

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 12월 5일 (05.12.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/180524 A1

- (51) 국제특허분류:
C09J 175/04 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004831
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 31일 (31.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0058824 2012년 5월 31일 (31.05.2012) KR
10-2013-0062247 2013년 5월 31일 (31.05.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울특별시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이민기 (LEE, Min Ki); 305-738 대전시 유성구
문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon
(KR). 김노마 (KIM, No Ma); 305-738 대전시 유성구
문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon
(KR). 윤성수 (YOON, Sung Soo); 305-738 대전시 유성구
문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon
(KR). 김수정 (KIM, Su Jeong); 305-738 대전시 유성구
문지동 104-1 번지 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon
(KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM);
135-080 서울시 강남구 테헤란로 7길 8 BYC 빌딩 5층,
Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

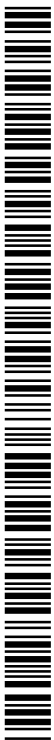
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 점착제 조성물

(57) Abstract: The present application relates to an adhesive composition. The adhesive composition of the present application may enable an adhesive having excellent durability, reliability, stress relief, and reworkability to be formed. Further, if the adhesive composition is concomitantly used, e.g. a coating process may proceed in an efficient manner even if a solid content in the coating is kept high, thus maintaining excellent productivity and forming an adhesive, the uniformity of the thickness of which is excellent. The adhesive composition may be used for an optical film, e.g. a polarizer or the like.

(57) 요약서: 본 출원은 점착제 조성물에 관한 것이다. 본 출원의 점착제 조성물은 내구 신뢰성, 응력 완화성 및 재작업성이 우수한 점착제를 형성할 수 있다. 또한, 부수적으로 상기 점착제 조성물을 사용하면, 예를 들면, 코팅 고형분을 높게 유지한 상태에서 코팅 공정을 효율적으로 진행할 수 있어서 생산성을 우수하게 유지하고, 두께의 균일성 등이 우수한 점착제를 형성할 수 있다. 상기 점착제 조성물은, 예를 들면, 편광판 등과 같은 광학 필름용으로 사용될 수 있다.



WO 2013/180524 A1

명세서

발명의 명칭: 점착제 조성물

기술분야

- [1] 본 출원은 점착제 조성물, 광학 적층체, 편광판 및 표시장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 액정표시장치(Liquid Crystal Display Device, 이하, 「LCD 장치」)는, 통상적으로 2장의 투명 기판의 사이에 주입된 액정 성분을 포함하는 액정 패널과 광학 필름을 포함한다. 광학 필름으로는, 편광 필름, 위상차 필름 또는 휘도 향상 필름 등이 있고, 이러한 광학 필름간의 적층이나, 광학 필름을 액정 패널 등의 피착체에 부착하기 위하여 광학 필름용 점착제가 사용되는 경우가 많다. 점착제로는, 아크릴 중합체, 고무, 우레탄 수지, 실리콘 수지 또는 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 수지 등을 사용한 것들이 있고, 광학 필름, 특히 편광판용의 점착제로는, 투명성이 우수하고, 산화나 황변에 대한 저항성이 좋은 아크릴 공중합체를 포함하는 점착제가 일반적으로 사용된다.
- [3] 광학 필름용 점착제 조성물에서 요구되는 주요 물성은 응집력, 점착력, 재작업성, 저빛샘 특성 및 응력 완화성 등이 있다. 특허문헌 1 내지 3에서는 상기와 같은 물성을 달성하기 위한 점착제 조성물이 제안되어 있다.
- [4] <선행기술문헌>
- [5] <특허문헌>
- [6] 특허 문헌 1: 대한민국 등록특허 제1023839호
- [7] 특허 문헌 2: 대한민국 등록특허 제1171976호
- [8] 특허 문헌 3: 대한민국 등록특허 제1171977호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 출원은 점착제 조성물, 광학 적층체, 편광판 및 표시 장치를 제공한다.

과제 해결 수단

- [10] 예시적인 점착제 조성물은, 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 용어 「블록 공중합체」는, 서로 상이한 중합된 단량체들의 블록들(blocks of different polymerized monomers)을 포함하는 공중합체를 지칭할 수 있다.
- [11] 하나의 예시에서 상기 블록 공중합체는, 유리전이온도가 50°C 이상인 제 1 블록 및 유리전이온도가 -10°C 이하인 제 2 블록을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 블록 공중합체의 「소정 블록의 유리전이온도」는, 그 블록에 포함되는 단량체들만으로 형성된 중합체로부터 측정되는 유리전이온도를 의미할 수 있다. 하나의 예시에서 상기 제 1 블록의 유리전이온도는 60°C 이상, 65°C 이상, 70°C 이상 또는 75°C 이상일 수 있다. 또한, 상기 제 1 블록의 유리전이온도의 상한은, 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 150°C, 140°C, 130°C 또는 120°C

정도일 수 있다. 또한, 상기에서 제 2 블록의 유리전이온도는 -20°C 이하, -30°C 이하, -35°C 이하 또는 -40°C 이하일 수 있다. 또한, 상기 제 2 블록의 유리전이온도의 하한은, 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, -80°C , -70°C , -60°C 또는 -55°C 정도일 수 있다. 상기 2종의 블록을 적어도 포함하는 블록 공중합체는, 예를 들면, 점착제 내에서 미세한 상분리 구조를 형성할 수 있다. 이러한 블록 공중합체는, 온도 변화에 따라서 적절한 응집력과 응력 완화성을 나타내어 내구 신뢰성, 빛샘 방지 특성 및 재작업성 등 광학 필름용에서 요구되는 물성이 우수하게 유지되는 점착제를 형성할 수 있다.

- [12] 블록 공중합체에서 제 1 블록은, 예를 들면, 수평균분자량(M_n : Number Average Molecular Weight)이 2,500 내지 150,000일 수 있다. 상기 제 1 블록의 수평균분자량은, 예를 들면, 제 1 블록을 형성하고 있는 단량체만을 중합시켜 제조되는 중합체의 수평균분자량을 의미할 수 있다. 본 명세서에서 언급하는 수평균분자량은, 예를 들면, GPC(Gel Permeation Chromatograph)를 사용하여 실시예에서 제시된 방법으로 측정할 수 있다. 제 1 블록의 수평균분자량은 다른 예시에서는 5,000 내지 100,000 또는 10,000 내지 50,000 정도일 수 있다. 또한, 상기 블록 공중합체는, 50,000 내지 300,000의 수평균분자량을 가질 수 있다. 블록 공중합체의 수평균분자량은 다른 예시에서는 90,000 내지 250,000, 90,000 내지 200,000 또는 90,000 내지 180,000 정도일 수 있다. 또한, 상기 블록 공중합체는 분자량 분포(PDI; M_w/M_n), 즉 중량평균분자량(M_w)과 수평균분자량(M_n)의 비율(M_w/M_n)이 1.0 내지 2.5 또는 1.4 내지 2.5 정도의 범위 내에 있을 수 있다. 분자량 특성을 상기와 같이 조절하여 우수한 물성의 점착제 조성물 또는 점착제를 제공할 수 있다.

- [13] 하나의 예시에서 상기 블록 공중합체는 가교성 관능기를 가지는 가교성 공중합체일 수 있다. 가교성 관능기로는, 히드록시기, 카복실기, 이소시아네이트기 또는 글리시딜기 등이 예시될 수 있고, 예를 들면, 히드록시기를 사용할 수 있다.

- [14] 가교성 관능기를 포함하는 경우, 상기 관능기는, 예를 들면, 유리전이온도가 낮은 제 2 블록에 포함될 수 있다. 하나의 예시에서 상기 유리전이온도가 높은 제 1 블록에는 가교성 관능기가 포함되지 않고, 제 2 블록에만 가교성 관능기가 포함되어 있을 수 있다. 가교성 관능기를 제 2 블록에 포함시키면, 온도 변화에 따라서 적절한 응집력과 응력 완화성을 나타내어서 내구 신뢰성, 빛샘 방지 특성 및 재작업성 등 광학 필름용에서 요구되는 물성이 우수하게 유지되는 점착제를 형성할 수 있다.

- [15] 블록 공중합체에서 제 1 블록과 제 2 블록을 형성하는 단량체의 종류는 각 단량체의 조합에 의해 상기와 같은 유리전이온도가 확보되는 한 특별히 제한되지 않는다.

- [16] 하나의 예시에서 상기 제 1 블록은, (메타)아크릴산 에스테르 단량체로부터 유도된 중합된 단위를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 단량체가 중합된 단위로

중합체 또는 블록에 포함되어 있다는 것은, 그 단량체가 중합 반응을 거쳐서 그 중합체 또는 블록의 골격, 예를 들면, 주쇄 또는 측쇄를 형성하고 있다는 것을 의미할 수 있다. 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체로는, 예를 들면, 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 하나의 예시에서, 응집력, 유리전이온도 및 점착성의 조절 등을 고려하여, 탄소수가 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 가지는 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 이러한 단량체의 예로는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소보르닐 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트 및 라우릴 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 중 일종 또는 이종 이상을 상기 유리전이온도가 확보되도록 선택하여 사용할 수 있다. 특별히 제한하는 것은 아니지만, 유리전이온도 조절의 용이성 등을 고려하여 제 1 블록을 형성하는 단량체로는 상기 단량체 중에서 메타크릴산 에스테르 단량체, 예를 들면, 탄소수가 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 가지는 알킬 메타크릴레이트를 사용할 수 있다.

[17] 블록 공중합체의 제 2 블록은, 예를 들면, (메타)아크릴산 에스테르 단량체 90 중량부 내지 99.9 중량부 및 가교성 관능기를 가지는 공중합성 단량체 0.1 중량부 내지 10 중량부로부터 유도된 중합된 단위를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 단위 중량부는, 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기과 같이 제 2 블록이 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 90 중량부 내지 99.9 중량부 및 가교성 관능기를 가지는 공중합성 단량체 0.1 중량부 내지 10 중량부로부터 유도된 중합된 단위를 포함한다는 것은, 제 2 블록의 중합된 단위를 형성하는 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(A) 및 가교성 관능기를 가지는 공중합성 단량체(B)의 중량을 기준으로 한 비율(A:B)이 90 내지 99.9:0.1 내지 10인 경우를 의미할 수 있다.

[18] 제 2 블록을 형성하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체로는, 상기 제 1 블록에 포함될 수 있는 단량체 중에서 상기 공중합성 단량체와의 공중합 등을 통하여 최종적으로 상기 기술한 범위의 유리전이온도를 확보할 수 있는 종류의 단량체를 선택 및 사용할 수 있다. 특별히 제한하는 것은 아니지만, 유리전이온도 조절의 용이성 등을 고려하여 제 2 블록을 형성하는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체로는 상기 기술한 단량체 중에서 아크릴산 에스테르 단량체, 예를 들면, 탄소수가 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트를 사용할 수 있다.

- [19] 가교성 관능기를 가지는 공중합성 단량체로는, 예를 들면, 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체와 같이 블록 공중합체에 포함되는 다른 단량체와 공중합될 수 있는 부위를 가지고, 또한 상기 기술한 가교성 관능기, 예를 들면, 히드록시기 등을 가지는 단량체를 사용할 수 있다. 점착제의 제조 분야에서는 상기와 같은 가교성 관능기를 가지는 공중합성 단량체가 다양하게 공지되어 있으며, 이러한 단량체는 모두 상기 중합체에 사용될 수 있다. 예를 들어, 히드록시기를 가지는 공중합성 단량체로는, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트 또는 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 또는 2-히드록시에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트 또는 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 제 2 블록을 형성하는 다른 단량체와의 반응성이나 유리전이온도의 조절 용이성 등을 고려하여 상기와 같은 단량체 중에서 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 히드록시알킬렌글리콜 아크릴레이트 등을 사용할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [20] 제 1 블록 및/또는 제 2 블록은, 필요한 경우, 예를 들면, 유리전이온도의 조절 등을 위하여 필요한 경우에 다른 임의의 공단량체를 추가로 포함할 수 있고, 상기 단량체는 중합 단위로서 포함될 수 있다. 상기 공단량체로는, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, N-메틸 (메타)아크릴아미드, N-부톡시 메틸 (메타)아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 또는 N-비닐 카프로락탐 등과 같은 질소 함유 단량체; 알콕시 알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 디알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 트리알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 테트라알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 폴리에틸렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 디알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 트리알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 페녹시 테트라알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르 또는 페녹시 폴리아알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르 등과 같은 알킬렌옥시드기 함유 단량체; 스티렌 또는 메틸 스티렌과 같은 스티렌계 단량체; 글리시딜 (메타)아크릴레이트와 같은 글리시딜기 함유 단량체; 또는 비닐 아세테이트와 같은 카르복실산 비닐 에스테르 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 공단량체들은 필요에 따라 적절한 종류가 일종 또는 이종 이상 선택되어 중합체에 포함될 수 있다. 이러한 공단량체는, 예를 들면, 각각의 블록 내에서 다른 단량체의 중량 대비 20 중량부 이하, 또는 0.1 중량부 내지 15 중량부의 비율로 블록 공중합체에 포함될 수 있다.
- [21] 블록 공중합체는, 예를 들면, 상기 제 1 블록 10 중량부 내지 50 중량부 및 제 2 블록 50 중량부 내지 90 중량부를 포함할 수 있다. 제 1 블록과 제 2 블록간의

중량의 비율을 상기와 같이 조절하여, 우수한 물성의 점착제 조성물 및 점착제를 제공할 수 있다. 상기 블록 공중합체는 다른 예시에서 상기 제 1 블록 5 중량부 내지 45 중량부 및 제 2 블록 55 중량부 내지 95 중량부 또는 상기 제 1 블록 5 중량부 내지 45 중량부 및 제 2 블록 60 중량부 내지 95 중량부를 포함할 수 있다.

[22] 하나의 예시에서 상기 블록 공중합체는, 상기 제 1 및 제 2 블록을 포함하는 디블록 공중합체(diblock copolymer), 즉 상기 제 1 및 제 2 블록의 2개의 블록만을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다. 디블록 공중합체를 사용함으로써, 점착제의 내구 신뢰성, 응력 완화성 및 제작업성 등을 보다 우수하게 유지할 수 있다.

[23] 상기 블록 공중합체를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 통상의 방식으로 제조할 수 있다. 블록 중합체는, 예를 들면, LRP(Living Radical Polymerization) 방식으로 중합할 있고, 그 예로는 유기 희토류 금속 복합체를 중합 개시제로 사용하거나, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 사용하여 알칼리 금속 또는 알칼리토금속의 염 등의 무기산염의 존재 하에 합성하는 음이온 중합, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 사용하여 유기 알루미늄 화합물의 존재 하에 합성하는 음이온 중합 방법, 중합 제어제로서 원자 이동 라디칼 중합제를 이용하는 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), 중합 제어제로서 원자이동 라디칼 중합제를 이용하되 전자를 발생시키는 유기 또는 무기 환원제 하에서 중합을 수행하는 ARGET(Activators Regenerated by Electron Transfer) 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), ICAR(Initiators for continuous activator regeneration) 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), 무기 환원제 가역 부가-개열 연쇄 이동제를 이용하는 가역 부가-개열 연쇄 이동에 의한 중합법(RAFT) 또는 유기 텔루륨 화합물을 개시제로서 이용하는 방법 등이 있으며, 이러한 방법 중에서 적절한 방법이 선택되어 적용될 수 있다.

[24] 점착제 조성물은, 상기 블록 공중합체를 가교시킬 수 있는 가교제를 추가로 포함할 수 있다. 가교제로는 상기 블록 공중합체에 포함되는 가교성 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 적어도 2개 가지는 가교제를 사용할 수 있다. 이러한 가교제로는, 이소시아네이트 가교제, 에폭시 가교제, 아지리딘 가교제 또는 금속 킬레이트 가교제 등이 예시될 수 있고, 예를 들면 이소시아네이트 가교제가 사용될 수 있다.

[25] 이소시아네이트 가교제로는, 예를 들면, 톨리렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소보론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 또는 나프탈렌 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물이나, 또는 상기 디이소시아네이트 화합물을 폴리올과 반응시킨 화합물을 사용할 수 있으며, 상기에서 폴리올로는, 예를 들면, 트리메틸롤 프로판 등을 사용할 수 있다.

[26] 점착제 조성물에는 상기 중 일종 또는 이종 이상의 가교제가 사용될 수 있으나, 사용될 수 있는 가교제가 상기에 제한되는 것은 아니다.

- [27] 다관능성 가교제는, 예를 들면, 블록 공중합체 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 10 중량부 또는 0.01 중량부 내지 5 중량부로 점착제 조성물에 포함될 수 있고, 이러한 범위에서 점착제의 젤 분율, 응집력, 점착력 및 내구성 등을 우수하게 유지할 수 있다.
- [28] 점착제 조성물은, 실란 커플링제를 추가로 포함할 수 있다. 실란 커플링제로는, 예를 들면, 베타-시아노기 또는 아세토아세틸기를 가지는 실란 커플링제를 사용할 수 있다. 이러한 실란 커플링제는, 예를 들면, 분자량이 낮은 공중합체에 의해 형성된 점착제가 우수한 밀착성 및 접착 안정성을 나타내도록 할 수 있고, 또한 내열 및 내습열 조건에서의 내구 신뢰성 등이 우수하게 유지되도록 할 수 있다.
- [29] 베타-시아노기 또는 아세토아세틸기를 가지는 실란 커플링제로는, 예를 들면, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [30] [화학식 1]
- [31] $(R_1)_nSi(R_2)_{(4-n)}$
- [32] [화학식 2]
- [33] $(R_3)_nSi(R_2)_{(4-n)}$
- [34] 상기 화학식 1 또는 2에서, R_1 은, 베타-시아노아세틸기 또는 베타-시아노아세틸알킬기이고, R_3 는 아세토아세틸기 또는 아세토아세틸알킬기이며, R_2 는 알콕시기이고, n 은 1 내지 3의 수이다.
- [35] 화학식 1 또는 2에서, 알킬기는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있고, 이러한 알킬기는 직쇄상, 분지쇄상 또는 고리상일 수 있다. 또한, 화학식 1 또는 2에서, 알콕시기는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기일 수 있고, 이러한 알콕시기는 직쇄상, 분지쇄상 또는 고리상일 수 있다.
- [36] 또한, 상기 화학식 1 또는 2에서 n 은 예를 들면, 1 내지 3, 1 내지 2 또는 1일 수 있다.
- [37] 화학식 1 또는 2의 화합물로는, 예를 들면, 아세토아세틸프로필 트리메톡시 실란, 아세토아세틸프로필 트리에톡시 실란, 베타-시아노아세틸프로필 트리메톡시 실란 또는 베타-시아노아세틸프로필 트리에톡시 실란 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 점착제 조성물 내에서 실란 커플링제는 블록 공중합체 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 5 중량부 또는 0.01 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 목적하는 물성을 효과적으로 점착제에 부여할 수 있다.
- [39] 점착제 조성물은, 필요에 따라서, 점착성 부여제를 추가로 포함할 수도 있다. 점착성 부여제로는 예를 들면, 히드로카본 수지 또는 그의 수소 첨가물, 로진 수지 또는 그의 수소 첨가물, 로진 에스테르 수지 또는 그의 수소 첨가물, 테르펜 수지 또는 그의 수소 첨가물, 테르펜 페놀 수지 또는 그의 수소 첨가물, 중합 로진

수지 또는 중합 로진 에스테르 수지 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 점착제 부여제는, 블록 공중합체 100 중량부에 대하여, 100 중량부 이하의 양으로 점착제 조성물에 포함될 수 있다.

[40] 점착제 조성물은, 또한 필요한 경우에 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.

[41] 점착제 조성물은 코팅 고형분이 20 중량% 이상 또는 25 중량% 이상일 수 있다. 본 명세서에서 용어 코팅 고형분은, 점착제를 형성하기 위하여 코팅 공정에 적용되는 시점에서의 상기 점착제 조성물, 즉 코팅액의 고형분을 의미할 수 있다. 이러한 코팅 고형분은, 예를 들면, 하기 실시예에서 제시된 방식으로 측정할 수 있다. 통상적으로 코팅 공정에 적용되는 시점에서는, 점착제 조성물, 즉 코팅액은, 상기 블록 공중합체, 가교제, 개시제 및 기타 첨가제를 포함하고, 또한 용매 등도 포함하고 있을 수 있다. 코팅 고형분을 20 중량% 이상으로 하여, 점착제, 광학 필름 또는 표시 장치의 생산성을 극대화할 수 있다. 코팅 고형분의 상한은 특별히 제한되지 않고, 코팅 공정에 적용되기 위한 점도를 고려하여, 예를 들면, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하의 범위에서 적절히 제어할 수 있다.

[42] 점착제 조성물은 또한 23°C에서의 코팅 점도가 500 cP 내지 3,000 cP 정도일 수 있다. 용어 코팅 점도는, 점착제를 형성하기 위하여 코팅 공정에 적용되는 시점에서의 상기 점착제 조성물, 즉 코팅액의 점도로서, 상기 기술한 코팅 고형분을 유지한 상태에서의 점도를 의미할 수 있다. 상기 코팅 점도는, 예를 들면, 23°C에서 500 cP 내지 2,500 cP, 700 cP 내지 2,500 cP, 900 cP 내지 2,300 cP의 범위에 있을 수 있다. 상기 블록 공중합체를 포함하는 점착제 조성물은, 코팅 고형분이 높게 설정된 상태에서도 효과적인 코팅이 가능한 수준의 점도를 나타낼 수 있다.

[43] 상기 점착제 조성물은, 가교 구조를 구현한 후의 겔(gel) 분율이 80 중량% 이하일 수 있다. 상기 겔 분율은 하기 일반식 1로 계산될 수 있다.

[44] [일반식 1]

[45] $\text{겔 분율}(\%) = B/A \times 100$

[46] 일반식 1에서, A는 가교 구조를 구현하고 있는 상기 점착제 조성물의 질량이고, B는, 상기 질량 A의 점착제 조성물을 200 메쉬(mesh)의 크기의 망에 넣은 상태로 상온에서 에틸 아세테이트에 72 시간 침적시킨 후에 채취한 불용해분의 건조 질량을 나타낸다.

[47] 겔 분율을 80 중량% 이하로 유지하여, 작업성, 내구 신뢰성 및 재작업성을 우수하게 유지할 수 있다. 점착제 조성물의 겔 분율의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 0 중량%일 수 있다. 다만, 겔 분율이 0 중량%라는 것이 곧 점착제 조성물에 가교가 전혀 진행되지 않았다는 것을 의미하지는 않는다. 예를 들어, 겔 분율이 0 중량%인 점착제 조성물에는 가교가 전혀 진행되지 않은

점착제 조성물 또는 가교가 어느 정도 진행되었지만, 그 가교의 정도가 낮아서 상기 200 메쉬의 크기의 망 내에서 겔이 유지되지 못하고 누출되는 경우도 포함될 수 있다.

- [48] 상기 점착제 조성물은, 광학 필름용 점착제 조성물일 수 있다. 광학 필름용 점착제 조성물은, 예를 들면, 편광 필름, 위상차 필름, 눈부심 방지 필름, 광시야각 보상 필름 또는 휘도 향상 필름 등의 광학 필름을 서로 적층하거나, 상기 광학 필름 또는 그 적층체를 액정 패널 등과 같은 피착체에 부착하기 위한 용도로 사용될 수 있다. 하나의 예시에서 상기 점착제 조성물은, 편광판용 점착제 조성물로서, 편광 필름을 액정 패널에 부착하기 위한 용도로 사용되는 점착제 조성물일 수 있다.
- [49] 본 출원은 또한, 점착형 광학 적층체(pressure-sensitive adhesive optical laminate)에 대한 것이다. 예시적인 광학 적층체는, 광학 필름; 및 상기 광학 필름의 일면 또는 양면에 형성되어 있는 점착제층을 포함할 수 있다. 상기 점착제층은, 예를 들면, 상기 광학 필름을 LCD 장치의 액정 패널 등이나 다른 광학 필름에 부착하기 위한 점착제층일 수 있다. 또한 상기 점착제층은, 상기 기술한 본 출원의 점착제 조성물을 포함할 수 있다. 상기 점착제 조성물은, 가교 구조를 구현한 상태로 상기 점착제층에 포함되어 있을 수 있다. 상기에서 광학 필름으로는, 편광 필름, 위상차 필름 또는 휘도 향상 필름 등이나 상기 중에서 2종 이상이 적층된 적층체가 예시될 수 있다.
- [50] 본 출원은, 또한 점착형 편광판에 대한 것이다. 상기 편광판은, 예를 들면, 상기 점착형 광학 적층체에서 광학 필름이 편광 필름인 구조를 가질 수 있다.
- [51] 상기 편광판에 포함되는 편광 필름의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 폴리비닐알코올계 편광 필름 등과 같이 이 분야에서 공지되어 있는 일반적인 종류를 제한 없이 채용할 수 있다.
- [52] 편광 필름은 여러 방향으로 진동하면서 입사되는 빛으로부터 한쪽 방향으로 진동하는 빛만을 추출할 수 있는 기능성 필름이다. 이와 같은 편광 필름은, 예를 들면, 폴리비닐알코올계 수지 필름에 이색성 색소가 흡착 배향되어 있는 형태일 수 있다. 편광 필름을 구성하는 폴리비닐알코올계 수지는, 예를 들면, 폴리비닐아세테이트계 수지를 겔화하여 얻을 수 있다. 이 경우, 사용될 수 있는 폴리비닐아세테이트계 수지에는, 비닐 아세테이트의 단독 중합체는 물론, 비닐 아세테이트 및 상기와 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체도 포함될 수 있다. 상기에서 비닐 아세테이트와 공중합 가능한 단량체의 예에는, 불포화 카르본산류, 올레핀류, 비닐에테르류, 불포화 술폰산류 및 암모늄기를 가지는 아크릴아미드류 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 폴리비닐알코올계 수지의 겔화도는, 통상 85몰% 내지 100몰% 정도, 바람직하게는 98몰% 이상일 수 있다. 상기 폴리비닐알코올계 수지는 추가로 변성되어 있을 수도 있으며, 예를 들면, 알데히드류로 변성된 폴리비닐포르말 또는 폴리비닐아세탈 등도 사용될 수 있다. 또한

폴리비닐알코올계 수지의 중합도는, 통상 1,000 내지 10,000 정도 또는 1,500 내지 5,000 정도일 수 있다.

- [53] 편광 필름은 상기와 같은 폴리비닐알코올계 수지 필름을 연신(ex. 일축 연신)하는 공정, 폴리비닐알코올계 수지 필름을 이색성 색소로 염색하고, 그 이색성 색소를 흡착시키는 공정, 이색성 색소가 흡착된 폴리비닐알코올계 수지 필름을 붕산(boric acid) 수용액으로 처리하는 공정 및 붕산 수용액으로 처리 후에 수세하는 공정 등을 거쳐 제조할 수 있다. 상기에서 이색성 색소로서는, 요오드(iodine)나 이색성의 유기염료 등이 사용될 수 있다.
- [54] 편광판은, 또한 상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 부착된 보호 필름을 추가로 포함할 수 있고, 이 경우, 상기 점착제층은 상기 보호 필름의 일면에 형성되어 있을 수 있다. 보호 필름의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, TAC(Triacetyl cellulose)와 같은 셀룰로오스계 필름; 폴리카보네이트 필름 또는 PET(poly(ethylene terephthalate))와 같은 폴리에스테르계 필름; 폴리에테르설폰계 필름; 또는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 또는 시클로계나 노르보르넨 구조를 가지는 수지나 에틸렌-프로필렌 공중합체 등을 사용하여 제조되는 폴리올레핀계 필름 등의 일층 또는 이층 이상의 적층 구조의 필름 등을 사용할 수 있다.
- [55] 상기 편광판은 또한 보호층, 반사층, 방현층, 위상차판, 광시야각 보상 필름 및 휘도 향상 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기능성층을 추가로 포함할 수 있다.
- [56] 본 출원에서 상기와 같은 편광판 또는 광학 필름에 점착제층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 상기 점착제 조성물을 편광판 또는 광학 필름에 직접 코팅하고, 경화시켜서 가교 구조를 구현하는 방식을 사용하거나, 혹은 이형 필름의 이형 처리면에 상기 점착제 조성물을 코팅 및 경화시켜서 가교 구조를 형성시킨 후에 이를 편광판 또는 광학 필름에 전사하는 방식 등을 사용할 수 있다.
- [57] 상기에서 점착제 조성물을 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 바 코터(bar coater) 등의 통상의 수단으로 점착제 조성물을 도포하는 방식을 사용하면 된다.
- [58] 코팅 과정에서 점착제 조성물에 포함되어 있는 다관능성 가교제는 작용기의 가교 반응이 진행되지 않도록 제어되는 것이 균일한 코팅 공정의 수행의 관점에서 바람직하고, 이를 통해, 가교제가 코팅 작업 후의 경화 및 숙성 과정에서 가교 구조를 형성하여 점착제의 응집력을 향상시키고, 점착 물성 및 절단성(cuttability) 등을 향상시킬 수 있다.
- [59] 코팅 과정은 또한, 점착제 조성물 내부의 휘발 성분 또는 반응 잔류물과 같은 기포 유발 성분을 충분히 제거한 후, 수행하는 것이 바람직하고, 이에 따라 점착제의 가교 밀도 또는 분자량 등이 지나치게 낮아 탄성률이 떨어지고, 고온 상태에서 유리판 및 점착층 사이에 존재하는 기포들이 커져 내부에서 산란체를

형성하는 문제점 등을 방지할 수 있다.

- [60] 상기 코팅에 이어서 점착제 조성물을 경화시켜 가교 구조를 구현하는 방법도 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 코팅층 내에 포함된 블록 공중합체와 다관능성 가교제의 가교 반응이 유발될 수 있도록, 상기 코팅층을 적절한 온도에서 유지하는 방식 등으로 수행할 수 있다.
- [61] 본 출원은 또한 표시 장치, 예를 들면, LCD 장치에 대한 것이다. 예시적인 표시 장치는, 액정 패널 및 상기 액정 패널의 일면 또는 양면에 부착된 상기 편광판 또는 광학 적층체를 포함할 수 있다. 상기 편광판 또는 광학 적층체는 상기 기술한 점착제에 의해 액정 패널에 부착되어 있을 수 있다.
- [62] 상기 장치에서 액정 패널로는, 예를 들면, TN(twisted nematic)형, STN(super twisted nematic)형, F(ferroelectric)형 또는 PD(polymer dispersed)형과 같은 수동 행렬 방식의 패널; 2단자형(two terminal) 또는 3단자형(three terminal)과 같은 능동행렬 방식의 패널; 횡전계형(IPS; In Plane Switching) 패널 및 수직배향형(VA; Vertical Alignment) 패널 등의 공지의 패널이 모두 적용될 수 있다.
- [63] 또한, 액정 표시 장치의 기타 구성, 예를 들면, 컬러 필터 기판 또는 어레이 기판과 같은 상하부 기판 등의 종류도 특별히 제한되지 않고, 이 분야에 공지되어 있는 구성이 제한 없이 채용될 수 있다.

발명의 효과

- [64] 본 출원의 점착제 조성물은 내구 신뢰성, 응력 완화성 및 재작업성이 우수한 점착제를 형성할 수 있다. 또한, 부수적으로 상기 점착제 조성물을 사용하면, 예를 들면, 코팅 고형분을 높게 유지한 상태에서도 코팅 공정을 효율적으로 진행할 수 있어서 생산성을 우수하게 유지하고, 두께의 균일성 등이 우수한 점착제를 형성할 수 있다. 상기 점착제 조성물은, 예를 들면, 편광판 등과 같은 광학 필름용으로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [65] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 상기 점착제 조성물을 상세히 설명하지만, 상기 점착제 조성물의 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[66]

[67] 1. 분자량 평가

- [68] 수평균분자량(Mn) 및 분자량 분포(PDI)는 GPC를 사용하여 이하의 조건으로 측정하였으며, 검량선의 제작에는 Agilent system의 표준 폴리스티렌을 사용하여 측정 결과를 환산하였다.

[69] <측정 조건>

[70] 측정기: Agilent GPC (Agilent 1200 series, U.S.)

[71] 컬럼: PL Mixed B 2개 연결

[72] 컬럼 온도: 40°C

[73] 용리액: THF(Tetrahydrofuran)

[74] 유속: 1.0 mL/min

[75] 농도: ~ 1 mg/mL (100 µL injection)

[76]

[77] 2. 코팅 고형분

[78] 코팅 고형분은 다음의 방법으로 평가하였다.

[79] <코팅 고형분 측정 순서>

[80] 1) 알루미늄 디쉬(aluminum dish)의 무게(A)를 측정한다.

[81] 2) 실시예 또는 비교예의 점착제 조성물을 0.3 g 내지 0.5 g 정도의 양(건조 전 시료)으로 채취하여 상기 알루미늄 디쉬에 담는다.

[82] 3) 에틸 아세테이트에 용해된 중합 금지제(hydroquinone) 용액(농도: 0.5 중량%)을 피펫(pipette)으로 극소량 점착제 조성물에 첨가한다.

[83] 4) 150°C의 오븐에서 30분 정도 건조시켜서 용매 등을 제거한다.

[84] 5) 상온에서 15분 내지 30분 정도 식힌 후에 잔류 성분의 무게(건조 후 시료의 무게)를 측정한다.

[85] 6) 상기 측정 결과에 따라 하기 수식으로 코팅 고형분을 평가한다.

[86] <수식>

[87] 코팅 고형분(단위: %) = $100 \times (DS - A) / (S + E)$

[88] DS: 알루미늄 디쉬의 무게(A) + 건조 후 시료의 무게(단위: g)

[89] A: 알루미늄 디쉬의 무게(단위: g)

[90] S: 건조 전 시료의 무게(단위: g)

[91] E: 제거된 성분(용매 등)의 무게(단위: g)

[92]

[93] 3. 점도의 평가

[94] 점착제 조성물의 점도는 측정기(Brookfield digital viscometer (DV-I+, DV-II+Pro))를 사용하여 하기의 방식으로 평가하였다.

[95] <점도 측정 순서>

[96] 1) 비이커에 점착제 조성물(샘플)을 180 mL를 넣고, 항온/항습(23°C/50% 상대습도) 조건에서 1 시간 정도 방치하여 기포를 제거한다.

[97] 2) 점착제 조성물(샘플)의 액면이 스펀들(spindle)의 홈보다 깊게 닿지 않도록 하여 샘플에 스펀들을 기포가 생기지 않도록 비스듬히 넣는다.

[98] 3) 스펀들을 점도계에 연결하고, 샘플의 액면이 스펀들의 홈에 맞도록 조절한다.

[99] 4) 셋 스피드 키(set speed key)를 눌러 스펀들의 RPM을 선택한다.

[100] 5) 모터 온/오프 키(motor on/off key)를 눌러 점도계를 작동시킨다. 화면에 나타난 점도 수치가 안정화될 때까지 기다려 값을 얻는다. 디스플레이상에서 신뢰 구간이 약 10% 이상이 되는 RPM을 찾아서 RPM을 고정시키고, 점도를 측정한다.

[101]

[102] **4. 코팅성의 평가**

[103] 실시예 및 비교예에서 제조된 점착제 조성물을 코팅하고, 코팅층을 육안으로 관찰하여 하기 기준으로 평가한다.

[104] <평가 기준>

[105] A: 코팅층에 기포 및 줄 무늬 등이 육안에 의해 확인되지 않음

[106] B: 코팅층에 기포 및/또는 줄 무늬 등이 육안으로 미세하게 관찰됨

[107] C: 코팅층에 기포 및/또는 줄 무늬가 육안으로 현저하게 관찰됨

[108]

[109] **5. 내구성의 평가**

[110] 실시예 및 비교예에서 제조한 편광판을 폭이 180 mm 정도이고, 길이가 320 mm 정도가 되도록 제단하여 시편을 제조하고, 이를 19인치 시판 패널에 부착한다. 그 후, 패널을 오토클레이브(50°C, 5 기압)에서 약 20분 동안 보관하여 샘플을 제조한다. 제조된 샘플의 내습열 내구성은 샘플을 60°C 및 90% 상대 습도 조건에서 500 시간 방치한 후에 점착 계면에서의 기포 및 박리의 발생을 관찰하여 하기 기준에 의해 평가하였고, 내열 내구성은 샘플을 80°C에서 500 시간 동안 유지한 후에 역시 기포 및 박리의 발생을 관찰하여 하기 기준으로 평가하였다.

[111] <평가 기준>

[112] A: 기포 및 박리 발생 없음

[113] B: 기포 및/또는 박리 약간 발생

[114] C: 기포 및/또는 박리 다량 발생

[115]

[116] **6. 유리전이온도의 산정**

[117] 블록 공중합체의 각 블록 등의 유리전이온도(Tg)는 하기 수식에 따라서 산출하였다.

[118] <수식>

[119] $1/T_g = \sum W_n/T_n$ [120] 상기 수식에서 W_n 은 각 블록 등에서 사용된 단량체의 중량 분율이고, T_n 은 사용된 단량체가 단독 중합체를 형성하였을 경우에 나타나는 유리전이온도를 나타낸다.[121] 즉, 상기 수식에서 우변은 사용된 단량체의 중량 분율을 그 단량체가 단독 중합체를 형성하였을 경우에 나타내는 유리전이온도로 나눈 수치(W_n/T_n)를 단량체별로 모두 계산한 후에 계산된 수치를 합산한 결과이다.

[122]

[123] **7. 단량체의 전환율 및 조성비 측정**

[124] 실시예 및 비교예의 블록 공중합체에서 제 1 블록을 형성하는 주요 단량체인 메틸 메타크릴레이트(MMA)와 제 2 블록을 형성하는 주요 단량체인 부틸

아크릴레이트(BA)의 중합 과정에서의 전환율 및 블록 공중합체 내에서의 조성 함량은 $^1\text{H-NMR}$ 의 결과에 따라서 이하의 수식으로 산출하였다.

[125] <MMA의 전환율>

[126] $\text{MMA 전환율}(\%) = 100 \times B/(A+B)$

[127] 상기에서 A는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 중합체에 포함되어 있는 MMA로부터 유도된 메틸기로부터 유래하는 피크(3.4 ppm 내지 3.7 ppm 부근)의 면적이고, B는 중합되지 않은 MMA의 메틸기로부터 유래하는 피크(3.7 ppm 부근)의 면적이다. 즉, MMA의 구조에서 메틸기 피크의 이동 위치를 고려하여 단량체의 전환율을 산출하였다.

[128]

[129] <BA의 전환율>

[130] $\text{BA 전환율}(\%) = 100 \times C/(C+D)$

[131] 상기에서 D는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 BA의 이중 결합 말단의 $=\text{CH}_2$ 로부터 유래하는 피크(5.7 ppm 내지 6.4 ppm 부근)의 면적이고, C는 BA의 중합에 의해 형성되는 중합체에 존재하는 $-\text{OCH}_2-$ 로부터 유래하는 피크(3.8 ppm 내지 4.2 ppm 부근)의 면적이다. 즉, BA의 $=\text{CH}_2$ 피크와 중합체의 $-\text{OCH}_2-$ 피크의 상대값을 계산하여 BA의 전환율을 측정하였다.

[132]

[133] <조성비 산정>

[134] 블록 공중합체의 제 1 및 제 2 블록의 비율은, 제 1 블록 및 제 2 블록을 형성하는 것에 사용한 주요 단량체인 메틸 메타크릴레이트(MMA) 및 부틸 아크릴레이트(BA)의 비율에 근거하여 하기 수식에 기초하여 산정하였다.

[135] <수식>

[136] 블록 공중합체 내의 MMA의 함량($\%$) = $100 \times \text{MMA 피크 면적} / \text{BA 피크 면적}$

[137] 상기에서 MMA 피크 면적은 $^1\text{H-NMR}$ 내 3.4 내지 3.7 ppm 부근 피크(MMA로부터 유래된 $-\text{CH}_3$ 에 의해 관찰되는 피크)의 ^1H proton 당 면적값이고, BA 피크 면적은 $^1\text{H-NMR}$ 내 3.8 내지 4.2 ppm 부근 피크(BA에 의해 형성되는 중합체에 존재하는 $-\text{OCH}_2-$ 에 의해 관찰되는 피크)의 ^1H proton 당 면적값이다.

[138] 즉, 제 1 및 제 2 블록의 중량비는 MMA 구조의 $-\text{CH}_3$ 피크와 BA로부터 형성된 중합체의 $-\text{OCH}_2-$ 피크의 상대 값을 계산하여 산정하였다.

[139]

[140] 제조예 1. 블록 공중합체(A)의 제조

[141] EBiB(ethyl 2-bromoisobutyrate) 0.1 g 및 메틸메타크릴레이트(MMA) 14.2 g을 에틸 아세테이트(EAc) 6.2 g에 혼합하였다. 상기 혼합물이 담긴 플라스크를 고무막으로 밀봉하고, 약 25°C 에서 약 30 분 동안 질소 퍼징 및 교반을 하고, 버블링을 통해 용존 산소를 제거하였다. 그 후, CuBr_2 0.002 g, TPMA(tris(2-pyridylmethyl)amine) 0.005 g 및 V-65 (2,2'-azobis(2,4-dimethyl

valeronitrile)) 0.017 g을 산소가 제거된 상기 혼합물에 투입하고, 약 67°C의 반응조에 담구어서 반응을 개시시켰다(제1블록의 중합). 메틸메타크릴레이트의 전환율이 약 75% 정도인 시점에서 미리 질소로 버블링하여 둔 부틸 아크릴레이트(BA) 155 g, 히드록시부틸 아크릴레이트(HBA) 0.8 g 및 에틸 아세테이트(EAc) 250 g의 혼합물을 질소의 존재 하에서 투입하였다. 그 후, 반응 플라스크에 CuBr₂ 0.006 g, TPMA 0.012 g 및 V-65 0.05 g을 넣고, 사슬연장 반응(chain extention reaction)을 수행하였다(제2블록의 중합). 단량체(BA)의 전환율이 80% 이상에 도달하면 상기 반응 혼합물을 산소에 노출시키고, 적절한 용매에 희석하여 반응을 종결시킴으로써 블록 공중합체를 제조하였다(상기 과정에서 V-65는 그 반감기를 고려하여 반응 종료 시점까지 적절하게 분할하여 투입하였다.).

[142]

[143] 제조예 2 내지 7. 블록 공중합체(A2 내지 A4 및 B1 내지 B3)의 제조

[144] 제 1 블록의 중합 시에 사용된 원료 및 첨가제 등의 종류를 하기 표 1과 같이 조절하고, 제 2 블록의 중합 시에 사용된 원료 및 첨가제 등의 종류를 하기 표 2와 같이 조절한 것을 제외하고는 제조예 1의 경우와 동일하게 블록 공중합체를 제조하였다.

[145] 표 1

[Table 1]

		원료			EBiB	EA	CuBr ₂	TPMA	V-65
		MMA	BMA	HPMA					
블록공 중합체	A1	14.2	-	-	0.1	6.2	0.002	0.005	0.017
	A2	11.2	2.8	-	0.08	6.1	0.002	0.005	0.016
	A3	9.4	6.3	-	0.07	6.8	0.002	0.005	0.016
	A4	35.8	15.3	-	0.1	22	0.008	0.016	0.055
	B1	11.6	2.4	0.4	0.08	6.2	0.002	0.005	0.016
	B2	11.6	2.4	0.4	0.08	6.2	0.002	0.005	0.016
	B3	5.8	-	-	0.1	2.5	0.001	0.002	0.007
합량 단위: gMMA: methyl methacrylate (단독 중합체 Tg: 약 110°C)BMA: butyl methacrylate (단독 중합체 Tg: 약 27°C)HPMA: 2-hydroxypropyl methacrylate (단독 중합체 Tg: 약 26°C)EBiB: ethyl 2-bromoisobutyrateEA: ethyl acetateTPMA: tris(2-pyridylmethyl)amineV-65: 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile)									

[146] 표 2

[Table 2]

		원료		EA	CuBr ₂	TPMA	V-65
		BA	HBA				
블록공중 합체	A1	115	0.8	250	0.006	0.01	0.05
	A2	151	4.7	250	0.006	0.01	0.05
	A3	146	9.3	250	0.006	0.01	0.05
	A4	113	5.9	234	0.0002	0.0004	0.047
	B1	156	-	250	0.006	0.01	0.05
	B2	151	4.7	250	0.006	0.01	0.05
	B3	163	0.8	250	0.006	0.01	0.05
합량 단위: gBA: butyl acrylate (단독 중합체 Tg: 약 -45°C)HBA: 4-hydroxybutyl acrylate (단독 중합체 Tg: 약 -80°C)EA: ethyl acetateTPMA: tris(2-pyridylmethyl)amineV-65: 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile)							

[147] 상기 방식으로 제조된 각 블록 공중합체의 특성은 하기 표 3에 나타난 바와 같다.

[148] 표 3

[Table 3]

		블록공중합체						
		A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3
제1 블록	MMA 비율	100	80	60	70	81	81	100
	BMA 비율	0	20	40	30	16	16	0
	HPMA 비율	0	0	0	0	3	3	0
	Tg(°C)	110	90	72	80	90	90	110
	Mn(×10000)	1.9	2.3	2.9	3.8	2.3	2.3	0.8
	PDI	1.27	1.34	1.38	1.41	1.36	1.36	1.18
제2 블록	BA 비율	99.5	97.0	94.0	95.0	100	97.0	99.5
	HBA 비율	0.5	3.0	6.0	5.0	0.0	3.0	0.5
	Tg(°C)	-47	-46.2	-47.5	-47	-45	-46.2	-47
블록 공 중 합 체	Mn(×10000)	10.6	12.3	14.1	10.4	12.4	12.2	10.1
	PDI	1.7	1.8	2.1	2.1	1.8	1.8	1.6
	제1블록:제 2블록(중량 비)	10.5:89. 5	10.1:89. 9	11.2:88. 8	34.7:65. 3	10.1:89. 9	10.1:89. 9	4.2:95.8
단량체 비율 단위: 중량부MMA: methyl methacrylate (단독 중합체 Tg: 약 110°C)BMA: butyl methacrylate (단독 중합체 Tg: 약 27°C)HPMA: 2-hydroxypropyl methacrylate (단독 중합체 Tg: 약 26°C)BA: butyl acrylate (단독 중합체 Tg: 약 -45°C)HBA: 4-hydroxybutyl acrylate (단독 중합체 Tg: 약 -80°C)Tg: 유리전이온도Mn: 수평균분자량PDI: 분자량 분포								

[149]

[150] 제조예 8. 랜덤 공중합체(B4)의 제조

[151] 질소 가스가 환류되고, 온도 조절이 용이하도록 냉각 장치를 설치한 1L 반응기에 메틸메타크릴레이트(MMA) 10 중량부, n-부틸 아크릴레이트 87.3 중량부 및 4-히드록시부틸 아크릴레이트 2.7 중량부를 투입하고, 분자량 조절제로서 n-도데실 메르캅탄을 200 ppm의 양으로 첨가한 후 용제로서 에틸 아세테이트 120 중량부를 투입하였다. 이어서 산소 제거를 위해서 질소 가스를 약 60분간 퍼징하고, 온도를 60°C로 유지한 상태에서 반응 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile) 0.05 중량부를 투입하고, 약 8 시간 동안 반응시켜서

랜덤 공중합체를 제조하였다. 제조된 랜덤 공중합체(B4)의 수평균분자량(Mn)은 약 132000이었으며, 분자량 분포(PDI)는 약 4.6이었다.

[152]

[153] 실시예 1

[154] 코팅액(점착제 조성물)의 제조

[155] 제조예 1에서 제조된 블록 공중합체(A1) 100 중량부에 대하여 가교제(Coronate L, 일본 NPU제) 0.04 중량부, DBTDL(Dibutyltin dilaurate) 0.1 중량부 및 β 시아노아세틸기를 가지는 실란 커플링제 0.2 중량부를 혼합하고, 용제로서 에틸 아세테이트를 배합하여 코팅 고형분이 약 33 중량%가 되도록 조절하여 코팅액(점착제 조성물)을 제조하였다.

[156]

[157] 점착 편광판의 제조

[158] 제조된 코팅액을 건조 후의 두께가 약 $23\mu\text{m}$ 정도가 되도록 이형 처리된 두께 $38\mu\text{m}$ 의 이형 PET(poly(ethylene terephthalate))(MRF-38, 미쯔비시제)의 이형 처리면에 코팅하고, 110°C 의 오븐에서 약 3분 동안 유지하였다. 건조 후에 편면에 WV(Wide View) 액정층이 코팅된 편광판(TAC/PVA/TAC의 적층 구조: TAC=트리아세틸셀룰로오스, PVA=폴리비닐알코올계 편광 필름)의 WV 액정층에 상기 이형 PET상에 형성된 코팅층을 라미네이트하여 점착 편광판을 제조하였다.

[159]

[160] 실시예 2 및 3, 비교예 1 내지 4

[161] 점착제 조성물(코팅액)의 제조 시에 각 성분 및 비율을 하기 표 4와 같이 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 점착제 조성물(코팅액) 및 점착 편광판을 제조하였다.

[162] 표 4

[Table 4]

		실시예				비교예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
아크릴 중합체	종류	A1	A2	A3	A4	B4	B1	B2	B3
	함량	100	100	100	100	100	100	100	100
가교제 함량		0.04	0.07	0.2	0.2	0.07	0.07	0.07	0.07
DBTDL 함량		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SCA 함량		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
코팅 고형분		33	30	28	23	25	30	30	35
코팅 점도(23°C)		1860	1760	1700	1690	1900	1650	1920	1770
함량 단위: 중량부가교제: Coronate L, 일본 NPU제DBTDL: dibutyltin dilaurateSCA: β 시아노 아세틸기를 가지는 실란 커플링제(M812, LG 화학제)코팅 고형분 단위: 중량%코팅 점도 단위: cP									

[163] 상기 각 실시예 및 비교예에 대한 물성 평가 결과는 하기 표 5와 같다.

[164] 표 5

[Table 5]

	실시예				비교예			
	1	2	3	4	1	2	3	4
코팅성	A	A	A	A	A	A	A	A
내열내 구성	A	A	A	A	C	C	B	C
내습열 내구성	A	A	A	A	B	C	B	C

청구범위

- [청구항 1] 유리전이온도가 50°C 이상인 제 1 블록 5 중량부 내지 50 중량부 및 유리전이온도가 -10°C 이하이며, 가교성 관능기를 포함하는 제 2 블록 50 중량부 내지 95 중량부를 가지는 블록 공중합체를 포함하는 점착제 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 가교성 관능기는 제 1 블록에는 포함되어 있지 않고, 제 2 블록에만 포함되어 있는 점착제 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 가교성 관능기가 히드록시기인 점착제 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 제 1 블록은 메타크릴산 에스테르 단량체로부터 유도된 중합된 단위를 포함하는 점착제 조성물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 제 2 블록은 아크릴산 에스테르 단량체 90 중량부 내지 99.9 중량부 및 가교성 관능기를 가지는 공중합성 단량체 0.1 중량부 내지 10 중량부로부터 유도된 중합된 단위를 포함하는 점착제 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 제 1 블록은 수평균분자량이 2,500 내지 150,000인 점착제 조성물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는 수평균분자량이 50,000 내지 300,000인 점착제 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는 분자량 분포가 1.0 내지 2.5인 점착제 조성물.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 제 2 블록을 가지는 디블록 공중합체인 점착제 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 가교성 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 가지는 가교제를 추가로 포함하는 점착제 조성물.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 가교제는 블록 공중합체 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 10 중량부로 포함되는 점착제 조성물.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 코팅 고형분이 20 중량% 이상인 점착제 조성물.
- [청구항 13] 제 1 항에 있어서, 23°C에서 코팅 점도가 500 cP 내지 3,000 cP인 점착제 조성물.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서, 가교 구조를 구현한 후의 겔 분율이 80 중량% 이하인 점착제 조성물.
- [청구항 15] 광학 필름; 및 상기 광학 필름의 일면 또는 양면에 존재하며, 제 1 항의 점착제 조성물로부터 형성되어 있는 점착제층을 가지는 점착형 광학 적층체.
- [청구항 16] 편광 필름; 및 상기 편광 필름의 일면 또는 양면에 존재하며, 제 1 항의 점착제 조성물로부터 형성된 점착제층을 가지는 점착형 편광판.

- [청구항 17] 제 16 항에 있어서, 점착제 조성물은, 가교 구조를 구현한 상태로 점착제층에 포함되어 있는 점착형 편광판.
- [청구항 18] 액정 패널의 일면 또는 양면에 부착되어 있는 제 15 항의 점착형 광학 적층체 또는 제 16 항의 점착형 편광판을 포함하는 표시장치.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/004831**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09J 175/04(2006.01)i, C09J 4/02(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i, G02F 1/13(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J 175/04; C09J 133/00; C09J 133/02; H01B 1/12; C09J 7/02; C09J 133/10; C09J 133/08; C09J 11/06; C09J 4/02; G02B 5/30; G02F 1/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: glass transition temperature, block copolymer, methacrylic acid ester, adhesive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009-126532 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 15 October 2009 See abstract; page 3, lines 25-31; and claim 1	1-18
A	KR 10-2005-0076706 A (LG CHEM. LTD.) 26 July 2005 See abstract and claim 1	1-18
A	JP 2006-282687 A (NIPPON CARBIDE IND CO., INC) 19 October 2006 See abstract and claim 1	1-18
A	JP 2004-002782 A (NIPPON CARBIDE IND CO., INC) 08 January 2004 See abstract and claim 1	1-18
A	WO 99-29795 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 17 June 1999 See abstract; page 7, lines 16-32; and claims 1, 5	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 SEPTEMBER 2013 (05.09.2013)

Date of mailing of the international search report

05 SEPTEMBER 2013 (05.09.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/004831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2009-126532 A2	15/10/2009	CN 101998982 A EP 2279229 A2 JP 2010-163591 A KR 10-2011-0002857 A TW 201005059 A US 2011-0033720 A1 WO 2009-126532 A3	30/03/2011 02/02/2011 29/07/2010 10/01/2011 01/02/2010 10/02/2011 03/12/2009
KR 10-2005-0076706 A	26/07/2005	CN 1764679 A EP 1706430 A1 EP 1706430 B1 JP 2006-521418 A KR 10-0594514 B1 TW 1274762 B US 2005-0181148 A1 US 7285313 B2 WO 2005-068521 A1	26/04/2006 04/10/2006 12/09/2007 21/09/2006 30/06/2006 01/03/2007 18/08/2005 23/10/2007 28/07/2005
JP 2006-282687 A	19/10/2006	NONE	
JP 2004-002782 A	08/01/2004	JP 4447234 B2	07/04/2010
WO 99-29795 A1	17/06/1999	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 175/04(2006.01)i, C09J 4/02(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i, G02F 1/13(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 175/04; C09J 133/00; C09J 133/02; H01B 1/12; C09J 7/02; C09J 133/10; C09J 133/08; C09J 11/06; C09J 4/02; G02B 5/30; G02F 1/13

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유리전이온도, 블록 공중합체, 메타크릴산 에스테르, 점착제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2009-126532 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2009.10.15 요약; 페이지 3, 라인 25-31; 및 청구항 1 참조	1-18
A	KR 10-2005-0076706 A (주식회사 엘지화학) 2005.07.26 요약 및 청구항 1 참조	1-18
A	JP 2006-282687 A (NIPPON CARBIDE IND CO., INC) 2006.10.19 요약 및 청구항 1 참조	1-18
A	JP 2004-002782 A (NIPPON CARBIDE IND CO., INC) 2004.01.08 요약 및 청구항 1 참조	1-18
A	WO 99-29795 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1999.06.17 요약; 페이지 7, 라인 16-32; 및 청구항 1, 5 참조	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 09월 05일 (05.09.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 09월 05일 (05.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

홍성관

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2009-126532 A2	2009/10/15	CN 101998982 A EP 2279229 A2 JP 2010-163591 A KR 10-2011-0002857 A TW 201005059 A US 2011-0033720 A1 WO 2009-126532 A3	2011/03/30 2011/02/02 2010/07/29 2011/01/10 2010/02/01 2011/02/10 2009/12/03
KR 10-2005-0076706 A	2005/07/26	CN 1764679 A EP 1706430 A1 EP 1706430 B1 JP 2006-521418 A KR 10-0594514 B1 TW I274762 B US 2005-0181148 A1 US 7285313 B2 WO 2005-068521 A1	2006/04/26 2006/10/04 2007/09/12 2006/09/21 2006/06/30 2007/03/01 2005/08/18 2007/10/23 2005/07/28
JP 2006-282687 A	2006/10/19	없음	
JP 2004-002782 A	2004/01/08	JP 4447234 B2	2010/04/07
WO 99-29795 A1	1999/06/17	없음	