(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3727815号
(P3727815)
(45)発行日　平成17年12月21日(2005.12.21)　(24)登録日　平成17年10月7日(2005.10.7)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09J 133/06　C09J 133/06
C09J 7/02　C09J 7/02　Z

請求項の数 8　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平11-341660
(22)出願日　平成11年12月1日(1999.12.1)
(62)分割の表示　特願平9-14459の分割
原出願日　平成9年1月9日(1997.1.9)
(65)公開番号　特開2000-212535(P2000-212535A)
(43)公開日　平成12年8月2日(2000.8.2)
審査請求日　平成12年10月2日(2000.10.2)

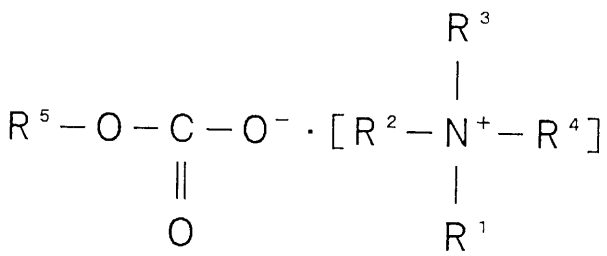
前置審査

(73)特許権者　000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１
(72)発明者　平井　和之
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
(72)発明者　辻井　良成
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
(72)発明者　柴田　陽司
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】帯電防止性感圧接着剤

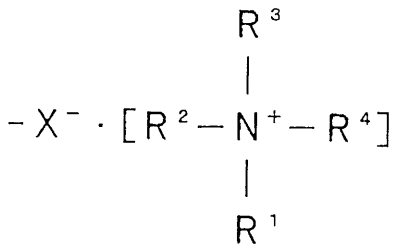
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭素数４～１２のアルキル（メタ）アクリレート（ａ１）、有機酸基を有する重合性単量体（ａ２）および必要によりその他の重合性単量体（ａ３）から構成され分子側鎖に有機酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）に、下記一般式（２）
【化１】



（２）

［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4およびR^5は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。］
で示される第４級アンモニウム・炭酸エステル塩（Ａ２）を反応させて、分子側鎖に少なくとも１個の下記一般式（１）

【化２】



（１）

［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、Ｘは有機酸基を表す。］で示される第４級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ）からなる帯電防止性感圧接着剤を製造することを特徴とする帯電防止性感圧接着剤の製造方法。

【請求項２】

（ａ２）が（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸からなる群から選ばれる請求項１記載の製造方法。

【請求項３】

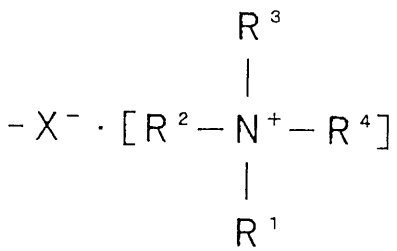
カルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）に、下記一般式（２）

$$R^5-OC(=O)O^- \cdot [N^+R^1R^2R^3R^4] \qquad (2)$$

［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4およびR^5は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。］

で示される第４級アンモニウム・炭酸エステル塩（Ａ２）を反応させてなる、分子側鎖に少なくとも１個の下記一般式（１）

【化３】



（１）

［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、Ｘはカルボン酸基を表す。］

で示される第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ）からなり、（Ａ）を構成するカルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）が、炭素数４～１２のアルキル（メタ）アクリレート（ａ１）、カルボン酸基を有する重合性単量体（ａ２）および必要によりその他の重合性単量体（ａ３）から構成され、（ａ２）が（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸のいずれかからなる帯電防止性感圧接着剤を塗布、乾燥してなる粘着テープまたはシート。

【請求項４】

（Ａ１）が、炭素数４～１２のアルキル（メタ）アクリレート（ａ１）、有機酸基を含

有する重合性単量体（ａ２）および必要によりその他の重合性単量体（ａ３）からなり、（ａ１）：（ａ２）：（ａ３）の重量比が（３０～９９．８）：（０．２～３０）：（０～４０）である請求項３記載の粘着テープまたはシート。

【請求項５】

（Ａ２）が、脂肪族アミンおよび複素環式アミンから選ばれる第３級アミンと炭酸ジアルキル（炭素数１～８）エステルとを反応させてなる化合物である請求項３または４記載の粘着テープまたはシート。

【請求項６】

第３級アミンが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノネン－５，１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデセン－７および１，２，４－トリメチルイミダゾリンからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項５記載の粘着テープまたはシート。

【請求項７】

（Ａ）中の上記一般式（１）で示される第４級アンモニウム・カルボン酸塩基の含有量が、（Ａ）の重量に基づいて０．１～３０重量％である請求項３～６のいずれか記載の粘着テープまたはシート。

【請求項８】

ダイシングテープ、キャリアテープまたは鋼板もしくはプラスチック板の保護シートである請求項３～７のいずれか記載の粘着テープまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は感圧接着剤（粘着剤）に関する。さらに詳しくは、ダイシングテープ、キャリアテープ、鋼板やプラスチック板の表面保護シートなどに好適な、帯電防止性に優れる感圧接着剤に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、たとえば被着体から剥離するときの帯電防止を目的とした粘着テープまたはシートとしては、▲１▼アクリル系重合体にポリエーテルポリオール化合物および少なくとも１種のアルカリ金属塩を配合してなる感圧接着剤を、基材の少なくとも片面に被覆して粘着剤層を形成してなるもの（例えば特開平６－１２８５３９号公報）、▲２▼帯電防止剤（陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤など）を添加してなる粘着剤を紙基材に塗工してなる合成樹脂用の表面保護材（例えば特開昭５８－１９１７７７号公報）、▲３▼保護シートの背面にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第４級アンモニウム塩を塗工して帯電防止層を設けた帯電防止自動車塗膜保護用シート（例えば特開平６－１２８５３８号公報）等が知られている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記▲１▼のものは、経日的にポリエーテルポリオール化合物が粘着剤層からブリードアウトし、被着体であるステンレス鋼板、プラスチック板等の表面を汚染する；粘着剤に配合されたアルカリ金属塩から発生したアルカリイオン、ハロゲンイオンなどが、シリコンウェハに浸透するため、電気・電子分野で使用されるダイシングテープ、キャリアテープなどには使用できない；などの問題点を有しており、▲２▼のものも帯電防止剤のブリードアウトによる被着体表面の汚染や、粘着特性が経日的に変化するなどの問題点を有している。また、▲３▼のものは、巻取状態で保管した際に背面のラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等が粘着層に経日的に移行するため、ハロゲンイオンによる被着体の汚染を招き、ダイシングテープ、キャリアテープなどには使用できないという問題点を有している。

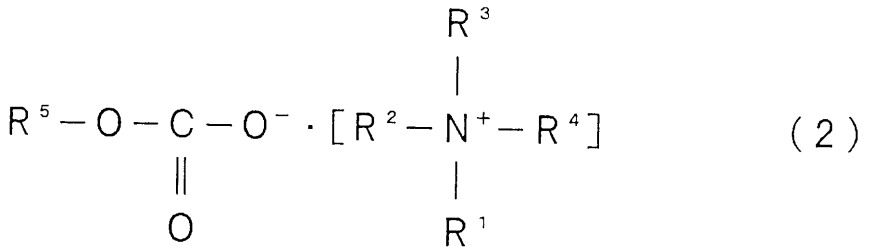
【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、特定の官能基を分子側鎖に有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体を用いた感圧接着剤が、低分子化合物、金属イオンなどによる被着体の汚染がなく、優れた帯電防止性を有し得ることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、炭素数４～１２のアルキル（メタ）アクリレート（ａ１）、有機酸基を有する重合性単量体（ａ２）および必要によりその他の重合性単量体（ａ３）から構成され分子側鎖に有機酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）に、下記一般式（２）

【化４】

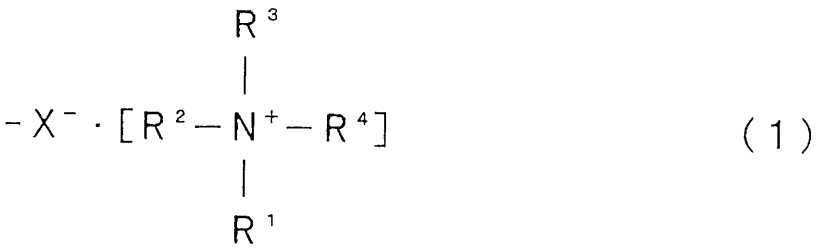


（２）

［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4およびR^5は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。］

で示される第４級アンモニウム・炭酸エステル塩（Ａ２）を反応させて、分子側鎖に少なくとも１個の下記一般式（１）

【化５】



（１）

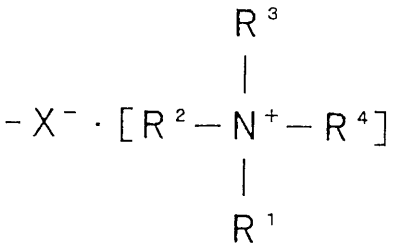
［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、Ｘは有機酸基を表す。］で示される第４級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ）からなる帯電防止性感圧接着剤を製造することを特徴とする帯電防止性感圧接着剤の製造方法；並びに、カルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）に、下記一般式（２）

$R^5-OC(=O)O^-\cdot[N^+R^1R^2R^3R^4]$　　（２）

［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4およびR^5は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。］

で示される第４級アンモニウム・炭酸エステル塩（Ａ２）を反応させてなる、分子側鎖に少なくとも１個の下記一般式（１）

【化６】



（１）

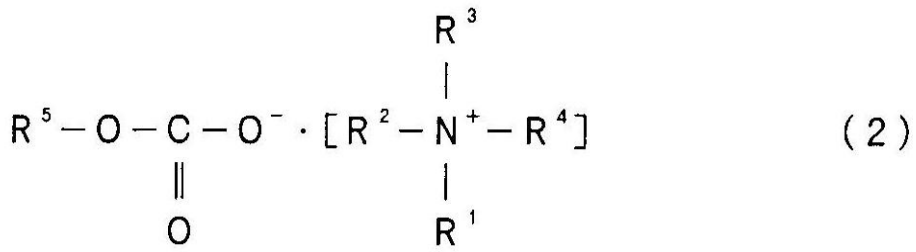
［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、Ｘはカルボン酸基を表す。］
で示される第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ）からなり、（Ａ）を構成するカルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）が、炭素数４～１２のアルキル（メタ）アクリレート（ａ１）、カルボン酸基を有する重合性単量体（ａ２）および必要によりその他の重合性単量体（ａ３）から構成され、（ａ２）が（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸のいずれかからなる帯電防止性感圧接着剤を塗布、乾燥してなる粘着テープまたはシートである。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明における（Ａ）は、分子側鎖に有機酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）中の有機酸基に、下記一般式（２）

【化７】



（２）

［式中、R^1～R^3は炭素数１～１１の直鎖もしくは分岐の、飽和もしくは不飽和炭化水素基（ただし、R^1～R^3のうちのいずれか２個が、必要によりＯまたはＮを介して結合して複素環を形成していてもよい。）を表し、R^4およびR^5は炭素数１～８のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。］
で示される第４級アンモニウム・炭酸エステル塩（Ａ２）を反応させる方法により製造することができる。

上記一般式において、R^1～R^3のいずれかの炭素数が１１を越える場合は、得られる感圧接着剤の帯電防止性が不充分となる。

【０００６】

上記アルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）は、例えば、炭素数４～１２のアルキル（メタ）アクリレート（ａ１）、有機酸基を含有する重合性単量体（ａ２）、および必要によりその他の重合性単量体（ａ３）からなるアルキル（メタ）アクリレート系共重合体である。

【０００７】

（ａ１）としては、炭素数４～１２の脂肪族アルコールからの（メタ）アクリレート［ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、２－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アク

リレート、ラウリル（メタ）アクリレートなど］およびこれらの２種以上の混合物があげられる。これらのうち特に好ましいものは、ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートおよびこれらの混合物である。

【０００８】

（ａ２）としては、カルボン酸基を有する重合性単量体〔例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの１塩基酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの２塩基酸、これらの２塩基酸のモノアルキルエステル；３－（メタ）アクリロイルプロピオン酸；２－ヒドロキシアルキル（炭素数２～３）（メタ）アクリレートへの無水コハク酸開環付加体、ポリオキシアルキレン（炭素数２～４）グリコールモノ（メタ）アクリレートへの無水コハク酸開環付加体、２－ヒドロキシアルキル（炭素数２～３）（メタ）アクリレートへのカプロラクトン重付加体に無水コハク酸を開環付加させた化合物など〕、（亜）リン酸エステル基を有する重合性単量体〔例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシ－３－ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシ－３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、アリルアルコールアシッドホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスファイトなど〕、スルホン酸基を有する重合性単量体〔例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、イセチアン酸（メタ）アクリレートなど〕、スルファミン酸基を有する重合性単量体〔例えば、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］スルファミン酸、Ｎ，Ｎ－ビス［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］スルファミン酸、（メタ）アクリロイルイソシアネートとＮ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）スルファミン酸の付加体など〕、およびこれらの２種以上の混合物があげられる。

これらのうち好ましいものは、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、イセチアン酸（メタ）アクリレート、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］スルファミン酸および（メタ）アクリロイルイソシアネートとＮ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）スルファミン酸の付加体であり、特に好ましいものは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびＮ－ヒドロキシエチル－Ｎ－［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］スルファミン酸である。

【０００９】

また、（ａ３）としては、反応性の官能基を有する単量体（ａ３－１）および反応性の官能基を有しない単量体（ａ３－２）があげられる。

上記（ａ３－１）としては、例えば、ヒドロキシル基を有する単量体［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、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン（炭素数２～４）グリコールのモノ（メタ）アクリレートなど］、アミド基を有する単量体［（メタ）アクリルアミドなど］、アミノ基を有する単量体［Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど］、メチロール基を有する単量体［Ｎ－メチロールアクリルアミドなど］などがあげられる。

【００１０】

また、上記（ａ３－２）としては、例えば、アルキル基の炭素数が１～３のアルコールの（メタ）アクリル酸エステル［メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレートなど］、アルキル基の炭素数が１３～１８のアルコールの（メタ）アクリル酸エステル［トリデシル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなど］、脂環式アルコールの（メタ）アクリル酸エステル［シクロヘキシル（メタ）アクリレートなど］、芳香族アルコールの（メタ）アクリレート［ベンジル（メタ）アクリレー

トなど］、芳香族系単量体［スチレン、ビニルトルエンなど］、アリル化合物［酢酸アリルなど］、ニトリル基を有する単量体［（メタ）アクリロニトリル、α－クロロ（メタ）アクリロニトリルなど］、ハロゲン含有単量体［塩化ビニル、塩化ビニリデンなど］、ビニルエステル系単量体［酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、バーサテイク酸ビニルなど］、ビニルエーテル系単量体［ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなど］などがあげられる。

【００１１】

上記（ａ３）として例示したもののうち好ましいものは、（ａ３－１）のうちでは、ヒドロキシル基を有する単量体およびアミド基を有する重合性単量体が好ましく、特に好ましいものは２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミドである。また、（ａ３－２）のうちでは、ビニルエステル系重合性単量体および芳香族系重合性単量体が好ましく、特に好ましいものは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびスチレンである。

上記（ａ３）は、２種以上を併用することができる。

【００１２】

（Ａ１）を構成する（ａ１）と（ａ２）と（ａ３）の重量比、（ａ１）：（ａ２）：（ａ３）は、通常（３０～９９．８）：（０．２～３０）：（０～４０）、好ましくは（５０～９８）：（０．５～２５）：（０～３０）、特に好ましくは（６５～９６）：（１～２０）：（０～２０）である。（ａ１）の比率が３０未満ではタックおよび粘着力が不足し、９８．８を越えると凝集力が低下する。（ａ２）の比率が０．２未満では凝集力が低下し、３０を越えるとタックおよび粘着力が低下する。また、（ａ３）の比率が４０を越えるとタックおよび粘着力が低下する。

【００１３】

上記アルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ１）の有機酸基と反応させる前記一般式（２）で示される第４級アンモニウム・炭酸エステル塩（Ａ２）は、第３級アミンと炭素数１～８の炭酸ジアルキルエステルまたは炭酸ジアリールエステルとを反応させることにより製造することができる。

【００１４】

上記（Ａ２）の製造に使用する第３級アミンとしては、脂肪族アミン類［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－プロピルアミン等］；複素環式アミン類［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－メチルモルホリン、Ｎ－ブチルモルホリン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、Ｎ，Ｎ’－ジエチルピペラジン、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノネン－５、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデセン－７、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、ピコリン類、１－メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、１，４－ジメチル－２－エチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾリン、１，２，４－トリメチルイミダゾリン、１，４－ジメチル－２－エチルイミダゾリン等］；およびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、脂肪族アミンのうちのトリメチルアミン、トリエチルアミンおよびトリ－ｎ－ブチルアミン；ならびに脂環式アミン類のうちの１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノネン－５、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデセン－７および１，２，４－トリメチルイミダゾリンである。

【００１５】

また、（Ａ２）の製造に使用する炭酸ジアルキル（炭素数１～８）エステルとしては炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジプロピル等が挙げられ、炭酸ジアリールエステルとしては炭酸ジフェニル等が挙げられる。これらのうち好ましいものは炭酸ジアルキルエステルであり、特に好ましいものは炭酸ジメチルである。

【００１６】

上記（Ａ２）の製造における第３級アミンと炭酸ジエステルとのモル比は、通常１：（０

．３～４）、好ましくは１：（０．５～２）、さらに好ましくは１：（１～１．５）であり、特に好ましくは１：（１～１．１）である。反応に際して必要により反応溶媒［メタノール、エタノールなど］を使用してもよい。反応温度は通常３０～１５０℃、好ましくは５０～１００℃である。

【００１７】

該（Ａ２）と（Ａ１）中の有機酸基との反応は、溶媒の存在下または非存在下で行われ、アニオン交換反応で副生する炭酸ガスおよびアルコール等を反応系から適宜除くことにより、第４級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ）が得られる。

【００１８】

（Ａ）の製造における、（Ａ２）と（Ａ１）中の有機酸基とのモル比は、通常（０．００１～１）：１、好ましくは（０．０１～１）：１、さらに好ましくは（０．０５～１）：１である。

【００１９】

また、本発明における第４級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ）は、前述の（Ａ１）中の有機酸基と（Ａ２）とを反応させる方法以外に、例えば、予め、有機酸基を含有する重合性単量体（ａ２）の少なくとも１個の有機酸基と（Ａ２）とを前記と同様の方法で反応させて、第４級アンモニウム・有機酸塩基を有する単量体（ａ４）を製造し、これと前述の（ａ１）、（ａ２）および必要により（ａ３）と共重合させる方法（以下、製造方法▲２▼ということがある。）で製造することもできる。

【００２０】

上記（ａ４）においては、一般式（２）で示される（Ａ２）中のR^1～R^4がすべて同一の場合には、得られる単量体の結晶性が高くなり、他のモノマーや溶剤への溶解性が低下して、重合時に取り扱いにくくなる等の問題が生じることがある。従ってR^1～R^4の少なくともいずれか１個は、炭素数が異なることが望ましい。

【００２１】

本発明において、（Ａ）中の前記一般式（１）で示される第４級アンモニウム・有機酸塩基の含有量は、（Ａ）の重量に基づいて、通常０．１～３０重量％、好ましくは０．２～２０重量％、さらに好ましくは０．５～１０重量％である。第４級アンモニウム・有機酸塩基の量が０．１重量％未満では、得られる感圧接着剤の帯電防止性が不足し、３０重量％を越えるとタックおよび粘着力が低下して、感圧接着剤としての機能を果たさなくなる。

【００２２】

本発明における（Ａ１）または前述の製造方法▲２▼による（Ａ）は、公知の重合方法（塊重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など）により、公知の重合開始剤（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などのアゾ系重合開始剤、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などのパーオキサイド系重合開始剤など）、公知の連鎖移動剤（メルカプト基含有連鎖移動剤など）などを使用して製造することができる。

【００２３】

本発明における第４級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（Ａ）の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法による重量平均分子量（ポリスチレン換算）で通常１０，０００～１，０００，０００、好ましくは５０，０００～１，０００，０００、特に好ましくは２００，０００～１，０００，０００である。

【００２４】

本発明の感圧接着剤には、凝集力をさらに向上させるなどの目的で公知の架橋剤を含有させることができる。架橋剤としては、メラミン誘導体［ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミンなど］、ポリイソシアネート

化合物［トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－または４，４－ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物およびこれらの多量体（ビウレット体、イソシアヌレート体など）、ジイソシアネートのトリメチロールプロパンなどの多価アルコール系化合物へのアダクト体など、ブロック化ポリイソシアネート化合物［ジイソシアネート、これらの多量体またはアダクト体の、ケトオキシム、フェノール、ラクタムなどによるブロック化物など］、ポリエポキシ化合物［ビスフェノールＡ・エピクロルヒドリン縮合体型のエポキシ化合物、ポリオキシアルキレンポリオールのポリグリジルエーテル、グリセリンジ－またはトリグリシジルエーテル、テトラグリシジルキシリレンジアミンなど］などを挙げることができる。

【００２５】

本発明の感圧接着剤は、帯電防止性、非汚染性、粘着特性等の本発明の目的とする機能を損なわない範囲で、公知の各種添加剤を配合して使用することができる。該添加剤としては、粘着性付与樹脂［ロジン、ロジン誘導体もしくはその水添化体、ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレン樹脂、スチレン系樹脂、クマロン・インデン樹脂、Ｃ5系石油樹脂、Ｃ9系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂など］、可塑剤［フタル酸系エステルに代表されるカルボン酸エステル、塩化パラフィンなど］、着色剤［酸化チタン、炭酸カルシウムなど］、紫外線防止剤［ベンゾフェノン系紫外線防止剤など］、防カビ剤［亜酸化銅、フェノール系化合物など］、消泡剤［アルコール、シリコーン化合物など］などがあげられる。

【００２６】

本発明の感圧接着剤は、通常の塗工装置を用いて基材に直接または転写法で塗布することができる。また、感圧接着剤のみをシート状にして使用することもできる。基材に塗工して用いる場合の塗布量は用途によって異なるが、通常１～５００ｇ／m^2である。

使用しうる基材としては、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、軟質ポリ塩化ビニルなどの各種プラスチックのフィルム、樹脂板またはフォーム、紙、金属板または箔、木材などを挙げることができる。これらのうち熱的に敏感なプラスチックフィルムなどを基材に用いる場合には、転写方式による塗工が好ましい。

基材に塗工、乾燥後、必要により養生を行ない完全硬化させる（とくに架橋剤を用いた場合）ことにより、十分な粘着特性を発揮する。養生の条件は、たとえば室温では通常３～７日間、４０～５０℃では通常１～２日間である。

本発明の感圧接着剤を用いた粘着材料は、ダイシングテープ、キャリアテープ等の電気、電子部品加工用テープ、ステンレス鋼板、プラスチック板等の表面保護テープまたはシート、足拭きマット、粘着ラベル、ステッカー、テープなどとして好適に使用することができる。

【００２７】

【実施例】

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、部は重量部を、％は重量％を示す。

【００２８】

［第４級アンモニウム・炭酸エステル塩の製造］

製造例１

撹拌式オートクレーブにトリエチルアミン（１モル）、炭酸ジメチル（１モル）および溶媒としてメタノール（２モル）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、メチルトリエチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩（Ａ２－１）を得た。

【００２９】

［第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有する重合性単量体の製造］

製造例２

撹拌式オートクレーブにトリエチルアミン（１モル）、炭酸ジメチル（１モル）および溶

媒としてメタノール（２モル）を仕込み、反応温度１１０℃にて１２時間反応させメチルトリエチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩（Ａ２－１）のメタノール溶液を得た。このものにアクリル酸（１モル）を仕込み、副生する炭酸ガスおよびメタノールを除くことによってメチルトリエチルアンモニウム・アクリル酸塩（ａ４－１）を得た。

【００３０】

［第４級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の製造］

製造例３

撹拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付した４つ口コルベンに、酢酸エチル１８４部、シクロヘキサン１２０部を仕込み、７５℃に昇温した。次いでｎ－ブチルアクリレート２３８部、２－エチルヘキシルアクリレート７８部、アクリル酸１６部、酢酸ビニル４８部、メタクリル酸２－ヒドロキシエチルへのポリカプロラクトン付加体に無水コハク酸を開環付加したモノマー〔商品名「ＦＭ－１Ａ」：ダイセル化学工業（株）製〕２０部、および２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．３部を混合した。この単量体混合液を、コルベン内に窒素ガスを通じながら、滴下ロートで４時間かけて連続的に滴下してラジカル重合を行った。滴下終了後、ＡＩＢＮ１．５部を酢酸エチル８０部に溶解した溶液を滴下ロートを用いて、滴下終了後２時間目から４時間かけて連続的に追加した。さらに、沸点で重合を４時間継続した後、トルエン２１６部を加えて、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－１）を得た。

該（Ａ１－１）１００部に、製造例１で得た（Ａ２－１）３．２部を添加し、副生する炭酸ガスを除くことによって第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－１）を得た。

該（Ａ－１）の粘度（Ｂ型粘度計：２５℃、以下同様）は５，８００ｃＰ、固形分濃度は４１．９％、ＧＰＣ法による重量平均分子量（ポリスチレン換算、以下同様）は約４７万であった。

【００３１】

製造例４

下記の単量体組成で製造例３と同様の操作を行い、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－２）を作成した。

単量体の組成：

ｎ－ブチルアクリレート	１４２部
２－エチルヘキシルアクリレート	１８２部
アクリル酸	１６部
「ＦＭ－１Ａ」	２０部
酢酸ビニル	４０部

該（Ａ１－２）１００部と製造例１で得た（Ａ２－１）２．１部とを用いて、製造例３と同様の操作を行い、第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－２）を得た。

該（Ａ－２）の粘度は５，０００ｃＰ、固形分濃度は４２．１％、重量平均分子量は約４５万であった。

【００３２】

製造例５

下記の単量体組成で製造例３と同様の操作を行い、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－３）を作成した。

単量体の組成：

ｎ－ブチルアクリレート	１９０部
２－エチルヘキシルアクリレート	１９０部
アクリル酸	１６部
２－ヒドロキシエチルアクリレート	４部

該（Ａ１－３）１００部と製造例１で得た（Ａ２－１）４．２部とを用いて、製造例３と同様の操作を行い、第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－３）を得た。
該（Ａ－３）の粘度は４，７００ｃＰ、固形分濃度は４１．７％、重量平均分子量は約５１万であった。
【００３３】
製造例６
下記の単量体組成で製造例３と同様の操作を行い、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－４）を作成した。
単量体の組成：

２－エチルヘキシルアクリレート	３２４部
アクリル酸	１６部
イタコン酸	１２部
酢酸ビニル	５６部

該（Ａ１－４）１００部と製造例１で得た（Ａ２－１）４．２部とを用いて、製造例３と同様の操作を行い、第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－４）を作成した。
該（Ａ－４）の粘度は５，４００ｃＰ、固形分濃度は４２．３％、重量平均分子量は約４６万であった。
【００３４】
製造例７
下記の単量体組成で製造例３と同様の操作を行い、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－５）を作成した。
単量体の組成：

ｎ－ブチルアクリレート	１５２部
２－エチルヘキシルアクリレート	１８４部
アクリル酸	１６部
酢酸ビニル	４８部

該（Ａ１－５）１００部と製造例１で得た（Ａ２－１）２．４部とを用いて、製造例３と同様の操作を行い、第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－５）を得た。
該（Ａ－５）の粘度は４，２００ｃＰ、固形分濃度は４２．１％、重量平均分子量は約４５万であった。
【００３５】
製造例８
撹拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付した４つ口コルベンに、酢酸エチル８８部、シクロヘキサン８８部を仕込み７５℃に昇温した。次いで製造例２で得た（ａ４－１）２４部、ｎ－ブチルアクリレート１４０部、２－エチルヘキシルアクリレート１８８部、アクリル酸８部、メチルメタクリレート２０部、スチレン２０部およびＡＩＢＮ０．４部を混合した。この単量体混合液を、コルベン内に窒素を通じながら、滴下ロートで４時間かけて連続的に滴下してラジカル重合を行った。滴下終了後、ＡＩＢＮ１．５部を酢酸エチル８８部に溶解した溶液を滴下ロートを用いて、滴下終了後２時間目から４時間をかけて連続的に追加した。さらに、沸点で重合を４時間継続した後、希釈溶剤としてトルエン３３６部を加えて、第４級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－６）を得た。
該（Ａ－６）の粘度は３，９００ｃＰ、固形分濃度は４０．１％、重量平均分子量は約４１万であった。
【００３６】
製造例９
下記の単量体組成で、希釈溶剤として加えるトルエン２１６部を、酢酸エチル１８４部お

よびシクロヘキサン１２０部と共に、あらかじめ４つ口コルベンに仕込んで昇温した以外は、製造例３と同様の操作を行い、分子側鎖にリン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－７）を作成した。
単量体の組成：
ｎ－ブチルアクリレート　１６６部
２－エチルヘキシルアクリレート　１６６部
酢酸ビニル　４８部
２－メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート　２０部
［商品名「ＪＰＡ－５１４」：城北化学（株）製］
該（Ａ１－７）１００部と製造例１で得た（Ａ２－１）１．１部とを用いて、製造例３と同様の操作を行い、第４級アンモニウム・リン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－７）を得た。
該（Ａ－７）の粘度は１，０００ｃＰ、固形分濃度は４２．４％、重量平均分子量は約１０万であった。
【００３７】
製造例１０
下記の単量体組成で、シクロヘキサン１２０部の代わりにメタノール１２０部を使用した以外は、製造例３と同様の操作を行い、分子側鎖にスルホン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－８）を作成した。
単量体の組成：
ｎ－ブチルアクリレート　１６６部
２－エチルヘキシルアクリレート　１６６部
酢酸ビニル　４８部
２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸　２０部
［商品名「ＴＢＡＳ－Ｑ」：日東化学（株）製］
該（Ａ１－８）１００部と製造例１で得た（Ａ２－１）１．５部とを用いて、製造例３と同様の操作を行い、第４級アンモニウム・スルホン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－８）を得た。
該（Ａ－８）の粘度は６，９００ｃＰ、固形分濃度は４１．８％、重量平均分子量は約４０万であった。
【００３８】
製造例１１
四つ口コルベンにＮ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）スルファミン酸１８５部とトルエン５９３部を仕込み、反応温度３０℃でメタアクリロイルイソシアネート［商品名「Ｍ．Ａ．Ｉ」：日本ペイント（株）製］２２２部を１時間かけて滴下した後に、さらに１時間反応させ、５０℃、減圧下でトルエンを留去して、メタアクリロイルイソシアネートとＮ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）スルファミン酸の付加体（Ｂ－１）を得た。
このものを用いて、下記の単量体組成で、シクロヘキサン１２０部の代わりにメタノール１２０部を使用し、希釈溶剤として加えるトルエン２１６部を、酢酸エチル１８４部およびメタノール１２０部と共に、あらかじめ４つ口コルベンに仕込んで昇温した以外は、製造例３と同様の操作を行い、分子側鎖にスルファミン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ１－９）を作成した。
単量体の組成：
ｎ－ブチルアクリレート　１６６部
２－エチルヘキシルアクリレート　１６６部
酢酸ビニル　４８部
（Ｂ－１）　２０部
該（Ａ１－９）１００部と製造例１で得た（Ａ２－１）０．８部とを用いて、製造例３と同様の操作を行い、第４級アンモニウム・スルファミン酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ａ－９）を得た。

該（Ａ－９）の粘度は２，９００ｃＰ、固形分濃度は４１．３％、重量平均分子量は約１５万であった。

【００３９】

比較製造例１

下記の単量体組成で製造例３と同様の操作を行い、比較のアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ｓ－１）を作成した。

単量体の組成：

ｎ－ブチルアクリレート	２３８部
２－エチルヘキシルアクリレート	１５０部
アクリル酸	１２部

該（Ｓ－１）の粘度は２，９００ｃＰ、固形分濃度は４０．３％、重量平均分子量は約４１万であった。

この（Ｓ－１）２５０部に過塩素酸リチウム１．５部およびポリエーテルジオール［商品名「サンニックスＰＰ－４００」：三洋化成工業（株）製］３０部を配合し、比較の帯電防止性感圧接着剤の溶液（Ｙ－１）を得た。

【００４０】

比較製造例２

下記の単量体組成で製造例３と同様の操作を行い、比較のアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ｓ－２）を作成した。

単量体の組成：

ブチルアクリレート	２６０部
２－エチルヘキシルアクリレート	１２８部
アクリル酸	１２部

該（Ｓ－２）の粘度は４，１００ｃＰ、固形分濃度は４０．４％、重量平均分子量は約４６万であった。

該（Ｓ－２）７５０部に過塩素酸リチウム７．５部、ポリエーテルトリオール［商品名「サンニックスＧＰ－４０００」：三洋化成工業（株）製］９０部を配合し、比較の帯電防止性感圧接着剤の溶液（Ｙ－２）を得た。

【００４１】

比較製造例３

下記の単量体組成で製造例３と同様の操作を行い、比較のアルキル（メタ）アクリレート系共重合体の溶液（Ｓ－３）を作成した。

単量体の組成：

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	３２０部
２－ヒドロキシエチルアクリレート	２０部
アクリル酸	２０部

該（Ｓ－３）の粘度は２，１００ｃＰ、固形分濃度は４０．３％、重量平均分子量は約４０万であった。

この（Ｓ－３）７５０部に陰イオン系界面活性剤［商品名「ケミスタット３０３３」：三洋化成工業（株）製］６部およびグリセリン１０部を配合し、比較の帯電防止性感圧接着剤の溶液（Ｙ－３）を得た。

【００４２】

実施例１

製造例３で作製した（Ａ－１）１００部に、架橋剤として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１部を添加し、均一に混合して配合液を作成した。この配合液をシリコーン離型紙に乾燥膜厚が１００μｍになるように塗工して１００℃×５分の条件で乾燥し、さらに５０℃で４８時間養生して感圧接着剤シートを作成した。この感圧接着剤シートを所定の面積に裁断して試験片とし、これを用いて下記の性能試験方法で帯電防

止性を評価した。
また、上記配合液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥膜厚が２５μｍになるように塗工して１００℃×２分の条件で乾燥し、さらに５０℃で４８時間養生して塗工フィルムを作成した。この塗工フィルムを所定の幅に裁断して試験片とし、これを用いて下記の性能試験方法で、水で煮沸した際の溶出物、被着体表面への汚染性および保持力を評価した。これらの評価結果を表１に示す。
【００４３】
実施例２～９
製造例４～１１で作成した（Ａ－２）～（Ａ－９）をそれぞれを用いて実施例１と同様の操作を行い、試験片を作成して各性能を評価した。評価結果を表１に示す。
【００４４】
比較例１～３
比較製造例１～３で作成した（Ｙ－１）～（Ｙ－３）をそれぞれ用いて実施例１と同様の操作を行い、試験片を作成して各性能を評価した。評価結果を表１に示す。
【００４５】
〔性能試験方法〕
表面固有抵抗・体積固有抵抗の測定（帯電防止性）：
２３℃×６５％ＲＨの条件で１２時間、試験片を放置した後に、ＪＩＳ－Ｋ６９１１に記載の方法で体積固有抵抗と表面固有抵抗を測定した。
溶出試験（アルカリ金属、ハロゲンイオンの溶出試験）：
１００ｍｌのエルレンマイヤーフラスコに２０ｍｌの超純水を入れ、１ｇの試験片を浸漬し、オートクレーブ中に１２１℃×２４時間放置した後、１／１０まで濃縮して原子吸光光度計で金属イオンの濃度を測定した。ハロゲンイオンについては、比色定量法で測定した。
被着体表面への汚染性：
ステンレス板（ＳＵＳ３０４ＢＡ）に５０×１００ｍｍの面積の試験片を貼り付け、６０℃×９０％ＲＨの条件で１週間放置した後、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下記の基準で判定した。
○；ステンレス板表面に曇りまたは糊残り無し
△；ステンレス板表面に曇りまたは糊残りが僅かにあり
×；ステンレス板表面に曇りまたは糊残りが顕著にあり
保持力（凝集力）：
ステンレス板（ＳＵＳ３０４ＢＡ）に張り付け面積が２５ｍｍ×２５ｍｍとなるように試験片を貼り付け、５ｋｇローラーにて１往復圧着し、２３℃×６５％ＲＨの条件下で１時間放置した後、４０℃の雰囲気で１ｋｇの加重をかけ、２４時間後のずれ距離（単位：ｍｍ）を測定した。
【００４６】
【表１】

	帯電防止性		溶出試験（ｐｐｍ）	被着体表面汚染性	保持力（ｍｍ）
	表面固有抵抗（Ω）	体積固有抵抗（Ω・ｃｍ）			
実施例１	1.0×10^{10}	3.8×10^{10}	１以下	○	0.1以下
実施例２	5.1×10^{9}	9.4×10^{9}	１以下	○	0.1以下
実施例３	2.3×10^{10}	4.3×10^{10}	１以下	○	0.1以下
実施例４	8.5×10^{9}	1.5×10^{10}	１以下	○	0.1以下
実施例５	5.2×10^{9}	1.8×10^{10}	１以下	○	0.1以下
実施例６	4.9×10^{9}	3.6×10^{10}	１以下	○	0.1以下
実施例７	2.3×10^{9}	6.7×10^{9}	１以下	○	0.1以下
実施例８	9.8×10^{8}	3.1×10^{9}	１以下	○	0.1以下
実施例９	9.9×10^{8}	2.3×10^{9}	１以下	○	0.1以下
比較例１	2.2×10^{10}	4.2×10^{10}	100以上	△	０．４
比較例２	1.9×10^{10}	3.1×10^{10}	100以上	×	０．９
比較例３	2.2×10^{10}	5.2×10^{10}	100以上	△	１．８

【００４７】

【発明の効果】

本発明の帯電防止性感圧接着剤は、下記の効果を有する。

（１）分子側鎖に第４級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体を主成分とするものであるので、優れた帯電防止性を発揮する。

（２）界面活性剤、ポリエーテルポリオール等の低分子化合物を含有していないため、それらに由来する低分子量成分のブリードアウトがなく、ステンレス鋼板、プラスチック板等の被着体の表面汚染がない。

（３）アルカリ金属やハロゲンを有する化合物を使用しないため、それらに由来する金属イオン、ハロゲンイオン等の溶出や滲みだしがなく、これらのイオンを嫌うシリコンウェハ等の被着体への貼付けにも使用できる。

上記効果を奏することから本発明の帯電防止性感圧接着剤を用いた粘着加工製品は、特に

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、ステンレス、プラスチック等の表面保護テープ、足拭きマットなどに好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　松永　俊滋
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
(72)発明者　島田　寿郎
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

審査官　橋本　栄和

(56)参考文献　特開平０５－１５４１１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２３８０７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１６１６１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０３６９３９（ＪＰ，Ａ）
特許第３０３８５４２（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09J　4/00-201/10