(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6821895号
(P6821895)
(45)発行日　令和3年1月27日(2021.1.27)　(24)登録日　令和3年1月12日(2021.1.12)

(51)Int.Cl.　F I
G01N 33/44 (2006.01)　G01N 33/44
C08F 220/06 (2006.01)　C08F 220/06

請求項の数 8　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2019-534932(P2019-534932)
(86)(22)出願日　平成30年2月1日(2018.2.1)
(65)公表番号　特表2020-504824(P2020-504824A)
(43)公表日　令和2年2月13日(2020.2.13)
(86)国際出願番号　PCT/KR2018/001373
(87)国際公開番号　WO2019/022330
(87)国際公開日　平成31年1月31日(2019.1.31)
審査請求日　令和1年7月3日(2019.7.3)
(31)優先権主張番号　10-2017-0096308
(32)優先日　平成29年7月28日(2017.7.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73)特許権者　500239823
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国　０７３３６　ソウル，ヨンドゥンポ－グ，ヨイ－デロ　１２８
(74)代理人　110000877
龍華国際特許業務法人
(72)発明者　キム、ドン　ヒュン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ－グ・ヨイ－デロ・１２８　エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者　キム、ビョン　ヒョン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ－グ・ヨイ－デロ・１２８　エルジー・ケム・リミテッド内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
２種以上のアクリル酸モノマーが重合されたアクリル系粘着樹脂共重合体から発生する水分含量を３５５～３６５℃の最終温度範囲で測定し、下記の数式１に代入することを含むアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法：
［数式１］
【数１】

$$AA含量\ (\%) = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

前記数式１において、
ＡＡは、アクリル酸を示し、
W_{H_2O}は、測定された水分量（μｇ）であり、
分子部分の"２"は、アクリル酸２ｍｏｌ当たり１ｍｏｌのH_2Oが発生するという意味であり、
MW_{AA}は、アクリル酸モノマーの分子量（７２．０６ｇ／ｍｏｌ）であり、
分母の"１０００"は、重量単位の補正のために使われたものであり、
MW_{H_2O}は、水の分子量（１８．０２ｇ／ｍｏｌ）であり、
W_Sは、試料量（ｍｇ）である。
【請求項２】

前記２種以上のアクリル酸モノマーが、アクリル酸（ＡＡ）、エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）、ブチルアクリレート（ＢＡ）、メチルアクリレート（ＭＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）、エチルヘキシルメタクリレート（ＥＨＭＡ）、ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）及びエチルメタクリレート（ＥＭＡ）からなる群からアクリル酸を含んで選択される２種以上である請求項１に記載のアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法。

【請求項３】

前記２種以上のアクリル酸モノマーが、アクリル酸（ＡＡ）、エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）及びブチルアクリレート（ＢＡ）からなる群からアクリル酸を含んで選択される２種以上である請求項２に記載のアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法。

【請求項４】

前記アクリル系粘着樹脂共重合体が、当該アクリル酸モノマー、溶媒及び熱ラジカル開始剤を重合してフィルム状に製作された請求項１から３のいずれか一項に記載のアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法。

【請求項５】

前記溶媒が、酢酸エチル（ＥｔＯＡｃ）及び沸点が６０～７８℃である溶媒である請求項４に記載のアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法。

【請求項６】

前記熱ラジカル開始剤が、アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）及びジアゾ基を含む熱ラジカル開始剤である請求項４に記載のアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法。

【請求項７】

前記重合が、溶媒の沸点で行われる請求項１から６のいずれか一項に記載のアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法。

【請求項８】

前記重合が、６０～７８℃で行われる請求項７に記載のアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本願は、２０１７年７月２８日付の韓国特許出願第１０－２０１７－００９６３０８号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたあらゆる内容は、本明細書の一部として含まれる。

【０００２】

本発明は、アクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸を定量分析するための新たな方法に関する。

【背景技術】

【０００３】

アクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸の含量は、粘着剤の物性に影響を及ぼす主要因子として知られている（参照：Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｔｅｓｔｉｎｇ ２７（２００８）８７０；Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｄｈｅｓｉｏｎ & Ａｄｈｅｓｉｖｅｓ ３４（２０１２）１０７）。このようなアクリル酸の分析情報を確保するために、フーリエ変換赤外線（Ｆｏｕｒｉｅｒ ｔｒａｎｓｆｏｒｍ ｉｎｆｒａｒｅｄ、ＦＴ－ＩＲ）法を利用したアクリル酸の存否確認、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）を活用したアクリル酸の含量分析法の確立を試みた事例がある（参照：Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｔｅｓｔｉｎｇ ２７（２００８）８７０）。しかし、ＦＴ－ＩＲ法の場合には、アクリル酸が含まれていない場合にもアクリル酸が存在するものと結果が表われる事例があった。また、ＥＧＡ－ＧＣ／ＭＳ（Ｅｖｏｌｖｅｄ Ｇａｓ Ａｎａｌｙｓｉｓ－Ｇａｓ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ／Ｍａｓｓ Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）法を用いて高

温の環境でアクリル系高分子から発生する水分含量測定を通じてアクリル酸の含量を確認しようとしたが、ＥＧＡ－ＧＣ／ＭＳ自体から検出される水分の妨害とピーク重複などの問題で適切な分析法が確立されていない。

【０００４】

一方、ＭＡＳＳ（Ｍｏｉｓｔｕｒｅ Ａｎａｌｙｚｅｒ ｆｏｒ Ｓｏｌｉｄ Ｓａｍｐｌｅ）を活用したアクリル酸の含量分析には、外部から由来した水分の除去及び水分が発生するカルボキシル基の環化反応が完結される温度条件と試料内の熱伝達が円滑になされる試料量の最適化とが解決されなければならない課題である。

【０００５】

本発明者らは、前記方法の短所を示さないながら、カルボキシル基を有するアクリル系高分子の高温環境での環形成反応を通じて発生する水分の含量をＭＡＳＳで測定して、該測定された水分量及び使われた試料量に基づいてアクリル酸の含量を分析する方法を明らかにした。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

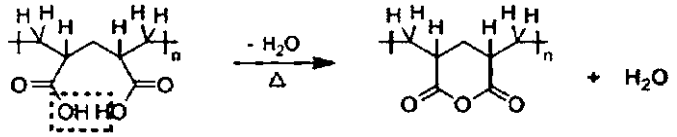
本発明は、カルボキシル基を有するアクリル系高分子が高温環境で環形成反応を発生させることを利用したアクリル酸の含量分析方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

カルボキシル基を有するアクリル系高分子は、高温環境で下記に示すように、カルボキシル基の環形成反応を通じて水分を発生する。

【化１】



ポリ（アクリル酸）　　無水物

【０００８】

本発明では、カルボキシル基の環形成反応を通じて発生する水分の含量測定に自体製作装備であるＭＡＳＳを活用して確立したＭＡＳＳ基盤新規分析法を用いてアクリル酸の含量を測定し、このように測定された含量は、^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲ実験結果ともよく符合するということを確認した。

【０００９】

本発明の課題を解決するために、本発明は、アクリル系粘着樹脂共重合体から発生する水分の含量をＭＡＳＳで測定し、該測定された水分量及び使われた試料量に基づいて、前記共重合体中のアクリル酸の含量を分析する方法を提供する。

【００１０】

一実施態様において、本発明は、２種以上のアクリル酸モノマーが重合されたアクリル系粘着樹脂共重合体から発生する水分含量をＭＡＳＳを活用して測定し、下記の数式１に代入することを含むアクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量の分析方法を提供する：

［数式１］

【数１】

$$\text{AA含量 (\%)} = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

前記の数式１において、ＡＡは、アクリル酸を示し、W_{H2O}は、測定された水分量（μｇ）であり、分子部分の"２"は、アクリル酸２ｍｏｌ当たり１ｍｏｌのH_2Oが発生するという意味であり、MW_{AA}は、アクリル酸モノマーの分子量（７２．０６ｇ／ｍｏｌ

）であり、分母の"１０００"は、重量単位の補正のために使われたものであり、MW_{H_2O}は、水の分子量（１８．０２ｇ／ｍｏｌ）であり、W_Sは、試料量（ｍｇ）である。

【００１１】

一実施態様において、前記水分含量は、ＭＡＳＳを活用して３５５～３６５℃の最終温度範囲で測定する。ＭＡＳＳ測定時に、最終温度が３５０℃である場合には、環化反応が十分に起こらず、水分含量が少なく測定され、最終温度が３７０℃である場合には、環化反応に後続した環開裂（ｒｉｎｇ　ｃｌｅａｖａｇｅ）反応を通じて水分がさらに発生して、水分含量値が実際の量よりも多く評価される。

【００１２】

一実施態様において、前記２種以上のアクリル酸モノマーは、アクリル酸（ＡＡ）、エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）、ブチルアクリレート（ＢＡ）、メチルアクリレート（ＭＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）、エチルヘキシルメタクリレート（ＥＨＭＡ）、ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）及びエチルメタクリレート（ＥＭＡ）からなる群からアクリル酸（ＡＡ）を含んで選択される２種以上である。

【００１３】

一実施態様において、前記２種以上のアクリル酸モノマーは、アクリル酸（ＡＡ）、エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）及びブチルアクリレート（ＢＡ）からなる群からアクリル酸を含んで選択される２種以上である。

【００１４】

一実施態様において、前記アクリル系粘着樹脂共重合体は、当該モノマー、溶媒及びＴＲＩ（熱ラジカル開始剤）を重合してフィルム状に製作される。

【００１５】

一実施態様において、前記溶媒は、酢酸エチル（ＥｔＯＡｃ）及び沸点が６０～７８℃である溶媒である。

【００１６】

一実施態様において、前記ＴＲＩは、アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）及びジアゾ（ｄｉａｚｏ）基を含むＴＲＩである。

【００１７】

一実施態様において、前記重合は、溶媒の沸点、例えば、６０～７８℃で行われる。

【発明の効果】

【００１８】

本発明のアクリル酸の定量分析方法は、アクリル酸の定量分析に使われてきた従来の方法の短所を回避しながら、ＮＭＲ実験結果に符合する再現性のあるアクリル酸モノマー含量分析値を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

以下、本発明をより具体的に説明する。

【００２０】

本明細書及び特許請求の範囲に使われた用語や単語は、通常的に、または辞書的な意味として限定して解釈されてはならず、発明者は、自分の発明を最も最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義できるという原則を踏まえて、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【００２１】

本発明のアクリル酸含量の分析方法は、２種以上のアクリル酸モノマーが重合されたアクリル系粘着樹脂共重合体から発生する水分含量をＭＡＳＳを活用して測定し、下記の数式１に代入して計算するものを含む：

［数式１］

【数２】

$$AA含量\ (\%) = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

前記の数式１において、ＡＡは、アクリル酸を示し、W_{H_2O}は、測定された水分量（μｇ）であり、分子部分の"２"は、アクリル酸２ｍｏｌ当たり１ｍｏｌのH_2Oが発生するという意味であり、MW_{AA}は、アクリル酸モノマーの分子量（７２．０６ｇ／ｍｏｌ）であり、分母の"１０００"は、重量単位の補正のために使われたものであり、MW_{H_2O}は、水の分子量（１８．０２ｇ／ｍｏｌ）であり、W_Sは、試料量（ｍｇ）である。

【００２２】

一実施態様において、前記水分含量は、ＭＡＳＳを活用して３５５～３６５℃の最終温度範囲で測定する。ＭＡＳＳ測定時に、最終温度が３５０℃である場合には、環化反応が十分に起こらず、水分含量が少なく測定され、最終温度が３７０℃である場合には、環化反応に後続した環開裂反応を通じて水分がさらに発生して、水分含量値が実際の量よりも多く評価される。

【００２３】

一実施態様において、前記２種以上のアクリル酸モノマーは、アクリル酸（ＡＡ）、エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）、ブチルアクリレート（ＢＡ）、メチルアクリレート（ＭＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）、エチルヘキシルメタクリレート（ＥＨＭＡ）、ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）及びエチルメタクリレート（ＥＭＡ）からなる群からアクリル酸（ＡＡ）を含んで選択される２種以上、例えば、アクリル酸（ＡＡ）、エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）及びブチルアクリレート（ＢＡ）からなる群からアクリル酸を含んで選択される２種以上である。

【００２４】

一実施態様において、前記アクリル系粘着樹脂共重合体は、当該モノマー、溶媒及びＴＲＩの重合後、フィルム状に製作される。

【００２５】

一実施態様において、前記溶媒は、酢酸エチル（ＥｔＯＡｃ）及び沸点が６０～７８℃である溶媒であり、特に、ＥｔＯＡｃである。

【００２６】

一実施態様において、前記ＴＲＩは、ＡＩＢＮ及びジアゾ基を含むＴＲＩ、特に、ＡＩＢＮである。

【００２７】

一実施態様において、前記重合は、溶媒の沸点で行われ、特に、６０～７８℃で行われる。

【００２８】

本発明による定量分析方法で分析されたアクリル酸の含量は、各モノマーの投入量とよく一致し、このように測定された含量は、^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲ実験結果ともよく符合する。

【００２９】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳しく説明する。下記に記載した実施例は、単に本発明をより具体的に説明するためのものであって、本発明の要旨によって、本発明の範囲が、これら実施例によって制限されないということは当業者にとって明白である。

【００３０】

実施例

【００３１】

アクリル系粘着樹脂試料の製造方法

下記表１に明示されたように、モノマー組成及びその成分比（重量／重量）が異なる６個のアクリル系粘着樹脂試料［Ｂ９９Ａ１（ＢＡ　９９％／ＡＡ　１％）、Ｂ９５Ａ５（ＢＡ　９５％／ＡＡ　５％）、Ｂ９０Ａ１０（ＢＡ　９０％／ＡＡ　１０％）、Ｅ９９Ａ

１（ＥＨＡ　９９％／ＡＡ　１％）、Ｅ９５Ａ５（ＥＨＡ　９５％／ＡＡ　５％）及びＥ９０Ａ１０（ＥＨＡ　９０％／ＡＡ　１０％）］を、当該含量のモノマー、溶媒（ＥｔＯＡｃ）及びＴＲＩとしてのＡＩＢＮを重合させた後、フィルム状に製作した。前記重合は、溶媒であるＥｔＯＡｃの沸点である７８で進行し、１時間の間のモノマー投入時間に後続した６時間の重合時間を経て約９９．７％の共重合体転換率（ｃｏｎｖｅｒｓｉｏｎ）を確保した。重合後、生成された共重合体に溶媒であるＥｔＯＡｃを添加して、コーティングに適した粘度（１０００～２０００ｃＰ）で調節し、コーティング後、乾燥過程を通じて溶媒を除去した。コーティング時に、前記共重合体のＴＳＣ（ｔｏｔａｌ　ｓｏｌｉｄ　ｃｏｎｔｅｎｔ）は、一般的に１０～２０％程度であった。

【００３２】

コーティング過程は、準備された共重合体をバーコーティング器（ｂａｒ　ｃｏａｔｅｒ）を用いて２５μｍの厚さに離型フィルム面にコーティングし、１２０℃のオーブン（ｃｏｎｖｅｃｔｉｏｎ　ｏｖｅｎ）で３分間乾燥させて、溶媒ＥｔＯＡｃと未反応モノマーとを除去することでなされた。乾燥後、コーティング面に剥離力が異なる離型フィルムを積層して、両側面に離型フィルムがある形態で製作した。

【表１】

アクリル系粘着樹脂試料６種のモノマー組成情報

アクリル系粘着剤	重量%		
	[1)]BA	[2)]EHA	[3)]AA
B99A1	99	0	1
B95A5	95	0	5
B90A10	90	0	10
E99A1	0	99	1
E95A5	0	95	5
E90A10	0	90	10

[1)]ＢＡ：ブチルアクリレート、[2)]ＥＨＡ：２－エチルヘキシルアクリレート、[3)]ＡＡ：アクリル酸

【００３３】

分析方法及び条件

【００３４】

（１）ＥＧＡ－ＭＳ（Ｅｖｏｌｖｅｄ　Ｇａｓ　Ａｎａｌｙｓｉｓ－Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）分析

アクリル系粘着剤から水分が発生する温度区間の確認のために、ＥＧＡ－ＭＳ分析を実施した。ＥＧＡ－ＭＳ法に使用した機器は、フロンティア・ラボラトリーズ（Ｆｒｏｎｔｉｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ）社のダブルショット熱分解器（Ｄｏｕｂｌｅ－ｓｈｏｔ　ｐｙｒｏｌｙｚｅｒ）（ＰＹ－２０２０ｉｄ）とＡＬＬＯＹ－ＤＴＭ不活性金属カラム（ｄｅａｃｔｉｖａｔｅｄ　ｍｅｔａｌ　ｃｏｌｕｍｎ）（０．１５ｍｍ　Ｉ．Ｄ．×２．５ｍ　Ｌ．、コーティングされたフィルム厚さ＜０．０１μｍ）を装着したアジレント（Ａｇｉｌｅｎｔ）社のＧＣ／ＭＳＤ（Ａｇｉｌｅｎｔ　７８９０Ａ　ＧＣ　ｓｙｓｔｅｍ／５９７５Ｃ　ｉｎｅｒｔ　ＸＬ　ｍａｓｓ　ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ　ｄｅｔｅｃｔｏｒ）を使用し、熱分解器温度は、５０℃で５分間保持した後、分当たり１０℃ずつ６００℃まで温度を上げながら、ピログラム（ｐｙｒｏｇｒａｍ）を得た。キャリアガス（ｃａｒｒｉｅｒ　ｇａｓ）（Ｈｅ）の流速（ｆｌｏｗ　ｒａｔｅ）は、１．０ｍＬ／分であり、分割比（ｓｐｌｉｔ　ｒａｔｉｏ）は、２０：１であった。ＧＣ／ＭＳＤのインジェ

クタ（ｉｎｊｅｃｔｏｒ）、オーブン（ｏｖｅｎ）及びインターフェース（ｉｎｔｅｒｆａｃｅ）の温度は、３００℃、熱分解器インターフェースの温度は、３２０℃、スキャン範囲は、１５～７００ａｍｕであった。

【００３５】

（２）^{1}Ｈ ＨＲ ＭＡＳ ＮＭＲ（Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｍａｇｉｃ Ａｎｇｌｅ Ｓｐｉｎｎｉｎｇ Ｎｕｃｌｅａｒ Ｍａｇｎｅｔｉｃ Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ）分析

実験装備は、Ａｇｉｌｅｎｔ ６００ＭＨｚ ＳＳＮＭＲ（Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｎｕｃｌｅａｒ Ｍａｇｎｅｔｉｃ Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ）を利用し、プローブ（ｐｒｏｂｅ）は、ＮＡＮＯプローブを使用して常温条件（２５℃）で実験した。^{1}Ｈ ＨＲ ＭＡＳ実験は、ｓ２ｐｕｌパルスシーケンス（ｐｕｌｓｅ ｓｅｑｕｅｎｃｅ）を使用して、スキャン数＝１６、弛緩遅延（ｒｅｌａｘａｔｉｏｎ ｄｅｌａｙ）＝５秒、パルス幅＝９．５マイクロ秒（μｓｅｃ）、獲得時間（ａｃｑｕｉｓｉｔｉｏｎ ｔｉｍｅ）＝１．７秒、回転速度（ｓｐｉｎｎｉｎｇ ｒａｔｅ）＝２．３ｋＨｚの条件で測定した。試料は、ＨＲ ＭＡＳ回転子（ｒｏｔｏｒ）内部で$CDCl_3$に担持して３時間以上膨潤（ｓｗｅｌｌｉｎｇ）させた後、測定した。

【００３６】

（３）Ｋ／Ｆ測定器（Ｋａｒｌ Ｆｉｓｃｈｅｒ ｔｉｔｒａｔｏｒ）

Ｋ／Ｆ測定器の試薬（ｒｅａｇｅｎｔ）としてＨＹＤＲＡＮＡＬ－Ｃｏｕｌｏｍａｔ ＡＧ－Ｏｖｅｎ（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｃａｔ．Ｎｏ．３４７３９－５００ＭＬ－Ｒ）を使用した。Ｋ／Ｆ測定器の抽出時間（ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ ｔｉｍｅ）は、３００秒、スタートドリフト（ｓｔａｒｔ ｄｒｉｆｔ）値は、２０μｇ／分、ストップ時間（ｓｔｏｐ ｔｉｍｅ）は、ＯＦＦに設定し、測定時に、初期ドリフト（ｉｎｉｔｉａｌ ｄｒｉｆｔ）値は、１０μｇ／分以下の状態を保持した。

【００３７】

（４）ＭＡＳＳによる標準物質の水分含量測定

１％ Ｋ／Ｆオーブンスタンダード（ｏｖｅｎ ｓｔａｎｄａｒｄ）（$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$）を標準物質として使用し、ヘリウム流速（ｈｅｌｉｕｍ ｆｌｏｗ ｒａｔｅ）は、１００ｍＬ／分に設定した。温度条件は、２個の区間で構成されているが、最初の温度区間は、５０℃で５分間保持し、弁は、ＯＦＦ状態で設定して、気化物をパージングさせた。二番目の温度区間は、５０℃から４５０℃まで３５分間昇温するように設定し、弁は、ＯＮ状態で設定して、気化物をＫ／Ｆ測定器に導入させた。

【００３８】

（５）ＭＡＳＳによる試料の水分含量測定

標準物質の水分含量測定時と同様にヘリウム流速は１００ｍＬ／分に設定した。温度条件は、４個の区間で構成されているが、最初と二番目の温度区間は、常温で１３０℃まで５分間昇温し、１３０℃で５分間保持し、弁は、２個の区間いずれもＯＦＦ状態で設定して、気化物をパージングさせた。三番目と四番目の温度区間は、１３０℃から３６０℃まで５分間昇温し、３６０℃で１０分間保持し、弁は、２個の区間いずれもＯＮ状態で設定して、気化物をＫ／Ｆ測定器に導入させた。

【００３９】

試料は、１５～２５ｍｇを分取して、０．１ｍｇ単位まで正確に重量を測定した後、実験に適用し、Ｋ／Ｆ測定器を通じて測定された水分の含量（μｇ）を用いて、試料のうち、アクリル酸の含量を計算した。

【００４０】

アクリル酸含量の計算方法

分析実験に適用したアクリル系粘着樹脂試料の量とこれから発生する水分含量とをＭＡＳＳを活用して測定し、該測定された水分含量を下記の数式１に代入して、アクリル系粘着樹脂試料のうち、アクリル酸の含量を計算した：

［数式１］

【数３】

$$AA含量\ (\%) = \frac{W_{H2O} \times 2 \times MW_{AA}}{1000 \times MW_{H2O} \times W_S} \times 100$$

前記の数式１において、ＡＡは、アクリル酸を示し、W_{H_2O}は、測定された水分量（μｇ）であり、分子部分の"２"は、アクリル酸２ｍｏｌ当たり１ｍｏｌのH_2Oが発生するという意味であり、MW_{AA}は、アクリル酸モノマーの分子量（７２．０６ｇ／ｍｏｌ）であり、分母の"１０００"は、重量単位の補正のために使われたものであり、MW_{H_2O}は、水の分子量（１８．０２ｇ／ｍｏｌ）であり、W_Sは、試料量（ｍｇ）である。

【００４１】

前記水分含量は、ＭＡＳＳを活用して３５５～３６５℃の最終温度範囲で測定した。

【００４２】

分析結果

【００４３】

（１）ＭＡＳＳ分析

ＭＡＳＳを活用して測定したアクリル系粘着樹脂試料のうち、アクリル酸含量の結果は、下記表２のようである。

【００４４】

下記表２のＲＳＤから確認できるように、６種のアクリル系粘着樹脂試料いずれも再現性のある結果を示した。アクリル酸の含量（「平均」）を見れば、ＢＡ基盤試料（Ｂ９９Ａ１、Ｂ９５Ａ５及びＢ９０Ａ１０）の場合には、その製造に使われた各モノマーの投入量（ｆｅｅｄ）とよく一致したが、ＥＨＡ基盤試料（Ｅ９９Ａ１、Ｅ９５Ａ５、Ｅ９０Ａ１０）の場合には、各モノマーの投入量と０．３～０．５ポイント％程度の差を示した。

【表２】

ＭＡＳＳによるアクリル酸含量分析結果

試料	投入量（重量%、ＡＡ）	結果（重量%、ＡＡ）	平均（n=3）	RSD(%)
B99A1	1.0	0.9	1.0	15.9
		1.0		
		1.2		
B95A5	5.0	5.0	5.0	1.2
		4.9		
		5.0		
B90A10	10.0	10.3	10.0	2.8
		10.1		
		9.7		
E99A1	1.0	1.3	1.3	0.0
		1.3		
		1.3		
E95A5	5.0	4.7	4.5	4.0
		4.3		
		4.6		
E90A10	10.0	10.3	10.4	0.5
		10.4		
		10.4		

【００４５】

（２）^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲ分析

ＭＡＳＳ実験を通じて得た表２に記載のようなアクリル系粘着樹脂試料のうち、アクリル酸含量値の正確度を確認するために、^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲ分析を行い、収得された結果は、下記表３のようである。

【００４６】

アクリル酸含量に対する前記の表２に記載のＭＡＳＳを活用した結果と下記表３に記載の^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲを活用した結果とを比べると、Ｅ９５Ａ５（ＥＨＡ　９５％／ＡＡ　５％）試料を除いた残りの５種の場合、０．１ポイント％、０．２ポイント％または０．４ポイント％の差を示して、いずれも０．５ポイント％以内の差を示したが、Ｅ９５Ａ５（ＥＨＡ　９５％／ＡＡ　５％）試料の場合には、４．５重量％（ＭＡＳＳ）及び５．５重量％（ＮＭＲ）であって、１．０ポイント％の差を示した。これは、^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲ実験時に検出される水分ピークによる誤差であると判断される。

【表３】

^{1}H HR MAS NMRによるアクリル酸含量分析結果

試料	投入量（重量%、ＡＡ）	^{1}H HR MAS NMRによる成分比（重量／重量）		
		AA	BA	EHA
B99A1	1.0	1.1	98.9	-
B95A5	5.0	5.2	94.8	-
B90A10	10.0	10.4	89.6	-
E99A1	1.0	1.2	-	98.8
E95A5	5.0	5.5	-	94.5
E90A10	10.0	10.9	-	89.1

【００４７】

表２のＭＡＳＳによるアクリル酸含量分析結果と表３の^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲによるアクリル酸含量分析結果とから、本発明によってアクリル系粘着樹脂共重合体から発生する水分含量をＭＡＳＳを活用して測定し、収得された水分量と使われたアクリル系粘着樹脂共重合体の量とを前記の数式１に代入して計算することにより、アクリル系粘着樹脂共重合体中のアクリル酸含量を再現性のあるように収得し、このような含量は、^{1}Ｈ　ＨＲ　ＭＡＳ　ＮＭＲ分析結果とも符合するということが分かる。

【００４８】

以上、本発明による望ましい実施態様を記述したが、これは例示的なものであり、当業者ならば、これにより、本発明の範囲が制限されるものではなく、これより多様な変形及び均等な他の実施態様が可能であるという点を理解できるであろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、下記の特許請求の範囲とそれらの等価物とによって定義される。

フロントページの続き

(72)発明者　ハン、ス　ヨン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポーグ・ヨイーデロ・１２８　エルジー・ケム・リミテッド内

審査官　大瀧　真理

(56)参考文献　特開２０１６－２１０９２９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１４／１５７４０６（WO，Ａ１）
山下博　他，ポリアクリル酸ナトリウム塩の熱的性質，平成25年度日本大学理工学部学術講演会論文集，２０１３年，N-5，pp.1101-1102

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ　３３／４４
Ｃ０８Ｆ　２２０／０６