



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월29일
(11) 등록번호 10-2306588
(24) 등록일자 2021년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/00 (2018.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01) C09J 175/16 (2006.01)
G02B 1/14 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09J 7/00 (2021.08)
C09J 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0117866
(22) 출원일자 2018년10월02일
심사청구일자 2019년11월07일
(65) 공개번호 10-2020-0038142
(43) 공개일자 2020년04월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170140221 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
남이리나
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
김원
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 14 항

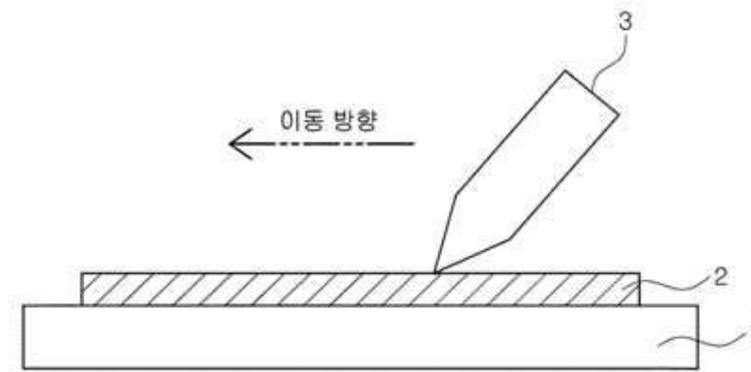
심사관 : 기광용

(54) 발명의 명칭 점착성 보호 필름 및 이를 포함하는 광학 부재

(57) 요약

우레탄 수지; 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상; 및 광개시제를 포함하는 조성물로 형성되는 점착성 보호 필름으로서, 상기 점착성 보호 필름은 UV 조사 전 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 5 gf/inch 내지 25gf/inch이고, 상기 점착성 보호 필름은 UV 조사 후 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 0.5 gf/inch 내지 5 gf/inch인 것인, 점착성 보호 필름 및 이를 포함하는 광학 부재가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09J 175/04 (2013.01)

C09J 175/16 (2013.01)

G02B 1/14 (2020.05)

C09J 2301/312 (2020.08)

(72) 발명자

김일진

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

박봉수

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

서유진

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

조성훈

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

(56) 선행기술조사문헌

JP2018095770 A

JP2018002787 A

JP05967340 B1

KR1020170114642 A

KR1020170023716 A

KR101075373 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

우레탄 수지; 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상; 및 광 개시제를 포함하는 조성물로 형성되는 점착성 보호 필름으로서,

상기 점착성 보호 필름은 UV 조사 전 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 5 gf/inch 내지 25gf/inch이고,
 상기 점착성 보호 필름은 UV 조사 후 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 0.5 gf/inch 내지 5 gf/inch이고,
 상기 우레탄 수지는 비-(메트)아크릴레이트형 우레탄 수지를 포함하는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 점착성 보호 필름은 하기 식 1의 박리력 변화율이 50% 이상인 것인, 점착성 보호 필름:

<식 1>

$$\text{박리력 변화율} = (\text{PS1}-\text{PS2})/\text{PS1} \times 100$$

(상기 식 1에서, PS1은 UV 조사 전 25℃에서 점착성 보호 필름의 유리판에 대한 박리력(단위:gf/inch),

PS2는 UV 조사 후 25℃에서 점착성 보호 필름의 유리판에 대한 박리력(단위:gf/inch)).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 점착성 보호 필름은 길이 x 폭 (150mm x 25mm)의 직사각형 시편 중 끝 단부를 접촉 면적 길이 x 폭 (50mm x 25mm)으로 하여 아크릴 판에 점착시키고 상기 점착성 보호 필름의 다른 끝 단부를 상기 아크릴 판으로부터 20° 각도가 되도록 위치시킨 다음 상기 다른 끝 단부를 상기 아크릴 판 방향으로 놓았을 때 상기 점착성 보호 필름이 상기 아크릴 판에 완전히 점착되는 시간이 10초 미만인 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 우레탄 수지는 폴리프로필렌 글리콜로부터 유래되는 반복 단위 및 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 갖는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 우레탄 수지는 지방족 사슬형 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 갖지 않는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 우레탄 수지는 말단에 이소시아네이트기는 없고 말단에 수산기가 있는 제1우레탄 수지 및 말단에 수산기는 없고 말단에 이소시아네이트가 있는 제2우레탄 수지의 혼합물을 포함하는 것인, 점착성 보호

필름.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1우레탄 수지 및 상기 제2 우레탄 수지의 총합 100중량부 중 상기 제1우레탄 수지는 20중량부 내지 80중량부, 상기 제2우레탄 수지는 20중량부 내지 80중량부로 포함되는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 조성물은 말단에 (메트)아크릴레이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트형 제3우레탄 수지를 더 포함하는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트형 제3우레탄 수지는 폴리프로필렌 글리콜로부터 유래되는 반복 단위 및 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 갖는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 제1우레탄 수지, 상기 제2우레탄 수지, 상기 제3우레탄 수지의 총합 100중량부 중 상기 제1우레탄 수지는 20중량부 내지 70중량부, 상기 제2우레탄 수지는 10중량부 내지 60중량부, 상기 제3우레탄 수지는 10중량부 내지 60중량부로 포함되는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상은 상기 우레탄 수지 100중량부에 대해 1중량부 내지 50중량부로 포함되는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 점착성 보호 필름은 리워크제, 경화 촉매, 대전방지제 중 1종 이상을 더 포함하는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 조성물은 이소시아네이트형 열경화제를 포함하지 않는 것인, 점착성 보호 필름.

청구항 15

광학 필름; 및

상기 광학 필름의 일면에 형성된 제1항 내지 제5항, 제7항 내지 제14항 중 어느 한 항의 점착성 보호 필름을 포함하는 것인 광학 부재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 점착성 보호 필름 및 이를 포함하는 광학 부재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광학표시장치는 유기발광소자 등을 포함하는 디스플레이 소자를 포함한다. 종래 유기발광소자는 기판으로 유리판을 포함한다. 그러나, 최근, 웨어러블(wearable) 또는 폴더블(foldable) 장치에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 관심에 부합하여, 유기발광소자의 기판을 유리판에서 플라스틱 소재의 필름으로 대체하고자 하는 시도가 진행되고 있다.

[0004] 플라스틱 소재의 필름은 유리판에 비하여 박막이고 유연하다. 플라스틱 소재의 필름 기판의 패널은 기계적 물성이 좋지 않아서 광학표시장치 제조 공정에서 보호 필름으로 보호될 필요가 있다. 종래 유리판을 보호하는 보호 필름을 플라스틱 소재의 필름의 보호필름으로 사용하기에 한계가 있었다. 플라스틱 소재의 필름을 보호하는 보호필름을 플라스틱 소재의 필름으로부터 제거시 박리력이 높을 경우 플라스틱 소재의 필름을 포함하는 패널이 손상이 될 수 있다. 특히, 플라스틱 소재의 필름은 유리판에 비하여 유연하므로, 보호필름 박리시 손상되기 쉽다. 따라서, 플라스틱 소재의 필름에 대한 박리력이 낮아서 플라스틱 소재의 필름으로부터 박리하더라도 플라스틱 소재의 필름을 포함하는 패널에 대해 손상이나 형상의 변화가 적게 할 수 있는 보호필름이 요구된다.

[0005] 본 발명의 배경기술은 한국공개특허 제2007-0055363호에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 UV 조사 전에는 피착체에 대한 박리력이 높고 UV 조사 후에는 동일 피착체에 대한 박리력이 낮은, 점착성 보호 필름을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 재단시 점착층의 날림, 끌림, 분산 등이 없어 재단성이 우수한, 점착성 보호 필름을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 피착체에 점착시 피착체에 대한 웨팅성이 우수하고 기포가 들어가지 않아서 재단시 공정성 등이 우수한, 점착성 보호 필름을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 UV 조사 후 피착체로부터 박리시 피착체의 표면을 손상시키지 않는, 점착성 보호 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 점착성 보호 필름은 우레탄 수지; 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상; 및 광 개시제를 포함하는 조성물로 형성되는 점착성 보호 필름으로서, 상기 점착성 보호 필름은 UV 조사 전 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 5gf/inch 내지 25gf/inch이고, 상기 점착성 보호 필름은 UV 조사 후 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 0.5gf/inch 내지 5 gf/inch이 될 수 있다.

[0013] 본 발명의 광학 부재는 광학 필름 및 상기 광학 필름의 적어도 일면에 형성된 본 발명의 점착성 보호 필름을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은 UV 조사 전에는 피착체에 대한 박리력이 높고 UV 조사 후에는 동일 피착체에 대한 박리력이 낮은, 점착성 보호 필름을 제공하였다.

[0016] 본 발명은 재단시 점착층의 날림, 끌림, 분산 등이 없어 재단성이 우수한, 점착성 보호 필름을 제공하였다.

[0017] 본 발명은 피착체에 점착시 피착체에 대한 웨팅성이 우수하고 기포가 들어가지 않아서 재단시 공정성 등이 우수한, 점착성 보호 필름을 제공하였다.

[0018] 본 발명은 UV 조사 후 피착체로부터 박리시 피착체의 표면을 손상시키지 않는, 점착성 보호 필름을 제공하였다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 실시예와 비교예의 점착성 보호 필름의 재단성을 평가하는 방법의 모식도이다.
- 도 2는 실시예와 비교예의 점착성 보호 필름의 웨팅 속도를 평가하는 방법의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 하기 실시예에 의해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0022] 본 명세서에서 "(메트)아크릴"은 아크릴 및/또는 메타아크릴을 의미할 수 있다. 본 명세서에서 "공중합체"는 올리고머, 폴리머 또는 수지를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 발명자는 UV 조사 전에는 피착체에 대한 박리력(peel strength)이 높다가 UV 조사 후에는 UV 조사 전 대비 상대적으로 피착체에 대한 박리력이 낮아지며, 재단성과 피착체에 대한 웨팅성이 우수한 점착성 보호 필름을 구현하기 위해 연구한 결과, 본 발명의 점착성 보호 필름을 개발하고 본 발명을 완성하였다. 본 발명의 점착성 보호 필름을 피착체에 점착시켰을 때, 점착성 보호 필름만으로 피착체를 보호할 수 있고 점착성 보호 필름과 피착체 사이에 기포 등이 들어가지 않아서 추가적인 장비 없이 점착성 보호 필름과 피착체의 적층체를 소정의 크기로 재단할 수 있으며 재단시 점착성 보호 필름의 미세 입자들의 날림, 끌림, 분산 등이 없어 공정성을 좋게 할 수 있다. 한편, UV 조사 후에는 피착체에 대한 박리력이 낮아짐에 따라 피착체로부터 박리시 피착체의 변형, 손상 등을 막을 수 있다.
- [0024] 본 명세서에서 "피착체"는 유리판은 물론, 폴리이미드 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 등으로 형성된 플라스틱 필름을 포함할 수 있다.
- [0025] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 점착성 보호 필름을 설명한다.
- [0026] 점착성 보호 필름은 UV 조사 전 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 5gf/inch 내지 25gf/inch이 될 수 있다. 상기 범위에서, 추가적인 보호 필름 없이 피착체에 점착되어 피착체를 보호할 수 있고, UV 조사에 의해 피착체로부터 쉽게 박리될 수 있는 박리력 범위에 용이하게 도달할 수 있다.
- [0027] 점착성 보호 필름은 UV 조사 후 25℃에서 유리판에 대한 박리력이 UV 조사 전 유리판에 대한 박리력 대비 현저하게 낮아질 수 있다. 이를 통해서, 피착체에 점착된 후 피착체로부터 쉽게 박리될 수 있고 박리시 피착체의 변형과 손상 등을 막을 수 있다. 상기 "UV 조사"는 점착성 보호 필름 단위 면적(1mm²) 당 총 에너지 100mJ/cm² 내지 1000 mJ/cm²으로 조사하는 것을 의미할 수 있다.
- [0028] 일 구체예에서, 하기 식 1의 박리력 변화율이 50% 이상, 예를 들면 60% 내지 95%가 될 수 있다: 상기 범위에서, UV 조사 전과 UV 조사 후 박리력이 적절하여 본 발명의 효과를 충분히 낼 수 있다:
- [0029] <식 1>
- [0030] 박리력 변화율 = (PS1-PS2)/PS1 x 100
- [0031] (상기 식 1에서, PS1은 UV 조사 전 25℃에서 점착성 보호 필름의 유리판에 대한 박리력(단위:gf/inch),
- [0032] PS2는 UV 조사 후 25℃에서 점착성 보호 필름의 유리판에 대한 박리력(단위:gf/inch))
- [0033] 다른 구체예에서, UV 조사 후 유리판에 대한 박리력은 0.5 gf/inch 내지 5 gf/inch, 구체적으로 1 gf/inch 내지 3.5 gf/inch가 될 수 있다. 상기 범위에서, 피착체로부터 박리시 피착체의 손상, 변형 없이 용이하게 박리될 수 있다.
- [0034] 점착성 보호 필름은 길이 x 폭 (150mm x 25mm)의 직사각형 시편 중 끝 단부 길이 x 폭 (50mm x 25 mm)을 아크릴 판에 점착시키고 점착성 보호 필름의 다른 끝 단부를 아크릴 판으로부터 20° 각도가 되도록 위치시킨 다음 상기 다른 끝 단부를 아크릴 판 방향으로 놓았을 때 점착성 보호 필름이 아크릴 판에 완전히 점착되는 시간이 10초 미만이 될 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름의 피착체에 대한 웨팅성이 좋을 수 있다.
- [0035] 점착성 보호 필름은 우레탄 수지; 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상; 및 광개시제를 포함하는 점착성 보호 필름용 조성물로 형성될 수 있고, 상기 우레탄 수지는 제1우레탄 수지와 제2우

레탄 수지의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0036] 상기 제1우레탄 수지는 분자 사슬 내에 1개 이상의 우레탄 결합을 함유하고, 말단에 수산기를 가지며, 말단에 이소시아네이트기는 가지지 않는 우레탄 수지를 포함할 수 있다. 상기 제2우레탄 수지는 분자 사슬 내에 1개 이상의 우레탄 결합을 함유하고, 말단에 이소시아네이트기를 가지며, 말단에 수산기는 가지지 않는 우레탄 수지를 포함할 수 있다. 이를 통해, 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지가 경화 촉매 등에 의해 우레탄 결합 및 경화 반응함으로써 점착성 보호 필름의 박리력을 높일 수 있다.
- [0037] 점착성 보호 필름용 조성물은 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지를 각각 제조한 후, 제조된 제1우레탄 수지, 제조된 제2우레탄 수지를 혼합하여 얻은 혼합물에, 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상과 광 개시제를 서로 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0038] 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지를 경화 촉매에 의해 경화 반응시켜 얻은 생성물에, 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상과 광 개시제를 혼합하여 제조된 조성물로 형성된 점착성 보호 필름은 도공성(도포성)이 좋지 않고 경화 촉매에 의해 경화가 되지 않음으로써 박리력이 낮아질 수 있다. 또한, 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지를 동일 반응계 내에서 동시에 제조한 후 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상과 광 개시제를 혼합하여 제조된 조성물로 형성된 점착성 보호 필름은 UV 조사 이후에도 박리력이 낮아지지 않고, 재단성, 피착체에 대한 웨팅성이 좋지 않을 수 있으며, 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지 간의 함량비를 맞추지 못하는 경우 조성물이 겔화될 수 있다.
- [0039] 제1 우레탄 수지와 제2우레탄 수지는 각각 말단에 (메트)아크릴레이트기는 가지지 않는 비-(메트)아크릴레이트형 우레탄 수지일 수 있다. 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지 중 1종 이상이 (메트)아크릴레이트를 갖는 경우, 피착체에 대한 웨팅성이 좋아지지 않거나 유연성이 저하되어 폴더블 디스플레이에 사용할 수 없는 문제점이 있을 수 있다.
- [0040] 제1우레탄 수지는 수평균 분자량(Mn)이 1,000 내지 20,000, 예를 들면 2,000 내지 10,000, 중량평균 분자량(Mw)이 5,000 내지 50,000, 예를 들면 10,000 내지 20,000, 다분산도가 1.1 내지 5.0, 예를 들면 1.5 내지 3.0 이 될 수 있다. 상기 범위에서, 제2우레탄 수지와와의 상용성과 조성물의 도포성이 우수하고 점착성 보호 필름의 광 투명성이 개선되는 효과가 있을 수 있다.
- [0041] 제1우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜, 이소포론 디이소시아네이트를 우레탄 반응시켜 제조될 수 있다. 폴리프로필렌글리콜을 사용함으로써 피착체에 대한 웨팅성이 좋을 수 있다. 이소포론 디이소시아네이트를 사용함으로써 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지가 잘 섞임으로써 상용성이 좋아, 점착성 보호 필름의 광 투명성을 높이고 겔화되는 것을 막을 수 있다. 따라서, 제1우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜로부터 유래되는 반복 단위, 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 포함할 수 있다. 폴리프로필렌글리콜에 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 사슬형 디이소시아네이트를 사용하여 제조된 제1우레탄 수지를 사용하는 경우 점착성 보호 필름의 웨팅성, 재단성 및 UV 전/후 박리력 조절성 좋지 않다. 제1우레탄 수지는 지방족 사슬형 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 갖지 않을 수 있다.
- [0042] 제1우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜, 이소포론디이소시아네이트를 사용해서 당업자에게 알려진 통상의 우레탄 반응에 의해 제조될 수 있다. 이때, 디부틸틴 디라우레이트 등의 주석계 경화 촉매가 사용됨으로써 우레탄 반응 속도를 높일 수 있다. 이소포론 디이소시아네이트의 총 NCO기 몰수에 대한 폴리프로필렌글리콜의 총 OH기 몰수의 비는 OH/NCO=1.01 내지 5.0, 바람직하게는 1.5 내지 2.5가 될 수 있다. 상기 범위에서, 말단에 이소시아네이트기는 없고 말단에 수산기가 있는 제1우레탄 수지를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0043] 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지의 총합 100중량부 중 제1우레탄 수지는 20중량부 내지 80중량부, 예를 들면 50중량부 내지 80중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 조성물의 경화 속도가 빨라지고 점착성 보호 필름의 웨팅성이 우수한 효과가 있을 수 있다.
- [0044] 제2우레탄 수지는 수평균 분자량(Mn)이 1,000 내지 20,000, 예를 들면 2,000 내지 10,000, 중량평균 분자량(Mw)이 5,000 내지 30,000, 예를 들면 5,000 내지 25,000, 다분산도가 1.5 내지 3.0, 예를 들면 1.8 내지 2.5 가 될 수 있다. 상기 범위에서, 제1우레탄 수지와 경화시 가교 밀도가 높아지는 효과가 있을 수 있다.
- [0045] 제2우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜, 이소포론 디이소시아네이트를 우레탄 반응시켜 제조될 수 있다. 폴리프로필렌글리콜을 사용함으로써 피착체에 대한 웨팅성이 좋을 수 있다. 이소포론 디이소시아네이트를 사용함으로써 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지가 잘 섞임으로써 상용성이 좋을 수 있다. 따라서, 제2우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜로부터 유래되는 반복 단위, 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 포함할 수

있다. 폴리프로필렌글리콜에 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 사슬형 디이소시아네이트를 사용하여 제조된 제2우레탄 수지는 웨팅성, 재단성이 좋지 않을 수 있다. 제2우레탄 수지는 지방족 사슬형 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 갖지 않을 수 있다.

- [0046] 제2우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜, 이소포론디이소시아네이트를 사용해서 당업자에게 알려진 통상의 우레탄 반응에 의해 제조될 수 있다. 이때, 디부틸틴 디라우레이트 등의 주석계 경화 촉매가 사용됨으로써 우레탄 반응 속도를 높일 수 있다. 폴리프로필렌글리콜의 총 OH기 몰수에 대한 이소포론 디이소시아네이트의 총 NCO기 몰수의 비 NCO/OH= 1.1 내지 2.5, 바람직하게는 1.5 내지 2.0이 될 수 있다. 상기 범위에서, 말단에 수산기는 없고 말단에 이소시아네이트가 있는 제2우레탄 수지를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0047] 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지의 총합 100중량부 중 제2우레탄 수지는 20중량부 내지 80중량부, 예를 들면 20중량부 내지 50중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 제1우레탄 수지와 경화시 가교 밀도가 높아지는 효과가 있을 수 있다.
- [0048] 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상은 점착성 보호 필름용 조성물에 포함되어 UV 조사 후 박리력을 UV 조사 전 대비 박리력을 낮춘다.
- [0049] 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 바람직하게는 단관능 (메트)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 다관능 (메트)아크릴레이트는 단관능 (메트)아크릴레이트 대비 소량의 UV 조사에 의해 서로 경화 반응함으로써 점착성 보호 필름의 박리력을 낮추고 피착체의 변형, 손상을 막을 수 있다. 다관능 (메트)아크릴레이트는 2개 내지 10개의 (메트)아크릴레이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트를 사용할 수 있다.
- [0050] 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상은 호모폴리머의 유리전이온도가 50℃ 내지 200℃, 예를 들면 50℃ 내지 150℃인 (메트)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름의 모듈러스를 증가시키고, UV 조사 후 박리력 감소 효과에 일조할 수 있다.
- [0051] 예를 들면, 다관능 (메트)아크릴레이트는 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트 등의 C1 내지 C10의 알킬렌기를 갖는 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트 등을 포함하는 C1 내지 C3의 알킬렌옥시기를 갖는 C1 내지 C10의 알킬렌기를 갖는 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아디페이트 디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 디(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜타닐 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 디(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴록시 에틸 이소시아누레이트, 알릴화 시클로헥실 디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 디메틸롤 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 헥사히드로프탈산 디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸 디메탄올(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸프로판 디(메트)아크릴레이트, 아다만탄(adamantane) 디(메트)아크릴레이트 또는 9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌 등과 같은 2관능성 (메트)아크릴레이트; 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 변성트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 3 관능형 우레탄 (메트)아크릴레이트 또는 트리스(메트)아크릴록시에틸이소시아누레이트 등의 3관능형 (메트)아크릴레이트; 디글리세린 테트라(메트)아크릴레이트 또는 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트 등의 4관능형 (메트)아크릴레이트; 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등의 5관능형 (메트)아크릴레이트; 및 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트 또는 우레탄 (메트)아크릴레이트(ex. 이소시아네이트 단량체 및 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트의 반응물 등의 6관능형 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 바람직하게는, 2관능, 3관능, 6관능의 (메트)아크릴레이트를 사용할 수 있다.
- [0052] 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상은 우레탄 수지의 총합 예를 들면 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 총합 100중량부에 대해 1중량부 내지 50중량부, 예를 들면 5중량부 내지 30중량부, 10중량부 내지 20중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, UV 조사에 의해 피착체에 대한 박리력이 낮아지고, 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지 자체 또는 이들의 경화 반응 생성물의 마이그레이션이 없을 수 있다.
- [0053] 광 개시제는 UV 조사 후 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 간의 광경화 반응을 촉매할 수 있다. 광 개시제는 당업자에게 알려진 통상의 광 라디칼 개시제를 사용할 수 있는데, 예를 들면 벤조인계, 히드록시 케톤계, 아미노케톤계 또는 포스핀 옥시드계 광개시제 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은

아니다. 광 개시제는 우레탄 수지의 총합 예를 들면 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 총합 100중량부에 대해 0.001중량부 내지 1중량부, 예를 들면 0.01중량부 내지 0.5중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 물성에 영향을 주지 않고, 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 간의 광경화 반응을 촉매하며, 잔량으로 인하여 보호 필름의 광 투명성이 낮아지는 것을 막을 수 있다.

- [0054] 점착성 보호 필름용 조성물은 경화 촉매를 더 포함할 수 있다.
- [0055] 경화 촉매는 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 경화 반응을 촉매함으로써 공정성을 개선하고 장기간의 숙성으로 인한 보호 필름의 물성이 변화되는 것을 막을 수 있다. 경화 촉매는 당업자에게 알려진 통상의 경화 촉매를 사용할 수 있는데, 예를 들면 디부틸틴 디라우레이트와 같은 주석계 촉매를 사용할 수 있다. 경화 촉매는 우레탄 수지의 총합 예를 들면 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 총합 100중량부에 대해 0.001중량부 내지 1중량부, 예를 들면 0.01중량부 내지 0.5중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 물성에 영향을 주지 않고, 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 반응을 촉매하며, 잔량의 경화 촉매로 인하여 보호 필름의 광 투명성이 낮아지는 것을 막을 수 있다.
- [0056] 점착성 보호 필름용 조성물은 리워크제, 대전방지제 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 리워크제는 점착성 보호 필름을 피착체로부터 박리시 용이하게 박리하도록 도와줄 수 있다. 대전방지제는 점착성 보호 필름을 피착체로부터 박리시 정전기 발생을 억제하여 피착체의 변형, 손상 등을 막을 수 있다. 리워크제는 당업자에게 알려진 통상의 리워크제를 사용할 수 있는데, 예를 들면 실리콘계 리워크제를 사용할 수 있다. 대전방지제는 당업자에게 알려진 통상의 대전방지제를 사용할 수 있는데, 예를 들면 이온성 액체를 사용할 수 있다.
- [0057] 리워크제는 우레탄 수지의 총합 예를 들면 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 총합 100중량부에 대해 0.01중량부 내지 10중량부, 예를 들면 0.05중량부 내지 5중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 물성에 영향을 주지 않고, 리워크 기능을 수행할 수 있다. 대전방지제는 우레탄 수지의 총합 예를 들면 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 총합 100중량부에 대해 0.001중량부 내지 5중량부, 예를 들면 0.01중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 물성에 영향을 주지 않고, 대전방지 기능을 수행할 수 있다.
- [0058] 점착성 보호 필름용 조성물은 용매를 더 포함할 수 있다. 용매는 점착성 보호 필름 제조시 조성물의 도포성(도막성)을 개선하여 보호 필름의 표면을 매끄럽게 함으로써 피착체와의 점착을 좋게 할 수 있다. 용매는 통상의 용매를 사용할 수 있는데, 예를 들면 메틸에틸케톤 등과 같은 케톤계 용매를 사용할 수 있다.
- [0059] 점착성 보호 필름용 조성물은 당업자에게 알려진 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 첨가제는 예를 들면 레벨링제, 계면활성제, 경화촉진제, 이온성 액체, 리튬염, 무기충진제, 연화제, 분자량 조절제, 산화방지제, 노화방지제, 안정제, 점착 부여 수지, 개질수지(폴리올 수지, 페놀수지, 아크릴수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, 에폭시 수지, 에폭시화 폴리부타다이엔 수지 등), 소포제, 가소제, 염료, 안료(착색 안료, 체질 안료 등), 처리제, 자외선차단제, 형광증백제, 분산제, 열안정제, 광안정제, 자외선흡수제, 응집제, 윤활제 및 용제 등의 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 첨가제는 우레탄 수지의 총합 예를 들면 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 총합 100중량부에 대해 0.001 중량부 내지 1중량부, 구체적으로 0.003 중량부 내지 1 중량부, 구체적으로 0.005 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 점착필름의 박리력, 신뢰성에 영향을 주지 않으면서 첨가제 효과를 낼 수 있다.
- [0060] 점착성 보호 필름은 이소시아네이트형 열경화제를 포함하지 않을 수 있다. 이소시아네이트형 열경화제를 포함하는 경우 박리력이 지나치게 높아져서 UV 조사 이후에도 박리력이 충분히 낮아지지 않을 수 있다.
- [0061] 점착성 보호 필름은 점착성 보호 필름용 조성물을 기재 필름인 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 소정의 두께로 도포하고, 50℃ 내지 100℃에서 1분 내지 60분 동안 오븐에서 방치함으로써 도포층을 건조 및 경화시키고, 그런 다음, 상기 도포층 위에 또 다른 이형 필름을 놓고 합지하여 적층체를 제조하고, 얻은 적층체를 50℃ 내지 100℃에서 1시간 내지 48시간 동안 숙성시켜 제조될 수 있다.
- [0062] 점착성 보호 필름은 두께가 20 μ m 내지 200 μ m, 예를 들면 50 μ m 내지 150 μ m가 될 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름으로 사용될 수 있다.
- [0063] 점착성 보호 필름은 광 투과율이 90% 이상이 될 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름 용도로 사용될 수 있다.
- [0064] 점착성 보호 필름은 유리전이온도가 -150℃ 내지 -20℃, 바람직하게는 -100℃ 내지 -50℃가 될 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름의 웨팅성, UV 조사 전 박리력이 우수한 효과가 있을 수 있다.

- [0065] 이하, 본 발명의 다른 실시예의 점착성 보호 필름을 설명한다.
- [0066] 점착성 보호 필름은 우레탄 수지; 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상; 및 광개시제를 포함하는 조성물로 형성되고, 상기 우레탄 수지는 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지 및 제3우레탄 수지를 포함할 수 있다. 상기 우레탄 수지로서 제3우레탄 수지를 더 포함하는 것을 제외하고는 실질적으로 동일하다.
- [0067] 제3우레탄 수지는 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트와 반응함으로써 소량의 UV 조사에서도 피착체에 대한 박리력을 낮추고, 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지의 경화 반응 생성물의 마이그레이션을 막을 수 있다. 또한, 제3우레탄 수지는 동일 효과를 내기 위해 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지만을 사용하는 경우 대비 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지의 함유량을 상대적으로 줄임으로써 피착체에 대한 박리력이 지나치게 높아지는 것을 막을 수 있다.
- [0068] 제3우레탄 수지는 말단에 (메트)아크릴레이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트형 우레탄 수지일 수 있다.
- [0069] 제3우레탄 수지는 수평균 분자량(Mn)이 1,000 내지 20,000, 예를 들면 2,000 내지 10,000, 중량평균 분자량(Mw)이 5,000 내지 50,000, 예를 들면 8,000 내지 20,000, 다분산도가 1.5 내지 3.0, 예를 들면 1.9 내지 2.5 가 될 수 있다. 상기 범위에서, 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지 및 단관능 또는 다관능 (메트)아크릴레이트와의 상용성이 우수한 효과가 있을 수 있다.
- [0070] 제3우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜, 이소포론 디이소시아네이트를 우레탄 반응시킨 다음, (메트)아크릴레이트기 및 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 폴리프로필렌글리콜을 사용함으로써 피착체에 대한 웨팅성이 좋을 수 있다. 이소포론디이소시아네이트를 사용함으로써 제1우레탄 수지 및 제2우레탄 수지와 잘 섞임으로써 상용성이 좋을 수 있다. 따라서, 제3 우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜로부터 유래되는 반복 단위, 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래되는 반복 단위를 포함할 수 있다. 폴리프로필렌글리콜에 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 사슬형 디이소시아네이트를 사용하여 제조된 제3우레탄 수지는 웨팅성, 재단성이 좋지 않을 수 있다. 제3우레탄 수지는 지방족 사슬형 디이소시아네이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하지 않을 수 있다. (메트)아크릴레이트기 및 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 화합물은 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 이소시아네이트에틸(메트)아크릴레이트, 이소시아네이트프로필(메트)아크릴레이트 중 1종 이상을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0071] 제3우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜, 이소포론디이소시아네이트, (메트)아크릴레이트기 및 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 사용해서 당업자에게 알려진 통상의 우레탄 반응에 의해 제조될 수 있다. 이때, 디부틸틴 디라우레이트 등의 주석계 경화 촉매가 사용됨으로써 우레탄 반응 속도를 높일 수 있다. 폴리프로필렌글리콜의 총OH기 몰수에 대한 이소포론 디이소시아네이트의 총 NCO기 몰수의 비는 NCO/OH=0.1 내지 5.0, 바람직하게는 0.5 내지 2.0이 될 수 있다. 상기 범위에서, (메트)아크릴레이트기 및 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 반응할 수 있다.
- [0072] 제1우레탄 수지, 제2우레탄 수지, 제3우레탄 수지의 총합 100중량부 중 제1우레탄 수지는 20중량부 내지 70중량부, 예를 들면 20중량부 내지 50중량부, 제2우레탄 수지는 10중량부 내지 60중량부, 예를 들면 20중량부 내지 40중량부, 제3우레탄 수지는 10중량부 내지 60중량부, 예를 들면 10중량부 내지 40중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름 내 각 성분간에 상용성, 웨팅성, 재단성이 우수하고, UV 조사 전과 UV 조사 후의 박리력 조절이 용이한 효과가 있을 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 광학 부재는 광학필름, 및 상기 광학필름의 적어도 일면에 형성된 점착성 보호 필름을 포함하고, 점착성 보호 필름은 본 발명의 실시예들에 따른 점착성 보호 필름을 포함할 수 있다.
- [0074] 광학 필름은 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리이미드 수지, 폴리(메트)아크릴레이트 수지, 시클릭올레핀폴리머 수지, 아크릴 수지 중 하나 이상의 수지로 형성된 필름일 수 있다. 광학 필름은 두께가 50 μ m 내지 250 μ m, 바람직하게는 50 μ m 내지 100 μ m가 될 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름을 지지할 수 있다.
- [0075] 광학 부재는 점착성 보호 필름의 다른 일면에 이형 필름(라이너)을 더 포함할 수 있다. 이형 필름은 점착성 보호 필름이 외부의 이물질 등에 의해 오염되는 것을 막을 수 있다. 이형 필름은 상술한 광학 필름과 동종 또는 이종의 물질로 형성된 광학필름을 사용할 수 있다. 이형 필름은 두께가 10 μ m 내지 100 μ m, 바람직하게는 10 μ m 내지 50 μ m가 될 수 있다. 상기 범위에서, 점착성 보호 필름을 지지할 수 있다.

[0076] 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학부재는 광학필름, 및 상기 광학필름의 적어도 일면에 형성된 점착성 보호 필름을 포함하고, 점착성 보호 필름은 본 발명의 실시예들에 따른 점착성 보호 필름을 포함할 수 있다.

[0077] 광학 필름은 디스플레이 패널로서 폴리이미드 필름으로 형성될 수 있다. 일 구체예에서, 광학 필름은 발광소자층, 발광소자층의 적어도 일면에 형성된 폴리이미드 필름으로 구성될 수 있다. 광학 필름과 점착성 보호 필름 사이에는 유기 절연막 또는 무기 절연막이 더 형성될 수도 있다.

[0078] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0079] **제조예 1: 제1우레탄 수지의 제조**

[0080] 플라스크에, 폴리프로필렌글리콜(PPG-3020, Kumho Petrochemical) 2 mol, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI, Sigma Aldrich) 1mol를 첨가하고, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매를 폴리프로필렌글리콜과 이소포론 디이소시아네이트의 총합에 대해 0.03중량%로 첨가하여 혼합하였다. 얻은 혼합물을 실온에서 질소를 주입하면서 30분 동안 교반하고, 그런 다음 61℃까지 승온하여, 상기 플라스크 내의 온도를 60℃가 되도록 하였다. 폴리프로필렌글리콜 과 이소포론 디이소시아네이트를 상기 온도에서 4시간 동안 반응시키고, 2200cm⁻¹에서 FTIR로 NCO의 피크를 확인하여 상기 반응을 완료함으로써 제1우레탄 수지(수평균분자량:7775, 중량평균분자량:15716, 다분산도:2.0)를 제조하였다. 제조한 제1우레탄 수지는 폴리프로필렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위, 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래된 반복 단위를 가지며 사슬 내에 1개 이상의 우레탄 결합을 함유하고, 말단에 수산기만을 가지며, 말단에 이소시아네이트기는 가지지 않는다.

[0081] **제조예 2: 제2우레탄 수지의 제조**

[0082] 플라스크에, 폴리프로필렌글리콜(PPG-3020, Kumho Petrochemical) 1 mol, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI, Sigma Aldrich) 3 mol를 첨가하고, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매를 폴리프로필렌글리콜 과 이소포론 디이소시아네이트의 총합에 대해 0.03중량%로 첨가하여 혼합하였다. 얻은 혼합물을 실온에서 질소를 주입하면서 30분 동안 교반하고, 그런 다음 61℃까지 승온하여, 상기 플라스크 내의 온도를 60℃가 되도록 하였다. 폴리프로필렌글리콜 과 이소포론 디이소시아네이트를 상기 온도에서 4시간 동안 반응시키고, 2200cm⁻¹에서 FTIR로 NCO의 피크를 확인하여 상기 반응을 완료함으로써 제2우레탄 수지(수평균분자량:9445, 중량평균분자량:18665, 다분산도:2.0)를 제조하였다. 제조한 제2우레탄 수지는 폴리프로필렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위, 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래된 반복 단위를 가지며 사슬 내에 1개 이상의 우레탄 결합을 함유하고, 말단에 이소시아네이트기만을 가지며 말단에 수산기는 가지지 않는다.

[0083] **제조예 3: 제3우레탄 수지의 제조**

[0084] 플라스크에, 폴리프로필렌글리콜(PPG-3020, Kumho Petrochemical) 2 mol, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI, Sigma Aldrich) 1 mol 를 첨가하고, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매를 폴리프로필렌글리콜 과 이소포론 디이소시아네이트의 총합에 대해 0.03중량%로 첨가하여 혼합하였다. 얻은 혼합물을 실온에서 질소를 주입하면서 30분 동안 교반하고, 그런 다음 61℃까지 승온하여, 상기 플라스크 내의 온도를 60℃가 되도록 하였다. 폴리프로필렌글리콜과 이소포론 디이소시아네이트를 상기 온도에서 4시간 동안 반응시키고, 2200cm⁻¹에서 FTIR로 NCO의 피크를 확인하여 상기 반응을 완료하였다. 그런 다음, 2-이소시아네이트에틸 메타아크릴레이트(MOI)를 4 mol첨가하고 동일 온도에서 2시간 더 반응시키고, 2200cm⁻¹에서 NCO의 FTIR 피크를 확인하여 상기 반응을 완료함으로써 제3우레탄 수지(수평균분자량:4887, 중량평균분자량:10185, 다분산도:2.1)를 제조하였다.

[0085] 제조한 제3우레탄 수지는 폴리프로필렌글리콜로부터 유래된 반복 단위, 이소포론 디이소시아네이트로부터 유래된 반복 단위를 가지며, 사슬 내에 1개 이상의 우레탄 결합을 함유하고, 말단에 이소시아네이트기와 수산기는 가지지 않으며, 말단에 메타아크릴레이트기만을 갖는다.

[0086] **실시예 1**

[0087] 메틸에틸케톤(MEK) 10중량부에, 고흡분 기준으로 제조예 1의 제1우레탄 수지 40중량부, 제조예 2의 제2우레탄 수지 25중량부, 제조예 3의 제3우레탄 수지 35중량부, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매 0.05 중량부를 혼합하였다. 그런 다음, 가교제로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA, 유리전이온도:62℃) 10중량부, 광개시제로서 TPO(디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드) 0.25중량부, 리위크제

Z-10(Soken사) 3중량부, 대전 방지제 FC4400L 0.2중량부를 첨가하고, 혼합하여 점착성 보호 필름용 조성물을 제조하였다.

[0088] 실시예 2 내지 실시예 7

[0089] 실시예 1에서, 점착성 보호 필름용 조성물의 각 성분의 종류 및/또는 함량을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 실시하여, 점착성 보호 필름용 조성물을 제조하였다.

[0090] 비교예 1

[0091] 플라스크에 메틸에틸케톤(MEK) 10중량부, 폴리프로필렌 글리콜(Preminol 53011, 수평균 분자량 10000, 3관능성, Asahi glass Co.,) 75중량부, 폴리프로필렌 글리콜(Sannix GP-1500, 수평균 분자량 1500, 3관능성, Sanyo Chemical Ind. Ltd) 25중량부, 이소프로필 팔미테이트(알드리치) 10중량부를 혼합하였다. 그런 다음, 톨루엔 디이소시아네이트 트리메틸올프로판 어덕트 L-45(Soken사) 40중량부, 리워크제 Z-10 3중량부, 대전 방지제 FC4400L 0.2중량부를 혼합하였다. 그런 다음, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매 0.6중량부를 혼합하여, 점착성 보호 필름용 조성물을 제조하였다.

[0092] 비교예 2

[0093] 플라스크에 메틸에틸케톤(MEK) 10중량부, 폴리프로필렌 글리콜(Preminol 53011, 수평균 분자량 10000, 3관능성, Asahi glass Co.,) 75중량부, 폴리프로필렌 글리콜(Sannix GP-1500, 수평균 분자량 1500, 3관능성, Sanyo Chemical Ind. Ltd) 25중량부, 이소프로필 팔미테이트(알드리치) 10중량부를 혼합하였다. 그런 다음, 톨루엔 디이소시아네이트 트리메틸올프로판 어덕트 L-45(Soken사) 40중량부, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 10중량부, TPO 0.25중량부, 리워크제 Z-10 3중량부, 대전 방지제 FC4400L 0.2중량부를 첨가하였다. 그런 다음 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매 0.6 중량부를 혼합하여 점착성 보호 필름용 조성물을 제조하였다

[0094] 비교예 3

[0095] 플라스크에, 메틸에틸케톤(MEK) 10중량부, Cyabine SH-109H(폴리프로필렌글리콜과 헥사메틸렌디이소시아네이트의 우레탄 반응에 의해 제조된 폴리우레탄, 고형분 함량: 58중량%, 수평균 분자량:20000)의 100중량부, T-501B(헥사메틸렌 디이소시아누레이트, Toyochem) 8중량부, 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매 1중량부를 혼합하였다. 그런 다음, 리워크제 Z-10 3.0중량부, 대전 방지제 FC4400L 0.2중량부를 첨가하고, 혼합하여 점착성 보호 필름용 조성물을 제조하였다.

[0096] 비교예 4

[0097] 플라스크에, 메틸에틸케톤(MEK) 10중량부, Cyabine SH-109H(폴리프로필렌글리콜과 헥사메틸렌디이소시아네이트의 우레탄 반응에 의해 제조된 폴리우레탄, 고형분 함량:58중량%, 수평균 분자량:20000)의 100중량부, T-501B(헥사메틸렌 디이소시아누레이트 Toyochem) 12중량부, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 30중량부, TPO 4.5중량부, 리워크제 Z-10 3 중량부, 대전 방지제 FC4400L 0.2중량부를 첨가 혼합하였다. 그런 다음, 디부틸틴 디라우레이트 (DBTDL, Sigma Aldrich) 촉매 1중량부를 혼합하였다.

[0099] 실시예와 비교예에서 제조한 점착성 보호 필름용 조성물에 대해 하기 표 1과 표 2의 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1과 표 2에 나타내었다.

[0100] (1)박리력(peel strength, UV 조사 전 박리력, 단위:gf/inch): 점착성 보호 필름용 조성물을 degassing하고, 얻은 조성물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 두께 75 μ m로 도포하고, 130 $^{\circ}$ C에서 4분 동안 오븐에서 방치함으로써 도포층을 건조 및 경화시켰다. 그런 다음, 상기 도포층(두께:75 μ m) 위에 실리콘 코팅-이형 필름(두께:38 μ m)을 놓고 합지하여 적층체를 제조하였다. 얻은 적층체를 50 $^{\circ}$ C에서 24시간 동안 숙성시켰다.

[0101] 그런 다음, 상기 적층체를 길이 x 폭(150mm x 25mm)으로 절단하여 3개의 시편을 얻었다. 각각의 시편에서 상기 실리콘 코팅-이형 필름을 박리하여 점착성 보호 필름을 노출시키고 상기 점착성 보호 필름을 매개로 상기 PET 필름과 점착성 보호 필름을 유리판에 합지하고 2kg 롤러로 가압하였다. 그런 다음, Texture analyzer를 사용해서 유리판으로부터 점착성 보호 필름을 박리 속도 2400mm/sec, 박리 각도 180 $^{\circ}$, 박리 온도 25 $^{\circ}$ C에서 박리시 박리력을 측정하고, 박리력의 평균을 얻었다.

[0102] (2)UV 조사 후 박리력(단위:gf/inch): (1)과 동일한 방법으로 3개의 시편을 제조하였다. 그런 다음, 금속 할라이드 램프로 단위 면적(1mm²)당 총 에너지 500mJ/cm²으로 UV를 조사하였다. 이때 UV 조사는 PET 필름 쪽에서 조

사하였다. 그런 다음, (1)과 동일한 방법으로 박리력을 측정하고, 박리력의 평균을 얻었다.

[0103] (3)재단성(Cuttability): (1)과 동일한 방법으로 3개의 시편을 제조하였다. 상기 시편에서 실리콘 코팅-이형 필름을 박리하여 점착성 보호 필름을 노출시켰다. 도 1을 참조하면, PET 필름 (1)과 점착성 보호 필름 (2)의 적층체에서 점착성 보호 필름 (2)의 일면에 연필 경도 측정시 사용하는 스테인레스 연필(직경 1mm)(3)을 점착성 보호 필름 (2) 표면에 대해 45° 의 각도로 위치시키고 1kg의 하중, 48mm/분의 속도, 25℃에서 이동시키며 긁어 스크래치를 내었다. 이때 점착성 보호 필름 표면에 형성된 입자의 입자가 없거나 또는 얇은 실 모양의 찌꺼기가 형성되지 않고 점착성 보호 필름이 긁어지는 경우 'O', 점착성 보호 필름 표면에 불규칙적인 모양과 크기로 입자가 형성되면서 점착층이 긁어지는 경우 'X'으로 평가하였다.

[0104] (4)웨팅 속도(wettability rate): (1)과 동일한 방법으로 3개의 시편을 제조하였다. 상기 시편에서 실리콘 코팅-이형 필름과 PET 필름을 박리하여 점착성 보호 필름을 얻었다. 도 2를 참조하면, 점착성 보호 필름 (5)의 끝단부 (5-1)만을 아크릴 판 (4)에 50mm 길이만 점착시켰다. 그런 다음, 점착성 보호 필름 (5)의 다른쪽 끝단부 (5-2)를 아크릴 판 (4)에 점착시키지 않은 상태로 아크릴 판 (4)과 점착성 보호 필름 (5)이 각도 (θ)인 20° 각도가 되도록 잡고 유지하였다. 그런 다음, 점착성 보호 필름 (5)의 다른 쪽 끝단부 (5-2)를 아크릴 판 (4) 방향으로 놓았을 때(0초라고 함) 점착성 보호 필름 (5)이 아크릴 판 (4)에 완전히 점착될 때까지의 시간을 측정하였다. 상기 시간이 10초 미만이면 O, 상기 시간이 10초 이상이면 x으로 평가하였다.

[0105] (5)웨팅 에어 갭(wettability air gap): 웨팅 에어 갭은 점착성 보호 필름의 피착체에 대한 웨팅성을 평가하는 것이다. 높이 1μm의 패턴과 평탄면이 연속적으로 형성된 패턴화된 폴리이미드 필름을 피착체로 사용하였다. 실시예와 비교예에서 제조한 점착성 보호 필름을 상기 패턴화된 폴리이미드 필름에 2kg 롤을 사용해서 라미네이트하였다. 점착성 보호 필름과 패턴화된 폴리이미드 필름의 접합면 중 패턴과 평탄면 간에 공기 방울(air gap)이 형성되었는지 여부를 광학 현미경을 사용해서 평가하였다. 공기 방울이 보이지 않으면 'O', 공기 방울이 보이면 'x'로 평가하였다.

표 1

[0106]

	실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
제1우레탄 수지	40	45	50	50	60	45	45
제2우레탄 수지	25	30	35	40	40	30	30
제3우레탄 수지	35	25	15	10	0	25	25
촉매	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
SR833S	0	0	0	0	0	10	0
TMPTA	10	10	10	10	0	0	0
DPHA	0	0	0	0	15	0	10
광개시제	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
리워크제	3	3	3	3	3	-	-
대전방지제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-
용매	10	10	10	10	10	7	7
UV 조사 전 박리력	19.8	12.1	10.1	6.1	10.3	23.2	21.5
UV 조사 후 박리력	1.9	1.8	1.8	1.6	3.1	2.1	1.8
재단성	○	○	○	○	○	○	○
웨팅 속도	○	○	○	○	○	○	○
웨팅 에어 갭	○	○	○	○	○	○	○

표 2

[0107]

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
Preminol 53011	75	75	0	0
Sannix GP-1500	25	25	0	0
Isopropyl palmitate	10	10	0	0

Cyabine SH-109H	0	0	100	100
열개시제(T-501B)	0	0	8	12
열개시제(L-45)	40	40	0	0
촉매	0.6	0.6	1	1
TMPTA	0	10	0	0
DPHA	0	0	0	30
광개시제	0	0.25	0	4.5
리워크제	3	3	3	3
대전방지제	0.2	0.2	0.2	0.2
용매	10	10	10	10
UV 조사 전 박리력	4.3	6.2	6.5	13.2
UV 조사 후 박리력	4.3	7.2	5.8	8.0
재단성	x	x	x	x
웨팅 속도	x	x	x	x
웨팅 에어 겹	x	x	x	x

[0108] *표 1, 표 2에서

[0109] TMPTA는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(호모폴리머의 유리전이온도는 62℃)

[0110] SR833S는 트리스클로로에칸디메탄올디아크릴레이트(호모폴리머의 유리전이온도는 110℃)

[0111] DPHA는 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(호모폴리머의 유리전이온도는 54℃)

[0112] 상기 표 1 에 나타난 바와 같이, 본 발명의 점착성 보호 필름은 UV 조사 전에는 피착체에 대한 박리력이 높고 UV 조사 후에는 동일 피착체에 대한 박리력이 높아서, 피착체에 대한 공정용 보호 필름으로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 점착성 보호 필름은 재단시 점착성 보호 필름 미립자의 날림, 끌림, 분산 등이 없어 재단성이 우수하고, 피착체에 점착시 피착체에 대한 웨팅성이 우수하고 기포가 들어가지 않아서 재단시 공정성 우수하였다.

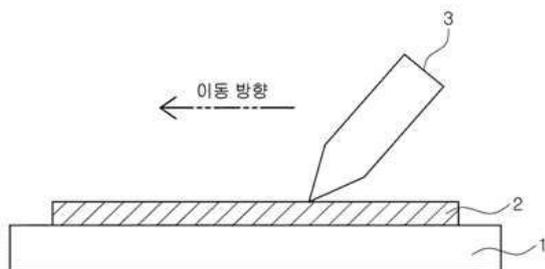
[0113] 반면에, 비교예 1, 비교예 2에서와 같이, 제1우레탄 수지와 제2우레탄 수지를 동일 반응계 내에서 동시에 제조하거나 단관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 (메트)아크릴레이트 중 1종 이상을 더 혼합하여 제조된 조성물로 형성된 점착성 보호 필름은 UV 조사 이후에도 박리력이 낮아지지 않고 재단성, 피착체에 대한 웨팅성이 좋지 않았다.

[0114] 또한, 비교예 3, 비교예 4와 같이, 이소포론 디이소시아네이트 대신에 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조된 우레탄 수지를 포함하는 조성물로 제조된 점착성 보호 필름은 웨팅성과 재단성이 좋지 않았다.

[0116] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

도면1



도면2

