



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0102701
(43) 공개일자 2013년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/10 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
C08J 7/18 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0023724
(22) 출원일자 2012년03월08일
심사청구일자 2012년03월08일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김형일
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호
유종민
충청북도 청주시 상당구 사천동 684 남광하우스토리아파트 203-1403호
한지호
충청남도 아산시 염치읍 방현3리 406
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전자선 경화형 투명 탄성수지 조성물 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아크릴계 탄성수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아크릴계 엘라스토머 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 단량체의 혼합물, 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 이상의 단량체, 및 아크릴계 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 따른 아크릴계 탄성수지 경화물층은, 가시광 영역의 투과율이 96 % 이상의 광학특성 및 점착력이 1000 gf/inch 이상; 연신률이 25 ℃ 에서 700 % 이상 또는 80 ℃ 에서 400 % 이상; 및 보호부에 대한 밀착력이 25 ℃ 에서 0.4 N/cm 이상 또는 80 ℃ 에서 0.3 N/cm 이상의 우수한 물성을 갖는다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-1004

부처명 교육과학기술부

연구사업명 원자력 연구개발 대형연구공동이용(전자빔)사업

연구과제명 고휘도(투과율)및 내후성이 향상된 디스플레이용 투명탄성소재 개발

주관기관 충남대학교

연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

아크릴계 엘라스토머 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 단량체의 혼합물; 상기 혼합물의 고형분 100 중량부에 대하여 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 이상의 단량체 1 ~ 30 중량부; 및 아크릴계 가교제 0.01 ~ 1 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 혼합물은 아크릴계 엘라스토머 0.5~10 중량% 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 단량체 90~99.5중량%인 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체는 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레인산, 말레인산 무수물, 푸마르산, 아크릴 아마이드, N-비닐 피롤리돈, 및 N-비닐 카프로락탐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 아크릴계 가교제는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 펜타에리토리톨트리아크릴레이트(PETA), 디펜타에리토리톨헥사아크릴레이트(DPHA), 1,2-에틸렌글리콜디아크릴레이트, 및 1,12-도데칸디올아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 1~20 중량부를 더 포함하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서

상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 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-에틸부틸(메타)아크릴레이트로 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 및 이소노닐(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물.

청구항 7

a) 박리성 기재 표면에 제 1 항 내지 제 5 항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 도포 한 후 건조하는 단계;

b) 상기 박리성 기재 표면에 형성된 탄성수지층을 기재 필름 표면에 전사하는 단계; 및

c) 기재표면 위에 전자선을 조사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 점착 시트 제조방법.

청구항 8

- (1) 박리성 기재에 제 1 항 내지 제 5 항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 도포한 후 건조하여 점착층을 형성하는 단계;
- (2) 박리성 기재에 상기 점착층을 합판하는 단계; 및
- (3) 탄성수지가 합판된 단면 또는 양면에 전자선을 조사하는 단계;를 포함하는 탄성수지시트의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 c)는 기재표면 위에 100 KeV ~ 300 KeV 범위내의 전압을 텅스텐 필라멘트에 인가하여 10 KGy ~ 200 KGy의 조사선량의 전자선을 조사하는 단계인 점착 시트 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 (3)은 탄성수지가 합판된 단면 또는 양면에 100keV~300KeV 범위내의 전압을 텅스텐 필라멘트에 인가하여 10kGy~200kGy의 조사선량의 전자선을 조사하는 단계인 탄성수지시트의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 의해 제조된 탄성수지시트는 액정 셀의 일면 또는 양면에 위치하여 접합되는 것을 특징으로 하는 액정 패널을 포함하는 액정표시장치.

청구항 12

화상 표시부와, 그 화상 표시부 상에 배치된 투광성의 보호부를 갖는 화상 표시 장치로서, 화상 표시부와 보호부 사이에 제 8항에 의해 제조된 탄성수지시트층이 개재되고, 상기 탄성수지시트층은 가시광 영역의 투과율이 96 % 이상; 점착력이 1000 gf/inch 이상; 연신률이 25 ℃ 에서 700 % 이상 또는 80 ℃ 에서 400 % 이상; 및 보호부에 대한 밀착력이 25 ℃ 에서 0.4 N/cm 이상 또는 80 ℃ 에서 0.3 N/cm 이상;인 화상 표시장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 액정 표시 장치(LCD) 등의 화상표시 장치에 사용되는 탄성수지 조성물로, 탄성과 신장율이 우수한 엘라스토머를 포함한 아크릴계 탄성수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 장치는 화상 표시부인 액정 표시 패널상에 유리나 플라스틱으로 이루어지는 투명한 보호부가 형성되어 있다. 액정 표시 패널표면 및 편광판을 보호하기 위해 보호부와의 사이에 스페이서를 개재시킴으로써 액정 표시 패널과 보호부 사이에 공극이 형성되어 있다. 그러나 액정 표시 패널과 보호부사이의 공극의 존재에 의해 광의 산란이 일어나고, 그것에서 기인하여 콘트라스트나 휘도가 저하되고, 또 공극의 존재는 표시 장치의 박형화에 방해가 된다. 이와 같은 문제를 감안하여, 액정 표시 패널과 보호부 사이의 공극에 가시광 투과율이 높은 수지를 충전하는 것이 제안되어 있다(특허문헌 1).

[0003] 그러나 충전된 수지의 경화 수축시에, 수지 경화물에 발생하는 내부 응력에 의해, 혹은 환경 온도의 변동에 의해 보호부에 휨이 발생하는 경우, 보호부가 휨으로써 화상 표시부에 가해지는 외부 응력에 의해 발생하는 표시 불균일과 수지 경화물의 박리현상이 문제되고 있었다.

[0004] 이를 해결하기 위하여 점탄성체로서 고무계 중합체나 아크릴계 중합체가 대두되었다. 고무계 중합체나 아크릴계 중합체는 시트나 필름 혹은 점착제나 완충재 등으로 널리 사용되고 있다. 예를 들어 천연 고무나 합성 고무의 엘라스토머 재료에 점착 부여제 등의 다양한 첨가제를 배합한 고무계 점착제는, 피착체 선택성이 비교적 작고, 아크릴계 점착제에서는 점착성을 얻는 것이 어려운 비극성의 플라스틱(예를 들어, 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지)에도 양호한 점착성을 얻을 수 있는 특징을 갖는다. 한편, 아크릴계 점착제는, 고무계

중합체에 비하면 금속 등의 비교적 극성이 높다고 판단되는 피착체에 대한 점착성이 우수하고, 또한 투명성, 내구성, 내열성 등의 점에서 고무계 점착제보다 유리하다.

- [0005] 이와 같이, 고무계 점착제와 아크릴계 점착제에는 일장일단이 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위해, 고무계 점착제와 아크릴계 점착제의 특징점을 겸비하는 점착제가 요망되고 있다. 예를 들어, 고무계 점탄성체와 아크릴 중합체를 블렌드한 점착제가 알려져 있다. 이러한 블렌드 점착제를 사용하면 아크릴계 점착제로는 점착하기 어려운 피착체에 대하여 점착성을 개량할 수 있기는 하지만, 이러한 블렌드 점착제로는 고무계 점탄성체와 아크릴 중합체의 상용성이 부족하기 때문에 마이크로 상 분리된 점착제로 되어 있어, 투명성이 충분하지 않거나, 피착체에 대한 오염, 제조로부터 장기 보존시의 성능 변화 등의 우려가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 10-109904

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상기 언급된 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 아크릴계 엘라스토머 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 단량체의 혼합물, 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 이상의 단량체, 및 아크릴계 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은, 또한 부재의 제작 시에 유기 용제 등의 환경 부하가 있는 휘발성 성분을 필요로 하지 않으며, 엘라스토머가 아크릴과 혼합되어 중합체층에 있어서 엘라스토머의 분포를 제어할 수 있고, 또한 방사선을 이용하여 가교구조를 형성함으로써 탄성과 신율이 우수한 점탄성 부재를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은, 화상 표시부와 보호부 사이의 공극에 충전되어 경화시킨 수지 경화물에 대해, 그 연신률과 보호부에 대한 밀착력을 조정함으로써 상기 서술한 문제점을 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 화상 표시장치를 완성시켰다. 또한, 수지 경화물의 경화 전의 수지 조성물에 대해서는, 그것이 경화될 때에 축적되는 내부 응력이, 경화 후의 연신률과 보호부에 대한 밀착력을 규정함으로써 조정가능한 것을 감안하여, 화상 표시부와 보호부 사이에 충전하기 위한 본 발명의 수지 조성물을 완성시켰다.
- [0010] 본 발명은 아크릴계 엘라스토머 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 단량체의 혼합물; 상기 혼합물의 고형분 100 중량부에 대하여 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 이상의 단량체 1 ~ 30 중량부; 및 아크릴계 가교제 0.01 ~ 1 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 제공한다.
- [0011] 본 발명에서 상기 혼합물은 아크릴계 엘라스토머 0.5~10 중량% 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 단량체 90~99.5중량%인 것이 좋다.
- [0012] 상기 비닐계 단량체는 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 관능성 아크릴계 단량체는 (메타)아크릴산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레인산, 말레인산 무수물, 푸마르산, 아크릴 아미드, N-비닐 피롤리돈, 및 N-비닐 카프로락탐으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0013] 상기 아크릴계 가교제는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(PETA), 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA), 1,2-에틸렌글리콜디아크릴레이트, 및 1,12-도데칸디올아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상을 선택할 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 조성물은 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 1~20 중량부를 더 포함할 수 있다.

- [0015] 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 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-에틸부틸(메타)아크릴레이트로 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 및 이소노닐(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상을 선택할 수 있다.
- [0016] 또한 본 발명은, a) 박리성 기재 표면에 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 도포 한 후 건조하는 단계; b) 상기 박리성 기재 표면에 형성된 탄성수지층을 기재 필름 표면에 전사하는 단계; 및 c) 기재 표면 위에 전자선을 조사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 점착 시트 제조방법을 제공한다.
- [0017] 이때, 상기 c)는 기재표면 위에 100 KeV ~ 300 KeV 범위내의 전압을 텅스텐 필라멘트에 인가하여 10 KGy ~ 200 KGy의 조사선량의 전자선을 조사하는 단계를 포함한다.
- [0018] 또한 본 발명은, (1) 박리성 기재에 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 도포한 후 건조하여 점착층을 형성하는 단계; (2) 박리성 기재에 상기 점착층을 합판하는 단계; 및 (3) 탄성수지가 합판된 단면 또는 양면에 전자선을 조사하는 단계;를 포함하는 탄성수지시트의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 이때, 상기 (3)은 탄성수지가 합판된 단면 또는 양면에 100keV~300KeV 범위내의 전압을 텅스텐 필라멘트에 인가하여 10kGy~200kGy의 조사선량의 전자선을 조사하는 단계를 포함한다.
- [0020] 본 발명에 따른 탄성수지시트는 액정 셀의 일면 또는 양면에 위치하여 접합되는 것을 특징으로 하며, 이렇게 제조된 액정패널을 포함하는 액정표시장치는 본발명의 범위에 포함된다.
- [0021] 또한 화상 표시부와, 그 화상 표시부 상에 배치된 투광성의 보호부를 갖는 화상 표시 장치로서, 화상 표시부와 보호부 사이에 본 발명에 따른 탄성수지시트층이 개재되고, 상기 탄성수지시트층은 가시광 영역의 투과율이 96 % 이상; 점착력이 1000 gf/inch 이상; 연신률이 25 ℃ 에서 700 % 이상 또는 80 ℃ 에서 400 % 이상; 및 보호부에 대한 밀착력이 25 ℃ 에서 0.4 N/cm 이상 또는 80 ℃ 에서 0.3 N/cm 이상;인 화상 표시장치도 본 발명의 범위에 포함된다.

발명의 효과

- [0022] 이러한 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물은 상용성이 우수하고 탄성 및 신장율이 우수한 조성물을 방사선을 이용한 가교구조물을 제공하며, 보호부와 화상 표시부 사이의 수지 조성물의 경화수축에 의해 발생하는 내부 응력이나, 보호부가 휨으로써 화상 표시부에 가해지는 외부 응력에 의해 발생하는 표시 불균일과 수지 경화물의 박리가 억제된 화상 표시 장치, 그리고 그러한 수지 경화물을 부여하는 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0023] 구체적으로 본발명의 탄성수지는 엘라스토머와 아크릴계의 장단점을 조합시켜 외관이 투명하고 탄성과 신율이 우수한 탄성수지 조성물으로써 유기용제등의 환경 부하가 있는 휘발성 성분을 필요로 하지 않고, 전자선을 이용하여 숙성기간이 필요하지 않아 수조에서 수분으로 경화가 가능한 탄성수지 조성물을 얻을 수 있다. 또 한 본 발명의 조성물을 이용하여 화상 표시 장치에 의하면, 화상 표시부와 보호부 사이에 존재하는 수지 경화물로서 특정한 수치 이상의 연신률과 보호부에 대한 밀착력을 갖는 것을 사용하므로, 수지 경화물의 경화 수축에 의해 발생하는 내부 응력을 경감시켜, 수지 경화물을 보호부가 휘는 것에 추종시킬 수 있으므로, 표시 불량이나 수지 경화물의 보호부로부터의 박리를 크게 억제할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 수지 조성물의 굴절률을, 종래의 액정 표시 패널과 보호부 사이에 형성되어 있는 공극에 비해 화상 표시부의 구성 패널이나 보호부의 구성 패널의 굴절률에 가까운 수치로 조정할 수 있다. 이것은, 성분의 선택이나 양의 조정에 의해 실시할 수 있다. 그러한 경우, 보호부와 수지 경화물의 계면이나 수지 경화물과 화상 표시부의 계면에서의 광의 반사를 억제할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 화상 표시 장치에 의하면, 표시 불량이 없는 고휘도 및 고콘트라스트 표시가 가능해진다.
- [0025] 특히, 화상 표시부가 액정 표시 패널인 경우에는, 액정 재료의 배향 호트러짐 등의 표시 불량을 확실하게 방지하여 고품위 표시를 실시할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 화상 표시 장치에 의하면, 화상 표시부와 보호부 사이에 수지 경화물이 개재되므로, 충격에 강해진다.
- [0027] 추가로, 본 발명의 화상 표시 장치에 의하면, 화상 표시부와 보호부 사이에 공극을 형성한 종래예에 비하여 박형인 화상 표시 장치가 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명은 엘라스토머 및 C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체의 혼합물; 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 이상의 단량체; 및 아크릴계 가교제; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 제공한다.
- [0029] 보다 구체적으로 본 발명은 아크릴계 엘라스토머 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 단량체의 혼합물; 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체에서 선택된 하나 이상의 단량체; 및 아크릴계 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 제공한다.
- [0030] 상기 엘라스토머는, 고무 탄성을 발휘하는 엘라스토머이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 천연 고무(NR), 그라프트 천연 고무, 이소프렌 고무(IR), 부타디엔 고무(BR), 클로로프렌 고무(CR), 니트릴부틸 고무(NBR), 스티렌부타디엔 고무(SBR), 부틸 고무(IIR), 에틸렌프로필렌 고무(EPDM), 폴리이소부틸렌 등의 천연 고무 또는 합성 고무; 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 폴리부텐, 염소화 폴리에틸렌 등의 올레핀계 엘라스토머; 스티렌-부타디엔 멀티 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌 멀티 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌부틸렌 멀티 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌프로필렌 멀티 블록 공중합체(SEPS) 및 그들의 수소 첨가물 등의 스티렌계 엘라스토머; 폴리에스테르계 엘라스토머; 폴리아미드계 엘라스토머; 폴리우레탄계 엘라스토머; 아크릴계 엘라스토머; 및 실리콘계 엘라스토머 등을 들 수 있다. 또한, 엘라스토머는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 아크릴계 엘라스토머가 가장 바람직하다.
- [0031] 상기 아크릴계 엘라스토머는 2-에틸헥실 아크릴레이트에 녹여 사용하였다.
- [0032] 상기 아크릴계 엘라스토머의 사용량은 특별히 제한되지 않으나, 상기 혼합물에 대하여 0.5~10중량%, 바람직하게는 1~8중량%, 더욱 바람직하게는 5~8중량%가 되는 범위로부터 선택할 수 있다. 10중량%를 초과하면, 점탄성 수지의 점도가 현저하게 증가되어 샘플제작이 곤란해지는 경우나 제작 후의 점탄성 수치에서 강도의 문제가 발생하는 경우가 있다. 또한, 0.5중량% 미만이면 엘라스토머 함유 중합체층 탄성 및 신율의 물성 저하의 원인이 되어 엘라스토머가 원래 갖는 성질을 발현하는 것이 곤란해질 우려가 있다.
- [0033] 상기 C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트 단량체는 점착력을 제공하는 단량체로서, 유리전이온도가 -70~130℃인 보다 바람직하게는 C4~C14의 알킬기를 갖는 것이 좋다. 탄소수가 상기 범위를 벗어날 경우 유리전이온도가 높아지거나 점착성의 조절이 어렵기 때문에 바람직하지 않다.
- [0034] 상기 C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트 등이 있으며 이들 단량체는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 바람직하게는 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 좋다.
- [0035] 상기 C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 상기 혼합물의 90~99.5중량%를 포함한다. 90 중량% 미만일 경우 엘라스토머를 충분히 녹일 수 없으며 점도가 너무 높아 작업성이 나쁘고 점착성이 저하되어 점착제로서의 물성을 나타내지 못하며, 99.5 중량%를 초과할 경우 엘라스토머의 탄성과 신율이 저하된다.
- [0036] 또한, 아크릴계 엘라스토머가 함유된 혼합물은 공중합성 단량체를 추가로 더 포함할 수 있다. 아크릴계 엘라스토머의 종류는 크게 제한되지는 않으나, 본 발명의 실시예에서는 상용화된 XF-5160 : TOPHEX Coporation (Acryl rubber)을 사용하였으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명에 따른 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체는 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레인산, 말레인산 무수물, 푸마르산, 아크릴 아미드, N-비닐 피롤리돈, 및 N-비닐 카프로락탐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0038] 상기 비닐계 단량체 및 관능성 아크릴계 단량체의 사용량은 얻어지는 점탄성 수지의 목적, 용도에 따라 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어, 유리나 플라스틱 용기 등에 대한 밀착성이 요구되는 용도로 사용하는 경우, 상기 혼합물 100 중량부에 대하여 1~30중량부를 사용하며, 보다 바람직하게는 1~10중량부이다. 30중량부를 초과하면,

예를 들어 엘라스토머 함유 중합체층이 너무 단단해져, 밀착성이 저하될 우려가 있다. 또한, 1 중량부 미만이면, 엘라스토머 함유 중합체층의 응집력이 저하되어, 높은 전단력을 얻을 수 없을 우려나, 표면의 끈적임이 너무 강해져 점탄성 수지로서 취급하기 어려워질 우려가 있다.

[0039] 본 발명에 따른 아크릴계 가교제는 가교구조를 형성하는 역할을 한다. 본 발명에 따른 아크릴계 가교제는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(PETA), 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA), 1,2-에틸렌글리콜디아크릴레이트, 및 1,12-도데칸디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하며, 바람직하게는 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 좋다.

[0040] 상기 아크릴계 가교제의 사용량은, 얻어지는 점탄성 수지의 목적, 용도에 따라 적절히 조정할 수 있지만, 예를 들어, 유리나 플라스틱 용기 등에 대한 밀착성이나 점착성이 요구되는 용도로 사용하는 경우, 상기 혼합물 100 중량부에 대하여 0.01~2중량부이며 바람직하게는 0.01~1중량부이다. 2중량부를 초과하면, 응집력이 너무 높아지고, 엘라스토머 함유 중합체층이 너무 단단해져, 밀착성이 저하될 우려가 있다. 또한, 0.01중량부 미만이면 엘라스토머 편재 중합체층의 응집력이 저하되어 표면의 끈적임이 너무 강해져 점탄성 부재로서 취급하기 어려워질 우려가 있다.

[0041] 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물은 (메타)아크릴산 에스테르 단량체를 더 포함할 수 있다.

[0042] 상기 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 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-에틸부틸(메타)아크릴레이트로 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 및 이소노닐(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상을 선택할 수 있다.

[0043] (메타)아크릴산 에스테르 단량체의 사용량은, 크게 제한적이지 않지만 상기 혼합물 100중량부에 대하여 1~20중량부이며, 바람직하게는 1~10중량부이다. 1중량부 미만이면 피착체에 충분한 접착력이 발현되지 못하여 접착불량의 원인이 되며, 20중량부 초과이면 공중합체의 유연성 감소로 인하여 탄성과 신율이 저하된다.

[0044] 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물은 활성에너지선의 조사나 열에 의해 중합이 발생하고 경화되어 경화층을 형성하며 열중합 개시제나 광중합 개시제(광개시제) 등의 중합 개시제를 사용한 경화 반응을 할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물은 엘라스토머가 층 내에서 혼화된 구조를 유지하며 경화시킬 수 있어, 엘라스토머 함유 중합체층을 쉽게 형성할 수 있다. 본 발명에서는 전자선에 의해 개시제가 없어도 경화반응이 진행되므로 사용하지 않았다.

[0046] 본 발명은, 활성에너지선에 의한 경화 반응을 이용해도 된다. 이러한 활성 에너지선으로서는, 예를 들어 α선, β선, γ선, 중성자선, 전자선 등의 전리성 방사선이나, 자외선 등을 들 수 있고, 특히 전자선이 바람직하다. 또한, 활성 에너지선의 조사 에너지, 조사 시간, 조사 방법 등은 엘라스토머 함유 중합성 조성물층을 경화시켜 엘라스토머 함유 중합체층을 형성할 수 있는 한, 특별히 제한되지는 않는다.

[0047] 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 도포하여 코팅층을 형성하는 방법은, 예를 들어 관용의 코터(예를 들어, 콤팩트 롤 코터, 다이롤 코터, 그라비아 롤 코터, 리버스 롤 코터, 키스 롤 코터, 딥 롤 코터, 바 코터, 나이프 코터, 스프레이 코터, 디스펜서등)를 사용할 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물의 경화후의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 1 내지 2000μm(바람직하게는 2 내지 1000μm, 더욱 바람직하게는 5 내지 200μm)의 범위로부터 선택할 수 있다. 또한 상기 코팅층은 단층, 적층 중 어떠한 형태를 갖고 있어도 된다.

[0049] 본 발명은, a) 박리성 기재 표면에 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 도포 한 후 건조하는 단계; b) 상기 박리성 기재 표면에 형성된 탄성수지층을 기재 필름 표면에 전사하는 단계; 및 c) 기재표면 위에 전자선을 조사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 점착 시트 제조방법을 제공한다.

[0050] 또한 본 발명은, (1) 박리성 기재에 본 발명에 따른 전자선 경화형 아크릴계 탄성수지 조성물을 도포한 후 건조하여 점착층을 형성하는 단계; (2) 박리성 기재에 상기 점착층을 합판하는 단계; 및 (3) 탄성수지가 합판된 단

면 또는 양면에 전자선을 조사하는 단계;를 포함하는 탄성수지시트의 제조방법을 제공한다.

[0051] 본 발명에 따른 탄성수지시트는 액정 셀의 일면 또는 양면에 위치하여 접합되는 것을 특징으로 하며, 이렇게 제조된 액정패널을 포함하는 액정표시장치는 본발명의 범위에 포함된다.

[0052] 또한 화상 표시부와, 그 화상 표시부 상에 배치된 투광성의 보호부를 갖는 화상 표시 장치로서, 화상 표시부와 보호부 사이에 본 발명에 따른 탄성수지시트층이 개재되고, 상기 탄성수지시트층은 가시광 영역의 투과율이 96 % 이상; 점착력이 1000 gf/inch 이상; 연신률이 25 ℃ 에서 700 % 이상 또는 80 ℃ 에서 400 % 이상; 및 보호부에 대한 밀착력이 25 ℃ 에서 0.4 N/cm 이상 또는 80 ℃ 에서 0.3 N/cm 이상;인 화상 표시장치도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0053] 하기의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하며, 하기 실시예는 본 발명의 일예일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] [실시예 1]

[0055] 2-에틸헥실아크릴레이트 94중량%, 아크릴계 엘라스토머(상품명 TOHPE:XF-5160) 6 중량%를 첨가하고, 40℃에서 12시간 교반하여 XF-5160 를 완전히 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 그 후, 실온(25℃)까지 냉각하고, 상기 혼합물 100중량부에 아크릴산 5중량부를 첨가하고 디펜타에리쓰리톨헥사아크릴레이트(DPHA:미원상사) 0.5중량부를 첨가하고, 균일해질 때까지 교반하여 실시예 1의 조성물을 얻었다.

[0056] 상기 실시예 1의 조성물을 80 μ m의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)의 일면에 100 μ m의 두께로 코팅하여 전자선을 조사하여 경화시킨 균일한 점착층을 갖는 점착시트를 제조하였다.

[0057] 상기 시편의 점착력, 연신율, 투과율, 저장탄성을 및 밀착성을 평가하여 표 1에 기재하였다.

[0058] 시편의 평가방법은 다음과 같다.

[0059] 1. 점착력

[0060] 상기 시편을 노출시켜 23℃의 분위기 하에서 파착체에 5kg 롤러, 1왕복의 조건에서 압착하고, 23℃에서 30분간 에이징한 후, 23℃의 분위기 하에서 인장시험기(상품명 Top tack 2000)를 사용하여 인장속도 300mm/분, 180도의 박리 방향으로 파착체로부터 측정용 샘플을 박리함으로써 점착력으로서의 180도 박리 접착 강도를 측정했다.

[0061] 2. 연신율

[0062] 연신률은, 수지 조성물을 소정 두께가 되도록 몰드에 적하시키고, 이어서 전자선을 조사하여 경화시켜, 소정 크기 (예를 들어, 0.6 mm 두께, 10 mm 폭, 25 mm 길이) 로 커트하여 시료를 제조하고, 그것을 인장 시험기(텐실론, (주) 오리엔테크) 로 측정한 값이다. 그 조건은, 분위기 온도 25 ℃ 또는 80 ℃, 가중 5 Kgf, 인장 속도 5 mm/분, 연신률 (%) = $L / L_0 \times 100$ 으로 산출한다. 여기에서, L_0 은 기준 길이, L 은 파단할 때까지의 변위 길이이다.

[0063] 3. 투과율

[0064] 각 시료 (수지 경화물의 두께 100 μ m) 에 대해, 자외 가시 분광 광도계 (니혼 분광 (주) 제조 V-560) 에 의해 가시광 영역의 투과율을 측정하였다.

[0065] 4. 저장탄성을

[0066] 각 시료에 대해, 점탄성 측정 장치 (세이코 인스톨 (주) 제조 DMS6100) 를 사용하여, 측정 주파수 1 Hz 로 저장탄성률 (Pa)(25 ℃) 을 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0067] 5. 밀착성(JIS K 6854-1)

[0068] PET 필름에 수지 조성물을 200 μ m 두께가 되도록 도포하고, 그것을 PMMA 판에 부착하고, 전자선을 조사하여 경화시켜 시험편 (폭 2.5 cm) 으로 한다. 다음으로, PMMA 판으로부터 PET 필름과 함께 수지 조성물의 경화물을 90 도 방향으로, 분위기 온도 25 ℃ 또는 80 ℃ 에서 인장 시험기 (텐실론, (주) 오리엔테크) 를 사용하여 50mm/분의 속도로 벗겨낸다. 그 벗기기 위해 필요한 힘을 2.5 cm 로 나눈 값을 밀착력으로 한다.

[0069] [실시예 2]

[0070] 2-에틸헥실아크릴레이트 93중량%, 아크릴계 엘라스토머(상품명 TOHPE:XF-5160) 7 중량%를 첨가하고, 40℃에서

12시간 교반하여 XF-5160 를 완전히 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 그 후, 실온(25℃)까지 냉각하고, 상기 혼합물 100중량부에 아크릴산 5중량부를 첨가하고 디펜타에리쓰리톨헥사아크릴레이트(DPHA:미원상사) 0.5중량부를 첨가하고, 균일해질 때까지 교반한 조성물을 실시예 1의 방법으로 시편제작 및 물성을 평가하였다.

[실시예 3]

2-에틸헥실아크릴레이트 92중량%, 아크릴계 엘라스토머(상품명 TOHPE:XF-5160) 8중량%를 첨가하고, 40℃에서 12시간 교반하여 XF-5160 를 완전히 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 그 후, 실온(25℃)까지 냉각하고, 상기 혼합물 100중량부에 아크릴산 5중량부를 첨가하고 디펜타에리쓰리톨헥사아크릴레이트(DPHA:미원상사) 0.5중량부를 첨가하고, 균일해질 때까지 교반한 조성물을 실시예 1의 방법으로 시편제작 및 물성을 평가하였다.

[실시예 4]

2-에틸헥실아크릴레이트 93중량%, 아크릴계 엘라스토머(상품명 TOHPE:XF-5160) 7중량%를 첨가하고, 40℃에서 12시간 교반하여 XF-5160 를 완전히 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 그 후, 실온(25℃)까지 냉각하고, 상기 혼합물 100중량부에 아크릴산 7.5중량부를 첨가하고 디펜타에리쓰리톨헥사아크릴레이트(DPHA:미원상사) 0.5중량부를 첨가하고, 균일해질 때까지 교반한 조성물을 실시예 1의 방법으로 시편제작 및 물성을 평가하였다.

[실시예 5]

2-에틸헥실아크릴레이트 93중량%, 아크릴계 엘라스토머(상품명 TOHPE:XF-5160) 7중량%를 첨가하고, 40℃에서 12시간 교반하여 XF-5160 를 완전히 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 그 후, 실온(25℃)까지 냉각하고, 상기 혼합물 100중량부에 아크릴산 10.0중량부를 첨가하고 디펜타에리쓰리톨헥사아크릴레이트(DPHA:미원상사) 0.5중량부를 첨가하고, 균일해질 때까지 교반한 조성물을 실시예 1의 방법으로 시편제작 및 물성을 평가하였다.

[실시예 6]

아크릴산을 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트로 변경한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 제조하여 시편제작 및 물성을 평가하였다.

[비교예 1]

아크릴산을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 제조하여 시편제작 및 물성을 평가하였다.

[비교예 2]

디펜타에리쓰리톨헥사아크릴레이트 대신에 지방족우레탄 아크릴레이트(PU610)로 변경한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 제조하여 시편제작 및 물성을 평가하였다.

얻어진 결과를 표 1 에 나타낸다.

[표 1]

성분(질량부)	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예1	비교예2
XF-5160	6	7	8	7	7	7	7	7
2-EHA	94	93	92	93	93	93	93	93
AA	5	5	5	7.5	10			10
2-HEMA						10		
DPHA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
PU610								0.3
물성 평가 결과								
점착력 (gf/inch)	1500	1600	1530	2200	2000	1130	500	760
연신율(%) 25℃	800	910	880	900	840	810	870	720
연신율(%) 80℃	520	640	580	630	600	530	280	250
투과율(%)	98	99	98	98	98	96	97	95
저장탄성율(Pa) 25℃	3.5×10^3	3.5×10^4	3.5×10^4	1.0×10^5	1.5×10^5	1.0×10^4	1.0×10^4	1.0×10^3
밀착력(N/cm) 25℃	1.6	1.8	1.5	3.6	3.0	1.5	0.4	1.3
밀착력(N/cm) 80℃	1.4	1.5	1.2	2.7	2.4	0.4	0.1	0.5

주)

[0085]

[0086]

* XF-5160 : TOPHEX Coporation (Acryl rubber)

[0087]

* 2-EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate)

[0088]

* AA: 아크릴산(acrylic acid)

[0089]

*2-HEMA : 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트(2-hydroxy ethylmethacrylate)

[0090]

* DPHA : 미원상사(디펜타에리쓰리톨헥사 아크릴레이트)

[0091]

* PU610 : 미원상사(Aliphatic urethane hexaacrylate)