



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월16일

(11) 등록번호 10-2718179

(24) 등록일자 2024년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 123/14 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 123/20 (2006.01) *C09J 7/21* (2018.01)
C09J 7/22 (2018.01) *C09J 7/38* (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09J 123/14 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7009008

(22) 출원일자(국제) 2019년09월03일

심사청구일자 2022년05월24일

(85) 번역문제출일자 2021년03월25일

(65) 공개번호 10-2021-0054536

(43) 공개일자 2021년05월13일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2019/057410

(87) 국제공개번호 WO 2020/049454

국제공개일자 2020년03월12일

(30) 우선권주장

2018/05888 2018년09월03일 남아프리카(ZA)

(56) 선행기술조사문헌

JP09221648 A*

JP2012041075 A

KR1020170127542 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

사술 사우스 아프리카 리미티드

남아프리카공화국 샌드튼 2196 캐썬 스트리트
50 사술 플레이스

(72) 발명자

드 용헤 요한 헤레 안

네덜란드 애플도른 7315제이엠 리페-비스터펠트스
트라트 16

리처즈 필립

남아프리카공화국 볼파크 1947 존케르샤 스트리트
7

베르미일렌 요하네스 페트루스

남아프리카공화국 사술버그 1947 볼파크 레타보
스트리트 12

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 백정임

(54) 발명의 명칭 핫멜트 접착제 조성물

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머, 적어도 하나의 탄화수소 왁스 및 선택적으로(optionally) 산화방지제를 포함하는 부식물 물품용 폴리올레핀계 핫멜트 접착제 조성물에 관한 것이며, 여기서, 상기 탄화수소 왁스는 75 °C 내지 110 °C 범위의 응결점, 및 시차 주사 열량계로 측정된 200 J/g 내지 235 J/g의 용융열을 가지며, 합성 피셔-트로프시(Fischer-Tropsch) 왁스이다.

(52) CPC특허분류

C09J 123/20 (2013.01)

C09J 7/21 (2018.01)

C09J 7/22 (2021.08)

C09J 7/38 (2018.01)

C09J 2301/312 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀계 핫멜트 접착제 조성물(polyolefin-based hot melt adhesive composition)로서, 상기 핫멜트 접착제 조성물은

- 폴리프로필렌 호모폴리머, 폴리부텐 호모폴리머, 에틸렌-프로필렌 코폴리머 및 에틸렌-부텐 코폴리머로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머 20 내지 80 wt%;
- 적어도 하나의 탄화수소 왁스 2 내지 20 wt%; 및
- 선택적으로(optionally) 산화방지제;를 포함하고,

상기 탄화수소 왁스는

- 75 °C 내지 110 °C 범위의 응결점(congealing point)을 갖고;
- 200 J/g 내지 235 J/g의 시차 주사 열량계로 측정된 용융열(heat of fusion)을 가지며;
- 합성 피셔-트로프시(Fischer-Tropsch) 왁스인;

핫멜트 접착제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis)에서, 60 °C 내지 100 °C 범위에서 1과 동일한 탄젠트 델타(G''/G')를 갖는 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소 왁스는 $500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 내지 $1,200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 분자량(수평균)을 갖는, 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소 왁스는 10 wt% 내지 25 wt%의 분지형 탄화수소 함량을 갖는, 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소 왁스는 다음 특징들 중 하나 이상을 추가적으로 갖는, 핫멜트 접착제 조성물:

- 135 °C에서 20 mPa·s 미만의 브룩필드(Brookfield) 점도;
- 25 °C에서 10 1/10 mm 미만의 침투(penetration);
- 상기 탄화수소 왁스는 수소처리된 것임; 및
- 1 wt% 미만의 오일 함량.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소 왁스를 2 wt% 내지 18 wt%의 양으로 포함하는 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 핫멜트 접착제 조성물은 다음 특성들 중 하나 이상을 추가적으로 갖는, 핫멜트 접착제 조성물:

- 상기 탄화수소 왁스를 함유하지 않거나 및/또는 본 발명에 따르지 않는 탄화수소 왁스를 함유하는 동일한 핫

멜트 접착제 조성물에 비해 적어도 10% 더 높은 T-박리 강도(T-peel strength);

- 2 °C/min의 냉각 속도에서 10 Hz의 진동수를 사용하는 동적 기계적 분석에서, 60 °C 초과와 일 지점에서의 10 °C 이내에서 10 MPa 초과와 저장 모듈러스(G') 증가;
- 2 °C/min의 냉각 속도에서 10 Hz의 진동수를 사용하는 동적 기계적 분석에서, 40 °C 내지 100 °C에서, 500 MPa 초과와 저장 모듈러스(G') 증가; 및
- 160 °C에서 5,000 mPa·s 미만의 브룩필드(Brookfield) 점도.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 핫멜트 접착제 조성물은 다음을 더 포함하는, 핫멜트 접착제 조성물:

- 10 wt% 내지 60 wt%의 점착 부여제(tackifier); 및/또는
- 5 wt% 내지 15 wt%의 가공 오일(processing oil).

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 산화방지제는 0.1 wt% 내지 2 wt%의 양으로 존재하는, 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 폴리머는 2종의 폴리올레핀 폴리머들의 혼합물 또는 단 1종의 폴리올레핀 폴리머들의 혼합물이며, 및/또는 35 wt% 내지 60 wt%의 양으로 존재하는, 핫멜트 접착제 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 폴리머는 다음 특징들 중 하나 이상을 추가적으로 갖는, 핫멜트 접착제 조성물:

- 190 °C에서, 1,000 mPa·s 내지 50,000 mPa·s의 브룩필드(Brookfield) 점도;
- 90 °C 내지 130 °C의 링 및 볼 연화점(ring and ball softening point);
- 시차 주사 열량계로 측정된 30 J/g 미만의 용융열; 및
- $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 내지 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 의 밀도.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 핫멜트 접착제 조성물의 제조 방법으로서,

상기 제조 방법은, 용융 상태에서, 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머, 적어도 하나의 탄화수소 왁스, 및, 선택적으로(optionally), 점착 부여제, 가공 오일 및/또는 산화방지제 중 어느 하나 이상을, 이들이 균질해질 때까지, 가열 혼합기에서 서로 혼합하는 단계를 포함하고,

상기 탄화수소 왁스는

- 75 °C 내지 110 °C 범위의 응결점(congealing point)을 갖고;
- 시차 주사 열량계로 측정된 200 J/g 내지 235 J/g의 용융열(heat of fusion)을 갖고;
- 합성 피셔-트로프시(Fischer-Tropsch) 왁스이며;

상기 핫멜트 접착제 조성물은

- 폴리프로필렌 호모폴리머, 폴리부텐 호모폴리머, 에틸렌-프로필렌 코폴리머 및 에틸렌-부텐 코폴리머로부터 선택되는 상기 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머 20 wt% 내지 80 wt%; 및
- 상기 적어도 하나의 탄화수소 왁스 2 wt% 내지 20 wt%;를 포함하는, 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 핫멜트 접착제 조성물을 사용하는, 그리고 그에 따라 이를 포함하

는, 부직물 적층체(nonwoven laminate).

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 부직물 적층체는 적어도 하나의 부직물 층, 또는 적어도 하나의 부직물 층 및 하나의 폴리머 층을 포함하는, 부직물 적층체.

청구항 15

적어도 다음 단계들을 포함하는, 제 13 항에 따른 부직물 적층체의 제조 방법:

- 제1 부직물 층 또는 폴리머 층을, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 핫멜트 접착제 조성물로 분무 코팅하는 단계; 및
- 상기 제1 부직물 층 또는 폴리머 층 위에 배열되는 적어도 하나의 제2 부직물 또는 폴리머 층을 제공하고, 이 층들을 함께 압착(pressing)하는 단계.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 분무 코팅은 120 °C 내지 160 °C의 온도, 1 g/m² 내지 4 g/m²의 코팅 중량, 0.005 MPa 내지 0.05 MPa의 노즐 공기 압력, 및 1 m/min 내지 4 m/min 또는 4 m/min 내지 600 m/min의 기계 속도로 수행되어 코팅된 층을 얻는, 제조 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서, 상기 층들을 함께 압착하는 단계는, 2개의 롤러들 사이에 서로의 위에 배열된 상기 층들을 공급하여, 상기 층들을 함께 압착하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 핫멜트 접착제 조성물을 부직물 적층체에 도포하는 단계, 및 상기 부직물 적층체와 상기 핫멜트 접착제 조성물 사이에 접착 결합을 형성하여 상기 부직물 적층체를 다른 부직포 적층체에 접착시키는 단계를 포함하는, 부직물 적층체의 접착 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 부직물 적층체는, 상기 탄화수소 왁스를 함유하지 않거나 및/또는 본 발명에 따르지 않는 탄화수소 왁스를 함유하는 동일한 핫멜트 접착제 조성물의 사용에 비해, 적어도 10% 더 높은 T-박리 강도를 갖는, 부직물 적층체의 접착 방법.

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 핫멜트 접착제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은, 특히 부직물 적층체와 같은 부직물 물품을 제조하기 위한, 폴리올레핀계 핫멜트 접착제 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한, 상기 조성물을 사용하여 제조된, 그에 따라 그것을 포함하는, 부직물 적층체를 제공하고, 상기 조성물 및 상기 부직물 적층체를 제조하는 방법, 및 상기 부직물 적층체를 제조하기 위한 상기 조성물의 용도를 제공한다.

배경 기술

[0002] 통상적으로 접착제(adhesive)는, 두 개의 분리된 물품들("피접착물들(adherends)")의 일면 또는 양면에 도포되어, 피접착물들 사이에 접착 결합을 형성함으로써, 피접착물들을 함께 결합시키고, 피접착물들의 분리에 저항하는 물질이다. 형용사(adjectives)가, 특정 접착제의 물리적 또는 화학적 형태, 결합된 재료들의 유형, 또는 접착제가 적용되는 조건에 기초하는 특성들을 설명하기 위해, "접착제(adhesive)"라는 단어와 관련하여 사용될 수

있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 예를 들어, 감압 접착제(pressure sensitive adhesives: PSA)는, 접착제를 피접착물과 결합시키기 위해, 가벼운 압력을 가하여 결합을 형성한다. 감압 접착제는 흐름과 흐름에 대한 저항 사이의 균형을 갖도록 설계된다. 접착제가 피접착물로 흐름(flow)(즉, 피접착물을 "적실(wet)") 수 있을 만큼 충분히 부드럽기(soft) 때문에, 결합(bond)이 형성된다. 결합에 응력이 가해지면 접착제가 흐름에 저항할 수 있을 만큼 충분히 경화되기(hard) 때문에, 결합은 강도를 갖는다. 접착제와 피접착물이 밀착(close proximity)되면, 반데르발스 힘과 같은 분자 상호작용이 결합에 참여하게 되어, 그것의 궁극적인 강도에 크게 기여한다. PSA는 영구적(permanent) 또는 착탈식(removable) 적용을 위해 설계된다. 영구적 적용의 예는, 전력 장비용 안전 라벨; 난방, 환기 및 공조 덕트 작업용 포일 테이프, 자동차 내부 트림 어셈블리, 및 소음/진동 감쇠 필름을 포함한다.
- [0004] 일부 고성능 영구적 PSA는 높은 접착 값(adhesion value)을 나타내며, 심지어 고온에서도, 접촉 면적 제곱 센티미터 당 수 킬로그램의 무게를 지탱할 수 있다. 영구적 PSA는 초기에는 제거될 수 있으며(예를 들어, 라벨이 잘못 붙여진 상품을 복구하기 위해), 수 시간 또는 수 일 후에는 접착력의 정도가 영구적 결합에 도달하게 된다.
- [0005] 핫멜트 접착제(hot melt adhesives: HMA)는 또 다른 유형의 접착제이며, 100% 비휘발성 고체 열가소성 수지이다. 도포하는 동안, 핫멜트 접착제는 상승된 온도에서, 용융 상태에서, 바람직하게는 65 °C 내지 180 °C 범위에서, 결합될 기재들 중 적어도 하나에 도포되고, 다른 기재(들)과 접촉하게 되며, 그 다음, 냉각됨에 따라 고화된다. 그 후에, 핫멜트 접착제는 이러한 기재들 사이에 강한 결합을 형성한다. 이러한 거의 순간적인 결합은 핫멜트 접착제를 자동화 작업을 위한 탁월한 후보로 만든다. 이러한 핫멜트 접착제의 가장 통상적인 적용 분야 내에는, 부직물 적층체와 같은, 부직물 구성체들(nonwoven constructions)의 결합이 포함된다. 전형적인 핫멜트 접착제는, 베이스 폴리머(들), 희석 왁스(들) 또는 오일(들), 접착 부여제(들), 안정화제, 및 선택적(optional) 충전제(들)로 구성된다. 에틸렌-비닐 아세테이트-폴리머 기반 핫멜트는, 그것들의 사용의 용이성, 및 결합할 수 있는 통상적인 재료들의 넓은 범위로 인해, 공예에 특히 인기가 있다. 스티렌계 블록 코폴리머는, 그것들의 이중 특성, 즉 다른 상의 고무형 거동(rubbery behavior)과 결합된 스티렌 상의 응집(cohesion)으로 인해, 핫멜트 접착제에서 통상적으로 사용된다. 또한, 스티렌계 블록 코폴리머는 부직물 재료에서의 배어나옴(bleed-through)에 대해 매우 큰 저항성을 갖는다.
- [0006] 지난 몇 년 동안, 특히 부직물 적용 분야에서, 새로운 유형의 폴리올레핀 폴리머들이 접착제용으로 개발되었으며, 이것들은 전통적인 스티렌 블록 코폴리머를 대체하기 시작하고 있다. 핫멜트 접착제의 제형에서, 많은 다양한 올레핀계 폴리머들이 사용되었다. 첫 번째는 다양한 접착 부여제, 가소제, 왁스 및 충전제와 조합되어 다양한 최종 용도를 위한 핫멜트 접착제를 생성할 수 있는 비결정질 폴리프로필렌(APP)이었다(예를 들어, Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee)로부터의 Eastoflex 제품 계열). 그 후에, 원래의 APP 폴리머보다 훨씬 향상된 특성을 갖는 올레핀 폴리머들이 입수가 가능하게 되었다. 이것들은 비결정질 폴리 알파 올레핀(APAO)이라고 지칭된다. 이것들은, 예를 들어, 기저귀 제조(부직물을 폴리에틸렌에 접착)에 매우 적합하지만, 탄성 부착 적용에 필요한 고온 크리프 저항성 수준을 가지고 있지 않으며, 종래의 핫멜트 적용 장비를 사용하여 잘 분무될 수 없다.
- [0007] APAO는, 프로필렌, 에틸렌 및 부텐 또는 C10 이하의 고급 올레핀과 같은 다양한 모노머 및 지글러-나타(Ziegler-Natta) 또는 메탈로센 촉매 중합을 사용하여 만들어질 수 있다. 이것들은 넓은 분자량 분포를 갖는 랜덤 폴리머이며, 30 J/g 미만의 용융열로 표현되는 매우 낮은 결정화도를 갖는다.
- [0008] 불행히도, C4-C10 알파-올레핀은 상당히 비쌀 수 있으며, 중합 과정 동안 제한된 반응성을 나타낼 수도 있다. 이러한 이유로 프로필렌-에틸렌 코폴리머가 개발되었으며, 이 코폴리머는 세미-결정성(30 J/g 내지 80 J/g의 용융열)이고, 결정성 폴리프로필렌을 함유하며, 그에 따라, 시간 경과에 따른 이 코폴리머의 경도(hardness) 및 결합 강도(bond strength)를 증가시킨다. 그러나, 너무 높은 에틸렌 함량으로 인해 야기되는 더 높은 연화점 또는 열등한 접착 특성으로 인해, 그것들의 적용이 제한된다.
- [0009] 핫멜트 접착제의 높은 용융점 또는 연화점은, 접착될 기재들이 매우 얇고 고온에 민감하기 때문에, 부직물 산업에서 바람직하지 않는다. 또한, 상기 올레핀계 폴리머들은, 분무의 용이성, 성능, 및 온도 적용 범위 측면들에 있어서, 부직물 HMA용 스티렌계 블록 코폴리머의 특성과 일치하지 못하였다.

- [0010] 따라서, 더욱 최근에는, 더욱 정밀하게 맞추어진 특성을 갖는 폴리올레핀이 개발되었다. 이러한 특성들의 예는, 더 좁은 분자량 분포, 또는 1-부텐 또는 1-옥텐과 같은 코모노머의 높은 수준을 포함하는데, 이것들에 의해, 결정성이 추가적으로 감소되고, 저밀도 폴리머가 제공된다. 다른 한편, 이것은 사슬 이동 중합에 의해 생성된 경질(hard)(결정성, 낮은 코모노머 함량) 및 연질(soft)(비결정질, 높은 코모노머 함량) 세그먼트들을 포함하는 올레핀 블록 코폴리머(OBC)로 얻을 수 있으며(예들 들어, Dow Chemical Company (Midland, Michigan)로부터의 Infuse 제품 계열), 이는, 유사한 밀도의 전형적인 메탈로센 랜덤 폴리머에 비해 훨씬 더 우수한 고온 저항성 및 탄성을 상기 폴리머에 제공한다. 또는 다른 한편으로, 이것은 비결정질 폴리프로필렌 호모폴리머(예들 들어, Idemitsu Kosan Co., Ltd.(Tokyo, Japan)로부터의 L-Modu 제품 계열)로 얻을 수 있는데, 이는 더 이상 결정성이 아니며, 폴리머의 입체규칙성(stereoregularity)을 제어하는 특정 촉매로 생산되며, 우수한 분무성 및 결합 강도를 나타낸다.
- [0011] 일부 OBC는 낮은 용융열(30 J/g 미만)을 가질 수 있지만, 폴리머 구조가 완전히 다르고(즉, 블록 대 랜덤) 결정질 영역을 갖도록 특별히 생산되기 때문에, 비결정질 폴리-알파올레핀인 것으로 간주될 수 없다.
- [0012] 폴리프로필렌 호모폴리머는 통상적으로 이소택틱(isotactic)이어서 높은 결정성을 갖는 강성(rigid) 구조를 형성하거나, 또는 어택틱(atactic)이어서 비결정질 양상(amorphous appearance)을 발생시킨다. 전형적인 촉매를 사용하면, 세미-결정질인 랜덤 유사 구조(random-like structures)가 생성되지만, 위에서 언급한 새로운 촉매 시스템을 사용하면, 혼성 입체 화학 특성(mixed stereochemistry), 낮은 결정화도(low crystallinity), 및 연질 및 탄성 특성(soft and elastic properties)을 갖는 폴리프로필렌 호모폴리머가 얻어진다.
- [0013] 적합한 상업적 프로필렌 폴리머는 다양한 상품명으로 입수될 수 있으며, 이에, 예를 들어, 다음과 같은 것들이 포함된다: ExxonMobil Chemical Company(Houston, Tex.)로부터의 VISTAMAXX 계열 상품명(예들 들어, VISTAMAXX 8880 프로필렌-에틸렌 코폴리머, VISTAMAXX 8780 프로필렌-에틸렌 코폴리머, 및 VISTAMAXX 8380 프로필렌-에틸렌 코폴리머); Clariant Int. Ltd. (Muttens, Switzerland)로부터의 LICOCENE 계열 상품명(예들 들어, LICOCENE PP 1502 TP, PP 1602 TP, 및 PP 2602 TP 프로필렌-에틸렌 코폴리머); Eastman Chemical Company(Kingsport, Tenn.)의 AERAFIN 계열 상품명(예들 들어, AERAFIN 17 및 AERAFIN 180 프로필렌-에틸렌 코폴리머); Idemitsu Kosan Co., Ltd.(Japan)로부터의 L-MODU 계열 상품명(예들 들어, L-MODU S-400 폴리프로필렌 호모폴리머); 및 LyondellBasell로부터의 KOATTRO 계열 상품명(예들 들어, KOATTRO PB M 1500M 폴리부텐-1-에틸렌 코폴리머).
- [0014] 핫멜트 접착제에서 위의 다양한 폴리머 유형을 조합하는 것도 알려져 있다. 그것들의 낮은 결정화도 때문에, 그러한 접착제들은 통상적으로 핫멜트 제형에 통상적으로 사용되는 가소제 및 점착 부여제와의 우수한 상용성 및 장기 열적 노화 성능을 보여준다. 그러나, 그것들은 또한 도포 후에 단지 천천히 특성을 발현하는 경향이 있고, 그에 따라 긴 개방 시간(long open times)을 초래하게 되며, 이는 그것들을, 신속한 결합이 필요한 건축(construction) 적용분야에 적합하지 않게 만든다. 부직물과 같은 다공성 기재를 사용하여 적층 구조체를 생성 시킴에 있어서, 느린 경화 시간은 접착제의 과도한 침투로 이어져, 차단(blocking), 장비 오염, 및 심지어 최종 물품의 기계적 성능 저하를 초래할 수 있다. 또한, 그것들은 불량한 장기 성능, 및 체온(body temperature)에서의 흐름에 대한 낮은 저항성을 나타낼 수 있다. 시간 경과에 따라, 그것들은 또한, 접착제로부터 이동하여 분리됨으로써 접착제의 강도 및 외관에 추가적인 악영향을 미치는 경향을 보인다.
- [0015] 더 높은 결정화도를 갖는 폴리머 블렌드는, 불량한 상용성을 보이고 더 낮은 점착력을 갖는 경향이 있다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해, 비결정질 및 결정질 폴리머 또는 세미-결정질 블록 코폴리머의 조합이 사용되었지만, 여전히 훨씬 더 낮은 경화 시간을 보일 수 있다. 그 다음, 왁스와 같은 더 높은 결정화도 재료가 종종 사용되지만, 상당한 한계를 가지며, 다른 접착제 구성성분들과의 불량한 상용성을 가지는 경향을 보이며, 그에 따라, 저하된 물리적 특성 및 장기 안정성 문제를 발생시키며, 또한, 핫멜트의 젖음(wet-out) 및 점착을 저하시킬 수 있을 뿐만 아니라, 부직물과 같은 탄성 구조체에 사용되는 핫멜트 접착제에 필요한 연신율과 같은 기계적 특성을 손상시킬 수 있다.
- [0016] 일반적으로 말하면, 부직물(nonwovens)은, 본 발명의 목적을 위해 이 용어의 의미에 포함되지만 이 의미를 절대적으로 제한하지 않는 예를 들면, 섬유들 또는 필라멘트들을 얽히게(entangling)(여기서, 제직(weaving) 또는 편직(knitting)은 제외됨) 함으로써 화학적으로, 기계적으로, 또는 열적으로 함께 결합된, 임의의 성질 또는 기원을 갖는 긴 섬유들, 연속 필라멘트들, 또는 절단된 실들(chopped yarns)의 시트 또는 웹 구조체(web structures)로 만들어진 재료이다. 부직물은 또한, 예를 들어, 에어레이드(airlaid), 웨트레이드(wetlaid), 스펠본드(spunbond), 또는 멜트블로운(meltblown)을 포함하는 수 많은 다양한 방법에 의해 형성될 수 있다. 섬유

들은, 그것들이 특정 방향으로 배향되도록, 카딩(card)에 의해 빗겨질(예를 들어, 빗을 통해 통과될) 수 있다. 웹들(webs)은, 예를 들어, 수력 엉킴(hydroentangled), 화학적 결합, 니들 펀칭(needle punched), 또는 열적 결합을 포함하는 임의의 방식으로 함께 결합될 수 있다. 습식 밀링으로 얻은 펠트(felts)는 부직물이 아니다. 웨트레이드(wetlaid)된 웹은, 최대 겉보기 밀도가 0.40 g/cm^3 이고 길이 대 직경 비율이 300 이상인 인공 섬유 또는 기타 비식물성 기원 섬유를 최소 50% 함유하는 경우, 또는 최대 겉보기 밀도가 0.40 g/cm^3 이고 길이 대 직경 비율이 600 이상인 인조 섬유를 최소 30% 함유하는 경우에는, 부직물이다. 복합 구조체는, 그것의 질량의 적어도 50%가 상기 정의에 따른 부직물로 구성되거나, 부직물 성분이 주된 역할(prevalent role)을 하는 경우, 부직물인 것으로 간주된다. 부직물은 하나 이상의 폴리머(예를 들어, PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), PBT(폴리부틸렌 테레프탈레이트), 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌, 하나 이상의 천연 섬유(예를 들어, 레이온 셀룰로오스, 면 셀룰로오스, 대마 및 비스코스) 또는 이들의 조합)로 만들어진 섬유를 함유할 수 있다. 부직물 재료는 자체 탄성(self-elastic)일 수 있다. 이는, 탄성 섬유를 부직물에 혼입시키거나 또는 흡수된 탄성 재료를 혼입시켜 탄성을 향상시킴으로써 달성된다. 본 발명의 조성물을 포함하는 본 명세서에 기술된 바와 같은 핫멜트 접착제는, 복합재료의 탄성 성능을 증가시키기 위해, 탄성 부직물과 함께 사용될 수 있다. 대안적으로, 기재들 중 하나는 부직물일 수 있고, 다른 하나는 폴리머 필름일 수 있다. 임의의 폴리머 필름이 사용될 수 있다.

[0017] 폴리머 필름은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 코폴리머, 폴리프로필렌 코폴리머, 및 PET로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0018] 핫멜트 접착제의 전형적인 도포 온도는 150°C 내지 200°C 이고, 상기 부직물 필름들은 열에 민감하기 때문에, 기재와 접착제 도포 노즐 사이의 직접적인 접촉은 방지되어야 한다. 따라서, 접착제는, 이러한 경우에 종종, 압축 공기의 도움에 의해 멀리서부터 기재 상에 분무 코팅함으로써, 도포된다.

[0019] 제작된 부직물 물품에서, 핫멜트 접착제는 부직물 재료를 폴리머 필름 및 탄성 성분과 결합한다. 스트랜드, 필름 또는 기타 연속 또는 불연속 형태의 엘라스토퍼 성분 및 부직물 재료를 결합하기 위해 핫멜트 접착제를 사용하는 적층 구조체는, 기저귀, 여성용 위생 용품, 성인용 요실금 장치, 언더패드, 침대 패드, 산업용 패드 등과 같은 일회용 흡수 용품과 같은 위생 제품에 특히 유용하다.

[0020] 결합(bonding)은 주로, 부직물 웹에 액체 기반 바인더를 도포하는 것을 말한다. 통상적으로 바인더로서 사용되는 재료의 세 개의 군은 아크릴레이트 폴리머 및 코폴리머, 스티렌-부타디엔 코폴리머, 및 비닐 아세테이트 에틸렌 코폴리머이다. 수성 바인더 시스템이 가장 널리 사용되지만, 분말화된 접착제, 폼, 및 일부 경우에는, 유기용매 용액도 사용된다.

[0021] 바인더를 도포하는 방법에는 여러 가지가 있다. 바인더는 함침, 코팅, 또는 분무에 의해 균일하게 도포되거나, 또는, 인쇄 결합(print bonding)에서와 같이, 단속적으로(intermittently) 도포될 수 있다. 인쇄 결합(print bonding)은, 특정 패턴이 필요한 경우, 그리고 기능적인 이유로 대부분의 섬유에 바인더가 없어야 하는 경우에, 사용된다.

[0022] 기저귀와 같은 부직물에서 핫멜트 접착제의 도포를 위해, 접착제 결합에 작용하는 힘(예를 들어, 기저귀의 탄성 스트랜드)이 있더라도 접착제가 물품을 함께 고정할 수 있도록, 접착제는 즉시 강도를 구축해야 한다. 접착제는 탄성 스트랜드의 수축력을 견딜 수 있어야 한다. 접착제가 부직물을 통해 배어나오지(bleed-through) 않는 것도 중요하다.

[0023] 그렇지 않으면, 접착제가 기저귀 라인의 롤러 또는 압축 부분에 쌓일 수 있다. 도포의 용이성을 위한 접착제의 상대적으로 낮은 점도, 도포된 직후 기재들을 함께 붙잡기 위한 내부 강도의 빠른 발현, 및 배어나옴(bleed-through)에 대한 저항성 사이의 균형이 달성되어야 한다.

[0024] 적층체 또는 적층된 구조체는 다층 열가소성 폴리머 필름이며, 이것은, 동일하거나 상이한 폴리머 재료들의 적어도 2개의 층을 압착 또는 용융함으로써 생성된다. 본 명세서에서, 적층된 구조체는, 특히, 본 발명의 접착제 조성물과 같은 접착제에 의해, 적어도 하나의 다른 층이 결합되어 있는 적어도 하나의 부직물 층을 포함하며, 여기서, 상기 적어도 하나의 다른 층은 부직물, 폴리머 재료, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0025] 접착 부여제(tackifying agents)의 적합한 종류는 다음을 포함한다: 방향족, 지방족 및 지환족 탄화수소 수지, 혼합된 방향족 및 지방족 개질 탄화수소 수지, 방향족으로 개질된 지방족 탄화수소 수지, 및 이들의 수소화 버전(hydrogenated versions); 테르펜, 개질된 테르펜, 및 이들의 수소화 버전; 천연 로진, 개질된 로진, 로진 에스테르, 및 이들의 수소화 버전; 저분자량 폴리락트산; 및 이들의 조합.

- [0026] 유용한 점착 부여제는 다양한 상품명으로 상업적으로 입수가능하며, 이는, 예를 들어, 다음을 포함한다: ExxonMobil Chemical Company(Houston, Tex.)로부터의 ESCOREZ 계열의 상품명(예를 들어, ESCOREZ 1310LC, ESCOREZ 5400, ESCOREZ 5637, ESCOREZ 5415, ESCOREZ 5600, ESCOREZ 5615, 및 ESCOREZ 5690); Eastman Chemical Company(Kingsport, Tenn.)로부터의 EASTOTAC 계열의 상품명(예를 들어, EASTOTAC H-100R, EASTOTAC H-100L, 및 EASTOTAC H130W); Cray Valley HSC(Exton, Pa.)로부터의 WINGTACK 계열의 상품명(예를 들어, WINGTACK 86, WINGTACK EXTRA, 및 WINGTACK 95); Eastman Chemical Company(Kingsport, Tenn.)로부터의 PICCOTAC 계열의 상품명(예를 들어, PICCOTAC 8095 및 1115); Arkawa Europe GmbH(Germany)의 ARKON 계열의 상품명(예를 들어, ARKON P-125); Eastman Chemical Company로부터의 REGALITE 및 REGALREZ 계열의 상품명(예를 들어, REGALITE R115 및 REGALREZ 1126); 및 Resinall Corp(Severn, NC)로부터의 RESINALL 계열의 상품명(예를 들어, RESINALL R1030).
- [0027] 핫멜트 접착제는 가공 오일(processing oils)와 같은 가소제(plasticizers)를 더 함유할 수 있다. 가공 오일은, 예를 들어, 미네랄 오일, 나프텐 오일, 파라핀 오일, 아로마 오일, 피마자 오일, 유체세 오일, 트리글리세리드 오일, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 통상의 기술자가 이해할 수 있는 바와 같이, 가공 오일은 또한, 접착제에 통상적으로 사용되는 증량제 오일(extender oils)을 포함할 수 있다. 접착제가 테이프 또는 라벨을 생성하기 위한 감압 접착제로 사용되거나 부직물 물품들을 부착하기 위한 접착제로 사용되는 경우, 접착제에 오일을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 특정 구현예에서, 접착제는 가공 오일을 포함하지 않을 수 있다.
- [0028] 산화방지제, 안정화제, 가소제, 점착 촉진제, 자외선 안정화제, 레올로지 개질제, 부식 억제제, 착색제(예를 들어, 안료 및 염료), 난연제, 핵형성제, 또는 카본 블랙, 칼슘 카보네이트, 티타늄 옥사이드, 아연 옥사이드와 같은 충전제, 또는 이들의 조합과 같은 추가 첨가제도 존재할 수 있다.
- [0029] 유용한 산화방지제는, 예를 들면, 다음을 포함한다: 펜타에리트리톨 테트라키스 [3, (3,5-디-터트-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-터트-부틸페놀), 포스파이트, 예를 들어, 트리스-(p-노닐페닐)-포스파이트(TNPP) 및 비스(2,4-디-터트-부틸페닐)-4,4'-디페닐렌-디포스포나이트, 디-스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트(DST-DP), 및 이들의 조합. 유용한 산화방지제는 다양한 상품명으로 상업적으로 입수가능하며, 이는, 예를 들어, 다음을 포함한다: IRGANOX 계열의 상품명(예를 들어, IRGANOX 1010, IRGANOX 565 및 IRGANOX 1076 입체장애 페놀 산화방지제, 및 IRGAFOS 168 포스파이트 산화방지제; 이들 모두는 BASF Corporation(Florham Park, NJ)로부터 입수가능함); 및 ETHYL 702 4,4'-메틸렌 비스(2,6-디-터트-부틸페놀)(이는, Albemarle Corporation(Baton Rouge, Louisiana)로부터 입수가능함).
- [0030] 왁스는 핫멜트 접착제에서 핵형성제, 희석제, 또는 점도 감소제로서 사용될 수 있다.
- [0031] 핵형성제 왁스는 HMA에서 폴리머 재료의 파단 연신율을 향상시킨다. 희석제 왁스는 젖음(wetting)을 촉진하고, 접착제 제형의 (용융) 점도를 감소시켜, 비용을 절감하고 접착제 도포 속도를 제어하는 것을 가능하게 한다. 유연성의 향상, 및 점도 감소에 의한 젖음성 향상의 관점에서, 왁스의 함량이 결정적이다.
- [0032] 통상적으로 왁스는 대부분, 40 °C 초과의 낙하 용융점(drop melting point)을 갖고, 약간의 압력으로 연마될(polishable) 수 있고, 20 °C에서 반죽 가능하거나 깨지기 어렵고 투명 내지 불투명하고, 분해없이 40 °C 초과에서 용융되고, 전형적으로 50 °C 내지 90 °C에서 용융되고, 예외적인 경우에는 최대 200 °C에서 용융되고, 페이스트 또는 겔을 형성하고, 열 및 전기의 불량한 전도체인 화학 조성물인 것으로 정의된다.
- [0033] 왁스는, 예를 들어 그것들의 기원과 같은 다양한 기준에 따라 분류될 수 있다. 여기서, 왁스는 천연 왁스 및 합성 왁스의 두 가지 주요 군으로 나누어질 수 있다. 천연 왁스는 화석 왁스(예를 들어, 석유 왁스) 및 비화석 왁스(예를 들어, 동물성 및 식물성 왁스)로 추가적으로 나누어질 수 있다. 석유 왁스는 매크로결정질 왁스(파라핀 왁스) 및 마이크로결정질 왁스(마이크로왁스)로 나누어진다. 합성 왁스는 부분 합성 왁스(예를 들어, 아미드 왁스) 및 완전 합성 왁스(예를 들어, 폴리올레핀 왁스 및 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 왁스)로 나누어질 수 있다.
- [0034] 파라핀 왁스는 석유 원천으로부터 유래한다. 파라핀 왁스는 투명하고 냄새가 없으며, 식품 접촉을 위해 정제될 수 있다. 파라핀 왁스는 (주로) n-알칸 및 이소알칸의 일 범위 뿐만 아니라 몇가지 사이클로-알칸을 함유한다. 미가공 또는 미정제 파라핀 왁스(슬랙 왁스(slack waxes))는 수 많은 단쇄 알칸("오일")을 가지며, 이것들은 추가 정제시 제거된다. 다양한 분포와 품질의 파라핀 왁스를 얻을 수 있다. 정제는 탈유(deoiling), 증류, 및 수소화를 포함할 수 있다.
- [0035] 합성가스(CO 및 H₂)로부터 알칸으로의 촉매화 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 합성으로부터 유래되는 합성 피셔-

트롭시 왁스 또는 탄화수소는, 주로 n-알칸, 및 적은 수의 분지형 알칸을 함유하며, 기본적으로 사이클로 알칸 또는 불순물(예를 들어, 황 또는 질소)을 함유하지 않는다. 그 대신, 올레핀 및 산소화물(예를 들어, 알코올, 에스테르, 케톤 및/또는 알데하이드와 같은 산화된 탄화수소)의 수는 석유 기반 왁스와는 다르고 그 보다 더 높을 수 있다.

- [0036] 피셔-트롭시 왁스는 통상적으로, 낮은 용융점(20 °C 내지 45 °C의 응결점(congealing point)), 중간 용융점(45 °C 내지 70 °C의 응결점) 및 높은 용융점(70 °C 내지 105 °C의 응결점)으로 분류될 수 있다.
- [0037] 합성 왁스의 또 다른 원천은, 올레핀계 모노머의 올리고머화/중합, 및, 가능하게는, 후속적인 수소화로부터 얻어진 제품이다.
- [0038] 탄화수소 왁스는, 주로 탄화수소를 포함하는, 상기 정의에 따른 왁스이다. 탄화수소는 탄소 및 수소 원자로만 구성된 분자이다. 달리 언급되지 않은 경우, n- 또는 선형은 선형 지방족을 의미하고, i-, iso- 또는 분지형은 분지형 지방족을 지칭한다.
- [0039] US 2008/0081868은, 프로필렌으로부터 유도된 단위들을 적어도 80 wt%, 그리고 적어도 하나의 C6-C10 알파-올레핀으로부터 유도된 단위들을 1 wt% 내지 20 wt% 포함하는 코폴리머를 포함하는 접착제를 개시하는데, 여기서, 이 접착제는 80 wt%의 상기 비결정질 또는 세미-결정질 폴리머, 및 20 wt%의 적어도 하나의 왁스 및 작용화된 폴리올레핀(예를 들어, 80 °C 내지 85 °C의 응결점을 갖는 피셔-트롭시 왁스(Sasol로부터의 C80), 및 말레산 무수물로 개질된 폴리프로필렌)을 포함할 수 있다. 이 접착제는, -18 °C에서의 우수한 저온 접착 성능, 및 높은 인성(toughness)을 포함하여, 경화 시간, 점도 및 박리 강도 뿐만 아니라 접착 성능이 향상된 것을 보여준다.
- [0040] US 8,431,642는, 적어도 50 몰%의 폴리프로필렌 및 적어도 하나의 왁스를 포함하는 폴리올레핀을 사용하는 패키징 적용을 위한 HMA를 개시하는데, 이것은, 3,000 이상의 분자량을 갖는 선형 폴리에틸렌 왁스를 포함한다. 응결점이 80 °C인 피셔-트롭시 왁스(Sasolwax C80)가 추가 첨가제로서 언급되었지만, 이 문헌은, 그것이 개시된 폴리에틸렌 왁스보다 더 불량한 경화 시간을 제공하기 때문에, 청구된 폴리머 조성물에서 그것을 사용하는 것을 배제할 것을 가르치고 있다.
- [0041] US 2015/0225622는, 연화점이 90 °C 내지 115 °C 범위인 폴리프로필렌-에틸렌-코폴리머, 및 선택적으로(optionally) 피셔-트롭시 왁스(예를 들어, Sasol로부터의 H1)와 같은 왁스를 갖는 접착제를 개시하는데, 여기서, 핫멜트는 패키징 용도로 사용되는 것으로 개시되어 있다.
- [0042] US 9,334,431은, 다공성 기재에 사용하기 위한 핫멜트 접착제를 개시하는데, 이것은, 10 wt% 내지 70 wt%의 폴리프로필렌 호모폴리머, 10 wt% 내지 60 wt%의 제1 점착 부여제, 0 wt% 내지 65 wt%의 제2 점착 부여제, 5 wt% 내지 50 wt%의 가소제, 0.1 wt% 내지 5 wt%의 안정화제 또는 산화방지제, 및 30 J/g 초과 용융 엔탈피를 갖는 왁스 1 wt% 내지 40 wt%를 포함한다. 언급된 왁스들은, 연화점이 66 °C이고 용융 엔탈피가 187 J/g인 것과 같은 파라핀 왁스들이다. 이러한 낮은 모듈러스 폴리프로필렌 호모폴리머 만을 포함하는 핫멜트는 경화 시간이 너무 느리고 배어나옴 경향이 높다. 이러한 왁스는 경화 속도를 증가시키고, 그것 자신의 재결정화에 의해 배어나옴을 중지시키거나, 핵형성에 의해 폴리머가 더 빨리 결정화하도록 만들 수 있다. 또한, 이러한 왁스는 표면에 과분(bloom)을 형성하여, 기재에 달라 붙는 것을 방지한다.
- [0043] WO 2016/153663은 특정 폴리프로필렌-폴리에틸렌 코폴리머, 폴리프로필렌-알파-올레핀 코폴리머 또는 폴리프로필렌, 점착 부여제, 및 선택적으로(optionally) 왁스 또는 가소제를 갖는 핫멜트 접착제를 개시한다. 이 코폴리머들의 용융점은 90 °C 미만이다.
- [0044] US 2016/0130480에는 핫멜트 접착제 조성물이 개시되어 있는데, 이것은, 적어도 50 wt%의 폴리프로필렌을 포함하는 비개질, 세미-결정질 프로필렌 폴리머 적어도 40 wt%, 및 피셔-트롭시 왁스를 포함하는 두 비개질 왁스들의 조합 적어도 15 wt%를 포함한다.
- [0045] US 2018/0002578은 핫멜트 접착제 조성물을 개시하는데, 이것은, 프로필렌 폴리머와 에틸렌-알파-올레핀 코폴리머의 폴리머 혼합물 적어도 35 wt%, 및 용융점이 80 °C를 초과하고 용융열이 적어도 200 J/g인 왁스 성분 18 wt% 내지 37 wt%를 포함한다.
- [0046] 폴리올레핀계 폴리머를 포함하는 부직물용 접착제에 있어서, 그것으로부터 향상된 특성을 갖는 접착제를 제조하기 위해서는, 경도(hardness)와 연화점(softening point) 사이의 이상적인 균형을 찾아야 한다. 또한, 비용을 낮추거나 제품 성능을 개선(예를 들어, 저온 실용성(low temperature utility), 도포 속도 증가, 도포 온도 감소, 코팅 중량 감소, 점착성 증가 등)하는 것과 관련하여 HMA를 개선하기 위한 지속적인 노력이 있다.

- [0047] 따라서, 빠른 경화 시간, 기계적 특성들의 좋은 균형, 및 우수한 장기 노화 성능을 나타내고; 접착 노화(adhesive aging), 냄새, 색상, 차단(blocking), 또는 분무 패턴에 대한 어떠한 악영향도 나타내지 않으며; 저온 분무성이 우수하고, 박리 강도가 높으며, 부직물 재료에 배어나옴 효과를 미치지 않는; 부직물용 폴리올레핀계 핫멜트 접착제 제형이 요구되고 있다.
- [0048] 분무성(sprayability) 및 분무 패턴(spray pattern)은, 핫멜트 접착제가 도포된 부직물 물품을 아이오딘 결정의 존재 하에서 24 시간 동안 밀폐된 챔버 내에 넣어 아이오딘으로 착색함으로써, 관찰할 수 있다. 부직물 물품은 그것의 색상을 변화시킬 것이고, 접착제가 도포된 영역, 및 그것의 패턴이 보이게 될 것이다.
- [0049] 박리 강도는, ASTM D 1876에 따른 300 mm/min T-박리 시험으로, 접착된 부직물 적층체 물품에서 측정될 수 있다.
- [0050] 접착제 제형의 냄새는, 접착제 샘플 1 g을 40 °C에서 24 시간 동안 용기에 넣고, 용기를 열었을 때 상이한 개별 인간 피험자들이 독립적으로 냄새를 맡게 함으로써, 시험될 수 있다.
- [0051] 72 시간 동안 대기에 노출된 상태에서 170 °C 오븐에서 소량의 접착제 샘플을 가열하고 시각적으로 색상을 확인하여 노화를 측정할 수 있다. 이 처리 동안 샘플의 색상이 변하지 않으면, 우수한 노화 저항성이 존재한다. 차단(blocking)은, 각 적층체의 100 mm x 100 mm 샘플 3개를 50 °C 오븐 내의 유리판들 사이에서 서로의 위에 쌓고 그들 위에 1 kg의 압력을 24 시간 동안 가함으로써, 측정될 수 있다. 차단이 발생하지 않으면, 이 처리 후, 3개의 샘플이, 유리판들 사이로부터 쉽게 개별적으로 제거될 수 있다.
- [0052] 핫멜트 접착제 특성분석에 적합한 또 다른 시험은 동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis)(약칭 DMA, 동적 기계적 분광법(dynamic mechanical spectroscopy)이라고도 함)이다. 이는, 재료를, 특히 폴리머의 점탄성 거동을, 연구하고 특성분석하는 데 사용되는 기술이다. 사인과 응력이 인가되고 재료의 변형이 측정되어, 저장 모듈러스(storage modulus)를 측정할 수 있다. 샘플의 온도 또는 응력의 진동수가 종종 변하여, 저장 모듈러스의 변화를 초래한다: 이 접근법은 재료의 유리전이온도를 찾는 것 뿐만 아니라 다른 분자 운동에 해당하는 전이를 식별하는 데 사용할 수 있다.
- [0053] 순수하게 탄성인 재료에서는, 응력과 변형이 같은 위상(in phase)에서 발생하므로, 하나의 응답이 다른 하나와 동시에 발생한다. 순수하게 점성인 재료의 경우, 응력과 변형 사이에 위상차가 있으며, 여기서 변형은 응력보다 90 도($\pi/2$ 라디안) 위상 지연 만큼 지연된다. 점탄성 재료는 순점성 재료와 순탄성 재료 사이 어딘가에 해당하는 거동을 나타내며, 변형에서 약간의 위상 지연을 나타낸다.
- [0054] 점탄성 재료의 응력 및 변형은 다음 식을 사용하여 나타낼 수 있다:
- [0055] 변형: $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$
- [0056] 응력: $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$
- [0057] 여기서,
- [0058] $\omega = 2\pi f$ 이고, 여기서, f 는 변형 진동의 진동수, t 는 시간, δ 는 응력과 변형 사이의 위상 지연이다.
- [0059] 점탄성 재료의 저장 및 손실 모듈러스는, 저장된 에너지(탄성 부분을 나타냄), 및 열로 소산되는 에너지(점성 부분을 나타냄)를 측정한다. 인장 저장 모듈러스 및 인장 손실 모듈러스는 다음과 같이 정의된다:
- [0060] 저장: $E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos \delta$
- [0061] 손실: $E'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \sin \delta$
- [0062] 유사하게, 전단 저장 모듈러스 G' 및 전단 손실 모듈러스 G'' 가 정의된다. G' 는 변형으로부터 회복하거나 에너지를 유지하는 재료의 안정성을 반영하므로, 재료의 강성/탄성(stiffness/elasticity)의 지표이다. G'' 는 재료가 에너지를 소산시키는 능력을 반영한다.
- [0063] 점탄성 재료의 손실 모듈러스와 저장 모듈러스 사이의 비율은, 재료의 감쇠(dampening) 측정을 제공하는 $\tan \delta$ (탄젠트 델타)로서 정의된다. 탄젠트 델타는, 저장 모듈러스와 손실 모듈러스 사이의 위상 각의 탄젠트로서, 벡터 공간에서 시각화될 수도 있다.
- [0064] 인장: $\tan \delta = E''/E'$

- [0065] 진단: $\tan \delta = G''/G'$
- [0066] 예를 들어, 탄젠트 델타가 1보다 큰 재료는, 탄젠트 델타가 1보다 작은 재료보다 더 많은 감쇠(dampening)를 나타내게 되며, 즉, 탄젠트 델타가 1보다 큰 재료는 탄성보다 점성이 더 높다. 탄젠트 델타가 1보다 큰 재료가 더 많은 감쇠를 보이는 이유는, 재료의 손실 모듈러스가 저장 모듈러스보다 크기 때문인데, 이는, 복소 모듈러스(complex modulus)의 에너지 소산 점성 성분이 재료 거동을 지배한다는 것을 의미한다. 탄젠트 델타가 1인 교차점(cross over point)은, 재료가 흐르기 시작하거나 결정화/겔화가 발생하기 시작하는 온도를 나타낸다. 이 교차점에서의 온도는 또한, 재료의 저온 분무성에 대한 적합한 지표를 제공한다.
- 과제의 해결 수단**
- [0067] 본 발명의 한 측면에 따르면, 상기 요건들은 놀랍게도 폴리올레핀계 핫멜트 접착제 조성물(polyolefin-based hot melt adhesive composition)을 사용하여 달성될 수 있으며, 폴리올레핀계 핫멜트 접착제 조성물은:
- [0068] - 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머 20 내지 80 wt%;
- [0069] - 적어도 하나의 탄화수소 왁스 2 내지 20 wt%; 및
- [0070] - 선택적으로(optionally) 산화방지제;를 포함하고,
- [0071] 여기서, 탄화수소 왁스는
- [0072] - 75 °C 내지 110 °C 범위의 응결점(congealing point)을 갖고;
- [0073] - 200 J/g 내지 235 J/g의 시차 주사 열량계로 측정된 용융열(heat of fusion)을 가지며;
- [0074] - 합성 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 왁스이다.
- [0075] 특히, 조성물은 부직물 구조체(nonwoven constructions), 예를 들어, 부직물 적층체(nonwoven laminates)를 제조하는데 사용하기 위한 조성물일 수 있다.
- [0076] 접착제 조성물은 전형적으로 동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis)에서, 60 °C 내지 100 °C, 바람직하게는 65 °C 내지 85 °C 범위에서, 1과 동일한 진단 탄젠트 델타(G''/G')를 가질 것이다.
- [0077] 따라서, 핫멜트 접착제 조성물은 바람직하게는 160 °C 이하, 더욱 바람직하게는 130 °C 내지 160 °C, 및 가장 바람직하게는 135 °C 내지 145 °C 범위의 온도에서 분무 가능할 것이다.
- [0078] 본 발명의 탄화수소 왁스 및 폴리머의 선택은, 우수한 저온 분무성 및 높은 박리 강도를 갖는 부직물 구조체를 제조하는 데 사용하기 위한 우수한 핫멜트 접착제를 제공하며, 이는 핫멜트 접착제 조성물의 사용에 필요한 코팅 중량을 감소시킬 수 있다.
- [0079] 합성 피셔-트롭시 왁스는 피셔-트롭시 합성에 의해 수득되며, 본 발명에 따르면 바람직하게는 합성가스(CO 및 H_2)에서 알칸으로 합성되는 코발트-촉매된 또는 철-촉매된 피셔-트롭시 합성으로부터 생성한 탄화수소로서 정의된다. 이 합성의 미정제 생성물(crude product)은 증류에 의해 액체 및 다른 고체 분획들로 분리된다. 탄화수소는 주로 n-알칸, 적은 수의 분지형 알칸을 포함하고, 기본적으로 사이클로-알칸 또는 예를 들어, 황 또는 질소와 같은 불순물을 포함하지 않는다.
- [0080] 피셔-트롭시 왁스는 메틸렌 단위들로 구성되며, 그것의 탄소 사슬 길이 분포는, 일 구현예에 따르면, 관련된 특정 탄소 원자 사슬 길이들에 대한 분자들의 개수가 균일하게 증가 및 감소한다는 특징을 갖는다. 이것은 왁스의 가스 크로마토그래피 분석에서 볼 수 있다.
- [0081] 피셔-트롭시 왁스는 바람직하게는 10 내지 25 wt%의 분지형 탄화수소 함량을 갖는다. 피셔-트롭시 왁스의 분지형 분자는 더욱 바람직하게는 메틸 분지가 있는 분자를 10 wt% 초과하여, 가장 바람직하게는 25 wt% 초과하여 함유한다. 더욱이, 피셔-트롭시 왁스의 분지형 분자는 바람직하게는 4차 탄소 원자를 포함하지 않는다. 이것은 왁스의 NMR 측정에서 볼 수 있다.
- [0082] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 탄화수소 왁스는 500 내지 1200 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 더욱 바람직하게는 600 내지 1000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 분자량(수평균)을 갖는다.
- [0083] 바람직한 구현예에서 탄화수소 왁스는 서로 독립적인 다음 특징들 중 하나 이상을 추가적으로 갖는다:

- [0084] - 135 ℃에서 20 mPa · s 미만의 브룩필드(Brookfield) 점도;
- [0085] - 25 ℃에서 10 1/10 mm 미만의 침투(penetration);
- [0086] - 탄화수소 왁스는 수소처리된 것임; 및
- [0087] - 1 wt% 미만의 오일 함량.
- [0088] 이 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 이러한 범위들에서 탄화수소 왁스는 본 발명에 따른 부직물을 위한 최적 성능의 폴리올레핀계 핫멜트 접착제를 제공하는 것으로 추정된다.
- [0089] 본 발명의 바람직한 구현예에서 핫멜트 접착제 조성물은 탄화수소 왁스를 2 wt% 내지 18 wt%, 더욱 바람직하게는 2 wt% 내지 15 wt% 및 가장 바람직하게는 5 wt% 내지 10 wt%의 양으로 포함한다.
- [0090] 본 발명의 바람직한 구현예에서 접착제 조성물은 서로 독립적인 다음 특징들 중 하나 이상을 갖는다:
- [0091] - 탄화수소 왁스를 함유하지 않거나 및/또는 본 발명에 따르지 않는 탄화수소 왁스를 함유하는 동일한 핫멜트 접착제 조성물에 비해 적어도 10%, 바람직하게는 적어도 20% 더 높은 T-박리 강도(T-peel strength);
- [0092] - 2 ℃/min의 냉각 속도에서 10 Hz의 진동수를 사용하는 동적 기계적 분석에서, 60 ℃ 초과와 일 지점에서의 10 ℃ 이내에서, 바람직하게는 70 ℃ 내지 60 ℃에서, 10 MPa 초과, 바람직하게는 50 MPa 초과와 저장 모듈러스(G') 증가;
- [0093] - 2 ℃/min의 냉각 속도에서 10 Hz의 진동수를 사용하는 동적 기계적 분석에서, 40 ℃ 내지 100 ℃에서, 500 MPa 초과와 저장 모듈러스(G')의 증가; 및
- [0094] - 160 ℃에서 5,000 mPa · s 미만의 브룩필드(Brookfield) 점도.
- [0095] 또한, 조성물은 점착 부여제를 바람직하게는 10 내지 60 wt%의 양으로, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 wt%의 양으로, 및/또는 가공 오일을 바람직하게는 5 내지 20 wt%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 wt%의 양으로 포함할 수 있다.
- [0096] 점착 부여제는 방향족, 지방족 및 지환족 탄화수소 수지, 혼합된 방향족 및 지방족 개질 탄화수소 수지, 방향족 개질된 지방족 탄화수소 수지, 및 이들의 수소화 버전; 테르펜, 개질된 테르펜 및 이들의 수소화 버전; 천연 로진, 개질 로진, 로진 에스테르, 및 이들의 수소화 버전; 저분자량 폴리락트산; 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다.
- [0097] 가공 오일은 예를 들어, 미네랄 오일, 나프텐 오일, 파라핀 오일, 방향족 오일, 피마자 오일, 유채씨 오일, 트리글리세리드 오일, 또는 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다. 당해 기술 분야의 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 가공 오일은 또한, 접착제에 통상적으로 사용되는 증량제 오일을 포함할 수 있다.
- [0098] 선택적으로(optionally) 산화방지제가 존재할 수 있다. 통상적으로, 0.1 내지 2 wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0099] 접착제 조성물 중의 폴리올레핀 폴리머는 비결정질 폴리-알파-올레핀 코폴리머(APAO), 폴리프로필렌 호모폴리머 또는 폴리부텐 호모폴리머로부터 선택되고, 바람직하게는 에틸렌-프로필렌 코폴리머 또는 에틸렌-부텐 코폴리머의 군으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는, 0 내지 50 wt%, 바람직하게는 5 내지 37.5 wt%, 더욱 바람직하게는 7 내지 35 wt%, 가장 바람직하게는 10 wt% 내지 25 wt%의 에틸렌 함량을 갖는다.
- [0100] 바람직하게는 이들 폴리머 중 2종의 혼합물 또는 이들 폴리머 중 단 1종의 혼합물이 접착제 조성물에 사용되거나, 및/또는 폴리머의 양은 35 내지 60 wt%이다.
- [0101] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 폴리올레핀 폴리머는 서로 독립적인 다음 특징들 중 하나 이상을 추가적으로 갖는다:
- [0102] - 190 ℃에서, 1,000 mPa · s 내지 50,000 mPa · s, 바람직하게는 1,500 mPa · s 내지 20,000 mPa · s의 브룩필드(Brookfield) 점도;
- [0103] - 90 ℃ 내지 130 ℃의 링 및 볼 연화점(ring and ball softening point);
- [0104] - 시차 주사 열량계로 측정된 30 J/g 미만의 용융열; 및
- [0105] - 0.8 g · cm⁻³ 내지 0.9 g · cm⁻³의 밀도.

- [0106] 본 발명의 추가 측면에서, 본 발명에 따른 핫멜트 접착제 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 제조 방법은, 용융된 상태에서, 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머, 적어도 하나의 탄화수소 왁스, 및, 선택적으로(optionally), 점착 부여제, 가공 오일 및/또는 산화방지제 중 하나 이상을, 이들이 균질해질 때까지, 가열 혼합기에서 서로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0107] 균질한 혼합물은 핫멜트 접착제 조성물을 제공할 수 있다.
- [0108] 이 방법은, 성분으로서, 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머, 적어도 하나의 탄화수소 왁스, 및, 선택적으로(optionally) 점착 부여제, 가공 오일 및/또는 산화방지제를 제공하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0109] 적어도 하나의 폴리올레핀 폴리머, 적어도 하나의 탄화수소 왁스, 점착 부여제, 가공 오일 및/또는 산화방지제 및 이들의 상대적 비율은 앞에서 언급된 바와 같을 수 있다.
- [0110] 이 방법은 냉각 및 고화를 위해 용기에 핫멜트 접착제 조성물을 이송하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0111] 본 발명은, 추가 측면에서, 본 발명의 핫멜트 접착제 조성물을 사용하여 제조된, 그리고 그에 따라 상기 조성물을 포함하는, 부직물 적층체를 제공한다.
- [0112] 적층체는 적어도 하나의 부직물 층, 또는 적어도 하나의 부직물 층 및 하나의 폴리머 층을 포함할 수 있고, 상기 폴리머 층은 바람직하게는 폴리에틸렌으로 제조된다.
- [0113] 본 발명은 또한, 그의 추가 측면에서, 적어도 다음 단계들을 포함하는 부직물 적층체의 제조 방법을 제공한다:
- [0114] - 적어도 하나의 부직물 층을, 본 발명에 따른 핫멜트 접착제 조성물로 분무 코팅하는 단계; 및
- [0115] - 코팅된 층의 위에 배열되는 적어도 하나의 제2 부직물 또는 폴리에틸렌 층을 제공하고, 이 층들을 함께 압착(pressing)하는 단계.
- [0116] 층들을 함께 압착하면 부직물 적층체가 생성될 수 있다.
- [0117] 분무 코팅은 120 °C 내지 160 °C의 온도, 바람직하게는 나선형 패턴, 1 내지 4 g/m², 바람직하게는 2 g/m²의 코팅 중량, 0.005 내지 0.05 MPa의 노즐 공기 압력, 및 1 내지 4m/min 또는 4 내지 600 m/min 사이의 기계 속도로 수행될 수 있다.
- [0118] 이 방법은 컨베이어 벨트 상에 적어도 하나의 부직물 층을 제공하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0119] 층들을 함께 압착하는 단계는, 2개의 롤러들 사이에, 바람직하게는 2개의 공압(pneumatic) 롤러들 사이에, 제1 및 제2 층을 공급하고, 이 층들을 함께 압착하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0120] 이 방법은 또한, 냉각 및 저장을 위한 역할에 부직물 적층체를 권취(reeling)하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0121] 부직물 적층체는 바람직하게는 하나보다 많은 부직물 층 또는 적어도 하나의 부직물 층 및 적어도 하나의 폴리머 층을 포함하며, 상기 폴리머 층은 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌으로 제조된다.
- [0122] 분무 코팅은 바람직하게는 130 °C 내지 160 °C, 및 더욱 바람직하게는 135 °C 내지 145 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0123] 본 발명은 또한, 이의 추가 측면으로서, 부직물 적층체를 접착하기 위한 본 발명에 따른 핫멜트 접착제 조성물의 용도를 포함한다.
- [0124] 부직물 적층체는, 탄화수소 왁스를 함유하지 않거나 및/또는 본 발명에 따르지 않는 탄화수소 왁스를 함유하는 동일한 핫멜트 접착제 조성물의 사용에 비해, 적어도 10%, 바람직하게는 20% 더 높은 T-박리 강도를 가질 수 있다.
- [0125] 여기에 언급된 모든 응결점(congealing point)은 ASTM D 938에 따라 측정되었으며, ASTM E 28에 따라 폴리머에 대한 모든 링 및 볼 연화점을 측정하였다.
- [0126] 190 °C에서 폴리머의 브룩필드(Brookfield) 점도는, 140 °C 및 160 °C에서 핫멜트 접착제 제형에 대해 그리고 135 °C에서 탄화수소 왁스에 대해, 스피들 27을 사용하여 ASTM D 3236에 따라 측정되었다. 15 mPa·s보다 많이 작은 값을 갖는 탄화수소 왁스의 점도는 ASTM D 445에 따라 측정되었다.
- [0127] 25 °C에서 바늘 침투는 ASTM D 1321에 따라 측정되었으며, 폴리머의 침투는 ASTM D 5 또는 ASTM D 2240(경도

계 정도)에 따라 측정되었고, 폴리머의 유리 전이점(Tg)은 ASTM D 3418에 따라 측정되었으며, 탄화수소 왁스의 오일 함량은 ASTM D 721에 따라 측정되었다.

[0128] 탄화수소 왁스의 몰 질량(수평균) 및 이소알칸 함량은 European Wax Federation의 EWF Method 001/03에 따라 가스 크로마토그래피에 의해 측정되었다.

[0129] 시차 주사 열량계로 측정된 융합열은 ASTM E 793에 따라 측정되었다.

[0130] T-박리 강도는 ASTM D 1876에 따라 측정되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0131] <실시예>

[0132] 다양한 폴리머(표 1 참조) 및 탄화수소 왁스(표 2 참조)를 사용하여, 용융 블렌딩에 의해 다양한 핫멜트 접착제 조성물(이하 때때로 "제형"이라고 지칭됨)(표 3, 4, 5 및 6 참조)을 제조하였다.

[0133] 제1 단계에서, 폴리머 및 산화방지제를, 110 °C 내지 120 °C로 가열된 시그마 믹서(sigma mixer)에 적재한 후, 폴리머가 완전히 용융되고 산화방지제가 폴리머 내로 균질하게 혼합될 때까지, 15 Hz로 30 분 내지 40 분 동안 혼합하였다.

[0134] 제2 단계에서, 수지, 왁스 및 선택적으로(optionally) 오일을 120 °C 내지 130 °C에서 믹서에 순서대로 첨가하였고, 이들이 균질해질 때까지 (약 15 분 동안) 혼합하였다. 제3 단계에서, 혼합물을 진공 및 120 °C 내지 130 °C의 온도에서 40 분 내지 60 분 동안 탈기하였다.

[0135] 마지막 단계에서, 혼합물을 용기 내로 옮기고, 냉각하고, 고화시켰다.

[0136] 하기 표들에서, 사용된 제품들은 다음과 같았다:

[0137] - AerafinTM 180 (제조업체: Eastman, Kingsport, Tennessee, USA)

[0138] - AerafinTM 17 (제조업체: Eastman, Kingsport, Tennessee, USA)

[0139] - RegaliteTM R1090 (제조업체: Eastman, Kingsport, Tennessee, USA)

[0140] - KoattroTM PB M 1500M (제조업체: LyndonellBasell, Houston, Texas, USA)

[0141] - VistamaxxTM 8780 (제조업체: ExxonMobil, Irving, Texas, USA)

[0142] - VistamaxxTM 8380 (제조업체: ExxonMobil, Irving, Texas, USA)

[0143] - SASOLWAXTM 6705 (제조업체: Sasol, Wax, Hamburg, Germany)

[0144] - SASOLWAXTM 6805 (제조업체: Sasol, Wax, Hamburg, Germany)

[0145] - SERATIONTM 1830 (제조업체: Sasol, Sandton, Gauteng, South Africa)

[0146] - SERATIONTM 1820 (제조업체: Sasol, Sandton, Gauteng, South Africa)

[0147] - SERATIONTM 1810 (제조업체: Sasol, Sandton, Gauteng, South Africa)

[0148] - NyflexTM 222B (제조업체: Nynas, Stockholm, Sweden)

[0149] - NyflexTM 3100 (제조업체: Nynas, Stockholm, Sweden)

[0150] - CWP 400 (제조업체: Trecora Chemical, Pasadena, TX 77507, USA)

[0151] 표 3, 4, 5 및 6에서 표시된 조성물들은, "comp" 자격에 의해 확인되는 비교 조성물인 조성물 1, 4, 8, 9 및 16을 제외하고는, 모두 본 발명에 따른 조성물이다. 더욱 구체적으로, 조성물 1, 4, 9 및 16은 파라핀 왁스를 포함하는 핫멜트 접착제 조성물이고, 조성물 8은 폴리에틸렌 왁스를 포함하는 핫멜트 접착제 조성물이며, 이들 모

두 본 발명에 따르지 않는다.

표 1: 사용된 폴리머들의 데이터

표 1

	Aerafin 180	Aerafin 17	Koattro PB M 1500M	Vistamaxx 8780	Vistamaxx 8380
브룩필드 점도 @190 ° C [mPa · s] ASTM D 3236	18000	1700	5600	3980	7570
R&B 연화점 [° C] ASTM E 28	125	130	n.d.	96	100
밀도 [g · cm ⁻³]	0.86	0.86	0.89	0.864	0.864
에틸렌 함량 [%]	16-21%	16-21%	n.d.	12 wt%	12 wt%
침투(Penetration)[dmm] ASTM D 5	25	20	n.d.	17 ASTM D 2240	18 ASTM D 2240
Tg [° C] ASTM D 3418	-38	-38	-30	-32	-31
용융열 [J/g] ASTM E 793	10.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

표 2: 사용된 탄화수소 왁스의 데이터

표 2

	SASOLWAX 6705	SASOLWAX 6805	PE-wax CWP 400	SERATION 1830	SERATION 1820	SERATION 1810
응결점(Congelating point) [° C] ASTM D 938	64	67	105	83	97	102
동점도(Kinematic viscosity) @100 ° C ASTM D 445	6.1	6.4	브룩필드 @170° C 42 mPa · s	9.4 브룩필드 @135° C 4 mPa · s	브룩필드 @135° C 8 mPa · s	@120° C 22.3 브룩필드 @135° C 13 mPa · s
밀도 [g · cm ⁻³]	0.789	0.771	n.d.	0.771	n.d.	n.d.
침투(Penetration)@ 25° C [1/10 mm] ASTM D 1321	18	17	1	7	1	1
오일 함량 [%]ASTM D 721	0.15	0.65	n.a.	0.5	0.8	<0.2
분자량(수평균) [g · mol ⁻¹]	470	500	552	600	780	900
이소알칸 [%]	43.9	43.3	n.d.	12.4	5.7	10
용융열 [J/g] ASTM E 793	193	188	n.d.	217	219	219

표 3: Aerafin 180 및 Aerafin 17을 사용한 핫멜트 접착제의 조성

표 3

제형	1 comp.	2	3	4 comp.	5	6	7	8 comp.	9 comp.	10	11
Aerafin 180	35	35	35	35	35	35	35	35	18	18	18
Aerafin 17									42	42	42
Regalite R1090	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	30	30	30

Nyflex 222B	10.5	10.5	10.5								
Nyflex 3100				10.5	10.5	10.5	10.5	10.5			
산화방지제	1	1	1	1	1	1	1	1	0.2	0.2	0.2
SASOLWAX6705	7										
SASOLWAX6805				7					9.8		
SERATION 1830					7						
SERATION 1820		7				7				9.8	
SERATION 1810			7				7				9.8
CWP 400								7			

표 4: Vistamaxx 8380을 사용한 핫멜트 접착제의 조성

표 4

제형	12	13	14	15
Vistamaxx 8380	60	60	57	60
Regalite R1090	30	30	28	30
산화방지제	0.2	0.2	0.2	0.2
SERATION 1830	9.8			
SERATION 1820		9.8	14.8	
SERATION 1810				9.8

표 5: Vistamaxx 8780을 사용한 핫멜트 접착제의 조성

표 5

제형	16 comp.	17	18
Vistamaxx 8780	35	35	35
Regalite R1090	46.5	46.5	46.5
Nyflex 222B	10.5	10.5	10.5
산화방지제	1	1	1
SASOLWAX6705	7		
SERATION 1820		7	
SERATION 1810			7

표 6: Koattro PB M 1500M을 사용한 핫멜트 접착제의 조성

표 6

제형	19	20	21	22
Koattro PB M 1500M	65	65	62	65
Regalite R1090	30	30	28	30
산화방지제	0.2	0.2	0.2	0.2
SERATION 1830	4.8			
SERATION 1820		4.8	9.8	
SERATION 1810				4.8

핫멜트 접착제에 대해 다양한 시험들이 적용되었으며, 이는 냄새, 노화, 용융 점도, 및 동적 기계적 분석을 포함한다(모두 표 7 참조).

접착제 제형의 냄새는 40 °C에서 24 시간 동안 용기에 접착제 제형 1 g을 담아 시험했으며, 냄새에 대한 의견을 서로 독립적으로 5 명의 여성 피험자에게 질문하였다. 모든 제형의 냄새가 허용가능한 것으로 밝혀졌다. 72 시간 동안 대기에 노출된 상태에서 170 °C 오븐에서 소량의 제형 샘플을 가열한 다음 시각적으로 색상을 확인하여 노화를 평가하였다. 모든 본 발명의 제형은 이러한 처리 후에도 색상 변화가 없었다.

140 °C 및 160 °C에서 접착제 제형의 점도는 ASTM D 3236에 따라 Thermoseal 시스템 및 #27 스핀들을 갖는 브룩

필드 DV-II+ Pro Extra 점도계에서 측정되었으며(표 7), 전형적인 SBS-접착제 제형(Comp. 1)과 비교되었다.

[0167] 마지막으로, 직경 25 mm 평행판 측정 시스템을 갖는 Anton Paar MCR502 레오미터를 사용하여 평행판 레올로지 측정을 적용하여, 제형들의 동적 기계적 분석을 수행하였다. 제형 1 내지 3의 경우, CTD 450 온도 제어 유닛이 사용되었고, 제형들은 2 °C/min의 냉각 속도에서, 0.1% 진폭 변형(amplitude strain) 및 10 Hz의 진동수로, 170 °C로부터 60 °C까지 실행되었다. 제형 4 내지 22 및 Comp.1의 경우, H-PTD 200 후드 및 P-PTD 200 하부판을 사용하였고, 2 °C/min의 냉각 속도에서, 0.015% 진폭 변형 및 10 Hz의 진동수로, 170 °C로부터 -30 °C까지 제형들을 시험하였다. 이들 데이터로부터, 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G''), 및 탄젠트 델타(G''/G')가 계산된다(표 7 참조). 더욱 구체적으로, 이 실험들로부터 얻은 냉각 곡선의 데이터로부터, 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G''), 및 탄젠트 델타(G''/G')를 계산한다. 냉각 곡선이 생성된 후, Rheomanager 도구, 및 "온도 램프: 폴리머의 결정화 및 용융(Temperature ramp: Crystallisation and Melting of Polymer)"이라고 불리는 소프트웨어의 제공된 방법을 사용하여, Anton Paar 레오미터의 Rheoplus 소프트웨어에 의해 모듈러스 및 탄젠트 델타가 계산된다.

[0168] 표 7: 다양한 핫멜트 접착제 제형의 분석 데이터

표 7

제형	점도 @160 ° C [mPa · s]	점도 @140° C [mPa · s]	10 ° C 이내에서, 저장 모듈러스(G')의 증가 [MPa]	40 ° C 내지 100 ° C에서, G' 의 증가 [MPa]	탄젠트 델타가 1인 온도 [° C]
1	1390 @10 rpm	2662 @5 rpm	1.53 (70-60° C)	2.81 (60-100° C)	
2	1600 @10 rpm	3050 @5 rpm	655.00 (70-60° C)	894.53 (60-100° C)	
3	1629@10 rpm	3145 @5 rpm			
4	1517@12rpm	2828@6rpm	2.58 (70-60° C)	419.80	49
5	1529@12rpm	2878@6rpm	541.98 (70-60° C)	5589.67	66
6	1644@12rpm	3003@6rpm	75.40 (70-60° C)	1479.43	67
7	1654@12rpm	3117@6rpm	149.00 (70-60° C)	873.63	76
8	1783@12rpm	3351@6rpm	557.00 (70-60° C)	4669.57	82
9	1711@12rpm	3003@6rpm			
10	1859@12rpm	3390@6rpm	5330.00 (70-60° C)	22098.94	95
11	1900@12rpm	3452@6rpm			
12	3042@5rpm	5636@4rpm	1860.9 (70-60° C)	9449.67	70
13	3374@6rpm	3124@3rpm	6830 (70-60° C)	25999.74	91
14	2480@6rpm	4522@5rpm			
15	3496@6rpm	6467@3rpm	7990 (70-60° C)	28699.45	94
16	516@20rpm	961@20rpm			
17	562 @20 rpm	1060 @20 rpm	3570.00 (70-60° C)	13399.95	83
18	561 @20 rpm	1063 @20 rpm			
19	3343@6rpm	6522@3rpm	536.40 (70-60° C)	3868.91	67
20	4063@5rpm	8050@2.5rpm	1894.00 (70-60° C)	8429.57	81
21	3058@6rpm	5747@4rpm			
22	4157@5rpm	8089@2.5rpm			
Comp. 1	1736 @12rpm	3761 @6rpm	1.63 (70-60° C)	19.76	88

[0170] 본 발명의 제형들은 160 °C에서 5,000 mPa · s 미만의 브룩필드(Brookfield) 점도를 갖는다. 이는, 특히 부직물에 적용할 때 요구되는, 저온에서의 우수한 분무성(sprayability)과 상관된다.

[0171] 우수한 저온 분무성은 또한, 핫멜트 접착제 조성물의 동적 기계적 분석에서 탄젠트 델타 값(G''/G')이 60 °C 내지 100 °C 범위에서 1과 동일하게 되는 온도와 상관된다.

[0172] 또 다른 측면에서, 파라핀 왁스를 포함하는 제형, 폴리에틸렌 왁스를 포함하는 제형, 및 왁스 없이 스티렌 블록 코폴리머 기반 접착제를 함유하는 제형과 비교하여, 본 발명의 제형들은 동적 기계적 분석에서 저장 모듈러스(G')의 훨씬 더 가파른 증가를 보여준다(저장 모듈러스에서 10 °C 이내에서 10 MPa 초과, 또는 40 °C 내지 100 °C에서 500 MPa 초과). 이는, 접착제가 도포된 기재들 사이의 결합을 빠르고 강력하게 형성한다.

[0173] 기재 상의 핫멜트 접착제 조성물에 의해 형성된 이 결합을 시험하기 위해, 접착제 제형들을 썬릿 스파이럴 분무

도포 방법(summit spiral spray application method)에 사용하여, 부직물 재료의 적층체를 제조하였다. 기재로서, 멜트 블로운 폴리프로필렌 부직포(molten-blown polypropylene nonwoven fabrics)가 사용되었다. 적층체들은 부직물/부직물 및 부직물/폴리에틸렌 구성으로 이루어졌으며, 130 °C 내지 150 °C 범위의 다양한 분무 온도, 2 g/m²의 코팅 중량, 0.02 MPa의 노즐 공기 압력, 및 40 m/min(제형 1 내지 3 및 16 내지 18의 경우 45 m/min)의 기계 속도로 제조되었다. T-박리 강도는, 적층체 제조 직후, ZwickiLine 인장 시험기를 사용하여, ASTM D 1876에 기초하여, 측정되었다. 적층체의 25 mm x 150 mm 샘플을, 20.3 °C 및 52.3% 습도에서, 300 mm/min의 속도로 떼어내었고, 그 힘을 측정하였다. 그 값들을, 파라핀 왁스(1, 4, 9 및 16), 본 발명에 따르지 않는 폴리에틸렌 왁스(제형 8), 또는 왁스가 없는 스티렌-블록-코폴리머 기반 접착제를 포함하는 핫멜트 접착제 조성물로 제조된 적층체들과 비교하였으며, 그 값들은 표 8 및 9에 나열되어 있다.

[0174] 표 8: 주어진 분무 온도들에서, 본 발명의 핫멜트 접착제 제형 2+3, 5-7, 10+11, 12-15, 17+18 및 19-22로 제조된 부직물/부직물 적층체들의 코팅 직후의 T-박리 강도 결과를, 본 발명에 따르지 않는 접착제(1, 4, 8, 9 및 16), 및 왁스 없이 Tex Year Fine Chemical(Guangzhou) Co., Ltd.(Guangzhou, China)에 의해 공급된 표준 스티렌계-블록-코폴리머 기반 핫멜트 감압(pressure sensitive) 접착제로 제조된 적층체들과 비교하였음.

표 8

[0175]

제형	T-박리 강도 [g/inch]	제형	T-박리 강도 [g/inch]	제형	T-박리 강도 [g/inch]
1@140° C	58.0	9@140° C	24.0	16@140° C	41.3
2@140° C	73.0	10@135° C	68.0	17@140° C	56.6
3@140° C	84.6	11@145° C	62.0	18@140° C	62.2
4@145° C	49.3	12@145° C	92.0	19@140° C	84.0
5@135° C	82.0	13@145° C	122.0	20@140° C	68.0
6@145° C	82.0	14@145° C	111.0	21@130° C	77.0
7@145° C	59.9	15@140° C	139.0	21@135° C	83.0
8@145° C	47.6			21@140° C	116.0
				21@145° C	102.0
SBC@160° C	59.4			22@150° C	92.0

[0176] 표 9: 주어진 분무 온도들에서, 본 발명의 핫멜트 접착제 제형 5-7, 10+11, 12-15 및 19-22로 제조된 부직물/폴리에틸렌 적층체의 코팅 직후의 T-박리 강도 결과를, 본 발명에 따르지 않는 접착제(4, 8 및 9), 및 왁스 없이 Tex Year Fine Chemical(Guangzhou) Co., Ltd.(Guangzhou, China)에 의해 공급된 표준 스티렌계-블록-코폴리머 기반 핫멜트 감압 접착제로 제조된 적층체들과 비교하였음.

표 9

[0177]

제형	T-박리 강도 [g/inch]	제형	T-박리 강도 [g/inch]	제형	T-박리 강도 [g/inch]
4@145° C	84.9	9@140° C	58.0	19@140° C	151.0
5@135° C	126.0	10@135° C	180.0	20@140° C	114.7
6@145° C	109.0	11@145° C	134.0	21@130° C	138.0
7@145° C	130.5			21@135° C	138.0
8@145° C	79.8	12@145° C	155.0	21@140° C	175.0
		13@145° C	151.0	21@145° C	179.0
		14@145° C	219.0	22@150° C	134.0
SBC@160° C	108.8	15@140° C	151.7		

[0178] 박리 강도 결과로부터, 본 발명의 접착제 제형은, 파라핀 왁스를 사용하여, 폴리에틸렌 왁스를 사용하여, 또는 왁스가 없는 스티렌계-블록-코폴리머 기반 접착제를 사용하여 접착된 적층체들보다 더 강한 결합을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

- [0179] 본 발명의 제형으로 제조된 적층체들 중 어느 것도, 접착제의 배어나옴(bleed-through) 또는 차단(blocking)을 통한 색상 변화를 나타내지 않았다. 차단(blocking)은, 각 적층체의 100 mm x 100 mm 샘플 3개를, 50 °C 오븐 내의 유리판들 사이에서 서로 겹쳐 쌓아, 이들 위에 1 kg의 압력을 24 시간 동안 가하여, 측정하였다. 본 발명의 제형들의 경우, 3개의 적층체 샘플들이, 이러한 처리 후에, 유리판들 사이로부터, 쉽게 그리고 개별적으로 제거될 수 있었다.
- [0180] 분무 패턴을, 아이오딘 결정들의 존재하에 밀폐된 챔버에서 24 시간 동안 적층체 샘플들을 착색시킴으로써, 확인하였다. 모든 샘플들은 규칙적인 나선형 분무 패턴을 보였다.
- [0181] 본 발명의 핫멜트 접착제 조성물들은 모두, 저온에서의 우수한 분무성, 및 높은 T-박리 강도를 나타내며, 이는, 본 발명의 핫멜트 접착제 조성물들을 부직물 적층체에 적용하기에 매우 적합하게 만들고, 코팅 중량 및 그에 따라 핫멜트 접착제의 양을 감소시키는 것을 가능하게 한다. 게다가, 냄새, 또는 색상 변화가 발생하지 않는다.