

명세서

발명의 명칭: 디사이클로펜타디엔계 수지, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 및 이를 포함하는 접착수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 다양한 베이스 수지와와의 상용성이 우수한 디사이클로펜타디엔계 수지, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 및 이를 포함하는 접착수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 석유수지는 대표적인 접착제 또는 접착제로써 접착테이프나 페인트, 잉크, 고무, 타이어 등의 제품에 접착성 또는 접착성을 갖게 하는 물질로 주로 사용된다. 상기 석유수지는 상온에서 액상 또는 고상으로 투명한 반유동체의 액체에서부터 연노랑 및 투명 무색의 고체까지 다양한 형태일 수 있다.
- [3] 상기 석유수지 중 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD) 수지는 무정형 폴리알파올레핀(amorphous polyalphaolefin, APAO), 에틸렌비닐아세테이트(EVA, Ethylenevinyl acetate) 및 스티렌계 블록 공중합체(SBCs, Styrenic block copolymers) 등 다양한 베이스 수지와 혼합되고, 수소 첨가 반응을 통하여 접착제 또는 접착제의 접착부여 수지로 사용된다.
- [4] 디사이클로펜타디엔 수첨 수지는 원료 및 수지의 구조적 한계로 인해 상용성의 조절이 어려우므로, 스티렌계-이소프렌-스티렌 공중합체와 같은 베이스 수지에는 높은 상용특성을 나타내지만 스티렌계-부타디엔-스티렌 공중합체와 같은 베이스 수지에는 사용이 적합하지 않다. 이로써, 다양한 베이스 수지와의 상용성을 높이기 위해서는 수첨 수지의 극성도를 조절할 수 있는 기술이 필요하다.
- [5] 이를 해결하기 위하여 기존에는 스티렌계 및 인텐계 등에서 선택되는 C9계 단량체 또는 피페릴렌 등의 C5계 단량체를 디사이클로펜타디엔과 공중합하여 제공하였다.
- [6] 이와 같이 C9계 단량체 또는 C5계 단량체를 디사이클로펜타디엔 단량체와 공중합 시에는 디사이클로펜타디엔 단량체 함량이 높으면 오히려 최종 디사이클로펜타디엔 수첨 수지의 용융점도가 증가하고, 베이스 수지와의 상용성이 악화되기 때문에 과량의 C9계 단량체 또는 C5계 단량체가 요구되며, 선택 수첨 등과 같은 고기술이 요구되어 제조가 용이하지 않았다. 또한, 접착테이프 적용 시 응집력이나 180° 박리강도가 양호한 반면, 초기 점착력이 상대적으로 열등한 문제점이 있었다.
- [7] 이에, 베이스 수지와의 상용성이 우수하면서, 초기점착력, 180° 박리 강도 및 응집력의 균형을 이루어 뛰어난 점착 특성을 구현할 수 있는 디사이클로펜타디엔 수첨 수지를 포함하는 접착제의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

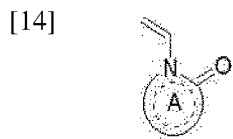
기술적 과제

- [8] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 다양한 베이스 수지와의 상용성이 우수한 디사이클로펜타디엔계 수지 및 이의 수첨 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 비닐아마이드계 단량체를 포함하여 제조된 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지를 다양한 베이스 수지와 혼합한 접착수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 접착제로 제공하여 더욱 우수한 접착력을 갖는 접착수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여 연구한 결과, 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지는 디사이클로펜타디엔계 단량체 및 비닐아마이드계 단량체를 포함하는 단량체 조성물로 공중합하여 제조된다.
- [12] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 비닐아마이드계 단량체는 하기 화학식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[13] [화학식 1]



- [15] 상기 화학식 1에 있어서,
- [16] 상기 A는 포화 또는 불포화 고리형 탄화수소이다.
- [17] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 디사이클로펜타디엔계 단량체 및 비닐아마이드계 단량체는 99:1 내지 50:50 중량비로 포함할 수 있다.
- [18] 본 발명에 따른 또 다른 양태인 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지는 상술한 디사이클로펜타디엔계 수지를 수소첨가 반응을 수행한 것이다.
- [19] 본 발명에 따른 또 다른 양태인 접착수지 조성물은 상술한 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 및 열가소성 수지를 포함한다.
- [20] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 접착수지 조성물은 오일을 더 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 오일은 파라핀계 오일, 나프텐계 오일 및 방향족계 오일 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 접착수지 조성물은 총 중량에 대하여, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 50 내지 90중량% 및 열가소성 수지 10 내지 50중량%를 포함할 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 접착수지 조성물은 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지와 열가소성 수지 100중량부에 대하여, 오일 1 내지 60중량부 포함할 수

있다.

- [24] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 접착수지 조성물은 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린 흐림점(MMAP, Mixed methylcyclohexane aniline cloud point)이 60°C이하일 수 있고, 디아세톤 혼탁점(DACP, Diacetone alcohol cloud point)이 60°C이하일 수 있다.

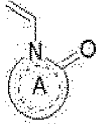
발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지는 다양한 베이스 수지와의 우수한 상용성을 가지고, 현저히 향상된 접착력을 구현할 수 있는 접착수지 조성물로 제공할 수 있다는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 및 이를 포함하는 접착수지 조성물에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 참조일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [27] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [28] 본 명세서에서, "감압 접착제"는 실온에서 설정된 건조 필름이 영구적으로 접착성이고 접착력을 유지되며, 다양한 기재에 약하게 가해진 압력에 의해서 결합될 수 있는 점탄성 접착제인 것으로 이해된다.
- [29] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 다양한 베이스 수지와의 상용성이 우수한 디사이클로펜타디엔계 수지, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 및 이를 포함하는 접착수지 조성물에 관한 것이다.
- [30] 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [31] 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지는 디사이클로펜타디엔계 단량체 및 비닐아마이드계 단량체를 포함하는 단량체 조성물로 공중합하여 제조된다.
- [32] 기존의 디사이클로펜타디엔계 수지는 올레핀계, 스티렌계 및 아크릴계 등의 베이스 수지와의 상용성이 부족하여, 접착 또는 접착수지 조성물로 제공하였을 때, 180° 박리강도 및 루프택 테스트 등의 접착력이 낮거나, 사용되는 베이스 수지의 종류에 제한되는 등의 단점이 있었다.
- [33] 이를 해결하기 위하여 기존에는 디사이클로펜타디엔계 수지를 스티렌계 및 인텐계 등에서 선택되는 C9계 단량체 또는 피페릴렌 및 이소프렌 등에서 선택되는 C5계 단량체를 디사이클로펜타디엔계 단량체와 공중합하여 제공하는 방법을 제시하였다. 상기 C9계 단량체 및 C5계 단량체 등과 같은 올레핀계 단량체를 공중합하여 제공할 경우, 디사이클로펜타디엔 호모 수지 대비 베이스 수지와의 상용성은 향상되나, 목표 연화점에 도달하기 위한 반응시간이

길어지거나 수소 첨가 반응에서의 과도한 부담이 발생할 수 있다.

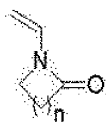
- [34] 이와 달리, 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지는 디사이클로펜타디엔계 단량체 및 비닐아마이드계 단량체를 포함하는 단량체 조성물로부터 공중합하여 제조함으로써, 수소 첨가 반응 후에도 극성영역을 유지하면서 베이스 수지와와의 상용성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [35] 또한, 기존의 디사이클로펜타디엔계 수지는 스티렌계 공중합체 중에서도 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체에 대하여는 상용성을 가지는 반면, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체에 대하여는 상용성이 현저히 낮다. 이와 같이 기존의 디사이클로펜타디엔계 수지는 스티렌계 공중합체에서도 베이스 수지로 사용되는 종류가 제한되나, 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지는 스티렌계 공중합체 종류에 특별히 제한되지 않고, 다양한 베이스 수지와와의 혼화성 및 상용성이 우수하다. 또한, 접착수지 조성물으로써 제공하였을 때, 현저히 향상된 180° 박리강도 및 루프택 테스트 등의 접착력을 구현할 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디사이클로펜타디엔계 단량체는 비치환 또는 치환된 디사이클로펜타디엔(Dicyclopentadiene)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 치환된 디사이클로펜타디엔은 메틸디사이클로펜타디엔(1-Methyldicyclopentadiene) 등과 같은 C1-C5알킬기가 치환된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 디사이클로펜타디엔계 단량체는 엔도(endo) 또는 엑소(exo) 형태일 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 비닐아마이드계 단량체는 아마이드 그룹 및 비닐기를 포함하는 화합물이다. 구체적으로는 상기 비닐기는 이중결합을 포함하는 기능기라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적인 예를 들어, 상기 비닐기는 에테닐기(ethenyl, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 및 아크릴레이트기(acrylate, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$)등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [38] 바람직하게는 상기 비닐아마이드계 단량체는 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소구조를 포함하는 것일 수 있다. 더 바람직하게는 하기 화학식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [39] [화학식 1]
- [40] 
- [41] 상기 화학식 1에 있어서,
- [42] 상기 A는 포화 또는 불포화 고리형 탄화수소이다.
- [43] 구체적으로, 상기 화학식 1은 아마이드 그룹을 포함하면서 상기 A를 구성함으로써, 포화 또는 불포화 헤테로 고리형 탄화수소일 수 있다. 바람직하게는 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클로알킬기에서 유도된 것일 수

있다. 예를 들어, 상기 A는 피롤기, 피리딘기, 피리미딘기, 아제핀기, 이미다졸기, 피라다진기, 인돌기 및 디아진기 등에서 선택되는 불포화 헤테로 고리형 탄화수소인 헤테로아릴기로부터 유도된 것일 수 있다. 또는 상기 A는 피롤리딘기, 피롤리돈기, 피페리딘기 및 락탐기 등에서 선택되는 포화 헤테로 고리형 탄화수소인 헤테로사이클로알킬기에서 유도된 것일 수 있다.

- [44] 베이스 수지와와의 상용성 향상 및 접착력 향상을 위하여 더욱 바람직하게는 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 비닐아마이드계 단량체는 아마이드 그룹을 포함하는 락탐계 비닐화합물인 지환족 비닐아마이드계 단량체일 수 있다. 구체적으로는 상기 지환족 비닐아마이드계 단량체는 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[45] [화학식 2]

[46]



- [47] 상기 화학식 2에 있어서, 상기 n은 1 내지 15에서 선택되는 정수이다.
- [48] 상기 화학식 2를 만족하는 화합물로 구체적인 예를 들어, 상기 지환족 비닐아마이드계 단량체는 N-비닐카프로락탐(N-Vinylcaprolactam), N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone), N-비닐피페리돈(N-vinylpiperidone) 및 N-비닐라우로락탐(N-vinylaurolactam) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기와 같은 지환족 비닐아마이드계 단량체를 포함하여 공중합할 경우, 다양한 베이스 수지와와의 상용성은 물론, 접착력을 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 디사이클로펜타디엔계 수지를 수소 첨가 반응하였을 때, 본 특성을 유지하면서 베이스 수지와와의 상용성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디사이클로펜타디엔 수지는 비닐아마이드계 단량체인 공단량체를 포함함에도 불구하고, 접착수지 조성물로 적용가능한 낮은 분자량 및 낮은 분자량 분포를 갖고, 우수한 접착력 구현이 가능하여 접착제 또는 점착제로 탁월하다.
- [50] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디사이클로펜타디엔 수지는 디사이클로펜타디엔계 단량체 및 비닐아마이드계 단량체를 99:1 내지 50:50 중량비로 포함할 수 있다. 바람직하게는 99:1 내지 70:30 중량비로 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 99:1 내지 80:20 중량비로 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함할 경우, 과량의 공단량체를 사용하지 않고도 베이스 수지와와의 상용성을 향상시킬 수 있고, 접착력을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 양태에 따라, 디사이클로펜타디엔계 수지는 수평균분자량(M_n)이 200 내지 1,200g/mol이고, 중량평균분자량(M_w)이 250 내지 4,000g/mol, Z 평균분자량(M_z)이 300 내지 5,000g/mol일 수 있다. 바람직하게는 수평균분자량이 250 내지 1,000g/mol이고, 중량평균분자량이 300 내지

3,000g/mol, Z 평균분자량이 350 내지 4,000g/mol일 수 있다. 더 바람직하게는 수평균분자량이 200 내지 800g/mol이고, 중량평균분자량이 300 내지 3,000g/mol, Z 평균분자량이 400 내지 4,000g/mol일 수 있다. 상기와 같은 분자량을 가질 경우 수소 첨가 반응 후에도 저분자량의 유기물 방출 등의 표면 오염을 방지할 수 있고, 우수한 접착력을 발현할 수 있다.

[52] 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지는 디사이클로펜타디엔계 단량체 및 비닐아마이드계 단량체로도 목적으로 하는 상술한 효과를 달성할 수 있으나, 이외의 단량체를 더 포함하는 것을 제외하는 것으로 제한 해석되어서는 아니된다.

[53] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 단량체 조성물은 디사이클로펜타디엔계 단량체 및 비닐아마이드계 단량체 외에도 올레핀계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[54] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 올레핀계 단량체는 구체적인 예를 들어, 피페릴렌, 이소프렌, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 혼합 C₅ 유분 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는 C₄-C₁₀ 올레핀계 단량체를 포함할 수 있다. 구체적인 예를 들어, 피페릴렌, 이소프렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 및 1-데센 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[55] 상기 혼합 C₅ 유분은 이소프렌, 피페릴렌, 사이클로펜타디엔, 1-펜텐, 2-메틸-2-부텐 및 n-펜탄 등의 혼합물로 구성된 것이다. 구체적으로는 혼합 C₅ 유분은 이소프렌 10 내지 20중량%, 피페릴렌 10 내지 20중량%, 사이클로펜타디엔 0.5 내지 1.5중량%, 1-펜텐 2 내지 4중량%, 2-메틸-2-부텐 1 내지 3중량% 및 n-펜탄 25 내지 35중량%로 구성된 것일 수 있다. 더욱 구체적으로, 전세계적으로 사용되는 C₅ 유분의 거의 대부분은 피페릴렌이 주요 단량체인 피페릴렌 농축 유분일 수 있다.

[56] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 방향족 비닐계 단량체는 바람직하게 방향족 비닐계 단량체를 포함할 수 있고, 구체적인 예를 들어, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 파라-메틸스티렌, 인덴, 메틸 인덴, 비닐톨루엔, 혼합 C₉ 유분 및 이들의 유도체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[57] 상기 혼합 C₉ 유분은 스티렌, 비닐톨루엔, 인덴(Indene), 알파-메틸스티렌, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌(BTX)등의 혼합물로 구성된 것이다. 구체적으로는 혼합 C₉ 유분은 스티렌 10 내지 20중량%, 비닐톨루엔 10 내지 20중량%, 인덴(Indene) 10 내지 20중량%, 알파-메틸스티렌 1 내지 7중량% 및 자일렌 40 내지 60중량%로 구성된 것일 수 있다.

[58] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 단량체 조성물은 용매에 용해된 상태로 사용할

수 있으며, 상기 용매는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예를 들어, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [59] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디사이클로펜타디엔계 수지의 제조방법은 통상의 디사이클로펜타디엔계 수지의 제조방법을 사용한다면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 a) 연속식 교반 탱크형 반응기(CSTR)에서 석유수지의 1차 중합물을 1차 열중합하는 단계 및 b) 상기 1차 중합물을 플러그 흐름 반응기(PFR)에서 2차 열중합하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [60] 구체적으로 설명하면, 상기 디사이클로펜타디엔계 수지의 제조방법은 2단계로 나누어 수행되고, 먼저, 반응물을 연속식 교반 탱크형 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)에서 1차 열중합 시킬 수 있다. 이 후, 이로부터 제조된 1차 중합물을 상기 연속식 교반 탱크형 반응기에 연결된 플러그 흐름 반응기(Plug Flow Reactor, PFR)에 공급하여 2차 열중합을 시켜 제조할 수 있다. 이와 같이 단계별 중합에 의해 제조됨으로써, 중합 반응열을 용이하게 제어할 수 있고, 단량체의 전환율 또는 중합률이 현저히 향상되며, 분자량 분포가 좁아 균일한 물성을 갖는 디사이클로펜타디엔계 수지를 제공할 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 a) 단계에서의 반응온도(T_1)는 210 내지 270°C일 수 있고, 바람직하게는 220 내지 270°C일 수 있다. 상기 반응온도로 수행할 경우 단량체의 전환율 또는 중합률이 우수하고, 가교 반응 등의 부반응의 발생을 억제하여 낮은 다분산 지수를 가질 수 있어 좁은 분자량 분포로 균일한 물성을 구현할 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 a) 단계에서의 반응압력은 1 내지 40bar일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 35bar, 더 바람직하게는 10 내지 30 bar일 수 있다. 상기 반응압력으로 수행할 경우 안전사고 위험이 발생되지 않는 선에서 단량체의 반응성을 높일 수 있다.
- [63] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 a) 단계에서의 반응시간은 10 내지 180분일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 150분, 더 바람직하게는 30 내지 100분일 수 있다. 상기 반응시간으로 수행할 경우 원료 혼합에 의한 부반응을 억제할 수 있고, 좁은 분자량 분포를 제공할 수 있다.
- [64] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 b) 단계에서의 반응온도(T_2)는 180 내지 300°C일 수 있고, 바람직하게는 180 내지 290°C, 더 바람직하게는 180 내지 280°C일 수 있다. 더욱 구체적으로는 상기 b) 단계에서의 반응온도(T_2)는 a) 단계의 반응온도(T_1) $\pm$ 30°C일 수 있고, 바람직하게는 a) 단계의 반응온도(T_1) $\pm$ 20°C, 더 바람직하게는 a) 단계의 반응온도(T_1) $\pm$ 10°C일 수 있다. 즉, T_1 -30°C 내지 T_1 +30°C일 수 있고, 바람직하게는 T_1 -20°C 내지 T_1 +20°C, 더 바람직하게는 T_1 -10°C 내지 T_1 +10°C일 수 있다. 상기 반응온도에서 수행할 경우 부반응을 억제할 수 있고, 생산성을 높일 수 있다.

- [65] 또한, 상기와 같은 반응온도와 같이 a)단계와 b)단계의 온도차가 10 내지 30°C로 조절됨으로써, 미반응 올리고머의 생성을 최소화할 수 있고, 분자량 분포가 좁은 디사이클로펜타디엔계 수지를 제조할 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 b)단계에서의 반응압력은 1 내지 40bar일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 35bar, 더 바람직하게는 10 내지 30 bar일 수 있다. 상기 반응압력으로 수행할 경우 안전사고 위험이 발생되지 않는 선에서 기화된 단량체에 의해 데드존(dead zone) 발생을 억제할 수 있다.
- [67] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 b)단계에서의 반응시간은 10 내지 360분일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 240분, 더 바람직하게는 30 내지 140분일 수 있다. 더욱 구체적으로는 상기 b)단계에서의 반응시간은 a)단계의 반응시간의 1 내지 4배, 바람직하게는 1 내지 3배, 더 바람직하게는 1 내지 2배일 수 있다. 상기 반응시간으로 수행할 경우 부반응을 억제하여 분자량 분포가 좁은 디사이클로펜타디엔계 수지를 제조할 수 있다.
- [68] 본 발명에 따른 또 다른 양태는 상술한 디사이클로펜타디엔계 수지를 수소첨가 반응을 수행한 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지를 제공하는 것이다.
- [69] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 수소 첨가 반응은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 방법에 따라 수행될 수 있다. 상기 수소 첨가 반응은 불포화 상태인 이중 결합에 수소가 첨가되어 단일 결합을 형성하는 반응으로, 디사이클로펜타디엔계 수지에 수소 첨가 반응을 통해 이중 결합이 모두 사라진 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지로 제조할 수 있다.
- [70] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 수소 첨가 반응은 50 내지 150bar의 압력 하에 150 내지 300°C에서 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 압력 및 온도에서 수행할 경우 분자구조 파괴를 방지할 수 있다.
- [71] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 수첨 촉매는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 공지된 수첨 촉매면 어느 것이든 사용 가능하다. 구체적인 예를 들면, Ni, Fe, Cu, Co, Mo, Pd, Rh, Pt, Nb, Au, Rd 및 Raney Ni 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [72] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 수첨 촉매는 반응성 향상을 위하여 석유수지의 단량체 1몰에 대하여 0.001 내지 0.5, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 몰비로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기와 같이 수소 첨가 반응을 거친 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지는 핫멜트 접착제 또는 감압형 접착제 등으로 사용되거나, 다양한 베이스 수지에 배합되어 접착제 또는 점착제로 사용될 수 있다. 또한, 잉크, 페인트, 로드마킹용 페인트 등에 점착 또는 점착 부여 수지로 기능할 수 있어 여러 기술분야에 사용될 것으로 기대된다.
- [74] 본 발명에 따른 또 다른 양태는 상술한 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 및 열가소성 수지를 포함하는 접착수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [75] 본 발명에 따른 상기 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지는 열가소성 수지와

상용성이 우수하고, 이와 배합되어 현저히 향상된 접착력을 갖는 접착수지 조성물을 제공할 수 있다.

- [76] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 열가소성 수지는 접착수지 조성물의 베이스 수지로 제공되며, 접착수지 조성물에 사용할 수 있는 수지라면 특별히 제한되는 것은 없으나, 바람직하게는 상기 열가소성 수지는 올레핀계 공중합체 및 스티렌계 공중합체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지는 비닐아마이드계 단량체로부터 유도된 반복단위를 포함함으로써, 비극성을 갖는 열가소성 수지뿐만 아니라 극성을 갖는 열가소성 수지와 상용성도 우수하여 접착력을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [77] 구체적인 예를 들어, 상기 올레핀계 공중합체는 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA, Ethylene vinyl acetate), 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체(EEA, Ethylene ethyl acrylate), 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA, Ethylene acrylic acid), 에틸렌-메타아크릴산 공중합체(EMAA, Ethylene methacrylic acid), 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체(EMA, Ethylene methyl acrylate), 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체(EBA, Ethylene butyl acrylate), 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR, Ethylene propylene rubber), 비정질 폴리알파올레핀(APAO, Amorphous poly alpha olefin)등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 스티렌계 공중합체는 스티렌-이소프렌 공중합체(SI, Styrene-isoprene copolymer), 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체(SIS, Styrene-isoprene-styrene copolymer), 스티렌-부타디엔 공중합체(SB, Styrene-butadiene copolymer), 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS, Styrene-butadiene-styrene copolymer), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 공중합체(SEPS, Styrene-ethylene-propylene-styrene copolymer), 스티렌-이소프렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SIBS, Styrene-isoprene-butadiene-styrene copolymer) 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(SEBS, Styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer)등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [78] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지는 비닐아마이드계 단량체로부터 유도된 반복단위를 포함함으로써, 바람직하게는 극성기를 갖는 열가소성 수지와 상용성이 탁월하게 뛰어나며, 열가소성 수지 총 중량에 대하여, 극성기를 5 내지 40중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량% 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [79] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 총 중량에 대하여, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 50 내지 90중량% 및 열가소성 수지 10 내지 50중량%를 포함할 수 있다. 바람직하게는 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 50 내지 80중량% 및 열가소성 수지 20 내지 50중량%를 포함할 수 있다. 더

바람직하게는 디사이클로펜타디엔계 수침 수지 55 내지 75중량% 및 열가소성 수지 25 내지 45중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 함량으로 포함할 경우, 열가소성 수지와 현저히 향상된 상용성을 구현할 수 있고, 우수한 180° 박리강도 및 루프택 테스트 등의 접착력을 구현할 수 있다.

- [80] 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수침 수지는 상기와 같이 다양한 열가소성 수지와 배합하더라도 우수한 상용성 및 접착력을 갖는 접착수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [81] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 오일을 더 포함할 수 있다. 구체적인 예를 들어, 상기 오일은 파라핀계 오일, 나프텐계 오일 및 방향족계 오일 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [82] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 산화방지제 및 UV안정제 등과 같은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [83] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 경화 후, 연화점 50 내지 100°C, 바람직하게는 50 내지 80°C, 더 바람직하게는 50 내지 70°C일 수 있다. 상기와 같이 낮은 연화점을 가질 경우 저온에서도 사용이 가능하면서도 우수한 접착력을 구현할 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 디사이클로펜타디엔계 수침 수지와 열가소성 수지 100중량부에 대하여, 오일 1 내지 60중량부 포함할 수 있다. 바람직하게는 디사이클로펜타디엔계 수침 수지와 열가소성 수지 100중량부에 대하여, 오일 1 내지 40중량부 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 디사이클로펜타디엔계 수침 수지와 열가소성 수지 100중량부에 대하여, 오일 5 내지 35중량부 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 함량으로 포함할 경우, 현저히 향상된 접착력을 구현할 뿐만 아니라 저분자량의 유기물이 표면으로 방출되어 시간이 경과하면서 접착 표면의 오염이나 주변의 오염 발생을 방지할 수 있다.
- [85] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린 흐림점(MMAP, Mixed methylcyclohexane aniline cloud point)이 60°C이하일 수 있고, 디아세톤 혼탁점(DACP, Diacetone alcohol cloud point)이 60°C이하일 수 있다. 바람직하게는 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린 흐림점이 58°C이하일 수 있고, 디아세톤 혼탁점이 58°C이하일 수 있다. 더 바람직하게는 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린 흐림점이 57°C이하일 수 있고, 디아세톤 혼탁점이 55°C이하일 수 있다. 상기와 같은 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린 혼탁점 및 디아세톤 혼탁점을 가질 경우, 베이스 수지와 혼화성이 우수하고, 특히 극성을 갖는 베이스 수지와 높은 혼화성을 가져 우수한 상용성을 구현하고, 향상된 접착력을 제공할 수 있다.
- [86] 상기 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린의 흐림점은 수정된 ASTM D 611에 의거하여 측정하는 것이다. 메틸사이클로헥산을 표준 시험 방법에서 사용된

헵탄용으로 사용하였다. 이 방법은 1/2/1 (중량/부피/부피)의 비율로 수지/아닐린/메틸사이클로헥산을 사용하며, 가열된 상기 세 가지 성분의 투명한 혼합물이 완전히 혼탁해질 때까지 냉각시킴으로써 완전히 혼탁한 점을 흐림점으로 측정한다.

[87] 상기 디아세톤 혼탁점은 수정된 ASTM D 611에 의거하여 측정하는 것이다. 5 g 수지, 5 g 자일렌 및 5 g 디아세톤 알코올의 용액이 혼탁하게 변하는 혼탁점이 도달될 때까지 냉각시킴으로써 완전히 혼탁한 점을 혼탁점으로 측정한다.

[88] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 180° 박리강도가 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[89] [식 1]

$$[90] \quad \frac{Peel_A}{Peel_B} \times 100 \geq 105$$

[91] 상기 식 1에서, 상기 $Peel_A$ 는 본 발명에 따른 비닐아마이드계 단량체로부터 제조된 디사이클로펜타디엔계 수지 및 베이스 수지를 포함하는 접착수지 조성물의 180° 박리강도(kgf/25mm)이며, 상기 $Peel_B$ 는 본 발명에 따른 비닐아마이드계 단량체를 포함하지 않고 제조된 디사이클로펜타디엔 호모 수지 및 베이스 수지를 포함하는 접착수지 조성물의 180° 박리강도(kgf/25mm)이다.

[92] 바람직하게는 상기 식 1에 있어서, 상기 접착수지 조성물은 베이스 수지로서, 스티렌계 공중합체를 더 포함하여 측정된 것일 수 있고, 더 바람직하게는 베이스 수지로서, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체를 더 포함하여 측정된 것일 수 있다. 이를 만족할 경우, 상기 식 1은 110%이상을 만족할 수 있다.

[93] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 접착수지 조성물은 텍 포스(tack force)가 하기 식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[94] [식 2]

$$[95] \quad \frac{Tack_A}{Tack_B} \times 100 \geq 120.$$

[96] 상기 식 2에서, 상기 $Tack_A$ 는 본 발명에 따른 비닐아마이드계 단량체로부터 제조된 디사이클로펜타디엔계 수지 및 베이스 수지를 포함하는 접착수지 조성물의 텍 포스(kgf)이며, 상기 $Tack_B$ 는 본 발명에 따른 비닐아마이드계 단량체를 포함하지 않고 제조된 디사이클로펜타디엔 호모 수지 및 베이스 수지를 포함하는 접착수지 조성물의 텍 포스(kgf)이다.

[97] 바람직하게는 상기 식 2에 있어서, 상기 접착수지 조성물은 베이스 수지로서, 스티렌계 공중합체를 더 포함하여 측정된 것일 수 있고, 더 바람직하게는 베이스 수지로서, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체를 더 포함하여 측정된 것일 수 있다. 이를 만족할 경우, 상기 식 2는 200%이상, 더 바람직하게는 300%이상을 만족할 수 있다.

- [98] 본 발명에 따른 상기 접착수지 조성물은 상기와 같은 물성을 가질 경우 우수한 루프택 및 필 특성을 갖는 접착제로 제공할 수 있다.
- [99] 이하 본 발명을 실시예를 참조하여 상세히 설명한다. 그러나 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [100] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [101] [물성측정방법]
- [102] 1. 분자량
- [103] 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Infinity1260)에 의해 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw), Z평균분자량(Mz) 및 수평균분자량(Mn)을 측정하였다. 측정하는 디사이클로펜타디엔계 수지는 0.05 중량%의 농도가 되도록 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)에 용해시켜 GPC에 10 μ L를 주입하였다. GPC의 이동상은 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)을 사용하고, 1mL/분의 유속으로 유입하였으며, 분석은 35°C에서 수행하였다. 컬럼은 Guard column 1개와 PL gel 5 μ m 50A, PL gel 5 μ m 100A, oligopore 300A 3개를 직렬로 연결하였다. 검출기로는 굴절률 검출기 (RID) 를 이용하여 35°C에서 측정하였다.
- [104] 2. 연화점
- [105] Ring and ball softening method(ASTM E 28)을 이용하여 측정하였다. 환 모양의 틀에 수지를 녹여 투입하고, 글리세린이 담긴 비커에 거치한 다음, 수지가 담긴 환에 불을 올려놓고 온도를 분당 2.5°C씩 승온시켜 수지가 녹아 불이 떨어질 때의 온도(연화점)를 측정하였다.
- [106] 3. 접착성 평가
- [107] 단면 코로나 처리된 50 μ m PET film에 자동도공기로 36 μ m(Bar coater number 16)의 wetting thickness로 접착수지 조성물을 도포하였다. 도포된 필름을 100°C에서 30분간 건조하여 용매를 제거하고 LLOYD사의 FT-1 만능재료시험기를 사용하여 180°의 박리강도(Peel strength)와 루프택 테스트(loop tack test)를 측정하였다.
- [108] 4. 상용성
- [109] 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린의 흐림점은 수정된 ASTM D 611에 의거하여 측정하는 것이다. 메틸사이클로헥산을 표준 시험 방법에서 사용된 헵탄용으로 사용하였다. 이 방법은 1/2/1 (중량/부피/부피)의 비율로 수지/아닐린/메틸사이클로헥산을 사용하며, 가열된 상기 세 가지 성분의 투명한 혼합물이 완전히 혼탁해질 때까지 냉각시킴으로써 완전히 혼탁한 점을 흐림점으로 측정하였다.
- [110] 디아세톤 혼탁점은 수정된 ASTM D 611에 의거하여 측정하는 것이다. 5 g 수지, 5 g 자일렌 및 5 g 디아세톤 알코올의 용액이 혼탁하게 변하는 혼탁점이 도달될 때까지 냉각시킴으로써 완전히 혼탁한 점을 혼탁점으로 측정하였다.
- [111] 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA) 상용성은 수지 40중량%, EVA

40중량% 및 파라핀왁스 20중량%(녹는점: 20°C, 동덕 주식회사)를 200°C로 열을 가하여 녹인 다음, 녹인 내용물의 온도가 내려가면 석유수지와 EVA의 각 분자들의 상용성이 저하되면서 내용물이 뿌옇게 되는데 이때의 온도를 측정하였다.

- [112] 이 때, 상용성 측정에 사용된 수지는 실시예 또는 비교예로 제조된 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지를 사용하여 측정한 것이다.
- [113]
- [114] [실시예 1]
- [115] - 디사이클로펜타디엔계 수지 제조.
- [116] 디사이클로펜타디엔, N-비닐피롤리돈 및 자일렌을 45:5:50 중량비로 혼합한 단량체 조성물을 준비하였다. 상기 단량체 조성물을 내부 부피가 0.416 L인 연속식 교반 탱크형 반응기(CSTR)에 연속적으로 공급하면서, 온도 260°C 및 압력 25 bar의 조건 하에서 30분동안 교반하면서 반응하여 1차 중합물을 제조하였다.
- [117] 상기와 같이 제조된 1차 중합물을 상기 연속식 교반 탱크형 반응기와 연결된 내부부피가 0.590 L인 플러그 흐름 반응기(PFR)에 연속적으로 공급하면서, 온도 272°C 및 압력 25 bar의 조건 하에서 45분동안 중합하였다. 중합이 완료된 생성물을 180°C에서 30 분 동안 감압하여 디사이클로펜타디엔계 수지(DCPD-VP)를 제조하였다. 이 때, 디사이클로펜타디엔계 수지(DCPD-VP)의 물성은 중량평균분자량(Mw) 481g/mol, 수평균분자량(Mn) 357g/mol, z평균분자량(Mz) 879g/mol, 다분산지수(PDI) 1.35 및 연화점 65°C였다.
- [118] - 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 제조.
- [119] 상기 디사이클로펜타디엔계 수지(DCPD-VP)의 총 중량에 대하여 팔라듐 촉매 0.5중량%, 수소량 4NL/min를 사용하여 온도 250°C, 압력 100bar의 조건 하에서 2회 수첨 반응을 수행하여 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지(H-DCPD-VP)를 수득하였다.
- [120] - 접착수지 조성물 제조.
- [121] 먼저, 베이스 수지로 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체(SIS, Kraton D1161)로 선정하고, SIS 25중량%, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 57중량% 및 파라핀 오일(Merck 社 Paraffinic oil)18중량% 혼합하여 톨루엔에 용해시켜 조성물을 제조하였다.
- [122] 다른 베이스 수지로는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체(SBS, LCY globalprene 3546)로 선정하고, SBS 25중량%, 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지 57중량% 및 파라핀 오일을 18중량% 혼합하여 톨루엔에 용해시켜 조성물을 제조하였다.
- [123] 상기 접착수지 조성물은 자동도공기(applicator)를 이용하여 단면 코로나처리된 50 μ m PET 필름 위에 36 μ m의 wetting thickness로 도포시킨다. 이후 110°C에서 30분간 건조하여 용매를 제거한 후 테이프 시편을 제조하였다.

[124] [실시예 2]

[125] 상기 실시예 1에서, 디사이클로펜타디엔계 수지 제조 시 N-비닐피롤리돈을 대신하여 N-비닐카프로락탐을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 디사이클로펜타디엔계 수지(DCPD-VC)를 제조하였다. 이 때, 디사이클로펜타디엔계 수지(DCPD-VC)의 물성은 중량평균분자량(Mw) 490g/mol, 수평균분자량(Mn) 366g/mol, z평균분자량(Mz) 888g/mol, 다분산지수(PDI) 1.34 및 연화점 61°C였다.

[126] 상기와 같이 제조된 디사이클로펜타디엔계 수지(DCPD-VC)를 상기 실시예 1에서 수침 수지 및 접착수지 조성물을 제조하는 방법과 동일하게 실시하여 제조하였다.

[127] [비교예 1]

[128] 상기 실시예 1에서, 단량체 조성물을 디사이클로펜타디엔 : 자일렌을 50:50 중량비로 혼합한 단량체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 디사이클로펜타디엔 수지(DCPD)를 제조하였다. 이 때, 디사이클로펜타디엔 수지(DCPD)의 물성은 중량평균분자량(Mw) 459g/mol, 수평균분자량(Mn) 339g/mol, z평균분자량(Mz) 864g/mol, 다분산지수(PDI) 1.35 및 연화점 60°C였다.

[129] 상기와 같이 제조된 디사이클로펜타디엔 수지(DCPD)를 상기 실시예 1에서 수침 수지 및 접착수지 조성물을 제조하는 방법과 동일하게 실시하여 제조하였다.

[130]

[131] 실시예 1, 2 및 비교예 1을 통하여 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수지는 좁은 분자량 분포를 가질 수 있고, 균일한 물성을 구현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[132]

[133] [표1]

	180° 박리강도 (kgf/25mm)		택 포스(kgf)		연화점(°C)	상용성		
	SIS	SBS	SIS	SBS		MMA P	DACP	EVA
실시예 1	0.86	1.13	1.18	0.76	101	55	50	40
실시예 2	0.84	1.03	1.07	0.64	103	58	52	44
비교예 1	0.76	0.91	0.92	0.11	103	65	70	59

[134] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 디사이클로펜타디엔계 수침 수지를 포함하는 접착수지 조성물은 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체의 상용성이 현저히 우수하고, 혼합 메틸사이클로헥산 아닐린의 흐림점 및 디아세톤 혼탁점을 통하여 다양한 베이스 수지와 상용성이 우수함을

확인하였다. 더욱이, 비교예 1은 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체에 대하여는 향상된 접착력을 보이거나, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체에 대하여는 현저히 저감된 접착력을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이에 반해, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2는 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체뿐만 아니라 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체에서도 현저히 향상된 접착력을 보이며, 비교예 1 대비 현저히 우수한 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체에 대한 상용성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

- [135] 따라서 본 발명에 따른 접착수지 조성물은 다양한 베이스 수지와의 우수한 상용성을 갖는 디사이클로펜타디엔계 수첨 수지를 포함하여 현저히 향상된 접착력을 구현할 수 있어 다양한 베이스 수지와의 배합이 요구되는 접착제 또는 접착제로써 적용가능하다.
- [136] 이상에서 설명된 본 발명은 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속한 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 잘 알 수 있을 것이다. 그러므로 본 발명은 상기의 상세한 설명에서 언급되는 형태로만 한정되는 것은 아님을 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.
- [137] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.
- [138]