

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6317938号  
(P6317938)

(45) 発行日 平成30年4月25日(2018.4.25)

(24) 登録日 平成30年4月6日(2018.4.6)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C09J 7/20</b>	<b>(2018.01)</b>	C09J	7/02	Z	
<b>B32B 27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B	27/00	M	
<b>C09J 133/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J	133/24		
<b>C09J 139/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J	139/04		

請求項の数 9 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2014-21375 (P2014-21375)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成26年2月6日(2014.2.6)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2015-147870 (P2015-147870A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成27年8月20日(2015.8.20)	(74) 代理人	110001036
審査請求日	平成28年12月15日(2016.12.15)		特許業務法人暁合同特許事務所
		(72) 発明者	西川 健一
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	丹羽 理仁
			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	牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル系ポリマー(a)をベースポリマーとして含み、粘着面を構成する粘着剤層(A)と、

前記粘着剤層(A)を支持する粘弾性体層(B)と、        を備える粘着シートであって、

前記アクリル系ポリマー(a)は、

水酸基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーからなる群から選択される何れか1種以上の酸性基含有モノマーに由来する構成単位と、

        含窒素複素環含有ビニル系モノマー及びアミド基含有モノマーからなる群から選択される何れか1種以上の塩基性基含有モノマー(水酸基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーを除く)に由来する構成単位と、        を含み、

前記粘弾性体層(B)の厚みが、200µm以上であって、

前記アクリル系ポリマー(a)は、

        前記酸性基含有モノマーに由来する構成単位を4質量%以上15質量%以下で、且つ、前記カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位を3.8質量%以上含み、

        前記塩基性基含有モノマーに由来する構成単位を15質量%以上40質量%以下含む、粘着シート。

【請求項2】

前記アクリル系ポリマー(a)は、炭素数が1~20の直鎖又は分岐鎖状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に由来する構成単位を50質量%以上含む

請求項 1 に記載の粘着シート。

【請求項 3】

前記アクリル系ポリマー ( a ) は、水酸基含有モノマーに由来する構成単位を 2 質量%以上含み、かつ複素環含有ビニル系モノマーに由来する構成単位を 10 質量%以上含む請求項 1 または 2 に記載の粘着シート。

【請求項 4】

前記アクリル系ポリマー ( a ) は、重合性の官能基を 2 個以上有する多官能性モノマーに由来する構成単位を含む請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の粘着シート。

【請求項 5】

前記粘弾性体層 ( B ) が、中空粒子を含む請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の粘着シート。

10

【請求項 6】

前記粘弾性体層 ( B ) が、気泡を含む請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の粘着シート。

【請求項 7】

前記粘弾性体層 ( B ) が、アクリル系ポリマー ( b ) をベースポリマーとして含む請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の粘着シート。

【請求項 8】

前記アクリル系ポリマー ( b ) は、炭素数が 1 ~ 20 の直鎖又は分岐鎖状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に由来する構成単位を 50 質量%以上含み、かつカルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位を 5 質量%以上含む請求項 7 に記載の粘着シート。

20

【請求項 9】

前記粘弾性体層 ( B ) の表裏両面に、前記粘着剤層 ( A ) を備えて構成される請求項 1 ~ 8 の何れか一項に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

粘着シートは、各種部材を固定するための簡便で信頼性の高い手段として、産業上、広く利用されている。粘着シートは、常温で粘弾性を示す粘着剤を用いて作製されるものであり、その粘着面を被着体に圧着することによって各種部材の固定が行われる。近年は、柔軟性や耐候性に優れ、かつ強力な粘着力を有する粘着シートが開発され、このような粘着シートが、家電製品、自動車の内外装部品、建築資材の固定に利用されている。このような粘着シートとして、例えば下記文献に記載のものが知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特表 2012 - 519750 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

粘着シートの用途が多様化する中、広範な被着体に対して高い粘着力を発揮し得るような粘着シートが求められている。例えば、金属のような高極性の被着体のみならず、樹脂等の低極性の被着体に対しても、高い粘着力を示す粘着シートが求められている。しかしながら、このような粘着シートは未だ提供されていないのが実情であった。

【0005】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を解決することを課題とする。即ち、本発明は、極性の異なる様々な被着体に対して、高い粘着力を有する粘着シート

50

を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、前記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、アクリル系ポリマー(a)をベースポリマーとして含み、粘着面を構成する粘着剤層(A)と、前記粘着剤層(A)を支持する粘弾性体層(B)とを備える粘着シートであって、水酸基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーからなる群から選択される何れか1種以上の酸性基含有モノマーに由来する構成単位と、複素環含有ビニル系モノマー及びアミド基含有モノマーからなる群から選択される何れか1種以上の塩基性基含有モノマーに由来する構成単位とを含み、前記粘弾性体層(B)の厚みが200 $\mu$ m以上である粘着シートが、極性の異なる広範な被着体に対して高い粘着力を有することを見出し、本発明の完成に至った。

10

【0007】

前記粘着シートにおいて、前記アクリル系ポリマー(a)は、炭素数が1~20の直鎖又は分岐鎖状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に由来する構成単位を50質量%以上含んでもよい。

【0008】

前記粘着シートにおいて、前記アクリル系ポリマー(a)は、水酸基含有モノマーに由来する構成単位を2質量%以上含み、かつ複素環含有ビニル系モノマーに由来する構成単位を10質量%以上含むことが好ましい。

【0009】

前記粘着シートにおいて、前記アクリル系ポリマー(a)は、重合性の官能基を2個以上有する多官能性モノマーに由来する構成単位を含んでもよい。

20

【0010】

前記粘着シートにおいて、前記アクリル系ポリマー(a)は、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位を0.1質量%以上含んでもよい。

【0011】

前記粘着シートにおいて、前記粘弾性体層(B)は、中空粒子を含んでもよい。

【0012】

前記粘着シートにおいて、前記粘弾性体層(B)は、気泡を含んでもよい。

【0013】

前記粘着シートにおいて、前記粘弾性体層(B)は、アクリル系ポリマー(b)をベースポリマーとして含んでもよい。

30

【0014】

前記粘着シートにおいて、前記アクリル系ポリマー(b)は、炭素数が1~20の直鎖又は分岐鎖状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に由来する構成単位を50質量%以上含み、かつカルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位を5質量%以上含んでもよい。

【0015】

前記粘着シートは、前記粘弾性体層(B)の表裏両面に、前記粘着剤層(A)を備えて構成されるものであってもよい。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、極性の異なる広範な被着体に対して、高い粘着力を有する粘着シートを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】一実施形態に係る粘着シートの概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0018】

本実施形態に係る粘着シートは、粘着面を構成する粘着剤層(A)と、前記粘着剤層(A)

50

A) を支持する粘弾性体層 (B) とを備えるものからなる。

【0019】

なお、一般的に「粘着シート」は、「粘着テープ」、「粘着フィルム」等と異なった名称で呼ばれることもあるが、本明細書では、表現を「粘着シート」に統一する。また、本明細書では、粘着シートにおいて被着体と接する表面を「粘着面」と称する。

【0020】

〔粘着剤層 (A)〕

粘着剤層 (A) は、極性が高い被着体から極性が低い被着体に至るまで、様々な極性の被着体に対して高い粘着力を発揮する粘着面を形成し得るように設計した粘着層である。

【0021】

本明細書において「極性が高い被着体」、又は「極性が低い被着体」とは、具体的には「表面エネルギーが高い被着体」、又は「表面エネルギーが低い被着体」を意味する。各被着体の表面エネルギーは、その素材の成分や化学組成に固有の値であり、被着体の「濡れ性」を左右する重要な物性値であることから、接着性の目安として用いられている。一般に、表面エネルギーの値が大きい (極性が大きい) ものは接着性が良く、この値が小さい (極性が小さい) ものは接着性が悪いことが知られている。

【0022】

表面エネルギーは、各被着体表面における液滴の接触角測定等によって求めることができる。代表的な素材の表面エネルギーとして、例えば、以下の値を目安とすることができる。

【0023】

ステンレス鋼 (SUS) :  $700 \sim 1100 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 、ポリカーボネート (PC) :  $42 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) :  $42 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 、ポリスチレン (PSt) :  $36 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。

【0024】

なお、本明細書では、表面エネルギーが  $200 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  以上である SUS 等の素材からなる被着体を「極性が高い被着体」、表面エネルギーが  $100 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  以下である PC、ABS、および PSt 等の素材からなる被着体を「極性が低い被着体」として取り扱う。

【0025】

粘着剤層 (A) は、具体的には、アクリル系ポリマー (a) をベースポリマーとするものであり、アクリル系ポリマー (a) は、水酸基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーからなる群から選択される何れか 1 種以上の酸性基含有モノマーに由来する構成単位と、複素環含有ビニル系モノマー及びアミド基含有モノマーからなる群から選択される何れか 1 種以上の塩基性基含有モノマーに由来する構成単位とを含むものからなる。

【0026】

粘着剤層 (A) (100 質量%) 中におけるアクリル系ポリマー (a) の含有率 (質量%) は、50 質量% 以上が好ましく、60 質量% 以上がより好ましく、75 質量% 以上が更に好ましい。また、前記含有率 (質量%) の上限については、特に限定されないが、例えば、99.9 質量% 以下が好ましく、99.8 質量% 以下がより好ましく、99.5 質量% 以下が更に好ましい。

【0027】

(アクリル系ポリマー (a))

アクリル系ポリマー (a) (100 質量%) は、水酸基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーからなる群から選択される何れか 1 種以上の酸性基含有モノマーに由来する構成単位と、複素環含有ビニル系モノマー及びアミド基含有モノマーからなる群から選択される何れか 1 種以上の塩基性基含有モノマーに由来する構成単位とを含むものからなる。

【0028】

(酸性基含有モノマー)

酸性基含有モノマーとしては、下記のような、水酸基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーからなる群から1種以上を選択して用いることができる。下記のもは、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて、用いることができる。酸性基含有モノマーとしては、水酸基含有モノマーを含むことが好ましく、水酸基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーについて、それぞれ選択される1種以上ものものを併用することがより好ましい。

【0029】

酸性基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、2質量%以上含まれていることが好ましく、4質量%以上含まれていることがより好ましい。また、酸性基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは15質量%以下含まれ、より好ましくは10質量%以下含まれてもよい。

10

【0030】

(水酸基含有モノマー)

水酸基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは3質量%以上含まれてもよい。また、水酸基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは5質量%以下含まれ、より好ましくは4質量%以下含まれてもよい。

【0031】

水酸基含有モノマーとしては、例えば、(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、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、ビニルアルコール、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上組み合わせて用いられてもよい。これらの中でも、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)が好ましい。

20

【0032】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及び/又は「メタクリル」(「アクリル」及び「メタクリル」のうち、何れか一方又は両方)を表すものとする。

【0033】

(カルボキシル基含有モノマー)

カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、0.1質量%以上含まれることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上(例えば1質量%以上)含まれてもよい。また、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは10質量%以下含まれ、より好ましくは9質量%以下含まれ、更に好ましくは8質量%以下含まれてもよい。

30

【0034】

カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、これらの酸無水物(例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物含有モノマー)等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上組み合わせて用いられてもよい。これらの中でも、アクリル酸(AA)が好ましい。

40

【0035】

酸性基含有モノマーとして、水酸基含有モノマーカルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーのそれぞれから1種以上選択されるものを併用する場合には、各モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、何れも0.5質量%以上含まれていることが好ましく、何れも1質量%以上であることがより好ましい。例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート及びアクリル酸を併用する場合には、これらが何れも1質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート及びアクリル酸を、それぞれ3質量%以上及び1質量%以上とする

50

ことができる。

【0036】

(塩基性基含有モノマー)

塩基性基含有モノマーとしては、下記のような、複素環含有モノマー及びアミド基含有モノマーからなる群から1種以上を選択することができる。塩基性基含有モノマーとしては、複素環含有モノマーを含むことが好ましい。

【0037】

塩基性基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、10質量%以上含まれていることが好ましく、15質量%以上含まれていることがより好ましい。また、塩基性基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは40質量%以下含まれ、より好ましくは30質量%以下含まれてもよい。

10

【0038】

(複素環含有ビニル系モノマー)

複素環含有ビニル系モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは12質量%以上含まれ、より好ましくは15質量%以上含まれてもよい。また、複素環含有ビニル系モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは30質量%以下含まれ、より好ましくは25質量%以下含まれ、更に好ましくは20質量%以下含まれてもよい。

20

【0039】

複素環含有ビニル系モノマーとしては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上組み合わせ合わせて用いられてもよい。これらの中でも、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)が好ましい。

【0040】

(アミド基含有モノマー)

アミド基含有モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは0.1質量%以上含まれ、より好ましくは0.5質量%以上含まれてもよい。また、アミド基含有ビニル系モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは30質量%以下含まれ、より好ましくは25質量%以下含まれ、更に好ましくは20質量%以下含まれてもよい。

30

【0041】

アミド基含有モノマーとしては、例えば、(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-メチルロール(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、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上組み合わせ合わせて用いられてもよい。

【0042】

なお、アクリル系ポリマー(a)は、上記の中でも、水酸基含有モノマーに由来する構成単位を2質量%以上含み、かつ複素環含有ビニル系モノマーに由来する構成単位を10質量%以上含むことが好ましい。粘着剤層(A)を、このような構成のアクリル系ポリマー(a)を含むものとすれば、極性の異なる広範な被着体に対して、高い粘着力を発揮する粘着面を得ることが容易となる。

40

【0043】

((メタ)アクリル酸アルキルエステル)

アクリル系ポリマー(a)は、炭素数が1~20の直鎖又は分岐鎖状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(単に、「(メタ)アクリル酸アルキルエステル」と称する場合がある)に由来する構成単位を50質量%以上含むことが好ましい。

【0044】

50

(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、より好ましくは60質量%以上含まれ、更に好ましくは70質量%以上含まれてもよい。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(a)(100質量%)に対して、好ましくは85質量%以下含まれ、より好ましくは80質量%以下含まれてもよい。

【0045】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(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s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上組み合わせて用いられてもよい。

【0046】

なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数が1~14のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、炭素数が1~8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がより好ましく、n-ブチルアクリレート(BA)、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)等が更に好ましい。

【0047】

(多官能性モノマー)

アクリル系ポリマー(a)は、不飽和二重結合を含む重合性の官能基を2個以上有する多官能性モノマー(多官能性モノマーと称する場合がある)に由来する構成単位を含んでもよい。アクリル系ポリマー(a)中に、多官能性モノマーに由来する構成単位が含まれていると、アクリル系ポリマー(a)が、架橋型のアクリル系ポリマーを含むことになり、粘着剤層(A)の凝集性や粘着力等が向上する。

【0048】

多官能性モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(100質量%)に対して、好ましくは0.01質量%以上含まれ、より好ましくは0.02質量%以上含まれ、更に好ましくは0.05質量%以上含まれてもよい。また、多官能性モノマーに由来する構成単位は、アクリル系ポリマー(100質量%)に対して、好ましくは0.5質量%以下含まれ、より好ましくは0.3質量%以下含まれてもよい。

【0049】

多官能性モノマーとしては、例えば、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(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、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上組み合わせて用いられてもよい。なお、多官能性モノマーとしては、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)等の多官能(メタ)アクリレートが好ましい。

【0050】

10

20

30

40

50

(その他のモノマー)

アクリル系ポリマー(a)は、本発明の目的を損なわない限り、上述したモノマー以外の他のモノマーを構成単位として含んでもよい。このようなモノマーとしては、例えば、(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-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、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチル等のアミノ基含有モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジル等のエポキシ基含有モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有モノマー；ビニルスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルフォスフェート等のリン酸基含有モノマー；シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミド等のイミド基含有モノマー；2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；エチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレン等のオレフィン又はジエン類；ビニルアルキルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニル等が挙げられる。これらは、単独で、又は2種以上組み合わせて用いられてもよい。

【0051】

(アクリル系ポリマー(a)の重合方法)

アクリル系ポリマー(a)は、公知あるいは慣用の重合方法を用いて調製することができる。重合方法としては、例えば、溶液重合、乳化重合、塊状重合、光重合法等が挙げられる。なかでも、アクリル系ポリマー(a)の調製に際して、熱重合開始剤や光重合開始剤等の重合開始剤を用いた熱や活性エネルギー線(例えば、紫外線)による硬化反応を利用することが好ましい。特に、重合時間の短縮等の利点を有することより、光重合開始剤を用いた硬化反応を利用することが好ましい。これらの重合方法は、1種を単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

【0052】

アクリル系ポリマー(a)の重合にあたっては、重合方法や重合態様等に応じて、公知または慣用の重合開始剤を使用し得る。また、アクリル系ポリマー(a)の調製時に、重合開始剤と共に、粘着剤層(A)に含ませるその他の成分を配合してもよい。なお、アクリル系ポリマー(a)の調製に利用される熱重合開始剤や光重合開始剤等の重合開始剤は、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0053】

前記熱重合開始剤としては、例えば、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、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート等のアゾ系重合開始剤；例えば、ジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルマレート、過酸化ラウロイル等の過氧化物系重合開始剤；例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；例えば、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素等の過氧化物系開始剤；例えば、フェニル置換エタン等の置換エタン系開始剤；例えば、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ、過氧化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組み合わせ等のレドックス系重合開始剤等が挙げられる。熱重合開始剤の使用量としては、特に制限されず、従来、熱重合開始剤として利用可能な範囲であればよい。なお、熱重合は、例えば20~100(典型的には40~80)程度の温度

10

20

30

40

50



で好ましく実施され得る。

【0054】

前記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 $\alpha$ -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケトール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤等が挙げられる。

【0055】

前記ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン[BASF社製、商品名：イルガキュア651]、アニソールメチルエーテル等が挙げられる。前記アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン[BASF社製、商品名：イルガキュア184]、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン[BASF社製、商品名：イルガキュア2959]、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン[BASF社製、商品名：ダロキュア-1173]、メトキシアセトフェノン等が挙げられる。前記 $\alpha$ -ケトール系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0056】

前記芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤としては、例えば、2-ナフタレンスルホニルクロライド等が挙げられる。前記光活性オキシム系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)-オキシム等が挙げられる。前記ベンゾイン系光重合開始剤には、例えば、ベンゾイン等が含まれる。前記ベンジル系光重合開始剤には、例えば、ベンジル等が含まれる。前記ベンゾフェノン系光重合開始剤には、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が含まれる。前記ケトール系光重合開始剤には、例えば、ベンジルジメチルケトール等が含まれる。前記チオキサントン系光重合開始剤には、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントン等が含まれる。

【0057】

前記アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、例えば、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-n-ブチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2-メチルプロパン-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(1-メチルプロパン-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-t-ブチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)シクロヘキシルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)オクチルホスフィンオキシド、ビス(2-メトキシベンゾイル)(2-メチルプロパン-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2-メトキシベンゾイル)(1-メチルプロパン-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジエトキシベンゾイル)(2-メチルプロパン-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジエトキシベンゾイル)(1-メチルプロパン-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジブトキシベンゾ

10

20

30

40

50

イル) (2 - メチルプロパン - 1 - イル) ホスフィンオキシド、ビス (2, 4 - ジメトキシベンゾイル) (2 - メチルプロパン - 1 - イル) ホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) (2, 4 - ジベントキシフェニル) ホスフィンオキシド、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) ベンジルホスフィンオキシド、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 - フェニルプロピルホスフィンオキシド、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 - フェニルエチルホスフィンオキシド、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) ベンジルホスフィンオキシド、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 - フェニルプロピルホスフィンオキシド、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 - フェニルエチルホスフィンオキシド、2, 6 - ジメトキシベンゾイルベンジルブチルホスフィンオキシド、2, 6 - ジメトキシベンゾイルベンジロクチルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 5 - ジイソプロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2 - メチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 4 - メチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 5 - ジエチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4 - ジ - n - ブトキシフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) イソブチルホスフィンオキシド、2, 6 - ジメチトキシベンゾイル - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - n - ブチルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4 - ジブトキシフェニルホスフィンオキシド、1, 10 - ビス [ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド] デカン、トリ (2 - メチルベンゾイル) ホスフィンオキシド等が挙げられる。

10

20

## 【0058】

アクリル系ポリマー (a) の重合に用いられる開始剤は、特に限定されるものではないが、重合時間を短くすることができる利点等から、光重合開始剤を用いることが好ましい。例えば、前記光重合開始剤が配合されたモノマー組成物に、活性エネルギー線 (例えば、紫外線) を照射して、モノマーを重合させることによって、アクリル系ポリマー (a) を生成することができる。

30

## 【0059】

光重合開始剤の使用量 (下限値) は、光重合反応によってアクリル系ポリマー (a) を形成することができれば、特に制限されないが、例えば、アクリル系ポリマー (a) を形成するために利用される全モノマー成分 100 質量部に対して、0.01 質量部以上が好ましく、より好ましくは 0.03 質量部以上、さらに好ましくは 0.05 質量部以上である。また、光重合開始剤の使用量 (上限値) は、同じく 5 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 3 質量部以下、さらに好ましくは 2 質量部以下である。上記範囲とすると、重合反応を十分に行うことができ、生成するポリマーの分子量の低下を抑制ができる。その結果、形成される粘着剤層 (A) の凝集力が確保される。

40

## 【0060】

光重合開始剤の活性化に際しては、活性エネルギー線を、光重合開始剤が配合されたモノマー組成物に照射することが重要である。このような活性エネルギー線としては、例えば、線、線、線、中性子線、電子線などの電離性放射線や、紫外線等が挙げられ、特に、紫外線が好適である。また、活性エネルギー線の照射エネルギー、照射時間、照射方法などは特に制限されず、光重合開始剤を活性化させて、モノマー成分の反応を生じさせることができればよい。

## 【0061】

(その他の成分)

粘着剤層 (A) は、アクリル系ポリマー (a) 以外の成分として、充填材を含んでもよ

50

い。充填材は、補強性、加工性、取扱性、接着性等の種々の性能を改善するため、必要に応じて適宜、粘着剤層（A）に配合されてもよい。

【0062】

充填材は、特に限定されるものではないが、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、クロム、鉄、ステンレス等の金属；アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物；炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化窒素等の炭化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物；炭化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラス、シリカ等の無機材料；ポリスチレン、アクリル樹脂（例えばポリメチルメタクリレート）、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、シリコーン、塩化ビニリデン等のポリマー等が挙げられる。あるいは、火山シラス、砂等の天然原料粒子を用いてもよい。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0063】

充填材の外形や形状は、特に制限されるものではない。充填材の外形は、例えば、球状、フレーク状、不定形状等であってもよい。また、充填材の構造は、例えば、緻密構造、多孔質構造、中空構造等であり得る。充填材としては、中空粒子を使用することが好ましい。

【0064】

前記中空粒子としては、例えば、無機系の中空粒子や、有機系の中空粒子が挙げられる。具体的な無機系の中空粒子としては、例えば、中空ガラスバルーン等のガラス製の中空バルーン、中空アルミナバルーン等の金属化合物製の中空バルーン、中空セラミックバルーン等の磁器製中空バルーン等が挙げられる。また、具体的な有機系の中空粒子としては、例えば、中空アクリルバルーン、中空塩化ビニリデンバルーン等の樹脂製中空バルーン等が挙げられる。前記中空粒子は、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0065】

中空粒子の中でも、活性エネルギー線（特に、紫外線）による重合効率や、重み等の観点から、無機系の中空粒子が好ましく、特に中空ガラスバルーンが好ましい。中空粒子として、中空ガラスバルーンを用いれば、せん断力、保持力等の他の特性を損なうことなく、粘着剤層の接着性能を向上させることができる。上市されている中空ガラスバルーンとしては、例えば、例えば富士シリシア化学社製の商品名「ガラスマイクロバルーン」、「フジバルーン H-40」、「フジバルーン H-35」、東海工業社製の商品名「セルスターZ-20」、「セルスターZ-27」、「セルスターCZ-31T」、「セルスターZ-36」、「セルスターZ-39」、「セルスターZ-39」、「セルスターT-36」、「セルスターPZ-6000」、ファインバルーン社製の商品名「サイラックス・ファインバルーン」、ポッターズ・パロッティニ社製の商品名「Q-CEL（商標）5020」、「Q-CEL（商標）7014」、商品名「Spherice1（商標）110P8」、「Spherice1（商標）25P45」、「Spherice1（商標）34P30」、「Spherice1（商標）60P18」、昭和化学工業社製の商品名「スーパーバルーンBA-15」、「スーパーバルーン732C」等を用いることができる。なお、中空粒子の表面には、各種表面処理（例えば、シリコーン系化合物やフッ素系化合物等による低表面張力化処理）が施されてもよい。

30

40

【0066】

充填材の平均粒子径（下限値）は、特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、同平均粒子径（上限値）は、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $80\ \mu\text{m}$ 以下である。充填材の比重（真密度）（下限値）は、特に限定されないが、 $0.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.15\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。また、同比重（上限値）は、 $5.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。充填材（特に、中空粒子）の比重がこのような範囲であると、粘着剤層（A）を形成するための組成物（以下、「粘着剤層形成用組成物」と称する）中に配合する際の浮き上がりが抑制され、前記

50

粘着剤層形成用組成物中へ均一に分散され易くなり、好ましい。

【0067】

また、粘着剤層(A)中に配合される中空粒子の使用量(上限値)は、例えば、粘着剤層(A)全体の20質量%以下とすることが適当であり、10質量%以下とすることが好ましい。また、同使用量(下限値)は、例えば、1質量%以上とすることができる。

【0068】

また、粘着剤層(A)は、本発明の目的を損なわない限り、着色剤(顔料、染料等)を含んでもよい。着色剤は、光学特性(例えば、遮光性)や意匠性等を付与するため、必要に応じて粘着剤層(A)に配合し得る。

【0069】

着色剤としては、特に限定されないが、例えば、粘着剤層形成用組成物を光重合法により硬化させて粘着剤層(A)を形成する場合、該粘着剤層(A)を着色させるために、光重合を疎外しない程度の顔料(着色顔料)を着色剤として使用することができる。粘着剤層(A)に遮光性を付与する場合には、黒色顔料であるカーボンブラック(例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック)等を用いることができる。

【0070】

着色剤の使用量(上限値)は、着色の度合いや光重合反応性等を考慮して、例えば、粘着剤層(A)全体の10質量%以下とすることが適当であり、5質量%以下とすることが好ましい。また、同使用量(下限値)は、例えば、0.1質量%以上とすることができる。

【0071】

また、粘着剤層(A)は、本発明の目的を損なわない限り、熱膨張性微小球体、粘着付与剤、架橋剤(例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、シリコーン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、シラン系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤)、架橋促進剤、シランカップリング剤、老化防止剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、可塑剤、軟化剤、帯電防止剤、溶剤、ポリマー、粘着剤(例えば、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、エポキシ系粘着剤)等を含んでもよい。これらは、単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられてもよい。

【0072】

粘着剤層(A)は、気泡を実質的に含有しない構造を備えることが好ましい。本明細書において、「気泡を実質的に含有しない」とは、不可避的に混入する場合を除いて、気泡を能動的に粘着剤層(A)に形成していないことを意味する。このような粘着剤層(A)における気泡の含有量は、理想的にはゼロとなる。なお、実際の粘着剤層(A)における気泡の含有率は、粘着剤層(A)の全体積(100体積%)に対して、好ましくは3体積%以下であり、より好ましくは1体積%以下である。

【0073】

(粘着剤層(A)の形成方法)

本実施形態の粘着シートに利用される粘着剤層(A)は、例えば、粘着剤層形成用組成物を用いて形成される。粘着剤層形成用組成物は、上述した本発明の粘着剤層(A)を形成できるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。前記粘着剤層形成用組成物としては、作業性等の観点より、アクリル系ポリマー(a)を形成するために利用される各モノマー成分からなるモノマー組成物と、前記モノマー成分を重合させるための重合開始剤と、必要に応じて添加されるその他の成分との混合物を含む、硬化型の粘着剤層形成用組成物を用いることが好ましい。特に、前記粘着剤層形成用組成物としては、前記重合開始剤として光重合開始剤を用いる光硬化型の粘着剤層形成用組成物が好ましい。前記硬化型の粘着剤層形成用組成物は、いわゆる無溶剤型の粘着剤層形成用組成物であり、前記モノマー組成物に対して、前記重合開始剤等が混合されることに

10

20

30

40

50

よって調製される。

【0074】

なお、前記モノマー組成物は、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、水酸基含有モノマー、複素環含有ビニル系モノマー等の各モノマー成分の混合物からなる。前記モノマー組成物は、モノマー成分の種類や組成比等によって異なるものの、通常は、液状をなしている。そのため、前記モノマー組成物の粘度を高くして、作業性(取扱性)を向上させること等を目的として、予め、前記モノマー組成物中に含まれているモノマー成分を部分的に重合し、部分重合体を形成してもよい。これにより、典型的には、モノマー成分の一部から形成された重合体と未反応のモノマーとが混在するシロップ状シロップ状(粘性のある液状)の組成物を得ることができる(以下、かかる性状の部分重合体を「シロップ状組成物」または単に「シロップ」と称することがある)。このシロップ状組成物に、前記その他の成分を必要に応じて添加して、硬化型の粘着剤層形成用組成物を調製する。なお、シロップ状組成物に含まれていた未反応のモノマー成分は、前記硬化型の粘着剤層形成用組成物を硬化する際に、適宜、重合される。

10

【0075】

前記シロップ状組成物の形成には、公知あるいは慣用の重合方法を用いることができる。例えば、アクリル系ポリマー(a)の項目において例示した、各種の重合開始剤(例えば、光重合開始剤)を利用して、前記モノマー組成物中のモノマー成分を適宜、重合してもよい。なお、前記シロップ状組成物における部分重合体の重合率は、例えば、5~15質量%、好ましくは7~10質量%に調節される。前記部分重合体の重合率は、例えば、前記シロップ状組成物の粘度と前記部分重合体の重合率との相関関係を予め把握しておき、その相関関係に基づいてシロップ状組成物の粘度を調節することによって、適宜、調節できる。なお、前記部分重合体は、最終的に、アクリル系ポリマー(a)の一部として、粘着剤層(A)中に含まれることになる。

20

【0076】

アクリル系ポリマー(a)を形成するために利用されるモノマー成分として、多官能性モノマーを用いる場合、多官能性モノマーは、前記部分重合体が形成される前の前記モノマー組成物に配合されてもよいし、前記部分重合体が形成された後の前記シロップ状の組成物に配合されてもよい。ただし、架橋型のアクリル系ポリマー(a)を形成し、粘着剤層(A)の凝集性を確実に高める等の観点より、多官能性モノマーは、前記部分重合体が形成された後の前記シロップ状の組成物に配合されることが好ましい。

30

【0077】

前記硬化型の粘着剤層形成用組成物は、調製後、後述する剥離ライナーや基材等の適当な支持体上に層状に塗布される。その後、層状の前記粘着剤層形成用組成物に対して、硬化工程が施される。また、必要に応じて硬化工程の前後に、乾燥工程が施される。前記粘着剤層形成用組成物が重合開始剤として熱重合開始剤を含んでいる場合、前記粘着剤層形成用組成物は、加熱によって重合反応が開始されて硬化される。これに対して、前記粘着剤層形成用組成物が重合開始剤として光重合開始剤を含んでいる場合、前記粘着剤層形成用組成物は、紫外線等の活性エネルギー線の照射によって重合反応が開始されて、硬化(光硬化)される。活性エネルギー線の照射は、層状の粘着剤層形成用組成物の片面側から行ってもよいし、両面側から行ってもよい。このようにして前記粘着剤層形成用組成物が硬化されると、本実施形態の粘着シートに利用可能な、粘着剤層(A)を備えた粘着剤層シートが得られる。

40

【0078】

なお、活性エネルギー線による硬化(光硬化)を行う際、重合反応が空気中の酸素によって阻害されないように、公知あるいは慣用の酸素遮断方法(例えば、層状の前記粘着剤層形成用組成物(粘着剤層(A))上に、剥離ライナーや基材等の適当な支持体を貼り合わせる、窒素雰囲気下で光硬化反応を行うこと)が適宜、施されてもよい。

【0079】

また、前記粘着剤層形成用組成物の塗布(塗工)には、公知あるいは慣用のコーティン

50

グ法を用いることが可能であり、一般的なコーター（例えば、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター、コンマコーター、ダイレクトコーター等）を用いることができる。

【0080】

また、粘着剤層（A）は、本発明の目的を損なわない限り、上述した硬化型の粘着剤層形成用組成物以外の粘着剤層形成用組成物（例えば、溶剤型の粘着剤層形成用組成物、エマルジョン型の粘着剤層形成用組成物）を利用して形成されてもよい。

【0081】

（粘着剤層（A）の厚み）

本実施形態の粘着シートにおける粘着剤層（A）の厚さ（上限値）は、通常は300 μm以下であることが好ましい。本発明の粘着シートは、粘弾性体層（B）を含むことから、粘着剤層（A）の厚さが300 μm以下であっても、被着体表面の凹凸や段差を効果的に吸収し、被着体表面に良好に密着することができ、高い剥離強度が実現され得る。かかる観点から、粘着剤層（A）の厚さは、300 μm以下であることが好ましく、より好ましくは250 μm以下、さら好ましくは220 μm以下である。また、粘着剤層（A）の厚さ（下限値）は特に限定されず、例えば1 μm以上とすることができる。剥離強度等の観点から、粘着剤層（A）の厚さとしては、10 μm以上が適当である。本発明においては、粘着剤層（A）の厚さを50 μm以上とすることができ、さらに90 μm以上（例えば100 μm超）としてもよい。

【0082】

〔粘弾性体層（B）〕

粘弾性体層（B）は、200 μm以上の厚さを有し、粘着剤層（A）を粘着面の背面から支持し得るように設計した層である。粘弾性体層（B）は、粘着層であっても、非粘着層であってもよい。特に限定するものではないが、本実施形態の粘着シートにおいては、粘弾性体層（B）は粘着層であることが好ましい。

【0083】

ここで、「粘着層」とは、JIS Z0237（2004）に準じて、SUS304ステンレス鋼板を被着体とし、23 の測定環境下において2 kgのローラを1往復させて上記被着体に圧着してから30分後に引張速度300 mm/分の条件で180°方向に剥離した場合の剥離強度が0.1 N/20 mm以上である層をいう。他方、「非粘着層」とは、上記粘着層に該当しない層をいい、典型的には上記剥離強度が0.1 N/20 mm未満である層をいう。23 の測定環境下において2 kgのローラを1往復させてSUS304ステンレス鋼板に圧着した場合に該ステンレス鋼板に貼り付かない層（実質的に粘着性を示さない層）は、ここでいう非粘着層の概念に含まれる典型例である。

【0084】

粘弾性体層（B）は、室温付近の温度域において粘弾性体の性質を示すものであればよく、特に限定されない。ここで、「粘弾性体」とは、粘性と弾性の性質を併せ持つ材料、すなわち、複素弾性率の位相が0を超えて / 2未満、を満たす性質を有する材料（典型的には25 において上記性質を有する材料）をいう。柔軟性等の観点から、複素引張弾性率  $E^* (1 \text{ Hz}) < 10^7 \text{ dyne/cm}^2$  を満たす性質を有する材料（典型的には、25 において上記性質を有する材料）が好ましい。

【0085】

粘弾性体層（B）は、アクリル系粘弾性体、ゴム系粘弾性体、シリコン系粘弾性体、ポリエステル系粘弾性体、ウレタン系粘弾性体、ポリエーテル系粘弾性体、ポリアミド系粘弾性体、フッ素系粘弾性体等の各種の粘弾性体から選択される1種または2種以上を含んで構成された層であってもよい。ここで、アクリル系粘弾性体とは、アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘弾性体をいう。ゴム系その他の粘弾性体についても同様の意味である。

【0086】

粘弾性体層（Ｂ）は、高い剪断強度を有していることが好ましく、必要に応じて、中空粒子その他の充填材を添加することができる。粘弾性体層（Ｂ）は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマー（ｂ）を含むアクリル系粘弾性体であることが好ましい。以下、粘弾性体層（Ｂ）を構成するアクリル系ポリマー（ｂ）、及びその他の成分について、説明する。

【 0 0 8 7 】

（アクリル系ポリマー（ｂ））

粘弾性体層（Ｂ）（１００質量％）中におけるアクリル系ポリマー（ｂ）の含有率（質量％）は、５０質量％以上が好ましく、６０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上が更に好ましい。また、前記含有率（質量％）の上限については、特に限定されないが、例えば、９８質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましい。前記含有率（質量％）がこのような範囲であると、粘弾性体層（Ｂ）における柔軟性と凝集性とのバランスを調節しやすい。

10

【 0 0 8 8 】

（（メタ）アクリル酸アルキルエステル）

アクリル系ポリマー（ｂ）としては、例えば、炭素数が１～２０の直鎖または分岐鎖状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に由来する構成単位を含むものが好ましい。

【 0 0 8 9 】

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、粘着剤層（Ａ）の形成に利用される（メタ）アクリル酸アルキルエステルと同様のものを用いることができる。アクリル系ポリマー（ｂ）においても、（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられてもよい。

20

【 0 0 9 0 】

なお、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、粘着剤の貯蔵弾性率等の観点から、炭素数が１～１４のアルキル基であるアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、*n*-ブチルアクリレート（ＢＡ）、２-エチルヘキシルアクリレート（２ＥＨＡ）がより好ましい。

【 0 0 9 1 】

アクリル系ポリマー（ｂ）中に含まれる、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の割合（下限値）は、特に限定されるものではないが、６０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上である。また、同割合（上限値）は、粘弾性体層（Ｂ）の凝集性等の観点から、９８質量％以下であることが好ましく、より好ましくは９５質量％以下である。

30

【 0 0 9 2 】

（カルボキシル基含有モノマー）

アクリル系ポリマー（ｂ）は、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位を含んでいることが好ましい。カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、粘着剤層（Ａ）の形成に利用されるカルボキシル基含有モノマーと同様のものを用いることができる。アクリル系ポリマー（ｂ）においても、カルボキシル基含有モノマーは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられてもよい。なお、カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸（ＡＡ）が好ましい。

40

【 0 0 9 3 】

アクリル系ポリマー（ｂ）中に含まれる、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位の質量の割合（下限値）は、５質量％以上であることが好ましく、より好ましくは７質量％以上、さらに好ましくは１０質量％以上である。また、同割合（上限値）は、４０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましい。

【 0 0 9 4 】

（多官能性モノマー）

また、アクリル系ポリマー（ｂ）は、多官能性モノマーを含んでもよい。多官能性モノ

50

マーとしては、例えば、粘着剤層(A)の形成に利用される多官能性モノマーと同様のものを用いることができる。アクリル系ポリマー(b)においても、多官能性モノマーは、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0095】

なお、多官能性モノマーとしては、反応性等の観点から、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)等の多官能(メタ)アクリレートが好ましい。

【0096】

多官能性モノマーを使用する場合、アクリル系ポリマー(b)中に含まれる、多官能性モノマーに由来する構成単位の割合(下限値)は、0.01質量%以上であることが好ましい。また、同割合(上限値)は、粘弾性体層(B)の柔軟性の観点から、2質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

10

【0097】

(その他のモノマー成分)

アクリル系ポリマー(b)は、ガラス転移温度(Tg)の調整や凝集力の向上等の目的で、上述のモノマー以外のモノマーに由来する構成単位を含んでもよい。

【0098】

このようなモノマーとしては、例えば、水酸基含有モノマー、アミド基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、アジリジン基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、ケト基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマー、アルコキシ基含有モノマー、アルコキシシリル基含有モノマー、ビニル基を重合したモノマー末端にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー等の官能基含有モノマー、カルボン酸ビニルエステル、芳香族ビニル化合物、芳香族性環含有(メタ)アクリレート、窒素原子含有環を有するモノマー、オレフィン系モノマー、塩素含有モノマー、ビニルエーテル系モノマー等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上組み合わせ用いられてもよい。

20

【0099】

アクリル系ポリマー(b)中に含まれる、これらのモノマーに由来する構成単位の割合は、目的および用途に応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、10質量%以下とすることが好ましい。

【0100】

(アクリル系ポリマー(b)のモノマー組成)

アクリル系ポリマー(b)のモノマー組成は、該アクリル系ポリマー(b)のTgが例えば-70以上-10以下となるように調整されることが好ましい。アクリル系ポリマー(b)のTgは、柔軟性の観点から、-20以下が適当であり、-30以下が好ましく、-40以下がより好ましく、-50以下がさらに好ましい。また、凝集性の観点から、通常、上記Tgは-65以上であることが好ましい。

30

【0101】

なお、本明細書におけるアクリル系ポリマー(b)のTgとは、アクリル系ポリマー(b)を構成する各モノマーの単独重合体(ホモポリマー)のTgおよび該モノマーの質量分率(質量基準の共重合割合)に基づいてフォックス(Fox)の式から求められる値をいう。したがって、アクリル系ポリマー(b)のTgは、そのモノマー組成(すなわち、アクリル系ポリマー(b)の合成に使用するモノマーの種類や使用量比)を適宜変えることにより調整することができる。ホモポリマーのTgとしては、公知資料に記載の値を採用することができる。

40

【0102】

(アクリル系ポリマー(b)の重合方法)

アクリル系ポリマー(b)は、アクリル系ポリマー(a)と同じく、公知あるいは慣用の重合方法により調製することができる。例えば、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法、光重合法等を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができるが、光重合開始剤を用いた活性エネルギー線(例えば、紫外線)による硬化反応を利用することが特に

50



好ましい。また、アクリル系ポリマー（b）の重合にあたっては、アクリル系ポリマー（a）の重合に利用できるものと同様の開始剤等を利用することができる。

【0103】

（その他の成分）

粘弾性体層（B）は、充填材を含んでいることが好ましい。粘弾性体層（B）に充填材を含ませることにより、粘弾性体層（B）の剪断強度を高めることができる。これにより、粘着シートを被着体から引き剥がすことに対する抵抗力（剥離強度）が向上し得る。また、充填材の使用により、粘弾性体層（B）の過度の変形を抑え、粘着シート全体としての柔軟性と凝集性とのバランスを好適に調整することができる。

【0104】

粘弾性体層（B）に添加できる充填材は、特に限定されるものではなく、例えば、粘着剤層（A）に添加できる充填材として例示したのと同様のものを使用することができるが、中でも、中空粒子を利用することが好ましい。粘着剤層形成用組成物の光硬化性（重合反応性）等の観点から、無機材料からなる中空粒子を好ましく使用し得る。そのような中空粒子の中でも、中空ガラスバルーン等のガラス製のバルーンが特に好ましく、例えば、富士シリシア化学社製の商品名「ガラスマイクロバルーン」、「フジバルーン H-40」、「フジバルーン H-35」、ポッターズ・パロッティーニ社製の商品名「Q-CELL（商標）5020」、「Q-CELL（商標）7014」、商品名「Spherice1（商標）110P8」、「Spherice1（商標）25P45」、「Spherice1（商標）34P30」、「Spherice1（商標）60P18」等、粘着剤層（A）に添加できる充填材として例示したのと同様の市販品を用いることができる。

【0105】

粘着剤層（B）に使用する中空粒子の平均粒子径は特に制限されない。例えば、 $1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $400\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ （例えば $10\sim 150\mu\text{m}$ ）の範囲から選択することができる。中空粒子の平均粒子径は、通常、粘弾性体層（B）の厚さの50%以下であることが適当であり、30%以下（例えば10%以下）であることが好ましい。

【0106】

中空粒子の比重は特に制限されないが、均一分散性や機械的強度等を考慮して、例えば $0.1\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ （例えば $0.2\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）の範囲から選択することができる。

【0107】

粘弾性体層（B）に使用する中空粒子の使用量は特に限定されず、例えば、粘弾性体層（B）全体1～70質量%程度とすることができ、通常は5～50質量%程度とすることが適当であり、10～40質量%程度とすることが好ましい。

【0108】

粘弾性体層（B）は、気泡を有していてもよい。粘弾性体層（B）に気泡を含ませることにより、粘着シートのクッション性が向上し、柔軟性を高めることができる。粘着シートの柔軟性が高くなると、該粘着シートの変形により被着体表面の凹凸や段差を吸収しやすくなるので、被着体表面に粘着面をよりよく密着させることができる。被着体表面に対して粘着面がよく密着することは、低極性の表面その他の各種表面に対する剥離強度の向上に有利に寄与し得る。また、粘着シートの柔軟性の向上は、粘着シートの反発力の低減にも貢献し得る。これにより、粘着シートが曲面や段差を有する被着体の表面に沿って貼り付けられる場合や粘着シートの貼り付けられた被着体を変形させる場合等に、粘着シートが自身の反発力により該被着体の表面から剥がれる（浮き上がる）事象が効果的に抑制され得る。

【0109】

粘弾性体層（B）は、上述のような充填材（例えば中空粒子）と気泡との両方を含んでもよい。このような粘弾性体層（B）を含む粘着シートは、柔軟性と凝集力とのバランス

10

20

30

40

50

に優れたものとなりやすいので好ましい。

【0110】

粘弾性体層(B)に含まれる気泡は、独立気泡であってもよく、連続気泡であってもよく、これらが混在していてもよい。クッション性の観点からは、独立気泡を多く含む構成の粘弾性体層(B)がより好ましい。独立気泡の場合、気泡中に含まれる気体成分(気泡を形成するガス成分、以下「気泡形成ガス」と称する場合がある。)は特に制限されず、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガスの他、空気等の各種気体成分であり得る。気泡形成ガスとしては、該気泡形成ガスが含まれた状態で重合反応等を行う場合は、その反応を阻害しないものを用いることが好ましい。かかる観点およびコストの観点等から、気泡形成ガスとして窒素を好適に採用することができる。

10

【0111】

気泡の形状は、典型的には概ね球状であるが、これに限定されない。気泡の平均直径(平均気泡径)は特に制限されず、例えば $1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の範囲から選択することができる。上記平均気泡径は、通常、粘弾性体層(B)の厚さの50%以下であることが適当であり、30%以下(例えば10%以下)であることが好ましい。

【0112】

粘弾性体層(B)が気泡を有する場合、粘弾性体層(B)に占める気泡の体積割合(気泡含有率)は特に制限されず、目的とするクッション性や柔軟性が実現されるように適宜設定することができる。例えば、粘弾性体層(B)の体積(見かけの体積を指し、粘弾性体層(B)の厚さおよび面積から算出され得る。)に対して3~70体積%程度とすることができ、通常は5~50体積%程度とすることが適当であり、8~40体積%程度とすることが好ましい。

20

【0113】

本実施形態において、気泡を有する粘弾性体層(B)(気泡含有粘弾性体層)を形成する方法は特に限定されず、公知の方法を適宜採用することができる。例えば、粘弾性体層(B)を形成するための組成物(以下、「粘弾性体層形成用組成物」と称する)を調製して粘弾性体層(B)を形成する場合には、(1)あらかじめ気泡形成ガスが混入された粘弾性体層形成用組成物(好ましくは、紫外線等の活性エネルギー線により硬化して粘弾性体を形成するタイプの組成物)を硬化させて気泡含有粘弾性体層を形成する方法、(2)発泡剤を含む粘弾性体層形成用組成物を用いて該発泡剤から気泡を形成することで気泡含有粘弾性体層を形成する方法、等を適宜採用することができる。使用する発泡剤は特に制限されず、公知の発泡剤から適宜選択することができる。例えば、熱膨張性微小球等の発泡剤を好ましく用いることができる。

30

【0114】

上記(1)の方法による気泡含有粘弾性体層の形成において、気泡形成ガスが混入された粘弾性体層形成用組成物を調製する方法は特に限定されず、公知の気泡混合方法を利用することができる。例えば、気泡混合装置の例としては、中央部に貫通孔を持った円盤上に細かい歯が多数ついたステータと、このステータと対向しており円盤上にステータと同様の細かい歯がついているロータと、を備えた装置等が挙げられる。このような気泡混合装置におけるステータ上の歯とロータ上の歯との間に、気泡混入前の粘弾性体層形成用組成物(以下、「粘弾性体層形成用組成物前駆体」と称する)を導入し、ロータを高速回転させながら、気泡を形成させるためのガス成分(気泡形成ガス)を、上記貫通孔を通して粘弾性体層形成用組成物前駆体中に導入する。これにより、気泡が細かく分散され混合された粘弾性体層形成用組成物が得られる。

40

【0115】

このように気泡形成ガスが混入された組成物を、所定の面上に塗付して硬化させることにより、気泡含有粘弾性体層を形成することができる。硬化方法としては、加熱する方法や、活性エネルギー線(例えば紫外線)を照射する方法等を好ましく採用することができる。気泡形成ガスが混入された粘弾性体層形成用組成物に加熱や活性エネルギー線照射等

50

を行って気泡を安定的に保持した状態で硬化させることにより、気泡含有粘弾性体層を好適に形成することができる。

【0116】

気泡形成ガスの混入性や気泡の安定性の観点から、粘弾性体層形成用組成物には界面活性剤が添加されていてもよい。このような界面活性剤としては、例えば、イオン性界面活性剤、炭化水素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。なかでもフッ素系界面活性剤が好ましく、特に分子中にオキシアルキレン基（典型的には、炭素原子数2～3のオキシアルキレン基）およびフッ素化炭化水素基を有するフッ素系界面活性剤が好ましい。フッ素系界面活性剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。好ましく使用し得るフッ素系界面活性剤の市販品として、AGCセイメキカル株式会社製の商品名「サーフロンS-393」が例示される。

10

【0117】

界面活性剤の使用量は特に限定されず、例えば、粘弾性体層(B)に含まれるアクリル系ポリマー100質量部に対して、固形分基準で0.01～3質量部程度とすることができる。

【0118】

また、粘弾性体層(B)は、本発明の目的を損なわない限り、着色剤(顔料、染料等)を含んでもよい。着色剤は、光学特性(例えば、遮光性)や意匠性等を付与するため、必要に応じて粘弾性体層(B)に配合し得る。

【0119】

着色剤は、特に限定されないが、例えば粘弾性体層(B)に遮光性を付与する場合には、黒色顔料であるカーボンブラック(例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック)を用いることが好ましい。カーボンブラックの使用量(上限値)は、例えば、粘弾性体層(B)全体の10質量%以下とすることが適当であり、5質量%以下とすることが好ましい。

20

【0120】

例えば、粘弾性体層形成用組成物を光重合法により硬化させて粘弾性体層(B)を形成する場合、該粘弾性体層(B)を着色させるために、光重合を疎外しない程度の顔料(着色顔料)を着色剤として使用することができる。粘弾性体層(B)の着色として黒色が望まれる場合には、例えば、着色剤としてカーボンブラックを好ましく用いることができる。カーボンブラックの使用量(上限値)は、着色の度合いや光重合反応性等を考慮して、例えば、粘弾性体層(B)全体の10質量%以下とすることが適当であり、5質量%以下とすることが好ましい。

30

【0121】

粘弾性体層(B)を形成するための粘弾性体層形成用組成物は、アクリル系ポリマー(b)とは別に、モノマー成分の完全重合物としてのアクリル系ポリマー(例えば、上記モノマー成分の重合転化率が95質量%以上のアクリル系ポリマー)を含む形態であってもよい。例えば、このようなアクリル系ポリマーを有機溶媒中に含む溶剤型組成物、該アクリル系ポリマーが水性溶媒に分散した水分散型組成物、等の形態であり得る。

【0122】

粘弾性体層(B)を形成するための粘弾性体層形成用組成物は、粘着シートの用途等に応じて粘弾性体層(B)の凝集力を調整等するため、架橋剤を含んでもよい。例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、シリコン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、シラン系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤等を使用することができる。

40

【0123】

また、粘弾性体層(B)を形成するための組成物は、本発明の目的を損なわない限り、可塑剤、軟化剤、酸化防止剤、レベリング剤、安定剤、防腐剤等の公知の添加剤を必要に応じて含んでもよい。

【0124】

50

### (粘弾性体層(B)の形成方法)

粘弾性体層(B)は、上述の粘着剤層(A)と同様の手法により、形成することができる。例えば、粘弾性体層形成用組成物を用いる場合、アクリル系ポリマー(b)を形成するために利用される各モノマー成分からなるモノマー組成物と、前記モノマー成分を重合させるための重合開始剤と、必要に応じて添加されるその他の成分との混合物を含む、硬化型の粘弾性体層形成用組成物を用いることが好ましい。特に、前記粘弾性体層形成用組成物としては、前記重合開始剤として光重合開始剤を用いる光硬化型の粘弾性体層形成用組成物が好ましい。

#### 【0125】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル等を含むモノマー組成物も、通常、液状をなすため、粘着剤層(A)を形成する際と同様に、予め、モノマー組成物中に含まれているモノマー成分を部分的に重合したシロップ状組成物とすることが好ましい。このシロップ状組成物に、上述した粘弾性体層(B)を形成するためのその他の成分を必要に応じて添加して、硬化型の粘弾性体層形成用組成物を調製する。

#### 【0126】

なお、気泡含有粘弾性体層を調製する場合には、前述のように、(1)あらかじめ気泡形成ガスが混入された粘弾性体層形成用組成物を硬化させる方法、(2)発泡剤を含む粘弾性体層形成用組成物を用いて該発泡剤から気泡を形成する方法、等を適宜選択して粘弾性体層(B)を形成することができる。

#### 【0127】

上記シロップ状組成物を得る際の重合方法は特に制限されず、上述のような各種重合方法を適宜選択して用いることができる。効率や簡便性の観点から、光重合法を好ましく採用し得る。調製した前記硬化型の粘弾性体層形成用組成物を、粘着剤層(A)を形成する際と同様に、基材や剥離ライナー等の適当な支持体上に層状に塗布し、必要に応じて乾燥工程を施した後、硬化させる。粘弾性体層形成用組成物が、重合開始剤として熱重合開始剤を含んでいる場合には、加熱によって、光重合開始剤を含んでいる場合には、紫外線等の活性エネルギー線の照射によって、重合反応が開始されて、硬化が行われる。活性エネルギー線の照射は、層状の粘弾性体層形成用組成物の片面側から行ってもよいし、両面側から行ってもよい。このようにして、本発明の粘着シートに利用可能な、粘弾性体層(B)を備えた粘弾性体層シートを得ることができる。

#### 【0128】

### (粘弾性体層(B)の厚み)

粘弾性体層(B)の厚さ(下限値)は、典型的には200 $\mu$ m以上である。粘弾性体層(B)は、粘弾性体であることから柔軟性に優れる。このため、粘着剤層(A)を粘弾性体層(B)で支持することにより、粘着剤層(A)の表面(粘着面)を被着体に好適に密着させることができる。粘弾性体層(B)の厚さとしては、200 $\mu$ m以上が好ましく、300 $\mu$ m以上(例えば400 $\mu$ m以上)がより好ましい。粘弾性体層(B)の厚さを500 $\mu$ m以上とすることができ、700 $\mu$ m以上としてもよい。ここに開示される技術は、粘弾性体層(B)の厚さが1mm以上である態様でも好ましく実施され得る。粘弾性体層(B)の厚さの上限値は特に制限されず、例えば約10mm以下とすることができ、粘弾性体層(B)の形成容易性や凝集性等の観点から、粘弾性体層(B)の厚さは、通常、5mm以下が適当であり、3mm以下(例えば2mm以下)が好ましい。

#### 【0129】

### (粘着シート)

### (剥離ライナー)

粘着シートにおける粘着剤層(A)の表面(粘着面)は、使用時までには、剥離ライナーにより保護されていてもよい。両面粘着シートである場合には、各粘着面が別々の剥離ライナーによりそれぞれ保護されてもよいし、ロール状に巻回される形態で各粘着面が1枚の剥離ライナーにより保護されてもよい。剥離ライナーは粘着面の保護材として用いられており、被着体に貼付する際に剥がされる。なお、剥離ライナーは必ずしも両面粘着シ

10

20

30

40

50

トに設けられていなくてもよい。

【0130】

剥離ライナーとしては、慣用の剥離紙等を使用でき、特に限定されない。剥離ライナーとしては、例えば、剥離処理層を有する基材、フッ素ポリマーからなる低接着性基材や無極性ポリマーからなる低接着性基材等を用いることができる。前記剥離処理層を有する基材としては、例えば、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離処理剤により表面処理された基材が挙げられる。前記フッ素ポリマーからなる低接着性基材におけるフッ素系ポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体等が挙げられる。また、前記無極性ポリマーとしては、例えば、オレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）等が挙げられる。

10

【0131】

剥離処理剤により表面処理される前記基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム；ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のオレフィン系樹脂フィルム；ポリ塩化ビニルフィルム；ポリイミドフィルム；ナイロンフィルム等のポリアミドフィルム；レーヨンフィルム等のプラスチックフィルムや、ポリウレタンフォーム等の発泡体からなる発泡体シート、各種の繊維状物質の単独または混紡等による織布および不織布、アルミニウム箔および銅箔等の金属箔、上質紙、和紙、クラフト紙、グラシン紙、合成紙、トップコート紙等の紙類が挙げられる。これらの中でも、加工性の観点から、ポリエステルフィルムまたは紙類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより好ましい。

20

【0132】

なお、剥離ライナーは、公知あるいは慣用の方法により形成することができる。また、剥離ライナーの厚み等も、特に限定されるものではない。

【0133】

また、粘着シートは、支持基材等を備えた形態のものであってもよい。支持基材としては、例えば、ポリプロピレンフィルム、エチレン-プロピレン共重合体フィルム、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等のプラスチックフィルム；ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリクロロプレネフォーム等の発泡体からなる発泡体シート；各種の繊維状物質（麻、綿等の天然繊維、ポリエステル、ビロン等の合成繊維、アセテート等の半合成繊維、等であり得る。）の単独または混紡等による織布および不織布（和紙、上質紙等の紙類を包含する意味である。）；アルミニウム箔、銅箔等の金属箔；等を、粘着シートの用途に応じて適宜選択して用いることができる。上記プラスチックフィルム（典型的には非多孔質のプラスチック膜を指し、織布や不織布とは区別される概念である。）としては、無延伸フィルムおよび延伸（一軸延伸または二軸延伸）フィルムのいずれも使用可能である。

30

【0134】

支持基材の厚さは目的に応じて適宜選択できるが、一般的には概ね $2\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ であり、通常は $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 程度のものを好ましく使用し得る。なお、支持基材が発泡体シートである場合、該支持基材の厚さの上限は、例えば $10\ \text{cm}$ 程度とすることができ、通常は $5\ \text{cm}$ 程度（例えば $2\ \text{cm}$ 程度）とすることが適当である。

40

【0135】

（粘着シートの構成例）

ここで、粘着シートの典型的な構成例を図1に模式的に示す。図1に示す粘着シート300は、表裏両面に粘着面を有する両面粘着シートであり、粘弾性体層（B）の表面に、第1粘着面を構成する一方の粘着剤層（A）10が支持され、かつ粘弾性体層（B）の裏面に第2粘着面を構成する粘着剤層（A）10が支持されている。なお、第1粘着面及び第2粘着面は、それぞれ剥離ライナー120、120で保護されている。

【0136】

50

このような構成の粘着シート300では、剥離ライナー120、120を剥がした際に現れる表裏両方の粘着面が、いずれも様々な極性（高極性、低極性）を備えた被着体に対して高い粘着力を示し得る。また、粘着シート300は、厚みのある（典型的には厚さ200 $\mu$ m超の）粘弾性体層（B）を含むため、柔軟性に優れたものとなり得る。このような特長を活かして、粘着シート300は、例えば、その表裏両面をそれぞれ広範な被着体に貼付することができ、多様な被着体同士を強固に接合するための汎用性の高い両面粘着シートとして利用できる。

【0137】

なお、粘着シートは、例えば、粘着層である粘弾性体層（B）の表裏いずれか一方の面に、粘着剤層（A）のみを備えた構造を有する両面粘着シートとしても実施することができる。かかる両面粘着シートでは、粘着剤層（A）が構成する粘着面が、広範な被着体に対して高い粘着力を示し得る。また、厚みのある粘弾性体層（B）を含むので、柔軟性に優れたものとなり得る。このような特長を活かして、かかる粘着シートは、粘弾性体層（B）により構成される粘着面を、その特性に合わせた被着体に貼付した後に、粘着剤層（A）で構成される粘着面を、所望に応じて各種被着体に貼付する態様で好ましく使用できる。

10

【0138】

また、粘着シートが備える粘弾性体層（B）は、上述したように、中空粒子を含んでいてもよく、気泡を含んでいてもよく、気泡および中空粒子の両方を含んでいてもよい。粘着シートの軽量化等の観点から好ましい例として、粘弾性体層（B）が気泡および中空粒子の少なくとも一方を含む構造、粘弾性体層（B）が少なくとも中空粒子を含む構造、粘弾性体層（B）が気泡および中空粒子の両方を含む態様等が挙げられる。

20

【0139】

なお、粘弾性体層（B）に含まれる中空粒子や気泡は、そのサイズや含有量によっては、粘弾性体層（B）の表面の平滑性を低下させることがあり得る。粘弾性体層（B）の表面の平滑性が低下すると、例えば粘弾性体層（B）が粘着層であってその表面がそのまま被着体に貼り付けられる場合、被着体に対する密着性が不足気味となり、剥離強度が低下傾向となることがあり得る。本実施形態に係る粘着シートでは、粘弾性体層（B）の両面に、粘着面を構成する粘着剤層（A）が配置される。したがって、被着体と粘着面との密着性が粘弾性体層（B）の表面平滑性の影響を受けにくい。このため、粘弾性体層（B）において中空粒子や気泡の含有割合を調節しやすく、より性能バランスに優れた粘着シートが好適に実現され得る。

30

【0140】

粘着シートにおいて、粘着剤層（A）および粘弾性体層（B）は、それぞれ、単層構造であってもよく、2層以上の複層構造（すなわち、複数の層を含む構造）であってもよい。また、本発明の目的を損なわない限り、粘着面を構成する粘着剤層（A）の他に、粘着シートの表面に露出しない（すなわち、粘着面を構成しない）粘着剤層（A）を含んでいてもよい。また、粘着シートは、本発明の目的を損なわない限り、中間層、下塗り層等の他の層を備えてもよい。

【0141】

（粘着剤層（A）の厚みと粘弾性体層（B）の厚みとの関係）

粘着剤層（A）の厚みと粘弾性体層（B）の厚みとの関係は、特に限定するものではないが、粘着シートにおいて、粘弾性体層（B）の厚さ（下限値）は、粘着剤層（A）の厚さよりも大きいことが好ましい。通常は1.5倍以上とすることが適当であり、2倍以上とすることが好ましく、3倍以上（例えば5倍以上）とすることがより好ましい。

40

【0142】

このように粘弾性体層（B）を比較的厚くすることによって、粘着シートが粘弾性体層（B）を含むことの効果を、よりよく発揮することができる。また、粘弾性体層（B）の厚さ（上限値）は、粘着剤層（A）の厚さの例えば50倍以下とすることができ、剥離強度と凝集性とのバランス等の観点から、通常は20倍以下とすることが適当であり、10

50

倍以下とすることが好ましい。

【0143】

粘着シートのうち、剥離ライナーや支持基材を除き、被着体に貼付して使用される部分（粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）とを含む層）の総厚（下限値）は、典型的には200 $\mu$ m超であり、より好ましくは300 $\mu$ m以上、さらに好ましくは400 $\mu$ m以上、特に好ましくは500 $\mu$ m以上（例えば700 $\mu$ m以上）である。粘着シートは、被着体に貼付して使用される部分の総厚が1mmを超える態様でも好ましく実施され得る。同部分の総厚の上限値は特に制限されず、例えば約15mm以下とすることができ、通常は約10mm以下が適当であり、7mm以下が好ましく、5mm以下（例えば3mm以下）がより好ましい。

10

【0144】

（被着体）

粘着シートは、粘着剤層（A）からなる粘着面が各種の被着体に貼り付けられる態様で好ましく使用され得る。粘着シートは、例えば、ポリエチレン（PE）樹脂やポリプロピレン（PP）樹脂等のポリオレフィン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）樹脂、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、PCとABSとのポリマーブレンド（PC/ABS）樹脂等のような、樹脂製の低極性の被着体から、ステンレス鋼等のような、金属製の極性の高い被着体まで、広範な被着体に対して高い粘着力を発現できる。

20

【0145】

また、粘着シートは、粘弾性体層（B）を含むことにより200 $\mu$ mを超える厚みを有し、かつ柔軟性が高い（変形しやすい）ので、各種部材の接合においてその表面に存在し得る凹凸や曲面、あるいは部材の製造誤差等を粘着剤の変形により吸収し、部材同士を信頼性の高い状態で接合することができる。

【0146】

さらに、粘着シートは、極性の高い被着体から極性の低い被着体に至るまで、広範な被着体に対して高い粘着力を発現することができる。したがって、各種部材の接合において、部材を構成する素材の極性等に関わらず、所望の部材同士を接合することができる。

【0147】

以上より、本実施形態の粘着シートは、例えば各種のOA機器、家電製品、自動車等における部材間の接合（例えば、かかる製品における各種部品の固定用途）等、多様な用途に用いることができる。また、粘着シートは、広範な被着体に対して良好な粘着力を発現し得るため、対象部材の素材による制約を受けない。よって、粘着シートを使い分ける必要がなく、非常に便利に使用することができる。

30

【0148】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0149】

〔実施例1〕

（シロップIの調製）

40

モノマー成分として、2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）78質量部、N-ビニル-2-ピロリドン（NVP）18質量部および2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）4質量部が混合されてなる液状のモノマー混合物（モノマー組成物）に、光重合開始剤として、商品名「イルガキュア651（2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン）」（BASFジャパン株式会社製）0.05質量部および商品名「イルガキュア184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）」（BASFジャパン株式会社製）0.05質量部を配合した後、粘度（BH粘度計No.5ローター、10rpm、測定温度：30 $^{\circ}$ C）が約15Pa $\cdot$ sになるまで紫外線を照射して、上記モノマー成分の一部が重合してなる部分重合体（重合率：約10質量%）を含むシロップI（2EHA/NVP/HEA=78/18/4）を調製した。

50

## 【0150】

(粘着剤層形成用組成物101の調製)

100質量部のシロップIに、アクリル酸(AA)4質量部と、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)0.120質量部とを添加して、前記シロップの混合物を得た。さらに、前記混合物に、追加分の光重合開始剤として、商品名「イルガキュア651(2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン)」(BASFジャパン株式会社製)0.5質量部を添加した。また、その他の添加成分として、黒顔料である商品名「ATDN101ブラック」(大日精化工業株式会社製)を1質量部、前記混合物に添加した。そして、これらを十分混合することによって、粘着剤層形成用組成物101を得た。

10

## 【0151】

(粘着剤層シート111の作製)

剥離ライナーとして、片面が剥離処理されているポリエチレンテレフタレート製基材(商品名「MRF」、三菱ポリエステルフィルム株式会社製、又は、商品名「MRN」、三菱ポリエステルフィルム株式会社製)を2枚用意した。上記粘着剤層形成用組成物101を、1枚目の剥離ライナーの剥離処理面に塗布して塗布層を得た。この塗布層上に、2枚目の剥離ライナーを、塗布層と剥離ライナーの剥離処理面が接する形態で貼り合わせた。

## 【0152】

次いで、前記塗布層を、照度 $5\text{ mW/cm}^2$ の紫外線を両面から3分間照射し、前記塗布層を硬化させて、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の粘着剤層(感圧接着剤層)を得た。なお、紫外線の発生源として、東芝株式会社製の「ブラックライト」を使用した。また、紫外線の照度は、ピーク感度波長約 $350\text{ nm}$ の工業用UVチェッカー(商品名「UVR-T1」、株式会社トプコン製、受光部型式UD-T36、最大感度: $350\text{ nm}$ )を使用して調節した。以上のようにして、2枚の剥離ライナー間に厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の粘着剤層A1が担持された粘着剤層シート111(剥離ライナー/粘着剤層A1/剥離ライナー)を作製した。

20

## 【0153】

[溶剤不溶分率の測定]

得られた粘着剤層A1の溶剤不溶分率(質量%)を、以下の方法で求めたところ、68質量%であった。

## 【0154】

所定量の粘着剤層(最初の質量 $W_1$ )を、酢酸エチル溶液に浸漬して、室温で1週間放置した後、不溶分を取り出し、乾燥させた後の質量( $W_2$ )を測定し、下記のように求めた。

30

$$\text{溶剤不溶分率(質量\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

## 【0155】

(シロップIIの調製)

モノマー成分として、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)85質量部およびアクリル酸(AA)15質量部からなるモノマー混合物に、光重合開始剤として、商品名「イルガキュア651」(2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン)(BASF社製)0.05質量部および商品名「イルガキュア184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)」(BASF社製)0.05質量部を配合した後、粘度(BH粘度計No.5ローター、 $10\text{ rpm}$ 、測定温度: $30$ )が約 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ になるまで紫外線(UV)を照射して、上記モノマー成分の一部が重合してなる部分集合体を含むシロップII(2EHA/AA=85/15)を調製した。

40

## 【0156】

(粘弾性体層形成用組成物201の調製)

100質量部のシロップIIに対し、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)0.15質量部と、中空ガラスバルーン(平均粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、商品名「フジバルーンH-40」、富士シリシア化学株式会社製)15質量部とを添加して、粘弾性体層形成用組成物201を得た。

50



## 【 0 1 5 7 】

(粘弾性体層シート 2 1 1 の作製)

粘着剤層シート 1 1 1 の作製に使用したものと同様の剥離ライナーを 2 枚用意した。上記粘弾性体層形成用組成物 2 0 1 を 1 0 0 質量部に対して「イルガキュア 6 5 1」0 . 0 3 質量部を追加し、これを 1 枚目の剥離ライナーの剥離処理面に塗付し、塗布層を得た。この塗布層上に、2 枚目の剥離ライナーを、塗布層と剥離ライナーの剥離処理面が接する形態で貼り合わせた。

## 【 0 1 5 8 】

次いで、前記塗布層を、照度  $5 \text{ mW} / \text{cm}^2$  の紫外線を両面から 3 分間照射し、前記塗布層を硬化させて、粘弾性体層を得た。なお、紫外線の照射および測定には、粘着剤層シート 1 1 1 の作製時に用いたものと同じ、東芝株式会社製、商品名「ブラックライト」およびトプコン社製、商品名「UVR - T 1」を使用した。

10

## 【 0 1 5 9 】

以上のようにして、2 枚の剥離ライナー間に厚さ  $800 \mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 1 が担持された、粘弾性体層シート 2 1 1 を作製した。この粘弾性体層 B 1 は、中空粒子を含むが気泡を含まない粘弾性体層であり、粘着性を有するものである。

## 【 0 1 6 0 】

(積層両面粘着シート 3 0 1 の作製)

粘弾性体層シート 2 1 1 の片面の剥離ライナーを剥がし、そこに粘着剤層シート 1 1 1 片面の剥離ライナーを剥がした粘着剤層 A 1 を、ラミネータ ( $200 \text{ mm} / \text{min}$ 、 $0.2 \text{ MPa}$ ) を用いて貼り合わせた。さらに、粘弾性体層シート 2 1 1 のもう一方の面の剥離ライナーを剥がし、そこに別の粘着剤層シート 1 1 1 の片面の剥離ライナーを剥がした粘着剤層 A 1 を同様に貼り合わせた。

20

## 【 0 1 6 1 】

これにより、厚さ  $800 \mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 1 の両面に、厚さ  $200 \mu\text{m}$  の粘着剤層 A 1 を備え、その表裏両面の最外層が剥離ライナーで保護された積層両面粘着シート 3 0 1 (剥離ライナー / 粘着剤層 A 1 / 粘弾性体層 B 1 / 粘着剤層 A 1 / 剥離ライナーの積層構造を有する積層両面粘着シート) を得た。この積層両面粘着シートは、図 1 のような概略断面を有するものであり、これを実施例 1 のシートとする。

## 【 0 1 6 2 】

[ 実施例 2 ]

粘着剤層形成用組成物の調製に際して HDDA 0 . 1 2 0 質量部に替えて HDDA 0 . 0 3 0 質量部を利用したこと、追加分の光重合開始剤 (イルガキュア 6 5 1) 0 . 5 質量部に替えて追加分の光重合開始剤 (イルガキュア 6 5 1) 0 . 3 質量部を利用したこと以外は実施例 1 の粘着剤層形成用組成物 1 0 1 と同様にして、シロップ I を用いて粘着剤層形成用組成物 1 0 2 を調製した。

30

## 【 0 1 6 3 】

次いで、粘着剤層形成用組成物 1 0 1 に替えて粘着剤層形成用組成物 1 0 2 を利用したこと以外は実施例 1 の粘着剤層シート 1 1 1 と同様にして、粘着剤層 A 2 を含む粘着剤層シート 1 1 2 を作製した。なお、粘着剤層 A 2 の厚さは、 $207 \mu\text{m}$  であった。また、実施例 1 と同様にして、粘着剤層 A 2 の溶剤不溶分率 (質量%) を求めたところ、1 4 質量% であった。

40

## 【 0 1 6 4 】

さらに、粘弾性体層 B 1 を含む粘弾性体層シート 2 1 1 を利用して、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 2 を利用したこと以外は実施例 1 と同様にして、厚さ  $800 \mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 1 の両面に厚さ  $207 \mu\text{m}$  の粘着剤層 A 2 が保持された積層両面粘着シート (実施例 2 のシート) を得た。

## 【 0 1 6 5 】

[ 実施例 3 ]

粘着剤層形成用組成物の調製に際して HDDA 0 . 1 2 0 質量部に替えて HDDA 0 .

50

0.5質量部を利用したこと、追加分の光重合開始剤（イルガキュア651）0.5質量部に替えて、追加分の光重合開始剤（イルガキュア651）0.7質量部を利用したこと、黒顔料（AT DN101ブラック）1質量部に替えて黒顔料（AT DN101ブラック）0.8質量部を利用したこと、さらに中空ガラスパール（平均粒径45 $\mu$ m、比重0.25g/cm<sup>3</sup>、商品名「Spherice1（登録商標）25P45（ケイ酸塩ガラス）」（ポッターズ・パロティーニ株式会社製）4質量部を添加したこと以外は、実施例1の粘着剤層形成用組成物101と同様にして、シロップIを用いて粘着剤層形成用組成物103を調製した。

【0166】

次いで、粘着剤層形成用組成物101に替えて粘着剤層形成用組成物103を利用したこと以外は実施例1の粘着剤層シート111と同様にして、粘着剤層A3を含む粘着剤層シート113を作製した。なお、粘着剤層A3の厚さは、212 $\mu$ mであった。また、粘着剤層A3の溶剤不溶分率（質量%）は、56質量%であった。

10

【0167】

さらに、粘弾性体層B1を含む粘弾性体層シート211を利用して、粘着剤層シート111に替えて粘着剤層シート113を利用したこと以外は実施例1と同様にして、厚さ800 $\mu$ mの粘弾性体層B1の両面に厚さ212 $\mu$ mの粘着剤層A3が保持された、積層両面粘着シート（実施例3のシート）を得た。

【0168】

〔実施例4〕

粘着剤層形成用組成物の調製に際してHDDA0.120質量部に替えてHDDA0.030質量部を利用したこと、追加分の光重合開始剤（イルガキュア651）0.5質量部に替えて、追加分の光重合開始剤（イルガキュア651）0.3質量部を利用したこと、黒顔料（AT DN101ブラック）1質量部に替えて、黒顔料（AT DN101ブラック）0.8質量部を利用したこと以外は実施例1の粘着剤層形成用組成物101と同様にして、シロップIを用いて粘着剤層形成用組成物104を調製した。

20

【0169】

次いで、粘着剤層形成用組成物101に替えて粘着剤層形成用組成物104を利用したこと以外は実施例1の粘着剤層シート111と同様にして、粘着剤層A4を含む粘着剤層シート114を作製した。なお、粘着剤層A4の厚さは、207 $\mu$ mであった。また、粘着剤層A4の溶剤不溶分率（質量%）は、41質量%であった。

30

【0170】

さらに、粘弾性体層B1を含む粘弾性体層シート211を利用して、粘着剤層シート111に替えて粘着剤層シート114を利用したこと以外は実施例1と同様にして、厚さ800 $\mu$ mの粘弾性体層B1の両面に厚さ207 $\mu$ mの粘着剤層A4が保持された積層両面粘着シート（実施例4のシート）を得た。

【0171】

〔実施例5〕

粘着剤層形成用組成物の調製に際してHDDA0.120質量部に替えてHDDA0.025質量部を利用したこと、黒顔料（AT DN101ブラック）1質量部に替えて黒顔料（AT DN101ブラック）0.3質量部を利用したこと以外は実施例1の粘着剤層形成用組成物101と同様にして、シロップIを用いて粘着剤層形成用組成物105を調製した。

40

【0172】

次いで、粘着剤層形成用組成物101に替えて粘着剤層形成用組成物105を利用したこと以外は実施例1の粘着剤層シート111と同様にして、粘着剤層A5を含む粘着剤層シート115を作製した。なお、粘着剤層A5の厚さは、200 $\mu$ mであった。また、実施例1と同様にして、粘着剤層A5の溶剤不溶分率（質量%）を求めたところ、35質量%であった。

【0173】

50

さらに、粘弾性体層 B 1 を含む粘弾性体層シート 2 1 1 を利用して、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 5 を利用したこと以外は実施例 1 と同様にして、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 1 の両面に厚さ 2 0 0  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 5 が保持された積層両面粘着シート（実施例 5 のシート）を得た。

【 0 1 7 4 】

〔実施例 6〕

粘着剤層形成用組成物の調製に際して H D D A 0 . 1 2 0 質量部に替えて H D D A 0 . 0 2 5 質量部を利用したこと、追加分の光重合開始剤（イルガキュア 6 5 1 ）および黒顔料を添加しなかったこと以外は実施例 1 の粘着剤層形成用組成物 1 0 1 と同様にして、シロップ I を用いて粘着剤層形成用組成物 1 0 6 を調製した。

【 0 1 7 5 】

次いで、粘着剤層形成用組成物 1 0 1 に替えて粘着剤層形成用組成物 1 0 6 を利用したこと以外は実施例 1 の粘着剤層シート 1 1 1 と同様にして、粘着剤層 A 6 を含む粘着剤層シート 1 1 6 を作製した。なお、粘着剤層 A 6 の厚さは、1 4 5  $\mu\text{m}$  であった。また、粘着剤層 A 6 の溶剤不溶分率（質量％）は、8 2 質量％であった。

【 0 1 7 6 】

さらに、粘弾性体層 B 1 を含む粘弾性体層シート 2 1 1 を利用して、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 6 を利用したこと以外は実施例 1 と同様にして、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 1 の両面に厚さ 1 4 5  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 6 が保持された積層両面粘着シート（実施例 6 のシート）を得た。

【 0 1 7 7 】

〔参考例 7〕

粘着剤層形成用組成物の調製に際して A A 4 質量部に替えて A A 1 質量部を利用したこと、H D D A 0 . 1 2 0 質量部に替えて H D D A 0 . 0 2 5 質量部を利用したこと、追加分の光重合開始剤（イルガキュア 6 5 1 ）および黒顔料を添加しなかったこと以外は実施例 1 の粘着剤層形成用組成物 1 0 1 と同様にして、シロップ I を用いて粘着剤層形成用組成物 1 0 7 を調製した。

【 0 1 7 8 】

次いで、粘着剤層形成用組成物 1 0 1 に替えて、粘着剤層形成用組成物 1 0 7 を利用したこと以外は、実施例 1 の粘着剤層シート 1 1 1 と同様にして、粘着剤層 A 7 を含む粘着剤層シート 1 1 7 を作製した。なお、粘着剤層 A 7 の厚さは、1 4 9  $\mu\text{m}$  であった。また、粘着剤層 A 7 の溶剤不溶分率（質量％）は、8 0 質量％であった。

【 0 1 7 9 】

さらに、粘弾性体層 B 1 を含む粘弾性体層シート 2 1 1 を利用して、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 7 を利用したこと以外は実施例 1 と同様にして、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 1 の両面に厚さ 1 4 9  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 7 が保持された積層両面粘着シート（参考例 7 のシート）を得た。

【 0 1 8 0 】

〔参考例 8〕

粘着剤層形成用組成物の調製に際して、A A、追加分の光重合開始剤（イルガキュア 6 5 1 ）、および黒顔料を添加しなかったこと以外は実施例 1 の粘着剤層形成用組成物 1 0 1 と同様にして、シロップ I を用いて粘着剤層形成用組成物 1 0 8 を調製した。

【 0 1 8 1 】

次いで、粘着剤層形成用組成物 1 0 1 に替えて粘着剤層形成用組成物 1 0 8 を利用したこと以外は実施例 1 の粘着剤層シート 1 1 1 と同様にして、粘着剤層 A 8 を含む粘着剤層シート 1 1 8 を作製した。なお、粘着剤層 A 8 の厚さは、1 4 4  $\mu\text{m}$  であった。また、実施例 1 と同様にして、粘着剤層 A 8 の溶剤不溶分率（質量％）を求めたところ、8 2 質量％であった。

【 0 1 8 2 】

さらに、粘弾性体層 B 1 を含む粘弾性体層シート 2 1 1 を利用して、粘着剤層シート 1

10

20

30

40

50

11に替えて粘着剤層シート118を利用したこと以外は実施例1と同様にして、厚さ800 $\mu\text{m}$ の粘弾性体層B1の両面に厚さ144 $\mu\text{m}$ の粘着剤層A8が保持された積層両面粘着シート(参考例8のシート)を得た。

【0183】

〔実施例9〕

実施例1と同様にして、粘着剤層形成用組成物101を利用して粘着剤層A1を含む粘着剤層シート111を作製した。

【0184】

(シロップIIIの調製)

2EHA90質量部およびAA10質量部からなるモノマー混合物を用いた点以外はシロップIIと同様にして、該モノマー混合物の一部が重合したシロップIII(2EHA/AA=90/10)を調製した。

【0185】

(粘弾性体層形成用組成物202の調製)

100質量部のシロップIIIに対し、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)0.08質量部と、中空ガラスバルーン「フジバルーンH-40」質量12.5質量部を添加して、脱泡処理した。脱泡処理後、フッ素系界面活性剤(商品名「サーフロンS-393」、AGCセイミケミカル株式会社製;側鎖にポリオキシエチレン基およびフッ素化炭化水素基を有するアクリル系共重合体;Mw8300)0.7質量部を添加して、粘弾性体層形成用組成物前駆体を得た。

【0186】

この粘弾性体層形成用組成物前駆体を、中央部に貫通孔を持った円盤上に細かい歯が多数ついたステータと、このステータと対向しており円盤上にステータと同様の細かい歯がついているローターと、を備えた気泡混合装置を用いて、装置の貫通孔から導入された窒素ガスとともに攪拌することにより、気泡が分散混合された粘弾性体層形成用組成物202を得た。なお、気泡は、この気泡含有粘弾性体層形成用組成物202の全体積に対して約20体積%となるように混合した。

【0187】

(粘弾性体層シート212の作製)

粘着剤層シート111の作製に使用したものと同様の剥離ライナーを2枚用意した。上記の気泡を含有する粘弾性体層形成用組成物202を100質量部に対して「イルガキュア651」0.04質量部を追加し、さらに酸化防止剤(BASF社製、商品名「イルガノックス1010」)0.5質量部および顔料(大日精化社製、商品名「ATDN101ブラック」)0.02質量部を添加して混合した。これを粘弾性体層シート211と同様に紫外線照射により硬化させて、2枚の剥離ライナー間に厚さ800 $\mu\text{m}$ の粘弾性体層B2が担持された、粘弾性体層シート212を形成した。この粘弾性体層B2は、中空粒子および気泡を含む粘弾性体層であり、粘着性を有する粘着層である。

【0188】

(積層両面粘着シート309の作製)

粘弾性体層シート212の片面の剥離ライナーを剥がし、そこに粘着剤層シート111の片面の剥離シートを剥がした粘着剤層A1を、ラミネータ(200mm/min、0.2MPa)を用いて貼り合わせた。さらに、粘弾性体層シート212のもう一方の面の剥離ライナーを剥がし、そこに別の粘着剤層シート111の片面の剥離シートを剥がした粘着剤層A1を同様にして貼り合わせた。これにより、厚さ800 $\mu\text{m}$ の粘弾性体層B2の両面に厚さ200 $\mu\text{m}$ の粘着剤層A1を有し、その表裏両面に剥離ライナーを備えた積層両面粘着シート309(剥離ライナー/粘着剤層A1/粘弾性体層B2/粘着剤層A1/剥離ライナーの積層構造を有する積層両面粘着シート)を得た。この積層両面粘着シート309を、実施例9のシートとする。

【0189】

〔実施例10〕

10

20

30

40

50

実施例 2 と同様に、粘着剤層形成用組成物 1 0 2 を利用して、粘着剤層 A 2 を含む粘着剤層シート 1 1 2 を作製した。さらに、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 2 を利用したこと以外は実施例 9 と同様に、粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を利用して、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 2 の両面に厚さ 2 0 7  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 2 が保持された積層両面粘着シート（実施例 1 0 のシート）を得た。

【 0 1 9 0 】

〔実施例 1 1 〕

実施例 3 と同様に、粘着剤層形成用組成物 1 0 3 を利用して、粘着剤層 A 3 を含む粘着剤層シート 1 1 3 を作製した。さらに、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 3 を利用したこと以外は実施例 9 と同様に、粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を利用して、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 2 の両面に厚さ 2 1 2  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 3 が保持された積層両面粘着シート（実施例 1 1 のシート）を得た。

10

【 0 1 9 1 】

〔実施例 1 2 〕

実施例 4 と同様に、粘着剤層形成用組成物 1 0 4 を利用して、粘着剤層 A 4 を含む粘着剤層シート 1 1 4 を作製した。さらに、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 4 を利用したこと以外は実施例 9 と同様に、粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を利用して、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 2 の両面に厚さ 2 0 7  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 4 が保持された積層両面粘着シート（実施例 1 2 のシート）を得た。

【 0 1 9 2 】

20

〔実施例 1 3 〕

実施例 5 と同様に、粘着剤層形成用組成物 1 0 5 を利用して、粘着剤層 A 5 を含む粘着剤層シート 1 1 5 を作製した。さらに、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 5 を利用したこと以外は実施例 9 と同様に、粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を利用して、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 2 の両面に厚さ 2 0 0  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 5 が保持された積層両面粘着シート（実施例 1 3 のシート）を得た。

【 0 1 9 3 】

〔実施例 1 4 〕

実施例 6 と同様に、粘着剤層形成用組成物 1 0 6 を利用して、粘着剤層 A 6 を含む粘着剤層シート 1 1 6 を作製した。さらに、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 6 を利用したこと以外は実施例 9 と同様に、粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を利用して、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 2 の両面に厚さ 1 4 5  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 6 が保持された積層両面粘着シート（実施例 1 4 のシート）を得た。

30

【 0 1 9 4 】

〔参考例 1 5 〕

参考例 7 と同様に、粘着剤層形成用組成物 1 0 7 を利用して、粘着剤層 A 7 を含む粘着剤層シート 1 1 7 を作製した。さらに、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 7 を利用したこと以外は実施例 9 と同様に、粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を利用して、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 2 の両面に厚さ 1 4 9  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 7 が保持された積層両面粘着シート（参考例 1 5 のシート）を得た。

40

【 0 1 9 5 】

〔参考例 1 6 〕

参考例 8 と同様に、粘着剤層形成用組成物 1 0 8 を利用して、粘着剤層 A 8 を含む粘着剤層シート 1 1 8 を作製した。さらに、粘着剤層シート 1 1 1 に替えて粘着剤層シート 1 1 8 を利用したこと以外は実施例 9 と同様に、粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を利用して、厚さ 8 0 0  $\mu\text{m}$  の粘弾性体層 B 2 の両面に厚さ 1 4 4  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A 8 が保持された積層両面粘着シート（参考例 1 6 のシート）を得た。

【 0 1 9 6 】

〔比較例 1 〕

実施例 1 の記載にしたがって、粘着剤層形成用組成物 1 0 1 を用いて、厚さ 2 0 0  $\mu\text{m}$

50

の粘着剤層 A 1 を含む粘着剤層シート 1 1 1 を作製した。この粘着剤層シート 1 1 1 ( 剥離ライナー / 粘着剤層 A 1 / 剥離ライナーの構造を有する両面粘着シート ) を、そのまま比較例 1 のシートとした。

【 0 1 9 7 】

〔 比較例 2 〕

実施例 1 の記載にしたがって、粘弾性体層形成用組成物 2 0 1 を用いて、厚さ 8 0 0  $\mu$  m の粘弾性体層 B 1 を含む粘弾性体層シート 2 1 1 を作製した。この粘弾性体層シート 2 1 1 ( 剥離ライナー / 粘弾性体層 B 1 / 剥離ライナーの構造を有する両面粘着シート ) を、そのまま比較例 2 のシートとした。

【 0 1 9 8 】

〔 比較例 3 〕

実施例 9 の記載にしたがって、粘弾性体層形成用組成物 2 0 2 を用いて、厚さ 8 0 0  $\mu$  m の粘弾性体層 B 2 を含む粘弾性体層シート 2 1 2 を作製した。この粘弾性体層シート 2 1 2 ( 剥離ライナー / 粘弾性体層 B 2 / 剥離ライナーの構造を有する両面粘着シート ) を、そのまま比較例 3 のシートとした。

【 0 1 9 9 】

〔 9 0 度剥離強度測定 〕

実施例 1 ~ 1 6 、および比較例 1 ~ 3 に係るシート的一方の面から剥離ライナーを剥離して、アルマイト処理が施された厚さ 1 3 0  $\mu$  m のアルミニウム箔に貼り付けて裏打ちした。この裏打ちされた粘着シートを幅 2 5 m m 、長さ 7 0 m m に切断したものを試験片とした。

【 0 2 0 0 】

被着体として、ポリスチレン ( P S t ) 、ポリカーボネート ( P C ) 、およびアクリロニトリルブタジエンスチレン ( A B S ) 樹脂板、ならびにステンレス鋼 ( S U S ) 板の表面を、イソプロピルアルコール ( I P A ) で洗浄した。各試験片から剥離ライナーを剥離して粘着面を被着体板に接触させ、5 k g のローラを 2 往復させて圧着した。圧着後、2 3  $\%$ 、5 0 % R H の雰囲気下で 2 0 分間エージングした。エージング後、引張試験機 ( 島津製作所社製、装置名「テンシロン」 ) を使用して、2 3  $\%$ 、5 0 % R H の雰囲気下、引張速度 3 0 0 m m / 分、剥離角度 9 0 度の条件で被着体 ( P P 板 ) から試験片を剥離し、そのときの剥離強度 ( N / 2 5 m m ) を測定した。

【 0 2 0 1 】

9 0 度剥離強度の測定結果は、表 1 に示した。なお、表には、実施例および比較例のシートの作製に用いた、粘着剤層形成用組成物の主要成分の組成も併せて示した。各表中の「 - 」は、該当成分を含まないこと ( ゼロ ) 、又は 9 0 度剥離強度試験を未実施であることを意味する。また、表中に記載した略語について、以下に示す。

【 0 2 0 2 】

2 E H A : 2 - エチルヘキシルアクリレート

N V P : N - ビニル - 2 - ピロリドン

H E A : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート

A A : アクリル酸

H D D A : 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート

P S t : ポリスチレン

S U S : ステンレス鋼

P C : ポリカーボネート

A B S : アクリロニトリルブタジエンスチレン

黒顔料 : 商品名「 A T D N 1 0 1 ブラック」

【 0 2 0 3 】

10

20

30

40

【 表 1 】

種類	粘着剤層 (A)										粘弾性体層 (B)		90° 剥離強度 (N/25mm)				
	配合量(質量部)						モノマー含有率(wt%)				種類	厚み (μm)	SUS	ABS	PC	PSt	
	2EHA	HEA	NVP	AA	HDDA	その他	酸性基含有モノマー 水酸基含有モノマー	カルボキシ基含有モノマー	塩基性基含有モノマー 複素環含有モノマー	多官能性モノマー							厚み (μm)
実施例1					0.120	黒顔料(1)					0.115	200	68	70.5	60.5	87.8	61.0
実施例2					0.030	黒顔料(1)					0.029	207	14				47.5
実施例3				4	0.056	黒顔料(0.8) GBs(4)				3.8	17.3	212	56				51.4
実施例4					0.030	黒顔料(0.8)				3.8		207	41	-	-	-	49.9
実施例5					0.025	黒顔料(0.3)					0.024	200	35				51.6
実施例6					0.025	-					0.024	145	82				47.6
参考例7				1	0.025	-				4.0	17.8	149	80				45.9
参考例8				0	0.120	-				4.0	18.0	144	82				41.4
実施例9					0.120	黒顔料(1)					0.115	200	68	68.0	59.8	80.5	62.6
実施例10					0.030	黒顔料(1)					0.029	207	14				56.1
実施例11					0.056	黒顔料(0.8) GBs(4)				3.8	17.3	212	56				58.4
実施例12				4	0.030	黒顔料(0.8)					0.029	207	41				57.6
実施例13					0.025	黒顔料(0.3)					0.024	200	35				60.3
実施例14					0.025	-					0.024	145	82				52.7
参考例15				1	0.025	-				4.0	17.8	149	80				49.1
参考例16				0	0.120	-				4.0	18.0	144	82				48.8
比較例1	78	4	18	4	0.120	黒顔料(1)				3.8	17.3	200	68	43.3	39.0	45.5	37.1
比較例2										無し							
比較例3										無し							

【 0 2 0 4 】

表 1 に示されるように、粘着剤層 A 1 のみの粘着シート(比較例 1) の剥離強度は、37.1 N / 25 mm ~ 45.5 N / 25 mm であり、どの被着体に対する剥離強度も 40

10

20

30

40

50

N / 25 mm 前後であった。また、粘弾性体層 B 1 または B 2 のみの粘着シート（比較例 2 および 3）は、SUS に対しては 60 N / 25 mm 以上と高い剥離強度を示したが、ABS および PSt に対する剥離強度は 40 N / 25 mm 未満であった。

【0205】

これらに対し、粘弾性体層 B 1 または B 2 の両面に粘着剤層 A 1 を備えた本発明の積層両面粘着シート（実施例 1 および 9）の剥離強度は、どの被着体に対しても、概ね 60 N / 25 mm 以上であり、高い剥離強度を示した。これより、各実施例の積層両面粘着シートが、被着体の極性に左右されず、低極性のものを含む広範な被着体に対して、高い粘着力を発揮できるものであることが確認できた。

【0206】

粘着剤層（A）のみの粘着シートと比べて全体的に剥離強度が向上した理由としては、一定の厚みと柔軟性を備えた粘弾性体層（B）とともに被着体に圧着されることにより、柔らかい粘着剤層（A）が被着体表面の微細な凹凸に適度に食い込んで密着すること、粘着剤層（A）を粘弾性体層（B）が背面からサポートすることによって、粘着剤層（A）が被着体表面に密着した状態が保持されたこと、積層両面粘着シートが一定の厚みと柔軟性を有する粘弾性体層（B）を具備することで、剥離力に対して線ではなく面で抵抗し得るようになったこと、等が考えられる。

【0207】

また、粘弾性体層（B）のみの粘着シートと比べて、特に低極性の被着体に対する剥離強度が向上した理由としては、少なくとも水酸基含有モノマーと、複素環含有ビニル系モノマーの両方に由来する構成単位を含むアクリル系ポリマー（a）を有する粘着剤層（A）を積層両面粘着シートの表層に備えることによって、粘着シートと被着体との接触面における極性が適切に調整された結果、広範な被着体に対するなじみ易さ（濡れ性）が向上したこと等が考えられる。すなわち、極性基を有することによって、極性の高い被着体への濡れ性を良好に保ちつつ、酸性基と塩基性基との両方を兼備させて、粘着剤層（A）内での極性のバランスが図られた結果、低極性の被着体への濡れ性が改良されたと推察できる。

【0208】

次いで、極性が比較的低い PSt 板を被着体とした場合の 90 度剥離試験の結果について説明する。粘着剤層（A）または粘弾性体層（B）の何れか一層のみからなる比較例 1 ~ 3 の粘着シートの PSt に対する剥離強度は、どれも 40 N / 25 mm 未満であった。これに対し、粘弾性体層（B）として B 1 または B 2 を有し、その両面に粘着剤層 A 1 ~ A 18 のいずれかを備えた積層両面粘着シート（実施例 1 ~ 16 の粘着シート）は、すべて 40 N / 25 mm 以上の剥離強度を示した。実施例 1 ~ 16 の積層両面粘着シートの PSt に対する剥離強度は、粘着剤層 A 1 のみの粘着シート（比較例 1）と比べて、約 1.1 ~ 1.7 倍に向上した。また、粘弾性体層 B 1 または B 2 のみの粘着シート（比較例 2 または 3）と比べると、1.8 ~ 3.1 倍と大幅に向上した。

【0209】

PSt に対する粘着力は、本発明の積層両面粘着シートの中でも、粘弾性体層として B 2 を用いた粘着シートの方が、粘弾性体層 B 1 を用いた粘着シートよりも、総じて高くなった。粘弾性体層 B 2 は、中空粒子に加えて気泡を 20 体積% 含んでおり、粘弾性体層 B 1 よりも柔軟である。このため、粘着剤層（A）が被着体表面の微細な凹凸に沿って密着できるように、しなやかに変形しつつ粘着剤層（A）をサポートする結果、高い粘着力を発現できるものと推察される。

【0210】

また、積層両面粘着シートの中でも、粘着剤層形成用組成物にカルボキシル基含有モノマー（アクリル酸）を追加添加して、作製した粘着シートは、45 N / 25 mm 以上の高い剥離強度を示した。

【0211】

特に、アクリル系ポリマー（a）中のカルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位

10

20

30

40

50



が 3.8 質量%以上となるように作製した粘着シートは、47 N / 25 mm と一層高い剥離強度を示した。

【0212】

実施例 1 ~ 16 の粘着シートは、何れも粘着剤層形成用組成物に多官能性モノマーを追加添加して作製したものであり、多官能性モノマーの添加量が多いほど、高い剥離強度を示す傾向にあった。

【0213】

さらに、粘着剤層に黒顔料を添加すると共に、開始剤 (Irg 651) を追加添加した粘着シートは、これらを加えずに作製した粘着シートと比較して、総じて高い粘着力を示した。産業的用いられる両面粘着シートでは、遮光性や意匠性を付与するために、着色剤等を添加することが好ましく行われるため、このような知見は非常に有用といえる。

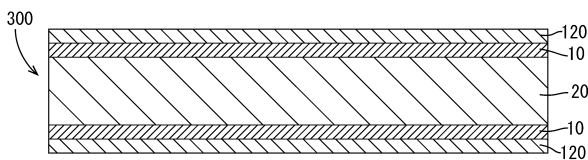
10

【符号の説明】

【0214】

300 ... 積層両面粘着シート (粘着シート)、10 ... 粘着剤層 A、20 ... 粘弾性体層 B、120 ... 剥離ライナー

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-185229(JP,A)  
特開2010-209263(JP,A)  
特開平08-209083(JP,A)  
特開2006-022189(JP,A)  
特開2009-256607(JP,A)  
特開2013-122035(JP,A)  
特開平07-133467(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00~201/10  
B32B 27/00