

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁸
C09J 183/04 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년01월23일
(11) 등록번호 10-0544361
(24) 등록일자 2006년01월11일

(21) 출원번호 10-2003-0013161
(22) 출원일자 2003년03월03일

(65) 공개번호 10-2004-0078024
(43) 공개일자 2004년09월08일

(73) 특허권자 주식회사 케이씨씨
서울 서초구 서초4동 1301-4

(72) 발명자 이은희
인천광역시연수구청학동468-7

전운수
경기도의정부시신곡1동한일아파트101-1504

강형식
경기도수원시팔달구영통동황골마을133-1101

이윤만
서울특별시영등포구대림동우성아파트5동301호

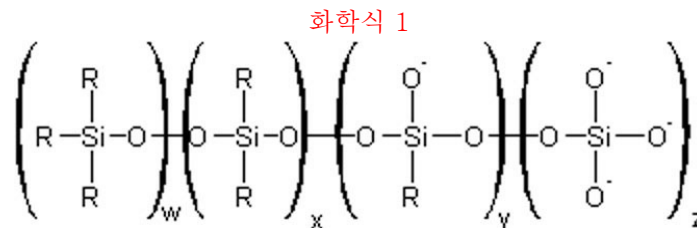
(74) 대리인 백남훈

심사관 : 송종민

(54) 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물

요약

본 발명은 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 오가노폴리실록산 수지로 다음 화학식 1로 표시되는 ^HMQ 수지만을 사용함으로써 종래에 비해 고 점착성의 양호한 접착강도를 갖고 3차원 망상구조의 높은 가교밀도를 유지하여 일정기간 경과 후에도 제품의 접착특성이 유지되는 실리콘 감압 접착제 조성물에 관한 것이다.



상기 화학식 1에서; R은 규소원자에 직접 결합한 수소원자를 포함한 작용성 또는 비작용성 유기기로서, 바람직하게는 메틸기, 비닐기, 페닐기 중에서 선택하여 사용하며, x, y ≥ 0. 단 w + x + y + z = 1 이며, 0 ≤ {(x + y)/2} ≤ 0.4 이다.

색인어

감압 접착제, 접착강도

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 오가노폴리실록산 수지로 ^HMQ 수지만을 사용함으로써 종래에 비해 고 점착성의 양호한 접착강도를 갖고 3차원 망상구조의 높은 가교밀도를 유지하여 일정기간 경과 후에도 제품의 접착특성이 유지되는 실리콘 감압 접착제 조성물에 관한 것이다.

감압 접착제란 약한 압력으로도 충분히 피착면에 접착시킬 수 있고, 이것을 잡아 뗄 경우에도 피착면에 흔적을 남기지 않고 쉽게 떼어낼 수 있으며, 접착제의 점착성 및 접착제 강도를 유지하여 재접착이 가능한 접착제를 말한다. 실리콘 감압 접착제는 일반 유기계 감압 접착제에 비해 우수한 접착 및 응집강도, 큰 점착성, 양호한 전기적 성질 등 이들의 독특한 특성에 의해 접착 테이프, 봉대, 저온 지지체, 전사 필름, 라벨, 자동차 부품, 장난감, 전자 회로 및 키보드 조립 등에 사용된다.

실리콘 감압 접착제를 제조하는데 유용한 부가 경화형 실리콘 조성물은 당해 기술분야에 공지되어 있다. 알케닐기 함유 폴리오가노실록산, 오가노폴리실록산 수지, 오가노하이드로겐폴리실록산 및 하이드로실릴화 촉매를 함유하는 실리콘 조성물은 미국 특허 제 4,998,779호, 제 4,774,297호, 제 3,983,298호에 기재되어 있다.

오르가노폴리실록산 수지라 불리는 MQ 수지는 본질적으로 R₃SiO_{1/2} 단위(M 단위) 및 SiO_{4/2} 단위(Q 단위)로 구성되는 고분자 폴리머로, 여기서 R은 작용성 또는 비작용성 유기기이다. 이러한 수지는 각각 D 및 T 단위로 불리는 R₂SiO_{2/2} 및 R₁SiO_{3/2} 단위를 일정부분 포함할 수도 있다. 여기서 사용되는 용어 MQ 수지는 평균하여 수지분자의 20 mol%만이 D 및 T 단위를 포함함을 의미한다.

미국 특허 제 4,998,779호에서는 MQ 수지와 ^HMQ를 사용하고는 있으나, ^HMQ 수지의 수소 함량을 조절하지 못하고 오가노하이드로겐 폴리실록산을 사용하여 과경화로 인해 적정한 수준의 박리 강도 및 접착력을 얻지 못하는 단점이 있었다.

따라서 본 발명은 적절한 수소 함량을 갖는 ^HMQ 수지를 이용하여 기존의 부가경화형보다 월등한 박리강도와 응집력을 유지하면서 높은 점착성을 가지며, 재접착률이 뛰어난 실리콘 감압접착제 조성물을 제공한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 상기 문제점들을 해결하기 위하여 연구한 결과, 오가노폴리실록산 수지로 ^HMQ 수지만을 사용함으로써 종래에 비해 고 점착성의 양호한 접착강도를 갖고 3차원 망상구조의 높은 가교밀도를 유지하여 일정기간 경과 후에도 제품의 접착특성이 유지되는 실리콘 감압 접착제 조성물을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은

알케닐 말단 폴리오가노실록산 20 ~ 50 중량%;

오가노폴리실록산 수지로 ^HMQ 수지 10 ~ 40 중량%;

불포화 탄화수소계 지연제 0.001 ~ 5 중량%; 및

유기용매 10 ~ 45 중량%을 포함하는 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물을 그 특징으로 한다.

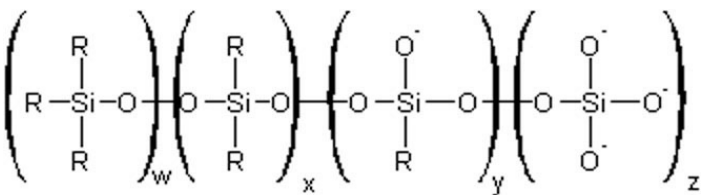
이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 오가노폴리실록산 수지로 ^HMQ 수지만을 사용함으로써 종래에 비해 고 점착성의 양호한 접착강도를 갖고 3차원 망상구조의 높은 가교밀도를 유지하여 일정기간 경과 후에도 제품의 점착특성이 유지되는 실리콘 감압 접착제 조성물에 관한 것이다.

본 발명에서 사용한 알케닐 말단 폴리오가노실록산은 25 °C, 50% 상대습도에서 점도가 1,000,000 ~ 100,000,000 cP이며, 분자량이 100,000 ~ 900,000이며, 트리메틸실록시 그룹 또는 2 ~ 10 개의 탄소수를 갖는 2 ~ 20 개의 알케닐기로 말단화되고 사슬 측쇄에 역시 규소원자에 2 ~ 10 개의 탄소수를 갖는 직쇄 실록산으로, 상기 알케닐기는 알릴기로 예시되지만, 바람직하게는 비닐기이다. 또한, 상기 알케닐 말단 폴리오가노실록산은 전체 유기기의 80% 이상이 메틸기이며 적어도 2개 이상의 비닐기를 포함한다. 상기 알케닐 말단 폴리오가노실록산의 알케닐기의 함량은 0.01 내지 5 mol%가 바람직하다. 이때, 이의 함량이 0.01 mol% 미만일 경우에는 응집력이 감소하는 문제점이 있고, 5 mol%를 초과하면 점착력과 초기 점착력이 저하되는 문제점이 있다.

한편, 본 발명에서는 오가노폴리실록산 수지로 ^HMQ 수지를 사용하는데, 이 수지는 3차원 망상의 입체적 분자구조로 배열된 실리콘 조성물로 R₃SiO_{1/2}(M 단위) 및 SiO_{4/2}(Q 단위)가 포함된 고분자 중합체로서, 다음 화학식 1의 구조를 갖는다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서; R은 규소원자에 직접 결합한 수소원자를 포함한 작용성 또는 비작용성 유기기로서, 바람직하게는 메틸기, 비닐기, 페닐기 중에서 선택하여 사용하며, x, y ≥ 0. 단 w + x + y + z = 1 이며, 0 ≤ {(x + y)/2} ≤ 0.4 이다.

또한, ^HMQ 수지는 0.1 ~ 5 mol% 함량의 규소 결합된 수소 원자를 갖는 것을 사용하는데, 그 이유는 알케닐 말단 폴리오가노실록산과의 적절한 반응 및 점착제의 경도를 조절하기 위함이며, 상기 수소 함량에 따라 점착제의 가교밀도가 영향을 받게 되어 수소함량이 5 mol% 초과일 경우 과경화가 발생하여 점착 및 박리강도에 악영향을 미치게 된다. 상기 ^HMQ 수지는 분자량이 1,000 ~ 1,000,000인 것을 사용하는 것이 바람직하며, M 단위에 대한 Q 단위의 비율은 0.6 ~ 1.8 : 1인 것을 사용하도록 한다. 이때 분자량이 1,000 미만일 경우에는 감압 점착제로서의 적절한 점도 및 점착력을 나타내지 못하고, 분자량이 1,000,000을 초과할 경우에는 필요 이상으로 점도가 높아지고 비용의 손실을 초래한다. 또한, M 단위의 비율이 0.6 미만인 경우 ^HMQ 수지 합성시 겔화를 초래하고 점착력이 감소하는 현상을 보인다. 이 수지의 함량은 10 ~ 40 중량%을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 이의 함량이 10 중량% 미만일 경우에는 낮은 점착력을 갖는 문제점이 있고, 40 중량% 초과하면 적정 점도와 물성이 확보되지 못하는 문제점이 있다.

지연제는 점착제의 경화가 소정 온도 이하에서 일어나는 것을 방지하고 과도한 경화를 막기 위해 사용된다. 일반적으로 도막 자체의 기능에 필수적인 것은 아니지만, 지연제의 부재 하에서 촉매는 주위 온도의 실리콘 조성물의 경화를 개시하거나 촉매화할 수 있다. 지연제는 상온에서 본 발명의 실리콘 조성물의 경화를 지연시키지만 승온에서 경화를 방해하지 않는다. 적합한 지연제는 실리콘 조성물에 가용성이어야 하며 3-메틸-3-펜텐-1-인 및 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 3-5-디메틸-1-헥신-3-올과 같은 아세틸렌계 알코올, 말레에이트 및 푸마레이트를 포함한다. 이들 억제제를 함유하는 조성물은 효과

적인 경화를 위해서 70 °C 이상에서 가열할 것을 요구한다. 지연제의 함량은 0.001 ~ 5 중량%를 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 이의 함량이 0.001 중량% 미만일 경우에는 과도한 증합으로 인해 초기 점착력이 저하되는 문제점이 있고, 5 중량% 초과하면 경화시간이 지연되어 비용의 증가 및 미경화로 인한 점착 성능이 발현되지 않는 문제점이 있다.

또한, 상기 조성물에 조성물의 점도를 저하시키고 제조 및 취급, 도포의 용이성을 위해 추가적으로 적당량의 용매를 포함할 수 있다. 적절한 용매로는 톨루엔, 자일렌, 헵탄 및 알코올, 에스테르, 케톤 중에서 선택된 단독 또는 혼합물을 포함한다. 상기 용매의 함량은 10 ~ 45 중량%가 바람직하다.

본 발명에 따라 벌크 상태 또는 유기 용매를 첨가하여 상기한 알케닐 말단 폴리오가노실록산과 오가노폴리실록산 수지, 지연제 등의 적절한 배합으로 실리콘 감압접착제 조성물을 제조할 수 있으며, 이에 경화촉매를 혼합함으로써 경화를 유도하여 실리콘 감압 접착제를 제조한다.

촉매는 상기 알케닐 말단 폴리오가노실록산, ^HMQ 수지의 부가반응을 촉진하는 하이드로실릴화 촉매이다. 상기 촉매는 백금족 금속, 백금족 금속을 함유하는 화합물, 또는 미세 캡슐화 백금족 금속 또는 이를 함유하는 화합물을 포함하는 널리 공지된 하이드로실릴화 촉매이다. 이러한 금속은 백금, 로듐, 루테튬, 팔라듐 및 이리듐을 포함한다. 촉매는 금속계 백금과 $[(CH_2CH)CH_3SiO_{1/2}]_m]n$ (여기서, m = 4이며, n = 4, 또는 6) 간의 착화합물로서 예시되는데 이의 함량은 0.001 내지 1 중량%를 사용하는 것이 바람직하다.

이와 같은 조성으로 제조된 실리콘 감압 접착제는 종래에 비해 고 점착성의 양호한 접착강도를 갖고 3차원 망상구조의 높은 가교밀도를 유지하여 일정기간 경과 후에도 제품의 접착특성이 유지되는 장점을 가짐으로써 감압성 테이프, 라벨 등에 매우 유용하다.

이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

다음 실시예 및 비교예에서 사용된 재료는 별도로 명시하지 않는 한 다음과 같다.

- (1) 알케닐 말단 폴리오가노실록산은 0.2 mol%의 비닐기를 함유하고 25 °C에서 70,000,000 cP의 점도를 갖는 비닐디메틸실록시 말단 정지된 폴리디메틸실록산임.
- (2) ^HMQ 수지 I은 분자량이 4,300이고, M : Q 혼합비가 0.8 : 1.0 이며 0.2 mol%의 수소기를 함유한 벤젠에 가용성인 실록산 수지임.
- (3) MQ 수지는 분자량이 4,500이고, M : Q 혼합비가 0.91 : 1.0 이며 2.92 mol%의 히드록시기를 함유한 벤젠에 가용성인 실록산 수지임.
- (4) ^{Vi}MQ 수지는 분자량이 4,800이고, M : Q 혼합비가 0.8 : 1.0 이며 3.1 mol%의 비닐기를 함유한 벤젠에 가용성인 실록산 수지임.
- (5) ^HMQ 수지 II는 분자량이 3,800이고, M : Q 혼합비가 0.83 : 1.0 이며 7.0 mol%의 수소기를 함유한 벤젠에 가용성인 실록산 수지임.
- (6) 오가노하이드로젠폴리실록산은 0.25 mol%의 수소를 함유하고, 점도가 45 cps인 메틸하이드로젠실록시를 함유하는 폴리디메틸실록산 유체임.
- (7) 지연제는 2-메틸-3-부탄-2-올임.
- (8) 촉매는 백금 약 3.5 중량%를 함유하는 1,3-디에테닐-1,1,3,3,-테트라메틸디실록산의 백금착제임.

실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 5

알케닐 말단 폴리오가노실록산, ^HMQ 수지, 유기용매 등을 혼입하여 균일상이 되도록 혼합한 다음, 지연제를 첨가하여 감압접착제 조성물을 제조하였으며, 이 조성물 50 g에 촉매 0.05 g을 혼입하여 실리콘 감압접착제를 제조하였다. 조성 및 함량은 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	함량 (g)							
	알케닐 말단 폴리 오가노 실록산	^H MQ 수지 I	^H MQ 수지 II	MQ 수지	^{Vi} MQ 수지	유기 용매	지연제	오가노메틸 하이드로겐폴 리실록산
실시에 1	161.7	227.5	-	-	-	310.1	0.7	-
실시에 2	157.4	225.3	-	-	-	313.1	0.7	-
비교예 1	107.5	-	-	163.5	-	228.5	0.5	-
비교예 2	129.3	-	-	196.2	-	274.28	0.6	3.3
비교예 3	98.55	-	-	-	143.1	207.9	0.5	-
비교예 4	127.1	-	178.8	-	-	243.7	0.6	-
비교예 5	100	14.3	-	146.2	-	214.5	3	-

시험예

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 실리콘 감압 접착제를 폴리에스테르 필름에 2mil의 건조두께가 되도록 도포한 후, 150 °C 오븐에서 3분간 가열경화하여 성형시켰다. 경화된 성형물에 대한 접착력 및 재접착력, 초기접착력 측정은 다음과 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과는 표 2에 나타내었다.

1) 접착력

Mylar™ 폴리에스테르 필름에 2 mil의 건조두께로 도포된 접착제의 6 × 1 인치 스트립을 150 °C에서 3분 동안 경화시킨 후 이를 표면이 깨끗한 2 × 6 인치 스테인레스스틸 판넬에 4.5 lb.의 고무피복 롤러로 두 번 밀어서 적용함으로써 측정하였다. 판넬에서 테이프를 제거하는데 필요한 힘을 인장 및 고속박리 시험기를 사용하여 판넬에 부착된 테이프를 박리각 180 °에서 12 in/min의 속도로 측정하였다. 기록한 값은 샘플당 일정 구간 동안 잡아당기는 과정 동안 읽은 여러 값의 평균값이다. 측정값은 필름 두께당 떼어내는데 필요한 힘으로 oz/in의 단위로 기록한다.

재접착력은 판넬에 부착된 테이프의 접착력을 측정된 뒤 판넬에 4.5 lb.의 고무피복 롤러로 두 번 밀어서 다시 압착한 뒤 판넬에서 테이프를 제거하는데 필요한 힘을 인장 및 고속박기 시험기를 사용하여 측정하였다.

2) 초기접착성

경사식 볼 점착성 테스트를 사용하며, Mylar™ 폴리에스테르 필름에 2 mil의 건조두께로 접착제를 도포하고 상기의 방법으로 경화 후 경사판의 각도를 30 °로 고정된 상태에서 테스트하고자 하는 시험편을 고정시키고 측정부내에 완전히 정지한(5초 이상 볼이 움직이지 않을 때) 볼 중에 볼 넘버가 가장 큰 것을 찾아내었다. 기록한 결과는 볼 넘버(ball number)로서 표시하였다.

3) 점도

브룩필드(Brookfield) 회전디스크 점도계를 사용하여 25 °C, 50% 상대습도에서 센티포이즈(cP)로 측정하였다.

4) 비휘발분 함량

알루미늄 시료컵에 접착제 시료 2 g을 담아 150 °C 오븐에서 1시간 가열하고 잔류물의 중량을 원시료 중량의 백분율로서 나타냄으로 측정하였다.

[표 2]

구분	비휘발분(%)	점도(cP)	접착력 (oz/in)	재접착력 (oz/in)	초기점착성 (ball number)
실시에 1	55	37,000	42	39	29
실시에 2	56	38,200	39	35	32
비교예 1	55	27,000	19	5	11
비교예 2	56	31,500	25	18	15
비교예 3	55	45,000	9	6	5
비교예 4	55	78,000	20	5	18
비교예 5	56	40,000	23	17	30

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 실리콘 감압 접착제 조성물은 종래에 비해 고 점착성의 양호한 접착강도를 갖고 3차원 망상구조의 높은 가교밀도를 유지하여 일정기간 경과 후에도 제품의 접착특성이 유지되는 장점을 가짐으로써 고온 및 초저온에서도 양호한 특성을 나타내며, 폴리에틸렌 또는 테프론과 같은 저에너지 표면에도 우수한 접착력을 나타낼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

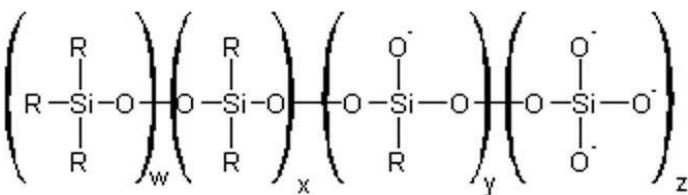
25 °C, 50% 상대습도에서 점도가 1,000,000 ~ 100,000,000 cP이며, 분자량이 100,000 ~ 900,000이며, 트리메틸실록시 그룹 또는 2 ~ 10 개의 탄소수를 갖는 2 ~ 20 개의 알케닐기로 말단화되고 사슬 측쇄에 역시 규소원자에 2 ~ 10 개의 탄소수를 갖는 알케닐 말단 폴리오가노실록산(알케닐기의 함량은 0.01 ~ 5 mol%임) 20 ~ 50 중량%;

오가노폴리실록산 수지로 다음 화학식 1로 표시되며, 0.1 ~ 5 mol% 함량의 규소 결합된 수소원자를 가지는 ^HMQ 수지 10 ~ 40 중량%;

불포화 탄화수소계 지연제 0.001 ~ 5 중량%; 및

유기용매 10 ~ 45 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 점착성과 접착력이 향상된 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서; R은 규소원자에 직접 결합한 수소원자를 포함한 작용성 또는 비작용성 유기기로서, 바람직하게는 메틸기, 비닐기, 페닐기 중에서 선택하여 사용하며, x, y ≥ 0. 단 w + x + y + z = 1 이며, 0 ≤ {(x + y)/2} ≤ 0.4 이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 HMQ 수지의 M 단위에 대한 Q 단위의 비율은 0.6 ~ 1.8 : 1 인 것을 특징으로 하는 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물.

청구항 3.

제 1항 내지 제2항에 있어서, 상기 HMQ 수지의 분자량은 1,000 ~ 1,000,000인 것을 특징으로 하는 부가경화형 실리콘 감압 접착제 조성물.