

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4776272号
(P4776272)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int. Cl.		F I	
C09J 133/00	(2006.01)	C09J 133/00	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z
C09J 11/02	(2006.01)	C09J 11/02	
C09J 133/14	(2006.01)	C09J 133/14	

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-135658 (P2005-135658)	(73) 特許権者	000105877
(22) 出願日	平成17年5月9日(2005.5.9)		サイデン化学株式会社
(65) 公開番号	特開2006-2140 (P2006-2140A)		東京都中央区日本橋本町3丁目4番7号
(43) 公開日	平成18年1月5日(2006.1.5)	(74) 代理人	100098707
審査請求日	平成20年4月2日(2008.4.2)		弁理士 近藤 利英子
(31) 優先権主張番号	特願2004-150947 (P2004-150947)	(72) 発明者	小川 博史
(32) 優先日	平成16年5月20日(2004.5.20)		埼玉県さいたま市南区辻7丁目14番2号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		サイデン化学株式会社内
		審査官	松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤用重合体組成物、表面保護フィルム用粘着剤組成物および表面保護フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩の両方と、粘着剤成分とを含有し、
上記過塩素酸塩が、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム及び過塩素酸リチウムの群から選択される少なくともいずれかであり、

上記粘着剤成分が、アクリル系共重合体(A)と、脂肪族系および/または脂環族系の多官能イソシアネート系化合物および/または多官能イソシアヌレート系化合物(B)と、ケト-エノール互変異性を生じる化合物(C)とを含むことを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項2】

さらに、過塩素酸リチウム以外のリチウム塩を含有してなる請求項1に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項3】

前記カチオン系界面活性剤の含有量が、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩と前記アクリル系共重合体(A)の合計量の0.2~7質量%を占める量であり、前記過塩素酸塩の含有量が、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩と前記アクリル系共重合体(A)の合計量の0.1~5質量%を占める量である請求項1又は2に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項4】

前記過塩素酸リチウム以外のリチウム塩の含有量が、カチオン系界面活性剤と過塩素酸

塩と前記アクリル系共重合体(A)の合計量の0.1~2質量%を占める量である請求項2又は3に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項5】

前記アクリル系共重合体(A)が、水酸基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.1~8質量%を占める量、およびエーテル基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.5~10質量%を占める量で含む(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分とする単量体組成物からなるアクリル系共重合体である請求項1~4の何れか1項に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項6】

プラスチックフィルム基材の表面に請求項1~5の何れか1項に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物からなる粘着剤層を有することを特徴とする表面保護フィルム。

10

【請求項7】

請求項1~5の何れか1項に記載の表面保護フィルム用粘着剤組成物の製造に用いられる粘着剤用重合体組成物であって、

カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩の両方と、粘着剤用重合体とを含有してなり、
上記過塩素酸塩が、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム及び過塩素酸リチウムの群から選択される少なくともいずれかであり、

上記粘着剤用重合体が、水酸基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.1~8質量%を占める量、およびエーテル基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.5~10質量%を占める量で含む(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分とする単量体組成物からなるアクリル系共重合体であることを特徴とする粘着剤用重合体組成物。

20

【請求項8】

さらに、過塩素酸リチウム以外のリチウム塩を含有してなる請求項7に記載の粘着剤用重合体組成物。

【請求項9】

カチオン系界面活性剤の含有量が、組成物の固形分の0.2~7質量%を占める量であり、過塩素酸塩の含有量が、組成物の固形分の0.1~5質量%を占める量である請求項7又は8に記載の粘着剤用重合体組成物。

【請求項10】

30

過塩素酸リチウム以外のリチウム塩の含有量が、組成物の固形分の0.1~2質量%を占める量である請求項8又は9に記載の粘着剤用重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着剤用重合体組成物、表面保護フィルム用粘着剤組成物および表面保護フィルムに関し、さらに詳しくは、プラスチック製品や金属製品の保護に適した適度な粘着力と剥離性に優れ、かつ帯電防止性を有する表面保護フィルム用粘着剤組成物の製造に有用な粘着剤用重合体組成物、表面保護フィルム用粘着剤組成物、および該組成物からなる粘着剤層を有する表面保護フィルムに関する。

40

【背景技術】

【0002】

一般に、プラスチック板や金属製品などの表面を保護するために表面保護フィルムが広く使用されている。該表面保護フィルム用粘着剤としては、耐候性や透明性の点からアクリル系粘着剤が多く使用されている。アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とカルボキシル基、水酸基またはエポキシ基などの官能基を含有する単量体とを共重合させた重合体を、ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂あるいは金属キレート化合物などで架橋させたものが使用されている。これらの表面保護フィルムの被着体である偏光フィルム、プラスチック板、家電製品、自動車、さらに電子機器などは、静電気対策、埃などの汚れの付着防止という観点から帯電防止性が必

50

要とされていることから、表面保護フィルムにも同様に帯電防止性が要求されている。

【0003】

しかしながら、従来のゴム系粘着剤やアクリル系粘着剤は帯電防止性を有していないため、これらの粘着剤からなる粘着剤層を有する表面保護フィルムは、被着体からの剥離時において、静電気による電子機器などへの影響や、埃などの汚れが付着しやすいなどの問題がある。

【0004】

上記の問題を解決するために多くの手段が検討されてきた。例えば、特許文献1では第4級アンモニウム塩と層状珪酸塩を含有する熱可塑性樹脂もしくはゴムからなる粘着剤組成物が開示されている。しかし、このような粘着剤組成物では、様々なプラスチックフィルム基材に塗布して表面保護フィルムを得ることはできない。また、特許文献2ではプラスチックフィルム基材に第4級アンモニウム塩を含む帯電防止剤層を形成し、その上に粘着剤層を形成した帯電防止性粘着シートが開示されている。しかし、この帯電防止性粘着シートの場合には、上記の2層を個々に形成させなくてはならず実用的ではない。

【0005】

さらに、特許文献3ではエーテル結合および/またはエステル結合を含む化合物、およびエーテル結合および/またはエステル結合を含む(共)重合体の群から選ばれた少なくとも1種、ならびにアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩類を、アニオン吸着能を有する化合物でアニオンを吸着して得られる成分を含有することを特徴とする制電性組成物が開示されている。しかし、この特許文献3には、粘着剤用重合体組成物、表面保護フィルム用粘着剤組成物としての言及がなされていない。

【特許文献1】特開2003-192922公報

【特許文献2】特開2000-273417公報

【特許文献3】特開2003-277622公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、優れた帯電防止性を有し、ポットライフが長く作業性が良好で、適度な粘着力を有し、経時的粘着力変化が少なく、被着体から剥離後に被着体表面が汚染されない表面保護フィルムであって、さらに加熱処理時のフクレやトンネリングの現象のない表面保護フィルム用粘着剤組成物に適した粘着剤用重合体組成物、表面保護フィルム用粘着剤組成物および該組成物からなる粘着剤層を有する表面保護フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

以上の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩との両方を含有させた粘着剤組成物、またさらにリチウム塩を含有させた粘着剤組成物を用いることにより、今までに得られなかった良好な帯電防止性を有する表面保護フィルムが得られることを見出し、さらに、特定の架橋剤とケト-エノール互変異性を生じる化合物を添加することにより、ポットライフが長いにもかかわらず架橋速度が速く、養生期間を短縮でき、また、貼付初期と経時の粘着力の差が少なく、さらに、透明性が良好で剥離後の被着体表面への汚染がない表面保護フィルムを与える粘着剤組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0008】

すなわち、本発明は、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩とを粘着剤用重合体中に含有してなることを特徴とする粘着剤用重合体組成物を提供する。該組成物においては、さらにリチウム塩を含有してなること；カチオン系界面活性剤の含有量が、組成物の固形分の0.2~7質量%を占める量であり、過塩素酸塩の含有量が、組成物の固形分の0.1~5質量%を占める量であること；リチウム塩の含有量が、組成物の固形分の0.1~2質量%を占める量であることが好ましい。

【0009】

また、本発明の粘着剤用重合体組成物においては、前記粘着剤用重合体が、水酸基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.1～8質量%を占める量、およびエーテル基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.5～10質量%を占める量で含む(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分とする単量体組成物からなるアクリル系共重合体であることが好ましい。

【0010】

また、本発明は、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩とを粘着剤成分中に含有してなることを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤組成物を提供する。該組成物においては、さらにリチウム塩を含有してなること；粘着剤成分が、アクリル系共重合体(A)と、脂肪族系および/または脂環族系の多官能イソシアネート系化合物および/または多官能イソシアヌレート系化合物(B)と、ケト-エノール互変異性を生じる化合物(C)とからなり、カチオン系界面活性剤の含有量が、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩と上記重合体(A)の合計量の0.2～7質量%を占める量であり、過塩素酸塩の含有量が、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩と上記重合体(A)の合計量の0.1～5質量%を占める量であること；およびリチウム塩の含有量が、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩と上記重合体(A)の合計量の0.1～2質量%を占める量であることが好ましい。

10

【0011】

また、上記本発明の表面保護フィルム用粘着剤組成物においては、アクリル系共重合体(A)が、水酸基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.1～8質量%を占める量、およびエーテル基を含有する共重合可能な単量体を全単量体中において0.5～10質量%を占める量で含む(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分とする単量体組成物からなるアクリル系共重合体であることが好ましい。

20

【0012】

また、本発明は、プラスチックフィルム基材の表面に前記本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層を有することを特徴とする表面保護フィルムを提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の粘着剤組成物は、適度な粘着力を有し、基材に対する密着性が良く、優れた帯電防止性を有し、再剥離性やポットライフも良好であることから、偏光フィルム、プラスチック板、家電製品、自動車および電子機器などの物品の表面保護フィルム用として有利に使用することができる。また、本発明の粘着剤組成物は、架橋速度が早いことから、表面保護フィルムの製造に際し加熱熟成したり、室温で長期間養生する必要がなく、表面保護フィルムの生産性を向上させることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

次に発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明の粘着剤用重合体組成物は、カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩とを粘着剤用重合体中に含有してなることを特徴としている。該粘着剤用重合体組成物は、これに架橋剤などの必要な添加剤を添加して、後述する本発明の粘着剤組成物を製造する原料もしくは中間体として有用である。

40

【0015】

本発明に使用するカチオン系界面活性剤は、表面保護フィルムに用いられる粘着剤組成物に帯電防止性を持たせるために必要である。該カチオン系界面活性剤は溶剤可溶なものが使用でき、例えば、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩および構造式は不明であるがニューエレガンA(商品名、日本油脂(株)製)などが挙げられ、具体的にはステアリン酸アミンアセテート、塩化アルキルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0016】

カチオン系界面活性剤の使用量は、組成物の固形分の0.2～7質量%を占める量であ

50

り、好ましくは1～5質量%を占める量である。使用量が0.2～7質量%の範囲内であれば、最終的に得られる粘着剤組成物の粘着物性を損なうことなく、また、粘着剤層の透明性を維持したまま良好な帯電防止性を有し、カチオン系界面活性剤が、得られる粘着剤組成物表面にブリードアウトすることはない。

【0017】

本発明に使用する過塩素酸塩は、上記のカチオン系界面活性剤を単独で使用した場合、十分な帯電防止性を得られないが、過塩素酸塩を使用することにより帯電防止効果を向上させることができる。これに対して上記カチオン系界面活性剤を必要以上に多く使用しても帯電防止性の向上効果はなく、むしろ粘着剤組成物の粘着物性に悪影響をもたらすが、過塩素酸塩を併用することによりこのような悪影響は解消される。該過塩素酸塩としては、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウムなどが挙げられる。その使用量は組成物の固形分の0.1～5質量%を占める量である。添加量が0.1～5質量%の範囲内であれば、粘着剤組成物の粘着物性を損なうことなく、また、表面保護フィルムにおける粘着剤層の透明性を維持することができる。

10

【0018】

上記本発明の粘着剤用重合体組成物は、さらに過塩素酸リチウム以外のリチウム塩を含有することが好ましい。ここで使用するリチウム塩は、上記のカチオン系界面活性剤と過塩素酸塩とを併用した場合より、最終的に得られる表面保護フィルムにさらなる優れた帯電防止効果を与えることができる。このようなリチウム塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムやリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドなどが挙げられる。その使用量は、組成物の固形分の0.1～2質量%を占める量である。使用量が0.1～2質量%の範囲内であれば、粘着剤組成物の粘着物性を損なうことなく、また、表面保護フィルムにおける粘着剤層の透明性を維持することができ、経済的にも良好な範囲である。

20

【0019】

従来、帯電防止剤を含有しないアクリル粘着剤からなる粘着剤層の表面抵抗は $10^{15} \sim 10^{16}$ であり、帯電防止剤と言われる各種界面活性剤をアクリル粘着剤に添加した場合、両者が混合しなかったり、粘着剤の粘着物性に悪影響を与えたり、与えないまでもその表面抵抗は $10^{13} \sim 10^{14}$ と帯電防止効果が少なかった。カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩と、あるいはさらにリチウム塩を用いる本発明により、粘着剤層の表面抵抗は $10^7 \sim 10^{11}$ となり、粘着剤層が優れた帯電防止性を有するようになる。

30

【0020】

以上のカチオン系界面活性剤、過塩素酸塩およびリチウム塩は、粘着剤用重合体の製造時の単量体中に存在させてもよいし、重合反応媒体中に存在させてもよいし、得られる重合体中に添加してもよく、何れにしても帯電防止効果には全く差異はなく、上記添加時期は適宜に選択することができる。

【0021】

上記カチオン系界面活性剤および過塩素酸塩、あるいはさらにリチウム塩が添加される粘着剤用重合体は、ゴム系、アクリル系およびウレタン系粘着剤などが挙げられるが、好ましくはアクリル系共重合体である。好ましいアクリル系共重合体(A)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を主成分とし、水酸基を含有する共重合可能な単量体組成物およびエーテル基を含有する共重合可能な単量体組成物を共重合してなる共重合体であり、必要に応じてカルボキシル基を含有する共重合可能な単量体組成物を共重合することができる。なお、本発明の特許請求の範囲および明細書における「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」および「メタクリル」の双方を意味する。

40

【0022】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、アルキル基の炭素数が4以上のものが好ましく、より好ましくは4～14のものであり、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基を有する炭素数4～14のアルキルアルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化合物からな

50

る単量体であり、これらより選ばれる少なくとも1種を使用することができる。なお、アルキル基は直鎖でも分岐鎖でも使用することができる。該(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の使用量は、全単量体中において67.7~99.0質量%を占める量である。使用量が67.7質量%より少ない場合は、最終的に得られる粘着剤組成物の粘着力が低くなり、表面保護フィルムとした場合に被着体からの浮きや剥れを生じやすい。

【0023】

本発明に使用する水酸基を含有する共重合可能な単量体としては、具体的には、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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートおよびポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらの群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。水酸基を含有する共重合可能な単量体の使用量は、全単量体中において0.1~8質量%を占める量であることが必要である。好ましくは0.5~6質量%、より好ましくは1~5質量%を占める量である。その使用量が0.1質量%より少ない場合、後述する架橋剤(B)を添加した場合に架橋点が少なく十分な凝集力が得られず、表面保護フィルムを作成した場合には、該表面保護フィルムを物品表面に貼着しその剥離後に粘着剤層の凝集破壊により被着体へ粘着剤の転着が起こる。一方、その使用量が8質量%より多い場合は、粘着剤組成物の製造時にゲル化を起こしやすい。また、粘着剤組成物を調製する際に架橋剤(B)を添加したときには、ポットライフが短く作業性に問題があり、また、共重合体(A)の凝集力が高くなり過ぎて粘着力が低下して、粘着剤層の基材に対する密着性が悪くなる。

【0024】

本発明に使用するエーテル基を含有する共重合可能な単量体としては、具体的には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、フェノキシエチル(メタ)アクリレートおよびアクリロイルモルフォリンなどが挙げられ、これらの群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。エーテル基を含有する共重合可能な単量体の使用量は、全単量体中において0.5~10質量%を占める量であることが必要である。好ましくは0.8~8質量%、より好ましくは1~5質量%を占める量である。その使用量が0.5質量%より少ない場合、粘着剤層の帯電防止効果が経時で低下する。使用量が0.5~10質量%の範囲内であれば粘着剤層の帯電防止効果は維持され、経済的にも良好な範囲である。

【0025】

本発明において必要に応じて使用するカルボキシル基を含有する共重合可能な単量体としては、具体的には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸；およびマレイン酸、イタコン酸の炭素数1~12の直鎖または分岐鎖を有するアルコールとのハーフエステルなどが挙げられ、これらの群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。カルボキシル基を含有する共重合可能な単量体の使用量は全単量体中において0~0.3質量%を占める量であることが好ましい。その使用量が0.3質量%を超える場合、最終的に得られる粘着剤組成物のポットライフが短くなり、表面保護フィルムの製造時における作業性に問題が生じる。

【0026】

上記の単量体組成物からなる共重合体は、通常塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合などで製造することができるが、好ましくは溶液重合である。溶液重合における溶剤としては、酢酸エチル、トルエン、ヘキサン、アセトンなどの通常の有機溶剤を使用することができる。また、重合に使用する重合開始剤は、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過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなどのアゾビス化合物などの油溶性の開始剤を使用することができる。

【0027】

共重合を溶液重合で行なう場合には、共重合体は有機溶剤の溶液として得られるので、該溶液をそのまま粘着剤組成物の製造に使用できるので有利である。この際の共重合体溶

10

20

30

40

50

液の共重合体濃度は約35～70質量%であることが、引き続き粘着剤組成物の製造に有利である。なお、前記の通り、前記カチオン系界面活性剤、過塩素酸塩およびリチウム塩は、上記共重合体の製造時の単量体中に存在させてもよいし、重合反応媒体中に存在させてもよいし、得られる共重合体溶液中に添加してもよい。また、本発明の粘着剤用重合体組成物は、固体状でも、分散状態でも、溶液状態でもよいが、上記の理由から有機溶剤の溶液状態であることが好ましい。

【0028】

次に本発明の表面保護フィルム用粘着剤組成物について説明する。本発明の表面保護フィルム用粘着剤組成物は、前記カチオン系界面活性剤と前記過塩素酸塩（またはさらにリチウム塩）とを粘着剤成分中に含有してなることを特徴としている。粘着剤成分はゴム系、アクリル系およびウレタン系粘着剤などが挙げられるが、好ましい粘着剤成分は上記した本発明の粘着剤用重合体組成物に使用するアクリル系共重合体（A）からなる。

10

【0029】

本発明の粘着剤組成物は、前記のカチオン系界面活性剤と過塩素酸塩（またはさらにリチウム塩）に加えて、架橋剤（B）を含むことが好ましい。架橋剤（B）としては、脂肪族系および/または脂環族系の多官能イソシアネート系化合物および/または多官能イソシアヌレート系化合物が挙げられ、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、それらのアダクト体などのポリイソシアネート系化合物、水素添加キシ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などが挙げられ、これらの群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート系、イソホロンジイソシアネート系化合物およびこれらから変性されたプレポリマーである。より好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート化合物/イソホロンジイソシアネート系化合物の割合が100/0～50/50の混合物およびこれらから変性されたプレポリマーである。

20

【0030】

架橋剤（B）の添加量は、前記共重合体（A）（共重合体が溶液である場合にはその固形分、以下同様）100質量部に対して0.5～7質量部（架橋剤が溶液である場合にはその固形分、以下同様）である。好ましくは1～5質量部である。添加量が0.5質量部より少ないと、加熱後の表面保護フィルムの粘着剤層の粘着力や高温多湿時の凝集力が低下し、一方、7質量部を超えると粘着剤組成物のポットライフが短く、該組成物の使用時の作業性に問題があり、また、架橋が進みすぎて粘着力が低下して表面保護フィルムにおいてフクレやトンネリング現象が発生する。

30

【0031】

また、本発明の粘着剤組成物は、ケト-エノール互変異性を生じる化合物（C）を含有することが好ましい。該化合物（C）は、前記架橋剤（B）単独で使用された場合、粘着剤組成物のポットライフが短く作業性に問題があったが、化合物（C）を添加することにより、粘着剤組成物の粘度上昇およびゲル化を抑え、粘着剤組成物のポットライフを長くすることができる。

【0032】

化合物（C）としては、具体的にはアセチルアセトン、アセト酢酸エステルおよびマロン酸エステルから選ばれる少なくとも1種を使用することができる。該化合物（C）の添加量は共重合体100質量部あたり固形分で0.1～1.5質量部である。好ましくは0.5～1.0質量部であり、より好ましくは1～7質量部である。添加量が0.1～1.5質量部の範囲内であれば、粘着剤組成物の粘度上昇およびゲル化を抑える効果が得られ、経済的にも良好な範囲である。

40

【0033】

本発明の粘着剤組成物は、その粘着剤成分として、前記の本発明の粘着剤用重合体組成物を使用することが好ましいが、前記帯電防止剤を含まない共重合体（またはその溶液）に、上記架橋剤（B）および化合物（C）を加えると同時に、または架橋剤（B）および化合物（C）に添加の前後に前記カチオン系界面活性剤と過塩素酸塩とを添加してもよい

50

。その添加量は前記と同様である。カチオン系界面活性剤、過塩素酸塩あるいはリチウム塩の添加時期は、本発明の粘着剤組成物の帯電防止効果には全く差異はなく、適宜に選択することができる。

【0034】

また、本発明の粘着剤組成物は、その使用の容易性の点から有機溶剤の溶液形態であることが好ましい。かかる観点からして粘着剤成分としては、前記本発明の共重合体の有機溶剤溶液を使用し、該溶液中に前記架橋剤(B)および化合物(C)を前記の割合で添加し、必要に応じて溶剤で希釈することが好ましい。溶液状態である場合の本発明の粘着剤組成物の濃度は、固形分として30～50質量%であることが、表面保護フィルムの製造工程上好ましい。

10

【0035】

以上の如くして得られる本発明の粘着剤組成物は、該粘着剤組成物の溶液をポリエステルフィルム(25 μ m厚)に乾燥後粘着剤層厚が25 μ mになるように直接塗工して、90で60秒間乾燥させた後、粘着剤層面をシリコン処理されたポリエステルフィルムセパレーター(38 μ m厚)で被覆して、23、50%RH中に3日間養生した後の試料シート(表面保護フィルム)をステンレス板に貼り合わせた時の0.3m/分の剥離速度における粘着力が0.05～0.5N/25mm(JIS Z0237粘着テープ・粘着シート試験方法に準じて測定)を有することが好ましい。粘着剤層の粘着力が0.05N/25mmより低い場合は、表面保護フィルムの被着体からの浮きや剥れを生じやすい。0.5N/25mmを超える場合は、表面保護フィルムを剥がす際に被着体を汚染する

20

【0036】

また、本発明の粘着剤組成物の粘着性を調整する目的で必要に応じ種々のものを本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。配合に使用される具体例としては、テルペン系、テルペン-フェノール系、クマロンインデン系、スチレン系、ロジン系、キシレン系、フェノール系、石油系などの粘着付与剤、メラミン樹脂、アミン-エポキシ樹脂、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、顔料、可塑剤、界面活性剤などが挙げられる。

【0037】

本発明の表面保護フィルムは、プラスチックフィルム基材の表面に前記本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層を有することを特徴としている。上記基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスチレンなどのフィルムあるいはこれらの複合フィルムなどが使用できる。該基材に粘着剤組成物を塗布するに先立ち、粘着剤層の基材に対する密着性を向上させるために基材表面にコロナ処理などを行って使用することができる。また、シリコン剥離剤、ウレタン、シリコンアクリル樹脂などで背面処理されたプラスチックフィルムを基材として使用することができる。さらに、形成された粘着剤層の表面に汎用のシリコン剥離紙、シリコン剥離フィルムなどで貼着して、粘着剤層を保護することもできる。

30

【0038】

本発明の粘着剤組成物の基材に対する塗布は、通常使用されている塗布装置、例えば、ロール塗布装置などで行なうことができる。塗布量は、使用される用途により異なるが乾燥後粘着剤層厚として通常5～300 μ mである。乾燥は通常70～150、30～120秒間で行われる。

40

【実施例】

【0039】

次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。なお、実施例および比較例において「部」および「%」とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。

【0040】

[実施例1(共重合体組成物溶液A-1)]

50

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素導入管を備えた反応装置に、窒素ガスを封入後、酢酸エチル75部、アセトン15部、ブチルアクリレート55部、2-エチルヘキシルアクリレート25部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部、2-メトキシエチルアクリレート10部および重合開始剤（アゾビスイソブチロニトリル）0.2部を仕込む。攪拌しながら溶剤の還流温度で7時間反応する。反応終了後、カチオン系界面活性剤（塩化アルキルビス（2-ヒドロキシエチル）メチルアンモニウム）3部、過塩素酸ナトリウム2部およびトルエン95部を添加して室温まで冷却する。粘度3,500 mPa・s、固形分35%である共重合体組成物溶液A-1を得た。

【0041】

[実施例2~4および比較例1~4（共重合体組成物溶液A-2~A-4およびA-6~A-9）]

10

表1に示すように単量体と添加物の種類および量を変える以外は実施例1と全く同様にして実施例および比較例の共重合体組成物溶液A-2~A-4およびA-6~A-9を得た。

【0042】

[実施例5（共重合体組成物溶液A-5）]

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素導入管を備えた反応装置に、窒素ガスを封入後、酢酸エチル75部、アセトン15部、ブチルアクリレート60部、2-エチルヘキシルアクリレート26部、2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、2-メトキシエチルアクリレート8部、リチウム塩（トリフルオロメタンスルホン酸リチウム）0.3部および重合開始剤（アゾビスイソブチロニトリル）0.2部を仕込む。攪拌しながら溶剤の還流温度で7時間反応する。反応終了後、カチオン系界面活性剤（ニューエレガンA）4部、過塩素酸ナトリウム0.7部、トルエン95部を添加して室温まで冷却する。粘度4,500 mPa・s、固形分35%である共重合体組成物溶液A-5を得た。

20

【0043】

表1

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
共重合体組成物溶液		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
単 量 体 組 成 物	BA	55	84	57	68	60	68	67	60	65
	2EHA	25	—	34.3	27.2	26	27	26	25	27
	2MEA	10	4	—	0.5	8	1	2	3	—
	ACMO	—	—	3	—	—	—	—	—	3
	2HEA	5	3	4	2	1	4	2	2	2
	AAc	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—
カチオン系 界面活性剤	カチオン-1	3	5	—	0.3	—	—	3	10	—
	カチオン-2	—	—	1	—	4	—	—	—	—
過塩素酸ナトリウム		2	4	0.5	1	0.7	—	—	—	3
リチウム塩		—	—	—	1	0.3	—	—	—	—
合計 (部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度 (mPa・s) (30℃)		3,500	4,500	4,000	4,000	4,500	4,000	3,500	3,000	3,000
固形分 (%)		35	35	35	35	35	35	35	35	35

【0044】

表1中、単量体組成物、界面活性剤およびリチウム塩の種類を下記の略号で示した。

BA：ブチルアクリレート

2EHA：2-エチルヘキシルアクリレート

2HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

AAc：アクリル酸

2MEA：2-メトキシエチルアクリレート

ACMO：アクリロイルモルフォリン

カチオン-1：塩化アルキルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウム(ライオン(株)製、商品名エソカードC/12)

カチオン-2：日本油脂(株)製、商品名ニューエレガンA

リチウム塩：トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(三光化学工業(株)製、商品名サンコウノールEAc-30T)

【0045】

[実施例6]

実施例6は、実施例1で得られた共重合体組成物溶液A-1の固形分100部に対して、架橋剤としてB-1であるヘキサメチレンジイソシアネート・イソシアヌレート型架橋剤(旭化成ケミカルズ(株)製、商品名デュラネートTPA-100)2部およびアセチルアセトン2部を添加して十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物のポットライフは良好であった。該粘着剤組成物を粘着剤層厚が25μmになるように、基材である25μm厚のポリエステルフィルムに直接塗工して、90で60秒乾燥させて粘着

剤層を形成した後、粘着剤層面にシリコンコートされた $38\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルムセパレーターを被覆して表面保護フィルムを作製した。この表面保護フィルムは、 $23\sim 50\%$ RH中で3日間養生後の粘着剤層の粘着力(0.3m/分 の剥離速度で、JIS Z0237粘着テープ・粘着シート試験方法に準じて測定)は、 $0.12\text{N}/25\text{mm}$ で適度な強度であった。また、上記粘着剤層の表面抵抗は 10^{10} と有用な帯電防止性を示した。さらに粘着剤層の基材に対する密着性、粘着剤層の透明性、粘着剤層の再剥離性ともに良好であった。結果を表2に示す。

【0046】

[実施例7]

実施例7は、実施例6の架橋剤をB-2であるヘキサメチレンジイソシアネート・ビュレット型架橋剤(旭化成ケミカルズ(株)製、商品名デュラネート21S-75Eに変更する以外は、実施例6と全く同様にして、粘着剤組成物および表面保護フィルムを得、実施例6と同様に試験をした。結果は、粘着剤組成物、表面保護フィルムまたは粘着剤層に関し、ポットライフ、3日間養生後の粘着力、表面抵抗、基材に対する密着性、透明性、再剥離性の全てにおいて良好であった。結果を表2に示す。

10

【0047】

[実施例8]

実施例8は、実施例6の架橋剤をB-3であるヘキサメチレンジイソシアネート・ビュレット型架橋剤(旭化成ケミカルズ(株)製、商品名デュラネートW3330-75E)、およびアセチルアセトン 4 部に変更する以外は、実施例6と全く同様にして粘着剤組成物および表面保護フィルムを得、実施例6と同様に試験をした。結果は、粘着剤組成物、表面保護フィルムまたは粘着剤層に関し、ポットライフ、3日間養生後の粘着力、表面抵抗、基材に対する密着性、粘着剤層の透明性、再剥離性の全てにおいて良好であった。結果を表2に示す。

20

【0048】

[実施例9]

実施例9は、実施例6の架橋剤をB-4であるイソシアヌレート型架橋剤(ヘキサメチレンジイソシアネート/イソホロンジイソシアネート $=70/30$ 、旭化成ケミカルズ(株)製、商品名デュラネートT4330-75B)を 4 部、およびアセチルアセトン 6 部に変更する以外は、実施例6と全く同様にして粘着剤組成物および表面保護フィルムを得、実施例6と同様に試験をした。結果は、粘着剤組成物、表面保護フィルムまたは粘着剤層に関し、ポットライフ、3日間養生後の粘着力、表面抵抗、基材に対する密着性、粘着剤層の透明性、再剥離性の全てにおいて良好であった。結果を表2に示す。

30

【0049】

[実施例10]

実施例10は、実施例2で得られた共重合体組成物溶液A-2を使用して、架橋剤は実施例6で使用したB-1を 3 部、およびアセチルアセトン 4 部使用する以外は、実施例6と全く同様にして粘着剤組成物および表面保護フィルムを得、実施例6と同様に試験をした。結果は、粘着剤組成物、表面保護フィルムまたは粘着剤層に関し、ポットライフ、3日間養生後の粘着力、表面抵抗、基材に対する密着性、粘着剤層の透明性、再剥離性の全てにおいて良好であった。結果を表2に示す。

40

【0050】

[実施例11]

実施例11は、実施例3で得られた共重合体組成物溶液A-3を使用して、架橋剤は実施例6で使用したB-1を 5 部、およびアセチルアセトン 2 部使用する以外は、実施例6と全く同様にして粘着剤組成物および表面保護フィルムを得、実施例6と同様に試験をした。結果は、粘着剤組成物、表面保護フィルムまたは粘着剤層に関し、ポットライフ、3日間養生後の粘着力、表面抵抗、基材に対する密着性、粘着剤層の透明性、再剥離性の全てにおいて良好であった。結果を表2に示す。

【0051】

50

[実施例 1 2]

実施例 1 2 は、実施例 4 で得られた共重合体組成物溶液 A - 4 を使用して、架橋剤は実施例 9 で使用した B - 4 を 2 部、およびアセチルアセトン を 3 部使用する以外は、実施例 6 と全く同様にして粘着剤組成物および表面保護フィルムを得、実施例 6 と同様に試験した。結果は、粘着剤組成物、表面保護フィルムまたは粘着剤層に関し、ポットライフ、3 日間養生後の粘着力、表面抵抗、基材に対する密着性、粘着剤層の透明性、再剥離性の全てにおいて良好だった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 2 】

[実施例 1 3]

実施例 1 3 は、実施例 5 で得られた共重合体組成物溶液 A - 5 を使用して、架橋剤は実施例 9 で使用した B - 4 を 2 部、およびアセチルアセトン を 3 部使用する以外は、実施例 6 と全く同様にして粘着剤組成物および表面保護フィルムを得、実施例 6 と同様に試験した。結果は、粘着剤組成物、表面保護フィルムまたは粘着剤層に関し、ポットライフ、3 日間養生後の粘着力、表面抵抗、基材に対する密着性、粘着剤層の透明性および再剥離性の全てにおいて良好だった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

[比較例 5]

比較例 5 は、比較例 1 で得られたカチオン系界面活性剤と過塩素酸ナトリウムを添加しない共重合体組成物溶液 A - 6 を使用した以外は、実施例 6 と全く同様にして表面保護フィルムを得、実施例 6 と同様に試験をした。結果は、粘着剤層の表面抵抗が 10^{15} であって有用な帯電防止性を示さなかった。結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 4 】

[比較例 6]

比較例 6 は、比較例 2 で得られた過塩素酸ナトリウムを添加しない共重合体組成物溶液 A - 7 を使用した以外は、実施例 6 と全く同様にして表面保護フィルムを得、実施例 6 と同様に試験をした。結果は、粘着剤層の表面抵抗が 10^{13} であって有用な帯電防止性を示さなかった。結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 5 】

[比較例 7]

比較例 7 は、比較例 3 で得られたカチオン系界面活性剤の含有量が、本発明の範囲外であり、かつ過塩素酸ナトリウムを使用しない共重合体組成物溶液 A - 8 を使用した以外は、実施例 6 と全く同様にして表面保護フィルムを得ようとしたが、粘着剤層の透明性が悪く、また、粘着物性が損なわれていた。結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

[比較例 8]

比較例 8 は、比較例 4 で得られたカチオン系界面活性剤を添加しない共重合体組成物溶液 A - 9 を使用した以外は、実施例 6 と全く同様にして表面保護フィルムを得、実施例 6 と同様に試験をした。結果は、粘着剤層の表面抵抗が 10^{13} であって有用な帯電防止性を示さなかった。結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

表2

実施例		6	7	8	9	10	11	12	13
(A) 共重合体 組成物 (部)	A-1	100	100	100	100	—	—	—	—
	A-2	—	—	—	—	100	—	—	—
	A-3	—	—	—	—	—	100	—	—
	A-4	—	—	—	—	—	—	100	—
	A-5	—	—	—	—	—	—	—	100
(B) 架橋剤 (部)	B-1	2	—	—	—	3	5	—	—
	B-2	—	2	—	—	—	—	—	—
	B-3	—	—	2	—	—	—	—	—
	B-4	—	—	—	4	—	—	2	2
(C) アセチルアセトン (部)		2	2	4	6	4	2	3	3
粘度 (mPa・s) (30℃)		2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
固形分 (%)		32	32	32	32	30	31	31	30
ポットライフ		○	○	○	○	○	○	○	○
性能試験	粘着力 (N/25mm)	0.12	0.10	0.11	0.10	0.15	0.16	0.09	0.08
	表面抵抗 (Ω)	1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{10}	1×10^9	1×10^{11}	1×10^7	1×10^8
	基材に対する 密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
	粘着剤層の 透明性	○	○	○	○	○	○	○	○
	再剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○

表3

比較例		5	6	7	8
(A) 共重合体 組成物 (部)	A-6	100	—	—	—
	A-7	—	100	—	—
	A-8	—	—	100	—
	A-9	—	—	—	100
(B) 架橋剤 (部)	B-1	2	2	2	2
(C) アセチルアセトン (部)		2	2	2	2
粘度 (mPa・s) (30℃)		2,000	2,000	2,000	2,000
固形分 (%)		31	32	33	33
ポットライフ		○	○	○	○
性能試験	粘着力 (N/25mm)	0.14	0.12	—	0.12
	表面抵抗 (Ω)	1×10^{15}	1×10^{13}	—	1×10^{13}
	基材に対する密着性	○	○	—	○
	粘着剤層の透明性	○	○	×	○
	再剥離性	○	○	—	○

【0059】

表2および3中、架橋剤の種類を下記の略号で示した。

- ・ B-1：ヘキサメチレンジイソシアネート・イソシアヌレート型架橋剤（旭化成ケミカルズ（株）製、商品名デュラネートTPA-100）
- ・ B-2：ヘキサメチレンジイソシアネート・ピュレット型架橋剤（旭化成ケミカルズ（株）製、商品名デュラネート21S-75E）
- ・ B-3：ヘキサメチレンジイソシアネート・ピュレット型架橋剤（旭化成ケミカルズ（株）製、商品名デュラネートW3330-75E）
- ・ B-4：イソシアヌレート型架橋剤（ヘキサメチレンジイソシアネート/イソホロンジイソシアネート=70/30、旭化成ケミカルズ（株）製、商品名デュラネートT4330-75B）

【0060】

試験方法

1. ポットライフ

共重合体組成物溶液に架橋剤およびアセチルアセトンを配合後の粘度、液状態を測定・観察する。

○：配合8時間後の粘度が、30で5,000mPa・s未満のもの。

×：ゲル化するもの、または配合8時間後の粘度が、30で5,000mPa・s以上のもの。

【0061】

10

20

30

40

50

2. 粘着力

共重合体組成物溶液に架橋剤およびアセチルアセトンを添加して攪拌機にて約10分間混合して粘着剤組成物を得、該粘着剤組成物を粘着剤層厚が25 μ mになるように25 μ m厚のポリエステルフィルムに直接塗工して、90 $^{\circ}$ で60秒乾燥させた後、粘着剤層面にシリコンコートされた38 μ m厚のポリエステルフィルムセパレーターを被覆して表面保護フィルムを作製した。該表面保護フィルムを23 $^{\circ}$ 、50%RH雰囲気中に3日間放置したものを、0.3m/分の剥離速度で、JIS Z0237粘着テープ・粘着シート試験方法に準じて粘着力を測定した。

【0062】

3. 表面抵抗

23 $^{\circ}$ 、50%RH雰囲気中に3日間放置した表面保護フィルムの粘着剤層面の表面抵抗をハイレジスタンスメータで測定した。

【0063】

4. 基材に対する密着性

23 $^{\circ}$ 、50%RH雰囲気中に3日間放置した表面保護フィルムの粘着剤層面を指で擦ったときの基材に対する密着性を評価した。

○：粘着剤が基材より全く剥がれない。

×：粘着剤が基材より剥がれる。

【0064】

5. 粘着剤層の透明性

23 $^{\circ}$ 、50%RH雰囲気中に3日間放置した表面保護フィルムの粘着剤層の透明性を目視で観察した。

○：透明性良好。

×：白濁が見られる。

【0065】

6. 再剥離性

23 $^{\circ}$ 、50%RH雰囲気中に3日間放置した表面保護フィルムを偏光板に貼付した後、90 $^{\circ}$ の恒温槽で24時間放置した後、23 $^{\circ}$ 、50%RH雰囲気中に取り出し、同雰囲気中で剥がしたときの再剥離の状態を目視で観察した。

○：粘着剤層残りや汚染性などなく良好。

×：粘着剤層残りや汚染性が見られる。

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明によれば、適度な粘着力を有し、基材に対する密着性が良く、優れた帯電防止性を有し、再剥離性やポットライフも良好である粘着剤組成物を提供できる。該粘着剤組成物を用いて形成した表面保護フィルムは、特に偏光フィルム、プラスチック板、家電製品、自動車、電子機器などの表面保護フィルムとして有用である。また、本発明の粘着剤組成物は架橋速度が早いことから、表面保護フィルムを製造する際に表面保護フィルムを加熱熟成したり、室温で長期間養生する必要がなく、表面保護フィルムの生産性を向上させることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-129235(JP,A)
特開昭63-299246(JP,A)
特開2001-026772(JP,A)
特開平05-214190(JP,A)
特開2002-285134(JP,A)
特開2003-282489(JP,A)
特開平04-298517(JP,A)
特開平11-209633(JP,A)
特開平08-259922(JP,A)
特開平06-100851(JP,A)
特開2004-107545(JP,A)
特開2001-240830(JP,A)
特開2004-051106(JP,A)
特開平09-039378(JP,A)
特開平09-157610(JP,A)
特開平10-298539(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10