



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월19일
 (11) 등록번호 10-1850552
 (24) 등록일자 2018년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/04 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0037778
 (22) 출원일자 2012년04월12일
 심사청구일자 2016년12월02일
 (65) 공개번호 10-2012-0116874
 (43) 공개일자 2012년10월23일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-089554 2011년04월13일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20100028671 A1*
 JP2004277711 A*
 US20060057371 A1*
 KR1020050081278 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 닛토덴코 가부시키키가이샤
 일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2
 (72) 발명자
 아마노 다즈미
 일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토
 덴코 가부시키키가이샤 내
 모리모토 유
 일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토
 덴코 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 **재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물 및 점착 시트**

(57) 요약

점착력 상승 방지성, 외관 특성, 피착체에 대한 저오염성이 우수한, 재박리가 가능한 점착제층을 형성할 수 있는 수분산형의 아크릴계 점착제 조성물을 제공한다. 본 발명의 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물은 (메트)아크릴산 알킬에스테르 및 카르복실기 함유 불포화 단량체가 필수인 원료 단량체로서 구성되고, 원료 단량체 전량 중의 (메트)아크릴산 알킬에스테르의 함유량이 70 내지 99.5중량%, 카르복실기 함유 불포화 단량체의 함유량이 0.5 내지 10중량%인 아크릴에멀전계 중합체 (A), 비수용성 가교제 (B), 아세틸렌디올계 화합물 (C) 및 화학식 $[R^aO-(PO)_1-(EO)_m-(PO)_n-R^b]$ 로 표시되는 화합물 (D)를 포함하고, 상기 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 HLB값이 13 미만인 것을 특징으로 하고 있다.

(72) 발명자

미쯔이 가즈마

일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토
덴코 가부시키키가이샤 내

다카시마 교코

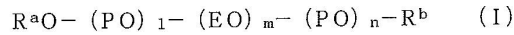
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토
덴코 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

(메트)아크릴산 알킬에스테르 및 카르복실기 함유 불포화 단량체가 필수 원료 단량체로서 구성되고, 원료 단량체 전량 중의 (메트)아크릴산 알킬에스테르의 함유량이 70 내지 99.5중량%, 카르복실기 함유 불포화 단량체의 함유량이 0.5 내지 10중량%인 아크릴에멀전계 중합체 (A), 비수용성 가교제 (B), 아세틸렌디올계 화합물 (C) 및 하기 식 (I)로 표시되는 화합물 (D)를 포함하고, 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 HLB값이 13 미만인 것을 특징으로 하는 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물.



(식 중, R^a 및 R^b는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, PO는 옥시프로필렌기, EO는 옥시에틸렌기를 나타내고, 1, m 및 n은 각각 양의 정수이고, EO와 PO의 부가 형태는 블록형임)

청구항 2

제1항에 있어서, 아크릴에멀전계 중합체 (A)가 분자 중에 라디칼 중합성 관능기를 포함하는 반응성 유화제를 사용하여 중합된 중합체인, 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카르복실기 함유 불포화 단량체의 카르복실기 1몰에 대한 비수용성 가교제 (B)의 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 몰수가 0.3 내지 1.3몰인, 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 4

기재의 적어도 편면측에 제1항 또는 제2항에 기재된 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물로 형성된 점착제층을 갖는 것을 특징으로 하는 점착 시트.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 점착제층의 용제 불용분이 90중량% 이상, 파단점 신도가 200% 이하인 점착 시트.

청구항 6

제4항에 있어서, 광학 부재용의 표면 보호 필름인 점착 시트.

청구항 7

제1항에 있어서, 화합물 (D)의 총 중량에 대한 EO의 총 중량이 5 내지 50중량%인, 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 화합물 (D)의 수 평균 분자량(Mn)이 1200 내지 4000인, 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 재박리가 가능한 수분산형 아크릴계 점착제 조성물에 관한 것이다. 상세하게는 오목부 등의 외관 불량량이 저감되어 있어 외관 특성이 우수하고, 또한 경시에 의한 점착력의 상승의 방지성이 우수한 점착제층을 형성할 수 있는 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 점착제 조성물로 이루어

지는 점착제층을 형성한 점착 시트에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 편광판, 위상차판, 반사 방지판 등의 광학 필름을 비롯한 광학 부재(광학 재료)의 제조·가공 공정에 있어서는, 표면의 흠집, 오염 방지, 절단 가공성 향상, 균열 억제 등의 목적에서 표면 보호 필름이 광학 부재의 표면에 부착되어 사용되고 있다(특허문헌 1, 2 참조). 이들 표면 보호 필름으로서는 플라스틱 필름 기재의 표면에 재박리성의 점착제층을 형성한, 재박리성의 점착 시트가 일반적으로 사용되고 있다.
- [0003] 종래, 이들 표면 보호 필름 용도에는 점착제로서 용제형의 아크릴계 점착제가 사용되어 왔지만(특허문헌 1, 2 참조), 이들 용제형 아크릴계 점착제는 유기 용매를 함유하고 있기 때문에, 도포 시공 시의 작업 환경성의 관점으로부터 수분산형의 아크릴계 점착제에의 전환이 도모되고 있다(특허문헌 3 내지 5 참조).
- [0004] 이들 표면 보호 필름에는 광학 부재에 부착되어 있는 동안은 충분한 점착성을 발휘하는 것이 요구된다. 또한, 광학 부재의 제조 공정 등에서 사용된 후에는 박리되기 때문에 우수한 박리성(재박리성)이 요구된다. 또한, 우수한 재박리성을 갖기 위해서는 박리력이 작은 것(경박리) 외에 광학 부재 등의 피착체에 부착한 후, 경시로 점착력(박리력)이 상승하지 않는 특성(점착력 상승 방지성)이 필요하게 된다.
- [0005] 상기의 경박리나 점착력 상승 방지성 등의 특성을 얻기 위해서는, 점착제(또는 점착제 조성물)에 비수용성 가교제를 사용하는 것이 유효하다. 비수용성 가교제를 사용한 점착제 조성물로서는, 예를 들어 유용성 가교제를 함유하는 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물이 알려져 있다(특허문헌 6, 7 참조).
- [0006] 그러나, 상기 점착제 조성물과 같이 비수용성 가교제를 사용한 수분산형 아크릴계 점착제 조성물은, 점착제 조성물 중에 비수용성 가교제의 큰 입자가 충분히 분산되지 않고 잔존하여, 그것에 기인하여 점착제층을 형성할 때에 점착제층 표면에 「오목부」 등의 외관 불량을 발생시키기 쉽다. 이로 인해, 특히 표면 보호 필름의 점착제층에 대하여 비수용성 가교제를 사용하는 경우에는, 표면 보호 필름을 부착한 채로 피착체의 검사를 행하기 어렵게 되는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0007] 따라서, 점착성과 재박리성(특히 점착력 상승 방지성)이 우수하고, 「오목부」 등의 외관 불량이 저감된 외관 특성이 우수한 점착제층을 형성할 수 있는 재박리성의 수분산형 아크릴계 점착제 조성물은 얻어지고 있지 않은 것이 현실이다.
- [0008] 또한, 수분산형 아크릴계 점착제 조성물은, 안정된 수분산성을 얻기 위하여 점착제 조성물 중에 계면 활성제 성분이 존재하고, 그것에 기인하여 점착제 조성물이 거품을 발생시키기 쉬워지는 문제가 있다. 특히 점착제 조성물의 교반 공정에 있어서는, 교반 시에 공기가 혼입되기 쉽고, 또한 혼입된 기포가 계면 활성제에 의해 안정되게 되므로 기포가 빠지기 어려운 문제를 갖고 있다. 이들 기포는 점착제층을 형성할 때에 점착제층 중에 잔존하거나 점착제층 표면에 「오목부」 등을 형성하여 외관 불량을 일으킨다. 이로 인해, 특히 표면 보호 필름의 점착제층 등으로서 사용하는 경우에는, 표면 보호 필름을 부착한 채로 피착체의 검사를 행하기 어려워지는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0009] 특히, 표면 보호 필름 용도(그 중에서도 광학 부재의 표면 보호 필름 용도) 등에 있어서는, 점착제층 중에 잔존하는 기포나 점착제층 표면에 존재하는 「오목부」가 부착되는 부재(피착체인 광학 부재 등)의 결점인지, 표면 보호 필름의 결점인지를 구별하기 어려워져 품질 검사나 품질 관리의 방해로 되는 경우가 있으므로, 이들 기포 유래의 결점이 없는 표면 보호 필름이 강하게 요구되고 있다.
- [0010] 이들 기포 유래의 결점을 개선하는 방법으로서는 소포제의 첨가가 사용되고 있으며, 그 우수한 소포성으로부터 실리콘계 소포제나 소수성 실리카 함유의 소포제가 알려져 있다(특허문헌 8, 9 참조).
- [0011] 그러나, 실리콘계 소포제는 점착제 조성물에서의 균일 분산성이 떨어져 국소적으로 소수성이 높은 부분을 형성하고, 이것이 기점으로 되어 점착제 조성물 도포 시공 시의 크레이터링을 발생시켜 버리는 문제가 있다. 또한, 실리콘계 소포제는 아크릴에멀전계 중합체와의 상용성이 떨어져 점착제층 형성 후에 점착제층 표면으로 블리딩해 버리기 때문에, 피착체에의 오염을 발생시켜 버리는 문제도 갖고 있다. 특히 광학 부재의 표면 보호 필름 용도에 있어서는 오염물이 광학 특성에 영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 큰 문제로 된다.
- [0012] 한편, 소수성 실리카 함유의 소포제는 점착제 조성물에서의 균일 분산성은 우수하지만, 함유하는 소수성 실리카가 2차 응집물을 형성하여 실리카 입자 기점의 결함을 발생시켜 버리는 문제가 있다. 또한, 광학 부재의 표면 보호 필름 용도에 있어서는, 점착제 조성물 중에 이물질이 존재하면 광학 결점을 형성해 버리기 때문에, 점착제

조성물을 필터 등으로 여과하여 사용하는 것이 일반적이다. 이 경우, 실리카 입자가 필터에 막혀 버려 생산 효율을 떨어뜨리는 문제도 갖고 있다.

[0013] 또한, 표면 보호 필름 용도(특히 광학 부재의 표면 보호 필름 용도) 등에 있어서는, 점착 시트의 박리 시의 피착체(광학 부재 등) 표면에서의 점착제의 잔류(소위 「점착제 잔여」)나, 점착제층에 포함되는 성분의 피착체 표면에서의 전사 등에 의한 피착체 표면의 오염이 광학 부재의 광학 특성에의 악영향 등의 문제로 된다. 이로 인해, 점착제나 점착제층에는 피착체에 대한 저오염성이 강하게 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평11-961호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-64607호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2001-131512호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2003-27026호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 제3810490호 명세서
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2004-91563호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2006-169496호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 평8-34963호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2005-279565호 공보

발명의 내용

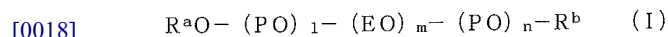
해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은, 재박리가 가능한 점착제층이며, 점착력 상승 방지성과 외관 특성(오목부 등의 외관 불량)이 저감되어 있는 것), 나아가 저오염성이 우수한 점착제층을 형성할 수 있는 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 제공하는 데에 있다. 또한, 상기 점착제 조성물에 의한 점착제층을 갖는 점착 시트를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토한 결과, 특정 조성의 원료 단량체로부터 얻어지는 아크릴에멀전계 중합체, 비수용성 가교제, 특정한 아세틸렌디올계 화합물 및 특정 구조의 폴리에테르 화합물을 구성 성분으로 함으로써, 점착력 상승 방지성과 외관 특성, 나아가 저오염성이 우수한 점착제층을 형성할 수 있는 수분산형 아크릴계 점착제 조성물이 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

[0017] 즉, 본 발명은 (메트)아크릴산 알킬에스테르 및 카르복실기 함유 불포화 단량체가 필수의 원료 단량체로서 구성되고, 원료 단량체 전량 중의 (메트)아크릴산 알킬에스테르의 함유량이 70 내지 99.5중량%, 카르복실기 함유 불포화 단량체의 함유량이 0.5 내지 10중량%인 아크릴에멀전계 중합체 (A), 비수용성 가교제 (B), 아세틸렌디올계 화합물 (C) 및 하기 식 (I)로 표시되는 화합물 (D)를 포함하고, 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 HLB값이 13 미만인 것을 특징으로 하는 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 제공한다.



[0019] (식 중, R^a 및 R^b는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, PO는 옥시프로필렌기, EO는 옥시에틸렌기를 나타내고, 1, m 및 n은 각각 양의 정수이고, EO와 PO의 부가 형태는 블록형임)

[0020] 또한, 본 발명은 아크릴에멀전계 중합체 (A)가 분자 중에 라디칼 중합성 관능기를 포함하는 반응성 유화제를 사용하여 중합된 중합체인 상기의 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 카르복실기 함유 불포화 단량체의 카르복실기 1몰에 대한 비수용성 가교제 (B)의 카르복

실기와 반응할 수 있는 관능기의 몰수가 0.3 내지 1.3몰인 상기의 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 기재의 적어도 편면측에, 상기의 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물로 형성된 점착제층을 갖는 것을 특징으로 하는 점착 시트를 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 점착제층의 용제 불용분이 90중량% 이상, 과단점 신도가 200% 이하인 상기의 점착 시트를 제공한다.

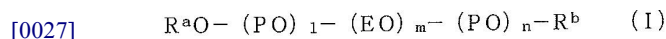
[0024] 또한, 본 발명은 광학 부재용의 표면 보호 필름인 상기의 점착 시트를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 점착제 조성물은 수분산형이고, 또한 상기 구성을 갖고 있으므로, 상기 점착제 조성물로 형성된 점착제층 및 상기 점착제층을 갖는 점착 시트는 우수한 재박리성, 점착성, 외관 특성을 갖고, 나아가 박리 후에 피착체 표면에 오염이 발생하지 않고, 저오염성이 우수하다. 또한, 경시에서의 피착체와의 점착력 상승도 방지된다. 또한, 상기 점착제층은 가습 보존 하에서도 백화하기 어려운 효과도 갖는다. 이로 인해, 광학 필름의 표면 보호 용도로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물(간단히 「점착제 조성물」이라고 칭하는 경우가 있음)은 아크릴에멀전계 중합체 (A), 비수용성 가교제 (B), 아세틸렌다올계 화합물 (C) 및 하기 식 (I)로 표시되는 화합물 (D)를 필수 성분으로서 함유하고 있다.



[0028] (식 중, R^a 및 R^b는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, PO는 옥시프로필렌기, EO는 옥시에틸렌기를 나타내고, 1, m 및 n은 각각 양의 정수이고, EO와 PO의 부가 형태는 블록형임)

[0029] 또한, 「식 (I)로 표시되는 화합물 (D)」를 간단히 「화합물 (D)」라고 칭하는 경우가 있다.

[0030] [아크릴에멀전계 중합체 (A)]

[0031] 본 발명의 점착제 조성물에서의 아크릴에멀전계 중합체 (A)는 (메트)아크릴산 알킬에스테르 및 카르복실기 함유 불포화 단량체를 필수 원료 단량체(원료 단량체 성분)로서 구성된 중합체이다. 즉, 아크릴에멀전계 중합체 (A)는 (메트)아크릴산 알킬에스테르 및 카르복실기 함유 불포화 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 혼합물로부터 얻어지는 중합체이다. 아크릴에멀전계 중합체 (A)는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 「(메트)아크릴」이란 「아크릴」 및/또는 「메타크릴」을 말한다.

[0032] 상기 (메트)아크릴산 알킬에스테르는 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 주된 단량체 성분으로서 사용되며, 주로 점착성, 박리성 등의 점착제(또는 점착제층)로서의 기본 특성을 발현하는 역할을 한다. 그 중에서도 아크릴산 알킬에스테르는 점착제층을 형성하는 중합체에 유연성을 부여하고, 점착제층에 밀착성, 점착성을 발현시키는 효과를 발휘하는 경향이 있고, 메타크릴산 알킬에스테르는 점착제층을 형성하는 중합체에 경도를 부여하고, 점착제층의 재박리성을 조절하는 효과를 발휘하는 경향이 있다. 상기 (메트)아크릴산 알킬에스테르로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 1 내지 16(보다 바람직하게는 2 내지 10, 더욱 바람직하게는 4 내지 8)인 직쇄상, 분지쇄상 또는 환상의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산 알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0033] 그 중에서도 아크릴산 알킬에스테르로서는, 예를 들어 탄소수가 2 내지 14(보다 바람직하게는 4 내지 8)인 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬에스테르가 바람직하고, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 s-부틸, 아크릴산 이소아밀, 아크릴산 헥실, 아크릴산 헵틸, 아크릴산 옥틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 이소옥틸, 아크릴산 노닐, 아크릴산 이소노닐 등의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-부틸이다.

[0034] 또한, 메타크릴산 알킬에스테르로서는, 예를 들어 탄소수가 2 내지 16(보다 바람직하게는 2 내지 8)인 알킬기를 갖는 메타크릴산 알킬에스테르가 바람직하고, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 s-부틸, 메타크릴산 t-부틸 등의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기를 갖는 메타크릴산 알킬에스테르나 메타크릴산 시클로헥실, 메타크릴산 보르닐, 메타크릴산 이소보르닐

등의 지환식의 메타크릴산 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 메타크릴산 n-부틸이다.

- [0035] 또한, 후술하는 점착제층의 외관을 향상시킬 목적에서 메타크릴산 메틸, 이소보르닐아크릴레이트를 사용하여도 된다.
- [0036] 상기 (메트)아크릴산 알킬에스테르는 목적으로 하는 점착성 등에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0037] 상기 (메트)아크릴산 알킬에스테르의 함유량은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체의 총량(전량)(전체 원료 단량체)(100중량%) 중 70 내지 99.5중량%이고, 보다 바람직하게는 85 내지 99중량%, 더욱 바람직하게는 91 내지 98중량%이다. 함유량이 99.5중량%를 초과하면 카르복실기 함유 불포화 단량체의 함유량이 저하함으로써, 점착제 조성물로 형성된 점착제층의 투묘성, 저오염성이나 에멀전의 안정성이 저하하고, 70중량% 미만에서는 점착제층의 점착성, 재박리성이 저하한다. 또한, (메트)아크릴산 알킬에스테르 중에서의 아크릴산 알킬에스테르와 메타크릴산 알킬에스테르의 함유량비(아크릴산 알킬에스테르의 함유량:메타크릴산 알킬에스테르의 함유량)는 특별히 한정되지 않지만, 100:0 내지 30:70(중량비)이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100:0 내지 50:50이다.
- [0038] 상기 카르복실기 함유 불포화 단량체는, 아크릴에멀전계 중합체 (A)로 이루어지는 에멀전 입자 표면에 보호층을 형성하고, 입자의 전단 파괴를 방지하는 기능을 발휘할 수 있다. 이것은 카르복실기를 염기로 중화함으로써 더욱 향상된다. 또한, 입자의 전단 파괴에 대한 안정성은 보다 일반적으로는 기계적 안정성이라고 한다. 또한, 카르복실기와 반응하는 다관능 화합물(예를 들어, 다관능성 에폭시 화합물)을 1종 혹은 2종 이상 조합함으로써, 물 제거에 의한 점착제층 형성 단계에서의 가교점으로서도 작용할 수도 있다. 또한, 다관능 화합물을 개재하여 점착제층과 기재의 밀착성(투묘성)을 향상시킬 수도 있다. 이러한 카르복실기 함유 불포화 단량체로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산(아크릴산, 메타크릴산), 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 카르복시에틸아크릴레이트, 카르복시헥실아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 카르복실기 함유 불포화 단량체에는 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 산 무수물기 함유 불포화 단량체도 포함되는 것으로 한다. 이들 중에서도 입자 표면에서의 상대 농도가 높고, 보다 고밀도의 보호층을 형성하기 쉽기 때문에 아크릴산이 바람직하다. 또한, 상기 카르복실기 함유 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 카르복실기 함유 불포화 단량체의 함유량은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체의 총량(전체 원료 단량체)(100중량%) 중 0.5 내지 10중량%이고, 바람직하게는 1 내지 5중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 4중량%이다. 함유량이 10중량%를 초과하는 경우에는, 카르복실기 함유 불포화 단량체(예를 들어, 아크릴산)는 일반적으로 수용성이기 때문에 물 중에서 중합하여 증점(점도 증가)을 일으킨다. 나아가, 점착제층을 형성한 후, 피착체인 편광판 표면의 관능기와와의 상호 작용이 증대하여 경시로 점착력이 증대하여 박리가 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 0.5중량% 미만에서는, 에멀전 입자의 기계적 안정성이 저하한다. 또한, 점착제층과 기재의 밀착성(투묘성)이 저하하고, 점착제 잔여의 원인이 된다.
- [0040] 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 단량체 성분(원료 단량체)으로서, 특정한 기능 부여를 목적으로 하여 상기의 (메트)아크릴산 알킬에스테르나 카르복실기 함유 불포화 단량체 이외의 다른 단량체 성분을 병용하여도 된다. 이러한 단량체 성분으로서, 예를 들어 응집력 향상의 목적에서 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 단량체나 N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등의 아미노기 함유 단량체를 각각 0.1 내지 15중량% 정도 첨가(사용)하여도 된다. 또한, 굴절률 조정, 리워크성 등의 목적에서 (메트)아크릴산 페닐 등의 (메트)아크릴산 아릴에스테르; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐 등의 비닐에스테르류; 스티렌 등의 스티렌계 단량체를 각각 15중량% 이하의 비율로 첨가(사용)하여도 된다. 또한, 에멀전 입자 내 가교 및 응집력 향상의 목적에서 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 단량체나 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠 등의 다관능 단량체를 각각 5중량% 미만의 비율로 첨가(사용)하여도 된다. 또한, 히드라지드계 가교제를 병용하여 히드라지드 가교를 형성하고, 특히 저오염성을 향상시킬 목적에서 디아세톤아크릴아미드(DAAM), 알릴아세토아세테이트, 2-(아세토아세톡시)에틸(메트)아크릴레이트 등의 케토기 함유 불포화 단량체를 10중량% 미만의 비율로(바람직하게는 0.5 내지 5중량%) 첨가(사용)하여도 된다.
- [0041] 또한, 상기 다른 단량체 성분으로서 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메트)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 10-히드록시데실(메트)아크릴레이트, 12-히드록시라우릴(메트)아크릴레이트, (4-히드록시메틸시클로헥실)메틸아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아미드, 비닐알코올, 알릴알코올, 2-히드록시에틸비닐에테르, 4-히드록시부틸

비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르 등의 히드록실기 함유 불포화 단량체를 사용하여도 된다. 히드록실기 함유 불포화 단량체는 백화 오염을 보다 저감하는 관점에서는 첨가량(사용량)은 적은 쪽이 바람직하다. 구체적으로는 히드록실기 함유 불포화 단량체의 첨가량은 1중량% 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1중량% 미만, 더욱 바람직하게는 실질적으로 포함하지 않는(예를 들어, 0.05중량% 미만) 것이 바람직하다. 단, 수산기와 이소시아네이트기의 가교나 금속 가교의 가교 등의 가교점의 도입을 목적으로 하는 경우에는 0.01 내지 10중량% 정도 첨가(사용)하여도 된다.

[0042] 또한, 상기의 다른 단량체 성분의 첨가량(사용량)은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체의 총량(전체 원료 단량체)(100중량%) 중의 함유량이다.

[0043] 특히, 본 발명의 점착제 조성물로부터 얻어지는 점착 시트(점착제층)의 외관을 향상시키는 관점에서는, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 단량체 성분(원료 단량체)으로서 메타크릴산 메틸, 이소보르닐아크릴레이트, N,N-디에틸아크릴아미드 및 아세트산 비닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1개의 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 메타크릴산 메틸이다. 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체의 총량(전체 원료 단량체)(100중량%) 중의 상기 단량체(메타크릴산 메틸, 이소보르닐아크릴레이트, N,N-디에틸아크릴아미드 및 아세트산 비닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 단량체)의 함유량은 0.5 내지 15중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 5중량%이다. 함유량이 0.5중량% 미만에서는 외관을 향상시키는 효과를 얻지 못하는 경우가 있고, 15중량%를 초과하면 점착제층을 형성하는 중합체가 단단해져 밀착성의 저하를 일으키는 경우가 있다. 또한, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체 중에 메타크릴산 메틸, 이소보르닐아크릴레이트, N,N-디에틸아크릴아미드 및 아세트산 비닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 2 이상의 단량체가 포함되는 경우에는, 메타크릴산 메틸, 이소보르닐아크릴레이트, N,N-디에틸아크릴아미드 및 아세트산 비닐의 함유량의 합계량(합계 함유량)이 상기의 범위를 만족하면 된다.

[0044] 본 발명에서의 아크릴에멀전계 중합체 (A)는, 상기의 원료 단량체(단량체 혼합물)를 유화제, 중합 개시제에 의해 에멀전 중합함으로써 얻어진다. 또한, 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 분자량을 조정하기 위하여 연쇄 이동제를 사용하여도 된다.

[0045] 상기 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 에멀전 중합에 사용하는 유화제로서는, 분자 중에 라디칼 중합성 관능기가 도입된 반응성 유화제(라디칼 중합성 관능기를 포함하는 반응성 유화제)를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 유화제는 단독으로 또는 2종 이상이 사용된다.

[0046] 상기 라디칼 중합성 관능기를 포함하는 반응성 유화제(이하, 「반응성 유화제」라고 칭함)는, 분자 중(1분자 중)에 적어도 1개의 라디칼 중합성 관능기를 포함하는 유화제이다. 상기 반응성 유화제로서는 특별히 한정되지 않으며, 비닐기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 비닐에테르기(비닐옥시기), 알릴에테르기(알릴옥시기) 등의 라디칼 중합성 관능기를 갖는 다양한 반응성 유화제로부터 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 당해 반응성 유화제를 사용함으로써, 유화제가 중합체 중에 도입되어 유화제 유래의 오염이 저감되기 때문에 바람직하다.

[0047] 상기 반응성 유화제로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산암모늄, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬술폰산나트륨 등의 비이온 음이온계 유화제(비이온성의 친수성기를 갖는 음이온계 유화제)에 프로페닐기나 알릴에테르기 등의 라디칼 중합성 관능기(라디칼 반응성기)가 도입된 형태를 갖는(또는 상기 형태에 상당하는) 반응성 유화제를 들 수 있다. 또한, 이하에서는 음이온계 유화제에 라디칼 중합성 관능기가 도입된 형태를 갖는 반응성 유화제를 「음이온계 반응성 유화제」라고 칭한다. 또한, 비이온 음이온계 유화제에 라디칼 중합성 관능기가 도입된 형태를 갖는 반응성 유화제를 「비이온 음이온계 반응성 유화제」라고 칭한다.

[0048] 특히, 음이온계 반응성 유화제(그 중에서도 비이온 음이온계 반응성 유화제)를 사용한 경우에, 유화제가 중합체 중에 도입됨으로써 저오염성을 향상시킬 수 있다. 또한, 특히 비수용성 가교제 (B)가 에폭시기를 갖는 다관능성 에폭시계 가교제인 경우에는, 그 촉매 작용에 의해 가교제의 반응성을 향상시킬 수 있다. 음이온계 반응성 유화제를 사용하지 않는 경우, 에이징에서는 가교 반응이 종료되지 않고, 경시로 점착제층의 점착력이 변화하는 문제가 발생하는 경우가 있다. 또한, 미반응의 카르복실기에 의해 피착체와의 점착력이 경시로 상승하는 문제가 발생하는 경우가 있다. 또한, 당해 음이온계 반응성 유화제는 중합체 중에 도입되기 때문에, 에폭시계 가교제의 촉매로서 일반적으로 사용되는 제4급 암모늄 화합물(예를 들어, 일본 특허 공개 제2007-31585호 공보 참조)과 같이 피착체의 표면에 석출되지 않기 때문에, 백화 오염의 원인으로 될 수 없으므로 바람직하다.

- [0049] 이러한 반응성 유화제로서는 상품명 「아데카 리아소프 SE-10N」(가부시끼가이샤 아데카(ADEKA)제), 상품명 「아데카 리아소프 SE-20N」(가부시끼가이샤 아데카제), 상품명 「아데카 리아소프 SR-10」(가부시끼가이샤 아데카제), 상품명 「아데카 리아소프 SR-20」(가부시끼가이샤 아데카제), 상품명 「아쿠아론 HS-10」(다이이찌 고교 세야꾸(주)제), 상품명 「아쿠아론 HS-05」(다이이찌 고교 세야꾸(주)제), 상품명 「라테플 PD-104」(가오(주)제) 등의 시판품을 사용하는 것도 가능하다.
- [0050] 또한, 특히 불순물 이온이 문제로 되는 경우가 있기 때문에, 불순물 이온을 제거하고 SO_4^{2-} 이온 농도가 $100\mu\text{g/g}$ 이하인 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 음이온계 유화제의 경우, 암모늄염 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 유화제로부터 불순물을 제거하는 방법으로서는 이온 교환 수지법, 막 분리법, 알코올을 사용한 불순물의 침전 여과법 등의 적당한 방법을 이용할 수 있다.
- [0051] 상기 반응성 유화제의 배합량(사용량)은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체의 총량(전체 원료 단량체) 100중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 6중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 4.5중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 3중량부이다. 배합량이 10중량부를 초과하면 점착제(점착제층)의 응집력이 저하하여 피착체에의 오염량이 증가하거나, 또한 유화제에 의한 오염이 일어나는 경우가 있다. 한편, 배합량이 0.1중량부 미만에서는 안정된 유화를 유지할 수 없는 경우가 있다.
- [0052] 상기 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 에멀전 중합에 사용하는 중합 개시제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이황산염, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부틸아미딘) 등의 아조계 중합 개시제; 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염; 벤조일퍼옥시드, t-부틸히드로퍼옥시드, 과산화수소 등의 과산화물계 중합 개시제; 과산화물과 환원제의 조합에 의한 산화 환원계 중합 개시제, 예를 들어 과산화물과 아스코르브산의 조합(과산화수소수와 아스코르브산의 조합 등), 과산화물과 철(II)염의 조합(과산화수소수와 철(II)염의 조합 등), 과황산염과 아황산수소나트륨의 조합에 의한 산화 환원계 중합 개시제 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 중합 개시제의 배합량(사용량)은 개시제나 원료 단량체의 종류 등에 따라 적절하게 결정할 수 있고 특별히 한정되지 않지만, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체의 총량(전체 원료 단량체) 100중량부에 대하여 0.01 내지 1중량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.5중량부이다.
- [0054] 상기 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 중합에 있어서는, 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 분자량을 조정하기 위하여 연쇄 이동제를 사용하여도 된다. 상기 연쇄 이동제로서는 특별히 제한되지 않고, 공지 내지 관용의 연쇄 이동제를 사용할 수 있는데, 예를 들어 라우릴머캅탄, 글리시딜머캅탄, 머캅토아세트산, 2-머캅토에탄올, 티오글리콜산, 티오글리콜산 2-에틸헥실, 2,3-디머캅토-1-프로판올 등을 들 수 있다. 이들 연쇄 이동제는 단독으로 사용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다. 연쇄 이동제의 배합량(사용량)은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 구성하는 원료 단량체의 총량(전체 원료 단량체) 100중량부에 대하여 0.001 내지 0.5중량부가 바람직하다.
- [0055] 상기 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 에멀전 중합은, 일반적인 일괄 중합, 연속 적하 중합, 분할 적하 중합 등 임의의 방법을 이용할 수 있으며, 그 방법은 특별히 한정되는 것이 아니다. 또한, 저오염화의 관점에서는 일괄 중합이면서 저온(예를 들어 55°C 이하, 바람직하게는 30°C 이하)에서 중합하는 것이 바람직하다. 이러한 조건에서 중합을 행하면, 고분자량체가 얻어지기 쉽고, 저분자량체가 적어지기 때문에 오염이 감소할 것으로 추정된다.
- [0056] 상기 아크릴에멀전계 중합체 (A)는 (메트)아크릴산 알킬에스테르로부터 유래하는 구성 단위 및 카르복실기 함유 불포화 단량체로부터 유래하는 구성 단위를 필수 구성 단위로 하는 중합체이다. 아크릴에멀전계 중합체 (A) 중의 (메트)아크릴산 알킬에스테르로부터 유래하는 구성 단위의 함유량은 70 내지 99.5중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 85 내지 99중량%, 더욱 바람직하게는 91 내지 98중량%이다. 아크릴에멀전계 중합체 (A) 중의 카르복실기 함유 불포화 단량체로부터 유래하는 구성 단위의 함유량은 0.5 내지 10중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 5중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 4중량%이다.
- [0057] 상기 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 용제 불용분(용제 불용 성분의 비율, 「겔분율」이라고 칭하는 경우도 있음)은 70%(중량%) 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75중량% 이상, 더욱 바람직하게는 80중량% 이상이다. 용제 불용분이 70중량% 미만에서는, 아크릴에멀전계 중합체 (A) 중에 저분자량체가 많이 포함되기 때문에, 가교의 효과만으로는 충분히 점착제층 중의 저분자량 성분을 저감할 수 없기 때문에, 저분자량 성분 등

으로부터 유래하는 피착체 오염이 발생하거나, 점착력이 지나치게 높아지는 경우가 있다. 상기 용제 불용분은 중합 개시제, 반응 온도, 유화제나 원료 단량체의 종류 등에 의해 제어할 수 있다. 상기 용제 불용분의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 99중량%이다.

[0058] 또한, 본 발명에 있어서, 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 용제 불용분은, 이하의 「용제 불용분의 측정 방법」에 의해 산출되는 값이다.

[0059] (용제 불용분의 측정 방법)

[0060] 아크릴에멀전계 중합체 (A): 약 0.1g을 채취하고, 평균 구멍 직경 0.2 μ m의 다공질 테트라플루오로에틸렌 시트 (상품명 「NTF1122」, 닛토 덴코 가부시기가이샤제)로 싼 후, 연실로 묶어 그 때의 중량을 측정하고, 상기 중량을 침지 전 중량으로 한다. 또한, 상기 침지 전 중량은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)(상기에서 채취한 것)와 테트라플루오로에틸렌 시트와 연실의 총 중량이다. 또한, 테트라플루오로에틸렌 시트와 연실의 합계 중량도 측정해 두고, 상기 중량을 포대 중량으로 한다.

[0061] 이어서, 상기의 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 테트라플루오로에틸렌 시트로 싸서 연실로 묶은 것(「샘플」이라고 칭함)을 아세트산 에틸로 채운 50ml 용기에 넣어 23℃에서 7일간 정치한다. 그 후, 용기로부터 샘플(아세트산 에틸 처리 후)을 취출하여 알루미늄제 컵에 옮겨 130℃에서 2시간 건조기 내에서 건조하여 아세트산 에틸을 제거한 후, 중량을 측정하고, 상기 중량을 침지 후 중량으로 한다.

[0062] 그리고, 하기 식으로부터 용제 불용분을 산출한다.

[0063] 용제 불용분(중량%)=(a-b)/(c-b)×100 (1)

[0064] (식 (1)에 있어서, a는 침지 후 중량이고, b는 포대 중량이고, c는 침지 전 중량임)

[0065] 본 발명의 점착제 조성물 중의 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 점착제 조성물의 불휘발분 100중량%에 대하여 80중량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 내지 99중량%이다.

[0066] [비수용성 가교제 (B)]

[0067] 본 발명의 점착제 조성물에서의 비수용성 가교제 (B)는 비수용성의 화합물이며, 분자 중(1분자 중)에 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상(예를 들어, 2 내지 6개) 갖는 화합물이다. 1분자 중의 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 개수는 3 내지 5개가 바람직하다. 1분자 중의 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 개수가 많아질수록 점착제 조성물이 조밀하게 가교한다(즉, 점착제층을 형성하는 중합체의 가교 구조가 조밀하게 됨). 이로 인해, 점착제층 형성 후의 점착제층의 습윤 확산을 방지하는 것이 가능하게 된다. 또한, 점착제층을 형성하는 중합체가 구속되기 때문에, 점착제층 중의 관능기(카르복실기)가 피착체면에 편석하여, 점착제층과 피착체의 점착력이 경시로 상승하는 것을 방지하는 것이 가능하게 된다. 한편, 1분자 중의 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 개수가 6개를 초과하여 지나치게 많은 경우에는 겔화물이 발생하는 경우가 있다.

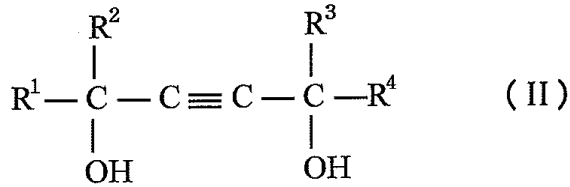
[0068] 상기 비수용성 가교제 (B)에서의 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 에폭시기, 이소시아네이트기, 카르보디이미드기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 반응성의 관점에서 에폭시기가 바람직하다. 또한, 반응성이 높기 때문에 가교 반응에서의 미반응물이 남기 어려워 저오염성에 유리하고, 점착제층 중의 미반응의 카르복실기에 의해 피착체와의 점착력이 경시로 상승하는 것을 방지할 수 있다고 하는 관점에서 글리시딜아미노기가 바람직하다. 즉, 비수용성 가교제 (B)로서는 에폭시기를 갖는 에폭시계 가교제가 바람직하고, 그 중에서도 글리시딜아미노기를 갖는 가교제(글리시딜아미노계 가교제)가 바람직하다. 또한, 비수용성 가교제 (B)가 에폭시계 가교제(특히 글리시딜아미노계 가교제)인 경우에는, 1분자 중의 에폭시기(특히 글리시딜아미노기)의 개수가 2개 이상(예를 들어, 2 내지 6개)이고, 3 내지 5개가 바람직하다.

[0069] 상기 비수용성 가교제 (B)는 비수용성의 화합물이다. 또한, 「비수용성」이란, 25℃에서의 물 100중량부에 대한 용해도(물 100중량부에 용해할 수 있는 화합물(가교제)의 중량)가 5중량부 이하인 것을 말하며, 바람직하게는 3중량부 이하, 더욱 바람직하게는 2중량부 이하이다. 비수용성의 가교제를 사용함으로써, 가교하지 않고 잔존한 가교제가 고습도 환경 하에서 피착체 상에 발생하는 백화 오염의 원인이 되기 어려워 저오염성이 향상된다. 수용성 가교제만으로 가교시키는 경우에는, 고습도 환경 하에서는 잔존한 가교제가 수분에 녹아 피착체에 전사하기 쉬워지기 때문에 백화 오염을 일으키기 쉽다. 또한, 비수용성 가교제는 수용성 가교제와 비교하여 가교 반응(카르복실기와의 반응)에의 기여가 높고, 점착력의 경시 상승 방지 효과가 높다. 또한, 비수용성 가교제는 가교 반응의 반응성이 높기 때문에, 에이징에서 빠르게 가교 반응이 진행되고, 점착제층 중의 미반

응의 카르복실기에 의해 피착체와의 점착력이 경시로 상승하는 것을 방지할 수 있다.

- [0070] 또한, 상기의 가교제의 물에 대한 용해도는, 예를 들어 이하와 같이 하여 측정할 수 있다.
- [0071] (물에 대한 용해도의 측정 방법)
- [0072] 동일 중량의 물(25℃)과 가교제를 교반기를 사용하여 회전수 300rpm, 10분의 조건에서 혼합하고, 원심 분리에 의해 수상과 유상으로 나눈다. 계속해서, 수상을 채취하여 120℃에서 1시간 건조하여 건조 감량으로부터 수상 중의 불휘발분(물 100중량부에 대한 불휘발 성분의 중량부)을 구한다.
- [0073] 구체적으로는 비수용성 가교제 (B)로서는 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산(예를 들어, 미쯔비시 가스 가가꾸(주)제, 상품명 「테트라드(TETRAD)-C」 등)[25℃에서의 물 100중량부에 대한 용해도 2중량부 이하], 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠(예를 들어, 미쯔비시 가스 가가꾸(주)제, 상품명 「테트라드-X」 등)[25℃에서의 물 100중량부에 대한 용해도 2중량부 이하] 등의 글리시딜아미노계 가교제; 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트(예를 들어, 닛산 가가꾸 고교(주)제, 상품명 「TEPIC-G」 등)[25℃에서의 물 100중량부에 대한 용해도 2중량부 이하] 등의 그 밖의 에폭시계 가교제 등이 예시된다. 또한, 상기 비수용성 가교제 (B)는 단독으로 사용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다.
- [0074] 본 발명의 점착제 조성물의 제작 시에 상기 비수용성 가교제 (B)를 배합할 때에는, 비수용성 가교제 (B)는 액상의 비수용성 가교제 (B)를 그대로 첨가(배합)하여도 되고, 유기 용제로 용해 및/또는 희석하여 첨가하여도 된다(단, 유기 용제의 사용량은 가능한 한 적은 쪽이 바람직함). 또한, 비수용성 가교제 (B)를 유화제에 의해 유화하여 첨가하는 방법은, 유화제가 블리딩하여 오염(특히 백화 오염)을 일으키기 쉬워 바람직하지 않다.
- [0075] 상기 비수용성 가교제 (B)의 배합량(본 발명의 점착제 조성물 중의 함유량)은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 원료 단량체로서 사용되는 카르복실기 함유 불포화 단량체의 카르복실기 1몰에 대한 비수용성 가교제 (B)의 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 몰수가 0.3 내지 1.3몰이 되는 배합량으로 하는 것이 바람직하다. 즉, 「아크릴에멀전계 중합체 (A)의 원료 단량체로서 사용되는 모든 카르복실기 함유 불포화 단량체의 카르복실기의 총 몰수」에 대한 「모든 비수용성 가교제 (B)의 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 총 몰수」의 비율[카르복실기와 반응할 수 있는 관능기/카르복실기](몰비)이 0.3 내지 1.3인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4 내지 1.1, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.0이다. [카르복실기와 반응할 수 있는 관능기/카르복실기]가 0.3 미만에서는, 점착제층 중에 미반응의 카르복실기가 많이 존재하고, 카르복실기와 피착체의 상호 작용으로 인해 경시에 의한 점착력 상승이 발생하는 경우가 있다. 또한, 1.3을 초과하면, 점착제층 중에 미반응의 비수용성 가교제 (B)가 많이 존재하여 외관 불량 발생하는 경우가 있다.
- [0076] 특히, 비수용성 가교제 (B)가 에폭시계 가교제인 경우에는 [에폭시기/카르복실기](몰비)가 0.3 내지 1.3인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4 내지 1.1, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.0이다. 또한, 비수용성 가교제 (B)가 글리시딜아미노계 가교제인 경우에는 [글리시딜아미노기/카르복실기](몰비)가 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0077] 또한, 예를 들어 점착제 조성물 중에 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 관능기 당량이 110(g/eq)인 비수용성 가교제 (B)를 4g 첨가(배합)하는 경우, 비수용성 가교제 (B)가 갖는 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 몰수는, 예를 들어 이하와 같이 산출할 수 있다.
- [0078] 비수용성 가교제 (B)가 갖는 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기의 몰수=[비수용성 가교제 (B)의 배합량(첨가량)]/[관능기 당량]=4/110
- [0079] 예를 들어, 비수용성 가교제 (B)로서 에폭시 당량이 110(g/eq)인 에폭시계 가교제를 4g 첨가(배합)하는 경우, 에폭시계 가교제가 갖는 에폭시기의 몰수는, 예를 들어 이하와 같이 산출할 수 있다.
- [0080] 에폭시계 가교제가 갖는 에폭시기의 몰수=[에폭시계 가교제의 배합량(첨가량)]/[에폭시 당량]=4/110
- [0081] [아세틸렌디올계 화합물 (C)]
- [0082] 본 발명의 점착제 조성물에서의 아세틸렌디올계 화합물 (C)는 분자 내에 아세틸렌 결합을 갖는 디올 화합물이다. 특별히 한정되지 않지만, 아세틸렌디올계 화합물 (C)로서는 이하의 식 (II)로 표시되는 화합물, 식 (III)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0083] 상기 아세틸렌디올계 화합물 (C)로서는, 예를 들어 하기 식 (II)로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0084]

[0085] 상기 식 (II) 중의 R¹, R², R³ 및 R⁴는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함하여도 된다. 또한, R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 동일하여도 되고, 상이하여도 된다.

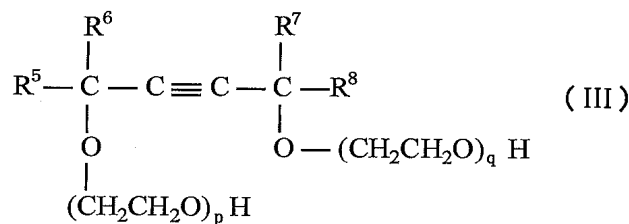
[0086] 상기 식 (II) 중의 R¹, R², R³ 및 R⁴는 직쇄상 또는 분지쇄상 중 어느 구조이어도 된다. 그 중에서도 R¹ 및 R⁴는 탄소수 2 내지 10의 알킬기가 바람직하고, 특히 탄소수 4의 n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기가 바람직하다. 또한, R² 및 R³는 탄소수 1 내지 4의 알킬기가 바람직하고, 특히 탄소수 1 또는 2의 메틸기나 에틸기가 바람직하다.

[0087] 상기 식 (II)로 표시되는 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 구체예로서는, 예를 들어 7,10-디메틸-8-헥사데신-7,10-디올, 4,7-디메틸-5-데신-4,7-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올 등을 들 수 있다.

[0088] 또한, 본 발명의 점착제 조성물의 제작 시에, 상기 식 (II)로 표시되는 아세틸렌디올계 화합물 (C)를 배합할 때에는, 배합 작업성을 향상시킬 목적에서 상기의 아세틸렌디올계 화합물 (C)를 각종 용매에 분산 또는 용해한 것을 사용하여도 된다. 용매로서는 2-에틸헥산올, 부틸셀로솔브, 디프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 노르말프로필알코올, 이소프로판올 등을 들 수 있다. 이들 용매 중에서도 에멀전계에의 분산성의 관점에서 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜이 바람직하게 사용된다. 또한, 배합 시의 아세틸렌디올계 화합물 (C)를 용매에 분산 또는 용해한 것(100중량%)에 대한 용매 함유율은, 에틸렌글리콜을 용매로서 사용하는 경우에는 40중량% 미만(예를 들어, 15 내지 35중량%)이 바람직하고, 프로필렌글리콜을 용매로서 사용하는 경우에는 70중량% 미만(예를 들어, 20 내지 60중량%)이 바람직하다.

[0089] 상기 식 (II)로 표시되는 아세틸렌디올계 화합물 (C)는 시판품을 사용하여도 되며, 예를 들어 에어 프로덕트사제의 서피놀 104 시리즈를 들 수 있다. 보다 구체적으로는 서피놀 104E, 서피놀 104H, 서피놀 104A, 서피놀 104BC, 서피놀 104DPM, 서피놀 104PA, 서피놀 104PG-50 등을 들 수 있다.

[0090] 상기 아세틸렌디올계 화합물 (C)로서는, 예를 들어 하기 식 (III)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0091]

[0092] 상기 식 (III) 중의 R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함하여도 된다. 또한, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸는 서로 동일하여도 되고, 상이하여도 된다. 또한, 상기 식 (III) 중의 p 및 q는 0 이상의 정수이고, p와 q의 합[p+q]은 1 이상이고, 1 내지 20이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 9이다. 또한, p 및 q는 서로 동일하여도 되고, 상이하여도 된다. p 및 q는 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 HLB값이 13 미만이 되도록 조정되는 수이다. 또한, p가 0인 경우 [-O-(CH₂CH₂O)_pH]는 수산기[-OH]이고, q에 대해서도 동일하다.

[0093] 상기 식 (III) 중의 R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸는 직쇄상 또는 분지쇄상 중 어느 구조이어도 된다. 그 중에서도 R⁵ 및 R⁸는 탄소수 2 내지 10의 알킬기가 바람직하고, 특히 탄소수 4의 n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기가 바람직하다. 또한, R⁶ 및 R⁷는 탄소수 1 내지 4의 알킬기가 바람직하고, 특히 탄소수 1 또는 2의 메틸기나

에틸기가 바람직하다.

- [0094] 상기 식 (III)으로 표시되는 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 구체예로서는, 예를 들어 7,10-디메틸-8-헥사데신-7,10-디올의 에틸렌옥시드 부가물, 4,7-디메틸-5-데신-4,7-디올의 에틸렌옥시드 부가물, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올의 에틸렌옥시드 부가물, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올의 에틸렌옥시드 부가물 등을 들 수 있다. 또한, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올의 에틸렌옥시드 부가물의 에틸렌옥시드의 평균 부가 몰수는 9 이하가 바람직하다.
- [0095] 상기 식 (III) 중의 p 및 q는 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 HLB값이 13 미만이 되도록 조정되는 수이다. 예를 들어, 상기 식 (III)으로 표시되는 아세틸렌디올계 화합물 (C)가 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올의 에틸렌옥시드 부가물인 경우에는, p와 q의 합계는 9 이하가 바람직하다.
- [0096] 본 발명의 점착제 조성물의 제작 시에, 상기 식 (III)으로 표시되는 아세틸렌디올계 화합물 (C)(에틸렌옥시드 부가 아세틸렌디올계 화합물)를 배합할 때에는, 용매를 사용하지 않고 화합물 (C)만을 배합하는 것이 바람직하지만, 배합 작업성을 향상시킬 목적에서 상기의 아세틸렌디올계 화합물 (C)를 각종 용매에 분산 또는 용해한 것을 사용하여도 된다. 상기 용매로서는 2-에틸헥산올, 부틸셀로솔브, 디프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 노르말프로필알코올, 이소프로판올 등을 들 수 있다. 이들 용매 중에서도 에멀전계에의 분산성의 관점에서 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜이 바람직하게 사용된다.
- [0097] 상기 식 (III)으로 표시되는 아세틸렌디올계 화합물 (C)는 시판품을 사용하여도 되며, 예를 들어 에어 프로덕트 사제의 서피놀 400 시리즈를 들 수 있다. 보다 구체적으로는 서피놀 420, 서피놀 440 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기의 아세틸렌디올계 화합물 (C)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0099] 상기 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 HLB값(간단히 「HLB」라고 칭하는 경우도 있음)은 13 미만이고, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 3 내지 8, 더욱 바람직하게는 3 내지 5이다. HLB값이 13 이상에서는 고습도 환경 하에서 점착제층의 백화가 일어나기 쉬워진다. 또한, 피착체에의 오염성이 나빠진다. 또한, HLB값은 그 리핀(Griffin)에 의한 Hydrophile-Lipophile Balance이며, 계면 활성제의 물이나 오일에의 친화성의 정도를 나타내는 값이다. HLB값의 정의에 대해서는 문헌[W. C. Griffin: J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311(1949)]이나 문헌 [다카하시 고시따미, 난바 요시로우, 고이께 모토오, 고바야시 마사오 공저, 「계면 활성제 핸드북」, 제3판, 공학 도서 주식회사 출판, 1972년 11월 25일, p179 내지 p182] 등에 기재되어 있다.
- [0100] 상기 아세틸렌디올계 화합물 (C)의 배합량(본 발명의 점착제 조성물 중의 함유량)은, 아크릴에멀전계 중합체 (A) 100중량부에 대하여 0.01 내지 10중량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 7중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5중량부이다. 상기 배합량이 0.01중량부 미만에서는 비수용성 가교제의 오목부 결점에 의한 외관 불량 발생하는 경우가 있고, 10중량부를 초과하면 아세틸렌디올계 화합물 (C)에 의한 피착체에의 오염이 발생하는 경우가 있다.
- [0101] 상기 아세틸렌디올계 화합물 (C)를 배합함으로써, 점착제 조성물 중의 비수용성 가교제의 분산성 향상이나 점착제층 형성 시의 레벨링 효과가 작용하기 때문이라고 추정되는데, 비수용성 가교제 유래의 오목부 결점의 발생을 억제할 수 있다.
- [0102] [화합물 (D)]
- [0103] 본 발명의 점착제 조성물에서의 화합물 (D)는, 하기 식 (I)로 표시되는 화합물이다.
- [0104]
$$R^aO-(PO)_1-(EO)_m-(PO)_n-R^b \quad (I)$$
- [0105] 또한, 본 명세서에 있어서, PO는 옥시프로필렌기[-CH₂CH(CH₃)O-]를 나타내고, EO는 옥시에틸렌기[-CH₂CH₂O-]를 나타낸다.
- [0106] 상기 식 (I) 중, R^a 및 R^b는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다. R^a와 R^b는 서로 동일하여도 되고, 상이하여도 된다. 상기의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 알킬기가 바람직하다. 상기 R^a 및 R^b는 모두 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.
- [0107] 상기 식 (I) 중, PO는 옥시프로필렌기[-CH₂CH(CH₃)O-]를 나타낸다. 또한, 1 및 n은 각각 양의 정수(1 이상의

정수)이고, 1 내지 100이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 50, 더욱 바람직하게는 10 내지 30이다. 1과 n은 서로 동일하여도 되고, 상이하여도 된다.

- [0108] 상기 식 (I) 중, EO는 옥시에틸렌기[-CH₂CH₂O-]를 나타낸다. 또한, m은 양의 정수(1 이상의 정수)이고, 1 내지 50이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 30, 더욱 바람직하게는 1 내지 15이다.
- [0109] 상기 식 (I)에 있어서, EO와 PO의 부가 형태(공중합 형태)는 블록형이다. 즉, 상기 화합물 (D)는 EO로 이루어지는 블록[폴리옥시에틸렌 블록, 폴리에틸렌글리콜(PEG) 블록]의 양측에 PO로 이루어지는 블록[폴리옥시프로필렌 블록, 폴리프로필렌글리콜(PPG) 블록]을 갖는 트리블록 공중합체 또는 그의 유도체이다.
- [0110] 상기 화합물 (D)의 「화합물 (D)의 총 중량」에 대한 「EO의 총 중량」의 비율[(EO의 총 중량)/(화합물 (D)의 총 중량)×100](단위: 중량(%))은 50중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30중량%이다. 상기 비율(EO 함유율)이 50중량%를 초과하면 화합물 (D)의 친수성이 높아져 소포성이 상실되는 경우가 있다. 또한, 상기 비율이 5중량% 미만에서는 화합물 (D)의 소수성이 지나치게 높아져 크레이터링의 원인이 되는 경우가 있다. 상기의 「화합물 (D)의 총 중량」이란 「본 발명의 점착제 조성물 중의 모든 화합물 (D)의 중량의 합계량」이고, 「EO의 총 중량」이란 「본 발명의 점착제 조성물 중의 모든 화합물 (D)에 포함되는 EO의 중량의 합계량」이다. 또한, 상기의 「화합물 (D)의 총 중량」에 대한 「EO의 총 중량」의 비율을 「에틸렌옥시드 함유율」 또는 「EO 함유율」이라고 칭하는 경우가 있다. EO 함유율의 측정 방법은, 예를 들어 핵 자기 공명(NMR), 크로마토그래피 또는 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS)을 들 수 있다.
- [0111] 상기 화합물 (D)의 수 평균 분자량(Mn)은 1200 내지 4000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1500 내지 3500이다. Mn이 4000을 초과하면 피착체에의 오염이 발생하는 경우가 있고, 1200 미만에서는 피착체에의 오염이 발생하는 경우가 있다. 또한, 상기 수 평균 분자량(Mn)은, 본 발명의 점착제 조성물 중에 포함되는 모든 화합물 (D)에 대한 수 평균 분자량이다. 상기 수 평균 분자량(Mn)은 GPC(겔·투과·크로마토그래피)에 의해 측정하여 얻어진 것을 말한다. 구체적인 측정 방법은, 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0112] [측정 방법]
- [0113] 분자량은 도소 가부시끼가이샤제의 GPC 장치 「HLC-8220GPC」를 사용하여 측정을 행하여 폴리스티렌 환산값으로 구한다. 측정 조건은 하기와 같다.
- [0114] 샘플 농도: 0.2wt%(THF 용액)
- [0115] 샘플 주입량: 10 μ l
- [0116] 용리액: THF
- [0117] 유속: 0.6ml/분
- [0118] 측정 온도: 40℃
- [0119] 칼럼: 샘플 칼럼; TSK 가드 칼럼 SuperHZ-H 1개+TSK 겔 SuperHZM-H 2개
- [0120] 레퍼런스 칼럼; TSK 겔 SuperH-RC 1개
- [0121] 검출기: 시차 굴절계
- [0122] 상기 화합물 (D)는, 예를 들어 지방산이나 고급 알코올에 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드를 반응시켜 얻을 수 있다. 또는 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0123] 상기 화합물 (D)는 시판품을 사용하는 것도 가능하며, 구체적으로는 예를 들어 (주)아데카제, 상품명 「아데카 플루로닉 25R-1」, 「아데카 플루로닉 25R-2」, 「아데카 플루로닉 17R-2」, 「아데카 플루로닉 17R-3」; 바스프(BASF) 재팬(주)제, 「플루로닉 RPE 시리즈」; 시그마 알드리치(SIGMA-ALDRICH)사제, 「폴리(프로필렌글리콜)-블록-폴리(에틸렌글리콜)-블록-폴리(프로필렌글리콜)」 등을 들 수 있다.
- [0124] 상기 화합물 (D)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0125] 상기 화합물 (D)의 배합량(본 발명의 점착제 조성물 중의 함유량)은, 아크릴에멀전계 중합체 (A) 100중량부에 대하여 0.01 내지 2.5중량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1.5중량부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 1.0중량부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.5중량부, 가장 바람직하게는 0.02 내지 0.3중량부이다. 상기

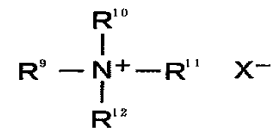
배합량이 0.01중량부 미만에서는 충분한 소포성이 얻어지지 않는(기포 결점에 의한 외관 불량 발생하기 쉬워지는) 경우가 있고, 2.5중량부를 초과하면 피착체에의 오염이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다.

- [0126] 본 발명의 점착제 조성물의 제작 시에 상기 화합물 (D)를 배합할 때에는, 용매를 사용하지 않고 화합물 (D)만을 배합하는 것이 바람직하지만, 배합 작업성을 향상시키는 등의 관점에서 각종 용매에 화합물 (D)를 분산 또는 용해시킨 것을 사용하여도 된다. 상기 용매로서는 2-에틸헥산올, 부틸셀로솔브, 디프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 노르말프로필알코올, 이소프로판올 등을 들 수 있다.
- [0127] 상기 화합물 (D)를 점착제 조성물 중에 배합함으로써, 그 소포성에 의해 기포 유래의 결점을 없애는 것이 가능하게 된다.
- [0128] 상기 화합물 (D)는 폴리옥시에틸렌 블록이 분자의 중앙부에 위치하는 블록형의 구조이고, 분자의 양단부에 소수기인 PO로 이루어지는 블록이 존재하는 구조이기 때문에, 기-액 계면에 균일하게 배열하기 어려워 소포성이 특히 우수하다. 폴리옥시에틸렌 블록을 분자의 양단부에 갖는 PEG-PPG-PEG 트리블록 공중합체, 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌의 디블록 공중합체나 EO와 PO의 랜덤 공중합체는, PPG-PEG-PPG 트리블록 공중합체에 비하여 기-액 계면에 균일하게 배열하기 쉽기 때문에 소포성이 떨어진다.
- [0129] 또한, 상기 화합물 (D)는 소수성이 높기 때문에, 고습도 환경 하에서 피착체 상에 발생하는 백화 오염의 원인으로 되기 어려워 저오염성이 향상된다. 친수성이 높은 화합물(특히 수용성의 화합물)의 경우에는, 고습도 환경 하에서는 화합물이 수분에 녹아 피착체에 전사하기 쉬워지거나, 피착체에 불리당한 화합물이 팽윤하여 백화하기 쉬워지거나 하기 때문에 백화 오염을 일으키기 쉽다.
- [0130] 또한, 상기 화합물 (D)를 사용함으로써, 본 발명의 점착제 조성물로 형성된 점착제층은 가습 보존 하에서도 백화(흡습 백화)하기 어렵다. 점착 시트를 광학 부재용의 표면 보호 필름에 사용하는 경우에는, 점착제층이 백화(즉, 점착 시트가 백화)하면 광학 부재의 검사 공정에 지장이 생기는 경우가 있다.
- [0131] [재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물, 점착 시트]
- [0132] 본 발명의 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물은, 상술한 바와 같이 아크릴에멀전계 중합체 (A), 비수용성 가교제 (B), 아세틸렌디올계 화합물 (C) 및 화합물 (D)를 필수 성분으로서 함유하고 있다. 또한, 필요에 따라 비수용성 가교제 (B) 이외의 가교제(「그 밖의 가교제」라고 칭하는 경우가 있음), 그 밖의 첨가제를 함유하여도 된다.
- [0133] 본 발명의 점착제 조성물은 수분산형의 점착제 조성물이다. 또한, 「수분산형」이란 수성 매체에 분산 가능한 것을 말하며, 즉 본 발명의 점착제 조성물은 수성 매체에 분산 가능한 점착제 조성물이다. 상기 수성 매체는 물을 필수 성분으로 하는 매체(분산매)이며, 물 단독 외에 물과 수용성 유기 용제의 혼합물이어도 된다. 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 상기 수성 매체 등을 사용한 분산액이어도 된다.
- [0134] 본 발명의 점착제 조성물은, 상기 비수용성 가교제 (B) 이외의 가교제(그 밖의 가교제)를 함유하여도 된다. 상기 그 밖의 가교제로서는 특별히 한정되지 않지만, 다관능성 히드라지드계 가교제가 바람직하다. 다관능성 히드라지드계 가교제를 사용함으로써 점착제 조성물로 형성되는 점착제층의 재박리성, 점착성 및 기계적 투모성을 향상시킬 수 있다. 다관능성 히드라지드계 가교제(간단히 「히드라지드계 가교제」라고 칭하는 경우가 있음)는, 분자 중(1분자 중)에 히드라지드기를 적어도 2개 갖는 화합물이다. 1분자 중의 히드라지드기의 개수는 2 또는 3개가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2개이다. 이러한 히드라지드계 가교제에 사용되는 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 옥살산 디히드라지드, 말론산 디히드라지드, 숙신산 디히드라지드, 글루타르산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 피멜산 디히드라지드, 수베르산 디히드라지드, 아젤라산 디히드라지드, 세박산 디히드라지드, 도데칸이산 디히드라지드, 프탈산 디히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드, 테레프탈산 디히드라지드, 2,6-나프탈렌디카르복실산 디히드라지드, 나프탈산 디히드라지드, 아세톤디카르복실산 디히드라지드, 푸마르산 디히드라지드, 말레산 디히드라지드, 이타콘산 디히드라지드, 트리멜리트산 디히드라지드, 1,3,5-벤젠트리카르복실산 디히드라지드, 피로멜리트산 디히드라지드, 아코니트산 디히드라지드 등의 디히드라지드 화합물을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도 특히 바람직하게는 아디프산 디히드라지드, 세박산 디히드라지드이다. 이들 히드라지드계 가교제는 단독으로 사용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다.
- [0135] 상기 히드라지드계 가교제는 시판품을 사용하여도 되며, 예를 들어 도표 가세이 고교(주)제의 「아디프산 디히드라지드(시약)」, 와코 준야꾸 고교(주)제의 「아디포일디히드라지드(시약)」 등을 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 히드라지드계 가교제의 배합량(본 발명의 점착제 조성물 중의 함유량)은, 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 원

료 단량체로서 사용되는 케토기 함유 불포화 단량체의 케토기 1몰에 대하여 0.025 내지 2.5몰이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2몰, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.5몰이다. 배합량이 0.025몰 미만에서는, 가교제 첨가의 효과가 작아 점착제층 또는 점착 시트가 중박리화합과 함께, 점착제층을 형성하는 중합체에 저분자량 성분이 잔존하여 피착체의 백화 오염이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 또한, 2.5몰을 초과하면, 미반응 가교제 성분이 오염의 원인이 되는 경우가 있다.

[0137] 본 발명의 점착제 조성물에는 저오염성의 관점에서 제4급 암모늄염을 첨가하지 않는 것이 바람직하며, 또한 제4급 암모늄 화합물을 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 점착제 조성물은 제4급 암모늄염을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하고, 또한 제4급 암모늄 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 화합물은 에폭시계 가교제의 반응성을 향상시키기 위한 촉매 등으로서 일반적으로 사용된다. 그러나, 이들 화합물은 점착제층을 형성하는 중합체 중에 삽입되지 않고 점착제층 내를 자유롭게 이동할 수 있기 때문에 피착체 표면에 석출되기 쉽고, 점착제 조성물 중에 이들 화합물이 포함되는 경우에는 백화 오염이 발생하기 쉬워 저오염성을 달성할 수 없는 경우가 있다. 구체적으로는, 본 발명의 점착제 조성물 중의 제4급 암모늄염의 함유량은, 점착제 조성물(불휘발분) 100중량%에 대하여 0.1중량% 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.005중량% 미만이다. 또한, 제4급 암모늄 화합물의 함유량이 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0138] 또한, 제4급 암모늄염은 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물이다.



[0139] 상기 식에 있어서, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹²는 수소 원자를 제외하고, 알킬기, 아릴기 또는 그것들로부터 유도된 기(예를 들어, 치환기를 갖는 알킬기나 아릴기 등)를 나타낸다. 또한, X⁻은 반대 이온을 나타낸다.

[0140] 상기의 제4급 암모늄염이나 제4급 암모늄 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 수산화테트라메틸암모늄(TMAH), 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라부틸암모늄 등의 수산화알킬암모늄이나 그의 염류, 수산화테트라페닐암모늄 등의 수산화아릴암모늄이나 그의 염류, 트리라우릴메틸암모늄 이온, 디데실디메틸암모늄 이온, 디코코일디메틸암모늄 이온, 디스테아릴디메틸암모늄 이온, 디올레일디메틸암모늄 이온, 세틸트리메틸암모늄 이온, 스테아릴트리메틸암모늄 이온, 베헤닐트리메틸암모늄 이온, 코코일비스(2-히드록시에틸)메틸암모늄 이온, 폴리옥시에틸렌(15) 코코스테아릴메틸암모늄 이온, 올레일비스(2-히드록시에틸)메틸암모늄 이온, 코코벤질디메틸암모늄 이온, 라우릴비스(2-히드록시에틸)메틸암모늄 이온, 데실비스(2-히드록시에틸)메틸암모늄 이온을 양이온으로 하는 염기나 그의 염류 등을 들 수 있다.

[0141] 또한, 본 발명의 점착제 조성물에는 저오염성의 관점에서 상기의 제4급 암모늄염(또는 제4급 암모늄 화합물)과 마찬가지로 에폭시계 가교제의 반응성을 향상시키기 위한 촉매 등으로서 일반적으로 사용되는 제3급 아민 및 이미다졸 화합물을 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 점착제 조성물은 제3급 아민 및 이미다졸 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 발명의 점착제 조성물 중의 제3급 아민 및 이미다졸 화합물의 함유량(제3급 아민 및 이미다졸 화합물의 합계의 함유량)은, 점착제 조성물(불휘발분) 100중량%에 대하여 0.1중량% 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.005중량% 미만이다.

[0142] 또한, 본 발명의 점착제 조성물에는 저오염성의 관점에서 상기의 제4급 암모늄염(또는 제4급 암모늄 화합물)과 마찬가지로 에폭시계 가교제의 반응성을 향상시키기 위한 촉매 등으로서 일반적으로 사용되는 제3급 아민 및 이미다졸 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 점착제 조성물은 제3급 아민 및 이미다졸 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 발명의 점착제 조성물 중의 제3급 아민 및 이미다졸 화합물의 함유량(제3급 아민 및 이미다졸 화합물의 합계의 함유량)은, 점착제 조성물(불휘발분) 100중량%에 대하여 0.1중량% 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.005중량% 미만이다.

[0143] 상기의 제3급 아민은, 예를 들어 트리에틸아민, 벤질디메틸아민 및 α-메틸벤질-디메틸아민 등의 3급 아민계 화합물을 들 수 있다. 상기의 이미다졸 화합물은, 예를 들어 2-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-에틸이미다졸, 4-도데실이미다졸, 2-페닐-4-히드록시메틸이미다졸, 2-에틸-4-히드록시메틸이미다졸, 1-시아노에틸-4-메틸이미다졸 및 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸 등을 들 수 있다.

[0144] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은 소수성 실리카를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 발명의 점착제 조성물 중의 소수성 실리카의 함유량은, 점착제 조성물(불휘발분) 100중량%에 대하여 5×10⁻⁴ 중량% 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1×10⁻⁴ 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1×10⁻⁵ 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0중량%이다. 점착제 조성물 중에 소수성 실리카가 포함되면, 소수성 실리카가 2차 응집물을 형성하여 실리카 입자 기점의 결합(외관 결점)을 발생시켜 버리는 문제가 있다. 또한, 점착제 조성물을 필터 등

으로 여과하는 경우에는, 실리카 입자가 필터에 막혀 생산 효율이 저하하는 경우가 있다.

- [0145] 또한, 본 발명의 점착제 조성물은, 오염성에 영향을 주지 않는 범위에서 상기 이외의 각종 첨가제를 함유하여도 된다. 각종 첨가제로서는, 예를 들어 안료, 충전제, 분산제, 가소제, 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제, 노화 방지제, 방부제 등을 들 수 있다.
- [0146] 본 발명의 점착제 조성물은, 상기 아크릴에멀전계 중합체 (A), 비수용성 가교제 (B), 아세틸렌디올계 화합물 (C) 및 화합물 (D)를 혼합함으로써 제작할 수 있다. 필요에 따라, 그 외에도 그 밖의 가교제, 그 밖의 각종 첨가제를 혼합하여도 된다. 상기 혼합 방법은 공지 관용의 에멀전의 혼합 방법을 이용할 수 있고 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 교반기를 사용한 교반이 바람직하다. 교반 조건은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 온도는 10 내지 50℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 35℃이다. 교반 시간은 5 내지 30분이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 20분이다. 교반 회전수는 10 내지 2000rpm이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 1000rpm이다.
- [0147] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 점착제 조성물을 기재(「지지체」 또는 「지지 기재」라고도 함)의 적어도 편면측의 표면에 도포하고, 필요에 따라 건조시킴으로써 점착제층을 형성하여, 본 발명의 점착 시트(기재의 적어도 편면측에 본 발명의 점착제 조성물로 형성된 점착제층을 갖는 점착 시트)를 얻을 수 있다. 가교는 건조 공정에서의 탈수, 건조 후에 점착 시트를 가온하는 것 등에 의해 행한다. 또한, 본 발명에 있어서 점착제층은 상기과 같이 기재 표면에 점착제 조성물을 직접 도포하는 소위 직사법에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 본 발명의 점착제층은 용제 불용분이 높기 때문에, 박리 필름 상에 일단 점착제층을 형성한 후에 기재 상에 전사하는 전사법에서는 기재와의 충분한 투묘성(밀착성)이 얻어지지 않는 경우가 있기 때문에, 직사법의 쪽이 바람직하게 이용된다. 단, 본 발명의 점착 시트는 기재의 적어도 편면측에 본 발명의 점착제 조성물로 형성된 점착제층을 갖는 점착 시트이면 되며, 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [0148] 본 발명의 점착 시트에서의 점착제층(가교 후)의 두께는 1 내지 50 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 35 μm , 더욱 바람직하게는 3 내지 25 μm 이다.
- [0149] 본 발명의 점착 시트에서의 점착제층(가교 후)의 용제 불용분(겔분율)은 90%(중량%) 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95중량% 이상이다. 용제 불용분이 90중량% 미만에서는, 피착체에의 오염물의 전사가 증가하여 백화 오염이 발생하거나, 재박리성이 부족(중박리화)한 경우가 있다.
- [0150] 또한, 상기 점착제층(가교 후)의 용제 불용분은, 상술한 아크릴에멀전계 중합체 (A)의 용제 불용분의 측정 방법과 마찬가지로의 방법으로 측정할 수 있다. 구체적으로는 상술한 「용제 불용분의 측정 방법」에 있어서, 「아크릴에멀전계 중합체 (A)」를 「점착제층(가교 후)」으로 교체한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0151] 본 발명의 점착 시트에서의 점착제층(가교 후)의 인장 시험(23℃, 50% RH의 환경 하)에서의 파단점 신도(파단점 신장)는, 점착제층의 가교도의 관점에서 200% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 150% 이하, 더욱 바람직하게는 130% 이하, 더욱 바람직하게는 40 내지 120%, 가장 바람직하게는 60 내지 115%이다. 상기 파단점 신도는 점착제층의 가교도의 목표이며, 200% 이하이면 점착제층을 형성하는 중합체의 가교 구조가 조밀하다. 이로 인해, 점착제층 형성 후의 점착제층의 습윤 확산을 방지하는 것이 가능하게 된다. 또한, 점착제층을 형성하는 중합체가 구속되기 때문에, 점착제층 중의 관능기(카르복실기)가 피착체면에 편석하여 피착체와의 점착력이 경시로 상승하는 것을 방지하는 것이 가능하게 된다.
- [0152] 또한, 본 발명의 점착 시트에서의 점착제층을 형성하는 아크릴 중합체(가교 후)의 유리 전이 온도는 -70 내지 -10℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 -70 내지 -20℃, 더욱 바람직하게는 -70 내지 -40℃, 가장 바람직하게는 -70 내지 -60℃이다. 유리 전이 온도가 -10℃를 초과하면 점착력이 부족하여 가공 시 등에 들뜸이나 박리가 발생하는 경우가 있다. 또한, -70℃ 미만에서는 보다 고속의 박리 속도(인장 속도) 영역에서 중박리화하여 작업 효율이 저하될 우려가 있다. 이 점착층을 형성하는 아크릴 중합체(가교 후)의 유리 전이 온도는, 예를 들어 아크릴에멀전계 중합체 (A)를 제조할 때의 단량체 조성에 의해서도 조정할 수 있다.
- [0153] 본 발명의 점착 시트의 기재로서는, 높은 투명성을 갖는 점착 시트가 얻어지는 관점에서 플라스틱 기재(예를 들어, 플라스틱 필름이나 플라스틱 시트)가 바람직하다. 플라스틱 기재의 소재로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀(폴리올레핀계 수지), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리에스테르(폴리에스테르계 수지), 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 아크릴, 폴리스티렌, 아세테이트, 폴리에테르술폰, 트리아세틸셀룰로오스 등의 투명 수지가 사용된다. 이들 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기한 것 중에서도 특별히 한정되지 않지만, 폴리에스테르계 수지나 폴리올

레핀계 수지가 바람직하고, 또한 PET, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌이 생산성, 성형성의 면에서 바람직하게 사용된다. 즉, 기재로서는 폴리에스테르계 필름이나 폴리올레핀계 필름이 바람직하고, 또한 PET 필름, 폴리프로필렌 필름이나 폴리에틸렌 필름이 바람직하다. 상기의 폴리프로필렌으로서는 특별히 한정되지 않지만, 단독중합체인 호모 타입, α-올레핀 랜덤 공중합체인 랜덤 타입, α-올레핀 블록 공중합체인 블록 타입의 것을 들 수 있다. 폴리에틸렌으로서는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 리니어 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용하여도 되고, 또한 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 된다. 상기 기재의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10 내지 150 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 100 μ m이다.

[0154] 또한, 상기 기재의 점착제층을 형성하는 측의 표면에는, 점착제층과의 밀착력의 향상 등의 목적에서 산 처리, 알칼리 처리, 프라이머 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등의 접착 용이화 처리가 실시되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 기재와 점착제층의 사이에 중간층을 형성하여도 된다. 이 중간층의 두께로서는, 예를 들어 0.05 내지 1 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 μ m이다.

[0155] 본 발명의 점착 시트는 인장 속도 0.3m/분에서의 편광판(트리아세틸셀룰로오스(TAC)판)(표면의 산술 평균 거칠기 Ra가 50nm 이하인 것)에 대한 점착력(180° 박리 시험)(편광판에 부착한 점착 시트를 박리할 때의 박리력)이 0.01 내지 5N/25mm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 내지 3N/25mm, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 2N/25mm, 가장 바람직하게는 0.04 내지 1N/25mm이다. 상기 점착력이 5N/25mm를 초과하면, 편광판이나 액정 표시 장치의 제조 공정에서 점착 시트를 박리하기 어려워 생산성, 취급성이 저하하는 경우가 있다. 또한, 0.01N/25mm 미만에서는, 제조 공정에서 점착 시트의 들뜸이나 박리가 발생하여 표면 보호용의 점착 시트로서의 보호 기능이 저하하는 경우가 있다. 또한, 상기 산술 평균 거칠기 Ra는, 예를 들어 케이 엘 에이·텐코르(KLA Tencor)사제 P-15(접촉식의 표면 형상 측정 장치)를 사용하여 측정할 수 있다. 표면 거칠기(산술 평균 거칠기 Ra)의 측정 조건은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 측정 길이 1000 μ m, 주사 속도 50 μ m/초, 주사 횟수 1회, 하중 2mg에서 측정을 행할 수 있다.

[0156] 본 발명의 점착 시트는 피착체의 백화 오염 억제성이 우수하다. 이것은 예를 들어 이하와 같이 하여 평가할 수 있다. 점착 시트를 편광판(상품명 「SEG1425DUHC」, 닛토 덴코(주)제)에 0.25MPa, 0.3m/분의 조건에서 접합하여 80℃에서 4시간 방치한 후 점착 시트를 박리한다. 상기 점착 시트 박리 후의 편광판을 또한 23℃, 90% RH의 환경 하에서 12시간 방치한 후에 표면을 관찰한다. 이때, 편광판 표면에 백화가 보이지 않는 것이 바람직하다. 점착 시트의 부착·박리 후에 가습 조건(고습도 조건) 하에 피착체인 편광판에 백화가 발생하는 경우에는, 광학 부재의 표면 보호 필름 용도로서는 저오염성이 충분하지 않다.

[0157] 본 발명의 점착 시트는 권회체로 할 수 있고, 박리 필름(세퍼레이터)으로 점착제층을 보호한 상태에서 롤 형상으로 권취할 수 있다. 또한, 점착 시트의 배면(점착제층이 형성된 측과는 반대측의 면)에는 실리콘계, 불소계, 장쇄 알킬계 혹은 지방산 아미드계의 이형제, 실리카분 등에 의한 이형 처리 및/또는 오염 방지 처리를 실시하여 배면 처리층(이형 처리층, 오염 방지 처리층 등)이 형성되어도 된다. 본 발명의 점착 시트로서는, 그 중에서도 점착제층/기재/배면 처리층의 형태가 바람직하다.

[0158] 또한, 본 발명의 점착 시트는 대전 방지 처리되어 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 상기의 대전 방지 처리로서는 일반적인 대전 방지 처리 방법을 이용하는 것이 가능하고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 기재 배면(점착제층과는 반대측의 면)에 대전 방지층을 형성하는 방법이나, 기재에 삽입형 대전 방지제를 넣는 방법을 이용할 수 있다.

[0159] 대전 방지층을 형성하는 방법으로서, 대전 방지제 또는 대전 방지제와 수지 성분을 함유하는 대전 방지성 수지, 도전성 물질과 수지 성분을 함유하는 도전성 수지 조성물이나 도전성 중합체를 도포하는 방법이나, 도전성 물질을 증착 혹은 도금하는 방법 등을 들 수 있다.

[0160] 상기 대전 방지제로서는 제4급 암모늄염, 피리디늄염 등의 양이온성 관능기(예를 들어, 제1 아미노기, 제2 아미노기, 제3 아미노기 등)를 갖는 양이온형 대전 방지제; 술폰산염이나 황산에스테르염, 포스폰산염, 인산에스테르염 등의 음이온성 관능기를 갖는 음이온형 대전 방지제; 알킬베타인 및 그의 유도체, 이미다졸린 및 그의 유도체, 알라닌 및 그의 유도체 등의 양쪽성 이온형 대전 방지제; 아미노알코올 및 그의 유도체, 글리세린 및 그의 유도체, 폴리에틸렌글리콜 및 그의 유도체 등의 비이온형 대전 방지제; 나아가 상기 양이온형 대전 방지제, 음이온형 대전 방지제, 양쪽성 이온형 대전 방지제에 나타낸 이온 도전성기를 갖는 단량체를 중합 혹은 공중합하여 얻어진 이온 도전성 중합체를 들 수 있다.

[0161] 구체적으로는 상기 양이온형 대전 방지제로서는 알킬트리메틸암모늄염, 아실아미도프로필트리메틸암모늄메토솔페

이트, 알킬벤질메틸암모늄염, 아실염화물린, 폴리디메틸아미노에틸메타크릴레이트 등의 4급 암모늄기를 갖는 (메트)아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐벤질트리메틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄기를 갖는 스티렌계 공중합체, 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄기를 갖는 디알릴아민 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 음이온형 대전 방지제로서는 알킬술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬황산에스테르염, 알킬에톡시황산에스테르염, 알킬인산에스테르염, 술폰산기 함유 스티렌계 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 양쪽성 이온형 대전 방지제로서는 알킬베타인, 알킬이미다졸륨베타인, 카르보베타인 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 비이온형 대전 방지제로서는 지방산 알킬올아미드, 디-(2-히드록시에틸)알킬아민, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 지방산 글리세린에스테르, 폴리옥시에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌디아민, 폴리에테르와 폴리에스테르와 폴리아미드로 이루어지는 공중합체, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0162] 상기 도전성 중합체로서는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등을 들 수 있다.
- [0163] 상기 도전성 물질로서는 산화주석, 산화안티몬, 산화인듐, 산화카드뮴, 산화티타늄, 산화아연, 인듐, 주석, 안티몬, 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 크롬, 티타늄, 철, 코발트, 요오드화구리 및 그들의 합금 또는 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0164] 상기 수지 성분으로서는 폴리에스테르, 아크릴, 폴리비닐, 우레탄, 멜라민, 에폭시 등의 범용 수지가 사용된다. 또한, 대전 방지제가 고분자형 대전 방지제인 경우에는, 대전 방지성 수지에는 상기 수지 성분을 함유시키지 않아도 된다. 또한, 대전 방지성 수지에는 가교제로서 메틸올화 혹은 알킬올화한 멜라민계, 요소계, 글리옥살계, 아크릴아미드계 등의 화합물, 에폭시계 화합물, 이소시아네이트계 화합물을 함유시키는 것도 가능하다.
- [0165] 상기 대전 방지층의 도포에 의한 형성 방법으로서, 상기 대전 방지성 수지, 도전성 중합체, 도전성 수지 조성물을 유기 용제 혹은 물 등의 용매 또는 분산매로 희석하고, 이 도포액을 기재에 도포, 건조하는 방법을 들 수 있다. 상기 유기 용제로서는 메틸에틸케톤, 아세톤, 아세트산 에틸, 테트라히드로푸란, 디옥산, 시클로헥산, n-헥산, 톨루엔, 크실렌, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 혹은 복수를 조합하여 사용하는 것이 가능하다. 도포 방법에 대해서는 공지된 도포 방법이 이용되며, 구체적으로는 롤 코팅, 그라비아 코팅, 리버스 코팅, 롤 브러시, 스프레이 코팅, 에어 나이프 코팅, 함침 및 커튼 코팅법을 들 수 있다.
- [0166] 상기의 도포에 의해 형성되는 대전 방지층(대전 방지성 수지층, 도전성 중합체층, 도전성 수지 조성물층)의 두께는 0.001 내지 5 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005 내지 1 μ m이다.
- [0167] 상기의 도전성 물질의 증착 혹은 도금의 방법으로서의 진공 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅, 화학 증착, 스프레이 열분해, 화학 도금, 전기 도금법 등을 들 수 있다.
- [0168] 상기의 증착 혹은 도금에 의해 형성되는 대전 방지층(도전성 물질층)의 두께는 20 내지 10000Å가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 5000Å이다.
- [0169] 상기의 삽입형 대전 방지제로서는 상기의 대전 방지제가 적절하게 사용된다. 상기 삽입형 대전 방지제의 배합량은, 기재의 총 중량(100중량%)에 대하여 20중량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 10중량%이다. 삽입 방법으로서, 상기 삽입형 대전 방지제를, 예를 들어 플라스틱 기재에 사용되는 수지에 균일하게 혼합할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않으며, 일반적으로는 가열 물, 뱅버리 믹서, 가압 니이더, 2축 혼련기 등을 이용한 방법 등을 들 수 있다.
- [0170] 본 발명의 점착제 조성물은 점착성과 재박리성(박리 용이성)이 우수하고, 재박리가 가능한 점착제층을 형성할 수 있는 점착제 조성물이며, 재박리되는 용도에 사용되는 점착제층을 형성하기 위하여(재박리용) 사용된다. 즉, 본 발명의 점착제 조성물로 형성된 점착제층을 갖는 점착 시트는 재박리되는 용도[예를 들어, 건축 양생용 마스킹 테이프, 자동차 도장용 마스킹 테이프, 전자 부품(리드 프레임, 프린트 기관 등)용 마스킹 테이프, 샌드 블라스트용 마스킹 테이프 등의 마스킹 테이프류, 알루미늄 새시용 표면 보호 필름, 광학 플라스틱용 표면 보호 필름, 광학 유리용 표면 보호 필름, 자동차 보호용 표면 보호 필름, 금속판용 표면 보호 필름 등의 표면 보호 필름류, 백그라운드 테이프, 헬리클 고정용 테이프, 다이싱용 테이프, 리드 프레임 고정용 테이프, 클리닝 테이프, 제진용 테이프, 캐리어 테이프, 커버 테이프 등의 반도체·전자 부품 제조 공정용 점착 테이프류, 전자 기기나 전자 부품의 곤포용 테이프류, 수송 시의 임시고정 테이프류, 결속용 테이프류, 라벨류] 등에 사용된다.
- [0171] 또한, 본 발명의 점착 시트는 점착제층의 「오목부」 등의 외관 불량이 저감되어 있어 외관 특성이 우수하다.

또한, 피착체에 부착되어 사용되는 경우에, 피착체에 백화 오염 등의 오염이 발생하지 않고, 저오염성이 우수하다. 이로 인해, 본 발명의 점착 시트는 특히 우수한 외관 특성이나 저오염성이 요구되는 액정 디스플레이, 유기 일렉트로 루미네센스(유기 EL), 필드에미션 디스플레이 등의 패널을 구성하는 편광판, 위상차판, 반사 방지판, 파장판, 광학 보상 필름, 휘도 향상 필름 등 광학 부재(광학 플라스틱, 광학 유리, 광학 필름 등)의 표면 보호 용도(광학 부재용의 표면 보호 필름 등)로서 바람직하게 사용된다. 단, 용도는 이것에 한정되는 것이 아니며, 반도체, 회로, 각종 프린트 기관, 각종 마스크, 리드 프레임 등의 미세 가공 부품의 제조 시의 표면 보호나 파손 방지, 혹은 이물질 등의 제거, 마스크 등에도 사용할 수 있다.

- [0172] <실시예>
- [0173] 이하에 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것이 아니다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 「부」 및 「%」는 특별히 명기가 없는 한 중량 기준이다.
- [0174] 실시예 1
- [0175] (아크릴에멀전계 중합체 (A)의 제조)
- [0176] 용기에 물 90중량부 및 표 1에 나타난 바와 같이 아크릴산 2-에틸헥실(2EHA) 96중량부, 아크릴산(AA) 4중량부, 비이온 음이온계 반응성 유화제((주)아데카제, 상품명 「아데카 리아소프 SE-10N」) 3중량부를 배합한 후, 호모믹서에 의해 교반 혼합하여 단량체 에멀전을 제조하였다.
- [0177] 계속해서, 냉각관, 질소 도입관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응 용기에 물 50중량부, 중합 개시제(과황산암모늄) 0.01중량부 및 상기에서 제조한 단량체 에멀전 중 10중량%에 해당하는 양을 첨가하고, 교반하면서 75℃에서 1시간 유화 중합하였다. 그 후, 중합 개시제(과황산암모늄) 0.05중량부를 더 첨가하고, 계속해서 교반하면서 나머지 단량체 에멀전 모두(90중량%에 해당하는 양)를 3시간에 걸쳐 첨가하고, 그 후 75℃에서 3시간 반응시켰다. 계속해서, 이것을 30℃로 냉각하고, 농도 10중량%의 암모니아수를 첨가하여 pH8로 조정하여 아크릴에멀전계 중합체의 수분산액을 제조하였다.
- [0178] (재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물의 제조)
- [0179] 상기에서 얻어진 아크릴에멀전계 중합체의 수분산액에, 아크릴에멀전계 중합체(고형분) 100중량부에 대하여 비수용성 가교제 (B)로서 에폭시계 가교제[미쯔비시 가스 가가꾸(주)제, 상품명 「테트라드-C」, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 에폭시 당량: 110, 관능기수: 4] 3중량부, 아세틸렌디올계 화합물 (C)로서 HLB 값이 4인 아세틸렌디올계 화합물(조성물)[에어 프로덕트사제, 상품명 「서피놀 104H」, 유효 성분 75중량%] 1중량부(아세틸렌디올계 화합물로서 0.75중량부) 및 화합물 (D)로서 상품명 「아데카 플루로닉 25R-1」 [(주)아데카제] 1중량부를 교반기를 사용하여 23℃, 300rpm, 10분의 교반 조건에서 교반 혼합하여 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 제조하였다.
- [0180] (점착제층의 형성, 점착 시트의 제작)
- [0181] 상기에서 얻어진 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 PET 필름(미쯔비시 주식(주)제, 상품명 「T100C38」, 두께: 38 μ m)의 코로나 처리면 상에 테스터 산교(주)제의 어플리케이터를 사용하여 건조 후의 두께가 15 μ m로 되도록 도포(코팅)하고, 그 후 열풍 순환식 오븐에서 120℃로 2분간 건조시켜 실리콘으로 표면 처리한 PET 필름(미쯔비시 주식(주)제, 「MRF38」)의 실리콘 처리면과 접합한 후, 50℃에서 3일간 양생(에이징)하여 점착 시트를 얻었다.
- [0182] 실시예 2, 3, 5 내지 8, 비교예 1 내지 6
- [0183] 실시예 1과 마찬가지로 하여 표 1에 나타내는 배합으로 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 제조하고, 점착 시트를 얻었다.
- [0184] 실시예 4
- [0185] 표 1에 나타난 바와 같이 원료 단량체의 종류, 배합량을 변경하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 단량체 에멀전을 제조하였다.
- [0186] 상기 단량체 에멀전을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물 및 점착 시트를 얻었다.
- [0187] [평가]

- [0188] 실시예 및 비교예에서 얻어진 점착 시트 및 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물에 대하여, 하기의 측정 방법 또는 평가 방법에 의해 평가를 행하였다. 또한, 점착제층(가교 후)의 용제 불용분은 상술한 측정 방법에 의해 측정하였다.
- [0189] 평가 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0190] (1) 저오염성(백화 오염 억제성)[가습 시험]
- [0191] 실시예 및 비교예에서 얻어진 점착 시트(샘플 크기: 25mm 폭×100mm 길이)를 접합기(테스터 산교(주)제, 소형 접합기)를 사용하여 0.25MPa, 0.3m/분의 조건에서 편광판(닛토 덴코(주)제, 상품명 「SEG1425DUHC」, 70mm 폭×120mm 길이) 상에 접합하였다.
- [0192] 상기 점착 시트를 접합한 편광판을 점착 시트를 접합한 채로 80℃에서 4시간 방치한 후, 점착 시트를 박리하였다. 그 후, 점착 시트를 박리한 편광판을 가습 환경 하(23℃, 90% RH)에서 12시간 방치하고, 편광판 표면을 육안으로 관찰하여 이하의 기준으로 저오염성을 평가하였다.
- [0193] 저오염성 양호(○): 점착 시트를 부착한 부분과 부착하고 있지 않은 부분에서 변화가 보이지 않음
- [0194] 저오염성 불량(×): 점착 시트를 부착한 부분에 백화가 보여짐
- [0195] (2) 점착력 상승 방지성
- [0196] (초기 점착력)
- [0197] 실시예 및 비교예에서 얻어진 점착 시트(샘플 크기: 25mm 폭×100mm 길이)를 접합기(테스터 산교(주)제, 소형 접합기)를 사용하여 0.25MPa, 0.3m/분의 조건에서 편광판(재질: 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 표면의 산술 평균 거칠기 Ra가 MD 방향에서 약 21nm, TD 방향에서 약 31nm, MD 방향과 TD 방향의 평균에서 약 26nm임)에 접합하였다.
- [0198] 상기의 점착 시트와 편광판의 접합 샘플을 사용하여 23℃, 50% RH의 환경 하에 20분간 방치 후에, 하기의 조건에 따라 180° 박리 시험을 행하여 점착 시트의 편광판에 대한 점착력(N/25mm)을 측정하고, 「초기 점착력」으로 하였다.
- [0199] (40℃ 1주간 부착 보존 후 점착력)
- [0200] 실시예 및 비교예에서 얻어진 점착 시트(샘플 크기: 25mm 폭×100mm 길이)를 접합기(테스터 산교(주)제, 소형 접합기)를 사용하여 0.25MPa, 0.3m/분의 조건에서 편광판(재질: 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 표면의 산술 평균 거칠기 Ra가 MD 방향에서 약 21nm, TD 방향에서 약 31nm, MD 방향과 TD 방향의 평균에서 약 26nm임)에 접합하였다.
- [0201] 상기의 점착 시트와 편광판의 접합 샘플을 사용하여 40℃의 환경에 1주간 보존한 후, 23℃, 50% RH의 환경 하에 2시간 방치한 후, 하기의 조건에 따라 180° 박리 시험을 행하여 점착 시트의 편광판에 대한 점착력(N/25mm)을 측정하고, 「40℃ 1주간 부착 보존 후 점착력」으로 하였다.
- [0202] 상기의 180° 박리 시험은 인장 시험기를 사용하여 23℃, 50% RH의 환경 하에 인장 속도 0.3m/분에서 행하였다.
- [0203] 초기 점착력과 40℃ 1주간 부착 보존 후 점착력의 차[(40℃ 1주간 부착 보존 후 점착력)-(초기 점착력)]가 0.10N/25mm 이하이면, 점착력 상승 방지성이 우수하다고 판단할 수 있다.
- [0204] (3) 외관(오목부 및 기포의 유무)
- [0205] 실시예 및 비교예에서 얻어진 점착 시트의 점착제층 표면의 상태를 육안으로 관찰하였다. 세로 10cm×가로 10cm의 관찰 범위 내의 결점(오목부 및 기포)의 개수를 측정하고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0206] 결점 개수가 0 내지 100개: 외관이 양호함(○)
- [0207] 결점 개수가 101개 이상: 외관이 불량함(×)
- [0208] (4) 점착제층(가교 후)의 파단점 신도(파단점의 신장)[인장 시험]
- [0209] 실시예 및 비교예에서 얻어진 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물을 표면을 실리кон 처리한 PET 필름(미쓰비시 슈시(주)제, 「MRF38」)의 실리кон 처리면 상에 건조 후의 두께가 50 μ m로 되도록 코팅하고, 그 후 열풍 순환식 오븐에서 120℃로 2분간 건조시키고, 50℃에서 3일간 양생을 행하여 점착제층을 얻었다.

- [0217] 표 1에서 사용한 약호는 이하와 같다. 표 1에 있어서, 재박리용 수분산형 아크릴계 점착제 조성물의 각 성분의 배합량은, 실배합량(상품의 배합량)으로 나타내었다. 또한, 아크릴에멀전계 중합체 (A)는 고휘분의 중량으로 나타내었다.
- [0218] (원료 단량체)
- [0219] 2EHA: 2-에틸헥실아크릴레이트
- [0220] MMA: 메틸메타크릴레이트
- [0221] AA: 아크릴산
- [0222] (유화제)
- [0223] SE-10N: (주)아데카제, 상품명 「아데카 리아소프 SE-10N」(비이온 음이온계 반응성 유화제)
- [0224] (가교제)
- [0225] 테트라드-C: 미쯔비시 가스 가가꾸(주)제, 상품명 「테트라드-C」(1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 에폭시 당량: 110, 관능기수: 4)
- [0226] 테나콜 EX-512: 나가세 캠펅스(주)제, 상품명 「테나콜 EX-512」(폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 에폭시 당량: 168, 관능기수: 약 4)
- [0227] (아세틸렌디올계 화합물)
- [0228] 서피놀 104H: 에어 프로덕트사제, 상품명 「서피놀 104H」(HLB값 4, 유효 성분 75중량%)
- [0229] 서피놀 104PG-50: 에어 프로덕트사제, 상품명 「서피놀 104PG-50」(HLB값 4, 유효 성분 50중량%)
- [0230] 서피놀 420: 에어 프로덕트사제, 상품명 「서피놀 420」(HLB값 4, 유효 성분 100중량%)
- [0231] 서피놀 440: 에어 프로덕트사제, 상품명 「서피놀 440」(HLB값 8, 유효 성분 100중량%)
- [0232] 서피놀 465: 에어 프로덕트사제, 상품명 「서피놀 465」(HLB값 13, 유효 성분 100중량%)
- [0233] (폴리에테르 화합물)
- [0234] 아데카 플루로닉 25R-1: (주)아데카제, 상품명 「아데카 플루로닉 25R-1」(수 평균 분자량 2800, EO 함유율 10중량%, 유효 성분 100중량%)
- [0235] 아데카 플루로닉 17R-3: (주)아데카제, 상품명 「아데카 플루로닉 17R-3」(수 평균 분자량 2000, EO 함유율 30중량%, 유효 성분 100중량%)
- [0236] PPO-PEO-PPO: 시그마 알드리치사제, 폴리(프로필렌글리콜)-블록-폴리(에틸렌글리콜)-블록-폴리(프로필렌글리콜), 수 평균 분자량 2000, EO 함유율 50중량%, 유효 성분 100중량%
- [0237] POLYRan(EO-PO): 시그마-알드리치사제, 폴리(에틸렌글리콜-ran-프로필렌글리콜), 수 평균 분자량 2500, EO 함유율 75중량%, 유효 성분 100중량%
- [0238] PEO-PPO-PEO: 시그마-알드리치사제, 폴리(에틸렌글리콜)-블록-폴리(프로필렌글리콜)-블록-폴리(에틸렌글리콜), 수 평균 분자량 1900, EO 함유율 50중량%, 유효 성분 100중량%
- [0239] (실리콘형 소포제)
- [0240] SN 디포머 1315: 산노푸코(주)제, 상품명 「SN 디포머 1315」(실리콘형 소포제)
- [0241] 표 1의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 규정을 만족하는 점착제 조성물에 의해 점착제층을 형성한 점착 시트(실시예)는 외관이 양호하고, 부착, 박리 후의 편광판에 고습도 환경 하에서의 백화 오염이 발생하지 않는 저오염성이 우수한 점착 시트이었다. 또한, 부착 후의 경시에서의 점착력 상승도 작았다.
- [0242] 한편, 비수용성 가교제를 사용하고 화합물 (D)를 사용하지 않는 경우(비교예 1 내지 5)에는, 실리콘형 소포제를 사용한 경우(비교예 2), 화합물 (D) 이외의 폴리에테르 화합물을 사용한 경우(비교예 4, 5)도 포함시켜 모두 외관이 불량한 것으로 되었다. 또한, 아세틸렌디올계 화합물의 HLB값이 13 이상인 경우(비교예 3)에는, 고습도 환경 하에서 피착체에 대한 백화 오염이 발생하고, 또한 가습 보존 후에 점착 시트의 백화가 발생하였다.

또한, 비수용성 가교제를 사용하지 않는 경우(비교예 6)에는, 부착 보존 후 점착력이 크고, 경시에서의 점착력 상승이 커졌다. 또한, 고습도 환경 하에서 피착체에 대한 백화 오염이 발생하였다.

[0243] 이와 같이 본 발명의 규정을 만족하지 않는 점착제 조성물을 사용한 경우에는, 외관 특성, 저오염성, 점착력 상승 방지성 모두를 만족할 수는 없었다.

[0244] 또한, 본 발명의 규정을 만족하는 점착제 조성물에 의해 점착제층을 형성한 점착 시트(실시예)는, 가습 보존 후에 있어서도 백화가 억제된 우수한 점착 시트이었다.