

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6568864号
(P6568864)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl.		F I
C09J 133/00	(2006.01)	C09J 133/00
C09J 133/04	(2006.01)	C09J 133/04
C09J 133/14	(2006.01)	C09J 133/14
C09J 133/02	(2006.01)	C09J 133/02
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-548988 (P2016-548988)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成26年10月10日 (2014.10.10)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128
(65) 公表番号	特表2016-537494 (P2016-537494A)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43) 公表日	平成28年12月1日 (2016.12.1)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/009541	(72) 発明者	キム・チャンスン 大韓民国 463-420 ギョンギド ソンナムシ ブンダンク パンギョエロ 49 903棟 901号
(87) 国際公開番号	W02015/056933		
(87) 国際公開日	平成27年4月23日 (2015.4.23)		
審査請求日	平成29年6月27日 (2017.6.27)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0124349		
(32) 優先日	平成25年10月18日 (2013.10.18)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合による溶剤型粘着剤組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合用単量体および重合反応用有機溶剤を含む第1の混合溶液を製造するステップと、前記第1の混合溶液に光重合開始剤を投入して第2の混合溶液を製造するステップと、前記第2の混合溶液に紫外線を照射して光重合反応を開始し、アクリル系共重合体樹脂を形成するステップと、

前記形成されたアクリル系共重合体樹脂にアジリジン系架橋剤を投入するステップ

を含む溶剤型粘着剤組成物の製造方法であって、

前記溶剤型粘着剤組成物の製造方法により製造されたアクリル系共重合体樹脂は、分子量が200万以上400万以下であり、分子量分布 (polydispersity index) が5以下である、

前記架橋剤は、前記アクリル系共重合体樹脂100重量部に対して0.02重量部~2.0重量部で含まれる、

溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記重合用単量体は、(メタ)アクリル酸エステル系単量体および官能基含有単量体を含む、請求項1に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体が、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、nプロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリ

レート、ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2-エチルブチル(メタ)アクリレート、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上である、請求項2に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項4】

前記官能基含有単量体が、ヒドロキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、窒素含有単量体、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つである、請求項2に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項5】

前記重合用単量体は、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体80重量部～99.9重量部および前記官能基含有単量体0.01重量部～10重量部を含む、請求項2に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項6】

前記重合反应用有機溶剤は、前記重合用単量体100重量部に対して10重量部～900重量部で含まれる、請求項1に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項7】

前記重合反应用有機溶剤は、エチルエーテル、アセトン、アセトニトリル、石油エーテル、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、n-ペンタン、n-ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、メチルアセテート、エチルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルケトン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つである、請求項1に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項8】

前記光重合開始剤は、前記重合用単量体100重量部に対して0.1重量部～5重量部で含まれる、請求項1に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項9】

前記光重合開始剤が、ベンゾイン系化合物、ヒドロキシケトン系化合物、アミノケトン系化合物、ホスフィンオキsid系化合物、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つである、請求項1に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項10】

前記紫外線の照射は、100nm～400nmの波長で行われる、請求項1に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項11】

前記光重合反応は、10分～4時間行われる、請求項1に記載の溶剤型粘着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

光重合による溶剤型粘着剤組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル単量体を重合してアクリル高分子を製造するための方法としては、通常、溶液重合法、エマルジョン重合法、パール重合法、バルク重合法の4つの方法が主に用いられている。

【0003】

そのうちバルク重合法は、重合開始剤として熱により開始されるパーオキシド系またはアゾ系などを使用するため、重合反応を起こすためには、所定程度の熱を反応系内に供給しなければならない。このように供給された熱エネルギーにより重合反応が起こると、重

10

20

30

40

50

合反応過程中に発生する重合熱によって連鎖的に開始剤の分解が促進されて、反応が爆発的に進行するという問題がある。また、溶剤または水などの、反応中に生じる重合熱を制御したり、生成された高分子を溶解または分散したりする分散媒質がないため、重合反応初期には、重合反応により生成された高分子が、まだ反応していないアクリル単量体を溶剤として溶解されている状態で存在するが、時間が経過して重合率が増加すると、溶剤として作用していたアクリル単量体が急激に減少して、重合反応物の粘度が急激に増加するという問題点がある。

【0004】

そこで、爆発的な反応の進行および高粘度の問題を解決できるアクリル重合方法の必要性が増加している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】なし

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一目的は、重合用単量体と重合反应用有機溶剤との混合溶液に紫外線を照射することで、高分子量のアクリル系共重合体樹脂を得ることができる溶剤型粘着剤組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一具現例において、重合用単量体および重合反应用有機溶剤を含む第1の混合溶液を製造するステップと、前記第1の混合溶液に光重合開始剤を投入して第2の混合溶液を製造するステップと、前記第2の混合溶液に紫外線を照射して光重合反応を開始し、アクリル系共重合体樹脂を形成するステップと、を含む溶剤型粘着剤組成物の製造方法を提供する。

【0008】

前記溶剤型粘着剤組成物の製造方法により製造されたアクリル系共重合体樹脂は、分子量が約200万以上であり、分子量分布 (polydispersity index) が約5以下であることができる。

【0009】

前記重合用単量体は、(メタ)アクリル酸エステル系単量体および官能基含有単量体を含むことができる。

【0010】

前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2-エチルブチル(メタ)アクリレート、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上であることができる。

【0011】

前記官能基含有単量体は、ヒドロキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、窒素含有単量体、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上であることができる。

前記重合用単量体は、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体約80重量部～約99.9重量部および前記官能基含有単量体約0.01重量部～約10重量部を含むことができる。

【0012】

10

20

30

40

50

前記重合反应用有機溶剤は、前記重合用単量体 100 重量部に対して約 10 重量部～約 900 重量部で含まれることができる。

【0013】

前記重合反应用有機溶剤は、エチルエーテル、アセトン、アセトニトリル、石油エーテル、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、n ペンタン、n ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、メチルアセテート、エチルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルケトン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、1,2 ジクロロエタン、1,1,1 トリクロロエタン、n ヘキサン、シクロヘキサン、およびこれらの組合せからなる群から選択される 1 つ以上であることができる。

10

【0014】

前記光重合開始剤は、前記重合用単量体 100 重量部に対して約 0.1 重量部～約 5 重量部で含まれることができる。

【0015】

前記光重合開始剤は、ベンゾイン系化合物、ヒドロキシケトン系化合物、アミノケトン系化合物、ホスフィンオキsid系化合物、およびこれらの組合せからなる群から選択される 1 つ以上であることができる。

【0016】

前記紫外線の照射は、約 100 nm～約 400 nm の波長で行われることができる。

【0017】

前記光重合反応は、約 10 分～約 4 時間行われることができる。

20

【0018】

前記形成されたアクリル系共重合体樹脂に架橋剤を投入するステップをさらに含むことができる。

【0019】

前記架橋剤がアジリジン系架橋剤であることができる。

【0020】

前記架橋剤を、前記アクリル系共重合体樹脂 100 重量部に対して、約 0.02 重量部～約 2.0 重量部含むことができる。

【発明の効果】

30

【0021】

前記溶剤型粘着剤組成物の製造方法によれば、反応時間が経過するにつれて粘度が急激に上昇することを防止して、攪拌時における加工性を改善することができる。

【0022】

前記溶剤型粘着剤組成物の製造方法によれば、紫外線の照射により、速く且つ安定した重合反応を進行することができる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の具現例を詳細に説明する。但し、これは例示として提示されるものであって、これにより本発明が制限されるものではなく、本発明は添付の特許請求の範囲により定義される。

40

【0024】

本発明の一具現例において、重合用単量体および重合反应用有機溶剤を含む第 1 の混合溶液を製造するステップと、前記第 1 の混合溶液に光重合開始剤を投入して第 2 の混合溶液を製造するステップと、前記第 2 の混合溶液に紫外線を照射して光重合反応を開始し、アクリル系共重合体樹脂を形成するステップと、を含む溶剤型粘着剤組成物の製造方法を提供する。

【0025】

従来は、アクリル系共重合体樹脂を製造するためにバルク光重合法を多く用いていたが、高分子量のアクリル系共重合体樹脂を製造する場合には、急激な粘度の上昇のため、重

50

合時に攪拌および加工が困難となるという問題点があった。また、上記の問題点を克服するために、バルク光重合でなく溶液光重合を用いる場合には、重量平均分子量が約1,000~約25,000であるオリゴマー形態の低分子量体のみが製造できる。

【0026】

そこで、前記溶剤型組成物の製造方法によれば、重合用単量体がアクリル系共重合体樹脂に転換される転換率が高いため、重量平均分子量が約200万以上のアクリル系共重合体樹脂を製造することができる。光重合は、一般的な熱重合に比べて室温での重合が可能であるため、重合反応を制御し易く、反応時間が短くて生産性に優れるため、高分子量のアクリル系共重合体樹脂を最小のコストおよび時間で製造することができる。

【0027】

前記溶剤型粘着剤組成物の製造方法により製造されたアクリル系共重合体樹脂は、分子量が200万以上であり、分子量分布 (polydispersity index) が5以下であることができる。例えば、前記アクリル系共重合体樹脂は、光重合により形成されるため、(メタ)アクリル酸エステル系単量体および官能基含有単量体の他に、光の照射によって開始反応が起こる光重合開始剤を使用する。これにより、常温以下の温度で、すなわち人為的な熱供給なしに、約2時間以内の比較的短い反応時間内に安定した重合を行うことで、重量平均分子量が約200万以上のアクリル系共重合体樹脂を確保することができる。

【0028】

前記アクリル系共重合体樹脂は、重量平均分子量が約200万以上であることができる。重量平均分子量とは、分子量分布を有する高分子化合物の成分分子種の分子量を重量率で平均して得られる平均分子量のことであり、例えば、前記アクリル系共重合体樹脂の分子量は約200万~約600万であることができる。

【0029】

前記アクリル系共重合体樹脂の重量平均分子量が約200万以上である場合、裁断性や作業性に優れ、且つ機械的強度および高温でも安定した物性を有する溶剤型粘着剤組成物を確保することができ、前記溶剤型粘着剤組成物の適用分野を広げることができる。より具体的に、分子量を約200万~約400万に維持することで、高温、高湿の環境下でも優れた耐久性を有することができ、白濁や気泡発生の抑制効果を容易に実現することができる。また、リワーク性を向上させることができる。リワーク性とは、接着剤組成物を用いて光学フィルムなどを被着体に粘着する時に、異物の混入などの問題が発生した場合、被着体から光学フィルムを剥離除去して新しいフィルムを粘着する作業の容易性を意味する。

【0030】

これに対し、分子量が約200万未満である場合には、高温、高湿の環境で粘着剤組成物中における十分な凝集力が得られないため、白濁や気泡が生じる恐れがある。

【0031】

また、前記アクリル系共重合体樹脂の分子量分布は、約5以下、具体的に約3.5以下であることができる。通常の高分子化合物は、分子量が異なる分子種の混合物であって、分子量が多分散性を示すため、前記高分子量のアクリル系共重合体樹脂は、分子量分布を有することができる。前記分子量分布は、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比であり、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて測定することができる。分子量分布が大きいくほど、重量平均分子量を中心として分子量が全体的に広く広がっており、分子量分布が小さいほど、重量平均分子量を中心として分子量が分布していることを意味する。

【0032】

分子量分布が広いほど、せん断応力が減少するに伴って加工性は向上するが、粘着剤組成物の機械的強度および耐久性が低下し、分子量分布が細くなるほど、機械的強度および耐久性は向上するが、加工性が低下し得る。

【0033】

10

20

30

40

50

前記分子量分布が約 5 以下であると、粘着剤組成物の機械的強度および耐久性だけでなく加工性も高めることができる点で好ましく、前記範囲を外れる場合には、機械的強度および耐久性が低下し、加工性も低下し得るといった問題点がある。

【0034】

前記重合用単量体は、(メタ)アクリル酸エステル系単量体および官能基含有単量体を含むことができる。具体的に、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、t ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2 エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2 エチルブチル(メタ)アクリレート、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上であることができる。

10

【0035】

また、前記官能基含有単量体は、ヒドロキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、窒素含有単量体、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上であることができる。前記混合物に含まれる官能基含有単量体は、溶剤型粘着剤組成物に凝集力を付与し、接着力を向上させるとともに、場合に応じては多官能性架橋剤を提供して、架橋構造を付与することができる極性官能基を含む単量体を意味する。

【0036】

かかる官能基含有単量体の具体的な種類は特に限定されず、例えば、カルボキシル基含有単量体、窒素含有単量体、ヒドロキシ基含有単量体、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上が使用できる。

20

【0037】

前記カルボキシル基含有単量体の例としては、(メタ)アクリル酸、アクリル酸二量体、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、およびマレイン酸無水物などが挙げられ、前記窒素含有単量体の例としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N メチル(メタ)アクリルアミド、N メチロール(メタ)アクリルアミド、N ビニルピロリドン、およびN ビニルカプロラクタムなどが挙げられ、前記ヒドロキシ基含有単量体の例としては、グリセロール(メタ)アクリレート、2 ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4 ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6 ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8 ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、2 ヒドロキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、または2 ヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、これに制限されるものではない。

30

【0038】

前記重合用単量体は、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体約 80 重量部～約 99.9 重量部および前記官能基含有単量体約 0.01 重量部～約 10 重量部を含むことができる。前記重合用単量体が前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体および前記官能基含有単量体を上記の範囲で含むことにより、粘着剤組成物が優れた粘着信頼性を有し、特に高温での粘着信頼性が向上するという点で有利である。

40

【0039】

前記重合反応用有機溶剤は、前記重合用単量体 100 重量部に対して約 10 重量部～約 900 重量部で含まれることができる。前記有機溶剤を上記の範囲で含むことにより、光重合時に分子量が増加して粘度が急激に上昇し、これによって攪拌および加工が困難となる問題点を解決することができる。

【0040】

前記重合反応用有機溶剤の種類は特に限定されない。但し、重合反応用有機溶剤の乾燥時間が過度に長くなる場合や、高温での乾燥が必要な場合には、作業性または溶剤型粘着剤組成物の耐久性の点で問題が発生し得るため、揮発温度が約 100 以下である溶剤を使用することが好ましい。また、溶剤型粘着剤組成物の成形性などを考慮して、前記範囲

50

以上の揮発温度を有する重合反応用有機溶剤を少量混合して使用してもよい。

【0041】

例えば、前記重合反応用有機溶剤は、エチルエーテル、アセトン、アセトニトリル、石油エーテル、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、nペンタン、nヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、メチルアセテート、エチルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルケトン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、1,2ジクロロエタン、1,1,1トリクロロエタン、nヘキサン、シクロヘキサン、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上であることができる。

【0042】

前記光重合開始剤は、前記重合用単量体100重量部に対して約0.1重量部～約5重量部で含まれることができる。前記光重合開始剤の含量が約0.1重量部未満である場合には、重合または硬化反応が円滑に進行しない恐れがあり、約5重量部を超える場合には、耐久信頼性や透明性などの物性が低下する恐れがある。

【0043】

前記光重合開始剤は、ベンゾイン系化合物、ヒドロキシケトン系化合物、アミノケトン系化合物、ホスフィンオキシド系化合物、およびこれらの組合せからなる群から選択される1つ以上であることができるが、光照射によりラジカルを発生させて重合反応を開始させることができるものであれば特に制限されない。

【0044】

例えば、前記光重合開始剤は、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインnブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2ジメトキシ2フェニルアセトフェノン、2,2ジエトキシ2フェニルアセトフェノン、2ヒドロキシ2メチル1フェニルプロパン1オン、1ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2メチル1[4(メチルチオ)フェニル]2モルホリノプロパン1オン、4(2ヒドロキシエトキシ)フェニル2(ヒドロキシ2プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、pフェニルベンゾフェノン、4,4'ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2メチルアントラキノン、2エチルアントラキノン、2tブチルアントラキノン、2アミノアントラキノン、2メチルチオキサントン(thioxanthone)、2エチルチオキサントン、2クロロチオキサントン、2,4ジメチルチオキサントン、2,4ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、pジメチルアミノ安息香酸エステル、オリゴ[2ヒドロキシ2メチル1[4(1メチルビニル)フェニル]プロパノン]、および2,4,6トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドなどが挙げられるが、これに制限されるものではない。

【0045】

前記紫外線の照射は、約100nm～約400nmの波長で行われることができる。前記範囲の波長で紫外線を照射することにより、光重合反応時に開始反応の効果を容易に実現することができる。また、紫外線の照射量は、諸物性を損なわず、且つ硬化が十分になされる程度に制御されれば特に制限されず、例えば、照度が約50mW/cm²～約1,000mW/cm²であり、光量が約50mJ/cm²～約1,000mJ/cm²であることができる。

【0046】

前記光重合反応は、約10分～約4時間行われることができる。前記範囲の時間内に光重合反応が行われると、反応時間が短いことから、粘着剤組成物の生産性を確保することができる。

【0047】

本発明の溶剤型粘着剤組成物の製造方法は、上記形成されたアクリル系共重合体樹脂に

10

20

30

40

50

架橋剤を投入するステップをさらに含むことができる。前記架橋剤は、前記アクリル系共重合体樹脂に含まれた極性官能基と反応することにより、溶剤型粘着剤組成物の凝集力を改善し、架橋構造を付与するとともに、粘着特性を調節する役割をする。

【0048】

前記架橋剤の種類は特に限定されず、例えば、ウレタン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、および金属キレート系化合物などの一般の架橋剤が使用でき、この中でもアジリジン系架橋剤を使用することが、(メタ)アクリル酸エステル系単量体のカルボキシ基官能基と効果的に且つ迅速に架橋結合を形成することができる点で有利である。

【0049】

前記ウレタン系架橋剤の例としては、トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびトリフェニルメタン 4, 4', 4''-トリイソシアネートなどからなる群から選択される1つ以上が挙げられ、エポキシ系架橋剤の例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、N, N, N', N'-テトラグリシジルエチレンジアミン、およびグリセリンジグリシジルエーテルからなる群から選択される1つ以上が挙げられ、アジリジン系架橋剤の例としては、N, N'-ヘキサメチレン 1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキサミド) [HDU]、N, N'-トルエン 2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキサミド)、N, N'-ジフェニルメタン 4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキサミド)、トリエチレンメラミン、ビスイソプロ 20
タロイル 1 (2-メチルアジリジン)、およびトリ 1-アジリジニルホスフィンオキサイドからなる群から選択される1つ以上が挙げられる。

【0050】

また、前記金属キレート系化合物の例としては、アルミニウム、鉄、亜鉛、スズ、チタン、アンチモン、マグネシウム、および/またはバナジウムなどの多価金属がアセチルアセトンまたはアセト酢酸エチルなどに配位している化合物が使用できるが、これに制限されるものではない。

【0051】

前記架橋剤は、前記アクリル系共重合体樹脂 100重量部に対して、約0.02重量部~約2.0重量部で含まれることができる。前記架橋剤の含量が約0.02重量部未満である場合には、粘着樹脂の架橋程度が弱くて耐熱物性が低下するため、長期使用が困難となり、約2.0重量部を超える場合には、粘着樹脂の架橋程度が増加して基本的な粘着物性が得られなくなる恐れがある。

【0052】

その他にも、前記溶剤型粘着剤組成物の製造方法は、特定目的のために、紫外線安定剤、酸化防止剤、調色剤、補強剤、充填剤、消泡剤、界面活性剤、可塑剤などを一般的な目的に応じて適宜添加するステップを含んでもよい。

【0053】

以下、本発明の具体的な実施例を提示する。但し、下記に記載された実施例は本発明を具体的に例示または説明するためのものにすぎず、これにより本発明が制限されてはならない。

【0054】

<実施例および比較例>

(実施例1)

窒素ガスが還流され、温度調節が容易なように冷却装置を取り付けた1Lの反応器に、アクリル系共重合体樹脂を形成する単量体の成分(100%)を基準として、エチルヘキシルアクリレート(EHA)90重量部、アクリル酸(AA)単量体10重量部、および有機溶剤としてエチルアセテート(EAc)を投入し、これを攪拌することで混合溶液を製造した。

【0055】

10

20

30

40

50

前記攪拌を継続し、混合溶液中の溶存酸素を30分間除去させながら、混合溶液の温度を30℃に昇温させた。この際、混合溶液の温度を30℃に維持させた後、少量のエチルアセトに溶かして用意した光重合開始剤を反応器に投入して混合物を製造し、360nm波長の紫外線を照射して重合反応を進行させることで、重量平均分子量310万のアクリル系共重合体樹脂を形成した。

【0056】

前記アクリル系共重合体樹脂100重量部に対して、アジリジン系架橋剤（HDU、N,N'-ヘキサメチレン-1,6-ビス（10アジリジンカルボキサミド））0.1重量部を配合して、溶剤型粘着剤組成物（コーティング液）を製造した。その後、前記製造されたコーティング液を、離型処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの離型処理面に乾燥後の厚さが30μmとなるようにコートした。次いで、コーティング液を110℃の温度で3分間乾燥した後、基材をラミネートし、さらに50℃の温度で24時間熟成させることで、厚さ30μmの粘着剤層を含む粘着フィルムを製造した。

10

【0057】

（実施例2）

アクリル系共重合体樹脂を形成する単体の成分（100%）を基準として、エチルヘキシルアクリレート（EHA）72重量部、メチルアクリレート（MA）18重量部、アクリル酸（AA）単体10重量部、および有機溶剤としてエチルアセテート（EAc）を投入して混合溶液を製造し、分子量が210万のアクリル系共重合体樹脂を形成したことを除き、前記実施例1と同様に粘着フィルムを製造した。

20

【0058】

（比較例1）

窒素ガスが還流され、温度調節が容易なように冷却装置を取り付けた2Lの反応器に前記混合物を投入し、65℃の熱を加えて重合反応を進行させることで、重量平均分子量が150万のアクリル系共重合体樹脂を形成したことを除き、前記実施例1と同様に粘着フィルムを製造した。

【0059】

（比較例2）

窒素ガスが還流され、温度調節が容易なように冷却装置を取り付けた2Lの反応器に前記混合物を投入し、65℃の熱を加えて重合反応を進行させることで、重量平均分子量が90万のアクリル系共重合体樹脂を形成したことを除き、前記実施例2と同様に粘着フィルムを製造した。

30

【0060】

（比較例3）

前記混合物に360nm波長の紫外線を照射し、重合反応を進行させることで、重量平均分子量が150万のアクリル系共重合体樹脂を形成したことを除き、前記実施例1と同様に粘着フィルムを製造した。

【0061】

【表 1】

	重合法	Mw
実施例 1	光重合	310万
実施例 2	光重合	210万
比較例 1	熱重合	150万
比較例 2	熱重合	90万
比較例 3	光重合	150万

10

【0062】

<実験例> - 溶剤型粘着剤組成物の物理的特性

1) 分子量分布：ゲル浸透クロマトグラフィー（Agilent社製）において、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、速度を1.0分として、ポリスチレン（polystyrene）標準試料の検量線（calibration curve）と比較して前記実施例および比較例のアクリル系共重合体樹脂の分子量分布を測定した。

20

【0063】

2) 剥離力（g/in）：前記実施例および比較例の粘着フィルムを300/minの速度でガラス面に付着し、30分後に剥離して剥離力を測定した。

【0064】

3) せん断応力（kgf/cm²）：前記実施例および比較例の粘着フィルムを1×1インチ（横×縦）の試験片として作製し、この試験片を自動車の塗装面に付着して、80の高温で30分間維持した後、1mm/minの速度でせん断応力を測定した。

【0065】

4) クリープ（Creep、min）：前記実施例および比較例の粘着フィルムを1×1インチ（横×縦）の試験片として製作した。この粘着フィルムをSUSに付着し、90の高温で1Kgの錘を吊り下げ、粘着フィルムが剥がれる時間を5回測定し、その平均値を記録した。

30

【0066】

5) 再剥離性：前記実施例および比較例の粘着フィルムをラミネータを用いてガラス面に付着して試験片を製造し、前記試験片を常温で1日間保管した。

【0067】

次いで、前記試験片を120で2時間保管した後、常温で前記試験片から前記粘着フィルムを剥離した。その後、粘着フィルムが付着されていた面において粘着剤層が残存する面積の割合を測定し、再剥離性を評価した。

【0068】

再剥離性の評価基準

O：前記測定時に汚染面積の割合が4%以下である場合

X：前記測定時に汚染面積の割合が4%を超えた場合

【0069】

6) ゲル分率（%）：前記実施例および比較例で形成された粘着剤層をエチルアセテートに1日間浸した後、300meshでふるいにかけて110で2時間乾燥させた後、重量が減少した程度を測定することでゲル含量を測定した。

40

【0070】

【表 2】

	分子量分布	剥離力 (g / i n)	せん断応力 (kgf / cm ²)	クリープ (min)	再剥離性 (汚染面積の 割合 (%))	ゲル分率 (%)
実施例 1	3. 4	1 7 4 0	3 0	> 1 0 0 0 0	O (0)	6 0
実施例 2	3. 2	1 7 0 0	2 4	> 1 0 0 0 0	O (0)	5 7
比較例 1	1 0	1 5 0 0	1 0	3 6 4 0	X (4)	5 9
比較例 2	8	1 5 7 0	1 5	4 9 5 5	X (4)	5 8
比較例 3	6	1 5 1 0	1 4	5 3 5 0	X (6)	6 0

10

【 0 0 7 1 】

前記表 2 を参照すれば、粘着剤層が光重合により形成されたアクリル系共重合体樹脂を含む実施例 1 および 2 の粘着フィルムは、比較例 1 ~ 3 に比べて分子量分布が小さくて粘着剤層の残渣がなく、汚染面積が発生しなかったため、再剥離性に優れ、剥離力、せん断応力およびクリープも比較例 1 ~ 3 に比べ優れることを確認した。

20

【 0 0 7 2 】

具体的に、比較例 1 および 2 の粘着フィルムは、熱重合により形成されたアクリル系共重合体樹脂からなる粘着剤層を含むものであって、分子量分布が 5 を超えており、粘着剤層の残渣が多く、汚染面積の割合が 4 % 以上と測定されて、再剥離性に劣ることが分かった。

【 0 0 7 3 】

また、比較例 3 の粘着フィルムは、光重合により形成されたアクリル系共重合体樹脂からなる粘着剤層を含むものではあるが、前記アクリル系共重合体樹脂の分子量が 1 5 0 万、すなわち 2 0 0 万以下の場合であって、比較例 1 および 2 と同様に、粘着剤層の残渣が多くて汚染面積の割合が広いため、再剥離性に劣ることが分かった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 イ・ハンナ

大韓民国 426-818 ギョンギド アンサンシ サンノクク サンノクスアンギル 11-
1 205号

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開平11-349605(JP,A)
特開2010-044211(JP,A)
特開平09-316418(JP,A)
特開平03-217477(JP,A)
特開平08-134408(JP,A)
特開2013-177485(JP,A)
特開2007-302846(JP,A)
特開平09-324165(JP,A)
特開平10-130342(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10