



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월11일
(11) 등록번호 10-2646461
(24) 등록일자 2024년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/08 (2006.01) C08F 297/02 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 133/10 (2006.01) C09J 153/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 133/08 (2013.01)
C08F 297/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7028278(분할)
(22) 출원일자(국제) 2016년01월21일
심사청구일자 2022년08월16일
(85) 번역문제출일자 2022년08월16일
(65) 공개번호 10-2022-0119186
(43) 공개일자 2022년08월26일
(62) 원출원 특허 10-2017-7020896
원출원일자(국제) 2016년01월21일
심사청구일자 2020년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/051641
(87) 국제공개번호 WO 2016/121607
국제공개일자 2016년08월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-013141 2015년01월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090096479 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621
(72) 발명자
나카다 가나요
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치
주식회사 쿠라레 나이
모리시타 요시히로
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치
주식회사 쿠라레 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 **아크릴계 블록 공중합체 및 점접착제 조성물**

(57) 요약

[과제] 점접착제 조성물에 사용했을 때에 우수한 접착력, 응집력, 유지력,택 및 핫멜트 도공성을 나타낼 수 있는 아크릴계 블록 공중합체, 그 블록 공중합체를 함유하는 점접착제 조성물을 제공하는 것.

[해결 수단] 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 2 개의 중합체 블록 (A) 와, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (B) 를 가지며, (A)-(B)-(A) 블록 구조를 가지며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 30,000 ~ 100,000 이며, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도가 100,000 mPa · s 이하인 아크릴계 블록 공중합체 (I).

(52) CPC특허분류

C08L 53/00 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 133/10 (2013.01)

C09J 153/00 (2013.01)

C09J 2301/304 (2020.08)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110084437 A

JP2005307063 A

US20060036030 A1

US20090239433 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

메타크릴산에스테르 단위를 포함하는 중합체 블록 (A) 와, 아크릴산에스테르 단위를 포함하는 중합체 블록 (B) 를 가지며, (A)-(B)-(A) 블록 구조를 가지며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 30,000 ~ 100,000 이며, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 중의, 중합체 블록 (B) 의 전체 함유량이 88 질량% 이상이며, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도가 5,000 mPa·s 이상 100,000 mPa·s 이하인 아크릴계 블록 공중합체 (I).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (A) 의 전체 함유량이 12 질량% 이하이며, 분자량 분포 (Mw/Mn) 가 1.0 ~ 1.5 인, 아크릴계 블록 공중합체 (I).

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 를 구성하는 아크릴산에스테르가, 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ (식 중, R^1 은 탄소수 1 ~ 10 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 아크릴산에스테르인, 아크릴계 블록 공중합체 (I).

청구항 4

제 1 항에 있어서,

아크릴계 블록 공중합체가 트리 블록 공중합체인, 아크릴계 블록 공중합체 (I).

청구항 5

제 1 항에 있어서,

아크릴계 블록 공중합체가, 상기 중합체 블록 (A) 로서, 중량 평균 분자량이 상이한 중합체 블록 (A1) 및 중합체 블록 (A2) 를 적어도 갖는, 아크릴계 블록 공중합체 (I).

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (A1) 및 중합체 블록 (A2) 중, 적어도 1 개의 중량 평균 분자량이 300 이상 3,000 미만인, 아크릴계 블록 공중합체 (I).

청구항 7

(i) 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 아크릴계 블록 공중합체 (I) ; 및

(ii) 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (C) 와, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (D) 를 가지며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 50,000 ~ 300,000 이며, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도가 100,000 mPa·s 를 초과하는 것인 아크릴계 블록 공중합체 (II) ;

를 함유하는 점접착제 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

아크릴계 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 를 1 ~ 500 질량부 포함하여 이루어지는, 점접착제 조성물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

아크릴계 블록 공중합체 (II) 중의 중합체 블록 (D) 를 구성하는 아크릴산에스테르와, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 중의 중합체 블록 (B) 를 구성하는 아크릴산에스테르가 동일한, 점접착제 조성물.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

추가로 점착 부여 수지를 포함하여 이루어지는, 점접착제 조성물.

청구항 11

제 7 항에 기재된 점접착제 조성물로 이루어지는 핫멜트 점접착제.

청구항 12

제 7 항에 기재된 점접착제 조성물로 이루어지는 점접착제층을 갖는, 점접착 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 구조를 갖는 아크릴계 블록 공중합체, 및 그 아크릴계 블록 공중합체를 함유하는 점접착제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴계 점착제 (또한, 「점착제」란 「감압 점착제 (pressure-sensitive adhesive)」를 의미한다)는, 고무계 점착제에 비해, 그 구조에서 유래하는 우수한 내열성 및 내후성의 특징을 살려, 점착 테이프, 점착 시트 등의 점착제에 최근 널리 사용되고 있다. 일반적으로 아크릴계 점착제는, 그 형태에 기초하여, 주로 용액형 점착제, 에멀션형 점착제, 및, 핫멜트형 점착제로 분류된다. 이 중, 용액형 점착제는, 유기 용제에 용해하여 이루어지는 점착제로서, 기재에 도포하여 유기 용제를 증발시킴으로써 기재 위에 점착제층을 형성하기 때문에, 사용되는 유기 용제의 환경에 대한 영향이 문제로 되고 있다. 또, 에멀션형 점착제는, 점착제를 에멀션 상태로 기재에 도포하여 물을 증발시킴으로써 기재 위에 점착제층을 형성하기 때문에, 배수 처리나 건조 에너지가 큰 것이 문제가 되고 있다. 한편, 핫멜트형 점착제는, 점착제를 열 용융 상태로 기재에 도포하여 기재 위에 점착제층을 형성하기 때문에, 환경 부하가 작고, 안전성이 우수한 특징을 가지며, 또, 용액형 점착제나 에멀션형 점착제에 비해, 유기 용제나 물의 건조 공정을 필요로 하지 않기 때문에, 점착제의 생산성이 높은 데다가, 에너지 절약, 자원 절약의 관점에서도 많은 이점을 갖는다.

[0003] 최근, 점착제의 성능에 대한 요구 레벨이 더욱 더 고도화되는 가운데, 응집력, 점착력 등의 점착 성능과 핫멜트 도공성의 양방을 겸비한 아크릴계의 핫멜트형 점착제의 제공이 강하게 요망되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1, 2 에서는 아크릴계 블록 공중합체를 사용한 핫멜트 점착제가 검토되고 있지만, 점착제로서 점도가 낮은 것에 대해서는 알려지지 않았다.

[0004] 또, 상온에서 고체상인 아크릴계 블록 공중합체만을 중합체 성분으로 포함하는 점착제를 사용한 경우, 핫멜트 도공성이 반드시 충분하지는 않다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2002-533556
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-204231

(특허문헌 0003) 일본 공고특허공보 평7-025859호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평11-335432호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평6-093060호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 마크로모레쿠라 케미컬 피직스 (Macromol. Chem. Phys.) 201 권, 1108 ~ 1114 페이지 (2000 년)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 본 발명의 목적은, 점접착제 조성물에 사용했을 때에 우수한 접착력, 응집력, 유지력, 텍 및 핫멜트 도공성을 나타낼 수 있는 아크릴계 블록 공중합체를 제공하는 것이다. 또, 그 블록 공중합체를 함유하는 점접착제 조성물, 그리고 그 점접착제 조성물로 이루어지는 핫멜트 점접착제 및 그 점접착제 조성물을 사용한 점접착 제품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 특정 구조를 갖는 아크릴계 블록 공중합체를 사용함으로써, 접착력, 응집력, 유지력이 높고, 특히 텍과 핫멜트 도공성이 우수한 점접착제 조성물이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0009] 본 발명에 의하면, 상기 목적은,

[0010] [1] 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 2 개의 중합체 블록 (A) 와, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (B) 를 가지며, (A)-(B)-(A) 블록 구조를 가지며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 30,000 ~ 100,000 이며, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도가 100,000 mPa·s 이하인 아크릴계 블록 공중합체 (I),

[0011] [2] 상기 중합체 블록 (A) 의 전체 함유량이 15 질량% 이하이며, 분자량 분포 (Mw/Mn) 가 1.0 ~ 1.5 인, 상기 [1] 의 아크릴계 블록 공중합체 (I),

[0012] [3] 상기 중합체 블록 (B) 를 구성하는 아크릴산에스테르가, 일반식 $CH_2=CH-COOR^1$ (식 중, R^1 은 탄소수 1 ~ 10 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 아크릴산에스테르인, 상기 [1] 또는 [2] 의 아크릴계 블록 공중합체 (I),

[0013] [4] 아크릴계 블록 공중합체가 트리 블록 공중합체인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항의 아크릴계 블록 공중합체 (I),

[0014] [5] 아크릴계 블록 공중합체가, 상기 중합체 블록 (A) 로서, 중량 평균 분자량이 상이한 중합체 블록 (A1) 및 중합체 블록 (A2) 를 적어도 갖는, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 한 항의 아크릴계 블록 공중합체 (I),

[0015] [6] 상기 중합체 블록 (A1) 및 중합체 블록 (A2) 중, 적어도 1 개의 중량 평균 분자량이 300 이상 3,000 미만인, 상기 [5] 의 아크릴계 블록 공중합체 (I),

[0016] [7] (i) 상기 [1] ~ [6] 중 어느 한 항의 아크릴계 블록 공중합체 (I) ; 및 (ii) 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (C) 와, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (D) 를 가지며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 50,000 ~ 300,000 이며, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도가 100,000 mPa·s 를 초과하는 것인 아크릴계 블록 공중합체 (II) ; 를 함유하는 점접착제 조성물,

[0017] [8] 아크릴계 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 를 1 ~ 500 질량부 포함하여 이루어지는, 상기 [7] 의 점접착제 조성물,

[0018] [9] 아크릴계 블록 공중합체 (II) 중의 중합체 블록 (D) 를 구성하는 아크릴산에스테르와, 아크릴계 블록 공중

합체 (I) 중의 중합체 블록 (B) 를 구성하는 아크릴산에스테르가 동일한, 상기 [7] 또는 [8] 의 점접착제 조성물,

- [0019] [10] 추가로 점착 부여 수지를 포함하여 이루어지는, 상기 [7] ~ [9] 중 어느 한 항의 점접착제 조성물,
- [0020] [11] 상기 [7] ~ [10] 중 어느 한 항의 점접착제 조성물로 이루어지는 핫멜트 점접착제,
- [0021] [12] 상기 [7] ~ [10] 중 어느 한 항의 점접착제 조성물로 이루어지는 점접착제층을 갖는, 점접착 제품,
- [0022] 을 제공함으로써 달성된다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 점접착제 조성물에 사용했을 때에 우수한 접착력, 응집력, 유지력, 택 및 핫멜트 도공성을 나타낼 수 있는 아크릴계 블록 공중합체를 제공할 수 있다. 또, 그 블록 공중합체를 함유하는, 상기 각 특성이 우수한 점접착제 조성물, 그리고 그 점접착제 조성물로 이루어지는 핫멜트 점접착제 및 그 점접착제 조성물을 사용한 점접착 제품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴산에스테르」 는 「메타크릴산에스테르」 와 「아크릴산에스테르」 의 총칭이며, 또 「(메트)아크릴」 은 「메타크릴」 과 「아크릴」 의 총칭이다.

- [0025] (아크릴계 블록 공중합체 (I))

- [0026] 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 2 개의 중합체 블록 (A) 와, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (B) 를 가지며, (A)-(B)-(A) 블록 구조를 가지며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 30,000 ~ 100,000 이며, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도가 100,000 mPa·s 이하이다.

- [0027] (중합체 블록 (A))

- [0028] 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A) 를 적어도 2 개 갖는다.

- [0029] 상기 중합체 블록 (A) 의 구성 단위가 되는 메타크릴산에스테르로서는, 예를 들어, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산sec-부틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산n-헥실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산n-옥틸, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산트리데실, 메타크릴산스테아릴, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질 등의 관능기를 갖지 않는 메타크릴산에스테르 ; 메타크릴산메톡시에틸, 메타크릴산에톡시에틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸, 메타크릴산2-하이드록시에틸, 메타크릴산2-아미노에틸, 메타크릴산글리시딜, 메타크릴산테트라하이드로푸르푸릴 등의 관능기를 갖는 메타크릴산에스테르 등을 들 수 있다.

- [0030] 이들 중에서도, 얻어지는 중합체의 내열성, 내구성을 향상시키는 관점에서, 관능기를 갖지 않는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산페닐이 보다 바람직하고, 중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 의 상분리가 보다 명료하게 되어, 응집력이 높아지는 점에서 메타크릴산메틸이 더욱 바람직하다. 중합체 블록 (A) 는, 이들 메타크릴산에스테르의 1 종으로 구성되어 있어도, 2 종 이상으로 구성되어 있어도 된다. 또, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 중합체 블록 (A) 를 적어도 2 개 갖지만, 그 경우, 이들 중합체 블록 (A) 를 구성하는 메타크릴산에스테르는, 동일하거나 상이해도 된다. 또, 중합체 블록 (A) 중에 포함되는 메타크릴산에스테르 단위의 비율은, 중합체 블록 (A) 중, 60 질량% 이상이 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95 질량% 이상이 보다 더 바람직하다.

- [0031] 중합체 블록 (A) 1 개당 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 특별히 한정되지 않지만, 300 이상 10,000 이하의 범위에 있는 것이 바람직하고, 500 이상 7,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 중합체 블록 (A) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 이 이 범위보다 작은 경우에는, 얻어지는 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 응집력이 부족한 경우가 있다. 또, 이 범위보다 큰 경우에는, 얻어지는 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 용융 점도가 높아져, 점접착제 조성물을 제조할 때의 생산성이 열등한 경우가 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 중량 평균 분자량

(Mw) 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.

[0032] 또한, 복수 있는 중합체 블록 (A) 에 포함되는 메타크릴산에스테르 단위의 입체 규칙성은, 서로 동일하거나 상이해도 된다.

[0033] 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A) 를 3 개 이상 가지고 있어도 되지만, 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A) 를 2 개 갖는 것이 응집력과 핫멜트 도공성의 밸런스의 점에서 보다 바람직하다.

[0034] 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 에서는, 중합체 블록 (A) 의 전체 함유량은 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 12 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 중합체 블록 (A) 의 전체 함유량은 2 질량% 이상인 것이 바람직하고, 4 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 중합체 블록 (A) 의 전체 함유량이 상기 범위 내이면, 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 을 점접착제 조성물에 사용했을 때에, 우수한 응집력을 발현하고,택과 핫멜트 도공성이 보다 향상된다. 또, 그 점접착제 조성물은, 내열 점착성, 유지력이 보다 우수한 경향이 있다. 또한, 「중합체 블록 (A) 의 전체 함유량」 이란, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 에 포함되는 2 개 이상의 중합체 블록 (A) 의 함유량의 전체량 (총량) 을 의미한다.

[0035] (중합체 블록 (B))

[0036] 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 중합체 블록 (B) 를 적어도 1 개 갖는다.

[0037] 상기 중합체 블록 (B) 의 구성 단위인 아크릴산에스테르로서는, 예를 들어, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산sec-부틸, 아크릴산tert-부틸, 아크릴산아밀, 아크릴산이소아밀, 아크릴산n-헥실, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸, 아크릴산이소옥틸, 아크릴산데실, 아크릴산이소보르닐, 아크릴산라우릴, 아크릴산옥타데실, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질 등의, 관능기를 갖지 않는 아크릴산에스테르 ; 아크릴산메톡시에틸, 아크릴산에톡시에틸, 아크릴산2-하이드록시에틸, 아크릴산2-아미노에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴산테트라하이드로푸르푸릴, 아크릴산디에틸아미노에틸, 아크릴산페녹시에틸 등의, 관능기를 갖는 아크릴산에스테르 등을 들 수 있다.

[0038] 그 중에서도, 점접착제 조성물로 했을 때의 투명성 및 유연성의 관점에서, 일반식 $CH_2=CH-COOR^1$ (식 중, R^1 은 탄소수 1 ~ 10 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 아크릴산에스테르가 보다 바람직하고, 중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 의 상분리가 명료하게 되어 점접착제 조성물이 높은 응집력을 발현하는 점에서, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산sec-부틸, 아크릴산tert-부틸, 아크릴산아밀, 아크릴산이소아밀, 아크릴산n-헥실, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸, 아크릴산이소옥틸, 아크릴산데실, 아크릴산이소보르닐, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질 등의, 관능기를 갖지 않는 아크릴산에스테르가 보다 더 바람직하다. 또한, 점접착제 조성물이 상온에서 적당한 점착성을 가지며, 또한, 넓은 온도 범위 및 넓은 박리 속도 조건하에서 안정적인 점착력을 발현하는 점에서, 아크릴산메틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸 및 아크릴산이소옥틸에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다.

[0039] 중합체 블록 (B) 는, 이들 아크릴산에스테르의 1 종으로 구성되어 있어도, 2 종 이상으로 구성되어 있어도 된다. 또, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 이, 중합체 블록 (B) 를 2 개 이상 갖는 경우, 그들의 중합체 블록 (B) 를 구성하는 아크릴산에스테르는, 동일하거나 상이해도 된다. 또, 중합체 블록 (B) 중에 포함되는 아크릴산에스테르 단위의 비율은, 60 질량% 이상이 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95 질량% 이상이 보다 더 바람직하다.

[0040] 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 에서는, 중합체 블록 (B) 의 전체 함유량은 85 질량% 이상인 것이 바람직하고, 88 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 중합체 블록 (B) 의 전체 함유량은 98 질량% 이하인 것이 바람직하고, 96 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 중합체 블록 (B) 의 전체 함유량이 상기 범위 내이면, 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 을 점접착제 조성물에 사용했을 때에, 우수한 응집력을 발현하여,택과 핫멜트 도공성이 보다 향상된다.

[0041] 상기 중합체 블록 (B) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는 -100 ~ 30 ℃ 인 것이 바람직하고, -80 ~ 10 ℃ 인 것이 보다 바람직하고, -70 ~ 0 ℃ 인 것이 더욱 바람직하다. 유리 전이 온도가 이 범위에 있으면, 점접착제 조성물에 사용했을 때에 우수한택 및 점착력을 가질 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 유리 전이 온도는,

DSC 측정으로 얻어진 곡선의 외삽 개시 온도이다.

- [0042] 상기 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 서로의 모노머 성분이 함유되어 있어도 된다. 예를 들어, 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 의 경계에서 테이퍼드 구조를 가지고 있어도 된다. 또, 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 는 서로의 모노머 성분을 함유하지 않는 것 이어도 된다.
- [0043] 또, 상기 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 는, 필요에 따라 다른 단량체를 함유해도 된다. 이러한 다른 단량체로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 무수 말레산, 푸마르산 등의 카르복실기를 갖는 비닐계 단량체 ; (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴, 아세트산비닐, 염화비닐, 염화비닐리텐 등의 관능기를 갖는 비닐계 단량체 ; 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌 등의 방향족 비닐계 단량체 ; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔계 단량체 ; 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 옥텐 등의 올레핀계 단량체 ; ϵ -카프로락톤, 발레로락톤 등의 락톤계 단량체 등을 들 수 있다. 각 중합체 블록이 이들 다른 단량체를 함유하는 경우, 그 함유량은, 각 중합체 블록을 구성하는 단량체의 전체 질량에 대해, 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 5 질량% 이하이다.
- [0044] 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 중합체 블록 (A) 를 「(A)」, 중합체 블록 (B) 를 「(B)」 라고 했을 때에, 상기 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B), 중합체 블록 (A) 의 순서로 결합한, (A)-(B)-(A) 블록 구조를 갖는다. 아크릴계 블록 공중합체 (I) 이 이 블록 구조를 분자 사슬 중의 적어도 일부에 가짐으로써, 접착력, 유지력이 우수한 점접착제 조성물이 얻어진다. 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, (A)-(B)-(A) 블록 구조를 갖는 한은, 그 결합 형식은 한정되지 않고, 직사슬형, 분기형, 방사형 또는 그들 2 개 이상이 조합된 결합 형식 중 어느 것이어도 된다. 그 중에서도, 중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 의 결합 형식은 직사슬형인 것이 바람직하고, 그 예로서는, (A)-(B)-(A) 로 나타내는 트리 블록 공중합체, (A)-(B)-(A)-(B) 로 나타내는 테트라 블록 공중합체, (A)-(B)-(A)-(B)-(A) 로 나타내는 펜타 블록 공중합체 등을 들 수 있다. 또한, 식 중의 복수의 (A), (B) 는 동일 구조의 중합체 블록이어도 되고, 상이한 구조의 중합체 블록이어도 된다. 여기서, 「상이한 구조」란, 중합체 블록을 구성하는 모노머 단위, 분자량, 분자량 분포, 입체 규칙성, 및 복수의 모노머 단위를 갖는 경우에는 각 모노머 단위의 비율 및 공중합의 형태 (랜덤, 그라디언트, 블록) 중 적어도 1 개가 상이한 구조를 의미한다. 그 중에서도, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 로서는, (A)-(B)-(A) 로 나타내는 트리 블록 공중합체가, 점접착제 조성물로 했을 때에 응집력 및 유지력이 우수한 관점에서 보다 바람직하다.
- [0045] 또, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 상기 중합체 블록 (A) 로서, 중량 평균 분자량이 상이한 중합체 블록 (A1) 및 중합체 블록 (A2) 를 적어도 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 중합체 블록 (A1) 및 중합체 블록 (A2) 중 적어도 1 개의 중량 평균 분자량이 300 이상 3,000 미만인 것이 바람직하고, 500 이상 2,000 미만인 것이 보다 바람직하다. 중합체 블록 (A1) 및 (A2) 중 적어도 1 개의 중량 평균 분자량이 상기 범위 내이면, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 점도가 적절한 범위가 되고, 핫멜트 점접착제에 사용했을 때에 핫멜트 도공성이 보다 향상된다. 또, 그 블록 공중합체를 포함하는 점접착제 조성물은,택이 우수하고, 내열 접착성, 유지력이 보다 우수한 경향이 있다.
- [0046] 또, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 이 트리 블록 공중합체인 경우, 포함되는 중합체 블록 (A) 2 개가, 중량 평균 분자량이 서로 상이한 중합체 블록 (A1) 및 중합체 블록 (A2) 인 (A1)-(B)-(A2) 트리 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 또, 이 경우에 있어서 중합체 블록 (A1) 의 중량 평균 분자량은, 중합체 블록 (A2) 의 중량 평균 분자량보다 큰 것이 바람직하다. 즉, 중합체 블록 (A1) 의 중량 평균 분자량은 점도, 응집력 및 제조 시의 취급성의 관점에서 3,000 이상 10,000 이하의 범위인 것이 바람직하고, 3,000 이상 7,000 이하의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또, 중합체 블록 (A2) 의 중량 평균 분자량이 300 이상 3,000 미만인 것이 바람직하고, 500 이상 2,000 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 상기 중합체 블록 (A1) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는 60 ~ 140 °C 인 것이 바람직하고, 70 ~ 130 °C 인 것이 보다 바람직하고, 80 ~ 130 °C 인 것이 더욱 바람직하다. 유리 전이 온도가 이 범위에 있으면, 점접착제의 통상적인 사용 온도에 있어서 이 중합체 블록 (A1) 은 물리적인 의사 가교점으로서 작용하여 응집력이 발현하게 되어, 점접착제 조성물에 사용했을 때에, 접착 특성, 내구성, 내열성 등이 우수하다.
- [0048] 또, 상기 중합체 블록 (A2) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는 0 ~ 100 °C 인 것이 바람직하고, 5 ~ 80 °C 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 50 °C 인 것이 더욱 바람직하다.

- [0049] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 30,000 ~ 100,000 이다. 응집력 및 제조 시의 취급성의 점에서는, 35,000 ~ 90,000 인 것이 바람직하고, 40,000 ~ 80,000 인 것이 보다 바람직하다. 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 중량 평균 분자량이 30,000 미만이면 응집력이 열등한 점에서 바람직하지 않다. 또, 중량 평균 분자량이 100,000 을 초과하면 제조 시의 취급성이 열등한 점에서 바람직하지 않다.
- [0050] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 분자량 분포 (Mw/Mn) 는 1.0 ~ 1.5 인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 1.4 인 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도는 100,000 mPa·s 이하이다. 상기 용융 점도는, 1,000 mPa·s 이상 100,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 5,000 mPa·s 이상 100,000 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 용융 점도를 가짐으로써, 상온 (약 25 °C) 에서 고체상은 아니고 유동성을 갖는 성상이 되어, 점접착제 조성물에 첨가했을 경우에 우수한 작업성을 갖는 아크릴계 블록 공중합체가 된다. 또, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 용융 점도가 상기 범위이면, 그것을 포함하는 점접착제 조성물을 용액 도공하여 사용하는 경우에 고형분 농도를 올릴 수 있어 하이솔리드화가 가능하다.
- [0052] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서, 필요에 따라, 분자 측사슬 중 또는 분자 주사슬 말단에 수산기, 카르복실기, 산무수물기, 아미노기, 트리메톡시실릴기 등의 관능기를 가지고 있어도 된다.
- [0053] (제조 방법)
- [0054] 상기 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 을 제조하는 방법은, 상기 조건을 만족시키는 아크릴계 블록 공중합체가 얻어지는 한에 있어서 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로, 블록 공중합체를 얻는 방법으로서, 각 블록을 구성하는 모노머를 리빙 중합하는 방법이 취해진다. 이와 같은 리빙 중합의 수법으로서, 예를 들어, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 하여 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염 등의 광산염의 존재하에서 아ни온 중합하는 방법 (특허문헌 3), 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 하여 유기 알루미늄 화합물의 존재하에서 아ни온 중합하는 방법 (특허문헌 4), 유기 희토류 금속 착물을 중합 개시제로 하여 중합하는 방법 (특허문헌 5), α-할로겐화 에스테르 화합물을 개시제로 하여 구리 화합물의 존재하 라디칼 중합하는 방법 (비특허문헌 1) 등을 들 수 있다. 또, 다가 라디칼 중합 개시제나 다가 라디칼 연쇄 이동제를 사용하여, 각 블록을 구성하는 모노머를 중합시키고, 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체를 일부 함유하는 혼합물로서 제조하는 방법 등도 들 수 있다.
- [0055] 상기 제조 방법 중, 유기 알루미늄 화합물의 존재하에서 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로서 리빙 아ни온 중합하는 방법은, 얻어지는 블록 공중합체의 투명성이 높은 것이 되고, 잔존 단량체가 적어 악취가 억제되고, 특히 핫멜트 점접착제로서 사용할 때, 접합(貼合) 후의 기포의 발생을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 메타크릴산에스테르 중합체 블록의 분자 구조가 고신디오택틱이 되어, 점접착제 조성물의 내열성을 높이는 효과가 있는 점에서도 바람직하다.
- [0056] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 예를 들어 하기 일반식 (1)
- [0057]
$$\text{AlR}^3\text{R}^4\text{R}^5 \quad (1)$$
- [0058] (식 중, R³, R⁴ 및 R⁵ 는 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 아르알킬기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기 또는 N,N-2 치환 아미노기를 나타내거나, 혹은 R³ 이 상기한 어느 기이며, R⁴ 및 R⁵ 가 하나가 되어 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴렌디옥시기를 형성하고 있다.) 로 나타내는 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.
- [0059] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 알루미늄 화합물로서는, 중합의 리빙성의 높음이나 취급의 용이함 등의 점에서, 이소부틸비스(2,6-디tert-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄, 이소부틸비스(2,6-디tert-부틸페녹시)알루미늄, 이소부틸 [2,2'-(메틸렌)비스(4-메틸-6-tert-부틸페녹시)] 알루미늄 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0060] 상기 유기 알칼리 금속 화합물로서는, 예를 들어, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 이소부틸리튬, tert-부틸리튬, n-펜틸리튬, 테트라메틸렌디리튬 등의 알킬리튬 및 알킬디리튬 ; 페닐리튬, p-톨릴리튬, 리튬나프탈렌 등의 아릴리튬 및 아릴디리튬 ; 벤질리튬, 디페닐메틸리튬, 디이소프로페닐벤젠과 부틸리튬의 반응에 의해 생성되는 디리튬 등의 아르알킬리튬 및 아르알킬디리튬 ; 리튬디메틸아미드 등의 리튬아미드 ; 메톡시리튬, 에톡시

리튬 등의 리튬알콕시드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 중합 개시 효율이 높은 점에서, 알킬리튬이 바람직하고, 그 중에서도 tert-부틸리튬, sec-부틸리튬이 보다 바람직하고, sec-부틸리튬이 더욱 바람직하다.

- [0061] 상기 리빙 아니온 중합은, 통상적으로, 중합 반응에 불활성인 용매의 존재하에서 실시된다. 용매로서는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 ; 클로로포름, 염화메틸렌, 사염화탄소 등의 할로젠화 탄화수소 ; 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르 등을 들 수 있다.
- [0062] 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 예를 들어, 단량체를 중합하여 얻은 원하는 리빙 폴리머 말단에, 원하는 중합체 블록 (중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 등) 을 형성하는 공정을 원하는 횟수 반복한 후, 중합 반응을 정지 시킴으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 유기 알루미늄 화합물의 존재하, 유기 알칼리 금속 화합물로 이루어지는 중합 개시체에 의해, 제 1 중합체 블록을 형성하는 단량체를 중합하는 제 1 공정, 제 2 중합체 블록을 형성하는 단량체를 중합하는 제 2 공정 및 제 3 중합체 블록을 형성하는 단량체를 중합하는 제 3 공정을 포함하는 복수 단계의 중합 공정을 거쳐, 얻어진 중합체의 활성 말단을 알코올 등과 반응시키고, 중합 반응을 정지시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 을 제조할 수 있다. 상기와 같은 방법에 의하면, 중합체 블록 (A)-중합체 블록 (B)-중합체 블록 (A) 로 이루어지는 3 원 블록 (트리블록) 공중합체, 중합체 블록 (A)-중합체 블록 (B)-중합체 블록 (A)-중합체 블록 (B) 로 이루어지는 4 원 블록 공중합체, 5 원 이상의 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 등을 제조할 수 있다.
- [0063] 중합 온도로서는, 중합체 블록 (A) 를 형성할 때는 0 ~ 100 °C, 중합체 블록 (B) 를 형성할 때는 -50 ~ 50 °C 가 바람직하다. 상기 범위보다 중합 온도가 낮은 경우에는, 반응의 진행이 느려져, 반응을 완결시키는데 장시간 필요해진다. 한편, 상기 범위보다 중합 온도가 높은 경우에는, 리빙 폴리머 말단의 실활이 증가하고, 분자량 분포가 넓어지거나, 원하는 블록 공중합체를 얻을 수 없게 되거나 한다. 또, 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 는 각각 1 초 ~ 20 시간의 범위에서 중합할 수 있다.
- [0064] (점접착제 조성물)
- [0065] 본 발명의 점접착제 조성물은, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 및 하기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 를 포함한다.
- [0066] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 은, 「경질 블록」 과 「연질 블록」 으로 구성되는 블록 공중합체이며, 그 자체로도 점착 특성을 갖지만, 특히 하기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 와 혼합하여 사용함으로써, 보다 점착 특성이 우수하고, 취급성 및 핫멜트 도공성도 양호한 점접착제 조성물이 얻어진다.
- [0067] (아크릴계 블록 공중합체 (II))
- [0068] 아크릴계 블록 공중합체 (II) 는, 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (C) 와, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (D) 를 가지며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 50,000 ~ 300,000 이며, B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도가 100,000 mPa·s 를 초과하는 블록 공중합체이다.
- [0069] (중합체 블록 (C))
- [0070] 아크릴계 블록 공중합체 (II) 는, 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 중합체 블록 (C) 를 적어도 1 개 갖는다.
- [0071] 상기 중합체 블록 (C) 의 구성 단위가 되는 메타크릴산에스테르의 구체에 및 적합한 예로서는, 중합체 블록 (A) 의 구성 단위가 되는 메타크릴산에스테르와 동일한 메타크릴산에스테르를 들 수 있다. 중합체 블록 (C) 는, 메타크릴산에스테르의 1 종으로 구성되어 있어도, 2 종 이상으로 구성되어 있어도 된다. 또, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 가, 중합체 블록 (C) 를 2 개 이상 갖는 경우, 그들의 중합체 블록 (C) 를 구성하는 메타크릴산에스테르는, 동일하거나 상이해도 된다. 그 중에서도, 중합체 블록 (C) 의 구성 단위가 되는 메타크릴산에스테르로서는 메타크릴산메틸이 바람직하다.
- [0072] 중합체 블록 (C) 중에 포함되는 메타크릴산에스테르 단위의 비율은, 중합체 블록 (C) 중, 60 질량% 이상이 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0073] 중합체 블록 (C) 1 개당 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 특별히 한정되지 않지만, 3,000 ~ 50,000 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 4,000 ~ 30,000 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 중합체 블록 (C) 의 중량 평균

분자량 (Mw) 이 이 범위에 있으면, 점접착제 조성물로 했을 때의 응집력 및 유지력이 보다 향상된다.

- [0074] 또한, 중합체 블록 (C) 가 2 개 이상 포함되는 경우, 중합체 블록 (C) 에 포함되는 메타크릴산에스테르 단위의 입체 규칙성은, 서로 동일하거나 상이해도 된다.
- [0075] (중합체 블록 (D))
- [0076] 아크릴계 블록 공중합체 (II) 는, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 중합체 블록 (D) 를 적어도 1 개 갖는다.
- [0077] 상기 중합체 블록 (D) 의 구성 단위가 되는 아크릴산에스테르의 구체에 및 적합한 예로서는, 중합체 블록 (B) 의 구성 단위가 되는 아크릴산에스테르와 동일한 아크릴산에스테르를 들 수 있다. 중합체 블록 (D) 는, 아크릴산에스테르 1 종으로 구성되어 있어도, 2 종 이상으로 구성되어 있어도 된다. 또, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 가, 중합체 블록 (D) 를 2 개 이상 갖는 경우, 그들의 중합체 블록 (D) 를 구성하는 아크릴산에스테르는, 동일하거나 상이해도 된다. 그 중에서도, 중합체 블록 (D) 의 구성 단위가 되는 아크릴산에스테르로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산 n -부틸, 아크릴산2-에틸헥실이 보다 바람직하다.
- [0078] 중합체 블록 (D) 중에 포함되는 아크릴산에스테르 단위의 비율은, 60 질량% 이상이 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0079] 상기 중합체 블록 (C) 및 중합체 블록 (D) 에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 서로의 모노머 성분이 함유되어 있어도 된다. 예를 들어, 중합체 블록 (C) 및 중합체 블록 (D) 의 경계에서 테이퍼드 구조를 가지고 있어도 된다. 또, 중합체 블록 (C) 및 중합체 블록 (D) 는 서로의 모노머 성분을 함유하지 않는 것이어도 된다.
- [0080] 또, 그 중합체 블록 (C) 및 중합체 블록 (D) 는, 필요에 따라 다른 단량체를 함유해도 된다. 이러한 다른 단량체의 구체예로서는, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 에 포함될 수 있는 다른 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다. 다른 단량체를 사용하는 경우에는, 각 중합체 블록에 사용하는 단량체의 전체 질량에 대해, 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하의 양으로 사용된다.
- [0081] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 중의 중합체 블록 (D) 를 구성하는 아크릴산에스테르와, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 중의 중합체 블록 (B) 를 구성하는 아크릴산에스테르는 동일하거나, 상이해도 되지만, 배합물의 상용성의 점에서, 중합체 블록 (D) 를 구성하는 아크릴산에스테르와 중합체 블록 (B) 를 구성하는 아크릴산에스테르가 동일한 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 는, 중합체 블록 (C) 를 「(C)」 ; 중합체 블록 (D) 를 「(D)」 라고 했을 때에, 일반식 :
- [0083] $[(C) - (D)]_n$
- [0084] $[(C) - (D)]_n - (C)$
- [0085] $(D) - [(C) - (D)]_n$
- [0086] $[(C) - (D)]_n - Z$
- [0087] $[(D) - (C)]_n - Z$
- [0088] (식 중, n 은 1 ~ 30 의 정수, Z 는 커플링 부위 (커플링체가 폴리머 말단과 반응하여 화학 결합을 형성한 후의 커플링 부위), - 는 각 중합체 블록의 결합손을 나타낸다. 또한, 식 중 복수의 (C), (D) 가 포함되는 경우에는, 그것들은 동일 구조의 중합체 블록이어도 되고, 상이한 구조의 중합체 블록이어도 된다.) 로 나타내는 것이 바람직하다. 여기서, 「상이한 구조」란, 중합체 블록을 구성하는 모노머 단위, 분자량, 분자량 분포, 입체 규칙성, 및 복수의 모노머 단위를 갖는 경우에는 각 모노머 단위의 비율 및 공중합의 형태 (랜덤, 그라디언트, 블록) 중 적어도 1 개가 상이한 구조를 의미한다. 또 상기 n 의 값은, 1 ~ 15 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 인 것이 더욱 바람직하다. 상기의 구조 중에서도, $[(C) - (D)]_n$, $[(C) - (D)]_n - (C)$, $(D) - [(C) - (D)]_n$, 으로 나타내는 직사슬형의 블록 공중합체가 바람직하고, $(C) - (D) - (C)$ 로 나타내는 트리 블록 공중합체가 점접착제 조성물로 했을 때에 응집력 및 유지력이 우수한 관점에서 보다 바람직하다.
- [0089] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 50,000 ~ 300,000 의 범위인 것이 바람직하

다. 그 중에서도, 핫멜트 도공법, T 다이법, 인플레이션법, 캘린더 성형법, 라미네이션법 등, 가열 용융하여 본 발명의 점접착제 조성물을 필름상으로 성형 가공할 때의 생산성의 관점에서, 상기 Mw 는 50,000 ~ 200,000 이 보다 바람직하다.

[0090] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 의 분자량 분포 (Mw/Mn) 는 1.0 ~ 1.5 인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 1.4 인 것이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 1.3 인 것이 더욱 바람직하다.

[0091] 본 발명에 사용하는 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 중의 중합체 블록 (C) 의 함유량은 5 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 중합체 블록 (D) 의 함유량은 95 ~ 5 질량%인 것이 바람직하다. 점접착제 조성물로 했을 때에 우수한 점착 성능을 갖는 관점에서, 중합체 블록 (C) 가 10 ~ 60 질량% 및 중합체 블록 (D) 가 90 ~ 40 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 중합체 블록 (C) 가 15 ~ 60 질량% 및 중합체 블록 (D) 가 85 ~ 40 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 중합체 블록 (C) 가 22 ~ 50 질량% 및 중합체 블록 (D) 가 78 ~ 50 질량% 인 것이 보다 더 바람직하다.

[0092] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 의 B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도는 100,000 mPa·s 를 초과하는 것이다. 100 °C 에서의 용융 점도가 100,000 mPa·s 를 초과하는 경우, 아크릴계 블록 공중합체 (II) 는, 실온에서 고체로서 취급하는 것이 가능하고, 또, 점접착제 조성물의 베이스 폴리머로서 사용했을 경우에, 우수한 응집력 및 유지력이 얻어진다. 또한, 아크릴계 블록 공중합체 (II) 의 B 형 점도계로 측정된 100 °C 에서의 용융 점도의 상한은 특별히 한정되지 않고, 측정 한계를 넘은 경우에는, 용융 점도 100,000 mPa·s 를 초과하는 것으로서, 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (II) 에 포함된다. 측정 가능한 경우의 상한으로서는, 100,000,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하다.

[0093] 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (II) 를 제조하는 방법으로서, 상기 중량 평균 분자량 및 용융 점도를 만족시키는 아크릴계 블록 공중합체가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 의 제조 방법과 마찬가지로, 리빙 아니온 중합에 의해 제조할 수 있다.

[0094] 본 발명에 관련된 점접착제 조성물은, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (II) 를 1 ~ 500 질량부 포함하고 있는 것이 바람직하고, 10 ~ 400 질량부 포함하고 있는 것이 보다 바람직하다. 상기 범위에서 점접착제 조성물에 블록 공중합체 (II) 가 포함됨으로써, 응집력 및 유지력과 택 및 핫멜트 도공성과의 밸런스가 우수한 점접착제 조성물이 얻어진다.

[0095] (점착 부여 수지)

[0096] 본 발명의 점접착제 조성물은, 점착 부여 수지를 배합시킴으로써, 택, 점착력, 유지력 등의 향상·조절이 용이해지는 경우가 있다. 배합 가능한 점착 부여 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 로진에스테르, 검로진, 톨오일로진, 수소 첨가 로진에스테르, 말레인화로진, 불균화 로진에스테르 등의 로진 유도체 ; 테르펜페놀 수지, α-피넨, β-피넨, 리모넨 등을 주체로 하는 테르펜계 수지 ; (수소 첨가) 석유 수지, 쿠마론-인덴계 수지, 수소화 방향족 코폴리머, 스티렌계 수지, 페놀계 수지, 자일렌계 수지 등을 들 수 있고, 이들은 1 종 또는 2 종 이상으로 사용할 수 있다. 본 발명의 점접착제 조성물 중의 점착 부여 수지의 배합비는, 점접착제의 용도, 피착체의 종류 등에 따라 적절히 선택할 수 있고 특별히 제한되지 않지만, 응집력, 점착력이 우수하고, 또, 도공성이 양호해지는 점에서, 본 발명의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 점착 부여 수지가 1 ~ 1,000 질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 500 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0097] (가소제)

[0098] 본 발명의 점접착제 조성물은, 추가로 필요에 따라 각종의 가소제를 함유해도 된다. 이러한 가소제의 예로서는, 예를 들어, 디부틸프탈레이트, 디n-옥틸프탈레이트, 비스(2-에틸헥실)프탈레이트, 디n-데실프탈레이트, 디이소데실프탈레이트 등의 프탈산에스테르류 ; 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 디n-옥틸아디페이트 등의 아디프산에스테르류 ; 비스(2-에틸헥실)세바케이트, 디n-부틸세바케이트 등의 세바크산에스테르류 ; 비스(2-에틸헥실)아젤레이트 등의 아젤라산에스테르류 ; 염소화파라핀 등의 파라핀류 ; 폴리프로필렌글리콜 등의 글리콜류 ; 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유 등의 에폭시 변성 식물유류 ; 트리옥틸포스페이트, 트리페닐포스페이트 등의 인산에스테르류 ; 트리페닐포스파이트 등의 아인산에스테르류 ; 아디프산과 1,3-부틸렌글리콜의 에스테르화물 등의 에스테르 올리고머류 ; 저분자량 폴리부텐, 저분자량 폴리이소부틸렌, 저분자량 폴리이소프렌 등의 저분자량 중합체 ; 폴리아크릴산n-부틸, 폴리아크릴산2-에틸헥실 등의 아크릴올리고머 ; 파라핀계 오일, 나프텐계 오일 등의 프로세스오일류 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2 종 이상 혼합하여 사용된다. 가소제의 사용량은, 가소제 이외의 점접착제 배합 성분의 합계 100 질량부에 대해, 1 ~ 1,000 질량부의 범위

인 것이 일반적이다.

[0099] 또, 본 발명의 점접착제 조성물은, 아크릴계 블록 공중합체 (I) 이 그 자체로도 점착 특성을 가지고, 또한 저점도이기 때문에, 상기의 점착 부여 수지나 가소제를 배합하지 않아도, 점접착제 조성물로서 사용할 수 있다.

[0100] (그 밖의 첨가제)

[0101] 본 발명의 점접착제 조성물은, 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 함유해도 된다. 이러한 다른 첨가제의 구체예로서는, 내후성, 내열성, 내산화성 등을 한층 더 향상시키기 위한 산화 방지제나 자외선 흡수제 ; 탄산칼슘, 산화티탄, 마이카, 툴크 등의 무기 분말 충전제 ; 유리 섬유, 유기 보강용 섬유 등의 섬유상 충전제 ; 아크릴계 블록 공중합체 (I) 및 (II) 이외의 다른 중합체 등을 들 수 있다.

[0102] 상기 다른 중합체로서는, 예를 들어, 폴리메타크릴산메틸 및 (메트)아크릴산에스테르 공중합체 (단, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 및 (II) 를 제외한다) 등의 아크릴계 수지 ; 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리노르보르넨 등의 올레핀계 수지 ; 에틸렌계 아이오노머 ; 폴리스티렌, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 하이임팩트 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지, AES 수지, AAS 수지, ACS 수지, MBS 수지 등의 스티렌계 수지 ; 스티렌-메타크릴산메틸 공중합체 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리락트산 등의 폴리에스테르 수지 ; 나일론 6, 나일론 66, 폴리아미드 엘라스토머 등의 폴리아미드 ; 폴리카보네이트 ; 폴리염화비닐 ; 폴리염화비닐리덴 ; 폴리비닐알코올 ; 에틸렌-비닐알코올 공중합체 ; 폴리아세탈 ; 폴리불화비닐리덴 ; 폴리우레탄 ; 변성 폴리페닐렌에테르 ; 폴리페닐렌술파이드 ; 실리콘 고무 변성 수지 ; 아크릴계 고무 ; 실리콘계 고무 ; SEPS, SEBS, SIS 등의 스티렌계 열가소성 엘라스토머 ; IR, EPR, EPDM 등의 올레핀계 고무 등을 들 수 있다.

[0103] (점접착제 조성물의 제조 방법)

[0104] 본 발명의 점접착제 조성물을 제조하는 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 점접착제 조성물을 구성하는 각 성분을, 니더 루더, 압출기, 믹싱 롤, 뱅버리 믹서 등 이미 알려진 혼합·혼련 장치를 사용하여, 통상적으로 100 ℃ ~ 250 ℃ 의 범위 내의 온도에서 혼합 혼련함으로써 얻을 수 있다. 또 본 발명의 점접착제 조성물은, 각 성분을 유기 용매에 용해하여 혼합한 후, 그 유기 용매를 증류 제거함으로써 얻을 수도 있다.

[0105] (용도)

[0106] 본 발명의 점접착제 조성물은, 가열하여 용이하게 용융하여 보다 높은 유동성을 갖게 되므로, 핫멜트 점접착제로서 특히 바람직하게 사용된다. 또, 본 발명의 점접착제 조성물을 용융 상태로 하여, 필름상, 시트상, 테이프상 또는 그 밖의 원하는 형상을 갖는 종이, 종이 보드, 셀로판, 수지, 천, 목재, 금속 등의 기재 등에 핫멜트 도공한 후, 냉각시킴으로써, 본 발명의 점접착제 조성물로 이루어지는 점접착제층을 갖는 점접착 제품을 제조할 수 있다. 또, 본 발명의 점접착제 조성물은, 톨루엔 등의 용제에 녹여 용액상으로 하여 용제형 점접착제로서 사용하는 것도 가능하다. 이러한 경우에는, 기재 등에 그 용제형 점접착제를 도포 후, 용제를 증발시킴으로써, 점접착 제품을 제조할 수 있다. 또, 본 발명의 점접착제 조성물로 이루어지는 층 (점접착제층) 과 종이, 셀로판, 플라스틱 재료, 천, 목재 및 금속 등의 여러 가지의 기재를 적층함으로써 얻어지는, 점접착제층을 포함하는 적층체로서 점접착 제품을 제조할 수도 있다. 본 발명의 점접착제 조성물은 투명성이나 내후성이 우수한 점에서, 투명한 재료로 이루어지는 기재층을 사용하면 투명한 적층체가 얻어지기 때문에 바람직하다. 투명한 재료로 이루어지는 기재층으로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 트리아세틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 시클로올레핀계 수지, 스티렌-메타크릴산메틸 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리카보네이트, 폴리메타크릴산메틸, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 중합체, 이들 중합체의 2 종 이상의 혼합물 및 유리 등으로 이루어지는 기재층을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0107] 본 발명의 점접착제 조성물로부터 얻어지는 점접착 제품으로서, 점착 시트, 점착 필름, 점착 테이프, 감압성 테이프, 마스킹 테이프, 전기 절연용 테이프, 라미네이트물 등을 들 수 있다. 상기 점접착 제품 중에서도, 특히 대표적인 것으로서는, 예를 들어, 기재 필름의 적어도 일부의 표면 상에 본 발명의 점접착제 조성물로 이루어지는 점접착제층을 형성시킨 점착 필름, 점착 테이프 등을 들 수 있다.

[0108] 본 발명의 점접착제 조성물, 그 점접착제 조성물로 이루어지는 핫멜트 점접착제 및 그 점접착제 조성물로 이루어지는 점접착제층을 갖는 점접착 제품은, 여러 가지의 용도로 사용할 수 있다. 예를 들어, 표면 보호용, 마스킹용, 구두용, 결속용, 포장·패키지용, 사무용, 라벨용, 장식·표시용, 제분용, 접합용, 다이스테이프용, 실링용, 방식·방수용, 의료·위생용, 유리 비산 방지용, 전기 절연용, 전자 기기 유지 고정용, 반도체 제조용, 광학 표시 필름용, 점착형 광학 필름용, 전자과 실드용 또는 전기·전자 부품의 봉지재용 등을 들 수 있다.

이하, 구체예를 든다.

- [0109] 표면 보호용의 점착 테이프 또는 점착 필름 등은, 금속, 플라스틱, 고무, 목재 등 여러 가지의 재료로 사용할 수 있고, 구체적으로는 도료면, 금속의 소성 가공이나 딥 드로잉 가공 시, 자동차 부재, 광학 부재의 표면 보호를 위해서 사용할 수 있다. 그 자동차 부재로서는, 도장 외관, 휠, 미러, 윈도우, 라이트, 라이트 커버 등을 들 수 있다. 그 광학 부재로서는, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 필드 이미션 디스플레이 등의 각종 화상 표시 장치 ; 편광 필름, 편광판, 위상차판, 도광판, 확산판, DVD 등의 광 디스크 구성 필름 ; 전자·광학 용도용 정밀 파인 코트면판 등을 들 수 있다.
- [0110] 마스킹 용도로서는, 프린트 기관이나 플렉시블 프린트 기관의 제조 시의 마스킹 ; 전자 기기에서의 도금이나 뱀납 처리 시의 마스킹 ; 자동차 등 차량의 제조, 차량·건축물의 도장, 날염, 토목 공사 확인 시의 마스킹 등을 들 수 있다.
- [0111] 구두 용도로서는, 구두 본체 (어퍼) 와 구두창 (솔) 이나 힐, 인솔, 장식부 등과의 점접착이나, 아우터솔과 미드솔의 점접착 등에 사용된다.
- [0112] 결속 용도로서는, 와이어하네스, 전선, 케이블, 파이버, 파이프, 코일, 권선, 강재, 덕트, 폴리 봉투, 식품, 야채, 화훼 등의 결속을 들 수 있다. 포장 용도로서는, 중량물 끈포, 수출 끈포, 골판지 상자의 봉합, 캔 시일 등을 들 수 있다. 사무 용도로서는, 사무 범용, 봉합, 서적의 보수, 제도, 메모용 등을 들 수 있다. 라벨 용도로서는, 가격, 상품 표시, 꼬리표, POP, 스티커, 스트라이프, 명찰, 장식, 광고용 등을 들 수 있다.
- [0113] 상기 라벨로서는, 종이, 가공지 (알루미늄 증착 가공, 알루미늄 라미네이트 가공, 니스 가공, 수지 가공 등이 실시된 종이), 합성지 등의 종이류 ; 셀로판, 플라스틱 재료, 천, 목재 및 금속체의 필름 등을 기재로 하는 라벨을 들 수 있다. 기재로서는, 예를 들어, 상질지, 아트지, 캐스트지, 서멀지, 호일지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리염화비닐 필름, OPP 필름, 폴리락트산 필름, 합성지, 합성지 서멀, 오버 라미네이트 필름 등을 들 수 있다.
- [0114] 상기 라벨의 피착체로서는, 플라스틱 보틀, 발포 플라스틱제 케이스 등의 플라스틱 제품 ; 골판지 상자 등의 지체·골판지 제품 ; 유리병 등의 유리 제품 ; 금속 제품 ; 세라믹스 등 그 밖의 무기 재료 제품 등을 들 수 있다.
- [0115] 장식·표시 용도로서는, 위험 표시 시일, 라인 테이프, 배선 마킹, 축광 테이프, 반사 시트 등을 들 수 있다.
- [0116] 점착형 광학 필름 용도로서는, 예를 들어 편광 필름, 편광판, 위상차 필름, 시야각 확대 필름, 휘도 향상 필름, 반사 방지 필름, 안티글레어 필름, 컬러 필터, 도광판, 확산 필름, 프리즘 시트, 전자파 실드 필름, 근적외선 흡수 필름, 기능성 복합 광학 필름, ITO 첩합용 필름, 내충격성 부여 필름, 시인성(視認性) 향상 필름 등의 편면 혹은 양면의 적어도 일부 또는 전부에 점접착제층을 형성한 광학 필름 등을 들 수 있다. 이러한 점착형 광학 필름은, 상기 광학 필름의 표면 보호를 위해서 사용되는 보호 필름에 본 발명의 점접착제 조성물로 이루어지는 점접착제층을 형성시킨 필름을 포함한다.
- [0117] 전기 절연 용도로서는, 코일의 보호 피복 또는 절연, 모터·트랜스 등의 층간 절연 등을 들 수 있다. 전자 기기 유지 고정 용도로서는, 캐리어 테이프, 패키징, 브라운관의 고정, 스프라이싱, 리브 보강 등을 들 수 있다. 반도체 제조용으로서, 실리콘 웨이퍼의 보호용 등을 들 수 있다. 접합 용도로서는, 각종 점착 분야, 자동차, 전철, 전기 기기, 인쇄판 고정, 건축, 명판 고정, 일반 가정용, 조면, 요철면, 곡면에 대한 점착 용 등을 들 수 있다. 실링 용도로서는, 단열, 방진, 방수, 방습, 방음 또는 방진용의 실링 등을 들 수 있다. 방식·방수 용도로서는, 가스, 수도관의 방식, 대구경관의 방식, 토목 건축물의 방식 등을 들 수 있다.
- [0118] 의료·위생 용도로서는, 진통 소염제 (플라스터, 파프), 감기용 첩부제, 진양(鎮痒) 패치, 각질 연화제 등의 경피 흡수약 용도 ; 구급 반창고 (살균제 함유), 서지컬 드레싱·서지컬 테이프, 반창고, 지혈반, 인간 배설물 처리 장차구용 테이프 (인공 항문 고정 테이프), 봉합용 테이프, 향균 테이프, 고정 테이핑, 자착성 붕대, 구강 점막 첩부 테이프, 스포츠용 테이프, 탈모용 테이프 등 여러 가지의 테이프 용도 ; 페이스 팩, 눈가 보습 시트, 각질 박리 팩 등의 미용 용도 ; 기저귀, 펫 시트 등의 위생 재료의 결합 용도 ; 냉각 시트, 온열 카이로, 방진, 방수, 해충 포획용 등을 들 수 있다.
- [0119] 전자·전기 부품의 봉지재 용도로서는, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 유기 EL 조명, 태양 전지 등을 들 수 있다.

- [0120] 실시예
- [0121] 이하에 본 발명을 실시예 등에 기초하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 실시예 및 비교예의 각종 물성은 이하의 방법에 의해 측정 또는 평가했다.
- [0123] (1) 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-4), 및 (II-1) ~ (II-4) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 분자량 분포 (Mw/Mn), 그리고, 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-4) 및 (II-1) ~ (II-4) 의 중합체 블록 (A1) 및 (C1) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (이하 GPC 로 약기한다) 에 의해 표준 폴리스티렌 환산의 분자량으로서 구했다.
- [0124] · 장치 : 토소 주식회사 제조 GPC 장치 「HLC-8020」
- [0125] · 분리 칼럼 : 토소 주식회사 제조 「TSKgel GMHXL」, 「G4000HXL」 및 「G5000HXL」 을 직렬로 연결
- [0126] · 용리제 : 테트라하이드로푸란
- [0127] · 용리제 유량 : 1.0 ml/분
- [0128] · 칼럼 온도 : 40 °C
- [0129] · 검출 방법 : 시차 굴절률 (RI)
- [0130] (2) 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-4) 및 (II-1) ~ (II-4) 의 중합체 블록 (B), (D), (A2), 및 (C2) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 (1) 동일하게 GPC 를 이용하고, 이하와 같이 하여 구했다.
- [0131] · 중합체 블록 (B) 및 (D) 의 중량 평균 분자량 (Mw)
- [0132] 디블록체 ((A1) - (B) 및 (C1) - (D)) 의 샘플링액을 (1) 에 기재된 방법으로 GPC 로 분석하여, 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다. 이 값으로부터, 각각 대응하는 중합체 블록 (A1) 및 (C1) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 뺄셈함으로써, 중합체 블록 (B) 및 (D) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0133] · 중합체 블록 (A2) 및 (C2) 의 중량 평균 분자량 (Mw)
- [0134] 아크릴계 블록 공중합체의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 값으로부터, 디블록체의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 뺄셈함으로써 구했다.
- [0135] (3) 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-4), 및 (II-1) ~ (II-4) 에 있어서의 각 중합체 블록의 함유량은 ¹H-NMR 측정에 의해 구했다.
- [0136] · 장치 : 닛폰 전자 주식회사 제조 핵자기 공명 장치 「JNM-ECX400」
- [0137] · 용매 : 중수소화클로로포름
- [0138] ¹H-NMR 스펙트럼에 있어서, 3.6 ppm 및 4.0 ppm 부근의 시그널은, 각각, 메타크릴산메틸 단위의 에스테르기 (-O-CH₃) 및 아크릴산에스테르 단위의 에스테르기 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ 또는 -O-CH₂-CH(-CH₂-CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) 에 귀속되고, 그 적분치의 비에 의해 공중합 성분의 함유량을 구했다.
- [0139] (4) 아크릴계 블록 공중합체 (I-4) 중의 중합체 블록 (B) 를 구성하는 단량체의 비는 ¹H-NMR 측정에 의해 구했다.
- [0140] · 장치 : 닛폰 전자 주식회사 제조 핵자기 공명 장치 「JNM-ECX400」
- [0141] · 용매 : 중수소화클로로포름
- [0142] 중합체 블록 (B) 의 중합에 사용한 혼합 단량체의 ¹H-NMR 스펙트럼에 있어서, 4.1 ppm 및 4.2 ppm 부근의 시그널은, 각각, 아크릴산n-부틸의 에스테르기 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) 및 아크릴산2-에틸헥실의 에스테르기 (-O-CH₂-CH(-CH₂-CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) 에 귀속되고, 그 적분치의 비에 의해 각 단량체의 몰비에 의한 함유량을 구하고, 이것을, 단량체 단위의 분자량을 기초로 질량비로 환산하여, 중합체 블록 (B) 를 구성하는 단량체의 질량비로 구했다.

- [0143] (5) 용융 점도 ;
- [0144] B 형 점도계로, 100 ~ 160 °C 로 가온된 아크릴계 블록 공중합체의 용융 점도를 측정했다. 스피들은 No. 29 를 사용했다.
- [0145] (6) 180 ° 박리 접착력 ;
- [0146] 제작한 두께 25 μm 의 점착 테이프를 폭 25 mm, 길이 100 mm 로 하여 스테인리스 (SUS304) 판 (브라이트 어닐 처리 (이하 BA 처리라고 칭한다) 폼) 에 첩부하고, 샘플을 실온에서 보관 후 (특별히 기재가 없는 경우에는, 첩합 후 24 시간 보관 후), 23 °C 에 있어서 300 mm/분의 속도로 180 ° 의 방향으로 박리하여 측정했다. 스틱 슬립이 발생한 경우에는, 최대치를 접착력으로 했다.
- [0147] (7) 유지력 (SAFT) ;
- [0148] ASTM D4498 에 준거하여 측정했다. 즉, 제작한 두께 25 μm 의 점착 테이프를 스테인리스 (SUS304) 판 (BA 처리폼) 에 폭 25 mm × 길이 25 mm 로 첩부하고, 하중 500 g 을 매달아 40 °C 에서 205 °C 까지 0.5 °C / 분의 속도로 승온하고, 낙하 시의 온도를 구했다.
- [0149] (8) 유지력 (크리프) ;
- [0150] JIS Z0237 에 준거하여 측정했다. 즉, 제작한 두께 25 μm 의 점착 테이프를 스테인리스 (SUS304) 판 (BA 처리폼) 에 폭 25 mm × 길이 25 mm 로 첩부하고, 온도 60 °C 에서 하중 1 kg 을 매달아, 낙하 시간 또는 1000 분 후의 어긋남 거리를 구했다.
- [0151] (9) 볼 택 ;
- [0152] JIS Z0237 에 준거하여 측정했다. 즉, 경사 각도 30 ° 가 되도록 설치한 두께 25 μm 의 점착 테이프 상에, 볼 택법에 준거한 볼을 굴려, 점착 테이프 상에서 정지하는 최대의 볼의 너비를 구했다.
- [0153] (10) 90 ° 박리 크리프 ;
- [0154] 제작한 두께 25 μm 의 점착 테이프 (25 mm × 150 mm) 를, 온도 23 °C 에서 첩부하여 면적이 25 mm × 100 mm 가 되도록 스테인리스 (SUS304) 판 (BA 처리폼) 에 첩부하고, 나머지 부분은 점착면을 내측으로 하여 접어 겹쳤다. 그 스테인리스판을, 점착 테이프를 첩부한 측을 아래로 하여 수평으로 고정된 후, 온도 23 °C 에서 상기 접어 겹친 부분에 하중 30 g 또는 50 g 의 추를 매달아 방치하고, 낙하 시간 또는 60 분 후의 박리 길이를 구했다.
- [0155] (11) 핫멜트 도공성 ;
- [0156] 실시예 및 비교예에서 얻어진 핫멜트 점접착제를, 180 °C 의 온도에서 두께 100 μm 의 폴리에스테르 필름 위에 40 μm 의 도공 두께가 되도록 코터를 사용하여 코팅했다. 이것을 육안으로 관찰하고, 도공 표면의 거칠어진 상태를 「양호 (도공 표면이 경면상이다)」 (○), 「불량 (도공 표면에 파티클이 많거나 또는 뚜렷한 도공 불균일을 확인할 수 있다)」 (×) 로 나누어 판정했다.
- [0157] 《실시에 1 ~ 4, 참고예 1 ~ 4》
- [0158] 《실시에 1》
- [0159] [아크릴계 블록 공중합체 (I-1) 의 합성]
- [0160] (1) 2 ℓ 의 3 구 플라스크에 3 방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔 1002 g 과 1,2-디메톡시에탄 55.2 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 17.2 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 34.3 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 6.90 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 4.05 g 을 첨가했다.
- [0161] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 25.4 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0162] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 °C 로 냉각시키고, 아크릴산n-부틸 358 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 °C 에서 5 분간 교반했다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를

측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.

- [0163] (4) 추가로, 이것에 메타크릴산메틸 5.64 g 을 첨가하고, 하룻밤 실온에서 교반했다.
- [0164] (5) 메탄올 14.3 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하고, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) 370 g 을 얻었다.
- [0165] 《실시예 2》
- [0166] [아크릴계 블록 공중합체 (I-2) 의 합성]
- [0167] (1) 2 ℓ 의 3 구 플라스크에 삼방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔 899 g 과 1,2-디메톡시에탄 63.4 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 19.8 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 39.4 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 7.92 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 4.65 g 을 첨가했다.
- [0168] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 25.9 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0169] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 ℃ 로 냉각시키고, 아크릴산n-부틸 373 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 ℃ 에서 5 분간 교반했다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0170] (4) 추가로, 이것에 메타크릴산메틸 6.48 g 을 첨가하고, 하룻밤 실온에서 교반했다.
- [0171] (5) 메탄올 16.4 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하여, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (I-2) 385 g 을 얻었다.
- [0172] 《실시예 3》
- [0173] [아크릴계 블록 공중합체 (I-3) 의 합성]
- [0174] (1) 2 ℓ 의 3 구 플라스크에 삼방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔 859 g 과 1,2-디메톡시에탄 67.7 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 21.2 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 42.1 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 8.46 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 4.97 g 을 첨가했다.
- [0175] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 24.2 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0176] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 ℃ 로 냉각시키고, 아크릴산n-부틸 358 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 ℃ 에서 5 분간 교반했다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0177] (4) 추가로, 이것에 메타크릴산메틸 6.92 g 을 첨가하고, 하룻밤 실온에서 교반했다.
- [0178] (5) 메탄올 17.5 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하여, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (I-3) 370 g 을 얻었다.
- [0179] 《실시예 4》
- [0180] [아크릴계 블록 공중합체 (I-4) 의 합성]
- [0181] (1) 2 ℓ 의 3 구 플라스크에 삼방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔 752 g 과 1,2-디메톡시에탄 93.9 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 24.1 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 47.8 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 11.7 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 6.89 g 을 첨가했다.

- [0182] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 33.6 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0183] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 °C 로 냉각시키고, 아크릴산n-부틸/아크릴산2-에틸헥실의 혼합물 (질량비 50/50) 497 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 °C 에서 5 분간 교반했다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0184] (4) 추가로, 이것에 메타크릴산메틸 9.60 g 을 첨가하고, 하룻밤 실온에서 교반했다.
- [0185] (5) 메탄올 21.7 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하여, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (I-4) 510 g 을 얻었다.
- [0186] 《참고예 1》
- [0187] [아크릴계 블록 공중합체 (II-1) 의 합성]
- [0188] (1) 2 l 의 3 구 플라스크에 삼방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔 903 g 과 1,2-디메톡시에탄 58.3 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 18.2 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 36.2 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 7.28 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 4.27 g 을 첨가했다.
- [0189] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 26.8 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0190] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 °C 로 냉각시키고, 아크릴산n-부틸 378 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 °C 에서 5 분간 교반했다.
- [0191] (4) 메탄올 15.0 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하여, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (II-1) 380 g 을 얻었다.
- [0192] 《참고예 2》
- [0193] [아크릴계 블록 공중합체 (II-2) 의 합성]
- [0194] (1) 2 l 의 3 구 플라스크에 삼방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔 868 g 과 1,2-디메톡시에탄 43.4 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 40.2 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 60.0 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 5.00 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 2.89 g 을 첨가했다.
- [0195] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 35.9 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0196] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 °C 로 냉각시키고, 아크릴산n-부틸 240 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 °C 에서 5 분간 교반했다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0197] (4) 추가로, 이것에 메타크릴산메틸 35.9 g 을 첨가하고, 하룻밤 실온에서 교반했다.
- [0198] (5) 메탄올 3.50 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하여, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (II-2) 300 g 을 얻었다.
- [0199] 《참고예 3》
- [0200] [아크릴계 블록 공중합체 (II-3) 의 합성]
- [0201] (1) 2 l 의 3 구 플라스크에 삼방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔

939 g 과 1,2-디메톡시에탄 21.8 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 16.3 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 32.4 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 2.72 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 1.59 g 을 첨가했다.

- [0202] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 21.7 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0203] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 °C 로 냉각시키고, 아크릴산 n -부틸 273 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 °C 에서 5 분간 교반했다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0204] (4) 추가로, 이것에 메타크릴산메틸 30.2 g 을 첨가하고, 하룻밤 실온에서 교반했다.
- [0205] (5) 메탄올 10.2 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하여, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (II-3) 310 g 을 얻었다.
- [0206] 《참고예 4》
- [0207] [아크릴계 블록 공중합체 (II-4) 의 합성]
- [0208] (1) 2 ℓ 의 3 구 플라스크에 삼방 코크를 부착하여 내부를 질소로 치환한 후, 실온에서 교반하면서, 톨루엔 871 g 과 1,2-디메톡시에탄 105 g 을 첨가하고, 계속해서, 이소부틸비스(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄 24.8 mmol 을 함유하는 톨루엔 용액 49.4 g 을 첨가하고, 추가로 sec-부틸리튬 13.1 mmol 을 함유하는 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 7.67 g 을 첨가했다.
- [0209] (2) 계속해서, 이것에 메타크릴산메틸 33.3 g 을 첨가했다. 반응액은 당초, 황색으로 착색되어 있었지만, 실온에서 60 분간 교반 후에는 무색이 되었다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0210] (3) 계속해서, 중합액의 내부 온도를 -30 °C 로 냉각시키고, 아크릴산 n -부틸 333 g 을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 -30 °C 에서 5 분간 교반했다. 이 용액의 일부를 샘플링하고, 상기 서술한 방법으로 GPC 를 측정하여 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구했다.
- [0211] (4) 추가로, 이것에 메타크릴산메틸 33.3 g 을 첨가하고, 하룻밤 실온에서 교반했다.
- [0212] (5) 메탄올 22.8 g 을 첨가하여 중합 반응을 정지한 후, 얻어진 반응액을 15 kg 의 메탄올 중에 부어, 액상 침전물을 석출시켰다. 그 후, 액상 침전물을 회수하여, 건조시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (II-4) 380 g 을 얻었다.
- [0213] 상기 실시예 1 ~ 4 및 참고예 1 ~ 4 에서 얻은 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-4), 및 (II-1) ~ (II-4) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 분자량 분포 (Mw/Mn), 블록 구조, 각 중합체 블록의 함유량 및 중량 평균 분자량 (Mw), 중합체 블록 (B) 또는 (D) 의 구성, 용융 점도를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4
	I-1	I-2	I-3	I-4	I I-1	I I-2	I I-3	I I-4
블록 공중합체의 Mw	69,000	62,500	56,300	48,600	65,900	71,100	136,100	42,000
블록 공중합체의 Mw/Mn	1.08	1.09	1.09	1.10	1.18	1.18	1.29	1.05
블록 구조	(A1)-(B)-(A2)	(A1)-(B)-(A2)	(A1)-(B)-(A2)	(A1)-(B)-(A2)	(C1)-(D)	(C1)-(D)-(C2)	(C1)-(D)-(C2)	(A1)-(B)-(A2)
중합체 블록 (A) 또는 (C) 의 함유량 (질량%) ((A1)+(A2) 또는 (C1)+(C2))	7.9	8.0	8.1	8.1	6.8	23.5	16.1	16.6
중합체 블록 (B) 또는 (D) 의 함유량 (질량%)	92.1	92.0	91.9	91.9	93.2	76.5	83.9	83.4
중합체 블록 (A1) 또는 (C1) 의 Mw	4,500	4,000	3,500	3,500	4,500	8,750	9,770	3,500
중합체 블록 (B) 또는 (D) 의 Mw	63,500	57,500	51,750	44,400	61,400	53,600	114,000	35,000
중합체 블록 (A2) 또는 (C2) 의 Mw	1,000	1,000	1,000	700	-	8,750	12,330	3,500
중합체 블록 (B) 또는 (D) 의 구성	nBA	nBA	nBA	nBA/ZEHA =50/50	nBA	nBA	nBA	nBA
응용 점도 (mPa · s)								
100℃	62,200	35,000	26,000	19,000	42,900	>3,000,000	>3,000,000	83,900
130℃	15,600	9,500	7,300	4,600	11,000	>3,000,000	>3,000,000	15,000
160℃	5,500	3,500	2,800	1,500	4,000	>3,000,000	>3,000,000	3,600

[0214]

[0215]

실시예 5 ~ 13, 비교예 1 ~ 4 및 참고예 5 ~ 7 에서는, 점착 부여 수지 및 가소제로서 이하의 것을 사용했다.

[0216]

· 점착 부여 수지 : 상품명 「파인 크리스탈 KE-311」, 아라카와 화학공업 주식회사 제조, 초담색 로진 유도체, 연화점 90 ~ 100 ℃

[0217]

· 가소제 : 상품명 「아르폰 UP1000」 토아 합성 주식회사 제조, 아크릴 올리고머

[0218]

《실시예 5 ~ 13, 비교예 1 ~ 4, 참고예 5 ~ 7》

[0219]

상기 실시예 1 ~ 3 및 참고예 1 ~ 4 에서 제조한 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-3), 및 (II-1) ~ (II-4) 와, 상기 점착 부여 수지 및 상기 가소제를 이하의 표 2 및 표 3 에 나타내는 질량비로 톨루엔에 용해하

고, 농도 40 질량% 의 점접착제 조성물을 함유하는 틀루엔 용액을 제작했다. 이것을 코터에 의해 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (도요보 에스테르 필름 E5000, 두께 50 μm) 위에 건조 후의 점착층의 두께가 25 μm 가 되도록 코팅을 실시한 후, 그 필름을 60 °C, 30 분간 건조·열처리하여 점착 테이프를 제작했다. 제작한 점착 테이프의 평가에 있어서, 피착체에 첨부할 필요가 있는 경우에는, 2 kg 의 롤러를 10 mm/초의 속도로 2 왕복시켜 첨부하여, 평가를 실시했다.

[0220] 또, 상기 실시예 1 ~ 3 및 참고예 1 ~ 4 에서 제조한 아크릴계 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-3), 및 (II-1) ~ (II-4) 와, 상기 점착 부여 수치 및 상기 가소제를 이하의 표 2 에 나타내는 질량비로 용융 혼련하고, 핫멜트 점접착제를 제작했다.

[0221] 얻어진 점착 테이프 및 핫멜트 점접착제에 대해, 상기한 방법으로, 각종 물성을 평가한 결과, 하기의 표 2 및 표 3 에 나타내는 바와 같았다.

표 2

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	참고예 5	참고예 6
블록 공중합체 (I-1)	100			100								
블록 공중합체 (I-2)		100										
블록 공중합체 (I-3)			100									
블록 공중합체 (II-1)					100							
블록 공중합체 (II-2)	50		50						150	100	50	50
블록 공중합체 (II-3)				50				50				100
블록 공중합체 (II-4)										50	100	100
가소제 : UP1000	12.7	13.7	13.1	15.0	15.0	15.1	8.8	11.6	18.6	2.9	21.2	21.1
SUS 점착력 (N/25mm)		0.4mm	0.4mm	0.2mm	0.3mm	0.4mm	0.2mm	0.2mm	0.0mm	0.1mm	768 분	1.7mm
크리프 (아구남 거리 : mm 또는 낙하 시간 : 분)	0.3mm											
SAFT (낙하 온도 : °C)	112	109	106	119	117	116	108	118	147	114	101	107
블록	8	9	7	10	9	11	9	9	3	<3	4	5
90° 박리 크리프												
1h에서의 아구남 거리 or 낙하 시간	75mm	86mm	46 분	No slip	No slip	68mm	20 분	55 분	No slip	22 분	No slip	No slip
15mm, 30g	28 분	20 분	19 분	75mm	56 분	35 분	10 분	24 분	No slip	8 분	No slip	No slip
15mm, 50g												
핫멜트 도공성	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

[0222]

표 3

		실시에 11	실시에 12	실시에 13	참고예 7
조 성	블록 공중합체 (I-1)	100			
	블록 공중합체 (I-2)		100		
	블록 공중합체 (I-3)			100	
	블록 공중합체 (II-2)	50	50	50	50
	블록 공중합체 (II-4)				100
	접착 부여 수지 : KE311	30	30	30	30
SUS 접착력 (N/25mm)		17.0	16.5	16.4	17.4
크리프 (낙하 시간)		580 분	404 분	65 분	205 분
SAFT (낙하 온도 : °C)		100	96	90	93
불 택		7	7	8	5
90° 박리 크리프 1 h 에서의 어긋남 거리 or 낙하 시간					
15mm, 30g		50mm	54mm	77mm	No slip
15mm, 50g		46 분	38 분	34 분	No slip

[0223]

[0224]

표 4 에 기재된 배합으로, 30 질량% 농도의 톨루엔 용액을 제작하고, 용액 캐스트법에 의해 1 mm 두께의 시트를 얻었다. 이 시트를 사용하여, B 형 점도계로, 160 ~ 200 °C 로 가온된 점접착제 조성물의 용융 점도를 측정했다. 스피들은 No. 29 를 사용했다.

표 4

		실시에 6	비교예 1	비교예 4
조 성	(I-2)	100		
	(II-1)		100	
	(II-2)	50	50	100
	UP1000			50
용융 점도 (mPa · s)				
160°C		41,300	49,000	84,000
180°C		12,500	14,000	13,800
200°C		5,900	6,000	3,600

[0225]

[0226]

표 2 로부터 분명한 바와 같이, 점도가 본 발명에서 규정되는 범위 내이며, 또한 (A)-(B)-(A) 블록 구조를 갖는 실시예 1 ~ 3 의 아크릴계 블록 공중합체 (I) 을 사용한 실시예 5 ~ 10 에서는, 높은 접착력을 나타내고, 내열 접착성, 유지력, 택도 양호하고, 90 ° 박리 크리프 (90 ° 유지력) 도 우수하고, 핫멜트 도공성도 우수하다. 한편, 비교예 1 에서는 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 대신에 트리 블록 구조를 갖지 않는 아크릴계 블록 공중합체를 사용하고 있고, 비교예 4 에서는 아크릴계 블록 공중합체 (I) 대신에 가소제를 사용하고 있다. 표 4 로부터 실시예 6, 비교예 1 및 4 는 180 °C 에 있어서 거의 동일한 정도의 용융 점도이며, 핫멜트 도공성에서 봐도 실시예 5 ~ 7 과 동일한 정도인 것을 알 수 있다. 그러나, 비교예 1 및 4 에서는 접착력이 낮고, 90 ° 박리 크리프 시험에서도 단시간에 낙하해 버려, 실시예 5 ~ 7 에 열등한 결과였다. 또, 비교예 4 에서는 택이 매우 낮아, 접착 성능을 거의 가지지 않았다.

[0227]

비교예 2 에서는, 비교예 1 과 동일하게 상기 아크릴계 블록 공중합체 (I) 대신에 트리 블록 구조를 갖지 않는 아크릴계 블록 공중합체를 사용하고 있다. 실시예 8 ~ 10 및 비교예 2 에서는 핫멜트 도공성은 동일한 정도이지만, 비교예 2 에서는 접착력이 낮아, 90 ° 박리 크리프 시험에서도 단시간에 낙하되어 버려, 실시예 8 ~ 10 에 열등한 결과였다. 본 발명의 점도 범위를 초과하는 아크릴계 트리 블록 공중합체만을 사용한 비교예 3 에서는 접착력, 유지력은 우수하지만, 그 고점도에서 기인하여 핫멜트 도공성이 불량이었다. 참고예 5 및 6 은 블록 공중합체 (II-4) 를 함유한다. 이들 참고예에서는, 높은 접착성을 나타내고, 박리 크리프도 우수

하여, 핫멜트 도공성에는, 비교예 3 정도의 큰 문제는 없다. 그러나 이들 참고예에서는, 실시예 5 ~ 10 과 비교해서, 내열 접착성, 유지력, 및택은 저하되는 경향이 있다. 또, 블록 공중합체 (II-4) 는 실시예 1 ~ 4 의 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-4) 에 비해, 100 °C 에서의 용융 점도가 높고, 배합에 따라서는, 블록 공중합체 (II-4) 를 포함하는 점접착제 조성물은, 핫멜트 가공성이 문제가 될 가능성이 있다.

[0228]

또, 표 3 으로부터, 본 발명의 점접착제 조성물이 추가로 점착 부여 수지를 함유하는 경우, 보다 강고한 접착력을 나타내어,택이 우수하고, 또한 90 ° 박리 크리프 (90 ° 유지력) 도 보다 우수한 것이 분명해졌다.