



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098976
(43) 공개일자 2020년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 153/00 (2006.01) B05D 3/06 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09J 153/00 (2013.01)
B05D 3/067 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0016780
(22) 출원일자 2019년02월13일
심사청구일자 2019년02월13일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
삼지산업 주식회사
경기도 화성시 양감면 암소고개로 46

(72) 발명자
김현중
서울시 관악구 남부순환로 1811, 1405호(봉천동, 신원메트로빌)
박지원
서울특별시 관악구 신림로11길 89-5, 102호(신림동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김홍균

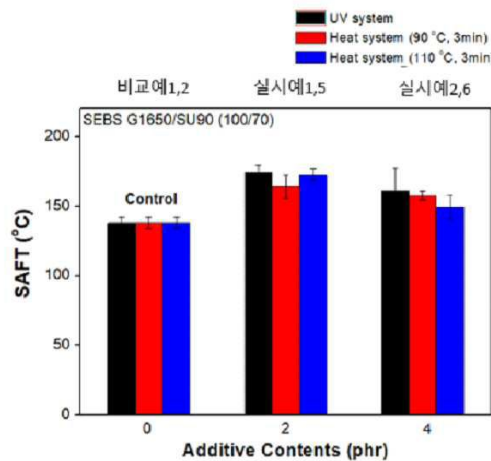
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 내열성이 향상된 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 점착 필름

(57) 요약

본 발명에 따른 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름은 제1 스티렌 블록 공중합체 40~60중량%; 점착 부여 수지 35~5중량%; 및 다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 함유하는 혼합물 1~10중량%를 포함할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C09J 11/06 (2013.01)
C09J 11/08 (2013.01)
C09J 153/02 (2013.01)
C09J 7/387 (2018.01)
C09J 2301/40 (2020.08)

(72) 발명자

김경민

대전광역시 유성구 배울2로 61, 1013동 402호(관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

장성욱

서울특별시 동대문구 이문로12길 3-10, 104동 1104호(이문동, 래미안이문2차아파트)

송현석

서울특별시 서초구 명달로17길 32, 9층 801호(서초동, 트라움하우스)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 스티렌 블록 공중합체 40~60중량%;

점착 부여 수지 35~58중량%; 및

다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 함유하는 혼합물 1~10중량%를 포함하는 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 스티렌 블록 공중합체는 스티렌 함량이 13~30중량%, 디블록(diblock) 함량이 0~29중량%인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체인 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 점착 부여 수지는 연화점이 80~150℃인 수소 첨가된 디시클로펜타디엔계 탄화수소 수지, C5 탄화수소계 수지, C9 탄화수소계 수지, 수소 첨가된 로진계 수지 및 아크릴계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 스티렌 블록 공중합체 100중량부 기준으로, 상기 다관능성 화합물의 함량이 1~10중량부이고, 상기 광 또는 열 개시제의 함량이 0.1~5중량부인 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다관능성 화합물은 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol triacrylate, PETA), 트리메틸올프로판 트리(3-메캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane tris (3-mercaptopropionate), TMPT), N-도데실 메르캅탄(N-dodecyl mercaptane, NDM), 트리메틸올프로페인 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate, TMPA), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메캅토프로피오네이트)(Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), PEMP), 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-메캅토프로피오네이트)(Dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate)) 및 멜라민 아크릴레이트계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 스티렌 블록 공중합체는 스티렌 함량이 10~26중량%인 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체인 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 점착필름.

청구항 7

합성고무인 제1 스티렌 블록 공중합체와 점착 부여 수지를 방향족계 유기용제 또는 알코올류 유기용제에 용해시켜 합성고무용액을 제조하는 단계;

다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 방향족계 유기용제 또는 알코올류 유기용

제에 용해시켜 혼합물용액을 제조하는 단계; 및

상기 합성고무용액 및 상기 혼합물용액을 혼합한 후, 기재 필름에 도포하고 광 경화 또는 열 경화하는 단계를 포함하며,

상기 다관능성 화합물이 광 또는 열에 의해 라디칼 반응을 일으켜 상기 제2 스티렌 블록 공중합체와 유사-상호침투 중합체 네트워크를 형성하는 것을 특징으로 하는 유사-상호침투 중합체 네트워크(Semi-IPN) 구조의 고무 점착필름의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 광 개시제는 Omnirad 2100, IRGACURE 1173, IRGACURE 819 및 IRGACURE 2100로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, 상기 열 개시제는 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)인 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 광 경화는 500~2,000ml/cm²의 조사량으로 UV 조사를 통해 수행되며, 상기 열 경화는 90~200℃에서 3~10분 동안 수행되는 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내열성이 향상된 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착제 조성물 및 이의 제조방법과 이를 포함하여 내열성이 향상된 점착 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 점착제는 작은 압력으로 짧은 시간에 강하게 점착할 수 있는 점탄성적 특성을 지닌 물질이다. 점착제는 전기전자 산업, 자동차산업, 보호필름산업, 목질복합재료 및 가구산업, 토목건축 산업 및 코팅소재 등에서 다양하게 사용되고 있고, 최근 산업의 발달과 더불어 점착제의 이용 및 중요성이 다방면에서 부각되고 있다. 특히 부품 및 완제품의 표면 보호를 위한 보호필름용 점착제 산업은 합성고무계와 아크릴계 점착제가 주를 이루고 있고 수입 의존성이 큰 산업분야이다.

[0003] 점착제는 원료에 따라 크게 고무계, 핫멜트계, 아크릴계 및 실리콘계로 분류된다. 이 중, 고무계 점착제는 천연고무와 합성고무를 원료로 하는데, 고무는 탄성이 있어서 자체만으로는 점착 특성을 발현하기 어렵다. 그 때문에 점착 부여 수지(tackifier)를 첨가해야 한다.

[0004] 점착제에 사용되는 합성고무는 주로 블록 공중합체(block copolymer)계가 사용되고 있다. 이러한 블록 공중합체는 2가지 혹은 그 이상의 성분들이 블록으로 구성되어 있는 분자로, 중간에는 폴리부타디엔(polybutadiene)이나 폴리이소프렌(polyisoprene) 등이 있고 말단에 폴리스티렌 블록을 지니고 있는 형태인데, 각각의 블록은 상용성이 없어 스티렌 블록이 도메인을 형성하는 가교점의 역할을 한다. 따라서 천연고무계 점착제보다 높은 응집성을 나타내므로 고정용 양면 테이프, 포장용 테이프, 기저귀용 테이프 등의 원료로 사용되며 특수용 점착제로서의 용도로 사용이 확대되고 있다. 합성고무를 사용한 점착제는 폴리스티렌, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 각각의 용해도 파라미터가 다르므로 첨가하는 점착 부여 수지와 블록과의 상용성을 고려하여 제조하여야 한다. 일반적으로 방향족계 점착 부여 수지는 스티렌 블록상에 잘 용해되고 지방족계 점착 부여 수지는 고무상에 잘 용해되는 특성을 보인다.

[0005] 국제출원 PCT/JP2001/003627호는 점착성 및 내후성이 높은 점착제 조성물을 제공하기 위하여, 180~350℃에서 비닐단량체를 중합하여 얻은 점착 부여제를 제안하였다. 또 대한민국 특허공개 10-2006-0046099호는 뛰어난 대전방지성을 지닌 표면보호 필름용 점착제 조성물 및 필름을 제공하기 위하여, 양이온계 계면활성제와 과염소산염을 점착제용 중합체 속에 함유시키는 방법을 제안하였다.

[0006] 한편, 선형구조를 가지는 점착제는 높은 온도에서 사용할 수 없다는 단점을 지니기 때문에 가교구조를 도입하여

내열성을 높인다. 가교는 다관능성 모노머 등을 사용하여 형성할 수 있으며, 가교제를 포함하여 가교구조를 형성한 점착제는 가교제를 첨가한 후, 일정 시간 후에는 코팅을 할 수 없게 되는데, 가교제 첨가 후부터 코팅할 수 있는 시간을 pot life time이라고 한다. 가교제를 사용하였을 때의 pot life time의 단점을 극복하기 위해 사용되는 것이 UV에 의한 가교이다. UV 경화형 점착제는 크게 두 가지 종류가 있는데, UV 중합형과 UV 경화형이다. UV 중합형은 모노머를 이용하여 모노머가 중합되면서 점착제의 물성을 조절하고, UV 경화형은 폴리머의 측쇄가 UV에 의해 가교하여 점착제의 물성을 조절한다. UV 경화로 점착제를 제조하였을 때 용제를 포함하지 않고, 휘발성 유기화합물을 방출하지 않는 친환경 점착제를 개발할 수 있다. 또한, UV 경화형 점착제는 상온에서 짧은 시간에 제조가 가능하고 좁은 공간에서 가능하다는 장점이 있어 각광받고 있다. 그러나, 종래 UV 경화형 점착제는 SAFT 등의 물성에 있어서 개선의 필요성이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 스티렌계 열가소성 고무인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS)와 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS) 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS)와 점착부여수지의 조성을 갖는 고무점착제에 광 또는 열에 의한 라디칼 반응을 일으키는 다관능성 물질들을 첨가하여 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 불포화 결합의 가교 구조를 유도하여 저온에서 빠르게 경화될 수 있는 Semi-IPN 구조를 도입함으로써, 내열성이 향상된 점착 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름은 제1 스티렌 블록 공중합체 40~60중량%; 점착 부여 수지 35~58중량%; 및 다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 함유하는 혼합물 1~10중량%를 포함할 수 있다.

[0009] 이때, 상기 제1 스티렌 블록 공중합체는 스티렌 함량이 13~30중량%, 디블록(diblock) 함량이 0~29중량%인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체일 수 있다.

[0010] 또, 상기 점착 부여 수지는 연화점이 80~150℃인 수소 첨가된 디시클로펜타디엔계 탄화수소 수지, C5 탄화수소계 수지, C9 탄화수소계 수지, 수소 첨가된 로진계 수지 및 아크릴계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0011] 또, 상기 제2 스티렌 블록 공중합체 100중량부 기준으로, 상기 다관능성 화합물의 함량이 1~10중량부이고, 상기 광 또는 열 개시제의 함량이 0.1~5중량부일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 다관능성 화합물은 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol triacrylate, PETA), 트리메틸올프로판 트리(3-메캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane tris (3-mercaptopropionate), TMPT), N-도데실 메르캅탄(N-dodecyl mercaptane, NDM), 트리메틸올프로페인 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate, TMPA), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메캅토프로피오네이트)(Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), PEMP), 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-메캅토프로피오네이트)(Dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate)) 및 멜라민 아크릴레이트계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 제2 스티렌 블록 공중합체는 스티렌 함량이 10~26중량%인 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체일 수 있다.

[0014] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따른 유사-상호침투 중합체 네트워크 구조의 고무 점착필름의 제조방법은 합성 고무인 제1 스티렌 블록 공중합체와 점착 부여 수지를 방향족계 유기용제 또는 알코올류 유기용제에 용해시켜 합성고무용액을 제조하는 단계; 다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 방향족계 유기용제 또는 알코올류 유기용제에 용해시켜 혼합물용액을 제조하는 단계; 및 상기 합성고무용액 및 상기 혼합물용액을 혼합한 후, 기재 필름에 도포하고 광 경화 또는 열 경화하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 실시예에 따르면, 점착 필름은 스티렌계 열가소성 고무인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합

체(SEBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS) 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS)와 점착부여수지의 조성을 갖는 고무점착제에 광 또는 열에 의한 라디칼 반응을 일으키는 다관능성 물질을 첨가하여 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 불포화 결합의 가교 구조를 유도함으로써, Semi-IPN 구조를 형성시켜 물리적 가교 구조 제어를 통해 내열성이 향상되는 이점이 있다.

[0016] 또한, 점착 필름은 핫멜트형이 아닌 용제형으로 제조됨으로써, 박막의 두께를 가지는 필름을 제조하는데 용이하며, 광 또는 열에 의한 라디칼 반응을 통해 저온에서 빠르게 경화될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 점착 필름의 전단점착파괴온도(Shear Adhesion Failure Temperature, SAFT)를 측정하는 방법을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 점착 필름의 전단점착파괴온도 측정 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 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.

[0019] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0020] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0022] 일 실시예에 따른 점착 필름은 제1 스티렌 블록 공중합체; 점착 부여 수지; 및 다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 함유하는 혼합물을 포함할 수 있다.

[0023] 먼저, 제1 스티렌 블록 공중합체는 점착제 조성물 전체 중량을 기준으로 40~60중량%인 것이 바람직하며, 50~60중량%인 것이 더욱 바람직하다. 제1 스티렌 블록 공중합체의 함량이 상기 범위 미만일 경우에는 점도가 너무 낮아져 미끄러짐 현상이 발생하게 되며 이로 인하여 초기 점착력이 저하될 수 있으며, 상기 범위를 초과할 경우에는 점도가 너무 높아져 레벨링성이 저하되어 점착력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0024] 이러한 제1 스티렌 블록 공중합체로는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS)인 것이 바람직하다. 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 선형의 구조로, 스티렌 함량이 13~30중량%, 디블록(diblock)의 함량이 0~29중량%인 것이 바람직하다. 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체의 비제한적인 예로는 크라톤 폴리머(Kraton Polymer) 사의 G-1650, G1652, G1657 등이 있다.

[0025] 점착 부여 수지는 점착성을 부여하기 위하여 첨가되는 성분으로, 분자량이 수백에서 수천인 무정형 올리고머로서, 상온에서 액상 또는 고형인 열가소성 수지이다. 고무 자체로는 점착성이 없으나, 첨가되는 점착 부여 수지의 작용에 의해 유동성이 부여되어 고무 점착제가 초기 점착력, 점착력 및 유지력이 조절되므로 점착 부여 수지의 선택은 매우 중요하다.

[0026] 이에, 본 발명에서는 점착 부여 수지로 연화점이 80~150℃인 수소 첨가된 디시클로펜타디엔계 탄화수소 수지(Hydrogenated dicyclopentadiene, DCPD), C5 탄화수소계 수지, C9 탄화수소계 수지, 수소 첨가된 로진계 수지 및 아크릴계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[0027] 천연수지계인 로진(rosin)계는 주성분이 아비에트산(abietic acid)과 그 이성체로 공역화된 이중결합을 가지고 있어서 산화하기 때문에 안정성이 낮다. 따라서 이를 개량하기 위해서 수소화반응, 불균등반응, 이량체 등으로

안정화한 변성 로진의 형태로 사용되고 있다. 천연수지계인 테르펜 수지는 소나무로부터 얻어지는 테르펜유를 원료로 하여 루이스 산 촉매로 중합하여 테르펜 수지를 얻는다. 이것은 이소프렌 중합체이므로 상용성이 뛰어나고 넓은 수지농도범위로 점착특성의 균형을 얻기 쉽고 점착제의 개발 설계가 용이하며 저온에서의 점착 부여 효과가 현저하여 널리 사용되고 있다.

- [0028] 합성수지계로는 지방족계(C5), 방향족계(C9), 디시클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD)계가 주로 사용되고 있다. 지방족계는 고무계 점착제의 점착 부여 수지로 사용되어 균형이 좋은 점착 특성을 발현하고 안정된 수치를 나타내기 때문에 크라프트 테이프 등에 대량으로 사용된다. 하지만 방향족계는 고무계 점착제와 상용성이 떨어지므로 주로 지방족계와 공중합된 형태로 사용된다. 본 발명의 점착 부여 수지는 합성고무에 점착 성능을 부여하기 위하여 연화점(softening point)이 40~150℃인 수소 첨가된 디시클로펜타디엔계 탄화수소 수지를 사용한다. 초기 점착력 및 박리 강도 측면에서 80~150℃의 연화점을 가지는 수소 첨가된 디시클로펜타디엔계 탄화수소 수지를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0029] 지방족 탄화수소 수지의 구체적 예로는, A-1100, A-1100S, A-1115, C-1100, C-100W, C-115R, H-2100, H-2110, H-2120, H-2130, H-2140 H-2200, H-2300, R-1100, T-1080, T-1095 등을 들 수 있고, 수소 첨가된 디시클로펜타디엔계 탄화수소 수지의 비제한적인 예로는 KORON INDUSTRY사의 SUKOREZ 시리즈가 있으며, SU-90, SU-500, SU-525, SU-640 등이 특히 바람직하다
- [0030] 점착 부여 수지의 함량에 따라 점착제의 물성이 달라지며, 특히 초기 점착력이 일정 함량까지는 증가하지만, 어느 함량 이상에서는 급격하게 낮아진다. 초기 점착력의 물성을 고려하면 점착 부여 수지의 함량은 점착제 조성물 전체 중량을 기준으로, 35~58중량%인 것이 바람직하며, 40~50중량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0031] 한편, 혼합물은 다관능성 화합물, 경화 방법에 따라 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 이러한 혼합물의 함량은 1~10중량%인 것이 바람직하며, 함량이 10중량%를 초과할 경우에는 내열성이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [0032] 다관능성 화합물은 제2 스티렌 블록 공중합체의 불포화 결합의 가교 구조를 유도하여 유사-상호침투 중합체 네트워크(semi-interpenetrating polymer network, semi-IPN) 구조를 형성시켜 점착력과 내열성의 조절이 가능한 것을 특징으로 한다. 이러한 IPN은 두 폴리머가 화학적으로 결합하지 않고 물리적인 결합을 하는 것으로 대부분 가교구조를 이루는 것으로 정의되며, 특히 semi-IPN은 선형고분자와 가교를 이루는 다른 고분자로 IPN을 이루는 것으로 정의된다.
- [0033] 여기서, 제2 스티렌 블록 공중합체는 선형의 트라이블록(triblock) 공중합체로 스티렌 함량이 10~26중량%인 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체의 예로는 TSRC사의 VECTOR 4111A/4111N 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 또한, 다관능성 화합물은 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol triacrylate, PETA), 트리메틸올프로판 트리(3-메캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane tris (3-mercaptopropionate), TMPT), N-도데실 메르캅탄(N-dodecyl mercaptane, NDM), 트리메틸올프로페인 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메캅토프로피오네이트)(Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), PEMP), 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-메캅토프로피오네이트)(Dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate)) 및 멜라민 아크릴레이트계 수지(Miramer SC9610)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이러한 다관능성 화합물의 함량은 제2 스티렌 블록 공중합체 100중량부 기준으로, 1~10중량부일 수 있으며, 1~3중량부인 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 개시제는 경화 방법에 따라 광 개시제(photoinitiator)와 열 개시제를 사용할 수 있으며, 이러한 개시제의 함량은 제2 스티렌 블록 공중합체 100중량부를 기준으로, 0.1~5중량부인 것이 바람직하다. 광 개시제로는 Omnirad 2100(쥘신영라드캠), IRGACURE 1173, IRGACURE 819, IRGACURE 2100 등을 사용할 수 있고, 열 개시제로는 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)(AIBN, Sigma-Aldrich Corporation)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 한편, 본 발명에 따른 점착 필름은 합성고무용액을 제조하는 단계; 혼합물용액을 제조하는 단계; 및 합성고무용액 및 혼합물용액을 혼합한 후, 기재 필름에 도포하고 광 경화 또는 열 경화하는 단계를 포함하여 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 먼저, 합성고무용액을 제조하는 단계는 합성고무인 제1 스티렌 블록 공중합체와 점착 부여 수지를 방향족계 유

기용제 또는 알코올류 유기용제에 용해시켜 합성고무용액을 제조하는 단계일 수 있다.

- [0038] 한편, 제1 스티렌 블록 공중합체는 용제에 팽윤(Swelling)시킬 경우, 고형분 20 중량%이 바람직하다. 또한, 점착 부여 수지의 경우 용제에 용해(Soluble)시킬 경우, 고형분 50 중량% 이하가 바람직하다. 용제로는 용해도 파라미터(Solubility parameter)를 참고하여 사용되며, 방향족계 유기용제는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등이 바람직하고, 알코올류 유기용제는 메탄올, 에탄올 및 메틸에틸케톤 등이 바람직하게 사용된다. 방향족계 유기용제인 톨루엔이 특히 바람직하게 사용된다.
- [0039] 혼합물용액을 제조하는 단계는 다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체를 방향족계 유기용제 또는 알코올류 유기용제에 용해시켜 제조하는 단계일 수 있다. 여기서, 다관능성 화합물, 광 또는 열 개시제 및 제2 스티렌 블록 공중합체와 유기용제는 전술한 바와 동일하며, 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 한편, 제2 스티렌 블록 공중합체의 경우 용제에 팽윤(Swelling)시킬 경우, 고형분 20 중량%인 것이 바람직하다.
- [0040] 이후, 합성고무용액과 혼합물용액을 혼합하여 고무 점착제 조성물을 제조할 수 있다. 여기서, 제조된 고무 점착제 조성물의 전체 고형분 함량은 20 중량%가 바람직하다.
- [0041] 제조된 고무 점착제 조성물을 기재 필름에 도포하고 첨가된 개시제에 따라 광 경화 또는 열 경화하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0042] 이때, 기재 필름의 재질은 특별히 한정되지 않지만, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 가장 바람직하다. 또한, 필름에 도포되는 점착제의 두께는 1~100 μ m가 바람직하다. 한편, 열 개시제가 첨가된 점착제 조성물의 경화 조건은 90~200 $^{\circ}$ C에서 3~10분 동안 경화하는 것이 점착력 면에서 적합하다. 또한, 광 개시제가 첨가된 점착제 조성물의 경화 조건은 점착제가 도포된 필름을 90~200 $^{\circ}$ C에서 3~10분 동안 용제를 건조한 후, UV 조사장치를 이용하여 UV를 조사하는 것이 바람직하다. 이때, UV 조사량은 500~2,000mJ/cm²일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 이와 같이 제조된 점착 필름은 스티렌계 열가소성 고무인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS) 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS)와 점착부여수지의 조성을 갖는 고무점착제에 광 또는 열에 의한 라디칼 반응을 일으키는 다관능성 물질을 첨가하여 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 불포화 결합의 가교 구조를 유도함으로써, Semi-IPN 구조를 형성시켜 물리적 가교 구조 제어를 통해 내열성이 향상되는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 또한, 점착 필름은 핫멜트형이 아닌 용제형으로 제조됨으로써, 박막의 두께를 가지는 필름을 제조하는데 용이하며, 광 또는 열에 의한 라디칼 반응을 통해 저온에서 빠르게 경화될 수 있다.
- [0046] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0048] [실시예 1 내지 4]
- [0049] 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(G1650) 및 수소 첨가된 DCPD(SU-90 또는 SU-640)를 하기 표 1에 기재된 함량으로 톨루엔과 에탄올의 혼합 용액에 용해시켜 합성고무용액을 제조하였다. 제조된 합성고무용액의 농도는 20중량%였다.
- [0050] 다관능성 화합물인 TMPT와 PETA, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체와 열 개시제를 하기 표 2의 혼합물 1에 기재된 함량으로 톨루엔과 에탄올의 혼합 용액에 용해시켜 혼합물용액을 제조하였다. 제조된 혼합물용액의 농도는 20중량%였다.
- [0051] 이후, 제조된 합성고무용액에 혼합물용액을 하기 표 1에 기재된 함량으로 블렌딩하여 점착제 조성물을 제조하였다. 이때, 혼합물용액의 함량은 SEBS의 함량 대비 파트로 조절하였다. 제조된 점착제 조성물의 농도는 20중량%였다.
- [0052] 이후, 제조된 점착제 조성물을 75 μ m의 PET 필름 2장에 각각 도포하여 90 $^{\circ}$ C, 110 $^{\circ}$ C의 오븐에서 각각 3분 동안 경화시킨 후, 이형 필름을 덮어 점착 필름을 제조하였다.

- [0054] [실시에 5 내지 8]
- [0055] 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(G1650) 및 수소 첨가된 DCPD(SU-90 또는 SU-640)를 하기 표 1에 기재된 함량으로 톨루엔과 에탄올의 혼합 용액에 용해시켜 합성고무용액을 제조하였다. 제조된 합성고무용액의 농도는 20중량%였다.
- [0056] 다관능성 화합물인 TMPT와 PETA, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체와 광 개시제를 하기 표 2의 혼합물 2에 기재된 함량으로 톨루엔과 에탄올의 혼합 용액에 용해시켜 혼합물용액을 제조하였다. 제조된 혼합물용액의 농도는 20중량%였다.
- [0057] 이후, 제조된 합성고무용액에 혼합물용액을 하기 표 1에 기재된 함량으로 블렌딩하여 점착제 조성물을 제조하였다. 이때, 혼합물용액의 함량은 SEBS의 함량 대비 파트로 조절하였다. 제조된 점착제 조성물의 농도는 20중량%였다.
- [0058] 이후, 제조된 점착제 조성물을 75 μ m의 PET 필름에 각각 도포하고 90 $^{\circ}$ C 오븐에서 3분 동안 용제를 건조한 후, 100W high-pressure mercury lamp(367 nm wavelength)를 장착한 컨베이어형 UV 조사장치에 조사시킨 후, 이형 필름을 떼어 점착 필름을 각각 제조하였다. 이때, UV 조사장치를 1회 통과하였을 때, 조사되는 UV조사량은 1,200mJ/cm²이며 전체 1회 통과되었다.
- [0060] [비교예 1]
- [0061] 혼합물용액을 사용하지 않고, 합성고무용액만으로 점착제 조성물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 점착 필름을 제조하였다.
- [0063] [비교예 2 및 3]
- [0064] 혼합물용액을 사용하지 않고, 합성고무용액만으로 점착제 조성물을 제조한 것을 제외하고는, 각각 실시예 5 및 7과 동일한 과정을 통하여 점착 필름을 각각 제조하였다.

표 1

[0066]

	고무(g)	점착 부여 수지(g)		혼합물(phr)		경화방법
	SEBS	SU-90	SU-640	혼합물 1	혼합물 2	
실시예 1	100	70	-	2	-	Heat
실시예 2	100	70	-	4	-	Heat
실시예 3	100	-	70	2	-	Heat
실시예 4	100	-	70	4	-	Heat
실시예 5	100	70	-	-	2	UV
실시예 6	100	70	-	-	4	UV
실시예 7	100	-	70	-	2	UV
실시예 8	100	-	70	-	4	UV
비교예 1	100	70	-	-	-	Heat
비교예 2	100	70	-	-	-	UV
비교예 3	100	-	70	-	-	UV

표 2

[0067]

	열 개시제(g)	광 개시제(g)	TMPT(g)	PETA(g)	SIS(g)
혼합물 1	1	-	0.05	3	100
혼합물 2	-	1	0.05	3	100

[0069] [실험예]

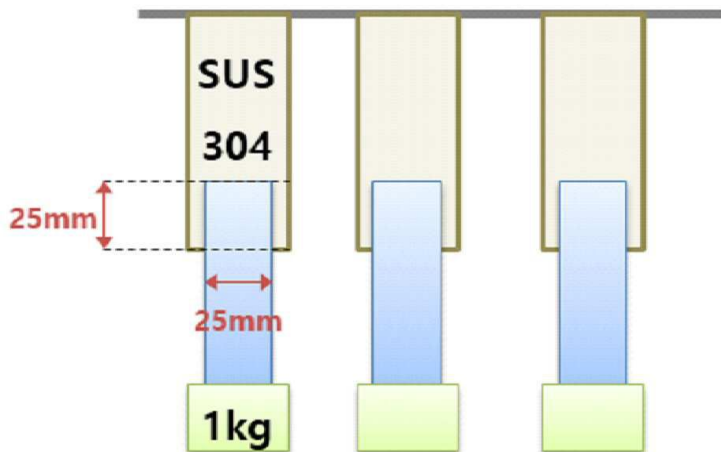
[0070] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3에서 각각 제조한 점착 필름의 전단점착과괴온도(Shear Adhesion Failure Temperature, SAFT)를 측정하기 위하여, 시험편을 ASTM D4498에 따라 유지력시험기(광명 이화화학)을 이용하여 SAFT를 측정하였다. 이때, 도 1에 도시된 바와 같이, 기관의 재질은 스테인리스 스틸(SUS304)을 사용하였으며, 기관에 시험편을 일정한 면적(25mm x 25mm)으로 붙인 후, 2kg 롤러를 2번 왕복하여 시험편을 제작하였다. 이후, 필름에 일정 하중(1kg)을 가하여 일정한 승온 속도(0.5℃/min)를 가하였을 때, 점착 필름이 기관에서 떨어진 온도를 측정하였다. 실시예의 측정 결과는 도 2에 도시하였으며, 실시예에 따른 점착 필름의 전단점착과괴온도는 100℃ 이상으로 내열성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 혼합물을 2phr 첨가한 경우 대비 혼합물이 첨가되지 않은 경우(비교예) 대비 내열성이 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 비교예의 경우에는 실시예 대비 전단점착과괴온도도 낮은 것을 알 수 있다.

[0072] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0073] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

도면

도면1



도면2

