(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4572004号
(P4572004)
(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
C09J 133/00 (2006.01)　C09J 133/00
C09J 163/00 (2006.01)　C09J 163/00
C08F 2/00 (2006.01)　C08F 2/00

請求項の数 10　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平11-100503
(22)出願日　平成11年4月7日(1999.4.7)
(65)公開番号　特開2000-290625(P2000-290625A)
(43)公開日　平成12年10月17日(2000.10.17)
審査請求日　平成17年11月14日(2005.11.14)

(73)特許権者　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(74)代理人　100079153
弁理士　祢▲ぎ▼元　邦夫
(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
(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
(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】粘着剤組成物とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
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単量体と、分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に水酸基を有する単量体とを含む単量体混合物を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、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、上記の分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に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、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し、かつ分子鎖中に官能基としてエポキシ基または／および水酸基を有するアクリル系共重合体を生成し、この共重合体をこれに含まれるエポキシ基および／またはこれに配合されるエポキシ化合物のエポキシ基を利用してエポキシ架橋することにより、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】
アクリル系共重合体の分子鎖中の官能基がエポキシ基またはこれと水酸基であり、この共重合体をこれに分子内に少なくとも２個のエポキシ基を含むエポキシ化合物を配合するかまたは配合しないでエポキシ架橋する請求項１に記載の粘着剤組成物の製造方法。
【請求項３】

アクリル系共重合体の分子鎖中の官能基が水酸基であり、この共重合体をこれに分子内に少なくとも２個のエポキシ基を含むエポキシ化合物を配合してエポキシ架橋する請求項１に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項４】

アクリル系共重合体は、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２に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項５】

アクリル系共重合体は、分子鎖末端に水酸基を有する請求項３に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項６】

遷移金属がＣｕ、Ｒｕ、Ｆｅ、Ｒｈ、ＶまたはＮｉであり、その配位子がビピリジン誘導体、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１～５のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項７】

遷移金属と配位子の組み合わせがCu^{+1}－ビピリジン錯体である請求項６に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項８】

重合開始剤がα－位にハロゲンを持つエステル系またはスチレン系誘導体である請求項１～７のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項９】

アクリル系共重合体をエポキシ架橋する際にオニウム塩系硬化触媒を配合する請求項１～８のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項１０】

エポキシ架橋を紫外線を照射して行う請求項９に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル系共重合体の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するものである。

【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される用途に対して、エマルシヨン型、ホツトメルト型、溶剤型などの粘着剤が用いられている。

【０００３】

エマルシヨン型の粘着剤は、粘着樹脂であるポリマー粒子が水中に分散されているため、基材への塗工後、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から、製造面での不利があつた。一方、ホツトメルト型の粘着剤は、工程上での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－イソプレンブロツク共重合体を主成分としたものが知られているが、一般的に、粘着特性、たとえば耐光性や耐反撥性などが良くないことから、この粘着剤を用いた製品の経日による性能劣化が問題となつていた。

【０００４】

また、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を少なくすると、発生する重合熱の制御の点から、製造時の安全性に問題があり、また塗工時の粘度上昇のために、基材上に均一な厚さで塗工できないという欠点があつた。このような欠点を解決するために、溶剤型の粘着剤において、使用するポリマーの分子量を低下させる試みが種々なされ

てきたが、それだけでは粘着剤本来の特性を満足させることはできなかつた。

【０００５】

このため、ポリマーの分子量を低下させるとともに、粘着剤本来の特性を同時に満足させる方法として、基材上に塗工する際は低粘度つまり低分子量であり、その後ポリマーの分子量を高くする手法が有効であると考えられ、上記塗工後の高分子量化の方法として、電子線を照射する方法、イソシアネート基と水酸基との化学反応などを利用する方法が考えられている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電子線を照射する方法では、高分子量化に際して、架橋点を制御することが困難であり、またイソシアネート基と水酸基との化学反応などを利用する方法では、架橋性官能基の導入位置をコントロールしてポリマーをできるだけ直線状に高分子量化させることが困難であり、このため、いずれの方法も、アクリル系粘着剤としての本来の粘着特性を十分に満足させることはできなかつた。しかも、イソシアネート基と水酸基との化学反応などを利用する方法では、反応時間の制御、つまり、ポツトライフをコントロールすることも困難であり、これが塗工作業性などを低下させる原因ともなつていた。

【０００７】

本発明は、このような事情に照らして、大量の溶剤や水を用いないため、環境衛生、安全性および経済性の問題がなく、しかも低粘度でかつポツトライフの問題がないため、塗工作業性などにすぐれるとともに、アクリル系本来の良好な粘着特性を発揮する、とくに粘着力および凝集力にすぐれるアクリル系粘着剤組成物とその製造方法を提供することを目的としている。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的に対して、鋭意検討した結果、アクリル系単量体と分子内にエポキシ基または水酸基を有する単量体を、特定の活性化剤と重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合させるようにすると、無溶剤または少量の溶剤の存在下で、重合熱などの安全性の問題を生じることなく、分子鎖中の好ましくは分子鎖末端またはその近傍部に上記官能基を導入した塗工可能な粘度を示すアクリル系共重合体を合成でき、これを上記エポキシ基を利用して、または別途配合したエポキシ化合物のエポキシ基を利用して、架橋反応させ、これにより主鎖延長と網状化とを同時に行わせて、分子鎖長の長い架橋ポリマーを生成させることにより、大量の溶剤や水を用いないため、環境衛生、安全性および経済性の問題がなく、しかも低粘度でかつ上記エポキシ架橋反応ではポツトライフが長く反応のコントロールが容易なため、塗工作業性などにすぐれ、そのうえアクリル系本来の良好な粘着特性を発揮する、とくに粘着力および凝集力にすぐれる粘着剤組成物が得られることを知り、本発明を完成するに至つた。

【０００９】

すなわち、本発明は、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単量体と、分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に水酸基を有する単量体とを含む単量体混合物を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、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、上記の分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に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、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し、かつ分子鎖中に官能基としてエポキシ基または／および水酸基を有するアクリル系共重合体を生成し、この共重合体をこれに含まれるエポキシ基および／またはこれに配合されるエポキシ化合物のエポキシ基を利用してエポキシ架橋することにより、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１～

１０）に係るものである。
【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 Mw/Mn ～ 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ＰＣＴ／ＵＳ96／03302, International Publication No. ＷＯ96／30421 （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。
【００１１】
本発明者らは、このようなリビングラジカル重合法に着目し、活性化剤としてとくに遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を用いて、アクリル系単量体と分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に水酸基を有する単量体を含む単量体混合物を、リビングラジカル重合させると、上記単量体混合物の共重合体からなる、分子内にエポキシ基および／または水酸基を有するアクリル系共重合体を容易に生成できることを見い出した。
【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、ビピリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレー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}－ビピリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。
【００１３】
重合開始剤としては、α－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－ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸誘導体、塩化（または臭化）１－フエニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、２－ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸メチル、２－ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸エチル、２－ブロモ（またはクロロ）－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ブロモ（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－フエニルエチル、エチレンビス（２－ブロモ－２－メチルプロピオネート）などを挙げることができる。
【００１４】
本発明に使用する単量体混合物は、アクリル系単量体を主成分とし、これに分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に水酸基を有する単量体を含ませてなるもので、必要により、改質用単量体として、アルキル基の炭素数が２未満であるか１４を超える（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、マレイン酸のモノまたはジエステル、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、（メタ）アクリロイルモルホリンなどや、スチレン、α－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレなどのスチレン系モノマーなどの各種単量体を含ませてもよい。
【００１５】
アクリル系単量体は、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（メタ）アクリル酸アルキルエステルである。その中でも、R^2からなるアルキル基が炭素数４～１２の範囲にあるもの、たとえば、（メタ）アクリル酸ブチル、（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がとくに好ましく用いられる。

【００１６】
分子内にエポキシ基を有する単量体は、式（2A）；CH_2＝C（R^3）COOR^4（式中、R^3は水素またはメチル基、R^4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）アクリレートなどを挙げることができる。
【００１７】
分子内に水酸基を有する単量体は、式（3A）；CH_2＝C（R^5）COOR^6（式中、R^5は水素またはメチル基、R^6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）で表されるものである。具体的には、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。
【００１８】
単量体混合物において、主成分であるアクリル系単量体の使用量は、単量体混合物中、通常５０重量％以上、好ましくは６０重量％以上であり、また分子内にエポキシ基を有する単量体の使用量は、３０重量％以下、好ましくは１０重量％以下であり、さらに分子内に水酸基を有する単量体の使用量は、１０重量％以下、好ましくは５重量％以下である。また、前記の改質用単量体の使用量は、３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下であるのがよい。このような割合で使用することにより、架橋後の粘着特性に好結果が得られる。
【００１９】
リビングラジカル重合において、重合開始剤としては、上記の単量体混合物に対して、通常０．０１～１０モル％、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０．０１～３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割合で使用すると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。
【００２０】
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５０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とすることで、環境衛生、安全性、経済性の面で好結果が得られる。また、重合条件は、重合速度や触媒の失活の点より、７０～１３０℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約１～１００時間の重合時間とすればよい。
【００２１】
本発明において、上記のリビングラジカル重合で得られるアクリル系共重合体は、前記式（1A）で表されるアクリル系単量体に由来する式（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必須成分とするとともに、分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に水酸基を有する単量体に由来する構造単位をも有し、また前記の改質用単量体を使用したものでは、この改質用単量体に由来する構造単位も有するものである。
【００２２】
このような構造単位を有する本発明のアクリル系共重合体には、（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アクリル系共重合体、（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アクリル系共重合体、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アクリル系共重合体があり、そのいずれであつてもよい。

【００２３】

上記（イ）のアクリル系共重合体は、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。このようなアクリル系共重合体は、共重合成分として分子内にエポキシ基を有する単量体を用い、またこれと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。

【００２４】

リビングラジカル重合において、分子内にエポキシ基を有する単量体を用いると、この単量体の添加時点に応じて、共重合体分子鎖の任意位置にエポキシ基を導入できる。そこで、上記の単量体を重合後期に添加する、つまり重合転化率が８０重量％以上に達した時点で添加すると、共重合体分子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ことになる。また、テレケリツク型の別の導入方法として、上記単量体を重合初期と重合後期に分けて添加して、共重合体分子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とにエポキシ基を導入するようにしてもよい。このようなアクリル系共重合体では、これをエポキシ架橋し硬化させたときに、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ーを生成し、粘着特性の向上に好結果を与える。

【００２５】

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、共重合体分子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、共重合体分子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、上記の分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用して、共重合体分子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ツク型に導入されることになる。その結果、このアクリル系共重合体をエポキシ架橋し硬化させると、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ーを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られるものである。

【００２６】

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ことができる。

【００２７】

上記（ロ）のアクリル系共重合体は、エポキシ基が共重合体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。このようなアクリル系共重合体は、たとえば、▲１▼共重合成分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▼共重合成分として分子内にエポキシ基を有する単量体を使用するとともに、分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用することにより、さらには、▲３▼共重合成分として分子内に水酸基を有する単量体を使用するとともに、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。

【００２８】

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、共重合体分子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ツク型に導入されることになる。その結果、このアクリル系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ーを生成し、粘着特性の向上に好ましい結果が得られるものである。

【００２９】

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、共重合体分子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、共重合体分子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ことにより、エポキシ基と水酸基とが共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入されることになる。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、共重合体分子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、共重合体分子鎖の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、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ツク型に導入されることになる。これらのアクリル系共重合体も、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ーを生成し、粘着特性の向上に好ましい結果が得られるものである。

【００３０】

上記の分子内にエ水酸基を有する重合開始剤としては、α－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であつて、その分子内に水酸基を有するもので、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を挙げることができる。

【００３１】

上記（ハ）のアクリル系共重合体は、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。このようなアクリル系共重合体は、共重合成分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、容易に合成できる。

【００３２】

分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加して、共重合体分子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共重合体分子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と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共重合体分子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共重合体分子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ツク型に導入されたアクリル系共重合体を生成することができる。このようなアクリル系共重合体では、これにエポキシ化合物を配合して、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ーを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られる。

【００３３】

本発明において、上記（イ）～（ハ）のアクリル系共重合体は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーシヨンクロマトグラフイー）によりポリスチレン換算にて求められる数平均分子量が、５，０００～５００，０００の範囲、好ましくは１０，０００～２００，０００の範囲にあり、無溶剤または少量の溶剤量で塗工可能な粘度を示し、このため、塗工作業性などに支

障をきたすことはない。

【００３４】

なお、上記のアクリル系共重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は、重合開始剤と単量体混合物のモル比から、Ｍｎ（計算値）＝Σ（総和）〔各単量体体の分子量×（各単量体のモル比）／（重合開始剤のモル比）〕として、求められるものである。したがつて、理論的には、上記各原料成分の仕込み比率を調整することで、数平均分子量を任意に制御することが可能である。

【００３５】

本発明においては、このようなアクリル系共重合体をエポキシ架橋して、主鎖延長と網状化を同時に行わせて分子鎖長の長い架橋ポリマーを生成させ、これを主剤成分することにより、アクリル系本来の良好な粘着特性を発揮する、とくに粘着力および凝集力にすぐれる粘着剤組成物を調製することができる。ここで、（イ）のアクリル系共重合体ではこれに含まれるエポキシ基相互の反応により、また、（ロ）のアクリル系共重合体ではこれに含まれるエポキシ基と水酸基との反応により、それぞれ、エポキシ架橋させることができる。

【００３６】

さらに、（ハ）のアクリル系共重合体では、この共重合体に対して架橋助剤としてエポキシ化合物を配合し、この化合物に含まれるエポキシ基と上記共重合体に含まれる水酸基との反応により、エポキシ架橋させることができる。なお、上記の架橋助剤としてのエポキシ化合物を、前記の（イ）または（ロ）のアクリル系共重合体に配合して、架橋反応を助長させるようにしてもよい。このようなエポキシ架橋反応では、ポツトライフが長く反応のコントロールが容易なために、塗工作業性などを悪化させるおそれがなく、従来に比べて有利である。

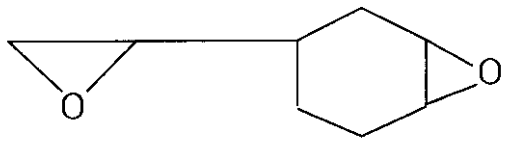
【００３７】

上記のエポキシ化合物としては、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、エチレングリコールジグリシジルエーテル（以下、ＥＧＤと略称する）、グリセリンジグリシジルエーテル、式（E1）で表されるビニルシクロヘキセンジオキサイド、式（E2）で表されるリモネンジオキサイド、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ート（以下、ＢＥＰと略称する）、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、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）、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。これらのエポキシ化合物の使用量としては、良好な粘着特性を得るため、アクリル系共重合体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。

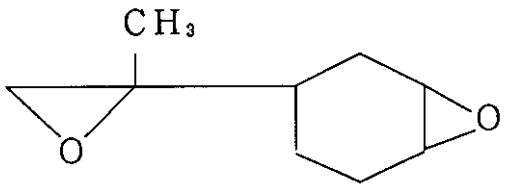
【００３８】

【化１】

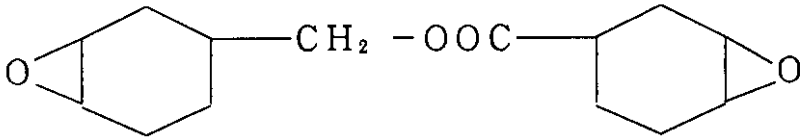
<式(E1)：ビニルシクロヘキセンジオキサイド>



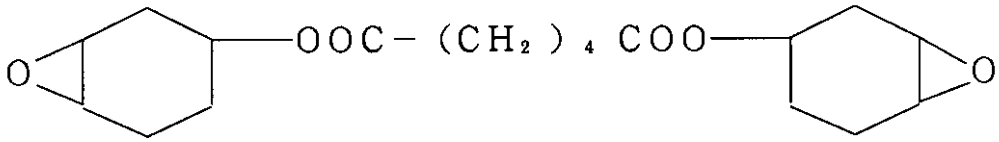
<式(E2)：リモネンジオキサイド>



<式(E3)：ＢＥＰ>

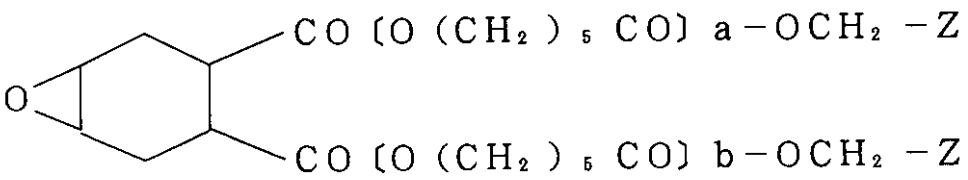


<式(E4)：ビス－（３，４－エポキシシクロヘキシル）アジペート>

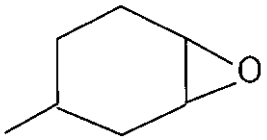


【００３９】
【化２】

<式(E5)：３ＥＰ>

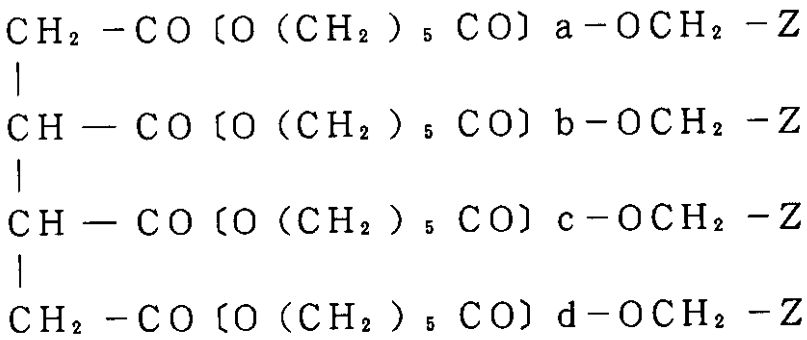


（式中、ａ＋ｂ＝１であり、Ｚはつぎの式；

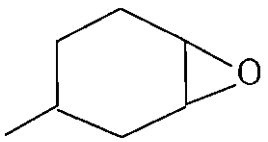


で表される３，４－エポキシシクロヘキシル基である）

<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）

【００４０】

上記（イ）～（ハ）のアクリル系共重合体のエポキシ架橋反応は、１５０℃以上の温度に加熱して行つてもよいが、より好ましくはオニウム塩系硬化触媒を配合し、紫外線を照射して行うのがよい。この紫外線照射方式は、加熱方式に比べて、省エネルギー性、効率性、支持体など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。上記オニウム塩系硬化触媒には、$ArN_2^+Q^-$、$Y_3S^+Q^-$ または Y_2I^+

Q^-〔式中、Ａｒはビス（ドデシルフエニル）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^-、$A_sF_6^-$、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〕で表されるジアゾニウム塩、スルホニウム塩またはヨードニウム塩などが用いられる。

【００４１】

具体的には、ビス（ドデシルフエニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ｔ－ブチルフエニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロフオスフエート、ビス（ｔ－ブチルフエニル）ヨードニウム・トリフルオロメタンスルホフオネート、トリフエニルスルフオニウム・トリフルオロメタンスルフオネート、ビフエニルヨードニウム・トリフルオロメタンスルフオネート、フエニル－（３－ヒドロキシ－ペンタデシルフエニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、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（ドデシルフエニル）ヨードニウム・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ーン（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、主剤であるアクリル系共重合体１００重量部に対して、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。

【００４２】

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／cm^2 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ツトするフイ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。

【００４３】

本発明の粘着剤組成物は、上記（イ）～（ハ）のアクリル系共重合体を上述のようにエポキシ架橋してなる架橋ポリマー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。

【００４４】

本発明の粘着剤組成物を使用するにあたつては、たとえば、紙、プラスチツクラミネート紙、布、プラスチツクラミネート布、プラスチツクフイルム、金属箔、発泡体などを支持体とし、この支持体の片面または両面に、エポキシ架橋する前の粘着剤組成物を、ホツトメルトコータ、コンマロール、グラビアコータ、ロールコータ、キスコータ、スロツトダイコータ、スクイズコータなどの適宜な塗工手段で塗工し、必要により乾燥したのち、前記方法でエポキシ架橋させることにより、厚さが片面で通常１０～１００μｍとなる粘着剤層を形成して、テープ状やシート状などの粘着シート類とすることができる。

【００４５】

【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。

なお、実施例で使用したアクリル系共重合体 (1)～(15)と、比較例で使用したアクリル系共重合体(16), (17)は、それぞれ、下記の製造例１～１５と比較製造例１，２により、製造したものである。

【００４６】

なおまた、下記の製造例１～１５において、重合開始剤である、２－ブロモプロピオン酸２－ヒドロキシエチル（以下、単に２－Ｈ２ＰＮという）、２－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）、２－ブロモ－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－ブロモプロピオン酸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）、エチレンビス（２－ブロモ－２－メチルプロピオネート）（以下、単に

ＥＢＭＰという）は、それぞれ、下記の方法で合成したものである。
【００４７】
＜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－ブロモプロピオン酸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イー法（展開溶剤：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－Ｈ２ＰＮを得た。この２－Ｈ２ＰＮの収量は１．４ｇ（収率４３重量％）であつた。
【００４８】
＜２－Ｈ２ＭＰＮの合成＞
２－ブロモプロピオン酸の代わりに、２－ブロモ－２メチルプロピオン酸を用いた以外は、上記の２－Ｈ２ＰＮの合成と同様の操作により、２－Ｈ２ＭＰＮを合成した。
【００４９】
＜２－ＭＰＥの合成＞
３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアルコール４１．７ｇ（３２６ミリモル）、トリエチルアミン５０ｍｌ（３５９ミリモル）、ピリジン１０ｍｌ（１２４ミリモル）およびアセトン３５０ｍｌを反応容器に入れ、これにアセトン１５０ｍｌと２－ブロモ－２－メチルプロピオン酸ブロミド４０．３ｍｌ（３２６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イー法（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－ＭＰＥを得た。この２－ＭＰＥの収量は３４ｇ（収率３８重量％）であつた。
【００５０】
＜２－ＨＰＥの合成＞
２－ブロモ－２－メチルプロピオン酸ブロミドの代わりに、２－ブロモプロピオン酸ブロミドを用いた以外は、上記の２－ＭＰＥの合成と同様の操作により、２－ＨＰＥを合成した。
【００５１】
＜ＥＢＭＰの合成＞
無水エチレングリコール１２ｍｌ（２１５ミリモル）とピリジン１０ｍｌ（１００ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン３５０ｍｌと２－ブロモ－２－メチルプロピオン酸ブロミド７５ｇ（３２６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。終夜反応させたのち、析出物をろ去し、これに酢酸エチル１リツトルと飽和食塩水５００ｍｌとを加え、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５００ｍｌ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、酢酸エチルを減圧留去し、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イー法（展開溶剤：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ＥＢＭＰ（１分子中に２個の開始点を有する）を得た。このＥＢＭＰの収量は５２ｇ（収率６７重量％）であつた。
【００５２】
製造例１
メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた４つ口フラスコに、アクリル酸ブチル７２．８ｇ（５６８ミリモル）を入れ、これに２，２′－ビピリジン８２０ｍｇ（５．２５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２５０ｍｇ（１．７４ミリモル）を加え、反応系を１００℃に加熱し、重合開始剤として

２－ＭＰＥを４６１ｍｇ（１．７４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、１００℃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ー重量を、揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマー重量で割つた値で定義される割合）が９０重量％以上であることを確認したのち、重合系に、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート４７５ｇ（２．６１ミリモル）をラバーセプタムから添加し、これをさらに２０時間加熱した。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、酢酸エチルを除去した。残さに冷アセトニトリルを加え、ポリマー油状物をよく洗浄したのち、沈殿したポリマー油状物を減圧加熱（６０℃）して、アクリル系共重合体 (1)を製造した。

【００５３】

製造例２～１３

アクリル酸ブチル５６８ミリモルに対し、重合開始剤の種類と量、分子内にエポキシ基または水酸基を有する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、アクリル系共重合体 (2)～(13)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。

【００５４】

なお、表１において、「３，４－ＥＣＨＭＡ」は３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、「３，４－ＥＣＨＭＭＡ」は３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、「６－ＨＨＡ」は６－ヒドロキシヘキシルアクリレート、「２－ＨＨＡ」は２－ヒドロキシエチ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。

【００５５】

表１

	重合開始剤 （ミリモル）	分子内にエポキシ基または水酸基を有する単量体 （ミリモル）
製造例１	2-ＭＰＥ （１．７４）	３，４－ＥＣＨＭＡ （２．６１）
製造例２	2-ＭＰＥ （１．７４）	３，４－ＥＣＨＭＡ （１．７４）
製造例３	2-ＭＰＥ （１．７４）	３，４－ＥＣＨＭＭＡ （１．７４）
製造例４	2-ＭＰＥ （０．８７）	３，４－ＥＣＨＭＡ （０．８７）
製造例５	2-ＨＰＥ （１．７４）	３，４－ＥＣＨＭＡ （１．７４）
製造例６	2-ＭＰＥ （１．７４）	６－ＨＨＡ （１．７４）
製造例７	2-Ｈ２ＭＰＮ （１．７４）	３，４－ＥＣＨＭＡ （１．７４）
製造例８	2-Ｈ２ＭＰＮ （１．７４）	３，４－ＥＣＨＭＡ （２．６１）
製造例９	2-Ｈ２ＭＰＮ （１．７４）	６－ＨＨＡ （１．７４）
製造例10	2-Ｈ２ＭＰＮ （１．７４）	６－ＨＨＡ （２．６１）
製造例11	2-Ｈ２ＭＰＮ （０．８７）	６－ＨＨＡ （０．８７）
製造例12	2-Ｈ２ＭＰＮ （１．７４）	２－ＨＨＡ （１．７４）
製造例13	2-Ｈ２ＰＮ （１．７４）	６－ＨＨＡ （１．７４）

【００５６】

製造例１４

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた４つ口フラスコに、アクリル酸ブチル７２．８ｇ（５６８ミリモル）を入れ、これに２，２′－ビピリジン１．６４ｇ（１０．５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５００ｍｇ（３．４８ミリモル）を加え、反応系を１００℃に加熱し、重合開始剤としてのＥＢＭＰを６２７ｍｇ（１．７４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、１００℃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ー重量を、揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマー重量で割つた値で定義される割合）が９０重量％以上であることを確認したのち、重合系に、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート９５０ｍｇ（５．２２ミリモル）をラバーセプタムから添加し、これをさらに２０時間加熱した。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、酢酸エチルを除去した。残さに冷アセトニトリルを加え、ポリマー油状物をよく洗浄したのち、沈殿したポリマー油状物を減圧加熱（６０℃）して、アクリル系共重合体(14)を製造した。

【００５７】

製造例１５

３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートに代えて、６－ヒドロキシヘキシルアクリレート９００ｍｇ（５．２３ミリモル）を使用した以外は、製造例１４と同様にして、アクリル系共重合体(15)を製造した。

【００５８】

上記の製造例１～１５で得たアクリル系共重合体 (1)～(15)について、数平均分子量〔M

ｎ〕、重量平均分子量〔Ｍｗ〕およびポリマー分散度〔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。

【００５９】

表２

		Ｍｎ (×1,000)	Ｍｗ (×1,000)	Ｍｗ／Ｍｎ
製造例１	アクリル系共重合体 (1)	４２．０	７８．３	１．８６
製造例２	アクリル系共重合体 (2)	４５．２	９０．８	２．０１
製造例３	アクリル系共重合体 (3)	４７．３	９４．１	１．９９
製造例４	アクリル系共重合体 (4)	７６．１	１３７．０	１．８０
製造例５	アクリル系共重合体 (5)	４４．９	７６．３	１．７０
製造例６	アクリル系共重合体 (6)	４３．１	７５．４	１．７５
製造例７	アクリル系共重合体 (7)	４０．８	７４．３	１．８２
製造例８	アクリル系共重合体 (8)	４２．９	７６．２	１．７８
製造例９	アクリル系共重合体 (9)	４９．１	８０．３	１．６４
製造例10	アクリル系共重合体(10)	５０．２	８９．６	１．７８
製造例11	アクリル系共重合体(11)	７４．２	１２６．１	１．７０
製造例12	アクリル系共重合体(12)	４９．４	９１．９	１．８６
製造例13	アクリル系共重合体(13)	４３．９	８４．３	１．９２
製造例14	アクリル系共重合体(14)	４４．１	６７．５	１．５３
製造例15	アクリル系共重合体(15)	４６．８	７２．５	１．５５

【００６０】

比較製造例１

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた４つ口フラスコに、アクリル酸ブチル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、ランダム共重合体である油状のアクリル系共重合体(16)を得た。この共重合体(16)は、数平均分子量〔Ｍｎ〕が５９．８×１，０００、重量平均分子量〔Ｍｗ〕が１２４．２×１，０００で、ポリマー分散度〔Ｍｗ／Ｍｎ〕が２．０８であつた。

【００６１】

比較製造例２

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた４つ口フラスコに、アクリル酸ブチル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）、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、ランダム共重合体である油状のアクリル系共重合体(17)を得た。このアクリル系共重合体(17)は、数平均分子量〔Ｍｎ〕が６２．２×１，０００、重量平均分子量〔Ｍｗ〕が１４１．８×１，０００で、ポリマー分散度〔Ｍｗ／Ｍｎ〕が２．２８であつた。

【００６２】

実施例１

アクリル系共重合体 (1)４ｇを酢酸エチル４ｍｌで希釈し、これに東芝シリコーン（株）製の「ＵＶ－９３８０Ｃ」〔ヨードニウム塩系硬化触媒：ビス（ドデシルフエニル）ヨー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、ギヤツプ１００ｕｍのアプリケータを使用して、厚さが２７μｍのポリエチレンテレフタレートフイルム（以下、ＰＥＴフイルムという）の上に塗工した。１２０℃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、上記アクリル系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。

【００６３】

実施例２～３０

アクリル系共重合体の種類（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３および表４のように変更し、また架橋助剤（エポキシ化合物）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１と同様にして、エポキシ架橋前の２９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１と同様にして、ＰＥＴフイルム上に各アクリル系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。

【００６４】

なお、表３には、参考のために、実施例１のアクリル系共重合体の種類、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３および表４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）ヨードニウムヘキサフルオロフオスフエート、「ＢＢＩ－１０５」はビス（ｔ－ブチルフエニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルフオネート、「ＴＰＳ－１０５」はトリフエニルスルフオニウムトリフルオロメタンスルフオネート、「ＤＰＩ－１０５」はビフエニルヨードニウムトリフルオロメタンスルフオネート、「ＣＤ１０１２」はフエニル（３－ヒドロキシ－ペンタデシルフエニル）ヨー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。

【００６５】

比較例１，２

表４に示すように、アクリル系共重合体として、ランダム共重合体であるアクリル系共重合体(16)，(17)を使用し（使用量は変更なし）、架橋助剤（エポキシ化合物）を同表記載（種類と量）のように配合した以外は、実施例１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、この各組成物溶液を用いて、実施例１と同様にして、ＰＥＴフイルム上に各アクリル系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。

【００６６】

表３

	アクリル系共重合体	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１	アクリル系共重合体（1）	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例２	アクリル系共重合体（1）	UV-9380C(0.12)	使用せず	0.26
実施例３	アクリル系共重合体（1）	UV-9380C(0.12)	使用せず	２．６
実施例４	アクリル系共重合体（1）	UV-9380C(0.12)	BEP （0.1）	１．３
実施例５	アクリル系共重合体（1）	BBI-102 （0.06）	使用せず	１．３
実施例６	アクリル系共重合体（1）	BBI-105 （0.06）	使用せず	１．３
実施例７	アクリル系共重合体（1）	TPS-105 （0.06）	使用せず	１．３
実施例８	アクリル系共重合体（1）	DPI-105 （0.06）	使用せず	１．３
実施例９	アクリル系共重合体（1）	CD1012 （0.06）	使用せず	１．３
実施例10	アクリル系共重合体（2）	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例11	アクリル系共重合体（3）	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例12	アクリル系共重合体（4）	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例13	アクリル系共重合体（5）	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例14	アクリル系共重合体（6）	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例15	アクリル系共重合体（6）	UV-9380C(0.12)	BEP （0.1）	１．３
実施例16	アクリル系共重合体（7）	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例17	アクリル系共重合体（7）	UV-9380C(0.12)	BEP （0.1）	１．３
実施例18	アクリル系共重合体（8）	UV-9380C(0.12)	BEP （0.1）	１．３
実施例19	アクリル系共重合体（9）	UV-9380C(0.12)	BEP （0.1）	１．３

【００６７】

表４

	アクリル系共重合体	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20	アクリル系共重合体(10)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３
実施例21	アクリル系共重合体(10)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.3)	１．３
実施例22	アクリル系共重合体(10)	UV-9380C(0.12)	EGD (0.1)	１．３
実施例23	アクリル系共重合体(10)	UV-9380C(0.12)	3EP (0.1)	１．３
実施例24	アクリル系共重合体(10)	UV-9380C(0.12)	4EP (0.1)	１．３
実施例25	アクリル系共重合体(11)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３
実施例26	アクリル系共重合体(12)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３
実施例27	アクリル系共重合体(13)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３
実施例28	アクリル系共重合体(14)	UV-9380C(0.12)	使用せず	１．３
実施例29	アクリル系共重合体(14)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３
実施例30	アクリル系共重合体(15)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３
比較例１	アクリル系共重合体(16)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３
比較例２	アクリル系共重合体(17)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	１．３

【００６８】
上記の実施例１～３０および比較例１，２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５および表６に示されるとおりであつた。
【００６９】
＜粘着力の測定＞
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により、２５℃で、３００mm／分の速度で引き剥がし、その剥離（１８０°ピール）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。
【００７０】
＜保持力の測定＞
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。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。
【００７１】

表５

	粘着力 （ｇ／２０㎜幅）	保持力 （㎜／時間）
実施例１	５８５	０．１５
実施例２	６６５	０．５８
実施例３	３６５	０．１４
実施例４	３５０	０．１４
実施例５	５７３	０．２１
実施例６	５６９	０．１９
実施例７	６２２	０．２１
実施例８	５８２	０．２４
実施例９	５３１	０．２５
実施例10	５９０	０．３２
実施例11	５６５	０．３０
実施例12	４５８	０．１５
実施例13	５１７	０．１９
実施例14	５９４	０．７９
実施例15	４７６	０．２９
実施例16	５７１	０．７５
実施例17	４７５	０．２５
実施例18	５７３	０．２６
実施例19	５４０	０．２７

【００７２】

表６

	粘着力 （ｇ／２０㎜幅）	保持力 （㎜／時間）
実施例20	５２０	０．２４
実施例21	４０５	０．１４
実施例22	５２０	０．２０
実施例23	５０５	０．２４
実施例24	４９０	０．１９
実施例25	６３０	０．４０
実施例26	６８５	０．５５
実施例27	６０５	０．６０
実施例28	４９７	０．３７
実施例29	５０６	０．２８
実施例30	４７８	０．３１
比較例１	２８０	０．５６
比較例２	２９５	０．４８

【００７３】

上記の表５および表６の結果から明らかなように、本発明のリビングラジカル重合により得られたアクリル系共重合体をエポキシ架橋してなる架橋ポリマーを主剤成分とした実施例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ものであることがわかる。これに対して、通常のランダム共重合体であるアクリル系共重合体をエポキシ架橋してなる架橋ポリマーを主剤成分としたた比較例１，２の粘着シートは、上記粘着特性に劣り、とくに粘着力が明らかに小さくなつていることがわかる。

【００７４】

【発明の効果】

以上のように、本発明では、アクリル系単量体と分子内にエポキシ基または水酸基を有する単量体とを含む単量体混合物を、無溶剤または少量の溶剤を用いてリビングラジカル重合させることにより、塗工可能な粘度を示す分子内にエポキシ基または水酸基を有するアクリル系共重合体を合成し、これを上記エポキシ基またはこれに配合されるエポキシ化合物のエポキシ基を利用してエポキシ架橋させるようにしたことにより、環境衛生、安全性および経済性の問題がなく、かつ低粘度でかつポツトライフの問題がないため、塗工作業性などにすぐれるとともに、アクリル系本来の良好な粘着特性を発揮する、とくに粘着力および凝集力にすぐれる粘着剤組成物とその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(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１０－２４５５３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１７８３８０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１９５１３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８９８８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２０９６８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２６８３０２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２６０９７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１９２００８（ＪＰ，Ａ）

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