

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 1월 7일 (07.01.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/002196 A2

- (51) 국제특허분류:
C09J 133/08 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
B32B 23/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/003602
- (22) 국제출원일: 2009년 7월 1일 (01.07.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0063381 2008년 7월 1일 (01.07.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여):
(주)LG 화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 장기석 (JANG, Ki Seok) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 문지동 LG 화학기술훈 연구원 104-1, 305-738 Daejeon (KR). 박민수 (PARK, Min Soo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 459-8 402 호, 305-811 Daejeon (KR). 한인천 (HAN, In Cheon) [KR/KR]; 서울특별시 송파구 가락 2 동 프라자아파트 3 동 901 호, 138-162 Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 501 호, 135-080 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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, POLARIZING PLATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 발명의 명칭: 점착제 조성물, 편광판 및 액정표시장치

(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive composition which forms an interpenetrating network structure when cured, and which contains an adhesion stabilizer, and to a polarizing plate and a liquid crystal display. As the present invention employs an adhesion stabilizer with a functionality capable of quickly reacting to a multi-functional cross-linking agent, ageing of adhesion after preparation of the adhesive composition quickly ends, thus making it possible to quickly stabilize the adhesion, to improve re-peelability under room temperature or heating conditions, and maintain an excellent durability and reliability, an excellent workability, and reduced light leakage characteristics under high-temperature and/or high-humidity conditions.

(57) 요약서: 본 발명은, 경화 상태에서 상호침투 네트워크 구조를 구현하고, 점착력 안정제를 포함하는 점착제 조성물, 편광판 및 액정표시장치에 관한 것이다. 본 발명에서는 다관능성 가교제와 빠르게 반응할 수 있는 작용기를 가지는 점착력 안정제를 사용하여, 제조 직후 점착력의 경시 변화가 빠르게 종결됨으로써, 점착력의 신속한 안정화가 가능하고, 상온 또는 가온 조건에서 재박리성이 우수하며, 또한 고온 및/또는 고습 조건 하에서의 내구신뢰성, 작업성 및 저빛샘 특성 등이 탁월하게 유지될 수 있는 점착제 조성물을 제공할 수 있다.



WO 2010/002196 A2

명세서

점착제 조성물, 편광판 및 액정표시장치

기술분야

- [1] 본 발명은 점착제 조성물, 편광판 및 액정표시장치에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 액정표시장치(liquid crystal display)는 두 장의 얇은 유리 기판 사이에 액체 결정을 넣어 화면을 표시하는 장치이다. 액정표시장치를 제조하기 위해서는, 기본적으로 투명 전극이 형성된 기판 사이에 개재된 액정을 포함하는 액정셀 및 편광판이 필요하고, 또한 상기를 접합하기 위한 점착층 또는 점착제층이 필요하다.
- [4] 편광판은 일정 방향으로 배열된 요오드계 화합물 또는 이색성 편광물질을 포함하고, 양면에 편광 필름 또는 소자를 보호하기 위한 TAC(triacetyl cellulose)계 보호 필름이 형성되어 있는 다층 구조를 가진다. 그런데, 다층의 편광판을 구성하는 각각의 필름들은 서로 다른 분자구조 및 조성을 가지는 재료로 만들어지고, 이에 따라 서로 상이한 물리적 특성을 나타낸다. 따라서, 특히 고온 및/또는 고습 조건 하에서는 일방성 분자 배열을 가진 재료들의 수축 또는 팽창 거동의 차이에 따라 치수안정성이 부족하다. 그러므로 편광판이 점착제에 의해 고정되어 있는 경우에 고온 또는 고온고습 조건 하에서는 TAC층에 응력이 집중되면, 복굴절이 발생되고 빛샘 현상이 발생하게 된다.
- [5] 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 방법으로서, 점착제를 매우 하드(hard)하게 설계하는 방법이 알려져 있다. 이와 같이 점착제가 딱딱한 물성을 갖는 경우, 고온 및/또는 고습 조건에서의 편광판의 수축 및 팽창을 최대한 억제함으로써, 발생하는 응력을 최소화하고, 편광판의 최외각에 집중시켜 비교적 우수한 광학적 물성을 구현할 수 있다. 그러나, 점착제를 하드하게 설계하기 위해서는, 벌크 모듈러스(bulk modulus)를 크게 증가시켜야 하는데, 이에 따라 점착력이 크게 저하되어 내구성이 악화되는 문제가 나타나게 된다.
- [6] 한편, 통상적인 단일 가교 구조만으로는 저빛샘 특성 및 내구성 특성을 동시에 우수하게 유지할 수 있는 수준의 벌크 모듈러스의 구현이 어렵기 때문에, 기존 단일 가교 구조에 광개시제 및 다관능성 아크릴레이트 등의 성분을 배합하고, 자외선 조사 등을 통해 벌크 모듈러스를 향상시키는 방법이 제안되어 있다(ex. 일본특허공개공보 제2007-197659호 및 제2007-212995호 등).
- [7] 상기 문헌에서 개시하는 기술에서는, 광개시제를 통한 다관능성 아크릴레이트의 빠른 가교 반응 속도로 인해 자외선 조사에 의한 경화 직후, 점착제의 모듈러스가 급격히 상승하게 된다. 이에 따라, 점착력의 경시 변화를 종결시키는 데에 매우 장시간이 소요되어, 생산성 또는 작업성이 매우 떨어지는

문제점이 있다.

- [8] 즉, 점착제 조성물에서는 통상 경화제에 의한 경화 반응이 상온에서는 서서히 일어나고, 따라서 경화 반응의 종결까지 수일에서 수주일의 장시간이 소요된다. 이와 같이, 경화 반응이 종결되도록, 점착제 조성물을 특정 온도에서 일정 기간 보관하는 공정을 숙성(aging) 공정이라고 한다. 이와 같은 숙성 과정에서는, 점착제의 점착력이 시간에 따라 변화하게 된다. 즉, 점착력은 도공 직후에 가장 높은 값을 가지며, 숙성이 진행됨에 따라 서서히 감소하여, 경화 반응의 종결 후에는 일정한 값을 가지게 된다. 이와 같이, 점착제의 숙성 과정에서 점착력의 변화하는 것을 점착력의 경시 변화라고 한다.
- [9] 한편, 편광판용 점착제의 경우, 생산성을 고려하여, 제조 후 3일 내지 4일 내에 출하되어 곧 적용 가능하여야 하므로, 전술한 점착력의 경시변화가 신속히 마무리될 필요가 있고, 제작업성을 고려하여, 부착 후 상온 또는 가온 상태에서 재박리성이 확보될 필요가 있으며, 이러한 요구는 액정표시장치가 대형화되어 가면서 더욱 증가하고 있다.
- [10] 그러나, 전술한 문헌에서 개시하는 점착제 조성물의 경우, 경화를 위한 UV 조사 후에, 점착제의 모듈러스가 급격하게 상승하게 되므로, 수지와 가교제간의 반응이 느려지고, 이에 따라 점착력의 경시 변화의 종결시까지 매우 긴 시간이 필요하게 된다. 또한, 전술한 기술에서의 점착제 조성물의 경우, 경화 반응이 종결되지 않은 상태에서 부착 후 가온하게 되면, 점착력 빌드업(build-up)이 매우 크게 일어나서, 재박리성이 크게 떨어지는 단점이 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은, 점착제 조성물, 편광판 및 액정표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[13]

기술적 해결방법

- [14] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 아크릴계 수지, 다관능성 가교제 및 점착력 안정제를 포함하고, 경화 상태에서 상호침투 네트워크(Interpenetrating Polymer Network) 구조를 구현하는 점착제 조성물을 제공한다.
- [15] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 편광 필름 또는 편광 소자; 및 상기 편광 필름 또는 편광 소자의 일면 또는 양면에 형성되고, 본 발명에 따른 점착제 조성물의 경화물을 함유하는 점착제층을 포함하는 편광판을 제공한다.
- [16] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 수단으로서, 본 발명의 편광판이 액정셀의 일면 또는 양면에 접합되어 있는 액정 패널을 포함하는

액정표시장치를 제공한다.

유리한 효과

- [17] 본 발명에서는 다관능성 가교제와 빠르게 반응할 수 있는 작용기를 가지는 점착력 안정제를 사용하여, 제조 직후 점착력의 경시 변화가 빠르게 종결됨으로써 점착력의 신속한 안정화가 가능하고, 상온 또는 가온 조건에서 재박리성이 우수하며, 고온 및/또는 고습 조건 하에서의 내구신뢰성, 작업성 및 저빛샘 특성 등이 탁월하게 유지될 수 있는 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

[18]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 본 발명은, 아크릴계 수지, 다관능성 가교제 및 점착력 안정제를 포함하고, 경화 상태에서 상호침투 네트워크(Interpenetrating Network) 구조(이하 『IPN 구조』라 칭하는 경우가 있다.)를 구현하는 점착제 조성물에 관한 것이다.

[20]

- [21] 이하, 본 발명의 점착제 조성물을 보다 상세히 설명한다.

- [22] 본 발명의 점착제 조성물은 경화 상태에서 IPN 구조를 구현한다. 본 명세서에서 사용하는 용어 『점착제 조성물의 경화 상태』는 방사선 조사 및/또는 가열 공정 등을 거쳐 본 발명의 조성물이 점착제의 형태로 제조된 상태를 의미한다. 용어 『방사선』은 점착제 조성물에 포함된 중합성기 또는 중합 개시제 등에 영향을 주어 경화 반응을 유발할 수 있는 에너지선을 의미하며, 전자선 및 자외선 등을 포함하는 개념으로 사용될 수 있다. 또한, 용어 『IPN 구조』는 점착제 내에서 아크릴계 수지 및 다관능성 가교제의 반응에 의해 형성된 가교 구조(이하 『제 1 가교 구조』라 칭하는 경우가 있다.)와 함께, 별도의 가교 구조(이하, 『제 2 가교 구조』라 칭하는 경우가 있다.)가 동시에 구현되어 있는 상태를 의미한다.

[23]

- [24] 본 발명의 점착제 조성물에 포함되는 아크릴계 수지 및 다관능성 가교제는, 경화 및/또는 숙성 공정에서 서로 반응하여, 점착제에 전술한 제 1 가교 구조를 부여할 수 있다.

- [25] 본 발명의 일 태양에서, 상기 아크릴계 수지는 중량평균분자량이 100만 이상일 수 있다. 본 발명에서 아크릴계 수지의 중량평균분자량이 100만 미만이면, 응집력 저하로 인해 고온 및/또는 고습 조건 하에서 기포 또는 박리 현상이 발생하는 등 점착제의 내구신뢰성이 저하될 우려가 있다. 본 발명에서 상기 아크릴계 수지의 중량평균분자량의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 250만 이하의 범위에서 적절하게 제어될 수 있다. 아크릴계 수지의 중량평균분자량이 250만을 초과하면, 점착제 내구 신뢰성의 저하, 또는 점도 상승으로 인한 코팅성이 악화의 우려가 있다.

[26]

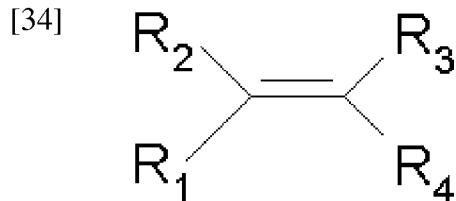
- [27] 본 발명에서 아크릴계 수지의 구체적인 조성은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 일 태양에서 상기 아크릴계 수지는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 80 중량부 내지 99.9 중량부 및 가교성 단량체 0.1 중량부 내지 20 중량부를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체일 수 있다.
- [28] 본 발명에서 단량체 혼합물에 포함되는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 구체적인 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 알킬 (메타)아크릴레이트일 수 있다. 이 경우, 알킬 (메타)아크릴레이트에 포함되는 알킬기가 지나치게 길어지면, 점착제의 응집력이 저하되고, 유리전이온도(T_g) 또는 점착성의 조절이 어려워질 우려가 있으므로, 탄소수가 1 내지 14인 알킬기를 갖는 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 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, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트 및 테트라데실 (메타)아크릴레이트를 들 수 있으며, 본 발명에서는 상기 중 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다. 본 발명의 단량체 혼합물은 상기와 같은 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 80 중량부 내지 99.9 중량부의 양으로 포함할 수 있다. 상기 함량이 80 중량부 미만이면, 점착제의 초기 점착력이 저하될 우려가 있고, 99.9 중량부를 초과하면, 응집력 저하로 인해 내구성에 문제가 발생할 우려가 있다.
- [29] 본 발명의 단량체 혼합물에 포함되는 가교성 단량체는, 후술하는 다관능성 가교제와 반응할 수 있는 가교성 관능기를 아크릴계 수지에 부여할 수 있는 단량체로서, 점착제의 내구신뢰성, 점착력 및 응집력을 조절하는 역할을 할 수 있다.
- [30] 본 발명에서 사용할 수 있는 가교성 단량체의 예로는 히드록시기 함유 단량체, 카복실기 함유 단량체 및 질소 함유 단량체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기에서 히드록시기 함유 단량체의 구체적인 예로는, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트 또는 2-히드록시프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 카복실기 함유 단량체의 예로는 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 및 말레산 무수물 등을 들 수 있으며, 질소 함유 단량체의 예로는 (메타)아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 또는 N-비닐 카프로락탐 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는

것은 아니다. 본 발명에서는 상기 중 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다.

- [31] 본 발명의 단량체 혼합물에서 가교성 단량체는 0.1 중량부 내지 20 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.1 중량부 미만이면, 점착제의 내구신뢰성이 저하될 우려가 있고, 20 중량부를 초과하면, 가교 반응이 지나치게 진행되어 점착성 및/또는 박리력이 저하될 우려가 있다.

- [32] 본 발명에서 상기 단량체 혼합물은 또한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 점착제의 유리전이온도의 조절 및 기타 기능성 부여를 목적으로 부가될 수 있다.

- [33] [화학식 1]



- [35] 상기 식에서, R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬을 나타내고, R_4 는 시아노; 알킬로 치환 또는 비치환된 페닐; 아세틸옥시; 또는 COR_5 를 나타내며, 이 때 R_5 는 알킬 또는 알콕시알킬로 치환 또는 비치환된 아미노 또는 글리시딜옥시를 나타낸다.

- [36] 상기 식의 R_1 내지 R_5 의 정의에서 알킬 또는 알콕시는 탄소수 1 내지 8의 알킬 또는 알콕시를 의미하며, 바람직하게는 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시이다.

- [37] 상기 화학식 1의 단량체의 구체적인 예로는 (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, N-메틸 (메타)아크릴아미드 또는 N-부톡시 메틸 (메타)아크릴아미드와 같은 질소 함유 단량체; 스티렌 또는 메틸 스티렌과 같은 스티렌계 단량체; 글리시딜 (메타)아크릴레이트; 또는 비닐 아세테이트와 같은 카르본산 비닐 에스테르 등의 일종 또는 이종 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 단량체 혼합물이 상기 화학식 1의 화합물을 포함할 경우, 그 함량은 20 중량부 이하인 것이 바람직하다. 상기 화합물의 함량이 20 중량부를 초과하면, 점착제의 유연성 및/또는 박리력이 저하될 우려가 있다.

- [38] 본 발명에서 상기 각각의 성분의 포함하는 아크릴계 수지를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 용액 중합, 광중합, 벌크 중합, 서스펜션 중합 또는 에멀션 중합과 같은 일반적인 중합법을 사용하여 제조할 수 있다. 본 발명에서는 특히 용액 중합법을 사용하여 아크릴계 수지를 제조할 수 있으며, 용액 중합은 각각의 단량체가 균일하게 혼합된 상태에서 개시제를 첨가하여, 50°C 내지 140°C의 중합 온도로 수행하는 것이 바람직하다. 이 과정에서 사용될 수 있는 개시제의 예로는 아조비스이소부티로니트릴 또는 아조비스시클로헥산

카르보니트릴 등과 같은 아조계 개시제; 및/또는 과산화 벤조일 또는 과산화 아세틸 등과 같은 과산화물과 같은 통상의 개시제를 들 수 있고, 상기 중 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[39]

[40] 본 발명의 점착제 조성물은 전술한 아크릴계 수지와 반응하여 가교 구조를 구현할 수 있는 다관능성 가교제를 포함한다.

[41] 본 발명에서 사용될 수 있는 구체적인 가교제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아지리딘계 화합물 및 금속 킬레이트계 화합물과 같은 일반적인 가교제를 사용할 수 있다. 본 발명에서는 상기 화합물 중 이소시아네이트계 화합물을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기에서 이소시아네이트계 화합물의 구체적인 예로는 톨리렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소보론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 및 상기 중 어느 하나의 폴리올(ex. 트리메틸올 프로판)과의 반응물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있고; 에폭시계 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, N,N,N'-테트라글리시딜 에틸렌디아민 및 글리세린 디글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으며; 아지리딘계 화합물의 구체적인 예로는 N,N'-톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카르복사미드), N,N'-디페닐메탄-4,4'-비스(1-아지리딘카르복사미드), 트리에틸렌 멜라민, 비스이소프로탈로일-1-(2-메틸아지리딘) 및 트리-1-아지리디닐포스포옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기에서 금속 킬레이트계 화합물의 구체적인 예로는, 알루미늄, 철, 아연, 주석, 티탄, 안티몬, 마그네슘 및/또는 바나듐과 같은 다가 금속이 아세틸 아세톤 또는 아세토초산 에틸 등에 배위하고 있는 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[42] 본 발명의 점착제 조성물에서 가교제는 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 10 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 중량부 내지 5 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 가교제의 함량이 0.01 중량부 미만이면, 점착제의 응집력이 떨어질 우려가 있고, 10 중량부를 초과하면, 층간 박리나 들뜸 현상이 발생하는 등 내구신뢰성이 저하될 우려가 있다.

[43]

[44] 본 발명의 점착제 조성물은, 전술한 성분과 함께, 점착력 안정제를 포함한다. 본 발명에서 사용하는 용어 「점착력 안정제」는 상술한 다관능성 가교제와 반응할 수 있는 관능기를 포함하여, 예를 들어, 자외선 등의 조사에 의해 점착제의 모듈러스가 크게 상승한 경우에도, 아크릴계 수지와 다관능성

가교제의 반응을 촉진하고, 점착력의 경시 변화에 걸리는 시간을 단축할 수 있는 화합물을 의미한다. 한편, 상기 점착력 안정제가 포함할 수 있는 관능기의 예로는, 히드록시기, 아민기, 카복실기 또는 에폭시기 등을 들 수 있고, 이 중 히드록시기 또는 아민기가 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [45] 본 발명에서는 예를 들어, 상기 점착력 안정제로서, 폴리올(다가 알코올) 또는 폴리아민(다가 아민)을 사용할 수 있다.
- [46] 본 발명에서는 예를 들면, 2가 내지 6가, 바람직하게는 2가 내지 4가, 더욱 바람직하게는 2가 내지 3가의 폴리올 또는 폴리아민으로서, 분자량이 약 50 내지 3,000의 범위에 있는 폴리올 또는 폴리아민을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [47] 본 발명에서 사용할 수 있는 폴리올의 보다 구체적인 예로는, 알킬렌글리콜, 디알킬렌글리콜, 벤젠디올(ex. 카테콜(catechol), 레조시놀(resorcinol) 또는 히드로퀴논(hydroquinone)), 벤젠트리올(ex. 1,2,3-벤젠트리올), 디알코올아민, 트리알코올아민, 아라비톨(arabitol), 만니톨(mannitol), 이소말트(isomalt), 글리세롤(glycerol), 자일리톨(xylitol), 솔비톨(sorbitol), 말티톨(maltitol), 에리쓰리톨(erythritol), 리비톨(ribitol), 돌시톨(dulcitol), 락티톨(lactitol), 트레이톨(threitol), 이디톨(iditol) 또는 폴리글리시톨(polyglycitol) 등을 들 수 있고, 폴리아민의 예로는 알킬렌디아민, 알케닐렌디아민, 페닐렌디아민(ex. m-페닐렌디아민) 또는 n-아미노알킬 알칸디아민 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [48] 상기에서 알킬렌글리콜 또는 디알킬렌글리콜은 구체적으로는 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4의 알킬렌글리콜 또는 디알킬렌글리콜일 수 있으며, 구체적으로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜 또는 디프로필렌글리콜을 들 수 있다.
- [49] 또한, 상기에서 디알코올아민 또는 트리알코올아민은 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4의 디알코올아민 또는 트리알코올아민일 수 있고, 구체적으로는 디에탄올아민, 디프로판올아민, 트리에탄올아민 또는 트리프로판올아민을 들 수 있다.
- [50] 또한, 상기에서 알킬렌디아민은 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4의 알킬렌디아민일 수 있고, 구체적으로는 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판 또는 디아미노부탄 등일 수 있다.
- [51] 또한, 상기에서 알케닐렌디아민은 탄소수 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 알케닐렌디아민일 수 있고, 구체적으로는 프로펜디아민 또는 부텐디아민일 수 있다.
- [52] 또한, 상기에서 n-아미노알킬 알칸디아민은 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4의 알킬을 포함할 수 있고, 구체적으로는 스퍼미딘(spermidine) 등일 수 있다.

- [53] 본 발명에서 상기와 같은 점착력 안정제는, 전술한 다관능성 가교제 1 당량 대비 0.1 당량 내지 10 당량, 바람직하게는 0.1 당량 내지 5 당량, 보다 바람직하게는 0.5 당량 내지 2 당량의 비율로 포함되는 것이 바람직하다. 점착력 안정제의 함량이 0.1 당량 미만이면, 점착력의 경시 변화 시간의 단축 효과가 미미할 우려가 있고, 10 당량을 초과하면, 박리력 등 점착제의 다른 물성이 저하될 우려가 있다.
- [54]
- [55] 한편, 본 발명의 점착제 조성물에서 상기 아크릴계 수지 및 다관능성 가교제와 함께 포함되어, 제 2 가교 구조를 구현하는 성분은 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서는, 상기 아크릴계 수지 및 다관능성 가교제와는 반응성이 낮으면서, 서로 반응하여 제 2 가교 구조를 점착제에 구현할 수 있는 것이라면, 어떠한 성분도 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명에서 상기 제 2 가교 구조를 구현하는 성분으로서, 다관능성 아크릴레이트 및 중합 개시제를 포함할 수 있다.
- [56] 이 경우, 사용될 수 있는 다관능성 아크릴레이트의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에서는, 예를 들면, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아디페이트(neopentylglycol adipate) 디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산(hydroxyl puivalic acid) 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(dicyclopentanyl) 디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜테닐 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 디(메타)아크릴레이트, 디(메타)아크릴록시 에틸 이소시아누레이트, 알릴(allyl)화 시클로헥실 디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올(메타)아크릴레이트, 디메틸롤 디시클로펜탄 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 헥사히드로프탈산 디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸 디메탄올(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸프로판 디(메타)아크릴레이트, 아다만탄(adamantane) 디(메타)아크릴레이트 또는 9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌(fluorine) 등과 같은 2관능성 아크릴레이트; 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 트리(메타)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리쓰리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 변성 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 3 관능형 우레탄 (메타)아크릴레이트 또는 트리스(메타)아크릴록시에틸이소시아누레이트 등의 3관능형 아크릴레이트; 디글리세린 테트라(메타)아크릴레이트 또는 펜타에리쓰리톨 테트라(메타)아크릴레이트 등의 4관능형 아크릴레이트; 프로피온산 변성 디펜타에리쓰리톨 펜타(메타)아크릴레이트 등의 5관능형 아크릴레이트; 및

디펜타에리쓰리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리쓰리톨 헥사(메타)아크릴레이트 또는 우레탄 (메타)아크릴레이트(ex. 이소시아네이트 단량체 및 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트의 반응물 등의 6관능형 아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[57] 본 발명에서는 상기와 같은 다관능성 아크릴레이트 중 일종 또는 이종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 특히 분자량이 1,000 미만이며, 3관능성 이상인 아크릴레이트를 사용하는 것이 보다 탁월한 내구성 구현 측면에서 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[58] 본 발명의 일 태양에서는 또한, 상기 다관능성 아크릴레이트로서, 골격 구조 중 고리 구조를 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 아크릴레이트를 사용할 경우, 점착제를 보다 하드(hard)한 상태로 형성할 수 있고, 이에 따라 빗샘 억제 효과를 추가적으로 증진시킬 수 있다. 이 경우, 아크릴레이트에 포함되는 고리 구조는 탄소환식 구조 또는 복소환식 구조; 또는 단환식 또는 다환식 구조의 어느 것이어도 된다. 고리 구조를 포함하는 다관능성 아크릴레이트의 구체적인 예로는, 트리스(메타)아크릴록시 에틸 이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트 구조를 갖는 단량체 및 이소시아네이트 변성 우레탄 (메타)아크릴레이트(ex. 이소시아네이트 단량체 및 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트의 반응물 등) 등의 6관능형 아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[59] 본 발명의 점착제 조성물에서 다관능성 아크릴레이트는, 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 40 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 다관능성 아크릴레이트의 함량이 5 중량부 미만이면, 고온 조건에서의 내구성이 저하되거나, 빗샘 억제 효과가 저하될 우려가 있고, 40 중량부를 초과하면, 고온 내구성이 저하될 우려가 있다.

[60]

[61] 본 발명의 점착제 조성물에 포함되어, 전술한 다관능성 아크릴레이트와 함께 제 2 가교 구조를 구현할 수 있는 중합개시제의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는 예를 들면, 중합 개시제로서 광개시제 및 열개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 특히 상기 광개시제 및 열개시제를 동시에 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 점착제 조성물 내에 광개시제 및 열개시제를 동시에 포함시킴으로써, 점착제의 저빗샘 특성을 포함한 각종 물성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기와 같은 중합개시제는 전술한 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여, 0.2 중량부 내지 20 중량부의 양으로 포함될 수 있다.

[62] 본 발명에서는 상기 광개시제로서, 자외선 조사 등을 통한 점착제의 경화 과정에서 전술한 다관능성 아크릴레이트와 반응하여, 제 2 가교 구조를 구현할 수 있는 것이라면, 어느 것이나 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 광개시제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 벤조인, 벤조인

메틸에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인 n-부틸에테르, 벤조인 이소부틸에테르, 아세토페논, 디메틸아니노 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-몰포리노-프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)페닐-2-(히드록시-2-프로필)케톤, 벤조페논, p-페닐벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 디클로로벤조페논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논, 2-메틸티오잔톤(thioxanthone), 2-에틸티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2,4-디메틸티오잔톤, 2,4-디에틸티오잔톤, 벤질디메틸케탈, 아세토페논 디메틸케탈, p-디메틸아미노 안식향산 에스테르, 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온] 및 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 상기 중 일종 또는 이종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [63] 본 발명의 점착제 조성물에서 상기 광개시제는 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여, 0.2 중량부 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.2 중량부 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.2 중량부 내지 5 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 조성물에서 광개시제는 전술한 다관능성 아크릴레이트 100 중량부에 대하여 0.2 중량부 내지 20 중량부이 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 광개시제의 함량이 상기 범위를 벗어나면, 다관능 아크릴레이트와의 반응이 원활히 이루어지지 않거나, 반응 후 잔존 성분으로 인해 점착제 물성이 악화될 우려가 있다.

[64]

- [65] 본 발명에서 사용될 수 있는 열개시제의 종류 역시 특별히 제한되지 않으며, 구현하고자 하는 물성을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 예를 들면, 본 발명에서는 10 시간 반감기 온도가 40°C 이상, 100°C 미만인 열개시제를 사용할 수 있다. 열개시제의 반감기 온도를 위와 같이 설정함으로써, 가사 시간(pot-life)가 충분하게 확보할 수 있고, 열개시제의 분해를 위한 건조 온도 역시 적절하게 유지할 수 있다.

- [66] 본 발명에서 사용될 수 있는 열개시제의 종류는, 전술한 물성을 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 아조계 화합물, 과산화물계 화합물 또는 레독스(redox)계 화합물과 같은 통상의 개시제를 사용할 수 있다. 상기에서 아조계 화합물의 예로는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-2-히드록시메틸프로피오니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있고, 과산화물계 화합물의 예로는 과유산 칼륨, 과황산 암모늄 또는 과산화수소와 같은 무기 과산화물; 또는 디아실

퍼옥시드, 퍼옥시 디카보네이트, 퍼옥시 에스테르, 테트라메틸부틸퍼옥시 네오데카노에이트(ex. Perocta ND, NOF사(제)), 비스(4-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트(ex. Peroyl TCP, NOF사(제)), 디(2-에틸헥실)퍼옥시 카보네이트, 부틸퍼옥시 네오데카노에이트(ex. Perbutyl ND, NOF사(제)), 디프로필 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl NPP, NOF사(제)), 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl IPP, NOF사(제)), 디에톡시에틸 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl EEP, NOF사(제)), 디에톡시헥실 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl OEP, NOF사(제)), 헥실 퍼옥시 디카보네이트(ex. Perhexyl ND, NOF사(제)), 디메톡시부틸 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl MBP, NOF사(제)), 비스(3-메톡시-3-메톡시부틸) 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl SOP, NOF사(제)), 디부틸 퍼옥시 디카보네이트, 디세틸(dicetyl)퍼옥시 디카보네이트, 디미리스틸(dimyristyl)퍼옥시 디카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시피발레이트(peroxypivalate), 헥실 퍼옥시 피발레이트(ex. Perhexyl PV, NOF사(제)), 부틸 퍼옥시 피발레이트(ex. Perbutyl, NOF사(제)), 트리메틸 헥사노일 퍼옥시드(ex. Peroyl 355, NOF사(제)), 디메틸 히드록시부틸 퍼옥시네오데카노에이트(ex. Luperox 610M75, Atofina(제)), 아밀 퍼옥시네오데카노에이트(ex. Luperox 546M75, Atofina(제)), 부틸 퍼옥시네오데카노에이트(ex. Luperox 10M75, Atofina(제)), t-부틸퍼옥시 네오헵타노에이트, 아밀퍼옥시 피발레이트(pivalate)(ex. Luperox 546M75, Atofina(제)), t-부틸퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 라우릴 퍼옥시드, 디라우로일(dilauroyl) 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드 또는 디벤조일 퍼옥시드 등과 같은 유기 과산화물을 들 수 있고, 레독스계 화합물의 예로는 과산화물계 화합물과 환원제를 병용한 혼합물 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서는 상기와 같은 아조계, 과산화물계 또는 레독스계 화합물의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다.

[67] 본 발명의 조성물에서 열개시제는 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여 0.2 중량부 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.2 중량부 내지 5 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 열개시제의 함량이 0.2 중량부 미만이면, 점착제의 저빛샘 특성이 저하될 우려가 있고, 20 중량부를 초과하면, 점착제의 내구신뢰성이 저하될 우려가 있다.

[68]

[69] 본 발명의 점착제 조성물은 전술한 성분에 추가로 실란계 커플링제를 포함할 수 있다. 이와 같은 커플링제는 점착제와 유리 기판 사이의 밀착성 및 접착 안정성을 향상시켜, 내열성 및 내습성을 개선하고, 또한 고온 및/또는 고습 조건 하에서 점착제가 장기간 방치되었을 경우에 접착 신뢰성을 향상시키는 작용을 한다. 본 발명에서 사용될 수 있는 커플링제의 예로는, γ -글리시독시프로필 트리에톡시 실란, γ -글리시독시프로필 트리메톡시 실란, γ -글리시독시프로필

메틸디에톡시 실란, γ -글리시독시프로필 트리에톡시 실란, 3-머캅토프로필 트리에톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, γ -메타크릴록시프로필 트리에톡시 실란, γ -메타크릴록시 프로필 트리에톡시 실란, γ -아미노프로필 트리에톡시 실란, γ -아미노프로필 트리에톡시 실란, 3-이소시아네이트 프로필 트리에톡시 실란, γ -아세토아세테이트프로필 트리에톡시 실란, γ -아세토아세테이트프로필 트리에톡시 실란, β -시아노아세틸 트리에톡시 실란, β -시아노아세틸 트리에톡시 실란, 아세톡시아세토 트리에톡시 실란을 들 수 있으며, 상기 중 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 아세토아세테이트기 또는 β -시아노아세틸기를 갖는 실란계 커플링제를 사용하는 것이 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 조성물에서 실란계 커플링제는 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.01 중량부 내지 1 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 커플링제의 함량이 0.01 중량부 미만이면, 점착력 증가 효과가 미미할 우려가 있고, 5 중량부를 초과하면, 내구신뢰성이 저하될 우려가 있다.

[70] 본 발명의 점착제 조성물은 또한, 점착 성능의 조절의 관점에서, 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 100 중량부의 점착성 부여 수지를 추가로 포함할 수 있다. 이와 같은 점착성 부여 수지의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 (수첨) 히드로카본계 수지, (수첨) 로진 수지, (수첨) 로진 에스테르 수지, (수첨) 테르펜 수지, (수첨) 테르펜 페놀 수지, 중합 로진 수지 또는 중합 로진 에스테르 수지 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 점착성 부여 수지의 함량이 1 중량부보다 작으면, 첨가 효과가 미미할 우려가 있고, 100 중량부를 초과하면, 상용성 및/또는 응집력 향상 효과가 저하될 우려가 있다.

[71] 본 발명의 점착제 조성물은 또한, 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서, 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.

[72]

[73] 본 발명은 또한, 편광 필름 또는 편광 소자; 및 상기 편광 필름 또는 편광 소자의 일면 또는 양면에 형성되고, 전술한 본 발명에 따른 점착제 조성물의 경화물을 함유하는 점착제층을 포함하는 편광판에 관한 것이다.

[74] 본 발명의 편광판을 구성하는 편광 필름 또는 편광 소자의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 본 발명에서는 상기 편광 필름 또는 편광 소자로서, 폴리비닐알코올계 수지로 되는 필름에 요오드 또는 이색성 염료 등의 편광 성분을 함유시키고, 연신하여 제조되는 필름을 사용할 수 있다. 상기에서 폴리비닐알코올계 수지로는 폴리비닐알코올, 폴리비닐포르말, 폴리비닐아세탈 또는 에틸렌 초산 비닐 공중합체의 검화물 등을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서 상기 편광 필름 또는 편광 소자의 두께는 특별히 제한되지 않으며,

통상적인 두께로 형성하면 된다.

- [75] 본 발명의 편광판에서는 또한 상기 편광 필름 또는 편광 소자의 일면 또는 양면에 트리아세틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스계 필름; 폴리카보네이트 필름 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름과 같은 폴리에스테르계 필름; 폴리에테르설폰계 필름; 및/또는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 또는 시클로계나 노르보르넨 구조를 갖는 폴리올레핀 필름 또는 에틸렌 프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀계 필름 등으로 구성되는 보호 필름이 적층된 다층 필름으로 형성될 수 있다. 이 때 상기 보호 필름의 두께 역시 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 두께로 형성할 수 있다.
- [76] 본 발명에서 편광 필름 또는 편광 소자에 점착제층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 상기 필름 또는 소자에 바코터 등의 통상의 수단으로 점착제 조성물(코팅액)을 도포하고, 경화시키는 방법, 또는 점착제 조성물을 일단 박리성 기재의 표면에 도포하고 경화시킨 후에, 형성된 점착제층을 편광 필름 또는 소자의 표면에 전사는 방법 등을 사용할 수 있다. 이 과정에서 점착제 조성물(코팅액)에 포함되는 다관능성 가교제는 코팅 과정에서는 작용기의 가교 반응이 진행되지 않도록 제어되는 것이 균일한 코팅 공정의 수행의 관점에서 바람직하다. 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.
- [77] 본 발명에서 점착제층의 형성 과정은 또한 점착제 조성물(코팅액) 내부의 휘발 성분 또는 반응 잔류물과 같은 기포 유발 성분을 충분히 제거한 후, 수행하는 것이 바람직하다. 이에 따라 점착제의 가교 밀도 또는 분자량 등이 지나치게 낮아 탄성률이 떨어지고, 고온 상태에서 유리판 및 점착제층 사이에 존재하는 기포들이 커져 내부에서 산란체를 형성하는 문제점 등을 방지할 수 있다.
- [78] 또한, 편광판의 제조 시에 본 발명의 점착제 조성물을 경화시키는 방법 역시 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 조성물 내에 포함된 열개시제가 활성화될 수 있을 정도의 적절한 열을 가하거나, 광개시제의 활성화를 유도할 수 있는 자외선 또는 전자선과 같은 방사선을 조사하여 수행할 수 있다. 본 발명에서는 또한 열 경화 및 방사선 경화 방식을 동시에 채용하여 점착제층을 형성시킬 수도 있다.
- [79] 한편, 본 발명에서 방사선, 예를 들면, 자외선 조사 방식을 적용할 경우에, 상기 자외선 조사는, 예를 들면, 고압수은 램프, 무전극 램프 또는 크세논 램프(xenon lamp) 등의 수단을 사용하여 수행할 수 있다. 또한, 자외선 경화 방식에서 조사량은, 제반 물성을 훼손하지 않으면서 충분한 경화가 이루어질 정도로 제어된다면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 조도가 50 mW/cm² 내지 1,000 mW/cm²이고, 광량 50 mJ/cm² 내지 1,000 mJ/cm²인 것이 바람직하다.
- [80] 본 발명에서 상기와 같은 과정을 거쳐 제조되는 점착제층은 하기 일반식 1로 표시되는 겔(gel) 함량이 80% 내지 99%인 것이 바람직하고, 90% 내지 99%인 것이 보다 바람직하다.

- [81] [일반식 1]
 [82] 겔 함량(%) = $B/A \times 100$
 [83] 상기 일반식 1에서, A는 점착제의 질량을 나타내고, B는 상온에서 에틸 아세테이트로 48 시간 침적 후의 점착제의 불용해분의 건조 질량을 나타낸다.
 [84] 상기 겔 함량이 80% 미만이면, 고온 및/또는 고습 조건 하에서 점착제의 내구신뢰성이 저하될 우려가 있고, 99%를 초과하면, 점착제의 응력 완화 특성이 저하될 우려가 있다.
 [85] 본 발명의 편광판은 또한 보호층, 반사층, 방현층, 위상차판, 광시야각 보상 필름 및 휘도 향상 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기능성층을 추가로 포함할 수 있다.
 [86]
 [87] 본 발명은 또한, 전술한 본 발명에 따른 편광판이 액정셀의 일면 또는 양면에 접합되어 있는 액정 패널을 포함하는 액정표시장치에 관한 것이다.
 [88] 상기와 같은 본 발명의 액정표시장치를 구성하는 액정셀의 종류는 특별히 한정되지 않으며, TN(Twisted Neumatic), STN(Super Twisted Neumatic), IPS(In Plane Switching) 또는 VA(Vertical Alignment) 방식과 같은 일반적인 액정셀을 모두 포함한다. 또한, 본 발명의 액정표시장치에 포함되는 그 외의 기타 구성의 종류 및 그 제조 방법도 특별히 한정되지 않으며, 이 분야의 일반적인 구성을 제한 없이 채용하여 사용할 수 있다.

[89]

발명의 실시를 위한 형태

- [90] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[91]

[92] 실시예 1

[93] 아크릴계 공중합체의 제조

- [94] 질소 가스가 환류되고, 온도 조절이 용이하도록 냉각 장치를 설치한 1L 반응기에 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 99 중량부 및 히드록시부틸 아크릴레이트(HBA) 1.0 중량부를 투입하였다. 이어서, 용제로서 에틸 아세테이트(EAc) 120 중량부를 투입하고, 산소를 제거하기 위하여 질소 가스를 60분 동안 퍼징(purging)하였다. 그 후, 반응기의 온도를 60°C로 유지하고, 반응 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.03 중량부를 투입한 후, 8 시간 동안 반응시켜, 중량평균분자량이 170만이고, 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.4인 아크릴계 수지를 제조하였다.

[95]

[96] 점착제 조성물의 제조

[97] 상기 제조된 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여,
 트리스(아크릴록시에틸)이소시아누레이트(분자량: 423, 3관능형, aronix M-315)
 15 중량부, 광중합개시제로서 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 1.5 중량부,
 가교제로서 트리메틸올-변성 톨리렌 디이소시아네이트(coronate-L) 1.5 중량부,
 실란계 커플링제 0.12 중량부 및 점착력 안정제로서 1,4-부탄디올 1.5 중량부를
 혼합하여, 점착제 조성물을 제조하였다.

[98]

[99] 점착 편광판의 제조

[100] 상기 제조된 점착제 조성물을 박리 시트로서 이형 처리된 두께 38 μm 의 PET
 필름(미쯔비시사제, MRF-38)상에 건조 후 두께가 25 μm 가 되도록 코팅하고,
 110°C의 오븐에서 3분 동안 건조시켰다. 이어서, 건조된 코팅층을 약 24 시간일
 동안 항온항습실(23°C, 55% RH)에서 보관한 후, 편면에 WV(Wide View)
 액정층이 코팅된 편광판의 WV 코팅층에 상기 점착제층을 라미네이션
 처리하였다. 이어서, 하기 조건으로 자외선 조사 처리를 하여, 점착 편광판을
 제조하였다.

[101]

[102] 자외선 조사기: 고압 수은 램프

[103] 조사 조건: 조도 = 600 mW/cm², 광량 = 150 mJ/cm²

[104]

[105] **실시예 2**

[106] 점착력 안정제로서, 1,4-부탄디올 대신 1,6-부탄디올 1.5 중량부를 첨가한 것을
 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 점착 편광판을 제조하였다.

[107]

[108] **실시예 3**

[109] 점착력 안정제로서, 1,4-부탄디올 대신 헥사메틸렌디아민 1.5 중량부를 첨가한
 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 점착 편광판을 제조하였다.

[110]

[111] **비교예 1**

[112] 점착력 안정제인 1,4-부탄디올을 배합하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과
 동일한 방식으로 점착 편광판을 제조하였다.

[113]

[114] 실시예 및 비교예에서 제조된 점착제에 대하여, 하기 방법으로 성능을
 측정하였다.

[115]

[116] **1. 박리력 평가**

[117] 실시예 및 비교예에서 제조된 점착 편광판을 25 mm × 100 mm의 크기로
 재단하여 샘플을 제조하고, 박리시트를 제거한 후, 무알칼리 유리에
 라미네이터를 이용하여 부착하였다. 이어서, 오토클레이브(50°C, 5 기압)에서 약

20분 동안 압착 처리하고, 항온항습 조건(23°C, 50% RH)에서 4 시간 동안 보관하였다. 그 후 물성 측정기(Texture analyzer, 영국 스테이블 마이크로 시스템)를 이용하여, 300 mm/min의 박리 속도 및 180도의 박리 각도 조건으로 점착력을 측정하였다. 점착력의 측정은 부착 후 23°C의 온도 조건에서 2일, 4일 및 9일 경과 후의 점착력과 50°C의 온도에서 4 시간 동안 숙성시킨 후에 2일, 4일 및 9일 경과 후의 점착력을 각각 측정하였다.

[118]

[119] **2. 내구 신뢰성 평가**

[120] 실시예 및 비교예에서 제조된 점착 편광판을 90 mm×170 mm의 크기로 재단하여 시편을 제조하고, 유리 기판(110 mm×190 mm×0.7 mm)에 양면으로 광학 흡수축이 크로스된 상태로 부착시켜 샘플을 제조하였다. 이때 가해진 압력은 약 5 Kg/cm²으로 기포나 이물이 생기지 않도록 크린룸에서 작업을 하였다. 제조된 샘플의 내습열 특성을 파악하기 위하여 60°C의 온도 및 90%의 상대습도 조건하에서 1,000 시간 동안 방치하고 기포나 박리의 발생 여부를 관찰하였다. 또한, 내열특성은 80°C의 온도에서 1,000시간 동안 방치한 후에 역시 기포나 박리의 발생 여부를 관찰하였다. 시편의 상태는 평가 직전에 상온에서 24시간 방치한 후 평가하였다. 신뢰성에 대한 평가기준은 다음과 같다.

[121] ○: 기포나 박리현상 없음

[122] △: 기포나 박리현상 약간 발생

[123] ×: 기포나 박리현상 다량 발생

[124]

[125] **3. 광투과 균일성(빛샘) 평가**

[126] 내구신뢰성 평가와 동일한 시편을 사용하여 광투과도 균일성을 측정하였다. 상기 시편에 백라이트를 조사하여 암실에서 빛이 새어 나오는 부분이 있는 지를 관찰하였다. 구체적으로, 광투과 균일성은 점착 편광판(200 mm×200 mm)을 유리기판(210 mm×210 mm×0.7 mm)에 90도로 교차하여 양면에 부착하고, 관찰하는 방법으로 평가하였다. 광투과 균일성의 평가 기준은 하기와 같다.

[127] ⊙: 광투과성의 불균일현상이 육안으로 판단하기 어려움

[128] ○: 광투과성의 불균일현상이 약간 있음

[129] △: 광투과성의 불균일현상이 다소 있음

[130] ×: 광투과성의 불균일현상이 다량 있음

[131]

[132] 상기의 평가 결과를 하기 표 1에 정리하여 기재하였다.

[133] 표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
박리력 (N/25mm)	23℃	2 days	2,270	2,304	2,620	2,160
		4 days	361	570	461	1,378
		9 days	283	346	311	231
	50℃, 4hrs, aging	2 days	4,460	4,340	4,160	4,500
		4 days	1,161	1,211	1,423	2,812
		9 days	564	490	343	312
내구 신뢰성	내습열 조건 (60℃, 90% R.H., 1,000 hrs)		○	○	○	○
	내열 조건(80℃, 1,000 hrs)		○	○	○	○
광투과 균일성			⊙	⊙	○	○

- [134] 상기 표 1로부터, 본 발명에 따라 점착력 안정제를 포함하는 실시예1 내지 3의 경우, 상온 및 가온 하에서 점착제의 점착력이 빠르게 안정화되면서도, 내구 신뢰성, 내열 조건 및 광투과 균일성 등의 다른 물성도 탁월하게 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 반면, 점착력 안정제를 포함하지 않는 비교예 1의 경우, 상온 또는 가온 조건 하에서 4일이 경과한 시점에서도 여전히 높은 점착력을 나타내어, 숙성 공정 등 점착력의 안정화를 위하여 장시간이 소요될 것을 예측할 수 있다.

청구범위

- [1] 아크릴계 수지, 다관능성 가교제 및 점착력 안정제를 포함하고, 경화 상태에서 상호침투 네트워크 구조를 구현하는 점착제 조성물.
- [2] 제 1 항에 있어서, 아크릴계 수지는 중량평균분자량이 100만 이상인 점착제 조성물.
- [3] 제 1 항에 있어서, 아크릴계 수지는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 80 중량부 내지 99.9 중량부 및 가교성 단량체 0.1 중량부 내지 20 중량부를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체인 점착제 조성물.
- [4] 제 1 항에 있어서, 다관능성 가교제가 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아지리딘계 화합물 및 금속 킬레이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 점착제 조성물.
- [5] 제 1 항에 있어서, 다관능성 가교제가 이소시아네이트계 화합물인 점착제 조성물.
- [6] 제 1 항에 있어서, 다관능성 가교제는 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 10 중량부로 포함되는 점착제 조성물.
- [7] 제 1 항에 있어서, 점착력 안정제는 히드록시기, 아민기, 카복실기 또는 에폭시기를 포함하는 점착제 조성물.
- [8] 제 1 항에 있어서, 점착력 안정제가 폴리올 또는 폴리아민인 점착제 조성물.
- [9] 제 8 항에 있어서, 폴리올 또는 폴리아민은 2가 내지 6가의 폴리올 또는 폴리아민이며, 분자량이 50 내지 3,000인 점착제 조성물.
- [10] 제 1 항에 있어서, 점착력 안정제가 알킬렌글리콜, 디알킬렌글리콜, 벤젠디올, 벤젠트리올, 디알코올아민, 트리알코올아민, 아라비톨, 만니톨, 이소말트, 글리세롤, 자일리톨, 솔비톨, 말티톨, 에리쓰리톨, 리비톨, 둘시톨, 락티톨, 트라이톨, 이디톨, 폴리글리시톨, 알킬렌디아민, 알케닐렌디아민, 페닐렌디아민 및 n-아미노알킬 알칸디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 점착제 조성물.
- [11] 제 1 항에 있어서, 점착력 안정제는 다관능성 가교제 1 당량 대비 0.1 당량 내지 10 당량의 양으로 포함되는 점착제 조성물.
- [12] 제 1 항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트 및 중합 개시제를 추가로 포함하는 점착제 조성물.
- [13] 제 12 항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트는 2관능형, 3관능형, 4관능형, 5관능형 또는 6관능형인 점착제 조성물.
- [14] 제 12 항에 있어서, 다관능성 아크릴레이트는, 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여, 5 중량부 내지 40 중량부의 양으로 포함되는 점착제 조성물.
- [15] 제 12 항에 있어서, 중합 개시제는 열개시제 및 광개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 점착제 조성물.
- [16] 제 12 항에 있어서, 중합 개시제는, 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여, 0.2

- 중량부 내지 20 중량부의 양으로 포함되는 점착제 조성물.
- [17] 제 1 항에 있어서, 아크릴계 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 중량부 내지 5 중량부의 실란계 커플링제를 추가로 포함하는 점착제 조성물.
- [18] 편광 필름 또는 편광 소자; 및 상기 편광 필름 또는 편광 소자의 일면 또는 양면에 형성되고, 제 1 항 내지 제 1 항 중 어느 한 항에 따른 점착제 조성물의 경화물을 함유하는 점착제층을 포함하는 편광판.
- [19] 제 18 항에 있어서, 점착제층은 하기 일반식 1로 표시되는 겔 함량이 80% 내지 99%인 편광판:
 [일반식 1]

$$\text{겔 함량}(\%) = B/A \times 100$$
 상기 일반식 1에서, A는 점착제의 질량을 나타내고, B는 상온에서 에틸 아세테이트로 48 시간 침적 후의 점착제의 불용해분의 건조 질량을 나타낸다.
- [20] 제 18 항에 따른 편광판이 액정 셀의 일면 또는 양면에 접합되어 있는 액정 패널을 포함하는 액정표시장치.