

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-117046

(P2012-117046A)

(43) 公開日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 4/02 (2006.01)	C09J 4/02	4F100
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z	4J004
C09J 4/00 (2006.01)	C09J 4/00	4J011
C09J 133/08 (2006.01)	C09J 133/08	4J040
C09J 133/10 (2006.01)	C09J 133/10	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-233569 (P2011-233569)	(71) 出願人	000142252 株式会社興人
(22) 出願日	平成23年10月25日 (2011.10.25)		東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
(31) 優先権主張番号	特願2010-251558 (P2010-251558)	(72) 発明者	工藤 爾 熊本県八代市興国町1-1 株式会社興人 八代工場内
(32) 優先日	平成22年11月10日 (2010.11.10)	(72) 発明者	平田 明理 熊本県八代市興国町1-1 株式会社興人 八代工場内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	竹之内 美希 熊本県八代市興国町1-1 株式会社興人 八代工場内
		(72) 発明者	平田 岩峰 熊本県八代市興国町1-1 株式会社興人 八代工場内

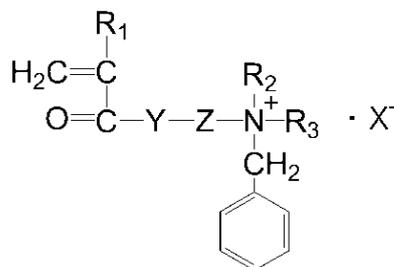
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止粘着剤組成物及びそれを用いて得られる帯電防止粘着剤、帯電防止粘着シート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】経時的なブリード現象を抑制し、高透明性で、十分な粘着力を有し、長期的な帯電防止性能に優れ、高温、高湿の条件下においても、帯電防止性能が劣化せず、透明性、耐汚染性、耐光性に優れる帯電防止粘着剤組成物、帯電防止粘着剤及び粘着シートを提供する。

【解決手段】溶解度パラメーターが7~11(cal/cm³)^{0.5}を有する(メタ)アクリル系モノマー及び該モノマーに可溶な下記一般式(1)で示されるイオン性ビニルモノマーを含有する帯電防止粘着剤組成物を用いること、さらには該帯電防止粘着剤組成物を重合、架橋した(メタ)アクリル系樹脂を主成分とする粘着剤。



一般式(1)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分 (A) 及び (B) を含有することを特徴とする帯電防止粘着剤組成物

(A) 溶解度パラメーターが $7 \sim 11$ (cal/cm^3)^{0.5} を有する (メタ) アクリル系モノマー

(B) (A) に可溶であるイオン性ビニルモノマー

【請求項 2】

前記 (メタ) アクリル系モノマー (A) が帯電防止粘着剤組成物全体に対して $50 \sim 99.99$ 重量%である請求項 1 記載の帯電防止粘着剤組成物

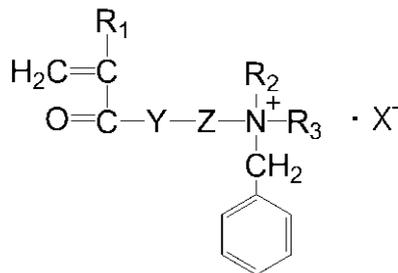
【請求項 3】

前記イオン性ビニルモノマー (B) が帯電防止粘着剤組成物全体に対して $0.01 \sim 30$ 重量%である請求項 1 記載の帯電防止粘着剤組成物

【請求項 4】

前記イオン性ビニルモノマー (B) が、一般式 (1)

【化 1】



一般式 (1)

10

20

(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基またはベンジル基で互いに同一であっても異なってもよく、 Y は酸素原子または NH を表し、 Z は炭素数 $1 \sim 3$ のアルキレン基を表し、 X^- は直鎖状のスルホンイミドアニオン $[(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ (但し、 Rf^1 及び Rf^2 は同じであっても異なってもよく、炭素数 $1 \sim 4$ のペルフルオロアルキル基または炭素数 0 のフルオロ基を表す。)、または環状のイミドアニオン $[\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ を表す。) で示される請求項 1 乃至 3 記載の帯電防止粘着剤組成物

30

【請求項 5】

前記 (メタ) アクリル系モノマー (A) が (メタ) アクリル酸アルキルエステルを $20 \sim 100$ 重量%含有する請求項 1 乃至 4 記載の帯電防止粘着剤組成物

【請求項 6】

前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルが n -ブチルアクリレートと 2-エチルヘキシルアクリレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 乃至 5 記載の帯電防止粘着剤組成物

【請求項 7】

前記イオン性ビニルモノマー (B) の、2-エチルヘキシルアクリレートに対する溶解度が 1 ($\text{g}/100\text{g}$) 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の帯電防止粘着剤組成物

40

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる帯電防止粘着剤

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる (メタ) アクリル系樹脂が架橋剤により架橋されてなる帯電防止粘着剤

【請求項 10】

50

請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる（メタ）アクリル系樹脂にさらに不飽和基含有化合物及び重合開始剤を含有し、活性エネルギー線及び/または熱により架橋されてなる帯電防止粘着剤

【請求項 1 1】

請求項 8 乃至 10 のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤を基材に塗膜し得られる粘着シート

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、（メタ）アクリル系モノマー、非極性有機溶媒に対する溶解性に優れ、高透明性と良好な帯電防止性能を長期間に提供できるイオン性ビニルモノマーを含有した粘着剤組成物に関し、さらに詳しくは、光学部材用の粘着層に用いられ、静電気が発生しやすい粘着型光学部材に好適に用いられる。

10

【背景技術】

【0002】

近年、薄型テレビをはじめ、携帯電話、ノートパソコン、カーナビゲーションなどの表示装置として液晶ディスプレイ（LCD）が数多く使用されている。このLCDは、偏光板、ガラス基板、カラーフィルター、液晶材料などの光学部材から成り立っており、各種光学部材が粘着剤層を介して積層されて構成される。一般に粘着剤層表面には、傷や汚れから粘着面を保護する目的でセパレーターや、加工及び搬送過程での傷や汚れを防止する目的で表面保護フィルムが設けられており、各種光学部材を液晶セルなどに貼り合わせる際には、これらは不要となり、剥離除去される。

20

【0003】

これらの光学部材、粘着剤、セパレーター、表面保護フィルムは、通常プラスチック材料により構成されているため、電気絶縁性が高く、摩擦や剥離の際に静電気を発生する。その結果、光学部材にゴミが付着しやすくなり、液晶配向の乱れによる異常表示が生じたり、周辺回路素子の静電破壊が起きたり、トラブルが発生しやすくなる。

【0004】

一方、偏光板は通常、表面保護フィルムと貼り合わされて、保護され、加工工程を経た後、液晶セルに貼り付けられる。異物混入や接着ミスなどが生じた場合、剥離して再度貼り合わせることになるが、この剥離時にも前記と同様、静電気が生じる原因となる。また、静電気が残ったままの状態では液晶に電圧を印加すると、液晶分子の配向が乱れたり、液晶パネルの欠損が生じるなどの問題がある。

30

【0005】

そこで、これらの静電気の発生を防止するために、粘着剤層に帯電防止機能を付与する要求が高まっており、帯電防止剤を添加した帯電防止粘着剤、帯電防止性粘着層が開発されている。例えば、特許文献1では、アクリル系共重合体と帯電防止剤としてイオン液体及びポリアルキレンオキサイド系ノニオン界面活性剤を含有する粘着剤組成物が提案されている。特許文献2では、アルキレンオキサイド構造を有する（メタ）アクリル系モノマー10～70質量%を他モノマーと共重合させて得られる（メタ）アクリル系ポリマー、帯電防止性付与のイオン液体、架橋剤であるイソシアネートを含有する粘着剤組成物が提案されている。また、特許文献3と4では、アクリル樹脂に帯電防止剤として過塩素酸リチウムや、リチウムビス（トリフルオロメタン）スルホニル）イミドあるいは1-エチル2,3-ジメチルイミダゾリウムジシアンアミド等を添加することを特徴とした粘着剤組成物が提案されている。

40

【0006】

しかしながら、前記特許文献1～4の粘着剤組成物中に配合されている帯電防止剤は全て低分子であり、粘着層から経時的にブリードしてくるので、イオン液体の局在化が生じ、粘着層の帯電防止性能が不安定であり、さらに経時的に低下するという問題がある。

【0007】

50

このようなブリード現象を抑制し、帯電防止性能を持続させる目的で、重合性不飽和基を含有するイオン液体からなるモノマーを(メタ)アクリル系モノマーと共重合させて、得られる(メタ)アクリル系樹脂を粘着剤として用いることが多数提案されている(特許文献5~8)。特許文献5では、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホンイミド等のビニルイミダゾリウムカチオンを有するイオン液体との共重合体を、特許文献6は(メタ)アクリル酸アルキルエステルと1-(2-メタクリロイルオキシエチル)-3-オクチルイミダゾリウムプロマイド、1-(2-メタクリロイルオキシエチル)-3-オクチルイミダゾリウムジシアンアミド等のメタクリロイルアルキルイミダゾリウムカチオンを有するイオン液体との共重合体を粘着剤組成物として提案している。しかし、経験的に知られているように、紫外光を照射することによって、イミダゾリウムカチオンを有するイオン液体は黄色く変色してしまうという欠点がある。その理由は、紫外線照射によりイミダゾリウムカチオンの炭素鎖が切れ、メチルイミダゾール等の複数の分解生成物が発生することと報告されている(非特許文献1、2)。また、イミダゾリウムカチオンの分解で解離した炭素鎖はブテンとその異性体であると推測され、それらは何れも常温で気体である低沸点化合物であり、それらの揮発により粘着層の泡発生を招く恐れがある。従って、前記各特許文献に報告されたイミダゾリウムカチオンを有するイオン液体は偏光板、偏光フィルム、光学フィルム等の光学材料に用いても、保護フィルムに用いても、経時的な分解、変色、分解物揮発などによって透明性の低下が回避できないため、適用しないことが明らかである。

【0008】

特許文献6では、非イミダゾリウムカチオンのN-メタクリロイルオキシエチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムジシアンアミドの使用も報告している。ところが、該イオン液体からなるモノマーは本発明で提示する溶解度パラメーターの $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマーに対する溶解性は非常に低いため(例えば、ブチルアクリレート(100g)に対する溶解度は0.1g以下)、(メタ)アクリル系モノマーと混合できず、モノマー混合物乃至ポリマー中に導入させる場合、透明性も均一な帯電防止性能も得られ難い状況である。また、該イオン液体モノマーは親水性が高く、これより得られる粘着剤組成物は吸湿性が高く、帯電防止性能及び粘着剤の接着力が湿度に大きく依存してしまうため、高湿条件下の耐久性を満足することが困難である。

【0009】

また、前記各特許文献に提案された粘着剤用のイオン液体は、通常、疎水性のアクリルモノマーであり、粘着剤の主な構成成分である2-エチルヘキシルアクリレートに不溶であり、即ち、2-エチルヘキシルアクリレート100gに対する溶解度は0.1g未満であり、得られる粘着剤組成物中で帯電防止成分であるイオン液体が均一に分散できず、連続した帯電防止層が形成されないため、満足できる帯電防止性能を得ることができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

- 【特許文献1】特開2007-63298号公報
- 【特許文献2】特開2008-69261号公報
- 【特許文献3】特開2010-132891号公報
- 【特許文献4】特開2010-121118号公報
- 【特許文献5】特開2008-285670号公報
- 【特許文献6】特開2009-258717号公報

【非特許文献】

【0011】

- 【非特許文献1】『イオン性液体』、大野弘幸監修、シーエムシー出版(2003年)、99頁
- 【非特許文献2】『九州大学大学院総合理工学報告』、井上信洋ら著、2009年、V o

10

20

30

40

50

1.31、No.3、1～4頁

【0012】

以上述べたように、経時的なブリード現象を抑制し、且つ帯電防止性能に優れ、さらに疎水性である溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマーに可溶、均一で透明な粘着剤組成物が形成可能な、帯電防止粘着剤は未だに簡便に得られていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

そこで、本発明ではこのような背景下において、経時的なブリード現象を抑制し、長期的な帯電防止性能に優れ、さらには、高温、高湿の条件下においても、帯電防止性能が劣化しない、透明な帯電防止粘着剤組成物及び該粘着剤組成物からなる帯電防止粘着剤の提供を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

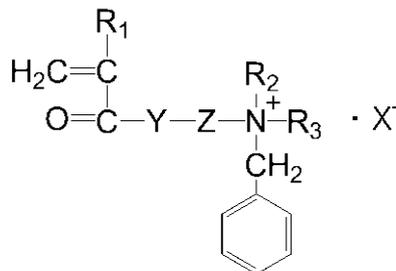
【0014】

本発明者らは、これらの課題を解決するために鋭意検討を行った結果、偏光板などの光学部材の表面に塗布する粘着剤組成物において、溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマー及び該モノマーに可溶な下記一般式(1)で示されるイオン性ビニルモノマーを含有する帯電防止粘着剤組成物を用いること、さらには該帯電防止粘着剤組成物を重合した(メタ)アクリル系樹脂を粘着剤として用いることにより、優れた帯電防止性能に加え、ブリード現象を抑制することができる高透明性光学用粘着剤を得られることを見出し、本発明を完成した。

20

【0015】

【化1】



一般式(1)

30

(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素数1～3のアルキル基またはベンジル基で互いに同一であっても異なっていてもよく、 Y は酸素原子または NH を表し、 Z は炭素数1～3のアルキレン基を表し、 X^- は直鎖状のスルホンイミドアニオン $[(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ (但し、 Rf^1 及び Rf^2 は同じであっても異なっていてもよく、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基または炭素数0のフルオロ基を表す。)、または環状のイミドアニオン $[\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ を表す。)

40

【0016】

すなわち本発明は、

(1) 下記の成分(A)及び(B)を含有することを特徴とする帯電防止粘着剤組成物、

(A) 溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマー

(B) (A)に可溶であるイオン性ビニルモノマー

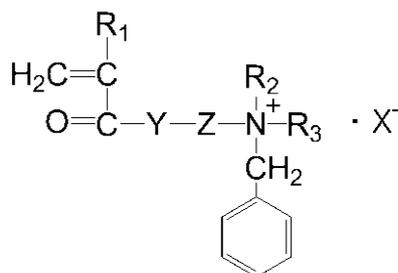
(2) 前記(メタ)アクリル系モノマー(A)が帯電防止粘着剤組成物全体に対して50～99.99重量%である前記(1)記載の帯電防止粘着剤組成物、

(3) 前記イオン性ビニルモノマー(B)が帯電防止粘着剤組成物全体に対して0.01～30重量%である前記(1)記載の帯電防止粘着剤組成物、

50

(4) 前記イオン性ビニルモノマー (B) が、一般式 (1)

【化 1】



一般式 (1)

10

(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはベンジル基で互いに同一であっても異なってもよく、 Y は酸素原子または NH を表し、 Z は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を表し、 X^- は直鎖状のスルホンイミドアニオン $[(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ (但し、 Rf^1 及び Rf^2 は同じであっても異なってもよく、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基または炭素数 0 のフルオロ基を表す。)、または環状のイミドアニオン $[\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ を表す。) で示される前記 (1) 乃至 (3) 記載の帯電防止粘着剤組成物、

(5) 前記 (メタ) アクリル系モノマー (A) が (メタ) アクリル酸アルキルエステルを 20 ~ 100 重量% 含有する前記 (1) 乃至 (4) 記載の帯電防止粘着剤組成物、

(6) 前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルが n -ブチルアクリレートと 2-エチルヘキシルアクリレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする前記 (1) 乃至 (5) 記載の帯電防止粘着剤組成物、

(7) 前記イオン性ビニルモノマー (B) の、2-エチルヘキシルアクリレートに対する溶解度が 1 (g / 100 g) 以上であることを特徴とする前記 (1) 乃至 (6) のいずれか一項に記載の帯電防止粘着剤組成物、

(8) 前記 (1) 乃至 (7) のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる帯電防止粘着剤、

(9) 前記 (1) 乃至 (7) のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる (メタ) アクリル系樹脂が架橋剤により架橋されてなる帯電防止粘着剤、

(10) 前記 (1) 乃至 (7) のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる (メタ) アクリル系樹脂にさらに不飽和基含有化合物及び重合開始剤を含有し、活性エネルギー線及び / または熱により架橋されてなる帯電防止粘着剤、

(11) 前記 (8) 乃至 (10) のいずれかの項に記載の帯電防止粘着剤を基材に塗膜し得られる粘着シート

を提供するものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の帯電防止剤組成物によると、イオン性ビニルモノマー (B) が、溶解度パラメーターが 7 ~ 11 (cal/cm^3)^{0.5} を有する (メタ) アクリル系モノマー (A) への溶解性に優れるため、この帯電防止組成物からなる帯電防止粘着剤は、粘着特性、透明性に優れ、被着体への汚染がない。さらに、溶解度パラメーターが 7 ~ 11 (cal/cm^3)^{0.5} を有する (メタ) アクリル系モノマー (A) へ、該イオン性ビニルモノマー (B) 自身が可溶であるため、共重合性が良く、この帯電防止組成物を重合させた (メタ) アクリル系樹脂及び該 (メタ) アクリル系樹脂からなる帯電防止粘着剤は、ブリード現象が抑制され、優れた帯電防止性能が長期持続する。

【0018】

本発明のイオン性ビニルモノマー (B) は、疎水性の高いベンジル基を有するアンモニウムカチオンとビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドなどの疎水性アニオンから構

20

30

40

50

成されており、溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマー(A)の中でも、特に、粘着剤の主要構成成分であり、疎水性の高い置換基を持つ、2-エチルヘキシルアクリレートにも溶解可能である。よって、本発明の帯電防止組成物は、2-エチルヘキシルアクリレートを高濃度に配合しても、該イオン性ビニルモノマー(B)が均一に溶解、分散でき、連続した帯電防止層を形成するため、粘着剤としての機能を低下させることなく、十分に満足できる帯電防止性能を付与することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の帯電防止粘着剤組成物は、溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマー(A)及び該モノマーに可溶であるイオン性ビニルモノマー(B)からなるものである。

【0020】

本発明における(メタ)アクリル系モノマー(A)としては、(メタ)アクリレート及び/又は(メタ)アクリルアミドのうち溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有するものが挙げられる。なお、本発明の溶解度パラメーターは、Polymer Engineering and Science, Vol.14, P.147-154 (1974)に記載のFedorsの方法によって計算される値である。

【0021】

前記溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、エトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられ、また、エトキシジエチルエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは1種類に限らず、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。

【0022】

前記溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、n-プロピル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、n-ブチル(メタ)アクリルアミド、イソブチル(メタ)アクリルアミド、t-ブチル(メタ)アクリルアミド、ヘキシル(メタ)アクリルアミド、シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、2-エチルヘキシル(メタ)アクリルアミド、ラウリル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、ジ-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジ-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、ジイソブチル(メタ)アクリルアミド、ジ-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、エトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、メトキシブチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリルアミド、ブトキシエチル(メタ)アクリルアミド、アリル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。これらは1種類に限らず、複数の種類を組み合わせて使用してもよい。

【0023】

前記(メタ)アクリル系モノマー(A)の配合量としては、帯電防止粘着剤組成物100重量%に対して、50~99.99重量%が好ましく、60~99.5重量%がより好ましく、70~99.0重量%が最も好ましい。50重量%未満であると、粘着性能が劣る傾向にあり、99.99重量%を超えると、イオン性ビニルモノマー(B)の含有量が下がることより、帯電防止性能が得られにくい傾向にある。

10

【0024】

前記(メタ)アクリル系モノマー(A)において、柔軟性及び被着体に対する密着性に優れる点で、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A-1)を用いることが好ましく、その配合量としては、(メタ)アクリル系モノマー100重量部に対して、20~100重量%が好ましく、30~99.9重量%がより好ましく、50~99.5重量%が最も好ましい。20重量%未満であると、柔軟性または密着性に劣る傾向にある。

【0025】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどが挙げられ、上記の中でも、共重合性と汎用性からブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用いることが好ましい。これらは1種類に限らず、複数の種類を組み合わせて使用してもよい。

20

【0026】

また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおいて、特に被着体に対する密着性に優れる点でn-ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。これらは1種類に限らず、複数の種類を組み合わせて使用してもよい。

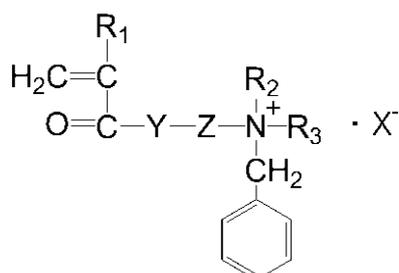
30

【0027】

前記(メタ)アクリル系モノマー(A)に可溶な、本発明のイオン性ビニルモノマー(B)としては、下記一般式(1)で示されるイオン性(メタ)アクリルアミド系モノマー、イオン性(メタ)アクリレート系モノマーのうちいずれか1種以上からなるものである。

【0028】

【化1】



一般式(1)

40

(式中、R₁は水素原子またはメチル基を、R₂及びR₃は各々独立に炭素数1~3のアルキル基またはベンジル基で互いに同一であっても異なってもよく、Yは酸素原子またはNHを表し、Zは炭素数1~3のアルキレン基を表し、X⁻は直鎖状のスルホンイミ

50

ドアニオン $[(Rf^1SO_2)(Rf^2SO_2)N]^-$ (但し、 Rf^1 及び Rf^2 は同じであっても異なってもよく、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基または炭素数0のフルオロ基を表す。)、または環状のイミドアニオン $[CF_2(CF_2SO_2)_2N]^-$ を表す。)

【0029】

前記一般式(1)で表されるイオン性ビニルモノマー(B)のカチオンとして、具体的には、アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルジエチルベンジルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルメチルジベンジルアンモニウム、アクリロイルアミノプロピルエチルジベンジルアンモニウム、メタクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルアミノプロピルジエチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルアミノプロピルメチルジベンジルアンモニウム、メタクリロイルアミノプロピルエチルジベンジルアンモニウムなどのアクリルアミド系4級アンモニウムカチオンとメタクリルアミド系4級アンモニウムカチオン、また、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム、アクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム、アクリロイルオキシプロピルジエチルベンジルアンモニウム、アクリロイルオキシプロピルメチルジベンジルアンモニウム、アクリロイルオキシプロピルエチルジベンジルアンモニウム、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルオキシプロピルジエチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルオキシプロピルメチルジベンジルアンモニウム、メタクリロイルオキシプロピルエチルジベンジルアンモニウムなどのアクリレート系4級アンモニウムカチオンとメタクリレート系4級アンモニウムカチオンなどが挙げられる。また、安価な工業的原料を入手しやすい点で、特に好ましいのは、アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムである。

【0030】

前記一般式(1)で表されるイオン性ビニルモノマー(B)のアニオンとして、具体的には、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、ビス(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミド、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミド、[(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)]イミド、シクロ-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミドなどが挙げられる。

【0031】

前記一般式(1)で表されるイオン性ビニルモノマー(B)の具体例として、アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、アクリロイルアミノプロピルジエチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、アクリロイルアミノプロピルメチルジベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、アクリロイルアミノプロピルエチルジベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、メタクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、メタクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、メタクリロイルアミノプロピルジエチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、メタクリロイルアミノプロピルメチルジベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、メタクリロイルアミノプロピルエチルジベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)イミド、アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)イミド、アクリロイルアミノプロピルジエチルベンジルアンモニウム

10

20

30

40

50

リロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム〔(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)〕イミド、メタクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム〔(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)〕イミド、メタクリロイルオキシプロピルジエチルベンジルアンモニウム〔(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)〕イミド、メタクリロイルオキシプロピルメチルジベンジルアンモニウム〔(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)〕イミド、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシプロピルジエチルベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシプロピルメチルジベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシエチルジベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、エチルジメチルベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシプロピルジエチルベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシプロピルメチルジベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミド、メタクリロイルオキシエチルジベンジルアンモニウムシクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミドなどのイオン性(メタ)アクリレート系モノマーが挙げられる。

【0032】

安価な工業的原料を入手しやすい点で、特に好ましいのは、アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、メタクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、である。

【0033】

前記イオン性ビニルモノマー(B)の合成方法としては、一般的には、重合性基を有する第3級アミンをハロゲン化ベンジルなどで4級化し、4級アンモニウム塩のハロゲン化物を得、その後、目的のアニオンを有する塩を用いてアニオン交換を行う方法や、陰イオン交換樹脂を用いて4級アンモニウム塩のハロゲン化物を水酸化物に変換した後に目的のアニオンを有する酸で中和する方法などがあり、文献"イオン性液体-開発の最前線と未来-"〔(株)シーエムシー出版発行〕に記載されているような、ハロゲン化法、水酸化物法、酸エステル法などが用いられる。

【0034】

前記イオン性ビニルモノマー(B)の配合量としては、帯電防止粘着剤組成物100重量部に対して、0.01~30重量%が好ましく、0.5~28重量%がより好ましく、1~25重量%が最も好ましい。0.01重量%未満であると、十分な帯電防止特性が得られない傾向がある。一方、30重量%を超えて添加した場合、本発明のイオン性ビニルモノマーは前記溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマーとの相溶性に優れるため、共重合性が低下することはないが、帯電防止粘着剤組成物中の他成分の濃度が相対的に低下するため、粘着力が低下し、粘着剤としての機能が十分発揮できない傾向がある。

【0035】

前記イオン性ビニルモノマー(B)の、(メタ)アクリル系モノマー(A)に対する溶解

10

20

30

40

50

度は、エチルヘキシルアクリレートを除いて、5 (g / 100 g) 以上であることが好ましく、10 (g / 100 g) 以上がより好ましく、20 (g / 100 g) が最も好ましい。溶解度が5 (g / 100 g) 未満の場合、イオン性ビニルモノマー (B) が (メタ) アクリル系モノマー (A) 中に十分に配合できず、連続的な帯電防止層を形成されなくなる可能性がある。

【0036】

前記イオン性ビニルモノマー (B) の、2 - エチルヘキシルアクリレートに対する溶解度は、1 (g / 100 g) 以上である。溶解度が1 (g / 100 g) 未満の場合、イオン性ビニルモノマー (B) がエチルヘキシルアクリレートを主成分とする粘着剤組成物中に十分に配合、分散できず、連続的な帯電防止層が形成されなくなる可能性がある。

10

【0037】

本発明の溶解度パラメーターが $7 \sim 11 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ を有する (メタ) アクリル系モノマー (A) 及び該モノマーに可溶性イオン性ビニルモノマー (B) からなる帯電防止粘着剤組成物は、公知乃至慣用の種々の合成方法を用いて重合し、得られた (メタ) アクリル系樹脂をそのまま帯電防止粘着剤として用いることができる。また、本発明の (メタ) アクリル系モノマー (A) 及びイオン性ビニルモノマー (B) 以外に、その他第三成分として共重合性モノマーを用いることもできる。

【0038】

前記の共重合性モノマーは、本発明の帯電防止粘着剤組成物を共重合して得られる (メタ) アクリル系樹脂に架橋点を導入させるためや、該 (メタ) アクリル系樹脂の凝集力を高めるために用いることができる。共重合性モノマーは単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0039】

前記の共重合性モノマーの含有量は、本発明の帯電防止粘着剤組成100重量%に対して、30重量%以下、好ましくは15重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。30重量%を超えると、本発明の粘着力と帯電防止性能のバランスが取りにくくなる傾向にある。

【0040】

前記の共重合性モノマーとしては、例えば、水酸基含有 (メタ) アクリル系モノマー、カルボキシル基含有 (メタ) アクリル系モノマー、アミノ基含有 (メタ) アクリル系モノマー、アセトアセチル基含有 (メタ) アクリル系モノマー、イソシアネート基含有 (メタ) アクリル系モノマー、グリシジル基含有 (メタ) アクリル系モノマー、オキサゾリン基含有 (メタ) アクリル系モノマーなどが挙げられる。

30

【0041】

前記水酸基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、2 - ヒドロキシエチル (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、5 - ヒドロキシペンチル (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) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミドなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド類、その他、2 - アクリロイルオキシエチル 2 - ヒドロキシエチルフタル酸、N - メチロール (メタ) アクリルアミドなどの1級水酸基含有 (メタ) アクリル系モノマー、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、3 - クロロ 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどの2級水酸基含有 (メタ) アクリル系モノマー、2, 2 - ジメチル 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどの3級水酸基含有 (メタ) アクリル系モノマーを挙げることができる。中でもヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類が好ましく用いられる。

40

【0042】

前記カルボキシル基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリ

50

ル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸、などが挙げられ、中でも(メタ)アクリル酸が好ましく用いられる。

【0043】

前記アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類が挙げられる。

10

【0044】

前記アセトアセチル基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0045】

前記イソシアネート基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートやそれらのアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0046】

前記グリシジル基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリルグリシジルなどが挙げられる。

20

【0047】

前記オキサゾリン基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、2-ビニル-2-オキサゾリン、4-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4-エチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、5-エチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジエチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,5-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,5-ジエチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4-メチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4-エチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、5-エチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,4-ジエチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,5-ジメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,5-ジエチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリンなど等が挙げられる。また、高反応性を有する2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリンが好ましく、さらに2-ビニル-2-オキサゾリンが最も好ましい。これら官能基含有(メタ)アクリル系モノマーは、1種類に限らず、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。

30

【0048】

その他の(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどのモノマーや、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレンオキサイド構造含有(メタ)アクリル系モノマーなどが挙げられる。

40

【0049】

50

さらに、その他の共重合性モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ含有モノマー、スチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロロスチレン、4-メトキシスチレンなどのスチレン系モノマー、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデンモノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド類などのアミドモノマー、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールなどの窒素原子含有モノマー、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モノマー、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマーなどが挙げられる。

10

【0050】

本発明の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる(メタ)アクリル系樹脂は、公知乃至慣用の種々の重合方法を用いて得ることができ、例えば、次のようにして製造することができる。すなわち、有機溶媒中に前記溶解度パラメーターが $7 \sim 11 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ を有する(メタ)アクリル系モノマー及び該モノマーに可溶性イオン性ビニルモノマー、さらには他の共重合性モノマー、ラジカル重合開始剤を所定の割合で混合し、あるいは滴下し、還流状態あるいは $50 \sim 100$ で $2 \sim 20$ 時間重合させるといような、従来からの周知の方法によって製造される。

20

【0051】

前記重合の際に用いられる有機溶媒としては、本発明の帯電防止粘着剤組成物を重合して得られる(メタ)アクリル系樹脂を溶解する溶媒であれば特に制限は無く、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸2-ヒドロキシエチルなどのエステル類、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

30

【0052】

前記の有機溶媒のうち、共重合反応中における本発明の帯電防止粘着剤組成物の溶解性、重合反応の容易さなどの点から、エステル類、ケトン類を使用することが好ましい。特に、粘着層形成時に除去しやすい点から低沸点の酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンなどの使用が好ましい。

40

【0053】

また、前記重合の際には、通常重合開始剤が用いられる。重合方法の種類に応じて、公知乃至慣用の重合開始剤から適宜選択することができる。前記重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤である2,2-アゾイソブチロニトリル、2,2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2-アゾビス(メチルプロピオン酸)などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物などが挙げられる。

40

【0054】

重合開始剤の使用量は、通常の使用量であればよく、例えば、全モノマー成分100重量%に対して、 $0.005 \sim 1$ 重量%程度の範囲から選択することができる。

【0055】

このようにして得られる(メタ)アクリル系樹脂溶液の粘度としては、不揮発分が30%になるように酢酸エチルで希釈した場合、通常、 $10 \sim 10000000 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25$ であり、より好ましくは $500 \sim 10000000 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25$ 、特に好ましくは $2000 \sim 5000000 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25$ である。粘度が高過ぎると、粘着剤として加工しづらく塗リムラが発生しやすい傾向がみられ、低過ぎると、凝集力に劣る傾向がみられる。

50

なお、前記粘度の測定は、JIS K 5600-2-3 (1999) のコーン・プレート粘度計法に準じて行なうことができる。

【0056】

本発明の帯電防止粘着剤は、前記(メタ)アクリル系樹脂を主成分とする樹脂組成物が十分な粘着力や密着性、耐熱性、耐久性を有するため、そのまま用いることができ、さらに架橋剤により架橋されることで、より耐熱性、耐久性に優れたものを得ることができる。本発明において、「主成分とする」とは、前記(メタ)アクリル系樹脂が、樹脂組成物全量に対して、通常50重量%以上、好ましくは60重量%、より好ましくは70重量%以上含有することを意味する。

【0057】

前記樹脂組成物を架橋する方法としては、(1)架橋剤を用いて架橋する方法、(2)不飽和基含有化合物及び重合開始剤を含有させ、活性エネルギー線及び/または熱により架橋する方法、が挙げられる。これらは一方を用いてもよいし、両方を併用してもよい。

【0058】

前記(1)架橋剤を用いて架橋する方法としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボキシル基化合物などを、前記(メタ)アクリル系樹脂に含まれる官能基と反応し得る官能基を有する化合物を添加し、反応させる方法が挙げられる。

【0059】

このうち、イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。

【0060】

より具体的には、イソシアネート化合物としては、例えば、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの低級脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート類、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物(日本ポリウレタン工業社製、商品名:コロネートL)、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物(日本ポリウレタン工業社製、商品名:コロネートHL)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体(日本ポリウレタン工業社製、商品名:コロネートHX)などのイソシアネート付加物などが挙げられる。これらのイソシアネート化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0061】

エポキシ化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジ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、ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン(三菱瓦斯化学社製、商品名:TETRAD-X)や1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン(三菱瓦斯化学社製、商品名:TETRAD-C)などが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0062】

アジリジン化合物としては、例えば、市販品としての商品名:HDU、商品名:TAZM、商品名:TAZO(以上、相互薬工社製)などが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0063】

カルボキシル基化合物として、L-乳酸、D-乳酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボキシル基、2,6-ナフタレンジカルボキシル基、ジフェニルジカル

10

20

30

40

50

ボキシル基、ジフェノキシエタンジカルボキシル基、ジフェニルエーテルジカルボキシル基、ジフェニルスルホンジカルボキシル基などの芳香族ジカルボキシル基、1,3-シクロペンタンジカルボキシル基、1,3-シクロヘキサジカルボキシル基、1,4-シクロヘキサジカルボキシル基などの脂環式ジカルボキシル基、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、3,3-ジエチルコハク酸、グルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボキシル基、及びそれらのエステル形成性誘導体などから誘導されるジカルボキシル基を有する化合物が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0064】

これらの架橋剤の使用量は、架橋すべき前記の(メタ)アクリル系樹脂中に含まれる官能基の量や分子量とのバランスにより、さらには、用途目的により適宜選択できるが、アクリル粘着剤の凝集力により十分な耐熱性を得るには、通常は、前記(メタ)アクリル系樹脂100重量%に対して、0.1~15重量%含有されていることが好ましく、0.5~10重量%含有されていることがより好ましい。含有量が0.1重量%よりも少ない場合、架橋剤による架橋形成が不十分となり、粘着剤組成物の凝集力が不足して十分な耐熱性が得られない場合があり、また、糊残りの原因となる傾向がある。一方、含有量が15重量%を超える場合、ポリマーの凝集力が大きく、柔軟性及び粘着力が低下し、被着体へのなじみ性(濡れ性)が不十分となって、剥離の原因となる傾向がある。

【0065】

さらに、前記架橋剤とともに、架橋を促進するために酸触媒、例えば、パラトルエンスルホン酸、リン酸、塩酸、塩化アンモニウムなどの架橋促進剤を併用することも可能であり、前記架橋促進剤の添加量は架橋剤に対して10~50重量%であることが好ましい。

【0066】

前記(2)不飽和基含有化合物及び重合開始剤を含有させ、活性エネルギー線及び/または熱により架橋する方法としては、架橋剤として活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合を2個以上有する多官能モノマー、と重合開始剤を添加し、活性エネルギー線及び/または熱で架橋させる方法が挙げられる。

【0067】

前記活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合を2個以上有する多官能モノマーとしてはビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルベンジル基のような活性エネルギー線及び/または熱の照射で架橋処理(硬化)し得る1種または2種以上の活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合を2個以上有する多官能モノマー成分が用いられる。なお一般的には活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合が10個以下のものが好適に用いられる。多官能モノマーは2種以上を併用することも可能である。

【0068】

前記多官能モノマーは、2官能モノマー、3官能以上のモノマーを用いることができ、具体例としては、2官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル

ジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジエステルなどのモノマーが挙げられる。

【0069】

前記3官能以上のモノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

【0070】

前記多官能モノマーの使用量は、架橋すべき(メタ)アクリル系樹脂とのバランスにより、さらには、用途目的によって適宜選択されるが、帯電防止粘着剤の凝集力により十分な耐熱性を得るには通常は、(メタ)アクリル系樹脂100重量%に対して0.05~30重量%で配合するのが好ましく、柔軟性、接着性(密着性)の点から、より好ましくは、0.1~20重量%である。含有量が0.05重量%よりも少ない場合、架橋剤による架橋形成が不十分となり、粘着剤組成物の凝集力が不足して十分な耐熱性が得られない場合があり、一方、含有量が30重量%を超える場合、例えば、ポリマーの凝集力が高くなりすぎ、柔軟性及び粘着力が低下し、被着体への濡れが不十分となって、剥離の原因となる傾向がある。

20

【0071】

前記重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、光重合開始剤、熱重合開始剤などの種々の重合開始剤を用いることが可能である。光重合開始剤を用いる場合は、活性エネルギー線照射により、熱重合開始剤を用いるときは、加熱により、それぞれ前記アクリル系樹脂を架橋させるが、必要に応じて、両方を併用してもよい。

30

【0072】

前記活性エネルギー線としては、活性種を発生する化合物(光重合開始剤)を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、例えば、可視光、紫外線、赤外線、線、線、線、X線、電子線(EB)などが挙げられるが、制御性及び取り扱い性の良さ、照射装置のコストの点から紫外線を使用することが好ましい。より好ましくは、波長200~400nmの紫外線が用いられる。紫外線は、高圧水銀灯、マイクロ波励起型ランプ、ケミカルランプなどの適宜光源を用いて照射することができる。

40

【0073】

また、前記重合開始剤として、熱重合開始剤を用いる場合には加熱により重合を開始し、進行させる。加熱による架橋時の処理温度や処理時間は、使用する熱重合開始剤の種類によって異なるものであり、通常、開始剤の半減期より計算されるものであるが、処理温度は、通常70~170であることが好ましく、処理時間は、通常0.2~20分が好ましく、特に0.5~10分が好ましい。

【0074】

前記光重合開始剤としては、活性エネルギー線反応性成分の種類に応じ、その重合反応の引金となり得る適当な波長の紫外線を照射することによりラジカルもしくはカチオンを生成する物質であればよく、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤が挙げられる。

50

【0075】

前記光ラジカル重合開始剤として、特に制限されず、例えば、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、ベンゾインイソブチルエーテル、アニソールメチルエーテルなどのベンゾイン類、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(ダロキュア-2959;チバ・ジャパン社製)、-ヒドロキシ-、'-ジメチルアセトフェノン(ダロキュア-1173;チバ・ジャパン社製)、メトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(イルガキュア-651;チバ・ジャパン株式会社製)、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン(イルガキュア-184;チバ・ジャパン株式会社製)、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-4'-イソプロピル-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどのチオキサントン類、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、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、(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジ-n-ブトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフェニルホスフィンオキシドなどのアシルホスフィンオキシド類、ベンジル、ジベンゾスベロン、-アシルオキシムエステルなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0076】

前記光カチオン重合開始剤としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などのオニウム塩や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体などの有機金属錯体類、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホナートなどが挙げられる。前記光重合開始剤については、2種以上併用することも可能である。

【0077】

さらにアミン類などの光重合開始助剤を併用することも可能である。光開始助剤としては、例えば、トリエタノールアミン、トリエチレントラミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ベンゾフェノンなどの脂肪族アミン類、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノンなどの芳香族アミン類が挙げられる。前記光重合開始助剤については、2種以上併用することも可能である。重合開始助剤は、(メタ)アクリル系樹脂100重量%に対し、0~20重量%、さらには10重量%よりも少ない範囲で配合するのが好ましい。含有量が20重量%を超える場合、活性エネルギー線を照射した場合、照射した側の表面のみ硬化してしまい、粘着不良を生じる場合や、粘着剤層が極端に黄変色してしまう場合などがあり、透明性に不具合を生じる。

【0078】

また、前記熱重合開始剤としては、例えば、ジアシルパーオキシド(アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなど)、ケトンパーオキシド(メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなど)、ハイドロパーオキシド(過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなど)、

ジアルキルパーオキサイド（ジ - t - ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなど）、パーオキシエステル類（t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシピバレートなど）、アゾ系化合物（アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなど）、過硫酸塩類（過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなど）が挙げられる。なお、これらの熱重合開始剤は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0079】

前記の光重合開始剤及び熱重合開始剤は、（メタ）アクリル系樹脂100重量%に対し、通常0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲で配合するのが好ましい。含有量が0.05重量%よりも少ない場合、重合が進行しにくく、物性が安定しなくなる傾向があり、10重量%を超えると、粘着剤層が着色したり、機械強度が低下したりする傾向がある。

10

【0080】

前記架橋を行うに際しては、活性エネルギー線照射による架橋、熱架橋のどちらでもよいが、必要に応じて、活性エネルギー線照射による架橋と熱架橋を併用することもできる。

【0081】

このようにして、本発明の（メタ）アクリル系樹脂が架橋されてなる帯電防止粘着剤が得られる。そして、該帯電防止粘着剤には、帯電防止性や、透明性、相溶性などの特性を阻害しない範囲で、従来公知の各種の粘着付与剤や表面潤滑剤、レベリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、腐食防止剤、光安定剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、無機または有機の充填剤、金属粉、顔料、染料などの粉体、粒子状、箔状物などの従来公知の各種の添加剤を、使用する用途に応じて適宜添加することができる。

20

【0082】

本発明の粘着シートは、前記の帯電防止粘着剤をシート状の基材の片面または両面に形成してなるものである。

【0083】

シート状の基材としては、ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルム、プラスチックシート、紙、ポリウレタン発泡体、不織布などの多孔質材料などを用いる。特に表面保護フィルムの場合には、プラスチック基材を用いるのが好ましい。

【0084】

プラスチック基材としては、シート状やフィルム状に形成できるものであれば特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体などのポレオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリアクリレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ナイロン6、ナイロン6,6、部分芳香族ポリアミドなどのポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが挙げられる。前記フィルムの厚みは、通常5～300μm、好ましくは10～200μm程度である。

30

40

【0085】

前記粘着シートは、必要に応じて粘着面を保護する目的で粘着剤表面にセパレーターを貼り合わせることが可能である。セパレーターを構成する基材としては紙やプラスチックフィルムがあるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

【0086】

前記プラスチックフィルムとしては、前記粘着面を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムなどが

50

挙げられる。

【0087】

前記フィルムの厚みは、通常5～300μm、好ましくは10～100μm程度である。前記フィルムの粘着剤層貼合面には、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系若しくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉などにより適宜離型剤処理が施されている。

【0088】

本実施形態の帯電防止粘着剤は透明であるため、基材として透明なものを用いることにより、透明な帯電防止粘着シートを得ることができる。該粘着シートは、特に静電気が発生しやすいプラスチック製品などに用いられ、なかでも特に、液晶ディスプレイなどに用いられる偏光板、位相差板、光学補償フィルム、光拡散シート、反射シートなどの光学部材表面を保護する目的で用いられる表面保護フィルムとしても用いることができる。

10

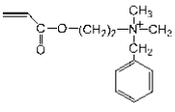
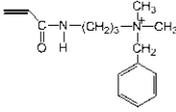
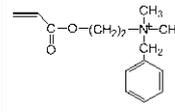
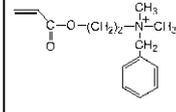
【実施例】

【0089】

本発明の実施例に用いたイオン性ビニルモノマー(B)の各種溶媒、(メタ)アクリレートに対する溶解性を表1に示す。また、比較例に用いたイオン液体の各種溶媒、(メタ)アクリレートに対する溶解性を表2に示す。これより、本発明で提示するイオン性ビニルモノマーの各種溶媒、(メタ)アクリレートに対する溶解性が高いことが分かる。

【0090】

【表1】

		イオン性ビニルモノマー			
		a	b	c	d
カチオン部					
アニオン部		$N(CF_3SO_2)_2^-$	$N(CF_3SO_2)_2^-$	$N(C_4F_{10}SO_2)_2^-$	$CF_2(CF_2SO_2)_2N^-$
溶媒とモノマー	水	×	×	×	×
	MEK	○	○	○	○
	酢酸エチル	○	○	○	○
	BA	○	○	○	○
	2EHA	○	○	○	○
	IBOA	○	○	○	○
	DMAA	○	○	○	○
DMAA	○	○	○	○	

20

30

○: 各種溶媒あるいは(メタ)アクリル系モノマー(2EHA除く)に対してイオン性ビニルモノマーの溶解度が5(g/100g)以上、2EHAに対してイオン性ビニルモノマーの溶解度が1(g/100g)以上である。

×: 各種溶媒あるいは(メタ)アクリル系モノマー(2EHA除く)に対してイオン性ビニルモノマーの溶解度が5(g/100g)未満、2EHAに対してイオン性ビニルモノマーの溶解度が1(g/100g)未満である。

MEK: メチルエチルケトン

BA: n-ブチルアクリレート

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

IBOA: インボルニルアクリレート

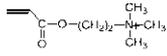
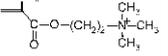
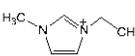
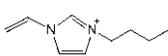
DMAA: N, N-ジメチルアクリルアミド

DMAA: N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

40

【0091】

【表 2】

		イオン液体			
		e	f	g	h
カチオン部					
アニオン部		CF_3SO_3^-	$\text{N}(\text{CN})_2^-$	$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$	$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$
溶 剤 と モ ノ マ ー	水	○	○	×	×
	MEK	○	○	○	○
	酢酸エチル	○	×	○	○
	BA	×	×	○	○
	2EHA	×	×	×	○
	IBOA	×	×	×	×
	DMAA	○	○	○	○
	DMAAAA	○	×	○	○

○: 各種溶媒あるいは(メタ)アクリル系モノマー(2EHA除く)に対してイオン液体の溶解度が5(g/100g)以上、2EHAに対して液体の溶解度が1(g/100g)以上である。

×: 各種溶媒あるいは(メタ)アクリル系モノマー(2EHA除く)に対してイオン液体の溶解度が5(g/100g)未満、2EHAに対してイオン液体の溶解度が1(g/100g)未満である。

MEK: メチルエチルケトン

BA: n-ブチルアクリレート

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

IBOA: イソボルニルアクリレート

DMAA: N, N-ジメチルアクリルアミド

DMAAAA: N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

【0092】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。以下において、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

【0093】

なお、以下の実施例、比較例において、帯電防止組成物の特性評価は、以下の方法により行った。

(1) 粘度

コーンプレート型粘度計(装置名: RE550型粘度計 東機産業株式会社製)を使用し、JIS K5600-2-3に準じて、20℃で測定した。

(2) 粘着シートの作製

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、乾燥後の厚みが20μmとなるよう、帯電防止粘着剤の溶液を塗布し、90℃で2分間乾燥させて、粘着剤層を形成した。次いで、

(a) 架橋剤を用いて架橋する場合は、40℃の恒温槽で3日間エージングさせて試験用粘着シート(タイプa)を得た。

(b) 紫外線照射により架橋する場合は、以下(3)の紫外線硬化方法により、紫外線硬化膜を得、その後、温度23℃、相対湿度50%の環境に1日置き、試験用粘着シート(タイプb)を得た。(3) 紫外線硬化

帯電防止粘着剤塗布面を上向きにして紫外線照射を行って架橋させ、試験用粘着シートを得た。紫外線照射条件は、出力300W、単位当たり出力50W/cmの高圧水銀灯1本を設置した紫外線照射装置(オーク製作所 モデルOHD320M)を使用し、1秒当たりの紫外線エネルギーが10mJ/cm²になるように試料板とランプの距離を調節した。

(4) 透明性

10

20

30

40

50

粘着シートの透明性を目視によって観察した。

- : 透明で表面が平滑；
- : 透明だが凹凸がある；
- : 僅かな曇りや凹凸がある；
- x : 極度な曇りや凹凸がある；

(5) 表面抵抗率測定

型板 (縦 110 × 横 110 mm) を用い、カッターナイフで粘着シートを裁断し、温度 23、相対湿度 50% に調整した恒温恒湿機に入れ、3 時間静置し、表面抵抗率測定用試料を得た。JIS K 6911 に基づき、デジタルエレクトロメーター (R8252 型: エーディーシー社製) を用いて測定を行った。

10

(6) 粘着力

温度 23、相対湿度 50% の条件下、被着体として鏡面処理されたステンレス板 (SUS304) に、25 mm 幅に裁断した粘着シートの粘着剤塗布面を重さ 2 kg の圧着ローラを用いて 2 往復することにより加圧貼付し、同雰囲気下で 30 分間放置した。その後、引っ張り試験機 (装置名: テンシロン RTA-100 ORIENTEC 社製) を用いて、剥離速度 300 mm/分にて 180° 剥離強度 (N/25 mm) を測定した。

(7) 被着体汚染性

粘着シートを前述の粘着力の測定と同様に被着体に貼り付け、80、24 時間放置した後、粘着シートを剥がした後の被着体表面の汚染を目視によって観察した。

- : 汚染なし；
- : ごく僅かに汚染がある；
- : 僅かに汚染がある；
- x : 糊 (粘着剤) 残りがある；

20

(8) 耐光性 (黄変) 試験

粘着シートをキセノンフェードメーター (SC-700-WA: スガ試験機社製) にセットし、70 mW/cm² の強度の紫外線を、120 時間照射した後、粘着シートの変色を目視によって観察した。

- : 黄変が目視で全く確認できない；
- : 黄変が目視でごく僅かに確認できる；
- : 黄変が目視で確認できる；
- x : 明らかな黄変が目視で確認できる；

30

(9) 経時安定性試験

前記 (2) の (a) ~ (b) の方法により作製した粘着シートを、温度 23、相対湿度 50% の環境に 2 週間放置後、(4) ~ (7) の方法にて帯電防止組成物の特性評価を行った。

【0094】

(アクリル系樹脂の製造)

製造例イ - 1

温度計、攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応装置内に、酢酸エチル 208 部、アセトン 42 部、ブチルアクリレート 18.5 部、2-エチルヘキシルアクリレート 74 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 3.5 部、イオン性ビニルモノマー (a) (アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムビス (トリフルオロメタン) スルホン) イミド) 4 部を加え、攪拌しながら窒素ガスを導入して装置内の空気を窒素に置換した後、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.2 部を加え、還流温度まで升温し、7 時間反応させた。反応終了後、トルエンで希釈して、アクリル系樹脂 (A-1) の 35% 溶液 [固形分 35%、粘度 3500 mPa·s (20)] を得た。

40

【0095】

製造例イ - 2 ~ 10、比較製造例ロ - 1 ~ 9

表 3 及び表 4 に示す単量体組成に変更する以外は、製造例イ - 1 と同様にしてアクリル系樹脂 (イ - 2 ~ 10、ロ - 1 ~ 9) を得た。

50

【 0 0 9 6 】

【 表 3 】

		製造例									
		イ-1	イ-2	イ-3	イ-4	イ-5	イ-6	イ-7	イ-8	イ-9	イ-10
アクリル系 モノマー	BA	18.5	18.5	18.5	18.5	21.5	15.5	68.0	70.0	45.0	70.0
	2EHA	74.0	74.0	74.0	74.0	60.5	62.0	21.5	21.5	45.0	23.5
共重合性 モノマー	4HBA	3.5	3.5	3.5	3.5	3.0	2.5		2.0	3.0	2.0
	2HEA							2.0	1.5	2.0	1.5
	AAc							0.5			
イオン性ビニル モノマー	a	4.0				15.0		8.0			
	b		4.0				20.0		5.0		
	c			4.0						5.0	
	d				4.0						3.0
粘度(mPa·s); 20°C		3500	3000	3500	3500	2500	2000	5000	5500	4500	6000

BA: n-ブチルアクリレート

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

4HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート

2HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート

AAc: アクリル酸

10

【 0 0 9 7 】

【 表 4 】

		比較製造例								
		ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-6	ロ-7	ロ-8	ロ-9
アクリル系 モノマー	BA	19.3	18.5	18.5	18.5	18.5	15.5	72.2	68.0	45.0
	2EHA	77.3	74.0	74.0	74.0	74.0	62.0	24.2	21.5	45.0
共重合性 モノマー	4HBA	3.4	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5	2.0		3.0
	2HEA							1.6	2.0	2.0
	AAc								0.5	
イオン液体	e		4.0						8.0	
	f			4.0			20.0			
	g				4.0					5.0
	h					4.0				
粘度(mPa·s); 20°C		3500	3500	3000	4000	2500	4000	5000	5500	5000

BA: n-ブチルアクリレート

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

4HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート

2HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート

AAc: アクリル酸

20

30

【 0 0 9 8 】

(帯電防止粘着剤の作製)

40

実施例 1

アクリル系樹脂 (イ - 1) の固形分 1 0 0 重量 % に対して架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネート (デュラネート 2 4 A - 1 0 0 旭化成工業 (株) 製) を固形分で 2 部添加し、十分に攪拌して帯電防止粘着剤を得た。この帯電防止粘着剤を用い、前記の粘着シートの作製方法 (a) に従って帯電防止粘着シート (タイプ a) を作製し、前記の各種物性試験を行った。得られた結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 9 】

実施例 2 ~ 1 1、比較例 1 ~ 1 0

実施例 1 と同様にして帯電防止粘着シート (タイプ a) を作製し、前記の試験方法で各種物性を測定した。得られた結果を表 5 に示す。

50

【 0 1 0 0 】

【 表 5 】

	アクリル系樹脂	架橋剤 デュラネート 24A-100	性能試験					経時安定性試験後				
			表面抵抗率測定 (Ω/\square)	粘着力 (N/25mm)	透明性	被着体汚染性	耐光性	表面抵抗率測定 (Ω/\square)	粘着力 (N/25mm)	透明性	被着体汚染性	
実施例	1	イ-1	2	1.8×10^{10}	0.11	◎	◎	◎	1.9×10^{10}	0.11	◎	◎
	2	イ-1	3	3.4×10^{10}	0.13	◎	◎	◎	3.1×10^{10}	0.11	◎	◎
	3	イ-2	2	2.3×10^{10}	0.12	◎	◎	◎	2.0×10^{10}	0.15	◎	◎
	4	イ-3	2	2.6×10^{10}	0.14	◎	◎	◎	2.3×10^{10}	0.13	◎	◎
	5	イ-4	2	5.2×10^{10}	0.11	◎	◎	◎	6.1×10^{10}	0.10	◎	◎
	6	イ-5	2	5.5×10^9	0.12	◎	◎	◎	4.5×10^{10}	0.09	◎	◎
	7	イ-6	2	5.1×10^9	0.12	◎	◎	◎	5.9×10^{10}	0.10	◎	◎
	8	イ-7	2	2.2×10^{10}	0.12	◎	◎	◎	2.7×10^{10}	0.10	◎	◎
	9	イ-8	2	7.3×10^9	0.12	◎	◎	◎	6.8×10^9	0.12	◎	◎
	10	イ-9	2	1.3×10^{10}	0.16	◎	◎	◎	1.5×10^{10}	0.14	◎	◎
	11	イ-10	2	4.7×10^{10}	0.23	◎	◎	◎	3.9×10^{10}	0.20	◎	◎
比較例	1	ロ-1	2	5.0×10^{14}	0.13	◎	◎	◎	5.8×10^{14}	0.12	◎	◎
	2	ロ-2	2	5.7×10^{12}	0.12	△	○	◎	6.5×10^{12}	0.08	×	×
	3	ロ-2	3	8.2×10^{12}	0.15	△	○	◎	7.4×10^{12}	0.06	×	×
	4	ロ-3	2	4.3×10^{13}	0.15	×	×	△	2.2×10^{14}	0.06	×	×
	5	ロ-4	2	7.2×10^{11}	0.10	△	×	△	4.3×10^{11}	0.05	△	×
	6	ロ-5	2	6.4×10^{10}	0.10	○	△	△	7.3×10^{11}	0.04	△	×
	7	ロ-6	2	6.6×10^{14}	0.12	×	×	×	8.2×10^{14}	0.05	×	×
	8	ロ-7	2	7.8×10^{14}	0.12	◎	◎	◎	8.3×10^{14}	0.11	◎	○
	9	ロ-8	2	4.1×10^{12}	0.16	×	△	△	5.6×10^{11}	0.15	×	×
	10	ロ-9	2	1.5×10^{11}	0.09	△	×	△	6.2×10^{11}	0.04	△	×

10

【 0 1 0 1 】

20

実施例 1 2

比較製造例ロ-1で得たアクリル系樹脂10部に、不飽和基含有化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート1.5部、イオン性ビニルモノマー(a)(アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド)0.5部、及び光開始剤として、チバ・スペシャルティケミカルズ社製、商品名Darocure 1173 0.1部を加え、酢酸エチル/アセトン混合溶媒(5/1(v/v))10部に混合溶解して、紫外線硬化可能なイオン性ビニルモノマー含有の樹脂組成物溶液を得た。この帯電防止粘着剤を用い、前記の粘着シートの作製方法(b)に従い、塗膜及び紫外線照射を行い、帯電防止粘着シート(タイプb)を作製した。

【 0 1 0 2 】

30

実施例 1 3 ~ 1 7、比較例 1 1 ~ 1 6

実施例12と同様にして帯電防止粘着シート(タイプb)を作製し、前記の試験方法で各種物性を測定した。得られた結果を表6に示す。

【 0 1 0 3 】

【 表 6 】

	アクリル系樹脂	不飽和基含有化合物	イオン性ビニルモノマー又はイオン液体	光開始剤 タロキュア 1173	性能試験					
					表面抵抗率測定 (Ω/\square)	粘着力 (N/25mm)	透明性	被着体汚染性	耐光性	
実施例	12	ロ-1	1.5 (DPHA)	0.5 (a)	0.1	1.6×10^{10}	0.09	◎	◎	◎
	13	ロ-1	1.5 (DPHA)	1.5 (a)	0.1	4.5×10^9	0.08	◎	◎	◎
	14	ロ-1	1.5 (PETA)	0.5 (b)	0.1	3.2×10^{10}	0.09	◎	◎	◎
	15	ロ-7	1.5 (DPHA)	0.5 (c)	0.1	5.1×10^{10}	0.08	◎	◎	◎
	16	ロ-7	3.0 (PETA)	0.5 (a)	0.1	7.3×10^{10}	0.06	◎	◎	◎
	17	ロ-7	3.0 (PETA)	0.5 (d)	0.1	5.8×10^{10}	0.09	◎	◎	◎
比較例	11	ロ-1	1.5 (DPHA)	0.5 (e)	0.1	9.0×10^{13}	0.08	△	△	◎
	12	ロ-1	1.5 (DPHA)	0.5 (f)	0.1	6.5×10^{11}	0.09	×	△	△
	13	ロ-1	1.5 (PETA)	0.5 (g)	0.1	7.1×10^{12}	0.09	○	×	△
	14	ロ-7	1.5 (PETA)	1.5 (f)	0.1	5.6×10^{11}	0.11	×	×	×
	15	ロ-7	3.0 (PETA)	0.5 (g)	0.1	1.1×10^{13}	0.08	△	×	△
	16	ロ-7	1.5 (DPHA)	0.5 (h)	0.1	1.1×10^{11}	0.08	○	×	△

40

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETA:ペンタエリスリトールトリアクリレート

50

【0104】

実施例1～11と比較例1～10の粘着シートの性能試験の結果から、不飽和基を有する従来のイオン液体は、粘着剤の主モノマーである、本発明で提示する溶解度パラメーターが7～11 (cal/cm³)^{0.5}を有する(メタ)アクリル系モノマー(A)に対する溶解性が低いため、それらを共重合して得られた(メタ)アクリル系樹脂には白濁や析出物が見られ、これからなる帯電防止粘着シートは、透明性に劣り、帯電防止効果が低いことが分かった。また、相溶性の向上したイオン液体hでも、粘着剤の主成分である、本発明で提示する溶解度パラメーターが7～11 (cal/cm³)^{0.5}を有する(メタ)アクリル系モノマー(A)との共重合性が低いため、未反応のモノマーが粘着剤組成中に残存することによる被着体の汚染が見られた。また、不飽和基を持たない従来のイオン液体を用いた場合、イオン液体のブリードのため、透明性が低下し、被着体を汚染することが分かった。

10

【0105】

一方、本発明の帯電防止組成物は、溶解度パラメーターが7～11 (cal/cm³)^{0.5}を有する(メタ)アクリル系モノマー(A)に帯電防止成分であるイオン性ビニルモノマー(B)が可溶であるため、これらを共重合して得られたアクリル系樹脂は均一透明であり、さらにこれからなる帯電防止粘着シートは透明性が良く、帯電防止効果に優れる。また、該イオン性ビニルモノマー(B)は2-エチルヘキシルアクリレートのような疎水性の高い粘着剤の主要構成成分に対しても高い溶解性を示すため、帯電防止組成物内のイオン性ビニルモノマー(B)の濃度を高くしても、白濁や析出物が見られることなく、高濃度に配合させることができ、用途に応じて所望の帯電防止性能を付与することが可能である。さらに、本発明の帯電防止組成物は、表面抵抗率、粘着力の経時変化が小さく、時間が経っても良好な帯電防止性能と密着性が維持されている。また、優れた共重合性のため、未反応モノマーによる経時的な被着体の汚染がなく、塗膜の透明性が優れていることが分かった。

20

【0106】

また、実施例12～17と比較例11～16の粘着シートの性能試験の結果から、従来のイオン液体は、本発明で提示する溶解度パラメーターが7～11 (cal/cm³)^{0.5}を有する(メタ)アクリル系モノマー(A)を主成分としたコポリマーや活性エネルギー線により架橋可能な(メタ)アクリル系モノマー(A)に対する相溶性が低いため、均一な帯電防止粘着シートを得ることができない。この結果、透明性に劣り、帯電防止効果が低いことが分かった。

30

【0107】

一方、本発明の帯電防止組成物は、前記(メタ)アクリル系モノマー(A)との相溶性に優れるため、活性エネルギー線を用いても均一に架橋することができ、得られた帯電防止粘着シートは透明性、帯電防止効果とも優れる。また、帯電防止成分であるイオン性ビニルモノマー(B)を高濃度で配合することができる。

【0108】

さらに、前記実施例と比較例の粘着シートの耐光性試験の結果から、イミダゾリウムカチオンを有する従来のイオン液体は紫外線照射により経時的に変色しやすいことが分かった。

40

【0109】

一方、本発明の第4級アンモニウムカチオンを有するイオン性ビニルモノマー(B)からなる粘着シートは、黄変し難く、耐光性に優れる。

【産業上の利用可能性】

【0110】

以上、説明してきたように、本発明の溶解度パラメーターが7～11 (cal/cm³)^{0.5}を有する(メタ)アクリル系モノマー(A)及び該モノマーに可溶であるイオン性ビニルモノマー(B)からなる帯電防止粘着剤組成物は、帯電防止成分であるイオン性ビニルモノマー(B)が前記(メタ)アクリル系モノマー(A)に均一に溶解され、特に通常の粘着剤の主要構成成分2-エチルヘキシルアクリレートにも可溶であるため、得られた帯電防止

50

粘着剤は、帯電防止効果に優れ、十分な粘着力を有し、これからなる帯電防止粘着シートは塗膜の透明性、耐汚染性、耐光性に優れている。また、本発明のイオン性ビニルモノマー（B）は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化型樹脂、ゴムなどへ混練させる際に相溶性が良く、均一に混合でき、少ない添加量でも高い帯電防止性能を与えることができるため、帯電防止性が要求される紫外線硬化型樹脂組成物、ハードコート用樹脂組成物、インク受容層組成物、導電性ロール（帯電ロール、現像ロール、転写ロール等）、半導体ウエハ加工用粘着シート及び、制電性フィルム、保護フィルムなどの樹脂にあらかじめ添加して使用する場合などに好適に利用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<i>C 0 9 J</i>	<i>11/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>11/06</i>	
<i>C 0 9 J</i>	<i>9/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>9/02</i>	
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/00</i>	M
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/30</i>	A
<i>C 0 8 F</i>	<i>220/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>220/34</i>	
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>2/46</i>	

(72)発明者 丸山 学士

熊本県八代市興国町1 - 1 株式会社興人八代工場内

Fターム(参考) 4F100 AK11B AK25B AL05B AT00A BA02 CA02B CA30B CB05B EJ05B EJ52B
 GB41 JB08B JG03B JL06 JL09
 4J004 AA01 AA10 AB01 CA01 CB03 CC02 CE01 FA04 FA08
 4J011 PA69 QA23 QA25 RA03 WA06
 4J040 DF041 DF051 FA081 FA131 GA01 GA16 JA09 JB09 KA16 KA32
 LA09 LA10 MA02
 4J100 AL03Q AL04P AL08R AL09S BA32R BC43R JA05