

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6635699号
(P6635699)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.		F I		
C09K 3/16	(2006.01)	C09K 3/16	104C	
C09J 11/08	(2006.01)	C09J 11/08		
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00		
C09J 7/38	(2018.01)	C09J 7/38		

請求項の数 11 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2015-144530 (P2015-144530)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成27年7月22日 (2015.7.22)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2016-30830 (P2016-30830A)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(43) 公開日	平成28年3月7日 (2016.3.7)	(72) 発明者	菅 慎太郎
審査請求日	平成30年5月28日 (2018.5.28)		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
(31) 優先権主張番号	特願2014-152300 (P2014-152300)	(72) 発明者	島田 哲也
(32) 優先日	平成26年7月25日 (2014.7.25)		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
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	審査官	小久保 敦規

最終頁に続く

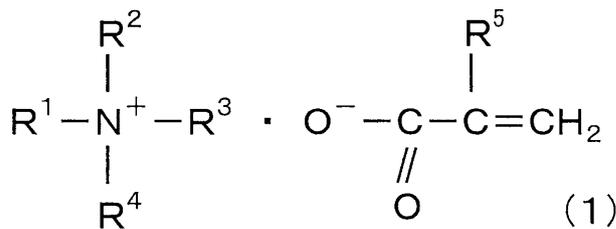
(54) 【発明の名称】 帯電防止剤及び粘着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

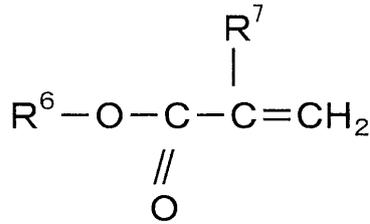
下記の一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸塩(a01)由来の構成単位(a1)及び下記の一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸エステル(a02)由来の構成単位(a2)を必須構成単位とする共重合体(A)を含有する帯電防止剤(X)であって、共重合体(A)の重量に基づく下記の一般式(3)で示される基の含有率が50~80重量%であり、共重合体(A)の重量平均分子量が5,000~300,000であることを特徴とする帯電防止剤(X)。

【化1】



[一般式(1)中、R¹~R⁴は炭素数1~20の炭化水素基であって、同じであっても異なってもよい。R⁵は水素原子又はメチル基である。]

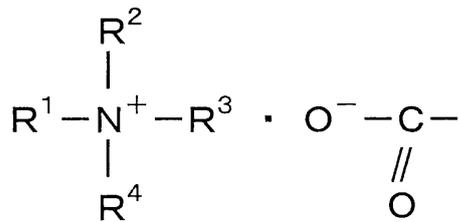
【化 2】



(2)

[一般式(2)中、R⁷は水素原子又はメチル基であり、R⁶は炭素数4～18の炭化水素基である。]

【化 3】



(3)

[一般式(3)中、R¹～R⁴は炭素数1～20の炭化水素基であって、同じであっても異なってもよい。]

【請求項 2】

共重合体(A)の重量平均分子量が20,000～190,000である請求項1に記載の帯電防止剤(X)。

【請求項 3】

共重合体(A)が、さらに(メタ)アクリル酸由来の構成単位(a4)を構成単位とする共重合体である請求項1又は2に記載の帯電防止剤(X)。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の帯電防止剤(X)と粘着剤(B)と架橋剤(D)を含有する粘着剤組成物。

【請求項 5】

粘着剤(B)が紫外線にて架橋する反応基を有する請求項4に記載の粘着剤組成物。

【請求項 6】

請求項4又は5に記載の粘着剤組成物が架橋されてなる層からなり、該層が厚さ1～250μmのフィルム状を形成してなる粘着剤層。

【請求項 7】

基材の少なくとも片面の少なくとも一部に請求項6に記載の粘着剤層を有する粘着フィルム。

【請求項 8】

基材の少なくとも片面の少なくとも一部に請求項6に記載の粘着剤層を有する粘着シート。

【請求項 9】

上記一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位(a2)及び(メタ)アクリル酸由来の構成単位(a4)を必須構成単位とする共重合体(A1)と、下記一般式(4)で示される第4級アンモニウム・炭酸エステル塩及び/又は下記一般式(5)で示される第4級アンモニウム・炭酸塩(z1)とを反応させて共重合体(A)を製造する工程を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の帯電防止剤(X)の製造方法。

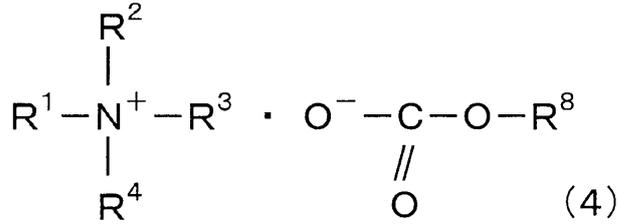
10

20

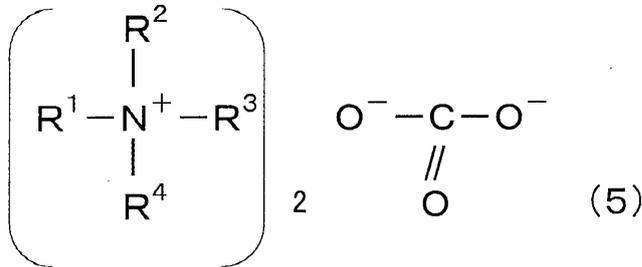
30

40

【化4】



【化5】



10

【一般式(4)及び一般式(5)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は炭素数1～20の炭化水素基であって、同じであっても異なってもよい。一般式(4)中、 R^8 は炭素数1～20の炭化水素基である。】

20

【請求項10】

請求項4又は5に記載の粘着剤組成物を、基材の少なくとも片面の少なくとも一部に塗布した後、架橋する工程を含む粘着フィルム₁₀の製造方法。

【請求項11】

請求項4又は5に記載の粘着剤組成物を、基材の少なくとも片面の少なくとも一部に塗布した後、架橋する工程を含む粘着シート₁₁の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は粘着剤に帯電防止性を付与することができる帯電防止剤、およびそれを含有する粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、帯電防止性に優れ、水に接触する用途でも帯電防止性能が低下することなく、被着体を汚染することなく、粘着剤用帯電防止剤として好適に使用することができる帯電防止剤およびそれを含有する粘着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、被着体から剥離する際の帯電防止性を目的とした粘着剤としては、例えばアクリル系共重合体にポリエーテルポリオール(例えば特許文献1)、界面活性剤(例えば特許文献2)、金属系導電性充填剤、カーボンブラック(例えば特許文献3)などの帯電防止剤を添加した粘着剤等が知られている。

40

しかしながら、従来これらの粘着剤は、帯電防止剤のブリードアウトにより被着体表面が汚染されたり、粘着特性が経時的に劣化する等の問題がある。また、これらの帯電防止剤を添加した粘着剤中には電子機器内部の腐食、動作不良、誤作動を生じさせる可能性がある不純物が多く含まれるものがあり、電子機器用途等への適用は困難という問題点もある。また、半導体製造プロセス分野での工程用粘着テープ用途では、水溶液でのウェハを水溶液にて洗浄する工程があり、水と接触する工程があるため、洗浄工程前後において帯電防止性能が変わらないことが必要とされる。

【0003】

また、電子機器製造等における静電気が原因である周囲のゴミの吸い寄せや静電破壊な

50

どの不具合品発生率をさらに低減させる要求があり、これらの帯電防止性を有する樹脂で構成される粘着剤では、その帯電防止性が不十分であり、帯電防止性のさらなる向上が求められている。

これらの問題に対して、例えば金属系導電性充填剤、カーボンブラックの帯電防止剤を添加した粘着剤では、帯電防止性が満足できても透明性がないという問題点がある。また、例えばポリエーテルポリオールや界面活性剤の帯電防止剤を添加した粘着剤では、被着体汚染を発生させずに表面抵抗率 10^{11} / 未満の帯電防止性を実現することは非常に難しいという問題点がある。

【0004】

これらの問題を解決する粘着剤として、例えばアクリル系共重合体の分子側鎖および / または分子末端にアルキレンオキサイド基（例えば特許文献4）、第4級アンモニウム塩基（例えば特許文献5、6）などを含有する帯電防止性を有する樹脂で構成される粘着剤が開示されている。これらの粘着剤は、帯電防止成分がポリマー構造に組み込まれていることにより、被着体汚染を発生させずに表面抵抗率 10^{11} / 未満の帯電防止性を実現することが出来る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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

【特許文献3】特開2004-307787号公報

【特許文献4】特開昭55-36237号公報

【特許文献5】特開2000-212535号公報

【特許文献6】特開2010-159541号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記以上の帯電防止性を実現しようとする、帯電防止成分の量を増やさねばならず、このため、粘着剤としての物性を著しく損ずるという問題点があり、粘着力、タック、凝集力等の粘着剤物性と帯電防止性を両立することは難しかった。また、帯電防止剤を粘着剤と同一の分子に組み込んだ構造である帯電防止剤組み込み型粘着剤であることから、粘着剤にUV架橋可能な官能基を導入する等の組成設計が難しくなるため、粘着剤の組成設計が限定されてしまっていた。

本発明の課題は、帯電防止性に優れ、水に接触する用途でも帯電防止性能が低下することなく、被着体を汚染することなく、添加型の粘着剤用帯電防止剤として使用することができる帯電防止剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、第4級アンモニウムカルボキシレート基（q）を有する（メタ）アクリル酸塩由来の構成単位（a1）及び（メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位（a2）を必須構成単位とする共重合体（A）の分子量と構造の最適化を行うことにより、帯電防止剤組み込み型粘着剤と同様以上の帯電防止性能を持つ帯電防止剤添加型粘着剤を製造可能である、添加型の帯電防止剤（X）である、本発明に到達した。

すなわち本発明は、下記6発明である。

（I） 下記的一般式（1）で示される（メタ）アクリル酸塩由来の構成単位（a1）及び下記一般式（2）で示される（メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位（a2）を必須構成単位とする共重合体（A）を含有する帯電防止剤（X）であって、共重合体（A）の重量に基づく下記的一般式（3）で示される基の含有率が50～80重量%であり、共重合体（A）の重量平均分子量が5,000～300,000であることを特徴とする帯

10

20

30

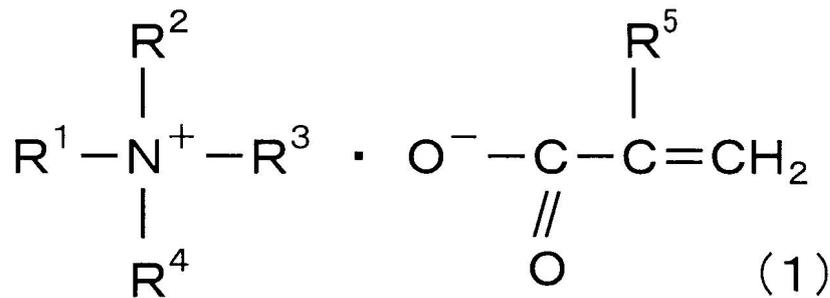
40

50

電防止剤 (X)。

【0008】

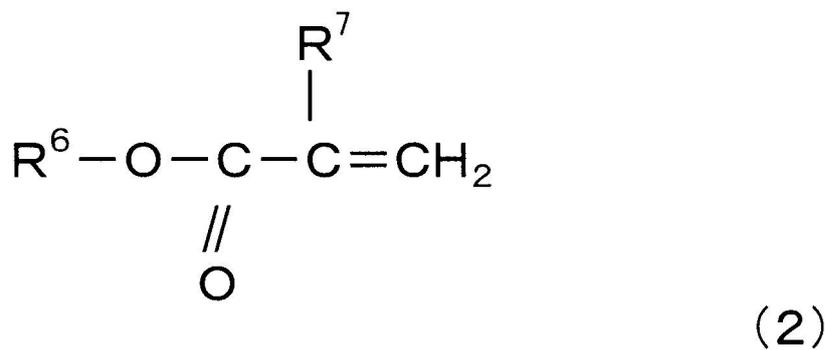
【化1】



10

[一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は炭素数1~20の炭化水素基であって、同じであっても異なってもよい。 R^5 は水素原子又はメチル基である。]

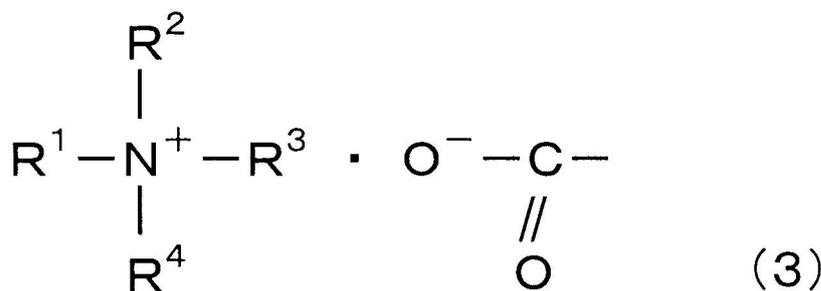
【化2】



20

[一般式(2)中、 R^7 は水素原子又はメチル基であり、 R^6 は炭素数4~18の炭化水素基である。]

【化3】

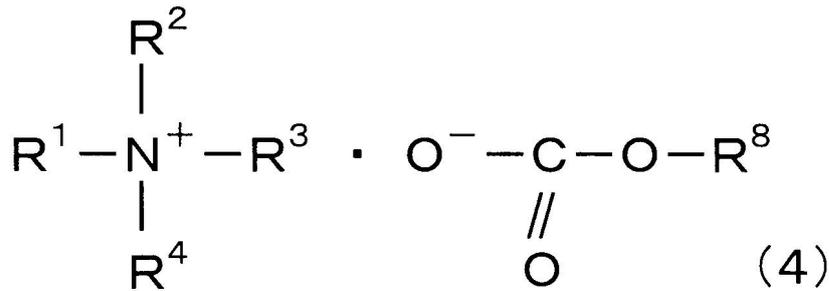


30

(II) 上記一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位(a2)及び(メタ)アクリル酸由来の構成単位(a4)を必須構成単位とする共重合体(A1)と、下記一般式(4)で示される第4級アンモニウム・炭酸エステル塩及び/又は下記一般式(5)で示される第4級アンモニウム・炭酸塩(z1)とを反応させて共重合体(A)を製造する工程を含む上記の帯電防止剤(X)の製造方法。

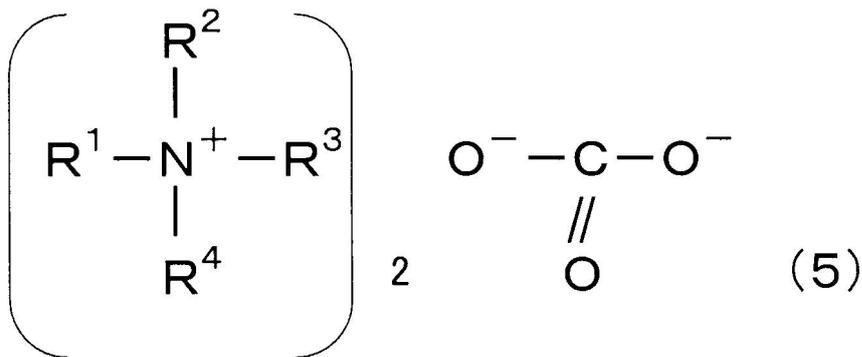
40

【化 4】



10

【化 5】



20

〔一般式(4)及び一般式(5)中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1~20の炭化水素基であって、同じであっても異なってもよい。一般式(4)中、 R^8 は炭素数1~20の炭化水素基である。〕

(III) (I)に記載の帯電防止剤(X)と粘着剤(B)と架橋剤(D)を含有する粘着剤組成物。

(IV) 粘着剤組成物が架橋されてなる層からなり、該層が厚さ1~250 μ mのフィルム状を形成してなる粘着剤層。

30

(V) 基材の少なくとも片面の少なくとも一部に上記の粘着剤層を有する粘着フィルム。

(VI) 基材の少なくとも片面の少なくとも一部に上記の粘着剤層を有する粘着シート。

【発明の効果】

【0009】

本発明の帯電防止剤は、粘着剤に帯電防止性を付与でき、帯電防止性に優れ、水に接触する用途でも帯電防止性能が低下することがなく、被着体を汚染することがないため、添加型の粘着剤用帯電防止剤として有用である。

【発明を実施するための形態】

40

【0010】

本発明の帯電防止剤(X)は、上記の一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸塩由来の構成単位(a1)及び上記の一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位(a2)を必須構成単位とする共重合体(A)を含有する帯電防止剤(X)であって、共重合体(A)の重量に基づく上記の一般式(3)で示される基、すなわち第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)の含有率が50~80重量%であり、共重合体(A)の重量平均分子量が5,000~300,000であることを特徴とする。

本発明において(メタ)アクリレートとは、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味し、以下同様の記載法を用いる。

【0011】

50

共重合体(A)中の第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)の重量%は、帯電防止性の観点から50~80重量%であり、好ましくは55~75%、更に好ましくは60~70%である。

共重合体(A)中の第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)の重量%が50%未満であると、帯電防止剤(X)として添加しても、十分な帯電防止性を付与することができない。80重量%を超えると被着体表面への汚染が発生する。

【0012】

共重合体(A)中の第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)部分の重量%は、(メタ)アクリレート系共重合体(A1)の組成、および合成時の原料の第4級アンモニウム塩(z)の投入量から計算することができる。

10

【0013】

また、逆エプトン法による滴定から、算出することができる。

具体的には本発明の帯電防止剤(X)、又は帯電防止剤(X)の溶液に水とメチレンブルー指示薬を加え、0.0035Mラウリル硫酸ナトリウム滴定用溶液で滴定し、下層が上層より淡色となる点を終点とする。ラウリル硫酸ナトリウム滴定用溶液の終点までの滴定量および空試験の滴定量から第4級アンモニウムカルボキシレート基の1kg当たりのモル含量(qA)および、第4級アンモニウムカルボキシレート基の重量%(qB)の含有量を以下の式で算出する。

計算式1；

$(qA) (\text{モル} / 1000 \text{g}) = [\text{本試験の滴定量} (L) - \text{空試験の滴定量} (L)] \times$

20

$\text{ラウリル硫酸ナトリウム滴定用溶液の濃度} (\text{mol} / L) \times 40 / \text{サンプル量} (\text{g})$

計算式2；

$(qB) (\text{重量}\%) = (qA) \times (\text{第4級アンモニウムカルボキシレート基の分子量} + 44) / 1000$

【0014】

本発明者らは鋭意検討した結果、本発明における帯電防止剤(X)が好適に性能を発揮する重量平均分子量と、粘着剤(B)としての後述するアクリル系粘着剤(B2)が好適に性能を発揮する重量平均分子量とは異なった。

具体的には、本発明の帯電防止剤(X)中の共重合体(A)の重量平均分子量は、粘着剤に添加時の被着体表面への汚染性と帯電防止性と粘着力の観点から重量平均分子量が5,000以上~300,000以下であり、好ましくは重量平均分子量が20,000以上~190,000以下、更に好ましくは20,000以上~140,000以下、特に好ましくは30,000以上~140,000以下、最も好ましくは50,000以上~100,000以下である。

30

本発明の帯電防止剤(X)中の共重合体(A)の分子量分布(Mw/Mn)は、粘着剤に添加時の被着体表面への汚染性と帯電防止性と粘着力の観点から、好ましくは3以上~10以下、さらに好ましくは3以上~8以下である。

【0015】

帯電防止剤(X)中の共重合体(A)の重量平均分子量が5000未満であると、耐水性が必要な用途での帯電防止性能が低下してしまうことにより帯電防止性に問題が生じ、また粘着剤組成物の被着体表面への汚染性に問題が生じてしまう。

40

共重合体(A)の重量平均分子量が300,000を超えると、帯電防止性が劣り、粘着力が低下してしまう。

【0016】

本発明における重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)は、標準物質をポリスチレンとして、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により測定した重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)および分子量分布(Mw/Mn)である。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定条件は、例えば以下の条件で測定することができる。

装置：「HLC-8120GPC」[東ソー(株)製]

50

カラム：「Guard column H_{xL}-H」（1本）、「TSK gel GM H_{xL}」（2本）【いずれも東ソー（株）製】

試料溶液：0.25重量%のテトラヒドロフラン溶液

溶液注入量：100 μl

流量：1 ml / 分

測定温度：40

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリスチレン

【0017】

共重合体（A）の製造法は限定されないが、以下の（1）又は（2）の方法で製造することができる。（1）の製造方法が好ましい。

10

【0018】

（1）（メタ）アクリル酸（a04）と一般式（2）で示される（メタ）アクリル酸エステル（a02）を共重合させ、得られた共重合体（A1）と第4級アンモニウム塩（z）を溶媒の存在下または非存在下で行ない、加熱し反応させることにより、第4級アンモニウムカルボキシレート基（q）を有する共重合体（A）が得られる。

【0019】

反応温度は特に限定されないが、好ましくは50～150である。また、反応時間は特に限定されないが、好ましくは3～50時間である。また、必要により被着体汚染がない範囲で公知の硬化促進触媒（例えば、2-メチルイミダゾール）を用いてもよい。

20

【0020】

第4級アンモニウム塩（z）が、上記一般式（4）で示される第4級アンモニウム・炭酸エステル塩及び/又は上記一般式（5）で示される第4級アンモニウム・炭酸塩（z1）であることが好ましく、第4級アンモニウム・炭酸エステル塩（z11）であることがさらに好ましく、この場合も（A1）と（z1）を同様に溶媒の存在下または非存在下で反応させ、アニオン交換反応で副生する炭酸ガスを反応系から適宜除くことにより、共重合体（A）が得られる。

【0021】

（2）第4級アンモニウムカルボキシレート基（q）を有する、上記の一般式（1）で示される（メタ）アクリル酸塩（a01）と上記の一般式（2）で示される（メタ）アクリル酸エステル（a02）を必須構成単位として、共重合させる方法であり、下記（A1）と同様の製造方法で行うことができる。

30

【0022】

上記一般式（1）中、R₁～R₄は炭素数1～20の炭化水素基であって、トリメチルドデシル、トリメチルドデシル、トリメチルヘキサデシル、トリメチルオクタデシル、ジメチルエチルドデシル、ジメチルエチルテトラデシル、ジメチルエチルヘキサデシル、ジメチルエチルオクタデシル、ジメチルジヘキシル、ジメチルジドデシル、テトラデシル、ジデシルジメチルが挙げられる。R₁～R₄はジデシルジメチルの組み合わせが好ましい。

【0023】

[共重合体（A1）]

ここで、共重合体（A1）としては、上記の一般式（2）で示される（メタ）アクリル酸エステル（a02）と（メタ）アクリル酸（a04）を必須構成単量体として共重合して得られる共重合体が挙げられる。

40

【0024】

（a02）の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基[n-、iso-又はt-ブチル基、n-、sec-、iso-又はネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、セチル基及びステアリル基等のアルキル基並びにオレイル基等のアルケニル基]、脂環式炭化水素基（シクロヘキシル基等）、芳香脂肪族炭化水素基（ベンジル基及びフェネチ

50

ル基等)、芳香族炭化水素基(フェニル基等)が挙げられる。これらの内、(A)の粘着力の観点から、好ましいのは炭素数1~12のアルキル基であり、さらに好ましくはn-ブチル基及び2-エチルヘキシル基である。(a1)は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0025】

共重合体(A1)において、(メタ)アクリル酸(a04)と一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸エステル(a02)以外の重合性単量体(a05)を共重合成分としてもよい。(a05)としては、以下の重合性単量体(1)~(10)等が挙げられる。(a05)は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0026】

(1)ビニル系炭化水素(炭素数2~20):
(1-1)脂肪族ビニル系炭化水素:炭素数2~20のアルケン類[エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン及び前記以外の-オレフィン等];炭素数4~20のアルカジエン類[ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン及び1,7-オクタジエン等]等。

(1-2)脂環式ビニル系炭化水素:モノ又はジシクロアルケン及びアルカジエン類[シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン及びエチリデンビシクロヘプテン等];テルペン類(ピネン及びリモネン等)等。

(1-3)芳香族ビニル系炭化水素(炭素数8~20):スチレン及びそのハイドロカルビル(アルキル、シクロアルキル、アラルキル及びアルケニル)置換体(-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、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン及びトリビニルベンゼン等);インデン及びビニルナフタレン等。

【0027】

(2)重合性不飽和カルボン酸(炭素数4~130)及びこれらの塩:
炭素数4~12の重合性不飽和モノカルボン酸[クロトン酸、桂皮酸及びビニル安息香酸等];炭素数4~12の重合性不飽和ジカルボン酸(マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸及びメサコン酸等);前記炭素数4~12の重合性不飽和ジカルボン酸のモノハイドロカルビル(炭素数1~18)エステル;コハク酸の水酸基含有単量体モノエステル[炭素数8~130、例えば2-ヒドロキシアルキル(炭素数2~4)(メタ)アクリレートの無水コハク酸開環付加体、ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(炭素数2~4)グリコールモノ(メタ)アクリレートの無水コハク酸開環付加体及び2-ヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数2~4)(メタ)アクリレートのカプロラクトン(1~5モル)付加体の無水コハク酸開環付加体];並びにこれらの塩等。

【0028】

(3)スルホン基含有ビニル系単量体、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩:
炭素数2~14のアルケンスルホン酸[ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸及びメチルビニルスルホン酸等];スチレンスルホン酸及びその炭素数1~24のアルキル置換体[-メチルスチレンスルホン酸等];スルホアルキル(炭素数1~8)(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミド[スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸及び2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等];アルキル(炭素数3~18)(メタ)アリルスルホコハク酸エステル;ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(炭素数2~4:オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン:単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル[ポリ(n=5~15)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等];並びにこれらの塩。

【0029】

(4)燐酸基含有ビニル系単量体及びその塩:

(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数1~24)燐酸モノエステル[2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート及びフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等];(メタ)アクリロイルオキシアルカン(炭素数1~24)ホスホン酸類[2-アクリロイルオキシエタンホスホン酸等];並びにこれらの塩等。

【0030】

前記(2)~(4)の塩としては、アルカリ金属塩(ナトリウム塩及びカリウム塩等)及びアルカリ土類金属塩(カルシウム塩及びマグネシウム塩等)等の塩が挙げられる。

【0031】

(5)水酸基含有ビニル系単量体:

(5-1)炭素数2~6のジオールの不飽和カルボン酸モノエステル[ヒドロキシアルキル(炭素数2~6)(メタ)アクリレート{ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート(以下、HEAと略記)、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及びヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等}及びそのラクトン(炭素数4~20、例えばブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン及びラウロラクトン)1~5モル付加体等];

10

(5-2)ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(炭素数2~4)(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];

(5-3)ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(炭素数2~4)(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];

(5-4)炭素数3~8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-オール及び2-ブテン-1,4-ジオール等];

20

(5-5)炭素数8~15のスチレン化合物[ヒドロキシスチレン等];

(5-6)炭素数5~30のアルケニルエーテル[ヒドロキシアルキル(炭素数2~6)アルケニル(炭素数3~6)エーテル{2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル等};蔗糖アリルエーテル等];

(5-7)炭素数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]等。

【0032】

(6)含窒素ビニル系単量体:

(6-1)アミド基含有ビニル系単量体(炭素数3~30):(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、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレン-ビス(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジベンジル(メタ)アクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド及びN-ビニルピロリドン等;

30

(6-2)ニトリル基含有ビニル系単量体(炭素数3~15):(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート等;

(6-3)ニトロ基含有ビニル系単量体(炭素数炭素数8~16):ニトロスチレン等;

(6-4)炭素数4~10の水酸基含有(メタ)アクリルアミドのアルキル(炭素数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];

40

(6-5)炭素数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(炭素数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(炭素数1~6)アミノアルキル(炭素数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];

(6-6)炭素数5~10の1級又は2級アミノ基含有アクリルアミド[N-アミノアルキル(炭素数2~6)(メタ)アクリルアミド{N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド等}及びアルキル(炭素数2~6)アミノアルキル(炭素数1~6)(メタ)アクリルアミド{t-ブチルアミノエチルアクリルアミド等}等]。

【0033】

(7)エポキシ基含有ビニル系単量体:グリシジル(メタ)アクリレート等。

50

(8) ハロゲン含有ビニル系単量体：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロブレン、フッ素化オレフィン(炭素数2~10、フッ素原子数1~20)及びフッ素化アルキル(炭素数2~10、フッ素原子数1~20)(メタ)アクリレート等。

【0034】

(9) ビニルエステル類：

炭素数2~6の不飽和アルコール[ビニルアルコール、(メタ)アクリルアルコール及びイソプロペニルアルコール等]又はヒドロキシスチレンと炭素数1~12のモノ又はポリカルボン酸とのエステル(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、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、メチル-4-ビニルベンゾエート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート及びアセトキシスチレン等)；アルキル(メタ)アクリレート(アルキルの炭素数1~3又は19~30)[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート及びエイコシル(メタ)アクリレート等]；多価(2~3)アルコール不飽和カルボン酸エステル[エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等]等。

【0035】

(10) その他のビニル系単量体：

(10-1) ビニル(チオ)エーテル(メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、メトキシブタジエン、2-ブトキシエチルビニルエーテル、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、2-エチルメルカプトエチルビニルエーテル、フェノキシスチレン、ジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド及びエチルビニルサルファイド等)；

(10-2) アリルエーテル[ポリ(ジ~テトラ)(メタ)アリロキシアルカン(炭素数2~6)類{ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン及びテトラメタアリロキシエタン等}]；

(10-3) ビニルケトン(ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケトン等)；

(10-4) ビニルスルホン(ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン及びジビニルスルフォキシド等)；

(10-5) ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(炭素数2~4)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]等。

【0036】

(a05)の内、帯電防止性の観点から好ましいのは、炭素数4~12の重合性不飽和モノカルボン酸、炭素数4~12の重合性不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1~18)エステル、コハク酸の水酸基含有単量体モノエステルである。

【0037】

重合性単量体(a05)の内、後述する粘着剤(B)の粘着性能を阻害しないという観点から好ましいのは、炭素数4~12の重合性不飽和モノカルボン酸、炭素数4~12の重合性不飽和ジカルボン酸のモノヒドロカルビル(炭素数1~18)エステル、コハク酸の水酸基含有単量体モノエステル、炭素数3~30のアミド基含有ビニル系単量体、炭素数2~6の不飽和アルコール又はヒドロキシスチレンと炭素数1~12のモノ又はポリカルボン酸とのエステル、炭素数2~20のビニル系炭化水素、及び炭素数2~6のジオールの不飽和カルボン酸モノエステル、更に好ましいのは炭素数2~6の不飽和アルコール

10

20

30

40

50

と炭素数 1 ~ 12 のモノカルボン酸とのエステル、及びヒドロキシアルキル（炭素数 2 ~ 6）（メタ）アクリレート、特に好ましいのは、エチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレートである。

【0038】

（a05）の内、第4級アンモニウムカルボキシレート基（q）部分のカルボキシレート基として導入される組成としては限定されないが、好ましくは重合性不飽和カルボン酸（炭素数 3 ~ 130）であり、更に好ましいのは、炭素数 3 ~ 12 の重合性不飽和モノカルボン酸であり、最も好ましいのは（メタ）アクリル酸である。

第4級アンモニウムカルボキシレート基（q）部分のカルボキシレート基は、（メタ）アクリル酸のカルボキシレート基のみから製造される組成とすることにより、（A）中の（q）部分の重量%を50%以上にするのが容易であるため好ましい。

【0039】

共重合体（A1）の構成単位となる、（メタ）アクリル酸エステル（a02）由来の構成単位（a2）と（メタ）アクリル酸由来の構成単位（a4）の重量比は、帯電防止性と粘着剤組成物としたときの粘着性の観点から、（a2）と（a4）の合計に対する（a2）の量が、好ましくは20~80重量%、さらに好ましくは30~70重量%である。

重合性単量体（a05）由来の構成単位（a5）の重量比は、（a2）と（a4）の合計に対して、好ましくは0~30重量%、さらに好ましくは0~20重量%である。

【0040】

（A1）の製造方法は特に限定されず公知の方法を用いることができるが、ラジカル重合法が好ましく、溶液重合法が分子量を調節しやすいため好ましい。

溶液重合において用いられる溶媒としては、エステル〔C（以下、炭素数をCと記載する。）2~8、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（以下、MEKと略記することがある））等が挙げられる。

【0041】

（メタ）アクリル酸（a04）と第4級アンモニウム塩（z）を溶媒の存在下または非存在下で、加熱し反応させることにより、第4級アンモニウムカルボキシレート基（q）を有する（メタ）アクリル酸塩（a01）が得られる。反応温度は特に限定されないが、好ましくは50~100である。また、反応時間は特に限定されないが、好ましくは3~50時間である。

第4級アンモニウム塩（z）が、第4級アンモニウム・炭酸エステル塩及び/又は第4級アンモニウム・炭酸塩（z1）であることが好ましく、この場合も（a04）と（z1）を同様に溶媒の存在下または非存在下で反応させ、アニオン交換反応で副生する炭酸ガスを反応系から適宜除くことにより、（メタ）アクリル酸塩（a01）が得られる。

[第4級アンモニウム塩（z）]

本発明における（z）には、3級アミン（z0）をアルキル化剤を用いて4級化することにより得られるものが含まれる。

【0042】

3級アミン（z0）としては、脂肪族アミン（C3~20、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、ジデシルメチルアミン等）、芳香環含有アミン（C6~20、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）、脂環含有アミン（C8~20、例えば、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン）、複素環含有アミン（C5~20、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-メチルホルモリン、N,N'-ジメチルピペラジン等）等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

これらのうち工業上の観点から好ましいのは、脂肪族アミン、さらに被着体汚染の少な
 きの観点からさらに好ましいのは、トリ - n - ブチルアミン、デシルジメチルアミン、ジ
 デシルメチルアミンおよびこれらの混合物である。

【 0 0 4 4 】

上記 3 級アミン (z 0) は、1、2 級アミンをアルキル化剤で 3 級化することによっ
 ても得ることができる。

【 0 0 4 5 】

1、2 級アミンとしては、下記のもの挙げられる。

1 級アミンとしては、脂肪族アミン (C 1 ~ 2 0、例えばエチルアミン、オクチルアミ
 ン、ドデカアミン)、芳香族アミン (C 6 ~ 2 0、例えばアニリン、ナフチルアミン)、
 脂環式アミン (C 6 ~ 2 0、例えばシクロヘキシルアミン)、およびこれらの混合物；2
 級アミンとしては、脂肪族アミン (C 2 ~ 2 0、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン
)、芳香族アミン (C 7 ~ 2 0、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 (C 7 ~ 2 0、例えば N - メチルシクロヘキシルアミ
 ン)、複素環式アミン (C 5 ~ 2 0、例えば N - メチル - 2 - フリルアミン等)、および
 これらの混合物。

【 0 0 4 6 】

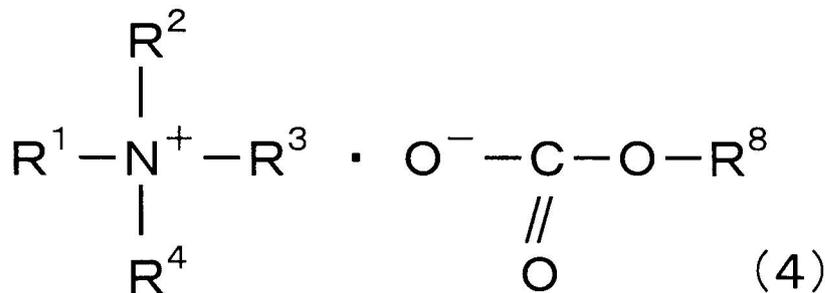
アルキル化剤としては、ハロゲン化炭化水素 [ハロゲン化アルキル (C 1 ~ 8、例えば
 メチルクロライド、エチルクロライド、ブチルプロマイド、メチルアイオダイド)、芳香
 環含有ハライド (C 6 ~ 8、例えばフェニルプロマイド、ベンジルクロライド) 等]、炭
 酸ジアルキルエステル (アルキル基は C 3 ~ 8、例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル)、
 ジアルキル硫酸エステル (C 2 ~ 8、例えば硫酸ジメチル、硫酸ジエチル)、有機リチウ
 ム化合物 (C 4 ~ 8、例えばブチルリチウム、フェニルリチウム)、グリニャール試薬 (
 上記のハロゲン化炭化水素とマグネシウムを反応させたもの等) 等が挙げられる。これら
 のうち被着体汚染の観点から好ましいのは炭酸ジアルキルエステルである。

【 0 0 4 7 】

上記第 4 級アンモニウム塩 (z) のうち、被着体汚染の少なきの観点から好ましいの
 は下記一般式 (4) で示される第 4 級アンモニウム・炭酸エステル塩及び / 又は下記一般
 式 (5) で示される第 4 級アンモニウム・炭酸塩 (z 1) である。

【 0 0 4 8 】

【 化 4 】



10

20

30

40

一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸エステル(a02)由来の構成単位(a2)を必須構成単位とするが、他の構成単位として(メタ)アクリル酸由来の構成単位(a4)、上記の重合性単量体(a05)由来の構成単位(a5)を有していてもよい。

(a1)と(a2)の重量比は好ましくは1:4~4:1である。

(a1)と(a2)の合計重量に対して(a4)の重量比は好ましくは0~15重量%さらに好ましくは0~10重量%である。

(a1)と(a2)の合計重量に対して(a5)の重量比は好ましくは0~30重量%さらに好ましくは0~20重量%である。

【0055】

本発明の粘着剤組成物は、帯電防止剤(X)と粘着剤(B)と架橋剤(D)を含有する。該粘着剤組成物は、混合と同時に架橋が進行するので、塗布する場合は速やかに塗布することが好ましい。

10

本発明の粘着剤層、粘着フィルムおよび粘着シートは、凝集力を向上させる観点から、帯電防止剤(X)と粘着剤(B)と架橋剤(D)を含有する粘着剤組成物を架橋させて使用する。

【0056】

本発明における粘着剤(B)としては、通常の粘着シートに使用されている粘着剤が使用でき、具体的にはゴム系粘着剤(B1)、アクリル系粘着剤(B2)シリコン系粘着剤(B3)およびエチレン系粘着剤(B4)が含まれる。

(B1)を構成するポリマーとしては、重量平均分子量が400,000~20,000,000(好ましくは500,000~2,000,000)のゴム、例えば天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体が挙げられる。

20

【0057】

(B2)を構成するポリマーとしては、重量平均分子量が400,000~2,000,000(好ましくは500,000~1,500,000)の(メタ)アクリル系重合体、例えばアクリルモノマー単独重合体およびアクリルモノマーとその他のビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。

アクリルモノマーとその他のビニルモノマーは、上記の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)、および(a1)以外の重合性単量体(a2)が挙げられる。

30

共重合体の製造は、公知の重合方法(塊重合、溶液重合、乳化重合および懸濁重合等)で重合開始剤[アゾ系重合開始剤(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等)、パーオキサイド系重合開始剤(ベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド等)等]を使用して行うことができる。

公知の重合方法(塊重合、溶液重合、乳化重合および懸濁重合等)で重合後の(メタ)アクリル系重合体に、紫外線(UV)にて架橋する反応基を付与することにより、塗工時および塗工後に紫外線(UV)にて架橋することが可能となるため、粘着力の調整を行うことができるため、好ましい。

40

【0058】

(B3)を構成するポリマーとしては、重量平均分子量が10,000~1,000,000(好ましくは100,000~500,000)のポリジメチルシロキサンおよびポリジフェニルシロキサン等が挙げられる。

【0059】

(B4)を構成するポリマーとしては、重量平均分子量が5,000~10,000,000(好ましくは30,000~2,000,000)のエチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂(EVA)およびエチレン/エチルアクリレート共重合体樹脂(EEA)が挙げられる。また、その他共重合可能な前記のビニルモノマーをエチレンと共重合させたものでもよい。エチレン含量は、通常30~97重量%、好ましくは40~95重量%である。

50

【0060】

粘着剤(B)の形態としては、溶剤型、エマルジョン型、水溶液型、カレンダー用固体型、熱溶融型、液状硬化型等が挙げられる。

【0061】

本発明の粘着剤組成物中の帯電防止剤(X)と粘着剤(B)の量比(固形分比)は、帯電防止性と粘着性の観点から、(X):(B)=1:100~50:100が好ましく、(X):(B)=5:100~40:100がより好ましい。

【0062】

本発明の帯電防止剤(X)は添加型の帯電防止剤(X)であることから、ゴム系粘着剤(B1)、シリコン系粘着剤(B3)およびエチレン系粘着剤(B4)にも容易に帯電防止性能を付与することができるため、第4級アンモニウム塩基(例えば特許文献5)などを含有する帯電防止性を有する樹脂に比べ、適用できる粘着剤(B)の範囲が広くなるため有用である。

10

【0063】

架橋剤(D)としては特に制限されることはないが、粘着剤(B)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、ヒドロキシメチル基等)と反応し得る反応性官能基(イソシアネート、エポキシ、ヒドラジド、オキサゾリニルおよびアジリジ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(D1)、および価数が2~4である多価金属キレート化合物(D2)からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

20

【0064】

(D1)の官能基当たりの分子量は、粘着剤組成物の凝集力と粘着力およびタックの観点から、好ましい下限は分子量40、さらに好ましくは60、凝集力と粘着力の観点から好ましい上限は、Mw20,000、さらに好ましくは10,000、とくに好ましくは5,000である。

(D2)の多価金属の1価当たりの分子量は、粘着剤組成物の凝集力と粘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、凝集力と粘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。

(D1)には、ポリ(2~5)イソシアネート(D11)、ポリ(2~5)エポキシド(D12)、ヒドラジド(D13)、オキサゾリン化合物(D14)およびアジリジン化合物(D15)が含まれる。

30

【0065】

ポリイソシアネート(D11)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。

【0066】

脂肪族ポリイソシアネート(以下PIと略記)としては、ジイソシアネート(以下DIと略記)[エチレンジ、テトラメチレンジ、ヘキサメチレンジ(HDI)、ドデカメチレンジ、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジ、リジレンジ、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(以下TIと略記)[1,6,11-ウンデカンTI、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TIおよびリジンエステルTI(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DIの、後述する変性物等が挙げられる。

40

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

50

およびHDIである。

【0067】

脂環式PIとしては、DI [イソホロンDI (IPDI)、ジシクロヘキシルメタンDI (水添MDI)、シクロヘキシレンDI、メチルシクロヘキシレンDI (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、ノルボルナンDI等]、TI [ビシクロヘプタンTI等]、および上記DI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。

【0068】

芳香族PIとしては、DI [トリレンDI (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DI (MDI) [4,4'-および2,4'-MDI並びにこれらの混合物]、ナフチレンDI (NDI)等]、2官能および3官能以上のPIの混合物 [粗製TDI、粗製MDI (ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート)等]、および上記DI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。

【0069】

芳香脂肪族PIとしては、DI [キシリレンDI (XDI)、 α , α' -トトラメチルキシリレンDI (TMXDI)、ジイソシアナトエチルベンゼン等]、上記DI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。

【0070】

上記PIの変性物としては、上記に例示したPI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、ビュレット、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。

【0071】

上記PI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PI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PI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=2~30) オキシアルキレン (C2~4) 等が挙げられる。

【0072】

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 [C2~20、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-および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 (以下それぞれEG、DEG、PG、BD、HG、MPD、NPGと略記)、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 [C3~8、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン (以下それぞれGR、TMPと略記)等]] ; 脂環式アルコール [C4~20、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 [C8~15、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 [C5~10またはそれ以上、例えばペンタエリスリトール、 α -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=2~30) オキシアルキレン (C2~4) 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 (C6~20、例えばカテコール、レゾル

10

20

30

40

50

シノール、ビスフェノールA、-Sおよび-F)にアルキレンオキシド(C2~4、以下AOと略記)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。

【0073】

上記例示したPI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(C6~24、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[C4~20、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(C4~12、例えばε-カプロラクタム、γ-バレロラクタム、β-ブチロラクタムおよびβ-プロピオラクタム)；オキシム(C3~12、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(C1~24、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、ジメチルエチルカルピノール、ジメチルフェニルカルピノール、メチルジフェニルカルピノール、トリフェニルカルピノール、1-ニトロ-t-ブチルカルピノール、1-クロロ-t-ブチルカルピ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(C6~20、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-N-ナフチルアミン、フェニル-N-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(C1~18、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ルジメチルチオカルピノール)；イミダゾール化合物(C3~10、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(C3~50、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(C4~10、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。

【0074】

上記NCO末端ウレタンプレポリマーにおいて、PI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(重量%)は、通常3~35%である。

【0075】

ポリエポキシド(D12)としては、グリシジル型ポリエポキシド(D121)(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(D122)(エポキシ当量43~10,000)が挙げられる。

(D121)としては、グリシジルエーテル〔多価フェノール(前記)のグリシジルエーテル(ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテルおよびピロガロールトリグリシジルエーテル等)、低分子多価アルコール(前記)のグリシジルエーテル(EG-、PG-およびNPGジグリシジルエーテル、TMP-およびGRトリグリシジルエーテル等)、ポリエーテルポリオール(前記)のグリシジルエーテル〔ポリエチレングリコール(以下PEGと略記)(Mw200~2,000)、ポリプロピレングリコール(以下PPGと略記)(Mw200~2,000)およびビスフェノールAのAO1~20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の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

10

20

30

40

50

等] ; グリシジルアミン [1 級アミン (C 2 ~ 1 0 、 例 えばヘキサメチレンジアミン、アニリン、トルイジン、キシリレンジアミン) 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 - ジグリシジルアニリン、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 - ジグリシジリアルミノメチル) シクロヘキササン、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。

【 0 0 7 6 】

(D 1 2 2) と して は、 脂 肪 族 ポ リ エ ポ キ シ ド [C 4 ~ 2 0 、 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。

10

【 0 0 7 7 】

ヒドラジド (D 1 3) と して は、 ポ リ カ ル ボ ン 酸 [C 2 ~ 1 5 、 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 (C 2 ~ 6) ジヒドラジド (エチレン - 1 , 2 - およびプロピレン - 1 , 3 - ジヒドラジド等) 等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

オキサゾリン化合物 (D 1 4) と して は、 C 3 ~ 1 0 、 例 えば 2 - オキサゾリン、およびその 2 - アルキル (C 1 ~ 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。

20

【 0 0 7 9 】

アジリジン化合物 (D 1 5) と して は、 C 1 0 ~ 5 0 、 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

【 0 0 8 0 】

金属キレート化合物 (D 2) に は、 多 価 (2 ~ 4 価) 金属 [I I A 族 (M g 、 C a 等)、I I B 族 (Z n 等)、I I I A 族 (A l 等)、I V A 族 (S n 、 P b 等)、遷移金属 (T i 、 Z r 、 マ ン ガ ン 、 F e 、 C o 、 N i 、 C u 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] } が含まれる。

粘着剤 (B) に (D 2) を加えると (D 2) 中のキレート配位子がはずれ、多価金属が粘着剤 (B) の官能基に配位して架橋が行なわれる。

【 0 0 8 1 】

40

架橋剤 (D) の使用量は、粘着剤 (B) 中の活性水素と該活性水素と反応する (D 1) の官能基、または (D 2) の価数の当量比で表した場合、被着体への糊残りおよび被着体への密着力の観点から、(B) / [(D 1) または (D 2)] の当量比が、好ましくは 1 / 0 . 0 1 ~ 1 / 2 、さらに好ましくは 1 / 0 . 0 2 ~ 1 / 1 となる量である。

また、本発明の粘着剤組成物中の粘着剤 (B) と架橋剤 (D) の量比は、粘着性の観点から、粘着剤 (B) と架橋剤 (D) の固形分重量比で、(B) : (D) = 1 0 0 : 0 . 0 1 ~ 1 0 0 : 1 0 が好ましく、(B) : (D) = 1 0 0 : 0 . 1 ~ 1 0 0 : 5 がより好ましい。

【 0 0 8 2 】

本発明の帯電防止剤 (X) および粘着剤組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で

50

、必要に応じて粘着性付与樹脂（E 1）、可塑剤（E 2）、充填剤（E 3）、顔料（E 4）、紫外線吸収剤（E 5）、酸化防止剤（E 6）、シランカップリング剤（E 7）および（X）以外の帯電防止剤（E 8）からなる群から選ばれる添加剤（E）の少なくとも1種をさらに加えることができる。（E 1）～（E 6）の具体例としては、特開2008-7702号公報に記載のものが使用できる。

【0083】

シランカップリング剤（E 7）としては、重合性不飽和基含有ケイ素化合物（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、エポキシ基含有ケイ素化合物〔3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等〕、アミノ基含有ケイ素化合物〔3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等〕、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等、およびこれらの混合物等が挙げられる。

10

【0084】

帯電防止剤（E 8）としては、特許文献1記載のポリエーテルポリオール（E 8 1）、特許文献2記載の界面活性剤（E 8 2）、特許文献3記載の金属系導電性充填剤（E 8 3）、カーボンブラック（E 8 4）、重量平均分子量が5000未満の第4級アンモニウム塩（E 8 5）等が挙げられる。

【0085】

（E 8 1）の具体例としては、特許文献1に記載のものが使用できる。（E 8 2）の具体例としては、特許文献2に記載のものが使用できる。（E 8 3）の具体例としては、特許文献3に記載のものが使用できる。（E 8 4）の具体例としては、特許文献4に記載のものが使用できる。

20

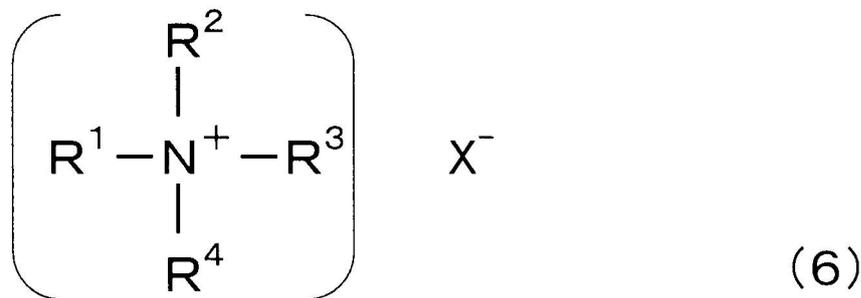
しかし、（E 8 1）～（E 8 4）は少量でも帯電防止剤のブリードアウトが懸念されるため、使用量は制限され、使用しないことが好ましい。

【0086】

（E 8 5）の具体例としては、下記一般式（6）で示される第4級アンモニウム塩（E 8 5）であり、前記の第4級アンモニウム塩（z）と同様のものが使用できる。

【0087】

【化6】



30

40

化学式のファイルに記載ください。

【0088】

（一般式（6）中、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1～20の炭化水素基であって、同じであっても異なってもよい。 X^- は共役塩基であるアニオンを表す。）

【0089】

（E 8 5）のうち、被着体汚染の少なさの観点から好ましいのは、 X^- は-11.93未満のHammett酸度関数（ H_0 ）を有する超強酸の共役塩基であるアニオンである。

【0090】

50

X⁻の共役酸である超強酸は、100%硫酸より強い酸強度を有する酸（「超強酸・超強塩基」田部浩三、野依良治著、講談社サイエンティフィック刊、p1参照）であり、Hammettの酸度関数（H₀）が100%硫酸の-11.93未満のものであり、プロトン酸及びプロトン酸とルイス酸の組み合わせからなる酸が挙げられる。

【0091】

プロトン酸の超強酸の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸（H₀ = -14.10）、ペンタフルオロエタンスルホン酸（H₀ = -14.00）等が挙げられる。

【0092】

プロトン酸と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、臭化水素及びヨウ化水素）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、五フッ化砒素及び五フッ化タウリン等が挙げられる。

10

プロトン酸とルイス酸の組み合わせは任意であるが、組み合わせて得られる超強酸の具体例としては、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酸、六フッ化砒素及び六フッ化タウリン等が挙げられる。

【0093】

X⁻として、一般式（4）で表される重量平均分子量が5000未満の第4級アンモニウム塩（E85）の耐熱性の観点から好ましいのは、Hammettの酸度関数（H₀）が-12.00以下の超強酸の共役塩基、更に好ましいのは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、四フッ化硼素酸、六フッ化リン、塩化フッ化硼素酸、六フッ化アンチモン、六フッ化砒素又は六フッ化タウリンの共役塩基、特に好ましいのは、トリフルオロメタンスルホン酸、四フッ化硼素酸又は六フッ化リン酸の共役塩基、最も好ましいのはトリフルオロメタンスルホン酸又は四フッ化硼素酸の共役塩基である。

20

【0094】

帯電防止剤（X）中の（E85）の含有量は、耐汚染性の観点から、ヒドロカルビル（メタ）アクリレート系共重合体（A）と重量平均分子量が5000未満の第4級アンモニウム塩（E85）の固形分重量比で、（A）：（E85）=100：0～100：5が好ましく、（A）：（E85）=100：0～100：3がより好ましく、（A）：（E85）=100：0～100：0.5が更に好ましい。

【0095】

30

本発明の粘着剤層、粘着フィルムおよび粘着シートに使用する粘着剤組成物は、本発明の帯電防止剤（X）と粘着剤（B）と架橋剤（D）および必要により添加剤（E）を通常の混合装置（攪拌機を備えた混合槽、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することが好ましい。（B）と（D）はフィルムやシートに塗布する直前に混合するほうが好ましく、（E）は本発明の帯電防止剤（X）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。

【0096】

本発明のフィルム状である粘着剤層、粘着フィルムおよび粘着シートのうち、フィルム状である粘着剤層は、本発明の粘着剤組成物を種々の塗工装置を用いて離型フィルム等の離型性を有する基材の少なくとも片面の少なくとも一部に直接塗布し、加熱して溶媒あるいは分散媒の乾燥を行うとともに、好ましくは粘着剤（B）と架橋剤（D）の反応を進行させ、さらに養生を行って架橋させる方法により製造することができる。

40

また、粘着フィルムおよび粘着シートは、本発明の粘着剤組成物を種々の塗工装置を用いて基材の少なくとも片面の少なくとも一部に直接塗布し、加熱して溶媒あるいは分散媒の乾燥を行うとともに、好ましくは粘着剤（B）と架橋剤（D）の反応を進行させ、さらに養生を行って架橋させる方法、または離型フィルム等に粘着剤組成物を同様に塗布した後、乾燥して得られた粘着剤を、基材の少なくとも片面に転写する方法によりフィルム状、シート状あるいはテープ状などの形態に製造することができる。

【0097】

本発明の粘着剤組成物を硬化させる際の加熱手段としては、熱風（60～150℃）、

50

(近)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。

粘着剤組成物の乾燥・硬化後の塗膜厚さは、粘着剤の接着力および乾燥、硬化性の観点から、好ましくは1～250μm、さらに好ましくは1～100μmである。

【0098】

塗工方法は特に限定されず、例えばスパイラル塗工、ロール塗工、スロットコート塗工、コントロールシーム塗工及びビード塗工等の公知の塗工方法を用いることができる。塗工装置としては、グラビアコータ、ロールコータ(グラビアロール及びリバースロール等)、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、カーテンコーター、ビード、スパイラル、スプレー、スロット及び押出機(単軸、二軸押出機及びニーダールーダー)等が挙げられる。

【0099】

本発明の粘着フィルムおよび粘着シートは、本発明の粘着剤組成物から形成される粘着剤層を有し、通常、粘着剤層と被着体からなる。

【0100】

被着体の材質としては、ガラス、各種プラスチック[ポリオレフィン(ポリエチレン及びポリプロピレン等)、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、レーヨン及びポリアミド等]、紙(和紙及びクレープ紙等)金属及び木材等が挙げられる。これらの被着体のうち、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。

【0101】

被着体の形状としては、フィルム、シート、フラットヤーン、板、フォーム、織布及び不織布等が挙げられる。

【0102】

本発明の帯電防止剤(X)および粘着剤組成物は、偏光板、位相差板、光拡散板等の各種光学部材の表面保護、および液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等の各種の画像表示装置の表面保護を目的とした表面保護フィルム、ダイシングテープ、キャリアテープ等の電子部品加工用テープ、偏光板、位相差板、光学補償フィルム、輝度向上フィルム、光拡散フィルム、さらにはこれらが積層されているものなどの光学部材や液晶パネル、各種の光源や拡散板など液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等の各種画像表示装置を構成する部材の貼り合わせる際に用いられる粘着剤として、好適に用いられる。また、ステンレス鋼板、プラスチック板および塗装面の表面保護用、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、建築養生など)、医療用(絆創膏など)および事務用などの各種用途にも好適に用いられる。

【実施例】

【0103】

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。

【0104】

[第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(z1)の製造]

製造例1

攪拌式オートクレーブにジデシルメチルアミン311部、炭酸ジメチル90部および溶媒としてメタノール64部を仕込み、反応温度110℃にて12時間反応させた後、50℃、減圧下でメタノールを留去して、ジデシルジメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(z1-1)401部を得た。

【0105】

[共重合体(A)を含有する帯電防止剤(X)の製造]

実施例 1

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反応容器に、MEK 250部を仕込み、80 に昇温した。次いで滴下ロートに、n-ブチルアクリレート70部、アクリル酸30部、MEK 50部、および2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.85部を仕込み均一混合液を得た。該滴下ロートを反応容器に取り付け、窒素ガスを通じながら4時間かけて反応容器内に連続的に滴下してラジカル重合させた。滴下終了後1時間熟成させ、その後2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)/MEK(0.5部/50部)溶液50.5部を滴下ロートを用いて、2時間かけて連続的に滴下してラジカル重合させた。

さらに、80 で重合を3時間継続させた後、希釈溶剤としてMEK 50部を加えて、カルボン酸基を有する(メタ)アクリレート共重合体(A1-1)の溶液を得た。 10

(A1-1)の溶液100部に、ジデシルジメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(z1-1)30部を添加し、反応温度70 にて4時間反応させ、副生する炭酸ガスを除くことによって、ジデシルジメチルアンモニウムカルボキシレート基を有する(メタ)アクリレート共重合体(A-1)の溶液からなる帯電防止剤(X-1)を得た。(X-1)の固形分濃度は34%、(A-1)中の第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)部分の重量%は62%、(A-1)のMwは9万であった。

【0106】

実施例 2 ~ 7 及び比較例 1、比較例 4

炭素数4~18の(メタ)アクリル酸エステル(a02)、(メタ)アクリル酸(a04)、第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(z1-1)を表1に記載のものに変更する以外は実施例1と同様にして、共重合体(A-2)~(A-7)の溶液からなる本発明の帯電防止剤(X-2)~(X-7)、及び(メタ)アクリレート共重合体(A'-1)、(A'-4)の溶液からなる比較用の帯電防止剤(X'-1)、(X'-4)を得た。 20

【0107】

実施例 8

炭素数4~18の(メタ)アクリル酸エステル(a02)、(メタ)アクリル酸(a04)、第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(z1-1)を表1に記載のものに変更し、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)2部にした以外は実施例1と同様にして、共重合体(A-8)の溶液からなる本発明の帯電防止剤(X-8)を得た。 30

【0108】

実施例 9

炭素数4~18の(メタ)アクリル酸エステル(a02)、(メタ)アクリル酸(a04)、第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(z1-1)を表1に記載のものに変更し、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.5部にした以外は実施例1と同様にして、共重合体(A-9)の溶液からなる本発明の帯電防止剤(X-9)を得た。

【0109】

【 表 1 】

帯電防止剤(X)の記号		実施例1 (X-1)	実施例2 (X-2)	実施例3 (X-3)	実施例4 (X-4)	実施例5 (X-5)	実施例6 (X-6)	実施例7 (X-7)	実施例8 (X-8)	実施例9 (X-9)	比較例1 (X'-1)	比較例2 (X'-2)	比較例3 (X'-3)	比較例4 (X'-4)
(メタ)アクリル酸エステル (a02) (部)	ブチルアクリレート	70		40	30	30	30	20	30	40	40	40	40	20
	2エチルヘキシルアクリレート		70	30	30	30	30	20	30	30	40	30	30	20
(メタ)アクリル酸 (a04) (部)	アクリル酸	30	30	30	40			60	40	30	20	30	30	60
	メタクリル酸					40	40							
第4級アンモニウム・ 炭酸エステル塩(z1) (部)	ジデシルジメチルアンモニウム・ モノメチル炭酸塩	30	30	30	40	35	20	50	30	30	18	30	30	66
	(X)の固形分濃度(%)	34%	34%	34%	37%	36%	32%	40%	34%	34%	29%	34%	34%	48%
帯電防止剤(X)の物性	(A)中の第4級アンモニウム カルボキシレート基(q)部分の重量%	62%	62%	62%	70%	67%	51%	76%	62%	62%	48%	62%	62%	87%
	共重合体(A)の重量平均分子量	9万	8万	7万	9万	6万	6万	6万	5千	30万	8万	4千	35万	6万
合計		130	130	130	140	135	120	150	130	130	118	130	130	166

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

[比較用の共重合体 (A ') を含有する帯電防止剤 (X ') の製造]

比較例 2

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反応容器に、MEK 250部を仕込み、80 に昇温した。次いで滴下ロートに、n-ブチルアクリレート40部、2-エチルヘキシルアクリレート30部、アクリル酸30部、MEK 50部、および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)6.55部を仕込み均一混合液を得た。該滴下ロートを反応容器に取り付け、窒素ガスを通じながら4時間かけて反応容器内に連続的に滴下してラジカル重合させた。滴下終了後1時間熟成させ、その後2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)/MEK(3.5部/50部)溶液53.5部を滴下ロートを用いて、4時間かけて連続的に滴下してラジカル重合させた。

10

さらに、80 で重合を3時間継続させた後、希釈溶剤としてMEK 50部を加えて、カルボン酸基を有する(メタ)アクリレート共重合体(A1'-7)の溶液を得た。

(A1'-7)の溶液100部に、ジデシルジメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(A2-1)30部を添加し、反応温度70 にて4時間反応させ、副生する炭酸ガスを除くことによって、比較用のジデシルジメチルアンモニウムカルボキシレート基を有する(メタ)アクリレート共重合体(A'-2)の溶液からなる比較用の帯電防止剤(X'-7)を得た。(X'-2)の固形分濃度は34%、(A'-2)中の第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)部分の重量%は62%、(A'-2)のMwは4千であった。

【0111】

比較例 3

20

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反応容器に、酢酸エチル100部を仕込み、80 に昇温した。次いで滴下ロートに、n-ブチルアクリレート40部、2-エチルヘキシルアクリレート30部、アクリル酸30部、酢酸エチル50部、および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5部を仕込み均一混合液を得た。該滴下ロートを反応容器に取り付け、窒素ガスを通じながら4時間かけて反応容器内に連続的に滴下してラジカル重合させた。滴下終了後1時間熟成させ、その後2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)/酢酸エチル(0.5部/50部)溶液50.5部を滴下ロートを用いて、4時間かけて連続的に滴下してラジカル重合させた。

さらに、80 で重合を3時間継続させた後、希釈溶剤としてMEK 200部を加えて、カルボン酸基を有する(メタ)アクリレート共重合体(A1'-8)の溶液を得た。

30

(A1'-8)の溶液100部に、ジデシルジメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(A2-1)30部を添加し、反応温度70 にて4時間反応させ、副生する炭酸ガスを除くことによって、比較用のジデシルジメチルアンモニウムカルボキシレート基を有する(メタ)アクリレート共重合体(A'-3)の溶液からなる比較用の帯電防止剤(X'-8)を得た。(X'-3)の固形分濃度は34%、(A'-3)中の第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)部分の重量%は62%、(A'-3)のMwは35万であった。

【0112】

比較例 5

40

比較用の帯電防止剤(X'-5)としてビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム[東京化成(株)製]を使用した。

【0113】

[帯電防止剤の固形分濃度の調整]

帯電防止剤(X-1)~(X-9)、および比較用の帯電防止剤(X'-1)~(X'-5)を計算量のMEKにて希釈することにより、それぞれ固形分濃度を20%に調整した帯電防止剤(XX-1)~(XX-9)および比較用の固形分濃度を20%に調整した帯電防止剤(XX'-1)~(XX'-5)を作成した。

【0114】

[粘着剤(B)の製造]

50

製造例 1

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反応容器に、MEK 50部を仕込み、80 に昇温した。次いで滴下ロートに、n-ブチルアクリレート 80部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 17部、アクリル酸 3部、MEK 30部、および 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.45部を仕込み均一混合液を得た。該滴下ロートを反応容器に取り付け、窒素ガスを通じながら4時間かけて反応容器内に連続的に滴下してラジカル重合させた。滴下終了後1時間熟成させ、その後2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)/MEK(0.3部/20部)溶液 20.3部を滴下ロートを用いて、2時間かけて連続的に滴下してラジカル重合させた。

さらに、80 で重合を3時間継続させた後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 10部を加えて60 で反応を3時間継続させた。

さらに希釈溶剤としてMEKを加えることにより、固形分濃度が20.0%に調整した粘着剤(B-1)の溶液を得た。(B-1)のGPC法によるMwは40万であった。

【0115】

実施例 1 1

上記固形分濃度を20%に調整した帯電防止剤(XX-1) 20部、(B-1) 80部に、架橋剤(D)としてN, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン[三菱ガス化学工業(株)製、商品名「TETRAD-X」]の10%トルエン溶液(D-1) 2部を添加し、均一に混合して配合液を作成した。この配合液を離型ポリエステルフィルム[リンテック(株)製、商品名「スーパステック SP-PET38」]基材に乾燥後膜厚が30μmになるように塗工し、60 で1分間、さらに100 で1分間各々熱風乾燥させ、さらに45 で3日間養生した後、離型ポリエステルフィルムから剥がして粘着剤層(基材がなく粘着剤のみからなるフィルム。以下同様。)を得た。

上記において、「スーパステック」をポリエステルフィルム[東レ(株)製、商品名「ルミラー」タイプT]に代え、該フィルム上に上記配合液を乾燥後膜厚が30μmになるように塗工して、上記と同様に行い、粘着フィルム(基材と粘着剤からなるフィルム。以下同様。)を得た。該粘着剤層または粘着フィルムについて、下記の性能評価方法に従って評価した。得たサンプルの内容を表2に示す。また、評価結果を表2に示す。

【0116】

実施例 1 2 ~ 2 0、比較例 1 1 ~ 1 7

帯電防止剤(XX-1)、(B-1)を表2に記載のものに変更する以外は実施例11と同様の操作を行い、粘着剤層または粘着フィルムを作成して各性能を評価した。得たサンプルの内容を表2に示す。また、評価結果を表2に示す。

【0117】

10

20

30

【 表 2 】

粘着剤組成物の記号	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
帯電防止剤(X)	XX-1	XX-2	XX-3	XX-4	XX-4	XX-5	XX-6	XX-7	XX-8	XX-9	XX'-1	XX'-1	XX'-2	XX'-3	XX'-3	XX'-4	XX'-5
	20	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	100	20	20	40	20	5
粘着剤(B)	B-1	使用せず	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1										
	80	80	80	80	70	80	80	80	80	80	80	0	80	80	80	80	95
架橋剤(D)	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1										
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
粘着力	N/25mm																
	8																
帯電防止性 (表面固有抵抗)	Ω/\square																
	9.1×10^{10}	7.0×10^{10}	8.0×10^{10}	5.0×10^{10}	2.0×10^{10}	7.0×10^{10}	1.0×10^{11}	5.0×10^{10}	9.0×10^{10}	8.0×10^{10}	5.0×10^{12}	5.0×10^9	7.0×10^{10}	7.0×10^{12}	3.0×10^{10}	3.0×10^{10}	5.0×10^{10}
性能	Ω/\square																
	9.5×10^{10}	7.3×10^{10}	8.5×10^{10}	5.1×10^{10}	2.2×10^{10}	7.5×10^{10}	1.0×10^{11}	5.1×10^{10}	9.3×10^{10}	8.5×10^{10}	-	5.4×10^9	8.0×10^{10}	-	3.2×10^{10}	3.1×10^{10}	2.0×10^{11}
浸水後の変化率	%																
	4	4	6	2	10	7	0	2	3	6	-	8	14	-	7	3	300
被着体表面 への汚染性	○																
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	x	○	○	△	x

(1) 粘着力

ステンレス板（SUS304、以下同じ。）に貼り付け面積が幅25mm×長さ100mmとなるように粘着フィルム試験片を貼り付け[2kg荷重のローラーで1往復、以下同じ。]、JIS-Z-0237に従い常温（23）での粘着力（単位：N/25mm）を評価した。

【0119】

(2) 浸水前の帯電防止性（表面抵抗率）

23×65%RHの条件で12時間、粘着剤層試験片を静置した後に、JIS-K6911に記載の方法で表面抵抗率を評価した。

【0120】

(3) 浸水後の帯電防止性（表面抵抗率）

0.1gの粘着剤層試験片とイオン交換水100gをポリプロピレン容器に入れ、粘着剤層試験片をイオン交換水中に24時間浸水させた。浸水後、粘着剤層試験片をイオン交換水から取り出し、23×65%RHの条件で12時間静置したものをJIS-K6911に記載の方法で表面抵抗率を評価した。

なお、比較例11、14の「-」は、浸水前の帯電防止性（表面抵抗率）試験の結果が $1 \times 10^{12} /$ 以上であったため、浸水後の帯電防止性試験を実施しなかったことを意味する。

浸水後の表面抵抗率の変化率を下記式から計算し、表2に記載した。

表面抵抗率の変化率の計算式：表面抵抗率の変化率 = $100 \times (\text{浸水後の表面抵抗率} - \text{浸水前の表面抵抗率}) / \text{浸水前の表面抵抗率}$

【0121】

(4) 被着体表面への汚染性

ステンレス板に50×100mmの面積の粘着フィルム試験片を貼り付け、60×90%RHの条件で1週間静置した後、試験片を剥がしステンレス板の表面の曇り、糊残り等の汚染の有無を肉眼で観察し、下記の基準で評価した。

○：曇りおよび糊残りともになし

△：曇りまたは糊残りがわずかにあり

×：曇りまたは糊残りが顕著にあり

【0122】

表2の結果から、(A)中の第4級アンモニウムカルボキシレート基(q)部分の重量%が50%以上であり、(A)の重量平均分子量が5,000~300,000である帯電防止剤(X)を用いて製造した粘着剤組成物は、粘着力が高く、帯電防止性に優れ、耐水性が必要な用途でも帯電防止性能が低下することがなく、被着体を汚染することがなかった。

【産業上の利用可能性】

【0123】

本発明の帯電防止剤および粘着剤組成物は、偏光板、位相差板、光拡散板等の各種光学部材、ステンレス、プラスチック等の表面保護フィルム、ダイシングテープ、キャリアテープ等の電子部品加工用テープ、偏光板、位相差板、光拡散板等の各種光学部材および液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等の各種画像表示装置の幅広い用途に用いることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-077374(JP,A)
特開2010-037535(JP,A)
特開平09-255932(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/16
C09J 1/00-201/10
B32B 1/00-43/00
H05F 1/00-7/00
CAplus/REGISTRY(STN)