



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0124400
(43) 공개일자 2015년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/08 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 133/08 (2013.01)
C09J 7/0217 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0057770
(22) 출원일자 2015년04월24일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2014-092358 2014년04월28일 일본(JP)

(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄토 주오쿠 신카와 2쵸메 27만 1코
(72) 발명자
사세 미츠타카
일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1-1
스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤 나이
오타 요스케
일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
스가테나카 3-1-98 스미또모 가가꾸 가부시키키가이
샤 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 14 항

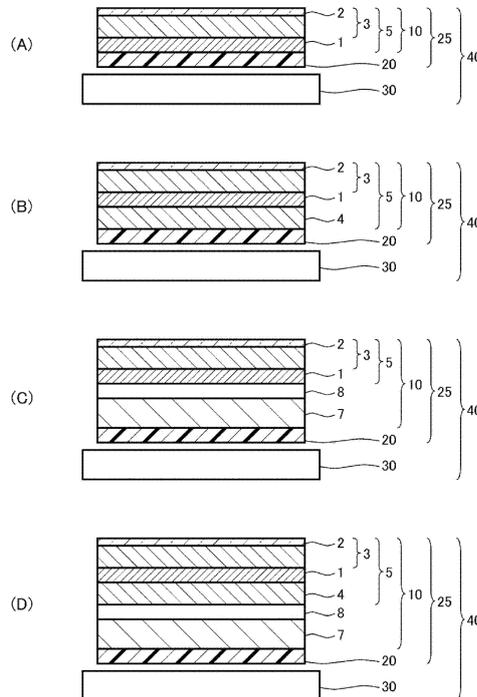
(54) 발명의 명칭 **점착제 조성물**

(57) 요약

본 발명은 조제 후의 점착제 조성물의 점도 변화가 억제되고, 장시간 저점도로 사용 가능한 점착제 조성물, 및 이 점착제 조성물을 시트형으로 형성한 후, 재단 등의 가공을 문제없이 행할 수 있게 될 때까지 필요한 양생 시간이 짧아, 가공성이 우수한 점착제 시트를 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 점착제 시트를 광학 필름에 적용한

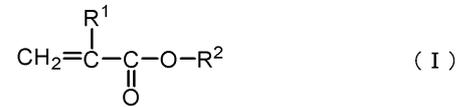
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



점착제 부착 광학 필름, 및 이 점착제 부착 광학 필름을, 액정 셀을 대표예로 하는 유리 기판에 접합하여 이루어지는 광학 적층체를 제공한다.

본 발명에서는, 하기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)를 포함하는 단량체의 중합체인 아크릴 수지(A), 가교제(B), 유기산염(C), 및 유기산(D)을 함유하는 것을 특징으로 하는 점착제 조성물로 하고, 그것을 시트형으로 형성하여 점착제 시트로 한다.



식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 탄소수 14 이하의 알킬기를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

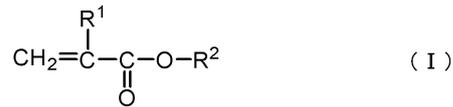
G02B 5/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)를 포함하는 단량체의 중합체인 아크릴 수지(A), 가교제(B), 유기산염(C), 및 유기산(D)을 함유하는 것을 특징으로 하는 점착제 조성물:



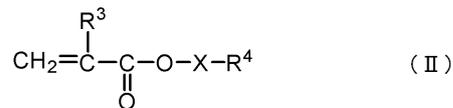
식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 탄소수 14 이하의 알킬기를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아크릴 수지(A)가, 상기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)에 더하여, 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인 점착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아크릴 수지(A)가, 하기 식(II)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-3)를 더 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인 점착제 조성물:



식 중, R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴는 아릴기를 나타내며, X는 단결합 또는 -(C₂H₄O)_n-으로 표시되는 옥시에틸렌을 나타내고, 이 경우 n은 1~4의 정수를 나타낸다.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가교제(B)가 이소시아네이트계 화합물을 함유하는 점착제 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기산염(C)이, 카르복실레이트 음이온을 하나 이상 포함하는 유기 카르복실산염인 점착제 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기산(D)이 카르복실산을 포함하는 점착제 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 실란 화합물(E)을 더 함유하는 점착제 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 대전 방지제(F)를 더 함유하는 점착제 조성물.

청구항 9

제1항에 기재된 점착제 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 점착제 시트.

청구항 10

용액 상태에 있는 제1항에 기재된 점착제 조성물을 기재 상에 도포하고 건조시켜 이루어지는 점착제 시트.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 적어도 한면에 박리 필름이 점착되어 있는 점착제 시트.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 기재된 점착제 시트가 광학 필름에 접합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 점착제 부착 광학 필름.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 광학 필름이 편광 필름 또는 위상차 필름인 점착제 부착 광학 필름.

청구항 14

제12항에 기재된 점착제 부착 광학 필름이 그 점착제층측에서 유리 기판에 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 적층체.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 광학 필름에 적용하는 데 적합한 점착제 조성물에 관한 것으로, 이 점착제 조성물로 형성되는 점착제 시트, 및 이 점착제 시트를 광학 필름에 적용한 점착제 부착 광학 필름에 관한 것이기도 하다. 본 발명에서 대상으로 하는 광학 필름에는, 예컨대, 편광판이나 위상차 필름 등이 있다. 본 발명은 또한, 이 점착제 부착 광학 필름이 유리 기판에 적층되고, 액정 표시 장치에 적합하게 이용되는 광학 적층체에도 관계하고 있다.

배경 기술

[0002]

편광판은, 액정 표시 장치에 장착되어 널리 사용되고 있다. 편광판은 일반적으로, 편광 필름의 양면 또는 한면에 투명한 보호 필름이 적층된 구성을 갖고 있고, 그 액정 셀과의 접합면측에 위상차 필름이 적층되는 경우도 있다. 그리고, 액정 셀에 접합되는 보호 필름 또는 위상차 필름의 표면에 점착제층/박리 필름이 이 순서로 점착되는 경우가 있다.

[0003]

이 점착제층은, 아크릴 수지를 주성분으로 하고, 거기에 가교제를 배합하여 이루어지는 점착제 조성물로 형성된다. 가교제에 의해, 시간 경과에 따라 아크릴 수지 중에 가교 구조가 형성되고, 필요로 되는 응집력이 발현되는 동시에 가공성도 향상된다. 이러한 점착제에 대하여, 가교 반응을 촉진시켜, 충분한 가공성을 나타낼 때까지 필요한 시간을 단축하는 수법이 개발되고 있다. 예컨대, 일본 특허 공개 제2009-173772호 공보(특허문헌 1)에는, 수산기를 갖는 아크릴 수지에, 아미노기를 갖는 실란 화합물 및 이소시아네이트계 가교제를 배합함으로써, 가교 처리에 있어서의 에이징 시간의 단축에 의해 가공성을 향상시킬 수 있고, 또한 내구성 등을 구비하는 점착제층을 형성하는 광학 부재용 점착제 조성물에 대해서 기재되어 있다.

[0004]

이러한 점착제층을 광학 필름의 표면에 형성하는 방법에는, 예컨대, 점착제 조성물을 적당한 기재 필름 상에 도포하고, 이것을 건조시켜 점착제 시트를 얻고, 그 점착제층측에서 광학 필름 표면에 접합하는 방법이 있다. 이 점착제 시트는, 건조 후, 문제없이 가공할 수 있을 정도로 가교가 진행될 때까지 양생되는 것이 일반적이다. 일본 특허 제3065922호 공보(특허문헌 2)에는, 가교를 완수시키는 데 필요한 양생 시간을 단축할 수 있는 아크릴계 감압 점착제 조성물에 대해서 기재되어 있고, 아크릴계 감압 점착제 조성물에 가교 촉매로서 메틸트리에틸암모늄·옥틸산염을 배합한 예가 개시되어 있다. 이 방법에 따르면, 점착제 시트 제작 후의 가교 반응이 촉진되지만, 점착제 조성물의 조제 직후(용액 상태)에 있어서도 가교 반응이 촉진되고, 단기간에 점착제 조성물의 점도가 대폭 상승하기 때문에, 점착제 조성물의 도포성을 유지하기 어렵다고 하는 문제가 있었다.

[0005]

상기한 문제에 대하여, 점착제 조성물의 용액 상태에 있어서의 가교 반응의 억제와 점착제 시트 형성 후에 있어서의 가교 반응의 촉진을 양립시키는 방법으로서, 예컨대, 일본 특허 공개 제2013-129813호 공보(특허문헌 3)에는, 측쇄에 카르복실기 말단을 함유하는 아크릴 수지를 이용한 점착제 조성물 중에 유기산을 첨가한다고 하는

방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 문헌에 기재된 아크릴 수지는, 측쇄에 카르복실기 말단을 함유하기 때문에, 이 점착제 조성물로 형성되는 점착제 시트에는 미반응의 산 성분이 잔존할 우려가 있다. 최근에는, 정전 용량식 터치 패널 등, 점착제층이 투명 도전막에 직접 접촉하여 배치되는 경우가 적지 않다. 이 투명 전극은 일반적으로, 산화주석을 첨가한 산화인듐(ITO)이나 산화아연, 산화주석 등이 사용된다. 이 경우, 점착제층에 잔존하는 산 성분에 의해 투명 도전막이 부식되어 버려, 도전막의 전기 저항치가 증가하는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 특허 공개 제2009-173772호 공보
- (특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특허 제3065922호 공보(일본 특허 공개 제1997-157623호 공보)
- (특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본 특허 공개 제2013-129813호 공보

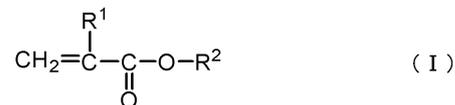
발명의 내용

해결하려는 과제

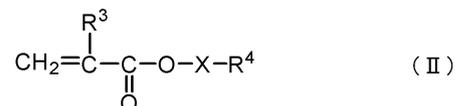
- [0007] 본 발명의 과제는, 조제 후의 점착제 조성물의 점도 변화가 억제되고, 장시간 저점도로 사용 가능한 점착제 조성물, 및 이 점착제 조성물을 시트형으로 형성한 후, 재단 등의 가공이 문제없이 행해지게 될 때까지 필요한 양생 시간이 짧아, 가공성이 우수한 점착제 시트를 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 과제는, 이 점착제 시트를 광학 필름에 적용한 점착제 부착 광학 필름, 및 이 점착제 부착 광학 필름을, 액정 셀을 대표예로 하는 유리 기판에 접합하여 이루어지는 광학 적층체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 즉 본 발명은, 하기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)를 포함하는 단량체의 중합체인 아크릴 수지(A), 가교제(B), 유기산염(C) 및 유기산(D)을 함유하는 것을 특징으로 하는 점착제 조성물이다. 하기 식(I)에 있어서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 탄소수 14 이하의 알킬기를 나타낸다.



- [0009] 상기한 아크릴 수지(A)는, 상기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)에 더하여, 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다. 아크릴 수지(A)는, 하기 식(II)으로 표시되는 방향환을 갖는 (메트)아크릴산에스테르(A-3)를 더 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다. 하기 식(II)에 있어서, R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴는 아릴기를 나타내며, X는 단결합 또는 -(C₂H₄O)_n-으로 표시되는 옥시에틸렌을 나타내고, 이 경우 n은 1~4의 정수를 나타낸다.



- [0011] 상기한 가교제(B)는, 이소시아네이트계 화합물을 함유할 수 있다. 또한, 상기한 유기산염(C)은, 카르복실레이트를 적어도 1개 포함하는 것일 수 있다. 상기한 유기산(D)은, 카르복실산인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기한 점착제 조성물은, 실란 화합물(E)을 더 함유할 수 있다. 또한, 점착제 조성물은, 대전 방지제(F)를 더 함유할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 점착제 시트는, 이상 중 어느 하나에 기재된 점착제 조성물로 시트형으로 형성되어 있는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 점착제 시트는, 이상 중 어느 하나에 기재된 점착제 조성물로 시트형으로 형성되어 있는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 점착제 시트는, 용액 상태에 있는 상기 점착제 조성물을 기재 상에 도포하고, 건조시켜 이루어지는 것이어도 좋다. 도포 후, 건조시키기 때문에, 이 점착제 시트는, 실질적으로 유기산(D)을 포함하지 않는 것으로 할 수 있다. 본 발명의 점착제 시트는, 점착제층의 적어도 한면에 박리 필름이 점착되어 있어도 좋다.

[0016] 본 발명의 점착제 시트는, 광학 필름에 접합되어 점착제 부착 광학 필름으로 할 수 있다. 이 광학 필름은, 편광 필름 또는 위상차 필름인 것이 바람직하다. 이 점착제 부착 광학 필름은, 그 점착제층측에서 유리 기판에 적층되어 광학 적층체로 할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 점착제 조성물을 조제한 후이며 시트형으로 형성하기 전, 즉 용액 상태에 있어서의 가교 반응의 진행을 억제할 수 있기 때문에, 점착제 조성물은 도포성이 우수하고, 또한 시트형으로 도포한 후에는 신속하게 가교 반응이 진행되어, 소정의 겔 분률에 도달할 때까지의 양생 시간을 짧게 할 수 있다. 따라서, 점착제 시트의 가공성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 덧붙여, 유기산(D)은, 점착제 시트 형성 과정에 있어서 점착제층으로부터 휘발되기 때문에, 실질적으로 유기산(D)을 포함하지 않는 점착 시트의 제작이 가능하다. 이것으로부터, 우수한 가공성을 가지며, 또한 정전 용량식 터치 패널 등, 점착제층이 투명 도전막에 직접 접촉하는 구성에 있어서도 문제없이 사용할 수 있는 점착제 시트의 제공이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 광학 적층체의 적합한 층구성의 예를 도시한 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

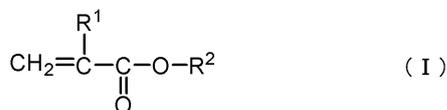
[0020] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0021] [점착제 조성물]

[0022] 본 발명의 점착제 조성물은, 아크릴 수지(A), 가교제(B) 및 유기산염(C), 및 유기산(D)을 함유하는 것이다. 우선, 점착제 조성물을 구성하는 각 성분에 대해서 설명한다.

[0023] <아크릴 수지(A)>

[0024] 상기한 아크릴 수지(A)는, 하기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)를 포함하는 단량체의 중합체이며, (메트)아크릴산에스테르(A-1)를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체여도 좋다. 이 (메트)아크릴산이란, 아크릴산 또는 메타크릴산 중 어느 것이라도 좋은 것을 의미하고, 그 밖에 (메트)아크릴레이트 등이라고 할 때의 「(메트)」도 동일한 취지이다. 본 명세서에서는, 하기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)를, 단순히 「단량체(A-1)」라고 부르는 경우가 있고, 마찬가지로 후술하는 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2) 및 식(II)으로 표시되는 방향환을 갖는 (메트)아크릴산에스테르(A-3)를, 단순히 「단량체(A-2)」 및 「단량체(A-3)」라고 각각 부르는 경우가 있다.



[0025] 상기 식(I)에 있어서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기이며, R²는 탄소수 14 이하의 알킬기를 나타낸다.

[0027] 단량체(A-1)로서는, 예컨대, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 n-옥틸, 및 아크릴산라우릴과 같은 아크릴산 직쇄 알킬에스테르; 아크릴산이소부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 및 아크릴산이소옥틸과 같은 아크릴산 분지쇄 알킬에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 n-옥틸, 및 메타크릴산라우릴과 같은 메타크릴산 직쇄 알킬에스테르; 그리고, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 및 메타크릴산이소옥틸과 같은 메타크릴산 분지쇄 알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0028] 이들 중에서도, 아크릴산 직쇄 알킬에스테르인 아크릴산 n-부틸이 바람직하고, 아크릴 수지(A)의 공중합에 이용하는 전체 단량체 100 중량%에 대하여, 아크릴산 n-부틸은, 50 중량% 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다.

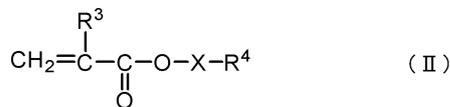
[0029] 이들 단량체(A-1)는, 상기 식(I)으로 표시되는 화합물을 단독으로 이용할 수 있는 것 이외에 2종 이상의 화합물을 병용하여도 좋다.

[0030] 점착제 시트의 점착력을 높여, 내구성을 보다 향상시킨다고 하는 관점에서, 아크릴 수지(A)는, 상기한 (A-1)에 더하여, 수산기를 더 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체로 할 수 있다. 이에 따라, 아크릴 수지(A) 중에 존재하는 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)에서 유래되는 구조와 가교제(B)가, 서로 가교됨으로써 점착제 시트에 의해 충분한 점착력이 부여되어, 내구성을 높일 수 있다.

[0031] 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)로서는, 예컨대, (메트)아크릴산2-히드록시에틸, (메트)아크릴산3-히드록시프로필, (메트)아크릴산4-히드록시부틸, (메트)아크릴산2-(2-히드록시에톡시)에틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산2-히드록시에틸을, 아크릴 수지(A)를 구성하는 단량체(A-2)의 하나로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명에 있어서, 아크릴 수지(A)의 공중합에 상기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1) 및 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)를 병용하는 경우, 단량체(A-1)의 배합량은, 단량체 혼합물의 전체 단량체 100 중량%에 대하여, 50 중량% 이상 100 중량% 미만으로 하는 것이 바람직하고, 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)의 배합량을, 50 중량% 미만으로 하는 것이 바람직하다. 단량체(A-1) 및 (A-2)을, 이러한 비율로 공중합시킨 아크릴 수지를 채택함으로써, 가공성에 의해 우수한 점착제 시트를 부여하는 점착제 조성물로 할 수 있다. 단량체(A-1)의 배합량은, 60~99.9 중량%인 것이 보다 바람직하고, 70~99.5 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 단량체(A-1)와 (A-2)와의 배합량의 합계량이 100 중량%를 초과하는 경우는 없다.

[0033] 본 발명에 이용하는 아크릴 수지(A)는, 상기한 단량체(A-1) 및 (A-2) 이외의 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체여도 좋다. 단량체(A-1) 및 (A-2) 이외의 단량체의 예를 들면, 하기 식(II)으로 표시되는 분자 내에 방향환을 갖는 (메트)아크릴산에스테르(A-3), 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴 단량체, 극성 작용기를 갖는 불포화 단량체, 분자 내에 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴산에스테르, 스티렌계 단량체, 비닐계 단량체, (메트)아크릴아미드 유도체, 분자 내에 복수의 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체 등이 있다.



[0034] 식(II)에 있어서, R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴는 아릴기를 나타내며, X는 단결합 또는 -(C₂H₄O)_n-으로 표시되는 옥시에틸렌을 나타내고, 이 경우 n은 1~4의 정수를 나타내지만, 특히 0, 1 또는 2인 것이 바람직하다. 또한, R⁴로서는, 페닐기나 벤질기, 나프틸기 이외에, 톨릴기나 크실릴기, 에틸페닐기 등을 포함하는 핵알킬 치환 페닐기, 비페닐릴기, 트리페닐기 등이 있다.

[0036] 상기 식(II)으로 표시되는 분자 내에 방향환을 갖는 (메트)아크릴산에스테르(A-3)로서는, 예컨대, (메트)아크릴산2-페녹시에틸, (메트)아크릴산2-(2-페녹시에톡시)에틸, 에틸렌옥사이드 변성 노닐페놀의 (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴산2-(4-비페닐릴)에틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히, (메트)아크릴산2-페녹시에틸 또는 (메트)아크릴산2-(2-페녹시에톡시)에틸을, 단량체(A-3)의 하나로서 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 단량체(A-3)로서는, 상기 식(II)으로 표시되는 화합물을 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상의 화합물을 병용하여도 좋다.

[0037] 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로서는, 예컨대, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산2-카르복시에틸, (메트)아크릴산3-카르복시프로필, (메트)아크릴산4-카르복시부틸 등을 들 수 있다.

[0038] 극성 작용기를 갖는 불포화 단량체란, 단량체(A-1), 단량체(A-2) 및 상기한 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 이외의 화합물로서, 극성 작용기를 갖는 불포화 단량체를 말한다. 그 극성 작용기로서는, 에폭시 고리를 비롯한 복소환기 등을 들 수 있다. 복소환기를 갖는 불포화 단량체로서는, 예컨대, 아크릴로일모르폴린, 비닐카프로락탐, N-비닐-2-피롤리돈, 비닐카르바졸, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0039] 분자 내에 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴산에스테르에 대해서, 그 지환식 구조란, 탄소수가, 통상 5 이상, 바람직하게는 5~7 정도인 시클로파라핀 구조이다. 지환식 구조를 갖는 아크릴산에스테르로서는, 예컨대, 아크

릴산이소보르닐, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산디시클로펜타닐, 아크릴산시클로도데실, 아크릴산메틸시클로헥실, 아크릴산트리메틸시클로헥실, 아크릴산 tert-부틸시클로헥실, α-에톡시아크릴산시클로헥실, 아크릴산시클로헥실페닐 등을 들 수 있다. 또한, 지환식 구조를 갖는 메타크릴산에스테르로서는, 예컨대, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산디시클로펜타닐, 메타크릴산시클로도데실, 메타크릴산메틸시클로헥실, 메타크릴산트리메틸시클로헥실, 메타크릴산 tert-부틸시클로헥실, 메타크릴산시클로헥실페닐 등을 들 수 있다.

[0040] 스티렌계 단량체로서는, 예컨대, 스티렌 이외에, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 트리에틸스티렌, 프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 헵틸스티렌, 및 옥틸스티렌과 같은 알킬스티렌; 플루오로스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 및 요오도스티렌과 같은 할로겐화스티렌; 또한, 니트로스티렌, 아세틸스티렌, 메톡시스티렌, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다.

[0041] 비닐계 단량체로서는, 예컨대, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 2-에틸헥산산비닐, 및 라우린산비닐과 같은 지방산 비닐에스테르; 염화비닐이나 브롬화비닐과 같은 할로겐화비닐; 염화비닐리덴과 같은 할로겐화비닐리덴; 비닐피리딘 및 비닐피롤리돈과 같은 질소 함유 방향족 비닐; 부타디엔, 이소프렌, 및 클로로프렌과 같은 공역 디엔 단량체; 또한, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

[0042] (메트)아크릴아미드 유도체로서는, 예컨대, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N-(3-히드록시프로필)(메트)아크릴아미드, N-(4-히드록시부틸)(메트)아크릴아미드, N-(5-히드록시펜틸)(메트)아크릴아미드, N-(6-히드록시헥실)(메트)아크릴아미드, N-(메톡시메틸)(메트)아크릴아미드, N-(에톡시메틸)(메트)아크릴아미드, N-(프로폭시메틸)(메트)아크릴아미드, N-(부톡시메틸)(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N-(3-디메틸아미노프로필)(메트)아크릴아미드, N-(1,1-디메틸-3-옥소부틸)(메트)아크릴아미드, N-[2-(2-옥소-1-이미다졸리디닐)에틸](메트)아크릴아미드, 2-아크릴로일아미노-2-메틸-1-프로판술폰산 등을 들 수 있다.

[0043] 분자 내에 복수의 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체로서는, 예컨대, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 및 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트와 같은 분자 내에 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체; 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트와 같은 분자 내에 3개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체 등을 들 수 있다.

[0044] 상기한 바와 같이, 아크릴 수지(A)는 특히, 단량체(A-1)를 50 중량% 이상 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인 것이 바람직하고, 단량체 혼합물에 배합되는 단량체(A-1) 이외의 단량체의 합계량은, 단량체 혼합물의 전체 단량체를 100 중량%로 하여 50 중량% 미만으로 하는 것이 바람직하고, 30 중량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하며, 20 중량% 이하로 하는 것이 특히 바람직하다. 단량체(A-3)를 배합하는 경우, 그 배합량은, 0.5~50 중량% 미만인 것이 바람직하고, 1~30 중량%의 범위인 것이 보다 바람직하며, 5~15 중량%의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 단량체(A-3)를 이 범위에서 첨가함으로써, 광학 적층체에 있어서의 백색 반점(white spot)이나 색 얼룩의 발생을 효과적으로 억제하는 것이 가능하다. 또한, 아크릴 수지(A)의 공중합에 제공되는 단량체 혼합물이, 단량체(A-1)에 더하여 단량체(A-1) 이외의 단량체를 1종 이상 포함하는 경우, 전체 단량체의 합계량이 100 중량%를 초과하는 경우는 없다.

[0045] 이상으로 설명한 단량체를 공중합시켜 얻어지는 아크릴 수지(A)는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 50만~200만의 범위에 있는 것을 채택하는 것이 바람직하다. 이 중량 평균 분자량(Mw)은 50만~180만인 것이 특히 바람직하다. 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 50만 이상이면, 고온 고습 하에서의 접착성이 향상되고, 유리 기판과 접착제 시트 사이에 들뜸이나 벗겨짐이 발생할 가능성이 낮아지는 경향이 있고, 게다가 리워크성도 향상되는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 또한, 이 중량 평균 분자량이 200만 이하이면, 그 접착제 시트에 접합되는 광학 필름의 치수가 변화되더라도, 그 치수 변화에 접착제층이 추종하여 변동하기 때문에, 액정 셀의 주연부의 밝기와 중심부의 밝기 사이에 차가 없어져, 백색 반점이나 색 얼룩이 억제되는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)로 표시되는 분자량 분포는, 한정되지 않지만, 3~7 정도의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0046] 또한, 이 아크릴 수지(A)는, 접착성 발현을 위해, 그 유리 전이 온도가 -10~-60℃의 범위에 있는 것이 바람직하다. 수지의 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정할 수 있다.

[0047] 아크릴 수지(A)는, 예컨대, 용액 중합법, 유화 중합법, 괴상 중합법, 현탁 중합법 등, 공지된 각종 방법에 의해

제조할 수 있다. 이 아크릴 수지(A)의 제조에 있어서는 통상 중합 개시제가 이용된다. 중합 개시제는, 아크릴 수지의 제조에 이용되는 모든 단량체의 합계 100 중량부에 대하여, 0.001~5 중량부 정도 사용된다.

[0048] 중합 개시제로서는, 열중합 개시제나 광중합 개시제 등이 이용된다. 광중합 개시제로서, 예컨대, 4-(2-히드록시 에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤 등을 들 수 있다. 열중합 개시제로서, 예컨대, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸 프로피오네이트), 및 2,2'-아조비스(2-히드록시메틸프로피오니트릴)와 같은 아조 화합물; 라우릴퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 과산화벤조일, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디소프로 필퍼옥시디카르보네이트, 디프로필퍼옥시디카르보네이트, tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸퍼옥시피 발레이트, 및 (3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드와 같은 유기 과산화물; 과황산칼륨, 과황산암모늄, 및 과산 화수소와 같은 무기 과산화물 등을 들 수 있다. 또한, 과산화물과 환원제를 병용한 레드스 개시제 등도, 중합 개시제로서 사용할 수 있다.

[0049] 아크릴 수지의 제조 방법으로서, 위에 나타난 방법 중에서도 용액 중합법이 바람직하다. 용액 중합법의 구체 예를 들어 설명하면, 원하는 단량체 및 유기용매를 혼합하고, 질소 분위기 하에서, 열중합 개시제를 첨가하여, 40~90℃ 정도, 바람직하게는 50~80℃ 정도에서 3~15시간 정도 교반하는 방법을 들 수 있다. 또한, 반응을 제 어하기 위해서, 단량체나 열중합 개시제를 중합 중에 연속적 또는 간헐적으로 첨가하거나, 유기용매에 용해한 상태에서 첨가하거나 하여도 좋다. 여기서, 유기용매로서는, 예컨대, 톨루엔이나 크실렌과 같은 방향족 탄화수 소; 아세트산에틸이나 아세트산부틸과 같은 에스테르; 프로필알코올이나 이소프로필알코올과 같은 지방족 알코 올; 아세톤, 메틸에틸케톤, 및 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤 등을 이용할 수 있다.

[0050] <가교제(B)>

[0051] 점착제 조성물에 함유되는 가교제(B)는, 그 구체예를 들면, 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 금속 킬레이트계 화합물, 아지리딘계 화합물 등이 있다. 가교제(B)로서는, 아크릴 수지를 가교할 수 있는 작용기를 분자 내에 적어도 2개 갖는 것을 배합함으로써, 시간 경과에 따라 아크릴 수지 중의 작용기가 가교제 중의 이소 시아나토기와 반응하여 가교 구조가 형성되는 동시에 가공성도 향상된다.

[0052] 상기한 이소시아네이트계 화합물로서는, 분자 내에 적어도 2개의 이소시아나토기(-NCO)를 갖는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 그 예로서는, 톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아 네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리아소시아네이트 등을 들 수 있 다. 또한, 이들 이소시아네이트 화합물에, 글리세롤이나 트리메틸올프로판과 같은 폴리올을 반응시킨 어덕트체 나, 이소시아네이트 화합물을 이량체, 삼량체 등으로 한 것도, 점착제에 이용되는 가교제가 될 수 있다. 2종 이 상의 이소시아네이트계 화합물을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0053] 에폭시계 화합물은, 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 화합물로서, 예컨대, 비스페놀 A형의 에폭시 수지, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린 트리글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, N,N-디글리시딜아닐 린, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실렌디아민 등을 들 수 있다. 2종 이상의 에폭시계 화합물을 혼합하여 이 용할 수도 있다.

[0054] 금속 킬레이트 화합물로서는, 예컨대, 알루미늄, 철, 구리, 아연, 주석, 티탄, 니켈, 안티몬, 마그네슘, 바나듐, 크롬 및 지르코늄과 같은 다가 금속에, 아세틸아세톤이나 아세토아세트산에틸이 배위한 화합물 등을 들 수 있다.

[0055] 아지리딘계 화합물은, 에틸렌이민이라고도 불리는 1개의 질소 원자와 2개의 탄소 원자로 이루어진 3원환의 골격 을 분자 내에 적어도 2개 갖는 화합물로서, 예컨대, 디페닐메탄-4,4'-비스(1-아지리딘카르복사미드), 톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카르복사미드), 트리에틸렌멜라민, 이소프탈로일비스-1-(2-메틸아지리딘), 트리스-1-아지리 디닐포스포옥사이드, 헥사메틸렌-1,6-비스(1-아지리딘카르복사미드), 트리메틸올프로판트리스-β-아지리디닐프 로피오네이트, 테트라메틸올메탄트리스-β-아지리디닐프로피오네이트 등을 들 수 있다.

[0056] 이들 가교제 중에서도, 이소시아네이트계 화합물, 특히, 톨릴렌다이소시아네이트를 폴리올에 반응시킨 어덕트체, 톨릴렌다이소시아네이트의 이량체, 톨릴렌다이소시아네이트의 삼량체, 헥사메틸렌다이소시아네이트를 폴리올에 반응시킨 어덕트체, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 이량체, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 삼량체, 크

실렌디아소시아네이트를 폴리올에 반응시킨 어덕트체, 수소 첨가 크실릴렌디아소시아네이트를 폴리올에 반응시킨 어덕트체, 이소포론디아소시아네이트, 및/또는 이소포론디아소시아네이트를 폴리올에 반응시킨 어덕트체로 한 것, 이들 이소시아네이트계 화합물의 혼합물 등이, 바람직하게 이용된다.

[0057] 가교제(B)는, 아크릴 수지(A) 100 중량부에 대하여, 0.01~5 중량부의 비율로 배합할 수 있다. 이 배합량은, 바람직하게는 아크릴 수지(A) 100 중량부에 대하여, 0.05~3 중량부 정도, 더욱 바람직하게는 0.1~2 중량부 정도이다. 아크릴 수지(A) 100 중량부에 대한 가교제(B)의 양이 0.01 중량부 이상, 특히 0.1 중량부 이상이면, 점착제 시트의 내구성이 향상되는 경향이 있기 때문에 바람직하고, 또한 5 중량부 이하이면, 점착제 부착 광학 필름을 액정 표시 장치에 적용했을 때의 백색 반점이 눈에 띄지 않게 되기 때문에 바람직하다.

[0058] <유기산염(C)>

[0059] 본 발명에서는, 상기한 아크릴 수지(A) 및 가교제(B)에 더하여, 유기산염(C)을 더 배합하여 점착제 조성물로 한다. 이 유기산염(C)은, 카르복실산 말단을 갖는 유기산과 염기로 이루어진 염, 즉 유기 카르복실산염인 것이 바람직하다.

[0060] 유기산염(C)으로서 유기 카르복실산염을 이용하는 경우는, 카르복실레이트 음이온의 카운터 양이온이 3가 이하의 카운터 양이온인 것이 바람직하다.

[0061] 상기한 카운터 양이온으로는, 금속 이온, 암모늄 이온, 헤테로환식 구조를 갖는 양이온 등을 들 수 있다. 금속 이온의 바람직한 예로서는, 알칼리 금속 이온, 및 알칼리 토류 금속 이온을 들 수 있고, 또한 헤테로환식 구조를 갖는 양이온의 바람직한 예로서는, 피롤리늄 이온, 이미다졸륨 이온, 트리아조늄 이온, 피롤리디늄 이온, 피리디늄 이온, 및 피페리디늄 이온을 들 수 있다.

[0062] 또한, 유기산염의 카르복실레이트 음이온으로는, 예컨대, 포름산 이온, 아세트산 이온, 프로피온산 이온, 헵탄산 이온, 옥탄산 이온 및 라우린산 이온과 같은 직쇄 포화 알킬카르복실레이트 이온; 아크릴산 이온 및 올레인산 이온과 같은 직쇄 불포화 알킬카르복실레이트 이온; 안식향산 이온 및 계피산 이온과 같은 방향족 카르복실레이트 이온; 니코틴산 이온과 같은 헤테로환식 구조를 갖는 카르복실레이트 이온; 호박산 이온, 푸마르산 이온 및 프탈산 이온과 같은 디카르복실레이트 이온; 2-(2-에톡시)에톡시카르복실레이트 이온과 같은 옥시에틸렌 골격을 갖는 카르복실레이트의 음이온 등을 들 수 있다.

[0063] 상기와 같은 음이온과 양이온으로 형성되는 유기산염은, 1종만을 사용하여도 좋고, 2종 이상의 염을 병용하여도 좋다.

[0064] 유기산염(C)의 배합량은, 요구되는 점착제 시트의 양생 시간에 따라 임의로 조정 가능하지만, 예컨대, 아크릴 수지(A) 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.0001~3 중량부, 보다 바람직하게는 0.001~2 중량부, 더욱 바람직하게는 0.001~0.1 중량부이다. 유기산염(C)의 배합량이 0.0001 중량부 미만이면, 유기산염(C)에 의한 촉매 효과를 쉽게 얻을 수 없어, 양생 시간을 단축하는 효과는 낮아진다. 한편, 유기산염(C)의 배합량이 3 중량부를 초과하면, 점착제 조성물이 점착제 시트에 가공되기 전에 가교 반응이 진행되어 버리고, 점도 상승에 의해 도포성을 저해시켜 버린다.

[0065] <유기산(D)>

[0066] 본 발명의 점착제 조성물은, 상기한 카르복실레이트 음이온을 적어도 1개 갖는 유기산염(C)에 더하여, 유기산(D)을 더 함유한다. 유기산(D)은, 카르복실산, 술폰산, 티올, 알코올 또는 에놀 중, 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 유기산(D)은 카르복실산인 것이 보다 바람직하다. 유기산의 예로서는, 아크릴산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산 및 옥탄산과 같은 직쇄 알킬산을 갖는 1가의 카르복실산, 옥살산으로 대표되는 2가의 카르복실산, 시트르산으로 대표되는 3가의 카르복실산 등을 들 수 있다. 유기산은, 이들 예시한 화합물로 한정되지 않고, 이들 이외의 유기산도 첨가할 수 있다. 또한, 복수의 유기산을 병용할 수도 있다.

[0067] 유기산은, 점착제 조성물을 조제할 때의 취급 용이성의 관점에서, 25℃에서 액체 또는 고체인 것이 바람직하다. 또한 점착제 시트 중으로의 산 성분의 잔류량을 억제한다는 관점에서, 유기산(D)은, 20℃에 있어서의 증기압이 0.001 mmHg 이상인 것이 바람직하고, 0.003 mmHg 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 유기산(D)의 비점은, 300℃ 이하인 것이 바람직하고, 270℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 비점은, 25℃ 이상인 것이 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 이러한 유기산을 채택함으로써, 점착제 조성물을 이용하여 점착제 시트를 제작할 때에, 점착제층이 형성되는 공정에 있어서 유기산(D)이 휘발되기 때문에, 실질적으로 산을 포함하지 않는 점착제 시트를 얻는 것이 가능해진다.

- [0068] 유기산(D)의 배합량은, 가교 촉매로서의 유기산염(C)을 중화한다고 하는 관점에서 유기산염(C)의 배합 부수를 고려하여, 또한 점착제 조성물의 도포성을 지속시킨다고 하는 관점에서 점착제 조성물의 용액 상태에 필요로 되는 보존 시간을 고려하여, 임의로 조정할 수 있다. 유기산(D)의 배합량은, 아크릴 수지(A) 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.005~2 중량부이다. 그 배합량이 0.001 중량부보다도 적으면, 점착제 조성물의 점도 상승을 충분히 억제할 수 없는 경향이 있고, 그 배합량이 3 중량부보다도 많으면, 점착제 시트 중에 유기산(D)이 잔존하고, 가교제의 이소시아나토기와 반응하여, 아크릴 수지(A)의 가교 반응을 저해하는 경우가 있다.
- [0069] <실란 화합물(E)>
- [0070] 본 발명의 점착제 조성물에는, 점착제 시트 또는 점착제 부착 광학 필름으로 한 후, 점착제층과 유리 기판과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 실란 화합물(E)을 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0071] 실란 화합물(E)로서는, 예컨대, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필디메톡시메틸실란, 3-글리시독시프로필에톡시디메틸실란 등을 들 수 있다. 2종 이상의 실란 화합물(E)을 사용하여도 좋다.
- [0072] 실란 화합물(E)은, 실리콘 올리고머 타입의 것이어도 좋다. 실리콘 올리고머를 (모노머)-(모노머) 코폴리머의 형식으로 나타내면, 예컨대, 다음과 같은 것을 들 수 있다.
- [0073] 3-머캅토프로필트리메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 3-머캅토프로필트리메톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머, 3-머캅토프로필트리에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 및 3-머캅토프로필트리에톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머와 같은 머캅토프로필기 함유의 코폴리머;
- [0074] 머캅토크메틸트리메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 머캅토크메틸트리메톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머, 머캅토크메틸트리에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 및 머캅토크메틸트리에톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머와 같은 머캅토크메틸기 함유의 코폴리머;
- [0075] 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 3-메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 3-메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머, 3-메타크릴로일옥시프로필메틸디에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 및 3-메타크릴로일옥시프로필메틸디에톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머와 같은 메타크릴로일옥시프로필기 함유의 코폴리머;
- [0076] 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머, 3-아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 3-아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 3-아크릴로일옥시프로필메틸디에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 및 3-아크릴로일옥시프로필메틸디에톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머와 같은 아크릴로일옥시프로필기 함유의 코폴리머;
- [0077] 비닐트리메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 비닐트리메톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머, 비닐트리에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 비닐메틸디메톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 비닐메틸디에톡시실란-테트라메톡시실란 코폴리머, 비닐메틸디에톡시실란-테트라에톡시실란 코폴리머와 같은 비닐기 함유의 코폴리머 등.
- [0078] 이들 실란 화합물은, 실온(25℃)에서 액체인 것이 많다. 점착제 조성물에 있어서의 실란 화합물(E)의 배합량은, 아크릴 수지(A) 100 중량부에 대하여 통상 0.01~10 중량부 정도이며, 바람직하게는 0.03~2 중량부, 더욱 바람직하게는 0.03~1 중량부의 비율로 사용된다. 아크릴 수지(A)의 고형분 100 중량부에 대한 실란 화합물의 양이 0.01 중량부 이상, 특히 0.03 중량부 이상이면, 점착제 시트와 유리 기판과의 밀착성이 향상되기 때문에 바람직하다. 또한, 그 양이 10 중량부 이하, 특히 2 중량부 이하 또는 1 중량부 이하이면, 점착제 시트로부터 실란 화합물이 블리드-아웃하는 것이 억제되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

- [0079] <그 밖의 성분>
- [0080] 본 발명의 점착제 조성물에는, 이상으로 설명한 것에 더하여, 대전 방지제, 내 후안정제, 점착 부여제(tackifier), 가소제, 연화제, 염료, 안료, 무기 필러, 아크릴 수지(A) 이외의 수지 등을 배합하여도 좋다. 또한, 이 점착제 조성물에는, 자외선 경화성 화합물을 더 배합할 수도 있다. 이것은, 점착제 조성물로 점착제 시트를 형성한 후, 이것에 자외선을 조사하여 경화시킴으로써, 보다 딱딱한 점착제층으로 할 수 있기 때문에, 유용한 방법이다.
- [0081] 이상 설명한 점착제 조성물은, 양호한 성능을 나타내는 것이지만, 특정한 박리 필름과 접촉했을 경우, 강고하게 점착되어 버리는 것을 피하기 위해서, 아미노기를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 특히 제3급 아미노기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0082] [점착제 시트]
- [0083] 본 발명의 점착제 시트는, 이상으로 설명한 점착제 조성물을 구성하는 각 성분을, 임의의 용제에 녹인 상태로 혼합 등을 행하여 용액 상태에 있는 점착제 조성물을 얻은 후, 적당한 기재 필름 상에 도포하고, 이것을 건조시킴으로써 얻어진다. 여기서 이용하는 기재 필름은, 플라스틱 필름인 것이 일반적이고, 그 전형적인 예로서, 이형 처리가 행해진 박리 필름(세퍼레이터라고 부르는 경우도 있음)을 들 수 있다. 박리 필름은, 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트 등의 각종 수지로 이루어진 필름의 점착제 시트가 형성되는 면에, 실리콘 처리와 같은 이형 처리가 행해진 것 동일 수 있다. 그리고, 본 발명의 점착제 시트는, 시트형으로 도공하고 나서 가교 반응이 신속하게 진행되어, 비교적 높은 겔 분률의 값을 나타내는 것에 특징이 있다.
- [0084] 여기서 겔 분률은, 이하의 (1)~(4)에 따라 측정되는 값이다.
- [0085] (1) 약 8 cm×약 8 cm의 면적의 점착제 시트와, 약 10 cm×약 10 cm의 SUS304로 이루어진 금속 메시(그 중량을 W_m 이라 함)를 접합한다.
- [0086] (2) 상기 (1)에서 얻어진 접합물을 칭량하여, 그 중량을 W_s 라 하고, 다음에 점착제 시트를 감싸도록 4번 접어서 호치키스(스테이플러)로 고정시킨 후 칭량하여, 그 중량을 W_b 라 한다.
- [0087] (3) 상기 (2)에서 호치키스 고정된 메시지를 뚜껑이 있는 유리 용기에 넣고, 아세트산에틸 60 mL를 첨가하여 침지한 후, 이 유리 용기를 25℃에서 3일간 보관한다.
- [0088] (4) 유리 용기로부터 메시지를 꺼내어, 120℃에서 24시간 건조시킨 후 칭량하여, 그 중량을 W_a 라 하고, 다음 식에 기초하여 겔 분률을 계산한다.
- [0089] 겔 분률(중량%)= $[(W_a - (W_b - W_s)) - W_m] / (W_s - W_m) \times 100$
- [0090] 점착제 시트는 상기한 바와 같이, 제조 후 어느 정도의 시간을 들여 양생하고, 가교 반응을 진행시켜 어느 정도의 겔 분률을 나타내는 상태로 하여 사용되는 경우가 많다. 이와 같이 가교 반응이 진행된 상태, 즉, 양생이 종료한 상태에서의 겔 분률은, 예컨대, 그것을 형성하는 점착제 조성물의 유효 성분인 아크릴 수지(A)의 종류나 가교제(B)의 양에 따라 조정할 수 있다. 구체적으로는, 아크릴 수지(A)의 공중합에 사용하는 단량체(A-2) 및/또는 그 밖의 극성 작용기를 갖는 단량체의 양을 많게 하거나, 또는 점착제 조성물에 있어서의 가교제(B)의 양을 많게 하면, 겔 분률이 높아지기 때문에, 이들 양을 조절함으로써 겔 분률을 조정하면 된다.
- [0091] [점착제 부착 광학 필름]
- [0092] 본 발명의 점착제 부착 광학 필름은, 이상으로 설명한 점착제 시트가 광학 필름에 접합되어 이루어지는 것이다. 여기서, 광학 필름이란, 광학 특성을 갖는 필름으로서, 예컨대, 편광판, 위상차 필름 등을 들 수 있다. 점착제 시트는, 광학 필름의 한쪽 면에만 접합되어도 좋고, 양면에 접합되어도 좋다. 점착제 시트가 광학 필름에 접합되어 있는 본 발명의 점착제 부착 광학 필름에 있어서, 광학 필름과 점착제 시트를 구성하는 기재 필름 사이의 층을, 본 명세서에서는 단순히 「점착제층」이라고 부르는 경우도 있다.
- [0093] 상기한 편광판이란, 자연광 등의 입사광에 대하여, 편광을 출사하는 기능을 갖는 광학 필름이다. 편광판에는, 어떤 방향의 진동면을 갖는 직선 편광을 흡수하고, 그것과 직교하는 진동면을 갖는 직선 편광을 투과하는 성질을 갖는 직선 편광판, 어떤 방향의 진동면을 갖는 직선 편광을 반사하고, 그것과 직교하는 진동면을 갖는 직선 편광을 투과하는 성질을 갖는 편광 분리판, 편광판과 후술하는 위상차 필름을 적층한 타원 편광판 등이 있다. 편광판, 특히 직선 편광판의 기능을 발현하는 편광 필름(편광자라고 불리는 경우도 있음)의 적합한 구체예로서,

1축 연신된 폴리비닐알코올계 수지 필름에 요오드나 이색성 염료 등의 이색성 색소가 흡착 배향하고 있는 것들을 수 있다. 편광관은 통상, 이 편광 필름의 한면 또는 양면에 보호 필름이 접합된 구성을 갖는다.

[0094] 위상차 필름이란, 광학 이방성을 나타내는 광학 필름으로서, 예컨대, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리올레핀, 환형 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리술폰, 폴리프로필렌, 폴리에테르술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드/폴리메틸메타크릴레이트, 액정 폴리에스테르, 아세틸셀룰로오스, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 비누화물, 폴리염화비닐 등의 고분자 필름을 1.01~6배 정도로 연신함으로써 얻어지는 연신 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리카보네이트 필름이나 환형 폴리올레핀계 필름을 일축 연신 또는 이축 연신한 고분자 필름이 바람직하다. 일축성 위상차 필름, 광시야각 위상차 필름, 저광탄성률 위상차 필름 등이라고 불리는 것이 있지만, 어느 필름이나 위상차 필름으로서 사용할 수 있다.

[0095] 또한, 액정성 화합물의 도포·배향에 의해 광학 이방성을 발현시킨 필름이나, 무기층형 화합물의 도포에 의해 광학 이방성을 발현시킨 필름도, 위상차 필름으로서 이용할 수 있다. 이러한 위상차 필름에는, 온도 보상형 위상차 필름이라 불리는 것, 또한, JX 닛코닛세키에너지(주)로부터 "NH 필름"의 상품명으로 판매되고 있는 봉형 액정이 경사 배향한 필름, 후지필름(주)으로부터 "WV 필름"의 상품명으로 판매되고 있는 원반형 액정이 경사 배향한 필름, 스미토모카가쿠(주)로부터 "VAC 필름"의 상품명으로 판매되고 있는 완전 이축 배향형의 필름, 동 스미토모카가쿠(주)로부터 "new VAC 필름"의 상품명으로 판매되고 있는 이축 배향형의 필름 등이 있다.

[0096] 또한, 이들 광학 필름에 보호 필름이 접착된 것도, 광학 필름으로서 이용할 수 있다. 보호 필름으로는, 투명한 수지 필름이 이용되고, 그 투명 수지로는, 예컨대, 트리아세틸셀룰로오스나 디아세틸셀룰로오스로 대표되는 아세틸셀룰로오스계 수지, 폴리메틸메타크릴레이트로 대표되는 메타크릴수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리술폰 수지 등을 들 수 있다. 보호 필름을 구성하는 수지에는, 살리실산에스테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 니켈 착염 등의 자외선 흡수제가 배합되어 있어도 좋다. 보호 필름으로는, 트리아세틸셀룰로오스 필름 등의 아세틸셀룰로오스계 수지 필름이 적합하게 이용된다.

[0097] 위에서 설명한 광학 필름 중에서도, 직선 편광관은, 그것을 구성하는 편광 필름, 예컨대, 폴리비닐알코올계 수지로 형성되는 편광 필름의 한면 또는 양면에 보호 필름이 접착된 상태로 이용되는 경우가 많다. 또한, 전술한 타원 편광관은, 직선 편광관과 위상차 필름을 적층한 것이지만, 그 직선 편광관도, 편광 필름의 한면 또는 양면에 보호 필름이 접착된 상태인 경우가 많다. 이러한 타원 편광관에 본 발명에 따른 점착제 시트를 접합하는 경우는 통상, 그 위상차 필름측에 접합된다.

[0098] 이상으로 설명한 광학 필름에 점착제 시트가 설치되어 있는 점착제 부착 광학 필름은, 그 점착제층의 표면에, 앞서 설명한 바와 같은 이형 처리가 행해진 박리 필름을 점착하고, 사용시까지 점착제층 표면을 보호해 두는 것이 바람직하다. 이와 같이 박리 필름이 설치된 점착제 부착 광학 필름은, 예컨대, 박리 필름의 이형 처리면에 상기한 점착제 조성물을 도포하여 점착제 시트를 형성하고, 얻어진 점착제 시트를 광학 필름에 적층하는 방법, 광학 필름 위에 점착제 조성물을 도포하여 점착제 시트를 형성하고, 그 점착제면에 박리 필름을 접합시켜 보호하고, 점착제 부착 광학 필름으로 하는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.

[0099] 광학 필름 상에 형성되는 점착제층의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 통상은 30 μm 이하인 것이 바람직하고, 또한 10 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 15~25 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 점착제층의 두께가 30 μm 이하이면, 고온 고습 하에서의 점착성이 향상되고, 유리 기관과 점착제층 사이에 들뜸이나 벗겨짐이 발생할 가능성이 낮아지는 경향이 있고, 게다가 리워크성이 향상되는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 또한 그 두께가 10 μm 이상이면, 그 곳에 접합되어 있는 광학 필름의 치수가 변화되어도, 그 치수 변화에 점착제층이 추종하여 변동하기 때문에, 액정 셀의 주연부의 밝기와 중심부의 밝기 사이에 차가 없어져, 백색 반점이나 색 얼룩이 억제되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0100] [광학 적층체]

[0101] 본 발명의 점착제 부착 광학 필름은, 그 점착제층측을 유리 기관에 적층하여, 광학 적층체로 할 수 있다. 점착제 부착 광학 필름을 유리 기관에 적층하여 광학 적층체로 하기 위해서는, 예컨대, 상기한 점착제 부착 광학 필름으로부터 박리 필름을 박리하고, 노출된 점착제층면을 유리 기관의 표면에 접합시키면 된다. 유리 기관으로는, 예컨대, 액정 셀을 구성하는 유리 기관, 방현용 유리, 선글라스용 유리 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 액정 셀의 전면측(시인측)의 유리 기관에 점착제 부착 광학 필름(상편광관)을 적층하고, 액정 셀의 배면측의 유리 기관에 또 하나의 점착제 부착 광학 필름(하편광관)을 적층하여 이루어지는 광학 적층체는, 액정 표

시 장치를 위한 패널(액정 패널)로서 사용할 수 있기 때문에 바람직하다. 유리 기관의 재료로는, 예컨대, 소다 석회 유리, 저알칼리 유리, 무알칼리 유리 등이 있지만, 액정 셀에는 무알칼리 유리가 적합하게 이용된다.

[0102] 본 발명에 따른 광학 적층체에 대해서, 몇 개의 적합한 층구성의 예를 도 1에 단면 모식도로 도시하였다. 도 1의 (A)에 도시된 예에서는, 편광 필름(1)의 한면에, 표면 처리층(2)을 갖는 보호 필름(3)을 그 표면 처리층(2)과는 반대측의 면에서 접착하여, 편광판(5)이 구성되어 있다. 이 예에서는, 편광판(5)이 동시에, 본 발명에서 말하는 광학 필름(10)으로도 되어 있다. 편광 필름(1)의 보호 필름(3)과 반대측의 면에는, 점착제층(20)을 형성하여, 점착제 부착 광학 필름(25)이 구성되어 있다. 그리고, 그 점착제층(20)의 편광판(5)과는 반대측의 면을, 유리 기관인 액정 셀(30)에 접합하여, 광학 적층체(40)가 구성되어 있다.

[0103] 도 1의 (B)에 도시된 예에서는, 편광 필름(1)의 한면에, 표면 처리층(2)을 갖는 제1 보호 필름(3)을 그 표면 처리층(2)과는 반대측의 면에서 접착하고, 편광 필름(1)의 다른 면에는, 제2 보호 필름(4)을 접착하여, 편광판(5)이 구성되어 있다. 이 예에서도, 편광판(5)이 동시에, 본 발명에서 말하는 광학 필름(10)으로 되어 있다. 편광판(5)을 구성하는 제2 보호 필름(4)의 외측에는, 점착제층(20)을 형성하여, 점착제 부착 광학 필름(25)이 구성되어 있다. 그리고, 그 점착제층(20)의 편광판(5)과는 반대측의 면을, 유리 기관인 액정 셀(30)에 접합하여, 광학 적층체(40)가 구성되어 있다.

[0104] 도 1의 (C)에 도시된 예에서는, 편광 필름(1)의 한면에, 표면 처리층(2)을 갖는 보호 필름(3)을 그 표면 처리층(2)과는 반대측의 면에서 접착하여, 편광판(5)이 구성되어 있다. 편광 필름(1)의 보호 필름(3)과 반대측의 면에는, 층간 점착제(8)를 통해 위상차 필름(7)을 접착하여, 광학 필름(10)이 구성되어 있다. 광학 필름(10)을 구성하는 위상차 필름(7)의 외측에는, 점착제층(20)을 형성하여, 점착제 부착 광학 필름(25)이 구성되어 있다. 그리고, 그 점착제층(20)의 광학 필름(10)과는 반대측의 면을, 유리 기관인 액정 셀(30)에 접합하여, 광학 적층체(40)가 구성되어 있다.

[0105] 또한, 도 1의 (D)에 도시된 예에서는, 편광 필름(1)의 한면에, 표면 처리층(2)을 갖는 제1 보호 필름(3)을 그 표면 처리층(2)과는 반대측의 면에서 접착하고, 편광 필름(1)의 다른 면에는, 제2 보호 필름(4)을 접착하여, 편광판(5)이 구성되어 있다. 편광판(5)을 구성하는 제2 보호 필름(4)의 외측에는, 층간 점착제(8)를 통해 위상차 필름(7)을 접착하여, 광학 필름(10)이 구성되어 있다. 광학 필름(10)을 구성하는 위상차 필름(7)의 외측에는, 점착제층(20)을 형성하여, 점착제 부착 광학 필름(25)이 구성되어 있다. 그리고, 그 점착제층(20)의 광학 필름(10)과는 반대측의 면을, 유리 기관인 액정 셀(30)에 접합하여, 광학 적층체(40)가 구성되어 있다.

[0106] 이들 예에 있어서, 제1 보호 필름(3) 및 제2 보호 필름(4)은, 트리아세틸셀룰로오스 필름으로 구성하는 것이 일반적이지만, 기타, 앞서 설명한 각종 투명 수지 필름으로 구성할 수도 있다. 또한, 제1 보호 필름(3)의 표면에 형성되는 표면 처리층은, 하드 코트층, 방현층, 반사 방지층, 대전 방지층 등일 수 있다. 이들 중 복수의 층을 형성하는 것도 가능하다.

[0107] 도 1의 (C) 및 (D)에 도시된 예와 같이, 편광판(5)에 위상차 필름(7)을 적층하는 경우, 중소형의 액정 표시 장치라면, 이 위상차 필름(7)의 적합한 예로서, 1/4 파장판을 들 수 있다. 이 경우는, 편광판(5)의 흡수축과 1/4 파장판인 위상차 필름(7)의 지상축이 거의 45도로 교차하도록 배치하는 것이 일반적이지만, 액정 셀(30)의 특성에 따라 그 각도를 45도에서 어느 정도 어긋나게 하는 경우도 있다. 한편, 텔레비전 등의 대형 액정 표시 장치라면, 액정 셀(30)의 위상차 보상이나 시야각 보상을 목적으로, 액정 셀(30)의 특성에 맞춰 각종 위상차값을 갖는 위상차 필름이 이용된다. 이 경우는, 편광판(5)의 흡수축과 위상차 필름(7)의 지상축이 거의 직교 또는 거의 평행의 관계가 되도록 배치하는 것이 일반적이다. 위상차 필름(7)을 1/4 파장판으로 구성하는 경우는, 일축 또는 이축의 연신 필름이 적합하게 이용된다. 또한, 위상차 필름(7)을 액정 셀(30)의 위상차 보상이나 시야각 보상의 목적으로 설치하는 경우에는, 일축 또는 이축 연신 필름 이외에, 일축 또는 이축 연신에 더하여 두께 방향으로 배향시킨 필름, 지지 필름 상에 액정 등의 위상차 발현 물질을 도포하여 배향 고정시킨 필름 등, 광학 보상 필름이라고 불리는 것을, 위상차 필름(7)으로서 이용할 수도 있다.

[0108] 도 1의 (C) 및 (D)에 도시된 바와 같이, 편광판(5)과 위상차 필름(7)을, 층간 점착제(8)를 통해 접합하는 경우, 그 층간 점착제(8)에는, 일반적인 아크릴계 점착제를 이용하는 것이 통례이지만, 이 경우 본 발명에서 규정하는 점착제 시트를 이용하는 것도, 물론 가능하다. 앞서 설명한 대형 액정 표시 장치와 같이, 편광판(5)의 흡수축과 위상차 필름(7)의 지상축이 거의 직교 또는 거의 평행의 관계가 되도록 배치하는 경우이며, 편광판(5)과 위상차 필름(7)을 롤 투 롤(Roll to Roll) 접합할 수 있고, 양자 간의 재박리성이 요구되지 않는 용도에 있어서는, 도 1의 (C) 및 (D)에 도시된 층간 점착제(8) 대신에, 일단 접착하면 강고하게 접합하여, 박리할 수 없게 되는 점착제를 이용하는 것도 가능하다. 이러한 점착제로는, 예컨대, 수용액 또는 수분산액으로 구성되며,

용제인 물을 증발시킴으로써 접착력을 발현되는 수계 접착제, 자외선 조사에 의해 경화하고, 접착력을 발현하는 자외선 경화형 접착제 등을 들 수 있다.

[0109] 또한, 도 1의 (C) 및 (D)에 도시된 위상차 필름(7)에 접착제층(20)이 형성된 것 자체도, 그 자신으로 유통시킬 수 있고, 본 발명에서 말하는 접착제 부착 광학 필름이 될 수 있다. 접착제층을 위상차 필름 상에 형성한 접착제 부착 광학 필름은, 그 접착제층을 유리 기판인 액정 셀에 접합하여 광학 적층체로 할 수 있는 것 이외에, 그 위상차 필름층에 편광판을 접합하여, 별도의 접착제 부착 광학 필름으로 할 수도 있다.

[0110] 도 1에는, 접착제 부착 광학 필름(25)을 액정 셀(30)의 시인층에 배치하는 경우를 상정한 예를 나타내었지만, 본 발명에 따른 접착제 부착 광학 필름은, 액정 셀의 배면층, 즉 백라이트층에 배치할 수도 있다. 본 발명의 접착제 부착 광학 필름을 액정 셀의 배면층에 배치하는 경우는, 도 1에 도시된 표면 처리층(2)을 갖는 보호 필름(3) 대신에, 표면 처리층을 갖지 않는 보호 필름을 채택하고, 다른 것은 도 1의 (A)~(D)와 동일하게 구성할 수 있다. 또한 이 경우는, 편광판을 구성하는 보호 필름의 외층에, 휘도 향상 필름, 집광 필름, 확산 필름 등, 액정 셀의 배면층에 배치되는 것이 알려져 있는 각종 광학 필름을 설치하는 것도 가능하다.

[0111] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 광학 적층체는, 유기 EL 표시 장치, 액정 표시 장치에 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명의 광학 적층체로 형성되는 액정 표시 장치는, 예컨대, 노트북형, 데스크탑형, PDA(Personal Digital Assistant) 등을 포함하는 퍼스널 컴퓨터용 액정 디스플레이, 텔레비전, 차재용(車載用) 디스플레이, 전자사전, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 전자 탁상 계산기, 시계 등에 이용할 수 있다.

[0112] **실시예**

[0113] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하였으나, 본 발명은 이들의 예에 의해 한정되는 것은 아니다. 예 중, 사용량 내지 함유량을 나타내는 「부」 및 「%」는 특별히 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 이하의 예에서는, 상기 식(I)으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르(A-1)를 「단량체(A-1)」라고, 수산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(A-2)를 「단량체(A-2)」라고, 상기 식(II)으로 표시되는 방향환을 갖는 (메트)아크릴산에스테르(A-3)를 「단량체(A-3)」라고 각각 부른다.

[0114] 또한 이하의 예에 있어서, 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량의 측정은, GPC 장치에 칼럼으로서, 도소(주)에서 제조한 "TSK gel XL" 4개와 쇼와덴코(주)에서 제조하여 쇼코쯔쇼(주)에서 판매되고 있는 "Shodex GPC KF-802" 1개를 합하여, 모두 5개를 직렬로 연결하여 배치하고, 용출액으로서 테트라히드로푸란을 이용하여, 시료 농도 5 mg/mL, 시료 도입량 100 μ l, 온도 40 $^{\circ}$ C, 유속 1 mL/분의 조건으로, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 행하였다.

[0115] 우선, 본 발명에서 규정하는 아크릴 수지(A)를 제조한 중합예를 나타낸다.

[0116] [중합예 1]

[0117] 냉각관, 질소 도입관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응 용기에, 용매로서의 아세트산에틸 81.8부, 단량체(A-1)로서의 아크릴산부틸 70.4부 및 아크릴산메틸 20.0부, 단량체(A-2)로서의 아크릴산2-히드록시에틸 1.0부, 단량체(A-3)로서의 아크릴산2-페녹시에틸 8.0부, 그리고 그 밖의 모노머로서 아크릴산 0.6부의 혼합 용액을 주입하고, 질소 가스로 장치 내의 공기를 치환하여 산소 불함유로 하면서 내부 온도를 55 $^{\circ}$ C로 올렸다. 그 후, 아조비스이소부티로니틸(중합 개시제) 0.14부를 아세트산에틸 10부에 녹인 용액을 전량 첨가하였다. 개시제를 첨가한 후 1시간 이 온도로 유지하고, 계속해서 내부 온도를 54~56 $^{\circ}$ C로 유지하면서 아세트산에틸을 첨가 속도 17.3 부/hr로 반응 용기 내에 연속적으로 첨가하며, 아크릴 수지의 농도가 35%가 된 시점에서 아세트산에틸의 첨가를 멈추고, 또한 아세트산에틸의 첨가 개시로부터 12시간 경과할 때까지 이 온도로 보온하였다. 마지막으로 아세트산에틸을 첨가하여 아크릴 수지의 농도가 20%가 되도록 조절하고, 아크릴 수지의 아세트산에틸 용액을 조제하였다. 얻어진 아크릴 수지는, GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 148만이고, Mw/Mn이 4.3이었다. 이것을 아크릴 수지 용액 A로 한다.

[0118] [중합예 2]

[0119] 냉각관, 질소 도입관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응 용기에, 용매로서의 아세트산에틸 81.8부, 단량체(A-1)로서의 아크릴산부틸 68.0부 및 아크릴산메틸 20.0부, 단량체(A-2)로서의 아크릴산2-히드록시에틸 4.0부 및 단량체(A-3)로서의 아크릴산2-페녹시에틸 8.0부의 혼합 용액을 주입하고, 질소 가스로 장치 내의 공기를 치환하여 산소 불함유로 하면서 내부 온도를 55 $^{\circ}$ C로 올렸다. 그 후, 아조비스이소부티로니틸(중합 개시제) 0.14부를 아세트산에틸 10부에 녹인 용액을 전량 첨가하였다. 개시제를 첨가한 후 1시간 이 온도로 유지하고, 다음에 내

부 온도를 54~56℃로 유지하면서 아세트산에틸을 첨가 속도 17.3부/hr로 반응 용기 내에 연속적으로 첨가하며, 아크릴 수지의 농도가 35%가 된 시점에서 아세트산에틸의 첨가를 멈추고, 또한 아세트산에틸의 첨가 개시로부터 12시간 경과할 때까지 이 온도로 보온하였다. 마지막으로 아세트산에틸을 첨가하여 아크릴 수지의 농도가 20%가 되도록 조절하고, 아크릴 수지의 아세트산에틸 용액을 조제하였다. 얻어진 아크릴 수지는, GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 140만이고, Mw/Mn이 4.9였다. 이것을 아크릴 수지 용액 B로 한다.

[0120] [중합예 3]

[0121] 냉각관, 질소 도입관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응 용기에, 용매로서의 아세트산에틸 81.8부, 단량체(A-1)로서의 아크릴산부틸 54.0부 및 아크릴산메틸 35.0부, 단량체(A-2)로서의 아크릴산2-히드록시에틸 3.0부 그리고 단량체(A-3)로서의 아크릴산2-페녹시에틸 8.0부의 혼합 용액을 주입한 것 이외에는 중합예 1과 동일한 방법에 의해, 아크릴 수지의 아세트산에틸 용액을 조제하였다. 얻어진 아크릴 수지는, GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 147만이고, Mw/Mn이 3.5였다. 이것을 아크릴 수지 용액 C로 한다.

[0122] [중합예 4]

[0123] 냉각관, 질소 도입관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응 용기에, 용매로서의 아세트산에틸 81.8부, 단량체(A-1)로서의 아크릴산부틸 46.0부 및 아크릴산메틸 40.0부, 단량체(A-2)로서의 아크릴산2-히드록시에틸 4.0부 및 단량체(A-3)로서의 아크릴산2-페녹시에틸 8.0부, 및 그 밖의 모노머로서 아크릴산 2.0부의 혼합 용액을 주입한 것 이외에는 중합예 1과 동일한 방법에 의해, 아크릴 수지의 아세트산에틸 용액을 조제하였다. 얻어진 아크릴 수지는, GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 80만이고, Mw/Mn이 6.0이었다. 이것을 아크릴 수지 용액 D로 한다.

[0124] 이상의 중합예 1~4에 있어서의 단량체 조성, 얻어진 아크릴 수지의 중량 평균 분자량 및 Mw/Mn의 일람을 표 1에 나타내었다. 표 중, 단량체 조성의 란에 있는 부호는 각각 다음 단량체를 의미한다.

[0125] <단량체(A-1)>

[0126] BA: 아크릴산부틸

[0127] MA: 아크릴산메틸

[0128] <단량체(A-2)>

[0129] HEA: 아크릴산2-히드록시에틸

[0130] <단량체(A-3)>

[0131] PEA : 아크릴산2-페녹시에틸

[0132] <기타 모노머>

[0133] AA : 아크릴산

표 1

예 No.	단량체 조성(부)					분자량 (Mw)	분자량 분포 (Mw/Mn)	아크릴 수지
	(A-1)		(A-2)	(A-3)	(기타)			
	BA	MA	HEA	PEA	AA			
중합예 1	70.4	20.0	1.0	8.0	0.6	148만	4.3	A
중합예 2	68.0	20.0	4.0	8.0	-	140만	4.9	B
중합예 3	54.0	35.0	3.0	8.0	-	147만	3.5	C
중합예 4	46.0	40.0	4.0	8.0	2.0	80만	6.0	D

[0134]

[0135] 다음에, 위에서 제조한 아크릴 수지를 이용하여 점착제를 조제하고, 광학 필름에 적용한 실시예 및 비교예를 나타낸다. 가교제, 실란 화합물 및 대전 방지제로서, 각각 다음의 것을 사용하였다.

[0136] <가교제(B)>

[0137] 콜로네이트 L: 톨릴렌다이소시아네이트의 트리메틸올프로판 어덕트체의 아세트산에틸 용액(고형분 농도 75%),

니혼폴리우레탄(주)에서 입수. 이하, "Cor-L"이라 약기한다.

[0138] 타케네이트 D-110N: 크실틸렌다이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가물의 아세트산에틸 용액(고형분 농도 75%), 미쓰이카가쿠(주)에서 입수. 이하, "D110N"이라 약기한다.

[0139] <유기산염(C)>

[0140] 아세트산나트륨: 와코준야쿠고교(주)에서 입수. 점착제 조성물에는, 에틸알코올에 용해하여 0.5 중량% 용액을 조제하여, 첨가하였다.

[0141] 옥탄산나트륨: 와코준야쿠고교(주)에서 입수. 점착제 조성물에는, 에틸알코올에 용해하여 0.2 중량% 용액을 조제하여, 첨가하였다.

[0142] 아세트산테트라-n-부틸암모늄: 도쿄카세이고교(주)에서 입수. 점착제 조성물에는, 메틸에틸케톤에 용해시켜 1 중량% 용액을 조제하여, 첨가하였다.

[0143] 아세트산칼륨: 와코준야쿠고교(주)에서 입수. 점착제 조성물에는, 동시에 첨가하는 아세트산에 사전에 용해시켜 2.4 중량% 아세트산 용액으로서 조제하여, 첨가하였다.

[0144] p-tBu 안식향산나트륨: 와코준야쿠고교(주)에서 입수. 점착제 조성물에는, 동시에 첨가하는 아세트산에 사전에 용해시켜 2.4 중량% 아세트산 용액으로서 조제하여, 첨가하였다.

[0145] 니코틴산나트륨: 도쿄카세이고교(주)에서 입수. 점착제 조성물에는, 동시에 첨가하는 아세트산에 사전에 용해시켜 2.4 중량% 아세트산 용액으로서 조제하여, 첨가하였다.

[0146] 아세트산세슘: 도쿄카세이고교(주)에서 입수. 점착제 조성물에는, 동시에 첨가하는 아세트산에 사전에 용해시켜 2.4 중량% 아세트산 용액으로서 조제하여, 첨가하였다.

[0147] 아세트산바륨: 시그마알드리치 재팬에서 입수. 점착제 조성물에는, 동시에 첨가하는 아세트산에 사전에 용해시켜 2.4 중량% 아세트산 용액으로서 조제하여, 첨가하였다.

[0148] <유기산(D)>

[0149] 아세트산: 증기압 11.4 mmHg(20℃), 비점 97℃, 와코준야쿠고교(주)에서 입수.

[0150] 아크릴산: 증기압 3.1 mmHg(20℃), 비점 142℃, (주)니혼쇼쿠바이에서 입수.

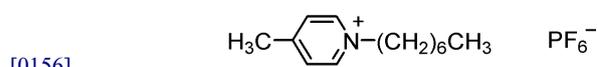
[0151] 옥탄산: 증기압 0.004 mmHg(20℃), 비점 237℃, 와코준야쿠고교(주)에서 입수.

[0152] <실란 화합물(E)>

[0153] KBM-403 : 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 액체, 신에츠카가쿠고교(주)에서 입수. 이하, "KBM403"이라 약기한다.

[0154] <대전 방지제(F)>

[0155] N-헥실-4-메틸피리디늄6불화인(하기 식의 구조를 갖는다).



[0157] [실시예 1~25, 및 비교예 1~12]

[0158] (a) 점착제 조성물의 조제

[0159] 점착제 조성물 1~37을 각각 이하의 처방에 의해 조제하였다. 또한, 상기한 바와 같이, 가교제는 아세트산에틸 용액으로서, 유기산염은 에틸알코올 또는 메틸에틸케톤 용액으로서 첨가하거나, 유기산과 유기산염을 미리 혼합하고, 유기산 용액으로 한 후에 아크릴 수지 용액 중에 첨가하였다. 표 2에 있어서의 이들 첨가량은, 그 고형분의 양이다.

[0160] (a-1) 점착제 조성물 1~6의 조제

[0161] 중합예 1에서 제조한 아크릴 수지 용액 A의 고형분 100부에 대하여, 가교제(B), 유기산염(C) 및 유기산(D)을, 표 2에 나타낸 각각의 양으로 배합하였다. 고형분 농도가 14% 되도록 메틸에틸케톤을 더 첨가하고, 교반기[야마토카가쿠(주) 제조의 "쓰리윈모터"]를 이용하여 300 rpm으로 30분간 교반 혼합하여, 점착제 조성물 1~6을 조

제하였다.

- [0162] (a-2) 점착제 조성물 12~16의 조제
- [0163] 아크릴 수지 용액 A를, 중합예 2에서 제조한 아크릴 수지 용액 B로 변경하고, 아크릴 수지 용액 B의 고형분 100부에 대하여, 가교제(B), 유기산염(C), 유기산(D), 실란 화합물(E) 및 대전 방지제(F)를, 표 2에 나타난 각각의 양으로 배합한 것 이외에는, 상기한 (a-1)과 동일한 처방, 조제 방법에 의해, 점착제 조성물 12~16을 조제하였다.
- [0164] (a-3) 점착제 조성물 17~24의 조제
- [0165] 아크릴 수지 용액 A를, 중합예 3에서 제조한 아크릴 수지 용액 C로 변경하고, 아크릴 수지 용액 C의 고형분 100부에 대하여, 가교제(B), 유기산염(C), 유기산(D), 실란 화합물(E) 및 대전 방지제(F)를, 표 2에 나타난 각각의 양으로 배합한 것 이외에는 상기한 (a-1)과 동일한 처방, 조제 방법에 의해, 점착제 조성물 17~24를 조제하였다.
- [0166] (a-4) 점착제 조성물 7~11 및 25의 조제
- [0167] 아크릴 수지 용액 A를, 중합예 4에서 제조한 아크릴 수지 용액 D로 변경하고, 아크릴 수지 용액 D의 고형분 100부에 대하여, 가교제(B), 유기산염(C), 유기산(D), 실란 화합물(E) 및 대전 방지제(F)를, 표 2에 나타난 각각의 양으로 배합한 것 이외에는, 상기한 (a-1)과 동일한 처방, 조제 방법에 의해, 점착제 조성물 7~11 및 25를 조제하였다.
- [0168] (a-5) 점착제 조성물 26, 27 및 32의 조제
- [0169] 점착제 조성물의 조제에 유기산염(C) 및 유기산(D)을 사용하지 않고, 아크릴 수지 용액 A 또는 B와 가교제(B)를, 표 2에 나타난 각각의 종류 및 양으로 배합하였다. 고형분 농도가 14%가 되도록 메틸에틸케톤을 더 첨가하고, 교반기[야마토카가쿠(주) 제조의 "쓰리윈모터"]를 이용하여 300 rpm 으로 30분간 교반 혼합하여, 점착제 조성물 26, 27 및 32를 조제하였다. 또한, 가교제(B)는, 아크릴 수지 용액 중의 고형분 100부에 대하여, 표 2에 나타난 양을 배합한 것이다.
- [0170] (a-6) 점착제 조성물 28 및 30의 조제
- [0171] 점착제 조성물의 조제에 유기산(D)을 사용하지 않고, 아크릴 수지용액 A의 고형분 100부에 대하여, 가교제(B) 및 유기산염(C)을, 표 2에 나타난 각각의 종류 및 양으로 배합하였다. 고형분 농도가 14%가 되도록 메틸에틸케톤을 더 첨가하고, 교반기[야마토카가쿠(주) 제조의 "쓰리윈모터"]를 이용하여 300 rpm으로 30분간 교반 혼합하여, 점착제 조성물 28 및 30을 조제하였다.
- [0172] (a-7) 점착제 조성물 29, 31 및 33~35의 조제
- [0173] 아크릴 수지 용액 A를, 중합예 2에서 제조한 아크릴 수지 용액 B로 변경한 것 이외에는, 상기한 (a-6)과 동일한 처방, 조제 방법에 의해, 점착제 조성물 29, 31 및 33~35를 조제하였다.
- [0174] (a-8) 점착제 조성물 36의 조제
- [0175] 아크릴 수지 용액 B의 고형분 100부에 대하여, 가교제(B), 유기산염(C), 실란 화합물(E) 및 대전 방지제(F)를, 표 2에 나타난 각각의 종류 및 양으로 배합하였다. 고형분 농도가 14%가 되도록 메틸에틸케톤을 더 첨가하고, 교반기[야마토카가쿠(주) 제조의 "쓰리윈모터"]를 이용하여 300 rpm으로 30분간 교반 혼합하여, 점착제 조성물 36을 조제하였다.
- [0176] (a-9) 점착제 조성물 37의 조제
- [0177] 아크릴 수지 용액 B를 아크릴 수지 용액 C로 변경한 것 이외에는, 상기한 (a-8)과 동일한 처방, 조제 방법에 의해, 점착제 조성물 37을 조제하였다.

표 2

예 No.	조성물 No.	점착제 조성물의 조성(부)								
		아크릴 수지	가교제(B)	유기산염(C)		유기산(D)		실란 화합물 (E)	이온성 화합물 (F)	
실시예 1	1	A	Cor-L	0.500	아세트산나트륨	0.0082	아세트산	0.60	-	-
실시예 2	2	A	Cor-L	0.500	아세트산나트륨	0.0082	아크릴산	0.72	-	-
실시예 3	3	A	Cor-L	0.500	아세트산나트륨	0.0082	옥탄산	1.4	-	-
실시예 4	4	A	Cor-L	0.500	옥탄산나트륨	0.017	아세트산	0.60	-	-
실시예 5	5	A	Cor-L	0.500	옥탄산나트륨	0.017	아크릴산	0.72	-	-
실시예 6	6	A	Cor-L	0.500	옥탄산나트륨	0.017	옥탄산	1.4	-	-
실시예 7	7	D	Cor-L	0.500	아세트산칼륨	0.0089	아세트산	0.36	0.500	2.3
실시예 8	8	D	Cor-L	0.500	p-tBu안식향산나트륨	0.018	아세트산	0.72	0.500	2.3
실시예 9	9	D	Cor-L	0.500	니코틴산나트륨	0.013	아세트산	0.52	0.500	2.3
실시예 10	10	D	Cor-L	0.500	아세트산세슘	0.017	아세트산	0.69	0.500	2.3
실시예 11	11	D	Cor-L	0.500	아세트산바륨	0.0058	아세트산	0.23	0.500	2.3
실시예 12	12	B	D110N	0.200	아세트산나트륨	0.0049	아크릴산	0.072	-	-
실시예 13	13	B	D110N	0.200	아세트산나트륨	0.0049	옥탄산	0.57	-	-
실시예 14	14	B	D110N	0.200	아세트산테트라-n-부틸암모늄	0.0072	아크릴산	0.072	-	-
실시예 15	15	B	D110N	0.125	아세트산나트륨	0.0049	아크릴산	0.072	0.500	1.8
실시예 16	16	B	D110N	0.150	아세트산나트륨	0.0049	옥탄산	0.14	0.500	1.8
실시예 17	17	C	D110N	0.175	아세트산나트륨	0.0049	아크릴산	0.072	0.500	1.8
실시예 18	18	C	D110N	0.240	아세트산나트륨	0.0010	아세트산	0.029	0.500	2.2
실시예 19	19	C	D110N	0.240	아세트산나트륨	0.0033	아세트산	0.11	0.500	2.2
실시예 20	20	C	D110N	0.240	아세트산나트륨	0.0074	아세트산	0.22	0.500	2.2
실시예 21	21	C	D110N	0.240	아세트산나트륨	0.0074	아세트산	2.0	0.500	2.2
실시예 22	22	C	D110N	0.500	p-tBu안식향산나트륨	0.018	아세트산	0.72	0.500	2.3
실시예 23	23	C	D110N	0.500	아세트산세슘	0.017	아세트산	0.69	0.500	2.3
실시예 24	24	C	D110N	0.500	아세트산바륨	0.023	아세트산	0.92	0.500	2.3
실시예 25	25	D	Cor-L	0.450	아세트산나트륨	0.0033	아크릴산	2.4	0.500	2.3
비교예 1	26	A	Cor-L	0.500	-	-	-	-	-	-
비교예 2	27	B	Cor-L	0.200	-	-	-	-	-	-
비교예 3	28	A	Cor-L	0.500	아세트산나트륨	0.0082	-	-	-	-
비교예 4	29	B	Cor-L	0.200	아세트산나트륨	0.0082	-	-	-	-
비교예 5	30	A	Cor-L	0.500	옥탄산나트륨	0.017	-	-	-	-
비교예 6	31	B	Cor-L	0.200	옥탄산나트륨	0.017	-	-	-	-
비교예 7	32	B	D110N	0.200	-	-	-	-	-	-
비교예 8	33	B	D110N	0.200	아세트산나트륨	0.0082	-	-	-	-
비교예 9	34	B	D110N	0.200	아세트산나트륨	0.0049	-	-	-	-
비교예 10	35	B	D110N	0.200	아세트산테트라-n-부틸암모늄	0.0015	-	-	-	-
비교예 11	36	B	D110N	0.200	아세트산나트륨	0.0049	-	-	0.500	1.8
비교예 12	37	C	D110N	0.240	아세트산나트륨	0.0074	-	-	0.500	2.2

[0178]

(b) 점착제 조성물의 점도 측정

[0179]

상기한 (a)에서 조제한 점착제 조성물에 대해서, 용액 상태에 있어서의 점도의 시간 경과에 따른 변화를 확인하였다. 점도의 시간 경과에 따른 변화는, 점착제 조성물의 조제 직후의 점도와, 점착제 조성물을 23℃에서 24시간 보관한 후의 점도를, 브룩필드 점도계[브룩필드 엔지니어링 레보리토리즈사 제조의 제품명"MODEL LV T")를 이용하여 측정함으로써 행하였다. 점착제 조성물의 조제 직후의 측정 결과를 표 3의 「점도 변화 초기 점도」의 란에, 24시간 보관한 후의 측정 결과를 표 3의 「점도 변화 24시간 후 점도」의 란에 각각 나타내었다.

[0180]

[0181]

점착제 조성물은, 점착제 시트를 작성하는 공정에서 시트형으로 도포되기 때문에, 점착제 조성물의 점도가 너무 높으면 도공성이 나빠지기 때문에, 점착제 조성물의 용액 상태에서의 점도 변화를 억제할 필요가 있다. 실용적인 점착제 조성물의 조건으로는, 점착제 조성물 조제 직후의 점도를 $\mu_0(\text{mPa} \cdot \text{s})$, 및 24시간 보관한 후의 점도를 $\mu_1(\text{mPa} \cdot \text{s})$ 로 했을 때에, 하기 식으로 표시되는 조제 후의 초기 24시간의 점도 변화율($\Delta \mu$)이, 10% 이하인 것이 바람직하다. 상기한 (a)에서 조제한 점착제 조성물에 대해서 구한 초기 24시간의 점도 변화율을, 표 3의 「초기 24시간 점도 변화율」의 란에 나타내었다.

[0182]

$$\text{초기 24시간 점도 변화율}(\Delta \mu)(\%) = (\mu_1 / \mu_0 - 1) \times 100$$

[0182]

(c) 점착제 시트의 제작

[0183]

상기한 (a)에서 조제한 각각의 점착제 조성물을, 이형 처리가 행해진 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(린텍(주)의 상품명 "SP-PLR382050", 세퍼레이터라고 부름)의 이형 처리면에, 어플리케이터를 이용하여 건조 후의 점착층의 두께가 20 μm 가 되도록 도포하고, 100℃에서 1분간 건조시켜 점착제 시트를 제작하였다.

[0184]

[0185]

(d) 점착제 시트의 겔 분률 측정

[0186]

상기한 (c)에서 제작한 점착제 시트를, 온도 23℃, 상대 습도 65%의 조건 하에서 보관하여, 양생시켰다. 1일간 양생한 후, 및 3일간 양생한 후의 각각에 대해서, 상기한 겔 분률 측정 방법에 따라 겔 분률을 측정하였다. 1일

간 보관한 후의 측정 결과를 표 3의 「겔 분률 변화 1일 후」의 란에, 3일간 보관한 후의 측정 결과를 표 3의 「겔 분률 변화 3일 후」의 란에 각각 백분율로 나타내었다.

[0187] 양생의 완료는, 겔 분률이 일정 이상의 수치에 도달하고, 또한 겔 분률의 시간 변화가 충분히 작아진 것을 가지고 판단하였다. 그 양생의 진행 정도를 판단하는 수치로서, 하기 식으로 표시되는 가교율비(T)를 이용하였다. 가교율비(T)는, 그 값이 1에 가까울수록, 가교 반응이 수축 경향인 것을 나타내고, 양생이 보다 단시간에 완결되기 때문에 바람직하다. 상기한 (c)에서 제작한 점착제 시트에 대해서 구한 가교율비를, 표 3의 「가교율비」의 란에 나타내었다.

[0188] 가교율비(T)=3일간 보관한 후의 겔 분률/1일간 보관한 후의 겔 분률

표 3

예 No.	점도 변화		초기 24시간 점도 변화율 (%)	겔 분률 변화		가교율비
	초기 점도 (mPa·s)	24시간 후 점도 (mPa·s)		1일후 (%)	3일후 (%)	
실시예 1	892	900	1	13.3	73.5	5.5
실시예 2	892	897	1	19.8	71.9	3.6
실시예 3	892	897	1	47.0	76.1	1.6
실시예 4	892	908	2	36.9	76.2	2.1
실시예 5	892	910	2	37.8	75.7	2.0
실시예 6	892	909	2	49.5	79.4	1.6
실시예 7	1156	1245	8	77.5	79.0	1.0
실시예 8	1141	1175	3	76.8	78.9	1.0
실시예 9	1135	1175	4	77.3	79.3	1.0
실시예 10	1130	1175	4	76.4	79.1	1.0
실시예 11	1125	1150	2	71.8	75.8	1.1
실시예 12	895	929	4	66.2	76.2	1.2
실시예 13	819	830	1	49.7	60.2	1.2
실시예 14	900	956	6	62.2	72.6	1.2
실시예 15	750	783	4	59.5	71.4	1.2
실시예 16	788	845	7	60.1	70.1	1.2
실시예 17	745	770	3	57.3	67.9	1.2
실시예 18	805	818	2	31.8	61.5	1.9
실시예 19	1004	1095	9	57.3	66.8	1.2
실시예 20	755	808	7	74.1	77.6	1.0
실시예 21	1033	1041	1	72.4	76.0	1.0
실시예 22	1141	1175	3	73.2	73.6	1.0
실시예 23	1130	1175	4	74.5	73.1	1.0
실시예 24	1125	1150	2	30.1	48.4	1.6
실시예 25	838	920	10	70.2	74.6	1.1
비교예 1	892	907	2	6.4	68.1	10.6
비교예 2	1173	1260	7	1.5	51.5	34.3
비교예 3	892	942	6	4.3	64.7	15.0
비교예 4	1034	1120	8	4.3	32.3	7.5
비교예 5	892	972	9	40.4	79.0	2.0
비교예 6	1323	1523	15	11.1	58.2	5.2
비교예 7	1205	1263	5	2.6	51.8	19.9
비교예 8	1049	1253	19	70.2	80.1	1.1
비교예 9	846	954	13	72.5	82.1	1.1
비교예 10	918	961	5	3.5	54.3	15.5
비교예 11	721	836	16	72.0	76.5	1.1
비교예 12	959	1076	12	65.0	71.9	1.1

[0189] (e) 점착제 중의 산의 잔존량의 정량

[0190]

[0191]

상기 (c) 실시예 17 및 실시예 20~21에서 제작한 점착제 시트 중을 온도 23℃, 상대 습도 65%의 조건 하에서 7일간 보관하여, 양생시켰다. 계속해서 점착제 시트로부터 잘라낸 점착제 시트편(8 cm×8 cm)을 아세토니트릴에 침지하여, 비가교 성분을 추출하였다. 추출 성분을 포함하는 아세토니트릴 용액을 필터(구멍 직경 0.45 μm,

PTFE, GE Healthcare Life Sciences사 제조)를 통해 여과한 후, 이 추출액 중의 유기산(D)의 양을 고속 액체 크로마토그래프((주)시마즈세이사쿠쇼 제조 LC-20A)를 이용하여 정량하고, 점착제 시트 중에 잔존하는 유기산(D)의 양을 검량선법에 의해 산출하였다. 본 분석에 의해 구한 점착제 시트 중의 잔류 산 농도를 표 4에 나타낸다.

표 4

예 No.	산 성분 잔류량 /ppm		
	AA	CEA	AcOH
실시에 17	검출 하한 이하	70	-
실시에 20	-	-	검출 하한 이하
실시에 21	-	-	검출 하한 이하

[0192]

표 중, 단량체 조성의 란에 있는 부호는 각각 다음 단량체를 의미한다.

[0193]

AA : 아크릴산

[0194]

CEA : 아크릴산2-카르복시에틸

[0195]

AcOH : 아세트산

[0196]

유기산(D)으로서 아크릴산을 첨가한 실시예 17에서는, 아크릴산 자체의 잔존은 검출 하한치 이하로 억제되고 있지만, 아크릴산 중에 초기부터 불순물 성분으로서 함유하는 미량의 2-카르복시에틸아크릴레이트가 점착제 시트 중에 잔류하고, 70 ppm의 잔존이 확인되는 데 반하여, 유기산(D)을 보다 고증기압의 아세트산으로 변경한 실시예 20 및 21에 있어서는, 점착제 시트 중의 유기산 성분의 잔존은 검출 하한 이하로 억제되고, 실질적으로 산을 포함하지 않는 점착제 시트를 얻을 수 있다. 또한, 본 평가법에 있어서의 검출 하한치는 0.001%이다.

[0197]

[0198]

표 2 및 표 3으로부터, 본원에서 규정하는 카르복실레이트 음이온을 적어도 1개 갖는 유기산염(C) 및 유기산(D)을 공존시킨 점착제 조성물을 이용한 실시예에서는, 어느 쪽이든 한쪽 또는 양쪽을 배합하지 않는 비교예에 비하여, 초기 24시간의 점도 변화율($\Delta \mu$) 및 가교율비(T)의 수치가, 모두 작은 값을 나타내고 있다. 이 결과로부터, 이들 점착제 조성물에서는, 용액 상태에 있어서의 가교 반응의 진행이 충분히 억제되고 있고, 이것을 조제한 후, 장기간에 걸쳐 점도 변화가 없는 상태에서 보관하는 것이 가능한 것을 알 수 있다. 또한, 이들 점착제 조성물은, 점착제 시트 형성 공정에서 유기산(D)이 제거되고, 그 후, 점착제 시트 중에 존재하는 유기산염에서 유래되는 염기에 의해 가교가 촉진되어, 양생 시간의 단축을 도모할 수 있다.

[0199]

또한, 주성분인 아크릴 수지(A) 중에 카르복실기를 갖는 아크릴 수지 A를 사용한 실시예 1~6, 및 아크릴 수지(A) 중에 카르복실기를 갖지 않는 아크릴 수지 B를 사용한 실시예 12~16에 있어서, 점착제 조성물의 조제 후의 점도 상승이 억제되고, 또한 점착제 시트 형성 후의 양생 시간이 단축되고 있기 때문에, 본 발명에 따르면, 아크릴 수지(A)이 산 성분을 포함하지 않는 경우라도 점착제 시트를 효율적으로 제작하는 것이 가능한 것을 알 수 있다.

[0200]

(f) 점착제 부착 편광판의 제작

[0201]

폴리비닐알코올계 수지 필름에 요오드가 흡착 배향하고 있는 편광 필름의 한쪽의 면이 트리아세틸셀룰로오스로 이루어진 보호 필름이고, 다른 쪽의 면이 시클로올레핀으로 이루어진 보호 필름 사이에 있는 3층 구조의 편광판의 시클로올레핀으로 이루어진 보호 필름면에 코로나 처리를 행하고, 상기 (c)에서 제작한 점착제 시트의 세퍼레이터와 반대측의 면(점착제면)을 라미네이터에 의해 접합시킨 후, 온도 23℃, 상대 습도 65%의 조건으로 7일간 양생하여, 점착제 부착 편광판을 제작하였다.

[0202]

(g) 점착제 시트의 내열 시험, 내습열 시험 및 내히트 쇼크 시험

[0203]

상기한 (f)에서 제작한 점착제 부착 편광판으로부터 세퍼레이터를 박리한 후, 그 점착제면을 액정 셀용 유리 기판[상품명 "EAGLE XG", 코닝사에서 입수]의 양면에 크로스 니콜이 되도록 점착하여, 광학 적층체를 제작하였다. 이 광학 적층체에 대해, 온도 80℃의 건조 조건으로 500시간 보관하는 내열 시험을 행한 경우(표 5에서는 「내열」이라고 표기), 온도 60℃, 상대 습도 90%에서 500시간 보관하는 내습열 시험을 행한 경우(표 5에서는 「내습열」이라고 표기), 및, 70℃로 가열한 상태에서 -30℃로 온도를 내리고, 계속해서 70℃로 온도를 올리는 과정을 1사이클(1시간)로 하여, 이것을 100사이클 반복하는 내히트 쇼크 시험을 행한 경우(표 5에서는 「내HS」라고

표기)의 각각에 대해서, 시험 후의 광학 적층체를 육안으로 확인함으로써 관찰하였다. 결과를 이하의 기준으로 분류하여, 표 5에 정리하였다.

[0204] <내열 시험, 내습열 시험 및 내히트 쇼크 시험의 평가 기준>

[0205] ◎ : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화를 전혀 볼 수 없다.

[0206] ○ : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화를 거의 볼 수 없다.

[0207] △ : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화가 약간 눈에 띈다.

[0208] × : 들뜸, 벗겨짐, 발포 등의 외관 변화가 현저히 확인된다.

[0209] (h) 광학 적층체의 점착력 평가

[0210] 상기 (f)에서 제작한 점착제층이 형성된 편광판을, 25 mm×150 mm 크기의 시험편으로 재단하였다. 시험편으로부터 세퍼레이터를 박리하고, 그 점착제면을 점착 장치[후지플라스틱(주) 제조의 상품명 "라미패커"]에 의해, 액정 셀용 유리 기판[상품명 "EAGLE XG", 코닝사에서 입수]에 점착하였다. 얻어진 유리 기판이 점착된 시험편(유리 기판이 점착된 광학 적층체)를, 오토클레이브 중, 온도 50℃, 압력 5 kgf/cm²(490.3 kPa)로 20분간 가압하였다. 또한, 온도 23℃, 상대 습도 55%의 분위기 중에 24시간 동안 정치하였다. 정치 후 샘플을, 인장시험기 [(주)시마즈세시카쿠쇼 제조의 AUTOGRAPH AGS-X]에 처킹하여, 온도 23℃, 상대 습도 55%의 환경 하에 있어서, 인장 속도 300 mm/분의 조건으로 180° 방향으로 박리하였다. 이 때에 측정되는 박리 강도를 점착력으로서 평가하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

예 No.	점착력 (N/25mm)	내구성 시험		
		내열 500hr	내습성 500hr	내HS
실시예 1	1.5	○	◎	◎
실시예 7	1.1	◎	◎	◎
실시예 8	1.1	◎	◎	◎
실시예 9	1.1	◎	◎	◎
실시예 10	0.9	◎	◎	◎
실시예 11	0.8	◎	◎	◎
실시예 18	4.1	○	◎	◎
실시예 19	2.6	◎	◎	◎
실시예 20	3.8	○	◎	◎
비교예 2	3.5	×	△	△
비교예 7	4.8	×	△	△
비교예 12	1.7	△	△	○

[0211]

[0212] 표 5에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 처방에 의해 조제한 점착제 조성물로부터 얻어지는 점착제 시트는, 유리 기재에 대하여 높은 점착력을 나타내는 동시에, 충분한 내열, 내습열, 내HS 특성이 확보되고 있다.

산업상 이용가능성

[0213] 본 발명의 점착제 조성물은, 장기간 점도 변화를 억제할 수 있어, 도포성이 우수하다. 또한, 이 점착제 조성물을 이용한 점착제 시트는, 시트형으로 형성한 후, 가공을 행할 수 있을 때까지 필요한 양생 시간을 짧게 할 수 있어, 가공성이 우수하다. 또한 이 점착제 시트는, 실질적으로 산 성분을 포함하지 않는 것으로 할 수 있기 때문에, 이 점착제 시트를 접합하여 이루어지는 광학 필름은, 액정 표시 장치에 적합하게 이용된다.

부호의 설명

- [0214] 1 : 편광 필름
 2 : 표면 처리층
 3 : (제1) 보호 필름

- 4 : 제2 보호 필름
- 5 : 편광판
- 7 : 위상차 필름
- 8 : 층간 접착제
- 10 : 광학 필름
- 20 : 액정 셀(유리 기판)에 접합되는 점착제층(점착제 시트)
- 25 : 점착제 부착 광학 필름
- 30 : 액정 셀(유리 기판)
- 40 : 광학 적층체

도면

도면1

