

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0077987 (43) 공개일자 2016년07월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09J 103/02 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)	(71) 출원인 대상 주식회사 서울특별시 동대문구 천호대로 26 (신설동)	
(21) 출원번호 10-2014-0188581	(72) 발명자 김기찬 서울시 동대문구 천호대로 26	
(22) 출원일자 2014년12월24일 심사청구일자 2014년12월24일	이세나 서울시 동대문구 천호대로 26 (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 고영갑, 권정기, 임상엽	

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 저온형 핫멜트 접착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 예는 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체, 가소제, 왁스 및 점착성 부여제를 포함하는 조성물 형태로 이루어진 핫멜트 접착제를 제공한다. 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 열가소성 폴리머의 일부가 친환경 소재인 전분으로 대체되기 때문에 제조 과정이나 사용 과정에서 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound, VOC)의 발생량이 적다. 또한, 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 저온 환경에서 적용이 가능하고, 종래의 고온형 상업적 핫멜트 접착제와 유사하거나 더 우수한 작업성 및 점착력을 가진다.

(72) 발명자

함충현

서울시 동대문구 천호대로 26

송은범

서울시 동대문구 천호대로 26

명세서

청구범위

청구항 1

전분과 열가소성 폴리머의 공중합체, 가소제, 왁스 및 점착성 부여제를 포함하는 조성물 형태로 이루어지고, 상기 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체는 전분과 열가소성 폴리머의 그라프트 결합에 의해 형성된 것이고, 상기 왁스는 폴리에틸렌 왁스 및 파라핀 왁스의 조합으로 구성되는 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 전분과 열가소성 폴리머의 그라프트 결합은 불포화 카르복실산을 매개로 하여 형성된 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 공중합체를 구성하는 전분은 산 처리 또는 효소 처리에 의해 전분의 중합도가 감소된 변성전분인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 공중합체를 구성하는 열가소성 폴리머는 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸헥실아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 공중합체를 구성하는 전분 대 열가소성 폴리머의 중량비는 1:1 내지 1:5인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 6

제 2항에 있어서, 상기 불포화 카르복실산은 말레산(Maleic acid), 푸마르산(Fumaric acid), 글루타콘산(Glutaconic acid), anhydride), 트라우마틴산(Traumatic acid), 뮤콘산(Muconic acid), 시트라콘산(Citraconic acid) 및 이들의 무수물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불포화 다이카르복실산인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 공중합체를 구성하는 전분 대 불포화 다이카르복실산의 중량비는 1:0.01 내지 1:0.2인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 가소제는 솔비톨, 에틸렌글리콜, 글리세린, 글리세린디아세테이트(glycerin diacetate) 및 펜타에리트리톨로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체의 함량은 조성물 전체 중량을 기준으로 15~40 중량% 인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 가소제의 함량은 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체 100 중량부 대비 30~55 중량부인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 왁스의 함량은 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체 100 중량부 대비 50~120 중량부인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 점착성 부여제의 함량은 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체 100 중량부 대비 100~200 중량부인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 왁스 대 파라핀 왁스의 중량비는 1:0.5 내지 1:2인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점착성 부여제는 로진 에스테르, 하이드로젠화 탄화수소 수지 및 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 조합으로 구성되는 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 로진 에스테르 : 하이드로젠화 탄화수소 수지 : 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 중량비는 1:(0.2~1.5):(0.1~0.5)인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제.

청구항 16

(a) 가소제의 존재하에서 전분과 불포화 카르복실산을 반응시켜 불포화 카르복실산이 결합된 전분을 포함하는 제1조성물을 형성하는 단계;

(b) 상기 제1조성물에 열가소성 폴리머와 왁스를 첨가하고 라디칼 반응 개시제의 존재하에서 전분에 결합된 불포화 카르복실산과 열가소성 폴리머를 반응시켜 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체를 포함하는 제2조성물을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 제2조성물에 점착성 부여제를 첨가하고 혼합하여 제3조성물을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체는 전분과 열가소성 폴리머의 그래프트 결합에 의해 형성된 것이고,
상기 왁스는 폴리에틸렌 왁스 및 파라핀 왁스의 조합으로 구성되는 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 공중합체를 구성하는 전분은 산 처리 또는 효소 처리에 의해 전분의 중합도가 감소된 변성전분이고, 상기 공중합체를 구성하는 열가소성 폴리머는 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸헥실아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제의 제조방법.

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 왁스 대 파라핀 왁스의 중량비는 1:0.5 내지 1:2인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제의 제조방법.

청구항 19

제 16항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점착성 부여제는 로진 에스테르, 하이드로젠화 탄화수소 수지 및 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 조합으로 구성되는 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 로진 에스테르 : 하이드로젠화 탄화수소 수지 : 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 중량비는 1:(0.2~1.5):(0.1~0.5)인 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 핫멜트 접착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 전분을 포함하여 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound, VOC)의 발생량이 적고 저온에서 적용하더라도 작업성이 우수한 저온형 핫멜트 접착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 접착이란 분자, 원자, 이온 사이의 인력에 의해 두 표면이 붙여진 상태를 말하며, 접착 현상은 테이프, 본드 등의 일상 생활용품뿐만 아니라 자동차, 최첨단 반도체 소자에 이르기까지 우리 생활 속에서 광범위하게 응용되고 있으며, 최근에는 현저한 산업발전에 따라 각 분야별 접착제에 대한 요구가 다양화되고 있다.

[0003] 고분자 접착제는 고화되는 공정에 따라 화학 반응형, 용제형, 핫멜트형 등으로 구분할 수 있다. 이 중 핫멜트 접착제는 사용이 간편하고 최근 대두되고 있는 환경에 대한 요구사항을 충족시킬 수 있는 대표적인 예이다.

[0004] 핫멜트 접착제(열용융 접착제)는 상온에서 고체상의 물질로 용매에 용해하거나 분산시키지 않고 100% 고형분만을 열에 용융시켜 액상으로 만들어 사용하는 접착제이다. 핫멜트 접착제는 1960년대에 DuPont사가 에틸렌-비닐아세테이트 수지(EVA)를 최초로 개발함에 따라 공정 자동화를 통한 높은 생산성과 환경친화적 특징, 광범위한 적용가능성, 재접착 가능성 등의 장점으로 기존의 용제형 접착제에 비해 높은 성장률을 보이고 있다. 핫멜트 접

착제는 용융상태에서 피착면에 도포된 후 피착제 표면 및 주위에 열을 발산함으로 냉각고화가 된다. 핫멜트 접착제는 다른 용제형 접착제나 수분산형 접착제 등에 비해 건조과정이 필요없이 작업공간이 적고 접착속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 고속 접착력은 생산라인의 자동화 및 생산성 증대를 가능케 하여 생산성 향상, 인건비 절감, 도포량 조절로 인한 원료량 감소 등 상당한 경제성을 갖고 있다. 핫멜트 접착제는 포장, 제본, 건축, 목공, 자동차, 섬유, 전기/전자 등 많은 분야에서 적용된 바 있다.

[0005] 종래의 상업적인 핫멜트 접착제는 사용되는 기본 수지에 따라 일반적으로 에틸렌-비닐아세테이트닐계, 폴리올레핀계, 스티렌 블록 공중합체계, 폴리아미드계, 폴리에스테르계, 우레탄계(반응성 핫멜트) 등이 있으며, 기본 수지는 핫멜트 접착제의 물성 중 가장 중요한 접착력과 응집력에 큰 영향을 준다. 종래의 상업적인 핫멜트 접착제는 기본 수지가 주로 석유계 물질로 구성되어 있어서 제조 과정이나 사용 과정에서 다량의 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound, VOC)이 발생하는 등의 환경 친화적인 특성이 부족하고, 석유계 물질의 수급 불안, 석유계 물질의 고갈 등과 같은 외부적 요인에 의해 제조비용이 상승될 수 있는 문제점을 안고 있다. 또한, 종래의 상업적인 핫멜트 접착제는 사용 과정에서 실 날림 현상이 발생하는 등의 작업성이 떨어지는 문제가 있어왔다. 따라서, 환경 친화성, 안정적인 물량 공급, 원가 점가 등을 고려할 때 핫멜트 접착제의 주요 구성요소인 기본 수지 전체 또는 일부를 무한 재생이 가능한 바이오매스, 특히 전분으로 대체할 필요가 있다.

[0006] 한편, 종래의 상업적인 핫멜트 접착제는 약 150℃의 고온에서 사용되기 때문에 접착 작업시 에너지의 소모가 크고 열에 약한 피착제에 적용하는데에 한계가 있다. 이를 해결하기 위하여, 저온형 핫멜트 접착제에 대한 연구 및 개발이 진행되어 오고 있다. 그러나, 종래의 저온형 핫멜트 접착제도 기본 수지가 석유계 물질로 구성되어 있어서 친환경적이 못하고, 용융 시간이 길어서 피착제들을 고속으로 접착시키는데에 한계가 있고, 나아가 접착력의 저하 내지 사용 과정에서 실 날림 현상이 발생하는 등의 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 종래의 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로서, 본 발명의 목적은 전분을 함유하여 친환경적이고 저온에서 사용하여도 작업성 및 접착력이 우수한 핫멜트 접착제를 제공하는데에 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 저온형 전분계 핫멜트 접착제의 제조방법을 제공하는데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 발명자들은 종래 전분계 핫멜트 접착제의 구성성분인 전분과 열가소성 폴리머를 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체로 대체하고, 특정 조합의 왁스를 사용하여 핫멜트 접착제를 제조하는 경우 저온에서 적용이 가능하고 상업적인 고온형 핫멜트 접착제와 유사하거나 우수한 작업성을 가지는 점을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0010] 상기 목적을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 예는 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체, 가소제, 왁스 및 점착성 부여제를 포함하는 조성물 형태로 이루어진 핫멜트 접착제를 제공한다. 이때, 상기 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체는 전분과 열가소성 폴리머의 그래프트 결합에 의해 형성된 것이고, 상기 왁스는 폴리에틸렌 왁스 및 파라핀 왁스의 조합으로 구성된다.

[0011] 상기 목적을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 예는 (a) 가소제의 존재하에서 전분과 불포화 카르복실산을 반응시켜 불포화 카르복실산이 결합된 전분을 포함하는 제1조성물을 형성하는 단계; (b) 상기 제1조성물에 열가소성 폴리머와 왁스를 첨가하고 라디칼 반응 개시제의 존재하에서 전분에 결합된 불포화 카르복실산과 열가소성 폴리머를 반응시켜 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체를 포함하는 제2조성물을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 제2조성물에 점착성 부여제를 첨가하고 혼합하여 제3조성물을 형성하는 단계를 포함하는 핫멜트 접착제의 제조방법을 제공한다. 이때, 상기 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체는 전분과 열가소성 폴리머의 그래프트 결합에 의해 형성된 것이고, 상기 왁스는 폴리에틸렌 왁스 및 파라핀 왁스의 조합으로 구성된다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 열가소성 폴리머의 일부가 친환경 소재인 전분으로 대체되기 때문에 제조 과정이나 사용 과정에서 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound, VOC)의 발생량이 적다. 또한, 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 저온 환경에서 적용이 가능하고, 종래의 고온형 상업적 핫멜트 접착제와 유사하거나 더 우

수한 작업성 및 접착력을 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명에서 사용되는 용어인 "불포화 카르복실산"은 분자 내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 결합 및 적어도 1개의 카르복실기를 가진 유기화합물의 총칭이다.
- [0014] 본 발명에서 사용되는 용어인 "불포화 다이카르복실산"은 분자 내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 결합 및 적어도 2개의 카르복실기를 가진 유기화합물의 총칭으로서, 불포화 다이카르복실산의 무수물을 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일 측면은 저온형 핫멜트 접착제에 관한 것으로서, 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제는 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체, 가소제, 왁스 및 점착성 부여제를 포함하는 조성물 형태로 이루어진다. 이하, 본 발명에 따른 핫멜트 접착제를 구성성분 별로 나누어 설명한다.
- [0016] 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체
- [0017] 본 발명에서 사용되는 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체는 전분과 열가소성 폴리머의 그래프트 결합에 의해 형성된 것이다. 구체적으로, 전분과 열가소성 폴리머의 그래프트 공중합이 에틸렌성 불포화 결합을 가진 카르복실산(이하, '불포화 카르복실산'이라 함) 또는 이의 무수물을 매개로 하여 형성된다. 핫멜트 접착제에 일반적으로 사용되는 열가소성 폴리머는 에틸렌성 불포화 결합을 가진 단량체로 구성되는데, 이러한 열가소성 폴리머는 전분의 수산기와 직접 화학적으로 결합하기 어렵다. 본 발명의 발명자는 전분에 열가소성 폴리머를 그래프트 시키기 위해 링커로 불포화 카르복실산 또는 이의 무수물을 도입하였다. 본 발명에 따른 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체는 불포화 카르복실산의 카르복실기가 전분의 수산기와 에스테르 결합을 형성하고, 열가소성 폴리머(특히, 열가소성 폴리머의 말단)가 불포화 카르복실산 내에 존재하는 에틸렌성 불포화 결합 위치에서 화학적으로 결합하여 형성된다.
- [0018] 이때, 전분은 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 옥수수전분, 찹옥수수전분, 타피오카전분, 감자전분, 고구마전분, 쌀전분, 밀전분 등을 포함한다. 또한, 전분은 비변성 전분 또는 특정 변성 전분을 포함한다. 비변성 전분은 통상적인 전분 제조 공정으로부터 수득되는 전분으로서, 화학적 처리, 열처리에 의해 그 물성(점성, 열 안정성, 냉해동 안정성)이 변화된 변성 전분(예를 들어, 산 처리 전분, 효소 처리 전분, 산화 전분, 아세틸 아디핀산 이전분, 아세틸인산 이전분, 옥테닐호박산 전분, 인산 이전분, 인산 일전분, 인산화인산 이전분, 아세트산 전분, 하이드록시프로필인산 이전분, 하이드록시프로필 전분 등이 있다.)과 대조되는 개념이다. 본 발명에서 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체를 구성하는 전분은 반응의 용이성, 핫멜트 접착제의 작업성을 위한 용융 점도 범위 등을 고려할 때 산 처리 또는 효소 처리에 의해 전분의 중합도가 감소된 변성전분인 것이 바람직하다. 전분의 중합도가 감소된 변성전분은 통상적으로 호화액의 점도가 감소하게 되는데, 이러한 변성전분으로는 산 처리 전분(Acid-treated starch 또는 thin boiling starch 라고도 한다.), 효소 처리 전분(Enzyme-treated starch; 텍스트린도 효소 처리 전분에 포함된다)이 있다. 상기 전분의 중합도가 감소된 변성전분은 50℃에서 20 중량% 호화액의 점도가 10~100 센티포이즈(centipoise, cPs)의 범위에 있는 것이 바람직하고, 20~80 센티포이즈(centipoise, cPs)의 범위에 있는 것이 더 바람직하다.
- [0019] 또한, 상기 열 가소성 폴리머는 핫멜트 접착제에 일반적으로 사용되는 것이라면 그 종류는 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA), 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸헥실아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA)인 것이 바람직하다. 또한, 상기 열가소성 폴리머는 열가소성 폴리올레핀에서 선택될 수도 있다. 상기 열가소성 폴리올레핀은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같이 한 종류의 단량체로 형성된 동종 중합체일 수도 있고, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센, 옥텐 등에서 선택된 서로 다른 2가지 이상의 단량체로 형성된 공중합체일 수도 있으며, 이 중 공중합체인 것이 바람직하다. 특히, 상기 열가소성 폴리올레핀은 에틸렌과 탄소수가 4 내지 20인 알파 올레핀(예를 들어, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 의 공중합체 또는 프로필렌과 탄소수가 4 내지 20인 알파 올레핀의 공중합체와 같이 메탈로센 촉매 중합(metallocene-catalyzed polymerization)에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 메탈로센 촉매 중합(metallocene-catalyzed

polymerization)에 의해 얻어지는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체(ethylene-alpha olefin copolymer) 또는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체(propylene-alpha olefin copolymer)는 폴리올레핀 플라스틱(plastomer)이라고도 불리는데, 플라스틱과 탄성체의 성질이 조화된 소재이다. 메탈로센 촉매에 의해 중합된 폴리올레핀 플라스틱의 상업적인 제품으로는 Dow Chemical사의 Affinity GA 1900, Affinity GA 1950 등이 있다.

[0020] 본 발명에서 사용되는 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체에서 전분 대 열가소성 폴리머의 중량비는 크게 제한되지 않으며, 핫멜트 접착제의 작업성 및 접착력 등을 고려할 때 1:1 내지 1:5인 것이 바람직하고, 1:2 내지 1:4인 것이 더 바람직하다.

[0021] 또한, 상기 불포화 카르복실산 또는 이의 무수물은 분자 내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 결합 및 적어도 1개의 카르복실기를 가진 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 말레산(Maleic acid), 푸마르산(Fumaric acid), 글루타콘산(Glutaconic acid), anhydride), 트라우마틴산(Traumatic acid), 뮤콘산(Muconic acid), 시트라콘산(Citraconic acid) 및 이들의 무수물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 반응 용이성 등을 고려할 때 말레산(Maleic acid), 푸마르산(Fumaric acid), 글루타콘산(Glutaconic acid), anhydride), 트라우마틴산(Traumatic acid), 뮤콘산(Muconic acid), 시트라콘산(Citraconic acid) 및 이들의 무수물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불포화 다이카르복실산 또는 1종 이상의 불포화 다이카르복실산의 무수물인 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체에서 전분 대 링커로 사용되는 불포화 카르복실산(또는 이의 무수물), 특히 불포화 다이카르복실산(또는 이의 무수물)의 중량비는 크게 제한되지 않으며, 1:0.01 내지 1:0.2인 것이 바람직하고, 1:0.02 내지 1:0.1인 것이 더 바람직하다.

[0022] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서, 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체의 함량은 크게 제한되지 않으며, 다른 구성성분과의 조화를 고려할 때 조성물 전체 중량을 기준으로 15~40 중량%인 것이 바람직하고, 20~30 중량%인 것이 더 바람직하다.

[0023] 가소제

[0024] 본 발명에서 가소제는 극성고분자에 유연성 및 접착성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 그 종류는 크게 제한되지 않는다. 예를 들어, 가소제는 통상의 계면활성제, 우레아 등에서 선택될 수 있고, 후술하는 바와 같이 후술하는 바와 같이 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체를 제조할 때 반응 용이성 등을 고려하면 솔비톨, 에틸렌글리콜, 글리세린, 글리세린디아세테이트(glycerin diacetate) 및 펜타에리트리톨로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 솔비톨 또는 에틸렌글리콜에서 선택되는 것이 더 바람직하다.

[0025] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서, 가소제의 함량은 크게 제한되지 않으며, 다른 구성성분과의 조화를 고려할 때 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체 100 중량부 대비 30~55 중량부인 것이 바람직하고, 35~50 중량부인 것이 더 바람직하다.

[0026] 왁스

[0027] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서, 왁스는 핫멜트 접착제의 유동성을 개선하거나 열 안정성을 증가시키는 기능을 한다. 본 발명에서 왁스는 핫멜트 접착제의 저온 환경에서의 작업성과 접착력 등을 고려할 때 폴리에틸렌 왁스 및 파라핀 왁스의 조합으로 구성된다.

[0028] 본 발명에서 사용가능한 폴리에틸렌 왁스의 상업적인 제품으로는 Petrolite, Inc.(미국 오클라호마주 털사에 소재)에서 시판하는 Polywax 500, Polywax 1500 및 Polywax 2000 등이 있으나, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에서 사용가능한 파라핀 왁스의 상업적인 제품으로는 Astor Wax Corporation(미국 조지아주 도라빌에 소재)에서 시판하는 Okerin 236 TP; Pennzoil Products Co.(미국 텍사스주 휴스턴에 소재)에서 시판하는 Penreco 4913; Moore & Munger(미국 코네티컷주 셸턴에 소재)에서 시판하는 R-7152 파라핀 왁스; International Waxes, Ltd.(캐나다 온타리오에 소재)에서 시판하는 파라핀 왁스 1297; Citgo에서 시판하는 Pacemaker; 및 Moore and Munger에서 시판하는 R-2540; 및 그 밖의 파라핀 왁스, 예컨대, CP Hall에서 시판하는 파라핀 왁스인 1230, 1236, 1240, 1245, 1246, 1255, 1260, 및 1262 등을 들 수 있으나, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서, 왁스의 함량은 핫멜트 접착제의 도포에 적합한 용융 점도 범위를 고려할 때 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체 100 중량부 대비 50~120 중량부인 것이 바람직하고, 60~100 중량부인 것이 더 바람직하다. 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에 사용되는 왁스에서 폴리에틸렌 왁스 대 파라인 왁스의 중량비는 1:0.5 내지 1:2인 것이 바람직하고, 1:0.8 내지 1:1.2인 것이 더 바람직하다.

[0031] 점착성 부여제

[0032] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서 점착성 부여제(Tackifier)는 저분자량 수지로, 기본 구성성분인 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체와 혼합하여 사용되는 경우 용융 점도를 낮추어 작업성을 향상시키며, 경우에 따라 관능기를 부여하기도 하여 핫멜트 접착제의 점착력을 향상시키고, 고화시간 등의 조절을 가능하게 한다. 본 발명에 따른 핫멜트 접착제에서 점착성 부여제는 로진계 수지, 테르펜 수지, 쿠마론인덴 수지, 석유 수지 등 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 이 중 로진계 수지 및 석유 수지의 조합으로 구성되는 것이 바람직하다. 로진계 수지의 예로는 검 로진(gum rosin), 우드 로진(wood rosin), 톨 오일 로진(tall oil rosin), 증류 로진(distilled rosin), 수첨 로진(hydrogenated rosin), 다이머화 로진(dimerized rosin), 수지산염(resinate), 및 중합 로진(polymerized rosin) 등을 포함하는 천연 로진 또는 변성 로진; 페일 로진, 우드 로진의 글리세롤 에스테르, 수첨로진의 글리세롤 에스테르, 중합 로진의 글리세롤 에스테르, 수첨 로진의 펜타에리트리톨 에스테르(pentaerythritol ester), 로진의 페놀 변성 펜타에리트리톨 에스테르를 포함하는, 천연 로진 및 변성 로진의 글리세롤 에스테르 및 펜타에리트리톨 에스테르 등이 있다. 로진계 수지의 상업적인 제품으로는 코모 화학(Komo Chemical)사의 Komotac KF382S, Komotac KF392S, Komotac KF452S, Komotac KF462S, Komotac KS-2090, Komotac KS-2100, Komotac KS-2110, Komotac KZ223S, Komotac KZ224S 등이 있다. 본 발명에서 로진 에스테르는 로진산(rosin acid)을 메탄올, 트리에틸렌글리콜, 펜타에리트리톨과 같은 알코올과 반응시켜 로진산을 에스테르로 변환시킨 것으로서, 천연 로진의 에스테르 및 변성 로진의 에스테르를 포함하는 개념이다. 또한, 상업적으로 이용 가능한 로진 에스테르로는 Akzo Nobel-Eka chemicals사의 Pinerez 2130, Pinerez 2220, Pinerez 2240, Pinerez 2330, Pinerez 2385; Arakawa Chemical사의 Ester Gum 105, Ester Gum 106, Ester Gum A, Ester Gum AAL, Ester Gum AAV; Arizona Chemical사의 Aquatrac E 5375, Aquatrac E 6180, Sylvalite RE 10L, Sylvalite RE 80 HP, Sylvalite RE 85L; Eastman Chemical Company의 Pentalyn 710-M, Permalyn 2085, TACOLYN 3100, TACOLYN 3179 H 등이 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 점착성 부여제 중 테르펜 수지로는 스티렌/테르펜, 및 알파 메틸 스티렌/테르펜을 포함하는 천연테르펜(terpene)의 코폴리머 및 터폴리머; ASTM법 E28-58T에 준거하여 측정된 연화점이 약 70℃ 내지 150℃인 폴리테르펜 수지; 산성 매질 중에서 바이사이클릭 테르펜과 페놀의 축합반응에 의해 생성된 수지 생성물을 포함하는 페놀 변성 테르펜 수지 및 그의 수소 첨가 유도체 등이 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 점착성 부여제 중 석유 수지로는 지방족 탄화수소 수지(Aliphatic hydrocarbon resin), 지환족 탄화수소 수지(Cycloaliphatic hydrocarbon resin), 방향족 탄화수소 수지(Aromatic hydrocarbon resin), 방향족에 의해 개질된 지방족 탄화수소 수지(Aromatic modified aliphatic hydrocarbon resin) 및 하이드로젠화 탄화수소 수지(Hydrogenated hydrocarbon resin) 등이 있다. 지방족 탄화수소 수지의 상업적인 제품으로 코오롱유화사(대한민국)의 Hikorez A-1100, Hikorez A-1100S, Hikorez C-1100, Hikorez R-1100, Hikorez R-1100S 등이 있다. 또한, 지환족 탄화수소 수지로는 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD)을 단량체로 포함하는 탄화수소 수지 등이 있고, 대한민국 공개특허 제1998-013719호, 대한민국 공개특허 제2008-0093733호 등에 개시되어 있다. 또한, 방향족 탄화수소 수지(Aromatic hydrocarbon resin)의 상업적인 제품으로는 코오롱유화사(대한민국)의 Hikotack P-110S, Hikotack P-120, Hikotack P-120HS, Hikotack P-120S, Hikotack P-140, Hikotack P-140M, Hikotack P-150, Hikotack P-160, Hikotack P-90, Hikotack P-90S, Hirenol PL-1000, Hirenol PL-400 등이 있다. 또한, 방향족에 의해 개질된 지방족 탄화수소 수지(Aromatic modified aliphatic hydrocarbon resin)의 상업적인 제품으로는 코오롱유화사(대한민국)의 Hikorez T-1080, Hikorez T-1100 등이 있다. 또한, 하이드로젠화 탄화수소 수지(Hydrogenated hydrocarbon resin)는 하이드로젠화 지방족 탄화수소 수지, 하이드로젠화 방향족 탄화수소 수지 등으로 세분화될 수 있으며, 상업적인 제품으로는 코오롱유화사(대한민국)의 Sukorez D-300, Sukorez D-390, Sukorez SU-100, Sukorez SU-110, Sukorez SU-120, Sukorez SU-130, Sukorez SU-90, Hikorez H-2100, Hikorez H-2130, Hikorez H-2200, Hikorez H-2300 등이 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 점착성 부여제는 단량체의 탄소 수가 4~10인 탄화수소 수지를 포함할 수 있으며, 구체적으로 C5 지방족 수지, C9 방향족 수지, C5/C9 지방족/방향족 공중합 수지 등이 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 점착성 부여제는 단량체로 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD)을 포함하는 하이드로젠화 탄화수소 수지를 포함할 수 있으며, 상업적인 제품으로 코오롱유화사(대한민국)의 Sukorez D-300, Sukorez D-390,

Sukorez SU-100, Sukorez SU-110, Sukorez SU-120, Sukorez SU-130, Sukorez SU-90 등이 있다. 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서, 점착성 부여제의 함량은 핫멜트 접착제의 다양한 물성을 고려할 때 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체 100 중량부 대비 100~200 중량부인 것이 바람직하고, 125~175 중량부인 것이 더 바람직하다.

[0033] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서 점착성 부여제(Tackifier)는 핫멜트 접착제의 작업성 및 점착력 등을 고려할 때 바람직하게는 로진 에스테르, 하이드로젠화 탄화수소 수지 및 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 조합으로 구성된다. 이때, 상기 로진 에스테르 : 하이드로젠화 탄화수소 수지 : 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 중량비는 1:(0.2~1.5):(0.1~0.5)인 것이 바람직하고, 1:(0.8~1.2):(0.2~0.4)인 것이 더 바람직하다.

[0034] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제에서 점착성 부여제(Tackifier)는 핫멜트 접착제의 작업성 및 점착력 등을 고려할 때 바람직하게는 로진 에스테르, C5 단량체의 지방족 탄화수소 수지 및 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 조합으로 구성된다. 이때, 상기 로진 에스테르 : C5 단량체의 지방족 탄화수소 수지 : 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 중량비는 1:(0.2~1.5):(0.1~0.5)인 것이 바람직하고, 1:(0.8~1.2):(0.15~0.35)인 것이 더 바람직하다.

[0035] 기타 성분

[0036] 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체, 가소제, 왁스 및 점착성 부여제 외에 보조 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 보조 첨가제는 핫멜트 접착제의 물성을 변화시키거나 핫멜트 접착제에 특정 기능을 부여한다. 본 발명에 따른 핫멜트 접착제에 사용될 수 있는 보조 첨가제는 폴리부텐, 오일, 충전제 및 산화방지제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 폴리부텐은 내수성의 향상 또는 유연성의 부여 등을 위해 첨가된다. 오일은 유연성의 부여, 용융혼련과 같은 공정의 개선 등을 위해 첨가된다. 충전제는 고무나 플라스틱의 실용화에서 노화방지·보강·증량(增量)의 목적으로 가하는 물질을 말하며, 핫멜트 접착제의 흐름성을 조절하기 위해 사용된다. 충전제의 종류는 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 탄산칼슘, 점토, 벤토나이트, 또는 칼슘스테아레이트에서 하나 이상 선택될 수 있다. 산화방지제는 열 안정성이 약하여 쉽게 산화될 수 있는 구조를 포함하고 있는 물질을 사용하였을 경우에 첨가되어 산화 및 분해로 인한 점도의 변화, 황변 현상, 점착력 저하 및 내구성 저하 등을 개선할 수 있다. 산화방지제의 종류는 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 페놀류, 방향족 아민류, 구연산, 또는 아스코르브산 등이 있다. 본 발명에 따른 핫멜트 접착제에서 보조 첨가제의 함량은 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체 100 중량부 대비 0.01~2 중량부인 것이 바람직하고, 0.1~1 중량부인 것이 더 바람직하다.

[0037] 본 발명의 일 측면은 저온형 핫멜트 접착제의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 핫멜트 접착제의 제조방법에서 전분, 열가소성 폴리머, 불포화 카르복실산, 가소제, 왁스 및 점착성 부여제의 내용은 핫멜트 접착제 부분에서 기술한 내용을 참조한다. 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제의 제조방법은 (a) 가소제의 존재하에서 전분과 불포화 카르복실산을 반응시켜 불포화 카르복실산이 결합된 전분을 포함하는 제1조성물을 형성하는 단계; (b) 상기 제1조성물에 열가소성 폴리머와 왁스를 첨가하고 라디칼 반응 개시제의 존재하에서 전분에 결합된 불포화 카르복실산과 열가소성 폴리머를 반응시켜 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체를 포함하는 제2조성물을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 제2조성물에 점착성 부여제를 첨가하고 혼합하여 제3조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 전분과 열가소성 폴리머의 공중합체(이하, '전분-열가소성 폴리머 공중합체'라 한다)는 전분과 열가소성 폴리머의 그라프트 결합에 의해 형성된 것이고, 상기 왁스는 폴리에틸렌 왁스 및 파라핀 왁스의 조합으로 구성된다.

[0038] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제의 제조방법 중 상기 (a) 단계에서는 전분에 존재하는 수산기와 불포화 카르복실산에 존재하는 카르복실기 사이에 에스테르 결합이 형성되어 전분의 수산기가 불포화 카르복실산으로 치환된 변성전분이 생성된다. 상기 (a) 단계의 반응은 전분과 불포화 카르복실산 간의 반응을 향상시키는 관점 및 핫멜트 접착제 제조 공정을 단순화시키는 관점에서 가소제의 존재하에서 이루어진다. 상기 가소제의 종류는 핫멜트 접착제 부분에서 기술한 내용을 참조한다. 상기 (a) 단계에서 전분 대 가소제의 중량비는 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 1:0.5 내지 1:3인 것이 바람직하고, 1:1 내지 1:2인 것이 더 바람직하다. 또한, 상기 (a) 단계의 반응 온도는 80~130℃인 것이 바람직하고, 90~120℃인 것이 더 바람직하나, 여기에 제한되는 것은 아니다.

- [0039] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제의 제조방법 중 상기 (b) 단계에서는 전분과 결합된 불포화 카르복실산의 에틸렌성 불포화 결합 위치에서 열가소성 폴리머(특히, 열가소성 폴리머의 말단)가 불포화 카르복실산과 화학적으로 결합하여 전분-열가소성 폴리머 공중합체가 형성된다. 이때, 상기 (b) 단계에서는 핫멜트 접착제 제조 공정을 단순화시키는 관점에서 왁스가 열가소성 폴리머와 함께 사용된다. 또한, 상기 왁스는 폴리에틸렌 왁스 및 파라핀 왁스의 조합으로 구성된다. 상기 폴리에틸렌 왁스 대 파라핀 왁스의 중량비는 1:0.5 내지 1:2인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제의 제조방법 중 상기 (b) 단계에서는 불포화 카르복실산과 열가소성 폴리머의 반응을 유도하기 위해 라디칼 반응 개시제를 사용한다. 상기 라디칼 반응 개시제는 유기과산화물(Organic Peroxide), 아조화합물(예를 들어, 2,2-아조비스부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴 등), 소듐 퍼셀페이트, 포타슘 퍼셀페이트 등과 같이 라디칼 반응에 통상적으로 사용되는 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 불포화 카르복실산과 열가소성 폴리머 간의 반응성을 고려할 때, 유기과산화물(Organic Peroxide)인 것이 바람직하다. 상기 유기과산화물(Organic Peroxide)은 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아세틸 퍼옥사이드(acetyl peroxide), 디라우릴 퍼옥사이드(dilauryl peroxide), 디-*t*-부틸 퍼옥사이드(di-*tert*-butyl peroxide), 큐밀 퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide), 디-*t*-부틸 히드로퍼옥사이드(di-*t*-butyl hydroperoxide), 디벤조일 퍼옥사이드(dibenzoyl peroxide), 숙신산 퍼옥사이드(succinic peroxide), 디라우릴 일 퍼옥사이드(dilauryl peroxide), 디데카노일 퍼옥사이드(didecanoyl peroxide), 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 2,5-디메틸-2,5-디(터트-부티퍼옥시)헥산[2,5-dimethyl-2,5-di-(*t*-butylperoxy) hexane], α -큐밀 퍼옥시-네오데카보네이트(α -cumyl peroxy-neodecanoate), 1,1-디메틸-3-하이드록시부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxy-2-ethyl hexanoate), 터트-암릴 퍼옥시벤조에이트(*t*-amyl peroxy-benzoate), 터트-부틸 퍼옥시피발레이트(*t*-butyl peroxy-pivalate), 2,5-디하이드록시퍼옥시-2,5-디메틸헥산(2,5-dihydroperoxy-2,5-dimethylhexane), 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(cumene hydroperoxide) 등에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 여기에 반드시 제한되는 것은 아니다. 상기 (b) 단계에서 라디칼 반응 개시제의 사용량은 크게 제한되지 않으나, 불포화 카르복실산과 열가소성 폴리머 간의 반응 효율을 고려할 때, 열가소성 폴리머 100 중량부 당 0.1~1 중량부인 것이 바람직하고, 0.2~0.8 중량부인 것이 더 바람직하고, 0.3~0.6 중량부인 것이 가장 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 (b) 단계의 반응 온도는 110~160℃인 것이 바람직하고, 핫멜트 접착제의 색상을 고려할 때 120~150℃인 것이 더 바람직하나, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본 발명의 일 예에 따른 핫멜트 접착제의 제조방법 중 상기 (c) 단계에서 사용되는 점착성 부여제는 로진 에스테르, 하이드로겐화 탄화수소 수지 및 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 조합으로 구성되거나 로진 에스테르, C5 단량체의 지방족 탄화수소 수지 및 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 조합으로 구성되는 것이 바람직하다. 이때, 상기 로진 에스테르 : 하이드로겐화 탄화수소 수지 : 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 중량비는 1:(0.2~1.5):(0.1~0.5)인 것이 바람직하고, 1:(0.8~1.2):(0.2~0.4)인 것이 더 바람직하다. 또한, 상기 로진 에스테르 : C5 단량체의 지방족 탄화수소 수지 : 방향족에 의해 개질된 탄화수소 수지의 중량비는 1:(0.2~1.5):(0.1~0.5)인 것이 바람직하고, 1:(0.8~1.2):(0.15~0.35)인 것이 더 바람직하다.
- [0043] 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 열가소성 폴리머의 일부가 친환경 소재인 전분으로 대체되기 때문에 제조 과정이나 사용 과정에서 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound, VOC)의 발생량이 적다. 또한, 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 저온 환경에서 도포에 용이한 용융 점도를 나타내고, 용융 시간이 짧으며, 적정 수준의 접착 시간을 보이므로 작업성이 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 핫멜트 접착제는 우수한 접착력을 보인다. 이러한 특성을 가진 핫멜트 접착제는 그 용도가 크게 제한되지 않으며, 구체적으로 포장, 제본, 건축, 목공, 자동차, 섬유, 전기/전자 등 많은 분야에 적용될 수 있고, 바람직하게는 포장, 특히 포장용 종이 박스 제조시 접착제로 사용될 수 있다.
- [0044] 이하, 본 발명을 실시예들을 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예들은 본 발명의 기술적 특징을 명확하게 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 보호범위를 한정하는 것은 아니다.

1. 전분계 핫멜트 접착제의 제조

제조예 1.

반응기에 가소제인 에틸렌글리콜 4 중량부 및 D-솔비톨 8 중량부를 넣고 반응기의 온도를 110℃로 승온하고 150rpm의 속도로 교반하여 가소제를 용융시켰다. 이후, 반응기의 온도를 110℃로 유지한 상태에서 반응기에 반응성 단량체인 무수 말레산(Maleic anhydride) 0.5 중량부 및 환원제인 50 중량% 농도의 차아인산(Hypophosphorous acid) 수용액 0.3 중량부를 투입하고 가소제와 혼합하였다.

이후, 반응기의 온도를 110℃로 유지한 상태에서 반응기에 산처리 옥수수 전분(4 중량% 호화액의 50℃에서의 점도 : 30~50 cPs; 제조사 : 대상주식회사, 대한민국) 7.5 중량부를 투입하고 약 50분 동안 반응시켜 전분의 수산기가 말레산(Maleic acid)으로 치환된 변성전분을 포함하는 제1조성물을 획득하였다. 이후, 반응기에 열가소성 폴리머로 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체[Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA; 비닐아세테이트 함량이 약 19%인 제품; 제조사 : 호남석유화학, 대한민국) 18 중량부 및 왁스로 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 스테아르산(Stearic acid) 11 중량부를 투입하고 제1조성물과 혼합하였다. 이후, 반응기의 온도를 130℃로 승온시키고 반응기에 라디칼 반응 개시제인 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)헥산[2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane] 0.07 중량부를 투입하고, 반응기의 온도를 약 140℃로 승온시킨 후 350rpm의 속도로 교반하면서 약 90분 동안 반응시켜 전분에 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체가 말레산(또는 무수 말레산)을 매개로 하여 그래프트 공중합된 형태인 전분-열가소성 폴리머 그래프트 공중합체를 포함하는 제2조성물을 획득하였다. 이후, 반응기에 점착성 부여제인 로진 에스테르(제품명 : DX700; 공급자 : 라톤 코리아) 18 중량부, C5 단량체의 지방족 탄화수소 수지(제품명 : Piccotac™ P1095; 제조사 : Eastman Chemical Co.) 18 중량부 및 C9 방향족 탄화수소로 개질된 C5 단량체의 탄화수소 수지(제품명 : Wingtack®ET; 제조사 : Cray Valley) 4 중량부를 투입하고 150rpm의 속도로 약 30분 동안 교반하여 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

제조예 2.

열가소성 폴리머로 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체[Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA; 비닐아세테이트 함량이 약 19%인 제품; 제조사 : 호남석유화학, 대한민국) 21 중량부를 사용하고, 왁스로 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 스테아르산(Stearic acid) 11 중량부 대신 폴리에틸렌 왁스 8 중량부와 피셔-트로프쉬 경질 왁스(Fischer-Tropsch hard wax; 제품명 : Sasolwax H1; 제조사 : Sasol wax, South Africa) 7 중량부를 사용하고, 점착성 부여제로 로진 에스테르(제품명 : DX700; 공급자 : 라톤 코리아) 21 중량부, C5 단량체의 지방족 탄화수소 수지(제품명 : Piccotac™ P1095; 제조사 : Eastman Chemical Co.) 18 중량부 및 C9 방향족 탄화수소로 개질된 C5 단량체의 탄화수소 수지(제품명 : Wingtack®ET; 제조사 : Cray Valley) 4 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

제조예 3.

왁스로 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 스테아르산(Stearic acid) 11 중량부 대신 폴리에틸렌 왁스 22 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

제조예 4.

왁스로 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 스테아르산(Stearic acid) 11 중량부 대신 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 피셔-트로프쉬 경질 왁스(Fischer-Tropsch hard wax; 제품명 : Sasolwax H1; 제조사 : Sasol wax, South Africa) 11 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

제조예 5.

왁스로 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 스테아르산(Stearic acid) 11 중량부 대신 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와

피셔-트로프쉬 경질 왁스(Fischer-Tropsch hard wax; 제품명 : Sasolwax C80; 제조사 : Sasol wax, South Africa) 11 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

[0057] 제조예 6.

[0058] 왁스로 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 스테아르산(Stearic acid) 11 중량부 대신 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 파라핀 왁스(제품명 : Okerin 236 TP; 공급자 : Astor Wax Corporation) 11 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

[0059] 제조예 7.

[0060] 반응기에 가소제인 에틸렌글리콜 4 중량부 및 D-솔비톨 8 중량부를 넣고 반응기의 온도를 110℃로 승온하고 150rpm의 속도로 교반하여 가소제를 용융시켰다. 이후, 반응기의 온도를 110℃로 유지한 상태에서 반응기에 반응성 단량체인 무수 말레산(Maleic anhydride) 0.5 중량부 및 환원제인 50 중량% 농도의 차아인산(Hypophosphorous acid) 수용액 0.3 중량부를 투입하고 가소제와 혼합하였다.

[0061] 이후, 반응기의 온도를 110℃로 유지한 상태에서 반응기에 산처리 옥수수 전분(4 중량% 호화액의 50℃에서의 점도 : 30~50 cPs; 제조사 : 대상주식회사, 대한민국) 7.5 중량부를 투입하고 약 50분 동안 반응시켜 전분의 수산기가 말레산(Maleic acid)으로 치환된 변성전분을 포함하는 제1조성물을 수득하였다. 이후, 반응기에 열가소성 폴리머로 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체[Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA; 비닐아세테이트 함량이 약 19%인 제품; 제조사 : 호남석유화학, 대한민국) 18 중량부 및 왁스로 폴리에틸렌 왁스 11 중량부와 파라핀 왁스(제품명 : Okerin 236 TP; 공급자 : Astor Wax Corporation) 11 중량부를 투입하고 제1조성물과 혼합하였다. 이후, 반응기의 온도를 130℃로 승온시키고 반응기에 라디칼 반응 개시제인 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)헥산[2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane] 0.07 중량부를 투입하고, 반응기의 온도를 약 140℃로 승온시킨 후 350rpm의 속도로 교반하면서 약 90분 동안 반응시켜 전분에 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체가 말레산(또는 무수 말레산)을 매개로 하여 그라프트 공중합된 형태인 전분-열가소성 폴리머 그라프트 공중합체를 포함하는 제2조성물을 수득하였다. 이후, 반응기에 점착성 부여제인 로진 에스테르(제품명 : DX700; 공급자 : 라톤 코리아) 21 중량부 및 하이드로젠화 C6~C20 탄화수소 수지(제품명 : Eastotac™ H-100W Resin; 제조사 : Eastman Chemical Co.) 21 중량부를 투입하고 150rpm의 속도로 약 30분 동안 교반하여 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

[0062] 제조예 8.

[0063] 점착성 부여제로 로진 에스테르(제품명 : DX700; 공급자 : 라톤 코리아) 26 중량부, 하이드로젠화 C6~C20 탄화수소 수지(제품명 : Eastotac™ H-100W Resin; 제조사 : Eastman Chemical Co.) 10 중량부 및 C9 방향족 탄화수소로 개질된 C5 단량체의 탄화수소 수지(제품명 : Wingtack®ET; 제조사 : Cray Valley) 5 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

[0064] 제조예 9.

[0065] 점착성 부여제로 로진 에스테르(제품명 : DX700; 공급자 : 라톤 코리아) 18 중량부, 하이드로젠화 C6~C20 탄화수소 수지(제품명 : Eastotac™ H-100W Resin; 제조사 : Eastman Chemical Co.) 18 중량부 및 C9 방향족 탄화수소로 개질된 C5 단량체의 탄화수소 수지(제품명 : Wingtack®ET; 제조사 : Cray Valley) 5 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

[0066] 제조예 10.

[0067] 점착성 부여제로 로진 에스테르(제품명 : DX700; 공급자 : 라톤 코리아) 17 중량부, 하이드로젠화 C6~C20 탄화수소

소 수지(제품명 : Eastotac™ H-100W Resin; 제조사 : Eastman Chemical Co.) 18 중량부 및 C9 방향족 탄화수소로 개질된 C5 단량체의 탄화수소 수지(제품명 : Wingtack®ET; 제조사 : Cray Valley) 6 중량부를 사용한 점을 제외하고는 제조에 7과 동일한 방법 및 조건으로 전분계 핫멜트 접착제를 제조하였다.

2. 핫멜트 접착제의 물성 측정

제조예 1 내지 제조예 10에서 제조한 전분계 핫멜트 접착제의 작업성 및 접착력을 평가하기 위해 다음과 같은 물성 측정 시험을 진행하였다. 또한, 대조군으로 상업적인 핫멜트 접착제(제품명 : HM9874UD; 주요 성분 : 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 30~40%, 폴리에틸렌 20~30% 및 석유계 탄화수소 수지 40~50%; 사용온도 : 160℃; 제조사 : 주식회사 오공, 대한민국)에 대해서도 물성 측정 시험을 진행하였다.

(1) 용융 점도(Melt viscosity)

Brookfield사의 RVT Thermosel 점도계를 이용하여 핫멜트 접착제의 용융점도를 측정하였다. 핫멜트 접착제를 사용 온도에서 완전히 용융시키고, No.29 스피ndl을 사용하여 100rpm의 조건에서 용융 점도를 측정하였다. 제조예 1 내지 제조예 10에서 제조한 전분계 핫멜트 접착제의 사용 온도는 130℃이고, HM9874UD 제품의 사용 온도는 160℃ 이다.

(2) Fiber tear 시험을 통한 접착력 측정

핫멜트 접착제를 사용 온도에서 완전히 용융시킨 후, 하나의 골판지 표면에 핫멜트 접착제를 도포하고 여기에 다른 골판지를 올려놓고 가압한 후 충분한 시간 동안 방치하여 완전히 접착시켰다. 이후, 골판지 접합체를 양손으로 잡아당겨 분리하고 접착층 면에 골판지 섬유가 형성된 면적의 백분율을 골판지 접착 면적을 기준으로 계산하였다.

제조예 1 내지 제조예 10에서 제조한 전분계 핫멜트 접착제의 사용 온도는 130℃이고, HM9874UD 제품의 사용 온도는 160℃ 이다.

(3) 연화점

연화점은 ASTM D36에서 규정하고 있는 환구법(Ring and Ball Test)으로 측정하였다.

(4) 용융 시간

핫멜트 접착제 10g을 사용 온도에서 완전히 용융시켰을 때 소요되는 시간을 측정하였다.

제조예 1 내지 제조예 10에서 제조한 전분계 핫멜트 접착제의 사용 온도는 130℃이고, HM9874UD 제품의 사용 온도는 160℃ 이다.

(5) 오픈 타임(Open time)

핫멜트 접착제를 사용 온도에서 완전히 용융시킨 후, 골판지 표면에 핫멜트 접착제를 소정의 두께로 도포하여 접착층을 형성하였다. 이후, 시간의 경과 별로 손가락으로 접착층을 눌러보고 손가락에 핫멜트 접착제가 묻어나지 않는 시간을 오픈 타임(Open time)으로 하였다.

제조예 1 내지 제조예 10에서 제조한 전분계 핫멜트 접착제의 사용 온도는 130℃이고, HM9874UD 제품의 사용 온도는 160℃ 이다.

(6) 핫멜트 접착제의 물성 측정 결과

하기 표 1에 핫멜트 접착제의 물성 측정 결과를 나타내었다.

표 1

핫멜트 접착제 구분	측정 물성 항목				
	융융 점도 (cPs)	Fiber tear (%)	연화점 (℃)	융융 시간 (분)	Open time (초)
제조예 1	1440	95	70	6	35
제조예 2	2000	95	110	8.5	30
제조예 3	1520	90	110	15	35
제조예 4	1440	90	110	13	20
제조예 5	1520	95	112	12	20
제조예 6	1520	95	100	7.2	20
제조예 7	1520	95	102	7.2	35
제조예 8	1440	90	104	7.2	20
제조예 9	1440	100	100	7.2	20
제조예 10	1520	93	100	7.2	20
HM9874UD	1520	95	116	7	15

상기 표 1에서 보이는 바와 제조예 7 내지 제조예 10에서 제조한 핫멜트 접착제가 상업적인 핫멜트 접착제인 HM9874UD와 유사한 물성을 나타냈고, 제조예 10에서 제조한 핫멜트 접착제는 상업적인 핫멜트 접착제보다 더 우수한 물성을 나타냈다.

이상에서와 같이 본 발명을 상기의 실시예를 통해 설명하였지만 본 발명의 보호범위가 반드시 여기에만 한정되는 것은 아니며 본 발명의 범주와 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형실시가 가능함은 물론이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 최상의 양식으로서 개시된 특정 실시 형태로 국한되는 것이 아니며, 본 발명에 첨부된 특허청구의 범위에 속하는 모든 실시 형태를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.