



핫멜트접착제(3)

Hot Melt Adhesives

3. 핫멜트접착제의 구성성분

3-2. 점착부여제 수지

3-2-2. 점착부여제 수지의 종류

(3) 석유수지

석유수지(petroleum resin)는 나프타를 열분해할 때 부산물로서 생성되는 불포화탄화수소계 유분을 중합시켜 제조한다. [그림 13]참고

석유수지는 원료인 유분의 종류에 따라 지방족계석유수지(유분계), 방향족계 석유수지(유분계) 및 디시클로펜타디엔계 석유수지로 분류할 수 있는데 용해성과 상용성이 우수하여 점착부

여제수지, 고무첨가제, 제지용 사이즈제로서 많이 사용된다.

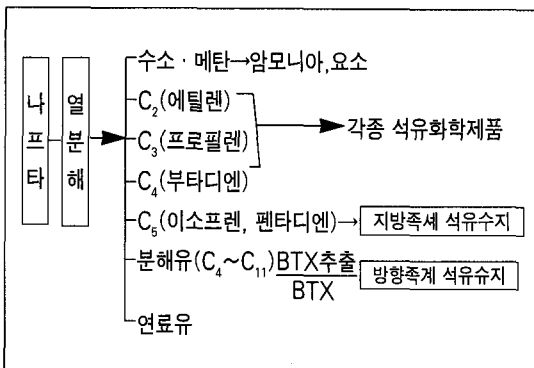
(4) 쿠마론·인덴수지

쿠마론·인덴수지는 쿠마론과 인덴을 함유하고 있는 코올타르를 중합시켜 만든 열가소성수지이다. 오래전부터 SBR, NBR, CR 등의 고무에 대한 점착부여제 및 연화제로서 사용되어 왔으며, 현재도 고무공업에 있어서는 아주 중요한 수지이다.

쿠마론·인덴수지는 독성이 없으며(미국의 FDA에서는 고무제품, 점착제에 대한 첨가제로서 인정하고 있다). 내산성, 내알칼리성, 내수성 및 전기절연성이 매우 양호하다. 연화점 이상으로 가열하더라도 변질되지 않고 열가소성을 유지하며 특히 블록폴리머를 기제로 하는 핫멜트형 점착제에 많이 사용된다.

기타 스티렌계 수지, 이소프렌계 수지도 점착부여제수지로 쓰인다.

(그림13) 나프타 분해생성물



3-3. 가소제 및 연화제

가소제 및 연화제는 피착제표면의 적심(wetting)을 개량하고, 저온에서의 가요성, 용

용점도의 저하, 내충격성 및 점착성을 개량하기 위해 첨가된다. 일반적으로 폴리부텐, DOP, DBP, 액상로진에스테르, 저분자스티렌수지 등이 이와 같은 목적을 위해 사용되고 있다.

가소제 및 연화제를 다량으로 배합하면 응집력이 저하되거나 이행성(移行性)이 일어나므로 첨가량에 특히 주의해야 한다. 보통 가소제 및 연화제는 5% 정도가 적당하며, 이 이상의 첨가는 내한성 및 용융점도를 저하시키고, 기타 물성에도 나쁜 영향을 미친다.

핫멜트접착제에 사용할 수 있는 가소제 및 연화제로서 요구되는 특성은 다음과 같다.

- 소량의 첨가만으로도 소성이 개량되고, 유연성을 발휘할 수 있을 것
- 가소화속도가 빠를 것
- 상용성은 좋으나 휘발성, 이행성 등은 없을 것
- 내후성, 내열성이 우수하고 화학적으로 안정할 것
- 전기절연성이 양호할 것
- 무색, 무미, 무취, 무독일 것
- 값이 싸 것

일반적으로 가소효과가 크고 다량으로 상용되는 것을 1차 가소제라 하고, 보조적으로 사용되는 것을 2차 가소제라 한다.

3-4. 충전제

충전제를 첨가하는 목적은

- 핫멜트접착제가 냉각고화될 때 일어나는 수축을 적게 하고, 점착후에 수축 등에 의한 점착불량을 방지한다.
- 블로킹방지 및 내열성을 향상시킨다.

- 오픈타임을 길게하여 피착제에 대한 적심을 개량한다.

- 다공질(多孔質)의 피착제에 대한 과도한 침투를 방지한다.

- 비용을 절감한다.

등이며 보통 용융상태로 사용하여야 하기 때문에 비중이 작은 것이 유리하다.

또한 충전제로서 요구되는 특성은 다음과 같다.

- 충전제에 의한 가공성(加工性)의 손상이 없을 것

- 내수성, 내약품성, 내열성, 내후성에 영향을 미치지 않을 것

- 요구되는 특성을 부여할 것

- 값이 싸 것

예를 들면, 많은 양을 첨가하면 용융점도가 상승되어 작업성이 나빠지고 점착력이 저하되기 때문에 적당량을 첨가한다.

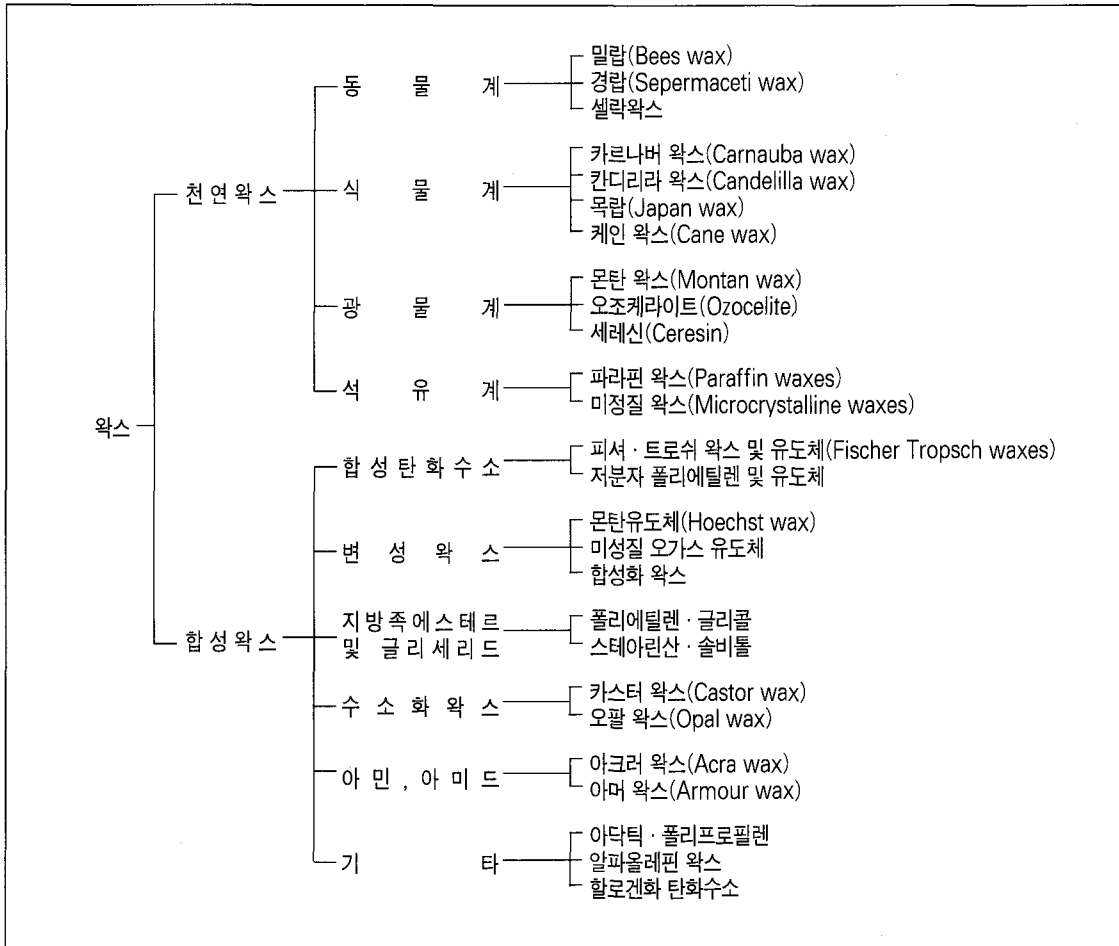
핫멜트접착제에 사용되는 충전제로서는 활석, 점토, 탄산칼슘, 탄산바륨, 황산바륨 등이 사용된다.

탄산칼슘은 표면처리를 하지 않은 것을 사용한다. 표면처리를 한 탄산칼슘은 사용중에 기포를 발생하므로 그다지 사용되지 않는다. 또한 용도에 따라 착색을 필요로 할 경우, 산화티탄(백색) 등이 사용된다.

3-5. 왁스류

핫멜트접착제에 왁스류를 배합하는 목적은 조성물의 용융점도를 저하시켜서 작업성을 양호하게 하며, 도포시에 실밥이 생기거나 도포후에 블로킹이 일어나는 것을 방지하는데 있다. 또한 첨

(그림 14) 왁스의 종류



가된 왁스류는 오픈타임(open time)을 조절하며, 내열성을 향상시킨다.

왁스류는 (그림 14)와 같이 천연계와 합성계 왁스로 크게 구분할 수 있다.

천연계에는 석유를 정제할 때 생기는 원유잔사(原油殘渣)속에 포함된 n-파라핀과 iso-파라핀을 주성분으로 하는 파라핀왁스 및 미정질왁스(微晶質 왁스 : microcrystalline wax), 석탄에서 추출되는 몬탄산(montanic acid :CH₃

[CH₂]₂₆COOH)을 원료로 하는 몬탄왁스, 카르나버야자나무에서 채취된 카르나버 왁스(Carnauba wax) 및 풀의 줄기에서 얻어진 칸디라라왁스 등이 있다.

합성계 왁스에는 에틸렌을 원료로 한 폴리에틸렌왁스 등이 있다.

이러한 왁스류중에서 핫멜트접착제에 사용되는 왁스는 파라핀왁스, 미정질왁스, 피셔·트로쉬 왁스(Fischer Tropsch wax), 각종 저분자량

(그림 15) 각종 왁스의 분자량

300	500	800	1000	10000	30000	평균분자량
파라핀 왁스	미정질 왁스	미정질 왁스	폴리에틸렌 왁스	폴리에틸렌 왁스	일반성형용 폴리에틸렌	
밀랍	카르나뵤 왁스	몬타 왁스				

의 폴리에틸렌 왁스 및 그 일부를 변성시킨 왁스나 아다틱폴리프로필렌 등이 있으며 동물계 왁스는 색상, 악취, 코스트, 접착력 등의 문제에 그다지 사용되지 않는다.

이러한 왁스류의 분자량을 비교하면 (그림 15)와 같다. 보통 300~800의 분자량을 갖는 천연제품은 중합도를 자유로이 조절할 수 있으며 내열성, 내마모성 등이 우수하다. 현재 시판되고 있는 왁스류는 분자량이 1,000~10,000 정도의 것이 많다.

(표 10) 각종 왁스의 특성비교

특성	파라핀	미정질 왁스	동물계 폴리에틸렌	아다틱PP
접착성	-	○	-	○
히트시일성	-	○	-	-
광택성	○	-	○	-
광택안정성	-	○	○	-
유연성	-	○	-	○
내유성	-	○	○	○
내마찰성	-	○	○	-
내블로킹성	○	-	○	-
점도저하성	○	○	○	-
열안정성	-	○	○	-
내한성	-	○	-	-
내열성	-	-	○	○

기타 왁스의 특성은 (표 10)과 같다.

3-6. 산화방지제

핫멜트접착제는 용융상태(높은 작업온도)에서 점착력을 발휘하기 때문에 용융층의 온도 조절이 정밀하지 않을 경우 과열(過熱)되기 쉬

(표 11) 핫멜트접착제의 구성성분

성분	종류	역할	주의사항
베이스폴리머	EVA, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리초산비닐 등	주성분, 배합물에 점착력, 응집력을 부여한다.	열안정성이 양호한 것을 선택한다.
점착부여제수지	로진 및 유도체, 석유수지, 폴리테르펜, 쿠마론, 인덴수지, 페놀수지, 저분자량 합성고무 등	점착성 및 점착성을 부여하며 점도저하 효과를 갖는다.	
왁스류	파라핀왁스, 미정질왁스, 저분자량왁스(합성왁스) 등	점도저하에 의한 작업성을 향상시키고 코스트절감효과를 갖는다.	다량 첨가하면 점착력이 저하한다.
가소제	DOP, DBP, BBP	점착제에 가소성을 부여한다.	다량 첨가하면 점착력이 저하된다.
충진제	CaCO ₃ , 점토, 활석, 티탄 등	코스트 절감, 블로킹, 수축성저하 및 침투성 방지	다량 배합하면 점도가 상승되어 작업성이 나빠진다.
산화방지제	페놀 등	영열화 방지	



우며, 또한 용융온도에서 경화된 것을 재가열하여 사용하므로 열산화 또는 열분해가 일어나기 쉽다.

특히 어플리케이션 등의 용융기구는 가열기로 직접 가열하는 방식이 많아서 가열기와 접촉하고 있는 접착제의 부위는 부분적으로 고온이 되는 경우가 많기 때문에 용융시에 열에 의해 산화 또는 분해가 일어난다.

예를 들면 핫멜트접착제의 베이스폴리머로서 대량으로 사용되는 에틸렌·초산비닐공중합체는 고온에서 일어나는 탈초산반응과 100℃ 정도의 비교적 저온에서 일어나는 열산화반응의 영향을 받아서 열화(劣化)한다. 특히 탈초산반응은 200~250℃에서 잘 일어난다.

이러한 산화 또는 분해에 의해 접착력이나 점도가 변하기 때문에 일반적으로 산화방지제를 첨가하여 핫멜트접착제의 열열화(熱劣化)를 방지한다.

이상과 같이 핫멜트접착제의 구성성분을 이루고 있는 베이스폴리머, 접착부여제수지, 왁스, 산화방지제 등에 관해서 설명하였는데 이러한 성분의 역할을 요약하면 [표 11]과 같다.

4. 핫멜트접착제의 종류

4-1. 폴리에틸렌 및 그 공중합체

4-1-1. 폴리에틸렌

핫멜트접착제의 베이스폴리머로서 사용되는 폴리에틸렌은 보통 저밀도·중밀도폴리에틸렌이 이용된다.

폴리에틸렌은 화학, 물리, 기계, 전기적인 특

성이 우수하고 또한 파라핀의 개질체로서 적당하다.

일반적으로 폴리에틸렌을 베이스로 하여 왁스, 점착부여제수지 등을 첨가해서 폴리에틸렌 필름, 시이트 또는 폴리에틸렌코팅지 등을 접착하는데 사용한다.

(배합례 1)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	56.5부
폴리-β-피넨(m.p. 125℃)	28.5부
폴리초산비닐(m.p. 131℃)	14.0부
산화방지제	2.0부

(배합례 2)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	29.4부
폴리-β-피넨(m.p. 125℃)	28.2부
부틸고무(GRI-17)	24.5부
폴리아미드A(분자량 3,000~6,500 m.p. 105~115℃)	5.9부
산화방지제	2.0부

(배합례 3)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	30부
폴리에스테르(Multoron F-38)	28부
폴리이소부틸렌(Vistanex L-80)	15부
폴리-β-피넨(m.p. 125℃)	27부
산화방지제	1부

여기서 사용한 폴리에스테르는 폴리에틸렌프탈레이트이며 히드록시기의 수는 150~200, 고화온도는 85~95℃이다.

(배합례 4)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	45부
부틸고무(GRI-17)	10부
β -피넨수지(m.p. 125°C)	27부
에폭시수지(m.p. 95~105°C, 에폭시당량 275~290)	18부
산화방지제	2부

(배합례 5)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	45부
폴리- β -피넨(m.p. 125°C)	27부
에폭시수지(m.p. 95~105°C, 당량 275~290)	18부
부타디엔·아크릴로니트공중합체	12부
산화방지제	2부

(배합례 6)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	50부
β -피넨수지(piccolyte S-115)	30부
부틸고무(GRI-17)	20부
산화방지제	2부

(배합례 7)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	45부
석유수지(piccopal 100, 연화점 100°C)	15부
폴리이소부틸렌(분자량 120,000)	25부
β -피넨수지(piccolyte S-115)	15부
산화방지제	2부

여기서 사용한 piccopal 100은 석유를 크래킹한 불포화단량체(분자량 약 90) 혼합물의 접촉

중합체로 주로 활성올레핀과 디엔으로 구성되어 있으며 분자량은 약 1,00이다.

(배합례 8)

폴리에틸렌(분자량 18,000 DYLT)	49부
부틸고무(GRI-17)	19부
석유수지(piccopal 100)	29부
산화방지제	3부

4-1-2. 에틸렌·초산비닐공중합수지계

현재 각 분야에서 널리 사용되고 있는 핫멜트접착제의 대부분이 EVA를 베이스로 한 접착제이다.

EVA를 주성분으로 한 핫멜트접착제의 배합법은 무수히 많으며, 앞에서 기술한 바와 같이 보통 베이스폴리머, 접착부여제수지 및 왁스류와 적당량의 가소제, 충전제, 산화방지제를 용융혼합하여 제조한다. 그러나 피착제의 종류와 제품에 따라 요구되는 성능(접착성, 접착온도, 용융점도, 가요성, 내열·내한성)을 고려하여 배합법을 선택한다.

(배합례 1)

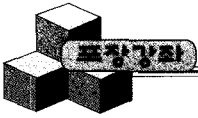
EVA(엘박스 150)	30부
파라핀왁스	70부

(배합례 2)

EVA(중합비 18:7)	50부
산화마그네슘	50부
용도 : 강철의 접착 등	

(배합례 3)

EVA(엘박스 150~460)	40부
------------------	-----



폴리초산비닐 적당량
 방향족탄화수소포르말린수지
 (연화점 : B&R, 106~130℃) 39~59부
 미정질왁스(微晶質 wax) 10~59부
 산화방지제 1부
 용도 : 종이, 목재, 플라스틱의 접착에 사용되며 특히 골판지의 접착에 가장 적합하다.

(배합례 4)

EVA(중합비 5.4 : 1) 45부
 염소화테르페닐(CI함유량 54%) 45부
 염소화테르페닐(CI함유량 60%) 10부

(배합례 5)

EVA (zetafax 1570) 15~30부
 파라핀 50~85부
 미정질왁스 0~25부
 피코텍스 120 0~15부

용도 : 봉투코팅용

(배합례 6)

EVA(Zetafax 1570) 15~30부
 파라핀 65~85부
 로진유도체 또는 피코텍스100 5~15부

용도 : 셀로판, 폴리올레핀필름의 접착

(배합례 7)

EVA(엘박스 150) 50부
 Foral 105 10부
 미정질왁스 30부
 파라핀왁스 10부

용도 : 카펫트용 테이프

4-1-3. EEA계

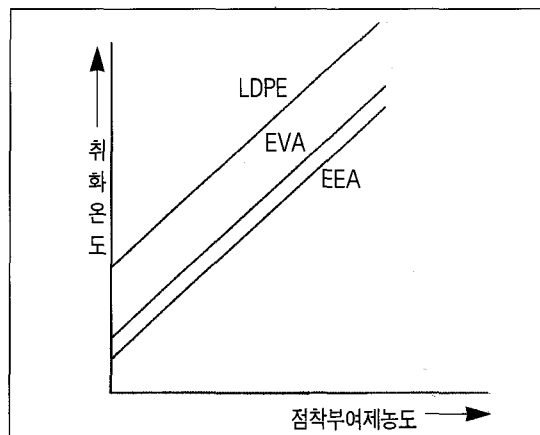
EEA계를 베이스로 하는 접착제에는 다른 핫멜트계와 마찬가지로 접착부여제수지, 왁스, 가소제, 안정제 등이 첨가되며 혹은 EEA를 EVA나 폴리에틸렌을 기제로 한 접착제에 첨가해서 그 성능을 특별히 개량할 수도 있다.

EEA를 핫멜트접착제에 사용할 경우 EVA와 마찬가지로 왁스를 첨가해서 사용하는 것이 보통이며, 이때 왁스는 경도, 유연성, 접착성 및 광택을 개량하며, 내크리이프성과 히트시일성을 부여한다. 많이 사용하는 왁스로는 파라핀왁스, 미정질왁스 등이 있다.

EEA는 단독 혹은 왁스를 혼합하여 접착제로 사용할 경우에는 접착성이 없다. 이 때문에 접착성을 향상시킬 목적으로 접착부여제수지를 첨가한다.

EEA에 대한 접착부여제수지의 첨가는 용융물의 유동성과 적심을 개량하고, 박기강도

(표 16) 접착부여제농도와 취화온도의 관계



도 증가시키지만, [그림 1] (포장계 5월호)에 나타낸 바와 같이 핫멜트접착제의 사용온도 범위가 좁아진다. 또한 점착부여제수지의 첨가량이 많을수록 취화온도(脆化溫度)가 상승한다. 그러나 [그림 16]에 표시한 에틸렌계 공중합체에 대한 점착부여제수지의 첨가량과 온도의 관계에서 알 수 있듯이 EEA에 대한 점착부여제수지의 첨가량이 EVA, LDPE에 비해서 많더라도 취화온도는 이들보다 낮다.

EVA에 대한 가장 효과적인 점착부여제수지로서는 로진유도체(특히 우드로진), 탄화수소수지, 테르펜수지, 저분자량의 스티렌 및 스티렌공중합체, 열가소성페놀 혹은 페놀·테르펜수지 등이 사용된다.

EEA계 핫멜트접착제는 EEA 자신이 우수한 저온 가요성을 갖고 있기 때문에 가소제의 첨가가 그다지 필요하지 않으나 특별한 가요성이나 점착성이 요구되는 경우에는 프탈산계, 인산계, 폴리에스테르계 가소제나 저분자량의 점착제가 첨가된다.

또한 EEA 자신은 우수한 열안정성을 갖고 있으나 다른 배합첨가물의 열화(劣化)를 방지할 목적으로 산화방지제를 첨가하기도 한다. EEA계에 가장 효과가 있는 산화방지제로서는 hindered phenol 및 인산계의 유도체가 적당하다.

EEA 핫멜트계의 성능은 최종적으로는 배합물의 농도에 따라서 결정된다. 한편 EEA계의 용도로서는 종이, 판지, 플라스틱필름, 셀룰로오스, 금속필름등의 일반포장재로 널리 사용된다. 그 배합례는 다음과 같다.

(배합례 1)

EEA(아크릴함량 41 : 9, MI 7)	3부
폴리에틸렌(MI 70)	1부
용도 : 히트시일이 가능한 라벨, 장식용 테이프	

(배합례 2)

EEA(73 : 27, MI 18)	65부
폴리에틸렌(MI 4.1)	5부
석유계 왁스	630부
용도 : 장식용테이프 등	

(배합례 3)

EEA(Bakehite DPDB)	100부
석유피치	100부
염소화파라핀(Chloro wax 70)	20부
안정제(Tribase E)	2부
점토	100부
용도 : 금속, 케이블, 폴리에틸렌용	

(배합례 4)

EEA(DPD-9169, MI 20)	40부
Sta Tac B(점착부여제수지)	15부
Dymerex(점착부여제수지)	15부
Wing Tack 95(점착부여제수지)	10부
Irganox 1010(산화방지제)	0.1부
미정질왁스	20부
용도 : 폴리프로필렌필름용	

<다음호에 계속>