

(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2014-5388

(P2014-5388A)

(43) 公開日 平成26年1月16日 (2014.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 133/00 (2006.01)	C09J 133/00	4J002
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	4J040
C08L 33/04 (2006.01)	C08L 33/04	
C08K 5/3432 (2006.01)	C08K 5/3432	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-142615 (P2012-142615)	(71) 出願人	000228349
(22) 出願日	平成24年6月26日 (2012.6.26)		日本カーリット株式会社
			東京都中央区京橋 1 丁目 1 7 番地 1 0 号
		(72) 発明者	阿部 智彦
			群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カー
			リット株式会社 R & D センター内
		(72) 発明者	永松 亮太
			群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カー
			リット株式会社 R & D センター内
		(72) 発明者	田村 正明
			群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カー
			リット株式会社 R & D センター内
		F ターム (参考)	4J002 BG041 BG051 EU046 GJ01
			4J040 DF001 HD11 HD17 KA32 LA06
			LA09 LA10 PA42

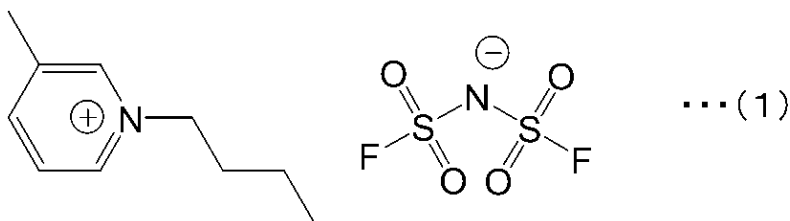
(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れた粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記化合物 (1) で表されるビス (フルオロスルホニル) イミド塩化合物と、アクリル系粘着剤と、を含有することを特徴とする粘着剤組成物。該粘着剤組成物は、剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れているので、粘着シートとして好適に用いることができる。

【化 1】



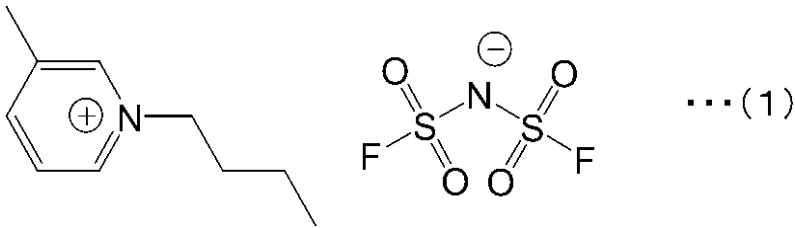
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化合物（１）で表されるビス（フルオロスルホニル）イミド塩化合物と、アクリル系粘着剤と、を含有することを特徴とする粘着剤組成物。

【化 1】



10

【請求項 2】

粘着剤組成物中に、化合物（１）で表されるビス（フルオロスルホニル）イミド塩化合物を、０．０１～２０質量％含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れる粘着剤組成物に関する。

【背景技術】

20

【０００２】

粘着剤等に導電性付与剤が添加されてなる粘着剤組成物は、帯電防止性の粘着シートや液晶ディスプレイ部材の保護フィルム等に用いられている。

【０００３】

従来、粘着剤組成物に用いる導電性付与剤として、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸塩やトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド酸塩等の含フッ素有機アニオン塩類を用いた導電性付与剤が提案されている（特許文献 1 参照）。該化合物は、比較的導電性が良好で、相溶性が良い等、導電性材料として優れた特性を有している。しかし、上記含フッ素有機アニオンを用いた導電性付与剤では、粘着剤組成物の剥離帯電圧、粘着力、透明度に劣る欠点があった。

30

【０００４】

特許文献 2 には、ビス（フルオロスルホニル）イミド塩を含有する粘着剤組成物が開示されている。開示されているビス（フルオロスルホニル）イミド塩は実施例に記載している通り、実質、炭素数 10 以上のアルキル基が置換しているオニウムカチオンを対イオンとするビス（フルオロスルホニル）イミド塩である。

しかしながら、該ビス（フルオロスルホニル）イミド塩では、粘着剤組成物において十分な剥離帯電圧、粘着力、透明度が得られない欠点があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

40

【特許文献 1】特開 2002-146178 号公報

【特許文献 2】特開 2009-155585 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明の目的は、剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れた粘着剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

前記課題に鑑み、本発明者らは鋭意検討した結果、化合物（１）で表されるビス（フル

50

オロスルホニル) イミド塩化合物と、アクリル系粘着剤と、を含有することを特徴とする粘着剤組成物が、前記課題を解決し得ることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】

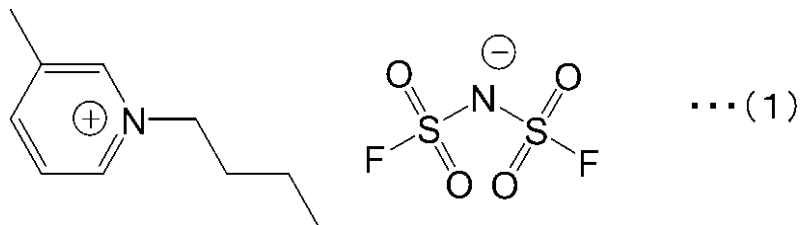
すなわち本発明は、以下に示すものである。

【0009】

第一の発明は、下記化合物(1)で表されるビス(フルオロスルホニル)イミド塩化合物と、アクリル系粘着剤と、を含有することを特徴とする粘着剤組成物である。

【0010】

【化1】



10

【0011】

第二の発明は、粘着剤組成物中に、化合物(1)で表されるビス(フルオロスルホニル)イミド塩化合物が0.01~20質量%含有していることを特徴とする第一の発明に記載の粘着剤組成物である。

【発明の効果】

20

【0012】

本発明の粘着剤組成物は、剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れる効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

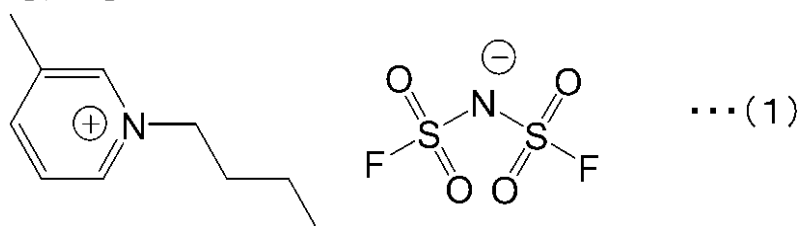
以下、本発明の粘着剤組成物について詳細に説明する。

【0014】

本発明の粘着剤組成物は、下記化合物(1)で表されるビス(フルオロスルホニル)イミド塩化合物と、アクリル系粘着剤と、を含有することを特徴としている。

【0015】

【化2】



30

【0016】

本発明に用いる上記化合物(1)で表されるように、カチオンとしてN-n-ブチル-3-メチルピリジニウムカチオン、アニオンとしてビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンとした塩化合物である。ピリジニウムカチオンの中でもN-n-ブチル-3-メチルピリジニウムカチオンを選択し、アニオンとしてビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンを選択した塩化合物を導電性付与剤として含有させた粘着剤組成物は、剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れる特徴を有している。

40

【0017】

該アクリル系粘着剤としては、好ましくは炭素数1~14のアルキル基を有するアクリレート又はメタクリレートを主成分とするアクリル系ポリマーを含有したものが挙げられ、例えば、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、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、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクタールアクリレート等が挙げられる。

50

【0018】

アクリル系ポリマーは、質量平均分子量が10万～500万、好ましくは20万～400万、さらに好ましくは30万～300万であることが好ましい。質量平均分子量が10万未満の場合は、粘着剤組成物の凝集力が小さくなる問題があり、500万超の場合、ポリマーの流動性が低下し被着体への濡れが不十分となり、剥がれてしまう原因となる。質量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

【0019】

アクリル系ポリマーは、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合等アクリル系ポリマーの合成手法として一般的に用いられる重合方法によって得られる。得られるポリマーはランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

10

【0020】

また、アクリル系ポリマーを適宜架橋することで、耐熱性に優れた粘着剤組成物を得ることができる。架橋の方法としては、アクリル系粘着剤に架橋剤を加えて架橋させる方法が挙げられる。

【0021】

架橋剤としては、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アジリジン系化合物、金属キレート系化合物等が挙げられる。

【0022】

イソシアネート系化合物は、分子内に少なくとも2個のイソシアナト基（ $-NCO$ ）を有する化合物であり、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等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等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等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、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、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等のイソシアネート付加物等が挙げられる。

20

【0023】

エポキシ系化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物であり、例えば、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、N,N-ジグリアイジルアニリン等が挙げられる。

30

【0024】

アジリジン系化合物は、エチレンイミンとも呼ばれる1個の窒素原子と2個の炭素原子からなる3員環の骨格を分子内に少なくとも2個有する化合物であり、例えば、ジフェニルメタン-4,4'-ビス（1-アジリジンカルボキサミド）、トルエン-2,4-ビス（1-アジリジンカルボキサミド）、トリエチレンメラミン、イソフタロイルビス-1-(2-メチルアジリジン)、トリス-1-アジリジニルホスフィンオキサイド、ヘキサメチレン-1,6-ビス（1-アジリジンカルボキサミド）、トリメチロールプロパン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート等が挙げられる。

40

【0025】

金属キレート化合物としては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム及びジルコニウム等の多価金属に、アセチルアセトンやアセト酢酸エチルが配位した化合物等が挙げられる。

【0026】

架橋剤の含有量は、アクリル系粘着剤100質量部に対し、0.01～10質量部の割合で含有させることが好ましく、0.1～5.0質量部の割合で含有させることがより好ましい。0.01質量部未満の場合、架橋剤による架橋が不十分となり、粘着剤組成物の

50

凝集力が小さくなって、十分な耐熱性が得られない場合もある。10質量部超の場合、ポリマーの凝集力が大きく、流動性が低下し、被着体への濡れが不十分となって、剥がれる原因となる問題がある。

【0027】

本発明の粘着剤組成物には、アルキレンオキシド基含有化合物を含有させて用いてもよい。アルキレンオキシド基含有化合物を含有させることで、さらに帯電防止性に優れた粘着剤組成物が得られる場合がある。

【0028】

該アルキレンオキシド基含有化合物とは、アルキレンオキシド基を有する化合物であり、具体的には、アルキレンオキシド基を有する界面活性剤、アルキレンオキシド基含有ポリエーテル系ポリマーやアルキレングリコール基含有（メタ）アクリル系ポリマー等が挙げられる。これらの中でも、アルキレンオキシド基を有する界面活性剤が、アクリル系ポリマーとの相溶性が良いため、好ましく用いられる。

【0029】

アルキレンオキシド基を有する界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレンソルビトール脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレン誘導体、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン脂肪酸エステル類等の非イオン性界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩類等のアニオン性界面活性剤、アルキレンオキシド基を有するカチオン性界面活性剤や両イオン性界面活性剤が挙げられる。また、分子中に（メタ）アクリロイル基、アシル基等の反応性置換基を有していても良い。

【0030】

アルキレンオキシド基含有化合物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。配合量としては、アクリル系ポリマー100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.05～5質量部であることがより好ましく挙げられる。0.01質量部未満の場合、ブリードが生じてしまう問題がある。

【0031】

また、本発明である粘着剤組成物にシラン系化合物を含有させて用いてもよい。シラン化合物を含有させることで、フィルムやガラス等の基材との密着性を向上させることができる。

【0032】

該シラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）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、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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メトキシシラン、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、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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トリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルエトキシジメチルシラン等が挙げられる。これらを2種類以上併用して用いてもよい。

【0033】

粘着剤組成物中に、化合物（1）で表されるビス（フルオロスルホニル）イミド塩化合物を0.01～20質量%含有していることが好ましく、0.1～10質量%含有していることがより好ましく、0.5～5.0質量%含有していることが特に好ましい。該範囲

にすることで、特に優れた電気特性を有する粘着剤組成物を得ることができる。

【0034】

本発明の粘着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、バインダー樹脂、酸化防止剤、紫外線吸収剤、易滑剤等を併用することができる。

【0035】

また、基材に粘着剤層を形成した粘着シートを製造する場合、本発明の粘着剤組成物を、そのまま用いて基材に塗布してもよいし、可溶性の有機溶媒に溶解させた後に、基材に塗布してもよい。該粘着剤組成物を、樹脂フィルム、ガラス等の基材に塗布した後、必要に応じて乾燥させることにより、これら基材表面に粘着剤層を形成した粘着シートを作製することができる。粘着層の厚みは、3～100 μm が好ましく、5～50 μm がより好ましい。

【0036】

基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、アクリルフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

【0037】

用いる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤：エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体等のグリコール系溶剤：前記グリコール系溶剤のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のエーテルアルコール系溶剤：前記グリコール系溶剤のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル等のポリエーテル系溶剤：メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤等：ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらの中でも特に、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソプロピルアルコールが好ましく挙げられる。

【0038】

粘着剤組成物の基材への塗布方法としては、具体的に、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、ダイコート、コンマコート法等が挙げられる。

【0039】

粘着シートは、必要に応じて粘着面を保護する目的で、粘着剤層の表面にセパレーターを貼り合わせることが可能である。セパレーターとして用いる基材としては、紙やプラスチックフィルムがあるが、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。

【0040】

該プラスチックフィルムとしては、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、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等が挙げられる。

【0041】

本発明の粘着剤組成物及びそれを用いて作製した粘着シートは、プラスチック製品等に用いることができる。特に液晶ディスプレイ等に用いられる偏光板、波長板、光学補償フィルム、光拡散シート、反射シート等の光学部材表面を保護する表面保護フィルムとして用いることができる。

【実施例】

【0042】

以下、本発明を、実施例によりさらに詳細に説明する。なお、本発明は実施例により、なんら限定されない。なお実施例中、「部」は「質量部」を表す。

【0043】

(実施例1)

N-n-ブチル-3-メチルピリジニウムクロライドと、ビス(フルオロスルホニル)イミド酸を塩交換して、N-n-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミドを作製した。

得られたN-n-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド0.0023部とアクリル系粘着剤(綜研化学社製、SKダイン1811L、23重量%)99.99部とを混ぜ合わせ、粘着剤組成物を作製した。

10

【0044】

(実施例2~8)

表1に対応する含有量となるように、N-n-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミドとアクリル系粘着剤の添加量を変えた以外は、実施例1と同様にして、粘着剤組成物を作製した。

【0045】

(比較例1~7)

実施例3のN-n-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミドの代わりに表1に対応する導電性付与剤を用いた以外は、実施例3と同様にして、粘着剤組成物を作製した。

20

【0046】

<粘着シートの作製>

実施例1~8、比較例1~7より得られた粘着剤組成物を酢酸エチルで20質量%に希釈して粘着剤溶液を作製した。得られた粘着剤溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み38 μ m)にバーコーターを用いて塗布し、120 $^{\circ}$ Cで3分間加熱して、厚さ20 μ mの粘着層を有する粘着シートを作製した。

【0047】

(剥離帯電圧の測定)

幅50mm、長さ100mmにカットした上記粘着シートを、アクリル基板に固定した偏光板の表面にハンドローラーを用いて圧着した。温度23 $^{\circ}$ C湿度50%で1日放置した後、自動取り巻き機にて剥離角度150 $^{\circ}$ 、剥離速度10m/minで剥離し、このときに発生する偏光板表面の電位を静電電位測定機(春日電機社製KSD-0103)にて測定した。なお、剥離帯電圧は、-0.5kV以上であることが好ましく、0.0kVであることが特に好ましい。

30

【0048】

(粘着力の測定)

トリアセチルセルロースフィルム(厚み80 μ m)を60 $^{\circ}$ Cの10%水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬した後、蒸留水で洗浄し、温度23 $^{\circ}$ C湿度50%で1日放置して粘着力測定用の被着体を作製した。

40

粘着シートを幅25mm、長さ100mmのサイズにカットし、0.25MPaの圧力で評価用被着体に圧着して、評価サンプルを作製した。圧着してから30分間放置した後、万能引張試験機にて剥離速度30m/分、剥離角度180 $^{\circ}$ で剥離したときの粘着力を測定した。なお、粘着力は1.5N/25mm以上であることが好ましく、1.8N/25mm以上であることが特に好ましい。

【0049】

(透明度の評価)

粘着剤シートを温度23 $^{\circ}$ C湿度50%で7日間放置し、透明度を目視で評価した。無色透明であったものは良好、白濁したものを不良とした。

【0050】

50

剥離帯電圧、粘着力、透明度の評価結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

	導電性付与剤	導電性付与剤の含有量 (質量%)	剥離帯電圧 (kV)	粘着力 (N/25mm)	透明度
実施例 1	化合物 (1)	0.01	-0.2	1.8	良好
実施例 2	化合物 (1)	0.5	0.0	1.8	良好
実施例 3	化合物 (1)	1.0	0.0	1.8	良好
実施例 4	化合物 (1)	3.0	0.0	1.8	良好
実施例 5	化合物 (1)	5.0	0.0	1.8	良好
実施例 6	化合物 (1)	10	0.0	1.7	良好
実施例 7	化合物 (1)	20	0.0	1.7	良好
実施例 8	化合物 (1)	30	0.0	1.6	良好
比較例 1	化合物 (A)	1.0	-0.8	1.4	不良
比較例 2	化合物 (B)	1.0	-0.9	1.3	不良
比較例 3	化合物 (C)	1.0	-0.7	1.4	不良
比較例 4	化合物 (D)	1.0	-0.8	1.4	不良
比較例 5	化合物 (E)	1.0	-1.0	1.3	不良
比較例 6	化合物 (F)	1.0	-1.2	1.4	不良
比較例 7	化合物 (G)	1.0	-1.4	1.4	不良

10

20

【0052】

表中の略語は以下の通りである。

化合物 (1) : N-n-ブチル-3-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド

化合物 (A) : N-n-オクチル-3-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド

化合物 (B) : N-n-ブチル-4-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド

化合物 (C) : N-n-メチル-3-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド

化合物 (D) : N-n-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド

化合物 (E) : 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド

化合物 (F) : N-n-ブチル-3-メチルピリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド

化合物 (G) : N-n-ブチル-3-メチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸

30

40

【0053】

表 1 より、比較例 6、7 よりも実施例 1~8 の方が剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れているため、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド又はトリフルオロメタンスルホン酸をアニオンとした導電性付与剤を用いた粘着剤組成物よりも、ビス (フルオロスルホニル) イミドをアニオンとした導電性付与剤を用いた粘着剤組成物の方が優れていることがわかる。

また、比較例 1~5 よりも実施例 1~8 の方が、剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れているため、導電性付与剤のカチオンとしてピリジニウム化合物カチオンが優れていることがわかり、ピリジニウム化合物カチオンの中でも特に N-n-ブチル-3-メチルピリジ

50

ニウムカチオンが優れていることがわかる。

実施例 1～8 の中でも特に導電性付与剤の含有量が 0.5～5.0 質量%である実施例 2～5 が優れた剥離帯電圧と粘着力を兼ね備えていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明の粘着剤組成物は、剥離帯電圧、粘着力、透明度に優れているので、液晶ディスプレイ部材の保護フィルム等へ適用できる。