

(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2012-7012

(P2012-7012A)

(43) 公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z	4J004
C09J 151/06 (2006.01)	C09J 151/06	4J040
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 161/06 (2006.01)	C09J 161/06	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-141873 (P2010-141873)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成22年6月22日 (2010.6.22)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニラス国際特許事務所
		(72) 発明者	諸石 裕 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	藤田 茂 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	東 昌嗣 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスキングテープおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐熱性に優れ、剥離時に接着力の上昇が少なく、被着体に糊残りや汚染がないマスキングテープを提供すること。

【解決手段】耐熱性フィルム基材、および該耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなるマスキングテープであって、硬化粘接着剤層が、(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、光カチオン系重合開始剤もしくは熱硬化触媒を含有してなる粘接着剤組成物から形成される粘接着剤層を、光硬化または熱硬化してなるものであるマスキングテープを調製する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

耐熱性フィルム基材、および該耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなるマスキングテープであって、

該硬化粘接着剤層が、(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、光カチオン系重合開始剤もしくは熱硬化触媒を含有してなる粘接着剤組成物から形成される粘接着剤層を、光硬化または熱硬化してなるものであることを特徴とするマスキングテープ。

## 【請求項 2】

前記粘接着剤組成物が、前記環状エーテル基含有モノマーとその他のモノマーとを含有し、その重量比が、環状エーテル基含有モノマー：その他のモノマーで、90：10～10：90の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載のマスキングテープ。

10

## 【請求項 3】

前記粘接着剤組成物が、さらに、架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のマスキングテープ。

## 【請求項 4】

前記粘接着剤組成物が、さらに、前記グラフトポリマー 100 重量部に対しエポキシ樹脂および/またはオキセタン樹脂 5～100 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

## 【請求項 5】

前記環状エーテル基含有モノマーが、エポキシ基含有モノマーおよびオキセタン基含有モノマーのいずれか 1 つあるいはその両方であることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

20

## 【請求項 6】

前記(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度が、250 K 以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

## 【請求項 7】

前記(メタ)アクリル系ポリマーが、該(メタ)アクリル系ポリマー全量に対してモノマー単位として水酸基含有モノマーを 0.2～10 重量%含有することを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

30

## 【請求項 8】

前記グラフトポリマーが、前記(メタ)アクリル系ポリマー 100 重量部に、前記環状エーテル基含有モノマー 2～50 重量部およびその他のモノマー 5～50 重量部を、過酸化化物 0.02～5 重量部の存在下にてグラフト重合させることにより得られることを特徴とする請求項 1 から 7 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

## 【請求項 9】

前記熱硬化触媒が、イミダゾール化合物、酸無水物、フェノール樹脂、ルイス酸錯体、アミノ樹脂、ポリアミン、およびメラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 から 8 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

## 【請求項 10】

前記光カチオン系重合開始剤が、アリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート塩、スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート塩類、およびビス(アルキルフェニル)イオドニウムヘキサフルオロフォスフェートからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 から 8 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

40

## 【請求項 11】

前記硬化粘接着剤層のゲル分率が 70～98%であることを特徴とする請求項 1 から 10 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

## 【請求項 12】

前記硬化粘接着剤層の 23 での貯蔵弾性率が、10,000～1,000,000 Pa であることを特徴とする請求項 1 から 11 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

50

**【請求項 13】**

前記耐熱性フィルム基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アラミド、ポリエチレンナフタレート、およびポリフェニレンサルファイドからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれかに記載のマスキングテープ。

**【請求項 14】**

耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなるマスキングテープの製造方法であって、

(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、光カチオン系重合開始剤を含有してなる粘接着剤組成物を、耐熱性フィルム基材の片面に塗布し、粘接着剤層を形成する工程；および  
該粘接着剤層に、光照射して光硬化させる工程、  
を含む製造方法。

10

**【請求項 15】**

耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなるマスキングテープの製造方法であって、

(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、熱硬化触媒を含有してなる粘接着剤組成物を、耐熱性フィルム基材の片面に塗布し、粘接着剤層を形成する工程；および  
該粘接着剤層を加熱処理して熱硬化させる工程、  
を含む製造方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、マスキングテープおよびその製造方法に関する。より詳細には、被着体への汚染のない、耐熱性に優れるマスキングテープおよびその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

電子機器では、各種の基板や配線基板が用いられており、基板上への部品実装やリードフレーム作成やハンダ加工、加熱処理を行うときに、電子部品や回路を保護する目的でマスキングテープが使用される。

30

**【0003】**

また、金属メッキあるいは塗料の適用によって、元の材料に新たな性能を付与したり、表面を保護する方法が、従来広く行われている。このような方法においては、所望の部分以外にメッキが施されないように、あるいは塗料が適用されないように、その所望の部分以外にマスキングテープを貼付することがある。

**【0004】**

このような使用時において、マスキングテープを貼り付けた際には、工程上で浮きなどがなく、かつ加熱工程などを経た後に剥離する際には接着力の上昇が少なく、被着体への糊残りや汚染がないことが要求される。

**【0005】**

このような要求に対して、各種提案がなされている。例えば、耐熱性バックグフィルム層にグリシジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸を共重合してなるアクリルポリマーを架橋した粘着剤層を設けた耐熱マスキングテープが提案されており(特許文献1)、さらには、カルボキシル基含有モノマーを共重合してなるアクリルポリマーをエポキシ系架橋剤で架橋してなる粘着剤が開示されている。(特許文献2)

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0006】**

【特許文献1】特開2005-53975号公報

【特許文献2】特開平5-163468号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、貼り付けた後の各種工程にて浮きなどが発生しない接着性と、加熱工程での接着力上昇が少なく、かつ被着体に糊残りや汚染などが無い、耐熱性に優れたマスキングテープを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記マスキングテープを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0009】

すなわち本発明は、耐熱性フィルム基材、および該耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなるマスキングテープであって、該硬化粘接着剤層が、(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、光カチオン系重合開始剤もしくは熱硬化触媒を含有してなる粘接着剤組成物から形成される粘接着剤層を、光硬化または熱硬化してなるものであることを特徴とするマスキングテープ、に関する。

## 【0010】

上記粘接着剤組成物が、前記環状エーテル基含有モノマーとその他のモノマーとを含有し、その重量比が、環状エーテル基含有モノマー：その他のモノマーで、90：10～10：90の範囲であり得る。

## 【0011】

上記粘接着剤組成物は、さらに、架橋剤を含有し得る。

## 【0012】

上記粘接着剤組成物は、さらに、前記グラフトポリマー100重量部に対しエポキシ樹脂および/またはオキセタン樹脂5～100重量部を含有し得る。

## 【0013】

上記環状エーテル基含有モノマーが、エポキシ基含有モノマーおよびオキセタン基含有モノマーのいずれか1つあるいはその両方であり得る。

## 【0014】

上記(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度が、250K以下であり得る。

## 【0015】

上記(メタ)アクリル系ポリマーが、該(メタ)アクリル系ポリマー全量に対してモノマー単位として水酸基含有モノマーを0.2～10重量%含有し得る。

## 【0016】

上記グラフトポリマーは、上記(メタ)アクリル系ポリマー100重量部に、上記環状エーテル基含有モノマー2～50重量部およびその他のモノマー5～50重量部を、過酸化物0.02～5重量部の存在下にてグラフト重合させることにより得られ得る。

## 【0017】

上記熱硬化触媒が、イミダゾール化合物、酸無水物、フェノール樹脂、ルイス酸錯体、アミノ樹脂、ポリアミン、およびメラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であり得る。

## 【0018】

上記光カチオン系重合開始剤が、アリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート塩、スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート塩類、およびビス(アルキルフェニル)イオドニウムヘキサフルオロフォスフェートからなる群より選択される少なくとも1種であり得る。

## 【0019】

上記硬化粘接着剤層のゲル分率が70～98%であり得る。

## 【0020】

10

20

30

40

50

上記硬化粘接着剤層の23での貯蔵弾性率が、10,000~1,000,000Paであり得る。

【0021】

上記耐熱性フィルム基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アラミド、ポリエチレンナフタレート、およびポリフェニレンサルファイドからなる群より選択され得る。

【0022】

本発明はまた、耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなるマスキングテープの製造方法であって、

(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、光カチオン系重合開始剤を含有してなる粘接着剤組成物を、耐熱性フィルム基材の片面に塗布し、粘接着剤層を形成する工程；および

該粘接着剤層に、光照射することで光硬化させる工程、

を含む製造方法、に関する。

【0023】

本発明はまた、耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなるマスキングテープの製造方法であって、

(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、熱硬化触媒を含有してなる粘接着剤組成物を、耐熱性フィルム基材の片面に塗布し、粘接着剤層を形成する工程；および

該粘接着剤層を加熱処理することで熱硬化させる工程、

を含む製造方法、に関する。

【発明の効果】

【0024】

本発明のマスキングテープは、テープを貼り付けた後の各種工程にて浮きなどが発生しない程度の接着性を有し、加熱工程での接着性上昇はなく、かつ剥離した後の糊残りなどの汚染は少ない優れたものである。本発明のマスキングテープは、電子部品や回路の保護、金属メッキあるいは塗料の適用の際の保護に好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明のマスキングテープは、耐熱性フィルム基材、および該耐熱性フィルム基材の片面に硬化粘接着剤層を設けてなる。ここで、硬化粘接着剤層は、(メタ)アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーを含む鎖がグラフト重合されてなるグラフトポリマーに、光カチオン系重合開始剤もしくは熱硬化触媒を含有してなる粘接着剤組成物から形成される粘接着剤層を、光硬化または熱硬化してなるものである。

【0026】

まず、(メタ)アクリル系ポリマーに含まれるモノマー単位としては、いずれの(メタ)アクリレートでも用いることができ、特に限定はされない。ここで、好ましくは、例えば炭素数4以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを(メタ)アクリル系ポリマー全体の50重量%以上含有する。

【0027】

本明細書で、単に、「アルキル(メタ)アクリレート」と言うときは、直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリレートを指す。前記アルキル基の炭素数は4以上であり、好ましくは、炭素数4~9である。なお、(メタ)アクリレートはアクリレートおよび/またはメタクリレートをいい、本発明の(メタ)とは同様の意味である。

【0028】

アルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、n-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)

10

20

30

40

50

) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、n-トリデシル(メタ)アクリレート、n-テトラデシル(メタ)アクリレート、ステアрил(メタ)アクリレート、イソステアрил(メタ)アクリレートなどがあげられる。なかでも、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどを例示でき、これらは単独または組み合わせて使用できる。

【0029】

本発明において、前記アルキル(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル系ポリマーの全モノマー成分に対して、50重量%以上であり、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。また、すべてのモノマーが、アルキル(メタ)アクリレートでもよいが、99重量%以下であることが好ましく、98重量%以下あるいは97重量%以下でもよい。

10

【0030】

本発明の(メタ)アクリル系ポリマーには、この他に、アルキル基中の少なくとも1個の水酸基を含む水酸基含有モノマーが含まれていることが好ましい。すなわち、このモノマーは、水酸基1個以上のヒドロキシアルキル基を含むモノマーである。ここで、水酸基は、アルキル基の末端に存在することが好ましい。アルキル基の炭素数は、好ましくは4~12であり、より好ましくは4~8であり、さらに好ましくは4~6である。このような水酸基含有モノマーが含まれることによって、グラフト重合の際の水素引き抜きが起こる位置やグラフトポリマーとグラフト重合の際に生成する環状エーテル基含有モノマーのホモポリマーとの相溶性に好ましい影響があり、耐熱性が良好なグラフトポリマーを調製するのに役立つと考えられる。

20

【0031】

このようなモノマーとして、(メタ)アクリロイル基の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつ水酸基を有するものを特に制限なく用いることができる。例えば、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、3-ヒドロキシプロピル(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、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、12-ヒドロキシラウリル(メタ)アクリレート等などのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルなどがあげられる。これらのうち、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。

30

【0032】

水酸基含有モノマーは、(メタ)アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分の全量に対して、好ましくは0.2重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上であり、好ましくは、10重量%以下、より好ましくは、3重量%以下である。最も好ましくは、0.5重量%~3重量%である。

40

【0033】

前記(メタ)アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分として、前記モノマーの他に不飽和カルボン酸含有モノマーを用いることもできる。

【0034】

不飽和カルボン酸含有モノマーとしては、(メタ)アクリロイル基またはビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつカルボキシル基を有するモノマーを特に制限なく用いることができる。不飽和カルボン酸含有モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等があげられる。これらは単独または組み合わせて使用できる。これらのなかで、(メタ)アクリル酸、特にアクリル酸

50

を用いることが好ましい。

【0035】

不飽和カルボン酸含有モノマーは、(メタ)アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分の全量に対して、0.01~2重量%の割合で用いることが好ましく、より好ましくは0.05~2重量%、さらに好ましくは、0.05~1.5重量%、特に好ましくは0.1~1重量%である。

【0036】

前記(メタ)アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分として、本発明の目的を損なわない範囲で他の共重合単量体を単独でまたは組み合わせて用いてもよい。他の共重合単量体としては、例えば、炭素数4未満のアルキル基を有する(メタ)アクリレートや(メタ)アクリロイル基またはビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつ芳香族環を有する芳香族環含有モノマーがあげられる。炭素数4未満のアルキル基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、芳香族環含有モノマーの具体例としては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、2-ナフトエチル(メタ)アクリレート、2-(4-メトキシ-1-ナフトキシ)エチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリスチリル(メタ)アクリレート等があげられる。

【0037】

また、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有モノマー；アクリル酸のカプロラクトン付加物；スチレンスルホン酸やアリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどの燐酸基含有モノマー；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；などがあげられる。

【0038】

また、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、N-ビニルカプロラクタムなどのビニル系モノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有モノマー；(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどのグリコール系アクリルエステルモノマー；(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレートや2-メトキシエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル系モノマー；アミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、イミド基含有モノマー、N-アクリロイルモルホリン、ビニルエーテルモノマーなども使用することができる。

【0039】

本発明の(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は60万以上であることが好ましく、より好ましくは70万以上300万以下である。なお、重量平均分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)により測定し、ポリスチレン換算により算出された値をいう。

【0040】

このような(メタ)アクリル系ポリマーの製造は、溶液重合、塊状重合、乳化重合、各種ラジカル重合などの公知の製造方法を適宜選択して行うことができる。また、得られる(メタ)アクリル系ポリマーは、ランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもいずれでもよい。

10

20

30

40

50

## 【0041】

なお、溶液重合においては、重合溶媒として、例えば、酢酸エチル、トルエンなどが用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素などの不活性ガス気流下で、重合開始剤を加え、通常、50～70程度で、5～30時間程度の反応条件で行われる。

## 【0042】

ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤などは特に限定されず適宜選択して使用することができる。なお、(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、重合開始剤、連鎖移動剤の使用量、反応条件により制御可能であり、これらの種類に応じて適宜のその使用量が調整される。

## 【0043】

重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート(和光純薬社製、VA-057)などのアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジ-n-オクタノイルパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過氧化物系開始剤、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせなどの過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0044】

前記重合開始剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.005～1重量部程度であることが好ましく、0.02～0.5重量部程度であることがより好ましい。

## 【0045】

なお、重合開始剤として、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いて、前記重量平均分子量の(メタ)アクリル系ポリマーを製造するには、重合開始剤の使用量は、モノマー成分の全量100重量部に対して、0.06～0.3重量部程度とするのが好ましく、さらには0.08～0.2重量部程度とするのが好ましい。

## 【0046】

連鎖移動剤としては、例えば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグルコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールなどがあげられる。連鎖移動剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー成分の全量100重量部に対して、0.1重量部程度以下である。

## 【0047】

また、乳化重合する場合に用いる乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などがあげられる。これらの乳化剤は、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0048】

さらに、反応性乳化剤として、プロペニル基、アリルエーテル基などのラジカル重合性官能基が導入された乳化剤として、具体的には、例えば、アクアロンHS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20（以上、いずれも第一工業製薬社製）、アデカリアソープSE10N（ADEKA社製）などがある。反応性乳化剤は、重合後にポリマー鎖に取り込まれるため、耐水性がよくなり好ましい。乳化剤の使用量は、モノマー成分の全量100重量部に対して、0.3～5重量部、重合安定性や機械的安定性から0.5～1重量部がより好ましい。

## 【0049】

（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、250K以下、好ましくは240K以下である。ガラス転移温度はまた、200K以上であることが好ましい。ガラス転移温度が、250K以下であれば、耐熱性が良好でかつ、内部凝集力に優れた粘接着組成物となる。このような（メタ）アクリル系ポリマーは、用いるモノマー成分や組成比を適宜かえることにより調整することができる。また、このようなガラス転移温度は、例えば溶液重合で、アゾビスイソピチロニトリルやベンゾイルパーオキシドなどの重合開始剤を0.06～0.2部使用し、酢酸エチルなどの重合溶媒を使用して、窒素気流下50～70℃で8～30時間反応させることにより得られる。ここで、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、下記のフォックス式から算出して求められる。

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots$$

上記 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 、 $T_{g3}$ 等は、共重合成分それぞれ単独の重合体1、2、3等のガラス転移温度を絶対温度で表したものであり、 $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$ 等は、それぞれの共重合成分の重量分率である。なお、単独の重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、*Polymer Handbook (4th edition, John Wiley & Sons, Inc.)*から得た。

## 【0050】

次に、このようにして得られた（メタ）アクリル系ポリマーをそのまま、あるいは、希釈剤を加えて希釈した溶液を、グラフト重合に供する。

## 【0051】

希釈剤としては、特に限定はされないが、酢酸エチルまたはトルエンなどが例示される。

## 【0052】

グラフト重合は、（メタ）アクリル系ポリマーに、環状エーテル基含有モノマーおよび任意に環状エーテル基含有モノマーとその他のモノマーを反応させて行う。

## 【0053】

ここで、環状エーテル基含有モノマーは、特に限定はされないが、エポキシ基含有モノマーあるいはオキシタン基含有モノマーまたはその両方の組合せであることが好ましい。

## 【0054】

エポキシ基含有モノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、または4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルなどが例示され、これらを単独または組み合わせて用いることができる。

## 【0055】

オキシタン基含有モノマーとしては、3-オキシタニルメチル（メタ）アクリレート、3-メチル-3-オキシタニルメチル（メタ）アクリレート、3-エチル-3-オキシタニルメチル（メタ）アクリレート、3-ブチル-3-オキシタニルメチル（メタ）アクリレート、または3-ヘキシル-3-オキシタニルメチル（メタ）アクリレートが例示され、これらを単独または組み合わせて用いることができる。

## 【0056】

環状エーテル基含有モノマーの量は、（メタ）アクリル系ポリマー100重量部に対して、2重量部以上であることが好ましく、より好ましくは、3重量部以上である。上限は特に限定はされないが、100重量部以下が好ましく、50重量部以下がより好ましく、3

10

20

30

40

50

0重量部以下がさらに好ましい。環状エーテル基含有モノマーの量が、2重量部以上であれば、組成物の粘着接着剤としての機能発現が十分となり、一方、100重量部以上では、タック性が減少して初期粘着しにくい場合がある。

【0057】

グラフト重合時に、環状エーテル基含有モノマーと共に、共グラフトするその他のモノマーを用いることも可能である。このようなモノマーとしては、環状エーテル基を含まないモノマーであれば、特に限定はないが、炭素数1~9のアルキル(メタ)アクリレートなどがあげられる。アルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが例示できる。また、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートのような脂環式(メタ)アクリレート類も用いることができる。これらは、単独あるいは組み合わせて使用することができる。

10

【0058】

これらグラフト時に共グラフトするその他のモノマーを用いると粘接着剤を硬化させやすくすることはでき、例えば、光硬化の場合、光の照射量を下げることができ、また、熱硬化の場合、熱硬化触媒の量を減らすことができる。この理由は、グラフト鎖の運動性があがるためか、あるいはグラフト鎖や副生する未グラフト鎖と幹ポリマーとの相溶性がよくなるためと推測される。

【0059】

このようなその他のモノマーは、主鎖(幹)、すなわち(メタ)アクリル系ポリマーの成分と同じモノマーから選択することも好ましい。

20

【0060】

環状エーテル基含有モノマー以外のモノマーの量は、配合される場合には、環状エーテル基含有モノマーと重量比は、環状エーテル基含有モノマー：その他のモノマーで、好ましくは、90：10から10：90、より好ましくは、80：20から20：80である。その他のモノマーの含有量が少ないと硬化のための光硬化または熱硬化量を下げることが十分でない場合もあり、多いと光硬化または熱硬化後の剥離抵抗が増加する恐れがある。

【0061】

グラフト重合条件は、特に限定されず、当業者に公知の方法により行うことができる。重合に際しては、過酸化物を重合開始剤として使用することが好ましい。

30

このような重合開始剤の量は、(メタ)アクリル系ポリマー100重量部に対して、0.02~5重量部である。この重合開始剤の量が少ない場合には、グラフト重合反応の時間がかかりすぎ、多い場合には、環状エーテル基含有モノマーのホモポリマーが多く生成する為、好ましくない。

【0062】

グラフト重合は、例えば溶液重合であれば、(メタ)アクリル系ポリマーの溶液に、環状エーテル基含有モノマーと粘度調整可能な溶媒とを加えて、窒素置換した後、ジベンゾイルパーオキシドのような過酸化物系の重合開始剤を0.02~5重量部加えて、50~80で4~15時間加熱することによって行うことができるが、これに限定はされない。

40

【0063】

得られるグラフトポリマーの状態(分子量、グラフトポリマーの枝部の大きさ等)は、反応条件により適宜選択することができる。

【0064】

本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物は、このようにして得られるグラフトポリマーと環状エーテル基の熱硬化触媒または光カチオン系重合開始剤を含む。

【0065】

環状エーテル基の熱硬化触媒としては、当業者に公知のいずれの環状エーテル基の熱硬化触媒も好ましく用いることができる。より具体的には、イミダゾール化合物、酸無水物、フェノール樹脂、ルイス酸錯体、アミノ樹脂、ポリアミン、およびメラミン樹脂からな

50

る群より選択される少なくとも1種を使用することができる。このうち、特に、イミダゾール化合物が好ましく、イミダゾール化合物には、限定はされないが、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリタイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリタイトなどが例示される。これらの化合物は、その硬化開始温度や粘接着剤との相溶性などを考慮して選択される。

10

## 【0066】

例えば、粘接着剤ポリマーが水分散のエマルジョンである場合、1,2-ジメチルイミダゾールを選択し、保存性を優先したり比較的高温での熱硬化を目的とする場合には、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールを選択し、比較的低温での硬化を目的とするなら、2-フェニルイミダゾールが選択できる。

## 【0067】

このような環状エーテル基の熱硬化触媒は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記グラフトポリマー100重量部に対して、0.1~20重量であり、好ましくは、0.2~10重量部である。

20

## 【0068】

光カチオン系重合開始剤としては、当業者に公知のいずれの光カチオン系重合開始剤も好ましく用いることができる。より具体的には、アリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート塩、スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート塩類、およびビス(アルキルフェニル)イオドニウムヘキサフルオロフォスフェートからなる群より選択される少なくとも1種を使用することができる。

## 【0069】

このような光カチオン系重合開始剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記グラフトポリマー100重量部に対して、0.1~20重量部であり、好ましくは、0.2~10重量部である。

30

## 【0070】

本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物には、必要に応じて、架橋剤が加えられる。架橋剤としては、特に限定されないが、イソシアネート基(イソシアネート基をブロック剤または数量体化などにより一時的に保護したイソシアネート再生型官能基を含む)を1分子中に2つ以上有する化合物であるイソシアネート系架橋剤が例示される。

## 【0071】

イソシアネート系架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネートなどがあげられる。

## 【0072】

より具体的には、例えば、ブ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などの低級脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート類、2,4-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、キシリレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物(日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートL)、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物(日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートHL)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体(日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートHX)などのイソシアネート付加物、ポリエーテルポリイソシア

40

50

ネット、ポリエステルポリイソシアネート、ならびにこれらと各種のポリオールとの付加物、イソシアヌレート結合、ビュレット結合、アロファネート結合などで多官能化したポリイソシアネートなどをあげることができる。これらのうち、脂肪族イソシアネートを用いることが、反応速度が速い為に好ましい。

【0073】

上記イソシアネート系架橋剤は1種を単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記グラフトポリマー100重量部に対し、前記イソシアネート化合物架橋剤を0.01~2重量部含有してなることが好ましく、0.02~2重量部含有してなることがより好ましく、0.05~1.5重量部含有してなることがさらに好ましい。凝集力、耐久性試験での剥離の阻止などを考慮して適宜含有させることが可能である。

10

【0074】

このようなイソシアネート系架橋剤は、粘接着剤ポリマーの主鎖の架橋とともに、グラフト鎖にある環状エーテル基の硬化反応にも寄与できるために、好ましく用いられる。

【0075】

また、架橋剤として、有機系架橋剤や多官能性金属キレートを用いてもよい。有機系架橋剤としては、エポキシ系架橋剤（エポキシ基を1分子中に2つ以上有する化合物をいう）があげられる。エポキシ系架橋剤としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステルアクリレート、スピログリコールジグリシジルエーテルなどがあげられる。これらは、単独

20

【0076】

多官能性金属キレートは、多価金属が有機化合物と共有結合または配位結合しているものである。多価金属原子としては、Al、Cr、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti等があげられる。共有結合または配位結合する有機化合物中の原子としては酸素原子等があげられ、有機化合物としてはアルキルエステル、アルコール化合物、カルボン酸化合物、エーテル化合物、ケトン化合物等があげられる。

【0077】

本発明においては、さらに、架橋剤として、オキサゾリン系架橋剤や過酸化物を加えることも可能である。

30

【0078】

オキサゾリン系架橋剤としては、分子内にオキサゾリン基を有するものを特に制限なく使用できる。オキサゾリン基は、2-オキサゾリン基、3-オキサゾリン基、4-オキサゾリン基のいずれでもよい。オキサゾリン系架橋剤としては、付加重合性オキサゾリンに不飽和単量体を共重合した重合体が好ましく、特に付加重合性オキサゾリンに2-イソプロピル-2-オキサゾリンを用いたものが好ましい。例としては、日本触媒（株）製の商品名「エポクロスWS-500」等があげられる。

【0079】

過酸化物としては、加熱によりラジカル活性種を発生して粘接着剤組成物のベースポリマーの架橋を進行させるものであれば適宜使用可能であるが、作業性や安定性を勘案して、1分間半減期温度が80~160である過酸化物を使用することが好ましく、90~140である過酸化物を使用することがより好ましい。

40

【0080】

用いることができる過酸化物としては、たとえば、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート（1分間半減期温度：90.6）、ジ（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（1分間半減期温度：92.1）、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート（1分間半減期温度：92.4）、t-ブチルパーオキシネオデカノエート（1分間半減期温度：103.5）、t-ヘキシルパーオキシピバレート（1分間半減

50

期温度：110.3）、ジラウロイルパーオキシド（1分間半減期温度：116.4）、ジ-n-オクタノイルパーオキシド（1分間半減期温度：117.4）、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（1分間半減期温度：124.3）、ジ（4-メチルベンゾイル）パーオキシド（1分間半減期温度：128.2）、ジベンゾイルパーオキシド（1分間半減期温度：130.0）、t-ブチルパーオキシイソブチレート（1分間半減期温度：136.1）、1,1-ジ（t-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン（1分間半減期温度：149.2）などがあげられる。なかでも特に架橋反応効率が優れることから、ジ（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（1分間半減期温度：92.1）、ジラウロイルパーオキシド（1分間半減期温度：116.4）、ジベンゾイルパーオキシド（1分間半減期温度：130.0）などが好ましく用いられる。

10

**【0081】**

なお、過酸化物の半減期とは、過酸化物の分解速度を表す指標であり、過酸化物の残存量が半分になるまでの時間をいう。任意の時間で半減期を得るための分解温度や、任意の温度での半減期時間に関しては、メーカーカタログなどに記載されており、たとえば、日本油脂株式会社の「有機過酸化物カタログ第9版（2003年5月）」などに記載されている。

**【0082】**

前記過酸化物は1種を単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記グラフトポリマー100重量部に対し、前記過酸化物0.01~2重量部であり、0.04~1.5重量部含有してなることが好ましく、0.05~1重量部含有してなることがより好ましい。加工性、リワーク性、架橋安定性、剥離性などの調整の為に、この範囲内で適宜選択される。

20

**【0083】**

なお、反応処理後の残存した過酸化物分解量の測定方法としては、たとえば、HPLC（高速液体クロマトグラフィー）により測定することができる。

**【0084】**

より具体的には、たとえば、反応処理後の粘接着剤組成物を約0.2gずつ取り出し、酢酸エチル10mlに浸漬し、振とう機で25℃下、120rpmで3時間振とう抽出した後、室温で3日間静置する。次いで、アセトニトリル10ml加えて、25℃下、120rpmで30分振とうし、メンブランフィルター（0.45μm）によりろ過して得られた抽出液約10μlをHPLCに注入して分析し、反応処理後の過酸化物量とすることができる。

30

**【0085】**

前記架橋剤により、粘接着剤層を形成するが、粘接着剤層の形成にあたっては、架橋剤全体の添加量を調整することとともに、架橋処理温度や架橋処理時間の影響を十分考慮する必要がある。

**【0086】**

本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物は、さらに接着力や耐熱性を向上させるためにエポキシ樹脂やオキセタン樹脂を含有しても良い。

40

**【0087】**

エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型、ナフタレン型、フルオレン型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型等の二官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ樹脂、及びヒダントイン型、トリスグリシジルイソシアヌレート型等のグリシジルアミン型などのエポキシ樹脂が例示される。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

**【0088】**

これらのエポキシ樹脂としては、限定はされないが、市販のエポキシ樹脂を用いること

50

ができる。このような市販のエポキシ樹脂には、限定はされないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂として、ジャパンエポキシレジン株式会社のjER828、jER806など；脂環式エポキシ樹脂としてジャパンエポキシレジン株式会社のYX8000、YX8034など；株式会社ADEKAのEP4000、EP4005など；ポリアルコールのポリグリシジルエーテル類としてナガセケムテックス株式会社のデナコールEX-313、EX-512、EX-614B、EX-810など、の公知のエポキシ樹脂が含まれる。

【0089】

オキセタン樹脂としては、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼンなどのキシリレンジオキセタン、3-エチル-3-{[3-エチルオキセタン-3-イル]メトキシ}メチル}オキセタン、3-エチルヘキシルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンなどの公知のオキセタン樹脂を用いることができる。これらのオキセタン樹脂は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせることもできる。

10

【0090】

オキセタン樹脂としては、限定はされないが、市販の樹脂を用いることができる。このような市販のオキセタン樹脂には、東亜合成株式会社のアロンオキセタンOXT-121、OXT221、OXT101、およびOXT212などが例示されるが、これらに限定はされない。

【0091】

このようなエポキシ樹脂とオキセタン樹脂は、どちらか一方または両方を組み合わせ、本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物に用いることができる。

20

【0092】

本発明において、エポキシ樹脂および/またはオキセタン樹脂は、前記グラフトポリマー100重量部に対し、含まれる場合には、その総量が、好ましくは5重量部以上、より好ましくは10重量部以上であり、好ましくは100重量部以下、より好ましくは70重量部以下である。総量が5重量部以上であれば、接着力向上および耐熱性向上に顕著な効果が認められる。総量が100重量部を超える場合には、十分硬化しない場合がある。

【0093】

本発明においては、アクリルポリマーに環状エーテル基含有モノマーをグラフトしたグラフトポリマーに、エポキシ樹脂を添加すると、硬化前に、糊はみだしなどが発生しない、良好な粘接着剤層を作成し得る組成物が調製できる。これは、グラフトされた環状エーテル基が低分子量エポキシ樹脂と相溶して、強固な粘接着剤層構造を作ることができる為と考えられる。

30

【0094】

本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物には、その他に粘着付与剤や軟化剤を配合することができる。粘着付与剤は、グラフトポリマー100重量部に対し、合計で、10~100重量部、好ましくは、20~80重量部用いられ得る。

【0095】

さらに、本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物には、界面での耐水性を上げるために、グラフトポリマー100重量部に対して、シランカップリング剤を0.01~2重量部配合してもよい。好ましくは、0.02から1重量部配合される。多すぎると液晶セルへの接着力が増大し、再剥離性に劣り、少なすぎると耐水性が向上しないため好ましくない。

40

【0096】

シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、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、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン

50

などのアミノ基含有シランカップリング剤、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基含有シランカップリング剤、などが挙げられる。

【0097】

本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物には、その他の公知の添加剤を含有していてもよく、たとえば、着色剤、顔料などの粉体、染料、界面活性剤、可塑剤、粘着性付与剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状、箔状物などを使用する用途に応じて適宜添加することができる。また、制御できる範囲内で、還元剤を加えてのレドックス系を採用してもよい。

10

【0098】

本発明のマスキングテープに含まれる粘接着剤層は、耐熱性フィルム基材の片面に前記粘接着剤組成物を塗工し、重合溶剤などを乾燥除去し架橋処理した後、光硬化または熱硬化を行って形成することができる。または、セパレータ(剥離フィルム)上に形成した粘着剤層を、耐熱性フィルム基材に移設する方式などによっても、耐熱性に優れるマスキングテープを形成することができる。

【0099】

本発明の耐熱性フィルム基材としては、加熱工程での温度が160 程度までならば、ポリエチレンテレフタレートフィルムで充分であるが、それ以上では、ポリイミド、アラミド、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンサルファイドなどのフィルムが好ましく用いられる。このようなフィルムの厚さは、5~100 $\mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。本発明のマスキングテープは、シート状や縦長のテープ状などの形態もすべて含むものである。

20

【0100】

粘接着剤層を形成する方法は、より詳細には、例えば、前記粘接着剤組成物を剥離処理したセパレーターなどに塗布し、重合溶剤などを乾燥除去し架橋処理して粘接着剤層を形成した後に耐熱性フィルム基材に転写する方法、または最初から耐熱性フィルム基材上に、前記粘接着剤組成物を塗布し、重合溶剤などを乾燥除去し粘接着剤層を形成する方法によって達成できる。

30

【0101】

粘接着剤の塗布にあたっては、適宜に、重合溶剤以外の一種以上の溶剤を新たに加えてもよい。

【0102】

剥離処理したセパレータとしては、シリコーン剥離ライナーが好ましく用いられる。剥離ライナーの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共ポリマーフィルム、エチレン・酢酸ビニル共ポリマーフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルム、紙、布、不織布などの多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体などを挙げることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。あるいはシート、ネット、発泡体、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体等があげられる。

40

【0103】

このようなライナー上に、あるいは耐熱性フィルム基材上に、本発明のマスキングテープを形成する粘接着剤組成物を塗布、乾燥させて粘接着剤層を形成する工程において、粘接着剤を乾燥させる方法としては、目的に応じて、適宜、適切な方法が採用され得る。好ましくは、上記塗布膜を加熱乾燥する方法が用いられる。加熱乾燥温度は、好ましくは40~200 であり、さらに好ましくは、50~180 であり、特に好ましくは70

50

~ 170 である。加熱温度を上記の範囲とすることによって、優れた粘着特性を有する粘接着剤を得ることができる。

【0104】

乾燥時間は、適宜、適切な時間が採用され得る。上記乾燥時間は、好ましくは5秒~20分、さらに好ましくは5秒~10分、特に好ましくは、10秒~5分である。

【0105】

また、耐熱性フィルム基材の表面に、アンカー層を形成したり、コロナ処理、プラズマ処理などの各種易接着処理を施した後に粘接着剤層を形成することができる。また、粘接着剤層の表面には易接着処理をおこなってもよい。

【0106】

粘接着剤層の形成方法としては、各種方法が用いられる。具体的には、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、パーコート、ナイフコート、エアナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などの方法があげられる。

【0107】

粘接着剤層の厚さは、特に制限されず、例えば、1~100 $\mu\text{m}$ 程度である。好ましくは、2~50 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2~40 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、5~35 $\mu\text{m}$ である。

【0108】

前記粘接着剤層が露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート(セパレーター)で粘接着剤層を保護してもよい。

【0109】

このような保護用セパレーターの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルム、紙、布、不織布などの多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体などをあげることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

【0110】

そのプラスチックフィルムとしては、前記粘接着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共ポリマーフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共ポリマーフィルムなどがあげられる。

【0111】

塗布用または保護用の剥離ライナーや前記セパレーターの厚みは、通常5~200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~100 $\mu\text{m}$ 程度である。前記セパレーターには、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉などによる離型および防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型などの帯電防止処理もすることもできる。特に、前記セパレーターの表面にシリコーン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理などの剥離処理を適宜おこなうことにより、前記粘接着剤層からの剥離性をより高めることができる。

【0112】

本発明のマスキングテープを構成する粘接着剤組成物は、熱硬化触媒を含む場合には、加熱することで、硬化が起こる。従って、本発明のマスキングテープは、被着体との貼合せ前に加熱することにより容易に硬化させることができる。このような硬化反応により、被着体への接着あるいは被着体と部材との接着が確実なものとなる。

【0113】

熱硬化の温度などの条件は、特に限定はされないが、支持体の耐熱性を考慮して170

10

20

30

40

50

程度までが好ましい。

【0114】

硬化開始温度が低い環状エーテル基の熱硬化触媒を用いることで、加熱乾燥工程にて、溶媒の乾燥と粘接着剤組成物の主鎖ポリマーの反応とともに、環状エーテル基の硬化反応も起こる。従って、熱硬化した粘接着剤層を有するマスキングテープを調製することができる。

【0115】

硬化開始温度が高い環状エーテル基の熱硬化触媒を用いることで、この乾燥工程にて、溶媒の乾燥と粘接着剤組成物の主鎖ポリマーの反応のみが進行し、環状エーテル基は残存する。このような場合には、さらに粘接着剤層を熱硬化して、本発明のマスキングテープを調製することができる。

10

【0116】

また、本発明のマスキングテープを構成する粘接着剤組成物は、光カチオン系重合開始剤を含む場合には、特定の光を照射することで、硬化が起こる。従って、本発明のマスキングテープは、被着体との貼合せ直前に、光を照射することにより容易に硬化させることができる。このような硬化反応により、被着体への接着あるいは被着体と部材との接着が確実なものとなる。

【0117】

照射用の光は特に限定はされないが、好ましくは、紫外線、可視光、および電子線等の活性エネルギー線である。紫外線照射による架橋処理は、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、エキシマレーザ、メタルハライドランプなどの適宜の紫外線源を用いて行うことができる。その際、紫外線の照射量としては、必要とされる架橋度に応じて適宜選択することができるが、通常は、紫外線では、 $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$  の範囲内で選択するのが望ましい。照射時の温度は、特に限定されるものではないが、支持体の耐熱性を考慮して $140$  程度までが好ましい。

20

【0118】

本発明の硬化粘接着剤層のゲル分率は、 $70 \sim 98\%$ 、好ましくは、 $80 \sim 98\%$ であり、非常に凝集力が高い粘接着剤層になることが好ましい。その23での貯蔵弾性率は、 $10000 \sim 1000000 \text{ Pa}$ であることが好ましく、まだ粘着性を有するので、耐熱性に優れる粘接着剤組成物および粘着シートとなる。

30

【0119】

ここで、熱硬化反応後とは、乾燥工程を含めて、少なくとも $150 \sim 60$ 分の熱処理を行うことで達成される状態をいう。光硬化反応後とは、 $0.2 \text{ J/cm}^2$ 以上の光照射を行うことで達成される状態をいう。

【0120】

本発明のマスキングテープは、このようにして得られ、各種マスキングの用途に用いられる。

【実施例】

【0121】

以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、各例中の部および%はいずれも重量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て $23 \sim 65\% \text{ RH}$  (1時間あるいは1週間)である。

40

【0122】

<重量平均分子量の測定>

得られた(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)により測定した。サンプルは、試料をジメチルホルムアミドに溶解して $0.1$ 重量%の溶液とし、これを一晚静置した後、 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した濾液を用いた。

・分析装置：東ソー社製、HLC-8120GPC

・カラム：東ソー社製、G7000H<sub>X,L</sub> + GMH<sub>X,L</sub> + GMH<sub>X,L</sub>

50

- ・ カラムサイズ；各 7.8 mm × 30 cm 計 90 cm
- ・ 溶離液：テトラヒドロフラン（濃度 0.1 重量%）
- ・ 流量：0.8 ml/min
- ・ 検出器：示差屈折計（RI）
- ・ カラム温度：40
  - ・ 注入量：100 μl
  - ・ 標準試料：ポリスチレン

## 【0123】

## &lt; ゲル分率の測定 &gt;

乾燥・架橋処理した粘着剤（最初の重量  $W_1$ ）を、酢酸エチル溶液に浸漬して、室温で1週間放置した後、不溶分を取り出し、乾燥させた重量（ $W_2$ ）を測定し、下記のように求めた。

10

$$\text{ゲル分率} = (W_2 / W_1) \times 100$$

## 【0124】

## &lt; 接着力の測定方法 &gt;

実施例・比較例で得たマスキングテープを、幅 20 mm、長さ 100 mm に切断してサンプルとし、フロートガラス板に 2 Kg のロール1往復で貼付け、50、0.5Mpa のオートクレーブにて30分処理した後、23 \* 50 %RH の条件に3時間放置後、剥離角度 90°、剥離速度 300mm/分 で剥離接着力（N / 20 mm）を測定した値を初期接着力とした。

貼り付けたサンプルを、150 の乾燥機にて7日間保存して23 \* 50 %RH の条件に3時間放置後、剥離角度 90°、剥離速度 300mm/分 で剥離接着力（N / 20 mm）を測定した値を加熱後接着力とした。被着体の汚染状態として、剥離面に糊残りや汚染があれば×、全く観察できなければとした。

20

## 【0125】

## &lt; 動的粘弾性の測定方法 &gt;

装置：ティー・エイ・インスツルメント社製 ARES

変形モード：ねじり

測定周波数：一定周波数 1 Hz

昇温速度：5 /分

測定温度：粘着剤のガラス転移温度付近から 160 まで測定

30

形状：平行プレート 8.0mm

試料厚さ：0.5 ~ 2mm（取り付け初期）

23 での貯蔵弾性率（ $G'$ ）を読み取った

## 【0126】

## （実施例 1）

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた 4 つ口フラスコに、n - ブチルアクリレート 98 重量部、4 - ヒドロキシブチルアクリレート 2 重量部、重合開始剤として 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.1 重量部を酢酸エチル 200 重量部と共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して1時間窒素置換した後、フラスコ内の液温を 60 付近に保って10時間重合反応を行い、重量平均分子量 116 万のアクリル系ポリマー溶液を調製した。得られたアクリル系ポリマーのガラス転移温度は 225 K であった。

40

## 【0127】

得られたアクリル系ポリマー溶液を、酢酸エチルにて固形分が 2.5 % になるように希釈して、希釈溶液（I）を調製した。攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた 4 つ口フラスコに、希釈溶液（I）400 重量部に対して、4 ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル 30 部とイソボルニルアクリレート 30 部、ベンゾイルパーオキサイド 0.2 部を加え、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して1時間窒素置換した後、フラスコ内の液温を 65 付近に保って4時間、次いで 70 で4時間重合反応を行い、グラフトポリマー溶液を得た。

50

## 【0128】

次いで、このようにして得られたグラフトポリマー溶液の固形分100重量部に対して、アリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート(LAMBERTI社製、ESACURE1064)1部、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物(日本ポリウレタン社製コロネートL)0.5部を配合して粘着剤溶液を調製した。

上記粘着剤溶液を、25 $\mu$ mのポリイミドフィルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが5 $\mu$ mになるように塗布し、120で3分間乾燥をさせた。

## 【0129】

ついで、この粘着剤層面に、メタハラUVランプで、1J/cm<sup>2</sup>光照射を行い、シリコン剥離処理した38 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱樹脂社製、MRF-38)に貼付て粘着面を保護して、50で1日エージングし、本発明のマスキングテープとした。

10

## 【0130】

(実施例2)

実施例1にて得られたグラフトポリマー溶液の固形分100重量部に対して、2フェニルイミダゾール3重量部、ヘキサメレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体(日本ポリウレタン社製、コロネートHL)1部を配合して粘着剤溶液を調製した。

## 【0131】

上記粘着剤溶液を、25 $\mu$ mのポリイミドフィルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが5 $\mu$ mになるように塗布し、160で3分間乾燥をさせ、剥離ライナーで粘着面を保護して、50で3日間エージング処理して、本発明のマスキングテープとした。

20

## 【0132】

(実施例3)

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート78重量部、2エチルヘキシルアクリレート20重量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート2重量部、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を酢酸エチル200重量部と共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して1時間窒素置換した後、フラスコ内の液温を60付近に保って10時間重合反応を行い、重量平均分子量113万のアクリル系ポリマー溶液を調製した。得られたアクリル系ポリマーのガラス転移温度は220Kであった。

30

## 【0133】

得られたアクリル系ポリマー溶液を、酢酸エチルにて固形分が25%になるように希釈して、希釈溶液(1)を調製した。攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコに、希釈溶液(1)400重量部に対して、4ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル20部、2エチルヘキシルアクリレート20部とベンゾイルパーオキサイド0.12部を加え、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して1時間窒素置換した後、フラスコ内の液温を65付近に保って4時間、次いで70で4時間重合反応を行い、グラフトポリマー溶液を得た。

40

## 【0134】

次いで、このようにして得られたグラフトポリマー溶液の固形分100重量部に対して、ヘキサメレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体(日本ポリウレタン社製、コロネートHL)0.3重量部、アリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート(LAMBERTI社製、ESACURE1064)1重量部を配合して粘着剤溶液を調製した。

## 【0135】

上記粘着剤溶液を、25 $\mu$ mのポリイミドフィルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが5 $\mu$ mになるように塗布し、120で3分間乾燥をさせた。

## 【0136】

ついで、この粘着剤層面に、メタハラUVランプで、1J/cm<sup>2</sup>光照射を行い、シリ

50

コーン剥離処理した $38\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱樹脂社製、MRF-38）に貼付けて粘着面を保護して、 $50^\circ\text{C}$ で1日エージングし、本発明のマスキングテープとした。

【0137】

（実施例4）

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコに、*n*-ブチルアクリレート97重量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート3重量部、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を酢酸エチル250重量部と共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して1時間窒素置換した後、フラスコ内の液温を $65^\circ\text{C}$ 付近に保って10時間重合反応を行い、重量平均分子量85万のアクリル系ポリマー溶液を調製した。得られたアクリル系ポリマーのガラス転移温度は $225\ \text{K}$ であった。

10

【0138】

得られたアクリル系ポリマー溶液を、酢酸エチルにて固形分が25%になるように希釈して、希釈溶液(1)を調製した。攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコに、希釈溶液(1)400重量部に対して、4ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル20部、イソボルニルアクリレート20部とベンゾイルパーオキサイド0.12部を加え、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して1時間窒素置換した後、フラスコ内の液温を $65^\circ\text{C}$ 付近に保って4時間、次いで $70^\circ\text{C}$ で4時間重合反応を行い、グラフトポリマー溶液を得た。

20

【0139】

このようにして得られたグラフトポリマー溶液の固形分100重量部に対して、2フェニルイミダゾール2重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体（日本ポリウレタン社製、コロネットHL）2部を配合して粘接着剤溶液を調製した。

【0140】

上記粘接着剤溶液を、 $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに、乾燥後の粘接着剤層の厚さが $5\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、 $160^\circ\text{C}$ で3分間乾燥をさせ、剥離ライナーで粘着面を保護して、 $50^\circ\text{C}$ で3日間エージング処理して、本発明のマスキングテープとした。

【0141】

（比較例1）

実施例1において、*n*-ブチルアクリレート98重量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート2重量部からなる重量平均分子量116万のアクリル系ポリマー溶液にグラフト重合処理することなく、架橋剤と光カチオン開始剤を配合して、実施例1と同様の操作を行い、比較例1のマスキングテープとした。

30

【0142】

（比較例2）

実施例1において、グラフトポリマーに光カチオン開始剤を添加することなく、架橋剤を配合して、実施例1と同様の操作を行い、比較例2のマスキングテープとした。

【0143】

上記実施例および比較例で得られた、サンプルについて行った粘着剤層のゲル分率、剪断接着力および耐熱性の評価結果を表1に示す。

40

【0144】

【表 1】

	ゲル分率	貯蔵弾性率	初期接着力	加熱接着力	汚染
実施例 1	94.5	135,000	1.6	1.8	○
実施例 2	85.8	125,000	2.2	2.5	○
実施例 3	90.3	80,000	2.0	2.2	○
実施例 4	93.3	118,000	2.3	3.9	○
比較例 1	56.3	55,000	3.4	10.7*	×
比較例 2	60.8	79,000	3.0	9.8*	×

\*:糊残りが見られる。

---

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 J 161/28 (2006.01) C 0 9 J 161/28

(72)発明者 井上 徹雄

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA01 AA02 AA06 AA10 AA13 AA17 AB07 CA06 CC02 EA01  
FA10 GA01  
4J040 DL041 DL042 EB052 EB132 EC001 EC002 JA09 JB08 KA13 KA14  
LA02