

박리지용 실리콘의 최근 동향

Trend of Exfoliation Paper

入船眞治 / 신월화학공업(주)

1. 서론

종이나 플라스틱 필름의 표면에 분리성이 뛰어난 실리콘 피막을 경화 형성시킨 분리형 시트를 박리지 또는 세퍼레이터(Separator)라 부르며 점착 가공 제품 등에 널리 이용되고 있다.

최근에는 점착 가공 제품의 수요가 확대되고 있는 경향이라 다양한 형태·특성을 가진 점착 가공 제품이 개발되고 있으며, 이와 함께 다양한 특성을 가진 박리지용 실리콘이 개발되고 있다.

한편, 실리콘의 형태에도 큰 변화를 보이고 있다. 용제형(溶劑型)이 주류였던 국내의 박리지용 실리콘이 안전위생이나 환경 보호 차원에서 무용제형으로 바뀌어 가고 있다. 여기에서, 박리지용 실리콘의 최근 동향, 특히 무용제형 실리콘의 현황과 용제지 감소화에 대한 연구로써 용제형 실리콘의 고농도 도공(塗工)에 대해 서술하겠다.

2. 박리지용 실리콘의 시장 동향

일본에 있어서 박리지의 생산량은, 1997년도 추정으로 연간 24억㎡ 정도이며, 그 중 인쇄용 점착지용은 55%(약 13.2억㎡/년), 점착 테이프용은 30%(약 7.2억㎡/년), 기타 공업용 점착지·공정지용으로는 15%(약 3.6억㎡/년)를 점유하고 있다. 이 총생산량을 근거로 산출한 실리콘 사용량은 실리콘 도공량(1㎡ 당의 실리콘 사용량)에 의해 크게 변동하나, 고품분 환산으로 1,440~2,400톤/년(0.6~1.0g/㎡)정도로 추측할 수 있다.

[표 1], [표 2)에는 최근 점착 가공 제품의 출

[표 1] 점착 테이프·점착 시트 출하 수량

종 류	수량(㎡)	(%)
지점착 테이프	514,095,439	102.6
포점착 테이프	136,821,041	178.2
필름점착 테이프	451,302,047	107.1
특수점착 테이프	57,400,941	112.8
점착 테이프 합계	1,159,619,468	104.7
점착시트 테이프	35,944,452	105.5
총합계	1,195,563,920	104.7

[표 2] 국내 택(Tack) 수요량과 신장률

		권 취		평 판		합 계	
			증감		증감		증감
종이계열	(1,000m ² /M)	63,627	+3,460	9,252	-1,001	78,879	+2,459
	(%)	105.8	+5.1	90.2	-15.5	103.5	+2.2
필름계열	(1,000m ² /M)	15,287	+915	3,529	+621	18,816	+1,536
	(%)	106.4	+0.5	121.4	+27.0	108.8	+4.7
합 계	(1,000m ² /M)	78,914	+4,375	12,781	-380	91,695	+3,995
	(%)	105.9	+4.3	97.1	-5.9	104.6	+2.8

[표 3] 박리지용 실리콘의 분류와 특징

형 태	용제형	에멀전형	무용제형							
			에너지원	열	열	열	UV			EB
							①	②	③	
항목	열	열	열	①	②	③	EB			
박리성능	◎	○	○	△	△	△	△			
저온경화성	△	×	△	○	○	○	○			
도공정도	○	○	△	△	△	△	△			
기재	○	△	△	△	○	○	○			
필름밀착정도	○	×	×	△	○	○	○			
포토라이트	△	△	△	○	△	○	◎			
사용에너지량	△	×	△	○	○	○	◎			
산소조해성	◎	◎	◎	○	△	×	×			
장치가격	△	○	○	○	○	○	×			
안전위생	×	○	○	○	○	○	○			
환경에 대한 영향	×	○	○	○	○	○	○			

하 실적과 수요 동향을 나타내고 있는데, 이 중 박리지가 사용되고 있는 것은 인쇄용 점착지, 종이점착 테이프이며, 그 총면적은 2000년에 14.3억m² 이다. 외관의 총면적과 앞서 서술한 박리지 총생산량의 차이는 점착 가공 업자 사이에서 소비된 자가소비분에 해당된다.

또한 개별적인 제품 동향으로는, 인쇄용 점착지 중에서는 비즈니스 품, 유통 관리용 라벨 등이 호조를 보이고 있으며, 기재별로는 필름 기재를 사용한 용도가 증가하고 있는 것이 특징이다. 더욱이 최근 주목받고 있는 전자·전기 부품 분야에 있어서는 일부 메이커로부터 실리콘 박리지의 휘발 성

분이나 이행(移行) 성분이 전자 부품의 점점 장애의 원인이 된다는 의구심을 불러일으키고 있어, 실리콘 박리지의 사용을 경원시하는 경향도 있으나, 세라믹 콘덴서용 공정 필름은 순조로운 추이를 보이고 있다. 이 실리콘에 의한 점점 장애에 관해서는 어느 정도 오해도 있으리라 생각되며, 앞으로 점점 장애 원인 규명이 진행된다면, 이 분야에서의 실리콘 박리지 사용량이 증가하리라 예상된다.

한편, 박리지용 실리콘은 그 형태 면에서 용제형, 에멀션(Emulsion)형, 무용제형으로 분류되며, 경화(硬化)에 사용하는 에너지 별로 열경화형, 자외선(UV) 경화형, 전자선(EB) 경화형으로 크게 나

[표 4] 박리지용 실리콘의 형태별 구성비

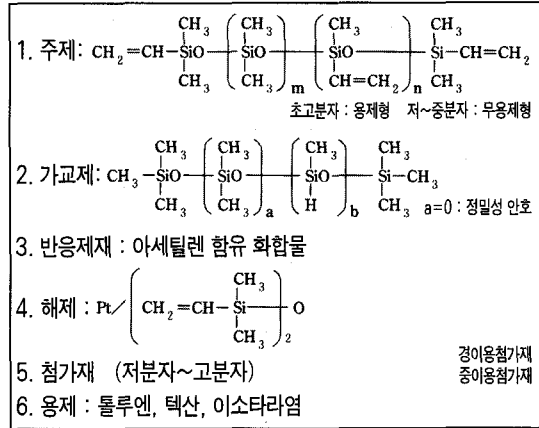
지역별	수요량 (톤/년)	구 성 비(%)		
		용제형	무용제형	에멀전형
북미	5,400	25	65	10
		28	55	17
유럽	3,000	18	66	16
		20	65	15
일본	2,250	84	16	0
		68	30	2
		62	37	2
		43	55	2
아시아	1,700	89	10	1
합계	12,350	42	47	12

눌 수 있다. [표 3]에는 그러한 특징을 나타냈으며 [표 4]에는 전세계에서 사용되는 박리지용 실리콘의 추정 사용량과 그 품종 구성을 정리해 놓았다.

세계적인 경향으로서 박리지용 실리콘의 사용량은 증가 추세를 보이고 있다. [표 4]에서의 특징적인 점은, 일본·아시아에서의 용제형 사용량이 미국·유럽에 비해 눈에 띄게 많다는 점이다. 이것은 미국·유럽의 용제 사용 규제가 일본·아시아에 비해 엄격하다는 것이 주된 요인이나, 일본에 있어서는 무용제형의 성능이 용제형의 성능에 합치되지 않는 점도 요인 중 하나라고 생각된다. 또한 유럽에서는 일본에 비해 에멀션형의 사용이 많다는 점도 특징이다.

이러한 흐름 속에서 일본도 안전 위생이나 환경보호 차원에서 무용제화로의 움직임이 보여지고 있으며 앞으로 몇 년간 그러한 움직임이 활발할 것이다. 이러한 움직임이 현재의 상태대로 나아간다면, 앞으로 몇 년간은 일본에서의 용제형과 무용제형의 사용비율이 확실하게 역전되리라 생각된다. 이같이 사용되는 실리콘의 형태는 지역에 따라 크게 다른 데에 비해, 경화형에서의 분

[그림 1] 부가경화형 박리지용 실리콘의 조성



류는 세계적으로 보아 열경화형, 특히 백금 촉매를 이용하는 부가열경화형의 박리지용 실리콘이 주류를 이루고 있으며, 지역차는 거의 없다. 일본에서도 대부분이 부가열경화형 실리콘이다. 한편, UV, EB 경화형은 실로키산 사슬에 극성이 큰 관능기(官能基)를 도입할 필요가 있어, 박리 특성적으로 불리한 점이 있으므로, 사용량은 그만큼 많지 않으나, 필름 기재에 대한 밀착성, 경화 스피드 등 면에서 종래의 박리지는 실현할 수 없었던 용도로의 전개가 계속 진행되고 있다.

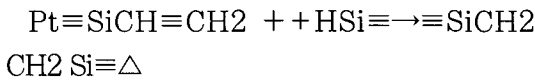
3. 무용제형 실리콘의 동향

여기에서는, 앞으로 일본에서 주류가 될 것 같은 무용제형 실리콘의 현황과 동향에 대해 서술하겠다. [그림 1]에 부가경화형 박리지용 실리콘의 구성을, [표 5]에는 무용제형과 용제형의 차이를 나타냈다. 일반적으로, 부가경화형 실리콘은, 비닐 원료 등의 아르케닐 원료가 함유된 오르가노 폴리시로키산(베이스 시로키산), 오르가노 하이드로젠 폴리시로키산(가교제), 포트라이프 연장

[표 5] 무용제형과 용제형의 박리 특성 비교

박리특성항목		용제형	무용제형
기재의 영향을 받는양		<	×
경화성		○	>
밀착성		○	>
라인 스피드		<	○
박리력	저속	에멀전 PSA 용제 PSA	
	저속		
미끄러짐 정도		>	
내구성		<	○

제(반응제어제) 및 백금계 경화촉매로 구성되어 있다. 부가경화에 있어서 반응식은 다음과 같다.



[그림 1]에 있는 베이스 시로키산의 중합도 (n+m)는, 용제형에서는 약 4,000~10,000인데 비해, 무용제에서는 약 50~300으로 압도적으로 작다. 이것은 무용제형 실리콘의 점도를 도공상 약 100~1,000mPa·s로 컨트롤할 필요가 있기 때문이다. 무용제형과 용제형의 구성상의 큰 차이는 베이스 시로키산의 중합도가 다르다는 점이며, 이로 인해 무용제형과 용제형의 피막 특성이나 박리 특성 상의 차이가 생겨나게 된다.

3-1. 무용제형 실리콘의 현황

점착 테이프 분야에 있어서 무용제형 실리콘은 주로 용제형 고무계 점착제 크라프트 테이프용으로 널리 사용되어 왔다. 하지만, 최근의 크라프트 테이프의 경향으로써 점착제의 핫 멜트화가 계속 진행되고 있으며, 이러한 움직임은 점착제의 탈용제화 움직임의 하나라고 말할 수 있는데, 앞으로 점점 더 증가하리라 예상된다. 박리지용 실리콘은 사용되는 점착제가 변경된다면 거기에 대응해서

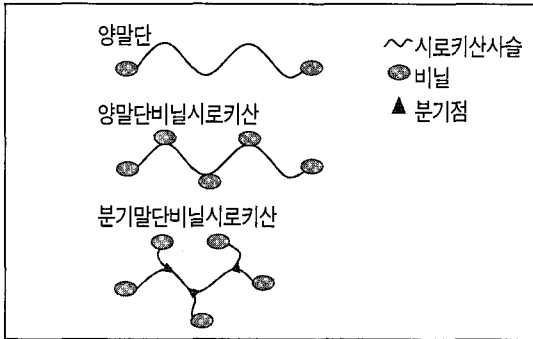
변경·개량할 필요가 있다. 이 때문에 핫멜트에 대응할 무용제형 실리콘의 개발이 필요하며, 기본적인 조성은 종래의 제품과 크게 다를 바 없지만, 경화 피막의 경도를 높인 것이 선호되는 추세이다.

한편 라벨용 박리지 실리콘은 용제형이 주류를 이루고 있는데, 이는 라벨 제품이 소량다품종 생산인데다 그 특성이 다종다양하기 때문에, 종래의 무용제형 실리콘의 특성으로는 완벽하게 대응할 수 없어 크라프트 테이프와 같이 무용제형이 진전되지 않았으리라 생각된다.

하지만 최근의 경향으로서 점착 라벨 제조의 고속화나 라벨 붙이기의 자동화가 진행됨에 따라, 고속 박리력이 약한 것을 선호하게 되었다. 일반적으로, 무용제형 실리콘은 피막 경도가 용제형에 비해 강하므로 고속 영역의 박리력이 작아지는 경향을 보이고 있다. 이러한 점에서 볼 때, 무용제형 실리콘은 최근 라벨용에서 요구하는 특성에 적합하며, 아울러, 무용제형 실리콘의 기술적인 향상과 더불어, 라벨용도에서의 무용제형의 비율이 증가 경향을 보이고 있다.

더욱이, 무용제형 실리콘의 도공에 있어서는, 박리지의 생산성 향상을 목적으로 고속 도공에 대응한 무용제형 실리콘의 요구가 높아지고 있다. 실리콘의 고속 도공에 있어서, 실리콘 사이드에서 클리어(Clear)해야만 할 문제는 여러 가지가 있으나, 그 중에서도 실리콘의 경화성 향상과 도공시에 발생하는 미스트(Mist)를 방지하는 의미에서 실리콘의 저점도화가 큰 과제로 대두되고 있다. 이러한 과제에 대해서는 실리콘 메이커 각사가 다양한 기술을 이용하고 있으나 당사에서는 신규 분자 구조를 가진 베이스 시로키산을 사용하는 것으로써 대응해 나가고 있다.

[그림 2] 각종 베이스 시로키산의 구조



근래, 고속 영역에서 박리가 가벼운 박리지가 선호되게 된 점을 앞서 서술했지만, 일반적으로 고속 영역에서 경박리를 채용하기 위해서는 경화 피막의 경도 상승이 필요하며, 이를 위해 측쇄(側鎖) 비닐 원료의 증량이 이루어져 왔다. [그림 2]에 각종 베이스 시로키산의 구조를 나타냈는데, 측쇄 비닐 원료는 입체적으로 복잡하게 얽힌 위치에 있기 때문에, 말단 비닐 원료에 비해 반응성이 떨어지는 경향이 있으며, 측쇄 비닐 원료 증량분의 반응을 완전히 실행하려면, 경화 시간을 길게 할 필요가 있다. 당사에서는 시로키산 속에 분기 구조를 도입함으로써 반응성이 뛰어난 말단 비닐 원료만으로 이루어진 베이스 시로키산을 얻을 수 있다는 점에 주목하여, 이 분기 구조를 가진 베이스 시로키산을 사용함으로써 경화성 향상을 실현했다. 또한 분자 속에 분기 구조를 도입함으로써, 같은 중합도의 직쇄상(直鎖狀)의 시로키산에 비해 점도를 낮출 수가 있어, 앞서 서술한 미스트 대책으로서의 실리콘 저점도화에도 대응할 수 있게 되었다.

3-2. 필름용 무용제형 실리콘

현재, 필름용 박리지용 실리콘으로서의 무용

[표 6] 필름용 무용제형 실리콘 X-62-1387의 물성

항 목	물성식
점도(cP)	500
분말분(105℃×3hrs, %)	5.0
실리콘분(%)	100
보존성(120℃×15sec)	OK
이행성	없음

제형 실리콘은 거의 사용되고 있지 않는데, 그 첫 번째 이유로, 종래의 무용제형 실리콘이 필름 기재에 밀착하지 않는다는 점을 들 수 있다.

일반적으로 용제형 실리콘은 필름에 밀착되기 쉽다고 말하여지고 있는데, 그 이유는 명확한 구조·조직은 확실하지 않으나, 실리콘 도공시, 용제에 의해 필름 기재가 팽윤(膨潤)한다는 점이 나, 표면이 거칠어지기 때문에 실리콘과의 접촉면적이 늘어난다는 점, 또한, 용제형 실리콘의 경화 피막이 비교적 부드럽고 미끄러지는 성질이 있어 실리콘 표면으로 외력을 분산하기 쉽다는 점 등이 아닐까 생각된다. 더욱이, 무용제형이 필름 용도로 이용되지 않는 두 번째 이유로서, 무용제형 도공 기술에 관한 문제를 들 수 있다. 일반적으로 필름 기재(基材)는 평활성(平滑性)이 뛰어나기 때문에, 실리콘 도공은 0.3 μ m(0.3g/m²) 이하로 매우 얇은 영역에서 실행되고 있다. 그럼에도 불구하고 무용제형 실리콘은 점도가 100~1,000mPa·s로 용제형 도공 점도에 비해 높기 때문에, 균일하고도 정밀하게 도공하는 것이 어려웠다. 하지만, 무용제화의 흐름 속에서 앞으로 필름용 무용제형 실리콘의 요구가 높아져 가리라 예상되어, 이를 위해 당사에서는 앞서 서술한 분자 속에 분기 구조를 가진 베이스 시로키산을 발전시킨 특수한 시로키산을 주성분으로 한 무용제형 실리콘 "X-62-1387"을 개발했다.

[표 7] X-62-1387의 밀착성과 박리력

No.	기재	밀착성		박리력 (gf/5cm)	
		120℃×30sec		0.3m	60m
		1일후	20일후		
1	OPP필름	◎	◎	160	150
		—	◎		
2	PET필름	○	○~◎	125	120
		—	○~◎		

배합: X-62-1637 Cat-PL-56:3%
 기재/표면용지: No.1:40μmOPP/40μmOPP
 No.2: 38μmPET/38μmPET
 SI도공량:0.5g/m2 설정, 접착제:BPS-5127
 밀착성: 손가락으로 실리콘 표면을 수 차례 마찰시켜서 판정
 상단: r.t보존, 하단:50℃ 보존
 ◎:매직 도공 후에도 마찰한 흔적 없음, ○:매직 도공 후, 마찰 흔적이 약간 있음

X-62-1387의 물성과 박리 특성을 [표 6], [표 7]에 나타냈는데, 종래에 곤란했던 필름 기재에 대한 밀착성이 양호하고 특히 PET 필름 기재에 대한 밀착성을 대폭 개량할 수 있다는 점이 특징이다. 앞으로, 박리력 그레이트(Grade)가 다른 실리콘을 다양하게 구비하여, 필름용 무용제형 실리콘의 충실화를 도모해 가겠다.

4. 용제형 실리콘의 고농도 도공

앞에서도 서술한 바와 같이, 용제형 실리콘의 모든 특성을 무용제형으로 커버하는 것은 매우 곤란하다. 또한, 무용제형 실리콘을 도공하려면 무용제에 대응할 코터 등의 설비를 증설할 필요가 있어, 고액의 초기 설비가 필요하다. 이것이 무용제형 실리콘의 사용비율이 쉽게 증가하지 않는 원인 중 하나이나, 최근의 환경 규제나 ISO14000의 보급에 따라, 언제까지나 대량의 용제를 계속 사용하는 것은 어려운 현실이다. 이 같은 상황에서, 용제형 실리콘의 고농도 도공이

[표 8] 실리콘 점도와 최적 도공 농도

실리콘 점도 (30%)	15,000cP	5,000cP	1,300cP
최적도공농도 (%)	3~7	7~12	10~20
용제량/실리콘양	13~32	7~13	4~9

라는 발상이 나오게 되었다. 용제형 실리콘의 기술 발달이라고 하면 지금까지 서술해 온 무용제화의 흐름에 역행하는 것처럼 생각될지도 모르겠으나, 무용제화에 대응한 기술 중 하나이다.

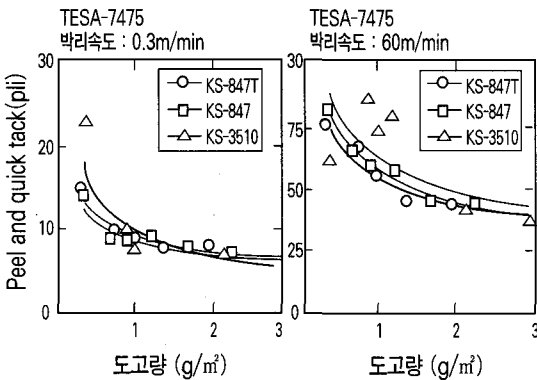
일반적으로 용제형 실리콘은 실리콘 고형분이 약 30%이고, 나머지 약 70%는 트루엔 등의 용제이다. 하지만, 이대로의 점도로는 도공이 어려우므로, 이러한 것을 실리콘 농도로 하여, 용제를 이용해 1~5% 정도로 희석하여 점도를 내려 도공하고 있는 것이 현실이다. 즉, 실리콘 1g/m2을 도공하기 위해서는 20g 이상, 실리콘에 대해 20배 이상의 용제가 필요하다. 또한, 이러한 것은 일부 회수되고 있지만, 기본적으로는 폐기된다. 이 용제의 사용량을 줄이려고 하는 것이 고농도 도공의 목적 중 하나이다.

[표 8]에는 용제형 실리콘의 점도와 적절한 도공 농도의 관계를 나타냈다. 고농도 도공의 기본적인 기술은, 30%인 용제형 실리콘 제품의 점도를 낮춰, 도공에 최적인 점도까지 낮추는 데 필요한 용제의 양을 줄이고자 하는 것이다. 또한, [표 9]에 소개한 바와 같이, 고농도 도공용 信越 실리콘은 다양한 박리 그레이트로 고농도 도공에 대응할 수 있도록 하고 있다. [그림 3]에는 용제형 “KS-847T”의 고농도 도공용 개량형인 “KS-847” “KS-3510”의 박리력 비교 결과를 나타냈는데, 실리콘의 제품 점도를 내림에 따른 박

[표 9] 고농도 도공용 信越 실리콘

분류	박리력 (gf/5cm)	실리콘 이행성	실리콘 : 30%			실리콘 : 50%
			점도 : 15,000cP	점도 : 5,000cP	점도 : 1,300cP	점도 : 1,500cP
경박리	10	없음	KS-837	KS-843	-	-
	20	없음	KS-778	KS-835	-	-
중(中)박리	30	없음	KS-847T	KS-847	KS-3510	KS-3500
	50	없음	KS-770A	KS-770L	-	-
중(重)박리	80	없음	KS-776A	KS-776L	KS-854	-
	150	없음	KS-839	KS-839L	-	-
필름용	200	없음	KS-774	KS-841	KS-5508	-

[그림 3] 각종 실리콘 도공량과 박리력의 관계



*여기에서 Peel은 점착력(파운드/인치), Shear는 유지력(시간), Quick tack은 Peel형에 있어서의 Tack(파운드/인치)이다.

리력의 변동이 거의 없음을 알 수 있다. 또한, 고농도 도공의 일환으로서, 용제형과 무용제형을 섞어서 사용하는 방법도 일부 검토되고 있다.

[표 10]에는 용제형인 KS-847T와 무용제형인 KNS-320A를 섞었을 때의 박리력을 나타냈는데, 섞은 비율을 변화시킴으로써, 박리력의 조정이 가능함을 알 수 있다.

5. 결론

현재, 무용제화의 검토는, 실리콘 도공·점착

[표 10] 용제형 KS-847T와 무용제형 KNS-320A의 혼합시 박리력

고형분비		(도공량 : 약 1.0g/m ²)		
		BPS-5127 (0.3m/M)	TESA7475 (0.3m/M) (60m/M)	
KS-847T	KNS-320A	gf/5cm	gf/inch	gf/inch
100	0	79	8	74
70	30	62	8	45
60	40	78	10	51
0	100	53	14	41

기재/표면 용지: 폴리엠틸렌라미네이트 용지/상급지
 촉매: PL-50T 2%
 경화: 140℃, 30sec
 세퍼레이트 에이징(Separate Aging): r.t., 1일
 붙여 맞추기 수명: r.t., 1일

가공을 일관하고 있는 메이커에서 활발하게 진행하고 있으며, 앞으로 수년 내에 일단락지으리라 생각된다.

거기에 잇따라, 앞으로는 실리콘 도공 전업 메이커에서의 무용제화 검토가 촉진되어, 무용제 실리콘에 대해 엄격한 특성 요구가 늘어날리라 생각된다.

무용제형 박리지 실리콘은, 용제형과 같은 유효성의 실현이나 필름 기재에 대한 밀착성 향상 등 기술적으로는 매우 곤란한 면이 있으나, 더욱 더 무용제형 실리콘의 품질 향상을 위해 연구해 나가고자 한다. 