



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0039670
(43) 공개일자 2020년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/10 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 220/10 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7003248
- (22) 출원일자(국제) 2018년06월25일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년02월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/024013
- (87) 국제공개번호 WO 2019/031084
국제공개일자 2019년02월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-154808 2017년08월09일 일본(JP)

- (71) 출원인
세키스이 폴리 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 고난 2초메 16반 2고
- (72) 발명자
구와바라, 쇼지
일본 4300834 시즈오카켄 하마마츠시 미나미쿠 마츠시마쵸 700반치 세키스이 폴리 가부시키가이샤 내
가와바타, 가즈히로
일본 4300834 시즈오카켄 하마마츠시 미나미쿠 마츠시마쵸 700반치 세키스이 폴리 가부시키가이샤 내
도다, 도모키
일본 6180021 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 교교가부시키가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 오현식, 박보현

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **자외선 경화형 아크릴계 폴리머 및 그의 제조 방법 그리고 자외선 경화형 핫 멜트 접착제**

(57) 요약

본 발명은 피착체의 표면 조도에 관계 없이 우수한 점착성을 갖고, 열 안정성, 도공성 및 점착성이 우수한 자외선 경화형 핫 멜트 접착제로서 사용 가능한 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 제공한다. 본 발명의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위를 소정량씩 포함하고 또한 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 소정량 함유하는 중합체로서, 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체이고, 분자량 분포가 소정 범위에 있는 중합체이며, 경화 후의 겔 분율이 소정 범위에 있는 중합체를 포함하고, 가열 후의 중량 평균 분자량의 변화율이 소정 범위에 있고, 또한 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 가 소정 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/301 (2020.02)

C09J 133/06 (2013.01)

C09J 2201/61 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 89.65 내지 99.75질량% 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위 0.15 내지 0.35질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 주가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 70질량% 이상 함유하는 중합체로서, 연쇄 이동제로서의 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체이고, 분자량 분포가 4.1 내지 6.1인 중합체이며, 자외선의 조사에 의해 가교되고, 자외선 경화 후의 겔 분율이 55 내지 70질량%인 중합체를 포함하며, 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율이 -20 내지 20%이고, 또한 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 가 2.0 내지 6.5인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체의 분자량 분포가 4.2 내지 6.0인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체가, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머 단위 0.1 내지 10질량%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머.

청구항 4

제1항에 있어서, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머는, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머.

청구항 5

제1항에 있어서, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머는, 벤조페논기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머.

청구항 6

제5항에 있어서, 벤조페논기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴레이트는, 4-아크릴로일옥시벤조페논인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머.

청구항 7

제1항에 있어서, 연쇄 이동제는, 분자 구조 중에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기, 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖고 있지 않은 티올 화합물인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머.

청구항 8

제1항에 기재된 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 핫 멜트 점착제.

청구항 9

자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 89.65 내지 99.75질량% 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 0.15 내지 0.35질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 주가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 70질량% 이상 함유하는 모노머 조성물을 연쇄 이동제로서의 티올 화합물의 존재 하에서 중합시켜서, 분자량 분포가 4.1 내지 6.1인 중합체를 포함하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 제조하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 중합체의 분자량 분포가 4.2 내지 6.0인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 모노머 조성물이, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머 0.1 내지 10 질량%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 연쇄 이동제는, 분자 구조 중에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기, 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖고 있지 않은 티올 화합물인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자외선 경화형 아크릴계 폴리머, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 제조 방법 및 자외선 경화형 핫 멜트 접착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴계 접착제는, 점착 테이프, 소비자 대상 상품 라벨, 부전 등에 사용되고 있는 외에, 투명성, 내열성 및 내후성과 같은 특징을 살려서, 퍼스널 컴퓨터, 스마트폰, 텔레비전 및 디지털 카메라 등의 전자 기기의 광학 디스플레이 등의 용도에 사용되고 있다. 이와 같이, 아크릴계 접착제는, 여러가지 용도에 사용되고 있다. 한편, 아크릴계 접착제에 요구되는 점착성은 용도마다 상이하며, 아크릴계 접착제는 용도에 따라서 원하는 점착성을 갖고 있을 것이 요구된다.

[0003] 근년, 사용 환경의 개선의 관점에서 접착제의 무용제화가 권장되고 있고, 아크릴계 접착제에 있어서도 핫 멜트 화가 진행되고 있다. 핫 멜트 접착제는, 테이프, 라벨로의 도포 공정에 있어서 건조 공정이 필요없기 때문에, 건조 공정용의 설비를 필요로 하지 않고, 에너지 절약화에도 크게 기여한다.

[0004] 종래의 열가소 아크릴계 접착제는, 용도에 따른 원하는 점착성을 발현시키는 것이 어렵다. 근년에는, 자외선에 의한 가교 반응을 사용하여, 용도에 따른 원하는 점착성을 발현하는 자외선 경화형 핫 멜트 접착제의 개발이 진행되고 있다.

[0005] 자외선 경화형 핫 멜트 접착제로서는, 특허문헌 1에, 유리 전이 온도가 -5°C 이하이고 중량 평균 분자량이 50000 내지 350000인 비닐계 공중합체 (A)를 함유하는 자외선 경화형 핫 멜트 접착제 조성물이 개시되어 있다. 자외선 경화형 핫 멜트 접착제 조성물은, 비닐계 공중합체 (A)가 특정한 모노머 성분을 구성 성분으로 하여, 중합하여 얻어진 것이다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는, 용융물로부터 가공하기 위한 폴리아크릴레이트 및 적어도 1개의 아인산기를 갖는 안정제를 포함하는 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2006-299017호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-253995호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 자외선 경화형 핫 멜트 점착제는, 모든 피착체에 대하여 양호한 점착성을 발현하는 것이 바람직하다. 근년, 특히 소비자 대상 상품 라벨에 있어서는, 의장이 실시된 용기 표면에 점착되는 경우가 많다. 용기 표면에 여러가지 의장이 실시되기 때문에, 용기는 다종다량의 재질이 사용된다. 또한, 의장이 실시된 용기 표면은, 여러가지 표면 조도를 갖고 있다.
- [0009] 동일한 재질로 형성된 용기 등의 피착체여도, 피착체의 표면 조도의 차이에 따라, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제의 점착성이 크게 상이한 경우가 있다.
- [0010] 따라서, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제는, 여러가지 재질 및 표면 조도를 갖고 있는 피착체에 대하여 원하는 점착성을 발현할 것이 요구되고 있다.
- [0011] 또한, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제는, 사용 시에, 용융 상태를 유지한 상태에서 피착체 또는 지지체 상에 도공되어서 사용되기 때문에, 장시간에 걸쳐서 용융한 고온 하에 노출된 상태가 된다. 상기 자외선 경화형 핫 멜트 점착제 조성물은, 용융 시의 열 안정성이 낮아, 용융 시의 열에 의해 열화되어버린다. 그 결과, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제 조성물이 겔화함으로써 도공성의 저하, 및 도공기 내의 배관에 막힘이 발생한다는 문제를 발생시킨다. 또한, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제 조성물의 경화성이 저하되고, 또한 경화 후의 자외선 경화형 핫 멜트 점착제 조성물이 원하는 점착성을 발현하지 않는다고 하는 문제를 발생시킨다.
- [0012] 상기 특허문헌 2에 개시되어 있는 조성물은, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 아인산기를 갖는 안정제를 첨가함으로써 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 저장 안정성을 향상시키고 있다.
- [0013] 그러나, 안정제의 첨가에 의해 조성물의 자외선 조사에 의한 경화성이 저하된다는 문제점을 갖고 있는 동시에, 안정제의 혼합 공정을 필요로 하기 때문에 생산 효율이 낮다는 문제도 갖는다.
- [0014] 본 발명은 피착체의 표면 조도에 관계 없이 우수한 점착성을 발현함과 동시에, 안정제를 필요로 하지 않고, 용융 시의 열 안정성 및 도공성이 우수하고 또한 경화에 의해 원하는 점착성을 발현하는 자외선 경화형 핫 멜트 점착제로서 사용 가능한, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 89.65 내지 99.75질량% 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위 0.15 내지 0.35질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 70질량% 이상 함유하는 중합체로서, 연쇄 이동체로서의 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체이고, 분자량 분포가 4.1 내지 6.1인 중합체이며, 자외선의 조사에 의해 가교되고, 자외선 경화 후의 겔 분율이 55 내지 70질량%인 중합체를 포함하며, 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율이 -20 내지 20%이고, 또한 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 가 2.0 내지 6.5인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 즉, 본 발명의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선의 조사에 의해 가교되는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머로서, 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율이 -20 내지 20%이고, 또한 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 가 2.0 내지 6.5이며, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 89.65 내지 99.75질량% 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위 0.15 내지 0.35질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 70질량% 이상 함유하고 또한 연쇄 이동체로서의 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체를 포함하며, 상기 중합체의 분자량 분포가 4.1 내지 6.1이고, 자외선 경화 후의 겔 분율이 55 내지 70질량%인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 상술한 바와 같은 구성을 갖고 있기 때문에, 피착체의 표면 조도에 관계 없이, 우수한 점착성을 발현함과 동시에 용융 시의 열 안정성 및 도공성이 우수하고 또한 경화에 의해 원하는 점착성을 발현하는, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제로서 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선의 조사에 의해 가교되는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머로서, 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율이 -20 내지 20%이고, 또한 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 가 2.0 내지 6.5인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 중량 평균 분자량 M_w 의 변화율을 -20 내지 20%로 함으로써, 용융시의 열 안정성 및 도공성이 우수함과 동시에, 자외선 조사에 의한 경화 후에 원하는 점착성을 발현한다.
- [0020] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서의 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율은, -20 내지 20%이며, -15 내지 15%가 바람직하고, -10 내지 10%가 보다 바람직하다.
- [0021] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은 하기의 요령으로 측정된 값을 말한다.
- [0022] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산한 값이다. 구체적으로는, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 채취하고, THF(테트라히드로푸란)를 첨가하여 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 300배로 희석하고, 필터링(니혼 미리포아사제 상품명: Millex-LH<0.45 μ m>)을 행하여, 측정 시료를 제작한다.
- [0023] 이 측정 시료를 사용하여 GPC법에 의해 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량을 측정할 수 있다.
- [0024] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, 예를 들어, 하기 측정 장치 및 측정 조건에서 측정할 수 있다.
- [0025] 측정 장치 Water사제 상품명 「e2695」
- [0026] 측정 조건 칼럼: 쇼덱스(shodex)사제 GPC KF-806L을 2개 직렬로 접속
- [0027] 이동상: 테트라히드로푸란 사용 1.0mL/분
- [0028] 검출기: RI 검출기(e2414)
- [0029] 표준 물질: 폴리스티렌
- [0030] SEC 온도: 40℃
- [0031] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서의 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율은 하기의 요령으로 측정된 값을 말한다.
- [0032] 우선, 가열 전의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량을 상기 요령으로 측정하고, 그 값을 초기 중량 평균 분자량으로 한다. 이어서, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 150℃에서 6시간 가열한다. 그런 뒤, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량을 상기 요령으로 측정하고, 그 값을 가열 후 중량 평균 분자량으로 한다. 하기 식에 기초하여, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서의 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율을 산출한다.
- [0033] 중량 평균 분자량의 변화율(%)
- [0034] $=100 \times (\text{가열 후 중량 평균 분자량} - \text{초기 중량 평균 분자량}) / \text{초기 중량 평균 분자량}$
- [0035] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 는 2.0 내지 6.5이며, 2.5 내지 6이 바람직하고, 2.5 내지 6.48이 보다 바람직하고, 4 내지 6.45가 특히 바람직하고, 4 내지 5.5가 보다 바람직하다. 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 가 상기 범위 내이면, 피착체의 표면 조도에 관계 없이, 우수한 점착성을 발현함과 동시에, 점착체로서 우수한 응집력을 발현함으로써 점착제 잔류의 저감을 도모할 수 있다.
- [0036] 또한, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 는 하기의 요령으로 측정된 값을 말한다.
- [0037] 자외선 경화 전의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 상에 두께 20 μ m가 되도록 도공한다. 이어서, 자외선 조사 장치를 사용하여, UV-C 조사 강도: 약 48mW/cm², 적산 광량: 약 60mJ/cm²가 되도록 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 자외선(UV-C)을 조사하여, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 경화한다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에, 두께가 20 μ m인 점착제층이 적층 일체화되어서 이루어지는 시

험 필름을 제작한다. 시험 필름으로부터 폭 10mm×길이 100mm의 평면 직사각형상의 시험편을 잘라낸다. 23℃의 분위기 하에서 시험편의 길이 방향의 일단부 10mm분을 SUS 받침대에 접착한다. SUS 받침대를 시험편의 접착면이 수직이 되도록 배치한다. 시험편의 길이 방향의 타단부에 200g의 추를 설치하여 3분간 유지한 후, 시험편의 길이 방향의 일단부의 변위 폭(1차 변위 폭)을 측정한다. 하기 식에 기초하여, 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 를 산출한다.

- [0038] 인장 전단 변형 $\tan\theta$
- [0039] =1차 변위 폭(μm)/접착제층의 두께(μm)
- [0040] 또한, 자외선 조사 장치로서는, 예를 들어, 헤래우스(구 퓨전 UV 시스템즈)사로부터 상품명 「Ligth Hammer6」(H 밸브 사용)으로 시판되고 있는 장치를 사용할 수 있다.
- [0041] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 상술한 중량 평균 분자량의 변화율이 -20 내지 20%이고 또한 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 가 2.0 내지 6.5이며, 자외선의 조사에 의해 분자 간에 있어서 가교 반응이 발생하여 경화하는 아크릴계 폴리머이면 특별히 한정되지 않지만, 하기의 아크릴계 폴리머가 바람직하다.
- [0042] 즉, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 89.65 내지 99.75질량% 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위 0.15 내지 0.35질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 70질량% 이상 함유하는 중합체로서, 연쇄 이동제로서의 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체를 함유하며, 자외선 경화 후의 겔 분율이 55 내지 70질량%인 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 바람직하다.
- [0043] 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 89.65 내지 99.75질량%, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위 0.15 내지 0.35질량% 및 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머 단위 0.1 내지 10질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 70질량% 이상 함유하는 중합체로서, 연쇄 이동제로서의 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체를 함유하며, 자외선 경화 후의 겔 분율이 55 내지 70질량%인 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 보다 바람직하다.
- [0044] 또한, (메트)아크릴산은, 아크릴산 또는 메타아크릴산을 의미한다. (메트)아크릴레이트는, 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트를 의미한다.
- [0045] 또한, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 89.65 내지 99.75질량% 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 0.15 내지 0.35질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트를 70질량% 이상 함유하는 모노머 조성물의 중합체로서, 연쇄 이동제로서의 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체를 함유하며, 자외선 경화 후의 겔 분율이 55 내지 70질량%인 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 바람직하다.
- [0046] 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 89.65 내지 99.75질량%, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 0.15 내지 0.35질량% 및 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머 0.1 내지 10질량%를 포함하고 또한 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위를 70질량% 이상 함유하는 모노머 조성물의 중합체로서, 연쇄 이동제로서의 티올 화합물의 잔기를 말단에 갖는 중합체를 함유하며, 자외선 경화 후의 겔 분율이 55 내지 70질량%인 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 보다 바람직하다.
- [0047] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 반응성기 및 카르복시기(-COOH)를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위와, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위를 포함하는 중합체를 포함하고, 어느 모노머 단위이든, 분자 내에, 자외선 영역의 광선을 흡수하는 방향족 환을 갖고 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0048] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위와, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위와, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 포함하는 모노머를 포함하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 어느 모노머 단위이든, 분자 내에, 자외선 영역의 광선을 흡수하는 방향족 환을 갖고 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0049] 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트로서는, 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아

크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, n-노닐(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, n-데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)메타크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트를 들 수 있고, 알킬기의 탄소수가 1 내지 8인 알킬(메트)아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다. 알킬기의 탄소수가 1 내지 8인 알킬(메트)아크릴레이트는, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트 및 부틸(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 부틸아크릴레이트가 보다 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트는, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

- [0050] 자외선 반응성기란, 자외선의 조사에 의해 여기되어서 라디칼을 발생시키고, 라디칼이 수소 인발 반응을 발생함으로써, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머 분자 간에 가교 구조를 형성시키는 관능기를 말한다.
- [0051] 자외선 반응성기로서는, 예를 들어, 벤조페논기, 벤조인기, 말레이미드기 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0052] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량은, 89.65 내지 99.75질량%가 바람직하고, 91.5 내지 97질량%가 보다 바람직하고, 92.5 내지 95질량%가 특히 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량이 89.65질량% 이상이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는 용융 시에 적당한 점도를 갖고, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 도공성이 향상되어 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량이 99.75질량% 이하이면, 자외선 조사에 의한 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 원하는 점착성을 발현하여 바람직하다.
- [0053] 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머로서는, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트와 중합 가능하면, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 자외선 반응성기는 상기와 마찬가지로 설명을 생략한다.
- [0054] 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머로서는, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트, 및 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머와 공중합 가능한 것이 바람직하다.
- [0055] 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머가 갖고 있는 자외선 반응성기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 벤조페논기, 벤조인기, 말레이미드기 및 이들의 유도체 등을 들 수 있고, 벤조페논기 및 이의 유도체가 바람직하다. 자외선 반응성기는, 분자 내에 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상이 포함되어 있어도 된다.
- [0056] 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머로서는, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 아크릴계 모노머가 바람직하고, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴레이트가 보다 바람직하고, 벤조페논기를 분자 내에 갖는 (메트)아크릴레이트가 특히 바람직하고, 4-아크릴로일옥시벤조페논이 가장 바람직하다. 또한, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머는, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0057] 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 아크릴계 모노머로서는, 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 4-아크릴로일옥시벤조페논, 4-아크릴로일옥시에톡시벤조페논, 4-아크릴로일옥시-4'-메톡시벤조페논, 4-아크릴로일옥시에톡시-4'-메톡시벤조페논, 4-아크릴로일옥시-4'-브로모벤조페논, 4-아크릴로일옥시에톡시-4'-브로모벤조페논, 4-메타크릴로일옥시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시에톡시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시-4'-메톡시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시에톡시-4'-메톡시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시-4'-브로모벤조페논, 4-메타크릴로일옥시에톡시-4'-브로모벤조페논 등을 들 수 있고, 4-아크릴로일옥시벤조페논이 바람직하다. 또한, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 아크릴계 모노머는, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0058] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위의 함유량은, 0.15 내지 0.35질량%가 바람직하고, 0.17 내지 0.3질량%가 보다 바람직하고, 0.2 내지 0.25질량%가 특히 바람직하다. 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머 단위의 함유량이 0.15 내지 0.35질량%이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 조사에 의한 경화에 의해 원하는 점착성을 발현한다.
- [0059] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머 단위가 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0060] 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머로서는, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트, 및 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머와 공중합 가능하면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0061] 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머로서는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, β-카

르복시에틸아크릴레이트 등의 모노카르복실산, 푸마르산, 말레산 등의 디카르복실산 등을 들 수 있다. 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머로서는, 아크릴산, 메타크릴산 및 β-카르복시에틸아크릴레이트가 바람직하고, 아크릴산 및 β-카르복시에틸아크릴레이트가 보다 바람직하고, 점착제 잔류를 보다 저감할 수 있으므로, 아크릴산이 특히 바람직하다. 또한, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머는, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0062] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머 단위의 함유량은, 0.1 내지 10질량%가 바람직하고, 3 내지 9질량%가 보다 바람직하다. 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머 단위의 함유량이 0.1 내지 10질량%이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 용융 시의 열 안정성이 우수함과 동시에 용융 시에 적당한 점도를 갖고, 우수한 도공성을 갖고 있다. 또한, 자외선의 조사에 의한 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 원하는 점착성을 발현함과 동시에, 높은 점착성을 발현한다.

[0063] 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량은, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서, 70질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량은, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서, 99.65질량% 이하인 것이 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량이 70질량% 이상이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는 우수한 열 안정성을 갖고 또한 용융 시에 적당한 점도를 가져 우수한 도공성을 갖고 있다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량이 70질량% 이상이면, 자외선 조사에 의해 경화한 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 원하는 점착성을 발현한다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중의 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위의 함유량이 99.65질량% 이하이면, 자외선 조사에 의한 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 원하는 점착성을 발현한다. 또한, 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위란, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 단위 중에 있어서, 가장 함유량이 많은 (메트)아크릴레이트 단위를 말한다. 또한, 가장 함유량이 많은 (메트)아크릴레이트 단위가 복수 종류 있는 경우에는, 그들 모든 (메트)아크릴레이트를 수가 되는 (메트)아크릴레이트 단위로 한다.

[0064] 또한, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 분자 말단에, 연쇄 이동제로서의 티올 화합물의 잔기를 갖는다. 연쇄 이동제는, 분자 내에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기(-OH), 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖지 않는 티올 화합물이다. 이러한 티올 화합물을 연쇄 이동제로서 사용한 중합에 의해 얻어진 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 용융 시의 열 안정성이 우수하다. 또한, 제3급 탄소란, 3개의 탄소가 공유 결합에 의해 직접 결합하고 있는 탄소를 말한다. 제2급 탄소란, 2개의 탄소가 공유 결합에 의해 직접 결합하고 있는 탄소를 말한다. 알콕시기로서는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있다.

[0065] 분자 내에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기(-OH), 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖지 않는 티올 화합물로서는, 특별히 한정되지 않는다. 분자 내에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기(-OH), 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖지 않는 티올 화합물로서는, 분자 내에 1개의 티올기(-SH)를 갖는 단관능 티올 화합물, 또는 분자 내에 복수개의 티올기(-SH)를 갖는 다관능 티올 화합물 중 어느 것이어도 된다. 분자 내에 1개의 티올기(-SH)를 갖는 단관능 티올 화합물은, 단순히 「단관능 티올 화합물」이라고 하는 경우가 있다. 분자 내에 복수개의 티올기(-SH)를 갖는 다관능 티올 화합물은, 단순히 「다관능 티올 화합물」이라고 하는 경우가 있다. 분자 내에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기(-OH), 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖지 않는 티올 화합물로서는, 점착제 잔류의 저감을 도모할 수 있으므로, 분자 내에 1개의 티올기(-SH)를 갖는 단관능 티올 화합물이 바람직하다.

[0066] 단관능 티올 화합물로서는, R¹-SH로 표시되는 티올 화합물이 바람직하다. R¹은, 제3급 탄소를 포함하지 않는 알킬기, 또는 제3급 탄소를 포함하지 않는 알킬기의 일부에 에스테르 결합을 함유하는 1가의 원자단이다. R¹은, 제3급 탄소를 포함하지 않는 직쇄상의 알킬기, 및 제3급 탄소를 포함하지 않는 직쇄상의 알킬기의 일부에 에스테르 결합을 함유하는 1가의 원자단이 바람직하다. R¹의 탄소수는, 4 내지 18개가 바람직하고, 8 내지 18개가 보다 바람직하고, 11 내지 18개가 특히 바람직하다.

- [0067] 제3급 탄소를 포함하지 않는 알킬기로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실, n-헵틸기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, 라우틸기(n-도데실기), n-트리데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기 등을 들 수 있고, 라우틸기가 바람직하다.
- [0068] 제3급 탄소를 포함하지 않는 알킬기의 일부에 에스테르 결합을 함유하는 1가의 원자단으로서, 예를 들어, $-R^2COOR^3$ 으로 표시되는 원자단을 들 수 있다. 또한, R^2 는, 제3급 탄소를 포함하지 않는 알킬렌기이다. R^2 는, 제3급 탄소를 포함하지 않는 직쇄상의 알킬렌기가 바람직하다. R^3 은, 제3급 탄소를 포함하지 않는 알킬기이다. R^3 은, 제3급 탄소를 포함하지 않는 직쇄상의 알킬기가 바람직하다.
- [0069] R^2 로서는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기(이소펜틸렌기) 등을 들 수 있고, 에틸렌기($-CH_2CH_2-$)가 바람직하다. R^2 의 탄소수는 1 내지 5가 바람직하고, 2 내지 3이 보다 바람직하다.
- [0070] R^3 으로서, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실, n-헵틸기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, 라우틸기(n-도데실기), n-트리데실기, sn-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기(스테아릴기) 등을 들 수 있고, n-옥타데실기(스테아릴기)가 바람직하다. R^3 의 탄소수는 4 내지 18이 바람직하고, 11 내지 18이 보다 바람직하다.
- [0071] 단관능 티올 화합물로서는, 예를 들어, 라우릴머캡탄, 스테아릴-3-머캡토프로피오네이트 등이 바람직하게 사용된다.
- [0072] 다관능 티올 화합물로서는, 분자 내에 복수개의 티올기를 갖고 있으면 되고, 분자 내에 $-COR^4-SH$ 로 표시되는 구조식을 복수개 갖고 있는 것이 바람직하다. R^4 는, 제3급 탄소를 포함하지 않는 알킬렌기이다. R^4 는, 제3급 탄소를 포함하지 않는 직쇄상의 알킬렌기가 바람직하다. R^4 로서는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기 등을 들 수 있고, 에틸렌기($-CH_2CH_2-$)가 바람직하다. R^4 의 탄소수는 1 내지 5가 바람직하고, 2 내지 3이 보다 바람직하다.
- [0073] 다관능 티올 화합물로서는, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리스(3-머캡토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캡토프로피오네이트)트리스(3-머캡토프로피오닐옥시)에틸이소시아누레이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캡토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캡토프로피오네이트) 등이 바람직하게 사용된다.
- [0074] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서, 자외선 조사 후에 얻어지는 경화물의 겔 분율은, 55질량% 이상이 바람직하고, 58질량% 이상이 보다 바람직하고, 59질량% 이상이 보다 바람직하고, 60질량% 이상이 특히 바람직하고, 61질량% 이상이 가장 바람직하다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 있어서, 자외선 조사 후에 얻어지는 경화물의 겔 분율은, 70질량% 이하가 바람직하고, 69질량% 이하가 보다 바람직하고, 68질량% 이하가 보다 바람직하고, 67질량% 이하가 특히 바람직하고, 66질량% 이하가 가장 바람직하다. 자외선 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 겔 분율이 55질량% 이상이면, 자외선 경화형 핫 멜트 접착체로서 적당한 응집력을 얻을 수 있다. 자외선 경화 후의 자외선 경화형 아크릴 폴리머의 겔 분율이 70질량% 이하이면, 피착체의 표면 조도에 관계 없이, 우수한 점착성을 발현한다.
- [0075] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 자외선을 조사하여 얻어지는 경화물의 겔 분율은 하기의 요령으로 측정된 값을 말한다.
- [0076] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 이형 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 상에 두께 20 μ m가 되도록 도공한다.
- [0077] 이어서, 자외선 조사 장치를 사용하여, UV-C 조사 강도: 약 48mW/cm², 적산 광량: 약 60mJ/cm²가 되도록 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 자외선(UV-C)을 조사하여, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 경화시킨다. 이형 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 두께가 20 μ m인 점착제층이 적층 일체화되어서 이루어지는 시험 필름을 제작한다.
- [0078] 점착제층을 이형 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상으로부터 약 0.2g(Ag) 박리하고, 유리병에 채취한다. 유리병에 테트라히드로푸란 약 30mL를 주입하고, 채취한 점착제층을 충분히 팽윤시킨다. 팽윤한 점착제층을 테

트라히드로푸란마다 200메쉬의 금속망에 주입하고, 겔 분을 채취한다. 채취한 겔을 80℃로 설정된 오븐에 2시간 투입하고, 테트라히드로푸란을 충분히 제거한다. 건조 후의 겔 질량(Bg)을 측정한다. 하기 식에 기초하여, 자외선 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 겔 분율을 산출한다.

- [0079] 겔 분율(질량%)=100×B/A
- [0080] 또한, 자외선 조사 장치로서는, 예를 들어, 헤래우스(구 퓨전 UV 시스템즈)사로부터 상품명 「Ligth Hammer6」(H 밸브 사용)으로 시판되고 있는 장치를 들 수 있다.
- [0081] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량은 50000 내지 500000이 바람직하고, 150000 내지 250000이 보다 바람직하다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 중량 평균 분자량이 상기 범위 내이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 용융 시에 적당한 점도를 갖고 우수한 도공성을 갖는다.
- [0082] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 분자량 분포(중량 평균 분자량/수 평균 분자량)는 6.1 이하가 바람직하고, 6.0 이하가 보다 바람직하고, 5.5 이하가 보다 바람직하고, 5.4 이하가 보다 바람직하고, 5.3 이하가 보다 바람직하고, 5.2 이하가 보다 바람직하고, 5.1 이하가 보다 바람직하고, 5.0 이하가 특히 바람직하다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 분자량 분포가 6.1 이하이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머 중에 포함되어 있는 저분자량 성분의 함유 비율을 낮게 하여, 자외선 조사에 의해 경화한 자외선 경화형 아크릴계 폴리머 중에 함유되어 있는 저분자량 성분의 함유 비율을 낮게 억제할 수 있다. 따라서, 자외선 조사에 의해 경화한 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 우수한 응집력을 갖고, 점착체로서 사용하는 때에, 점착체 잔류를 저감할 수 있다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 분자량 분포(중량 평균 분자량/수 평균 분자량)는 4.1 이상이 바람직하고, 4.2 이상이 보다 바람직하고, 4.3 이상이 보다 바람직하고, 4.4 이상이 보다 바람직하고, 4.5 이상이 특히 바람직하다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 분자량 분포(중량 평균 분자량/수 평균 분자량)가 4.1 이상이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 적당한 양의 저분자량 성분을 함유하고, 적당한 점도를 갖고 있다. 따라서, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 피착체 표면에 용이하게 익숙해질 수 있어, 그 결과, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 피착체의 표면 조도에 관계 없이 우수한 점착성을 갖는다.
- [0083] 상기 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에는, 그의 물성을 손상시키지 않는 범위 내에 있어서, 점착 부여제, 자외선 중합 개시제, 가소제, 산화 방지제, 착색제, 난연제 및 대전 방지제 등의 다른 첨가제가 첨가되어도 된다.
- [0084] 본 발명의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 제조 방법을 설명한다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 상기 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 및 상기 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머를 포함하는 모노머 조성물을 연쇄 이동체인 상기 티올 화합물 및 중합 개시제의 존재 하에서 용매 중에서 라디칼 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 모노머 조성물은, 얻어지는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가, 자외선 조사에 의한 경화에 의해 높은 점착성을 발현하므로, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 모노머 조성물의 라디칼 중합은, 범용의 중합 방법을 사용하여 행하면 된다. 중합 개시제는, 라디칼 중합에 사용되는 공지된 중합 개시제가 사용되면 된다.
- [0085] 또한, 라디칼 중합에 있어서 사용되는 용매로서는, 종래부터 라디칼 중합에 사용되고 있는 용매이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매 등을 들 수 있고, 아세트산에틸이 바람직하다.
- [0086] 모노머 조성물 중에 있어서, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트의 함유량은, 89.65 내지 99.75질량%가 바람직하고, 91.5 내지 97질량%가 보다 바람직하고, 92.5 내지 95질량%가 특히 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트의 함유량이 89.65 질량% 이상이면, 얻어지는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는 용융 시에 적당한 점도를 갖고, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 도공성이 향상되어 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트의 함유량이 99.75질량% 이하이면, 자외선 조사에 의한 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 원하는 점착성을 발현하여 바람직하다.
- [0087] 모노머 조성물 중에 있어서, 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머의 함유량은, 0.15 내지 0.35질량%가 바람직하고, 0.17 내지 0.3질량%가 보다 바람직하고, 0.2 내지 0.25질량%가 특히 바람직하다. 자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머의 함유량이 0.15 내지 0.35질량%이면, 얻어지는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 조사에 의한 경화에 의해 원하는 점착성을 발현한다.
- [0088] 모노머 조성물 중에 있어서, 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머의 함유량은, 0.1 내지 10질량%가 바람직하고, 3 내지 9질량%가 보다 바람직하다. 카르복시기 및 라디칼 중합성 불포화 이중 결합

합을 갖는 모노머의 함유량이 0.1 내지 10질량%이면, 얻어지는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 용융 시의 열 안정성이 우수함과 동시에 용융 시에 적당한 점도를 가져 우수한 도공성을 갖고 있다. 또한, 자외선의 조사에 의한 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 원하는 점착성을 발현함과 동시에, 높은 점착성을 발현한다.

[0089] 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 중의 주가 되는 (메트)아크릴레이트의 함유량은, 모노머 조성물 중에 있어서, 70질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 특히 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 중의 주가 되는 (메트)아크릴레이트의 함유량은, 모노머 조성물 중에 있어서, 99.65질량% 이하인 것이 바람직하다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 중의 주가 되는 (메트)아크릴레이트의 함유량이 70질량% 이상이면, 얻어지는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는 우수한 열 안정성을 갖고 또한 용융 시에 있어서 적당한 점도를 가져 우수한 도공성을 갖고 있다. 또한, 자외선 조사에 의해 경화한 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 원하는 점착성을 발현한다. 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 중의 주가 되는 (메트)아크릴레이트의 함유량이 99.65질량% 이하이면, 자외선 조사에 의한 경화 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머가 원하는 점착성을 발현한다. 또한, 주가 되는 (메트)아크릴레이트란, 자외선 반응성기 및 카르복시기를 분자 내에 갖지 않는 (메트)아크릴레이트 중에 있어서, 가장 함유량이 많은 (메트)아크릴레이트를 말한다. 또한, 가장 함유량이 많은 (메트)아크릴레이트가 복수 종류 있는 경우에는, 그들 모든 (메트)아크릴레이트를 주가 되는 (메트)아크릴레이트로 한다.

[0090] 연쇄 이동제인 티올 화합물의 사용량은, 모노머 조성물 100질량부에 대하여 0.01 내지 5질량부가 바람직하고, 0.05 내지 1질량부가 보다 바람직하다. 티올 화합물의 사용료가 상기 범위 내이면, 얻어지는 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 용융 시에 적당한 점도를 갖고 우수한 도공성을 갖는다.

[0091] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 그의 주쇄에 자외선 반응성기를 갖고 있다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 자외선을 조사하면, 자외선 반응성기에 있어서 라디칼이 발생하여 자외선 경화형 아크릴계 폴리머 간에 있어서 가교 반응이 발생하고, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머 간에 가교 구조가 생성되고 경화되어서 원하는 점착성을 발현한다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0092] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 상술한 바와 같이, 자외선 조사에 의해 경화하여 설계대로의 점착성을 발현한다. 따라서, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 포함하는 자외선 경화형 핫 멜트 점착제는, 용도마다 상이한 원하는 점착성을 발현하도록 용이하게 설계할 수 있다. 자외선 경화형 핫 멜트 점착제는, 경화 후의 점착성을 낮게 설계함으로써, 예를 들어, 점착제 잔류 없이 피착체에 대하여 박리 가능하게 점착시키는 용도(예를 들어, 부전 등)에 적합하게 사용할 수 있다. 한편, 자외선 경화형 핫 멜트 점착제는, 경화 후의 점착성을 높게 설계함으로써, 점착 테이프, 소비자 대상 상품 라벨, 전자 기기(퍼스널 컴퓨터, 스마트폰, 텔레비전 및 디지털 카메라 등) 등의 용도에도 적합하게 사용할 수 있다.

[0093] 또한, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 피착체의 재료 및 표면 조도에 관계 없이, 우수한 점착성을 발현한다. 따라서, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 다종다양한 재질로 형성되고 또한 표면에 여러가지 의장이 실시되어 여러가지 표면 조도를 갖는 용기에 대하여 우수한 점착성을 발현하여, 소비자 대상 상품 라벨을 구성하는 습기 경화형 핫 멜트 점착제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0094] 실시예

[0095] 이하에, 본 발명을 실시예를 사용하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

[0096] (실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 10)

[0097] 교반기, 냉각관, 온도계 및 질소 가스 도입구를 구비한 2L의 세퍼러블 플라스크를 준비하였다. 세퍼러블 플라스크에, 표 1 내지 4에 나타난 소정량의 부틸아크릴레이트(BA), 2-에틸헥실아크릴레이트(2EHA), 아크릴산(AAc), β-카르복시에틸아크릴레이트(βCEA), 4-아크릴로일옥시벤조페논(BPA), 아세트산에틸, 및 표 1 내지 4에 기재된 소정량의 연쇄 이동제를 포함하는 반응액을 공급하였다. 세퍼러블 플라스크 내의 반응액을 회전 속도 100rpm으로 교반하였다. 또한, 표 1 내지 4에 있어서, 「자외선 반응성기를 분자 내에 갖는 모노머」를 「자외선 반응성기 함유 모노머」라고 표기하였다. 또한, 실시예 1, 3 내지 11 및 비교예 5, 6에 있어서는, 세퍼러블 플라스크에 아세트산에틸 100질량부를 공급하였다. 실시예 2 및 비교예 1 내지 4에 있어서는, 세퍼러블 플라스크에 아세트산에틸 25질량부를 공급하였다. 비교예 7에 있어서는, 세퍼러블 플라스크에 아세트산에틸 12.73질량부를

공급하였다. 비교예 8에 있어서는, 아세트산에틸을 세퍼러블 플라스크에 공급하지 않았다.

- [0098] 세퍼러블 플라스크 내를 질소 가스로 치환한 후, 워터 베스를 사용하여 반응액을 환류하였다. 이어서, 세퍼러블 플라스크 내에, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 및 t-헥실퍼옥시피발레이트를 표 5의 「퍼헥실 0」 및 「퍼헥실 PV」의 「라디칼 중합 개시 시」의 란의 각각에 기재된 양(질량부)을 첨가하여 라디칼 중합을 개시하였다. 또한, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트는, 니혼 유시사로부터 상품명 「퍼헥실 0」로 시판되고 있는 것을 사용하였다. t-헥실퍼옥시피발레이트는, 니치유사로부터 상품명 「퍼헥실 PV」로 시판되고 있는 것을 사용하였다.
- [0099] 라디칼 중합 개시부터 표 5에 나타난 소정의 경과 시간마다 소정량(질량부)의 t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(니치유사제 상품명 「퍼헥실 0」) 및 t-헥실퍼옥시피발레이트(니치유사제 상품명 「퍼헥실 PV」)를 반응액에 첨가하여 라디칼 중합을 6시간에 걸쳐서 행하고 반응 종료로 하였다. 반응액을 상압에서 130℃에서 2시간 방치한 후, 감압에서 110℃ 2시간 탈용제함으로써, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 얻었다. 모든 모노머는 라디칼 중합에 사용되고 있었다.
- [0100] 또한, 라우릴머캅탄(LM) 및 스테아릴-3-머캅토프로피오네이트(STMP)는 분자 구조 중에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기, 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖고 있지 않은 단관능 티올 화합물이다.
- [0101] 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(TMMP)는 분자 구조 중에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기, 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖고 있지 않은 다관능 티올 화합물이다.
- [0102] 트리스(3-머캅토프로피오닐옥시)에틸이소시아누레이트(TEMPIC)는 분자 구조 중에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기, 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖고 있지 않은 다관능 티올 화합물이다.
- [0103] 펜타에리트릴테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(PEMP)는 분자 구조 중에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기, 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖고 있지 않은 다관능 티올 화합물이다.
- [0104] 디펜타에리트릴헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(DPMP)는 분자 구조 중에, 제3급 탄소, 알콕시기, 수산기, 케토기 및 제2급 탄소에 티올기가 직접 결합하고 있는 구조를 갖고 있지 않은 다관능 티올 화합물이다.
- [0105] 2-에틸헥실-3-머캅토프로피오네이트(EHMP)는 제3급 탄소를 포함하는 단관능 티올 화합물이다. 3-메톡시부틸-3-머캅토프로피오네이트(MBMP)는 알콕시기를 갖는 단관능 티올 화합물이다.
- [0106] [자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 가열 조건]
- [0107] 얻어진 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 채취하고, 150℃로 설정된 오븐에 6시간 투입하여 가열하였다. 그 후, 오븐으로부터 취출하여 가열 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머로 하였다.
- [0108] 얻어진 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 대해서, 분자량 분포, 150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율, 자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$, 및 자외선 경화 후의 겔 분율을 상기 요령으로 측정하고, 그 결과를 표 1 내지 4에 나타냈다.
- [0109] 또한, 표 1 내지 4에 있어서, 「150℃에서 6시간 가열된 후의 표준 폴리스티렌에 의해 환산된 중량 평균 분자량의 변화율」은 「중량 평균 분자량의 변화율」로, 「자외선 경화 후의 인장 전단 변형 $\tan\theta$ 」는 「인장 전단 변형 $\tan\theta$ 」로, 자외선 경화 후의 겔 분율은 「겔 분율」로 표기하였다.
- [0110] 얻어진 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 대해서, 대(對)SUS 박리 강도(표면 조도), 대SUS 박리 강도 변화율(표면 조도), 대SUS 박리 강도(가열), 대SUS 박리 강도 변화율(가열), 대SUS 점착제 잔류성 및 용융 점도를 하기의 요령으로 측정하고, 그 결과를 표 1 내지 4에 나타냈다.
- [0111] [대SUS 박리 강도(표면 조도)]
- [0112] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 상에 두께 20 μm 가 되도록 도공하였다. 이어서, 자외선 조사 장치(헤라우스(구 퓨전 UV 시스템즈)사제 상품명 「Ligth Hammer6」(H 밸브 사용))를 사용하여, UV-C 조사 강도: 약 48mW/cm², 적산 광량: 약 60mJ/cm²가 되도록 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 자외선(UV-C)을 조사하였다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 경화시켜서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 두께가 20 μm 인 점착제층이 적층 일체화되어서 이루어지는 시험 필름을 제작하였다. 시험 필름을 폭 25mm로 절단하여 시험편을 제작하였다.
- [0113] 한편, SUS판을 준비하고, 이 SUS판의 표면을 #40의 내수 연마지로 연마하여 조면(粗面)으로 하였다. SUS판의

조면을 헥산과 아세톤의 혼합 용제를 사용하여 불식하여 탈지하였다. SUS판의 조면에 시험편을 점착제층에 의해 접착한 후, 시험편 상에 2kg 핸드 롤러를 왕복시켰다. 20분의 양생 시간을 둔 후, 시마즈 세이사쿠쇼사제의 오토그래프 AGS-100NX를 사용하여 180°의 각도로 300mm/min의 속도로 박리하고, 박리 강도 Xa를 측정(N/25mm)하였다.

[0114] 또한, SUS판을 준비하고, 이 SUS판의 표면을 #240의 내수 연마지로 연마하여 평활면으로 하였다. SUS판의 평활면을 헥산과 아세톤의 혼합 용제를 사용하여 불식하여 탈지하였다. SUS판의 평활면에 시험편을 점착제층에 의해 접착한 후, 시험편 상에 2kg 핸드 롤러를 왕복시켰다. 20분의 양생 시간을 둔 후, 시마즈 세이사쿠쇼사제의 오토그래프 AGS-100NX를 사용하여 180°의 각도로 300mm/min의 속도로 박리하고, 박리 강도 Xb를 측정(N/25mm)하였다.

[0115] [대SUS 박리 강도 변화율(표면 조도)]

[0116] 대SUS 박리 강도에 있어서 측정된, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 조면에 있어서의 박리 강도를 Xa, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 평활면에 있어서의 박리 강도를 Xb로 하고 하기 식에 기초하여 대SUS 박리 강도 변화율을 산출하였다. 또한, 대SUS 박리 강도 변화율이 10%를 초과하거나 또는 -10% 미만이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 피착체의 표면 조도에 대한 추종성이 낮다고 판단할 수 있다.

[0117] 대SUS 박리 강도 변화율(%)=100×(Xb-Xa)/Xa

[0118] [대SUS 박리 강도(가열)]

[0119] 가열 전 및 가열 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머 각각을, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 상에 두께 20μm가 되도록 도공하였다. 이어서, 자외선 조사 장치(헤라우스(구 퓨전 UV 시스템즈)사제 상품명 「Ligth Hammer6」(H 밸브 사용))를 사용하여, UV-C 조사 강도: 약 48mW/cm², 적산 광량: 약 60mJ/cm²가 되도록 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 자외선(UV-C)을 조사하여, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머를 경화시켰다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 두께가 20μm인 점착제층이 적층 일체화되어서 이루어지는 시험 필름을 제작하였다. 시험 필름을 폭 25mm로 절단하여 시험편을 제작하였다. 한편, SUS판을 준비하고, 이 SUS판의 표면을 #240의 내수 연마지로 연마한 후에 헥산과 아세톤의 혼합 용제를 사용하여 불식하여 탈지하였다. SUS판의 표면에 시험편을 점착제층에 의해 접착한 후, 시험편 상에 2kg 핸드 롤러를 왕복시켰다. 20분의 양생 시간을 둔 후, 시마즈 세이사쿠쇼사제의 오토그래프 AGS-100NX를 사용하여 180°의 각도로 300mm/min의 속도로 박리하고, 박리 강도를 측정(N/25mm)하였다.

[0120] [대SUS 박리 강도 변화율(가열)]

[0121] 대SUS 박리 강도에 있어서 측정된, 가열 전의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 박리 강도를 Xc, 가열 후의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 박리 강도를 Xd로 하여 하기 식에 기초하여 대SUS 박리 강도 변화율을 산출하였다. 또한, 대SUS 박리 강도 변화율이 10%를 초과하거나 또는 -10% 미만이면, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는 열 안정성이 낮다고 판단할 수 있다.

[0122] 대SUS 박리 강도 변화율(%)=100×(Xd-Xc)/Xc

[0123] [대SUS 점착제 잔류성]

[0124] 가열 전의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 대SUS 박리 강도의 측정 후, SUS판의 표면을 눈으로 관찰하고, 하기 기준에 기초하여 평가하였다.

[0125] A(excellent): SUS판의 표면에 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 점착제 잔류는 전혀 발생하지 않고, 응집력에 문제는 없었다.

[0126] B(good): SUS판의 표면에 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 점착제 잔류가 약간 발생했지만, 응집력에 문제는 없는 범위였다.

[0127] C(poor): SUS판의 표면에 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 점착제 잔류가 전면적으로 발생하고, 응집력에 문제가 있었다.

[0128] [용융 점도]

[0129] 가열 전의 자외선 경화형 아크릴계 폴리머에 대해서, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머의 130℃에서의 용융 점도를 JIS K 6862에 준거하여 측정하였다. 하기 기준에 기초하여 평가하였다.

- [0130] A(excellent): 45Pa · s 미만이고, 핫 벨트 도공성에 대단히 적합하였다.
- [0131] B(good): 45 내지 70Pa · s이며, 핫 벨트 도공성에 적합하였다.
- [0132] C(poor): 70Pa · s를 초과하고 있고, 핫 벨트 도공성에 적합하지 않았다.

표 1

중합 조성 [질량부]	가열 조건	질시예						
		1	2	3	4	5	6	
연쇄 이동제	모노머	보필아크릴레이트(BA)	94.80	70.00	94.80	94.80	94.80	94.80
	2-에틸헥실아크릴레이트(2EHA)	0	24.77	0	0	0	0	0
	아크릴산(AAc)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	β-카르복시에틸아크릴레이트(βCEA)	0	0	0	0	0	0	0
	4-아크릴로일우시벤조페논(BPA)	0.20	0.23	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	자외선 반응성기 함유 모노머	0.20	0.25	0	0	0	0	0
	라우릴머캅텐(LM)	0	0	0.36	0	0	0	0
	스티아릴-3-머캅토프로피오레이트(STMP)	0	0	0	0.39	0	0	0
	트리에틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오레이트)(TMMP)	0	0	0	0	0.52	0	0
	트리스(3-머캅토프로피오일우시)에틸아크리아누레이트(TEMPIC)	0	0	0	0	0	0.48	0
펜타에리트리톨헥사카리스(3-머캅토프로피오레이트)(PEMP)	0	0	0	0	0	0	0	
다페라에리트리톨헥사카리스(3-머캅토프로피오레이트)(DPMP)	0	0	0	0	0	0	0	
2-에틸헥실-3-머캅토프로피오레이트(BHMP)	0	0	0	0	0	0	0	
3-페톡시부틸-3-머캅토프로피오레이트(MBMP)	0	0	0	0	0	0	0	
이소프로판올(IPA)	0	0	0	0	0	0	0	
메틸에틸케톤(MEK)	0	0	0	0	0	0	0	
초기 중량 평균 분자량		182,166	187,368	183,125	161,251	159,327	178,072	
가열 후 중량 평균 분자량		196,622	205,832	204,666	166,074	165,554	179,099	
중량 평균 분자량의 변화율(%)		7.9	9.7	11.8	3.0	3.9	0.6	
분자량 분포(Mw/Mn)		4.2	4.5	4.2	4.5	4.4	4.6	
I차 분위폭(Mw)		59.03	108.59	61.53	65.01	70.57	64.90	
인장 전단 변형 tanθ		2.95	5.43	3.08	3.25	3.53	3.25	
겔 분율(질량%)		64	65	61	63	63	64	
평가 결과								
데SUS 바리 강도(표면 조도)	조면	11.4	14.1	11.8	13.9	14.5	13.7	
(N/25mm)	평활면	12.1	14.7	12.5	14.7	15.6	14.6	
데SUS 바리 강도 변화율(표면 조도)		5.8%	4.1%	5.6%	5.4%	7.1%	6.2%	
데SUS 바리 강도(가열)	가열 전	12.1	14.7	12.5	14.7	15.6	14.6	
(N/25mm)	가열 후	12.0	15.5	12.3	14.8	15.2	14.2	
데SUS 바리 강도 변화율(가열)		-0.8%	5.4%	-1.6%	0.7%	-2.8%	-2.7%	
데SUS 점착제 잔류성		A	A	A	B	B	B	
용융 점도		B	A	B	A	A	A	

[0133]

표 2

시험항목	결과					
	7	8	9	10	11	
중합 조성 [첨가부]	부릴아크릴레이트(BA)	94.80	94.70	94.85	94.72	94.80
	2-에틸헥실아크릴레이트(BEHA)	0	0	0	0	0
	아크릴산(AAc)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	β -카르복시에틸아크릴레이트(BCEA)	0	0	0	0	5.00
	4-아크릴로일옥시벤조페논(BPA)	0.20	0.30	0.15	0.28	0.20
	리우릴리캅텐(LM)	0	0.20	0.20	0.20	0.20
	스테인-3-머캅토프로피오네이트(STMP)	0	0	0	0	0
	트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(TMMP)	0	0	0	0	0
	트리스(3-머캅토프로피오닐옥시)에틸아시아누레이트(TEMPIC)	0	0	0	0	0
	켈타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(PEMP)	0	0	0	0	0
덴타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(DPMP)	0.77	0	0	0	0	
2-에틸헥실-3-머캅토프로피오네이트(BHMP)	0	0	0	0	0	
3-메톡시부틸-3-머캅토프로피오네이트(MBMP)	0	0	0	0	0	
이소프로판올(IPA)	0	0	0	0	0	
메틸에틸케톤(MEK)	0	0	0	0	0	
초기 중량 평균 분자량	217,866	185,562	184,434	179,488	175,431	
가열 후 중량 평균 분자량	215,410	196,188	196,599	191,822	192,357	
중량 평균 분자량의 변화율(%)	-1.0	5.7	6.5	6.9	9.6	
분자량 분포(Mw/Mn)	5.2	4.2	4.3	4.3	4.7	
1차 변위폭(㎞)	49.42	42.13	128.87	51.66	81.82	
인장 전단 변형 tan θ	2.47	2.11	6.44	2.58	4.09	
인장 전단 변형률(%)	67	69	56	67	62	
겔 분율(겔량%)						
메SUS 바리 강도(표면 조도)	조면	13.7	11.2	21.1	11.1	10.3
(N/25mm)	평활면	15.0	12.3	21.5	12.1	10.8
메SUS 바리 강도 변화율(표면 조도)		8.7%	8.9%	1.9%	8.3%	4.6%
메SUS 바리 강도(가열)	가열 전	15.0	12.3	21.5	12.1	10.8
(N/25mm)	가열 후	14.6	11.8	23.0	11.3	10.1
메SUS 바리 강도 변화율(가열)		-2.7%	-4.1%	7.0%	-6.6%	-6.5%
메SUS 질삭세 진투성	A	B	A	B	A	B
용융 점도	A	B	B	B	B	B

표 3

평가결과	중합 조성 [질량부]	연쇄 이동계	비교예							
			1	2	3	4	5	6	7	8
모노머	부릴아크릴레이트(BA)		94.80	94.87	99.80	47.30	94.80	94.80	94.80	94.80
	2-에틸헥실아크릴레이트(BHHA)		0	0	0	47.30	0	0	0	0
	아크릴산(AAc)		5.00	5.00	0	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	β -카르복시에틸아크릴레이트(GCEA)		0	0	0	0	0	0	0	0
	4-아크릴로일옥시벤조페논(BPA)		0.40	0.13	0.20	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20
	라우릴머캅탐(LM)		0.29	0.29	0.29	0.29	0	0	0	0
	스테인-3-머캅탐프로피오네이트(STMP)		0	0	0	0	0	0	0	0
	트리메틸올프로판트리스(3-머캅탐프로피오네이트)(TMMP)		0	0	0	0	0	0	0	0
	트리스(3-머캅탐프로피오닐옥시)에틸아노사아누레이트(TEMPIC)		0	0	0	0	0	0	0	0
	헨타에리트리톨헥사키스(3-머캅탐프로피오네이트)(PBMP)		0	0	0	0	0	0	0	0
디헨타에리트리톨헥사키스(3-머캅탐프로피오네이트)(DPMP)		0	0	0	0	0	0	0	0	
2-에틸헥실-3-머캅탐프로피오네이트(BHMP)		0	0	0	0	0.22	0	0	0	
3-메톡시부틸-3-머캅탐프로피오네이트(MBMP)		0	0	0	0	0	0.19	0	0	
이소프로판올(IPA)		0	0	0	0	0	0	12.27	0	
케틸에틸케톤(MEK)		0	0	0	0	0	0	0	81.82	
초기 중량 평균 분자량		164,564	166,764	163,406	161,586	176,454	180,667	146,588	177,510	
가열 후 중량 평균 분자량		176,863	176,543	185,679	309,567	259,832	273,425	206,454	328,557	
중량 평균 분자량의 변화율(%)		7.5	5.9	14	91.6	47.3	51.3	40.8	85.1	
분자량 분포(Mw/Mn)		3.9	4.0	4.6	4.3	4.6	4.4	5.1	5.5	
1차 단위폭(μm)		20.16	185.30	253.32	33.68	60.26	63.19	58.74	66.84	
인장 전단 변형 tanθ		1.01	9.27	12.67	1.68	3.01	3.16	2.94	3.34	
겔 분율(질량%)		72	53	61	63	64	64	58	62	
평활면		9.2	23.3	4.5	10.1	11.9	13.2	11.7	12.3	
대SUS 박리 강도(표면 조도)(N/25mm)		10.9	23.5	5.3	11.8	12.2	11.9	13.7	12.3	
대SUS 박리 강도 변화율(표면 조도)		15.6%	0.9%	15.1%	14.4%	7.1%	7.6%	3.6%	4.9%	
대SUS 박리 강도(가열)	가열 전	10.9	23.5	5.3	11.8	12.2	11.9	13.7	12.3	
(N/25mm)	가열 후	11.6	21.5	4.9	9.9	10.8	10.1	11.8	10.3	
대SUS 박리 강도 변화율(가열)		6.4%	-8.5%	-7.5%	-16.1%	-15.0%	-15.1%	-13.9%	-16.3%	
대SUS 접착제 잔류성		A	C	A	A	A	A	A	A	
응용 점도		A	A	A	A	B	B	B	C	

표 4

		비교예		
		9	10	
중합 조성 [질량부]	모노머	부릴아크릴레이트(BA)	94.80	70.00
		2-에틸헥실아크릴레이트(2BHA)	0	24.77
		아크릴산(AAc)	5.00	5.00
		β-카르복시에틸아크릴레이트(βCEA)	0	0
		4-아크릴로일옥시벤조페논(BPA)	0.20	0.23
		라우릴머캅탄(LM)	0.23	0.22
		스테아릴-3-머캅토프로피오네이트(STMP)	0	0
		트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(TMMP)	0	0
		트리스(3-머캅토프로피오닐옥시)에틸이소시아누레이트(TEMPIC)	0	0
		펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(PBMP)	0	0
		디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(DPMP)	0	0
		2-에틸헥실-3-머캅토프로피오네이트(BHMP)	0	0
		3-페톡시부틸-3-머캅토프로피오네이트(BBMP)	0	0
		이소프로판올(IPA)	0	0
		메틸에틸케톤(MEK)	0	0
평가 결과	연쇄 이동계	초기 중량 평균 분자량	175,413	198,543
		가열 후 중량 평균 분자량	184,498	222,545
		중량 평균 분자량의 변화율(%)	5.2	12.1
		분자량 분포(Mw/Mn)	4.0	6.2
		1차 변위폭(μm)	64.22	127.67
		인장 전단 변형 tanθ	3.21	6.38
		겔 분율(질량%)	63	58
		대SUS 박리 강도(표면 조도)	11.9	17.7
		(N/25mm)	13.3	18.2
		평균면		
		대SUS 박리 강도 변화율(표면 조도)	10.5%	2.7%
		대SUS 박리 강도(가열)	13.3	18.2
		(N/25mm)	13.0	16.9
		가열 후		
		대SUS 박리 강도 변화율(가열)	-2.3%	-7.1%
대SUS 전착계 전류성	A	C		
용융 점도	B	A		

표 5

경과 시간	실시예1, 3~11, 비교예1~4, 7, 9			
	피렉실 O	피렉실 PV	실시예2, 비교예5, 6, 8	비교예10
라디칼 중합 개시 시	0.002	-	0.0005	0.0005
라디칼 중합 개시 시부터 30분 경과 시	0.005	-	0.001	0.0005
라디칼 중합 개시 시부터 1시간 경과 시	-	-	0.001	0.0005
라디칼 중합 개시 시부터 1시간 30분 경과 시	-	0.009	0.001	-
라디칼 중합 개시 시부터 2시간 경과 시	-	0.009	0.002	0.15
라디칼 중합 개시 시부터 2시간 30분 경과 시	-	0.018	0.002	-
라디칼 중합 개시 시부터 3시간 경과 시	-	0.018	0.005	-
라디칼 중합 개시 시부터 3시간 30분 경과 시	-	0.045	0.005	-
라디칼 중합 개시 시부터 4시간 경과 시	-	0.136	0.05	-
라디칼 중합 개시 시부터 4시간 30분 경과 시	-	0.545	0.2	0.2
라디칼 중합 개시 시부터 5시간 경과 시	-	-	0.5	0.5

[0137]

[0138] (관련 출원의 상호 참조)

[0139] 본 출원은, 2017년 8월 9일에 출원된 일본 특허 출원 제2017-154808호에 기초하는 우선권을 주장하고, 이 출원의 개시는 그의 전체를 참조함으로써 본 명세서에 삽입된다.

산업상 이용가능성

[0140] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 피착체의 표면 조도에 관계 없이 우수한 점착성을 발현하고, 안정제를 필요로 하지 않고, 용융 시의 열 안정성 및 도공성이 우수하다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 조사에 의한 경화에 의해 원하는 점착성을 발현한다. 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 자외선 경화형 핫 멜트 점착계로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0141] 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 피착체의 재료 및 표면 조도에 관계 없이, 우수한 점착성을 발현한다. 따라서, 자외선 경화형 아크릴계 폴리머는, 다종다양한 재료로 형성되고 또한 표면에 여러가지 의장이 실시되어 여러가지 표면 조도를 갖는 용기에 대하여 우수한 점착성을 발현하여, 소비자 대상 상품 라벨을 구성하는 습기 경

화형 핫 멜트 접착제로서 적합하게 사용할 수 있다.