



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월20일
 (11) 등록번호 10-0830814
 (24) 등록일자 2008년05월13일

(51) Int. Cl.

C09J 133/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0097159
 (22) 출원일자 2005년10월14일
 심사청구일자 2006년10월17일
 (65) 공개번호 10-2007-0041238
 (43) 공개일자 2007년04월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005206776 A
 JP2003105292 A
 JP2000129235 A
 KR100165527 B1

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

조현주

경남 김해시 부원동 63-2

김장순

대전 유성구 어은동 한빛아파트 109-601

장석기

대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트
 106-701

(74) 대리인

조인제

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 조한솔

(54) 아크릴계 점착제 조성물

(57) 요약

본 발명은 아크릴계 점착제 조성물에 관한 것으로, 특히 아크릴계 공중합체, 친수성 착체화합물, 및 소수성 착체 화합물을 포함함으로써 편광판의 표면상태(친수성 또는 소수성)에 상관없이 정전기 발생을 충분히 억제하여 대전 방지능이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 내구신뢰성, 투명성, 박리력 등을 변화시키지 않는 아크릴계 점착제 조성 물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 아크릴계 공중합체;
- b) 친수성 착체화합물; 및
- c) 소수성 착체화합물

을 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

- a) 아크릴계 공중합체 100 중량부;
- b) 친수성 착체화합물 0.01 내지 10 중량부; 및
- c) 소수성 착체화합물 0.01 내지 10 중량부

를 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a)의 아크릴계 공중합체가 i) 탄소수 1~12의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 90~99.9 중량%와 ii) 가교가능한 관능기를 가지는 비닐계 단량체 및/또는 아크릴계 단량체 0.1 내지 10 중량%를 공중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 i)의 탄소수 1~12의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체가 부틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸메타아크릴레이트, n-테트라데실메타아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 및 2-에틸부틸(메타)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 i)의 탄소수 1~12의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체가 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 스티렌, 및 아크릴로니트릴로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 공단량체(co-monomer)와 혼합하여 사용되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 ii)의 가교가능한 관능기를 가지는 비닐계 단량체 및/또는 아크릴계 단량체가 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, 말레인산, 푸마르산, 아크릴 아마이드, N-비닐 피롤리돈, 및 N-비닐 카프로락탐으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b)의 친수성 착체화합물이 분자 구조 중에 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물과 친수성 음이온을 가지는 이온화합물로 구성되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물이 메틸렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 및 부틸렌 옥사이드로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 반복단위를 가지는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물의 중량평균분자량이 100 내지 10,000인 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 친수성 음이온을 가지는 이온화합물이 ClO_4^- , Cl^- , Br^- , BI^- , F^- , N_3^- , CH_3CO_2^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , 또는 NO_3^- 인 음이온과 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 또는 세슘인 양이온으로 구성되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물과 친수성 음이온을 가지는 화합물이 $[\text{M}^+]/[\text{RO}] = 1/1$ 내지 $1/100$ (여기서, $[\text{M}^+]$ 은 이온화합물의 몰농도이고, $[\text{RO}]$ 는 알킬렌 옥사이드기 반복단위의 몰농도이다)의 몰비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 c)의 소수성 착체화합물이 소수성 음이온을 가지는 무기 및 유기 이온화합물인 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 소수성 착체화합물이 CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^{2-}$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{CO})^{2-}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)^{2-}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})^{2-}$, $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)^{2-}$, 또는 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^{3-}$ 인 소수성 음이온과 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 또는 세슘인 양이온으로 구성되는 무기 이온화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 무기 이온화합물이 옥살레이트, 다가 산기, 디아민, 및 아세틸 케톤기로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속 양이온과 착체를 형성할 수 있는 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 소수성 착체화합물이 $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)^{2-}$, $N(CF_3CO)^{2-}$, $N(C_2F_5SO_2)^{2-}$, $N(C_2F_5CO)^{2-}$, $N(C_4F_9SO_2)^{2-}$, 또는 $C(CF_3SO_2)^{3-}$ 인 소수성 음이온과 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 티아졸륨, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 또는 4급 암모늄인 양이온으로 구성되는 유기 이온화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 점착제 조성물이 가교제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 가교제가 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아지리딘계 화합물, 및 금속 킬레이트계 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 가교제가 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 아크릴계 점착제 조성물이 점착부여수지, 아크릴계 저분자량 물질, 에폭시 레진, 경화제, 자외선안정제, 산화방지제, 조색제, 보강제, 충전제, 소포제, 계면활성제, 가소제, 발포제, 및 유기염으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 점착제 조성물이 산업용 시트, 보호필름, 클리닝 시트, 반사시트, 구조용 점착시트, 사진용 점착시트, 차선표시용 점착시트, 광학용 점착제품, 전자부품용 점착제, 다층구조의 라미네이트 제품, 의료용 패치, 또는 가열활성 점착제(heat activated pressure sensitive adhesives)에 적용되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항 기재의 아크릴계 점착제 조성물을 기재층의 일면 또는 양면의 점착제층에 포함하는 것을 특징으로 하는 보호필름.

청구항 22

제21항 기재의 보호필름이 첨부된 평광판을 액정 셀의 일면 또는 양면에 접합한 액정패널을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 아크릴계 점착제 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 편광판의 표면상태(친수성 또는 소수성)에 상관없이 정전기 발생을 충분히 억제하여 대전방지능이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 내구신뢰성, 투명성, 박리력 등을 변화시키지 않는 아크릴계 점착제 조성물에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 정전기는 두 개의 다른 물체를 마찰시킬 때 발생하는 마찰대전, 서로 밀착된 물체가 떨어질 때 발생하는 박리대전 등이 있고, 발생한 정전기에 의해서 먼지 등의 이물 흡입, 디바이스의 정전파괴, 측정기기의 오작동, 화재 등을 야기시킬 수 있다. 특히, 근래에는 모바일 타입의 컴퓨터의 보급, 액정 TV, 휴대전화의 대기능에 의한 시장의 확대 등 액정 디스플레이의 수요는 현저한 성장을 보이고 있고, 각 부속장치가 집적화되어 정전기에 취약해져 정전기 발생 억제가 중요시되고 있다.
- <3> 액정표시장치의 수요 증가에 의해 편광판과 같은 광학특성을 지닌 필름의 수요가 급증하고 있으며, 수요의 증가로 인하여 액정 디스플레이 생산 공정 속도의 고속화가 요구되어지고 있다. 또한, 주요 액정 디스플레이 제조회사들은 지금까지 20 인치 이하의 소형 패널 생산에 주력해 왔지만, 최근 신기술을 적극 활용하여 제품 범위를 20 인치 이상의 대형 사이즈로 급격히 확대해 나가고 있는 실정이다.
- <4> 근래에는 편광판의 표면처리를 다양한 방식으로 실시하고 있다. 편광판의 표면처리에는 눈부심 방지층, 저굴절층 및/또는 고굴절층, 방오층 등이 있으며, 각각은 서로 다른 표면조도와 표면에너지를 갖는다. 일반적으로 눈부심 방지층은 바인더로 아크릴 수지와 마이크로 크기의 무기입자를 혼합한 후 코팅 공정을 거쳐서 제작되고, 주로 사용되는 무기입자는 마이크로 크기의 실리카이기 때문에 트리아세틸 셀룰로오스층 자체보다 표면조도가 거칠어 보호필름 부착시 점착제의 젖는 성질이 중요시되고 있다. 또한, 아크릴계 수지 바인더에 의한 낮은 표면에너지에 의해서 트리아세틸 셀룰로오스층 자체보다 소수성을 나타낸다.
- <5> 현재 편광판 제조공정이 고속화되면서 편광판 보호필름 박리시 기존 공정에서는 발생되지 않던 정전기에 의한 TFT IC 소자 파괴 현상이 발생하여 액정 디스플레이 패널의 불량률을 유발하게 된다. 일반적으로 편광판의 박리 표면에서 0.7 kV 이상의 박리 대전압 발생시 TFT IC 소자 파괴 현상이 발생한다고 알려져 있다.
- <6> 상기와 같은 정전기 발생을 막기 위하여 편광판의 외면 또는 보호필름 기재층의 외면에 대전방지층을 형성하는 방법이 있으나, 그 효과가 미미하고 정전기 발생을 원천적으로 억제시키지 못하였다. 따라서, 정전기 발생을 근본적으로 억제하기 위해서는 점착제층에 대전방지기능을 부여할 필요가 있다.
- <7> 이와 같이 점착제층에 대전방지기능을 부여하기 위한 종래기술로는 도전성 금속 분말이나 탄소 입자와 같은 전도성 성분을 갖는 물질을 첨가하는 방법, 계면활성제 형태의 이온성 또는 비이온성 물질을 첨가하는 방법 등이 있다. 그러나, 상기 도전성 금속 분말 또는 탄소 입자를 첨가하는 방법은 대전방지기능을 부여하기 위해서 과량의 도전성 금속 분말이나 탄소 입자를 사용하여야 하기 때문에 투명성이 저하된다는 문제점이 있다. 또한, 계면활성제 형태의 이온성 또는 비이온성 물질을 첨가하는 방법은 습도의 영향을 받기 쉽고, 점착제 표면으로의 이행성에 의해 점착 물성이 저하된다는 문제점이 있다.
- <8> 상기와 같은 기술 이외에 보호필름 박리 공정 중에 제전장치를 설치하여 정전기를 제거할 수도 있지만, 제전능력의 한계와 공정속도가 낮아져 생산성이 저하된다는 문제점이 있다.
- <9> 구체적으로, 대한민국 공개특허 제2004-0030919호는 5 중량% 이상의 유기염을 첨가하여 감압성 점착제를 제조하고, $10^{13} \Omega/\square$ 이하의 점착제 표면 비저항을 얻는 방식에 의해 대전방지 효과를 부여하고자 하였다. 그러나, 상기 방법은 고가의 유기염을 사용하고 표면저항만을 감소시킴으로써 박리시 발생하는 정전기에 의한 정전압 변화를 예측하지 못한다는 문제점이 있다.
- <10> 일본공개특허공보 제2004-287199호는 수산기를 가지는 이온 도전성 폴리머를 첨가하여 대전방지성능을 부여하고자 하였으나, 일반적인 가교제(이소시아네이트)와 반응하여 점착 물성과 유변 물성이 변하고, 이에 따라 대전방지 능력 및 점착 물성을 제어하기 어렵다는 문제점이 있었다.
- <11> 또한, 일본공개특허공보 평6-128539호는 폴리에테르 폴리올 화합물과 1 종 이상의 알칼리 금속염을 배합하여 대전방지성능을 부여하고자 하였으나, 이 방법은 가교제가 이소시아네이트인 경우 가교도에 영향을 줄 수 있으며, 뿐만 아니라 에테르 결합, 즉 에틸렌 옥사이드의 친수성 때문에 표면이행하여 점착물성을 저하시킬 수 있다는

문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <12> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 편광판의 표면상태(친수성 또는 소수성)에 상관없이 정전기 발생을 충분히 억제하여 대전방지능이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 내구신뢰성, 투명성, 박리력 등을 변화시키지 않는 아크릴계 점착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <13> 본 발명의 다른 목적은 상용성이 우수하고, 동시에 내구신뢰성, 투명성, 박리력 등을 변화시키지 않으면서 정전기 발생을 충분히 억제하여 대전방지능이 우수한 아크릴계 점착제 조성물, 상기 아크릴계 점착제 조성물이 적용된 보호필름, 및 액정표시소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- <15> a) 아크릴계 공중합체;
- <16> b) 친수성 착체화합물; 및
- <17> c) 소수성 착체화합물
- <18> 을 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 점착제 조성물을 제공한다.
- <19> 또한 본 발명은 상기 아크릴계 점착제 조성물을 기재층의 일면 또는 양면의 점착제층에 포함하는 것을 특징으로 하는 보호필름을 제공한다.
- <20> 또한 본 발명은 상기 보호필름이 첨부된 편광판을 액정 셀의 일면 또는 양면에 접합한 액정패널을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시소자를 제공한다.
- <21> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <22> 본 발명자들은 아크릴 점착제와 상용성이 우수하고, 각기 성질이 다른 착체화합물을 동시에 아크릴계 점착제에 사용한 결과, 피착되는 광학부재의 표면특성에 상관없이 정전기 발생을 충분히 억제할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.
- <23> 본 발명의 아크릴계 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체, 친수성 착체화합물, 및 소수성 착체화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <24> 본 발명에 사용되는 상기 a)의 아크릴계 공중합체는 당업계에서 통상 점착제로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 그 예로는 i) 탄소수 1~12의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 90~99.9 중량%와 ii) 가교가능한 관능기를 가지는 비닐계 단량체 및/또는 아크릴계 단량체 0.1 내지 10 중량%를 공중합한 공중합체를 사용할 수 있다.
- <25> 상기 i)의 탄소수 1~12의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 아크릴산(또는 메타크릴산)의 탄소수가 1~12인 알킬 에스테르를 사용할 수 있으며, 구체적으로 부틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸메타아크릴레이트, n-테트라데실메타아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 또는 2-에틸부틸(메타)아크릴레이트 등을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- <26> 상기와 같은 탄소수 1~12의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 아크릴계 공중합체에 점착력과 응집력을 부여하기 위하여 높은 유리전이온도를 가지는 공단량체(co-monomer)와 공중합하여 사용할 수도 있다.
- <27> 상기 공단량체로는 통상의 공중합 가능한 비닐기를 가진 단량체라면 모두 사용할 수 있으며, 구체적으로 메틸아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 스티렌, 또는 아크릴로니트릴 등의 단량체를 사용할 수 있다. 상기 공단량체는 가교하지 않은 상태에서의 유리전이온도가 -130~50 ℃인 아크릴 점착수지면 모두 사용할 수 있다.
- <28> 상기 ii)의 가교가능한 관능기를 가지는 비닐계 단량체 및/또는 아크릴계 단량체는 가교제와 반응하여 고온 또

는 고습 조건에서 점착제의 응집력 파괴가 일어나지 않도록 화학결합에 의한 응집력 또는 점착강도를 부여하는 작용을 한다.

- <29> 상기 가교가능한 관능기를 가지는 비닐계 단량체 및/또는 아크릴계 단량체는 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 또는 2-하이드록시프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트와 같은 하이드록시기를 함유하는 단량체; (메타)아크릴산, 말레인산, 또는 푸마르산과 같은 카르복실기를 함유하는 단량체; 또는 아크릴 아미드, N-비닐 피롤리돈, 또는 N-비닐 카프로락탐과 같은 질소를 함유하는 단량체 등을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- <30> 상기 가교가능한 관능기를 가지는 비닐계 단량체 및/또는 아크릴계 단량체는 아크릴계 공중합체에 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 그 함량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 고온 또는 고습 조건에서 응집파괴가 일어나기 쉽다는 문제점이 있으며, 10 중량%를 초과할 경우에는 상용성이 감소되어 유통특성을 감소시킨다는 문제점이 있다.
- <31> 상기와 같은 성분으로 이루어지는 아크릴계 공중합체는 용액중합법, 광중합법, 벌크중합법, 서스펜션중합법, 또는 에멀전중합법 등의 통상의 방법으로 제조할 수 있으며, 특히 용액중합법으로 제조하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 중합온도는 50~140 ℃이고, 단량체가 균일하게 혼합된 상태에서 개시제를 혼합하는 것이 좋다.
- <32> 일반적으로 편광판 표면은 트리아세틸 셀룰로오즈층을 염기 용액 내에서 전처리한 후 그대로 사용하기도 하지만, 주로 표면처리를 하여 사용한다. 상기 표면처리의 예로는 형광등, 햇빛 등의 외광에 의한 눈부심 방지층이 있고, 이는 아크릴 수지와 마이크로 크기를 가지는 무기입자를 같이 사용함으로써 구현된다. 트리아세틸 셀룰로오즈층 자체는 전처리 공정에 의해서 친수성 표면을 가지는 반면 눈부심 방지층은 아크릴 수지와 실리카 등의 무기입자에 의해서 소수성 표면을 가지게 된다. 따라서, 이 두 표면은 서로 상반된 표면특성을 가지게 되고, 이와 같은 상반된 표면특성을 가지는 편광판에서 모두 대전방지능을 나타내는 것은 점착제 조성물의 필수 조건이다.
- <33> 따라서, 본 발명은 점착물성을 크게 저하시키지 않으면서 동시에 상기와 같은 상반된 표면특성을 나타내는 편광판에서 모두 대전방지능을 발현하기 위하여 b) 친수성 착체화합물과 c) 소수성 착체화합물을 각각 첨가하여 상기와 같은 목적을 달성하였다.
- <34> 본 발명에 사용되는 상기 b)의 친수성 착체화합물은 분자 구조 중에 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물과 친수성 음이온을 가지는 이온화합물로 구성된다.
- <35> 상기 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물은 메틸렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 또는 부틸렌 옥사이드 등의 반복단위를 단독 또는 2 종 이상 가지는 것을 사용할 수 있으며, 특히 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드기를 가지는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <36> 상기 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물은 중량평균분자량이 100 내지 10,000인 것이 바람직하며, 그 중량평균분자량이 100 미만일 경우에는 이온화합물과의 착체 형성 능력이 저하되어 대전방지성능이 부족하게 된다는 문제점이 있으며, 10,000을 초과할 경우에는 점착제의 유통 물성을 변화시킬 수 있다는 문제점이 있다.
- <37> 상기 친수성 음이온을 가지는 이온화합물은 친수성을 나타내는 음이온으로 ClO_4^- , Cl^- , Br^- , BI^- , F^- , N_3^- , CH_3CO_2^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , 또는 NO_3^- 등과 양이온으로 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 또는 세슘 등으로 이루어지는 화합물을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 상기 친수성 음이온을 가지는 이온화합물은 음이온이 ClO_4^- 이고, 양이온이 리튬 또는 나트륨인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <38> 상기와 같은 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물과 친수성 음이온을 가지는 화합물은 $[\text{M}^+]/[\text{RO}] = 1/1$ 내지 $1/100$ (여기서, $[\text{M}^+]$ 은 이온화합물의 몰농도이고, $[\text{RO}]$ 는 알킬렌 옥사이드기 반복단위의 몰농도이다)의 몰비율로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 알킬렌 옥사이드기를 가지는 화합물과 친수성 음이온을 가지는 화합물의 혼합비율이 1/1을 초과할 경우에는 과잉의 금속염이 첨가되어 대전방지성능에 방해가 된다는 문제점이 있으며, 1/100 미만일 경우에는 음이온의 농도가 낮아서 대전방지효과가 미미해진다는 문제점이 있다.
- <39> 상기 친수성 착체화합물은 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 그 함량이 0.1 중량부 미만일 경우에는 친수성 표면을 가지는 광학부재에 대한 대전방지성능이 저하될

수 있다는 문제점이 있으며, 10 중량부를 초과할 경우에는 점착 물성을 저하시킬 수 있다는 문제점이 있다.

- <40> 본 발명에 사용되는 상기 c)의 소수성 착체화합물은 소수성 음이온을 가지는 무기 및 유기 이온화합물을 사용할 수 있으며, 상기 소수성 음이온으로는 $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)^{2-}$, $N(CF_3CO)^{2-}$, $N(C_2F_5SO_2)^{2-}$, $N(C_2F_5CO)^{2-}$, $N(C_4F_9SO_2)^{2-}$, 또는 $C(CF_3SO_2)^{3-}$ 등이 있다.
- <41> 상기 소수성 착체화합물이 무기 이온화합물일 경우에는 양이온이 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 또는 세슘 등으로 이루어지는 것이 좋다. 상기 소수성 착체화합물이 무기 이온화합물일 경우에는 금속 양이온을 안정화시키기 위하여 금속 양이온과 착체를 형성할 수 있는 화합물을 첨가할 수도 있으며, 상기 금속 양이온과 착체를 형성할 수 있는 화합물은 옥살레이트, 다가 산기, 디아민, 또는 아세틸 케톤기 등의 관능기를 가지는 화합물을 사용할 수 있다.
- <42> 상기 소수성 착체화합물이 유기 이온화합물일 경우에는 양이온이 고리형 또는 비고리형 질소 오늄 양이온이나 4급 암모늄 양이온인 것이 좋다. 구체적으로 상기 질소 오늄 양이온은 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 티아졸륨, 옥사졸륨, 또는 트리아졸륨 등이 있다.
- <43> 상기와 같은 소수성 착체화합물은 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 그 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 소수성 표면을 가지는 광학부재에 대한 대전방지성능이 저하될 수 있다는 문제점이 있으며, 10 중량부를 초과할 경우에는 점착 물성을 저하시킬 수 있다는 문제점이 있다.
- <44> 상기와 같이 아크릴계 공중합체, 친수성 착체화합물, 및 소수성 착체화합물로 이루어지는 본 발명의 아크릴계 점착제 조성물은 가교제를 추가로 포함할 수 있다.
- <45> 상기 가교제는 사용량에 따라 점착제의 점착특성을 조절할 수 있으며, 카르복실기, 수산기 등과 반응하여 점착제의 응집력을 향상시키는 작용을 한다.
- <46> 상기 가교제는 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아지리딘계 화합물, 또는 금속 킬레이트계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 특히 이소시아네이트계 화합물을 사용하는 것이 좋다.
- <47> 구체적으로, 상기 이소시아네이트계 화합물은 툴리렌다이소시아네이트, 크실렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포름 다이소시아네이트, 테트라메틸크실렌다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트, 또는 이들의 트리메틸올프로판 등의 폴리올과의 반응물 등을 사용할 수 있다.
- <48> 상기 에폭시계 화합물은 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜에틸렌디아민, 또는 글리세린 디글리시딜에테르 등을 사용할 수 있다.
- <49> 상기 아지리딘계 화합물은 N,N'-톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카르복사이드), N,N'-디페닐메탄-4,4'-비스(1-아지리딘카르복사이드), 트리에틸렌멜라민, 비스이소프로탈로일-1-(2-메틸아지리딘), 또는 트리-1-아지리딘포스핀 옥사이드 등을 사용할 수 있다.
- <50> 또한 상기 금속 킬레이트계 화합물은 알루미늄, 철, 아연, 주석, 티탄, 안티몬, 마그네슘, 바나듐 등의 다가 금속이 아세틸아세톤 또는 아세토초산에틸에 배위한 화합물 등을 사용할 수 있다.
- <51> 상기 가교제는 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 그 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 충분한 응집력을 부여하지 못하여 내구신뢰성이 취약해지는 문제점이 있으며, 10 중량부를 초과할 경우에는 점·접착 성질이 저하되어 피착체로의 젖음성이 매우 감소되는 문제점이 있다.
- <52> 또한 본 발명의 아크릴계 점착제 조성물은 필요에 따라 점착부여수지, 아크릴계 저분자량 물질, 에폭시 레진, 경화제, 자외선안정제, 산화방지제, 조색제, 보강제, 충전제, 소포제, 계면활성제, 가소제, 발포제, 또는 유기염 등의 첨가제를 추가로 사용할 수 있다.
- <53> 상기와 같은 성분으로 이루어지는 본 발명의 아크릴계 점착제 조성물의 제조방법은 특별히 한정되지는 않으며, 이때 가교제는 점착층의 형성을 위하여 실시하는 배합과정에서 가교제의 관능기 가교반응이 거의 일어나지 않아야만 균일한 코팅작업을 실시할 수가 있다. 이와 같은 코팅작업이 끝나고 건조 및 숙성과정을 거치면 가교구조가 형성되어 탄성이 있고, 응집력이 강한 점착층을 얻을 수 있다. 이때, 점착제의 강한 응집력에 의하여 점착

제품의 내구신뢰성 등의 점착물성 및 절단성이 향상된다.

- <54> 상기와 같은 본 발명의 아크릴계 점착제 조성물은 가교밀도가 20~99 %인 것이 바람직하며, 가교밀도가 20 % 미만일 경우에는 점착제의 응집력이 낮아진다는 문제점이 있으며, 99 %를 초과할 경우에는 들뜸과 같은 내구신뢰성이 취약해진다는 문제점이 있다.
- <55> 또한 본 발명은 상기 아크릴계 점착제 조성물을 기재층의 점착층으로 포함하는 보호필름을 제공한다.
- <56> 상기 보호필름은 광학필름, 특히 편광판의 최외각층을 보호하는 층으로써 투명기재와 점착제층으로 구성된다. 상기 보호필름 제조시 점착제 조성물로부터 형성되는 점착제층이 기재의 한쪽 또는 양쪽에 코팅되어 사용될 수 있으며, 사용되는 투명기재 필름은 특별히 제한되지 않는다.
- <57> 상기 투명기재 필름은 단층 또는 2층 이상의 적층이 될 수도 있으며, 그 두께 또한 용도에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있으나, 특히 5~500 μm 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10~100 μm 인 것이다.
- <58> 또한 상기 투명기재 필름에는 점착제와의 기재 밀착성을 향상시키기 위하여 일면 또는 양면에 표면처리를 실시하거나 프라이머 처리를 할 수 있음은 물론이며, 대전방지층, 방오층 등을 설치할 수도 있다.
- <59> 상기와 같은 편광필름에 점착제층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 기재필름 또는 편광필름 표면에 직접 바코더 등을 사용하여 점착제를 도포, 건조시키는 방법, 점착제를 박리성 기재 표면에 도포하고 건조시킨 후, 상기 박리성 기재 표면에 형성된 점착제층을 편광필름 표면에 전사하고 숙성시키는 방법 등이 적용될 수 있다. 이때, 점착제의 적층되는 두께는 2~100 μm 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~50 μm 인 것이다. 그 두께가 상기 범위를 벗어날 경우에는 균일한 점착층을 얻기 어려워 점착필름의 물성이 불균일해진다는 문제점이 있다.
- <60> 본 발명의 점착제가 적용된 보호필름은 통상의 액정표시소자에 모두 적용가능하며, 그 액정패널의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게, 상기 점착제가 적용된 보호필름을 액정 셀의 일면 또는 양면에 접합한 액정패널을 포함하는 액정표시소자를 구성할 수 있다.
- <61> 상기와 같은 본 발명의 아크릴계 점착제 조성물은 산업용 시트, 특히 보호필름, 클리닝 시트, 반사시트, 구조용 점착시트, 사진용 점착시트, 차선표시용 점착시트, 광학용 점착제품, 전자부품용 점착제 등에 사용될 수 있다. 또한, 다층구조의 라미네이트 제품, 즉 일반 상업용 점착시트제품, 의료용 패치, 가열활성 점착제(heat activated pressure sensitive adhesives) 등 작용개념이 동일한 응용분야에서도 적용될 수 있음은 물론이다.
- <62> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <63> [실시예]
- <64> 실시예 1
- <65> (아크릴계 공중합체 제조)
- <66> 질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 1 L의 반응기에 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 80.0 중량부, n-부틸아크릴레이트(BA) 17.0 중량부, 및 2-하이드록시에틸아크릴레이트(2-HEA) 3.0 중량부로 이루어진 단량체 혼합물을 투입한 후, 용제로 에틸아세테이트(EAc) 100 중량부를 투입하였다. 그 다음, 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 1 시간 동안 퍼징한 후, 55 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 상기 혼합물에 반응개시제로 에틸아세테이트에 50 % 농도로 희석시킨 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.05 중량부를 투입하고, 8 시간 동안 반응시켜 아크릴계 공중합체를 제조하였다.
- <67> (배합 및 코팅 과정)
- <68> 상기 제조한 아크릴계 공중합체 100 중량부, 가교제로 헥사메틸렌디이소시아네이트의 프리폴리머(HDI) 3.0 중량부, 폴리에틸렌글리콜의 지방산계 알킬 에스테르(PEG)와 NaClO_4 로 구성된 친수성 착체화합물 1.0 중량부, 및 디부틸 옥살레이트(DBOX)와 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{LiTFSI})$ 로 구성된 소수성 착체화합물 1.0 중량부를 투입하고, 적정 농도로 희석하여 균일하게 혼합한 다음, 두께 38 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 일면에 코팅하여 건조한 후 20 μm 의 균일한 점착층을 제조하였다.
- <69> (합판과정)

- <70> 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 일면에 코팅한 점착층에 이형필름을 합판하고, 충분한 숙성과정을 위하여 23 ℃의 온도와 55 %의 습도조건에서 4 일 동안 보관하였다.
- <71> 상기와 같이 제조된 보호필름은 적절한 크기로 절단하여 편광판의 트리아세틸 셀룰로오스 면(TAC 필름, 일본 후지 필름사)과 눈부심 방지층 면(AG TAC, 일본 DNP사)에 각각 부착하여 평가에 사용하였다.
- <72> 실시예 2~4 및 비교예 1~5
- <73> 상기 실시예 1에서 하기 표 1과 같은 성분과 조성비로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이때, 표 1의 단위는 중량부이다.

표 1

구분	실시예				비교예					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	
아크릴계 공중합체	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
친수성 착체 화합물	PEG/NaClO ₄	1.0	-	1.0	-	-	1.0	-	-	15
	PEG/LiClO ₄	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-	-
소수성 착체 화합물	DBOX/LiTFSI	1.0	-	-	-	-	-	1.0	-	1.0
	DBOX/LiBETI	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	HPyTFSI	-	-	1.0	1.0				1.0	
HDI	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	

[주] · DBOX - 디부틸 옥살레이트
 · PEG - 폴리에틸렌글리콜의 지방산계 알킬에스테르
 · LiClO₄ - 리튬 퍼클로레이트
 · NaClO₄ - 소듐 퍼클로레이트
 · LiTFSI - 리튬 트리플루오로메탄설포니미드
 · LiBETI - 리튬 퍼플루오로에탄설포니미드
 · HPyTFSI - 1-헥실피리디늄 트리플루오로메탄설포니미드
 · HDI - 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 프리폴리머

- <75> 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 보호필름을 이용하여 하기와 같은 방법으로 내구신뢰성, 헤이즈, 박리대전압, 및 박리강도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- <76> ㄱ) 내구신뢰성 - 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 보호필름을 부착한 편광판(200 mm×200 mm) 시료를 고온(80 ℃, 1000 시간)과 고온고습(60 ℃, 90% R.H., 1000 시간) 조건하에서 들뜸 또는 박리가 발생하는지를 관찰하고, 하기 평가기준에 따라 내구신뢰성을 측정하였다.

평가기준	
○	들뜸 또는 박리현상 없음
△	들뜸 또는 박리현상 다소 있음
×	들뜸 또는 박리현상 있음

- <78> ㄴ) 헤이즈 - 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 보호필름을 각각 40 mm×70 mm의 크기로 잘라내고, JIS K7150 및 ASTM D1003-95에 의거하여 적분공식 광선 투과율 측정장치를 이용하여 확산투과율 Td 및 전 광선 투과율 Ti를 측정하였다. 이때, 헤이즈는 Ti에 대한 Td의 백분율을 정의한다. 그 다음, 측정 샘플을 60 ℃의 온도와 90 %의 상대습도 하에서 1000 시간 동안 방치한 후 동일한 순서로 헤이즈를 측정하고, 방치 전과 후의 헤이즈를 비교 평가하여 백화현상을 평가하였다.
- <79> ㄷ) 박리대전압 - 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 보호필름을 편광판의 트리아세틸 셀룰로오스(TAC, 일본 후지필름사 제조) 면과 눈부심 방지층(AG, 일본 DNP사 제조) 면에 2 kg의 물리로 부착한 후, 23 ℃의 온도와 50 %의 상대습도 조건에서 24 시간 동안 보관하였다. 이때, 시료의 크기는 22 × 24 cm이고, 40 m/분의 속도로 박리하는 동안 편광판의 표면으로부터 1 cm 높이에서 정전압 측정기 STATIRON-M2를 이용하여 편광판 표면에서 발생하는 정전압을 측정하였고, 정확도를 높이기 위하여 10 번씩 반복측정하여 그 평균값을 나

타내었다.

<80> 르) 180° 박리강도 - 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 보호필름 편광판의 트리아세틸 셀룰로오스(TAC, 일본 후지필름사 제조) 면과 눈부심 방지층(AG, 일본 DNP사 제조) 면에 JIS Z 0237에 의거하여 2 kg의 롤러로 부착한 후, 23 °C의 온도와 65 %의 상대습도 조건에서 24 시간 동안 보관한 후, 180° 각도 및 0.3 m/분의 박리속도로 인장시험기를 이용하여 측정하였다.

표 2

구분	내구신뢰성		헤이즈 (%)	박리대전압 (kV)		박리강도 (gf/25 mm)	
	내열	내습열		TAC	AG	TAC	AG
실시예 1	○	○	0.3	-0.3	0.3	12	10
실시예 2	○	○	0.2	-0.2	0.3	11	9
실시예 3	○	○	0.3	-0.2	-0.2	12	10
실시예 4	○	○	0.2	0.2	0.3	12	10
비교예 1	○	○	0.2	-5.0	-4.0	13	11
비교예 2	○	○	0.3	-0.2	3.0	11	10
비교예 3	○	○	0.2	4.0	0.3	12	12
비교예 4	○	○	0.3	-3.0	-0.3	10	9
비교예 5	×	×	5.0	0.3	0.2	2	2

<82> 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 친수성 착체화합물과 소수성 착체화합물을 모두 사용한 실시예 1 내지 4의 아크릴계 점착제 조성물을 이용한 보호필름은 비교예 1 내지 5와 비교하여 박리시 편광판 표면에 발생하는 대전압이 낮아 액정표시장치에 불량을 유발시키지 않으며, 동시에 투명성 등의 점착 물성 또한 우수함을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<83> 본 발명에 따른 아크릴계 점착제 조성물은 상용성이 우수하고 동시에 내구신뢰성, 투명성, 박리력 등을 변화시키지 않으면서 정전기 발생을 충분히 억제하여 편광판의 표면상태(친수성 또는 소수성)에 상관없이 대전방지능이 우수한 효과가 있다.

<84> 이상에서 본 발명의 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.