



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년04월29일  
(11) 등록번호 10-1972774  
(24) 등록일자 2019년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 175/04 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)  
C09J 7/21 (2018.01)  
(52) CPC특허분류  
C09J 175/04 (2013.01)  
C09J 11/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0046133  
(22) 출원일자 2017년04월10일  
심사청구일자 2017년04월10일  
(65) 공개번호 10-2018-0114414  
(43) 공개일자 2018년10월18일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2007051282 A\*  
JP2013082919 A  
KR101709909 B1\*  
JP2001288366 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 빅스  
경상북도 구미시 1공단로 86-42 (공단동)  
(72) 발명자  
한영철  
대구광역시 달서구 장기로 145 성당래미안e-편한  
세상2단지아파트 219동 1002호  
김덕한  
경상북도 칠곡군 석적읍 석적로 955-19 우방신천  
지아파트 206동 1805호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유호일

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **비팽창 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이를 이용한 코팅원단의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 비팽창(non-swelling) 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이를 이용한 코팅원단의 제조방법에 관한 것으로, 상기 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 (a) 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란(EO/THF)의 몰비율이 5/5로 제조되는 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란 블록 코폴리머(EO/THF block copolymer)로 구성되는 친수성 폴리에테르 폴리올 10 ~ 40 중량%; (b) 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 1종으로 구성되는 소수성 폴리에테르 폴리올 0 ~ 25중량%; (c) 수평균분자량 3,000 ~ 5,000인 반응성 실리콘 오일 1 ~ 3중량%; (d) 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 헥산다이올 중에서 선택되는 어느 1종 이상의 디올에 아디픽산 또는 이소프탈산을 단독 또는 동시에 반응시켜 제조한 수평균분자량 2,000 ~ 4,000이고 수산기가 25 ~ 55mgKOH/g인 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤(PCL)을 1 : 0.8 ~ 1.2의 중량비로 블렌딩하여 제조되는 폴리에스테르 폴리올 30 ~ 60중량%; (e) 디이소시아네이트 15 ~ 30중량%; (f) 흡습제 0.5 ~ 1중량%; (g) 접착보강제 1 ~ 5중량%; (h) 촉매 0.1중량%의 비율로 이루어지는 점도 4,000 ~ 12,000cps/100℃, NCO함량 1.8 ~ 3.0중량%인 것을 특징으로 한다.

상기 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 수평균분자량 1,000 ~ 2,000 수준의 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란 블록 코폴리머(EO/THF block copolymer)를 이용하여 제조된 친수성 폴리에테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 혼합하여 투습성과 비팽창(non-swelling) 특성을 부여함으로써 표면특성과 내수접착강도가 향상되며, 여기에 비팽창 특성의 강화를 위한 반응성 실리콘 오일과 반응속도의 조절을 위한 흡습제 및 접착력의 향상을 위한 접착보강제 등을 함유함으로써 투습성과 접착강도가 우수하고 저장 및 가공 안정성이 양호하게 되는 효과가 있다. 또한, 용제를 사용하지 않는 100% 고형분의 친환경 폴리우레탄 접착제로서 열용융에 의해 섬유소재에 접착되기 때문에 용제의 휘발이 이루어지는 건조과정 없이 접착강도와 박리강도 등의 물성이 우수하고 부드러운 촉감을 갖는 코팅원단을 제조할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류  
*C09J 7/21* (2018.01)

(72) 발명자

**오경석**

대구광역시 수성구 지산로14길 83 동서무학아파트  
101동 1913호

**양정환**

대구광역시 수성구 노변로 55 수성월드메르디앙아  
파트 104동 1403호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0003952

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 경제협력권산업 육성사업

연구과제명 의복내 기후(32℃, 50%RH) 제어성능이 우수한 스포츠레저용 소재 및 Clothing System 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)비에스지

연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(a) 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란(EO/THF)의 몰비율이 5/5로 제조되는 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란 블록 코폴리머(EO/THF block copolymer)로 구성되는 친수성 폴리에테르 폴리올 10 ~ 40중량%;

(b) 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 1종으로 구성되는 소수성 폴리에테르 폴리올 0 ~ 25중량%;

(c) 수평균분자량 3,000 ~ 5,000인 반응성 실리콘 오일 1 ~ 3중량%;

(d) 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 핵산다이올 중에서 선택되는 어느 1종 이상의 디올에 아디픽산 또는 이소프탈산을 단독 또는 동시에 반응시켜 제조한 수평균분자량 2,000 ~ 4,000이고 수산기가 25 ~ 55mgKOH/g인 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤(PCL)을 1 : 0.8 ~ 1.2의 중량비로 블렌딩하여 제조되는 폴리에스테르 폴리올 30 ~ 60중량%;

(e) 디이소시아네이트 15 ~ 30중량%;

(f) 흡습제 0.5 ~ 1중량%;

(g) 접착보강제 1 ~ 5중량%;

(h) 촉매 0.1중량%;

의 비율로 이루어지는 점도 4,000 ~ 12,000cps/100℃, NCO함량 1.8 ~ 3.0중량%인 것을 특징으로 하는 비팽창 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 흡습제(f)는 반응속도의 조정을 위하여 파라-톨루엔설포닐 이소시아네이트(p-Toluenesulfonyl Isocyanate)를 사용하는 것을 특징으로 하는 비팽창 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 접착보강제(g)는 친수성 폴리에테르 폴리올 및 반응성 실리콘 오일의 사용에 의한 접착력을 보강하기 위하여 자이렌-글리콜 레진을 사용하는 것을 특징으로 하는 비팽창 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제.

**청구항 6**

제1항, 제4항, 제5항 중의 어느 한 항에 기재된 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제를 80 ~ 120℃의 온도로 용융시키고 섬유원단에 5 ~ 50g/m<sup>2</sup>의 양으로 도포한 다음, 온도 30 ~ 50℃ 및 상대습도 70 ~ 100%의 조건에서 12 ~ 48시간 동안 숙성시키는 것을 특징으로 하는 비팽창 특성을 가지는 코팅원단의 제조방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 코팅원단은 투습도 3,000 ~ 5,000g/m<sup>2</sup>day, 박리강도 18 ~ 27kgf/2cm인 것을 특징으로 하는 비팽창 특성을 가지는 코팅원단의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 비팽창(non-swelling) 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이를 이용한 코팅원단의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 특성의 친수성 폴리에테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 혼합 사용하여 투습성과 비팽창 특성을 부여하며, 여기에 비팽창 특성의 강화를 위한 반응성 실리콘과 반응속도의 조정을 위한 흡습제 및 접착력의 향상을 위한 접착보강제 등을 함유함으로써 투습성과 접착강도가 우수하고 저장 및 가공 안정성이 양호한 비팽창 특성을 가지는 섬유소재 코팅용 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이를 이용한 코팅원단의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 환경문제가 중요한 이슈가 되고 있으며, 이에 따라 다양한 분야에서 환경오염을 최소화 하는 제품의 개발이 요구되고 있다. 이러한 요구에 따라 반응성 핫멜트 접착제는 용제를 사용하지 않는 100% 고형분의 친환경 제품으로 용제의 휘발이 이루어지는 건조과정 없이 열용융 후 피착체에 접착되고 이후 대기 중의 습기에 의하여 우수한 접착력을 발휘하는 제품이다.

[0003] 위와 같은 반응성 핫멜트 접착제는 화학적 가교결합을 이용하여 접착력과 구조적 강도가 발휘되기 때문에 기존의 핫멜트 접착제보다 우수한 물성을 가지고 가공성이 용이한 장점이 있어 자동차, 건축, 의류 등의 다양한 소재들에 적용되고 있다. 이에 따라 핫멜트 소재에 대한 관심과 특성의 개선에 대한 필요성이 증가하고 있으며, 야외 활동이 증가함에 따라 야외에서의 기능성 향상을 위한 요구도 증가하고 있다.

[0004] 이러한 환경의 변화에 따라 투습방수성 소재에 대한 요구가 증가하고 있으며, 이에 핫멜트 접착제의 적용시 도트롤(Dot roll) 또는 그라비아롤(Gravure roll) 등을 이용하여 기능성 멤브레인과 원단을 접착하여 투습성을 부여하고 있으나, 이때 사용되는 핫멜트로 인하여 투습성이 감소되어 핫멜트 접착제의 활용에 제약이 되고 있다.

[0005] 참고로, 핫멜트 접착제는 열에 의해 용융시켜 적용하기 때문에 휘발성 유기용제를 사용하지 않는 친환경 접착제로서 사용이 증가되고 있으며, 최근에는 인체에 대한 유해성이 있는 휘발성 유기화합물의 배출 이외에도 지구온난화를 방지하기 위한 노력이 환경보호의 관점에서 제도화되고 있다. 이런 각국의 세계적인 노력의 일환으로 이산화탄소 배출이 적은, 즉 LCA(Life Cycle Assessment)값이 낮은 수지의 사용이 요구되고 있다.

[0006] 핫멜트 접착제는 실온에서 고체물질이지만 열을 가하면 유체상태로 용융되어 피착체에 대해 접착력을 갖게 되며, 용융된 상태의 핫멜트 접착제를 냉각시키면 고체형태로 회복되어 응집력을 회복한다. 접착력은 표면의 구멍이나 요철에 의해 액상의 접착제가 흘러 들어가 접착력을 높이는 투모효과에 영향을 받는데, 이 효과를 잘 이용하기 위해서 핫멜트 접착제는 용융되었을 때 충분한 흐름성이 필요하므로 적절한 점도를 갖게 하기 위하여 높은 온도에서 용융시켜 사용하고 있는 실정이다. 그러나 본 발명에 사용되는 반응성 핫멜트 접착제는 피착체에 도포 후 수분을 흡수하여 핫멜트 접착제 내부에서 화학적인 결합력이 이루어져 열안정성이 우수할 뿐만 아니라 기계적 강도도 기존의 일반적인 핫멜트 접착제 보다 우수한 특성을 가진다.

[0007] 종래의 범용 핫멜트 접착제는 주로 에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 주성분으로 하고, 접착력을 향상시키기 위한 증점착제(Tackifier) 및 점도를 낮추기 위한 왁스로 구성된다. 에틸렌비닐아세테이트는 비닐아세테이트의 비율이 20 ~ 40중량% 정도인 것이 일반적인데, 증점착제는 검 로진, 로진에스테르, C5 석유수지, C9 석유수지, 쿠마론수지, 아크릴변성 석유수지 등이 사용되며, 왁스로는 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스 등이 사용된다. 그러나 왁스와 에틸렌비닐아세테이트의 상용성이 좋지 않으면 점도를 효과적으로 낮추지 못할 뿐만 아니라 사용온도에서 상분리가 일어나 접착력을 현저히 감소시켜 접착제의 기능을 갖기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[0008] 이러한 핫멜트 접착제의 문제점을 해결하기 위해, 대한민국 공개특허공보 제10-2008-0088628호에서는 폴리올(A)과 폴리이소시아네이트(B)를 반응시켜 얻어지는 우레탄 프리폴리머를 함유하고, 그 폴리올(A)이 폴리올(A)의

전량에 대하여 폴리카보네이트 폴리올(a1)을 40질량%~80질량%, 폴리테트라메틸렌글리콜(a2)을 5질량%~40질량%, 및 지방족 폴리카르복시산 및 방향족 폴리카르복시산을 포함하는 폴리카르복시산과, 비스페놀A에 알킬렌옥사이드를 부가하여 얻어지는 폴리에테르 폴리올을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 폴리올(a3)을 5질량%~40질량% 함유하는 습기 경화성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이것을 사용한 적층 시트가 제공되며, 이 접착제에 의하면, 적층 시트의 유연한 촉감을 손상시키지 않고 가혹한 세탁조건 하에서의 세탁을 반복하여 행한 후에도 뛰어난 접착강도를 유지할 수 있다고 한다.

[0009] 또한, 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0041692호는 비스페놀A에 알킬렌옥사이드가 부가된 폴리올과, 지방족 폴리카르복시산과 방향족 폴리카르복시산을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르폴리올(a-1), 결정성 폴리에스테르 폴리올(a-2), 및 2000~25000의 수평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌글리콜(a-3)을 포함하는 폴리올(A)과 폴리이소시아네이트(B)를 반응시켜 얻어지는 우레탄 프리폴리머를 함유하는 습기경화형 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 그것을 사용한 적층체 및 투습필름에 관한 것으로서, 스포츠 웨어나 레인코트, 구두, 소방복, 군복 등의 제조에 호적(好適)하게 사용할 수 있다고 기재되어 있다.

[0010] 그리고 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0022764호를 보면, 아크릴수지, 폴리우레탄수지, 폴리에스테르수지, 톨루엔 디이소시아네이트 트라이머(Toluene Diisocyanate Trimer, TDI Trimer), 시클로헥실메탄 디이소시아네이트(Cyclohexylmethane diisocyanate, H<sub>12</sub>MDI), 톨루엔 디이소시아네이트(Toluene Diisocyanate, TDI), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, MDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(Hexamethylene Diisocyanate, HMDI) 및 폴리프로필렌글리콜(PPG)를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 상기 제1 혼합물에 계면활성제를 혼합하여 제2 혼합물을 만드는 단계(단계 2); 및 상기 제2 혼합물을 교반하여 친환경 접착제 조성물을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 친환경 접착제 조성물의 제조방법을 개시하고 있는바, 이는 접착력이 우수하면서도 황변현상이 발생하지 않고 경화가 신속하게 이루어지며, 중금속이나 휘발성 유기화합물(VOC)을 포함하고 있지 않다는 장점이 있다.

[0011] 한편, 본 발명에서는 핫멜트 접착제에 투습성을 부여하기 위하여 사용되는 PEG와 같은 친수성 폴리올은 접착제의 친수화로 인해 팽창현상(swelling)으로 인해 불량한 표면특성과 내수접착강도의 하락 및 친수성 폴리올의 특성으로 인해 공기 중의 수분을 보다 빠르게 흡수하는 문제점이 개선된 투습성 섬유소재 코팅용 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제를 제조하고 이를 이용한 코팅원단을 개발하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2008-0088628호(공개일자 : 2008. 10. 02)
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0041692호(공개일자 : 2010. 04. 22)
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0022764호(공개일자 : 2011. 03. 08)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명의 목적은 특정의 친수성 폴리에테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 혼합 사용하여 투습성과 비팽창(non-swelling) 특성을 부여함으로써 종래의 PEG와 같은 친수성 폴리올의 사용으로 인해 발생하는 불량한 표면특성과 내수접착강도의 하락을 방지하며, 또한 비팽창 특성의 강화를 위한 반응성 실리콘 오일과 반응속도의 조정을 위한 흡습제 및 접착력의 향상을 위한 접착보강제를 함유함으로써 투습성과 접착강도가 우수하고 저장 및 가공 안정성이 양호한 비팽창 특성을 가지는 섬유소재 코팅용 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이를 이용한 코팅원단의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명에 의한 비팽창 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 (a) 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 친수성 폴리에테르 폴리올 10 ~ 40중량%; (b) 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 소수성 폴리에테르 폴리올 0 ~ 25중량%; (c) 수평균분자량 3,000 ~ 5,000인 반응성

실리콘 오일 1 ~ 3중량%; (d) 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 헥산다이올 중에서 선택되는 어느 1종 이상의 디올에 아디픽산 또는 이소프탈산을 단독 또는 동시에 반응시켜 제조한 수평균분자량 2,000 ~ 4,000이고 수산기가 25 ~ 55mgKOH/g인 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤(PCL)을 1 : 0.8 ~ 1.2의 중량비로 블렌딩하여 제조되는 폴리에스테르 폴리올 30 ~ 60중량%; (e) 디이소시아네이트 15 ~ 30중량%; (f) 흡습제 0.5 ~ 1중량%; (g) 접착보강제 1 ~ 5중량%; (h) 촉매 0.1중량%의 비율로 이루어지는 점도 4,000 ~ 12,000cps/100℃, NCO함량 1.8 ~ 3.0중량%인 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 친수성 폴리에테르 폴리올(a)은 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란 (EO/THF)의 몰비율이 5/5로 제조되는 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란 블록 코폴리머(EO/THF block copolymer)로 구성되며, 상기 소수성 폴리에테르 폴리올(b)은 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 1종을 사용한다.

[0016] 또한, 상기 흡습제(f)는 반응속도의 조정을 위하여 파라-톨루엔설포닐 이소시아네이트(p-Toluenesulfonyl Isocyanate)를 사용하며, 상기 접착보강제(g)는 친수성 폴리에테르 폴리올 및 반응성 실리콘 오일의 사용에 의한 접착력을 보강하기 위하여 자이렌-글리콜 레진을 사용한다.

[0017] 그리고 본 발명에 의한 비팽창 특성을 가지는 코팅원단의 제조방법은 상기 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제를 80 ~ 120℃의 온도로 용융시키고 섬유원단에 5 ~ 50g/m<sup>2</sup>의 양으로 도포한 다음, 온도 30 ~ 50℃ 및 상대습도 70 ~ 100%의 조건에서 12 ~ 48시간 동안 숙성시켜 제조되며, 상기 코팅원단은 투습도 3,000 ~ 5,000g/m<sup>2</sup>day, 박리강도 18 ~ 27kgf/2cm인 것을 특징으로 하고 있다.

**발명의 효과**

[0018] 본 발명의 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 수평균분자량 1,000 ~ 2,000 수준의 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란 블록 코폴리머(PO/THF block copolymer)를 이용하여 제조된 친수성 폴리에테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 혼합하여 투습성과 비팽창(non-swelling) 특성을 부여함으로써 표면특성과 내수접착강도가 향상되며, 여기에 비팽창 특성의 강화를 위한 반응성 실리콘 오일과 반응속도의 조정을 위한 흡습제 및 접착력의 향상을 위한 접착보강제 등을 함유함으로써 투습성과 접착강도가 우수하고 저장 및 가공 안정성이 양호하게 되는 효과가 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 용제를 사용하지 않는 100% 고형분의 친환경 폴리우레탄 접착제로서, 열용융에 의해 섬유소재에 접착되기 때문에 용제의 휘발이 이루어지는 건조과정 없이 접착강도와 박리강도 등의 물성이 우수하고 부드러운 촉감을 갖는 코팅원단을 제조할 수 있는 장점이 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 이하에서는 본 발명에 의한 비팽창 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이를 이용한 코팅원단의 제조방법에 대하여 상세하게 설명하기로 하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 예시하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0021] 본 발명에 의한 비팽창 특성을 가지는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 (a) 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 친수성 폴리에테르 폴리올 10 ~ 40중량%; (b) 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 소수성 폴리에테르 폴리올 0 ~ 25중량%; (c) 수평균분자량 3,000 ~ 5,000인 반응성 실리콘 오일 1 ~ 3중량%; (d) 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 헥산다이올 중에서 선택되는 어느 1종 이상의 디올에 아디픽산 또는 이소프탈산을 단독 또는 동시에 반응시켜 제조한 수평균분자량 2,000 ~ 4,000이고 수산기가 25 ~ 55mgKOH/g인 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤(PCL)을 1 : 0.8 ~ 1.2의 중량비로 블렌딩하여 제조되는 폴리에스테르 폴리올 30 ~ 60중량%; (e) 디이소시아네이트 15 ~ 30중량%; (f) 흡습제 0.5 ~ 1중량%; (g) 접착보강제 1 ~ 5중량%; (h) 촉매 0.1중량%의 비율로 이루어지며, 점도 4,000 ~ 12,000cps/100℃, NCO함량 1.8 ~ 3.0중량% 범위로 형성된다.

[0022] 일반적으로, 폴리우레탄 수지는 중합체 중에 이소시아네이트기(-NCO)와 수산기(-OH)의 반응에 의해서 생성된 우레탄결합을 기본으로 하여 생성된 수지이고 그 원료로서 폴리올, 이소시아네이트, 체인확장제 등이 있으며, 각종 용제가 첨가되어 용액중합방법으로 제조된다. 이에 따라 폴리우레탄 수지의 특징은 피막강도, 접착강도가 크기 때문에 얇은 코팅막의 제조가 가능하고 코팅피막의 탄력성이 풍부하여 촉감이 부드럽고 다공질막 필름으로 제조할 수 있어 투습성 및 통기성을 부여할 수 있을 뿐만 아니라 내한성이 우수하며, 또한 가소제를 사용하지

않고 가공하기 때문에 가소제로 인하여 발생하는 작업성 문제가 적다.

- [0023] 그리고 폴리올(Polyol)은 이소시아네이트(Isocyanate)와 함께 반응하여 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 활성 수소화합물로서 분자 중에 하이드록실기, 카르복실기, 아민기 등의 활성수소기를 2개 이상 가진 것을 말한다. 이들 폴리올은 그 분자량에 따라 사용용도가 구분되는데, 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 글리세린(Glycerine), 부탄디올(Butanediol), 트리메틸올 프로판(Trimethylol propane) 등과 저분자량 폴리올은 쇠연장제 또는 가교제로 사용되고 평균분자량 8,000까지의 고분자량 폴리올은 실제 폴리우레탄 제조용으로 사용된다.
- [0024] 위와 같이, 폴리올은 분자구조, 분자량, 작용기(functionality) 그리고 OH-value에 따라 다양한 종류가 사용되고 있으며, 폴리우레탄의 물성에 직접적인 영향을 미친다. 예를 들면, 폴리에스테르 폴리올을 사용한 폴리우레탄은 폴리에테르 폴리올을 사용한 폴리우레탄에 비하여 인장강도, 경도와 신율이 높고 난연성이 우수할 뿐만 아니라 내화학적, 내약품 특성이 우수하여 산화에 강하다. 또한, 폴리에스테르 원단과의 접착력이 우수한 반면에 폴리에테르 폴리올과는 달리 가수분해하는 성질이 있어 내수성이 약하다는 것이 단점이다. 그러나 폴리에테르 폴리올을 사용한 폴리우레탄은 탄성이 우수하고 산과 알칼리에 대한 우수한 내구성을 보여주기 때문에 고온 다습한 환경 하에서도 사용이 가능하다.
- [0025] 한편, 본 발명의 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 기본적으로 투습성의 발현을 위한 친수성 폴리에테르 폴리올(a)과 반응성 실리콘 오일(c), 그리고 디이소시아네이트(e)로 이루어진 폴리우레탄 프리폴리머와 핫멜트 접착제의 물성구현을 위한 폴리에스테르 폴리올(d) 및 소수성 폴리에테르 폴리올(b) 등을 포함하여 구성된다.
- [0026] 상기 폴리우레탄 프리폴리머는 친수성 폴리에테르 폴리올(a)과 비팽창 특성의 부여를 위한 반응성 실리콘 오일(c)을 디이소시아네이트(e)와 1차 반응시켜 생성한 것으로, 여기에서 사용가능한 친수성 폴리에테르 폴리올로는 에틸렌 옥사이드의 유도체로 얻어진 폴리올에서 얻어진 제품군을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 프로필렌옥사이드/에틸렌옥사이드 블록 코폴리머(EO/THF block copolymer), 폴리에틸렌글리콜(PEG)이 사용가능하다.
- [0027] 상기 에틸렌옥사이드/테트라하이드로퓨란 블록 코폴리머(EO/THF block copolymer)는 EO/THF의 몰비율이 3/7, 5/5, 7/3인 코폴리머를 모두 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 5/5의 몰비율로 제조된 핫멜트 접착제가 보다 안정적인 투습도와 비팽창 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 또한, EO/THF block copolymer의 수평균분자량이 1,000 ~ 4,000인 제품을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 수평균분자량 1,000 ~ 2,000 수준이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 제품이 비교적 높은 투습도와 저장 및 가공 안정성을 가지는 것으로 확인되었다.
- [0028] 또한, 본 발명에 의한 핫멜트의 투습도의 향상을 위하여 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 폴리올 중량 대비 0 ~ 10중량% 정도로 사용할 수 있으나, 물성의 저하와 팽창 특성을 최소화하기 위해 분자량이 500 ~ 1500 이하인 제품이 사용되어야 한다. 이보다 분자량이 높은 PEG를 사용할 경우 투습도의 향상을 가져올 수 있지만 팽창성(swelling)이 증가하며, 이보다 낮은 분자량의 PEG를 사용할 경우 투습도가 낮아진다.
- [0029] 상기 친수성 폴리에테르 폴리올(a)은 핫멜트 접착제 총량을 기준으로 10 ~ 40중량% 범위로 사용하게 되는바, 친수성 폴리에테르 폴리올의 비율이 40중량%를 넘을 경우 반응성 핫멜트 접착제의 강도와 접착력이 떨어지며, 10중량%보다 낮을 경우 투습성이 낮게 발현된다. 상기 친수성 폴리에테르 폴리올은 반응 전에 충분히 열건조하여 폴리올 중의 수분을 최소화한 뒤 반응에 사용한다.
- [0030] 또한, 본 발명에서 핫멜트 접착제의 기계적 강도와 촉감 최적화를 위해 선택적으로 사용되는 소수성 폴리에테르 폴리올(b)은 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 및 폴리테트라메틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 1종을 사용할 수 있으며, 그 중에서도 수평균분자량 1,000 ~ 2,000이고 수산기가 56 ~ 110mgKOH/g인 폴리프로필렌글리콜이 가장 바람직하다. 상기 소수성 폴리에테르폴리올은 핫멜트 접착제 총중량을 기준으로 25% 이하의 중량비로 적용하는 것이 가능하다.
- [0031] 본 발명에서 비팽창(non-swelling) 특성의 극대화하기 위해 사용되는 반응성 실리콘 오일(c)은 수평균분자량 1,000 ~ 5,000인 mono-terminal type과 bi-terminal type의 반응성 실리콘 오일을 반응 중에 적용하거나 비반응성 실리콘 오일에 블렌딩하여 사용할 수 있으며, 비팽창 특성의 극대화를 위하여서는 수평균분자량 3,000 ~ 5,000인 bi-terminal type의 반응성 실리콘 오일을 1차 반응에서 접착제 총량 대비 1 ~ 5% 정도로 적용하는 것이 좋으며, 보다 바람직하게는 1 ~ 3중량% 범위가 가장 좋다. 비반응성 실리콘오일을 적용할 시에는 비팽창 특성이 우수하게 발현되지만 접착력이 현저하게 저하되며, 반응성 실리콘 오일을 5% 이상으로 적용할 시에도 이와 같은 현상이 관찰된다.
- [0032] 본 발명의 폴리우레탄 접착제를 제조하기 위한 폴리올로는 목적물인 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 점도와 접착력 등의 특성을 고려하여 유동성이 좋은 폴리에테르 폴리올과 접착력이 우수한 폴리에스테르 폴리올을 혼합

하여 사용하였다. 이때 상기 폴리올은 핫멜트 접착제 총중량을 기준으로 폴리에테르 폴리올 10 ~ 40중량%와 폴리에스테르 폴리올 30 ~ 60중량%의 범위로 혼합하는 것이 우수한 유동성과 강한 접착력을 발휘하기에 적합하며, 상기 범위를 벗어나면 점도와 촉감 그리고 수지 자체의 접착력이 떨어지게 되는 물론이다.

- [0033] 상기 폴리에스테르 폴리올(d)은 디카르복실산 및 디올에서 유도되고/되거나 히드록시카르복실산 또는 상응하는 락톤 또는 락타이드에서 유도된 폴리에스테르로서, 예를 들면 폴리네오펜틸 아디페이트와 같이 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 헥산다이올에서 중에서 선택된 어느 1종 이상의 디올과 아디픽산 또는 이소프탈산을 단독 또는 동시에 반응시켜 수평균분자량 2,000 ~ 4,000이고 수산기가 25 ~ 55mgKOH/g 범위의 통상적인 방법으로 제조한 비결정성 또는 결정성 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤(PCL)을 1 : 0.8 ~ 1.2의 중량비로 블렌딩하여 제조한다.
- [0034] 상기와 같이 제조된 폴리에스테르 폴리올(d)은 전체 폴리올의 투입량에 대비하여 60 ~ 80중량% 수준인 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나면 점도와 촉감 그리고 수지의 접착력이 떨어진다. 그리고 최종 폴리우레탄 핫멜트 접착제에 대한 전체 폴리올의 비율은 70 ~ 85중량%가 적합하며, 폴리올의 비율이 70중량% 미만일 경우 촉감과 접착력이 저하 되고 85중량%를 초과하면 접착층의 강도가 저하될 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 핫멜트 수지의 반응을 위한 디이소시아네이트(e)는 통상의 폴리우레탄의 제조에 사용되는 방향족 이소시아네이트 화합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 변성 디페닐메탄 디이소시아네이트(polycarbodiimide-modified diphenylmethane diisocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 또는 이들 중 1종 이상의 혼합물로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 특히 MDI에 변성 MDI를 10 ~ 20%의 몰비율로 혼합하여 사용하는 것이 좋다.
- [0036] 또한, 본 발명의 반응성 핫멜트 접착제는 반응에 사용되는 친수성(a) 및 소수성 폴리에테르 폴리올(b) 그리고 반응성 실리콘 오일(c)을 디이소시아네이트(e)와 원샷(one shot)으로 단순 혼합하고 반응시켜 핫멜트 접착제를 제조할 수 있으나, 이는 1차로 친수성 폴리올(a)과 반응성 실리콘 오일(c)을 디이소시아네이트(e)와 혼합한 후에 소수성 폴리에테르 폴리올(b)을 반응시켜 핫멜트 접착제를 제조하는 2단계 반응보다 낮은 비팽창 특성을 가지는 핫멜트 접착제가 제조되므로, 동일한 조건에서 핫멜트 접착제의 팽창 특성을 극대화하기 위해서는 2단계 반응이 유리한 것으로 확인된다.
- [0037] 상기 디이소시아네이트(e)를 적용한 1차 반응에 의해 80 ~ 90℃의 온도에서 1 ~ 2시간 동안 반응시켜 제조된 반응성 핫멜트 접착제는 NCO함량 2.5 ~ 3.5중량%, 점도 1,000 ~ 10,000cps/100℃의 범위를 가진다. 1차 반응 후 남은 친수성(a) 또는 소수성 폴리에테르 폴리올(b)을 투입하여 동일한 조건에서 2시간 동안 2차 반응을 실시하면 점도 4,000 ~ 12,000cps/100℃, NCO함량 1.8 ~ 3.0중량%의 범위를 가지게 된다.
- [0038] 이와 같이 합성된 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 NCO함량이 3.0중량%보다 높을 경우 최종 코팅제품에서 기계적 물성은 향상되지만 촉감이 대체로 저하된다. 또한, 점도가 상기 범위보다 높을 경우에는 일정 수준까지 촉감은 향상되지만 가공성이 떨어지며, 이보다 낮을 경우 직물 사이로 접착제 침투가 많아지게 되어 코팅된 직물의 촉감이 딱딱해진다.
- [0039] 한편, 친수성 폴리머의 흡습성은 핫멜트 접착제 반응 시의 반응성을 떨어뜨리고 습기를 흡수하여 경화가 진행되는 반응성 핫멜트 접착제의 특성상 저장 또는 가공 시 수분을 보다 빨리 흡수하여 경화반응을 일으키기에 촉감 및 물성 저하의 원인이 되는 것으로 확인되었다. 이에 따라 반응 후의 저장 안정성과 가공 시에 반응초기의 흡습특성을 최소화하고 반응속도 및 오픈타임을 조정하기 위하여 반응 후 흡습제(f)를 사용한다. 이 흡습제(f)로는 일반적으로 사용되는 겔형의 흡습제나 반응성 흡습제등을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 부반응의 최소화 및 접착성, 투습성의 최적화를 위하여 파라-톨루엔설포닐 이소시아네이트(p-Toluenesulfonyl Isocyanate) 계열의 흡습제를 전체 중량 대비 0.5 ~ 1중량% 범위로 사용하였다.
- [0040] 또한, 본 발명에서는 친수성 폴리에테르 폴리머 및 반응성 실리콘 오일의 사용으로 인하여 저하되는 접착력을 보강하기 위한 접착보강제(g)로 사이렌-글리콜 레진을 전체 중량 대비 1 ~ 5중량% 범위로 적용하였다.
- [0041] 다음으로, 본 발명의 비팽창 특성을 가지는 코팅원단의 제조방법은 상기 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제를 80 ~ 120℃의 온도로 용융시키고 섬유원단에 5 ~ 50g/m<sup>2</sup>의 양으로 도포한 다음, 온도 30 ~ 50℃ 및 상대습도 70 ~ 100%의 조건에서 12 ~ 48시간 동안 숙성시켜 이루어진다.
- [0042] 상기 핫멜트 접착제는 80 ~ 120℃의 용융설비를 이용하여 용융된 후에 5,000 ~ 20,000cps/100℃의 점도에서 닥터블레이드와 그라비아롤 또는 전면롤을 이용하여 투습방수 기능성 필름에 코팅되고 코팅된 면이 직물과 합치되어 접착이 이루어지며, 전사되는 접착제의 도포량은 5 ~ 50g/m<sup>2</sup>이 적당하다. 상기 핫멜트 접착제의 도포량이

5g/m<sup>2</sup> 미만은 접착력이 떨어지고 50g/m<sup>2</sup>를 초과하면 제품의 촉감이 저하되며, 상기와 같이 합지된 원단은 권취한 후 숙성을 실시한다.

[0043] 본 발명의 반응형 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 폴리우레탄 접착제 말단의 이소시아네이트기와 직물, 기능성 필름 그리고 공기 중에 함유된 수분과 반응하여 기존의 핫멜트 접착제보다 강인한 접착력과 기계적 물성을 발휘한다. 그러므로 섬유소재용 직물 본딩이나 라미네이팅 공정을 실시한 후에 30 ~ 50℃의 온도 및 70% 이상의 상대습도 하에서 12시간 이상 숙성공정을 거쳐야 최적의 물성이 발현된다.

[0044] 상기와 같이, 본 발명의 반응성 핫멜트 접착제를 적용한 코팅원단은 투습도가 3,000 ~ 5,000g/m<sup>2</sup>day(ASTM E96 BW법(32℃×50%RH))으로서, 비반응성 실리콘을 적용한 경우와 유사한 비팽창(non-swelling) 특성을 나타내며, 이를 통하여 제조된 코팅섬유소재는 18 ~ 27kgf/2cm의 박리강도와 더불어 우수한 촉감을 가진다.

[0045] 이하에서는 본 발명에 의한 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제 및 이를 이용하여 제조한 코팅원단을 실험한 실시예를 살펴보기로 하되, 당업자가 용이하게 이해하고 실시할 수 있을 정도의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[0046] [실시예 1] ~ [실시예 3], [비교예 1] ~ [비교예 3]

[0047] 3리터 3구 환류 반응기의 질소 분위기 하에서 EO/THF copolymer 860g, bi-termial type의 반응성 실리콘 오일 18g, 산화방지제 3g을 넣고 충분히 교반한다. MDI 437g, 변성 MDI 82g, 습기 경화형 촉매(DMDEE) 3g, 탈포제(modaflow) 12g을 넣고 NCO값이 2.7 ~ 3.5중량%가 될 때까지 80 ~ 100℃에서 2시간 동안 반응시킨다. NCO값이 안정화 되면 폴리카프로락톤 729g과 폴리에스테르 폴리올 582g, 자이렌-글리콜 레진 30g을 투입하여 80 ~ 100℃의 온도에서 2시간 동안 반응시킨 후 미반응 이소시아네이트의 제거를 위해 진공 하에서 1시간 동안 반응시킨다. NCO값이 2.2 ~ 3.0중량%가 되면 반응을 종결하고 흡습제 16g과 무수프탈산 3g을 넣고 잘 교반하여 준다. 각 구성성분의 배합을 달리하는 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제에 대한 합성을 아래 [표 1]과 같은 조성으로 실시하였다.

표 1

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
EO/THF copolymer	860	650	1,060	0	860	860
PEG	0	0	270	500	0	0
Reactive silicone	18	14	28	21	0	18
PCL	729	729	729	729	729	729
Polyester polyol	582	582	582	582	582	582
PPG	0	300	0	200	0	0
Isocyanate	519	640	699	738	516	519
흡습제	16	17	10	16	16	0
접착보강제	30	32	37	30	30	0

[0049] [실험예]

[0050] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따라 각각 제조된 핫멜트 접착제에 대하여 접착강도, 기계적 강도, 투습도, 비팽창 특성, 촉감 등을 아래와 같은 방법으로 측정하고 그 결과를 [표 2]에 나타내었다.

[0051] - 접착강도 실험

[0052] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 핫멜트 접착제의 박리강도 시험을 위한 시험편으로는 PTFE 필름(30μm, 24g/m<sup>2</sup>)과 Poly Dewspo 50D를 사용하였다. 핫멜트 접착제는 100℃의 온도로 용융시킨 후 물과 닥터블레이드를 사용하여 도포량이 30g/m<sup>2</sup> 되도록 PTFE 필름의 표면에 전면 도포로 전사한 후 고무롤과 합포롤을 사용하여 Dewspo 원단에 압착하여 접착이 실시되었다. 이때 동일시험에 사용하는 시험편은 5개를 사용하였으며, 시험기는 만능인장시험기를 사용하였다. 시험기와 시험편의 파괴하중은 용량의 5 ~ 85% 이내에 들어가도록 하였으며, 접착시험은 접착 후 40℃의 온도 및 70%의 상대습도에서 12시간 숙성시킨 후 5회에 걸쳐 실시하였다.

- [0053] - 기계적 강도
- [0054] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 핫멜트 접착제의 기계적 강도의 측정을 위해 핫멜트 접착제는 100℃의 온도로 용융시킨 후 물을 사용하여 두께가 30 $\mu$ m가 되도록 RP위에 전면 도포한 뒤 40℃의 온도 및 70%의 상대습도에서 12시간 숙성시킨 후에 만능인장시험기를 사용하여 인장강도와 신도를 측정하였다.
- [0055] - 투습도
- [0056] ASTM E96 BW inverted water법으로 측정
- [0057] - 비팽창(non swelling) 특성
- [0058] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 핫멜트 접착제와 PTFE 필름 Dewspo D50원단을 합포하여 전문가 10인의 촉감을 측정하였다.
- [0059] -촉감
- [0060] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 핫멜트 접착제와 PTFE 필름 Dewspo D50원단을 합포하여 전문가 10인의 촉감을 측정하였다.

표 2

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
박리강도 {kgf/2cm}	24	27	21	18	25	19
투습도 {g/m <sup>2</sup> day}	3,500	2,800	5,000	4,000	3,600	3,500
Non-Swelling 특성	◎	◎	○	×	○	◎
인장강도 {kgf/cm <sup>2</sup> }	180	190	150	210	170	180
신도{%	650	600	450	350	600	700
촉감	◎	◎	◎	○	○	◎

- [0062] \* Non-Swelling 특성 및 촉감 : 우수 ◎>○>△>×불량
- [0063] 상기 [표 2]에서와 같이, 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3의 실험결과를 비교해 볼 때, 실시예 1의 경우 약 3,500g/m<sup>2</sup>day의 투습도와 안정적인 Non-Swelling 특성 그리고 촉감, 인장강도를 나타내는 것으로 확인되었다. 그리고 EO/THF copolymer의 비율이 줄어들 경우 실시예 2와 같이 투습도는 감소되는 반면 박리강도, 인장강도 등에서 향상된 기계적 물성이 확인되었다. 또 전체 폴리올에 대비하여 EO/THF copolymer와 PEG를 50중량%로 블렌딩하여 투입하였을 때 가장 우수한 투습도를 보였으며, 친수성 폴리에테르 폴리올의 비율이 높을수록 투습도는 증가하지만 low swelling 특성과 비교적 낮은 박리강도가 확인되었다.
- [0064] 실시예 1에 대한 비교예 1의 경우는 PEG단독 적용시의 물성 변화를 비교예 2의 경우와 같이 실리콘 첨가제에 의한 non-swelling 특성에 차이가 확인되었으며, 실시예 1에 대한 비교예 3의 경우는 접착보강제의 투입에 따른 박리강도의 차이를 확인할 수 있다. 실시예 1과 2의 결과를 비교할 경우에는 친수성 폴리에테르 폴리올과 폴리 카프로락톤 및 폴리에스테르 폴리올의 사용비율에 따라 수지의 기계적 강도와 접착강도가 변화하는 것을 확인할 수 있다.
- [0065] 상기 실험결과로부터, 섬유용으로 가장 좋은 물성을 가진 것은 실시예 1로 전면도포 시에도 양호한 투습도와 비팽창(non-swelling) 특성, 접착강도, 점도, 촉감 면에서 두루 우수한 물성을 나타내었다.
- [0066] 따라서 본 발명의 반응성 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지로 치환, 변형 및 변경이 가능한 것으로, 가공성이 용이한 장점이 있어 각종 섬유소재의 표면은 물론 의류, 자동차, 건축자재 등에 코팅되거나 필름형태로 접합되는 등 다양한 용도와 형태로 사용되어 질 수 있다.