

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6287331号
(P6287331)

(45) 発行日 平成30年3月7日 (2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日 (2018.2.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 9 J	11/06	(2006.01)	C O 9 J 11/06
C O 9 J	133/00	(2006.01)	C O 9 J 133/00
C O 9 J	7/20	(2018.01)	C O 9 J 7/02 Z
C O 8 F	20/22	(2006.01)	C O 8 F 20/22
C O 9 J	133/16	(2006.01)	C O 9 J 133/16
請求項の数 6 (全 29 頁)			

(21) 出願番号	特願2014-37638 (P2014-37638)	(73) 特許権者	000003034
(22) 出願日	平成26年2月28日 (2014.2.28)		東亜合成株式会社
(65) 公開番号	特開2015-160915 (P2015-160915A)		東京都港区西新橋1丁目14番1号
(43) 公開日	平成27年9月7日 (2015.9.7)	(72) 発明者	森 穂高
審査請求日	平成28年9月9日 (2016.9.9)		愛知県名古屋市港区昭和町8 東亜合成株式会社内
		(72) 発明者	中村 賢一
			愛知県名古屋市港区昭和町8 東亜合成株式会社内
		審査官	佐藤 貴浩
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 粘着付与剤、粘着剤組成物およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を備え、ガラス転移温度（T_g）が40～150 であり、数平均分子量が500～10,000であるビニル重合体（A）からなる粘着付与剤。

【請求項 2】

前記ビニル重合体（A）が、フッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル系不飽和単量体を1～100質量%含有する単量体成分の重合により得られるものである請求項1に記載の粘着付与剤。

【請求項 3】

前記ビニル重合体（A）が、その末端にフッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を有するものである請求項1又は2に記載の粘着付与剤。

【請求項 4】

請求項3に記載の粘着付与剤及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を含む粘着剤組成物であって、前記アクリル系粘着性ポリマー（B）100質量部に対して、前記粘着付与剤を0.5～60質量部含有する粘着剤組成物。

【請求項 5】

請求項4に記載の粘着剤組成物をセパレーターに塗工、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分の組成から計算されるT_gが、粘着剤組成物のT_gよりも30 以上高いことを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項 6】

基材の片面若しくは両面に請求項 4 又は 5 に記載の粘着剤組成物から形成される粘着剤層を備えてなる粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着付与剤、粘着剤組成物およびその用途に関する。詳しくは、良好な透明性、並びに、低剥離速度および高温下においても各種被着体に対して高い剥離強度を示す粘着付与剤及び粘着剤組成物、さらには、これを用いた粘着製品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

粘着剤（感圧接着剤ともいう）は、例えばテープ、ラベルなどの形態に加工され、幅広い用途において利用されている。また、その被着対象物もプラスチック、紙類、金属、ガラス及び陶器など様々な物質に対して適用される。

一方、近年のエレクトロニクス技術の飛躍的進歩により、液晶ディスプレイ（LCD）やプラズマディスプレイパネル（PDP）などの種々のフラットパネルディスプレイ（FPD）が、様々な分野で表示装置として使用されるようになってきた。

これらの表示装置は、一般的にはガラスや各種透明プラスチック材料から成る光学部材を粘着剤で貼り合せた積層構造を有する。このような用途では、粘着剤には、透明プラスチック基板や光学フィルム等の視認性を損なわない透明性を有することは勿論のこと、高温、又は高温高湿条件下での過酷な耐久性試験後においても、光学部材の寸法変化に追従するための柔軟性と、部材界面からの剥がれや浮きが生じないための接着力が要求されている。

20

前記の剥がれや浮きは、通常、非常にゆっくりとした剥離挙動の結果生じる現象であるため、一般的には低剥離速度条件下および高温条件下における接着力と相関があり、これらの条件下における接着強度が高いものほど浮きや剥がれを抑制できる傾向にあると考えられる。

【0003】

上記のような課題に対し、様々な粘着剤組成物が提案されている。

30

特許文献 1 及び 2 では、粘着剤に低分子量ポリマー、特にアクリル系粘着性ポリマーとの相溶性及び透明性の点で優れた低分子量アクリルポリマーを添加することにより、基材の変形に対して柔軟に対応できる応力緩和性に優れた粘着剤層を用いることで、浮きや剥がれを抑制する方法が開示されている。

特許文献 3 には、特定の（メタ）アクリル系共重合体、当該共重合体との S P 値差が 1.0 以下である特定のアクリル系共重合体オリゴマー、及び架橋剤とからなる粘着剤組成物が、耐久性、接着性、段差追従性、腐食性、透明性等の性能バランスが良好である旨が記載されている。

また、特許文献 4 には、ビシクロ環構造を含むモノマーを構成単位に含む特定の共重合体を含有する粘着剤組成物が開示され、低剥離速度条件下におけるポリカーボネート板又はアクリル板に対する 180°剥離力を一定値以上とすることにより、高温高湿下での浮き剥れを抑制することができる旨が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 41453 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 232470 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 162593 号公報

【特許文献 4】国際公開 WO 2011 / 007861 号パンフレット

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

特許文献1及び2に記載された粘着剤組成物は、良好な柔軟性と粘着性を備えるものであるが、低剥離速度条件下および高温条件下での接着強度は十分ではなかった。このため、これらの粘着剤組成物を用いて得られた光学部材等を長期間に渡り保存等した場合には、浮きや剥がれが発生する場合があった。

特許文献3に記載された粘着剤組成物もまた、低剥離速度条件下および高温条件下での接着強度は十分ではなく、特にプラスチック基板等を被着体とした場合の浮きや剥がれについては満足できるレベルのものではなかった。

また、特許文献4に記載の粘着剤組成物は、低剥離速度条件下の接着強度は向上しているものの、未だ改善の余地があるものであった。

10

【0006】

本発明の課題は、良好な透明性を有すると共に、低剥離速度および高温条件下においても各種被着体に対して高い接着強度を示すために有用な粘着付与剤及び粘着剤組成物、並びに、これを用いた粘着製品を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明は上記課題に鑑み鋭意検討した結果、フルオロアルキル基を必須構成成分とする特定の粘着付与剤を含む粘着剤組成物により、良好な透明性と各種被着体への優れた接着性が可能となることを知得し、本発明を完成した。

20

【0008】

本発明は以下の通りである。

〔1〕フッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を備え、ガラス転移温度(T_g)が40～150であり、数平均分子量が500～10,000であるビニル重合体(A)からなる粘着付与剤。

〔2〕前記ビニル重合体(A)が、フッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル系不飽和単量体を1～100質量%含有する単量体成分の重合により得られるものである前記〔1〕に記載の粘着付与剤。

〔3〕前記ビニル重合体(A)が、その末端にフッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を有するものである前記〔1〕又は〔2〕に記載の粘着付与剤。

30

〔4〕前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の粘着付与剤及びアクリル系粘着性ポリマー(B)を含む粘着剤組成物であって、前記アクリル系粘着性ポリマー(B)100質量部に対して、前記粘着付与剤を0.5～60質量部含有する粘着剤組成物。

〔5〕前記〔4〕に記載の粘着剤組成物をセパレーターに塗工、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分の組成から計算されるT_gが、粘着剤組成物のT_gよりも30以上高いことを特徴とする粘着剤組成物。

〔6〕前記〔4〕又は〔5〕に記載の粘着剤組成物をセパレーターに塗工、乾燥して得られた粘着剤層の片面又は両面に基材を貼り合わせてなる粘着シート

40

【発明の効果】**【0009】**

本発明の粘着剤組成物によれば、十分な透明性を有するとともに、低剥離速度条件下および高温条件下においても高い接着強度を発現することができる。このような粘着剤組成物を用いて得られる粘着シート等の粘着加工製品は、長期保管後においても各種被着体からの浮きや剥がれが生じ難いという効果が期待される。

【発明を実施するための形態】**【0010】**

本発明は、フルオロアルキル基を構成成分とする特定の粘着付与剤、及びこれを含む粘着剤組成物、並びに当該粘着剤組成物を用いてなる粘着シートに関する。

50

以下、本発明について詳しく説明する。尚、本明細書において、「(メタ)アクリル」とはアクリルおよび/またはメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」とはアクリレートおよび/またはメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル」とはアクリロイルおよび/またはメタクリロイルを意味する。

【0011】

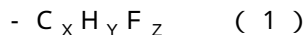
本発明の粘着付与剤及び粘着剤組成物における各構成要件、並びに、該粘着剤組成物の用途の詳細について、以下に順次説明する。

【0012】

〔ビニル重合体(A)〕

本発明のビニル重合体(A)は、その分子中にフッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を備えたものであり、これを粘着付与剤として用いる。上記のフルオロアルキル基は、フッ素原子が結合した炭素の数が1～10のものであればよいが、低速度剥離条件下および高温条件下における接着強度の観点から、好ましくは3～10であり、より好ましくは4～10である。

フッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基は、以下の一般式(1)により表すことができる。



(式(1)において、 $Y + Z = 2X + 1$ であり、かつ、Zは1～21の整数である。)

上記フルオロアルキル基は、直鎖状或いは分岐状等のいずれの構造であってもよいが、アルキル基における全ての水素原子がフッ素原子に置換されたパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0013】

ビニル重合体(A)は、必ずしも全てのポリマー分子が、フッ素原子が結合した炭素の数が炭素数1～10のフルオロアルキル基を有するものである必要はなく、該フルオロアルキル基を有するポリマー分子を含むものであればよい。ビニル重合体(A)においてフッ素原子が結合した炭素の数が1～10のフルオロアルキル基を有するポリマー分子の割合は、好ましくは5～100mol%の範囲であり、より好ましくは10～100mol%の範囲であり、さらに好ましくは20～100mol%の範囲である。ビニル重合体(A)に導入された上記フルオロアルキル基は、1種類のみでも2種類以上を含むものであってもよい。

ポリマー分子中にフッ素原子が結合した炭素の数が1～10のフルオロアルキル基を導入する方法には特に制限はなく、例えば以下に示す方法を挙げることができる。

(1) フッ素原子が結合した炭素の数が1～10のフルオロアルキル基を有する単量体成分を(共)重合する方法。

(2) フッ素原子が結合した炭素の数が1～10のフルオロアルキル基を有する連鎖移動剤を用いて重合反応する方法。

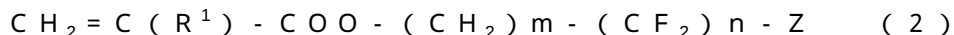
(3) 末端官能基を有するビニル重合体、並びに、該官能基と反応可能な官能基およびフッ素原子が結合した炭素の数が1～10のフルオロアルキル基を有する化合物を反応させる方法。

上記の方法は、単独若しくはこれらの2種以上を組み合わせで行うことができるが、これらの内でも、汎用原料を用いて簡便かつ効率よくフッ素原子が結合した炭素の数が1～10のフルオロアルキル基を導入できる点から、上記(1)又は(2)の方法によることが好ましい。

【0014】

フッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を有する単量体成分を(共)重合させる場合、使用できる単量体化合物に特別な制限はなく、例えば、トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘプタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ノナフルオロブチル(メタ)アクリレート、ウンデカフルオロペンチル(メタ)アクリレート、トリデカフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、及び下記一般式(2

）で表される単量体等の（メタ）アクリロイル系不飽和単量体；モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン等のフルオロエチレン類；フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられるが、共重合性及び取扱いの容易さから（メタ）アクリロイル系不飽和単量体が好ましく、入手のしやすさ及びコストの点から下記一般式（２）で表される単量体がさらに好ましい。



〔式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 Z は水素原子またはフッ素原子、 m は１～４のいずれかの整数、 n は１～１０のいずれかの整数を示す。〕

【００１５】

上記一般式（２）における Z についてはフッ素の特性が顕著となることからフッ素原子であることが好ましく、 m については入手のし易さの点から $m = 1$ もしくは２が好ましい。 n については、１～１０のものをを用いることができるが、 n が大きい方が低速度剥離条件下および高温条件下における接着強度が高くなる傾向があり、大きすぎるとガラス転移温度の低下や他の配合物との相溶性が低下する場合がある。これらの観点から $n = 1 \sim 8$ が好ましく、 $n = 3 \sim 8$ がより好ましく、 $n = 3 \sim 6$ がさらに好ましい。

上記した好ましいフッ素原子含有ビニル単量体の実例としては、商品名でケミノックス F A A C - 4、ケミノックス F A A C - 6、ケミノックス F A M A C - 4、F A M A C - 6（以上、ユニマテック社製）、R - 1 1 1 0、R - 1 2 1 0、R - 1 4 2 0、R - 1 6 2 0、R - 5 2 1 0、R - 5 4 1 0、R - 5 6 1 0、M - 1 1 1 0、M - 1 2 1 0、M - 1 4 2 0、M - 1 6 2 0、M - 5 2 1 0、M - 5 4 1 0、M - 5 6 1 0（以上ダイキン社製）、ビスコート - 3 F、ビスコート - 3 F M、ビスコート - 4 F、ビスコート - 8 F、ビスコート 8 - F M、ビスコート 1 3 F（以上、大阪有機化学工業社製）等が挙げられる。これらのうちでも、ガラス転移温度が高くなる傾向があることから、アクリレート型よりもメタクリレート型の方が好ましい。また、フルオロアルキル基含有（メタ）アクリル系不飽和単量体の具体的な使用量は、０．１～１００質量％の範囲が好ましく、フッ素の特性が顕著となる点から１～４０質量％の範囲が好ましい。

【００１６】

ビニル重合体（Ａ）を構成する単量体としては、フッ素原子が結合した炭素の数が１～１０のフルオロアルキル基を有する単量体成分の他にもラジカル重合性を有する種々のビニル系不飽和化合物を使用することができ、例えば、（メタ）アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸、不飽和酸無水物、ヒドロキシル基含有不飽和化合物、アミノ基含有不飽和化合物、アミド基含有不飽和化合物、アルコキシル基含有不飽和化合物、シアノ基含有不飽和化合物、ニトリル基含有不飽和化合物、マレイミド系化合物等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、２種以上を組み合わせ用いても良い。

これらの中でも、後述するアクリル系粘着性ポリマーとの相溶性が良好となる点から（メタ）アクリル酸エステル化合物を主体とすることが好ましい。ビニル重合体（Ａ）の全構成単量体に対する（メタ）アクリル系化合物の使用量に制限はないが、１０～１００質量％の範囲が好ましく、３０～９５質量％の範囲がより好ましく、６０～９０質量％の範囲がさらに好ましい。

【００１７】

（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 n -プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸 n -ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 t -ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸 n -ヘキシル、（メタ）アクリル酸 n -オクチル、（メタ）アクリル酸２-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸 n -ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸 n -ドデシル、（メタ）アクリル酸 n -オクタデシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル

ル酸 t - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル等の脂肪族環系ビニル単量体；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の芳香族ビニル化合物が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

これらの中でも、比較的 Tg を高く設定することができ、粘着加工品の浮きや剥がれを抑制する効果が高い点から脂肪族環系ビニル単量体が好ましく、中でも(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルおよび(メタ)アクリル酸シクロヘキシルが好ましい。

【0018】

10

上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、 β -メチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0019】

上記不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、桂皮酸、更には、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等のモノアルキルエステル)等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

20

【0020】

上記不飽和酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0021】

ヒドロキシル基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルや、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノール等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

30

【0022】

アミノ基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(ジ-n-プロピルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ジ-n-プロピルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸3-ジエチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸3-(ジ-n-プロピルアミノ)プロピル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

40

【0023】

アミド基含有不飽和化合物としては、(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-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0024】

50

アルコキシル基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(n-プロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(n-ブトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-エトキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-(n-プロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(n-ブトキシ)プロピル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0025】

シアノ基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸1-シアノエチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸4-シアノブチル、(メタ)アクリル酸6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸8-シアノオクチル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0026】

ニトリル基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリロニトリル、エタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、 α -イソプロピルアクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0027】

上記マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-ナフチルマレイミド等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0028】

上記化合物以外に、不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル、ビニルエステル化合物、ビニルエーテル化合物等を用いることもできる。

不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステルとしては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等のジアルキルエステルが挙げられる。

ビニルエステル化合物としては、メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル、桂皮酸ビニル等が挙げられる。

上記ビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。

【0029】

本発明のビニル重合体(A)は、40~150 のガラス転移温度(T_g)を有するビニル重合体であり、50~150 の範囲のT_gがより好ましく、70~150 の範囲のT_gがさらに好ましい。本発明では、示差走査熱量測定(DSC)により昇温速度10 /分で測定した値をT_gとして採用する。T_gが40 未満であると、低速度剥離条件下および高温条件下における接着強度が十分でなく耐久性に劣る場合がある。また、原料単量体の制約等から、一般に150 を超えることはない。

【0030】

ビニル重合体(A)の数平均分子量(M_n)は500~10,000であり、好ましくは500~7,000であり、さらに好ましくは1,000~5,000である。M_nが10,000を超えるとアクリル系粘着性ポリマーとの相溶性が悪くなる。一方、M_nが

500未満の重合体を製造するには、重合開始剤や連鎖移動剤の多量の使用や、生産性の低下を招く等の問題がある。

また、重量平均分子量(Mw)と上記(Mn)との比(Mw/Mn)は、良好な接着強度が得られやすいという観点から、3.0以下が好ましく、2.2以下がより好ましく、1.8以下がさらに好ましい。

ここで、数平均分子量Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて得られた標準ポリスチレン換算値である。

【0031】

ビニル重合体(A)の重合方法について特段の制約はないが、例えば、溶液重合法等の公知のラジカル重合方法を採用して、上記単量体を重合することにより容易に得ることができる。

10

溶液重合法による場合、有機溶剤及びビニル単量体原料を反応器に仕込み、有機過酸化物、アゾ系化合物等の熱重合開始剤を添加して、50~300に加熱して共重合することにより目的とするビニル重合体を得ることができる。この際、重合開始剤は、上記炭素数4以上のアルキル基を有する開始剤を用いることが好ましい。当該ビニル重合体は、有機溶剤に溶解された溶液として使用しても良いし、加熱減圧処理等により溶剤を留去して用いても良い。

単量体を含む各原料の仕込み方法は、すべての原料を一括して仕込むバッチ式の初期一括仕込みでもよく、少なくとも一つの原料を連続的に反応器中に供給するセミ連続仕込みでもよく、全原料を連続供給し、同時に反応器から連続的に生成樹脂を抜き出す連続重合方式でもよい。

20

【0032】

溶液重合法に使用する有機溶剤としては、有機炭化水素系化合物が適当であり、テトラヒドロフラン及びジオキサン等の環状エーテル類、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素化合物、酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン類等、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が例示され、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの重合溶剤の中では、ビニル系重合体をよく溶解し、精製しやすいように沸点が比較的低い、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトンが好ましい。

30

【0033】

本発明で使用する開始剤は、アゾ系化合物、有機過酸化物、無機過酸化物等を用いることができるが、特に限定されるものではない。公知の酸化剤及び還元剤からなるレドックス型重合開始剤を用いても良い。また、必要に応じて連鎖移動剤を併用することもできる。

【0034】

上記アゾ系化合物としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1,1-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2-(tert-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。

40

【0035】

上記有機過酸化物としては、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ-1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノ-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシド、1,3-ビス(tert-ブチルパ

50

ーオキシ) - m - イソプロピル) ベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (tert - ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、tert - ブチルクミルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ビス (tert - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン等が挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。

【0036】

上記無機過酸化物としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

10

また、レドックス型重合開始剤としては、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄等を還元剤とし、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、tert - ブチルハイドロパーオキサイド等を酸化剤としたものを用いることができる。

【0037】

連鎖移動剤としては、フッ素原子が結合した炭素の数が1 ~ 10であるフルオロアルキル基を有する連鎖移動剤を使用することが好ましい。具体的な化合物としては、パーフルオロヘキサントール、パーフルオロオクタントール及びパーフルオロデカントール等のパーフルオロアルキルチオール等が挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。

20

【0038】

また、本発明のビニル重合体 (A) は、攪拌槽型反応器を使用し、180 ~ 350 の温度範囲において連続重合することにより得ることもできる。この重合方法では、重合開始剤や連鎖移動剤を実質的に使用することなく比較的分子量のビニル重合体を得ることができるため純度の高い重合体を得られ、後述する着色や臭気の点でも有利であるため好ましい。重合温度が180 未満の場合には、重合反応に重合開始剤や多量の連鎖移動剤が必要となり、得られた共重合体は着色しやすく、また好ましくない臭気を発生する。一方、重合温度が350 を越える場合には、重合反応中に分解反応が起こりやすく、得られる共重合体が着色するため、これを含む粘着剤組成物から得られる粘着層の透明性の低下が懸念される。さらに、このような重合方法によれば分子量の分布範囲の小さいビニル重合体を得られる。尚、重合開始剤は随意に使用してもよいが、全単量体に対して約1質量%以下で使用するのが好ましい。

30

【0039】

〔アクリル系粘着性ポリマー (B) 〕

アクリル系粘着性ポリマーは (メタ) アクリル酸エステル類を主要構成単位として含む重合体である。又、そのガラス転移温度 (Tg) は - 80 ~ 0 の範囲にある粘着性を有する重合体であることが好ましく、- 80 ~ - 30 の範囲がより好ましく、- 80 ~ - 40 の範囲がさらに好ましい。Tg が - 80 未満の場合は得られる粘着剤の凝集力が不十分となり、曲面接着性等が悪化する傾向があり、0 を超える場合は、段差への追随性および低温下での粘着力等が十分でない場合がある。

40

【0040】

さらに、前記アクリル系粘着性ポリマー (B) は、十分な凝集力と良好な接着性とを発揮する観点から、重量平均分子量 (Mw) が100, 000以上であることが好ましく、250, 000以上であることがより好ましく、400, 000以上であることがさらに好ましい。

一方、重量平均分子量が高すぎると段差への追随性等が低下する傾向があり、製造上の扱いも困難となる。よって、上限値は2, 000, 000以下であることが好ましく、1, 500, 000以下であることがより好ましく、1, 000, 000以下であることがさらに好ましい。

【0041】

50

前記アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）を構成する単量体としては、Ｔｇが低く粘着性を有するアクリル系共重合体得られる点で炭素数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、並びに（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル等の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル等を挙げることができ、これらの内の１種又は２種以上を使用することができる。

【００４２】

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としては、例えば（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸ｎ－オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ｎ－ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸ｎ－デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等が挙げられ、好ましい単量体としては（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ｎ－オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル等が挙げられる。

【００４３】

アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）では、前記炭素数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および／または（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルがこれを構成する主モノマーとして用いられ、その使用量は、アクリル系共重合体の全構成単量体を基準にして３０～１００質量％が好ましく、５０～９９質量％が更に好ましい。３０質量％未満の場合は得られる粘着剤組成物の粘着力、タック及び低温粘着性等が不十分となる。

【００４４】

アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）は前記主モノマー以外にも粘着性能を損なわない範囲で、これと共重合可能な他の単量体を使用することができる。共重合可能な単量体としては例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のα、β－エチレン性不飽和カルボン酸単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル等の炭素数１～３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；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロドデシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル等の脂肪族環系ビニル単量体；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート及びポリエチレン－ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有単量体；アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－メトキシブチルアクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸アミド及びＮ－置換化合物；アリルアルコール等の不飽和アルコール；（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸グリシジル、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられ、これらのうちの１種又は２種以上を使用することができる。

【００４５】

アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）もまた、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知のラジカル重合法により得ることができる。

【００４６】

〔粘着剤組成物〕

本発明の粘着剤組成物は、ビニル重合体（Ａ）からなる粘着付与剤及びアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）を含むものであるが、その製造方法に特段の制約はない。例えば、ビニル重合体（Ａ）及びアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）を混合する方法であってもよいし、

10

20

30

40

50

ビニル重合体 (A) の存在下にアクリル系粘着性ポリマー (B) を重合することにより得ることもできる。

【0047】

本発明の粘着剤組成物において、ビニル重合体 (A) はいわば粘着付与剤として働き、粘着剤組成物の粘着特性、特に低速度剥離条件下および高温条件下における接着速度の向上に対して効果を奏する。アクリル系粘着性ポリマー (B) 100 質量部に対するビニル重合体 (A) の含有量は、固形分換算で 0.5 ~ 60 質量部が好ましく、3 ~ 40 質量部がより好ましく、3 ~ 30 質量部がさらに好ましい。ビニル重合体 (A) の使用量を 1 質量部以上とすることにより低剥離速度および高温条件下における剥離強度を向上する効果が十分発現される傾向にあり、60 質量部以下とすることにより初期接着力 (タック) が

10

【0048】

本発明の粘着剤組成物は、当該粘着剤組成物をセパレーターに塗工、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層の X 線光電子分光分析により得られるその表層部分の組成から計算される T_g が、粘着剤組成物全体の T_g よりも 30 以上高いものとなることが好ましい。当該表層部分の T_g が粘着剤組成物全体の T_g よりも 30 以上高い場合、光学部材などに用いられる各種被着体に対する、低剥離速度、及び高温度条件下における剥離強度を十分なものとすることができる。このため、光学部材を粘着剤により貼り合せた積層体等を長期間保存等した場合にも、浮きや剥がれの発生を抑制することが可能となり、良好な耐久性をも付与することができる。

20

上記の通り「表層部分の組成から計算される T_g」は、X 線光電子分光測定 (XPS) から得られるビニル重合体 (A) とアクリル系粘着性ポリマー (B) との組成比率から計算によって求められ、粘着剤層の表面から該 5 nm 程度の深さまでの表層を形成する組成物の T_g として捉えることができる。測定方法の詳細は、後述する実施例に記載の操作に従う。

【0049】

本発明の粘着付与剤は、フッ素原子が結合した炭素の数が 1 ~ 10 のフルオロアルキル基を備えるビニル重合体 (A) からなるものであるが、アクリル系粘着性ポリマー (B) に対して適度な相溶性を有する。このため、これらを含む粘着剤組成物から得られる粘着剤層は良好な透明性を示すとともに、粘着剤層中において粘着付与剤が一部偏析し、その表層における粘着付与剤の濃度が他の部分よりも高くなる。この挙動は、ビニル重合体 (A) のフルオロアルキル基の種類及び導入量、組成 (極性) 及び分子量等を設定することにより調整することが可能であり、種々のアクリル系粘着性ポリマー (B) に対して透明性を維持しつつ、表面層への偏析を実現することができる。

30

粘着剤層の表層における上記粘着付与剤の濃度が他より高くなる構成を取った場合、各種被着体に粘着シートを貼り付けた際の接着界面近傍の粘着剤層は比較的高い T_g を有するため、低剥離速度および高温度条件下において高い接着強度を示すことができる。

【0050】

上記の通り、本発明の粘着剤組成物からは透明性の良好な粘着剤層が得られる。

上記の相溶性は、得られた粘着剤層の目視又はヘイズ値等を指標に判断することができる。ヘイズ値により判断する場合には、例えば本願実施例において記載する方法により評価することが可能であり、その値が低いほど相溶性が良好であることができる。具体的なヘイズ値としては、2.0 以下であることが好ましく、1.6 以下であることがより好ましい。

40

【0051】

粘着剤組成物のガラス転移温度 (T_g) は -80 ~ 0 の範囲であり、-80 ~ -10 の範囲が好ましく、-70 ~ -20 の範囲がより好ましい。T_g が -80 未満の場合は得られる粘着剤の凝集力が不十分となり、曲面接着性等が悪化する傾向があり、0 を超える場合は、柔軟性及び低温条件下での粘着力等が十分でない場合がある。

【0052】

50

本発明の粘着剤組成物は、上記ビニル重合体（Ａ）からなる粘着付与剤及びアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）以外にも必要に応じて、架橋剤（硬化剤）、その他の粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、難燃剤、防かび剤、シランカップリング剤、充填剤、着色剤等の添加剤を含有した組成物とすることもできる。

【００５３】

上記架橋剤（硬化剤）としては、グリシジル基を２つ以上有するグリシジル化合物、イソシアネート基を２つ以上有するイソシアネート化合物、アジリジニル基を２つ以上有するアジリジン化合物、オキサゾリン基を有するオキサゾリン化合物、金属キレート化合物、ブチル化メラミン化合物等が挙げられる。これらのうち、アジリジン化合物、グリシジル化合物及びイソシアネート化合物が好ましい。

10

【００５４】

上記アジリジン化合物としては、１，６－ビス（１－アジリジニルカルボニルアミノ）ヘキサン、１，１’－（メチレン－ジ－ｐ－フェニレン）ビス－３，３－アジリジル尿素、１，１’－（ヘキサメチレン）ビス－３，３－アジリジル尿素、エチレンビス－（２－アジリジニルプロピオネート）、トリス（１－アジリジニル）ホスフィンオキサイド、２，４，６－トリアジリジニル－１，３，５－トリアジン、トリメチロールプロパン－トリス－（２－アジリジニルプロピオネート）等が挙げられる。

【００５５】

上記グリシジル化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、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、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、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、テトラグリシジルキシレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、トリメチロールプロパンポ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、ソルビトールポリグリシジルエーテル等の多官能グリシジル化合物が挙げられる。

20

【００５６】

上記イソシアネート化合物としては、好ましくは、イソシアネート基を２つ以上有する化合物が用いられる。

上記イソシアネート化合物としては、芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種イソシアネート化合物、更には、これらのイソシアネート化合物の変性物（プレポリマー等）を用いることができる。

30

【００５７】

芳香族イソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、ｐ－フェレンジイソシアネート（ＰＰＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）等が挙げられる。

脂肪族イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、リンジイソシアネート（ＬＤＩ）、リシントリイソシアネート（ＬＴＩ）等が挙げられる。

40

脂環族イソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、シクロヘキシルジイソシアネート（ＣＨＤＩ）、水添化ＸＤＩ（Ｈ６ＸＤＩ）、水添化ＭＤＩ（Ｈ１２ＭＤＩ）等が挙げられる。

また、変性イソシアネートとしては、上記イソシアネート化合物のウレタン変性体、２量体、３量体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレア変性体、イソシアヌレート変性体、オキサゾリドン変性体、イソシアネート基末端プレポリマー等が挙げられる。

【００５８】

本発明の粘着剤組成物が架橋剤（硬化剤）を含有する場合、その含有量は、上記アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～１０質量部、よ

50

り好ましくは 0.03 ~ 5 質量部、更に好ましくは 0.05 ~ 2 質量部である。

【0059】

上記その他の粘着性付与剤としては、ロジンエステル、ガムロジン、トール油ロジン、水添ロジンエステル、マレイン化ロジン、不均化ロジンエステル等のロジン誘導体；テルペンフェノール樹脂、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等を主体とするテルペン系樹脂；（水添）石油樹脂；クマロン-インデン系樹脂；水素化芳香族コポリマー；スチレン系樹脂；フェノール系樹脂；キシレン系樹脂等が挙げられる。

【0060】

上記可塑剤としては、ジ n - ブチルフタレート、ジ n - オクチルフタレート、ビス（2 - エチルヘキシル）フタレート、ジ n - デシルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル類；ビス（2 - エチルヘキシル）アジペート、ジ n - オクチルアジペート等のアジピン酸エステル類；ビス（2 - エチルヘキシル）セバケート、ジ n - ブチルセバケート等のセバシン酸エステル類；ビス（2 - エチルヘキシル）アゼレート等のアゼライン酸エステル類；塩素化パラフィン等のパラフィン類；ポリプロピレングリコール等のグリコール類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ変性植物油類；トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；トリフェニルホスファイト等の亜リン酸エステル類；アジピン酸と 1, 3 - ブチレングリコールとのエステル化物等のエステルオリゴマー類；低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン、低分子量ポリイソプレン等の低分子量重合体；プロセスオイル、ナフテン系オイル等のオイル類等が挙げられる。

【0061】

上記酸化防止剤としては、2, 6 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール、ステアリル - β - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2' - メチレンビス（4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール）、2, 2' - メチレンビス（4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール）、4, 4' - チオビス（3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール）、4, 4' - ブチリデンビス（3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール）、3, 9 - ビス〔1, 1 - ジメチル - 2 - (β - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ) エチル〕2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、1, 3 - トリス（2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル）ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス（3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス〔3, 3' - ビス - (4' - ヒドロキシ - 3' - tert - ブチルフェニル) ブチリックアシッド〕グリコールエステル、1, 3, 5 - トリス（3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル）- S - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) トリオン、トコフェロール類等のフェノール系酸化防止剤；ジラウリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3' - チオジプロピオネート、ステアリル 3, 3' - チオジプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤；トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、4, 4' - ブチリデン - ビス（3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニルジトリデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシルホスファイト）、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジニルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - デシロキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン、トリス（2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリック

10

20

30

40

50

ネオペンタンテトライルビス(2, 6 - ジ - *tert* - ブチル - 4 - メチルフェニル)ホスファイト、2, 2 - メチレンビス(4, 6 - ジ - *tert* - ブチルフェニル)オクチルホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。

【0062】

上記紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート、*p* - *tert* - ブチルフェニルサリシレート、*p* - オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 5 - スルホベンゾフェノン、ビス(2 - メトキシ - 4 - ヒドロキシ - 5 - ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - *tert* - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - *tert* - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - *tert* - ブチル - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - *tert* - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - *tert* - アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - [(2' - ヒドロキシ - 3' - (3'', 4'', 5'', 6'' - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2 - メチレンビス{4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェノール}、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス{4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェノール}等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2 - エチルヘキシル - 2 - シアノ - 3, 3' - ジフェニルアクリレート、エチル - 2 - シアノ - 3, 3' - ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤；ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、[2, 2' - チオビス(4 - *tert* - オクチルフェノラート)] - *n* - ブチルアミンニッケル、ニッケルコンプレックス - 3, 5 - ジ - *tert* - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - リン酸モノエチレート、ニッケル - ジブチルジチオカルバメート等のニッケル系紫外線安定剤等が挙げられる。

【0063】

上記老化防止剤としては、ポリ(2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン)、6 - エトキシ - 1, 2 - ジヒドロ - 2, 2, 4 - トリメチルキノリン、1 - (N - フェニルアミノ) - ナフタレン、スチレン化ジフェニルアミン、ジアルキルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - *p* - フェニレンジアミン、N - フェニル - N' - イソプロピル - *p* - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - 2 - ナフチル - *p* - フェニレンジアミン、2, 6 - ジ - *tert* - ブチル - 4 - メチルフェノール、モノ(α - メチルベンジル)フェノール、ジ(α - メチルベンジル)フェノール、トリ(α - メチルベンジル)フェノール、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - *tert* - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - *tert* - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス(6 - *tert* - ブチル - 3 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス(6 - *tert* - ブチル - 3 - メチルフェノール)、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 5 - ジ - *tert* - ブチルハイドロキノン、2, 5 - ジ - *tert* - アミルハイドロキノン、2 - メルカプトベンズイミダゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、2 - メルカプトメチルベンズイミダゾール、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル等が挙げられる。

【0064】

上記難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールA、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ

10

20

30

40

50

- 3, 5 - ジブロモフェニル) プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2, 3 - ジブ
ロモプロピル) イソシアヌレート、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシエトキシ - 3, 5 - ジ
ブロモフェニル) プロパン、デカブロモジフェニルオキサイド、含ハロゲンポリフォス
フェート等のハロゲン系難燃剤；リン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェート、トリエ
チルホスフェート、トリス(β - クロロエチル) ホスフェート、トリスクロロエチルホス
フェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キ
シレニルジフェニルホスフェート、酸性リン酸エステル、含窒素リン化合物等のリン系難
燃剤；赤燐、酸化スズ、三酸化アンチモン、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、
水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤；ポリ(ジメトキシシロキサ
ン)、ポリ(ジエトキシシロキサン)、ポリ(ジフェノキシシロキサン)、ポリ(メトキシ
フェノキシシロキサン)、メチルシリケート、エチルシリケート、フェニルシリケート
のようなシロキサン系難燃剤等が挙げられる。

10

【0065】

上記防かび剤としては、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、トリハロア릴、ト
リアゾール、有機窒素硫黄化合物等が挙げられる。

【0066】

上記シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -
メトキシエトキシ)シラン、 γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルト
リアセトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシ
プロピルトリエトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメト
キシシラン、 γ - クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ - メルカ
プトプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - β (ア
ミノエチル) - γ - アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

【0067】

上記充填剤としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等の無機粉末充填
剤；ガラス繊維、有機補強用繊維等の繊維状充填剤等が挙げられる。

【0068】

本発明の粘着剤組成物は、その形態に特段の制約はない。例えば、酢酸エチル等の有機
溶剤に溶解した溶剤型粘着剤組成物の形態として用いてもよいし、水媒体中にアクリル系
粘着性ポリマー及び粘着付与剤が分散したエマルジョン型粘着剤組成物の形態として用い
てもよい。

30

上記溶液型粘着剤組成物及びエマルジョン型粘着剤組成物の場合、用いられる有機溶剤
または水等の媒体は、粘着剤組成物100質量部に対して通常20～80質量部である。

【0069】

エマルジョン型粘着剤として用いる場合には、安定剤が配合されてなるものとするこ
ができる。この安定剤としては、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリ
ン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ジブチルスズジラウリン酸鉛、トリス(ノニ
ルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファ
イト等の塩化ビニル用安定剤；ジ - n - オクチルスズビス(イソオクチルチオグリコール酸
エステル)塩、ジ - n - オクチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジ - n - オクチルスズジラ
ウリン酸塩、ジ - n - オクチルスズマレイン酸エステル塩、ジ - n - ブチルスズビスマ
レイン酸エステル塩、ジ - n - ブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジ - n - ブチルスズ
ビスオクチルチオグリコール酸エステル塩、ジ - n - ブチルスズ β - メルカプトプロピ
オン酸塩ポリマー、ジ - n - ブチルスズジラウレート、ジ - n - メチルスズビス(イソ
オクチルメルカプトアセテート)塩、ポリ(チオビス - n - ブチルスズサルファイド)、
モノオクチルスズトリス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)、ジブチルスズマ
レエート、ジ - n - ブチルスズマレエートエステル・カルボキシレート、およびジ - n -
ブチルスズマレエートエステル・メルカプチド等の有機スズ系安定剤；三塩基性硫酸鉛、
二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、ケイ酸鉛、二塩基性
ステアリン酸鉛、ステアリン酸鉛等の鉛系安定剤；カドミウム系石けん、亜鉛系石
けん、バリウム系石けん、鉛系

40

50

石けん、複合型金属石けん、ステアリン酸カルシウム等の金属石けん系安定剤等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

その他にも、本発明の粘着剤組成物は、上記粘着付与剤およびアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）以外に、単官能および／または多官能の（メタ）アクリル酸系単量体、並びに光重合開始剤等を含む組成物とすることにより、紫外線等の活性エネルギー線により硬化する光硬化型粘着剤組成物の形態として用いてもよい。

【 0 0 7 1 】

光硬化型粘着剤組成物の場合、当該組成物中には有機溶剤等を含んでも良いが、一般的には溶剤類を含まない無溶剤型として用いられる。

10

【 0 0 7 2 】

上記単官能（メタ）アクリル酸系単量体としては、炭素数 1 ～ 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類；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンチル、（メタ）アクリル酸イソボルニル等の環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキブチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；（メタ）アクリル酸等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2 種以上を組合せて用いてもよい。

【 0 0 7 3 】

上記多官能（メタ）アクリル酸系単量体としては、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2 種以上を組合せて用いてもよい。

20

【 0 0 7 4 】

光重合開始剤としては、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類及、キサントン類、アシルホスフィンオキシド類、 α -ジケトン類等が挙げられる。

30

又、活性エネルギー線による感度を向上させるため、光増感剤を併用することもできる。

光増感剤としては、安息香酸系及びアミン系光増感剤等が挙げられる。これらは、2 種以上を組み合わせ用いることもできる。

光開始剤及び光増感剤の使用量は、単官能及び／又は多官能の（メタ）アクリル酸系単量体 100 質量部に対して 0.01 ～ 10 質量部が好ましい。

【 0 0 7 5 】

上記にて説明した光硬化型粘着剤組成物以外にも、上記粘着付与剤、単官能および／または多官能の（メタ）アクリル酸系単量体、並びに光重合開始剤を含む組成物は、光硬化型接着剤組成物としても使用することができる。当該光硬化型接着剤組成物には、必要に応じて上記アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）を混合することができる。

40

【 0 0 7 6 】

本発明では、紙類、フィルム、布、不織布、及び金属箔等を基材とし、該基材の片面若しくは両面に本発明の粘着剤組成物から形成される粘着剤層を備えてなる粘着シートを得ることができる。得られた粘着シートは、粘着テープ、粘着ラベル、表面保護フィルム、表面保護テープ、マスキングテープ、電気絶縁用テープ、ラミネート等の各種一般粘着加工製品として有用である。ここで、上記粘着シートを作製するに当たっては、粘着剤組成物を各種基材に直接塗工し、乾燥または UV 等の活性エネルギー線を照射することにより粘着シートを得る方法、又は、一旦離型紙等に塗工した後、基材に転写する方法のいずれ

50

の方法を採用しても良い。また、組成物を溶融状態にして、基材に塗工した後、冷却することにより、粘着層を有する製品を得ることもできる。

前記乾燥は常温で行っても構わないが、生産性等の観点から、通常は、乾燥機を用いて40～150の加熱条件下にて数秒間から数十分間の時間をかけて乾燥させる方法が一般的である。

また、本発明の粘着剤組成物は、これとは別に、各種光学フィルム等の積層体を構成する際の貼り合せ用途にも好適に用いることができる。

【0077】

粘着シートに形成される粘着剤の厚み（乾燥後の膜厚）は用途により選択されるが、通常は1～300μmの範囲であり、5～250μmの範囲が好ましく、10～200μmの範囲が更に好ましい。

10

【0078】

本発明の粘着剤組成物は、透明性に優れ、かつガラスをはじめとする各種被着体に対して優れた接着特性、特に低速度剥離条件下および高温条件下において高い剥離強度を示す。このため、ガラス板および/または透明プラスチック板を貼り合せてなる粘着加工品であるタッチパネル、液晶表示装置、有機EL表示装置、プラズマディスプレイパネル等のディスプレイ及びこれに用いられる各種光学フィルムの貼り合せにも好適である。また、フレキシブルプリント回路基板等の電子部品における接着用途にも有用である。

【実施例】

【0079】

20

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。尚、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。以下の記載において「部」は質量部を意味し、「%」は質量%を意味する。

また、本実施例において得られた重合体の各種分析は、以下に記載の方法により実施した。

【0080】

<固形分>

測定サンプル約1gを秤量(a)し、次いで、通風乾燥機155、30分間乾燥後の残分を測定(b)し、以下の式より算出した。測定には秤量ピンを使用した。その他の操作については、JIS K 0067-1992（化学製品の減量及び残分試験方法）に準拠した。

30

$$\text{固形分}(\%) = (b/a) \times 100$$

【0081】

<分子量測定>

分子量はGPCにて下記の条件で測定した。

GPC：東ソー（HLC-8120）

カラム：東ソー（TSK gel-Super MP-M×4本）

試料濃度：0.1%

流量：0.6ml/分

溶離液：テトラヒドロフラン

40

カラム温度：40

検出器：示差屈折計（RI）

標準物質：ポリスチレン

【0082】

<ガラス転移点（Tg）>

ビニル重合体（A）、アクリル系粘着性ポリマー（B）及び粘着剤組成物のTgはDSCにて以下の条件で測定した。

DSC：TA Instrument製（Q-100）

昇温温度：10/分

測定雰囲気：窒素

50

【 0 0 8 3 】

< ポリマー組成 >

ポリマー組成はモノマー仕込量とGC測定によるモノマー消費量から算出した。

GC : Agilent Technologies 製 (7 8 2 0 A GC System)

検出器 : FID

カラム : 1 0 0 % ジメチルシロキサン (CP - Sil 5 CB) 長さ 3 0 m、内径 0 . 3 2 mm

算出方法 : 内部標準法

【 0 0 8 4 】

10

1 . ビニル重合体 (A) の合成

合成例 1 (重合体 A - 1 の合成)

内容積 5 0 0 m L の 4 つ口フラスコに、ジメチル 2、2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) (和光純薬社製、商品名「 V - 6 0 1 」) 1 . 3 質量部、酢酸ブチル 1 8 0 質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を 9 0 に上昇した。別途、メタクリル酸イソボルニル (以下、「 IBXMA 」 という) 1 0 0 質量部、メタクリル酸 2 - (パーフルオロブチル) エチル (ユニマテック社製、商品名「 ケミノックス F A M A C - 4 」) 4 3 質量部、 V - 6 0 1 2 5 . 4 質量部、酢酸ブチル 5 0 質量部からなる混合液を滴下ポートからフラスコ内に 5 時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール 6 0 0 0 質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体 A - 1 を得た。得られた重合体 A - 1 のポリマー組成は、 IBXMA 7 0 質量 %、ケミノックス F A M A C - 4 3 0 質量 % からなり、分子量は M_w 3 1 6 0、 M_n 2 1 6 0、 M_w / M_n 1 . 4 6、 T_g 6 5 であった。

20

重合体 A - 1 の組成及び分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

合成例 2 (重合体 A - 2 の合成)

内容積 5 0 0 m L の 4 つ口フラスコに、 V - 6 0 1 1 . 2 質量部、酢酸ブチル 1 6 0 質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を 9 0 に上昇した。別途、 IBXMA 8 0 質量部、ケミノックス F A M A C - 4 2 0 質量部、 V - 6 0 1 2 2 . 9 質量部、酢酸ブチル 5 0 質量部からなる混合液を滴下ポートからフラスコ内に 5 時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール 6 0 0 0 質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体 A - 2 を得た。

30

重合体 A - 2 の組成及び分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

合成例 3 (重合体 A - 3 の合成)

内容積 5 0 0 m L の 4 つ口フラスコに、 V - 6 0 1 1 . 3 質量部、酢酸ブチル 1 8 0 質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を 9 0 に上昇した。別途、 IBXMA 1 1 0 質量部、ケミノックス F A M A C - 4 1 . 7 質量部、 V - 6 0 1 2 5 . 4 質量部、酢酸ブチル 5 0 質量部からなる混合液を滴下ポートからフラスコ内に 5 時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール 6 0 0 0 質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体 A - 3 を得た。

40

重合体 A - 3 の組成及び分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

合成例 4 (重合体 A - 4 の合成)

内容積 5 0 0 m L の 4 つ口フラスコに、 V - 6 0 1 1 . 3 質量部、酢酸ブチル 1 8 0 質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を 9 0 に上昇した。別途、 IBXMA 1 1 0 質量部、ケミノックス

50

FAMAC-4 0.55質量部、V-601 25.3質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ポートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール6000質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-4を得た。

重合体A-4の組成及び分析結果を表1に示す。

【0088】

合成例5（重合体A-5の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 1.3質量部、酢酸ブチル 130質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、IBXMA 100質量部、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル（以下、「TFEMA」という）43質量部、V-601 32.7質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ポートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール4800質量部、水1200質量部からなる混合液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-5を得た。

重合体A-5の組成及び分析結果を表1に示す。

【0089】

合成例6（重合体A-6の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 1.2質量部、酢酸ブチル 160質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、IBXMA 70質量部、メタクリル酸2-（パーフルオロヘキシル）エチル（ユニマテック社製、商品名「ケミノックス FAMAC-6」）30質量部、V-601 22.9質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ポートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール6000質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-6を得た。

重合体A-6の組成及び分析結果を表1に示す。

【0090】

合成例7（重合体A-7の合成）

内容積300mLの4つ口フラスコに、2-（ヘプタデカフルオロオクチル）エタントール1.59質量部、IBXMA 18.4質量部、V-601 0.04質量部、酢酸ブチル80質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇し、3時間かけて重合を行った。重合終了後、重合溶液をメタノール1000質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、末端にヘプタデカフルオロオクチル基を有する重合体A-7を得た。

重合体A-7の組成及び分析結果を表1に示す。

【0091】

合成例8（重合体A-8の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 0.2質量部、酢酸ブチル 180質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、IBXMA 90質量部、ケミノックスFAMAC-4 39質量部、V-601 3.7質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ポートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール6000質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-8を得た。

重合体A-8の組成及び分析結果を表1に示す。

【0092】

合成例9（重合体A-9の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 1.4質量部、酢酸ブチル 190質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気

10

20

30

40

50

し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、メタクリル酸ジシクロペンタニル（以下、「DCPMA」という）80質量部、ケミノックス FAMAC-4 35質量部、V-601 26.1質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール6000質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-9を得た。

重合体A-9の組成及び分析結果を表1に示す。

【0093】

合成例10（重合体A-10の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 1.4質量部、酢酸ブチル 190質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、メタクリル酸シクロヘキシル（以下、「CHMA」という）80質量部、ケミノックス FAMAC-4 34質量部、V-601 26.1質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール5400質量部と水600質量部からなる混合液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-10を得た。

重合体A-10の組成及び分析結果を表1に示す。

【0094】

合成例11（重合体A-11の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 3.9質量部、酢酸ブチル 100質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、IBXMA 140質量部、V-601 22.2質量部、酢酸ブチル90質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール6000質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-11を得た。

重合体A-11の組成及び分析結果を表1に示す。

【0095】

合成例12（重合体A-12の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 1.4質量部、酢酸ブチル 190質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、メタクリル酸エチル（以下、「EMA」という）80質量部、ケミノックス FAMAC-4 34質量部、V-601 26.1質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール4200質量部と水1800質量部からなる混合液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-12を得た。

重合体A-12の組成及び分析結果を表1に示す。

【0096】

合成例13（重合体A-13の合成）

内容積500mLの4つ口フラスコに、V-601 0.22質量部、酢酸ブチル 200質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、CHMA 80質量部、ケミノックス FAMAC-4 34質量部、V-601 4.3質量部、酢酸ブチル50質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール5400質量部と水600質量部からなる混合液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-13を得た。

重合体A-13の組成及び分析結果を表1に示す。

【0097】

【表 1】

	組成（質量％）							Mn	Mw	Mw/Mn	T _g （℃）
	IBXMA	DCPMA	CHMA	EMA	TFEMA	PFBEMA	PFHEMA				
重合体A-1	70					30		2160	3160	1.46	65
重合体A-2	80					20		2230	3650	1.64	78
重合体A-3	99					1		2300	3250	1.41	115
重合体A-4	99.5					0.5		2140	2980	1.39	114
重合体A-5	70				30			1660	2460	1.48	48
重合体A-6	70						30	2030	3030	1.49	50
重合体A-7	100							1760	2400	1.36	105
重合体A-8	70					30		8150	11240	1.38	135
重合体A-9		70				30		1850	2520	1.36	62
重合体A-10			70			30		2900	3200	1.10	72
重合体A-11	100							2100	3140	1.50	117
重合体A-12				70		30		2230	3010	1.35	25
重合体A-13			70			30		21450	31000	1.45	68

【 0 0 9 8 】

表 1 で用いた化合物の詳細を以下に示す。

I B X M A : メタクリル酸イソボルニル

D C P M A : メタクリル酸ジシクロペンタニル

C H M A : メタクリル酸シクロヘキシル

E M A : メタクリル酸エチル

T F E M A : メタクリル酸 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル

P F B E M A : メタクリル酸 2 - (パーフルオロブチル) エチル (ユニマテック社製、商品名「ケミノックス F A M A C - 4」)

P F H E M A : メタクリル酸 2 - (パーフルオロヘキシル) エチル (ユニマテック社製、商品名「ケミノックス F A M A C - 6」)

【 0 0 9 9 】

2 . アクリル系粘着性ポリマー (B) の合成

合成例 1 4 (重合体 B - 1 の合成)

内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、アクリル酸ブチル (以下、「 B A 」という) 1 9 0 質量部、アクリル酸ヒドロキシエチル (以下、「 H E A 」という) 1 0 質量部、 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製、商品名「 V - 6 5 」) 5 . 2 質量部、酢酸エチル 3 7 0 質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を 4 0 ℃ に上昇し、 4 時間かけて重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール 7 2 0 0 質量部、水 1 8 0 0 質量部からなる混合液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体 B - 1 を得た。得られた重合体 B - 1 を酢酸エチルに溶解し、固形分濃度を 3 0 質量 % に調整することにより重合体 B - 1 溶液とした。

重合体 B - 1 のポリマー組成は、 B A 9 5 質量 % 、 H E A 5 質量 % からなり、分子量は M_w 5 0 0 , 0 0 0 、 M_n 1 7 0 , 0 0 0 、 M_w / M_n 2 . 9 4 、 T_g は - 5 6 ℃ であった。

【 0 1 0 0 】

合成例 1 5 (重合体 B - 2 の合成)

内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、 B A 1 0 1 質量部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル (以下、「 E H A 」という) 9 9 質量部、 H E A 1 0 質量部、 V - 6 5 5 . 2 質量部、酢酸エチル 3 7 0 質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を 4 0 ℃ に上昇し、 4 時間かけて重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール 7 2 0 0 質量部、水 1 8 0 0 質量部からなる混合液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体 B - 2 を得た。得られた重合体 B - 2 を酢酸エチルに溶解し、固形分濃度を 3 0 質量 % に調整することにより重合体 B - 2 溶液とした。

重合体 B - 2 のポリマー組成は、 B A 4 8 質量 % 、 E H A 4 7 質量部、 H E A 5 質量 % からなり、分子量は M_w 4 8 0 , 0 0 0 、 M_n 1 6 0 , 0 0 0 、 M_w / M_n 3 . 3 3 、 T_g は - 6 0 ℃ であった。

【 0 1 0 1 】

3 . 粘着剤組成物の製造及び評価

実施例 1

上記合成例 1 で得られた重合体 (A - 1) を酢酸エチルに溶解して固形分濃度 3 0 質量 % の重合体 (A - 1) 溶液を調整した。当該重合体 (A - 1) 溶液 1 0 質量部、上記重合体 B - 1 溶液 1 0 0 質量部、架橋剤としてコロネート L 4 5 (日本ポリウレタン工業社製) 0 . 4 質量部を混合し、粘着剤組成物を得た。

【 0 1 0 2 】

この粘着剤組成物を、厚さ 3 8 μ m のポリエチレンテレフタレート (以下、「 P E T 」) 製セパレーター上に、乾燥後の厚みが 5 0 μ m となるように塗布した。粘着剤組成物を 8 0 ℃、 4 分間乾燥することで、酢酸エチルを除去するとともに架橋反応をさせ、前記セパレーターとは剥離力の異なる厚さ 3 8 μ m の P E T 製セパレーターを貼りあわせて、 4 0 ℃ で 5 日間静置し、両面セパレーター付き粘着フィルム試料を得た。

【 0 1 0 3 】

得られた粘着フィルム試料について、次に示す方法により各種測定及び評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 4 】

< ゲル分率 >

粘着フィルム試料から粘着剤を 0 . 2 g 採取し、粘着剤の初期重量を秤量した。その粘着剤を 5 0 g の酢酸エチルに浸漬し、室温で 1 6 時間静置する。その後、 2 0 0 メッシュ

10

20

30

40

50

金網にろ過し、メッシュに残った残分を 80 で 3 時間乾燥し、秤量した。初期の重量と残分の重量から、ゲル分率を算出した。

【0105】

< ガラス及びシクロオレフィンポリマー (COP) に対する接着強度 >

粘着フィルム試料を易接着処理した PET フィルム (三菱樹脂社製、DIAFOIL T680 E100、100 μm 厚) に転写して評価用の粘着シートを得た。被着体をガラス (AGC ファブリテック社製、FL11A、1mm 厚) もしくは COP (日本ゼオン社製、ゼオノアZF-14、100mm 厚) とし、卓上加圧脱泡装置 TBR-200 (千代田電気工業社製) を用いて 0.5 MPa、50 の条件下で 20 分間圧着した後、恒温槽付き引張り試験機ストログラフ R 型 (東洋精機社製) を用いて、23 及び 85 の条件で、JIS Z-0237「粘着テープ・粘着シート試験方法」に準じて剥離速度 3 mm/min 及び 300 mm/min で、粘着シートの 180 度剥離強度を測定し、接着強度とした。

10

【0106】

< 25 における貯蔵弾性率 >

粘着フィルム試料を 10 枚積層することにより 0.5 mm 厚の粘着剤フィルムを作成し、以下の条件で粘弾性測定を行った。

装置: Rheologica Instrument A.B. 社製 VISCOANALYZER VAR100

周波数: 1 Hz

歪: 0.1 %

ジオメトリー: 6 mm φ パラレルプレート

20

【0107】

< 粘着剤層の表層部分の Tg >

粘着フィルム試料の X 線光電子分光装置 (XPS) 測定による C 1 s と O 1 s の面積比から、表面から該 5 nm 程度までの表面におけるビニル重合体 (A) 及びアクリル系粘着性ポリマー (B) の質量比を算出した。

XPS 測定は以下の条件で測定した。

装置: アルバック・ファイ社製 PHI5000 VersaProbe

X 線: Al-Kα (1486.6 eV)

試料への X 線入射角: 0° (試料測定面の法線に対する角度)

光電子検出角: 45° (試料測定面の法線に対する角度)

30

次いで、測定に得られた表面組成から下記の FOX 式に従って、表面 Tg を計算した。

$$1 / [\text{表層の } T_g] (K) = W_A / T_{gA} + W_B / T_{gB}$$

ここで、

W_A : ビニル重合体 (A) の重量分率

T_{gA} : ビニル重合体 (A) の Tg

W_B : アクリル系粘着性ポリマー (B) の重量分率

T_{gB} : アクリル系粘着性ポリマー (B) の Tg

40

【0108】

< 粘着付与剤とアクリル系粘着性ポリマー (B) との相溶性 >

酢酸エチルにより固形分濃度を 30 質量 % に調整したビニル重合体 (A) 及びアクリル系粘着性ポリマー (B) をそれぞれ 1 質量部及び 10 質量部混合して粘着剤組成物を調製した。次いで、当該粘着剤組成物を離型紙上に適量垂らし、80、15 時間静置することにより酢酸エチルを除去し、粘着剤組成物の乾燥物を得た。別途、厚さ 1 mm のガラスプレートを 2 枚用意し、前記粘着剤組成物の乾燥物を 300 μm 厚のアルミフィルムからなるスペーサーを介した前記 2 枚のガラスプレートで挟み込むことにより、粘着剤層の厚みが 300 μm である積層体を得た。得られた積層体を 23、50 % RH 条件下で 1 日静置した後、日本電色社製ヘイズメーター「ヘイズメーター NDH2000」を使用して

50

ヘイズ値を測定することにより相溶性を評価した。

【 0 1 0 9 】

実施例 2 ～ 1 3 及び比較例 1 ～ 5

実施例 1 において、アクリル系粘着性ポリマー及び粘着付与剤の種類、比率を表 2 ～ 表 4 に示すように変えて粘着剤組成物を得るとともに、実施例 1 と同様の測定を行った。結果を表 2 ～ 表 4 に示す。

【 0 1 1 0 】

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
粘着付与剤 (ビニル重合体(A))	重合体 A-1	10	2	30				
	重合体 A-2			10				
	重合体 A-3				10			
	重合体 A-4					10		
	重合体 A-5						10	
	重合体 A-6							10
	重合体 A-7							
	重合体 A-8							
	重合体 A-9							
	重合体 A-10							
アクリル系 粘着性ポリマー (B)	重合体 B-1	100	100	100	100	100	100	100
	重合体 B-2							
架橋剤	コロネートL45	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ゲル分率 (%)								
ヘイズ値 (%)								
XPSによる(A)/(B)比								
(I) 表層のT _g (°C)								
(II) 粘着剤全体のT _g (°C)								
(I)-(II)								
貯蔵弾性率 (×10 ⁵ Pa) at 25°C								
ガラスへの接着強度 at 23°C [N/25mm]	3mm/min	17.8	12.0	18.5	18.5	7.5	17.5	17.2
	300mm/min	18.0	19.5	18.0	19.0	19.9	22.0	21.0
ガラスへの接着強度 at 85°C [N/25mm]	3mm/min	2.8	1.5	2.9	3.5	1.5	2.3	3.2
	300mm/min	11.5	14.1	11.1	13.1	15.1	14.1	12.0
COPへの接着強度 at 23°C [N/25mm]	3mm/min	16.9	10.0	17.8	18.1	9.1	17.5	15.7
	300mm/min	17.5	16.5	16.5	18.5	19.5	19.5	18.5
COPへの接着強度 at 85°C [N/25mm]	3mm/min	3.0	1.4	3.4	2.6	2.8	2.8	3.0
	300mm/min	12.1	14.0	12.0	14.1	13.8	13.6	12.8

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

【 表 3 】

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
粘着付与剤 (ビニル重合体(A))	重合体 A-1					10
	重合体 A-2					
	重合体 A-3					
	重合体 A-4					
	重合体 A-5					
	重合体 A-6					
	重合体 A-7	10				
	重合体 A-8		10			
	重合体 A-9			10		
	重合体 A-10				10	
アクリル系 粘着性ポリマー (B)	重合体 B-1	100	100	100	100	
	重合体 B-2					100
架橋剤	コロネートL45	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ゲル分率 (%)		64	68	62	66	63
ヘイズ値 (%)		1.1	0.9	0.7	1.0	1.0
XPSによる(A)/(B)比		71/29	45/55	88/12	80/20	90/10
(I) 表層のT _g (°C)		43	9	43	39	46
(II) 粘着剤全体のT _g (°C)		-37	-37	-40	-41	-54
(I)-(II)		80	46	83	80	100
貯蔵弾性率 (×10 ⁵ Pa) at 25°C		1.1	1.2	1.3	1.0	0.9
ガラスへの接着強度 at 23°C [N/25mm]	3mm/min	18.7	7.6	18.1	12.5	15.8
	300mm/min	19.5	19.8	19.5	19.0	19.3
ガラスへの接着強度 at 85°C [N/25mm]	3mm/min	2.8	1.7	2.9	2.5	2.5
	300mm/min	14.1	15.7	12.4	12.9	10.5
COPへの接着強度 at 23°C [N/25mm]	3mm/min	19.6	8.2	17.5	15.8	14.5
	300mm/min	17.8	17.8	18.9	17.1	16.8
COPへの接着強度 at 85°C [N/25mm]	3mm/min	2.8	1.3	3.1	2.8	2.1
	300mm/min	14.3	13.0	16.1	14.1	12.1

【 0 1 1 2 】

10

20

30

【表 4】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
粘着付与剤 (A)	重合体 A-11		10		
	重合体 A-12			10	
	重合体 A-13				10
アクリル系粘着性ポリマー (B)	重合体 B-1	100	100	100	100
	重合体 B-2		100		
架橋剤	コロネートL45	0.5	0.5	0.5	0.5
ゲル分率 (%)	62	61	59	63	64
ヘイズ値 (%)	0.5	0.7	1.0	1.1	1.1
XPSによる(A)/(B)比	0/100	0/100	8/92	84/16	9/91
(I) 表層のTg (°C)	-48	-62	-40	10	-41
(II) 粘着剤全体のTg (°C)	-48	-62	-38	-42	-40
(I)-(II)	0	0	-2	52	-1
貯蔵弾性率 ($\times 10^{-5}$ Pa) at 25°C	1.0	0.9	1.2	1.1	1.1
ガラスへの接着強度 at 23°C [N/25mm]	3mm/min	2.1	3.1	1.8	3.5
	300mm/min	22.0	21.5	18.1	23.1
ガラスへの接着強度 at 85°C [N/25mm]	3mm/min	0.5	0.7	0.2	0.9
	300mm/min	15.0	13.0	15.8	16.1
COPへの接着強度 at 23°C [N/25mm]	3mm/min	1.5	1.6	0.9	1.8
	300mm/min	20.4	21.4	17.8	23.4
COPへの接着強度 at 85°C [N/25mm]	3mm/min	0.4	0.5	0.3	0.8
	300mm/min	6.8	7.3	5.9	8.1

【0113】

アクリル系粘着性ポリマー単独の実験例である比較例1及び2に対し、重合体A-1～A-10を添加した実施例1～13は、特に低速度剥離条件下および高温条件下における接着強度が大きく向上しており、重合体A-1～A-10が粘着付与剤として優れた性能を示すものであることが確認できた。また、各実施例で得られた粘着剤層の透明性も良好なものであった。

【0114】

一方、比較例3は、粘着付与剤に相当するビニル共重合体が、フッ素原子が結合した炭素の数が1～10であるフルオロアルキル基を有さないものであり、該ビニル重合体の粘着剤層表面への偏析が十分でない。また、比較例5は粘着付与剤たるビニル重合体の分子量(Mn)が大きく、同様に粘着剤層表面への偏析が不十分である。これらは、いずれも低剥離速度条件下および高温条件下における接着強度の低いものであった。

比較例4では、粘着剤層表面への粘着付与剤の偏析が生じていることが確認できたが、

粘着付与剤たるビニル重合体の T_g が低いため、低剥離速度条件下および高温条件下における接着強度は十分なものではなかった。

【産業上の利用可能性】

【0115】

本発明の粘着剤組成物は、粘着フィルム、粘着シート、粘着テープ、ラベル等の各種一般粘着加工製品に好適に用いることができる。粘着加工製品の具体例としては、粘着シート、粘着フィルム、粘着テープ、感圧性テープ、表面保護フィルム、表面保護テープ、マスキングテープ、電気絶縁用テープ、ラミネート物等が挙げられる。

上記の他にも、本発明の粘着剤組成物は、透明性及び低剥離速度条件下および高温条件下における接着強度に優れるため、タッチパネル、液晶表示装置、有機EL表示装置、プラズマディスプレイパネル等のディスプレイ及びこれらに用いられる各種光学フィルムの貼り合せにも好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-114397(JP,A)
国際公開第2012/049962(WO,A1)
特開平11-123235(JP,A)
特開2007-091818(JP,A)
特開昭57-125277(JP,A)
特開2002-363523(JP,A)
特開2004-292529(JP,A)
特開2005-255877(JP,A)
特開2005-146151(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0143497(US,A1)
特開平06-041255(JP,A)
特開昭61-000275(JP,A)
特開平08-134422(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10
C08L 1/00 - 101/14
C08F20/22
CAplus/REGISTRY(STN)