



등록특허 10-2567206



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월14일
(11) 등록번호 10-2567206
(24) 등록일자 2023년08월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01) *B32B 37/12* (2006.01)
B32B 7/12 (2019.01) *C09J 11/00* (2006.01)
C09J 7/10 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 4/00 (2013.01)
B32B 37/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7000127
- (22) 출원일자(국제) 2016년06월01일
심사청구일자 2021년06월01일
- (85) 번역문제출일자 2018년01월03일
- (65) 공개번호 10-2018-0015718
- (43) 공개일자 2018년02월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/035143
- (87) 국제공개번호 WO 2016/196541
국제공개일자 2016년12월08일
- (30) 우선권주장
62/170,469 2015년06월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020140012670 A*

KR1020130039418 A

WO2014091863 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 아크릴-기반 가요성 조립체 층

(57) 요 약

본 발명은 가요성 장치용 조립체 층이다. 조립체 층은 알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르, 및 자유 라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도된다. 약 -30°C 내지 약 90°C의 온도 범위 내에서, 조립체 층은 1 Hz의 주파수에서의 전단 저장 모듈러스(shear storage modulus)가 약 2 MPa 이하이고, 약 50 kPa 내지 약 500 kPa의 인가된 전단 응력으로 5초에 측정되는 전단 크리프 캄플라이언스(shear creep compliance; J)가 약 6×10^{-6} 1/Pa 이상이고, 인가된 전단 응력을 제거한 후 약 1분 이내에 약 5 kPa 내지 약 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서의 변형 회복률(strain recovery)이 약 50% 이상이다. 바람직한 실시 형태에서, 가요성 장치는 가요성 전자 디스플레이이다.

(52) CPC특허분류

B32B 7/12 (2019.01)

C09J 11/00 (2013.01)

C09J 7/10 (2021.08)

B32B 2307/412 (2013.01)

B32B 2307/546 (2013.01)

B32B 2457/20 (2013.01)

C09J 2203/318 (2020.08)

C09J 2301/312 (2020.08)

(72) 발명자

에버라얼츠 알버트 아이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오

피스 박스 33427 쓰리엠 센터

에르도간-하우그 벨마

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오

피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

가요성 장치용 조립체 층으로서,

조립체 층은

알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르; 및

자유 라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도되며,

-30°C 내지 90°C의 온도 범위 내에서, 조립체 층은 1 Hz의 주파수에서의 전단 저장 모듈러스(shear storage modulus)가 2 MPa 이하이고, 50 kPa 내지 500 kPa의 인가된 전단 응력으로 5초에 측정되는 전단 크리프 컴플라이언스(shear creep compliance; J)가 6×10^{-6} 1/Pa 이상이고, 인가된 전단 응력을 제거한 후 1분 이내에 5 kPa 내지 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서의 변형 회복률(strain recovery)이 50% 이상인 조립체 층.

청구항 2

제1항에 있어서, 광학적으로 투명한 조립체 층.

청구항 3

제1항에 있어서, 알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르 60 내지 95 중량%를 포함하는 조립체 층.

청구항 4

제1 가요성 기재(substrate);

제2 가요성 기재; 및

제1 가요성 기재와 제2 가요성 기재 사이에서 그리고 제1 가요성 기재 및 제2 가요성 기재와 접촉하여 위치되는 조립체 층을 포함하며,

조립체 층은

알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르; 및

자유 라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도되며,

-30°C 내지 90°C의 온도 범위 내에서, 조립체 층은 1 Hz의 주파수에서의 전단 저장 모듈러스가 2 MPa 이하이고, 50 kPa 내지 500 kPa의 인가된 전단 응력으로 5초에 측정되는 전단 크리프 컴플라이언스 (J)가 6×10^{-6} 1/Pa 이상이고, 인가된 전단 응력을 제거한 후 1분 이내에 5 kPa 내지 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서의 변형 회복률이 50% 이상인 라미네이트.

청구항 5

제4항에 있어서, 실온에서 24시간의 기간에 걸쳐 15 mm 미만의 곡률 반경을 강제하는 채널 내에 배치된 때에 파괴를 나타내지 않는 라미네이트.

청구항 6

제5항에 있어서, 실온에서 24시간 후 채널로부터 꺼낸 후에 130도 이상의 끼인각으로 복귀하는 라미네이트.

청구항 7

제4항에 있어서, 15 mm 미만의 곡률 반경으로 10,000 접힘 사이클의 실온에서의 동적 접힘 시험(dynamic

folding test)을 거친 때에 파괴를 나타내지 않는 라미네이트.

청구항 8

제1 기재와 제2 기재를 접착시키는 방법으로서,

제1 및 제2 기재의 둘 모두는 가요성이며,

상기 방법은

제1 가요성 기재와 제2 가요성 기재 사이에 조립체 층을 위치시켜 라미네이트를 형성하는 단계; 및

압력 및 열 중 적어도 하나를 통하여 라미네이트를 형성하는 단계를 포함하며,

조립체 층은

알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르; 및

자유 라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도되고,

-30°C 내지 90°C의 온도 범위 내에서, 조립체 층은 1 Hz의 주파수에서의 전단 저장 모듈러스가 2 MPa 이하이고, 50 kPa 내지 500 kPa의 인가된 전단 응력으로 5초에 측정되는 전단 크리프 캄플라이언스 (J)가 6×10^{-6} 1/Pa 이상이고, 인가된 전단 응력을 제거한 후 1분 이내에 5 kPa 내지 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서의 변형 회복률이 50% 이상인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 라미네이트는 실온에서 24시간의 기간에 걸쳐 15 mm 미만의 곡률 반경을 강제하는 채널 내에 배치된 때에 파괴를 나타내지 않는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 라미네이트는 15 mm 미만의 곡률 반경으로 10,000 접힘 사이클 초과의 실온에서의 동적 접힘 시험을 거친 때에 파괴를 나타내지 않는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 가요성 조립체 층의 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 아크릴-기반 가요성 조립체 층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 업계에서 감압 접착제의 일반적인 응용은 컴퓨터 모니터, TV, 휴대전화 및 (자동차, 가전제품, 웨어러블(wearable), 전자 장비 등에서의) 소형 디스플레이와 같은 다양한 디스플레이의 제조에 있다. 디스플레이가 균열 또는 파단 없이 자유롭게 구부려질 수 있는 가요성 전자 디스플레이인, 예를 들어, 가요성 플라스틱 기재(substrate)를 사용하여 전자 장치를 제조하기 위한 급속히 부상하는 기술 영역이다. 이러한 기술은 비평면 물체로의 전자적 기능성의 통합(integration), 원하는 설계에 대한 부합(conformity), 및 다수의 새로운 응용을 일으킬 수 있는 사용 중의 가요성을 가능하게 한다.

[0003] 가요성 전자 디스플레이의 출현에 따라, (유리, PET, PC, PMMA, 폴리아미드, PEN, 환형 올레핀 공중합체 등에 기초한) 외측 커버 렌즈 또는 시트와 전자 디스플레이 조립체의 하부 디스플레이 모듈 사이의 조립체 층 또는 간극 충전 층(gap filling layer)으로서 역할을 하는 접착제에 대한, 특히 광학적으로 투명한 접착제(optically clear adhesives; OCA)에 대한 요구가 증가하고 있다. OCA의 존재는 휘도 및 콘트라스트를 증가시킴으로써 디스플레이의 성능을 개선하는 한편, 조립체에 대한 구조적 지지를 또한 제공한다. 가요성 조립체에서, OCA는 조립체 층에서 또한 역할을 할 것이며, 이는 전형적인 OCA 기능에 더하여, 접힘 유도된 응력의 대부분을 또한 흡수하여 디스플레이 패널의 부서지기 쉬운 구조 요소에 대한 손상을 방지할 수 있고 접힘 응력 하에서의 파단으로부터 전자 구성 요소를 보호할 수 있다. OCA 층은, 예를 들어, 유기 발광 디스플레이 (OLED)의 배리어 층, 구동 전극, 또는 박막 트랜지스터와 같은, 디스플레이의 부서지기 쉬운 구조 요소에 또는 적어도 그 근처에 중립 굽힘 축(neutral bending axis)을 위치시키고 유지하는 데 또한 사용될 수 있다.

[0004] 디스플레이의 관찰 영역(viewing area) 또는 광기전 조립체의 광-활성 영역 외부에서 사용되는 경우, 가요성 조립체 층은 광학적으로 투명할 필요가 없다. 실제로, 그러한 재료는, 예를 들어, 장치를 밀봉하기에 충분한 접착력을 유지하면서 기재의 이동을 가능하게 하기 위해 조립체 주연부에서 실런트(sealant)로서 여전히 유용할 수 있다.

[0005] 전형적인 OCA는 사실상 접탄성이며 다양한 환경 노출 조건 및 고주파 로딩 하에서 내구성을 제공하고자 하는 것이다. 그러한 경우에, 접착력의 높은 수준 및 접탄성 특성의 약간의 균형이 유지되어, 양호한 감압성 거동을 달성하고 OCA에 감쇠(damping) 특성을 통합한다. 그러나, 이러한 특성은 접힘성 또는 내구성 디스플레이를 가능하게 하기에 전적으로 충분하지는 않다.

[0006] 가요성 디스플레이 조립체에 대한 현저히 상이한 기계적 요건으로 인해, 이러한 새로운 기술 영역에서의 응용을 위한 신규한 접착제를 개발할 필요가 있다. 광학 투명성, 접착력, 및 내구성과 같은 통상적인 성능 속성과 함께, 이러한 OCA는 결함 및 탈층(delamination) 없이 굽힘 가능성 및 복구 가능성과 같은 요건들의 새로운 과제 세트를 충족시킬 필요가 있다.

발명의 내용

[0007]

일 실시 형태에서, 본 발명은 가요성 장치용 조립체 층이다. 조립체 층은 알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르; 및 자유 라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도된다. 약 -30°C 내지 약 90°C의 온도 범위 내에서, 조립체 층은 1 Hz의 주파수에서의 전단 저장 모듈러스(shear storage modulus)가 약 2 MPa 이하이고, 약 50 kPa 내지 약 500 kPa의 인가된 전단 응력으로 5초에 측정되는 전단 크리프 컴플라이언스(shear creep compliance; J)가 약 6×10^{-6} 1/Pa 이상이고, 인가된 전단 응력을 제거한 후 약 1분 이내에 약 5 kPa 내지 약 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서의 변형 회복률(strain recovery)이 약 50% 이상이다.

[0008]

다른 실시 형태에서, 본 발명은 제1 기재, 제2 기재, 및 제1 기재와 제2 기재 사이에 그리고 제1 기재 및 제2 기재와 접촉하여 위치되는 조립체 층을 포함하는 라미네이트이다. 조립체 층은 알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르; 및 자유 라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도된다. 약 -30°C 내지 약 90°C의 온도 범위 내에서, 조립체 층은 1 Hz의 주파수에서의 전단 저장 모듈러스가 약 2 MPa 이하이고, 약 50 kPa 내지 약 500 kPa의 인가된 전단 응력으로 5초에 측정되는 전단 크리프 컴플라이언스(J)가 약 6×10^{-6} 1/Pa 이상이고, 인가된 전단 응력을 제거한 후 약 1분 이내에 약 5 kPa 내지 약 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서의 변형 회복률이 약 50% 이상이다.

[0009]

또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 제1 기재와 제2 기재를 접착시키는 방법이며, 여기서 제1 기재 및 제2 기재 둘 모두는 가요성이다. 상기 방법은 제1 기재와 제2 기재 사이에 조립체 층을 위치시키는 단계, 및 압력 및/또는 열을 가하여 라미네이트를 형성하는 단계를 포함한다. 조립체 층은 알킬 기 내에 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르; 및 자유 라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도된다. 약 -30°C 내지 약 90°C의 온도 범위 내에서, 조립체 층은 1 Hz의 주파수에서의 전단 저장 모듈러스가 약 2 MPa 이하이고, 약 50 kPa 내지 약 500 kPa의 인가된 전단 응력으로 5초에 측정되는 전단 크리프 컴플라이언스(J)가 약 6×10^{-6} 1/Pa 이상이고, 인가된 전단 응력을 제거한 후 약 1분 이내에 약 5 kPa 내지 약 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서의 변형 회복률이 약 50% 이상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010]

본 발명은, 예를 들어, 전자 디스플레이, 가요성 광기전 전지 또는 태양 패널, 및 웨어러블 전자 기기와 같은 가요성 장치에서 사용가능한 아크릴-기반 조립체 층이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "조립체 층"은 하기 특성을 갖는 층을 지칭한다: (1) 적어도 2개의 가요성 기재에 대한 접착력 및 (2) 내구성 시험을 통하여 반복적인 굴곡(flexing) 동안 피착체 상에 유지되기에 충분한 능력. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "가요성 장치"는 200 mm, 100 mm, 50 mm, 20 mm, 10 mm, 5 mm만큼 작거나, 또는 짐지어 2 mm 미만인 굽힘 반경으로 반복적인 굴곡 또는 롤 업(roll up) 동작을 겪을 수 있는 장치로서 정의된다. 아크릴-기반 조립체 층은 연질이며, 주로 탄성이어서 플라스틱 필름 또는 유리와 같은 다른 가요성 기재에 대해 양호한 접착력을 갖고, 전단 하중에 대해 높은 허용도(tolerance)를 갖는다. 또한, 아크릴-기반 조립체 층은 비교적 낮은 모듈러스, 적당한 응력에서의 높은 퍼센트 컴플라이언스, 낮은 유리 전이 온도, 접힘 동안 최소 피크 응력의 발생, 및 응력 인가 및 제거 후의 양호한 변형 회복률을 가져서, 반복적인 접힘 및 펄침을 견디는 그의 능력 때문에 가요성 조립체에 사용하기에 적합하다. 다층 구조물의 반복적인 굴곡 또는 롤링 하에서는, 접착제 층에 대한 전단 하중이 매우 중요해지며, 임의의 형태의 응력이 기계적 결함(탈층, 하나 이상의 층의 좌굴(buckling), 접착제 내의 캐비테이션 버블(cavitation bubble) 등)뿐만 아니라 광학적 결함 또는 무라(Mura)를 유발할 수 있다. 특성이 주로 점탄성인 전통적인 접착제와는 달리, 본 발명의 아크릴-기반 조립체 층은 사용 조건에서 주로 탄성이지만, 다양한 내구성 요건을 충족시키기에 충분한 접착력을 유지한다. 일 실시 형태에서, 아크릴-기반 조립체 층은 광학적으로 투명하며 낮은 탁도(haze), 높은 가시광 투명도, 백화 방지 거동(anti-whitening behavior), 및 환경적 내구성을 나타낸다.

[0011]

본 발명의 아크릴-기반 조립체 층은, 선택된 아크릴 단량체 조성물로부터 제조되고, 일반적으로 모든 광학적 투명 요건을 여전히 충족시키면서, 다양한 탄성 특성을 제공하도록 상이한 수준으로 가교결합된다. 예를 들어, 라미네이트의 탈층 또는 좌굴 또는 접착제의 버블링을 유발하지 않으면서, 5 mm 이하만큼 낮은 접힘 반경으로 라미네이트 내에 사용되는 아크릴-기반 조립체 층이 얻어질 수 있다. 일 실시 형태에서, 아크릴-기반 조립체 층 조성물은 알킬 기에 약 1 내지 약 24개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르 및 자유-라디칼 생성 개시제를 포함하는 전구체로부터 유도된다.

[0012]

적합한 알킬 아크릴레이트 (즉, 아크릴산 알킬 에스테르 단량체)의 예에는, 비-3차 알킬 알코올 (여기서, 알킬

기는 1 내지 24개의 탄소 원자를 가짐)의 선형 또는 분지형 1작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 단량체의 예에는 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, n-노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, n-데실 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 페닐 메트(아크릴레이트), 벤질 메트(아크릴레이트), 아이소스테아릴아크릴레이트 및 2-메틸부틸 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 다른 적합한 단량체에는 분지형 장쇄 아크릴레이트, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제8,137,807호에 기재된 것들이 포함된다. 추가적인 적합한 알킬 단량체에는 2차 알킬 아크릴레이트, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2013/0260149호에 기재된 것들이 포함된다. 일 실시 형태에서, 아크릴-기반 조립체 층은 오직 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체와 선택적인 비닐에스테르 또는 스티렌성 단량체를 포함한다. 그러한 경우에, 조성물의 모듈러스 및 유리 전이 온도 (T_g)는 저 및 고 T_g 산출 단량체의 조합을 선택함으로써 조정될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 아크릴-기반 조립체 층은 알킬 기에 약 1 내지 약 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 에스테르를 중량 기준으로 약 60 내지 약 99부, 특히 약 65 내지 약 95부, 더욱 특히 약 70 내지 약 95부로 포함한다.

[0013] 일부 실시 형태에서, 전구체 조성물은 극성 공중합성 단량체를 포함한다. 적합한 극성 공중합성 단량체의 예에는 아크릴산 (AA), 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 메타크릴아미드, N-알킬 치화된 및 N,N-다이알킬 치환된 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 - 여기서, 알킬기는 3개 이하의 탄소를 가짐 -, 및 N-비닐 락탐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 단량체의 예에는 (메트)아크릴아미드, N-모르폴리노 (메트)아크릴레이트, N-비닐 피롤리돈 및 N-비닐 카프로락탐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 다른 적합한 극성 단량체에는 하이드록실 함유 단량체, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 및 2-하이드록시-프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 및 에테르 함유 단량체, 예를 들어 2-에톡시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에톡시에틸(메트)아크릴레이트 등이 포함될 수 있다. 일 실시 형태에서, 아크릴-기반 조립체 층은 중량 기준으로 약 1 내지 약 40부, 특히 약 5 내지 약 35부, 더욱 특히 약 5 내지 약 30부의 극성 공중합성 단량체를 포함한다.

[0014] 아크릴-기반 조립체 층의 단량체 조성물은 비닐 에스테르, 및 특히 C_1 내지 C_{10} 비닐 에스테르를 또한 포함할 수 있다. 구매가능한 적합한 비닐 에스테르의 예에는 미국 플로리다주 뉴 스미르나 비치에 소재하는 모멘티브 스페셜티 케미칼스(Momentive Specialty Chemicals)로부터 입수가능한 비닐 아세테이트인 VeOVA 9 또는 VeOVA 10이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 비닐 에스테르는 전형적으로 중량 기준으로 약 1부 내지 약 20부, 특히 약 1 내지 약 15부, 더욱 특히 약 1 내지 약 10부의 양으로 단량체 혼합물에 첨가된다. 다른 단량체, 예를 들어 스티렌성 단량체가 또한 사용될 수 있다.

[0015] 자유-라디칼 생성 개시제의 예에는 열개시제 또는 광개시제가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 열개시제의 예에는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드 및 그의 유도체 또는 아조 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 구매가능한 아조 화합물의 예에는 미국 델라웨어주 월밍턴에 소재하는 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Co.)로부터 입수가능한 바조(VAZO) 67이 포함되며, 이는 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴)이다. 매우 다양한 온도에서 열중합을 개시하는 데 사용될 수 있는 다양한 퍼옥사이드 또는 아조 화합물이 입수 가능하다. 광개시제가 열개시제를 대체하여 또한 사용될 수 있거나, 열개시제와 조합하여 사용될 수 있다. 특히 유용한 광개시제에는 이르가큐어(IRGACURE) 651 및 다로큐르(Darocur) 1173이 포함되며, 둘 모두는 미국 뉴욕주 태리타운에 소재하는 바스프(BASF)로부터 입수 가능하다. 광개시제는 전형적으로 중량 기준으로 약 0.01부 내지 약 2부, 특히 약 0.02 내지 약 1부, 더욱 특히 약 0.02 내지 약 0.5부의 양으로 전구체 혼합물에 첨가된다.

[0016] 일 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 다작용성 가교결합제를 포함한다. 예를 들어, 전구체 혼합물은 건조 단계 동안 또는 용매 코팅된 접착제를 제조하는 동안 활성화되는 열적 가교결합제, 및 중합 단계 동안 공중합되는 가교결합제를 포함할 수 있다. 그러한 열적 가교결합제에는 다작용성 아이소시아네이트, 다작용성 아지리딘, 및 에폭시 화합물이 포함될 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 공중합될 수 있는 예시적인 가교결합제에는 당업자에게 공지된 바와 같은 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트 또는 다작용성 아크릴레이트와 같은 2작용성 아크릴레이트가 포함된다. 유용한 아이소시아네이트 가교결합제에는, 예를 들어, 독일 쾰른에 소재하는 바이엘(Bayer)

로부터 데스모두르(DESMODUR) N3300으로 입수가능한 방향족 트라이아이소시아네이트가 포함된다. 자외선, 또는 "UV" 활성화 가교결합제가 또한 조립체 층의 전구체를 가교결합하는 데 사용될 수 있다. 그러한 UV 가교결합제에는 비-공중합성 광가교결합제, 예를 들어, 벤조페논, 및 공중합성 광가교결합제, 예를 들어 4-아크릴옥시벤조페논과 같은 아크릴화 또는 메타크릴화 벤조페논이 포함될 수 있다. 전형적으로, 가교결합제는, 존재하는 경우, 중량 기준으로 약 0.01부 내지 약 5부, 특히 약 0.01 내지 약 4부, 더욱 특히 약 0.01 내지 약 3부의 양으로 단량체 혼합물에 첨가된다. 예를 들어, 폴리메틸메타크릴레이트 마크로머(macromer) 또는 폴리스티렌 마크로머와 같은 고 Tg 마크로머를 공중합하는 것에 의한 것과 같은, 이온성 가교결합, 산-염기 가교결합, 또는 물리적 가교결합 방법의 사용과 같은 다른 가교결합 방법이 또한 사용될 수 있다. 마크로머는 조립체 층 조성물 내의 층 단량체 성분의 중량 기준으로 약 1 내지 약 20부의 양으로 사용될 수 있다.

[0017] 아크릴-기반 조립체 층은 고유하게 점착성일 수 있다. 원한다면, 아크릴-기반 조립체 층의 형성 전에 점착부여제가 전구체 혼합물에 첨가될 수 있다. 유용한 점착부여제에는, 예를 들어 로진 에스테르 수지, 방향족 탄화수소 수지, 지방족 탄화수소 수지, 테르펜, 및 테르펜 폐놀 수지가 포함된다. 일반적으로, 수소화 로진 에스테르, 테르펜, 또는 방향족 탄화수소 수지로부터 선택되는 열은 색의 점착부여제가 바람직하다. 포함되는 경우, 점착부여제는 중량 기준으로 약 1부 내지 약 50부, 더욱 특히 약 5 내지 약 45부, 가장 특히 약 10 내지 약 30부의 양으로 전구체 혼합물에 첨가된다.

[0018] 일 실시 형태에서, 아크릴-기반 조립체 층에는 산이 실질적으로 없어서, 그렇지 않다면 터치 센서 및 그의 접적회로 또는 커넥터를 손상시킬 수 있는 인듐 주석 산화물 (ITO) 및 금속 트레이스 부식을 없앨 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "실질적으로 없다"는 중량 기준으로 약 2부 미만, 특히 약 1부 미만, 더욱 특히 약 0.5부 미만을 의미한다.

[0019] 예를 들어, 분자량 제어제, 커플링제, 오일, 가소제, 산화방지제, UV 안정제, UV 흡수제, 안료, 경화제, 중합체 첨가제, 나노입자, 및 다른 첨가제를 포함하는 다른 재료가 특수한 목적을 위해 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 아크릴-기반 조립체 층이 광학적으로 투명할 필요가 있는 경우에, 중합 및 코팅 후에 조립체 층의 광학 투명성을 현저히 감소시키지 않는다면, 다른 재료가 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명한"은 400 내지 700 nm 파장 범위에서 약 90 퍼센트 초과의 시감 투과율 (luminous transmission), 약 2 퍼센트 미만의 탁도, 및 약 1 퍼센트 미만의 불투명도(opacity)를 갖는 재료를 지칭한다. 시감 투과율 및 탁도 둘 모두는, 예를 들어 ASTM-D 1003-92를 사용하여 결정될 수 있다. 전형적으로, 광학적으로 투명한 조립체 층에는 눈으로 보아 벼블이 없다.

[0020] 아크릴-기반 조립체 층 단량체 성분은 전구체 혼합물로 블렌딩될 수 있다. 이러한 전구체 혼합물은 (혼합물 내의 개시제를 분해하기 위해) 열 또는 화학 방사선에 대한 노출에 의해 예비-중합될 수 있다. 이는 가교결합제 및 다른 성분을 첨가하여 코팅 가능한 시럽을 형성하기 전에 수행될 수 있는데, 이 시럽에는 후속하여 하나 이상의 가교결합제, 다른 첨가제, 및 추가적인 개시제가 첨가될 수 있다. 이어서, 배합된 시럽은 라이너 상에 코팅되거나 기재 상에 직접 코팅되고 UV에 대한 추가적인 노출에 의해 불활성 분위기 하에서 완전히 중합된다. 대안적으로, 가교결합제, 선택적인 첨가제, 및 개시제가 단량체에 첨가될 수 있으며, 혼합물은 1 단계로 (예를 들어, 액체 OCA로서) 중합 및 경화 둘 모두가 될 수 있다. 원하는 코팅 방법 및 점도에 따라 어떠한 절차가 사용될지 결정될 것이다.

[0021] 다른 공정에서, 조립체 층 단량체 성분들을 용매와 블렌딩하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 (혼합물 내의 개시제를 분해하기 위해) 열 또는 화학 방사선에 대한 노출에 의해 중합될 수 있다. 가교결합제 및 추가적인 첨가제, 예를 들어 점착부여제 및 가소제를 용매화된 중합체에 첨가할 수 있으며, 이어서, 라이너 상에 코팅하고 오븐에 통과시켜 용매를 건조시켜 제거하여 코팅된 접착제 필름을 생성할 수 있다. 미국 특히 제 4,619,979호 및 제4,843,134호 (코트너(Kotnour) 등)에 기재된 연속식 자유 라디칼 중합 방법과 같은 무용매 중합 방법; 미국 특히 제5,637,646호 (엘리스(Ellis))에 기재된 배치식 반응기를 사용하는 본질적으로 단열적인 중합 방법; 및 미국 특히 제5,804,610호 (하머(Hamer) 등)에 기재된 패키징된 예비-접착제 조성물을 중합하는 데 대해 기재된 방법이 또한 중합체를 제조하는 데 이용될 수 있다.

[0022] 개시된 조성물 또는 전구체 혼합물은 당업자에게 공지된 임의의 다양한 기법, 예를 들어 롤 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 다이 코팅 등에 의해 코팅될 수 있다. 대안적으로, 전구체 조성물을 또한 액체로서 전달하여 2개의 기재들 사이의 간극을 충전하고, 후속하여 열 또는 UV에 노출시켜 2개의 기재들 사이에 있는 조성물을 중합 및 경화시킬 수 있다.

[0023] 본 발명은 또한 아크릴-기반 조립체 층을 포함하는 라미네이트를 제공한다. 라미네이트는 2개의 가요성 기재

층들 또는 그의 배수의 층들 사이에 적어도 하나의 조립체 층이 개재된 다층 복합체로서 정의된다. 예를 들어, 복합체는 기재/조립체 층/기재의 3층 복합체; 기재/조립체 층/기재/조립체 층/기재의 5층 복합체 등일 수 있다. 그러한 다층 스택 내의 각각의 가요성 조립체 층의 두께, 기계적 특성, 전기적 특성 (예를 들어, 유전 상수), 및 광학 특성은 동일할 수 있지만, 이들은 최종 가요성 장치 조립체의 설계 및 성능 특성을 더 잘 부합시키기 위해 또한 상이할 수 있다. 라미네이트는 하기 특성들 중 적어도 하나를 갖는다: 라미네이트가 사용되는 물품의 유효 수명에 걸친 광학 투과성, 라미네이트가 사용되는 물품의 층들 사이에서 충분한 결합 강도를 유지하는 능력, 탈층에 대한 저항성 또는 회피(avoidance), 및 유효 수명에 걸친 베블링에 대한 저항성. 베블 형성에 대한 저항성 및 광학 투과성의 유지는 가속 노화 시험을 사용하여 평가될 수 있다. 가속 노화 시험에서는, 아크릴-기반 조립체 층을 2개의 기재들 사이에 위치시킨다. 이어서, 생성된 라미네이트를 일정 기간 동안 종종 높은 습도와 조합된 높은 온도에 노출시킨다. 심지어 높은 온도 및 습도에 노출 후에도, 아크릴-기반 조립체 층을 포함하는 라미네이트는 광학 투명성을 유지할 것이다. 예를 들어, 아크릴-기반 조립체 층 및 라미네이트는 70°C 및 90% 상대 습도에서 대략 72시간 노화시키고 후속하여 실온으로 냉각한 후에 광학적으로 투명하게 유지된다. 노화 후에, 400 나노미터 (nm) 내지 700 nm에서의 접착제의 평균 투과율은 약 90% 초과이고 탁도는 약 5% 미만, 특히 약 2% 미만이다.

[0024] 사용 중에, 아크릴-기반 조립체 층은 빙점보다 훨씬 낮은 온도 (즉, -30°C, -20°C, 또는 -10°C) 내지 약 70, 85 또는 심지어 90°C의 넓은 온도 범위에 걸쳐 수 천회의 접힘 사이클 동안 피로에 저항할 것이다. 또한, 아크릴-기반 조립체 층을 포함하는 디스플레이는 수 시간 동안 접힌 상태로 정적으로 놓여 있을 수 있기 때문에, 아크릴-기반 조립체 층은 크리프가 최소한이거나 전혀 없어서, 디스플레이의 현저한 변형을 방지하는데, 이러한 변형은 회복될 수 있다 하더라도 단지 부분적으로만 회복될 수 있다. 아크릴-기반 조립체 층 또는 패널 그 자체의 이러한 영구 변형은 디스플레이 업계에서 허용불가능한 광학적 왜곡 또는 무라로 이어질 수 있다. 따라서, 아크릴-기반 조립체 층은 고온 고습 (HTHH) 시험 조건을 용인할 뿐만 아니라 디스플레이 장치를 접음으로써 유발되는 상당한 휨 응력(flexural stress)을 견딜 수 있다. 가장 중요하게는, 아크릴-기반 조립체 층은 넓은 온도 범위 (빙점보다 훨씬 낮은 온도를 포함함; 따라서, 낮은 유리 전이 온도가 바람직함)에 걸쳐 이례적으로 낮은 저장 모듈러스 및 높은 연신율을 가지며, 가교결합되어 정적 하중 하에서 크리프를 거의 또는 전혀 갖지 않는 탄성중합체를 생성한다.

[0025] 접힘 또는 펼침 사건 동안, 아크릴-기반 조립체 층은 현저한 변형을 겪고 응력을 유발할 것으로 예상된다. 이러한 응력에 저항하는 힘은 아크릴-기반 조립체 층을 포함하는 접이식 디스플레이의 층의 모듈러스 및 두께에 의해 부분적으로 결정될 것이다. 접힘에 대한 낮은 저항성뿐만 아니라 충분한 성능, 최소 응력 발생, 및 굽힘 사건과 관련된 응력의 양호한 소산(dissipation)을 보장하기 위하여, 아크릴-기반 조립체 층은 종종 전단 저장 모듈러스 (G')로서 특징지어지는 충분히 낮은 저장 또는 탄성 모듈러스를 갖는다. 이러한 거동이 그러한 장치의 예상 사용 온도 범위에 걸쳐 일관되게 유지되도록 추가로 보장하기 위하여, 광범위한 관련 온도 범위에 걸쳐 G' 의 변화는 최소한으로 존재한다. 일 실시 형태에서, 관련 온도 범위는 약 -30°C 내지 약 90°C이다. 일 실시 형태에서, 전단 모듈러스는 전체 관련 온도 범위에 걸쳐 약 2 MPa 미만, 특히 약 1 MPa 미만, 더욱 특히 약 0.5 MPa 미만, 가장 특히 약 0.3 MPa 미만이다. 그러므로, 전형적으로 약 10^7 Pa 초과의 값으로의 G' 의 상응하는 변화를 갖는 유리 전이 온도 (T_g), 즉 재료가 유리질 상태로 전이하는 온도를 이러한 관련 작동 범위를 벗어나 그 미만에 위치시키는 것이 바람직하다. 일 실시 형태에서, 가요성 디스플레이 내의 아크릴-기반 조립체 층의 T_g 는 약 10°C 미만, 특히 약 -10°C 미만, 더욱 특히 약 -30°C 미만이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "유리 전이 온도" 또는 "Tg"는 중합체 재료가 유리질 상태 (예를 들어, 취성, 강직성(stiffness), 및 강성(rigidity))로부터 고무질 상태 (예를 들어, 가요성 및 탄성중합체성)로 전이하는 온도를 지칭한다. T_g 는 예컨대 동적 기계적 분석 (DMA)과 같은 기법을 사용하여 결정될 수 있다. 일 실시 형태에서, 가요성 디스플레이 내의 아크릴-기반 조립체 층의 T_g 는 약 10°C 미만, 특히 약 -10°C 미만, 더욱 특히 약 -30°C 미만이다.

[0026] 조립체 층은 약 300 마이크로미터 미만, 특히 약 50 마이크로미터 미만, 특히 약 20 마이크로미터 미만, 더욱 특히 약 10 마이크로미터 미만, 가장 특히 약 5 마이크로미터 미만의 전조 두께로 전형적으로 코팅된다. 조립체 층의 두께는 가요성 디스플레이 장치에서의 위치에 따라 최적화될 수 있다. 장치의 전체 두께를 감소시키는 뿐만 아니라 복합체 구조의 좌굴, 크리프, 또는 탈층 파괴를 최소화하기 위해 조립체 층의 두께를 감소시키는 것이 바람직 할 수 있다.

[0027] 아크릴-기반 조립체 층이 휨 응력을 흡수하고 굽힘부의 급격히 변화하는 기하학적 형태에 부합하는 능력은 그러한 재료가 관련된 인가된 응력 하에 많은 양의 변형 또는 연신을 겪는 능력에 의해 특징지어질 수 있다. 이러한 부합 거동은 통상적인 인장 연신율 시험뿐만 아니라 전단 크리프 시험을 포함하는 다수의 방법을

통해 조사될 수 있다. 일 실시 형태에서, 전단 크리프 시험에서, 아크릴-기반 조립체 층은 약 5 kPa 내지 약 500 kPa, 특히 약 20 kPa 내지 약 300 kPa, 더욱 특히 약 50 kPa 내지 약 200 kPa의 인가된 전단 응력 하에서 약 6×10^{-6} 1/Pa 이상, 특히 약 20×10^{-6} 1/Pa 이상, 약 50×10^{-6} 1/Pa 이상, 더욱 특히 약 90×10^{-6} 1/Pa 이상의 전단 크리프 캠플라이언스 (J)를 나타낸다. 이 시험은 보통 실온에서 수행되지만, 가요성 장치의 사용과 관련된 임의의 온도에서 또한 수행될 수 있다.

[0028] 아크릴-기반 조립체 층은 또한 반복적인 접힘 또는 굽힘 사건 후의 디스플레이의 다층 복합체에서의 지속적인 변형을 피하도록 비교적 낮은 크리프를 나타낸다. 재료 크리프는 주어진 양의 시간 동안 일정한 전단 응력이 재료에 인가되는 단순한 크리프 실험을 통해 측정될 수 있다. 일단 응력이 제거되면, 유도된 변형의 회복이 관찰된다. 일 실시 형태에서, 실온에서 (약 5 kPa 내지 약 500 kPa의 범위 내의 인가된 전단 응력의 적어도 하나의 지점에서) 인가된 응력을 제거한 후 1분 이내의 전단 변형 회복률은 전단 응력의 인가 시에 관찰되는 피크 변형의 약 50% 이상, 특히 약 60% 이상, 약 70% 이상 및 약 80% 이상, 더욱 특히 약 90% 이상이다. 이 시험은 보통 실온에서 수행되지만, 가요성 장치의 사용과 관련된 임의의 온도에서 또한 수행될 수 있다.

[0029] 추가적으로, 아크릴-기반 조립체 층이 접힘 또는 굽힘 사건 동안 최소 응력을 발생시키고 응력을 소산시키는 능력은 아크릴-기반 조립체 층이 층간 파괴를 피하는 능력뿐만 아니라 가요성 디스플레이 조립체의 더 부서지기 쉬운 구성 요소를 보호하는 그의 능력에 대해 중요하다. 응력 발생 및 소산은, 재료를 관련 전단 변형량으로 강제하고 이어서 그 변형량에서 유지하는 전통적인 응력 완화 시험을 사용하여 측정될 수 있다. 이어서, 재료가 이러한 목표 변형에서 유지될 때 시간 경과에 따라 전단 응력의 양을 관찰한다. 일 실시 형태에서, 약 500% 전단 변형, 특히 약 600%, 약 700%, 및 약 800%, 더욱 특히 약 900% 변형 후에, 5분 후에 관찰된 잔류 응력 (측정된 전단 응력을 피크 전단 응력으로 나눈 것)의 양은 피크 응력의 약 50% 미만, 특히 약 40% 미만, 약 30% 미만, 및 약 20% 미만, 더욱 특히 약 10% 미만이다. 이 시험은 보통 실온에서 수행되지만, 가요성 장치의 사용과 관련된 임의의 온도에서 또한 수행될 수 있다.

[0030] 조립체 층으로서, 아크릴-기반 조립체 층은 디스플레이 조립체 내의 인접한 층에 충분히 잘 접착하여, 반복적인 굽힘 및 접힘 동작을 포함하는 장치의 사용 동안 층의 탈층을 방지하여야 한다. 복합체의 정확한 층은 장치에 따라 특유할 것이지만, PET와 같은 표준 기재에 대한 접착력이 전통적인 180도 박리 시험 모드에서 조립체 층의 일반적인 접착 성능을 측정하는 데 사용될 수 있다. 접착제는 또한, 예를 들어, 전통적인 T-박리 모드에서 2개의 PET 기재들 사이의 조립체 층 재료의 라미네이트로서 측정될 수 있는 충분히 높은 응집 강도를 필요로 할 수 있다.

[0031] 아크릴-기반 조립체 층을 2개의 기재들 사이에 배치하여 라미네이트를 형성하고 라미네이트를 접거나 구부리고 관련 곡률 반경으로 유지하는 경우, 라미네이트에는 모든 사용 온도 (-30°C 내지 90°C) 사이에서 좌굴 또는 탈층 - 이는 가요성 디스플레이 장치에서의 재료 파괴를 나타낼 사건임 - 이 일어나지 않는다. 일 실시 형태에서, 아크릴-기반 조립체 층을 함유하는 다층 라미네이트는 약 24시간의 기간에 걸쳐 약 200 mm 미만, 약 100 mm 미만, 약 50 mm 미만, 특히 약 20 mm 미만, 약 10 mm 미만, 및 약 5 mm 미만, 더욱 특히 약 2 mm 미만의 곡률 반경을 강제하는 채널 내에 배치될 때 파괴를 나타내지 않는다. 또한, 채널로부터 꺼내고 구부러진 배향으로부터 그의 이전의 편평한 배향으로 복귀하게 둔 때에, 본 발명의 아크릴-기반 조립체 층을 포함하는 라미네이트는 지속적인 변형을 나타내지 않고 오히려 편평하거나 거의 편평한 배향으로 신속하게 복귀한다. 일 실시 형태에서, 24시간 동안 유지하고 이어서 특히 약 50 mm 미만, 특히 약 20 mm 미만, 약 10 mm 미만 및 약 5 mm 미만, 더욱 특히 약 3 mm 미만의 곡률 반경으로 라미네이트를 유지하는 채널로부터 꺼냈을 때, 복합체는 채널로부터 라미네이트를 꺼낸 후 1시간 이내에 라미네이트, 라미네이트 굽힘점 및 복귀 표면 사이의 최종 각도가 약 50도 미만, 더욱 특히 약 40도 미만, 약 30도 미만 및 약 20도 미만, 더욱 특히 약 10도 미만인 거의 편평한 배향으로 복귀한다. 다시 말해, 접힌 라미네이트의 편평한 부분들 사이의 끼인각은 채널 내에서 0도로부터 라미네이트를 채널로부터 꺼낸 후 1시간 이내에 약 130도 이상, 특히 약 140도 초과, 약 150 도 초과, 및 약 160 도 초과, 더욱 특히 약 170도 초과의 각도로 된다. 이러한 복귀는 바람직하게는 내구성 시험 조건에 대한 노출 후를 포함하는 정상 사용 조건 하에서 얻어진다.

[0032] 상기에 기재된 정적 접힘 시험 거동에 더하여, 아크릴-기반 조립체 층과 접합된 제1 기재 및 제2 기재를 포함하는 라미네이트는 동적 접힘 시뮬레이션 시험 동안 좌굴 또는 탈층과 같은 파괴를 나타내지 않는다. 일 실시 형태에서, 라미네이트는 약 50 mm 미만, 특히 약 20 mm 미만, 약 10 mm 미만, 및 약 5 mm 미만, 더욱 특히 약 3 mm 미만의 곡률 반경으로 약 10,000 접힘 사이클 초과, 특히 약 20,000 접힘 사이클 초과, 약 40,000 접힘 사이클 초과, 약 60,000 접힘 사이클 초과, 및 약 80,000 접힘 사이클 초과, 더욱 특히 약 100,000 접힘 사이클 초

과의 자유 굽힘 모드 (즉, 맨드릴이 사용되지 않음)에서의 동적 접힘 시험에 대한 모든 사용 온도 (-30°C 내지 90°C) 사이에서 파괴 사전을 나타내지 않는다.

[0033] 가요성 라미네이트를 형성하기 위하여, 제1 기재와 제2 기재 사이에 본 발명의 조립체 층을 위치시켜 제1 기재를 제2 기재에 접착시킨다. 다층 스택을 제조하기 위해 추가적인 층이 또한 포함될 수 있다. 이어서, 압력 및 /또는 열을 가하여 가요성 라미네이트를 형성한다.

[0034] 실시예

[0035] 본 발명의 범주 내의 많은 수정 및 변경이 당업자에게 명확할 것이기 때문에 본 발명은 단지 예시로서 의도되는 후속하는 실시예에서 더욱 자세히 설명된다. 달리 언급되지 않는 한, 하기 실시예에 보고된 모든 부, 백분율, 및 비는 중량 기준이다.

[0036] [표 1]

재료

약어	명칭	공급처
2-EHA	2-에틸헥실 아크릴레이트	미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Co.)
IBOA	아이소보르닐 아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 애스턴 소재의 사토머(Sartomer)
nBA	n-부틸 아크릴레이트	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corporation)
nHA	n-헥실 아크릴레이트	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션
2ODA	2-옥틸-1-데실 아크릴레이트	미국 특허 제 8,137,807 호에 따라 제조됨
DDA	도데실 아크릴레이트	미국 특허 출원 공개 제 2013-0260149 호에 따라 제조됨
HEA	하이드록시에틸 아크릴레이트	미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니
HBA	하이드록시부틸 아크릴레이트	미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America)
TDDM	3-자도메칠 메르캅탄	미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니
바조 67	2,2'-아조비스-(2-메틸부탄이트릴)	미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 컴퍼니
D1173	다로큐르 1173	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션
EtAc	에틸 아세테이트	미국 펜실베이니아주 래드너 소재의 브이더블유알 인터내셔널, 엘엘씨(VWR International, LLC)
TH130	테르펜 페놀성 접착부여제	일본 하로시마 소재의 야스하라 캐미칼(Yasuhara Chemical)
B(2EH)S	비스(2-에틸헥실)세파카이트	미국 메사추세츠주 워드 헐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)

[0037]

시험 방법 1. 광학 특성

[0038] 투과 모드에서 헌터랩(HunterLab; 미국 버지니아주 레스턴 소재) 울트라스캔프로(UltrascanPro) 분광광도계를 사용하여 탁도 측정을 행하였다. 조립체 층을 이형-코팅된 캐리어 라이너들 (RF02N 및 RF52N, 대한민국 소재의 에스케이씨 하스(SKC Haas)) 사이에 코팅하고 대략 5 cm 폭 × 10 cm 길이로 절단하고, 그 두께를 측정하였다. 캐리어 라이너 중 하나를 제거하고, 샘플을 1 mm 두께의 투명한 유리에 라미네이팅하였다. 이어서, 다른 라이너를 제거하고 광학적으로 투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET, 대한민국 소재의 에스케이씨 하스로부터의 스카이롤(Skyrol) SH-81)의 2 밀 두께의 층을 조립체 층 상에 라미네이팅하였다. 샘플을 울트라스캔프로 분광광도계에 배치하여 PET/OCA/유리 조립체를 통한 투과율 및 색을 측정하였다. 추가적인 샘플을 제조하고 65°C 및 90% 상대 습도로 설정된 챔버 내에서 800시간 동안 노화시켰다. 습도 챔버로부터 샘플을 꺼내고 냉각되게 한 후에, 탁도 측정을 다시 수행하였다. 전형적으로, 광학 응용을 위해 허용가능한 샘플은 탁도 값이 약 5% 미만, 특히 약 2% 미만이고 b* 색 값이 약 5 미만일 것이다.

시험 방법 2. 동적 기계적 분석

[0039] 동적 기계적 분석을 사용하여 온도의 함수로서의 모듈러스를 조사할 뿐만 아니라 재료의 유리 전이 온도 (T_g)를 결정하였다. 조립체 층의 8 mm 직경 × 약 1 mm 두께 디스크를 DHR 평행판 레오미터 (미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments))의 탐침들 사이에 배치하였다. -45°C로부터 50°C까지 3°C/min으로 램핑(ramping)하여 온도 스캔을 수행하였다. 이러한 램핑 동안, 샘플을 1 Hz의 주파수 및 대략 0.4%의 변형률로 오실레이팅시켰다. 선택된 주요 온도에서 전단 저장 모듈러스 (G')를 기록하였다. $\tan \delta$ 텔타 대 온도 프로파일에서의 피크로서 재료의 T_g 를 또한 결정하였다. 전형적인 사용 온도 범위에 걸쳐 조립체 재료의 충분한 컴플라이언스를 보장하기 위하여, 전단 저장 모듈러스는 상기에 기재된 시험을 사용하여 측정할 때 약 -20°C 내지 약 40°C의 전체 온도 범위에 걸쳐 약 2 MPa 미만인 것이 바람직하다.

시험 방법 3. 크리프 시험

[0040] 8 mm 직경 × 0.25 mm 두께 디스크를 DHR 평행판 레오미터에 배치하고 5초 동안 95 kPa의 전단 응력을 인가하여 조립체 층 샘플을 크리프 시험하였고, 이때, 인가된 응력을 제거하고 60초 동안 고정구에서 샘플이 회복되게 두

었다. 5초에서의 피크 전단 변형 및 60초 후의 변형 회복률의 양을 기록하였다. 응력의 인가 후 임의의 시점에서의 전단 크리프 컴플라이언스 (J)는 그 시점의 전단 변형을 인가된 응력으로 나눈 비로서 정의된다. 조립체 층 내의 충분한 컴플라이언스를 보장하기 위하여, 상기에 기재된 시험에서 하중을 적용한 후의 피크 전단 변형은 약 200% 초파인 것이 바람직하다. 더욱이, 가요성 조립체 내의 재료 크리프를 최소화하기 위하여, 인가된 응력 제거된 후 60초에서 재료는 약 50% 변형을 초과하여 회복되는 것이 바람직하다. 퍼센트 회복 가능 변형률은 $((S_1 - S_2)/S_1) * 100$ 으로 정의되며, 여기서 S_1 은 응력 인가 후 5초에서 피크에서 기록된 전단 변형이고 S_2 는 인가된 응력 제거 후 60초에서 측정된 전단 변형이다.

시험 방법 4. 응력 완화 시험

[0044] 8 mm 직경 \times 0.25 mm 두께 디스크를 DHR 평행판 레오미터에 배치하고 900%의 전단 변형을 인가하여, 조립체 층의 샘플에 대해 응력 완화 시험을 행하였다. 이러한 변형으로부터 생성된 피크 응력뿐만 아니라 5분의 기간에 걸친 응력 감쇠를 기록하였다. 응력 완화는 하기 식에 의해 계산하였다: $(1 - (S_f - S_p)) * 100\%$. 여기서, S_p 및 S_f 는 피크 및 최종(5분) 점에서 기록된 전단 응력이다.

시험 방법 5. T-박리 시험

[0045] 대략 0.05 mm 두께의 조립체 층을 두께가 0.075 mm인 2개의 프라이밍된 폴리에스테르 층들 사이에 라미네이팅하였다. 이 라미네이트로부터, 시험을 위해 1인치 폭 \times 6인치 길이의 스트립을 절단하였다. 각각의 스트립의 단부들을 인스트론(Instron) (미국 매사추세츠주 노르우드 소재의 인스트론)의 인장 그립들 내에 배치하였다. 이어서, 구조물을 50 mm/min의 속도로 박리하면서 박리 접착력 (그램 단위)을 측정하였다. 각각의 예에 대해 3회의 박리 시험을 수행하였고, 얻어진 박리력을 평균하였다.

시험 방법 6. 정적 접힘 시험

[0046] 조립체 층의 2 밀 두께 섹션을 1.7 밀의 폴리이미드 (PI) 시트들 사이에 라미네이팅하여 3층 구조물을 제조하고, 이어서 5 인치 길이로 절단하였다. 추가적으로, 2 밀 조립체 층 및 1.7 밀 PI를 사용하여 유사한 방식으로 PI/AS/PI/AS/PI로 구성된 5층 구조물을 또한 제조하였다. PI의 층들 사이에 4 및 6 밀 두께 조립체 층을 사용하여 유사한 방식으로 라미네이트 구조물을 또한 제조하였다. 이어서 샘플을 3 mm 곡률 반경 둘레로 구부리고 24시간 동안 그 상태로 유지하였다. 24시간 후에, 샘플을 관찰하여, 접착제의 좌굴 또는 탈층을 전혀 나타내지 않으면 정적 유지 시험에 합격하였다. 또한, 24시간 후에 샘플을 해제하고 회복되게 두었고, 평면에 대해 90도 및 45도 각도 (즉, 각각 90도, 135도의 끼인각)를 달성하는 데 필요한 시간뿐만 아니라 3분 종료 시의 최종 각도(Θ)를 기록하였다. 일부 경우에, 샘플은 3분의 시험 시간 이내에 평면에 대해 45도 또는 심지어 90도로 회복할 수 없었다. 이러한 샘플에 대해, 그러한 기간에 달성되는 최저 값에서 최종 각도를 기록하였다. -20°C의 온도에서 24시간의 기간 동안 샘플을 유지하여 정적 접힘 시험을 또한 반복하였다.

시험 방법 7. 동적 접힘 시험

[0047] 2 밀 두께 조립체 층으로부터 라이너를 제거하고 재료를 2개의 1.7 밀 폴리이미드 시트들 사이에 라미네이팅하여 3층 구조물을 제조하였다. 이어서, 이 라미네이트를 5" 길이 \times 1" 폭으로 절단하였다. 2 밀 조립체 층 및 1.7 밀 PI를 사용하여 유사한 방식으로 PI/AS/PI/AS/PI로 구성된 5층 구조물을 또한 제조하였다. 180도 (즉, 샘플이 구부리지지 않음)에서 0도 (즉, 샘플이 이제 접힘)로 회전하는 2개의 접힘 테이블을 갖는 동적 접힘 장치에 샘플을 장착하고, 약 6 사이클/분의 시험 속도로 100,000 사이클을 진행하였다. 5 mm의 굽힘 반경은 폐쇄된 상태 (0도)에서 2개의 강성 플레이트들 사이의 간극에 의해 결정하였다. 곡률을 안내하기 위해 맨드릴을 사용하지 않았다 (즉, 자유 굽힘 방식을 사용하였다). 접힘은 실온에서 행하였다.

시험 방법 8. 분자량 분포의 결정

[0048] 생성된 중합체의 분자량 분포를, 통상적인 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 특징지었다. 워터스 코포레이션(Waters Corporation; 미국 매사추세츠주 밀포드 소재)으로부터 입수한 GPC 장비는 고압 액체 크로마토그래피 펌프 (모델 1515HPLC), 오토-샘플러 (모델 717), UV 검출기 (모델 2487), 및 굴절률 검출기 (모델 2410)를 포함하였다. 크로마토그래프는 배리언 잉크.(Varian Inc.; 미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재)로부터 입수 가능한 2개의 5 마이크로미터 PLgel MIXED-D 칼럼을 구비하였다.

[0049] 중합체 또는 건조된 중합체 재료를 테트라하이드로푸란 중에 0.5% (중량/부피)의 농도로 용해시키고, 브이더블 유알 인터내셔널(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 입수 가능한 0.2 마이크로미터 폴리테트라플루오로에틸렌 필터를 통해 여과하여, 중합체 용액의 샘플을 제조하였다. 생성된 샘플을 GPC에 주입하고 35°C에서

유지된 칼럼을 통해 분당 1 밀리리터의 속도로 용리시켰다. 선형 최소 자승 적합 분석(linear least squares fit analysis)을 사용하여 폴리스티렌 표준물로 시스템을 보정하여 보정 곡선을 확립하였다. 이러한 표준 보정 곡선에 대비하여 각각의 샘플에 대해 중량 평균 분자량 (M_w) 및 다분산 지수 (polydispersity index; 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 것)를 계산하였다.

[0055] 실시예 1 내지 실시예 6: 용매계 조립체 총 샘플의 제조.

하기 표 2에 제공된 조성에 따라 조립체 총 필름을 제조하였다. 실시예 1에서는, 40 g의 2EHA, 10 g의 HBA, 0.05 g의 바조 67, 0.025 g의 TDDM, 및 50 g의 에틸 아세테이트를 유리 병에 첨가하였다. 내용물을 혼합하고 질소로 2분 동안 퍼짐한 후에 밀봉하고 60°C에서 24시간 동안 론드로미터(Laundrometer) (미국 사우스 캐롤라이나주 록 힐 소재의 에스디엘 아틀라스(SDL Atlas)) 회전 수조에 넣었다. 24시간 후에, GPC를 사용하여 샘플을 분석하여, 중합체가 465 kDa의 M_w 및 5.75의 다분산 지수를 갖는 것으로 결정하였다. 이어서, 0.037 g의 N3300 가교결합제를 이 용액에 첨가하고 2시간 동안 혼합한 후에, 5 밀의 간극으로 나이프 코팅기를 사용하여, 50 마이크로미터 두께의 RF02N 실리콘 처리된 폴리에스테르 이형 라이너 (대한민국 소재의 에스케이씨 하스) 상에 용액을 코팅하였다. 코팅된 샘플을 오븐 내에 70°C에서 24시간 동안 둔 후에, T50 실리콘 처리된 폴리에스테르 이형 라이너 (미국 소재의 솔루티아(Solutia))의 상부 캐리어 층을 조립체 층에 라미네이팅하였다. 표 2에 제공된 제형을 사용하여 실시예 2 내지 실시예 6과 비교예 CE1 및 비교예 CE2에 대해 이러한 절차를 반복하였다.

[0057] [표 2]

용매계 조립체 총 샘플의 제조.

예	2-EHA g	DDA g	2ODA g	HBA g	HEA g	EtAc g	V67 g	TDDM g	N3300 g	M_w kDa
CE1			42.5		7.5	50	0.05	0	0.075	550
CE2		42.5			7.5	50	0.05	0.055	0.075	409
1	40			10		50	0.05	0.055	0.025	465
2	40			10		50	0.05	0.055	0.075	465
3	40			10		50	0.05	0.055	0.125	465
4	40			10		50	0.05	0.055	0.21	465
5		40		10		50	0.05	0.055	0.125	432
6			40	10		50	0.05	0.055	0.125	455
7	42.5			7.5	50	0.05	0.055	0.15		449

[0058] 실시예 7 내지 실시예 20: 무용매계 조립체 총 샘플의 제조.

실시예 7에 대해 상세하게 제공된 하기 절차를 사용하여 표 3에 제공된 제형에 따라 조립체 총 필름을 또한 제조하였다. 투명 유리병에서, 80 g의 2-EHA, 20 g의 HBA 및 0.02 g의 D1173 광개시제를 혼합하였다. 샘플을 질소로 5분 동안 퍼짐하고, 코팅 가능한 점도 (약 2000 cP)가 달성될 때까지 360 nm LED 광원으로부터의 저강도 (0.3 mW/cm²) UV에 노출시켰다. LED 광원을 끄고 공기로 퍼짐하여 중합을 정지시켰다. 이어서, 추가적인 0.18 g의 D1173 광개시제 및 0.01 g의 HDDA 가교결합제를 표 3에 표시된 바와 같은 제형에 첨가하고 하룻밤 혼합하였다. 이어서, 달리 명시되지 않는 한 2 밀의 OCA 코팅 두께를 얻기 위한 설정 간극으로 나이프 코팅기를 사용하여, 점성 중합체 용액을 실리콘 처리된 폴리에스테르 이형 라이너, RF02N과 T50 사이에 코팅하였다. 이어서, 블랙라이트 램프(blacklight lamp)로 이러한 구조물을 1500 mJ/cm²의 총 선량의 UV-A로 조사하였다. 비교예는 CE3로 열거되어 있다.

[0061]

[표 3]

무용매계 조립체 총 샘플의 제조.

예	코팅 가능한 시립의 제조						시립 후 첨가			
	2-EHA	DDA	ODA	HBA	IBOA	D1173	D1173	HDDA	TH130	B(2EH)S
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
CE3	53			14	33	0.02	0.18	0.01		
8	80			20		0.02	0.18	0.01		
9/9b	80			20		0.02	0.18	0.02		
10	80			20		0.02	0.18	0.04		
11	80			20		0.02	0.18	0.06		
12	80			20		0.02	0.18	0.08		
13/13b	80			20		0.02	0.18	0.20		
14	64			16	20	0.02	0.18	0.01		
15	72			18		0.02	0.16	0.018	10	
16	64			16		0.02	0.14	0.016	20	
17		80		20		0.02	0.18	0.06		
18	30		50	20		0.02	0.20	0.01		
19	25		55	20		0.02	0.18	0.06		
20			64	16		0.02	0.14	0.016	20	
21	80			20		0.04	0.20	0.10		8

[0062]

실시예 1 내지 실시예 19 및 비교예 CE1, 비교예 CE2, 및 비교예 CE3을 상기에 기재된 시험 방법 2 내지 시험 방법 4에 기재된 바와 같이 T_g , 모듈러스, 전단 크리프, 및 응력 완화 특성에 대해 시험하였다. 데이터가 하기 표 4에 기록되어 있다.

[0064]

[표 4]

유동학적 데이터

예	T_g	전단 모듈러스 (G')				전단 크리프		전단 응력 완화		
		40°C	20°C	0°C	-20°C	95 kPa 응력에서의 변형률	60 초에서 의 회복률	900% 변형률에서의 응력	10 초에서 의 회복률	300 초에서 의 회복률
		°C	kPa	kPa	kPa	%	%	kPa	%	%
CE1	-31	4.5	8.5	18.4	65.9	10300	0	NT	NT	NT
CE2	-27	9.7	21.0	55.5	348.9	6300	5	NT	NT	NT
CE3	-11.6	61.4	109.5	490	5578.3	400	94	222.7	19	8
1	-35.8	20.0	35.1	69.7	233.1	2460	66	NT	NT	NT
2	-36.2	22.0	36.1	67.7	222.4	1400	86	NT	NT	NT
3	-35	22.8	34.3	61.4	204.2	780	85	NT	NT	NT
4	-36.4	30.1	42.9	72.1	228.1	620	98	NT	NT	NT
5	-30.8	11.7	20.7	45.6	203.0	1170	81	NT	NT	NT
6	-30.4	5.4	9.2	18.8	65.1	1990	81	NT	NT	NT
7	-32.9	20.8	35.4	65.9	248.2	1670	91	NT	NT	NT
8	-38.5	36.6	49.5	71.9	187.2	1180	92	152.8	22	12
9	-39.6	32.7	44.4	66.0	168.9	1340	82	229.4	26	15
10	-39.4	35.0	46.1	67.8	174.7	1350	73	240.6	32	19
11	-39.1	34.3	44.2	63.6	159.6	970	90	NT	NT	NT
12	-39.7	34.6	43.1	60.5	148.1	820	89	253.6	38	21
13	-39.9	55.2	60.6	75.9	166.4	270	99	311.5	42	11
14	-25	41	57.2	124	910.8	830	87	243.2	18	9
15	-33.5	24.8	41.1	82	350.3	1880	82	204.9	11	4
16	-21.3	19.3	34.2	129.2	1344.7	2006	78	NT	NT	NT
17	-35.5	22.8	30.2	48.9	163.1	1050	85	NT	NT	NT
18	-40.8	29.9	40.2	54.1	114.1	1920	82	161.1	16	9
19	-41.3	20.0	26.2	39.5	98.9	1290	85	NT	NT	NT
20	-27.8	10	22.8	68.2	511.9	1060	78	158.9	4	1
21	-49.4	27.2	32.4	42.2	71.7	668	93	192	39	19

NT: 시험되지 않음

[0065]

[0066]

실시예 8 내지 실시예 20 및 비교예 CE3을 시험 방법 1, 시험 방법 5, 및 시험 방법 6에 따라 광학 특성, 인장 연신율, 및 T-박리 접착력에 대해 시험하였고, 그 결과가 표 5에 제공되어 있다. T-박리 파괴 모드는 접착 (Ad), 응집 (Co), 또는 전사 (Tr, 약간의 응집 파괴/고스팅(ghosting))로 보고한다.

[0067]

[표 5]

접착력 및 광학 특성.

예	T-박리		광학 특성	
	g/cm	과과	b*	탄도
				%
CE3	1320	Ad	0.45	0.75
8	576	Ad	0.42	0.7
9	245.3	Ad	0.39	0.6
10	198	Ad	NT	NT
11	183.5	Ad	NT	NT
12	147.5	Ad	0.4	0.6
13	147.7	Ad	0.43	0.8
14	838	Ad	0.43	0.75
15	733	Ad	0.45	0.70
16	1360	Tr	0.45	0.70
17	173	Ad	0.4	0.65
18	331	Ad	NT	NT
19	127.5	Ad	0.42	0.6
20	760	Tr	0.47	0.8

[0068]

모든 샘플을 시험 방법 6에 의해 지시된 바와 같이 정적 굽힘 조건 하에서 시험하였고, 선택된 샘플을 시험 방법 7에 기재된 바와 같이 동적 굽힘 성능에 대해 시험하였다. 결과가 하기 표 6에 제공되어 있다.

[0070]

[표 6]

정적 및 동적 굽힘 성능.

예	OCA 총(늘)의 두께 (밀)	24 시간 정적 굽힘			정적 굽힘 회복률				동적 굽힘 시험	
		굽힘 반경 3 mm			반경	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 45^\circ$	3 분에서의 θ (도)	25°C	
		25°C	25°C	-20°C					100,000 사이클	
		3 중	5 중	5 중	mm	s	s		3 중	5 중
CE1	2	NT	NT	NT	5	30	141	15.8	NT	NT
CE2	2	NT	NT	NT	5	NA	NA	93	NT	NT
CE3	2	합격	합격	불합격	5	NA	NA	100	NT	NT
1	2	합격	NT	NT	5	NA	NA	120	NT	NT
2	2	합격	NT	NT	5	5	100	31.3	NT	NT
3	2	합격	NT	NT	5	1	10	15.4	NT	NT
4	2	합격	NT	NT	5	0.2	1	6.3	NT	NT
5	2	합격	NT	NT	5	1	8	0	NT	NT
6	2	합격	NT	NT	5	1	8	0	NT	NT
7	2	NT	NT	NT	5	72	NA	75	NT	NT
8	2	합격	합격	합격	5	45	NA	80	합격	합격
9	2	합격	합격	합격	5	1	120	43.4	NT	NT
9b	4	불합격	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
10	2	합격	NT	NT	5	0.5	24	35.7	NT	NT
11	2	합격	NT	NT	5	0.1	0.7	15.5	NT	NT
12	2	합격	합격	합격	5	0	0.3	12.3	합격	합격
13	2	합격	NT	NT	5	0.1	18	30	NT	불합격
13b	6	불합격	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
14	2	합격	NT	NT	5	120	NA	85	NT	NT
15	2	합격	NT	NT	5	NA	NA	110	NT	NT
16	2	합격	합격	합격	5	NA	NA	120	합격	불합격
17	2	합격	합격	합격	5	0.1	4	23.6	NT	합격
18	2	합격	합격	합격	5	35	NA	60	합격	합격
19	2	합격	합격	합격	5	0.1	11	28.1	NT	합격
20	2	합격	NT	NT	5	180	NA	90	NT	NT
21	2	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT

NT: 시험되지 않음

NA = 달성되지 않음: 샘플이 3 분 시험 동안 표시된 각도 (θ)로 복귀하지 않았음.

[0071]

[0072]

[표 7]

다양한 인가된 응력에 걸친 실시예 13 및 실시예 18의 크리프 시험.

실시 예 13	응력 (kPa)	컴플라이언스 (1/Pa)	60 초에서의 회복률
	60	4.53E-05	94.9%
	70	4.41E-05	97.0%
	80	4.46E-05	96.2%
	90	5.42E-05	86.7%
	95	6.80E-05	77.8%
	125	6.25E-05	85.4%
	150	6.71E-05	69.4%
	175	6.70E-05	66.8%
	190	6.38E-05	66.6%
	200	7.07E-05	60.0%
	250	과속 애러	
	500	과속 애러	
실시 예 18	95	3.37E-04	65.0%
	100	3.73E-04	54.4%
	125	3.57E-04	40.9%
	175	2.82E-04	44.3%

[0073]

[0074]

본 발명이 바람직한 실시 형태를 참조하여 기재되었지만, 당업자는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 형태 및 상세 사항에 있어서 변경이 이루어질 수 있음을 인식할 것이다.