

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4841042号
(P4841042)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int. Cl.	F I
C09J 201/06 (2006.01)	C09J 201/06
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z
C09J 133/00 (2006.01)	C09J 133/00
C09J 175/04 (2006.01)	C09J 175/04
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-39036 (P2001-39036)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成13年2月15日 (2001. 2. 15)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2002-241732 (P2002-241732A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成14年8月28日 (2002. 8. 28)	(74) 代理人	100141472
審査請求日	平成19年8月31日 (2007. 8. 31)		弁理士 赤松 善弘
		(74) 代理人	100073461
			弁理士 松本 武彦
		(72) 発明者	常峰 直樹
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	児玉 直樹
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基を有する粘着性ポリマーおよび1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を含む粘着剤組成物であって、さらに揮発性酸および架橋促進剤として金属有機化合物を含み、前記揮発性酸と前記金属有機化合物とのモル比（揮発性酸のモル数 / 金属有機化合物のモル数）が $1/3 \sim 1000/1$ であることを特徴とする再剥離性粘着剤組成物。

【請求項 2】

前記金属有機化合物が、錫、亜鉛、鉛およびビスマスから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属有機化合物である請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】

前記揮発性酸が、全炭素数2～20のアルキルカルボン酸である請求項1または2に記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】

前記粘着性ポリマーが、(メタ)アクリル系重合体である請求項1から3までのいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】

請求項1から4までのいずれかに記載の粘着剤組成物が基材に塗布されてなる粘着製品

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、再剥離用途や保護部材用途等に好適な、粘着剤組成物およびこれを用いた粘着製品に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

粘着剤には、粘着力と凝集力を両立させるため、架橋を施すことが一般的である。架橋システムとしては、OH/イソシアネート、酸/エポキシ、酸/金属キレート、酸/オキサゾリン、酸/アミンなど種々の系があるが、中でもOH/イソシアネート系の架橋システムが、基材への密着性や物性バランスに優れることから、最も汎用的に使用されている。従来から、上記OH/イソシアネート系の架橋システムにおいては、架橋速度を上げ、架橋反応が完結して安定した粘着性能が得られるまでの養生時間を短縮する目的で、架橋促進剤として金属化合物やアミン化合物を添加したり、内部触媒としてポリマー酸価を上げる手法が採用されている。

10

【 0 0 0 3 】

しかし、粘着性ポリマーは一般に分子量が高いため、架橋促進剤を添加したり、ポリマー酸価を高くすると、ポットライフ（可使用時間）が短くなり、作業性を損なうといった問題があった。

この問題を解決し、ポットライフを延長させる手法として、樹脂溶液の固形分を低く設定する方法が考えられるが、粘度が低くなりすぎると、塗工性を損なう等の問題が起こるため、実用的ではなかった。さらに、ポリマーと架橋剤との相溶性を小さく設定することにより、架橋速度を上げつつ、十分なポットライフを保持させることが可能となるが、この方法によれば、乾燥皮膜が白濁してしまうため、透明性が求められる用途では使用できない場合があった。この現象は、特に、架橋密度を高く設定する必要がある再剥離用途や保護部材用途において顕著であった。

20

【 0 0 0 4 】

このように、安定した粘着性能が得られるまでの養生時間の短縮と、十分なポットライフとを両立させうる粘着剤組成物として、実用的に満足できるものはこれまで知られていなかった。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

したがって本発明が解決しようとする課題は、高架橋密度であっても、安定した粘着性能が得られるまでの養生時間が短く、しかも十分なポットライフを保持しうる粘着剤組成物、および、これを用いた粘着製品を提供することである。

なお、ポットライフを維持する目的で、従来から、イソシアネート基を有する化合物を使用直前に配合する、いわゆる2液型としての使用により、貯蔵安定性を確保することは行われているが、実際の使用場面においては、混合から塗布作業までの間にトラブルが生じた場合などを考慮すると、2液が混合されてから数時間程度のポットライフは必要とされており、これは、2液型とすることによっては解決し得ない問題であった。したがって、本発明でいうポットライフとは、OH/イソシアネート系の架橋システムにおいて水酸基とイソシアネート基とが混ざりあってからの可使用時間をいうものである。

30

40

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、OH/イソシアネート系の架橋システムにおいて、架橋促進剤とともに、揮発性酸を存在させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明に係る粘着剤組成物は、水酸基を有する粘着性ポリマーおよび1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を含む粘着剤組成物であって、さらに揮発性酸および架橋促進剤として金属有機化合物を含み、前記揮発性酸と前記金属有機化合物とのモル比（揮発性酸のモル数/金属有機化合物のモル数）が $1/3 \sim 1000/1$ であることを特徴と

50

する。また、本発明に係る粘着製品は、前記粘着剤組成物が基材に塗布されてなる。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の粘着剤組成物は、水酸基含有粘着性ポリマーを含むものである。

本発明において用いることができる水酸基含有粘着性ポリマーとは、例えば、フッ素系重合体、(メタ)アクリル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリエーテル系重合体、アルキド系重合体、シリコン系重合体、ポリエステル変性アクリル重合体のような変性重合体、エチレン性不飽和結合を有する単量体を重合して得られるポリマー等が挙げられる。また、天然ゴム、スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)ブロックコポリマー、合成ゴム等のゴム系ポリマーを用いることもできる。これらの中でも特に、耐久性、耐水性、耐薬品性などの諸物性バランスやコストを考慮すると、(メタ)アクリル系重合体が好ましい。これらの粘着性ポリマーは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

10

【0008】

前記水酸基含有粘着性ポリマーは、例えば、水酸基含有単量体、および、必要に応じて含まれるその他の単量体からなる単量体成分を(共)重合して得ることができる。

前記水酸基含有単量体としては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、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、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート、(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル、(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル、フタル酸とプロピレングリコールとから得られるポリエステルジオールのモノ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、特に限定されるものではない。水酸基含有単量体は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

20

【0009】

前記水酸基含有単量体の使用量は、単量体成分中、0.01~50重量%とすることが好ましく、より好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは0.2~6重量%とするのがよい。0.01重量%未満であると、良好な再剥離性が得られにくくなり、一方、50重量%を超えると、重合安定性が不良となる等の問題を招くので好ましくない。

前記その他の単量体としては、具体的には、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、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、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、カルボキシル基末端カプロラクトン変性(メタ)アクリレート等の酸性官能基含有不飽和単量体；スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族不飽和単量体；ブタジエン、イソプレン等の炭化水素系不飽和単量体；クロロプレン、塩化ビニル等のハロゲン原子含有不飽和単量体；N,N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、N-ジメチルアクリルアミド、イソプロペニルオキサゾリン等の窒素原子含有不飽和単量体；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和シアン化合物；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート等のフッ素原子含有不飽和単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のけい素原子含有不飽和単量体；グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和単量体；

30

40

50

エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート等の多官能性不飽和単量体；2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシプロピルフェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、市販の R U V A - 9 3 (大塚化学株式会社製) 等の反応性ベンゾトリアゾール型紫外線吸収性単量体 (特開平 8 - 1 5 1 4 1 5 号公報等に開示)；2 - ヒドロキシ - 4 - メタクリルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシ) プロポキシベンゾフェノン等の反応性ベンゾフェノン型紫外線吸収性単量体；4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジン、市販のアデカスタブ L A - 8 2 や L A - 8 7 (旭電化工業株式会社製)、市販の F A - 7 1 1 M M や F A - 7 1 2 H M (日立化成工業株式会社製) 等の反応性紫外線安定性単量体 (特開平 1 - 2 6 1 4 0 9 号公報等に開示) 等が挙げられる。これらのその他の単量体としては、1 種類のみを用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

10

【 0 0 1 0 】

水酸基含有粘着性ポリマーを得る場合の重合方法は特に限定されず、従来公知の重合方法、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等を採用することができるが、製造上の簡便さから、溶液重合法を採用するのが好ましい。

溶液重合法を採用する際に用いることができる溶媒としては、水酸基含有粘着性ポリマーに対して実質的に不活性であり、水酸基含有粘着性ポリマーを溶解もしくは分散が可能なものを適宜選択して使用できる。具体的には、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル (メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル (エチルセロソルブ)、エチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルセロソルブ)、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶媒；テトラヒドロフラン、N, N - ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキサソ、クロロホルム等のその他の溶媒などの有機溶媒や、水が挙げられるが、特に限定されない。但し、粘着組成物が後述するポリイソシアネート化合物をも含む場合は、上記に挙げた溶媒のうち、アルコール系溶媒、アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶媒、あるいは水のような、イソシアネート基に対して活性を示す溶媒は好ましくない場合が多い。これら溶媒は、1 種類のみを用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

20

30

【 0 0 1 1 】

前記溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、粘着組成物中の溶媒の割合が、好ましくは 0 ~ 9 5 重量%、より好ましくは 1 0 ~ 9 5 重量%、さらに好ましくは 1 5 ~ 9 0 重量% の範囲となるのがよい。

前記単量体成分を重合させる際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤；t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノール等のパーオキサイド系開始剤；など、通常のラジカル重合開始剤が挙げられるが、特にこれらに限定されない。重合開始剤の使用量は、単量体成分の総重量に対して、0 . 0 5 ~ 2 0 重量% とすることが好ましく、0 . 1 ~ 1 5 重量% とすることがより好ましい。

40

【 0 0 1 2 】

前記単量体成分を重合させる際には、必要に応じて、分子量を調節する目的で、連鎖移動剤や重合調節剤を用いてもよい。具体的には、例えば、n - ブチルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類；チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、チオグリセロール、2 - メルカプトエタノール等のその

50

他メルカプタン類；その他、 α -メチルスチレンダイマー、ジスルフィド、イソプロピルアルコール、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホルムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの使用量は、単量体成分の総重量に対して、0.01～10重量%とするのが好ましい。

【0013】

前記単量体成分を重合させる際の反応温度は、特に限定されないが、室温～200℃が好ましく、40～140℃がより好ましい。なお、反応時間は、反応温度、あるいは、用いる単量体成分の組成や重合開始剤の種類などに応じて、重合反応が完結するように適宜設定すればよい。

本発明で用いることができる水酸基含有粘着性ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、150,000～2,000,000であるのが好ましく、より好ましくは200,000～1,500,000、さらに好ましくは300,000～1,000,000であるのがよい。水酸基含有粘着性ポリマーの重量平均分子量が150,000未満であると、架橋させても保持力(凝集力)を発現しにくくなり、しかも再剥離性が低下し、各種物性バランスがとりにくくなる。一方、2,000,000を超えると、重合安定性が悪くなるので好ましくない。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の値である。

【0014】

本発明で用いることができる水酸基含有粘着性ポリマーは、水酸基価が、好ましくは0.05～240mg KOH/g、より好ましくは0.5～50mg KOH/g、さらに好ましくは1～30mg KOH/gの範囲にある。水酸基価が0.05mg KOH/g未満であると、良好な再剥離性が得られにくくなり、一方、240mg KOH/gを超えると、重合安定性が不良となる等の問題を招くので好ましくない。なお、水酸基価とは、試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数であり、JIS-K-0070に記載の方法に準じて測定するか、もしくは、仕込み組成から計算により理論値として求めればよい。

【0015】

本発明で用いることができる水酸基含有粘着性ポリマーのガラス転移温度は、粘着性を発現させるためには、-80～-20℃であることが好ましい。ガラス転移温度が-80℃未満であると、高温凝集力が低下する傾向があり、一方、-20℃を超えると、常温で感圧接着性が発現しないことがあるので、好ましくない。なお、ガラス転移温度Tgは、「POLYMER HANDBOOK 第3版」(John Wiley & Sons, Inc. 発行)に記載された各ホモポリマーのガラス転移温度Tg(K)を基にして、下記式で計算により簡単に求められるほか、DSC(示差走査熱量測定装置)やDTA(示差熱分析装置)によって求めることができる。

【0016】

$$1/Tg(K) = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 + \dots + W_n/Tg_n$$

Wn：各単量体の重量分率

Tgn：各単量体の単独重合体のTg(K)であり、ポリマーハンドブック(3rd Ed., J. Brandrup and E. H. Immergut, WILEY-INTERSCIENCE)中の値など、一般に公開されている掲載値をもちいれればよい。

本発明の粘着剤組成物中、前記水酸基含有粘着性ポリマーの含有割合は、粘着剤組成物に対して、好ましくは3～99.9重量%、より好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは20～85重量%であるのがよい。3重量%未満であると、十分な架橋性が得られなかったり、塗布性に劣る傾向があり、一方、99.9重量%を超えると、十分なポットライフが得られにくくなるので、いずれも好ましくない。

【0017】

本発明の粘着剤組成物は、架橋促進剤をも含むものである。

本発明において用いられる架橋促進剤としては、水酸基とイソシアネート基との架橋反応において触媒としての役割を有するものであり、具体的には、金属有機化合物が挙げられ

10

20

30

40

50

る。ここで、金属有機化合物とは、金属 - 炭素間結合を少なくとも1つ有する有機金属化合物、および、金属 - ヘテロ原子間結合を少なくとも1つ有する金属有機化合物を含む意であり、例えば、ジブチル錫ジクロライドのような有機金属化合物、ジブチル錫ジラウレートのような有機金属化合物の脂肪酸塩、ジブチル錫ビス(オクチルチオグリコール酸エステル)塩のような有機金属化合物のチオグリコール酸エステル塩、オクチル酸ビスマスのような金属石鹸を含む。なお、前記金属石鹸とは、脂肪酸のアルカリ金属塩(狭義の石鹸)以外の金属塩をいう。

【0018】

前記金属有機化合物とは、周期律表において3A~7A、8、1B族に属する遷移金属元素および2B~6B族に属する金属元素を有する金属有機化合物であれば特に限定されないが、好ましくは、錫、亜鉛、鉛、ビスマスから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属有機化合物である。中でも、触媒能、着色度、コストなどの面からは、錫を含む金属有機化合物を用いることが特に好ましい。これら金属有機化合物は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記錫を含む金属有機化合物としては、例えば、ジブチル錫ジクロライド等の有機錫化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジヘキシル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機錫化合物の脂肪酸塩；ジメチル錫ビス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)塩、ジメチル錫ビス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)塩、ジオクチル錫ビス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)塩等の有機錫化合物のチオグリコール酸エステル塩；オクチル酸錫、デカン酸錫等の金属石鹸；等が挙げられる。亜鉛を含む金属有機化合物としては、例えば、2-エチルヘキシル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等が挙げられる。鉛を含む金属有機化合物としては、例えば、ステアリン酸鉛、2-エチルヘキシル酸鉛、ナフテン酸鉛等が挙げられる。ビスマスを含む金属有機化合物としては、例えば、2-エチルヘキシル酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等が挙げられる。

【0019】

本発明の粘着剤組成物中、前記金属有機化合物の含有割合は、1ppm~5重量%が好ましく、10ppm~1重量%がより好ましく、50ppm~0.5重量%が特に好ましい。1ppm未満であると、所望の架橋促進効果が得られないため、各種物性が低下し、一方、5重量%を超えると、十分なポットライフが維持できなくなる傾向があり、好ましくない。

本発明の粘着剤組成物においては、揮発性酸を含むことが重要である。揮発性酸は、金属有機化合物などの架橋促進剤との併用時に該促進剤の触媒活性を抑制する働きを持つものであり、これによりポットライフを維持させることが可能となる。しかも、該揮発性酸は、塗布後、人為的もしくは自然に起こる乾燥によって揮発していくので、乾燥時には架橋促進剤の本来の効果を発揮させ、養生時間の短縮を可能にするものである。

【0020】

前記揮発性酸としては、揮発性を有し、かつ、25℃水溶液中でのpKaが0.66であるトリクロロ酢酸のpKa以上の酸性を示す化合物であればよいが、本発明の効果を十分に発揮させる上では、カルボン酸が好適である。

前記カルボン酸としては、例えば、アルキルカルボン酸、アラルキルカルボン酸、アリールカルボン酸、アルカールカルボン酸、シクロアルキルカルボン酸、アルケニルカルボン酸、シクロアルケニルカルボン酸のような炭化水素系カルボン酸；置換炭化水素系カルボン酸；等が挙げられる。より好ましくは、アルキルカルボン酸、アリールカルボン酸、アルケニルカルボン酸、シクロアルキルカルボン酸であり、特に好ましくは、アルキルカルボン酸である。なお、これらは、その置換体も含む。

【0021】

前記アルキルカルボン酸としては、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヘキサノ酸、2-エチルヘキサノ酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸等が挙げられるが、本発明の好ましい形態において

10

20

30

40

50

は、全炭素数が2～20、さらに好ましくは2～10のアルキルカルボン酸がよい。全炭素数が2より少ないか、20よりも多いと、本発明の効果が十分に発揮できないために好ましくない。さらに、皮膚腐食性や毒性などの安全面、コスト面を考慮すると、酢酸やプロピオン酸が特に好ましい。これら揮発性酸は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0022】

本発明の粘着剤組成物中、前記揮発性酸の含有割合は、好ましくは10ppm～10重量%、より好ましくは50ppm～5重量%、さらに好ましくは100ppm～3重量%であるのがよい。また、揮発性酸と前記金属有機化合物とのモル比(揮発性酸のモル数/金属有機化合物のモル数)は、1/3～1000/1であることが好ましく、1/2～300/1であることがより好ましく、1/1～100/1であることが特に好ましい。この範囲を外れると、本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

本発明においては、前記水酸基含有粘着性ポリマーと架橋促進剤と揮発性酸とを含む組成物に、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と組み合わせることにより、前記水酸基含有粘着性ポリマーの水酸基とイソシアネート基との間で架橋を形成させ、粘着力と凝集力を発揮することができる。該ポリイソシアネート化合物は、あらかじめ本発明の粘着剤組成物に含有されていてもよいし、いわゆる2液型の組成物として使用直前に配合されてもよいが、本発明においては、揮発性酸の効果によりポットライフを十分に維持することができるので、貯蔵時の安定性を考慮する必要はなく、本発明の粘着剤組成物の好ましい形態としては、ポリイソシアネート化合物をも含んでなる形態が挙げられる。

【0023】

前記ポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよく、例えば、トリメチロールプロパンアダクト体、ビウレット体、イソシアヌレート体等の変性ポリイソシアネート化合物のような誘導體も含む意である。具体的には、前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系；水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加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、シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族系；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリ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等の芳香族系；のものが挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】

また、前記ポリイソシアネート化合物にフェノールなどの揮発性の活性水素化合物(ブロック化剤)を付加させたブロックポリイソシアネート化合物も、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物として用いることができる。このようなブロックポリイソシアネート化合物としては、2個以上のブロックイソシアネート基を分子内に有するものであれば、特に限定されないが、具体的には、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム系ブロック化剤、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系ブロック化剤、イソノニルフェノール等のフェノール系ブロック化剤、マロン酸ジエチル等の活性メチレン化合物系ブロック化剤、アセトキシム等のオキシム系ブロック化剤などでブロック化したものが挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物の含有量は、水酸基含有粘着性ポリマーの水酸基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基が0.01～5当量となるようにすることが好ましく、より好ましくは0.1～2当量、さらに好ましくは0.2～1.2当量となるようにするのがよい。水酸基1当量に対してイソシアネート基が0.01当量未満であると、凝集力や再剥離性が発現せず、一方、5当量を超えると、ポットライフが短くなる傾向があり、好ましくない。

【0025】

本発明の粘着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、前記ポリイソシアネート化合物以外の架橋剤、エポキシ化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、メラミン化合物、金属キレート化合物、カルボジイミド化合物、グリシジルアミン化合物、アミン化合物等を含有させることもできる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の粘着性組成物には、必要に応じて、通常の粘着剤に用いられる粘着付与剤を含有させてもよい。粘着付与剤としては、例えば、(重合)ロジン系、(重合)ロジンエステル系、テルペン系、テルペンフェノール系、クマロン系、クマロンインデン系、スチレン樹脂系、キシレン樹脂系、フェノール樹脂系、石油樹脂系等のものが挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これら粘着付与剤を含有させる場合、その含有量は、所望する粘着性能が得られるように適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0026】

本発明の粘着性組成物には、必要に応じて、通常の粘着剤に用いられる、充填剤、顔料、希釈剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤等の各種添加剤を含有させてもよい。これら添加剤は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これら添加剤を含有させる場合、その含有量は、所望する物性が得られるように適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

本発明の粘着剤組成物は、例えば、絆創膏、薬剤含有粘着製品、手術・創傷保護用テープまたはシート、スポーツ用テープ、脱毛用粘着シート等の医療用粘着製品；搬送用等の電子部品用粘着テープ；研磨布固定用テープ、ベリクル固定用テープ、バックラインドテープ、ダイシングテープ、リードフレーム固定用テープ、クリーニングテープ・シート等の半導体用粘着テープ；プリント基板用粘着テープ；識別用、装飾用、マーキング用等の剥離・装飾用粘着テープまたはシート；印刷用粘着紙、印刷用粘着フィルム等のラベル・シール用粘着シート；ダクト用、写真製版用、スプライシング用、遮熱・防音・防張用等の粘着テープ；シーリング用、日射遮へい・ガラス飛散防止フィルムやふすま紙等の建築・建材用、電磁波シールド用、光学用等の粘着テープまたはシート；滑り・離型用テープ、ゴキブリ・ネズミ捕獲用粘着テープ、ゴミ取り用粘着テープ等の特殊粘着テープまたはシート；等の従来の粘着剤の用途全般に用いることができる。特に、再剥離性が必要とされる用途において好ましく用いることができ、具体的には、例えば、ガラス板、金属板、プラスチック板、液晶パネル、塗装板、化粧板等の保護フィルム用、塗装時に使用されるマスキングテープ・養生テープ用、建設部材等の仮押さえ用粘着テープ用、使用後剥離が必要となるリサイクル関連粘着テープ(片面あるいは両面テープ)用、熱線・紫外線吸収フィルム用等として好適である。

【0027】

本発明に係る粘着製品は、前記粘着剤組成物が基材に塗布されてなるものである。このとき、前記粘着剤組成物は架橋されていることが好ましい。

前記基材としては、特に制限はなく、例えば、クラフト紙、和紙、クレープ紙、合成紙等の紙；レーヨン(スフ)、綿、アセテート、ガラス、ポリエステル、ポリビニルアルコール等の単独または混紡の織布；ポリエチレン、ポリプロピレン等の割布；レーヨン、アラミド、ポリエステル、ガラス等の不織布類；セロハン、アセテート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスチレン等のプラスチックフィルムやシート；天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリクロロプレンゴム等の単独または混合物のゴムシート；ポリウレタン、ポリエチレン、ブチルゴム、ポリクロロプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム等の発泡体；アルミニウム、銅、鉛、ステンレス等の金属箔；ガラス、ナイロン、レーヨン等のフィラメントとフィルムとの貼合せ複合体；紙、布(含不織布)プラスチックフィルム、金属箔、発泡体等の同種または異種の複数層の貼合せ複合体；アスベスト、マイカなど；等が挙げられる。

【0028】

粘着剤組成物を前記基材に塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用すればよい。例えば、前記基材に直接塗布してもよいし、離型紙にあらかじめ塗布したものを転写するようにしてもよい。また、前記粘着剤組成物は、前記基材の片面に塗布されていてもよいし、両面に塗布されていてもよい。

【 0 0 2 9 】

【実施例】

以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下において「部」は重量部を示し、「%」は重量%を示す。

〔製造例 1 (水酸基含有粘着性ポリマーの合成)〕

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロート、不活性ガス導入管を装着したフラスコに、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 8 2 . 4 部、アクリル酸ブチル 4 8 部、アクリル酸ステアリル 2 . 4 部、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 7 . 2 部、および酢酸エチル 2 9 3 . 3 部を仕込み、窒素ガス封入下、攪拌しながら 8 6 にまで加熱し、さらに、過酸化ベンゾイル系開始剤 (ナイパー B M T - K 4 0、日本油脂製) 0 . 4 8 部を添加し、反応温度を約 8 6 に維持して重合反応を行った。次いで、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 2 7 3 . 6 部、アクリル酸ブチル 7 2 部、アクリル酸ステアリル 3 . 6 部、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 1 0 . 8 部、酢酸エチル : 1 0 部、トルエン 6 0 部、および過酸化ベンゾイル系開始剤 (ナイパー B M T - K 4 0、日本油脂製) 0 . 3 6 部からなるモノマープレミックスを滴下ロートに入れ、開始剤の投入から約 1 0 分後から、約 6 0 分間かけて添加し、反応を継続した。モノマープレミックスの添加終了後、約 3 時間重合反応を継続し、反応を終了した。なお、反応中、粘度の上昇に伴って酢酸エチルやトルエンを適宜追加し、最終の不揮発分が約 3 3 % になるように調整した。

【 0 0 3 0 】

得られた水酸基含有粘着性ポリマー溶液は、不揮発分 3 2 . 5 %、粘度 3 9 0 m P a · s (2 5 、 B 型粘度計、ローター No. 2、回転数 3 0 / 秒) であり、該粘着性ポリマーの重量平均分子量 (M w) は約 4 5 万、数平均分子量 (M n) は 4 . 7 万 (ポリスチレン換算ゲルパーミエーションクロマトグラフ) であり、該粘着性ポリマー樹脂固形分の水酸基価は 1 5 m g K O H / g (計算値) であった。

〔実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 9 〕

製造例 1 で得られた水酸基含有粘着性ポリマー溶液 1 0 0 重量部に、表 1 に記載の配合比率で、架橋促進剤としてジブチル錫ジラウレート、および、揮発性酸として酢酸を配合し、1 0 分以上攪拌した。次いで、得られた混合物に、表 1 に記載の配合比率で、イソシアネート架橋剤 (「 コロネート L - 5 5 E 」 日本ポリウレタン工業株式会社製) を投入した後、1 0 分以上攪拌し、本発明の粘着剤組成物 (1) ~ (4) および比較用の比較粘着剤組成物 (1) ~ (9) を得た。

【 0 0 3 1 】

【表 1 〕

10

20

30

	架橋促進剤 (ppm) *	揮発性酸 (ppm) *	イソシアネート架橋剤 (重量部) **
実施例 1	250	5000	1.5
実施例 2	250	5000	2.0
実施例 3	250	10000	1.5
実施例 4	250	10000	2.0
比較例 1	250	0	1.0
比較例 2	250	0	1.5
比較例 3	250	0	2.1
比較例 4	125	0	1.5
比較例 5	125	0	2.0
比較例 6	50	0	1.5
比較例 7	50	0	2.0
比較例 8	0	0	1.5
比較例 9	0	0	2.0

10

20

*) 粘着剤組成物の全樹脂固形分に対して

**) 粘着剤組成物100重量部に対して

30

【0032】

実施例1～4で得られた粘着剤組成物(1)～(4)および比較例1～9で得られた比較粘着剤組成物(1)～(9)について下記の粘着物性試験を行った。

結果を表2に示す。

(常態接着力および熱処理接着力)

得られた粘着剤組成物を直ちに、38 μ mPET(「東レルミラー38」東レ株式会社製)上に、可変式アプリケーションを用いて乾燥塗膜が20 \pm 2 μ mとなるように塗工し、105 $^{\circ}$ Cで2分間乾燥後、シリコン系離型ライナーフィルムで粘着面を覆い、40 $^{\circ}$ Cにて3日間熟成し、その後、常態(23 $^{\circ}$ C、65%RH)で調温して、粘着試料とした。

40

【0033】

他方、鏡面SUS板(日本テストパネル株式会社製)を酢酸エチルを含ませたガーゼで拭き、乾燥後に23 $^{\circ}$ C、65%RHで1時間以上調温して、被着体とした。

23 $^{\circ}$ C、65%RH雰囲気下にて、上記被着体に上記粘着試料を25mm幅で貼り付け、2kgのゴムローラーで一往復圧着させた。次いで、常態接着力の場合は、23 $^{\circ}$ C、65%RHで1時間放置して、熱処理接着力の場合は、80 $^{\circ}$ Cで1時間熱処理後、23 $^{\circ}$ C、65%RHで1時間放置して、それぞれ180度剥離力を測定した。なお、引き剥がし速度は、300mm/分とし、測定温度は23 $^{\circ}$ Cとした。そして、180度剥離力が目標値(25g)未満のものを「○」、目標値(25g)以上のものを「×」として評価した。

50

【0034】

(再剥離性)

熱処理接着力測定後の被着体の汚染程度を目視にて観察し、汚染のないものを「○」、汚染のあるものを「×」とした。

(ポットライフ)

イソシアネート架橋剤の配合時点から、粘度およびゲル化の程度を観察し、粘度の上昇が少なく塗工可能な状態が維持できているまでの時間を測定し、24時間以上であったものを「○」、8時間以上24時間未満であったものを「△」、8時間未満で塗工不可能なものを「×」とした。なお、塗工不可能とは、実用上きれいな塗膜が得られないことを意味し、塗膜が、例えば、筋や泡やムラが生じた状態、平滑性のない荒れた状態、曇った状態、塗布厚が一定にならない状態などになることを指す。

10

【0035】

【表2】

	常態接着力	熱処理接着力	再剥離性	ポットライフ
実施例1	○(20g)	○(23g)	○(汚染無)	○(24時間以上)
実施例2	○(16g)	○(20g)	○(汚染無)	○(24時間以上)
実施例3	○(20g)	○(24g)	○(汚染無)	○(24時間以上)
実施例4	○(18g)	○(20g)	○(汚染無)	○(24時間以上)
比較例1	×(29g)	×(31g)	○(汚染無)	×(6時間まで)
比較例2	○(21g)	×(26g)	○(汚染無)	×(5時間まで)
比較例3	○(19g)	○(19g)	○(汚染無)	×(2時間まで)
比較例4	○(24g)	×(30g)	○(汚染無)	×(5時間まで)
比較例5	○(19g)	○(23g)	○(汚染無)	×(6時間まで)
比較例6	×(31g)	×(40g)	○(汚染無)	△(8~24時間)
比較例7	○(24g)	×(28g)	○(汚染無)	△(8~24時間)
比較例8	×(270g)	×(730g)	×(汚染有)	○(24時間以上)
比較例9	×(230g)	×(660g)	×(汚染有)	○(24時間以上)

20

30

【0036】

【発明の効果】

本発明によれば、高架橋密度であっても、安定した粘着性能が得られるまでの養生時間が短く、しかも充分なポットライフを保持しうる粘着剤組成物、および、これを用いた粘着製品を提供することができる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 邦夫
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開2000-256630(JP,A)
特開平09-286080(JP,A)
特開平11-158453(JP,A)
特開平05-043862(JP,A)
特公昭57-056491(JP,B1)
特開2000-095831(JP,A)
特開昭54-130697(JP,A)
特開平05-097952(JP,A)
特開昭62-199610(JP,A)
特開平01-098612(JP,A)
特開平09-157623(JP,A)
特開平09-087600(JP,A)
特開平06-025637(JP,A)
特開平04-227620(JP,A)
特開平09-040927(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10