



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0133846
 (43) 공개일자 2018년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/04 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/30 (2006.01) *C08G 18/40* (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 175/04 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7025278
 (22) 출원일자(국제) 2017년04월11일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2018년08월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/014845
 (87) 국제공개번호 WO 2017/187968
 국제공개일자 2017년11월02일

(30) 우선권주장
 JP-P-2016-088059 2016년04월26일 일본(JP)

(71) 출원인
히타치가세이가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2
 고

(72) 발명자
구라모치 치카
 일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2
 히타치가세이가부시끼가이샤 나이
고미야 소우이치로우
 일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2
 히타치가세이가부시끼가이샤 나이
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물은, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔 폴리올을 함유하는 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분의 반응물인, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와, 산화방지제를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/30 (2013.01)

C08G 18/40 (2013.01)

C09J 11/00 (2013.01)

(72) 발명자

마고메 가즈유키

일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2
히타치가세이가부시끼가이샤 나이

스즈무라 고지

일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2
히타치가세이가부시끼가이샤 나이

명세서

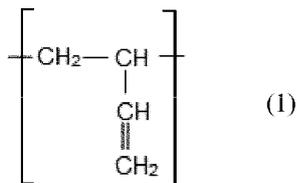
청구범위

청구항 1

폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 함유하는 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분의 반응물인, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와, 산화방지제를 포함하는 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리부타디엔폴리올이 하기 식(1)로 표시되는 1,2-비닐 결합을 갖는 구조 단위를 20% 이상 갖는 것인 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물.



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리부타디엔폴리올의 함유량이 상기 폴리올 성분의 총량 100 질량부를 기준으로 하여 5~45 질량부인 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머 100 질량부에 대하여, 상기 산화방지제의 함유량이 0.05~5 질량부인 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 5

이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와, 산화방지제를 포함하는 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물을 제조하는 방법으로서,

폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 함유하는 폴리올 성분과, 이소시아네이트 성분을 반응시켜, 상기 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 얻는 공정을 구비하는 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 핫멜트형 접착제는, 무용제형의 접착제이기 때문에 환경 및 인체에 대한 부하가 적고, 단시간 접착이 가능하기 때문에 생산성 향상에 적합한 접착제이다. 핫멜트형 접착제는, 열가소성 수지를 주성분으로 한 것 및 반응성 수지를 주성분으로 한 것의 2가지로 크게 나눌 수 있다. 반응성 수지로는, 주로 이소시아네이트기를 말단에 갖는 우레탄 프리폴리머가 이용되고 있다. 우레탄 프리폴리머를 주성분으로 하는 반응성 핫멜트 접착제는, 도포후 접착제 자체의 냉각 고화에 의해, 단시간에 어느 정도의 접착 강도를 발현한다. 그 후, 우레탄 프리폴리머의 말단 이소시아네이트기가 공기중의 수분 또는 피착체 표면의 수분과 반응함으로써 고분자량화하고, 가교를 일으키는 것에 의해 접착제층을 형성하여 내열성을 발현한다. 그 때문에, 우레탄 프리폴리머를 주성분으로 하는 반응성 핫멜트 접착제는, 가열시에도 양호한 접착 강도를 나타낸다. 또한, 초기 접착 강도를 향상시킨, 폴리우레탄 프리폴리머와 열가소성 수지와 접착 부여제를 포함하는 반응성 핫멜트 접착제 조성물도 알려져 있다(예컨대, 특허 문헌 1~3 참조).

[0003] 종래, 휴대전화 등의 웨어러블 단말의 표시부 등의 파트끼리의 접착에는, 양면 테이프가 이용되는 경우가 많았다. 웨어러블 단말은 휴대하여 갖고 다니기 때문에, 휴대시 또는 이용시에 잘못해서 떨어뜨리는 경우가 있다. 그 때문에, 웨어러블 단말의 접착 부분에는, 낙하시의 충격으로 접합한 파트끼리 탈락하지 않도록 내충격성이 요구되고 있다. 예컨대, 특허문헌 4에는, 내충격성이 우수한 양면 접착 테이프가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 평06-122860호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 소64-054089호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허 공개 소52-037936호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허 공개 제2012-67315호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

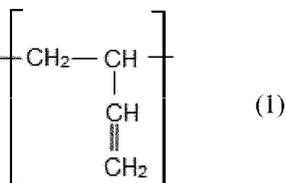
[0005] 최근, 웨어러블 단말의 소형화에 따라, 파트끼리의 접착 부분의 면적이 좁아지는 경향이 있고, 형상이 복잡한 파트도 늘어나고 있다. 그 때문에, 종래의 양면 테이프에 의한 접착 방식에서는, 충분한 접착성을 얻을 수 없게 되는 경우 또는 접착의 장기 안정성(신뢰성)이 부족한 경우가 있어, 우수한 접착성, 우수한 내충격성 및 높은 신뢰성을 가지며, 양면 테이프 대체품이 되는 접착제가 요구되고 있다. 덧붙여, 접착폭(예컨대, 0.7 mm 이하)이 좁아지면, 테이프의 가공이 보다 어려워졌다.

[0006] 본 발명은, 극소 부분에서의 파트끼리의 접착이 가능한 우수한 도포성을 가지면서, 우수한 접착성, 우수한 내충격성 및 높은 신뢰성을 겸비하는 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 함유하는 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분의 반응물인, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와, 산화방지제를 포함하는 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물을 제공한다.

[0008] 폴리부타디엔폴리올은, 하기 식(1)로 표시되는 1,2-비닐 결합을 갖는 구조 단위를 20% 이상 함유해도 좋다. 또한, 폴리부타디엔폴리올의 배합량은, 상기 폴리올 성분의 총량 100 질량부를 기준으로 하여 5~45 질량부이어도 좋다.



[0009]

[0010] 상기 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물에 있어서, 산화방지제의 함유량은, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머 100 질량부에 대하여 0.08~5 질량부이어도 좋다.

[0011] 본 발명은 또한, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와 산화방지제를 포함하는 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물을 제조하는 방법으로서, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 함유하는 폴리올 성분과, 이소시아네이트 성분을 반응시켜, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 얻는 공정을 구비하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 의하면, 극소 부분에서의 पार्ट끼리의 접촉이 가능한 우수한 도포성을 가지면서, 우수한 접착성, 우수한 내충격성 및 높은 신뢰성을 겸비하는 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관해 상세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니다.

[0014] <정의>

[0015] 본 명세서에 있어서, 「~」를 이용하여 나타낸 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소치 및 최대치로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어떤 단계의 수치 범위의 상한치 또는 하한치는, 다른 단계의 수치 범위의 상한치 또는 하한치로 치환해도 좋다. 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한치 또는 하한치는, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 좋다. 「A 또는 B」란, A 및 B 중의 어느 한쪽을 포함하고 있으면 되며, 양쪽 모두 포함하고 있어도 좋다. 본 명세서에 예시하는 재료는, 특별히 언급하지 않는 한, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0016] 본 명세서 중에 있어서 「오픈 타임」이란, 접착제 조성물의 도포후의 접합 가능 시간을 말한다. 본 명세서 중에 있어서 「초기 접착성」이란, 접착제 조성물을 용융시키고, 피착체에 도포하여 접착하며, 1시간 경과한 후의 접착 강도를 말하며, 「접착성」이란, 7일 경과한 후의 접착 강도를 말한다.

[0017] <습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물>

[0018] 본 실시형태의 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물(이하, 「접착제 조성물」로 생략하는 경우도 있음)은, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 함유하는 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분의 반응물인 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와, 산화방지제를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, 일반적으로, 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물이란, 공기중의 수분 또는 피착체 표면의 수분과 반응함으로써 고분자량화하여, 접착성 등을 발현하는 것이다.

[0019] 본 실시형태에 관한 접착제 조성물은, 점도가 양호하기 때문에, 극소 부분에서의 पार्ट끼리의 접촉이 가능한 우수한 도포성을 갖고 있다. 그리고, 상기 접착제 조성물의 경화물은, 피착체에 대한 우수한 접착성, 우수한 내충격성 및 높은 신뢰성을 갖고 있다. 또한, 본 실시형태에 관한 접착제 조성물은, 무용제형의 접착제이기 때문에 환경 및 인체에 대한 부하가 적고, 단시간 접착이 가능하다. 또한, 본 실시형태에 관한 접착제 조성물은, 일액형의 접착제이기 때문에 취급이 용이하다.

[0020] (이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머)

[0021] 본 실시형태에 관한 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머(이하, 「반응성 우레탄 프리폴리머」라고 하는 경우도 있음)는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 필수로 하는 폴리올 성분을, 이소시아네이트 성분과 반응시켜 이루어지며, 우레탄 프리폴리머의 말단에 이소시아네이트기를 갖고 있다. 이에 따라, 습기 경화후에 우수한 접착성과 우수한 내충격성을 발휘시킬 수 있다.

[0022] 반응성 우레탄 프리폴리머는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 함유하는 폴리올 성분에 유래하는 구조 단위와, 이소시아네이트 성분에 유래하는 구조 단위를 갖고 있다.

[0023] 폴리에스테르폴리올에 유래하는 구조 단위를 가짐으로써, 고화 시간 및 점도의 조정을 할 수 있다. 폴리에스테르폴리올로는, 다가 알콜과 폴리카르복실산의 중축합 반응에 의해 생성되는 화합물을 이용할 수 있다. 폴리에스테르폴리올은, 예컨대 2~15개의 탄소 원자 및 2 또는 3개의 수산기를 갖는 다가 알콜과, 2~14개의 탄소 원자(카르복실기 중의 탄소 원자를 포함)를 가지며, 2~6개의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산과의 중축합물이어도 좋다.

[0024] 폴리에스테르폴리올로는, 디올과 디카르복실산으로부터 생성되는 직쇄 폴리에스테르디올이어도 좋고, 트리올과 디카르복실산으로부터 생성되는 분기 폴리에스테르트리올이어도 좋다. 또한, 분기 폴리에스테르트리올은, 디올과 트리카르복실산의 반응에 의해 얻을 수도 있다.

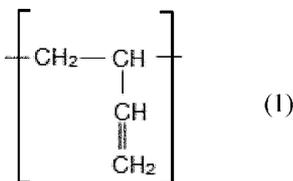
- [0025] 다가 알콜로는, 예컨대 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 부탄디올의 각 이성체, 펜탄디올의 각 이성체, 헥산디올의 각 이성체, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸프로판디올, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 지방족 또는 지환족 디올; 4,4'-디히드록시디페닐프로판, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 피로카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논 등의 방향족 디올을 들 수 있다. 다가 알콜은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 이들 중에서도, 지방족 디올이 바람직하고, 2~6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올이 보다 바람직하다.
- [0026] 폴리카르복실산으로는, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산 등의 방향족 폴리카르복실산; 말레산, 푸마르산, 아코니트산, 1,2,3-프로판트리카르복실산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세바신산, 시클로헥산-1,2-디카르복실산, 1,4-시클로헥산디엔-1,2-디카르복실산 등의 지방족 또는 지환족 폴리카르복실산을 들 수 있다. 폴리카르복실산은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0027] 전술한 폴리카르복실산 대신에, 카르복실산 무수물, 카르복실기의 일부가 에스테르화된 화합물 등의 폴리카르복실산 유도체를 이용할 수도 있다. 폴리카르복실산 유도체로서, 예컨대 도데실말레산 및 옥타데세닐말레산을 들 수 있다.
- [0028] 폴리에스테르폴리올로는, 결정성 폴리에스테르폴리올, 비결정성 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다. 결정성 및 비결정성의 판단은 25℃에서의 상태로 판단한다. 본 명세서에 있어서, 25℃에서 결정인 폴리에스테르폴리올을 결정성 폴리에스테르폴리올로 하고, 25℃에서 비결정인 폴리에스테르폴리올을 비결정성 폴리에스테르폴리올로 한다. 폴리에스테르폴리올은, 접착제 조성물의 도포성 및 초기 접착성의 관점에서, 결정성 폴리에스테르폴리올과 비결정성 폴리에스테르폴리올을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0029] 결정성 폴리에스테르폴리올의 수평균 분자량(Mn)은, 방수성 및 접착성의 관점에서, 500~10000의 범위가 바람직하고, 800~9000의 범위가 보다 바람직하고, 1000~8000의 범위가 더욱 바람직하다. 또, 본 명세서에 있어서, 수평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되며, 표준 폴리스티렌 환산한 값이다. GPC의 측정은 이하의 조건으로 행할 수 있다.
- [0030] 컬럼 : 「Gelpack GLA130-S」, 「Gelpack GLA150-S」 및 「Gelpack GLA160-S」(히타치카세이 주식회사 제조, HPLC용 충전 컬럼)
- [0031] 용리액 : 테트라히드로푸란
- [0032] 유량 : 1.0 mL/min
- [0033] 컬럼 온도 : 40℃
- [0034] 검출기 : RI
- [0035] 비결정성 폴리에스테르폴리올로는, 분자량 3000 이하의 비결정성 폴리에스테르폴리올 및 분자량 5000 이상의 비결정성 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다. 분자량 3000 이하의 비결정성 폴리에스테르폴리올의 수평균 분자량은, 접착제 조성물의 접착성을 더욱 향상시키는 관점에서, 500~3000의 범위가 바람직하고, 1000~3000의 범위가 보다 바람직하다. 분자량 5000 이상의 비결정성 폴리에스테르폴리올의 수평균 분자량은, 내충격성을 더욱 향상시키는 관점에서, 5000~9000의 범위가 바람직하고, 7000~8000의 범위가 보다 바람직하다.
- [0036] 폴리에스테르폴리올은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 폴리에스테르폴리올의 함유량은, 접착성을 더욱 향상시키는 관점에서, 폴리올 성분의 총량 100 질량부를 기준으로 하여 40~70 질량부인 것이 바람직하고, 45~65 질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 폴리에테르폴리올에 유래하는 구조 단위를 포함함으로써, 접착제 조성물의 도포후의 적당한 용융 점도 및 오픈 타임을 조절 가능해져, 우수한 작업성, 접착성, 방수성 및 유연성을 부여할 수 있다. 폴리에테르폴리올로는, 예컨대 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 및 에틸렌옥사이드 변성 폴리프로필렌글리콜을 들 수 있다.
- [0038] 폴리에테르폴리올의 수평균 분자량은, 초기 접착성, 접착성 및 도포후의 적당한 오픈 타임의 관점에서, 500~5000의 범위가 바람직하고, 700~4500의 범위가 보다 바람직하고, 1000~4000의 범위가 더욱 바람직하다. 폴리에테르폴리올은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0039] 폴리에테르폴리올의 함유량은, 저점도로 조정하기 쉬운 관점 및 기재에 대한 밀착성의 관점에서, 폴리올 성분의

총량 100 질량부를 기준으로 하여 10~30 질량부인 것이 바람직하고, 15~25 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0040] 폴리부타디엔폴리올에 유래하는 구조 단위를 포함함으로써, 접착제 조성물의 습기 경화후의 내충격성 및 접착성을 향상시킬 수 있다. 폴리부타디엔폴리올은, 분자 말단에 수산기를 갖는 액상 부타디엔 공중합체이어도 좋다. 폴리부타디엔폴리올의 수평균 분자량은 1000~5000이 바람직하고, 1000~4000이 보다 바람직하고, 1200~3000이 더욱 바람직하다. 폴리부타디엔폴리올의 수평균 분자량이 1000 이상이면, 내충격성을 보다 향상시키기 쉬워지고, 5000 이하이면, 접착성이 저하되기 어려워진다.

[0041] 폴리부타디엔폴리올의 함유량은, 폴리올 성분의 총량 100 질량부를 기준으로 하여 5~45 질량부인 것이 바람직하고, 5~40 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10~35 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 폴리부타디엔폴리올의 함유량이 5 질량부 이상이면, 접착제 조성물의 습기 경화후의 내충격성을 보다 향상시키기 쉬워지고, 45 질량부 이하이면, 접착제 조성물을 가열 용융시켰을 때의 점도가 지나치게 높아지지 않아, 도포 작업성이 우수한 경향이 있다.

[0042] 폴리부타디엔폴리올은, 부타디엔에 기초하는 구조로서, 하기 식(1)로 표시되는 1,2-비닐 결합을 갖는 구조 단위(I)(이하, 「구조 단위(I)」로 생략하는 경우가 있음)을 갖고 있다. 폴리부타디엔폴리올은, 내충격성을 더욱 향상시키는 관점에서, 구조 단위(I)을 20% 이상 갖는 것이 바람직하고, 50% 이상 갖는 것이 보다 바람직하고, 85% 이상 갖는 것이 더욱 바람직하다. 구조 단위(I)의 비율의 상한치는, 예컨대 100% 이하이어도 좋다.



[0043]

[0044] 시판하는 폴리부타디엔폴리올로는, 예컨대 니혼소다 주식회사 제조의 상품명 「G-1000」(수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 1400, 구조 단위(I)이 차지하는 비율 : 85%), 이데미쓰코산 주식회사 제조의 상품명 「R-45HT」(수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 2800, 구조 단위(I)이 차지하는 비율 : 20%)을 들 수 있다. 폴리부타디엔폴리올은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0045] 폴리올 성분은, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올 이외의 폴리올을 함유해도 좋다.

[0046] 이소시아네이트 성분으로는, 예컨대 디페닐메탄다이소시아네이트, 디메틸디페닐메탄다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트; 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 등의 지환족 이소시아네이트; 헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 이소시아네이트를 들 수 있다. 이소시아네이트 성분은, 반응성 및 접착성의 관점에서, 방향족 다이소시아네이트를 함유하는 것이 바람직하고, 디페닐메탄다이소시아네이트를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 이소시아네이트 성분은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0047] 반응성 우레탄 프리폴리머의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 반응성 우레탄 프리폴리머는, 예컨대 폴리올에 이소시아네이트를 혼합하여 제조해도 좋고, 폴리에스테르폴리올과 이소시아네이트의 혼합물, 폴리에테르폴리올과 이소시아네이트의 혼합물, 및 폴리부타디엔폴리올과 이소시아네이트의 혼합물을 섞어서 제조해도 좋다.

[0048] 반응성 우레탄 프리폴리머를 합성하는 경우, 이소시아네이트 성분과 폴리올 성분의 혼합 비율은, 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트기(NCO) 당량/폴리올 성분의 수산기(OH) 당량의 비인 NCO/OH가 1.5~3.0인 것이 바람직하고, 1.8~2.5인 것이 보다 바람직하다. NCO/OH의 비가 1.5 이상이면, 얻어지는 반응성 우레탄 프리폴리머의 점도가 높아지는 것을 억제하여, 작업성을 향상시키기 쉬워진다. NCO/OH의 비가 3.0 이하이면, 접착제 조성물의 습기 경화 반응시에 발포가 생기기 어려워져, 접착성의 저하를 억제하는 경향이 있다.

[0049] (산화방지제)

[0050] 본 실시형태에 관한 접착제 조성물은, 상기 반응성 우레탄 프리폴리머와 산화방지제를 조합하여 포함하는 것에 의해, 습기 경화후에 우수한 접착성과 우수한 내충격성을 가지며, 높은 신뢰성을 가질 수 있다.

[0051] 산화방지제로는, 예컨대 페놀계, 유기 황계, 힌더드 페놀계, 힌더드 아민계, 유기 인계의 산화방지제를 들 수 있다. 구체적으로는, 힌더드 페놀계 산화방지제로는, 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](SONGWON 제조, 상품명 「SONGNOX1010」) 및 n-옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록

시페닐)프로피오네이트(SONGWON 제조, 상품명 「SONGNOX1076」)를 들 수 있고, 유기 인계 산화방지제로는, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트(SONGWON 제조, 상품명 「SONGNOX1680」)를 들 수 있다. 그 중에서도, 높은 신뢰성을 얻을 수 있는 관점에서, 힌더드 페놀계 산화방지제를 이용하는 것이 바람직하다.

[0052] 접착제 조성물 중의 산화방지제의 함유량은, 반응성 우레탄 프리폴리머 100 질량부에 대하여 0.05~5 질량부인 것이 바람직하고, 0.08~4.5 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.1~4 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 산화방지제의 함유량이 0.05 질량부 이상이면, 접착제 조성물을 습기 경화한 후에 높은 신뢰성을 가지며, 5 질량부 이하이면, 접착제 조성물의 보존 안정성이 우수한 경향이 있다. 또, 접착제 조성물 중의 반응성 우레탄 프리폴리머의 함유량은, 폴리올 성분 및 이소시아네이트 성분의 총량에 대응한다.

[0053] (다른 성분)

[0054] 본 실시형태에 관한 접착제 조성물에는, 필요에 따라서, 열가소성 폴리머, 점착 부여 수지, 촉매, 안료, 자외선 흡수제, 계면활성제, 난연제, 충전제 등을 적량 배합해도 좋다.

[0055] 열가소성 폴리머로는, 예컨대 폴리우레탄, 에틸렌계 공중합체, 프로필렌계 공중합체, 염화비닐계 공중합체, 아크릴 공중합체 및 스티렌-공액 디엔 블록 공중합체를 들 수 있다. 점착 부여 수지로는, 예컨대 로진 수지, 로진 에스테르 수지, 수소 첨가 로진에스테르 수지, 테르펜 수지, 테르펜페놀 수지, 수소 첨가 테르펜 수지, 석유 수지, 수소 첨가 석유 수지, 쿠마론 수지, 케톤 수지, 스티렌 수지, 변성 스티렌 수지, 크실렌 수지 및 에폭시 수지를 들 수 있다. 촉매로는, 예컨대 디부틸주석디라우레이트, 디부틸티온옥테이트, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸벤질아민 및 트리옥틸아민을 들 수 있다.

[0056] 본 실시형태에 관한 접착제 조성물의 오픈 타임은, 30~300초인 것이 바람직하고, 45~280초인 것이 보다 바람직하고, 60~240초인 것이 더욱 바람직하다. 오픈 타임이 30초 이상이면 접합 가능 시간을 길게 할 수 있고, 300초 이하이면 접착후 바로 접착력이 발현되기 쉬워진다.

[0057] 접착제 조성물의 도포성은, 접착제 조성물의 점도를 측정함으로써 평가할 수 있다. 우수한 피착체에 대한 도포성을 갖는 관점에서, 본 실시형태에 관한 접착제 조성물의 회전 점도계를 이용하여 측정되는 점도는, 120℃에서 10 Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 8 Pa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 6 Pa·s 이하인 것이 더욱 바람직하다. 점도의 하한치는 한정되지 않지만, 예컨대 120℃에서 2 Pa·s 이상이어도 좋다.

[0058] 접착제 조성물의 접착성은, 접착제 조성물을 이용하여 피착체를 접착하여 23℃에서 7일간 경과후의 접착 강도를 측정함으로써 평가할 수 있다. 우수한 접착성을 갖는 관점에서, 7일간 경과후의 접착 강도는, 100 N/25 mm 이상인 것이 바람직하고, 110 N/25 mm 이상인 것이 보다 바람직하고, 120 N/25 mm인 것이 더욱 바람직하다. 접착 강도의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 500 N/25 mm 이하이어도 좋다.

[0059] 접착제 조성물의 신뢰성은, 접착제 조성물을 이용하여 피착체를 접착하고, 고온 고습 조건하에 보관한 후의 접착 강도를 측정함으로써 평가할 수 있다. 우수한 접착성을 갖는 관점에서, 본 실시형태에 관한 접착제 조성물을 이용하여 피착체를 접착하고, 온도 85℃, 습도 85%의 고온 고습 조건하에 7일간 정치후의 접착 강도는, 100 N/25 mm 이상인 것이 바람직하고, 110 N/25 mm 이상인 것이 보다 바람직하고, 115 N/25 mm인 것이 더욱 바람직하다. 7일간 정치후의 접착 강도의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 500 N/25 mm 이하이어도 좋다.

[0060] 접착제 조성물의 내충격성은, 접착제 조성물을 이용하여 피착체끼리 접착한 적층체에, 추를 낙하시켜 박리의 유무를 육안으로 확인하는 것에 의해서도 평가할 수 있다. 우수한 내충격성을 갖는 관점에서, 후술하는 실시예에 기재되는 방법으로 적층체에 250 mm의 높이로부터 하중 300 g의 추를 낙하시킨 경우, 박리가 생기지 않는 것이 바람직하다.

[0061] <습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물의 제조 방법>

[0062] 본 실시형태에 관한 접착제 조성물은, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 함유하는 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 반응시켜, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 얻는 공정을 구비하는 방법에 의해 제조된다.

[0063] 본 실시형태에 관한 접착제 조성물은, 예컨대 산화방지제의 존재 하에, 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 반응시켜 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 얻는 방법에 의해 제작해도 좋고, 미리 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 반응시켜 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 얻은 후, 산화방지제를 혼합하는 방법에 의해 제작해도 좋다.

- [0064] 접착제 조성물의 신뢰성의 관점에서, 산화방지제의 배합량은, 폴리올의 총량 100 질량부에 대하여 0.05~5 질량부인 것이 바람직하고, 0.08~5 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.08~4.5 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 0.1~4 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0065] 본 실시형태의 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물은, 피착체 표면에 도포함으로써 피착체끼리 접착시킬 수 있고, 특히 극소 부분에서의 파트끼리의 접착이 가능한 우수한 도포성을 가지면서, 우수한 접착성, 우수한 내충격성 및 높은 신뢰성을 겸비하고 있다. 본 실시형태에 관한 접착제 조성물은, 소량으로 내충격성을 부여하고자 하는 경우에 적합하게 적용할 수 있다.
- [0066] **실시예**
- [0067] 이하, 본 발명을 실시예에서 보다 자세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다. 또, 특별히 언급하지 않는 한, 부는 질량부이다.
- [0068] (폴리올 성분)
- [0069] 폴리에스테르폴리올로서, 폴리에스테르폴리올 a(아디프산 및 1,6-헥산디올을 주성분으로 하여 얻어진 결정성 폴리에스테르폴리올, 수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 5000), 폴리에스테르폴리올 b(아디프산 및 에틸렌글리콜을 주성분으로 하여 얻어진 결정성 폴리에스테르폴리올, 수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 2000), 폴리에스테르폴리올 c(이소프탈산 및 네오펜틸글리콜을 주성분으로 하여 얻어진 비결정성 폴리에스테르폴리올, 수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 2000), 및 폴리에스테르폴리올 d(아젤라산 및 에틸렌글리콜을 주성분으로 하여 얻어진 비결정성 폴리에스테르폴리올, 수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 8000)를 준비했다. 폴리에테르폴리올로서, 폴리프로필렌글리콜(수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 2000)을 준비했다. 폴리부타디엔폴리올로서, 폴리부타디엔폴리올 a(수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 1400, 구조 단위(I)이 차지하는 비율 : 85%, 니혼소다 주식회사 제조, 상품명 「G-1000」), 및 폴리부타디엔폴리올 b(수산기수 : 2, 수평균 분자량 : 2800, 구조 단위(I)이 차지하는 비율 : 20%, 이데미쓰코산 주식회사 제조, 상품명 「R-45HT」)를 준비했다.
- [0070] (이소시아네이트 성분)
- [0071] 이소시아네이트 성분으로서, 디페닐메탄다이소시아네이트(이소시아네이트기수 : 2)를 준비했다.
- [0072] (산화방지제)
- [0073] 산화방지제로서, 힌더드 페놀계 산화방지제인 SONGWON 제조의 상품명 「SONGNOX1076」을 준비했다.
- [0074] (실시예 1)
- [0075] 미리 진공 건조기에 의해 탈수 처리한, 폴리에스테르폴리올 a 10부, 폴리에스테르폴리올 b 45부, 폴리에스테르폴리올 c 8부, 폴리에스테르폴리올 d 3부, 폴리프로필렌글리콜 24부 및 폴리부타디엔폴리올 a 10부와, 산화방지제 0.2부를 가하여 균일하게 혼합한 후, 디페닐메탄다이소시아네이트 24부를 더 가하여 균일하게 혼합했다. 이어서, 얻어진 혼합물을 110℃에서 1시간 반응시키고, 또한 110℃에서 1시간 감압 탈포 교반하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 포함하는 접착제 조성물을 얻었다.
- [0076] (실시예 2)
- [0077] 폴리올 성분으로서, 폴리에스테르폴리올 a 10부, 폴리에스테르폴리올 b 40부, 폴리에스테르폴리올 c 7부, 폴리에스테르폴리올 d 3부, 폴리프로필렌글리콜 20부 및 폴리부타디엔폴리올 b 20부를 이용하고, 디페닐메탄다이소시아네이트의 배합량을 22부로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0078] (실시예 3)
- [0079] 폴리올 성분으로서, 폴리에스테르폴리올 a 8부, 폴리에스테르폴리올 b 33부, 폴리에스테르폴리올 c 6부, 폴리에스테르폴리올 d 2부, 폴리프로필렌글리콜 16부 및 폴리부타디엔폴리올 a 35부를 이용하고, 디페닐메탄다이소시아네이트의 배합량을 27부로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0080] (실시예 4)
- [0081] 폴리올 성분으로서, 폴리에스테르폴리올 a 10부, 폴리에스테르폴리올 b 40부, 폴리에스테르폴리올 c 7부, 폴리에스테르폴리올 d 3부, 폴리프로필렌글리콜 20부 및 폴리부타디엔폴리올 a 20부를 이용하고, 산화방지제의 배합량을 0.1부로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.

- [0082] (실시예 5)
- [0083] 산화방지제의 배합량을 3부로 변경한 것 외에는, 실시예 4와 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0084] (실시예 6)
- [0085] 산화방지제의 배합량을 5부로 변경한 것 외에는, 실시예 4와 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0086] (비교예 1)
- [0087] 폴리에스테르폴리올 성분으로서, 폴리에스테르폴리올 a 13부, 폴리에스테르폴리올 b 50부, 폴리에스테르폴리올 c 9부, 폴리에스테르폴리올 d 3부 및 폴리프로필렌글리콜 25부를 이용하고, 디페닐메탄다이소시아네이트의 배합량을 22부로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0088] (비교예 2)
- [0089] 산화방지제를 배합하지 않은 것 외에는, 실시예 4와 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0090] (비교예 3)
- [0091] 폴리에스테르폴리올 성분으로서, 폴리프로필렌글리콜 70부 및 폴리부타디엔폴리올 a 30부를 이용하고, 디페닐메탄다이소시아네이트의 배합량을 28부로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0092] (비교예 4)
- [0093] 폴리에스테르폴리올 성분으로서, 폴리에스테르폴리올 a 13부, 폴리에스테르폴리올 b 50부, 폴리에스테르폴리올 c 9부, 폴리에스테르폴리올 d 3부 및 폴리부타디엔폴리올 b 25부를 이용하고, 디페닐메탄다이소시아네이트의 배합량을 21부로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 접착제 조성물을 얻었다.
- [0094] 실시예 1~6 및 비교예 1~4에서 얻어진 접착제 조성물의 각 특성을 이하와 같이 하여 평가했다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0095] <점도>
- [0096] BH-III형 소량 회전 점도계(도키산업 주식회사 제조)를 이용하여 하기 조건으로 접착제 조성물의 용융 점도를 측정했다.
- [0097] 로터 : 4호 로터
- [0098] 시료량 : 15 g
- [0099] 로터 회전수 : 50 rpm
- [0100] 온도 : 120℃
- [0101] <7일간 경과후의 접착성>
- [0102] 접착제 조성물을 100℃에 용융하고, 온도 23℃, 습도 50%의 환경 하에서, 세로 90 mm×가로 75 mm×두께 2 mm의 폴리카보네이트판 위에, 세로 40 mm×가로 25 mm×두께 100 μm의 접착제층을 형성한 후, 상기 접착제층의 위에, 세로 250 mm×가로 25 mm×두께 100 μm의 폴리카보네이트 필름을 압착하여 시험편을 제작했다. 온도 23℃, 습도 50%의 환경 하에서 7일간 정치한 후, 90° 박리 시험(박리 속도 : 200 mm/분)을 행하여, 접착 강도(N/25 mm)를 측정했다.
- [0103] <고온 고습 시험후의 접착성>
- [0104] 접착제 조성물을 100℃에 용융하고, 온도 23℃, 습도 50%의 환경 하에서, 세로 90 mm×가로 75 mm×두께 2 mm의 폴리카보네이트판 위에, 세로 40 mm×가로 25 mm×두께 100 μm의 접착제층을 형성한 후, 상기 접착제층의 위에, 세로 250 mm×가로 25 mm×두께 100 μm의 폴리카보네이트 필름을 압착하여 시험편을 제작했다. 시험편을 온도 23℃, 습도 50%의 환경 하에서 7일간 정치한 후, 온도 85℃, 습도 85%의 고온 고습 조건 하에서 7일간 정치했다. 이어서, 90° 박리 시험(박리 속도 : 200 mm/분)을 행하여, 접착 강도(N/25 mm)를 측정했다.
- [0105] <기계적 특성>
- [0106] 접착제 조성물을 100℃에 용융하고, 세로 15 mm×가로 40 mm×두께 100 μm의 피막 형상으로 성형한 시험편을 제작하고, 온도 23℃, 습도 50%의 항온 항습조에 7일간 방치한 후, 오토그래프 AGS-X(주식회사 시마즈 제작소 제

조)를 이용하여, 접착제층의 인장 탄성율(MPa), 파단 강도(MPa), 파단 신도(%)를 JIS K-7127에 준거하여 측정했다.

[0107] <내충격성>

[0108] 접착제 조성물을 100℃에 용융하고, 내경 0.25 mm의 정밀 노즐(무사시 엔지니어링 주식회사 제조, 상품명 「SHN-0.25N」)을 부착한 시린지 용기(무사시 엔지니어링 주식회사 제조, 상품명 「PSY-30E」)에 넣고, 100℃로 미리 가열된 디스펜서(무사시 엔지니어링 주식회사 제조, 상품명 「SHOTMASTER 200DS」)를 이용하여 용융한 접착제 조성물을 토출하여, 피착체 A(폴리카보네이트판 : 폭 100 mm×길이 50 mm×두께 2 mm, 중심부에 내경 20 mm의 구멍) 위에 구멍을 둘러싸도록 40 mm×40 mm의 정방형을 그리고, 피착체 B(아크릴판 : 폭 50 mm×길이 50 mm×두께 4 mm)를 접합하고, 접착제층의 폭이 0.3 mm, 두께가 0.1 mm가 되도록 조절하여, 피착체 A와 접착제층과 피착체 B가 이 순서로 적층된 적층체를 제작했다. 온도 23℃, 습도 50%의 환경 하에 3일간 방치한 후, 온도 23℃, 습도 50%의 환경 하에, 적층체의 피착체 B측이 아래로 향하도록, 적층체의 피착체 A측을 듀폰 충격기(테스터 산업 주식회사 제조, 상품명 「듀폰 충격 시험기」)에 고정했다. 이어서, 획심(반경 6.25 mm)을, 적층체의 피착체 A의 구멍을 통해 피착체 B의 접착제를 도포한 측의 표면에 상측으로부터 접촉시키도록 하여 배치했다.

[0109] 그 후, 상측으로부터 높이 200 mm, 250 mm, 300 mm에서, 하중 300 g의 추를 각각 낙하하여 획심에 충돌시킴으로써, 적층체의 피착체 B에 연직 방향 아래쪽으로 힘을 가하여, 적층체로부터 피착체 B의 박리의 유무를 육안으로 확인했다. 피착체 B의 박리가 없는 것을 「A」로 평가하고, 피착체 B의 박리가 있는 것을 「B」로 평가했다.

[0110] [표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	
폴리에스테르폴리올 a	10	10	8	10	10	10	
폴리에스테르폴리올 b	45	40	33	40	40	40	
폴리에스테르폴리올 c	8	7	6	7	7	7	
폴리에스테르폴리올 d	3	3	2	3	3	3	
폴리에테르폴리올	24	20	16	20	20	20	
폴리부타디엔폴리올 a	10	0	35	20	20	20	
폴리부타디엔폴리올 b	0	20	0	0	0	0	
이소시아네이트	24	22	27	25	25	25	
산화방지제	0.2	0.2	0.2	0.1	3	5	
점도 (Pa·s/120℃)	3.4	3.8	4.5	3.7	4.3	5.5	
접착 강도 (N/25mm)	7일 후	128	450	144	440	410	400
	고온 고습 시험후	116	350	120	345	360	375
인장 탄성율 (MPa)	27	33	35	31	35	36	
파단 강도 (MPa)	13	15	18	16	18	17	
파단 신율 (%)	988	1063	1150	1075	1011	1008	
내충격성	높이: 200mm	A	A	A	A	A	A
	높이: 250mm	A	A	A	A	A	A
	높이: 300mm	A	A	A	A	A	A

[0111]

[0112] [표 2]

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
폴리에스테르폴리올 a		13	10	0	13
폴리에스테르폴리올 b		50	40	0	50
폴리에스테르폴리올 c		9	7	0	9
폴리에스테르폴리올 d		3	3	0	3
폴리에테르폴리올		25	20	70	0
폴리부타디엔폴리올 a		0	20	30	0
폴리부타디엔폴리올 b		0	0	0	25
이소시아네이트		22	25	28	21
산화방지제		0.2	0	0.2	0.2
점도 (Pa·s/120℃)		3.0	3.3	2.4	3.8
접착 강도 (N/25mm)	7일 후	90	106	65	80
	고온 고습 시험후	80	35	53	67
인장 탄성률 (MPa)		16	20	13	58
파단 강도 (MPa)		11	12	7	19
파단 신율 (%)		1175	1085	660	886
내충격성	높이: 200mm	B	A	B	B
	높이: 250mm	B	B	B	B
	높이: 300mm	B	B	B	B

[0113]

[0114] 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔폴리올을 배합한 우레탄 프리폴리머를 포함하는 실시예 1~6의 접착제 조성물은, 접착성도 높고, 내충격성도 높았다. 이에 비해, 폴리부타디엔폴리올을 배합하지 않은 우레탄 프리폴리머를 포함하는 비교예 1의 접착제 조성물, 폴리에스테르폴리올을 배합하지 않은 우레탄 프리폴리머를 포함하는 비교예 3의 접착제 조성물, 폴리에테르글리콜을 배합하지 않은 우레탄 프리폴리머를 포함하는 비교예 4의 접착제 조성물은, 모두 접착성 및 내충격성이 떨어졌다.

[0115] 또한, 산화방지제를 포함하는 실시예 1~6의 접착제 조성물은, 고온 고습 조건하에서 7일간 보관한 경우에도 접착성이 높아, 높은 신뢰성을 갖고 있었다. 이에 비해, 산화방지제를 포함하지 않는 비교예 2의 접착제 조성물은, 고온 고습 조건하에서 7일간 보관했을 때의 접착성이 현저하게 저하되어, 신뢰성이 낮았다.

[0116] 이상으로부터, 실시예 1~6에서 얻어진 습기 경화형 반응성 핫멜트 접착제 조성물은, 120℃에서의 초기 점도가 작아 도포 작업성이 우수하며, 접착폭이 좁아도 우수한 접착성 및 우수한 내충격성을 갖추고 있다는 것을 알 수 있다.