



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0112103
(43) 공개일자 2009년10월28일

(51) Int. Cl.

C08F 220/06 (2006.01) C08F 246/00 (2006.01)

C08F 301/00 (2006.01) C08L 3/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0037801

(22) 출원일자 2008년04월23일

심사청구일자 2008년04월23일

(71) 출원인

주식회사 삼양제넥스

서울특별시 종로구 연지동 263번지

한국기술교육대학교산학협력단

충남 천안시 병천면 가전리 307 한국기술교육대학교내

(72) 발명자

류훈

대전 서구 둔산동 1204 녹원아파트 108/504

정영재

대전 서구 둔산동 과량새아파트 101/1404

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김윤배, 강철중, 조영신

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 무유화제 유화중합을 이용한 전분-아크릴계 공중합체의제조방법

(57) 요약

본 발명은 편광판 등의 디스플레이 분야에 사용되는 점착제의 베이스 수지로서 유용한 전분-아크릴계 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 아크릴계 화합물과 함께 전분을 사용하고 무유화제 하에서 유화중합하여 친환경적이면서도 점착 특성(예를 들면, 피착물에 대한 젖음성) 및 광학 특성(예를 들면, 광투과성)이 우수한 장점을 갖는다.

(72) 발명자

김영석

경기 수원시 팔달구 매산로2가 대한대우아파트
113/302

조을룡

충남 천안시 쌍용3동 용암마을아파트 108/1001

임창혁

전북 전주시 덕진구 덕진동2가 27-7

특허청구의 범위

청구항 1

a) 전분을 호화시키는 단계; 및
 b) 상기 전분 호화액에 아크릴계 화합물-함유 단량체를 1:1 내지 1:9(전분:아크릴계 화합물-함유 단량체의 중량 비)의 비율로 첨가하여 개시제의 존재 및 무유화제 조건 하에서 유화중합을 수행하는 단계;
 를 포함하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 b) 중 상기 아크릴계 화합물-함유 단량체는 아크릴계 화합물 100 중량부에 대하여 불포화카르본산 화합물을 최대 20 중량부까지 더 포함한 것임을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 개시제는 유기 과산화 화합물, 무기 과산화 화합물, 과황산 화합물, 세륨 암모늄, 레독스 계 개시제 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 개시제는 상기 전분 및 아크릴계 화합물-함유 단량체의 합계 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전분은 에테르화 전분, 에스테르화 전분, 산화전분, 산화에스테르 전분, 산화에테르 전분, 산처리 전분 및 효소처리 전분으로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 a)는 분산매로 물을 사용하여 수행되며, 상기 전분의 함량이 호화액 기준으로 2 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 a)에 따른 호화액의 점도가 20 cps(50 ℃, 10 중량% 기준)를 초과하는 경우, 상기 전분 100 중량부에 대하여 전분분해효소 0.0001 내지 2 중량부를 첨가하여 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전분분해효소는 알파-아밀라아제인 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 b)는 상기 전분 및 아크릴계 화합물-함유 단량체의 합계 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부까지 연쇄이동제를 더 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 b)로부터 얻어지는 생성물이 에멀전 형태이고, 10 내지 10,000 cps의 점도(25 ℃)를 갖는 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 유화중합은 50 내지 110 ℃에서 30 내지 360분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 전분-

아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 단계 b)로부터 얻어지는 생성물이 에멀전 형태이고, 전분-아크릴 공중합체의 고형분 함량이 10 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 화합물은 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 전분-아크릴 공중합체 제조방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 따라 제조된 전분-아크릴 공중합체를 포함하는 점착제.

청구항 15

제14항에 따른 점착제가 적용된 편광판.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 무유화제 유화중합을 이용한 전분-아크릴계 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 단량체로서 아크릴계 화합물과 함께 전분을 사용하고, 무유화제 하에서 유화중합하여 친환경적이면서도 점착 특성 및 광학 특성이 우수한, 점착제용 전분-아크릴계 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 일반적으로, 액정 디스플레이는 액정 셀과 편광판을 포함하는데, 이를 합체하기 위하여 점착제가 사용되고 있다. 점착제(pressure sensitive adhesive; PSA)는 실온에서 점착성을 나타내며, 단시간 내에 작은 압력에 의하여 점착된다는 의미에서 감압점착제라고도 불리고 있다.

<3> 전형적으로, 디스플레이용 편광판은 요오드계 화합물 또는 이색성 편광물질(염료)을 편광자로서 배향시킨 기재 필름, 투명보호필름 등으로 구성된다. 이때, 투명보호필름은 친수성 트리아세틸 셀룰로오스(triacetyl cellulose: TAC) 재질이며, 기재인 친유성 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol: PVA) 필름의 양측에 합지되어 방향에 따라 물리적 성질이 변화하지 않도록 한다. 이러한 투명보호필름 상에 점착제를 얇게(예를 들면, 30 μm) 도포하기 위하여는, 점착층의 일 측면에 이형필름을 부착시킨다. 그 다음, 편광판을 액정 셀에 부착하고자 할 경우, 상기 이형 필름을 제거하여 노출된 점착층에 의하여 액정 셀에 부착한다.

<4> 그러나, 편광판에 점착제를 도포하는 과정에서, 쉬트 적재 및 롤에 의하여 점착층 상에 눌림 자국이 발생하거나 또는 이물질이 혼입될 수 있다. 이와 같이, 이물질이 혼입되거나 눌림 자국이 발생할 경우, 빛의 굴절 또는 반사 현상뿐만 아니라, 빛샘 현상이 발생하여 불량률이 증가된다. 현재, 빛샘 현상을 방지하면서 투과성 및 응집력이 우수한 점착제를 개발하고자 하는 시도가 지속적으로 이루어지고 있다.

<5> 점착제의 베이스 수지로서 실리콘계, 아크릴계, 폴리우레탄계 등의 공중합체가 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 아크릴계 점착제는 투명성 및 응집력이 우수하고, 점도 또는 분자량 조절이 용이한 것으로 알려져 있다. 이러한 장점으로 인하여, 아크릴계 점착제는 디스플레이용으로 적합할 뿐만 아니라, 필름 상에 도포하기 용이하도록 피집성을 점도 및 용매의 량을 통하여 조절할 수 있기 때문에 다용도로 사용 가능하다. 특히, 디스플레이용 점착제의 경우, 피착물에 대한 피집성이 우수해야 하며 빛에 대한 굴절 또는 산란이 발생하지 않아야 한다. 또한, 최대한 이물질이 발생하지 않도록 하고, 점착제 제조 후에도 열 및 빛에 대한 내성이 확보되어야 한다.

<6> 일반적으로, 아크릴계 점착제는 용액중합, 벌크중합, 유화중합 등, 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 벌크중합의 경우, 반응열 조절이 곤란하며 점도가 지나치게 높아 생산성 면에서 불리하다. 용액중합의 경우, 투명성이 뛰어나며 점도 및 분자량 조절이 가능하기는 하나, 생산 단가의 상승과 인체에 대한 유해성이 문제시되고 있다.

유화중합의 경우, 분산매에 의하여 반응액의 유동성이 좋은 상태로 유지되므로 반응열의 제거가 용이하고, 높은 분자량을 갖는 고분자를 중합 속도가 높게 유지되는 상태에서 생산할 수 있는 등, 합성이 용이한 장점을 갖는다. 이는 유화중합법에 의하여 점착제를 제조할 수는 있으나, 유화제가 불순물로 작용하여 편광판용으로는 적합하지 않으며, 유백색을 띄고 있어 빛에 대한 반사 및 굴절을 유도하기 때문이다.

- <7> 따라서, 현재 디스플레이용 아크릴계 점착제의 대부분은 용액중합법에 의하여 제조되고 있으며, 이때 응집력을 확보하기 위하여 가교제를 사용하고 있다.
- <8> 이와 관련하여, 미국특허번호 제7,160,611호는 액정표시장치(LCD), CRT, PDP 등의 광학 필름용 점착제의 제조방법을 개시하고 있다. 상기 특허에 따르면, 점착제의 베이스 수지는 아크릴계 공중합체로서 하이드록시기, 카르복시기, 설펜기, 인산기 등을 갖는 아크릴레이트 단량체를 다관능성 이소시아네이트계 가교제의 존재 하에서 용액중합법, 벌크중합법 등에 의하여 중합시켜 제조된다.
- <9> 일본 특개평 8-32782호는 아크릴산 알킬 에스테르, 및 10 내지 20 중량%의 아미드기-함유 중합성 단량체를 라디칼 중합 촉매의 존재 하에서 용액중합시킴으로써 점착제용 아크릴계 공중합체를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이때, 가교제로는 지방족다이소시아네이트, 방향족다이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트 화합물, 트리메틸올멜라민과 같은 멜라민 화합물, 디아민 화합물 등이 사용 가능하다.
- <10> 일본 특개평 14-309208호는 액정 셀과 편광 필름의 부착에 유용한 점착제를 제조하는 방법을 개시하고 있는 바, 주성분인 공중합체는 분자 내에 수산기를 갖는 폴리알킬렌글리콜 변성 아크릴레이트 또는 폴리카프로락톤 변성 아크릴레이트 및 탄소수 4 내지 12의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르를 단량체로 하고, 가교제로서 이소시아네이트계 가교제, 멜라민계 가교제, 에폭시계 가교제 등을 사용하여 용액 중합함으로써 제조된다.
- <11> 국내특허번호 제528807호는 베이스 단량체로서 알킬(메타)아크릴레이트를 용제(에틸아세테이트)에 용해시키고 가교제로서 트리메틸올프로판의 톨루엔다이소시아네이트(TDI) 부가물을 사용한 용액중합방법을 개시하고 있는 바, 상기 특허에 따르면, 상기와 같이 제조된 중합체를 편광판용 점착제에 적용할 수 있다.
- <12> 그러나, 상술한 종래 기술, 특히 용액 중합법의 경우, 최근 원자재 가격의 급등 및 인체 유해성으로 인한 요구사항을 만족시키기 어렵기 때문에, 보다 경제적이면서 환경 친화적인 방법으로 제조될 수 있는 점착제의 개발이 시급한 실정이다.
- <13> 한편, 친환경 소재인 전분은 식물의 저장 탄수화물로서 천연에 광범위하게 분포되어 있으며, 재배를 통해 재생산이 가능한 자원이다. 상업적으로는 옥수수, 찰옥수수, 고구마, 감자, 수수, 타피오카 등으로부터 전분을 생산하고 있다. 전분은 수백 내지 수천의 포도당이 중합된 형태로서 결합에 따라 아밀로오스(amylose) 및 아밀로펙틴(amylopectin)으로 구성되어 있다. 그러나, 전분은 합성 고분자에 비하여 기계적 물성이 떨어지고, 가공성이 낮기 때문에 독자적으로 실용화하기 어렵고 광범위하게 적용하는데도 한계가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <14> 본 발명자들은 디스플레이 등의 용도에 적합하면서도 경제적인 점착제용 아크릴계 공중합체의 제조방법을 지속적으로 연구한 결과, 아크릴계 화합물과 함께 종래에 그 응용이 제한되었던 전분을 중합에 사용하고 유화제를 사용하지 않는 환경친화적 유화중합법을 개발하였으며, 제조된 점착제용 전분-아크릴 공중합체가 점착력, 젖음성, 광학 특성 등에서 우수한 특성을 나타내어 디스플레이 등의 용도에 효과적으로 적용될 수 있음을 발견하였다.
- <15> 따라서, 본 발명의 목적은 환경친화성 및 경제성을 제고할 수 있는 점착제용 전분-아크릴 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <16> 본 발명의 다른 목적은 유화제를 사용하지 않는 유화중합법을 채택하면서 점착력, 젖음성 및 광학 특성 등의 물성이 전반적으로 개선된 점착제용 전분-아크릴 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조된 전분-아크릴 공중합체를 포함하는 점착제를 제공하는 것이다.
- <18> 본 발명의 또 다른 목적은 전분-아크릴 공중합체를 포함하는 점착제가 적용된 편광판을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <19> 본 발명의 제1 면에 따르면,
- <20> a) 전분을 호화시키는 단계; 및
- <21> b) 상기 전분 호화액에 아크릴계 화합물-함유 단량체를 1:1 내지 1:9(전분:아크릴계 화합물-함유 단량체의 중량 비)의 비율로 첨가하여 개시제의 존재 및 무유화제 조건 하에서 유화중합을 수행하는 단계;
- <22> 를 포함하는, 전분-아크릴 공중합체 제조방법이 제공된다.
- <23> 본 발명의 제2 면에 따르면, 상술한 방법에 따라 제조된 전분-아크릴 공중합체를 포함하는 점착제가 제공된다.
- <24> 본 발명의 제3 면에 따르면, 상기 점착제가 적용된 편광판이 제공된다.

효과

- <25> 본 발명에 따른 전분-아크릴 공중합체의 제조방법은 아크릴계 화합물과 함께 전분을 중합에 사용하고, 유화중합 과정에서 별도의 유화제를 사용하지 않아 불순물을 최소화함으로써 유화제 사용에 따른 광학 특성의 저하(예를 들면, 유백색 발현, 낮은 광투과성 등)를 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 상대적으로 제조공정이 복잡하고 공정관리가 까다로운 용액중합에 비하여 경제성을 제고할 수 있으며, 젖음성이 좋고, 박리(peel-off) 및 유리 전사가 발생되지 않는 등의 점착특성이 우수하여 편광판에 적용할 경우 불량률을 낮출 수 있다. 더욱이, 전분을 사용함으로써 환경친화성을 제고할 수 있는 등의 장점을 갖기 때문에, 편광판과 같은 디스플레이 소재뿐만 아니라 기타 전자 부품 소재용 점착제로서 그 응용이 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <26> 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다.
- <27> 본 발명에 따르면, 기존에 편광판용 (또는 편광필름용) 점착제의 베이스 수지의 합성에 적용하는데 다양한 문제점을 야기하였던 유화중합법이 채택된다. 이때, 유화제를 사용하지 않고 중합시킴으로써 유화제, 특히 유화제의 미반응물로 인한 불순물의 문제점을 효과적으로 억제할 수 있다. 이와 같이 제조된 공중합체는 투명성 및 광투과성을 비롯한 광학 특성이 좋고, 그 자체의 응집력이 강하기 때문에 점착 특성이 우수하다. 또한, 2액형으로 제조되는 용액 중합에 비하여, 유화중합의 경우에는 1액형으로 제조되므로, 생산 공정이 효율적이며 원자재 가격의 상승에 대한 영향이 상대적으로 미미하다.
- <28> 본 발명에 있어서, 전분-아크릴 공중합체의 제조에 사용되는 성분은 하기와 같다.
- <29> 전분
- <30> 본 발명에 있어서, 아크릴계 단량체와 함께 사용되는 전분(starch)으로서 통상적으로 입수 가능한 전분을 활용할 수 있다. 전술한 바와 같이, 전분은 예를 들면 유래에 따라 옥수수 전분, 타피오카 전분, 감자 전분, 고구마 전분, 밀 전분 등으로 구분될 수도 있으나, 특정 종류로 한정되는 것은 아니다. 다만, 유화 중합 시 투명성과 같은 광학특성에 영향을 미치는 유화제를 사용하지 않는 대신, 변성전분을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 에테르화 전분, 에스테르화 전분, 산화전분, 산화에스테르 전분, 산화에테르 전분, 산처리 전분 및 효소처리 전분으로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 산화전분, 에테르화 전분 등을 사용할 수 있다.
- <31> 상기 에테르화 전분으로는 하이드록시 프로필 전분, 하이드록시 에틸 전분, 카르복시 메틸 전분, 시아노에틸 전분 또는 양성 전분이 사용 가능하고, 바람직하게는 저점도화 에테르 전분 또는 양성 산화 전분이 사용될 수 있다. 상기 에스테르 전분으로는 초산 전분 또는 말레인산 전분이 사용될 수 있고, 바람직하게는 저점도화 에스테르 전분이 사용될 수 있다. 또한, 상기 산화전분으로는 과산화수소 산화전분 또는 차아염소산 산화전분이 사용될 수 있다.
- <32> 아크릴계 화합물
- <33> 본 발명에 있어서, 단량체로서 사용되는 아크릴계 화합물은 광범위하게는 비닐기를 함유하는 화합물을 가리키며, 당업계에서 통상적으로 알려진 것을 사용하면 족하고 특정 종류로 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 알킬 아크릴레이트, 시안화 비닐화합물, 아미드계 비닐화합물, 하이드록실기 함유 비닐 화합물, 및 2관능

성 비닐 단량체를 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

<34> 상기 알킬 아크릴레이트로서 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다. 상기 시안화 비닐화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 아미드계 비닐화합물은 아크릴 아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올 아크릴 아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 이타콘아미드, 메틸렌 디아크릴 아미드, 디에틸 아크릴 아미드, 디메틸 메타크릴 아미드 및 디에틸 메타크릴 아미드로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다. 상기 하이드록시기 함유 비닐 화합물은 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시 에틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시 프로필 아크릴 레이트 및 3-하이드록시 프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다. 상기 2관능성 비닐 단량체로서 디비닐 벤젠, 디알릴 벤젠 및 디비닐술폰산으로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다.

<35> 바람직하게는, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 또는 이들의 조합, 보다 바람직하게는, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

<36> 한편, 상기 아크릴계 화합물에 선택적으로 비닐 트리 클로로 실란, 비닐 트리 메톡시 실란 또는 이들의 조합과 같은 비닐 규소화합물을 추가하여 단량체로 사용할 수도 있다.

<37> 본 발명에 있어서, 상기 아크릴계 화합물-함유 단량체는 전분:아크릴계 화합물-함유 단량체의 중량비가 약 1:1 내지 1:9이 되도록 사용한다. 만약, 상기 아크릴계 화합물-함유 단량체의 사용량이 지나치게 적은 경우에는 초기 점착력이 저하되고 필름의 유연성이 저하되는 문제점이 있는 반면, 지나치게 많은 경우에는 유화제를 사용하지 않고 중합이 어려운 문제점이 야기된다. 따라서, 적절한 혼합비를 유지하는 것이 바람직하며, 약 1:2 내지 1:5이 보다 바람직하다.

<38> 불포화카르본산 화합물

<39> 본 발명에 따르면, 상기 아크릴계 화합물-함유 단량체는 아크릴계 화합물을 단독으로 사용할 수도 있으나, 공중합체의 접착강도 및 기계적 안정성을 개선하기 위하여 선택적으로 아크릴계 화합물에 불포화카르본산 화합물을 단량체로서 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 불포화카르본산 화합물은 아크릴계 화합물과 별도로 또는 혼합하여 반응계에 도입될 수 있다. 그러나, 지나치게 많은 양으로 사용할 경우, 공중합체의 점도가 상승하고 취급이 곤란하기 때문에 상기 아크릴계 화합물(아크릴계 화합물과 비닐규소화합물의 조합 시에는 조합물) 100 중량부에 대하여 불포화카르본산 화합물을 최대 20 중량부까지 더 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 불포화카르본산 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 대표적으로 모노카르복시산, 디카르복시산, 무수 디카르복시산 등이 있으며, 이로부터 1 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다. 상기 불포화카르본산 화합물의 바람직한 예는 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 푸마린산, 이타콘산 또는 이들의 조합, 보다 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산 또는 이들의 조합이다.

<40> 개시제

<41> 본 발명에 있어서, 아크릴계 화합물-함유 단량체와 전분의 공중합 반응을 위하여 바람직하게는 개시제를 사용한다. 이러한 개시제로서 유화중합 반응 시 통상적으로 사용되는 개시제를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 유기 과산화 화합물, 무기 과산화 화합물, 과황산 화합물, 세륨 암모늄, 레독스계 개시제 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 과황산 화합물의 바람직한 예는 과황산칼륨 또는 과황산암모늄일 수 있고, 상기 레독스계 개시제는 황산 제1 암모늄, 아스코빅산 또는 중아황산 나트륨일 수 있으며, 상기 세륨 암모늄은 질산 제2세륨 암모늄일 수 있다. 바람직하게는, 상기 개시제는 과황산 화합물 또는 세륨 암모늄이다. 개시제를 적게 투입하는 경우에는 유화중합이 일어나는데 반응시간이 길어진다. 반면, 개시제를 지나치게 많이 투입하는 경우에는 전분-아크릴 공중합체의 갈변이 야기되어 변색될 수 있고, 분자량이 감소함에 따라 점착력이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다. 상기의 점을 고려하여, 전분 및 아크릴계 화합물-함유 단량체의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 약 0.01 내지 10 중량부, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 5 중량부를 사용한다.

<42> 연쇄이동제

<43> 본 발명에 따르면, 상기 전분-비닐 공중합체를 제조함에 있어서, 공중합체의 분자량을 조절하기 위하여 연쇄이동제를 선택적으로 사용할 수 있으며, 바람직하게는 단량체 혼합물에 첨가한다. 상기 연쇄이동제로서 통상의 연쇄이동제, 예를 들면 n-도데실 머캅탄, t-도데실 머캅탄, α-메틸스티렌 다이머 등을 사용할 수 있으며, 특정

종류로 한정되는 것은 아니다.

- <44> 상기 연쇄이동제는 전분 및 전분 및 아크릴계 화합물-함유 단량체의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.001 내지 5 중량부까지, 보다 바람직하게는 0.01 내지 3 중량부까지 사용할 수 있다. 상기 연쇄이동제가 지나치게 많이 사용되는 경우에는 분자량 역시 낮아지기 때문에 점착력이 저하되는 현상이 발생할 수 있는 만큼, 진술한 범위 내에서 적절히 사용하는 것이 바람직하다.
- <45> 본 발명에 따르면, 먼저 전분을 호화시킨다. 이때, 분산매로는 바람직하게는 물, 보다 바람직하게는 증류수 또는 탈이온수가 사용된다. 전분의 호화는 상압 상태에서 진행되는 단속식(batch-cooking) 방법 및 고온고압 상태에서 진행되는 연속식(jet-cooking) 방법이 선택적으로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 단속식 방법을 사용한다. 상기 단속식 방법의 호화 온도는 바람직하게는 약 50 내지 120 °C, 보다 바람직하게는 약 70 내지 105 °C이다. 또한, 전분의 함량이 호화액 기준으로 바람직하게는 약 2 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 약 5 내지 20 중량%가 되도록 분산매의 사용량을 적절히 조절한다.
- <46> 이때, 점도가 일정 수준을 초과하는 경우, 선택적으로 상기 호화액에 전분분해효소를 첨가할 수 있다. 상기 전분분해효소는 전분 100 중량부에 대하여 최대 2 중량부 이내에서 사용하는 것이 바람직하다. 전분분해효소를 첨가할 경우, 바람직하게는 약 60 내지 120 °C, 보다 바람직하게는 약 70 내지 105 °C에서 바람직하게는 약 5 내지 120분, 보다 바람직하게는 약 30분 내지 60분 동안 반응시킨다.
- <47> 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 전분 호화액의 점도가 20 cps(50°C, 10 중량% 기준) 이하인 경우에는 전분분해효소를 사용하지 않고 후속의 아크릴계 화합물-함유 단량체와 중합반응을 수행할 수 있는 반면, 20 cps를 초과하는 점도를 갖는 경우에는 전분 100 중량부에 대하여 전분분해효소 약 0.0001 중량부 내지 2 중량부를 첨가하여 반응시킨 후에, 후속의 중합반응을 수행할 수 있다.
- <48> 한편, 상기 전분분해효소는 통상의 전분 분해능을 갖는 효소로서 특정 종류로 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 알파-아밀라아제를 사용할 수 있다. 상기 알파-아밀라아제는 통상의 알파-아밀라아제로서, 바람직하게는 약 60 내지 80 °C 범위에서 최고활성을 나타내는 중온성 알파-아밀라아제, 약 90 내지 105 °C에서 최고활성을 나타내는 고온성 알파-아밀라아제 모두 사용할 수 있다.
- <49> 전분의 호화액을 제조한 후에는 아크릴계 화합물-함유 단량체를 진술한 혼합 중량비로 첨가하여 개시제의 존재 및 무유화제 조건 하에서 유화중합을 수행한다. 이때, 아크릴계 화합물-함유 단량체 및 개시제를 별도로 또는 혼합한 형태로 적하하면서 반응을 진행시키는 것이 바람직하다.
- <50> 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 상기 중합반응은 약 50 내지 110 °C, 보다 바람직하게는 약 60 내지 95 °C에서 약 30 내지 360분 동안, 보다 바람직하게는 약 60분 내지 300분 동안 수행할 수 있다. 상기 중합 과정에서는 예를 들면, 적하하면서 반응을 진행한 다음, 선택적으로 약 50 내지 110 °C, 보다 바람직하게는 약 60 내지 95 °C에서 20분 내지 120분 동안 숙성 반응을 수행하여 중합체의 안정성을 개선하고 잔류 단량체의 양을 최소화할 수 있다. 상기 중합반응을 수행한 후에는 약 40°C 이하로 냉각하여 최종적으로 반응을 종료시킬 수 있다. 경우에 따라서는 잔류 단량체를 최소화하기 위하여 중합 반응을 2회 이상 반복할 수도 있다.
- <51> 중합 반응 결과, 전분-아크릴 공중합체는 에멀전 형태로 얻어지며, 이때 공중합체의 고형분 함량은 약 10 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 약 15 내지 40 중량%이다. 또한, 상기 에멀전 형태의 전분-아크릴 공중합체의 점도는 바람직하게는 약 10 내지 10,000 cps (25°C), 보다 바람직하게는 약 200 내지 3000 cps 범위이다. 이때, 경우에 따라서는 중합과정에서 연쇄 이동제를 사용하여 바람직한 점도 범위로 조절할 수도 있다.
- <52> 본 발명에 따라 제조된 전분-아크릴 공중합체는 점착제에 함유되며, 이러한 점착제를 편광판 또는 편광필름과 같은 디스플레이 분야에 적용 시 요구되는 특성(즉, 젖음성, 광투과성, 기포 발생, 유리 전사 등)과 관련한 물성을 만족한다. 상기 점착제 제조를 위하여, 다양한 선택적 첨가 성분, 예를 들면, 아미노계, 에폭시계, 아크릴계, 비닐계 등의 실란 커플링제, 이소시아네이트, 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지 등의 가교제 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- <53> 상기 전분-아크릴 공중합체를 포함하는 점착제는 광학용 점착제로서, 특히 편광 필름과 액정 셀의 유리 기판을 접착시키는 점착제로 유용하다. 특히, 대면적 편광판 및 액정 셀에 대한 젖음성이 우수하다. 또한, 포트 라이프(pot life)가 용제형 점착제에 비하여 길기 때문에 공업적으로 활용함에 있어서 작업성이 우수하다. 상기 점착제의 특성과 관련하여, 예를 들면, 광투과율은 약 70% 이상, 보다 바람직하게는 약 80% 이상이며, 박리강도(peel strength)는 약 60kgf/cm² 이상이다.

- <54> 한편, 본 발명에 있어서, 편광판은 편광 필름의 적어도 일 면에 상기 점착제로 이루어지는 점착층을 포함하는 바, 이와 같이 편광판을 구성하는 편광필름 또는 편광소자는 통상적으로 알려진 종류로서 특별한 제한 없이 본 발명에 따른 점착제가 적용될 수 있다. 이때, 전형적인 점착층의 두께는 약 5 내지 500 μm 이며, 바람직하게는 약 30 내지 150 μm 수준이다.
- <55> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- <56> 본 실시예 및 비교예에서는 전분-아크릴 공중합체 함유 점착제의 광투과율, 박리(peel-off), 기포 발생, 유리 전사, 및 박리 강도(peel strength)를 측정하여 용액 중합된 아크릴계 점착제 또는 유화제를 사용하여 제조된 점착제와 비교하였다. 평가 방법은 하기와 같다:
- <57> 1) 광투과율
- <58> 유리기판(50mm×50mm×5mm)에 점착제를 100 μm 로 코팅하여 가시광선 범위에서 광투과율을 측정한다.
- <59> 2) 박리(peel-off) 평가
- <60> 편광판에 30 μm 두께의 점착제를 형성한 다음, 상기 편광판의 양면에 각각 보호필름 및 이형필름을 부착한다. 상기 적층 구조의 편광판을 25mm×75mm의 크기로 일정하게 절단하여 유리기판에 합지시키고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 동안 방치하여 유리 기판에서 박리 발생 여부를 관찰한다.
- <61> 3) 기포 발생
- <62> 편광판에 30 μm 두께로 점착제를 도포한 다음, 상기 편광판의 양면에 각각 보호필름 및 이형필름을 부착한다. 편광판을 25mm×75mm의 크기로 일정하게 절단하여 유리기판에 합지시키고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 동안 방치하여 유리 기판에서 기포 발생 여부를 관찰한다.
- <63> 4) 유리 전사 여부
- <64> 편광판에 30 μm 두께로 점착제를 도포한 다음, 상기 편광판의 양면에 각각 보호필름 및 이형필름을 부착한다. 편광판을 25mm×75mm의 크기로 일정하게 절단하여 유리기판에 합지시키고, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 동안 방치하여 유리 기판으로부터 탈착시킨 후, 상기 유리 기판에 잔류 여부를 관찰한다.
- <65> 5) 접촉각 측정
- <66> CAA(Contact Angle Analysis)를 이용하여 유리기판 (50mm×50mm×5mm)에 점착제를 100 μm 로 코팅한 다음, 물을 떨어뜨려 접촉각을 9회 측정하여 상대적인 젖음성(wetting power) 및 점착제의 표면장력을 예측할 수 있다. 즉, 점착제의 표면장력이 피착물의 표면장력보다 낮은 경우에는 젖음성이 우수하여 접촉각이 낮아지는 반면, 점착제의 표면장력이 피착물의 표면장력보다 높은 경우에는 젖음성이 좋지 않아 접촉각이 높게 나온다. 이처럼, 점착제가 낮은 접촉각을 나타내는 경우에는 점착제가 잘 코팅되고, 높은 접촉각인 경우에 비하여 보다 넓은 면적에 걸쳐 퍼지도록 한다.
- <67> 6) 박리 강도(peel strength)
- <68> PET 필름을 사용하여 너비 및 길이를 각각 25mm 및 250mm로 절단한다. 시험판의 표면을 내수 연마지로 가볍게 연마한 다음, 이소프로필알코올로 완전히 세척한다. 세척된 시험판에 점착제를 시험면에 30 μm 로 캐스팅한 다음, 120 $^{\circ}\text{C}$ 조건 하에서 건조시키고, 시험편의 점착면을 아래로 하여 붙여 2kg 수동식 압착롤러로 1회 왕복한다. 20분 후, 180 $^{\circ}$ 박리 테스트 기기를 사용하여 상온에서 300±30mm/min의 속도로 측정한다.
- <69> 실시예 1
- <70> 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구, 분액 깔대기가 장착된 1,000 ml 4구 반응기에 산화전분 (상품명: 썬사이즈 C3010, ㈜ 삼양제넥스) 46 g 및 증류수 400 g을 투입하고, 온도가 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 맞춰진 수조(water bath) 내에서 1 시간 동안 교반 하여 전분을 호화시켰다. 1시간 후, 수조의 온도를 실온으로 낮추었다. 썬사이즈 C3010은 50 $^{\circ}\text{C}$, 10% 용액의 점도가 10 cps인 저점도 옥수수 전분이다.
- <71> 유화 중합을 위해 반응기에 질소가스를 투입하고 전분 호화액이 들어있는 반응기의 온도를 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 다음, 아크릴계 단량체인 2-에틸 헥실 아크릴레이트 299.8 g 및 메틸 메타크릴레이트 63.0 g, 그리고 불포화카르본산 단량체인 아크릴 산을 7.2 g 혼합한 단량체 혼합물 및 물 20 g에 과황산암모늄 2.0 g을 용해시킨 개시제

용액을 3시간 동안 적하하였다. 단량체 혼합물과 개시제 용액의 적하가 완료된 후에 1시간 동안 숙성시켰다. 숙성이 종료된 후에는 반응기를 40 °C로 냉각시켰고, 암모니아수 6.0 g을 첨가하여 전분-아크릴 공중합체 용액의 pH를 7.0으로 조정하였다.

<72> 실시예 2

<73> 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구, 분액 깔대기가 장착된 1,000ml 4구 반응기에 산화전분 (상품명: 썬사이즈 C3060, (주) 삼양제넥스) 140 g, 증류수 600g, 효소(Termamyl 120L, Novo, 덴마크) 0.04g를 넣고 온도가 90 °C로 맞춰진 수조(water bath) 내에서 1시간 동안 교반시켜 전분을 호화시켰다. 썬사이즈 C3060은 50 °C, 10% 용액의 점도가 80 cps인 저점도 옥수수 전분이다.

<74> 유화 중합을 위해 반응기에 질소가스를 투입하고 전분 호화액이 들어있는 반응기의 온도를 80 °C로 낮춘 후, 아크릴 단량체인 2-에틸 헥실 아크릴레이트 120.0 g, 부틸 아크릴레이트 50.0 g 및 메틸 메타크릴레이트 30.0 g, 그리고 불포화카르본산 단량체인 아크릴 산을 3.6 g 혼합한 단량체 혼합물 및 물 30 g에 과황산암모늄 3.0 g을 용해시킨 개시제 용액을 3시간 30분 동안 적하하였다. 단량체 혼합물 및 개시제 용액의 적하가 완료된 후에 1시간 동안 숙성시켰다. 숙성이 종료된 후, 유기 개시제로 t-부틸 하이드록시 퍼옥사이드 (Lancaster, 영국) 0.396 g을 물 20 g에 용해하여 반응조에 투입한 다음, 30분 동안 추가 반응을 실시하여 잔류 단량체를 제거하였다. 반응이 종료된 후에 반응기를 40 °C로 냉각하고 암모니아수 4.0 g을 첨가하여 전분-아크릴 공중합체 용액의 pH를 7.0으로 조정하였다.

<75> 비교예 1 내지 3

<76> 아크릴계 점착제의 베이스 수지를 제조하기 위하여 용액중합을 실시하였다. 반응기에 질소 가스를 환류시키고 온도 조절 및 발열반응을 제어하기 위하여 냉각장치 및 온도계를 반응기에 설치하였다. 에틸아세테이트 용매 109 g을 주입하고, 여기에 2-에틸 헥실 아크릴레이트 25 g, 부틸 아크릴레이트는 50 g, 아크릴산 3.5 g, 및 BPO(benzoyl peroxide) 0.075 g을 투입한 후, 80 °C에서 6시간 30분 동안 교반시켜 중합 반응을 수행하였다.

<77> 상기와 같이 제조된 아크릴계 공중합 수지 100 g에 이소시아네이트계 경화제 각각 0.5, 1.0, 1.5g, 및 실란 커플링제인 메타아크릴 옥시프로필 트리메톡시 실란 1.0 g을 균일하게 혼합하여 아크릴계 점착액을 제조하였다.

<78> 비교예 4

<79> 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구, 분액 깔대기가 장착된 1,000ml 4구 반응기에 산화전분 (상품명: 쉐코트 C3005, (주) 삼양제넥스) 175 g, 증류수 600g, 및 효소(Termamyl 120L, Novo, 덴마크) 0.18g를 투입하고, 온도가 90 °C로 맞춰진 수조(water bath) 내에서 1시간 동안 교반시켜 전분을 호화시켰다. 쉐코트 C3005는 50 °C, 10% 용액의 점도가 8 cps인 저점도 옥수수 전분이다.

<80> 유화 중합을 위하여 반응기에 질소 가스를 투입하고 전분 호화액이 들어있는 반응기의 온도를 80 °C로 낮춘 후에 유화제로서 소디움도데실벤젠설포네이트(sodium docecyl benzene sulfonate) 18.0 g을 투입하고 30분 동안 교반하였다. 스티렌 121.0 g, 부틸 아크릴레이트 95.0 g, 및 메틸 메타크릴레이트 16.8 g, 그리고 불포화카르본산 단량체인 아크릴 산을 7.2 g 혼합하여 제조한 단량체 혼합물, 및 물 29 g에 과황산암모늄 2.9 g을 용해시킨 개시제 용액을 3시간 30분 동안 적하하였다. 단량체 혼합물 및 개시제 용액의 적하가 완료된 후에 1시간 동안 숙성시켰다. 숙성이 종료된 후, 유기 개시제로서 t-부틸 하이드록시 퍼옥사이드 (Lancaster, 영국) 0.396 g을 물 20 g에 용해하여 반응조에 투입한 후에 30분 동안 추가 반응을 실시하여 잔류 단량체를 제거하였다. 반응이 종료된 후에 반응기를 40 °C로 냉각하고, 암모니아수 6.0 g을 첨가하여 전분-아크릴 중합체 용액의 pH를 7.0으로 조정하였다.

<81> 실시예 및 비교예에서 제조된 점착액의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

<82> [표 1]

<83> 점착제의 물성비교

<84>

구 분 물성	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
			0.5	1.0	1.5	-
광투과율 (%)	90	80	85	81	59	35
박리(peel-off)	무	무	유	무	무	유

기포 발생	무	무	유	유	무	무
유리 전사 여부	무	무	무	무	무	무
박리강도(peel strength: kgf/cm ²)	67	62	65	70	69	60
접촉각(°)	75	68	79	74	69	65

<85> 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 진분-아크릴 공중합체 함유 점착제를 비교예의 점착제와 편광필름 점착제용으로 요구되는 물성을 중심으로 대비할 경우, 실시예는 비교예에 비하여 광투과율이 우수하고, 박리(peel-off), 기포 발생, 유리 전사 등의 현상이 발생하지 않았다. 또한, 접촉각과 관련하여, 용액 중합에 의하여 제조된 수지를 사용하는 점착제와 비교하여 피착물로의 젖음성(또는 코팅성) 면에서 적어도 동등 이상의 물성을 나타내어 실제 점착제로서의 적용 면에서도 문제 없음을 확인하였다.

<86> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.