

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5901045号
(P5901045)

(45) 発行日 平成28年4月6日(2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月18日(2016.3.18)

(51) Int.Cl.		F I
C09J 133/08	(2006.01)	C09J 133/08
C09J 133/10	(2006.01)	C09J 133/10
C09J 11/08	(2006.01)	C09J 11/08
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06
C09J 175/08	(2006.01)	C09J 175/08

請求項の数 8 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-545227 (P2015-545227)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月11日(2014.11.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/079847
 (87) 国際公開番号 W02015/079905
 (87) 国際公開日 平成27年6月4日(2015.6.4)
 審査請求日 平成27年9月10日(2015.9.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-243912 (P2013-243912)
 (32) 優先日 平成25年11月26日(2013.11.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000102980
 リンテック株式会社
 東京都板橋区本町23番23号
 (74) 代理人 100106404
 弁理士 江森 健二
 (74) 代理人 100184479
 弁理士 吉田 雅一
 (72) 発明者 山口 征太郎
 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内
 (72) 発明者 大高 翔
 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物および粘着シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

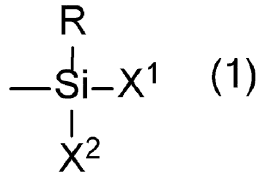
少なくとも(A)成分としての末端シリル基ポリマー100重量部に対して、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体を5~100重量部と、(C)成分としての粘着付与樹脂を50~140重量部と、を含む粘着剤組成物であって、

前記(A)成分としての末端シリル基ポリマーが、主鎖中に、ポリオキシアルキレン構造を有し、主鎖の一部または側鎖にウレタン結合および尿素結合、あるいはいずれか一方を有し、さらに、主鎖の両末端に、下記一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有しており、

前記(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、カルボキシル基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分を有しており、

前記(C)成分としての粘着付与樹脂が、完全水添テルペンフェノール系樹脂であり、かつ、(D)成分としての硬化触媒の配合量を、前記(A)~(C)成分の全体量に対して、0または0より大きく、0.1重量%以下の値とすること、を特徴とする粘着剤組成物。

【化 1】



(一般式(1)中、 X^1 および X^2 は独立しており、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1～20のアルキル基である。)

10

【請求項 2】

前記(D)成分としての硬化触媒の配合量を、前記(A)～(C)成分の全体量に対して、0重量%とすることを特徴とする請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】

前記(A)成分である末端シリル基ポリマーの重量平均分子量を15,000～200,000の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1または2に記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】

前記(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合する際に用いられる前記カルボキシル基含有ビニルモノマーが、(メタ)アクリル酸モノマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

20

【請求項 5】

前記(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合する際の、前記カルボキシル基含有ビニルモノマーの使用量を、全モノマー成分100重量%に対して、0.1～50重量%の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

【請求項 6】

23、50%RH環境下にて14日間シーズニングした後の浸漬法によって測定されるゲル分率を35～65%の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

【請求項 7】

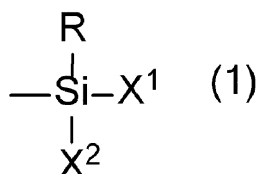
30

基材の両面または片面に、粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートの製造方法であって、下記工程(1)～(3)を含むことを特徴とする粘着シートの製造方法。

(1) 少なくとも(A)成分としての末端シリル基ポリマー100重量部に対して、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体を5～100重量部と、(C)成分としての粘着付与樹脂を50～140重量部と、を含む粘着剤組成物であって、前記(A)成分としての末端シリル基ポリマーが、主鎖中に、ポリオキシアルキレン構造を有し、主鎖の一部または側鎖にウレタン結合および尿素結合、あるいはいずれか一方を有し、さらに、主鎖の両末端に、下記一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有しており、前記(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、カルボキシル基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分を有しており、前記(C)成分としての粘着付与樹脂が、完全水添テルペンフェノール系樹脂であり、かつ、(D)成分としての硬化触媒の配合量を、前記(A)～(C)成分の全体量に対して、0または0より大きく、0.1重量%以下の値とした粘着剤組成物を準備する工程

40

【化 2】



50

(一般式(1)中、 X^1 および X^2 は独立しており、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1~20のアルキル基である。)

(2)前記粘着剤組成物を、前記基材の両面または片面に積層し、非硬化粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートとする工程

(3)前記粘着剤組成物を加熱して、硬化粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートとする工程

【請求項8】

前記粘着剤組成物における23、50%RH環境下にて14日間シーズニングした後
の浸漬法によって測定されるゲル分率を35~65%の範囲内の値とすることを特徴とする請求項7に記載の粘着シートの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着剤組成物および粘着シートの製造方法に関する。特に、硬化触媒の配合量が少量であっても、あるいは硬化触媒を配合しない場合であっても、良好な定荷重性を得られる粘着剤組成物およびそのような粘着剤組成物を用いてなる粘着シートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

従来、粘着シートは、押圧により容易に被着体に貼付できるという利点を有することから、表示用ラベルや電子部品接着材料などとして、多くの分野に使用されている。

ここで、このような粘着シートには、良好な粘着力の他に、接着面に対して応力が長時間にわたり負荷されたような場合であっても、加速度的に剥離されたり、ズレが生じたりすることが無いように、良好な定荷重性を有することが要求される。

【0003】

そこで、例えば、耐反発性の向上のために、所定の定荷重性を有する両面粘着テープが提案されている(例えば、特許文献1)。

より具体的には、フレキシブルプリント回路基板に挟持された液晶表示パネルと、バックライト筐体と、を固着させるために用いられる両面粘着テープであって、振動数1Hzでの損失正接(tan)の極大値が-40~-22の温度域に存在し、ゲル分率が15~45%である粘着剤層を有する両面粘着テープが開示されている。

30

【0004】

また、所定の末端シリル基ポリマーを主剤として含む粘着剤組成物を用いてなる粘着シートが提案されている(例えば、特許文献2)。

より具体的には、主鎖または側鎖にウレタン結合および/または尿素結合をもち、末端に加水分解性シリル基を含有する末端シリル基ポリマー100質量部と、粘着付与樹脂10~150質量部と、三フッ化ホウ素および/またはその錯体、フッ素化剤およびフッ素系無機酸のアルカリ金属塩よりなる群から選ばれたフッ素系化合物0.001~10質量部とを均一に混合した粘着剤前駆体を、テープ基材またはシート基材の表面に塗布した後、該末端シリル基ポリマーを硬化させることにより、該粘着剤前駆体を粘着剤層とすることを特徴とする粘着シートが開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4645074号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】WO2010/038715号公報(特許請求の範囲)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

しかしながら、特許文献 1 に記載の両面粘着テープは、ある程度の定荷重性を有しているものの、粘着剤層のゲル分率が比較的低いことから、ロール形状に加工した際に、経時で粘着剤層を構成する粘着剤組成物が、側面から浸み出しやすいという問題が見られた。そのため、粘着剤組成物中に、相当量の架橋剤を配合して、凝集力を高めることが試みられているものの、粘着特性が極端に低下するという新たな問題が見られた。

また、特許文献 2 に記載の粘着シートは、末端シリル基ポリマーにおける末端シリル基の反応性を高めるための硬化触媒として、三フッ化ホウ素やフッ素化剤等のフッ素化合物を所定量配合しなければならず、製造コストが高くなったり、反応制御が困難となったり、さらには、硬化触媒の種類によっては、取り扱い性が困難になったりするという問題が見られた。

10

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明者等は、以上のような事情に鑑み、鋭意努力したところ、末端シリル基ポリマーに対し、所定のアクリル系共重合体および粘着付与樹脂を配合することにより、硬化触媒の配合量が少量であっても、あるいは硬化触媒を配合しない場合であっても、良好な定荷重性等が得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明の目的は、良好な粘着特性を維持したまま、良好な定荷重性が得られる粘着剤組成物およびそのような粘着剤組成物を用いてなる粘着シートの効率的な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

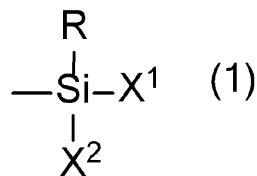
20

本発明によれば、少なくとも (A) 成分としての末端シリル基ポリマーと、(B) 成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体と、(C) 成分としての粘着付与樹脂と、を含む粘着剤組成物であって、(A) 成分としての末端シリル基ポリマーが、主鎖中に、ポリオキシアルキレン構造を有し、主鎖の一部または側鎖にウレタン結合および尿素結合、あるいはいずれか一方を有し、さらに、主鎖の両末端に、下記一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有しており、(B) 成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分を有しており、かつ、(D) 成分としての硬化触媒の配合量を、(A) ~ (C) 成分の全体量に対して、0 または 0 より大きく、0.1 重量% 以下の値とすること、を特徴とする粘着剤組成物が提供され、上述した問題点を解決することができる。

30

【 0 0 0 9 】

【化 1】



【 0 0 1 0 】

(一般式(1)中、X¹およびX²は独立しており、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1~20のアルキル基である。)

40

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明の粘着剤組成物であれば、(A) 成分である末端シリル基ポリマーに対し、(B) 成分である所定のアクリル系共重合体および(C) 成分である粘着付与樹脂を配合することにより、(D) 成分である硬化触媒の配合量を出来るだけ少なくしたとしても、(B) 成分である所定のアクリル系共重合体が、加水分解性シリル基の反応における触媒効果を発揮するとともに、良好な粘着特性を発揮することができる。

したがって、粘着シートにおいて、硬化触媒の配合量が少量であっても、あるいは硬化触媒を配合しない場合であっても、それぞれ良好な粘着特性を維持したまま、良好な定荷重性を得ることができる。

50

また、(A)成分である末端シリル基ポリマーは、主鎖の両末端に、一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有するため、(A)成分同士の架橋密度が好適な範囲に調節され、粘着剤組成物における粘着力と凝集力との間のバランスをより良好なものとすることができる。

さらにまた、(A)成分である末端シリル基ポリマーは、主鎖中にポリオキシアルキレン構造を有するため、得られる粘着剤組成物に対し、適度な柔軟性を付与することができる。

【0012】

また、本発明の粘着剤組成物を構成するにあたり、(D)成分としての硬化触媒の配合量を、(A)～(C)成分の全体量に対して、0重量%とすることが好ましい。

10

このように構成することにより、加水分解性シリル基を反応させるための硬化触媒の配合工程が不要となり、製造コストがさらに低下したり、取り扱い性を高めたりすることができる。

【0013】

また、本発明の粘着剤組成物を構成するにあたり、(A)成分としての末端シリル基ポリマー100重量部に対して、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合量を5～100重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、粘着剤組成物における粘着力と凝集力との間のバランスをより良好なものとするすることができる。

【0014】

20

また、本発明の粘着剤組成物を構成するにあたり、(A)成分としての末端シリル基ポリマー100重量部に対して、(C)成分としての粘着付与樹脂の配合量を50～140重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、粘着剤組成物における粘着力と凝集力との間のバランスをより良好なものとするすることができる。

【0015】

また、本発明の粘着剤組成物を構成するにあたり、(A)成分である末端シリル基ポリマーの重量平均分子量を15,000～200,000の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、粘着剤組成物における柔軟性、粘着力、および凝集力との間のバランスをより良好なものとするすることができる。

30

【0016】

また、本発明の粘着剤組成物を構成するにあたり、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合する際に用いられるカルボキシル基含有ビニルモノマーが、(メタ)アクリル酸モノマーであることが好ましい。

このように構成することにより、(メタ)アクリル酸エステル共重合体による加水分解性シリル基の反応性をより高めることができる。

【0017】

また、本発明の粘着剤組成物を構成するにあたり、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合する際のカルボキシル基含有ビニルモノマーの使用量を、全モノマー成分100重量%に対して、0.1～50重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

40

このように構成することにより、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重合が容易になるばかりか、当該(メタ)アクリル酸エステル共重合体による加水分解性シリル基の反応性や、粘着剤組成物の粘着特性を安定的に向上させることができる。

【0018】

また、本発明の粘着剤組成物を構成するにあたり、(C)成分としての粘着付与樹脂が、テルペンフェノール系樹脂であることが好ましい。

このように構成することにより、得られる粘着剤組成物のガラス転移点を適当な範囲に容易に調節でき、良好な粘着特性を維持したまま、さらに良好な定荷重性を得ることがで

50

きる。

【0019】

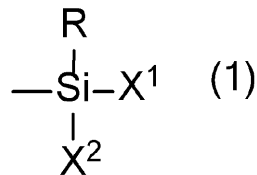
また、本発明の別の態様は、基材の両面または片面に、粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートの製造方法であって、下記工程(1)～(3)を含むことを特徴とする粘着シートの製造方法である。

(1)少なくとも(A)成分としての末端シリル基ポリマーと、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体と、(C)成分としての粘着付与樹脂と、を含む粘着剤組成物であって、(A)成分としての末端シリル基ポリマーが、主鎖中に、ポリオキシアルキレン構造を有し、主鎖の一部または側鎖にウレタン結合および尿素結合、あるいはいずれか一方を有し、さらに、主鎖の両末端に、下記一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有しており、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、カルボキシル基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分を有しており、かつ、(D)成分としての硬化触媒の配合量を、(A)～(C)成分の全体量に対して、0または0より大きく、0.1重量%以下の値とした粘着剤組成物を準備する工程

10

【0020】

【化2】



20

【0021】

(一般式(1)中、 X^1 および X^2 は独立しており、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1～20のアルキル基である。)

【0022】

(2)粘着剤組成物を、基材の両面または片面に積層し、非硬化粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートとする工程

(3)粘着剤組成物を加熱して、硬化粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートとする工程

30

【0023】

すなわち、本発明の粘着シートであれば、粘着剤組成物において、(A)成分である末端シリル基ポリマーに対し、(B)成分である所定のアクリル系共重合体および(C)成分である粘着付与樹脂を配合することにより、(D)成分である硬化触媒の配合量をできるだけ少なくしたとしても、(B)成分である所定のアクリル系共重合体が、加水分解性シリル基の反応における触媒効果を発揮するとともに、良好な粘着特性を発揮することができる。

したがって、粘着シートにおいて、硬化触媒の配合量が少量であっても、あるいは硬化触媒を配合しない場合であっても、それぞれ良好な粘着特性を維持したまま、良好な定荷重性を得ることができ、ひいては、粘着シートの製造コストを低下させ、経済的に有利となる。

40

また、(A)成分である末端シリル基ポリマーは、主鎖の両末端に、一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有するため、(A)成分同士の架橋密度が好適な範囲に調節され、粘着シートにおいて、粘着剤組成物における粘着力と凝集力との間のバランスをより良好なものとすることができる。

さらにまた、(A)成分である末端シリル基ポリマーは、主鎖中にポリオキシアルキレン構造を有するため、得られる粘着シートにおいて、適度な柔軟性を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

50

【図1】図1(a)～(b)は、それぞれ所定の末端シリル基ポリマーの合成法および硬化反応について説明するための反応式である。

【図2】図2(a)～(b)は、それぞれ粘着付与樹脂（非水添テルペンフェノール系樹脂および完全水添テルペンフェノール系樹脂）のFT-IRスペクトルである。

【図3】図3(a)～(c)は、それぞれ粘着シートの態様を説明するために供する図である。

【図4】図4(a)～(d)は、それぞれ粘着シートの製造方法および使用態様を説明するために供する図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

10

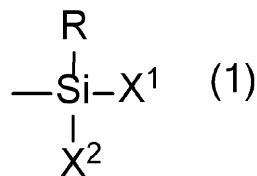
[第1の実施形態]

本発明の第1の実施形態は、少なくとも(A)成分としての末端シリル基ポリマーと、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体と、(C)成分としての粘着付与樹脂と、を含む粘着剤組成物であって、(A)成分としての末端シリル基ポリマーが、主鎖中に、ポリオキシアルキレン構造を有し、主鎖の一部または側鎖にウレタン結合および尿素結合、あるいはいずれか一方を有し、さらに、主鎖の両末端に、下記一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有しており、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分を有しており、かつ、(D)成分としての硬化触媒の配合量を、(A)～(C)成分の全体量に対して、0または0より大きく、0.1重量%以下の値とすること、を特徴とする粘着剤組成物である。

20

【0026】

【化3】



【0027】

30

(一般式(1)中、X¹およびX²は独立しており、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1～20のアルキル基である。)

以下、本発明の第1の実施形態の粘着剤組成物を、適宜図面を参照して、具体的に説明する。

【0028】

1.(A)成分：末端シリル基ポリマー

(1)基本的構成

(A)成分としての末端シリル基ポリマーは、主鎖または側鎖にウレタン結合および尿素結合、あるいはいずれか一方を有するとともに、主鎖の両末端に上述した一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有することを特徴とする。

40

この理由は、このような(A)成分であれば、一般式(1)で表わされる2官能の加水分解性末端シリル基を有することから、(A)成分同士の加水分解脱水縮合により効果的に三次元網目構造を形成することができるためである。

したがって、所定の粘着付与樹脂との組み合わせにより、優れた粘着力を発揮することができ、粘着シートに用いられた場合に、良好な粘着特性を発現することができる。

また、このような(A)成分であれば、一般式(1)で表わされる2官能の加水分解性末端シリル基を有することから、硬化後の粘着剤組成物におけるゲル分率を所定の範囲に調節することで、優れた凝集力を発揮することができる。

したがって、粘着剤組成物を粘着シートに適用し、それをロール状に加工したような場合であっても、経時で粘着剤が側面より浸み出してくることを抑制することができる。

50

よって、(A)成分として所定の末端シリル基ポリマーを用いることで、粘着力と凝集力との間のバランスに優れた粘着剤組成物を得ることができる。

なお、一般式(1)中、Rで表わされるアルキル基の炭素数は、1~20であるが、加水分解脱水縮合反応性が良好なことから、1~12であることがより好ましく、1~3であることがさらに好ましい。

また、一般式(1)中、X¹またはX²がアルコキシ基である場合、当該アルコキシ基における炭素数は、加水分解脱水縮合反応性が良好なことから、1~12であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。

【0029】

そして、かかる末端シリル基ポリマーは、所定の末端部分と、所定の骨格部分から構成されている。

10

なお、図1(a)に示す、式(1)で表わされるウレタンプレポリマー(ジイソシアネート化合物)および式(2)で表わされるハロゲン化シリル基と、を原料とした、式(3)で表わされる末端シリル基ポリマーの具体的な合成方法については、第2の実施形態で説明する。

【0030】

まず、図1(a)中の式(3)で表わされる末端シリル基ポリマーにおける末端部分の具体的な構造を、下記一般式(2)~(8)(末端部分-A~G)に示す。

【0031】

【化4】

20



30

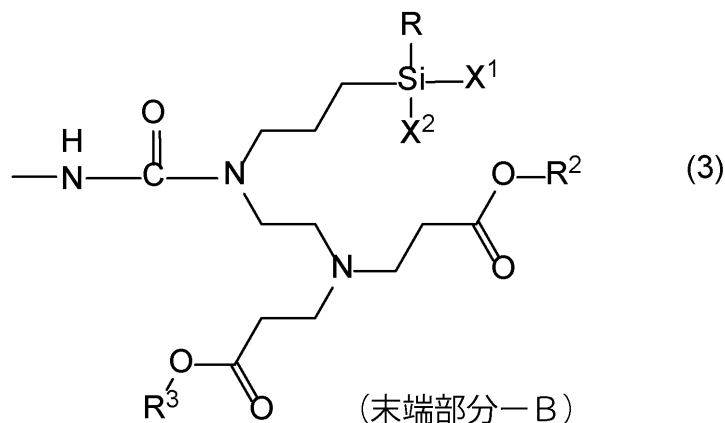
【0032】

(一般式(2)中、R²およびR³は炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~8のアルキル基であり、R、X¹およびX²は一般式(1)の場合と同様であり、下記一般式(3)~(8)においても同様の内容である。)

【0033】

【化5】

40



【0034】

b) に示すような、脱水縮合による硬化反応を生じさせるとともに、被着体に対する密着性をより強固なものとすることができる。

【 0 0 4 1 】

また、図 1 (a) 中の式 (3) で表わされる末端シリル基ポリマーの主鎖または側鎖の骨格としては、ポリオキシアルキレン構造であることを特徴とする。

この理由は、ポリオキシアルキレン構造を分子中に有することにより、得られる粘着剤組成物に対し、適度な柔軟性を付与することができ、被着体に対する密着性をさらに向上させることができるためである。

なお、かかるポリオキシアルキレンの具体例としては、ポリオキシプロピレンやポリオキシエチレン等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

また、(A) 成分である所定の末端シリル基ポリマーが、図 1 (a) に示すように、側鎖に一般式 (1) で表わされる加水分解性シリル基を有さず、主鎖の両末端のみに一般式 (1) で表わされる加水分解性シリル基を有する両末端シリル基ポリマーであることを特徴とする。

この理由は、かかる両末端シリル基ポリマーであれば、(A) 成分同士の架橋密度が好適な範囲に調節され、硬化後の粘着剤組成物における粘着力と凝集力とのバランスの調節を容易にすることができるためである。

【 0 0 4 3 】

また、(A) 成分として、さらに主鎖の片末端のみに一般式 (1) で表わされる加水分解性シリル基を有する片末端シリル基ポリマーを含むとともに、その配合量を、両末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 3 0 重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、両末端シリル基ポリマーに対して、所定の範囲で片末端シリル基ポリマーを混合することで、(A) 成分同士の架橋密度がより好適な範囲に調節され、硬化後の粘着剤組成物における粘着力と凝集力とのバランスの調節をさらに容易にすることができるためである。

すなわち、片末端シリル基ポリマーの配合量が 0 . 1 重量部未満の値となると、その添加効果を十分に得られない場合があるためである。一方、片末端シリル基ポリマーの配合量が 3 0 重量部を超えた値となると、(A) 成分同士の架橋密度が過度に低下して、所定のゲル分率を得ることが困難になる場合があるためである。

したがって、片末端シリル基ポリマーの配合量を、両末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 ~ 1 0 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1 ~ 5 重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

但し、両末端シリル基ポリマーのみを用いた場合であっても粘着力に優れた粘着剤組成物を得られることが確認されているため、特に必要のない場合には、片末端シリル基ポリマーを混合することなく、両末端シリル基ポリマーのみを用いることも、製造工程の簡略化等の観点からは好ましい。

【 0 0 4 4 】

(2) 重量平均分子量

また、(A) 成分である末端シリル基ポリマーの重量平均分子量を 1 5 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる末端シリル基ポリマーの重量平均分子量が 1 5 , 0 0 0 未満の値となると、分子構造が密になり十分な粘着力が得られず、また粘度が低くなりすぎ、溶液塗布によるシート化時に加工性が悪くなる場合があるためである。

一方、かかる末端シリル基ポリマーの重量平均分子量が 2 0 0 , 0 0 0 を超えると、粘度増大等による加工適性の低下が顕著になったり、架橋密度が過度に低下して、粘着力と凝集力とのバランスを調節することが困難になったりする場合があるためである。

したがって、(A) 成分である末端シリル基ポリマーの重量平均分子量を 2 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 の範囲内の値とすることがより好ましく、3 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0

10

20

30

40

50

0の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

なお、(A)成分である末端シリル基ポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)等の公知の分子量測定装置を用いて、測定することができる。

その他、上述した(A')成分を配合する場合には、(A')成分の重量平均分子量についても、(A)成分と同様にすることができる。

【0045】

(3)配合量

また、(A)成分である末端シリル基ポリマーの配合量を、粘着剤組成物の全体量100重量%に対して、20~90重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる末端シリル基ポリマーの配合量が20重量%未満になると、粘着剤組成物全体に対する(A)成分の絶対量が過度に少なくなって、十分な凝集力を得ることが困難になる場合があるためである。

一方、かかる末端シリル基ポリマーの配合量が90重量%を超えると、粘着剤組成物全体に対する(A)成分の絶対量が過度に多くなって、十分な粘着力を得ることが困難になる場合があるためである。

したがって、(A)成分である末端シリル基ポリマーの配合量を、粘着剤組成物の全体量100重量%に対して、25~85重量%の範囲内の値とすることがより好ましく、30~80重量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0046】

2.(B)成分:(メタ)アクリル酸エステル共重合体

(1)種類1

また、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の種類は特に限定されるものではなく、カルボキシル基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分と、その他の(メタ)アクリル酸エステルモノマーやビニルモノマー等に由来した共重合部分と、を有している限り、いずれの種類も(メタ)アクリル酸エステル共重合体を使用することができる。

【0047】

より具体的には、カルボキシル基含有ビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、アクリル酸2-カルボキシエチル、メタクリル酸2-カルボキシエチル、コハク酸モノ(2-アクリロイルオキシエチル)、コハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0048】

一方、その他の(メタ)アクリル酸エステルモノマーやビニルモノマー等としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリルアミド、(メタ)アクリル酸モノメチルアミノエチル、エチレン、プロピレン、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、スチレン、酢酸ビニル、アクリロイルモルフォリン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0049】

(2)種類2

また、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の種類に関して、(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合する際のカルボキシル基含有ビニルモノマーの使用量を、全モノマー成分100重量%に対して、0.1~50重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、このようにカルボキシル基含有ビニルモノマーの使用量を制御することによって、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重合が容易になるばかりか、当該(メタ)アクリル酸エステル共重合体による加水分解性シリル基の反応性や、粘着剤組成物の粘

10

20

30

40

50

着特性を安定的に向上させることができるためである。

したがって、(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合する際のカルボキシ基含有ビニルモノマーの使用量を、全モノマー成分100重量%に対して、1～30重量%の範囲内の値とすることがより好ましく、3～15重量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0050】

(3) 重量平均分子量

また、(B)成分である(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量を1,000～3,000,000の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量が1,000未滿の値となると、粘着剤組成物の粘着特性が著しく低下する場合があるためである。

一方、かかる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量が3,000,000を超えると、(A)成分である末端シリル基ポリマーとの相溶性が著しく低下したり、重合時間が過度に長くなったり、さらには、低分子量物に分解しやすくなったりする場合があるためである。

したがって、(B)成分である(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量を5,000～2,000,000の範囲内の値とすることがより好ましく、10,000～1,500,000の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0051】

(4) 配合量

また、(B)成分である(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合量を、(A)成分である末端シリル基ポリマー100重量部に対して5～100重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合量をかかるとの範囲内の値とすることにより、粘着力と凝集力との間のバランスに優れた粘着剤組成物を得ることができるためである。

すなわち、かかる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合量が5重量部未滿の値となると、加水分解性シリル基の反応性が著しく低下し、そのため、粘着剤組成物の凝集力が低下する場合があるためである。

一方、かかる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合量が100重量部を超えると、粘着剤組成物における粘着特性が著しく低下したりする場合があるためである。

したがって、(B)成分である(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合量を、(A)成分である末端シリル基ポリマー100重量部に対して、5～70重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、10～50重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0052】

3.(C)成分：粘着付与樹脂

(1) 種類

また、粘着付与樹脂の種類は特に限定されるものではなく、重合ロジン、重合ロジンエステル、ロジン誘導体などのロジン系樹脂、ポリテルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂及びその水素化物、テルペンフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、脂肪族系石油系樹脂、芳香族系石油樹脂及びその水素化物、脂肪族ノ芳香族共重合体石油樹脂、部分水添テルペンフェノール系樹脂、スチレン又は置換スチレンの低分子質量合体等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

この理由は、これらの粘着付与樹脂であれば、(A)成分である所定の末端シリル基ポリマーとの相互作用を阻害することなく、粘着剤組成物に対し、優れた粘着力や凝集力を付与することができるためである。

【0053】

なお、粘着付与樹脂が、テルペンフェノール系樹脂であることがより好ましく、完全水添テルペンフェノール系樹脂や部分水添テルペンフェノール系樹脂であることがさらに好

10

20

30

40

50

ましい。

この理由は、テルペンフェノール系樹脂を含むことにより、(A)成分である末端シリル基ポリマーのガラス転移点を調節することが容易となるためである。

また、完全水添テルペンフェノール系樹脂や部分水添テルペンフェノール系樹脂であれば、粘着剤層を構成する粘着剤組成物における損失正接の極大値、即ちガラス転移点を比較的高く調整することがさらに容易となり、かつ、粘着剤組成物における凝集力が比較的高い値である場合であっても、良好な定荷重性を得ることができるためである。

【0054】

ここで、完全水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール系樹脂を、実質的に完全に水添することにより得られる粘着付与樹脂であり、部分水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール系樹脂を部分的に水添することにより得られる粘着付与樹脂である。

10

そして、テルペンフェノール樹脂は、テルペン由来の二重結合とフェノール類由来の芳香族環二重結合とを有している。

したがって、完全水添テルペンフェノール系樹脂とは、テルペン部位およびフェノール部位の両方の部位が、完全に、あるいはほとんど水添された粘着付与樹脂を意味し、部分水添テルペンフェノール系樹脂とは、それらの部位の水添程度が完全でなく、部分的であるテルペンフェノール系樹脂を意味する。

【0055】

なお、完全水添テルペンフェノール系樹脂に該当するか否かは、後述するようにフーリエ変換赤外分光光度計(F T - I R)により得られるF T - I Rスペクトルを用いて判断することができる。

20

ここで、図2(b)に示す完全水添テルペンフェノール系樹脂のF T - I Rスペクトルを用いてより具体的に説明する。

ここで、メチル基の炭素 - 水素結合伸縮振動に由来する約 2960 cm^{-1} のピークの高さを100とした場合に、フェノール部位の芳香族炭素 - 炭素二重結合伸縮振動に由来する 1625 cm^{-1} 、 1575 cm^{-1} のピークの高さが20%未満であるならば、フェノール部位が完全にまたはほとんど水添していることとする。

一方、フェノール部位由来のピークの高さが20%以上である場合は、図2(a)に示すようにフェノール部位およびテルペン部位がほとんど水添していない非水添テルペンフェノール系樹脂であると判断する。

30

なお、水添する方法や反応形式としては、特に限定されるものではなく、完全水添テルペンフェノール系樹脂としては、例えば、ヤスハラケミカル(株)製、NH等が挙げられる。

【0056】

(2) 配合量

また、(C)成分である粘着付与樹脂の配合量を、(A)成分である末端シリル基ポリマー100重量部に対して、50~140重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、粘着付与樹脂の配合量をかかるとする範囲内の値とすることにより、粘着力と凝集力との間のバランスに優れた粘着剤組成物を得ることができるためである。

40

すなわち、かかる粘着付与樹脂の配合量が50重量部未満の値となると、十分な粘着力を得ることが困難になる場合があるためである。

一方、かかる粘着付与樹脂の配合量が140重量部を超えた値となると、凝集力が逆に低下し、粘着シートをロール状に加工した際に、経時で粘着剤組成物が浸み出してくる場合があるためである。

したがって、(C)成分である粘着付与樹脂の配合量を、(A)成分である末端シリル基ポリマー100重量部に対して、60~130重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、70~120重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0057】

4. (D)成分：硬化触媒

50

(1) 種類

また、粘着剤組成物を構成するにあたり、加水分解性シリル基を反応させるための硬化触媒((D) 成分)は、基本的に不要であるが、かかる硬化触媒を配合する場合には、当該硬化触媒として、アルミ系触媒、チタン系触媒、ジルコニウム系触媒、および三フッ化ホウ素系触媒からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

この理由は、これらの硬化触媒であれば、(A) 成分としての末端シリル基ポリマー同士の架橋密度の制御が容易になり、硬化後の粘着剤組成物における粘着力と凝集力との間のバランスをさらに良好なものとすることができるためである。

【 0 0 5 8 】

より具体的には、アルミ系触媒としては、アルミニウムのアルコキシド、アルミニウムキレート、塩化アルミニウム(I I I) が好ましい。

また、チタン系触媒としては、チタンのアルコキシド、チタンキレート、塩化チタン(I V) が好ましい。

また、ジルコニウム系触媒としては、ジルコニウムのアルコキシド、ジルコニウムキレート、塩化ジルコニウム(I V) が好ましい。

さらにまた、三フッ化ホウ素系触媒としては、三フッ化ホウ素のアミン錯体やアルコール錯体が好ましい。

【 0 0 5 9 】

(2) 配合量

また、(D) 成分である硬化触媒は、配合しないこと、すなわち、0 であってもよいが、硬化反応を促進等するために配合する場合には、その配合量を、(A) ~ (C) 成分の全体量に対して、0 より大きく、0 . 1 重量%以下の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる配合量が0 . 1 重量%を超えた値となると、製造コストが高くなったり、触媒作用が過剰となり、粘着剤組成物が、基材に塗布する前に硬化したりする場合があるためである。

したがって、(D) 成分である硬化触媒を配合する場合、その配合量を、(A) ~ (C) 成分の全体量に対して、0 より大きく、0 . 0 1 重量%以下の値とすることがより好ましく、0 より大きく、0 . 0 0 1 重量%以下の値とすることがさらに好ましい。

【 0 0 6 0 】

5 . (E) 成分：シランカップリング剤

(1) 種類等

また、粘着剤組成物を構成するにあたり、当該粘着剤組成物が、(E) 成分として、シランカップリング剤を含有することが好ましい。

この理由は、所定量のシランカップリング剤を配合することにより、粘着剤組成物の粘着力や耐湿性を向上させることができるとともに、末端シリル基ポリマーの架橋助剤としての効果を発揮させられる場合があるためである。

そして、架橋助剤としての効果を有効に発揮させるためには、各種シランカップリング剤のうち、アミノ基を有するシランカップリング剤を用いることがより好ましい。

この理由は、かかるアミノ基を有するシランカップリング剤であれば、末端シリル基ポリマーの架橋助剤としての効果を安定的に発揮し、ひいては、粘着剤組成物の凝集力を、より好適な範囲に調節することができるためである。

よって、好適なアミノ基を有するシランカップリング剤として、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、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、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 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

(2) 配合量

また、(E) 成分としてのシランカップリング剤を配合するにあたり、(A) 成分であ

10

20

30

40

50

る末端シリル基ポリマー 100 重量部に対して、当該シランカップリング剤の配合量を 0.01 ~ 1.0 重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、このような範囲であれば、比較的安価な粘着剤組成物が提供できるとともに、粘着剤組成物の粘着力や耐湿性を安定的に向上させることができるためである。

【0062】

6. 各種添加剤

また、粘着剤組成物には、上述した以外の成分として、例えば、老化防止剤、ビニルシラン化合物や酸化カルシウム等の脱水剤、充填剤、導電性材料、熱伝導性材料、可塑性、無水シリカ、アマイドワックス等の揺変剤、イソパラフィン等の希釈剤、水酸化アルミニウム、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、シリコーン系難燃剤等の難燃剤、シリコーンアルコキシオリゴマー、アクリルオリゴマー等の機能性オリゴマー、顔料、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、乾性油等を添加混合することも好ましい。

また、これらの添加剤を加える場合には、添加剤の種類にもよるが、本発明の効果を損なわない程度に配合することが好ましく、その配合量を、(A)成分である所定の末端シリル基ポリマー 100 重量部に対して、0.01 ~ 100 重量部の範囲内の値とすることが好ましく、0.01 ~ 70 重量部の範囲内の値とすることが好ましく、0.01 ~ 40 重量部の範囲内の値とすることが特に好ましい。

【0063】

7. ゲル分率

また、粘着剤組成物を構成するにあたり、粘着剤層のゲル分率を 20 ~ 80 % の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、粘着剤層のゲル分率をかかるときの範囲内の値とすることにより、優れた凝集力を発揮することができ、粘着剤層を備えた粘着シートをロール状に加工した際に、経時で粘着剤層を構成する粘着剤組成物が側面より浸み出してくることを抑制出来るためである。

すなわち、粘着剤層のゲル分率が 20 % 未満の値となると、凝集力が過度に小さくなって、ロール状に加工した際に、経時で粘着剤層を構成する粘着剤組成物が側面より浸み出してくる場合があるためである。

一方、粘着剤層のゲル分率が過度に高くなると、十分な粘着力が得られない場合があるためである。

したがって、粘着剤組成物における粘着剤層のゲル分率を 30 ~ 70 % の範囲内の値とすることがより好ましく、35 ~ 65 % の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

なお、「粘着剤層のゲル分率」とは、粘着剤組成物を基材に対して塗布した後、23、50 % RH 環境下にて 14 日間シーズニングした後、当該シーズニング後の粘着剤を測定試料として浸漬法によって測定されるゲル分率を意味する。より具体的なゲル分率の測定方法については、後述する実施例 1 において記載する。

【0064】

8. 厚さ

また、粘着剤組成物からなる粘着剤層の厚さを、通常、1 ~ 100 μm の範囲内の値とすることが好ましく、5 ~ 50 μm の範囲内の値とすることがより好ましい。

この理由は、かかる粘着剤層の厚さが 1 μm 未満となると、十分な粘着特性等が得られない場合があり、逆に、粘着剤層の厚さが 100 μm を超えると、残留溶剤が多くなって、粘着特性等が変化しやすい場合があるためである。

【0065】

9. 態様

また、粘着シートとして、各種態様が採れるが、例えば、図 3 (a) に示すように、本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層 12 を、基材 10 の片面に形成し、片面の粘着シート 50 の態様とすることが好ましい。

このような粘着シート 50 の態様であれば、粘着テープ、表示用ラベル、あるいは表面保護粘着シート等に加工して、各種用途に適用することができる。

また、図3(b)に示すように、本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層12(12a、12b)を、基材10の両面に形成し、両面の粘着シート52の態様とすることも好ましい。

このような粘着シート52の態様であれば、電子部品等を仮固定するための電子部品粘着材料や電子部品等の搬送テープ等の用途に好適に適用することができる。

【0066】

さらにまた、図3(c)に示すように、本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層12を基材10の一方の面に形成し、もう一方の面には、本発明とは異なる粘着剤組成物(接着剤組成物も含む。)、例えば、アクリル系粘着剤、スチレン系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤、エポキシ系接着剤等からなる他の粘着剤層(接着剤層も含む。)18を形成してなる両面の粘着シート54の態様とすることが好ましい。

このような粘着シート54の態様であれば、電子部品を、基板に固定するための固定用部材等の用途に好適に適用することができる。

【0067】

ここで、粘着剤層を形成する基材としては、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、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリノルボルネン、エチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、塩化ビニル、ポリウレタンアクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリフェニルエーテルサルホン等の樹脂からなる樹脂フィルムが好ましく挙げられる。

そして、基材の厚さとしては、特に制限されるものではないが、通常1~1,000μmの範囲内の値とすることが好ましく、10~100μmの範囲内の値とすることがより好ましい。

【0068】

10. 剥離基材(剥離フィルム)

また、本発明の粘着シートは、粘着剤層の表面に対して剥離基材(剥離フィルム)22が貼合されている態様であることも好ましい。

かかる剥離基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルムや、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルムに対し、シリコン樹脂等の剥離剤を塗布して、剥離層を設けたものが挙げられる。

また、かかる剥離基材の厚さを、通常、20~150μmの範囲内の値とすることが好ましい。

なお、2つの剥離基材における剥離力に所定の差を設けることにより、剥離力の低い側の剥離基材を剥がした際に、粘着剤層が部分的に追従してくることを防止することができる。

【0069】

[第2の実施形態]

第2の実施形態は、基材の両面または片面に、粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートの製造方法であって、下記工程(1)~(3)を含むことを特徴とする粘着シートの製造方法である。

(1)少なくとも(A)成分としての末端シリル基ポリマーと、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体と、(C)成分としての粘着付与樹脂と、を含む粘着剤組成物であって、(A)成分としての末端シリル基ポリマーが、主鎖中に、ポリオキシアルキレン構造を有し、主鎖の一部または側鎖にウレタン結合および尿素結合、あるいはいずれか一方を有し、さらに、主鎖の両末端に、下記一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有しており、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、カルボキシル基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分を有しており、かつ、(D)成分としての硬化触媒の配合量を、(A)~(C)成分の全体量に対して、0または0より大

10

20

30

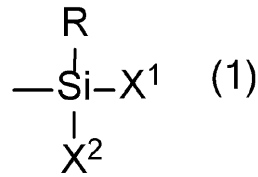
40

50

きく、0.1重量%以下の値とした粘着剤組成物を準備する工程

【0070】

【化11】



【0071】

(一般式(1)中、 X^1 および X^2 は独立しており、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1~20のアルキル基である。)

【0072】

(2)粘着剤組成物を、基材の両面または片面に積層し、非硬化粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートとする工程

(3)粘着剤組成物を加熱して、硬化粘着剤組成物からなる粘着剤層を備えた粘着シートとする工程

【0073】

以下、第2の実施形態の粘着シートの製造方法について、図4(a)~(d)等を参照しながら、具体的に説明する。

【0074】

1.工程(1)(粘着剤組成物の準備工程)

工程(1)は、(A)成分としての末端シリル基ポリマー、(B)成分としての(メタ)アクリル酸エステル共重合体、および(C)成分としての粘着付与樹脂等を含んでなる粘着剤組成物を準備する工程である。

ここで、図1(a)を参照して、(A)成分である末端シリル基ポリマーの合成例を示す。

まず、図1(a)中、式(1)で表わされる、分子の主鎖または側鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(ジイソシアネート化合物)を用意する。

次いで、図1(a)中、式(2)で表わされる、分子の片末端に、イソシアネート基と反応可能な活性水素基を有するとともに、分子の別の末端に一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基を有するシリル化剤を用意する。

次いで、式(1)で表わされるウレタンプレポリマーおよび式(2)で表わされるシリル化剤を均一に混合した後、例えば、窒素雰囲気下、80℃、1時間の条件で加熱反応させることで、式(3)で表わされる末端シリル基ポリマーを得ることができる。

そして、図1(b)に示すように、式(3)で表わされる末端シリル基ポリマーは、一般式(1)で表わされる加水分解性シリル基の加水分解を経由し、さらに脱水縮合による硬化反応が進行して、3次元網目構造を形成することができる。

【0075】

また、式(3)で表わされる末端シリル基ポリマーを合成する際には、図1(a)の場合とは逆に、シリル化剤がイソシアネート基を有しているとともに、所定のポリマー骨格を有する化合物が、活性水素基を有していてもよい。

その他、所定の末端シリル基ポリマーの主鎖または側鎖に導入されているウレタン結合あるいは尿素結合における活性水素は、第1の実施形態で説明したように有機基で置換されていてもよい。

したがって、アロファネート結合もウレタン結合の範疇に含まれ、ビュレット結合も尿素結合の範疇に含まれることになる。

【0076】

次いで、得られた(A)成分である末端シリル基ポリマーを所望により希釈溶剤で希釈した後、攪拌条件下、(B)成分である(メタ)アクリル酸エステル共重合体を所定量添

10

20

30

40

50

加して、均一な混合液とする。

次いで、得られた混合液に対し、(C)成分である粘着付与樹脂、(D)成分である硬化触媒、さらには、その他の添加剤を、それぞれ所定量添加した後、均一になるまで攪拌し、さらに、所望の粘度になるように、必要に応じて希釈溶剤をさらに加えることにより、粘着剤組成物溶液を得ることができる。

【0077】

2. 工程(2)(粘着剤組成物の塗布工程)

工程(2)は、図4(a)に示すように、得られた粘着剤組成物溶液を、基材10に対して塗布して、塗布層12'を形成する工程である。

また、粘着剤組成物溶液を塗布する方法としては、例えば、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。そして、粘着剤組成物溶液を塗布して塗布層12'を形成した後、溶剤を飛散させて、乾燥させることが好ましい。

このとき、塗布層12'の厚さを、1~100 μ mの範囲内の値とすることが好ましく、5~50 μ mの範囲内の値とすることがより好ましい。

この理由は、塗布層12'の厚さが薄すぎると、十分な粘着特性等が得られない場合があり、逆に、厚すぎると、残留溶剤が問題となる場合があるためである。

また、乾燥条件としては、通常、50~150 で、10秒~10分の範囲内とすることが好ましい。

【0078】

3. 工程(3)(塗布層の硬化工程)

工程(3)は、粘着剤組成物の塗布層12'を硬化させて、粘着剤層12とする工程である。

すなわち、図4(b)に示すように、基材10上で乾燥させた状態の塗布層12'の表面に剥離基材22を積層させた状態で加熱処理し、それにより硬化反応させて、粘着剤層12とすることが好ましい。

あるいは、基材10上に塗布した粘着剤組成物の塗布層12'を、加熱処理によって予め硬化させて、粘着剤層12としたのち、転写法で、剥離基材22に対して積層させてもよい。

さらには、剥離基材22を用いることなく、基材10上に形成された塗布層12'を、加熱処理し、それにより硬化反応させて、粘着剤層12とすることも好ましい。

【0079】

なお、粘着剤組成物の塗布層12'における硬化反応は、上述した乾燥工程と、シーズニング工程とを通して行われる。

すなわち、かかるシーズニング工程の条件としては、粘着剤組成物の塗布層12'や基材10にダメージを与えることなく、かつ、粘着剤組成物の塗布層12'を均一に硬化させる観点から、保管温度を10~35 とすることが好ましく、23~30 とすることがより好ましい。

また、加熱する際の湿度としては、30~75%RHとすることが好ましく、45~65%RHとすることがより好ましい。

【0080】

4. 工程(4)(貼付工程)

最終的に得られた粘着シート50を、被着体60に貼合する工程である。

例えば、図4(c)~(d)に示すように、まず、粘着剤層12に積層してある剥離フィルム22を剥離した後、表れた粘着剤層12の表面を、被着体60に対向させた状態で、ラミネータや押圧ロール等を用いて、所定圧力で押圧することによって、均一に貼合することが好ましい。

なお、本発明の粘着シート50は、粘着剤層12を構成する粘着剤組成物中に、(A)成分としての末端シリル基ポリマーを含んでいることから、所定の柔軟性を有するとともに、被着体に対する親和性に優れており、空気等を巻き込むまずに、しっとり濡れるよう

10

20

30

40

50

に貼付できるという特徴がある。

【実施例】

【0081】

以下、実施例等により本発明をさらに詳細に説明するが、特に理由なく、本発明の範囲はこれらの実施例等によって限定されるものではない。

【0082】

[実施例1]

1. 粘着剤組成物の作成

(1) シリル化剤の作成

10 攪拌装置付きの反応容器内に、N-アミノエチル-β-アミノプロピルメチルジメトキシシラン206重量部と、アクリル酸メチル172重量部と、を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、80℃、10時間の条件で加熱反応させて、シリル化剤を得た。

【0083】

(2) ウレタンプレポリマーの作成

攪拌装置付きの反応容器内に、ポリオキシプロピレンジオール(旭硝子(株)製、PML S4015、重量平均分子量15,000)1000重量部と、イソホロンジイソシアネート24.6重量部(NCO/OH比=1.7)と、ジブチルスズジラウレート0.05重量部と、を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら、85℃、7時間の条件で加熱反応させて、ウレタンプレポリマー(ジイソシアネート化合物)を得た。

【0084】

(3) 末端シリル基ポリマーの作成

攪拌装置付きの反応容器内に、得られたウレタンプレポリマー1000重量部と、得られたシリル化剤42.1重量部と、を収容し、窒素雰囲気下、攪拌しながら、80℃、1時間の条件で加熱処理して、末端シリル基ポリマーを得た。

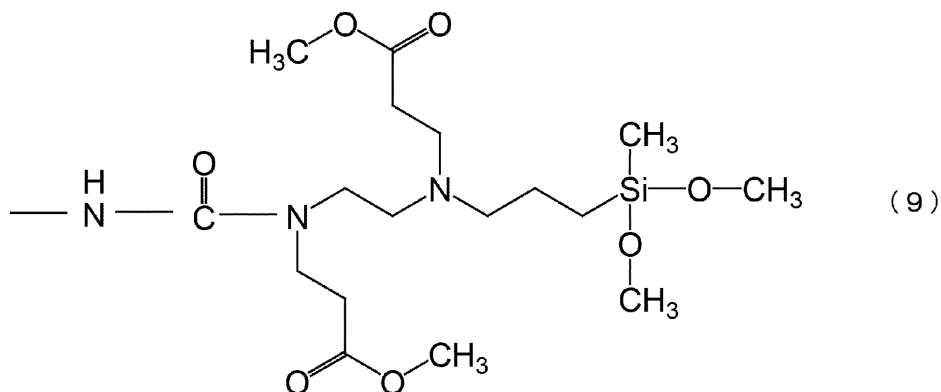
このとき、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、イソシアネート基の吸収(2265 cm^{-1})の消失具合を観察し、それにより反応の進行を確認した。

なお、得られた末端シリル基ポリマーは、主鎖であるポリオキシプロピレンの両末端に、下記式(9)で表わされる末端部分を有する、重量平均分子量が40,000の両末端シリル基ポリマーであった。

30 また、シリル化剤の原材料をN-アミノエチル-β-アミノプロピルメチルジメトキシシランとしたことにより、得られた末端シリル基ポリマーには、2官能の末端シリル基が導入された。

【0085】

【化12】



【0086】

(4) アクリル酸エステル共重合体の作成

50 一方、攪拌装置付きの反応容器内を窒素パージした後、モノマー成分として、90重量部のアクリル酸n-ブチル(BA)と、10重量部のアクリル酸(AAc)と、溶媒とし

ての酢酸エチルと、0.1重量部の重合開始剤アズビスイソブチロニトリルと、をそれぞれ収容した。

次いで、加温、攪拌しながら溶液重合を行い、重量平均分子量が60万のアクリル酸エステル共重合体を得た(表1中、TYP1と称する。)

なお、得られたアクリル酸エステル共重合体は、溶剤としての酢酸エチルに溶解しており、その固形分濃度は、33.6重量%であった。

【0087】

(5) 粘着剤組成物の作成

次いで、攪拌容器内に、固形分換算で、末端シリル基ポリマー100重量部と、アクリル酸エステル共重合体(TYP1)10重量部と、粘着付与樹脂としての完全水添テルペンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル(株)製、YSポリスターNH、以下、単に「NH」と称する。)100重量部と、を収容し、所定量の酢酸エチルの存在下、均一になるまで攪拌して、溶液状態の粘着剤組成物を得た。

【0088】

2. 粘着シートの作成

次いで、得られた溶液状態の粘着剤組成物を、厚さ50 μ mのポリエステルフィルム(東レ(株)製、ルミラーPET50)の片面に対し、ナイフコーター法にて塗布した後、100、1分の条件で加熱処理し、厚さ21 μ mの粘着剤層を備えた粘着シートとした。

【0089】

3. 粘着シートのシーズニング

次いで、硬化前の粘着剤組成物からなる粘着層と、基材(ポリエステルフィルム)とからなる粘着シートを、23、50%RHの環境下に、14日間放置(シーズニング)し、粘着剤組成物を十分に硬化させ、実施例1の粘着シートとし、各種評価に供した。

【0090】

4. 評価

(1) 粘着力

JIS Z0237:2000に準拠して、粘着シートにおける粘着力を測定した。すなわち、得られた粘着シートから、幅25mm、長さ200mmの試験片を切り出し、2kgfのゴムローラを用いて、SUS304板(#360ヤスリ処理)に対して貼合した後、23、50%RHの標準環境下に、24時間放置した。

次いで、引っ張り試験機(オリエンテック(株)製、テンシロン)を用いて、試験片を、SUS304板(#360ヤスリ処理)から、剥離速度300mm/分、剥離角度180 $^{\circ}$ にて剥離し、このとき測定された剥離荷重を粘着剤組成物の粘着力(N/25mm)とした。得られた結果を表1に示す。

【0091】

(2) 定荷重性

得られた粘着シートにおける定荷重性を評価した。すなわち、得られた粘着シートから、幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、2kgfのゴムローラを用いて、切り出した粘着シートの端部から50mm(面積として25mm \times 50mm=1250mm²)の粘着剤層面をSUS#600板に対して貼合し、貼合直後から24時間、23、50%RHの標準環境下に放置した。

次いで、放置後の試験片を両面粘着シートが貼付された面を下側に向けて配置し、粘着シートの端部を垂直(下)方向に200gの荷重をかけ、その状態を24時間維持した後、両面粘着シートがSUS板表面から剥離される距離(剥離距離、mm)を測定し、以下の基準に準じて、定荷重性を評価した。得られた結果を表1に示す。

：剥離距離が0mmである。

：剥離距離が0mm超~5mmである。

：剥離距離が5mm超~10mmである。

x：剥離距離が10mm超、または粘着シートが落下した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

(3) ゲル分率

得られた粘着シートにおける粘着剤層（シーズニング工程を経た硬化後の粘着剤組成物）のゲル分率を測定した。

すなわち、粘着シートにおける粘着剤層のみを 2 3 、 5 0 % R H の環境下で、酢酸エチルに 1 2 0 時間浸漬させた後、 1 0 0 、 3 0 分間乾燥し、浸漬前後の重量を測定し、それらの重量を下記式（ 1 0 ）に代入して、ゲル分率を算出した。得られた結果を表 1 に示す。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{浸漬後の重量} / \text{浸漬前の重量}) \times 100 \quad (10)$$

【 0 0 9 3 】

[実施例 2 ~ 3]

実施例 2 ~ 3 では、粘着剤組成物を作成する際に、末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対するアクリル酸エステル共重合体（重量平均分子量： 6 0 万）の配合量を、 1 0 重量部から、それぞれ 2 0 重量部および 5 0 重量部に変えたほかは、実施例 1 と同様に粘着シートを作成し、評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

[実施例 4]

実施例 4 では、モノマー重量比（ B A / A A c ）を、 9 0 / 1 0 重量%から、 9 5 / 5 重量%に変え、アクリル酸エステル共重合体（表 1 中、 T Y P 2 と称する）を得て、末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対するアクリル酸エステル共重合体の配合量を、 1 0 重量部から、それぞれ 2 0 重量部に変えたほかは、実施例 1 と同様に粘着シートを作成し、評価した。得られた結果を表 1 に示す。

なお、実施例 4 で使用したアクリル酸エステル共重合体は、 G P C 測定により、重量平均分子量が 6 0 万であることが確認された。

【 0 0 9 5 】

[実施例 5]

実施例 5 では、モノマー重量比（ B A / A A c ）を、 9 0 / 1 0 重量%から、 8 0 / 2 0 重量%に変えて、アクリル酸エステル共重合体（表 1 中、 T Y P 3 と称する）を得て、それらから実施例 1 と同様に粘着シートを作成し、評価した。得られた結果を表 1 に示す。

なお、実施例 5 で使用したアクリル酸エステル共重合体は、 G P C 測定により、重量平均分子量が 7 0 万であることが確認された。

【 0 0 9 6 】

[実施例 6 ~ 8]

実施例 6 ~ 8 では、粘着剤組成物を作成する際の、末端シリル基ポリマーに対する粘着付与樹脂の配合量およびアクリル酸エステル共重合体の配合量の影響を検討した。

すなわち、実施例 6 では、末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対する粘着付与樹脂の配合量を 9 0 重量部、およびアクリル酸エステル共重合体（重量平均分子量： 6 0 万）の配合量を 2 0 重量部としたほかは、実施例 1 と同様に粘着シートを作成し、評価した。

また、実施例 7 では、末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対する粘着付与樹脂の配合量を 8 0 重量部、およびアクリル酸エステル共重合体（重量平均分子量： 6 0 万）の配合量を 2 0 重量部としたほかは、実施例 1 と同様に粘着シートを作成し、評価した。

さらに、実施例 8 では、末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対する粘着付与樹脂の配合量を 7 0 重量部、およびアクリル酸エステル共重合体（重量平均分子量： 6 0 万）の配合量を 5 0 重量部としたほかは、実施例 1 と同様に粘着シートを作成し、評価した。

【 0 0 9 7 】

[比較例 1]

比較例 1 では、所定のアクリル酸エステル共重合体の添加効果を検討した。すなわち、所定のアクリル酸エステル共重合体を配合しない一方、末端シリル基ポリマー 1 0 0 重量部に対して、三フッ化ホウ素モノエチルアミンを 0 . 1 2 重量部、架橋助剤として、 3 -

10

20

30

40

50

アミノプロピルトリメトキシシランを0.5重量部、それぞれ用いたほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成して、評価した。得られた結果を表1に示す。

【0098】

[比較例2]

比較例2では、粘着付与樹脂の種類を変えた条件において、比較例1と同様に、所定のアクリル酸エステル共重合体の添加効果を検討した。

すなわち、所定のアクリル酸エステル共重合体を配合しない一方、末端シリル基ポリマー100重量部に対して、粘着付与樹脂として、YSポリスターG125（ヤスハラケミカル社製、非水添テルペンフェノール樹脂）を100重量部配合し、かつ、硬化触媒として、三フッ化ホウ素モノエチルアミンを0.12重量部、架橋助剤として、3-アミノプロピルトリメトキシシランを0.5重量部配合したほかは、実施例1と同様に粘着剤組成物を作成し、それを用いてさらに粘着シートを作成して、評価した。得られた結果を表1に示す。

10

【0099】

[比較例3]

比較例3では、カルボキシル基含有モノマー成分（アクリル酸）を用いないで溶液重合したアクリル酸エステル共重合体（表1中、TYP4と称する。）を得て、その添加効果を検討した。

すなわち、モノマー成分として、アクリル酸n-ブチル（95重量%）と、2-ヒドロキシエチルアクリレート（5重量%）と、を用いて、アクリル酸エステル共重合体（表1中、TYP4と称する。重量平均分子量：50万）を得て、それから実施例2と同様に粘着シートを作成して、評価した。得られた結果を表1に示す。

20

【0100】

[比較例4]

比較例4では、所定のアクリル酸エステル共重合体および粘着付与樹脂を配合しない一方、硬化触媒および架橋助剤も配合しなかったほかは、実施例1と同様に粘着剤組成物を作成し、それを用いてさらに粘着シートを作成して、評価した。

但し、粘着剤組成物が全く硬化せず、粘着シートが事実上、作成できなかつたことから、各種評価を中止した。よって、表1中に、各評価を中止したことを示すため「-」と表記する。

30

【0101】

【表 1】

表1

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(E) 成分	粘着力 (N/25mm)	定荷重性	ゲル分率 (%)
実施例 1	100	10 TYP1	100 NH	0	0	36.5	◎ (0mm)	41.8
実施例 2	100	20 TYP1	100 NH	0	0	34.8	◎ (0mm)	47.2
実施例 3	100	50 TYP1	100 NH	0	0	34.8	◎ (0mm)	50.4
実施例 4	100	20 TYP2	100 NH	0	0	28.6	◎ (0mm)	39.3
実施例 5	100	10 TYP3	100 NH	0	0	33.5	○ (2mm)	48.3
実施例 6	100	20 TYP1	90 NH	0	0	25.1	○ (3mm)	51.6
実施例 7	100	20 TYP1	80 NH	0	0	21.9	○ (3mm)	53.6
実施例 8	100	50 TYP1	70 NH	0	0	20.4	○ (1mm)	57.3
比較例 1	100	0	100 NH	0.12	0.5	24.5	× (11mm)	49.2
比較例 2	100	0	100 G125	0.12	0.5	26.3	× 落下	45.5
比較例 3	100	20 TYP4	100 NH	0	0	25.7	× 落下	42.5
比較例 4	100	0	0	0	0	-	-	-

*(A)成分:末端シリル基ポリマー

*(B)成分:(メタ)アクリル酸エステル共重合体(TYP1~4)

*(C)成分:粘着付与樹脂(NHおよびTH)

*(D)成分:硬化触媒(三フッ化ホウ素モノエチルアミン)

*(E)成分:架橋助剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)

*定荷重性の欄における()内の数値は、剥離長さ(mm)や落下の有無を示している。

【産業上の利用可能性】

【0102】

以上、詳述したように、本発明の粘着剤組成物およびそれを用いた粘着シートによれば、末端シリル基ポリマーに対し、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来した共重合部分を有するアクリル系共重合体、および粘着付与樹脂を配合することにより、硬化触媒の配合量が少量であっても、あるいは硬化触媒を配合しない場合であっても、良好な粘着力を維持したまま、優れた定荷重性等が得られるようになった。

したがって、本発明の粘着剤組成物およびそれを用いた粘着シートは、家電製品、自動車、OA機器などの各種用途に使用されることが期待される。

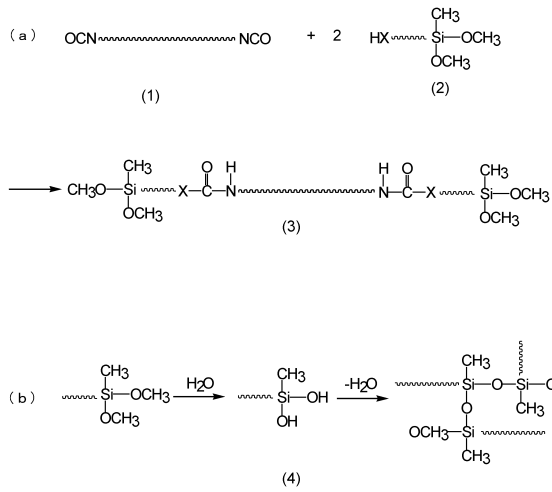
より具体的には、携帯電話やパソコンなどの電子機器内部の樹脂板同士の貼合わせや、光記録媒体、光磁気記録媒体、液晶ディスプレイ、タッチパネル用部材の貼合わせ等に利用されることが期待される。

【符号の説明】

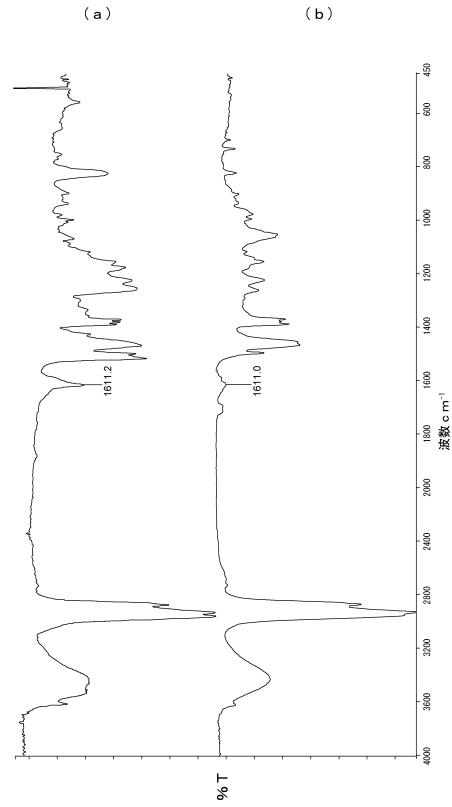
【0103】

10:基材、12, 12a, 12b:粘着剤層、12':塗布層、18:他の粘着剤層、22:剥離基材(剥離フィルム)、50:粘着シート(片面粘着シート)、50':剥離基材付き粘着シート(片面粘着シート)、52:粘着シート(両面粘着シート)、54:粘着シート(異種粘着剤層付き両面粘着シート)、60:被着体

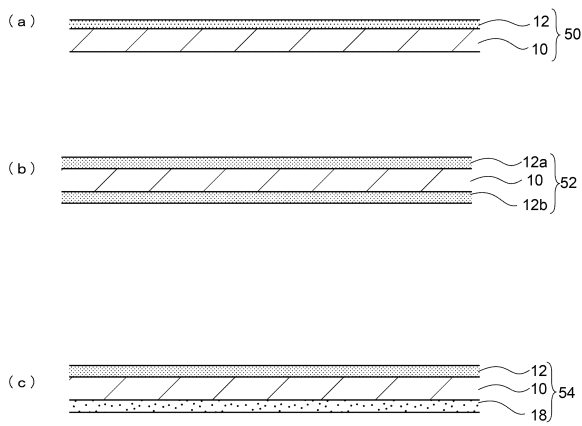
【 図 1 】



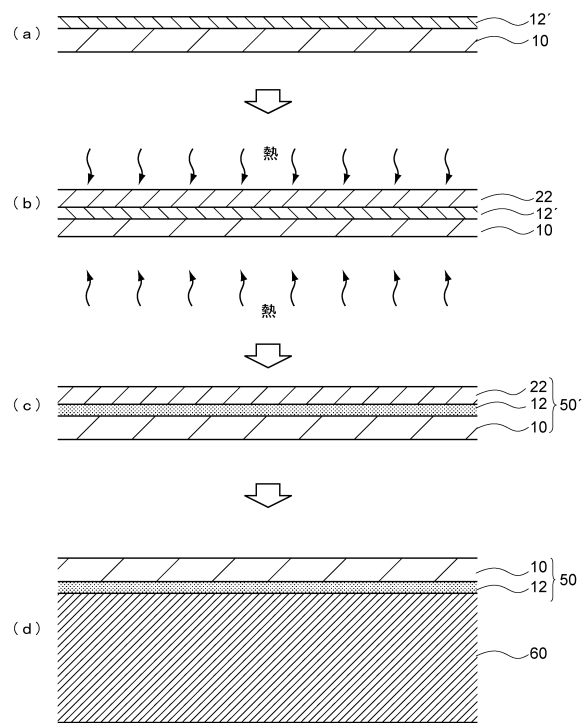
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 175/02	(2006.01)	C 0 9 J 175/02	
C 0 9 J 7/02	(2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z
C 0 8 G 65/336	(2006.01)	C 0 8 G 65/336	
C 0 8 G 18/83	(2006.01)	C 0 8 G 18/83	

(72)発明者 宮田 壮
東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開2013-221079(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 3 3 / 0 8
C 0 8 G 1 8 / 8 3
C 0 8 G 6 5 / 3 3 6
C 0 9 J 7 / 0 2
C 0 9 J 1 1 / 0 6
C 0 9 J 1 1 / 0 8
C 0 9 J 1 3 3 / 1 0
C 0 9 J 1 7 5 / 0 2
C 0 9 J 1 7 5 / 0 8