【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成23年1月20日(2011.1.20)

【公開番号】特開2009-155532(P2009-155532A)
【公開日】平成21年7月16日(2009.7.16)
【年通号数】公開・登録公報2009-028
【出願番号】特願2007-337030(P2007-337030)
【国際特許分類】
Ｃ０９Ｊ 175/12　(2006.01)
Ｃ０９Ｊ 133/06　(2006.01)
Ｃ０９Ｊ 11/06　(2006.01)
Ｃ０９Ｊ 7/02　(2006.01)
Ｃ０９Ｊ 175/04　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０９Ｊ 175/12
Ｃ０９Ｊ 133/06
Ｃ０９Ｊ 11/06
Ｃ０９Ｊ 7/02　Ｚ
Ｃ０９Ｊ 175/04

【手続補正書】
【提出日】平成22年11月29日(2010.11.29)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体とを含有する粘着剤組成物であって、前記ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た後、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ、必要に応じて末端停止剤を反応させて得られたものであり、前記鎖延長剤は、下記（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物である粘着剤組成物。
（ａ１）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうちの２つが、１級アミノ基、２級アミノ基および１級水酸基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が、２級水酸基、３級水酸基およびカルボキシル基からなる群より選ばれる１種以上の官能基である化合物。
（ａ２）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうち２つが、１級アミノ基および２級アミノ基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が１級水酸基である化合物。
【請求項２】
（メタ）アクリル酸エステル重合体が、アルキル基の炭素数が１～１２の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体１００質量部にカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を含有する共重合可能な不飽和単量体０．５～１０質量部を共重合せしめて得た質量平均分子量（Ｍｗ）が４０万以上１００万未満の共重合体である請求項１に記載の粘着剤組成物。
【請求項３】

ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体の混合比が１０／９０～９０／１０（質量比）である、請求項１または請求項２に記載の粘着剤組成物。
【請求項４】
ウレタン樹脂の鎖延長剤が、イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有する鎖延長剤（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物および（ａ１）（ａ２）以外の鎖延長剤（ａ３）を含み、（ａ３）がイソシアネート基と反応可能な官能基を２つ以上有し、分子量が６２～５００である請求項１～請求項３のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
【請求項５】
ウレタン樹脂のポリオールが、平均水酸基数が２以上であり水酸基価が５．６～６００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオールである、請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
【請求項６】
さらに粘着剤組成物と反応可能な官能基を分子中に２～５個有する架橋剤（Ｃ）を加えてなる請求項１～請求項５のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
【請求項７】
さらに粘着付与剤として、テルペンフェノール系樹脂、ロジンフェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂から選ばれる１種以上の樹脂を含む請求項１～請求項６のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
【請求項８】
請求項１～請求項７のいずれか一項に記載の粘着剤組成物をシート状基材の片面または両面に積層してなる粘着シート。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００３】
また、粘着剤としては、ウレタン系粘着剤が知られている。ウレタン系粘着剤は、アクリル粘着剤に比べて分子量が小さく被着体の形状変化に容易に追従できる長所を有しているが、高分子量化が困難なため、硬化剤を含有することによって凝集力を確保している。このような硬化剤の添加量が多い粘着剤の場合、粘着シートの粘着剤層は弾性率が高く、粘着力が高くなりにくい。つまり、ウレタン系粘着剤は、微粘着の粘着シートを形成するには好適であるが、強粘着の粘着シートを形成することは難しいと通常言われている。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００５】
しかし、特許文献１においては、アクリル系共重合体１００質量部に対してアミノ基含有ポリウレタンを１０～５０質量部含有することが特に好ましいものである旨記載されており、実施例ではアクリル系共重合体１００質量部に対してイソシアネートプレポリマーと鎖延長剤のイソホロンジアミンの反応物である末端アミノ基含有ポリウレタンを約２５質量部含有する粘着剤が開示されている。しかし、実施例に記載される粘着剤は、凝集力、保持力及びタックのバランスがとれないという課題があった。このような課題に対し、アミノ基含有ポリウレタンの含有量を多くすることが考えられるが、ポリウレタンをより多く混合しようとすると、両者の相溶性が低下し、粘着剤自体が白化したり、分離したりする。そして、そのような粘着剤を用いて粘着シートを得ても、粘着剤層に相分離等が発生してしまうという問題点があった。

特許文献２においてはアクリル系粘着剤とウレタンエラストマーとは相溶性が低いため、ウレタンエラストマーの含有量を多くすることは実用上困難である。たとえば、特許文献２に記載の粘着剤組成物では、ウレタンエラストマーは、アクリル系粘着剤１００質量部に対して２０質量部程度までしか含有されていない。そのため、ウレタンエラストマーの特性を充分に発揮させることはできず、用途を広げることは困難であった。

本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、ウレタン樹脂とアクリル系粘着剤との相溶性が高く、得られた粘着剤組成物は、粘着特性のバランスが良く、特に強粘着再剥離が可能であり、粘着力の経時上昇が小さく、その結果、塗膜が薄く、高速剥離の可能な粘着シートを提供することを目的とする。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００６】

本発明は、以下の構成を包含する。

［１］　ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体とを含有する粘着剤組成物であって、前記ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た後、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ、必要に応じて末端停止剤を反応させて得られたものであり、前記鎖延長剤は、下記（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物である粘着剤組成物。

（ａ１）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうちの２つが、１級アミノ基、２級アミノ基および１級水酸基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が、２級水酸基、３級水酸基およびカルボキシル基からなる群より選ばれる１種以上の官能基である化合物。

（ａ２）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうち２つが、１級アミノ基および２級アミノ基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が１級水酸基である化合物。

［２］（メタ）アクリル酸エステル重合体が、アルキル基の炭素数が１～１２の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体１００質量部にカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を含有する共重合可能な不飽和単量体０．５～１０質量部を共重合せしめて得た質量平均分子量（Ｍｗ）が４０万以上１００万未満の共重合体である［１］の粘着剤組成物。

［３］　ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体の混合比が１０／９０～９０／１０（質量比）である、［１］または［２］に記載の粘着剤組成物。

［４］　ウレタン樹脂の鎖延長剤が、イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有する鎖延長剤（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物および（ａ１）（ａ２）以外の鎖延長剤（ａ３）を含み、（ａ３）がイソシアネート基と反応可能な官能基を２つ以上有し、分子量が６２～５００である［１］～［３］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

［５］　ウレタン樹脂のポリオールが、平均水酸基数が２以上であり水酸基価が５．６～６００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオールである、［１］～［４］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

［６］　さらに粘着剤組成物と反応可能な官能基を分子中に２～５個有する架橋剤（Ｃ）を加えてなる［１］～［５］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

［７］　さらに粘着付与剤として、テルペンフェノール系樹脂、ロジンフェノール樹脂、芳香族炭化水素樹脂から選ばれる１種以上の樹脂を含む［１］～［６］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。

［８］　［１］～［７］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物をシート状基材の片面または両面に積層してなる粘着シート。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００７】
本発明の粘着剤組成物および粘着シートは、ウレタン樹脂とメタアクリル酸エステル重合体との相溶性が高く、粘着特性のバランスが良く、特に強粘着で再剥離が出来、粘着力の経時上昇が小さく、その結果、塗膜が薄く、高速剥離性を有することで、幅広い用途に適用できる。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３９】
＜（メタ）アクリル酸エステル重合体＞
本発明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸の一方または両方のことである。
（メタ）アクリル酸エステル重合体は、少なくとも後述する（メタ）アクリル酸エステル単量体に由来する（メタ）アクリル酸エステル単位を８０～１００質量％有する重合体である。具体的には、（メタ）アクリル酸エステル単位の１種からなる単独重合体、（メタ）アクリル酸エステル単位を２種以上有する共重合体、（メタ）アクリル酸エステル単位の１種以上と（メタ）アクリル酸エステル以外の他の単量体に由来する単位の１種以上とを有する共重合体のいずれかである。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４０】
（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、下記のものが挙げられる。
（メタ）アクリル酸アルキルエステル：粘着性の点から、アルキル基の炭素数が１～１２の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、たとえば、（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ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、などが挙げられる。
（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル：（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（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－ヒドロキシブチル等。
（メタ）アクリルアミド：アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド等。
（メタ)アクリル酸モノアルキルアミノアルキルエステル：（メタ）アクリル酸モノメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸モノエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸モノメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸モノエチルアミノプロピル等。
（メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステル。

エチレン性不飽和カルボン酸：アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４１】
（メタ）アクリル酸エステル以外の他の単量体としては、下記のものが挙げられる。
ビニルエステル：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。
スチレン系単量体：スチレン、α－メチルスチレン等。
ニトリル系単量体：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等
上記単量体は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４２】
（メタ）アクリル酸エステル重合体は、ヒドロキシル基およびカルボキシル基の一方または両方を有するが、少なくともカルボキシル基を有することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体が、カルボキシル基を有すれば、ウレタン樹脂との相溶性がより高くなる。
ヒドロキシル基およびカルボキシル基の一方または両方を有する（メタ）アクリル酸エステル重合体を得るためには、重合時の単量体の一部または全部として、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸の一方または両方を用いればよい。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４３】
（メタ）アクリル酸エステル重合体の質量平均分子量は４０万～１００万であることが好ましく、５０万～８０万であることがより好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体の質量平均分子量が４０万以上であれば、粘着剤組成物の耐熱性や粘着耐久性を高くすることができ、１００万以下であれば、被着体の形状変化に対する追従性を高くすることができる。
（メタ）アクリル酸エステル重合体の質量平均分子量は、標準物質としてポリスチレンを用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値である。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５１】
＜粘着付与剤＞
本発明の粘着剤組成物は、さらに必要に応じて、例えば、クマロン・インデン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ロジン系樹脂、p-t-ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェ

ノール・ホルムアルデヒド樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、テレピン系樹脂などの粘着付与剤を添加することができる。これらの粘着付与剤のうち、相溶性、被着体に対する粘着性のよさ等の観点からテルペンフェノール系樹脂、ロジンフェノール樹脂；耐候性のよさ等の観点から芳香族炭化水素樹脂の使用が好ましく、これらを単独もしくは併用して用いるのがより好ましい。

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５３】

本発明に好適に用いることのできる粘着付与剤の軟化点は、好ましくは90～180℃、より好ましくは100～140℃、特に好ましくは115～125℃であるのがよい。粘着付与剤の軟化点が該下限値以上であれば、得られる粘着剤層の凝集力低下などの不都合が生じ難いので好ましく、一方該上限値以下で有れば、好ましい程度の粘着力の向上が得られるので好ましい。なお粘着付与剤の軟化点の測定は、JIS K 2531の環球法に従って測定された値である。

【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５４】

また本発明に好適に用いることのできる粘着付与剤は、その質量平均分子量（Mw）が5000以下、特には1000～4000であることが好ましい。Mwの値が該上限値以下で有れば、得られる粘着剤層の常態粘着力、低温粘着力、曲面粘着性等の粘着物性が優れているので好ましい。一方該下限値以上であれば、得られる粘着剤層の凝集力低下が少ないので好ましい。なお粘着付与剤のMwは、GPC法により測定したポリスチレン換算の値をいう。

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５５】

また本発明に好適な粘着付与剤の使用量は樹脂１００質量部に対して５～５０質量部、好ましくは１０～４０質量部である。５０質量部を超えると、得られる粘着剤層の凝集力低下や低温性に不都合を生じ、５質量部未満であれば、ポリオレフィンに対する粘着性や曲面粘着性の向上に寄与しない。

【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６０】

また、粘着剤組成物に架橋剤を含有させて再剥離性を持たせた上で、粘着剤組成物を強粘着領域の粘着剤とした場合は、広告用看板または自動車の内外装や家電の化粧鋼板等、環境変化の大きな場所、および風圧、接触等への耐性が求められる分野における粘着剤として好適に利用できる。これは、これらの分野では、外力に対して追従すること、貼り直し可能であることが求められ、特にリサイクルの点では、強固に粘着した後でも糊残りせずに剥離することが求められるためである。

【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６８】
実施例１
製造例３のアクリル酸エステル重合体溶液Ａ６０質量部と製造例１のウレタン樹脂溶液Ａ２０質量部、トルエン５０％溶解テルペンフェノール樹脂（ＹＳポリスターＴ－１４５）２０質量部、イソシアネート架橋剤(コロネートＥ４５)２．０質量部を添加し、十分に攪拌して表１に示す粘着剤組成物溶液を得た。
この粘着剤組成物溶液をシリコーン処理された１００μmポリエステルフイルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが２５μmとなる様に塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１分間乾燥した後、２５μmポリエステルフイルムに転写させ、粘着シートを得、その後２３℃、５０％相対湿度の条件下で７日間養生し、試験用粘着シートを得た。前記粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートを用いて特性を測定した結果を表２に示す。
【手続補正１７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６９】
実施例２～実施例１２
実施例１において、各成分を表１に示すように換えた他は実施例１と同様にして、粘着剤組成物溶液を得た。該粘着剤組成物溶液より実施例１と同様にして試験用粘着シートを作製し各特性を測定した結果を表２に示す。
【手続補正１８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７０】
比較例１
製造例１のウレタン樹脂溶液Ａ８０質量部、トルエン５０％溶解テルペンフェノール樹脂（ＹＳポリスターＴ－１４５）２０質量部、イソシアネート架橋剤(コロネートＥ４５)２．０質量部を添加し、十分に攪拌して粘着剤組成物の溶液を得た。
この粘着剤組成物溶液をシリコーン処理された１００μmポリエステルフイルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが２５μmとなる様に塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１分間乾燥した後、２５μmポリエステルフイルムに転写させ、粘着シートを得、その後２３℃、５０％相対湿度の条件下で７日間養生し、試験用粘着シートを得た。前記粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートを用いて特性を測定した結果を表２に示す。
【手続補正１９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７１】
比較例２
製造例３のアクリル酸エステル重合体溶液Ａ８０質量部と、トルエン５０％溶解テルペンフェノール樹脂（ＹＳポリスターＴ－１４５）２０質量部、イソシアネート架橋剤(コ

ロネートＥ４５)２．０質量部を添加し、十分に攪拌して粘着剤組成物の溶液を得た。
この粘着剤組成物をシリコーン処理された１００μmポリエステルフイルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが２５μmとなる様に塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１分間乾燥した後、２５μmポリエステルフイルムに転写させ、粘着シートを得、その後２３℃、５０％相対湿度の条件下で７日間養生し、試験用粘着シートを得た。
前記粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートを用いて特性を測定した結果を表２に示す。
【手続補正２０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７２】
各実施例および各比較例の粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートの特性を以下のように評価した。
１．相溶性（外観・皮膜状態）
各実施例および各比較例で得られた粘着剤組成物の溶液での透明性、養生終了後の粘着シートの透明性を観察した。評価基準は以下のとおりである。
（評価基準）
○：透明である。
△：わずかに白濁が認められる。
×：明らかに白濁が認められる。
【手続補正２１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７３】
２．初期粘着力
試験用粘着シートを２５ｍｍ×１５０ｍｍにカットしたのち、この粘着シート片から剥離フイルムを取り去り、その粘着剤層をＳＵＳ表面にＪＩＳ　Ｚ－０２３７の方法に従って圧着して試験サンプルとした。このサンプルを２３℃、５０％ＲＨの条件下で３０分間放置した後、剥離速度３００ｍｍ/ｍｉｎで１８０°剥離を行い粘着力を測定した。
【手続補正２２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７４】
３．再剥離性（糊残り）
前２項と同様に、その粘着剤層をＳＵＳ表面にＪＩＳ　Ｚ－０２３７の方法に従って圧着して試験サンプルとした。このサンプルを６０℃、２ヶ月間放置した後、手剥離により粘着シートの剥離を行い、粘着剤がＳＵＳ表面に残っている状態を観察し再剥離性を評価した。評価基準は以下のとおりである。
（評価基準）
○：粘着剤の残存が認められない。
△：粘着剤の残存がわずかに認められる。
×：粘着剤の残存がかなり認められる。
【手続補正２３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７５

【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７５】
４．粘着力の経時変化
　前３項と同様に、その粘着剤層をＳＵＳ表面にＪＩＳ　Ｚ－０２３７の方法に従って圧着して試験サンプルとした。このサンプルを６０℃、２ヶ月間放置した後、２３℃、５０％ＲＨの条件下で３０分間放置した後、剥離速度３００ｍｍ/ｍｉｎで１８０°剥離を行い、初期粘着力との変化率を測定した。評価基準は以下のとおりである。
（評価基準）
　　○：変化率　０％～４９％
　　△：変化率５０％～９９％
　　×：変化率１００％以上