

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4572006号
(P4572006)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日 (2010.8.20)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 9 J 153/00	(2006.01)	C O 9 J 153/00	
C O 9 J 7/02	(2006.01)	C O 9 J 7/02	Z
C O 9 J 163/00	(2006.01)	C O 9 J 163/00	
C O 9 J 175/04	(2006.01)	C O 9 J 175/04	
C O 8 F 297/02	(2006.01)	C O 8 F 297/02	

請求項の数 15 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願平11-308230	(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社
(22) 出願日	平成11年10月29日 (1999.10.29)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(65) 公開番号	特開2001-115124 (P2001-115124A)	(74) 代理人	100079153 弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫
(43) 公開日	平成13年4月24日 (2001.4.24)	(72) 発明者	山本 道治 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
審査請求日	平成17年11月14日 (2005.11.14)	(72) 発明者	諸石 裕 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-348335	(72) 発明者	岡田 研一 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
(32) 優先日	平成10年12月8日 (1998.12.8)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-170220		
(32) 優先日	平成11年6月16日 (1999.6.16)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-223149		
(32) 優先日	平成11年8月6日 (1999.8.6)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シート類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン系モノマーと、式 (1A) ; $CH_2 = C(R^1)COOR^2$ (式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数 2 ~ 14 のアルキル基である) で表されるアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合すると共に、この重合に際し、重合開始剤として分子内にエポキシ基または水酸基を有する重合開始剤を使用するか、または / および、重合系に分子内にエポキシ基または水酸基を有する単量体を重合転化率が 80 重量% 以上となる重合後期に添加することにより、スチレン系ポリマーブロック A とアクリル系ポリマーブロック B とが少なくとも 2 ブロック結合した、ポリマー鎖中にエポキシ基または / および水酸基を有するブロック共重合体を生成し、ついで、このブロック共重合体を架橋処理して架橋ポリマーを生成することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 2】

ブロック共重合体は、A - B 型または B - A 型のブロック共重合体である請求項 1 に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 3】

スチレン系ポリマーブロック A がブロック共重合体全体の 50 重量% を超えない範囲である請求項 2 に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 4】

ブロック共重合体は、A - B - A 型のブロック共重合体である請求項 1 に記載の粘着剤

組成物の製造方法。

【請求項 5】

スチレン系ポリマーブロック A がブロック共重合体全体の 60 重量%を超えない範囲である請求項 4 に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 6】

ブロック共重合体は、ポリマー鎖中に水酸基を有するものであり、このブロック共重合体に多官能イソシアネートを加えて、加熱により架橋処理する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 7】

ブロック共重合体は、ポリマー鎖中にエポキシ基またはこれと水酸基を有するものであり、このブロック共重合体にオニウム塩系硬化触媒またはこれとエポキシ系架橋助剤を加えて、紫外線照射によりエポキシ架橋処理する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

10

【請求項 8】

ブロック共重合体は、ポリマー鎖中に水酸基を有するものであり、これにオニウム塩系硬化触媒とともにエポキシ系架橋助剤を加えて、エポキシ架橋処理する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 9】

ブロック共重合体は、分子鎖末端に水酸基を有する請求項 6 に記載の粘着剤組成物の製造方法。

20

【請求項 10】

ブロック共重合体は、分子鎖末端にエポキシ基またはこれと水酸基を有する請求項 7 に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 11】

ブロック共重合体は、分子鎖末端に水酸基を有する請求項 8 に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 12】

遷移金属が Cu、Ru、Fe、Rh、V または Ni であり、その配位子がピピリジン誘導体、メルカプタン誘導体またはトリフルオレート誘導体である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

30

【請求項 13】

遷移金属と配位子の組み合わせが Cu^{+1} - ピピリジン錯体である請求項 12 に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 14】

重合開始剤が - 位にハロゲンを含有するエステル系誘導体である請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項 15】

支持体上に請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法で製造された粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シート類。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スチレン系ポリマーブロック A とアクリル系ポリマーブロック B とが少なくとも 2 ブロック結合したブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物とその製造方法に関し、また上記粘着剤組成物をシート状やテープ状などの形態とした粘着シート類に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、包装用粘着テープ、塗装用マスキング用粘着テープ、生理用品用粘着テープ、紙オムツ固定用粘着テープおよび粘着ラベルなど、圧着する程度で簡単に接着することが要求

50

される用途に対して、溶剤型、エマルション型、ホットメルト型などの粘着剤が用いられている。

【0003】

溶剤型の粘着剤としては、アクリル系やゴム系などが知られているが、近年、乾燥効率や省エネルギー性および作業環境の面から、溶剤の使用量をできるだけ削減することが要望されている。この要望に対して、ポリマー重合時の溶剤の使用量を少なくすると、発生する重合熱の制御の点から、安全性に問題があった。また、エマルション型の粘着剤では、ポリマー粒子が水中に分散しているため、粘着剤層の形成に際して、最終的に水分を除去する必要があり、乾燥効率や省エネルギー性の理由で、やはり問題があった。

【0004】

ホットメルト型の粘着剤は、溶剤型やエマルション型の粘着剤に比べて、安全性や経済性などの面ですぐれており、たとえば、スチレン-イソブレンブロック共重合体を主成分としたものが知られている。しかし、この種の粘着剤は、一般に、耐光性が良くなく、これを用いた製品の経日による性能劣化が問題となる。そこで、上記耐光性を低下させる原因となるイソブレン系ポリマー成分に代え、一般的に耐光性が良いことが知られているアクリル系ポリマー成分を導入して、上記問題のない粘着剤を得る試みがなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとのランダム共重合体は、容易に合成可能であつて、これを粘着剤の主成分とした例はみられるが、粘着特性の面で満足できるものは得られなかつた。一方、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体については、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法のいずれの重合法によつても、容易には得られず、これを粘着剤の主成分とした例はみられない。

【0006】

本発明は、このような事情に照らし、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、安全性に問題を生じることなく容易に生成して、これを粘着剤に応用することにより、従来のエマルション型のような経済性の問題、つまり水分除去のための乾燥効率や省エネルギー性などの問題を起こすことなく、アクリル系ポリマー成分を導入に基づく本来の耐光性の向上効果に加えて、粘着特性を満足する粘着剤組成物とその製造方法および粘着シート類を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的に対し、鋭意検討した結果、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、特定の活性化剤および重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合させる方法によると、従来では適当な合成法が知られていなかった、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなる、A-B型またはB-A型のブロック共重合体や、A-B-A型などの3ブロックないしそれ以上のブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、重合熱の制御などの安全性の問題を生じることなく、容易に生成でき、この共重合体をさらに架橋処理してなる架橋ポリマーを、粘着剤の主成分として使用すると、従来のエマルション型のような経済性の問題を生じることなく、アクリル系ポリマーブロックBに基づく本来の耐光性の向上効果に加えて、粘着特性を十分に満足する、とくに粘着力および凝集力のバランス特性にすぐれた、また耐熱性にもすぐれた粘着剤組成物が得られることを知り、本発明を完成した。

【0008】

本発明は、スチレン系ポリマーブロックAと式(1)； $-[CH_2-C(R^1)COOR^2]-$ (式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2~14のアルキル基である)で表される構造単位を有するアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマーを含有することを特徴とする

10

20

30

40

50

粘着剤組成物と、支持体上に上記構成の粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シート類とを提供しようとするものである。

【0009】

すなわち、本発明は、上記構成の粘着剤組成物の製造方法として、スチレン系モノマーと、式(1A)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である）で表されるアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合すると共に、この重合に際し、重合開始剤として分子内にエポキシ基または水酸基を有する重合開始剤を使用するか、または/および、重合系に分子内にエポキシ基または水酸基を有する単量体を重合転化率が80重量%以上となる重合後期に添加することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合した、ポリマー鎖中にエポキシ基または/および水酸基を有するブロック共重合体を生成し、ついで、このブロック共重合体を架橋処理して架橋ポリマーを生成することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法に係るものである。

10

【0010】

【発明の実施の形態】

リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、(1) Pattenらによる報告、“Radical Polymerization Yielding Polymers with $M_w/M_n \sim 1.05$ by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization” Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、(2) Matyjasewskiらによる報告、“Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process” Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、(3) 同著 P C T / U S 96 / 03302, International Publication No. WO 96 / 30421 (October 3, 1996)、(4) M. Sawamotoらの報告、“Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methyl Methacrylate” Macromolecules, 1996, 29, 1070. などが知られている。

20

【0011】

本発明者らは、このリビングラジカル重合法に着目し、活性化剤として遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を使用して、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、適宜の順にリビングラジカル重合させることにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体、つまり、A-B型またはB-A型のブロック共重合体や、A-B-A型などの3ブロックないしそれ以上のブロック共重合体を、容易に生成できることを見出した。

30

【0012】

遷移金属としては、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物など）の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心にして配位して錯体を形成するものであつて、ピピリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオロエト誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、 Cu^{+1} -ピピリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

40

【0013】

重合開始剤としては、-位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-プロモ（またはクロロ）プロピオン酸誘導体、塩化（または臭化）1-フェニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、2-プロモ（またはクロロ）プロピオン酸メチル、2-プロモ（またはクロロ）プロピオン酸エチル、2-プロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸メチル、2-プロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化（または臭化）1-フェニルエチルなどが挙げられる。

【0014】

本発明において、重合性モノマーのひとつであるスチレン系モノマーには、スチレン、-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレンなどがある。また、重合性モノマーの他の

50

ひとつであるアクリル系モノマ は、一般式(1A)： $CH_2 = CR^1 COOR^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である)で表されるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルであつて、とくに(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルなどの炭素数4～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられる。

【0015】

なお、アクリル系モノマ としては、上記のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルとともに、これと共重合可能な改質用モノマ を併用できる。この場合、良好な粘着特性を得るため、改質用モノマ がアクリル系モノマ 全体の50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下であるのがよい。改質用モノマ としては、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、(メタ)アクリロリイルモルホリンなどが挙げられる。

【0016】

上記のリビングラジカル重合法において、最初に、スチレン系モノマ を重合させ、つぎに、アクリル系モノマ を加えてこのモノマ の重合を続けると、A-B型のブロック共重合体を生成することができる。その際、アクリル系モノマ は、スチレン系モノマ の重合添加率が少なくとも50重量%を超えた時点、通常は70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。また、上記とは逆に、最初に、アクリル系モノマ を重合させ、つぎに、スチレン系モノマ を加えて、このモノマ の重合を続けると、B-A型のブロック共重合体を生成することができる。その際、上記と同様に、スチレン系モノマ は、アクリル系モノマ の重合添加率が少なくとも50重量%を超えた時点、通常は70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0017】

また、上記のリビングラジカル重合法において、最初に、スチレン系モノマ を重合させ、つぎに、アクリル系モノマ を加えてこのモノマ の重合を続け、最後に、再びスチレン系モノマ を加えてこのモノマ の重合を続けるようにすると、A-B-A型のブロック共重合体を生成することができる。このような逐次的な重合を行う場合に、後のモノマ を加えるときは、前のモノマ の重合転化率が少なくとも50重量%を超えた時点、通常は60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0018】

また、上記三段の重合後にさらにアクリル系モノマ を加えてこのモノマ の重合を続けると、A-B-A-B型のブロック共重合体を生成でき、その後、さらにスチレン系モノマ を加えてこのモノマ の重合を続けると、A-B-A-B-A型のブロック共重合体を生成できる。一方、上記とは逆に、最初に重合させるモノマ をアクリル系モノマ とし、上記と同様に交互にリビングラジカル重合させると、B-A-B型、B-A-B-A型、B-A-B-A-B型などのブロック共重合体を生成できる。つまり、スチレン系モノマ とアクリル系モノマ とを交互にリビングラジカル重合させることにより、スチレン系ポリマ ブロックAとアクリル系ポリマ ブロックBとが交互に少なくとも3ブロック結合した種々のブロック共重合体を生成することができる。

【0019】

なお、これら少なくとも3ブロックが結合したブロック共重合体においては、ブロック共重合体を構成する2個またはそれ以上のスチレン系ポリマ ブロックAは、各モノマ 組成が同一である必要はなく、各モノマ 組成が異なるスチレン系ポリマ ブロックA1, A2, A3などで構成されていてもよい。同様に、ブロック共重合体を構成する2個また

10

20

30

40

50

はそれ以上のアクリル系ポリマ ブロック B は、各モノマ 組成が異なるアクリル系ポリマ ブロック B 1 , B 2 , B 3 など構成されていてもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明では、通常は、スチレン系モノマ とアクリル系モノマ とを交互にリビングラジカル重合させるのが望ましい。しかし、上記したスチレン系ポリマ ブロック A 同志 (A 1 , A 2 , A 3 など) の各モノマ 組成やアクリル系ポリマ ブロック B 同志 (B 1 , B 2 , B 3 など) の各モノマ 組成が異なっており、その差異が特性上明確なときは、場合により、リビングラジカル重合のモノマ 順を変更して、たとえば、A 1 - A 2 - B 型、B 1 - B 2 - A 型、A 1 - A 2 - B - A 3 型、B 1 - B 2 - A - B 3 型、A 1 - B - A 2 - A 3 型、B 1 - A - B 2 - B 3 型、A 1 - B 1 - A 2 - A 3 - B 2 型など、スチレン系
10

【 0 0 2 1 】

上記のリビングラジカル重合において、重合開始剤としては、スチレン系モノマ とアクリル系モノマ からなる重合性モノマ 全体 (後述する分子内に水酸基を有する単量体や分子内にエポキシ基を有する単量体を使用するときは、これらの単量体を含めた重合性モノマ 全体) に対し、通常 0 . 0 1 ~ 1 0 モル % 、好ましくは 0 . 1 ~ 5 モル % (より好ましくは 0 . 1 ~ 2 モル %) の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤 1 モルに対して、通常 0 . 0 1 ~ 3 モル、好ましくは 0 . 1 ~ 1 モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属 (ハロゲン化物などの形態) 1 モルに対して、通常 1 ~ 5 モル、好ましくは 2 ~ 3 モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマ の分子量などに好結果が得られる。
20

【 0 0 2 2 】

このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が 5 0 重量 % 以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量でも、重合熱の制御などに関する安全性の問題はとくになく、むしろ溶剤削減によつて経済性や環境対策などの面で好結果が得られる。また、重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点より、7 0 ~ 1 3 0 の重合温度で、
30

【 0 0 2 3 】

このようにして生成されるブロック共重合体は、A - B 型のブロック共重合体ではスチレン系ポリマ ブロック A が起点となりこれに式 (1) ; - [C H ₂ - C (R ¹) C O O R ²] - (式中、R ¹ は水素またはメチル基、R ² は炭素数 2 ~ 1 4 のアルキル基である) で表される構造単位を有するアクリル系ポリマ ブロック B が結合した構造をとり、また B - A 型のブロック共重合体では上記同様のアクリル系ポリマ ブロック B が起点となりこれにスチレン系ポリマ ブロック A が結合した構造をとる。A - B - A 型のブロック共重合体ではスチレン系ポリマ ブロック A が起点となりこれに上記同様のアクリル系ポリマ ブロック B とスチレン系ポリマ ブロック A とが順次結合した構造をとり、さらに B
40

【 0 0 2 4 】

このような少なくとも 2 ブロックが結合したブロック共重合体において、スチレン系ポリマ ブロック A の割合は、A - B 型や B - A 型のブロック共重合体では、共重合体全体の 5 0 重量 % を超えない範囲、好ましくは 4 0 重量 % を超えない範囲、より好ましくは 5 ~
50

20重量%の範囲内であるのがよく、またA-B-A型やB-A-B型などの少なくとも3ブロックが結合したブロック共重合体では、共重合体全体の60重量%を超えない範囲、好ましくは5~40重量%の範囲内であるのがよい。スチレン系ポリマ ブロックAの割合があまりに多すぎると、粘着剤に要求される粘弾特性に欠け、粘着剤用として固すぎるポリマ となり、好ましくない。また、スチレン系ポリマ ブロックAの割合があまりに少なすぎても、粘着剤に必要な凝集力に劣り、やはり好ましくない。

【0025】

なお、本発明では、重合性モノマ として、スチレン系モノマ およびアクリル系モノマ のほかに、必要により、分子内にエポキシ基ないし水酸基を有する単量体が用いられることがある。この場合、これらの単量体の添加時期により、これらの単量体由来する構造単位がスチレン系ポリマ ブロックAかアクリル系ポリマ ブロックBかのどちらかに含まれてくる。よつて、ブロック共重合体全体とは、スチレン系ポリマ ブロックAとアクリル系ポリマ ブロックBとの合計を意味するが、各ブロックA、Bには上記の分子内に水酸基ないしエポキシ基を有する単量体由来する構造単位も含まれるものである。

10

【0026】

本発明において、このような少なくとも2ブロックが結合したブロック共重合体は、粘着特性や塗布性の点より、数平均分子量が通常5,000~500,000の範囲、好ましくは10,000~200,000の範囲にあるのがよい。上記の数平均分子量とは、GPC(ゲルパ ミエ ションクロマトグラフィ)法によるポリスチレン換算にて求められる値を意味するものである。

20

【0027】

さらに、このようなブロック共重合体は、これを最終的に架橋処理する際に、その架橋処理を容易にするために、ポリマ 鎖中に適宜の官能基を有していることが望ましい。官能基の種類としては、架橋処理の方法に応じて適宜選択され、たとえば、架橋剤として多官能イソシアネ ートを用いて加熱により架橋処理する方法では、上記架橋剤と反応する官能基として水酸基を有していることが望ましい。また、上記多官能イソシアネ ートの使用による反応時間の制御、つまりポットライフの問題を改善するため、エポキシ架橋処理する方法では、ポリマ 鎖中の官能基としてエポキシ基または水酸基を有していることが好ましい。

【0028】

前者の架橋処理に適したポリマ 鎖中に水酸基を有するブロック共重合体は、重合開始剤として分子内に水酸基を有するものを使用したり、重合性モノマ の1種として分子内に水酸基を有する単量体を使用することにより、さらにはこれらを組み合わせることにより、容易に生成することができる。

30

【0029】

分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用すると、ポリマ 鎖の開始末端に上記水酸基を導入させることができる。このような重合開始剤としては、 α -位にハロゲン含有するエステル系またはスチレン系誘導体であつて、その分子内に水酸基を有するものが好ましい。具体的には、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸4-ヒドロキシブチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチルなどが挙げられる。なお、これら分子内に水酸基を有する重合開始剤は、分子内に水酸基を有しない前記の重合開始剤と併用してもよく、この場合、両者の合計量が前記範囲となるようにすればよい。

40

【0030】

分子内に水酸基を有する単量体を使用すると、この単量体の添加時点に応じてポリマ 鎖の任意位置に水酸基を導入できる。このような単量体には、式(2A): $\text{CH}_2 = \text{CR}^3 \text{COOR}^4$ (式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^4 は水酸基を少なくとも1個有する炭素数2~6のアルキル基である)で表されるアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルが用いられる。具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

50

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)アクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は、良好な粘着特性を維持させるため、重合性モノマ全体の10重量%以下、好ましくは5重量%以下の使用量とするのがよい。

【0031】

分子内に水酸基を有する重合開始剤と、分子内に水酸基を有する単量体を併用すると、架橋後の粘着特性により好結果が得られる。とくに、上記単量体を重合後期に添加する、つまり最終段目(たとえば、A-B型やB-A型では二段目、A-B-A型やB-A-B型では三段目)のポリマブロックの形成時にポリマ転化率が80重量%以上に達した時点で添加すると、ポリマ鎖の停止末端に上記単量体の水酸基を導入でき、これとポリマ鎖の開始末端に導入される重合開始剤に由来する水酸基とにより、2個以上の水酸基がブロック共重合体にテレケリツク的に導入されることになる。その結果、架橋反応でポリマが直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマが得られることになり、これが粘着特性の向上に好結果をもたらすものである。

10

【0032】

また、エポキシ架橋処理に適したポリマ鎖中にエポキシ基または水酸基を有するブロック共重合体には、(イ)1分子中に少なくとも2個のエポキシ基が含まれているブロック共重合体、(ロ)1分子中に少なくとも1個のエポキシ基と少なくとも1個の水酸基が含まれているブロック共重合体、および(ハ)1分子中に少なくとも2個の水酸基が含まれているブロック共重合体などがある。

20

【0033】

上記(イ)のブロック共重合体は、エポキシ基が分子鎖末端または末端近傍部に含まれているのが望ましい。このようなブロック共重合体は、スチレン系モノマおよびアクリル系モノマ以外のモノマとして、分子内にエポキシ基を有する単量体を使用し、またこの単量体とともに、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用することにより、容易に合成できる。

【0034】

リビングラジカル重合に際し、分子内にエポキシ基を有する単量体を使用すると、その添加時点に応じて、ポリマ鎖の任意位置にエポキシ基を導入できる。そこで、上記単量体を重合後期に添加する、つまりスチレン系モノマおよびアクリル系モノマの重合転化率が80重量%以上に達した時点で添加すると、ポリマ鎖の停止末端またはその近傍部にエポキシ基を導入でき、その際、1分子中に2個の開始点を有する重合開始剤を用いると、2個のエポキシ基が共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入される。また、上記単量体を重合初期と重合後期に分けて添加して、ポリマ鎖の開始末端またはその近傍部と停止末端またはその近傍部にエポキシ基を導入すれば、上記同様のテレケリツク型にすることができる。このようなブロック共重合体は、エポキシ架橋処理して硬化させたときに、共重合体分子鎖がより直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマを生成し、粘着特性の向上に好結果を与える。

30

【0035】

上記の分子内にエポキシ基を有する単量体は、式(3A)； $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^5)\text{COOR}^6$ (式中、 R^5 は水素またはメチル基、 R^6 はエポキシ基を含有するアルキル基である)で表されるものである。具体的には、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これら単量体の使用量としては、良好な粘着特性を維持させるため、通常、重合性モノマ全体の40重量%以下、好ましくは4重量%以下であるのがよい。

40

【0036】

また、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用すると、ポリマ鎖の開始末端にエポキシ基を導入できる。そこで、前記した分子内にエポキシ基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマ鎖の停止末端またはその近傍部にエポキシ基を導入する一方、上記

50

の分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用して、ポリマ鎖の開始末端にエポキシ基を導入するようにすると、2個のエポキシ基が共重合体分子鎖にテレケリック型に導入されることになる。その結果、このブロック共重合体をエポキシ架橋処理して硬化させると、共重合体分子鎖がより直線状に延長されて、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られる。

【0037】

上記の分子内にエポキシ基を有する重合開始剤としては、 α -位にハロゲンを含むエステル系またはスチレン系誘導体であつて、その分子内にエポキシ基を有するもので、リビングラジカル重合の進行を阻害するものでない限り、使用することができる。具体的には、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸グリシジル、2-ブロモ(またはクロロ) - 2-メチルプロピオン酸グリシジル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、2-ブロモ(またはクロロ) - 2-メチルプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチルなどを挙げるができる。

10

【0038】

上記(ロ)のブロック共重合体は、エポキシ基が分子鎖の一方の末端または末端近傍部に含まれ、水酸基が上記分子鎖の他方の末端または末端近傍部に含まれているのが望ましい。このようなブロック共重合体は、たとえば、1 スチレン系モノマおよびアクリル系モノマ以外のモノマとして分子内にエポキシ基を有する単量体と分子内に水酸基を有する単量体とを併用することにより、また、2 分子内にエポキシ基を有する単量体とともに分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用することにより、さらには、3 分子内に水酸基を有する単量体とともに分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用することにより、いずれも、容易に合成することができる。

20

【0039】

上記1の方法では、分子内にエポキシ基を有する単量体を重合初期に添加するとともに、分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加することにより、またこれとは逆に、分子内に水酸基を有する単量体を重合初期に添加するとともに、分子内にエポキシ基を有する単量体を重合後期に添加することにより、ポリマ鎖の開始末端またはその近傍部にエポキシ基(または水酸基)を、停止末端またはその近傍部に水酸基(またはエポキシ基)を導入することができ、これによりエポキシ基と水酸基が共重合体分子鎖にテレケリック型に導入されることになる。その結果、このブロック共重合体をエポキシ基相互間でまたはエポキシ基と水酸基との間で架橋して硬化させることにより、共重合体分子鎖がより直線状に延長されて、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマを生成し、粘着特性の向上に好ましい結果が得られる。

30

【0040】

上記2の方法では、分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用して、ポリマ鎖の開始末端に水酸基を導入するとともに、分子内にエポキシ基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマ鎖の停止末端またはその近傍部にエポキシ基を導入すると、エポキシ基と水酸基とが共重合体分子鎖にテレケリック型に導入される。同様に、上記3の方法では、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用して、ポリマ鎖の開始末端にエポキシ基を導入するとともに、分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマ鎖の停止末端またはその近傍部に水酸基を導入すると、エポキシ基と水酸基とがやはり共重合体分子鎖にテレケリック型に導入される。これらのブロック共重合体も、前記と同様に、エポキシ基相互間でまたはエポキシ基と水酸基との間で架橋し硬化させることにより、共重合体分子鎖がより直線状に延長されて、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られる。

40

【0041】

上記(ハ)のブロック共重合体は、水酸基が分子鎖末端または末端近傍部に含まれているのが望ましい。このようなブロック共重合体は、スチレン系モノマおよびアクリル系モノマ以外のモノマとして、分子内に水酸基を有する単量体を使用することにより、またこれと分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用することにより、容易に合成すること

50

ができる。

【0042】

分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマ鎖の停止末端またはその近傍部に水酸基を導入し、その際に1分子中に2個の開始点を有する重合開始剤を使用することにより、また上記単量体を重合初期と重合後期に分けて添加してポリマ鎖の開始末端またはその近傍部と停止末端またはその近傍部に水酸基を導入することにより、さらには、分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加してポリマ鎖の停止末端またはその近傍部に水酸基を導入するとともに、分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用してポリマ鎖の開始末端に水酸基を導入することにより、2個の水酸基が共重合体分子鎖にテレケリック型に導入されたブロック共重合体を合成できる。このようなブロック共重合体にあつては、これにエポキシ架橋助剤を配合して、そのエポキシ基と上記共重合体の水酸基との間でエポキシ架橋を行わせることにより、共重合体分子鎖がより直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られる。

10

【0043】

本発明においては、このようなブロック共重合体を架橋処理して、主鎖延長と網状化とを同時に行わせ、分子鎖長の長い架橋ポリマを生成させ、この架橋ポリマを粘着剤の主剤成分とすることにより、粘着特性を高度に満足する、とくに粘着力と凝集力のバランス特性にすぐれ、また耐熱性にもすぐれた粘着剤組成物とする。ここで、架橋処理の方法は限定されず、公知の種々の方法を採用できるが、とくに有効な方法のひとつは、既述したように、ブロック共重合体がポリマ鎖中に水酸基を有するものである場合に、このブロック共重合体に架橋剤として多官能イソシアネートを加えて、上記ブロック共重合体の水酸基とイソシアネート基とを加熱により反応させる方法である。

20

【0044】

多官能イソシアネートとしては、ト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、p-フェ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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、これらジイソシアネートと多価アルコール、たとえばプロパントリオールなどとの付加物、あるいはこれらジイソシアネートが三量化したトリシアヌル誘導体などが挙げられる。また、これら多官能イソシアネートのブロック体、具体的には、アセト酢酸エチル、メチルエチルケトオキシム、カプロラクタムなどで保護した化合物を、架橋処理時に加熱により活性化させて、使用してもよい。

30

【0045】

このような多官能イソシアネートの使用量としては、ブロック共重合体に含まれる水酸基数に応じて決められるが、通常は、ブロック共重合体100重量部あたり、0.05~5重量部の使用割合とするのがよい。多すぎると接着力が低下し、少なすぎると凝集力が不足する。なお、上記の架橋処理に際しては、通常、50~150に加熱して行うことができ、その際、錫化合物などの触媒を用いて、架橋速度を促進させるようにしてもよい。

【0046】

架橋処理の他の有効な方法は、ブロック共重合体がポリマ鎖中にエポキシ基または水酸基を有するもの、とくに前記(イ)~(八)のブロック共重合体である場合に、これにオニウム塩系硬化触媒と必要によりエポキシ系架橋助剤を加えて、紫外線照射によりエポキシ架橋処理する方法である。この方法は、多官能イソシアネートを用いた加熱方式に比べ、省エネルギー性、効率性、支持体に耐熱性が要求されない(つまり適用対象の非制約性)などの点で有利である。

40

【0047】

エポキシ系架橋助剤は、分子内に2個またはそれ以上のエポキシ基を有する化合物であり、たとえばエチレングリコルジグリシジルエテル(以下、EGDと略称する)、グリセリンジグリシジルエテル、後記の式(E1)で表されるビニルシクロヘキサジジオキサイド、後記の式(E2)で表されるリモネンジジオキサイド、後記の式(E3)で表される3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレ

50

ト（以下、BEPと略称する）、後記の式（E4）で表されるビス-（3，4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、後記の式（E5）で表される三官能性エポキシ化合物（以下、3EPと略称する）、後記の式（E6）で表される四官能性エポキシ化合物（以下、4EPと略称する）などが挙げられる。

【0048】

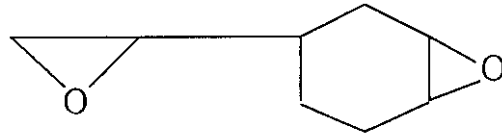
これらのエポキシ系架橋助剤は、ブロック共重合体が前記（イ）、（ロ）のブロック共重合体である場合、そのポリマ鎖中にエポキシ基を有しているため、エポキシ架橋処理を行う上で必須の成分ではなく、使用しても使用しなくてもよい。一方、前記（ハ）のブロック共重合体は、ポリマ鎖中にエポキシ基を有していないため、これを使用しなければ、エポキシ架橋処理を行えない。このようなエポキシ系架橋助剤を使用するにあたり、その使用量としては、良好な粘着特性を得るため、ブロック共重合体100重量部あたり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下となるようにするのがよい。

10

【0049】

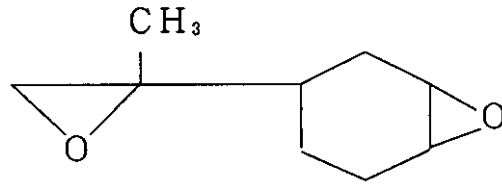
【化1】

<式(E1) : ビニルシクロヘキセンジオキサイド>



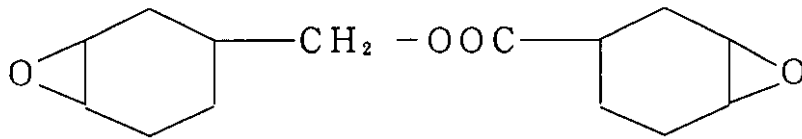
10

<式(E2) : リモネンジオキサイド>



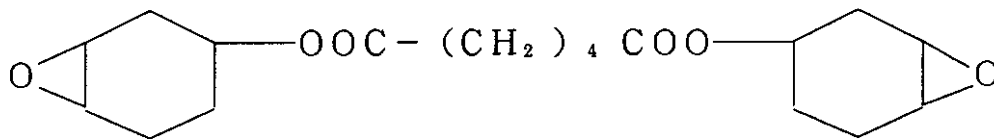
20

<式(E3) : BEP >



30

<式(E4) : ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル) アジペート >

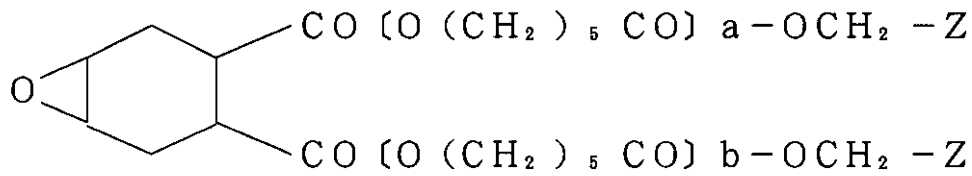


40

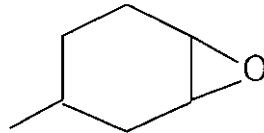
【 0 0 5 0 】

【 化 2 】

<式(E5) : 3EP>



(式中、 $a + b = 1$ であり、Zはつぎの式；

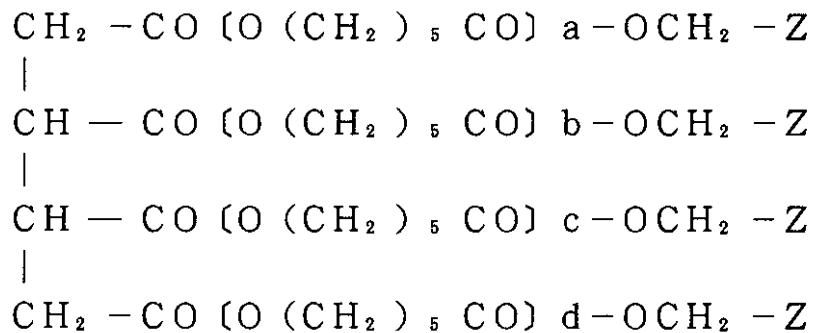


で表される3, 4-エポキシシクロヘキシル基である)

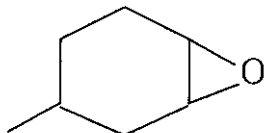
10

20

<式(E6) : 4EP>



(式中、 $a + b + c + d = 3$ であり、Zはつぎの式；



で表される3, 4-エポキシシクロヘキシル基である)

30

40

【0051】

また、使用する上記のオニウム塩系硬化触媒としては、 $\text{ArN}_2^+ \text{Q}^-$ 、 $\text{Y}_3 \text{S}^+ \text{Q}^-$ または $\text{Y}_2 \text{I}^+ \text{Q}^-$ (式中、Arはビス(ドデシルフェニル)基などのアリール基、Yはアルキル基もしくは上記同様のアリール基、 Q^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^- 、 HSO_4^- 、Clなどの非塩基性かつ求核性の陰イオンである)

50

で表されるジアゾニウム塩、スルホニウム塩またはヨドニウム塩などが好ましく用いられる。

【0052】

具体的には、ビス(ドデシルフェニル)ヨドニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(t-ブチルフェニル)ヨドニウム・ヘキサフルオロフオスフェート、ビス(t-ブチルフェニル)ヨドニウム・トリフルオロメタンスルホフォネート、トリフェニルスルフォニウム・トリフルオロメタンスルフォネート、ピフェニルヨドニウム・トリフルオロメタンスルフォネート、フェニル-(3-ヒドロキシ-ペンタデシルフェニル)ヨドニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ジアリールヨドニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートおよびこれら成分を含む化合物などが挙げられる。また、上記の成分を含んでなる各種の混合物、たとえば、ビス(ドデシルフェニル)ヨドニウム・ヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品である東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」なども使用できる。これらオニウム塩系硬化触媒の使用量は、ブロック共重合体100重量部あたり、通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部とするのがよい。過少では架橋反応による硬化性に乏しく、過多となると粘着特性が悪くなる。

10

【0053】

このようなオニウム塩系硬化触媒の存在下、紫外線を照射する方式では、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの適宜の紫外線源を用いて行うことができる。照射量はとくに限定されないが、通常は50mJ~5J/cm²とするのがよい。その際、必要により、短波長側の紫外線をカットするフィルタやポリエステルシートを使用してもよい。また、照射温度はとくに限定されないが、通常は室温~120℃の条件を選択することができる。

20

【0054】

本発明の粘着剤組成物は、上記したようなスチレン系ポリマブロックAとアクリル系ポリマブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を上述のように架橋処理してなる架橋ポリマを主剤成分とするほか、必要により、粘着付与樹脂、充填剤、老化防止剤、顔料などの一般の粘着剤組成物に配合される各種の添加剤を含ませることができる。

【0055】

本発明の粘着シート類は、支持体の片面または両面に架橋処理する前の粘着剤用組成物を塗工し、必要により乾燥したのち、前記方法で架橋処理することにより、厚さが片面で通常10~100μmとなる粘着剤組成物からなる層を形成して、テープ状やシート状などの形態としたものである。支持体には、紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などが用いられる。また、支持体上に粘着剤用組成物を塗工する手段には、ホットメルトコッタ、コンマロール、グラビアコッタ、ロールコッタ、キスコッタ、スロットダイコッタ、スクイズコッタなどが用いられる。

30

【0056】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。

まず、実施例1~30として、A-B型またはB-A型のブロック共重合体を多官能イソシアネートで架橋処理してなる架橋ポリマを含有する粘着剤組成物について、比較例1, 2の粘着剤組成物と対比して、説明する。

40

【0057】

なお、上記実施例で用いたA-B型のブロック共重合体(1)~(15)およびB-A型のブロック共重合体(16)と、比較例で用いたランダム共重合体(1)は、それぞれ下記の製造例1~16および比較製造例1により、製造したものである。また、これらの製造例において、製造原料としては、大部分は市販の原料を用いたが、分子内に水酸基を有する重合開始剤である、2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル(以下、単に2-H2PNとい

50

う)、2-プロモプロピオン酸4-ヒドロキシブチル(以下、単に2-H4PNという)、2-プロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル(以下、単に2-H2MPNという)、2-プロモ-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチル(以下、単に2-H4MPNという)は、それぞれ、下記の方法で合成したものである。

【0058】

<2-H2PNの合成>

ジシクロヘキシルカルボジイミド4.1g(20ミリモル)と無水エチレングリコール5g(81ミリモル)とピリジン1ミリリットル(12ミリモル)を反応容器に入れ、これにアセトン14ミリリットルおよび2-プロモプロピオン酸1.5ミリリットル(16.7ミリモル)を発熱反応を抑えるために氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル20ミリリットルと飽和食塩水15ミリリットルを加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水15ミリリットルでも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧溜去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィ法(展開溶剤:酢酸エチル/ヘキサン=1/1混合溶剤)で精製して、目的物である2-H2PNを得た。この2-H2PNの収率は、1.4g(43重量%)であつた。

10

【0059】

<2-H4PN、2-H2MPNおよび2-H4MPNの合成>

無水エチレングリコールの代わりに1,4-ブタンジオールを用いた以外は、2-H2PNの合成と同様の操作により、2-H4PNを合成した。また、2-プロモプロピオン酸の代わりに2-プロモ-2-メチルプロピオン酸を用いた以外は、2-H2PNの合成と同様の操作により、2-H2MPNを合成した。さらに、無水エチレングリコールの代わりに1,4-ブタンジオールを、2-プロモプロピオン酸の代わりに2-プロモ-2-メチルプロピオン酸を用いた以外は、2-H2PNの合成と同様の操作により、2-H4MPNを合成した。

20

【0060】

製造例1

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g(438ミリモル)を加え、これに2,2-ビピリジン2.05g(13.1ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅626mg(4.36ミリモル)を加えて、反応系を90に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを923mg(4.37ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90で12時間重合した。重合率(加熱して揮発成分を除去したポリマ重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマ重量で割った値;以下同じ)が80重量%以上であることを確認したのち、これにアクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)をラバセプタムから添加し、さらに20時間加熱した。

30

【0061】

重合率が再び80重量%以上であることを確認してから、重合系に6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g(6.56ミリモル)を添加して、終夜重合した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱(60)して、油状ポリマであるA-B型のプロツク共重合体(1)を製造した。

40

【0062】

製造例2~14

スチレンの仕込み量、重合開始剤の種類と量、水酸基含有単量体の種類と量を、表1のように変更した以外は、製造例1と同様の手法により、油状ポリマであるA-B型のプロツク共重合体(2)~(14)を製造した。各重合に際して、臭化銅の使用量は重合開始剤と同モル量とし、2,2-ビピリジンはその3倍モル量使用した。

【0063】

50

なお、表1において、「BA」はアクリル酸n-ブチル、「2-BEMP N」は2-プロモ-2-メチルプロピオン酸エチル、「2-CEMP N」は2-クロロ-2-メチルプロピオン酸エチル、「2-HEA」は2-ヒドロキシエチルアクリレート、「6-HHA」は6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、である。また、表1に記載される()内の数値は、各原料成分のモル数(ミリモル)を示したものである。さらに、表1には、製造例1の使用原料などについても、参考のために、併記した。

【0064】

表1

	スチレン (ミリモル)	BA (ミリモル)	重合開始剤 (ミリモル)	水酸基含有単量 体(ミリモル)
製造例1	45.5g (438)	182g (1420)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
製造例2	22.8g (219)	〃	〃 (〃)	〃 (〃)
製造例3	34.2g (329)	〃	〃 (〃)	〃 (〃)
製造例4	45.5g (438)	〃	〃 (10.9)	〃 (16.4)
製造例5	〃	〃	〃 (3.12)	〃 (4.68)
製造例6	〃	〃	〃 (4.37)	〃 (8.74)
製造例7	〃	〃	〃 (〃)	〃 (4.37)
製造例8	〃	〃	〃 (〃)	2-HEA (6.56)
製造例9	〃	〃	2-H4MPN (〃)	6-HHA (〃)
製造例10	〃	〃	2-H2PN (〃)	〃 (〃)
製造例11	〃	〃	2-H4PN (〃)	〃 (〃)
製造例12	〃	〃	2-BEMP N (〃)	〃 (〃)
製造例13	〃	〃	2-CEMP N (〃)	〃 (〃)
製造例14	〃	〃	2-H2MPN (〃)	使用せず*

【0065】

上記の製造例1~14により製造したA-B型のブロック共重合体(1)~(14)について、数平均分子量〔Mn〕、重量平均分子量〔Mw〕およびポリマ分散度〔Mw/Mn〕を測定した。結果は、表2に示されるとおりであつた。なお、分子量の測定は、本文中に記載したGPC法により、行つたものである。

【0066】

10

20

30

40

表2

	ブロック共重合体の試料番号	Mn (×1,000)	Mw (×1,000)	Mw/Mn
製造例1	ブロック共重合体 (1)	51.8	89.6	1.73
製造例2	ブロック共重合体 (2)	46.7	88.3	1.89
製造例3	ブロック共重合体 (3)	47.3	83.7	1.77
製造例4	ブロック共重合体 (4)	21.1	43.5	2.06
製造例5	ブロック共重合体 (5)	72.0	147.6	2.05
製造例6	ブロック共重合体 (6)	53.2	88.8	1.67
製造例7	ブロック共重合体 (7)	50.8	79.2	1.56
製造例8	ブロック共重合体 (8)	52.2	97.6	1.87
製造例9	ブロック共重合体 (9)	54.3	103.2	1.90
製造例10	ブロック共重合体(10)	50.5	92.4	1.83
製造例11	ブロック共重合体(11)	51.7	91.0	1.76
製造例12	ブロック共重合体(12)	52.1	81.3	1.56
製造例13	ブロック共重合体(13)	52.2	91.9	1.76
製造例14	ブロック共重合体(14)	49.9	91.3	1.83

【0067】

製造例15

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g(438ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン2.05g(13.1ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅626mg(4.36ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを923mg(4.37ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で13時間重合した。

【0068】

重合率が80重量%以上であることを確認したのち、これにアクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)および6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g(6.56ミリモル)の混合物をラバセプタムから添加し、これをさらに25時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるA-B型のブロック共重合体(15)を製造した。このブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が52.1×1,000、重量平均分子量〔Mw〕が93.1×1,000であつて、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕は1.78であつた。

【0069】

製造例16

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた4つ口フラスコに、アクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリ

10

20

30

40

50

ジン 2.05 g (13.1 ミリモル) を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅 626 mg (4.36 ミリモル) を加え、反応系を 110 に加熱したのち、重合開始剤として 2-H4MPN を 923 mg (4.37 ミリモル) 加えて、重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下で、90 で 13 時間重合させた。重合率が 80 重量% 以上であることを確認したのち、これにスチレン 45.5 g (438 ミリモル) をラバセプタムから添加して、さらに 20 時間加熱した。

【0070】

重合率が 90 重量% 以上であることを確認してから、重合系に 6-ヒドロキシヘキシルアクリレート 1.13 g (6.56 ミリモル) を加え、終夜重合した。得られた重合物を酢酸エチルに 20 重量% 程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱 (60) して、油状ポリマ である B-A 型のブロック共重合体 (16) を製造した。この共重合体は、数平均分子量 [Mn] が $50.8 \times 1,000$ 、重量平均分子量 [Mw] が $101.1 \times 1,000$ で、ポリマ の分散度 [Mw/Mn] は 1.99 であつた。

10

【0071】

比較製造例 1

メカニカルスタ ラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた 4 つ口フラスコに、スチレン 45.5 g (438 ミリモル)、アクリル酸 n-ブチル 182 g (1,420 ミリモル)、2-メルカプトエタノール 0.3 g (3.84 ミリモル)、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート 1.13 g (6.56 ミリモル) および酢酸エチル 400 ミリリットルの混合物を投入し、これにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、反応系を 60 で 5 時間加熱して、重合した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱 (60) して、油状ポリマ であるランダム共重合体 (1) を製造した。このランダム共重合体は、数平均分子量 [Mn] が $60.8 \times 1,000$ 、重量平均分子量 [Mw] が $122.3 \times 1,000$ で、ポリマ の分散度 [Mw/Mn] は 2.01 であつた。

20

【0072】

実施例 1

A-B 型のブロック共重合体 (1) 4 g を酢酸エチル 2 ミリリットルで希釈し、これに、架橋触媒としてジブチル錫ラウリレートの 1 重量% トルエン溶液 300 mg と、架橋剤としてジフェニルメタンジイソシアネートの 10 重量% トルエン溶液 300 mg とを加え、架橋処理前の粘着剤用組成物とした。つぎに、この組成物を、ギャップ 200 μm のアプリケーションにより、厚さが 27 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの上に塗布し、120 で 5 分間、50 で 1 終夜加熱乾燥して、上記ブロック共重合体 (1) を架橋処理してなる架橋ポリマ を含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

30

【0073】

実施例 2 ~ 30

ブロック共重合体と多官能イソシアネートの種類を、表 3 ~ 表 5 のように変更し (両成分の使用量は変更なし)、他は実施例 1 と同様にして、各ブロック共重合体の架橋ポリマ を含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0074】

比較例 1, 2

ブロック共重合体 (1) に代えてランダム共重合体 (1) を使用し、また多官能イソシアネートとして表 5 に記載のものを使用し (両成分の使用量は変更なし)、他は実施例 1 と同様にして、粘着シートを作製した。

40

【0075】

表 3

	ブロック共重合体	多官能イソシアネート
実施例 1	ブロック共重合体 (1)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例 2	〃	トリレンジイソシアネート
実施例 3	〃	ヘキサメチレンジイソシアネート
実施例 4	〃	ジフェニルメタンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例 5	〃	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例 6	〃	ヘキサメチレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例 7	〃	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例 8	ブロック共重合体 (2)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例 9	〃	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体

10

20

30

表 4

	ブロック共重合体	多官能イソシアネート	
実施例10	ブロック共重合体 (3)	ジフェニルメタンジイソシアネート	
実施例11	ブロック共重合体 (4)	〃	
実施例12	ブロック共重合体 (5)	〃	10
実施例13	ブロック共重合体 (6)	〃	
実施例14	ブロック共重合体 (7)	〃	
実施例15	ブロック共重合体 (8)	〃	
実施例16	ブロック共重合体 (9)	〃	
実施例17	ブロック共重合体(10)	〃	
実施例18	ブロック共重合体(11)	〃	
実施例19	ブロック共重合体(12)	〃	20
実施例20	ブロック共重合体(13)	〃	
実施例21	ブロック共重合体(14)	〃	
実施例22	ブロック共重合体(15)	〃	
実施例23	ブロック共重合体(15)	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体	30

【 0 0 7 7 】

表5

	ブロック共重合体 または ランダム共重合体	多官能イソシアネート	
実施例24	ブロック共重合体(16)	ジフェニルメタンジイソシアネート	10
実施例25	〃	トリレンジイソシアネート	
実施例26	〃	ヘキサメチレンジイソシアネート	
実施例27	〃	ジフェニルメタンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体	20
実施例28	〃	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体	
実施例29	〃	ヘキサメチレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体	
実施例30	〃	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体	30
比較例1	ランダム共重合体 (1)	ジフェニルメタンジイソシアネート	40
比較例2	〃	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体	

【0078】

上記の実施例1～30および比較例1, 2の各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および凝集力(クリップ)を測定した。これらの結果は、表6および表7に示されるとおりであった。

【0079】

<粘着力>

粘着シートを幅20mm, 長さ80mmに切断し、これを幅40mm, 長さ100mmのSUS-304板上に、重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、室温で30分間放置した。これを引張り試験機を用いて、25℃で、300mm/分の速度で引き剥がし(180°ピール)、その剥離に要する力を測定した。測定は2個のサンプルについて行い、そ

の平均値を求めた。

【 0 0 8 0 】

<凝集力>

粘着シートを幅10mm,長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40℃で500gの荷重をかけて、1時間あたりの落下距離を測定した。この移動距離が小さいほど凝集力が大きいことが一般に知られている。

【 0 0 8 1 】

表6

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例1	585	0.25
実施例2	665	0.20
実施例3	650	0.35
実施例4	530	0.14
実施例5	573	0.11
実施例6	569	0.09
実施例7	622	0.11
実施例8	582	0.44
実施例9	531	0.25
実施例10	590	0.32
実施例11	565	0.70
実施例12	458	0.15
実施例13	517	0.09
実施例14	594	0.89
実施例15	571	0.33
実施例16	573	0.26
実施例17	540	0.27
実施例18	520	0.24
実施例19	630	0.70
実施例20	685	0.95
実施例21	605	0.70
実施例22	497	0.37
実施例23	478	0.31

10

20

30

40

【 0 0 8 2 】

表7

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例24	627	0.45
実施例25	642	0.54
実施例26	662	0.60
実施例27	578	0.22
実施例28	563	0.30
実施例29	522	0.35
実施例30	685	0.43
比較例1	320	0.24
比較例2	295	0.11

【0083】

上記の表6および表7から明らかなように、本発明の実施例1～30の粘着シートは、いずれも、粘着力および凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すが、比較例1, 2の粘着シートは、粘着力に劣っていることがわかる。

【0084】

つぎに、実施例31～54として、A-B型のブロック共重合体をエポキシ架橋処理してなる架橋ポリマを含有する粘着剤組成物について、比較例31, 32の粘着剤組成物と対比して、説明することにする。

なお、上記実施例で使用したブロック共重合体(31)～(41)と比較例で使用したランダム共重合体(42), (43)は、それぞれ、下記の製造例31～41と比較製造例31, 32により、製造したものである。

【0085】

なおまた、下記の製造例31～41において、重合開始剤である、2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル(以下、単に2-H2PNという)、2-プロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル(以下、単に2-H2MPNという)、2-プロモ-2-メチルプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(以下、単に2-MPEという)、2-プロモプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(以下、単に2-HPEという)は、それぞれ、下記の方法で合成したものである。

【0086】

<2-H2PNの合成>

ジシクロヘキシルカルボジイミド4.1g(20ミリモル)、無水エチレングリコール5g(81ミリモル)とピリジン1ml(12ミリモル)を反応容器に入れ、これにアセトン14mlと2-プロモプロピオン酸1.5ml(16.7ミリモル)との混合物を、発熱反応を抑えるために、氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応させたのち、析出物をろ去し、これに酢酸エチル20mlと飽和食塩水15mlを加え、よく振とうした。しばらく静置後、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水15mlで3回洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを留去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィ法(展開溶剤:

10

20

30

40

50

酢酸エチル/ヘキサン = 1 / 1 混合溶剤) で精製し、目的物である 2 - H 2 P N を得た。この 2 - H 2 P N の収量は 1 . 4 g (収率 4 3 %) であった。

【 0 0 8 7 】

< 2 - H 2 M P N の合成 >

2 - プロモプロピオン酸の代わりに、2 - プロモ - 2 メチルプロピオン酸を用いた以外は、上記の 2 - H 2 P N の合成と同様の操作により、2 - H 2 M P N を合成した。

【 0 0 8 8 】

< 2 - M P E の合成 >

3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアルコール 4 1 . 7 g (3 2 6 ミリモル)、トリエチルアミン 5 0 m l (3 5 9 ミリモル)、ピリジン 1 0 m l (1 2 4 ミリモル) およびアセトン 3 5 0 m l を反応容器に入れ、これにアセトン 1 5 0 m l と 2 - プロモ - 2 - メチルプロピオン酸ブロミド 4 0 . 3 m l (3 2 6 ミリモル) との混合物を、発熱反応を抑えるために、氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応させたのち、析出物をろ去し、これからアセトンを減圧留去して、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー法 (展開溶剤 : アセトン / ヘキサン = 2 / 1 混合溶剤) で精製し、目的物である 2 - M P E を得た。この 2 - M P E の収量は 3 4 g (収率 3 8 %) であった。

【 0 0 8 9 】

< 2 - H P E の合成 >

2 - プロモ - 2 - メチルプロピオン酸ブロミドの代わりに、2 - プロモプロピオン酸ブロミドを用いた以外は、上記の 2 - M P E の合成と同様の操作により、2 - H P E を合成した。

【 0 0 9 0 】

製造例 3 1

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた 4 つ口フラスコに、スチレン 4 5 . 5 g (4 3 8 ミリモル) を加え、これに 2 , 2 - ビピリジン 2 . 0 5 g (1 3 . 1 ミリモル) を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅 6 2 6 m g (4 . 3 6 ミリモル) を加えて、反応系を 9 0 に加熱し、重合開始剤として 2 - H 2 M P N を 9 2 3 m g (4 . 3 7 ミリモル) 加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、9 0 で 1 2 時間重合した。重合率 (加熱して揮発成分を除去したポリマ重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマ重量で割った値 ; 以下同じ) が 8 0 重量 % 以上であることを確認したのち、これにアクリル酸 n - ブチル 1 8 2 g (1 , 4 2 0 ミリモル) をラバセプタムから添加し、さらに 2 0 時間加熱した。

【 0 0 9 1 】

重合率が再び 8 0 重量 % 以上であることを確認してから、重合系に 6 - ヒドロキシヘキシルアクリレート 1 . 1 3 g (6 . 5 6 ミリモル) を添加して、終夜重合した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに 2 0 重量 % 程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱 (6 0) して、油状ポリマである A - B 型のプロツク共重合体 (31) を製造した。

【 0 0 9 2 】

製造例 3 2 ~ 4 1

スチレンとアクリル酸 n - ブチルの仕込み量、重合開始剤の種類と量、水酸基またはエポキシ基含有単量体の種類と量を、表 8 のようにした以外は、製造例 3 1 と同様の手法で重合処理して、油状ポリマである A - B 型のプロツク共重合体 (32) ~ (41) を製造した。各重合に際し、臭化銅の使用量は重合開始剤と同モル量とし、2 , 2 - ビピリジンはその 3 倍モル量使用した。

【 0 0 9 3 】

なお、表 8 中、「 6 - H H A 」は 6 - ヒドロキシヘキシルアクリレート、「 2 - H E A 」は 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、「 3 , 4 - E C M A 」は 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、である。また、表 8 に記載される () 内の数値は、各原料成分のモル数 (ミリモル) を示したものである。さらに、表 8 には、製造例 3 1 の使用

10

20

30

40

50

原料などについても、併記した。

【 0 0 9 4 】

表 8

	スチレン の仕込み量 (ミリモル)	アクリル酸n -ブチルの 仕込み量 (ミリモル)	重合開始剤 の種類と量 (ミリモル)	水酸基またはエ ポキシ基含有単 量体の種類と量 (ミリモル)
製造例31	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
製造例32	" (")	" (")	" (")	" (4.37)
製造例33	22.8 g (219)	" (")	" (")	" (6.56)
製造例34	45.5 g (438)	" (")	" (8.74)	" (8.74)
製造例35	" (")	" (")	" (4.37)	2-HHA (6.56)
製造例36	" (")	" (")	2-H2PN (")	6-HHA (")
製造例37	" (")	" (")	2-MPE (")	3,4-ECMA(")
製造例38	" (")	" (")	" (")	" (4.37)
製造例39	" (")	" (")	2-HPE (")	" (6.56)
製造例40	" (")	" (")	2-MPE (")	6-HHA (")
製造例41	" (")	" (")	2-H2MPN (")	3,4-ECMA(")

10

20

30

【 0 0 9 5 】

上記の製造例 3 1 ~ 4 1 により製造した A - B 型のブロック共重合体 (31) ~ (41) について、数平均分子量 [M n]、重量平均分子量 [M w] およびポリマ 分散度 [M w / M n] を測定した。結果は、表 9 に示されるとおりであつた。なお、分子量の測定は、本文中に記載した G P C 法により、行つたものである。

【 0 0 9 6 】

表9

	ブロック共重合体 の試料番号	Mn (×1,000)	Mw (×1,000)	Mw/Mn
製造例31	ブロック共重合体(31)	51.8	89.6	1.73
製造例32	ブロック共重合体(32)	53.2	90.2	1.70
製造例33	ブロック共重合体(33)	40.8	78.6	1.93
製造例34	ブロック共重合体(34)	25.2	51.3	2.04
製造例35	ブロック共重合体(35)	50.5	86.2	1.71
製造例36	ブロック共重合体(36)	49.8	79.9	1.60
製造例37	ブロック共重合体(37)	48.6	80.1	1.65
製造例38	ブロック共重合体(38)	50.6	90.9	1.80
製造例39	ブロック共重合体(39)	53.2	89.6	1.68
製造例40	ブロック共重合体(40)	47.6	78.3	1.64
製造例41	ブロック共重合体(41)	51.3	92.8	1.81

【0097】

比較製造例31

実施例31と同様の4つ口フラスコに、スチレン45.5g(438ミリモル)、アクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g(6.56ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3g(3.84ミリモル)および酢酸エチル400mlを入れ、これにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60で5時間加熱し重合した。重合後、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60)して、油状のランダム共重合体(42)を得た。このランダム共重合体(42)は、数平均分子量〔Mn〕が60.8×1,000、重量平均分子量〔Mw〕が122.3×1,000で、ポリマ分散度〔Mw/Mn〕が2.01であつた。

【0098】

比較製造例32

実施例1と同様の4つ口フラスコに、スチレン45.5g(438ミリモル)、アクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート1.19g(6.56ミリモル)、ドデカンチオール0.3g(1.48ミリモル)および酢酸エチル400mlを入れ、これにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60で5時間加熱して重合した。重合後、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60)して、油状のランダム共重合体(43)を得た。このランダム共重合体(43)は、数平均分子量〔Mn〕が59.4×1,000、重量平均分子量〔Mw〕が136×1,000で、ポリマ分散度〔Mw/Mn〕が2.29であつた。

【0099】

実施例31

A-B型のブロック共重合体(31)4gを酢酸エチル4mlで希釈し、これに、東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」〔ヨドニウム塩系硬化触媒：ビス(ドデシルフェニル)ヨドニウムヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品〕120mgと

、架橋助剤としてBEP(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート)0.1gを加え、均一に混合して、エポキシ架橋前の粘着剤組成物溶液を調製した。これを、ギャップ100 μ mのアプリータを使用して、厚さが27 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムという)の上に塗工した。120 $^{\circ}$ Cで5分間加熱乾燥後、高圧水銀灯により紫外線を室温で1.3J照射して、エポキシ架橋させることにより、上記ブロック共重合体の架橋ポリマーを含む粘着剤層を形成し、粘着シートを作製した。

【0100】

実施例32~54

A-B型のブロック共重合体の種類(使用量は変更なし)、オニウム塩系硬化触媒(光酸発生剤)の種類と量を、表10および表11のように変更し、またエポキシ系架橋助剤を同表記載(種類と量)のように配合し、または配合しなかつた以外は、実施例31と同様にして、エポキシ架橋前の23種の粘着剤組成物溶液を調製した。また、この各組成物溶液を用いて、紫外線照射量を同表記載のように設定した以外は、実施例31と同様にして、PETフィルム上に各ブロック共重合体の架橋ポリマーを含む粘着剤層を形成し、粘着シートを作製した。

10

【0101】

なお、表10には、参考のために、実施例31のA-B型のブロック共重合体の種類、オニウム塩系硬化触媒の種類と量などについても、併記した。また、表10および表11において、オニウム塩系硬化触媒である「BBI-102」はビス(t-ブチルフエニル)ヨドニウムヘキサフルオロオスフオネート、「BBI-105」はビス(t-ブチルフエニル)ヨドニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「TPS-105」はトリフエニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「DPI-105」はピフェニルヨドニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「CD1012」はフェニル(3-ヒドロキシ-ペンタデシルフェニル)ヨドニウムヘキサフルオロアンチモネートである。また、架橋助剤(エポキシ化合物)である「BEP」、「EGD」、「3EP」および「4EP」は、いずれも、前記本文中に記載のとおりのものである。

20

【0102】

比較例31,32

表11に示すように、ブロック共重合体に代えて、ランダム共重合体(42),(43)を使用し(使用量は変更なし)、オニウム塩系硬化触媒(光酸発生剤)とエポキシ系架橋助剤の種類と量を、同表のように変更した以外は、実施例31と同様にして、エポキシ架橋前の2種の粘着剤組成物溶液を調製した。また、この各溶液を用いて、実施例31と同様にして、PETフィルム上に各ランダム共重合体の架橋ポリマーを含む粘着剤層を形成し、粘着シートを作製した。

30

【0103】

表10

	ブロック共重合体	オニウム塩 系硬化触媒 (g)	架橋助剤 (g)	紫外線 照射量 (J)
実施例31	ブロック共重合体(31)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	1. 3
実施例32	"	" (")	" (")	0.26
実施例33	"	" (")	" (")	2. 6
実施例34	"	BBI-102 (0.06)	" (")	1. 3
実施例35	"	" (0.12)	" (")	"
実施例36	"	" (0.06)	" (0.2)	"
実施例37	"	" (")	EGD (0.1)	"
実施例38	"	" (")	3EP (")	"
実施例39	"	" (")	4EP (")	"
実施例40	"	BBI-105 (")	BEP (")	"
実施例41	"	TPS-105 (")	" (")	"
実施例42	"	DPI-105 (")	" (")	"
実施例43	"	CD1012 (")	" (")	"
実施例44	ブロック共重合体(32)	BBI-102 (0.06)	" (")	"
実施例45	ブロック共重合体(33)	" (")	" (")	"
実施例46	ブロック共重合体(34)	" (")	" (")	"
実施例47	ブロック共重合体(35)	" (")	" (")	"
実施例48	ブロック共重合体(36)	" (")	" (")	"

10

20

30

表 1 1

	ブロック共重合体 または ランダム共重合体	オニウム塩 系硬化触媒 (g)	架橋助剤 (g)	紫外線 照射量 (J)
実施例49	ブロック共重合体(37)	BBI-102 (0.06)	使用せず	1. 3
実施例50	〃	〃 (〃)	BEP (0.1)	〃
実施例51	ブロック共重合体(38)	〃 (〃)	〃 (〃)	〃
実施例52	ブロック共重合体(39)	〃 (〃)	〃 (〃)	〃
実施例53	ブロック共重合体(40)	〃 (〃)	〃 (〃)	〃
実施例54	ブロック共重合体(41)	〃 (〃)	〃 (〃)	〃
比較例31	ランダム共重合体(42)	〃 (〃)	〃 (〃)	〃
比較例32	ランダム共重合体(43)	〃 (〃)	〃 (〃)	〃

10

20

【 0 1 0 5 】

上記の実施例 3 1 ~ 5 4 および比較例 3 1 , 3 2 で作製した各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および保持力(凝集力)を測定した。これらの結果は、表 1 2 および表 1 3 に示されるとおりであった。

【 0 1 0 6 】

<粘着力の測定>

粘着シートを幅 2 0 mm、長さ 8 0 mm に切断し、これを幅 4 0 mm、長さ 1 0 0 mm の SUS - 3 0 4 板上に、重さ 2 Kg のゴムローラを 1 往復させて圧着したのち、室温で 3 0 分間放置した。これを引張り試験機により、2 5 ° で、3 0 0 mm / 分の速度で引き剥がし、その剥離(1 8 0 ° ピル)に要する力を求めた。測定は 2 個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

30

【 0 1 0 7 】

<保持力の測定>

粘着シートを幅 1 0 mm、長さ 2 0 mm の接着面積でベークライト板に貼り付け、4 0 ° で 5 0 0 g の荷重をかけて、1 時間あたりの落下距離を測定した。一般に、上記の落下距離が小さいほど、凝集力が高いことが知られている。

40

【 0 1 0 8 】

表 1 2

	粘着力 (g/20mm幅)	保持力 (mm/時間)
実施例31	572	0.18
実施例32	373	0.39
実施例33	682	0.19
実施例34	579	0.19
実施例35	552	0.20
実施例36	568	0.21
実施例37	397	0.38
実施例38	406	0.18
実施例39	478	0.11
実施例40	370	0.17
実施例41	405	0.19
実施例42	466	0.22
実施例43	555	0.15
実施例44	586	0.22
実施例45	465	0.32
実施例46	459	0.15
実施例47	520	0.20
実施例48	494	0.27

10

20

30

表 1 3

	粘着力 (g/20mm幅)	保持力 (mm/時間)
実施例49	471	0.55
実施例50	430	0.25
実施例51	572	0.44
実施例52	345	0.27
実施例53	465	0.24
実施例54	630	0.41
比較例31	280	0.56
比較例32	295	0.48

10

20

【0110】

上記の表12および表13の結果から明らかなように、リビングラジカル重合により得られたブロック共重合体をエポキシ架橋処理してなる架橋ポリマを主剤成分として含有する実施例31～54の各粘着シートは、いずれも、粘着力および凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すものであることがわかる。また、上記実施例31～54の各粘着シートは、アクリル系ポリマブロックBに基づくすぐれた耐光性とエポキシ架橋に基づくすぐれた耐熱性を備え、さらにその製造に際して、大量の溶剤や水を用いないため、経済性、作業環境、安全性などの問題がなく、またポットライフの問題も生じないなどの利点を有している。

30

【0111】

これに対し、通常のランダム共重合体をエポキシ架橋処理してなる架橋ポリマを主剤成分として含有する比較例31, 32の粘着シートでは、上記粘着特性に劣り、とくに粘着力が明らかに小さくなっていることがわかる。

【0112】

つぎに、実施例61～93として、A-B-A型のブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマを含有する粘着剤組成物について、比較例61～63の粘着剤組成物と対比して、説明することにする。

【0113】

なお、上記実施例で用いたA-B-A型のブロック共重合体(61)～(67)と、比較例で用いたランダム共重合体(68)は、それぞれ下記の製造例61～67および比較製造例61により、製造したものである。また、これらの製造例において、製造原料としては、大部分は市販の原料を用いたが、分子内に水酸基を有する重合開始剤である、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル(以下、単に2-H2MPNという)は、下記の方法で合成したものである。

40

【0114】

<2-H2MPNの合成>

過剰のエチレングリコール44ml(788ミリモル)、トリエチルアミン100ml(717ミリモル)およびピリジン20ml(200ミリモル)を反応容器に入れ、これに

50

アセトン 800 ml および 2 - プロモイソブチリルブロミド 150 g (652 ミリモル) を発熱反応を抑えるために氷浴で冷却しながら、添加した。16 時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル 1 リットルと飽和食塩水 500 ml を加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で 2 回、飽和食塩水 500 ml でも 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を、蒸留法 (87 ~ 90 / 0.25 mmHg) で精製して、目的物である 2 - H 2 M P N を得た。この 2 - H 2 M P N の収率は、88 g (64 重量%) であった。

【0115】

製造例 6 1

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた 4 つ口フラスコに、スチレン 14.2 g (137 ミリモル) を加え、これに 2,2 - ビピリジン 1.3 g (8.3 ミリモル) を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅 410 mg (2.84 ミリモル) を加えて、反応系を 90 に加熱し、重合開始剤として 2 - H 2 M P N を 600 mg (2.84 ミリモル) 加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90 で 12 時間重合した。重合率 (加熱して揮発成分を除去したポリマ重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマ重量で割った値; 以下同じ) が 80 重量% 以上であることを確認したのち、これにアクリル酸 n - ブチル 85 g (662 ミリモル) をラバセプタムから添加し、さらに 110 で 20 時間加熱した。重合率が再び 80 重量% 以上であることを確認してから、重合系にスチレン 14.2 g (137 ミリモル) をラバセプタムから添加し、さらに 90 で 20 時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに 20 重量% 程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱 (50) して、油状ポリマである A - B - A 型のプロツク共重合体 (61) を製造した。

【0116】

製造例 6 2

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた 4 つ口フラスコに、スチレン 14.2 g (137 ミリモル) を加え、これに 2,2 - ビピリジン 1.3 g (8.3 ミリモル) を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅 410 mg (2.84 ミリモル) を加えて、反応系を 90 に加熱し、重合開始剤として 2 - H 2 M P N を 600 mg (2.84 ミリモル) 加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90 で 12 時間重合した。重合率が 80 重量% 以上であることを確認したのち、これにアクリル酸 n - ブチル 85 g (662 ミリモル) をラバセプタムから添加し、さらに 110 で 20 時間加熱した。重合率が再び 80 重量% 以上であることを確認してから、重合系に 6 - ヒドロキシヘキシルアクリレート 740 mg (4.28 ミリモル) を添加して、16 時間重合した。最後に、重合系にスチレン 14.2 g (137 ミリモル) をラバセプタムから添加し、さらに 90 で 20 時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに 20 重量% 程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱 (50) して、油状ポリマである A - B - A 型のプロツク共重合体 (62) を製造した。

【0117】

製造例 6 3 ~ 6 6

重合開始剤である 2 - H 2 M P N の使用量と、分子内に水酸基を有するアクリル系モノマである 6 - ヒドロキシヘキシルアクリレートの使用量は変更せず、1 段目のスチレンの仕込み量、2 段目に添加するアクリル系モノマの種類と量、3 段目に添加するスチレンの量を、表 1 4 のように変更した以外は、製造例 6 2 と同様の手法により、油状ポリマである A - B - A 型のプロツク共重合体 (63) ~ (66) を製造した。各重合に際し、臭化銅の使用量は重合開始剤と同モル量とし、2,2 - ビピリジンはその 3 倍モル量使用した。なお、表 1 4 には、参考のために、製造例 6 2 で使用した 1 ~ 3 段目のモノマ量なども併記した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 8 】

表 1 4 において、「 B A 」はアクリル酸 n - ブチル、「 2 E H A 」はアクリル酸 2 - エチルヘキシル、「 H A 」はアクリル酸ヘキシルである。また、表 1 4 に記載される () 内の数値は、各原料成分のモル数 (ミリモル) である。

【 0 1 1 9 】

表 1 4

	1 段目の スチレン (ミリモル)	2 段目のアクリル系 モノマーの種類と量 (ミリモル)	3 段目の スチレン (ミリモル)
製造例 62	14.2 g (137)	B A 85 g (662)	14.2 g (137)
製造例 63	28.4 g (273)	B A 85 g (662)	28.4 g (273)
製造例 64	7.1 g (69)	2 E H A 85 g (461)	7.1 g (69)
製造例 65	7.1 g (69)	H A 85 g (544)	7.1 g (69)
製造例 66	14.2 g (137)	B A 43 g (335) 2 E H A 43 g (233)	14.2 g (137)

【 0 1 2 0 】

製造例 6 7

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた 4 つ口フラスコに、スチレン 14.2 g (137ミリモル) を加え、これに 2, 2 - ビピリジン 1.3 g (8.3ミリモル) を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅 410 mg (2.84ミリモル) を加えて、反応系を 90 に加熱し、重合開始剤として 2 - H 2 M P N を 600 mg (2.84ミリモル) 加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90 で 12 時間重合した。重合率が 80 重量% 以上であることを確認したのち、これにアクリル酸 n - ブチル 85 g (662ミリモル) をラバセプタムから添加し、さらに 110 で 20 時間加熱した。重合率が再び 80 重量% 以上であることを確認してから、重合系にスチレン 14.2 g (137ミリモル) をラバセプタムから添加し、さらに 90 で 20 時間加熱した。最後に、重合系に 6 - ヒドロキシヘキシルアクリレート 740 mg (4.28ミリモル) を添加して、16 時間重合した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに 20 重量% 程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱 (50) して、油状ポリマである A - B - A 型のブロック共重合体 (67) を製造した。

【 0 1 2 1 】

上記の製造例 6 1 ~ 6 7 で製造した A - B - A 型のブロック共重合体 (61) ~ (67) について、数平均分子量 [M n]、重量平均分子量 [M w] およびポリマ分散度 [M w / M n] を測定した。結果は、表 1 5 に示されるとおりであった。分子量の測定は、本文中に記載した G P C 法により、行つたものである。

【 0 1 2 2 】

表15

	ブロック共重合体の試料番号	Mn (×1,000)	Mw (×1,000)	Mw/Mn
製造例61	ブロック共重合体(61)	42.0	79.2	1.89
製造例62	ブロック共重合体(62)	44.1	78.6	1.78
製造例63	ブロック共重合体(63)	52.7	104.0	1.97
製造例64	ブロック共重合体(64)	49.2	99.1	2.01
製造例65	ブロック共重合体(65)	39.6	78.6	1.98
製造例66	ブロック共重合体(66)	47.8	90.1	1.88
製造例67	ブロック共重合体(67)	42.1	83.1	1.97

【0123】

比較製造例61

メカニカルスタラ、窒素導入口、冷却管、ラバセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g(438ミリモル)、アクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3g(3.84ミリモル)、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g(6.56ミリモル)および酢酸エチル400mlの混合物を投入し、これにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60で5時間加熱して、重合した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60)して、油状ポリマであるランダム共重合体(68)を製造した。このランダム共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が60.8×1,000、重量平均分子量〔Mw〕が122.3×1,000で、ポリマの分散度〔Mw/Mn〕が2.01であつた。

【0124】

実施例61

A-B-A型のブロック共重合体(61)4gを酢酸エチル2mlで希釈し、これに架橋触媒としてジブチル錫ラウリレートの1重量%トルエン溶液300mgと、架橋剤としてジフェニルメタンジイソシアネートの10重量%トルエン溶液300mgとを加え、架橋処理前の粘着剤用組成物とした。つぎに、この組成物を、ギャツプ200μmのアプリケーションにより、厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムという)の上に塗布し、120で5分間、50で16時間加熱乾燥、架橋処理し、上記ブロック共重合体(61)の架橋ポリマを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0125】

実施例62~74

ブロック共重合体と多官能イソシアネートの種類を、表16,表17のように変更し(両成分の使用量は変更なし)、他は実施例61と同様にして、PETフィルム上に各ブロック共重合体の架橋ポリマを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。なお、表16には、参考のために、実施例61で使用したブロック共重合体と多官能イソシアネートの種類についても、併記した。

【0126】

比較例61,62

ブロック共重合体(61)に代えてランダム共重合体(68)を使用し、また多官能イソシアネ

10

20

30

40

50

トとして表 17 に記載のものを使用し（両成分の使用量は変更なし）、他は実施例 61 と同様に、PET フィルム上に上記ランダム共重合体の架橋ポリマ を含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。

【 0 1 2 7 】

表 16

	ブロック共重合体	多官能イソシアネート
実施例61	ブロック共重合体(61)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例62	ブロック共重合体(61)	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例63	ブロック共重合体(62)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例64	ブロック共重合体(62)	トリレンジイソシアネート
実施例65	ブロック共重合体(62)	ヘキサメチレンジイソシアネート
実施例66	ブロック共重合体(62)	ジフェニルメタンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例67	ブロック共重合体(62)	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例68	ブロック共重合体(62)	ヘキサメチレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例69	ブロック共重合体(62)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体

【 0 1 2 8 】

表 17

	ブロック共重合体 または ランダム共重合体	多官能イソシアネート
実施例70	ブロック共重合体(63)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例71	ブロック共重合体(64)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例72	ブロック共重合体(65)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例73	ブロック共重合体(66)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例74	ブロック共重合体(67)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
比較例61	ランダム共重合体(68)	ジフェニルメタンジイソシアネート
比較例62	ランダム共重合体(68)	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体

【 0 1 2 9 】

実施例 7 5

A - B - A 型のブロック共重合体(61) 4 g を酢酸エチル 4 m l で希釈し、これに、東芝シリコン(株)製の「UV - 9 3 8 0 C」〔ヨドニウム塩系硬化触媒：ビス(ドデシルフェニル)ヨドニウムヘキサフルオロアンチモネートを 4 5 重量%含む化学品〕1 2 0 mg と、架橋助剤として B E P (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート) 0 . 1 g を加え、均一に混合し、架橋処理前の粘着剤用組成物溶液を調製した。これを、ギャップ 1 0 0 μ m のアプリケーションタを使用して、厚さが 2 5 μ m の P E T フィルムの上に塗工した。1 2 0 で 5 分間加熱乾燥後、高圧水銀灯により紫外線を室温で 1 . 3 J 照射して、架橋処理し、上記ブロック共重合体(61)の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。

【 0 1 3 0 】

実施例 76 ~ 93

ブロック共重合体の種類（使用量は変更なし）、オニウム塩系硬化触媒（光酸発生剤）とエポキシ系架橋助剤の種類と量を、表 18 のように変更した以外は、実施例 75 と同様にして、架橋処理前の粘着剤用組成物溶液を調製した。また、この各組成物溶液を用いて、紫外線照射量を同表記載のように設定した以外は、実施例 75 と同様にして、PET フィルム上に各ブロック共重合体の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。なお、表 18 には、参考のために、実施例 75 で使用したブロック共重合体の種類、オニウム塩系硬化触媒の種類と量などについても、併記した。

【0131】

表 18 において、オニウム塩系硬化触媒である「BBI-102」はビス（*t*-ブチルフエニル）ヨドニウムヘキサフルオロオスフオネート、「BBI-105」はビス（*t*-ブチルフエニル）ヨドニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「TPS-105」はトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「DPI-105」はピフェニルヨドニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「CD1012」はフェニル（3-ヒドロキシ-ペンタデシルフェニル）ヨドニウムヘキサフルオロアンチモネートである。また、エポキシ系架橋助剤である「BEP」、「EGD」、「3EP」および「4EP」は、いずれも、前記本文中に記載のとおりのものである。

10

【0132】

比較例 63

表 18 に示すように、ブロック共重合体に代えて、ランダム共重合体(68)を使用し（使用量は変更なし）、オニウム塩系硬化触媒（光酸発生剤）とエポキシ系架橋助剤の種類と量を、同表のように変更した以外は、実施例 75 と同様にして、架橋処理前の粘着剤用組成物溶液を調製した。また、この各組成物溶液を用いて、実施例 75 と同様にして、PET フィルム上に上記ランダム共重合体の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。

20

【0133】

表 1 8

	ブロック共重合体	オニウム塩 系硬化触媒 (g)	架橋助剤 (g)	紫外線 照射量 (J)	
実施例75	ブロック共重合体(61)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	1. 3	10
実施例76	ブロック共重合体(61)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例77	ブロック共重合体(62)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	0.26	20
実施例78	ブロック共重合体(62)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	2. 6	
実施例79	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例80	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.12)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例81	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.2)	1. 3	
実施例82	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	EGD (0.1)	1. 3	
実施例83	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	3EP (0.1)	1. 3	
実施例84	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	4EP (0.1)	1. 3	
実施例85	ブロック共重合体(62)	BBI-105 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例86	ブロック共重合体(62)	TPS-105 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例87	ブロック共重合体(62)	DPI-105 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	30
実施例88	ブロック共重合体(62)	CD1012 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例89	ブロック共重合体(63)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例90	ブロック共重合体(64)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例91	ブロック共重合体(65)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例92	ブロック共重合体(66)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
実施例93	ブロック共重合体(67)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	
比較例63	ランダム共重合体(68)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1. 3	40

【 0 1 3 4 】

上記の実施例 6 1 ~ 9 3 および比較例 6 1 ~ 6 3 の各粘着シ ートについて、下記の方法により、粘着力および凝集力(クリ ップ)を測定した。これらの測定結果は、表 1 9 , 表 2 0 に示されるとおりであつた。

【 0 1 3 5 】

<粘着力>

粘着シ ートを幅 2 0 mm , 長さ 8 0 mm に切断し、これを幅 4 0 mm , 長さ 1 0 0 mm の S U S - 3 0 4 板上に、重さ 2 Kg のゴムロ ーラを 1 往復させて圧着したのち、室温で 3 0 分間放置した。これを引張り試験機を用いて、 2 5 ° で、 3 0 0 mm / 分の速度で引き剥がし(1 8

0°ピル)、その剥離に要する力を測定した。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0136】

<凝集力>

粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40で500gの荷重をかけ、1時間あたりの落下(ずれ)距離を測定した。この距離が小さいほど凝集力が大きいことが一般に知られている。

【0137】

表19

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例61	533	0.38
実施例62	669	0.32
実施例63	455	0.24
実施例64	635	0.19
実施例65	620	0.33
実施例66	510	0.12
実施例67	673	0.08
実施例68	537	0.09
実施例69	587	0.13
実施例70	590	0.32
実施例71	542	0.56
実施例72	500	0.18
実施例73	520	0.12
実施例74	503	0.54
比較例61	320	0.24
比較例62	295	0.11

【0138】

10

20

30

40

表 2 0

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例75	4 6 3	0. 1 1
実施例76	5 6 6	0. 2 2
実施例77	2 7 5	0. 2 9
実施例78	5 8 7	0. 1 7
実施例79	5 8 9	0. 1 6
実施例80	5 3 1	0. 1 1
実施例81	5 0 0	0. 1 7
実施例82	4 0 3	0. 2 8
実施例83	4 2 1	0. 1 9
実施例84	5 0 5	0. 0 8
実施例85	3 9 5	0. 1 6
実施例86	4 1 1	0. 1 8
実施例87	4 5 5	0. 2 2
実施例88	5 2 0	0. 1 6
実施例89	4 8 0	0. 3 2
実施例90	4 2 7	0. 2 6
実施例91	5 2 5	0. 2 0
実施例92	4 5 3	0. 1 8
実施例93	4 4 8	0. 2 6
比較例63	2 8 0	0. 5 6

【 0 1 3 9 】

上記の表 1 9 , 表 2 0 から明らかなように、本発明の実施例 6 1 ~ 9 3 の各粘着シートは、いずれも、粘着力および凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すが、比較例 6 1 ~ 6 3 の粘着シートは、粘着力に劣っていることがわかる。

【 0 1 4 0 】

【発明の効果】

以上のように、本発明は、スチレン系ポリマ ブロック A とアクリル系ポリマ ブロック B とが少なくとも 2 ブロック結合したブロック共重合体、たとえば、A - B 型または B - A 型のブロック共重合体や、A - B - A 型のブロック共重合体を、リビングラジカル重合法により無溶剤または少量の溶剤を用いて生成し、これを架橋処理した架橋ポリマ を粘着剤の主剤成分としたことにより、従来のような安全性や経済性の問題を生じずに、アクリル系ポリマ ブロック B に基づく本来の耐光性の向上効果に加えて、粘着特性を十分に

10

20

30

40

50

満足する、とくに粘着力および凝集力のバランス特性にすぐれた、また耐熱性にもすぐれた粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シート類を提供できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 上藤 史子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 土井 知子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 小石 真弓

- (56)参考文献 特開平10-008011(JP,A)
特開平10-195136(JP,A)
特開平07-179538(JP,A)
特開平10-140102(JP,A)
特開平10-251609(JP,A)
特開昭63-260978(JP,A)
特開昭56-067380(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10