



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월09일
(11) 등록번호 10-2565500
(24) 등록일자 2023년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/14 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09J 133/14 (2013.01)
C09J 11/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7039719
(22) 출원일자(국제) 2020년06월22일
심사청구일자 2021년12월03일
(85) 번역문제출일자 2021년12월03일
(65) 공개번호 10-2022-0004752
(43) 공개일자 2022년01월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/024429
(87) 국제공개번호 WO 2020/262309
국제공개일자 2020년12월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-117570 2019년06월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP03221509 A
JP06184249 A
KR101614631 B1

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2쵸메 2방 1고
(72) 발명자
다카하시 요스케
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
마쓰나가 고지
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 6 항

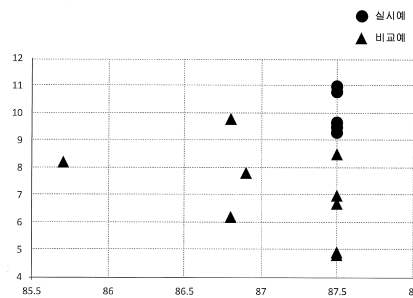
심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 **점착제 조성물 및 점착성 가공품**

(57) 요약

본 발명은, 충분한 점착성을 갖고, 또한 투명성이 높은 박막상의 점착층을 얻을 수 있는 점착성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 47~99질량부의 (A-1) 및 (A-2)를 만족시키는 (메트)아크릴 수지(A), 0.5~50질량부의 (B-1)~(B-5)를 모두 만족시키는 (공)중합체(B), 0.5~3질량부의 가교제(C)를 함유하는 점착제 조성물에 관한 것이다. (A-1) C1~12 이하의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트와, 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 함유한다 (A-2) Tg가 -80℃~0℃ (B-1) 20몰% 이상의, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위를 함유한다 (B-2) 연화점이 90~130℃ (B-3) Tg가 40~80℃ (B-4) 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 10질량% 이하 (B-5) Mn이 750~1000, Mz가 1200~2000, Mw/Mn이 1.5 이하

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09J 7/385 (2018.01)

(72) 발명자
가나야 히로타카

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

가와베 구니아키

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

47질량부 이상 99질량부 이하의 (메트)아크릴 수지(A), 0.5질량부 이상 50질량부 이하의 (메트)아크릴 수지(A)와는 상이한 (공)중합체(B), 및 0.5질량부 이상 3질량부 이하의 가교제(C)를 함유하고(단, (메트)아크릴 수지(A), (공)중합체(B) 및 가교제(C)의 함유량의 합계를 100질량부로 한다.),

상기 (메트)아크릴 수지(A)는, 하기 (A-1) 및 (A-2)를 만족시키고, 또한

상기 (공)중합체(B)는, 하기 (B-1)~(B-5)를 모두 만족시키는,

점착제 조성물.

(A-1) 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위와, 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.

(A-2) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리 전이 온도(Tg)가 -80°C 이상 0°C 이하의 범위에 있다.

(B-1) 그 구조 단위의 전량에 대해서 20몰% 이상의, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.

(B-2) JIS K2207에 준거하여 측정된 연화점이 90°C 이상 130°C 이하의 범위에 있다.

(B-3) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리 전이 온도(Tg)가 40°C 이상 80°C 이하의 범위에 있다.

(B-4) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스타이렌 환산의, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 10질량% 이하이다.

(B-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스타이렌 환산의, 수 평균 분자량(Mn)이 750 이상 1000 이하의 범위에 있고, z 평균 분자량(Mz)이 1200 이상 2000 이하의 범위에 있고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.5 이하이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (공)중합체(B)는, 하기 (B-6)을 만족시키는, 점착제 조성물.

(B-6) 그 구조 단위의 전량에 대해서 1몰% 이상 80몰% 이하의, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 인덴, 바이닐톨루엔 및 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.

청구항 3

테이프, 라벨, 시트 또는 양면 테이프인, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 점착제 조성물을 가공하여 이루어지는 점착성 가공품.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

두께가 $5\mu\text{m}$ 이상 $50\mu\text{m}$ 이하인 점착층을 갖는, 점착성 가공품.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

JIS K7361에 준거하여 측정된 전광선 투과율이 87% 이상인, 점착성 가공품.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

피착체로 SUS를 이용하여 180° 필 시험에 의해 측정된 점착력이 9N/25mm 이상인, 점착성 가공품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 점착제 조성물 및 점착성 가공품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 점착제(감압 점착제라고도 한다)는, 간편하게 사용할 수 있고, 또한 플라스틱, 지류(紙類), 금속, 유리 등의 여러 가지 대상물에 대한 점착성을 갖기 때문에, 테이프, 라벨, 시트 및 양면 테이프 등의 점착성 가공품에 있어서의 점착층으로서 이용되고 있다. 상기 점착제로서 사용되는 조성물(점착제 조성물)로서는, 아크릴 수지 또는 스타이렌 수지(스타이렌계 블록 코폴리머 등)를 베이스 폴리머로 하는 조성물이 일반적으로 사용되고 있다.

[0003] 특히, 아크릴 수지를 베이스 폴리머로 하는 점착제 조성물은, 투명성이 우수하고, 또한 지류, 금속, 유리 등의 극성을 갖는 피착체에 대한 점착성이 우수한 것이 알려져 있다.

[0004] 한편으로, 전자 기기 등의 박형화에 수반하여, 내부의 부재를 붙이는 양면 테이프에도 박막화가 요구되고 있다. 그 때문에, 점착제 조성물에는, 보다 얇은 점착층으로 했을 때에도, 보다 충분한 점착성 및 밀착성을 가질 것이 요망된다.

[0005] 상기의 요구에 대해, 로진계 수지, 터펜계 수지, 및 석유계 수지 등의 점착 부여 수지를 아크릴 점착제 조성물에 첨가하여, 점착제 조성물의 점착성을 보다 높이는 방법이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 로진계 수지 등의, (메트)아크릴계 폴리머와의 상용성이 낮은 점착 부여 수지를 아크릴 점착제 조성물에 첨가함으로써, 상온 및 고온에서의 점착력을 함께 발휘시킬 수 있는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 1에는, 상기 점착 부여 수지를, 점착제 조성물의 필름화했을 때의 헤이즈값이 15~95%가 되도록 첨가한다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 소64-16882호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 1에는, 상기 로진계 수지 등의 점착 부여 수지의 첨가에 의해, 점착제 조성물의 점착성을 보다 높일 수 있다고 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 1에도 기재되어 있는 바와 같이, 상기 점착 부여 수지를 첨가하면, 점착제 조성물의 투명성이 저하되어 버린다.

[0008] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 충분한 점착성을 갖고, 또한 투명성이 높은 박막상(薄膜狀)의 점착층을 얻을 수 있는 점착성 조성물, 및 당해 점착성 조성물을 가공하여 이루어지는 점착성 가공품을 제공하는 것을, 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 이하의 구성에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다. 즉 본 발명은 이하의 [1]~[6]에 관한 것이다.

[0010] [1] 47질량부 이상 99질량부 이하의 (메트)아크릴 수지(A), 0.5질량부 이상 50질량부 이하의 (메트)아크릴 수지(A)와는 상이한 (공)중합체(B), 및 0.5질량부 이상 3질량부 이하의 가교제(C)를 함유하고(단, (메트)아크릴 수지(A), (공)중합체(B) 및 가교제(C)의 함유량의 합계를 100질량부로 한다.),

[0011] 상기 (메트)아크릴 수지(A)는, 하기 (A-1) 및 (A-2)를 만족시키고, 또한

- [0012] 상기 (공)중합체(B)는, 하기 (B-1)~(B-5)를 모두 만족시키는,
- [0013] 점착제 조성물.
- [0014] (A-1) 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위와, 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.
- [0015] (A-2) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리 전이 온도(Tg)가 -80℃ 이상 0℃ 이하의 범위에 있다.
- [0016] (B-1) 그 구조 단위의 전량에 대해서 20몰% 이상의, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.
- [0017] (B-2) JIS K2207에 준거하여 측정된 연화점이 90℃ 이상 130℃ 이하의 범위에 있다.
- [0018] (B-3) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리 전이 온도(Tg)가 40℃ 이상 80℃ 이하의 범위에 있다.
- [0019] (B-4) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스타이렌 환산의, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 10질량% 이하이다.
- [0020] (B-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스타이렌 환산의, 수 평균 분자량(Mn)이 750 이상 1000 이하의 범위에 있고, z 평균 분자량(Mz)이 1200 이상 2000 이하의 범위에 있고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.5 이하이다.
- [0021] [2] 상기 (공)중합체(B)는, 하기 (B-6)을 만족시키는, [1]에 기재된 점착성 조성물.
- [0022] (B-6) 그 구조 단위의 전량에 대해서 1몰% 이상 80몰% 이하의, 스타이렌, α-메틸스타이렌, 인덴, 바이닐톨루엔 및 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.
- [0023] [3] 테이프, 라벨, 시트 또는 양면 테이프인, [1] 또는 [2]에 기재된 점착성 조성물을 가공하여 이루어지는 점착성 가공품.
- [0024] [4] 두께가 5μm 이상 50μm 이하인 점착층을 갖는, [3]에 기재된 점착성 가공품.
- [0025] [5] JIS K7361에 준거하여 측정된 전광선 투과율이 87% 이상인, [3] 또는 [4]에 기재된 점착성 가공품.
- [0026] [6] 피착체로 SUS를 이용하여 180° 필 시험에 의해 측정된 점착력이 9N/25mm 이상인, [3]~[5] 중 어느 하나에 기재된 점착성 가공품.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 의하면, 충분한 점착성을 갖고, 또한 투명성이 높은 박막상의 점착층을 얻을 수 있는 점착성 조성물, 및 당해 점착성 조성물을 가공하여 이루어지는 점착성 가공품이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은, 실시예 1 및 비교예 1~비교예 3의, 전광선 투과율과, 점착층의 막 두께가 10μm일 때의 점착력의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 일 실시형태는, (메트)아크릴 수지(A), (공)중합체(B), 및 가교제(C)를 함유하는 점착성 조성물에 관한 것이다. 한편, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴이란 「아크릴 또는 메타크릴」을 의미하고, (메트)아크릴레이트란 「아크릴레이트 또는 메타크릴레이트」를 의미하며, (공)중합체란 「단독중합체 또는 공중합체」를 의미한다.
- [0030] [(메트)아크릴 수지(A)]
- [0031] (메트)아크릴 수지(A)는, 아크릴계 모노머 또는 메타크릴계 모노머의 (공)중합체이다.
- [0032] (메트)아크릴 수지(A)는, 이하의 요건(A-1) 및 (A-2)를 만족시킨다.
- [0033] (A-1) 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위와, 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.

- [0034] (A-2) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리 전이 온도(Tg)가 -80℃ 이상 0℃ 이하의 범위에 있다.
- [0035] (요건(A-1)에 대하여)
- [0036] 요건(A-1)은, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 점착성을 높이기 위한 요건이다.
- [0037] 구체적으로는, (메트)아크릴 수지(A)가, 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 함유하면, (메트)아크릴 수지(A)의 유리 전이 온도(Tg)가 높아져, 점착성 조성물의 점착성이 보다 높아진다.
- [0038] 상기 관점에서는, 상기 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트는, 탄소수가 1 이상 10 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트인 것이 바람직하고, 탄소수가 2 이상 8 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트인 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 알킬기는 직쇄상이어도 되고, 분기를 가져도 된다.
- [0039] 상기 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트의 예에는, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 아이소프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 아이소부틸, (메트)아크릴산 헥실, (메트)아크릴산 헵틸, (메트)아크릴산 옥틸, (메트)아크릴산 아이소옥틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, 및 (메트)아크릴산 데실, 및 (메트)아크릴산 라우릴 등이 포함된다.
- [0040] (메트)아크릴 수지(A)는, 그 구조 단위의 전량에 대한, 상기 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위의 함유량이, 50몰% 이상 99몰% 이하인 것이 바람직하고, 55몰% 이상 95몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 60몰% 이상 90몰% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0041] 또한, (메트)아크릴 수지(A)가, 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 함유하면, 가교제(C)에 의한 가교점이 증가하기 때문에, 점착성 조성물의 가교 밀도가 높아져 고분자량화되기 쉬워진다. 이와 같은 점착성 조성물은, 압착되어도 피착체 표면에 추종하기 어려워, 압착 시의 점착성의 저하가 생기기 어렵다.
- [0042] 상기 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트의 예에는, (메트)아크릴산 하이드록시에틸, (메트)아크릴산 하이드록시프로필 및 N-메틸올 (메트)아크릴아마이드 등이 포함된다. 이들 중, 상기 관점에서는, 상기 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트는, (메트)아크릴산 하이드록시에틸인 것이 바람직하다.
- [0043] (메트)아크릴 수지(A)는, 그 구조 단위의 전량에 대한, 상기 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위의 함유량이, 0.1몰% 이상 5몰% 이하인 것이 바람직하고, 0.2몰% 이상 3몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3몰% 이상 2몰% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0044] 한편, (메트)아크릴 수지(A)는, 상기 탄소수가 1 이상 12 이하인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트 또는 수산기를 함유하는 (메트)아크릴레이트와는 상이한, 가교를 형성할 수 있는 작용기를 갖는 모노머(또는 올리고머)에서 유래하는 구조 단위를 갖는 공중합체어도 된다. 상기 가교를 형성할 수 있는 작용기를 갖는 모노머의 예에는, (메트)아크릴산, 및 (메트)아크릴아마이드 등이 포함된다.
- [0045] 또한, (메트)아크릴 수지(A)는, 필요에 따라서 상기 이외의 바이닐계 단량체에서 유래하는 구조 단위를 갖는 공중합체로 해도 된다. 그와 같은 바이닐계 단량체의 예에는, 스타이렌, 및 아세트산 바이닐 등이 포함된다.
- [0046] (요건(A-2)에 대하여)
- [0047] 요건(A-2)는, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 점착성을, 보다 넓은 온도 범위에서 적합하게 발휘시키기 위한 요건이다.
- [0048] 구체적으로는, (메트)아크릴 수지(A)가, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리 전이 온도(Tg)가 -80℃ 이상 0℃ 이하의 범위에 있는 공중합체이면, 박막상의 점착층으로 한 점착성 조성물에 넓은 온도 범위에서 점착성을 발휘시킬 수 있다. 상기 관점에서는, (메트)아크릴 수지(A)는, 유리 전이 온도(Tg)가 -70℃ 이상 -5℃ 이하의 범위에 있는 것이 바람직하고, -60℃ 이상 -10℃ 이하의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0049] (메트)아크릴 수지(A)의 유리 전이 온도(Tg)는, 중합하는 모노머나 그 비율을 변경하는 것에 의해 상기 범위로 조정할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서, (메트)아크릴 수지(A)의 유리 전이 온도(Tg)는, 다음의 FOX의 식에 의해 구해지는 이론 계산치로부터 산출할 수 있다.

- [0051] $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$
- [0052] (식 중, T_g 는, 아크릴계 수지(A)의 유리 전이 온도(K)이고, W_1, W_2, \dots, W_n 은, 각 모노머의 중량 분율이며, $T_{g1}, T_{g2}, \dots, T_{gn}$ 은, 각 모노머의 호모폴리머의 유리 전이 온도이다)
- [0053] 상기 계산에 이용하는 호모폴리머의 유리 전이 온도는, 문헌에 기재되어 있는 값을 이용할 수 있다.
- [0054] (합성법)
- [0055] (메트)아크릴 수지(A)는, 상기 각 구조 단위의 재료가 되는 모노머(또는 올리고머)를 이용하여, 공지의 중합 방법에 의해 합성할 수 있다. 상기 중합 방법은, 벌크 중합법, 용액 중합법, 및 현탁 중합법 등을 포함하는 라디칼 중합법이면 특별히 한정되지 않는다. 이들 중, (메트)아크릴 수지(A)의 유리 전이 온도(T_g), 기타의 특성의 제어가 용이하여, 원하는 특성을 갖는 (메트)아크릴 수지(A)를 합성하기 쉽기 때문에, 용액 중합법이 바람직하다.
- [0056] 중합 시에는, 중합 개시제를 이용해도 된다. 상기 중합 개시제의 예에는, 다이큐밀 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-비스(t-부틸 퍼옥시)사이클로헥세인, α, α' -아조비스아이소부티로나이트릴, 과산화 아세틸, t-부틸 퍼옥시피발레이트, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, t-헥실 퍼옥시피발레이트, 2,2'-아조비스-(2,4-다이메틸발레로나이트릴), 라우릴로일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시시네오헥사노에이트, 과산화-다이-t-부틸, 아조다이사이클로헥실카보나이트릴, α, α' -아조다이아이소부티르산다이메틸, 석신산 과산화물, 다이큐멘 과산화물, 및 다이클로로과산화 벤조일 등이 포함된다.
- [0057] 상기 용액 중합에 이용하는 용매의 예에는, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥세인, 및 메틸 에틸 케톤 등이 포함된다.
- [0058] [(공)중합체(B)]
- [0059] (공)중합체(B)는, (메트)아크릴 수지(A)와는 상이한 (공)중합체이고, 또한 하기 (B-1)~(B-5)를 모두 만족시키는 (공)중합체이다.
- [0060] (B-1) 그 구조 단위의 전량에 대해서 20몰% 이상의, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.
- [0061] (B-2) JIS K2207에 준거하여 측정된 연화점이 90℃ 이상 130℃ 이하의 범위에 있다.
- [0062] (B-3) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리 전이 온도(T_g)가 40℃ 이상 80℃ 이하의 범위에 있다.
- [0063] (B-4) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스타이렌 환산의, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 10질량% 이하이다.
- [0064] (B-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스타이렌 환산의, 수 평균 분자량(M_n)이 750 이상 1000 이하의 범위에 있고, z 평균 분자량(M_z)이 1200 이상 2000 이하의 범위에 있고, 또한 중량 평균 분자량(M_w)과 수 평균 분자량(M_n)의 비인 분산도(M_w/M_n)가 1.5 이하이다.
- [0065] (요건(B-1)에 대하여)
- [0066] 요건(B-1)은, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 투명성을 저하시키지 않고 점착성을 높이기 위한 요건이다.
- [0067] 이 이유는 확실하지는 않지만, (공)중합체(B)가, 그 구조 단위의 전량에 대해서 20몰% 이상의 아이소프로펜일톨루엔(o-아이소프로펜일톨루엔, m-아이소프로펜일톨루엔, p-아이소프로펜일톨루엔의 동위체를 포함한다)에서 유래하는 구조 단위를 함유하면, (메트)아크릴 수지(A)와 (공)중합체(B)가 상용하기 쉬워져, (공)중합체(B)가 (메트)아크릴 수지(A) 중에 미(微)분산되기 쉬워지기 때문이라고 생각된다. 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 (공)중합체(B)는, 용해도 파라미터(SP값)가 8.7~8.9가 되어, (메트)아크릴 수지의 SP값(8.6~9.1)과의 SP값 차가 작아지기 때문에, (메트)아크릴 수지(A)와 상용하기 쉽다고 추정된다.
- [0068] (공)중합체(B)는, 그 구조 단위의 전량에 대한, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유율이, 50 몰% 이상인 것이 바람직하고, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85몰% 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100몰% 이하로 할 수 있으며, 98몰% 이하인 것이 바람직하고, 96몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 95몰% 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0069] (요건(B-2)에 대하여)

- [0070] 요건(B-2)는, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 점도를, 기재로의 도포성이 우수할 정도로 하기 위한 요건이다.
- [0071] 구체적으로는, (공)중합체(B)의 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 연화점이 90℃ 이상 130℃ 이하의 범위에 있으면, 특히 용매를 포함하는 점착성 조성물이 적당한 점도를 갖기 때문에, 점착성 조성물의 기재로의 도포를 보다 용이하게 행할 수 있다. 상기 관점에서는, (공)중합체(B)는, 연화점이 95℃ 이상 125℃ 이하의 범위에 있는 것이 바람직하고, 100℃ 이상 120℃ 이하의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 105℃ 이상 115℃ 이하의 범위에 있는 것이 더 바람직하다.
- [0072] 상기 (공)중합체(B)의 연화점은, 공중합하는 모노머종이나 분자량, 분자량 분포를 조정하는 것에 의해 상기 범위로 조정할 수 있다.
- [0073] (요건(B-3)에 대하여)
- [0074] 요건(B-3)은, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 내열성을 높이면서, 투명성 및 점착성의 양자를 적합한 범위로 조정하기 위한 요건이다.
- [0075] 구체적으로는, (공)중합체(B)의 JIS K2207에 준거하여 측정된 유리 전이 온도(Tg)가 40℃ 이상이면, 점착성 조성물의 내열성이 보다 높아진다. 또한, (공)중합체(B)의 유리 전이 온도(Tg)가 80℃ 이하이면, 점착성 조성물의 투명성 및 점착성의 양자가 적합한 범위가 되기 쉽다. 상기 관점에서는, (공)중합체(B)는, 유리 전이 온도(Tg)가 45℃ 이상 78℃ 이하의 범위에 있는 것이 바람직하고, 50℃ 이상 75℃ 이하의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 55℃ 이상 70℃ 이하의 범위에 있는 것이 더 바람직하다.
- [0076] 상기 (공)중합체(B)의 유리 전이 온도(Tg)는, 공중합하는 모노머종이나 분자량, 분자량 분포를 조정하는 것에 의해 상기 범위로 조정할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 있어서, (공)중합체(B)의 유리 전이 온도(Tg)는, 전술한 FOX의 식에 의해 구해지는 이론 계산치로부터 산출할 수 있다.
- [0078] (요건(B-4)에 대하여)
- [0079] 요건(B-4)는, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 점착성 및 내열성을 보다 높이기 위한 요건이다.
- [0080] 구체적으로는, (공)중합체(B)의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스타이렌 환산의 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 10질량% 이하이면, 극저분자량 성분의 함유율이 낮아지기 때문에, 점착성 조성물의 점착성을 유지한 채로, 내열성을 보다 높일 수 있다. 상기 관점에서는, (공)중합체(B)는, 상기 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 8질량% 이하인 것이 바람직하고, 6질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 분자량 400 이하의 화합물의 함유율의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0질량%(측정 한계) 이상으로 할 수 있다.
- [0081] 분자량 400 이하의 화합물의 함유율은, 테트라하이드로푸란을 용매로 하는 GPC법(겔 퍼미에이션 크로마토그래피법)에 의해 폴리스타이렌 환산으로 측정된 적분 분자량 분포 곡선에 있어서, 분자량 400 이하의 곡선과 베이스라인 사이의 영역의 면적을 적분에 의해 산출하는 것에 의해 측정할 수 있다.
- [0082] 상기 (공)중합체(B)의 분자량 400 이하의 화합물의 함유율은, (공)중합체(B)를 가열 온도 250℃ 이하에서 감압 증류하는 것에 의해 상기 범위로 조정할 수 있다.
- [0083] (요건(B-5)에 대하여)
- [0084] 요건(B-5)는, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 투명성을 저하시키지 않고 점착성을 높이기 위한 요건이다.
- [0085] 구체적으로는, (공)중합체(B)는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정된, 폴리스타이렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)이 750 이상 1000 이하의 범위에 있고, z 평균 분자량(Mz)이 1200 이상 2000 이하의 범위에 있고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.5 이하이다. 요건(B-5)를 만족시키는 (공)중합체(B)는, 분자량이 비교적 작기 때문에, 점착성 조성물의 기재로의 젖음성을 높여, 점착성 조성물의 점착성을 높이는 것으로 추정된다. 또한, 요건(B-5)를 만족시키는 (공)중합체(B)는, 분자량의 격차가 작기 때문에, (메트)아크릴 수지(A)와 상용하기 쉬워, 투명성이 보다 높은 점착성 조성물을 얻을 수 있는 것으로 추정된다.
- [0086] 상기 관점에서는, (공)중합체(B)는, 상기 수 평균 분자량(Mn)이 770 이상 980 이하인 것이 바람직하고, 790 이상 950 이하인 것이 보다 바람직하고, 800 이상 900 이하인 것이 더 바람직하다.

- [0087] 또한, 상기 관점에서는, (공)중합체(B)는, 상기 z 평균 분자량(M_z)이 1300 이상 1900 이하인 것이 바람직하고, 1400 이상 1800 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 또한, 상기 관점에서는, (공)중합체(B)는, 상기 중량 평균 분자량(M_w)과 수 평균 분자량(M_n)의 비인 분산도 (M_w/M_n)가 1.45 이하인 것이 바람직하고, 1.4 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 M_w/M_n 의 하한치는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상으로 할 수 있다.
- [0089] 상기 (공)중합체(B)의 수 평균 분자량(M_n), z 평균 분자량(M_z), 및 중량 평균 분자량(M_w)과 수 평균 분자량(M_n)의 비인 분산도(M_w/M_n)는, 공중합하는 모노머종이나 감압 증류하는 것에 의해 상기 범위로 조정할 수 있다.
- [0090] (기타의 요건에 대하여)
- [0091] (공)중합체(B)는, 추가로 하기 (B-6)을 만족시키는 (공)중합체인 것이 바람직하다.
- [0092] (B-6) 1몰% 이상 80몰% 이하의, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 인텐, 바이닐톨루엔 및 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.
- [0093] 이들 모노머에서 유래하는 구조 단위는, (메트)아크릴 수지(A)에 대한 (공)중합체(B)의 상용성을 높이는 것에 의해 점착성 조성물의 투명성을 유지하면서, (공)중합체(B)의 분자량 분포(M_w/M_n)를 상기 범위로 조정시키기 쉽게 할 수 있다.
- [0094] 상기 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물의 예에는, 석유 정제, 분해 시에 부생하는, 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물을 주성분으로서 포함하는, C_4 유분(留分) 및 C_5 유분 등이 포함된다.
- [0095] 상기 C_4 유분 및 C_5 유분은, 상압하에 있어서의 비점 범위가 통상 $-15\sim+45^\circ\text{C}$ 인 유분이다. 상기 C_4 유분 및 C_5 유분은, 1-뷰텐, 아이소뷰텐, 2-뷰텐, 1,3-뷰타다이엔, 1-펜텐, 2-메틸-1-뷰텐, 3-메틸-1-뷰텐, 2-펜텐, 아이소프렌, 1,3-펜타다이엔, 및 사이클로펜타다이엔 등의 중합성 모노머를 포함하고 있다.
- [0096] 상기 C_4 유분 및 C_5 유분은, 제유소 등에 있어서의 원유 등의 상압 증류(토폭)에 있어서 부생하는 가스 유분을 포함하는 경질유 유분, 석유의 크래킹 또는 리포밍 처리 공정에 있어서 부생하는 마찬가지의 경질유 유분, 및 석유화학 공장에 있어서의 석유 나프타 분해 등에 있어서 얻어지는 가스를 포함하는 경질유 유분 등을 포함하는 석유 유분을 그대로 사용해도 되고, 또는 증류, 추출, 기타의 처리를 가하여 원하는 유분으로 하여 사용해도 된다.
- [0097] 상기 관점에서는, (공)중합체(B)는, 그 구조 단위의 전량에 대한, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 인텐, 바이닐톨루엔 또는 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물에서 유래하는 구조 단위의 함유량이, 2몰% 이상 60몰% 이하인 것이 바람직하고, 4몰% 이상 40몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5몰% 이상 20몰% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0098] (기타의 모노머에 대하여)
- [0099] (공)중합체(B)는, 필요에 따라서, 전술한 아이소프로펜일톨루엔 등 이외의, 기타의 모노머에서 유래하는 구조 단위를 갖는 공중합체로 해도 된다. 상기 기타의 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 공중합체로 함으로써, (공)중합체(B)의 연화점 및 유리 전이 온도(T_g) 등의 조정이 용이해진다.
- [0100] 상기 기타의 모노머의 예에는, 바이닐 방향족 화합물, 및 탄소수 4 또는 5 이외의 불포화 지방족 탄화수소 화합물 등이 포함된다.
- [0101] 상기 바이닐 방향족 화합물의 예에는, 방향환에 치환기를 갖는 치환 스타이렌, 및 방향환에 치환기를 갖는 치환 α -메틸스타이렌 등을 포함하는 스타이렌계 모노머가 포함된다. 상기 방향환이 갖는 치환기의 예에는, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알콕시기, 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기, 및 할로젠 원자 등이 포함된다. 상기 바이닐 방향족 화합물은, 방향환에 1개의 상기 치환기를 가져도 되고, 방향환에 2개 이상의 상기 치환기를 가져도 된다.
- [0102] 상기 치환 스타이렌의 구체예에는, 메틸스타이렌(α -메틸스타이렌을 제외한다), 에틸스타이렌, 2,4-다이메틸스타이렌, p-n-뷰틸스타이렌, p-tert-뷰틸스타이렌, p-n-헥실스타이렌, p-n-옥틸스타이렌, p-n-노닐스타이렌, p-n-데실스타이렌, p-n-도데실스타이렌, p-메톡시스타이렌, p-페닐스타이렌, p-클로로스타이렌, 및 3,4-다이클로로스타이렌 등이 포함된다.

- [0103] (합성법)
- [0104] (공)중합체(B)는, 아이소프로펜일톨루엔과, 임의로 공중합되는 기타의 모노머를 이용하여, 공지의 중합 방법에 의해 합성할 수 있다. 상기 중합은, 양이온 중합인 것이 바람직하고, 프리텔-크래프츠 촉매의 존재하에서 행해지는 것이 보다 바람직하다.
- [0105] 상기 프리텔-크래프츠 촉매는, 염화 알루미늄, 브로민화 알루미늄, 다이클로로모노에틸알루미늄, 사염화 타이타늄, 사염화 주석, 삼불화 붕소, 및 삼불화 붕소의 에터 착체 또는 페놀 착체 등의 각종 착체 등을 포함하는, 공지의 프리텔-크래프츠 촉매이면 특별히 한정되지 않는다. 이들 중, 삼불화 붕소의 페놀 착체가 바람직하다. 상기 프리텔-크래프츠 촉매의 사용량은, 원료 모노머의 합계 100질량부에 대해서 0.05질량부 이상 5질량부 이하로 할 수 있으며, 0.1질량부 이상 2질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0106] 중합 반응은, 중합 반응 시에 생기는 반응열의 제거, 반응액 점도의 억제, 분자량의 조정 등의 관점에서, 원료 모노머의 농도가 10~60질량% 정도가 되도록 용매를 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 상기 용매의 예에는, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 및 옥테인 등을 포함하는 지방족 탄화수소, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 및 메틸사이클로헥세인 등을 포함하는 지환족 탄화수소, 및 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 및 메틸톨렌 등을 포함하는 방향족 탄화수소 등이 포함된다. 이들 용매는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 복수종을 조합하여 이용해도 된다.
- [0107] 상기 중합은, 반응기 내에 있어서, 원료 모노머를, 상기 촉매의 존재하, 상기 용매 중에서 중합 반응시켜 행할 수 있다. 상기 중합은, 1단으로 행할 수도 있지만, 복수단으로 나누어 행하는 것이 바람직하다. 이때의 중합 온도는, 원료 조성이나 목적으로 하는 분자량 영역 등에 따라 상이하지만, -50~+50℃인 것이 바람직하다. 또한, 이때의 반응 시간은, 10분~10시간인 것이 바람직하다. 중합 종료 후에는, 염기성 수용액, 또는 메탄올 등의 알코올 등을 포함하는 염기성 화합물을 이용하여 촉매를 분해한 후, 수세하고, 미반응의 원료 및 용매 등을 스트리핑이나 증류하는 것에 의해 제거하여, 목적하는 (공)중합체(B)를 얻을 수 있다.
- [0108] 상기 미반응의 원료 및 용매 등의 제거는, 예를 들어, 상압 증류, 감압 증류, 수증기 증류 등을 포함하는 물질마다의 증기압의 차를 이용하여 농축하는 조작, 및 오픈 컬럼 및 플래시 컬럼 등을 포함하는 실리카 겔 등의 충전체에 대한 친화성이나 분자 사이즈의 차를 이용하여 농축하는 방법에 의해 행할 수 있다. 이들 중, 열분해 억제나 농축 효율의 관점에서 감압 증류가 바람직하다. 상기 감압의 범위는 특별히 한정되지 않는다. 한편, (공)중합체(B)의 열분해를 억제하는 관점에서는, 가열 온도는 250℃ 이하인 것이 바람직하고, 230℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 210℃ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0109] [가교제(C)]
- [0110] 가교제(C)는, (메트)아크릴 수지(A)를 가교하여, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물의 점착성을 보다 높인다.
- [0111] 가교제(C)의 예에는, 소비톨 폴리글라이시딜 에터, 폴리글리세롤 폴리글라이시딜 에터, 펜타에리트리톨 폴리글라이시딜 에터, 다이글리세롤 폴리글라이시딜 에터, 글리세롤 폴리글라이시딜 에터, 네오펜틸 글라이콜 다이글라이시딜 에터, 및 레조신 다이글라이시딜 에터 등을 포함하는 에폭시계 화합물, 테트라메틸렌 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 트라이메틸올프로페인의 톨루엔 다이아이소시아네이트 3부가물, 및 폴리아이소시아네이트 등을 포함하는 아이소시아네이트계 화합물, 트라이메틸올프로페인-트라이-β-아지리딘일프로피오네이트, 테트라메틸올메테인-트라이-β-아지리딘일프로피오네이트, N,N'-다이페닐메테인-4,4'-비스(1-아지리딘카복시아마이드), N,N'-헥사메틸렌-1,6-비스(1-아지리딘카복시아마이드), N,N'-톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카복시아마이드), 트라이메틸올프로페인-트라이-β-(2-메틸아지리딘)프로피오네이트 등을 포함하는 아지리딘계 화합물, 및 헥사메톡시메틸올멜라민 등을 포함하는 멜라민계 화합물 등이 포함된다. 가교제(C)는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 복수종을 조합하여 이용해도 된다.
- [0112] 가교제(C)는, 가교제(C) 중의 (메트)아크릴 수지(A)와 결합할 수 있는 작용기수(가교제(C)가 블록 아이소시아네이트를 포함할 때는, 블록제의 해리에 의해 생성되는 작용기수를 포함한다.)가, (메트)아크릴 수지(A)가 갖는 작용기수보다도 많아지지 않을 정도로 배합되는 것이 바람직하지만, 가교 반응에 의해 새로운 작용기가 생길 때나, 가교 반응의 진행이 느릴 때 등은, 보다 다량이 배합되어도 된다.
- [0113] [함유량비]
- [0114] 본 실시형태에 관한 점착성 조성물은, (메트)아크릴 수지(A), (공)중합체(B) 및 가교제(C)의 함유량의 합계를 100질량부로 할 때, 47질량부 이상 99질량부 이하의 (메트)아크릴 수지(A), 0.5질량부 이상 50질량부 이하의

(공)중합체(B), 및 0.5질량부 이상 3질량부 이하의 가교제(C)를 함유한다.

- [0115] 상기 (메트)아크릴 수지(A)의 함유량이 47질량부 이상이면, 보다 다량의 (메트)아크릴 수지(A)가 점착성 조성물에 함유되게 되어, 점착성 조성물의 가교 밀도가 보다 높아져 보다 고분자량화되기 때문에, 점착성 조성물이 압착 시에 피착체의 표면에 추종하는 것에 의한 점착성의 저하가 생기기 어렵다. 상기 (메트)아크릴 수지(A)의 함유량이 99질량부 이하이면, 보다 다량의 (공)중합체(B) 및 가교제(C)가 점착성 조성물에 함유되게 되기 때문에, 점착성 조성물의 점착성을 보다 높일 수 있다. 상기 관점에서, 상기 (메트)아크릴 수지(A)의 함유량은, 57.2질량부 이상 94질량부 이하인 것이 바람직하고, 62.5질량부 이상 88.5질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 상기 (공)중합체(B)의 함유량이 0.5질량부 이상이면, 점착성 조성물의 점착성을 보다 높일 수 있다. 상기 (공)중합체(B)의 함유량이 50질량부 이하이면, 점착성 조성물의 투명성을 보다 높일 수 있다. 상기 관점에서, 상기 (공)중합체(B)의 함유량은, 5질량부 이상 40질량부 이하인 것이 바람직하고, 10질량부 이상 35질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0117] 상기 가교제(C)의 함유량이 0.5질량부 이상이면, 점착성 조성물이 응집하기 쉬워, 압착 후에 피착체의 표면에 점착성 조성물이 잔류하는, 이른바 풀 잔류가 생기기 어렵다. 상기 가교제(C)의 함유량이 3질량부 이하이면, 보다 다량의 (메트)아크릴 수지(A)가 점착성 조성물에 함유되게 되어, 점착성 조성물의 가교 밀도가 보다 높아져 보다 고분자량화되기 때문에, 점착성 조성물이 압착 시에 피착체의 표면에 추종하는 것에 의한 점착성의 저하가 생기기 어렵다. 상기 관점에서, 상기 가교제(C)의 함유량은, 1질량부 이상 2.8질량부 이하인 것이 바람직하고, 1.5질량부 이상 2.5질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0118] 한편, 본 실시형태에 관한 점착성 조성물은, 로진 수지 또는 터펜 수지를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 로진 수지 또는 터펜 수지는, 점착성 조성물을 착색 또는 변색시켜 버린다. 한편, 상기 착색 등을 억제하기 위해서 로진 수지 또는 터펜 수지를 수첨한 수첨 수지 것을 점착성 조성물에 사용하는 경우가 있지만, 이들은 점착성의 보지력을 저하시키기 쉽다. 더욱이, 로진 수지 또는 터펜 수지는 산가를 갖기 때문에, 이들을 포함하는 점착성 조성물을 금속에 부착시키면, 당해 금속을 부식시켜 버릴 우려가 있다.
- [0119] 한편, 「실질적으로 포함하지 않는」이란, 점착성 조성물의 전체 질량에 대한 로진 수지 또는 터펜 수지의 함유량이 0.1질량% 이하인 것을 의미한다.
- [0120] [제조 방법]
- [0121] 본 실시형태에 관한 점착성 조성물은, 전술한 (메트)아크릴 수지(A), (공)중합체(B) 및 가교제(C)를, 전술한 함유량에 따른 배합량으로, 임의로 사용되는 용매와 함께 혼합하여, 조제할 수 있다.
- [0122] 상기 용매의 예에는, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥세인, 및 메틸 에틸 케톤 등이 포함된다.
- [0123] [용도]
- [0124] 본 실시형태에 관한 점착성 조성물은, 테이프, 라벨, 시트 및 양면 테이프 등의 점착성 가공품으로서, 점착성이 요구되는 각종 용도에 사용할 수 있다.
- [0125] 구체적으로는, 상기 점착성 가공품은, 기재층과 점착층을 갖고, 상기 점착층이 본 실시형태에 관한 점착성 조성물로 이루어진다.
- [0126] 상기 점착층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 원하는 점착성을 상기 점착성 가공품에 부여하고, 또한 점착성 가공품의 생산성에 대한 영향을 낮추는 관점에서는, 5 μ m 이상 50 μ m 이하인 것이 바람직하고, 5 μ m 이상 40 μ m 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 μ m 이상 30 μ m 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0127] 상기 기재는 특별히 한정되지 않지만, 투명성이 요구되는 용도에 상기 점착성 가공품을 사용할 때는, 투명한 수지 필름이 바람직하다.
- [0128] 상기 점착성 가공품은, 상기 점착성 조성물로 이루어지는 점착층을 가지므로, 높은 투명성을 가질 수 있다. 예를 들어, 기재를 투명한 PET 필름으로 했을 때에, 상기 점착성 가공품은, JIS K7361에 준거하여 측정된 전광선 투과율이 87% 이상인 점착성 가공품으로 할 수 있다.
- [0129] 상기 점착성 가공품은, 상기 점착성 조성물로 이루어지는 점착층을 가지므로, 높은 점착성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 점착성 가공품은, J 피착체로 SUS를 이용하여 180° 필 시험에 의해 측정된 점착력이 9N/25mm 이

상인 점착성 가공품으로 할 수 있다.

[0130] 상기 점착성 가공품은, 기재의 표면에 상기 점착성 조성물을 도포하고, 도포된 상기 점착성 조성물을 건조시켜 각 성분을 가교시키는 것에 의해, 제작할 수 있다.

[0131] 상기 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 롤 코터법, 리버스 롤 코터법, 그라비아 롤법, 바 코팅법, 콤마 코터법, 및 다이 코터법 등의 공지의 방법으로 도포하면 된다. 상기 건조 조건도 특별히 한정되지 않고, 80~200℃에서 10초~10분간 건조하는 것이 바람직하고, 80~170℃에서 15초~5분간 건조하는 것이 보다 바람직하다.

[0132] **실시예**

[0133] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 전혀 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0134] [물성의 측정]

[0135] <구조 단위의 함유율>

[0136] (공)중합체(B1)~(공)중합체(B3)의 구조 단위의 함유 비율(몰%)은, 이하의 조건에서 측정된 ¹³C-NMR 스펙트럼의 해석에 의해 구했다.

[0137] 장치: 브루커 바이오스핀사제 AVANCEIII cryo-500형 핵자기 공명 장치

[0138] 측정 핵: ¹³C(125MHz)

[0139] 측정 모드: 싱글 펄스 프로톤 브로드밴드 디커플링

[0140] 펄스 폭: 45° (5.00 μ 초)

[0141] 포인트 수: 64k

[0142] 측정 범위: 250ppm(-55~195ppm)

[0143] 반복 시간: 5.5초

[0144] 적산 횟수: 128회

[0145] 측정 용매: 오쏘다이클로로벤젠/벤젠-d₆(4/1(체적비))

[0146] 시료 농도: 60mg/0.6mL

[0147] 측정 온도: 120℃

[0148] 원도 함수: exponential(BF: 1.0Hz)

[0149] 케미컬 시프트 기준: δ δ 시그널 29.73ppm

[0150] <연화점>

[0151] (공)중합체(B1)~(공)중합체(B3)의 연화점은, JIS K2207에 준거하여, 환구법에 의해 측정했다.

[0152] <유리 전이 온도(Tg)>

[0153] (메트)아크릴 수지(A) 및 (공)중합체(B1)~(공)중합체(B3)의 유리 전이 온도(Tg)는, 이들 수지를 간이 밀폐 팬에 봉입하고, 질소 기류하, -100℃부터 200℃까지, 10℃/분의 속도로 승온시켰을 때의 DSC 곡선을 JIS K7121에 준거하여 해석하여 구했다.

[0154] <수 평균 분자량(Mn), z 평균 분자량(Mz), 중량 평균 분자량(Mw/Mn), 및 분자량 400 이하의 화합물의 함유율>

[0155] (메트)아크릴 수지(A) 및 (공)중합체(B1)~(공)중합체(B3)의 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw), z 평균 분자량(Mz) 및 분자량 분포(Mw/Mn)는, GPC 측정으로부터 구했다. 측정은 이하의 조건에서 행했다. 그리고, 시판되는 단분산 표준 폴리스타이렌을 이용한 검량선으로부터, 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw), z 평균 분자량(Mz)을 구하여 Mw/Mn을 산출했다. 또한 분자량 400 이하의 화합물의 함유율은, 얻어진 분자량 분포를 적분하여 산출했다.

- [0156] 장치: GPC HLC-8320(도소 주식회사제)
- [0157] 용제: 테트라하이드로퓨란
- [0158] 컬럼: TSKge1 G7000×1, TSKge1 G4000×2, TSKge1 G2000×1(모두 도소사제)
- [0159] 유속: 1.0ml/분
- [0160] 시료: 20mg/mL 테트라하이드로퓨란 용액
- [0161] 온도: 40℃
- [0162] [(메트)아크릴 수지(A)의 합성]
- [0163] 이하의 모노머를 이용하여, (메트)아크릴 수지(A)를 합성했다.
- [0164] 아크릴산 2-에틸헥실(2EHA)
- [0165] 아크릴산 에틸(EA)
- [0166] 아세트산 바이닐(VA)
- [0167] 아크릴산(AA)
- [0168] 아크릴산 하이드록시에틸(HEA)
- [0169] ((메트)아크릴 수지(A1)의 합성)
- [0170] 교반기를 설치한 온도 조절 가능한 반응기에, 중합 용매로서의 350질량부의 아세트산 에틸, 및 40질량부의 톨루엔을 투입하고, 질소 치환하고, 승온했다. 75℃로 승온한 후, 반응기에, 316질량부의 2EHA, 43질량부의 EA, 50질량부의 VA, 9질량부의 AA, 2질량부의 HEA, 및 중합 개시제로서의 2질량부의 벤조일 퍼옥사이드를 혼합한 용액을 연속적으로 첨가하고, 5시간 반응시켰다. 5시간 후, 120질량부의 톨루엔으로 희석하여, 고형분 45%의 (메트)아크릴 수지(A1)을 포함하는 아세트산 에틸/톨루엔 용액을 얻었다.
- [0171] 얻어진 용액으로부터 용매를 휘발시켜 얻은 (메트)아크릴 수지(A1)의 유리 전이 온도(Tg)를 측정할 바, -60℃였다.
- [0172] [(공)중합체(B)의 합성]
- [0173] ((공)중합체(B1), (공)중합체(B4) 및 (공)중합체(B6)의 합성)
- [0174] 교반 날개를 구비한 실(實)용량 1270ml의 오토클레이브의 1단계에, 아이소프로펜일톨루엔, 석유 나프타의 열분해에 의해 얻어지는 C₅ 유분 및 탈수 정제한 톨루엔의 혼합물(모노머의 합계/톨루엔=1/1(용량비))과, 탈수 정제한 톨루엔으로 10배로 희석한 보론 트라이플루오라이드 페놀레이트 착체(페놀 1.7배 당량)를 연속적으로 공급하고, 5℃에서 중합 반응시켰다. 아이소프로펜일톨루엔과 C₅ 유분의 질량비(아이소프로펜일톨루엔/C₅ 유분)는 90/10으로 하고, 모노머 및 톨루엔의 혼합물의 공급량은 1.0리터/시간, 희석한 촉매의 공급량은 105밀리리터/시간으로 했다.
- [0175] 당해 반응 혼합물을 2단계의 오토클레이브에 이송하고, 5℃에서 중합 반응을 계속시켰다. 그리고, 1단계와 2단계의 오토클레이브 중에서의 합계 체류 시간이 2시간이 된 시점에서, 연속적으로 반응 혼합물을 오토클레이브로부터 배출하고, 체류 시간이 3배가 된 시점에서 1리터의 반응 혼합물을 채취하고 중합 반응을 종료시켰다. 중합 종료 후, 채취한 반응 혼합물에 1규정의 NaOH 수용액을 첨가하여, 촉매 잔사를 탈회시켰다. 추가로, 얻어진 반응 혼합물을 다량의 물로 5회 세정한 후, 이배퍼레이터로 용매 및 미반응 모노머를 감압 증류 제거하여, 아이소프로펜일톨루엔·C₅ 유분의 공중합체인, (공)중합체(B4)를 얻었다. (공)중합체(B4)는, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 93몰%, 연화점이 100℃, 유리 전이 온도(Tg)가 50℃, 수 평균 분자량(Mn)이 700, z 평균 분자량(Mz)이 1500, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.43이며, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 13%였다.
- [0176] 상기 (공)중합체(B4)를 박막 증류 장치(DN60형, 주식회사 아사히제작소제)의 상부에 장착한 유리제 용기에 넣은 후, 200℃로 가열했다. 그 후, 2밀리리터/분으로 통액하고, 회전수 180rpm, 진공도 0.02Pa로 농축하고, 하부에 장착한 유리제 나스 플라스크로 아이소프로펜일톨루엔·C₅ 유분의 공중합체인, (공)중합체(B1)을 회수했다.

(공)중합체(B1)은, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 93몰%, 연화점이 110℃, 유리 전이 온도(Tg)가 65℃, 수 평균 분자량(Mn)이 850, z 평균 분자량(Mz)이 1600, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.35이며, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 3%였다.

[0177] 또한, 박막 증류 장치의 후공정으로서 장착한 응축기에 의해 저비점 성분을 응집시켜, 아이소프로펜일톨루엔·C₅ 유분의 공중합체인, (공)중합체(B6)을 회수했다. (공)중합체(B6)은, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 93몰%, 연화점은 측정되지 않고, 유리 전이 온도(Tg)가 -5℃, 수 평균 분자량(Mn)이 380, z 평균 분자량(Mz)이 400, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.03이며, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 62%였다.

[0178] ((공)중합체(B2)의 합성)

[0179] 오토클레이브의 1단계 및 2단계에 있어서의 중합 온도를 20℃, 희석한 촉매의 공급량을 50밀리리터/시간으로 한 것 이외에는 (공)중합체(B4)의 합성과 동일한 방법으로, 아이소프로펜일톨루엔·C₅ 유분의 공중합체인, (공)중합체(B2)를 얻었다. (공)중합체(B2)는, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 97몰%, 연화점이 102℃, 유리 전이 온도(Tg)가 65℃, 수 평균 분자량(Mn)이 850, z 평균 분자량(Mz)이 1650, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.41이며, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 6%였다.

[0180] ((공)중합체(B3)의 합성)

[0181] 석유 나프타의 열분해에 의해 얻어지는 C₅ 유분을 공급하지 않고, 오토클레이브의 1단계 및 2단계에 있어서의 중합 온도를 25℃, 희석한 촉매의 공급량을 30밀리리터/시간으로 한 것 이외에는 (공)중합체(B4)의 합성과 동일한 방법으로, 아이소프로펜일톨루엔의 단독중합체인, (공)중합체(B3)을 얻었다. (공)중합체(B3)은, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 100몰%, 연화점이 102℃, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃, 수 평균 분자량(Mn)이 770, z 평균 분자량(Mz)이 1400, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.31이며, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 7%였다.

[0182] ((공)중합체(B5)의 합성)

[0183] 희석한 촉매의 공급량을 90밀리리터/시간으로 한 것 이외에는 (공)중합체(B4)의 합성과 동일한 방법으로, 아이소프로펜일톨루엔·C₅ 유분의 공중합체인, (공)중합체(B5)를 얻었다. (공)중합체(B5)는, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 93몰%, 연화점이 110℃, 유리 전이 온도(Tg)가 70℃, 수 평균 분자량(Mn)이 900, z 평균 분자량(Mz)이 2400, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.67이며, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 8%였다.

[0184] ((공)중합체(B7)의 합성)

[0185] 아이소프로펜일톨루엔 및 석유 나프타의 열분해에 의해 얻어지는 C₅ 유분 대신에, α-메틸스타이렌 및 스타이렌을, 질량비(α-메틸스타이렌/스타이렌)가 60/40이 되는 양으로 공급하고, 오토클레이브의 1단계 및 2단계에 있어서의 중합 온도를 7℃, 희석한 촉매의 공급량을 120밀리리터/시간으로 한 것 이외에는 (공)중합체(B4)의 합성과 동일한 방법으로, 아이소프로펜일톨루엔의 단독중합체인, (공)중합체(B7)을 얻었다. (공)중합체(B7)은, α-메틸스타이렌에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 55몰%, 연화점이 97℃, 유리 전이 온도(Tg)가 55℃, 수 평균 분자량(Mn)이 840, z 평균 분자량(Mz)이 3000, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.98이며, 분자량 400 이하의 화합물의 함유율이 14%였다.

[0186] (공)중합체(B1)~(공)중합체(B7)의, 조성, 연화점, 유리 전이 온도(Tg), 수 평균 분자량(Mn), z 평균 분자량(Mz), 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비인 분산도(Mw/Mn), 및 분자량 400 이하의 화합물의 함유율을, 표 1에 나타낸다. 한편, 표 1 중, 「IPT」란, 아이소프로펜일톨루엔을 나타낸다.

표 1

(공)중합체		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
조성		IPT/C ₆ 유분	IPT/C ₆ 유분	IPT	IPT/C ₆ 유분	IPT/C ₆ 유분	IPT/C ₆ 유분	α-메틸스타이렌/ 스타이렌
		IPT: 93mol%	IPT: 97mol%	IPT: 100mol%	IPT: 93mol%	IPT: 93mol%	IPT: 93mol%	α-메틸스타이렌: 55mol%
연화점	°C	110	102	102	100	110	-	97
Tg	°C	65	65	60	50	70	-5	55
Mn	-	850	850	770	700	900	380	840
Mz	-	1600	1650	1400	1500	2400	400	3000
Mw/Mn	-	1.35	1.41	1.31	1.43	1.67	1.03	1.98
분자량 400 이하의 화합물의 비율	%	3	6	7	13	8	62	14

[0187]

[0188] [가교제(C)]

[0189] 가교제(C1)로서, 미쓰이화학 주식회사제 타케네이트 D-101E(아이소사이아네이트계 화합물, 「타케네이트」는 동사의 등록상표)를 사용했다.

[0190] [점착성 가공품의 제작 및 평가]

[0191] 상기 (메트)아크릴 수지(A1)을 포함하는 아세트산 에틸/톨루엔 용액과, (공)중합체(B1)~(공)중합체(B7) 중 어느 하나와, 가교제(C)를, 용액 중에 함유하는 (메트)아크릴 수지(A1)와 (공)중합체(B1)~(공)중합체(B3) 중 어느 하나와 가교제(C)의 비율이, 표 2에 기재된 질량비가 되도록 실온에서 혼합하여, 점착성 조성물의 아세트산 에틸/톨루엔 용액을 얻었다.

[0192] 얻어진 점착성 조성물의 아세트산 에틸/톨루엔 용액을, 건조 후의 막 두께가 10~50 μm가 되도록 박리지에 도포하고, 100℃에서 10분간 건조한 후, 도포면에 PET 필름 25 μm를 압착시켜, 점착 시트를 제작했다. 50℃, 3일간 방치하여, 점착성 조성물을 충분히 가교시켰다.

[0193] <전광선 투과율의 측정>

[0194] 점착층의 막 두께가 50 μm인 상기 점착 시트의 상기 박리지를 벗겨 점착층을 노출시키고, 두께가 25 μm인 PET 필름을 상기 노출된 점착층에 압착시켜 시험편을 얻었다. 시험편의 구성은, PET 필름/점착층/PET 필름=25/50/25 μ이다. 그 후, JIS K7361에 준거하여, 상기 시험편의 전광선 투과율을 측정했다.

[0195] <점착력의 측정>

[0196] 점착층의 막 두께가 15 μm 또는 30 μm인 상기 점착 시트를 폭 25mm, 길이 150mm로 절단하여, 시험편으로 했다. 상기 시험편의 상기 박리지를 벗겨 점착층을 노출시키고, 23℃의 분위기하에 있어서, 스테인리스판(SUS)에 상기 노출된 점착층을 접촉시키고, 2kg 질량의 고무 롤을 2왕복시켜 상기 시험편을 압착했다. 20분간 방치 후, JIS Z0237에 준거하여, 300mm/분의 속도로 180° 필 강도를 측정했다.

[0197] 제작한 점착성 가공품을 구성하는 점착성 조성물의 배합, 및 점착성 가공품의 전광선 투과율 및 점착력을, 표 2 및 표 3에 나타낸다.

표 2

항목			실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5
배합	(메트)아크릴 수지	A1	67	67	67	78	78
	(공)중합체	B1	32	-	-	20	-
		B2	-	32	-	-	20
		B3	-	-	32	-	-
	가교제	C1	1	1	1	2	2
평가	전광선 투과율	[%]	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
	점착력 (점착층 막 두께 15 μm, 피착체: SUS)	[N/25mm]	10.8	11.0	9.7	9.3	9.5
	점착력 (점착층 막 두께 30 μm, 피착체: SUS)	[N/25mm]	13.0	13.0	11.7	11.3	11.0

[0198]

표 3

항목			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
배합	(메트)아크릴 수지	A1	98	67	67	67	67	67	78	78	78
	(공)중합체	B4	—	32	—	—	—	16	20	—	—
		B5	—	—	32	—	—	—	—	20	—
		B6	—	—	—	32	—	16	—	—	—
		B7	—	—	—	—	32	—	—	—	20
	가교제	C1	2	1	1	1	1	1	2	2	2
평가	전광선 투과율	[%]	87.5	87.5	86.8	87.5	85.7	87.5	87.5	86.9	86.8
	점착력 (점착층 막 두께 15 μm , 피착체: SUS)	[N/25mm]	4.9	8.5	9.8	4.8	8.2	6.7	7.0	7.8	6.2
	점착력 (점착층 막 두께 30 μm , 피착체: SUS)	[N/25mm]	5.5	10.9	12.3	5.4	10.0	8.2	9.0	10.2	8.0

[0199]

[0200]

실시에 1~실시에 5 및 비교예 1~비교예 9의, 전광선 투과율과, 점착층의 막 두께가 15 μm 일 때의 점착력의 관계를, 도 1에 나타낸다.

[0201]

표 2, 표 3 및 도 1로부터 분명한 바와 같이, 아이소프로펜일톨루엔에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 (공)중합체를 함유하지 않는 점착성 조성물보다도, 상기 (공)중합체를 포함하는 점착성 조성물 쪽이, 점착력이 높았다. 또한, 요건(B-1)~(B-5)를 모두 만족시키는 (공)중합체를 함유하는 점착성 조성물은, 요건(B-1)~(B-5) 중 어느 것을 만족시키지 않는 (공)중합체를 함유하는 점착성 조성물보다도, 점착력 및 투명성의 양방이 높아져 있었다.

[0202]

본 출원은, 2019년 6월 25일 출원된 일본 출원 번호 2019-117570호에 기초하는 우선권을 주장하는 출원이며, 당해 출원의 특허청구범위, 명세서 및 도면에 기재된 내용은 본 출원에 인용된다.

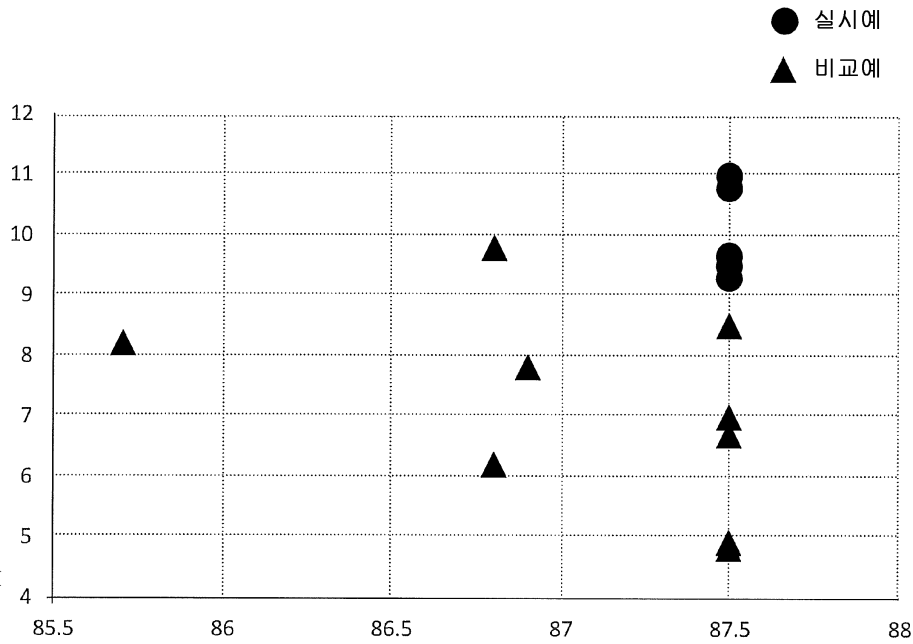
산업상 이용가능성

[0203]

본 발명에 의하면, 투명성 및 점착성이 모두 높은 점착성 조성물이 제공된다. 본 발명은, 특히 점착성 조성물의 투명성이 요구되는 각종 용도에 있어서 적합하게 실시할 수 있다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

제 1 항에 있어서,

상기 (공)중합체(B)는, 하기 (B-6)을 만족시키는, 점착성 조성물.

(B-6) 그 구조 단위의 전량에 대해서 1몰% 이상 80몰% 이하의, 스타이렌, α-메틸스타이렌, 인덴, 바이닐 톨루엔 및 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.

【변경후】

제 1 항에 있어서,

상기 (공)중합체(B)는, 하기 (B-6)을 만족시키는, 점착제 조성물.

(B-6) 그 구조 단위의 전량에 대해서 1몰% 이상 80몰% 이하의, 스타이렌, α-메틸스타이렌, 인덴, 바이닐 톨루엔 및 탄소수 4 또는 5의 불포화 지방족 탄화수소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유한다.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

테이프, 라벨, 시트 또는 양면 테이프인, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 점착성 조성물을 가공하여 이루

어지는 점착성 가공품.

【변경후】

테이프, 라벨, 시트 또는 양면 테이프인, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 점착제 조성물을 가공하여 이루어지는 점착성 가공품.