



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0039512  
(43) 공개일자 2013년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 133/04 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0104121  
(22) 출원일자 2011년10월12일  
심사청구일자 2011년10월12일

(71) 출원인  
서울대학교산학협력단  
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)  
(72) 발명자  
김현중  
서울특별시 관악구 중앙동 코업레지던스 1110호  
박지원  
서울특별시 관악구 신림로11길 89-5, 102호 (신림동)  
배경열  
울산광역시 남구 옥동 서광아파트 103동 204호  
(74) 대리인  
김홍균

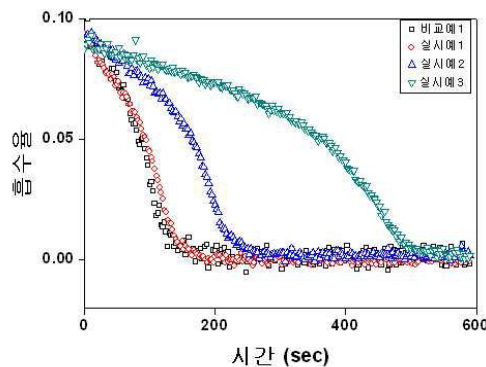
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **저표면에너지를 갖는 점착제의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 저표면에너지를 갖는 점착제의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 2-에틸헥실아크릴레이트, 아크릴산 및 광중합형 불소계 화합물을 광중합하여 점착제를 제조하는 방법 및 이 방법으로 제조된 점착제에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

2-에틸헥실아크릴레이트, 아크릴산 및 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트에 광개시제를 혼합하고 광중합하는 것을 특징으로 하는 저표면에너지를 갖는 점착제의 제조방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 광개시제는 하이드록시디메틸아세토폰인 것을 특징으로 하는 점착제의 제조방법.

**청구항 3**

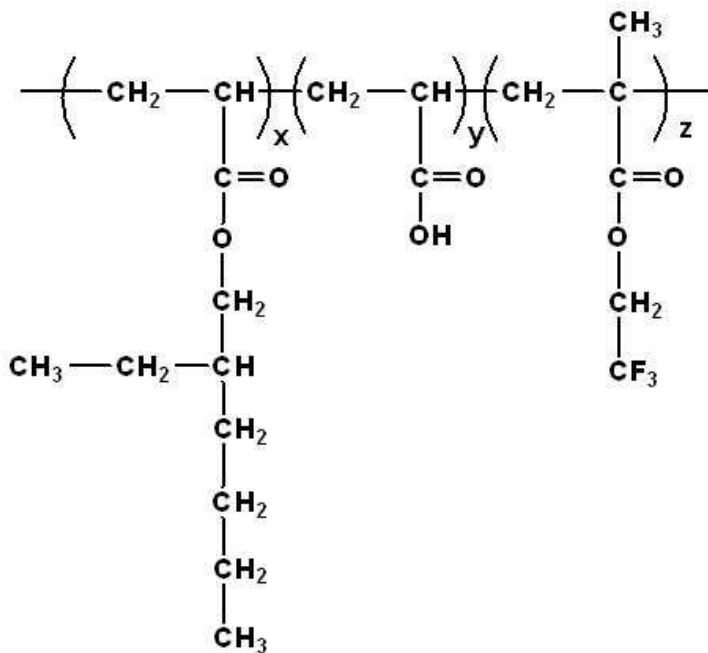
청구항 1에 있어서,

상기 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트는 전체 점착제 중량 대비 1 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 점착제의 제조방법.

**청구항 4**

청구항 1의 방법으로 제조되고, 하기 화학식 1의 구조를 갖는 점착제.

[화학식 1]



상기에서 x, y 및 z는 1 내지 10의 정수이다.

**명세서**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 저표면에너지를 갖는 점착제의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 2-에틸헥실아크릴레이트, 아크릴산 및 광중합형 불소계 화합물을 광중합하여 점착제를 제조하는 방법 및 점착제에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 점착제는 다양한 물질들의 표면에 낮은 압력을 이용하여 점착시키는 비금속 물질을 말한다. 특히 아크릴계 점착제는 열화적 특성, 투명성 및 열안정성 등의 장점을 갖고 있기 때문에 다양한 산업분야에서 사용되는데, 예를 들면, 의료분야, 항공기, 우주선, 전자기기, 광학 및 자동차 산업 등에서 사용된다.

[0003] 하지만, 아크릴계 점착제는 플라스틱 기재, 예를 들면, 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)과 같이 낮은 표면에너지를 가지는 플라스틱 기재에 대해서는 점착력이 떨어지는 문제점이 있다. 그 원인으로는, 플라스틱 기재의 표면에너지가 낮아서 점착제가 플라스틱 기재에 잘 젖지 않기 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 일반적으로 플라스틱 기재의 표면에 전처리를 하여 기재의 표면에너지를 높여줌으로써 점착력을 높이는 방법이 연구되고 있다. 상기에서 표면의 전처리 방법으로는 코로나, 플라즈마 처리 또는 프라이머 처리 등이 있다. 하지만 이러한 전처리 방법은 비용적인 측면과 플라스틱 기재 표면의 손상을 가져올 수가 있다는 문제점이 있다. 따라서 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 점착제의 젖음성을 향상시킬 수 있는 방법을 착안하고 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명은 저표면에너지를 갖는 점착제 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

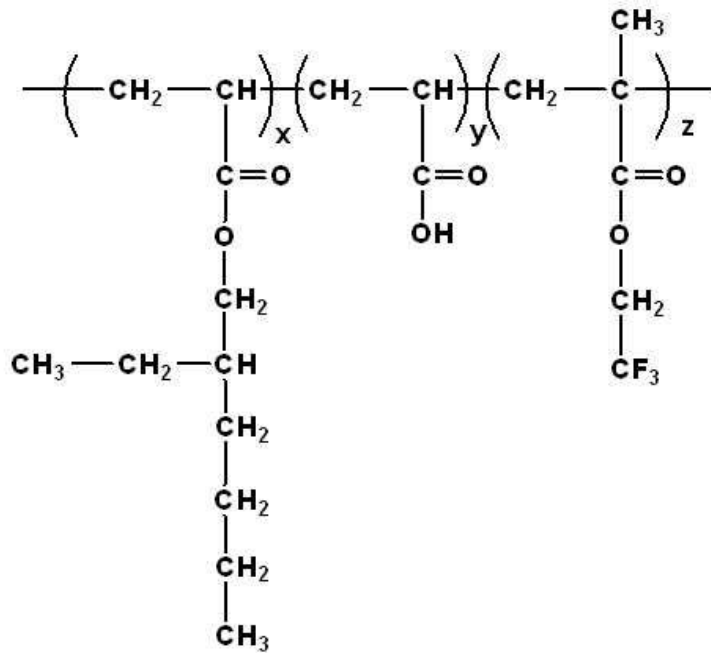
[0005] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 2-에틸헥실아크릴레이트, 아크릴산 및 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트에 광개시제를 혼합하고 광중합하는 것을 특징으로 하는 저표면에너지를 갖는 점착제의 제조방법을 제공한다.

[0006] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 광개시제는 하이드록시디메틸아세토페논인 것을 특징으로 한다.

[0007] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트는 전체 점착제 중량 대비 1 내지 30중량%인 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 하기 화학식 1의 구조를 갖는 점착제를 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기에서 x, y 및 z는 1 내지 10의 정수이다.

**발명의 효과**

[0012]

본 발명에서 제조된 점착제는 불소가 점착제의 표면에 다량 분포하고 있기 때문에 표면에너지가 낮고, 그 결과 젖음성이 개선되어 다양한 기재에 높은 점착력을 갖는다.

**도면의 간단한 설명**

[0013]

- 도 1은 본 발명에서 제조된 점착제의 불소계 화합물의 함량에 따른 광중합 거동을 나타낸 것이다.
- 도 2는 TFMA 단량체(a), 실시예 3(b), 비교예 1(c)의 적외선 분광분석(FTIR) 피크를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에서 제조된 점착제의 접촉각 및 표면에너지를 측정하여 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명에서 제조된 점착제의 초기점착력(probe tack)을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에서 제조된 점착제를 다양한 기재에 적용한 경우의 박리강도(Peel strength)를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014]

본 발명에서 점착제는 연한 부분의 단량체로 이루어진 제1 성분, 단단한 부분의 단량체로 이루어진 제2 성분, 및 플루오르화 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015]

점착제에서 단단한 부분은 점착특성을 나타내며 주로 아크릴산 (Tg : 106 °C)이 사용된다. 또한 아크릴산은 카르복실기를 가지므로 가교를 통하여 점착제의 응집력을 향상시킬 수가 있다.

[0016]

연한 부분의 단량체는 낮은 유리전이온도(Tg)를 가지며 점착제의 탭을 조절하는 역할을 하는 중요한 부분이다. 보통 4~17개의 탄소를 가지는 아크릴레이트나 메타 아크릴레이트가 사용되며, 그 예로는 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트 또는 데실 아크릴레이트를 바람직하게 사용할 수 있으며, 2-에틸헥실아크릴레이트가 보다 바람직하게 사용된다.

[0017]

또한 첨가제로는 가소제, 중합금지제 그리고 필러를 첨가할 수도 있는데, 상기에서 가소제로는 폴리부텐을 바람직하게 사용할 수 있다. 가소제는 점착제 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%를 사용하는 것이 바람직하다.

[0018]

본 발명에서는 낮은 표면에너지를 가지는 물질로서 불소가 치환된 단량체를 사용한 것을 특징으로 한다. 불소가

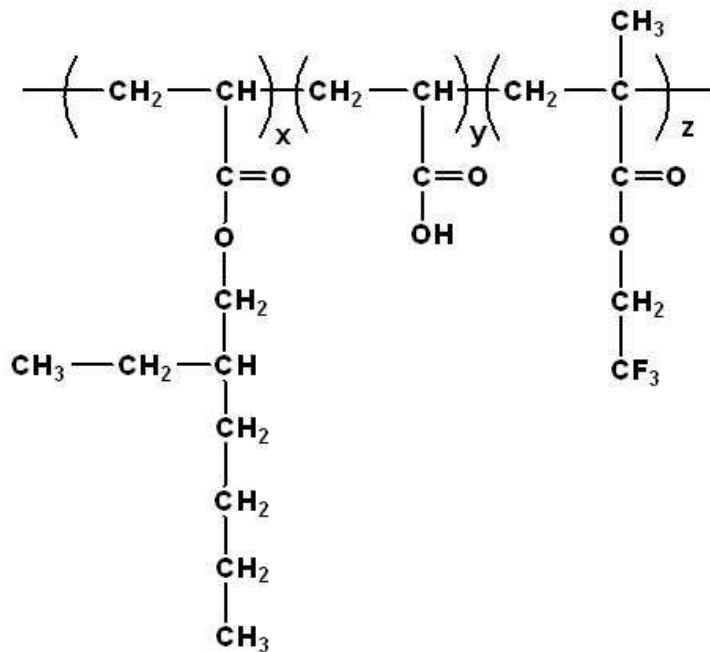
치환된 화합물은 낮은 표면에너지와 화학물질에 대한 저항성을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 불소가 치환된 단량체로는 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에텐을 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 점착제는 불소계 화합물을 전체 점착제 중량 대비 1 내지 30중량%를 포함하는 것이 바람직하며, 5 내지 20 중량%를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 1중량% 미만인 경우에는 불소기가 소량 포함되기 때문에 표면 에너지를 낮추는 효과가 미비하며, 30중량%를 초과하는 경우에는 점착력(Tack)이 감소하며 점착성이 저하된다.

[0019] 본 발명의 바람직한 실시 형태로서, 상기한 제1 성분인 2-에틸헥실아크릴레이트, 제2 성분인 아크릴산 및 불소계 단량체인 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트에 광개시제를 혼합하고 광중합하여 불소기를 갖는 점착제를 제조한다.

[0020] UV를 이용한 광중합은 많은 분야에 사용되며, 잉크의 경화뿐만 아니라 코팅 접착 등에 사용된다. UV를 이용한 광중합은 높은 중합율과 낮은 에너지 소비, 상온에서의 중합이 가능하다는 점, 그리고 중합 장비 면적이 작다는 장점을 가지고 있다. 광중합은 열을 이용하여 개시하는 용액중합 방법과는 달리 특별히 정해진 조건이 없으며 공지의 방법을 할 수 있다.

[0021] 본 발명에서 합성된 바람직한 점착체로서 하기 화학식 1의 화합물을 들 수 있다.

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] 상기에서 x, y 및 z는 1 내지 10의 정수이다.

[0025] 이하에서는 실시예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 실시예의 의하여 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0026] 실시예 1

[0027] 아래 표 1의 조성비로 아크릴계 점착제를 중합하였다. 먼저, 2-에틸헥실아크릴레이트 90중량%(180g), 아크릴산 5중량%(10g), 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 5중량%(10g)를 500mL 둥근 플라스크에 넣고 교반한다. 다음으로, 광개시제인 하이드록시디메틸아세토페논을 전체 단량체 중량 대비 0.2중량%(0.4g)를 넣고 혼합하고, 250W 램프(SP-0-250UB, USHIO Inc., System Company, 일본)를 3분 간격으로 5~10회 조사하여 이중결합 피크가 사라질 때까지 조사하여 광중합반응을 시켰다. 광중합시 산소에 의한 중합저해 효과를 방지하기 위하여 질소가스를 투입하였다. 반응 30분 전에 질소를 미리 투입하였고 반응 중에도 질소를 계속 투입하였다. 20 내지 100

℃에서 반응을 실시하면서 에틸아세테이트 200g, 가소제인 폴리부탄 20g 및 광개시제인 하이드록시디메틸아세토페논 2g을 추가로 첨가하여 점착제를 합성하였다.

[0028] 합성된 점착제는 코로나 처리가 된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET, SK Chemical, 한국) 필름 위에 두께 100 μm 로 코팅한 후 컨베이어 벨트형100W 고압 수은램프(conveyor belt type 100 W high pressure mercury lamp, main wavelength: 365 nm)를 이용하여 경화시켰다. 그리고 80 °C 오븐에서 30분간 건조 과정을 거쳐 22°C±2 및 60±5%RH 에 24시간 동안 보관하였다.

[0029] 실시예 2

[0030] 2-에틸헥실아크릴레이트 85중량%(170g), 아크릴산 5중량%(10g), 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 10중량%(20g)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제를 합성하였다.

[0031] 실시예 3

[0032] 2-에틸헥실아크릴레이트 80중량%(160g), 아크릴산 5중량%(10g), 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트 15중량%(30g)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제를 합성하였다.

[0033] 비교예 1

[0034] 2-에틸헥실아크릴레이트 95중량%(190g), 아크릴산 5중량%(10g)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제를 합성하였다.

표 1

성분(중량%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
2-HEA	90	85	80	95
AA	5	5	5	5
TFMA	5	10	15	0
HP-8	0.2	0.2	0.2	0.2

[0036] 본 발명에서 제조된 점착제의 물성을 아래의 방법으로 측정하였다.

[0037] **접촉각**

[0038] 유리판 위에 90μm 두께로 시료를 코팅한 후, 광량 600 mJ/cm<sup>2</sup>로 경화시켰다. 접촉각은 측각기(goniometer, SEO 300A contact angle measuring device, Surface & Electro-Optics Co., Republic of Korea) 를 이용하였고 물, 다이오도메탄(diiodomethane) 및 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 이용하여 측정된 후 산/염기 방법을 이용하여 표면에너지를 계산하였다.

[0039] **X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)**

[0040] X-선 광전자 분광법(XPS)은 UHV multipurpose surface analysis system (SIGMA PROBE, Thermo, 영국)를 이용하여 <math>10^{-10}</math> mbar 의 진공상태에서 점착제 표면의 F 원소 분석을 하였다. 100 W (15 KV 그리고 6.7 mA)의 Al K (1486.6eV) anode를 사용하였으며, constant analyser energy (CAE) 모드의 pass energy는 30 eV 이었다.

[0041] **점착물성**

[0042] 물성측정기(Texture Analyzer, TA-XT2i, Micro Stable Systems, UK)를 이용하여 5 mm의 스테인레스 스틸 실린

더 프로브(stainless steel cylindrical probe)를 이용하여 초기 점착력 (Probe tack)을 측정하였다. 초기 점착력은 프로브가 점착제의 표면에 접근하여 일정 시간 접촉 후에 분리 되면서 점착제가 프로브와 떨어지는 (debonding) 힘을 측정하게 된다.

[0043] 박리강도(Peel strength)는 시료를 다양한 플라스틱 소재(Teflon, phenolic resin, PP, PVC, ABS)와 스테인레스 스틸 기재(SUS 기재)에 부착하여 2 kg의 고무롤러를 두 번 통과시킨 후, 상온에서 30분과 24시간 방치 후 측정한다. 박리 속도는 상온에서 300 mm/min이고, 박리 데이터는 박리 기간 동안의 평균 힘으로 측정하게 된다.

[0044] 도 1은 본 발명에서 제조된 점착제의 불소계 화합물의 함량에 따른 광중합 거동을 나타낸 것이다(4.0mW/cm<sup>2</sup>). 도 1에서, 810cm<sup>-1</sup>C=C피크를 살펴본 결과, TFMA의 함량이 0%(비교예 1)인 경우 피크의 감소가 가장 빨랐고, TFMA의 함량이 늘어날수록 피크의 감소되는 시간이 느려지는 것을 알 수 있었다. 이는 TFMA의 메타아크릴레이트의 가리움 효과와 불소기의 안정성 때문이었다.

[0045] 도 2는 TFMA 단량체(a), 실시예 3(b), 비교예 1(c)의 FTIR 피크를 나타낸 것이다. 비교예 1의 점착제는 2-에틸헥실아크릴레이트와 아크릴산의 공중합체이고, 실시예 2의 점착제는 2-에틸헥실아크릴레이트와 아크릴산에 더하여 불소원소를 가지고 있기 때문에, 대부분의 피크들이 비교예 1과 비슷하다. 이에 더하여 불소원소를 가지고 있기 때문에 TFMA의 1100 ~ 1300 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 피크와 동일한 C-F 피크(1200 ~1300 cm<sup>-1</sup>)가 관찰됨을 알 수 있다. 따라서 실시예 3의 경우 광중합에 의하여 아크릴 점착제에 불소가 잘 적용되었음을 알 수 있다.

[0046] 도 3은 본 발명에서 제조된 점착제의 접촉각 및 표면에너지를 측정하여 나타낸 것이다. TFMA 단량체의 경우 19 mN/m의 낮은 표면 장력을 가지고 있기 때문에 점착제에서 TFMA의 함량이 늘어날수록 물의 접촉각이 커지는 것을 알 수 있다. 또한, 산/염기 방법을 이용하여 표면에너지를 계산한 결과, TFMA 함량이 20중량%인 경우 표면에너지가 37mN/m로 낮아지는 것을 알 수 있다.

[0047] 아래 표 2는 본 발명에서 제조된 점착제에 있어서, 표면에서의 불소원소의 이율을 나타낸 것이다. 표 2에서 알 수 있는 것처럼, TFMA의 함량이 많아질수록 불소원소가 점착제 표면에서 잘 나타나는 것을 알 수 있다.

표 2

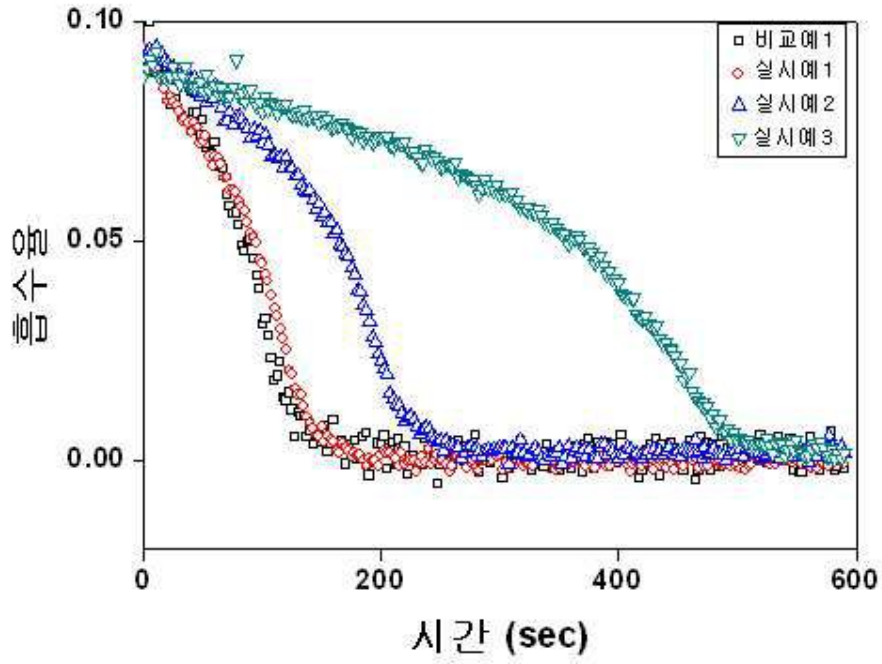
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
F 원소 비율(%)	2.46	5.08	9.72	0

[0049] 도 4는 본 발명에서 제조된 점착제의 초기점착력(probe tack)을 나타낸 것이다. 도 4를 보면, TFMA의 함량이 10 중량% 까지 증가할수록 초기 점착력이 150 에서 300 g 까지 증가하였고, 20 중량%의 경우 10 중량%와 비슷한 300g의 값을 가졌다. 이는 TFMA에 의하여 점착제의 표면에너지가 낮아져서 젖음성이 향상되기 때문이다.

[0050] 도 5는 본 발명에서 제조된 점착제를 다양한 기재에 적용한 경우의 박리강도(Peel strength)를 나타낸 것이다. 도 5a는 폴리프로필렌(PP), 도 5b는 폴리염화비닐(PVC), 도 5c는 ABS(acrylonitrile butadiene styrene), 도 5d는 스테인레스강(SUS) 기재에 점착제를 붙인 후 30분 및 24시간 후에 박리강도를 측정한 것이다. PP, ABS, PVC 그리고 SUS 기재에 점착제를 적용한 경우, TFMA의 함량이 증가할수록 박리 강도는 증가하였다. 이는 점착제의 표면에너지가 낮아짐에 따라 젖음성이 향상되어 점착강도가 증가한 것이다. 도 5a의 경우 300 g/25 mm에서 1000 g/25 mm 까지 10 중량% TFMA에서 증가하였다. 도 5b의 PVC 기재를 사용한 경우, 도 5c에서 ABS 기재를 사용한 경우에도 TFMA의 함량이 증가함에 따라 박리강도가 증가하였다. 또한 도 5d의 스테인레스 스틸 기재를 사용한 경우에도 점착 시간과 TFMA의 함량에 비례하여 1500 g/25 mm의 강도를 측정하였다. (기재의 표면에너지 PP : 33 mN/m, ABS : 42 mN/m, PVC : 39 mN/m, SUS : 200~1000 mN/m)

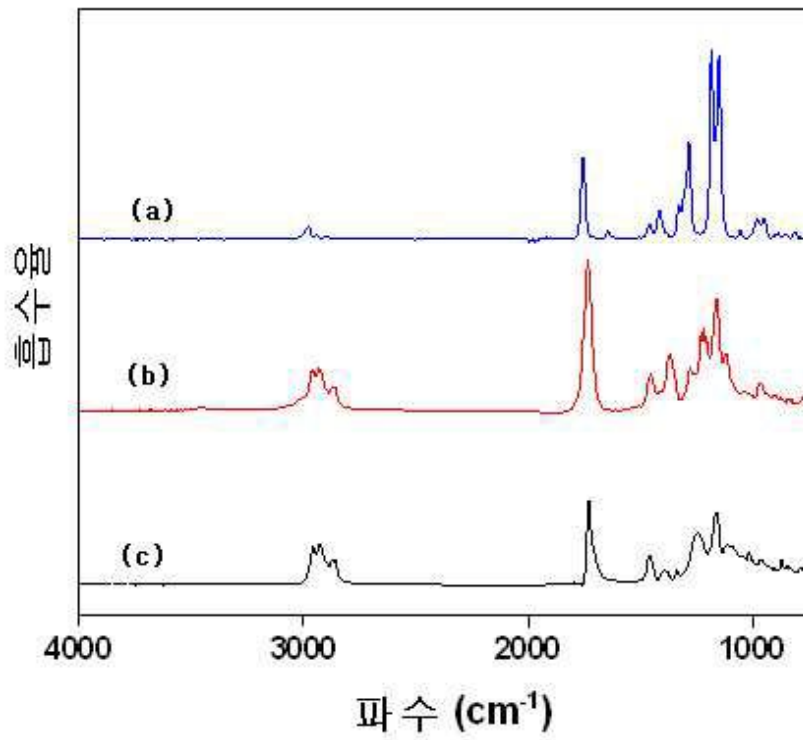
도면

도면1

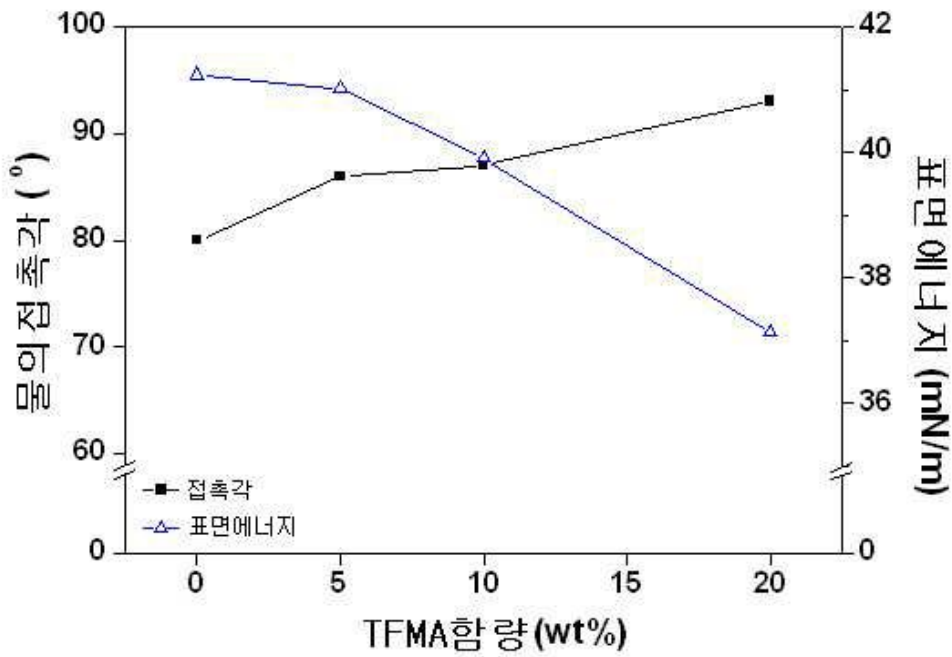




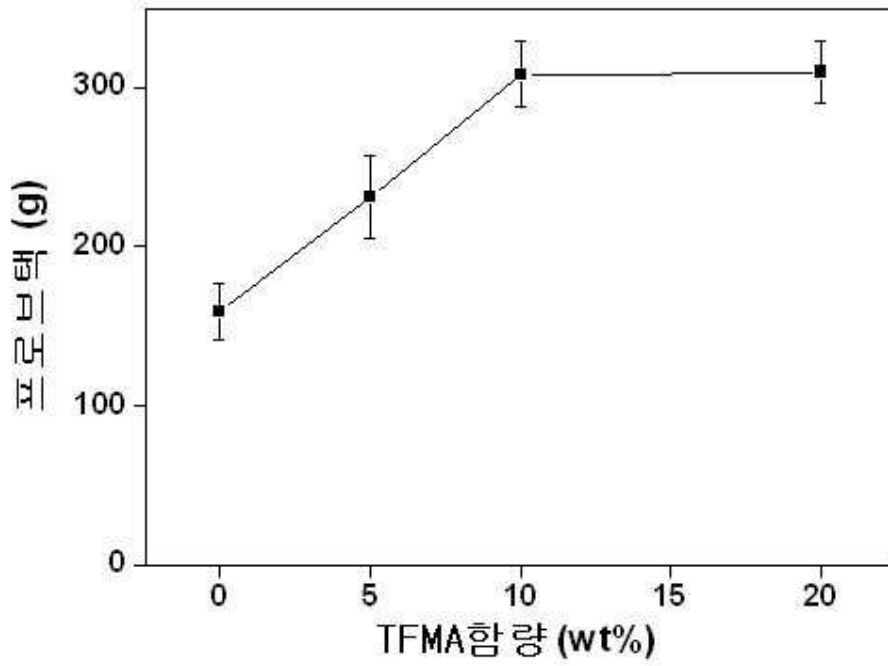
도면2



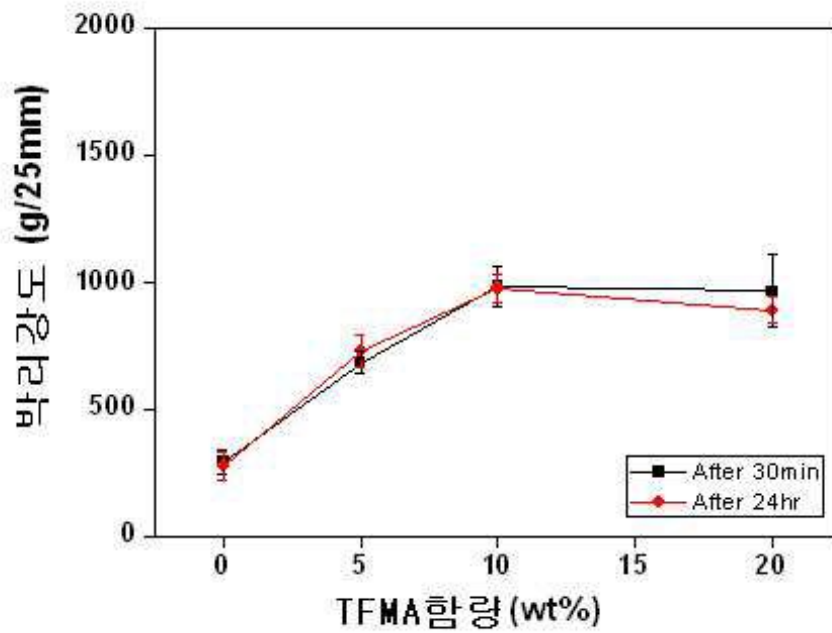
도면3



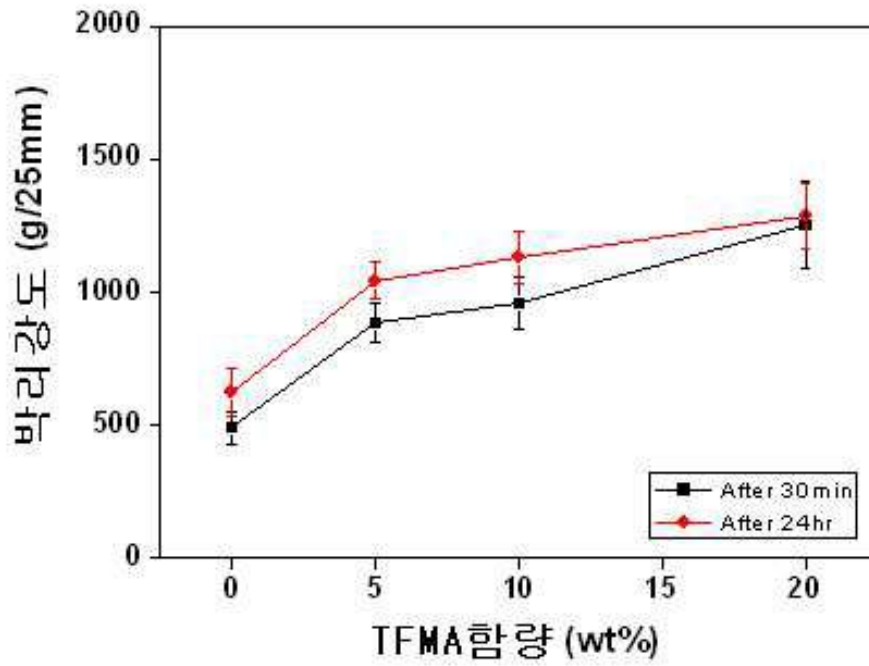
도면4



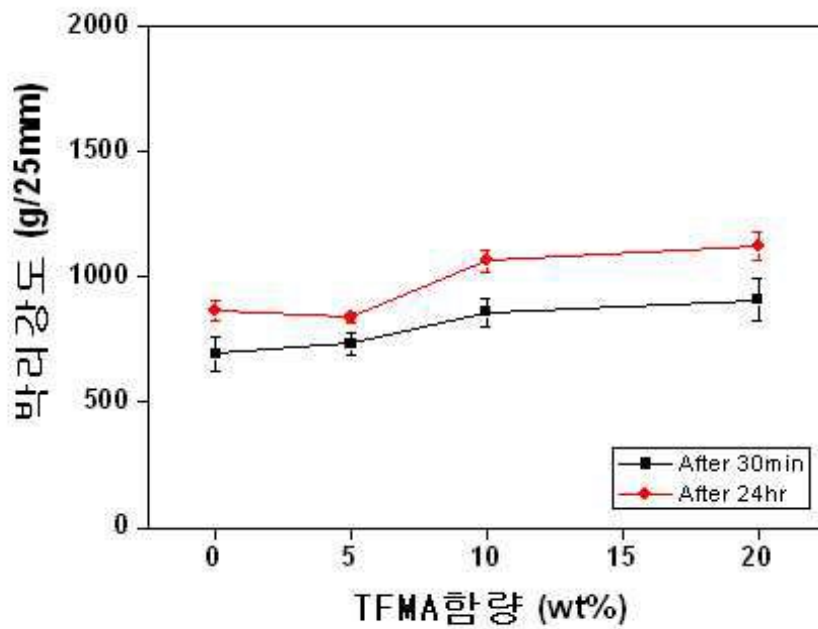
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

