



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087755
(43) 공개일자 2024년06월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/06 (2006.01) B32B 7/12 (2019.01)
C08L 33/06 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01) G09F 9/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 133/06 (2013.01)
B32B 7/12 (2019.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7010128
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월29일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년03월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/036455
- (87) 국제공개번호 WO 2023/068009
국제공개일자 2023년04월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-170322 2021년10월18일 일본(JP)

- (71) 출원인
오츠카 가가쿠 가부시키키가이샤
일본 오사카 오사카시 추오쿠 오테도리 3초메 2-27
히가시야마 필름 가부시키키가이샤
일본국 아이치켄 나고야시 나카무라쿠 메이에키 4초메 5반 28고 사쿠라도리토요타비루
- (72) 발명자
야마모토 겐타
일본 도쿠시마켄 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카 가가쿠 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
(유)한양특허법인

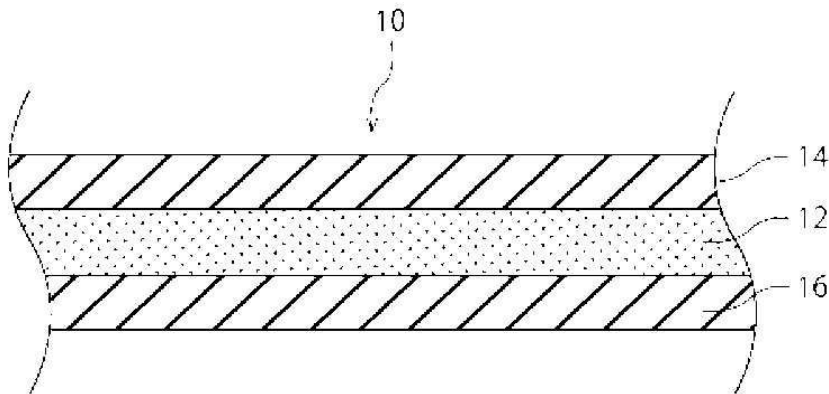
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **점착재 및 점착 시트**

(57) 요약

뛰어난 점착성을 갖고, 유연성이 뛰어나며, 또한, 뛰어난 복원성을 갖는 점착재를 제공한다. 점착재는, 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)를 함유하고, 온도 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 이하, 유리 전이 온도가 0℃ 이하, 겔분율이 50질량%~95질량%이고, 또한, 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선이 (1) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 1만 이상 10만 미만의 피크 면적의 비율(W1)이 20% 이하; (2) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2)이 40% 이상; (3) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 56만 이상의 피크 면적의 비율(W3)이 40% 이하의 요건을 만족하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 33/06 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 133/066 (2013.01)

C09J 7/385 (2018.01)

G09F 9/301 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

가교 구조를 갖는 폴리머 (X)를 함유하는 점착재로서,

온도 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 이하,

유리 전이 온도가 0℃ 이하,

겔분율이 50질량%~95질량%이고, 또한,

줄 성분의 미분 분자량 분포 곡선이 (1), (2) 및 (3)의 요건을 만족하는 것을 특징으로 하는 점착재.

(1) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 1만 이상 10만 미만의 피크 면적의 비율(W1)이 20% 이하이다.

(2) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2)이 40% 이상이다.

(3) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 56만 이상의 피크 면적의 비율(W3)이 40% 이하이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 줄 성분의 미분 분자량 분포 곡선이, 추가로 (2a) 및 (2b)의 요건을 만족하는, 점착재.

(2a) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 15만 미만의 피크 면적의 비율(W2a)이 15% 이상이다.

(2b) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 15만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2b)이 20% 이상이다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 줄 성분의 미분 분자량 분포 곡선에 있어서, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2)과 분자량 10만 이상 15만 미만의 피크 면적의 비율(W2a)의 비율(W2a/W2)이 0.30~0.60인, 점착재.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 줄 성분의 중량 평균 분자량(Mw)이 10만~56만인, 점착재.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 줄 성분의 미분 분자량 분포 곡선에 있어서의 피크 분자량 중, 분자량 1만 내지 3000만에 있어서, 가장 높은 피크 분자량(Mp)이 10만~50만인, 점착재.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)가, 중량 평균 분자량이 60만 이상 300만 이하인 제1 반응성기를 갖는 (메

타)아크릴계 폴리머 (A), 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 이상 80만 이하인 (메타)아크릴계 폴리머 (B), 및, 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖는 가교제를 함유하는 점착 조성물을 가교 반응시켜 얻어지는 것인, 점착제.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)가 갖는 제1 반응성기의 함유량이, 0.002mmol/g~1.0mmol/g인, 점착제.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 점착 조성물 중의 상기 제2 반응성기와 상기 제1 반응성기의 몰비(제1 반응성기의 몰량/제2 반응성기의 몰량)가, 1~80인, 점착제.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 제1 반응성기와 상기 제2 반응성기의 조합이, 상기 제1 반응성기가 히드록시기이고, 상기 제2 반응성기가 이소시아네이트기인 조합, 또는, 상기 제1 반응성기가 카르복시기이고, 상기 제2 반응성기가 에폭시기인 조합인, 점착제.

청구항 10

청구항 6에 있어서,

상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 탄소수 1~12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위의 함유율이, 70질량%~99질량%인, 점착제.

청구항 11

기재 시트와, 상기 기재 시트의 적어도 한쪽의 면에 형성된 점착층을 갖고,

상기 점착층이, 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항의 점착제인 것을 특징으로 하는 점착 시트.

청구항 12

플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착재로서,

상기 점착제가, 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 점착제인 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착제.

청구항 13

플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위해서 이용되는 점착층과, 상기 점착층의 적어도 한쪽의 면에 붙여진 플렉시블 시트 부재를 갖는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트로서,

상기 점착층이, 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 점착제로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 점착 시트가, 상기 점착층의 한쪽의 면에 붙여진 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른 쪽의 면에 붙여진 제2 플렉시블 시트 부재를 갖고,

상기 제1 플렉시블 시트 부재가 제1 박리 시트, 상기 제2 플렉시블 시트 부재가 제2 박리 시트이며,

상기 제1 박리 시트 및 제2 박리 시트는, 각각의 박리면이 점착층과 접하도록 붙여져 있는, 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.

청구항 15

제1 플렉시블 부재와, 제2 플렉시블 부재와, 상기 제1 플렉시블 부재와 상기 제2 플렉시블 부재를 서로 합착하는 점착층을 구비한 플렉시블 적층 부재로서,

상기 점착층이, 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 점착재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 적층 부재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 점착재 및 점착 시트에 관한 것이며, 특히 하나의 굴곡성 부재와 다른 굴곡성 부재를 합착하기 위해서 사용되는 점착재 및 점착 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 텔레비전, 휴대 전화, 스마트폰 등의 각종 디스플레이나 터치 패널에 있어서, 이들을 구성하는 부재끼리의 접합에는, 일반적으로 점착재가 이용된다. 점착재는, 예를 들면, 지지 기재 상에 점착층을 갖는 기재 부착 점착 시트나, 지지 기재가 없는 기재 리스(less) 점착 시트의 형태로 제공되며, 부재끼리가 합착된다.

[0003] 한편으로 근래, 액정 표시 장치나 유기 일렉트로 루미네센스(유기 EL) 표시 장치 등의 화상 표시 장치에 있어서, 반복 굴곡되어 사용되는 플렉시블 디스플레이가 주목되고 있다. 플렉시블 디스플레이에는, 접을 수 있는 폴더블 디스플레이, 통 형상 등으로 말 수 있는 롤러블 디스플레이 등이 있어, 스마트폰, 타블렛 단말 등의 휴대 단말, 수납할 수 있는 거치형 디스플레이 등의 용도가 기대되고 있다.

[0004] 이와 같은 플렉시블 디스플레이에 있어서, 반복 굴곡, 신진되는 부재를 구성하는 굴곡성 부재와 다른 굴곡성 부재를 합착하는 점착재로서, 예를 들면 특허 문헌 1에는, 점착층의 한쪽의 면과 다른 쪽의 면을 서로 반대 방향으로 1000% 변위 시켰을 때의 최대 전단 응력에 대한, 1000% 변위 시부터 60초 후의 전단 응력의 비율과, 젤분율을 소정의 범위로 제어한 반복 굴곡 디바이스용 점착재가 개시되어 있다(특허 문헌 1(청구항 1) 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2019-108498호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 종래의 점착재는, 반복 굴곡되었을 경우에, 점착재가 굴곡된 상태에서부터 원래의 상태로 충분히 회복되지 않았다. 그 때문에, 굴곡성 부재의 접합에 종래의 점착재를 이용한 경우, 굴곡을 반복하면, 굴곡 개소에 있어서의 점착재와 굴곡성 부재의 계면에 들뜸이나 벗겨짐이 발생할 우려가 있었다.

[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 뛰어난 점착성을 갖고, 유연성이 뛰어나며, 또한, 뛰어난 복원성을 갖는 점착재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결할 수 있었던 본 발명의 점착재는, 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)를 함유하는 점착재로서, 온도 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 이하, 유리 전이 온도가 0℃ 이하, 젤분율이 50질량%~95질량%이고, 또한, 젤 성분의 미분 분자량 분포 곡선이 (1), (2) 및 (3)의 요건을 만족하는 것을 특징으로 한다.

- [0009] (1) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 1만 이상 10만 미만의 피크 면적의 비율(W1)이 20% 이하이다.
- [0010] (2) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2)이 40% 이상이다.
- [0011] (3) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 56만 이상의 피크 면적의 비율(W3)이 40% 이하이다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 점착제는, 뛰어난 점착성을 가지며, 유연성 및 복원성이 뛰어나다. 따라서, 본 발명의 점착제를 굴곡성 부재의 접합에 이용함으로써, 반복 굴곡시켜도 굴곡 개소에 있어서의 점착제와 굴곡성 부재의 계면의 들뜸이나 벗겨짐의 발생을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은, 본 발명의 점착 시트의 일례의 단면 모식도이다.
- 도 2는, 본 발명의 굴곡성 적층 부재의 일례의 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 실시한 바람직한 형태의 일례에 대해서 설명한다. 단, 하기의 실시 형태는 단순한 예시이다. 본 발명은, 하기의 실시 형태에 조금도 한정되지 않는다.

- [0015] 본원 명세서에 있어서 「~」는 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용된다. 「(메타)아크릴」은 「아크릴 및 메타크릴 중 적어도 한쪽」을 말한다. 「(메타)아크릴레이트」는 「아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중 적어도 한쪽」을 말한다. 「(메타)아크릴로일」은 「아크릴로일 및 메타크릴로일 중 적어도 한쪽」을 말한다. 「비닐 모노머」란 분자 중에 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 모노머를 말한다. 「비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위」란, 비닐 모노머의 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합이, 중합되어 탄소-탄소 단결합이 된 구조 단위를 말한다. 「(메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위」란, (메타)아크릴레이트의 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합이, 중합되어 탄소-탄소 단결합이 된 구조 단위를 말한다. 「(메타)아크릴 모노머에서 유래하는 구조 단위」란, (메타)아크릴 모노머의 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합이, 중합되어 탄소-탄소 단결합이 된 구조 단위를 말한다.

[0016] [점착제]

- [0017] 본 발명의 점착제는, 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)를 함유하는 점착재로서, 온도 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 이하, 유리 전이 온도가 0℃ 이하, 겔분율이 50질량%~95질량%이다.

- [0018] 상기 점착제의 온도 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률은 0.15MPa 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.10MPa 이하, 더 바람직하게는 0.08MPa 이하이다. 상기 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 이하이면 점착제의 유연성의 향상에 의해 변형에 대한 추종성이 높아지기 때문에, 반복 굴곡시켜도 굴곡 개소에 있어서의 점착제와 굴곡성 부재의 계면의 들뜸이나 벗겨짐의 발생을 억제할 수 있다. 상기 점착제의 온도 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률은 0.01MPa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02MPa 이상이다. 상기 전단 저장 탄성률이 0.01MPa 이상이면 점착 시트와 피착체를 합착했을 때의 점착 유지력을 높게 할 수 있다.

- [0019] 상기 점착제의 유리 전이 온도(Tg)는, 0℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 -20℃ 이하, 더 바람직하게는 -30℃ 이하이다. 상기 유리 전이 온도가 0℃ 이하이면 형성되는 점착제의 피착체에 대한 밀착성이 높아져, 저온하에 있어서 벗겨짐 등이 억제되어, 내구성이 향상된다. 상기 점착제의 유리 전이 온도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 -50℃이다.

- [0020] 상기 점착제의 겔분율은, 50질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55질량% 이상, 더 바람직하게는 60질량% 이상이며, 95질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90질량% 이하, 더 바람직하게는 80질량% 이하이다. 겔분율이 50질량% 이상 95질량% 이하이면 유연성 및 복원성이 뛰어난 점착제를 형성할 수 있다. 겔분율은, 후술하는 조성물에 있어서의 제1 가교성기의 함유량, 가교제의 종류, 배합량 등에 의해 제어할 수 있다.

- [0021] 상기 점착제는, 졸 성분을 함유한다. 상기 졸 성분은, 점착제를 아세트산 에틸로 25℃, 72시간 추출 처리했을 때, 용매에 용출된 성분이다. 그리고, 상기 점착제는, 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선이 (1), (2) 및 (3)의 요건을 만족하는 것을 특징으로 한다. 또한, 미분 분자량 분포 곡선은, GPC(겔 침투 크로마토그래피)에 의해 얻어지는 크로마토 그래프로부터 작성한다. 구체적으로는, 가로축에 분자량(대수치), 세로축에 농도 분율의 적산치를 플롯하여 적분 분자량 분포 곡선을 작성한다. 이어서, 각 분자량에 있어서의 곡선의 기울기(미분치)를 구한다. 마지막으로, 가로축에 분자량(대수치), 세로축에 미분치를 플롯하여 미분 분자량 분포 곡선을 작성한다.
- [0022] (1) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 1만 이상 10만 미만의 피크 면적의 비율(W1)이 20% 이하이다.
- [0023] (2) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2)이 40% 이상이다.
- [0024] (3) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 56만 이상의 피크 면적의 비율(W3)이 40% 이하이다.
- [0025] 상기 (1)~(3)의 요건을 만족함으로써, 뛰어난 점착성을 가지며, 유연성이 뛰어나고, 또한, 뛰어난 복원성을 갖는 점착제를 형성할 수 있다.
- [0026] 상기 W1은, 15% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10% 이하, 더 바람직하게는 7% 이하이다. 상기 W1이 15% 이하이면 졸 성분의 가소 효과에 의한 점착성의 저하를 억제할 수 있다. 상기 W1은 0%인 것이 바람직하지만, 0% 초과여도 된다. 이 경우, W1은, 1.0% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.6% 이상, 더 바람직하게는 1.8% 이상이다. 상기 W1이 1.0% 이상이면 점착제의 졸 성분에 의해 피착체와의 계면의 젖음성이 개선되어, 점착성이 양호해진다.
- [0027] 상기 W2는, 50% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60% 이상, 더 바람직하게는 70% 이상이다. 상기 W2가 50% 이상이면 점착성이 뛰어난 점착제를 형성할 수 있다. 상기 W2는 100%인 것이 바람직하지만, 100% 미만이어도 된다. 이 경우, W2는, 98% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 95.4% 이하, 더 바람직하게는 88.2% 이하이다.
- [0028] 상기 W3은 30% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 25% 이하, 더 바람직하게는 20% 이하이다. 상기 W3이 30% 이하이면 졸 성분의 뒤엎힘 효과를 억제할 수 있어, 반복 굴곡 시의 복원성이 양호해진다. 상기 W3은 0%인 것이 바람직하지만, 0% 초과여도 된다. 이 경우, W3은, 0.5% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0% 이상, 더 바람직하게는 3.0% 이상, 특히 바람직하게는 10% 이상이다. 상기 W3이 0.5% 이상이면 점착제의 응집력이 향상되어, 점착성이 양호해진다.
- [0029] 상기 W1과 W3의 비(W1/W3)는, 0.07 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.10 이상, 더 바람직하게는 0.15 이상이며, 26.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 6.5 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는 5.5 이하, 특히 바람직하게는 4.0 이하이다. 상기 비(W1/W3)가 0.07 이상이면 졸 성분에 의한 점착제와 굴곡성 부재의 계면의 젖음성이 향상되어, 밀착성이 양호해지고, 26.0 이하이면 졸 성분의 가소 효과에 의한 점착성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0030] 상기 점착제는, 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선이, 추가로 (2a) 및 (2b)의 요건을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0031] (2a) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 15만 미만의 피크 면적의 비율(W2a)이 15% 이상이다.
- [0032] (2b) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 15만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2b)이 20% 이상이다.
- [0033] 상기 (2a) 및 (2b)의 요건을 만족함으로써, 졸 성분에 의한 응집성과 젖음성의 밸런스가 잡힌, 뛰어난 점착성의 점착제를 형성할 수 있다.
- [0034] 상기 W2a는 20% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25% 이상, 더 바람직하게는 30% 이상, 특히 바람직하게는 35% 이상이며, 46% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 45.4% 이하, 더 바람직하게는 44.9% 이하이다. 상기 W2a가 20% 이상이면 졸 성분의 뒤엎힘 효과가 억제되어 뛰어난 유연성 및 복원성을 발현하고, 46% 이하이면 졸 성분의 가소 효과에 의한 점착성의 저하를 억제할 수 있다.

- [0035] 상기 W2b는, 25% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30% 이상, 더 바람직하게는 35% 이상이며, 52% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50% 이하, 더 바람직하게는 43.3% 이하이다. W2b가 25% 이상이면 졸 성분의 응집력이 향상에 의해 뛰어난 점착성을 발현하고, 52% 이하이면 졸 성분의 뒤엎힘 효과가 억제되어 뛰어난 유연성 및 복원성을 발현한다.
- [0036] 상기 W2와 W2a의 비(W2a/W2)는, 0.30 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.35 이상, 더 바람직하게는 0.45 이상이며, 0.60 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.55 이하, 더 바람직하게는 0.53 이하이다.
- [0037] 상기 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선에 있어서의 피크 분자량 중, 분자량 1만에서 3000만에 있어서 가장 높은 피크 분자량(Mp)은, 10만 이상이 바람직하고, 50만 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 30만 이하, 더 바람직하게는 20만 이하이다. 상기 피크 분자량(Mp)이 이 범위 내이면 뛰어난 점착성의 점착재가 형성되는 경향에 있다.
- [0038] 상기 졸 성분의 중량 평균 분자량은, 10만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15만 이상, 더 바람직하게는 20만 이상이며, 56만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 45만 이하, 더 바람직하게는 40만 이하이다. 상기 중량 평균 분자량이 이 범위 내이면 뛰어난 점착성의 점착재를 형성할 수 있다.
- [0039] 상기 졸 성분의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 6.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4.0 이하, 더 바람직하게는 3.0 이하이다. 분자량 분포가 6.0 이하이면 설계한 폴리머의 분자량에 비해, 분자량이 큰 것과 작은 것의 함량이 낮아, 점착성과 유연성과 복원성이 뛰어난 점착재를 얻을 수 있다. 상기 분자량 분포는 1.0 이상이다. 분자량 분포가 작을수록 분자량 분포의 폭이 좁으며, 그 값이 1.0일 때 가장 분자량 분포의 폭이 좁다. 또한, 본 발명에 있어서, 분자량 분포란, (중량 평균 분자량(Mw))/(수 평균 분자량(Mn))에 의해서 산출되는 값이며, Mw 및 Mn의 측정 방법은 후술한다.
- [0040] (가교 구조를 갖는 폴리머 (X))
- [0041] 상기 점착재는, 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)를 함유한다. 상기 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)는, 제1 반응성기를 갖는 폴리머를 함유하는 폴리머 성분과, 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖는 가교 성분을 함유하는 점착 조성물을, 가교 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0042] 상기 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)는, 중량 평균 분자량이 60만 이상 300만 이하인 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴계 폴리머 (A)(이하, 간단하게 「(메타)아크릴계 폴리머 (A)」라고 칭하는 경우가 있다.), 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 이상 80만 이하인 (메타)아크릴계 폴리머 (B)(이하, 간단하게 「(메타)아크릴계 폴리머 (B)」라고 칭하는 경우가 있다.) 및 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖는 가교제를 함유하는 점착 조성물을 가교 반응시켜 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 중량 평균 분자량(MwA)과 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 중량 평균 분자량(MwB)의 차(MwA-MwB)는, 50만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70만 이상, 더 바람직하게는 100만 이상이며, 290만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 250만 이하, 더 바람직하게는 220만 이하이다. 상기 차(MwA-MwB)가 50만 이상이면 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 제1 반응성기를 가지고 있어도, 제2 반응성기를 갖는 가교제와 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)를 선택적으로 반응시킬 수 있으며, 290만 이하이면 도공(塗工)시에 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)와 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)를 균일하게 혼합시킬 수 있다.
- [0044] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 중량 평균 분자량(MwA)과 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 중량 평균 분자량(MwB)의 비(MwA/MwB)는, 1.9 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.6 이상, 더 바람직하게는 6.0 이상이며, 18.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15.0 이하, 더 바람직하게는 13.0 이하이다. 상기 비(MwA/MwB)가 1.9 이상이면 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 제1 반응성기를 가지고 있어도, 제2 반응성기를 갖는 가교제와 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)를 선택적으로 반응시킬 수 있으며, 18.0 이하이면 도공 시에 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)와 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)를 균일하게 혼합시킬 수 있다.
- [0045] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, 제1 반응성기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 즉, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)와 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 조합으로서는, 중량 평균 분자량이 60만 이상 300만 이하인 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴계 폴리머 (A)와 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 이상 80만 이하인 제1 반응성기를 갖지 않는 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 조합; 중량 평균 분자량이 60만 이상 300만 이하인 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴계 폴리머 (A)와 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 이상 80만 이하인 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 조합을 들 수 있다.

- [0046] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A) 및 가교제는 주로 가교 구조를 형성하는 성분이다. 또한, (메타)아크릴계 폴리머 (A) 중의 가교 반응 시에 가교되지 않은 성분이나, 가교도가 낮아 용매로 추출 가능한 성분 등이 졸 성분에 포함된다. 상기 제1 반응성기를 갖지 않는 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, 주로 졸 성분이 된다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 제1 반응성기를 갖는 경우는, (메타)아크릴계 폴리머 (B) 중의 가교 반응 시에 가교되지 않은 성분이나, 가교도가 낮아 용매로 추출 가능한 성분 등이 졸 성분에 포함된다.
- [0047] ((메타)아크릴계 폴리머 (A))
- [0048] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, (메타)아크릴 모노머에서 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이상)으로 한다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 또, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A) 중의 (메타)아크릴 모노머에서 유래하는 구조 단위의 함유율은, 폴리머 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, (메타)아크릴 모노머에서 유래하는 구조 단위만으로 구성되어 있어도 된다.
- [0049] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, (메타)아크릴레이트계 공중합체가 바람직하다. (메타)아크릴레이트계 공중합체란, (메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이상)으로 하는 공중합체이면 되고, (메타)아크릴레이트 이외의 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (메타)아크릴레이트란, (메타)아크릴산이 갖는 카르복시기의 수소 원자가, 유기기로 치환된 에스테르 화합물이다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A) 중의 (메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위의 함유율은, 폴리머 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0050] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 제1 반응성기를 갖는다. 상기 제1 반응성기란, 후술하는 가교제가 갖는 제2 반응성기와의 반응성을 갖는 관능기이다. 상기 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기로서는, 반응성을 갖는 관능기를 들 수 있다. 상기 제1 반응성기로서는, 히드록시기, 카르복시기, 에폭시기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 히드록시기 및/또는 카르복시기이다.
- [0051] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 제1 반응성기량은, 0.002mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.010mmol/g 이상이며, 1.0mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.7mmol/g 이하이다. 제1 반응성기량이, 0.002mmol/g 이상이면 형성되는 점착재가 적절히 가교되어 적당한 복원성을 발현하고, 1.0mmol/g 이하이면 형성되는 점착재의 가교점 간 거리가 충분히 길고 유연성이 뛰어나다.
- [0052] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 히드록시기가 제1 반응성기인 경우, 추가로 제1 반응성기 이외의 관능기로서 카르복시기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 카르복시기량은, 0.08mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.16mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.32mmol/g 이상이며, 1.3mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.6mmol/g 이하이다.
- [0053] 또, 히드록시기가 제1 반응성기이며, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)가, 카르복시기와 히드록시기 양쪽 모두를 갖는 경우, (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 단위 질량당 카르복시기와 히드록시기의 몰비(카르복시기/히드록시기)는, 4 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8 이상, 더 바람직하게는 16 이상이며, 60 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 이하, 더 바람직하게는 30 이하이다. 몰비(카르복시기/히드록시기)가 상기 범위 내이면 높은 복원성을 갖고 점착성과 유연성의 밸런스가 적당한 점착층이 된다.
- [0054] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 카르복시기가 제1 반응성기인 경우, 추가로 제1 반응성기 이외의 관능기로서 히드록시기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 히드록시기량은, 0.01mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.04mmol/g 이상이며, 0.25mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.20mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.15mmol/g 이하이다.
- [0055] 또, 카르복시기가 제1 반응성기이며, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)가, 카르복시기와 히드록시기 양쪽 모두를 갖는 경우, (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 단위 질량당 카르복시기와 히드록시기의 몰비(카르복시기/히드록시기)는, 3.0 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5 이상, 더 바람직하게는 4.0 이상이며, 30.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 25.0 이하, 더 바람직하게는 20.0 이하이다. 몰비(카르복시기/히드록시기)가 상기 범위 내이면 높은 복원성을 갖고 점착성과 유연성의 밸런스가 적당한 점착층이 된다.
- [0056] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 되고,

바람직하게는 랜덤 공중합체이다.

- [0057] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 중량 평균 분자량(MwA)은, 60만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75만 이상, 더 바람직하게는 90만 이상, 특히 바람직하게는 100만 이상이며, 300만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 280만 이하, 더 바람직하게는 260만 이하이다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 MwA가 60만 이상이면, (메타)아크릴계 폴리머 (A) 1개당 제1 반응성기의 수가 많아져, 진술한 겔분율을 만족하기 쉬워지며, 300만 이하이면 점착 조성물의 도공 작업성이 보다 양호해진다. 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은 후술한다.
- [0058] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 분자량 분포(Mw/Mn)는 3.0 이하이고, 바람직하게는 2.7 이하이며, 보다 바람직하게는 2.5 이하이고, 더 바람직하게는 2.1 이하이다. Mw/Mn가 작을수록 분자량 분포의 폭이 좁아, 분자량이 고른 폴리머가 되며, 그 값이 1.0일 때 가장 분자량 분포의 폭이 좁다. Mw/Mn가 3.0 이하이면, 설계한 폴리머의 분자량에 비해, 분자량이 작은 것과, 분자량이 큰 것의 함유량이 낮고, 점착성과 복원성이 뛰어난 점착제를 얻을 수 있다.
- [0059] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 유리 전이 온도(Tg)는, -70℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -60℃ 이상이며, 0℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 -10℃ 이하, 더 바람직하게는 -20℃ 이하이다. Tg가 -70℃ 이상이면 점착제에 충분한 응집력을 부여하여, 형성되는 점착제의 내구성이 향상되고, 0℃ 이하이면 점착제의 피착체에 대한 밀착성이 높아져, 저온하 벗겨짐 등이 억제되어, 내구성이 향상된다.
- [0060] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 Tg란, 하기 FOX식(수학식 (1))에 의해 산출된 값이다. 수학식 (1) 중, Tg는 폴리머의 유리 전이 온도(℃)를 나타낸다. Tgi는 비닐 모노머 i가 호모폴리머를 형성했을 때의 유리 전이 온도(℃)를 나타낸다. Wi는 폴리머를 형성하는 전체 비닐 모노머에 있어서의 비닐 모노머 i의 질량비율을 나타내며, $\sum Wi=1$ 이다. i는 1~n의 자연수이다.

수학식 1

$$\frac{1}{Tg + 273} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Wi}{Tgi + 273} \right) \cdot \dots \cdot (1)$$

- [0061]
- [0062] ((메타)아크릴계 폴리머 (B))
- [0063] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, (메타)아크릴 모노머에서 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이상)으로 한다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 또, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B) 중의 (메타)아크릴 모노머에서 유래하는 구조 단위의 함유율은, 폴리머 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, (메타)아크릴 모노머에서 유래하는 구조 단위만으로 구성되어 있어도 된다.
- [0064] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, (메타)아크릴레이트계 공중합체가 바람직하다. (메타)아크릴레이트계 공중합체란, (메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이상)으로 하는 공중합체이면 되고, (메타)아크릴레이트 이외의 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B) 중의 (메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위의 함유율은, 폴리머 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0065] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 랜덤 공중합체이다.
- [0066] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 중량 평균 분자량(MwB)은, 10만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 13만 이상, 더 바람직하게는 15만 이상이며, 80만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60만 미만, 더 바람직하게는 50만 이하, 특히 바람직하게는 40만 이하이다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 MwB가 이 범위 내이면 뛰어난 점착성의 점착제가 형성되는 경향에 있다.
- [0067] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 분자량 분포(Mw/Mn)는 5.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4.0 이하,

더 바람직하게는 3.0 이하, 특히 바람직하게는 2.5 이하이다. Mw/Mn가 작을수록 분자량 분포의 폭이 좁아, 분자량이 고른 폴리머가 되며, 그 값이 1.0일 때 가장 분자량 분포의 폭이 좁다. Mw/Mn가 5.0 이하이면, 실제한 폴리머의 분자량에 비해, 분자량이 작은 것과, 분자량이 큰 것의 함유량이 낮아, 점착성이 뛰어난 점착제를 얻을 수 있다.

- [0068] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 유리 전이 온도(Tg)는, -70℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -60℃ 이상이며, 0℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 -10℃ 이하, 더 바람직하게는 -20℃ 이하이다. Tg가 -70℃ 이상이면 점착제에 충분한 응집력을 부여하여, 형성되는 점착제의 내구성이 향상되고, 0℃ 이하이면 형성되는 점착제의 피착체에 대한 밀착성이 높아져, 저온하 벗겨짐 등이 억제되어, 내구성이 향상된다.
- [0069] 상기 점착 조성물 중에 있어서, (메타)아크릴계 폴리머 (A) 100질량부에 대한 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 배합량은, 30질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50질량부 이상, 더 바람직하게는 70질량부 이상이며, 300질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 250질량부 이하, 더 바람직하게는 200질량부 이하이다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 배합량이 30질량부 이상이면 유연성이 뛰어난 점착제를 형성할 수 있으며, 300질량부 이하이면 복원성이 뛰어난 점착제를 형성할 수 있다.
- [0070] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, 제1 반응성기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)로서, 제1 반응성기를 갖는 폴리머와, 제1 반응성기를 갖지 않는 폴리머를 병용해도 된다. 상기 제1 반응성기로서는, 히드록시기, 카르복시기, 에폭시기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 히드록시기 및/또는 카르복시기이다.
- [0071] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 제1 반응성기를 갖는 경우, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 제1 반응성기량은, 0.002mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.010mmol/g 이상이며, 1.0mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.7mmol/g 이하이다. 제1 반응성기량이, 0.002mmol/g 이상이면 형성되는 점착제가 적절히 가교되어 적당한 복원성을 발현하며, 1.0mmol/g 이하이면 형성되는 점착제의 가교점 간 거리가 충분히 길고 유연성이 뛰어나다.
- [0072] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 제1 반응성기를 갖는 경우, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)와 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 합계 질량에 있어서의, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)와 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 갖는 제1 반응성기의 총량은, 0.002mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.010mmol/g 이상이며, 1.0mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.7mmol/g 이하이다. 제1 반응성기량이, 0.002mmol/g 이상이면 형성되는 점착제가 적절히 가교되어 적당한 복원성을 발현하고, 1.0mmol/g 이하이면 형성되는 점착제의 가교점 간 거리가 충분히 길고 유연성이 뛰어나다.
- [0073] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, 히드록시기가 제1 반응성기인 경우, 카르복시기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 카르복시기를 가짐으로써 형성되는 점착제가 뛰어난 점착성을 발현한다. 이 경우, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 카르복시기량은, 0.002mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.010mmol/g 이상이며, 1.0mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.7mmol/g 이하이다.
- [0074] 상기 점착 조성물은, 상기 (메타)아크릴 폴리머 (A), (메타)아크릴 폴리머 (B) 이외의 다른 폴리머 성분을 함유해도 된다. 상기 점착 조성물이 함유하는 폴리머 성분 중의 상기 (메타)아크릴 폴리머 (A) 및 (메타)아크릴 폴리머 (B)의 합계 함유율은, 70질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상이다. 상기 점착 조성물은, 폴리머 성분으로서, 상기 (메타)아크릴 폴리머 (A) 및 (메타)아크릴 폴리머 (B)만을 함유해도 된다.
- [0075] 이하, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A), (메타)아크릴계 폴리머 (B)를 구성하는 구조 단위에 대해서 설명한다.
- [0076] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 제1 반응성기를 갖는다. 즉, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 그 구조 중에, 제1 반응성기를 갖는 구조 단위 (a-1)을 함유한다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)는, 그 구조 중에, 제1 반응성기를 갖는 구조 단위 (a-1)을 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다.
- [0077] 상기 제1 반응성기를 갖는 구조 단위 (a-1)는, 1종뿐이어도 되고, 2종 이상을 가지고 있어도 된다. 상기 제1 반응성기는, (메타)아크릴 모노머(바람직하게는 (메타)아크릴레이트 모노머 및/또는 (메타)아크릴산)에서 유래하는 구조 단위, (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위 중 어느 하나에 가지고 있어도 된다. 즉, 상기 제1 반응성기를 갖는 구조 단위 (a-1)은, 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴 모노머(바람직하게는 (메타)아크릴레이트 모노머 및/또는 (메타)아크릴산)에서 유래하는 구조 단위, 또는, 제1 반응성기를 갖

는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위를 들 수 있다.

- [0078] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A) 중의 제1 반응성기를 갖는 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위(제1 반응성기를 갖는 구조 단위 (a-1))의 함유율은, 폴리머 성분 100질량% 중에 있어서, 0.03질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.09질량% 이상, 더 바람직하게는 0.15질량% 이상이며, 6질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4질량% 이하, 더 바람직하게는 3질량% 이하이다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A) 중의 상기 구조 단위 (a-1)의 함유율이 상기 범위 내이면, 피착체에 대한 밀착성과 내구성의 밸런스가 뛰어난 점착제를 형성할 수 있다. 또한, 제1 반응성기를 갖는 비닐 모노머에는, 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴 모노머, 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머가 포함된다.
- [0079] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 제1 반응성기를 갖는 경우, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B) 중의 제1 반응성기를 갖는 비닐 모노머에서 유래하는 구조 단위(제1 반응성기를 갖는 구조 단위 (a-1))의 함유율은, 폴리머 성분 100질량% 중에 있어서, 0.03질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.09질량% 이상, 더 바람직하게는 0.15질량% 이상이며, 6질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4질량% 이하, 더 바람직하게는 3질량% 이하이다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B) 중의 상기 구조 단위 (a-1)의 함유율이 상기 범위 내이면, 피착체에 대한 밀착성과 내구성의 밸런스가 뛰어난 점착제를 형성할 수 있다. 또한, 제1 반응성기를 갖는 비닐 모노머에는, 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴 모노머, 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머가 포함된다.
- [0080] 상기 (메타)아크릴 모노머로서는, (b1) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴 모노머, (b2) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖는 (메타)아크릴 모노머를 들 수 있다. 이들 단량체는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 상기 (b1) (메타)아크릴 모노머로서는, (b1-1) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴레이트 모노머가 바람직하다. 상기 (b2) (메타)아크릴 모노머로서는, (b2-1) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머, (메타)아크릴산을 들 수 있다.
- [0081] 상기 (b1) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴 모노머로서는, 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 알콕시기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 지환식 탄화 수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 3급 아미노기를 갖는 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드류 등을 들 수 있다. 이들 중에서 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 지환식 탄화 수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트 및 (메타)아크릴아미드류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0082] 상기 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 직쇄상 알킬기의 탄소수가 1~20인 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 직쇄상 알킬기의 탄소수가 1~15인 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 보다 바람직하며, 직쇄상 알킬기의 탄소수가 1~12인 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 더 바람직하고, 직쇄상 알킬기의 탄소수가 4~12인 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 더 바람직하다. 상기 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, n-노닐(메타)아크릴레이트, n-데실(메타)아크릴레이트, n-라우릴(메타)아크릴레이트, n-스테아릴(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 직쇄 알킬에스테르를 들 수 있다.
- [0083] 상기 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 분기쇄상 알킬기의 탄소수가 3~20인 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 분기쇄상 알킬기의 탄소수가 3~12인 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 보다 바람직하고, 분기쇄상 알킬기의 탄소수가 3~10인 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 더 바람직하다. 상기 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, sec-부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 분기쇄 알킬에스테르를 들 수 있다.
- [0084] 상기 알콕시기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 알콕시알킬에스테르를 들 수 있다.
- [0085] 상기 지환식 탄화 수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 환상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 다환식 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 상기 환상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 환상 알

킬기의 탄소수가 6~12인 환상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 환상 알킬기로서는, 단환 구조를 갖는 환상 알킬기(예를 들면, 시클로알킬기)를 들 수 있으며, 또 쇠상 부분을 가지고 있어도 된다. 단환 구조의 환상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트의 구체예로서는, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 메틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 시클로도데실(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 환상 알킬에스테르를 들 수 있다.

[0086] 상기 다환식 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 다환식 구조의 탄소수가 6~12인 다환식 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 다환식 구조로서는, 가교환 구조를 갖는 환상 알킬기(예를 들면, 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기)를 들 수 있으며, 또 쇠상 부분을 가지고 있어도 된다. 다환식 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트의 구체예로서는, 보르닐(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 1-아다만틸(메타)아크릴레이트, 2-아다만틸(메타)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸(메타)아크릴레이트, 노르보르닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 방향족기의 탄소수가 6~12인 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 방향족기로서는, 아릴기 등을 들 수 있으며, 또 알킬아릴기, 아랄킬기, 아릴옥시알킬기 등과 같이 쇠상 부분을 가지고 있어도 된다. 상기 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, (메타)아크릴로일옥시기에 아릴기가 직접 결합된 화합물, (메타)아크릴로일옥시기에 아랄킬기가 직접 결합된 화합물, (메타)아크릴로일옥시기에 알킬아릴기가 직접 결합된 화합물을 들 수 있다. 상기 아릴기의 탄소수는 6~12가 바람직하다. 상기 아랄킬기의 탄소수는, 6~12가 바람직하다. 상기 알킬아릴기의 탄소수는 6~12가 바람직하다. 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0088] 상기 3급 아미노기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 2-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0089] 상기 (메타)아크릴아미드류로서는, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N,N-디이소프로필(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-tert-부틸(메타)아크릴아미드, N-옥틸(메타)아크릴아미드, N-메톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-에톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-프로폭시메틸(메타)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메타)아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 4-(메타)아크릴로일모르폴린 등을 들 수 있다. 상기 (메타)아크릴아미드류는, (메타)아크릴 모노머이지만, (메타)아크릴레이트 모노머에는 포함되지 않는다.

[0090] 상기 (b2) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖는 (메타)아크릴 모노머로서는, 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머(바람직하게는 (메타)아크릴레이트 모노머), 카르복시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머(바람직하게는 (메타)아크릴산), 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머(바람직하게는 (메타)아크릴레이트 모노머) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머 및/또는 카르복시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머가 바람직하고, 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머가 보다 바람직하다.

[0091] 상기 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머로서는, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메타)아크릴레이트, 10-히드록시데실(메타)아크릴레이트, 12-히드록시라우릴(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메타)아크릴레이트; (4-히드록시메틸시클로헥실)메틸(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬시클로알킬(메타)아크릴레이트; 히드록시알킬(메타)아크릴레이트의 카프로락톤 부가물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 히드록시알킬(메타)아크릴레이트가 바람직하고, 탄소수 1~5의 히드록시알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0092] 상기 카르복시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머로서는, 카르복시에틸(메타)아크릴레이트, 카르복시헥틸(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸석시네이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸말레에이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸프탈레이트 등의 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴레이트에 무수 말레산, 무수 숙신산, 무수 프탈산 등의 산무수물을 반응시킨 모노머(예를 들면, 숙신산 수소 2-아크릴로일옥시에틸, 숙신산 수소 2-메타크릴로일옥시에틸, 헥사히드로프탈산 수소 2-(아크릴로일옥시)에틸, 헥사히드로프탈산 수소 2-(메타크릴로일옥시)에틸, 프탈산 1-(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산 1-(2-메타크릴로일옥시에틸)), (메타)아크릴산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 (메타)아크릴산이 바람직하다.

- [0093] 상기 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머로서는, (b3) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머, (b4) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머를 들 수 있다. 이들 단량체는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0095] 상기 (b3) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머로서는, 방향족 비닐 모노머, 헤테로환을 함유하는 비닐 모노머, 카르복시산 비닐, 3급 아미노기를 함유하는 비닐 모노머, 비닐아미드류, α -올레핀, 디엔류, 할로겐화 비닐 모노머 등을 들 수 있다.
- [0096] 상기 방향족 비닐 모노머로서는, 스티렌, α -메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메톡시 스티렌, 1-비닐나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0097] 상기 헤테로환을 함유하는 비닐 모노머로서는, 2-비닐티오펜, N-메틸-2-비닐피롤, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기 카르복시산 비닐로서는, 아세트산 비닐, 피발산 비닐, 벤조산 비닐 등을 들 수 있다.
- [0099] 상기 3급 아미노기를 함유하는 비닐 모노머로서는, N,N-디메틸알릴아민 등을 들 수 있다.
- [0100] 상기 비닐아미드류로서는, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐- ϵ -카프로락탐 등을 들 수 있다.
- [0101] 상기 α -올레핀으로서는, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 들 수 있다.
- [0102] 상기 디엔류로서는, 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔 등을 들 수 있다.
- [0103] 상기 할로겐화 비닐 모노머로서는, 불화 비닐, 불화 비닐리렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로프로필렌, 염화 비닐리렌, 염화 비닐, 1-클로로-1-플루오로에틸렌, 1,2-디클로로-1,2-디플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0104] 상기 (b4) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머로서는, 히드록시기를 갖는 비닐 모노머, 카르복시기를 갖는 비닐 모노머, 에폭시기를 함유하는 비닐 모노머 등을 들 수 있다.
- [0105] 상기 히드록시기를 갖는 비닐 모노머로서는, p-히드록시스티렌, 알릴알코올 등을 들 수 있다.
- [0106] 상기 카르복시기를 갖는 비닐 모노머로서는, 크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 신남산 등을 들 수 있다.
- [0107] 상기 에폭시기를 함유하는 비닐 모노머로서는, 2-알릴옥실란, 글리시딜비닐에테르, 3,4-에폭시시클로헥실비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0108] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 탄소수 1~12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위의 함유율이, 70질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상이며, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 97질량% 이하, 더 바람직하게는 96질량% 이하이다. 탄소수 1~12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 탄소수 1~12의 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 탄소수 1~12의 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0109] 상기 모노머 조성물을 중합할 때의 중합법으로서는, 프리라디칼 중합법, 리빙 라디칼 중합법 중 어느 것도 채용할 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)의 중합법은, 리빙 라디칼 중합이 바람직하다. 즉, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)로서는, 리빙 라디칼 중합에 의해 중합된 것이 바람직하다. 또, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)의 중합법은, 리빙 라디칼 중합이 바람직하다. 즉, 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (B)로서는, 리빙 라디칼 중합에 의해 중합된 것이 바람직하다. 리빙 라디칼 중합법은, 종래의 라디칼 중합법의 간편성과 범용성을 유지 하면서, 정지 반응이나, 연쇄 이동이 일어나기 어렵고, 성장 말단이 실패시키는 부반응에 의해 방해되는 일 없이 성장하기 때문에, 분자량 분포의 정밀 제어, 균일한 조성의 폴리머의 제조가 용이한 점에서 바람직하다.
- [0110] (리빙 라디칼 중합법)
- [0111] 리빙 라디칼 중합법에는, 중합 성장 말단을 안정화시키는 수법의 차이에 의해, 니트록사이드 라디칼을 발생시킬 수 있는 화합물을 이용하는 방법(니트록사이드법; NMP법); 구리나 루테튬 등의 금속 착체를 이용하고, 할로겐화

화합물을 중합 개시 화합물로 하여, 그 중합 개시 화합물로부터 리빙적으로 중합시키는 방법(ATRP법); 디티오카르복시산에스테르나 크산테이트 화합물을 이용하는 방법(RAFT법); 유기 텔루르 화합물을 이용하는 방법(TEP법); 유기 요오드 화합물을 이용하는 방법(ITP법); 요오드 화합물을 중합 개시 화합물로 하고, 인 화합물, 질소 화합물, 산소 화합물, 또는 탄화 수소 등의 유기 화합물을 촉매로서 이용하는 방법(가역적 이동 촉매 중합; RTCP법, 가역적 촉매 매개 중합; RCMP법) 등의 방법이 있다. 이들 방법들 중에서도, 사용할 수 있는 모노머의 다양성, 고분자 영역에서의 분자량 제어, 균일한 조성, 혹은 착색의 관점에서, TERP법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0112] TERP법이란, 유기 텔루르 화합물을 연쇄 이동제로서 이용하여, 라디칼 중합성 화합물(비닐 모노머)을 중합시키는 방법이며, 예를 들면, 국제공개 제2004/14848호, 국제공개 제2004/14962호, 국제공개 제2004/072126호, 및 국제공개 제2004/096870호에 기재된 방법이다.

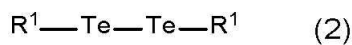
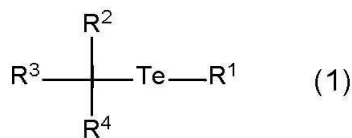
[0113] TERP법의 구체적인 중합법으로서는, 하기 (a)~(d)를 들 수 있다.

[0114] (a) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루르 화합물을 이용하여 중합하는 방법.

[0115] (b) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루르 화합물과 아조계 중합 개시제의 혼합물을 이용하여 중합하는 방법.

[0116] (c) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루르 화합물과 식 (2)로 표시되는 유기 디텔루라이드 화합물의 혼합물을 이용하여 중합하는 방법.

[0117] (d) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루르 화합물과 아조계 중합 개시제와 식 (2)로 표시되는 유기 디텔루라이드 화합물의 혼합물을 이용하여 중합하는 방법.



[0118]

[0119] [식 (1)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~8의 알킬기, 아릴기 또는 방향족 헤테로환기이다. R² 및 R³은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~8의 알킬기이다. R⁴는, 탄소수 1~8의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로환기, 알콕시기, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기, 시아노기, 알릴기 또는 프로파르길기이다.

[0120] 식 (2)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~8의 알킬기, 아릴기 또는 방향족 헤테로환기이다.]

[0121] 식 (1)로 표시되는 유기 텔루르 화합물은, 구체적으로는 에틸=2-메틸-2-n-부틸테라닐-프로피오네이트, 에틸=2-n-부틸테라닐-프로피오네이트, (2-히드록시에틸)=2-메틸-메틸테라닐-프로피오네이트 등, 국제공개 제2004/14848호, 국제공개 제2004/14962호, 국제공개 제2004/072126호, 및 국제공개 제2004/096870호에 기재된 유기 텔루르 화합물을 들 수 있다. 식 (2)로 표시되는 유기 디텔루라이드 화합물의 구체예로서는, 디메틸디텔루라이드, 디부틸디텔루라이드 등을 들 수 있다. 아조계 중합 개시제는, 통상의 라디칼 중합에서 사용하는 아조계 중합 개시제이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN), 1,1'-아조비스(1-시클로hex산카르보니트릴)(ACHN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70) 등을 들 수 있다.

[0122] 중합 공정은, 불활성 가스로 치환한 용기에서, 비닐 모노머와 식 (1)의 유기 텔루르 화합물과, 비닐 모노머의 종류에 따라 반응 촉진, 분자량 및 분자량 분포의 제어 등의 목적으로, 추가로 아조계 중합 개시제 및/또는 식 (2)의 유기 디텔루라이드 화합물을 혼합한다. 이 때, 불활성 가스로서는, 질소, 아르곤, 헬륨 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 아르곤, 질소가 좋다. 상기 (a), (b), (c) 및 (d)에 있어서의 비닐 모노머의 사용량은, 목적으로 하는 폴리머의 물성에 따라 적절히 조절하면 된다.

[0123] 중합 반응은, 무용매로도 행할 수 있지만, 라디칼 중합에서 일반적으로 사용되는 비플로톤성 용매 또는 플로톤성 용매를 사용하여, 상기 혼합물을 교반하여 행해도 된다. 사용할 수 있는 비플로톤성 용매는, 예를 들면, 아세트니트릴, 메틸에틸케톤, 아니솔, 벤젠, 톨루엔, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산 에틸, 테트라히드로푸란(THF), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설포사이드(DMSO), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤,

디옥산, 클로로포름, 사염화 탄소 등을 들 수 있다. 또, 플로톤성 용매로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 1-메톡시-2-프로판올, 헥사플루오로이소프로판올, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 용매의 사용량으로서, 적절히 조절하면 되며, 예를 들면, 비닐 모노머 1g에 대해서, 0.01ml~50ml가 바람직하다. 반응 온도, 반응 시간은, 얻어지는 폴리머 성분의 분자량 혹은 분자량 분포에 따라 적절히 조절하면 되는데, 통상, 0℃~150℃에서, 1분~100시간 교반한다. 이 때, 압력은, 통상, 상압에서 행해지지만, 가압 또는 감압해도 무방하다. 중합 반응의 종료 후, 얻어진 반응 혼합물로부터, 통상의 분리 정제 수단에 의해, 사용 용매, 잔존 비닐 모노머의 제거 등을 행하여, 목적으로 하는 폴리머를 분리할 수 있다.

[0124] 중합 반응에 의해 얻어지는 중합체의 성장 말단은, 텔루르 화합물 유래의 $-TeR^1$ (식 중, R^1 은 상기와 같다)의 형태이며, 중합 반응 종료 후의 공기 중의 조작에 의해 실활되어 가는데, 텔루르 원자가 잔존하는 경우가 있다. 텔루르 원자가 말단에 잔존한 중합체는 착색되거나 열안정성이 떨어지기 때문에, 텔루르 원자를 제거하는 것이 바람직하다. 텔루르 원자를 제거하는 방법으로서, 라디칼 환원 방법; 활성탄 등으로 흡착하는 방법; 이온 교환 수지 등으로 금속을 흡착하는 방법 등을 들 수 있고, 또, 이들 방법을 조합하여 이용할 수도 있다. 또한, 중합 반응에 의해 얻어지는 중합체의 타방단(성장 말단과 반대 측의 말단)은, 텔루르 화합물 유래의 $-CR^2R^3R^4$ (식 중, R^2 , R^3 및 R^4 는, 식 (1) 중의 R^2 , R^3 및 R^4 와 같다.)의 형태이다.

[0125] (프리 라디칼 중합법)

[0126] 프리 라디칼 중합법은, 종래 공지의 방법을 채용하면 된다. 프리 라디칼 중합에서 사용되는 중합 개시제로서는, 아조계 중합 개시제, 과산화물계 중합 개시제 등을 들 수 있다. 상기 아조계 중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(AMBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴)(ACHN), 디메틸-2,2'-아조비스이소부틸레이트(MAIB), 4,4'-아조비스(4-시아노발레리안산)(ACVA), 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄), 2,2'-아조비스(2-메틸부틸아미드), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70), 2,2'-아조비스(2-메틸아미디노프로판)이염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸헥탄), 2-시아노-2-프로필아조포름아미드, 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 또는 2,2'-아조비스(N-시클로헥실-2-메틸프로피온아미드) 등을 예시할 수 있다.

[0127] 중합 반응은, 무용매로도 행할 수 있지만, 라디칼 중합에서 일반적으로 사용되는 비플로톤성 용매 또는 플로톤성 용매를 사용하여, 상기 혼합물을 교반하여 행해도 된다. 사용할 수 있는 비플로톤성 용매는, 예를 들면, 아세토니트릴, 아니솔, 벤젠, 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 2-부탄온(메틸에틸케톤), 디옥산, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 클로로포름, 사염화 탄소, 테트라히드로푸란(THF), 아세트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 또는 트리플루오로메틸벤젠 등을 예시할 수 있다. 또, 플로톤성 용매로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 1-메톡시-2-프로판올, 헥사플루오로이소프로판올 또는 디아세톤알코올 등을 예시할 수 있다.

[0128] 용매의 사용량으로서, 적절히 조절하면 되며, 예를 들면, 비닐 모노머 1g에 대해서, 0.01ml 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05ml 이상, 더 바람직하게는 0.1ml 이상이며, 50ml 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10ml 이하, 더 바람직하게는 1ml 이하이다.

[0129] 반응 온도, 반응 시간은, 얻어지는 폴리머 성분의 분자량 혹은 분자량 분포에 따라 적절히 조절하면 되는데, 통상, 0℃~150℃에서, 1분~100시간 교반한다. 이 때, 압력은, 통상, 상압에서 행해지지만, 가압 또는 감압해도 무방하다. 중합 반응의 종료 후, 얻어진 반응 혼합물로부터, 통상의 분리 정제 수단에 의해, 사용 용매, 잔존 비닐 모노머의 제거 등을 행하여, 목적으로 하는 중합 조성물을 분리할 수 있다.

[0130] (가교제)

[0131] 상기 점착 조성물은, 가교제를 함유한다. 상기 가교제는, 상술한 (메타)아크릴계 폴리머가 갖는 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이다. 상기 가교제는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아지리딘계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제, 멜라민 수지계 가교제, 요소 수지계 가교제 등을 들 수 있다. 상기 가교제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이

상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제가 바람직하다.

- [0132] 상기 가교제가 1분자 중에 갖는 제2 반응성기의 평균 개수는, 2 이상이며, 8 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 이하이다. 상기 가교제의 분자량은, 200 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300 이상, 더 바람직하게는 400 이상이며, 1500 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000 이하, 더 바람직하게는 700 이하이다.
- [0133] 가교제의 제2 반응성기의 함유량은, 1.5mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3mmol/g 이상, 더 바람직하게는 3.7mmol/g 이상이며, 10mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 8mmol/g 이하이다. 가교제의 제2 반응성기의 함유량이 이 범위이면 가교제의 가수가 낮아져 점착제 내에서 가교점이 골고루 분포하여, 평균 가교점 간 거리가 길어진다. 따라서, 얻어지는 점착제는, 초기 응력이 낮아지고, 또한, 높은 복원성을 나타낸다.
- [0134] 상기 (A) (메타)아크릴계 폴리머 및 (B) (메타)아크릴계 폴리머가 갖는 제1 반응성기와, 가교제가 갖는 제2 반응성기의 조합으로서는, 예를 들면, 하기의 조합을 들 수 있다.
- [0135] 상기 가교제의 제2 반응성기가 이소시아네이트기인 경우, 제1 반응성기로서는, 히드록시기를 들 수 있다.
- [0136] 상기 가교제의 제2 반응성기가 에폭시기인 경우, 제1 반응성기로서는, 카르복시기를 들 수 있다.
- [0137] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A) 및 (메타)아크릴계 폴리머 (B)가 갖는 제1 반응성기와, 가교제가 갖는 제2 반응성기의 조합으로서는, (1) 제1 반응성기가 히드록시기이고, 제2 반응성기가 이소시아네이트기인 조합; (2) 제1 반응성기가 카르복시기이고, 제2 반응성기가 에폭시기인 조합인 조합이 바람직하다.
- [0138] (이소시아네이트계 가교제)
- [0139] 이소시아네이트계 가교제는, 제2 반응성기로서 이소시아네이트기(이소시아네이트기를 블록제 또는 수량체화 등에 의해 일시적으로 보호한 이소시아네이트 재생형 관능기를 포함한다)를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이다. 상기 이소시아네이트계 가교제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0140] 이소시아네이트계 가교제로서는, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 그리고, 이들과 각종 폴리올의 부가물, 이소시아누레이트 결합, 뷰렛 결합, 알로파네이트 결합 등으로 다관능화된 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 이소시아네이트기(이소시아네이트기를 블록제 또는 수량체화 등에 의해 일시적으로 보호한 이소시아네이트 재생형 관능기를 포함한다)를 1분자 중에 2개 갖는 화합물(2관능 이소시아네이트계 가교제), 또는, 이소시아네이트기(이소시아네이트기를 블록제 또는 수량체화 등에 의해 일시적으로 보호한 이소시아네이트 재생형 관능기를 포함한다)를 1분자 중에 3개 갖는 화합물(3관능 이소시아네이트계 가교제), 또는 이소시아네이트기(이소시아네이트기를 블록제 또는 수량체화 등에 의해 일시적으로 보호한 이소시아네이트 재생형 관능기를 포함한다)를 1분자 중에 6개 갖는 화합물(6관능 이소시아네이트계 가교제) 등을 들 수 있다.
- [0141] 2관능의 이소시아네이트계 가교제로서는, 지방족 디이소시아네이트 화합물, 지환족 디이소시아네이트 화합물, 방향족 디이소시아네이트 화합물 등의 디이소시아네이트 화합물을 들 수 있고, 이들 디이소시아네이트 화합물과 디올 화합물의 부가물도 사용할 수 있다. 디이소시아네이트 화합물이란, 일반식 「O=C=N-X-N=C=O」(X는, 2가의 지방족기, 2가의 지환족기, 2가의 방향족기 등이다.)로 표시되는 화합물이다. 디올 화합물이란 일반식 「HO-Y-OH」(Y는, 2가의 지방족기, 2가의 지환족기, 2가의 방향족기 등이다.)로 표시되는 화합물이다.
- [0142] 지방족 디이소시아네이트 화합물로서는, 에틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 2-메틸-1,5-펜탄디이소시아네이트, 3-메틸-1,5-펜탄디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트 등을 들 수 있고, 이 중에서도 탄소수 4~30의 지방족 디이소시아네이트 화합물이 바람직하고, 탄소수 4~10의 지방족 디이소시아네이트 화합물이 보다 바람직하다.
- [0143] 지환족 디이소시아네이트 화합물로서는, 이소포론디이소시아네이트, 시클로펜틸디이소시아네이트, 시클로헥실디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 툴릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 수소 첨가 테트라메틸크실렌디이소시아네이트 등을 들 수 있고, 이 중에서도 탄소수 7~30의 지환족 디이소시아네이트 화합물이 바람직하다.
- [0144] 방향족 디이소시아네이트 화합물로서는, 페닐렌디이소시아네이트, 툴릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프틸렌디이소시아네이트, 디페닐에테르디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 디페닐프로판디이소시아네이트 등을 들 수 있으며, 탄소수 8~30의 방향족 디이소시아네이트 화합물이 바람직하다.
- [0145] 상기 디올 화합물로서는, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올,

2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 지방족 디올 화합물을 들 수 있고, 이들 중에서도 탄소수 3~10의 지방족 디올 화합물이 바람직하다.

- [0146] 상기 3관능의 이소시아네이트계 가교제, 6관능의 이소시아네이트계 가교제로서는, 상기 디이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 디이소시아네이트 화합물의 뷰렛체, 디이소시아네이트 화합물의 이소시아누레이트체(디이소시아네이트 화합물류의 환상 다량체) 등을 들 수 있다.
- [0147] 상기 이소시아네이트계 가교제는, 방향환을 갖지 않는 것이 바람직하다. 특히, 상기 이소시아네이트계 가교제로서는, 지방족 디이소시아네이트 화합물, 및, 지방족 디이소시아네이트 화합물과 지방족 디올 화합물의 부가물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2관능 이소시아네이트계 가교제; 지방족 디이소시아네이트 화합물류의 어덕트체, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 뷰렛체, 및, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 이소시아누레이트체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3관능 또는 6관능의 이소시아네이트계 가교제가 바람직하다.
- [0148] (에폭시계 가교제)
- [0149] 에폭시계 가교제는, 제2 반응성기로서 에폭시기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물을 말한다. 상기 에폭시계 가교제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0150] 에폭시계 가교제로서는, 지방족 에폭시 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 방향족 에폭시 화합물, 복소환식 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0151] 상기 지방족 에폭시 화합물로서는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 디글리시딜아민, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨폴리글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 아디프산 디글리시딜에스테르, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산 등을 들 수 있다.
- [0152] 상기 지환식 에폭시 화합물로서는, 1,3-비스(N,N'-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0153] 상기 방향족 에폭시 화합물로서는, 비스페놀A에피클로로히드린형의 에폭시 수지, 디글리시딜아닐린, o-프탈산 디글리시딜에스테르, 레조르신디글리시딜에테르, 비스페놀-S-디글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0154] 상기 복소환식 에폭시 화합물로서는, 트리글리시딜-트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(2,3-에폭시부틸)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(3,4-에폭시부틸)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(4,5-에폭시펜틸)-이소시아누레이트, 소르비탄폴리글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0155] 상기 에폭시계 가교제로서는, 에폭시기를 1분자 중에 2개 갖는 화합물(2관능 에폭시계 가교제), 에폭시기를 1분자 중에 3개 갖는 화합물(3관능 에폭시계 가교제) 또는 에폭시기를 1분자 중에 4개 갖는 화합물(4관능 에폭시계 가교제)이 바람직하다. 가교제가, 2관능 에폭시계 가교제, 3관능 에폭시계 가교제 또는 4관능 에폭시계 가교제 이면, 점착제 내에서 가교점이 골고루 분포하여, 평균 가교점 간 거리가 길어진다. 따라서, 얻어지는 점착제는, 초기 응력이 낮아지고, 또한, 높은 복원성을 나타낸다.
- [0156] 점착 조성물은, 가교제로서 이소시아네이트계 가교제만, 또는, 에폭시계 가교제만을 함유하는 것이 바람직하다. 가교제로서 이소시아네이트계 가교제만을 함유하는 경우, 1분자 중에 이소시아네이트기를 2개 갖는 2관능 이소시아네이트계 가교제, 1분자 중에 이소시아네이트기를 3개 갖는 3관능 이소시아네이트계 가교제, 또는, 1분자 중에 이소시아네이트기를 6개 갖는 6관능 이소시아네이트계 가교제만을 함유하는 것이 바람직하다. 또, 가교제로서 에폭시계 가교제만을 함유하는 경우, 1분자 중에 에폭시기를 2개 갖는 2관능 에폭시계 가교제, 1분자 중에 에폭시기를 3개 갖는 3관능 에폭시계 가교제, 또는, 1분자 중에 에폭시기를 4개 갖는 4관능 에폭시계 가교제만을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0157] 상기 점착 조성물에 있어서의 가교제의 함유량은, 폴리머 성분 합계 100질량부에 대해서 0.05질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.07질량부 이상이며, 0.4질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3질량부 이하이다. 가교제의 함유량이 상기 범위 내이면, 유연성과 복원성이 적절한 범위가 된다.
- [0158] 상기 가교제가 갖는 제2 반응성기와 상기 폴리머 성분 중의 (메타)아크릴계 폴리머가 갖는 제1 반응성기의 몰비

(제1 반응성기의 몰량/제2 반응성기의 몰량)는, 1 이상, 바람직하게는 1.5 이상, 보다 바람직하게는 2.0 이상이며, 80 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 30 이하, 특히 바람직하게는 20 이하이다. 상기 몰비가 1 이상이면 가교제가 과부족 없게 반응하고, 제2 반응성기에 잉여가 나오지 않고, 높은 유연성을 발현하며, 80 이하이면 충분히 반응이 진행되어, 높은 복원성을 발현한다.

[0159] (그 외 첨가제)

[0160] 상기 점착 조성물에는, 상기 폴리머 성분, 가교제 이외에, 그 외 첨가제를 배합하여 사용할 수 있다. 그 외의 첨가제로서는, 가교 촉진제, 가교 지연제, 점착 부여 수지(태키피아어), 중합성 화합물, 광중합 개시제, 실란 커플링제, 가소제, 연화제, 박리조제, 염료, 안료, 색소, 형광 증백제, 대전 방지제, 습윤제, 계면 활성제, 증점제, 방미제, 방부제, 산소 흡수제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 근적외선 흡수제, 수용성 소광제, 향료, 금속 불활성제, 조핵제, 알킬화제, 난연제, 윤활제, 가공조제 등을 들 수 있다. 이들은 점착제의 용도나 사용 목적에 따라 적절히 선택하고 배합하여 사용된다.

[0161] (가교 촉진제)

[0162] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라 가교 촉진제를 배합하여 사용할 수 있다. 가교 촉진제로서는, 유기 주석 화합물, 금속 킬레이트 화합물 등을 들 수 있다. 상기 가교 촉진제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0163] 상기 유기 주석 화합물로서는, 디부틸주석디라우레이트, 디옥티올주석디라우레이트, 디부틸주석디옥틸레이트 등을 들 수 있다. 상기 금속 킬레이트 화합물이란, 2개 이상의 배위 원자를 갖는 배위자가 환을 형성하여 중심 금속에 결합된 착체이다.

[0164] 점착 조성물에 있어서의 가교 촉진제의 함유량은, 상기 폴리머 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02질량부 이상, 더 바람직하게는 0.04질량부 이상이며, 0.5질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4질량부 이하, 더 바람직하게는 0.3질량부 이하이다. 가교 촉진제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 뛰어난 가교 촉진 효과를 얻는 것이 가능해진다.

[0165] (가교 지연제)

[0166] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라 가교 지연제를 배합하여 사용할 수 있다. 상기 가교 지연제란, 가교제를 함유하는 점착 조성물에 있어서, 가교제가 갖는 관능기를 블록함으로써, 점착 조성물의 과잉한 점도 상승을 억제할 수 있는 화합물이다. 가교 지연제의 종류는, 특별히 제한되는 것은 아닌데, 예를 들면, 아세틸아세톤, 헥산-2,4-디온, 헵탄-2,4-디온, 옥탄-2,4-디온 등의 β-디케톤류; 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 아세토아세트산 프로필, 아세토아세트산 부틸, 아세토아세트산 옥틸, 아세토아세트산 올레일, 아세토아세트산 라우릴, 아세토아세트산 스테아릴 등의 β-케토에스테르류; 벤조일아세톤 등을 사용할 수 있다. 상기 가교 지연제로서는, 킬레이트제로서 작용할 수 있는 것이 바람직하고, β-디케톤류, β-케토에스테르류가 바람직하다.

[0167] 점착 조성물에 배합할 수 있는 가교 지연제의 함유량은, 폴리머 성분 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2질량부 이상, 더 바람직하게는 0.5질량부 이상이며, 4.0질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.0질량부 이하, 더 바람직하게는 1.5질량부 이하이다. 상기 가교 지연제의 함유량을 상기 범위로 조절함으로써, 상기 가교제를 점착 조성물에 배합한 후에, 점착 조성물의 과잉한 점도 상승이나 겔화를 억제하여, 점착 조성물의 저장 안정성(포트 라이프)을 연장시킬 수 있다.

[0168] (점착 부여 수지)

[0169] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라, 상기 폴리머 성분을 제외한 점착 부여 수지를 배합하여 사용할 수 있다. 점착 부여 수지로서는, 특별히 제한되지 않는데, 예를 들면, 로진계 점착 부여 수지, 테르펜계 점착 부여 수지, 페놀계 점착 부여 수지, 탄화 수소계 점착 부여 수지 등을 들 수 있다.

[0170] 로진계 점착 부여 수지로서는, 예를 들면, 검 로진, 우드 로진, 톨유 로진 등의 미변성 로진(생 로진)이나, 이들 미변성 로진을 중합, 불균화, 수소 첨가 등에 의해 변성한 변성 로진(중합 로진, 안정화 로진, 불균화 로진, 완전 수소 첨가 로진, 부분 수소 첨가 로진, 그 외의 화학적으로 수식된 로진 등) 외에, 각종 로진 유도체 등을 들 수 있다.

[0171] 상기 로진 유도체로서는, 예를 들면, 로진류(미변성 로진, 변성 로진)에 페놀을 산촉매로 부가시켜 열중합함으로써 얻어지는 로진페놀계 수지; 미변성 로진을 알코올류에 의해 에스테르화한 로진의 에스테르 화합물(미변성

로진에스테르)이나, 변성 로진을 알코올류에 의해 에스테르화한 변성 로진의 에스테르 화합물(중합 로진에스테르, 안정화 로진에스테르, 불균화 로진에스테르, 완전 수소 첨가 로진에스테르, 부분 수소 첨가 로진에스테르 등) 등의 로진에스테르계 수지; 미변성 로진이나 변성 로진을 불포화 지방산으로 변성한 불포화 지방산 변성 로진계 수지; 로진에스테르계 수지를 불포화 지방산으로 변성한 불포화 지방산 변성 로진에스테르계 수지; 미변성 로진, 변성 로진, 불포화 지방산 변성 로진계 수지나 불포화 지방산 변성 로진에스테르계 수지에 있어서의 카르복실기를 환원 처리한 로진알코올계 수지; 미변성 로진, 변성 로진 등의 로진계 수지(특히, 로진에스테르계 수지)의 금속염 등을 들 수 있다.

[0172] 테르펜계 점착 부여 수지로서는, 예를 들면, α-피넨 중합체, β-피넨 중합체, 디펜텐 중합체 등의 테르펜계 수지, 이들 테르펜계 수지를 변성(페놀 변성, 방향족 변성, 수소 첨가 변성, 탄화 수소 변성 등)한 변성 테르펜계 수지(예를 들면, 테르펜페놀계 수지, 스티렌 변성 테르펜계 수지, 방향족 변성 테르펜계 수지, 수소 첨가 테르펜계 수지)를 들 수 있다.

[0173] 페놀계 점착 부여 수지로서는, 예를 들면, 각종 페놀류(예를 들면, 페놀, m-크레졸, 3,5-크실레놀, p-알킬페놀, 레조르신)와 포름알데히드의 축합물(예를 들면, 알킬페놀계 수지, 크실렌포름알데히드계 수지), 상기 페놀류와 포름알데히드를 알칼리 촉매로 부가 반응시킨 레졸, 상기 페놀류와 포름알데히드를 산촉매로 축합 반응시켜 얻어지는 노볼락 등을 들 수 있다.

[0174] 탄화 수소계 점착 부여 수지(석유계 점착 부여 수지)로서는, 예를 들면, 지방족계 탄화 수소 수지[탄소수 4~5의 올레핀이나 디엔(부텐-1, 이소부틸렌, 펜텐-1 등의 올레핀; 부타디엔, 1,3-펜타디엔, 이소프렌 등의 디엔) 등의 지방족 탄화 수소의 중합체 등], 지방족계 환상 탄화 수소 수지[이른바 「C4 석유 유분」이나 「C5 석유 유분」을 환화 2량체화한 후 중합시킨 지환식 탄화 수소계 수지, 환상 디엔 화합물(시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 에틸리텐노르보르넨, 디펜텐 등)의 중합체 또는 그 수소 첨가물, 하기의 방향족계 탄화 수소 수지나 지방족·방향족계 석유 수지의 방향환을 수소 첨가한 지환식 탄화 수소계 수지 등], 방향족계 탄화 수소 수지[탄소수가 8~10인 비닐기 함유 방향족계 탄화 수소(스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, 인덴, 메틸인덴 등)의 중합체 등], 지방족·방향족계 석유 수지(스티렌-올레핀계 공중합체 등), 지방족·지환족계 석유 수지, 수소 첨가 탄화 수소 수지, 쿠마론계 수지, 쿠마론인덴계 수지 등을 들 수 있다.

[0175] 점착 조성물에 배합할 수 있는 점착 부여 수지의 함유량은, 상기 폴리머 성분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량부 이상, 더 바람직하게는 20질량부 이상이며, 60질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50질량부 이하, 더 바람직하게는 40질량부 이하이다. 상기 점착 부여 수지의 함유량을 상기 범위로 조절함으로써, 충분한 피착체와의 밀착성을 확보할 수 있다.

[0176] (중합성 화합물) 상기 점착 조성물은, 중합성 화합물을 배합해도 된다. 중합성 화합물을 배합하고, 점착제 중의 중합성 화합물을 중합시킴으로써 점착제에 유연성을 부여할 수 있다.

[0177] 상기 중합성 화합물로서는, 1분자 내에 2개 이상의 중합 가능한 기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 중합 가능 기로서는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 중합성 화합물은, 단독으로, 혹은 2종 이상을 병용할 수 있다. 상기 중합성 화합물로서는, 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 들 수 있으며, 다관능 모노머, 다관능 올리고머가 바람직하다. 상기 중합성 화합물의 1분자 중의 에틸렌성 불포화기의 수는, 2개 이상이 바람직하고, 4개 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3개 이하이다.

[0178] 상기 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 헥산디올디(메타)아크릴레이트, 부탄디올디(메타)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메타)아크릴레이트, 이소시아누르산 에틸렌옥사이드 변성 트리(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트, 비닐(메타)아크릴레이트나 우레탄(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0179] 상기 점착 조성물에 중합성 화합물을 배합하는 경우, 상기 중합성 화합물의 함유량은, 상기 폴리머 성분 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.5질량부 이상이며, 100질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50질량부 이하이다.

[0180] (광중합 개시제) 상기 중합성 화합물을 활성 에너지선에 의해 경화를 행하는 경우에는, 상기 점착 조성물에 광중합 개시제를 배합하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제를 배합함으로써, 활성 에너지선 조사 시의 반응을 안

정화시킬 수 있다. 상기 광중합 개시제로서는, 광의 작용에 의해 라디칼을 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아세토페논류, 벤조인류, 벤조페논류, 티오크산톤류, 아실포스핀옥사이드류 등의 광중합 개시제를 들 수 있다. 이들 광중합 개시제는, 단독으로 혹은 2종 이상 더불어 이용할 수 있다. 또, 이들 광중합 개시제 중에서도, 분자 간 또는 분자 내에서 효율적으로 가교할 수 있다는 점에서 수소 인발형의 벤조페논류, 분자 내 개열형의 아세토페논류의 광중합 개시제가 바람직하다.

[0181] 점착 조성물에 광중합 개시제를 배합하는 경우, 광중합 개시제의 함유량은, 상기 폴리머 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1질량부 이상, 더 바람직하게는 0.5질량부 이상이며, 10질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량부 이하, 더 바람직하게는 2질량부 이하이다. 상기 광중합 개시제의 함유량이 상기 범위 내이면, 경화 속도가 향상되어, 경화가 불충분해지는 것을 억제할 수 있다.

[0182] 또, 상기 점착 조성물은, 상기 광중합 개시제의 조제를 배합해도 된다. 상기 조제로서, 예를 들면, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 4,4'-디메틸아미노벤조페논(미릴러케톤), 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 2-디메틸아미노에틸벤조산, 4-디메틸아미노벤조산 에틸, 4-디메틸아미노벤조산 (n-부톡시)에틸, 4-디메틸아미노벤조산 이소아밀, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 병용하는 것도 가능하다. 이들 조제도 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.

[0183] (실란 커플링제)

[0184] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라서, 실란 커플링제를 배합하여 사용할 수 있다. 상기 실란 커플링제로서는, 특별히 제한되는 것은 아닌데, 예를 들면, 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시옥시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기 함유 실란 커플링제; 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, N-페닐-γ-아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노기 함유 실란 커플링제; 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 (메타)아크릴기 함유 실란 커플링제; 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트기 함유 실란 커플링제 등을 들 수 있다.

[0185] 점착 조성물에 배합할 수 있는 실란 커플링제의 함유량은, 폴리머 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02질량부 이상이며, 1질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8질량부 이하, 더 바람직하게는 0.6질량부 이하이다. 상기 실란 커플링제의 함유량을 상기 범위로 조절함으로써, 점착제를 유리 등의 친수성 피착체에 적용하는 경우에 있어서의 계면에서의 내수성을 올릴 수 있다.

[0186] (가소제) 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라서, 가소제를 배합해도 된다. 상기 가소제로서는, 특별히 제한되지 않는데, 예를 들면, 파라핀 오일, 프로세스 오일 등의 오일; 액상 폴리이소프렌, 액상 폴리부타디엔, 액상 에틸렌-프로필렌 고무 등의 액상 고무; 테트라히드로프탈산, 아제라인산, 벤조산, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 아디프산, 세바신산, 프말산, 말레산, 이타콘산, 구연산, 및 이들의 유도체; 디옥틸프탈레이트(DOP), 디부틸프탈레이트(DBP), 아디프산 디옥틸, 아디프산 디이소노닐(DINA), 숙신산 이소데실 등을 들 수 있다. 상기 가소제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 액상 고무가 바람직하다.

[0187] 상기 액상 고무의 중량 평균 분자량(Mw)은, 5,000 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게 10,000 이상이며, 60,000 이하가 바람직하고, 50,000 이하가 보다 바람직하다. 상기 액상 고무의 Mw를 상기 범위로 조절함으로써, 유연성이 뛰어난 점착제를 형성할 수 있다. 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은 후술한다.

[0188] 상기 점착 조성물에 가소제를 배합하는 경우, 가소제의 함유량은, 폴리머 성분 100질량부에 대해서 1질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량부 이상, 더 바람직하게는 10질량부 이상이며, 50질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 40질량부 이하, 더 바람직하게는 30질량부 이하이다. 상기 가소제의 함유량을 상기 범위로 조절함으로써, 점착력과 복원성이 뛰어난 점착제를 형성할 수 있다.

[0189] (점착 조성물의 제조 방법)

[0190] 상기 점착 조성물은, 상기 폴리머 성분, 가교제, 및 필요에 따라서 이용되는 그 외 첨가제를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 상기 점착 조성물은, 폴리머 성분의 제조에서 유래한 용매를 함유해도 되고, 추가로 적당한 용매가 첨가되어, 점착제층을 형성하는 데에 적합한 점도가 되도록 희석된 용액이어도 된다.

[0191] 상기 용매로서는, 예를 들면, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화 수소; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화 수소; 염화메틸렌, 염화 에틸렌 등의 할로겐화 탄화 수소; 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 이소포론, 시클로헥산 등의

케톤; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르; 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브계 용매; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르계 용매를 들 수 있다. 이들 용매는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0192] 용매의 사용량은, 점착 조성물이 도공에 적절한 점도가 되도록 적절히 조절하면 되고, 특별히 제한은 없지만, 도공성의 관점에서, 예를 들면, 1질량%~90질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량%~80질량%, 더 바람직하게는 20질량%~70질량%이다.

[0193] 본 발명의 점착제는, 상기 점착 조성물을 도포, 건조시킴으로써 형성할 수 있다. 또, 도막은, 가교 구조의 형성을 촉진하기 위해서, 필요에 따라서, 가열해도 된다.

[0194] [점착 시트]

[0195] 본 발명의 점착 시트는, 기재 시트와, 상기 기재 시트의 적어도 한쪽의 면에 형성된 점착층을 갖고, 상기 점착층이, 상기 점착제인 것을 특징으로 한다. 상기 점착층은 기재 시트의 적어도 편면 또는 적어도 일부에 형성되어 있다. 상기 점착층은, 단층이어도 되고, 다층 구조로 해도 된다.

[0196] 일반적으로 「시트」란, JIS에 있어서의 정의상, 얇고, 일반적으로 그 두께가 길이와 폭에 비해서는 작은 평평한 제품을 말하며, 일반적으로 「필름」이란, 길이 및 폭에 비해 두께가 매우 작고, 최대 두께가 임의로 한정되어 있는 얇은 평평한 제품이며, 통상, 롤의 형태로 공급되는 것을 말한다(일본 공업 규격 JIS K6900). 예를 들면, 두께에 관해서 말하면, 협의로는 100 μm 이상의 것을 시트라고 칭하고, 100 μm 미만의 것을 필름이라고 칭하는 경우가 있다. 그러나, 시트와 필름의 경계는 확실하지 않고, 본 발명에 있어서 문언상 양자를 구별할 필요가 없기 때문에, 본 발명에 있어서는 「시트」라고 칭하는 경우에도 「필름」을 포함하는 것으로 하고, 「필름」이라고 칭하는 경우에도 「시트」를 포함하는 것으로 한다.

[0197] (기재 시트)

[0198] 상기 기재 시트로서는, 점착 시트의 용도에 따라 적절히 선택하여 이용할 수 있다. 기재 시트로서는, 폴리이미드 수지; 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 수지 등의 폴리에스테르 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리(메타)아크릴레이트 수지; 폴리스티렌 수지; 폴리이미드 수지; 폴리아크릴로니트릴 수지; 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리시클로올레핀 수지, 시클로올레핀 코폴리머 수지 등의 폴리올레핀 수지; 폴리페닐렌설파이드 수지; 폴리설피론 수지; 폴리에테르설피론 수지; 폴리에테르에테르케톤 수지; 폴리아릴레이트 수지; 폴리에테르이미드 수지; 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 수지, 디아세틸셀룰로오스 수지 등의 셀룰로오스 수지; 폴리염화 비닐 수지; 폴리염화 비닐리덴 수지; 폴리비닐알코올 수지; 폴리아세트산 비닐 수지; 불소 수지 등의 고분자 재료로 구성된 시트를 들 수 있다. 상기 고분자 재료는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 기계적 강도나 치수 안정성이 뛰어나다는 점에서는 PET 수지가 바람직하다. 또, 내열성이 뛰어나다는 점에서는 폴리이미드 수지가 바람직하다. 즉, 상기 기재 시트로서는, PET 시트(특히, 2축 연신된 PET 시트), 폴리이미드 시트가 바람직하다.

[0199] 상기 기재 시트의 두께는 특별히 제한은 없으며, 적당히 선정되지만, 통상 5 μm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 μm 이상이며, 더 바람직하게는 20 μm 이상이며, 200 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 μm 이하, 더 바람직하게는 50 μm 이하이다. 두께 5 μm 보다 얇으면 기재 시트 강도가 부족하여, 박리 시에 시트가 찢어지는 등의 문제가 발생한다. 또, 기재 시트의 두께가 200 μm 보다 두꺼우면 시트 자체가 고가가 되는 등의 문제가 발생한다.

[0200] 상기 기재 시트는, 그 표면에 형성되는 층과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 원하는 바에 따라 편면 또는 양면에, 산화법, 요철화법 등에 의해 표면 처리를 실시할 수 있다. 상기 산화법으로서, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 크롬산 처리(습식), 화염 처리, 열풍 처리, 오존·자외선 조사 처리 등을 들 수 있다. 상기 요철화법으로서, 샌드 블라스트법, 용매 처리법 등을 들 수 있다. 이들 표면 처리법은 기재 시트의 종류에 따라 적절히 선택되는데, 일반적으로는 코로나 방전 처리법이 효과 및 조작성 등의 면에서 바람직하게 이용된다. 또, 상기 기재 시트로서 편면 또는 양면에 프라이머 처리를 실시한 것도 이용할 수 있다.

[0201] 기재 시트 상에 형성되는 점착제(점착층)의 두께는, 예를 들면, 점착 시트에 요구되는 점착력 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 점착층의 두께로서는, 일반적으로 1 μm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 μm 이상, 더 바람직하게는 10 μm 이상이며, 100 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 μm 이하, 더 바람직하게는 50 μm 이하이다.

- [0202] (점착층의 형성)
- [0203] 상기 점착층의 형성 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 이하의 (1) 및 (2)의 방법과 같이 점착 조성물을 도포하고, 건조하는 방법을 들 수 있다.
- [0204] (1) 여러 가지의 도공 장치를 이용하여, 기재 시트의 편면 또는 양면에 점착 조성물을 도포하고, 용매를 건조 제거하며, 필요에 따라서 양생을 행하는 방법.
- [0205] (2) 표면에 박리 처리가 실시된 박리 시트의 박리면에, 여러 가지의 도공 장치를 이용하여, 점착 조성물을 도포하고, 용매를 건조 제거하고, 기재 시트의 편면 또는 양면에 전사한 후, 필요에 따라서 양생을 행하는 방법.
- [0206] 상기 도공 장치로서는, 리버스 롤 코터, 그레이버 코터, 포워드 롤 코터, 나이프 코터, 와이어 바 코터, 닥터 블레이드 코터, 슬롯 다이코터, 커튼 코터, 딥 코터 등을 들 수 있다.
- [0207] 상기 용매를 건조 제거할 때의 건조 온도는, 40℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이며, 150℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 140℃ 이하, 더 바람직하게는 130℃ 이하이다. 건조 시간은, 바람직하게는 5초~20분이며, 보다 바람직하게는 10초~10분이다. 건조의 수단으로서, 열풍, 근적외선, 적외선, 고주파 등을 들 수 있다. 또, 상기 양생의 조건으로서, 예를 들면 30℃~60℃에서 3일간~7일간 정도를 들 수 있다.
- [0208] (박리 시트)
- [0209] 상기 점착 시트는, 사용할 때까지는 점착층의 표면에 박리 시트(세퍼레이터)를 가지고 있어도 된다. 별도의 박리 시트를 사용하지 않고, 기재 시트의 점착층 적층면과 반대면에 박리층이 형성되고, 당해 박리층의 표면에는 상기 점착층의 노출면 측이 접하도록 롤 형상으로 감기거나, 또는 단쌍기 형상으로 적층되어 이루어지는 것이어도 된다. 박리 시트는 점착층의 보호재로서 이용되며, 본 발명의 점착 시트를 피착체에 부착할 때에 벗겨내어 진다.
- [0210] 상기 박리 시트로서는, 예를 들면, 글라신지, 코트지, 라미네이트지 등의 종이 및 각종 플라스틱 시트에 실리콘 수지 등의 박리제를 도포한 것 등을 들 수 있다. 상기 박리 시트에 이용하는 플라스틱 시트로서는, 기재 시트로서 예로 든 것을 적절히 사용할 수 있다. 박리 시트의 두께로서는 특별히 제한은 없지만, 통상, 10 μm~150 μm이다.
- [0211] (점착제의 용도)
- [0212] 본 발명의 점착제는, 반복하여 굽히고 펴서 사용할 수 있는 플렉시블 디스플레이에 이용되는 점착층(점착제)에 바람직하게 사용된다. 상기 반복하여 굽히고 펴서 사용할 수 있는 플렉시블 디스플레이로서는, 예를 들면, 접을 수 있는 폴더블 디스플레이나, 통 형상으로 말 수 있는 롤러블 디스플레이 등을 들 수 있다. 플렉시블 디스플레이는, 스마트폰이나 태블릿 단말 등의 휴대 단말이나, 수납할 수 있는 거치형 디스플레이 등에 대한 이용이 기대되고 있다.
- [0213] [플렉시블 디스플레이용 점착제, 플렉시블 디스플레이용 점착 시트]
- [0214] 플렉시블 디스플레이용 점착제로서는, 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착제에 적합하다.
- [0215] 플렉시블 디스플레이용 점착 시트는, 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위해서 이용되는 점착층과, 상기 점착층의 적어도 한쪽의 면에 붙여진 플렉시블 시트 부재를 갖는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트이며, 상기 점착층이 상기 점착제로 형성되어 있다.
- [0216] 상기 플렉시블 디스플레이용 점착 시트의 구성으로서, 점착층과, 이 점착층의 한쪽의 면에 붙여진 제1 플렉시블 시트 부재를 갖는 양태; 점착층과, 상기 점착층의 한쪽의 면에 붙여진 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른 쪽의 면에 붙여진 제2 플렉시블 시트 부재를 갖는 양태를 들 수 있다.
- [0217] 도 1에 본 발명의 플렉시블 디스플레이용 점착 시트의 일례를 나타냈다. 도 1의 플렉시블 디스플레이용 점착 시트(10)는, 점착층(12)과, 이 점착층(12)을 협지하는 제1 플렉시블 시트 부재(14)와, 제2 플렉시블 시트 부재(16)로 구성된다. 점착층(12)은, 제1 플렉시블 시트 부재(14) 및 제2 플렉시블 시트 부재(16)의 이형성을 갖는 면에 접해 있다.
- [0218] (점착층)

- [0219] 점착층은, 상기 점착재로 형성된다. 상기 점착층의 막 두께는, 피착체와의 점착성을 충분히 확보하는 등의 관점에서, 1 μ m 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 μ m 이상, 더 바람직하게는 10 μ m 이상이다. 또, 점착층의 두께는, 점착층의 유출 억제 등의 관점에서, 100 μ m 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 μ m 이하, 더 바람직하게는 50 μ m 이하이다.
- [0220] (플렉시블 시트 부재)
- [0221] 상기 플렉시블 시트 부재로서는, 굴곡성을 갖는 기재 시트, 박리 시트 등을 들 수 있다. 상기 기재 시트는, 점착층을 지지하는 시트 부재이며, 이 시트 부재가 기능성 시트 부재여도 된다. 상기 기능성 시트 부재로서는, 커버 필름, 배리어 필름, 편광 필름, 위상차 필름, 광학 보상 필름, 휘도 향상 필름, 확산 필름, 반사 방지 필름 등을 들 수 있다. 상기 박리 시트는, 점착층을 피착체에 붙일 때까지 점착층을 보호하는 것이며, 점착층을 피착체에 붙이기 전에 점착층으로부터 박리된다.
- [0222] 상기 플렉시블 시트 부재로서는, 고분자 재료의 시트, 유리 시트 등을 들 수 있다. 플렉시블 시트 부재의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 취급성이 뛰어나다는 등의 관점에서, 2 μ m~500 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 μ m~200 μ m이다.
- [0223] 상기 고분자 재료로서는, 폴리이미드 수지; 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지 등의 폴리에스테르 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리(메타)아크릴레이트 수지; 폴리스티렌 수지; 폴리아미드 수지; 폴리아크릴로니트릴 수지; 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리시클로올레핀 수지, 시클로올레핀 코폴리머 수지 등의 폴리올레핀 수지; 폴리페닐렌설파이드 수지; 폴리염화 비닐 수지; 폴리염화 비닐리덴 수지; 폴리비닐알코올 수지 등을 들 수 있다. 상기 고분자 재료는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0224] 상기 플렉시블 시트 부재는, 상기 고분자 재료의 1종 또는 2종 이상을 포함하는 층으로 이루어지는 단층으로 구성되어 있어도 되고, 상기 고분자 재료의 1종 또는 2종 이상을 포함하는 층과, 이 층과는 상이한 고분자 재료의 1종 또는 2종 이상을 포함하는 층 등, 2층 이상의 층으로 구성되어 있어도 된다.
- [0225] 상기 플렉시블 시트 부재는, 점착층과 접하는 면에 이형 처리가 실시된 박리 시트인 것이 바람직하다. 이형 처리에 사용되는 이형제로서는, 예를 들면, 실리콘계, 불소계, 알키드계, 불포화 폴리에스테르계, 폴리올레핀계, 왁스계 등의 이형제를 들 수 있다.
- [0226] 상기 플렉시블 디스플레이용 점착 시트는, 상기 점착층의 한쪽의 면에 붙여진 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른 쪽의 면에 붙여진 제2 플렉시블 시트 부재를 갖고, 상기 제1 플렉시블 시트 부재가 제1 박리 시트, 상기 제2 플렉시블 시트 부재가 제2 박리 시트이며, 상기 제1 박리 시트 및 제2 박리 시트는, 각각의 박리면이 점착층과 접하도록 붙여져 있는 것이 바람직하다. 또한, 점착층을 2장의 박리 시트로 협지하는 경우, 한 쪽의 박리 시트를 박리력이 큰 중박리형의 박리 시트로 하고, 다른 쪽의 박리 시트를 박리력이 작은 경박리형의 박리 시트로 하는 것이 바람직하다.
- [0227] 플렉시블 디스플레이용 점착 시트는, 예를 들면, 상술한 점착 조성물을, 플렉시블 시트 부재 상에 도공하고, 필요에 따라서 건조 가열 처리에 의해 경화시켜, 점착층을 형성함으로써 제조할 수 있다.
- [0228] 점착 조성물의 도공에는, 예를 들면, 리버스 그래비아 코팅법, 다이렉트 그래비아 코팅법, 다이코팅법, 바 코팅법, 와이어 바 코팅법, 롤 코팅법, 스펀 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 나이프 코팅법, 키스 코팅법 등의 각종 코팅법; 잉크젯법; 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄 등의 각종 인쇄법을 채용할 수 있다. 또, 점착 조성물을 도공하기 전에, 박리 시트의 표면에 코로나 처리, 플라즈마 처리, 열풍 처리, 오존 처리, 자외선 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0229] 건조 가열 공정은, 점착 조성물에 이용한 용매 등을 제거하고, 경화시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 60 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ C의 온도에서 20초~600초 정도 행하는 것이 바람직하다. 특히, 가열 온도는, 100 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ C가 바람직하다.
- [0230] 점착층의 한쪽의 면에 제1 플렉시블 시트 부재, 다른 쪽의 면에 제2 플렉시블 시트 부재를 배치하는 경우, 제1 플렉시블 시트 부재에 점착 조성물을 도공하고, 제1 플렉시블 시트 부재 상에 점착층을 형성한 후, 이 점착층에 제2 플렉시블 시트 부재를 붙이면 된다. 또한, 점착층은 필요에 따라서 양생해도 된다. 상기 양생의 조건으로서, 예를 들면 60 $^{\circ}$ C에서 3일간~7일간 정도를 들 수 있다.
- [0231] [플렉시블 적층 부재]

- [0232] 본 발명의 플렉시블 적층 부재는, 제1 플렉시블 부재와, 제2 플렉시블 부재와, 상기 제1 플렉시블 부재와 상기 제2 플렉시블 부재를 서로 합착하는 점착층을 구비한 플렉시블 적층 부재이며, 상기 점착층이, 상기 점착재로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 플렉시블 적층 부재의 점착층이 상기 점착재로 형성되어 있기 때문에, 플렉시블 적층 부재를 반복하여 굴곡한 경우에서도, 굴곡 개소가 물결쳐 보이는 등의 외관 불량이 억제된다.
- [0233] 도 2에 본 발명의 플렉시블 적층 부재의 일례를 나타냈다. 도 2의 플렉시블 적층 부재(20)는, 제1 플렉시블 부재(22)와, 제2 플렉시블 부재(24)와, 상기 제1 플렉시블 부재(22)와 제2 플렉시블 부재(24) 사이에 있어서, 이들 플렉시블 부재끼리를 합착하는 점착층(12)을 구비하고 있다.
- [0234] 상기 플렉시블 적층 부재의 구성으로서는, 예를 들면, 제1 플렉시블 부재 및 제2 플렉시블 부재 양쪽 모두가 굴곡성 장치의 구성 부재인 구성; 제2 플렉시블 부재가 굴곡성 장치이고, 제1 플렉시블 부재가 상기 굴곡성 장치에 합착된 기능성 시트 부재인 구성을 들 수 있다. 상기 굴곡성 장치로서는, 예를 들면, 접을 수 있는 폴더블 디스플레이, 통 형상으로 말 수 있는 롤러블 디스플레이를 들 수 있다. 상기 기능성 시트 부재로서는, 커버 필름, 배리어 필름, 편광 필름, 위상차 필름, 광학 보상 필름, 휘도 향상 필름, 확산 필름, 반사 방지 필름, 투명 도전성 필름, 금속 메시 필름, 쿠션 필름 등을 들 수 있다.
- [0235] 상기 제1 플렉시블 부재 및 제2 플렉시블 부재는, 반복 굴곡, 또는 만곡시켜 이용할 수 있는 부재이다. 상기 제1 플렉시블 부재 및 제2 플렉시블 부재로서는, 예를 들면, 플렉시블 기판 재료, 기능성 시트 부재, 표시 소자(유기 EL 모듈, 전자 페이퍼 모듈 등) 등을 들 수 있다. 상기 제1 플렉시블 부재 및 상기 제2 플렉시블 부재 중 적어도 한쪽이, 표시 소자인 것이 바람직하다. 상기 플렉시블 적층 부재는, 플렉시블 디스플레이에 사용할 수 있다.
- [0236] (플렉시블 적층 부재의 제조 방법)
- [0237] 본 발명의 플렉시블 적층 부재의 제조 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 이하의 (1) 내지 (4)의 방법을 들 수 있다.
- [0238] (1) 점착 시트의 한쪽의 면에 붙여진 박리 시트를 박리하고, 노출된 점착층을, 제1 플렉시블 부재에 붙인 후, 점착 시트의 다른 쪽의 면에 붙여진 박리 시트를 박리하고, 노출된 점착층과 제2 플렉시블 부재를 붙여, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.
- [0239] (2) 제1 플렉시블 부재의 한쪽의 면 상에 점착 조성물을 도공하고, 필요에 따라서 건조 가열 처리에 의해 경화시켜 점착층을 형성한 후, 이 점착층에 박리 시트의 이형성을 갖는 면을 붙인다. 그리고, 박리 시트를 박리하여 노출된 점착층과 제2 플렉시블 부재를 붙여, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.
- [0240] (3) 제1 플렉시블 부재의 한쪽의 면 상에 점착 조성물을 도공하고, 필요에 따라서 건조 가열 처리에 의해 경화시켜 점착층을 형성한 후, 이 점착층에 제2 플렉시블 부재를 붙여, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.
- [0241] (4) 박리 시트의 이형성을 갖는 면 상에 점착 조성물을 도공하고, 필요에 따라서 건조 가열 처리에 의해 경화시켜 점착층을 형성한 후, 이 점착층에 제1 플렉시블 부재를 붙인다. 그리고, 박리 시트를 박리하여 노출된 점착층과 제2 플렉시블 부재를 붙여, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.
- [0242] 또한, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 경우여도, 제1 플렉시블 부재와 제2 플렉시블 부재를 이용하는 순서를 바꿔도 된다.
- [0243] 점착층의 형성은, 점착 시트의 제조와 동일한 각종 코팅법이나 각종 인쇄법을 이용할 수 있으며, 건조 가열 공정에 있어서도 마찬가지이다. 또, 필요에 따라서 양생해도 된다. 또, 플렉시블 적층 부재의 제조 시에 사용하는 박리 시트는, 점착 시트에 사용되는 박리 시트와 동일한 것을 이용하면 된다.
- [0244] **실시예**
- [0245] 이하, 본 발명에 대해서, 구체적인 실시예에 의거하여, 더 상세하게 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시예에 조금도 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적절히 변경하여 실시하는 것이 가능하다. 또한, 폴리머의 중합물의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn), 점착층 두께, 그리고, 점착재의 평가 및 졸 성분의 분석은, 하기 방법에 따라서 평가했다.
- [0246] 또한, 약어의 의미는 하기와 같다.
- [0247] EHA: 2-에틸헥실아크릴레이트

- [0248] LA: n-라우릴아크릴레이트
- [0249] HA: n-헥실아크릴레이트
- [0250] BA: n-부틸아크릴레이트
- [0251] VP: N-비닐-2-피롤리돈
- [0252] ACMO: 아크릴로일모르폴린
- [0253] AA: 아크릴산
- [0254] HBA: 4-히드록시부틸아크릴레이트
- [0255] BTEE: 에틸=2-메틸-2-n-부틸테라닐-프로피오네이트
- [0256] AIBN: 아조비스이소부티로니트릴
- [0257] AcOEt: 아세트산 에틸
- [0258] (중합물)
- [0259] 핵자기 공명(NMR) 측정 장치(부르커·바이오스핀 제조, 형식: AVANCE500(주파수 500MHz))를 이용하여, ¹H-NMR을 측정(용매:CDCl₃, 내부 표준:트리메틸실란(TMS)) 했다. 얻어진 NMR 스펙트럼에 대해서, 모노머 유래의 시그널과 폴리머 유래의 시그널의 적분비를 구하여, 모노머의 중합률을 산출했다.
- [0260] (중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn))
- [0261] 고속 액체 크로마토그래프(토소 제조, 형식 HLC-8320GPC)를 이용하여, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 행했다. 컬럼은 TSKgel Super HZM-H(토소 제조)를 2개, 이동상에 테트라히드로푸란 용액, 검출기에 시차 굴절계를 사용했다. 측정 조건은, 컬럼 온도를 40℃, 시료 농도를 0.5mg/ml, 시료 주입량을 10 μm, 유속을 0.6ml/min로 했다. 표준 물질로서 폴리스티렌(분자량 9,840,000, 5,480,000, 2,890,000, 1,090,000, 775,000, 427,000, 190,000, 96,400, 37,900, 10,200, 2,630, 440)을 사용하여 검량선(교정 곡선)을 작성하고, 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn)을 측정했다. 이 측정치로부터 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출했다.
- [0262] (점착재 두께(막 두께))
- [0263] 두께 측정기(테스터산업 제조, 「TH-104」)를 이용하여, 점착 시트 전체의 총두께를 측정하고, 이 총두께로부터 박리 시트의 두께를 뺀으로써, 점착재의 두께를 구했다.
- [0264] (동적 점탄성 시험)
- [0265] 점착 시트를 구성하는 점착층(점착재)을, 핸드 롤러를 이용하여 합착하고 적층하여, 두께 600 μm의 적층체를 제작하고, 이것을 시험편으로 했다. 측정은, 동적 점탄성 측정 장치(Anton Paar 제조, MCR702)를 사용하여, 직경 8mm 패러렐 플레이트로 샘플을 끼우고 행했다. 측정 조건은, 온도 범위를 -60℃~150℃로 하고, 승온 속도 3℃/분, 주파수 1Hz로 했다. 변형은, 탄성률에 따라서 단계적으로 변화시켜, 측정 개시 시~10MPa까지 0.1%, 0.5MPa까지 0.2%, 0.09MPa까지 0.5%, 0.05MPa까지 1.5%, 0.05MPa 미만에서 3%로 했다.
- [0266] (유리 전이 온도 Tg)
- [0267] 동적 점탄성 측정 결과로부터, 손실 탄젠트(tan δ)가 극대가 되는 온도를 점착재의 유리 전이 온도 Tg로 했다.
- [0268] (전단 저장 탄성률 G')
- [0269] 동적 점탄성 측정 결과로부터, 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률 G'를 판독했다.
- [0270] (겔분율)
- [0271] 폭 50mm, 길이 120mm의 크기로 잘라낸 철망(400메시)의 질량 M2를 측정했다. 점착 시트로부터 점착층(점착재) 80mg~120mg을 채취하여, 질량 M1을 측정했다. 점착재가 탈락되지 않도록 철망으로 싸 시험편을 제작했다. 시험편을 유리병에 넣고, 아세트산 에틸 40g을 붓고 가볍게 흔든 후, 상온(25℃)에서 72시간 정치(靜置)했다. 정치 후, 시험편을 유리병으로부터 꺼내 실온에서 12시간 방치하고, 추가로 100℃의 진공 오븐에서 4시간 건조시켰다. 건조 후의 시험편을 실온까지 냉각하여 질량 M3을 측정하고, 이하의 식으로 겔분율을 산출했다.

- [0272] 겔분율(질량%)=(M3-M2)/M1×100
- [0273] (졸 성분)
- [0274] 겔분율 측정용 시험편을 유리병으로부터 꺼낸 후, 추출된 졸 성분을 포함하는 아세트산 에틸 용액을 건조시켜 측정용 샘플로 했다. 유리병 중의 고체를 테트라히드로푸란으로 희석하여, 시료 농도가 0.5mg/ml가 되도록 조정했다. 이 샘플을 이용하여, 상기 중량 평균 분자량(Mw)의 측정과 동일하게 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 행했다. 측정된 분자량 중량 분포 곡선으로부터, 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn)을 측정하고, 이 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)으로부터 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출했다. 분자량 분포 곡선이 극대가 되는 분자량을 피크 톱 분자량(Mp)으로 했다.
- [0275] 또, 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 1만 이상 10만 미만의 피크 면적의 비율(W1), 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2), 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 56만 이상의 피크 면적의 비율(W3), 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 15만 미만의 피크 면적의 비율(W2a), 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 15만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2b)을 산출했다.
- [0276] (400% 변형 시의 응력 완화 시간, 400% 변형 후의 복원율)
- [0277] 점착 시트를 구성하는 점착층(점착제)을, 핸드 롤러를 이용하여 합착하고 적층하여, 두께 600 μm의 적층체를 제작하고, 이것을 시험편으로 했다. 측정은, 점탄성 측정 장치(Anton Paar 제조, MCR302)를 사용하여, 직경 8mm 패러렐 플레이트(240번의 사포에 의해서 점착면을 거칠게 한 것)로 샘플을 끼워, 25℃ 분위기하에서 행했다.
- [0278] 측정에서는, 축력 1N으로 시험편을 압축한 상태에서 10분간 정지한 후, 축력을 0.05N으로 변경하고, 즉시 전단 응력을 인가하여 변형 400%까지 일그러지게 했다. 계속해서, 변형 400%의 상태에서 10분간 유지하고, 전단 응력의 변화를 측정하고, 응력 완화 시간을 측정했다. 다음으로, 전단 응력을 해제(0kPa)하고 10분간 방치하고, 10분간 경과 후의 최종 변형을 측정하여, 복원율을 구했다.
- [0279] 응력 완화 시간은, 변형이 400%가 된 후, 전단 응력이 초기 응력의 0.368배가 되는 시간으로 했다. 또한, 전단 응력 인가 개시부터 0.1초 후의 전단 응력치를 초기 응력으로 했다.
- [0280] 복원율은, 이하의 식에 의거하여, 산출했다.
- [0281] 복원율(%)={(400-최종 변형)/400}×100
- [0282] (20kPa 응력 시의 변형, 20kPa 응력 인가 후의 복원율)
- [0283] 점착 시트를 구성하는 점착층(점착제)을, 핸드 롤러를 이용하여 합착하고 적층하여, 두께 600 μm의 적층체를 제작하고, 이것을 시험편으로 했다. 측정은, 점탄성 측정 장치(Anton Paar 제조, MCR302)를 사용하여, 직경 8mm 패러렐 플레이트(240번의 사포에 의해서 점착면을 거칠게 한 것)로 샘플을 끼워, 25℃ 분위기하에서 행했다.
- [0284] 측정에서는, 축력 1N으로 시험편을 압축한 상태에서 10분간 정지한 후, 축력을 0.05N으로 변경하고, 전단 응력 20kPa를 인가하여 10분간 크리프 시험을 행하여, 10분간 경과 후의 변형(20kPa 변형)을 측정했다. 다음으로, 전단 응력을 해제(0kPa)하고 10분간 방치하고, 10분간 경과 후의 최종 변형을 측정하여, 복원율을 구했다.
- [0285] 복원율은, 이하의 식에 의거하여, 산출했다.
- [0286] 복원율(%)={(20kPa 변형-최종 변형)/20kPa 변형}×100
- [0287] (점착력의 측정)
- [0288] 점착 시트의 한쪽의 박리 시트를 점착층으로부터 박리하고, 점착층면에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(토요보에스테르(등록상표) 필름 E5100:토요보 제조, 두께 50 μm)의 코로나 처리면을 합착하고, 폭 25mm, 길이 100mm의 크기로 잘라내어 기재 부착 점착 시트를 제작했다. 이 기재 부착 점착 시트에 대해서, 피착체로서, 폴리이미드 필름 또는 유리에 대한 점착력을, JIS Z 0237(2009)의 방법에 준하여 측정했다.
- [0289] 구체적으로는, 박리 시트를 점착층으로부터 박리하여, 점착층면을 폴리이미드(PI) 필름(카프톤(등록상표) 100 V:토레듀풍 제조, 두께 25 μm), 또는, 백판 유리(S9112, 마쓰나미유리공업 제조, 두께 1.0~1.2mm)에, 2kg의 롤러를 2회 왕복시켜 압착했다. 폴리이미드(PI) 필름에 압착시킨 샘플은, 추가로 60℃, 5atm, 30분간 오토클레이브 처리를 행했다. 다음으로, 시마즈제작소 제조의 정밀 만능 시험기 「AUTOGRAPH(등록상표) AGS-1kNX, 50N 로

드셀」을 이용하여, 박리 속도 300mm/min, 박리 각도 180° 의 조건으로, 점착층의 점착력을 측정했다.

- [0290] <(메타)아크릴 폴리머의 제조>
- [0291] (합성예 1:폴리머 No.1)
- [0292] 아르곤 가스 도입관과 교반기를 구비한 플라스크에, EHA(278.4g), LA(240.0g), HA(60.0g), AA(18.0g), HBA(3.6g), AIBN(17.4mg), AcOEt(400.0g)를 넣고, 아르곤 치환 후, BTEE(105.8mg)를 첨가하고, 60℃에서 65시간 반응시켜, 중합했다. 중합률은 89%였다.
- [0293] 반응 종료 후, 반응 용액에 AcOEt를 첨가하여, 폴리머 No.1을 함유하는 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 No.1의 Mw가 1,532,000, Mw/Mn가 1.86이었다.
- [0294] (합성예 2~10, 13~21:폴리머 No.2~10, 13~21)
- [0295] 폴리머 No.1의 제조법과 동일하게 하여, 폴리머 No.2~10 및 13~21을 제작했다. 표 1, 2에, 사용한 모노머, 유기 텔루르 화합물, 아조계 중합 개시제, 용매, 반응 조건, 중합률을 나타냈다.
- [0296] (합성예 11:폴리머 No.11)
- [0297] 아르곤 가스 도입관과 교반기를 구비한 플라스크에, EHA(1,425.0g), LA(1,000.0g), AA(75.0g), AcOEt(1,666.7g)를 넣고, 아르곤 치환 후, 82℃까지 승온하고, AcOEt(50g)에 용해한 AIBN(1,094.7mg)를 2시간 걸러 적하한 후, 추가로 4시간 반응시켜, 중합했다. 반응 종료 후, 반응 용액에 AcOEt를 첨가하여, 폴리머 No.11을 함유하는 용액을 얻었다.
- [0298] (합성예 12:폴리머 No.12)
- [0299] 아르곤 가스 도입관과 교반기를 구비한 플라스크에, BA(380.0g), AA(20.0g), AcOEt(533.3g)를 넣고, 아르곤 치환 후, 80℃까지 승온하고, AcOEt(266.7g)에 용해한 AIBN(86.7mg)를 4시간 걸쳐 적하한 후, 추가로 2.5시간 반응시켜, 중합했다. 반응 종료 후, 반응 용액에 AcOEt를 첨가하여, 폴리머 No.12를 함유하는 용액을 얻었다.
- [0300] 표 1, 2에, 각 폴리머의 중합 조건 등을 나타냈다. 또한, 카르복시기량, 히드록시기량 및 유리 전이 온도는, 중합 반응에 이용한 모노머의 주입 비율 및 중합률로부터 산출했다.

표 1

폴리머 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
중합 조건	중류	EHA	EHA	EHA	EHA	EHA	EHA	EHA	EHA	EHA	EHA
	사용량(g)	278.4	2256.0	336.0	433.8	-	333.0	330.0	240.0	583.2	591.0
	중류	LA	LA	LA	-	-	LA	LA	LA	-	-
	사용량(g)	240.0	1600.0	240.0	-	-	240.0	240.0	240.0	-	-
	중류	HA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	사용량(g)	60.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	중류	-	-	-	BA	BA	-	-	BA	-	-
	사용량(g)	-	-	-	144.6	564.0	-	-	93.0	-	-
	중류	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
	사용량(g)	18.0	120.0	18.0	18.0	30.0	18.0	18.0	18.0	18.0	9.0
중류	HBA	HBA	HBA	HBA	HBA	HBA	HBA	HBA	HBA	HBA	
사용량(g)	3.6	24.0	6.0	3.6	6.0	9.0	9.0	12.0	9.0	16.8	
중류	BTEE	BTEE	BTEE	BTEE	BTEE	BTEE	BTEE	BTEE	BTEE	BTEE	
사용량(mg)	105.8	444.3	81.8	81.8	224.9	81.8	81.8	81.8	81.8	81.8	
중류	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	
사용량(mg)	17.4	87.6	18.8	16.1	44.3	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5	
중류	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt	
사용량(g)	400.0	2349.2	367.7	367.7	452.6	367.7	367.7	367.7	352.4	352.4	
온도 (°C)		60	60	60	60	60	60	60	60	60	
반응 시간 (시간)		65	64	90	60	25	68	68	65	60	
중합률 (%)		89	80	84	89	88	94	95	90	88	
폴리머 중의 카르복시기를 함유하는 단위 함유율 (질량%)		3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	3.0	3.0	3.0	-	
폴리머 1g 중의 카르복시기를 함유하는 단위 함유율 (질량%)		0.42	0.42	0.42	0.42	0.69	0.42	0.42	0.42	-	
폴리머 중의 히드록시기를 함유하는 단위 함유율 (질량%)		0.6	0.6	1.0	0.6	1.0	1.5	2.0	1.5	2.8	
폴리머 1g 중의 히드록시기를 함유하는 단위 함유율 (질량%)		0.04	0.04	0.07	0.04	0.07	0.10	0.14	0.10	0.19	
폴리머의 유리 전이 온도 Tg(°C)		-47	-50	-50	-63	-50	-50	-49	-47	-69	
중량 평균 분자량 (Mw) (×10 ⁴)		153.2	214.7	220.8	195.1	75.7	212.1	217.9	268.6	200.2	
분자량 분포 (Mw/Mn)		1.86	2.07	2.61	1.83	1.41	2.45	2.69	2.56	2.71	

[0301]

폴리머 (A)가 갖는 제1 반응성기가 카르복시기이며, 가교제가 갖는 제2 반응성기가 에폭시기이다.

표 3

점착 조성물 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
배합 (실용부)	No.1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	No.2	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	No.11	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	No.13	-	125	125	125	125	131	150	75	100	75	100	75	33	150	186
	A	0.222	0.592	0.444	0.355	0.296	0.296	0.296	0.222	0.222	0.177	0.148	0.148	0.111	-	-
	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.607	0.607
몰비(OH/NCO)		4.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	5.0	6.0	6.0	8.0	1.5	1.5
몰비(COOH/EPOXY)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0308]

표 4

점착 조성물 No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
배합 (질량부)	No.2	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	-	-	
	No.3	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	No.4	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	No.5	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	
	No.6	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
	No.7	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	
	No.8	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	-	
	No.9	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	
	No.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	
	No.12	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	
	No.13	186	233	186	-	-	-	186	186	-	150	40	40	-	
	No.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	No.15	-	-	-	125	100	-	-	-	-	-	-	-	-	
	No.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	-	
	No.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	81.45	
	No.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40.25	
	No.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	No.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	No.21	-	-	-	-	-	-	-	-	122	-	-	-	-	
	가교제	B	1.012	1.012	0.607	0.303	0.182	0.228	0.607	0.607	-	-	-	-	-
		C	-	-	-	-	-	-	-	0.252	-	-	-	-	-
D		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
E		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.142	0.102	0.152	0.112	0.107
몰비(OH/NCO)	1.5	1.5	2.5	3.0	5.0	6.6	3.7	5.0	14.0	-	-	-	-	-	
몰비(COOH/EPOXY)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	59	39	38	20	

[0309]

표 5

점착 조성물 No.		30	31	32	33	34	35
배합 (질량부)	공중합체	No.1	100	-	-	-	-
		No.2	-	100	-	-	100
		No.5	-	-	100	100	-
		No.12	-	-	100	-	-
		No.14	-	100	-	-	-
	가교제	A	0.222	0.148	-	-	-
		B	-	-	0.228	0.228	-
D		-	-	-	-	0.029	
몰비(OH/NCO)		4.0	6.0	6.6	6.6	32	66
몰비(COOH/EPOXY)		-	-	-	-	-	-

[0310]

- [0311] 가교제 A:듀라네이트(등록상표) D101(아사히화학 제조, 이소시아네이트계 가교제(헥사메틸렌다이소시아네이트-1,6-헥산디올 부가체, 관능기 수 2, 고형분 농도 100질량%, NCO량 4.7mmol/g(고형분 환산)))
- [0312] 가교제 B:D178NL(미쓰이화학 제조, 이소시아네이트계 가교제(헥사메틸렌다이소시아네이트의 알로파네이트체, 관능기 수 2, 고형분 농도 100질량%, NCO량 4.6mmol/g(고형분 환산)))
- [0313] 가교제 C:듀라네이트(등록상표) TPA-100(아사히화학 제조, 이소시아네이트계 가교제(헥사메틸렌다이소시아네이트환상 3량체, 관능기 수 3, 고형분 농도 100질량%, NCO량 5.5mmol/g(고형분 환산)))
- [0314] 가교제 D:듀라네이트(등록상표) MHG-80B(아사히화학 제조, 이소시아네이트계 가교제(헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 관능기 수 6, 고형분 농도 80질량%, NCO량 4.5mmol/g(고형분 환산)))
- [0315] 가교제 E:TETRAD(등록상표)-C(미쓰비시가스화학 제조, 에폭시계 가교제(1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 관능기 수 4, 고형분 농도 100질량%, 에폭시기량;9.8mmol/g(고형분 환산)))
- [0316] <점착 시트의 제작>
- [0317] 제1 박리 시트(표면에 이형 처리를 실시한 PET 필름, 클린 세파(등록상표) HY-US20:히가시야마필름 제조, 두께 75 μ m)의 이형면에, 베이커식 어플리케이터를 이용하여 건조 후의 막 두께가 50 μ m가 되도록 점착 조성물을 도포한 후, 향온 건조기를 이용하여 60 $^{\circ}$ C, 4분, 계속해서 150 $^{\circ}$ C, 5분간 가열을 행했다. 다음으로, 제1 박리 시트상에 형성된 점착층에 제2 박리 시트(표면에 이형 처리를 실시한 PET 필름, 클린 세파(등록상표) HY-S10:히가시야마필름 제조, 두께 38 μ m)의 이형면을 합착한 후, 60 $^{\circ}$ C에서 3일간 에이징을 행하여, 2장의 박리 시트에 협지된 점착층을 제작했다. 각 점착 조성물로 형성된 점착층(점착제)의 평가 결과를 표 6~8에 나타냈다.

표 6

점착재 No.	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15	
	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
막 두께 (µm)	74.0	69.5	61.6	63.1	62.1	61.6	-46	-46	-44	-45	-45	-45	-45	-45	-44	-44	-45	-45	-44	-44	-46	-45	-46	-45	-46	-45	-44	-44	-44	
겔분율 (질량%)	0.045	0.050	0.039	0.044	0.041	0.037	0.038	0.043	0.049	0.041	0.038	0.043	0.049	0.041	0.038	0.043	0.049	0.041	0.038	0.041	0.038	0.043	0.049	0.041	0.038	0.043	0.049	0.041	0.038	
유리전이 온도 Tg (°C)	38.3	18.9	19.7	20.0	24.6	23.3	26.1	24.4	23.2	26.3	26.6	23.2	26.3	26.6	23.2	26.6	23.2	26.3	26.6	23.2	26.3	26.6	23.2	26.6	23.2	26.6	23.2	26.6	23.2	26.6
전단 저장 탄성률 G' (MPa)	5.91	1.43	1.51	1.55	1.68	1.73	1.83	1.63	1.63	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	1.71	1.97	
중량 평균 분자량 (×10 ⁴)	18.4	3.3	3.6	3.9	2.8	4.0	3.1	2.1	2.8	1.7	2.8	2.2	1.7	2.8	2.2	1.7	2.8	2.2	1.7	2.8	2.2	1.7	2.8	2.2	1.7	2.8	2.2	1.7	2.8	2.2
분자량 분포 (단적%)	41.7	85.4	84.8	83.9	80.0	79.6	79.0	80.4	82.6	79.7	79.6	80.4	82.6	79.7	79.6	80.4	82.6	79.7	79.6	80.4	82.6	79.7	79.6	80.4	82.6	79.7	79.6	80.4	82.6	79.7
비 [(W1)/(W2)]	21.0	45.4	45.3	45.4	38.2	39.8	39.1	39.8	41.1	39.8	41.2	41.3	39.8	41.1	39.8	41.2	41.3	39.8	41.1	39.8	41.2	41.3	39.8	41.2	41.3	39.8	41.1	39.8	41.2	41.3
비 [(W1)/(W3)]	20.7	39.9	39.5	38.5	41.9	39.8	39.9	40.6	41.4	39.9	38.5	39.2	36.9	43.4	41.4	39.9	38.5	39.2	36.9	43.4	41.4	39.9	38.5	39.2	36.9	43.4	41.4	39.9	38.5	39.2
비 [(W2)/(W2)]	39.9	11.3	11.6	12.2	17.2	16.4	17.8	17.5	14.7	18.6	17.6	17.4	18.6	17.6	17.4	18.6	17.6	17.4	18.6	17.6	17.4	18.6	17.6	17.4	18.6	17.6	17.4	18.6	17.6	17.4
비 [(W2a)/(W2)]	0.46	0.29	0.31	0.32	0.16	0.24	0.18	0.12	0.19	0.09	0.16	0.12	0.19	0.09	0.16	0.12	0.19	0.09	0.16	0.12	0.19	0.09	0.16	0.12	0.19	0.09	0.16	0.12	0.19	0.09
비 [(W2a)/(W2)]	0.50	0.53	0.53	0.54	0.48	0.50	0.50	0.49	0.50	0.50	0.52	0.51	0.50	0.50	0.52	0.51	0.50	0.50	0.52	0.51	0.50	0.52	0.51	0.50	0.52	0.51	0.50	0.52	0.51	0.50
비 [(W2a)/(W2)]	41.8	14.5	14.3	14.4	15.5	15.5	15.4	15.1	15.6	15.1	14.8	14.9	15.7	14.9	14.8	14.9	15.7	14.9	14.8	14.9	15.7	14.9	14.8	14.9	15.7	14.9	14.8	14.9	15.7	14.9
비 [(W2a)/(W2)]	95.7	79.2	93.7	90.9	94.0	87.5	81.8	93.3	91.5	89.7	85.0	86.3	89.9	85.0	86.3	89.9	85.0	86.3	89.9	85.0	86.3	89.9	85.0	86.3	89.9	85.0	86.3	89.9	85.0	86.3
비 [(W2a)/(W2)]	26.2	17.6	17.3	7.5	14.8	2.6	1.7	9.3	7.7	6.4	3.3	5.3	41.6	9.2	3.9	41.6	9.2	3.9	41.6	9.2	3.9	41.6	9.2	3.9	41.6	9.2	3.9	41.6	9.2	3.9
비 [(W2a)/(W2)]	90.7	91.3	90.1	88.7	89.3	85.7	83.7	92.0	87.1	90.9	82.3	84.4	87.8	82.3	84.4	87.8	82.3	84.4	87.8	82.3	84.4	87.8	82.3	84.4	87.8	82.3	84.4	87.8	82.3	84.4
비 [(W2a)/(W2)]	340	256	426	521	475	746	856	416	605	551	765	602	288	352	538	602	288	352	538	602	288	352	538	602	288	352	538	602	288	352
비 [(W2a)/(W2)]	10.86	8.93	10.55	10.76	11.77	15.71	20.48	12.47	14.19	12.89	15.31	13.17	10.23	14.89	16.12	13.17	10.23	14.89	16.12	13.17	10.23	14.89	16.12	13.17	10.23	14.89	16.12	13.17	10.23	14.89
비 [(W2a)/(W2)]	7.37	7.23	9.51	10.27	9.06	13.51	15.64	10.78	9.83	11.11	11.07	10.08	7.97	12.84	14.07	10.08	7.97	12.84	14.07	10.08	7.97	12.84	14.07	10.08	7.97	12.84	14.07	10.08	7.97	12.84

[0318]

표 7

점착제 No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
막 두께 (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
겔분율 (질량%)	73.6	68.5	62.0	59.2	66.4	70.1	67.8	66.1	51.8	64.8	71.6	78.7	56.3	51.7
유리 전이 온도 Tg (°C)	-44	-44	-44	-39	-38	-28	-43	-43	-44	-46	-45	-45	-46	-46
전단 저항 탄성률 G' (MPa)	0.043	0.044	0.038	0.077	0.078	0.127	0.041	0.039	0.049	0.035	0.050	0.052	0.055	0.066
중량 평균 분자량 (×10 ⁴)	19.7	20.4	21.6	23.6	32.0	32.2	20.5	20.0	17.9	21.7	29.8	28.6	27.0	24.5
분자량 분포	1.40	1.48	1.47	1.67	2.37	3.11	1.54	1.47	1.28	1.61	1.69	1.82	1.51	1.55
(W1)1만 이상, 10만 미만	2.4	3.4	2.6	3.0	4.5	14.1	16.8	16.6	15.1	17.9	12.1	14.6	9.4	13.0
(W2)10만 이상, 56만 미만	83.5	80.5	80.2	81.8	77.0	50.3	80.0	80.8	84.3	77.2	75.9	75.0	81.7	80.8
(W2a)10만 이상, 15만 미만	43.6	41.7	39.1	41.4	40.7	27.9	26.2	26.9	29.1	27.1	18.7	18.0	20.5	22.2
(W2b)15만 이상, 56만 미만	39.9	38.8	41.0	40.4	36.4	22.4	53.8	53.9	55.2	50.1	57.2	56.9	61.1	58.5
(W3)56만 이상	14.1	16.1	17.3	15.2	18.4	35.6	3.2	2.6	0.6	4.9	12.0	10.4	9.0	6.2
비 {(W1)/(W3)}	0.17	0.21	0.15	0.19	0.25	0.39	5.26	6.34	25.52	3.65	1.00	1.40	1.04	2.09
비 {(W2a)/(W2)}	0.52	0.52	0.49	0.51	0.53	0.56	0.33	0.33	0.35	0.35	0.25	0.24	0.25	0.28
중성분의 피크 분자량 (×10 ⁴)	14.6	14.5	15.3	15.1	14.7	12.9	15.2	15.3	16.0	15.1	15.3	15.2	17.3	16.0
변형률 400%	90.6	92.6	92.0	84.9	81.0	84.6	92.2	92.8	93.3	88.0	90.2	93.3	93.5	89.9
복원율 (%)	12.0	7.5	3.6	4.4	4.7	5.7	4.2	5.4	2.2	2.0	7.4	17.3	8.5	2.2
완화 시간 (s)														
복원율 (%)	95.6	93.4	93.5	85.9	83.9	86.2	93.0	93.4	94.0	90.4	90.7	93.4	93.5	91.3
10분간 경과 후의 변형 (%)	306	392	531	237	239	55	469	408	505	640	327	249	283	409
피착체 : 폴리이미드	11.79	14.20	20.73	28.15	26.01	16.18	26.90	19.45	12.90	18.93	10.27	10.03	10.97	16.71
점착력 (N/25mm)	11.05	12.45	14.30	17.31	16.68	14.50	12.41	11.57	7.89	13.27	13.92	12.99	7.18	12.86
피착체 : 유리														

표 8

점착제 No.	30	31	32	33	34	35
막 두께 (μm)	50	50	50	50	50	50
겔분율 (질량%)	97.2	20.1	49.6	96.6	87.6	83.2
유리 전이 온도 Tg (°C)	-45	-41	-28	-28	-45	-45
전단 저장 탄성률 G' (MPa)	0.050	0.050	0.131	0.179	0.046	0.047
졸 성분	중량 평균 분자량 (×10 ⁴)	35.7	94.8	45.2	31.4	99.1
	분자량 분포	3.05	4.72	4.42	1.65	2.23
	(W1)1만 이상, 10만 미만	10.0	2.9	13.6	1.9	0.4
졸 성분 분포 (면적%)	(W2)10만 이상, 56만 미만	50.2	46.6	47.7	54.4	18.4
	(W2a)10만 이상, 15만 미만	24.3	21.5	26.8	23.6	6.1
	(W2b)15만 이상, 56만 미만	25.9	25.1	20.9	30.9	12.3
	(W3)56만 이상	39.8	50.5	38.7	43.7	81.2
비 {(W1)/(W3)}	0.25	0.06	0.35	0.04	0.01	0.00
비 {(W2a)/(W2)}	0.48	0.46	0.56	0.43	0.33	0.36
졸 성분의 피크 분자량 (×10 ⁴)	32.6	16.0	13.5	39.1	93.9	142.6
변형 400%	복원율 (%)	73.8	67.8	70.8	35.2	83.9
	완화 시간 (s)	15.3	1.9	3.0	3.4	18.9
응력 20kPa	복원율 (%)	95.7	40.4	77.5	93.1	75.5
	10분간 경과 후의 변형 (%)	88	1614	130	22	409
점착력 (N/25mm)	피착체 : 폴리이미드	8.06	14.88	18.55	14.61	7.19
	피착체 : 유리	7.36	11.40	15.91	13.49	7.94

[0320]

[0321] 점착제 No.1~29는, 온도 25°C에 있어서의 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 이하, 유리 전이 온도가 0°C 이하, 겔분율이 50질량%~95질량%이며, 또한, 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선이 (1), (2) 및 (3)의 요건을 만족하는 경우이다. 이들 점착제 No.1~29는, 변형 400%까지 일그러지게 한 후의 복원율, 및, 전단 응력 20kPa를 인가했을 때의 변형률 모두 양호했다. 또, 유리 및 PI 필름 중 어느 것에 대해서도 점착력이 양호했다.

[0322] 점착제 No.30은, 겔분율이 95질량% 초과이며, 졸 성분의 함유량이 너무 적은 경우이다. 이 점착제 No.30은, 유리 및 PI 필름 중 어느 것에 대해서도 점착력이 나빴다.

[0323] 점착제 No.31 및 32는, 겔분율이 50%질량 미만인 경우이다. 이들 점착제 No.31 및 32는, 변형 400%까지 일그러지게 한 후의 복원율, 및, 전단 응력 20kPa를 인가했을 때의 복원율 모두 떨어져 있었다.

[0324] 점착제 No.33은, 온도 25°C에 있어서의 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 초과인 경우이다. 이 점착제 No.33은, 변형 400%까지 일그러지게 한 후의 복원율이 떨어져 있었다.

[0325] 점착제 No.34 및 35는, 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선이 (2) 및 (3)의 요건을 만족하지 않는 경우이다. 이들 점착제 No.34 및 35는, 전단 응력 20kPa를 인가했을 때의 복원율이 떨어져 있고, 또, 유리 및 PI 필름 중 어느 것에 대해서도 점착력이 나빴다.

[0326] 본 발명은, 이하의 양태를 포함한다.

- [0327] (양태 1)
- [0328] 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)를 함유하는 점착재로서, 온도 25℃에 있어서의 전단 저장 탄성률이 0.15MPa 이하, 유리 전이 온도가 0℃ 이하, 겔분율이 50질량%~95질량%이고, 또한, 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선이 (1), (2) 및 (3)의 요건을 만족하는 것을 특징으로 하는 점착재.
- [0329] (1) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 1만 이상 10만 미만의 피크 면적의 비율(W1)이 20% 이하이다.
- [0330] (2) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2)이 40% 이상이다.
- [0331] (3) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 56만 이상의 피크 면적의 비율(W3)이 40% 이하이다.
- [0332] (양태 2)
- [0333] 양태 1에 있어서,
- [0334] 상기 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선이, 추가로 (2a) 및 (2b)의 요건을 만족하는, 점착재.
- [0335] (2a) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 10만 이상 15만 미만의 피크 면적의 비율(W2a)이 15% 이상이다.
- [0336] (2b) 분자량 1만에서 3000만까지의 피크 면적에 대한, 분자량 15만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2b)이 20% 이상이다.
- [0337] (양태 3)
- [0338] 양태 2에 있어서,
- [0339] 상기 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선에 있어서, 분자량 10만 이상 56만 미만의 피크 면적의 비율(W2)과 분자량 10만 이상 15만 미만의 피크 면적의 비율(W2a)의 비율(W2a/W2)가 0.30~0.60인, 점착재.
- [0340] (양태 4)
- [0341] 양태 1 내지 양태 3 중 어느 하나에 있어서,
- [0342] 상기 졸 성분의 중량 평균 분자량(Mw)이 10만~56만인, 점착재.
- [0343] (양태 5)
- [0344] 양태 1 내지 양태 4 중 어느 하나에 있어서,
- [0345] 상기 졸 성분의 미분 분자량 분포 곡선에 있어서의 피크 분자량 중, 분자량 1만에서 3000만에 있어서, 가장 높은 피크 분자량(Mp)이 10만~50만인, 점착재.
- [0346] (양태 6)
- [0347] 양태 1 내지 양태 5 중 어느 하나에 있어서,
- [0348] 상기 가교 구조를 갖는 폴리머 (X)가, 중량 평균 분자량이 60만 이상 300만 이하인 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴계 폴리머 (A), 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 이상 80만 이하인 (메타)아크릴계 폴리머 (B), 및, 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖는 가교제를 함유하는 점착 조성물을 가교 반응시켜 얻어진 것인, 점착재.
- [0349] (양태 7)
- [0350] 양태 6에 있어서,
- [0351] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)가 갖는 제1 반응성기의 함유량이, 0.002mmol/g~1.0mmol/g인, 점착재.
- [0352] (양태 8)
- [0353] 양태 6 또는 양태 7에 있어서,

- [0354] 상기 점착 조성물 중의 상기 제2 반응성기와 상기 제1 반응성기의 몰비(제1 반응성기의 몰량/제2 반응성기의 몰량)가, 1~80인, 점착제.
- [0355] (양태 9)
- [0356] 양태 6 내지 양태 8 중 어느 하나에 있어서,
- [0357] 상기 제1 반응성기와 상기 제2 반응성기의 조합이, 상기 제1 반응성기가 히드록시기이고, 상기 제2 반응성기가 이소시아네이트기인 조합, 또는, 상기 제1 반응성기가 카르복시기이고, 상기 제2 반응성기가 에폭시기인 조합인, 점착제.
- [0358] (양태 10)
- [0359] 양태 6 내지 양태 9 중 어느 하나에 있어서,
- [0360] 상기 (메타)아크릴계 폴리머 (A)는, 탄소수 1~12의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위의 함유율이, 70질량%~99질량%인, 점착제.
- [0361] (양태 11)
- [0362] 기재 시트와, 상기 기재 시트의 적어도 한쪽의 면에 형성된 점착층을 갖고, 상기 점착층이, 양태 1 내지 양태 10 중 어느 하나의 점착제인 것을 특징으로 하는 점착 시트.
- [0363] (양태 12)
- [0364] 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착재로서, 상기 점착제가, 양태 1 내지 양태 10 중 어느 하나에 기재된 점착제인 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착제.
- [0365] (양태 13)
- [0366] 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위해서 이용되는 점착층과, 상기 점착층의 적어도 한쪽의 면에 붙여진 플렉시블 시트 부재를 갖는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트로서,
- [0367] 상기 점착층이, 양태 1 내지 양태 10 중 어느 하나에 기재된 점착제로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.
- [0368] (양태 14)
- [0369] 양태 13에 있어서,
- [0370] 상기 점착 시트가, 상기 점착층의 한쪽의 면에 붙여진 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른 쪽의 면에 붙여진 제2 플렉시블 시트 부재를 갖고, 상기 제1 플렉시블 시트 부재가 제1 박리 시트, 상기 제2 플렉시블 시트 부재가 제2 박리 시트이며, 상기 제1 박리 시트 및 제2 박리 시트는, 각각의 박리면이 점착층과 접하도록 붙여져 있는, 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.
- [0371] (양태 15)
- [0372] 제1 플렉시블 부재와, 제2 플렉시블 부재와, 상기 제1 플렉시블 부재와 상기 제2 플렉시블 부재를 서로 합착하는 점착층을 구비한 플렉시블 적층 부재로서, 상기 점착층이, 양태 1 내지 양태 10 중 어느 하나에 기재된 점착재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 적층 부재.

부호의 설명

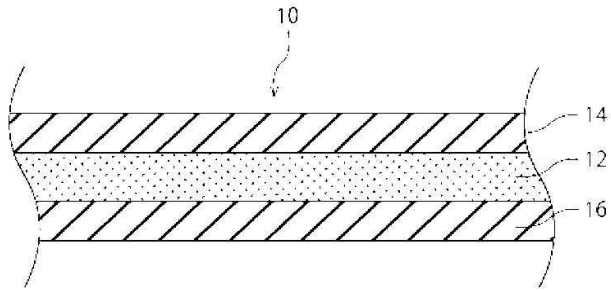
- [0373] 10: 점착 시트
- 12: 점착층
- 14: 제1 플렉시블 시트 부재
- 16: 제2 플렉시블 시트 부재
- 20: 플렉시블 적층 부재

22: 제1 플렉시블 부재

24: 제2 플렉시블 부재

도면

도면1



도면2

