



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월02일
 (11) 등록번호 10-0834514
 (24) 등록일자 2008년05월27일

(51) Int. Cl.

C09J 109/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0097509
 (22) 출원일자 2005년10월17일
 심사청구일자 2005년10월17일
 (65) 공개번호 10-2007-0041896
 (43) 공개일자 2007년04월20일

(56) 선행기술조사문헌
 JP09500156 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

재단법인서울대학교산학협력재단
 서울특별시 관악구 봉천7동 산4의 2번지
 주식회사 빅솔 에이엔씨
 경기 안산시 단원구 성곡동 635-3

(72) 발명자

김현중
 서울 금천구 시흥동 1013 벽산아파트 516동 1505호
 도현성
 경기 군포시 산본동 1151번지 5호 3통 4반 수리아파트 814동401호
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진학, 임세혁, 한인열

전체 청구항 수 : 총 2 항

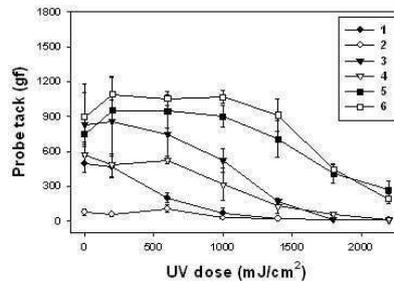
심사관 : 송종민

(54) 핫멜트형 점착제 성분이 포함된 자외선 경화형 핫멜트점착제조성물 및 점착테이프

(57) 요약

본 발명은 핫멜트형 점착제 성분, 광중합개시제 및 광가교제를 포함하는 자외선 경화형 핫멜트 점착제조성물 및 점착테이프에 관한 것으로, 상기 핫멜트형 점착제 성분은 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체, 스티렌-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체, 또는 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체인 것을 특징으로 하며, 자외선에 의해서 점착물성 변형이 가능한 자외선경화형 점착조성물 및 점착테이프를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

윤관희

경기 군포시 궁내동 대림솔거아파트 721동 1002호

조광래

경기 군포시 산본동 수리한양아파트 819동 2502호

김은철

경기 군포시 금정동 876 율곡아파트 342동 102호

방정석

경기 수원시 장안구 정자동 청솔마을 한라아파트
636동 203호

임창희

서울 서초구 방배동 451-16 302호

특허청구의 범위

청구항 1

핫멜트형 점착제 성분, 점착부여수지, 광중합개시제, 광가교제 및 오일을 포함하는 자외선 경화형 핫멜트 점착제 조성물에 있어서, 상기 핫멜트형 점착제 성분은 전체 점착제 조성물에 대하여 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 7.5~15 중량% 및 전체 점착제 조성물에 대하여 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 15~30 중량%가 혼합된 것이며, 상기 광중합개시제는 전체 점착제 조성물에 대하여 0.1~10 중량%, 상기 광가교제는 티올기를 가지는 메르캡탄계 단량체이며 전체 점착제 조성물에 대하여 0.1~10 중량%, 상기 오일은 전체 점착제 조성물에 대하여 15~20 중량%, 나머지는 점착부여수지로 포함된 것을 특징으로 하는, 자외선 경화형 핫멜트 점착제 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 의한 자외선 경화형 핫멜트 점착제 조성물이 후면에 코팅된 자외선 경화형 핫멜트 점착테이프

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

<7> 자외선-경화성 점착제 성분 및 인계 광중합 개시제를 포함하는 자외선-경화형 점착제 조성물은 한국특허공개 제2002-5468호 (출원인: 린텍 가부시키가이샤)에 공개된다. 상기 선행자료에 의하면, 자외선-경화성 점착제 성분은 상기 자외선-경화성 점착제 성분으로써 아크릴계 점착제 및 자외선 중합성 화합물을 주성분으로 함유하는 성분을 사용하며, 특정하여 일본 특허공개 196956/1985호 및 223139/1985호에 개시되어 있는 바와 같은, 광조사에 의해 3차원 망상화(three-dimensional network)를 형성할 수 있는 분자내 광중합성 탄소-탄소 2중 결합을 적어도 2개 이상 갖는 저-분자량 화합물들의 예는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 헥사아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥

산디올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 시판의 올리고에스테르 아크릴레이트류를 포함한다. 또한, 아크릴레이트 화합물 이외에, 자외선 중합성 화합물로서 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 또한 사용할 수 있으며, 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 폴리에스테르 또는 폴리에테르형 폴리올 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물(예를 들어, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,3-크실일렌 디이소시아네이트, 1,4-크실일렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4-디이소시아네이트)을 반응시켜 얻어지는 말단-이소시아네이트 우레탄 프리폴리머를 히드록실기를 갖는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트(예를 들어, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트)와 반응시킴으로써 얻을 수 있다고 기재하고 있다.

- <8> 한편, 자외선 경화형 점착제 조성물 및 점착시트에 관한 선행자료로는 한국특허공개 제2000-63979호(출원인 : 화인테크놀로지)가 언급될 수 있다. 상기 선행자료에 의하면, 자외선 경화형 점착제 조성물과, 기재 및 그 위에 형성된 점착제층을 포함하는 반도체 웨이퍼 가공용 점착시트에 관한 것으로, 상기 점착제의 조성물은 자외선 경화형 아크릴레이트 점착제, 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 부착력 증진제, 광중합 개시제, 경화제, 중합 방지제를 포함하고, 상기 아크릴레이트의 함량은 20 내지 70 중량부, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 함량이 30 내지 80중량부이고, 선택적으로 포함되는 부착력 증진제로서 히드록시기를 포함하는 아크릴계 단량체 5-20중량부, 광중합개시제로서 벤조일 화합물, 아세토페논 화합물, 피옥사이드 화합물, 아민 및 퀴논 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물 0.1-7 중량부, 경화제로서, 이소시아네이트 가교제, 메틸올계 가교제 및 에폭시계 가교제 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물 4-15중량부 및 중합방지제를 0.01 내지 3 중량부 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.
- <9> 그러나, 상기 점착제 조성물은 아크릴레이트를 기본으로 구성하고 있으며, 핫멜트 점착제 기질고분자에 대한 언급은 기재 또는 암시되어 있지 아니하다.

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 핫멜트형 점착제 성분, 광중합개시제 및 광가교제를 포함하는 자외선 경화형 점착제조성물 및 이에 의한 점착테이프에 관한 것이다.
- <11> 자외선 경화형 점착제는 전기전자용 수요가 70%, 자동차부품용 20%, 의료용 기구 등 기타산업용이 10%의 비중을 차지하고 있어 전기, 전자부품 시장에 연동되어 성장하고 있다. 점착제를 경화시키는 속도가 빨라 연속적인 작업을 요구하는 대량 생산 공정에서 UV 점착제를 적용하는 추세가 꾸준히 증가하고 있고, 환경문제를 유발하지 않는 고기능성 점착제를 선호하는 추세가 이어지므로 자외선 경화형 점착제의 성장세도 지속될 것으로 예상된다.
- <12> 자외선 경화형 점착제는 국내기업의 시장참여가 거의 이루어지지 않고 고가의 장비인 자외선조사장치와 같은 부대시설이 필요하고 원료가격이 높다는 단점이 있지만 순간경화, 저온경화, 무공해/안전, 품질의 균일화, 내용제성, 내약품성, 내오염성 등의 장점을 지니고 있어서 현재 각 필요에 따라 사용 중이고 향후 그 시장 전망이 밝다.
- <13> 자외선 경화형 점착제는 크게 자외선 중합형과 자외선 가교형으로 나뉘질 수가 있다. 자외선 중합형은 그 구성 성분이 프리폴리머(prepolymer, 함유량 50~80%)와 반응성 모노머(monomer, 함유량 20~30%), 광중합개시제(photoinitiator, 함유량 1~10%), 점착부여수지(tackifier) 등의 4가지 성분이 같이 블렌딩되어 종이나 필름같은 기재에 코팅되어 자외선을 조사하여 경화시켜서 점착테이프의 형태로 사용된다. 자외선 가교형은 점착제로 사용되는 고분자에 자외선에 의해서 가교가 가능한 사이트가 있어서 광개시체에 의해서 생성된 라디칼들이 가교를 이루도록 되어있다. 특히 관능기가 3개 이상인 광가교제를 사용하게 되면 가교에 의한 점착력 변화 효과를 더욱 증가시킬 수 있다. 자외선 경화형 점착제에 사용되는 원료는 주로 아크릴레이트계가 주로 사용되는데, 특히 이는 프리폴리머로 사용될 시 주쇄의 화학구조(우레탄, 에스테르, 실리콘, 플루오로 등)의 변경이 가능하고 배합하는데에도 용이한 장점이 있기 때문이다.
- <14> 자외선 경화형 점착제를 사용하는 가장 큰 이유는 제작 속도도 빠르고 제조과정 중에 유해물질의 배출이 없고 원료절감의 효과가 있기 때문인데, 특히 유해물질 배출이 없는 관계로 친환경적인 점착제로서 크게 각광을 받고 있다. 유해물질 배출이 없는 점착제로는 핫멜트형 점착제가 있는데, 자외선 경화형 점착제보다 비교적 가격이 저렴하여 현재 국내 시장 점유율이 10% 내외로 사용 중에 있다.
- <15> 이러한 핫멜트형 점착제는 자외선 경화형과 마찬가지로 100% 고형분을 갖는 형태로 이미 많은 부분에서 상용화

가 이루어지고 있다. 특히 높은 접착력을 발현할 수 있기 때문에 기존의 용제형이라든가 에멀전형 점착제가 차지하는 부분을 빠른 속도로 차지하고 있다. 하지만 핫멜트 형 점착제의 가장 큰 단점은 고온(80℃이상)에서 접착력을 상실하는 낮은 내열성 때문에 그 사용범위를 넓혀 가는데 한계가 있다.

<16> 본 발명은 종래 점착테이프 제조에 사용되는 핫멜트형 점착제에 광개시제와 광가교제를 같이 블렌딩하여 자외선에 의한 가교를 유도한 뒤 종래 점착테이프에서 보이는 초기접착력, 접착력, 유지력(내열성)을 개선시킬 필요가 있다고 판단하고, 점착테이프 후면에 전사될 점착조성물을 개선한 결과, 본 발명을 완성하게 되었다.

<17> 점착테이프에서의 접착력 특성은 순간접착력(tack), 접착력(peel strength, adhesion strength) 및 유지력(holding power)으로 결정된다. 초기접착력이라 함은, 접착의 일종으로 상온에서 단시간, 작은 압력을 가하는 것만으로 반영구적으로 강하게 접착되는 성질이며 접착력은 피착체에 부착한 후 떼어낼 때 이에 대항하는 힘으로 정의되고 유지력은 점착제의 전단응력에 대한 밀립 저항성을 나타낸다. 이러한 점착제의 접착 특성 이외에 SBS 블록 코폴리머의 광가교제에 의한 가교도를 알아보기 위하여 자외선 조사량에 따른 겔 함량과 FT-IR ATR, 시차주사열량계를 사용하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

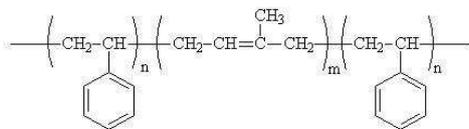
<18> 본 발명은 핫멜트 점착제의 단점인 약한 내열성과 빠른 경화거동을 보이는 자외선 경화형 점착제의 장점을 살려 점착제를 제조, 자외선조사량에 따라 접착력이 변형되는 점착제를 제조하는 것에 목적이 있다. 내열성을 높이기 위해서는 3차원 망상구조를 유도하여 분자간 화학적인 가교를 이루는 것이 중요한데 여기서는 thiol-ene 광중합을 이용하여 블록공중합체간의 결합을 유도하였다.

<19>

발명의 구성 및 작용

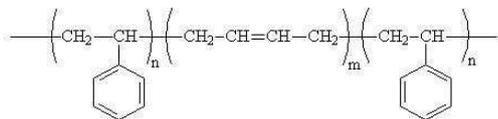
<20> 핫멜트형 점착제를 제조하는 데 사용된 기질고분자로는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체와 스티렌-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 혹은 스티렌-1,2-부타디엔-스티렌 블록공중합체이다. 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체에서 스티렌의 함량은 10~50%이고 다이블록의 함량은 0~50%이다. 스티렌-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 혹은 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체에서 스티렌의 함량은 10~50%를 사용하고 특히 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체에서 1,2-부타디엔의 함량은 10~95%이다. 점착제 제조에 사용된 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체는 전체 함량에 0~50%가 첨가되었으며 스티렌-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 혹은 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체는 전체 점착제 함량에 대해서 0~50%를 사용하였다.

<21> 화학식 1. 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체의 구조



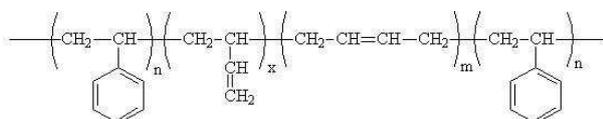
<22>

<23> 화학식 2. 스티렌-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체의 구조



<24>

<25> 화학식 3. 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체의 구조



<26>

<27> 사용된 점착부여수지는 통상 분자량이 수백에서 수천의 무정형 올리고머로서 상온에서 액상 또는 고형의 열가소성수지로서, 점착수지와 상용성을 고려하여, 고체상태의 로진수지, 테르펜계수지, 로진변성체 수지, C5계 수

지, C9계 수지 중에서 선택하여 사용하여 전체 점착제 함량에 대해서 30~80%를 첨가하여 사용하였다.

- <28> 사용된 가소제는 오일을 사용하였으며 주로 점착력 증대에 큰 역할을 한다.
- <29> 사용된 광개시제로는 벤질디메틸케탈, 벤조페논, 아세토페논, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인벤조익에시드, 메틸벤조인벤조에이트, 2,4-디에틸티옥산톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤질디페닐설파이드, 테트라메틸티우람모노설파이드 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 중에서 선택되어 0.1~10% 첨가하여 사용하였다.
- <30> 자외선 조사에 의한 효과를 더욱 증대시키기 위해서 광가교제를 사용하였는데, 광가교제로는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체와 스티렌-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 혹은 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체의 사슬 내부에 있는 이중결합과 반응성이 있는 티올기를 갖는 메르캅탄계 광개시제를 사용하여 전체 점착제 함량에 대해서 0.1~10% 첨가시켜서 사용하였다.
- <31> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체와 스티렌-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 혹은 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체, 점착부여수지, 오일, 광개시제, 광가교제는 핫블렌딩법으로 제조하였으며 핫블렌딩 제조온도는 120~200℃이고 블렌딩 제조시간은 30분에서 2시간동안 제조하였다.
- <32> 제조된 점착제는 제조된 점착제는 두께 15~60 μ m의 두께의 PET 필름위에 100~200℃의 온도로 코팅되며, 코팅된 최종 점착제의 두께는 20~100 μ m이다.
- <33> 제조된 자외선 경화형 핫멜트형 점착제를 경화시키기 위해 365nm의 파장을 갖는 자외선 램프를 사용하여 조사광량을 100~5,000mJ/cm²의 범위로 하여 광경화가 진행되도록 한다.
- <34> 이상과 같이, 본 발명에 따른 자외선 경화형 핫멜트 점착제는 자외선 조사 전에는 점착력이 1,000 ~ 2,000 gf/25mm를 나타내고 내열성은 30~50℃를 나타내며, 자외선 조사 후에는 1,500~4,000 gf/25mm의 점착력 나타내고 내열성은 60~100℃를 나타내어 내열성을 갖는 고점착용 핫멜트 점착제로 사용하기에 적합하다.
- <35> 제조예 1: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <36> 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 30중량%, 점착부여수지제 50중량%, 오일 20중량%, 광개시제 2.7중량%를 130~200℃에서 30분에서 2시간 동안 핫블렌딩한다.
- <37> 제조예 2: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <38> 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 30중량%, 점착부여수지제 50중량%, 오일 20중량%, 광개시제 2.7중량%, 광가교제 1.35중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <39> 제조예 3: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <40> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 7.5중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 22.5중량%, 점착부여수지제 50중량%, 오일 20중량%, 광개시제 2중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <41> 제조예 4: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <42> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 7.5중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 22.5중량%, 점착부여수지제 50중량%, 오일 20중량%, 광개시제 2중량%, 광가교제 1중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <43> 제조예 5: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <44> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 15중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 15중량%, 점착부여수지제 50중량%, 오일 20중량%, 광개시제 1.35중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <45> 제조예 6: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <46> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 15중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 15중량%, 점착부여수지제 50중량%, 오일 20중량%, 광개시제 1.35중량%, 광가교제 0.68중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <47> 제조예 7: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <48> 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 30중량%, 점착부여수지제 55중량%, 오일 15중량%, 광개

시제 2.7중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.

- <49> 제조예 8: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <50> 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 20중량%, 점착부여수지제 60중량%, 오일 20중량%, 광개시제 2.7중량%, 광가교제 1.35중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <51> 제조예 9: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <52> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 7.5중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 22.5중량%, 점착부여수지제 55중량%, 오일 15중량%, 광개시제 2중량%을 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <53> 제조예 10: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <54> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 7.5중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 22.5중량%, 점착부여수지제 55중량%, 오일 15중량%, 광개시제 2중량%, 광가교제 1중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <55> 제조예 11: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <56> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 15중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 15중량%, 점착부여수지제 55중량%, 오일 15중량%, 광개시제 1.35중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <57> 제조예 12: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <58> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 15중량%, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 15중량%, 점착부여수지제 55중량%, 오일 15중량%, 광개시제 1.35중량%, 광가교제 0.68중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <59> 제조예 13: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <60> 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <61> 제조예 14: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <62> 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 91중량%, 광개시제 9중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <63> 제조예 15: 본 발명의 제조 예에 따른 원료를 중량%로 나타내면 다음과 같다.
- <64> 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 86.5중량%, 광개시제 9중량%, 광가교제 4.5중량%를 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한다.
- <65> 상기 제조예 1~15는 각각의 순서에 따라 1~15까지로 시료를 구분한다.
- <66> 상기 제조예 1~12에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성과 경화거동을 측정하였고 그 결과를 다음에 나타내었다.
- <67> 제조예 1~12에 의해서 제조된 점착제는 두께 25 μ m의 PET 필름에 코팅한 후, 자외선 조사장치를 통과하여 그 조사량을 0, 200, 600, 1,000, 1,400, 1,800, 2,200 mJ/cm² 로 변화시키면서 초기접착력(tack), 접착력(peel strength), 유지력(holding power)를 측정했다. 또한 자외선에 의해서 가교가 유도되는 정도를 관찰하기 위해서 젤 함량을 측정하였고, FTIR-ATR법을 이용하여 반응정도를 관찰하였다.
- <68> 1) 초기접착력 (tack) - 프로브택(probe tack) 측정법
- <69> : 스테인레스 스틸재질의 지름 5mm의 실린더형 실체의 프로브가 장착된 Texture Analyzer (TA-XT2i)를 사용하여 누름 압력은 100gf/cm²으로 점착제와 접촉 시간은 1초, 박리시킬 때의 속력은 0.5mm/cm로 하여 측정하였다 (온도 23.5 $^{\circ}$ C, 습도 48.5%).
- <70> 2) 접착력 (peel strength) - 180 $^{\circ}$ 당겨벗김법 (180 $^{\circ}$ 박리력 시험)
- <71> : 용제로 깨끗이 세척, 건조된 시험판 (피착재; 스테인레스 스틸(SUS 304))에 25mm너비의 시험편(시료)의 점착면을 아래로 해서 2kg 롤러(roller)로 2회 왕복 부착시킨다. 부착 후 일정한 시간이 경과한 뒤에 300mm/min.의 측정 속도로 인장력 시험기를 사용하여 접착력을 측정하였다 (온도 23.5 $^{\circ}$ C, 습도 48.5%).

<72> 3) 유지력 (holding power) : SAFT(shear adhesion failure temperature) 측정법

<73> : 연마된 SUS에 2.5×10cm의 크기로 자른 시료를 2.5cm×2.5cm의 크기로 부착시킨 뒤 2kg의 고무 로울러로 2회 왕복하여 압착하였다. 시료의 끝에는 1kg의 추를 달아서 온도조절이 가능한 오븐에 90° 로 매달아 놓은 뒤 분당 0.4℃씩 온도를 증가시키면서 시료가 SUS에서 떨어지는 온도를 측정하였다. 점착제의 유지력은 동적 혹은 정적 방법으로 측정된다. 정적인 방법은 일정한 온도에서 테스트 기체에 붙어있는 점착 샘플을 일정한 하중을 주어 기체에서 점착 샘플이 떨어지는 시간을 측정하지만 동적인 방법인 SAFT는 온도를 상승시키면서 테스트 기체에 붙어있는 점착 샘플에 일정하중을 주어 떨어지는 온도를 측정하는 방법이다.

<74> 4) 겔 함량 측정

<75> : UV 조사량을 변화시키면서 제조된 점착제 샘플은 톨루엔에 넣고 40℃에서 4일간 보관한 뒤 일정한 중량에 이를 때까지 건조하여 다음 식으로 계산하였다. Wt는 톨루엔 침투 후 무게, W0은 침투 전 무게이다.

<76>
$$\text{Gel contents (\%)} = (Wt / W0) \times 100$$

<77> 5) FTIR-ATR 측정

<78> : 제조된 점착제의 IR 스펙트럼을 관찰하기 위해 ATR cell이 장착된 Nicolet Magna 550 Series II FT-IR (Midac Co., USA)를 사용하였다. 분당 32번 스캔하였으며 resolution은 16 cm-1였다.

<79> 1. 초기점착력 (tack) 측정결과

<80> 도 1은 1, 3, 5의 시료는 평가교제를 사용하지 않고 자외선에 의해서 광개시제에만 의존하여 광중합반응을 진행시킨 후 순간 점착력을 측정한 것을 나타낸다. 1의 시료는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체가 0중량% 첨가되고 3의 시료는 7.5중량%, 5의 시료는 15중량%가 각각 첨가된 것이다. 자외선 조사가 진행될수록 순간 점착력은 최대값에서 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체가 가장 많이 첨가된 5의 시료는 자외선 조사량이 증가해도 높은 순간 점착력을 보였다. 이러한 현상은 화학식 3에 의한 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 내부에 존재하는 두 가지의 이중결합이 화학식 1에 의한 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 내부에 있는 이중결합보다 반응성이 더욱 높아서 자외선 조사량이 증가할수록 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체의 양이 많은 1의 시료는 반응을 한 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 이중결합이 각 분자 사슬의 움직임을 제한 시켜서 나타난 결과이다 또한 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체는 분자 구조상 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체보다 유연성이 높으므로 순간 점착력을 측정하는 프로브의 표면 적심력을 높여서 순간 점착력이 높게 나타난 결과이다. 따라서 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체가 가장 많은 5의 시료는 높은 자외선 조사량에도 불구하고 순간 점착력의 최대값이 1과 3의 시료보다 높게 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상은 평가교제가 첨가된 2, 4, 6의 시료의 경우에 더욱 뚜렷이 나타나는데, 평가교제가 첨가되면 자외선이 조사될수록 평가교제가 첨가되지 않은 경우보다 반응이 더욱 빠르게 진행되므로 순간 점착력의 값이 평가교제가 첨가되지 않은 시료보다 같은 자외선 조사량에서도 낮게 나타난다. 도 1에서도 1과 2, 3과 4, 5와 6을 각각 2개씩 비교하면 평가교제가 첨가된 2, 4, 6의 순간 점착력은 자외선 조사가 진행될수록 1, 3, 5보다 모두 낮은 값을 나타냈다. 하지만 자외선의 조사량이 2,000mJ/cm2 이상이 되면 모두 낮은 순간 점착력을 보였다. 도 2는 1, 2, 3, 4, 5, 6의 시료에서 오일의 함량을 20중량%에서 15중량%로 줄인 후 자외선 조사량에 따른 순간 점착력을 나타낸다. 도 1에서의 결과와 마찬가지로 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체의 함량이 많은 12의 시료가 가장 높은 순간점착력을 보였고 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체가 첨가되지 않은 10, 11의 시료는 순간 점착력이 전혀 나타나지 않았다. 또한 평가교제가 첨가된 8, 10, 12의 시료는 자외선이 조사가 진행될수록 순간 점착력이 첨가되지 않은 7, 9, 11보다 급격하게 감소가 되는 결과를 보였다. 하지만 도 1보다 도 2에서 나타난 순간 점착력의 크기는 전반적으로 낮게 나타났는데 이는 오일이 순간점착력을 높이는 역할을 하기 때문이다.

<81> 2. 점착력 (peel strength) 측정결과

<82> 도 3은 1, 2, 3, 4, 5, 6의 시료에 대해서 자외선 조사량에 따른 점착력 측정 결과를 나타낸다. 평가교제가 들어가지 않은 1, 3, 5의 시료는 모두 자외선의 조사량과는 관계없이 일정한 값을 나타내었다. 하지만 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체가 첨가되지 않은 1의 시료는 자외선 조사량과는 관계없이 낮은 점착력을 보였다. 이는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체 내부의 이중결합의 반응 속도가 낮거나 거의 일어나지 않아서 자외선에 의해서 영향을 거의 받지 않았고, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체보다 분자의 유연성이 높아서 피착체에 대한 적심력이 높아져서 점착력을 높이는 역할을 하는데, 1, 2의 시료는 스티렌-이소프

렌-스티렌 블록공중합체가 첨가되지 않아서 상대적으로 낮은 접착력을 보이는 결과이다. 따라서 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체가 많이 첨가된 5의 시료가 가장 높은 접착력을 나타냈다. 광가교제가 첨가된 2, 4, 6의 시료는 자외선 조사량이 증가할수록 접착력이 감소되는 결과를 보였다. 이러한 현상은 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 내부의 이중결합의 자외선에 의한 반응이 광가교제에 의해서 더욱 가속화되어서 가교반응을 일으켜서 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 분자 간 유동성을 감소시키기 때문에 나타난 현상으로 순간 접착력과 유사한 결과를 나타낸다. 도 4는 7, 8, 10, 11의 자외선 접착력변화를 나타내는데 이는 1, 2, 3, 4, 5, 6의 시료에서 오일의 함량이 20중량%에서 15중량%로 감소된 것으로 시료 11을 제외하면 모두 낮은 접착력을 보였다. 특히 9, 12의 시료는 피착체에 부착이 안 될 정도로 접착력이 낮게 나타났다. 이러한 결과로 미루어보아 접착력에 영향을 미치는 요소에는 오일의 함량, 자외선 조사량, 광가교제의 함량을 알 수 있다.

<83> 3. 유지력 (holding power) 측정 결과

<84> 유지력은 점착테이프가 피착체에서 밀림 저항성을 측정하는 수치로 점착제를 이루는 분자의 구조가 선형구조를 이루게 되면 유지력이 낮아지게 된다. 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체와 같은 합성 고무도 또한 수소결합에 의한 약한 물리적인 가교를 이루고 있어 점착테이프의 원료로 사용되었을 때는 내열성이 낮아서 고온에서는 접착 성능을 발휘하기가 힘들다. 따라서 유지력을 높이기 위해서는 가교제의 첨가나 기타 첨가제의 첨가에 화학적인 가교가 필요하다. 도 5는 1, 2, 3, 4, 5, 6의 시료의 SAFT 측정결과이다. 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체의 함량에는 관계없이 광가교제가 첨가된 2, 4, 6의 시료가 높은 SAFT 값을 나타냈다. 특히 광가교제가 첨가된 시료 가운데 시료 6의 SAFT 값이 비교적 낮게 측정되었는데, 이는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체의 첨가량이 증가하면서 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체에 포함된 탄소 이중결합의 가교는 증가하였지만 제조된 점착제의 전체 가교밀도를 떨어뜨려서 나타난 결과이다. 도 6는 7, 8, 9, 10, 11, 12의 자외선 조사량에 따른 SAFT 변화를 나타내는데 이는 1, 2, 3, 4, 5, 6의 시료에서 오일의 함량이 20중량%에서 15중량%로 감소된 것이다. 접착력의 결과와 도 5의 결과와 마찬가지로 접착력이 떨어져서 피착체에 부착이 안되어서 7, 8, 9, 11의 SAFT 결과가 나타나지 않았다.

<85> 4. 겔 함량 측정결과

<86> 선형고분자가 화학적인 가교를 이루게 되면 일반 유기 용제에서 용해되지 않고 팽윤된다. 이에 따라 도 7은 가교정도를 측정하기 위해 자외선 조사에 의해서 가교된 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 시료를 톨루엔에 담가서 가교정도를 비교한 것이다. 이 실험은 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체의 자외선에 의한 가교효과를 측정하기 위한 것으로 광개시제와 광가교제의 영향을 살펴보기 위한 것이다. 따라서 13, 14, 15의 시료를 각각 자외선 조사하여 겔 함량을 측정한 결과 광개시제와 광가교제를 넣지 않은 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체는 자외선 조사량이 증가하여도 가교가 이루어지지 않아서 모두 톨루엔에 용해되었다. 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체에 광개시제를 넣은 경우에는 그렇지 않은 경우보다 자외선 조사량이 증가할수록 가교정도가 증가하여 겔 함량이 증가하였다. 하지만 광가교제를 넣은 15의 시료는 낮은 자외선 조사량에서도 가교정도가 급격하게 증가하여 거의 100%의 가교도를 보였다. 따라서 자외선에 의해서 광개시제가 활성화되어 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 내부의 탄소 이중결합이 반응하여 가교를 이루는데, 이때 광가교제에 의해서 더욱 활성화 된 것이다. 증가된 가교정도는 특히 제조된 점착제의 내열성에 큰 영향을 미쳤다.

<87> 5. FTIR-ATR 측정결과

<88> 도 8은 시료 13의 자외선 조사량에 따른 (0, 200, 1000, 2200mJ/cm²) 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 내부의 탄소 이중결합의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 자외선 조사량이 증가할수록 탄소 이중결합 피크(peak) (918.6 cm⁻¹, 964.8 cm⁻¹)가 약간 감소하는 경향을 나타냈지만 거의 변화가 없었다. 하지만 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체에 광개시제를 넣은 도 9의 시료 14와 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체에 광개시제와 광가교제를 넣은 도 10의 시료 15는 자외선 조사량이 증가할수록 탄소 이중결합 피크(peak)가 감소하는 결과를 나타냈다. 따라서 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체를 자외선에 의해서 가교를 시킬 때, 광개시제와 광가교제를 첨가하면 효율이 높아지고 특히 광가교제에 의해서 더욱 가교반응이 활발히 일어남을 알 수 있었다.

발명의 효과

<89> 본 발명은 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체, 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체를 주

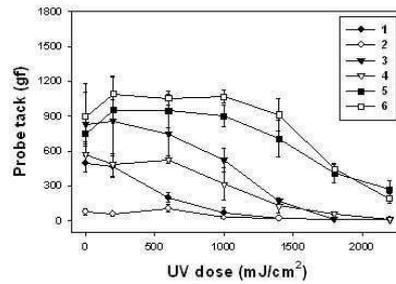
재료로 하는 자외선 경화형 점착제를 제조하여 필름에 도포한 것이다. 점착제는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체와 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체의 조합비와 점착부여수지, 오일 함량, 광개시제, 광가교제의 첨가량에 따라 점착제가 제조된다. 제조된 점착제는 자외선 조사량에 따라서 순간 점착력, 점착력, 유지력을 측정하였는데, 점착제 구성성분과 자외선 조사량에 따라 순간 점착력, 점착력, 유지력이 증가하거나 감소하는 경향을 뚜렷하게 보여 점착테이프용 점착제로 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

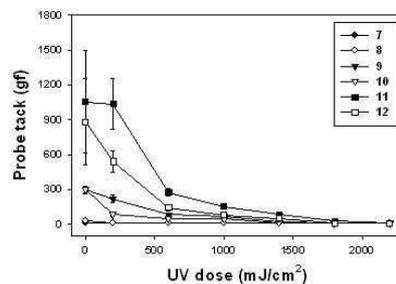
- <1> 도 1은 광가교제 무첨가의 경우 순간점착력 측정도이며,
- <2> 도 2는 자외선 조사량에 따른 순간점착력 측정도이며,
- <3> 도 3 및 도 4는 자외선 조사량에 따른 점착력 측정도이며,
- <4> 도 5 및 도 6은 SAFT 측정도이며,
- <5> 도 7은 자외선 조사량에 따른 겔 함량 측정도이며,
- <6> 도 8 내지 도 10은 다양한 조건에서의 스티렌-1,2-부타디엔-1,4-부타디엔-스티렌 블록공중합체 이중결합 IR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도면

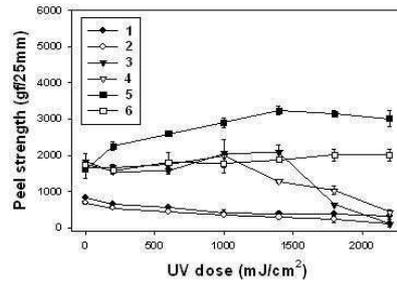
도면1



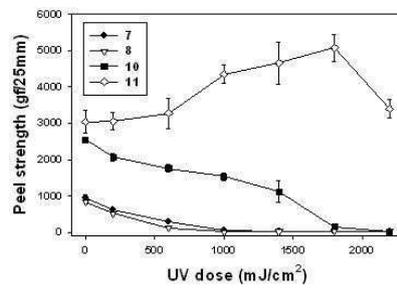
도면2



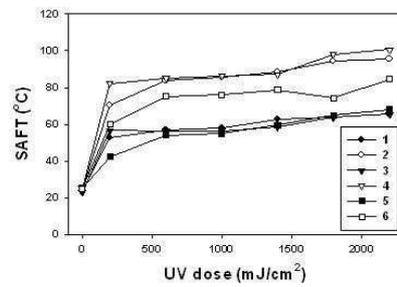
도면3



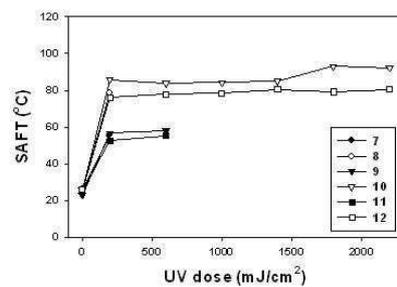
도면4



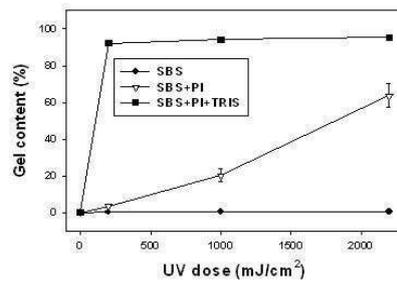
도면5



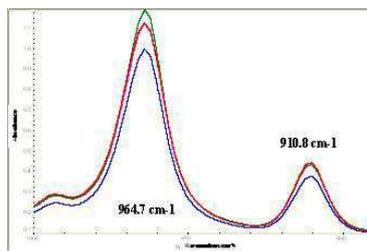
도면6



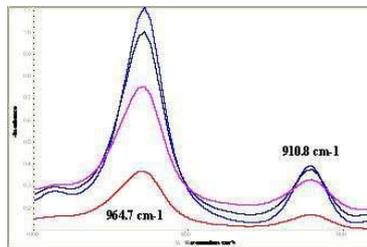
도면7



도면8



도면9



도면10

