



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월29일

(11) 등록번호 10-1598503

(24) 등록일자 2016년02월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09J 133/00</i> (2006.01) <i>B32B 7/12</i> (2006.01)
 <i>C09J 133/04</i> (2006.01) <i>C09J 163/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09J 133/00</i> (2013.01)
 <i>B32B 7/12</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7022369</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년02월25일
 심사청구일자 2015년10월16일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년08월19일</p> <p>(65) 공개번호 10-2015-0120985</p> <p>(43) 공개일자 2015년10월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/000974</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/132622
 국제공개일자 2014년09월04일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2013-037894 2013년02월27일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 KR1020100051079 A</p> | <p>(73) 특허권자
 토요잉크SC홀딩스주식회사
 일본, 도쿄 104-8377, 츄오쿠, 교바시 3쵸메, 7반 1고</p> <p>(72) 발명자
 히로시마 츠토무
 (우:104-8377) 일본 도쿄도 츄오쿠 교바시 3쵸메 7반 1고 토요잉크SC홀딩스주식회사 내
 코이데 마사시
 (우:104-8377) 일본 도쿄도 츄오쿠 교바시 3쵸메 7반 1고 토요잉크SC홀딩스주식회사 내
 사이토 아키라
 (우:104-8377) 일본 도쿄도 츄오쿠 교바시 3쵸메 7반 1고 토요잉크SC홀딩스주식회사 내</p> <p>(74) 대리인
 윤의섭, 김수진</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 **시트 접착용 수지 조성물, 적층체, 태양 전지 보호 시트 및 태양 전지 모듈**

(57) 요약

가교에 따른 경화 반응 후 접착성 및 가교에 따른 경화 반응 후의 내구성이 뛰어난 시트 접착용 수지 조성물 등을 제공한다.

본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물은 주체 수지와 가교제(C)를 포함하고, 주체 수지는 α , β -불포화 화합물을 공중합해서 되는 유리 전이점(Tg)이 40℃ 이상 10℃ 미만의 공중합체(A) 및 α , β -불포화 화합물을 공중합해서 이루어지는 유리 전이점(Tg)이 10℃ 이상 110℃ 미만이고 활성 수소가 포함된 공중합체(B)(단, 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택되는 일종 이상의 작용기를 가지는 α , β -불포화 화합물을 제외)를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C09J 133/04 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

B32B 2307/206 (2013.01)

B32B 2307/306 (2013.01)

B32B 2307/712 (2013.01)

B32B 2307/718 (2013.01)

B32B 2307/7246 (2013.01)

B32B 2405/00 (2013.01)

C08L 2312/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적층체를 사용하여 이루어지는 태양 전지 보호 시트에 있어서,

상기 적층체는, 기재(G)와, 상기 기재(G)의 한면 또는 양면에 적층해서 이루어지는 시트 접착용 수지 조성물로 이루어지는 층을 구비하고,

상기 시트 접착용 수지 조성물은,

주제 수지와, 상기 주제 수지에 대한 가교제(C)를 포함하고,

상기 주제 수지는, 공중합체(A) 및 활성 수소가 포함된 공중합체(B)를 포함하며, 아래 (1)~(3)을 만족하는 태양 전지 보호 시트:

- (1)공중합체(A)는 α , β -불포화 화합물의 공중합체이며, 유리 전이점(Tg)이 -40°C 이상 10°C 미만이며,
- (2)공중합체(B)는 α , β -불포화 화합물의 공중합체이며, 유리 전이점(Tg)이 10°C 이상 110°C 미만이며,
- (3)공중합체(B)는, 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택되는 일종 이상의 작용기를 가지는 α , β -불포화 화합물을 제외하는 α , β -불포화 화합물의 공중합체인 태양 전지 보호 시트.

청구항 2

제 1항에 있어서,

공중합체(A)가, 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택되는 일종 이상의 작용기를 가지는 α , β -불포화 화합물(m-1)과, 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)(단, (m-1) 및 하기 (m-2)를 제외)의 공중합체이며, 또한,

공중합체(B)가, 활성 수소를 가지는 α , β -불포화 화합물(m-2)(단, (m-1)을 제외)과, 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)(단, (m-1) 및 (m-2)를 제외)의 공중합체인 것을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 3

제 2항에 있어서,

공중합체(A)가, 공중합에 사용되는 α , β -불포화 화합물 100중량부 중, α , β -불포화 화합물(m-1) 0.01~10중량부와, 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3) 90~99.99중량부의 공중합체인 것을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 4

제 2항에 있어서,

공중합체(B)가, 공중합에 사용되는 α , β -불포화 화합물 100중량부 중, α , β -불포화 화합물(m-2)(단, (m-1)을 제외) 0.01~20중량부와, 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)(단, (m-1) 및 (m-2)를 제외) 80~99.99중량부의 공중합체인 것을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 5

제 1항에 있어서,

공중합체(A)와 공중합체(B)의 합계 100중량부 중, 공중합체(A)를 30~95중량부의 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 6

제 1항에 있어서,

공중합체(A)의 중량 평균 분자량이 50,000~1,000,000이며, 공중합체(B)의 중량 평균 분자량이 2,000~80,000임을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 7

제 1항에 있어서,

가교제(C)가 폴리소시아네이트 화합물(c-1), 다관능 에폭시 화합물(c-2), 금속 킬레이트 화합물(c-3), 카르보다이미드 화합물(c-4) 및 아지리딘 화합물(c-5)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함함을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 8

제 1항에 있어서,

가교제(C)가 폴리소시아네이트(c-1)임을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 9

제 8항에 있어서,

폴리소시아네이트(c-1)가 지방족의 폴리소시아네이트(c-1-1) 및/또는 지환족 폴리소시아네이트 화합물(c-1-2)임을 특징으로 하는 태양 전지 보호 시트.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중의 어느 한 항에 기재된 태양 전지 보호 시트를 사용하여 이루어지는 태양 전지 모듈.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 이 발명은 플라스틱 필름, 금속박 등의 접착에 사용되는 시트 접착용 수지 조성물 및 이를 이용한 적층체, 태양 전지 보호 시트 및 태양 전지 모듈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 옥외 산업 용도용(예를 들면, 방벽재, 지붕 자재, 태양 전지 패널재, 창호, 옥외 마루재, 조명 보호재, 자동차 부품 재료, 간판, 또는 스티커 등)에 쓰이는 적층 시트로, 알루미늄, 구리 또는 강판 등의 금속박, 금속판 또는 금속 증착 필름과, 폴리프로필렌계 수지 폴리염화비닐계 수지, 폴리에스테르계 수지, 불소계 수지 또는 폴리프로펜산 에스테르계 수지 등의 플라스틱 필름을 붙여 적층(라미네이트) 한 것이 사용되어 왔다. 이들의 적층 시트에서 금속박, 금속판 또는 금속 증착 필름과 플라스틱 필름을 붙인 시트 접착용 수지 조성물로는, 폴리 에폭시계 수지 시트의 접착용 수지 조성물, 또는 폴리우레탄계 수지 시트의 접착용 수지 조성물이 알려져 있다.

[0003] 한편, 녹색 에너지로서 태양 전지가 급속히 보급되고 있다. 태양 전지에 이용되는 태양 전지 모듈은, 단순한 것은 태양 전지 소자인 태양 전지 셀의 양면에 충전제 및 유리판을 차례로 적층 한 구성 형태를 가지고 있다. 유리판은 투명성, 내후성, 내찰상성이 뛰어나므로, 태양의 수광면 측의 밀봉 시트로, 현재도 일반적으로 이용되고 있다. 그러나 투명성을 필요로 하지 않는 비수광면 측(뒷면)에는 비용과 안전성, 가공성 면에서 유리 기판 이외의 태양 전지 보호 시트(이하 "보호 시트"라 칭함)이 각사에 의한 개발되어, 이것들이 유리판을 대체하고 있다.

[0004] 이하 보호 시트를 제조하는 방법 및 보호 시트의 일례에 대해서 설명한다. 보호 시트 제조 방법과 구성은 내열

성, 내후성, 수증기 투과성, 전기 절연성 등의 목적 및 요구에 따라 다양한 제조 방법 및 구성이 채용되고 있다.

- [0005] 보호 시트는 일반적으로 주재 수지와 가교제를 병용한 2액 가교형 접착제가 사용되며, 이 2액 가교형 접착제를 필름에 도포하여 건조하고, 건조 후 접착제 층에 다른 필름 또는 금속박 등을 적층 하고, 그 적층체를 약 20~60℃에서 수일간 양생하고, 가교에 따른 경화 반응을 종료하는 것으로 제조된다. 그래서 보호 시트에 이용되는 2액 가교형 접착제는 라미네이트시의 필름에 대한 초기 밀착성, 양생 후의 필름에 접착 강도가 충분하고 내열성, 내후성, 수증기 투과성, 내가수분해성 등이 뛰어난 것이 중요하다.
- [0006] 보호 시트에 이용되는 부재로는 폴리에스테르계 수지 필름, 폴리에틸렌계 수지 필름, 폴리프로필렌계 수지 필름, 폴리염화비닐계 수지 필름, 폴리카보네이트계 수지 필름, 폴리술폰계 수지 필름, 폴리(2-메틸)프로펜산 에스테르계 수지 필름, 불소계 수지 필름 등의 여러 기재가 이용되는 것 외에, 이들에 금속 산화물이나 비금속 무기 산화물이 증착된 필름이나, 알루미늄박이나 동박 등의 금속 박이 사용된다.
- [0007] 이 가운데에서도, 태양 전지 모듈로서 사용할 때의 내후성, 수증기 투과성, 전기 절연성, 기계 특성, 실장 작업성 등의 성능을 만족시키기 위해서, (i) 절연성을 부여하는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르계 수지 필름 또는 폴리카보네이트계 수지 필름과, (ii) 태양 전지 셀의 물의 영향에 의한 출력 저하를 방지하기 위해서 수증기 차단성을 가진 금속 산화물이나 비금속 무기 산화물이 증착된 플라스틱 필름 또는 알루미늄박 등의 금속박과, 불소계 수지 필름이 적층되어 이루어지는 보호 시트가 일반적으로 이용된다.
- [0008] 태양 전지 모듈은 에틸렌 초산 비닐 수지(EVA) 등의 밀봉재를 통해서, 예를 들면 유리/태양 전지 셀/보호 시트가 접합되는 것에 의해 제조된다. 그때에, 진공 하에서 고온에서 압착시키기 때문에 보호 시트에는 내열성이 요구된다. 또 보호 시트는 오랫동안 야외에 노출되어도 우수한 접착성을 가질 필요가 있고, 양생 후 접착력은 물론 뛰어난 내분해성이 요구된다. 또 투명 필름을 이용한 보호 시트를 사용하는 경우는, 색차 변화가 지극히 작고, 뛰어난 내후성이 요구된다.
- [0009] 이러한 보호 시트의 구성 예로서는, 태양 전지 셀 쪽에서부터 절연 필름/접합제/수증기 차단성을 가진 필름/접합제/내후성 필름의 적층체를 예시할 수 있다. 절연 필름은 불소계 수지 필름, PET계 필름, EVA계 필름 등을 들 수 있고, 수증기 차단성을 가진 필름은 실리카 증착 PET계 필름, 알루미늄 산화물 증착 PET계 필름, 알루미늄박 등을 들 수 있으며, 최외층인 내후성 필름은 불소계 수지 필름, PET계 필름, 폴리에틸렌계 필름 등을 들 수 있다. 접착제로는 이들 여러 가지 기재에 대해서 뛰어난 접착성을 가진 시트 접착용 수지 조성물이 요구된다.
- [0010] 특허 문헌 1에는, 뛰어난 초기 응집력과 접착력 등을 부여할 수 있고, 균형을 고려한 폴리에스테르계 수지와 폴리우레탄계 수지를 이용한 시트 접착용 수지 조성물이 공개되어 있다.
- [0011] 특허 문헌 2에는, 식품 포장에서 레토르트 살균시의 내열성이 뛰어난 폴리우레탄계 수지를 이용한 시트 접착용 수지 조성물이 공개되어 있다.
- [0012] 특허 문헌 3에는, 폴리프로펜산 에스테르계 수지를 혼합한 편광 필름 등의 광학 필름의 접착에 사용되는 광학 부품용 접착제 조성물이 공개되어 있다.
- [0013] 특허 문헌 4에는 프로펜산계 수지를 혼합한 광학 소자에 사용되는 시트 접착용 수지 조성물이 공개되어 있다.
- [0014] 특허 문헌 5에는 이면 보호 시트에서 내분해성을 가진 폴리우레탄계 수지를 이용한 시트 접착용 수지 조성물을 사용하는 것이 게시되어 있다.
- [0015] 특허 문헌 6에는 폴리에스테르계 수지, 또는 폴리에스테르 폴리우레탄계 수지를 이용한 시트 접착용 수지 조성물로 구성된 접착 개선층을 갖춘 태양 전지 이면 보호 시트가 게시되어 있다.
- [0016] 또한, 특허 문헌 7,8에는 폴리 프로펜산 에스테르계 수지 시트의 접착용 수지 조성물을 이용한 이면 보호 시트가 게시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본특허공개 평10-218978호 공보

- (특허문헌 0002) 일본특허공개 평06-116542호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2005-298723호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허등록 4824544호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 2008-4691호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 2007-136911호 공보
- (특허문헌 0007) 일본특허공개 2010-263193호 공보
- (특허문헌 0008) 일본특허공개 2012-142349호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 한편 최근에는 지구 온난화 대책을 위한 대처가 급선무가 되고 태양 전지 보호 시트 등의 적층 시트에서는 장기 내구성 있는 소재의 개발·공급이 요구된다. 이러한 적층체는 장기간에 걸쳐 옥외에 노출되는 것으로, 옥외용 시트 접착용 수지 조성물에는 뛰어난 내구 성능이 요구된다.
- [0019] 그러나 상기 폴리에스테르계 수지를 이용한 폴리우레탄계의 시트 접착용 수지 조성물을 이용하는 경우, 모두 가교제를 병용한 2액 경화형 접착용 도막을 형성하지만, 주제인 폴리에스테르계 수지의 에스테르 골격의 가수 분해에 의해, 경화 반응 후 시트의 접착용 수지 조성물의 응집력이 떨어지고, 태양 전지 보호 시트를 구성하는 필름이 벗겨질 가능성이 있다.
- [0020] 또, 폴리우레탄계 수지를 이용한 시트 접착용 수지 조성물에서는, 이소시아네이트기 함유의 가교제를 병용한 2액 경화형 접착용 도막을 형성하지만, 모두 이소시아네이트기 과잉의 설계이며, 이소시아네이트기의 가교에 따른 경화 반응이 완료하지 않기 때문에, 잔존한 이소시아네이트기가 수분과 반응하면서 탈탄산 반응을 일으키고 내구성 시험 시 발포를 일으키는 경우가 있었다.
- [0021] 또, 주제에 폴리프로펜산 에스테르계 수지를 이용한 시트 접착용 수지 조성물에서는, 수지의 유리 전이점을 조정하여 접착 강도 향상을 도모하지만, 표면 장력 및 막 두께, 탄성이 다른 각각의 기재에 대한 접착력을 얻지 못하는 경우가 있고, 단일 수지만으로 설계하고 있는 것에 의해, 여러 가지 기재에 대해서는 적용 범위가 좁고 접착력 확보가 어려운 경우가 있다.
- [0022] 본 발명은 이러한 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 그 과제는 가교에 따른 경화 반응 후 접착성 및 내구성이 뛰어난 시트 접착용 수지 조성물 및 그 시트 접착용 수지 조성물을 이용하는 태양 전지 보호 시트, 태양 전지 모듈을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명자들은 전술한 과제를 해결할 수 있도록 예의 검토를 거듭한 결과, 다음의 시트 접착용 수지 조성물에 의해, 전술한 목표가 달성되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0024] [1] 주제 수지와 상기 주제 수지에 대한 가교제(C)를 포함하는 시트 접착용 수지 조성물에 있어서,
- [0025] 상기 주제 수지는, 공중합체(A) 및 활성 수소기가 포함된 공중합체(B)(단, 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택될 일종 이상의 작용기를 가지는 α , β -불포화 화합물을 제외)를 포함하고, 아래 (1), (2)를 만족하는 시트 접착용 수지 조성물:
- [0026] (1) 공중합체(A)가 α , β -불포화 화합물을 공중합해서 이루어지고, 유리 전이점(Tg)이 40℃ 이상 10℃ 미만이며,
- [0027] (2) 공중합체(B)가 α , β -불포화 화합물을 공중합해서 이루어지고, 유리 전이점(Tg)이 10℃ 이상 110℃ 미만이다.
- [0028] [2] 공중합체(A)가, 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택되는 일종 이상의 작용기를 가지는 α , β -불포화 화합물(m-1)과, 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)(단, (m-1)

및 하기 (m-2)를 제외)을 공중합하여 이루어지고,

- [0029] 공중합체(B)가, 활성 수소기를 가지는 α , β -불포화 화합물(m-2)(단, (m-1)을 제외)과 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)(단, (m-1) 및 (m-2)를 제외)을 공중합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0030] [3] 공중합체(A)가, 공중합에 사용되는 α , β -불포화 화합물 100중량부 중, α , β -불포화 화합물(m-1) 0.01~10중량부와, 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3) 90~99.99중량부를 공중합해서 이루어지는 것을 특징으로 하는, [2]에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0031] [4] 공중합체(B)가, 공중합에 사용되는 α , β -불포화 화합물 100중량부 중, α , β -불포화 화합물(m-2)(단, (m-1)을 제외) 0.01~20중량부와, 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)(단, (m-1) 및 (m-2)를 제외) 80~99.99중량부를 공중합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는, [2] 또는 [3]에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0032] [5] 공중합체(A)와 공중합체(B)의 합계 100중량부 중, 공중합체(A)를 30~95중량부의 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는, [1]~[4] 중 하나에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0033] [6] 공중합체(A)의 중량 평균 분자량이 50,000~1,000,000이며, 공중합체(B)의 중량 평균 분자량이 2,000~80,000임을 특징으로 하는, [1]~[5] 중 하나에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0034] [7] 가교제(C)가 폴리이소시아네이트 화합물(c-1), 다관능 에폭시 화합물(c-2), 금속 킬레이트 화합물(c-3), 카르보다이미드 화합물(c-4) 및 아지리딘 화합물(c-5)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함함을 특징으로 하는, [1]~[6] 중 하나에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0035] [8] 가교제(C)가 폴리이소시아네이트(c-1)임을 특징으로 하는, [1]~[7] 중 하나에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0036] [9] 폴리이소시아네이트(c-1)가 지방족의 폴리이소시아네이트(c-1-1) 및/또는 지환족 폴리이소시아네이트 화합물(c-1-2)임을 특징으로 하는, [8]에 기재된 시트 접착용 수지 조성물.
- [0037] [10] [1]~[9] 중 하나에 기재된 시트 접착용 수지 조성물로 이루어진 층을 기재(G)의 한면 또는 양면에 적층해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0038] [11] [10]에 기재된 적층체를 이용하여 이루어지는 태양 전지 보호 시트.
- [0039] [12] [11]에 기재된 태양 전지 보호 시트를 이용해서 이루어지는 태양 전지 모듈.

발명의 효과

- [0040] 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물을 사용함으로써 여러 가지 기재에서 뛰어난 접착 강도를 갖고 내구성이 높고, 내후성이 뛰어난 적층 시트를 제공할 수 있다. 또, 가교에 따른 경화 반응 후 접착성 및 내구성이 뛰어난 적층 시트이므로, 태양 전지 보호 시트 및 태양 전지 모듈에 적합한 적층체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 본 발명의 바람직한 형태에 대해서 설명한다.
- [0042] 본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물은 주제 수지와 주제 수지에 대한 가교제(C)를 포함하는 것으로, 주제 수지로, 유리 전이점(이하 "Tg"라고도 함)이 다른 2종류의 수지, 즉 공중합체(A) 및 공중합체(B)를 포함함을 특징으로 한다. 이하에 상세하게 설명한다.
- [0043] <공중합체(A)>
- [0044] 본 발명의 공중합체(A)는 α , β -불포화 화합물을 공중합해서 되는, α , β -불포화 화합물의 조성비를 조정하여, 유리 전이점(Tg)이 40℃ 이상 10℃ 미만인 공중합체이다.
- [0045] 공중합체(A)는 (i) 라미네이트 시의 필름에 대한 접착성과, (ii) 시트 접착용 수지 조성물의 가교에 따른 경화 반응 후 경화 도막의 젖음성과 응집력의 균형 면에서, 공중합체(A)의 유리 전이점을 -40℃ 이상 10℃ 미만의 범위로 조정하는 것이 바람직하고, -30℃ 이상 0℃ 미만이 더 바람직하고, -20℃ 이상, -5℃ 미만이 더 바람직하다. Tg가 -40℃ 미만인 경우에는, 시트 접착용 수지 조성물의 경화 도막의 응집력이 부족하고 접착력이 저하하

는 경우가 있으며, 10℃을 넘을 때는 시트 접착용 수지 조성물의 젖음성이 떨어지므로 라미네이트 시의 필름에 대한 접착성이 낮아지는 경우가 있다.

[0046] 또한 공중합체(A)의 구성 성분인 각 단량체로 형성될 수 있는 단일 중합체의 Tg가 이미 알려져 있으면, 각 단일 중합체의 Tg와 각 단량체의 구성비를 바탕으로 하여, 공중합체(A)의 Tg를 이론적으로 구할 수 있다.

[0047] 유리 전이점(Tg)은 다음의 FOX식에 의해 이론 계산이 가능하다.

[0048] <FOX식> $1/Tg = W1/Tg1 + W2/Tg2 + \dots + Wi/Tgi + \dots + Wn/Tgn$

[0049] [상기 FOX식은 n종류의 단량체로 이루어진 중합체를 구성하는 각 단량체의 단일 중합체의 유리 전이 온도를 Tgi(K)로 하고, 각 단량체의 질량 분율을 Wi로 하고, (W1+W2+...+Wi+...Wn=1)이다.]

[0050] 또한, 단일 중합체의 Tg는 문헌에 기재되어 있는 값을 사용할 수 있다. 그런 문헌으로, 예를 들면, 이하의 문헌을 참조할 수 있다: 미쓰비시 레이온사의 아크릴 에스테르 카탈로그(2001년판), 오사카 유기 화학 공업사의 카탈로그(2009년판), 히타치 화학 공업사의 펜크릴 카탈로그(2007년판); 및 "POLYMER HANDBOOK" 제3판 제 209~277쪽, John Wiley & Sons, Inc. 1989년 발행.

[0051] 본 명세서에서는 아래 단량체의 단일 중합체의 유리 전이점(℃)은 이하대로 한다.

[0052] 프로펜산: 57℃

[0053] 2-메틸-2-프로펜산: 144℃

[0054] 2-메틸렌 숙신산: 283℃

[0055] 2-프로펜 아마이드: 153℃

[0056] 2-메틸-2-프로펜산 2-(1,3-디옥소부톡시)에틸: 8℃

[0057] 프로펜산 2-히드록시에틸: -15℃

[0058] 2-메틸-2-프로펜산 2-히드록시에틸: 55℃

[0059] 프로펜산 4-히드록시 부틸: -60℃

[0060] 프로펜산 메틸: 6℃

[0061] 프로펜산 에틸: -24℃

[0062] 프로펜산 n-부틸: -48℃

[0063] 프로펜산 2-에틸 헥실: -50℃

[0064] 프로펜산 이소옥틸: -54℃

[0065] 2-메틸-2-프로펜산 메틸: 105℃

[0066] 2-메틸-2-프로펜산 에틸: 65℃

[0067] 2-메틸-2-프로펜산 부틸: 20℃

[0068] 2-메틸-2-프로펜산 시클로 헥실: 66℃

[0069] 2-프로펜산 디시클로펜테닐: 120℃

[0070] 2-프로펜 니트릴: 105℃

[0071] 2-메틸-2-프로펜산 N, N-디메틸 아미노 에틸: 18℃

[0072] 공중합체(A)의 중량 평균 분자량은 시트 접착용 수지 조성물의 도공 적성 및 경화 도막의 응집력을 확보하기 위해 50,000~1,000,000(상한치, 하한치를 포함(이하 동일)이 바람직하고, 100,000~500,000인 것이 더 바람직하고, 150,000~300,000이 한층 더 바람직하다. 중량 평균 분자량이 50,000 미만이면, 경화 도막의 응집력이 부족하고, 응집 파괴가 되어 접착력이 저하하는 경우가 있으며, 1,000,000을 초과하면, 공중합체(A)의 점도가 높아 도공성이 악화되는 경우가 있다. 중량 평균 분자량 150,000~300,000의 범위가 경화 도막의 기재에 대한 젖음성과 응집력 및 점도의 균형의 양립이 용이하고 응력 완화성을 발휘한다.

[0073] 공중합체(A)의 분자량 분포(중량 평균 분자량/수평균 자량)는 2~8 범위인 것이 바람직하고, 3~6임이 더 바람직하다. 분자량 분포(중량 평균 분자량/수평균 자량)가 2 미만이면, 저 분자량 성분이 적기 때문에 라미네이트 시 레벨링성이 떨어지고 필름에 대한 초기 접착성이 저하되는 경우가 있으며, 분자량 분포(중량 평균 분자량/수평균 자량)가 8을 넘을 때는, 텍스토피성이 높아져, 도공 시 얼룩이 발생하는 등 도막의 외관 불량에 일어나는 경우가 있다.

[0074] 공중합체(A)에 이용되는 α, β-불포화 화합물로서는, 공지된 것이라면 한정되는 것은 없지만 그 중에서도, 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택되는 일종 이상의 작용기를 가지는 α, β-불포화 화합물(m-1)(이하 단순히(m-1)이라고도 함)을 이용하는 것이 바람직하다. 후술하는 가교제(C)가 (m-1) 중의 작용기와 화학 반응할 수 있는 작용기를 가진 경우에는 (m-1)을 이용함으로써 (m-1) 중의 작용기와 가교제(C)에 함유된 작용기가 효과적으로 가교에 따른 경화 반응을 일으킨다. 이에 따라, 시트 접착용 수지 조성물에 의한 경화 도막의 응집력 향상이 가능하다. 게다가, 수지 간 상호 작용도 향상시키는 효과가 크고, 경화 도막의 응집력이 현저히 향상된다.

[0075] (m-1)에 함유된 작용기의 효과는 이런 일반적 가교에 따른 경화 반응뿐만 아니라, (m-1)에 함유된 작용기를 포함하고, 그 밖에 수산기, 메르캡토기, 아미노기, 술폰기, 술폰기, 포스포닐기, 포스포닐기, 실라놀기 등의 활성 수소를 가지는 작용기와 가교제(C)에 함유된 작용기와 반응 촉진으로 상당한 촉매 효과를 촉진할 수 있다. 그래서, 후술의 공중합체(B)에 쓰이는 α, β-불포화 화합물(m-2)에 함유된 작용기와 후술의 가교제(C) 중에 함유된 작용기의 가교에 따른 경화 반응을 촉진하는 촉매로서 효과적으로 작용하기 때문에 경화 도막의 응집력 향상을 현저히 높일 수 있다.

[0076] 특히 (m-1)에 함유된 작용기로 카르복시기 및 아미드기 등의 작용기가 촉매 효과가 높고, 이 작용기를 가지는 α, β-불포화 화합물이 더 바람직하다.

[0077] 여기에서, (m-1)에 함유된 작용기의 촉매 효과는 다음과 같은 기구로 일어나고 있다고 추측한다. 카르복실기 및 아미드기 등의 작용기를 가지는 α, β-불포화 화합물을 공중합시키는 것으로 시트 접착용 수지 조성물 친핵성, 친전자성을 변화시키는 것이 가능하고, 가교제(C)에 함유된 작용기로, 이소시아네이트기를 예로 들면 다음과 같은 효과가 기대된다.

[0078] 이소시아네이트기는 일반식(1)과 같은 공명 구조를 나타내는 것으로 알려졌다.



[0080] 그 중에서, 카르복실기는 이소시아네이트기의 공명을, $N=C^{\oplus}-O^{\ominus}$ 로 균형을 이동시킴으로써 활성 수소의 반응을 촉진하고, 아미노기 및 아미드기는 $N^{\ominus}-C^{\oplus}=\overset{\ominus}{O}$ 로 균형을 이동시킴으로써 활성 수소의 반응을 촉진한다고 생각된다.

[0081] 공중합체(A)의 공중합에 이용되는 α, β-불포화 화합물 100중량부 중 α, β-불포화 화합물(m-1)을 0.01~10중량부 포함하는 것이 바람직하고, 0.1~5중량부 포함하는 것이 더 바람직하고 0.2~2중량부 포함하는 것이 더 바람직하다. 0.01중량부보다 적은 경우에는 가교제(C)와의 가교에 따른 경화 반응에 의한 경화 도막의 응집력의 향상뿐만 아니라, 반응 촉진에 따른 촉매 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다. 한편, 10중량부보다 많은 경우는 가교에 따른 경화 반응에 의한 경화 수축이 두드러지게 되어, 접착력을 얻을 수 없을 뿐 아니라 반응 촉진에 따른 촉매 효과가 너무 높아 후술의 가교제(C)의 첨가 배합 직후 반응의 진행이 너무 빠르고, 포트 라이프(가사 시간)이 짧아진다는 문제가 생길 우려가 있다. 0.2~2중량부의 범위가 경화 도막의 응집력 향상 및 경화 반응의 촉매 효과의 발현과 포트 라이프의 양립과 균형 유지가 쉽다.

[0082] 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택될 일종 이상의 작용기를 가지는 α, β-불포화 화합물(m-1) 중, 카르복실기 함유 α, β-불포화 화합물로서, 예를 들면, (2-메틸)프로펜산(프로펜산과 2-메틸 프로펜산을 아울러 "(2-메틸)프로펜산"으로 표기한다. 이하 동일), 2-메틸렌 숙신산, 프로필렌-1,2-디카르복실산, 2-부텐 디카르복실산, 2-부텐산, 4-에테닐 벤조산, 프탈산-2-히드록시에틸-2-(2-메틸)2-프로페닐옥시)에틸에스테르[프탈산-2-히드록시에틸-2-(2-프로페닐옥시)에틸에스테르와 프탈산-2-히드록시에틸-2-(2-메틸-2-프로페닐옥시)에틸에스테르를 아울러 "프탈산-2-히드록시에틸-2-(2-메틸)2-프로페닐옥시)에틸에스테르"로 표기한다. 이하 동일], 테트라히드로프탈산-2-히드록시에틸-2-(2-메틸)2-프로페닐옥시)에틸에스테르, 헥사히드로프탈산-2-히드록시에틸-2-(2-메틸)2-프로페닐옥시)에틸에스테르, 호박산-2-히드록시에틸-2-(2-메틸)2-프로페닐옥시)에틸에스테르 등의, 카르복실기 함유 α, β-불포화 화합물이 꼽힌다.

- [0083] 아미드기 함유 α , β -불포화 화합물로는, 예를 들면, (2-메틸)2-프로펜 아미드, 2-메틸 프로펜-2-에노일아미드, N,N-디메틸-2-프로펜 아미드, N, N-디에틸-2-프로펜 아미드, N-[3-(N',N'-디메틸 아미노)프로필]-2-프로펜 아미드, N-이소프로필-2-프로펜 아미드, N-에테닐아세토아미드, N-에테닐- α -메틸티오아세 트아미드, N-에테닐폼아미드, N-히드록시 메틸-2-프로펜 아미드 등의 지방족 아미드기 함유 에테닐류;
- [0084] 카르보닐기 함유 α , β -불포화 화합물로는, 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 2-(1,3-디옥소부톡시)에틸, (2-메 킬)프로펜산 2-(1,3-디옥소부톡시)프로필, (2-메틸)프로펜산 3-(1,3-디옥소부톡시)프로필, (2-메틸)프로펜산 2-(1,3-디옥소부톡시)부틸, (2-메틸)프로펜산 3-(1,3-디옥소부톡시)부틸, (2-메틸)프로펜산 4-(1,3-디옥소부톡 시)부틸 등의 β , 케톤 구조 함유 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;
- [0085] 예를 들면, N-(1,1-디메틸-3-옥소 부틸)-2-프로펜 아미드, N-(1,1-디메틸-3-옥소 부틸)-2-메틸-2-프로펜 아미드 등의 케톤 구조 함유 에테닐류가 꼽힌다.
- [0086] N-알콕시알킬기 함유 α , β -불포화 화합물로는 N-메톡시 메틸-2-프로펜 아미드, N-에톡시메틸(2-메틸)프로펜 아미드, N-(n-, iso-)부톡시메틸(2-메틸)프로펜 아미드, N-메톡시에틸(2-메틸)프로펜 아미드, N-에톡시에틸(2-메 킬)프로펜 아미드, N-(n-, iso-)부톡시에틸(2-메틸)프로펜 아미드 등을 들 수 있다.
- [0087] 이들 중에서도 α , β -불포화 화합물(m-1)으로는 가교제(C)와의 가교에 따른 경화 반응의 완결 및 촉매 효과의 효율의 관점에서, (2-메틸)프로펜산, 2-메틸렌 숙신산(2-메틸)2-프로펜 아미드가 바람직하다.
- [0088] 공중합체(A)에 이용되는 (m-1) 이외의 α , β -불포화 화합물의 공중합에 대해서는 후술한다. (m-1)은 단일 종류 라도 2종류 이상을 병용해도 바람직하다.
- [0089] <공중합체(B)>
- [0090] 본 발명의 공중합체(B)는 α , β -불포화 화합물을 공중합해서 이루어지고, α , β -불포화 화합물의 조성비를 조정하여 유리 전이점(Tg)이 10°C 이상 110°C 미만인 공중합체이다.
- [0091] 공중합체(B)를 사용하는 것에 의해, 시트 접착용 수지 조성물의 엔트로피 탄성에 따른 응집력을 높이는 효과가 있다. 라미네이트 시의 필름에 대한 접착성과 시트 접착용 수지 조성물의 엔트로피 탄성에 따른 응집력의 균형 으로부터 공중합체(B)의 Tg를 10°C 이상 110°C 미만의 범위로 조정하는 것이 바람직하고, 20°C 이상 80°C 미만 이 더 바람직하고, 25°C 이상 60°C 미만이 더 바람직하다. Tg가 10°C 미만의 경우는 시트 접착용 수지 조성물의 탄성에 따른 응집력을 높이는 효과가 낮아 내부 응집력이 저하되어 접착력이 저하하는 경우가 있으며, 110°C 이 상의 경우는 공중합체(A)와의 상용성이 악화되는 경우나 시트 접착용 수지 조성물의 젖음성이 감소하고 라미네 이트 시의 필름에 대한 초기 접착성이 낮아지는 경우가 있다. Tg 25°C 이상 60°C 미만의 범위가 응집력과 점도, 상용성, 엔트로피 탄성에 따른 내부 응집력의 균형의 양립이 용이하다.
- [0092] 또한 공중합체(B)의 구성 성분인 각 단량체로 형성될 수 있는 단일 중합체의 Tg를 이미 알고 있으면 상기와 같 이 각 단일 중합체의 Tg와 각 단량체의 구성비를 바탕으로 하여, FOX식으로 공중합체(B)의 Tg를 이론적으로 구 할 수 있다.
- [0093] 공중합체(B)의 중량 평균 분자량은 시트 접착용 수지 조성물의 도공 적성과 수지의 응집력을 확보하기 위해, 2,000~80,000인 것이 바람직하고, 5,000~50,000인 것이 더 바람직하고, 10,000~30,000인 것이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000미만이면 수지의 엔트로피 탄성에 따른 내부 응집력이 부족하고 응집 파괴가 되어 접 착력이 저하하는 경우가 있으며, 80,000을 초과하는 경우 공중합체(B)의 점도가 높아 도공성이 악화되는 경우가 있으며, 공중합체(A)에 대한 상용성이 악화되어 시트 접착용 수지 조성물이 (백탁(白濁)하는 경우가 있다. 중량 평균 분자량 10,000~30,000의 범위가 도공 적성, 응집력 및 상용성의 균형의 양립이 용이하다.
- [0094] 공중합체(B)에 이용되는 α , β -불포화 화합물로서는 공지의 것이라면 한정되는 것은 없지만 그 중에서도 활성 수소기를 갖는 α , β -불포화 화합물(m-2)(단(m-1)인 것을 제외)(이하 단순히 (m-2)라고도 함)을 이용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 α , β -불포화 화합물(m-2)에 쓰이는 활성 수소기로서 수산기, 술폰닐기, 포스포닐기 등을 들 수 있고, 그 가운데도 수산기를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0095] 활성 수소기를 갖는 α , β -불포화 화합물(m-2) 중 수산기 함유 단량체로, 예를 들면,
- [0096] (2-메틸)프로펜산 2-히드록시에틸, (2-메틸)프로펜산 1-히드록시 프로필, (2-메틸)프로펜산 2-히드록시 프로필, (2-메틸)프로펜산 2-메톡시 에틸, (2-메틸)프로펜산 2-에톡시에틸, (2-메틸)프로펜산 2-히드록시 부틸, (2-메틸)프로펜산 4-히드록시 부틸, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐 옥사이드, (2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드

드 등의 수산기 함유(2-메틸)프로펜산 에스테르류;

- [0097] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐 옥사이드, (2-메틸)프로펜산 폴리프로펜 옥사이드 등의 폴리알킬렌글리콜 함유 (2-메틸)프로펜산 유도체류;
- [0098] 예를 들면, 2-히드록시-4-[2-(2-메틸)프로판-2-에노일옥시]에톡시디페닐메타논, 2-히드록시-4-[2-(2-메틸)프로판-2-에노일옥시]부톡시디페닐메타논, 2,2'-디히드록시-4-[2-(2-메틸)프로판-2-에노일옥시]에톡시디페닐메타논, 2-히드록시-4-[2-(2-메틸)프로판-2-에노일옥시]에톡시-4'-(2-히드록시 에톡시)디페닐메타논 등의 디페닐메타논계의 수산기 함유 (2-메틸)프로펜산 유도체류;
- [0099] 등의 수산기 함유 α , β -불포화 화합물이 꼽힌다.
- [0100] α , β -불포화 화합물 (m-2) 중 술폰닐기 함유 α , β -불포화 화합물로는 예를 들어 에테닐벤젠 술폰산, 에테닐술폰산, 아릴 술폰산, 알릴옥시벤젠 술폰산, 메타크릴 술폰산, 메타크릴옥시벤젠 술폰산, 비닐 황산 등의 알케닐기 함유 술폰산 화합물류 등의 술폰닐기 함유 α , β -불포화 화합물이 꼽힌다.
- [0101] (m-2) 중 포스포닐기 함유 단량체로는 (2-메틸)프로펜산 에시드 포스포히드록시에틸, (2-메틸)프로펜산 에시드 포스포옥시프로필, (2-메틸)프로펜산 에시드 포스포옥시부틸, (2-메틸)프로펜산-3-클로로-2-에시드 포스포히드록시에틸, (2-메틸)프로펜산-3-클로로-2-에시드 포스포옥시프로필, (2-메틸)프로펜산-3-클로로-2-에시드 포스포옥시부틸, (2-메틸)프로펜산 에시드 포스포옥시에텐 옥사이드(에텐 옥사이드 부가 몰 수: 4~10), (2-메틸)프로펜산 에시드 포스포옥시프로펜 옥사이드(프로펜 옥사이드 부가 몰 수: 4~10) 등의 포스포닐기 함유 (2-메틸)프로펜산 에스테르류 등의 포스포닐기 함유 α , β -불포화 화합물이 꼽힌다.
- [0102] (m-2) 중에서도 수산기를 갖는 α , β -불포화 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 (2-메틸)프로펜산 2-히드록시에틸(2-메틸)프로펜산 4-히드록시부틸이 바람직하다.
- [0103] 공중합체(B)의 공중합에 이용되는 α , β -불포화 화합물 100중량부 중 활성 수소기를 갖는 α , β -불포화 화합물 (m-2)는 0.01~20중량부 포함하는 것이 바람직하고, 0.1~10중량부 포함하는 것이 더 바람직하고, 0.2~5중량부 포함하는 것이 더 바람직하다. 0.01중량부보다 적은 경우에는 후술의 가교제(C)에 함유되어 있는 작용기와의 가교에 따른 경화 반응에 의한 분자량 향상 효과에 의한 응집력 향상 효과를 얻기 힘들어 시트 접착용 수지 조성물의 경화 도막의 응집력이 부족하고 접착력을 얻지 못하는 경우가 있고, 20중량부보다 많은 경우는 경화 반응에 의한 경화 수축이 두드러지게 되어 충분한 접착력을 얻지 못하는 경우가 있다. 0.2~5중량부의 범위가 경화 도막의 가교에 따른 분자량이 향상되고 엔트로피 탄성을 발현할 수 있는 내부 응집력을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 경화 수축을 일으키기 힘들어 더욱 바람직하다.
- [0104] 이처럼, 경화 도막에 엔트로피 탄성을 부여함으로써 환경 변화에 따른 기재의 완만한 신축 운동에 대해서, 따라갈 수게 되고, 접착력 저하를 막을 수 있게 된다.
- [0105] (m-2)는 단일 종류라도 2종류 이상을 병용해도 바람직하다.
- [0106] 공중합체(A) 및 공중합체(B)에 쓰이는 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)로서는 (m-1) 및 (m-2)와 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물이 이용된다.
- [0107] 예를 들면, N-메틸-N-메톡시 아크릴 아미드, N-메틸-N-메톡시 메타크릴 아미드 등의 N-알콕실기 함유 아크릴 아미드류;
- [0108] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 메틸, (2-메틸)프로펜산 에틸, (2-메틸)프로펜산 1-프로필, (2-메틸)프로펜산 2-프로필, (2-메틸)프로펜산 n-부틸, (2-메틸)프로펜산 sec-부틸, (2-메틸)프로펜산 iso-부틸, (2-메틸)프로펜산 tert-부틸, (2-메틸)프로펜산 n-아밀, (2-메틸)프로펜산 iso-아밀, (2-메틸)프로펜산 n-헥실, (2-메틸)프로펜산 2-에틸 헥실, (2-메틸)프로펜산 n-옥틸, (2-메틸)프로펜산 iso-옥틸, (2-메틸)프로펜산 n-노닐, (2-메틸)프로펜산 iso-노닐, (2-메틸)프로펜산 데실, (2-메틸)프로펜산 도데실, (2-메틸)프로펜산 옥타데실, (2-메틸)프로펜산 라우릴, (2-메틸)프로펜산 스테아릴 등 (2-메틸)프로펜산 알킬 에스테르류;
- [0109] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 시클로헥실, (2-메틸)프로펜산 벤질, (2-메틸)프로펜산 iso-보닐, (2-메틸)프로펜산 2-옥소-1,2-디페닐에틸, (2-메틸)프로펜산-p-큐밀페놀, (2-메틸)프로펜산 디시클로펜테닐, (2-메틸)프로펜산 -1,4-디옥사스피로[4,5]-데카-2-일메틸 에스테르, (2-메틸)프로펜산 트리시클로펜타닐옥시에틸, (2-메틸)프로펜산 트리시클로펜테닐(2-메틸)프로펜산-1-아다만틸, (2-메틸)프로펜산-2-메틸-2-아다만틸, (2-메틸)프로펜산-2-에틸-2-아다만틸 등 (2-메틸)프로펜산 고리모양 에스테르류;

- [0110] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 메틸, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 에틸, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 프로필, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 부틸, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 펜틸, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 헥실, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 헵틸노닐, (2-메틸)프로펜산 폴리에텐옥사이드 헵틸과라쿠밀, (2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드 메틸, (2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드 에틸, (2-메틸)프로펜산 폴리 프로펜 옥사이드 프로필(2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드 부틸(2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드 n-펜틸, (2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드 헥실, (2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드 헵틸노닐, (2-메틸)프로펜산 폴리프로펜옥사이드 헵틸 과라쿠밀 등의 알콕시 폴리알킬글리콜 함유 (2-메틸)프로펜산 유도체류;
- [0111] 예를 들어, 에테닐나프탈렌, 에테닐안트라센 등의 에테닐벤젠류;
- [0112] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 알릴, (2-메틸)프로펜산 1-메틸 알릴, (2-메틸)프로펜산 2-메틸 알릴, (2-메틸)프로펜산 1-부테닐, (2-메틸)프로펜산 2-부테닐, (2-메틸)프로펜산 3-부테닐, (2-메틸)프로펜산 1,3-메틸-3-부테닐, (2-메틸)프로펜산 2-클로르알릴, (2-메틸)프로펜산 3-클로르 알릴, (2-메틸)프로펜산-o-알릴 페닐, (2-메틸)프로펜산 2-(알릴옥시)에틸, (2-메틸)프로펜산 알릴락틸, (2-메틸)프로펜산 시트로네틸, (2-메틸)프로펜산 게라닐, (2-메틸)프로펜산 로지닐, (2-메틸)프로펜산 신나밀, (2-메틸)프로펜산 에테닐 등의 불포화기를 더 함유하는 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;
- [0113] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 퍼플루오로메틸, (2-메틸)프로펜산 퍼플루오로 에틸, (2-메틸)프로펜산 퍼플루오로프로필, (2-메틸)프로펜산 퍼플루오로부틸, (2-메틸)프로펜산 퍼플루오로옥틸, (2-메틸)프로펜산 트리플루오로메틸메틸, (2-메틸)프로펜산 2-트리플루오로메틸에틸, (2-메틸)프로펜산 퍼플루오로메틸메틸, (2-메틸)프로펜산 2-퍼플루오로에틸에틸, (2-메틸)프로펜산 2-퍼플루오로메틸-2-퍼플루오로에틸메틸, (2-메틸)프로펜산 트리퍼플루오로메틸메틸, (2-메틸)프로펜산 2-퍼플루오로에틸-2-퍼플루오로부틸에틸, (2-메틸)프로펜산 2-퍼플루오로헥실에틸, (2-메틸)프로펜산 2-퍼플루오로데실에틸, (2-메틸)프로펜산 2-퍼플루오로헥사데실에틸, (2-메틸)프로펜산-2,6-디브로모-4-부틸페닐, (2-메틸)프로펜산-2,4,6-트리브로모페녹시에틸, (2-메틸)프로펜산-2,4,6-트리브로모페놀 에텐옥사이드 부가물(에텐 옥사이드 부가 물 수: 4-12) 등의 할로겐 함유 (2-메틸)프로펜산 알킬 에스테르류;
- [0114] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 글리시딜, (2-메틸)프로펜산 (3,4-에폭시시클로헥실)메틸, (2-메틸)프로펜산 (3-메틸-3-옥세타닐)메틸, (2-메틸)프로펜산 테트라히드로 풀푸릴 등의 산소 원자 함유 복소 고리 함유 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;
- [0115] 예를 들어 3-(2-메틸 프로판-2-에노일옥시프로필)트리 메톡시 실란, 3-(2-메틸 프로판-2-에노일옥시프로필)트리에톡시실란, 3-(2-메틸프로판-2-에노일옥시프로필)트리이소프로폭시실란, 3-(2-메틸프로판-2-에노일옥시프로필)메틸디메톡시실란, 3-(2-메틸프로판-2-에노일옥시프로필)메틸디에톡시실란, 3-(프로판-2-에노일옥시프로필)트리메톡시실란 등의 알콕시실릴기 함유 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;
- [0116] 아미노기 함유 α , β -불포화 화합물로는
- [0117] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 N-메틸아미노에틸, (2-메틸)프로펜산 N-트리 부틸아미노에틸, (2-메틸)프로펜산 N,N-디메틸아미노에틸, (2-메틸)프로펜산 N,N-디에틸아미노에틸 등의 사슬모양 아미노기를 가지는 아미노기 함유 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;
- [0118] 예를 들면, (2-메틸)프로펜산 몰폴리노에틸, (2-메틸)프로펜산 펜타메틸피페리디닐, (2-메틸)프로펜산 테트라메틸피페리디닐 등의 질소 원자를 1개 가지는 고리 모양 아미노기 함유 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;
- [0119] 예를 들면, 2-에테닐피리딘, 4-에테닐피리딘, 2-에테닐피페라진, 2-에테닐피리미딘, N-에테닐이미다졸, 4-에테닐피페라진, 에테닐옥사졸, N-에테닐카르바졸, N-에테닐인돌, N-에테닐피롤리덴, 메틸에테닐이미다졸리움클로리드, 2,4-디아미노-6-에테닐-s-트리아진, 2-에테닐피롤, 1-벤질-2-에테닐-1H-피롤, 2-(1-피롤릴)에틸 비닐 에테르, 1-(4-비닐페닐)-1H-피롤-2,5-디온, 2-에테닐티오펜, 2-(2-니트로에테닐)티오펜, 5-포르밀-2-에테닐티오펜, 3-브로모-4-(1-요오드-2-퍼플루오로부틸-에테닐)티오펜, 3-브로모-4-(1-브로모-2-펜타플루오로술폰과닐-에테닐)-티오펜, 5-[4-[2-[4-디페닐-페닐-페닐]-에테닐]-페닐]-티오펜-2-카르보알데히드, 비스(2-디페닐에테닐)티오펜, 4[2-(4-디페닐아미노-페닐)-에테닐]-벤즈알데히드, 디에테닐에틸우레아 등의 질소 원자를 가지는 고리 모양 아미노기가 있는 복소환 에테닐류;
- [0120] 예를 들어 3-피롤린-2,5-디온, 1-메틸-1H-피롤-2,5-디온, 1-에틸-1H-피롤-2,5-디온, 1-프로필-1H-피롤-2,5-디

은, 1-부틸-1H-피롤-2,5-디온, 1-옥틸-1H-피롤-2,5-디온, 1-라우틸-1H-피롤-2,5-디온, 1-스테아릴-1H-피롤-2,5-디온, 1-페닐-1H-피롤-2,5-디온, 1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온 등의 질소 원자 함유 3-피롤린-2,5-디온 유도체류;

[0121]

예를 들면, 2관능의 단량체로 디(2-메틸)프로펜산 에텐 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 트리 에텐 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 테트라 에텐 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 폴리에텐 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 프로펜 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 디프로펜 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 트리프로펜 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 폴리프로펜 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 부텐 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 펜텐 옥사이드, 디(2-메틸)프로펜산 2,2-디메틸프로필, 디(2-메틸)프로펜산 히드록시피발일 히드록시피발레이트(통칭 만다), 디(2-메틸)프로펜산 히드록시피발일 히드록시피발레이트디카프로락토네이트, 디(2-메틸)프로펜산 1,6-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,5-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,5-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,7-헵탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,8-옥탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-옥탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,9-노난 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,10-데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,12-도데칸디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-도데칸디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,14-테트라데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-테트라데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,16-헥사데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-헥사데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2-메틸-2,4-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 3-메틸-1,5-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,4-디메틸-2,4-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,2-디에틸-1,3-프로판 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,2,4-트리 메틸-1,3-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 디메틸올 옥탄, 디(2-메틸)프로펜산 2-에틸-1,3-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,5-디메틸-2,5-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2-메틸-1,8-옥탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,4-디에틸-1,5-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,5-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,5-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,7-헵탄디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,8-옥탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-옥탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,9-노난 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,10-디온 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,12-도데칸디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-도데칸디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,14-테트라데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,2-테트라데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,16-헥사데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산-1,2-헥사데칸 디올, 디(2-메틸)프로펜산 3-메틸-1,5-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,4-디메틸-2,4-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,2-디에틸-1,3-프로판 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,2,4-트리 메틸-1,3-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 디메틸올 옥탄, 디(2-메틸)프로펜산 2-에틸-1,3-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,5-디메틸-2,5-헥산 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판 디올, 디(2-메틸)프로펜산 2,4-디에틸-1,5-펜탄 디올, 디(2-메틸)프로펜산 1,1,1-트리스 히드록시메틸 에탄 등 (2-메틸)프로펜산계 2관능 유도체류;

[0122]

디(2-메틸)프로펜산 트리시클로데칸디메틸올, 디(2-메틸)프로펜산 트리시클로데칸디메틸올 디카프로락토네이트, 디(2-메틸)프로펜산-2,2-비스(히드록시페닐)프로판의 테트라에텐 옥사이드 부가물, 디(2-메틸)프로펜산-2,2-비스(히드록시페닐)메탄의 테트라에텐 옥사이드 부가물, 디(2-메틸)프로펜산-4,4'-슬포닐디페놀의 테트라에텐 옥사이드 부가물, 디(2-메틸)프로펜산-수(水)첨가 2,2-비스(히드록시페닐)프로판의 테트라에텐 옥사이드 부가물, 디(2-메틸)프로펜산-수첨가 2,2-비스(히드록시페닐)메탄의 테트라에텐 옥사이드 부가물, 디(2-메틸)프로펜산-수첨가 2,2-비스(히드록시페닐)프로판, 디(2-메틸)프로펜산-수첨가 2,2-비스(히드록시페닐)메탄, 디(2-메틸)프로펜산-2,2-비스(히드록시페닐)프로판의 테트라 에틸렌 옥사이드 부가물-디카프로락토네이트, 디(2-메틸)프로펜산-2,2-비스(히드록시페닐)메탄의 테트라에텐 옥사이드 부가물-디카프로락토네이트 등 (2-메틸)프로펜산계 2관능 유도체류;

[0123]

3관능의 단량체로 트리(2-메틸)프로펜산 글리세린, 트리(2-메틸)프로펜산 트리메틸올프로판, 트리(2-메틸)프로펜산 트리메틸올 프로판 트리에틸렌 옥사이드, 트리(2-메틸)프로펜산 트리메틸올 프로판 트리카프로락토네이트, 트리(2-메틸)프로펜산 트리메틸올에탄, 트리(2-메틸)프로펜산 트리메틸올헥산, 트리(2-메틸)프로펜산 트리메틸올옥탄, 트리(2-메틸)프로펜산 펜타에리트리톨, 트리(2-메틸)프로펜산 1,1,1-트리스 히드록시메틸에탄, 트리(2-메틸)프로펜산 1,1,1-트리스 히드록시메틸 프로판 등의 3관능 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;

[0124]

4관능 이상의 단량체로, 테트라(2-메틸)프로펜산 펜타에리트리톨, 테트라(2-메틸)프로펜산 펜타에리트리톨 테트라카프로락토네이트, 테트라(2-메틸)프로펜산, 글리세린, 테트라(2-메틸)프로펜산 디트리메틸올프로판, 테트라(2-메틸)프로펜산 디트리메틸올 프로판 테트라카프로락토네이트, 테트라(2-메틸)프로펜산 디트리메틸올에탄, 테

트라(2-메틸)프로펜산 디트리메틸올부탄, 테트라(2-메틸)프로펜산 디트리메틸올헥산, 테트라(2-메틸)프로펜산 디트리메틸올옥탄, 테트라(2-메틸)프로펜산 디펜타에리트리톨, 헥사(2-메틸)프로펜산 디펜타에리트리톨, 헥사(2-메틸)프로펜산 트리펜타에리트리톨, 헵타(2-메틸)프로펜산 트리펜타에리트리톨, 옥타(2-메틸)프로펜산 트리펜타에리트리톨, 헵타(2-메틸)프로펜산 디펜타에리트리톨 폴리알켄 그라파이트 등 다관능 (2-메틸)프로펜산 에스테르류;

[0125] 예를 들어, 에테닐페닐 펜틸 에테르, 에테닐페닐 헥실 에테르, 에테닐페닐 헵틸 에테르, 에테닐페닐 옥틸 에테르, 에테닐페닐 노닐 에테르, 에테닐페닐 데실 에테르, 에테닐페닐 운데실 에테르, 에테닐페닐 라우릴 에테르, 에테닐페닐 트리 데실 에테르, 에테닐페닐 테트라데실 에테르, 에테닐페닐 펜타데실 에테르, 에테닐페닐 헥사데실 에테르, 에테닐페닐 헵타데실에테르, 에테닐페닐 옥타데실 에테르, 에테닐페닐 노나데실 에테르, 에테닐페닐 에이코실 에테르, 에테닐페닐 헨에이코실 에테르, 에테닐페닐 도코실 에테르, 에테닐페닐 메틸부틸 에테르, 에테닐페닐 메틸 펜틸 에테르, 에테닐페닐 메틸헥실 에테르, 에테닐페닐 메틸헵틸 에테르, 에테닐페닐 메틸옥틸 에테르, 에테닐페닐 메틸노닐 에테르, 에테닐페닐 메틸데실 에테르, 에테닐페닐 메틸운데실 에테르, 에테닐페닐 메틸라우릴 에테르, 에테닐페닐 메틸트리데실에테르, 에테닐페닐 메틸테트라데실 에테르, 에테닐페닐 메틸펜타데실 에테르, 에테닐페닐 메틸헥사데실 에테르, 에테닐페닐 메틸헵타데실 에테르, 에테닐페닐 메틸옥타데실 에테르, 에테닐페닐 메틸노나데실 에테르, 에테닐페닐 메틸에이코실 에테르, 에테닐페닐 메틸헨에이코실 에테르, 에테닐페닐 메틸도코실 에테르 등 긴사슬 알킬기를 가진 방향족 에테닐 에테르류;

[0126] 예를 들면, 이소프로페닐페닐 메틸부틸 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸펜틸 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸헥실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸헵틸 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸옥틸 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸노닐 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸운데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸라우릴 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸트리데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸테트라데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸펜타데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸헥사데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸헵타데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸옥타데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸노나데실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸에이코실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸헨에이코실 에테르, 이소프로페닐페닐 메틸도코실 에테르 등 긴사슬 알킬기를 가진 이소프로페닐페닐류;

[0127] 예를 들어, 4-에테닐벤젠카르본산 헥실, 4-에테닐벤젠카르본산 옥틸, 4-에테닐벤젠카르본산 노닐, 4-에테닐벤젠카르본산 데실, 4-에테닐벤젠카르본산 도데실, 4-에테닐벤젠카르본산 테트라데실, 4-에테닐벤젠카르본산 헥사데실, 4-에테닐벤젠카르본산 옥타데실, 4-에테닐벤젠카르본산 에이코실, 4-에테닐벤젠카르본산 도코실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 헥실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 옥틸, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 노닐, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 데실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 도데실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 테트라데실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 헥사데실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 옥타데실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 에이코실, 4-이소프로페닐벤젠카르본산 도코실 등 긴사슬 알킬기를 가진 에테닐벤젠카르본산 에스테르류 또는 이소프로페닐벤젠카르본산 에스테르류;

[0128] 예를 들어, 에테닐벤젠, α -이소프로페닐벤젠, β -이소프로페닐벤젠, 1-메틸에테닐벤젠, 2-메틸에테닐벤젠, 3-메틸에테닐벤젠, 1-부틸에테닐벤젠, 1-클로로-4-이소프로페닐벤젠 등의 방향족 에테닐류;

[0129] 예를 들어, 테트라(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, 메틸테트라(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, 에틸테트라(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, 프로필테트라(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, n-부틸테트라(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, n-펜틸테트라(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, 테트라(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, 메틸테트라(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, 에틸테트라(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, 프로폭시테트라(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, n-부틸테트라(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, n-펜톡시테트라(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, 폴리(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, 메틸폴리(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, 에틸폴리(에텐옥사이드)에테닐페닐 에테르, 폴리(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, 메틸폴리(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, 에틸폴리(프로펜옥사이드)에테닐페닐 에테르, 폴리(에텐옥사이드)에테닐벤질 에테르, 메틸폴리(에텐옥사이드)에테닐벤질 에테르, 에틸폴리(에텐옥사이드)에테닐벤질 에테르, 폴리(프로펜옥사이드)에테닐벤질 에테르, 메틸폴리(프로펜옥사이드)에테닐벤질 에테르, 에틸폴리(프로펜옥사이드)에테닐벤질 에테르, 폴리(에텐옥사이드)에테닐 에틸 에테르, 메틸폴리(에텐옥사이드)에테닐페닐에틸 에테르, 에틸폴리(에텐옥사이드)에테닐페닐에틸 에테르, 폴리(옥시프로필렌)비닐페닐에틸 에테르, 메틸폴리(프로펜옥사이드)에테닐페닐에틸 에테르, 에틸 폴리(프로펜옥사이드)에테닐페닐에틸 에테르 등 긴사슬 폴리 알켄 옥사이드 부위를 가지는 에테닐벤젠류;

- [0130] 예를 들면, 폴리(에텐옥사이드)이소프로페닐 페닐 에테르, 메틸폴리(에텐옥사이드)이소프로페닐 페닐 에테르, 에틸폴리(에텐옥사이드)이소프로페닐 페닐 에테르, 폴리(프로펜옥사이드)이소프로페닐 페닐 에테르, 메틸폴리(프로펜옥사이드)이소프로페닐 페닐 에테르, 에틸 폴리(프로펜옥사이드)이소프로페닐 페닐 에테르, 폴리(에텐옥사이드)이소프로페닐 벤질 에테르, 메틸폴리(에텐옥사이드)이소프로페닐벤질 에테르, 에틸폴리(에텐옥사이드)이소프로페닐 벤질 에테르, 폴리(프로펜옥사이드)이소프로페닐 벤질 에테르, 메틸 폴리(프로펜옥사이드)이소프로페닐 벤질 에테르 등의 폴리알켄옥사이드 부위를 가진 이소 프로페닐류;
- [0131] 예를 들어, 퍼플루오로에텐, 퍼플루오로프로펜, 퍼플루오로(프로필에테닐에테르), 불화 에테닐리덴 등의 불소 함유 에테닐류;
- [0132] 예를 들면, 에테닐트리메톡시실란, 에테닐트리에톡시실란 등 트리알킬옥시실릴기 함유 에테닐류;
- [0133] 예를 들면, 에탄산 에테닐, 프로판산 에테닐, 피발린산 에테닐, 벤젠 카르복실산 에테닐, 3-페닐-2-프로펜산 에테닐, cis-부텐산 디알릴, 2-메틸리텐호박산 디 알릴, (E)-부타-2-엔산 에테닐, (Z)-옥타데카-9-엔산 에테닐, (9Z, 12Z, 15Z)-옥타데카-9,12,15-트리엔산 에테닐 등의 에테닐에스테르류;
- [0134] 예를 들면, 2-프로펜 니트릴, 2-메틸-2-프로펜 니트릴, (2-메틸)프로펜산 2-시아노에틸 등 니트릴기 함유 에테닐류;
- [0135] 예를 들어, 글리시딜시나메이트, 알릴글리시딜에테르, 에테닐시클로헥센 모노옥시란, 1,3-부타디엔 모노옥시란 등의 글리시딜기 함유 에테닐에스테르류;
- [0136] 예를 들어 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸 프로펜, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 1-도코센, 1-테트라코센, 1-헥사코센, 1-옥타코센, 1-토리아코텐, 1-도드리아코텐, 1-테트라 트리아코텐, 1-헥사트리아코텐, 1-옥타트리아코텐, 1-테트라코텐 등 및 그 혼합물 등의 알켄류;
- [0137] 예를 들면, 알렌, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔 등의 디엔류;
- [0138] 예를 들면, 클로로에텐, 1,1-디클로로에텐, 알릴 클로라이드, 알릴 알코올 등이 있는데 특히 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0139] 예를 들면, 상기, 분자 내에 프로판-2-에노일기, 2-메틸 프로판-2-에노일기를 적어도 1개 가지는 α , β -불포화 화합물의 공중합체이며, 공중합체 말단에 α , β -불포화 이중 결합을 가진 고 분자량 타입의 중합 가능한 공중합체, 이른바 거대 단량체(macro monomer)도 포함된다.
- [0140] 이들은 1종만 사용해도 바람직하고 혹은 여러 종류를 병용해도 바람직하고, 특히 한정되는 것은 아니다.
- [0141] 다음에 공중합체(A) 및 공중합체(B)을 제조할 때 이용하는 중합 개시체에 대해서 설명한다. 본 발명의 공중합체(A) 및 공중합체(B)는 상술한 같은 다양한 α , β -불포화 화합물(m-1)~(m-3)의 합계 100중량부에 0.001~20중량부의 중합 개시체를 사용하여, 과상 중합 용액 중합, 유화 중합, 현탁 중합 등의 방법으로 합성된다. 바람직하게는 용액 중합에서 합성된다.
- [0142] 중합 개시체의 예로는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)과 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산 1-카르보니트릴)과 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜타로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-4-메톡시펜타로니트릴)이나 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)과 2,2'-아조비스(2-히드록시메틸프로피오니트릴), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]등의 아조계 화합물류를 들 수 있다.
- [0143] 또, 디벤조일디옥시단, tert-부틸퍼벤조에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-헥실퍼옥시피발레이트, 옥타노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 큐멘 히드رو퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필 퍼옥시디카보네이트, 디(2-에톡시에틸)퍼옥시디카보네이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼옥시 피발레이트, (3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드, 디프로피오닐퍼옥사이드, 디아세틸퍼옥사이드 등의 유기 과산화물류를 들 수 있다.
- [0144] 또 합성시에는 라우릴메르캡탄, n-도데실메르캡탄 등의 메르캡탄류, α -메틸 스티렌 다이머, 리모넨 등의 연쇄 이동제를 사용해도 바람직하다.
- [0145] 이들 중에서도, 분자량 제어 및 분자량 분포 제어의 관점에서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 디메틸 2,2'-아

조비스(2-메틸프로피오네이트) 및 디벤조일디옥시단, tert-부틸 퍼벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, tert-헥실 퍼옥시피발레이트, 옥타노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트가 바람직하다.

[0146] 공중합체(A) 및 공중합체(B)를 용액 중합법에 의해 제조할 경우, 용매로서 예를 들면, 메틸벤젠, 1,2-디메틸 벤젠 등의 방향족 계열 용매; 에탄올, 프로판-2-올, 1-부탄올 등의 알코올계 용매; 1-메톡시-2-프로판올, (2-메톡시메틸에톡시)-프로판올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올 등의 에테르계 용매; 에탄산 에틸, 에탄산 부틸, 2-에톡시 에탄올 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 2-프로판올, 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2,4-펜타디온 등의 케톤계 용매; 디메틸 포름아미드 등 아미드계 용매 등의 유기 용매 등이 있는데, 본 발명은 이러한 예시에만 한정되는 것은 아니다. 이들 용매는 각각 단독으로 사용해도 바람직하고 2종 이상을 병용해도 바람직하다. 용매의 양은 중합 조건, α , β -불포화 화합물 (m-1)~(m-3) 성분의 조성, 얻어지는 공중합체(A) 및 공중합체(B)의 점도와 농도 등을 고려하여 적절히 결정하면 된다.

[0147] 공중합체(A) 및 공중합체(B)를 제조할 때의 중합 조건은 중합 방법에 따라서 적절히 설정하면 되고, 특히 한정되는 것은 아니다. 중합 온도는 바람직하게는 실온~150℃, 더 바람직하게는 40~120℃이다. 반응 시간은 α , β -불포화 화합물 (m-1)~(m-3) 성분의 중합 반응이 완결되도록 적절히 설정하면 된다.

[0148] <가교제(C)>

[0149] 다음으로 가교제(C)에 대해서 설명한다. 가교제(C)는 공중합체(A) 및 공중합체(B)와 경화 반응할 수 있는 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 공중합체(A)용 α , β -불포화 화합물로서 (m-1)을 사용할 경우(m-1)에 포함되는 작용기(카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택되는 일종 이상의 작용기)와 경화 반응하는 가교제가 바람직하다. 또 공중합체(B)용 α , β -불포화 화합물로서 (m-2)을 사용할 경우(m-2)에 포함되는 활성 수소기를 가지는 작용기와 경화 반응하는 가교제가 바람직하다. 가교제(C)는 단독 또는 병용하여 사용할 수 있다. 공중합체(A) 및 공중합체(B)의 양자와 경화 반응할 수 있는 가교제를 사용하거나, 공중합체(A)와 경화 반응할 수 있는 가교제(C)와 공중합체(B)와 경화 반응할 수 있는 가교제(C)를 병용해도 바람직하다.

[0150] 가교제(C)는 시트 접착용 수지 조성물의 경화 도막의 분자량을 향상시키고, 에너지 탄성을 발현하는 내부 응집력을 향상시키는 역할을 하며, 후술하는 기재 표면과의 상호 작용을 향상시키는 효과도 기대할 수 있다. 또, 코로나 방전 처리 등의 물리 처리, 산 등으로 개량된 화학 처리가 이루어진 기재에 대해서는, 가교제(C) 중의 반응성 작용기를 기재와 화학 반응시킴으로써 공중합체(A) 및 공중합체(B)와 기재 사이에 견고한 상호 작용을 발현시킬 수 있다. 이처럼 가교제(C)를 이용함으로써 강고한 경화 도막을 형성할 수 있게 되어 급격한 환경 변화에 따른 기재의 신축 운동을 에너지 탄성을 발현하는 가교제(C)에 의해 억제할 수 있다.

[0151] 가교제(C)로는 폴리이소시아네이트 화합물(c-1), 다관능 에폭시 화합물(c-2), 금속 킬레이트 화합물(c-3), 폴리 카르보디이미드 화합물(c-4)(보다 바람직하게는 고분자량 폴리카르보디이미드 화합물), N-메틸올기 함유 화합물, 아지리딘 화합물(c-5)(보다 바람직하게는 다관능 아지리딘 화합물)등을 들 수 있다.

[0152] 이들 중에서도 가교제(C)의 가교에 따른 경화 반응이 유효하게 작용하기 위해, 공중합체(A) 중 카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기, 및 공중합체(B) 중의 활성 수소기와 반응할 수 있는 작용기를 분자 내에 2개 이상 가진 화합물이 바람직하다 이용된다. 특히 폴리이소시아네이트 화합물은 경화 반응 후의 시트 접착용 수지 조성물 접착성이 뛰어나므로 바람직하게 이용된다.

[0153] 가교제(C) 중 폴리이소시아네이트 화합물(c-1)로는 이소시아네이트기를 분자 내에 복수 가진 화합물이면 되고, 특히 한정되는 것은 아니다. 폴리이소시아네이트 화합물의 예로는 트릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 수첨(수소첨가) 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 수첨 디페닐메탄 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트 등 폴리이소시아네이트 화합물 및 이들 폴리이소시아네이트 화합물과 2-(히드록시메틸)-2-에틸 프로판-1,3-디올 등의 폴리올 화합물과의 어덕트체, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 뷰렛체나 이소시아누레이트체, 또는 이들 폴리이소시아네이트 화합물과 공지의 폴리에테르 폴리올이나 폴리에스테르 폴리올, 폴리프로펜산알킬계 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리이소프렌 폴리올 등과의 어덕트체 등을 들 수 있다.

[0154] 이들 중에서도 시트 접착용 수지 조성물의 첨가 배합 직후의 포트 라이프와, 도공 후의 반응 속도의 제어, 도막의 투명성 향상의 관점에서, 지방족의 폴리이소시아네이트(c-1-1)인, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 뷰렛체나 이소시아누레이트 체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 공지의 폴리에테르 폴리올이나 폴리에스테르 폴리올, 폴

리프로펜산알킬계 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리이소프렌 폴리올 등과의 어덕트체, 지환족 폴리이소시아네이트 화합물(c-1-2)인, 이소포론 디이소시아네이트, 수첨 크실렌 디이소시아네이트, 수첨 디페닐메탄 디이소시아네이트의 뷰렛체나 이소시아누레이트체, 이소포론 디이소시아네이트, 수첨 크실렌 디이소시아네이트, 수첨 디페닐 메탄 디이소시아네이트 중의 화합물과 공지의 폴리에테르 폴리올이나 폴리에스테르 폴리올, 폴리프로펜산알킬계 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리이소프렌 폴리올 등과 어덕트체가 바람직하다.

[0155] 또, 시트 접착용 수지 조성물의 접착성, 경화 반응 후의 내습열성, 투명성의 관점에서 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-(히드록시메틸)-2-에틸 프로판-1,3-디올의 어덕트체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 이소시아누레이트 3합체, 헥사 메틸렌 디이소시아네이트 뷰렛체(c-1-1), 이소포론 디이소시아네이트와 2-(히드록시메틸)-2-에틸 프로판-1,3-디올의 어덕트체, 이소포론 디이소시아네이트 이소시아누레이트 3합체(c-1-2)가 바람직하다.

[0156] 다관능 에폭시 화합물(c-2)은 에폭시기를 분자 내에 복수 가진 화합물이면 바람직하고 특히 한정되는 것은 아니다. 다관능 에폭시 화합물로는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리 에틸렌 글리콜 디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜에테르, 비스페놀 A·에피클로로히드린형 에폭시 수지, N, N, N', N'-테트라글리시딜-m-크실렌 디아민, 1,3-비스(N, N-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, N, N-디글리시딜아닐린, N, N-디글리시딜톨루이딘 등을 들 수 있다.

[0157] 고 분자량 폴리카르보다이미드 화합물로서는, 닛신호세키사의 카르보다이미드시리즈이 꼽힌다. 그 중에서도 카르보다이미드 V-01,03,05,07,09은 유기 용제와의 상용성이 좋으며 바람직하다.

[0158] 다관능 아지리딘 화합물로는 2,2'-비스 히드록시메틸 부탄올 트리스[3-(1-아지리디닐)프로피오네이트], 4,4'-비스(에틸렌 이미노 카르보닐 아미노)디페닐 메탄 등을 들 수 있다.

[0159] 금속 킬레이트 화합물(c-3)로는 알루미늄, 철, 구리, 아연, 주석, 티타늄, 니켈, 안티몬, 마그네슘, 바나듐, 크롬 및 지르코늄 등의 다가 금속과 2,4-펜타디 온이나 에틸-3-옥소부타노에이트 등의 배위 화합물 등을 들 수 있다.

[0160] 가교제(C)는 단독 또는 병용하여 사용이 가능하다.

[0161] 가교제(C)은 공중합체(A) 및 공중합체(B)의 합계 100중량부에 0.1~30중량부 첨가하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 1~25중량부, 더 바람직하게는 2~15중량부이다. 0.1중량부 미만이면 가교제(C)의 첨가량이 적어 경화 반응에 의한 경화 도막의 분자량 향상 효과를 얻지 못하고, 에너지 탄성의 발현이 불충분하기 때문에 응집력이 부족하고 접착력이 떨어지는 경우가 있다. 30중량부를 넘어서면 과잉의 가교제(C)가 시트 접착용 수지 조성물에 미반응으로 잔존하여 접착력이 떨어질 우려가 있고, 또 시트 접착용 수지 조성물을 두 필름의 접착에 사용했을 때는 내구성 시험시에 잔존하고 있는 가교제(C)가 가교에 따른 경화 반응을 일으켜, 시트 접착용 수지 조성물의 에너지 탄성이 너무 높아지거나 기재에 대한 젖음성이 저하되는 등의 변질을 일으키는 경우가 있다. 2~15중량부의 범위가 응집력의 향상 효과와 잔류 가교제 저감 효과의 점에서 더 바람직하다.

[0162] <시트 접착용 수지 조성물>

[0163] 다음으로, 시트 접착용 수지 조성물에 대해서 설명한다.

[0164] 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물은 공중합체(A), 공중합체(B) 및 가교제(C)을 포함하는 것을 특징으로 하고, 공중합체(A), 공중합체(B) 및 가교제(C)를 사용시에 혼합하는 이른바 3액 혼합형의 시트 접착용 수지 조성물이어도 바람직하고, 미리 공중합체(A)와 공중합체(B)를 혼합한 공중합체 혼합물과 가교제(C)를 사용시에 혼합하는 이른바 2액 혼합형의 시트 접착용 수지 조성물이라도 바람직하고, 또, 사용 조건에 따라서는 주제 수지와 가교제(C)가 미리 혼합된 1액 타입의 시트 접착용 수지 조성물이라도 바람직하다.

[0165] 또, 공중합체(A), 공중합체(B) 및 가교제(C)을 각각 독립적으로 여러 종류로 사용해도 바람직하다. 통상 2액 혼합 유형으로 사용하는 경우, 제 1액은 공중합체(A), 공중합체(B), 유기 용제 및 기타 첨가제를 포함하고, 제 2액은 가교제(C), 유기 용제, 기타 첨가제를 포함한다.

[0166] 공중합체(A) 및 공중합체(B)의 합계 100중량부 중 공중합체(A)는 30~95중량부 포함하는 것이 바람직하고, 바람직하게는 40~80중량부, 더 바람직하게는 50~70중량부 포함하는 것이 좋다. 30중량부 미만이면 공중합체(B)의 응집력이 현저하게 높게 되거나, 시트 접착용 수지 조성물의 젖음성이 없어지게 되고, 라미네이트 시의 필름에 대한 접착성이 저하되는 경우가 있으며, 95중량부보다 많은 경우에는 시트 접착용 수지 조성물의 경화 도막의 응집력이 부족하고, 박리 때에 응집 파괴 성향으로 접착력이 떨어지는 경우가 있다. 50~70부가 경화 도막의 젖음

성과 응집력의 균형이 양호하고, 고접착력인 경우가 많다.

- [0167] 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물은 공중합체(A), 공중합체(B) 및 가교제(C)의 가교에 따른 경화 반응에 의해 다양한 환경 변화에 영향을 주지 않는 경화 도막을 제공할 수 있다. 공중합체(A)의 기능은, 비교적 저 Tg, 고 분자량 형태이므로, 각종 기재에 대해서 효과적인 젖음성을 나타내고, 가교제에 의한 경화 반응에 따라 응력 완화를 발현하는 것이다. 공중합체(B)의 기능은, 고 Tg, 저 분자량 형태이므로, 완만한 환경 변화에 따른 완만한 기재의 신축 운동에 추종하는 엔트로피 탄성을 발현하는 것이다. 가교제(C)는 양측의 공중합체와 가교에 따른 경화 반응에 더해, 자기 반응에 따른 단단한 구성을 발현하기 때문에 기재의 급격한 신축 운동을 억제하는 에너지 탄성을 발현하는 것이다. 이들의 가교에 따른 경화 도막은 각각의 특징을 독립적으로 발현한 상호 침투 그물 구조(IPN: Interpenetrating polymer network)를 형성하고, 미시적으로 다층 구조를 형성하고 있어, 공중합체(A), 공중합체(B) 및 가교제(C)의 비율을 변경함으로써 각 점탄성적 거동의 제어가 가능하고, 사용 환경의 변경이나 각종 기재의 적용성 등 광범위하게 응용이 가능하다.
- [0168] 기타 첨가제로, 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물에, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 실란 커플링제, 점착 부여제, 레벨링제, 인계나 페놀계의 산화 방지제, 자외선 안정제, 금속 불활성화제, 발화 지연제, 가소제, 유기·무기 안료 등 여러 가지 첨가제를 배합할 수 있다.
- [0169] 태양 전지 보호 시트를 구성하는 필름으로 금속층(금속박, 금속판 등)을 이용하는 경우, 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물의 금속 접착성을 향상시키기 위해서, 인산계 화합물, 예를 들면, 인산, 메타인산, 피로인산, 아인산이나 그의 에스테르 등을 첨가할 수 있다.
- [0170] 또, 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물은, 태양 전지 보호 시트 제조용 접착제로 바람직하게 이용되는 외에, 도공 후 100℃ 이상의 고온에서 30분 이상 열 압착시키는 태양 전지 적층 시트용 앵커 코트제로도 사용할 수 있다. 그 경우, 도공 후의 끈적임을 없애기 위해, 탈크, 규조토, 탄산칼슘, 장식류, 석영류 등의 광물 실리카와 PMMA(2-메틸-2-프로펜산메틸)의 안티 블로킹제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0171] 기타, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 시트 접착용 수지 조성물용으로 공지의 첨가제를 제한 없이 배합할 수 있다. 예를 들어 라미네이트 외관을 향상시킬 목적으로 공지의 레벨링제 또는 소화제를 시트 접착용 수지 조성물에 배합할 수도 있다.
- [0172] 레벨링제로는, 예를 들면, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 폴리에스테르 변성 폴리디메틸실록산, 아랄킬 변성 폴리메틸알킬실록산, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸실록산, 폴리에테르 변성 폴리메틸알킬실록산, (2-메틸)프로펜산 알킬에스테르 공중합물, 레시틴, 또는 이들의 혼합물 등 공지의 것을 들 수 있다.
- [0173] 소포제로는, 실리콘 수지, 알킬에테닐에테르와 (2-메틸)프로펜산 알킬에스테르 공중합물, 또는 이들의 혼합물 등 공지의 것을 들 수 있다. 레벨링제, 소화제를 첨가할 경우 각각 독립적으로, 1개의 화합물을 사용해도 좋고 2종 이상을 임의로 조합해서 사용해도 좋다.
- [0174] 또, 본 발명에 사용되는 공지의 첨가제로서, 태양 등의 자외선이나 열에 의한 시트 접착용 수지 조성물의 시간 경과에 따른 열화 황변을 더욱 억제할 목적으로 공지의 인계와 페놀계의 산화 방지제, 자외선 안정제, 금속 불활성화제를 시트 접착용 수지 조성물에 배합할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 임의로 조합해서 사용해도 좋다. 본 발명에 사용되는 인계와 페놀계의 산화 방지제, 자외선 안정제, 금속 불활성화제는 공중합체(A)의 고형분 100중량부에 대해 0.05~20중량부의 범위가 바람직하고 더욱 바람직하게는 0.1~10중량부이다. 첨가량이 0.05중량부 미만이면, 충분한 열화 황변 억제 효과가 얻어지지 않을 우려가 있고, 20중량부보다 많으면 시트 접착용 수지 조성물의 접착력을 크게 악화시킬 수 있다.
- [0175] 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물의 비휘발분(이하, 고형분이라고도 칭함)은 10~50중량%의 범위가 바람직하다. 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물은 위에 예시한 바와 같은 용제를 이용하여 고형분의 조정을 할 수 있다.
- [0176] 시트 접착용 수지 조성물에 사용되는 용제로는 에탄산 에틸, 에탄산 부틸, 2-에톡시 에탄올 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 2-프로판, 2-부탄, 4-메틸-2-펜탄, 2,4-펜타디온 등의 케톤계 용매; 메틸벤젠, 1,2-디메틸 벤젠 등의 방향족 계열 용매; 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 클로라이드 등의 할로겐화 탄화 수소류; 디메틸 포름아미드 등 아미드계 용매 등을 들 수 있다. 사용하는 용제는 1종류의 용제를 사용해도 좋고 2종 이상을 임의로 조합해서 사용해도 좋다.

- [0177] 다음으로, 시트 접착용 수지 조성물을 이용하여 이루어지는 적층체에 대해서 설명한다.
- [0178] 본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물을 이용하여 대표적인 적층체인 다층 필름을 만들려면 일반적으로 이용되고 있는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면 한쪽 필름의 한쪽 면에 콤팩터나 드라이 라미네이터에 의해 시트 접착용 수지 조성물을 도포하고, 필요 시 용제를 휘산시킨 뒤, 다른 쪽의 라미네이트시키는 필름을 붙이고, 상온이나 가온 하에서 경화 반응시켜 접착시키면 된다. 필름에 도포되는 시트 접착용 수지 조성물은 1~50g/m² 정도인 것이 바람직하다. 3층 이상의 다층으로 구성할 때에는 각층의 필름 간을 합쳐 접착할 때의 전부 또는 일부에 본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물을 사용할 수 있다.
- [0179] 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물은 시트 접착용 수지 조성물을 필름에 도포하고 건조 후, 필름을 적층하고, 그 적층체를 20~60℃에서 수일간 양생하는 것으로 제조된다. 양생 공정(암반응 공정)을 함으로써 공중합체(A) 및 공중합체(B)와 가교제(C)의 경화 반응을 진행시키면서 적층 필름과의 상호 작용을 향상시키는 동시에 각 점탄성적 거동의 제어가 가능하다.
- [0180] 다음으로, 본 발명의 적층체에 대해서 설명한다. 본 발명의 적층체는 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물로 이루어진 층을 기재(G)의 한면 또는 양면에 적층 하는 것으로 형성할 수 있다. 기재(G)로는 플라스틱 필름(플라스틱 시트를 포함), 금속박 등을 들 수 있고, 적층체에 요구되는 특성에 따라 적절하게 선택한다.
- [0181] 예를 들면, 후술하는 폴리에스테르계 필름을 이용함으로써 절연성을, 불소계 필름을 이용함으로써 내후성을, 폴리올레핀계 필름과 금속 산화물이나 비금속 무기 산화물이 증착된 플라스틱 필름, 금속박을 이용하는 것으로 수증기 차단성을 부여할 수 있는 등을 들 수 있다.
- [0182] 플라스틱 필름으로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르계 수지 필름; 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리덴, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리에틸렌테트라플루오로에틸렌, 테플론, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불소계 수지 필름; 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)이나 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 등의 폴리에틸렌 수지 필름, 폴리프로필렌계 수지 필름 등 폴리올레핀계 필름; 폴리염화 비닐계 수지 필름, 폴리 카보네이트계 수지 필름, 폴리 숄론계 수지 필름, 폴리(2-메틸)프로펜산계 수지 필름 등을 들 수 있다.
- [0183] 위의 플라스틱 필름은 표면이 코로나 방전, 플라즈마 처리, 프레임 처리 등의 물리적 처리와 필름 표면을 산이나 알칼리 등에서 개선하는 화학적 처리, 필름 표면에 미세한 요철을 만들고 기재 표면적을 높인 필름 등, 시트 접착용 수지 조성물에 대해서, 이(易) 접착 처리되어 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0184] 금속 산화물이나 비금속 무기 산화물이 증착된 플라스틱 필름으로는 가령, 규소, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 칼륨, 주석, 나트륨, 붕소, 티타늄, 납, 지르코늄, 이트륨 등의 산화물이 상기 플라스틱 필름에 증착되어 있는 것을 들 수 있다. 증착에 사용되는 플라스틱 필름은 폴리 에틸렌 테레프탈레이트(PET)가 알맞게 이용된다.
- [0185] 금속박으로서는 알루미늄박과 동박을 들 수 있다.
- [0186] 상기 적층하는 필름에 관해서는, 의장성을 향상하거나 빛 반사율을 향상시켜 태양 전지의 변환 효율 향상 등의 목적으로, 검은색이나 흰색 등으로 착색된 것도 쓸 수 있다.
- [0187] 적층체를 복합 구성으로 하는 때에는, 본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물의 뛰어난 접착력을 발현시키는 방법으로서, 예컨대 폴리에스테르계 수지 필름이나 불소계 수지 필름의 이(易) 접착 처리가 이루어지지 않은 면과 폴리프로필렌 등의 올레핀 기재 등의 접착시키기 매우 어려운 필름 면에 도공하는 것으로, 가열 및 용제 제거 공정에서 기재에 대한 상호 작용을 높일 수 있어 더 바람직하게 사용된다.
- [0188] 다음에, 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물로 이루어진 층을 기재(G)의 한 면 또는 양면으로 적층한 적층체를 이용하는 태양 전지 보호 시트 및 그 제조 방법에 대해서 설명한다. 태양 전지 보호 시트 제조 방법과 구성은 배경 기술에서 설명한 대로, 내열성, 내후성, 수증기 투과성, 전기 절연성 등의 목적과 요구에 대응하여 다양한 제조 방법과 구성을 채용할 수 있다.
- [0189] 이 가운데서도, 태양 전지 모듈로서 사용할 때의 내후성, 수증기 투과성, 전기 절연성, 기계 특성, 실장 작업성 등의 성능을 충족하기 위해 위 예시한 필름 중에서도, 온도에 대한 내성을 가진 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르계 수지 필름, 폴리카보네이트계 수지 필름과 태양 전지 셀의 물의 영향에 의한 출력 저하를 방지하기 위해서 폴리올레핀계 필름이나, 수증기 차단성을 가진 금속 산화물이나 비금속 무기 산화물이 증착된 플라스틱 필름 또는 알루미늄박 등 금속박과 빛 열화에 의한 외관 불량

발생을 방지하기 위해서 내후성이 좋은 폴리올레핀계 필름, 불소계 수지 필름이 적층되어 이루어지는 태양 전지 보호 시트가 바람직하다.

[0190] 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물은 뛰어난 내후 황변성을 가지고 높은 투명성을 가진 것을 특징으로 한다. 본 발명의 태양 전지 보호 시트는, 수광면 측의 보호 시트로 사용해도, 광선 투과성을 악화시킬 수 없고, 뛰어난 발전 효율을 발휘시킬 수 있다. 그래서 표면 보호 시트 및 이면 보호 시트로 이용하는 것이 가능하다.

[0191] [실시 예]

[0192] 이하, 실시 예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시 예 중 부는 고휘 환산 시의 중량부를, %는 중량%이다.

[0193] 제조예 1(합성 예 A-1)

[0194] <공중합체(A)의 제조>

[0195] 중합 장치, 교반기 온도계, 환류 냉각기, 적하 장치, 질소 도입 관을 갖춘 중합 장치의 중합조 및 적하 장치에, 하기 단량체, 카르복실기, 아미노기, 및 아미드기로 구성된 군에서 선택되는 작용기를 가지는 α , β -불포화 화합물(m-1), α , β -불포화 화합물(m-3), 중합 개시제 및 용제를 각각 다음의 비율로 넣었다.

[0196] [중합조]

[0197] 에탄산 에틸: 100부

[0198] [적하 장치]

[0199] 2-메틸-2-프로펜산(m-1-2): 9부

[0200] 프로펜산 2-에틸 헥실(m-3-4): 86부

[0201] 2-메틸-2-프로펜산 메틸(m-3-6): 5부

[0202] 에탄산 에틸: 51.8부

[0203] 2,2'-아조비스이소부티로니트릴: 1.2부

[0204] 중합 조 내의 공기를 질소 가스로 치환한 뒤, 섞으며 질소 분위기 아래에서, 에탄산 에틸의 환류 온도인 78℃에서, 적하 장치에서 상기 혼합물 적하를 시작했다. 2시간 동안 적하한 뒤 더욱 섞으면서 6시간 숙성 후 냉각을 행하고, 공중합체(A-1)를 포함한 수지 용액을 얻었다. 이 용액은 무색 투명으로 비휘발 분 40.3중량%이며, 상기 공중합체(A-1)는 후술의 측정 방법에 따른 중량 평균 분자량 82000, 분자량 분포는 2.3이었다. 또, 계산 Tg는 -35.2℃이었다.

[0205] 제조예 2~11(합성 예 A-2~11)

[0206] 표 1에 기재한 원료와 양을 이용한 이외는 합성 예 1과 마찬가지로 합성하고 공중합체(A-2)~(A-11)수지 용액을 얻었다.

표 1

[0207]

	시료명	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9	제조예 10	제조예 11
공중합체 (A)	수지 No	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
(m-1)	(m-1-1)			1.2					1.2	1.2	4.0	7.0
	(m-1-2)	9.0										
	(m-1-3)		4.0		2.0							
	(m-1-4)					4.0						
	(m-1-5)						8.0					
	(m-1-6)							5.0				

(m-3)	(m-3-2)		71.0		80.0							
	(m-3-3)		25.0	72.0		73.0	52.0	48.0	80.0	72.8	68.0	70.0
	(m-3-4)	86.0										
	(m-3-6)	5.0		26.8	18.0	23.0		42.0	18.8	26.0	28.0	23.0
	(m-3-7)						40.0					
	(m-3-11)							5.0				
중합 개시제	중합 개시제 1	1.2	0.05				0.7	2				
	중합 개시제 2			2	3	2.5			1.8	4	1.9	2
용제	용제 1	151.8	233.5	153.0	154.5	153.8	151.1	153.0	152.7	156.0	152.9	153.0
합성 결과	비휘발분	40.3	30.5	40.4	40.6	40.2	40.1	40.6	40.4	40.4	40.0	39.9
	중량평균 분자량	82000	810000	213000	180000	205000	63000	86000	280000	96000	210000	234000
	분자량 분포	2.3	3.2	4.6	5.2	4.54	2.8	3.4	4.8	2.8	4.1	4.9
	계산Tg	-35.2	-25.1	-19.5	-4.5	-19.6	8.4	7.9	-28.5	4.8	-15.6	-18.7

[0208] 표 1중의 약호는 이하와 같다.

[0209] 「카르복실기, 아미드기, 카르보닐기 및 N-알콕시알킬기로 구성된 군에서 선택될 일종 이상의 작용기를 가진 α , β -불포화 화합물(m-1)」:

[0210] (m-1-1) 프로펜산,

[0211] (m-1-2) 2-메틸-2-프로펜산,

[0212] (m-1-3) 2-메틸렌 숙신산,

[0213] (m-1-4) 2-프로펜 아미드,

[0214] (m-1-5) 2-메틸-2-프로펜산 2-(1,3-디옥소부톡시)에틸,

[0215] (m-1-6) N-메톡시 메틸-2-프로펜 아마이드;

[0216] 「기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3)(단 (m-1) 및 (m-2)제외)」:

[0217] (m-3-2) 프로펜산 에틸,

[0218] (m-3-3) 프로펜산 n-부틸,

[0219] (m-3-4) 프로펜산 2-에틸 헥실,

[0220] (m-3-5) 프로펜산 이소옥틸,

[0221] (m-3-6) 2-메틸-2-프로펜산 메틸,

[0222] (m-3-7) 2-메틸-2-프로펜산 에틸,

[0223] (m-3-11) 2-프로펜 니트릴,

[0224] (m-3-12) 2-메틸-2-프로펜산 N, N-디메틸 아미노 에틸.

[0225] (중합 개시제 1) 2,2'-아조비스(2-메틸 프로 피오 니트릴)

[0226] (중합 개시제 2) tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트

[0227] (용제 1) 에탄산 에틸.

[0228] 제조예 12~20(합성 예 B-1~9)

[0229] 표 2에 기재한 원료와 양을 이용한 이외는 제조예 1과 마찬가지로 합성하고 공중합체(B-1)~(B-9) 수치 용액을 얻었다.

표 2

[0230]

	시료명	제조예 1 2	제조예 1 3	제조예 1 4	제조예 1 5	제조예 1 6	제조예 1 7	제조예 1 8	제조예 1 9	제조예 2 0
공중합체 (B)	수지 No	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
(m-2)	(m-2-1)	10.0		2.0				3.0	0.1	2.0
	(m-2-2)				0.4	0.1				
	(m-2-3)		8.0							
(m-3)	(m-3-1)	10.0								
	(m-3-2)						34.0			
	(m-3-3)			38.0	30.0				24.0	11.0
	(m-3-4)					35.0				
	(m-3-6)		75.0	60.0	64.6	64.9	63.0	100.0	74.0	87.0
	(m-3-8)	80.0	17.0							
	(m-3-11)				5.0					
중합 개시제	중합 개시제 1	1.4	20	10	4	3.5	10	10	10	10
용제	용제 1	101.4	120	110	104	103.5	110	110	110	110
합성결과	비휘발분	50.3%	49.9%	49.8%	50.1%	50.2%	50.4%	50.5%	49.8%	50.3%
	중량평균 분자량	74000	4800	10900	21000	28000	9800	9300	10800	10300
	분자량 분포	2.5	2.1	2.3	2.5	2.1	2.0	1.8	2.3	1.9
	계산Tg	14.7	67.2	25.2	40.8	31	44.6	104.9	49.4	75.7

[0231] 표 2 중의 약호는 이하와 같다. 또한, 표 1과 마찬가지로의 약호인 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(m-3), 중합 개시제, 용매에 대해서는 생략한다.

[0232] 활성 수소기를 갖는 α , β -불포화 화합물(m-2)(단(m-1)인 것을 제외):

[0233] (m-2-1) 프로펜산 2-히드록시에틸,

[0234] (m-2-2) 2-메틸-2-프로펜산 2-히드록시에틸,

[0235] (m-2-3) 프로펜산 4-히드록시 부틸,

[0236] 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(단 (m-1), (m-2)인 것을 제외):

[0237] (m-3-1) 프로펜산 메틸,

[0238] (m-3-8) 2-메틸-2-프로펜산 부틸.

[0239] 제조예 21~30

[0240] 표 3에 기재한 원료와 양을 이용한 이외는 제조예 1과 마찬가지로 합성하고 공중합체(H-1)~(H-10)의 수치 용액을 얻었다.

표 3

[0241]

	시료명	제조예 2 1	제조예 2 2	제조예 2 3	제조예 2 4	제조예 2 5	제조예 2 6	제조예 2 7	제조예 2 8	제조 예 2 9	제조예 3 0
	수지 개요	비교 A-1	비교 A-2	비교A-3	비교 A-4	비교 B-1	비교 B-2	비교 B-3	비교 B-4	비교 H-1	비교 H-2
	수지 No	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10

(m-1)	(m-1-1)	7.0		5.0							
	(m-1-2)		2.0								
(m-2)	(m-2-1)					1.5					
	(m-2-2)						4.0		10.0	4.0	
(m-3)	(m-3-3)		98.0		75.0			20.0	10.0	5.0	
	(m-3-4)			33.0							81.0
	(m-3-5)	93.0									
	(m-3-6)				25.0	70.0			70.0		3.0
	(m-3-7)			62.0		25.0					
	(m-3-8)							76.0	20.0		
	(m-3-9)									85.0	12.0
	(m-3-10)						98.5				
	(m-3-12)				5.0						
중합 개시제	중합 개시제 1	0.13	0.1		0.02	0.3	10	2.6	10	0.1	1
	중합 개시제 2			1							
용제	용제 1	150.2	150.2	151.5	233.4	150.5	110.0	102.6	110.0	100.1	101.0
합성 결과	비휘발분	39.9%	40.2%	40.3%	29.8%	40.2%	50.2%	50.0%	50.1%	50.3%	50.4%
	중량평균 분자량	450000	480000	240000	830000	210000	12000	45000	11000	119000	48000
	분자량 분포	3.2	3	4.6	3.6	2.4	2.6	2.1	2.3	2.5	2.1
	계산Tg (°C)	-48.7	-45.9	15.6	-22.7	74.6	116.9	4.4	24.4	56.6	-34.2

- [0242] 표 3 중의 약호는 이하대호이다. 또한, 표 1, 표 2와 같은 약호는 생략한다.
- [0243] 기타 공중합 가능한 α , β -불포화 화합물(단 (m-1), (m-2)인 것을 제외):
- [0244] (m-3-9) 2-메틸-2-프로펜산 시클로 헥실,
- [0245] (m-3-10) 2-프로펜산 디시클로펜테닐.
- [0246] <수평균 분자량, 중량평균 분자량, 분자량 분포의 측정>
- [0247] 각 제조예 및 각 비교 제조예로 얻어진 각 공중합체의 분자량 및 분자량 분포는 도소사제의 GPC-8020을 사용하여 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정했다. 시료를 테트라히드로푸란에 용해하고, 테트라히드로푸란을 전개 용제로 속도를 0.6ml/min, 컬럼 온도를 40°C의 조건에서 측정했다. 표준 물질로서 단 분산 분자량의 폴리스티렌을 사용한 분석 곡선을 작성하고 공중합체(A) 및 공중합체(B)의 분자량을 폴리스티렌 환산 수평균 분자량, 중량 평균 분자량을 측정하고 분자량 분포는 중량 평균 분자량/수평균 분자량으로부터 산출했다.
- [0248] (실시 예 1) 합성 예 1에서 얻어진 공중합체(A-1) 25중량부에 대해서, 합성 예 10에서 얻어진 공중합체(B-1) 75중량부를 첨가하여 섞은 뒤 가교제(C)로 (c-1(1) 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트의 프리폴리머 스미카 바이엘 우레탄제 스미졸 E21-1(NCO%: 16.0% 고형분 100%) 13.7중량부, 에폭시 화합물(c-2): N, N, N', N'-테트라글리시딜-m-크실렌 디아민 13.2중량부를 부가했다. 비휘발분 약 30%로 하기 때문에 아세트 산 에틸을 첨가하여 자주 저어 시트 접착용 수지 조성물(S-1)을 얻었다.
- [0249] <포트 라이프의 평가 방법> 얻은 시트 접착용 수지 조성물에 대해서 25°C에서의 점도를 1시간, 4시간, 8시간, 24시간 후까지, B형 점도계(동경계기사제)를 사용하여 20rpm, 2분 동안 회전 조건에서 측정하고, 가사 시간(포트 라이프)을 4단계로 평가했다.
- [0250] aa: 점도 변화가 없다. 24시간까지 점도 상승률이 2배 미만. 매우 양호함.
- [0251] a: 약간 점도 상승이 인정되고, 4시간 미만인정되고, 8시간까지 점도 상승률이 2배 미만. 양호함.
- [0252] b: 급격한 점도 상승이 인정되고, 점도 상승률이 2배 이상. 실용상 문제 있음.
- [0253] c: 첨가 1시간에서 점도 상승률이 2배 이상. 실용상 문제 있음.

- [0254] 실시 예 1에서 8시간에서 점도 상승률은 1.3배, 24시간의 점도 상승률은 2.4배이며, 양호하였다.
- [0255] <적층체의 형성 방법> 폴리에스테르 필름(도레이사 제품, 루미라-X-10S, 두께 50 μ m)의 코로나 처리된 면(이하 「코로나 처리된 면」을 「코로나 처리+필름 이름」으로 표기한다)에 시트 접착용 수지 조성물을 건조 도포량: 5~7g/m²이 되는 양으로 드라이라미네이터에 의해서 시트 접착용 수지 조성물(S-1)을 도포했다. 그리고 건조 오븐에서, 용제를 휘발시킨 뒤 코로나 처리 폴리에스테르 필름에 라미네이트한 뒤, 50℃에서 96시간 양생시킴으로써 적층체 1을 얻었다.
- [0256] 같은 방법으로, 적층체 2[코로나 처리 폴리에스테르 필름/시트 접착용 수지 조성물층/JIS1N30 연질 알루미늄 박], 적층체 3[코로나 처리 폴리에스테르 필름/시트 접착용 수지 조성물층, 이산화 규소 증착 PET계열 필름(미즈비시수지사 제품, 상품명: 테크베리어)], 적층체 4[폴리에스테르계 필름(도레이사 제품, 루미라-X-10S, 두께 50 μ m의 미처리면)/시트 접착용 수지 조성물층/ETFE(에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체)계 필름(아사히글래스사 제품: FluonETFE 필름, 두께 25 μ m)], 적층체 5[코로나 처리 폴리에스테르계 필름/시트 접착용 수지 조성물층/코로나 처리 LLDPE계열 필름(후타무라가카쿠사 제품 LL-XUM N#30)], 적층체 6[ETFE(에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체)계 필름(아사히글래스사 제품: FluonETFE 필름, 두께 25 μ m)/시트 접착용 수지 조성물층, 이산화 규소 증착 PET계열 필름(미즈비시수지사 제품, 상품명: 테크베리어)]을 형성시키고 이하의 평가했다.
- [0257] <도공성 평가 방법> 얻은 적층체 1의 양생 후의 상태에 대해서 눈으로 관찰하고 3단계로 평가했다.
- [0258] a: 평활한 도공면을 얻었다. 매우 양호함.
- [0259] b: 도공면의 단부에 약간의 튀어나옴과 발포가 인정되지만, 양호함.
- [0260] c: 도공면에 튀어나옴, 발포, 백탁, 줄이 생기는 것이 인정되어 실용상 문제 있음.
- [0261] 실시 예 1은 평활한 도공면이 얻어져 매우 양호하였다.
- [0262] <양생 전의 박리 강도 시험> 양생 전의 적층체 1을 200mm×15mm 크기로 절단하고 25℃, 습도 65%의 환경하에서 6시간 정치 후, ASTM-D1876-61의 시험 법에 준하여 인장 시험기를 이용하여 25℃, 습도 65%의 환경하에서, 하중 속도 100mm/분으로 180° 박리 시험을 치르고, 4단계로 평가했다.
- [0263] aa: 박리 강도가 2N/15mm 이상. 접착성이 매우 우수함.
- [0264] a: 박리 강도 1N/15mm 이상 2N/15mm 미만. 접착성이 우수함.
- [0265] b: 박리 강도 0.1N/15mm 이상 1N/15mm 미만. 실용상 문제 있음.
- [0266] c: 박리 강도가 0.1N/15mm 미만. 감을 때에 벗겨지는 발생하여 실용상 문제 있음.
- [0267] 실시 예 1은 박리 강도가 1.5N/15mm로 접착성이 뛰어났다.
- [0268] <양생 후의 박리 강도 시험> 양생 후 위 적층체 1~5를 각각 200mm×15mm 크기로 절단하고 25℃, 습도 65%의 환경하에서 6시간 정치 후, ASTM-D1876-61의 시험 법에 준하여 인장 시험기를 이용하여 25℃, 습도 65%의 환경하에서, 하중 속도 100mm/분으로 180° 박리 시험을 치르고, 4단계로 평가했다.
- [0269] aa: 박리 강도가 8N/15mm 이상. 접착성이 매우 우수함.
- [0270] a: 박리 강도 5N/15mm 이상 8N/15mm 미만. 접착성이 우수함.
- [0271] b: 박리 강도 3N/15mm 이상 5N/15mm 미만. 접착성이 다소 부족하고 실용상 문제 있음.
- [0272] c: 박리 강도가 3N/15mm 미만. 접착성 불량으로 실용상 문제 있음.
- [0273] 실시 예 1은 표 3에 나타난 대로이지만, 접착성이 뛰어나다는 결과였다.
- [0274] <내습열성 시험 후의 박리 강도 시험> 양생 후 위 적층체 1,4,5를 각각 200mm×15mm 크기로 절단하고 85℃, 습도 85%의 환경하에서 1000시간, 3000시간 정치했다. 그 뒤 25℃, 습도 65%의 환경하에서 6시간 정치 후, ASTM-D1876-61의 시험 법에 준하여 인장 시험기를 이용하여 25℃, 습도 65%의 환경하에서, 하중 속도 100mm/분으로 180° 박리 시험을 실시했다.
- [0275] aa: 박리 강도가 8N/15mm 이상, 또는 기재 파괴. 접착성이 매우 우수함.
- [0276] a: 박리 강도 5N/15mm 이상 8N/15mm 미만. 접착성이 우수함.

- [0277] b: 박리 강도 3N/15mm 이상 5N/15mm 미만. 접착성이 다소 부족하여 실용상 문제 있음. 다만, 습열 3000시간 시험은 과잉 평가이기 때문에 b 평가에서도 실용 가능하다고 판단했다.
- [0278] c: 박리 강도가 3N/15mm 미만. 접착성 불량으로 실용상 문제 있음.
- [0279] 실시 예 1은 표 4에 나타난 대로이지만, 적층체 5에서는 박리 강도가 5.6N/15mm로 접착성이 좋으며, 내습성시험에 뛰어나다는 결과였다.
- [0280] <내후황변성 시험> UV조사에 의한 황변성의 평가
- [0281] 필름 적층체 5의 LLDPE필름 측을 조사면으로 하여, UV조사 시험기(이와사키 전기사 제품 아이 슈퍼 UV측정기 W13(상품명))에 세팅하고 조도 100W/m², 60℃, 50%RH의 조건하에서 72시간의 조사를 행했다. 색차계에서 조사 전후의 색 차(Δb 값)를 측정하고 황변도를 평가했다. 평가 기준은 다음과 같다.
- [0282] aa: Δb 값이 3 미만. 내후황변성이 매우 우수함.
- [0283] a: Δb 값이 3 이상 6 미만 내후황변성이 우수함.
- [0284] b: Δb 값이 6 이상 10 미만 내후황변성이 약간 부족, 실용상 문제 있음.
- [0285] c: Δb 값이 10 이상. 분명한 황변. 실용상 문제 있음.
- [0286] 실시 예 1은 표 3에 나타난 대로이지만, Δb 값이 5.1로 내후황변성이 우수한 것으로 나타났다.
- [0287] <내후성 시험 후 외관> 상기 내후응변성 시험의 UV조사 시험 후의 적층체 5의 외관에 대해서, 눈으로 관찰하고 3단계로 평가했다.
- [0288] a: 필름과 시트 접착용 수지 조성물 사이에서 뜨고 벗겨지는 현상이 발생하지 않고 적층체의 투명성도 유지하고 있다.
- [0289] b: 필름과 시트 접착용 수지 조성물 사이에서 뜨고 벗겨지는 현상은 발생하지 않았지만, 적층체의 투명성이 저하되어 있음. 실용상 문제 있음.
- [0290] c: 필름과 시트 접착용 수지 조성물 사이에서 들뜸이 발생하고 있음. 실용상 문제 있음.
- [0291] 실시 예 1은 들뜸 현상이 나타나지 않고, 투명성도 유지하고 있어 양호하다.
- [0292] (실시 예 2~19) 표 4,5에 기재한 원료와 양을 이용한 이외는 실시 예 1과 마찬가지로 시트 접착용 수지 조성물 (S-2)~(S-19)를 얻었다. 실시예 1과 같은 평가를 실시한 결과를 나타낸다.

표 4

[0293]

	시료명	실시예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
수지(A)	수지No	AA-1	AA-2	AA-3	AA-4	AA-5	AA-6	AA-7	AA-8	AA-9
	첨가 중량부	25	40	50	85	60	65	96	35	75
수지(B)	수지No	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
	첨가 중량부	75	60	50	15	40	35	4	65	25
가교제(C)	c-1 (1))	13.7			7.0					
	c-1 (2))		21.0			0.8				
	c-1-1-1			10.9						
	c-1-1-2						6.4		13.1	3.2
	c-1-2-1							14.0		
	c-2	13.2								
포트 라이프		a	a	a a	a	a a	a a	a a	a a	a a
도공성평가	묵시	b	a	a a	a	a	b	a	a	b
양생전 박리강도	적층체1	a	a	a a	a	a a	a a	a	a	a a

양생후 박리강도	적층체1	a	a a	a a	a a	a	a a	a	a a	a a
	실측치(N)	5	12	13	15	7	10	7	12	12
	적층체2	a	a	a	a	a a	a a	a	a	a
	적층체3	a	a	a a	a	a	a	a	a	a
	적층체4	a	a	a a	a a	a	a a	a	a a	a a
	실측치(N)	6	7	9	9	7	8	7	8	8
	적층체5	a	a	a a	a	a a	a a	a	a a	a a
적층체6	a	a	a a	a	a	a a	a	a a	a a	
습열시험 1000 h 후 박리강도	적층체1	a	a a	a a	a a	a a	a a	a	a a	a a
	적층체4	a	a	a a	a	a	a a	a	a	a
	실측치(N)	5	7	8	7	6	8	6	7	7
	적층체5	a	a	a a	a	a	a a	a	a a	a
습열시험 3000 h 후 박리강도	적층체1	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a
	적층체4	a	a	a a	a	a	a	a	a	a
	적층체5	a	a	a a	a	a	a a	a	a	a
내후황변성 시험	적층체4	a	a	a a	a	a	a a	a a	a a	a a
내후성시험 후 외관	적층체4	a	a	a	a	a	a	a	a	a

표 5

[0294]

	시료명	실시예										
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
		S-10	S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19	
수지 (A)	수지No	A-8	A-3	A-9	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-10	A-11
	첨가 증량부	50	50	50	50	50	90	75	60	50	50	
수지(B)	수지No	B-3	B-3	B-3	B-8	B-9	B-8	B-8	B-8	B-8	B-8	B-8
	첨가 증량부	50	50	50	50	50	10	25	40	50	50	
가교제(C)	c-1-1-1						8.0	6.1	4.3			
	c-1-1-2	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9				4.9	4.9	
포트 라이프		a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a	
도공성평가	목시	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	
양생전 박리력	적층체1	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	
양생후 박리력	적층체1	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	
	실측치(N)	8	15	15	박리 불가	16	7	11	박리 불가	박리 불가	박리 불가	
	적층체2	a a	a a	a a	a a	a a	a	a a	a a	a a	a a	
	적층체3	a a	a a	a a	a a	a a	a	a a	a a	a a	a a	
	적층체4	a a	a a	a	a a	a a	a	a a	a a	a a	a a	
	실측치(N)	8	9	7	10	10	7	8	10	10	8	
적층체5	a a	a a	a a	a a	a a	a	a	a a	a a	a a		
적층체6	a	a a	a	a a	a a	a	a	a a	a a	a a		

습열시험 1000 h 후 박리력	적층체1	a a	a a	a a	a a	a a	a	a	a a	a a	a a
	적층체4	a	a a	a	a a	a a	a	a	a a	a a	a a
	실측치(N)	7	9	6	10	10	6	6	10	10	9
	적층체5	a a	a a	a a	a a	a a	a	a	a a	a a	a a
습열시험 3000 h 후 박리력	적층체1	a a	a a	a a	a a	a a	a	a	a a	a	a
	적층체4	a	a	a	a a	a a	a	a	a a	a	a
	적층체5	a a	a a	a a	a a	a a	a	a	a a	a	b
내후성 시험	적층체4	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a	a a
내후성시험 후 외관	적층체4	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

[0295]

표 4,5 중의 약호는 이하와 같다.

[0296]

[가교제(C)] 폴리이소시아네이트(c-1):

[0297]

(c-1(1)) 폴리 메틸렌 폴리 페닐이소시아네이트의 프리폴리머 스미카 바이엘 우레탄사 제품 스미줄 E21-1(NCO%: 16.0% 고형분 100%),

[0298]

(c-1(2)) 트릴렌 디이소시아네이트와 2-(히드록시메틸)-2-에틸 프로판-1,3-디올의 어덕트체 스미카 바이엘 우레탄사 제품 테스 모듈 L-75(NCO%: 13.0% 고형분 75%),

[0299]

지방족 폴리이소시아네이트(c-1-1):

[0300]

(c-1-1-1) 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-(히드록시메틸)-2-에틸 프로판-1,3-디올의 어덕트체 스미카 바이엘 우레탄사 제품 스미줄 HT(NCO%: 13.0%고형분 75%),

[0301]

(c-1-1-2) 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 3합체 스미카 바이엘 우레탄사 제품 스미줄 N3300(NCO%: 21.8% 고형분 100%)

[0302]

지환족 폴리이소시아네이트 화합물(c-1-2):

[0303]

(c-1-2-1)이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 3합체 Perstorp사 제품 TOLONATE® IDT 70 B(NCO%: 12.3% 고형분 70%)

[0304]

에폭시 화합물(c-2): N, N, N', N'-테트라글리시딜-m-크실렌 디아민, 비스 아마이드 가교제(c-3): 1,1'-(1,3-페닐렌디카르보닐)-비스-(2-메틸 아지리딘)

[0305]

(비교 예 1)~(비교 예 12) 표 6에 기재한 원료와 양을 이용한 이외는 실시 예 1과 마찬가지로 시트 접착용 수지 조성물(비교-1)~(비교-12)를 얻었다. 실시 예 1과 같은 평가를 실시한 결과를 나타내었다. 또한 비교 예 4는 특허 문헌 4의 특허 4824544호, 비교 예 11은 특허 문헌 7의 일본특허공개 2010-263193호 공보, 비교 예 12는 특허 문헌 8의 일본특허공개 2012-142349호 공보의 실시 예에 해당한다.

표 6

[0306]

시료명	비교예												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	비교-1	비교-2	비교-3	비교-4	비교-5	비교-6	비교-7	비교-8	비교-9	비교-10	비교-11	비교-12	
수지(A)	수지No	A-1	A-3	없음	H-1	H-2	H-2	H-3	A-3	A-3	H-4	H-9 100	H-10 100
	첨가 중량부	100	100		85	40	60	50	70	80	80		
수지(B)	수지No	없음	없음	B-1	H-5	H-6	B-2	H-8	H-7	H-6	H-8		

	첨가 증량부			100	15	60	40	50	30	20	20		
가교제 (C)	c-1(1)			22.6									
	c-1-1-1	25.3						16.2					
	c-1-1-2		6.4			6.6			9.2	4.6		15.0	10.3
	c-1-2-1						12.3						
	c-3				0.1								
첨가제	화합물1												0.6
	화합물2												0.2
포트 라이프	c	b	a	b	a	a	a	a	a	a	a a	a a	a
도공성 평가	목시	c	a	a	a	c	a	b	a	c	a a	a	a
양생전 박리강도	적층체1	도공 불가	b	c	b	a	b	c	a	b	a	c	a
양생후 박리강도	적층체1		b	붙여 맞추기 불가	a	b	a	c	b	a	c	b	a
	실측치 (N)		4		5	3	6	2	5	6	2	3	7
	적층체2		b		c	c	b	c	b	b	c	c	a
	적층체3		b		b	b	b	c	b	b	c	c	a
	적층체4		b		b	c	a	c	b	b	c	b	b
	실측치 (N)		4		4	1	7	2	3	5	2	3	4
	적층체5		b		a	c	a	c	b	a	c	b	b
	적층체6		b		b	c	b	c	c	b	c	b	b
습열시험 1000 h 후 박리강도	적층체1		b	b	c	c	c	b	b	c	c	c	
	적층체4		b	b	c	b	c	c	b	c	c	b	
	실측치 (N)		3	3	2	3	1	2	4	2	1	3	
	적층체5		b	b	c	a	c	c	b	c	c	c	
습열시험 3000 h 후 박리강도	적층체1		b	c	c	c	c	c	b	c	c	c	
	적층체4		b	c	c	c	c	c	b	c	c	c	
	적층체5	b	c	c	c	c	c	b	c	c	c		
내후 황변성 시험	적층체4	a	a	b	a	a	b	c	b	a a	a a		
내후성 시험후 외관	적층체4	a	b	b	a	a	b	b	b	a	a		

[0307] 표 6중의 약호는 표 3,4와 마찬가지로인데, 첨가제에 대해서는 다음과 같다.

[0308] 화합물 1: 2[4-(옥틸-2-메틸에타노에이트)옥시-2-히드록시페닐]-4,6-[비스(2,4-디메틸 페닐)]-1,3,5-트리아진

[0309] 화합물 2: 1,3,5-트리 메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤질)벤젠

[0310] 표 3에 나타낸 바와 같이, 실시 예의 시트 접착용 수지 조성물은 양생 전의 박리 강도 및 양생 후의 박리 강도, 내습열성 시험 후의 박리 강도가 뛰어나며 장기간에 걸친 접착 강도를 유지할 수 있는 것으로 나타났다. 이는 수지 Tg가 다른 수지를 혼합함으로써 양생 전의 접착이나 양생시의 기재에 대한 습윤성을 저 유리 전이점의 공중합체(A)에 의해 향상시키고, 도막의 응집력을 고 유리 전이점의 공중합체(B)에 의한 엔트로피 탄성과 가교제(C)에 의한 에너지 탄성의 발현에 의해 발현시키고 더욱 공중합체(A) 및 (B)와 가교제(C)를 가교에 따른 경화 반응함으로써 IPN구조의 형성으로 습윤과 응집을 높이고 균형을 도모하는 것이 이루어진 것으로 추측한다. 습열 시험에서도 비교 예에서는 양생 후 접착력 저하가 심각한 것에 비해 실시 예에서는 높은 접착력이 유지하면서

도막 전체에서 유리 전이 온도 분포를 갖는 것으로, 응력 완화성이 높아 내습열성이 향상하고 있다고 생각되며, 실시 예의 시트 접착용 수지 조성물은 야외용도 전용의 장기 내습열성이 우수하다고 생각된다.

- [0311] 또 JIS C 8917(결정계 태양 전지 모듈의 환경 시험 방법 및 내구 시험 방법)에는 85℃, 습도 85% 하에서 1000시간 견디는 것이라는 내습성 시험 B-2가 규정되어 있으며, 특히 가속한 시험 방법으로 끝낸다. 본 실시 예에서는 1000시간을 넘어 3000시간의 장기간에 걸쳐서, 접착 강도를 유지할 수 있는 것이 제시되어, 본 발명의 시트 접착용 수지 조성물은 충분한 장기 내습열성을 가지고 있다.
- [0312] 본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물은 건조물 등 야외 산업 용도용 다층 적층재(방호벽 자재, 외벽재, 지붕 자재, 태양 전지 패널재(태양 전지 보호 시트), 창문재, 옥외 마루재, 증명 보호재, 자동차 부품 등)용 시트 접착용 수지 조성물로 강한 접착 강도를 제공할 수 있다. 게다가, 옥외 폭로 때 가수 분해 등에 의한 시간 경과적인 접착 강도 저하를 막고, 장기간에 걸쳐서 강한 접착 강도를 유지할 수 있다.
- [0313] 비교 예 1 및 비교 예 2는 공중합체(A)에 공중합체(B)를 첨가하지 못한 사례이며 비교 예 1에서는 산에 의한 이소시아네이트기의 경화 반응 촉진의 영향이 강하고 포트 라이프가 나빠, 도공할 수 없는 결과가 됐다. 비교 예 2에서는 도공할 수 있었지만, 수지의 Tg가 낮은 것이 원인이 되어 응집력이 부족하고 충분한 박리 강도를 얻을 수 없게 됐다.
- [0314] 비교 예 3은 공중합체(B)만 도공을 시도한 예이며, 수지 Tg가 너무 높아 붙일 때 필름이 벗겨지는 현상이 발생하여, 접착이 불가능하게 되었다.
- [0315] 상기 비교 예 1,2,3의 결과로부터 공중합체(A) 및 공중합체(B) 단독으로 도공한 것은 높은 접착 강도를 확보하기 곤란하다.
- [0316] 비교 예 4~6은 공중합체(A)의 유리 전이점이 본 권리 범위보다 낮은 예이다. 공중합체(A)의 유리 전이 온도가 너무 낮으면 응집력 부족이 현저하게 되어, 접착 강도를 얻을 수 없다. 또 비교 예 4는 특허 문헌 4의 실시 예인데 공중합체(B) 중에 활성 수소를 포함하지 않는 점에서 가교에 따른 경화 반응이 진행하지 않고, 도막의 응집력이 낮아지기 때문에 접착 강도를 얻을 수 없게 됐다.
- [0317] 비교 예 7은 공중합체(A)의 유리 전이점이 높은 예이다. 공중합체(A)의 유리 전이점이 높으면 붙일 때의 젖음성이 부족하고, 필름과 도막에 빈틈이 생긴다. 그래서 양생 시에 도막과 필름 간 상호 작용을 높이는 것이 어려워지기 때문에 양생 후의 접착 강도를 얻을 수 없게 됐다.
- [0318] 비교 예 8은 공중합체(B)의 유리 전이점이 낮은 예이다. 공중합체(B)의 유리 전이점이 낮으면 붙일 때 접착 강도는 문제없지만 양생 후의 도막 전체의 응집력이 부족하고 접착 강도를 얻을 수 없는 결과가 되었다.
- [0319] 비교 예 9는 공중합체(B)의 유리 전이점이 높은 예이다. 공중합체(B)의 유리 전이점이 너무 높으면 공중합체(A)와의 상용성이 악화하는 경향이 보이며 도공한 막이 거칠어진다. 그 결과 내후황변성 시험에서도 산화가 촉진되어 황변이 일어난다. 또, 도공 후의 젖음성이 낮아지고 양생 전의 접착 강도가 부족하기 때문에 양생 후의 접착 강도도 얻을 수 없게 됐다.
- [0320] 상기 비교 예 4~9로부터 공중합체(A) 및 공중합체(B)의 유리 전이점에는 최적 값이 존재하는 것으로 추측됐다.
- [0321] 비교 예 10은 가교제(C)를 첨가하지 못한 사례이다. 가교제(C)를 이용하지 않아 가교제(C)의 경화 반응에 따른 도막의 에너지 탄성의 향상 효과를 얻지 못하고 접착 강도가 부족하게 됐다.
- [0322] 비교 예 11 및 비교 예 12에서는 공중합체(A) 및 공중합체(B)를 혼합하지 않고 단일 수지로 설계한 예이다. 비교 예 11은 특허 문헌 7, 비교 예 12는 특허 문헌 8의 실시 예이다. 비교 예 11에서는 수지의 유리 전이점이 너무 높아 붙일 때의 젖음성이 부족하고 비교 예 3과 마찬가지로 접착 강도가 얻을 수 없게 됐다. 비교 예 12에서는 수지의 설계 Tg가 낮아 접착 강도가 낮아지게 되고 내열성이 낮은 것이 원인으로 습열 시험시에 접착력 저하가 발생하여 상용 레벨은 아니었다.
- [0323] [산업상의 이용 가능성]
- [0324] 본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물은 동일 또는 다른 소재의 접합에 알맞게 이용할 수 있다. 예를 들어 플라스틱 계 소재와 금속 관련 소재의 다층 적층체의 접합, 플라스틱 계 필름들, 금속계 필름 간 접합에 알맞다. 또 뛰어난 접착 강도를 갖기 때문에 박막으로 접착 강도를 확보할 수 있어 태양 전지 보호 시트의 경량화가 가능하게 된다. 또 고온 고습도 환경에 노출되더라도 높은 접착력을 유지할 수 있어 건조물 등 야외 산업 용도용 다층 적층재(예를 들면, 방벽재, 외벽재, 지붕 자재, 태양 전지 패널재(태양 전지 보호 시트), 창문재,

옥외 마루재, 조명 보호 자재, 자동차 부품 등)용 시트 접착용 수지 조성물로서 바람직하다. 이들 중에서도 장기간 시간 경과적인 접착 강도를 유지할 수 있어 환경 내성이 강하게 요구되어 온 용도, 예를 들면, 태양 전지 보호 시트의 형성에 특히 바람직하다.

[0325] 본 발명에 관한 시트 접착용 수지 조성물은 특히 플라스틱 필름의 표면 처리층을 포함하는 적층체 사이에서 높은 접착 강도를 나타내는 것이지만, 표면 처리 필름(표면 처리 플라스틱 필름도 포함)에도 알맞게 적용할 수 있다.

[0326] 이 출원은 2013년 2월 27일에 출원된 일본 출원 특허 출원 2013-037894를 기초로 하는 우선권을 주장하면서 공개의 모든 내용을 여기에 포함시킨다.