



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0041883
(43) 공개일자 2024년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 271/20 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01) C08F 222/10 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01) C09J 4/00 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(52) CPC특허분류 C07C 271/20 (2013.01) C08F 220/1808 (2022.08)	(72) 발명자 이동욱 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(21) 출원번호 10-2024-0036522(분할)	백명진 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(22) 출원일자 2024년03월15일 심사청구일자 2024년03월15일	(74) 대리인 특허법인지원
(62) 원출원 특허 10-2022-0108508 원출원일자 2022년08월29일 심사청구일자 2022년08월29일	

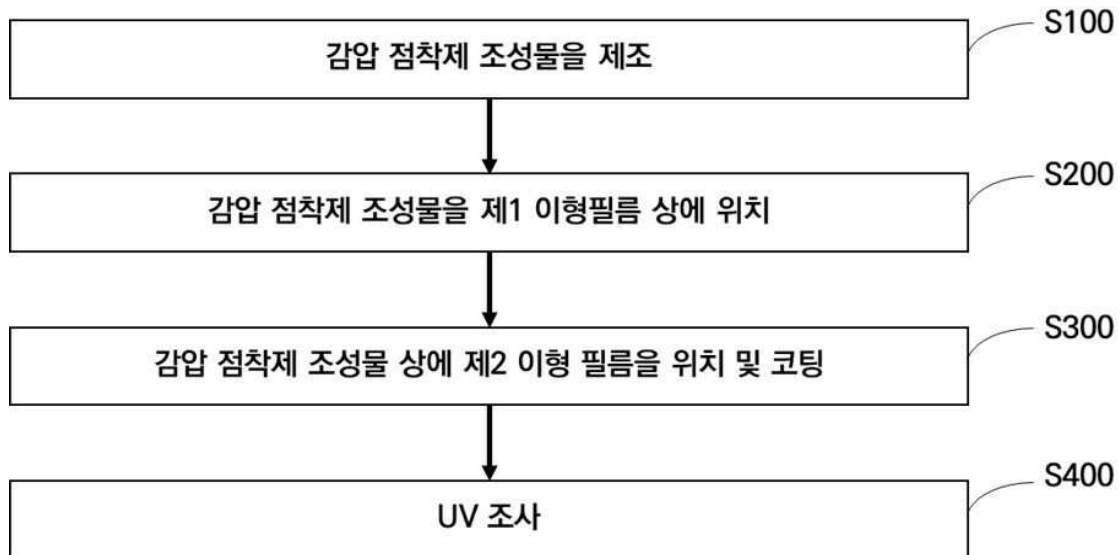
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트를 기반으로 하는 신규 화합물

(57) 요약

본 발명은 신규 화합물에 관한 것으로, 보다 구체적으로 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트를 기반으로 하는 신규 화합물에 관한 것으로서, 본 발명의 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 조성물을 이형필름에 코팅 시 기포 발생을 방지하기 위한 공정에 있어, 종래의 공정과 비교하여 간소화된 공정으로 기포 제거가 가능하고, 질소 조건 하에서 공정을 진행하지 않더라도, 산소와의 접촉을 차단하여 고분자 중합을 진행할 수 있다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

C08F 220/283 (2022.08)
C08F 222/1065 (2020.02)
C09J 175/04 (2013.01)
C09J 4/00 (2013.01)
C09J 7/38 (2018.01)

박현옥

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(72) 발명자

임대균

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

황정욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	0020013963
과제번호	20013963
부처명	지식경제부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업(RCMS)
연구과제명	XDI 연관 특수화학제품 제조 및 고부가 소재부품 응용기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한화솔루션(주)판교연구소
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

수소화 m-자일릴렌 디이소시아네이트(Hydrogenated m-xylylene diisocyanate); 및 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methacrylate)를 기반으로 하는 신규 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

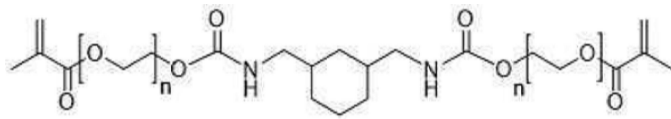
상기 수소화 m-자일릴렌 디이소시아네이트의 이소시아네이트기(Isocyanate Group, $-N=C=O$)와, 상기 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트의 하이드록시기(Hydroxy Group, $-OH$)의 우레탄 결합(Urethane Bond) 결합을 형성하는 것인,

신규 화합물.

청구항 3

하기 화학식 1로 표시되는 신규 화합물.

[화학식 1]



상기 n은 5 내지 7이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 신규 화합물은 가교제인 것인,

신규 화합물.

청구항 5

제3항의 신규 화합물; 및 아크릴레이트계 화합물을 포함하는 감압 접착제 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 및 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 중 1 이상인 것인,

감압 점착제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 화합물에 관한 것으로, 보다 구체적으로 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트를 기반으로 하는 신규 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 감압성 점착제(pressure sensitive adhesives, PSAs)는 물, 열, 용매 등을 사용하지 않고 상온에서 지압 정도의 아주 작은 압력으로 피착체에 단시간 내에 점착이 가능 하고, 박리시에는 응집파괴를 일으키지 않는 점착강도를 발휘해야 한다.

[0004] 따라서 초기 점착력(probe tack), 피착제와 결합력(peel strength) 및 응집력(cohesion strength) 등의 3대 물성을 가진 것으로 정의할 수 있다.

[0005] 점착제의 시초는 1845년 Shocut와 Day가 인디안 고무에 수지를 첨가하여 제조한 점착제이다. 1899년에는 천연고무에 산화아연을 넣은 점착제가 출현한 이래 발전을 거듭하여 1920 내지 1930년경에는 절연 테이프가 생산되어 산업분야에 널리 쓰이게 되었다.

[0006] 현재 이러한 PSAs는 의료용 테이프, 라벨, 양면테이프, 메모지와 같은 일상용품에서부터 포장, 인쇄, 의료, 전자, 자동차 등 여러 산업 분야에서 단면, 양면, 전기 절연, 표면 보호 테이프같은 다양한 형태로 활용되고 있으며 점차 그 시장도 증가하고 있다.

[0007] 점착제는 용제형, 무용제형, 그리고 유화형으로 크게 나뉘며, 이들 중 용제형은 사용된 용제가 대부분 건조나 탈취 공정 중 배기 가스로 대기에 방출되어 환경적 문제를 수반한다.

[0008] 최근에는 이러한 단점을 보완할 목적으로 소수성(waterborne) 점착제와 광경화형 점착제가 주목을 받고 있다. 광경화형 점착제의 장점은 100% 고형분이기 때문에 환경오염이 적으며 저온 경화가 가능하여 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등 고온에서 경화가 곤란한 기체에도 사용할 수 있다.

[0009] 또한 경화속도가 빠르고 공정이 단순하여 기존의 열중합형에 비해 설비 및 생산성, 에너지 절감 등의 측면에서 크게 유리하다.

[0010] 근래에 들어 스마트폰 및 태블릿 PC의 수요가 폭발적으로 늘어나면서 터치패널 개발에 대한 연구가 증가하고 있다.

[0011] 그 중 터치패널 층간에 사용되는 광학용 점착제(optical clear adhesives, OCAs)는 공통적으로 높은 투과율, 낮은 헤이즈(haze)가 요구되며 ITO(indium tin oxide)에 대한 낮은 부식성이 요구된다. 그러나 터치패널 내 점착제의 사용에서 가장 큰 문제점은 라미네이션(lamination) 공정 중 기포 발생 문제와 불량 발생시 재작업(rework)성이 낮다는 것이다.

[0012] 한편, 감압성 점착제의 가교제로서 우레탄 구조의 가교제를 사용하였으며, 우레탄 구조 합성 시 사용되는 이소시아네이트는 방향족 및 지방족 이소시아네이트로 분류된다. TDI(Toluene Diisocyanate), MDI(Methylene Diphenyl diisocyanate)와 같은 방향족 이소시아네이트의 경우, UV와 공기에 의한 산화 문제가 발생한다. 따라서 지방족 이소시아네이트를 이용하여 점착 필름을 만들 경우, 황변 현상 발생 및 디스플레이의 수명 단축 문제가 발생된다. 또한, IPDI(Isophorone diisocyanate), HMDI(Hexamethylene diisocyanate)와 같은 지방족 이소시아네이트의 경우, 알코올 또는 아민과의 중합 반응시간이 느린 문제점이 존재한다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) Wang, Xue, et al. "A colorless, transparent and self-healing polyurethane elastomer modulated by dynamic disulfide and hydrogen bonds." *New Journal of Chemistry* 44.15 (2020): 5746-5754.
- (비특허문헌 0002) Golling, Florian E., et al. "Polyurethanes for coatings and adhesives-chemistry and applications." *Polymer International* 68.5 (2019): 848-855.

발명의 내용

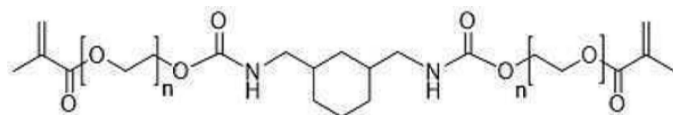
해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트를 기반으로 하는 신규 화합물을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트 기반으로 하는 신규 화합물을 가교제로서 포함하는 감압성 점착제를 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적은 우수한 물성을 갖는 것이며, 변형에 따른 빠른 회복율을 갖는 감압성 점착제 및 감압성 점착제 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 하는 신규 화합물은 수소화 m-자일릴렌 디이소시아네이트(Hydrogenated m-xylylene diisocyanate); 및 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methacrylate)를 기반으로 한다.
- [0020] 상기 수소화 m-자일릴렌 디이소시아네이트의 이소시아네이트기(Isocyanate Group, $-N=C=O$)와, 상기 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트의 하이드록시기(Hydroxy Group, $-OH$)의 우레탄 결합(Urethane Bond) 결합을 형성하는 것일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0022] [화학식 1]



- [0023]
- [0024] 상기 n은 5 내지 7이다.
- [0025] 상기 신규 화합물은 가교제일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 감압 점착제 조성물은 상기 신규 화합물; 및 아크릴레이트계 화합물을 포함한다.
- [0028] 상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 및 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 중 1 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트 기반으로 하는 신규 화합물을 포함하는 감압성 점착제는 우수한 물성을 갖는 것이며, 변형에 따른 빠른 회복율을 갖는 효과가 있다.
- [0031] 또한 상기 감압성 점착제는 높은 점착력을 갖는 효과가 있다.

[0032] 또한, 상기 감압 점착제는 변형율에도 우수한 투과율을 갖는 효과가 있다.

[0033] 또한, 상기 감압 점착제는 연신율을 극대화하여 스트레처블(stretchable) 점착제 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 구성도를 도시한 것이다.

도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 제조 방법 공정도를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 제조방법의 모식도를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 박리강도(Peel strength)를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 다양한 기재 상에서의 박리강도(Peel strength)를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 점착력 프로브택(Probe tack) 측정 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 중첩 전단 강도(lap shear strength) 측정 결과를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 응력-변형율 곡선(stress-strain curve)을 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 응력-변형율 곡선(stress-strain curve)을 도시한 것이다.

도 10a 내지 도 10e는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 100회 연신 반복에 따른 반복 횟수별(1회, 10회, 25회, 50회, 75회, 100회) 응력-변형율 곡선을 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 100회 연신 반복 이후, 원래의 상태로의 회복시간을 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 100회 연신 반복 직후 및 원래의 상태로의 회복 시간 이미지를 도시한 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 점탄성 측정 결과를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 점탄성 측정 결과를 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 유리전이온도 측정 결과를 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 열중량 분석 결과를 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 열중량 분석 결과를 도시한 것이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 변형이 없는 조건(Strain 0 %)에서 과장대역별 투과도를 도시한 것이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 변형이 없는 조건(Strain 0%)에서 과장대역별 투과도를 도시한 것이다.

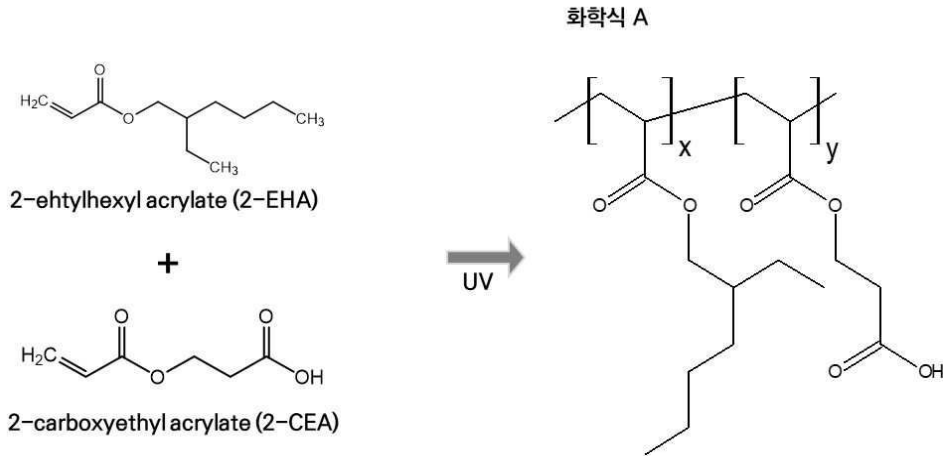
도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 변형을 20%로 늘린 조건(strain 20%)에서 과장대역별 투과도를 도시한 것이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 감압 점착제 필름의 변형이 없는 조건(0% strain), 20%로 늘린 조건(20% strain), 50%로 늘린 조건(50% strain)에서 가시광선 대역(400 내지 700nm)에서의 투과 사진 이미지를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0037] 종래 아크릴 계열 감압 점착제(PSAs)를 제조할 때 아크릴 단량체들의 점도가 매우 낮기 때문에 이형필름(releasing film)에 코팅을 할 때 원하는 형태를 유지할 수 없는 문제가 있다.
- [0038] 이러한 문제를 해결하기 위해, 기존에는 1차 중합(pre-polymerization)을 통하여 점도를 조절하고 개시제(initiator) 또는 가교제(crosslinking agent)를 다시 첨가하여 혼합한 이후, 이형필름에 코팅하여 2차 중합하거나 고분자중합을 1차로 끝낸 후 톨루엔과 같은 유기용매에 녹여 코팅을 하여 용매를 증발시키는 방법으로 PSA를 제조하였다.
- [0039] 즉, 점도 조절이 불가능하여, 필수적으로 유기 용매를 사용해야 했다. 다만, 이러한 유기 용매의 사용은 인체에 해로운 유기 용매임에도 불구하고 사용해야되는 문제가 있다.
- [0040] 또한, 1차 중합 및 2차 중합으로 이어지는 시간 동안 짧은 반감기에 의해 프리라디칼(free radical)들이 쇠퇴되어(decay) 겔 분율이 낮아지는 문제가 있다. 즉, 유기 용매를 사용하여 점도의 조절이 필요하여 1차 중합 및 2차 중합으로 반응을 진행해야하므로, 중합 시간이 증가함에 따라, 짧은 반감기로 인해 프리 라디칼들이 쇠퇴되어 중합율이 떨어지게 된다.
- [0041] 본 발명에서는 종래 아크릴 계열의 PSAs와 달리, 1차 및 2차 중합으로 이어지는 반응을 단순화하여, 반응 시간을 단축시키고, 인체에 유해한 유기 용매를 사용함이 없이 점도의 조절이 가능하게 하였다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 감압 점착제 조성물은 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 및 광개시제를 포함한다.
- [0044] 상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 및 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 중 1 이상일 수 있으며, 바람직하게는 상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA) 및 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-carboxyethyl acrylate; 2-CEA)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 상기 아크릴레이트계 화합물은 혼합물일 수 있으며, 혼합물로서 상기 아크릴레이트계 화합물은 총 100 mol% 기준으로 상기 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 50 내지 90 mol%와 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 10 내지 50 mol%일 수 있으며, 바람직하게는 상기 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 70 mol%와 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 30 mol%일 수 있다.
- [0047] 상기 아크릴레이트계 화합물은 하기 반응식 A에 따른 광중합에 의하여 화학식 A에서와 같은 중합체를 형성하는 것일 수 있다.

[0048] [반응식 A]



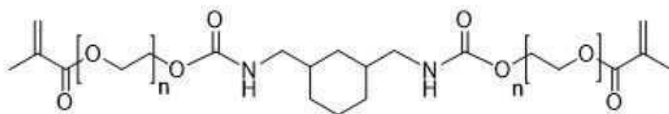
[0049]

[0050] 상기 화학식 A에서의 x는 50 내지 90일 수 있으며, y는 10 내지 50일 수 있으며, 바람직하게는 상기 화학식 A에서의 x는 70일 수 있으며, y는 30일 수 있다.

[0052] 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methacrylate)와 수소화 m-자일렌 디이소시아네이트(Hydrogenated m-xylylene diisocyanate 또는 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; H6XDI)의 중합으로 제조되는 것일 수 있다.

[0053] 상기 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0054] [화학식 1]



[0055]

[0056] 상기 화학식 1에서 n은 5 내지 7일 수 있다.

[0057]

[0058] 상기 가교제는 상기 아크릴레이트계 화합물 100 mol 대비 0.1 내지 0.6 mol일 수 있다.

[0060] 상기 감압 점착제 조성물은 점도 조절을 위한 흠드 실리카(fumed silica)를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0061] 상기 광개시제는 UV 광개시제로, 상기 UV 광개시제는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-모르폴리닐)페닐)-1-부탄온(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-(4-morpholinyl) Phenyl)-1-butanone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), 디아미노벤조 페논(Diaminobenzo Phenone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르톨리노 프로판-1-온(2-Methyl-1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-Mortholino Propan-1-one), 2,4-디에틸 티옥산톤-9-온(2,4-Diethyl thioxantone-9-one), 4-(디에틸아미노)벤조익 산 3-M-B(4-(Dimethylamino)benzoic acid 3-M-B), 페닐비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드(Phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphinoxide), 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0063] 상기 감압 점착제 조성물은 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 광개시제; 및 점도 조절을 위한 소수성 흠드 실리카(Hydrophobic fumed silica)를 혼합하고, UV 광중합하여 가교 결합 반응하는 것일 수 있다.

[0065] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 감압 점착제 필름의 구성도를 도시한 것이다. 도 1a를 참조하면, 본 발명

의 감압 점착제 필름(100)은 제1 이형필름(110); 제1 이형필름(110)에 대향하여 배치되는 제2 이형필름(120); 및 제1 이형필름(110)과 제2 이형필름(120) 사이에 배치되는 감압 점착제 조성물(130)을 포함한다.

[0066] 본 발명의 감압 점착제 필름(100)은 제1 이형필름(110); 감압 점착제 조성물(130); 및 제2 이형필름(120)의 순서로 적층되는 더블레이어 방식(Double layer)으로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0068] 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 감압 점착제 필름의 제조 방법 공정도를 도시한 것이다.

[0069] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 감압 점착제 필름의 제조방법은 1) 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 광개시제; 및 흡드 실리카(fumed silica)를 혼합하여 감압 점착제 조성물(130)을 제조하는 단계(S100); 2) 감압 점착제 조성물(130)을 제1 이형필름(110) 상에 위치시키는 단계(S200); 3) 감압 점착제 조성물(130)의 상부에 제2 이형필름(120)을 위치시키고, 바코더의 블레이드를 이용하여 평탄화하는 단계(S300); 및 4) UV를 조사하는 단계(S400)를 포함한다.

[0070] S100은 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 광개시제; 및 소수성 흡드 실리카(Hydrophobic fumed silica)를 혼합하여 감압 점착제 조성물(130)을 제조하는 단계이다.

[0071] 본 발명은 점도 조절을 위해 단계적 중합을 진행하지 않고, S100와 같이, 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 광개시제; 및 흡드 실리카를 모두 넣고 혼합하여 감압 점착제 조성물(130)을 제조한다.

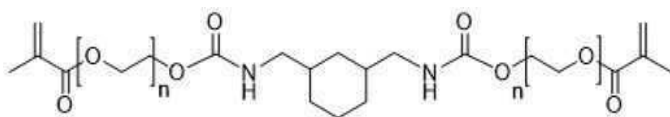
[0073] 상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 및 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 중 1 이상일 수 있으며, 바람직하게는 상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate; 2-EHA) 및 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-carboxyethyl acrylate; 2-CEA)를 포함하는 것일 수 있다.

[0074] 상기 아크릴레이트계 화합물은 혼합물일 수 있으며, 혼합물로서 상기 아크릴레이트계 화합물은 총 100 mol% 기준으로 상기 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 50 내지 90 mol%와 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 10 내지 50 mol%일 수 있으며, 바람직하게는 상기 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 70 mol%와 2-카복시에틸 아크릴레이트(2-CEA) 30 mol%일 수 있다.

[0076] 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methacrylate)와 수소화 m-자일릴렌 디이소시아네이트(Hydrogenated m-xylylene diisocyanate 또는 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; H6XDI)의 중합으로 제조되는 것일 수 있다.

[0077] 상기 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0078] [화학식 1]



[0079]

[0080] 상기 화학식 1에서 n은 5 내지 7일 수 있다.

[0081] 상기 가교제는 상기 아크릴레이트계 화합물 100 mol 대비 0.1 내지 0.6 mol일 수 있다.

[0083] 상기 광개시제는 UV 광개시제로, 상기 UV 광개시제는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-모르폴리닐)페닐)-1-부탄온(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-(4-morpholinyl) Phenyl)-1-butanone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), 디아미노벤조 페논(Diaminobenzo Phenone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르토리노 프로판-1-온(2-Methyl-1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-Mortholino Propan-1-one), 2,4-디에틸 티옥산톤-9-온(2,4-Diethyl thioxantone-9-one), 4-(디에틸아미노)벤조익 산 3-M-B(4-(Dimethylamino)benzoic acid 3-M-B), 페닐비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드(Phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphinoxide), 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(Diphenyl (2,4,6-

trimethylbenzoyl)-phosphine oxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 페닐비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드이지만, 상기 예시에 국한되지 않고 당업자가 선택하여 사용 가능한 광 개시제는 제한 없이 사용 가능하다.

- [0085] S200은 S100에서 감압 점착제 조성물(130)을 제조한 이후, 제1 이형필름(110) 상에 위치시키는 단계이다.
- [0086] 종래 이형필름에 코팅 시 기포의 발생을 방지하기 위해, 기존에는 진공탈포기와 같은 장비를 이용하여 기포를 제거하거나 용매에 녹인 고분자의 경우 저온에서 장시간 용매를 증발시킴으로써 기화된 용매가 고분자 사이에 갇히는 것을 방지하고자 하였다.
- [0087] 종래의 기포 제거 방법의 경우, 이형필름에 코팅 이후, 진공탈포기를 이용하거나, 저온에서 장시간 용매를 증발시키는 공정과 같이, 코팅 단계 이후 별도의 공정이 추가되거나, 기포 발생을 방지하기 위해 장시간 저온에서 용매를 증발시켜야되는 문제가 있었다.
- [0088] 이에, 본 발명에서는 공정의 단순화 및 기포 발생을 방지하기 위하여, S200은 S100에서 감압 점착제 조성물(130)을 제조한 이후, 제1 이형필름(110) 상부에 위치시킨 후 바코터의 블레이드를 이용하여 감압 점착제 조성물(130)을 평탄화시키는 것일 수 있다.
- [0089] 구체적으로 15 내지 25℃의 상온에서 바코터의 블레이드를 이용하여 일정한 속도로 평탄화시켜 제1 이형필름(110)에 코팅을 진행하는 것일 수 있으며, 이를 통하여 기포를 제거할 수 있다.
- [0090] 보다 구체적으로 제1 이형필름(110)의 일면에 S100에서 제조된 감압 점착제 조성물(130)을 위치시킨 후 1 내지 5 mm/s의 속도로 바코터의 블레이드를 이동하여, 감압 점착제 조성물을 코팅하는 것이며, 바람직하게는 2 내지 3 mm/s의 속도로 바코터의 블레이드를 이동하여 코팅하는 것이다.
- [0092] 바코터의 블레이드를 이용하여 일정한 속도로 이동시킴에 따라, 제1 이형필름(110)의 일면에 감압 점착제 조성물(130)이 일정한 두께로 코팅됨과 동시에 기포의 발생을 방지할 수 있다.
- [0094] S300은 확실한 기포 발생을 방지하기 위해, S200 이후, 감압 점착제 조성물(130) 상부에 제2 이형필름(120)을 위치시키고, 바코터의 블레이드를 이용하여 평탄화하는 단계이다.
- [0095] 도 1b에 따르면, S200에서 제1 이형필름(110)의 일면(내지 상부)에 감압 점착제 조성물(130)을 위치시키고, 제2 이형필름(120)을 감압 점착제 조성물(130) 상에 위치시켜, 제1 이형필름(110)과 제2 이형필름(120) 사이에 감압 점착제 조성물(130)을 위치하도록 하는 것이다.
- [0096] 즉, 코팅된 감압 점착제 조성물(130)의 상부에 제2 이형필름(120)을 위치시킨다. 제2 이형필름(120)이 감압 점착제 조성물(130)의 상부에 위치하면, 바코터의 블레이드를 이용하여 평탄화 공정을 진행한다.
- [0097] 이때, 평탄화 공정은 1 내지 5 mm/s의 속도로 바코터의 블레이드를 이동하여, 제1 이형필름(110) 및 제2 이형필름(120)의 사이에 위치한 감압 점착제 조성물(130)을 평탄화하는 것이며, 바람직하게는 2 내지 3 mm/s의 속도로 바코터의 블레이드(200)를 이동하여, 20 내지 100 μm의 두께로 평탄화하는 것이다.
- [0099] S300은 구체적으로 15 내지 25℃의 상온에서 바코터의 블레이드를 이용하여 일정한 속도로 평탄화시킴과 동시에 감압 점착제 조성물(130)을 제1 이형필름(110)과 제2 이형필름(120)으로 코팅시키는 것일 수 있다.
- [0100] 보다 구체적으로 제2 이형필름(120)을 감압 점착제 조성물(130)의 상부에 위치시킨 후 1 내지 5 mm/s의 속도로 바코터의 블레이드를 이동하여, 감압 점착제 조성물(130)을 코팅하는 것이며, 바람직하게는 1.5 내지 2.5 mm/s의 속도로 바코터의 블레이드를 이동하여 코팅하는 것이다. 이를 통하여 평탄화됨과 동시에, 일부 잔존하는 기포까지 모두 제거 가능하게 된다.
- [0102] S400은 UV를 조사하는 단계를 진행하여, 제1 이형필름(110) 및 제2 이형필름(120) 내부에 위치하는 감압 점착제 조성물(130)의 광중합 반응을 진행한다.

- [0104] 종래에는 이형필름의 일면에 감압 점착제 조성물을 코팅하고 UV를 조사하여 광중합 반응을 진행하였다.
- [0105] 이러한 반응에 있어, 산소는 라디칼 스캐빈저(radical scavenger)로서 라디칼 반응을 중단시킬 수 있기 때문에 산소가 없는 질소조건에서 반응이 이루어 져야한다.
- [0106] 따라서 종래 PSAs 제조 과정에서는 질소를 지속적으로 공급하여 산소가 없는 상태를 만들고, 고분자 중합을 진행하였다.
- [0107] 즉, 종래는 산소의 접촉을 차단하기 위해, 질소 환경 하에서 반응을 진행하여, 고분자 중합을 위해 질소 공급 및 산소 유입을 차단할 수 있는 환경에서 반응을 진행하였다.
- [0108] 반면, 본 발명의 경우에는 이러한 불편을 방지하기 위해, S300에서와 같이, 더블레이어 방식으로(double layer) 제1 이형필름(110) 및 제2 이형필름(120)을 감압 점착제 조성물(130)의 상, 하로 위치시킴으로써 라미네이트(laminate) 형태를 만들어 광중합시 산소와의 접촉을 차단할 수 있다.
- [0109] 즉, 인위적으로 질소를 공급하여 산소의 접촉을 차단하는 방식이 아니고, 감압 점착제 조성물의 상, 하면에 이형필름을 위치시키는 더블레이어 방식을 이용함에 따라, UV 조사 단계에서 감압 점착제 조성물이 산소와의 접촉 가능성을 막고, 라디칼 반응을 진행할 수 있다.
- [0110] 산소와의 접촉이 차단됨에 따라, 감압 점착제 조성물 내의 단량체들의 라디칼 반응이 원활하게 진행될 수 있다.
- [0112] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 실시예는 본 발명의 이해를 위한 하나의 실시예일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0114] 제조예 1. 가교제(신규 화합물)의 제조

- [0115] 50ml 2구 둥근 플라스크에 Ar 가스를 투입하여 산소가 없는 환경 조건을 조성하여 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methacrylate)(Mn = 360 g/mol) 9.270 g(25.75 mmol)을 투입한 후 0 °C에서 교반하면서 수소화 m-자일릴렌 디이소시아네이트(Hydrogenated m-xylylene diisocyanate 또는 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane; H₆XDI)(Mw = 194.19 g/mol) 2 g(10.30 mmol)을 주사기로 천천히(dropwise 1 ml/min)을 투입하였다. 이후, 추가적으로 촉매로서 DBTDL(Dibutyltin dilaurate)(Mw = 631.56 g/mol) 65 mg(0.10 mmol)를 첨가한 후, 0 °C에서 30 분(min) 동안 교반한 후, 상온(25 °C에서) 90 분(min) 동안 반응을 진행하였다. 이후 세척액(hexane 및 diethyl ether 혼합액(1:1 (v:v)))으로 2회 세척하여 미반응 물질을 제거하여 진공건조기에서 12 시간 동안 건조하였다.
- [0116] 이를 통하여, 하기 반응식 1에서와 같이 중합하여 가교제로서 신규 화합물(H₆XDI-PEG diacrylate)을 합성하였다.
- [0117] 본 제조예 1에서 사용한 물질의 함량은 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	H ₆ XDI	Poly(ethylene glycol) methacrylate	Dibutyltin dilaurate (catalyst)
물질 분자량(g/mol)	194.19	360	631.56
투입 질량(mg)	2,000	9,270	65.0
물질 몰수(mmol)	10.30	25.75	0.10
Equivalent	1	2.5	0.01

- [0119] 합성된 가교제(H₆XDI-PEG diacrylate)의 ¹H-NMR을 도 2에 도시하였다. 도 2를 참조하면, 본 제조예 1에서의 가교제(H₆XDI-PEG diacrylate)가 합성되었음을 확인할 수 있으며, 하기 반응식 1에서 합성된 가교제(H₆XDI-PEG diacrylate)(상기 화학식 1)의 수평균분자량(Number average molecular weight; Mn)은 918 g/mol(n: 5~7)이다.

[0120] [반응식 1]



[0121]

[0122] 상기 반응식 1에서 n은 5 내지 7이다.

[0124] 제조예 2. 가교제의 제조

[0125] 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methacrylate)와 m-자일릴렌 디이소시아네이트(m-Xylylene diisocyanate 또는 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzene; XDI)을 DBTDL(Dibutyltin dilaurate) 촉매 하에서 하기 반응식 2에서와 같이 중합하여 가교제(XDI-PEG diacrylate)를 합성하였다.

[0126] 50ml 2구 둥근 플라스크에 Ar 가스를 투입하여 산소가 없는 환경 조건을 조성하여 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methacrylate)(Mn =360 g/mol) 9.565 g(26.57 mmol)을 투입한 후 0 ℃에서 교반하면서 m-자일릴렌 디이소시아네이트(m-Xylylene diisocyanate 또는 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzene; XDI)(Mw = 188.19 g/mol) 2 g(10.63 mmol)을 주사기로 천천히(dropwise 1 ml/min)을 투입하였다. 이후, 추가적으로 촉매로서 DBTDL(Dibutyltin dilaurate)(Mw = 631.56 g/mol) 65 mg(0.10 mmol)를 첨가한 후, 0 ℃에서 30 분(min) 동안 교반한 후, 상온(25 ℃에서) 90 분(min) 동안 반응을 진행하였다. 이후, 세척액(hexane 및 diethyl ether 혼합액(1:1 (v:v))으로 2회 세척하여 미반응 물질을 제거하여 진공건조기에서 12 시간 동안 건조하였다.

[0127] 이를 통하여, 하기 반응식 2에서와 같이 중합하여 가교제(XDI-PEG diacrylate)를 합성하였다.

[0128] [반응식 2]



[0129]

[0130] 상기 반응식 2에서 n은 5 내지 7이다.

[0132] 본 제조예 2에서 사용한 물질의 함량은 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

[0133]

	XDI	Poly(ethylene glycol) methacrylate	Dibutyltin dilaurate (catalyst)
물질 분자량(g/mol)	188.19	360	631.56
투입 질량(mg)	2,000	9,565	67.1
물질 몰수(mmol)	10.63	26.57	0.10
Equivalent	1	2.5	0.01

[0135] 실시예 1. 감압 점착제(PSA) 조성물의 제조

[0136] 2-EHA(2-ethylhexyl acrylate) 70 mol와 2-CEA(2-carboxyethyl acrylate) 30 mol를 혼합하여 혼합물을 제조한 후, 혼합물에 제조예 1의 신규 화합물인 가교제(H₆XDI-PEG diacrylate) 0.15 mol를 첨가하고, 점도조절제로서 소수성 흡수 실리카(Fumed silica)를 혼합물 대비 12 phr(2-EHA와 2-CEA를 혼합한 혼합물 100 중량부 대비 12 중량부)를 첨가하고, 혼합물에 대하여 광개시제로 비스 아실 포스핀옥사이드(Bisacylphosphine oxides 또는 Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide) 0.1 mol를 첨가하여 감압 점착제(PSA) 조성물을 제조한다.

[0138] 실시예 2. 감압 점착제(PSA) 조성물의 제조

[0139] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제조예 1의 신규 화합물인 가교제(H_6XDI -PEG diacrylate) 0.3 mol을 첨가하였다.

[0141] 실시예 3. 감압 점착제(PSA) 조성물의 제조

[0142] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제조예 1의 신규 화합물인 가교제(H_6XDI -PEG diacrylate) 0.6 mol을 첨가하였다.

[0144] 비교예 1. 감압 점착제(PSA) 조성물의 제조

[0145] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제조예 1의 신규 화합물인 가교제(H_6XDI -PEG diacrylate)를 첨가하지 않고, 상기 제조예 2의 가교제(XDI -PEG diacrylate) 0.15 mol을 첨가하였다.

[0147] 비교예 2. 감압 점착제(PSA) 조성물의 제조

[0148] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제조예 1의 신규 화합물인 가교제(H_6XDI -PEG diacrylate)를 첨가하지 않고, HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 0.15 mol을 첨가하였다.

[0150] 상기 실시예 1 내지 3, 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2의 혼합비를 하기 표 3에 정리하였다.

표 3

합량	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
2-EHA	70 mol	70 mol	70 mol	70 mol	70 mol
2-CEA	30 mol	30 mol	30 mol	30 mol	30 mol
H_6XDI -PEG diacrylate (제조예 1) (신규 화합물)	0.15 mol	0.3 mol	0.6 mol	-	-
XDI -PEG diacrylate (제조예 2)	-	-	-	0.15 mol	-
HDDA	-	-	-	-	0.15 mol
점도조절제	12 phr	12 phr	12 phr	12 phr	12 phr
광개시제	0.1 mol	0.1 mol	0.1 mol	0.1 mol	0.1 mol

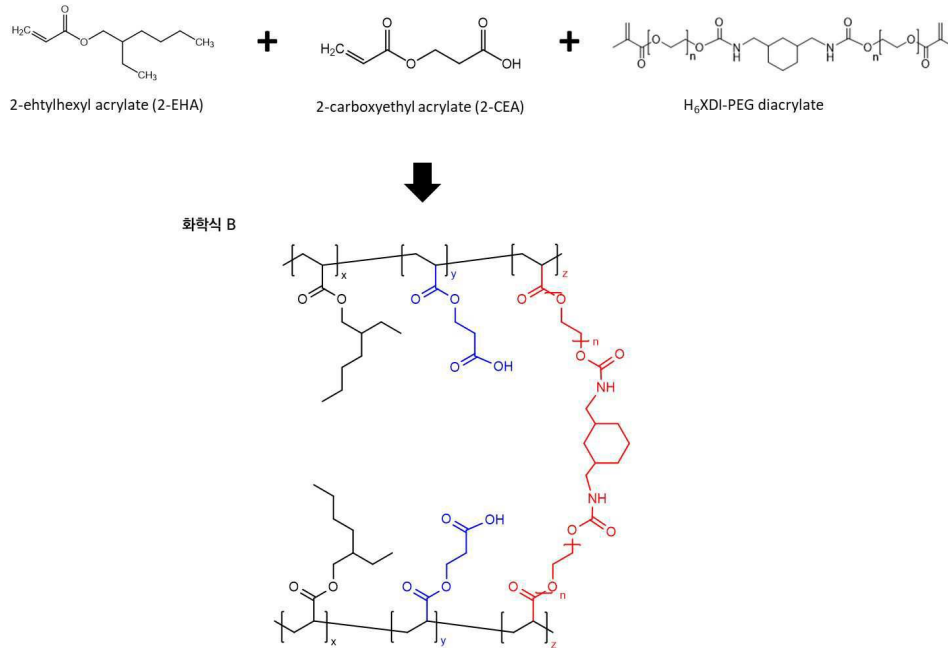
[0153] 적용례. 감압 점착제(PSA) 필름의 제조

[0154] 상기 실시예 1 내지 3, 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2에서 제조된 감압 점착제 조성물 각각을 PET(polyethylene terephthalate) 이형필름(Releasing film)에 코팅하여 감압 점착제 필름을 각각 제조하였다.

[0155] 도 3을 참조하면, 구체적으로 제1 PET 이형필름(first PET film)의 일면에 감압 점착제 조성물(Solution)을 위치시키고, 다시 감압 점착제 조성물 상부에 제2 PET 이형필름(second PET film)을 위치시켜 바코터(bar-coater)의 블레이드(blade)를 2 내지 3 mm/s의 속도로 이동하여 감압 점착제 조성물을 100 μm 의 두께(이형필름 두께 제외)로 평탄화를 하였으며, 이후 자외선 LED 램프(UV LED lamp)를 이용하여 1 분(min) 동안 중합하여 감압 점착제 필름을 제조하였다.

[0157] 상기 실시예 1 내지 3에 따른 감압 점착제(PSA) 조성물은 상기 적용례에서의 광중합(UV 중합)에 의하여 하기 반응식 B에 따른 화학식 B로 표시되는 고분자로 합성된다.

[0158] [반응식 B]

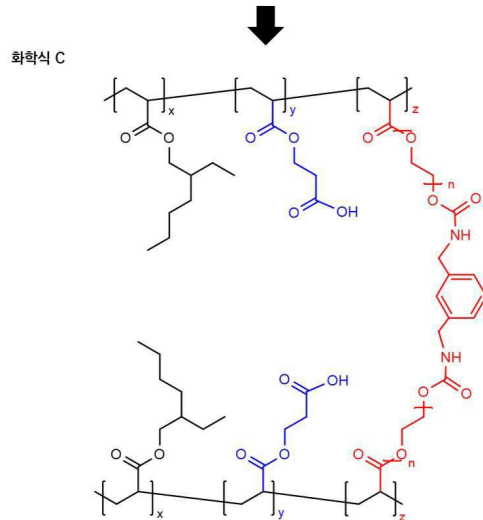
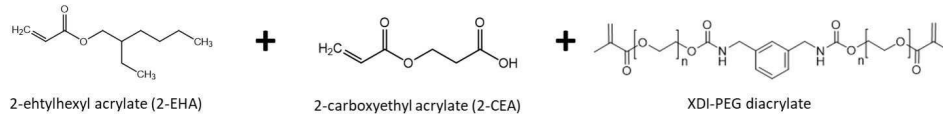


[0159] 상기 화학식 B에서, x는 65 내지 75일 수 있으며, y는 25 내지 35일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 B에서, x는 67 내지 73일 수 있으며, y는 27 내지 33일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 화학식 B에서, x는 70일 수 있으며, y는 30일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다.

[0161] 상기 반응식 B에서, n은 5 내지 7이다.

[0163] 상기 비교예 1에 따른 감압 점착제(PSA) 조성물은 상기 적용례에서의 광중합(UV 중합)에 의하여 하기 반응식 C에 따른 화학식 C로 표시되는 고분자로 합성된다.

[0164] [반응식 C]



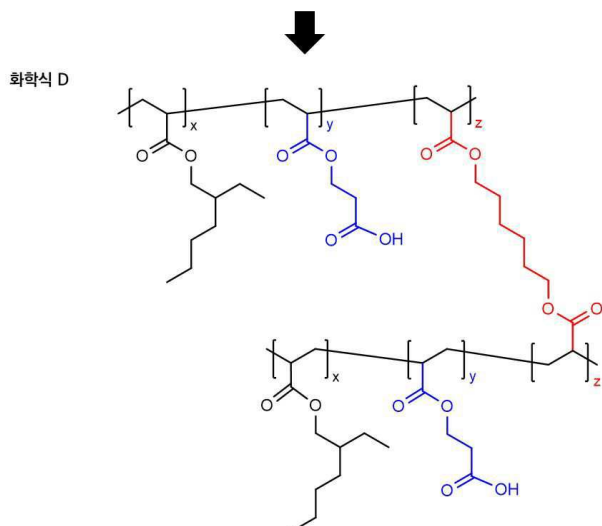
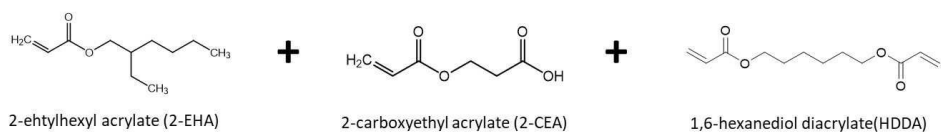
[0165]

[0166] 상기 화학식 C에서, x는 65 내지 75일 수 있으며, y는 25 내지 35일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 C에서, x는 67 내지 73일 수 있으며, y는 27 내지 33일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 화학식 C에서, x는 70일 수 있으며, y는 30일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다.

[0167] 상기 반응식 C에서, n은 5 내지 7이다.

[0169] 상기 비교예 2에 따른 감압 점착제(PSA) 조성물은 후술하는 적용례에서의 광중합(UV 중합)에 의하여 하기 반응식 D에 따른 화학식 D로 표시되는 고분자로 합성된다.

[0170] [반응식 D]



[0171]

- [0172] 상기 화학식 D에서, x는 65 내지 75일 수 있으며, y는 25 내지 35일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 D에서, x는 67 내지 73일 수 있으며, y는 27 내지 33일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 화학식 D에서, x는 70일 수 있으며, y는 30일 수 있으며, z는 0.15 내지 0.6일 수 있다.
- [0174] 상기 적용례를 따라, 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 H₆XDI), 상기 실시예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.3 H₆XDI), 상기 실시예 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.6 H₆XDI), 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 XDI), 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 HDDA) 각각에 대하여 하기 실험예를 통하여 물성을 측정하였다.
- [0175]
- [0176] **실험예. 감압 점착제(PSA) 필름의 물성 측정**
- [0177] **1. 점착력(Peel adhesion) 측정**
- [0178] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)의 제2 이형필름을 제거한 후, ASTM D3330 규격에 맞추어 SUS(steel use stainless) 304에 2.5 kg 롤러(roller)를 이용하여 2번 왕복하여 부착한 후 접촉시간(t_c) 15 분(min) 동안 접착 시켜준 후, Test method A 로 180° 박리 강도(Peel strength)를 측정하였으며, 측정된 박리강도를 도 4에 도시하였다.
- [0180] 도 4를 참조하면, 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 XDI)의 점착력(30.29 N/25mm)이 가장 높았고 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 HDDA)(27.31 N/25mm), 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 H₆XDI)(25.5 N/25mm)의 순서로 박리강도가 측정되었다. 상기 실시예 2 및 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름 경우 가교제의 함량이 0.3 mol(0.3 H₆XDI), 0.6 mol(0.6 H₆XDI)로 증가할수록 점착력은 각각 18.08 N/25mm, 11.66 N/25mm으로 감소하였다.
- [0182] 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 H₆XDI)의 제2 이형필름을 제거한 후, ASTM D3330 규격에 맞추어 유리(Glass), 폴리메타크릴산메틸(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리프로필렌(polypropylene; PP), 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE), 테프론(Teflon) 기재 상에 각각 2.5 kg 롤러(roller)를 이용하여 2번 왕복하여 부착한 후 접촉시간(t_c) 15 분(min) 동안 접착 시켜준 후, Test Method A로 180° 점착력을 각각 측정하였으며, 측정된 박리강도(Peel strength)를 도 5에 도시하였다.
- [0184] 도 5를 참조하면, 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 H₆XDI)은 유리(Glass), 폴리메타크릴산메틸(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리프로필렌(polypropylene; PP), 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE), 테프론(Teflon) 기재 상에서 각각 25.1 N/25mm, 19.5 N/25mm, 8.9 N/25mm, 1.3 N/25mm, 0.2 N/25mm의 박리강도가 측정되는 것을 확인할 수 있다.
- [0186] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)의 제2 이형필름을 제거한 후, ASTM D2979 규격에 맞춰 SUS Probe(직경 5mm)를 사용하고, 위에서 아래 방향으로 샘플(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)에 10 mm/s 속도로 접근하였고 100 gf의 하중으로 1초동안 접촉한 후 다시 10mm/s 속도로 제거하여 점착력 프로브택(Probe tack) 측정을 진행하였으며, 측정 결과를 도 6에 도시하였다.

[0188] 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 H₆XDI)의 경우 가장 높은 프로브택 440 kPa를 보였으며, 상기 실시예 2 및 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름 경우 가교제의 함량이 0.3 mol(0.3 H₆XDI), 0.6 mol(0.6 H₆XDI)로 증가할수록 프로브택은 각각 346 kPa, 305 kPa로 감소하였다. 한편, 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 XDI)의 경우에는 222 kPa, 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름의 경우에는 204 kPa로 측정되었다.

[0190] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)의 제2 이형필름을 제거한 후 25.4 mm * 12.7 mm의 시편으로 제작하고, 제작된 시편(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)을 2개의 SUS(steel use stainless) 304 사이에 중첩시켜 ASTM D1002 규격에 2.5 kg 롤러(roller)를 이용하여 2번 왕복하여 부착한 후 접촉시간(t_c) 15 분(min) 동안 접착 시켜준 후, 중첩 전단(lap shear)을 측정하였으며, 측정된 중첩 전단 강도(lap shear strength)를 도 7에 도시하였다.

[0192] 도 7을 참조하면, 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 HDDA)의 중첩 전단 강도는 162 kPa로 가장 높았으며, 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 XDI)의 중첩 전단 강도는 44 kPa, 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 H₆XDI)의 중첩 전단 강도는 51 kPa, 상기 실시예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.3 H₆XDI)의 중첩 전단 강도는 27 kPa, 상기 실시예 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.6 H₆XDI)의 중첩 전단 강도는 13 kPa를 보였다.

[0194] 도 4 내지 도 7을 참조하면, 상기 실시예 1에 따른 감압 점착제 조성물 및 이를 이용하여 제조된 감압 점착제 필름(0.15 H₆XDI)의 경우, 종래에 가교제로서 많이 사용되는 HDDA(비교예 2)와 유사한 점착력(peel strength)을 보였으며, 특히 보다 높은 프로브택 값을 보였다.

[0196] 2. 인장 강도(Tensile strength) 측정

[0197] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”)에 대한 인장강도를 측정한 응력-변형을 곡선(stress-strain curve)을 도 8 에 도시하였다.

[0198] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”)에 대한 영률(Young's modulus)(kPa), 인성(Toughness)(MJ/m³), 최대 인장강도(Ultimate tensile strength)(MPa), 파단신율(Elongation at break)(%)을 하기 표 4에 정리하였다.

표 4

	0.15 H ₆ XDI	0.3 H ₆ XDI	0.6 H ₆ XDI
Young's modulus (kPa)	229±50	427±64	643±44
Toughness (MJ/m ³)	4.5±0.9	3.8±0.5	2.4±0.2
Ultimate tensile strength (MPa)	1.2±0.26	2.0±0.18	2.1±0.11
Elongation at break (%)	693±65	443±20	255±18

[0200] 도 8 및 표 4를 참조하면, 감압 점착제 조성물 중 가교제로서 H₆XDI의 함량이 증가할수록 영률이 증가하고, 파단신율이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0202] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1, 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)에 대한 인장강도를 측정 한 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 도 9에 도시하였다.

[0203] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1, 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)에 대한 영률(Young's modulus)(kPa), 인성(Toughness)(MJ/m³), 최대 인장강도(Ultimate tensile strength)(MPa), 파단신율(Elongation at break)(%)을 하기 표 5에 정리하였다.

표 5

	0.15 H ₆ XDI	0.15 XDI	0.15 HDDA
Young's modulus (kPa)	229±50	269±57	170±43
Toughness (MJ/m ³)	4.5±0.9	4.2±0.8	1.8±0.29
Ultimate tensile strength (MPa)	1.2±0.26	0.9±0.42	0.9±0.13
Elongation at break (%)	693±65	783±41	563±36

[0205] 도 9 및 표 5를 참조하면, 감압 점착제 조성물 중 가교제로서 H₆XDI를 이용한 경우, 높은 영률, 인성, 최대 인장강도, 파단신율을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0207] 3. 100회 반복시험 평가

[0208] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)에 대하여 20%의 변형률(strain)로 100회 연신 반복에 따른 반복 횟수별(1회, 10회, 25회, 50회, 75회, 100회) 응력-변형률 곡선을 도 10a 내지 도 10e에 도시하였으며, 연신 반복 이후 원래의 상태로의 회복 시간을 측정하여 도 11에 도시하고 하기 표 6에 정리하였다. 또한, 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”)에 대하여 20%의 변형률로 100회 연신 반복 직후 및 원래의 상태로의 회복 사진 이미지를 도 12a(0.15 H₆XDI), 도 12b(0.3 H₆XDI), 도 12c(0.6 H₆XDI)에 각각 도시하였다.

표 6

	Recovery time
0.15 H ₆ XDI	18 ± 2.6 s
0.3 H ₆ XDI	4.3 ± 2.3 s
0.6 H ₆ XDI	< 1 s
0.15 XDI	142 ± 19 s
0.15 HDDA	163 ± 18 s

[0210] 도 10a 내지 도 10e, 도 11, 도 12a 내지 도 12c 및 표 6을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”)의 경우, 회복 시간이 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 XDI”, “0.15

HDDA”)에 비하여 매우 짧으며, 높은 회복 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI” , “0.3 H₆XDI” , “0.6 H₆XDI”) 중, 감압 점착제 조성물의 가교제로서 H₆XDI의 함량이 증가할수록 회복시간이 감소하며, 보다 높은 회복특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

4. 점탄성(Rheology) 평가

상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI” , “0.3 H₆XDI” , “0.6 H₆XDI”)에 대한 점탄성(Rheology)를 측정하여 도 13에 도시하였다. 도 13의 (a)는 저장탄성률(storage modulus' G')을 도시한 것이며, 도 13의 (b)는 손실탄성률(loss modulus; G'')을 도시한 것이다.

도 13을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI” , “0.3 H₆XDI” , “0.6 H₆XDI”) 중, 감압 점착제 조성물의 가교제로서 H₆XDI의 함량이 증가할수록 점탄성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1, 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI” , “0.15 XDI” , “0.15 HDDA”)에 대한 점탄성(Rheology)를 측정하여 도 14에 도시하였다. 도 14의 (a)는 저장탄성률(storage modulus' G')을 도시한 것이며, 도 14의 (b)는 손실탄성률(loss modulus; G'')을 도시한 것이다.

도 14를 참조하면, 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 HDDA”)의 점탄성이 가장 높았으며, 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 XDI”)과 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”)은 유사한 점탄성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

5. 유리전이온도(Glass transition temperature; T_g) 평가

상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름(“0.15 H₆XDI” , “0.3 H₆XDI” , “0.6 H₆XDI” , “0.15 XDI” , “0.15 HDDA”)에 대한 유리전이온도(T_g)를 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 서모그램(thermograms)으로부터 측정하여 도 15에 도시하였다.

도 15를 참조하면, 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”)은 -45.8 °C, 상기 실시예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.3 H₆XDI”)은 -47.8 °C, 상기 실시예 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.6 H₆XDI”)은 -50.9 °C의 유리전이온도(T_g)를 확인할 수 있으며, 감압 점착제 조성물의 가교제로서 H₆XDI의 함량이 증가할수록 유리전이온도(T_g)가 감소함을 확인할 수 있다. 한편, 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 XDI”)은 -47.1 °C, 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 HDDA”)은 -42.6 °C의 유리전이온도(T_g)를 확인할 수 있다.

6. 열중량 분석(TGA) 평가

상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI” , “0.3 H₆XDI” , “0.6 H₆XDI”)에 대한 50% 열화 온도(T_{50d})를 TGA(thermogravimetric analysis) 서모그램(thermograms)를 통하여 측정하여 도 16에 도시하였다.

도 16을 참조하면, 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”)은 389

℃, 상기 실시예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.3 H₆XDI”)은 384 ℃, 상기 실시예 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.6 H₆XDI”)은 380 ℃의 50% 열화 온도(T_{50d})를 확인할 수 있다.

[0227] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1, 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)에 대한 50% 열화 온도(T_{50d})를 TGA(thermogravimetric analysis) 서모그램(thermograms)를 통하여 측정하여 도 17에 도시하였다.

[0228] 도 17을 참조하면, 상기 실시예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”)은 389 ℃, 상기 비교예 1의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 XDI”)은 395 ℃, 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 HDDA”)은 374 ℃의 50% 열화 온도(T_{50d})를 확인할 수 있다.

[0230] 7. 투과도 평가

[0231] 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)에 대한 투과도(Transmittance)를 측정하였다.

[0232] 투과도를 측정하기 위해, UV-Vis NIR spectroscopy를 이용하여 400 내지 700nm의 파장에서 투과율을 측정하였다.

[0233] 도 18은 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”)에 대하여 변형이 없는 조건(Strain 0%)에서 파장대역별 투과도를 도시한 것이다.

[0234] 도 19는 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1, 상기 비교예 1 및 상기 비교예 2의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.15 XDI”, “0.15 HDDA”)에 대하여 변형이 없는 조건(Strain 0%)에서 파장대역별 투과도를 도시한 것이다.

[0235] 도 20은 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 1 내지 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.15 H₆XDI”, “0.3 H₆XDI”, “0.6 H₆XDI”)에 대하여 변형율 20%로 늘린 조건(strain 20%)에서 파장대역별 투과도를 도시한 것이다.

[0236] 도 21는 상기 적용례에서 제조된 감압 점착제 필름 중 상기 실시예 3의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 점착제 필름(“0.6 H₆XDI”)에 대하여 변형이 없는 조건(0% strain), 20%로 늘린 조건(20% strain), 50%로 늘린 조건(50% strain)에서 가시광선 대역(400 내지 700nm)에서의 투과 사진 이미지를 도시한 것이다.

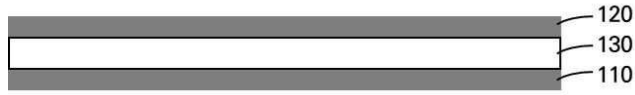
[0237] 도 18 내지 도 21을 참조하면, 감압 점착제 조성물 중 가교제로서 H₆XDI 함량이 증가하더라도 90%이상의 고투과도(가시광선 영역)를 가지고 있으며, 20% 늘렸을 때도 90% 이상의 투과도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0239] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

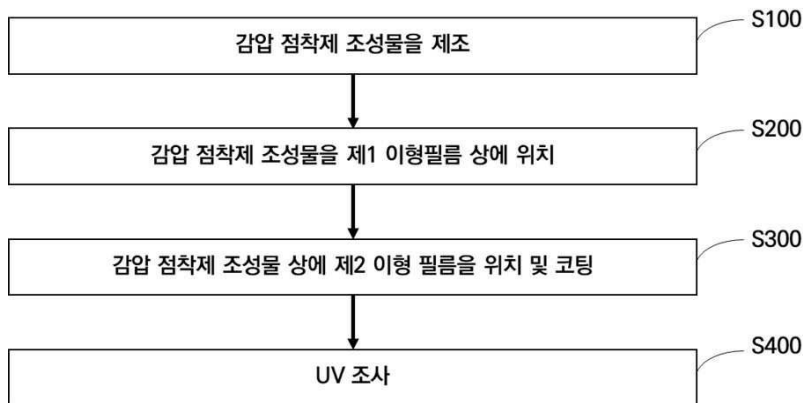
도면

도면1a

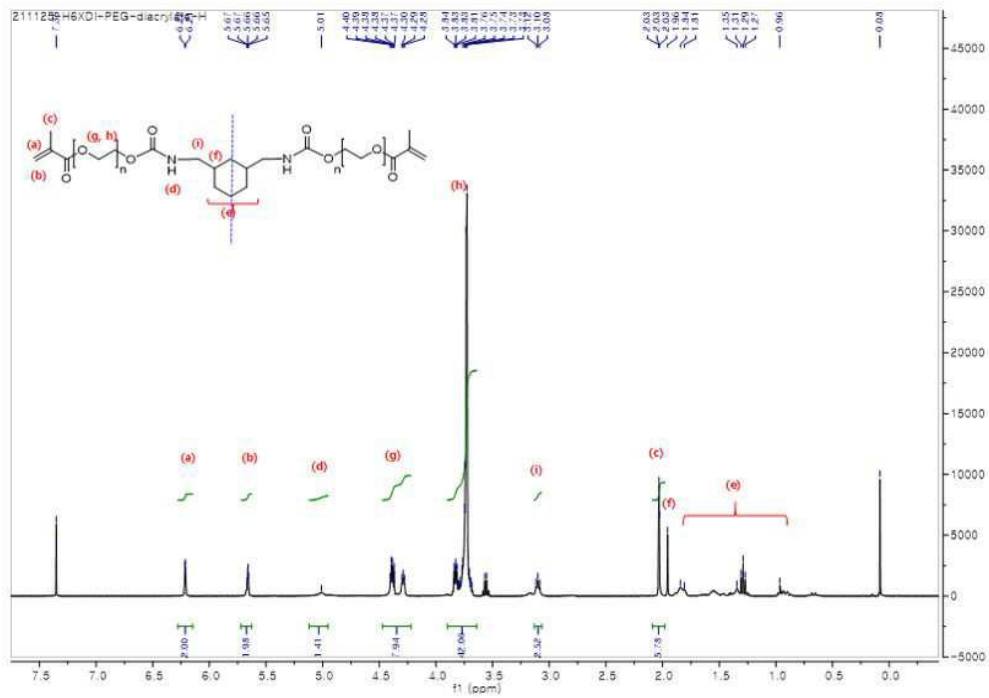
100



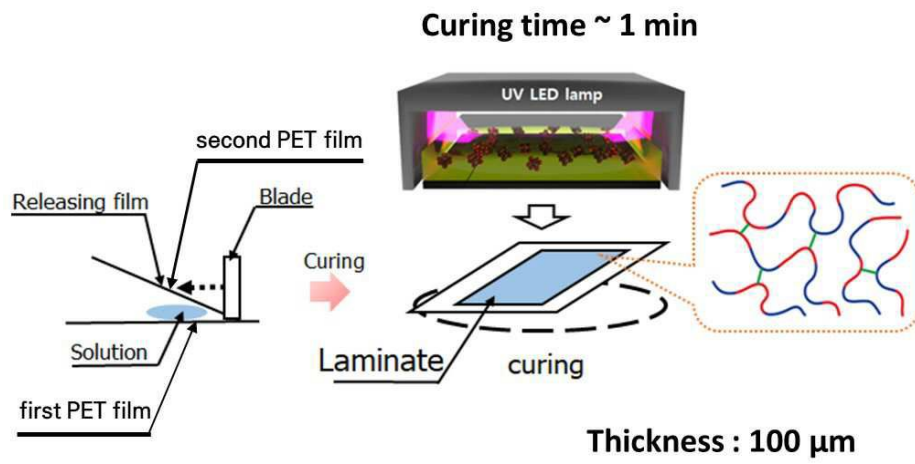
도면1b



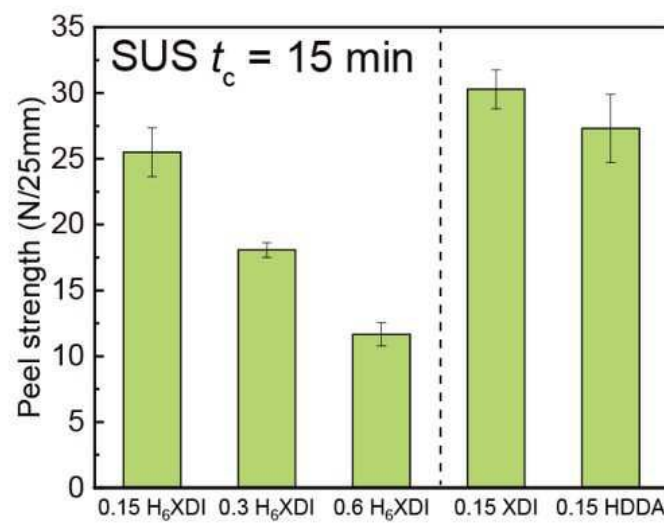
도면2



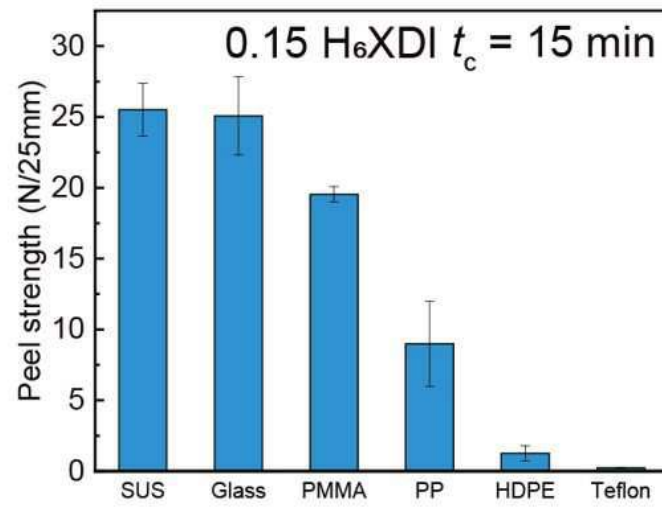
도면3



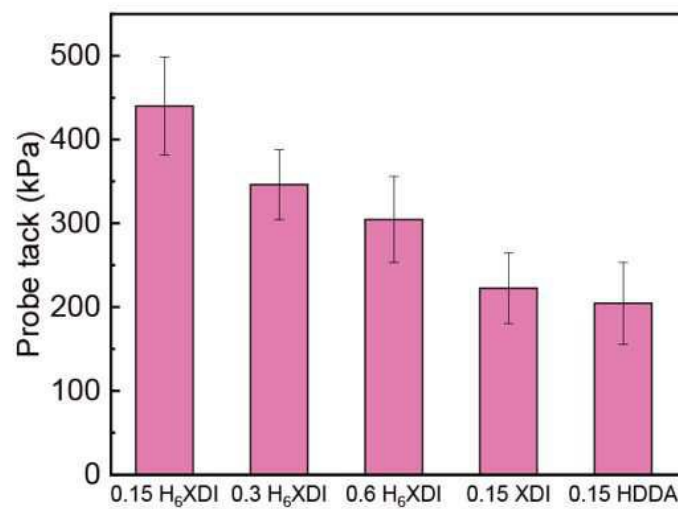
도면4



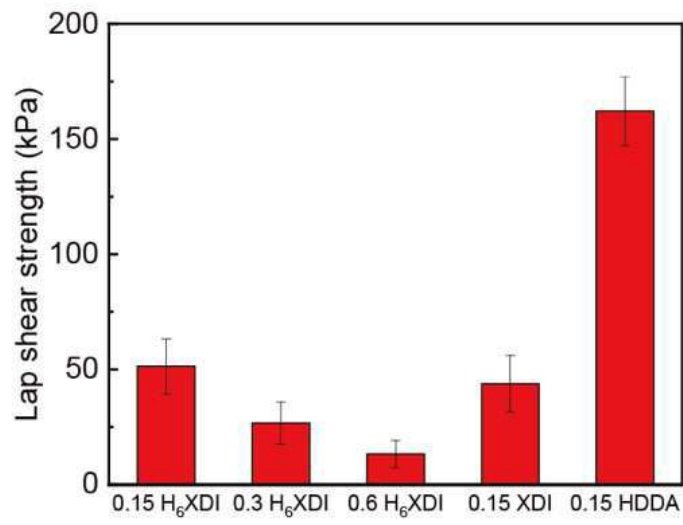
도면5



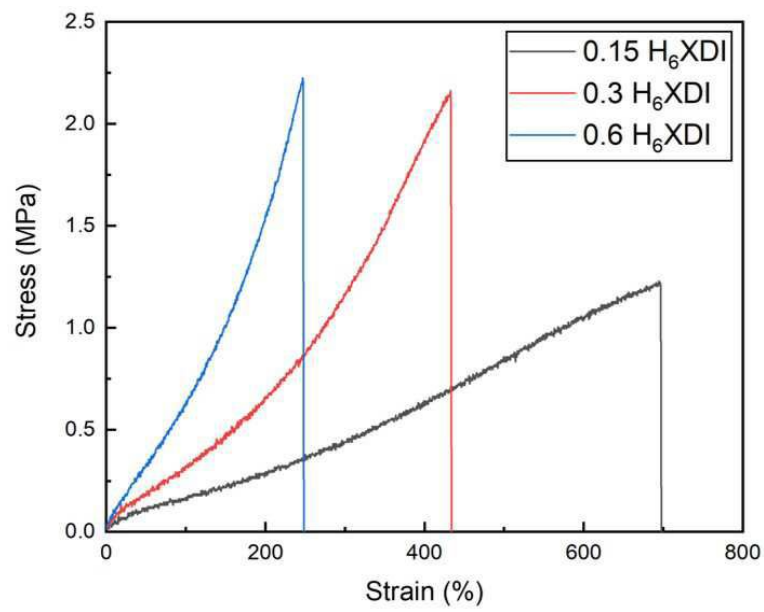
도면6



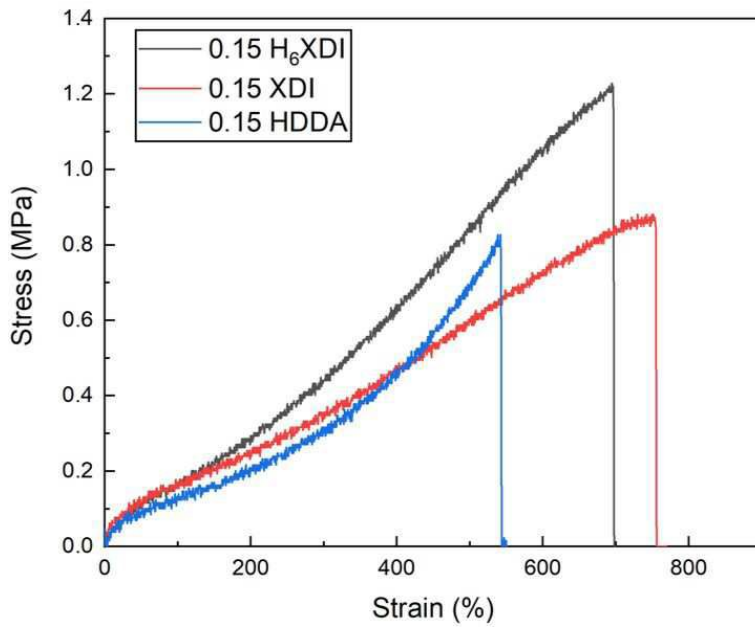
도면7



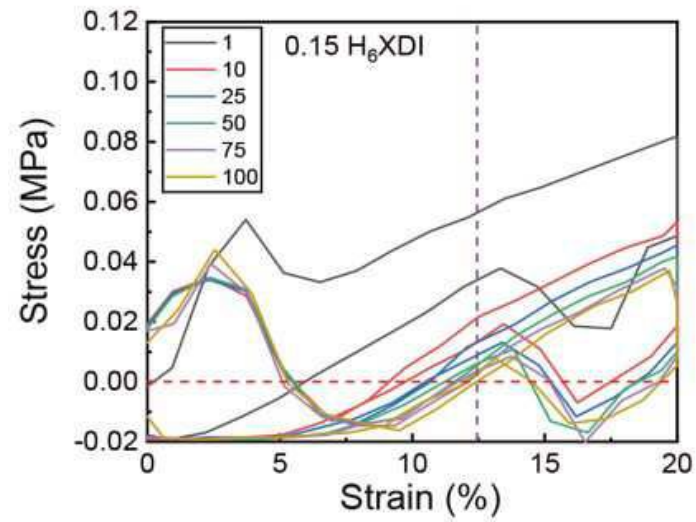
도면8



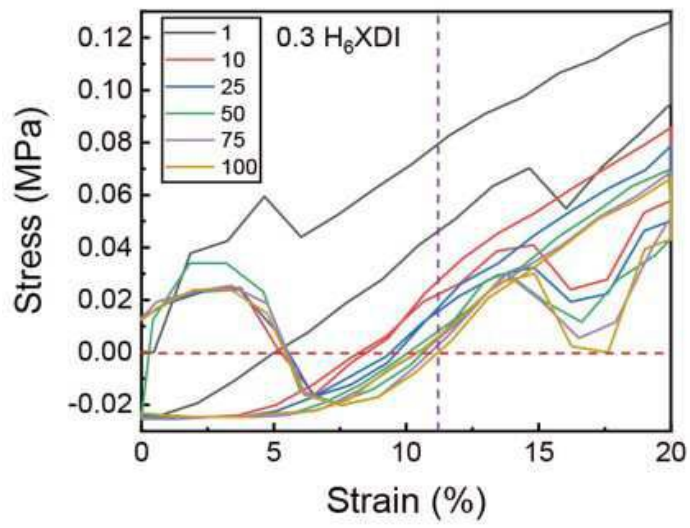
도면9



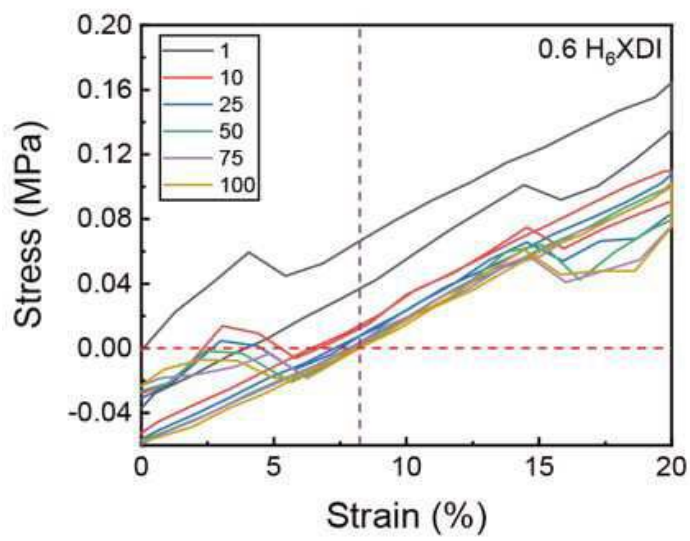
도면10a



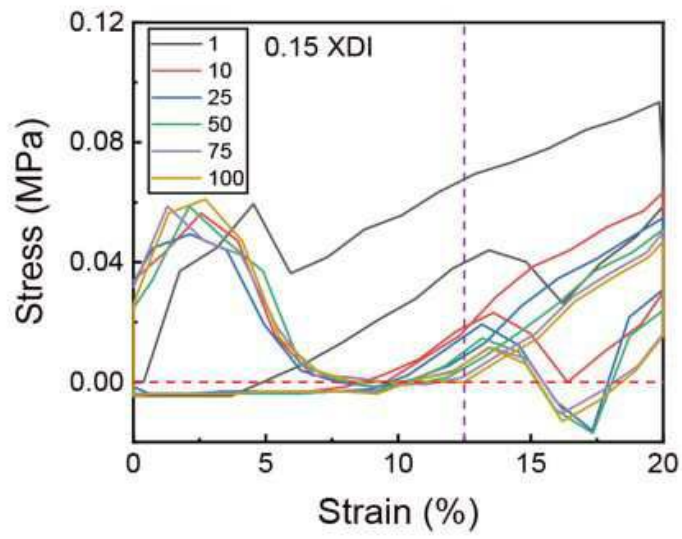
도면10b



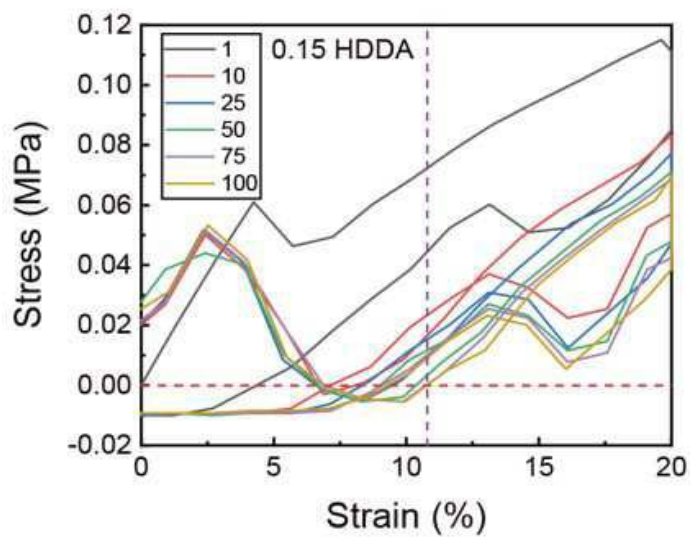
도면10c



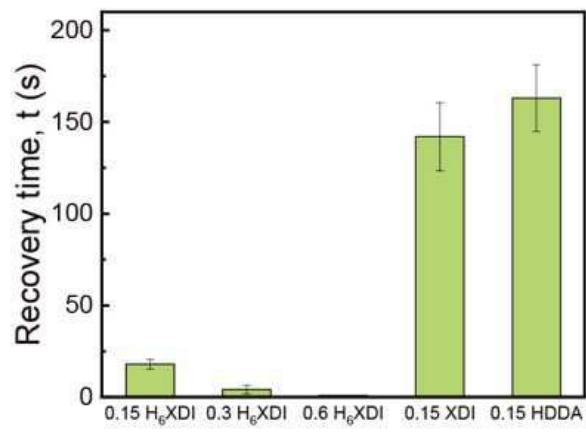
도면10d



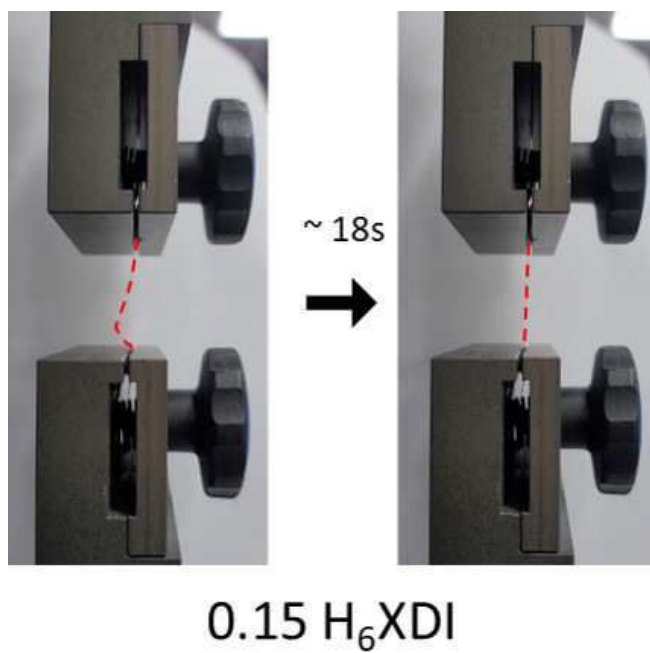
도면10e



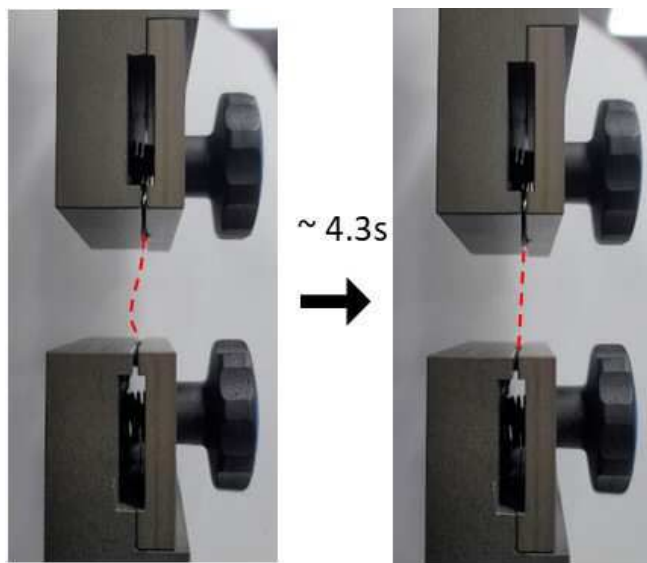
도면11



도면12a

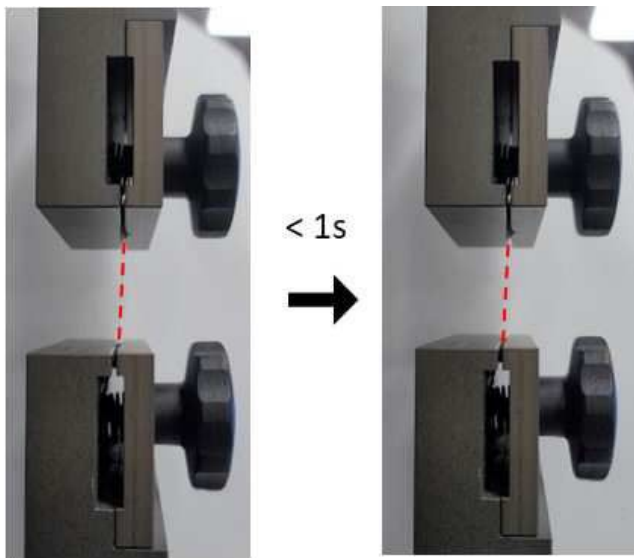


도면12b



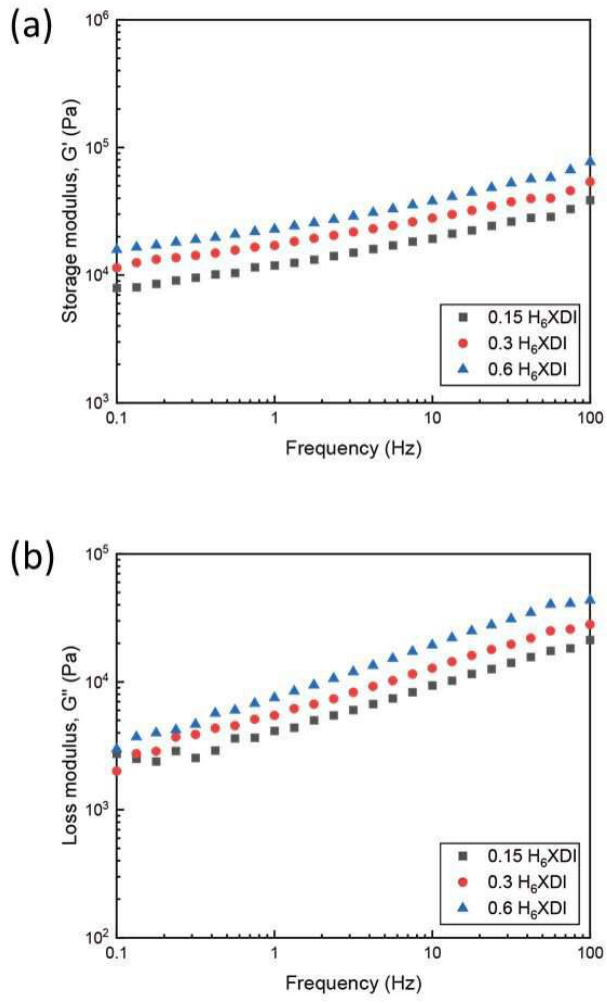
0.3 H₆XDI

도면12c

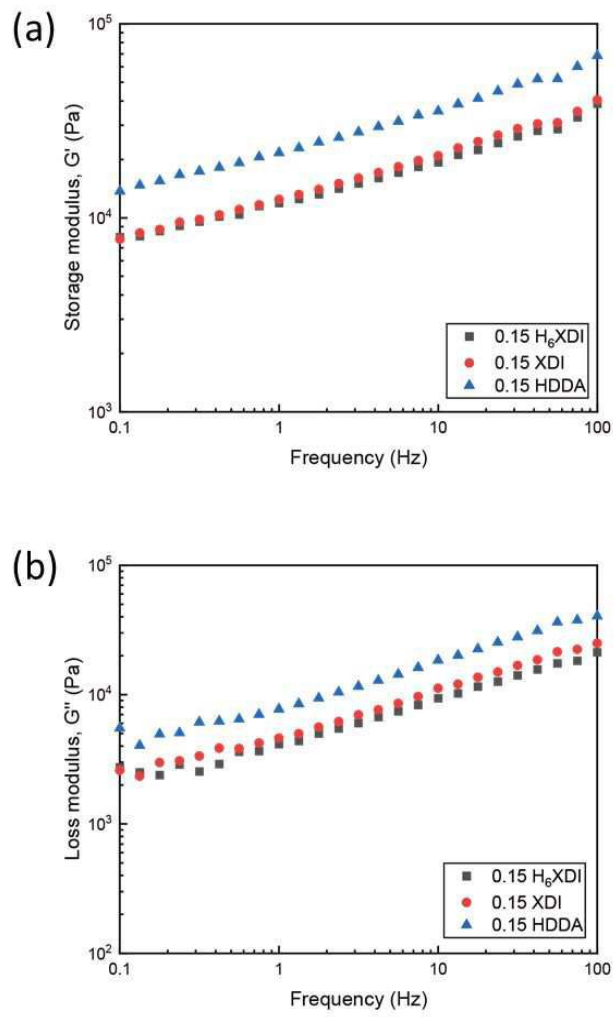


0.6 H₆XDI

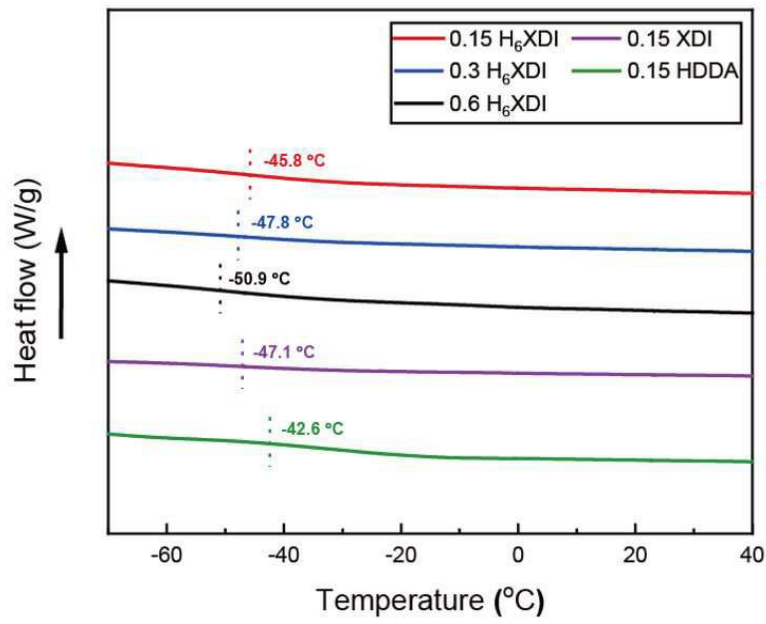
도면13



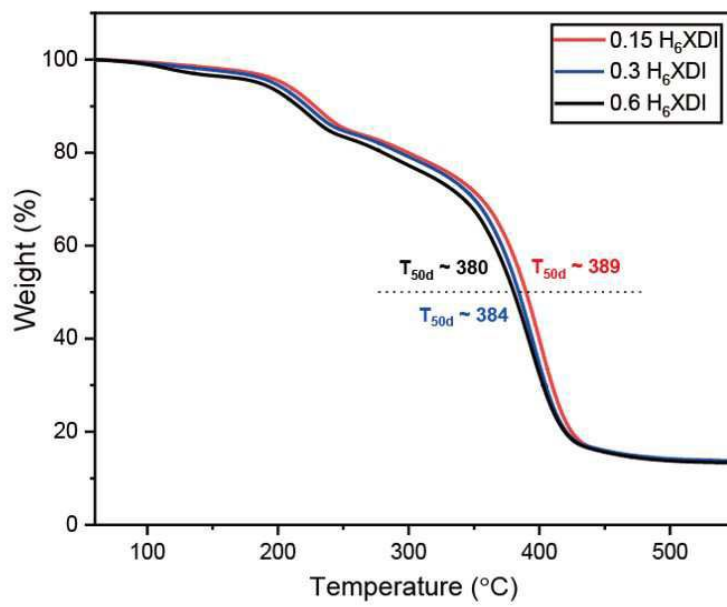
도면14



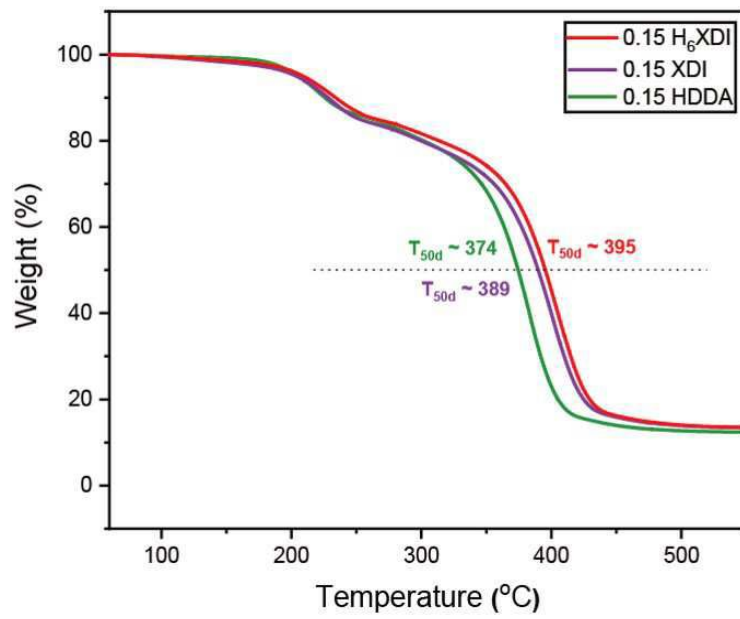
도면15



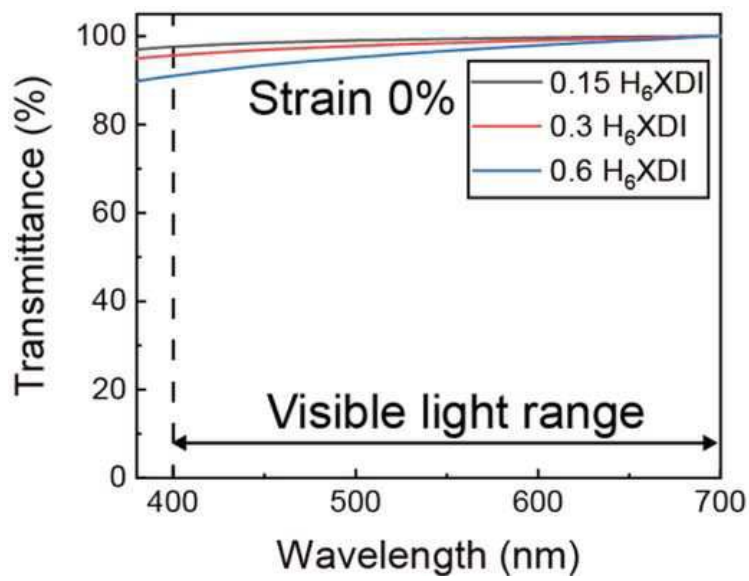
도면16



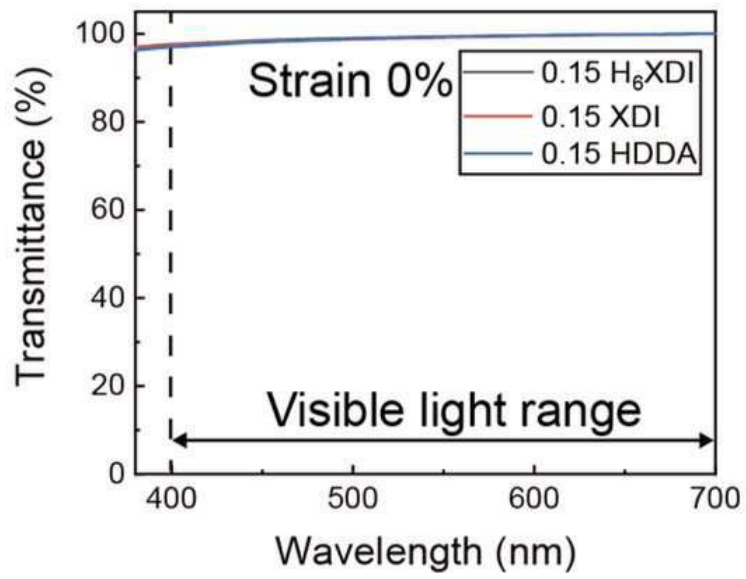
도면17



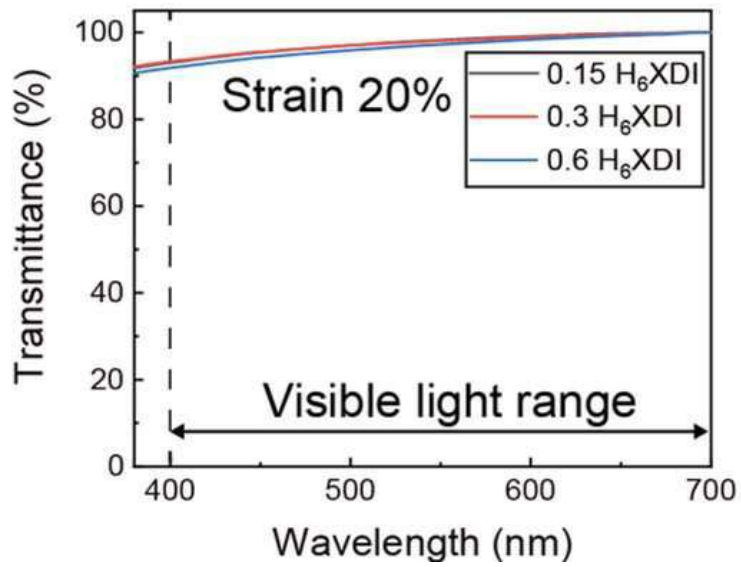
도면18



도면19



도면20



도면21

0.6 H₆XDI

