놀랍게도 이 목적은 재생 가능한 원료로부터 수득된 푸란디카르복실산을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올을 성분으로서 함유하는 접착제를 제공함으로써 달성되는 것으로 밝혀졌다.
- [0009] 따라서, 본 발명은 첫째로 플라스틱 및/또는 금속 기재를 결합하기 위한 접착제로서, 푸란디카르복실산 (FDCA) 기반의 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올 및 적어도 하나의 NCO 기를 함유하는 화합물을 포함하며, 사용되는 푸란디카르복실산은 재생 가능한 원료로부터 수득된 접착제에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 의미 내에서, 재생 가능한 원료는 농업 및 임업 생산으로부터의 유기 원료, 특히 식물 기원 및 생물 폐기물 원료를 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 목재, 천연 섬유, 예컨대 면, 식물성 오일, 설탕 및 전분이 재생 가능한 원료로서 사용될 수 있다.
- [0011] 푸란디카르복실산의 제조에 적합한 재생 가능한 원료는 예를 들어 당 또는 다당류이다. 필요한 C₆ 당 및 다당류는 특히 바이오매스의 분해 동안 생성된다. 푸란디카르복실산은 예를 들어 바이오매스로부터 단리된 당으로부터 수득될 수 있는 하이드록시메틸푸르푸랄을 산화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0012] 따라서, 푸란디카르복실산이 바람직하게는 바이오매스의 분해로부터 발생하는 당 및/또는 다당류로부터 수득된 본 발명의 구현예가 바람직하다.
- [0013] 셀룰로오스는 푸란디카르복실산이 제조될 수 있는 또 다른 원료 공급원이다. 따라서, 푸란디카르복실산이 셀룰로오스 및/또는 셀룰로오스 유도체로부터 출발하여 제조되는 구현예가 대안적으로 바람직하다.
- [0014] A. 폴리에스테르 폴리올
- [0015] 본 발명에 따른 접착제에 사용되는 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 푸란디카르복실산과 폴리올의 반응으로부터의 반응 생성물이다.
- [0016] 본 발명의 의미 내에서, 폴리올은 2 개 이상의 활성 OH 기를 함유하는 화합물이다. 폴리올은 특히 바람직하게는 디올 또는 트리올이다.
- [0017] 사용되는 폴리올에 대한 특별한 요건은 없다. 오히려, 다양한 폴리올이 사용될 수 있으며, 이는 사용된 폴리에스테르 폴리올의 특성이 각각의 요건에 개별적으로 적합화될 수 있게 한다.
- [0018] 폴리올은 바람직하게는 지방족 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에테르 폴리올, 특히 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리설파이드 폴리올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0019] 적합한 폴리에테르 폴리올은 다수의 에테르 결합 및 2 개 이상의 히드록실기를 가지며 바람직하게는 히드록실 이외에 추가의 작용기를 함유하지 않는 선형 및/또는 분지형 폴리 에테르를 포함한다. 이러한 적합한 폴리에테르 폴리올의 예는 폴리옥시알킬렌 폴리올, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸 글리콜 및 폴리부틸 글리콜이다. 또한, 언급된 폴리옥시알킬렌 폴리올의 단독중합체 및 공중합체 및 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 특히 적합한 폴리옥시알킬렌 폴리올의 공중합체는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 2-에틸 헥산디올-1,3-글리세롤, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 트리스(하이드록시페닐)프로판, 트리에탄올아민 및 트리아소프로필아민 (에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 가짐) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물의 부가물을 포함하는 것들이다.
- [0020] 특히 바람직한 구현예에서, 폴리올은 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸 글리콜 및 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 랜덤 공중합체 및/또는 블록 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0021] 대안적으로 바람직한 구현예에서, 폴리올은 폴리에스테르이다. 적합한 폴리에스테르 폴리올은 예를 들어 2 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 다가 알콜을 2 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리카르복실산과 축합시킴으로써 형성될 수 있다. 적합한 다가 알콜의 예는 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 예컨대 1,2-프로필렌 글리콜 및 1,3-프로필렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 1,4,6-옥탄트리올, 부탄디올, 펜탄디올, 특히 1,4-펜탄디올, 헥산디올, 도데칸디올, 옥탄디올, 클로로펜

탄디올, 글리세롤 모노알릴 에테르, 글리세롤 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 2-에틸헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2,6-헥산트리올, 1,3,5-헥산트리올 및 1,3-비스 (2-하이드록시에톡시)프로판올 포함한다.

[0022] 본 발명에 따른 조성물에 사용되는 추가의 폴리에스테르 폴리올은 글리세롤과 지방산의 에스테르를 기반으로 형성될 수 있다. 이들 에스테르는 일반적으로 "식물성 오일" 이라는 일반적인 용어로 함께 그룹화된다. 적합한 화합물은 예를 들어 아마인유, 대두유, 팥씨유, 해바라기유, 팜유, 홍화유, 어유 및 피마자유이다.

[0023] 특히 본 발명에 따른 접착제 조성물에 사용되는 폴리에스테르 폴리올의 가공 특성과 관련하여, 푸란디카르복실산 기반의 폴리에스테르 폴리올이 추가의 작용성 단위를 갖는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 폴리에스테르 폴리올이 하나 이상의 추가의 카르복실산과 함께 푸란디카르복실산의 혼합물을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올인 구현예가 바람직하다. 추가의 카르복실산(들)은 바람직하게는 지방족 이산이다. 특히, 추가의 카르복실산(들)은 숙신산, 아디프산, 도데칸이산, 아젤라산 및 세바스산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 산은 바람직하게는 재생 가능한 원료로부터 수득된다.

[0024] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 폴리올은 재생 가능한 원료로부터 수득된 폴리올이다. 이러한 방식으로, 본 발명에 따른 접착제의 지속 가능성이 추가로 증가될 수 있다. 특히 바람직한 구현예에서, 폴리올은 따라서 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 1,4-펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이들은 각각 재생 가능한 원료로부터 수득될 수 있는 화합물이다.

[0025] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 사용된 폴리에스테르 폴리올은 전부 재생 가능한 원료로부터 수득된다. 본 발명에 따른 접착제의 환경적 상용성을 추가로 개선하기 위해, 재생 가능한 원료로부터의 폴리에스테르 폴리올의 비율이 각 경우 접착제 중 폴리에스테르 폴리올의 총 중량을 기준으로 적어도 80 wt.%, 바람직하게는 90 wt.%, 특히 바람직하게는 95 wt.% 내지 100 wt.% 인 구현예가 바람직하다. 놀랍게도, 높은 비율의 재생 가능한 원료를 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올에도 불구하고, 본 발명에 따른 접착제의 기계적 및 물리적 특성은 성분이 화석 공급원으로부터 통상적인 방식으로 제조된 종래의 접착제와 유사한 것으로 밝혀졌다.

[0026] B. NCO 기를 함유하는 화합물

[0027] 폴리에스테르 폴리올 이외에, 본 발명에 따른 접착제는 또한 NCO 기를 함유하는 화합물을 함유한다. NCO 기를 함유하는 화합물은 바람직하게는 폴리이소시아네이트 및 NCO-함유 예비중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0028] 본 발명의 의미 내에서, 폴리이소시아네이트는 2 개 이상의 활성 NCO 기를 함유하는 화합물, 바람직하게는 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트이다.

[0029] 바람직한 구현예에서, NCO 기를 함유하는 화합물은 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트 (NDI), 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI) 의 이성질체, 메틸렌 트리페닐 트리이소시아네이트 (MIT), 수소첨가 MDI (H12MDI), 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 1-이소시아나토메틸-3-이소시아나토-1,5,5-트리메틸시클로헥산 (IPDI), 자일릴렌 디이소시아네이트 (XDI), 헥산-1,6-디이소시아네이트 (HDI), 펜타메틸렌 디이소시아네이트 및 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 및 이들의 올리고머 및 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 NCO-함유 예비중합체는 OH 기 및/또는 NH 기를 갖는 화합물과 과량의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물이며, 사용되는 중합체 및 폴리이소시아네이트에 부과되는 특별한 요건은 없다. 폴리이소시아네이트는 예를 들어 상기 언급된 것들일 수 있다. 예를 들어, 폴리에테르아민이 NH 기를 갖는 화합물로서 사용될 수 있다. 상기 열거된 폴리올은 OH 기를 갖는 화합물로서 사용될 수 있고, 수득된 예비중합체는 상이하거나 동일한 폴리올과 추가로 반응될 수 있다.

[0030] NCO 기를 함유하는 화합물이 또한 재생 가능한 원료, 예컨대 펜타메틸렌 디이소시아네이트로부터 출발하여 제조되는 본 발명의 구현예가 특히 바람직하다. 펜타메틸렌 디이소시아네이트는 바람직하게는 삼량체로서 사용된다.

[0031] NCO 기를 함유하는 화합물의 양은 폴리에스테르 폴리올과의 전환 반응의 반응 제어에 영향을 주기 위해 사용될 수 있다. NCO 기를 함유하는 화합물이 과량으로 사용되는 경우, 미반응 NCO 기를 함유하는 중합체 혼합물이 형성된다. 이러한 방식으로, 특히 저 분자량을 갖는 화합물이 수득될 수 있다. 반대로, 소량의 NCO 기를 함유하는 화합물이 사용되거나 또는 반응이 단계로 수행되는 경우, 출발 화합물과 비교하여 수득된 중합체의 분자량이 증가될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 접착제에서 NCO:OH 의 물질량 비는 따라서

1.2:1 내지 2.9:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 2:1 이다.

- [0032] 촉매는 폴리에스테르 폴리올과 NCO 기를 함유하는 화합물 사이의 반응을 촉진시켜 접착제의 경화를 가속화하는 데 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 접착제가 폴리에스테르 폴리올과 NCO 기를 함유하는 화합물 사이의 반응을 촉매할 수 있는 촉매를 추가로 함유하는 구현예가 바람직하다. 촉매는 바람직하게는 Sn, Ti, Fe, Zn, Bi, Hg, Pb 또는 3 차 아민의 금속 화합물이다.
- [0033] 촉매는 특히 바람직하게는 티타네이트, 예컨대 테트라부틸 티타네이트 및 테트라프로필 티타네이트, 주석 카복실레이트, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트 (DBTL), 디부틸주석 디아세테이트, 주석 옥토에이트, 주석 옥사이드, 예컨대 디부틸주석 옥사이드 및 디옥틸주석 옥사이드, 오가노알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 트리 스아세탈아세토네이트, 알루미늄 트리스에틸아세토네이트, 킬레이트 화합물, 예컨대 티타늄 테트라아세틸아세토네이트, 아민 화합물, 예컨대 트리에틸렌디아민, 구아니딘, 디페닐구아니딘, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 모르폴린, N-메틸모르폴린, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,8-디아자바이시클로-(5,4,0)-운데칸-7 (DBU), 1,4-디아자바이시클로옥탄 (DABCO), 1,4-디아자바이시클로[2,2,2]옥탄, N,N-디메틸피페라진, 1,8-디아자바이시클로[5,4,0]운데칸-7-엔, 디모르폴리노디메틸에테르, 디모르폴리노디에틸에테르 (DMDEE) 및 이들의 혼합물이다.
- [0034] 이 경우, 촉매의 양은 접착제의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 5 wt.%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 2 wt.% 이다.
- [0035] 본 발명에 따른 접착제는 추가 성분을 추가로 함유할 수 있다. 하나 이상의 추가의 폴리에스테르 폴리올, 특히 지방족 이산을 기반으로 하는 것들이 접착제에 첨가되는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 놀랍게도, 이러한 방식으로, 특히 접착제의 점도가 각각의 요건에 상응하게 조정될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 지방족 이산을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올은 재생 가능한 원료를 기반으로 제조된 것들이다. 특히 바람직한 구현예에서, 추가의 폴리에스테르 폴리올은 숙신산, 아디프산, 도데칸이산, 아젤라산 및 세바스산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올이며, 산은 바람직하게는 재생 가능한 원료로부터 취득된다.
- [0036] 접착제의 물리적 및 기계적 특성을 각각의 요건에 적합화하기 위해, 첨가제가 접착제에 첨가될 수 있다. 이들 첨가제는 예를 들어 가소제, 수지, 안정제, 안료 또는 충전제일 수 있다. 사용된 화합물에 대한 특별한 요건은 없다. 그러나, 식품 안전성의 관점에서 안전하고 바람직하게는 재생 가능한 원료로부터 제조될 수 있고/있거나 제조된 화합물이 바람직하다.
- [0037] 추가의 바람직한 구현예에서, 접착제는 또한 접착 촉진제를 함유할 수 있다. 이들은 예를 들어 폴리올레핀 접착 촉진제 또는 실란 접착 촉진제일 수 있다. 본 발명의 맥락에서 사용되는 접착 촉진제는 바람직하게는 실란 접착 촉진제, 특히 오가노알콕시실란, 예컨대 아미노실란, 머캡토실란, 에폭시실란, 비닐실란, (메트)아크릴실란, 이소시아나토실란, 카바마토실란, 알킬실란, S-(알킬카르보닐)머캡토실란 및 알디미노실란 및 이들 실란의 올리고머 형태이다.
- [0038] 적용 및 적용 분야에 따라, 접착제가 용매를 함유하는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 접착제가 용매를 함유하는 구현예가 바람직하다. 적합한 용매는 특히 120 °C 이하의 온도에서 증발하는 것들이다. 용매는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤 또는 에스테르의 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0039] 그러나, 다른 적용 분야에서, 용매의 존재는 바람직하지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 접착제가 용매를 함유하지 않는 대안적인 구현예가 바람직하다.
- [0040] 다른 바람직한 구현예에서, 접착제는 수계 분산액이다.
- [0041] 본 발명에 따른 접착제는 바람직하게는 저점도 접착제이다. 따라서, 본 발명에 따른 접착제는 바람직하게는 EN ISO 2555 에 따라서 Brookfield 점도계를 사용하여 10 내지 60 °C 에서 측정된 200 내지 10,000 mPas, 바람직하게는 500 내지 3,000 mPas 범위의 점도를 갖는다. 특정 범위의 점도는 본 발명에 따른 접착제를 필름 기재의 결합에 특히 적합하게 만든다.
- [0042] 본 발명에 따른 접착제는 바람직하게는 10 내지 75 °C, 보다 바람직하게는 15 내지 60 °C 의 적용 온도를 갖는다. 놀랍게도 이 범위의 적용 온도는 본 발명에 따른 접착제가 넓은 표면적에 적용될 수 있게 하는 것으로 밝혀졌다.
- [0043] 건강에 대한 유해성에 관하여 접착제에 대한 일반적인 요건 이외에, 식품 포장의 제조에 사용되는 접착제에는 특별한 규정이 적용된다. 접착제 자체는 식품 안전의 관점에서 안전해야 할 뿐만 아니라 부산물 또는 분해

산물의 함량도 최대한 낮아야 한다. 여기서 중요한 역할을 하는 화합물 그룹은 이동 가능한 화합물, 즉 포장 재료를 통해 포장된 식품으로 이동할 수 있는 화합물이다. 이들 화합물은 대부분 작용기를 갖지 않고 따라서 매트릭스 복합체에 통합되지 않은 화합물이다. 제조에 따라 폴리에스테르 폴리올 성분 존재할 수 있는 시클릭 에스테르 화합물은 이러한 부류의 화합물 중 하나이다. 놀랍게도, 재생 가능한 원료로부터 제조된 푸란디카르복실산을 사용하여 폴리에스테르 폴리올 중 시클릭 에스테르의 수를 감소시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 본 발명에서 사용되는 푸란디카르복실산 기반의 폴리에스테르 폴리올은 화석 공급원 기반의 유사한 폴리에스테르 폴리올보다 10 배 이하의 시클릭 에스테르의 비율을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따른 접착제 중 폴리에스테르 폴리올 중 시클릭 에스테르의 비율이 5,000 ppm 이하, 바람직하게는 4,000 ppm 이하, 특히 바람직하게는 0 내지 3,500 ppm 인 구현예가 바람직하다 (ppm 은 질량부에 관한 것임).

[0044] 본 발명에 따른 접착제는 필름형 기재의 결합에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 기재, 특히 필름형 기재를 결합하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법에서, 본 발명에 따른 접착제는 적어도 하나의 기재에 적용된 후 적어도 하나의 추가의 기재와 함께 결합된다.

[0045] 바람직한 구현예에서, 기재는 전처리될 수 있다. 추가의 바람직한 구현예에서, 기재는 압력 하에서 함께 결합될 수 있다.

[0046] 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법이 금속 기재 및 인쇄된 표면을 결합하는데 적합한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 기재 중 적어도 하나가 금속 표면 또는 인쇄된 표면을 갖는 구현예가 바람직하다. 기재가 인쇄된 표면을 갖는 경우, 본 발명에 따른 접착제는 바람직하게는 인쇄된 표면 반대편의 기재의 표면에 적용된다.

[0047] 식품은 일반적으로 식품의 유통 기한을 연장하고 맛과 향을 보존하기 위해 필름에 포장된다. 따라서, 접착제가 제 1 필름형 기재에 적용되고 상기 기재가 제 2 필름형 기재에 결합되는 방법의 구현예가 바람직하다. 필름형 기재는 예를 들어 금속 필름 또는 필름 복합체일 수 있다.

[0048] 재생 가능한 원료로부터 물질을 제조함으로써 물질의 지속 가능성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 물질의 성능을 증가시켜 지속 가능성에 기여할 수 있는데, 필요한 양이 감소될 수 있기 때문이다. 놀랍게도, 접착제 효과에 악영향을 미치지 않으면서, 둘 이상의 기재를 결합시키기 위한 본 발명에 따른 접착제의 필요한 양이 종래의 접착제와 비교하여 상당히 감소될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 접착제가 1 내지 100 g/m², 바람직하게는 2 내지 35 g/m²의 양으로 기재에 적용되는 본 발명에 따른 방법의 구현예가 바람직하다.

[0049] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법을 사용하여 수득될 수 있는 물품에 관한 것이다. 물품은 바람직하게는 본 발명에 따른 접착제에 결합된 필름 기재이다. 품목은 특히 바람직하게는 식품 포장이다.

[0050] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 접착제를 경화시킴으로써 수득될 수 있는 경화된 접착제에 관한 것이다. 경화는 예를 들어 빛의 조사에 의해 또는 수분의 존재하에 당업자에게 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 본 발명은 또한 경화된 접착제를 포함하는 물품, 바람직하게는 식품 포장에 관한 것이다.

[0051] 푸란디카르복실산은 다양한 용도를 갖는 일반적인 화합물이다. 재생 가능한 원료로부터 제조된 푸란디카르복실산은 또한 당업자에게 공지되어 있다. 본 발명의 맥락에서, 놀랍게도 재생 가능한 원료로부터의 푸란디카르복실산이 접착제를 제조하는데 성공적으로 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 또한 접착제를 제조하기 위한 재생 가능한 원료로부터의 푸란디카르복실산의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 실시예

[0053] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 상세하게 설명되며, 상기 실시예는 본 발명의 개념을 제한하는 것으로 간주되지 않는다.

[0054] a) 측정 방법

[0055] 산가는 DIN EN ISO 2114 에 따라 결정되었다.

[0056] OH 기의 수는 DIN 53240-2 에 따라 결정되었다.

[0057] 점도는 10 회전/분으로 Brookfield (Thermosel), 스피들 27 을 사용하여 결정되었다.

[0058] b) 사용된 출발 물질

- [0059] 아디프산, BASF SE, Germany 에서 입수 가능
- [0060] 재생 가능한 원료로부터의 2,5-푸란디카르복실산, 예를 들어 Synvina C.V, the Netherlands 에서 입수 가능
- [0061] 재생 가능한 원료로부터의 디에틸렌 글리콜, 예를 들어 India-Glycols Ltd., India 에서 입수 가능
- [0062] Desmodur L 75 및 Desmodur N 3300, Covestro AG, Germany 에서 입수 가능
- [0063] LOCTITE LIOFO L LA 7707 및 LOCTITE LIOFOL LA 6707, Henkel AG & Co. KGaA, Germany 에서 입수 가능
- [0064] 1. 높은 FDCA 함량을 갖는 푸란디카르복실산 (FDCA) 기반 폴리에스테르 폴리올의 합성
- [0065] 119 g 의 아디프산 (17.05 mol.%), 195.72 g 의 재생 가능한 원료로부터의 2,5-푸란디카르복실산 (26.35 mol.%) 및 286 g 의 디에틸렌 글리콜 (56.6 mol.%) 을 질소 유입구, 서모커플, 교반기 및 증류 암을 갖는 1L 4 구 플라스크에서 혼합하였다. 혼합물을 질소 스트림하에 200 °C 로 가열하고 대략 8 시간 동안 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 냉각시키고 원료의 총 중량을 기준으로 0.02 wt.% 의 티타늄 이소프로폭사이드를 첨가하고 반응 혼합물의 압력을 점진적으로 30 mbar 로 감소시켜 완전한 반응을 달성하였다. 2 이하의 산가에 도달하자마자, 반응 혼합물을 냉각시켰다. 수득된 폴리에스테르 폴리올은 다음 특성을 가졌다:
- [0066] 산가: 1.4 mg KOH/g
- [0067] OH 가: 121 mg KOH/g
- [0068] 점도: 12,000 mPas (50 °C 에서 측정)
- [0069] 115,000 mPas (실온에서 측정)
- [0070] 분자량 (M_w): 2,946 g/mol
- [0071] 분자량 (M_n): 1,898 g/mol
- [0072] 다분산도: 1.6 (GPC 로 측정).
- [0073] 실시예 1 에 따른 폴리에스테르 폴리올 중 시클릭 에스테르의 함량 및 통상적인 에스테르를 비교하였다. 이 소프탈산을 기반으로 하는 폴리에스테르 폴리올을 비교를 위해 선택하였다. GC-MS 방법을 사용하여 시클릭 에스테르의 비율을 결정하였다.
- [0074] 실시예 1 에 따라 수득된 폴리에스테르 폴리올 및 비교 에스테르 폴리올을 각각 헤드스페이스 바이알에 칭량하고 99.8% 에탄올과 혼합하였다. 이어서 용기를 단단히 밀봉하고 샘플을 70 °C 에서 2 시간 동안 추출하였다. 이어서 각 추출물로부터 1 ml 를 취하고, 내부 표준 (나프탈렌-D8) 과 혼합하고 GC-MS 를 사용하여 측정하였다. 샘플 당 약 1 g 의 물질이 추출되었다. 반응 인자 1 (RF = 1) 을 갖는 나프탈렌-D8 에 대해 확인을 수행하였다. 결과를 표 1 에 요약하였다.

표 1

샘플	사이클 유형	사이클 농도
기준	2AA + 2DEG	2,000 ppm
	AA + DEG	3,500 ppm
	AA + IA + 2DEG	6,200 ppm
	2IA + 2DEG	4,000 ppm
실시예 1	2AA + 2DEG	330-510 ppm
	AA + DEG	900 ppm
	AA + FDCA + 2DEG	820-940 ppm
	2FDCA + 2DEG	410 ppm

AA: 아디프산

DEG: 디에틸렌 글리콜

IA: 이소프탈산

FDCA: 푸란디카르복실산

[0075]

[0076]

표 1 에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 1 에 따른 폴리에스테르 폴리올 중 시클릭 에스테르의 비율은 비교 샘플에서보다 현저히 낮다. 비교 샘플에서, 15,700 ppm 의 시클릭 에스테르의 양이 발견되는 반면, 실시예 1 에 따른 폴리에스테르 폴리올 중 시클릭 에스테르의 양은 2,460 내지 2,760 ppm 이었다.

[0077]

2. 낮은 FDCA 함량을 갖는 푸란디카르복실산 (FDCA) 기반 폴리에스테르 폴리올의 합성

[0078]

205 g 의 아디프산 (41 mol.%), 16 g 의 재생 가능한 원료로부터의 2,5-푸란디카르복실산 (2.92 mol.%), 53 g 의 1,2-프로필렌 글리콜 (20.35 mol.%) 및 130 g 의 디에틸렌 글리콜 (35.73 mol.%) 을 질소 유입구, 서모커플, 교반기 및 증류 암을 갖는 1L 4구 플라스크에서 혼합하였다. 혼합물을 질소 스트림하에 200 ℃ 로 가열하고 대략 8 시간 동안 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 냉각시키고 원료의 총 중량을 기준으로 0.02 wt.% 의 티타늄 이소프로폭사이드를 첨가하고 반응 혼합물의 압력을 점진적으로 30 mbar 로 감소시켜 완전한 반응을 달성하였다. 2 이하의 산가에 도달하자마자, 반응 혼합물을 냉각시켰다. 수득된 폴리에스테르 폴리올은 다음 특성을 가졌다:

[0079]

산가: 0.2 mg KOH/g

[0080]

OH 가: 124 mg KOH/g

[0081]

점도: 2,400 mPas (실온에서 측정)

[0082]

분자량 (M_w): 3,094 g/mol

[0083]

분자량 (M_n): 1,779 g/mol

[0084]

다분산도: 1.7 (GPC 로 측정).

[0085]

3. 라미네이팅 접착제 I

[0086]

단계 1:

[0087]

79.33 g 의 에틸 아세테이트 및 91.06 g 의 실시예 1 로부터의 폴리에스테르 폴리올을 반응기에 넣고 혼합하였다. 균일한 혼합물이 존재하면, 샘플을 채취하여 물 함량을 결정하였다. 물 함량은 <300 ppm 이어야 한다.

[0088]

4,4'-MDI (첨가 비 4,4'-MDI:폴리에스테르 폴리올 = 물질의 양 NCO:OH = 1.9:1; NCO 함량 4,4'-MDI = 33.5%) 를 혼합물에 첨가하고 78 ℃ 에서 2.75 시간 동안 반응시켰다. 이론적 NCO 함량 (1.85% [+/- 0.1%]) 에 도달한 후, 냉각 장치를 켜고 75 ℃ 미만으로 냉각시켜 온도를 낮추었다.

- [0089] 단계 2:
- [0090] 75 °C 미만의 온도에 도달하자마자, 2.14 g 의 실란 접착 촉진제, 0.98 g 의 방향족 삼작용성 이소시아네이트 (Desmodur L 75) 및 4.02 g 의 지방족 삼작용성 이소시아네이트 (Desmodur N3300) 를 첨가하고 혼합물을 추가로 냉각시켰다.
- [0091] 혼합물을 15 분 동안 균질화하고 샘플을 취하여 NCO 함량을 결정하였다 (NCO 원하는 값 단계 2: 2.35%). 이어서 혼합물을 50 °C 내지 40 °C 의 온도로 추가로 냉각시키고 준비된 용기에 부었다.
- [0092] 필름 라미네이션
- [0093] DIN A4 크기의 필름 샘플을 와이어 닥터 블레이드를 사용하여 접착제로 코팅하고, 용매를 건조 캐비닛에서 증발시키고 필름을 롤 라미네이터를 사용하여 라미네이션하였다. 접착제가 AI/cPP 위치에 있는 PET/AI/cPP 복합체를 제조하였다. 플라스틱 코팅은 3.5 g/m² 이었다. 경화 후 결합 강도 (실온에서 14 일) 는 3.6/3.7 N/15 mm 였다.
- [0094] 멸균 후 결합 강도 (경화 후 134 °C 에서 45 분) 는 4.6/4.7 N/15 mm 이었는데, 이는 결합 강도가 4 N/15 mm 초과여야 한다고 규정하는 시장 요건을 충족한다.
- [0095] 4. 라미네이팅 접착제 II
- [0096] 실시예 2 에 따른 폴리에스테르 폴리올을 상기 명시된 비로 LA 7707 과 혼합하였다.
- [0097] 라미네이팅 접착제 LOCTITE LIOFOL LA 7707 / LA 6707 이 기준으로 선택되었다.
- [0098] LA 7707:
- [0099] 기본 성분: PPG400, PPG1000, 캐스터 오일 및 4,4'-MDI 기반 NCO-말단 예비중합체.
- [0100] NCO 함량: 12-12.6%
- [0101] 점도: 3,000-5,000 mPas (40 °C 에서 측정)
- [0102] LA 6707:
- [0103] 경화제 성분: 100% 폴리에스테르 PES 218 기반 OH-작용성
- [0104] OH 가: 135 +/- 6 mg KOH/g
- [0105] 점도: 2,000-3,000 mPas (20 °C 에서 측정)
- [0106] 중량 기준 혼합비 LA7707 / LA 6707: 100:75 (NC O:OH ~ 1.6)
- [0107] 폴리에스테르 비교를 위해, 40 °C 로 예열된 성분 LA 7707 을 각 경우에 실시예 2 에 따른 폴리에스테르 폴리올 및 LA 6707 과 1 회 연속 혼합하고 약 1 분 동안 손으로 균질화시켰다. 이를 위해, 500 g LA 7707 을 칭량하고 375 g LA 6707 및 실시예 2 에 따른 425 g 폴리에스테르 폴리올과 혼합하여 NCO:OH 비가 약 1.6 이 되게 하였다. 혼합물을 라미네이팅 기계 (폴리타입, 시험 기계) 의 롤 넘에 부었다. 1 m² 당 2 g 의 접착제 혼합물이 적용된 PET 필름을 캐리어 필름으로 사용하였다. 이어서 PE 필름을 공급하고 수득된 PET/PE 라미네이트를 권취하였다.
- [0108] 복합체를 실온에서 저장하고 롤로부터의 샘플의 결합 강도를 특정 시간 후에 결정하였다.
- [0109] 밀봉된 심 접착력은 14 일 후에 결정되었다. 또한, 샘플을 크리즈 시험이라고 지칭되는 것에 적용하였는데, 이 동안 샘플은 특정 시간 간격 후에 단단히 구부러지고 종이 클립으로 고정되고 오븐에서 80 °C 에서 1 시간 동안 보관되었다.
- [0110] 복합체를 시험하기 위해 DIN A4 크기의 샘플을 선택하였다. 상기 샘플은 모든 방향으로 (위쪽, 오른쪽, 아래쪽, 왼쪽으로) 한 번 접혀져서 가장자리가 다른 하나의 위에 있고 약 5 cm x 7.5 cm 면적의 접힌 끝 부분이 만들어졌다. 자를 사용하여 가장자리를 가벼운 압력으로 눌렀다. 4 곳을 접은 (four-fold) 복합체를 종이 클립으로 고정하고 오븐에서 80 °C 에서 1 시간 동안 보관하였다. 이어서, 샘플을 오븐에서 꺼내고 펼쳐서 육안으로 검사하였다. 박리를 확인할 수 있는 경우, 시험을 실패한 것으로 평가하였다. 샘플이 크리즈 시험을 통과한 경우, 결합 강도가 매우 높아 라미네이트는 기계적 및 열적 하중을 견딜 수 있다.

[0111] 시험 결과를 표 2 에 요약하였다:

표 2

		비교	본 발명
결합 강도 [N/15 mm]			
	1 일	2.5	2.2
	2 일	2.8	3.0
	3 일	3.0	3.2
	4 일	3.4	3.4
	7 일	3.3	3.3
	14 일	분리 불가	분리 불가
밀봉된 심 접착력 [N/15 mm]			
	14 일	38	41
크리프 시험			
	1 일	불충분	불충분
	2 일	OK	OK

[0112]

[0113] 표에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 접착제는 종래의 접착제와 비교할 수 있거나 또는 부분적으로 능가하는 만족스러운 결과를 나타낸다.