



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0071673  
(43) 공개일자 2017년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 175/04 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)  
C09J 133/08 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09J 175/04 (2013.01)  
C09J 11/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0179326  
(22) 출원일자 2015년12월15일  
심사청구일자 2015년12월15일

(71) 출원인  
주식회사 대미  
울산광역시 울주군 온산읍 회학3길 56-14  
부경대학교 산학협력단  
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,  
부경대학교)  
(72) 발명자  
김하수  
울산광역시 남구 문수로335번길 20, 101동 506호  
(옥동, 한양코아아파트)  
임권택  
부산광역시 부산진구 당감로 118 협성퍼닉스타운  
105동1202호  
조익술  
대구광역시 남구 도촌길 141-2 (대명동)  
(74) 대리인  
박정학

전체 청구항 수 : 총 11 항

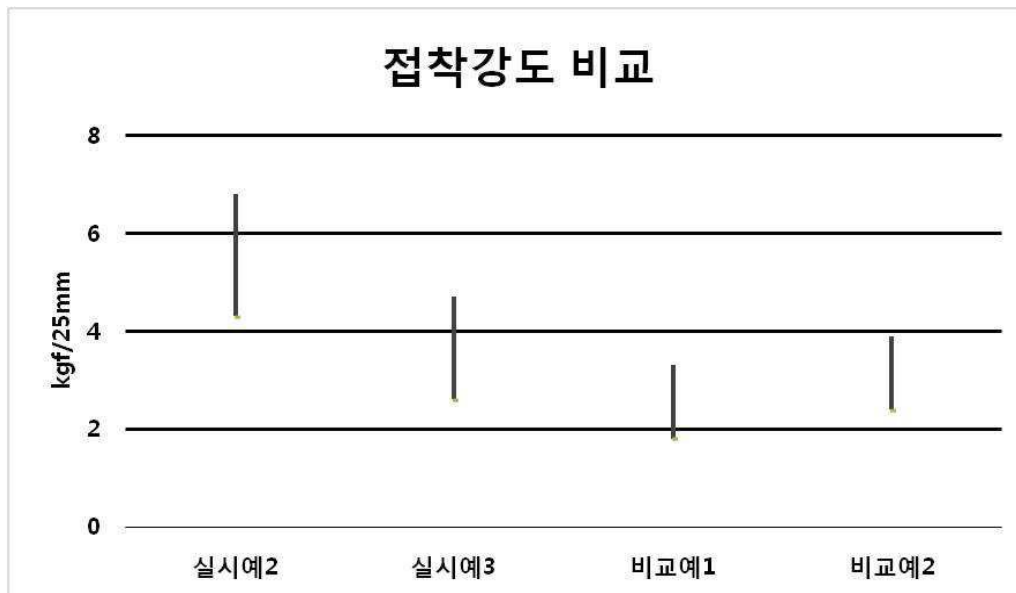
(54) 발명의 명칭 온도 감응 반응형 수용성 접착제

(57) 요약

본 발명은 온도 감응 반응형 수용성 접착제에 관한 것으로, 온도에 감응하여 접착력 향상은 물론내수성을 부여하는 반응을 할 수 있는 블록화된 이소시아네이트 화합물을 포함하는 1액형 수용성 접착제에 관한 것이다.

본 발명의 온도 감응 반응형 수용성 접착제는 비극성 특징을 가진 기재와 극성 특징을 가진 기재를 접착할 수 있 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



는 양친성(극성/무극성)을 가진 접착제에 관한 것이다.

본 발명의 온도 감응 반응형 수용성 접착제의 구성은 온도에 감응하여 반응 할 수 있는 블록화된 이소시아네이트 제제에 변성 폴리올레핀(modified polyolefin)과 수용성 폴리우레탄수지(water based polyurethane resin)와 아크릴산 고무유액(acrylate rubber latex)과 기타 첨가제를 혼합한 조성물이다. 본 발명의 특징은 기존 수용성 접착제가 가지는 내수성 문제를 해결할 수 있는 장점과 그 내수성을 확보하는 방법 외에 접착력을 강화시키는 방법을 제공하는 것이다.

(52) CPC특허분류

**C09J 133/08** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2307407

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 기술혁신개발사업

연구과제명 내수성 및 초기접착력이 우수한 온도감응형 수용성 접착제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 주식회사 대미

연구기간 2015.10.12 ~ 2017.10.11

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

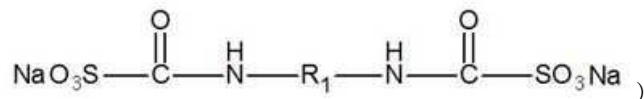
1액형 수용성 접착제에 있어서,

상기 수용성 접착제 전체 중량의 0.1 내지 30 중량%로 구성되고 온도에 감응하여 반응할 수 있는 블록화된 이소시아네이트(blocked isocyanate) 화합물, 상기 수용성 접착제 전체 중량의 3 내지 30 중량%로 구성되는 변성 폴리올레핀(modified polyolefin), 상기 수용성 접착제 전체 중량의 3 내지 30 중량%로 구성되는 수용성 폴리우레탄수지(water based polyurethane resin), 상기 수용성 접착제 전체 중량의 3 내지 30 중량%로 구성되는 아크릴산 고무유액(acrylate rubber latex), 잔량의 기타 첨가제 및 물을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

#### 청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 블록화된 이소시아네이트 화합물은 화학식 1 (



또는 화학식 2

(  $\text{R}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{SO}_3\text{Na}$  )로 표시되는 화합물중의 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

#### 청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 블록화된 이소시아네이트의 함량은 상기 수용성 접착제 전체 중량의 1 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

#### 청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 변성 폴리올레핀의 함량은 상기 수용성 접착제 전체 중량의 10 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

#### 청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 수용성 폴리우레탄수지의 함량은 상기 수용성 접착제 전체 중량의 10 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

## 청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 아크릴산 고무유액의 함량은 상기 수용성 접착제 전체 중량의 5 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

## 청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 기타 첨가제는 계면활성제, 소포제, 개시제, 표백제, 산도조절제, 금속산화(AOC)촉매, 안료 또는 증점제 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

## 청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 또는 소듐도데실 벤젠 술포네이트 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

## 청구항 9

제7 항에 있어서,

상기 개시제는 APS(Ammonium Persulfate) 또는 TBHP(Tertiary Butyl Hydro Peroxide)중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

## 청구항 10

제7 항에 있어서,

상기 표백제는 롱가리트(Rongalite; 나트륨 포름알데히드 술폰시레이트)인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

## 청구항 11

제7 항에 있어서,

상기 산도조절제는 아미노-메틸-프로파놀(2-Amino-2-Methyl-1-Propanol)인 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제.

## 발명의 설명

## 기술 분야

본 발명은 온도 감응 반응형 수용성 접착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 온도에 감응하는 블록화된 이소시아네이트 화합물을 포함하는 1액형 수용성 접착제를 제공하여 기존에 수용성 접착제의 단점인 내수성을 해결하는 것뿐만 아니라 접착력을 향상시키는 온도 감응 반응형 수용성 접착제에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 일반적으로 수용성 접착제의 경우 내수성 부족이라는 단점을 가지고 있다. 이는 수용성 접착제 기초 접착 물질을 물에 분산하기 위해 친수성 작용기를 분자구조에 도입한 결과로 여겨진다. 상기 친수성 작용기들은 고분자 수지를 물에 잘 섞이게 하는 역할을 하고 있으나, 접착 후에 없어지는 것이 아니라 지지체에 남아 있어 물을 만나게 되었을 때 접착단면을 따라 물을 끌어들여 당겨 접착이 떨어지는데 영향을 끼치게 되기 때문이다.
- [0003] 상기 수용성 접착제를 제조하는데 없어서는 안 되는 친수성 작용기를 접착이 완료된 후에 제거 할 수 있는 방법으로 친수성 작용기의 소수화 반응이나 가교 반응이 있다. 하지만 소수화 제제나 가교제를 접착제에 섞게 되면 바로 반응이 진행되어 사용이 힘들어 지는 문제점을 가지고 있다.
- [0004] 또한, 일반적으로 소수화 반응을 일으키는 소수화 제제나 가교제의 경우 페인트나 코팅에 쓰이기 위해 개발되어 페인트나 코팅액을 도포하는 공정 후에 2차로 소수화 제제나 가교제를 도포하여 반응을 하는 방법을 택하고 있으나 상기 반응은 급격하게 일어나는 단점이 있다.
- [0005] 그러므로 상기 수용성 접착제에 적용되는 소수화 제제나 가교제의 경우 두 면의 접착이 일어나면 2차로 소수화 제제나 가교제의 도포가 어려워지기 때문에 느린 반응의 소수화 제제나 가교제를 접착제에 섞어 접착이 이루어진 후에 천천히 반응이 진행되도록 하고 있다. 그러나 이 경우에도 섞어 놓은 접착제가 어느 정도 시간이 지난 후에는 사용할 수 없는 문제점을 가지고 있다.
- [0006] 또한, 일반적으로 하이드록시 기와 카르복시 기의 이소시아네이트 기와의 반응으로 우레탄 및 아마이드 기가 생성되는 것은 많이 알려져 있다. 이는 접착제의 친수성 작용기의 대부분이 하이드록시 기와 카르복시 기이기 때문에 이소시아네이트 화합물과의 반응을 통해 제거되는 것을 의미한다. 그러나 이들에 대한 반응의 속도를 제어하는데 어려운 문제점을 가지고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) KR 공개특허공보 A 제10-2009-0022690호 (2009. 03. 04)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 상기와 같은 종래의 기술의 문제를 해결하기 위하여 도출된 본 발명은 수용성 접착제 내부의 친수성 작용기를 제어하여 접착력 향상은 물론 내수성을 가지는 온도 감응 반응형 수용성 접착제를 제공하기 위한 목적이 있다.
- [0009] 또한, 본 발명은 비극성 특징을 가진 기재와 극성 특징을 가진 기재를 접착할 수 있는 양친성(극성/무극성)을 가진 접착제를 제공하기 위한 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 상기 목적은 일액형 수용성 접착제에 있어서, 상기 수용성 접착제 전체 중량의 0.1 내지 30 중량%로 구성되고 온도에 감응하여 반응할 수 있는 블록화된 이소시아네이트(blocked isocyanate) 화합물, 상기 수용성 접착제 전체 중량의 3 내지 30 중량%로 구성되는 변성 폴리올레핀(modified polyolefin), 상기 수용성 접착제 전체 중량의 3 내지 30 중량%로 구성되는 수용성 폴리우레탄수지(water based polyurethane resin), 상기 수용성 접착제 전체 중량의 3 내지 30 중량%로 구성되는 아크릴산 고무유액(acrylate rubber latex), 잔량의 기타 첨가제 및 물을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제에 의해 달성된다.

## 발명의 효과

[0011] 따라서 본 발명의 온도 감응 반응형 수용성 접착제는 상온에서 보관 또는 사용 중에는 변화가 없고, 피착체에 상기 접착제를 투여할 때 또는 투여하고 난 후 건조 과정 또는 그 후에 피착체를 가온하게 되면 일정 온도 이상에서 블록화된 이소시아네이트 화합물이 탈블록화 반응을 통해서 이소시아네이트 화합물을 형성하고 이것이 상기 접착제 성분의 친수성 작용기와 반응하여 내수성을 확보하는 효과가 있을 뿐만 아니라 접착력을 향상시키는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 실시예2 내지 3과 비교예1 내지 2의 접착 강도 측정 결과를 나타낸 그래프이고, 도 2는 본 발명에 따른 실시예2 내지 3과 비교예1 내지 2의 내수 강도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0014] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0015] 이하 본 발명을 바람직한 실시예와 함께 상세히 설명하기로 한다.

[0016] 본 발명의 온도 감응형 수용성 접착제는 변성 폴리올레핀(modified polyolefin)과 수용성 폴리우레탄수지(water based polyurethane resin)와 아크릴산 고무유액(acrylate rubber latex)과 기타 첨가제를 포함한 수용성 접착제와 온도에 감응하여 반응 할 수 있는 블록화된 이소시아네이트 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 이때의 변성 폴리올레핀(modified polyolefin)은 폴리프로필렌(poly propylene), 폴리에틸렌(poly ethylene)사슬을 가지고 있고, 카르복시기(carboxyl group), 하이드록시기(hydroxyl group)을 가지는 물질이다. 상기 특성을 구현하기 위하여 접착제 총 용량에서 차지하는 변성 폴리올레핀의 함량은 3 내지 30 wt%(중량%)이나, 보다 좋기로는 10 내지 15 wt%로 구성하는 것이 바람직하다.

[0018] 또한, 본 발명의 온도 감응형 수용성 접착제는 수용성 폴리우레탄수지를 포함하며, 본 발명의 특성을 구현하기 위하여 접착제 총 용량에서 차지하는 수용성 폴리우레탄수지의 함량은 3 내지 30 wt%이나, 보다 좋기로는 10 내지 20 wt%로 구성하는 것이 바람직하다.

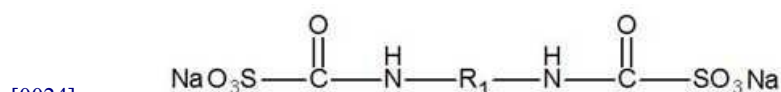
[0019] 또한, 본 발명의 온도 감응형 수용성 접착제는 수용성 아크릴산 고무유액을 포함하며, 상기 특성을 구현하기 위하여 접착제 총 용량에서 차지하는 수용성 폴리우레탄수지의 함량은 3 내지 30 wt%이나, 보다 좋기로는 5 내지 15 wt%로 구성하는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 본 발명의 온도 감응형 수용성 접착제는 온도에 감응하여 내수성 및 접착력을 향상시키는 반응을 위한 블록화된 이소시아네이트 화합물을 포함하며, 상기 특성을 구현하기 위하여 접착제 총 용량에서 차지하는 블록화된 이소시아네이트 화합물의 함량은 0.1 내지 30 wt%이나, 보다 좋기로는 1 내지 10 wt%로 구성하는 것이 바람직하다.

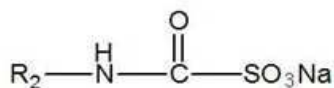
[0021] 상기 블록화된 이소시아네이트 화합물은 화학식 1 과 화학식 2로 표시되는 화합물 둘 중 하나 또는 모두를 포함하는 온도 감응 반응형 수용성 접착제 조성물을 제공한다.

[0022] 상기 화학식 1과 상기 화학식 2는 아래와 같다.

[0023] [화학식 1]



[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027]

이때 상기 화학식 1에서, R1은 C1~C6의 알킬렌기, C1~C4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C3~C12의 사이클로 알킬렌기이고, 또는 C1~C4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C6~C12의 아릴렌기이다. 이때 상기 사이클로 알킬렌기의 1,3-, 1,4-, 2,4-, 2,6- 또는 4,4'-의 위치에 이소시아네이트기(-N=C=O)와 동일 또는 다른 위치에 연결된다. 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R1은 메틸렌기, 부틸렌기 및 헥사메틸렌기를 포함하는 알킬렌기, 사이클로헥산기 및 디사이클로헥실메탄기를 포함하는 사이클로 알킬렌기, 페닐렌기, 톨릴렌기, 자일렌기, 디페닐메탄기, 이소프로필리덴-비스(4-페닐렌)기, 나프탈렌기, 및 이소포론기를 포함하는 아릴렌기이다.

[0028]

또한, 상기 화학식 2에서 R2는 C1~C6의 알킬기, C1~C4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C3~C12의 사이클로 알킬기이고, 또는 C1~C4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C6~C12의 아릴기 또는 분자량 10,000이하의 고분자이다. 바람직하기로, 상기 화학식 2에서 R2는 메틸기, 부틸기 및 헥사메틸기를 포함하는 알킬기, 사이클로헥실기 및 디사이클로헥실메탄기를 포함하는 사이클로 알킬기, 페닐기, 톨루오일기, 디메틸페닐기, 디페닐메탄기, 이소프로필리덴-비스(4-페닐렌)기, 나프탈렌기, 및 이소포론기를 포함하는 아릴기이다.

[0029]

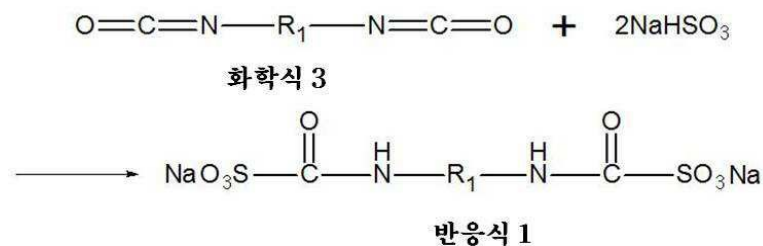
이때 상기 화학식 1의 블록화된 이소시아네이트 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 블록화제 아황산 수소나트륨(sodium bisulfite)과 화학식 3의 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 제조한다.

[0030]

아래는 본 발명에 따른 블록화된 이소시아네이트 화합물이 화학식 3과 반응식1의 결과로 생성됨을 나타낸다.

[0031]

[반응식 1]



[0032]

상기 반응식 1에서, R1은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0033]

[0034]

또한, 도시의 상기 화학식 3은 디이소시아네이트 화합물의 예로서, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate), 1,3-페닐렌 디이소시아네이트(1,3-phenylene diisocyanate), 메타자일릴렌 디이소시아네이트(m-xylylene diisocyanate), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate), 톨루엔 2,4-디이소시아네이트(toluene 2,4-diisocyanate), 톨루엔 2,5-디이소시아네이트(toluene 2,5-diisocyanate), 톨루엔 2,6-디이소시아네이트(toluene 2,6-diisocyanate), 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트(1,4-cyclohexylene diisocyanate), 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트(3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenylene diisocyanate), 4-클로로-6-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트(4-chloro-6-methyl-1,3-phenylene diisocyanate), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트(1,5-naphthalene diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate), 1,4-디이소시아나토부탄(1,4-diisocyanatobutane), 1,8-디이소시아나토옥탄(1,8-diisocyanatoctane), 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)), 1,3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠(1,3-bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트)(4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[0035]

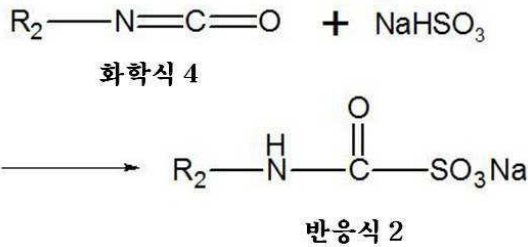
이때 상기 반응은 화학식 3의 이소시아네이트 화합물 몰당량에 대해 아황산 수소나트륨을 1:2 내지 1:1.8의 당량비, 바람직하기로 1:1.9배의 당량비로 사용한다. 만약, 상기 이소시아네이트 또는 블록화제의 당량비가 상기 범위 미만이거나 이를 초과하게 되면, 충분한 반응이 이루어지지 않고 반응 후 미반응 물질이 잔류하는 문제가 발생하므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[0036]

또한 상기 화학식 2의 블록화된 이소시아네이트 화합물은 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 블록화제 아황산 수소나트륨(sodium bisulfite)과 화학식 4의 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 제조한다.

[0037] 아래는 본 발명에 따른 블록화된 이소시아네이트 화합물이 화학식 4와 반응식2의 결과로 생성됨을 나타낸다.

[0038] [반응식 2]



[0039]

[0040] 상기 반응식 2에서, R2는 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0041] 또한, 상기 화학식 4는 이소시아네이트 화합물의 예로서, 페닐 이소시아네이트(phenyl isocyanate), 시클로헥실 이소시아네이트(cyclohexyl isocyanate), 2-메틸페닐 이소시아네이트(2-methylphenyl isocyanate), 3-메틸페닐 이소시아네이트(3-methylphenyl isocyanate), 4-메틸페닐 이소시아네이트(4-methylphenyl isocyanate), α-메틸벤질 이소시아네이트(α-methylbenzyl isocyanate), 트리메틸실릴 이소시아네이트(trimethylsilyl isocyanate), 1-나프틸 이소시아네이트(1-naphthyl isocyanate), 에틸 이소시아네이트(ethyl isocyanate), 벤질 이소시아네이트(benzyl isocyanate), 헥실 이소시아네이트(hexyl isocyanate), 부틸 이소시아네이트(butyl isocyanate), 이소프로필 이소시아네이트(isopropyl isocyanate), 알릴 이소시아네이트(allyl isocyanate), 트리메틸퍼퓨릴 이소시아네이트(furfuryl isocyanate), 프로필 이소시아네이트(propyl isocyanate), 트리클로로아세틸 이소시아네이트(trichloroacetyl isocyanate), 벤조일 이소시아네이트(benzoyl isocyanate), 페네틸 이소시아네이트(phenethyl isocyanate), 시클로펜틸 이소시아네이트(cyclopentyl isocyanate), 펜틸 이소시아네이트(pentyl isocyanate), sec-부틸 이소시아네이트(sec-butyl isocyanate), tert-부틸 이소시아네이트(tert-butyl isocyanate), 옥틸 이소시아네이트(octyl isocyanate), 디메틸페닐 이소시아네이트(dimethylphenyl isocyanate), 디메톡시페닐 이소시아네이트(dimethoxyphenyl isocyanate), 헵틸 이소시아네이트(heptyl isocyanate), 노닐 이소시아네이트(nonyl isocyanate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[0042] 이때 상기 반응은 화학식 4의 이소시아네이트 화합물 몰당량에 대해 아황산 수소나트륨을 1:1 내지 1:0.9의당량비, 바람직하기로 1:0.95배의 당량비로 사용한다. 만약, 상기 이소시아네이트 또는 블록화제의 당량비가 상기 범위 미만이거나 이를 초과하게 되면, 충분한 반응이 이루어지지 않고 반응 후 미반응 물질이 잔류하는 문제가 발생하므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[0043] 나머지 기타 첨가제로는 계면활성제, 소포제, 개시제, 표백제, 산도조절제, 증점제, 안료로 이루어진 군중에서 선택된 1종 이상을 포함한다.

[0044] 이때의 상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르(polyoxyethylenenonylphenyl ether) 또는 도데실 벤젠술포네이트 중 어느 하나 이상으로 이루어지며, 개시제는 APS(Ammonium persulfate)또는 TBHP(Tertiary butyl hydro peroxide)중 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 표백제는 롱가리트(Rongalite; 나트륨 포름알데히드 술폰시레이트)로 이루어지고, 산도조절제는 아미노-메틸-프로파놀(2-Amino-2-Methyl-1-propanol)를 사용한다.

[0045] 다음은 본 발명에 따른 수용성 접착제에 관한 실시예 및 비교예이다. 하기 실시예 1은 블록화된 이소시아네이트 제조이며, 실시예 2 내지 3은 변성 폴리에틸렌과 수용성 폴리우레탄수지와 아크릴산 고무유액과 기타 첨가제를 포함한 수용성 접착제에 블록화된 이소시아네이트 화합물 1종을 첨가한 온도 감응 반응성 수용성 접착제이며, 비교예 1은 블록화된 이소시아네이트 화합물을 첨가하지 않은 수용성 접착제를 비교하기 위해 비교예를 실시하였다. 비교예 2는 기존 2액형 경화제를 첨가하여 실시예와 비교하였다.

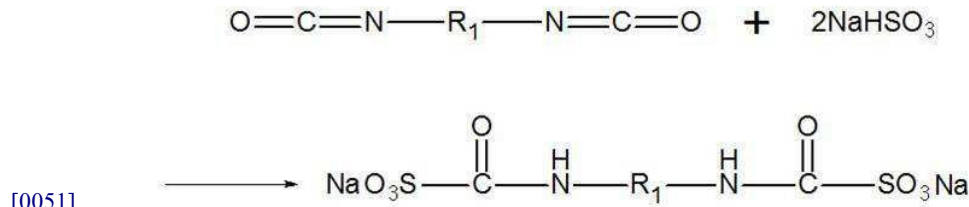
[0046] 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 예시하기 위한 것 일뿐, 본 발명은 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 치환 및 균등한 타 실시예 및 비교예로 변경할 수 있음은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.

[0047] [실시예]

[0048] <실시예 1>

[0049] (1) 블록화된 디이소시아네이트 화합물의 제조는 하기 반응식 1을 통해 블록화된 디이소시아네이트 화합물을 제조하였다.

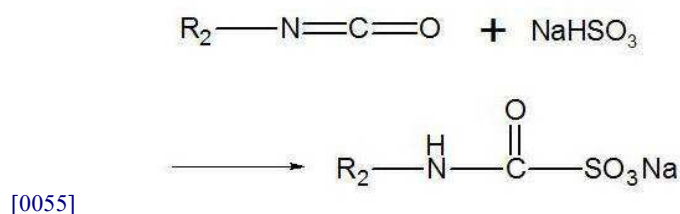
[0050] [반응식 1]



[0052] 이때 헥사메틸렌 디이소시아네이트 6.7g과 피로아황산나트륨 (sodium pyrosulfite) 4.0g을 물 16.0g이 들어있는 50 mL 원형플라스크에 넣고 질소분위기에서 20시간 동안 실온에서 교반시킨다. 반응이 종결된 후 혼합물을 아세톤 300mL에 침전시킨 후 고상 침전물을 걸러서 진공 건조시킨다. 이어 30mL의 물에 건조시킨 생성물을 녹인다. 2차로 아세톤 300 mL 에서 재침전시킨 후 고상 침전물을 걸러서 건조시킨다. 건조된 고상 침전물을 클로로포름 50 mL로 3차례 행군 후에 건조하여 블록화된 디이소시아네이트 화합물을 제조하였다. 상기 제조된 화합물의 반응 정도를 확인하기 위한 FT-IR 결과로는 반응물의 이소시아네이트 피크인 2255 cm<sup>-1</sup> 피크가 사라지고 아미도치올 에스테르기의 피크인 1635 cm<sup>-1</sup>가 나타남을 확인하였다.

[0053] (2) 블록화된 이소시아네이트 화합물의 제조는 하기 반응식 2를 통해 블록화된 이소시아네이트 화합물을 제조하였다.

[0054] [반응식 2]



[0056] 이때 시클로헥실 이소시아네이트 10.0g과 피로아황산나트륨 4.0g을 물 16.0g이 들어있는 50 mL 원형플라스크에 넣고 질소분위기에서 20시간 동안 실온에서 교반시킨다. 반응이 종결된 후 혼합물을 아세톤 100mL에 침전시킨 후 고상 침전물을 걸러서 진공건조 시킨다. 이어 30mL의 물에 건조시킨 생성물을 녹인다. 2차로 아세톤 50 mL 에서 재침전시킨 후 고상 침전물을 걸러서 건조시킨다. 건조된 고상 침전물을 클로로포름 50 mL로 3차례 행군 후에 건조하여 블록화된 디이소시아네이트 화합물을 제조하였다. 상기 제조된 화합물의 반응 정도를 확인하기 위한 FT-IR 결과로는 반응물의 이소시아네이트 피크인 2260 cm<sup>-1</sup> 피크가 사라지고 아미도치올 에스테르기의 피크인 1640 cm<sup>-1</sup>가 나타남을 확인하였다.

[0057] <실시예 2>

[0058] 둥근바닥 플라스크에 물에 30 중량%로 희석된 변성 폴리프로필렌을 수용성 접착제 전체 중량의 12 중량%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 35 중량%로 희석된 폴리우레탄수지를 수용성 접착제 전체 중량의 15 중량%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 54 중량%로 희석된 아크릴산 고무유액을 수용성 접착제 전체 중량의 8 중량%가 되도록 투입한다. 상기 혼합액을 2시간 동안 교반한다. 이후에 블록화된 디이소시아네이트 화합물인 1,6-hexamethylene diisocyanate sodium bisulfite을 수용성 접착제 전체 중량의 5 중량% 투입하여 1시간 동안 교반한다. 상기 제조 공정을 통해 온도 감응형 수용성 접착제 조성물을 얻었다.

- [0059] <실시예 3>
- [0060] 둥근바닥 플라스크에 물에 30 중량%로 희석된 변성 폴리프로필렌을 수용성 접착제 전체 중량의 12 중량%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 35 중량%로 희석된 폴리우레탄수지를 수용성 접착제 전체 중량의 15 중량%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 54 중량%로 희석된 아크릴산 고무유액을 수용성 접착제 전체 중량의 8 중량%가 되도록 투입한다. 상기 혼합액을 2시간 동안 교반한다. 이후에 블록화된 이소시아네이트 화합물인 phenyl isocyanate sodium bisulfite을 수용성 접착제 전체 중량의 5 중량% 투입하여 1시간 동안 교반한다. 상기 제조 공정을 통해 온도 감응형 수용성 접착제 조성물을 얻었다.
- [0061] <비교예 1>
- [0062] 둥근바닥 플라스크에 물에 28~32wt%로 희석된 변성 폴리프로필렌을 수용성 접착제 전체 중량의 11~13wt%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 35wt%로 희석된 폴리우레탄수지를 수용성 접착제 전체 중량의 14~16wt%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 54wt%로 희석된 아크릴산 고무유액을 수용성 접착제 전체 중량의 7~9wt%가 되도록 투입한다. 2시간 동안 교반한다. 상기 제조 공정을 통해 수용성 접착제 조성물을 얻었다.
- [0063] <비교예 2>
- [0064] 둥근바닥 플라스크에 물에 28~32wt%로 희석된 변성 폴리프로필렌을 수용성 접착제 전체 중량의 11~13wt%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 35wt%로 희석된 폴리우레탄수지를 수용성 접착제 전체 중량의 14~16wt%가 되도록 투입한다. 여기에 물에 54wt%로 희석된 아크릴산 고무유액을 수용성 접착제 전체 중량의 7~9wt%가 되도록 투입한다. 2시간 동안 교반 한다. 이후에 카르보디이미드계의 가교제를 수용성 접착제 전체 중량의 5wt% 투입하여 1시간 동안 교반한다. 상기 제조 공정을 통해 수용성 접착제 조성물을 얻었다.
- [0065] <접착강도 시험>
- [0066] 접착강도는 접착면의 한 끝 또는 양 끝에 인장 응력을 가하여 접착접합부가 파괴하였을 때의 강도를 나타내는 것으로, 본 시험에서는 얼마나 빨리 접착력을 발휘하는지 알아보는 속건성 시험과 발휘된 접착력이 일정시간이 지남에 따라 접착력이 증가하는지 알아보는 지속성 시험을 실시하였다. 또한 접착시편을 일정시간 물에 담겨놓은 뒤 접착력이 어느 정도 유지 되는 지에 대한 내수성 테스트를 실시하였다.
- [0067] <시험방법>
- [0068] 시험기기로 만능재료 물성 시험기 UTM(Universal Testing Machine), 시험용 접착제, 접착용 스프레이건을 사용하였다.
- [0069] 사용 피착제는 폴리프로필렌 사각형의 사출물(두께: 3mm, 폭: 25mm) 및 PVC를 사용하였으며, 사용 시료는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1, 2 의 접착제였다.
- [0070] 구체적인 실험 방법은 다음과 같다.
- [0071] 접착제의 도포는 노즐 25mm, 토출량 450ml/min의 중력식 스프레이건을 사용하여 100g/m<sup>2</sup>의 도포량으로 일정 도포 하였다. 건조는 80℃로 2분간 하였다. 건조 후에 일정 압력으로 압착하였다.
- [0072] 시험기는 파괴 하중이 인장시험기의 용량이 15~85%에 해당하는 것으로 그 표준 하중에 대하여 허용차 1% 이내인 것을 사용하였다. 하중을 가하는 속도는 분당 0.8~1.0 KN의 속도, 또는 크로스 헤드의 이동속도를 분당 0.8~1.0 KN의 속도, 또는 크로스 헤드의 이동속도를 분당 0.8~1.0 KN의 하중 부여에 해당하는 속도로 하중을 부여하여 접착이 파괴될 때의 인장 전단 접착강도를 측정 하였다.
- [0073] 시편들은 접착강도 측정 전에 최소한 24시간 동안 23±2℃의 온도, 50±5%의 상대습도를 유지할 수 있는 환경에

서 보관 처리하였다. 처리된 시편은 23℃의 온도, 50%의 상대습도를 유지할 수 있는 환경에서 인장접착강도 측정을 수행한 것과, 내수 강도를 측정하기 위해 23℃의 온도의 물에 36시간 보관 하였다가 인장접착강도 측정을 수행한 것으로 하였다.

[0074] 시편의 양 물림 부분을 지지체와 함께 시험기의 물림구에 고정하고 시편의 장축과 물림구 중심이 일직선상에 있고, 하중이 올바르게 그 선위를 통과하도록 하여 하중[분당 784~980N/min의 인장속도]을 걸고 시편이 파괴될 때까지의 최대하중을 기록하였다.

[0075] 같은 조건에서 세 번씩 실험 후 평균값을 산출하였으며 인장전단 접착강도는 소수점 첫째 자리까지 계산된 전단 단위 면적당 하중(kgf/25mm)으로 표시하였다.

[0076] 실시예2 내지 3과 비교예1 내지 2의 접착 강도 측정 결과를 나타내기 위해 표 1에 게시하였다.

표 1

|                | 실시예2 | 실시예3 | 비교예1 | 비교예2 |
|----------------|------|------|------|------|
| 평균값 [kgf/25mm] | 6.1  | 3.9  | 2.8  | 3.4  |
| 최대값 [kgf/25mm] | 6.8  | 4.7  | 3.3  | 3.9  |
| 최소값 [kgf/25mm] | 4.3  | 2.6  | 1.8  | 2.4  |

[0078] 실시예2 내지 3과 비교예1 내지 2의 내수 강도를 측정한 결과를 나타내기 위해 표 2에 게시하였다.

표 2

|                | 실시예2 | 실시예3 | 비교예1 | 비교예2 |
|----------------|------|------|------|------|
| 평균값 [kgf/25mm] | 4.4  | 3.4  | 0.01 | 0.2  |
| 최대값 [kgf/25mm] | 5.8  | 3.9  | 0.01 | 0.2  |
| 최소값 [kgf/25mm] | 3.5  | 2.1  | 0.01 | 0.1  |

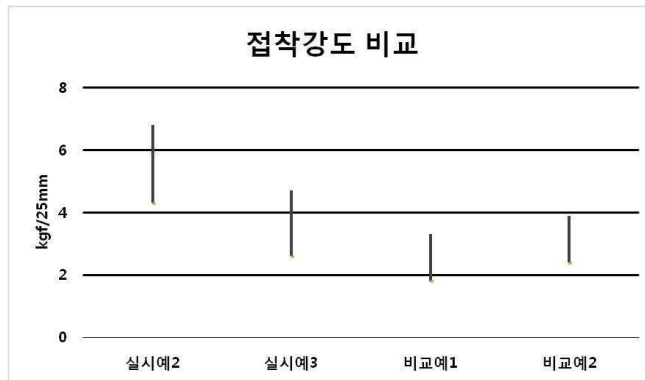
[0080] 또한, 도 1은 본 발명에 따른 실시예2 내지 3과 비교예1 내지 2의 접착 강도 측정 결과를 나타내는 그래프이고, 도 2는 본 발명에 따른 실시예2 내지 3과 비교예1 내지 2의 내수 강도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0081] 그러므로 본 발명의 온도 감응 반응형 수용성 접착제는 접착하고자 하는 지지체 사이에 상기 접착제 조성물을 투여한 후에 상온에서 보관 또는 사용 중에는 변화가 없고, 피착체에 상기 접착제를 투여할 때 또는 투여하고 난 후 건조 과정 또는 그 후에 피착체를 가온하게 되면 일정 온도 이상에서 블록화된 이소시아네이트 화합물이 탈블록화 반응을 통해서 이소시아네이트 화합물을 형성하고 이것이 상기 접착제 성분의 친수성 작용기와 반응하여 내수성을 확보하는 효과가 있을 뿐만 아니라 접착력을 향상시키는 것이다.

[0082] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

