

(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2006-8882

(P2006-8882A)

(43) 公開日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 133/06 (2006.01)	C09J 133/06	4J004
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z	4J040
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09K 3/16 (2006.01)	C09K 3/16 104E	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-189557 (P2004-189557)

(22) 出願日 平成16年6月28日 (2004.6.28)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 市原 栄次

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA05 AA06 AA07 AA08 AA10

AA13 AA14 AA16 AB01 CB03

CC03 CD05 CE01 EA06 FA04

FA05 FA06 FA08 FA09

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止性感圧接着剤

(57) 【要約】

【課題】 高温においても帯電防止効果が低下したり、着色や不透明化などの外観不良が生じるという欠点が少なく、また剥離時に帯電防止性が発現せずに高価な電子部材を破損もしくは汚染するという問題の少ない、接着力に優れた帯電防止性感圧接着剤、およびこれを用いた粘着テープ、シートおよびフィルムを提供する。

【解決手段】 ハイドロカルビル(メタ)アクリレート共重合体と、特定のオニウム塩からなることを特徴とする帯電防止性感圧接着剤；並びに、基材の少なくとも片面に該感圧接着剤を塗布してなる粘着テープ、シートおよびフィルム。

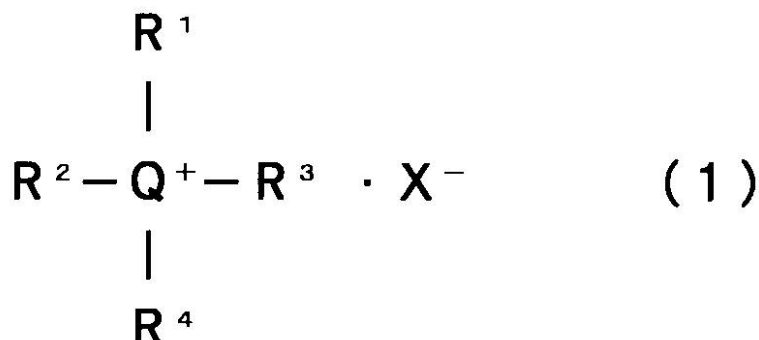
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロカルビル(メタ)アクリレート共重合体(A)と、下記一般式(1)で示されるオニウム塩(B)からなることを特徴とする帯電防止性感圧接着剤。

【化 1】



10

[式中、QはNまたはP、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ炭素数1~22の直鎖もしくは分岐の炭化水素基(ただし、 $R^1 \sim R^3$ のうちのいずれか2個が、必要によりOまたはNを介して結合し複素環を形成していてもよい。)、または非イオン性分子鎖で隔てられた炭化水素基、 R^4 は炭素数1~8のアルキル基または芳香環含有炭化水素基、 X^- は、Hammettの酸度関数(- H_0)が、12~25である超強酸の共役塩基を表す。]

20

【請求項 2】

(A)が、ヒドロカルビル基の炭素数が4~18のヒドロカルビル(メタ)アクリレート(a1)50~99.9重量%、活性水素含有モノマー(a2)0.1~20重量%、および必要によりその他のエチレン性不飽和モノマー(a3)0~30重量%を構成単位とする共重合体である請求項1記載の感圧接着剤。

【請求項 3】

(B)を構成するアニオンが、プロトン酸とルイス酸との組み合わせからなる超強酸の共役塩基である請求項1または2記載の感圧接着剤。

【請求項 4】

(B)の含有量が(A)の重量に基づいて0.1~30%である請求項1~3のいずれか記載の感圧接着剤。

30

【請求項 5】

さらに、(A)中の活性水素と反応する反応性官能基を1分子中に2~5個有する有機化合物(C1)および多価金属化合物(C2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋剤(C)を加えてなる請求項1~4のいずれか記載の感圧接着剤。

【請求項 6】

さらに、粘着性付与樹脂、可塑剤、充填剤、顔料、酸化防止剤および紫外線吸収剤からなる群から選ばれる1種または2種以上の添加剤(D)を加えてなる請求項1~5のいずれか記載の感圧接着剤。

40

【請求項 7】

基材の少なくとも片面に請求項1~6のいずれか記載の感圧接着剤を塗布してなる粘着テープ、シートおよびフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感圧接着剤に関する。さらに詳しくは、帯電防止性に優れる感圧接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来、被着体から剥離する時の帯電防止性を目的とした粘着テープまたはシートとしては、例えばアクリル系共重合体に帯電防止性化合物（ポリエーテルポリオール、アニオン性、カチオン性、非イオン性および両性界面活性剤を添加した感圧接着剤を基材に塗工してなるもの（例えば、特許文献1および2参照）等が知られている。

また、これらの帯電防止性化合物のうち、カチオン性界面活性剤は、特に優れた帯電防止性を示すことが知られている。

【0003】

【特許文献1】特開平6-128539号公報

【特許文献2】特開昭58-191777号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、カチオン性界面活性剤は、他の添加剤と共に加熱される際に熱分解するため、帯電防止効果が低下したり、着色や不透明化などの外観不良が生じるという欠点がある。また、高温では分解し易いことから剥離時に所望の帯電防止性が発現せず高価な電子部材を破損もしくは汚染するという問題もある。

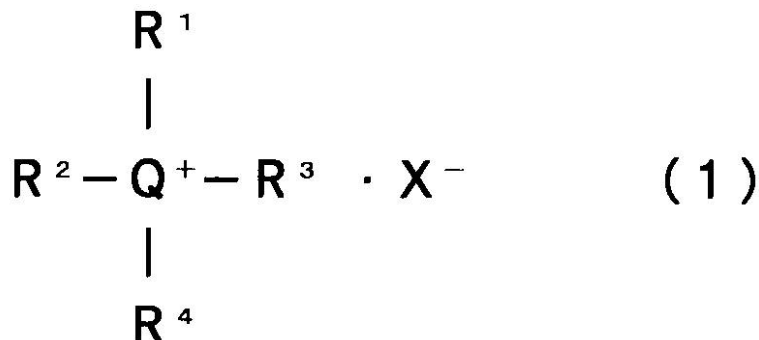
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ヒドロカルビル（メタ）アクリレート共重合体（A）と下記一般式（1）で示されるオニウム塩（B）からなることを特徴とする帯電防止性感圧接着剤に関するものである。

【化2】



[式中、QはNまたはP、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ炭素数1～22の飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、 $R^1 \sim R^3$ のうちのいずれか2個が、必要によりOまたはNを介して結合し複素環を形成していてもよい。）、または非イオン性分子鎖で隔てられた炭化水素基、 R^4 は炭素数1～8のアルキル基または芳香環含有炭化水素基、 X^- は、Hammettの酸度関数（ $-H_0$ ）が、12～25である超強酸の共役塩基を表す。]

【発明の効果】

【0006】

本発明の帯電防止性感圧接着剤は下記の効果を奏する。

（1）高温安定性に優れ、帯電防止効果の低下や外観変色が極めて少ない。

（2）高温安定性に優れ、はくり時において被着体汚染を起こしにくい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

[ヒドロカルビル（メタ）アクリレート共重合体（A）]

本発明における（A）を構成するモノマーには、ヒドロカルビル（メタ）アクリレート（a1）、活性水素含有モノマー（a2）および必要によりその他のエチレン性不飽和モノマー（a3）が含まれる。

10

20

30

40

50

【0008】

ハイドロカルビル(メタ)アクリレート(a1)のハイドロカルビル基としては、脂肪族〔炭素数(以下、Cと略記)1~25(好ましくは4~18)、例えばアルキル基〔メチル、エチル、n-、i-プロピル、n-、i-、sec-およびt-ブチル、n-、i-、sec-およびネオペンチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ラウリル、トリデシル、ミリスチル、セチルおよびステアリル基等〕およびアルケニル基〔エテニル、プロベニル、ブテニル、ヘキセニル、デセニルおよびオレイル基等〕等〕、脂環式〔C4~18、例えばシクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル基〕および芳香脂肪族〔C7~18、例えばベンジルおよびフェニルエチル基〕カルビル基、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち(A)のガラス転移点〔以下、Tgと略記、測定はDSC(走査型示差熱分析)法による〕の観点から好ましいのは脂肪族カルビル基、さらに好ましいのはn-ブチルおよび2-エチルヘキシル基である。

10

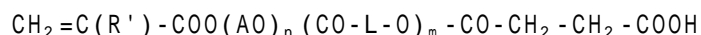
【0009】

活性水素含有モノマー(a2)としては、後述する架橋剤(C)と反応する活性水素を含有する官能基(例えばカルボキシル基、水酸基、アミノ基、メチロール基およびアミド基)を有するモノマーであり、下記の(a21)~(a25)が挙げられる。

【0010】

(a21) , -不飽和カルボン酸
一塩基酸〔C3~10、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸およびビニル安息香酸〕；
二塩基酸〔C4~8、例えばマレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸およびメサコン酸〕；
二塩基酸のモノエステル〔上記二塩基酸のモノハイドロカルビル(C1~18)エステル〕；
下記の一般式で表される水酸基含有(メタ)アクリレートのコハク酸モノエステル

20



(式中、AはC2~4のアルキレン基、nは1~30の整数、LはC3~19のアルキレン基、mは0~5の整数、R'はHまたはメチル基を表す。)

30

〔C8~130、例えば2-ヒドロキシアルキル(アルキル基のC2~3)(メタ)アクリレートの無水コハク酸開環付加体、(ポリ)(n=1~30)オキシアルキレン(C2~4)モノ(メタ)アクリレートの無水コハク酸開環付加体、2-ヒドロキシアルキル(アルキル基のC2~3)(メタ)アクリレートのカプロラクトン(1~5モル)付加体に無水コハク酸を開環付加させた化合物等〕；およびこれらの2種以上の混合物

【0011】

(a22)水酸基含有化合物
・C5~12の不飽和カルボン酸エステル
(1)ヒドロキシアルキル(C2~6)(メタ)アクリレート〔ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピルおよびヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等〕、およびそのラクトン(C4~20、例えばブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンおよびラウロラクトン)1~5モル付加体
(2)ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(C2~4)(メタ)アクリレート〔ポリ(n=10)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレート等〕
(3)ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(C2~4)不飽和カルボン酸ジエステル〔ポリ(n=10)オキシエチレンマレイン酸ジエステル等〕、ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(C2~4)(メタ)アリルエーテル〔ポリ(n=10)オキシエチレン(メタ)アリルエーテル等〕
・C3~8の不飽和アルコール〔(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1,4-ジオール等〕

40

50

- ・ C 8 ~ 15 のスチレン化合物 [ヒドロキシスチレン等]
- ・ C 5 ~ 20 のエーテル [ヒドロキシアルキル (C 2 ~ 6) アルケニル (C 3 ~ 6) エーテル、例えば 2 - ヒドロキシエチルプロペニルエーテル]

(4) メチロール基含有化合物

- ・ C 4 ~ 10 の水酸基含有 (メタ) アクリルアミド [N - メチロール (メタ) アクリルアミド等]

【 0 0 1 2 】

(a 2 3) アミノ基含有化合物

- ・ C 5 ~ 15 の 1 級、 2 級アミノ基含有 (メタ) アクリレート [アミノアルキル (C 2 ~ 6) (メタ) アクリレート [アミノエチル (メタ) アクリレート等]、アルキル (C 1 ~ 6) アミノアルキル (C 1 ~ 6) (メタ) アクリレート [t - ブチルアミノエチルメタクリレート等] 等]

10

- ・ C 5 ~ 10 の 1、 2 級アミノ基含有アクリルアミド [N - アミノアルキル (C 2 ~ 6) (メタ) アクリルアミド、例えば N - アミノエチル (メタ) アクリルアミド ; (メタ) アクリルアミドアルキル (C 2 ~ 6) アルキル (C 1 ~ 6) アミン、例えば (メタ) アクリルアミドエチルブチルアミン]

- ・ アルケニルアミン化合物 [C 3 ~ 15、例えばモノ - およびジ - (メタ) アリルアミン、クロチルアミン]

【 0 0 1 3 】

(a 2 4) メチロール基含有化合物のエーテル化物

20

- ・ C 4 ~ 10 の水酸基含有 (メタ) アクリルアミドのアルキル (C 1 ~ 4) エーテル化物 [N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等]

(a 2 5) アミド基含有ビニル化合物

- ・ C 3 ~ 30 の (メタ) アクリルアミド化合物、例えば (メタ) アクリルアミド、N - アルキル (C 1 ~ 6) (メタ) アクリルアミド [N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (メタ) アクリルアミド等]、N, N - ジハイドロカルビル [アルキル (C 1 ~ 6) および / またはアラルキル (C 7 ~ 15)] (メタ) アクリルアミド [N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジベンジルアクリルアミド等]、ジアセトンアクリルアミド

- ・ 上記 (メタ) アクリルアミド化合物を除く、C 4 ~ 20 のアミド基含有ビニル化合物、例えば (メタ) アクリルホルムアミド、N - メチル - N - ビニルアセトンアミド、環状アミド (N - ビニルピロリドン等)

30

【 0 0 1 4 】

これらの (a 2) のうち感圧接着剤のタックと凝集力のバランスの観点から好ましいのは、(a 2 1)、(a 2 2) および (a 2 4)、さらに好ましいのは (メタ) アクリル酸、ポリ (n = 2 ~ 30) オキシアルキレン (C 2 ~ 4) モノ (メタ) アクリレートの無水コハク酸開環付加体、2 - ヒドロキシアルキル (アルキル基の C 2 ~ 3) (メタ) アクリレートのカプロラクトン (1 ~ 5 モル) 付加体に無水コハク酸を開環付加させた化合物、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、N - メチロール (メタ) アクリルアミドおよび N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミドある。

40

【 0 0 1 5 】

その他のエチレン性不飽和モノマー (a 3) としては、下記 (a 3 1) ~ (a 3 5) が挙げられる。

- (a 3 1) C 1 ~ 3 のモノオールと (メタ) アクリル酸から形成されるカルビル (C 1 ~ 3) (メタ) アクリレート [メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート等]

- (a 3 2) ポリ (n = 2 ~ 30) オキシアルキレンアルキル (C 1 ~ 18) エーテル (メタ) アクリレート [メタノールのエチレンオキシド (以下、E O と略記) 10 モル付加物の (メタ) アクリレート、メタノールのプロピレンオキシド (以下、P O と略記) 10 モル付加物の (メタ) アクリレート等]

50

【0016】

(a33)

- (1) C3 ~ 20の、3級または4級窒素含有(メタ)アクリルアミド化合物
 ・3級窒素含有[ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等]
 ・4級窒素含有ビニル化合物[上記3級窒素含有ビニル化合物の4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)等]

【0017】

(2) 3級または4級窒素含有(メタ)アクリレート

- ・3級窒素含有[ジアルキル(C1 ~ 4)アミノアルキル(C1 ~ 4)(メタ)アクリレート[N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等]、複素環含有(メタ)アクリレート[モルホリノエチル(メタ)アクリレート等]等]
 ・4級窒素含有[(メタ)アクリレート[上記3級アミノ基含有(メタ)アクリレートの4級化物(前記の4級化剤を用いて4級化したもの)等]等]

10

【0018】

(3) 複素環含有ビニル化合物

ピリジン化合物(C7 ~ 14、例えば2-および4-ビニルピリジン)、イミダゾール化合物(C5 ~ 12、例えばN-ビニルイミダゾール)、ピロール化合物(C6 ~ 13、例えばN-ビニルピロール)等

20

(4) ニトリル基含有ビニル化合物

C3 ~ 15のニトリル基含有ビニル化合物、例えば(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアルキル(C1 ~ 4)アクリレート

(5) その他ビニル化合物

ニトロ基含有ビニル化合物(C8 ~ 16、例えばニトロスチレン)等

【0019】

(a34) 不飽和炭化水素

(1) 脂肪族不飽和炭化水素

C2 ~ 18またはそれ以上のオレフィン[エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘブテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン等]、C4 ~ 10またはそれ以上のジエン[ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等]等

30

(2) 脂環式不飽和炭化水素

C4 ~ 18またはそれ以上の環状不飽和炭化水素、例えばシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン

(3) 芳香族不飽和炭化水素

C8 ~ 20またはそれ以上の芳香族不飽和炭化水素、例えばスチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン

40

【0020】

(a35) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、不飽和ジカルボン酸ジエステル

(1) ビニルエステル

・脂肪族ビニルエステル(C4 ~ 15、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート)

・芳香族ビニルエステル(C9 ~ 20、例えばジアリルフタレート、メチル-4-ビニルベンゾエート、アセトキシスチレン)

【0021】

50

(2) ビニルエーテル

・脂肪族ビニルエーテル〔C₃～15、例えばビニルアルキル(C₁～10)エーテル〔ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル等〕、ビニルアルコキシ(C₁～6)アルキル(C₁～4)エーテル〔ビニル-2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、3,4-ジヒドロ-1,2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル-2-エチルメルカプトエチルエーテル等〕、ポリ(2～4)(メタ)アリロキシアルカン(C₂～6)〔ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等〕〕

・芳香族ビニルエーテル(C₈～20、例えばビニルフェニルエーテル、フェノキシスチレン)

【0022】

(3) ビニルケトン

・脂肪族ビニルケトン(C₄～25、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン)

・芳香族ビニルケトン(C₉～21、例えばビニルフェニルケトン)

(4) 不飽和ジカルボン酸ジエステル

C₄～34の不飽和ジカルボン酸ジエステル、例えばジアルキルフマレート(2個のアルキル基は、C₁～22の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基)、ジアルキルマレエート(2個のアルキル基は、C₁～22の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基)

【0023】

上記(a3)として例示したもののうち感圧接着剤の凝集力の観点から好ましいのは、(a31)、(a33)、(a34)および(a35)、さらに好ましいのは(a31)、(a33)の(1)、(2)、(a34)の(3)および(a35)、とくに好ましいのはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、スチレンおよび酢酸ビニルである。

【0024】

ハイドロカルビル(メタ)アクリレート共重合体(A)は、(a1)、(a2)および必要により(a3)から構成される。

(A)の重量に基づく(a1)の割合は、感圧接着剤の接着力およびタックの観点から好ましい下限は50%、さらに好ましくは60%、特に好ましくは70%、感圧接着剤の凝集力の観点から好ましい上限は99.9%、さらに好ましくは99.5%、とくに好ましくは99.0%；(a2)の割合は、感圧接着剤の凝集力の観点から好ましい下限は0.1%、さらに好ましくは0.2%、とくに好ましくは0.5%、感圧接着剤の接着力およびタックの観点から好ましい上限は20%、さらに好ましくは10%、とくに好ましくは5%；(a3)の割合は感圧接着剤の凝集力の観点から好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下、とくに好ましくは0.1～10%である。

【0025】

(A)の重量平均分子量〔以下、M_wと略記、測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法(ポリスチレン換算)による。〕は、感圧接着剤の凝集力の観点から好ましい下限は50,000、さらに好ましくは100,000、とくに好ましくは200,000、塗工液の粘度の観点から好ましい上限は2,000,000、さらに好ましくは1,800,000、とくに好ましくは1,200,000である。

【0026】

(A)の活性水素当量は、接着力の観点から好ましくは300～80,000(さらに好ましくは700～40,000、とくに好ましくは1,000～20,000)である。ここにおいて活性水素当量とは、滴定法(末端基定量法)で求められる(A)の数平均分子量(以下、M_nと略記。但し以降においてマンガン元素を表すM_nは除く。)M_nを(A)中の活性水素の数で除した値である。

【0027】

また、(A)のT_gは、感圧接着剤の接着力の観点から好ましい下限は-100、さらに好ましくは-90、とくに好ましくは-80、感圧接着剤のタックの観点から好

10

20

30

40

50

ましい上限は30、さらに好ましくは0、とくに好ましくは-10である。

さらに、(A)は、感圧接着剤の密着力の観点から、2種以上の混合物として使用してもよい。

【0028】

(A)は、種々の重合方法(塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等)により製造することができる。

溶液重合において用いられる溶媒としては、エステル(C2~8、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル)、アルコール(C1~8、例えばメタノール、エタノール、オクタノール)、炭化水素(C4~8、例えばn-ブタン、シクロヘキサン、トルエン)、ケトン(C3~9、例えばメチルエチルケトン)等が挙げられる。

10

溶媒の使用量は、モノマーの合計重量に基づいて通常5~900%、好ましくは10~400%であり、モノマー濃度(重量%)としては、通常10~95%、好ましくは20~90%である。

【0029】

乳化重合および懸濁重合における分散媒としては、水、アルコール(C1~12、例えばエタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール)、エステル(C4~10、例えば酢酸エチル、プロピオン酸エチル)、軽ナフサ等が挙げられる。

乳化重合における乳化剤としては、アニオン界面活性剤[金属石けん(オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等)、硫酸エステル(ラウリル硫酸ナトリウム等)等]、ノニオン界面活性剤[ポリエチレングリコール型界面活性剤(ノニルフェノールエチレンオキサイド40モル付加物等)、多価アルコール型界面活性剤(エトキシ化テトラメチルデシンジオール、ラウリン酸モノグリセライド等)等]、ビニル重合性乳化剤[アニオン化合物(メタクリル酸スルホエチルナトリウム等)、カチオン化合物(メタクリル酸ジメチルアミノメチル等)等]等が挙げられる。

20

懸濁重合における分散安定剤としては、水溶性高分子[例えば、ポリビニルアルコール(重合度200~5,000)、ポリビニルピロリドン(Mw2,000~1,000,000)等]および水に難溶性の無機化合物(例えば、ヒドロキシアパタイト、リン酸マグネシウム、硫酸バリウム等)が挙げられる。

乳化重合および懸濁重合における分散媒の使用量は、モノマーの合計重量に基づいて通常0.01~15%、好ましくは0.1~10%であり、モノマー濃度(重量%)としては、通常10~90%、好ましくは30~70%である。

30

乳化剤の使用量は、モノマーの合計重量に基づいて通常0.01~15%、好ましくは0.5~10%である。

また、分散安定剤の使用量は、モノマーの合計重量に基づいて通常0.01~15%、好ましくは0.1~10%である。

【0030】

上記重合は、種々の重合開始剤[アゾ化合物[2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル等)]、パーオキシド(ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等)等]を使用して行なうことができる。

40

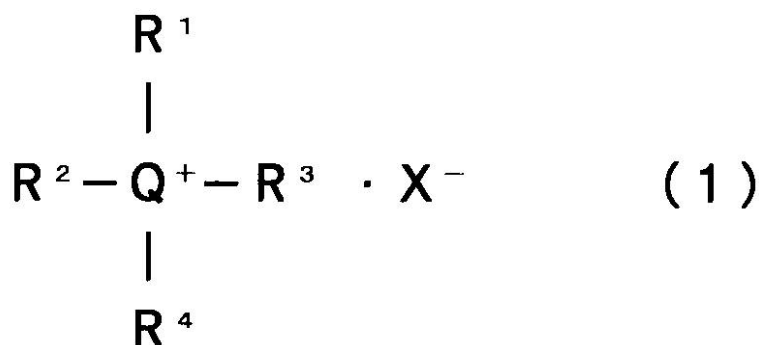
また、重合反応における系内温度は通常-5~150、温度制御の容易さの観点から好ましくは30~120、反応時間は通常0.1~50時間、生産の容易さの観点から好ましくは2~24時間である。反応の終点は、モノマー残留率(重量%)が通常5%以下、好ましくは1%以下となることをガスクロマトグラフィ等で測定することにより確認できる。

【0031】

[オニウム塩(B)]

本発明におけるオニウム塩(B)は、下記一般式(1)で表される。

【化3】



10

[式中、QはNまたはP、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ炭素数1～22の直鎖もしくは分岐の炭化水素基（ただし、 $R^1 \sim R^3$ のうちのいずれか2個が、必要によりOまたはNを介して結合し複素環を形成していてもよい。）、または非イオン性分子鎖で隔てられた炭化水素基、 R^4 は炭素数1～8のアルキル基または芳香環含有炭化水素基、 X^- は、Hammettの酸度関数（ $-H_0$ ）が、12～25である超強酸の共役塩基を表す。]

【0032】

(B)を構成するカチオンは、NまたはPが、炭化水素基、または非イオン性分子鎖で隔てられた炭化水素基と結合した4級オニウム（アンモニウムまたはホスホニウム）である。該非イオン性分子鎖には、エーテル、チオエーテル、カルボニル、エステル、イミノ、アミド、ウレタン、ウレア、カーボネート、シロキシおよびNもしくはOを含む複素環構造の基から選ばれる2価の有機基が含まれる。

20

【0033】

(B)は、アミンまたはホスフィンアルキル化剤で4級化することにより得られる。アミンとしては、1、2および3級アミン、およびこれらの混合物が挙げられる。

1級アミンとしては、脂肪族アミン（C1～20、例えばエチルアミン、オクチルアミン、ドデカンアミン）、芳香族アミン（C6～30、例えばアニリン、ナフチルアミン）、脂環式アミン（C6～30、例えばシクロヘキシルアミン）等；

2級アミンとしては、脂肪族アミン（C2～30、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン）、芳香族アミン（C7～30、例えばN-メチルアニリン、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン）、脂環式アミン（C7～30、例えばN-メチルシクロヘキシルアミン）、複素環式アミン（C5～30、例えばN-メチル-2-フリルアミン等）等；

30

【0034】

3級アミンとしては、脂肪族アミン（C3～29、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエチル-1-プロピルアミン等）、芳香族アミン（C6～30、例えばトリフェニルアミン、N-エチル-N-プロピルアニリン）、脂環式アミン（C8～29、例えばN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン）、複素環式アミン〔C5～30、例えばN-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-エチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン、1,5-ジアザピシクロ〔4,3,0〕ノネン-5、1,8-ジアザピシクロ〔5,4,0〕ウンデセン-7、ピリジン、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾリン、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン等〕等；が挙げられる。

40

【0035】

ホスフィンとしては、1、2および3級ホスフィン、およびこれらの混合物が挙げられる。

1級ホスフィンとしては、脂肪族ホスフィン（C1～20、例えばメチルホスフィン、エチルホスフィン）、芳香族ホスフィン（C6～14、例えばフェニルホスフィン、ナフ

50

チルホスフィン)、脂環式ホスフィン(C6~14、例えばシクロヘキシルホスフィン)等;

2級ホスフィンとしては、脂肪族ホスフィン(C2~40、例えばジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン)、芳香族ホスフィン(C7~20、例えばメチルフェニルホスフィン)、脂環式ホスフィン(C7~14、例えばメチルシクロヘキシルホスフィン)等; 3級ホスフィンとしては、脂肪族ホスフィン(C3~60、例えばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン)、芳香族ホスフィン(C8~60、例えばトリフェニルホスフィン)、脂環式ホスフィン(C8~60、例えばトリシクロヘキシルホスフィン)等; が挙げられる。

【0036】

アルキル化剤としては、ハロゲン化炭化水素[ハロゲン化アルキル(C1~20、例えばメチルクロライド、エチルクロライド、ブチルブロマイド、メチルアイオダイド等)、芳香環含有ハライド(C6~20、例えばフェニルブロマイド、ベンジルクロライド等)等]、ジアルキル炭酸エステル(C3~9、例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等)、ジアルキル硫酸エステル(C2~8、例えば硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等)有機リチウム化合物(C4~12、例えばブチルリチウム、フェニルリチウム等)、グリニャール試薬(上記のハロゲン化炭化水素とマグネシウムを反応させたもの等)等が挙げられる。

【0037】

(B)を構成する対アニオンX⁻は、Hammettの酸度関数(-H₀)が1.2~2.5(好ましくは1.2.5~2.0、さらに好ましくは1.3~1.5)の超強酸の共役塩基である。(H₀)が1.2未満の場合は、(B)の耐熱性が不十分となって、感圧接着剤の帯電防止性の低下、外観変色または被着体汚染が起こりやすくなり、2.5を超えると取り扱いが困難となる。

超強酸としては、プロトン酸、およびプロトン酸/ルイス酸の組み合わせが挙げられる。プロトン酸の具体例としては、過塩素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。

プロトン酸/ルイス酸の組み合わせに用いられるプロトン酸としては、ハロゲン化水素(フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等)が挙げられ、ルイス酸としては三フッ化硼素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化砒素、五フッ化タンタル等が挙げられる。プロトン酸/ルイス酸の組み合わせは任意であるが、具体例としては、四フッ化硼素酸、六フッ化リン酸、塩化フッ化硼素酸、六フッ化アンチモン、六フッ化砒素および六フッ化タンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種の超強酸が挙げられる。

上記の超強酸のうち、耐熱性の観点から好ましいのは過塩素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、およびさらに好ましいのはプロトン酸とルイス酸との組み合わせからなる超強酸、とくに好ましいのは四フッ化硼素酸、六フッ化リン酸、塩化フッ化硼素酸、六フッ化アンチモン、六フッ化砒素および六フッ化タンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種の超強酸である。

【0038】

本発明における(B)の製造方法としては下記の方法が挙げられる。

(1) QがNの場合

(1-1) 3級アミンをアルキル化剤との反応により4級アンモニウム塩とし、次に本発明における超強酸の共役塩基のアルカリ金属(ナトリウム、カリウム等)塩により塩交換反応させる方法。この塩交換反応は室温付近(10~40)で行われ、また必要により生成した塩化ナトリウム等の塩は除去される。該反応は塩の溶解性および反応後の除去の容易さの観点から水や有機溶媒[低級アルコール(C1~8、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール)等]中で行われることが好ましい。

(1-2) 3級アミンとジアルキル(アルキル基はC1~8)炭酸(ジメチル炭酸等)により得られる4級アンモニウム炭酸塩に超強酸の水溶液を加えて塩交換反応させる方法。

なお、1級、2級アミンから製造する場合は、前記のアルキル化剤を用いて3級アミンとした後、上記3級アミンからの製造方法と同様の方法で製造することができる。

10

20

30

40

50

【0039】

(2) QがPの場合

上記(1)の場合に準じて製造することができ、ホスフィンとアルキル化剤との反応を炭化水素溶剤(C6~C20、例えばヘキサン、ヘプタン)またはエーテル(C2~8、例えばジメチルエーテル)中で行い、4級化したものを(1)と同様に塩交換させる方法で製造することができる。

【0040】

本発明の帯電防止性感圧接着剤において、(A)の重量に基づく(B)の含有量は、感圧接着剤の帯電防止性の観点から好ましい下限は、0.1%、さらに好ましくは0.5%、とくに好ましくは1%、接着性の観点から好ましい上限は30%、さらに好ましくは10%、とくに好ましくは5%である。

10

【0041】

(A)と(B)からなる感圧接着剤には、感圧接着剤の凝集力をさらに向上させるために、(A)中の、活性水素を有する官能基(カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メチロール基およびアミド基等)と反応する反応性官能基(イソシアネート、エポキシ、ヒドラジド、アジリジニル基およびオキサゾリニル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基)を1分子中に2~5個有する有機化合物(C1)、および多価(2~4価)金属化合物(C2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋剤(C)をさらに加えてもよい。

【0042】

(C1)の官能基当たりの分子量は、感圧接着剤の凝集力と接着力およびタックの観点から好ましい下限は40、さらに好ましくは60、凝集力と接着力の観点から好ましい上限は、数平均分子量[以下、Mnと略記、測定は滴定法(末端基定量法)による。]20,000、さらに好ましくは10,000、とくに好ましくはMn5,000である。

20

(C2)の多価金属の1配位当たりの分子量は、感圧接着剤の凝集力と接着力およびタックの観点から好ましい下限は40、さらに好ましくは50、凝集力と接着力の観点から好ましい上限は140、さらに好ましくは130、とくに好ましくは110である。

【0043】

(C1)には、ポリ(2~8)イソシアネート(C11)、ポリ(2~8)エポキシド(C12)、ヒドラジド(C13)、オキサゾリン化合物(C14)およびアジリジン化合物(C15)が含まれる。

30

【0044】

ポリイソシアネート(C11)としては、C(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2~18の脂肪族ポリイソシアネート、C4~15の脂環式ポリイソシアネート、C6~20の芳香族ポリイソシアネート、C8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、およびこれらのポリイソシアネートの変性物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。

【0045】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメ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(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等]、トリイソシアネート[1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネートおよびリジンエステルトリイソシアネート(リジンとアルカノールアミンとの反応生成物のホスゲン化物)、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-および/または3-イソシアナトプロピル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等]、および上記ジイソシアネートの、後述する変性物等が挙げられる。

40

50

これらのうち入手のしやすさおよび工業的観点から好ましいのは、テトラメチレンジイソシアネートおよびHDIである。

【0046】

脂環式ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート〔イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、ノルボルナジイソシアネート等〕、トリイソシアネート〔ビシクロヘプタントリイソシアネート等〕、および上記ジイソシアネートの、後述する変性物等が挙げられる。

これらのうち入手のしやすさおよび工業的観点から好ましいのは、IPDI、水添MDIおよび水添TDIである。 10

【0047】

芳香族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート〔トリレンジイソシアネート（TDI）〔2,4-および2,6-TDI並びにこれらの混合物〕、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）〔4,4'-および2,4'-MDIおよびこれらの混合物〕、ナフチレンジイソシアネート（NDI）等〕、2官能および3官能以上のポリイソシアネートの混合物〔粗製TDI、粗製MDI（ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート）等〕、および上記ジイソシアネートの、後述する変性物等が挙げられる。

これらのうち入手のしやすさおよび工業的観点から好ましいのは、TDI、MDIおよびNDIである。 20

【0048】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート〔キシリレンジイソシアネート（XDI）、, , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、ジイソシアナトエチルベンゼン等〕、上記ジイソシアネートの後述する変性物等が挙げられる。

これらのうち入手のしやすさおよび工業的観点から好ましいのは、XDIおよびTMXDIである。

【0049】

上記ポリイソシアネートの変性物としては、上記に例示したポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、ウレア、ピュレット、イソシアヌレートおよび/またはウレタン基等に変性した化合物が挙げられる。 30

【0050】

上記ポリイソシアネートの変性物のうち、ウレタン基変性物としては、過剰量の上記に例示したポリイソシアネートと、活性水素化合物とを反応させて得られるNCO末端ウレタンプレポリマー（遊離のポリイソシアネートが含まれる擬プレポリマーを含む）が挙げられる。

該活性水素化合物としては、低分子多価（2価～4価またはそれ以上）アルコールおよび2～3価のポリ（ $n = 2 \sim 30$ ）オキシアルキレン（ $C_{2 \sim 4}$ ）等が挙げられる。

【0051】

低分子多価（2価～4価またはそれ以上）アルコールとしては、2～3価アルコール〔脂肪族アルコール〔2価（ $C_{2 \sim 20}$ 、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン）、3価（ $C_{3 \sim 8}$ 、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン）等〕；脂環式アルコール〔 $C_{4 \sim 20}$ 、例えば1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、2,2-ビス（4,4'-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン〕；芳香環含有アルコール〔 $C_{8 \sim 15}$ 、例えばm-およびp-キシリレングリコール、1,4-ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン〕等〕および4価またはそれ以上の多価アルコール〔 $C_{5 \sim 10}$ またはそれ以上、例えばペンタエリスリトール、-メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、グルコース、フ 40

ルクトース、ショ糖、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリン（重合度 2 ~ 20）等] が挙げられる。

2 ~ 3 価のポリ（ $n = 2 \sim 30$ ）オキシアルキレン（ $C_2 \sim 4$ ）としては 上記低分子多価アルコールおよび/または多価フェノール（ $C_6 \sim 20$ 、例えばカテコール、レゾルシノール、ビスフェノール A、- S、- F、）にアルキレンオキシド（ $C_2 \sim 4$ ）を付加させて得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0052】

上記例示したポリイソシアネートはブロック剤でブロックされていてもよい。ブロック剤としては、例えばフェノール化合物（ $C_6 \sim 24$ 、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、チモール、モノ -、ジ - およびトリ - フェニルエチルフェノールおよび *t* - ブチルフェノール）；活性メチレン化合物 [$C_4 \sim 20$ 、例えばアセト酢酸エステル（アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル等）、マロン酸ジエステル（マロン酸ジエチル、マロン酸エチルブチル、マロン酸エチルベンジル等）、アセチルアセトン、ベンズイミダゾールおよび 1 - フェニル - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン] ；ラクタム（ $C_4 \sim 12$ 、例えば - カプロラクタム、 - パレロラクタム、 - ブチロラクタムおよび - プロピオラクタム）；オキシム（ $C_3 \sim 12$ 、例えばアセトオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、マルドオキシム、アセトアルドオキシム、ベンゾフェノンオキシムおよびジエチルグリオキシム）；アルコール（ $C_1 \sim 24$ 、例えばメタノール、エタノール、*n* - ブタノール、*t* - ブチルアルコール、*t* - アミルアルコール、ジメチルエチニルカルビノール、ジメチルフェニルカルビノール、メチルジフェニルカルビノール、トリフェニルカルビノール、1 - ニトロ - *t* - ブチルカルビノール、1 - クロロ - *t* - ブチルカルビノールおよびトリフェニルシリノール）；2 級芳香族アミン（ $C_6 \sim 20$ 、例えばジフェニルアミン、*o* -、*m* -、*p* - ジトルイルアミン、*N* - ナフチルトルイジン、*N* - ナフチルキシリジン、フェニル - ナフチルアミン、フェニル - ナフチルアミン、カルバゾール、2, 2' - ジニトロジフェニルアミンおよび 2, 2' - ジクロロフェニルアミン）；メルカプト化合物（ $C_1 \sim 18$ 、例えば 2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトチアゾリン、ドデシルメルカプタン、エチル 2 - メルカプトチアゾール、2 - メルカプト 5 - クロロベンゾチアゾール、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、フェニルメルカプタン、トルイルメルカプタン、エチルフェニルメルカプタンおよびエチニルジメチルチオカルビノール）；イミダゾール化合物（ $C_3 \sim 10$ 、例えばイミダゾールおよび 2 - エチルイミダゾール）；酸アミド（ $C_3 \sim 50$ 、例えばアセトアニリド、アクリルアミドおよびダイマー酸アミド）；酸イミド（ $C_4 \sim 10$ 、例えばコハク酸イミド、フタル酸イミドおよびグルタル酸イミド）および重亜硫酸塩が挙げられる。

【0053】

該 NCO 末端ウレタンプレポリマーにおいて、ポリイソシアネート中の NCO 基と活性水素の当量比（NCO / 活性水素当量比）は、通常 1.1 / 1 ~ 100 / 1、好ましくは 2 / 1 ~ 80 / 1、さらに好ましくは 3 / 1 ~ 60 / 1 である。該ウレタンプレポリマー中の NCO 含量は、通常 3 ~ 35 重量% である。

【0054】

ポリエポキシド（ C_{12} ）としては、グリシジル型ポリエポキシド（ C_{121} ）（エポキシ当量 80 ~ 2,500）および非グリシジル型ポリエポキシド（ C_{122} ）（エポキシ当量 43 ~ 10,000）が挙げられる。

（ C_{121} ）としては、グリシジリエーテル [多価フェノール（前記）のグリシジリエーテル（ビスフェノール A ジ -、ビスフェノール F ジ - およびピロガロールトリグリシジリエーテル等）、低分子多価アルコール（前記）のグリシジリエーテル（エチレングリコール、プロピレングリコールおよびネオペンチルグリコールジグリシジリエーテル、トリメチロールプロパンおよびグリセリントリグリシジリエーテル等）、ポリエーテルポリオール（前記）のグリシジリエーテル [ポリエチレングリコール（ $M_w 200 \sim 2,000$

10

20

30

40

50

)、ポリプロピレングリコール (Mw 200 ~ 2,000) およびビスフェノール A のアルキレンオキシド 1 ~ 20 モル付加物のジグリシジルエーテル等]; グリシジルエステル [ポリカルボン酸 (n = 2 ~ 4 またはそれ以上) のグリシジルエステル (アジピン酸、フタル酸およびダイマー酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル等]; グリシジリアミン [1級アミン (前記) またはポリ (n = 2 ~ 4 またはそれ以上) アミンのグリシジル化物 [N, N - ジグリシジリアニリン、N, N - ジグリシジルトルイジン、N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラグリシジルキシリレンジアミン、1, 3 - ビス (N, N - ジグリシジリアミノメチル) シクロヘキサン、N, N, N', N' - テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン] 等] が挙げられる。

10

【0055】

(C122) としては、脂肪族ポリエポキシド [C4 ~ 20、例えばエポキシ化 (ポリ) アルカジエン [エポキシ化ブタジエン、エポキシ化ポリ (n = 2 ~ 4 またはそれ以上) ブタジエン、エポキシ化油脂 (エポキシ化大豆油等) 等] 等] および脂環式ポリエポキシド (リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド等) が挙げられる。

【0056】

ヒドラジド (C13) としては、ポリカルボン酸 [C2 ~ 15、例えば脂肪族 (シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸)、芳香族 (フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等) 等] のジヒドラジド、アルキレン (C2 ~ 6) ジヒドラジド (エチレン - 1, 2 - およびプロピレン - 1, 3 - ジヒド

20

【0057】

オキサゾリン化合物 (C14) としては、C3 ~ 10、例えば 2 - オキサゾリン、およびその 2 - アルキル (C1 ~ 4) 置換体、例えば 2 - メチル -、2 - エチル - 2 -、2 - イソプロピル - 2 - および 2 - n - プロピル - 2 - オキサゾリンが挙げられる。

【0058】

アジリジン化合物 (C15) としては、C10 ~ 50、例えばポリ (n = 2 ~ 4 またはそれ以上) アミンの誘導体 [1, 1' - (メチレン - ジ - p - フェニレン) ビス - 3, 3 - アジリジニル尿素、1, 1' - (ヘキサメチレン) ビス - 3, 3 - アジリジニル尿素等]、低分子多価アルコール (前記) のポリ (2 - アジリジニルプロピオネート) [エチレンビス - (2 - アジリジニルプロピオネート)、トリメチロールプロパン - トリス - (2 - アジリジニルプロピオネート)、2, 4, 6 - トリアジリジニル - 1, 3, 5 - トリアジン等] が挙げられる。

30

【0059】

多価金属化合物 (C2) には、多価 (2 ~ 4 価) 金属 [IIA 族 (Mg、Ca 等)、IIB 族 (Zn 等)、IIIA 族 (Al 等)、IVA 族 (Sn、Pb 等)、遷移金属 (Ti、Zr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等) 等] のキレート化合物 (ジケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル等のキレターとのキレート化合物) {例えばアルミニウムキレート化合物 [アルミニウムアセチルアセトナート [川研ファインケミカル (株) 製「アルミキレート A (W)」等] 等]}; ロジン金属塩 (Ca、Zn 等の硬化ロジン); およびカルボン酸金属塩 [カルボン酸 (C2 ~ 20、例えば酢酸、ステアリン酸) の多価金属 (上記に同じ) 塩] が含まれる。

40

【0060】

架橋剤 (C) の使用量は、共重合体 (A) 中の活性水素と、該活性水素と反応する (C1) の官能基または (C2) の配位の当量比で表した場合、感圧接着剤の凝集力の観点から、好ましくは 1/0.01 ~ 1/2、さらに好ましくは 1/0.02 ~ 1/1 となる量である。

【0061】

本発明の感圧接着剤には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて粘着性付与樹脂 (D1)、可塑剤 (D2)、充填剤 (D3)、顔料 (D4)、酸化防止剤 (D5) お

50

よび紫外線吸収剤 (D6) からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の添加剤 (D) をさらに加えることができる。

【0062】

粘着性付与樹脂 (D1) としては、例えばテルペン、テルペンフェノール、フェノール、芳香族炭化水素変性テルペン、ロジン、変性ロジン、合成石油 (脂肪族、芳香族および脂環式合成石油樹脂等)、クマロン-インデン、キシレン、スチレン系およびジシクロペンタジエン樹脂、およびこれらの中で不飽和二重結合を有するものの水素添加物、並びにこれらの混合物が挙げられる。

(D1) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて、通常 100% 以下、感圧接着剤の接着力とタックの観点から好ましくは 5 ~ 50% である。

10

【0063】

可塑剤 (D2) としては、炭化水素 [C6 ~ Mw 100, 000、例えばプロセスオイル、液状ポリブタジエン、液状ポリイソブチレン、液状ポリイソプレン、流動パラフィン、パラフィンワックス、エチレンと - オレフィン (C3 ~ 20) の共重合 (重量比 99.9 / 0.1 ~ 0.1 / 99.9) オリゴマー (Mw 5, 000 ~ 100, 000)、エチレンを除く - オレフィン (C4 ~ 20) とプロピレンの共重合 (重量比 99.9 / 0.1 ~ 0.1 / 99.9) オリゴマー (Mw 5, 000 ~ 100, 000) 等]; 塩素化パラフィン [塩素化ノルマルパラフィン (C8 ~ 22)、塩素化分岐パラフィン (C20 ~ 32) 等]; エステル [C8 ~ 30、例えばフタル酸エステル (ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジステアリルフタレート、ジイソノニルフタレート等)、アジピン酸エステル (ジオクチルアジペート等)、セバチン酸エステル (ジオクチルセバケート等) 等]; 動植物油脂 (エポキシ化油等); およびこれらの中で不飽和二重結合を有するものの水素添加物; 並びにこれらの混合物等が挙げられる。

20

(D2) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて、通常 50% 以下、感圧接着剤の接着力と凝集力の観点から好ましくは 2 ~ 30% である。

【0064】

充填剤 (D3) としては、炭酸塩 (炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等)、硫酸塩 (硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等)、亜硫酸塩 (亜硫酸カルシウム等)、金属硫化物 (二硫化モリブデン等)、珪酸塩 (珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム等)、珪藻土、珪石粉、タルク、シリカ、ゼオライト、およびこれらの混合物等が挙げられる。(D3) は、感圧接着剤の接着力の観点から体積平均粒子径が 0.01 ~ 5 μm の微粒子が好ましい。

30

(D3) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて、通常 50% 以下、感圧接着剤のタックと凝集力の観点から好ましくは 5 ~ 30% である。

【0065】

顔料 (D4) としては、無機顔料 [土系顔料 (イエローオーカー、テールベルト、石膏等)、焼成土 (パートシェンナー等)、鉱物性顔料 (ラピスラズリ、アズライト等)、酸化物顔料 (コバルトブルー、チタニウムホワイト、ジンクホワイト等)、水酸化物顔料 (ピリジャン、アルミナホワイト等)、硫化物顔料 (カドミウムイエロー、カドミウムレッド等)、珪酸塩顔料 (タルク、クレー等)、燐酸塩顔料 (ミネラルバイオレット等)、炭酸塩顔料 (炭酸カルシウム、シルバーホワイト等)、金属粉顔料 (アルミニウム粉、金粉等)、炭素顔料 (カーボンブラック、アイボリーブラック等) 等]; 有機顔料 [植物性顔料 (マダーレーキ等)、動物性顔料 (コチニール、セピア等)、レーキ顔料 (アリザリンレーキ、キノリンイエローレーキ等)、アゾ顔料 (ファーストイエロー、ジスアゾイエロー、ナフトールレッド等)、アゾ錯塩顔料 (ニッケルアゾイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー等)、フタロシアニン顔料 (フタロシアニンブルー等)、縮合多環顔料 (チオインジゴ、ペリレンレッド等) 等] およびこれらの混合物が挙げられる。

40

(D4) は、感圧接着剤の接着力の観点から体積平均粒子径が 0.01 ~ 5 μm の微粒子が好ましい。(D4) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて、通常 20%

50

以下、感圧接着剤のタックと凝集力の観点から好ましくは1～10%である。

【0066】

酸化防止剤(D5)としては、ヒンダードフェノール系〔2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等〕；硫黄系〔ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート(DLTDP)、ジステアリル3,3'-チオジプロピオネート(DSTDP)等〕；リン系〔八口ゲンを有していてもよい有機ホスファイト、例えばトリフェニルホスファイト(TPP)、トリイソデシルホスファイト(TDP) 10、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイトおよびそれらの八口置換体〕；ヒンダードアミン系〔オクチルジフェニルアミン、N-n-ブチル-p-アミノフェノール、N,N-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン等〕；およびこれらの混合物等が挙げられる。

(D5)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常5%以下、感圧接着剤の接着力の観点から好ましくは0.05～1%である。

【0067】

紫外線吸収剤(D6)としては、サリチル酸誘導体(サリチル酸フェニル、サリチル酸-p-オクチルフェニル、サリチル酸-p-第三ブチルフェニル等)；ベンゾフェノン化合物〔2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン・トリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等〕；ベンゾトリアゾール化合物〔2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-第三ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-第三ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-n-第三ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-第三アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス〔4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェ 40ノール〕等〕；シアノアクリレート化合物(2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等)；およびこれらの混合物等が挙げられる。

(D6)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常5%以下、感圧接着剤の接着力の観点から好ましくは0.1～1%である。

【0068】

(A)と(B)の合計重量に基づく(D)の合計使用量は、通常230%以下、感圧接着剤の接着力およびタックの観点から好ましくは150%以下、さらに好ましくは10～120%である。

【0069】

10

20

30

40

50

本発明の感圧接着剤は、それぞれ別々に製造した(A)と(B)、さらに必要により(C)および/または(D)を通常の混合装置(攪拌機を付した混合槽、スタティックミキサー等)で均一に混合することにより製造できる。(D)は(A)および/または(B)の製造の段階(製造前の原料、製造途中の反応物または製造後の生成物)において加えてもよい。

本発明の感圧接着剤の固形分全重量中の(A)と(B)の合計含量は感圧接着剤の接着力およびタックの観点から好ましくは20%以上、さらに好ましくは30~100%、とくに好ましくは40~100%である。

【0070】

本発明の感圧接着剤は、塗工上の観点から溶媒を加えた溶液または、エマルションやデイスパージョンとして使用されるのが好ましい。 10

溶媒としては、エステル(C2~8、例えばギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル)、アルコール(C1~8、例えばイソプロパノール)、炭化水素(C4~8、例えばヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン)、ケトン(C3~9、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)等が挙げられ、使用量は、塗工性の観点から、感圧接着剤の固形分全重量に基づいて好ましくは5~900%、さらに好ましくは10~400%であり、溶液の固形分濃度としては、好ましくは10~95%、さらに好ましくは20~90%である。

溶液の粘度(25)は、塗工上の観点から好ましくは100~50,000 mPa·s、さらに好ましくは200~30,000 mPa·sである。 20

【0071】

エマルションおよびデイスパージョンにおける分散媒、エマルションにおける乳化剤、およびデイスパージョンにおける分散安定剤は、前記(A)の乳化重合、懸濁重合において例示したものが挙げられる。分散媒の使用量は、塗工性の観点から、感圧接着剤の固形分全重量に基づいて好ましくは10~900%、さらに好ましくは50~500%である。

乳化剤の使用量は、接着力および耐水性の観点から、感圧接着剤の固形分全重量に基づいて好ましくは0.1~10%、さらに好ましくは0.5~8%、分散安定剤の使用量は、接着力の観点から、感圧接着剤の固形分全重量に基づいて好ましくは0.1~10%、さらに好ましくは0.5~8%である。 30

エマルションおよびデイスパージョンの粘度(25)は、塗工上の観点から好ましくは10~20,000 mPa·s、さらに好ましくは50~10,000 mPa·sである。

【0072】

本発明の粘着テープ、シートおよびフィルムは、本発明の感圧接着剤を種々の塗工装置を用いて基材の少なくとも片面に直接塗布し、加熱して溶媒あるいは分散媒の乾燥を行うとともに、反応を進行させ、さらに養生を行って硬化させる方法、または離型フィルム等に感圧接着剤を同様に塗布した後、乾燥し、硬化させて得られた感圧接着剤を、基材の少なくとも片面に転写する方法により製造することができる。

上記塗工装置としては、グラビアコータ、ロールコータ、リバースコータ、ドクターブレード、バーコータ、コンマコータ、ファウンテンダイコータ、リップコータ、ナイフコータ等が挙げられる。 40

基材としては、各種プラスチック[ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、レーヨンおよびポリアミド樹脂等]のフィルム、シート、発泡体およびフラットヤーン、紙(和紙、クレープ紙等)、金属板もしくは金属箔、織布、不織布、木材等が挙げられる。

これらの基材のうち、帯電しやすいものについては、種々の帯電防止剤を添加または塗布することにより帯電防止性を付与したものであることが望ましい。

【0073】

上記感圧接着剤を硬化させる際の加熱手段としては、熱風(60~150)、(近) 50

赤外線および高周波等が挙げられる。

また、上記養生の条件としては、例えば室温で3～7日間程度または45℃で12～72時間程度が挙げられる。

感圧接着剤の乾燥・硬化後の塗膜厚さは、通常5～250μm、感圧接着剤の接着力の観点から好ましくは10～100μmである。

【0074】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0075】

製造例1 [共重合体溶液(A1)の製造]

10
 攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、酢酸エチル108部およびメタノール22部を仕込み68℃に昇温した。次いで2-エチルヘキシルアクリレート515部、アクリル酸5.2部、酢酸エチル173部およびメタノール35部を配合したモノマー配合液と、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.26部を酢酸エチル37部およびメタノール15部に溶解した開始剤溶液とを4つ口フラスコ内に窒素を吹き込みながら、滴下ロートで4時間かけて連続的に滴下してラジカル重合させた。滴下終了後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.58部を酢酸エチル26部に溶解した開始剤溶液を滴下ロートを用いて2時間かけて連続的に追加した。さらに、沸点で重合を4時間継続させた後、酢酸エチル64部を加えて均一混合し共重合体溶液(A1)を得た。(A1)の粘度は、25℃で2,700mPa・s、固形分濃度は50.5%、共重合体のMwは約38万であった。

10

20

【0076】

製造例2 [アンモニウム塩溶液(B1)の製造]

攪拌機および温度計を備えたオートクレーブにジエチルメチルアミン87部およびメタノール100部を仕込み50℃に昇温した。次いで滴下ロートを用いてメチルクロライド60部を2時間かけて徐々に滴下後、同温度で4時間熟成した。メタノールを減圧留去後、水300部および四フッ化硼素酸ナトリウム110部を加え、室温で1時間攪拌した。析出した塩をろ別した後、該塩を水洗し、減圧乾燥した後、メタノール190部を加えて溶解しアンモニウム塩溶液(B1)を得た。(B1)の固形分濃度は48.2%であった。

30

【0077】

製造例3

攪拌機および温度計を備えたオートクレーブにステアリルジメチルアミン297部、メタノール300部および炭酸ジメチル290部を仕込み120℃に昇温し、同温度で9時間熟成した。次いで硼フッ化水素酸(フッ化水素と三フッ化硼素の混合物)42%水溶液)209部を30分かけて徐々に滴下後、室温で30分間攪拌した。メタノールおよび水を減圧留去した後、メタノール400部を加えて溶解しアンモニウム塩溶液(B2)を得た。(B2)の固形分濃度は49.6%であった。

【0078】

比較製造例1

製造例2において4級化反応終了後、メタノールを留去せず、そのまま得られたアンモニウム塩溶液を比較のアンモニウム塩溶液(比B1)とした。このものの固形分濃度は、57.2%であった。

【0079】

比較製造例2

製造例2においてジエチルメチルアミン87部およびメタノール100部に代えて、ステアリルジメチルアミン297部およびメタノール350部を用い、4級化反応終了後、メタノールを留去せず、そのまま得られたアンモニウム塩溶液を比較のアンモニウム塩溶液(比B2)とした。得られたアンモニウム塩溶液の固形分濃度は、49.4%であった。

40

50

。

【0080】

実施例 1

(A1) 100部、(B1) 10部およびアルミニウムキレート化合物〔商品名：アルミキレートA(W)、川研ファインケミカル(株)製、以下同じ。〕の5%酢酸エチル溶液(C1) 10部を配合して感圧接着剤(K1)を得た。

(K1)をポリエステルフィルム〔商品名：「ルミラー」タイプT、東レ(株)製〕基材の片面に乾燥膜厚が25 μ mになるようにバーコータを用いて塗工し、60 $^{\circ}$ Cで1分間、さらに100 $^{\circ}$ Cで1分間各々熱風乾燥させ、さらに45 $^{\circ}$ Cで3日間養生し粘着テープ試験片を作成した。該試験片について下記の性能評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

10

上記において、「ルミラー」を離型ポリエステルフィルム〔リンテック(株)製「スーパーテック」SP-PET38〕に代え、該フィルム上に上記組成物を塗工して同様に行った後、離型ポリエステルフィルムから剥がして感圧接着剤フィルムを得た。該フィルムについて、下記の性能評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

【0081】

実施例 2

実施例1において、(B1) 10部および(C1) 10部に代えて、(B2) 10部および、ポリグリシジル化合物〔「TETRAD-C」三菱ガス化学(株)製〕0.6部を用いた以外は実施例1と同様にして、感圧接着剤(K2)を得た。(K2)を用いて実施例1と同様にして粘着テープ試験片および感圧接着剤フィルムを作成し、性能評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0082】

比較例 1

実施例1において、(B1)に代えて(比B1)を用いた以外は実施例1と同様にして、感圧接着剤(比K1)を得た。(比K1)を用いて実施例1と同様にして粘着テープ試験片および感圧接着剤フィルムを作成し、性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0083】

比較例 2

実施例2において、(B2)に代えて(比B2)を用いた以外は実施例1と同様にして、感圧接着剤(比K2)を得た。(比K2)を用いて実施例1と同様にして粘着テープ試験片および感圧接着剤フィルムを作成し、性能評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0084】

〔性能評価方法〕

(1) 接着力

ステンレス板(SUS304、以下同じ。)に、貼り付け面積が幅25mm \times 長さ100mmとなるように粘着テープ試験片の接着剤塗布面を貼り付け〔2kg荷重のロールで1往復〕、貼り付け30分後のもの、および貼り付け30分後から60 $^{\circ}$ Cで1ヶ月間熱処理したのものについて、JIS-Z-0237に従い常温(23 $^{\circ}$ C)での接着力(単位：N/25mm)を測定する。

40

【0085】

(2) 再剥離性

(1)と同様に粘着テープ試験片を貼り付けて2時間後のステンレス板、および貼り付け2時間後から60 $^{\circ}$ Cで1ヶ月間熱処理し、さらに常温(23 $^{\circ}$ C)で2時間静置したものについて、それぞれ常温(23 $^{\circ}$ C)で試験片を剥がし、下記の基準により肉眼で判定する。

○ ; 基材表面に曇り、腐食および糊残りなし。

× ; 基材表面に曇り、腐食または糊残りが認められる。

【0086】

(3) 保持力

50

(1)と同様に粘着テープ試験片を貼り付けて30分後のステンレス板、および貼り付け30分後から60 で1ヶ月間熱処理したものについて、JIS-Z-0237に従い40 で30分間静置した後、同温度にて荷重1kgで測定を開始し、24時間経過後のズレを測定して保持力(単位:mm)を測定する。

【0087】

(4)ボールタック

粘着テープ試験片と該試験片を60 で1ヶ月間熱処理したサンプルについて、JIS-Z-0237に従い常温(23)でのボールタック(ボールNo.で表す)を測定する。

(5)帯電防止性

感圧接着剤フィルムを23 、50%RH雰囲気下で24時間静置したものおよび該フィルムを160 で1時間熱処理した後、23 、50%RH雰囲気下で24時間静置したものについて、同雰囲気下で超絶縁計[DSM-8103、東亜電波工業(株)製]を用いて体積固有抵抗値(単位: $\Omega \cdot \text{cm}$)を測定する。

(6)外観変色

粘着テープ試験片、および該試験片を160 で1時間熱処理したものについて、測色色差計[ND-300A、日本電色工業(株)製]を用いて黄色度(以下、YIと略記)を測定する。

【0088】

【表1】

評価項目		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
接着力 (N/25mm)	熱処理前	8.0	8.3	8.1	7.8
	熱処理後	7.8	8.4	6.5	6.8
再剥離性	熱処理前	○	○	○	○
	熱処理後	○	○	×	×
保持力 (mm)	熱処理前	1以下	1以下	1以下	1以下
	熱処理後	1以下	1以下	3	3
ボールタック (ボールNo.)	熱処理前	9	10	9	10
	熱処理後	10	10	5	4
帯電防止性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	熱処理前	6×10^{10}	8×10^{10}	6×10^{10}	8×10^{10}
	熱処理後	7×10^{10}	8×10^{10}	9×10^{13}	2×10^{14}
外観変色 (YI)	熱処理前	2	2	2	2
	熱処理後	3	4	12	14

【0089】

上記の結果から、本発明の帯電防止性感圧接着剤(実施例1、2)は比較の感圧接着剤(比較例1、2)に比べ優れた帯電防止性を示し、本発明の感圧接着剤から得られる粘着テープ(実施例1、2)は比較の粘着テープ(比較例1、2)に比べ優れた接着力、再剥離性、保持力およびボールタックを示し、外観変色が小さいことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明の帯電防止性感圧接着剤の用途としては、粘着テープ、シートおよびフィルム、ステッカー(ラベル)、ボード、その他積層体等が挙げられる。また、本発明の粘着テープ、シートおよび粘着フィルムは、電気・電子部品加工用(ダイシングテープ、キャリアテープ等)、表面保護用(画像表示装置、ステンレス鋼板、プラスチック板および塗装面の保護等)、包装用(プラスチックケースの梱包、包装など)、マスキング用(ガラスシーリング、建築養生等)、医療用(絆創膏等)および事務用等の各種用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 3/16 1 0 4 G

C 0 9 K 3/16 1 0 7 D

Fターム(参考) 4J040 DA01 DA13 DB04 DB08 DD05 DF01 DF03 DF04 DF05 DF08
DF09 DG01 EC02 EC09 EC12 EF28 EF29 EF30 EF31 GA05
GA07 GA14 GA15 GA16 GA19 GA22 HB22 HC01 HC15 HC21
HD13 HD23 HD41 JA09 JB09 KA26 KA29 KA31 KA42 LA09
MA02 MA10 NA02 NA06 NA12 NA19 NA20