

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5483889号
(P5483889)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int.Cl.	F I
C O 9 J 133/06 (2006.01)	C O 9 J 133/06
C O 9 J 157/10 (2006.01)	C O 9 J 157/10
C O 9 J 11/06 (2006.01)	C O 9 J 11/06
C O 9 J 163/00 (2006.01)	C O 9 J 163/00
C O 9 J 7/02 (2006.01)	C O 9 J 7/02
	Z
	請求項の数 7 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-6246 (P2009-6246)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成21年1月15日 (2009.1.15)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2010-163526 (P2010-163526A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成22年7月29日 (2010.7.29)	(74) 代理人	100101362
審査請求日	平成23年11月28日 (2011.11.28)		弁理士 後藤 幸久
		(72) 発明者	▲高▼嶋 淳
			大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	須藤 剛
			大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	早坂 健二
			大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物及び粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モノマー成分の総量に対して、(メタ)アクリル酸アルキルエステル70~99.4重量%、カルボキシル基含有不飽和単量体0.5~10重量%及びケト基含有不飽和単量体0.1~10重量%を必須の原料モノマーとして構成され、多官能モノマーを原料モノマーとして使用しない、溶剤不溶分が70%以上であるアクリルエマルション系重合体(A)、多官能性ヒドラジド系架橋剤(B)及び多官能性エポキシ系架橋剤(C)を含み、かつ、4級アンモニウム塩、3級アミン及びイミダゾール化合物を実質的に含まない水分散型アクリル系粘着剤組成物であって、多官能性ヒドラジド系架橋剤(B)の含有量が、ケト基含有不飽和単量体のケト基1モルに対して、0.025~2.5モルであることを特徴とする、光学部材の表面保護フィルムの粘着剤層に用いられる、再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物。

【請求項2】

カルボキシル基含有不飽和単量体のカルボキシル基1モルに対する、多官能性エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ基のモル数が0.5~1.3モルである請求項1に記載の再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物。

【請求項3】

前記多官能性エポキシ系架橋剤(C)が、環状構造を有するエポキシ系架橋剤及び/又はポリグリセリン誘導体である請求項1または2に記載の再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物。

【請求項 4】

基材の少なくとも片面側に、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有することを特徴とする粘着シート。

【請求項 5】

前記粘着剤層の溶剤不溶分が 90% 以上である請求項 4 に記載の粘着シート。

【請求項 6】

光学部材用の表面保護フィルムである請求項 4 または 5 に記載の粘着シート。

【請求項 7】

請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の粘着シートが貼付された光学部材。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、再剥離が可能な粘着剤層を形成しうる水分散型アクリル系粘着剤組成物に関する。詳しくは、接着性と再剥離性に優れ、さらに偏光板などの光学部材に対する表面保護フィルムの粘着剤層として用いた場合には、基材との投錨性及び被着体に対する低汚染性（特に高湿度環境下で被着体上に生じる白化汚染抑止性）に優れ、且つ、経時での粘着力上昇抑止（防止）性にも優れた粘着剤層を形成しうる粘着剤組成物に関する。また、該粘着剤組成物からなる粘着剤層を設けた粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

20

偏光板、位相差板、反射防止板などの光学フィルムをはじめとする光学部材（光学材料）の製造・加工工程においては、表面の傷、汚れ防止、切断加工性向上、クラック抑制などの目的で、表面保護フィルムが、光学部材の表面に貼付されて用いられている（特許文献 1、2 参照）。これら表面保護フィルムとしては、プラスチックフィルム基材の表面に再剥離性の粘着剤層を設けた、再剥離性の粘着シートが一般的に用いられている。

【0003】

これらの表面保護フィルムは、光学部材の製造工程などで使用された後は剥離されるため、優れた剥離性（再剥離性）が求められる一方、光学部材に貼付されている間は十分な接着性を発揮することが求められる。このように、表面保護フィルムに用いられる粘着シートには、再剥離性と接着性の高いレベルでの両立が求められている。

30

【0004】

さらに、これらの表面保護フィルムは、保護する光学部材の加工後には剥離されるが、この際、基材に対する粘着剤層の投錨性が十分でない場合には基材と粘着剤層界面での投錨破壊による光学部材表面への粘着剤の残留（いわゆる「糊残り」）が生じたり、粘着剤に含まれる成分によって光学部材表面が汚染されたりして、光学部材の光学特性に著しい悪影響を及ぼすこととなる。このため、表面保護フィルムとして用いられる粘着シートおよび粘着剤には、光学部材に対する低汚染性が強く求められている。

【0005】

従来このような低汚染性が要求される用途には、特許文献 1、2 に例示されるような溶剤型のアクリル系粘着剤が用いられてきたが、これら溶剤型アクリル系粘着剤は有機溶媒中で合成されるため、塗工時の溶剤の揮発が環境的に問題であり、水分散型のアクリル系粘着剤への転換が図られている（特許文献 3 ~ 5 参照）。また、水分散系の粘着剤において、糊残りによる汚染性の課題を解決し、さらに再剥離性と曲面接着性を改善した粘着剤として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、カルボキシル基含有不飽和単量体、カルボニル基含有不飽和単量体などの単量体混合物を乳化重合させて得られるエマルジョンとヒドラジン系化合物およびリン酸エステル系化合物を含有してなる再剥離型水性粘着剤組成物が知られている（特許文献 6 参照）。

40

【0006】

しかしながら、上記粘着剤組成物を用いた表面保護フィルムには、フィルムを偏光板に貼付、剥離した後、偏光板を高湿度条件下で保存した場合、偏光板表面が白化するという

50

問題が生じており、光学用途においては未だ十分な低汚染性を有しているとはいえない状態であった。このように、光学用途においては、再剥離性と接着性、基材との投錨性に優れ、なおかつ被着体である光学部材に対する様々な汚染を十分に抑止しうる再剥離性の水分散型アクリル系粘着剤は得られていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-961号公報

【特許文献2】特開2001-64607号公報

【特許文献3】特開2001-131512号公報

【特許文献4】特開2003-27026号公報

【特許文献5】特許第3810490号明細書

【特許文献6】特開2006-45412号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、再剥離が可能な粘着剤層を形成しうる水分散型アクリル系粘着剤組成物であって、粘着シートとした場合、接着性と再剥離性に優れ、さらに偏光板などの光学部材に対する表面保護フィルムの粘着剤層等として用いた場合には、基材との投錨性及び被着体（光学部材）に対する低汚染性、特に高湿度環境下で被着体上に生じる白化汚染抑止性（白化汚染防止性）に優れ、さらに粘着剤層の経時での粘着力上昇抑止性にも優れた粘着剤組成物を提供することにある。また、該粘着剤組成物による粘着剤層を有する粘着シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定組成の原料モノマーより得られる、特定の溶剤不溶分のアクリルエマルション系重合体、多官能性ヒドラジド系架橋剤（多官能ヒドラジド系架橋剤）及び多官能性エポキシ系架橋剤（多官能エポキシ系架橋剤）を構成成分とし、さらに、特定の触媒を使用しないことによって、再剥離性及び接着性及び基材との投錨性に優れ、なおかつ被着体の高湿度環境下での白化汚染の発生を格段に低減でき、さらに経時での粘着力上昇の抑止された優れた粘着剤層を形成しうる水分散型アクリル系粘着剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、モノマー成分の総量に対して、（メタ）アクリル酸アルキルエステル70～99.4重量%、カルボキシル基含有不飽和単量体0.5～10重量%及びケト基含有不飽和単量体0.1～10重量%を必須の原料モノマーとして構成され、多官能モノマーを原料モノマーとして使用しない、溶剤不溶分が70%以上であるアクリルエマルション系重合体（A）、多官能性ヒドラジド系架橋剤（B）及び多官能性エポキシ系架橋剤（C）を含み、かつ、4級アンモニウム塩、3級アミン及びイミダゾール化合物を実質的に含まない水分散型アクリル系粘着剤組成物であって、多官能性ヒドラジド系架橋剤（B）の含有量が、ケト基含有不飽和単量体のケト基1モルに対して、0.025～2.5モルであることを特徴とする、光学部材の表面保護フィルムの粘着剤層に用いられる、再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を提供する。

【0011】

さらに、本発明は、カルボキシル基含有不飽和単量体のカルボキシル基1モルに対する、多官能性エポキシ系架橋剤（C）のエポキシ基のモル数が0.5～1.3モルである前記の再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を提供する。

さらに、本発明は、前記多官能性エポキシ系架橋剤（C）が、環状構造を有するエポキシ系架橋剤及び/又はポリグリセリン誘導体である前記の再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を提供する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、基材の少なくとも片面側に、前記の再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有することを特徴とする粘着シートを提供する。

さらに、本発明は、前記粘着剤層の溶剤不溶分が90%以上である前記の粘着シートを提供する。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明は、光学部材用の表面保護フィルムである前記の粘着シートを提供する。

さらに、本発明は、前記の粘着シートが貼付された光学部材を提供する。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 4 】

本発明の粘着剤組成物は水分散型であり、さらに前記構成を有しているので、該粘着剤組成物から形成された粘着剤層及び該粘着剤層を有する粘着シートは、優れた再剥離性、接着性、基材との投錨性を維持しながら、なおかつ剥離後に、被着体を高湿度環境下で保存した際にも被着体表面に白化が発生せず、低汚染性に優れている。また、経時での被着体との粘着力上昇も抑止される。このため、光学フィルムの表面保護用途として有用である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

本発明の再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物（以下、単に「粘着剤組成物」と称する場合がある）は、アクリルエマルション系重合体（A）、多官能性ヒドラジド系架橋剤（B）及び多官能性エポキシ系架橋剤（C）を必須の成分として含有している。また、本発明の粘着剤組成物中には、4級アンモニウム塩、3級アミン及びイミダゾール化合物は、いずれも実質的に含まれない。

20

【 0 0 1 6 】

〔 アクリルエマルション系重合体（A） 〕

本発明の粘着剤組成物に用いられるアクリルエマルション系重合体（A）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、カルボキシル基含有不飽和単量体及びケト基含有不飽和単量体を必須の原料モノマー（原料モノマー成分）として構成された重合体である。即ち、アクリルエマルション系重合体（A）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、カルボキシル基含有不飽和単量体及びケト基含有不飽和単量体を必須成分とするモノマー混合物より得られる重合体である。アクリルエマルション系重合体（A）は単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。なお、「（メタ）アクリル」とは「アクリル」及び/又は「メタクリル」のことをいい、以下も同様である。

30

【 0 0 1 7 】

上記原料モノマーにおいて、（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、主たるモノマー成分として用いられ、主に接着性、剥離性などの粘着剤（又は粘着剤層）としての基本特性を発現する役割を担う。中でも、アクリル酸アルキルエステルは粘着剤層を形成するポリマーに柔軟性を付与し、粘着剤層に密着性、粘着性を発現させる効果を発揮しやすく、メタクリル酸アルキルエステルは粘着剤層を形成するポリマーに硬さを与え、粘着剤層の再剥離性を調節する効果を発揮しやすい。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、特に限定されないが、アルキル基の炭素数が2～16、より好ましくは2～10、さらに好ましくは4～8の、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

40

【 0 0 1 8 】

中でも、アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、炭素数が2～14（より好ましくは4～9）のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸イソノニルなどの直鎖状又は分岐鎖状のアルキ

50

ル基を有するアクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。中でも好ましくは、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 n - ブチルである。

【 0 0 1 9 】

また、メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、炭素数が 2 ~ 1 6 (より好ましくは 2 ~ 1 0) のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 s - ブチル、メタクリル酸 t - ブチルなどの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルやメタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸イソボルニル等の脂環式のメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。中でも好ましくは、メタクリル酸 n - ブチルである。

10

【 0 0 2 0 】

上記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、目的とする粘着性などに応じて適宜選択することができ、単独で又は 2 種以上組み合わせ使用することができる。

【 0 0 2 1 】

上記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルの含有量は、アクリルエマルション系重合体 (A) を構成する原料モノマー成分の総量 (1 0 0 重量 %) に対して、 7 0 ~ 9 9 . 4 重量 % であり、より好ましくは 8 5 ~ 9 9 重量 % である。含有量が 9 9 . 4 重量 % を超えるとカルボキシル基含有不飽和単量体、ケト基含有不飽和単量体の含有量が低下することにより、粘着剤組成物より形成された粘着剤層の投錨性、低汚染性やエマルションの安定性が低下し、 7 0 重量 % 未満では粘着剤層の接着性、再剥離性が低下する。 2 種以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステルが用いられている場合には、全ての (メタ) アクリル酸アルキルエステルの総量が上記範囲を満たせばよい。なお、 (メタ) アクリル酸アルキルエステル中におけるアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの含有量比 (アクリル酸アルキルエステル : メタクリル酸アルキルエステル) は特に限定されないが、 1 0 0 : 0 ~ 3 0 : 7 0 (重量比) 程度が好ましく、より好ましくは 1 0 0 : 0 ~ 5 0 : 5 0 である。

20

【 0 0 2 2 】

上記原料モノマーにおいて、カルボキシル基含有不飽和単量体は、アクリルエマルション系重合体 (A) からなるエマルション粒子表面に保護層を形成し、粒子の剪断破壊を防ぐ。これはカルボキシル基を塩基で中和することによってさらに向上する。なお、粒子の剪断破壊に対する安定性は、より一般的には機械的安定性という。また、カルボキシル基と反応する多官能化合物 (多官能性エポキシ化合物) を 1 液あるいは 2 液混合することで、水除去による粘着剤層形成段階での架橋点としても作用する。さらに多官能化合物を介し、基材との密着性 (投錨性) を向上させる。このようなカルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、 (メタ) アクリル酸 (アクリル酸、メタクリル酸)、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレートなどが挙げられる。なお、カルボキシル基含有不飽和単量体には、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有不飽和単量体も含むものとする。これらの中でも、粒子表面での相対濃度が高く、より高密度な保護層を形成し易いことから、アクリル酸が好ましい。

30

40

【 0 0 2 3 】

上記カルボキシル基含有不飽和単量体の含有量は、アクリルエマルション系重合体 (A) を構成する原料モノマー成分の総量 (1 0 0 重量 %) に対して、 0 . 5 ~ 1 0 重量 % であり、好ましくは 1 ~ 5 重量 %、より好ましくは 2 ~ 4 重量 % である。含有量が 1 0 重量 % を超える場合には、カルボキシル基含有不飽和単量体 (例えば、アクリル酸) は一般的に水溶性であるため、水中で重合して増粘 (粘度増加) を引き起こす。さらには、粘着剤層を形成した後、被着体である偏光板表面の官能基との相互作用が増大して、経時で粘着力が増大、剥離が困難になる場合がある。一方、 0 . 5 重量 % 未満では、エマルション粒子の機械的安定性が低下する。また、粘着剤層と基材との密着性 (投錨性) が低下し、糊

50

残りの原因となる。

【0024】

上記原料モノマーにおいて、ケト基含有不飽和単量体は、アクリルエマルション系重合体(A)にケトン構造を導入し、ヒドラジド系架橋剤(B)とヒドラジド架橋を形成する役割を有する。これによって、例えば、コロナ処理により生じる基材(特に、ポリオレフィン系基材)表面の官能基(例えば、カルボニル基)との分子間力の向上又は官能基との反応等の効果によると考えられるが、基材(例えば、ポリオレフィン系フィルム等)との投錨性が向上する。また、粘着剤層を形成するポリマーの低分子量成分を低減し凝集力を高めることにより糊残りが生じにくく、さらに低分子量成分の転写・しみ出しを抑制できるため、高湿度環境下での被着体表面の白化汚染を抑止することができる。このようなケト基含有不飽和単量体としては、例えば、ダイアセトンアクリルアミド(DAAM)、アリルアセトアセテート、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、反応性(共重合反応、ヒドラジド架橋反応)の観点から、ダイアセトンアクリルアミドが好ましい。

10

【0025】

上記ケト基含有不飽和単量体の含有量は、アクリルエマルション系重合体(A)を構成する原料モノマー成分の総量(100重量%)に対して、0.1~10重量%であり、好ましくは0.5~5重量%である。含有量が10重量%を超える場合には、アクリルエマルション系重合体の重合時の増粘を引き起こす。一方、0.1重量%未満では、添加の効果が小さく、投錨性、被着体の白化汚染抑止性が低下する。

20

【0026】

本発明におけるアクリルエマルション系重合体(A)を構成する原料モノマーとしては、特定の機能付与を目的として、上記必須成分以外の他のモノマー成分を併用してもよい。このようなモノマー成分としては、例えば、凝集力向上の目的で、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等のアミド基含有モノマーを0.1~10重量%程度添加してもよい。また、屈折率調整、リワーク性などの目的で、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン等のスチレン系モノマーを、それぞれ0.1~5重量%程度添加してもよい。さらに、エマルション粒子内架橋および凝集力向上の目的で、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンなどの多官能モノマーを、それぞれ0.01~2.0重量%程度添加してもよい。なお、上記添加量はアクリルエマルション系重合体(A)を構成する原料モノマー成分の総量(100重量%)に対する含有量である。

30

【0027】

上記他のモノマー成分として、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有不飽和単量体は、白化汚染をより低減する観点からは添加量は少ない方が好ましい。具体的には、ヒドロキシル基含有不飽和単量体の添加量(アクリルエマルション系重合体(A)を構成する原料モノマー成分の総量(100重量%)に対する含有量)は、1重量%未満が好ましく、より好ましくは0.1重量%未満、さらに好ましくは実質的に含まない(例えば、0.05重量%未満)ことが好ましい。ただし、水酸基とイソシアネート基の架橋や金属架橋の架橋等の架橋点の導入を目的とする場合には、0.01~10重量%程度添加してもよい。

40

【0028】

本発明におけるアクリルエマルション系重合体(A)は、上記の原料モノマー(モノマー混合物)を、乳化剤、重合開始剤によりエマルション重合することによって得られる。

【0029】

上記アクリルエマルション系重合体(A)のエマルション重合に用いる乳化剤としては、分子中にラジカル重合性官能基を導入した反応性乳化剤(ラジカル重合性官能基を含む反応性乳化剤)を用いることが好ましい。これらの乳化剤は単独でまたは2種以上が用いられる。

50

【 0 0 3 0 】

上記ラジカル重合性官能基を含む反応性乳化剤（以下、「反応性乳化剤」と称する）としては、特に限定されず、ビニル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ビニルエーテル基（ビニルオキシ基）、アリルエーテル基（アリルオキシ基）等のラジカル重合性官能基を有する種々の反応性乳化剤から、1種又は2種以上を選択して使用できる。当該反応性乳化剤を用いることにより、乳化剤が重合体中にとりこまれ、乳化剤由来の汚染が低減するため好ましい。

【 0 0 3 1 】

上記反応性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどのノニオンアニオン系乳化剤（非イオン性の親水性基を持つアニオン系乳化剤）にプロベニル基やアリルエーテル基等のラジカル重合性官能基（ラジカル反応性基）が導入された形態を有する（又は該形態に相当する）反応性乳化剤が挙げられる。なお、以下では、アニオン系乳化剤にラジカル重合性官能基が導入された形態を有する反応性乳化剤を「アニオン系反応性乳化剤」と称する。また、ノニオンアニオン系乳化剤にラジカル重合性官能基が導入された形態を有する反応性乳化剤を「ノニオンアニオン系反応性乳化剤」と称する。

10

【 0 0 3 2 】

特に、アニオン系反応性乳化剤（中でも、ノニオンアニオン系反応性乳化剤）を使用した場合に、低汚染で、なおかつ、その触媒作用により多官能性エポキシ系架橋剤（C）の反応性を向上させることができる。アニオン系反応性乳化剤を使用しない場合、エージングでは架橋反応が終了せず、経時で、粘着シートの粘着力が変化する問題が生じる場合がある。また、当該アニオン系反応性乳化剤は重合体中にとりこまれるため、エポキシ系架橋剤の触媒として一般的に使用される、4級アンモニウム塩、3級アミン、イミダゾール化合物のように被着体の表面に析出しないため、白化汚染の原因になり得ないため好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

このような反応性乳化剤としては、商品名「アデカリアソープSE-10N」（株式会社ADEKA製）、商品名「アクアロンHS-10」（第一工業製薬（株）製）、商品名「アクアロンHS-05」（第一工業製薬（株）製）などの市販品を用いることも可能である。

30

【 0 0 3 4 】

また、特に不純物イオンが問題となる場合があるため、不純物イオンを取り除き、 SO_4^{2-} イオン濃度が $100 \mu g / g$ 以下の乳化剤を用いることが望ましい。また、アニオン系乳化剤の場合、アンモニウム塩乳化剤を用いることが望ましい。乳化剤から不純物を取り除く方法としては、イオン交換樹脂法、膜分離法、アルコールを用いた不純物の沈殿ろ過法など適宜な方法を用いることができる。

【 0 0 3 5 】

上記反応性乳化剤の配合量は、アクリルエマルション系重合体（A）を構成する原料モノマー成分の総量100重量部に対して、0.1～5重量部が好ましく、より好ましくは0.5～3重量部程度である。配合量が5重量部を超えると粘着剤（粘着剤層）の凝集力が低下して被着体への汚染量が増加したり、また乳化剤による汚染が起こる場合がある。一方、配合量が0.1重量部未満では安定した乳化が維持できない場合がある。

40

【 0 0 3 6 】

上記アクリルエマルション系重合体（A）のエマルション重合に用いる重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメ

50

チレンイソブチルアミジン)などのアゾ系重合開始剤;過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩;ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、過酸化水素などの過酸化物系重合開始剤;過酸化物と還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤、例えば、過酸化物とアスコルビン酸との組み合わせ(過酸化水素水とアスコルビン酸との組み合わせ等)、過酸化物と鉄(II)塩との組み合わせ(過酸化水素水と鉄(II)塩との組み合わせ等)、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせによるレドックス系重合開始剤などを用いることができる。

【0037】

上記重合開始剤の使用量は、開始剤やモノマー成分の種類などに応じて適宜決定することができ、特に限定されないが、アクリルエマルション系重合体(A)を構成する原料モノマー成分の総量100重量部に対して、0.01~1重量部が好ましく、より好ましくは0.02~0.5重量部である。

10

【0038】

上記アクリルエマルション系重合体(A)のエマルション重合は、一般的な一括重合、連続滴下重合、分割滴下重合など任意の方法を用いることができ、その方法は特に限定されるものではない。なお、低汚染化の観点からは、一括重合でかつ低温(例えば55以下、好ましくは30以下)で重合することが望ましい。このような条件で重合を行うと、高分子量体が得られやすく、低分子量体が少なくなるため、汚染が減少するものと推定される。

【0039】

20

上記アクリルエマルション系重合体(A)の溶剤不溶分(溶剤不溶成分の割合、「ゲル分率」と称する場合もある)は70%(重量%)以上であり、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上である。溶剤不溶分が70%未満では、アクリルエマルション系重合体(A)中に低分子量体が多く含まれるため、架橋の効果のみでは十分に粘着剤層中の低分子量成分を低減できないため、低分子量成分等に由来する被着体汚染が生じたり、粘着力が高くなりすぎる場合がある。上記溶剤不溶分は、重合開始剤、反応温度、乳化剤やモノマーの種類等により制御できる。上記溶剤不溶分の上限值は、特に限定されないが、例えば、99%である。

【0040】

なお、本発明において、アクリルエマルション系重合体(A)の溶剤不溶分は、以下の「溶剤不溶分の測定方法」により算出される値である。

30

(溶剤不溶分の測定方法)

アクリルエマルション系重合体(A):約0.1gを採取し、平均孔径0.2 μ mの多孔質テトラフルオロエチレンシート(商品名「NTF1122」、日東電工株式会社製)に包んだ後、珪糸で縛り、その際の重量を測定し、該重量を浸漬前重量とする。なお、該浸漬前重量は、アクリルエマルション系重合体(A)(上記で採取したもの)と、テトラフルオロエチレンシートと、珪糸との総重量である。また、テトラフルオロエチレンシートと珪糸との合計重量も測定しておき、該重量を包装袋重量とする。

次に、上記のアクリルエマルション系重合体(A)をテトラフルオロエチレンシートで包み珪糸で縛ったもの(「サンプル」と称する)を、酢酸エチルで満たした50ml容器に入れ、23にて7日間静置する。その後、容器からサンプル(酢酸エチル処理後)を取り出して、アルミニウム製カップに移し、130で2時間、乾燥機中で乾燥して酢酸エチルを除去した後、重量を測定し、該重量を浸漬後重量とする。

40

そして、下記の式から溶剤不溶分を算出する。

$$\text{溶剤不溶分(重量\%)} = (a - b) / (c - b) \times 100 \quad (1)$$

(式(1)において、aは浸漬後重量であり、bは包装袋重量であり、cは浸漬前重量である。)

【0041】

[多官能性ヒドラジド系架橋剤(B)]

本発明の粘着剤組成物に用いられる多官能性ヒドラジド系架橋剤(B)(単に「ヒドラ

50

ジド系架橋剤 (B) 」と称する場合がある) は、1 分子中にヒドラジド基を少なくとも 2 個有する化合物である。1 分子中のヒドラジド基の個数は、2 ~ 3 が好ましく、より好ましくは 2 個である。このようなヒドラジド系架橋剤 (B) に用いられる化合物としては、特に限定されないが、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタル酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物が好ましく挙げられる。中でも、特に好ましくは、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドである。これらのヒドラジド系架橋剤は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 4 2 】

上記ヒドラジド系架橋剤 (B) は、市販品を用いてもよく、例えば、東京化成工業 (株) 製「アジピン酸ジヒドラジド (試薬) 」、和光純薬工業 (株) 製「アジポイルジヒドラジド (試薬) 」等が使用できる。

【 0 0 4 3 】

上記ヒドラジド系架橋剤 (B) の添加量 (粘着剤組成物中の含有量) は、アクリルエマルション系重合体 (A) の原料モノマーとして用いられるケト基含有不飽和単量体のケト基 1 モルに対して、0. 0 2 5 ~ 2. 5 モルであり、より好ましくは 0. 1 ~ 2 モル、さらに好ましくは 0. 2 ~ 1. 5 モルである。添加量が 0. 0 2 5 モル未満では、架橋剤添加の効果が小さく、粘着剤層又は粘着シートが重剥離化するとともに、粘着剤層を形成するポリマーに低分子量成分が残存するため、被着体の白化汚染が生じやすくなる。また 2. 5 モルを超えると、未反応架橋剤成分が汚染の原因となる可能性がある。

20

【 0 0 4 4 】

表面保護フィルムは、偏光板などの光学部材 (被着体) に貼付され、加熱工程などを経た後に剥離される。しかし、従来の表面保護フィルムでは、この表面保護フィルムが貼付・剥離された後の偏光板などの被着体を湿度の高い環境下に保存しておく、被着体表面が白化する汚染が生じる場合がある。本発明者らは検討により、このような白化汚染は、粘着剤層中の低分子量ポリマー成分の転写、添加剤などのブリード成分が含まれる場合にはその転写・しみ出し、剥離時の粘着剤層の凝集破壊による糊残り物の含水による白化などに起因すると推測している。さらに、上記現象は、ラジカル重合により合成されるアクリルエマルション系重合体は一般的に分子量分布が広く、重合体中に低分子量成分が比較的多く含まれることに起因すると推定される。本発明の粘着剤組成物においては、架橋剤として、架橋剤中に汚染起因物が少なく、反応性の高いヒドラジド系架橋剤を用いることによって、広範囲な分子量分布を持つアクリルエマルション系重合体 (A) の低分子量成分から高分子量成分にわたって、比較的低い温度で速やかに、かつ効率的に架橋反応が進行するため、粘着剤層を形成するポリマー中の低分子量成分を効果的に低減させることが可能となり、白化汚染を低減することが可能となると推定される。また、粘着剤層の凝集力が向上するため糊残り物による白化が低減すると推定される。ヒドラジド系架橋剤を用いず、ヒドラジド系架橋剤以外の架橋剤 (例えば、オキサゾリン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤等) のみを用いる場合には、これらの架橋剤は、低分子量成分までを効果的に架橋できず低分子量成分が残留してしまう、架橋剤が未反応で残留する、架橋剤中に汚染物が残留しているなどのため、本発明の効果は得られない。

30

40

【 0 0 4 5 】

また、ヒドラジド系架橋剤 (B) は、エポキシ系架橋剤 (C) の触媒としても働き、その反応性を向上させることができる。また、アクリルエマルション系重合体 (A) のケト基と反応するため、エポキシ系架橋剤の触媒として一般的に使用される、4 級アンモニウ

50

ム塩、3級アミン、イミダゾール化合物のように被着体の表面に析出しないため、白化汚染の原因になり得ないため好ましい。

【0046】

さらに、ヒドラジド系架橋剤(B)が、基材表面のカルボニル基等の官能基(例えば、ポリオレフィン系基材表面をコロナ処理することにより生じる)との間の分子間力を向上させる、又はカルボニル基等の官能基と反応することにより、基材(特に、ポリオレフィン系フィルム)との投錨性が向上する。

【0047】

[多官能性エポキシ系架橋剤(C)]

本発明の粘着剤組成物に用いられる多官能性エポキシ系架橋剤(C)(単に「エポキシ系架橋剤(C)」と称する場合がある)は、1分子中にエポキシ基を少なくとも2個有する化合物が好ましい。1分子中のエポキシ基の個数は、3~5個がより好ましい。エポキシ基が多くなるほど、粘着剤組成物の架橋が密になり(即ち、粘着剤層を形成するポリマーの架橋構造が密になり)、粘着剤層形成後の粘着剤層のぬれ広がりや、粘着剤層中の官能基(カルボキシル基)の被着体面への偏析による粘着力の上昇を防ぐことが可能となる。なお、ここで、多官能性とは2官能性以上のことをいう。

【0048】

具体的には、エポキシ系架橋剤(C)としては、例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン(N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン)(三菱ガス化学(株)製、商品名「TETRAD-X」等)、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(例えば、三菱ガス化学(株)製、商品名「TETRAD-C」等)、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、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(例えば、ナガセケムテックス(株)製、商品名「デナコール EX-512」等)、Tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate(例えば、日産化学工業(株)製、商品名「TEPIC-G」等)などが挙げられる。これらのエポキシ系架橋剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、立体障害でカルボキシル基と被着体との相互作用を防ぎやすくなるため、環状構造を有するエポキシ系架橋剤(例えば、「TETRAD-C」や「TEPIC-G」等)やポリグリセリン誘導體(例えば、「デナコール EX-512」等)が好ましい。

【0049】

上記エポキシ系架橋剤(C)の添加量(粘着剤組成物中の含有量)は、アクリルエマルション系重合体(A)の原料モノマーとして用いられるカルボキシル基含有不飽和単量体のカルボキシル基1モルに対する、エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ基のモル数が0.5~1.3モルとなる添加量とすることが好ましく、より好ましくは0.6~1.1モル、更に好ましくは0.7~1.0モルである。即ち、(エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ基のモル数)/(カルボキシル基含有不飽和単量体のカルボキシル基のモル数)は0.5~1.3が好ましく、より好ましくは0.6~1.1、更に好ましくは0.7~1.0である。上記(エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ基のモル数)/(カルボキシル基含有不飽和単量体のカルボキシル基のモル数)が0.5未満では、カルボキシル基と被着体との相互作用を抑制することができず、経時による粘着力上昇が引き起こされる場合がある。また、上記(エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ基のモル数)/(カルボキシル基含有不飽和単量体のカルボキシル基のモル数)が1.3を超えると、エポキシ基と被着体との相互作用が生じて、経時による粘着力上昇が引き起こされる場合がある。

【0050】

なお、粘着剤組成物に、エポキシ当量が110(g/eq)のエポキシ系架橋剤(C)を4g添加(配合)する場合、上記の「エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ基のモル数」は、例えば、以下のように算出できる。

エポキシ系架橋剤(C)のエポキシ基のモル数 = [エポキシ系架橋剤(C)の配合量(添加量)] / [エポキシ当量] = 4 / 110

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

本発明におけるヒドラジド系架橋剤（B）は、アクリルエマルション系重合体（A）中のカルボキシル基とは反応しない。このため、架橋剤としてヒドラジド系架橋剤（B）のみを用いる場合には、粘着剤層を形成するポリマー中にカルボキシル基が残存し、これが偏光板などの被着体表面の官能基と相互作用することにより、粘着シートと被着体の粘着力が経時で増加する場合がある。そこで、上記カルボキシル基と反応しうるエポキシ基を含むエポキシ系架橋剤（C）を併用することによって、カルボキシル基をマスクすることができるため、粘着力の経時上昇を抑制することができる。

【 0 0 5 2 】

上記カルボキシル基と反応しうる官能基を含む他の架橋剤としては、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤なども挙げられるが、エポキシ系架橋剤は、ヒドラジド系架橋剤と併用した場合に反応性が向上し、粘着剤組成物の架橋が密になるため、貼り付け保存による経時での粘着力上昇を防ぐ効果が高く、また、未反応物が少なくなり、白化汚染を起こしにくくなるため優れている。

【 0 0 5 3 】

[再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物、粘着シート]

本発明の粘着剤組成物は、上記アクリルエマルション系重合体（A）、ヒドラジド系架橋剤（B）およびエポキシ系架橋剤（C）を混合することにより作製できる。

【 0 0 5 4 】

本発明の粘着剤組成物は、水分散型の粘着剤組成物である。なお、「水分散型」とは、水性溶媒に分散可能なことをいい、即ち、本発明の粘着剤組成物は水性溶媒に分散可能な粘着剤組成物である。上記水性媒体は、水を必須成分とする媒体（分散媒）であり、水単独のほかに、水に水に可溶性の溶剤を一部含ませたものであっても良い。なお、本発明の粘着剤組成物は上記水性媒体等を用いた分散液なども含むものとする。

【 0 0 5 5 】

なお、本発明の粘着剤組成物には、アクリルエマルション系重合体（A）の原料モノマーや反応性乳化剤、ヒドラジド系架橋剤（B）やエポキシ系架橋剤（C）などの、それぞれ反応（重合）して粘着剤層を形成するポリマーに取り込まれる反応性（重合性）成分以外の、いわゆる非反応性（非重合性）成分（但し、乾燥により揮発して粘着剤層に残存しない水などの成分は除く）は実質的に含まないことが好ましい。非反応性成分が粘着剤層中に残存すると、これらの成分が被着体に転写して、白化汚染の原因となる場合がある。なお、「実質的に含まない」とは、不可避免的に混入する場合を除いて積極的に添加しないことをいい、具体的には、これらの非反応性成分の粘着剤組成物中の含有量（不揮発分基準）は1重量%未満であることが好ましく、より好ましくは0.1重量%未満、さらに好ましくは0.005重量%未満である。

【 0 0 5 6 】

上記非反応性成分としては、例えば、特開2006-45412で用いられているリン酸エステル系化合物などの粘着剤層表面にブリードして、剥離性を付与する成分などが挙げられる。また、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウムなどの非反応性乳化剤も挙げられる。

【 0 0 5 7 】

特に、本発明の粘着剤組成物は、4級アンモニウム塩、3級アミン及びイミダゾール化合物を実質的に含まない。さらに、4級アンモニウム化合物、3級アミン及びイミダゾール化合物を実質的に含まないことが好ましい。これらの化合物は、エポキシ系架橋剤の反応性を向上させるための触媒として一般的に使用される。しかし、これらの化合物は、粘着剤層を形成する重合体中に組み込まれず粘着剤層中を自由に移動できるため、被着体表面に析出しやすく、粘着剤組成物中にこれらの化合物が含まれる場合には、白化汚染が引き起こされやすく、低汚染性が達成できない。具体的には、4級アンモニウム塩、3級アミン及びイミダゾール化合物の本発明の粘着剤組成物中の含有量（4級アンモニウム塩、3級アミン及びイミダゾール化合物の合計の含有量）は、粘着剤組成物（不揮発分）10

10

20

30

40

50

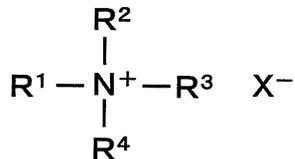
0重量%に対して、0.1重量%未満であり、好ましくは0.01重量%未満、より好ましくは0.005重量%未満である。さらに、4級アンモニウム化合物、3級アミン及びイミダゾール化合物の含有量が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0058】

なお、4級アンモニウム塩は、特に限定されないが、具体的には、例えば、下記式で表される化合物である。

【0059】

【化1】



10

【0060】

上記式において、R¹、R²、R³、R⁴は、水素原子を除き、アルキル基、アリール基又はそれらから誘導された基（例えば、置換基を有するアルキル基やアリール基等）を表す。また、X⁻は対イオンを表す。

【0061】

上記の4級アンモニウム塩や4級アンモニウム化合物は、特に限定されないが、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の水酸化アルキルアンモニウムやその塩類、水酸化テトラフェニルアンモニウム等の水酸化アリールアンモニウムやその塩類、トリラウリルメチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン、ジココイルジメチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオン、ジオレイルジメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、ベヘニルトリメチルアンモニウムイオン、ココイルビス（2-ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムイオン、ポリオキシエチレン（15）ココステアリルメチルアンモニウムイオン、オレイルビス（2-ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムイオン、ココベンジルジメチルアンモニウムイオン、ラウリルビス（2-ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムイオンを陽イオンとする塩基やその塩類などが挙げられる。また、3級アミンは、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン及びメチルベンジルジメチルアミンなどの第三級アミン系化合物が挙げられる。イミダゾール化合物は、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、4-ドデシルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-エチル-4-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-4-メチルイミダゾール及び2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。

20

30

【0062】

上述のようにして得られた粘着剤組成物を基材（「支持体」又は「支持基材」ともいう）の少なくとも片面側の表面に塗布し、必要に応じて、乾燥させることにより粘着剤層を形成し、本発明の粘着シート（基材の少なくとも片面側に本発明の粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有する粘着シート）を得ることができる。架橋は、乾燥工程での脱水、乾燥後に粘着シートを加温すること等により行う。なお、本発明において粘着剤層は上記のように基材表面に粘着剤組成物を直接塗布するいわゆる直写法により設けられることが好ましい。本発明の粘着剤層は溶剤不溶分が高いため、剥離フィルム上に一旦粘着剤層を設けた後に基材上に転写する転写法では、基材との十分な投錨性（密着性）が得られない場合がある。

40

【0063】

50

本発明の粘着シートにおける粘着剤層（架橋後）の厚みは、 $1 \sim 35 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

【0064】

上記粘着剤層（架橋後）の溶剤不溶分は、90%以上が好ましく、より好ましくは95%以上である。溶剤不溶分が90%未満では、被着体への汚染物の転写が増加し白化汚染が生じたり、再剥離性が不足（重剥離化）する場合がある。本発明においては、汚染物の低減のため、リン酸エステル系化合物など表面（界面）にブリードして易剥離性とする化合物を添加しないため、上記のように溶剤不溶分を高く調節することにより再剥離性を発揮させることが好ましい。

【0065】

また、粘着剤層を形成するアクリルポリマー（架橋後）のガラス転移温度は、 $-70 \sim -10$ が好ましく、より好ましくは $-55 \sim -20$ である。ガラス転移温度が -10 を超えると粘着力が不足して、加工時などに浮きや剥がれが生じる場合がある。また、 -70 未満ではより高速の剥離速度（引張速度）領域で重剥離化し、作業効率が低下するおそれがある。この粘着層を形成するポリマー（架橋後）のガラス転移温度は、例えば、アクリルエマルション系重合体（A）を調製する際のモノマー組成によっても調整できる。

【0066】

本発明の粘着シートの基材としては、高い透明性を有する粘着シートが得られる観点から、プラスチック基材（例えば、プラスチックフィルムやプラスチックシート）が好ましい。プラスチック基材の素材としては、特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン（ポリオレフィン系樹脂）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル（ポリエステル系樹脂）、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、アクリル、ポリスチレン、アセテート、ポリエーテルスルホン、トリアセチルセルロースなどの透明樹脂が用いられる。これらの樹脂は、1種または2種以上を組み合わせて使用してもよい。上記の中でも、特に限定されないが、ポリエステル系樹脂やポリオレフィン系樹脂が好ましく、さらに、PET、ポリプロピレンおよびポリエチレンが、生産性、成型性の面から好ましく用いられる。即ち、基材としては、ポリエステル系フィルムやポリオレフィン系フィルムが好ましく、さらに、PETフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルムが好ましい。上記のポリプロピレンとしては、特に限定されないが、単独重合体であるホモタイプ、 α -オレフィンランダム共重合体であるランダムタイプ、 α -オレフィンブロック共重合体であるブロックタイプのものが挙げられる。ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、リニア低密度ポリエチレン（LLDPE）が挙げられる。これら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。上記基材の厚みは、特に限定されないが、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0067】

上記基材の粘着剤層を設ける側の表面の、算術平均粗さ（Ra）は、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。本発明の粘着剤層は溶剤不溶分が高いため、基材のRaが $1 \mu\text{m}$ を超える場合には、塗工面（糊面）の厚み精度が低下する場合や粘着剤が基材表面（例えばフィルム表面）の凹凸の内部まで浸入せず接触面積が低下して粘着剤層と基材の投錨性が低下する場合がある。 $0.001 \mu\text{m}$ 未満では、ブロッキングが生じやすくなる場合や、ハンドリング性が低下したり、工業的に製造し難い場合がある。

【0068】

また、上記基材の粘着剤層を設ける側の表面には、粘着剤層との密着力の向上等の目的で、コロナ処理やプラズマ処理等の物理的処理、下塗り剤等の化学的処理など適宜な表面処理が施されていることが好ましい。また、基材と粘着剤層の間に、中間層を設けてもよい。この中間層の厚さとしては、例えば $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度である。

10

20

30

40

50

【0069】

本発明の粘着シートは、引張速度0.3m/分における偏光板（トリアセチルセルロース（TAC）板）（表面の算術平均粗さRaが50nm以下のもの）に対する粘着力（180°剥離試験）（偏光板に貼付した粘着シートを剥離する際の剥離力）が、0.01~6N/25mmであることが好ましく、より好ましくは0.05~5N/25mmである。上記粘着力が6N/25mmを超えると、偏光板や液晶表示装置の製造工程で、粘着シートを剥離しにくく、生産性、取り扱い性が低下する場合がある。また、0.01N/25mm未満では、製造工程で粘着シートの浮きや剥がれが発生し、表面保護用の粘着シートとしての保護機能が低下する場合がある。なお、上記算術平均粗さRaは、例えば、ケ-エルエ-・テンコ-ル（KLA Tencor）社製P-15（接触式の表面形状測定装置）を用いて測定することができる。表面粗さ（算術平均粗さRa）の測定条件は、特に限定されないが、例えば、測定長1000μm、走査速度50μm/秒、走査回数1回、荷重2mgで測定を行うことができる。

10

【0070】

本発明の粘着シートは、被着体の白化汚染抑止性に優れる。これは例えば以下のようにして評価できる。粘着シートを、偏光板（トリアセチルセルロース（TAC）板）（表面の算術平均粗さRaが50nm以下のもの）に、0.25MPa、0.3m/分の条件で貼り合わせ、80%RHで4時間放置した後粘着シートを剥離する。該粘着シート剥離後の偏光板を、さらに23%RH、90%RHの環境下で12時間放置した後に、表面を観察する。この際、偏光板表面に白化が見られないことが好ましい。粘着シートの貼付・剥離後に、加湿条件（高湿度条件）下、被着体である偏光板に白化が生じる場合には、光学部材の表面保護フィルム用途としては低汚染性が十分ではない。

20

【0071】

本発明の粘着シートは巻回体とすることができ、剥離フィルム（セパレータ）で粘着剤層を保護した状態でロール状に巻き取ることができる。また剥離フィルムを用いない場合、粘着シートの背面にはシリコン系剥離剤や長鎖アルキル系剥離剤などの剥離処理剤により背面処理を施してもよい。本発明の粘着シートとしては、中でも、後者の粘着剤層/基材/背面処理層の形態が好ましい。さらに、粘着シートの背面には剥離処理剤の他に、或いは剥離処理剤に置き換えて、界面活性剤（アニオン性、カチオン性、ノニオンの低分子あるいは高分子）や高分子電解質等から構成される帯電防止剤層を設けることもできる。

30

【0072】

本発明の粘着剤組成物は、接着性と再剥離性（易剥離性）に優れ、再剥離が可能な粘着剤層を形成しうる粘着剤組成物であり、再剥離される用途に用いられる粘着剤層を形成するため（再剥離用）に用いられる。即ち、本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する粘着シートは再剥離される用途〔例えば、建築養生用マスキングテープ、自動車塗装用マスキングテープ、電子部品（リードフレーム、プリント基板）用マスキングテープ、サンドブラスト用マスキングテープなどのマスキングテープ類、アルミサッシ用表面保護フィルム、光学プラスチック用表面保護フィルム、光学ガラス用表面保護フィルム、自動車保護用表面保護フィルム、金属板用表面保護フィルムなどの表面保護フィルム類、バックグラインドテープ、ペリクル固定用テープ、ダイシング用テープ、リードフレーム固定用テープ、クリーニングテープ、除塵用テープ、キャリアテープ、カバーテープなどの半導体・電子部品製造工程用粘着テープ類、電子機器や電子部品の梱包用テープ類、輸送時の仮止めテープ類、結束用テープ類、ラベル類〕等に用いられる。

40

【0073】

さらに、本発明の粘着シートは、被着体に貼付され用いられる場合に、被着体に白化汚染などの汚染が生じず、低汚染性に優れる。このため、本発明の粘着シートは、特に優れた低汚染性が要求される、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）、フィールドエミッションディスプレイなどのパネルを構成する偏光板、位相差板、反射防止板、波長板、光学補償フィルム、輝度向上フィルムなど光学部材（光学プラスチック

50

ク、光学ガラス、光学フィルム等)の表面保護用途(表面保護フィルム等)として好ましく用いられる。ただし、用途はこれに限定されるものではなく、半導体、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品の製造の際の表面保護や破損防止、あるいは異物等の除去、マスキング等にも使用することができる。

【実施例】

【0074】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下の説明において、「部」および「%」は、特に明記のない限り、重量基準である。

【0075】

実施例1

(再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物の調製)

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、水150重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル96.5重量部、アクリル酸2重量部、ダイアセトンアクリルアミド1.5重量部、エーテルサルフェート型の反応性ノニオンアニオン系界面活性剤(株式会社ADEKA製、商品名「アデカリアソープSE-10N」、エチレンオキサイドの平均付加モル数:10)2重量部とを、乳化機で乳化分散して得られたモノマーエマルションを仕込み、攪拌下で2時間窒素置換した。内浴温度を30に制御し、ここに、過酸化水素水(過酸化水素の濃度:30重量%)を過酸化水素が0.04重量部となるように加えた後、アスコルビン酸0.06重量部および水8重量部からなるアスコルビン酸水溶液を添加し重合を開始させた(開始時に水溶液全体の10%を添加し、後に残り90%を滴下した)。重合中は内浴温度を 30 ± 1 に保持した。重合開始5時間後から残りのアスコルビン酸水溶液を2時間かけて滴下し、滴下が終了した後、さらに2時間、内浴温度を 30 ± 1 に保ちながら反応を持続し、熟成を行った。その後、濃度10重量%のアンモニア水で中和して、アクリルエマルション系重合体の分散液を調製した。

次いで、上記で得られた分散液に、アクリルエマルション系重合体100重量部に対して、多官能性ヒドラジド系架橋剤として、アジピン酸ジヒドラジド0.6重量部(ダイアセトンアクリルアミドのケト基1モルに対して0.4モル相当)、多官能性エポキシ系架橋剤として、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセケムテックス(株)製、商品名「デナコール EX-512」)4.7重量部(アクリル酸のカルボキシル基1モルに対するエポキシ基のモル数が1.0モルに相当する)を添加して、再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を調製した。

【0076】

(粘着剤層の形成、粘着シートの作製)

さらに、上記で得られた再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を、PETフィルム(三菱樹脂(株)製、商品名「T100N38」、厚さ:38 μ m)のコロナ処理面上に、テスター産業(株)製アプリケーションを用いて、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、その後、熱風循環式オーブンで120で2分間乾燥させ、さらにその後、50で3日間養生(エージング)して粘着シートを得た。

【0077】

実施例2

(再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物の調製)

容器に、水90重量部、及び、表1に示した配合量の原料モノマー、乳化剤を配合した後、ホモキサーによりモノマーエマルションを調製した。次いで、冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた反応容器に、水50重量部、重合開始剤(過硫酸アンモニウム)0.01重量部、及び、上記で調製したモノマーエマルションのうち10重量%にあたる量を添加し、攪拌しながら、65で1時間乳化重合した。その後、さらに重合開始剤(過硫酸アンモニウム)0.05重量部を添加し、次いで攪拌しながら、残りのモノマーエマルションの全て(90重量%にあたる量)を3時間かけて添加して、その後、75で3時間反応させた。次いで、これを30に冷却して、濃度10重量%のアンモニ

10

20

30

40

50

ア水を加えてpH8に調整して、アクリルエマルジョン系重合体の分散液を調製した。

次いで、上記で得られた分散液に、表1に示した種類および配合量の多官能性ヒドラジド系架橋剤及び多官能性エポキシ系架橋剤を添加して、実施例1と同様にして、再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を調製した。

【0078】

(粘着剤層の形成、粘着シートの作製)

さらに、上記で得られた再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を、PETフィルム(三菱樹脂(株)製、商品名「T100N38」、厚さ:38 μ m)のコロナ処理面上に、テスター産業(株)製アプリケーションターを用いて、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、その後、熱風循環式オーブンで120 で2分間乾燥させ、さらにその後、50 で3日間養生(エージング)して粘着シートを得た。

10

【0079】

実施例3

表1に示すように、アクリルエマルジョン系重合体の原料モノマーの種類および配合量、ヒドラジド系架橋剤、エポキシ系架橋剤の種類および添加量等を変更した以外は、実施例1と同様にして、アクリルエマルジョン系重合体、再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。

さらに、上記で得られた再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を、ポリプロピレン(PP)フィルム(厚さ:40 μ m)のコロナ処理面上に、テスター産業(株)製アプリケーションターを用いて、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、その後、熱風循環式オーブンで90 で3分間乾燥させ、さらにその後、50 で3日間養生(エージング)して粘着シートを得た。

20

なお、上記PPフィルムは、以下の方法で作製した。ランダムポリプロピレン樹脂((株)プライムポリマー製、「F327」)を、Tダイにより単層押出(樹脂温度:220)を行い、20 の冷却ロールを通して、引き取り速度5m/分にて引き取り、基材厚さ40 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムの片面(粘着剤組成物の塗布面)にコロナ放電処理を行い、本実施例で使用するPPフィルム(基材)とした。

なお、以下の比較例で用いたPPフィルムも上記と同じである。

【0080】

比較例1、3~6

表1に示すように、アクリルエマルジョン系重合体の原料モノマーの種類および配合量、架橋剤の種類および添加量などを変更して、実施例1と同様にして、アクリルエマルジョン系重合体、再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。なお、比較例5においては、架橋剤に加えて、エポキシ架橋剤の触媒としてポリエーテル型第4級アンモニウム塩((株)ADEKA製、商品名「アデカコール CC-36」)を添加した。

30

さらに、表1に示すように、上記で得られた再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を用いて、比較例1、3、4、6は実施例3と同様にして、比較例5は実施例1と同様にして、粘着シートを得た。

【0081】

比較例2

表1に示すように、アクリルエマルジョン系重合体の原料モノマーの種類および配合量、重合開始剤、乳化剤の配合量、架橋剤の種類および添加量などを変更して、実施例2と同様にして、アクリルエマルジョン系重合体、再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。なお、重合開始剤は、はじめに0.005重量部、後に0.025重量部を添加した。

40

さらに、表1に示すように、上記で得られた再剥離用水分散型アクリル系粘着剤組成物を用いて、実施例3と同様にして粘着シートを得た。

【0082】

各実施例、比較例で得られたアクリルエマルジョン系重合体の溶剤不溶分は表1に示したとおりである。

50

【 0 0 8 3 】

[評価]

実施例および比較例で得られた粘着シートについて、下記の測定方法又は評価方法により評価を行った。なお、評価結果は、表 1 に示した。

【 0 0 8 4 】

(1) 汚染性 (白化) [加湿試験]

実施例および比較例で得られた粘着シート (サンプルサイズ : 2 5 m m 幅 × 1 0 0 m m 長さ) を、貼り合わせ機 (テスター産業 (株) 製、小型貼り合せ機) を用いて、0 . 2 5 M P a、0 . 3 m / 分の条件で、偏光板 (材質 : トリアセチルセルロース (T A C)、サイズ : 3 5 m m 幅 × 5 0 m m 長さ、表面の算術平均粗さ R a が M D 方向 (流れ方向) で約 2 1 n m、T D 方向 (幅方向) で約 3 1 n m、M D 方向と T D 方向の平均で約 2 6 n m である) 上に貼り合わせた。なお、上記偏光板の算術平均粗さ R a は、接触式の表面形状測定装置 (ケーエルエー・テンコール (K L A T e n c o r) 社製 P - 1 5) を用いて測定した (以下も同様である)。ケーエルエー・テンコール社製 P - 1 5 を用いた R a の測定方法及び測定条件は以下の通りである。R a 測定用サンプルのサンプルサイズは M D 5 0 m m × T D 2 0 m m とし、M D、T D とも、サンプルの最端部から 5 m m より内側の任意の位置で測定を行った。サンプルをガラス板上に固定し、上記任意の位置において、M D、T D それぞれで、測定長 1 0 0 0 μ m、走査速度 5 0 μ m / s e c .、走査回数 1 回、荷重 2 m g で実施した。

上記粘着シートを貼り合わせた偏光板を、粘着シートを貼り合わせたまま、8 0 ° で 4 時間放置した後、粘着シートを剥離した。その後、粘着シートを剥離した偏光板を加湿環境下 (2 3 ° C、9 0 % R H) で 1 2 時間放置し、偏光板表面を目視にて観察し、以下の基準で汚染性を評価した。

低汚染性良好 () : 粘着シートを貼付した部分と貼付していない部分で変化が見られなかった。

使用可能なレベル () : 粘着シートを貼付した部分にわずかに白化が見られた。

低汚染性不良 (x) : 粘着シートを貼付した部分の白化が激しい。

なお、比較例 6 においては、粘着剤層の投錨破壊による偏光板への糊残りが生じていた。

【 0 0 8 5 】

(2) 粘着力 (対偏光板、0 . 3 m / 分、1 8 0 ° ピール)

実施例および比較例で得られた粘着シート (サンプルサイズ : 2 5 m m 幅 × 1 0 0 m m 長さ) を、貼り合わせ機 (テスター産業 (株) 製、小型貼り合せ機) を用いて、0 . 2 5 M P a、0 . 3 m / 分の条件で、偏光板 (材質 : トリアセチルセルロース (T A C)、表面の算術平均粗さ R a が M D 方向で約 2 1 n m、T D 方向で約 3 1 n m、M D 方向と T D 方向の平均で約 2 6 n m である) に貼り合わせた。上記貼り合わせから 2 0 分後、粘着力を測定した。

引張試験機を用いて、J I S Z 0 2 3 7 に準拠して、2 3 ° C、6 0 % R H の環境下、引張速度 0 . 3 m / 分で、1 8 0 ° 剥離試験を行い、粘着シートの偏光板に対する粘着力 (N / 2 5 m m) を測定した。

【 0 0 8 6 】

(3) 貼り付け保存後粘着力 (4 0 ° C、9 2 % R H、7 日後) (対偏光板、0 . 3 m / 分、1 8 0 ° ピール)

実施例および比較例で得られた粘着シート (サンプルサイズ : 2 5 m m 幅 × 1 0 0 m m 長さ) を、貼り合わせ機 (テスター産業 (株) 製、小型貼り合せ機) を用いて、0 . 2 5 M P a、0 . 3 m / 分の条件で、偏光板 (材質 : トリアセチルセルロース (T A C)、表面の算術平均粗さ R a が M D 方向で約 2 1 n m、T D 方向で約 3 1 n m、M D 方向と T D 方向の平均で約 2 6 n m である) に貼り合わせた。その後、粘着シートと偏光板の貼り合わせサンプルを、4 0 ° C、9 2 % R H の環境下で 1 週間放置した後、粘着力を測定した。

引張試験機を用いて、J I S Z 0 2 3 7 に準拠して、2 3 ° C、6 0 % R H の環境下

、引張速度0.3m/分で、180°剥離試験を行い、粘着シートの偏光板に対する粘着力(N/25mm)を測定した。

【0087】

【表1】

(表1)

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
アクリルエマルジョン系重合体(A)	原料モノマー(重量部)	96.5	94.5	50 43.5 3	49 49 49	50 43.5 3	50 46 3	50 43.5 3	50 43.5 3	49 49 49
	重合開始剤(重量部)	1.5	1.5	1.5	2	1.5	2	1.5	1.5	2
	乳化剤(重量部)	2	4	2	2	2	2	2	2	2
	過酸化水素	0.04		0.04	0.04		0.04	0.04	0.04	0.04
	アスコルビン酸	0.06		0.06	0.06		0.06	0.06	0.06	0.06
	過硫酸アモニウム		0.06			0.03				
	SE-10N	2	3	2	2	2	2	2	2	2
	溶剤不溶分(%)	82	84	90	86	40	84	90	90	86
	アクリルエマルジョン系重合体(A)の配合量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ヒドランツ系架橋剤(B)(重量部)	0.6	0.6	0.077		0.6		0.6	0.6	0.6
その他の架橋剤(重量部)				4						
V-04										
TEPIC-G			3				4.7			
テナーレX-512	4.7							4.7	3	
テナーレC		4								
テナーレEX-171							27			
テナーレCC-36								1.5		
ヒドランツ系架橋剤(B)の含有量(モル/外基1モル)	0.4	0.4	0.05	-	0.4		-	0.4	0.4	
(エポキシ基のモル数) / (カルボキシル基のモル数)	1.0	0.7	1.0	-	-		1.0	1.0	1.0	
基材	PET77μm	PET77μm	PP77μm	PP77μm	PP77μm	PP77μm	PP77μm	PET77μm	PET77μm	PP77μm
粘着剤層の厚み(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
評価結果	粘着力(N/25mm)(対偏光板、0.3m/分、180°ピール)	0.4	0.9	3.8	1.4	0.1	3	0.2	0.3	2.5
	汚染性(白化)	○	○	○	×	×	×	×	×	×
	貼り付け保存後粘着力(N/25mm)(40°C、92%RH、7日後)(対偏光板、0.3m/分、180°ピール)	0.3	0.9	2.5	1.4	7.6	3	1.5	0.2	2.5

【0088】

表 1 において、重合開始剤、乳化剤、架橋剤（ヒドラジド系架橋剤、エポキシ系架橋剤、その他の架橋剤）、触媒の配合量、添加量は、有効成分換算の重量部で表した。

なお、過酸化水素水の有効成分が 30 重量%、V - 04 の有効成分が 40 重量%である以外、他の重合開始剤、乳化剤、架橋剤等は有効成分 100 重量%の商品、試薬を使用した。

また、デナコール EX - 171 は単官能性のエポキシ系架橋剤であり、エポキシ架橋剤（C）には含まれない。

【0089】

表 1 で用いた略号は以下のとおりである。

2EHA : 2 - エチルヘキシルアクリレート

BMA : ブチルメタクリレート

HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート

DAAM : ダイアセトンアクリルアミド

AA : アクリル酸

SE - 10N : (株) ADEKA 製、商品名「アデカリアソープ SE - 10N」

アジピン酸ジヒドラジド : 東京化成工業(株)製、商品名「アジピン酸ジヒドラジド」

V - 04 : 日清紡績(株)製、商品名「カルボジライト V - 04」(カルボジイミド系架橋剤)

デナコール EX - 512 : ナガセケムテックス(株)製、商品名「デナコール EX - 512」(Polyglycerol Polyglycidyl Ether、エポキシ当量: 168、官能基数: 約 3)

デナコール EX - 171 : ナガセケムテックス(株)製、商品名「デナコール EX - 171」(Lauryl Alcohol(E0)15 Glycidyl Ether、エポキシ当量: 971、官能基数: 1)

テトラッド C : 三菱ガス化学(株)製、商品名「TETRAD - C」(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、エポキシ当量: 110、官能基数: 約 4)

TEPIC - G : 日産化学工業(株)製、商品名「TEPIC - G」(Tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate、エポキシ当量: 110、官能基数: 約 3)

アデカコール CC - 36 : (株) ADEKA 製、商品名「アデカコール CC - 36」(ポリエーテル型第 4 級アンモニウム塩)

【0090】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の規定を満たす粘着剤組成物により粘着剤層を形成した粘着シート(実施例)は粘着剤層と基材の投錨性が良好で、貼付、剥離後の偏光板に高湿度環境下での白化汚染が生じない低汚染性に優れた粘着シートであった。また、貼付後の経時での粘着力上昇も小さかった。

一方、ヒドラジド系架橋剤を用いない場合(比較例 1、3)、エポキシ系架橋剤を併用せず、アクリルエマルション系重合体の溶剤不溶分が低い場合(比較例 2)、単官能のエポキシ系架橋剤を用いた場合(比較例 4)や 4 級アンモニウム塩を用いた場合(比較例 5)には、高湿度環境下での白化汚染が生じた。また、エポキシ系架橋剤を用いない場合(比較例 2)には、貼り付け保存後粘着力が大きく、経時での粘着力上昇が大きくなった。アクリルエマルション系重合体の原料モノマーとしてケト基含有不飽和単量体を用いない場合(比較例 6)には、基材との投錨性が低下して投錨破壊による糊残りが生じた。

このように、本発明の規定を満たさない粘着剤組成物を用いた場合には、粘着性、投錨性と低汚染性の両立はできなかった。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30

(72)発明者 天野 立巳
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
(72)発明者 三井 数馬
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
(72)発明者 米 崎 幸介
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開2004-277601(JP,A)
特開2008-256748(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 3 3 / 0 6
C 0 9 J 7 / 0 2
C 0 9 J 1 1 / 0 6
C 0 9 J 1 5 7 / 1 0
C 0 9 J 1 6 3 / 0 0
G 0 2 B 5 / 3 0