

명세서

발명의 명칭: 광학 투명 점착제 조성물, 그를 포함하는 광학 투명 점착 필름 및 평판표시장치

기술분야

- [1] 본 출원은 광학 투명 점착제 조성물, 그를 포함하는 광학 투명 점착 필름 및 평판표시장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 평판표시장치에는 액정 표시 장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), 유기 발광 표시 장치(Organic Electro Luminescence Display; OLED) 등이 있다.
- [3] 이러한 평판표시장치는 디스플레이 패널과 광학 필름을 포함한다. 상기 광학 필름으로는, 편광 필름, 위상차 필름, 눈부심 방지 필름, 광시야각 보상 필름, 휘도 향상 필름 등이 사용되고 있다. 이러한 광학 필름들을 서로 적층하거나 광학 필름을 디스플레이 패널에 부착하는 경우, 광학 투명 점착제(OCA)가 사용된다. 그러므로 광학 투명 점착제(OCA)는 기본적으로 광학적 특성과 함께 우수한 내습열성, 내열성, 밀착력을 갖추어야 한다.
- [4] 특히, 최근에는 플렉서블 디스플레이 장치가 경쟁적으로 개발되고 있다. 플렉서블 디스플레이 장치는 장치 자체가 굽혀지거나(bending), 말아지거나(rolling), 접히게(folding) 되므로, 장치 내에 포함된 디스플레이 패널 및 광학필름들도 굽힘 응력을 받게 된다. 따라서 플렉서블 디스플레이에 사용되는 광학 투명 점착제(OCA)에는 더 강화되고 다양화된 물성이 요구된다.
- [5] 예를 들어, 플렉서블 디스플레이 장치에 사용되는 광학 투명 점착제(OCA)는 장치의 유연한 폴딩을 가능하게 하는 폴딩(folding) 특성이 우수해야 한다. 특히, 저온상태인 외부에서 플렉서블 디스플레이 장치를 장시간 사용하는 경우를 고려할 때, 저온에서의 폴딩특성이 우수해야 한다.
- [6] 또한, 플렉서블 디스플레이 장치에 사용되는 광학 투명 점착제(OCA)에는 더욱 강화된 내습열성이 요구된다. 왜냐하면 플렉서블 디스플레이 장치는 사용하는 동안 접었다 펴는 과정을 무수히 반복하게 되므로 접혔다 펴지는 부분을 통하여 습기가 침투할 가능성도 그만큼 커지기 때문이다.
- [7] 또한, 플렉서블 디스플레이 장치가 굽혀지거나(bending), 말아지거나(rolling), 접히면서(folding) 장치 내에 포함된 디스플레이 패널 및 광학필름들도 굽힘 응력을 받게 된다. 따라서 적층된 디스플레이 패널 및 광학필름들 사이가 분리되기 쉬우므로 더 우수한 밀착성이 요구되며, 더 우수한 내구성도 요구된다.
- [8] 그러나 현재까지 알려진 광학 투명 점착제(OCA)들은 플렉서블 디스플레이 장치에서 요구하는 상기와 같은 물성들을 충분히 제공하지 못하고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 종래기술의 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 플렉서블 디스플레이 장치에서 요구되는 폴딩특성, 내습열성, 내열성 및 밀착성을 충분히 충족시킬 수 있는 광학 투명 점착제(OCA) 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 상기 광학 투명 점착제(OCA) 조성물을 포함하는 광학 투명 점착 필름 및 평판표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은
- [12] 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 및 광중합개시제를 포함하는 광학 투명 점착제 조성물로서,
- [13] 상기 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체는 공중합체에 포함되는 구성단위 총 중량에 대하여 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체 95~99.9 중량% 및 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체 0.1~5 중량%를 포함하며, 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체가 우레탄 결합을 형성한 것이며,
- [14] 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체는 공중합체에 포함된 단량체 총 중량에 대하여 유리전이온도(Tg)가 $-70 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 인 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 50~89 중량%와 유리전이온도(Tg)가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 11~50 중량%를 포함하며, 중량평균분자량이 20만 내지 100만인 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물을 제공한다.
- [15] 또한, 본 발명은
- [16] 상기 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물을 전사필름에 코팅하여 제조되는 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 필름을 제공한다.
- [17] 또한, 본 발명은
- [18] 상기 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 것을 특징으로 하는 평판표시장치를 제공한다.

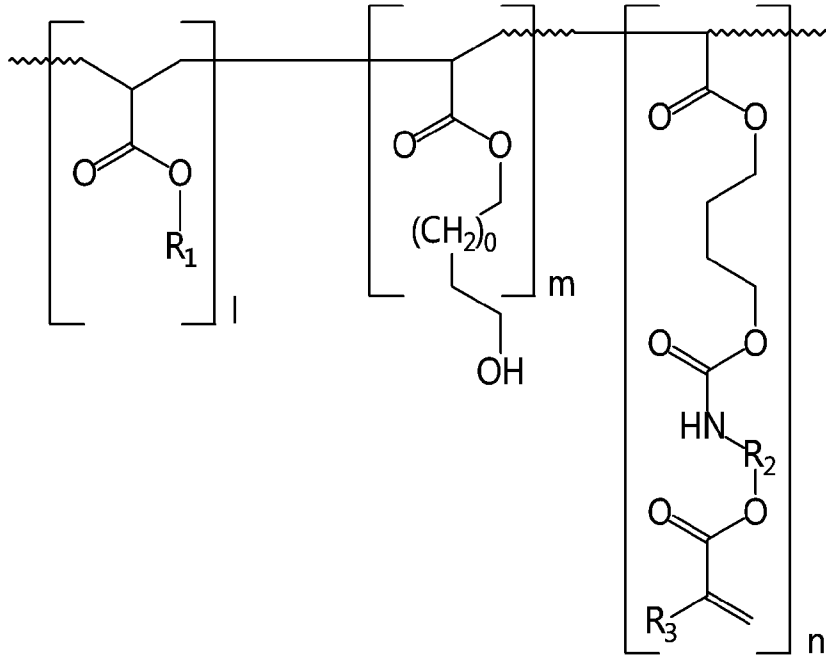
발명의 효과

- [19] 본 발명의 광학 투명 점착제(OCA) 조성물 및 광학 투명 점착 필름은 평판표시장치는 물론, 플렉서블 디스플레이 장치에서 사용할 수 있을 만큼 충분한 폴딩특성, 내습열성, 내열성, 및 밀착성을 제공하며, 그에 따라 뛰어난 내구성도 제공한다.
- [20] 본 발명의 평판표시장치는 상기와 같은 점착제 조성물을 사용하여 제조되므로 우수한 폴딩특성, 내습열성, 내열성, 점착성, 및 뛰어난 내구성을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [21] 본 발명은, 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 및 광중합개시제를 포함하는 광학 투명 점착제 조성물로서,
- [22] 상기 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체는 공중합체에 포함되는 구성단위 총 중량에 대하여 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체 95~99.9 중량% 및 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체 0.1~5 중량%를 포함하며, 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체가 우레탄 결합을 형성한 것이며,
- [23] 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체는 공중합체에 포함된 단량체 총 중량에 대하여 유리전이온도(Tg)가 $-70 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 인 $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 50~89 중량%와 유리전이온도(Tg)가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 11~50 중량%를 포함하며, 중량평균분자량이 20만 내지 100만인 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물을 제공한다.
- [24] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물은 유리전이온도(Tg)가 낮은 단량체들을 포함함으로써 저온 폴딩특성이 우수하며, OH기를 포함하는 단량체들 다량으로 포함함으로써 내습열성 및 밀착성이 우수하며, 가교밀도를 높임으로써 내열성 및 내구성이 우수한 광학 투명 점착제 조성물을 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [25]
- [26] 본 발명에서 상기 "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 또는 "메타크릴레이트"를 의미한다.
- [27]
- [28] 상기 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체는, 유리전이온도(Tg)가 $-70 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 인 $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 및 유리전이온도(Tg)가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체를 공중합시켜, 분지쇄 또는 말단에 열경화성 관능기(OH기)가 도입된 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체 주사슬을 제조하고, 이어서 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체를 주사슬과 적절한 조건에서 반응시킴으로써, 주사슬의 열경화성 관능기(OH기)의 적어도 일부를 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체로 치환시켜서 제조될 수 있다.
- [29]
- [30] 상기 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체의 구조는 하기 화학식 1로 예시될 수 있다:
- [31] **[화학식 1]**

[32]



[33]

[34]

상기 식에서

[35]

R_1 은 $C_4 \sim C_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[36]

R_2 는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고,

[37]

R_3 는 수소 또는 메틸이고,

[38]

O 는 1 내지 3의 자연수이며,

[39]

l, m, n 은 각각 상기에서 기술한 단량체들의 사용량 범위에 따라 형성되는 값을 갖는다.

[40]

[41]

상기 주사술은, 예를 들면, 용액 중합(solution polymerization), 광중합(photo polymerization), 과상중합(bulk polymerization), 현탁중합(suspension polymerization) 또는 유화중합(emulsion polymerization)과 같은 통상적인 중합 방법을 통하여 제조될 수 있다.

[42]

[43]

상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체에 중합된 형태로 포함되는 유리전이온도(T_g)가 $-70 \sim -50^\circ C$ 인 $C_4 \sim C_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체의 예로는 *n*-부틸 아크릴레이트, *t*-부틸 아크릴레이트, *sec*-부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, *n*-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 이들 중에서 *n*-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트가 바람직하게 사용될 수 있다.

[44]

[45]

상기에서 $C_4 \sim C_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체의

유리전이온도(Tg)가 -70°C 경우에는 경제성 때문에 사용하기 어려우며, -50°C 를 초과하는 경우에는 저온에서의 폴딩특성이 저하되는 문제가 발생된다.

[46]

[47] 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체에 중합된 형태로 포함되는 유리전이온도(Tg)가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체로는 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 5-히드록시펜틸 아크릴레이트, 6-히드록시헥실 아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 이들 중에서 4-히드록시부틸 아크릴레이트가 바람직하게 사용될 수 있다.

[48]

[49] 상기에서 히드록시 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체의 유리전이온도(Tg)가 -60°C 미만인 단량체는 존재하기 어려우며, -40°C 를 초과하는 경우에는 저온에서의 폴딩특성이 저하되는 문제가 발생될 수 있다.

[50]

[51] 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체에 있어서, 유리전이온도(Tg)가 $-70 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 인 $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체는 50~89 중량%로 포함되며, 유리전이온도(Tg)가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체는 11~50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기에서 유리전이온도(Tg)가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체가 11 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 점착제에 친수성 기인 OH기가 부족해져서 점착제층에서 습기를 잡아주지 못하고 계면으로 습기가 배출되어 내습열성 조건에서 밀착성이 저하되어 계면박리불량이 발생하며, 50 중량%를 초과하여 포함되는 경우에는 점착제가 수분을 과량 흡수하여 부피가 팽창하며 응집력이 저하되어 계면박리 및 기포가 발생하는 문제가 발생한다.

[52]

[53] 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체는 이 분야에서 공지되어 있는 다른 공중합성 단량체를 중합된 형태로 더 포함할 수 있다. 상기 다른 공중합성 단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, (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 카복살산의 비닐 에스테르 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[54]

상기 다른 공중합성 단량체가 포함되는 경우, 유연성이나 박리력 등을 고려하여, 그 함량은 상기에서 기술된 단량체 총합 100 중량부를 기준으로 20 중량부 이하로 조절하는 것이 바람직하다.

[55]

상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체에 있어서 중량평균분자량은, GPC(Gel permeation chromatograph)로 측정되는 표준 폴리스티렌에 대한

환산수치를 의미한다.

[56]

[57] 상기 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체에 포함되는 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체로는 이소시아네이트 $C_1\sim C_{10}$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다. 상기에서 $C_1\sim C_{10}$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, iso-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데카닐 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 에틸, 프로필 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

[58]

상기 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체는 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체에 포함되는 구성단위 총 중량에 대하여 0.1 중량부 내지 5.0 중량%로 포함될 수 있다. 상기 가교제가 0.1 중량% 미만으로 포함되는 경우, 점착제 조성물의 응집력 및 내열성이 저하될 수 있으며, 5.0 중량%를 초과하는 경우에는 점착제의 응집력이 너무 강해지므로 풀딩특성이 저하될 수 있다.

[59]

[60] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물은 라디칼 중합성기의 반응을 효율적으로 유도하기 위하여 광중합 개시제를 포함한다. 상기 광중합 개시제는 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체의 중합시에 사용될 수 있으며, 최종적으로 광학 투명 점착제 조성물에도 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체와 함께 포함된다.

[61]

상기 광중합 개시제는, 특별히 한정되지 않으며 이 분야에 공지된 광중합 개시제가 사용될 수 있다. 구체적으로는 벤조인계 개시제, 히드록시케톤계 개시제, 아미노케톤계 개시제 또는 포스핀옥시드계 개시제 등과 같이, 자외선 등의 조사에 의해 라디칼을 발생시켜 광중합을 개시시킬 수 있는 일반적인 개시제를 들 수 있다.

[62]

상기 광중합 개시제의 함량이 지나치게 적을 경우, 첨가로 인한 효과가 미미할 수 있고, 지나치게 많을 경우에는, 내구신뢰성이나 투명성 등의 물성에 악영향을 미칠 수 있으므로, 이러한 점을 고려하여 적절한 함량 범위를 선택할 수 있다.

[63]

상기 광중합개시제는 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량부로 포함될 수 있다.

[64]

[65] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물은 다관능성 가교제를 더 포함할 수 있다. 이러한 다관능성 가교제는 특별히 한정되지 않으며, 이 분야에서 공지된 것들이 사용될 수 있다. 구체적으로 예로는 열경화성 다관능이소시아네이트 가교제, 다관능(메타)아크릴레이트 가교제 등을 들 수 있다.

[66]

상기 다관능성 가교제는 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 100 중량부를 기준으로 0.02 내지 5 중량부로 더 포함될 수 있다.

[67]

본 발명의 광학 투명 점착제 조성물은 실란 커플링제를 추가로 포함할 수 있다.

커플링제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 점착제 제조 분야에서 통상적으로 공지된 커플링제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 실란 커플링제로서 감마-글리시독시프로필 트리에톡시 실란, 감마-글리시독시프로필 트리메톡시 실란, 감마-글리시독시프로필 메틸디에톡시 실란, 감마-글리시독시프로필 트리에톡시 실란, 3-머캅토프로필 트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시 실란, 감마-메타크릴록시프로필 트리메톡시 실란, 감마-메타크릴록시 프로필 트리에톡시 실란, 감마-아미노프로필 트리메톡시 실란, 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란 또는 3-이소시아네이토 프로필 트리에톡시 실란 등을 들 수 있다.

- [68] 상기 실란 커플링제는 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.01 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다.
- [69] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물은 또한, 점착 성능의 조절을 위하여 점착성 부여제를 추가로 포함할 수 있다.
- [70] 또한, 에폭시 수지, 경화제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 조색제, 보강제, 충전제, 소포제, 계면 활성제 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [71]
- [72] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물에는 용매가 더 포함될 수 있다. 상기 용매로는 광학 투명 점착제 조성물에 사용되는 단량체, 공중합체들을 용해할 수 있는 것이라면 이 분야에 공지된 용매가 제한 없이 사용될 수 있다.
- [73] 상기 용매의 대표적인 예로는 에틸 아세테이트, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 아세토니트릴 등을 들 수 있다.
- [74] 상기 용매는 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 100 중량부를 기준으로 40 내지 85 중량부로 포함될 수 있다.
- [75] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물의 점도는 23에서 500cP 내지 2,500Cp인 범위인 것이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [76]
- [77] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물은 유리전이온도가 낮은 단량체들을 사용하여 저온 풀딩특성을 확보하면서도, 라디칼 중합에 의한 경화 시스템과 가교제와 열경화성 관능기(OH기)에 의한 경화 시스템을 적절하게 함께 채용하여, 내습열성, 내열성 및 내구성을 확보하는 특징을 갖는다.
- [78]
- [79] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물의 제조방법은 상기에서 설명된 것을 제외하고는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 방법으로 실시될 수 있다. 이 때 이 분야에서 사용되는 분자량 조절제, 촉매 등도 제한 없이 사용될 수 있다.
- [80]
- [81] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물을 도포하는 방법은 특별히 제한되지

않으며, 예를 들면, 바 코팅(bar coating), 스핀 코팅(spin coating), 콤마 코팅(comma coating) 또는 그라비어 코팅(gravure coating) 등의 범용의 방식으로 수행할 수 있다. 도포 과정에서는 점착제 조성물에 포함되는 다관능성 가교제의 작용기의 가교 반응이 진행되지 않도록 제어하는 것이 균일한 코팅 공정의 수행의 관점에서 바람직하다. 이를 통해, 가교제가 코팅 작업 후의 경화 및 숙성 과정에서 가교 구조를 형성하여 점착제의 응집력, 점착 물성 및 절단성(cuttability) 등을 향상시킬 수 있다.

[82] 또한, 도포 과정은, 점착제 조성물 내부의 휘발 성분 또는 반응 잔류물과 같은 기포 유발 성분을 충분히 제거한 후, 수행되는 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 현상 등을 방지할 수 있다.

[83] 광학 투명 점착제 조성물의 코팅층을 형성한 후, 이를 광조사를 통해 경화시킨다. 본 출원에서, 예를 들어, 자외선 조사 방식을 적용할 경우에, 상기 자외선 조사는, 고압 수은 램프, 무전극 램프 또는 크세논 램프(xenon lamp) 등의 수단을 사용하여 수행할 수 있다.

[84] 또한, 광조사 공정의 전 또는 후에 조성물 내의 가교제의 작용기와 중합체의 열경화성 관능기의 반응을 유도하는 적절한 숙성 공정을 진행할 수도 있고, 그 과정에서의 조건은 적절한 가교 반응이 일어날 수 있다면, 특별히 제한되지 않는다.

[85]

[86] 본 발명의 광학 필름용 점착제 조성물은, 예를 들면, 편광필름, 위상차 필름, 눈부심 방지 필름, 광시야각 보상 필름 또는 휘도 향상 필름 등의 광학 필름을 서로 적층하거나, 상기 광학 필름 또는 그 적층체를 디스플레이 패널 등과 같은 피착체에 부착하기 위한 용도로 사용될 수 있다.

[87] 특히, 본 발명의 광학 필름용 점착제 조성물은 플렉서블 디스플레이 장치에 바람직하게 사용될 수 있다.

[88]

[89] 또한, 본 발명은

[90] 상기 광학 투명 점착제 조성물을 전사필름에 코팅하여 제조되는 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 필름을 제공한다.

[91] 상기 광학 투명 점착제 필름에 사용되는 전사필름으로는 이 분야에서 공지된 필름이 제한 없이 사용될 수 있다. 또한, 광학 투명 점착제 필름의 제조방법은 이 분야에 공지된 방법이 제한 없이 사용될 수 있다.

[92]

[93] 또한, 본 발명은

[94] 본 발명의 광학 투명 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 것을 특징으로 하는 평판표시장치를 제공한다.

- [95] 상기에서 평판표시장치는 플렉서블 디스플레이 장치인 것이 더욱 바람직하다.
[96]

발명의 실시를 위한 형태

- [97] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.

[98]

- [99] 제조예 1-1: 아크릴계 중합체(A1)의 제조

- [100] 질소 가스가 환류되고, 온도 조절이 용이하도록 냉각 장치를 설치한 1L 반응기에 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 60 중량부 및 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-HBA) 40 중량부를 투입하였다. 용제로서 에틸 아세테이트(EAc; ethyl acetate) 120 중량부를 투입한 후에, 산소 제거를 위해 질소 가스를 60분 동안 퍼징(purging)하였다. 그 후, 온도를 70°C로 유지하고, 반응개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile) 0.1 중량부를 투입하고, 12 시간 동안 반응시켜, 중량평균분자량이 45만인 아크릴계 중합체(A1)를 제조하였다.

[101]

- [102] 제조예 1-2: 아크릴계 중합체(A2)의 제조

- [103] 제조예 1에서 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 89 중량부 및 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-HBA) 11 중량부를 사용한 것을 제외하고는 그와 동일한 방법으로 중합반응을 수행하여 중량평균분자량이 47만인 아크릴 중합체(A2)를 제조하였다.

[104]

- [105] 제조예 1-3: 아크릴계 중합체(A3)의 제조

- [106] 제조예 1에서 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 60 중량부 및 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-HBA) 40 중량부 대신 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 80 중량부 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-HEA) 20 중량부를 사용한 것을 제외하고는 그와 동일한 방법으로 중합반응을 수행하여 중량평균분자량이 45만인 아크릴 중합체(A3)를 제조하였다.

[107]

- [108] 제조예 1-4: 아크릴계 중합체(A4)의 제조

- [109] 제조예 1에서 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 80 중량부 및 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-HBA) 20 중량부 대신 n-부틸 아크릴레이트(n-BA) 90 중량부 및 4-히드록시부틸 아크릴레이트(2-HBA) 10 중량부를 사용한 것을 제외하고는 그와 동일한 방법으로 중합반응을 수행하여 중량평균분자량이 39만인 아크릴 중합체(A4)를 제조하였다.

[110]

- [111] 제조예 2-1: 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B1)의 제조

- [112] 질소 가스가 환류되고, 온도 조절이 용이하도록 냉각 장치를 설치한 1L 반응기에, 아크릴계 중합체(A1) 고형분 100중량부와, 2-이소시아네이트 에틸 메타크릴레이트(2-isocyanatoethyl methacrylate) 1중량부 및 DBTDL(dibutyl tindilaulate) 0.1중량부를 투입하였다. 이어서, 40의 온도 및 상압에서 4 시간 이상 반응시켜, 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B1)을 제조하였다.
- [113]
- [114] 제조예 2-2: 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B2)의 제조
- [115] 아크릴계 중합체(A2)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 2-1과 동일한 방법으로 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B2)를 제조하였다.
- [116]
- [117] 제조예 2-3: 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B3)의 제조
- [118] 아크릴계 중합체(A3)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 2-1과 동일한 방법으로 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B3)를 제조하였다.
- [119]
- [120] 제조예 2-4: 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B4)의 제조
- [121] 아크릴계 중합체(A4)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 2-1과 동일한 방법으로 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B4)를 제조하였다.
- [122]
- [123] 제조예 3: 굴곡성 평가용 하드코팅 필름의 제조
- [124] <에폭시 실록산 수지 제조>
- [125] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(GPTS, Gelest社)과 물을 23.63 g : 2.70 g (0.1mol : 0.15 mol)의 비율로 혼합하여 100 mL 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.05 mL의 암모니아를 촉매로 첨가하고 60°C에서 6 시간 동안 교반하여 실론산 졸을 제조하였다.
- [126] <하드코팅 조성물 제조>
- [127] 상기 실론산 졸과 디글리시딜 에테르를 100:10의 중량비로 혼합하고, 상기의 혼합물 100중량부에 대하여 2 중량부의 트리아릴설포니움 헥사플로로안티모네이트염을 혼합하여 하드코팅 조성물을 제조하였다.
- [128] <하드코팅 필름 제조>
- [129] 상기 하드코팅 조성물을 코로나에 의해 표면처리된 40 μm 두께의 COP (사이클로 올레핀 폴리머, ZF-16, Zeon사) 필름 위에 50 μm 의 두께로 코팅하여 필름을 제작하였다. 상기 필름을 수은 UV (Ultra Violet) 램프 (20 mW/cm²)에 5 분간 노출하여 상기 트리아릴설포니움 헥사플로로안티모네이트염에 의하여 반응을 개시시키고, 50°C 및 50%의 상대습도 조건 하에서 60 분 동안 수분 열처리를 실시하여 하드코팅막을 형성하였다.
- [130]
- [131] 실시예 1: 광학 투명 점착제 조성물의 제조
- [132] 상기 제조예 2-1에서 제조된 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B1) 100

중량부에 대하여, 다관능성 이소시아네이트 가교제(Coronate L, 일본 NPU제) 0.5 중량부, 광중합개시제(히드록시시클로헥실페닐 케톤, irgacure 184, 스위스 시바스페셜티 케미컬(제)) 0.2 중량부를 혼합하여 점착제 조성물을 제조하였다.

[133]

[134] 실시예 2: 광학 투명 점착제 조성물의 제조

[135] 상기 실시예 1에서 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B1) 대신 상기 제조예 2-2에서 제조된 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제 조성물을 제조하였다.

[136]

[137] 비교예 1: 광학 투명 점착제 조성물의 제조

[138] 상기 실시예 1에서 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B1) 대신 상기 제조예 2-3에서 제조된 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B3)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제 조성물을 제조하였다.

[139]

[140] 비교예 2: 광학 투명 점착제 조성물의 제조

[141] 상기 실시예 1에서 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B1) 대신 상기 제조예 2-4에서 제조된 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체(B4)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 점착제 조성물을 제조하였다.

[142]

[143] 실시예 3: 광학 투명 점착제 필름의 제조

[144] 상기 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 광학 투명 점착제 조성물 각각을 실리콘 이형제가 코팅된 50 μm 두께의 PET 필름 상에 경화 후의 두께가 100 μm 가 되도록 도포하고, 100에서 5분 동안 건조시켜서 실시예 3-1(실시예 1의 광학 투명 점착제 조성물 사용), 실시예 3-2(실시예 2의 광학 투명 점착제 조성물 사용), 비교예 3-1(비교예 1의 광학 투명 점착제 조성물 사용) 및 비교예 3-2(비교예 2의 광학 투명 점착제 조성물 사용)의 광학 투명 점착제 필름을 제조하였다.

[145]

[146] 실시예 4: 점착제층이 형성된 적층체의 제조

[147] 상기 실시예 3-1, 실시예 3-2, 비교예 3-1, 및 비교예 3-2에서 제조된 광학 투명 점착제 필름을 사용하여 두께 100 μm 의 PET 필름 (미쯔비시사제 100um PET)에 점착제층을 적층하고, 이형필름 방향에서 UV램프(퓨전사)를 이용하여 1000mJ/cm²의 광량을 조사하여 각각 실시예 4-1, 실시예 4-2, 비교예 4-1, 및 비교예 4-2의 점착제층이 형성된 적층체를 제조하였다.

[148]

[149] 실시예 5: 굴곡성 평가용 하드코팅 필름/점착층/PET 적층체의 제조

[150] 상기 실시예 4-1, 실시예 4-2, 비교예 4-1, 및 비교예 4-2의 적층체를 50 mm × 100 mm의 크기로 재단하였다. 이어서, 상기 재단된 적층체의 점착제층에 부착된

이형 PET 필름을 박리하고, 50 mm × 100 mm 크기의 상기 제조예 3에서 제조된 굴곡성 평가용 하드코팅 필름 상에 부착시키고, 오토클레이브(50, 5 기압)에서 약 20분 동안 압착 처리하고, 항온 항습 조건(23, 50% 상대습도)에서 24 시간 동안 양생하여 각각 실시예 5-1, 실시예 5-2, 비교예 5-1, 및 비교예 5-2의 굴곡성 평가용 하드코팅 필름/점착층/PET(100 μ m) 적층체를 제조하였다.

[151]

[152] 시험예:광학 투명 점착제 조성물의 물성 평가

[153] 1. 폴딩특성 평가

[154] <평가 방법>

[155] 평가 표준: IEC 62715

[156] 평가 장비: 면상체 무부하 U자 접기시험기 (DLDMLH-FS)

[157] 장비 maker: YUASA SYSTEM(일본)

[158] 평가 조건: -20°C / 1만회(하드코팅층이 안쪽으로 접히도록 굴곡시킴)

[159]

[160] 상기 실시예 5에서 제조된 실시예 5-1, 실시예 5-2, 비교예 5-1, 및 비교예 5-2의 굴곡성 평가용 하드코팅 필름/점착층/PET 적층체를 상기의 평가방법에 따라서 폴딩특성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

[161] <평가기준>

[162] ○: 적층체에 기포, 박리, 크랙등의 불량모드가 관찰되지 않음

[163] △: 적층체에 미세한 불량모드가 육안으로 미미하게 시인됨.

[164] x: 적층체의 폴딩부분에 육안으로 확연한 불량모드가 시인됨.

[165]

[166] 2. 내구성 평가

[167] (1) 내열성 평가

[168] 실시예 5에서 제조된 실시예 5-1, 실시예 5-2, 비교예 5-1, 및 비교예 5-2의 굴곡성 평가용 하드코팅 필름/점착층/PET 적층체를 80의 온도에서 1,000시간 동안 방치한 후에 기포나 박리의 발생 여부를 관찰하여 내열성을 평가하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[169] <평가 기준>

[170] ⊙: 기포나 박리 없음

[171] ○: 기포나 박리 < 5개

[172] △: 5개 ≤ 기포나 박리 < 10개

[173] x: 10개 ≤ 기포나 박리

[174]

[175] (2) 내습열성 평가

[176] 실시예 5에서 제조된 실시예 5-1, 실시예 5-2, 비교예 5-1, 및 비교예 5-2의 굴곡성 평가용 하드코팅 필름/점착층/PET 적층체를 60의 온도 및 90%RH의 조건 하에서 1,000시간 방치한 후에 기포나 박리의 발생 여부를 관찰하였다. 이때,

시편의 상태를 평가하기 직전에 상온에서 24시간 방치한 후 관찰하여 내습열성을 평가하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[177] <평가 기준>

[178] ◎: 기포나 박리 없음

[179] ○: 기포나 박리 < 5개

[180] △: 5개 ≤ 기포나 박리 < 10개

[181] ×: 10개 ≤ 기포나 박리

[182]

[183] 3. 밀착력 평가

[184] 상기 실시예 4-1, 실시예 4-2, 비교예 4-1, 및 비교예 4-2에서 제조된 점착제 형성 적층체를 25 mm × 100mm 크기가 되도록 재단하여 시편을 제조하였다. 이어서, 점착제층에 부착된 이형 PET 필름을 박리하고, JIS Z 0237의 규정에 따라 2 kg의 롤러를 사용하여 점착제층이 형성된 적층체를 무알칼리 유리에 부착시켰다. 적층체가 부착된 무알칼리 유리를 오토클레이브(50, 5 기압)에서 약 20분 동안 압착 처리하고, 항온 항습 조건(23, 50% 상대습도)에서 24 시간 동안 보관하여 샘플을 제조하였다. 그 후, TA 장비(Texture Analyzer, 영국 스테이블 마이크로 시스템사제)를 사용하여, 상기 적층체를 무알칼리 유리로부터 300mm/min의 박리 속도 및 180도의 박리 각도로 박리하면서 밀착력을 측정하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[185] [표1]

굴곡성 평가용 하드코팅 필름/ 점착층/PET 적층	사용된 점착제 조성물	폴딩특성	내구성	
			내습열성	내열성
실시예 5-1	실시예 1 제조	○	○	○
실시예 5-2	실시예 2 제조	○	○	○
비교예 5-1	비교예 1 제조	×	○	○
비교예 5-2	비교예 2 제조	△	○	○

[186] [표2]

점착제층이 형성된 적층체	사용된 점착제 조성물	밀착력
실시예 4-1	실시예 1 제조	22N
실시예 4-2	실시예 2 제조	15N
비교예 4-1	비교예 1 제조	27N
비교예 4-2	비교예 2 제조	12N

[187]

[188] 상기 표 1 및 표 2의 시험결과로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 광학 투명 점착제 조성물들은 폴딩특성, 내습열성, 내열성 및 밀착력이 모두 우수한 것으로 확인되었다. 특히 폴딩특성은 비교예의 광학 투명 점착제

조성물들과 비교하여 현저하게 우수한 것으로 확인되었다.

[189]

산업상 이용가능성

[190]

본 발명의 광학 투명 점착제(OCA) 조성물 및 광학 투명 점착 필름은 평판표시장치는 물론, 플렉서블 디스플레이 장치에서 사용할 수 있을 만큼 충분한 폴딩특성, 내습열성, 내열성, 및 밀착성을 제공하며, 그에 따라 뛰어난 내구성도 제공한다.

청구범위

- [청구항 1] 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 및 광중합 개시제를 포함하는 광학 투명 점착제 조성물로서,
 상기 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체는 공중합체에 포함되는 구성단위 총 중량에 대하여 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체 95~99.9 중량% 및 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체 0.1~5 중량%를 포함하며, 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체가 우레탄 결합을 형성한 것이며,
 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체는 공중합체에 포함된 단량체 총 중량에 대하여 유리전이온도가 $-70 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 인 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 50~89 중량%와 유리전이온도가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 11~50 중량%를 포함하며, 중량평균분자량이 20만 내지 100만인 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 유리전이온도 $-70 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 인 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체는 n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트 및 이소노닐 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체이며,
 유리전이온도가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체는 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 5-히드록시펜틸 아크릴레이트 및 6-히드록시헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 광학 투명 점착제 조성물은 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 100 중량부를 기준으로 광중합개시제 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
 상기 광학 투명 점착제 조성물은 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체 100 중량부를 기준으로 다관능성 가교제 0.02 내지 5 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물.
- [청구항 5] 청구항 3 또는 청구항 4에 있어서,
 상기 광학 투명 점착제 조성물은 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체

100 중량부를 기준으로 용매 40 내지 85 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물.

- [청구항 6] 청구항 4에 있어서,
상기 다관능성 가교제는 열경화성 다관능이소시아네이트 가교제 또는 다관능(메타)아크릴레이트 가교제인 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체는 이소시아네이트 $C_1\sim C_{10}$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 (메타)아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 조성물.
- [청구항 8] 청구항 1의 광학 투명 점착제 조성물을 전사필름에 코팅하여 제조되는 것을 특징으로 하는 광학 투명 점착제 필름.
- [청구항 9] 청구항 1의 광학 투명 점착제 조성물로 형성된 점착층을 포함하는 것을 특징으로 하는 평판표시장치.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기에서 평판표시장치는 플렉서블 디스플레이 장치인 것을 특징으로 하는 평판표시장치.

요약서

본 발명은 상기 광경화성 (메타)아크릴레이트 공중합체는 공중합체에 포함되는 구성단위 총 중량에 대하여 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체 95~99.9 중량% 및 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체 0.1~5 중량%를 포함하며, 상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체와 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트계 단량체가 우레탄 결합을 형성한 것이며,

상기 히드록시기 함유 아크릴계 공중합체는 공중합체에 포함된 단량체 총 중량에 대하여 유리전이온도 $-70 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 인 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 50~89 중량%와 유리전이온도(T_g)가 $-60 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 인 히드록시 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 아크릴레이트 단량체 11~50 중량%를 포함하며, 중량평균분자량이 20만 내지 100만인 것을 특징으로 하는 광학 투명 접착제 조성물을 제공한다.