

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6943732号
(P6943732)

(45) 発行日 令和3年10月6日(2021.10.6)

(24) 登録日 令和3年9月13日(2021.9.13)

(51) Int. Cl. F I
 C O 9 J 133/16 (2006.01) C O 9 J 133/16
 C O 9 J 7/38 (2018.01) C O 9 J 7/38

請求項の数 7 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-219323 (P2017-219323)	(73) 特許権者	000004592
(22) 出願日	平成29年11月14日 (2017.11.14)		日本カーバイド工業株式会社
(65) 公開番号	特開2019-89937 (P2019-89937A)		東京都港区港南二丁目16番2号
(43) 公開日	令和1年6月13日 (2019.6.13)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	令和2年6月8日 (2020.6.8)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	狩野 肇
			富山県滑川市大島530 日本カーバイド工業株式会社内
		(72) 発明者	竹口 港
			富山県滑川市大島530 日本カーバイド工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護フィルム用粘着剤組成物及び保護フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

全構成単位に対して6質量%以上30質量%以下のフッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位と、

全構成単位に対して1質量%以上10質量%以下の、カルボキシ基、水酸基、アミド基、及びN-置換アミド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位と、

全構成単位に対して50質量%以上の、前記フッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体及び前記架橋性官能基を有する単量体とは異なる(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位と、

を含む(メタ)アクリル系重合体と、

前記(メタ)アクリル系重合体が有する前記架橋性官能基に対して0.1当量以上0.8当量以下の架橋剤と、

を含み、

前記フッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチルである保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項2】

前記架橋性官能基は、水酸基である請求項1に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項3】

前記(メタ)アクリル系重合体の水酸基価は、3mg KOH/g以上20mg KOH/g

g未満である請求項2に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項4】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、単独重合体としたときのガラス転移温度が-60以下の単量体である請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項5】

前記(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量は、15万以上45万以下である請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項6】

前記架橋剤は、イソシアネート系化合物である請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項7】

基材と、前記基材上に設けられ、請求項1~請求項6のいずれか1項に記載の保護フィルム用粘着剤組成物により形成された粘着剤層と、を備える保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保護フィルム用粘着剤組成物及び保護フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

金属板、塗装鋼板、合成樹脂板等の物品の加工、運搬等の際には、物品の表面に保護フィルムを貼着することで、物品の損傷及び汚れを防止することが行われている。このような保護フィルムは、表面の保護が不要となった段階で物品(即ち、被着体)から剥離除去される。

保護フィルムに用いられる粘着剤としては、例えば、反応性官能基として水酸基を含有する単量体を、共重成分として0.1質量%~10質量%含み、かつ、ガラス転移温度(Tg)が-60~-40のアクリル共重合体(A)と、アクリル共重合体(A)100質量部に対して0.01質量部~2.0質量部のポリオキシアルキレン基を有するジメチルシリコン化合物(B)と、アクリル共重合体(A)中の反応性官能基に対して0.1当量~1.5当量のイソシアネート基を有する架橋剤(C)と、を含有する加工工程保護フィルム用粘着剤組成物が知られている(例えば、特許文献1参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-292959号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、保護フィルムに対しては、表面保護が必要な間に、ずれ、脱落等が起きないことが求められる。このような特性を確保するため、保護フィルムには、一般に凝集力の高い粘着剤層を形成できる粘着剤が用いられる。

しかし、凝集力の高い粘着剤層を備える保護フィルムを貼着した物品を打ち抜き加工すると、裁断刃に粘着剤層に由来する粘着剤が粉状に付着することがある。このような現象は「粉落ち」と称され、特に、精密電子機器に用いられる物品では、深刻な問題となり得る。

また、保護フィルムを貼着した物品を加熱処理すると、保護フィルムが備える粘着剤層の粘着力は上昇し得る。粘着剤層の粘着力が過度に上昇すると、保護フィルムを剥離除去した後の物品の表面において、粘着剤層に由来する粘着剤の一部が残留することによる汚染(例えば、糊残り及び曇り)が確認されることがある。

したがって、保護フィルムに用いられる粘着剤には、粉落ちが生じ難く、かつ、高温環

10

20

30

40

50

境下、例えば、80以上の温度環境下に曝された場合でも、剥離の際に被着体の表面を汚染し難い粘着剤層を形成できることが求められる。

【0005】

上述の点に関し、特許文献1に記載の保護フィルム用粘着剤組成物では、糊残り及び粉落ちのない粘着剤層を形成できるとされているが、粉落ちに関しては改善の余地がある。

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、粉落ちが生じ難く、かつ、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難い粘着剤層を形成できる保護フィルム用粘着剤組成物を提供することである。

また、本発明が解決しようとする課題は、粉落ちが生じ難く、かつ、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難い粘着剤層を備える保護フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 全構成単位に対して6質量%以上30質量%以下のフッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含み、かつ、カルボキシ基、水酸基、アミド基、及びN-置換アミド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基を有する(メタ)アクリル系重合体と、上記(メタ)アクリル系重合体が有する上記架橋性官能基に対して0.1当量以上0.8当量以下の架橋剤と、を含む保護フィルム用粘着剤組成物。

<2> 上記(メタ)アクリル系重合体は、上記架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位を含む<1>に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

<3> 上記架橋性官能基は、水酸基である<1>又は<2>に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

<4> 上記(メタ)アクリル系重合体の水酸基価は、3mg KOH/g以上20mg KOH/g未満である<3>に記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

<5> 上記(メタ)アクリル系重合体は、単独重合体としたときのガラス転移温度が-60以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を更に含む<1>~<4>のいずれか1つに記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

<6> 上記(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量は、15万以上45万以下である<1>~<5>のいずれか1つに記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

<7> 上記架橋剤は、イソシアネート系化合物である<1>~<6>のいずれか1つに記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

<8> 上記フッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、フッ素含有メタクリル酸アルキルエステル単量体である<1>~<7>のいずれか1つに記載の保護フィルム用粘着剤組成物。

<9> 基材と、上記基材上に設けられ、<1>~<8>のいずれか1つに記載の保護フィルム用粘着剤組成物により形成された粘着剤層と、を備える保護フィルム。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、粉落ちが生じ難く、かつ、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難い粘着剤層を形成できる保護フィルム用粘着剤組成物が提供される。

また、本発明によれば、粉落ちが生じ難く、かつ、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難い粘着剤層を備える保護フィルムが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加え

10

20

30

40

50

て実施することができる。

【0010】

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

10

【0011】

本明細書において「粘着剤組成物」とは、(メタ)アクリル系重合体と架橋剤とを混合した後から、架橋反応が終了する前の、液状又はペースト状の物質を意味する。

本明細書において「粘着剤層」とは、粘着剤組成物における架橋反応が終了した後の物質からなる層を意味する。粘着剤層は、例えば、固形状又はゲル状の層である。

【0012】

本明細書において「(メタ)アクリル系重合体」とは、重合体を構成する単量体のうち、少なくとも主成分である単量体が(メタ)アクリロイル基を有する単量体である重合体を意味する。ここでいう主成分である単量体とは、重合体を構成する単量体の中で最も含有率(質量%)が大きい単量体を意味する。本発明における(メタ)アクリル系重合体のある実施態様では、主成分である(メタ)アクリロイル基を有する単量体由来する構成単位の含有率が全構成単位の50質量%以上である。

20

【0013】

本明細書において、「(メタ)アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」の両方を包含する用語であり、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を包含する用語であり、「(メタ)アクリロイル」は「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の両方を包含する用語である。

【0014】

本明細書では、「粉落ちが生じ難い性質」を「耐粉落ち性」と、「剥離の際に被着体の表面を汚染し難い性質」を「耐汚染性」と称する場合がある。

30

【0015】

[保護フィルム用粘着剤組成物]

本発明の保護フィルム用粘着剤組成物(以下、適宜「粘着剤組成物」と称する。)は、全構成単位に対して6質量%以上30質量%以下のフッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位を含み、かつ、カルボキシ基、水酸基、アミド基、及びN-置換アミド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基(以下、適宜「特定架橋性官能基」と称する。)を有する(メタ)アクリル系重合体と、上記(メタ)アクリル系重合体が有する上記架橋性官能基に対して0.1当量以上0.8当量以下の架橋剤と、を含む。

40

本発明の粘着剤組成物は、粉落ちが生じ難く、かつ、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難い粘着剤層を形成できる。

本発明の粘着剤組成物がこのような効果を奏し得る理由については明らかでないが、本発明者らは以下のように推測している。但し、以下の推測は、本発明の粘着剤組成物の効果を限定的に解釈するものではなく、一例として説明するものである。

【0016】

保護フィルムに対しては、表面保護が必要な間に、ずれ、脱落等が起きないことが求められる。そのため、保護フィルムの被着体への貼着には、一般に凝集力の高い粘着剤層を形成できる粘着剤が用いられる。しかし、凝集力の高い粘着剤層を備える保護フィルムを貼着した物品を打ち抜き加工すると、裁断刃に粘着剤層由来する粘着剤が粉状に付着す

50

る、所謂、粉落ちが生じることがある。

また、保護フィルムを貼着した物品を加熱処理すると、保護フィルムが備える粘着剤層の粘着力は上昇し得る。粘着剤層の粘着力が過度に上昇すると、保護フィルムを剥離除去した後の物品の表面において、粘着剤層に由来する粘着剤の一部が残留することによる汚染（例えば、糊残り及び曇り）が確認されることがある。

上記のような粉落ちを抑制するためには、粘着剤層の架橋密度を低くすることで、粘着剤層の凝集力を、保護フィルムのずれ、脱落等が生じない程度まで下げることが考えられる。粘着剤層の架橋密度が低くなると、粘着剤層が硬脆くなり難くなるため、粉落ちが生じ難くなると考えられる。しかし、粘着剤層の架橋密度が低いと、所謂、糊残りの問題が生じ得る。そのため、耐粉落ち性と高温環境下に曝された場合の耐汚染性とを兼ね備える粘着剤組成物を実現することは困難であった。

10

【0017】

これに対し、本発明の粘着剤組成物は、全構成単位に対して特定範囲の量のフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含む（メタ）アクリル系重合体を含有するため、形成される粘着剤層が高温環境下に曝されると、フッ素原子が粘着剤層の表面近傍（所謂、被着体との界面付近）に適度に局在化し得ると考えられる。フッ素原子が表面近傍に適度に局在化した粘着剤層は、被着体に濡れ拡がり難く、適度な剥離性を示すと考えられる。そのため、本発明の粘着剤組成物は、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難いと推測される。

また、粘着剤層が適度な剥離性を示すと、耐汚染性を向上させるために、架橋剤の含有量を多くし、粘着剤層の架橋密度を高くする必要がない。すなわち、粘着剤層の架橋密度を低くすることが可能である。

20

本発明の粘着剤組成物は、形成される粘着剤層の架橋密度が比較的低くなるように設計されているため、具体的には、架橋剤の当量が（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基に対して0.8当量以下であるため、硬脆になり難く、粉落ちが生じ難いと推測される。また、本発明の粘着剤組成物は、架橋剤の当量が（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基に対して0.1当量以上であるため、形成される粘着剤層は、被着体に対し、ずれ、脱落等が起きない程度の凝集力を示し得る。そのため、保護フィルムに用いられる粘着剤組成物として好適である。

【0018】

30

以下、本発明の粘着剤組成物の各成分について説明する。

【0019】

〔特定（メタ）アクリル系重合体〕

本発明の粘着剤組成物に含まれる（メタ）アクリル系重合体（即ち、特定（メタ）アクリル系重合体）は、全構成単位に対して6質量%以上30質量%以下のフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含み、かつ、カルボキシ基、水酸基、アミド基、及びN-置換アミド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基（即ち、特定架橋性官能基）を有する。

【0020】

< 特定架橋性官能基 >

40

特定（メタ）アクリル系重合体は、カルボキシ基、水酸基、アミド基、及びN-置換アミド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基（即ち、特定架橋性官能基）を有する。

特定（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基は、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来するものであってもよく、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体以外の単量体に由来するものであってもよい。

すなわち、特定（メタ）アクリル系重合体は、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体が架橋性官能基を有する場合には、該架橋性官能基を有するフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含むことで、架橋性官能基を有してもよく、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体が架橋性官能

50

基を有さない場合には、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体以外の単量体、例えば、後述の架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位を含むことで、架橋性官能基を有してもよい。

好ましい態様としては、特定（メタ）アクリル系重合体が、後述の架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位を含むことで架橋性官能基を有する態様である。

【0021】

特定（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基は、水酸基を含むことが好ましく、水酸基であることがより好ましい。

一般に、水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体を含む粘着剤組成物により形成される粘着剤層は、被着体に濡れ拡がりやすいため、良好な粘着力を示し得る。しかし、その反面、上記粘着剤層は、高温環境下に曝されると剥離の際に被着体の表面を汚染しやすくなる傾向がある。これに対し、本発明の粘着剤組成物は、（メタ）アクリル系重合体が水酸基を含む場合であっても、良好な粘着力と高温環境下に曝された場合の優れた耐汚染性とを両立し得る。

【0022】

<フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位>

特定（メタ）アクリル系重合体は、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含む。

本明細書において、「フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位」とは、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体が付加重合して形成される構成単位を意味する。

【0023】

フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体の種類は、特に制限されない。

フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよい。また、アルキル基の炭素数は、例えば、形成される粘着剤層の、被着体に対する粘着力及び基材との密着性の観点から、1～18が好ましく、1～12がより好ましい。

フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体のフッ素原子の数は、特に制限されないが、例えば、粘着剤層の被着体に対する粘着力及び高温環境下に曝された場合の耐汚染性の観点から、1～8が好ましく、2～4がより好ましい。

【0024】

フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体は、フッ素含有メタクリル酸アルキルエステル単量体であることが好ましい。

既述のとおり、本発明の粘着剤組成物により形成される粘着剤層では、高温環境下に曝されると、フッ素原子が表面近傍（所謂、被着体との界面付近）に局在化する傾向がある。フッ素原子が表面近傍に局在化した粘着剤層は、被着体に濡れ拡がり難く、適度な剥離性を示すため、剥離の際に被着体の表面を汚染し難い。

フッ素含有メタクリル酸アルキルエステル単量体によれば、フッ素含有アクリル酸アルキルエステル単量体に比べて、フッ素原子が粘着剤層の表面近傍に局在しやすい傾向があるため、剥離の際に被着体の表面をより汚染し難い。

【0025】

フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸 - （パーフルオロオクチル）エチル、（メタ）アクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、（メタ）アクリル酸 2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチル、（メタ）アクリル酸 1H, 1H, 9H - パーフルオロ - 1 - ノニル、（メタ）アクリル酸 1H, 1H, 11H - パーフルオロウンデシル、（メタ）アクリル酸パーフルオロオクチル、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチル、（メタ）アクリル酸 3 [4 [1 - トリフルオロメチル - 2, 2 - ビス [ビス (トリフルオロメチル) フルオロメチル] エチニルオキシ] ベンゾキシ] 2 - ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

これらの中でも、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、粘着剤層の被着体に対する粘着力の観点から、（メタ）アクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチルが好ましく、メタクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチルがより好ましい。

【0026】

フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、市販品を用いることができる。

フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体の市販品の例としては、大阪有機化学工業（株）の「ビスコート（登録商標）3F」、「ビスコート（登録商標）3FM」、「ビスコート（登録商標）4F」、「ビスコート（登録商標）8F」、及び「ビスコート（登録商標）8FM」、並びに共栄社化学（株）の「ライトエステルM-3F」が挙げられる。

【0027】

特定（メタ）アクリル系重合体は、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0028】

特定（メタ）アクリル系重合体におけるフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位の含有率（割合）は、全構成単位（即ち、特定（メタ）アクリル系重合体を構成する全構成単位）に対して、6質量%以上30質量%以下であり、8質量%以上28質量%以下が好ましく、10質量%以上25質量%以下がより好ましい。

特定（メタ）アクリル系重合体におけるフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位の含有率が、全構成単位に対して6質量%以上であると、粘着剤層が高温環境下に曝された場合に、フッ素原子が粘着剤層の表面近傍（所謂、被着体との界面付近）に適度に局在化し得る。フッ素原子が表面近傍に適度に局在化した粘着剤層は、被着体に濡れ拡がり難く、適度な剥離性を示すため、剥離の際に被着体の表面を汚染し難い。

また、粘着剤層が適度な剥離性を示すと、耐汚染性を向上させるために、架橋剤の含有量を多くし、粘着剤層の架橋密度を高くする必要がない。すなわち、特定（メタ）アクリル系重合体におけるフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位の含有率が、全構成単位に対して6質量%以上であると、粘着剤層の架橋密度を低くすることが可能となり、粘着剤層が硬脆くなることを防止できるため、粉落ちが生じ難い粘着剤層を形成し得る。

また、特定（メタ）アクリル系重合体におけるフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位の含有率が、全構成単位に対して30質量%以下であると、高温環境下に曝された粘着剤層を剥離した被着体の表面に、フッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に起因する曇りが生じ難い。

【0029】

< 架橋性官能基を有する単量体由来する構成単位 >

特定（メタ）アクリル系重合体は、カルボキシ基、水酸基、アミド基、及びN-置換アミド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋性官能基（即ち、特定架橋性官能基）を有する単量体由来する構成単位を含むことが好ましい。

本明細書において、「架橋性官能基を有する単量体由来する構成単位」とは、架橋性官能基を有する単量体が付加重合して形成される構成単位を意味する。

【0030】

カルボキシ基を有する単量体の種類は、特に制限されない。

カルボキシ基を有する単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、グルタコン酸、シトラコン酸、 α -カルボキシ-ポリカプロラクトン（n = 2）モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、カルボキシ基を有する単量体としては、例えば、架橋剤との反応性及び架橋密度の観点から、アクリル酸が好ましい。

【0031】

10

20

30

40

50

水酸基を有する単量体の種類は、特に制限されない。

水酸基を有する単量体の具体例としては、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 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、6 - ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、10 - ヒドロキシデシル (メタ) アクリレート、12 - ヒドロキシラウリル (メタ) アクリレート、3 - メチル - 3 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、1, 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、1, 3 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2, 2, 4 - トリメチル - 3 - ヒドロキシペンチル (メタ) アクリレート、2 - エチル - 3 - ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (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、ポリ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 - プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

10

これらの中でも、水酸基を有する単量体としては、例えば、架橋剤との反応性及び架橋密度の観点から、4 - ヒドロキシブチルアクリレート (4 H B A) 及び2 - ヒドロキシエチルアクリレート (2 H E A) から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0032】

アミド基又はN - 置換アミド基を有する単量体の種類は、特に制限されない。

アミド基又はN - 置換アミド基を有する単量体の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - エチル (メタ) アクリルアミド、N - メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - プロポキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

20

【0033】

特定 (メタ) アクリル系重合体が特定架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位を含む場合、特定架橋性官能基は、水酸基であることが好ましい。

既述のとおり、一般に、水酸基を有する (メタ) アクリル系重合体を含む粘着剤組成物により形成される粘着剤層は、被着体に濡れ拡がりやすいため、良好な粘着力を示し得る。しかし、その反面、上記粘着剤層は、高温環境下に曝されると硬脆くなり、剥離の際に被着体の表面を汚染しやすくなる傾向がある。これに対し、本発明の粘着剤組成物は、(メタ) アクリル系重合体が水酸基を含む場合であっても、良好な粘着力と高温環境下に曝された場合の優れた耐汚染性とを両立し得る。

30

【0034】

特定 (メタ) アクリル系重合体は、特定架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0035】

特定 (メタ) アクリル系重合体が特定架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位を含む場合、特定 (メタ) アクリル系重合体における特定架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位の含有率 (割合) は、全構成単位 (即ち、特定 (メタ) アクリル系重合体を構成する全構成単位) に対して、1質量%以上10質量%以下が好ましく、2質量%以上8質量%以下がより好ましく、3質量%以上6質量%以下が更に好ましい。

40

特定 (メタ) アクリル系重合体における特定架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位の含有率が、全構成単位に対して1質量%以上であると、粘着剤層の凝集力がより向上するため、高温環境下に曝された場合の耐汚染性がより向上し得るとともに、粘着剤層がより高い粘着力で被着体に貼着し得る。

特定 (メタ) アクリル系重合体における特定架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位の含有率が、全構成単位に対して10質量%以下であると、粘着剤層の架橋密度が過度に高くなりすぎず、粘着剤層が硬脆になり難くなるため、粉落ちがより生じ難くなる傾向がある。また、粘着剤層の濡れ性がより向上するため、粘着剤層がより高い粘着力で被着体に貼着し得る。

50

【0036】

((メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位)

特定(メタ)アクリル系重合体は、フッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体及び特定架橋性官能基を有する単量体に由来する構成単位とは異なる、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体(以下、単に「(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体」と称する。)に由来する構成単位を更に含むことが好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位は、粘着剤層の粘着力の調整に寄与する。

【0037】

本明細書において「(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位」とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が付加重合して形成される構成単位を意味する。

10

【0038】

特定(メタ)アクリル系重合体が(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を更に含む場合、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、無置換の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が好ましく、その種類は特に制限されない。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。

また、アルキル基の炭素数は、形成される粘着剤層の、被着体に対する粘着力及び基材との密着性の観点から、1~18の範囲が好ましく、1~12の範囲がより好ましい。

20

【0039】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、i-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、n-ノニル(メタ)アクリレート、i-ノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

これらの中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、単独重合体としたときのガラス転移温度が-60以下の単量体が好ましい。なお、「単独重合体としたときのガラス転移温度」については、後述するため、ここでは説明を省略する。

特定(メタ)アクリル系重合体が、単独重合体としたときのガラス転移温度が-60以下の単量体に由来する構成単位を更に含むと、高温環境下に曝された場合の耐汚染性により優れる粘着剤層を形成し得る。

【0040】

また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、粘着剤層の粘着力を調整しやすいとの観点から、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)、n-ブチルアクリレート(n-BA)、及びi-オクチルアクリレート(i-OA)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、例えば、高温環境下に曝された場合の耐汚染性の観点から、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)及びi-オクチルアクリレート(i-OA)から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

40

【0041】

特定(メタ)アクリル系重合体が(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を更に含む場合、特定(メタ)アクリル系重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0042】

特定(メタ)アクリル系重合体が(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来す

50

る構成単位を含む場合、特定(メタ)アクリル系重合体における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位の含有率(割合)は、例えば、粘着剤層の粘着力を調整しやすいとの観点から、全構成単位(即ち、特定(メタ)アクリル系重合体を構成する全構成単位)に対して、50質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、75質量%以上が更に好ましい。

特定(メタ)アクリル系重合体における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位の含有率(割合)の上限は、特に制限されず、例えば、全構成単位に対して、90質量%以下が好ましい。

【0043】

<その他の構成単位>

特定(メタ)アクリル系重合体は、本発明の効果が発揮される範囲内において、フッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位、並びに、任意の構成単位である、特定架橋性官能基を有する単量体由来する構成単位及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体由来する構成単位以外の構成単位(所謂、その他の構成単位)を含んでいてもよい。

【0044】

その他の構成単位を構成する単量体の種類は、特に制限されない。

その他の構成単位を構成する単量体としては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートに代表される環状基を有する(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、及びエトキシエチル(メタ)アクリレートに代表されるアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、スチレン、*m*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、クロロメチルスチレン、及びビニルトルエンに代表される芳香族モノビニル、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルに代表されるシアン化ビニル、並びに、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及びパーサチック酸ビニルに代表されるビニルエステルが挙げられる。また、これらの単量体の各種誘導体が挙げられる。

【0045】

(特定(メタ)アクリル系重合体の水酸基価)

特定(メタ)アクリル系重合体が特定架橋性官能基として水酸基を有する場合、特定(メタ)アクリル系重合体の水酸基価は、3mg KOH/g以上20mg KOH/g未満が好ましく、7mg KOH/g以上18mg KOH/g以下がより好ましく、10mg KOH/g以上16mg KOH/g以下が更に好ましい。

特定(メタ)アクリル系重合体の水酸基価が3mg KOH/g以上であると、特定(メタ)アクリル系重合体が特定架橋性官能基として水酸基を有することによる、形成される粘着剤層の粘着力の向上効果が良好に発揮される傾向がある。

特定(メタ)アクリル系重合体の水酸基価が20mg KOH/g未満であると、形成される粘着剤層は、架橋密度が低く、凝集力があまり高くない。これにより、粘着剤層の脆さがより改善されるため、粉落ちがより生じ難くなる傾向がある。

【0046】

特定(メタ)アクリル系重合体の水酸基価は、以下の計算式によって求められる。なお、以下の計算式において、56.1はKOHの分子量である。

水酸基価 (mg KOH/g)

$$= \{ (A1 / 100) \div A2 \} \times 56.1 \times 1000 \times A3$$

A1: 特定(メタ)アクリル系重合体の製造に使用される全単量体中の、水酸基を有する単量体の占める割合(単位:質量%)

A2: 特定(メタ)アクリル系重合体の製造に使用される水酸基を有する単量体の分子量

A3: 水酸基を有する単量体1分子中に含まれる水酸基の数

【0047】

特定(メタ)アクリル系重合体の製造に使用される水酸基を有する単量体が2種以上あ

10

20

30

40

50

る場合には、それぞれの単量体について、上記の計算式に準じて水酸基価を求めた後、得られた値を合計して水酸基価を求める。

【0048】

- 特定(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量 -

特定(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)は、15万以上45万以下が好ましく、15万以上40万以下が好ましく、15万以上35万以下がより好ましい。

特定(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)が15万以上であると、粘着剤層がより十分な凝集力を示し得るため、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面をより汚染し難い傾向がある。

特定(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)が45万以下であると、粘着剤層の基材への密着性がより向上し得るため、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面をより汚染し難い傾向がある。一般に、高温環境下に曝される保護フィルムに用いられる粘着剤組成物では、耐熱性を向上させる観点から、分子量の高い(メタ)アクリル系重合体を用いられる。これに対し、本発明の粘着剤組成物では、(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)が比較的低くても(即ち、45万以下であっても)、高温環境下に曝された場合の耐汚染性に優れる。

特定(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)は、重合温度、重合時間、有機溶媒の使用量、重合開始剤の種類、重合開始剤の使用量等を調整することにより、所望の値にできる。

【0049】

特定(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)は、下記の方法により測定される値である。具体的には、下記(1)~(3)に従って測定する。

(1) 特定(メタ)アクリル系重合体の溶液を剥離紙に塗布し、100 で1分間乾燥し、フィルム状の特定(メタ)アクリル系重合体を得る。

(2) 上記(1)で得られたフィルム状の特定(メタ)アクリル系重合体とテトラヒドロフランとを用いて、固形分濃度が0.2質量%である試料溶液を得る。

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、下記条件にて、標準ポリスチレン換算値として、特定(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)を測定する。

【0050】

~条件~

測定装置：高速GPC(型番：HLC-8220 GPC、東ソー(株))

検出器：示差屈折率計(RI)(HLC-8220に組込、東ソー(株))

カラム：TSK-GEL GMHXL(東ソー(株))を直列に4本接続

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：0.2質量%

注入量：100 μL

流量：0.6 mL/分

【0051】

(特定(メタ)アクリル系重合体のガラス転移温度)

特定(メタ)アクリル系重合体のガラス転移温度(Tg)は、特に制限されない。

特定(メタ)アクリル系重合体のガラス転移温度(Tg)は、例えば、-30 以下が好ましく、-70 以上 -40 以下がより好ましく、-60 以上 -50 以下が更に好ましい。

特定(メタ)アクリル系重合体のガラス転移温度(Tg)が-30 以下であると、被着体への濡れ性により優れる粘着剤層を形成し得る。

【0052】

特定(メタ)アクリル系重合体のガラス転移温度(Tg)は、下記の式1から計算により求められる絶対温度(K)をセルシウス温度()に換算した値である。

10

20

30

40

50

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_1}{T_{g1}} + \frac{m_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{m_{(k-1)}}{T_{g(k-1)}} + \frac{m_k}{T_{gk}} \quad (\text{式1})$$

【0053】

式1中、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 \dots 、 $T_{g(k-1)}$ 、及び T_{gk} は、特定(メタ)アクリル系重合体を構成する各単量体を単独重合体としたときの絶対温度(K)で表されるガラス転移温度(T_g)をそれぞれ表す。 m_1 、 m_2 、 \dots 、 $m_{(k-1)}$ 、及び m_k は、特定(メタ)アクリル系重合体を構成する各単量体のモル分率をそれぞれ表し、 $m_1 + m_2 + \dots + m_{(k-1)} + m_k = 1$ である。

なお、絶対温度(K)から273を引くことで絶対温度(K)をセルシウス温度()に換算でき、セルシウス温度()に273を足すことでセルシウス温度()を絶対温度(K)に換算できる。

10

【0054】

「単独重合体としたときのガラス転移温度(T_g)」とは、その単量体を単独で重合して製造した単独重合体の絶対温度(K)で表されるガラス転移温度(T_g)をいう。

単独重合体のガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定装置(DSC)(型番: EXSTAR6000、セイコーインスツル(株))を用い、窒素気流中、測定試料10mg、昇温速度10 /分の条件で測定し、得られたDSCカーブの変曲点を単独重合体のガラス転移温度(T_g)としたものである。

【0055】

代表的な単量体の「単独重合体としたときのセルシウス温度()で表されるガラス転移温度(T_g)」は、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)が-76、2-エチルヘキシルメタクリレート(2EHMA)が-10、n-ブチルアクリレート(n-BA)が-57、n-ブチルメタクリレートが21、t-ブチルアクリレート(t-BA)が41、t-ブチルメタクリレートが107、メチルアクリレート(MA)が5、メチルメタクリレート(MMA)が103、イソボニルメタクリレート(IBM X)が155、エチルアクリレート(EA)が-27、メタクリル酸が185、4-ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA)が-39、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2HEA)が-15、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2HEMA)が55、アクリル酸(AA)が163、イソオクチルアクリレート(i-OA)が-75、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DM)が18、メタクリル酸トリフルオロエチルが72であり、アクリル酸トリフルオロエチルが-5である。

20

30

【0056】

特定(メタ)アクリル系重合体のガラス転移温度(T_g)は、例えば、単独重合体としたときのガラス転移温度(T_g)が異なる単量体を用いることで、適宜調整できる。

【0057】

〔特定(メタ)アクリル系重合体の製造方法〕

特定(メタ)アクリル系重合体の製造方法は、特に制限されない。

特定(メタ)アクリル系重合体は、例えば、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、及び塊状重合に代表される公知の重合方法で、単量体を重合して製造できる。

これらの中でも、重合方法としては、例えば、製造後に粘着剤組成物を調製するにあたり、処理工程が比較的簡単であり、かつ、短時間で行える点で、溶液重合が好ましい。

40

【0058】

溶液重合は、一般に、重合槽内に所定の有機溶媒、単量体、重合開始剤、及び、必要に応じて用いられる連鎖移動剤を仕込み、窒素気流中又は有機溶媒の還流温度で、攪拌しながら数時間加熱反応させる。この場合、有機溶媒、単量体、重合開始剤及び/又は連鎖移動剤の少なくとも一部を逐次添加してもよい。

【0059】

重合反応時に用いられる有機溶媒としては、芳香族炭化水素化合物、脂肪系又は脂環系炭化水素化合物、エステル化合物、ケトン化合物、グリコールエーテル化合物、アルコール化合物等が挙げられる。

50

重合反応時には、これらの有機溶媒を1種のみ用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0060】

重合反応時に用いられる有機溶媒としては、より具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、テトラリン、デカリン、及び芳香族ナフサに代表される芳香族炭化水素類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-デカン、ジペンテン、石油スピリット、石油ナフサ、及びテレピン油に代表される脂肪系又は脂環族系炭化水素類、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸2-ヒドロキシエチル、酢酸2-ブトキシエチル、酢酸3-メトキシブチル、及び安息香酸メチルに代表されるエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、及びメチルシクロヘキサノンに代表されるケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルに代表されるグリコールエーテル類、並びに、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*s*-ブチルアルコール、並びに、*t*-ブチルアルコールに代表されるアルコール類が挙げられる。

10

【0061】

特定(メタ)アクリル系重合体の製造に際しては、エステル類、ケトン類等の重合反応中に連鎖移動を生じ難い有機溶媒の使用が好ましく、特に、特定(メタ)アクリル系重合体の溶解性、重合反応の容易さ等の観点から、酢酸エチル、トルエン等の使用が好ましい。

20

【0062】

重合開始剤としては、通常の溶液重合で用いられる有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。

有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、カプロイルペルオキシド、ジ-*i*-プロピルペルオキシジカルボナート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカルボナート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-アミルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-オクチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-クミルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)ブタン、及び2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-オクチルペルオキシシクロヘキシル)ブタンが挙げられる。

30

アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(ABVN)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、及び2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルが挙げられる。

40

【0063】

特定(メタ)アクリル系重合体の製造に際しては、重合反応中にグラフト反応を起こさない重合開始剤の使用が好ましく、特に、アゾビス系の重合開始剤の使用が好ましい。

【0064】

重合開始剤の使用量は、特に制限されず、目的とする特定(メタ)アクリル系重合体の分子量に応じて、適宜設定される。

【0065】

特定(メタ)アクリル系重合体の製造に際しては、本発明の目的及び効果を損なわない

50

範囲であれば、必要に応じて連鎖移動剤を用いてもよい。

連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸、シアノ酢酸の炭素数 1 ~ 8 のアルキルエステル類、プロモ酢酸、プロモ酢酸の炭素数 1 ~ 8 のアルキルエステル類、メチルステレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、及び 9 - フェニルフルオレンに代表される芳香族化合物類、p - ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p - ニトロ安息香酸、p - ニトロフェノール、及び p - ニトロトルエンに代表される芳香族ニトロ化合物類、ベンゾキノン及び 2, 3, 5, 6 - テトラメチル - p - ベンゾキノンを代表されるベンゾキノン誘導体類、トリブチルボランに代表されるボラン誘導体、四臭化炭素、四塩化炭素、1, 1, 2, 2 - テトラプロモエタン、トリプロモエチレン、トリクロロエチレン、プロモトリクロロメタン、トリプロモメタン、及び 3 - クロロ - 1 - プロペンに代表されるハロゲン化炭化水素類、クロラール及びフルアルデヒドに代表されるアルデヒド類、炭素数 1 ~ 18 のアルキルメルカプタン類、チオフェノール及びトルエンメルカプタンに代表される芳香族メルカプタン類、メルカプト酢酸、メルカプト酢酸の炭素数 1 ~ 10 のアルキルエステル類、炭素数 1 ~ 12 のヒドロキシアルキルメルカプタン類、並びに、ピネン及びターピノレンに代表されるテルペン類が挙げられる。

10

【0066】

特定(メタ)アクリル系重合体の製造に際し、連鎖移動剤を用いる場合、連鎖移動剤の使用量は、特に制限されず、目的とする特定(メタ)アクリル系重合体の分子量に応じて、適宜設定される。

【0067】

20

重合温度は、特に制限されず、目的とする特定(メタ)アクリル系重合体の分子量に応じて、適宜設定される。

【0068】

<架橋剤>

本発明の粘着剤組成物は、特定(メタ)アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基(即ち、カルボキシ基、水酸基、アミド基、及び N - 置換アミド基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の架橋性官能基)に対して、0.1 当量以上 0.8 当量以下の架橋剤を含む。

特定(メタ)アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基と、架橋剤とが反応することで架橋構造が形成される。

30

【0069】

架橋剤としては、特に制限されず、公知のものを用いることができる。

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、金属キレート系化合物等が挙げられる。

本明細書において、「イソシアネート系化合物」とは、イソシアネート基を有する化合物を意味し、「エポキシ系化合物」とは、エポキシ基を有する化合物を意味する。

これらの中でも、架橋剤としては、イソシアネート系化合物及びエポキシ系化合物から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、イソシアネート系化合物から選ばれる少なくとも 1 種がより好ましい。

架橋剤がイソシアネート系化合物であると、粘着剤層の基材への密着性がより向上し得る傾向がある。

40

本発明の粘着剤組成物は、架橋剤を 1 種のみ含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。

【0070】

イソシアネート系化合物としては、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ジフェニルメタ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、トリレンジイソシアネート(TDI)に代表される芳香族ポリイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート、上記の芳香族ポリイソシアネート化合物の水素添加物に代表される鎖状又は環状の脂肪族ポリイソシアネート化合物、これらのポリイソシアネート化合物のビウレット体、2 量体、3 量体又は 5 量体、これら

50

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などが挙げられる。

【0071】

これらの中でも、イソシアネート系化合物としては、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートの2量体、トリレンジイソシアネートとポリオールとのアダクト体、トリレンジイソシアネートの3量体又は5量体であるイソシアヌレート体、トリレンジイソシアネートのピウレット体等の各種トリレンジイソシアネートに由来するトリレンジイソシアネート化合物が好ましい。

また、イソシアネート系化合物としては、特定架橋性官能基との反応性及び特定重合体との相溶性の観点から、トリレンジイソシアネート、及び、トリレンジイソシアネートとポリオールとのアダクト体から選ばれる少なくとも1種が好ましく、架橋時のゲル化抑制及び反応性の観点から、トリレンジイソシアネート、及び、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体から選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

10

【0072】

イソシアネート系化合物としては、市販品を使用できる。

イソシアネート系化合物の市販品としては、東ソー(株)の「コロネット(登録商標)HX」、「コロネット(登録商標)HL-S」、「コロネット(登録商標)L」、「コロネット(登録商標)L-45E」、「コロネット(登録商標)2031」、「コロネット(登録商標)2030」、「コロネット(登録商標)2234」、「コロネット(登録商標)2785」、「アクアネット(登録商標)200」、及び「アクアネット(登録商標)210」、住化コベストロウレタン(株)の「スミジュール(登録商標)N3300」、「デスモジュール(登録商標)N3400」、及び「スミジュール(登録商標)N-75」、旭化成(株)の「デュラネット(登録商標)E-405-80T」、「デュラネット(登録商標)24A-100」、及び「デュラネット(登録商標)TSE-100」、並びに、三井武田ケミカル(株)の「タケネット(登録商標)D-110N」、「タケネット(登録商標)D-120N」、「タケネット(登録商標)M-631N」及び「MT-オレスター(登録商標)NP1200」の商品名により市販されているものを好適に使用できる。

20

【0073】

エポキシ系化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジ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、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピ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、ネオペンチルグリコール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、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロ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、レゾルシンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコ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、ペンタエリトールポリ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、アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、トリス(グリシジル)イソシアヌレート、トリス(グリシドキシエチル)イソシアヌレート、1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-1,3-ベンゼンジ(メタンアミン)等が挙げられる。

30

40

【0074】

これらの中でも、エポキシ系化合物としては、凝集力の観点から、1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサンが好ましい。

【0075】

エポキシ系化合物としては、市販品を使用できる。

エポキシ系化合物の市販品としては、三菱ガス化学(株)の「TETRAD-X」及び「TETRAD-C」の商品名により市販されているものを好適に使用できる。

50

【0076】

架橋剤の当量は、特定（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基1当量に対して、0.1当量以上0.8当量以下であり、0.2当量以上0.7当量以下が好ましく、0.3当量以上0.6当量以下がより好ましい。

架橋剤の含有量が、特定（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基に対して0.1当量以上であると、保護フィルムに使用できる程度の適度な凝集力を有する粘着剤層を形成し得る。

また、架橋剤の含有量が、特定（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基に対して0.8当量以下であると、架橋密度が低くなり、粘着剤層が硬脆くなることを抑制できるため、粉落ちが生じ難い粘着剤層を形成し得る。

10

【0077】

例えば、架橋剤がイソシアネート系化合物である場合、架橋剤の含有量は、特定（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基の合計に対して、イソシアネート系化合物が有するイソシアネート基が0.1モル当量以上0.8モル当量以下となる量である。

また、例えば、架橋剤がエポキシ系化合物である場合、架橋剤の含有量は、特定（メタ）アクリル系重合体が有する特定架橋性官能基の合計に対して、エポキシ系化合物が有するエポキシ基が0.1モル当量以上0.8モル当量以下となる量である。

なお、架橋剤が金属キレート系化合物である場合、架橋剤の当量は、特開2017-132862号の段落[0090]の記載を適宜参照し、計算できる。

【0078】

<架橋触媒>

本発明の粘着剤組成物は、架橋触媒を含んでいてもよい。

架橋触媒としては、特に制限されず、公知のものを用いることができる。

架橋触媒としては、例えば、ジオクチルチンジラウレート、及び1,3-ジアセトキシテトラブチルスタノキサランに代表される有機金属化合物、並びに、トリエチレンジアミン、及びN-メチルモルホリンに代表される第3級アミン化合物が挙げられる。

20

【0079】

<有機溶媒>

本発明の粘着剤組成物は、例えば、塗布性向上の観点から、有機溶媒を含んでいてもよい。

有機溶媒としては、例えば、既述の（メタ）アクリル系重合体の重合反応時に用いられる有機溶媒と同様のものが挙げられる。

30

【0080】

本発明の粘着剤組成物における有機溶媒の含有量としては、特に制限はない。

本発明の粘着剤組成物が有機溶媒を含む場合、有機溶媒の含有量は、例えば、塗布性向上の観点から、既述の（メタ）アクリル系重合体100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下が好ましい。

【0081】

<他の成分>

本発明の粘着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じて、既述した成分以外の成分（所謂、他の成分）を含んでいてもよい。

他の成分としては、特定（メタ）アクリル系重合体以外の重合体、粘着付与剤、酸化防止剤、着色剤（例えば、染料及び顔料）、光安定剤（例えば、紫外線吸収剤）、帯電防止剤等の各種添加剤が挙げられる。

40

【0082】

[保護フィルム]

本発明の保護フィルムは、基材と、上記基材上に設けられ、既述の本発明の粘着剤組成物により形成された粘着剤層と、を備える。すなわち、本発明の保護フィルムは、基材と、本発明の粘着剤組成物により形成された粘着剤層とが、積層されている。

一般に、保護フィルムは、物品の表面に貼着されて、その物品の表面が汚染されたり損

50

傷したりしないよう保護し、物品が加工される際には、保護フィルムが物品に貼着された状態のまま、打ち抜き加工、検査、輸送、組立等の各工程に供され、必要に応じて、加熱処理が施され、表面保護が不要となった段階で物品から剥離除去される。

本発明の保護フィルムは、本発明の粘着剤組成物により形成された粘着剤層を備えるので、例えば、打ち抜き加工に供された場合であっても、裁断刃に粘着剤層に由来する粘着剤が粉状に付着する、所謂、粉落ちが生じ難く、かつ、加熱処理が施される等、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に物品（即ち、被着体）の表面を汚染し難い。

【0083】

本発明の保護フィルムにおける基材は、その基材上に粘着剤層を形成できれば、特に制限されない。

基材としては、例えば、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂等の樹脂を含む基材が挙げられる。

これらの中でも、基材としては、表面保護性能の観点から、ポリエステル系樹脂を含む基材が好ましく、実用性を考慮すると、ポリエチレンテレフタレートを含む基材が特に好ましい。

【0084】

本発明の保護フィルムにおける基材は、可塑剤、着色剤（例えば、染料及び顔料）、熱安定剤、光安定剤、充填材、帯電防止剤、難燃剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

また、基材は、一部又は全体に、模様が施されていてもよい。

【0085】

基材の厚さは、一般的には500 μ m以下であり、300 μ m以下が好ましく、200 μ m以下がより好ましい。

基材の厚さの下限は、例えば、保護フィルムの強度の観点から、5 μ m以上が好ましく、10 μ m以上がより好ましい。

【0086】

基材の片面又は両面には、帯電防止層が設けられていてもよい。また、基材の、粘着剤層が設けられる側の表面には、粘着剤層との密着性を向上させる観点から、コロナ処理機又はプラズマ処理機による表面処理が施されていてもよい。

【0087】

粘着剤層の形成方法は、特に制限されず、通常用いられる方法を採用できる。

基材上に粘着剤層を形成する方法としては、例えば、以下の方法を採用できる。

本発明の粘着剤組成物を、そのままの状態、又は、必要に応じて溶媒で希釈した状態で、基材上に塗布し、基材上に塗布膜を形成する。次いで、形成した塗布膜を乾燥して溶媒を除去した後、養生を行うことにより、基材上に粘着剤層を形成する。

なお、露出した粘着剤層の表面は、剥離フィルムによって保護してもよい。剥離フィルムとしては、粘着剤層の表面からの剥離を容易に行えるものであれば、特に制限されず、例えば、片面又は両面に剥離処理剤による易剥離処理が施された紙、樹脂フィルム等が挙げられる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムに代表されるポリエステルフィルムが挙げられる。剥離処理剤としては、フッ素系樹脂、パラフィンワックス、シリコン、長鎖アルキル基化合物等が挙げられる。

剥離フィルムは、保護フィルムを実用に供するまでの間、粘着剤層の表面を保護し、使用時に剥離される。

【0088】

基材上に粘着剤層を形成する別の方法としては、例えば、以下の方法を採用できる。

本発明の粘着剤組成物を、そのままの状態、又は、必要に応じて溶媒で希釈した状態で、剥離処理剤による易剥離処理が施された紙、樹脂フィルム等の剥離フィルム上に塗布し、剥離フィルム上に塗布膜を形成する。次いで、形成した塗布膜を乾燥して溶媒を除去する。次いで、剥離フィルムの粘着剤層が形成された側の面を基材に接触させて加圧し、

10

20

30

40

50

粘着剤層を基材に転写することにより、基材上に粘着剤層を形成する。次いで、養生を行う。

【0089】

基材上又は剥離フィルム上に粘着剤組成物を塗布する方法としては、特に制限はなく、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター等を用いる公知の方法が挙げられる。

基材上又は剥離フィルム上への粘着剤組成物の塗布量は、形成する粘着剤層の厚さに応じて、適宜設定される。

【0090】

基材上又は剥離フィルム上に形成された塗布膜を乾燥させる方法としては、特に制限はなく、自然乾燥、加熱乾燥、熱風乾燥、真空乾燥等が挙げられる。

塗布膜の乾燥温度及び乾燥時間は、特に制限されず、形成する粘着剤層の厚さ、粘着剤組成物中の有機溶媒の量等に応じて、適宜設定される。

【0091】

養生の条件は、特に制限されず、例えば、23、50%RHの環境下で1日間～10日間行う。

【0092】

粘着剤層の厚さは、保護フィルムに求められる粘着力、被着体の種類、被着体の表面粗さ等に応じて、適宜設定できる。

粘着剤層の厚さは、一般的には1μm以上100μm以下であり、5μm以上75μm以下が好ましく、10μm以上50μm以下がより好ましく、

【実施例】

【0093】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0094】

〔(メタ)アクリル系重合体の製造〕

〔製造例1〕

攪拌機、還流冷却器、逐次滴下装置、及び温度計を備えた反応器内に、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA;その他の単量体、単独重合体としたときのTg:-76)92.4質量部と、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル(商品名:ライトエステルM-3F、フッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、単独重合体としたときのTg:72、共栄社化学(株))24質量部と、4-ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA;架橋性官能基(水酸基)を有する単量体、単独重合体としたときのTg:-39)3.6質量部と、酢酸エチル(EAc)75質量部と、を仕込んだ後、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.04質量部添加した。AIBNの添加後、反応器の内容物を加熱し、還流温度(88)で15分間保った。

次いで、この反応器内に、更に、2EHAを61.6質量部と、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチルを16質量部と、4HBAを2.4質量部と、EAcを15質量部と、AIBNを0.023質量部とからなる混合物Aを90分間かけて逐次滴下した。混合物Aの滴下後、更に、反応器内の内容物の温度を30分間88に保ってから、EAcを25質量部とt-ブチルペルオキシピバレート(重合開始剤)を0.23質量部とからなる混合物Bを70分間かけて逐次滴下した。混合物Bの滴下後、更に、反応器内の内容物の温度を90分間88に保ってから、EAc及びトルエンを用いて固形分35質量%に希釈後、冷却し、(メタ)アクリル系重合体の溶液を得た。

なお、(メタ)アクリル系重合体の溶液における「固形分」とは、(メタ)アクリル系重合体の溶液から溶媒等の揮発性成分を除去した残渣量を意味する(以下、同じ)。

【0095】

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル系重合体の単量体組成(単位:質量%)、重量平均分子量(Mw、単位:万(表1中では、「 $\times 10^4$ 」と表記))、水酸基価(単位:mg KOH/g)、ガラス転移温度(Tg、単位:)、及び固形分(単位:質量%)を表1に示す。

重量平均分子量(Mw)は、既述の方法で測定したものである。

水酸基価及びガラス転移温度(Tg)は、既述の方法で計算したものである。

【0096】

製造例1で得られた(メタ)アクリル系重合体の水酸基価は、具体的には、次のようにして計算した。得られた値は、小数点以下2桁目を四捨五入した。なお、(メタ)アクリル系重合体における4HBAの含有率は、3質量%であり、4HBAの分子量は、144.17である。また、4HBA 1分子中に含まれる水酸基の数は、1である。

製造例1で得られた(メタ)アクリル系重合体の水酸基価(mg KOH/g) = { (3 / 100) ÷ 144.17 } × 56.1 × 1000 × 1 = 11.66... 11.7

【0097】

[製造例2～製造例9、及び製造例11]

製造例2～製造例9、及び製造例11では、製造例1における単量体組成を表1に示すように変更するとともに、溶媒の量、重合開始剤の量等を調整することで、表1に示すように、(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)を調整したこと以外は、製造例1と同様の方法により、(メタ)アクリル系重合体の溶液を調製した。

(メタ)アクリル系重合体の単量体組成(単位:質量%)、重量平均分子量(Mw、単位:万(表1中では、「 $\times 10^4$ 」と表記))、水酸基価(単位:mg KOH/g)、ガラス転移温度(Tg、単位:)、及び固形分(単位:質量%)を表1に示す。

重量平均分子量(Mw)は、既述の方法で測定したものである。

水酸基価及びガラス転移温度(Tg)は、既述の方法で計算したものである。

【0098】

[製造例10]

製造例10では、製造例1における単量体組成を表1に示すように変更するとともに、溶媒の量、重合開始剤の量等を調整することで、表1に示すように、(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)を調整したこと以外は、製造例1と同様の方法により、(メタ)アクリル系重合体の溶液を調製した。

(メタ)アクリル系重合体の単量体組成(単位:質量%)、重量平均分子量(Mw、単位:万(表1中では、「 $\times 10^4$ 」と表記))、酸価(単位:mg KOH/g)、ガラス転移温度(Tg、単位:)、及び固形分(単位:質量%)を表1に示す。

重量平均分子量(Mw)は、既述の方法で測定したものである。

ガラス転移温度(Tg)は、既述の方法で計算したものである。

【0099】

(メタ)アクリル系重合体の酸価は、以下の計算式によって求めた。なお、以下の計算式において、56.1はKOHの分子量である。

酸価(mg KOH/g) = { (B1 / 100) ÷ B2 } × 56.1 × 1000 × B3

B1: (メタ)アクリル系重合体の製造に使用される全単量体中の、カルボキシ基を有する単量体の占める割合(単位:質量%)

B2: (メタ)アクリル系重合体の製造に使用されるカルボキシ基を有する単量体の分子量

B3: カルボキシ基を有する単量体1分子中に含まれるカルボキシ基の数

【0100】

製造例10で得られた(メタ)アクリル系重合体の酸価は、具体的には、次のようにして計算した。なお、得られた値は、小数点以下2桁目を四捨五入した。

製造例10で得られた(メタ)アクリル系重合体の酸価(mg KOH/g) = { (2 / 100) ÷ 72 } × 56.1 × 1000 × 1 = 15.57... 15.6

【0101】

[製造例12及び製造例13]

10

20

30

40

50

製造例 1 2 及び製造例 1 3 では、製造例 1 における溶媒の量、重合開始剤の量等を調整することで、表 1 に示すように、(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量 (Mw) を調整したこと以外は、製造例 1 と同様の方法により、(メタ)アクリル系重合体の溶液を調製した。

(メタ)アクリル系重合体の単量体組成 (単位: 質量%)、重量平均分子量 (Mw、単位: 万 (表 1 中では、「 $\times 10^4$ 」と表記))、水酸基価 (単位: mg KOH / g)、ガラス転移温度 (Tg、単位:)、及び固形分 (単位: 質量%) を表 1 に示す。

重量平均分子量 (Mw) は、既述の方法で測定したものである。

水酸基価及びガラス転移温度 (Tg) は、既述の方法で計算したものである。

【 0 1 0 2 】

【表 1】

【表 1】															
(メタ) アクリル系重合体															
製造例	単量体組成 (質量%)										M _w (×10 ⁻⁴)	水酸基価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	T _g (°C)	固形分 (質量%)
	フッ素含有 (メタ) アクリル酸 アルキルエステル単量体		架橋性官能基を有する単量体				その他の単量体								
	メタクリル酸 2,2,2- トリフルオロエチル T _g : 72°C	アクリル酸 2,2,2- トリフルオロエチル T _g : -5°C	4HBA	2HEA	AA	2EHA	n-BA	i-OA	T _g : -39°C	T _g : -15°C					
製造例 1	20	-	3	-	-	77	-	-	-	-	27.8	11.7	-	-56.4	35
製造例 2	7	-	3	-	-	90	-	-	-	-	32.3	11.7	-	-68.9	35
製造例 3	30	-	3	-	-	67	-	-	-	-	25.1	11.7	-	-45.7	35
製造例 4	20	-	3	-	-	-	-	-	77	-	32.6	11.7	-	-39.0	35
製造例 5	20	-	10	-	-	70	-	-	-	-	31.8	39.0	-	-53.7	35
製造例 6	-	20	3	-	-	77	-	-	-	-	29.4	11.7	-	-63.9	35
製造例 7	20	-	-	3	-	77	-	-	-	-	27.7	14.5	-	-55.8	35
製造例 8	5	-	3	-	-	92	-	-	-	-	31.6	11.7	-	-70.7	35
製造例 9	35	-	3	-	-	62	-	-	-	-	24.4	11.7	-	-39.9	35
製造例 10	20	-	-	-	2	78	-	-	-	-	28.1	-	15.6	-54.9	35
製造例 11	20	-	3	-	-	-	-	-	-	-	30.1	11.7	-	-55.5	35
製造例 12	20	-	3	-	-	77	-	-	-	-	9.8	11.7	-	-56.4	35
製造例 13	20	-	3	-	-	77	-	-	-	-	51.2	11.7	-	-56.4	35

【0103】

表 1 中、「4HBA」は「4-ヒドロキシブチルアクリレート」を表し、「2HEA」

10

20

30

40

50

は「2-ヒドロキシエチルアクリレート」を表し、「AA」は「アクリル酸」を表し、「2EHA」は「2-エチルヘキシルアクリレート」を表し、「n-BA」は「n-ブチルアクリレート」を表し、「i-OA」は「イソオクチルアクリレート」を表す。

表1中の「アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル」は、大阪有機化学工業(株)のビスコート(登録商標)3F(商品名;フッ素含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、単独重合体としたときのTg:-5)である。

表1中の各単量体について記載されたガラス転移温度(Tg)は、既述の方法で測定した、その単量体を単独重合体としたときのガラス転移温度(Tg)である。

表1中、「-」は、該当する単量体を使用していないことを意味する。

【0104】

[粘着剤組成物の製造]

[実施例1]

製造例1で調製した(メタ)アクリル系重合体の溶液(固形分:35質量%)100質量部(固形分換算値)と、架橋剤としてのイソシアネート系化合物(商品名:スミジュール(登録商標)N3300、HMDI(ヘキサメチレンジイソシアネート)、固形分:100質量%、住化コベストロウレタン(株))0.7質量部(上記(メタ)アクリル系重合体が有する架橋性官能基である水酸基に対して、HMDIが有するイソシアネート基が0.5モル当量となる量に相当)と、架橋触媒(商品名:アデカスタブ(登録商標)OT-1、ジオクチルチンジラウレート、固形分:100質量%、(株)ADEKA製)をアセチルアセトンで300倍に希釈したものを2.1質量部と、を混合し、十分に攪拌して実施例1の粘着剤組成物を得た。粘着剤組成物の組成の詳細を表2に示す。

【0105】

[実施例2~実施例11]

実施例2~実施例11では、実施例1における(メタ)アクリル系重合体の種類を表2に示すものに変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、粘着剤組成物を得た。

【0106】

[実施例12及び実施例13]

実施例12及び実施例13では、実施例1における架橋剤の種類を表2に示すものに変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、粘着剤組成物を得た。

【0107】

[実施例14]

実施例14では、実施例1における(メタ)アクリル系重合体の種類及び架橋剤の種類を表2に示すものに変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、粘着剤組成物を得た。なお、実施例14における架橋剤の使用量は、製造例10で調製した(メタ)アクリル系重合体が有する架橋性官能基であるカルボキシ基に対して、エポキシ系化合物が有するエポキシ基が0.5モル当量となる量とした。

【0108】

[実施例15及び実施例16]

実施例15及び実施例16では、実施例1における架橋剤の量を表2に示すものに変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、粘着剤組成物を得た。

【0109】

[比較例1及び比較例2]

比較例1及び比較例2では、実施例1における(メタ)アクリル系重合体の種類を表2に示すものに変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、粘着剤組成物を得た。

【0110】

[比較例3及び比較例4]

比較例3及び比較例4では、実施例1における架橋剤の配合量を表2に示す量に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、粘着剤組成物を得た。

【0111】

[評価]

10

20

30

40

50

〔評価用保護フィルムの作製〕

上記にて得られた粘着剤組成物を用い、以下のようにして、評価用保護フィルムを作製した。

基材としてのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（商品名：東洋紡エステル（登録商標）フィルム E5001、厚さ：50 μ m、東洋紡（株））上に、グラビアコーターを用いて、乾燥後の厚みが20 μ mとなるように粘着剤組成物を塗布し、塗布膜を形成した。次いで、PETフィルム上に形成された塗布膜を、熱風循環式乾燥機を用いて、100、1分間の条件で乾燥させた。次いで、乾燥後の塗布膜の、PETフィルムと接しない露出した面と、シリコン系剥離処理剤により易剥離処理された剥離フィルム（商品名：フィルムバイナ（登録商標）100E、藤森工業（株））の剥離処理面と、を加圧ニップロールで圧着して貼り合わせた。その後、23、50%RHの環境下にて168時間養生を行い、評価用保護フィルム（基材/粘着剤層/剥離フィルム）を作製した。

10

【0112】

1. 加熱前の粘着力の測定

上記にて作製した評価用保護フィルムを25mm \times 150mmの大きさにカッター刃を用いて切断し、評価用保護フィルム片を1枚準備した。

準備した評価用保護フィルム片の剥離フィルムを剥離し、剥離により露出した粘着剤層の表面を、ステンレス板（商品名：SUS304（BA）、（株）バルテック）（以下、適宜「SUS板」と称する。）の表面に重ねて貼り合わせた後、2kgのローラーを1往復させて圧着し、試験片（SUS板/粘着剤層/基材）を作製した。次いで、作製した試験片を、雰囲気温度23、50%RHの環境下にて30分間放置した。

20

放置後の試験片について、SUS板から評価用保護フィルム（基材/粘着剤層）を長辺（150mm）方向に180 $^{\circ}$ 剥離した場合の粘着力（単位：N/25mm）を、測定装置として、（株）エー・アンド・デイのシングルコラム型材料試験機（型番：STA-1225）を用い、雰囲気温度23、50%RHの環境下、剥離速度300mm/分の条件にて測定し、下記の評価基準に従って、加熱前の粘着力を評価した。結果を表2に示す。

評価結果が「A」、「B」、又は「C」であれば、実用上問題がないと判断した。

【0113】

- 評価基準 -

A：0.1N/25mm以上0.5N/25mm未満

B：0.5N/25mm以上2.0N/25mm未満、又は0.05N/25mm以上0.1N/25mm未満

C：2.0N/25mm以上5.0N/25mm未満、又は0.01N/25mm以上0.05N/25mm未満

D：5.0N/25mm以上、又は0.01N/25mm未満

30

【0114】

2. 耐粉落ち性

上記にて作製した評価用保護フィルムを25mm \times 150mmの大きさにカッター刃を用いて切断し、評価用保護フィルム片を1枚準備した。

40

準備した評価用保護フィルム片の剥離フィルムを剥離し、剥離により露出した粘着剤層の表面を爪で5回引っかき、粘着剤層を形成する粘着剤の膜が粉状に剥がれ落ちるか否かを確認するとともに、剥がれ落ちた場合には、剥がれ落ちるまでの引っかきの回数を測定し、下記の評価基準に従って、耐粉落ち性を評価した。結果を表2に示す。

評価結果が「A」、「B」、又は「C」であれば、実用上問題がないと判断した。

【0115】

- 評価基準 -

A：粘着剤層を形成する粘着剤の膜が粉状には剥がれ落ちない。

B：粘着剤層を形成する粘着剤の膜が引っかき5回目で粉状に剥がれ落ちる。

50

C：粘着剤層を形成する粘着剤の膜が引っかき3回目～4回目で粉状に剥がれ落ちる。

D：粘着剤層を形成する粘着剤の膜が引っかき1回目～2回目で粉状に剥がれ落ちる。

【0116】

3．加熱後の粘着力の測定

上記にて作製した評価用保護フィルムを25mm×150mmの大きさにカッター刃を用いて切断し、評価用保護フィルム片を1枚準備した。

準備した評価用保護フィルム片の剥離フィルムを剥離し、剥離により露出した粘着剤層の表面を、ステンレス板（商品名：SUS304（BA）、（株）パルテック）（以下、適宜「SUS板」と称する。）の表面に重ねて貼り合わせた後、2kgのローラーを1往復させて圧着し、試験片（SUS板/粘着剤層/基材）を作製した。次いで、作製した試験片を、温度を100℃に調整した乾燥機内に168時間投入した後、雰囲気温度23℃、50%RHの環境下にて24時間放置した。

放置後の試験片について、SUS板から評価用保護フィルム（基材/粘着剤層）を長辺（150mm）方向に180°剥離した場合の粘着力（単位：N/25mm）を、測定装置として、（株）エー・アンド・デイのシングルコラム型材料試験機（型番：STA-1225）を用い、雰囲気温度23℃、50%RHの環境下、剥離速度300mm/分の条件にて測定し、下記の評価基準に従って、加熱後の粘着力を評価した。結果を表2に示す。

評価結果が「A」、「B」、又は「C」であれば、実用上問題がないと判断した。

【0117】

- 評価基準 -

A：0.1N/25mm以上5.0N/25mm未満

B：5.0N/25mm以上7.0N/25mm未満、又は0.05N/25mm以上0.1N/25mm未満

C：7.0N/25mm以上10.0N/25mm未満、又は0.01N/25mm以上0.05N/25mm未満

D：10.0N/25mm以上、又は0.01N/25mm未満

【0118】

4．耐汚染性

上記にて作製した評価用保護フィルムを25mm×150mmの大きさにカッター刃を用いて切断し、評価用保護フィルム片を1枚準備した。

準備した評価用保護フィルム片の剥離フィルムを剥離し、剥離により露出した粘着剤層の表面を、ステンレス板（商品名：SUS304（BA）、（株）パルテック）（以下、適宜「SUS板」と称する。）の表面に重ねて貼り合わせた後、2kgのローラーを1往復させて圧着し、試験片（SUS板/粘着剤層/基材）を作製した。次いで、作製した試験片を、温度を100℃に調整した乾燥機内に168時間投入した後、雰囲気温度23℃、50%RHの環境下にて24時間放置した。

放置後の試験片について、（株）エー・アンド・デイのシングルコラム型材料試験機（型番：STA-1225）を用い、雰囲気温度23℃、50%RHの環境下、剥離速度300mm/分の条件で、SUS板から評価用保護フィルム（基材/粘着剤層）を長辺（150mm）方向に180°剥離した。剥離後、SUS板の表面を目視にて観察し、下記の評価基準に従って、耐汚染性を評価した。結果を表2に示す。

評価結果が「A」、「B」、又は「C」であれば、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難く、実用上問題がないと判断した。

【0119】

- 評価基準 -

A：糊残り及び曇りのいずれも確認されない。

B：糊残りは確認されないが、薄い曇りが貼合面のエッジ部にのみ確認される。

C：糊残りが貼合面のエッジ部にのみ確認されるか、及び/又は、薄い曇りが貼合面の全体に確認される。

10

20

30

40

50

D：糊残りが貼合面の全体に確認されるか、又は、濃い曇りが貼合面の全体に確認される。

【 0 1 2 0 】

【表 2】

		粘着剤組成物の組成					測定値及び評価結果								
		架橋剤		架橋触媒			加熱前		加熱後						
(メタ) アクリル系重合体	製造例	質量部	種類	質量部	当量	種類	質量部	測定値 (N/25mm)	評価結果	耐粉落ち性	評価結果	測定値 (N/25mm)	評価結果	耐汚染性	備考欄
実施例 1	製造例 1	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.4	A	A	A	3.1	A	A	-
実施例 2	製造例 2	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	1.2	B	B	B	6.8	B	C	糊残り (エッジ部のみ)
実施例 3	製造例 3	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.08	B	A	A	2.3	A	C	薄い曇り (全体)
実施例 4	製造例 4	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	2.3	C	A	A	8.1	C	C	糊残り (エッジ部のみ)
実施例 5	製造例 5	100.0	HMDI	2.3	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.04	C	C	C	1.4	A	A	-
実施例 6	製造例 6	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	1.4	B	B	B	7.8	C	C	糊残り (エッジ部のみ)
実施例 7	製造例 7	100.0	HMDI	0.9	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.7	B	A	A	4.8	A	A	-
実施例 8	製造例 1 0	100.0	HMDI	1.4	0.5	-	-	4.7	C	A	A	9.8	C	C	糊残り (エッジ部のみ)
実施例 9	製造例 1 1	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.5	B	A	A	4.3	A	A	-
実施例 1 0	製造例 1 2	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	2.5	C	B	B	8.4	C	C	糊残り (エッジ部のみ)
実施例 1 1	製造例 1 3	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.08	B	A	A	2.8	A	C	薄い曇り (全体) 糊残り (エッジ部のみ)
実施例 1 2	製造例 1	100.0	TDI	1.9	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	1.5	B	A	A	6.6	B	B	薄い曇り (エッジ部のみ)
実施例 1 3	製造例 1	100.0	XDI	1.3	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.3	A	A	A	2.6	A	A	-
実施例 1 4	製造例 1 0	100.0	エポキシ系化合物	1.0	0.5	-	-	0.08	B	B	B	0.2	A	A	-
実施例 1 5	製造例 1	100.0	HMDI	0.14	0.1	ジオクチル チンジラレート	2.1	2.8	C	A	A	9.8	C	C	糊残り (エッジ部のみ)
実施例 1 6	製造例 1	100.0	HMDI	1.1	0.8	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.1	A	C	C	2.0	A	A	-
比較例 1	製造例 8	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	1.5	B	B	B	7.6	C	D	糊残り (全体)
比較例 2	製造例 9	100.0	HMDI	0.7	0.5	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.05	B	A	A	1.3	A	D	濃い曇り (全体)
比較例 3	製造例 1	100.0	HMDI	0.07	0.05	ジオクチル チンジラレート	2.1	3.2	C	A	A	12.4	D	D	糊残り (全体)
比較例 4	製造例 1	100.0	HMDI	1.4	1.0	ジオクチル チンジラレート	2.1	0.08	B	D	D	1.5	A	A	-

10

20

30

40

50

【 0 1 2 1 】

表 2 に記載の各架橋剤の詳細は、以下に示すとおりである。

HMDI：スミジュール（登録商標）N3300（商品名、ヘキサメチレンジイソシアネート、固形分：100質量%、住化コベストロウレタン（株））

TDI：コロネート（登録商標）L-45E（商品名、トリレンジイソシアネート（TDI）とトリメチロールプロパンとのアダクト体、固形分：45質量%、東ソー（株））

XDI（キシリレンジイソシアネート）：タケネート（登録商標）D-110N（商品名、キシリレンジイソシアネート（XDI）とトリメチロールプロパンとのアダクト体、固形分：75質量%、三井化学（株））

エポキシ系化合物：TETRAD-X（商品名、N,N,N',N',-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、固形分：100質量%、三菱ガス化学（株））

10

【 0 1 2 2 】

表 2 に示すように、実施例 1～実施例 16 の粘着剤組成物により形成された粘着剤層は、粉落ちが生じ難く、かつ、高温環境下に曝された場合でも剥離の際に被着体の表面を汚染し難いことがわかった。また、実施例 1～実施例 16 の粘着剤組成物により形成された粘着剤層は、加熱の前後において、適度な粘着力を示すことがわかった。

【 0 1 2 3 】

一方、（メタ）アクリル系重合体におけるフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位の含有率が、全構成単位に対して6質量%未満である比較例 1 の粘着剤組成物により形成された粘着剤層は、貼合面の全体に糊残りが確認され、被着体の表面を汚染し易いことがわかった。

20

（メタ）アクリル系重合体におけるフッ素含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位の含有率が、全構成単位に対して30質量%を超える比較例 2 の粘着剤組成物により形成された粘着剤層は、貼合面の全体に濃い曇りが確認され、被着体の表面を汚染し易いことがわかった。

架橋剤の含有量が（メタ）アクリル系重合体が有する架橋性官能基に対して0.1当量未満である比較例 3 の粘着剤組成物により形成された粘着剤層は、貼合面の全体に糊残りが確認され、被着体の表面を汚染し易いことがわかった。

架橋剤の含有量が（メタ）アクリル系重合体が有する架橋性官能基に対して0.8当量を超える比較例 4 の粘着剤組成物により形成された粘着剤層は、粘着剤層を形成する粘着剤の膜が引っかき1回目で粉状に剥がれ落ち、粉落ちが生じ易いことがわかった。

30

フロントページの続き

審査官 高崎 久子

- (56)参考文献 特開2009-046535(JP,A)
特開昭63-118385(JP,A)
特開2009-292959(JP,A)
特開2015-039788(JP,A)
特開2017-155099(JP,A)
特開2005-325255(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J