

명세서

발명의 명칭: 수성 난연 접착제 조성물 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 12월 29일자 한국 특허 출원 제10-2020-0186088호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 수성 난연 접착제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 난연제 대체를 통한 원가 절감, 및 무기 난연제 첨가에 따른 접착제의 층 분리가 개선되고, 우수한 접착력, 저온 안정성, 가공성 및 내추출성을 나타낼 수 있는 수성의 난연 접착제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

- [6] 현재 사용되는 접착제는 대부분 유기 용제를 사용한 접착제이다. 그러나, 국내외의 환경 규제 강화 및 작업 청정화 요구의 증대와, 원가 절감 및 생산성 향상 측면에서의 유리함으로 인해 수분산형 접착제의 필요성이 확대되고 있다.
- [7] 기존 유기 용제형 접착제를 수성 접착제로 대체할 경우, 물을 연속적인 매체로 사용하기 때문에, 원가 절감은 물론 혼합 및 취급이 간편하여 작업성을 향상시킬 수 있고, 작업 환경의 청정화 및 후처리 공정의 생략이 가능한 이점이 있다.
- [8] 수성 접착제로서, 중합체 에멀전 형태의 클로로프렌 라텍스계 접착제, 염화비닐 에멀전, 염화비닐리덴 에멀전, 염화비닐 아크릴산 에스테르 공중합체 에멀전, 또는 염화비닐 에틸렌아세트산비닐 공중합체 에멀전 등을 이용하는 것이 제안되고 있다. 그러나, 이들 중합체 에멀전을 단독으로 이용한 경우, 난연성이 구현되지 않는 문제가 있다.
- [9] 이에 난연성 구현을 위해 유기 또는 무기 난연제를 사용하는 방법이 제안되었다. 유기 난연제는 크게 인계, 질소계 등의 비할로젠계 난연제와, 브롬계, 염소계 등의 할로젠계 난연제로 분류되고, 무기 난연제는 수산화알루미늄, 수산화 마그네슘 등의 금속 수산화물계와, 안티몬계로 분류된다.
- [10] 유기 난연제의 경우 난연화 효과는 우수하지만, 고가이고, 일부 유기 난연제, 특히 브롬계 난연제의 경우 연소시 다이옥신 발생 등의 인체 유해성 문제가 있다. 또, 무기 난연제의 경우 과량으로 사용되어야 하기 때문에 시간의 경과에 따라 분리되거나 침전되어 작업이 불가하거나 추가 혼합 공정이 필요한 문제가 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 친환경적이며, 유기 난연제 대체를 통한 원가 절감, 무기 난연제 첨가에 따른 접착제의 층 분리를 개선하고, 우수한 접착력, 저온 안정성, 가공성 및 내추출성을 나타낼 수 있는 수성 난연 접착제 조성물 및 그 제조방법을 제공한다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 및 실리콘계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 베이스 수지; 수성 폴리염화비닐 에멀전; 사이클로헥세인계 가소제; 및 벤조에이트계 가소제;를 포함하는, 수성 난연 접착제 조성물을 제공한다.

[15]

[16] 또한, 본 발명은 염화비닐 단량체 단독, 또는 염화비닐 단량체 및 이와 공중합 가능한 공단량체와의 혼합물을 수성 매체 중에서 유화중합 또는 시드 유화중합하여, 폴리염화비닐이 수성 매체 중에 분산된 수성 폴리염화비닐 에멀전을 제조하는 단계; 및 상기 수성 폴리염화비닐 에멀전을, 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 및 실리콘계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 베이스 수지와 혼합하고, 사이클로헥세인계 가소제 및 벤조에이트계 가소제를 첨가하여 혼합하는 단계;를 포함하는, 상기 수성 난연 접착제 조성물의 제조방법을 제공한다.

[17]

[18] 또한, 본 발명은 상기 수성 난연 접착제 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.

[19]

발명의 효과

[20] 본 발명에 따른 수성 난연 접착제 조성물은, 친환경적이며, 유기 난연제 대체를 통한 원가 절감, 및 무기 난연제 첨가에 따른 접착제의 층 분리가 개선되고, 우수한 접착력 및 저온 안정성을 나타낼 수 있고, 가공성 및 내추출성이 향상되었다. 이에 따라 상기 접착제 조성물은 건축용, 각종 산업용 등 다양한 분야에 적용될 수 있으며, 구체적으로는, 건축용/산업용 접착제, 접착 필름, 테코시트, 바닥재, 인조피혁, 또는 장난감 등에 유용하게 적용될 수 있다.

[21]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[22] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

- [23] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [24] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 수성 난연 접착제 조성물 및 그 제조방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [25]
- [26] 본 발명자들은 수성 접착제 조성물의 제조시, 베이스 수지에 수성 폴리염화비닐계 에멀전을 혼합할 경우, 난연제를 사용하지 않거나 또는 사용량 감소로도 우수한 난연성을 나타낼 수 있으며, 더 나아가 가공 조제로서 친환경의 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물의 가소제를 사용함으로써 접착력을 강화하고, 저온안전성을 개선시킬 수 있음을 확인하고, 벤조에이트계 가소제를 사용함으로써 가공성 및 내추출성을 개선시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [27]
- [28] 구체적으로 발명의 일 구현예에 따른 수성 난연 접착제 조성물은,
- [29] 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 및 실리콘계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 베이스 수지;
- [30] 수성 폴리염화비닐 에멀전;
- [31] 사이클로헥세인계 가소제; 및
- [32] 벤조에이트계 가소제;를 포함한다.
- [33]
- [34] 상기 수성 난연 접착제 조성물에 있어서, 베이스 수지는 비닐아세테이트-에틸렌(VAE) 공중합체, 아크릴계 수지, 고무계 수지, 우레탄계 수지, 또는 실리콘계 수지 등일 수 있다. 이들 베이스 수지는 접착제 조성물에 사용되는 종래 합성 고무 라텍스와 비교하여 브롬계 난연제를 사용하지 않기 때문에 친환경적이다.
- [35] 상기 베이스 수지들 중에서도 우수한 접착 특성과 함께 수성 폴리염화비닐 에멀전과의 혼화성이 우수한 비닐아세테이트-에틸렌(VAE) 공중합체가 바람직할 수 있다.
- [36] 또, 상기 베이스 수지는 수성 매질, 구체적으로는 베이스 수지의 입자가 물 중에 분산된, 수성 에멀전일 수 있다. 이때, 상기 베이스 수지는 또한 100 nm 내지 1.5 μm , 보다 구체적으로는 500 nm 내지 1.2 μm 의 평균 입자 직경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 평균 입자 직경이 100 nm 미만이면, 입자 안정성이 악화될 우려가 있고, 1.5 μm 를 초과하면, 건조 후 입자의 응집력이 떨어져서, 접착 물성이 저하될 우려가 있다.
- [37] 상기 베이스 수지는 중량평균분자량이 100,000 g/mol 이상이고, 700,000 g/mol

이하인 것일 수 있다. 중량평균분자량이 100,000 g/mol 미만이면, 응집력 저하로 인해 내구성이 저하될 우려가 있고, 700,000 g/mol을 초과하면, 접착 특성이 저하되거나, 입자의 크기 또는 점도의 상승으로 인해 도포성이 저하될 우려가 있다.

- [38] 일례로 상기 베이스 수지로서, 비닐아세테이트-에틸렌(VAE) 공중합체를 사용하는 경우, 상기 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체는 공중합체 총 중량을 기준으로 에틸렌 10 내지 20 중량% 및 비닐 아세테이트 30 내지 50 중량%를 폴리비닐알코올 40 내지 60 중량%로 에멀전 중합시킨 에멀전 공중합체 일 수 있다.
- [39] 또 다른 일례로 상기 베이스 수지로서 아크릴계 수지를 사용하는 경우, 상기 아크릴계 수지는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 및 가교성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체일 수 있다.
- [40] 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 이 경우, 단량체에 포함되는 알킬기가 지나치게 길어지면, 경화물의 응집력이 저하되고, 유리전이온도나 접착성의 조절이 어려워질 우려가 있으므로, 탄소수가 1 내지 14, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 8인 알킬기를 갖는 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 이와 같은 단량체의 예로는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소보닐 (메타)아크릴레이트 또는 이소노닐 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 본 발명에서는 상기 중 1종 또는 2종 이상의 혼합을 사용할 수 있다.
- [41] 또, 상기 단량체 혼합물에 포함되는 가교성 단량체는, 분자 구조 내에 공중합성 관능기(예를 들어, 탄소-탄소 이중 결합) 및 가교성 관능기를 동시에 포함하는 단량체를 의미하고, 상기 단량체는 중합체에 다관능성 가교제와 반응할 수 있는 가교성 관능기를 부여할 수 있다.
- [42] 상기 가교성 단량체의 예로는 히드록시기 함유 단량체, 카복실기 함유 단량체 또는 질소 함유 단량체 등을 들 수 있으며, 이 중에서 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다. 본 발명에서는, 특히 상기 가교성 단량체로서, 카복실기 함유 단량체를 사용하는 것이 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [43] 상기에서 히드록시기 함유 단량체의 예로는, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트 또는 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고; 카복실기 함유

단량체의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산 또는 말레산 등을 들 수 있으며; 질소 함유 단량체의 예로는 2-이소시아네이트에틸 (메타)아크릴레이트, 3-이소시아네이트프로필 (메타)아크릴레이트, 4-이소시아네이트부틸 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 또는 N-비닐 카프로락탐 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [44] 상기 단량체 혼합물은, 단량체 혼합물 총 중량에 대하여 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 80 내지 99.9 중량% 및 가교성 단량체 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 90 내지 99.9 중량% 및 가교성 단량체 0.1 내지 10 중량%를 포함할 수 있다.
- [45] 상기 각각의 성분을 포함하는 베이스 수지를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 용액 중합, 광중합, 벌크 중합, 현탁(suspension) 중합 또는 유화(emulsion) 중합과 같은 일반적인 중합법을 통하여 제조할 수 있다. 본 발명에서는 특히 현탁 중합 또는 유화 중합법을 사용하여 수분산형 베이스 수지를 제조하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 유화 중합법을 통해 제조하는 것이 바람직할 수 있다.
- [46]
- [47] 한편, 상기 수성 난연 접착제 조성물에 있어서, 수성 폴리염화비닐 에멀전은, 폴리염화비닐이 물에 분산된 수분산형 에멀전으로, 클로린기를 포함하여 자체로 우수한 난연성을 나타낼 수 있는 폴리염화비닐의 분자구조로 인해, 접착제 조성물에 포함시 다른 수성 베이스 수지보다 우수한 난연성을 나타낼 수 있다.
- [48] 본 명세서 전체에서 "폴리염화비닐"이란 염화비닐계 단량체 단독, 또는 염화비닐계 단량체 및 이와 공중합 가능한 공단량체가 공중합된 (공)중합체를 지칭한다. 이 외에 현탁제, 완충제, 및 중합 개시제 등을 혼합하여 현탁 중합, 미세 현탁 중합, 유화 중합, 또는 미니에멀전 중합 등의 중합 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [49] 상술한 염화비닐 단량체와 공중합이 가능한 공단량체는, 예를 들어, 에틸렌 비닐 아세테이트 단량체 및 프로피온산 비닐 단량체를 포함하는 비닐 에스테르계 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸 비닐에테르, 및 할로젠화 올레핀을 포함하는 올레핀계 단량체; 메타크릴산 알킬에스테르를 포함하는 메타크릴산 에스테르계 단량체; 무수말레산 단량체; 아크릴로니트릴 단량체; 스티렌 단량체; 및 할로젠화 폴리비닐리덴 등이 있을 수 있으며, 이들을 1종 이상 혼합하여 염화비닐 단량체와의 공중합체를 제조할 수 있다. 그러나 본 발명이 상술한 단량체에 한정되는 것은 아니며, 제조 시, 요구되는 수성 난연 접착제 조성물의 물성이나 용도 등에 따라, 본 발명이 속한 기술분야에서 일반적으로 염화비닐 단량체와 중합반응을 통해 공중합체를 형성하는데 사용되는 단량체는 특별한

제한 없이 사용이 가능하다.

- [50] 또, 상기 중합반응시 중합 조건의 제어를 통해 유리전이온도, 입자 크기 등의 폴리염화비닐의 물성을 조절할 수 있다.
- [51] 또, 접착 기재에 따라 요구되는 폴리염화비닐의 유리전이온도(Tg)가 달라질 수 있지만, 일례로 상기 폴리염화비닐은 유리전이온도(Tg)가 -20 °C 이상이고, 80 °C이하인 것일 수 있다.
- [52] 본 발명에 있어서 상기 폴리염화비닐의 유리전이온도는 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 장비를 이용하여 측정할 수 있다.
- [53] 또, 상기 폴리염화비닐은 물 중에 분산된 입자 상으로 존재하며, 100 nm 내지 1 μ m, 보다 구체적으로는 100 nm 내지 0.5 μ m의 평균 입자 직경을 갖는다. 상기 평균 입자 직경이 100 nm 미만이면, 입자 안정성이 저하되어, 폴리염화비닐 입자끼리의 응집으로 인해 에멀전 내 분산성이 저하될 수 있고, 1 μ m를 초과하면, 저장안정성이 떨어지고 건조 후 입자의 응집력이 떨어져서, 접착 물성이 저하될 우려가 있다.
- [54] 한편, 본 발명에 있어서 상기 폴리염화비닐 및 베이스 수지의 평균 입자 직경은 광학현미경 관찰법, 광산란 측정법 등의 통상의 입자 크기 분포 측정방법에 따라 측정될 수 있으며, 구체적으로는 Malvern사의 Zetasizer 혹은 Master Sizer를 이용하여 측정할 수 있다.
- [55]
- [56] 또, 상기 폴리염화비닐은 중량평균 분자량(Mw)이 45,000 내지 300,000 g/mol, 보다 구체적으로는 50,000 내지 130,000 g/mol인 것일 수 있다. 상기와 같은 범위의 중량평균 분자량을 가질 경우 에멀전 내 분산성이 우수하여 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 있어서, 폴리염화비닐의 중량평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산 값이다.
- [57]
- [58] 구체적으로, 상기 폴리염화비닐 및 베이스 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 각각 GPC(gel permeation chromatography)에 의해 측정한 폴리염화비닐 및 폴리스티렌 환산 수치를 의미한다. 구체적으로는 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼과 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 측정할 수 있으며, 평가 온도는 160°C이고, 테트라하이드로퓨란 또는 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하며, 유속은 1mL/min로 한다. 폴리염화비닐 또는 베이스 수지의 샘플을 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μ L의 양으로 공급한다. 폴리염화비닐 및 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도하며, 이때 상기 폴리염화비닐 표준품의 분자량(g/mol)은 100,000~150,000이고, 폴리스티렌 표준품의 분자량(g/mol)은 190,000이다.
- [59]
- [60] 수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분은 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여

10 내지 90 중량부로 포함될 수 있다. 베이스 수지 고형분 100 중량부 대비 수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분의 함량이 10 중량부 미만인 경우 난연성 저하의 우려가 있으며, 90 중량부를 초과하는 경우 접착성 저하의 문제가 있다. '수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분'은 수성 폴리염화비닐 에멀전 중 수성 매질을 제외한 전 성분을 의미하고, '베이스 수지 고형분'은 베이스 수지 중 수성 매질을 제외한 전 성분을 의미한다.

[61]

[62] 상기한 베이스 수지 고형분은 상기 수성 폴리염화비닐 에멀전의 고형분과 90:10 내지 10:90의 중량비(베이스 수지 고형분:수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분)로 포함될 수 있다. 상기 혼합 중량비 범위를 벗어나, 베이스 수지 고형분의 함량이 10 중량부 미만이고, 수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분의 함량이 90 중량부를 초과하면, 접착성 저하의 우려가 있고, 베이스 수지 고형분의 함량이 90 중량부를 초과하고, 수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분의 함량이 10 중량부 미만이면 난연성 저하의 우려가 있다.

[63] 베이스 수지와 수성 폴리염화비닐 에멀전의 함량비 제어에 따른 접착성 및 난연성 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 보다 구체적으로는 베이스 수지 고형분과 수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분은 60:40 내지 90:10, 혹은 70:30 내지 85:15의 중량비로 포함될 수 있다.

[64]

[65] 상기 수성 난연 접착제 조성물에 있어서, 사이클로헥세인계 가소제는 구체적으로 C_{4-10} 의 알킬기를 2개 포함하는 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물일 수 있다.

[66] 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물에 있어서, 두개의 알킬기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 보다 구체적으로는 두개의 알킬기는 서로 동일하며, C_{4-10} 의 알킬기일 수 있고, 보다 구체적으로는 두개의 알킬기는 n-부틸 등과 같은 C_{4-8} 의 직쇄형 알킬이거나; 또는 에틸헥실, 이소노닐 등과 같은 C_{6-10} 의 분지쇄형의 알킬일 수 있다.

[67] 상기 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물은 접착제 조성물에 포함될 경우, T_g 를 낮출 수 있으며 증점 효과를 부여할 수 있다. 또한, 내한성이 우수한 특징으로 인해 접착제 조성물의 접착성 및 저온 안정성을 개선시킬 수 있다.

[68] 보다 구체적인 예로는

디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트(Di(2-ethylhexyl)cyclohexane-1,2-dicarboxylate),

디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,3-디카르복실레이트(Di(2-ethylhexyl)cyclohexane-1,3-dicarboxylate), 디(2-에틸헥실)사이클로헥산

디카르복실레이트(Di(2-ethylhexyl)cyclohexane dicarboxylate; DEHCH),

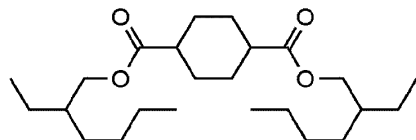
디이소노닐사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트(Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate; DINCH),

디(2-에틸헥실)사이클로헥세인-1,4-디에스테르(Di(2-ethylhexyl)cyclohexane-1,4-diester; DOCH) 또는 디부틸사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트(Dibutyl cyclohexane-1,4-dicarboxylate; DBCH) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 디(2-에틸헥실)사이클로헥산 디카르복실레이트(Di(2-ethylhexyl)cyclohexane dicarboxylate; DEHCH)는 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트, 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,3-디카르복실레이트 및 디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[69] 이중에서도, 상기 DEHCH는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상으로써, 접착력 및 저온 안정성 개선 효과가 우수할 뿐만 아니라, 상온 및 저온 점도가 낮아 우수한 코팅 특성을 구현할 수 있다. 또, 기존 프탈레이트계 가소제에 비하여 휘발성 유기 화합물의 발생을 최소화할 수 있다.

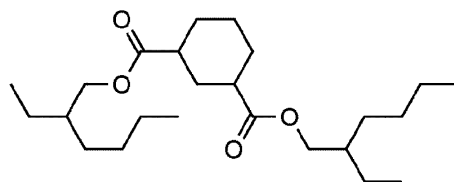
[70] [화학식 1]

[71]



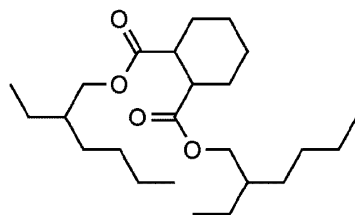
[72] [화학식 2]

[73]



[74] [화학식 3]

[75]



[76]

[77] 상기 사이클로헥세인계 가소제는 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 사이클로헥세인계 가소제의 함량이 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 10 중량부 미만이면, 가소제 포함에 따른 접착성 및 저온 안정성 개선의 효과가 미미하고, 30 중량부를 초과할 경우 접착제의 전단강도가 저하될 수 있다. 함량 제어에 따른 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 가소제는 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 20 내지 30 중량부로 포함되는 것이 보다 바람직할 수 있다.

- [78]
- [79] 상기 수성 난연 접착제 조성물에 있어서, 벤조에이트계 가소제는 일례로 소듐 벤조에이트, 이소노닐 벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 2-프로필헵틸 벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 디벤조 에이트, 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 1,2-디프로필렌 글리콜 디벤조에이트 및 디부틸렌 글리콜 디벤조에이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [80] 상기 벤조에이트계 화합물은 접착제 조성물에 포함될 경우, 젤링속도가 개선됨에 따라 가공성이 개선되며, 베이스 수지와와의 상용성이 우수하여 내추출성을 향상시킬 수 있다.
- [81] 상기 벤조에이트계 가소제는 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 벤조에이트계 가소제의 함량이 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 5 중량부 미만이면 가공성 및 내추출성 개선 효과가 미미하고, 30 중량부를 초과하면 배합물의 점도가 상승하고 저장안정성이 저하되는 문제가 생길 수 있다.
- [82]
- [83] 또, 발명의 구현예에 따른 수성 난연 접착제 조성물은, 첨가제, 예를 들어 가교제, 개시제, 저분자량체, 에폭시 수지, 자외선 안정제, 산화 방지제, 조색제, 보강제, 소포제, 가소제, 발포제, 유기염, 증점제 및 난연제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 염화비닐계 수지 조성물에서 향상시키고자 하는 물성에 따라 적합하게 선택될 수 있다.
- [84]
- [85] 상기와 같은 수성 난연 접착제 조성물은, 염화비닐 단량체 단독, 또는 염화비닐 단량체 및 이와 공중합 가능한 공단량체와의 혼합물을 수성 매체 중에서 유화중합 또는 시드 유화중합하여, 폴리염화비닐이 수성 매체 중에 분산된 수성 폴리염화비닐 에멀전을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 수성 폴리염화비닐 에멀전을 베이스 수지와 혼합하고, 사이클로헥세인계 가소제 및 벤조에이트계 가소제를 첨가하여 혼합하는 단계(단계 2);를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [86]
- [87] 이하 각 단계별로 설명하면, 먼저 상기 수성 난연 접착제 조성물 제조를 위한 단계 1은, 수성 폴리염화비닐 에멀전을 제조하는 단계이다.
- [88] 구체적으로 상기 수성 폴리염화비닐 에멀전은 염화비닐 단량체 단독, 또는 염화비닐 단량체 및 이와 공중합 가능한 공단량체와의 혼합물을 수성 매체 중에서 유화제, 및 중합개시제를 첨가하고 유화 중합 또는 시드 유화 중합함으로써 수행될 수 있다.
- [89] 이때 염화비닐 단량체 및 이와 공중합 가능한 공단량체의 종류는 앞서 설명한 바와 같다.

- [90] 또, 상기 유화제로는 음이온계 유화제 또는 비이온계 유화제 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 음이온계 유화제로는 카르본산, 알킬 술폰산, 알킬 벤젠 술폰산, α -올레핀 술폰산 또는 알킬 인산 등을 사용할 수 있다. 상기 비이온계 유화제로서는 폴리옥시에틸렌 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌알케닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 글리세린 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 실리콘계 유화제 등을 사용할 수 있다.
- [91] 상기 유화제는 중합 반응 전에 수성 매체 중에 일괄 투입하거나, 중합 반응 중 수성 매체에 연속 투입할 수 있다. 또는, 중합 반응이 완료된 후 라텍스에 첨가할 수도 있으며, 필요에 따라 상기 방법을 조합하여 사용할 수 있다.
- [92] 또, 상기 유화 중합 또는 시드 유화 중합시 필요에 따라 보조 분산제를 더 사용할 수 있다.
- [93] 상기 보조 분산제는 유화제와 함께 중합 및 라텍스의 안정성을 유지하기 위해 사용하는 것으로, 구체적으로 라우릴 알코올, 미리스틱 알코올, 스테아릴 알코올 등의 고급 알콜류 또는 라우린산, 미리스틴산, 파르미틴산, 스테아린산 등의 고급 지방산 등을 사용할 수 있다.
- [94] 또, 상기 유화 중합 또는 시드 유화중합에 사용하는 중합 개시제로는 과황산 암모늄, 과황산 칼륨, 과황산 나트륨 또는 과산화 수소 등과 같은 수용성 중합 개시제를 사용할 수 있으며, 필요에 따라 아황산 나트륨, 나트륨, 아스코빅산(ascorbic acid) 등의 환원제를 함께 사용할 수 있다.
- [95] 또, 상기 수성 매체로는 증류수, 탈이온수 등의 물을 사용할 수 있다.
- [96] 상기와 같은 성분들을 혼합하고, 중합 반응을 수행함으로써, 폴리염화비닐의 미세 입자가 수성 매체, 구체적으로는 물 중에 분산된 수성 폴리염화비닐 에멀전(또는 염화비닐 수지 라텍스)를 제조할 수 있다.
- [97] 중합이 완료된 후에는 중합되지 않은 미반응 단량체 제거를 위한 공정을 선택적으로 더 수행할 수 있으며, 또 구현하고자 하는 폴리염화비닐의 물성에 따라 상기 중합 조건을 적절히 변경할 수 있다.
- [98] 또한, 중합 방법에 따라 달라질 수 있으나, 상기 수성 폴리염화비닐 에멀전에서, 폴리염화비닐을 포함하는 고형분의 함량이 약 30 내지 약 60중량%일 수 있다.
- [99]
- [100] 다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 수성 폴리염화비닐 에멀전을 베이스 수지와 혼합하고, 사이클로헥세인계 가소제와 벤조에이트계 가소제를 첨가하여 혼합하는 단계이다.
- [101] 이때 상기 베이스 수지의 종류 및 혼합비는 앞서 설명한 바와 같으며, 상기 혼합은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [102] 또, 상기 수성 폴리염화비닐 에멀전과 베이스 수지와의 혼합 시, 사이클로헥세인계 가소제와 벤조에이트계 가소제가 더 첨가되며, 이때 각 가소제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[103]

[104] 상기한 제조방법에 따라 제조된 수성 난연 접착제 조성물은, 통상의 난연제 사용없이도 우수한 난연성을 나타낼 수 있다. 구체적으로 상기 접착제 조성물은 UL94 V의 난연 규정에 따른 난연성 평가시 VO 또는 V1의 난연성을 나타낸다. 이에 따라 종래 유기 난연제 대체를 통한 원가 절감, 무기 난연제 첨가에 따른 접착제의 층 분리를 개선할 수 있다.

[105]

[106] 이에 따라 상기 수성 난연 접착제 조성물은 친환경이며, 우수한 난연성과 접착력 및 저온 안정성이 요구되는 건축용, 산업용 등의 다양한 분야에 유용할 수 있다.

[107]

이에, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 수성 난연 접착제 조성물을 포함하는 물품이 제공된다. 상기 물품은 구체적으로는 건축용/산업용 접착제, 접착 필름, 데코시트, 바닥재, 인조피혁, 또는 장난감 등일 수 있다.

[108]

[109] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[110]

[111] <수성 PVC 에멀전의 제조>

[112] 제조예

[113] 고압 반응기에 탈이온수 76 kg 및 염화비닐 단량체 39.55 kg 및 초산비닐 단량체 16.95 kg을 혼합 투입한 후, 고압 반응기의 온도 65 °C 하에 유화중합하여, 염화비닐/초산비닐 공중합체로 물에 분산된, 수성 폴리염화비닐 에멀전을 제조하였다.

[114]

제조한 수성 폴리염화비닐 에멀전에서의 폴리염화비닐은 Tg가 60 °C이고, 평균입자직경이 180 nm이며, 중량평균분자량이 75,000 g/mol이고, 에멀전 중 고형분 함량이 43 중량%이다.

[115]

[116] <수성 난연 접착제 조성물의 제조>

[117] 실시예 1

[118] 베이스 수지로서 수성 VAE 에멀전(VINNAPAS™ EP 706, Wacker Chemie AG사제, 평균 입자 직경 1 μ m, Tg 5 °C)과 상기 제조예에서 제조한 수성 PVC 에멀전 고형분을 70:30의 중량비로 혼합하고, 사이클로헥세인계 가소제(Bis(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,4-dicarboxylate, Eco-DEHCH, Hanwha solution社)를 상기 베이스 수지 고형분 100 중량부 기준 20 중량부, 벤조에이트계 가소제(Dipropylene glycol dibenzonate, BF 9-88, Eastman社)를 상기 베이스 수지 고형분 100 중량부 기준 10 중량부 추가 혼합하여, 수성의 난연 접착제 조성물을 제조하였다.

[119]

[120] **실시예 2**

[121] 벤조에이트계 가소제(Dipropylene glycol dibenzonate, BF 9-88, Eastman)를 상기 베이스 수지 고형분 100 중량부 기준 10 중량부 대신 30 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수성의 난연 접착제 조성물을 제조하였다.

[122]

[123] **실시예 3**

[124] 벤조에이트계 가소제로 Diethylene glycol dibenzoate(BF 50, Eastman社)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수성의 난연 접착제 조성물을 제조하였다.

[125]

[126] **실시예 4**

[127] 벤조에이트계 가소제로 Diethylene glycol dibenzoate(BF 50, Eastman社)를 상기 베이스 수지 고형분 100 중량부 기준 30 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수성의 난연 접착제 조성물을 제조하였다.

[128]

[129] **비교예 1**

[130] 벤조에이트계 가소제를 사용하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수성의 난연 접착제 조성물을 제조하였다.

[131]

[132] **비교예 2**

[133] 사이클로헥세인계 가소제를 사용하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수성의 난연 접착제 조성물을 제조하였다.

[134]

[135] **실험예**

[136] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 접착제 조성물에 대해 하기와 같은 방법으로 난연성, 접착력, 저온 안정성, 내추출성 및 가공성을 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[137]

[138] (1) 난연성: UL94 V(Vertical Burning Test) 난연 규정에 따라 125 mm * 13 mm * 1 mm Bar 시편에서 난연도를 측정하고 하기 표 1에 기재된 기준에 따라 평가하였다

[139] <난연성 평가 기준>

[140] [표1]

	V0	V1	V2
개별연소시간	≤10sec.	≤30sec.	≤30sec.
2차 접염 후의 연소 및 불뚝이 맺힌 시간	≤30sec.	≤60sec.	≤60sec.
적하에 의한 탈지면의 발화	No	No	Yes
난연성 평가	매우 우수	양호	매우 열세

[141]

[142] (2) 저온안정성: 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 접착제 조성물을 각각 -4 °C 및 -15 °C 오븐에서 1 일간 보관한 후, 배합물의 상태 및 점도를 확인하였다.

[143] <평가기준>

[144] 우수: 배합물 상태 및 점도 모두 정상

[145] 보통: 배합물의 점도 변화(사용가능 수준)

[146] 나쁨: 응집에 의한 덩어리 발생(사용 불가 수준)

[147]

[148] (3) 저장안정성: 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 접착제 조성물을 각 25 °C 오븐에서 1시간 후 BF 점도를 측정한 값을 초기점도로 설정하고, 7 일간 보관한 후 점도를 확인하였다.

[149] <평가기준>

[150] 우수: 배합물의 점도 변화(초기점도/7일후점도) 5% 이하 수준

[151] 보통: 배합물의 점도 변화(초기점도/7일후점도) 15% 이하 수준

[152] 나쁨: 배합물의 점도 변화(초기점도/7일후점도) 15% 초과 수준

[153]

[154] (4) 접착력(박리강도): 180° 박리시험방법(ISO 8510-2)으로 측정하였다

[155] 가로 25 mm * 세로 150 mm 크기의 시험편에 양쪽 피착면에 두께 0.5 mm 이내로 바르고, 바르는 양은 400 ~ 500 g/m²로 하였다. 피착면에 접착제를 도포 후 약 10분 이내로 오픈 타임을 유지하였다. 약 49 N(5kgf)의 하중으로 압착하고 7 일간 경화 후 시험에 사용하였다. 시험편의 접착 부분의 한 끝을 약 50 mm 박리시켜 양쪽을 시험기의 클립에 고정시켰다. 인장 속도는 클립의 이동 속도로서 매분 200±20 mm로 하였다.

[156]

[157] (5) 내추출성: ISO 177:1988 시험 규격을 참고하여 배합물을 코팅/건조후 흡유지(기름종이)를 코팅면의 위/아래에 위치시키며, 60 °C 항온오븐에서 5kg 하중을 가하여 7일 간 보관하여 시트의 무게변화를 측정하였다.

[158] <평가기준>

[159] 우수: 시트의 무게 변화 3% 이하 수준

[160] 보통: 시트의 무게 변화 5% 이하 수준

[161] 나쁨: 시트의 무게 변화 5% 초과 수준

[162]

[163] (6) 가공성(겔링속도): SVNC(Scanning vibrating needle curemeter)를 사용하여 120 °C 온도에서 겔링속도를 측정하였다. SVNC 장비에서 겔링이 진행될수록 진폭(amplitude)이 감소하는데 이의 감소 속도를 이용하여 겔링속도를 비교 측정하였으며, 겔링속도를 점수화하였다. (매우 우수 5 > 4 > 3 > 2 > 1 매우 열세)

[164]

[165] [표2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
난연성	V0	V0	V0	V0	V0	V0
저온안정성	우수	우수	보통	우수	우수	나쁨
저장안정성	우수	나쁨	보통	나쁨	우수	나쁨
박리강도(g f/mm)	25.3	24.8	23.3	23.8	25.8	24.4
내추출성	우수	우수	우수	우수	열세	보통
가공성(겔링속도)	5	5	4.5	5	3	3

[166]

[167] 상기 표 2에 나타난 바에 따르면, 본 발명의 일실시예는 비교예에 비해 동등 또는 보다 우수한 수준의 저온안정성과 접착력을 가지면서도, 내추출성 및 가공성이 모두 우수하게 개선된 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 및 실리콘계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 베이스 수지;
수성 폴리염화비닐 에멀전;
사이클로헥세인계 가소제; 및
벤조에이트계 가소제;를 포함하는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지는 수성 에멀전인,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 수성 폴리염화비닐 에멀전에서의 폴리염화비닐은 평균 입자 직경이 100 nm 내지 1 μ m이고, 중량평균 분자량이 45,000 내지 300,000 g/mol인,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분은 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 10 내지 90 중량부로 포함되는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지 고형분 및 수성 폴리염화비닐 에멀전 고형분을 10:90 내지 90:10의 중량비로 포함하는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
사이클로헥세인계 가소제는 C₄₋₁₀의 알킬기를 2개 포함하는 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물인,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
사이클로헥세인계 가소제는
디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트,
디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,3-디카르복실레이트,
디(2-에틸헥실)사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트,
디이소노닐사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트,
디(2-에틸헥실)사이클로헥세인-1,4-디에스테르 및
디부틸사이클로헥산-1,4-디카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택되는
어느 하나 이상을 포함하는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

- 사이클로헥세인계 가소제는 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부로 포함되는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 벤조에이트계 가소제는 소듐 벤조에이트, 이소노닐 벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 2-프로필헵틸 벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 1,2-디프로필렌 글리콜 디벤조에이트 및 디부틸렌 글리콜 디벤조에이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 벤조에이트계 가소제는 베이스 수지 고형분 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부로 포함되는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
개시제, 저분자량체, 에폭시 수지, 자외선 안정제, 산화 방지제, 조색제, 보강제, 소포제, 가소제, 발포제, 유기염, 증점제 및 난연제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 수성 난연 접착제 조성물은 UL94 V의 난연 규정에 따른 난연성 평가시 VO 또는 V1의 난연성을 나타내는,
수성 난연 접착제 조성물.
- [청구항 13] 염화비닐 단량체 단독, 또는 염화비닐 단량체 및 이와 공중합 가능한 공단량체와의 혼합물을 수성 매체 중에서 유화중합 또는 시드 유화중합하여, 폴리염화비닐이 수성 매체 중에 분산된 수성 폴리염화비닐 에멀전을 제조하는 단계; 및
상기 수성 폴리염화비닐 에멀전을, 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 및 실리콘계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 베이스 수지와 혼합하고, 사이클로헥세인계 가소제 및 벤조에이트계 가소제를 첨가하여 혼합하는 단계;를 포함하는,
제1항의 수성 난연 접착제 조성물의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 사이클로헥세인계 가소제는 C₄₋₁₀의 알킬기를 2개 포함하는 사이클로헥산 디카르복실레이트계 화합물인,
수성 난연 접착제 조성물의 제조방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 벤조에이트계 가소제는 소듐 벤조에이트, 이소노닐 벤조에이트,

이소데실 벤조에이트, 2-프로필헵틸 벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 1,2-디프로필렌 글리콜 디벤조에이트 및 디부틸렌 글리콜 디벤조에이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, 수성 난연 접착제 조성물의 제조방법.

[청구항 16] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 수성 난연 접착제 조성물을 포함하는 물품.

[청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 물품은, 접착제, 접착 필름, 테코 시트, 바닥재, 인조 피혁 또는 장난감인, 물품.