

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7184144号

(P7184144)

(45)発行日 令和4年12月6日(2022.12.6)

(24)登録日 令和4年11月28日(2022.11.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 133/04 (2006.01)

C 0 9 J 133/04

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J 7/38

C 0 9 J 133/02 (2006.01)

C 0 9 J 133/02

C 0 9 J 133/14 (2006.01)

C 0 9 J 133/14

請求項の数 6 (全18頁)

(21)出願番号 特願2021-189078(P2021-189078)

(22)出願日 令和3年11月22日(2021.11.22)

(62)分割の表示 特願2018-21860(P2018-21860)の
分割

原出願日 平成29年2月6日(2017.2.6)

(65)公開番号 特開2022-20831(P2022-20831A)

(43)公開日 令和4年2月1日(2022.2.1)

審査請求日 令和3年12月13日(2021.12.13)

(73)特許権者 000222118

東洋インキＳＣホールディングス株式会
社

東京都中央区京橋二丁目２番１号

(73)特許権者 711004506

トーヨーケム株式会社

東京都中央区京橋二丁目２番１号

(72)発明者 竹内 直樹

東京都中央区京橋二丁目２番１号 トー

ヨーケム株式会社内

(72)発明者 松帆 志幸

東京都中央区京橋二丁目２番１号 トー

ヨーケム株式会社内

審査官 本多 仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ塩化ビニル用粘着剤および粘着シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アルキル基の炭素数４である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、アルキル基の炭素数１～２である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーおよびカルボキシル基含有モノマーを含むモノマー混合物の共重合物であるアクリル系ポリマー、ならびにイソシアネート化合物、エポキシ化合物および金属キレートから選ばれる少なくとも１種の硬化剤を含んでなるポリ塩化ビニル用粘着剤であって、

前記アルキル基の炭素数１～２である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーは、アクリル酸メチル、およびアクリル酸エチルの少なくともいずれかを含み、

前記モノマー混合物中の、前記アルキル基の炭素数１～２である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー含有量が１．８～５．５質量％および前記カルボキシル基含有モノマー含有量が３～１０質量％であり、

前記アクリル系ポリマーの重量平均分子量が、９．５万～１．７０万であり、

前記アクリル系ポリマーの分子量分散度が、５～１．０であり、前記粘着剤から形成された粘着剤層の周波数１Ｈｚ、７０での貯蔵弾性率が、０．０５～１ＭＰａであることを特徴とするポリ塩化ビニル用粘着剤。

【請求項２】

前記モノマー混合物中の、アルキル基の炭素数４である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー含有量が３．０～７．５質量％であり、前記モノマー混合物が、さらにアルキル基の炭素数８である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーを０～１．５質量％含

10

20

む請求項 1 に記載のポリ塩化ビニル用粘着剤。

【請求項 3】

前記モノマー混合物が、さらに水酸基含有モノマーを 0.01 ~ 0.5 質量% 含む請求項 1 または 2 に記載のポリ塩化ビニル用粘着剤。

【請求項 4】

前記モノマー混合物中のカルボキシル基含有モノマー含有量が、5 ~ 10 質量% である請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載のポリ塩化ビニル用粘着剤。

【請求項 5】

硬化剤がイソシアネート化合物を含む場合は、アクリル系ポリマー 100 質量部に対してイソシアネート化合物を 0.5 ~ 1.5 質量部含む、

硬化剤がエポキシ化合物を含む場合は、アクリル系ポリマー 100 質量部に対してエポキシ化合物を 0.01 ~ 1 質量部含む、

硬化剤が金属キレートを含む場合は、アクリル系ポリマー 100 質量部に対して金属キレート 0.1 ~ 5 質量部含む、

請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載のポリ塩化ビニル用粘着剤。

【請求項 6】

基材および請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載のポリ塩化ビニル用粘着剤から形成された粘着剤層を備えてなる粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ塩化ビニルの貼り合わせに好適に使用できるポリ塩化ビニル用粘着剤および粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

粘着剤から形成した粘着剤層を有する粘着シートは、取り扱いが容易であることから、ラベルや接着用途として幅広い分野で使用されている。その中でもアクリル系粘着剤は、耐候性、耐久性、耐熱性、透明性等に優れていることから広く使用されている。例えば、アクリル系粘着シートをプラスチック等のラベルとして使用することは一般的であるが、プラスチックの材質がポリ塩化ビニルである場合、ポリ塩化ビニル中に含まれる可塑剤が、粘着シートの粘着剤層表面へ移行することで粘着力が低下し、ラベルが剥がれ易いという問題があった。

また、装飾シートのようにポリ塩化ビニル基材にアクリル系粘着剤を塗布またはラミネートした粘着シートの場合にも、ポリ塩化ビニル基材からの可塑剤移行により粘着力が低下し、剥がれが発生するという問題があった。

さらには、農業用フィルムや浴室の床材などで使用されるポリ塩化ビニルの貼り合わせに用いられる粘着シートには、高温高湿環境下に曝された場合でも粘着シートの粘着力が維持できる耐湿熱性が求められていた。

【0003】

特許文献 1 には、酢酸ビニル 5 ~ 20 質量%、(メタ)アクリロニトリル 5 ~ 10 質量%、アルキル基の炭素数が 1 または 2 の(メタ)アクリル酸エステル 10 ~ 30 質量%、エチレン性不飽和カルボン酸 3 ~ 6 質量% 及び残りアルキル基の炭素数が 4 以上の(メタ)アクリル酸エステルよりなるアクリル系共重合体に、可塑剤を配合した粘着剤が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、アルキル基の炭素数が 1 ~ 10 のアクリル酸アルキルエステル 50 ~ 99.95 質量%と、極性基を有する不飽和単量体 0.05 ~ 20 質量%と、共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 30 質量%とからなる共重合体 100 質量部に対して、5 質量部未満の硝化綿を含む粘着剤が開示されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平5-43863号公報

特開昭63-230783号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1～2の粘着剤は、熱処理後の粘着力はある程度保持出来ているものの、可塑剤や硝化綿を添加していることにより凝集力が不足し、保持力が不十分であった。また、耐湿熱性が劣るという問題があった。

10

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、ポリ塩化ビニルの貼り合わせに好適な粘着力を有し、耐熱性だけでなく、耐湿熱性にも優れた粘着シートを形成できる粘着剤の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示すポリ塩化ビニル用粘着剤により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、アルキル基の炭素数4である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、アルキル基の炭素数1～2である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーおよびカルボキシル基含有モノマーを含むモノマー混合物の共重合物であるアクリル系ポリマー、ならびにイソシアネート化合物、エポキシ化合物および金属キレートから選ばれる少なくとも1種の硬化剤を含んでなるポリ塩化ビニル用粘着剤であって、上記粘着剤から形成された粘着剤層の周波数1Hz、70での貯蔵弾性率が、0.05～1MPaであることを特徴とするポリ塩化ビニル用粘着剤に関する。

20

【0009】

また、本発明は、上記アクリル系ポリマーの分子量分散度が、5～10である上記ポリ塩化ビニル用粘着剤に関する。

【0010】

また、本発明は、上記モノマー混合物中の、アルキル基の炭素数4である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー含有量が30～75質量%、アルキル基の炭素数1～2である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー含有量が18～55質量%およびカルボキシル基含有モノマー含有量が3～10質量%であり、上記モノマー混合物が、さらにアルキル基の炭素数8である（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーを0～15質量%を含む上記ポリ塩化ビニル用粘着剤に関する。

30

【0011】

また、本発明は、上記モノマー混合物が、さらに水酸基含有モノマーを0.01～0.5質量%を含む上記ポリ塩化ビニル用粘着剤に関する。

【0012】

また、本発明は、上記モノマー混合物中のカルボキシル基含有モノマー含有率が、5～10質量%である上記ポリ塩化ビニル用粘着剤に関する。

40

【0013】

また、本発明は、上記アクリル系ポリマーの重量平均分子量が、95万～170万である上記ポリ塩化ビニル用粘着剤に関する。

【0014】

また、本発明は、基材および上記ポリ塩化ビニル用粘着剤から形成された粘着剤層を備えてなる粘着シートに関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、基材および/または被着体にポリ塩化ビニル用いた場合に、粘着力が良

50

好で、耐熱性だけでなく耐湿熱性が優れた粘着シートを形成できる粘着剤を提供できるようになった。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明について詳細に説明する前に用語を定義する。まず、シート、フィルムおよびテープは、同義である。(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸を意味する。モノマーとは、エチレン性不飽和二重結合含有単量体を意味する。被着体とは、粘着シートを貼り付ける相手方を指す。

【0017】

<ポリ塩化ビニル用粘着剤>

本発明のポリ塩化ビニル用粘着剤(単に「粘着剤」と略記することがある)は、アクリル系ポリマー、ならびにイソシアネート硬化剤、エポキシ硬化剤、金属キレート硬化剤から選ばれる少なくとも1種を含み、前記粘着剤から形成された粘着剤層の周波数1Hz、70での貯蔵弾性率が、0.05~1MPaである。

【0018】

粘着剤層の貯蔵弾性率は、0.07~0.4MPaであることがより好ましい。粘着剤層の周波数1Hz、70での貯蔵弾性率が、0.05~1MPaであると、基材および/または被着体にポリ塩化ビニルが用いられた場合の耐熱および耐湿熱試験中において、ポリ塩化ビニル中の可塑剤が粘着剤層に移行するのを抑制することが可能となる。また、0.05MPa未満であると可塑剤が粘着剤層に移行しやすいため粘着力が低下しやすく、1MPaより大きいと粘着剤層が硬すぎるため粘着力が不十分となる。

【0019】

<アクリル系ポリマー>

本発明で使用するアクリル系ポリマーは、アルキル基の炭素数4である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー、アルキル基の炭素数1~2である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーおよびカルボキシ基含有モノマーを含むモノマー混合物の共重合物である。

【0020】

アルキル基の炭素数4である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、アクリル系ポリマーに粘着力および凝集力を付与するために用いられ、アルキル基が直鎖構造の場合は粘着力付与に良好であり、アルキル基が分岐構造の場合は凝集力付与に良好であり、直鎖構造と分岐構造を併用することで、粘着力と凝集力を高度に両立できる場合がある。含有量は、モノマー混合物100質量%中に30~75質量%を使用することが好ましく、35~70質量%がより好ましい。30~75質量%を使用することで粘着力と凝集力の両立が容易になる。

【0021】

アルキル基の炭素数4である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸t-ブチル等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチルが、粘着力および凝集力の付与に良好である。

【0022】

アルキル基の炭素数1~2である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、アクリル系ポリマーに凝集力を付与して粘着剤層の貯蔵弾性率を上昇させ、耐熱性および耐湿熱性を向上させる機能を有する。含有量は、モノマー混合物100質量%中に18~55質量%を使用することが好ましく、28~50質量%がより好ましい。18~55質量%を使用することで粘着剤層の貯蔵弾性率を向上させながら粘着力の維持が容易になる。

【0023】

アルキル基の炭素数1~2である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましく、耐熱性および

10

20

30

40

50

耐湿熱性の両立が容易となる。

【 0 0 2 4 】

カルボキシル基含有モノマーは、硬化剤との架橋反応の架橋点として機能し、モノマー混合物 1 0 0 質量 % 中に 3 ~ 1 0 質量 % を使用することが好ましく、5 ~ 1 0 質量 % がより好ましい。3 ~ 1 0 質量 % を使用することで、所望の架橋密度が得やすく、ポリ塩化ビニルに対する密着性が向上する。

【 0 0 2 5 】

カルボキシル基含有モノマーは、例えば (メタ) アクリル酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリル酸エステル、p - カルボキシベンジルアクリル酸エステル、エチレンオキサイド変性 (エチレンオキサイド付加モル数 : (2 ~ 1 8) フタル酸アクリル酸エステル、コハク酸モノヒドロキシエチルアクリル酸エステル、アクリル酸 - カルボキシエチル、イタコン酸等が挙げられる。これらの中でも、(メタ) アクリル酸が好ましい。

10

【 0 0 2 6 】

本発明では、アルキル基の炭素数 4 である (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー、アルキル基の炭素数 1 ~ 2 である (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマーおよびカルボキシル基含有モノマー以外の、その他モノマーを使用することもできる。

その他モノマーは、粘着剤の粘着力や凝集力を損なわないモノマーであれば良い。具体的には、例えば、水酸基含有モノマー、アミド結合含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、およびアミノ基含有モノマー等の反応性官能基を有するモノマー、アルキル基の炭素数 1、2 および 4 以外の (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー、芳香環含有モノマー、アルコキシ (ポリ) アルキレンオキサイド含有モノマーおよびその他ビニルモノマー等が挙げられる。

20

【 0 0 2 7 】

水酸基含有モノマーは、例えば、(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、(メタ) アクリル酸 6 - ヒドロキシヘキシル、(メタ) アクリル酸 8 - ヒドロキシオクチルなどの (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルや、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノ (メタ) アクリル酸エステルなどのグリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル、カプロラクトン変性 (メタ) アクリル酸エステル、N - ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミドなどの N - ヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

30

これらの中でも、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチルが好ましい。

【 0 0 2 8 】

水酸基含有モノマーは、モノマー混合物 1 0 0 質量 % 中に 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量 % を含むことが好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 3 質量 % がより好ましい。水酸基含有モノマーを適量使用することで粘着力と凝集力をより高度に両立できる。

【 0 0 2 9 】

アミド結合含有モノマーは、例えば (メタ) アクリルアミド、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N - (ブトキシメチル) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド系化合物 ; N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、およびアクリロイルモルホリン等の複素環含有化合物等が挙げられる。

40

【 0 0 3 0 】

エポキシ基含有モノマーは、例えば (メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸メチルグリシジル、および (メタ) アクリル酸 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル等が挙げられる。

50

【 0 0 3 1 】

アミノ基含有モノマーは、例えば(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、および(メタ)アクリル酸モノエチルアミノプロピル等の(メタ)アクリル酸モノアルキルアミノエステル等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

アミド結合含有モノマー、エポキシ基含有モノマーおよびアミノ基含有モノマーは、モノマー混合物 100 質量%中、それぞれ 0.1 ~ 1 質量部を含むことが好ましい。

【 0 0 3 3 】

アルキル基の炭素数 1、2 および 4 以外の(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、例えば(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(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 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(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)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、および(メタ)アクリル酸イソオクタデシル等が挙げられる。これらの中でも、アルキル基の炭素数 8 である(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチルが好ましい。

10

【 0 0 3 4 】

アルキル基の炭素数 8 である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、モノマー混合物 100 質量%中に 0 ~ 15 質量%を使用することが好ましく、0 ~ 10 質量%がより好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

芳香環含有モノマーは、例えばアクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、および(メタ)アクリル酸エチレンオキシド変性ニルフェノール等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

芳香環含有モノマーは、モノマー混合物 100 質量%中、0.1 ~ 10 質量部を含むことが好ましい。

【 0 0 3 7 】

アルコキシ(ポリ)アルキレンオキシド含有モノマーは、例えばアクリル酸 2 - メトキシエチル、アクリル酸 2 - エトキシエチル、アクリル酸 2 - フェノキシエチル、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、およびフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

30

【 0 0 3 8 】

アルコキシ(ポリ)アルキレンオキシド含有モノマーは、モノマー混合物 100 質量%中、0.1 ~ 10 質量部を含むことが好ましい。

【 0 0 3 9 】

その他ビニルモノマーは、酢酸ビニル、およびアクリロニトリルなどが挙げられるがこれらに限定されない。

40

【 0 0 4 0 】

その他ビニルモノマーは、モノマー混合物 100 質量%中、0.1 ~ 10 質量部を含むことが好ましい。

【 0 0 4 1 】

アクリル系ポリマーは、モノマー混合物に重合開始剤を加え、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。これらの中でも、溶液重合が、アクリル系ポリマーの重量平均分子量および分子量分散度の調整が容易である点から好ましい。

50

【0042】

前記溶液重合に使用する溶剤は、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、ヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、およびイソプロパノール等が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。

溶剤は単独また2種類以上を併用できる。

【0043】

前記溶液重合は、モノマー混合物100質量部に対して重合開始剤を0.001~1質量部程度加えて重合を行うことが好ましい。通常、重合は、窒素気流下で、50~90程度の温度で6時間~20時間行うことができる。また、重合の際、連鎖移動剤を使用してアクリル系ポリマーの重量平均分子量を適宜調整することができる。

10

【0044】

本発明においてアクリル系ポリマーの重量平均分子量(以下、 M_w ともいう)は、95万~170万が好ましく、105万~150万がさらに好ましい。 M_w を95万~170万の範囲にすることで、粘着剤層の貯蔵弾性率を所望の範囲内に調整しやすくなり、粘着物性と塗工性の両立が容易になる。なお、本発明で M_w は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の値である。

【0045】

本発明においてアクリル系ポリマーの分子量分散度は、 M_w を数平均分子量(以下、 M_n ともいう)で除した値(M_w/M_n)のことであり、5~10が好ましい。分子量分散度を5~10にすることで、粘着物性と塗工性の両立が容易になる。なお、本発明で M_n は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の値である。

20

【0046】

前記連鎖移動剤は、例えばn-ドデシルメルカプタン、メルカプトイソブチルアルコール、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、グリシジルメルカプタン、-メチルスチレンダイマー、四塩化炭素、クロロホルム、およびハイドロキノン等が挙げられる。

連鎖移動剤は、モノマー混合物100質量部に対して0.01~1質量部程度を使用できる。

30

【0047】

前記重合開始剤は、アゾ系化合物および有機過酸化物が一般的である。

【0048】

アゾ系化合物は、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-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、および2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)等が挙げられる。

40

【0049】

有機過酸化物は、例えば過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)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-ブチルパーオキシビバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等が挙げられる。

重合開始剤は単独または2種以上を併用できる。

【0050】

<硬化剤>

50

本発明において硬化剤は、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属キレートを使用することが重要であり、イソシアネート化合物がより好ましい。硬化剤は単独または2種以上を併用できる。

【0051】

イソシアネート化合物は、例えば、トリ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、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、およびポリメチレンポリフェニルイソシアネート等のジイソシアネートとトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、ならびにそのビュレット体、ならびにそのイソシアヌレート体、ならびに前記ジイソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、およびポリイソブレンポリオール等のうちのいずれかのポリオールとのアダクト体などの分子内に3個以上のイソシアネート基を有する化合物；

10

トリ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、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、およびポリメチレンポリフェニルイソシアネート等のジイソシアネート、ならびにヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体等の分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物；等が挙げられる。これらの中でも、トリ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、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体が粘着物性を容易に調整できるため好ましい。なお、イソシアネート基の個数は平均個数である。

20

【0052】

イソシアネート化合物は、アクリル系ポリマー100質量部に対して、0.5～15質量部を含むことが好ましく、1～10質量部がより好ましい。0.5～15質量部を含むと粘着剤層の凝集力と粘着力のバランスを取ることが容易になる。イソシアネート化合物は単独または2種以上を併用できる。

【0053】

30

エポキシ化合物は、例えば、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ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、グリセリントリ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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N, N'-ジグリシジリアミノメチル)シクロヘキサン、およびN, N, N', N'-テトラグリシジリアミノフェニルメタン等が挙げられる。

【0054】

エポキシ化合物は、アクリル系ポリマー100質量部に対して、0.01～1質量部を含むことが好ましい。0.01～1質量部を含むと粘着剤層の凝集力と粘着力のバランスを取ることが容易になる。エポキシ化合物は単独または2種以上を併用できる。

40

【0055】

金属キレートは、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、クロムおよびジルコニウムなどの多価金属と、アセチルアセトンまたはアセト酢酸エチルとの配位化合物等が挙げられる。

【0056】

金属キレートは、アクリル系ポリマー100質量部に対して、0.1～5質量部を含むことが好ましい。0.1～5質量部を含むと粘着剤層の凝集力と粘着力のバランスを取ることが容易になる。金属キレートは単独または2種以上を併用できる。

【0057】

50

なお、本発明の課題解決ができる範囲で粘着付与樹脂を含んでも良い。例えば、ロジン樹脂、テルペン樹脂、脂環族炭化水素樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂（油性フェノール樹脂）等が好ましい。粘着付与樹脂は、単独または２種以上を併用できる。粘着剤が粘着付与樹脂を含むとポリ塩化ビニルに対する粘着力がより向上する場合がある。

【００５８】

粘着付与樹脂は、アクリル系ポリマー１００質量部に対して、１０～３０質量部配合することが好ましい。

【００５９】

粘着付与樹脂の軟化点は、８０～１４０が好ましい。軟化点を８０～１４０にする
と粘着力および凝集力を両立することが容易となる。

10

【００６０】

本発明の粘着剤は、本発明の課題解決ができる範囲で、任意成分として各種樹脂、硬化触媒、シランカップリング剤、オイル、軟化剤、染料、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、充填剤、老化防止剤および帯電防止剤等を配合しても良い。

【００６１】

本発明の粘着剤は、ポリ塩化ビニルの貼り合わせ用粘着剤として好適であるほか、一般ラベル・シール、粘着性光学フィルム、塗料、弾性壁材、塗膜防水材、床材、粘着性付与剤、粘着剤、積層構造体用粘着剤、シーリング剤、成形材料、表面改質用コーティング剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等）、ウレタンフォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタンＲＩＭ、ＵＶ・ＥＢ硬化樹脂、ハイソリッド塗料、熱硬化型エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム（ラミネート粘着剤、保護フィルム等）、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成形材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革等の原料として、又、各種樹脂添加剤およびその原料等としても有用に使用できる。

20

【００６２】

<粘着シート>

本発明の粘着シートは、基材、および本発明の粘着剤から形成した粘着剤層を備えていることが好ましい。また別の態様として、芯材の両面に粘着剤層を有する両面粘着シート、または基材および芯材を有さず粘着剤層のみで構成されたキャスト粘着シートも好ましい。前記粘着剤層は、粘着剤を基材上に塗工し、乾燥することで形成できる。または、粘着剤を剥離性シート上に塗工し、乾燥して粘着剤層を形成した後、基材を貼り合わせることで形成できる。

30

【００６３】

前記粘着剤を塗工する際に、溶液重合で説明した溶剤を添加して粘度を調整することができる。

【００６４】

前記基材は、ポリ塩化ビニル以外にも、例えばセロハン、その他プラスチック、ゴム、発泡体、布帛、ゴムびき布、樹脂含浸布、ガラス、および木材等が好ましく、特に可塑剤を含む基材に対して本発明の効果を発揮することが出来る。基材の形状は、板状およびフィルム状を選択できるが、取り扱いが容易であるフィルム状が好ましい。基材は、単独または２種以上の積層体を使用できる。

40

【００６５】

前記その他プラスチックは、例えばポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリシクロオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン；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、およびポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリカーボネート、ポリノルボルネン、ポリアリレート、ポリアクリル、ポリフェニレンサルファイドム、ポリスチレン、ポリア

50

ミド、およびポリイミド等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

粘着剤の塗工方法は、特に制限は無く、例えばマイヤーバー、アプリケーションター、刷毛、スプレー、ローラー、グラビアコーター、ダイコーター、リップコーター、コンマコーター、ナイフコーター、リバースコター、およびスピスコター等が挙げられる。塗工に際して乾燥工程を行うことが好ましい。乾燥装置は、特に制限は無く、例えば熱風乾燥機、赤外線ヒーターおよび減圧法等が挙げられる。乾燥温度は、通常 60 ~ 160 程度である。

【 0 0 6 7 】

粘着剤層の厚さは、1 ~ 300 μm が好ましく、5 ~ 100 μm がより好ましい。1 ~ 300 μm の範囲にあることで粘着物性を適切な範囲に調整できる。

【実施例】

【 0 0 6 8 】

次に本発明の実施例を示して更に詳細を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。例中、「部」とは「質量部」、「%」とは「質量%」をそれぞれ意味するものとする。

【 0 0 6 9 】

[アクリル系ポリマーの合成]

(合成例 1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器（以下、単に「反応容器」と記述する。）に窒素雰囲気下、アクリル酸ブチル 75 部、アクリル酸エチル 20 部、アクリル酸 5 部、酢酸エチル 85 部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下「AIBN」と記述する。）0.02 部を仕込んだ。攪拌しながら加熱を行い重合反応の開始を確認して還流温度で 2 時間反応した。次いで、AIBN 0.02 部を反応溶液に添加し 2 時間反応し、さらに AIBN 0.02 部を反応溶液に添加し 4 時間反応を継続した。その後、反応容器を冷却し酢酸エチル 150 部を加え、重量平均分子量 113 万のアクリル系ポリマー溶液を得た。

【 0 0 7 0 】

(合成例 2 ~ 19、23 ~ 26)

モノマーの種類及び配合量を表 1 の記載に従った他は、合成例 1 と同様に行うことで合成例 2 ~ 19、23 ~ 26 のアクリル系ポリマー溶液を得た。

【 0 0 7 1 】

(合成例 20)

反応容器に窒素雰囲気下、アクリル酸ブチル 75 部、アクリル酸エチル 20 部、アクリル酸 5 部、酢酸エチル 160 部、AIBN 0.02 部を仕込んだ。攪拌しながら加熱を行い重合反応の開始を確認して還流温度で 2 時間反応した。次いで、AIBN 0.02 部を反応溶液に添加し 2 時間反応し、さらに AIBN 0.02 部を反応溶液に添加し 4 時間反応を継続した。その後、反応容器を冷却し酢酸エチル 75 部を加え、重量平均分子量 70 万のアクリル系ポリマー溶液を得た。

【 0 0 7 2 】

(合成例 21)

反応容器に窒素雰囲気下、アクリル酸ブチル 75 部、アクリル酸エチル 20 部、アクリル酸 5 部、酢酸エチル 60 部、アセトン 60 部、AIBN 0.02 部を仕込んだ。攪拌しながら加熱を行い重合反応の開始を確認して還流温度で 2 時間反応した。次いで、AIBN 0.02 部を反応溶液に添加し 2 時間反応し、さらに AIBN 0.02 部を反応溶液に添加し 4 時間反応を継続した。その後、反応容器を冷却し酢酸エチル 115 部を加え、重量平均分子量 167 万のアクリル系ポリマー溶液を得た。

【 0 0 7 3 】

(合成例 22)

反応容器に窒素雰囲気下、アクリル酸ブチル 75 部、アクリル酸エチル 20 部、アクリ

10

20

30

40

50

ル酸 5 部、アセトン 120 部、AIBN 0.02 部を仕込んだ。攪拌しながら加熱を行い重合反応の開始を確認して還流温度で 2 時間反応した。更に、AIBN 0.02 部を反応溶液に添加し、4 時間反応を継続した。その後、反応容器を冷却し酢酸エチル 115 部を加え、重量平均分子量 201 万のアクリル系ポリマー溶液を得た。

【0074】

得られた共重合体溶液について、 M_w 、 M_w/M_n 、溶液の外観を以下の方法に従って求めた。その結果を表 1 に示す。

【0075】

< 溶液外観 >

得られたアクリル系ポリマー溶液の外観を目視で評価した。

10

【0076】

< M_w および M_w/M_n の測定 >

M_w 、 M_w/M_n の測定は GPC を用いた。GPC は溶媒 (THF ; テトラヒドロフラン) に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーであり、 M_w 、 M_w/M_n の決定はポリスチレン換算で行った。

装置名 : 島津製作所製、LC-GPC システム「Prominence」

カラム : 東ソー社製 GMHXL 4 本、東ソー (株) 製 HXL-H 1 本を直列に連結した。

移動相溶媒 : テトラヒドロフラン

流量 : 1.0 ml / 分

20

カラム温度 : 40

【0077】

表 1 の略号を以下に記載する。

< アルキル基の炭素数 4 である (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー >

BA : アクリル酸ブチル

IBA : アクリル酸イソブチル

< アルキル基の炭素数 8 である (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー >

2EHA : アクリル酸 2 - エチルヘキシル

< アルキル基の炭素数 1 ~ 2 である (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー >

MA : アクリル酸メチル

30

EA : アクリル酸エチル

MMA : メタクリル酸メチル

< カルボキシル基含有モノマー >

AA : アクリル酸

MAA : メタクリル酸

< 水酸基含有モノマー >

HEA : アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル

HEMA : メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル

【0078】

(実施例 1)

40

合成例 1 で得られたポリマー溶液中のアクリル系ポリマー 100 部 (不揮発分) に対して、イソシアネート硬化剤としてトリ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 2 部 (不揮発分換算) 配合し、更に溶剤として酢酸エチルを加えて不揮発分を 20 % に調整してポリ塩化ビニル用粘着剤を得た。前記粘着剤を、厚さ 38 μm の剥離性シート (ポリエチレンテレフタレート製) 上に、乾燥後の厚さが 25 μm になるようにコンマコーターで塗工を行い、100 で 2 分間乾燥することで粘着剤層を形成した。次いで、この粘着剤層に、厚さ 80 μm の基材 (可塑剤としてフタル酸ジオクチルを 36 % 含有するポリ塩化ビニル製基材 (以下、PVC シートという)) を貼り合せ、温度 23 相対湿度 50 % の条件で 1 週間熟成することで「剥離性シート / 粘着剤層 / PVC シート」という構成の粘着シート 1 を得た。また、上記の塗工、乾燥後の粘着剤層に、厚さ 50 μm

50

の基材（ポリエチレンテレフタレート製基材（以下、PETシートという））を貼り合せ、温度23 相対湿度50%の条件で1週間熟成することで「剥離性シート/粘着剤層/PETシート」という構成の粘着シート2を得た。

【0079】

（実施例2～26、比較例1～4）

材料を表2、3の配合に従って変更した以外は、実施例1と同様に行うことで、実施例2～26および比較例1～4のポリ塩化ビニル用粘着剤、粘着シート1、粘着シート2をそれぞれ得た。

ただし、実施例6、7、10、16、20および22は参考例である。

【0080】

得られた粘着シートを以下の方法で評価した。結果を表2および表3に示す。

表2、表3中の略号を以下に記載する。

<イソシアネート化合物>

TDI/TMP：トリ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

IPDI/ヌレート：イソホレンジイソシアネートのイソシアヌレート体

<エポキシ化合物>

TETRAD X：N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン

（三菱ガス化学社製）

<金属キレート>

アルミキレートA：アルミニウムトリスアセチルアセトネート（川研ファインケミカル社製）

【0081】

（1）貯蔵弾性率

実施例および比較例について、粘着シート1の手順にしたがって厚さ38μmの剥離性シート上に、乾燥後の厚さが25μmになるようにコンマコーターで塗工を行い、100で2分間乾燥することで粘着剤層を形成した。次いで、基材の代わりに厚さ75μmの別の剥離性シート（ポリエチレンテレフタレート製）を貼り合わせ、温度23 相対湿度50%の条件で1週間熟成し、「剥離性シート/粘着剤層/剥離性シート」という構成の2枚の剥離性シートで挟まれた粘着剤層を作成した。次いで、片方の剥離性シートを剥がし、粘着剤層が重なるように積層を繰り返し、厚みが1mmの粘着剤層を得た。オートクレープで気泡を除去した後、直径8mmの円柱形に型抜きして貯蔵弾性率測定用の試料を作成した。両側の剥離性シートを剥がし、この試料のねじり剪断法により、下記の条件で測定した。

【0082】

測定装置：ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製動的粘弾性測定装置「DYNAMIC ANALYZER RDA III」

周波数：1Hz

測定温度：-50 から150 まで測定し、70 での貯蔵弾性率を読み取った。

。

昇温速度：10 /分

【0083】

（2-1）粘着力1

得られた粘着シート1を幅25mm、長さ150mmの大きさに切り出した。23、相対湿度50%雰囲気下、切り出した粘着シート1から剥離性シートを剥がして露出した粘着剤層をステンレス（SUS）板に貼り付け、2kgロールにより1往復させて圧着後24時間放置した試料を作製した。この試料を引張試験機を用いて180度方向に300mm/分の速度で引き剥がす180°ピール試験によって粘着力を測定し、下記の評価基準に基づいて評価を行った。（JIS Z0237：2000に準拠）

：「粘着力が15N/25mm以上であり、非常に良好。」

：「粘着力が10N/25mm以上15N/25mm未満であり、良好。」

10

20

30

40

50

：「粘着力が5 N / 25 mm以上10 N / 25 mm未満であり、実用可能。」

×：「粘着力が5 N / 25 mm未満または凝集破壊であり、実用不可。」

【0084】

(2-2) 粘着力2

粘着シート1の代わりに粘着シート2を、SUS板の代わりに可塑剤としてフタル酸ジ
オクチルを48%含有する厚さ1.0 mmのポリ塩化ビニル(PVC)板を使用した以外
は、上記「粘着力1」と同様に粘着力を測定し、下記の評価基準に基づいて評価を行った。

：「粘着力が20 N / 25 mm以上であり、非常に良好。」

：「粘着力が15 N / 25 mm以上20 N / 25 mm未満であり、良好。」

：「粘着力が10 N / 25 mm以上15 N / 25 mm未満であり、実用可能。」

10

×：「粘着力が10 N / 25 mm未満であり、実用不可。」

【0085】

(3) 保持力

得られた粘着シート1を幅25 mm、長さ150 mmの大きさに切り出した。切り出し
た粘着シート1から剥離性シートを剥がして露出した粘着剤層を、研磨した幅30 mm、
長さ150 mmのステンレス板の下端部幅25 mm、長さ25 mmの部分に貼着し、2 k
g ロールで1往復させて圧着後、70 雰囲気中で粘着シートの下端部に1 kgの荷重を
かけ、7万秒放置することで保持力を測定した(JIS Z0237:2000に準拠)。
評価は、粘着シート1の貼付面上端部が元の位置から下にずれた長さを測定した。

評価基準

20

：「ずれた長さが0.1 mm未満であり、非常に良好。」

：「ずれた長さが0.1 mm以上0.5 mm未満であり、良好。」

：「ずれた長さが0.5 mm以上2.0 mm未満であり、実用可能。」

×：「ずれた長さが2.0 mm以上であり、実用不可。」

【0086】

(4-1) 耐熱性1

得られた粘着シート1を70 、相対湿度5%で5日間放置した後、23 、相対湿度
50%雰囲気下にて24時間放置した。その後、上記粘着力1と同様に粘着力(耐熱後粘
着力1とする)測定を行い、下記の評価基準に基づいて評価を行った。

保持率 = (粘着力1 / 耐熱後粘着力1) × 100

30

：「保持率90以上であり、非常に良好。」

：「保持率75以上90未満であり、良好。」

：「保持率50以上75未満であり、実用可能。」

×：「保持率50未満または凝集破壊のため保持率が算出できず、実用不可。」

【0087】

(4-2) 耐熱性2

得られた粘着シート2を上記粘着力2と同様に貼り付け圧着し、70 、相対湿度5%
で5日間放置した後、23 、相対湿度50%雰囲気下にて24時間放置した。その後、
上記粘着力2と同様に粘着力(耐熱後粘着力2とする)測定を行い、下記の評価基準に基
づいて評価を行った。

40

保持率 = (粘着力2 / 耐熱後粘着力2) × 100

：「保持率90以上であり、非常に良好。」

：「保持率75以上90未満であり、良好。」

：「保持率50以上75未満であり、実用可能。」

×：「保持率50未満または凝集破壊のため保持率が算出できず、実用不可。」

【0088】

(5-1) 耐湿熱性1

得られた粘着シート1を70 、相対湿度60%で3日間放置した後、23 、相対湿
度50%雰囲気下にて24時間放置した。その後、上記粘着力1と同様に粘着力(耐湿熱
後粘着力1とする)測定を行い、下記の評価基準に基づいて評価を行った。

50

保持率 = (粘着力 1 / 耐湿熱後粘着力 1) × 1 0 0

：「保持率 9 0 以上であり、非常に良好。」

：「保持率 7 5 以上 9 0 未満であり、良好。」

：「保持率 5 0 以上 7 5 未満であり、実用可能。」

×：「保持率 5 0 未満または凝集破壊のため保持率が算出できず、実用不可。」

【 0 0 8 9 】

(5 - 2) 耐湿熱性 2

得られた粘着シート 2 を上記粘着力 2 と同様に貼り付け圧着し、7 0 、相対湿度 6 0 % で 3 日間放置した後、2 3 、相対湿度 5 0 % 雰囲気下にて 2 4 時間放置した。その後、上記粘着力 2 と同様に粘着力 (耐湿熱後粘着力 2 とする) 測定を行い、下記の評価基準に基づいて評価を行った。

10

保持率 = (粘着力 2 / 耐湿熱後粘着力 2) × 1 0 0

：「保持率 9 0 以上であり、非常に良好。」

：「保持率 7 5 以上 9 0 未満であり、良好。」

：「保持率 5 0 以上 7 5 未満であり、実用可能。」

×：「保持率 5 0 未満または凝集破壊のため保持率が算出できず、実用不可。」

【 0 0 9 0 】

表 2、3 の実施例 1 ~ 2 6 に示すように本発明の粘着剤は、ポリ塩化ビニルを基材または被着体に用いた場合にも粘着力、保持力、耐熱性、耐湿熱性に優れていることが分かる。これに対し、表 3 の比較例 1 ~ 4 では、いずれかの項目が不良となっており、実用不可であることがわかる。

20

【 0 0 9 1 】

本発明の粘着剤は、ポリ塩化ビニルの貼り合わせに好適な可塑剤移行耐性を有し、耐熱性だけでなく、耐湿熱性に優れているために、ポリ塩化ビニル用粘着剤として特に有用である。

【 0 0 9 2 】

30

40

50

【表 1】

		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 10	合成例 11	合成例 12	合成例 13	合成例 14	合成例 15	合成例 16	合成例 17	合成例 18	合成例 19	合成例 20	合成例 21	合成例 22	合成例 23	合成例 24	合成例 25	合成例 26
表1	BA	75	65	60	45	40	30	75	65	65	68	66.7	65.95	63.97	62	60	55	60	50	50	75	75	75	79.9		95	
	IBA																			15							
	2EHA																	5	15						75		
	MA								30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30								
	EA	20	30	35	50	55	65													30	20	20	20	20	20		95
	MMA							20																			
	AA	5	5	5	5	5	5	5	5		2	3	4	6	8	10	15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	MAA									5																	
	HEA											0.3															
	HEMA												0.05	0.03										0.1			
Mw [万]		113	119	125	137	140	148	95	125	114	112	110	120	126	129	110	102	118	108	127	70	167	201	109	87	97	176
分子量分散度 Mw/Mn		6.9	7.5	6.9	7.1	7.6	9.1	6.2	7.9	6.5	6.3	6.5	7.1	8.0	8.3	7.2	6.4	8.0	7.3	7.7	4.0	5.8	2.9	6.6	5.8	6.1	11.3
亲水外観		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
		配合比は全て質量部																									

* 配合比は全て質量部

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
共重合体	合成例1	100													
	合成例2		100												
	合成例3			100											
	合成例4				100										
	合成例5					100									
	合成例6						100								
	合成例7							100							
	合成例8							100							
	合成例9								100						
	合成例10									100					
	合成例11										100				
	合成例12											100			
	合成例13												100		
	合成例14													100	
	合成例15														100
硬化剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2
70℃ 貯蔵弾性率[MPa]	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12	0.07	0.09	0.09	0.05	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11
粘着力1	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
粘着力2	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
保持力	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性2	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	△	○	○	◎	◎	◎
耐湿熱性1	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○
耐湿熱性2	◎	◎	○	○	○	△	◎	○	◎	△	○	◎	◎	○	○

配合比は全て質量部

* 配合比は全て質量部

【表 3】

表3		実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
共重合体	合成例3									100	100	100				
	合成例16	100														
	合成例17		100													
	合成例18			100												
	合成例19				100											
	合成例20					100										
	合成例21						100		100							
	合成例22							100								
	合成例23												100			
	合成例24													100		
合成例25														100		
合成例26															100	
硬化剤	TDI/TMP	2	2	2	2	2	2	2	5				2	2	2	2
	IPDI/スレート									1.5						
	TETRAD X										0.03					
	アルミキレートA											0.3				
70℃ 貯蔵弾性率[MPa]		0.14	0.09	0.07	0.10	0.05	0.11	0.13	0.15	0.09	0.08	0.05	0.01	0.03	0.03	0.30
粘着力1		○	◎	◎	◎	◎	○	△	○	○	○	○	×	○	○	×
粘着力2		○	◎	◎	◎	◎	○	△	○	○	○	○	×	○	○	×
保持力		◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	○	◎
耐熱性1		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	△
耐熱性2		◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
耐湿熱性1		△	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	×	×	×	△
耐湿熱性2		△	○	◎	◎	△	◎	○	◎	○	○	○	×	×	×	×

* 配合比は全て質量部

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 0 2 6 4 4 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 5 2 2 9 5 (J P , A)
 特開平 1 - 2 7 1 4 7 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 8 9 6 5 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 0 9 8 3 3 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 0 1 9 9 5 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 2 3 4 0 1 1 (J P , A)
 特開平 7 - 0 0 3 2 2 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 7 4 9 6 9 (J P , A)
 特開平 5 - 3 0 2 0 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 1 0 7 2 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0