

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 24 日 (24.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/010453 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063958
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 13 日 (13.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-195567 2006 年 7 月 18 日 (18.07.2006) JP
特願2006-195568 2006 年 7 月 18 日 (18.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC
CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号
Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山林 晃 (YAM-
ABAYASHI, Akira). 阿久井 敏文 (AKUI, Toshifumi).
- (74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO, Teruo); 〒1050003 東京都
港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 信栄特許事務所 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION, ADHESIVE FOR TEMPORARY SURFACE PROTECTION, ADHESIVE SHEET, AND
METHOD FOR PRODUCING ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、一時表面保護用粘着剤、粘着シート、及び粘着シートの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition for forming an adhesive for temporary surface protection which has adequate release strength and releasability which does not change over time, while leaving no contamination on the object from which it is separated. This resin composition has a reduced curing time. Also disclosed is an adhesive for temporary surface protection which uses such a resin composition. Specifically disclosed is a resin composition for forming an adhesive for temporary surface protection through irradiation of an active energy ray, which contains a resin component and a photopolymerization initiator without containing a polymerizable monomer or a polymerizable oligomer. In this resin composition, the resin component is composed substantially only of an acrylic resin (A) containing no ethylenically unsaturated group. Also specifically disclosed is an adhesive for temporary surface protection which substantially contains only an acrylic resin (A) containing no ethylenically unsaturated group and is obtained by being irradiated with an active energy ray. Further specifically disclosed is an adhesive for temporary surface protection which is obtained by irradiating an acrylic resin composition [I] mainly containing an acrylic resin (A), which contains no ethylenically unsaturated group, with an active energy ray.

(57) 要約: 適度な剥離強度を有し、かつ剥離力の経時変化が少なく、剥離後の被着体への汚染がなく、更に養生時間の短縮された一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物およびこれを用いた一時表面保護用粘着剤を提供する。重合性モノマーまたは重合性オリゴマーを含まず、樹脂成分と光重合開始剤を含有する樹脂組成物であり、樹脂成分が実質的に、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂 (A) のみからなる、活性エネルギー線により一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物、及び、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂 (A) のみを実質的に含有し、活性エネルギー線を照射して得られる一時表面保護用粘着剤、更には、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル樹脂 (A) を主として含有するアクリル系樹脂組成物 [I] に、活性エネルギー線を照射して得られる一時表面保護用粘着剤。

WO 2008/010453 A1

明 細 書

樹脂組成物、一時表面保護用粘着剤、粘着シート、及び粘着シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プラスチック製品や金属製品等の保護に適した適度な接着力と剥離性に優れた一時表面保護フィルム用粘着剤に関するものであり、ラベル・シート用、テープ用、建材用、包装材料用、エレクトロニクス用として金属板、ガラス板、合成樹脂板、ラミネート鋼板などに使用される一時表面保護用の粘着シートの粘着剤、更には、該粘着シート、粘着シートの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一時表面保護用粘着フィルムは、特にステンレス板、アルミニウム板、カラー鋼板などの金属板、ガラス板、偏光フィルムなどの光学部材、プラスチック板などの樹脂板等の被着体の表面に貼り付けられ、運搬、貯蔵、加工等に際し、上記被着体の表面が汚染されたり傷がついたりするのを防止する目的で使用されるものである。

[0003] 一般に、プラスチック板や金属製品などを保護するための一時表面保護フィルム用の粘着剤としては、耐候性や透明性の点からアクリル系粘着剤が多く使用されている。アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基などの官能基を含有する単量体を共重合させた粘着剤組成物を、ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、金属キレート化合物などの架橋剤を用いて架橋させたものが使用される。これらアクリル系粘着剤では、再剥離性を向上させ、さらに剥離後の被着体表面への汚染をなくすために架橋剤を多く使用して凝集力を高くするのが一般的である。

[0004] しかしながら、アクリル系粘着剤では、単に架橋度合を高くして剥離強度を下げた場合、貼り付け後、経時での粘着力の増大が問題となり、経時での粘着力の増大を抑制するためには、架橋度を下げて貼り付け初期の濡れ性を向上させればよいが、架橋度を下げると、粘着力、特に加熱後の粘着力が強くなり、剥離性が低下するという物性面での欠点があった。

[0005] 加えて、従来のアクリル系粘着剤の場合は、架橋剤を多く使用していたため、塗布後、必要な粘着物性を得るためには、加熱熟成や一定期間の養生が必要であり、更に該期間は比較的長期間にわたるため、製造の現場において在庫量の増大、納期の遅れなどの問題も抱えていた。

[0006] これら要求を達成するために、種々の検討がなされている。たとえば、特許文献1では、溶液重合する際に共重合可能な官能基含有モノマーの含有量が40重量%までのモノマー混合物を重合率20重量%以上にまで重合し、さらに共重合可能な官能基モノマーを2回以上に分割し、重合させた粘着剤組成物の製造方法が提案されている。一方、重合方法ではなく、ポリマーそのものの改質を目的とした技術として、特許文献2では、分子内に脂環式構造を含むアクリレートを含有し、特定のゲル分率、弾性率を有する再剥離用粘着剤、特許文献3では、N, N-ジ置換(メタ)アクリルアミドを共重合し、特定のゲル分率を有するアクリル系ポリマー再剥離用粘着剤が提案されている。

[0007] 特許文献1:特開平5-132657号公報

特許文献2:特開平8-143842号公報

特許文献3:特開平8-143843号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献開示の技術では、接着力の経時上昇抑制と剥離性(被着体への耐汚染性)の点でまだまだ満足のいくものではなく、更なる改良が望まれている。

また、養生期間が長いという欠点を克服するために、硬化促進剤を添加し養生期間を短縮する方法も知られてはいるが、添加される硬化促進剤が被着体への耐汚染性に影響を与えるため、アクリル系粘着剤を一時表面保護用として使用する場合には適当ではなく、依然として養生期間の短縮は重要な解決課題である。

[0009] そこで、本発明ではこのような背景下において、適度な剥離強度を有し、かつ剥離力の経時変化が少なく、剥離後の被着体への汚染がないうえに、更に養生期間の短縮された一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物およびこれを用いた

一時表面保護用粘着剤、粘着シート、ならびにその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] しかるに、本発明者等はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、または、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]といった一見重合しそうなものにも、活性エネルギー線を照射することにより、驚くべきことに、適度な剥離強度を有し、かつ剥離力の経時変化が少なく、剥離後の被着体への汚染がないうえに、更に架橋剤により架橋が行なわれる従来のアクリル系粘着剤と比較して遥かに養生期間が短縮された一時表面保護用粘着剤が得られることを見出し、本発明に至った。

[0011] 即ち、本発明の要旨を以下に示す。

(1) 重合性モノマーまたは重合性オリゴマーを含まず、樹脂成分と光重合開始剤を含有する樹脂組成物であり、樹脂成分が実質的に、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなることを特徴とする活性エネルギー線により一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物。

(2) エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみを実質的に含有し、該アクリル系樹脂(A)に活性エネルギー線を照射して得られることを特徴とする一時表面保護用粘着剤。

(3) 重合性モノマーまたは重合性オリゴマーを含まず、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]に、活性エネルギー線を照射して得られることを特徴とする一時表面保護用粘着剤。

(4) エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1) 20～100重量%を重合して得られるアクリル系樹脂であることを特徴とする上記(2)～(3)のいずれかに記載の一時表面保護用粘着剤。

(5) エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)の重量平均分子量が、20万～200万であることを特徴とする上記(2)～(4)のいずれかに記載の一時表面保護用粘着剤。

(6) エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のガラス転移温度が、0℃以下であることを特徴とする上記(2)～(5)に記載の一時表面保護用粘着剤。

(7) アクリル系樹脂組成物[I]が、更に光重合開始剤を含有することを特徴とする上記(3)～(6)のいずれか記載の一時表面保護用粘着剤。

(8) 光重合開始剤が、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤を含むことを特徴とする上記(7)記載の一時表面保護用粘着剤。

(9) アクリル系樹脂組成物[I]が、更に反応性架橋剤を含有することを特徴とする上記(3)～(8)のいずれか記載の一時表面保護用粘着剤。

(10) ゲル分率が40～100重量%であることを特徴とする上記(2)～(9)のいずれか記載の一時表面保護用粘着剤。

(11) 基材と、上記(2)～(10)のいずれか記載の一時表面保護用粘着剤を含むことを特徴とする粘着シート。

(12) 上記(11)に記載の粘着シートを被着体表面に貼り付け、被着体表面を保護した後、その粘着シートを剥離することを特徴とする粘着シートの使用方法。

(13) エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)またはエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]を基材上に設け、積層体を形成する工程と、該積層体に活性エネルギー線照射を行う工程を含むことを特徴とする一時表面保護用粘着シートの製造方法。

[0012] 本発明では、アクリル系樹脂組成物[I]が、光重合開始剤を含有してなることより、活性エネルギー線照射時の反応を安定化させることができる点で好ましい。

[0013] 更に、前記光重合開始剤としては、表面では酸素障害により硬化に不利であるが、内部での架橋に有利な自己開裂型の光重合開始剤と、酸素障害の影響が少なく表面での硬化に有利な水素引抜型の光重合開始剤の両方を用いることが、塗膜全体としてバランスの良い架橋が行えるという点で好ましい。

[0014] なお、本発明において、『一時表面保護用』とは、必ずしも一回限りというものではなく、複数回繰り返し貼って、剥がすことも含むものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、適度な剥離強度を有し、かつ剥離力の経時変化(初期粘着力と

到達粘着力の差)が少なく、剥離後の被着体への汚染がなく、更に養生期間の短縮された一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物およびこれを用いた一時表面保護用粘着剤を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の一時表面保護用粘着剤は、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、またはエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有する樹脂組成物[I]に、活性エネルギー線を照射して得られるものである。

[0017] 本発明で用いられるアクリル系樹脂(A)は、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂であれば特に限定されないが、中でも共重合性モノマー成分として、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)を用い、好ましくは主成分として用い、必要に応じて、その他の共重合性モノマー(a2)を用いて、共重合してなるものが好ましく用いられる。

[0018] 上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-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、イソノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の脂肪族系(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、中でもアルキル基の炭素数が1~12の脂肪族系(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、更にはアルキル基の炭素数が4~12の脂肪族系(メタ)アクリル酸アルキルエステルが初期の濡れ性、経時接着力上昇抑制の点で好ましい。これらは1種又は2種以上併用して用いてもよい。

[0019] なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)として、アルキル基の炭素数が4~12の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主として用いる場合であっても、アルキル基の炭素数が3以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを適宜併用することもできる。

[0020] (メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)以外に必要なに応じて使用されるその他の共

重合性モノマー(a2)としては、エチレン性不飽和基を1個有しかつエチレン性不飽和基以外の官能基を含有する共重合性モノマー(a2-1) (以下、官能基含有共重合性モノマー(a2-1)と略することがある)や、(a1)及び(a2-1)以外の共重合性モノマー(a2-2) (以下、共重合性モノマー(a2-2)と略することがある)を用いることができる。

[0021] 官能基含有共重合性モノマー(a2-1)としては、例えば、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、アセトアセチル基含有モノマー、アミド基含有モノマー、グリシジル基含有モノマー等が挙げられ、特にカルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマーが好適に用いられる。

[0022] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマール酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アクリルアミドN-グリコール酸、ケイ皮酸、(メタ)アクリル酸のミカエル付加物(例えば、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等)などが挙げられ、なかでも、アクリル酸、メタクリル酸が好適に用いられる。

[0023] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、エチルカルビトールアクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルフォスフェート、4-ブチルヒドロキシアクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アリルアルコールなどが挙げられ、なかでも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ブチルヒドロキシアクリレート等の炭素数が1~4のヒドロキシアシル基を有する(メタ)アクリレートが好適に用いられる。

[0024] アミノ基含有モノマーとしては、第1級又は第2級のアミノ基含有モノマーが好ましく

、例えば、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0025] アセトアセチル基含有モノマーとしては、例えば、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレート、アリルアセトアセテート等が挙げられる。

アミド基含有モノマーとしては、例えば、ダイアセトンアクリルアミド、(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*-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。

グリシジル基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルーエーテル等が挙げられる。

これらの官能基含有共重合性モノマー(a2-1)は、1種又は2種以上併用して用いられる。

[0026] 共重合性モノマー(a2-2)としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、等のアルコキシ基含有(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のエーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステル、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、イタコン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、アクリルクロライド、メチルビニルケトンなどが挙げられる。

[0027] また、高分子量化を目的とする場合、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等の多官能性モノマー等を併用することもできる。

[0028] エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を構成する上記共重合性モノマー成分(a1)、(a2)の含有割合に関しては、共重合性モノマー成分の全体に対して、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)が20~100重量%、その他共重合性モノマー(a2)が0~80重量%であることが好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸エステル(a1)が50~100重量%、その他共重合性モノマー(a2)が0~50重量%、特

に好ましくは(メタ)アクリル酸エステル(a1)が70～100重量%、その他共重合性モノマー(a2)が0～30重量%である。

本発明においては、経時粘着力の増加抑制傾向の点からアクリル系樹脂(A)の共重合性モノマー成分として、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)を主成分として用いることが好ましい。

[0029] また、その他の共重合性モノマー(a2)として、官能基含有共重合性モノマー(a2-1)を含有する場合は、共重合性モノマー成分の全体に対して、官能基含有共重合性モノマー(a2-1)が0.1～20重量%であることが好ましく、より好ましくは0.3～18重量%、特に好ましくは0.5～15重量%である。

[0030] 本発明で用いるエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)は、有機溶媒中でラジカル重合させる如き、当業者周知の方法によって製造させる。

かかる重合に用いられる有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、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類等が挙げられる。

[0031] また、かかるラジカル重合に用いられる重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤である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、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(メチルプロピオン酸)等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウロリルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物等が挙げられる。

[0032] かくして得られるエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)の重量平均分子量は、特に限定されないが、通常20万～200万であり、好ましくは30万～150万である。重量平均分子量が小さすぎると再剥離性が得難くなる傾向があり、大きすぎると希釈溶剤を大量に必要とし、塗工性やコストの面で劣る傾向がある。

[0033] 尚、上記重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー(日本Waters社製「Waters 2695(本体)」と「Waters 2414(検出器)」)にカラム:Shodex GPC KF-806L(排除限界分子量:

2×10^7 、分離範囲: $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数: 10,000段/本、充填剤材質: スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径: $10 \mu\text{m}$) の3本直列を用いることにより測定される。

[0034] また、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、特に限定されないが、通常 0°C 以下であり、好ましくは -20°C 以下である。かかるガラス転移温度が、高すぎると初期の密着が得られず、また、経時で接着力が高くなる傾向がある。

[0035] 尚、本発明においてTgとは、共重合体を構成するそれぞれの単量体成分の単体重合体のTgを用いて次式によって求めたものである。

$$1/Tg = w1/Tg1 + w2/Tg2 + \dots \dots \dots Wk/Tgk$$

但し、Tgは共重合体のガラス転移温度であり、Tg1, Tg2, $\dots \dots \dots$ Tgkは各単量体成分の単体重合体のTgであり、w1, w2, $\dots \dots \dots$ wkは各単量体成分のモル分率を表し、 $w1 + w2 + \dots \dots \dots wk = 1$ である。

[0036] 本発明の上記エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみを実質的に含有し、該アクリル系樹脂(A)に活性エネルギー線照射して得られる一時表面保護用粘着剤において、「アクリル系樹脂(A)のみを実質的に含有する」とは、アクリル系樹脂(A)が、他の成分を通常5%未満、好ましくは3%未満含有されていることも包含する意味である。かかる他の成分とは、アクリル系樹脂(A)製造時の残存モノマー成分や開始剤等が挙げられる。

[0037] また、本発明の上記エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]に、活性エネルギー線を照射して得られる一時表面保護用粘着剤において、「アクリル系樹脂(A)を主として含有する」とは、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)が樹脂組成物[I]の主成分であることを意味し、好ましくは樹脂組成物[I]中のエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)成分の含有量が、60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。

[0038] 更に、かかるアクリル系樹脂組成物[I]中の樹脂成分については、実質的に、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなることが好ましい。

- [0039] ここで、「樹脂成分が、実質的に、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなる」とは、樹脂成分の95重量%以上がエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)であることを意味し、97～100重量%がエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)であることが好ましい。また、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル樹脂(A)以外の樹脂成分もエチレン性不飽和基を含有しないことが好ましい。
- [0040] 更に、本発明におけるアクリル系樹脂組成物[I]は、重合性モノマーや重合性オリゴマーを含有しないことを特徴とする。
- [0041] 本発明におけるアクリル系樹脂組成物[I]は、活性エネルギー線照射時の反応を安定化させるため、光重合開始剤を含有することが好ましい。
- [0042] かかる光重合開始剤としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、分子内自己開裂型の光重合開始剤や水素引抜型の光重合開始剤が用いられる。
- [0043] 分子内自己開裂型の光重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -アシロキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等が挙げられ、中でも2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好適である。
- [0044] また、水素引抜型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安

息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、チオキサゾン、2-クロルチオキサゾン、2-メチルチオキサゾン、2, 4-ジメチルチオキサゾン、イソプロピルチオキサゾン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ベンジル、9, 10-フェナンスレンキノン等が挙げられ、中でもベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンが好適である。

[0045] 本発明においては特に、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型光重合開始剤の両方を用いることが、粘着剤層の表面部分の光架橋と内部の光架橋のバランスが良くなり、接着力と凝集力のバランスがとれる点で好ましい。

[0046] 自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤の組み合わせとしては、自己開裂型の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと水素引抜型のベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、または2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンの組み合わせが好適である。

[0047] 光重合開始剤の含有量としては、特に限定されないが、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.01~20重量部、特に0.05~10重量部、更には0.1~4重量部であることが好ましく、少なすぎると活性エネルギー線照射による硬化にばらつきができやすくなる傾向があり、多すぎると架橋密度が下がってしまい再剥離性の効果が得難くなる傾向がある。

[0048] また、光重合開始剤として、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤を併用する場合は、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤の割合が70/30~1/99(重量比)であることが好ましく、特に55/45~3/97(重量比)、更には45/55~5/95(重量比)であることが好ましく、かかる範囲以外では、表面部分の光架橋が不十分となり、被着体汚染が発生する傾向がある。

[0049] また、必要に応じて、光重合開始剤の助剤として、更にトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息

香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジエチルチオキサソソ、2, 4-ジイソプロピルチオキサソソ等を併用することも可能である。これらは1種または2種以上を併用して用いることができる。

[0050] 本発明のアクリル系粘着剤は、従来行なわれていたアクリル系樹脂を架橋剤を用いて架橋する方法に代えて、活性エネルギー線を照射して架橋させるものであるが、安定した物性が再現良く得られる点で、従来に比べ少量の架橋剤を配合することもできる。

即ち、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に反応性架橋剤を配合し、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)と反応性架橋剤を含有する樹脂組成物[I]とすることも好ましい。

[0051] また、上記反応性架橋剤を配合する場合においては、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)が、その構成成分として官能基含有共重合性モノマー(a2-1)を含有することが好ましい。

[0052] かかる反応性架橋剤としては、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)と反応可能であれば特に限定されず、例えば、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、メラミン系化合物等が挙げられる。

[0053] イソシアネート系化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシ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、ジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 5-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、およびこれらのポリイソシアネート化合物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、これらポリイソシアネート化合物のビュレット体やイソシアヌレート体等が挙げられる。

[0054] エポキシ系化合物としては、例えば、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、1, 3-ビス(N, N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコー

ルジグリシジルエーテル、エテレングリコールジグリシジルエーテル、プロピ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、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルトリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、レゾルシングリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテルの他、分子内にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系樹脂等が挙げられる。

[0055] アジリジン系化合物としては、例えば、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、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、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)等が挙げられる。

[0056] メラミン系化合物としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、ヘキサペンチルメチルメラミン、ヘキサヘキシルオキシメチルメラミン等が挙げられる。

[0057] これら上記の反応性架橋剤は1種または2種以上併用して用いることができる。

[0058] 本発明において、反応性架橋剤の含有量としては、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.05~20重量部であることが好ましく、特には0.1~18重量部、更には0.3~15重量部であることが好ましい。かかる含有量が小さすぎると反応性架橋剤の添加効果が得られず、多すぎると未反応の架橋剤が汚染の原因となる可能性が高くなる傾向がある。

[0059] 尚、架橋を促進するために酸触媒、例えばパラトルエンスルホン酸、リン酸、塩酸、塩化アンモニウム等の架橋促進剤を併用することも可能で、かかる架橋促進剤の添加量は架橋剤に対して10~50重量%であることが好ましい。

[0060] また、本発明で用いる樹脂組成物には、更に、必要に応じて、通常配合される充填剤、顔料、希釈剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、帯電防止剤等の従来公知の添加剤を必要とされる物性を損ねない範囲で添加してもよい。これらの添

加剤は、1種類または2種以上、使用可能である。これらの添加剤の添加量は、所望する物性が得られるように適時設定すればよい。

[0061] また、本発明においては、上記アクリル系樹脂組成物[I]以外に、重合性モノマーまたは重合性オリゴマーを含まず、樹脂成分と光重合開始剤を含有する樹脂組成物であり、樹脂成分が実質的に、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなることを特徴とする活性エネルギー線により一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物を提供する。この態様においては、光重合開始剤が必須成分である。この態様の樹脂組成物の各成分やその量、追加的な成分等の詳細な説明は、上記アクリル系樹脂組成物[I]の説明と同じである。

[0062] かくして本発明では、上記で得られたエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、または、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I] (好ましくは、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に光重合開始剤を単独あるいは組み合わせて配合してなる樹脂組成物[I])に、活性エネルギー線を照射することにより、粘着性能が得られるのである。

[0063] 活性エネルギー線を照射するに当たっては、活性エネルギー線として、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 γ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。

[0064] 紫外線照射には、150～450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ等を用いることができる。

[0065] 本発明において、活性エネルギー線の照射量としては、 $100\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、更には $150\sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、特には $180\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。かかる照射量が少なすぎると架橋が充分でなくなることに起因する凝集力不足となり、多すぎると基材や離型フィルムを劣化させる傾向にある。

[0066] 本発明では、従来の重合性モノマーや重合性オリゴマーからなる活性エネルギー線硬化型の粘着剤組成物に対する活性エネルギー線の照射とは異なり、エチレン性

不飽和基を含有しないアクリル樹脂(A)、またはエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有する樹脂組成物[I]に、活性エネルギー線の照射を行なうので、酸素による重合阻害を抑制するために不活性ガス雰囲気下で行ったり、粘着剤組成物からなる塗膜をカバーフィルムで被膜する必要がない。本発明における活性エネルギー線の照射はむしろ酸素存在下で行うことが好ましく、特には大気中で照射することが好ましい。また、活性エネルギーの照射量についても、重合性モノマーや重合性オリゴマーを使用する場合と比較して、本発明のポリマーの架橋であれば、反応点が少なくなるため、通常 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の照射量でも十分である。

[0067] 活性エネルギー線の照射により架橋された後の一時表面保護用粘着剤は、ゲル分率が40～100重量%であることが好ましく、特に50～100重量%であることが好ましい。かかるゲル分率が小さすぎると凝集力が不足することに起因する再剥離性が低下する傾向が見られる。

[0068] 尚、上記ゲル分率は、架橋度の目安となるもので、以下の方法で算出される。

即ち、後述の如く得られる粘着シート(セパレーターを設けていないもの)を200メッシュのSUS製金網で包み、トルエン中に $23^{\circ}\text{C} \times 24$ 時間浸漬し、金網中に残存した不溶解の粘着剤成分の重量百分率をゲル分率とする。なお、基材の重量は差し引いておく。

[0069] なお、かかる粘着剤のゲル分率を上記範囲に調整するにあたっては、活性エネルギー線の照射量や照射強度を調整すること、光重合開始剤を自己開裂型と水素引抜型の種類の異なる2種の光重合開始剤を併用すること、光重合開始剤の2種併用については、各種類の割合を調整すること、また、光重合開始剤の量を調整することにより達成される。

[0070] なお、活性エネルギー線の照射量や照射強度、光重合開始剤の組成比、添加量は、それぞれの相互作用によりゲル分率は変化するので、それぞれバランスをとることが必要になる。

[0071] 本発明では、上記の通り、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、あるいはエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]を用いて、活性エネルギー線を照射することにより、一時表面

保護用粘着剤としての粘着性能を有するものであるが、具体的には、例えば、かかるエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、あるいはエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]を基材に設けた後、活性エネルギー線を照射して粘着シートを形成し、かかる粘着シートは被着体に貼合されるのである。

[0072] なお、本発明において、「シート」とは、特に「フィルム」と区別するものではなく、フィルムをも含めた意味として記載するものである。

[0073] 上記基材の材料としては、シートを形成する材料であれば特に制限はなく、例えば、アルミニウム、銅、鉄の金属箔、ポリエチレンナフタート、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、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン等のポリフッ化エチレン樹脂、ナイロン6、ナイロン6, 6等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ビニロン等のビニル重合体、三酢酸セルロース、セロファン等のセルロース系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド等の合成樹脂シート、上質紙、グラシン紙等の紙、硝子繊維、天然繊維、合成繊維等の単層体又は複層体が挙げられる。

[0074] これらの中で、価格面を考慮するとポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等のシートが好適に用いられる。

[0075] また、基材に対する粘着剤層の投錨性を上げるために、基材の表面をコロナ放電処理、プラズマ処理、プライマーコート、脱脂処理、表面粗面化処理等の公知の易接着性を改良する処理を施しても良いし、帯電防止のために帯電防止層が設けられても良い。

[0076] 上記基材の厚さは特に限定されないが、一般には500 μ m以下、好ましくは5～300 μ m、更に好ましくは10～200 μ m程度の厚さを例示することができる。

[0077] 本発明の一時再表面保護用粘着剤は、粘着シートとして供され、かかる粘着シート

は、例えば、上記基材上に、溶液状の本発明の樹脂組成物を塗工し、加熱乾燥して製造することができる。

[0078] 上記粘着剤層の厚みは、特に制限はないが、一般には1～100 μm 、好ましくは2～50 μm 程度の厚さである。粘着剤層の厚みが厚すぎると、剥離する際に一時表面保護用粘着シートの粘着剤が被着体表面に糊残りする傾向があり、また、薄すぎると、一時表面保護用粘着シートの被着体に対する接着力が低下し、剥がれが生じるなど、表面保護用粘着シートとしての機能をはたしにくくなる傾向がある。

[0079] 本発明の一時表面保護用粘着シートを被着体に貼り合わせるまで、その一時表面保護用粘着剤層を汚染から保護する目的で、粘着シートの表面にセパレーターを積層することができる。上記セパレーターとしては、基材で例示した合成樹脂シート、紙、布、不織布等を離型処理したものを使用することができる。

[0080] 本発明の一時表面保護用粘着剤を用いてなる粘着シートは、上記基材上にエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂樹脂(A)、あるいはエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]を塗布乾燥し、活性エネルギー線を照射することによって得られる。かかるエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)またはアクリル系樹脂組成物[I]が溶液状である場合には、溶液状のエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)またはアクリル系樹脂組成物[I]を基材に直接塗工する直接塗工法や、溶液状のエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)またはアクリル系樹脂組成物[I]をセパレーターに塗工したのち基材と貼り合わせる転写塗工法などにより、基材に積層される。

[0081] 直接塗工法においては、基材にアクリル系樹脂(A)またはアクリル系樹脂組成物[I]を塗工し加熱乾燥した後にセパレーターを貼り合わせる。塗工は、ロールコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング、スクリーン印刷等の慣用の方法により行われる。

[0082] 一方、転写塗工法においては、セパレーターにアクリル系樹脂(A)またはアクリル系樹脂組成物[I]を塗工し加熱乾燥した後に基材を貼り合わせる。塗工方法については、直接塗工と同様の方法が使用できる。

[0083] 本発明の一時表面保護用粘着剤を用いてなる粘着シートは、被着体の表面に貼り付けた後、該被着体及び粘着シートが高温にさらされても、本発明の一時表面保護粘着剤を被着体から剥離することが可能である。

[0084] 本発明の一時表面保護用粘着剤が利用できる被着体の種類には特に制限はないが、例えば、アルミニウム、銅、鉄の金属箔、ポリエチレンナフタート、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、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン等のポリフッ化エチレン樹脂、ナイロン6、ナイロン6, 6等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ビニロン等のビニル重合体、三酢酸セルロース、セロファン等のセルロース系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリイミド等の合成樹脂シート又は板が挙げられる。

[0085] かくして本発明の一時表面保護用粘着剤は、ラベル・シート用、テープ用、建材用、包装材料用、エレクトロニクス用として金属板、ガラス板、合成樹脂板、ラミネート鋼板などに使用され、一時表面保護用粘着剤として好適に使用することができる。

そして、上記一時表面保護用粘着剤により得られる粘着シートは、被着体表面に貼り付けられることにより、一時的に被着体の表面を保護することができ、保護目的が終了した後に、その粘着シートを被着体から剥離することになる。

実施例

[0086] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

尚、例中「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0087] [アクリル系樹脂(A)の調整]

[アクリル系樹脂(A-1)]

温度計、攪拌機、滴下ロート及び還流冷却器を備えた反応器内に酢酸エチル50

部、アセトン10部を仕込み、攪拌しながら昇温し、70℃になった後2-エチルヘキシルアクリレート100部にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.03部を溶解させた混合物を2時間にわたって滴下した。更に、重合途中に酢酸エチル10部にAIBN0.05部を溶解させた重合触媒液を逐次追加しながら7時間重合させた後、トルエンで希釈して、アクリル系樹脂(A-1)の40%溶液を得た。アクリル系樹脂(A-1)の重量平均分子量は100万であった。

[0088] [アクリル系樹脂(A-2)]

温度計、攪拌機、滴下ロート及び還流冷却器を備えた反応器内に酢酸エチル60部を仕込み、攪拌しながら昇温し、75℃になった後2-エチルヘキシルアクリレート93部、2-ヒドロキシエチルアクリレート7部にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.03部を溶解させた混合物を2時間にわたって滴下した。更に、重合途中に酢酸エチル10部にAIBN0.05部を溶解させた重合触媒液を逐次追加しながら7時間重合させた後、トルエンで希釈して、アクリル系樹脂(A-2)の40%溶液を得た。アクリル系樹脂(A-2)の重量平均分子量は90万であった。

[0089] [アクリル系樹脂(A-3)]

温度計、攪拌機、滴下ロート及び還流冷却器を備えた反応器内に、ブチルアクリレート96部、2-ヒドロキシエチルアクリレート4部、酢酸エチル60部、アセトン40部及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.012部を仕込み、内温を75℃に昇温、30分後、酢酸エチル30部にAIBN0.02部を溶解させた重合開始剤液を約1時間にわたって滴下、その後1時間重合させ、トルエンで希釈、アクリル系樹脂(A-3)の25%溶液を得た。アクリル系樹脂(A-3)の重量平均分子量は160万であった。

[0090] [反応性架橋剤]

アクリル系樹脂(A)と反応可能な架橋剤として、以下のものを用意した。

ヘキサメチレンジイソシアネート系化合物(日本ポリウレタン社製、コロネートHX)

[0091] [光重合開始剤]

光重合開始剤として、以下のものを用意した。

[自己開裂型の光重合開始剤]

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製:

イルガキュア184)

[水素引抜型の光重合開始剤]

4-メチルベンゾフェノンと2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンの混合物(日本シイベル
ヘグナー社製:ESACURE T2T)

[0092] 実施例1～4、比較例1

表1に示す如き配合組成にて樹脂組成物溶液を調整した。

得られた樹脂組成物溶液を、基材としてポリエチレンテレフタレート(PET)シート(厚さ38 μ m)を用い、乾燥後の厚さが25 μ mになるように塗布した後、100℃で3分間乾燥させた。その後、高圧水銀ランプにて紫外線照射(表1記載の照射量)を行い、かかる樹脂組成物からなる粘着剤層表面に離型処理されたPETシートを貼着して保護し、一時表面保護用粘着剤付き粘着シートを得た。

[0093] [表1]

	アクリル系樹脂 配合部 (部)	自己開裂型 光開始剤 配合部 (部)	水素引抜型 光開始剤 配合部 (部)	紫外線 照射量 (mJ/cm ²)	反応性 架橋剤 配合部 (部)
実施例1	A-1:100	0.2	2	485	なし
実施例2	A-2:100	0.2	2	485	0.2
実施例3	A-2:100	0.2	2	485	1.0
実施例4	A-3:100	0.2	2	485	なし
比較例1	A-2:100	なし	なし	なし	4.0

[0094] 上記実施例及び比較例で得られた粘着シートについて、以下の評価を行った。尚、離型処理されたPETシートは各種測定試験を実施する際に引き剥がした。

[0095] (初期ゲル分率)

上記で得られた粘着シートを1日放置した後、かかる粘着シートを200メッシュのSUS製金網で包み、トルエン中に23℃×24時間浸漬し、金網中に残存した不溶解

の粘着剤成分の重量百分率をゲル分率(%)とする。なお、基材の重量は差し引いておく。

[0096] (初期接着力)

上記で得られた粘着シートを1日放置した後、かかる粘着シートより25mm×100mmの大きさの試験片を作製し、この試験片を被着体としてのステンレス板(SUS304BA板)に、23℃、相対湿度50%の雰囲気下で2kgゴムローラー2往復で加圧貼付し、同雰囲気下で30分放置した後、180度剥離強度(N/25mm)(剥離速度300mm/min)を測定した。

[0097] (到達ゲル分率)

作成後1週間経った粘着シートから得たサンプルを用いた以外は、上記方法と同様にゲル分率(%)を測定した。

[0098] (到達接着力)

作成後、1週間経った粘着シートから得たサンプルを用いた以外は、上記方法と同様に接着力を測定した。

[0099] (剥離性(被着体への耐汚染性))

剥離性(被着体への耐汚染性)は、上記で得られた粘着シートを1日放置した後、かかる粘着シートより、25mm×100mmの大きさの試験片を作製し、この試験片を被着体(SUS304BA板)に2kgローラーを2往復させる方法で圧着し、70℃で5日間放置後、23℃、50%RH雰囲気下で180度剥離(剥離速度300mm/min)した際の各被着体表面の様子を観察した。その結果全てのシートで全く汚染が確認されなかった。

[0100] 実施例、比較例の評価結果を表2に示す。

[0101] [表2]

	初期ゲル分率 (シート作成1日後) (%)	初期粘着力 (シート作成1日後) (N/25mm)	到達ゲル分率 (シート作成1週間後) (%)	到達粘着力 (シート作成1週間後) (N/25mm)
実施例1	90.2	0.26	91	0.28
実施例2	90.6	0.28	96.8	0.23
実施例3	90.7	0.19	97.7	0.12
実施例4	90.8	0.09	91.5	0.1
比較例1	72.8	0.9	98.9	0.12

[0102] 基材に塗布後、紫外線照射を行なった実施例1～4では、シート作成1日後のゲル分率が十分に高い値となっており、シート作成1日後と1週間後の粘着力の差が小さくなっている。このことは、シート作成後1日の時点で粘着剤の物性が安定していることを示しており、本発明の粘着剤を用いることにより短い養生時間で製品化が可能となるのである。

一方、紫外線照射を行っていない比較例1においては、シート作成1日後の時点では粘着力が高い値となっており、一時表面保護用の粘着剤として使用することは困難である。さらにシート作成1週間後にゲル分率が大幅に上昇しているのに伴い、粘着力は大幅に低下しており、粘着剤の物性が安定するまでに長い時間が必要であることがわかる。

[0103] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2006年7月18日出願の日本特許出願(特願2006-195567)及び2006年7月18日出願の日本特許出願(特願2006-195568)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明は、適度な剥離強度を有し、かつ剥離力の経時変化が少なく、剥離後の被

着体への汚染がなく、更に養生時間の短縮された一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物およびこれを用いた一時表面保護用粘着剤を提供するものであり、ラベル・シート用、テープ用、建材用、包装材料用、エレクトロニクス用として金属板、ガラス板、合成樹脂板、ラミネート鋼板などに使用される一時表面保護用粘着剤に非常に有用である。

請求の範囲

- [1] 重合性モノマーまたは重合性オリゴマーを含まず、樹脂成分と光重合開始剤を含有する樹脂組成物であり、樹脂成分が実質的に、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなることを特徴とする活性エネルギー線により一時表面保護用粘着剤を形成するための樹脂組成物。
- [2] エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみを実質的に含有し、該アクリル系樹脂(A)に活性エネルギー線を照射して得られることを特徴とする一時表面保護用粘着剤。
- [3] 重合性モノマーまたは重合性オリゴマーを含まず、エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]に、活性エネルギー線を照射して得られることを特徴とする一時表面保護用粘着剤。
- [4] エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)が、共重合性モノマー成分の全体に対して、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1) 20～100重量%を重合して得られるアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項2または3記載の一時表面保護用粘着剤。
- [5] エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)の重量平均分子量が、20万～200万であることを特徴とする請求項2または3に記載の一時表面保護用粘着剤。
- [6] エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のガラス転移温度が、0℃以下であることを特徴とする請求項2または3に記載の一時表面保護用粘着剤。
- [7] アクリル系樹脂組成物[I]が、更に光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項3に記載の一時表面保護用粘着剤。
- [8] 光重合開始剤が、自己開裂型の光重合開始剤と水素引き抜き形の光重合開始剤を含むことを特徴とする請求項7記載の一時表面保護用粘着剤。
- [9] アクリル系樹脂組成物[I]が、更に反応性架橋剤を含有することを特徴とする請求項3に記載の一時表面保護用粘着剤。
- [10] ゲル分率が40～100重量%であることを特徴とする請求項2または3に記載の一時表面保護用粘着剤。
- [11] 基材と、請求項2または3に記載の一時表面保護用粘着剤を含むことを特徴とする

粘着シート。

- [12] 請求項11に記載の粘着シートを被着体表面に貼り付け、被着体表面を保護した後、その粘着シートを剥離することを特徴とする粘着シートの使用方法。
- [13] エチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)またはエチレン性不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主として含有するアクリル系樹脂組成物[I]を基材上に設け、積層体を形成する工程と、該積層体に活性エネルギー線照射を行う工程を含むことを特徴とする一時表面保護用粘着シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J133/00, C09J7/02, C09J11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-109771 A (Lintec Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Page 2, right column, lines 19 to 20; Par. Nos. [0019] to [0049], [0060] to [0071] (Family: none)	1-7, 9-13 8
E, X	WO 2006/088099 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 24 August, 2006 (24.08.06), Claims & JP 2007-191671 A	1-13
A	JP 7-502558 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 16 March, 1995 (16.03.95), & WO 93/13147 A1 & EP 619830 B1 & US 5552451 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2007 (16.10.07)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2007 (30.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063958

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-262957 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 September, 2004 (24.09.04), & WO 2004/67667 A1 & EP 1593725 A1 & US 2006/155000 A1	1-13
A	JP 2001-64612 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 March, 2001 (13.03.01), Par. Nos. [0006], [0010] (Family: none)	1-13
Y	JP 2005-290357 A (Nitto Denko Corp.), 20 October, 2005 (20.10.05), Par. Nos. [0033] to [0038], [0046] to [0048], [0053] to [0055], [0067] to [0088] & US 2005/197450 A1 & EP 1582573 A2	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. C09J133/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. C09J133/00, C09J7/02, C09J11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-109771 A（リンテック株式会社）2000.04.18 第2頁右欄第19-20行, 【0019】 - 【0049】, 【0060】 - 【0071】 （ファミリーなし）	1-7, 9-13 8
E, X	WO 2006/088099 A1（日本合成化学工業株式会社）2006.08.24 請求の範囲欄 &JP 2007-191671 A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 1 6 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日
 3 0 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（I S A / J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 V	9 4 4 3
大畑 通隆		
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-502558 A (ミネソタ マイニング アンド マニファクチャリン グ カンパニー) 1995. 03. 16 &WO 93/13147 A1 &EP 619830 B1 &US 5552451 A	1-13
A	JP 2004-262957 A (三菱樹脂株式会社) 2004. 09. 24 &WO 2004/67667 A1 &EP 1593725 A1 &US 2006/155000 A1	1-13
A	JP 2001-64612 A (三菱レイヨン株式会社) 2001. 03. 13 【0006】、【0010】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2005-290357 A (日東電工株式会社) 2005. 10. 20 【0033】 - 【0038】、【0046】 - 【0048】、【0053】 - 【0055】、 【0067】 - 【0088】 &US 2005/197450 A1 &EP 1582573 A2	8