



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 83/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월22일 10-0672857 2007년01월16일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0050254 2005년06월13일 2005년06월13일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0129657 2006년12월18일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자           도레이새한 주식회사  
                            경북 구미시 임수동 93-1

(72) 발명자             이정우  
                            경북 구미시 송정동 한신아파트 103동 1108호

                            김상필  
                            경북 구미시 임은동 427-2 새한사택 디동 509호

                            이문복  
                            경북 구미시 도량동 88번지 3차주공아파트 314동 1301호

(74) 대리인             윤의섭  
                            김수진

(56) 선행기술조사문헌

KR1019950005910 A	US4243718 B
US5298556 A	US5601641 A
KR1020010013846 A	KR1020010080852 A

\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김수미

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 실리콘 이형조성물 및 이를 이용한 실리콘 이형 플라스틱필름

(57) 요약

본 발명은 신규의 실리콘 이형조성물 및 이를 이용한 실리콘 이형 플라스틱 필름에 관한 것이다.

본 발명의 실리콘 이형조성물은 비닐기를 포함한 폴리실록산, 하이드로전 폴리실록산, 에폭시시클로헥실기를 포함한 실란, 백금촉매, 그리고 폴리에테르 혹은 라우릴에테르를 포함한다. 본 발명의 조성물을 이용해 폴리에스테르 연신필름 제조시 코팅 적용함으로써 실리콘 경화특성, 실리콘과 플라스틱 계면 접착특성(Anchorage) 및 박리이형특성이 우수한 이형필름을 제조할 수 있다.

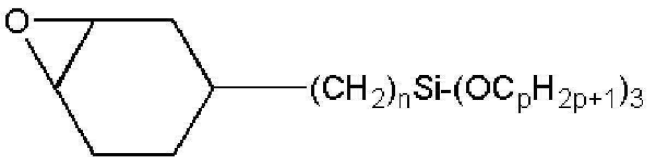
대표도

도 1

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

헥세닐폴리실록산 혹은 비닐폴리실록산 고휘제 4 내지 30중량부, 하이드로전폴리실록산 0.3 내지 3 중량부, 백금, 로듐 또는 주석 촉매 0.002 내지 0.005 중량부 및 하기 식의 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란 혹은 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리아세톡시실란, 또는 이들의 혼합물 0.003 내지 0.5 중량부를 포함하는 실리콘 이형 조성물:



상기 식에서, n은 0 이상인 정수이며, P는 1 이상인 정수이고, 트리알콕시기는 트리메톡시기 또는 트리에톡시기이다.

**청구항 2.**

삭제

**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

삭제

**청구항 6.**

제 1 항의 조성물을 플라스틱 필름 제조공정중 인라인 코팅공정을 통해 표층부 한면 또는 양면에 일정한 도포두께로 코팅하여 실리콘이형층을 형성한 것을 특징으로 하는 플라스틱 이형필름.

**청구항 7.**

제 6 항에 있어서, 상기 조성물이 코팅되는 플라스틱 필름은 미연신 시트에 코로나처리 혹은 플라즈마처리된 일축연신 필름 또는 코로나처리 혹은 플라즈마처리된 이축연신(Sequential stretching) 필름 및 동시 이축연신(Simultaneous biaxial stretching) 직전에 코로나 혹은 플라즈마 처리된 필름 인것을 특징으로 하는 플라스틱 이형필름.

**청구항 8.**

제 6 항에 있어서, 상기 플라스틱 필름은 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 또는 PVA 필름인 것을 특징으로 하는 플라스틱 이형필름.

## 청구항 9.

제 6 항에 있어서, 건조된 코팅두께는 0.06 내지 2 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 플라스틱 이형필름.

### 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규의 실리콘 이형조성물 및 이를 이용한 실리콘 이형 플라스틱 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 경시안정성과 숙성(Aging) 후 러브오프 물성이 매우 우수한 실리콘 이형 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

일반적으로 실리콘 이형제는 실리콘 주쇄, 실리콘 경화제, 촉매 등으로 나뉘어 있으며, 주쇄의 경우는 비닐폴리실록산이나 비닐기를 포함한 헥세닐폴리실록산이며 경화제는 하이드로진 폴리실록산이다.

일반적인 이형층은 이형제를 플라스틱 필름이나 시트 또는 종이, 부직포 등의 기재에 도포하여 얻을 수 있다. 미국특허등록 제 3,076,726 호; 미국특허등록 제 3,169,884 호; 미국특허등록 제 3,427,270 호; 미국특허등록 제 3,900,617 호 등에 의해 실리콘조액을 기재, 즉 플라스틱 필름이나 셀룰로즈 그리고 종이 위에 실리콘층을 도포하는 기술이 발표되었다. 또한 미국특허등록 제 4,677,160 호; 미국특허등록 제 5,672,428 호 등에서는 실리콘과 기재 접착력을 향상시키기 위해 실란 커플링제를 사용하였다. 하지만 일반적인 실란 커플링제로는 극성이 강한 알코올류의 내화학특성 및 코팅액의 안정성이 나빠 실리콘과 폴리에스테르 기재에서 탈락하며, 코팅액을 1회 제조 후 오랜 시간동안 생산하는데 문제가 있었다. 상기 실리콘이형특성을 확보하는 특허들에서 명시된 물질을 사용할 경우, 코팅액의 안정성이 떨어져 오랫동안 코팅을 적용하는데는 어려움이 있었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 독특한 구조의 실란 커플링제를 적용하여 실리콘과 폴리에스테르 기재 밀착성개선, 내화학특성 및 코팅액의 안정성(BATH-LIFE)이 개선된 이형 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 이형조성물이 적용된 플라스틱 필름을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성

상기 본 발명의 목적은 폴리실록산(Polysiloxane), 에폭시시클로헥실기가 하나 혹은 그 이상이 포함된 실란, 촉매를 포함한 실리콘 이형 조성물에 의해 달성된다. 본 발명의 조성물은, 바람직하게는 계면활성제를 포함한다.

본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 폴리에스테르 필름 등의 플라스틱 필름에 인-라인 코팅으로 적용하는 것으로 달성된다.

본 발명자는 실리콘 이형 조성물 에폭시시클로헥실기가 하나 혹은 그 이상이 포함된 실란, 예를 들어 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란, 혹은 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리아세톡시실란을 첨가하여 이형제를 코팅하는 경우 폴리에스테르 필름과 이형제와의 계면접착력을 크게 증가시킴과 동시에 박리력이 우수한 이형필름을 제조할 수 있음을 확인하였다.

계면활성제는, 바람직하게는 폴리에테르 혹은 라우릴에테르이며, 촉매는 바람직하게는 백금, 로듐 또는 주석이다.

본 발명에 따른 실리콘 이형제의 가장 바람직한 예는, 헥세닐폴리실록산 혹은 비닐폴리실록산 고휘형제 4 내지 30중량부, 하이드로진폴리실록산 0.3 내지 3 중량부, 백금, 로듐 또는 주석 촉매 0.002 내지 0.005 중량부 및 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란 혹은 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리아세톡시실란, 또는 이들의 혼합물 0.003 내지 0.5 중량부를 포함하는 것이다.

폴리실록산에 대한 에폭시시클로 헥실기를 포함하는 실란의 중량비는, 바람직하게는, 폴리실록산 100중량부에 대해 에폭시시클로 헥실기를 포함하는 실란 0.1 내지 10중량부이다.

상기 비닐 폴리실록산 이형제의 평균 입자 크기는 0.01 내지 1 $\mu$ m이며, 본 발명의 실리콘조성액은 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 나일론, 폴리카보네이트, 상기 플라스틱의 적층소재의 필름; 크라프트지; 부직포, 천 등 다양한 소재의 기재 위에 직접 도포될 수 있으며, 전체 고형분 함량이 4 내지 30중량 부, 보다 바람직하게는 6 내지 20 중량부이다.

4중량부 미만은 균일코팅(Coverage)에 문제가 있으며 이형박리물성이 좋지 않게 발현된다.

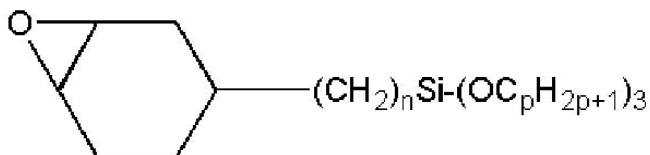
베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란 혹은 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리아세톡시실란은 실리콘 폴리머와 PET와 같은 기재의 계면접착력을 향상 시킬수 있는 화학물질로서 0.001 내지 1 중량부 ,바람직하게는 0.003 내지 0.5 중량부 사용했을 때 물성상의 안정성을 확보할 수 있었다. 0.003중량부 이하일 경우 PET와 실리콘과의 기재부착력이 떨어져 실리콘 미반응물을 추출이 되었으며 0.7 중량부 이상 사용하였을 경우, PET 필름제조 공정 중 사용하였을 경우, 연신공정중 및 연신공정후 실리콘 피막의 CRACK을 확인 할 수 있었고 이에 따라 박리물성이 현저하게 떨어짐을 확인할 수 있었다. 상기 기재는 기재와 이형층 사이에 강한 화학결합을 위하여 코로나처리 혹은 플라즈마 처리가 수행된 후, 상기 이형제를 도포하며 기재의 두께는 2mm 이하, 바람직하게는 12 내지 1500 $\mu$ m가 될 수 있다. 또한, 상기 기재의 이형층 형성 표면에 통상의 화학적 결합을 강화하는 상기의 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란과 같은 프라이머층과 같은 화학처리층이 선행될 수도 있다.

상기의 이형액조성을 연신과 건조 공정후 두께는 0.1 내지 2 $\mu$ m 가 바람직하며 실리콘을 코팅한 폴리에스테르 필름의 표면 수평균 조도는 0.01 내지 2 $\mu$ m가 적합하며 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1.0 $\mu$ m 이다. 건조후 코팅두께가 2 $\mu$ m 이상일 경우 실리콘 코팅면과 코팅하지 않은 면이 일정압력으로 와인딩 되면서 브로킹(Blocking)발생하였으며, 에이징(24시간, 50 $^{\circ}$ C, 95% RH)후 러브오프 및 때밀림현상(Rub-off)를 확인할 수 있었다. 실리콘층의 때밀림 현상은 실리콘층과 기재와의 접착력 부족으로 발생하는 것으로 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란을 사용하지 않은 것에서 특히 문제가 됨을 확인할 수 있었다(실시에 및 비교예 참조). 또한 이형액을 코팅하여 열경화 건조와 동시에 연신하는 공정조건으로는 연신은 2.5 ~ 12배, 건조 및 경화 온도조건은 60 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C, 풍속은 8~40m/s 그리고 건조기 내 체류시간은 0.5초 내지 10분이며 더욱 바람직하게는 1초 내지 1분정도가 적합하다.

또한 상기의 실리콘조성을 사용하여 인라인 적용후 제조된 폴리에스테르 이형필름의 열적 안정성평가항목중 열수축율 측정에 있어서는 길이방향의 열수축율은 0.5 % 내지 1.5 %, 횡방향 열수축율은 -0.03 % 내지 1.0 %가 바람직하며 더욱 바람직하게는 길이방향 경우 열수축은 0.3 % 내지 1 %, 횡방향 열수축은 -0.01% 내지 0.4% 이다.

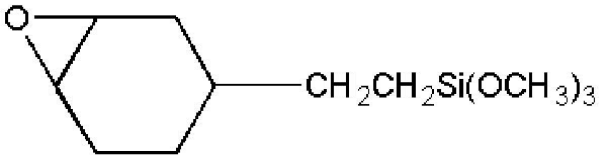
횡방향 150 $^{\circ}$ C 30분 하에 열수축율이 0.5% 이상일때 Hot-melt 점착제를 사용한 이형용도에는 적합치 않음을 확인할 수 있었고. 이는 횡방향으로 Hot-melt 점착제가 수직방향으로 이형필름에 합지시킴과 동시에 이형필름의 실리콘층과 폴리에스테르층이 순간 수축 또는 팽창시 열전도도의 차이에 의한 것이다.

본 발명에 사용한 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란의 구조는 다음과 같다.

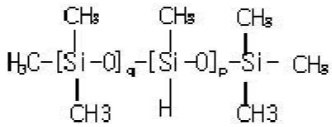
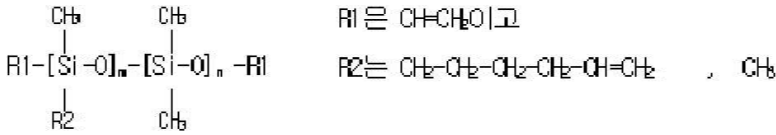


여기서 n은 0 이상 인 정수(integer)이며 , P는 1이상인 정수이다. 바람직한 트리알콕시기는 트리메톡시기 또는 트리에톡시기이다.

대표적인 구조는 아래와 같다.



대표적인 실리콘 구조는 다음과 같은 것을 사용하였다.



여기서 p와 q는 0 이상인 정수이다.

상기의 구조식을 갖는 물질을 포함하는 본 발명의 실리콘 이형 조성물을 사용하여 폴리에스테르 필름 제조과정중 인라인 코팅으로 적용하였다. 인라인 코팅은 그라비아(Gravure), 와이어(Wire)바, 그르부드(Grooved), 콤마(Comma), MPG (Multi-Pressure-Gravure) 5 R/O 혹은 6 R/O 코팅방식 등을 적용시에도 문제가 없었다. 조성물이 코팅되는 플라스틱 필름은 미연신 시트에 코로나처리 혹은 플라즈마 처리된 일축 연신 필름 또는 코로나처리 혹은 플라즈마 처리된 이축 연신(Sequential stretching) 필름 및 동시 이축 연신(Simulataneous biaxial stretching) 직전에 코로나 혹은 플라즈마 처리된 필름 모두 가능하다.

실험에 사용된 기재는 본 발명자가 개발한 도레이세한(TORAYSAEHAN)에서 MLCC 이형 캐리어용으로 시판되고 있는 XD500-23 $\mu$ m,30,38,50 $\mu$ m기재이다.

**평가시험**

박리력 측정과 관련된것은 ChemInstrument사의 AR1000 모델을 사용하였으며,표준점착테이프는 TESA7475를 실리콘 이형필름표면에 2kf의 하중으로 붙여 합지시켜, 순환오븐기(Covection oven, Heraeus사, 모델 HC 4033)이용하여 열속 성 전후의 박리력을 180도 벗김각도, 벗김속도 분당 0.3m이고, 폭은 4cm×15cm 샘플을 이용하여, 측정크기는 길이는 100 mm, 폭은 25.4mm, 박리력 단위는 g/in 이며 측정값은 5회 측정하여 평균값을 산출하였다.

**점착테이프의 박리력**

실리콘코팅후 경화된필름을 실리콘 코팅면에 점착테이프 TESA7475를 2kgf의 하중으로 붙여 합지된 것을 이형필름위에 70g/cm<sup>2</sup> 쇠바를 올려놓고 23℃, 50 % RH 에서 24시간 보존한뒤 ChemInstrument사의 AR1000 모델모델을 사용하여 180도 벗김각도로 분당 0.3m 속도로 박리력을 측정하였다.

**실리콘경화특성과악**

실리콘 이형층 위에 3M 810 점착테이프를 붙여서 팬뒤 이를 하기와 같은 테스트시약을 마이크로시린지로 한방울을 떨어 트려 시약의 반점(SPOT)크기정도에 따라 경화정도를 판단한다. 이때 상기테이프의 점착제에 미반응된 실리콘이 탈착정도에 따라 반점크기가 결정된다고 할 수 있으며 이는 일반적인 테스트시약이 상기의 테이프와 같은 것에 사용될 시 반점크기가 크지만 미반응된 실리콘이 물을 시 반점크기는 작을 수 밖에 없다.

.Test시약 = IPA + Violet 색소 일정비

.IPA => 실리콘 코팅 면은 녹이지 못함, 3M 810 테이프의 점착제는 녹인다.

반점의 상대적인 크기에 따라 우수,양호,보통,미달로 표현하였다.(도 1 참조)

**Aging후의 Rub-off**

JEIOTECH사의 모델TH-I-180을 사용하여 실리콘코팅된 필름을 두달간 50℃, 95% RH 조건하에 방치한뒤 손가락으로 강하게 밀어 폴리에스테르 필름층 위에 실리콘층의 탈락정도를 파악(Rub-off test)를 실시하여 경화된 실리콘과 PET필름과의 접착특성을 확인할 수 있었다.

**내화학성**

내화학성은 MEK,TOUENE,IPA,1,4 BD 를 면봉으로 묻혀 실리콘코팅층을 강하게 밀어 실리콘탈락여부를 판단하였음.

항목	이형액 조성(중량부)				박리력 (평균)	경화 정도	내화학성	건조후 코팅두께	속성후 러브오프
	A	B	C	D					
실시예 1-1	12	0.02	0.03	0.002	7.5	◎	◎	0.8	○
실시예 1-2	12	0.02	0.02	0.002	14	◎	◎	0.3	◎
실시예 1-3	12	0.02	0.01	0.002	16	◎	◎	0.24	◎
실시예 1-4	12	0.02	0.04	0.002	22	○	○	0.1	○
비교예 1-1	12	0.02	0.7	0.002	29	△	△	0.24	△
비교예 1-2	12	0.02	0.001	0.002	17	▽	▽	0.3	▽
비교예 1-3	12	0.02	0	0.002	26	▽	▽	0.1	▽
비고	A:비닐폴리실록산,B: 하이드로젠 폴리실록산, C:베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-에틸트리메톡시실란,D:킬레이트 백금촉매 ◎ 우수; ○ 양호 ; △ 보통 ; ▽ 미달								

실시예 1에서 실시예 3은 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-에틸 트리메톡시실란를 포함한 실리콘이형액이 코로나 처리된 폴리에스테르 표면에 코팅됨으로 인해 계면접착력이 뛰어나고 이형물성이 우수함을 확인할 수 있었다. 즉, 실리콘 이형층이 폴리에스테르 필름에 화학결합으로 계면접착력을 향상시킴으로 인해 박리이형측정시 표준점착테이프와 합지후 벗겨짐이 용이하고 내용매성 및 정도의 50℃ 95 % RH 조건하에 2달간 경과후 손가락으로 강하게 문질렀을 때에도 실리콘층의 안정성을 확보하였다.

비교예 1 ~ 비교예 3에서 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-에틸 트리메톡시실란를 포함되지 않은 실리콘조성을 사용했을 경우 코팅상태가 불안정한 줄무늬 결점(Ribbing)이 발생했고 박리력과 경시변화특성에 불안정함을 확인할 수 있었다. 비교예 1 ~ 비교예 3은 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-에틸 트리메톡시실란를 사용하지 않은 젖음상태의 실리콘조성의 점도와 건조후 코팅두께의 함량에 따라 물성의 변화 및 경시안정성을 관측한 데이터로써 코팅두께가 두꺼울 수록 Rub-off 현상이 두드러지게 나타났다.

**발명의 효과**

본 발명자가 사용한 상기 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리알콕시실란 혹은 베타-(3,4-에폭시 시클로헥실)-알킬 트리아세톡시실란은 이형코팅의 평활성을 확보하며 폴리에스테르 기재와 실리콘 계면간의 균일한 접착력을 확보할 수 있으며 실리콘 코팅면 반대면에는 폴리에스테르 기재의 가장 큰 단점이라고 할 수 있는 정전기 및 주행성을 확보하는 어려운 점에 있어 인라인에 적용함으로써 유저공정의 두가지 공정을 줄일수 있고 제반비용과 문제점을 줄일 수 있다는데 의의가 있다.

또한 상업용 실리콘의 경우 100% 경화가 있을 수 없기에, 경화 후 잔류 하이드로전 폴리실록산 뿐만아니라 잔류 비닐폴리실록산 혹은 헥세닐폴리실록산이 남을 수 밖에 없다. 미반응물이 대기중에 오랜기간동안 노출될 경우 전기적으로 “-”전

하를 띄게 되고 대기중의 먼지나 이물등이 대부분 “+” 전하를 띄게 됨에 따라 전기적으로 강하게 결합을 하여 이형필름이나 이형지와 점착제 사이의 가교 역할을 하게 된다. 이경우 매우 높은 이형력이 발현되는데, 상기의 이형 조액을 이용시 환경이 좋지않은 외기에 노출시에도 경화특성이 우수하여 박리력 안정성 또한 우수하였다.

실리콘(Silicone, Polysiloxane)의 분자구조적인 특성이라 할 수 있는 규소원자와 산소 원자간의 회전에너지가 거의 0 kJ 임으로 인해 기재코팅, 건조 완료후 기체투과성이 나쁜 특성, 그리고 폴리에스테르와 같은 구조와 경화제인 하이드로전 폴리실록산과의 반응후 수분의 영향으로 인해 가수분해 반응으로 인한 지연러브오프현상 (Delayed Rub-off, 건조된 실리콘 이형필름을 상당기간 수분영향하에 있을 때 손가락으로 피막으로 밀었을 때 피막이 벗겨짐)이 발현되는 것을 독특한 분조 구조를 가진 실란 커플링제를 이용하여 실리콘 조액에 포함하여 코팅, 건조시 실리콘피막층과 폴리에스테르간의 계면의 접착력이 우수한 특성을 가질 수 있었다.

본 발명에 의하여 폴리에스테르 필름 제조공정시 실리콘을 균일하게 코팅하여 제조하고 이를 이용한 필름은 각종 이형시장에서 고급화 및 차별화 될 수 있는 용도로 점착라벨, 편광판필름(Polarized film), MLCC (Multi-Layer-Ceramic Capacitor) 제조시 사용되는 Carrier 이형, 솔라콘트룰 점착필름과 합지가능하며 LCD 보호이형필름, 오버라이네이션용도, 의료용 pathy, FPC보호 필름 그리고 심전도보호 필름 등 다양한 분야에 이용할 수 있었다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 실리콘의 경화특성 시험방법을 나타낸 도면.

#### 도면

