(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0152660
(43) 공개일자 2023년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/06 (2006.01) *B32B 7/12* (2019.01)
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 10-2023-7027096
(22) 출원일자(국제) 2022년02월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/005346
(87) 국제공개번호 WO 2022/181355
국제공개일자 2022년09월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-030674 2021년02월26일 일본(JP)

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

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **플렉시블 디스플레이용 점착 조성물, 점착재 및 점착시트**

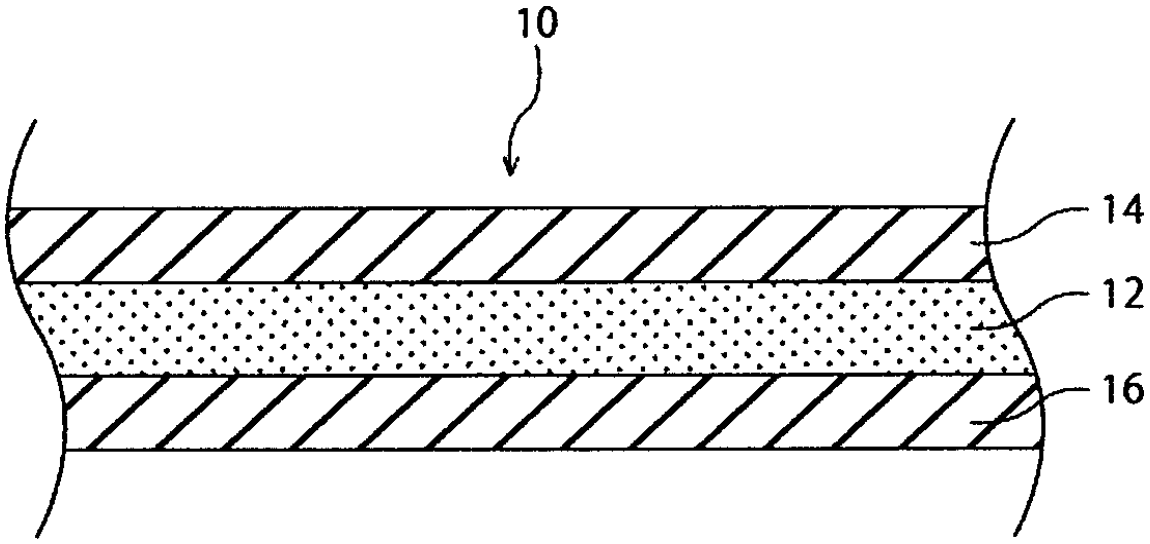
(57) 요 약

[과제] 점착재(점착층)로서 적절한 점착력을 갖고, 유연성이 우수하며, 또한, 우수한 복원성을 갖는 점착재(점착층)를 형성할 수 있는 점착 조성물을 제공한다.

[해결 수단] 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물은, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분과, 가교제를

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



함유하고, 상기 (메타)아크릴계 공중합체 성분으로서, 적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하고, 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 이하이며, 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 초과이며, 상기 가교제가 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖고, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 7/38 (2018.01)
G09F 9/301 (2013.01)
B32B 2457/20 (2013.01)
C09J 2301/302 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물로서,

복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분과, 가교제를 함유하고,

상기 (메타)아크릴계 공중합체 성분으로서, 적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하며,

상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 이하이며,

상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 초과이며,

상기 가교제가, 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖고,

상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%인 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분 및 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 중량 평균 분자량이 10만~300만인, 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 중량 평균 분자량이 10만 이상인, 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 중량 평균 분자량이 80만 이하인, 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교제가 이소시아네이트계 가교제 및/또는 에폭시계 가교제인, 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 이소시아네이트계 가교제가, 지방족 디이소시아네이트 화합물, 지방족 디이소시아네이트 화합물과 지방족 디올 화합물의 부가물, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 뷰렛체, 및, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 이소시아누레이트체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 에폭시계 가교제가, 지방족 에폭시 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 방향족 에폭시 화합물, 및, 복소환식 에폭시 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 반응성기가 히드록시기 및/또는 카르복시기인, 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

청구항 9

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

상기 점착재가, 청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 점착 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착재.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 경화물의 겔 분율이 50질량% 이상인, 플렉시블 디스플레이용 점착재.

청구항 11

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

상기 점착층이, 청구항 9 또는 청구항 10에 기재된 점착재로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 점착 시트가, 상기 점착층의 한쪽의 면에 부착된 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른쪽의 면에 부착된 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 부착되어 있는, 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.

청구항 13

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

상기 점착층이, 청구항 9 또는 청구항 10에 기재된 점착재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 적층 부재.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 제1 플렉시블 부재 및 상기 제2 플렉시블 부재 중 적어도 한쪽이 표시 소자인, 플렉시블 적층 부재.

청구항 15

청구항 13 또는 청구항 14에 기재된 플렉시블 적층 부재를 구비하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이.

청구항 16

플렉시블 디스플레이용 점착 조성물에 사용되는 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물로서,

적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하고,

상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 이하이며,

상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 초과이며,

상기 제1 반응성기가, 히드록시기 및/또는 카르복시기이고,

상기 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%인 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 플렉시블 디스플레이에 사용되는 점착 조성물에 관한 것이고, 구체적으로는 하나의 굴곡성 부재와 다른 굴곡성 부재를 합착하기 위해서 사용되는 점착재를 형성하는 점착 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 텔레비전, 휴대 전화, 스마트폰 등의 각종 디스플레이나 터치 패널에 있어서, 이들을 구성하는 부재들의 접합에는, 일반적으로 점착재가 이용된다. 점착재는, 예를 들어, 지지 기재 상에 점착층을 갖는 기재 부착의 점착 시트나, 지지 기재가 없는 기재 레스 점착 시트의 형태로 제공되고, 부재들이 합착된다.

[0003] 한편으로 최근, 액정 표시 장치나 유기 일렉트로 루미네센스(유기 EL) 표시 장치 등의 화상 표시 장치에 있어서, 반복 굴곡하여 사용되는 플렉시블 디스플레이가 주목받고 있다. 플렉시블 디스플레이에는, 접이식 폴더블 디스플레이, 통 형상 등으로 말 수 있는 롤러블 디스플레이 등이 있으며, 스마트폰, 태블릿 단말 등의 휴대 단말, 수납 가능한 거치형 디스플레이 등의 용도가 기대되고 있다.

[0004] 이러한 플렉시블 디스플레이에 있어서, 반복 굴곡, 신장되는 부재를 구성하는 굴곡성 부재와 다른 굴곡성 부재를 합착하는 점착재로서, 예를 들어 특허문헌 1에는, 점착층의 한쪽의 면과 다른쪽의 면을 서로 반대 방향으로 1000% 변위시켰을 때의 최대 전단 응력에 대한, 1000% 변위시로부터 60초 후의 전단 응력의 비율과, 겔 분율을 소정의 범위로 제어한 반복 굴곡 디바이스용 점착재가 개시되어 있다(특허문헌 1(청구항 1) 참조).

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 종래의 점착층을 갖는 플렉시블 디스플레이에서는, 반복 굴곡된 경우에, 점착층이 굴곡된 상태로부터 원래 상태로 충분히 회복되지 않았다. 그로 인해, 플렉시블 디스플레이의 굴곡을 반복하면, 굴곡 개소에 있어서의 점착층과 굴곡성 부재의 계면에 들뜸이나 벗겨짐의 발생이나, 굴곡 개소가 물결쳐 보이는 등의 외관 불량이 발생할 우려가 있었다.

[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 점착재(점착층)로서 적절한 점착력을 갖고, 유연성이 우수하며, 또한, 우수한 복원성을 갖는 점착재(점착층)를 형성할 수 있는 점착 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결할 수 있었던 본 발명의 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물은, 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물로서, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분과, 가교제를 함유하고, 상기 (메타)아크릴계 공중합체 성분으로서 적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하며, 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분은 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 이하이며, 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분은 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 초과이며, 상기 가교제가 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖고, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물을 이용하면, 점착재(점착층)로서 적절한 점착력을 갖고, 유연성 및 복원성이 우수한 점착재(점착층)를 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물을 사용함으로써, 반복 굴곡시켜도, 굴곡 개소에 있어서의 점착층과 굴곡성 부재의 계면에 들뜸이나 벗겨짐이 발생하는 일 없이, 크랙이나 주름짐 등의 외관 불량의 발생을 억제할 수 있는 플렉시블 디스플레이를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 점착 시트의 일례의 단면 모식도이다.

도 2는 본 발명의 굴곡성 적층 부재의 일례의 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 실시한 바람직한 형태의 일례에 대해 설명한다. 단, 하기의 실시 형태는 단순한 예시이다. 본 발명은, 하기의 실시 형태에 전혀 한정되지 않는다.

[0012] 본 발명에 있어서, 「(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 모노머에 유래하는 구조 단위」란, 비닐 모노머의 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합이, 중합하여 탄소-탄소 단결합이 된 구조 단위를 말한다. 「(메타)아크릴레이트에 유래하는 구조 단위」란, (메타)아크릴레이트의 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합이, 중합하여 탄소-탄소 단결합이 된 구조 단위를 말한다. 「(메타)아크릴 모노머에 유래하는 구조 단위」란, (메타)아크릴 모노머의 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합이, 중합하여 탄소-탄소 단결합이 된 구조 단위를 말한다.

[0013] [플렉시블 디스플레이용 점착 조성물]

[0014] 본 발명의 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물(이하, 간단히 「점착 조성물」이라고 칭하는 경우가 있다.)은, 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물이다. 상기 점착 조성물은, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분과 가교제를 함유한다.

[0015] ((메타)아크릴계 공중합체 성분)

[0016] 상기 점착 조성물은, (메타)아크릴계 공중합체 성분으로서, 적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분(이하, 간단히 「(A) 중합체 성분」이라고 칭하는 경우가 있다.)과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분(이하, 간단히 「(B) 중합체 성분」이라고 칭하는 경우가 있다.)을 함유한다. 상기 (메타)아크릴계 공중합체 성분을 복수 함유하는 혼합물을, (메타)아크릴계 공중합체 혼합물이라고 칭하는 경우가 있다. 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 이하이다. 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 초과이다. 또, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율은 75질량%~99질량%이다. 이들 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 소정량 함유함으로써, 유연하면서, 우수한 복원성을 갖는 점착재를 형성할 수 있고, 또한 점착재로서 적절한 점착력을 갖는 것으로 할 수 있다.

[0017] ((A) (메타)아크릴계 공중합체 성분)

[0018] 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분이란, (메타)아크릴 모노머에 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이

상)으로 하는 공중합체이면 된다. 상기 (A) 중합체 성분은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 또, 상기 (A) 중합체 성분은, (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (A) 중합체 성분 중의 (메타)아크릴 모노머에 유래하는 구조 단위의 함유율은, 중합체 성분 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 (A) 중합체 성분은, (메타)아크릴 모노머에 유래하는 구조 단위만으로 구성되어 있어도 된다.

[0019] 상기 (A) 중합체 성분은, (메타)아크릴레이트계 공중합체가 바람직하다. (메타)아크릴레이트계 공중합체란, (메타)아크릴레이트에 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이상)으로 하는 공중합체이면 되고, (메타)아크릴레이트 이외의 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (메타)아크릴레이트란, (메타)아크릴산이 갖는 카르복시기의 수소 원자가, 유기기로 치환된 에스테르 화합물이다. 상기 (A) 중합체 성분 중의 (메타)아크릴레이트에 유래하는 구조 단위의 함유율은, 중합체 성분 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0020] 상기 (A) 중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖는다. 상기 제1 반응성기란, 후술하는 가교제가 갖는 제2 반응성기와 높은 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 있고, 바람직하게는 히드록시기 및/또는 카르복시기이며, 보다 바람직하게는 히드록시기 또는 카르복시기이다.

[0021] 상기 (A) 중합체 성분의 제1 반응성기 양은, 0.002mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.006mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.01mmol/g 이상이며, 0.8mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.6mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.5mmol/g 이하, 특히 바람직하게는 0.2mmol/g 이하, 가장 바람직하게는 0.1mmol/g 이하이다. 제1 반응성기 양이, 0.002mmol/g 이상이면 형성되는 점착재가 적절히 가교되어 적절한 복원율을 발현하고, 0.8mmol/g 이하이면 형성되는 점착재의 가교점간 거리가 충분히 길어 유연성이 우수하다.

[0022] 상기 (A) 중합체 성분은, 히드록시기가 제1 반응성기인 경우, 추가로 제1 반응성기 이외의 관능기로서 카르복시기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 (A) 공중합체의 카르복시기 양은, 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.

[0023] 또, 히드록시기가 제1 반응성기이며, 상기 (A) 중합체 성분이, 카르복시기와 히드록시기 둘 다 갖는 경우, (A) 중합체 성분의 단위 질량당의 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 점착력과 유연성의 밸런스가 적절한 점착층이 된다.

[0024] 상기 (A) 중합체 성분은, 카르복시기가 제1 반응성기인 경우, 추가로 제1 반응성기 이외의 관능기로서 히드록시기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 (A) 중합체 성분의 히드록시기 양은, 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.

[0025] 또, 카르복시기가 제1 반응성기이며, 상기 (A) 중합체 성분이, 카르복시기와 히드록시기 둘 다 갖는 경우, (A) 중합체 성분의 단위 질량당의 카르복시기와 히드록시기의 몰비(카르복시기/히드록시기)는, 3.0 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5 이상, 더 바람직하게는 4.0 이상이며, 30 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 이하, 더 바람직하게는 20 이하이다. 몰비(카르복시기/히드록시기)가 상기 범위 내이면 높은 복원성을 갖고 점착성과 유연성의 밸런스가 적절한 점착층이 된다.

[0026] 상기 (A) 중합체 성분은, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 쪽이어도 되며, 바람직하게는 랜덤 공중합체이다.

[0027] 상기 (A) 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 10만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20만 이상, 더 바람직하게는 60만 이상, 특히 바람직하게는 80만 초과이며, 300만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 250만 이하, 더 바람직하게는 230만 이하이다. 상기 (A) 중합체 성분의 Mw가 10만 이상이면, 응집력이 높아져 형성되는 점착재의 내열성이 향상되고, 300만 이하이면 점착 조성물의 도공 작업성이 보다 양호해진다. 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은 후술한다.

[0028] 상기 (A) 중합체 성분의 분자량 분포(Mw/Mn)는 3.0 이하이고, 바람직하게는 2.5 이하이며, 보다 바람직하게는 2.2 이하이고, 더 바람직하게는 1.8 이하이다. Mw/Mn이 작을수록 분자량 분포의 폭이 좁은, 분자량이 모인 공

중합체가 되며, 그 값이 1.0일 때 가장 분자량 분포의 폭이 좁다. Mw/Mn이 3.0 이하이면, 설계한 공중합체의 분자량에 비해, 분자량의 작은 것이나, 분자량의 큰 것의 함유량이 낮고, 내굴곡성이 우수한 점착재가 얻어진다. 또한, 본 발명에 있어서, 분자량 분포(Mw/Mn)란, (중량 평균 분자량(Mw))/(수평균 분자량(Mn))에 의해서 산출되는 값이며, Mw 및 Mn의 측정 방법은 후술한다.

[0029] 상기 (A) 중합체 성분의 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 점착재에 충분한 응집력을 부여하여, 형성되는 점착재의 내구성이 향상하고, 0℃ 이하이면 형성되는 점착재의 피착체에 대한 밀착성이 높아지며, 저온하 벗겨짐 등이 억제되어, 내구성이 향상된다.

[0030] 상기 중합체 성분의 Tg란, 하기 FOX식(수식 (1))에 의해 산출된 값이다. 수식 (1) 중, Tg는 공중합체의 유리 전이 온도(℃)를 나타낸다. Tgi는 비닐 모노머 i가 호모폴리머를 형성했을 때의 유리 전이 온도(℃)를 나타낸다. Wi는 공중합체를 형성하는 전체 비닐 모노머에 있어서의 비닐 모노머 i의 질량 비율을 나타내고, ΣWi=1이다. i는 1~n의 자연수이다.

[0031] $$\frac{1}{Tg+273}=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{Wi}{Tgi+273}\right)\cdots(1)$$

[0032] 상기 (A) 중합체 성분은, 중량 평균 분자량이 100만 이상인 중합체 성분((A1) 중합체 성분)과, 중량 평균 분자량이 100만 미만인 중합체 성분((A2) 중합체 성분)을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중합체 성분(A1)과 중합체 성분(A2)을 함유함으로써, 보다 유연한 점착재를 형성할 수 있다.

[0033] 상기 (A1) 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 100만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 130만 이상, 더 바람직하게는 150만 이상이며, 300만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 250만 이하, 더 바람직하게는 230만 이하이다. 상기 (A1) 중합체 성분의 분자량 분포(Mw/Mn)는 3.0 이하이고, 바람직하게는 2.5 이하이며, 보다 바람직하게는 2.2 이하이고, 더 바람직하게는 1.8 이하이다.

[0034] 상기 (A2) 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 10만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20만 이상, 더 바람직하게는 60만 이상, 특히 바람직하게는 80만 초과이며, 100만 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95만 이하, 더 바람직하게는 90만 이하이다. 상기 (A2) 중합체 성분의 분자량 분포(Mw/Mn)는 3.0 이하이고, 바람직하게는 2.5 이하이며, 보다 바람직하게는 2.2 이하이고, 더 바람직하게는 1.8 이하이다.

[0035] 상기 (A1) 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw1)과 상기 (A2) 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw2)의 비(Mw1/Mw2)는, 1.5 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.0 이상이며, 4.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.0 이하이다. 상기 비(Mw1/Mw2)가 상기 범위 내이면, 우수한 복원성을 가지면서, 보다 유연한 점착재를 형성할 수 있다. 또한, (A1) 중합체 성분이나 (A2) 중합체 성분을 복수 함유하는 경우에는, 각각의 성분에서 가장 큰 중량 평균 분자량의 비를 상기 비(Mw1/Mw2)로 한다.

[0036] 상기 (A) 중합체 성분 중의 (A1) 중합체 성분과 (A2) 중합체 성분의 질량비(A1/A2)는, 0.1 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 이상, 더 바람직하게는 0.3 이상이며, 1.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이하, 더 바람직하게는 0.6 이하이다. 질량비(A1/A2)가 상기 범위 내이면, 우수한 복원성을 가지면서, 보다 유연한 점착재를 형성할 수 있다. 또한, (A1) 중합체 성분이나 (A2) 중합체 성분을 복수 함유하는 경우에는, 각각의 성분에서 중량 평균 분자량이 가장 큰 중합체 성분의 질량비를 상기 비(A1/A2)로 한다.

[0037] ((B) (메타)아크릴계 공중합체 성분)

[0038] 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분이란, (메타)아크릴 모노머에 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이상)으로 하는 공중합체이면 된다. 상기 (B) 중합체 성분은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 또, 상기 (B) 중합체 성분은, (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (B) 중합체 성분 중의 (메타)아크릴 모노머에 유래하는 구조 단위의 함유율은, 중합체 성분 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 (B) 중합체 성분은, (메타)아크릴 모노머에 유래하는 구조 단위만으로 구성되어 있어도 된다.

[0039] 상기 (B) 중합체 성분은, (메타)아크릴레이트계 공중합체가 바람직하다. (메타)아크릴레이트계 공중합체란, (메타)아크릴레이트에 유래하는 구조 단위를 주성분(50질량% 이상)으로 하는 공중합체이면 되고, (메타)아크릴레이트 이외의 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위를 함유할 수 있다. 상기 (B) 중합체 성분 중의 (메타)아크릴

레이트에 유래하는 구조 단위의 함유율은, 중합체 성분 100질량% 중에 있어서, 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0040] 상기 (B) 중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖는다. 상기 제1 반응성기란, 후술하는 가교제가 갖는 제2 반응성기와 높은 반응성을 갖는 관능기이다. 상기 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기로서는, 반응성을 갖는 관능기를 들 수 있다. 상기 제1 반응성기로서는, 바람직하게는 히드록시기 및/또는 카르복시기이며, 보다 바람직하게는 히드록시기 또는 카르복시기이다.

[0041] 상기 (B) 중합체 성분의 제1 반응성기 양은, 0.002mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.006mmol/g 이상, 더 바람직하게는 0.01mmol/g 이상이며, 0.8mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.6mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.5mmol/g 이하, 특히 바람직하게는 0.2mmol/g 이하, 가장 바람직하게는 0.1mmol/g 이하이다. 제1 반응성기 양이, 0.002mmol/g 이상이면 형성되는 점착재가 적절히 가교되어 적절한 복원율을 발현하고, 0.8mmol/g 이하이면 형성되는 점착재의 가교점간 거리가 충분히 길어 유연성이 우수하다.

[0042] 상기 (B) 중합체 성분은, 히드록시기가 제1 반응성기인 경우, 추가로 제1 반응성기 이외의 관능기로서 카르복시기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 (B) 공중합체의 카르복시기 양은, 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.

[0043] 또, 히드록시기가 제1 반응성기이며, 상기 (B) 중합체 성분이, 카르복시기와 히드록시기 둘 다 갖는 경우, (B) 중합체 성분의 단위 질량당의 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 점착력과 유연성의 밸런스가 적절한 점착층이 된다.

[0044] 상기 (B) 중합체 성분은, 카르복시기가 제1 반응성기인 경우, 추가로 제1 반응성기 이외의 관능기로서 히드록시기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 (B) 중합체 성분의 히드록시기 양은, 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.

[0045] 또, 카르복시기가 제1 반응성기이며, 상기 (B) 중합체 성분이, 카르복시기와 히드록시기 둘 다 갖는 경우, (A) 중합체 성분의 단위 질량당의 카르복시기와 히드록시기의 몰비(카르복시기/히드록시기)는, 3.0 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5 이상, 더 바람직하게는 4.0 이상이며, 30 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 이하, 더 바람직하게는 20 이하이다. 몰비(카르복시기/히드록시기)가 상기 범위 내이면 높은 복원성을 갖고 점착성과 유연성의 밸런스가 적절한 점착층이 된다.

[0046] 상기 (B) 중합체 성분은, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 랜덤 공중합체이다.

[0047] 상기 (B) 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 10만 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20만 이상, 더 바람직하게는 30만 이상, 특히 바람직하게는 40만 이상이며, 300만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100만 이하, 더 바람직하게는 80만 이하이다. 상기 (B) 중합체 성분의 Mw가 10만 이상이면, 응집력이 높아져 형성되는 점착재의 내열성이 향상되고, 300만 이하이면 점착 조성물의 도공 작업성이 보다 양호해진다. 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은 후술한다.

[0048] 상기 (B) 중합체 성분의 분자량 분포(Mw/Mn)는 3.0 초과이고, 바람직하게는 5.0 이상이며, 보다 바람직하게는 7.0 이상이고, 12.0 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 11.0 이하, 더 바람직하게는 10.0 이하이다. Mw/Mn이 3.0 초과이면, 점착력과 유연성이 우수한 점착재를 형성할 수 있다.

[0049] 상기 (B) 중합체 성분의 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 점착재에 충분한 응집력을 부여하여, 형성되는 점착재의 내구성이 향상되고, 0℃ 이하이면 형성되는 점착재의 피착체에 대한 밀착성이 높아지며, 저온하 벗겨짐 등이 억제되어, 내구성이 향상된다.

[0050] 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유한다.

[0051] 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율은, 75질량%

이상, 바람직하게는 77질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이며, 99질량% 이하, 바람직하게는 97질량% 이하, 보다 바람직하게는 95질량% 이하이다. 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 75질량% 이상이면 복원율이 우수한 점착재를 형성할 수 있고, 99질량% 이하이면 점착력과 유연성이 우수한 점착재를 형성할 수 있다.

[0052] 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율은, 1질량% 이상, 바람직하게는 3질량% 이상, 보다 바람직하게는 5질량% 이상이며, 25질량% 이하, 바람직하게는 23질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하이다. 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 1질량% 이상이면 점착력과 유연성이 우수한 점착재를 형성할 수 있고, 25질량% 이하이면 복원율이 우수한 점착재를 형성할 수 있다.

[0053] 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 합계 함유율은, 80질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상이다. 상기 (메타)아크릴계 공중합체 성분이, 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분만을 함유하는 것도 바람직하다.

[0054] 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) 중합체 성분과 (B) 중합체 성분의 질량비(A/B)는, 3 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 이상, 더 바람직하게는 5 이상이며, 25 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 이하, 더 바람직하게는 15 이하이다. 질량비(A/B)가 3 이상이면 복원율이 우수한 점착재를 형성할 수 있고, 25 이하이면 점착력과 유연성이 우수한 점착재를 형성할 수 있다.

[0055] 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 상기 (A) 중합체 성분 및 (B) 중합체 성분 이외의 다른 중합체 성분을 함유해도 된다.

[0056] 상기 다른 중합체 성분으로서는, 예를 들어, 제1 반응성기를 갖지 않는 (메타)아크릴계 공중합체 성분을 들 수 있다.

[0057] 이하, 상기 (A) 중합체 성분, (B) 중합체 성분 및 다른 중합체 성분을 구성하는 구조 단위에 대해 설명한다.

[0058] 상기 (A) 중합체 성분 및 (B) 중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖는다. 즉, 상기 (A) 중합체 성분 및 (B) 중합체 성분은, 그 구조 중에, 제1 반응성기를 갖는 구조 단위(a-1)를 함유한다. 상기 제1 반응성기를 갖는 구조 단위(a-1)는, 1종뿐이어도 되고, 2종 이상을 갖고 있어도 된다. 상기 제1 반응성기는, (메타)아크릴 모노머(바람직하게는 (메타)아크릴레이트 모노머 및/또는 (메타)아크릴산)에 유래하는 구조 단위, (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위 중 어느 것을 갖고 있어도 된다. 즉, 상기 제1 반응성기를 갖는 구조 단위(a-1)는, 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴 모노머(바람직하게는 (메타)아크릴레이트 모노머 및/또는 (메타)아크릴산)에 유래하는 구조 단위, 또는, 제1 반응성기를 갖는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위를 들 수 있다.

[0059] 상기 (A) 중합체 성분 중의 제1 반응성기를 갖는 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위(제1 반응성기를 갖는 구조 단위(a-1))의 함유율은, 중합체 성분 100질량% 중에 있어서, 0.03질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.09질량% 이상, 더 바람직하게는 0.15질량% 이상이며, 6질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더 바람직하게는 1질량% 이하이다. 상기 (A) 중합체 성분 중의 상기 구조 단위(a-1)의 함유율이 상기 범위 내이면, 피착체에 대한 밀착성과 내구성의 밸런스가 우수한 점착재를 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.

[0060] 상기 (B) 중합체 성분 중의 제1 반응성기를 갖는 비닐 모노머에 유래하는 구조 단위(제1 반응성기를 갖는 구조 단위(a-1))의 함유율은, 중합체 성분 100질량% 중에 있어서, 0.03질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.09질량% 이상, 더 바람직하게는 0.15질량% 이상이며, 6질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더 바람직하게는 1질량% 이하이다. 상기 (B) 중합체 성분 중의 상기 구조 단위(a-1)의 함유율이 상기 범위 내이면, 피착체에 대한 밀착성과 내구성의 밸런스가 우수한 점착재를 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.

[0061] 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.

[0062] 상기 (b1) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴 모노머로서는, 직쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 분기 쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 알콕시기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 폴리알킬렌글리콜 구조 단위를 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, 분기 쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 지환식 탄화 수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트 및 (메타)아크릴아미드류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0063] 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 바람직하고, 직쇄상 알킬기의 탄소수가 8~15인 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-스테알릴(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 직쇄 알킬에스테르를 들 수 있다.

[0064] 상기 분기 쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 분기 쇄상 알킬기의 탄소수가 3~20인 분기 쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 분기 쇄상 알킬기의 탄소수가 3~10인 분기 쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트가 바람직하다. 상기 분기 쇄상 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 분기 쇄상 알킬에스테르를 들 수 있다.

[0065] 상기 알콕시기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 알콕시알킬에스테르를 들 수 있다.

[0066] 상기 폴리알킬렌글리콜 구조 단위를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 폴리에틸렌글리콜(중합도=2~10)메틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(중합도=2~10)에틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(중합도=2~10)프로필에테르(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(중합도=2~10)페닐에테르(메타)아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜 구조 단위를 갖는 (메타)아크릴레이트 ; 폴리프로필렌글리콜(중합도=2~10)메틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(중합도=2~10)에틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(중합도=2~10)프로필에테르(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(중합도=2~10)페닐에테르(메타)아크릴레이트 등의 폴리프로필렌글리콜 구조 단위를 갖는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0067] 상기 지환식 탄화 수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 환상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트, 다환식 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0068] 상기 환상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 환상 알킬기의 탄소수가 6~12인 환상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 환상 알킬기로서는, 단환 구조를 갖는 환상 알킬기(예를 들어, 시클로알킬기)를 들 수 있고, 또 쇄상 부분을 갖고 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.

[0069] 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 들어, 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기)를 들 수 있고, 또 쇄상 부분을 갖고 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.

[0070] 상기 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 방향족기의 탄소수가 6~12인 방향족기를 갖는 (메타)아크릴레

이트인 것이 바람직하다. 방향족기로서는, 아릴기 등을 들 수 있고, 또 알킬아릴기, 아라킬기, 아릴옥시알킬기 등과 같이 쇄상 부분을 갖고 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)아크릴레이트의 구체예로서는, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0071] 상기 3급 아미노기를 갖는 (메타)아크릴레이트로서는, 2-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0072] 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.

[0073] 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.

[0074] 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-히드록시 메틸시클로헥실)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.

[0075] 상기 카르복시기를 갖는 (메타)아크릴 모노머로서는, 카르복시에틸(메타)아크릴레이트, 카르복시펜틸(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸석신산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸말레산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸프탈산 등의 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴레이트에 무수 말레산, 무수 석신산, 무수 프탈산 등의 산무수물을 반응시킨 모노머(예를 들어, 석신산 수소 2-아크릴로일옥시에틸, 석신산 수소 2-메타크릴로일옥시에틸, 헥사하이드로프탈산 수소 2-(아크릴로일옥시)에틸, 헥사하이드로프탈산 수소 2-(메타크릴로일옥시에틸), 프탈산 1-(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산 1-(2-메타크릴로일옥시에틸)), (메타)아크릴산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 (메타)아크릴산이 바람직하다.

[0076] 상기 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0077] 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.

[0078] 상기 (b3) 제1 반응성기가 될 수 있는 관능기를 갖지 않는 (메타)아크릴 모노머 이외의 비닐 모노머로서는, 방향족 비닐 모노머, 헤테로환을 함유하는 비닐 모노머, 카르복실산 비닐, 3급 아미노기를 함유하는 비닐 모노머, 4급 암모늄염기를 함유하는 비닐 모노머, 비닐아미드류, α-올레핀, 디엔류, 할로겐화 비닐 모노머 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 방향족 비닐 모노머로서는, 스티렌, α-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 2-히드록시메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 헤테로환을 함유하는 비닐 모노머로서는, 2-비닐티오펜, N-메틸-2-비닐피롤, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘

등을 들 수 있다.

[0081] 상기 카르복실산 비닐로서는, 아세트산 비닐, 피발산 비닐, 벤조산 비닐 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 3급 아미노기를 함유하는 비닐 모노머로서는, N,N-디메틸알릴아민 등을 들 수 있다.

[0083] 상기 4급 암모늄염기를 함유하는 비닐 모노머로서는, N-메타크릴로일아미노에틸-N,N,N-디메틸벤질암모늄클로라이드 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 비닐 아미드류로서는, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, 1-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-ε-카프로락탐 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 α-올레핀으로서는, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 들 수 있다.

[0086] 상기 디엔류로서는, 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 할로겐화 비닐 모노머로서는, 불화 비닐, 불화 비닐리덴, 트리플루오로 에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로프로필렌, 염화 비닐리덴, 염화 비닐, 1-클로로-1-플루오로에틸렌, 1,2-디클로로-1,2-디플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.

[0088] 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.

[0089] 상기 히드록시기를 갖는 비닐 모노머로서는, p-히드록시스티렌, 알릴알코올 등을 들 수 있다.

[0090] 상기 카르복시기를 갖는 비닐 모노머로서는, 크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 신남산 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 에폭시기를 함유하는 비닐 모노머로서는, 2-알릴옥실란, 글리시딜비니르에테르, 3,4-에폭시시클로헥실비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0092] ((메타)아크릴계 공중합체 혼합물의 조제)

[0093] 상기 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물은, 예를 들어, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분을 혼합함으로써 조정할 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 공중합체는, (메타)아크릴 모노머를 중합함으로써 얻어진다. 또한, 중합시에, 중합 개시제를 분할 또는 연속 투입함으로써, 복수의 중합체 성분을 함유하는 중합 조성물을 얻을 수도 있고, 이러한 중합 조성물을 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분으로서 사용해도 된다. 또, 중합 조성물이나 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물에 포함되는 중합체 성분은, 겔 침투 크로마토그래피에 의해 미분 분자량 분포 곡선을 작성하고, 이 곡선에 대해 파형 분리를 행함으로써 확인할 수 있다.

[0094] 상기 모노머 조성물을 중합할 때의 중합법으로서는, 프리 라디칼 중합법, 리빙 라디칼 중합법 모두 채용할 수 있다.

[0095] (리빙 라디칼 중합법)

[0096] 리빙 라디칼 중합법은, 종래의 라디칼 중합법의 간편성과 범용성을 유지하면서, 정지 반응이나, 연쇄 이동이 일어나기 어렵고, 성장 말단을 실활시키는 부반응에 의하여 방해되는 일 없이 성장하기 때문에, 분자량 분포의 정밀 제어, 균일한 조성의 폴리머의 제조가 용이하다. 그로 인해, 리빙 라디칼 중합법으로 제조된 공중합체는, 반응성 관능기가 각 분자쇄에 균일하게 분포한다. 리빙 라디칼 중합법에 있어서는, 각 단량체(비닐 모노머)의 혼합물을 사용함으로써, 랜덤 공중합체로 할 수 있다. 또, 공중합체를 구성하는 비닐 모노머를 순차 반응시킴으로써 블록 공중합체로 할 수도 있다.

[0097] 리빙 라디칼 중합법에는, 중합 성장 말단을 안정화시키는 수법의 차이에 따라, 나이트록사이드 라디칼을 일으킬 수 있는 화합물을 이용하는 방법(나이트록사이드법 ; NMP법) ; 구리, 루테늄 등의 금속 착체를 이용하여, 할로겐화 화합물을 중합 개시 화합물로서, 그 중합 개시 화합물로부터 리빙적으로 중합시키는 방법(ATRP법) ; 유황계의 가역적 연쇄 이동제를 이용하는 방법(RAFT법) ; 유기 텔루륨 화합물을 이용하는 방법(TERP법) ; 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 방법 중에서도, 사용할 수 있는 모노머의 다양성, 고분자 영역에서의 분자량 제어, 균일한 조성, 혹은 착색의 관점에서, TERP법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0098] TERP법이란, 유기 텔루륨 화합물을 연쇄 이동제로서 이용하여, 라디칼 중합성 화합물(비닐 모노머)을 중합시키는 방법이며, 예를 들어, 국제 공개 제2004/14848호, 국제 공개 제2004/14962호, 국제 공개 제2004/072126호, 및 국제 공개 제2004/096870호에 기재된 방법이다.

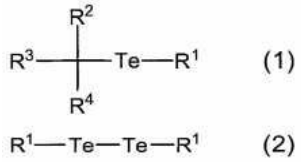
[0099] TERP법의 구체적인 중합법으로서는, 하기 (a)~(d)를 들 수 있다.

[0100] (a) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루륨 화합물을 이용하여 중합하는 방법.

[0101] (b) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루륨 화합물과 아조계 중합 개시제의 혼합물을 이용하여 중합하는 방법.

[0102] (c) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루륨 화합물과 식 (2)로 표시되는 유기 디텔루라이드 화합물의 혼합물을 이용하여 중합하는 방법.

[0103] (d) 비닐 모노머를, 식 (1)로 표시되는 유기 텔루륨 화합물과 아조계 중합 개시제와 식 (2)로 표시되는 유기 디텔루라이드 화합물의 혼합물을 이용하여 중합하는 방법.

[0104] 

(1)

(2)

[0105] [식 (1)에 있어서, R^1은, 탄소수 1~8의 알킬기, 아릴기 또는 방향족 헤테로환기이다. R^2 및 R^3은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~8의 알킬기이다. R^4는, 탄소수 1~8의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로환기, 알콕시기, 아실기, 아미드기, 옥시카르보르닐기, 시아노기, 알릴기 또는 프로파르길기이다.

[0106] 식 (2)에 있어서, R^1은, 탄소수 1~8의 알킬기, 아릴기 또는 방향족 헤테로환기이다.]

[0107] 식 (1)로 표시되는 유기 텔루륨 화합물은, 구체적으로는 에틸=2-메틸-2-n-부틸텔라닐-프로피오네이트, 에틸=2-n-부틸텔라닐-프로피오네이트, (2-히드록시에틸)=2-메틸-메틸텔라닐-프로피오네이트 등, 국제 공개 제2004/14848호, 국제 공개 제2004/14962호, 국제 공개 제2004/072126호, 및 국제 공개 제2004/096870호에 기재된 유기 텔루륨 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 들어, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴)(ACHN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70) 등을 들 수 있다.

[0108] 중합 공정은, 불활성 가스로 치환한 용기에서, 비닐 모노머와 식 (1)의 유기 텔루륨 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. 이때, 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 공중합체의 물성에 따라 적절히 조절하면 된다.

[0109] 중합 반응은, 무용매로도 행할 수 있지만, 라디칼 중합에서 일반적으로 사용되는 비프로톤성 용매 또는 프로톤성 용매를 사용하고, 상기 혼합물을 교반하여 행해도 된다. 사용할 수 있는 비프로톤성 용매는, 예를 들어, 아세토니트릴, 메틸 에틸케톤, 아니솔, 벤젠, 톨루엔, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산 에틸, 테트라하이드로푸란(THF), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 디옥산, 클로로포름, 사염화 탄소 등을 들 수 있다. 또, 프로톤성 용매로서는, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 1-메톡시-2-프로판올, 헥사플루오로이소프로판올, 디아세톤알콜 등을 들 수 있다. 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 용매의 사용량으로서는, 적절히 조절하면 되고, 예를 들어, 비닐 모노머 1g에 대해서, 0.01ml~50ml가 바람직하다. 반응 온도, 반응 시간은, 얻어진 중합체 성분의 분자량 혹은 분자량 분포에 의해 적절히 조절하면 되나, 통상, 0℃~150℃에서, 1분~100시간 교반한다. 이때, 압력은, 통상, 상압에서 행해지지만, 가압 또는 감압해도 상관없다. 중합 반응의 종료 후, 얻어진 반응 혼합물로부터, 통상의 분리 정제 수단에 의해, 사용 용매, 잔존 비닐 모노머의 제거 등을 행하여, 목적으로 하는 공중합체를 분리할 수 있다.

[0110] 중합 반응에 의해 얻어지는 공중합체의 성장 말단은, 텔루륨 화합물 유래의 -TeR^{1}(식 중, R^{1}은 상기와 동일하다.)의 형태이며, 중합 반응 종료 후의 공기 중의 조작에 의해 실활되어 가지만, 텔루륨 원자가 잔존하는 경우가 있다. 텔루륨 원자가 말단에 잔존한 공중합체는 착색되거나, 열 안정성이 뒤떨어지기 때문에, 텔루륨 원자를 제거하는 것이 바람직하다. 텔루륨 원자를 제거하는 방법으로서는, 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 공중합체의 다른쪽 단(성장 말단과 반대측의 말단)은, 텔루륨 화합물 유래의 -CR^{2}R^{3}R^{4}(식 중, R^{2}, R^{3} 및 R^{4}는, 식 (1) 중의 R^{2}, R^{3} 및 R^{4}와 동일하다.)의 형태이다.

[0111] (프리 라디칼 중합법)

[0112] 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 들어, 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-시아노발레르산)(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-메틸아미노프로판)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-트리메틸펜탄), 2-시아노-2-프로필아조포름아미드, 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 또는 2,2'-아조비스(N-시클로헥실-2-메틸프로피온아미드) 등을 예시할 수 있다.

[0113] 중합 반응은, 무용매로도 행할 수 있지만, 라디칼 중합에서 일반적으로 사용되는 비프로톤성 용매 또는 프로톤성 용매를 사용하고, 상기 혼합물을 교반하여 행해도 된다. 사용할 수 있는 비프로톤성 용매는, 예를 들어, 아세토니트릴, 아니솔, 벤젠, 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 2-부타논(메틸에틸케톤), 디옥산, 프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트, 클로로포름, 사염화 탄소, 테트라하이드로푸란(THF), 아세트산 에틸, 트리플루오로메틸벤젠 등을 예시할 수 있다. 또, 프로톤성 용매로서는, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 1-메톡시-2-프로판올, 헥사플루오로이소프로판올, 디아세톤알콜 등을 예시할 수 있다.

[0114] 용매의 사용량으로서는, 적절히 조절하면 되고, 예를 들어, 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.

[0115] 반응 온도, 반응 시간은, 얻어지는 중합체 성분의 분자량 혹은 분자량 분포에 따라 적절히 조절하면 되나, 통상, 0℃~150℃에서, 1분~100시간 교반한다. 이때, 압력은, 통상, 상압에서 행해지지만, 가압 또는 감압해도 상관없다. 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.

[0116] (가교제)

[0117] 상기 점착 조성물은, 가교제를 함유한다. 상기 가교제는, 상기 서술한 (A) 중합체 성분 및 (B) 중합체 성분이 갖는 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이다. 상기 가교제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 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 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 이소시아네이트계 가교제 및/또는 에폭시계 가교제가 바람직하다. 특히, 형성되는 점착재의 복원율이 향상되는 점에서, 이소시아네이트계 가교제 또는 에폭시계 가교제가 보다 바람직하고, 에폭시계 가교제가 더 바람직하다.

[0118] 상기 가교제가 1분자 중에 갖는 제2 반응성기의 평균 개수는, 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더 바람직하게는 4 이상, 특히 바람직하게는 5 이상이며, 8 이하가 바람직하다. 즉, 상기 가교제는, 1분자 중에 제2 반응성기를 4개 이상 갖는 다관능의 가교제가 보다 바람직하다. 가교제가 4관능 이상이면 점착재 내의 폴리머 내의 평균 가교점간 거리가 보다 길어진다. 따라서, 얻어지는 점착재는, 초기 응력이 낮아지고, 또한, 높은 복원율을 나타낸다. 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.

[0119] 가교제의 제2 반응성기의 함유량은, 1.5mmol/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.0mmol/g 이상, 더 바람직하게는 3.7mmol/g 이상이며, 10mmol/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 8mmol/g 이하, 더 바람직하게는 6mmol/g 이하이다. 가교제의 제2 반응성기의 함유량이 이 범위이면 가교제의 가수가 낮아져 점착재 내에서 가교점이 골고루 분포하고, 평균 가교점간 거리가 길어진다. 따라서, 얻어지는 점착재는, 초기 응력이 낮아지고, 또한, 높은 복원율을 나타낸다.

[0120] 상기 (A) 중합체 성분 및 (B) 중합체 성분이 갖는 제1 반응성기와, 가교제가 갖는 제2 반응성기의 조합으로서는, 예를 들어, 하기의 조합을 들 수 있다.

[0121] 상기 가교제의 제2 반응성기가 이소시아네이트기인 경우, 제1 반응성기로서는, 히드록시기를 들 수 있다.

[0122] 상기 가교제의 제2 반응성기가 에폭시기인 경우, 제1 반응성기로서는, 카르복시기를 들 수 있다.

[0123] 상기 (A) 중합체 성분 및 (B) 중합체 성분이 갖는 제1 반응성기와, 가교제가 갖는 제2 반응성기의 조합으로서는, (1) 제1 반응성기가 히드록시기이며, 제2 반응성기가 이소시아네이트기인 조합 ; (2) 제1 반응성기가 카르복시기이며, 제2 반응성기가 에폭시기인 조합이 바람직하다.

[0124] (이소시아네이트계 가교제)

[0125] 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.

[0126] 이소시아네이트계 가교제로서는, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 그리고, 이들과 각종의 폴리올의 부가물, 이소시아누레이트 결합, 뷰렛 결합, 알로파네이트 결합 등으로 다관능화한 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), 이소시아네이트기(이소시아네이트기를 블록제 또는 수량체화 등에 의해 일시적으로 보호한 이소시아네이트 재생형 관능기를 포함한다)를 1분자 중에 3개 갖는 화합물(3관능 이소시아네이트계 가교제), 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.

[0127] 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.

[0128] 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.

[0129] 지환족 디이소시아네이트 화합물로서는, 이소포론디이소시아네이트, 시클로펜틸디이소시아네이트, 시클로헥실디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 톨릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 수소 첨가 테트라메틸크실렌디이소시아네이트 등을 들 수 있고, 이 중에서도 탄소수 7~30의 지환족 디이소시아네이트 화합물이 바람직하다.

[0130] 방향족 디이소시아네이트 화합물로서는, 페닐렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프틸렌디이소시아네이트, 디페닐에테르디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 디페닐프로판디이소시아네이트 등을 들 수 있고, 탄소수 8~30의 방향족 디이소시아네이트 화합물이 바람직하다.

[0131] 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.

[0132] 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.

[0133] 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.

[0134] (에폭시계 가교제)

[0135] 에폭시계 가교제는, 제2 반응성기로서 에폭시기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물을 말한다. 상기 에폭시계 가교제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0136] 에폭시계 가교제로서는, 지방족 에폭시 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 방향족 에폭시 화합물, 복소환식 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.

[0137] 상기 지방족 에폭시 화합물로서는, 에틸렌글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 디글리시딜아민, 디아민글리시딜아민, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 아디프산 디글리시딜에스테르, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0138] 상기 지환식 에폭시 화합물로서는, 1,3-비스(N,N'-디글리시딜아미노메틸) 시클로헥산, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민 등을 들 수 있다.

[0139] 상기 방향족 에폭시 화합물로서는, 비스페놀 A, 에피클로로히드린형의 에폭시 수지, 디글리시딜아닐린, o-프탈산 디글리시딜에스테르, 레조르신디글리시딜에테르, 비스페놀-S-디글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0140] 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.

[0141] 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 가교제이면, 점착재 내에서 가교점이 골고루 분포하여, 평균 가교점간 거리가 길어진다. 따라서, 얻어지는 점착재는, 초기 응력이 낮아지고, 또한, 높은 복원율을 나타낸다.

[0142] 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.

[0143] 점착 조성물에 있어서의 가교제의 함유량은, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 100질량부에 대해서 0.01질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05질량부 이상, 더 바람직하게는 0.1질량부 이상이며, 0.2질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.17질량부 이하이다. 가교제의 함유량이 상기 범위 내이면, 점착력과 복원율이 적절한 범위가 된다.

[0144] 상기 가교제가 갖는 제2 반응성기와 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분이 갖는 제1 반응성기의 몰비(제1 반응성기의 몰량/제2 반응성기의 몰량)는, 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상이며, 70 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 이하, 더 바람직하게는 10 이하, 특히 바람직하게는 5 이하이다. 상기 몰비가 1 이상이면 가교제가 과하거나 부족하지 않게 반응하여, 제2 반응성기에 잉여가 나오지 않아, 높은

복원율을 발현하고, 70 이하이면 충분히 반응이 진행되어, 높은 복원율을 발현한다.

[0145] 상기 가교제의 배합량(몰량)에 대한 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분이 갖는 제1 반응성기의 몰비(제1 반응성기의 몰량/가교제의 몰량)는, 2 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 이상, 더 바람직하게는 4 이상이며, 250 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 18 이하, 더 바람직하게는 12 미만, 특히 바람직하게는 11 이하, 가장 바람직하게는 8 이하이다. 상기 몰비가 상기 범위 내이면 점착력과 복원율이 적절한 범위가 된다.

[0146] (그 외 첨가제)

[0147] 상기 점착 조성물에는, 상기 공중합체 성분, 가교제 이외에, 그 외 첨가제를 배합하여 사용할 수 있다. 그 외의 첨가제로서는, 가교 촉진제, 가교 지연제, 점착성 부여 수지(태키파이어), 중합성 화합물, 광중합 개시제, 실란 커플링제, 가소제, 연화제, 박리 조제(助劑), 염료, 안료, 색소, 형광 증백제, 대전 방지제, 습윤제, 계면활성제, 증점제, 곰팡이 방지제, 방부제, 산소 흡수제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 근적외선 흡수제, 수용성 소광제, 향료, 금속 불활성제, 조핵제, 알킬 화제, 난연제, 윤활제, 가공 조제 등을 들 수 있다. 이들은 점착재의 용도나 사용 목적에 따라, 적절히 선택하고 배합하여 사용된다.

[0148] (가교 촉진제)

[0149] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라서, 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.

[0150] 상기 유기 주석 화합물로서는, 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 디부틸주석디옥틸레이트 등을 들 수 있다. 상기 금속 킬레이트 화합물이란, 2개 이상의 배위 원자를 갖는 배위자가 환을 형성하여 중심 금속에 결합한 착체이다.

[0151] 점착 조성물에 있어서의 가교 촉진제의 함유량은, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 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, 우수한 가교 촉진 효과를 얻는 것이 가능해진다.

[0152] (가교 지연제)

[0153] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라서, 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 아니지만, 예를 들어, 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 스테알릴 등의 β-케토에스테르류 ; 벤조일아세톤 등을 사용할 수 있다. 상기 가교 지연제로서는, 킬레이트제로서 작용할 수 있는 것이 바람직하고, β-디케톤류, β-케토에스테르류가 바람직하다.

[0154] 점착 조성물에 배합할 수 있는 가교 지연제의 함유량은, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 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.

[0155] (점착성 부여 수지)

[0156] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라서, 상기 공중합체 성분을 제외한 점착성 부여 수지를 배합하여 사용할 수 있다. 점착성 부여 수지로서는, 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 로진계 점착성 부여 수지, 테르펜계 점착성 부여 수지, 페놀계 점착성 부여 수지, 탄화 수소계 점착성 부여 수지 등을 들 수 있다.

[0157] 로진계 점착성 부여 수지로서는, 예를 들어, 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) 외, 각종의 로진 유도체 등을 들 수 있다.

[0158] 상기 로진 유도체로서는, 예를 들어, 로진류(미변성 로진, 변성 로진)에 페놀을 산촉매로 부가시켜 열 중합함으로써 얻어지는 로진 페놀계 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 카르복시기를 환원 처리한 로진 알코올계 수지 ; 미변성 로진, 변성 로진 등의 로진계 수지(특히, 로진에스테르계 수지)의 금속염 등을 들 수 있다.

[0159] 테르펜계 점착성 부여 수지로서는, 예를 들어, 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 들어, 테르펜페놀계 수지, 스티렌 변성 테르펜계 수지, 방향족 변성 테르펜계 수지, 수소 첨가 테르펜계 수지)를 들 수 있다.

[0160] 페놀계 점착성 부여 수지로서는, 예를 들어, 각종 페놀류(예를 들어, 페놀, m-크레졸, 3,5-크실레놀, p-알킬페놀, 레조르신)와 포름알데히드의 축합물(예를 들어, 알킬페놀계 수지, 크실렌포름알데히드계 수지), 상기 페놀류와 포름알데히드를 알칼리 촉매로 부가 반응시킨 레조르신, 상기 페놀류와 포름알데히드를 산촉매로 축합 반응시켜 얻어지는 노볼락 등을 들 수 있다.

[0161] 탄화 수소계 점착성 부여 수지(석유계 점착성 부여 수지)로서는, 예를 들어, 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 고리화 이량체화한 후 중합시킨 지환식 탄화 수소계 수지, 환상 디엔 화합물(시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 에틸리덴노르보르넨, 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.

[0162] 점착 조성물에 배합할 수 있는 점착성 부여 수지의 함유량은, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 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 점착성 부여 수지의 함유량을 상기 범위로 조절함으로써, 충분한 피착체와의 밀착성을 확보할 수 있다.

[0163] (중합성 화합물)

[0164] 상기 점착 조성물은, 중합성 화합물을 배합해도 된다. 중합성 화합물을 배합하고, 점착재 중의 중합성 화합물을 중합시킴으로써 점착재에 유연성을 부여할 수 있다.

[0165] 상기 중합성 화합물로서는, 1분자 내에 2개 이상의 중합 가능한 기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 중합 가능한 기로서는, 예를 들어, 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 있고, 다관능 모노머, 다관능 올리고머가 바람직하다. 상기 중합성 화합물의 1분자 중의 에틸렌성 불포화기의 수는, 2개 이상이 바람직하고, 4개 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 3개 이하이다.

[0166] 상기 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 헥산디올디(메타)아크릴레이트, 부탄디올디(메타)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메타)아크릴레이트, 이소시아눌산 에틸렌옥사이드 변성 트리(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트, 비닐(메타)아크릴레이트나 우레탄(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0167] 상기 점착 조성물에 중합성 화합물을 배합하는 경우, 상기 중합성 화합물의 함유량은, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.5질량부

이상이며, 100질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50질량부 이하이다.

[0168] (광중합 개시제)

[0169] 상기 중합성 화합물을 활성 에너지선에 의해 경화를 행하는 경우에는, 상기 점착 조성물에 광중합 개시제를 배합하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제를 배합함으로써, 활성 에너지선 조사시의 반응을 안정화시킬 수 있다. 상기 광중합 개시제로서는, 빛의 작용에 의해 라디칼을 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 아세토페논류, 벤조인류, 벤조페논류, 티오크산톤류, 아실포스핀옥사이드류 등의 광중합 개시제를 들 수 있다. 이들 광중합 개시제는, 단독으로 혹은 2종 이상 병용하여 이용할 수 있다. 또, 이들 광중합 개시제 중에서도, 분자간 또는 분자 내에서 효율적으로 가교할 수 있는 점에서 수소 인발형의 벤조페논류, 분자내 개열형의 아세토페논류의 광중합 개시제가 바람직하다.

[0170] 점착 조성물에 광중합 개시제를 배합하는 경우, 광중합 개시제의 함유량은, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1질량부 이상, 더 바람직하게는 0.5질량부 이상이며, 10질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량부 이하이며, 더 바람직하게는 2질량부 이하이다. 상기 광중합 개시제의 함유량이 너무 적으면 경화 속도가 저하하거나, 경화가 불충분해지는 경향이 있으며, 너무 많아도 경화성은 향상되지 않고 경제성이 저하되는 경향이 있다.

[0171] 또, 상기 점착 조성물은, 상기 광중합 개시제의 조제를 배합해도 된다. 상기 조제로서, 예를 들어, 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, 4,4'-디메틸아미노벤조페논(미힐러케톤), 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 2-디메틸아미노에틸벤조산, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산(n-부톡시)에틸, 4-디메틸아미노벤조산이소아밀, 4-디메틸아미노벤조산-2-에틸헥실, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 병용하는 것도 가능하다. 이들의 조제도 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.

[0172] (실란 커플링제)

[0173] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라서, 실란 커플링제를 배합하여 사용할 수 있다. 상기 실란 커플링제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기 함유 실란 커플링제 ; 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필 아민, 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.

[0174] 점착 조성물에 배합할 수 있는 실란 커플링제의 함유량은, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 100질량부에 대해서 0.01질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.02질량% 이상이며, 1질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.6질량부 이하이다. 상기 실란 커플링제의 함유량을 상기 범위로 조절함으로써, 점착재를 유리 등의 친수성 피착체에 적용하는 경우에 있어서의 계면에서의 내수성을 올릴 수 있다.

[0175] (가소제)

[0176] 상기 점착 조성물에는, 필요에 따라서, 가소제를 배합해도 된다. 상기 가소제로서는, 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 파라핀 오일, 프로세스 오일 등의 오일 ; 액상 폴리이소프렌, 액상 폴리부타디엔, 액상 에틸렌-프로필렌 고무 등의 액상 고무 ; 테트라하이드로프탈산, 아제라인산, 벤조산, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 아디프산, 세바신산, 프말산, 말레산, 이타콘산, 구연산, 및 이들의 유도체 ; 디옥틸프탈레이트(DOP), 디부틸프탈레이트(DBP), 아디프산 디옥틸, 아디프산 디이소노닐(DINA), 석신산 이소데실 등을 들 수 있다. 상기 가소제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 액상 고무가 바람직하다.

[0177] 상기 액상 고무의 중량 평균 분자량(Mw)은, 5,000 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게 10,000이며, 60,000만 이하가 바람직하고, 50,000만 이하가 보다 바람직하다. 상기 액상 고무의 Mw를 상기 범위로 조정함으로써, 유연성이 우수한 점착재를 형성할 수 있다. 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은 후술한다.

[0178] 상기 점착 조성물에 가소제를 배합하는 경우, 가소제의 함유량은, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 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 우수한 점착재를 형성할 수 있다.

[0179] (점착 조성물의 제조 방법)

[0180] 상기 점착 조성물은, 상기 공중합체 성분, 가교제, 및 필요에 따라서 이용되는 그 외 첨가제를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 상기 점착 조성물은, 공중합체 성분의 제조에 유래한 용제를 함유해도 되고, 추가로 적당한 용제가 첨가되어, 점착층을 형성하는데 적절한 점도가 되도록 희석된 용액이어도 된다.

[0181] 상기 용제로서는, 예를 들어, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화 수소 ; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화 수소 ; 염화 메틸렌, 염화 에틸렌 등의 할로겐화 탄화 수소 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 이소포론, 시클로헥사논 등의 케톤 ; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르 ; 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브계 용제 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르계 용제를 들 수 있다. 이들 용제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0182] 용제의 사용량은, 점착 조성물이 도공에 적절한 점도가 되도록 적절히 조절하면 되고, 특별히 제한은 없으나, 도공성의 관점에서, 예를 들어, 1질량%~90질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량%~80질량%, 더 바람직하게는 20질량%~70질량%이다.

[0183] (점착 조성물의 용도)

[0184] 상기 점착 조성물의 용도는, 반복하여 굽히고 펴서 사용할 수 있는 플렉시블 디스플레이, 플렉시블 디스플레이에 이용되는 점착층(점착재)의 형성에 바람직하게 사용된다.

[0185] 상기 반복하여 굽히고 펴서 사용할 수 있는 플렉시블 디스플레이로서는, 예를 들어, 접이식 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.

[0186] [플렉시블 디스플레이용 점착재]

[0187] 본 발명의 플렉시블 디스플레이용 점착재는, 상기 점착 조성물의 경화물이다. 상기 점착재는, 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착재로서 사용할 수 있다.

[0188] 상기 경화물의 겔 분율은, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 70질량% 초과이며, 특히 바람직하게는 75질량% 이상이며, 100질량% 이하이다. 겔 분율을 상기 범위로 함으로써 유연성 및 복원성이 우수한 점착재를 형성할 수 있다. 겔 분율은, 점착 조성물에 있어서의 가교제의 배합량, 가교 처리 온도, 가교 처리 시간 등에 의해 제어할 수 있다.

[0189] [플렉시블 디스플레이용 점착 시트]

[0190] 본 발명의 플렉시블 디스플레이용 점착 시트는, 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위해서 이용되는 점착층과, 상기 점착층의 적어도 한쪽의 면에 부착된 플렉시블 시트 부재를 갖는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트로서, 상기 점착층이, 상기 점착재로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0191] 상기 점착 시트의 구성으로서는, 점착층과, 이 점착층의 한쪽의 면에 부착된 제1 플렉시블 시트 부재를 갖는 양태 ; 점착층과, 상기 점착층의 한쪽의 면에 부착된 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른쪽의 면에 부착된 제2 플렉시블 시트 부재를 갖는 양태를 들 수 있다.

[0192] 도 1에 본 발명의 점착 시트의 일례를 나타냈다. 도 1의 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 접하고 있다.

[0193] (점착층)

[0194] 점착층은, 상기 점착재로 형성된다. 상기 점착층의 막두께는, 피착체와의 접착성을 충분히 확보하는 등의 관점에서, 2㎛ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5㎛ 이상, 더 바람직하게는 10㎛ 이상이다. 또, 점착층의 두께는, 점착층의 비어져 나옴 억제 등의 관점에서, 100㎛ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70㎛ 이하, 더 바람직하게는 50㎛ 이하이다.

[0195] (플렉시블 시트 부재)

[0196] 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 부착할 때까지 점착층을 보호하는 것이고, 점착층을 피착체에 부착하기 전에 점착층으로부터 박리 된다.

[0197] 일반적으로 「시트」란, JIS에 있어서의 정의상, 얇고, 일반적으로 그 두께가 길이와 폭에 비해서는 작은 평평한 제품을 말하고, 일반적으로 「필름」이란, 길이 및 폭에 비하여 두께가 매우 작고, 최대 두께가 임의로 한정되어 있는 얇고 평평한 제품으로, 통상, 롤의 형태로 공급되는 것을 말한다(일본 공업 규격 JIS K6900). 예를 들어, 두께에 관해서 말하면, 좁은 의미에서는 100㎛ 이상의 것을 시트라고 칭하고, 100㎛ 미만의 것을 필름이라고 칭하는 경우가 있다. 그러나, 시트와 필름의 경계는 확실하지 않고, 본 발명에 있어서 문언상 양자를 구별할 필요가 없으므로, 본 발명에 있어서는 「시트」라고 칭하는 경우에도 「필름」을 포함하는 것으로 하고, 「필름」이라고 칭하는 경우에도 「시트」를 포함하는 것으로 한다.

[0198] 상기 플렉시블 시트 부재로서는, 고분자 재료의 시트, 유리 시트 등을 들 수 있다. 플렉시블 시트 부재의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 취급성이 우수한 등의 관점에서, 2㎛~500㎛가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2㎛~200㎛이다.

[0199] 상기 고분자 재료로서는, 폴리이미드 수지 ; 폴리에틸렌텔레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지 등의 폴리에스테르 수지 ; 폴리카보네이트 수지 ; 폴리(메타)아크릴레이트 수지 ; 폴리스티렌 수지 ; 폴리아미드 수지 ; 폴리아크릴로니트릴 수지 ; 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리시클로올레핀 수지 등의 폴리올레핀 수지 ; 폴리페닐렌설파이드 수지 ; 폴리 염화 비닐 수지 ; 폴리 염화 비닐리덴 수지 ; 폴리비닐알코올 수지 등을 들 수 있다.

[0200] 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.

[0201] 상기 플렉시블 시트 부재는, 점착층과 접하는 면에 이형 처리가 실시된 박리 시트인 것이 바람직하다. 이형 처리에 사용되는 이형제로서는, 예를 들어, 실리콘계, 불소계, 알키드계, 불포화 폴리에스테르계, 폴리올레핀계, 왁스계 등의 이형제를 들 수 있다.

[0202] 상기 점착 시트는, 상기 점착층의 한쪽의 면에 부착된 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른쪽의 면에 부착된 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 부착되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 점착층을 2장의 박리 시트로 협지하는 경우, 한쪽의 박리 시트를 박리력이 큰 중박리형의 박리 시트로 하고, 다른쪽의 박리 시트를 박리력이 작은 경박리형의 박리 시트로 하는 것이 바람직하다.

[0203] (점착 시트의 제조)

[0204] 점착 시트는, 예를 들어, 상기 서술한 점착 조성물을, 플렉시블 시트 부재 상에 도공하고, 필요에 따라서 건조 가열 처리에 의해 경화시켜, 점착층을 형성함으로써 제조할 수 있다.

[0205] 점착 조성물의 도공에는, 예를 들어, 리버스 그라비어 코트법, 다이렉트 그라비어 코트법, 다이 코트법, 바 코트법, 와이어 바 코트법, 롤 코트법, 스핀 코트법, 딥 코트법, 스프레이 코트법, 나이프 코트법, 키스 코트법 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.

[0206] 건조 가열 공정은, 점착 조성물에 이용한 용제 등을 제거하여, 경화시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니나, 60℃~150℃의 온도에서 20초~300초 정도 행하는 것이 바람직하다. 특히, 가열 온도는, 100℃~130℃가 바람직하다.

[0207] 점착층의 한쪽의 면에 제1 플렉시블 시트 부재, 다른쪽의 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 부착하면 된다. 또한 추가로, 점착층은 필요에 따라서 양생해도 된다. 상기 양생의

조건으로서는, 예를 들어 60℃에서 3일간~7일간 정도를 들 수 있다.

[0208] [플렉시블 적층 부재]

[0209] 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 부재로서, 상기 점착층이, 상기 점착재로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 플렉시블 적층 부재의 점착층이 상기 점착재로 형성되어 있기 때문에, 플렉시블 적층 부재를 반복 굴곡한 경우에도, 굴곡 개소가 물결쳐 보이는 등의 외관 불량이 억제된다.

[0210] 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 있고, 이들 플렉시블 부재들을 합착하는 점착층(12)을 구비하고 있다.

[0211] 상기 플렉시블 적층 부재의 구성으로서는, 예를 들어, 제1 플렉시블 부재 및 제2 플렉시블 부재 둘 다 굴곡성 장치의 구성 부재인 구성 ; 제2 플렉시블 부재가 굴곡성 장치이며, 제1 플렉시블 부재가 상기 굴곡성 장치에 합착된 기능성 시트 부재인 구성을 들 수 있다. 상기 굴곡성 장치로서는, 예를 들어, 접이식 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 메쉬 필름, 쿠션 필름 등을 들 수 있다.

[0212] 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 들어, 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.

[0213] (플렉시블 적층 부재의 제조 방법)

[0214] 본 발명의 플렉시블 적층 부재의 제조 방법으로서는 특별히 한정되는 것이 아니며, 예를 들어, 이하의 (1) 내지 (4)의 방법을 들 수 있다.

[0215] (1) 점착 시트의 한쪽의 면에 부착된 박리 시트를 박리하여, 노출된 점착층을, 제1 플렉시블 부재에 부착한 후, 점착 시트의 다른쪽의 면에 부착된 박리 시트를 박리하여, 노출된 점착층과 제2 플렉시블 부재를 부착해, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.

[0216] (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 부착한다. 그리고, 박리 시트를 박리하여 노출된 점착층과 제2 플렉시블 부재를 부착해, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.

[0217] (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 부착해, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.

[0218] (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 부착한다. 그리고, 박리 시트를 박리하여 노출된 점착층과 제2 플렉시블 부재를 부착해, 플렉시블 적층 부재를 얻는 방법.

[0219] 또한, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 경우이더라도, 제1 플렉시블 부재와 제2 플렉시블 부재를 이용하는 순서를 바꾸어도 된다.

[0220] 점착층의 형성은, 점착 시트의 제조와 동일한 각종 코팅법이나 각종 인쇄법을 이용할 수 있고, 건조 및 경화 공정에 있어서도 동일하다. 또, 필요에 따라서 양생해도 된다. 또, 플렉시블 적층 부재의 제조시에 사용하는 박리 시트는, 점착 시트에 사용되는 박리 시트와 동일한 것을 이용하면 된다.

[0221] **실시예**

[0222] 이하, 본 발명에 대해서, 구체적인 실시예에 의거하여, 더 상세하게 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시예에 전혀 한정되는 것이 아니며, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적절히 변경하여 실시하는 것이 가능하다. 또한, 중합 조성물의 중합률, 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn), 점착층 두께, 그리고, 점착재의 평가는, 하기의 방법에 의해 평가했다.

[0223] 또한, 약어의 의미는 하기와 같다.

[0224] EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트

[0225] LA : 라우릴아크릴레이트

[0226] AA : 아크릴산

[0227] HBA : 4-히드록시부틸아크릴레이트

[0228] BTEE : 에틸=2-메틸-2-n-부틸텔라닐-프로피오네이트

[0229] AIBN : 아조비스이소부티로니트릴

[0230] AcOEt : 아세트산 에틸

[0231] (중합률)

[0232] 핵자기 공명(NMR) 측정 장치(브루커 · 바이오스핀사 제조, 형식 : AVANCE500(주파수 500MHz))를 이용하여, ^{1}H-NMR을 측정(용매 : $CDCl_3$, 내부 표준 : TMS)했다. 얻어진 NMR 스펙트럼에 대해서, 모노머 유래의 시그널과 폴리머 유래의 시그널의 적분비를 구하고, 모노머의 중합률을 산출했다.

[0233] (중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn))

[0234] 고속 액체 크로마토그래프(토소사 제조, 형식 HLC-8320GPC)를 이용하여, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 행했다. 칼럼은 TSKgel Super HZM-H(토소사 제조)를 2개, 이동상으로 테트라하이드로푸란 용액, 검출기에 시차 굴절계를 사용했다. 측정 조건은, 컬럼 온도를 40℃, 시료 농도를 0.5mg/mL, 시료 주입량을 10㎕, 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 작성했다.

[0235] GPC 소프트(토소사 제조, Ecosec Peak Separation(Version 1.04))를 이용하여, 측정된 크로마토그램의 유지 시간 6~11분에 대해 가우시안 근사에 의해 파형 분리를 행하여, 각 중합체 성분의 중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn), 함유율을 구했다. 파형 분리 파라미터는, Threshold : 0.5, SmoothWidth : 8, start 유지 시간 : 6, end 유지 시간 : 11로 설정했다.

[0236] (점착층 두께)

[0237] 두께 측정기(테스터 산업사 제조, 「TH-104」)를 이용하여, 점착 시트 전체의 총 두께를 측정하고, 이 총 두께로부터 박리 시트의 두께를 제함으로써, 점착층의 두께를 구했다.

[0238] (겔 분율)

[0239] 폭 50mm, 길이 120mm 잘라낸 철망(400메시)의 질량 W2를 측정했다. 점착 시트로부터 점착층(점착재) 80mg~120mg을 채취하고, 질량 W1을 측정했다. 점착재가 탈락하지 않도록 철망으로 감싸 시험편을 제작했다. 시험편을 유리병에 넣고, 아세트산 에틸을 40g 붓고 가볍게 흔든 후, 상온(25℃)에서 72시간 이상 정치했다. 정치 후, 시험편을 유리병으로부터 꺼내어 실온에서 12시간 이상 방치하고, 추가로 100℃의 진공 오븐에서 4시간 건조시켰다. 건조 후의 시험편을 실온까지 냉각하여 질량 W3을 측정하고, 이하의 식으로부터 겔 분율을 산출했다.

[0240] 겔 분율(질량%)=(W3-W2)/W1×100

[0241] (400% 변형시의 응력 완화 시간, 400% 변형 후의 복원율)

[0242] 점착 시트를 구성하는 점착층(점착재)을, 핸드 롤러를 이용하여 합착하여 적층해, 두께 600㎛의 적층체를 제작하고, 이것을 시험편으로 했다. 측정은, 점탄성 측정 장치(Anton Paar사 제조, MCR302)를 사용하여, 직경 8mm 패러렐 플레이트(240번의 사포에 의해서 접착면을 거칠게 한 것)로 샘플을 끼워, 25℃ 분위기 하에서 행했다.

[0243] 측정에서는, 축력 1N으로 시험편을 압축한 상태에서 10분간 정치한 후, 축력을 0.05N으로 변경하고, 즉시 전단 응력을 인가하여 변형 400%까지 일그러지게 했다. 계속해서, 변형 400%의 상태에서 10분간 유지하고, 전단 응력의 변화를 측정하여, 응력 완화 시간을 측정했다. 다음으로, 전단 응력을 해제(0kPa)하고 10분간 방치하여, 10분간 경과 후의 최종 변형을 측정하고, 복원율을 구했다.

[0244] 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 응력값을 초기 응력으로 했다.

[0245] 복원율은, 이하의 식에 의거하여, 산출했다.

[0246] 복원율(%)= {(400-최종 변형)/400} ×100

[0247] (20kPa 응력시의 변형, 20kPa 응력 인가 후의 복원율)

[0248] 점착 시트를 구성하는 점착층(점착재)을, 핸드 롤러를 이용하여 합착하여 적층해, 두께 600㎛의 적층체를 제작하고, 이것을 시험편으로 했다. 측정은, 점탄성 측정 장치(Anton Paar사 제조, MCR302)를 사용하여, 직경 8mm 패러렐 플레이트(240번의 사포에 의해서 접착면을 거칠게 한 것)로 샘플을 끼워, 25℃ 분위기 하에서 행했다.

[0249] 측정에서는, 축력 1N으로 시험편을 압축한 상태에서 10분간 정치한 후, 축력을 0.05N으로 변경하고, 전단 응력 20kPa를 인가하여 10분간 크리프 시험을 행해, 10분간 경과 후의 변형(20kPa 변형)을 측정했다. 다음으로, 전단 응력을 해제(0kPa)하고 10분간 방치해, 10분간 경과 후의 최종 변형을 측정하여, 복원율을 구했다. 또한, 너무 부드러워서 측정할 수 없었던 것은 「×」라고 평가했다.

[0250] 복원율은, 이하의 식에 의거하여, 산출했다.

[0251] 복원율(%)= {(20kPa 변형-최종 변형)/20kPa 변형} ×100

[0252] (반복 인장 시험)

[0253] 점착 시트를 구성하는 점착층(점착재)을, 핸드 롤러를 이용하여 합착하여 적층해, 두께 600㎛mm의 적층체를 제작했다. 적층체를 폭 10mm, 길이 70mm의 크기로 잘라내어 시험편을 제작했다.

[0254] 시험은, 정밀 만능 시험기(시마즈 제작소사 제조, AUTOGRAPH(등록상표) AGX)를 이용하여 행했다. 시험은, 23℃, 50%의 환경하, 그립구 간 거리 30mm, 인장 속도 30mm/min로 했다.

[0255] 시험에서는, 인장 응력이 0kPa인 상태로부터, 인장 응력이 50kPa가 될 때까지 신장시킨 후, 인장 응력이 0kPa가 될 때까지 수축시켰다. 이 신장 및 수축을 12회 반복하여, 파단의 유무를 확인했다. 파단이 없는 것을 「○」, 파단이 있는 것을 「×」라고 평가했다.

[0256] (점착력의 측정)

[0257] 점착 시트의 한쪽의 박리 시트를 점착층으로부터 박리하여, 점착층 면에 폴리에틸렌텔레프탈레이트(PET) 필름(토요보에스테르(등록 상표) 필름 E5100 : 토요보 제조, 두께 50㎛)의 코로나 처리면을 합착해, 폭 25mm, 길이 100mm의 크기로 잘라내어 기재 부착의 점착 시트를 제작했다. 이 기재 부착의 점착 시트에 대해서, 피착체로서, 폴리이미드 필름 또는 유리에 대한 점착력을, JIS Z 0237(2009) 방법에 준해 측정했다.

[0258] 구체적으로는, 박리 시트를 점착층으로부터 박리하여, 점착층면을 폴리이미드 필름(카프톤(등록상표) 100V : 토레듀퐁 제조, 두께 25㎛), 또는, 백판 유리(S9112, 마츠나미유리공업사 제조, 두께 1.0~1.2mm)에, 2kg의 롤러를 2회 왕복시켜 압착했다. 다음으로, 시마즈제작소 제조 정밀 만능 시험기 「AUTOGRAPH(등록상표) AGS-1kNX, 50N 로드셀」를 이용하여, 박리 속도 300mm/min, 박리 각도 180° 의 조건에서, 점착층의 점착력을 측정했다.

[0259] <중합 조성물의 제조>

[0260] (합성예 1 : 중합 조성물 X_a)

[0261] 아르곤 가스 도입관과 교반기를 구비한 플라스크에, EHA(340.2g), LA(240.0g), AA(18.0g), HBA(1.8g), AIBN(26.1mg), AcOEt(353.4g)를 주입하고, 아르곤 치환 후, BTEE(105.0mg)를 첨가하여, 60℃에서 24시간 반응시켜, 중합했다. 반응 종료 후, 반응 용액에 AcOEt를 첨가하여, 중합 조성물 X_a를 함유하는 용액을 얻었다. 용액의 고형분은, 26.2질량%였다.

[0262] (합성예 2 : 중합 조성물 X_b)

[0263] 합성예 1과 동일하게 하여, 중합 조성물 X_b를 함유하는 용액을 얻었다. 표 1에, 사용한 모노머, 유기 텔루륨 화합물, 아조계 중합 개시제, 용매, 반응 조건, 중합률을 기재했다.

[0264] (합성예 3 : 중합 조성물 Y_a)

[0265] 아르곤 가스 도입관과 교반기를 구비한 플라스크에, EHA(1,334.0g), LA(600.0g), AA(60.0g), HBA(6.0g), AcOEt(1,333.3g)를 주입하고, 아르곤 치환 후, 82℃까지 승온하고, AcOEt(45g)에 용해한 AIBN(875.8mg)을 2시간 걸쳐 적하한 후, 추가로 4시간 반응시켜, 중합했다. 반응 종료 후, 반응 용액에 AcOEt를 첨가하여, 중합 조성물 Y_a를 함유하는 용액을 얻었다. 용액의 고형분은, 39.5질량%였다.

[0266] (합성예 4 : 중합 조성물 Y_b)

[0267] 합성예 3과 동일하게 하여, 중합 조성물 Y_b를 함유하는 용액을 얻었다. 표 1에, 사용한 모노머, 아조계 중합 개시제, 용매, 반응 조건, 중합률을 기재했다.

[0268] 표 1에, 각 중합 조성물의 중합 조건 등을 기재했다. 또한, 중합 조성물 중의 각 구조 단위의 함유율, 중합 조성물 1g 중의 관능기량, 유리 전이 온도는, 중합 반응에 이용한 모노머의 주입 비율 및 중합률로부터 산출했다.

[0269] [표 1]

중합 조성물No.			중합 조성물 Xa	중합 조성물 Xb	중합 조성물 Ya	중합 조성물 Yb
중합 조건	비닐 모노머	종류	EHA	EHA	EHA	EHA
		사용량(g)	340.2	333.0	1334.0	285.0
		종류	LA	LA	LA	LA
		사용량(g)	240.0	240.0	600.0	200.0
		종류	AA	AA	AA	AA
		사용량(g)	18.0	18.0	60.0	15.0
		종류	HBA	HBA	HBA	-
		사용량(g)	1.8	9.0	6.0	-
	유기 텔루륨 화합물	종류	BTEE	BTEE	-	-
		사용량(mg)	105.0	81.8	-	-
	아조계 중합 개시제	종류	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN
		사용량(mg)	26.1	21.5	875.8	295.6
	용매	종류	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt
		사용량(g)	353.4	367.7	1378.3	409.4
	온도 (℃)		60	60	82	82
	반응 시간 (시간)		24	68	6	6
	중합률 (%)		86	94	97	97
중합 조성물 중의 산성기를 함유한다 구조 단위의 함유율(질량%)			3.0	3.0	3.0	3.0
중합 조성물1g 중의 산성기 (mmol/g)			0.42	0.42	0.42	0.42
중합 조성물 중의 OH기를 함유한다 구조 단위의 함유율(질량%)			0.3	1.5	0.3	0
중합 조성물1g 중의 OH기 (mmol/g)			0.02	0.10	0.02	0
중합 조성물의 Tg(℃)			-50	-50	-55	-50

[0270]

[0271] (중합 조성물 X_a, X_b 중의 중합체 성분)

[0272] 중합 조성물 X_a에 대해서, 겔 침투 크로마토그래피를 행하고, 파형 분리를 행한 결과, 중합체 성분 X_a1만이 확인되었다. 또, 중합 조성물 X_b에 대해서, 겔 침투 크로마토그래피를 행하고, 파형 분리를 행한 결과, 중합체 성분 X_b1만이 확인되었다. 표 2에, 중합체 성분 X_a1, X_b1의 물성을 기재했다.

[0273] [표 2]

		중합 조성물 Xa	중합 조성물 Xb
파형 분리로 확인된 중합체 성분		Xa1	Xb1
중합체 성분의 물성	중량 평균 분자량 (Mw) ($\times 10^4$)	157.5	251.6
	분자량 분포 (Mw/Mn)	1.62	2.02
	함유율 (질량%)	100.0	100.0
중합체 성분 중의 OH기의 유무		유	유
중합체 성분 중의 COOH기의 유무		유	유

[0274]

[0275] (중합 조성물 Y_a, Y_b 중의 중합체 성분)

[0276] 중합 조성물 Y_a에 대해서, 겔 침투 크로마토그래피를 행하고, 파형 분리를 행한 결과, 중합체 성분 Y_a1, Y_a2 및 Y_a3이 확인되었다. 중합 조성물 Y_b에 대해서, 겔 침투 크로마토그래피를 행하고, 파형 분리를 행한 결과, 중합체 성분 Y_b1, Y_b2 및 Y_b3이 확인되었다. 표 3에, 중합체 성분 Y_a1~Y_a3 및 Y_b1~Y_b3의 물성을 기재했다.

[0277] [표 3]

		중합 조성물 Ya			중합 조성물 Yb		
파형 분리로 확인된 중합체 성분		Ya1	Ya2	Ya3	Yb1	Yb2	Yb3
중합체 성분의 물성	중량 평균 분자량 (Mw) ($\times 10^4$)	207.9	84.9	69.9	40.2	16.6	10.8
	분자량 분포 (Mw/Mn)	1.24	1.65	8.71	1.22	1.69	6.25
	함유율 (질량%)	11.6	32.6	55.8	14.6	58.1	27.4
중합체 성분 중의 OH기의 유무		유	유	유	무	무	무
중합체 성분 중의 COOH기의 유무		유	유	유	유	유	유

[0278]

[0279] <점착 조성물의 제조>

[0280] (점착 조성물 No. 1)

[0281] 합성예 1에서 얻은 중합 조성물 X_a의 용액 381.7질량부(중합체 성분 100질량부)에 대해서, 가교제 A(DURANATE (등록상표) MHG-80B)를 0.154질량부, 아세트산 부틸을 첨가하고, 교반하여 고형분 20질량%의 점착 조성물 No. 1을 얻었다. 점착 조성물 No. 1은, 중합체 성분 X_a1, Y_a1, Y_a2 및 Y_a3이 갖는 제1 반응성기가 히드록시기이며, 가교제 A가 갖는 제2 반응성기가 이소시아네이트기이다.

[0282] (점착 조성물 No. 2~11)

[0283] 배합을 표 4, 5에 기재하도록 변경한 이외는, 점착 조성물 No. 1과 동일하게 하여, 점착 조성물 No. 2~11을 제작했다. 또한, 표 4, 5에 기재하는 가교제 A의 배합량은, 고형분 환산의 배합량이다. 고형분이란, 용매 이외의 성분이다. 점착 조성물 No. 2~8은, 중합체 성분 X_a1, Y_a1, Y_a2 및 Y_a3이 갖는 제1 반응성기가 히드록시기이며, 가교제 A가 갖는 제2 반응성기가 이소시아네이트기이다. 점착 조성물 No. 9~11은, 중합체 성분 X_b1, Y_b1, Y_b2 및 Y_b3이 갖는 제1 반응성기가 카르복시기이며, 가교제 B가 갖는 제2 반응성기가 에폭시기이다.

[0284] <점착 시트의 제작>

[0285] 제1 박리 시트(표면에 이형 처리를 실시한 PET 필름, CLEAN SEPA(등록상표) HY-US20 : 히가시야마필름 제조, 두께 75㎛)의 이형면에, 베이커식 어플리케이터를 이용하여 건조 후의 막두께가 50㎛가 되도록 점착 조성물을 도포한 후, 항온 건조기를 이용하여 60℃, 3분, 계속해서 150℃, 3분 건조를 행했다. 다음으로, 제1 박리 시트

상에 형성된 점착층에 제2 박리 시트(표면에 이형 처리를 실시한 PET 필름, CLEAN SEPA(등록상표) HY-S10 : 히가시야마 필름 제조, 두께 38㎛)의 이형면을 합착한 후, 60℃에서 3일간 에이징을 행하여, 2장의 박리 시트에 협지된 점착층을 제작했다. 각 점착 조성물로 형성된 점착층(점착재)의 평가 결과를 표 4에 기재했다.

[0286] [표 4]

점착 조성물 No.			1	2	3	4	5	6	7	8
배합 (고형분 질량부)	(메타) 아크릴계 공중합체 성분	중합 조성물Xa	100.0	87.5	75.0	50.0	25.0	15.0	-	-
		중합 조성물Ya	-	12.5	25.0	50.0	75.0	85.0	100.0	100.0
	가교제 A		0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.232
고형분 (질량%)			20	20	22	26	29	32	35	35
중합체 성분 (질량부)	Xa1 (Mw/Mn: 1.62、Mw(×10^4): 157.5、OH기를 갖는다)		100.0	87.5	75.0	50.0	25.0	15.0	-	-
	Ya1 (Mw/Mn: 1.24、Mw(×10^4): 207.9、OH기를 갖는다)		-	1.5	2.9	5.8	8.7	9.9	11.6	11.6
	Ya2 (Mw/Mn: 1.65、Mw(×10^4): 84.9、OH기를 갖는다)		-	4.1	8.2	16.3	24.5	27.7	32.6	32.6
	Ya3 (Mw/Mn: 8.71、Mw(×10^4): 69.9、OH기를 갖는다)		-	7.0	14.0	27.9	41.9	47.4	55.8	55.8
전 중합체 성분 중의 중합체 성분 (A)의 함유율 (질량%)			100.0	93.0	86.0	72.1	58.2	52.6	44.2	44.2
전 중합체 성분 중의 중합체 성분 (B)의 함유율 (질량%)			0.0	7.0	14.0	27.9	41.9	47.4	55.8	55.8
몰비 (공중합체의 OH기／가교제의 몰량)			18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	12.0
몰비 (공중합체의 OH기／가교제의 NCO기)			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0
점착재의 평가 결과	겔 분율 (질량%)		88	86	82	74	68	65	60	65
	변형 400%	복원율 (%)	83	85	81	78	77	75	86	88
		완화 시간 (s)	16	15	14	10	5	3	2	3
	응력 20kPa	복원율 (%)	88	88	87	-	-	-	-	85
		10분간 경과 후의 변형 (%)	258	341	349	×	×	×	×	718
	반복 신장 시험		○	○	○	○	○	○	×	×
	점착력 (N/25mm)	피착체 : 유리	5.7	6.7	7.4	7.5	8.9	10.4	9.5	8.4
		피착체 : PI 필름	6.1	6.4	7.6	8.6	10.9	12.4	15.7	12.9

[0287]

[0288] [표 5]

점착 조성물 No.			9	10	11
배합 (고형분 질량부)	(메타) 아크릴계 공중합체 성분	중합 조성물Xb	50.0	63.9	70.4
		중합 조성물Yb	50.0	36.1	29.6
	가교제 B		0.071	0.136	0.120
	가소제		0.0	27.8	40.9
고형분 (질량%)			22	20	20
중합체 성분 (질량부)	Xb1 (Mw/Mn: 2.02、Mw(×10^4): 251.6、COOH기를 갖는다)		50.0	63.9	70.4
	Yb1 (Mw/Mn: 1.22、Mw(×10^4): 40.2、COOH기를 갖는다)		7.3	5.3	4.4
	Yb2 (Mw/Mn: 1.69、Mw(×10^4): 16.6、COOH기를 갖는다)		29.0	21.0	17.2
	Yb3 (Mw/Mn: 6.25、Mw(×10^4): 10.8、COOH기를 갖는다)		13.7	9.8	8.0
전 중합체 성분 중의 중합체 성분 (A)의 함유율 (질량%)			86.3	90.2	92.0
전 중합체 성분 중의 중합체 성분 (B)의 함유율 (질량%)			13.7	9.8	8.0
몰비 (공중합체의 COOH기／가교제의 몰량)			240.0	125.2	141.9
몰비 (공중합체의 COOH기／가교제의 에폭시기)			60.0	31.3	35.5
점착재의 평가 결과	겔 분율 (질량%)		73	69	66
	변형 400%	복원율 (%)	91	93	93
		완화 시간 (s)	31	316	127
	응력 20kPa	복원율 (%)	94	88	85
		10분간 경과 후의 변형 (%)	346	309	381
	반복 신장 시험		○	○	○
	점착력 (N/25mm)	피착체 : 유리	6.6	6.6	5.3
		피착체 : PI 필름	8.8	7.6	8.4

[0289]

[0290] 가교제 A : DURANATE(등록상표) MHG-80B(아사히카세이 제조, 이소시아네이트계 가교제(헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 관능기수 6, 고형분 농도 80질량%, NCO량 15.1질량%))

[0291] 가교제 B : TETRAD(등록상표)-C(미츠비시가스화학 제조, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 관능기수 4, 고형분 농도 100질량%, 에폭시기량 ; 9.8mmol/g)

[0292] 가소제 : KURAPRENE(등록상표) LIR-410(액상 이소프렌계 고무, 중량 평균 분자량 30000)

[0293] 점착 조성물 No. 1은, 점착제 조성물이, (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하나, (B) (메타)아크릴계 공

중합체 성분을 함유하지 않는 경우이다. 이 점착 조성물 No. 1로 형성된 점착재는, 전단 응력 20kPa를 인가했을 때의 변형량이 작고, 유연성이 뒤떨어져 있었다. 또, 유리에 대한 점착력도 낮았다.

[0294] 점착 조성물 No. 2 및 3은, 점착제 조성물이, (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분 및 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하고, 전 중합체의 성분 중의 (A) (메타)아크릴 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%의 경우이다. 이들 점착 조성물 No. 2 및 3으로 형성된 점착재는, 변형 400%까지 일그러지게 한 후의 복원율, 전단 응력 20kPa를 인가했을 때의 변형량, 및, 반복 신장 시험 모두 양호했다. 또, 유리 및 PI필름 중 어느 것에 대해서도 점착력이 양호했다.

[0295] 점착 조성물 No. 4~8은, 점착제 조성물이, (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분 및 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하나, 전 중합체 성분 중의 (A) (메타)아크릴 공중합체 성분의 함유율이 75질량% 미만의 경우이다. 이들 중에서 점착 조성물 No. 4~6으로 형성된 점착재는, 변형 400%까지 일그러지게 한 후의 복원율이 뒤떨어져 있었다. 또, 점착 조성물 No. 7 및 8로 형성된 점착재는, 반복 신장 시험에 있어서, 파단을 일으켰다.

[0296] 점착 조성물 No. 9~11은, 점착제 조성물이, (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분 및 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하고, 전 중합체 성분 중의 (A) (메타)아크릴 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%인 경우이다. 이들 점착 조성물 No. 9~11로 형성된 점착재는, 변형 400%까지 일그러지게 한 후의 복원율, 전단 응력 20kPa를 인가했을 때의 변형량, 및, 반복 신장 시험 모두 양호했다. 또, 유리 및 PI필름 중 어느 것에 대해서도 점착력이 양호했다.

[0297] 본 발명은, 이하의 양태를 포함한다.

[0298] (양태 1)

[0299] 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물로서, 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분과, 가교제를 함유하고, 상기 (메타)아크릴계 공중합체 성분으로서 적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하며, 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 이하이며, 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 초과이며, 상기 가교제가, 상기 제1 반응성기와 반응하는 제2 반응성기를 갖고, 상기 복수의 (메타)아크릴계 공중합체 성분 중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%인 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0300] (양태 2)

[0301] 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분 및 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 중량 평균 분자량이, 10만~300만인 양태 1에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0302] (양태 3)

[0303] 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 중량 평균 분자량이, 10만 이상인 양태 1 또는 2에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0304] (양태 4)

[0305] 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 중량 평균 분자량이, 80만 이하인 양태 1~3 중 어느 한 양태에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0306] (양태 5)

[0307] 상기 가교제가, 이소시아네이트계 가교제 및/또는 에폭시계 가교제인 양태 1~4 중 어느 한 양태에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0308] (양태 6)

[0309] 상기 이소시아네이트계 가교제가, 지방족 디이소시아네이트 화합물, 지방족 디이소시아네이트 화합물과 지방족 디올 화합물의 부가물, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 뷰렛체, 및, 지방족 디이소시아네이트 화합물의 이소시아누레이트체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 양태 5에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0310] (양태 7)

[0311] 상기 에폭시계 가교제가, 지방족 에폭시 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 방향족 에폭시 화합물, 및, 복소환식 에폭시 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 양태 5에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0312] (양태 8)

[0313] 상기 제1 반응성기가, 히드록시기 및/또는 카르복시기인 양태 1~7 중 어느 한 양태에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물.

[0314] (양태 9)

[0315] 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위한 플렉시블 디스플레이용 점착재로서, 상기 점착재가, 양태 1~8 중 어느 한 양태에 기재된 점착 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착재.

[0316] (양태 10)

[0317] 상기 경화물의 겔 분율이 50질량% 이상인 양태 9에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착재.

[0318] (양태 11)

[0319] 플렉시블 디스플레이를 구성하는 하나의 플렉시블 부재와 다른 플렉시블 부재를 합착하기 위해서 이용되는 점착층과, 상기 점착층의 적어도 한쪽의 면에 부착된 플렉시블 시트 부재를 갖는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트로서, 상기 점착층이, 양태 9 또는 10에 기재된 점착재로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.

[0320] (양태 12)

[0321] 상기 점착 시트가, 상기 점착층의 한쪽의 면에 부착된 제1 플렉시블 시트 부재와, 상기 점착층의 다른쪽의 면에 부착된 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 부착되어 있는 양태 11에 기재된 플렉시블 디스플레이용 점착 시트.

[0322] (양태 13)

[0323] 제1 플렉시블 부재와 제2 플렉시블 부재와, 상기 제1 플렉시블 부재와 상기 제2 플렉시블 부재를 서로 합착하는 점착층을 구비한 플렉시블 적층 부재로서, 상기 점착층이, 양태 9 또는 10에 기재된 점착재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 적층 부재.

[0324] (양태 14)

[0325] 상기 제1 플렉시블 부재 및 상기 제2 플렉시블 부재 중 적어도 한쪽이 표시 소자인 양태 13에 기재된 플렉시블 적층 부재.

[0326] (양태 15)

[0327] 양태 13 또는 14에 기재된 플렉시블 적층 부재를 구비하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 디스플레이.

[0328] (양태 16)

[0329] 플렉시블 디스플레이용 점착 조성물에 사용되는 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물로서, 적어도 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분과 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분을 함유하고, 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 이하이며, 상기 (B) (메타)아크릴계 공중합체 성분은, 제1 반응성기를 갖고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.0 초과이며, 상기 제1 반응성기가, 히드록시기 및/또는 카르복시기이고, 상기 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물중의 상기 (A) (메타)아크릴계 공중합체 성분의 함유율이 75질량%~99질량%인 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴계 공중합체 혼합물.

부호의 설명

[0330] 10 : 점착 시트

12 : 점착층

14 : 제1 플렉시블 시트 부재

16 : 제2 플렉시블 시트 부재

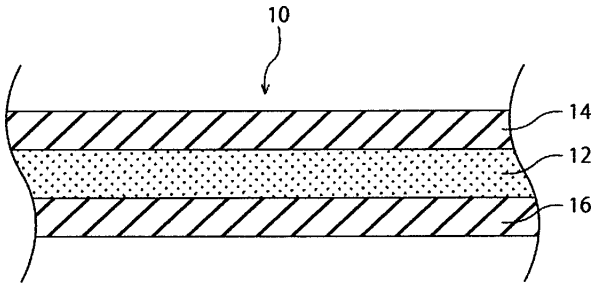
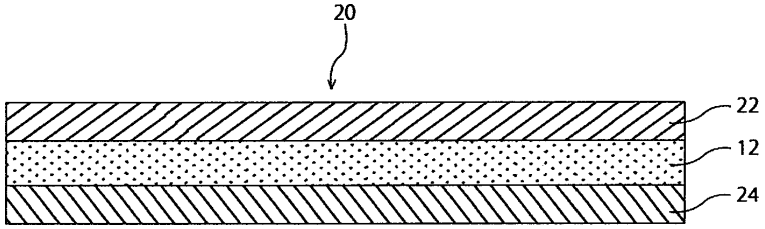
20 : 플렉시블 적층 부재

22 : 제1 플렉시블 부재

24 : 제2 플렉시블 부재

도면

도면1



도면2