

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635582号
(P7635582)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 F 220/10 (2006.01)	C 0 8 F 220/10
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06
C 0 9 J 7/38 (2018.01)	C 0 9 J 7/38
C 0 9 J 133/10 (2006.01)	C 0 9 J 133/10
C 0 9 J 133/04 (2006.01)	C 0 9 J 133/04

請求項の数 7 (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-35503(P2021-35503)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22)出願日	令和3年3月5日(2021.3.5)	(74)代理人	100079382 弁理士 西藤 征彦
(65)公開番号	特開2022-135585(P2022-135585 A)	(74)代理人	100123928 弁理士 井 崎 愛佳
(43)公開日	令和4年9月15日(2022.9.15)	(74)代理人	100136308 弁理士 西藤 優子
審査請求日	令和5年11月1日(2023.11.1)	(74)代理人	100207295 弁理士 寺尾 茂泰
		(72)発明者	庄司 妙子 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
		(72)発明者	岡部 年孝

最終頁に続く

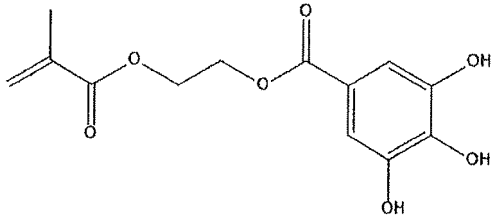
(54)【発明の名称】 アクリル系樹脂、およびこれを用いてなる粘着剤組成物、粘着剤、粘着フィルム、マスキング用粘着剤、マスキング用粘着フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

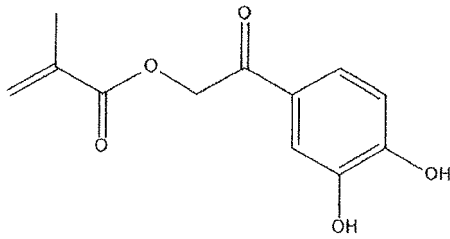
下記の化学式(1-a)、(1-b)、(1-d)に示すアクリル系モノマー(a1) 0.01~50重量%と、上記(a1)を除いた水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー(a2) 0.1~30重量%と、炭素数1~20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(a3) 40~99重量%とを含む共重成分(a)を共重合してなることを特徴とするアクリル系樹脂(A)。

【化 1】



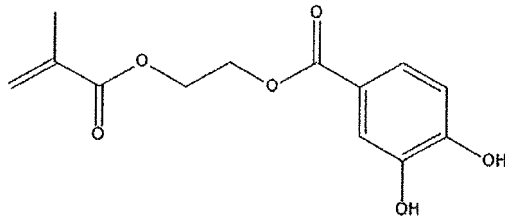
…… (1-a)

10



…… (1-b)

20



…… (1-d)

30

【請求項 2】

上記水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー (a2) が、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリレート系モノマーであることを特徴とする、請求項 1 記載のアクリル系樹脂 (A)。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のアクリル系樹脂 (A) と、架橋剤 (B) とを含有することを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項 4】

請求項 3 記載の粘着剤組成物が架橋されてなることを特徴とする粘着剤。

40

【請求項 5】

請求項 4 記載の粘着剤からなる粘着剤層を有することを特徴とする粘着フィルム。

【請求項 6】

請求項 4 記載の粘着剤を用いてなることを特徴とするマスキング用粘着剤。

【請求項 7】

請求項 4 記載の粘着剤からなる粘着剤層を有することを特徴とするマスキング用粘着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、アクリル系樹脂、および、これを用いてなる粘着剤組成物、粘着剤、粘着フィルム、マスキング用粘着剤、マスキング用粘着フィルムに関するものである。詳しくは、湿潤面に貼った場合においても十分な粘着力を有し、さらにマスキング用粘着剤として用いた場合にも、被着体表面に、糊残りのない被着体耐汚染性に優れた粘着剤を得ることができるアクリル系樹脂、および、これを用いてなる粘着剤組成物、上記粘着剤組成物が架橋されてなるマスキング用粘着剤等の粘着剤、上記粘着剤からなる粘着剤層を有するマスキング用粘着フィルム等の粘着フィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、粘着テープは、作業性が良好で接着の信頼性が高い接合手段として、家電製品や自動車、OA機器、建築などの各種産業分野で利用されている。また近年、水中や湿潤条件下でも、十分な粘着性能を発揮できる粘着剤が求められている。しかし、一般に接着対象の表面が濡れていると、十分な粘着性能を得ることが困難である。

10

【0003】

このような状況のもと、例えば、特許文献1では、結露面や湿潤面に対する良好な初期粘着力を発現でき、また定荷重剥離性に優れた水分分散型粘着剤組成物及び粘着製品として、アクリル系又はゴム系の水分分散型粘着剤組成物中の固形分100重量部に対して、特定の親水性ポリマーを0.5～15重量部含有することを特徴とする水分分散型粘着剤組成物が開示されている。

【0004】

しかし、特許文献1に開示の粘着剤組成物は、分散剤に水溶性樹脂を用いた水分分散型の粘着剤組成物であることから、水中や湿潤条件下で長期的に使用した場合、粘着剤が水中に溶けてしまい、粘着性能を維持できないおそれがある。

20

【0005】

特許文献2では、湿潤面に被着対象物を確実にかつ簡便に配置することができる湿潤面貼着用粘着シートとして、粘着剤層の片面に吸水層があり、粘着剤層に隙間を作ることによって、湿潤面の水分は吸水層に吸収され、良好な粘着力を発現できる、湿潤面貼着用粘着シートが開示されている。しかしながら、上記粘着剤層に隙間があるため、粘着力が低下する場合がある。

【0006】

また、上記特許文献1および2に開示の技術においては、一時保護用（マスキング用）の粘着剤として使用して被着体に粘着させた後に剥離した際に、被着体表面に、糊残り、および貼り跡が生じるのを防ぐという、被着体耐汚染性については、全く考慮されてなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2003-313525号公報

【文献】特開2017-160344号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明は、このような背景下において、湿潤面に貼った場合においても十分な粘着力を有し、さらにマスキング用粘着剤として用いた場合に、被着体表面に、糊残りのない被着体耐汚染性に優れた粘着剤を得ることを可能とするアクリル系樹脂の提供を目的とするものである。さらにかかるアクリル系樹脂を用いてなる粘着剤組成物、粘着剤、粘着フィルム、マスキング用粘着剤、マスキング用粘着フィルムの提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、粘着剤組成物の材料であるアクリル系樹脂(A)を構成する共重合成分(a)において、炭素数1~20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モノマー(a3)を主体とし、それに対し少量の、水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー(a2)と、一般式(1)で表される特定のアクリル系モノマー(a1)とを併用することにより、水中や湿潤条件下での粘着性能が改善されることを突き止め、本発明に到達した。

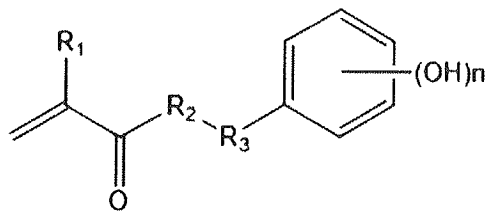
【0010】

しかるに、本発明は、以下の[1]~[8]を、その要旨とする。

[1] 下記的一般式(1)に示すアクリル系モノマー(a1)0.01~50重量%と、上記(a1)を除いた水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー(a2)0.1~30重量%と、炭素数1~20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モノマー(a3)40~99重量%とを含む共重合成分(a)を共重合してなることを特徴とするアクリル系樹脂(A)。

10

【化1】



20

..... (1)

R₁: H- または CH₃-

R₂: -O- または -NH-

R₃: 分子鎖

n: 2~5の整数

30

[2] 上記一般式(1)におけるR₃が、ケトン構造、エステル構造および炭化水素構造からなる群から選ばれる少なくとも一つを有する分子鎖であることを特徴とする、[1]に記載のアクリル系樹脂(A)。

[3] 上記水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー(a2)が、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリレート系モノマーであることを特徴とする、[1]または[2]に記載のアクリル系樹脂(A)。

[4] [1]~[3]のいずれかに記載のアクリル系樹脂(A)と、架橋剤(B)とを含有することを特徴とする粘着剤組成物。

[5] [4]に記載の粘着剤組成物が架橋されてなることを特徴とする粘着剤。

[6] [5]に記載の粘着剤からなる粘着剤層を有することを特徴とする粘着フィルム。

40

[7] [5]に記載の粘着剤を用いてなることを特徴とするマスキング用粘着剤。

[8] [5]に記載の粘着剤からなる粘着剤層を有することを特徴とするマスキング用粘着フィルム。

【発明の効果】

【0011】

本発明のアクリル系樹脂(A)は、湿潤面に貼った場合においても十分な粘着力を有し、さらにマスキング用粘着剤として用いた場合に、被着体表面に、糊残りのない被着体耐汚染性に優れる粘着剤を得ることができる。そのため、上記アクリル系樹脂を用いてなる粘着剤組成物、粘着剤、粘着フィルム、マスキング用粘着剤、およびマスキング用粘着フィルムは、水中や湿潤条件下での使用において優れた粘着性能を発揮することができる。

50

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に、本発明を詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

なお、「(メタ)アクリル」とはアクリルあるいはメタクリルを、「(メタ)アクリロイル」とはアクリロイルあるいはメタクリロイルを、「(メタ)アクリレート」とはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。また、「アクリル系樹脂」とは、少なくとも1種の(メタ)アクリレート系モノマーを含む重合成分を重合して得られる樹脂である。

また、本発明でいう「粘着剤」とは25 (室温)でタックを有し、手で押しつける程度の軽い圧力で被着体と接着するものであり、「フィルム」とは、シート、フィルム、テープを概念的に包含するものである。

10

【0013】

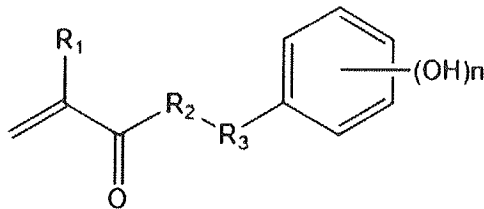
<アクリル系樹脂(A)>

本発明のアクリル系樹脂(A)は、先に述べたように、下記の一般式(1)に示すアクリル系モノマー(a1)0.01~50重量%と、上記(a1)を除いた水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー(a2)0.1~30重量%と、炭素数1~20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モノマー(a3)40~99重量%とを含む共重合成分(a)を共重合してなるものである。

【0014】

【化2】

20



…… (1)

R_1 : H- または CH_3-

R_2 : $-O-$ または $-NH-$

R_3 : 分子鎖

n: 2~5の整数

30

【0015】

以下に、上記アクリル系樹脂(A)の共重合成分(a)である、上記の一般式(1)に示すアクリル系モノマー(a1)(以下、単にモノマー(a1)ということがある。)、上記(a1)を除いた水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー(a2)(以下、単にモノマー(a2)ということがある。)、炭素数1~20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モノマー(a3)(以下、単にモノマー(a3)ということがある。)、任意成分であるその他のモノマー(a4)(以下、単にモノマー(a4)ということがある。)について、順に説明する。

40

【0016】

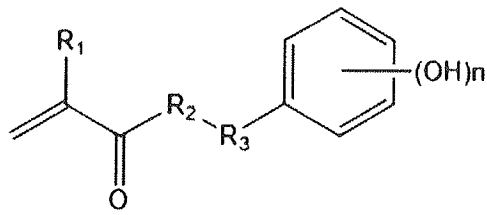
〔モノマー(a1)〕

上記モノマー(a1)は、下記の一般式(1)に示すアクリル系モノマーである。

【0017】

50

【化3】



R_1 : H- または CH_3-

R_2 : $-O-$ または $-NH-$

R_3 : 分子鎖

n : 2~5の整数

10

【0018】

上記一般式(1)において、 R_1 は、H- または CH_3- であり、好ましくは CH_3- である。 R_2 は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、好ましくは、 $-O-$ である。 R_3 は、分子鎖であり、好ましくは、ケトン構造 ($C(=O)$)、エステル構造 ($O-C(=O)$)、 $C(=O)-O$ 、および炭化水素構造からなる群から選ばれた少なくとも一つを有する分子鎖である。なかでも、ケトン構造 ($C(=O)$) およびエステル構造 ($O-C(=O)$)、 $C(=O)-O$ を有する分子鎖であることが、より好ましい。なお、 R_3 は、通常、炭素数1~5の分子鎖であり、好ましくは炭素数1~3の分子鎖である。 n は、2~5の整数であり、好ましくは2または3である。

20

上記モノマー(a1)は、カテコール基、またはガロール基を有することが好ましい。

すなわち、上記のように R_1 ~ R_3 や n が規定されていると、湿潤面に貼った場合の粘着力が、より良好なものとなる。

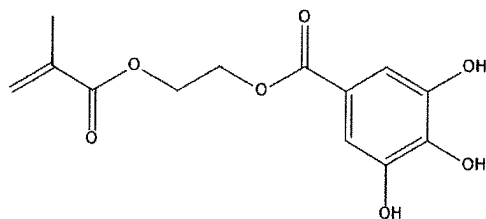
【0019】

そして、上記一般式(1)に示すモノマーは、具体的には、下記に列記した化学式(1-a)~(1-e)に示されるモノマー(アクリル系モノマー(1-a)~(1-e))が、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、化学式(1-a)、(1-b)に示されるモノマー(アクリル系モノマー(1-a)、アクリル系モノマー(1-b))が、本発明に要求される水中や湿潤条件下での粘着性能がより良好なものとなるため、好ましい。

30

【0020】

【化4】

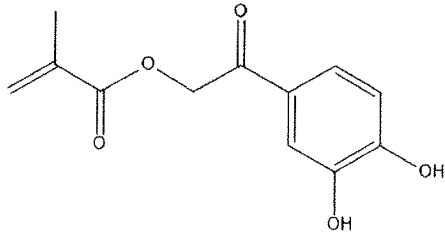


40

【0021】

50

【化5】

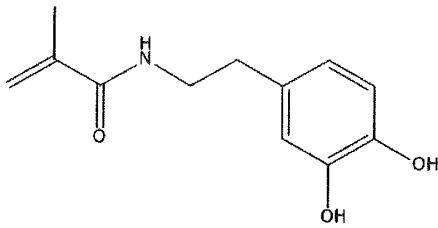


..... (1 - b)

10

【0022】

【化6】

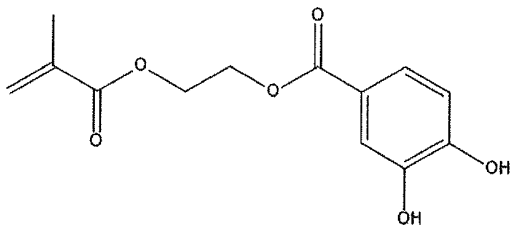


..... (1 - c)

20

【0023】

【化7】

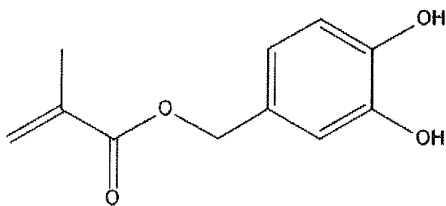


..... (1 - d)

30

【0024】

【化8】



..... (1 - e)

40

【0025】

上記アクリル系樹脂(A)を構成するモノマー(a1)において、上記アクリル系モノマー(1-a)~(1-e)は、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。

50

また、本発明に要求される水中や湿潤条件下での粘着性能を良好なものにする観点から、上記共重合成分 (a) 全体に対する、上記アクリル系モノマー (1 - a) ~ (1 - e) の合計割合は、0 . 0 1 ~ 5 0 重量%であることが好ましく、0 . 1 ~ 4 0 重量%であることがより好ましく、0 . 5 ~ 3 0 重量%であることが更に好ましく、0 . 9 ~ 2 0 重量%であることが特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に要求される水中や湿潤条件下での粘着性能を良好なものにする観点から、アクリル系樹脂 (A) 中で、上記アクリル系モノマー (1 - a) ~ (1 - e) の合計割合は、0 . 0 1 ~ 5 0 モル%であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 2 0 モル%であることがより好ましく、0 . 1 ~ 1 0 モル%であることが更に好ましく、0 . 5 ~ 3 モル%であることが特に好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

ここで、上記アクリル系モノマー (1 - a) ~ (1 - e) は、例えば、以下のように製造することができる。

【 0 0 2 8 】

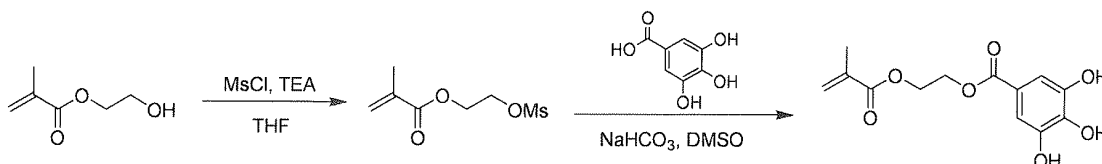
[アクリル系モノマー (1 - a) の製造]

上記アクリル系モノマー (1 - a) は、例えば、下記の反応式の通り、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートのメシル化により、メタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレートを得た後、上記メタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレートと没食子酸とを反応させることにより、合成することができる。

20

【 0 0 2 9 】

【 化 9 】



30

【 0 0 3 0 】

2 - ヒドロキシエチルメタクリレートのメシル化は、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートをテトラヒドロフラン等の溶媒に溶解させ、トリエチルアミンとの混合液を得る。かかる混合液に対し、メタンスルホニルクロリドを加え、反応させる。

かかる2 - ヒドロキシエチルメタクリレートとメタンスルホニルクロリドの配合モル比は、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート：メタンスルホニルクロリド = 1 : 1 . 1 ~ 1 : 1 . 3 程度である。

【 0 0 3 1 】

上記反応後の混合液の溶媒を除去することにより、メタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレート (黄色液体物) を得ることができる。

40

【 0 0 3 2 】

なお、上述の黄色液体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR (4 0 0 M H z , C D C l 3) : = 6 . 0 8 (s , 1 H) , 5 . 5 7 - 5 . 5 4 (m , 1 H) , 4 . 4 1 - 4 . 3 7 (m , 2 H) , 4 . 3 5 - 4 . 3 1 (m , 2 H) , 2 . 9 8 (s , 3 H) , 1 . 8 8 (s , 3 H)

【 0 0 3 3 】

つぎに没食子酸と炭酸水素ナトリウムとジメチルスルホキシド (D M S O) の溶液を作製し、メタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレートを加え、反応させる。

かかるメタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレートと没食子酸の配合モル比は、メタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレート：没食子酸 = 1 : 1 . 1 ~ 1 : 1 . 3 程度であ

50

る。

その後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィで精製し、さらに酢酸エチル/n-ヘプタンの溶液で再結晶化を行う事で、上記アクリル系モノマー(1-a)(白色固体物)を得ることができる。

【0034】

なお、上記白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): = 9.22 (s, 3H)、6.94 (s, 2H)、6.05 - 6.02 (m, 1H)、5.71 - 5.67 (m, 1H)、4.46 - 4.36 (m, 4H)、1.87 (t, 3H)

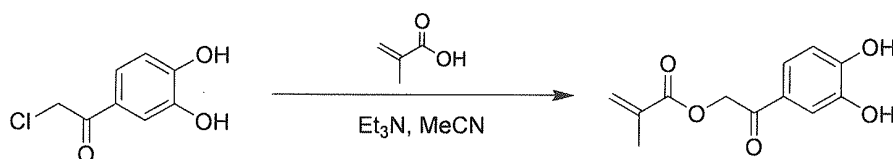
【0035】

[アクリル系モノマー(1-b)の製造]

上記アクリル系モノマー(1-b)は、例えば、下記の式の通り、4-(クロロアセチル)カテコールとメタクリル酸とを反応させることにより、合成することができる。

【0036】

【化10】



【0037】

4-(クロロアセチル)カテコールメタクリル酸とメタクリル酸を、アセトニトリル等の溶媒に溶解させ、混合液を得る。得られた混合液に、トリエチルアミンを加え、反応させる。

かかるメタクリル酸と4-(クロロアセチル)カテコールの配合モル比は、メタクリル酸：4-(クロロアセチル)カテコール = 1：0.4～1：0.6程度である。

上記反応後の混合液の溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィで精製する事で、上記アクリル系モノマー(1-b)(白色固体物)を得ることができる。

【0038】

なお、上記白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): = 10.45 - 9.27 (m, 2H)、7.43 - 7.28 (m, 2H)、6.84 (d, 1H)、6.12 (s, 1H)、5.77 (t, 1H)、5.42 (s, 2H)、1.93 (s, 3H)

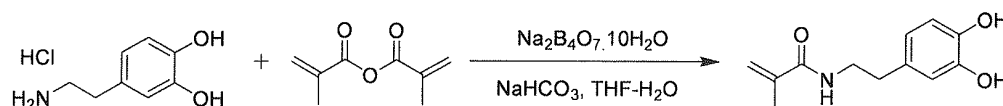
【0039】

[アクリル系モノマー(1-c)の製造]

上記アクリル系モノマー(1-c)は、例えば、下記の式の通り、ドーパミン塩酸塩とメタクリル酸無水物とを反応させることにより、合成することができる。

【0040】

【化11】



10

20

30

40

50

【0041】

炭酸水素ナトリウムと四ホウ酸ナトリウム十水和物を水(1000 mL)等の溶媒に溶解させ、溶解液を作成する。その後、ドーパミン塩酸塩を加え、メタクリル酸無水物とテトラヒドロフラン(250 mL)等の溶媒との混合液を上記の溶解液に滴下し、反応させる。

かかるメタクリル酸無水物とドーパミン塩酸塩の配合モル比は、メタクリル酸無水物：ドーパミン塩酸塩 = 1 : 0.8 ~ 1 : 1 程度である。

つぎに、上記反応液を濾過し、溶媒置換により、酢酸エチル溶液とする。かかる酢酸エチル溶液を再結晶化により析出させることで、上記アクリル系モノマー(1-c)(白色固体物)を得ることができる。

10

【0042】

なお、上記白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆): = 8.78 - 8.73 (m, 1H)、8.66 - 8.61 (m, 1H)、7.94 (t, 1H)、6.62 (d, 1H)、6.57 (d, 1H)、6.42 (dd, 1H)、5.61 (s, 1H)、5.29 (t, 1H)、3.25 - 3.18 (m, 2H)、2.58 - 2.53 (m, 2H)、1.83 (s, 3H)

【0043】

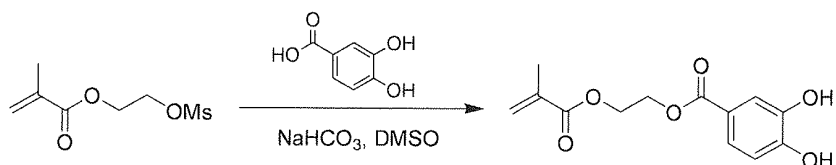
[アクリル系モノマー(1-d)の製造]

上記アクリル系モノマー(1-d)は、例えば、下記の式の通り、メタンスルホン酸-2-エチルメタクリレートと3,4-ジヒドロキシ安息香酸とを反応させることにより、合成することができる。

20

【0044】

【化12】



30

【0045】

3,4-ジヒドロキシ安息香酸とDMSO等の溶媒に溶解し、アクリル系モノマー(1-a)と同様の手法で得られたメタンスルホン酸-2-エチルメタクリレートと、炭酸水素ナトリウムを加え、反応させる。

かかるメタンスルホン酸-2-エチルメタクリレートと3,4-ジヒドロキシ安息香酸との配合モル比は、メタンスルホン酸-2-エチルメタクリレート：3,4-ジヒドロキシ安息香酸 = 1 : 1.1 ~ 1 : 1.3 程度である。

その後、重合禁止剤とを加え、溶媒を除去し、アセトニトリル/n-ヘプタン = 10 / 1の溶液で再結晶化し、上記アクリル系モノマー(1-d)(白色固体物)を得ることができる。

40

【0046】

上述の白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆): = 9.59 (s, 2H)、7.38 - 7.24 (m, 2H)、6.82 - 6.80 (d, 1H)、6.03 (s, 1H)、5.68 (s, 1H)、4.48 - 4.36 (m, 4H)、1.86 (s, 3H)

【0047】

[アクリル系モノマー(1-e)の製造]

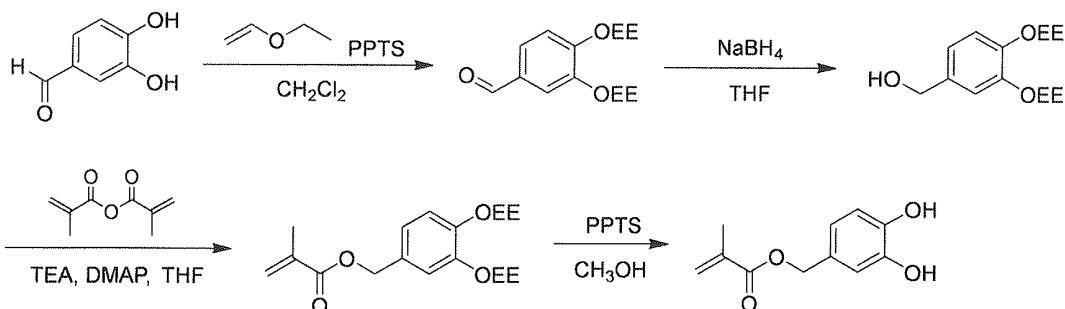
上記アクリル系モノマー(1-e)は、例えば、下記の式の通り、3,4-ジヒドロキシ

50

シベンズアルデヒドを、下記の式に従い反応させることにより、合成することができる。

【0048】

【化13】



10

【0049】

上記の、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドを用いたアクリル系モノマー(1-e)は、「3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドの水酸基保護」、「3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンズアルデヒドの還元反応」、「3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンジルアルコールのメタクリル化」、「1-エトキシエトキシ基の脱保護」を行うことにより得られる。

20

【0050】

「3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドの水酸基保護」

3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドとp-トルエンスルホン酸ピリジニウムを、ジクロロメタンに溶解させ、エチルビニルエーテルを配合し、反応させる。

かかる3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドとエチルビニルエーテルとの配合モル比は、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド：エチルビニルエーテル=1：1.8～1：2.5程度である。

その後、上記反応液の溶媒を除去し、3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンズアルデヒド(茶色油状液体物)を得る。

【0051】

なお、上述の茶色油状液体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): = 9.84(s, 1H)、7.56(t, 1H)、7.48(dt, 1H)、7.21(dd, 1H)、5.50(qd, 1H)、5.42-5.35(m, 1H)、3.90-3.74(m, 2H)、3.63-3.50(m, 2H)、1.56-1.48(m, 6H)、1.23-1.15(m, 6H)

【0052】

「3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンズアルデヒドの還元反応」

上記の3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンズアルデヒドを、テトラヒドロフラン(900mL)等の溶媒に溶解させ、溶解液を得る。かかる溶解液に、水素化ホウ素ナトリウムを反応させる。

かかる3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンズアルデヒドと水素化ホウ素ナトリウムとの配合モル比は、3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンズアルデヒド：水素化ホウ素ナトリウム=1：0.9～1：1.1程度である。

その後、上記のようにして得られた反応液の溶媒を除去し、3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンジルアルコール(黄色油状液体物)を得る。

【0053】

なお、上述の黄色油状液体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): = 7.10-7.03(m, 2H)、6.93(dt, 1H)、5.38-5.30(m, 2H)、4.58(s, 2H)、3.89-3.79(m, 2H)、3.62-3.51(m, 2H)、1.50-1.47(m, 6H)

50

m、6 H)、1.23 - 1.16 (m、6 H)

【0054】

「3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンジルアルコールのメタクリル化」

上記の3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンジルアルコール、トリエチルアミンと4-ジメチルアミノピリジンを入れ、テトラヒドロフラン等に溶解させ、メタクリル酸無水物(55.3 g、0.36 mol)を反応させる。

かかる3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンジルアルコールとメタクリル酸無水物との配合モル比は、3,4-ビス(1-エトキシエトキシ)ベンジルアルコール：メタクリル酸無水物 = 1 : 0.9 ~ 1 : 1.1 程度である。

上記反応後、溶媒をエバポレーターで除去し、カラムクロマトグラフィで精製する事で、上記アクリル系モノマー(1-e)の1-エトキシエトキシ保護体(白色固体物)を得る。

10

【0055】

なお、上述の白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (d, 1H)、7.06 (d, 1H)、6.99 - 6.95 (m, 1H)、6.14 (s, 1H)、5.60 - 5.56 (m, 1H)、5.40 - 5.30 (m, 2H)、5.11 (s, 2H)、3.91 - 3.77 (m, 2H)、3.64 - 3.53 (m, 2H)、1.96 (s, 3H)、1.54 - 1.46 (m, 6H)、1.24 - 1.17 (m, 6H)

【0056】

「1-エトキシエトキシ基の脱保護」

上記アクリル系モノマー(1-e)の1-エトキシエトキシ保護体を、メタノール等の溶媒に溶解させ、p-トルエンスルホン酸ピリジニウムを反応させる。

反応後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィで精製し、アクリル系モノマー(1-e)(白色固体)を得ることができる。

20

【0057】

なお、上述の白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りである。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.92 (d, 1H)、6.88 - 6.81 (m, 2H)、6.16 (s, 1H)、6.04 - 5.75 (m, 3H)、5.09 (s, 2H)、1.96 (s, 3H)

30

【0058】

〔モノマー(a2)〕

上記の、水酸基および/またはカルボキシ基を有する共重合性モノマー(a2)は、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。そして、上記モノマー(a2)は、被着体密着性の観点から、カルボキシ基を有する共重合性モノマーが好ましく、(メタ)アクリル酸やカルボキシ基を有する(メタ)アクリレート系モノマーであることがより好ましい。特に、(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0059】

水酸基を有する共重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(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、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のカプロラクトン変性モノマー、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のオキシアルキレン変性モノマー、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等の1級水酸基含有モノマー；2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の2級水酸基含有モノマー；2,2-ジメチル2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の3級水酸基含有モノマー等が挙げられる。

40

これらの中でも、架橋剤との反応性に優れる点で1級水酸基含有モノマーが好ましく、

50

特には2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート好ましい。

【0060】

また、カルボキシ基を有する共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等が挙げられる。

10

なかでも粘着性の点、重合時の安定性の点で、アクリル酸が好ましい。

【0061】

前記アクリル系樹脂(A)を構成する共重合成分(a)全体に対し、上記モノマー(a2)の割合は、好ましくは0.1~30重量%であり、より好ましくは0.5~25重量%、更に好ましくは1~20重量%、特に好ましくは3~15重量%である。

【0062】

〔モノマー(a3)〕

前記の、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(a3)は、通常、炭素数1~20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モノマーが用いられるが、好ましくは炭素数2~10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モノマー、より好ましくは炭素数4~8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モノマーが用いられる。

20

上記モノマー(a3)の具体例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n - プロピル(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、t - ブチル(メタ)アクリレート、n - ヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n - オクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、n - ラウリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。なかでも粘着物性に優れる点、重合時の安定性に優れる点でn - ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましく、より好ましくはn - ブチルアクリレートである。

30

これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0063】

前記アクリル系樹脂(A)を構成する共重合成分(a)全体に対し、上記モノマー(a3)の割合は、40~99重量%であり、好ましくは50~98重量%、より好ましくは70~97重量%、更に好ましくは80~95重量%である。

【0064】

〔モノマー(a4)〕

また、(a1)~(a3)以外のモノマー(a4)としては、本発明の効果を阻害しない範囲で、任意に含まれていてもよい。

40

例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル系単量体；グリジシル(メタ)アクリレート、グリジシル - エチルアクリレート、3,4 - エポキシブチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル系単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート系のビニル系単量体；(メタ)アクリルアミド、N - t - ブチル(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - メトキシメチル(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、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するビニル系単量体；スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体；ジビニルベンゼン、エチレングリコー

50

ルジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

上記その他のモノマー(a4)は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0065】

前記アクリル系樹脂(A)を構成する共重合成分(a)全体に対し、上記モノマー(a4)の含有量は、10重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは1重量%以下である。

10

【0066】

〔アクリル系樹脂(A)の製造〕

本発明で用いられるアクリル系樹脂(A)は、前記特定のアクリル系モノマー(1-a)~(1-e)や、その他のモノマーを含む共重合成分(a)を用いて、例えば、有機溶媒中に、重合開始剤を混合あるいは滴下して、重合することにより製造することができる。

【0067】

上記重合反応は、溶液ラジカル重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合等の従来公知の重合方法により行うことができるが、これらのなかでも、溶液ラジカル重合、塊状重合が好ましく、より好ましくは溶液ラジカル重合である。

【0068】

上記重合反応に用いられる有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等が挙げられる。

20

【0069】

これらの有機溶媒のなかでも、重合反応のしやすさや連鎖移動の効果や粘着剤塗工時の乾燥のしやすさ、安全性の高さから、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、トルエン、メチルイソブチルケトンが好ましく用いられ、より好ましくは、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンである。これら有機溶媒は、単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

30

そして、これらの有機溶媒の使用量は、通常、アクリル系樹脂(A)を構成する共重合成分(a)100重量部に対して10~900重量部である。

【0070】

また、かかる溶液ラジカル重合に用いられる重合開始剤としては、例えば、通常ラジカル重合開始剤である2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(メチルプロピオン酸)等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物等が挙げられ、使用するモノマーに合わせて適宜選択して用いることができる。なかでも、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルが、本発明において好ましい。そして、これらの重合開始剤は、単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

40

そして、これらの重合開始剤の使用量は、通常、共重合成分(a)に対して0.01~5重量%である。

【0071】

〔アクリル系樹脂(A)の物性〕

かくして得られる上記アクリル系樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)は、10万~300万であることが好ましく、より好ましくは20万~200万、更に好ましくは30万~180万、特に好ましくは35万~160万である。かかる重量平均分子量が小さすぎると耐久性が低下する傾向があり、大きすぎると調製時に希釈溶媒が大量に必要となり、

50

乾燥性が低下し、粘着剤層中に残溶媒が多くなり耐久性が低下する傾向がある。

【0072】

上記アクリル系樹脂(A)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、30以下であることが好ましく、より好ましくは20以下、更に好ましくは15以下である。

かかる分散度が高すぎるとリワーク性や耐久性が低下する傾向がある。なお、かかる分散度の下限は通常1である。

【0073】

上記重量平均分子量(Mw)は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフ(Waters社製、「Waters 2695(本体)」と「Waters 2414(検出器)」)に、カラム:Shodex GPC KF-806L(排除限界分子量: 2×10^7 、分離範囲: $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数: 10000段/本、充填剤材質: スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径: $10 \mu\text{m}$)の3本を直列にして用いることにより測定される。また、数平均分子量も同様の方法で測定され、数平均分子量と重量平均分子量より分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が求められる。

【0074】

上記アクリル系樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、粘着性能および被着体耐汚染性等の点から、-70以上であることが好ましく、より好ましくは-60~10、更に好ましくは-55~0、特に好ましくは-52~-10である。

【0075】

なお、アクリル系樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、TAインスツルメント社製の示差走査熱量計「DSC Q2000」を用いて測定される値である。測定温度範囲は-80~40で、温度上昇速度は、5/分である。

【0076】

〔アクリル系樹脂(A)溶液〕

上記アクリル系樹脂(A)は、通常、溶媒等により粘度調整され、アクリル系樹脂(A)溶液として、本発明の粘着剤組成物に用いられる。希釈濃度としては、樹脂分濃度が、好ましくは5~60重量%、より好ましくは10~50重量%、更に好ましくは30~45重量%である。かかる濃度が高すぎると流動性が低下して取り扱いにくくなる傾向があり、低すぎると粘着剤としたときに塗工が困難となる傾向がある。

【0077】

かかるアクリル系樹脂(A)溶液の粘度としては、取扱い易さの点から100~30000 mPa·sであることが好ましく、より好ましくは500~20000 mPa·s、更に好ましくは1000~15000 mPa·s、特に好ましくは1300~10000 mPa·sである。

かかる粘度が高すぎると流動性が低下して取り扱いにくくなる傾向にあり、低すぎると粘着剤としたときに塗工が困難となる傾向がある。

上記アクリル系樹脂(A)溶液の粘度は、25に調温した樹脂溶液を、B型粘度計を用いた回転粘度系法により測定する。

【0078】

<粘着剤組成物>

本発明の粘着剤組成物には、糊残り性を向上させたり、粘着剤の耐久性を向上させたりする点で上記アクリル系樹脂(A)に加えて、更に架橋剤(B)を含有することが好ましい。

【0079】

〔架橋剤(B)〕

本発明の粘着剤組成物で用いられる架橋剤(B)とは、アクリル系樹脂(A)中の官能基と反応し、架橋構造を形成させるものであり、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、アミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤等が挙げられる。なかでも粘着性能やポットライフに優れ

10

20

30

40

50

る点で、エポキシ系架橋剤を用いることが好ましい。

上記架橋剤（B）は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0080】

上記エポキシ系架橋剤としては、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエリスリトール、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、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、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン等が挙げられる。

10

これらエポキシ系架橋剤のなかでも、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、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン等の多官能エポキシ樹脂が反応性の高さの点で好ましい。

【0081】

上記イソシアネート系架橋剤としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート等のトリレンジイソシアネート系架橋剤、1,3-キシリレンジイソシアネート等のキシリレンジイソシアネート系架橋剤、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート等のジフェニルメタン系架橋剤、1,5-ナフタレンジイソシアネート等のナフタレンジイソシアネート系架橋剤等の芳香族系イソシアネート系架橋剤；イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族系イソシアネート系架橋剤；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系イソシアネート系架橋剤；および上記イソシアネート系化合物のアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体等が挙げられる。

20

これらイソシアネート系架橋剤のなかでも、トリレンジイソシアネート系架橋剤がポットライフと耐久性の点で好ましく、キシリレンジイソシアネート系架橋剤またはイソシアヌレート骨格含有イソシアネート系架橋剤がエージング時間短縮の点で好ましく、芳香環非含有イソシアネート系架橋剤が耐黄変性の点で好ましい。これらの中で具体的には、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト体、およびヌレート体が、耐久性、ポットライフ、架橋速度のバランスに優れている点で好ましい。

30

【0082】

上記アジリジン系架橋剤としては、例えば、テトラメチロールメタン-トリ- -アジリジニルプロピオネート、トリメチロールプロパン-トリ- -アジリジニルプロピオネート、N,N'-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N,N'-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)等が挙げられる。

40

【0083】

上記メラミン系架橋剤としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロボキシメチルメラミン、ヘキサプトキシメチルメラミン、ヘキサベンチルオキシメチルメラミン、ヘキサヘキシルオキシメチルメラミン、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0084】

上記アルデヒド系架橋剤としては、例えば、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクンジアルデヒド、マレインジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0085】

50

上記アミン系架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルジアミン、ポリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラアミン、ジエチレントリアミン、トリエチルテトラアミン、イソホロンジアミン、アミノ樹脂、ポリアミド等が挙げられる。

【0086】

上記金属キレート系架橋剤としては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属とアセチルアセトンやアセトアセチルエステルとの配位化合物等が挙げられる。

【0087】

このような上記架橋剤(B)を用いる場合、その含有量は、アクリル系樹脂(A)100重量部に対して、0.001~20重量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~15重量部、更に好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは0.09~5重量部である。かかる含有量が少なすぎると、再剥離性が低下しやすい傾向があり、多すぎると被着体密着性が低くなったり、長時間のエージングが必要となったりする傾向がある。

10

【0088】

<その他の成分>

本発明の粘着剤組成物には、その他の公知の添加剤を含有していてもよく、たとえば、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といったポリエーテル化合物、着色剤、顔料等の粉体、染料、界面活性剤、可塑剤、粘着性付与剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状物、箔状物等を使用する用途に応じて適宜添加することができる。また、制御できる範囲内で、還元剤を加えてのレドックス系を採用してもよい。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

20

これら添加剤は、アクリル系樹脂(A)100重量部に対して5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは3重量部以下、更に好ましくは1重量部以下の範囲である。

【0089】

かくしてアクリル系樹脂(A)、好ましくは更に、架橋剤(B)、更に必要に応じてその他の任意成分を混合することにより、本発明の粘着剤組成物を得ることができる。

【0090】

ここで、粘着性、再剥離性等の観点から、本発明の粘着剤組成物全体に対する上記アクリル系樹脂(A)の割合は、50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80~99.9重量%の範囲である。

30

【0091】

なお、上記混合方法については、特に限定されるものではなく、各成分を一括で混合する方法や、任意の成分を混合した後、残りの成分を一括または順次混合する方法等、種々の方法を採用することができる。

【0092】

<粘着剤>

本発明の粘着剤組成物を乾燥および/または架橋させることにより粘着剤となる。かかる粘着剤は、湿潤面に貼った場合においても十分な粘着力を有し、さらにマスキング用粘着剤として用いた場合にも、被着体表面に、糊残りのない被着体耐汚染性に優れる粘着剤である。従って、例えば、マスキングフィルム用粘着剤、表面保護フィルム用粘着剤、表示ラベル用粘着剤、養生テープ用粘着剤等の各種部材用の粘着剤として好適に用いることができるが、なかでもマスキングフィルム用粘着剤として、特に建築用のマスキングフィルム用粘着剤として好適に用いられる。

40

かかる粘着剤層の形成にあたっては、架橋剤(B)を用いる場合、架橋剤(B)全体の添加量を調整することとともに、架橋処理温度や架橋処理時間の影響を充分に考慮することが好ましい。

【0093】

50

使用する架橋剤（Ｂ）によって架橋処理温度や架橋処理時間は、調整が可能である。架橋処理温度は１７０以下であることが好ましい。

【００９４】

<粘着剤層>

粘着剤は、種々の基材上に粘着剤層として積層させることができる。かかる粘着剤層の厚みは、５～３００μmが好ましく、より好ましくは１０～２００μm、更に好ましくは２０～１５０μmである。かかる粘着剤層が薄すぎると、厚み精度が低下したり粘着力が低くなる傾向があり、厚すぎると粘着フィルムをロール状にした際に端からはみ出したりする傾向がある。

【００９５】

上記粘着剤層のゲル分率については基材との密着性、リワーク性、保持力の点から０．１～９９重量%であることが好ましく、より好ましくは１～９０重量%であり、更に好ましくは１０～８０重量%である。ゲル分率が低すぎると凝集力が低くなりリワークする際に糊残りしたり、保持力が低くなる傾向にあり、高すぎると粘着力が低くなりすぎるため剥がれやすくなる傾向がある。

【００９６】

上記ゲル分率は、架橋度（硬化度合い）の目安となるもので、例えば、以下の方法にて算出される。すなわち、基材に粘着剤層が形成されてなる粘着フィルムから粘着剤をピックアップにより採取し、粘着剤を２００メッシュのＳＵＳ製金網で包みトルエン中に２３×２４時間浸漬し、トルエン浸漬前の粘着剤の重量に対する、金網中に残存した不溶解の粘着剤成分の重量百分率をゲル分率とする。

【００９７】

上記粘着剤層は、指で触れたときに程好いタック感がある方が、実際に被着体に貼る際に濡れ性が良いため、作業性が上がる傾向があり好ましい。タックはＪＩＳＺ０２３７（２００９年）に規定された傾斜角３０°の時のボールタックにより測定される。ボールタックは１以上が好ましく、３以上がより好ましい。かかるボールタックが低すぎると、粘着フィルムを被着体に貼り合わせる際に密着しにくくなる傾向にある。

【００９８】

<粘着フィルム>

本発明の粘着フィルムは、上記粘着剤層をプラスチックフィルム等の基材フィルムに積層したものである。

上記粘着フィルムには、粘着剤層に基材フィルムが積層されている面の逆の面に、更に離型フィルムを設けることが好ましい。

【００９９】

上記基材フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン、ポリウレタンなどが挙げられる。

【０１００】

上記粘着フィルムの製造方法としては、〔１〕基材フィルム上に、粘着剤組成物を塗工、乾燥した後、離型フィルムを貼合し、常温または加温状態でのエージングの少なくとも一方による処理を行う方法、〔２〕離型フィルム上に、粘着剤組成物を塗布、乾燥した後、基材フィルムを貼合し、常温または加温状態でのエージングの少なくとも一方による処理を行う方法等が挙げられる。

【０１０１】

かかるエージング処理は、粘着剤の化学架橋の反応時間として、粘着物性のバランスをとるために行うものであり、エージングの条件としては、温度は通常２０～７０、時間は通常１～３０日間であり、具体的には、例えば２３で３～１０日間、４０で１～７日間等の条件で行えばよい。

【０１０２】

上記粘着剤組成物の塗工に際しては、この粘着剤組成物を溶媒で希釈して塗工することが好ましい。希釈濃度としては、加熱残分（固形分濃度）が５～６０重量%であることが

10

20

30

40

50

好ましく、特に10～30重量%であることが好ましい。

【0103】

また、上記溶媒としては、粘着剤組成物を溶解させるものであれば特に限定されることなく、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等のアルコール系溶媒を用いることができる。なかでも、溶解性、乾燥性、価格等の点から酢酸エチル、メチルエチルケトンが好適に用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いてもよい。

【0104】

また、上記粘着剤組成物の塗工に関しては、例えば、ロールコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング、スクリーン印刷等の慣用の方法により行われる。

【0105】

また、上記粘着フィルムは、40℃で3日間エージング処理した後、25mm×100mmの試験片となるよう作製し、表面を精製水で濡らしたステンレス板（SUS304BA板）に、23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて2kgゴムローラー2往復で加圧貼付し、同雰囲気下で30分間静置した後、引き剥がし角度180°、剥離速度300mm/minで引き剥がした時の粘着力が、5.0N/25mm以上であることが好ましく、7.0N/25mm以上であることがより好ましい。

【0106】

本発明の粘着フィルムは、直接あるいは離型フィルムを有するものは離型フィルムを剥がした後、粘着剤層面を被着体表面に貼合して使用される。

【0107】

本発明の粘着フィルムは、水中や湿潤条件下であっても十分な粘着性能を示し、さらに、被着体に粘着させた後に剥離した際に、被着体表面に、糊残り、および貼り跡が生じるのを防ぐことから、被着体耐汚染性においても優れている。そのため、例えば、表面保護フィルム、表示ラベル、養生テープ、タッチパネル用粘着フィルム、ITO等のセンサー用粘着フィルム、車載用粘着フィルム、光学フィルム、偏光板等の、各種部材の粘着フィルムとして好適に用いることができるが、なかでもマスキング用粘着フィルムとして、特に建築用のマスキングテープ（養生テープ）として好適に用いられる。

【実施例】

【0108】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

【0109】

まず、実施に先立ち下記の材料成分を準備した。

【0110】

<アクリル系樹脂>

下記に示される調製方法に従い、アクリル系樹脂（A-1）～（A-13）、（A'-1）を調製した。なお、各アクリル系樹脂の組成および物性等を後記の表1に示す。

表1に示す、上記アクリル系樹脂の、重量平均分子量（分子量Mw）、分散度、ガラス転移温度（Tg）に関しては、前述の方法に従って測定した。

表1に示す粘度の測定に関しては、JIS K7117-1（1999）のブルックフィールド形回転粘度計を用いた粘度計法に準じて測定した。

また、各アクリル系樹脂の材料として準備したモノマー（1-a）～（1-e）は、下記の化学式で示したモノマーである。

【0111】

10

20

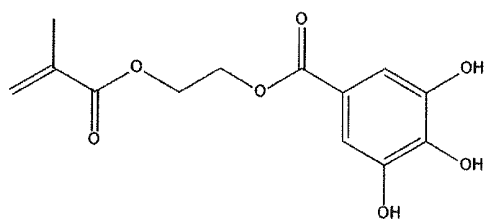
30

40

50

【化 1 4】

(モノマー (1-a))

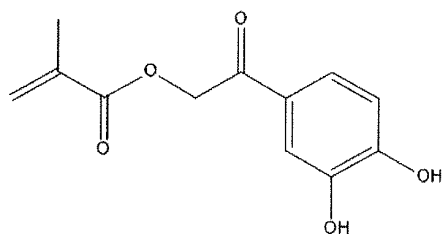


10

【 0 1 1 2】

【化 1 5】

(モノマー (1-b))

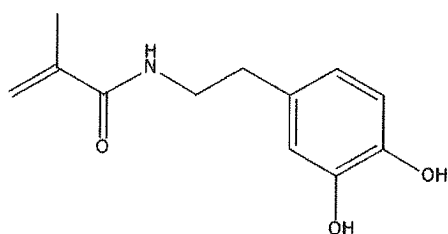


20

【 0 1 1 3】

【化 1 6】

(モノマー (1-c))



30

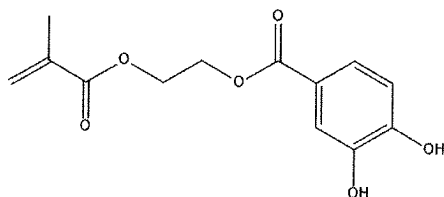
【 0 1 1 4】

40

50

【化17】

(モノマー (1-d))

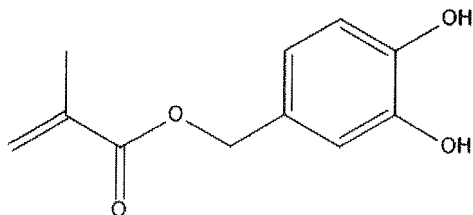


10

【0115】

【化18】

(モノマー (1-e))



20

【0116】

上記モノマー (1-a) ~ (1-e) は、以下のようにして合成した。

【0117】

[モノマー (1-a) の合成]

回転子を入れた三口フラスコに滴下漏斗を取り付けた後、フラスコ内に 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (95.0 g、0.73 mol) を入れ、テトラヒドロフラン (1000 mL) に溶解させたうえで、トリエチルアミン (89.2 g、0.88 mol) を加えた。このようにして得られた混合液を、0 に冷却した後、上記混合液に対し、メタンスルホニルクロリド (101.5 g、0.89 mol) を滴下ポートに入れてゆっくりと滴下した。滴下後、上記混合液を 25 で 16 時間反応させた。

つぎに、上記反応後の混合液に水 (800 mL) を加え、生成物を酢酸エチル (800 mL × 3 回) で有機層に抽出した。酢酸エチル溶液は水 (800 mL)、ブライン (800 mL) の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水させた。その後、溶媒をエバポレーターで除去し、メタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレート (黄色液体物、151.0 g) を得た。

40

【0118】

なお、上述の黄色液体物の ^1H NMR による分析結果は以下の通りであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.08 (s, 1H)、5.57 - 5.54 (m, 1H)、4.41 - 4.37 (m, 2H)、4.35 - 4.31 (m, 2H)、2.98 (s, 3H)、1.88 (s, 3H)

【0119】

また、回転子を入れた三口フラスコに没食子酸 (36.0 g、0.21 mol) と炭酸水素ナトリウム (43.0 g、0.51 mol) を入れ、DMSO (300 mL) を加

50

えたものを用意した。そこに、室温下で、上記のようにして得られたメタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレート (36.7 g、0.18 mol) を加えた後、80 で16時間反応させた。

反応液を室温に戻し、水 (300 mL) と1N塩酸水溶液 (70 mL) を加え、生成物を酢酸エチル (400 mL × 3回) で有機層に抽出した。酢酸エチル溶液は水 (400 mL)、ブライン (500 mL) の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水させた。その後、溶媒をエバポレーターで除去し、カラムクロマトグラフィ (充填剤: シリカゲル、溶剤: ヘキサン/酢酸エチル混合液) で精製し、さらに酢酸エチル/n-ヘプタン = 1/8 (270 mL) の溶液で再結晶化を行う事で、モノマー (1-a) (白色固体、26.0 g) を得た。

10

【0120】

なお、上述の白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.22 (s, 3H)、6.94 (s, 2H)、6.05 - 6.02 (m, 1H)、5.71 - 5.67 (m, 1H)、4.46 - 4.36 (m, 4H)、1.87 (t, 3H)

【0121】

[モノマー (1-b) の合成]

回転子を入れた三口フラスコに滴下漏斗を取り付けた後、フラスコ内に4-(クロロアセチル)カテコール (75.0 g、0.40 mol) とメタクリル酸 (76.1 g、0.88 mol) を入れ、アセトニトリル (1200 mL) に溶解させた。このようにして得られた混合液を、0 に冷却した後、上記混合液に対し、トリエチルアミン (85.4 g、0.84 mol) を滴下ポートに入れ、窒素気流化でゆっくりと滴下した。滴下後、その混合液を80 で20時間反応させた。

20

そして、上記反応後の混合液を室温に戻し、pHが4になるまで2N塩酸水溶液を添加し、水 (1000 mL) を加えたうえで、生成物をジクロロメタン (1100 mL × 2回) で有機層に抽出した。ジクロロメタン溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水した後、溶媒をエバポレーターで除去し、カラムクロマトグラフィ (充填剤: シリカゲル、溶剤: ヘキサン/酢酸エチル混合液) で精製する事で、モノマー (1-b) (白色固体物、46.7 g) を得た。

【0122】

なお、上述の白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.45 - 9.27 (m, 2H)、7.43 - 7.28 (m, 2H)、6.84 (d, 1H)、6.12 (s, 1H)、5.77 (t, 1H)、5.42 (s, 2H)、1.93 (s, 3H)

30

【0123】

[モノマー (1-c) の合成]

回転子を入れた三口フラスコに滴下漏斗を取り付けた後、フラスコ内に炭酸水素ナトリウム (40.0 g、0.48 mol) と四ホウ酸ナトリウム十水和物 (100.6 g、0.26 mol) を入れ、水 (1000 mL) に溶解させたうえで1時間窒素パブリングを行った。その後、ドーパミン塩酸塩 (50.0 g、0.26 mol) を加えたうえで、メタクリル酸無水物 (52.8 g、0.34 mol) とテトラヒドロフラン (250 mL) の混合液を滴下ポートに入れ、室温下でゆっくりと滴下した。滴下後、その反応液に1N水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを8に調整し、窒素パブリングをしながら20で34時間反応させた。

40

つぎに、上記反応液を室温で減圧濾過し、濾液を酢酸エチル (150 mL × 2回) で洗浄した。洗浄後の水溶液はpHが2になるまで1N塩酸水溶液を加え、生成物を酢酸エチル (500 mL × 3回) で有機層に抽出した。酢酸エチル溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水した後、200 mL程度になるまで溶媒を減圧留去させた。その後、ヘキサン (500 mL) を加え、再結晶化による析出 (0、4時間) を行った。析出物を濾別し、酢酸エチル/n-ヘプタン = 1/10の混合液で洗浄 (20、10時間浸漬) を2回行った。

50

さらにイソプロパノール/*n*-ヘプタン = 5 / 1 (2 0 0 0 m L) の溶液で 2 回再結晶化を行う事で、モノマー (1 - c) (白色固体、 4 2 . 3 g) を得た。

【 0 1 2 4 】

なお、上述の白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りであった。

¹H NMR (4 0 0 M H z , D M S O - d 6) : = 8 . 7 8 - 8 . 7 3 (m , 1 H)
、 8 . 6 6 - 8 . 6 1 (m , 1 H) 、 7 . 9 4 (t , 1 H) 、 6 . 6 2 (d , 1 H) 、 6 . 5 7 (d , 1 H) 、 6 . 4 2 (d d , 1 H) 、 5 . 6 1 (s , 1 H) 、 5 . 2 9 (t , 1 H) 、 3 . 2 5 - 3 . 1 8 (m , 2 H) 、 2 . 5 8 - 2 . 5 3 (m , 2 H) 、 1 . 8 3 (s , 3 H)

【 0 1 2 5 】**[モノマー (1 - d) の合成]**

回転子を入れた三口フラスコに 3 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸 (7 1 . 1 g , 0 . 4 6 m o l) と D M S O (5 5 0 m L) を入れ、さらに室温下で、先のアクリル系モノマー (1 - a) の合成過程と同様の手法で得られたメタンスルホン酸 - 2 - エチルメタクリレート (8 0 . 0 g , 0 . 3 8 m o l) 、炭酸水素ナトリウム (9 3 . 6 g , 1 . 1 1 m o l) を順に加えた後、 8 0 ° で 1 6 時間反応させた。

上記反応液を室温に戻し、水 (5 0 0 m L) を加え 3 分間攪拌させた。その後、生成物を酢酸エチル (3 0 0 m L × 4 回) で有機層に抽出した。酢酸エチル溶液はブライン (2 0 0 m L × 2 回) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水させた。その後、重合禁止剤として 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール (1 0 m g) を加え、溶媒をエバポレーターで除去し、アセトニトリル/*n*-ヘプタン = 1 0 / 1 (8 8 m L) の溶液で再結晶化 (8 5 ° から 0 ° へとゆっくりと冷却) を行う事で、モノマー (1 - d) (白色固体物、 6 4 . 3 g) を得た。

【 0 1 2 6 】

なお、上述の白色固体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りであった。

¹H NMR (4 0 0 M H z , D M S O - d 6) : = 9 . 5 9 (s , 2 H) 、 7 . 3 8 - 7 . 2 4 (m , 2 H) 、 6 . 8 2 - 6 . 8 0 (d , 1 H) 、 6 . 0 3 (s , 1 H) 、 5 . 6 8 (s , 1 H) 、 4 . 4 8 - 4 . 3 6 (m , 4 H) 、 1 . 8 6 (s , 3 H)

【 0 1 2 7 】**[モノマー (1 - e) の合成]**

回転子を入れた三口フラスコに滴下漏斗を取り付けたフラスコ内に、 3 , 4 - ジヒドロキシベンズアルデヒド (1 0 0 . 0 g , 0 . 7 2 m o l) と *p* - トルエンスルホン酸ピリジニウム (1 8 1 . 9 g , 0 . 7 2 m o l) を入れ、ジクロロメタン (1 0 0 0 m L) に溶解させた。反応液を 0 ° に冷却した後、エチルビニルエーテル (1 1 4 . 9 g , 1 . 5 9 m o l) を滴下ポートに入れてゆっくりと滴下した。滴下後、反応液を 2 5 ° で 1 6 時間反応させた。

反応液に t e r t - ブチルメチルエーテル (1 0 0 0 m L) を加え、ブライン (8 0 0 m L) で洗浄した。水層は t e r t - ブチルメチルエーテル (5 0 0 m L × 2 回) で洗浄し、得られた有機層をまとめ、 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (1 0 0 0 m L) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水させた。その後、溶媒をエバポレーターで除去し、 3 , 4 - ビス (1 - エトキシエトキシ) ベンズアルデヒド (茶色油状液体物、 1 7 2 . 0 g) を得た。

【 0 1 2 8 】

なお、上述の茶色油状液体物の¹H NMRによる分析結果は以下の通りであった。

¹H NMR (4 0 0 M H z , C D C l 3) : = 9 . 8 4 (s , 1 H) 、 7 . 5 6 (t , 1 H) 、 7 . 4 8 (d t , 1 H) 、 7 . 2 1 (d d , 1 H) 、 5 . 5 0 (q d , 1 H) 、 5 . 4 2 - 5 . 3 5 (m , 1 H) 、 3 . 9 0 - 3 . 7 4 (m , 2 H) 、 3 . 6 3 - 3 . 5 0 (m , 2 H) 、 1 . 5 6 - 1 . 4 8 (m , 6 H) 、 1 . 2 3 - 1 . 1 5 (m , 6 H)

【 0 1 2 9 】

つぎに、回転子を入れた三口フラスコに、上記の 3 , 4 - ビス (1 - エトキシエトキシ) ベンズアルデヒド (8 6 . 0 g , 0 . 3 0 m o l) を入れ、テトラヒドロフラン (9

10

20

30

40

50

00 mL) に溶解させた。反応液を 0 に冷却した後、水素化ホウ素ナトリウム (12.7 g、0.34 mol) を徐々に加えた。水素化ホウ素ナトリウムをすべて加えた後、反応液を 25 で 16 時間反応させた。

室温下、反応液に塩化アンモニウム飽和水 (420 mL) を少しずつ加え、析出物を濾別した。濾液中の有機溶媒をエバポレーターで除去したうえで、生成物をジクロロメタン (800 mL × 2 回) で抽出した。ジクロロメタン溶液はブライン (1000 mL) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水させた。その後、溶媒をエバポレーターで除去し、3, 4 - ビス (1 - エトキシエトキシ) ベンジルアルコール (黄色油状液体物、85.3 g) を得た。

【0130】

なお、上述の黄色油状液体物の ^1H NMR による分析結果は以下の通りであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.10 - 7.03 (m, 2H)、6.93 (dt, 1H)、5.38 - 5.30 (m, 2H)、4.58 (s, 2H)、3.89 - 3.79 (m, 2H)、3.62 - 3.51 (m, 2H)、1.50 - 1.47 (m, 6H)、1.23 - 1.16 (m, 6H)

【0131】

回転子を入れた三口フラスコに滴下漏斗を取り付け、そのフラスコ内に、上記の 3, 4 - ビス (1 - エトキシエトキシ) ベンジルアルコール (85.0 g、0.30 mol)、トリエチルアミン (60.5 g、0.60 mol) と 4 - ジメチルアミノピリジン (3.7 g、0.03 mol) を入れ、テトラヒドロフラン (800 mL) に溶解させた。その後、メタクリル酸無水物 (55.3 g、0.36 mol) を滴下ポートに入れ、窒素気流下でゆっくりと滴下した。滴下後、反応液を 25 で 16 時間反応させた。

反応後、溶媒をエバポレーターで除去し、カラムクロマトグラフィ (充填剤: シリカゲル、溶剤: 石油エーテル / 酢酸エチル混合液) で精製する事で、モノマー (1 - e) の 1 - エトキシエトキシ保護体 (白色固体、58.5 g) を得た。

【0132】

なお、上述の白色固体物の ^1H NMR による分析結果は以下の通りであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.12 (d, 1H)、7.06 (d, 1H)、6.99 - 6.95 (m, 1H)、6.14 (s, 1H)、5.60 - 5.56 (m, 1H)、5.40 - 5.30 (m, 2H)、5.11 (s, 2H)、3.91 - 3.77 (m, 2H)、3.64 - 3.53 (m, 2H)、1.96 (s, 3H)、1.54 - 1.46 (m, 6H)、1.24 - 1.17 (m, 6H)

【0133】

回転子を入れた三口フラスコに、上記の、モノマー (1 - e) の 1 - エトキシエトキシ保護体 (100.0 g、0.28 mol) を入れ、メタノール (600 mL) に溶解させた。その後、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム (14.3 g、0.06 mol) を加え、25 で 40 分間反応させた。

反応後、溶媒をエバポレーター (水浴温度 35) で除去し、カラムクロマトグラフィ (充填剤: シリカゲル、溶剤: n - ヘプタン / 酢酸エチル混合液) で精製する事で、モノマー (1 - e) (白色固体、33.5 g) を得た。

【0134】

なお、上述の白色固体物の ^1H NMR による分析結果は以下の通りであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.92 (d, 1H)、6.88 - 6.81 (m, 2H)、6.16 (s, 1H)、6.04 - 5.75 (m, 3H)、5.09 (s, 2H)、1.96 (s, 3H)

【0135】

〔アクリル系樹脂 (A - 1) の調製〕

還流冷却器、攪拌器、窒素ガスの吹き込み口及び温度計を備えた 4 口丸底フラスコに、アクリル系樹脂 (A - 1) の共重成分 (モノマー) である、モノマー (1 - a) (アクリル系モノマー (a1)) 1 部と、アクリル酸 (AAc) (共重合性モノマー (a2))

10

20

30

40

50

) 8部と、n-ブチルアクリレート(BA)((メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(a3))91部を仕込み、さらに、メチルエチルケトン45部、アセトン45部、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.038部を仕込み、攪拌しながら昇温し、内温を沸点まで上昇させて反応を開始させた。次いでAIBNを0.023%含むメチルエチルケトン溶液33.8部を2時間にわたって滴下した。更に、重合途中に、メチルエチルケトン33.8部にAIBN0.023部を混合させた混合溶液、メチルエチルケトン25部にAIBN0.015部を混合させた混合溶液を逐次追加しながら還流下7.5時間反応させることにより、アクリル系樹脂(A-1)の溶液を得た。

【0136】

〔アクリル系樹脂(A-2)~(A-6),(A-10)~(A-13)の調製〕

上記(a1)~(a3)に示すモノマーの種類および割合を、後記の表1に示す通りのモノマー組成を示すアクリル系樹脂が得られるように変更した。それ以外は、上記アクリル系樹脂(A-1)の調製方法に準じて重合を行い、目的とするアクリル系樹脂の溶液を得た。

【0137】

〔アクリル系樹脂(A-7)~(A-9)の調製〕

上記(a1)~(a3)に示すモノマーの種類および割合を、後記の表1に示す通りのモノマー組成を示すアクリル系樹脂が得られるように変更し、さらに、アセトンをメタノールに変更した。それ以外は、上記アクリル系樹脂(A-1)の調製方法に準じて重合を行

【0138】

〔アクリル系樹脂(A'-1)の調製〕

温度計、攪拌機、滴下ポート及び還流冷却器を備えた反応器内に、酢酸エチル61.3部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.037部を仕込み、攪拌しながら内温を沸点まで昇温させた後、アクリル系樹脂(A'-1)の共重合成分(モノマー)である、アクリル酸(AAc)(共重合性モノマー(a2))8部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)(共重合性モノマー(a2))0.1部とn-ブチルアクリレート(BA)((メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(a3))91.9部とを混合溶解させた混合液を2時間にわたって滴下した。更に、重合途中に、トルエン13.3部に、AIBN0.08部を追加し、還流下6.0時間反応させた後、酢酸エチル90.68部、トルエン2.03部で希釈してアクリル系樹脂(A'-1)の溶液を得た。

【0139】

10

20

30

40

50

【表 1】

No	アクリル系モノマー (a1)		共重合性モノマー (a2)		(メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (a3)		アクリル系樹脂 物性				
	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	樹脂分 (%)	粘度(25°C) (mPa·s)	重量平均分子重 (万)	分散度 (Mw/Mn)	Tg (°C)
	A-1	モノマー (1-a)	1	AAc	8	BA	91	37.7	3000	68	5.6
A-2	モノマー (1-a)	3	AAc	8	BA	89	38.7	1900	91	6.4	-41.4
A-3	モノマー (1-a)	5	AAc	8	BA	87	38	3000	109	4.6	-40.5
A-4	モノマー (1-b)	1	AAc	8	BA	91	41.1	2600	38	3.7	-31.6
A-5	モノマー (1-b)	3	AAc	8	BA	89	36.4	2700	150	10.4	-37.5
A-6	モノマー (1-b)	5	AAc	8	BA	87	36.5	2300	124	9.3	-40.9
A-7	モノマー (1-c)	1	AAc	8	BA	91	36.6	2100	63	5.1	-50
A-8	モノマー (1-c)	3	AAc	8	BA	89	39.1	7000	169	13.9	-35.2
A-9	モノマー (1-c)	5	AAc	8	BA	87	34.7	3500	172	14	-30.4
A-10	モノマー (1-d)	3	AAc	8	BA	89	39.9	5700	163	20.5	-28.1
A-11	モノマー (1-d)	5	AAc	8	BA	87	39.6	5800	179	23.1	-24.2
A-12	モノマー (1-e)	3	AAc	8	BA	89	36.4	2700	73	4.8	-45.8
A-13	モノマー (1-e)	5	AAc	8	BA	87	36.5	2300	78	5.2	-50
A'-1	—	—	AAc	8	BA	91.9	35	7300	78	5.8	-35.1
			HEMA	0.1							

BA: n-ブチルアクリレート
AAC: アクリル酸
HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

【0140】

< エポキシ系架橋剤 (B) >

多官能エポキシ樹脂 (B-1) : TETRAD-C (三菱ガス化学社製)

【0141】

[実施例 1]

(粘着剤組成物の調製)

上記で得られたアクリル系樹脂 (A-1) の固形分 100 部に対して、エポキシ系架橋剤 (B-1) 0.1 部を配合し、粘着剤組成物を調製した。

【0142】

10

20

30

40

50

〔粘着フィルムの作製〕

上記で調製した粘着剤組成物を乾燥後の粘着剤層の厚みが約25 μ mになるように、基材のPETフィルム(厚み38 μ m)に塗布した後、100℃で2分間乾燥させた。その後、塗工面に、離型処理されたPETフィルム(離型フィルム:厚み38 μ m)を貼着して粘着剤層を保護し、粘着フィルムを作製した。

得られた粘着フィルムを用いて下記の各特性の評価を行った。結果を、後記の表2に示す。

【0143】

<粘着力>

(乾燥面への粘着力)

上記で得られた粘着フィルムを40℃で3日間エージング処理した後、25mm \times 100mmの試験片となるよう作製し、離型フィルムを剥がしたうえで、ステンレス板(SUS304BA板)に、23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて2kgゴムローラー2往復で加圧貼付した。そして、同雰囲気下で30分間静置した後、剥離速度300mm/minで180度剥離強度(N/25mm)を測定した。

【0144】

(湿潤面への粘着力)

上記で得られた粘着フィルムを40℃で3日間エージング処理した後、25mm \times 100mmの試験片となるよう作製し、離型フィルムを剥がしたうえで、表面を精製水で濡らしたステンレス板(SUS304BA板)に、23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて2kgゴムローラー2往復で加圧貼付した。そして、同雰囲気下で30分間静置した後、剥離速度300mm/minで180度剥離強度(N/25mm)を測定し、以下の基準で評価した。

(評価基準)

・・・7.0N/25mm以上

・・・5.0N/25mm以上、7.0N/25mm未満

×・・・5.0N/25mm未満

【0145】

<耐汚染性>

(湿潤面への耐汚染性)

上記で得られた粘着フィルムを40℃で3日間エージング処理した後、25mm \times 100mmの試験片となるよう作製し、離型フィルムを剥がしたうえで、表面を精製水で濡らしたステンレス板(SUS304BA板)に、23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて2kgゴムローラー2往復で加圧貼付した。そして、同雰囲気下で30分間静置した後、剥離速度300mm/minで180度剥離後の被着体表面の様子を観察し、以下の基準で評価した。

(評価基準)

：糊残りは確認されなかった

×：糊残りが確認された

【0146】

[実施例2～13、比較例1]

下記の表2に示すアクリル系樹脂を使用した以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物を調製し、粘着フィルムを作製した。得られた粘着剤組成物および粘着フィルムを用いて、実施例1と同様の評価を行った。結果を、下記の表2に併せて示す。

【0147】

10

20

30

40

50

【表 2】

	粘着剤組成物		粘着力(N/25mm) 対 SUS-BA			耐汚染性
	アクリル系樹脂	珪酸系架橋剤	乾燥面	湿潤面		湿潤面
	(部)	(部)	測定値	測定値	判定	判定
実施例 1	A-1 (100)	B-1 (0.1)	14.3	9.1	○	○
実施例 2	A-2 (100)	B-1 (0.1)	15.3	10.4	○	○
実施例 3	A-3 (100)	B-1 (0.1)	16.2	13.2	○	○
実施例 4	A-4 (100)	B-1 (0.1)	14.3	9.3	○	○
実施例 5	A-5 (100)	B-1 (0.1)	15.3	10.2	○	○
実施例 6	A-6 (100)	B-1 (0.1)	16.3	14.5	○	○
実施例 7	A-7 (100)	B-1 (0.1)	13.4	6.5	△	○
実施例 8	A-8 (100)	B-1 (0.1)	13.6	7.9	○	○
実施例 9	A-9 (100)	B-1 (0.1)	14.6	7.4	○	○
実施例 10	A-10 (100)	B-1 (0.1)	13.99	8.5	○	○
実施例 11	A-11 (100)	B-1 (0.1)	15.44	9.1	○	○
実施例 12	A-12 (100)	B-1 (0.1)	14.3	5.7	△	○
実施例 13	A-13 (100)	B-1 (0.1)	13.9	11.5	○	○
比較例 1	A'-1 (100)	B-1 (0.1)	13.0	3.7	×	○

【0148】

上記表 2 の結果より、実施例においては、湿潤面に対する粘着力に優れるものであるのに対して、特定構造のモノマーを共重合成分として含まないアクリル系樹脂を用いた比較例では、湿潤面に対する粘着力が劣るものであった。

このことから、アクリル系樹脂が特定構造のモノマーを共重合成分として含むことが重要であることが分かる。

【0149】

また、実施例の粘着剤組成物は、湿潤面に対する耐汚染性も良好であることから、マスキングフィルム用粘着剤およびマスキング用粘着フィルムに好適に用いられることが分か

10

20

30

40

50

る。

【産業上の利用可能性】

【0150】

本発明のアクリル系樹脂を用いてなる粘着剤組成物から得られる粘着剤は、水中や湿潤条件下でも、十分な粘着性能を発揮できる粘着剤組成物を得ることができる。従って、マスキングフィルム用粘着剤、表面保護フィルム用粘着剤、表示ラベル用粘着剤、養生テープ用粘着剤等の各種部材用の粘着剤として好適に用いることができるが、なかでもマスキングフィルム用粘着剤として、特に建築用のマスキングフィルム用粘着剤として好適に用いられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 220/18 (2006.01) C 0 8 F 220/18
 C 0 8 L 33/04 (2006.01) C 0 8 L 33/04

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 野上 弘之

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 若林 一樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 藤井 明子

(56)参考文献

国際公開第2019/194047(WO, A1)
 特開2012-233059(JP, A)
 特開2020-029530(JP, A)
 特開2003-255532(JP, A)
 特開2019-019239(JP, A)
 特開2022-133971(JP, A)
 国際公開第2019/131351(WO, A1)
 特開2022-086979(JP, A)
 中国特許出願公開第107805434(CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 6/00 - 246/00、301/00
 C 0 8 L 1/00 - 101/14
 C 0 8 K 3/00 - 13/08
 C 0 9 J 1/00 - 201/10
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)