(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월08일
(11) 등록번호 10-1745041
(24) 등록일자 2017년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/06 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7033312
(22) 출원일자(국제) 2011년05월25일
심사청구일자 2016년01월25일
(85) 번역문제출일자 2012년12월20일
(65) 공개번호 10-2013-0119850
(43) 공개일자 2013년11월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/058515
(87) 국제공개번호 WO 2011/160912
국제공개일자 2011년12월29일
(30) 우선권주장
10 2010 030 437.9 2010년06월23일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003525958 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
(72) 발명자
킨첼만 한스-게오르크
독일 50259 풀하임 두엔슈트라쎄 10
슈미트 토르슈텐
독일 40833 라팅겐 반호프슈트라쎄 106
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **TPU 적층용 접착제**

(57) 요 약

본 발명은 5000 내지 40,000 g/mol 의 평균 분자량을 갖는 열가소성 폴리우레탄을 75 wt% 이상 함유하고 점도가 140℃ 에서 10,000 mPas 내지 150,000 mPas 인 적층용 접착제로서의 핫멜트 접착제의 용도에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌
JP2005126595 A*
EP2119735 A1
WO2010010829 A1
JP2003525958 A*
JP2005126595 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

5000 내지 40,000 g/mol 의 평균 분자량을 갖는 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 을 75 wt% 이상 함유하고 점도가 140℃ 에서 10,000 mPas 내지 150,000 mPas 인, 필름 기재의 접착 결합용 핫멜트 접착제로서, 상기 핫멜트 접착제는 열가소성 폴리우레탄이 NCO : OH 비가 0.75 내지 0.95 : 1 인 방향족 폴리이소시아네이트 및 폴리에스테르 디올로부터 제조되고, 80 내지 200 ℃ 의 온도로 가열되어, 기재 위에 얇은 층으로 도포되는 핫멜트 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 핫멜트 접착제가 추가적으로 25 wt% 이하의 첨가제 및 추가 물질을 함유하는 핫멜트 접착제.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 핫멜트 접착제에 용매, 가소제, 왁스, 및 추가의 점착부여성 수지가 없는 핫멜트 접착제.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 도포된 접착제의 층 두께가 20 ㎛ 미만인 핫멜트 접착제.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 열가소성 폴리우레탄이 폴리에스테르 폴리올을 폴리올 구성요소로서 함유하는 핫멜트 접착제.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 열가소성 폴리우레탄이 추가적으로 8 개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올 및/또는 트리올을 0.5 내지 10 wt% 함유하는 핫멜트 접착제.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 냉각된 핫멜트 접착제가 얇은 층으로 도포 후 블로킹-내성인 핫멜트 접착제.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 양쪽 면이 결합된 핫멜트 접착제의 층이 응집 파열에 의해 분리가능한 핫멜트 접착제.

청구항 10

제 6 항에 있어서, NCO-OH 비가 0.85 내지 0.99 : 1 인 핫멜트 접착제.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 접착제 층이 열적으로 활성가능한 핫멜트 접착제.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 핫멜트 접착제에 의해 서로 이미 접합된 플라스틱 필름 및 금속화 또는 금속 호일을 함유하는 복합 필름.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 핫멜트 접착제에 의해 하나 이상의 엣지 영역에서 서로 접합된, 플라스틱 기재 및 필름으로 구성된 복합 필름.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 접착 결합 층에서 응집 파열에 의해 분리될 수 있는 복합 필름.

청구항 15

식품용 또는 의약 산업에서 포장물의 제조를 위한 제 12 항에 따른 복합 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 포장재로서 사용될 수 있는 복합 필름을 제조하기 위한, 열가소성 비반응성 폴리우레탄에 기초한 접착제에 관한 것이다. 이러한 접착제는 용매를 함유하지 않고, 필름의 양호한 접착 결합을 가능하게 하는 것으로 의도된다.

배 경 기 술

[0002] 필름형 기재를 결합하기 위한 적층용 접착제가 통상적으로 공지되어 있다. 반응성 폴리우레탄에 기초한 접착제가 특히 실제로 성공적인 것으로 입증되었다. 예를 들어, DE 10 2004 018048 에는 말단 이소시아네이트기를 갖는 PU 예비중합체를 기반으로 제조될 수 있는 PU 접착제가 기술되어 있다. 상기 예비중합체는 말단 이소시아네이트 기를 포함한다. 이는 필름의 접착 결합에 사용할 수 있어서 다층 복합 재료를 산출한다.

[0003] NCO 기를 갖는 상기 반응성 접착제는 다층 필름이 제조된 후 비반응된 단량체 이소시아네이트가 여전히 접착제층에 함유될 수 있는 단점이 있다. 상기 단량체는 소량으로만 함유되지만, 여전히 생리학적으로 불쾌하다. 상기 단량체는 물과 반응하는 것을 종결시킬 수 있지만, 1차 아민, 특히 1차 방향족 아민을 산출한다. 저분자량 이소시아네이트 또는 저분자량 아민은 접착제 매트릭스에서 영구히 확보되지 않으나, 그 대신 일부 경우에서 경시적으로 필름으로 이동할 수 있다. 그러나 상기 필름 재료가 식품용 포장재의 제조를 위해 사용되기 때문에 이러한 소량의 이동-가능한 물질이 문제가 된다.

[0004] 식품 공학 면에서 문제가 되는 상기 이동 물질을 방지하기 위해서, WO 02 43956 에는 소량의 이동 물질만을 함유한 가요성 포장용 적층체가 기술되어 있다. 폴리-α-올레핀, 폴리에스테르, 또는 다른 열가소성 재료가 특히 상기에 기술되어 있다. 또한 추가 중합체로서 아크릴 에스테르, 합성 엘라스토머, EVA, 폴리에틸렌, 및 다른 비닐 공중합체가 언급되어 있다. 상기 중합체가 이소시아네이트 없이 제조되기 때문에, 결과적으로 상기 오염물질을 함유하지 않는다.

[0005] 그러나 상기 접착제는 종종 기재에 대한 접착력 및 접착제 강도와 관련하여 여러 단점을 갖는다. 상기 접착제는 그러나 또한 적절한 공정을 위해 필요한 다수의 첨가제, 예를 들어 수지 또는 가소제를 함유한다. 그럼에도 이는 여전히 중합체에 관하여 저분자량이다. 장기적으로 상기 보조제가 결합된 필름으로 이동할 수 있는 문제가 있다. 우레탄기 또는 우레아기를 함유한 중합체의 양호한 특성이 다양한 기재에 대해 달성될 수 없음을 발견하였다.

[0006] EP 1 323 800 에는 폴리에틸렌 층 및 그 층 위에 열가소성 우레탄 필름을 포함하는 다층 필름이 기재되어 있다. 우레탄 필름을 갖는 하나의 면이 극성 기재와 접착 결합이 가능하다고 말할 수 있다; 폴리에틸렌으로 제조된 다른 면은 다른 비극성 기재에 대한 접착제로서 제공된다. 두 개의 필름은 함께 공압출될 수 있다. 신발 재료의 접착 결합이 목적으로 하는 용도로서 기재되어 있다.

[0007] 복합 필름의 제조에서 연속적인 방법이 종종 사용된다. 상기 필름은 망 형태로, 임의로 각인, 코팅, 결합, 및 그 후 롤업 및 보관 또는 포장된다. 이 문맥상황에서, 접착제가 필름 위의 얇은 층으로만 도포될 필요가 있다. 한편으로는 이러한 요건이 통상적으로 기초가 되는데, 그 이유는 접착제의 증가되는 양이 생성물의 값을 불필요하게 상승시킬 수 있기 때문이고, 다른 한편으로는 얇은 층으로의 도포가 또한 기술적으로 유용하다. 더 두꺼운 층에서는 필름의 변색이 관찰될 수 있다. 추가로, 최대 가능한 접착력은 측정가능한 층 두께로 달성되고, 층 두께가 더욱 증가되는 경우 접착력은 종종 떨어지고, 필름의 가요성에 또한 부정적인 영향을 끼친다. 따라서 본 발명의 목적은 적층용 접착제로서 사용하는데 적합한 열가소성 폴리우레탄 접착제를 제공하는 것이다. 상기 접착제는 얇은 층으로의 도포가 가능한 것으로 의도된다; 또한, 이동성, 건강을 해치는 물질, 예컨대 용매, 이소시아네이트, 방향족 아민, 아크릴레이트 단량체의 비율은 기피되어야

한다. 또한, 접착제 층이 장착된 필름이 보관될 수 있는 것으로 의도된다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 목적은 필름 기재의 접착 결합용 접착제로서, 5000 내지 40,000 g/mol 의 평균 분자량을 갖는 열가소성 폴리우레탄을 75 wt% 이상 함유하는 점도가 10,000 mPas 내지 150,000 mPas (140℃) 인 핫멜트 접착제의 용도에 의해 달성된다.

[0009] 본 발명의 추가 대상은 가요성 필름 및 플라스틱 기재로 제조되고, 전체 표면에 걸쳐 또는 하위-영역에서 열가소성 폴리우레탄 접착제에 의해 상호간에 결합된 복합 필름이다. 상기 대상은 필름 기재 및 성형된 플라스틱 용기로 구성된 복합체 또는 다층 필름으로서 구현화될 수 있다.

[0010] 본 발명에 따라 사용되는 핫멜트 접착제는 이 문맥상황에서 그 자체가 공지된 접착제 성분요소, 열가소성 폴리우레탄, 안정제, 산화방지제, 접착 촉진제, 및 임의로 충전제, 안료, 및/또는 소량의 점착부여성 수지로 구성된다.

[0011] 본 발명에 따른 적합한 접착제는 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 을 함유해야 한다. 상기 폴리우레탄은 반응성이 아니다. 상기 폴리우레탄은 폴리올 및 폴리이소시아네이트로 구성된다. 공지된 출발 재료가 사용될 수 있다; 중합체가 더이상 임의의 반응성 NCO 기를 함유하지 않는 것만을 보장할 필요가 있다. 예를 들어, 지방족 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 유지화학 (oleochemical) 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올이 TPU 를 구성하는데 사용될 수 있다.

[0012] 지방족 폴리올의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 및 고급 동족체 또는 이의 이성질체이다. 또한 고급-관능성 알코올 예컨대, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 뿐만 아니라 상술된 물질 자체 또는 상술된 에테르들 중 둘 이상과 혼합된 올리고머 에테르가 적합하다.

[0013] 바람직한 폴리올 구성요소는 저분자량 다관능성 알코올과 알킬렌 옥시드 (소위 폴리에테르) 와의 반응 생성물이다. 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이성질체의 부탄디올, 헥산디올, 또는 4,4'-디히드록시디페닐프로판과 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 또는 이들의 혼합물과의 반응 생성물이 적합하다. 또한 추가로 다관능성 알코올, 예컨대 글리세롤, 트리메틸올에탄 또는 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 당 알코올, 또는 이들의 혼합물과, 상술된 알킬렌 옥시드와의 반응 생성물이 적합하다. 폴리에테르 폴리올은 당업자에게 공지된 방식으로, 반응성 수소 원자를 통한 출발 화합물과 상술된 알킬렌 옥시드의 반응에 의해 제조된다. 상기 종류의 폴리에테르 알코올이 통상적으로 수득가능하다.

[0014] 적합한 폴리올의 추가의 군은 폴리에스테르 폴리올이다. 상기 종류의 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 다관능성, 바람직하게는 이관능성 알코올 및 다관능성, 바람직하게는 이관능성 및/또는 삼관능성 카르복실산의 반응 생성물을 포함한다. 자유 폴리카르복실산 대신, 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 폴리카르복실산 에스테르와 바람직하게는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알코올이 사용될 수 있다. 헥산디올, 1,4-히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,2,4-부탄트리올, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 및 폴리부틸렌 글리콜이 상기 종류의 폴리에스테르 폴리올을 제조하는데 특히 적합하다.

[0015] 폴리카르복실산은 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 헤테로시클릭 또는 모두일 수 있다. 임의로 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 에테르기, 또는 할라이드로 치환될 수 있다. 적합한 폴리카르복실산은, 예를 들어, 숙신산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이량체 지방산 또는 삼량체 지방산, 또는 상기 둘 이상의 혼합물이다. 일관능성 지방산의 종속 양이 임의로 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 폴리에스테르는 임의로 소량의 카르복실 말단기를 포함할 수 있다.

[0016] 예를 들어 ε-카프로락톤 (소위 "폴리카프로락톤") 에 기초한 락톤으로부터, 또는 히드록시카르복실산, 예를 들어 ω-히드록시헥산산으로부터 제조된 폴리에스테르 폴리올이 마찬가지로 적합하다.

[0017] 그러나 유지화학 유도체의 폴리에스테르 폴리올이 또한 사용될 수 있다. 상기 폴리에스테르 폴리올은 예를

들어, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알코올을 사용하는 적어도 부분적으로 올레핀계 불포화된 지방산-함유 지방 혼합물의 에폭시화 트리글리세리드의 완전한 고리 개환, 및 후속적으로 트리글리세리드 유도체의 부분 에스테르교환에 의해 제조될 수 있고 알킬 잔기에 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 에스테르 폴리올을 산출할 수 있다. 더욱 적합한 폴리올은 이량체 디올뿐만 아니라 피마자 오일 및 이의 유도체이다.

[0018] 예를 들어 상품명 "Poly-bd" 로 입수가능한 히드록시관능성 폴리부타디엔이 마찬가지로 본 발명에 따른 조성물을 위한 폴리올로서 사용될 수 있다. 폴리카르보네이트 폴리올이 마찬가지로 적합하다.

[0019] 적합한 폴리올은 분자량이 250 내지 10,000 g/mol 일 수 있다. 디올이 특히 적합하다. 또한 폴리올의 일부를 유사한 아미노관능성 화합물로 대체하는 것이 가능하다. 예를 들어, 이관능성 2차 폴리아민 또는 아민-말단 폴리에테르가 추가될 수 있다.

[0020] 소량의 모노알코올을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 알코올은 분자량을 제어하기 위해서 첨가될 수 있다. 결과적으로 사슬 말단에 있는 NCO 기가 반응하여 분자량을 실질적으로 증가시키지 않고 완료시킨다.

[0021] TPU 를 제조하는데 적합한 이소시아네이트는 방향족, 지방족, 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트이다. 이는 예를 들어, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 수소화 또는 부분 수소화 MDI (H12MDI, H6MDI), 자일렌 디이소시아네이트 (XDI), 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 4,4'-디페닐디메틸메탄 디이소시아네이트, 디- 및 테트라알킬렌디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디벤질 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 톨루일렌 디이소시아네이트 (TDI) 의 이성질체, 1-메틸-2,4-디이소시아네이토시클로헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,4,4-트리메틸헥산, 1-이소시아네이토메틸-3-이소시아네이토-1,5,5-트리메틸시클로헥산 (IPDI), 테트라메톡시부탄-1,4-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트 (NDI), 부탄-1,4-디이소시아네이트, 헥산-1,6-디이소시아네이트 (HDI), 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산-2,3,3-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌트리페닐트리이소시아네이트 (MIT), 프탈산 비스이소시아네이토에틸 에스테르, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토부탄, 1,12-디이소시아네이토도데칸, 및 이량체 지방산 디이소시아네이트, 라이신 에스테르 디이소시아네이트, 4,4-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 1,3-시클로헥산 또는 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트로부터 선택될 수 있다.

[0022] 적합한 삼관능성 이소시아네이트는 디이소시아네이트의 삼량체화 또는 올리고머화에 의해, 또는 디이소시아네이트와 삼관능성 히드록실기-함유 화합물의 반응에 의해 제조되는 이소시아네이트이다. 이의 예는 이소시아네이트 HDI, MDI, 또는 IPDI 의 삼량체화 생성물, 또는 디이소시아네이트 및 저분자량 트리올의 부가물, 예컨대 트리메틸올프로판 또는 글리세롤이다.

[0023] TPU 의 합성을 위한 NCO 및 OH 기의 양은, 1 미만, 예를 들어 0.75 내지 0.99:1, 특히 0.80 내지 0.95:1 의 NCO:OH 비가 구현되도록 선택된다. 추가의 OH 기를 여전히 함유하는 TPU 가 이 문맥상황에서 생성된다. 다른 구현예는 우선 NCO:OH 비가 1 초과, 예를 들어 1.02 내지 1.2:1 로 반응함으로써 NCO-함유 예비-생성물을 제조한다; 그리고 나서 이는 말단기에서 모노알코올 또는 모노아민과 완전히 반응된다. 비관능화된 사슬 말단이 이 문맥상황에서 생성된다.

[0024] 본 발명의 바람직한 구현예는 방향족 이소시아네이트를 사용한다. 추가 바람직한 구현예는 폴리올로서 폴리에스테르 디올을 이용한다.

[0025] 본 발명의 구현예는 특히 층으로서 도포한 후 점착성 표면을 갖는 핫멜트 접착제를 사용한다. 상기 구현예는 TPU 의 선택이 도움이 될 수 있다. 예를 들어, 중합체에서 OH 기의 수가 상승하면 점착성이 상승한다. 따라서 상응하는 중합체에 대해 0.75 내지 0.9:1, 특히 0.8:1 초과의 NCO:OH 비가 선택된다. 추가적으로 하기 나타내는 바와 같은 첨가제가 점착성에 도움이 될 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 구현예는 필름 위에, 블로킹-내성 표면을 갖는 접착제 층을 생성한다. 상기 접착제 층은 이 문맥상황에서 캐리어 필름에 대향하여 쌓일 수 있다. 승온 및 가압하에 제 2 기재에 결합함으로써 접착력이 달성된다. 이 구현예에 적합한 접착제는 점착성이 없고; 블로킹-내성이다.

[0027] 상기 나열된 TPU 가 사용될 수 있고, 중합체 구성요소의 선택이 블록 내성에 영향을 끼칠 수 있다. 특히, TPU 의 결정도를 증가시키는 구성성분은 블록 내성의 향상을 유도한다. 특히 폴리에스테르 폴리올, 매우 특히 바람직하게는 방향족 폴리카르복실산을 함유하는 것이 TPU 의 구성성분으로서, 예를 들어 폴리올 구성요소에 대해 70 wt% 초과 또는 단독으로 사용된다. 표면 점착성은 또한 증가된 NCO:OH 비, 예를 들어 0.85:1 내지

0.99:1 에 의해 감소될 수 있다.

[0028] 매우 특히 바람직한 구현예에서, 8 개 미만의 탄소 원자를 갖는 단쇄 지방족 디올 및 트리올이 추가적으로 TPU 제조시 폴리올 성분에 첨가된다. 폴리올 성분과 관련하여 저분자량 폴리올의 양은 0.5 내지 10 wt%, 특히 1 내지 7 wt% 이다. 상기 종류의 TPU 는 증가된 결정도를 나타낸다. 블로킹-내성 표면을 갖는 구현예의 접착제로서 사용하는데 특히 적합하다.

[0029] 공지된 방법을 사용하여 반응이 달성될 수 있고, 그리하여 본 발명에 따른 적합한 PU 중합체가 제조될 수 있다. 이는 예를 들어, 실온에서 일어날 수 있다; 승온이 또한 이용될 수 있다. 초기 화합물은 일반적으로 서로 자발적으로 반응하지만, 촉매, 예컨대 유기금속 화합물 또는 유기 아미노 화합물을 첨가하는 것이 필요할 수 있다. 예를 들어 주석계 촉매, 또는 3차 아민에 기초한 것이 본원에 적합하다. 그러나 바람직하게는 촉매는 기피될 수 있다. 덜 바람직한 형태에서, 용매 중에서 반응을 수행한 다음, 혼합물로부터 용매를 제거하는 것이 또한 가능하다.

[0030] 비가교성 TPU 가 수득되도록 의도된다. 따라서 일단 제조되면 추가의 NCO 기를 함유하지 않는다. 대부분 디올 및 디이소시아네이트가 제조에 사용되는 경우가 더욱 바람직하다. 열가소성 거동을 나타내는 대부분의 선형 생성물이 수득된다. 본 발명에 따른 적합한 폴리우레탄은 중합체 사슬에서 상이한 분절을 함유할 수 있다; 예를 들어, 경질 및 연질 분절이 함유될 수 있다. 그러나 상이한 화학 조성을 갖는 TPU 의 혼합물이 또한 존재할 수 있다. TPU 의 분자량 (수평균 M_N, 폴리스티렌 기준에 대항하여 GPC 에 의해 측정가능한 바와 같음) 은 5000 내지 50,000 g/mol, 특히 10,000 내지 40,000 g/mol 이 되도록 의도된다

[0031] 본 발명에 따른 적합한 접착제는 더욱이 추가 첨가제 또는 추가 물질을 함유할 수 있다. 이의 예는 추가의 열가소성 중합체, 안정제, 접착 촉진제, 산화방지제, 뿐만 아니라 임의로 충전제, 안료, 및/또는 소량의 점착부여성 수지이다.

[0032] 열가소성 엘라스토머, 폴리아미드, 에틸렌 공중합체, 폴리올레핀, 또는 폴리에스테르가 이 문맥상황에서 추가적인 비활성 중합체로서 사용될 수 있다. 열가소성 엘라스토머의 예는 하나 이상의 방향족 폴리비닐 블록 및 하나 이상의 엘라스토머 블록을 함유하는 블록 공중합체, 예를 들어 폴리스티렌 블록 및 실질적으로 고무-유사 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 블록이다. 열 안정성을 향상시키기 위해서, 폴리부타디엔 각각 폴리이소프렌 블록이 부분적으로 또는 전체적으로 수소화될 수 있다. 이런 종류의 블록 공중합체는 여러 제조사에 의해 SBS (스티렌-부타디엔-스티렌) 공중합체, SIS (스티렌-이소프렌-스티렌) 공중합체, 또는 SEBS (스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌) 공중합체로서 제공된다.

[0033] 더욱 추가적인 중합체의 예는 에틸렌-비닐 아세테이트 중합체이다. 상기 종류의 EVA 는 당업자에게 공지되어 있고, 다양한 분자량으로 수득될 수 있다. 마찬가지로 상기 EVA 가 중합체의 적합성 또는 극성에 영향을 주는 관능기를 포함하는 것이 가능하다. 폴리에스테르는 또한 열가소성 거동을 나타내는 경우 첨가될 수 있다. 폴리에스테르에서 지방족 구성요소는 중합체의 가요성을 증가시킨다; 방향족 구성성분은 강도를 증가시킨다.

[0034] 원칙적으로, 추가적인 중합체가 TPU 와 화합가능하고 또한 용융된 접착제에서 분리되지 않는 것을 보장할 필요가 있다. 본 발명에 따른 적합한 접착제는 중합체의 합계에 대해 75 % 이상의 TPU, 바람직하게는 85 % 이상, 특히 97 % 초과의 TPU 중합체를 함유하도록 의도된다.

[0035] 본 발명에 따른 적합한 접착제는 또한 접착 촉진제를 함유할 수 있다. 이는 또한 기재 표면과의 반응에 개입할 수 있는 반응성 물질일 수 있다.

[0036] 적합한 접착 촉진제의 예는 유기관능성 실란, 예컨대 히드록시-관능성, (메트)아크릴옥시-관능성, 메르캅토-관능성, 아미노-관능성, 또는 에폭시-관능성 실란이고, 이는 추가적으로 가수분해성 실란 치환기를 함유한다. 메르캅토-관능성 실란의 예는 3-메르캅토프로필트리메톡시실란이다. (메트)아크릴옥시-관능성 실란의 예는 3-아크릴옥시프로필트리알콕시실란 또는 3-메타크릴옥시프로필트리알콕시실란이다. 에폭시-관능성 실란의 예는 3-글리시딜옥시메틸트리메톡시실란, 3-글리시딜메틸트리에톡시실란, 또는 2-글리시독시에틸트리메톡시실란이다. 아미노 관능성 실란의 예는 아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란 (DAMO), N,N-디(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-N'-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 비스-(트리에톡시실릴프로필)아민, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 또는 이들의 혼합물이다. 또한 상응하게 적합한 화합물은 유사한 에톡시 또는 프로폭시 유도체, 또한 알킬디알콕시 유도체 또는 각 프로필기 대신에 다른 알킬기로 대체된 유도체이다. 상술된 아미노실란의 응축물

은 또한 접착 촉진제 구성요소로서 사용될 수 있다. 상기 종류의 접착 촉진제는 문헌에 공지되어 있다. 상기 촉진제는 임의로 기재와의 화학 반응에 개입될 수 있다.

[0037] 상술된 접착 촉진제는 0 내지 10 wt%, 바람직하게는 0.2 내지 5 wt%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 wt% 의 양으로 접착제에 사용된다.

[0038] 게다가, 보통의 안정제가 핫멜트 접착제에 첨가될 수 있다. 안정제는 공정 중 분해로부터 중합체를 보호하는 화합물이다. 안정제는 산화방지제, 수분에 대한 안정제, 또는 광 보호제일 수 있다. 안정제는 핫멜트 접착제에 보통 3 wt% 이하의 양, 바람직하게는 약 0.1 내지 2.0 wt% 의 양으로 첨가된다.

[0039] 본 발명에 따른 적합한 핫멜트 접착제는 추가 구성성분으로서 소량의 점착부여성 수지를 함유할 수 있다. 수지는 추가적인 점착성을 생성한다. 이는 예를 들어, 70 내지 130℃ 의 연화점 (환구법, DIN 52011) 을 갖는 수지이다. 이는 예를 들어, 방향족, 지방족, 또는 시클로지방족 탄화수소 수지, 또는 또한 개질된 또는 수소화 탄화수소 수지일 수 있다. 추가 예는 히드로아비에틸 알코올 및 이의 에스테르; 개질된 천연 수지; 임의로 부분 수소화 로진의 알킬 에스테르; 테르펜 수지 및 이의 수소화 유도체; 아크릴산 공중합물, 바람직하게는 스티렌-아크릴산 공중합체, 및 관능성 탄화수소 수지에 기초한 수지이다. 상기 수지는 전체 접착제에 대해 0 내지 15 wt% 의 양으로 사용될 수 있지만, 바람직하게는 0 또는 5 wt% 이하의 양으로 사용될 수 있다. 블로킹-내성 접착제로서의 구현예가 선택되는 경우 수지는 덜 적합하다.

[0040] 덜 바람직한 구현예에서, 염료, 안료, 또는 충전제를 상기 접착제에 첨가하는 것이 또한 가능하다. 양은 10 wt% 미만이 되도록 의도된다. 특히, 본 발명에 따른 접착제가 점도에 영향을 주기 위해서 바람직하게는 용매, 가소제, 또는 왁스를 함유하지 않도록 의도된다. 수지의 첨가 없이 적합한 핫멜트 접착제를 제조하는 것이 또한 가능하다. 특히, 이동할 수 있어서 접착제의 외부로 인접한 층으로 분산할 수 있는 화합물은 함유되지 않는다.

[0041] 적합한 접착제 조성물은 핫멜트 접착제이다. 이는 75 wt% 이상의 하나 이상의 열가소성 폴리우레탄을 함유한다. 다른 구현예는 추가적으로 구성성분의 총합 100 % 에 대해 20 wt% 이하의 추가 열가소성 중합체, 0.2 내지 5 wt% 의 접착 촉진제, 2 wt% 이하의 안정제, 및 15 wt% 이하의 수지를 함유할 수 있다. 본 발명에 따른 적합한 접착제는 점도가 140℃ 에서 측정되어 10,000 mPas 내지 150,000 mPas 이도록 의도된다. 특히, 점도는 40,000 내지 80,000 mPas (EN ISO 2555 당; 콘/플레이트 측정 헤드, 140℃, 전단 속도 50 s^{-1}) 이도록 의도된다. 접착제의 얇은 층 두께를 수득하기 위해서, 낮은 점도가 본 발명에 따른 용도에 호의적이다. 기재는 상기 접착제 층의 낮은 열용량 때문에 열응력을 거의 겪지 않는다.

[0042] 특히, 접착제에는 수지가 없을 수 있다. 적합한 접착제에는 더욱이 결합된 접착제 층으로서, 실질적으로 저분자량 물질이 없다, 즉 이동-가능한 구성성분이 함유되어 있지 않다. 가능한 잔여 NCO 기는 또한 이미 TPU 의 제조시 완전히 반응된다.

[0043] 일반적으로 저 분자량인 "이동-가능한 구성성분" 은 예를 들어, 1000 g/mol 미만의 분자량을 갖는 물질로서 이해된다. 이러한 구성성분은 또한 스스로 일동할 수 있거나, 수용액 또는 유기 구성성분을 갖는 수용액, 예를 들어 알코올 용액 중에서 접착제로부터 추출될 수 있다. 본 발명에 따른 적합한 TPU 의 선택은 저분자량 화합물의 사용을 제한하거나 완전히 기피하는 것을 가능하게 한다.

[0044] 본 발명에 따른 적합한 접착제는 가요성 필름을 결합시키기 위한 적층용 접착제로서 사용된다. 공지된 필름 또는 망-형상 기재가 이 문맥상황에서 사용될 수 있다. 이는 예를 들어, 금속 호일, 종이 필름, 및/또는 플라스틱 필름 개별로 또는 다층 필름으로부터 제조될 수 있다. 이는 각인 또는 코팅될 수 있다. 상기 필름은 또한 서로에 대해 적층될 수 있거나 또한 다른 기재, 예컨대 특히 성형 기재를 구성하는 플라스틱에 대해 접착 결합이 가능하다.

[0045] 이 문맥상황에서 기재의 표면이 접착 결합 전에 가공될 수 있다. 보통 점착성 유리된 구성성분을 닦아낸다. 표면을, 예를 들어 플라즈마 또는 코로나 전처리를 사용하여 활성화시키는 것이 또한 가능하다; 또는 프라이머는 기재 위에 도포된다. 특히, 본 발명에 따른 접착제가 이용되는 경우 프라이머를 사용할 필요가 없다.

[0046] 기재는 표면에 코팅 또는 각인될 수 있다. 각인된 영역은 접착제로 코팅될 수 있고, 각인된 필름은 접착제로 코팅된 표면에 대항하여 제 2 기재로서 결합될 수 있다. 접착제가 무색이면서 투명한 경우 본 발명에 따라 유리하다. 있을 수 있는 인쇄된 이미지의 손상은 없을 것이다. 접착제의 층 두께는 0.5 내지 100 ㎛, 특히 20 ㎛ 이하, 바람직하게는 1 내지 10 ㎛, 특히 5 ㎛ 미만이 되도록 의도된다.

[0047] 핫멜트 접착제는 80 내지 200℃, 바람직하게는 100℃ 내지 180℃ 의 온도로 가열된다. 그리하여 액체가 되고 기재 위에 얇은 층으로 도포될 수 있다. 롤링, 블레이딩 또는 슬릿 노즐의 사용과 같은 공지된 도포 방법이 이 문맥상황에서 수행될 수 있다. 접착제의 점도는 도포 방법에 순응된다. 숙련된 기술자는 핫멜트 접착제의 열적 안정성을 고려하여, 적합한 도포 온도 및 그에 따른 핫멜트 접착제의 순응된 점도를 설정할 수 있다. 본 발명의 구현예는 접착제 층의 도포 직후, 제 2 필름이 추가 기재로서 코팅된 표면 위에 적용되고, 가압에 의해 서로 결합되는 식으로 작업된다.

[0048] 다른 구현예는 필름이 접착제로 전체 또는 부분 코팅되는 식으로 설정된다. 접착제는 비점착성 조성물에서 도포되고, 그 후 비점착성 층은 냉각된다. 이 층은 비-블로킹된다. 상기 방식으로 코팅된 기재는 롤업 필름으로서 보관될 수 있다. 그리고 나서 추가 공정을 위해 롤업된 것을 다시 펼칠 수 있다. 접착제 층은 열에 의해 작용하는 경우 활성화되고, 그 다음 제 2 동일 또는 상이한 기재 필름에 가압하에 접착 결합될 수 있다.

[0049] "블로킹-내성" 또는 "비블로킹" 코팅은 접착제 층이 보호층 없이 추가의 캐리어 필름에 겹쳐서 보관될 수 있음을 의미하는 것으로 이해되고, 접착제 층은 필름 층 반대편에 위치되어 있다. 상기 층은 상당한 접착력이 없어 서로 분리될 수 있다.

[0050] 블록 내성 시험은 본 발명의 목적에 있어서 코팅된 필름 기재, 예를 들어 폴리에스테르 필름에 본 발명에 따른 접착제가 약 10 ㎛ 로 코팅되는 방법인 것으로 이해된다. 상기 접착제 층은 냉각되고, 100 ㎠ 의 영역이 코팅되지 않은 동일한 필름 기재에 대항하여 가압된다. 10 톤의 압력이 24 시간 동안 가해진다. 그리고 나서 상기 층을 수동으로 당겨 분리시킨다. 이 문맥상황에서 접착제 분리가 관찰된다; 기재의 필름 찢김, 또는 응집 파열이 발생하지 않는다.

[0051] 본 발명에 따른 상기 방식으로 코팅된 기재는 적층체 및 복합체의 제조에서 추가 가공될 수 있다. 이를 위해, 기재는 추가 기재 위에서 고온-프레싱된다. 이것은 코팅된 기재의 접착제 층이 열에 의해 재활성화되고 다른 기재와 가압에 의해 면적이 접합된 다음 경화가 발생하는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 온도는 80 내지 180℃ 가 되도록 의도된다. 고온-프레싱 작업에서의 압축 압력은 기계에 따라 그리고 제조되는 적층체 또는 복합체에 따라 보통 5 내지 200 bar 범위이다. 특별한 조합을 위한 최적 압력의 확립은 숙련된 기술자의 경험의 문제이다.

[0052] 또한 본 발명의 대상은 본 발명에 따라 적합하고 TPU 에 기초한 적층용 접착제의 접착제 층으로 접착 결합된, 하나 이상의 필름 및 플라스틱 기재로부터 제조된 복합 필름이다. 이러한 필름은 포장재에 적합한, 플라스틱 재료로 제조된 알려진 가요성 필름 또는 다층 필름이다. 더욱이 추가의 층, 예컨대 금속화 층 또는 SiOx 층이 또한 임의로 포함될 수 있다. 플라스틱 필름 또는 금속 호일은 제 2 기재로서 접착 결합될 수 있거나, 다층 필름이 기재로서 결합된다. 이 문맥상황에서, 둘 이상의 층은 상응하는 적층용 접착제로 서로 접합된다. 추가 구현예에서, (다층) 필름은 성형된 플라스틱 기재에 결합된다. 성형된 플라스틱 기재는 경질일 수 있거나 가요성 특성을 나타낼 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 적합한 접착제는 기재에서 양호한 접착력을 나타낸다. 예를 들어, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드, 또는 에틸렌-비닐 아세테이트에 기초한 필름은 접착제에 양호한 접착력을 나타낸다. 경질 기재, 예를 들어 폴리스티렌으로 제조된 기재가 또한 효과적으로 결합될 수 있다. 알루미늄 호일 또는 표면에 대한 접착력이 특히, 매우 양호하다. 구현예에서, 기재는 점착성의 TPU 에 의해 전면이 서로 결합된다. 그리하여 안정한 다층 복합 필름이 수득될 수 있다.

[0054] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 두 개의 기재는 하나 이상의 엣지 영역에서만 접착 결합이 된다. 상기 영역은 예를 들어, 기재들의 서로에 대한 연속 접착 결합이, 예를 들어 고리 형상으로 발생하는 식으로 선택된다. 상기 구현예에 따르면, 예를 들어, 이미 3 차원적으로 성형된 다층 필름 또는 경질 기재, 예를 들어 컵 형상이 본 발명에 따른 코팅된 필름에 접착 결합된다. 본 발명에 따른 적합한 핫멜트 접착제는 미리 결정된 결합 영역 위에 도포될 수 있다. 그리고 나서 상기 결합 영역을 성형된 필름 부재에 씌워진다.

[0055] 하나의 구현예에서 접착제 파열이 관찰되는 식으로 접착제가 선택된다. 접착 결합된 기재는 분리될 수 있다. 추가 구현예에서, 본 발명에 따른 적합한 접착제가 선택되어서 접착제 층의 응집력이 상기 접착력보다 약하다. 그리하여 서로 결합된 두 개의 결합된 기재를 기계적으로 분리하는 것이 가능하다. 접착제 층의 응집 파열이 관찰된다. 분리 후, 점착성이 있는 두 개의 표면이 수득된다. 다시 부착될 수 있는 표면이 수득된다. 상기 엣지 영역이 포장재의 형상의 결과로서 예를 들어, 하나가 다른 하나 위에 배열되기

때문에, 서로에 대해 용이하게 결합될 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 TPU 접착제에 의해 접착 결합된 복합 필름이 재밀봉성 마개를 갖는 포장재로 가공될 수 있다. 이러한 구현예는 보통 "밀봉 접착제" 으로서 언급된다.

[0056] 본 발명에 따른 적합한 적층용 접착제는 추가의 반응성 이소시아네이트 또는 이소시아네이트 기를 함유하지 않는 TPU 를 함유한다. 게다가, 반응 절차는 또한 이소시아네이트와 물의 가수분해 생성물, 특히 1차 방향족 아민이 함유되지 않음을 보장한다. 본 발명에 따른 TPU 는 핫멜트 접착제이다, 즉 유기 용매 또는 가소제가 없다. 상기 첨가제가 더 높은 분자량을 갖도록 추가의 첨가제를 선택할 수 있다. 결과적으로, 첨가제는 안정한 방식으로 접착제 매트릭스에 혼입될 수 있다, 즉 확산 성능을 나타내지 않거나 감소된 확산 성능만을 나타낸다. 따라서 본 발명에 따른 적층용 접착제로 접착 결합된 필름으로 제조된 복합 필름은 민감한 물품, 예를 들어 식품 또는 의약품용 포장재로서 사용하는데 적합하다.

[0057] 본 발명에 따라 제조된 필름 기재는 다양한 종류의 포장재에 사용될 수 있다. 이는 식품 포장재, 의약 목적용 포장재, 또는 다른 필름 포장재일 수 있다. 포장된 대상이 제조된 후 본 발명에 따라 결합된 기재를 또한 살균할 수 있다. 이는 예를 들어, 조사에 의해 발생할 수 있다. TPU 의 선택으로 인해, 수분 스트레스 하에서도 박리가 관찰되지 않는다.

[0058] 실시예

[0059] 실시예 1

[0060] 폴리에스테르 (이소프탈산, 아디프산, 디에틸렌 글리콜, OH 수 138), 77.4 % 를 용융물에서 22.6 % MDI 와, NCO:OH 0.95:1 로 반응시켜 OH-말단 열가소성 PU 를 제조하였다.

[0061] 분자량: 20,000 g/mol (GPC)

[0062] 점도: 50,000 mPas (콘/플레이트, 140℃, 전단 속도 50 s^{-1})

[0063] 실시예 2

[0064] 폴리에스테르 (이소프탈산, 아디프산, 디에틸렌 글리콜, OH 수 64), 89.7 % 를 용융물에서 10.3% MDI 와, NCO:OH 0.8:1 로 반응시켜 OH-말단 열가소성 PU 를 제조하였다.

[0065] 분자량: 10,000 g/mol (GPC)

[0066] 점도: 15,000 mPas (콘/플레이트, 140℃, 전단 속도 50 s^{-1})

[0067] 실시예 3

[0068] 0.5 % 의 아미노실란 및 0.5 % 의 안정제 (Irganox 1010) 와 함께 실시예 1 에 따른 TPU 로부터 핫멜트 접착제를 제조하였다.

[0069] 실시예 1 내지 3 의 접착제로부터 복합 필름을 제조하였다:

[0070] a) PE 필름에 대항한 Al

[0071] b) 금속화 OPP 필름에 대항한 OPP

[0072] c) OPP 필름에 대항한 PA.

[0073] 약 7 g/㎡ 또는 약 3 g/㎡ 로 실험실에서 적층하였다.

[0074] 외관이 양호한 안정한 복합체를 제조하였다.

[0075] a) (7 g/㎡) 에 대한 복합체 접착력: 6.5 N/15 mm.

[0076] b) (7 g/㎡) 에 대한 복합체 접착력: 2.5 N/15 mm.

[0077] 복합체 접착력은 Instron 4301 인장 시험기를 사용하여 측정하였다. 넓이가 15 mm 인 시험 견본을 제조하여 25℃ 에서 100 mm/분의 파열 속도로 측정하였다. 당기는 각도는 90° 이다.

[0078] 실시예 4

[0079] 폴리에스테르 (이소프탈산, 아디프산, 디에틸렌 글리콜, OH 수 138), 77.0 %, 및 0.7 % 헥산디올% 을 용융물에

서 MDI 와 NCO:OH 비 0.95:1 로 반응시켜 OH-말단 열가소성 PU 를 제조하였다.

[0080] 실험실에서 폴리에스테르 필름 (약 30 ㎛) 위에 접착제를 10 ㎛ 로 도포하고, 냉각 후, 동일한 폴리에스테르 필름에 대항하여 위치시키고, 23℃ 에서 24 시간 동안 10 톤으로 가압하고 보관하였다.

[0081] 보관 후, 필름은 필름의 찢김 없이 수동으로 분리될 수 있다.