

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4686862号
(P4686862)

(45) 発行日 平成23年5月25日(2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

(51) Int.Cl. F I
 C O 9 J 135/00 (2006.01) C O 9 J 135/00
 C O 9 J 7/02 (2006.01) C O 9 J 7/02 Z
 C O 9 J 133/06 (2006.01) C O 9 J 133/06

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-585343 (P2000-585343)	(73) 特許権者	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(86) (22) 出願日	平成11年11月29日(1999.11.29)	(74) 代理人	100091502 弁理士 井出 正威
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/006650	(72) 発明者	岡崎 栄一 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社名 古屋総合研究所内
(87) 国際公開番号	W02000/032710	(72) 発明者	実松 徹司 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社名 古屋総合研究所内
(87) 国際公開日	平成12年6月8日(2000.6.8)	審査官	安藤 達也
審査請求日	平成18年11月28日(2006.11.28)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-355340		
(32) 優先日	平成10年11月30日(1998.11.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

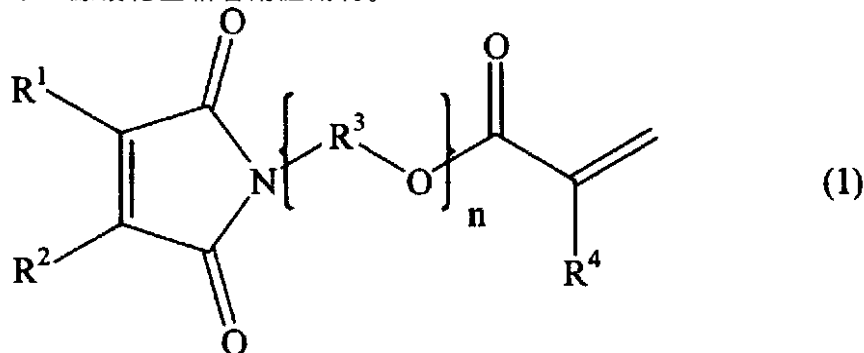
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型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】

下記一般式(1)で表されるイミド(メタ)アクリレート0.1~30重量%及びエチレン性不飽和基含有単量体70~99.9重量%を構成単量体単位とする共重合体からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。



但し、式(1)において、R¹及びR²は、それぞれ独立した水素原子若しくは炭素数4以下のアルキル基、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。又、R³は炭素数1~6のアルキレン基で、R⁴は水素原子又はメチル基であり、nは1~6の整数である。

【請求項2】

上記共重合体が、イミド(メタ)アクリレート0.1~30重量%、炭素数4~12のア

ルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート70~99.9重量%及び必要に応じてこれら単量体と共重合可能な単量体の0~50重量%を構成単量体単位とする共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項3】

上記共重合体が、イミド(メタ)アクリレート0.1~3重量%及びエチレン性不飽和基含有単量体97~99.9重量%を構成単量体単位とする共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項4】

上記共重合体が、イミド(メタ)アクリレート0.1~3重量%、炭素数4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート97~99.9重量%及び必要に応じてこれら単量体と共重合可能な単量体の0~50重量%を構成単量体単位とする共重合体であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の活性エネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物。

10

【請求項5】

上記共重合体の分子量が、重量平均分子量で1万~100万である請求項1~4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項6】

上記共重合体のガラス転移温度が、-20以下である請求項1~5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項7】

基材と、請求の範囲第1~6項のいずれか1項に記載の組成物から形成された塗布層に活性エネルギー線を照射して架橋硬化させた粘着剤層とを有してなる粘着シート。

20

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、溶剤型又はエマルション型の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物及び当該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に関するものであり、これらを使用する技術分野で賞用され得るものである。

背景技術

従来、粘着剤組成物、特にアクリル系溶剤型粘着剤組成物は、保持力を向上させるために、主成分であるアクリル系重合体を架橋したものをを用いることが多い。当該架橋のために用いられる架橋剤としては、常温で速やかに反応するポリイソシアネート化合物等が通常用いられている。又、当該粘着剤組成物は、通常基材に塗布した後乾燥して粘着層を形成し、粘着シートとして使用されることが多い。

30

しかしながら、従来の粘着剤組成物は、架橋剤を配合した1液型の組成物では、架橋剤のポリイソシアネート化合物が常温で反応してしまい、保存安定性が低下するため、アクリル系重合体と架橋剤とを別々に使用する二液型の組成物として使用することが多い。しかしながら、二液型の組成物でも、可使用時間に制限があったり、場合によっては使用前に一部架橋が進行してしまうため、塗工性を損なうという問題を有するものであった。

一方、アクリルエマルション型粘着剤組成物においても、用途によっては粘着剤の凝集力を向上させる目的で、水溶性のエポキシ樹脂等の架橋剤を併用して、二液型組成物とする場合があるが、この場合は、基材に塗布した後に、加熱又は長時間に渡る熟成工程を必要とするため、製造し難いものであった。

40

従来の粘着剤組成物の問題を解決する組成物として、(メタ)アクリレートからなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物が知られている。当該粘着剤組成物は、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線の照射により架橋硬化するものであるため、1液型の組成物として使用可能なものである。

しかしながら、当該組成物は、その硬化物の臭気の問題を有するものであった。即ち、従来の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は硬化性が不十分なものが多く、硬化物中に残存する未反応モノマーのため臭気が発生することがあった。又、組成物を紫外線により硬化させる場合には、組成物に光重合開始剤を配合する必要があるが、当該紫外線硬化型の組成物は、硬化性に優れる組成物であっても、光重合開始剤の分解物が硬化物中に残存す

50

るため、その硬化物が臭気を有するものであった。

本発明者らは、1液型での使用が可能で且つ保存安定性に優れ、その使用に際して加熱・熟成等の工程を必要とせず、さらには、その硬化物が、優れた接着性を有し、しかも臭気の無い粘着剤組成物及び粘着シートを見出すため鋭意検討を行ったのである。

発明の開示

本発明者らは、種々の検討の結果、特定構造のイミド(メタ)アクリレートを構成単量体単位とする共重合体を含む組成物が、光重合開始剤を配合しなくとも、又は光重合開始剤の配合割合が少なくとも、紫外線の照射により優れた硬化性を有し、その硬化物がほとんど臭気がない上、加熱・熟成等の工程も不要で、且つ、粘着剤としての性能にも優れていることを見出し、本発明を完成した。

10

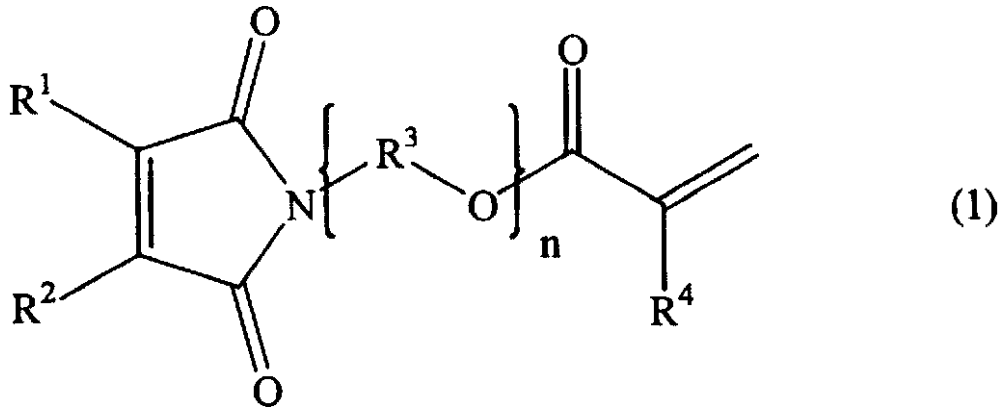
以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書では、アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートといい、アクリル酸又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸という。

発明を実施するための最良の形態

イミド(メタ)アクリレート

本発明の組成物で使用する共重合体は、下記一般式(1)で表されるイミド(メタ)アクリレート〔以下単にイミド(メタ)アクリレートという〕を構成単量体単位とする共重合体である。



20

但し、式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立した水素原子若しくは炭素数4以下のアルキル基、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。又、 R^3 は炭素数1~6のアルキレン基で、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 n は1~6の整数である。

30

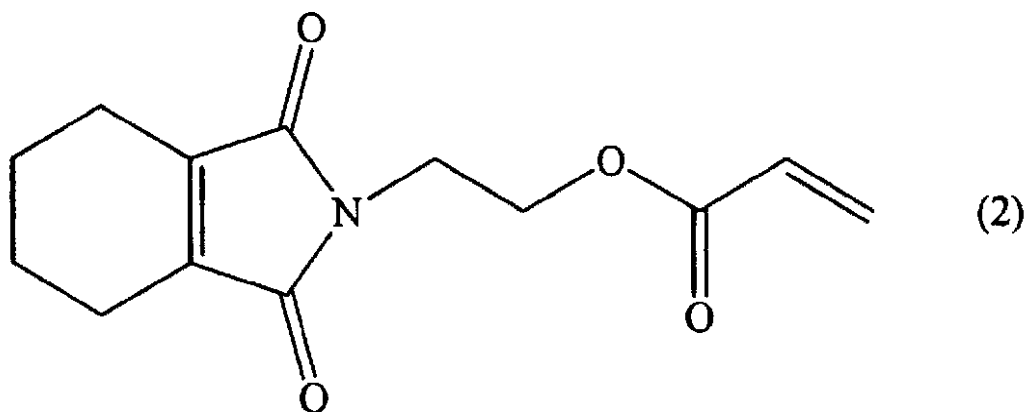
上記式(1)において、得られる共重合体が硬化性に優れることから、 n としては、1~2が好ましく、より好ましくは1である。

R^1 及び R^2 としては、エチレン性不飽和基含有単量体との共重合性に優れている点で、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基が好ましい。さらにイミド(メタ)アクリレートの製造が容易で、収率に優れ、又得られる共重合体が耐水性に優れたものとなる点で、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基が好ましく、より好ましくは基- $CH_2CH_2CH_2$ -又は基- $CH_2CH_2CH_2CH_2$ -が好ましく、特に好ましくは基- $CH_2CH_2CH_2CH_2$ -である。

40

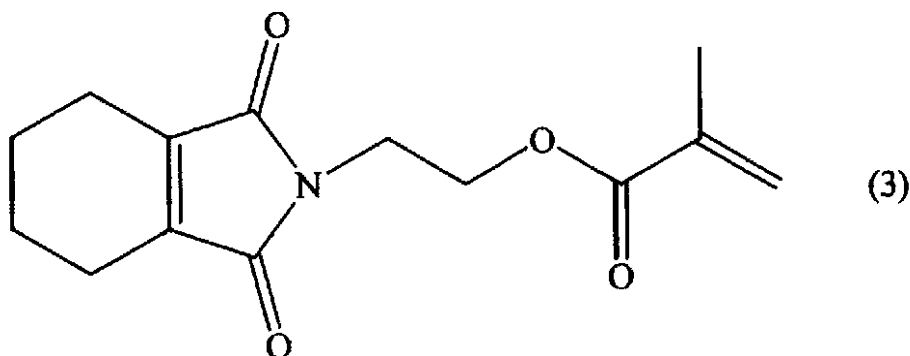
R^3 は炭素数1~6のアルキレン基であり、好ましいものとしては、エチレン基及びプロピレン基等が挙げられる。

イミド(メタ)アクリレートの好ましい例としては、下記式(2)及び式(3)で表される化合物等を挙げることができる。



10

式(2)の化合物は、式(1)において、 R^1 及び R^2 が一つとなって炭素環を構成する基 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、 R^3 がエチレン基で R^4 が水素原子であり、 n が1の化合物である。



20

式(3)の化合物は、式(1)において、 R^1 及び R^2 が一つとなって炭素環を構成する基 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、 R^3 がエチレン基で R^4 がメチル基であり、 n が1の化合物である。

イミド(メタ)アクリレートは、以下の文献及び特許に記載のある方法により、酸無水物、アミノアルコール及び(メタ)アクリル酸より製造することができる。

- ・加藤清ら、有機合成化学協会誌30(10), 897, (1972)
- ・Javier de Abajoら、Polymer, vol 33(5), (1992)
- ・特開昭56-53119号公報、特開平1-242569号公報

30

製造原料として使用される酸無水物としては、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、ジアルキルマレイン酸無水物及びその誘導体が挙げられる。収率に優れる点から、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体が好ましい。

製造原料として使用されるアミノアルコールとしては、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン等のアルカノールアミン類及び2,2'-アミノエトキシエタノール等が挙げられる。

共重合体

40

本発明で使用する共重合体は、イミド(メタ)アクリレート0.1~30重量%及びエチレン性不飽和基含有単量体(以下不飽和単量体という)70~99.9重量%を構成単量体単位とするものであり、好ましくはイミド(メタ)アクリレート0.1~3重量%及び不飽和単量体97~99.9重量%を構成単量体単位とするものである。本発明で使用する共重合体は、上記式(1)で示したマレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないうち又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有し、その架橋硬化物は粘着剤として優れた物性を有するものである。又、イミド(メタ)アクリレートの共重合割合が10~30重量%と比較的多い場合には、弱粘着用途に使用することができる。

イミド(メタ)アクリレートの共重合割合が0.1重量%未満であると、組成物の硬化物

50

の架橋密度が少ないため凝集力が低下し、他方30重量%を超えると、組成物の硬化物の架橋密度が高くなりすぎ、硬化物が硬くなりすぎるため接着力が低下してしまう。

不飽和単量体としては、イミド(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレート；不飽和カルボン酸；ビニルエステル；共役ジエン系単量体；(メタ)アクリロニトリル及び
-クロロアクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル単量体；塩化ビニル及び塩化ビニリデン等のハロゲン化エチレン性不飽和基含有化合物；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル及びマレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；アリルアルコール；並びにスチレン及び
-メチルスチレン等のエチレン性不飽和基含有芳香族化合物等が挙げられる。

イミド(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、i-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、i-ノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート及びn-ラウリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体のモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート；並びに(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド及びN-メトキシブチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ケイヒ酸及び無水マレイン酸等を挙げることができる。これらの中でも、安価であり、得られる粘着剤の性能が優れたものとなることから、(メタ)アクリル酸が好ましい。

ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びパーサチック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。

共役ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン及びイソブチレン等が挙げられる。

これら不飽和単量体は、2種以上を併用することもできる。

共重合体における、イミド(メタ)アクリレートと不飽和単量体の好ましい組み合わせとしては、イミド(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとからなる共重合体、イミド(メタ)アクリレート、エチレン及びビニルエステルとからなる共重合体、並びにイミド(メタ)アクリレートと共役ジエン系単量体とからなる共重合体等を挙げることができ、これらの中でもイミド(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとからなる共重合体が、接着性に優れるため好ましい。

本発明の組成物において、保持力及び粘着力に優れたものとなるため、共重合体としては、イミド(メタ)アクリレートと炭素数4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート及び必要に応じてこれら単量体と共重合体可能な単量体(以下その他単量体という)を構成単量体単位とする共重合体が好ましく、さらに当該共重合体において、アルキル(メタ)アクリレートが炭素数4~9のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートであるものが、イミド(メタ)アクリレートとの共重合性に優れ、得られる粘着剤組成物の粘着力に特に優れるためより好ましい。

その他単量体の例としては、不飽和カルボン酸、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シアノ基含有ビニル単量体、水酸基含有(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

ト、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル、アリルアルコール、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、グリシジル(メタ)アクリレート、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等が挙げられる。

これらの中でも、不飽和カルボン酸が、得られる粘着剤組成物が、保持力に特に優れたものになる点で好ましい。

当該共重合体の共重合割合としては、イミド(メタ)アクリレート0.1~30重量%、炭素数4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート70~99.9重量%及びその他単量体0~50重量%が好ましい。イミド(メタ)アクリレートの共重合割合が0.1重量%未満であるか、又はアルキル(メタ)アクリレートが99.9重量%を超えると、得られる粘着剤の凝集力が低下して、保持力が低下する場合がある。イミド(メタ)アクリレートの共重合割合が30重量%を超えるか、又はアルキル(メタ)アクリレートが70重量%に満たないと、得られる粘着剤の粘着力、保持力及びタックのバランスをとることが困難となる場合がある。又、その他単量体の共重合割合が50重量%を超えると、粘着力が低下する場合がある。

不飽和カルボン酸を共重合する場合の共重合割合としては、0.1~10重量%が好ましい。

不飽和カルボン酸の共重合体割合が0.1重量%未満であると、得られる粘着剤の保持力、接着力が不足する場合があり、10重量%を超えるとタック、接着力が低下する場合がある。

溶剤型粘着剤組成物の場合、共重合体の分子量としては、重量平均分子量で1万~100万が好ましく、10万~100万がより好ましい。共重合体の重量平均分子量が1万に満たないと、接着力が低下する場合があり、他方100万を超えると、組成物の粘度が高くなり過ぎ、塗工性が低下することがある。

尚、本発明において、重量平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(以下GPCと略す)により測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

又、本発明の組成物においては、上記共重合体のガラス転移温度は-20以下であることが好ましく、-30以下であることがより好ましい。共重合体のガラス転移温度が-20を超えると、粘着剤としてのタックが不足しやすくなる。

共重合体の製造方法

本発明で使用する共重合体は、種々の方法で製造可能であり、従来の製造方法で上記単量体を重合したものであれば良く、具体的には、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等が挙げられる。

溶液重合法を採用する場合の具体的な方法としては、使用する原料単量体を有機溶剤に溶解させ、熱ラジカル重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法等が挙げられる。

乳化重合法を採用する場合の具体的な方法としては、使用する原料単量体を水性媒体中に乳化剤を使用して分散させ、熱ラジカル重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法、及び使用する原料単量体を水性媒体中に乳化剤を使用して分散して水性乳濁液とし、当該水性乳濁液を水性媒体中に添加しつつ、熱ラジカル重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法等が挙げられる。

いずれの場合も、必要に応じて、重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することができる。さらに、必要であれば、増粘剤、架橋剤、防腐剤、防錆剤、顔料、可塑性、濡れ剤、充填剤、凍結防止剤、高沸点溶剤及び消泡剤等を適宜添加してもよい。

有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、メタノール及びジメチルホルムアミド等が挙げられる。

熱ラジカル重合開始剤の例としては、熱によりラジカル種を発生する、過酸化物、過硫酸塩化合物、アゾ化合物及びレドックス開始剤等が挙げられる。過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド及びジクミルペルオキシド等が挙げられる。過硫酸塩化合物の例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等が挙げられる。アゾ化合物の例

10

20

30

40

50

としては、アゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。レドックス開始剤の例としては、過酸化水素 - 鉄 (I I) 塩、ペルオキソ二硫酸塩 - 亜硫酸水素ナトリウム及びクメンヒドロペルオキシド - 鉄 (I I) 塩等が挙げられる。

連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、キサントゲン酸ジスルフィド、ジアゾチオエーテル及び 2 - プロパノール等が挙げられる。

活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物

本発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、前記共重合体を含有してなるものであり、有機溶剤の溶液の形態でも、エマルジョンの形態でも使用できる。

粘着剤組成物における共重合体の割合としては、組成物中の共重合体が 30 ~ 80 重量%が好ましく、45 ~ 80 重量%がより好ましい。

溶剤型粘着剤組成物においては、共重合体の割合として、組成物の粘度が、25、12rpmの条件で、B型粘度計により測定された粘度が50 ~ 20000cpsとなる様な割合が、塗工性に優れるため好ましい。

本発明の組成物には、硬化物の接着性能を高めるため、又は組成物の感度を調整するため、反応性不飽和基を有する化合物を配合しても良い。

反応性不飽和基を有する化合物の例としては、アクリル系モノマー、オリゴマー等が挙げられる。

アクリル系モノマーとしては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート及び 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート ; フェノキシエチル (メタ) アクリレート等のフェノールのアルキレンオキシド付加物のアクリレート類及びそのハロゲン核置換体 ; エチレングリコールのモノ又はジ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコールのモノ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールのモノ又はジ (メタ) アクリレート及びトリプロピレングリコールのモノ又はジ (メタ) アクリレート等のグリコールのモノ又はジ (メタ) アクリレート ; 並びにトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオール及びそのアルキレンオキサイド付加物の (メタ) アクリレート等が挙げられる。

アクリル系オリゴマーとしては、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、ポリエステル (メタ) アクリレートオリゴマー及びエポキシ (メタ) アクリレートオリゴマー等が挙げられる。

ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーとしては、ポリオールと有機ポリイソシアネート反応物に対して、さらにヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレートを反応させた反応物等が挙げられる。ここで、ポリオールとしては、低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール及びポリエステルポリオール等があり、低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール及び 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール等が挙げられ、ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等が挙げられ、ポリエステルポリオールとしては、これら低分子量ポリオール又は / 及びポリエーテルポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分との反応物が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4 , 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4 , 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。ヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレートとしては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート及び 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

ポリエステル (メタ) アクリレートオリゴマーとしては、ポリエステルポリオールと (メタ) アクリル酸との脱水縮合物が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、3 - メチル - 1

10

20

30

40

50

、5-ペンタンジオール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパン等の低分子量ポリオール、並びにこれらのアルキレンオキシド付加物等のポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分とからの反応物等が挙げられる。

エポキシアクリレートは、エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸を付加反応させたもので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ(メタ)アクリレート、フェノールあるいはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ(メタ)アクリレート、ポリエーテルのジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加反応体等が挙げられる。

10

反応性不飽和基を有する化合物の配合割合としては、共重合体100重量部に対して50重量部以下が好ましく、より好ましくは20重量部以下である。

本発明の組成物は、活性エネルギー線の照射により架橋硬化させるものであり、前記した通り使用する共重合体がマレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。

光重合開始剤を配合する場合において、光重合開始剤としては、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類及びキサントン類等が挙げられる。光増感剤としては、安息香酸系及びアミン系光増感剤等が挙げられる。これらは、2種以上を組み合わせることもできる。これらの配合割合としては、共重合体100重量部に対して、又反応性不飽和基を有する化合物を配合する場合は、共重合体と反応性不飽和基を有する化合物の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましい。

20

又、組成物には、用途に応じて消泡剤、増粘剤、潤滑剤、成膜助剤、繊維助剤、洗浄剤、帯電防止剤、均染剤、湿潤剤及びレベリング改良剤等の一般的な添加剤を併用することができる。

本発明の組成物においては、その硬化物の粘着性能を高めるために、粘着付与剤を含有させることもできる。粘着付与剤としては種々のものが使用でき、例えば、ロジン系樹脂やテルペン系樹脂等の天然樹脂及びその誘導体、並びに石油樹脂等の合成樹脂を挙げることができる。

30

粘着剤組成物の使用方法

本発明の組成物の使用法は、従来活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物で行われている方法に従えばよい。

例えば、紙、プラスチックフィルム又は金属箔等を基材又は支持体として、従来公知のロールコーティング、ダイコーティング及びナイフコーティング等の方法により、本発明の組成物を支持体表面に塗布し、塗布層を乾燥させた後、活性エネルギー線を照射して硬化させる方法が挙げられる。

本発明の組成物の塗工量も、使用する用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましい塗工量としては5~200g/m²であり、より好ましくは10~100g/m²である。

活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線を使用することが好ましい。紫外線により硬化させる場合の光源としては、様々なものを使用することができ、例えば高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ及びカーボンアーク灯等が挙げられる。

40

本発明の組成物の用途としては、優れた保持力を有するため、偏向板、液晶ディスプレイ、光学部品、時計部品、複合材、貼り合せガラス及び複層ガラス等で使用される基材の接着が挙げられる。

本発明の組成物は、前記の通り、その硬化物が保持力及び粘着性に優れるため、粘着シートの製造に好適に使用することができる。

本発明の組成物を粘着シートに使用する場合の基材としては、紙、セロハン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、フッ素樹脂、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアセ

50

テート、ポリ塩化ビニル、ガラス、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリマー、ポリエーテルサルホン、エチレンビニルアルコール樹脂及びユリア・メラミン樹脂等が挙げられる。粘着シートの製造方法としては、常法に従えば良く、基材に対して組成物を塗布し、塗布層を乾燥させた後、活性エネルギー線を照射して製造できる。塗布方法、塗布量及び活性エネルギー線の照射条件等は、上記と同様の条件及び方法に従えば良い。

粘着シートの種類としては、粘着ラベル、粘着テープ及び特殊粘着フィルム等に使用できる。

粘着ラベルの具体例としては、商標ラベル、品質表示ラベル、内容表示ラベル、リターンブルラベル、ネームプレート等の商品表示用、計量ラベル、ハンドラベル、値札・正札等の価格表示用、取扱説明ラベル、検査証ラベル、保証ラベル、改ざん防止用ラベル、配電図ラベル、目盛板ラベル、PL法警告ラベル等の説明・保証用、ステッカー（ウインドー用、車輛用、店頭用等）、マーク・装飾用ラベル、スタンプ、シール、ワッペン、ポスター、多層ラベル等の宣伝・販促用、帳票ラベル、電算機用ラベル、POS用ラベル、工程・在庫管理ラベル等の管理用、両面・片面荷札ラベル、宛名ラベル、宅配用伝票ラベル等の荷札・宛名用、封緘用シール、キャップシール等の封緘用、案内標識ラベル、交通標識ラベル、施設標識ラベル等の案内・標識用、トイレタリー関連ラベル、家電用ラベル、OA機器用ラベル等のリサイクル用、その他インデックスラベル（文具用、ビデオカセット用、フロッピーディスク用等）用、カラーサンプルラベル用、玩具（シール）用及び教材用等がある。

粘着テープとしては、ネームプレートテープ、金属建材用テープ、自動車用テープ等の表面保護用、半導体製造工程用テープ、電子部品の搬送用テープ、保護・マスキング用テープ、固定・接着用テープ、電気絶縁用テープ、結束・補修用テープ、導電性テープ等の電気・電子機器用、EPS（発泡ポリスチレンビーズ融着製品）ケース類への表示・封緘用、塗装マスキングテープ、養生マスキングテープ等の一般マスキング用、段ボール包装テープ等の封緘・包装用、事務用、その他自動車装飾用テープ、写真製版用テープ、スライディングテープ等の用途、両面テープ及びセロハンテープ・OPPテープ等といった、一般的な結束・固定用途が挙げられる。

特殊粘着フィルムとしては、屋外広告フィルム、自動車用ストライプ、マーキングフィルム等の屋外耐久用、ポスター、インテリアフィルム、内装材等の一般壁装用、エレベーター内装フィルム、カウンター装飾フィルム、家具装飾フィルム、車輛内装フィルム、自販機装飾フィルム、キャッシュコーナー装飾フィルム、テーブル装飾フィルム等の内装化粧用、ウインドディスプレイフィルム、ステッカー、マーキングフィルム等の短期装飾用、屋外耐久性フィルム等の内照看板用、建物用日射遮蔽及び飛散防止フィルム用、保安用反射フィルム（自動車用、靴用、ヘルメット用等）用、自動車用等に水又は石鹼水で濡らしながら貼るウインドウフィルムとしての用途、その他、プリズム、ホログラムフィルム、蓄光フィルム及び発光フィルム等が挙げられる。

本発明の粘着剤組成物は、従来の溶剤型粘着剤のように、常温で反応してしまうポリイソシアネート化合物を架橋剤として使用するものや、エマルジョン型粘着剤でも、架橋剤を併用し、熟成工程を必要とする2液型の粘着剤とは異なり、構成成分の共重合体が常温暗所での反応性が無いため保存安定性に優れ、加熱等の熟成工程を必要としない、一液型の組成物として使用可能なものとなる。

又、本発明の粘着剤組成物は、活性エネルギー線の照射により、共重合体中のマレイミド基同士が分子間で架橋反応を起こし、その結果非常に優れた保持力を発現するものである。又、イミド（メタ）アクリレートの共重合体割合を目的に応じて変化させることにより、保持力と粘着力のバランスを容易に調整することができる。尚、マレイミド基を有する共重合体が紫外線を照射することにより架橋反応を起こすことは、特開昭52-988号公報及び特開昭55-160010号公報等により知られている。しかしながら、これら公報には、粘着剤の用途が全く記載されておらず、本発明は、マレイミド基を有する共重合体を含有する組成物が、粘着剤という用途、特に粘着剤という好適に使用できることを

10

20

30

40

50

見出してなるものである。

さらに、本発明の組成物は、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。これは、マレイミド基が、紫外線照射により水素引き抜き反応を起こし、ラジカルを発生させることが「Sonny Jonssonら、ラドテック'95ヨーロッパ 予講集<アカデミックデイ> p. 34」等により知られているが、本発明における共重合体のマレイミド基も、光重合開始剤の配合がなくとも同様の機構でラジカルを発生し、マレイミド基同士が架橋反応を起こすため、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するのである。

実施例

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の記載において、「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

又、使用した単量体の略号の意味は以下のとおりである。

HA；2-エチルヘキシルアクリレート

BA；ブチルアクリレート

HEA；2-ヒドロキシエチルアクリレート

AA；アクリル酸

TPGDA；トリプロピレングリコールジアクリレート

実施例 1

1) 粘着剤組成物の製造

攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、室温で前記式(2)の化合物0.5g、BA94.0g、AA5.0g、HEA0.5g、酢酸ブチル100g、重合開始剤の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.5g(以下AMB Nという)を仕込み、均一に溶解させた。その後昇温して、85℃で2時間、95℃で1時間攪拌した。得られた共重合体溶液は、固形分50%、数平均分子量52000、重量平均分子量140000であった。

得られた共重合体の溶液を粘着剤組成物とした。これを粘着剤a1という。

2) 粘着シートの製造

厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、乾燥後における粘着剤層の厚さが20μmになるように組成物a1を塗布し、次いで熱風循環式乾燥器にて100℃で120秒間乾燥した。

次いで、120W/cm集光型高圧水銀灯(1灯、高さ10cm)下を5m/minのコンベアスピードで2パス通過することにより、組成物を塗工した側から紫外線を照射し、粘着シートを製造した。

得られた粘着シートを使用して、以下に従い、粘着力、保持力、タック及び臭気の評価を行った。それらの結果を表1に示す。

実施例1の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。

・粘着力

上記粘着シート及び被着体としてステンレス板を用い、23℃、65%RHの条件において、JIS Z-0237に準じて180度剥離強度を測定した。

・保持力

上記粘着シートを、ステンレス板に接着面積が25mm×25mmとなるように貼付け、40℃にて1kgの荷重をかけて剥がれ落ちるまでの時間を測定し、その保持時間を保持力とした。

40℃、48時間後にも保持されていた場合には、別途80℃にて1kgの荷重をかけて剥がれ落ちるまでの時間を測定し、その保持時間を保持力とした。80℃で48時間後にも保持されていた場合には、80℃保持時間48時間以上とし、初期貼付け位置からのずれ幅を測定した値を併記した。

・タック

10

20

30

40

50

上記粘着シートを用い、J I S Z - 0 2 3 7の球転法に準じて23、65%RHの雰囲気下で測定した。

・臭気

上記粘着シートのおいをかぎ、残存モノマーの臭気を評価した。

：臭気はまったく無い、：わずかににおう、×：臭気あり

実施例2～同5

表1に示す構成の単量体を用いる以外は、実施例1と同様の方法により共重合体を製造し、得られた共重合体の溶液を粘着剤組成物とした。

当該組成物を使用し、実施例1と同様に粘着シートを製造し、実施例1と同様に評価した。それらの結果を表2に示す。

実施例2～同5の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。

表1

粘着剤	単量体						酢酸 フェニル	AMB N	固形 分 (%)	Mn *10 ³	Mw *10 ³
	(2) ¹⁾	(3) ²⁾	BA	HA	HEA	AA					
a1	0.5		94.0		0.5	5.0	100	0.5	50	52	140
a2		1.5	93.0		0.5	5.0	100	0.5	50	45	128
a3	4.0			90.5	0.5	5.0	100	0.5	50	40	145
a4	8.0		92.0				100	0.5	50	40	160
a5	15.0		79.5		0.5	5.0	100	0.5	50	46	135

1) (2)：前記式(2)で表されるイミドアクリレート

2) (3)：前記式(3)で表されるイミドアクリレート

実施例6

実施例1で得られた共重合体溶液100部に対し、TPGDAを2.5部及びベンジルジメチルケタール0.25部を混合し、粘着剤組成物を製造した。これを粘着剤a6という。

粘着剤a6を使用し、実施例1と同様に粘着シートを製造し、実施例1と同様に評価した。それらの結果を表2に示す。

実施例6の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。

実施例7

水40g、ドデシルベンゼンスルホン酸〔花王(株)製、商品名ネオベレックスNo.25〕4g及び、実施例1と同様の組成の単量体を使用して、プレエマルジョンを調製した。

攪拌機、温度計、冷却器及び滴下ロートを備えたフラスコに、水48gを仕込み、反応器内を窒素置換した後、80に昇温し、過硫酸アンモニウム0.1gを加え、次いで前記プレエマルジョンの0.5%を加えて重合を開始した。重合が開始したことを確認した後、重合温度を79～81に保ちながら、プレエマルジョンの残部(全量の99.5%)と10%過硫酸アンモニウム3gとを連続的に4時間で滴下した。滴下終了後さらに80で2時間保ち反応を終了した。

上記により得た共重合体エマルジョンを25%アンモニア水で中和し、アルカリ可溶性増粘剤〔東亜合成(株)製、商品名B-500〕を用いて粘度を10,000cpsに調整し、粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物の固形分は51.2%、pHは7.2であった。これを粘着剤a7という。

粘着剤a7を使用し、実施例1と同様に粘着シートを製造し、実施例1と同様に評価した。それらの結果を表2に示す。

実施例7の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。

表 2

実施例	粘着剤	粘着力 (gf/inch)	保持力			タック	臭気
			40°C	80°C	ずれ幅		
1	a 1	7 7 0	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○
2	a 2	4 8 8	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○
3	a 3	3 3 3	>48hr	>48hr	ずれ無し	4	○
4	a 4	3 0 2	>48hr	>48hr	ずれ無し	4	○
5	a 5	1 0 5	>48hr	>48hr	ずれ無し	3	○
6	a 6	7 0 5	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○
7	a 7	6 2 0	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○

10

比較例 1 及び同 2

実施例 2 及び同 3 で得られた粘着剤組成物（粘着剤 a 2 及び同 a 3）を使用し、実施例 1 において、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に組成物を塗布して乾燥した後、紫外線を照射しないものを粘着シートとした。

当該粘着シートを使用して、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

比較例 1 及び同 2 では、いずれも粘着力及びタックには優れるものの、保持力に乏しく、又塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

比較例 3 ~ 同 5

表 3 に示す単量体を用いる以外は、実施例 1 と同様の方法により共重合体を製造し、得られた共重合体の溶液を粘着剤組成物とした。

20

当該組成物を使用して、実施例 1 と同様に粘着シートを製造し、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

共重合体として、イミドアクリレートの共重合割合が本発明の下限に満たないものを使用した比較例 3 は、粘着力及びタックには優れるものの、保持力に乏しく、又硬化塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

共重合体として、イミドアクリレートの共重合割合が本発明の上限を超えるものを使用した比較例 4 は、硬化塗膜の臭気はないが、粘着力及びタックの乏しいものであった。イミドアクリレートの効果により、フィルムの凝集力は高いものと考えられるが、ステンレス板への接着強度が低いために、荷重を掛けた直後に落下してしまい、保持力の測定値も低いものであった。

30

共重合体として、イミドアクリレートの共重合しないものを使用した比較例 5 は、粘着力及びタックには優れるものの、保持力に乏しく、又硬化塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

表 3

粘着剤	単量体						酢酸 ブチル	AM BN	固形 分 (%)	Mn *10 ³	Mw *10 ³
	(2) ¹⁾	(3) ²⁾	BA	HA	HEA	AA					
b1	0.05		94.5		0.5	5.0	100	0.5	50	47	111
b2	35.0		59.5		0.5	5.0	100	0.5	50	45	154
b3			94.5		0.5	5.0	100	0.5	50	40	109

40

1) (2) : 前記式 (2) で表されるイミドアクリレート

2) (3) : 前記式 (3) で表されるイミドアクリレート s

比較例 6

比較例 5 で得られた粘着剤組成物（粘着剤 b 3）を使用し、実施例 1 において、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に組成物を塗布して乾燥した後、紫外線を照射しないものを粘着シートとした。

当該粘着シートを使用して、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

比較例 6 の粘着剤組成物は、粘着力及びタックは優れるものの、保持力に乏しく、又塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

50

比較例 7

比較例 5 で得られた共重合体溶液 100 部に対し、ベンジルジメチルケタール 0.25 部を混合し、粘着剤組成物を製造した。これを粘着剤 b 4 という。

粘着剤 b 4 を使用し、実施例 1 と同様に粘着シートを製造し、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

比較例 7 の粘着剤組成物は、粘着力及びタックは優れるものの、保持力に乏しく、又硬化塗膜が原料共重合体の未反応モノマー及び光重合開始剤の分解物に由来する強い臭気を有するものであった。

表 4

比較例	粘着剤	粘着力 (gf/inch)	保持力			タック	臭気
			40°C	80°C	ずれ幅		
1*	a 2	607	1min 以下	—	—	7	△
2*	a 3	455	1min 以下	—	—	6	×
3	b 1	647	1min 以下	—	—	4	△
4	b 2	10	1min 以下	—	—	< 2	○
5	b 3	655	1min 以下	—	—	7	△
6*	b 3	567	3min	—	—	7	△
7	b 4	655	1min 以下	—	—	7	×

*：粘着シート製造時に、紫外線照射を行わなかった。

産業上の利用分野

本発明の粘着剤組成物は、1液型の組成物として使用可能で、保存安定性に優れ、更には使用に際して加熱・熟成等の工程を必要とせず、その硬化物が、優れた接着力及び保持力を有し、臭気がほとんど無いものであり、特に強い保持力が求められ、残存する臭気が問題となる粘着シート等の用途に極めて好適なものである。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-067417(JP,A)
特開昭58-043951(JP,A)
特開平11-140108(JP,A)
特開平01-284514(JP,A)
特開平03-068609(JP,A)
特開平01-242569(JP,A)
特開平06-083079(JP,A)
特開平07-040510(JP,A)
特開昭62-205108(JP,A)
特開昭63-218970(JP,A)
特開昭57-177140(JP,A)
特開昭55-160010(JP,A)
特開昭62-081643(JP,A)
特開昭61-156145(JP,A)
特開昭56-053119(JP,A)
特開昭50-050457(JP,A)
特開昭59-089330(JP,A)
特許第4042163(JP,B2)
粘着剤ハンドブック,第2版,140~145、150~152

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J1/00~C09J201/10
CAPIus(STN)
REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)