

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0005618 (43) 공개일자 2013년01월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09J 133/04 (2006.01) C09J 4/00 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0067115 (22) 출원일자 2011년07월07일 심사청구일자 2011년07월07일		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 김형일 대전광역시 유성구 어은로 57, 132동 1304호 (어은동, 한빛아파트) 유종민 충청남도 천안시 동남구 구성동 신성미소지움아파트 108-1005 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **광가교형 아크릴계 점착제 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물, 이를 제조하는 방법 및 점착부재를 제공하며, 이는 광가교를 통하여 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되면서도 안정한 후기 점착력을 제공할 수 있는 점착층의 형성이 가능하다.

(72) 발명자

남영희

전라북도 전주시 완산구 완산길 15 (동완산동)

이승현

대전광역시 유성구 지족로 362, 반석마을아파트
303-1503 (지족동)

특허청구의 범위

청구항 1

(메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가 중합된 부가중합형 공중합체;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

광개시제를 포함하는 광가교형 점착제 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

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

청구항 4

제 1항에 있어서,

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 1종의 것인 광가교형 점착제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 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 적어도 1종의 단량체를 중합하여 얻어지는 것인 점착제 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

a) 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 1종의 것인 점착제 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

b) 단량체는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택되는 적어도 1종의 것인 점착제 조성물.

청구항 8

촉매의 존재 하에, (메타)아크릴계 공중합체에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체를 부가반응시켜 부가중합형 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 광가교형 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

촉매는 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 1종 이상 선택되며, 더욱 바람직하게는 2-메틸이미다졸(2MZ)인 광가교형 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

(메타)아크릴계 공중합체는 중량평균분자량이 100,000 내지 1,000,000이고, 유리전이온도가 -70 내지 -20℃인 것인 광가교형 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 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 적어도 1종의 단량체 및 개시제를 혼합하여 중합반응시킨 것인 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

(메타)아크릴계 공중합체는 a)단량체 100중량부에 대하여 b)단량체를 5 내지 30 중량부 되도록 사용하여 얻어진 것인 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체는 b)단량체 1.0 몰(mol)에 대하여 0.1 내지 1.0 몰(mol) 되도록 사용하는 광가교형 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체는 b)단량체 1.0 몰(mol)에 대하여 0.1 내지 1.0 몰(mol) 되도록 사용하는 광가교형 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 15

제 8항에 있어서,

부가반응은 질소분위기에서 50 내지 140 ℃ 온도범위로, 6 내지 12 시간 동안 수행하는 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 16

제 8 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 제조방법으로부터 얻어지는 광가교형 점착제 조성물.

청구항 17

기재 및

제 1항의 광가교형 점착제 조성물의 광경화막을 포함하는 점착부재.

청구항 18

기재 및

제 16항의 광가교형 점착제 조성물의 광경화막을 포함하는 점착부재.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서, 기재는 필름인 것인 점착부재.

청구항 20

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서, 이형층을 포함하는 점착부재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 측쇄에 부가반응을 통해 광가교 가능한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 부가반응형 공중합체를 포함하는 아크릴계 점착제 조성물과 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 아크릴계 점착제 조성물은 특수 라벨지나 테이프, 표면보호용 점착시트 및 마스킹용 점착 테이프, 웨이퍼 제조 공정용 테이프 등에서 현재 산업분야 전반에 널리 사용되고 있다(대한민국 공개특허 2011-0068436, 2011-0056213, 2010-0138855).

[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 피착제에 점착된 후 잔유물을 남기지 않고 다시 피착제로부터 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 피착제 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] 이러한 문제는 점착필름을 광학 필름의 보호용 및 재박리성을 요구하는 필름으로 적용하는 데 있어서 더욱 큰 문제를 일으킬 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 2011-0068436, 대한민국 공개특허 2011-0056213, 대한민국 공개특허 2010-0138855

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 광가교를 통하여 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되면서도 안정한 후기 점착력을 제공할 수 있는

점착층의 형성이 가능한 광가교형 점착제 조성물을 제공하고자 한다.

- [0010] 본 발명은 또한 광가교를 통하여, 초기부착시 점착력은 일정하게 유지할 수 있고 저분자의 미반응물이 표면으로 이행하여 잔유물을 남기는 것을 방지할 수 있으며, 시간의 경과함에도 피착제에 잔사가 남지 않으면서 점착안정성 및 재박리성이 우수한 점착층을 형성할 수 있는 광가교형 점착제 조성물을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 부가반응의 시간을 단축시킬 수 있으며 전환율을 높임으로써 부가중합체 제조공정이 간단하고 생산성 및 경제성이 우수한 광가교형 점착제 조성물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 이러한 광가교형 점착제 조성물의 광경화막을 포함하는 점착부재를 제공하고자 한다. 이러한 점착부재는 이형층을 포함하는 것일 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 구현예에서는 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체;를 포함하는 광가교형 점착제 조성물을 제공하고자 한다.
- [0014] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물은 광개시제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물에서, 알킬글리시딜에테르는 라우릴 글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택되는 적어도 1종의 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물에서, 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 1종의 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물에서, (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 적어도 1종의 단량체를 중합하여 얻어지는 것일 수 있다. 구체적인 일례로, a)단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 1종의 것일 수 있고, b)단량체는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택되는 적어도 1종의 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 측매의 존재 하에, (메타)아크릴계 공중합체에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체를 부가반응시켜 부가중합형 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 광가교형 점착제 조성물의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0019] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물의 제조방법에서, 측매는 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 1종 이상 선택될 수 있고, 종기로는 2-메틸이미다졸(2MZ)일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물의 제조방법에서, (메타)아크릴계 공중합체는 중량평균분자량이 100,000 내지 1,000,000이고, 유리전이온도가 -70 내지 -20℃인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물의 제조방법에서, (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 적어도 1종의 단량체 및 개시제를 혼합하여 중합반응시킨 것일 수 있다.
- [0022] 구체적인 일례로, (메타)아크릴계 공중합체는 a)단량체 100중량부에 대하여 b)단량체를 5 내지 30 중량부 되도록

록 사용하여 얻어진 것일 수 있다.

- [0023] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물의 제조방법에서, 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체는 b)단량체 1.0 몰(mol)에 대하여 0.1 내지 1.0 몰(mol) 되도록 사용할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물의 제조방법에서, 알킬글리시딜 에테르는 b)단량체 1.0 몰(mol)에 대하여 0.1 내지 1.0 몰(mol) 되도록 사용할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 구현예에 의한 광가교형 점착제 조성물의 제조방법에서, 부가반응은 질소분위기에서 50 내지 140 °C 온도범위로, 6 내지 12 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 구현예에서는 이와 같은 일 구현예들에 의한 제조방법으로부터 얻어지는 광가교형 점착제 조성물을 제공한다.
- [0027] 또한 본 발명의 일 구현예에서는 기재 상에, 상기 일 구현예들에 의한 광가교형 점착제 조성물의 광경화막을 포함하는 점착부재를 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 점착제 조성물은 광가교를 통해, 젖음성이 우수하고 초기부착시 점착력이 일정하게 유지되며, 부착후 시간이 경과함에도 초기 점착력이 일정하게 유지되어 안정한 점착력을 가지며, 응집력과 재박리력이 높아 피착체에 전사되어 잔유물을 남기는 현상 및 불량을 최소화시킬 수 있는 점착층을 형성할 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명의 점착제 조성물의 제조방법에서는 촉매를 사용하여 부가반응의 시간을 단축시킬 수 있으며 전환율을 높임으로써 부가중합체 제조공정이 간단하고 생산성 및 경제성이 우수하다. 이로써 얻어지는 점착제 조성물은 광학필름 및 일반적인 제품이나 재료의 점착제로서 유용할 뿐만 아니라, 특히 점착부재 형태로 제조되어 광학필름용 보호용 필름에서 유용한 점착층을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0030] 본 발명의 광가교형 점착제 조성물은 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교형 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체를 포함한다.
- [0031] 바람직한 일 구현예에서 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 적어도 1종의 단량체를 중합하여 얻어지는 것일 수 있다.
- [0032] 여기서, a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 점착력을 제공하는 단량체로서, 유리전이온도가 -70 내지 130°C이며, 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.
- [0033] 한편, b) 단량체는 관능기를 갖는 가교성 단량체들로, 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함할 수 있다.
- [0034] b)단량체의 구체적인 일예로는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타아크릴레이트, 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 사용한

다. 특히 상기 (메타)아크릴산은 높은 극성으로 피착제와의 상호작용을 통하여 점착력 및 물성 조절이 쉬우며 다른 이중 단량체 및 물질과 부가반응 및 다양한 관능기와 화학 결합시 반응성이 뛰어난 점에서 유리하다.

[0035] 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.

[0036] 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 퍼옥사이드류, 칼륨 퍼슬페이트, 과산화수소 등의 무기 퍼옥사이드류의 열중합 개시제가 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0037] 그리고 중합방법은 공중합법을 사용하고, 상기 공중합법에는 용액중합법, 광중합법, 벌크중합법, 서스펜션중합법 또는 에멀전중합법 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.

[0038] 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.

[0039] 이와 같은 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 부가될 수 있는 단량체로 본 발명에서는 알킬글리시딜 에테르를 포함한다.

[0040] 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, 도데실 글리시딜 에테르 등을 들 수 있고, 바람직하기로는 라우릴 글리시딜 에테르이다.

[0041] 또한 부가될 수 있는 단량체로 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.

[0042] 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.

[0043] 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 피착제에의 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.

- [0044] 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-2-페닐이미다졸 트리메탈레이트(2PZ-CNS)에서 하나 이상 선택되며, 더욱 바람직하게는 2-메틸이미다졸(2MZ)을 사용한다.
- [0045] 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.
- [0046] 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.
- [0047] 또한 본 발명의 광가교형 점착제 조성물에는 광개시제(광중합개시제)를 포함할 수 있으며, 일예로는 알파-케톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 케탈계 화합물, 방향족 술폰닐클로라이드계 화합물, 광활성 옥심계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 캄포퀴논계 화합물, 할로겐화케톤계 화합물, 아실포스피록시드계 화합물 및 아실포스포네이트계 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0048] 더욱 구체적으로 예를 들면, 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, α -히드록시- α , α' -디메틸 아세토페논, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 α -케톤계 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-나프탈렌술폰닐클로라이드 등의 방향족 술폰닐클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(α -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; 아실포스피록시드; 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.
- [0049] 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.
- [0050] 또한 본 발명의 점착제 조성물은 중합금지제로 예를 들면 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylated hydroxy toluene)을 더 첨가 할 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.
- [0051] 또한 상기 점착제 조성물에 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서 자외선 안정제, 산화방지제, 안료, 염료, 보강제, 충전제 등을 일반적인 목적에 따라 적절히 첨가하여 사용할 수 있다.
- [0052] 이와 같은 점착제 조성물은 피착체에 직접도포되어 광가교 됨으로써 본 발명의 효과를 발현하는 점착층을 형성할 수 있으며, 바람직한 일례로 본 발명의 점착제 조성물은 기재 상에 도포되어 형성되는 점착층을 구성할 수 있다.
- [0053] 이때 기재는 각별히 한정이 있는 것은 아니며, 일례로 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.
- [0054] 이러한 기재에 본 발명의 광가교형 조성물을 도포하여 건조시키고 광가교시켜 광경화막(점착제층)을 형성하면

점착부재를 얻을 수 있다.

- [0055] 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.
- [0056] 점착제층의 두께는 각별히 한정되는 것은 아니며, 점착부재의 용도에 따라 적의 조절될 수 있는 것으로 일예로 5~30 μm 정도일 수 있다.
- [0057] 한편 점착부재는 필요에 따라 이형층을 더 포함할 수 있는데, 이는 이형제로 알려진 것이거나, 박리시트 또는 이형 필름으로 알려진 것으로 각별히 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 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.
- [0059] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0060] **실시예 1 내지 7: 점착제 조성물의 제조**
- [0061] 질소가스가 충전되고 내부와 외부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어 할 수 있는 2 L의 반응기에 하기 표 1의 조성으로 (메타)아크릴레이트계 단량체, 관능기를 갖는 가교성 단량체들을 투입하였다.
- [0062] 표 1에 기재된 단량체로 구성되는 혼합물 100중량부에 대하여 용제로써 톨루엔 30중량부, 에틸아세테이트(ethylacetate, EAc) 70 중량부를 투입하였다.
- [0063] 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 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고 반응물의 일정량을 소분하여 적하하면서 10 시간 동안 반응시켜 공중합성 수지를 제조하였다.
- [0064] 상기 공중합수지에 알킬글리시딜 에테르, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 광가교형 단량체 및 2-메틸이미다졸(일부 실시예에서는 사용하지 않음), 부틸레이트 히드록시 톨루엔(일부 실시예에서는 사용하지 않음)을 표 1의 조성으로 투입하고 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간동안 부가중합하여 부가중합수지를 제조하였다.
- [0065] 여기에, 광개시제(α -Hydroxyketone) 5.0중량부(부가중합수지 고형분 대비 100중량부에 대하여)를 투입하여 균일하게 혼합하여 광가교형 점착제 조성물을 제조하였다.
- [0066] 하기 표 1의 기재에서 각 배합량의 단위는 각별히 한정하지 않는 한 '중량부'로 이해될 것이다.

[0067] (표 1)

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7
공 중 합 성 수 지	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 / MAA	15	15	15	15	15	15	15
	Mw(g/mol)	525000 /506000	525000 /506000	525000 /506000	525000 /506000	525000 /506000	525000 /506000	525000 /506000
	Tg(℃)	-30/-25	-30/-25	-30/-25	-30/-25	-30/-25	-30/-25	-30/-25
부 가] 중 합	LGE(mol) ^(a)	0.1	0.5	0.7	0.9	0.5	0.7	0.9
	GMA(mol) ^(a)	0.9	0.5	0.3	0.1	0.5	0.3	0.1
	2 M Z (중 량%) ^(b)	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-
	BHT(중량%)	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
부 가 중 합 수 지 의 분 자량	Mw(g/mol)	542000	551000	564000	571000	524000	528000	529000
	Mn(g/mol)	228000	238000	235000	243000	275000	274000	275000

[0068]

[0069] 주)

[0070] * BA : 부틸아크릴레이트(butyl acrylate)

[0071] * 2-EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate)

[0072] * 2-EHMA : 2-에틸헥실메타아크릴레이트 (2-ethylhexyl methacrylate)

[0073] * AA, MA : 아크릴산(acrylic acid), 메타아크릴산(methacrylic acid)

[0074] * GMA : 글리시딜메타아크릴레이트(glycidyl metaacrylate)

[0075] * LEG : 라우릴글리시딜 에테르(lauryl glycidyl ether)

[0076] * ^(a) : AA, MA에 1.0몰에 대한 몰비

[0077] * 2MZ : 2-메틸이미다졸(2-methyl imidazole)

[0078] * BHT : 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylate hydroxy toluene)

[0079] * ^(b) : GMA 대비 중량%

[0080] 실시예 8 내지 14: 점착필름의 제조

[0081] 두께 80 μm의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)의 일면에, 상기 실시예 1 내지 7로부터 얻어지는 각각의 점착제 조성물을 코팅하여 건조시킨 후 고압수은램프 (100W/cm² : 주파장대 365nm)가 장착된 컨베이어벨트타입의 UV 경화장치에서 조사량을 300mJ/cm²으로 하여 자외선 조사함으로써 20μm의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 제조하였다.

[0082] 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.

[0083] 구체적인 평가방법은 다음과 같다.

[0084] (1) 점착력 테스트

[0085] 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, 180° 각도 및 300 mm/분 박리속도로 인장시험기 Texture analyzer(제조사: Stable Micro Systems)를 이용하여 측정하였다.

[0086] (2) 젖음 성질

[0087] 상기 제조된 점착필름을 실리콘웨이퍼에 각각 가로 2.54cm, 세로 10cm의 크기로 재단하여 시료를 준비하고 이형 필름을 박리시킨 후 외부 압력을 가하지 않고 스스로 점착층이 유리 표면에 완전히 젖어드는 시간을 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다. (○: 10초 미만, △: 10초 이상 30초 미만, X: 30초 이상)

[0088] (3) 시간에 따른 점착력 증가

[0089] 시간에 따른 점착 강도를 측정하기 위해, 제조된 점착필름을 유리 표면에 점착한 후 20 분에서의 점착강도를 측정하고, 시간간 후에서의 점착강도, 24시간 후에서의 점착강도, 7일 후에서의 점착강도를 측정한 다음, 각각의 강도를 20분에서의 점착강도 대비 상승률을 산출하여 그 상승률을 %로 나타내었다.

[0090] (4) 박리후 외관의 잔사(피착제 즉 웨이퍼 표면의 잔유물)

[0091] 상기의 점착력 테스트 후, 필름이 박리된 실리콘 표면의 오염도와 외관, 박리력 등을 종합적으로 평가하였다.

[0092] (양호: 쉽게 박리 가능하며 유리 기판에 점착제의 잔사 없음, 불량: 유리 기판에 점착제의 잔사 있음)

[0093] (표 2)

		실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
점착성조성물		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
점착력(gf/inch)		8	24	130	170	340	380	370
점착력 상승률(%)	1시간	54	34	18	15	26	38	16
	24시간	62	52	36	26	43	64	68
	7일	95	62	50	40	61	89	86
젖음성		△	△	○	○	×	×	×
잔유물		양호	양호	양호	양호	불량	불량	불량

[0094]