



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월22일
(11) 등록번호 10-1023839
(24) 등록일자 2011년03월14일

(51) Int. Cl.

C09D 133/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0072292
(22) 출원일자 2008년07월24일
심사청구일자 2008년10월07일
(65) 공개번호 10-2010-0011179
(43) 공개일자 2010년02월03일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006077224 A*
JP2008045041 A*
KR1020070076469 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

김노마

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 211동 401호

황인호

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 209동 1107호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 고영수

(54) 점착제 조성물, 상기를 포함하는 편광판 및 액정표시장치

(57) 요약

본 발명은 점착제 조성물, 상기를 포함하는 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다. 본 발명에서는 동일한 가교제에 대해 반응 속도가 상이한 관능기를 각각 포함하는 두 종류의 아크릴계 공중합체를 사용함으로써, 최종 점착제의 겔 함량, 용제에 의해 용출된 솔(sol)의 분자량 및 분자량 분포 등을 최적 범위로 제어할 수 있다. 이에 따라 본 발명에서는 고온 및/또는 고습 조건에서의 내구 신뢰성이 우수하고, 작업성을 저해시키지 않는 수준의 모듈러스(modulus)를 유지하면서도 응력 완화 특성이 향상되어 저빛샘 특성이 우수한 점착제 조성물, 상기를 포함하는 편광판 및 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

(72) 발명자

하정민

대전광역시 유성구 도룡동 엘지사원아파트 5동 20
3호

이민기

대전광역시 유성구 전민동 336-4 401호

특허청구의 범위

청구항 1

편광 필름; 및

상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 형성되고, 편광판을 액정 셀에 부착시키기 위한 점착층을 포함하되,

상기 점착층은, 하기 화학식 1의 단량체를 함유하는 아크릴계 공중합체 (A);

하기 화학식 2의 단량체를 함유하는 아크릴계 공중합체 (B); 및

다관능성 가교제 (C)를 포함하고,

상기 화학식 1의 단량체의 측쇄 탄소 사슬(Cn)의 탄소수를 n으로 하고, 상기 화학식 2의 단량체의 측쇄 탄소 사슬(Cm)의 탄소수를 m으로 하였을 때에, 상기 n 및 m이 하기 식 (1)의 관계를 만족하며,

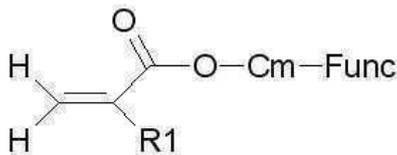
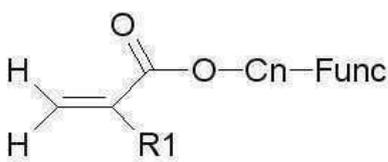
상기 아크릴계 공중합체 (A)에 포함되는 화학식 1의 단량체의 중량부를 A로 하고, 상기 아크릴계 공중합체 (B)에 포함되는 화학식 2의 단량체의 중량부를 B로 하였을 때, 상기 A 및 B가 하기 식 (2)의 관계를 만족하는 아크릴계 점착제 조성물을 함유하는 점착 편광판:

식 (1): $n - m \geq 1$

식 (2): $0.5 \text{ 중량부} \leq A - B \leq 5.0 \text{ 중량부}$

[화학식 1]

[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서 R1은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, Func는 다관능성 가교제와 가교 가능한 관능기를 나타내며, Cn 및 Cm은 각각 n개 및 m개의 탄소로 이루어지는 탄소 사슬을 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

점착제 조성물은, 하기 식 (3)로 나타나는 겔 분율이 30 내지 90%이며, 하기 식 (4)로 나타나는 팽창비가 30 내지 180인 점착 편광판:

식 (3): 겔 분율(%) = $G/Ad \times 100$

식 (4) 팽창비 = S/G

상기 식 (3) 및 (4)에서 Ad는 상기 점착제 조성물로부터 형성된 점착제의 질량을 나타내고, G는 상온에서 에틸 아세테이트로 48 시간 침적 후의 상기 점착제의 불용해분의 건조 질량을 나타내며, S는 상온에서 에틸 아세테이트로 48 시간 침적 후의 에틸 아세테이트에 의해 팽창된 불용해분의 질량(점착제의 불용해분 질량 + 침투된 용제의 질량)을 나타낸다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

점착제 조성물은, 겔 분율이 40 내지 80%이고, 팽창비가 50 내지 150인 점착 편광판.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

아크릴계 공중합체 (A)는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 80 내지 99.8

중량부; 및 화학식 1의 단량체 0.6 내지 5 중량부를 포함하고;

아크릴계 공중합체 (B)는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 80 내지 99.8 중량부; 및 화학식 2의 단량체 0.01 내지 2.5 중량부를 포함하는 점착 편광판.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

탄소수 1 내지 14의 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체가 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, 부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트, 테트라 데실 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트 및 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 점착 편광판.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

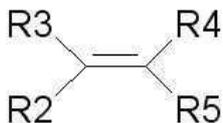
화학식 1 또는 2로 표시되는 단량체가 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 점착 편광판.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

아크릴계 공중합체 (A) 또는 (B)는 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체를 추가로 포함하는 점착 편광판:

[화학식 3]



상기 식에서, R2 내지 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬을 나타내고, R5는 시아노; 알킬로 치환 또는 비치환된 페닐; 아세틸옥시; 또는 COR6를 나타내며, 이 때 R6는 알킬 또는 알콕시알킬로 치환 또는 비치환된 아미노 또는 글리시딜옥시를 나타낸다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

화학식 3으로 표시되는 단량체가 질소 함유 단량체, 스티렌계 단량체, 카르본산 비닐 에스테르, 글리시딜 (메타)아크릴레이트 또는 비닐 아세테이트인 점착 편광판.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

점착제 조성물에, 아크릴계 공중합체 (A)는 10 내지 40 중량부의 양으로 포함되고, 아크릴계 공중합체 (B)는 60 내지 100 중량부의 양으로 포함되는 점착 편광판.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

다관능성 가교제 (C)가 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아지리딘계 가교제 및 금속 킬레이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 점착 편광판.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

점착제 조성물은, 다관능성 가교제 (C)를 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B) 합계 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부의 양으로 포함하는 점착 편광판.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

점착제 조성물은, 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B) 합계 100 중량부에 대하여 0.005 내지 5 중량부의 커플링제를 추가로 포함하는 점착 편광판.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

실란 커플링제가 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필 트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필 트리메톡기실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리에톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란 및 γ -아세토아세테이트프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 점착 편광판.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

점착제 조성물은, 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B) 합계 100 중량부에 대하여 1 내지 100 중량부의 점착성 부여 수지를 추가로 포함하는 점착 편광판.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

점착성 부여 수지가 (수첨) 히드로 카본계 수지, (수첨) 로진 수지, (수첨) 로진 에스테르 수지, (수첨) 터펜 수지, (수첨) 터펜 페놀 수지, 중합 로진 수지 또는 중합 로진 에스테르 수지인 점착 편광판.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

점착제 조성물은, 에폭시 수지, 경화제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 조색제, 보강제, 충전제, 소포제, 계면활성제 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 점착 편광판.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 1 항에 있어서,

편광 필름의 양면에 셀룰로오스계 필름, 폴리에스테르계 필름, 폴리테트라설펜계 필름 및 폴리올레핀계 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 보호 필름이 추가로 형성되어 있는 점착 편광판.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

보호층, 반사층, 방현층, 위상차판, 광시야각 보상 필름 및 휘도 향상 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기능성층을 추가로 포함하는 점착 편광판.

청구항 20

액정 셀; 및 상기 셀의 일면 또는 양면에 접합된 제 1 항에 따른 점착 편광판을 갖는 액정 패널을 포함하는 액정 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 점착제 조성물, 상기를 포함하는 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고온 및/또는 고습 조건에서 우수한 내구 신뢰성, 저빛샘 특성 및 작업성을 동시에 나타내는 점착제 조성물, 이를 포함하는 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 액정 표시 장치를 제조하기 위하여, 기본적으로 액정을 포함하는 액정 셀 및 편광판이 필요하며, 상기를 접합하기 위한 적절한 점착층 또는 점착층이 사용되어야 한다. 상기 편광판에는 또한, 액정 표시 장치의 기능 향상의 관점에서, 위상차판, 광시야각 보상판 또는 휘도 향상 필름 등이 부가적으로 부착되어 사용되기도 한다.

[0003] 상기와 같은 액정 표시 장치는, 주요 구조로서, 일정하게 배열되어 있는 액정층; 투명 전극층을 포함하는 투명 유리판 또는 플라스틱 계열 판상 소재로 구성되는 액정 셀을 기준으로, 점착층 또는 점착층으로 합체되어 있는 다층 구조의 편광판을 포함한다. 이 때, 편광판은 일정 방향으로 배열된 요오드계 화합물 또는 이색성 편광물질, 및 편광 소재의 보호를 위하여 양면에 형성된 트리아세틸셀룰로오스 (TAC)계 보호 필름 등을 포함하는 다층 구조이다. 또한, 상기 편광판은 일방성 분자 배열을 갖는 형상의 위상차 필름 또는 광시야각 보상 필름 등을 부가적으로 포함할 수 있다.

[0004] 그런데, 상기 언급된 각 필름들은 서로 상이한 물리적 특성을 가지고, 이에 따라 특히 고온 또는 고온고습 조건 하에서는 재료들의 수축 또는 팽창에 따른 치수안정성이 부족하다. 따라서 편광판이 점착제에 의해 고정되는 경우에는 고온 또는 고온고습 조건 하에서 편광판의 수축 또는 팽창에 따른 변형 응력이 잔류한 상태로 남게 되며, 이로 인해 응력이 집중된 부분에서 빛샘 현상이 발생하게 된다. 이와 같은 빛샘 현상을 개선하기 위해서는 고온 및/또는 고습 조건과 같은 가혹 조건에서 편광판의 수축 현상을 줄일 필요가 있으나, 서로 다른 물성을 갖는 재료로 구성된 편광판이 부착된 액정 패널에서 발생 응력을 제거하는 것은 매우 어려운 일이다. 또 다른 방법은 사용되는 점착제가 우수한 응력 완화 기능을 갖도록 설계하는 방법이다. 이와 같은 방법으로는 통상 점착제의 외부 응력에 대한 밀립(creep)이 크고, 변형이 용이하도록 설계하는 방법이 사용된다.

[0005] 예를 들면, 대한민국 특허공개공보 제1998-079266호는 고분자량 아크릴계 공중합체, 저분자량 아크릴계 공중합체 및 다관능성 가교제를 특정 비율로 배합한 편광판용 점착제 조성물을 개시한다. 또한, 일본 특허공개공보 제2002-47468호는 관능기를 함유하는 고분자량 아크릴계 공중합체, 관능기를 함유하지 않는 저분자량 아크릴계 공중합체, 가교제 및 실란 화합물을 포함하는 점착제 조성물을 개시한다. 일본 특허공개공보 제2003-49141호는 또한 관능기를 함유하는 고분자량 아크릴계 공중합체, 2개 미만의 관능기를 함유하는 중분자량 아크릴계 공중합체, 관능기를 함유하지 않는 저분자량 아크릴계 공중합체 및 가교제를 포함하는 점착제 조성물을 개시하고 있다.

[0006] 상기 기술들은 모두 저분자량체의 첨가 등을 통해, 외부 응력에 대한 밀립양이 크고, 변형이 용이한, 소위 부드러운(soft) 점착제를 설계하는 방법이다. 그러나, 저분자량체의 첨가를 통해 부드러운 점착제를 구현하는 경우, 최종 점착제의 모듈러스가 저하되어 편광판을 롤 형태로 보관할 때의 점착제 눌림(Pit) 불량이 발생하기 쉽고, 절단 시 절단 단면으로부터 점착제가 돌출(점착제 빠져나옴)하거나, 또는 돌출된 점착제에 의한 편광판 오염 문제가 발생한다. 또한 첨가된 저분자량체는 패널 유리와 TAC 계면층으로 이동이 용이하기 때문에, 가혹

조건 하에서 내구성이 저하될 가능성이 매우 높다.

[0007] 한편, 응력 완화 기능을 부여하기 위한 또 다른 방법은 가교성 관능기를 포함하는 고분자량체로 제조된 점착제의 겔 함량을 매우 낮게 유지하는 것이다.

[0008] 예를 들면, 일본 특허공개공보 제2005-298723호는 가교성 관능기를 함유하는 제 1 아크릴 공중합체; 및 상기와 동일한 관능기를 포함하면서, 중량비가 상대적으로 적은 제 2 아크릴 공중합체를 적절히 배합하여 점착제를 제조하는 발명을 개시하고 있다. 상기 기술에서는 배합되는 두 종류의 공중합체에 존재하는 가교성 관능기 중량의 비를 일정 범위로 한정하는 기술적 사상을 구현한다.

[0009] 즉, 상대적으로 가교성 관능기가 적은 제 2 공중합체를 이용하여 치수 변화에 기인하는 응력을 충분히 흡수 및 보완하고자 시도하고 있다. 그러나 상기 기술에서는 가교제에 대한 두 공중합체의 가교 속도가 동일하다. 즉, 가교제의 제 1 및 제 2 공중합체에 대한 선택성이 없기 때문에, 점착제 내에서의 각각의 특성이 모호해지는 문제가 발생할 수 있으며, 이에 따라 치수 변화에 의한 응력을 흡수 및 완화하는 제 2 공중합체의 기능이 저하된다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고온 및/또는 고습 조건 하에서 발생하는 내구 신뢰성 저하 등을 유발하지 않고, 점착제의 모듈러스를 크게 감소시키지 않아 우수한 작업성을 가지며, 응력 완화 특성의 향상을 통해 탁월한 저빛샘 특성을 부여한 점착제 조성물, 상기를 포함하는 편광판 및 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 하기 화학식 1의 단량체를 함유하는 아크릴계 공중합체 (A);

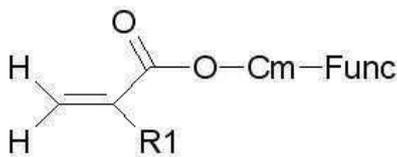
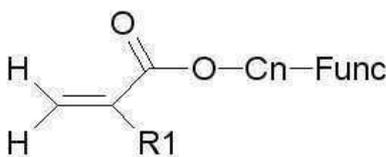
[0012] 하기 화학식 2의 단량체를 함유하는 아크릴계 공중합체 (B); 및 다관능성 가교제 (C)를 포함하고, 상기 화학식 1의 단량체에서 관능기와 연결된 탄소 사슬(Cn)의 탄소수를 n으로 하고, 상기 화학식 2의 단량체에서 관능기와 연결된 탄소 사슬(Cm)의 탄소수를 m으로 하였을 때에, 상기 n 및 m이 하기 식 (1)의 관계를 만족하며, 상기 아크릴계 공중합체 (A)에 포함되는 화학식 1의 단량체의 중량부를 A로 하고, 상기 아크릴계 공중합체 (B)에 포함되는 화학식 2의 단량체의 중량부를 B로 하였을 때, 상기가 하기 식 (2)의 관계를 만족하는 아크릴계 점착제 조성물을 제공한다.

[0013] 식 (1): $n - m \geq 1$

[0014] 식 (2): $0.5 \text{ 중량부} \leq A - B \leq 5.0 \text{ 중량부}$

[0015] [화학식 1]

[화학식 2]



[0016] 상기 화학식 1 및 2에서 R1은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, Func는 다관능성 가교제와 가교 가능한 관능기를 나타내며, Cn 및 Cm은 각각 n개 및 m개의 탄소로 이루어지는 탄소 사슬을 나타낸다.

[0018] 상기 점착제 조성물은 또한 하기 식 (3)로 나타나는 겔 분율이 30 내지 90%이며, 하기 식 (4)로 나타나는 팽창비가 30 내지 180인 것이 바람직하다.

[0019] 식 (3): 겔 분율(%) = $G/Ad \times 100$

[0020] 식 (4) 팽창비 = S/G

[0021] 상기 식 (3) 및 (4)에서 Ad는 상기 점착제 조성물로부터 형성된 점착제의 질량을 나타내고, G는 상온에서 에틸

아세테이트로 48 시간 침적 후의 상기 점착제의 불용해분의 건조 질량을 나타내며, S는 상온에서 에틸 아세테이트로 48 시간 침적 후의 에틸 아세테이트에 의해 팽창된 불용해분의 질량(점착제의 불용해분 질량 + 침투된 용제의 질량)을 나타낸다.

[0022] 본 발명의 점착제 조성물은 또한 상기 아크릴계 공중합체 (A)는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 80 내지 99.8 중량부; 및 화학식 1의 단량체 0.6 내지 5 중량부를 포함하고; 상기 아크릴계 공중합체 (B)는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 80 내지 99.8 중량부; 및 화학식 2의 단량체 0.01 내지 2.5 중량부를 포함하는 것이 바람직하다.

[0023] 상기 점착제 조성물에서 다관능성 가교제 (C)가 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아지리딘계 가교제 및 금속 킬레이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으며, 이는 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B) 합계 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 편광 필름; 및 상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 형성되고, 본 발명에 따른 점착제 조성물로부터 형성된 점착층을 포함하는 점착 편광판을 제공한다.

[0025] 상기 본 발명의 점착 편광판은 보호층, 반사층, 방편층, 위상차판, 광시야각 보상 필름 및 휘도 향상 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기능성층을 추가로 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 액정 셀; 및 상기 셀의 일면 또는 양면에 접합된 본 발명에 따른 점착 편광판을 갖는 액정 패널을 포함하는 액정 표시 장치를 제공한다.

효 과

[0027] 본 발명에서는 동일한 가교제에 대해 반응 속도가 상이한 관능기를 갖는 두 종류의 아크릴계 공중합체를 사용함으로써, 최종 점착제의 겔 함량, 용제에 의해 용출된 솔(sol)의 분자량 및 분자량 분포 등을 최적 범위로 제어할 수 있다. 이에 따라 본 발명에서는 고온 및/또는 고습 조건에서의 내구 신뢰성이 우수하고, 작업성을 저해시키지 않는 수준의 모듈러스(modulus)를 유지하면서도 응력 완화 기능이 향상되어 저빛샘 특성이 우수한 점착제 조성물, 상기를 포함하는 편광판 및 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은, 하기 화학식 1의 단량체를 함유하는 아크릴계 공중합체 (A);

[0029] 하기 화학식 2의 단량체를 함유하는 아크릴계 공중합체 (B); 및

[0030] 다관능성 가교제 (C)를 포함하고,

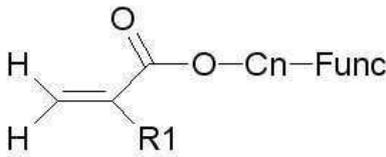
[0031] 상기 화학식 1의 단량체의 측쇄 탄소 사슬(Cn)의 탄소수를 n으로 하고, 상기 화학식 2의 단량체의 측쇄 탄소 사슬(Cm)의 탄소수를 m으로 하였을 때에, 상기 n 및 m이 하기 식 (1)의 관계를 만족하며,

[0032] 상기 아크릴계 공중합체 (A)에 포함되는 화학식 1의 단량체의 중량부를 A로 하고, 상기 아크릴계 공중합체 (B)에 포함되는 화학식 2의 단량체의 중량부를 B로 하였을 때, 상기 A 및 B가 하기 식 (2)의 관계를 만족하는 아크릴계 점착제 조성물에 관한 것이다.

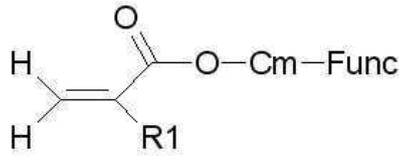
[0033] 식 (1): $n - m \geq 1$

[0034] 식 (2): $0.5 \text{ 중량부} \leq A - B \leq 5.0 \text{ 중량부}$

[0035] [화학식 1]



[화학식 2]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1 및 2에서 R1은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, Func는 다관능성 가교제와 가교 가능한 관능기를 나타내며, Cn 및 Cm은 각각 n개 및 m개의 탄소로 이루어지는 탄소 사슬을 나타낸다.

[0038] 본 발명에서는 아크릴계 공중합체를 포함하는 점착제 조성물에 있어서, 경화 시 동일 가교제에 대해 상대적으로 빠른 가교 속도를 갖는 관능기를 포함하는 아크릴계 공중합체(A) 및 상대적으로 느린 가교 속도를 갖는 관능기를 포함하는 아크릴계 공중합체(B)를 함께 사용한 것을 특징으로 한다. 이에 따라 본 발명에서는 최종 점착제의 겔 함량, 용제에 의해 용출된 솔(sol)의 분자량 및 분자량 분포 등을 최적 범위로 제어할 수 있어서, 고온 및/또는 고습 조건에서의 내구 신뢰성이 우수하고, 작업성을 저해시키지 않는 수준의 모듈러스(modulus)를 유지하면서도 응력 완화 기능을 향상시켜 저빛샘 특성이 우수한 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

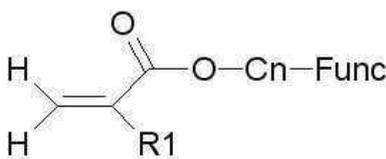
[0039] 이하, 본 발명에 따른 점착제 조성물을 보다 상세히 설명한다.

[0040] 본 발명의 점착제 조성물은 동일한 가교제에 대한 반응 속도가 상이한 관능기를 각각 포함하는 두 종류의 아크릴계 공중합체(A 및 B)를 배합(blending)한 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 조성물에 포함되는 아크릴계 공중합체(A)는 다관능성 가교제(C)에 대해 상대적으로 반응 속도(가교 속도)가 빠른 관능기를 상대적으로 다량 포함하여, 선택적이고 빠른 가교 반응을 통하여 치밀한 가교 구조를 형성함으로써 가혹 조건에서의 우수한 내구 신뢰성을 부여한다. 또한, 아크릴계 공중합체(B)는 다관능성 가교제(C)에 대하여 상대적으로 반응 속도(가교 속도)가 느린 관능기를 상대적으로 적게 포함함으로써, 느슨한 가교 구조를 형성하고, 이에 따라 점착제의 응력 완화 특성을 상쇄시키지 않으면서도 작업성을 개선할 수 있다.

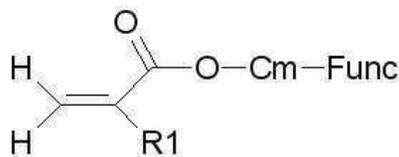
[0041] 본 발명에 있어 가교구조의 조절은 매우 중요하다. 즉, 유사한 겔 함량에서도 가교 구조가 매우 치밀하면, 미가교 고분자가 가교 구조 사이를 침투하기 어렵기 때문에 내구 신뢰성이 크게 저하된다. 반면 가교 구조가 너무 느슨하면 미가교 고분자가 가교 구조 사이로 쉽게 침투할 수 있으나, 점착제에 힘이 가해질 때 미가교 고분자가 가교 구조 사이를 쉽게 빠져 나오게 되어 역시 내구 신뢰성이 저하되는 문제가 있다. 이에 따라 본 발명에서는 치밀한 가교 구조 및 느슨한 가교 구조를 동시에 형성시키고, 이를 적절히 분배하여 내구 신뢰성, 응력 완화 특성 및 작업성이 동시에 우수한 점착제를 제공한다.

[0042] 이에 따라, 본 발명의 점착제 조성물에 포함되는 아크릴계 공중합체(A) 및(B)는 각각 하기 화학식 1 및 2로 나타나는 단량체를 포함한다.

[0043] [화학식 1]



[화학식 2]



[0044]

[0045] 상기 화학식 1 및 2에서 R1은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, Func는 다관능성 가교제와 가교 가능한 관능기를 나타내며, Cn 및 Cm은 각각 n개 및 m개의 탄소로 이루어지는 탄소 사슬을 나타낸다.

[0046] 상기 화학식 1 및 2에서 다관능성 가교제와 가교 가능한 관능기(이하 「가교성 관능기」라 칭하는 경우가 있다.)의 구체적인 종류로는 카복실기 또는 히드록시기를 들 수 있고, 양 공중합체의 혼합성 측면에서, 히드록실기가 보다 바람직하다.

[0047] 상기 화학식 1 및 2의 단량체에서, 가교성 관능기를 연결하는 측쇄 탄소 사슬(Cn 및 Cm)의 탄소수는 하기 식(1)의 관계를 만족한다.

[0048] 식 (1): $n - m \geq 1$

[0049] 상기 식 (1)을 만족함으로써, 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)는 측쇄의 탄소수의 차이가 1 이상이 되게 되고, 이에 따라 관능기의 공간적 숨겨짐의 차이가 발생하여 동일 가교제 (C)에 대한 반응성의 차이가 나타나게 된다. 즉, 측쇄의 탄소수가 긴 화학식 1의 단량체를 포함하는 공중합체 (A)에 가교제 (C)와의 반응이 우선적으로 진행 및 집중되어 치밀한 가교 구조를 형성할 수 있다. 반면, 측쇄의 탄소수가 짧은 화학식 2의 단량체를 포함하는 공중합체 (B)는 공중합체 (A)와 반응하고 남은 적은 양의 가교제 (C)와 반응하여, 공중합체 (A)에 의해 형성된 가교 구조에 비해 느슨한 가교 구조를 형성하게 된다. 이와 같은 측쇄 탄소수에 따른 반응성 차이는, 상기 식 (1)에서와 같이 각각의 측쇄 탄소수의 차이가 1 이상일 때 발생하며, 상기 차이는 2 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 이상인 것이 가장 바람직하다. 상기 식 (1)에서 「 $n - m$ 」의 값이 1 미만이면, 양 공중합체 (A) 및 (B)에 대한 가교제의 반응성의 차이가 소실되어, 가교 반응이 공중합체 (A)에 선택적이고 우선적으로 집중되면서 형성되는 치밀한 가교 구조를 얻기 어려워지고, 이에 따라 우수한 내구 신뢰성 및 응력 완화 특성을 동시에 가지는 가교 구조의 형성이 어려워질 우려가 있다.

[0050] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체 (A)에 포함되는 화학식 1의 단량체의 중량부를 A로 하고, 상기 아크릴계 공중합체 (B)에 포함되는 화학식 2의 단량체의 중량부를 B로 하였을 때, 상기는 하기 식 (2)의 관계를 만족한다.

[0051] 식 (2): $0.5 \text{ 중량부} \leq A - B \leq 5.0 \text{ 중량부}$

[0052]

[0053] 상기 식 (2) 「 $A - B$ 」의 값이 0.5 중량부보다 작으면, 점착제 내에 느슨한 가교 구조를 형성할 관능기의 함량이 지나치게 많아져, 그 특징을 발휘하기 힘들어지고, 이에 따라 응력 완화 특성이 저하될 우려가 있다. 또한, 「 $A - B$ 」의 값이 5.0 중량부를 초과하면, 반대로 치밀한 가교 구조를 형성할 관능기의 함량이 지나치게 많아져, 내구 신뢰성이 악화될 우려가 있다.

[0054] 본 발명의 점착제 조성물은 또한 하기 식 (3)로 나타나는 겔 분율이 30 내지 90%인 것이 바람직하며, 40 내지 80%인 것이 보다 바람직하다.

[0055] 식 (3): $\text{겔 분율}(\%) = G/Ad \times 100$

[0056] 상기 식 (3)에서 Ad는 본 발명의 점착제 조성물로부터 형성된 점착제의 질량을 나타내고, G는 상온에서 에틸 아세테이트로 48 시간 침적 후의 상기 점착제의 불용해분의 건조 질량을 나타낸다.

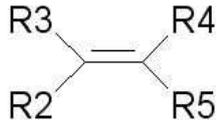
[0057] 상기 식 (3)으로 나타나는 겔 분율이 30%보다 작으면, 겔 함량이 지나치게 떨어져서, 미가교 고분자의 양이 증가하고, 이에 따라 작업성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 겔 분율이 90%를 초과하면, 점착제의 응력 완화 특성이 크게 저하될 우려가 있다.

[0058] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 하기 식 (4)로 나타나는 팽창비가 30 내지 180인 것이 바람직하고, 50 내지 150인 것이 보다 바람직하다.

[0059] 식 (4) $\text{팽창비} = S/G$

- [0060] 상기 식 (4)에서 S는 본 발명의 점착제 조성물로부터 형성된 점착제를 상온에서 에틸 아세테이트로 48 시간 침적 후의 에틸 아세테이트에 의해 팽창된 불용해분의 질량 (점착제의 불용해분 질량 + 침투된 용제의 질량)을 나타내며, G는 상기 식 (3)에서 정의한 바와 같다.
- [0061] 상기 식 (4)로 나타나는 팽창비가 30보다 작으면, 가교 구조가 지나치게 치밀해져서, 점착제의 응력 완화 특성이 저하될 우려가 있고, 180을 초과하면, 가교 구조가 지나치게 느슨해져서 내구성이 저하될 우려가 있다.
- [0062] 상기와 같은 점착제 조성물은, 적합한 가교 구조를 갖도록 하는 두 종류의 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)를 일정한 중량 비율로 혼합하여 제조할 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니나, 상기에서 공중합체 (A) 및 (B)의 조성이 크게 상이하면, 혼합성에 문제가 발생할 우려가 있으므로, 가능한 유사한 조성을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 상기 아크릴계 공중합체 (A)는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소기(ex. 알킬기)를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 80 내지 99.8 중량부; 및 상기 화학식 1의 단량체 0.6 내지 5 중량부를 포함하는 것이 바람직하고, 아크릴계 공중합체 (B)는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소기 (ex. 알킬기)를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 80 내지 99.8 중량부; 및 화학식 2의 단량체 0.01 내지 2.5 중량부를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0063] 상기와 같이 본 발명의 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)는 탄소수 1 내지 14의 탄화수소기(ex. 알킬기)를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 이 때 상기 단량체의 탄화수소기의 탄소수가 지나치게 작거나, 또는 많으면, 유리전이온도가 지나치게 높아지거나, 점착성의 조절이 어려워질 우려가 있으므로, 1 내지 14의 탄소수를 갖는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 같은 단량체의 구체적인 예로는, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, 부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트, 테트라 데실 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트 및 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 본 발명의 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)에서 80 내지 99.8 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 80 중량부보다 작으면, 점착제의 초기 점착력이 저하될 우려가 있고, 99.8 중량부를 초과하면, 응집력 저하로 인해 내구성에 문제가 발생할 우려가 있다.
- [0064] 본 발명의 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)는 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체와 함께 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 단량체를 포함한다. 상기 화학식 1 및 2의 단량체를 함유함으로써 점착제의 점착력 및 응집력을 조절할 수 있다. 상기와 같은 화학식 1 및 2로 표시되는 단량체의 구체적인 예로는, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 단량체 중 화학식 1로 표시되는 단량체는 아크릴계 공중합체 (A) 내에 0.6 내지 5 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.6 중량부 미만이면, 전술한 식 (2)의 관계를 만족하기 어려워져서 점착제에 치밀한 가교 구조를 부여하기 어려워지고, 이에 따라 내구 신뢰성이 저하될 우려가 있다. 또한 상기 함량이 5 중량부를 초과하면, 가교 구조가 지나치게 치밀하게 되어, 느슨한 가교 구조의 공중합체가 침투하기 어렵게 되고, 이에 따라 내구 신뢰성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기의 경우 본 발명에서 의도하는 겔 분율 및 팽창비의 달성이 어려워지고, 가교 속도 증가로 인한 겔의 형성으로 작업성이 저하될 우려가 있다.
- [0065] 또한, 상기 화학식 2의 단량체는 아크릴계 공중합체 (B) 내에 0.01 내지 2.5 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.01 중량부보다 작으면, 공중합체 (B)가 구현하는 가교도가 떨어져서 작업성이 저하될 우려가 있고, 2.5 중량부를 초과하면, 공중합체 (A)와 비교하여 상대적으로 느슨한 가교 구조를 구현하기 어려워질 우려가 있다.
- [0066] 본 발명의 아크릴계 공중합체 (A) 및/또는 (B)에는 또한 기능성 단량체가 추가로 공중합되어 있을 수 있다. 상기 단량체는 점착제의 유리전이온도의 조절 및 기타 기능성 부여를 목적으로 부가되는 것으로, 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체인 것이 바람직하다.

[0067] [화학식 3]



[0068]

[0069] 상기 식에서, R2 내지 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬을 나타내고, R5는 시아노; 알킬로 치환 또는 비치환된 페닐; 아세틸옥시; 또는 COR6를 나타내며, 이 때 R6는 알킬 또는 알콕시알킬로 치환 또는 비치환된 아미노 또는 글리시딜옥시를 나타낸다.

[0070] 상기 식의 R1 내지 R6의 정의에서 알킬 또는 알콕시는 탄소수 1 내지 8의 알킬 또는 알콕시를 의미하며, 바람직하게는 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시이다.

[0071] 상기 화학식 3로 나타나는 단량체의 구체적인 종류로는 아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, N-메틸 (메타)아크릴아미드 또는 N-부톡시 메틸 (메타)아크릴아미드와 같은 질소 함유 단량체; 스티렌 또는 메틸 스티렌과 같은 스티렌계 단량체; 비닐 아세테이트와 같은 카르복산 비닐 에스테르; 또는 글리시딜 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 단량체를 단독 또는 두 개 이상의 혼합으로 사용할 수 있다. 상기 식과 같은 단량체가 본 발명의 아크릴계 공중합체 (A) 또는 (B)에 포함될 경우에는, 그 함량이 20 중량부 이하인 것이 바람직하다. 상기 함량이 20 중량부를 초과하면, 점착제 조성물의 유연성 및/또는 박리력이 저하될 우려가 있다.

[0072] 이상과 같은 아크릴계 공중합체는, 아크릴계 공중합체 (A)가 조성물 내에 10 내지 40 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하고, 아크릴계 공중합체 (B)가 60 내지 100 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 공중합체 (A)의 함량이 10 중량부보다 작거나, 또는 공중합체 (B)의 함량이 100 중량부보다 많으면, 내구 신뢰성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 공중합체 (A)의 함량이 40 중량부를 초과하거나, 공중합체 (B)의 함량이 60 중량부보다 작으면, 응력 완화 특성이 저하될 우려가 있다.

[0073] 본 발명의 점착제 조성물은 상기 식과 같은 두 종류의 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)에 대하여 상이한 반응성을 가지는 다관능성 가교제(C)를 포함한다. 상기 가교제는 아크릴계 공중합체의 가교성 관능기와 반응하여 점착제의 응집력을 높여주는 역할을 한다. 이 때 사용되는 구체적인 가교제 (C)의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아지리딘계 가교제 및 금속 킬레이트계 화합물과 같은 일반적인 가교제를 사용할 수 있다.

[0074] 상기에서 이소시아네이트계 가교제의 예로는 톨리렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소보론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate), 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 및 상기 중 어느 하나의 폴리올(ex. 트리메틸올 프로판)과의 반응물로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있고; 에폭시계 가교제의 예로는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜 에틸렌디아민 및 글리세린 디글리시딜에테르로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으며; 아지리딘계 가교제의 예로는 N,N'-톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카르복사이드), N,N'-디페닐메탄-4,4'-비스(1-아지리딘카르복사이드), 트리에틸렌 멜라민, 비스이소프로탈로일-1-(2-메틸아지리딘) 및 트리-1-아지리딘포스핀옥시드로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 또한, 상기 금속 킬레이트계 화합물의 예로는, 알루미늄, 철, 아연, 주석, 티탄, 안티몬, 마그네슘 및/또는 바나듐과 같은 다가 금속이 아세틸 아세톤 또는 아세토 초산 에틸 등에 배위하고 있는 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 이러한 다관능성 가교제(C)는 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B) 합계 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.01 중량부보다 작으면, 가교 반응이 잘 진행되지 않아, 점착제의 응집력이 떨어질 우려가 있고, 10 중량부를 초과하면, 가교 반응이 지나치게 진행되어, 응력 완화 특성이 저하되거나, 층간 박리나 들뜸 현상이 발생하는 등 내구신뢰성이 저하될 우려가 있다.

- [0076] 본 발명의 점착제 조성물은 또한 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B) 합계 100 중량부에 대하여 0.005 내지 5 중량부의 커플링제를 추가로 포함할 수 있다. 이와 같이 커플링제를 포함함으로써, 유리판 등에 부착 시에 점착 안정성을 향상시키고, 내열 및 내습 특성을 개선할 수 있다. 상기 커플링제는 특히 고온고습 하에서 장시간 방치되었을 경우, 점착 신뢰성을 향상시키는데 기여한다. 상기와 같은 커플링제의 구체적인 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토 프로필 트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필 트리에톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필 트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란 또는 γ -아세토아세이트프로필트리메톡시실란 등을 사용할 수 있으며, 상기 중 일종 또는 이종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 실란 커플링제는 점착제 조성물 내에 0.005 내지 5 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.005 중량부보다 작으면, 점착력 증가 효과가 미미할 우려가 있고, 5 중량부를 초과하면, 기포 또는 박리 현상 등이 발생하여 내구 신뢰성이 저하될 우려가 있다.
- [0077] 본 발명의 점착제 조성물은 또한, 점착 성능 조절의 관점에서, 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B) 합계 100 중량부에 대하여 1 내지 100 중량부의 점착성 부여 수지를 추가로 포함할 수 있다. 이 때 사용될 수 있는 점착성 부여 수지의 예로는 (수첨) 히드로 카본계 수지, (수첨) 로진 수지, (수첨) 로진 에스테르 수지, (수첨) 터펜 수지, (수첨) 터펜 페놀 수지, 중합 로진 수지 및 중합 로진 에스테르 수지를 들 수 있고, 상기 중 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다. 상기 점착성 부여 수지는 조성물 내에 1 내지 100 중량부로 포함되는 것이 바람직한데, 상기 함량이 1 중량부보다 작으면, 첨가 효과가 미미할 우려가 있고, 100 중량부를 초과하면, 상용성 및/또는 응집력 향상 효과가 저하될 우려가 있다.
- [0078] 본 발명의 점착제 조성물은 또한, 전술한 성분에 추가로 에폭시 수지, 경화제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 조색제, 보강제, 충전제, 소포제, 계면 활성제 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 상기와 같은 성분을 포함하는 본 발명의 아크릴계 점착제 조성물은 이 분야의 통상의 방법을 통하여 제조할 수 있으며, 특히 열 경화 또는 광 경화 등의 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0079] 상기와 같은 성분을 포함하는 점착제 조성물을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 본 발명에 적합한 가교 구조를 갖기 위한 두 종류의 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)를 제조한 후, 이를 일정한 중량 비율로 혼합하고, 가교제 (C) 등의 성분을 추가로 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0080] 이 때 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)는 이 분야의 일반적인 방법을 사용하여 제조할 수 있으며, 그 예로는 용액 중합, 광 중합, 벌크 중합, 서스펜션 중합 또는 에멀션 중합 방법 등을 들 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명에서는 아크릴계 공중합체를 용액 중합 방법을 사용하여 제조하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 중합 온도를 50 내지 140℃로 하고, 포함되는 단량체들이 균일하게 혼합된 상태에서 중합 개시제를 첨가하여 반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 이 때 사용될 수 있는 중합 개시제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴 또는 아조비스시클로hex산카르보니트릴과 같은 아조계 중합개시제; 및 과산화벤조일 또는 과산화아세틸과 같은 과산화물을 단독 또는 이종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0081] 본 발명에서는 상기와 같은 방법으로 아크릴계 공중합체 (A) 및 (B)를 제조하고, 이를 통상의 방법으로 가교제 (C)와 혼합하여 점착제 조성물을 제조할 수 있다. 이 때 다관능성 가교제는, 균일한 코팅 작업 수행의 관점에서, 배합 과정에서는 아크릴계 공중합체의 관능기와의 가교 반응이 거의 진행되지 않도록 제어되는 것이 바람직하다. 이와 같은 가교제는 코팅 작업 후의 건조 및 숙성 과정에서 가교구조를 형성하여 응집력을 향상시키고, 이에 따라 점착 제품의 점착 물성 및 절단성(cuttability) 등이 향상될 수 있다.
- [0082] 본 발명은 또한, 편광 필름; 및
- [0083] 상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 형성되고, 전술한 본 발명에 따른 점착제 조성물로부터 형성된 점착층을 포함하는 점착 편광판에 관한 것이다.
- [0084] 상기 본 발명의 점착 편광판을 구성하는 편광 필름 또는 편광 소자의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들

면, 상기 편광 필름으로서, 폴리비닐알코올계 수지로 되는 필름에 요오드 또는 이색성 염료 등의 편광 성분을 함유시키고, 연신하여 제조되는 필름을 사용할 수 있다. 상기에서 폴리비닐알코올계 수지로는 폴리비닐알코올, 폴리비닐포르말, 폴리비닐아세탈 또는 에틸렌 초산 비닐 공중합체의 검화물 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 편광 필름의 두께 역시 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 두께로 형성하면 된다.

[0085] 본 발명의 점착 편광판에서는 또한 상기 편광 필름의 양면에 트리아세틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스계 필름; 폴리카보네이트 필름 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름과 같은 폴리에스테르계 필름; 폴리에테르설폰계 필름; 및/또는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 또는 시클로계나 노르보르넨 구조를 갖는 폴리올레핀 필름 또는 에틸렌 프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀계 필름 등의 보호 필름이 적층된 다층 필름으로 형성될 수 있다. 이 때 상기 보호 필름의 두께 역시 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 두께로 형성할 수 있다.

[0086] 상기와 같은 편광 필름 상에 점착제층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 상기 필름에 바코더 등으로 상기 점착제 조성물을 도포하여 점착제층을 형성시키는 방법, 또는 점착제 조성물을 일단 박리성 기재의 표면에 도포하여 점착제층을 형성한 후에, 상기 박리성 기재를 사용하여 상기 점착제층을 편광 필름 표면에 전사하여 숙성시키는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0087] 또한, 본 발명에서는 상기 점착제층 형성 시에 조성물 내부의 휘발 성분 또는 반응 잔류물과 같은 기포 유발 성분을 충분히 제거한 후 사용하는 것이 바람직하다. 만약, 가교 밀도 또는 분자량 등이 지나치게 낮아 탄성률이 떨어질 경우에, 고온 상태에서 유리판 및 점착제층 사이에 존재하는 작은 기포들이 커져 내부에서 산란체를 형성할 우려가 있다.

[0088] 본 발명의 편광판에는 또한 보호층, 반사층, 방현층, 위상차판, 광시야각 보상 필름 및 휘도 향상 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기능성층을 추가로 포함할 수 있으며, 본 발명에 따른 점착제 조성물을 함유하는 점착제가 상기 기능성층 각각에 부착되어 있을 수 있다.

[0089] 본 발명은 또한, 액정 셀; 및 상기 셀의 일면 또는 양면에 접합된 본 발명에 따른 편광판을 갖는 액정 패널을 포함하는 액정 표시 장치에 관한 것이다.

[0090] 상기와 같은 본 발명의 액정표시장치를 구성하는 액정셀의 종류는 특별히 한정되지 않으며, TN (Twisted Neumatic), STN (Super Twisted Neumatic), IPS (In Plane Switching) 또는 VA (Vertical Alignment) 방식과 같은 일반적인 액정셀을 모두 포함한다. 또한, 본 발명의 액정표시장치에 포함되는 그 외의 기타 구성의 종류 및 그 제조 방법도 특별히 한정되지 않으며, 이 분야의 일반적인 구성을 제한 없이 채용하여 사용할 수 있다.

실시예

[0091] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0092] 제조예 1. 아크릴계 공중합체(A1)의 제조

[0093] 질소 가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 1L 반응기에 하기 표 1에 나타난 바와 같이, n-부틸아크릴레이트(n-BA) 98.5중량부 및 4-히드록시 부틸아크릴레이트(4-HB) 1.5 중량부를 포함하는 단량체 혼합물을 투입하고, 이어서 용제로서 에틸아세테이트 (EAc) 120 중량부를 투입하였다. 산소 제거를 위해 질소 가스를 60 분간 퍼징(purging)하고, 온도를 60℃로 유지한 후, 반응 개시제인 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.03 중량부를 투입하고 8 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 에틸아세테이트(EAc)로 희석하여 고형분 농도 15 중량%, 중량평균분자량 160만 및 분자량 분포 4.9인 아크릴계 공중합체(A1)을 제조하였다.

[0094] 제조예 2. 아크릴계 공중합체(A2 내지 A5 및 B1 내지 B6)의 제조

[0095] 아크릴계 공중합체를 구성하는 단량체의 조성을 하기 표 1 및 2와 같이 조절한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 공중합체(A2 내지 A5 및 B1 내지 B6)를 제조하였다.

[0096] [표 1]

[0097]

	A1	A2	A3	A4	A5
n-BA	98.5	97	98.5	98	98.5
2-HEA	-	-	-	-	1.5
4-HBA	1.5	3	-	-	-
6-HHA	-	-	1.5	2	-
AIBN	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
EAc	120	100	100	120	100
M _w (만)	162	165	170	155	160
분자량 분포	4.8	5.3	5.4	4.9	5.6

n-BA: n-부틸 아크릴레이트/2-HEA: 2-히드록시에틸 아크릴레이트/4-HBA: 4-히드록시부틸 아크릴레이트/6-HHA: 6-히드록시헥실 아크릴레이트/AIBN: 아조비스이소부티로니트릴/EAc: 에틸 아세테이트/M_w: 중량평균분자량
(단위: 중량부)

[0098] [표 2]

[0099]

	B1	B2	B3	B4	B5	B6
n-BA	99.5	98.7	99.5	98.7	99.5	100
2-HEA	0.5	1.3	-	-	-	-
4-HBA	-	-	0.5	1.3	-	-
6-HHA	-	-	-	-	0.5	-
AIBN	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
EAc	120	100	100	120	120	100
M _w (만)	152	160	150	161	170	151
분자량 분포	4.6	5.4	5.4	4.9	5.3	5.6

n-BA: n-부틸 아크릴레이트/2-HEA: 2-히드록시에틸 아크릴레이트/4-HBA: 4-히드록시부틸 아크릴레이트/6-HHA: 6-히드록시헥실 아크릴레이트/AIBN: 아조비스이소부티로니트릴/EAc: 에틸 아세테이트/M_w: 중량평균분자량
(단위: 중량부)

[0100] 실시예 1.

[0101] 상기 제조예 1에서 제조된 아크릴계 공중합체 A1 20 중량부 (고형분 중량) 및 아크릴계 공중합체 B1 80 중량부 (고형분 중량)를 배합하고, 이어서 다관능성 가교제로서 이소시아네이트계 가교제인 트리메틸올프로판의 톨리렌 디이소시아네이트 부가물(TDI-1) 0.1 중량부를 혼합하였다. 코팅성을 고려하여 상기 혼합물을 적정 농도로 희석하고, 균일하게 혼합한 후, 이형지 상에 코팅, 건조하여, 두께 30 μm의 균일한 점착층을 얻었다. 상기 단계 (1)에서 제조된 점착층을 두께 185 μm의 요오드 계열 편광판에 점착 가공하여, 편광판을 제조하였다.

[0102] 실시예 2 내지 7

[0103] 점착제 조성물의 조성을 하기 표 3과 같이 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[0104] 비교예 1 내지 6

[0105] 점착제 조성물의 조성을 하기 표 4와 같이 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다.

[0106] [표 3]

[0107]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
A1	20	-	-	-	-	-	-
A2	-	30	-	-	-	-	-
A3	-	-	20	25	-	-	-
A4	-	-	-	-	10	15	15
A5	-	-	-	-	-	-	-
B1	80	70	80	-	90	85	-
B2	-	-	-	-	-	-	-
B3	-	-	-	75	-	-	85
B4	-	-	-	-	-	-	-
B5	-	-	-	-	-	-	-
B6	-	-	-	-	-	-	-
가교제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

(단위: 중량부)

[0108] [표 4]

[0109]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
A1	20	-	-	20	-	20
A2	-	-	-	-	-	-
A3	-	30	-	-	20	-
A4	-	-	-	-	-	-
A5	-	-	25	-	-	-
B1	-	-	75	-	-	-
B2	-	-	-	80	-	-
B3	80	-	-	-	-	-
B4	-	-	-	-	80	-
B5	-	70	-	-	-	-
B6	-	-	-	-	-	80
가교제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

(단위: 중량부)

[0110] 상기와 같이 제조된 실시예 및 비교예에 대하여 하기 제시된 바와 같은 시험을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 5 및 6에 기재하였다.

[0111] <시험 방법>

[0112] 1. 겔 분율의 측정

[0113] 실시예 및 비교예의 각 배합 과정을 거쳐 건조된 점착제를 약 10 일 동안 항온 항습실(23℃ 및 60% RH)에 방치한 후, 점착제 약 0.3 g을 #200 스테인리스 철망에 넣고, 100 ml의 에틸아세테이트에 침적시키고, 상온의 암실에서 3 일 동안 보관하였다. 그 후, 불용해분을 분리하고, 분리된 불용해분을 70℃ 오븐에서 4 시간 동안 건조한 후 질량을 측정하여, 이를 기초로 겔 분율을 측정하였다.

[0114] 2. 팽창비의 측정

[0115] 상기 겔 분율의 측정 시에 불용해분 분리 후, 불용해분 및 불용해분에 함유된(침투된) 용제의 무게를 측정하고, 이어서 상기 무게를 건조 후의 불용해분의 질량으로 나누어 팽창비를 구하였다.

[0116] 3. 내구 신뢰성

[0117] 실시예 및 비교예에서 제조된 편광판을 90 mm×170 mm(가로 × 세로)의 크기로 절단하여 시편을 제조한 후, 이를 유리기관(사이즈: 110 mm×190 mm×0.7 mm)에, 양면으로 광학 흡수축이 교차(cross)된 상태로 부착시켰다. 이때 가해진 압력은 약 5 Kg/cm²였으며, 기포나 이물이 발생하지 않도록 크린룸 작업을 하였다. 상기 샘플들의 내습열 특성을 파악하기 위하여, 60℃의 온도 및 90%의 상대습도 조건 하에서 1000 시간 동안 방치한 후, 기포 또는 박리의 발생 여부를 관찰하였다. 또한, 내열특성은 80℃의 온도에서 1000 시간 동안 방치한 후에 기포나 박리의 발생 여부를 관찰하였다. 샘플 상태는 평가 직전 상온에서 24 시간 방치한 후 측정하였다. 또한, 실시예 및 비교예에서 제조된 점착 편광판을 5 개월 이상 방치 후에 상기와 동일한 방법으로 내구 신뢰성을 평가하였다. 이 때 신뢰성에 대한 평가기준은 다음과 같다.

- [0118] ○: 기포나 박리현상 없음
- [0119] △: 기포나 박리현상 약간 발생
- [0120] ×: 기포나 박리현상 다량 발생

[0121] **4. 광투과 균일성(빛샘)**

[0122] 내구 신뢰성 측정 시와 동일한 샘플을 사용하여 광투과도의 균일성을 조사하였다. 구체적으로는 편광판(사이즈: 200 mm×200 mm)을 유리기관 (사이즈: 210 mm×210 mm×0.7 mm)의 양면에 90도로 교차하여 부착한 후, 백라이트를 이용하여 암실에서 빛이 새어나오는 부분이 있는 지를 관찰하는 방법을 채택하였다. 이 때 광투과성의 균일성은 하기 기준으로 평가하였다.

- [0123] ⊙: 광투과성의 불균일현상이 육안으로 판단하기 어려움
- [0124] ○: 광투과성의 불균일현상이 약간 있음
- [0125] △: 광투과성의 불균일현상이 다소 있음
- [0126] ×: 광투과성의 불균일현상이 다량 있음

[0127] **5. 점착제 눌림성의 측정**

[0128] 점착제 눌림 불량은 점착제의 탄성률이 높을수록, 즉 저장 탄성률이 높을수록 적으므로, 점착제의 탄성률을 측정하여, 눌림 불량 여부를 측정하였다. 점착제의 탄성률은 RMS-800 (Rheometrics(제))를 사용하여 측정하였다. 구체적으로, 직경이 8 mm인 패러렐 플레이트 픽스처 (Parallel Plate Fixture)를 이용하여, 30℃의 온도, 점착제 두께 1 mm, 변형율 10% 및 주파수 1rad/sec의 조건 하에서 저장 탄성률(storage modulus)을 측정하였으며, 측정된 저장 탄성률에 따라 하기와 같이 판단하였다.

- [0129] 5점: 점착제 눌림 불량이 거의 없음
- [0130] (저장 탄성률 > 1.8 × 10⁴ Pa)
- [0131] 4점: 점착제 눌림 불량이 조금 있음
- [0132] (1.4 × 10⁴ Pa < 저장탄성률 < 1.7 × 10⁴ Pa)
- [0133] 3점: 점착제 눌림 불량이 다소 있음
- [0134] (1.0 × 10⁴ Pa < 저장 탄성률 < 1.3 × 10⁴ Pa)
- [0135] 2점: 점착제 눌림 불량이 많이 있음

[0136] $(0.8 \times 10^4 \text{ Pa} < \text{저장탄성률} < 1.0 \times 10^4 \text{ Pa})$

[0137] 1점: 점착제 눌림 불량이 매우 많음

[0138] $(0.8 \times 10^4 \text{ Pa} < \text{저장탄성률})$

[0139] **6. 점착제 들출성(빠져나옴성)의 측정**

[0140] 톰슨 커터 (Thompson cutter)를 사용하여, 실시예 및 비교예에서 제조된 편광판을 절단하고, 각 편광판의 절단면에서 빠져나온 정도를 현미경으로 관찰하여, 하기 기준으로 평가하였다.

[0141] 3점: 절단면에서 빠져나온 정도가 양호 (0.2 mm 미만)

[0142] 2점: 절단면에서 빠져나온 정도가 다소 불량 (0.2 내지 0.5 mm)

[0143] 1점: 절단면에서 빠져나온 정도가 심함 (0.5mm 이상)

[0144] [표 5]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
n - m	2	2	4	2	4	4	2
A - B	1	2.5	1	1	1.5	1.5	1.5
겔분율(%)	62	65	55	72	55	65	73
팽창비	98	85	104	50	140	111	80
내구신뢰성	○	○	○	○	○	○	○
빛샘	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	○
들출성	3	3	3	3	3	3	3
눌림성	5	5	5	5	5	5	5

n: A1, A2, A3, A4 또는 A5에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 측쇄 탄소수
 m: B1, B2, B3, B4, B5 또는 B6에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 측쇄 탄소수
 A: A1, A2, A3, A4 또는 A5에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 함량
 B: B1, B2, B3, B4, B5 또는 B6에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 함량

[0146] [표 6]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
n - m	0	0	0	2	2	-
A - B	1	1	1	0.2	0.2	-
겔분율(%)	75	72	75	78	80	16
팽창비	60	71	62	58	55	105
내구신뢰성	○	○	○	○	○	△
빛샘	×	×	×	×	×	⊙
들출성	3	3	3	3	3	2
눌림성	5	5	5	5	5	4

n: A1, A2, A3, A4 또는 A5에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 측쇄 탄소수
 m: B1, B2, B3, B4, B5 또는 B6에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 측쇄 탄소수
 A: A1, A2, A3, A4 또는 A5에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 함량
 B: B1, B2, B3, B4, B5 또는 B6에 포함되는 가교성 관능기 함유 단량체의 함량

[0148] 상기 표 5 및 6의 결과에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 7은 내구 신뢰성 및 빛샘특성이

모두 우수하며, 추가로 제조 시의 작업성과 관련된 점착제 빠져나옴 및 눌림 불량이 적었다. 반면, 비교예 1 내지 3의 경우 가교성 관능기를 연결하는 측쇄의 탄소수의 차이가 0이고, 이에 따라 동일한 가교제에 대한 반응성 차이를 보이지 않아 높은 가교도 및 상대적으로 낮은 팽창비를 나타내었다. 이에 따라 상기 비교예 1 내지 3의 점착제는 우수한 응력 완화 특성을 효과적으로 발현하지 못하고, 저빛샘 특성이 떨어졌다.

[0149] 또한, 비교예 4 및 5의 경우에는 상대적으로 느슨한 가교 구조를 형성하는 공중합체의 가교성 관능기 함유 단량체 및 치밀한 가교 구조를 형성하는 공중합체의 가교성 관능기 함유 단량체의 함량 차이가 적다 ($A - B < 0.5$ 중량부). 이에 따라 느슨한 구조를 가져야 하는 공중합체가 다량의 관능기를 함유하게 되어, 그 특징을 발현하기 어려워져서 저빛샘 특성이 떨어지는 것으로 나타났다.

[0150] 또한, 비교예 6은 느슨한 가교 구조를 형성한 공중합체가 가교성 관능기를 갖지 않는 경우이다. 따라서, 상기 비교예 6의 경우에는, 가교 반응에 참여하지 않은 공중합체의 응력완화 특성이 발현되어 빛샘 특성은 우수하나, 낮은 가교도 및 자유로운 고분자량체의 양이 증가하여, 내구 신뢰성이 떨어지며, 또한 점착제 눌림 및 빠져나옴 등이 발생하여 작업성이 저하될 것으로 나타났다.