(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월16일
(11) 등록번호 10-1318198
(24) 등록일자 2013년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/04 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0099208
(22) 출원일자 2012년09월07일
심사청구일자 2012년09월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100073033 A
KR1020090030178 A
KR1020120060696 A
KR1020120060695 A

(73) 특허권자
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
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 박종일

(54) 발명의 명칭 **실록산 변성 아크릴레이트를 포함한 광가교형 점착제 제조방법 및 이의 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머를 포함하는 광가교형 점착제 조성물에 관한 것으로 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체; 및 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머; 를 포함한다. 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물은 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머를 광가교제로 사용하므로, 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머로서 상용성과 젖음성이 우수하고, 2개 이상의 광가교기를 포함하는 가교제로서 광가교성을 높여주며, 사용 용도에 따라 광가교도의 조절이 가능하므로, 다양한 응용분야에 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

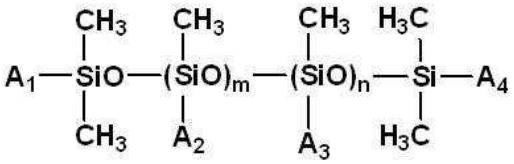
(메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체; 및 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물.

청구항 2

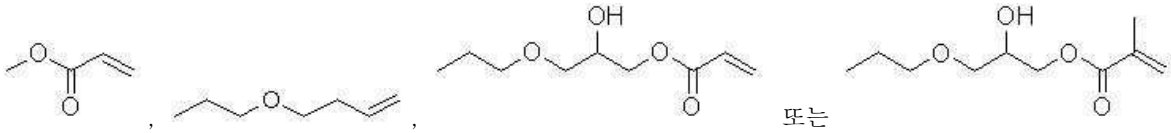
제 1항에 있어서,

상기 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머는 하기 화학식 1을 만족하는 광가교형 점착제 조성물

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 A_1 ~ A_4는 각각 독립적으로



선택되는 어느 하나이며, m 은 0 ~ 1의 정수이고, n 은 0 ~ 1의 정수이다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머는 글리시딜기를 함유하는 실록산 화합물과 (메타)아크릴산과의 반응에 의해 제조되는 광가교형 점착제 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 반응은 이미다졸 화합물을 상기 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머에 100 중량부에 대하여 0.1~1 중량부 첨가하여 반응하는 광가교형 점착제 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 부가중합형 공중합체 5 ~ 95 중량%; 및 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머 95 ~ 5 중량% ;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

알킬글리시딜에테르는 라우릴 글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택되는 적어도 1종의 것인 광가교형 점착제 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 1종의 것인 광가교형 점착제 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

(메타)아크릴계 공중합체는 a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 b) 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체;를 중합하여 얻어지는 것인 광가교형 점착제 조성물.

청구항 9

기재 및

제 1항 내지 8항 중 어느 한 항의 광가교형 점착제 조성물의 광경화막을 포함하는 점착부재.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 기재는 필름인 것인 점착부재.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 이형층을 포함하는 점착부재.

청구항 12

제 1항 내지 8항 중 어느 한 항의 광가교형 점착제 조성물을 포함하는 접착필름, 플라스틱 복합재, 다이싱테이프 또는 디스플레이장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머를 포함하는 광가교형 점착제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아크릴계 점착제 조성물은 특수 라벨지나 테이프, 표면보호용 점착시트 및 마스킹용 점착 테이프, 웨이퍼 제조 공정용 테이프 등에서 현재 산업분야 전반에 널리 사용되고 있다.

[0003] 이와 같은 용도로 점착제를 적용하기 위해서는 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적을 것을 요구하는데, 여기서 젖음성이란 점착제가 가지는 표면에너지 및 점착특성에 의해 부착후 순간적으로 젖어드는 성질을 말하며, 재박리성이란 점착제가 가지는 점착성에 의해 피착재에 점착된 후 잔유물을 남기지 않고 다시 피착재로부터 떨어지는 성질을 말한다.

[0004] 점착제에 있어서 젖음성과 점착성은 서로 상관관계가 있으며 점착성과 젖음성으로 인해 점착력이 유지되는 것은 경시변화에도 안정하다. 그런데 점착성과 재박리성은 서로 배치되는 개념으로, 점착성이 우수하면 재박리성이 저하되고 재박리성이 증가되면 점착성이 낮아지는 문제점이 있다.

[0005] 즉, 점착성 강화를 위해 점착제의 유리전이온도를 낮춰 점착제의 유동성을 향상시킬 경우 피착재 표면으로의 침투가 용이하여 높은 점착성을 가질 수 있으나, 가교밀도가 낮고 저분자 물질의 표면이행으로 재박리성이 저하되고 점착력이 높은 관능기를 사용하면 경시변화가 심한 문제가 있다.

[0006] 지금까지 알려져 있는 점착필름에서 점착층은 초기점착력 및 재박리성의 물성은 적정하나, 부착후 시간이 흐르면 점착력의 경시변화 및 잔유물이 생기는 문제를 야기하고, 피착제와 점착제와의 상호작용으로 인하여 점착력이 상승하고 점착력 상승으로 인한 잔유물이 남게 되는 결과를 초래하였다.

[0007] 이를 해결하기 위하여 미국등록특허 제5,955,512호(특허문헌 1)에서는 분자량 200,000을 갖는 아크릴공중합체,

광중합용 우레탄아크릴레이트, 아크릴오일 또는 메타크릴오일기를 갖고 있는 광중합이 가능한 조성물, 경화제, 가소제 등을 사용하여 피착제 위에 점착제를 남기지 않고 점착력을 감소시키는 방법을 이용하고 있다.

[0008] 그러나 상기 방법의 광경화형 점착제의 경우 자외선 조사시 광중합이 효과적으로 진행되지 않는 점착제로 이루어져 있어 효과적인 광중합이 어렵다.

[0009] 이러한 문제는 점착필름을 광학 필름의 보호용 및 재박리성을 요구하는 필름으로 적용하는 데 있어서 더욱 큰 문제를 일으킬 수 있다.

[0010] 따라서 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물에 대한 필요성이 증대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제5,955,512호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기 필요성에 부합하기 위한 것으로, 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

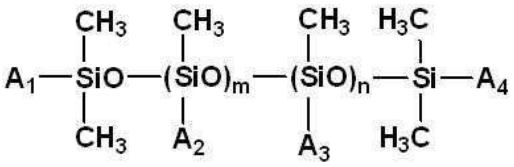
과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 해결하기 위하여 본 발명은,

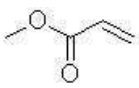
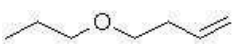
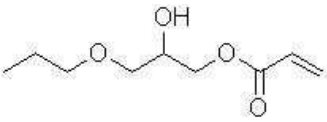
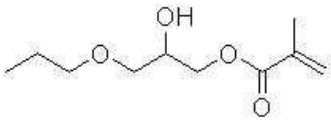
[0014] (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체; 및 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물을 제공한다.

[0015] 이때 상기 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머는 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.

[0016] [화학식 1]

[0017] 

[0018] 상기 화학식 1에서 A_1 ~ A_4는 각각 독립적으로

[0019]  ,  ,  또는  에서 선택되는 어느 하나이며, m 은 0 ~ 1의 정수이고, n 은 0 ~ 1의 정수이다.

[0020] 상기 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머는 글리시딜기를 함유하는 실록산 화합물과 (메타)아크릴산과의 반응에 의해 제조된다.

[0021] 상기 반응은 이미다졸 화합물을 상기 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머에 100 중량부에 대하여 0.1~1 중량부를 첨가하여 반응한다.

[0022] 또한 본 발명은 상기 부가중합형 공중합체 10 ~ 90 중량%; 및 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머 90 ~ 10 중량%;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물을 제공한다.

[0023] 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물에서 상기 알킬글리시딜에테르는 라우릴 글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0024] 또한 불포화 이중결합을 갖는 광가교형 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.

[0025] 또한 (메타)아크릴계 공중합체는 a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 b) 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체;를 중합하여 제조될 수 있다.

[0026] 또한 본 발명은, 기재 및 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물을 광경화한 광경화막을 포함하는 점착부재를 제공한다.

[0027] 이때 상기 기재는 필름인 것이 좋다.

[0028] 상기 점착부재에 이형층이 포함된 것도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0029] 또한 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물을 포함하는 접착필름, 플라스틱 복합체, 다이싱테이프는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0030] 또한 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물의 아크릴계 물질이 갖는 투명성 및 투과율이 우수한 특징을 이용하여, 굴절율이 조절된 디스플레이장치의 편광판용 점착제로도 활용할 수 있으며, 상기 광가교형 점착제 조성물을 포함하는 디스플레이장치는 본 발명의 범위에 포함된다.

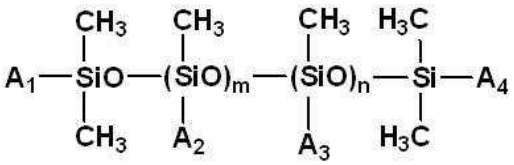
[0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명은 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체; 및 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물을 제공한다.

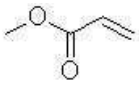
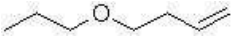
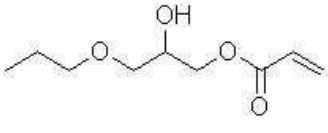
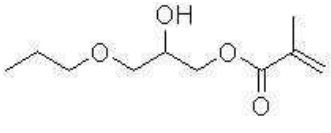
[0033] 본 발명은 촉매를 적용한 부가반응형 아크릴계 점착제인 상기 부가중합형 공중합체에 본 발명에 따른 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머를 광가교제로 적용하였을 때, 상용성과 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서 동시에 광가교도 조절이 용이하며, 점착력이 우수한 광가교형 점착제를 제공할 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0034] 본 발명에 따른 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머는 하기 화학식 1을 포함할 수 있다.

[0035] [화학식 1]

[0036] 

[0037] 상기 화학식 1에서 A_1 ~ A_4는 각각 독립적으로

[0038]  ,  ,  또는  에서 선택되는 어느 하나이며, m 은 0 ~ 1의 정수이고, n 은 0 ~ 1의 정수이다.

[0039] 상기 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머는 글리시딜기를 함유하는 실록산 화합물과 (메타)아크릴산과의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0040] 상기 글리시딜기를 함유하는 실록산 화합물은 알킬실록산 : 알릴 글리시딜 에터 를 1 : 2 ~ 4 의 몰비로 하여, 백금 촉매 하에, 60 ~ 90℃의 온도로, 6~10 시간 반응하여 제조할 수 있으며, 통상의 방법에 의하여

제조되거나, 시판되는 물질을 사용할 수도 있다. 일예로는 1,3-bis(3-글리시딜옥시프로필)테트라메틸디실록산 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 또한 상기 글리시딜기를 함유하는 실록산 화합물과 (메타)아크릴산의 반응시에 글리시딜기를 함유하는 실록산 화합물 1 몰(mol/L)에 대하여 (메타)아크릴산 2 ~ 4(mol/L)의 몰비로 하여 반응할 수 있다.

[0042] 상기 아크릴산과의 반응은 이미다졸 화합물을 반응촉매로 사용하여 반응하며, 상기 광가교성 실록산 폴리머 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 1 중량부를 첨가하여 반응할 수 있다. 0.1 중량부 미만인 경우에는 반응촉진이 늦어 글리시딜기의 개환반응이 잘 이루어지지 않으며, 1 중량부를 초과하는 경우에는 정상적인 반응물 이외에 부반응이 생길수 있는 문제점이 있다,

[0043] 상기 이미다졸 화합물의 구체적인 예로는 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ), 2-페닐이미다졸(2PZ), 1-시아노에틸-2-페틸이미다졸(2PZ-CN), 2-운데실이미다졸(C11Z), 2-헵타데실이미다졸(C17Z) 및 1-시아노에틸-2페닐이미다졸 트리메탈레이트(2PZ-CNS)에서 하나 이상 선택되며, 더욱 바람직하게는 2-메틸이미다졸(2MZ)을 사용한다. 또한 상기 이미다졸 화합물을 첨가하여 60 ~ 90℃의 온도로, 6 ~ 10 시간 반응하여 제조할 수 있으며 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 이렇게 제조된 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머는 2 ~ 4개의 광가교기를 갖는다. 이러한 다양한 광가교기는 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물의 사용 용도에 따른 광가교도의 조절을 가능하게 해준다.

[0045] 본 발명에 따른 광가교성 실록산 폴리머는 광가교제로서 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물에 포함되며, 부가중합형 공중합체 5 ~ 95중량%; 및 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머 95 ~ 5중량% ;를 포함하는 것이 바람직하다. 부가중합형 공중합체가 5 중량% 미만인 경우는 과량의 낮은 표면에너지를 가지는 실록산그룹의 함량으로 점착물성에 문제가 있으며 95 중량%를 초과하는 경우에는 낮은 표면에너지를 가지는 실록산 그룹의 낮은 함량으로 인하여 젖음성 및 경시변화 효과가 현저히 떨어지는 문제가 있다. 또한 광가교성 실록산 폴리머가 5 중량% 미만인 경우는 낮은 표면에너지를 가지는 실록산그룹의 함 너무 적어 광가교도가 응집력이 낮아 내열성 및 젖음성이 나쁘고 경시변화가 심한 문제가 있으며 95 중량%를 초과하는 경우에는 실록산과 아크릴의 과도한 극성차이로 인한 상용성의 문제가 있다.

[0046] 상기 부가중합형 공중합체는 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 공중합체이다.

[0047] 부가중합형 공중합체의 골격을 이루는, (메타)아크릴계 공중합체는 a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 b) 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체;를 중합하여 얻어지는 것일 수 있다.

[0048] 여기서, a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 점착력을 제공하는 단량체로서, 유리전이온도가 -70 내지 130℃이며, C4~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체인 것이 적정의 유리전이온도를 만족하고 점착성 측면에서 유리할 수 있다. 이러한 a) 단량체의 일예로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트에서 선택되는 것을 들 수 있다.

[0049] 한편, b) 단량체는 관능기를 갖는 가교성 단량체들로, 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함할 수 있다.

[0050] b)단량체의 구체적인 일예로는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시부틸아클릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타아클릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 (메타)아크릴산 또는 글리시딜(메타)아크릴레이트를 사용한다. (메타)아크릴산은 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함하며, 높은 극성으로 피착제와의 상호작용을 통하여 점착력 및 물성 조절이 쉬우며 다른 이종 단량체 및 물질과 부가반응 및 다양한 관능기와 화학 결합시 반응성이 뛰어난 장점이 있다.

[0051] 이러한 단량체들을 사용하여 반응을 개시하여 중합함으로써 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는데, 이때 b)단량체는 a)단량체 100중량부에 대하여 5 내지 30 중량부 되도록 사용하는 것이 바람직할 수 있다. b)단량체의 함량에 따라 후속 부가반응에서의 부가중합 단량체인 광가교형 단량체의 함량이 결정되며, 궁극적으로 광가교 밀도, 응집력 및 박리력에 영향을 줄 수 있다. b)단량체의 사용량이 a)단량체 100중량부에 대해 5중량부 초과인 것이 적정의 응집력을 가져 재박리성이 향상되고, 30 중량부 이내인 것이 적정의 극성을 유지하여 경시변화에 안정하고 가교도가 적정하여 점착력이 향상되며 젖음성과 재박리성에 있어 유리할 수 있다.

[0052] 이러한 단량체들로부터 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는 데 사용할 수 있는 개시제는, 일예로 2,2′ -아조비스이소부티로니트릴, 2,2′ -아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1′ -아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)등의 아조계 중합 개시제; tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 히드로퍼옥사이드 등의 유기 퍼옥시드류, 칼륨 퍼술페이트, 과산화수소 등의 무기 퍼옥시드류의 열중합 개시제가 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0053] 그리고 중합방법은 공중합법을 사용하고, 상기 공중합법에는 용액중합법, 광중합법, 벌크중합법, 서스펜션중합법 또는 에멀젼중합법 등이 있으며 용액중합법이 가장 바람직할 수 있다. 이때 중합은 질소분위기에서 50 내지 140℃에서 6 내지 12시간 동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하며, 단량체들을 균일하게 혼합한 후 개시제를 첨가하는 것이 좋다.

[0054] 본 발명의 부가중합형 공중합체 제조에 사용할 수 있는 (메타)아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 100,000 내지 1,000,000이고, 더욱 바람직하게는 400,000 내지 700,000인 것이 바람직할 수 있는데, 중량평균분자량이 400,000 이상이면 고분자 응집력이 적정하여 열에 대한 저항력을 높일 수 있고 1,000,000 이내이면 기재와의 밀착력이 적정하여 필름으로부터의 전사성이 우수할 수 있다. 또한 열경화 후의 적절한 초기 점착력을 얻기 위해 유리전이온도가 -70 내지 -20℃인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 -60 내지 -30℃인 것이 바람직하다. 상기 유리전이온도가 약 -20℃ 이하인 것이 초기점착력이 적정하여 박리될 우려가 없다.

[0055] 이와 같은 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 부가될 수 있는 단량체로 본 발명에서는 알킬글리시딜 에테르를 포함한다.

[0056] 이러한 알킬글리시딜 에테르는 부가중합되는 측쇄길이를 조절하여 젖음성을 향상시키는 역할을 할 수 있는바, 이의 일예로는 젖음성을 고려하여 알킬기의 탄소수를 제어할 수 있어 그 제한이 있는 것은 아니나, 일예로 라우릴글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 등을 들 수 있고, 바람직하기로는 라우릴글리시딜 에테르이다.

[0057] 또한 부가될 수 있는 단량체로 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체를 포함하는데, 이는 부가중합형 공중합체가 방사선이나 자외선과 같은 에너지를 조사시 광개시제에 의해 반응이 개시되어 광중합 반응을 일으킬 수 있도록 하는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 것으로, 이와 같은 광가교형 단량체가 측쇄에 부가중합되는 경우 방사선이나 자외선 조사에 의해 부가중합형 공중합체의 측쇄에 탄소-탄소 이중결합을 이용한 광가교가 가능해진다.

[0058] 이러한 광가교형 단량체의 예를 들면 (메타)아크릴산 또는 글리시딜(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트에서 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[0059] 이러한 단량체들을 (메타)아크릴계 공중합체에 부가중합시켜 부가중합형 공중합체를 얻을 수 있는데, 이때 광가교형 단량체는 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있고, 또한 알킬글리시딜 에테르도 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있다. 부가중합시 이들 두 종류의 단량체의 함량이 각각 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1몰 이상인 것이 젖음성이 유리하고 광가교 밀도가 적정하여 응집력 및 재박리력을 향상시킬 수 있고 이로써 피착재에의 잔유물 발생을 방지할 수 있으며, 1.0몰 이내이면 광가교가 적정하여 적정의 유리전이온도를 가져 피착제에 대한 점착성을 유지할 수 있고 균일한 품질의 점착제를 제조할 수 있는 측면에서 유리하다.

[0060] 본 발명의 일 구현예에 의한 부가중합형 공중합체를 얻기 위한 부가중합에는 촉매를 사용할 수 있는데, 여기서 촉매는 합성과정에서 반응 시간 단축 및 전환율을 높이기 위해 사용하는 것으로, 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 1종 이상 선택되어 사용하나, 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 이미다졸 화합물의 구체적인 예로는 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ), 2-페닐이미다졸(2PZ), 1-시아노에틸-2-페틸이미다졸(2PZ-CN), 2-운데실이미다졸(C11Z), 2-헵타데실이미다졸(C17Z) 및 1-시아노에틸-2페닐이미다졸 트리메탈레이트(2PZ-CNS)에서 하나 이상 선택되며, 더욱 바람직하게는 2-메틸이미다졸(2MZ)을 사용한다.

[0061] 촉매의 함량은 부가중합에 사용되는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 광가교형 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 10 중량부인 것이 바람직할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부가 바람직하다. 상기 촉매의 함량이 0.001 중량부 이상이면 광가교형 단량체의 부가중합의 반응율이 적정하여 전환율을 향상시킬 수 있고 미반응 단량체의 존재를 방지하여 물성이 최적하고, 10 중량부 이내인 것이 경화 반응 속도가 적정하여 보존 안정성 측면에서 유리할 수 있다.

[0062] 본 발명의 점착제 조성물에서 부가중합형 공중합체를 제조하는 방법은 통상의 부가중합법일 수 있으며, 부가중합은 질소분위기에서 50 내지 140 ℃에서 6 내지 12시간동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0063] 또한 본 발명의 광가교형 점착제 조성물에는 광개시제(광중합개시제)를 포함할 수 있으며, 일예로는 알파-케톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 케탈계 화합물, 방향족 술포닐클로라이드계 화합물, 광활성 옥심계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 캄포퀴논계 화합물, 할로겐화케톤계 화합물, 아실포스피녹시드계 화합물 및 아실포스포네이트계 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0064] 더욱 구체적으로 예를 들면, α-히드록시케톤, 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, α-히드록시-α,α'-디메틸아세토페논, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 α-케톨계 화합물; 메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모르폴리노프로판-1 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 아니소인메틸에테르 등의 벤조인에테르계 화합물; 벤질디메틸케탈 등의 케탈계 화합물; 2-나프탈렌술포닐클로라이드 등의 방향족 술포닐클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심 등의 광활성 옥심계 화합물; 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤,2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄포퀴논; 할로겐화케톤; 아실포스피녹시드; 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.

[0065] 상기 광개시제는 상기 방사선 또는 자외선에 의해 활성화 되어 점착층 안의 탄소-탄소 이중결합을 활성화시켜 라디칼 반응이 발생되게 하는 기능을 한다. 광개시제는 부가반응형 공중합체 100 중량부에 대하여 0.05 내지 10 중량부로 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 중량부 되도록 사용할 수 있다.

[0066] 또한 본 발명의 점착제 조성물은 중합금지제로 예를 들면 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylated hydroxy toluene)을 더 첨가 할 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.

[0067] 또한 상기 점착제 조성물에 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서 자외선 안정제, 산화방지제, 안료, 염료, 보강제, 충진제 등을 일반적인 목적에 따라 적절히 첨가하여 사용할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물은 피착제에 직접도포되어 광가교 됨으로써 본 발명의 효과를 발현하는 점착층을 형성할 수 있으며, 바람직한 일예로 본 발명의 점착제 조성물은 기재 상에 도포되어 형성되는 점착층을 구성할 수 있다.

[0069] 이때 기재는 각별히 한정이 있는 것은 아니며, 일예로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계, 폴리이미드, 폴리아미드 등의 수지로 되는 시트, 종이류, 부직포, 합성지 등을 사용할 수 있다. 특히 광학용 필름의 보호필름으로 유용하기는 폴리에스테르계 필름 기재일 수 있다.

[0070] 이러한 기재에 본 발명의 광가교형 조성물을 도포하여 건조시키고 광가교시켜 광경화막(점착제층)을 형성하면

점착부재를 얻을 수 있다.

[0071] 이때 도포 방법은 각별히 한정되는 것은 아니며, 일예로 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 나이프 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅 등의 방법을 들 수 있다.

[0072] 점착제층의 두께는 각별히 한정이 있는 것은 아니며, 점착부재의 용도에 따라 적의 조절될 수 있는 것으로 일예로 5~30 ㎛ 정도일 수 있다.

[0073] 한편 점착부재는 필요에 따라 이형층을 더 포함할 수 있는데, 이는 이형제로 알려진 것이거나, 박리시트 또는 이형 필름으로 알려진 것으로 각별히 한정이 있는 것은 아니다.

[0074] 본 발명의 점착제 조성물은 고분자 측쇄에, 젖음성과 광가교성을 갖는 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체를 부가함으로써 점착층 형성시 방사선 내지 자외선 조사에 의해 광가교된 점착층을 형성할 수 있으며, 이러한 점착층은 젖음성과 안정한 점착물성을 발현할 수 있다.

발명의 효과

[0075] 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물은 촉매를 적용한 부가반응형 아크릴계 점착제이며, 광가교를 통해 젖음성이 우수하고 초기부착시 점착력이 일정하게 유지된다. 그리고 부착후 시간이 경화함에도 초기 점착력이 일정하게 유지되어 안정한 점착력을 가지며, 응집력과 재박리력이 높아 피착제에 전사되어 잔유물을 남기는 현상 및 불량을 최소화시킬 수 있는 점착층을 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0076] 또한 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머를 광가교제로 사용하므로, 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머로서 젖음성이 우수하고, 2개 이상의 광가교기를 포함하는 가교제로서 광가교성을 높여주며, 사용 용도에 따라 광가교도의 조절이 가능하므로, 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0078] [실시예 1]

[0079] 1. (메타)아크릴계 공중합체의 제조

[0080] 질소가스가 충진되고 내부와 외부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어 할 수 있는 2L의 반응기에 하기 표 1의 조성으로 (메타)아크릴레이트계 단량체, 관능기를 갖는 가교성 단량체들을 투입하였다.

[0081] 표 1에 기재된 단량체로 구성되는 혼합물 100중량부에 대하여 용제로써 톨루엔 30중량부, 에틸아세테이트(ethylacetate, EAc) 70 중량부를 투입하였다.

[0082] 그 다음, 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징(purging)한 후, 상기 단량체 혼합물을 균일하게 교반한 후, 반응개시제로 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.06 중량부를 투입하였다. 반응조의 온도를 90 ℃로 유지하고 반응물의 일정량을 소분하여 적하하면서 10 시간 동안 반응시켜 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하였다.

[0083] 2. 부가중합형 공중합체의 제조

[0084] 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 라우릴글리시딜 에테르, 글리시딜메타아크릴레이트, 2-메틸이미다졸 및 부틸레이트 히드록시 톨루엔을 표 1의 조성으로 투입하고 80 ℃에서 10시간동안 부가중합하여 부가중합형 공중합체를 제조하였다.

[0085] 3. 광가교성 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머의 제조

[0086] 상기 반응기에 글리시딜기를 함유하는 실록산 화합물인 1,3-bis(3-글리시딜옥시프로필)테트라메틸디실록산 및 (메타)아크릴산을 1(실록산 화합물) : 2(메타) 아크릴산의 몰비로 혼합하여 투입하고, 상기 혼합된 혼합물에 대하여 0.5 중량부의 2-메틸이미다졸을 첨가하였다. 70℃에서 10시간 반응하여 광가교성 실록산 변성 아크릴레이

트 프리폴리머를 제조하였다.

[0087] 4. 광가교형 점착제 조성물의 제조

[0088] 상기 부가중합형 공중합체에 상기 광가교성 실록산 폴리머를 표 1의 조성으로 투입하고 혼합하고, 여기에, 광개시제(α-Hydroxyketone) 5.0중량부(부가중합수지 고형분 대비 100중량부에 대하여)를 투입하여 균일하게 혼합하여 광가교형 점착제 조성물을 제조하였다.

[0089] 하기 표 1의 기재에서 각 배합량의 단위는 각별히 한정하지 않는 한 '중량부'로 이해될 것이다.

[0090] [표 1] 광가교형 점착제 조성물의 조성비

[0091]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
부가중합형공중합체	(메타)아크릴계공중합체	2-EHMA	40	40	40	40	40	40	40
		2-EHA	35	35	35	35	35	35	35
		BA	10	10	10	10	10	10	10
		AA	15	15	15	15	15	15	15
		Mw(g/mol)	525000	525000	525000	525000	525000	525000	525000
		Tg(℃)	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30
	부가중합	LGE(mol)[a]	0.1	0.5	0.7	0.9	0.5	0.5	0.5
		GMA(mol)[a]	0.9	0.5	0.3	0.1	0.5	0.5	0.5
		2MZ(중량%)[b]/ BHT(중량%)	0.5/ 0.05	0.5/ 0.05	0.5/ 0.05	0.5/ 0.05	0.5/ 0.05	0.5/ 0.05	-/ 0.05
부가중합형공중합체분자량		Mw(g/mol)	542000	551000	564000	571000	551000	551000	551000
		Mn(g/mol)	228000	238000	235000	243000	238000	238000	238000
광가교형 점착제 조성물		부가중합형공중합체(중량%)	80	60	40	20	4	96	100
		실록산변성아크릴레이트프리폴리머(중량%)	20	40	60	80	96	4	-

[0092] 주)

[0093] * BA : 부틸아크릴레이트(butyl acrylate)

[0094] * 2-EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate)

[0095] * 2-EHMA : 2-에틸헥실메타아크릴레이트 (2-ethylhexyl methacrylate)

[0096] * AA, MA : 아크릴산(acrylic acid), 메타아크릴산(methacrylic acid)

[0097] * GMA : 글리시딜메타아크릴레이트(glycidyl metaacrylate)

[0098] * LEG : 라우릴글리시딜 에테르(lauryl glycidyl ether)

[0099] *[a] : AA,MA에 1.0몰에 대한 몰비

[0100] * 2MZ : 2-메틸이미다졸(2-methyl imidazole)

[0101] * BHT : 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylate hydroxy toluene)

[0102] *[b] : GMA 대비 중량%

[0103] 5. 점착필름의 제조 및 물성평가

[0104] 두께 80 ㎛의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)의 일면에, 실시예 1의 광가교형 점착제 조성물을 코팅하여 건조시킨 후 고압수은램프 (100W/cm^2 : 주파장대 365nm)가 장착된 컨베이어벨트타입의 UV 경화장치에서 조사량을 300mJ/cm^2으로 하여 자외선 조사함으로써 20㎛의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 제조하였다.

[0105] 얻어진 각각의 점착필름에 대하여 점착력 테스트, 젖음성질, 시간에 따른 점착력 증가 및 박리후 외관의 잔사(피착제 표면의 잔유물) 발생 유무 등을 평가하여 그 결과를 다음 표 2에 정리하였다.

[0106] 구체적인 평가방법은 다음과 같다.

[0107] (1) 점착력

[0108] 제조된 점착필름에 이형필름을 합지하고 43℃의 온도에서 3일 동안 보관하여 숙성한 후, 이형필름을 떼어낸 후 유리에 부착하여 점착력을 테스트하였다. 구체적으로 제조한 필름을 유리 면에 JIS Z 0.27에 의거하여 2 kg의 롤러로 부착한 후, 25℃의 온도와 50%의 상대습도 조건에서 24 시간 동안 보관한 후, 180ㅎ각도 및 300 mm/분 박리속도로 인장시험기 Texture analyzer(제조사: Stable Micro Systems)를 이용하여 측정하였다.

[0109] (2) 젖음성

[0110] 상기 제조된 점착필름을 실리콘웨이퍼에 각각 가로 2.54㎝, 세로 10㎝의 크기로 재단하여 시료를 준비하고 이형필름을 박리시킨 후 외부 압력을 가하지 않고 스스로 점착층이 유리 표면에 완전히 젖어드는 시간을 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다. (○: 10초 미만, △: 10초 이상 30초 미만, ㅅ: 30초 이상)

[0111] (3) 점착력 상승율(%)

[0112] 시간에 따른 점착 강도를 측정하기 위해, 제조된 점착필름을 유리 표면에 점착한 후 20 분에서의 점착강도를 측정하고, 1시간 후에서의 점착강도, 24시간 후에서의 점착강도, 7일 후에서의 점착강도를 측정한 다음, 각각의 강도를 20분에서의 점착강도 대비 상승률을 산출하여 그 상승률을 %로 나타내었다.

[0113] (4) 박리후 외관의 잔사(피착제 즉 웨이퍼 표면의 잔유물)

[0114] 상기의 점착력 테스트 후, 필름이 박리된 실리콘 표면의 오염도와 외관, 박리력 등을 종합적으로 평가하였다.

[0115] (양호: 쉽게 박리 가능하며 유리 기판에 점착제의 잔사 없음, 불량: 유리 기판에 점착제의 잔사 있음)

[0116] (5) 광가교도

[0117] 저광량의 조건에서도 광가교가 잘 이루어지는지 확인하기 위하여 광가교형 점착제 조성물을 코팅하여 건조시킨 후 고압수은램프 (100W/cm^2 : 주파장대 365nm)가 장착된 컨베이어벨트타입의 UV 경화장치에서 조사량을 100mJ/cm^2으로 하여 자외선 조사함으로써 20㎛의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 얻은 후, 표면을 손가락으로 필테스트하여 미경화된 부분이 있는지 평가하였다.

[0118] (양호: 손에 미경화물이 묻지 않음, 보통: 미경화물이 손에 묻는 느낌이 있음, 불량: 미경화물이 손에 묻음)

[0119] [표 2] 점착필름의 물성결과

[0120]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
점착력(gf/inch)		20	40	150	180	18	45	30
점착력 상승율 (%)	1시간	18	16	13	10	29	30	35
	24시간	29	25	24	25	57	46	60
	7일	31	24	25	25	89	84	102
젖음성		○	○	○	○	△	△	△
잔유물		양호	양호	양호	양호	불량	불량	불량
광가교도		양호	양호	양호	양호	보통	보통	보통
상용성		양호	양호	양호	양호	불량	양호	-

[0121] [실시예 2~4]

[0122] 표 1을 참고하여 실시예 1의 방법대로 광가교형 점착제 조성물을 제조하고 이를 점착필름으로 제조하여 물성을 평가하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0123] [비교예 1~3]

[0124] 표 1을 참고하여 실시예 1의 방법대로 광가교형 점착제 조성물을 제조하고 이를 점착필름으로 제조하여 물성을 평가하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0125] 실시예 1 ~ 4의 결과를 통하여 본 발명에 따른 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물은 우수한 상용성과 젖음성을 가지며 피착제에 잔유물을 남기지 않아 고품질을 점착필름을 제공할 수 있음을 확인하였다. 또한 비교예 1~3과 비교시 점착력이 일정하게 유지됨을 확인하였다. 구체적으로 부착후 시간이 경화함에도 초기 점착력 상승률이 크지 않고 비교적 일정하게 유지되어 안정한 점착력을 가지며, 응집력과 재박리력이 높아 피착제에 전사되어 잔유물을 남기는 현상 및 불량을 최소화시킬 수 있는 점착층을 형성함을 확인하였다.

[0126] 또한 본 발명에 따른 광가교형 점착제 조성물은 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머를 광가교제로 사용하므로, 경화성이 우수하며, 실록산 변성 아크릴레이트 프리폴리머의 관능기 및 함량등을 조절하여 사용 용도에 따라 광가교도의 조절이 가능하므로, 다양한 응용분야에 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공할 수 있음을 예상할 수 있다.