



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0010294
 (43) 공개일자 2009년01월30일

(51) Int. Cl.⁹
C09J 133/08 (2006.01) *C09J 133/10* (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0073265
 (22) 출원일자 2007년07월23일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
 전북 익산시 신흥동 740-30호
 (72) 발명자
김성민
 경기 평택시 포승면 석정리 306-5 한라파인빌 10
 2동 507호
허지혜
 경남 김해시 장유면 삼문리 부영15차 707동 1303
 호
최한영
 인천 중구 신흥동3가 현대아파트 109동 502호
 (74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 대전방지성 점착제 조성물, 이를 포함하는 편광판

(57) 요약

본 발명은 a) i) 화학식 1로 표시되는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 ii) 분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체를 포함하고, 중량평균분자량(Mw)이 1,000,000~2,000,000인 아크릴계 공중합체 100중량부; b) 가교제 0.1~10중량부; c) 올리고머형 실란 커플링제 0.01~2중량부; 및 d) 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.0001~0.001중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 대전방지성 점착제 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

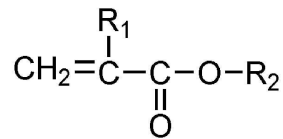
a) i) 화학식 1로 표시되는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 ii) 분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체를 포함하고, 중량평균분자량(Mw)이 1,000,000~2,000,000인 아크릴계 공중합체 100중량부;

b) 가교제 0.1~10중량부;

c) 올리고머형 실란 커플링제 0.01~2중량부; 및

d) 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.0001~0.001중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 대전방지성 점착제 조성물:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, R1은 수소 또는 메틸이며, R2는 탄소수 1~10의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환되는 탄소수 1~14의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 아랄킬기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 i) (메타)아크릴산 에스테르 단량체는 아크릴산 메틸(methyl acrylic acid), 아크릴산 에틸(ethyl acrylic acid), 아크릴산 프로필(propyl acrylic acid), 아크릴산 N-부틸(N-butyl acrylic acid), 아크릴산 N-옥틸(N-octyl acrylic acid), 아크릴산 라우릴(lauryl acrylic acid), 아크릴산 이소부틸(isobutyl acrylic acid), 아크릴산 2-에틸헥실(2-ethylhexyl acrylic acid), 아크릴산 이소옥틸(isooctyl acrylic acid), 메타크릴산 프로필(propyl methacrylic acid), 메타크릴산 N-부틸(N-butyl methacrylic acid), 메타크릴산 N-옥틸(N-octyl methacrylic acid), 메타크릴산 라우릴(lauryl methacrylic acid), 메타크릴산 이소부틸(isobutyl methacrylic acid), 메타크릴산 2-에틸헥실(2-ethylhexyl methacrylic acid), 메타크릴산 이소옥틸(isooctyl methacrylic acid), 아크릴산 2-메톡시에틸(2-methoxyethyl acrylic acid), 아크릴산 에톡시에틸(ethoxyethyl acrylic acid), 메타크릴산 2-메톡시에틸(2-methoxyethyl methacrylic acid), 메타크릴산 에톡시에틸(ethoxyethyl methacrylic acid), 아크릴산 벤질(benzyl acrylic acid) 및 메타크릴산 벤질(benzyl acrylic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 대전방지성 점착제 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 c) 올리고머형 실란 커플링제는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 또는 테트라프로폭시실란의 1종 이상과 에폭시기, 아민기 또는 티올기를 가진 알콕시실란의 1종 이상이 공중합에 의해 형성되는 올리고머형 실란 커플링제인 것을 특징으로 하는 대전방지성 점착제 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 ii) 분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 마레인산, 이타콘산로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 대전방지성 점착제 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항의 대전방지성 점착제 조성물을 편광필름의 일면 또는 양면에 점착제층으로 포함

하는 것을 특징으로 하는 편광판.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 대전방지성 점착제 조성물 및 이를 포함한 편광판에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 대전방지성능이 우수하고, 고온 또는 고온고습하에서 점착성이 우수한 대전방지성 점착제 조성물 및 이를 포함한 편광판에 관한 것이다.

배경기술

<2> 일반적으로 액정표시장치를 제조하기 위하여, 기본적으로 액정을 포함하고 있는 액정셀과 편광판이 필요하며, 이를 접합하기 위한 적절한 점착층 또는 점착층이 사용되어야 한다. 상기의 편광판은 일정한 방향으로 연신되고, 요오드계 화합물 또는 이색성 편광물질로 염색된 편광필름(또는 편광자)인 PVA(Poly vinyl alcohol)의 양면을 보호하기 위하여, 한면에는 트리아세틸셀룰로오스(Triacetyl Cellulose, TAC)계의 보호필름을 적층하고, 그 위에 대전방지층, 반사방지층, 하드코팅층 등이 적층되며, 반대면에는 트리아세틸셀룰로오스 필름이나 고리형올레핀의 중합체로 구성된 보호필름이 형성되고, 그 위에 점착층과 이형필름을 적층시킨 다층구조로 구성하게 된다.

<3> 한편, 점착제가 적층된 편광판이 액정셀 유리에 점착될 때, 어떠한 문제점이 있었을 때는 그 편광판을 박리하고 나서, 다시 점착제가 적층된 편광판을 붙이게 되지만, 액정셀 유리로부터 편광판을 점착제가 적층된 상태로 박리한 후라도, 점착제층과 맞대고 있었던 유리 기판의 표면에, 점착제의 잔사나 흐림 등이 대부분 발생하지 않는, 소위 리워크성이 뛰어난 것도 요구된다. 이것에 의해, 한번 점착제가 적층된 편광판을 유리 기판으로부터 박리해도, 박리후의 유리 기판의 표면이 양호한 상태로 유지되므로, 다시 유리 기판으로서 쓰는 것이 가능해진다.

<4> 액정표시장치 제조시, 상기의 편광판을 액정셀에 부착하는 공정에서 점착제층으로부터 이형필름을 박리하면 정전기가 발생하게 되는데, 이렇게 발생된 정전기는 액정표시장치 내부의 액정의 배향에 영향을 주어 불량을 유발시키고, 정전기적 인력에 의해 액정셀과 점착제 사이에 이물질에 의한 오염을 유발한다.

<5> 이러한 정전기 발생에 의한 문제점을 해결하기 위하여, 일반적으로 보호필름상에 점착제층을 형성함에 있어서, 점착제에 도전성물질이 첨가된 도전성 점착제를 이용하는 방법, 편광판과 점착제층 사이에 도전성물질을 도포함으로써 대전방지층을 형성시키는 방법 및 점착제 조성물로서 첨가되는 폴리머로서, 이온성 아크릴레이트 공중합체를 이용하는 방법이 이용되고 있다.

<6> 이 중 공정성을 고려하면, 도전성 점착제를 이용하는 것이 가장 바람직하며, 도전성이 뛰어나며 표면으로의 새어나옴 문제를 해결하는 알칼리금속염을 대전방지제로 이용한 기술이 알려져 있다.

<7> 알칼리금속염을 포함하는 대전방지성 점착제는 대부분 알칼리금속염의 상용성을 개선하기 위하여 폴리에테르가 소제를 첨가하여 사용하거나, 에테르기를 포함하는 폴리머를 이용하는 기술이 보고 되어있다. (KR20060018495A, KR20050072567A, JP2006111856A, JP2006111846A, JP2005206776A, JP11061085A, KR20060049137A)

<8> 폴리에테르계 가소제를 포함하지 않으며, 알칼리금속염을 포함하는 대전방지성 점착제는 아크릴계폴리머와 퍼플루오로알킬기를 함유하는 음이온과 알칼리금속양이온을 0.001~25중량부를 함유하는 조성물에 대한 기술(KR20060127347A)과 산가 29 이하인 아크릴계 폴리머와 불소함유리튬이미드 0.01~5%를 포함하는 대전방지성 점착제 조성물이 소개되고 있다(JP2005306937A).

<9> 하지만 상기와 같이 알칼리금속염을 포함하는 대전방지성 점착제의 문제점은 알칼리금속염의 첨가에 의하여 점착제의 물성이 변하기 때문에 기존의 점착제의 물성을 유지하면서 대전방지성을 부여하기 힘들다는 문제점이 있었다.

<10> 따라서 이 분야에서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 새로운 대전방지성 점착제 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

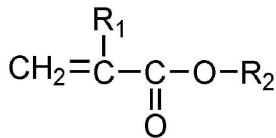
해결 하고자하는 과제

<11> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 점착제의 물성을 충분히 유지하면서 정전기 발생을 충분히 억제할 수 있으며, 고온 또는 고온고습하에서 점착성이 우수하고, 유리기판과 점착제층 사이의 벌어짐이나 박리, 점착제층내에서의 발포를 억제할 수 있는 동시에 액정셀의 유리 기판에 점합된 편광판을 박리할 때의 리워크성이 뛰어난 대전방지성 점착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

<12> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, a) i) 화학식 1로 표시되는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 ii) 분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체를 포함하고, 중량평균 분자량(Mw)이 1,000,000~2,000,000인 아크릴계 공중합체 100중량부; b) 가교제 0.1~10중량부; c) 올리고머형 실란 커플링제 0.01~2중량부; 및 d) 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.001~0.0001중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 대전방지성 점착제 조성물을 제공한다.

<13> <화학식 1>



<14>

<15> 상기 화학식 1에서, R1은 수소 또는 메틸이며, R2는 탄소수 1~10의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환되는 탄소수 1~14의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 아랄킬기이다.

<16> 또한 본 발명은 상기 대전방지성 점착제 조성물을 편광필름의 일면 또는 양면에 점착제층으로 포함하는 것을 특징으로 하는 편광판을 제공한다.

효 과

<17> 본 발명의 대전방지성 점착제 조성물은 점착제의 물성을 충분히 유지하면서 정전기 발생을 충분히 억제할 수 있으며, 고온 또는 고온고습하에서 점착성이 우수하고, 유리기판과 점착제층 사이의 벌어짐이나 박리, 점착제층내에서의 발포를 억제할 수 있는 동시에 액정셀 유리 기판에 점합된, 점착제가 적층된 편광판을 박리할 때의 리워크성이 뛰어난 대전방지성 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

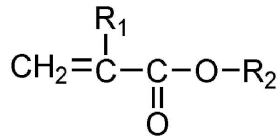
<18> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<19> 본 발명자들은 대전 방지성이 우수하고, 고온 또는 고온고습 조건하에서 유리와의 점착력이 향상되어 내구성이 우수한 대전방지성 점착제 조성물에 대하여 연구하던 중, (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체를 포함하는 아크릴계 공중합체, 가교제, 올리고머형 실란 커플링제 및 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드를 포함하는 점착제 조성물을 사용한 결과, 유리기판에 부착시 점착제층 사이의 벌어짐이나 박리, 발포를 억제할 수 있으며, 내구성 및 리워크성이 뛰어나다는 것을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

<20> 본 발명의 대전방지성 점착제 조성물은 a) i) 화학식 1로 표시되는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 ii) 분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체를 포함하고, 중량평균 분자량(Mw)이 1,000,000~2,000,000인 아크릴계 공중합체 100중량부, b) 가교제 0.1~10중량부, c) 올리고머형 실란 커플링제 0.01~2중량부 및 d) 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.001~0.0001중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<21> 본 발명의 대전방지성 점착제 조성물에 포함되는 a) 아크릴계 공중합체는 i) 화학식 1로 표시되는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체 및 ii) 분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체를 포함한다.

<22> <화학식 1>



<23>

<24> 상기 화학식 1에서, R1은 수소 또는 메틸이며, R2는 탄소수 1~10의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환되는 탄소수 1~14의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 아랄킬기이다.

<25> 상기 i)(메타)아크릴산 에스테르 단량체는 고온하에서 일정한 응집력을 유지하기 위하여 탄소수 1 내지 14의 알킬기 또는 아랄킬기를 갖는 것이 바람직하다. 탄소수가 14를 초과한다면, 점착제의 응집력이 낮아지는 문제점이 발생한다.

<26> 또한, 상기 i)(메타)아크릴산 에스테르 단량체는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환될 수 있는데, 탄소수가 10을 초과하면 점착제의 유리전이온도가 높아져서, 텍성이 악화되는 문제점이 발생할 수 있다.

<27> 상기 i)(메타)아크릴산 에스테르 단량체는 아크릴산 메틸(methyl acrylic acid), 아크릴산 에틸(ethyl acrylic acid), 아크릴산 프로필(propyl acrylic acid), 아크릴산 N-부틸(N-butyl acrylic acid), 아크릴산 N-옥틸(N-octyl acrylic acid), 아크릴산 라우릴(lauryl acrylic acid), 아크릴산 이소부틸(isobutyl acrylic acid), 아크릴산 2-에틸헥실(2-ethylhexyl acrylic acid), 아크릴산 이소옥틸(isooctyl acrylic acid), 메타크릴산 프로필(propyl methacrylic acid), 메타크릴산 N-부틸(N-butyl methacrylic acid), 메타크릴산 N-옥틸(N-octyl methacrylic acid), 메타크릴산 라우릴(lauryl methacrylic acid), 메타크릴산 이소부틸(isobutyl methacrylic acid), 메타크릴산 2-에틸헥실(2-ethylhexyl methacrylic acid), 메타크릴산 이소옥틸(isooctyl methacrylic acid), 아크릴산 2-메톡시에틸(2-methoxyethyl acrylic acid), 아크릴산 에톡시에틸(ethoxyethyl acrylic acid), 메타크릴산 2-메톡시에틸(2-methoxyethyl methacrylic acid), 메타크릴산 에톡시에틸(ethoxyethyl methacrylic acid), 아크릴산 벤질(benzyl acrylic acid) 및 메타크릴산 벤질(benzyl acrylic acid)로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 또는 2종이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<28> 상기 i)(메타)아크릴산 에스테르 단량체(불휘발분)는 상기 a)아크릴계 중합체(불휘발분)에 80~99.8중량% 포함되고, 바람직하게는 90~99.8중량% 포함된다. 80~99.8중량%로 포함되면, 초기점착력이 우수해지고, 응집력이 일정하게 유지되어 내구성이 우수한 이점이 있다.

<29> 상기 ii)분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체는 가교제와 반응하여 고온 또는 고온 고습 조건하에서 점착제의 응집력 파괴가 일어나지 않도록 화학결합에 의해 응집력 또는 접착 강도를 부여하는 작용을 한다.

<30> 상기 ii)분자내에 1개의 이중 결합과 적어도 1개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체의 구체적인 예로서 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산 및 이타콘산 등을 들 수 있으며, 바람직한 것은 아크릴산, 메타크릴산이다.

<31> 또한, 상기 ii)분자내에 하나의 이중 결합과 하나 또는 복수개의 카복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체 이외에 극성 관능기를 갖는 단량체를 더 포함할 수 있다. 상기 극성 관능기의 예로는 수산기, 아미드기, 에폭시기, 옥세타닐기, 아미노기, 이소시아네이트기 및 알데히드기 등을 들 수 있다.

<32> 상기 극성 관능기가 수산기인 단량체의 예로는 (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시프로필 또는 (메타)아크릴산 4-히드록시부틸 등을 들 수 있다.

<33> 상기 극성 관능기가 아미드인 단량체의 예로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드 또는 N-메티롤아크릴아미드 등을 들 수 있다.

<34> 상기 극성 관능기가 에폭시기인 단량체의 예로는 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트 또는 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

<35> 상기 극성 관능기가 옥세타닐기인 단량체의 예로는 옥세타닐(메타)아크릴레이트, 3-옥세타닐메틸(메타)아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸(메타)아크릴레이트 또는 (3-에틸-3-옥세타닐)메틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<36> 상기 극성 관능기가 아미노기인 단량체의 예로는 N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트 또는 알릴 아민 등을 들 수

있다.

- <37> 상기 극성 관능기가 이소시아네이트기인 단량체의 예로는 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- <38> 상기 극성 관능기가 알데히드기인 단량체의 예로는 아크릴알데히드 등을 들 수 있다.
- <39> 상기 ii)카르복실산 단량체(불휘발분)는 상기 아크릴계 중합체(불휘발분)에 대하여 0.2 내지 10중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 0.2 내지 10중량%로 포함되면 유리기판에 점착될 때 유리기판과 점착제층 사이의 벌어짐이나 박리를 억제하는 효과가 있다.
- <40> 상기 a)아크릴계 중합체는 복소환계 단량체, 지방환식 단량체 및 비닐계 단량체 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 상기 아크릴계 중합체(불휘발분)에 대하여 0 내지 10중량%로 더 포함할 수 있다.
- <41> 상기 a)아크릴계 중합체의 분자량은 GPC에 의한 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량(Mw)로 1,000,000~2,000,000인 것이 바람직하다. 상기 중량평균분자량(Mw)이 1,000,000~2,000,000이면, 고온고습하에서 점착성이 우수하고, 유리기판과 점착제층과의 사이에 벌어짐이나 박리를 억제할 수 있고, 리워크성이 향상되는 이점이 있다.
- <42> 상기 a)아크릴계 중합체는 그외의 다른 아크릴계 중합체를 더 포함할 수도 있다.
- <43> 상기 a)아크릴계 중합체의 제조방법은 용액중합법, 용액중합법, 괴상중합법, 현탁중합법을 이용하여 제조할 수 있으며, 특히 용액중합법으로 제조하는 것이 바람직하다.
- <44> 본 발명의 대전방지성 점착제 조성물에 포함되는 b)가교제는 카르복실기, 수산기, 아미드기, 에폭시기, 옥세타닐기, 아미노기, 이소시아네이트기, 알데히드기 등과 반응하여 점착제의 응집력을 강화시키는 작용을 한다. 상기 b)가교제는 멜라민 유도체, 폴리이소시아네이트 화합물 및 폴리에폭시 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <45> 상기 멜라민 유도체의 구체적인 예로는 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민 또는 헥사부톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다.
- <46> 상기 폴리이소시아네이트 화합물의 구체적인 예로는 톨릴렌다이소시아네이트, 크실렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4- 또는 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물 및 디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 등의 다가 알콜계 화합물 등의 부가물 등을 들 수 있다.
- <47> 상기 폴리에폭시 화합물의 구체적인 예로는 비스페놀 A와 에피클로로하이드린 축합체형의 에폭시 화합물, 폴리옥시알킬렌폴리올의 폴리글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 테트라글리시딜크실렌디아민 등을 들 수 있다. 바람직하게는 폴리이소시아네이트 화합물 또는 폴리에폭시 화합물을 사용하는 것이 좋다.
- <48> 상기 b)가교제(불휘발분)는 상기 a)아크릴계 중합체(불휘발분) 100중량부에 대하여 0.1~10중량부로 사용되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.2~2중량부이다. 0.1~10중량부로 포함되면, 점착제의 응력이 우수하고, 기포 또는 박리와 같은 점착내구성에 문제가 발생하지 않으며, 들뜸 현상이 발생하지 않아 내구신뢰성이 우수한 이점이 있다. 0.1중량부 미만인 경우는 내부응력은 작아지고 점착력은 증가하여, 내구성 확보가 어렵고, 재박리성과 절단성을 확보하기 어렵다. 10중량부를 초과할 경우에는 점착력이 작아져서, 내구성 확보가 어려운 문제점이 있다.
- <49> 본 발명의 점착제 조성물에 c)올리고머형 실란 커플링제가 포함된다. 상기 올리고머형 실란 커플링제의 주쇄는 폴리머에 얽힘으로써 고정되거나 또는 주쇄에 연결된 가지에 위치한 에폭시기, 아민기 등의 작용기에 의해 폴리머에 고정되고, 알콕시실란 부분은 액정셀의 유리기판과 강하게 결합함으로써, 점착제와 액정셀을 연결시키는 역할을 한다. 이로 인해 점착 안정성을 향상시키고 내열내습 특성을 보다 향상시키며, 특히 고온 고습 하에서 장시간 방치되었을 경우 점착 신뢰성을 향상시키는데 도움을 주는 역할을 한다. 또한 올리고머형 실란커플링제의 가장 주목할만한 특성은 점착제 내부에서 표면으로의 이행성이 작아서 유리기판과의 점착력의 경시변화를 억제하며, 내구성 확보에 용이하다는 장점이 있다.
- <50> 상기 c)올리고머형 실란 커플링제는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 또는 테트라프로폭시실란의 1종 이상과 에폭시기, 아민기 또는 티올기를 가진 알콕시실란 1종 이상이 공중합에 의해 형성되는 올리고머형 실란커플링제들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- <51> 상기 c)올리고머형 실란 커플링제(불휘발분)는 상기 a)아크릴계 공중합체(불휘발분) 100중량부에 대하여 0.01~2중량부로 사용되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.05~1중량부이다.
- <52> 상기 실란 커플링제가 0.01~2중량부로 포함되면 고온 고습하에서 점착안정성과 점착 신뢰성이 향상되는 이점이 있다. 0.01중량부 미만이면, 셀과의 접착력이 약하다는 문제가 있으며, 2중량부를 초과하면 리워크성이 나빠지는 문제가 있다.
- <53> 본 발명의 대전방지성 점착제 조성물에 포함되는 d)리튬비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드는 점착제에 이온전도성을 부여하고, 안정한 구조를 이루어 대전방지성능을 향상시키는 작용을 한다. 상기 리튬비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드는 음이온의 공명구조와 불소원자들의 높은 전기음성도에 기인하여 금속 양이온에 대한 낮은 배위결합성과 높은 수소성에 의하여 점착제와의 상용성이 우수하고, 내습열 조건하에서 광학적으로 투명하다.
- <54> 상기 d)리튬비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드는 상기 a)아크릴계 공중합체의 고휘분 대비에 0.001~0.0001중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 0.001~0.0001중량부로 포함되면, 응집력이 일정하게 유지되어 내구 신뢰성이 향상되고, 대전방지성이 향상되는 이점이 있다. 0.0001중량부 미만으로 포함되면, 점착제 본래의 물성은 재현하기 쉬우나, 충분한 대전방지성능을 확보하기 어렵다. 0.001중량부를 초과하여 포함되면 겔분율, 점착력, 내구성 등의 점착제 본래의 물성을 확보하기 어려운 문제점이 발생한다.
- <55> 본 발명의 대전방지성 점착제 조성물은 대전 방지성, 내구성, 재박리성, 점착 특성 등의 본 발명의 목적으로 하는 기능을 저하시키지 않은 범위에서, 공지의 각종 첨가제를 배합하여 사용할 수 있다.
- <56> 상기 첨가제의 예를 들면, 점착성 부여 수지, 가소제, 자외선 방지제, 곰팡이방지제, 소포제 등을 들 수 있다.
- <57> 상기 점착성 부여 수지는 아크릴계 점착제의 점착 성능을 조절하는 작용을 하며, 로진, 로진 유도체 혹은 그 수첨화체, 폴리테르펜수지, 테르펜페놀수지, 크실렌수지, 스티렌계 수지, 쿠마론·인덴 수지, C5계 석유 수지 또는 C9계 석유 수지 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- <58> 상기 가소제는 프탈산계 에스테르로 대표되는 카르본산 에스테르 또는 염화 파라핀 등을 들 수 있다.
- <59> 상기 자외선 방지제로는 벤조페논계 자외선 방지제 등을 들 수 있다.
- <60> 상기 곰팡이방지제로는 아산화동 또는 페놀계 화합물 등을 들 수 있다.
- <61> 상기 소포제로는 알코올 또는 실리콘 화합물 등을 들 수 있다.
- <62> 본 발명의 점착제 조성물은 통상의 도공 장치를 이용하고 기재에 직접 또는 전사법으로 도포할 수 있다. 직접 도공할 때는 편광판의 보호필름으로서의 트리아세틸셀룰로오스나 고리형 올레핀의 폴리머를 기재로 사용할 수 있으며, 전사법으로 도포할 때 사용할 수 있는 기재로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 연질 폴리염화비닐 등의 각종 플라스틱의 필름, 수지판 등에 실리콘이나 불소화 이형처리된 필름이 사용 가능하지만, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트 위에 실리콘 이형처리된 기재를 사용하는 것이 좋다.
- <63> 도공, 건조 후, 필요한 만큼(약 14일 정도)의 양생을 하면, 가교제와 폴리머와의 가교반응에 의해 완전 경화하게 되어, 충분한 점착 특성을 발휘하게 된다. 양생의 조건은, 예를 들면 실온으로는 통상 10~20일간, 40~50℃로는 통상 3~6일간 진행하며, 양생시간의 단축을 위해서는 더 가혹한 온도 조건에서 양생할 수 있다.
- <64> 본 발명은 또한, 상기 점착제 조성물을 점착층으로 포함하는 편광판 및 이러한 편광판을 포함하는 액정표시장치를 제공한다.
- <65> 상기 편광판은 편광필름(편광자)의 일면 또는 양면에 보호필름이 적층되어 구성된다. 편광판을 구성하는 보호필름 및 편광자(편광 필름)는 특별히 제한되지는 않는다.
- <66> 바람직하게는, 상기 편광필름의 예를 들면, 폴리비닐알콜계 수지로 된 필름에 요오드 또는 이색성 염료 등의 편광 성분을 함유시켜 연신하는 것에 의해 얻어진 필름 등이 있으며, 이들 편광필름의 두께도 특별히 제한되지는 않으며, 통상적인 두께를 형성할 수 있다. 이때, 상기 폴리비닐알콜계 수지는 폴리비닐알콜, 폴리비닐포르말, 폴리비닐아세탈 및 에틸렌, 초산 비닐 공중합체의 검화물 등이 사용될 수 있다.
- <67> 상기 편광필름의 일면 또는 양면에는 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 필름, 폴리에테르설폰계 필름, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 시클로계나 노르보르넨 구조를 갖는 폴리올레핀계 필름, 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀계 필름 등의 보호필름이 적층된 다층 필름 등을 형성할 수 있다. 이때, 이들 보호필름의 두께도 특별히 제한되지는 않으며, 통

상적인 두께를 형성할 수 있다.

<68> 본 발명에서 편광판에 점착제층을 형성하는 방법은 특별한 제한이 없고, 이 편광판표면에 직접 바코터 등을 사용하여 상기 점착제를 도포하여 건조시키는 방법, 또는 상기 점착제를 일단 박리성 기재 표면에 도포하고 건조시킨 후 이 박리성 기재표면에 형성된 점착제층을 편광판 표면에 전사하고 이어서 숙성시키는 방법을 적용할 수 있다.

<69> 또한, 본 발명의 편광판에는 보호층, 반사층, 방현층, 위상차판, 광시야각 보상필름, 및 휘도향상 필름 등의 추가기능을 제공하는 층이 1 종 이상 적층될 수 있다.

<70> 본 발명의 점착제가 적용된 편광판은 통상적인 액정표시장치에 모두 적용가능하며, 그 액정패널의 종류는 특별히 한정되지는 않는다. 바람직하게, 본 발명은 상기 점착제가 적용된 편광판을 액정 셀의 일면 또는 양면에 접합한 액정패널을 포함하여 액정표시장치를 구성할 수 있다.

<71> 본 발명의 점착제 조성물은 편광판용 점착제로서뿐만 아니라, 캐리어 테이프 등의 전기, 전자 부품 가공용 테이프, 스테인리스 강판, 플라스틱판 등의 표면 보호 테이프 또는 시트, 매트, 점착 라벨, 스티커, 테이프 등의 점착제로서 적절히 사용될 수 있다.

<72> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<73> **중합예 1: 아크릴계 공중합체 A-1의 제조**

<74> 4-넥 재킷(neck jacket) 반응기(1L)에 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 로트 및 질소 가스 도입관을 장치하고, 에틸아세테이트 164중량부, n-부틸아크릴산 136중량부, 아크릴산 0.6중량부, 2-히드록시에틸아크릴산 0.7중량부를 투입하고, 반응기의 외부온도를 50℃로 승온하였다. 반응개시제로 에틸아세테이트 10중량부에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.14중량부를 완전히 용해한 용액을 적가하였다. 재킷 외부온도를 50℃로 유지하면서 추가적으로 5시간 반응 후, 에틸아세테이트 90부를 1시간동안 적하로트를 이용하여 천천히 적하하였다. 또한 동일 온도에서 6시간의 추가적인 교반 후, 에틸아세테이트 304부를 가하고, 다시 2시간 동안 교반하였다. 그 후, 고형분 농도는 20중량%, 화학식 1로 표시되고 R1이 수소이고, R2는 탄소수4의 직쇄형알킬인 (메타)아크릴산 단량체 및 분자내에 하나의 이중결합과 하나 또는 복수개의 카르복실기를 갖는 불포화 카복실산 단량체를 포함하고, GPC법에 의한 중량평균분자량(폴리스티렌 환산) 1,350,000인 아크릴계 공중합체 A-1을 얻었다.

<75> **중합예 2: 아크릴계 공중합체 A-2의 제조**

<76> 반응개시제로 에틸아세테이트 10중량부에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.35중량부를 완전히 용해한 용액을 적가한 것 이외에는 중합예 1과 동일하게 진행하여, 고형분 농도는 20중량%, GPC법에 의한 중량평균분자량(폴리스티렌 환산) 960,000인 아크릴계 공중합체 A-2을 얻었다.

<77> **실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 12: 대전방지성 점착제 조성물의 제조**

<78> 표 1에 제시된 조성비(불휘발분으로 환산된 것)로 혼합하고 10분간 교반하여 균일한 혼합액을 제조하였다. 이를 어플리케이터를 이용하여 이형제가 코팅된 2장의 PET필름(25cm×20cm) 위에 건조 후 점착제의 두께가 25μm이 되도록 각각 코팅하고, 100℃ 오븐의 강제순환식 열풍건조기에서 3분간 건조하였다.

<79> (표 1)

	아크릴계중합체 (중량부)		가교제 (중량부)		실란 커플링제 (중량부)		금속염 (중량부)	
실시예1	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.0001
실시예2	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.0003
실시예3	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.0005
실시예4	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.0008
실시예5	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.001
비교예1	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0
비교예2	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.00005
비교예3	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.005
비교예4	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.01

비교예5	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.05
비교예6	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.1
비교예7	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.5
비교예8	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	1
비교예9	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	2
비교예10	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	5
비교예11	A-2	100	B-1/B-2	0.2/1	C-1	0.1	D-1	0.0005
비교예12	A-1	100	B-1/B-2	0.2/1	C-2	0.1	D-1	0.0005

<81> A-1: 합성예로 제조된 아크릴계 중합체

<82> A-2: 합성예로 제조된 아크릴계 중합체

<83> B-1: N,N,N',N'-테트라글리시딜크실렌디아민(상품명: TETRAD-X, 제조사: X, 미즈비시가스케미컬컴퍼니)

<84> B-2: 코로네이트-L(제조사: 일본 폴리우레탄공업주식회사)

<85> C-1: 3-머캅토프로필트리메톡시실란과 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란의 공중합체(상품명: X-41-1818M, 제조사: 신에츠 사제)

<86> C-2: 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(상품명: KBM-403, 제조사: 신에츠 사제)

<87> D-1: 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(상품명: HQ-115, 제조사: 3M)

<88> **시험예: 대전방지성 점착제 조성물의 성능 테스트**

<89> 한장의 PET필름은 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 12의 대전방지성 점착제 조성물로 제조된 점착제층 상에 또 다른 한 층의 이형 필름을 라미네이션하여 적층하여 NCF(non-carrier film) 형태의 점착제층을 얻어서, 겔분율 분석을 위하여 항온항습기(60%, 25℃)에 보관하였고, 다른 한장의 PET필름은 하기 합판공정과 같이 편광판에 점착하고, 점착력, 내구성 및 리워크성을 평가하였다.

<90> (합판 공정)

<91> 상기에서 제조된 점착층을 두께 185 μ m의 요오드계 편광판에 점착 가공하고, 항온항습기(60%, 25℃)에 보관하였다. 얻어진 편광판을 적절한 크기로 절단하여 평가에 사용하였다.

<92> -평가시험-

<93> <내구신뢰성 평가>

<94> 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 12에서 제조된 점착제가 코팅된 편광판(250mm×200mm)을 유리기판(200mm×200mm×0.7mm)의 크기로 자르고, 유리기판에 부착시켰다. 이때 가해진 압력은 약 5kg/cm²으로 기포나 이물이 생기지 않도록 크린룸 작업을 하였다.

<95> 내습열성: 이 시편들을 내습열 특성을 파악하기 위하여 60℃, 90% 상대습도 조건하에서 500시간 방치한 후 기포나 박리가 발생하였는지 관찰하였다.

<96> 내열성: 내열특성은 80℃, 500시간 방치한 후 기포나 박리 여부를 관찰하였다. 시편의 상태를 평가하기 직전에 상온에서 24시간 방치한 후 실시하였다. 신뢰성에 대한 평가기준은 다음과 같다.

<97> ○: 기포나 박리현상 없음

<98> △: 기포나 박리현상 다소 있음

<99> ×: 기포나 박리현상 있음

<100> <표면저항 측정법>

<101> 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 12에서 제조된 점착제를 상기 합판 공정을 이용하여 제조한 편광판에서 점착면의 표면저항값을 측정하였다. 이때 표면 저항은 23℃의 온도와 60%의 상대습도하에서 500V의 전압하에서 관찰하였다. 표면 저항이 10¹⁴ 이상일 경우 통상 대전방지성능이 없는 것으로 간주한다.

<102> -측정기: 표면저항 측정기(MCP-HT450 / MITSUBISHI CHEMICAL), 탐침봉(URS, UR100), 탐침봉 측정기(URS용, UR 100용)

<103> -측정법: 표면의 세곳을 각각 10회씩 측정하여 평균값을 취한다.

<104> <리워크성의 평가>

<105> 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 12에서 제조된 점착제가 코팅된 편광판(250mm×200mm)을 유리기판(200mm×200mm×0.7mm)의 크기로 자르고, 유리기판에 부착하고, 온도 50℃, 압력 5kg/cm²(490.3kPA)로 20분간 오토클레이브 처리를 행했다. 계속해서 50℃의 오븐중에서 48시간 보관한 후, 온도 23℃, 상대습도 50%의 분위기중에서, 이 점착시험편으로부터 편광판을 300mm/분의 속도로 180° 방향으로 박리하고, 박리 후의 유리기판의 표면을 관찰했다. 결과를 이하의 기준으로 분류하고, 아울러 표 2에 표시했다.

<106> ○: 유리판의 표면흐림이 관찰되지 않는다.

<107> △: 유리판의 표면흐림이 관찰된다.

<108> ×: 유리판 표면에 점착제의 박리 잔사가 관찰된다.

<109> (표 2)

<110>

	내구성 (내열성/ 내습열성)	표면비저항 (Ω/□)	리워크성
실시예1	○/○	4×10 ¹³	○
실시예2	○/○	1○×10 ¹³	○
실시예3	○/○	9×10 ¹²	○
실시예4	○/○	8×10 ¹²	○
실시예5	○/○	8×10 ¹²	○
비교예1	○/○	>10 ¹⁴	○
비교예2	○/○	>10 ¹⁴	○
비교예3	△/○	4×10 ¹²	○
비교예4	△/○	7×10 ¹¹	○
비교예5	△/○	4×10 ¹¹	○
비교예6	△/○	3×10 ¹¹	○
비교예7	×/△	2×10 ¹¹	○
비교예8	×/△	1×10 ¹¹	○
비교예9	×/△	4×10 ¹⁰	○
비교예10	×/×	3×10 ⁹	○
비교예11	×/△	7×10 ¹²	△
비교예12	○/○	9×10 ¹²	×

<111> 표 2의 결과에 의하면, 실시예 1 내지 5의 대전방지성 점착제 조성물은 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.001~0.0001중량부의 첨가에 의하여 편광판의 점착시 요구되는 대전방지능력이 충분히 발휘하면서, 내구성 및 리워크성에서 양호한 값을 유지하고 있다. 하지만 비교예 1-2에서와 같이, 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드가 0.0001 미만인 경우에는 충분한 대전방지성을 보이지 않으며, 반대로, 비교예 3-10에서와 같이, 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.001 초과인 경우에는 대전방지성은 우수하나, 내구성이 확보되지 않는 문제점을 보였다. 폴리머의 분자량이 140만 이하인, 비교예 11에서는 내구성이 확보되지 않으며, 리워크성에서도 문제가 있었다. 또한 단분자 형태의 실란커플링제를 사용한 비교예 12의 경우에는 리워크성에서 문제가 있었다.