



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

(45) 공고일자 2020년07월07일  
(11) 등록번호 10-2131466  
(24) 등록일자 2020년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 175/04 (2006.01) C08K 5/43 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01) C09J 167/02 (2006.01)  
C09J 5/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7033633  
(22) 출원일자(국제) 2013년05월31일  
심사청구일자 2018년05월28일  
(85) 번역문제출일자 2014년11월28일  
(65) 공개번호 10-2015-0023325  
(43) 공개일자 2015년03월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/061288  
(87) 국제공개번호 WO 2013/178796  
국제공개일자 2013년12월05일  
(30) 우선권주장  
10 2012 209 268.4 2012년06월01일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2008229971 A\*  
US20100084091 A1\*  
US6676795 B1  
JP2003533581 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
헨켈 아게 운트 코. 카게아아  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67  
(72) 발명자  
반크만 데니스  
독일 40595 뒤셀도르프 오슈테로더 슈트라쎄 14  
융홀트 니나  
독일 47661 이쑤름 기를리츠백 14  
툼케 슈테판  
독일 46147 오베르하우젠 지게스슈트라쎄 131  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **술폰아미드기를 지닌 접착 촉진제가 있는 접착제**

**(57) 요약**

중합체 사슬 내에 우레탄기를 지닌 액체 또는 열가소성 접착제로부터 선택되는, 합성 및/또는 금속 기판 접착용 접착제로서, NCO-반응성 접착제, 실란-반응성 접착제 또는 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 으로부터 선택되며, 구성 원으로서, SO<sub>2</sub>-NH-C(O) 구조를 가진 하나 이상의 술폰아미드기 또는 하나 이상의 아미도술폰네이트기를 포함하는, 500 g/mol 미만의 분자량을 가진 0.01 내지 10 중량% 의 하나 이상의 화합물 (H) 을 함유하는 접착제.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

접착제가 NCO-반응성 접착제, 실란-반응성 접착제, 또는 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 으로부터 선택되고, SO<sub>2</sub>-NH-C(O) 구조를 가진 하나 이상의 술폰이미드기 또는 하나 이상의 아미도술포네이트기를 함유하는, 500 g/mol 미만의 분자량을 가진 0.01 내지 10 중량% 의 하나 이상의 화합물 (H) 을 구성원으로 함유하는 것을 특징으로 하는, 중합체 사슬 중에 우레탄기를 포함하는 액체 또는 열가소성 접착제로부터 선택되는, 플라스틱 기관 및/또는 금속 기관의 결합을 위한 접착제.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 화합물 (H) 가 고리형 이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드기 또는 3,4-디히드로-1,2,3-옥사티아진-4-온-2,2-디옥시드기를 구조로서 포함하는 것을 특징으로 하는 접착제.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 화합물 (H) 가 염으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 접착제.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 용매-함유성, 무용매성 또는 분산액 접착제인 것을 특징으로 하는 접착제.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서, NCO-기-함유 단일-구성성분 또는 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제인 것을 특징으로 하는 접착제.

#### 청구항 6

2 개의 기관을 접착하여 결합하는 방법으로서, 기관이 임의로는 예비처리에 적용되며, 이어서 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 접착제가 하나 이상의 기관에 적용되며, 이어서 2 개의 기관이 가압 하에 함께 결합되는 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 하나 이상의 기관이 금속 표면 또는 인쇄된 표면을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서, 접착제가 필름형 기관에 적용되며, 필름형 제 2 기관에 결합되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제 6 항에 있어서, 접착제가 1 내지 100 g/m<sup>2</sup> 의 양으로 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 접착 촉진제로서 이소티아졸-3-온-1,1-디옥시드 유도체 또는 3,4-디히드로-1,2,3-옥사티아진-4-온-2,2-디옥시드 유도체를 포함하는 접착제.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 이소티아졸-3-온-1,1-디옥시드 유도체 또는 3,4-디히드로-1,2,3-옥사티아진-4-온-2,2-디옥시드 유도체가 식품 공업 또는 약제 공업을 위한 다중층 필름 결합을 위한 접착 촉진제로서 사용되는 접착제.

## 발명의 설명

**기술분야**

[0001] 본 발명은 술폰아미드기를 포함하는 접착 촉진제를 포함하고 있는 플라스틱 또는 금속 기관의 결합을 위한 접착제에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 술폰아미드기를 지닌 접착 촉진제를 포함하고 있는 접착제를 이용해 필름형 기관을 접착하여 결합시키는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 접착제는 다양한 기관에 대해 상이한 접착 특성을 나타내는 것으로 공지되어 있다. 그러한 문제점은 기관에 따라 특별히 적합화된 접착제를 이용해 피해갈 수 있다. 그러나, 이는 매우 번잡한 일이다. 나아가, 접착은 기관 표면을 예비처리함으로써 개선될 수 있음이 공지되어 있다. 그러나, 그를 위한 공지된 시스템, 예를 들어 플라즈마 또는 코로나 처리 또는 플레이밍 처리도 마찬가지로 번잡한 일이다. 한편, 접착 촉진제를 접착제에 첨가하는 것이 공지되어 있다. 그의 예시는, 알콕시실란 기재의 반응성 접착 촉진제이다. 필름 기관이 공업 설비에서 종종 가공되고 있지만, 고체 기관에 대한 접착제 결합은 개별적 접착 단계로서 실시되어야 한다. 그러한 맥락에서 예비처리는 실시하기가 더욱 어렵다. 여기서도, 공지된 접착 촉진제가 사용된다.

[0003] WO 2011/042267 는 필름을 접착제로 결합하는 방법을 기재한다. 특별한 접착 촉진제를 지닌 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제는 다양한 기관에 대한 우수한 접착성을 제공할 수 있는데, 상기 공보에서 제공한다. 그러한 접착 촉진제는 반드시 카르복실기,  $\alpha$ -히드록시케토기 또는  $\beta$ -디케토기를 구조 특성으로서 포함해야 한다. 다양한 카르복실산, 에스테르, 케톤 또는 디히드록시 화합물이 기재되어 있다.

[0004] US 3,046,262 는 폴리에테르를 포함한 아크릴레이트기를 지닌 무산소성 가교 조성물을 기재한다. 술폰아미드가 추가로 촉매 조성물의 구성원으로 기재되어 있다. 아크릴레이트 기재의 독보적 무산소성 가교 시스템이 기재되어 있다.

[0005] EP 1 013 735 B1 는 우레탄 아크릴레이트 예비중합체를 지닌 무산소성 경화 실링 조성물을 기재한다. 사카린이 경화 가속화제로서 이용된다. 조성물은 실링 방식으로 금속 표면들을 연결하는 것으로 일컬어진다. 플라스틱 표면과 같은 불활성 재료들이 환원제를 함유하는 프라이머를 이용하는 것만으로도 단기간 내에 금속 표면에 연결될 수 있다. 무산소성 접착제 또는 실링 조성물을 사용하는 경우 일반적인 바와 같이, 공기 또는 산소의 존재 하에서는 경화되지 않는다. 산소 존재 하, 즉 산소성 조건에서 실링제의 경화는 오직 환원제를 이용한 표면의 추가적 프라이밍 결과로서 성공적이다.

[0006] US 2009/0277356 A1 는 무산소성 경화 (메트)아크릴레이트계 접착제 조성물을 개시한다. 여타 화합물 이외에도, 사카린이 또한 경화 가속화제로서 언급된다. 접착제 조성물에 함유된 (메트)아크릴레이트계 물질은 관능기로서 우레탄기를 포함할 수 있는데, 예컨대 가능한 접착제 조성물들 중 한가지의 제조에서 이소시아네이트 화합물과 히드록실 화합물의 반응 결과 제공되는 것이 있다. 불완전한 반응은 잔류량의 NCO-관능화 화합물을 제공할 수 있다. 그러나, 이들은 NCO-반응성 접착제가 아니며, 그의 경화가 NCO 기의 가교 반응을 기반으로 한다는 사실에 유의해야 한다.

[0007] US 6,958,368 B1 는 술폰아미드, 술폰아미드 및 술폰아미드 뿐만 아니라 대응하는 산소 및 황 유도체의 균 유래의 무산소성 경화 조성물을 위한 경화 가속화제를 개시한다. 무산소성 접착제 조성물은 다른 것들 중에서도 특히 우레탄기를 추가 관능기로서 포함할 수 있는 (메트)아크릴레이트 기재이다. 이들은 산소성 조건 하에 경화하는 접착제 조성물이 아니다.

[0008] DE 199 40 261 A1 는, 예를 들어 접착제가 분사에 의해 적용될 수 있는, 종이의 접착제 결합을 위한 수용성 핫멜트 접착제를 개시한다. 폴리우레탄은 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리알킬렌 글리콜과 함께 핫멜트 접착제로서 수록되어 있다. 분사 패턴의 시각적 평가를 가능하게 하기 위해서, UV-활성 형광 염료를 핫멜트 접착제에 혼합한다. 다른 것들 중에서도 특히, 그러한 염료는 술폰아미도페닐 화합물 또는 아미도술폰페닐 화합물이다. 이들 화합물은  $\text{Ph-SO}_2\text{-NH}_2$  기를 보유하고 있으며, 접착 촉진에 특히 적합한 술폰아미드 또는 아미도술폰산/아미도술폰네이트기를 포함하고 있지 않다.

[0009] US 2001/0031367 A1 는 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 말레이미드 수지, 아크릴 수지 또는 폴리우레탄 기재의 전기적으로 유출가능한 접착제 조성물을 개시한다. 조성물은 추가적으로 전해질을 포함한다. 접착제 조성물에 녹아있는 전해질은 접착제 내에 이온 전도성을 제공하게 되며, 전기적 전압 인가시 접착제로 결합

합되어 있는 전기 전도성 기관의 표면에서 산화환원반응이 일어날 수 있고, 이는 궁극적으로 접착력의 손실을 가져오는 결과를 낳는다. 다른 것들 중에서도 특히 리튬 트리플루오로메탄술폰이미드가 적합한 전해질로 언급된다. 상기 화합물은 접착 촉진제에 적합한 술폰이미드 또는 아미노술폰산 및/또는 아미도술폰네이트기를 포함하지 않으며, 나아가 피부와의 접촉시 및 삼킬시 독성이다.

[0010] 접착 촉진제는 종종 고체 기관의 접착 결합에 이용된다. 이로써 번잡한 예비처리를 부분적으로나마 피할 수 있다. 이는 또한 특히 금속 표면들에 대해 중요한 점이다.

[0011] 다중층 필름은 포장 산업에서 유연성 기관으로 널리 공지되어 있다. 이들은 2 개 이상의 층으로 구축될 수 있으며, 개별 층들은 각각 서로 필름으로서 결합되어 있다. 이들 필름은 중합체, 예를 들어 열가소성 중합체로 제조될 수 있으며; 금속 포일 뿐만 아니라 종이층이 또한 포함될 수 있다. 금속피막처리된 필름이 또한 사용될 수 있다. 인쇄된 필름이 또한 종종 접착하여 결합된다. 그러한 유형의 결합을 위한 접착제는 다양한 형태로 공지되어 있으며, 예컨대 수계 접착제, 핫 멜트 접착제 또는 반응성 접착 시스템이 있다.

[0012] 그러한 접착제들이 식품 산업 또는 약제 산업용 결합 필름에 종종 이용된다는 점이 공지되어 있다. 그러한 적용 분야에서, 사용되는 최초 재료가, 가능하다면 전부, 구성원으로 이동하지 않으며, 건강에 해롭지 않은 점이 특히 중요하다. 이동은 예를 들어 큰 분자량에 의해 저감될 수 있다. 균일하며 내구성있는 결합을 달성하기 위해서는, 접착제의 모든 구성원이 경화 후 표면 상에서 이동하지 않도록 한다.

[0013] 금속 표면 및 플라스틱 필름의 복합체에 존재하는 추가적인 문제점은 금속 표면에 대한 접착이 불충분하다는 점이다. 접착제 구성원이 있는 착색된 복합물이 또한 금속 기관 상에 형성될 수 있으며, 이는 투명 필름에 결합시 열악한 외관을 제공하게 된다. 한편, 인쇄된 표면들이 결합시 문제점을 양산할 수 있다는 점도 공지되어 있다.

[0014] 무산소성 접착제 또는 실링제는 일반적으로 (메트)아크릴레이트 화합물, 피옥시드, 억제제 및 경화 가속화제를 포함한다. 피옥시드의 절단은 (메트)아크릴레이트 화합물의 중합을 개시하는 라디칼을 방출하게 되며, 따라서 경화를 제공하게 된다. 상기 프로세스는 적합한 경화 가속화제, 다른 것들 중에서도 특히 예를 들어 술폰이미드, 술폰아미드 또는 술폰이미드에 의해 후속하여 제어될 수 있는 수많은 산화환원 프로세스에 영향을 받는다. 피옥시드는 금속 이온과의 산화환원 반응에 의해 환원적으로 및 산화적으로 절단된다. 금속 이온은 그러한 촉매 순환에서 상이한 산화 상태를 겪게 된다. 경화 가속화제, 예컨대 사카린은 결합될 표면으로부터 촉매로 유효한 금속 이온을 방출하도록 제공되어, 접착제의 경화에 이용가능하게 함으로써, 반응을 가속화시킨다. 경화는 환원제 또는 산화제에 의해 영향받으며, 대기 산소의 존재 하에서는 더욱 어렵게 된다. 역으로, 억제제와의 상호작용에서 대기 산소의 존재 하에서는 조성물에 대해 긴 선반 안정성을 보장하게 된다. 경화는 산소의 부재 하에, 그리고 예를 들어 결합될 금속 기관 유래의 유도되는 금속 이온들의 존재 하에 일어난다. 무산소성 접착제를 이용한 플라스틱 표면의 접착 결합은 일반적으로 추가 예비처리 없이는 불가능하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0015] 따라서, 본 발명의 목적은 접착 촉진제를 함유하며, 무색 제품을 제공하고, 건강 측면에서 덜 해로운 접착제를 이용할 수 있도록 하는 것이다. 접착 촉진제는 선반-안정적 방식으로 접착제에 혼입될 수 있도록 의도한 것이며; 추가로, 접착제의 이동은 거의 없도록 의도한 것이다. 그러한 접착제는 다양한 기관 상에 우수한 접착성을 보장하도록 의도한 것으로, 특히 비금속성 표면들의 접착성 결합을 가능하게 한다. 나아가, 접착제는 산소성 및 무산소성 조건에서 모두 경화할 수 있도록 하는 것을 의도로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0016] 상기 목적은 중합체 사슬 내에 우레탄기를 포함하는 액체 또는 열가소성 접착제로부터 선택되는, 플라스틱 기관 및/또는 금속 기관 결합을 위한 접착제에 의해 달성되며, 상기 접착제는 NCO-반응성 접착제, 실란-반응성 접착제, 또는 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 으로부터 선택되고, 구성원으로서 SO<sub>2</sub>-NH-C(O) 구조를 지닌 하나 이상의 술폰이미드기 또는 하나 이상의 아미도술폰네이트기를 함유하는, 500 g/mol 미만의 분자량을 가진 하나 이상의 화합물 (H) 을 0.01 내지 10 중량% 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 물질들의 염의 이온성 구성원으로서 탈양성자화되거나 또는 양성자화된 형태로 사용되는 경우, 분자량은 그 이

온성 구성원의 각 양성자화 또는 탈양성자화에 의해 수득될 수 있는 대응하는 중성 형태에 해당하는 것이다.

아미도술포네이트기는 특히 아미도술포산기로서 양성자화된 형태로 존재하거나 또는 음이온성 기로서 탈양성자화된 형태로 존재할 수 있다.

[0018] 본 발명은 나아가 기관을 접착하여 결합하는 방법에 관한 것으로, 여기서 화합물 (H) 을 함유하는 해당하는 접착제가 사용된다. 본 발명은 나아가 해당하는 접착제를 이용하여 접착하여 결합되어 있는 다중층 필름에 관한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 고체 또는 필름형 기관들을 접착하여 결합하는 방법은 통상적으로 공지되어 있다. 거기에 상이한 접착제가 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 폴리우레탄 기재의 접착제가 사용된다; 이들은 가공하기 용이하며, 결합되는 기관에 우수한 접착력을 제공한다. 본 발명에 따라 사용되는 접착-촉진 화합물들과의 우수한 상용성은 포함되어 있는 우레탄기에 의해 제공된다.

[0020] 플라스틱 및/또는 금속으로 제조된 공지된 기관들은 본 발명에 따른 방법에 기관으로 사용될 수 있다. 이들은 뻣뻣하거나, 단단하거나 또는 유연한 기관일 수 있다. 표면은 또한 예를 들어 코팅 또는 인쇄되어 예비 처리될 수 있다. 상동이거나 또는 상이한 기관들이 결합될 수 있다. 마찬가지로 상이한 재료, 예를 들어 세라믹 또는 암석으로 만든 기관의 표면도 가능하다. 한 구현예에서, 두 고체 기관 또는 1 개의 고체 기관 및 1 개의 유연성 기관이 서로 접착하여 결합될 수 있다. 특별하게는, 1 개의 기관이 금속 표면을 포함한다.

[0021] 특별한 구현예에서, 자체로 공지된 유연성 필름형 기관, 예컨대 플라스틱 필름, 금속 포일, 종이 필름 또는 판지가 서로 접착하여 결합되어 있다. 이들은 하나 이상의 층에서 다중층 필름으로 접착하여 결합되어 있다.

[0022] 공지된 유연성 필름이 본 발명에 따른 방법에 따라 그러한 다중층 필름의 제조를 위한 필름 재료로 이용될 수 있다. 이들은 열가소성 필름 형태, 예를 들어 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 (PE) 또는 폴리프로필렌 (PP, CPP, OPP), 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리스티렌 (PS), 폴리에스테르, 예컨대 PET, 폴리아미드, 천연 중합체, 예컨대 셀로판 또는 종이로 제조된 기관이다. 필름 재료는 또한 표면에서 예를 들어 중합체를 관능기로 수식함으로써 수식될 수 있으며; 추가적인 구성성분, 예를 들어 안료, 염료가 포함될 수 있거나, 또는 발포된 층이 필름 내에 포함된다. 필름은 유색이거나, 인쇄되거나, 무색이거나 또는 투명일 수 있다. 필름은 나아가 표면 처리, 예를 들어 코로나 또는 플라즈마 처리 또는 플레임 처리에 적용될 수 있다.

[0023] 특별한 구현예에서, 본 발명에 따른 접착제는 필름 재료의 접착 결합에 적합한데, 여기서 1 개의 기관이 금속 표면, 특히 알루미늄 표면을 포함한다. 이들은 금속 포일, 특별하게는 알루미늄 포일일 수 있거나, 또는 알루미늄-코팅된 표면을 포함하는 플라스틱 필름일 수 있다.

[0024] 다중층 필름은 본 발명에 따른 접착제와 함께 해당하는 유연성 필름 재료로부터 제조될 수 있다.

[0025] 본 발명에 적합한 접착제는 자체로 공지된 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제, 단일-구성성분 폴리우레탄 접착제, 열가소성 폴리우레탄 접착제 또는 실란-가교 접착제로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 따른 그러한 접착제는 예를 들어 예비중합체에서 및/또는 중합체 네트워크 내 가교 후 중합체 사슬 중에 우레탄기를 포함한다. 그러한 접착제는 술포나이트리드기 또는 아미도술포네이트기를 포함하는 화합물 (H) 를 추가적인 구성원으로 포함하는 것을 의도로 한다.

[0026] 열가소성 접착제, 특히 열가소성 폴리우레탄 접착제는 적합한 접착제의 군이다. 이들은 하나 이상의 폴리올 및 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 제조되는 폴리우레탄 중합체를 결합제로서 포함하는 비반응성 핫 멜트 접착제이다. 그러한 열가소성 폴리우레탄 (TPU) 은 수소 결합을 형성할 수 있는 수많은 우레탄기를 포함한다. TPU 는 거의 선형 구조물이며; 이들은 반응성 NCO 기를 포함하지 않는 것을 의도로 한다. TPU 의 분자량, 점도 및 용융 거동은 폴리올 및 이소시아네이트의 선별을 통해 영향을 받는다. TPU 는 실온에서 고체이고; 이들은 일반적으로 100°C 초과 온도에서 용융되어 적용될 수 있다. 접착성 결합은 냉각시 고화에 의해 일어난다. 열가소성 접착제는 그러한 열가소성 폴리우레탄을 20 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과, 더욱더 바람직하게는 80 중량% 초과, 그러나 특별하게는 90 내지 99.99 중량% 의 양으로 포함한다.

[0027] 실란기를 통해 가교할 수 있는 반응성 접착제는 적합한 접착제의 또다른 군이다. 이들은 또한 "실란-반응성" 접착제로 지칭된다. 이들은 가교 구성원으로서 우레탄기를 포함하는 중합체를 포함한다. 중합체의 골격은 특별하게는 중합체 사슬 상에 가수분해가능한 실란기를 포함하는 폴리에테르 또는 폴리(메

트)아크릴레이트로 구축될 수 있다. 적합한 실란기는 가수분해가능한 잔기, 예를 들어 C1 내지 C4 알콕시기를 지닌 디- 또는 트리알콕시실란기를 지닌 실란기이다. 그러한 가수분해가능한 관능기로서, 접착제는 적용 후 가교할 수 있게 된다. 실란-반응성 접착제는 그러한 중합체를 20 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과, 더욱더 바람직하게는 80 중량% 초과, 그러나 특별하게는 90 내지 99.99 중량% 의 양으로 포함한다.

[0028] 적합한 중합체의 예시는 둘 이상의 가수분해가능한 실란기를 지닌 폴리옥시알킬렌 예비중합체이다. 그러한 실란-포함 예비중합체는 예를 들어 폴리에테르 디올로부터 반응에 의해 수득될 수 있다. OH 기는 이소시아나토실란과 반응할 수 있어, 실란기가 중합체 상에서 반응하게 된다. 폴리에테르 폴리올은 또한 이소시아나이트와 반응할 수 있어, NCO-종결 예비중합체가 제공된다. 이어서, 유리된 NCO 기들은 실란 화합물과 반응할 수 있다.

[0029] 여타 적합한 예비중합체는, 마찬가지로 중합체 사슬 상에 2 개 이상의 가수분해가능한 실란기를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 기재의 것이다. 이들은 여전히 OH 기를 포함하고 있는 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르의 중합 생성물이다. 이미 기재했던 바와 같이, 이들은 이소시아나토실란과 반응할 수 있거나, 또는 이들이 우선 이소시아나이트와 반응한 후, 실란기-포함 화합물과 반응한다. 그러한 중합체는 당업자에게 공지되어 있으며, 시판하여 입수가 가능하다.

[0030] 단일-구성성분 폴리우레탄 접착제는 적합한 접착제의 바람직한 균이다. 이들은 주된 구성물로서 여전히 유리된 NCO 기를 여전히 포함하는 폴리우레탄 예비중합체를 포함한다. 단일-구성성분 폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄 예비중합체를 20 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과, 더욱더 바람직하게는 80 중량% 초과, 그러나 특별하게는 90 내지 99.99 중량% 의 양으로 포함한다. 예비중합체는 OH-기-보유 또는 NH-기-보유 화합물의 과량의 폴리이소시아나이트와의 반응 생성물이다. 폴리우레탄 예비중합체 제조에 이용가능한 폴리올 및 폴리이소시아나이트는 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 접착제 용도로 공지된 폴리올, 또는 2 차 및/또는 1 차 아미노기를 보유한 해당 화합물 뿐만 아니라 바람직하게는 디이소시아나이트이다. 폴리올은, 예를 들어 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 또는 알킬렌 폴리올 기재의 것일 수 있다. OH 기를 포함하는 최초 화합물이 바람직하다. 분자량이 20,000 g/mol 이하, 특별하게는 100 내지 10,000 g/mol (GPC 로 결정된 수평균 분자량  $M_n$ ) 인 폴리올이 그러한 예비중합체 합성에 특별히 적합하다. NCO 기의 갯수, 분자량, 및 폴리우레탄 예비중합체의 점도는 폴리올에 비교한 폴리이소시아나이트의 양에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0031] 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제는 바람직한 접착제의 또다른 바람직한 균이다. 이들은 예를 들어 폴리이소시아나이트 또는 NCO-포함 예비중합체의 균 유래의 하나 이상의 NCO-기-포함 화합물을 가진 구성성분 A 및, 가교제로서 작용하는, NCO 기와 반응하는 둘 이상의 관능기, 예를 들어 OH 기, COOH 기, SH 기 또는 NH 기를 포함하는 하나 이상의 화합물을 가진 제 2 구성성분 B 를 포함한다. 추가로 아췌반트 및 첨가제가 추가적으로 접착제에 포함될 수 있다. 모든 NCO-기-포함 화합물은 총 20 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과, 특히 바람직하게는 80 중량% 초과, 양으로 구성성분 A 에 포함되어 있다. 가교제로 작용하는 화합물은 총 20 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과, 특히 바람직하게는 80 중량% 초과, 양으로 구성성분 B 에 포함되어 있다.

[0032] 그러한 단일-구성성분 및 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제는, 접착제의 가교 및 그에 따른 경화가 일어난다는 사실에 유의해야 하는데, 이는 NCO 기의 반응에 의한 것이며, "NCO-반응성" 접착제로도 일컬어진다.

[0033] 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제의 구성성분 A 로 사용될 수 있는 폴리이소시아나이트는 자체로 공지된, 둘 이상의 이소시아나이트기를 지닌 폴리이소시아나이트이다. 적합한 폴리이소시아나이트는 방향족 이소시아나이트, 예를 들어 1,5-나프틸렌 디이소시아나이트 (NDI), 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아나이트 (MDI), 톨루일렌 디이소시아나이트 (TDI) 의 이성질체, 메틸렌트리페닐 트리이소시아나이트 (MIT), 또는 지방족 이소시아나이트, 예컨대 수소첨가된 MDI (H12MDI), 테트라메틸자일릴렌 디이소시아나이트 (TMXDI), 1-이소시아나토메틸-3-이소시아나토-1,5,5-트리메틸시클로hex산 (IPDI), 자일릴렌 디이소시아나이트 (XDI), hexan-1,6-디이소시아나이트 (HDI), 디시클로hex일메탄 디이소시아나이트이다. 디이소시아나이트의 삼량체화 또는 올리고머화에 의해 제공될 수 있는, 적어도 삼중관능성인 이소시아나이트가 또한 사용될 수 있다.

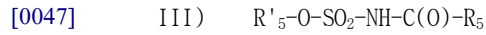
[0034] 구성성분 A 를 구성하는 적합한 NCO-포함 예비중합체는 OH-기-포함 및/또는 NH-기-포함 화합물의 과량의 폴리이소시아나이트와의 반응 생성물이다. 폴리우레탄 예비중합체의 합성에 이용가능한 중합체 및 폴리이소시아나이트는 당업자에게 공지되어 있다. 상기 기재된 단일-구성성분 폴리우레탄 예비중합체는 또한 적합한 점도

만 갖고 있다면 사용될 수 있다.

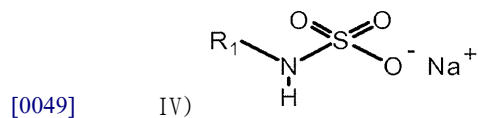
- [0035] 폴리올 구성성분은 저분자량, 예를 들어 약 60 g/mol 내지 1500 g/mol 의 것일 수 있으나, 고분자량 중합체, 예를 들어 1500 내지 50,000 g/mol, 특별하게는 1500 내지 25,000 g/mol (GPC 로 결정되는 수평균 분자량  $M_n$ ) 을 가진 것이 반응될 수 있다. 평균적으로, 2 개의 반응성 기가 폴리올, 예를 들어 디올 상에 존재하는 것으로 의도로 한다. 여러 OH 기를 지닌 화합물을 반응시키는 것도 가능하다.
- [0036] 반응 프로세스는 이소시아네이트의 양에 의해 영향을 받을 수 있다. 대량 과량의 이소시아네이트가 사용되는 경우, 아직 미반응된 디이소시아네이트를 함유할 수 있는 폴리우레탄 예비중합체 혼합물이 제공된다. 분자량에서는 오직 소폭의 증가만 관찰된다. 더 적은 양의 이소시아네이트가 사용되는 경우, 또는 반응이 단계별로 실시되는 경우, 예비중합체의 분자량은 최초 화합물에 비해 증가되는 것으로 공지되어 있다. 대체로, 그러한 경우 전체 반응 측면에서 과량의 이소시아네이트를 사용하는 것이 필요하다. 폴리올 화합물은 공지된 방식으로 이소시아네이트와 반응할 수 있다.
- [0037] 디이소시아네이트와의 반응에 의해 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올을 기반으로 제조된 폴리우레탄 예비중합체가 구성성분 A 로서 특히 바람직하다. 보통, 본 발명의 맥락에서 사용되는 폴리우레탄 예비중합체는 500 내지 약 30,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 g/mol 이하, 특히 1000 내지 5000 g/mol (GPC 로 결정되는 수평균 분자량  $M_n$ ) 의 분자량을 갖고 있다. 또다른 바람직한 구현예에서는 지방족 이소시아네이트 및 그의 올리고머를 구성성분 A 로 이용한다.
- [0038] 바람직한 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제의 구성성분 B 는 이소시아네이트기에 대해 반응성인 둘 이상의 기를 포함하는 하나 이상의 화합물을 포함해야 한다. 이들은 예를 들어 COOH, SH, NH, 또는 OH 기일 수 있으며; 폴리올이 특히 바람직하고, 이들이 또한 상이한 화학적 구조 또는 상이한 분자량을 가진 폴리올들의 혼합물일 수 있다. 이들 화합물을 가교제로서 작용한다.
- [0039] 둘 이상의 반응성 기를 포함하는 적합한 화합물은 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 점도는 구성성분 B 의 구성원의 선별 방식에 영향을 받을 수 있다. 중합체 폴리올이 사용되는 경우, B 는 더 높은 점도를 나타낸다. 저분자량 폴리올의 일부가 사용되는 경우, 점도는 낮다.
- [0040] 접착제로서의 단일-구성성분 폴리우레탄 및 이중-구성성분 폴리우레탄 접착제를 위한 적합한 중합체, 실란-가교 접착제, 또는 우레탄기를 포함하는 TPU 가 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 또한 시판되어 입수가 가능하다. 이들 중합체는 임의로는 첨가제를 포함할 수 있으며, 이어 접착제를 형성할 수 있다.
- [0041] 하나 이상의 저분자량 화합물 (H) 가 본 발명에 따른 접착제에 포함되어 있어야 한다. 상기 화합물은 접착 촉진제로서 작용하도록 의도되어 있다. 화합물 (H) 는 하나 이상의 술폰이미드기 또는 아미도술포네이트기를 포함한다. 양방의 기 모두 화합물에 포함되어 있을 수 있다. 술폰이미드기를 지닌 화합물 (H) 는 SO<sub>2</sub>-NH-C(O) 구조를 포함하는 화합물이다. 화합물은 500 g/mol 미만, 특히 400 g/mol 미만의 분자량을 갖고 있는 것을 의도로 한다. 이들은 질량 변동이 없는 저분자량 화합물이다. 분자량은 분자 구조를 근거로 산출되며, 질량 분광계의 보조로 실험으로 결정될 수 있다. 화합물 (H) 는 또한 추가의 관능기가 접착제 시스템의 경화를 초래하지 않고, 접착제가 선반-안정적으로 남아있는 한, 그러한 추가의 관능기를 함유할 수 있다. 이들은 NH-산성 수소 원자를 포함하는 것을 의도한다. 이들은 선형 화합물일 수 있으나, 술폰이미드 또는 아미도술포네이트기가 바람직하게는 고리형 구조로, 일반적으로 5- 또는 6-원 고리로 존재한다. 화합물은 중성일 수 있으나, 염형 화합물이 또한 제시될 수 있다. 탄소 원자 5 및/또는 6 에서 임의로 치환되어 있는 1,2,3-옥사티아진-4(3H)-온-2,2-디옥시드, 또는 탄소 원자 4 및/또는 5 에서 임의로 치환되어 있는 이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드는 특별하게는 고리형 구조로 제시되는 것을 의도로 한다. 예를 들어, 하나 이상의 상동이거나 또는 상이한 선형, 분지형, 고리형 또는 방향족 C1 내지 C12 알킬 치환기가 포함될 수 있다.
- [0042] 술폰이미드 구조 또는 아미노술포네이트 구조를 지닌 적합한 화합물들은 예를 들어 화학식 I, II, III, IV, V, VI 의 것이다.
- [0043] I) R<sub>1</sub>-NH-SO<sub>3</sub>H 및 그의 염
- [0044] 식 중, R<sub>1</sub> = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n = 1 내지 10), 시클로헥실, 페닐, 알킬-치환된 시클로헥실, 또는 페닐.



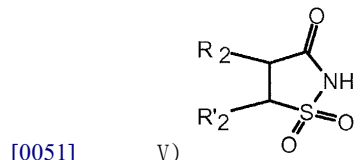
[0046] 식 중,  $R_4, R'_4 = C_nH_{2n+1}$  ( $n = 1$  내지  $10$ ), 시클로헥실, 페닐, 알킬-치환된 시클로헥실, 또는 페닐; 또는 지방족 또는 방향족 5- 또는 6-원 고리의 구성원으로서 공통적인, 임의로 알킬-치환된  $C_2$  또는  $C_3$  가교를 형성하는  $R_4$  및  $R'_4$  를 지니고 있으며, 여기서  $R_4, R'_4$  는 상동이거나 또는 상이할 수 있음.



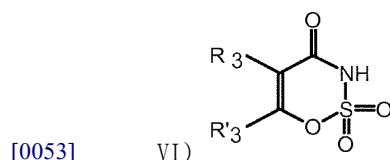
[0048] 식 중,  $R_5, R'_5 = C_nH_{2n+1}$  ( $n = 1$  내지  $10$ ), 시클로헥실, 페닐, 알킬-치환된 시클로헥실, 또는 페닐; 또는 지방족 또는 방향족 6-원 고리의 구성원으로서, 공통적인, 임의로 알킬-치환된  $C_2$  가교를 형성하는  $R_5$  및  $R'_5$  를 지니고 있으며, 여기서  $R_5, R'_5$  는 상동이거나 또는 상이할 수 있음.



[0050] 화학식 I 의 화합물의 바람직한 구현예와 같이, I) 에서 정의된 바와 같은  $R_1$  을 지니고 있음.



[0052] 식 중,  $R_2, R'_2 = C_nH_{2n+1}$  ( $n = 1$  내지  $10$ ), 시클로헥실, 페닐, 알킬-치환된 시클로헥실, 또는 페닐; 또는 지방족 또는 방향족 5- 또는 6-원 고리의 구성원으로서 공통적인, 임의로 알킬-치환된  $C_2$  가교를 형성하는  $R_2$  및  $R'_2$  를 지니고 있으며, 여기서  $R_2, R'_2$  는 상동이거나 또는 상이할 수 있음.



[0054] 식 중,  $R_3, R'_3 = C_nH_{2n+1}$  ( $n = 1$  내지  $10$ ), 시클로헥실, 페닐, 알킬-치환된 시클로헥실, 또는 페닐; 또는 지방족 또는 방향족 5- 또는 6-원 고리의 구성원으로서 공통적인, 임의로 알킬-치환된  $C_3$  또는  $C_4$  가교를 형성하는  $R_3$  및  $R'_3$  를 지니고 있으며, 여기서  $R_3, R'_3$  는 상동이거나 또는 상이할 수 있음.

[0055] 치환된 아미도술포네이트는 특히 적합한, 예를 들어 시클로헥실아미도술포네이트, 치환 또는 비치환 벤조술포이미드 (벤조산 술포이미드), 예컨대 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드, 또는 알킬-치환된 3,4-디히드로-1,2,3-옥사티아진-4-온-2,2-디옥시드 (1,2,3-옥사티아진-4(3H)-온-2,2-디옥시드), 예컨대 6-메틸-3,4-디히드로-1,2,3-옥사티아진-4-온-2,2-디옥시드이다. 그런 종류의 화합물은 시판되어 입수가 가능하다.

[0056] 본 발명에 따른 접착제는 화합물 (H) 을 전체 접착제 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 특별하게는 0.1 내지 5 중량% 의 양으로 포함하도록 의도된다. 특별한 구현예에서, 독성학적으로 나무랄데 없는 화합물 H 이 사용된다. 상이한 화합물들 (H) 의 혼합물이 사용되는 경우, 표시되는 제한점은 상기 화합물 (H) 의 총량이다.

[0057] 추가의 구성원 및 첨가제, 예를 들어 용매, 가소제, 촉매, 수지, 안정화제, 안료 또는 필러가 임의로 본 발명에 따른 접착제에 포함되도록 하는 것이 유용하다.

[0058] 한 구현예에서, 적합한 접착제는 하나 이상의 접착부여 수지를 함유할 수 있다. 수지는 추가적인 접착성을 제공하게 된다. 필적할, 즉 매우 균질인 혼합물을 형성하는 모든 수지가 원칙적으로 사용될 수 있다. 가소제, 예를 들어 화이트 미네랄 오일, 나프텐 미네랄 오일, 파라핀 미네랄 오일, 파라핀 탄화수소 오일, 폴리프로필렌 올리고머, 폴리부텐 올리고머, 폴리이소프렌 올리고머, 수소첨가된 폴리이소프렌 올리고머 및/또는 폴

리부타디엔 올리고머, 프탈레이트, 아디페이트, 벤조에이트 에스테르, 식물성 또는 동물성 오일, 및 이들의 유도체가 또한 포함될 수 있다. 식품 규제 측면에서 나무랄데 없는 가소제들이 특히 적합하다.

- [0059] 고분자량의 입체장애성 페놀, 다중관능성 페놀, 황- 및 인-함유 페놀 또는 아민이 임의의 이용가능한 안정화제 또는 산화방지제로서 적합하다.
- [0060] 임의로는 추가적으로 실란 화합물을 접착제에 첨가하는 것이 가능하다. 공지된 유기관능성 실란, 예컨대 (메트)아크릴옥시-관능성, 에폭시-관능성, 아민-관능성 또는 비반응적 치환 실란이 첨가될 수 있다. 건강을 위협할 잠재성이 낮은 실란이 특히 선택된다. 그 양은 10 중량% 이하일 수 있다.
- [0061] 반응성 접착제는 또한 임의로 추가로 존재하는 첨가제로서 촉매를 함유할 수 있다. 예를 들어 OH 기와 NCO 기 사이의 반응을 촉매할 수 있는 모든 공지된 화합물들, 예를 들어 Sn, Ti, Fe, Zn, Bi, Hg, Pb 의 금속 화합물들, 또는 3 차 아민이 사용될 수 있다. 촉매는 접착제의 총 중량을 기준으로 0 내지 5 중량%, 특별하게는 0.05 내지 약 1 중량% 의 양으로 사용될 수 있다.
- [0062] 특별한 구현예에서 안료를 코팅제에 첨가하게 된다. 이들은 예를 들어 5  $\mu\text{m}$  미만 입자 크기를 지닌 미세 미립자 안료이다. 본 발명의 구현예는 결합체의 한 구성성분으로 분산될 수 있는 플레이크형 안료를 이용해 작업한다. 또다른 접근법은 나노입자를 이용한다. 이들은 일반적으로 500 nm 미만, 특별하게는 100 nm 미만의 입자 크기를 갖고 있다. 그러한 나노안료는 예를 들어  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  기체의 것이거나, 또는 유사한 옥시드 또는 옥시히드레이트일 수 있다. 그러한 안료는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0063] 접착제가 용매를 함유하는 것이 가능하다. 이들은 120 $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 기화할 수 있는 일반적 용매이다. 용매는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤 또는 에스테르의 군으로부터 선택될 수 있다. 또다른 구현예에서, 접착제에는 용매가 없고; 추가 구현예에서는 물을 기체로 한 접착제 분산액을 이용한다.
- [0064] 접착제에서, 공지된 아유반트 및 첨가제 및/또는 화합물 (H) 가 한 구성성분에 또는 양 구성성분에 포함될 수 있는데, 단 그 구성성분은 상기 첨가 후에서 선반-안정성이다. 용매는 예를 들어 용매-함유 반응성 단일-구성성분 또는 이중-구성성분 접착제로서 포함될 수 있지만, 본 발명의 특별한 구현예에서는 용매가 없는 방식으로, 예를 들어 TPU 또는 단일-구성성분 폴리우레탄 핫 멜트 접착제로서, 또는 단일-구성성분 또는 이중-구성성분 반응성 접착제로서 조작한다. 단일-구성성분 접착제의 경우, 후자의 것이 직접 적용될 수 있다. 이중-구성성분 접착제가 사용되는 경우, 이들은 적용 직전에 혼합된다.
- [0065] 접착제의 적용은 공지된 기기를 이용해 실시될 수 있다. 이는 당업자에게 공지되어 있으며, 스프레이 적용, 블레이드 적용, 가압 적용, 롤러 적용 또는 노즐 및 여타 적용을 수반할 수 있다.
- [0066] 반응성 접착제가 적용되는 경우, 이들은 이후에 가교된다. 가교시, 매우 큰 분자량 또는 네트워크가 생성되며; OH 기 또는 NH 기를 포함하는 첨가제가 임의로는 또한 네트워크에 화학적으로 혼입될 수 있으며, 이후 더 이상 이동하지 않는다.
- [0067] 특별한 구현예에서, 필름 기관의 접착성 결합을 위한 라미네이팅 접착제로서, 저점도 접착제를 이용하는 것이 유용하다. 접착제가 큰 면적 코팅에 특히 적합하므로, 이들은 핫 멜트 접착제용으로 약 10 내지 75 $^{\circ}\text{C}$ , 110 $^{\circ}\text{C}$  이하의 적용 온도에서 낮은 점도를 갖는 것이 의도된다. 구성성분들의 혼합 직후 또는 단일-구성성분 접착제로서 측정되는 본 발명에 따른 접착제의 점도는 적용 온도에서 200 내지 10,000 mPas, 바람직하게는 500 내지 3000 mPas (10 내지 60 $^{\circ}\text{C}$  에서, Brookfield 점도계, EN ISO 2555 에 따름) 이다.
- [0068] 본 발명의 추가 대상은 본 발명에 따른 접착제를 이용하해 기관을 접착으로 결합하는 방법이며, 여기서 상기 접착제는 술폰이미드기 또는 아미도술포네이트기를 포함하는 화합물 (H) 를 0.05 내지 10 중량% 으로 포함한다. 본 발명에 따른 방법에 따르면, 적합한 접착제는 기관에 단층으로 적용된다. 기관은 세정 및/또는 예비 처리될 수 있다. 접착제는 1  $\text{g}/\text{m}^2$  내지 100  $\text{g}/\text{m}^2$ , 바람직하게는 2 내지 35  $\text{g}/\text{m}^2$  (고체) 의 층 두께로 적용된다. 낮은 적용 점도, 예를 들어 200 내지 10,000 mPas 가 존재한다. 코팅을 촉진하기 위해서는, 접착제를 상승된 온도, 특히 25 내지 60 $^{\circ}\text{C}$  로, TPU 의 경우에는 110 $^{\circ}\text{C}$  까지 가열하는 것이 가능하다. 접착제는 기관 상에 적용될 수 있으나, 두 기관이 또한 접착제로 코팅될 수 있다. 방법의 한 구현예에서, 기관은 금속 대상체 또는 금속피막처리된 표면으로서 금속 표면을 보유하고 있다. 본 발명에 따른 접착제는 특히 금속 표면에 적용될 수 있다. 이어서, 기관을 함께 합친다.
- [0069] 방법의 바람직한 구현예는 두 필름 기관을 서로 접착하여 결합시키며; 이들은 상기 기재된 필름 기관일 수 있다. 금속 표면을 지닌 기관은 바람직하게는 다시 한번 사용될 수 있으며; 또다른 바람직한 형태는 인쇄된

필름 표면을 접착하여 결합시킨다. 결합 후, 반응성 접착제가 사용된 경우, 경화가 임의로는 상승된 온도에 의해 가속화될 수 있다. 가공은 제 2 필름층에 대한 결합 직후 계속될 수 있다. 다중층 필름은 접착의 신속한 강화 덕분에 빠르게 가공 및/또는 포장될 수 있다. 상기 기재된 필름 기관들 사이의 접착은 매우 우수하다.

[0070] 본 발명의 추가 대상은 본 발명에 따른 접착제로 접착하여 결합된 필름 기관이다. 1 개의 기관 표면은 금속 표면 또는 인쇄된 플라스틱 표면을 지니고 있다. 이어서, 그러한 필름은 나머지 필름 재료와 결합하여 다중층 필름을 제공하게 된다. 접착제 층은 대개 무색이며; 즉 심지어 무색 필름이 시각적인 외관을 악화시키지 않고도 결합될 수 있다. 다중층 기관의 접착이 우수하며; 우수한 결합은 심지어 결합하기에 어려운 인쇄된 기관 상에서도 달성된다.

[0071] 본 발명에 따른 접착제 및 방법은 두 기관의 접착제 결합을 개선시킬 수 있다. 금속 기관의 접착제 결합이 특히 개선된다. 접착제 결합은 우수한 안정성을 나타내며, 기관의 번잡한 예비처리가 생략될 수 있다.

[0072] 필름형 유연성 기관들의 접착제 결합의 특별한 경우, 접착의 신속한 제공이 관찰된다. 접착제 층은 표면과 접하여 탈색하지 않는다. 투명한 필름 재료 또는 금속피막처리된 표면이 또한 이용될 수 있다. 인쇄된 필름 기관에 대한 접착이 또한 개선된다. 접착제는 결합 직후 신속하게 해당하는 접착제 강도를 발생시킨다. 이는 다중층 필름의 신속한 후속 가공을 보장하게 된다. 후속 가공으로서, 접착제 결합이 추가 필름에 제공될 수 있고, 해당하는 필름은 인쇄될 수 있거나, 또는 포장 작업이 실시될 수 있다.

[0073] 접착 개선을 위해 건강 면에서 나무랄데 없는 물질들이 화합물 (H) 로서 선택될 수 있는 가능성으로 인해 추가 장점이 제공될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라 수득되는 다중층 기관들은 식품 공업 또는 약제 공업을 위한 포장에 특히 적합하다. 또한, 접착하여 결합된 기관들이 심지어 멸균, 예를 들어 UV 조사시 멸균, 가열 멸균, 또는 스팀 멸균 후에도 개선된 접착을 나타냄을 알게 되었다.

[0074] 실험 계열 I

[0075] **접착제:**

[0076] 구성성분 B 는 이소프탈산, 아디프산, 디에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올 및 글리세롤로부터 제조되는 시판되어 입수가 가능한 폴리에스테르 예비중합체를 함유한다 (DIN 표준 53240:1971-12 에 따라 결정되는 히드록실가는 13 mg KOH/g). 구성성분 B 에서, 폴리에스테르 중합체는 고체 비율이 66 중량% 이 되도록 하여 에틸 아세테이트에 용해된다.

[0077] 점도: 20°C 에서 약 3500 mPas (Brookfield, LVT, EN ISO 2555 에 따름).

[0078] 이중-구성성분 라미네이팅 접착제는 구성성분 B 을 이소시아네이트 경화제가 있는 구성성분 A (중량비 약 2:1 의 Desmodur L75 및 Desmodur N3300 의, 실란 접착 촉진제를 5 중량% 포함하는 에틸 아세테이트 중의 90% 용액 (구성성분 A 기준의 중량%)) 와 B:A 비율 = 7.4:1 (중량) 로 혼합하여 수득된다.

[0079] 접착제는 기계 (50 m/분) 로 45°C 에서 단위 면적 당 중량 (고체) 이 3.5 g/m<sup>2</sup> 이 되도록 하여 인쇄된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 상에 적용했다. 알루미늄 포일을 필름 상에 라미네이트하여 코팅했다. 두번째 단계에서, CPP 필름을 동일한 방식으로 상기 복합체의 알루미늄 측면에 라미네이트했다.

[0080] 라미네이트를 감아 올려 실온에서 저장했다.

[0081] 실시예 1 (비교예):

[0082] 계열 I 의 이중-구성성분 접착제를 적용했다.

[0083] 실시예 2 (본 발명):

[0084] 구성성분 B 를 기준으로 1.2 중량% 의 양으로 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드를 추가적으로 실시예 1 의 접착제의 구성성분 B 에, 75 내지 80°C 에서의 교반 및 용해에 의해 첨가했다. 과정은 실시예 1 과 동일했다.

[0085] 시험 결과:

라미네이트 및 저장 시간	실시예 1 (비교예) 결합 접착 (N/15 mm)	실시예 2 (본 발명) 결합 접착 (N/15 mm)
외부 가닥 PET/Al, 14 d	2.9 (결합 분리)	> 4.4 (PET 균열)
내부 가닥 Al/ CPP, 4 d	3.8 (결합 분리)	4.8 (결합 분리)
내부 가닥 Al/ CPP, 7 d	3.5 (결합 분리)	5.0 (결합 분리)
내부 가닥 Al/ CPP, 14 d	3.6 (결합 분리)	5.0 (결합 분리)
라미네이트 및 저장 시간	실시예 1 (비교예) 90°C 에서의 결합 접착 (N/15 mm)	실시예 2 90°C 에서의 결합 접착 (N/15 mm)
내부 가닥 Al/ CPP, 14 d	0.1 (결합 분리)	0.9 (결합 분리)
내부 가닥 Al/ CPP, 14 d 및 129°C 에서의 후속 열균 45 분	0.9 (결합 분리)	1.2 (결합 분리)

[0086]

[0087] 결합 접착 값은 DIN 표준 EN 1895, 인출 속도 100 mm/min 및 선택한 시편 너비 15 mm 를 기준으로 한 것이다.

[0088] 열수 (90°C) 에서의 결합 접착 값은 DIN 표준 EN ISO 11339, 인출 속도 100 mm/min 및 선택한 시편 너비 15 mm 를 기준으로 한 것이다. 시편은 90°C 의 열수를 채운 챔버에 맞춰 롤 장치 (roll apparatus) 를 이용해 정렬했다.

[0089] 시험한 모든 관점에서 실시예 1 을 참조해 볼 때 실시예 2 가 훨씬 더 나은 값을 제공한다는 것이 자명하다. 접착하여 결합된 층들은 변색되지 않았다.

[0090] 실험 계열 II

[0091] 이중-구성성분 라미네이팅 접착제는 구성성분 B 을 이소시아네이트 경화제가 있는 구성성분 A (중량비 약 2:1 의 Desmodur L75 및 Desmodur N3300 의, 에틸 아세테이트 중의 90% 용액 (구성성분 A 기준의 중량%)) 와 B:A 비율 = 2.7:1 (중량) 로 혼합하여 수득된다.

[0092] 접착제는 15 μm 수동식 블레이드를 이용해 23°C 에서 단위 면적 당 중량 (고체) 이 약 8 g/m<sup>2</sup> 이 되도록 하여 인쇄된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 상에 적용했다. 용매는 건조 캐비닛 내에서 90°C 에서 약 5 분 동안 필름으로부터 제거했다. 알루미늄 포일을 필름 상에 라미네이트하여 코팅했다. 두번째 단계에서, CPP 필름을 동일한 방식으로 상기 복합체의 알루미늄 측면에 라미네이트했다. 라미네이트를 감아올려, 실온에서 저장했다.

[0093] 실시예 3 (비교예):

[0094] 계열 II 의 이중-구성성분 접착제가 적용되었다.

[0095] 실시예 4 (본 발명):

[0096] 구성성분 B 를 기준으로 2.5 중량% 의 양의 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드를 75 내지 80°C 에서 교반 및 용해시킴에 의해 추가적으로 실시예 3 의 접착제의 구성성분 B 에 첨가되었다. 과정은 실시예 3 과 같았다.

[0097] 시험 결과:

라미네이트 및 저장 시간	실시예 3 (참고예)	실시예 4 (본 발명)
	결합 접착 (N/15 mm)	결합 접착 (N/15 mm)
외부 가닥 PET/Al, 4 d	4.1 (결합 분리)	2.2 (결합 분리)
외부 가닥 PET/Al, 7 d	3.4 (결합 분리)	3.8 (결합 분리)
외부 가닥 PET/Al, 14 d	2.4 (결합 분리)	2.2 (결합 분리)
외부 가닥 PET/Al, 4 d 및 129°C 에서의 후속 멸균 45 분	0.1 (결합 분리)	> 3.4 (PET 균열)
외부 가닥 PET/Al, 7 d 및 129°C 에서의 후속 멸균 45 분	0.5 (결합 분리)	2.9 (결합 분리)
외부 가닥 PET/Al, 14 d 및 129°C 에서의 후속 멸균 45 분	박리	> 4.0 (PET 균열)
내부 가닥 Al/PPP, 4 d	2.9 (결합 분리)	> 3.0 (Al 인열)
내부 가닥 Al/PPP, 7 d	2.8 (Al 인열)	> 3.6 (Al 인열)
내부 가닥 Al/PPP, 14 d	3.5 (결합 분리)	2.8 (결합 분리)

[0098]

[0099]

실시예 4 는 시험한 모든 관점에서 실시예 3 의 참고예에 필적하거나 또는 더 나은 값을 갖고 있음이 자명하다. 특히 멸균 후에, 인쇄된 PET 필름에 대한 접착이 눈에 띄게 증가되었다.