

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5448409号
(P5448409)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int. Cl. F I
 C O 9 J 7/02 (2006.01) C O 9 J 7/02 Z
 C O 9 J 133/06 (2006.01) C O 9 J 133/06

請求項の数 10 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2008-267299 (P2008-267299)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成20年10月16日(2008.10.16)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2010-95610 (P2010-95610A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成22年4月30日(2010.4.30)	(74) 代理人	100117606
審査請求日	平成22年11月22日(2010.11.22)		弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100115510
			弁理士 手島 勝
		(72) 発明者	鈴木 俊英
			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	山元 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物および粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス転移温度(T_g)が-70 ~ -50 の範囲にある水分散型アクリル系共重合体(成分L)をベースポリマーとする水分散型の粘着剤組成物から形成された粘着剤層を備える粘着シートであって、

シート状基材の両面に前記粘着剤層を備える両面粘着シートとして構成されており、前記粘着剤組成物は粘着付与樹脂(成分T)を一種のみ含有し、前記成分Tの含有量は、固形分基準で、100質量部の前記成分Lに対して10~40質量部であり、

ここで、前記成分Lは、以下の条件：

アルキル基の炭素数が8~12のアルキル(メタ)アクリレート(モノマーa)を60質量%以上の割合で含む；

カルボキシル基を有するラジカル重合性モノマー(モノマーb)を5質量%以下の割合で含む；

モノマーbとして、アクリル酸およびメタクリル酸を、アクリル酸/メタクリル酸が0.3~4となる質量比で含む；および

モノマーaまたはbと共重合されるラジカル重合性モノマーとして、アルキル基の炭素数が1~7のアルキル(メタ)アクリレートを含む；

を満たすモノマー原料を重合してなるアクリル系共重合体であり、

以下の特性：

10

20

- (A) 両粘着面の対ステンレス鋼粘着力の平均値が $11 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 以上である；
 (B) 両粘着面の対ポリプロピレン粘着力の平均値が $8.5 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 以上である；
 (C) 80 保持力試験における保持時間が両粘着面とも 1 時間以上である；および、
 (D) 曲面接着性試験における試験片端部の浮き高さが 10 mm 以下である；
 をいずれも満たすことを特徴とする、粘着シート。

【請求項 2】

前記成分 L は、平均粒子径 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$ の水性エマルションを構成している、請求項 1 に記載の 粘着シート。

【請求項 3】

前記モノマー原料は、前記モノマー b を 1 ~ 3 質量% の割合で含む、請求項 1 または 2 に記載の 粘着シート。

10

【請求項 4】

前記モノマー原料は、単独重合体の T_g が -25 以上のアルキル(メタ)アクリレート(ただし、モノマー a に該当する化合物を除く。)およびシクロアルキル(メタ)アクリレートから選択される一種または二種以上のモノマー(モノマー c)を 3 ~ 35 質量% の割合でさらに含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の 粘着シート。

【請求項 5】

前記モノマー c は、アルキル基の炭素数が 1 ~ 2 のアルキルアクリレートを主成分とする、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

20

前記モノマー原料は、シラノール基形成性モノマー(モノマー d)を $0.005 \sim 0.1$ 質量% の割合でさらに含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の 粘着シート。

【請求項 7】

前記粘着剤層は、該粘着剤層を構成する粘着剤のゲル分率 G_b が $30 \sim 60\%$ となるように形成されている、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の 粘着シート。

【請求項 8】

前記基材は不織布であり、該不織布の流れ方向および幅方向に対して測定される前記粘着シートの引張強度がいずれも $10 \text{ N} / 10 \text{ mm}$ 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の 粘着シート。

【請求項 9】

30

リサイクル用部品の固定に用いられる、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の 粘着シート。

【請求項 10】

前記粘着シートを 80 で 30 分間加熱したときに該シートから発生する揮発性有機化合物の総量(TVOC)が粘着シート 1 g 当たり $1000 \mu\text{g}$ 以下である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の 粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル系共重合体をベースポリマーとする水分散型の粘着(感圧接着ともいう。以下同じ。)剤組成物および該粘着剤組成物を用いた粘着シートに関する。

40

【背景技術】

【0002】

アクリル系ポリマーが水に分散した態様の水分散型(水性)粘着剤組成物は、分散媒として水を用いることから、溶剤型の粘着剤組成物に比べて環境衛生上望ましい。そこで、有機溶剤の使用低減を目指して、より高性能な粘着シートを形成可能なアクリル系水性粘着剤組成物が求められている。また、不織布等の基材の両面に粘着剤層を設けてなる両面粘着シート(典型的にはテープ状)は、その取り扱いの容易さから、紙や合成樹脂フィルム等の接合や積層のみならず、家電製品から自動車、各種機械、電気機器、電子機器、銘板等の様々な産業分野において、作業性がよく接着の信頼性の高い接合手段として広く利

50

用されている。したがって、かかる用途に好適な性能を備えた両面粘着シートを形成可能なアクリル系水性粘着剤組成物が提供されれば有用である。

【0003】

アクリル系粘着剤に関する従来技術文献として以下のものが挙げられる。

【特許文献1】特開2002-167557号公報

【特許文献2】特開2002-294209号公報

【特許文献3】特開2001-335767号公報

【特許文献4】特開平10-279907号公報

【特許文献5】特開平8-209086号公報

【特許文献6】特開2000-265140号公報

【特許文献7】特開2003-193006号公報

【特許文献8】特開平8-218040号公報

【特許文献9】特開平8-333550号公報

【特許文献10】特開平11-241053号公報

【特許文献11】特開2001-107007号公報

【特許文献12】特開2006-56936号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、両面粘着シートには目的および用途に応じて種々の特性が求められる。そのような特性の一つとして、ポリウレタンフォーム等のような弾性を有する発泡体からなる部材（典型的にはシート状の発泡体、すなわち発泡体シート）を被着体の表面形状（曲面、粗面等であり得る。）に沿って弾性変形させた状態に固定する場合、上記部材が変形前の形状に戻ろうとする反撥力に抗して該部材を上記弾性変形させた形状に保持する性能（すなわち上記反撥力に耐える性能。以下「耐反撥性」ともいう。）がある。このような耐反撥性が特に重要視される粘着シートの代表例として、発泡体と被着体とを貼り合わせる用途（例えば、各種機械や電気機器、電子機器等のように、被着体表面が複雑な形状を有することの多い製品の製造）に使用される両面粘着シートが挙げられる。また、ポリウレタンフォーム等の発泡体シートを基材（支持体）とし、該基材の両面に粘着剤層を備えた両面粘着シートを被着体の表面形状に沿って弾性変形させて貼り付ける場合にも、該粘着シートが被着体表面から浮き上がることを防ぐために、基材の反撥力に耐えて該基材を変形した形状に保持する性能（耐反撥性）が求められる。したがって、上記耐反撥性を有するとともに、金属等の高極性材料およびポリオレフィン等の低極性材料のいずれに対しても良好な接着性（粘着性）を示し、かつ凝集性（特に、高温環境下における凝集性（高温保持力））の高い両面粘着シートが提供されれば有用である。

【0005】

しかしながら、水分散型のアクリル系粘着剤組成物を用いて上記性能（粘着性、高温凝集性、耐反撥性）を高レベルで実現する両面粘着シートを形成するという課題に対し、上記従来技術はいずれも未だ満足できるものではなかった。

そこで本発明は、上記性能を高レベルで実現する両面粘着シートを形成可能なアクリル系水分散型粘着剤組成物の提供を目的とする。本発明の他の目的は、かかる粘着剤組成物を用いて形成された粘着シート（典型的には両面粘着シート）を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によると、ガラス転移温度（ T_g ）が $-70 \sim -50$ の範囲にある水分散型アクリル系共重合体（成分L）をベースポリマーとする水分散型の粘着剤組成物が提供される。その粘着剤組成物は、固形分基準で、100質量部の成分Lに対して粘着付与剤樹脂（成分T）10～40質量部を含む。ここで、上記成分Lは、以下の条件：アルキル基の炭素数が8～12のアルキル（メタ）アクリレート（モノマーa）を60質量%以上の割合で含む；および、カルボキシル基を有するラジカル重合性モノマー（モノマーb）を

10

20

30

40

50

5質量%以下の割合で含む；を満たすモノマー原料を重合してなるアクリル系共重合体である。そして、本発明に係る粘着剤組成物は、当該粘着剤組成物を用いて両面粘着シートを作成した場合に、以下の特性：(A)両粘着面の対ステンレス鋼粘着力(SUS粘着力)の平均値が11N/20mm以上である；(B)両粘着面の対ポリプロピレン粘着力(PP粘着力)の平均値が8.5N/20mm以上である；(C)80保持力試験における保持時間が両粘着面とも1時間以上である；および、(D)曲面接着性試験における試験片端部の浮き高さが10mm以下である；がいずれも満たされることを特徴とする。かかる粘着剤組成物によると、接着性、高温環境下における凝集性および耐反撥性という複数の特性を高度なレベルでバランス良く発揮する高性能な両面粘着シートが形成され得る。したがって、上記粘着剤組成物は、両面粘着シートその他の粘着シートを形成する用途に好適である。

10

なお、本明細書中において「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよび/またはメタクリレートを意味する。同様に、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルおよび/またはメタクリロイルを意味する。

【0007】

モノマーbとしては、一分子中に一つまたは二つ以上(典型的には一つまたは二つ)のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーを好ましく採用し得る。好ましい一態様では、上記モノマーbがアクリル酸(AA)およびメタクリル酸(MAA)を含む。かかる共重合組成の成分Lを含む粘着剤組成物によると、より高性能な粘着シートが形成され得る。モノマーbは、AAおよびMAAを、AA/MAAが例えば凡そ0.1~10となる質量比で含むことが好ましい。また、モノマーbは、モノマー原料中に凡そ1~3質量%の割合で含まれることが好ましい。

20

成分Lは、平均粒子径0.1 μ m~0.4 μ m程度の水性エマルションを構成していることが好ましい。かかる平均粒子径の成分Lを含む粘着剤組成物によると、特に高性能な粘着シートが形成され得る。

【0008】

ここに開示される粘着剤組成物の好ましい一態様では、前記モノマー原料が、モノマーaおよびモノマーbに加えて、単独重合体のTgが-25以上のアルキル(メタ)アクリレート(ただし、モノマーaに該当する化合物を除く。)およびシクロアルキル(メタ)アクリレートから選択される一種または二種以上のモノマー(モノマーc)を3~35質量%の割合でさらに含む。かかる粘着剤組成物によると、より高性能な粘着シートが形成され得る。モノマーcは、炭素数が1~2のアルキルアクリレートを主成分とすることが好ましい。

30

前記モノマー原料は、シラノール基形成性モノマー(モノマーd)をさらに含むことができる。かかる粘着剤組成物によると、より高性能な粘着シートが形成され得る。モノマー原料がモノマーdを凡そ0.005~0.1質量%の割合で含むことが好ましい。

【0009】

本発明によると、また、ここに開示されるいずれかの粘着剤組成物から形成された粘着剤層を備える粘着シートが提供される。かかる粘着シートは、上述のような高性能を発揮し得ることから、各種の用途(例えば、各種機械や電気機器、電子機器、自動車等の製造において部品を固定する用途)に好ましく使用され得る。より具体的には、当該粘着シート(典型的には両面粘着シート)を使用してポリウレタンフォーム等のような弾性を有する発泡体基材(典型的にはシート状の発泡体、すなわち発泡シート)やポリエチレンテレフタレート(PET)基材等のような剛性をもつ基材を被着体の表面形状(曲面、粗面等)に沿って変形させ固定させる場合において特に好ましく使用され得る。

40

また、水性(水分散型)のアクリル系粘着剤組成物を用いてなるので環境衛生上好ましい。前記粘着剤層は、該粘着剤層を構成する粘着剤のゲル分率Gb(酢酸エチル不溶分の質量割合)が30~60%となるように形成されていることが好ましい。かかるゲル分率の粘着剤層を備える粘着シートは、より高性能を発揮するものとなり得る。ここに開示される粘着シートの好適な一態様は、シート状基材の両面に前記粘着剤層を備える両面粘着シ

50

ートとして構成されており、前記(A)～(D)をいずれも満足する特性を示す粘着シートである。

【0010】

ところで、近年、地球環境保護に対する意識の高まりから、省資源、省エネルギー、廃棄物量の低減等を目的として、各種製品において、従来のように使用後に製品全体を廃棄するのではなく、該製品を分解してその構成部品を再生または再利用(リサイクル)することが推進される傾向にある。これに伴い、各種製品に用いられる粘着シートにも新たな特性が要求されるようになってきている。すなわち、リサイクルする予定のある部品(以下、「リサイクル用部品」ともいう。)に貼り付けて用いられる粘着シート(例えば、リサイクル用部品の固定に用いられる両面粘着シート)には、製品の使用期間中には長時間に亘って部品と強固に接着する一方、該部品のリサイクル時には、部品表面に粘着剤が残留することなく粘着シートを剥離できる性能(糊残り防止性)や、剥離作業を効率よく行うために剥離途中で粘着シートが千切れない性能(千切れ防止性)が求められる。

10

【0011】

ここに開示されるいずれかの粘着剤組成物から形成された粘着剤層をシート状基材の片面または両面に備える粘着シートは、上記糊残り防止性および千切れ防止性に優れた(したがって、リサイクル性に優れた)粘着シートとなり得る。上記千切れ防止性の観点から、粘着シートの第一方向(例えば、長尺状の粘着シートでは長手方向)およびこれと直交する第二方向に対して測定される上記粘着シートの引張強度がいずれも凡そ10N/10mm以上であることが好ましい。例えば、不織布(基材)の両面に上記粘着剤層を備える両面粘着シートでは、該不織布の流れ方向および幅方向に対して測定される前記粘着シートの引張強度がいずれも凡そ10N/10mm以上であることが好ましい。

20

【0012】

好ましい一態様では、前記粘着シートを80℃で30分間加熱したときに該シートから発生する揮発性有機化合物の総量(TVOC)が粘着シート1g当たり1000μg以下である。かかる特性を満足する粘着シートは環境衛生の観点から好ましい。このような粘着シートは、VOCの低減に対する要請の強い分野、例えば室内で使用される家電や建築関係、自動車関係等に使用される粘着シートとして特に有用である。

【0013】

本発明によると、また、Tgが-70℃～-50℃の範囲にある水分散型アクリル系共重合体(成分L)をベースポリマーとする水分散型の粘着剤組成物であって、当該粘着剤組成物を用いて両面粘着シートを作成した場合に、以下の特性：

30

(B)両粘着面の対ポリプロピレン粘着力の平均値が8.5N/20mm以上である；

(C)80℃保持力試験における保持時間が両粘着面とも1時間以上である；

(D)曲面接着性試験における試験片端部の浮き高さが10mm以下である；および、

(H)前記粘着シートを80℃で30分間加熱したときに該シートから発生する揮発性有機化合物の総量(TVOC)が粘着シート1g当たり1000μg以下である；

がいずれも満たされることを特徴とする粘着剤組成物、および、かかる組成物から形成された粘着剤層を備える粘着シート(例えば、シート状基材の両面に上記粘着剤層を備える両面粘着シート)が提供される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0015】

ここに開示される技術における成分Lは、Tgが凡そ-70℃～-50℃の範囲にある水分散型アクリル系共重合体である。Tgが上記範囲にあるアクリル系共重合体をベースポリマー(ポリマー成分のなかの主成分)とする粘着剤組成物は、高性能な粘着シート(

50

例えば、粘着性、高温保持力および耐反撥性を高レベルでバランスよく実現する両面粘着シート)を与える粘着剤組成物となり得る。

成分LのT_gが-70よりも低すぎると粘着剤の凝集性が不足しがちとなる。その結果、長時間に亘り被着体に貼り付けられていた粘着シートを剥がす場合に、該被着体表面への糊残りを生じやすくなる傾向にある。一方、成分LのT_gが-50よりも高すぎると、かかる成分Lをベースポリマーとする粘着剤組成物を用いてなる粘着シートにおいて、発泡体等のように表面が粗面である被着体への密着性が不足しがちとなることがある。また、上記粘着シートが不織布等の多孔質体を基材(支持体)とする粘着シート(典型的には両面粘着シート)である場合に、該多孔質体への含浸性が不足して、長時間に亘り被着体に貼り付けられていた粘着シートを剥がす場合に糊残りを生じやすくなったり、粘着シートが千切れやすくなったりすることがある。成分LのT_gが-65 ~ -55 (例えば-63 ~ -58)の範囲にあることがより好ましい。

10

【0016】

ここでT_g(ガラス転移温度)とは、モノマー原料を構成する各モノマーの単独重合体(ホモポリマー)のT_gおよび該モノマーの質量分率(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。ホモポリマーのT_gとしては、公知資料である日刊工業新聞社の「粘着技術ハンドブック」またはWiley-Interscienceの「ポリマーハンドブック(Polymer Handbook)」に記載の値を採用するものとする。例えば、ここに開示される技術におけるホモポリマーのT_gとして、2-エチルヘキシルアクリレートについては-70、ブチルアクリレートについては-54、メチルアクリレートについては8、メチルメタクリレートについては105、シクロヘキシルメタクリレートについては66、酢酸ビニルについては32、アクリル酸については106、メタクリル酸については228を採用するものとする。さらに、上記公知資料に記載のないモノマーのホモポリマーのT_gについては、以下の方法で求められた値を採用するものとする。すなわち、対象となるモノマーを溶液重合して重量平均分子量 $5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ のホモポリマーを合成し、得られたホモポリマー溶液を剥離ライナー上に流延乾燥させて試験サンプルを作製する。この試験サンプルにつき、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社の示差走査熱量計(DSC)、型式「DSC6220」を用いて、10/分の昇温速度で-80から280まで温度を変化させて示差走査熱量測定を行い、初期の吸熱開始温度を当該ホモポリマーのT_gとして採用するものとする。

20

30

【0017】

成分Lは、少なくともモノマーaとモノマーbとを含有するモノマー原料を重合(典型的にはエマルジョン重合)してなり、所定の方法で算出したT_gが上記範囲となる共重合組成のアクリル系共重合体である。

モノマーaは、アルキル基の炭素数が8~12のアルキル(メタ)アクリレートであって、成分Lを構成するモノマー原料全体の60質量%以上(典型的には60~98質量%、例えば60~90質量%)を占める成分である。かかる割合でモノマーaを含むモノマー原料は、成分LのT_gが上記範囲となるように該モノマー原料の組成を調整しやすいので好ましい。また、このようにアルキル基の炭素数が比較的多いアルキル(メタ)アクリレートの主モノマーとすることは、ポリオレフィン等のような極性の低い被着体に対する粘着性を高める上で有利である。

40

【0018】

モノマーaとして使用し得るアルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。成分LのT_gを上記範囲に調整し得る限り、これらのアルキル(メタ)アクリレートのうちの一つを単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明にとり好ましいモノマーaと

50

して、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、およびイソノニルアクリレートが挙げられる。特に、2 - エチルヘキシルアクリレートおよびノまたはイソオクチルアクリレートの使用が好ましい。また、アルキル基の炭素数が8 ~ 10のアルキルアクリレートから選択される一種または二種以上（典型的には一種）がモノマー a の70 ~ 100質量%を占めることが好ましい。例えば、モノマー a の実質的に全部が2 - エチルヘキシルアクリレート（2 E H A）である組成のモノマー原料を好ましく採用し得る。

【0019】

モノマー b は、一分子中に一つまたは二つ以上（典型的には一つまたは二つ）のカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーであって、成分 L を構成するモノマー原料に、
 10
 該モノマー原料全体の凡そ5質量%以下の割合で含まれる成分である。モノマー b の量が上記範囲よりも多すぎると、成分 L の T g が上記範囲となるようにモノマー原料の組成を調整することが困難となる。その結果、上述のような粗面への密着性不足や、多孔質体（不織布等）への含浸性不足による糊残り、粘着シートの千切れ等が生じやすくなること
 20
 があり得る。かかる観点から、モノマー b の含有量を3質量%（例えば2.5質量%以下）とすることが好ましい。一方、モノマー b の量が少なすぎると、粘着剤の凝集力が不足しがちとなることがある。これは、成分 L 中においてモノマー b が架橋点としての機能を十分に果たし難くなること等によるものと考えられる。かかる凝集力の不足は、長時間に亘り被着体に貼り付けられていた粘着シートを剥がす場合に、該被着体表面への糊残りを生
 20
 じる要因となり得る。また、モノマー b の量が少なすぎると、成分 L の水分散安定性（ひ
 いては、該成分 L を含む粘着剤組成物の水分散安定性）が低下しやすくなる傾向にある。かかる観点から、通常は、モノマー原料におけるモノマー b の含有量を0.5質量%以上（より好ましくは1質量%以上）とすることが好ましい。

【0020】

モノマー b としては、一分子中に少なくとも一つ（典型的には一つまたは二つ）のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマー（一分子内に（メタ）アクリロイル基、ビニル基等のエチレン性不飽和基を1個または2個以上有する単量体）を好ましく採用し得る。具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、2 - （メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、
 30
 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等が挙げられる。これらの
 30
 うち一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明にとり特に好ましいモノマー b として、アクリル酸（A A）およびメタクリル酸（M A A）が挙げられる。

【0021】

本発明の好ましい一態様では、モノマー b として A A と M A A とを併用する。かかるモノマー組成（すなわち共重合組成）の成分 L を含む粘着剤組成物は、より高性能な（例えば、より耐反撥性に優れた）粘着シートを与えるものとなり得る。A A と M A A との質量比（A A / M A A）は、例えば凡そ0.1 ~ 10の範囲とすることができ、凡そ0.3 ~ 4（例えば凡そ0.5 ~ 3）の範囲とすることがより好ましい。A A / M A A が上記範囲よりも小さすぎると、耐反撥性の向上効果が十分に得られ難くなること
 40
 がある。また、A A / M A A が上記範囲よりも大きすぎると、粘着シートの作製後、経時により粘着物性が低下しやすくなること
 40
 がある。

【0022】

成分 L を構成するモノマー原料は、モノマー a およびモノマー b に加えて、これらのモノマーと共重合可能な他のラジカル重合性モノマーを含有することができる。このようなラジカル重合性モノマーの一種を単独で、または二種以上を組み合わせ含む組成のモノマー原料であり得る。

モノマー a , b と共重合される上記ラジカル重合性モノマーの例として、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、イソプロピル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ
 50

) アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート等の、アルキル基の炭素数が1~7のアルキル(メタ)アクリレート；トリデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等の、アルキル基の炭素数が13以上(好ましくは13~18)のアルキル(メタ)アクリレート；等が挙げられる。

【0023】

上記ラジカル重合性モノマーの他の例として、例えば、以下のような各種官能基を有するエチレン性不飽和単量体(以下、「官能基含有モノマー」ということもある。)が挙げられる。

N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のN-アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；等の、アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体。

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；ビニルアルコール、アリルアルコール、N-メチロールアクリルアミド；等の、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体。

ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリレート、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、アリルアセトアセテート、ビニルアセトアセテート等の、ケト基を有するエチレン性不飽和単量体。

(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)アクリルアミド等の、アミド基を有するエチレン性不飽和単量体。

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、アリルグリシジルーエテル等の、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体。

【0024】

また、上記ラジカル重合性モノマーの他の例として、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(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、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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、すなわち一分子内に二以上の(メタ)アクリロイル基を有するエチレン性不飽和単量体が挙げられる。さらに他の例として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；スチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の、環式アルコールの(メタ)アクリル酸エステル；その他、(メタ)アクリロニトリル、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-ビニル-2-ピロリドン等のエチレン性不飽和単量体等が挙げられる。

【0025】

上記ラジカル重合性モノマーのさらにまた他の例として、一分子内に少なくとも一つ(好ましくは二つ以上、例えば二つまたは三つ)のアルコキシシリル基を有するエチレン性不飽和単量体が挙げられる。3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。このようなアルコキシシリル基含有モノマーは、一種を単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。かかるアルコキシシリル基含有モノマーを共重合させることにより、成分Lを含む

10

20

30

40

50

粘着剤組成物から形成される粘着剤に、シラノール基の縮合反応（シラノール縮合）による架橋構造を導入することができる。その使用量は、モノマー原料の0.005～0.1質量%（例えば0.01～0.03質量%）程度とすることが適当である。

【0026】

ここに開示される粘着剤組成物の好ましい態様では、上記モノマー原料が、モノマーaおよびモノマーbとともに使用されるラジカル重合性モノマーとして、単独重合体のTgが-25以上のアルキル（メタ）アクリレートおよびシクロアルキル（メタ）アクリレート（ただし、モノマーaに該当する化合物を除く。）から選択される一種または二種以上のモノマー（モノマーc）を、該モノマー原料全体の凡そ3～35質量%（好ましくは凡そ5～20質量%）の割合で含有する。モノマーcの具体例としては、メチルアクリレート（MA）、メチルメタクリレート（MMA）、エチルアクリレート（EA）、エチルメタクリレート（EMA）、イソステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート（CHA）、シクロヘキシルメタクリレート（CHMA）等が挙げられる。

モノマーcの好ましい組成につき更に説明すると、一般に、重合反応性等の観点から、モノマーcのうちの主成分（50質量%以上を占める成分）をアクリレートとすることが好ましい。例えば、アルキル基の炭素数1～2のアルキルアクリレートがモノマーcのうちの50質量%以上（より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上）を占めることが好ましい。モノマーcの実質的に全部がアルキル基の炭素数1～2のアルキルアクリレートであってもよい。

【0027】

成分Lは、上記のようなモノマー原料を、典型的にはエマルジョン重合に付して得られたものであり得る。このエマルジョン重合の態様は特に限定されず、例えば、公知の各種モノマー供給方法、重合条件（重合温度、重合時間、重合圧力等）、使用材料（重合開始剤、界面活性剤等）を適宜採用して、従来公知の一般的な乳化重合と同様の態様で行うことができる。例えば、反応容器（重合容器）にモノマーを供給する方法としては、全モノマー原料を一度に供給する一括仕込み方式、連続供給（滴下）方式、分割供給（滴下）方式等のいずれも採用可能である。モノマー原料の一部または全部（典型的には全部）をあらかじめ水（典型的には、水とともに適量の乳化剤が使用される。）と混合して乳化し、その乳化液（モノマーエマルジョン）を反応容器内に一括、連続あるいは分割して供給してもよい。反応温度や粒子径を制御しやすいこと、高い重合率が得られやすいこと、不揮発分を多く含む（例えば、不揮発分の含有量が50質量%以上、典型的には50～70質量%の）エマルジョンの製造にも適すること、のうち一または二以上の理由から、反応容器にモノマーエマルジョンを連続的に滴下する方式を好ましく採用し得る。

【0028】

乳化剤（界面活性剤）としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン系乳化剤；等を使用できる。上記のようなアニオン系またはノニオン系乳化剤にラジカル重合性基（プロペニル基等）が導入された構造のラジカル重合性乳化剤（反応性乳化剤）を用いてもよい。このような乳化剤は、一種を単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせて用いてもよい。乳化剤の使用量（固形分基準）は、モノマー原料100質量部に対して、例えば凡そ0.2～10質量部程度（好ましくは凡そ0.5～5質量部程度）とすることができる。

【0029】

重合開始剤としては、水溶性のものおよび油溶性のものいずれも使用可能である。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-メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、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

10

20

30

40

50

ジヒドロクロライド、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開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物系開始剤；過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組み合わせ等のように過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤；等が例示されるが、これらに限定されるものではない。重合開始剤の使用量は、該開始剤の種類やモノマーの種類（モノマー原料の組成）等に応じて適宜選択できるが、通常は、モノマー原料100質量部に対して、例えば0.01~1質量部程度の範囲から選択することが適当である。重合開始剤の供給方法としては、使用する重合開始剤の実質的に全量をモノマー原料の供給開始前に反応容器に入れておく（典型的には、反応容器内に該重合開始剤の水溶液を用意する）一括仕込み方式、連続供給方式、分割供給方式等のいずれも採用可能である。重合操作の容易性、工程管理の容易性の観点から、例えば一括仕込み方式を好ましく採用することができる。重合温度は、例えば20~100（典型的には40~80）程度とすることができる。

10

【0030】

上記モノマー原料を重合（典型的にはエマルジョン重合）させて成分Lを合成する際、未反応（未重合）のモノマーが残存すると、該未反応モノマーが粘着シートのTVOCを増加させる要因となり得る。このため、モノマー原料の重合率は高いほど好ましく、少なくとも98%以上（典型的には98~100%、より好ましくは99~100%）であることが好ましい。かかる重合率を実現するために、重合度を高める（未反応モノマーの残存量を減らす）上で有効なことが知られている各種の方策を、単独で、あるいは適宜組み合わせ採用することができる。重合度向上に有効な方策として、例えば、重合開始前に反応容器内から酸素(O₂)を十分に除く（例えば、N₂等の不活性ガスによる置換を十分に行う）こと、重合反応時間を長くすること、モノマー原料を反応容器に供給し終了後に該反応容器に追加の重合開始剤（例えば、レドックス系開始剤）をさらに投入すること、等を挙げることができる。

20

【0031】

なお、ここでいう重合率は、上記重合により得られた反応液（例えば、成分Lのエマルジョン）を乾燥させて残った不揮発分（実不揮発分）の質量と、使用したモノマー原料が100%重合した場合における不揮発分（理論不揮発分）の質量とに基づいて、例えば以下の手順で求めることができる。

30

[重合率算出方法]

重合反応液約1g（質量：W_{a1}）をアルミニウム製の皿（質量：W_{a2}）に量り取り、これを130で2時間乾燥させた後の質量を皿ごと測定する（質量：W_{a3}）。これらの値を、次式：

$$\text{実不揮発分}[\%] = [(W_{a3} - W_{a2}) / W_{a1}] \times 100;$$

により実不揮発分が求められる。

また、理論不揮発分は、上記重合反応液を得るにあたって反応容器内に仕込まれたモノマー原料および他の材料の合計質量（水等の揮発分を含めた質量。質量：W_{a4}）と、上記他の材料各々の不揮発分とモノマー原料との合計質量（質量：W_{a5}）とから、次式：

40

$$\text{理論不揮発分}[\%] = [W_{a5} / W_{a4}] \times 100;$$

により求められる。

重合率は、次式：

$$\text{重合率}[\%] = [(\text{実不揮発分}) / (\text{理論不揮発分})] \times 100;$$

により求められる。

【0032】

上記重合（典型的にはエマルジョン重合）には、必要に応じて、従来公知の各種の連鎖移動剤（分子量調節剤あるいは重合度調節剤としても把握され得る。）を用いることができる。かかる連鎖移動剤は、例えば、ドデシルメルカプタン（ドデカンチオール）、グリ

50

シジルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール等のメルカプタン類；
-メチルスチレンダイマー； -ピネン、リモネン、テルピノーレン等のテルペン類；等から選択される一種または二種以上であり得る。これらのうち一種を単独で、または二種以上を組み合わせて用いることができる。連鎖移動剤の使用量は、モノマー原料100質量部に対して例えば凡そ0.001~1質量部とすることができ、通常は凡そ0.01~0.8質量部程度とすることが好ましい。

【0033】

特に限定するものではないが、成分Lとして用いられる水分散型アクリル系共重合体のゲル分率Gc（該共重合体に占める酢酸エチル不溶分の質量割合）は、例えば凡そ30~70%程度であることが好ましい。アクリル系共重合体のゲル分率Gcは、次の方法で測定することができる。

10

〔アクリル系共重合体のゲル分率（Gc）測定方法〕

測定サンプルとしてのアクリル系共重合体約0.1g（質量： W_{c1} mg）を、平均孔径0.2 μ mのテトラフルオロエチレン樹脂製多孔質膜（質量： W_{c2} mg）で巾着状に包み、口を麻糸（質量： W_{c3} mg）で縛る。この包みを容量50mLのスクリー管に入れ（1個の包みにつきスクリー管1本を使用する。）、該スクリー管に酢酸エチルを満たす。これを室温（典型的には23 $^{\circ}$ C）で7日間放置した後、上記包みを取り出して130 $^{\circ}$ Cで2時間乾燥させ、該包みの質量（ W_{c4} mg）を測定する。アクリル系共重合体のゲル分率（Gc）は、各値を以下の式：

20

$$Gc [\%] = [(W_{c4} - W_{c2} - W_{c3}) / W_{c1}] \times 100 ;$$

に代入することにより求められる。

【0034】

上記テトラフルオロエチレン樹脂製多孔質膜としては、上記商品名「ニトフロン（登録商標）NTF1122」またはその相当品を使用することが望ましい。また、上記測定に供する測定サンプルとしては、例えば、成分Lのエマルジョンを130 $^{\circ}$ Cで2時間乾燥させたものをを用いるとよい。

【0035】

成分Lの重量平均分子量（Mw）は、凡そ $25 \times 10^4 \sim 130 \times 10^4$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは凡そ $30 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ （例えば $40 \times 10^4 \sim 95 \times 10^4$ ）である。成分LのMwが上記範囲よりも小さすぎると、粘着剤の凝集性が不足しがちとなる。その結果、長時間に亘り被着体に貼り付けられていた粘着シートを剥がす場合に、該被着体表面への糊残りを生じやすくなることがある。成分LのMwが上記範囲よりも大きすぎると、表面が粗面である被着体（発泡体等）への密着性が不足しがちとなることがある。また、不織布等の多孔質体を基材（支持体）とする粘着シート（典型的には両面粘着シート）において、該多孔質体への含浸性が不足し、このため長時間に亘り被着体に貼り付けられていた粘着シートを剥がす場合に糊残りを生じやすくなり、粘着シートが千切れやすくなったりすることがあり得る。

30

なお、本発明において重量平均分子量とは、測定サンプル（例えば、成分Lの水性エマルジョンを乾燥させて得られた不揮発分）をテトラヒドロフラン（THF）で抽出して得られた可溶分（ゾル分ともいう。）につきゲル透過クロマトグラフィ（GPC）測定を行って得られたポリスチレン換算の重量平均分子量をいう。

40

【0036】

ここに開示される粘着剤組成物における成分Lは、例えば、平均粒子径0.05 μ m~0.8 μ m（好ましくは0.1 μ m~0.7 μ m）程度の水性エマルジョンの形態で使用され得る。成分Lの平均粒子径が上記範囲よりも小さすぎると、該成分Lを高濃度で含むエマルジョンを安定的に製造する（重合させる）ことが困難となる。成分Lの平均粒子径が上記範囲よりも大きすぎると、該成分Lを含む粘着剤組成物から粘着剤層を形成した場合に粒子間の融着性が不足しがちとなり、このため粘着シートの剥離時に被着体表面への糊残りを生じやすくなることがあり得る。

50

なお、本発明において平均粒子径とは、レーザー回折散乱法による粒度分布測定装置（例えば、BECKMAN COULTER社製、型番「LS 13 320」）を用いて得られた平均粒子径をいう。

【0037】

ここに開示される粘着剤組成物の好ましい一態様では、成分Lが平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ ～ $0.4\mu\text{m}$ の水性エマルジョンを構成している。このように比較的小粒径の成分Lを含む粘着剤組成物によると、より高性能な粘着シートが形成され得る。かかる平均粒子径を満たす成分Lの水性エマルジョンが形成されるように、モノマー原料の重合条件（例えば、乳化剤の種類、使用量、使用方法など）を設定するとよい。

【0038】

粘着シートの生産性等の観点から、上記粘着剤組成物の不揮発分（NV）は40%以上であることが好ましく、45%以上であることがより好ましい。NVの上限は特に限定されないが、製造容易性や保存安定性の観点から、通常はNVを70%以下（例えば60%以下）とすることが好ましい。かかるNVを満たす粘着剤組成物を得やすいことから、成分Lの水性エマルジョンのNVは45%以上（より好ましくは50%以上、典型的には70%以下）であることが好ましい。

なお、NVの測定は次のようにして行うことができる。すなわち、測定対象物約1g（質量： W_{c1} ）をアルミニウム製の皿（質量： W_{c2} ）に量り取り、これを130℃で2時間乾燥させた後の質量を皿ごと測定する（質量： W_{c3} ）。これらの値を、次式：

$$NV[\%] = [(W_{c3} - W_{c2}) / W_{c1}] \times 100;$$

に代入することによりNVを求めることができる。

【0039】

ここに開示される粘着剤組成物は、不揮発分（固形分）基準で、100質量部の成分Lに対して10～40質量部の粘着付与樹脂を含有する。粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン系樹脂、ロジン誘導体樹脂、石油系樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、ケトン系樹脂等の各種粘着付与樹脂から選択される一種または二種以上を用いることができる。上記ロジン系樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジンの他、安定化ロジン（例えば、前記ロジンを不均化もしくは水素添加処理した安定化ロジン）、重合ロジン（例えば、前記ロジンの多量体、典型的には二量体）、変性ロジン（例えば、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸等の不飽和酸により変性された不飽和酸変性ロジン等）等が挙げられる。上記ロジン誘導体樹脂としては、前記ロジン系樹脂のエステル化物、フェノール変性物およびそのエステル化物等が挙げられる。上記石油系樹脂としては、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、これらの水素化物等が例示される。上記テルペン系樹脂としては、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、芳香族変性テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂等が挙げられる。上記ケトン系樹脂としては、例えば、ケトン類（例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等の脂肪族ケトン；シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等の脂環式ケトン等）とホルムアルデヒドとの縮合によるケトン系樹脂が例示される。

【0040】

粘着付与樹脂の市販品としては、荒川化学工業株式会社の商品名「スーパーエステルKE-802」、「NS-100H」、「スーパーエステルE-865」、「スーパーエステルE-865NT」、「スーパーエステルE-650」、「スーパーエステルE-786-60」、「タマノルE-100」、「タマノルE-200」、「タマノル803L」、「ペンセルD-160」、「ペンセルKK」；ヤスハラケミカル株式会社の商品名「YSポリスターS」、「YSポリスターT」、「マイティエースG」；等が例示されるが、これらに限定されない。高温環境下における凝集性等の観点から、例えば軟化点が凡そ140℃以上（典型的には140～180℃）の粘着付与樹脂を好ましく採用し得る。軟化点が凡そ160℃以上（典型的には160～180℃）の粘着付与樹脂を採用することにより、より高性能な粘着シートを与える粘着剤組成物が提供され得る。例えば、高温環境

10

20

30

40

50

下における凝集性と他の特性（接着性、耐反撥性、リサイクル性等のうち一または二以上の特性）とがより高度なレベルでバランスした粘着剤組成物が提供され得る。

【0041】

かかる粘着付与樹脂は、該樹脂が水に分散した水性エマルジョン（粘着付与樹脂エマルジョン）の形態で好ましく使用され得る。例えば、成分Lの水性エマルジョンと上記粘着付与樹脂の水性エマルジョンとを混合することにより、これらの成分を所望の割合で含有する粘着剤組成物を容易に調製することができる。粘着付与樹脂エマルジョンとしては、少なくとも芳香族炭化水素系溶剤を実質的に含有しない（より好ましくは、芳香族炭化水素系溶剤その他の有機溶剤を実質的に含有しない）ものを用いることが好ましい。このことによって、よりTVOCの少ない粘着シートが提供され得る。

10

【0042】

粘着付与樹脂の配合量は、100質量部の成分Lに対して凡そ40質量部以下とする。粘着付与樹脂量の下限は特に限定されないが、通常は100質量部の成分Lに対して凡そ1質量部以上（好ましくは5質量部以上）とすることにより良好な効果が発揮され得る。ここに開示される粘着剤組成物の好ましい一態様では、粘着付与樹脂の含有量を、固形分基準で、100質量部の成分Lに対して凡そ15～35質量部とする。かかる割合で粘着付与樹脂を含む粘着剤組成物は、より高性能な粘着シートを形成し得るので好ましい。

粘着付与樹脂は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせ使用してもよい。例えば、高軟化点（例えば凡そ140以上）の粘着付与樹脂と、より軟化点の低い（例えば、軟化点が凡そ80～120の）粘着付与樹脂とを、適宜の割合で組み合わせ使用することができる。高温環境下における凝集性等の観点から、使用する粘着付与樹脂の合計質量のうち凡そ50%以上は高軟化点の粘着付与樹脂とすることが好ましい。

20

【0043】

ここに開示される粘着剤組成物は、任意成分として、成分L以外のポリマー成分を含有することができる。かかるポリマー成分としては、ゴムまたはエラストマーの性質をもつポリマーが好ましく、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリルゴム、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、クロロプレングム（CR）、ブチルゴム（IIR）、エチレンプロピレングム（EPM, EPDM）、ポリイソブチレン、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（NBR）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、ポリビニルアルキルエーテル（例えば、ポリビニルイソブチルエーテル）、Tgが-50よりも高いアクリル系ポリマー等を例示することができる。これらのうち一種を単独で用いてもよく二種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

このようなポリマー成分は、例えば、該ポリマー成分が水に分散したエマルジョンの形態で、成分Lの水性エマルジョンに配合して用いられ得る。かかるポリマー成分の含有量（配合割合）は、不揮発分（固形分）基準で、100質量部の成分Lに対して通常は凡そ20質量部以下（例えば凡そ5～15質量部）とすることが適当である。かかるポリマー成分の配合割合を5質量部以下としてもよく、該ポリマー成分を実質的に含有しない組成物の粘着剤組成物であってもよい。

40

【0044】

また、上記粘着剤組成物には、本発明の効果を顕著に損なわない限り、水性粘着剤組成物の分野において一般的な架橋剤、例えばヒドラジン系架橋剤、エポキシ系架橋剤（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等）、カルボジイミド系架橋剤（親水化処理されたものであり得る。）、イソシアネート系（好ましくは水分散型イソシアネート系）架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、活性メチロール系架橋剤、活性アルコキシメチル系架橋剤、シランカップリング剤等から選択される架橋剤が追加的に配合されていてもよい。これらの架橋剤は、単独でまたは二種以上を適宜組み合わせ使用し得る。あるいは、かかる架橋剤が配合されない組成物の粘着剤組成物であってもよい。

50

【 0 0 4 5 】

ここに開示される粘着剤組成物は、pH調整等の目的で使用される酸または塩基（アンモニア水等）を含有するものであり得る。該組成物に含有され得る他の任意成分としては、粘度調整剤（典型的には増粘剤）、レベリング剤、可塑剤、充填剤、顔料、染料等の着色剤、安定剤、防腐剤、老化防止剤等の、水性粘着剤組成物の分野において一般的な各種の添加剤が例示される。このような添加剤については、従来公知のものを常法により使用することができ、特に本発明を特徴づけるものではないので、詳細な説明は省略する。

【 0 0 4 6 】

ここに開示される粘着剤組成物は、該組成物から形成される粘着剤のゲル分率G bが30～60%（例えば30～50%）となるように構成されることが好ましい。このゲル分率G bは、例えば、成分Lの共重合組成、重合条件、連鎖移動剤使用の有無およびその量、架橋剤配合の有無およびその量等を適切に設定することにより、上記好ましい範囲に調整され得る。ゲル分率G bが低すぎると、粘着剤の凝集性が不足しがちとなり、粘着シートを剥がす際に被着体表面への糊残りを生じやすくなることがある。一方、ゲル分率G bが高すぎると、不織布等の多孔質支持体への含浸性が不足して糊残りや粘着シートの千切れを生じたり、粗面に対する密着性（投錨性）が低下したりしやすくなることがある。

【 0 0 4 7 】

なお、本発明において「粘着剤のゲル分率（G b）」とは、粘着剤組成物を乾燥させた後の不揮発分を酢酸エチルで抽出して残った不溶分の質量割合を指す。ゲル分率G bは、次の方法で測定することができる。なお、剥離ライナー上に塗布した粘着剤組成物を乾燥させる際の条件としては、粘着シートの作製時における粘着剤組成物の乾燥条件と同様の条件を採用することが望ましい。

〔粘着剤のゲル分率（G b）測定方法〕

剥離ライナー上に粘着剤組成物を付与（典型的には塗布）し、100℃で2分間乾燥させて上記剥離ライナー上に厚み約50μm～100μmの粘着剤層を形成する。これを50℃の環境下に3日間保存した後、上記粘着剤層から約0.1g（質量：W_{b1}mg）の粘着剤サンプルを採取して平均孔径0.2μmのテトラフルオロエチレン樹脂製多孔質膜（質量：W_{b2}mg）で巾着状に包み、口を尻糸（質量：W_{b3}mg）で縛る。この包みを容量50mLのスクリー管に入れ（1個の包みにつきスクリー管1本を使用する。）、該スクリー管に酢酸エチルを満たす。これを室温（典型的には23℃）にて7日間静置した後、上記包みを取り出して130℃で2時間乾燥させ、該包みの質量（W_{b4}mg）を測定する。粘着剤のゲル分率（G b）は、各値を以下の式：

$$\text{ゲル分率} [\%] = [(W_{b4} - W_{b2} - W_{b3}) / W_{b1}] \times 100 ;$$

に代入することにより求められる。上記テトラフルオロエチレン樹脂製多孔質膜としては、日東電工株式会社製の商品名「ニトフロン（登録商標）NTF1122」またはその相当品を使用することが望ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明によると、ここに開示されるいずれかの粘着剤組成物を用いて形成された粘着剤層を備える粘着シートが提供される。かかる粘着剤層をシート状基材（支持体）の片面または両面に有する形態の基材付き粘着シートであってもよく、上記粘着剤層が剥離ライナー（剥離面を備えるシート状基材としても把握され得る。）に保持された形態等の基材レスの粘着シートであってもよい。ここでいう粘着シートのご概念には、粘着テープ、粘着ラベル、粘着フィルム等と称されるものが包含され得る。なお、上記粘着剤層は典型的には連続的に形成されるが、かかる形態に限定されるものではなく、例えば点状、ストライプ状等の規則的あるいはランダムなパターンに形成された粘着剤層であってもよい。また、本発明により提供される粘着シートは、ロール状であってもよく、枚葉状であってもよい。あるいは、さらに種々の形状に加工された形態の粘着シートであってもよい。

【 0 0 4 9 】

ここに開示される粘着シートは、例えば、図1～図6に模式的に示される断面構造を有するものであり得る。このうち図1、図2は、両面粘着タイプの基材付き粘着シートの構

成例である。図1に示す粘着シート11は、基材1の両面に粘着剤層2が設けられ、それらの粘着剤層2が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離ライナー3によってそれぞれ保護された構成を有している。図2に示す粘着シート12は、基材1の両面に粘着剤層2が設けられ、それらの粘着剤層のうち一方が、両面が剥離面となっている剥離ライナー3により保護された構成を有している。この種の粘着シート12は、該粘着シート12を巻回することにより他方の粘着剤層を剥離ライナー3の裏面（表側の面に比べて相対的に強く剥離処理された面であり得る。）に当接させ、該他方の粘着剤層もまた剥離ライナー3によって保護された構成とすることができる。

図3、図4は、基材レスの両面粘着シートの構成例である。図3に示す粘着シート13は、基材レスの粘着剤層2の両面が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離ライナー3によってそれぞれ保護された構成を有する。図4に示す粘着シート14は、基材レスの粘着剤層2の一面が、両面が剥離面となっている剥離ライナー3により保護された構成を有し、これを巻回すると粘着剤層2の他面が剥離ライナー3に当接して該他面もまた剥離ライナー3で保護された構成とできるようになっている。

図5、図6は、片面粘着タイプの基材付き粘着シートの構成例である。図5に示す粘着シート15は、基材1の片面に粘着剤層2が設けられ、その粘着剤層2の表面（接着面）が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離ライナー3によって保護された構成を有する。図6に示す粘着シート16は、基材1の一面に粘着剤層2が設けられた構成を有する。その基材1の他面は剥離面となっており、粘着シート16を巻回すると該他面に粘着剤層2が当接して該粘着剤層の表面（接着面）が基材1の他面で保護された構成とできるようになっている。

【0050】

粘着シートを構成するシート状基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、セロハン等の樹脂材料からなるプラスチックフィルム；天然ゴム、ブチルゴム等からなるゴムシート；ポリウレタン、ポリクロロプレングム、ポリエチレン等を発泡させてなる発泡体シート；クラフト紙、クレープ紙、和紙等の紙；綿布、スフ布等の布；セルロース系不織布、ポリエステル不織布、ビニロン不織布等の不織布；アルミニウム箔、銅箔等の金属箔；これらの複合体；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。このようなシート状基材の片面または両面に、下塗剤の塗布、コロナ放電処理等の表面処理が施されていてもよい。基材の厚みは目的に応じて適宜選択できるが、一般的には概ね10 μm ～500 μm （典型的には10 μm ～200 μm ）程度である。

【0051】

粘着シートの構成および/または製造に利用される剥離ライナー（セパレータと称されることもある。）としては、従来公知のものを特に限定なく用いることができる。例えば、フッ素樹脂やシリコン樹脂等の剥離剤によって適当な基材（例えば、グラシン紙、クラフト紙、クレーパー紙、ポリエチレン等の樹脂フィルムをラミネートした紙、ポリビニルアルコールやアクリル系ポリマー等の樹脂をコートした紙）の少なくとも一方の面を処理してなる剥離ライナーを好ましく使用することができる。

なお、両面粘着シートの一方の面側の他方の面側の粘着剤層にそれぞれ剥離ライナーを積層する場合には、該両面粘着シートの使用時（貼付時）における作業性向上等の観点から、これらの粘着剤層に積層される剥離ライナー（一枚の剥離ライナーの一面および他面であり得る。）の剥離力が互いに異なるように両面粘着シートを構成することが好ましい。例えば、両面粘着シートのうち初めに貼り付けられる側の粘着剤層から剥離ライナーを剥がす際の剥離力が、次に貼り付けられる側の粘着剤層から剥離ライナーを剥がす際の剥離力よりも小さくなるように（すなわち、より軽剥離となるように）剥離ライナーを選択することが好ましい。

【0052】

上記粘着剤層は、例えば、ここに開示されるいずれかの粘着剤組成物を基材または剥離

10

20

30

40

50

ライナーに付与（典型的には塗布）し、該組成物を乾燥させることにより形成され得る。かかる粘着剤層を備える粘着シートは種々の方法で作製され得る。例えば、基材付き粘着シートの場合、基材に粘着剤組成物を直接付与して乾燥させることで該基材上に粘着剤層を形成し、その粘着剤層に剥離ライナーを積層する方法；剥離ライナー上に形成した粘着剤層を基材に貼り合わせ、該粘着剤層を基材に転写するとともに上記剥離ライナーをそのまま粘着剤層の保護に利用する方法；等を採用することができる。

【0053】

粘着剤組成物の塗布は、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、スプレーコーター等の慣用のコーターを用いて行うことができる。

10

粘着剤組成物中の水分や残留モノマー等の揮発分の除去効率向上や、架橋反応促進等の観点から、該組成物の乾燥は加熱下で行うことが好ましい。特に限定するものではないが、例えば凡そ40～140（好ましくは60～120）程度の乾燥温度を採用することができる。乾燥時間は例えば凡そ1分～5分程度とすることができる。乾燥後の粘着剤層を適当な条件で（例えば、40以上（典型的には40～70）の環境下で）熟成（養生）することにより、さらに架橋反応を進行させることができる。

特に限定するものではないが、ここに開示される粘着シートに具備される粘着剤層（乾燥後）の厚みは、例えば凡そ1 μm ～300 μm （好ましくは凡そ10 μm ～150 μm ）であり得る。

【0054】

20

ここに開示される粘着シートの好ましい一態様として、シート状基材の両面に粘着剤層を備える両面粘着シートが挙げられる。上記シート状基材（芯材）としては、一方の面および他方の面がいずれも非剥離性の基材が使用される。

好ましく使用し得るシート状基材として、不織布その他の布類、プラスチックフィルム（ポリエステル系樹脂フィルム等）が例示される。布類の例としては、麻（マニラ麻等）、パルプ（木材パルプ等）、綿、レーヨン、ビニロン、アセテート繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維等の繊維状物質（天然繊維、合成繊維および半合成繊維のいずれも使用可能である。）のうち一種を単独で、あるいは二種以上を併用（混紡）してなる織布、不織布等が挙げられる。なかでも不織布の使用が好ましい。なお、ここで「不織布」とは、主として粘着テープその他の粘着シートの分野において使用される粘着シート用不織布を指す概念であって、典型的には一般的な抄紙機を用いて作製されるような不織布（いわゆる「紙」と称されることもある。）をいう。

30

【0055】

不織布の厚みは、例えば凡そ20 μm ～100 μm 程度であることが好ましい。坪量が凡そ10～25 g/m^2 の範囲にある不織布を好ましく使用することができる。また、不織布の高密度（上記坪量を上記厚さで除して算出され得る。）は凡そ0.25 g/cm^3 ～0.5 g/cm^3 の範囲にあることが好ましい。流れ方向（MD）および幅方向（TD）の引張強度がいずれも凡そ10 $\text{N}/15\text{mm}$ 以上である不織布が好ましく、少なくともMD引張強度が15 $\text{N}/15\text{mm}$ 以上（例えば20 $\text{N}/15\text{mm}$ 以上、さらには25 $\text{N}/15\text{mm}$ 以上）である不織布がより好ましく、MDおよびTD引張強度がいずれも凡そ15 $\text{N}/15\text{mm}$ （例えば20 $\text{N}/15\text{mm}$ 以上）以上である不織布がさらに好ましい。かかる引張強度を満たす不織布は、引張強度に優れた両面粘着シートを構成するのに適している。

40

不織布の製造段階において、該不織布の強度（例えば引張強度）を向上させる目的で、ビスコース、デンプン、カチオン系ポリマー（例えば、ポリアミド、アミン、エピクロルヒドリン）等のポリマーが使用されていてもよい。このようなポリマー（不織布の強度向上剤として把握され得る。）は、不織布の抄紙段階（繊維を集積する段階）で添加してもよく、抄紙後に塗布または含浸してもよい。かかる強度向上剤を用いてなる不織布は、引張強度に優れた両面粘着シートを構成するのに適している。したがって、例えば、リサイクル用部品に貼り付けて使用される両面粘着シートでは、上記のような強度向上剤を用い

50

てなる不織布の使用が特に有効である。

【0056】

シート状基材の一方の面および他方の面に粘着剤層を設ける方法は特に限定されない。通常は、(1)粘着剤組成物を剥離ライナーに付与(典型的には塗布)して乾燥させることにより該剥離ライナー上に粘着剤層を形成し、該粘着剤層を基材に貼り合わせて転写(積層)する方法(以下、「転写法」ともいう。);および、(2)粘着剤組成物を基材に直接付与(典型的には塗布)して乾燥させる方法(以下、「直接塗布法」または「直接法」ともいう。);から選択されるいずれかの方法を上記一方の面および他方の面のそれぞれに適用することが好ましい。例えば、基材の両面に転写法を適用して両面粘着シートを製造してもよく(転写-転写法)、あるいは基材の一方の面(典型的には、最初に粘着剤層が設けられる面)には転写法を適用し、他方の面には直接塗布法を適用して両面粘着シートを製造してもよい(転写-直接法)。リサイクル用部品に貼り付けられる用途(例えば、リサイクル用部品の固定)に適した両面粘着シート(例えば、引張強度の高い粘着シート)が得られやすいという観点から、上記転写-直接法を好ましく採用することができる。この転写-直接法による両面粘着シートの製造において、転写法に用いる粘着剤組成物の粘度よりも直接法に用いる粘着剤組成物の粘度を低くしてもよい。このことによって、粘着剤層の基材への含浸性および粘着特性をより高レベルで実現し得る。

10

【0057】

本発明により提供される粘着剤組成物は、両粘着面のSUS粘着力の平均値が $11\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上である(特性A);両粘着面のPP粘着力の平均値が $8.5\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上である(特性B);80保持力試験における保持時間が両粘着面とも1時間以上である(特性C);および、曲面接着性試験における試験片端部の浮き高さが 10 mm 以下である(特性D);をいずれも満たす両面粘着シートを形成し得ることによって特徴づけられる。例えば、坪量 $14\text{ g} / \text{m}^2$ 、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のセルローズ系不織布(市販品)をシート状基材として用い、該基材の一方の面および他方の面に上記粘着剤組成物から形成された厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の粘着剤層を設けて両面粘着シートを作製した場合において、該粘着シートが上記特性A~Dを満足する性能を示すものであり得る。上記特性A~Dは、後述する剥離強度試験、80保持力試験および曲面接着性試験によってそれぞれ評価することができる。粘着剤組成物から粘着剤層を形成する際の乾燥条件は、通常、100で2分間程度とすることが適当である。基材の一方の面および他方の面に粘着剤層を設ける方法としては、転写-直接法を好ましく採用することができる。

20

30

【0058】

ここで、上記特性Aに関しては、両粘着面のいずれについても $11\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上のSUS粘着力を示すことがより好ましい。また、両粘着面のSUS粘着力の平均値が $12\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上(より好ましくは $13\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上)であることが好ましい。いずれの粘着面についても $12\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上のSUS粘着力を示すことが好ましい。

上記特性Bに関しては、両粘着面のいずれについても $8.5\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上のPP粘着力を示すことがより好ましい。また、両粘着面のPP粘着力の平均値が $9.5\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。いずれの粘着面でも $9\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上のPP粘着力を示すことがより好ましい。

40

上記特性Dに関しては、試験片端部の浮き高さが 7 mm 以下であることがより好ましく、 5 mm 以下であることがさらに好ましい。

【0059】

本発明により提供される粘着剤組成物は、上記特性A~Dに加えて、以下の特性E~Gのうち一または二以上の特性をさらに満たすものであり得る。したがって本発明は、他の観点として、上記特性A~Dに加えて、上記特性E~Gのうち一または二以上の特性をさらに満たす両面粘着シートを提供する。

特性E:後述する剥離強度試験において、両粘着面の対アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂粘着力(ABS粘着力)の平均値が $12\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上である。両粘着面のいずれについても $12\text{ N} / 20\text{ mm}$ 以上のABS粘着力を示すことがより好

50

ましい。また、両粘着面のABS粘着力の平均値が13N/20mm以上であることが好ましく、いずれの粘着面でも12.5N/20mm以上のABS粘着力を示すことがより好ましい。

特性F：後述するフォーム耐反撥性試験における試験片端部の浮き高さが5mm以下である。上記浮き高さが2mm以下であることが好ましく、1mm以下であることがさらに好ましい。

特性G：後述する剥離強度試験において、SUS、PPおよびABSのいずれの被着体に対しても糊残りを生じない。

【0060】

ここに開示される両面粘着シートは、不織布の流れ方向（典型的には、長尺状の粘着シートにおける長手方向）および幅方向に対して測定される該粘着シートの引張強度がいずれも少なくとも凡そ5N/10mm以上であることが適当であり、凡そ10N/10mm以上であることが好ましい。少なくともMD引張強度が15N/10mm以上である粘着シートがより好ましい。ここに開示される技術の好ましい一態様によると、MDおよびTD引張強度がいずれも凡そ15N/10mm以上（好ましくは、さらに、少なくともMD引張強度が20N/10mm以上）である粘着シートが提供され得る。

かかる引張強度を満たす両面粘着シートを得るために、例えば、基材として引張強度の高い不織布（例えば、上述したMDおよびTD引張強度を有する不織布）を使用する、基材の少なくとも一方の面に粘着剤層を設ける方法として直接塗布法を用いる、基材上に粘着剤層を設けた後に厚み方向への圧縮力を加える処理を行う（例えば、40以上（典型的には40～100）、好ましくは50以上（典型的には50～90）の治具でプレスする。かかる処理は、上記ロール温度のラミネータを用いて好ましく実施することができる。）、40以上（典型的には40～70）の加温環境下に例えば1～7日間程度保持してエージングを行う、等の手法を単独で、あるいは適宜組み合わせる採用することができる。より引張強度の高い両面粘着シートを得るために、不織布に粘着剤層をよりよく含浸させて設けることが好ましい。

【0061】

ここに開示される粘着シートの好ましい一態様では、該粘着シートの引張強度[N/10mm]を二倍した値が、後述する実施例に記載の方法で測定される粘着力[N/20mm]の値よりも大きい。すなわち、引張強度と粘着力とが以下の関係： $(\text{引張強度}[\text{N}/10\text{mm}] \times 2) > (\text{粘着力}[\text{N}/20\text{mm}])$ ；を満たす。かかる関係を満たす粘着シートは、優れた千切れ防止性を示すものとなり得る。したがって、リサイクル用部品に貼り付けて使用される粘着シートとして好適である。少なくともMD引張強度について上記関係を満たす粘着シートが好ましく、MDおよびTD引張強度のいずれについても上記関係を満たす粘着シートがより好ましい。また、少なくともPP粘着力について上記関係を満たす粘着シートが好ましく、PPおよびSUS粘着力のいずれについても上記関係を満たす粘着シートがより好ましく、PP、SUSおよびABSのいずれについても上記関係を満たす粘着シートがさらに好ましい。

【0062】

ここに開示される粘着シート（典型的には両面粘着シート）の好ましい一態様では、該粘着シートを80で30分間加熱したときに該粘着シート（基材および粘着剤層を含むが、剥離ライナーは含まない。）1gから発生する揮発性有機化合物の総量(TVOC)が1000μg（以下、これを「1000μg/g」等と表記することもある。）以下である。かかる特性（特性H）を満足する粘着シートは、例えば、室内で使用される家電やOA機器、あるいは密室を構成する自動車等のようにVOC低減に対する要請の強い用途にも好ましく使用され得る。TVOCが500μg/g以下である粘着シートがより好ましく、300μg/g以下であることがさらに好ましい。なお、粘着シートのTVOCは、例えば、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【0063】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる実施例に示すも

10

20

30

40

50

のに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りが無い限り質量基準である。

【0064】

以下の例において、ポリマーのMwは以下の方法で測定した。すなわち、測定対象物を130で2時間乾燥させて得られた不揮発分を測定サンプルとし、該サンプルを室温（典型的には23）にてTHFに7日間浸漬して可溶分を溶出させた。その後、不溶分を濾別し、その濾液を必要に応じて濃縮または希釈して（いったん乾燥させた後、THFに再溶解させてもよい。）、THF可溶分を適当な濃度（例えば凡そ0.1～0.3質量%程度。ここでは0.2質量%とした。）で含むTHF溶液を調製した。このTHF溶液を平均孔径0.45μmのフィルターで濾過した濾液（分子量測定用の試料溶液）につき、

10

ゲル透過クロマトグラフィ（GPC）装置により標準ポリスチレン基準の重量平均分子量を求めた。GPC装置としては、東ソー株式会社製の機種名「HLC-8120GPC」を用いた。測定条件は以下のとおりとした。

[GPC測定条件]

カラム：TSKgel GMH-H(S)

検出器：示差屈折計

溶離液：THF

流速：0.6mL/分

測定温度：40

試料濃度：0.2質量%

20

試料溶液注入量：100μL

【0065】

以下の例では、表1に示すいずれかの不織布を用いて両面粘着シートを作製した。

ここで、各不織布の引張強さは次のようにして測定した。すなわち、不織布の流れ方向が長手方向と一致するようにして該不織布を幅15mmの帯状にカットしたものを試験片とし、該試験片を引張試験機にセットして（チャック間距離180mm）、JIS P 8113に準じて当該不織布の縦方向（流れ方向、MD）の引張強さ[N/15mm]を測定した。また、不織布の幅方向が長手方向と一致するようにして該不織布を幅15mmの帯状にカットした試験片につき、同様にして当該不織布の横方向（TD）の引張強さ[N/15mm]を測定した。また、各不織布の縦方向（MD）および横方向（TD）の伸びについてもJIS P 8113に準じて測定を行った。

30

【0066】

【表1】

表 1

不織布		B1	B2	B3
材質		マニラ麻 100%	マニラ麻 100%	マニラ麻 100%
坪量 [g/m ²]		18.0	23.6	22.6
厚さ [μm]		60	81	76
嵩密度 [g/cm ³]		0.30	0.29	0.30
引張強さ [N/15mm]	MD	26.0	28.3	12.5
	TD	19.0	21.5	11.4
伸び [%]	MD	2.1	2.1	2.9
	TD	4.4	4.2	2.5

40

【0067】

<例1>

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置および窒素導入管を備えた反応容器に蒸留水および乳化剤0.1部を仕込み、窒素ガスを導入しながら60で1時間以上攪拌して窒素

50

置換を行った。乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（花王株式会社、商品名「ラテムルE-118B」；以下、単に「乳化剤」と表記する。）を使用した。この反応容器に、重合開始剤として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（和光純薬工業株式会社、商品名「VA-057」）0.1部を加えた。これを60 に保ち、ここにモノマーエマルジョンを4時間かけて徐々に滴下して乳化重合反応を進行させた。モノマーエマルジョンとしては、2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA、Tg -70）67.31部、ブチルアクリレート（BA、Tg -54）28.85部、アクリル酸（AA、Tg 106）1.44部、メタクリル酸（MAA、Tg 228）2.40部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社。以下、上記商品名により表記する。）0.020部、ドデカンチオール（連鎖移動剤）0.033部、および乳化剤1.9部を蒸留水に加えて乳化したものを使用した。モノマーエマルジョンの滴下終了後、さらに60 に3時間保持して熟成（エージング）させ、加熱を停止した。次いで、モノマー100部当たり10%過酸化水素水0.75部を加え、その5分後にモノマー100部当たり0.5部のアスコルビン酸を加えた（レドックス処理）。これを室温まで冷却した後、10%アンモニア水を添加して液性をpH7.2に調整して、NV約57%のアクリル系ポリマーエマルジョンを得た。このエマルジョンの平均粒子径は約199nmであった。また、該エマルジョンを構成するアクリル系ポリマーのTgは-61.09であり、Mwは 53.0×10^4 、ゲル分率Gcは51.0%であった。なお、NV、平均粒子径、Tg、Mw、ゲル分率Gcは、それぞれ上述した方法により求めた（以下同じ。）。

10

20

【0068】

<例2>

KBM-503の使用量を表2に示す部数に変更した点以外は例1と同様にして、NV約57%のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

【0069】

<例3>

KBM-503の使用量を表2に示す部数に変更した点以外は例1と同様にして、NV約57%のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

【0070】

<例4>

モノマーエマルジョンの供給開始前に反応容器に仕込んだ乳化剤の量（以下、これを「乳化剤の量」という。）を0.05部、モノマーエマルジョンに使用した乳化剤の量（以下、これを「乳化剤の量」という。）を1.45部に変更した点以外は例1と同様にして、NV約57%のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

30

【0071】

<例5>

乳化剤の量を0.3部、乳化剤の量を1.7部に変更した点以外は例1と同様にして、NV約57%のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

【0072】

<例6>

本例では、反応容器には乳化剤を仕込まず、モノマーエマルジョンに使用した乳化剤（乳化剤）の量を2.0部とした。その他の点については例1と同様にして、NV約57%のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

40

【0073】

例1～6の重合処方の概略と、結果物の平均粒子径、Tg、Mwおよびゲル分率Gcを表2に示す。なお、例1～6の重合率はいずれも99.5%以上であった。

【0074】

例1～6により得られたアクリル系ポリマーエマルジョンに対し、固形分として、該アクリル系ポリマー（ベースポリマー）100部当たり20部の水分散型ロジン樹脂（荒川

50

化学工業株式会社製、商品名「KE-802」、軟化点170、固形分50.1%。以下、上記商品名により表記する。) (粘着付与剤)を加えた。さらに、pH調整剤としての10%アンモニア水および増粘剤としてのポリアクリル酸(不揮発分36%の水溶液。以下同じ。)を用いて、pHを7.2、粘度を10Pa・sに調整した。このようにして例1~6に係る水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。なお、上記粘度は、BH型粘度計を使用して、ローターNo.2、回転数20rpm、液温30、測定時間1分の条件で測定した。

【0075】

各例に係る粘着剤組成物を用いて以下の手順により両面粘着シートを作製した。すなわち、両面がシリコン系剥離剤で処理された剥離ライナー(カイト化学工業株式会社製、商品名「SLB-80WD(V2)»)を二枚用意した。そのうち一枚目の剥離ライナーの一方の面(第一剥離面)に粘着剤組成物を塗布し、100で2分間乾燥させて、上記一方の面上に厚さ約60μmの粘着剤層を形成した。この粘着剤層付き剥離ライナーを不織布B1の一方の面(第一面)に貼り合わせるにより、該第一面に、転写法による第一粘着剤層を設けた。

次いで、乾燥膜厚が60μmとなる量の粘着剤組成物を上記不織布の他方の面(第二面)に直接塗布し、100で2分間乾燥させて、該第二面に、直接法による第二粘着剤層を形成した。この第二粘着剤層に二枚目の上記剥離ライナーの他方の面(第二剥離面)を積層した。この「剥離ライナー(一枚目)/第一粘着剤層/不織布/第二粘着剤層/剥離ライナー(二枚目)」の構成を有する積層体を、圧力0.3MPa、速度0.5m/分の条件でロール温度80のラミネータに一回通過させた後(プレス処理)、50のオープン内に3日間保持して養生した。このようにして、例1~6に係る両面粘着シートを得た。

【0076】

上記で得られた両面粘着シートを以下の評価試験に供した。得られた結果を表3に示す。なお、これらの表中の「面1」は第一粘着剤層(転写面)を被着体に貼り付けた場合の結果を、「面2」は第二粘着剤層(直接塗布面)を被着体に貼り付けた場合の結果を示している。

【0077】

[剥離強度]

両面粘着シートの一方の面を覆う剥離ライナーを剥がし、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム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20mm、長さ100mmのサイズにカットして試料片を作製した。上記試料片の他方の面から剥離ライナーを剥がし、該試料片を被着体に、2kgのローラを1往復させる方法で圧着した。この貼り付け(圧着)から20分後に、JIS Z 0237に準じて、温度23、相対湿度50%の測定環境下、引張試験機を使用して、引張速度300mm/分、引張角度180°の条件で剥離強度(N/20mm幅)を測定した。

表3,4には、被着体としてSUS304ステンレス板を用いて上記剥離強度を測定した結果を「SUS粘着力」、ポリプロピレン樹脂板(PP板;新神戸電機株式会社製、品番「PP-N-AN」)を用いた結果を「PP粘着力」、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂板(ABS板;新神戸電機株式会社製、品番「ABS-N-WN」)を用いた結果を「ABS粘着力」として示している。

【0078】

[80 保持力]

両面粘着シートの一方の面を覆う剥離ライナーを剥がし、厚さ25μmのPETフィルム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10mm、長さ100mmのサイズにカットして試料片を作製した。上記試料片の他方の面から剥離ライナーを剥がし、該試料片を被着体としてのベークライト板に、幅10mm、長さ20mmの接着面積にて、2kgのローラを1往復させる方法で圧着した。このようにして被着体に貼り付けられた試料片を80の環境下に垂下して30分間放置した後、該試料片の自由端に50

10

20

30

40

50

0 g の荷重を付与し、J I S Z 0 2 3 7 に準じて、該荷重が付与された状態で 8 0 の環境下に 1 時間放置した後における試料片のズレ距離 (m m) を測定した。

【 0 0 7 9 】

[曲面接着性試験]

厚さ 0 . 5 m m 、幅 1 0 m m 、長さ 9 0 m m のアルミニウム片に、同じ面積 (幅 1 0 m m 、長さ 9 0 m m) にカットした両面粘着シートの第二粘着剤層 (直接塗布面) を覆う剥離ライナーを剥がして貼り合わせ、 4 0 m m の円柱に巻きつけて (アルミニウム片側を内側とする。) 約 1 0 秒間押しつけることにより円弧状の試料片を作製した。この試料片の第一粘着剤層 (転写面) から剥離ライナーを剥がし、ラミネータを用いてポリプロピレン板に圧着した。これを 2 3 の環境下に 2 4 時間放置し、次いで 7 0 で 2 時間加温した後に、試料片の端部がポリプロピレン板表面から浮き上がった高さ (m m) を測定した。表 3 に示す曲面接着性試験結果は、両端部の浮き高さの平均値である。

10

【 0 0 8 0 】

[フォーム耐反撥性試験]

両面粘着シートの第二粘着剤層 (直接塗布面) を覆う剥離ライナーを剥がして厚さ 1 0 m m のウレタンフォーム (イノアック株式会社製、商品名「 E C S フォーム」) にラミネータで貼り合わせた。これを幅 1 0 m m 、長さ 5 0 m m に裁断して試料片を作製した。該試料片の第一粘着剤層 (転写面) から剥離ライナーを剥がし、厚さ 2 m m の A B S 板の一方の面に上記試料片を、幅 1 0 m m 、長さ 1 0 m m の接着面積となるように、 2 k g のローラを一往復させて圧着した。次いで、該試料片の残りの部分 (幅 1 0 m m 、長さ 4 0 m m) を A B S 板の他方の面に略 1 8 0 ° 折り曲げて貼り合わせた。これを 2 3 の環境下に 2 4 時間放置し、さらに 7 0 の環境下に 2 時間放置した後、 A B S 板の上記一方の面側 (接着面積が幅 1 0 m m 、長さ 1 0 m m の側) から試料片の端部が浮き上がった高さ (m m) を測定した。表 3 において「全開」とは、上記折り曲げ部が 9 0 ° を超えて開くほどに試料片の端部が大きく浮き上がっていたことを示している。

20

【 0 0 8 1 】

[粘着シート強度]

両面粘着シートを、基材である不織布の流れ方向が長手方向と一致するようにして幅 1 0 m m の帯状にカットし、両方の粘着剤層から剥離ライナーを除去した。これを引張試験機にセットし、温度 2 3 、相対湿度 5 0 % の測定環境下、チャック間距離 1 0 0 m m 、引張速度 3 0 0 m m / 分の条件で引っ張ったときに観測された最大強度を、該粘着シートの縦方向 (流れ方向。表中では「 M D 」と表す。) の引張強度 [N / 1 0 m m] とした。また、不織布の幅方向が長手方向と一致するようにして両面粘着シートを幅 1 0 m m の帯状にカットした試料について同様の条件で観測された最大強度を、該粘着シートの横方向 (表中では「 T D 」と表す。) の引張強度 [N / 1 0 m m] とした。

30

【 0 0 8 2 】

【表 2】

表 2

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
重合処方 [部]	2EHA	67.31	67.31	67.31	67.31	67.31	67.31
	BA	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85	28.85
	モノマーb						
	AA	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
	MAA	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
	(合計)	(3.84)	(3.84)	(3.84)	(3.84)	(3.84)	(3.84)
	KBM-503	0.020	0.016	0.012	0.020	0.020	0.020
連鎖移動剤	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	
平均粒子径[μm]	0.199	0.192	0.181	0.232	0.153	0.660	
ゲル分率Gc [%]	51.0	48.3	50.6	55.4	56.0	38.9	
Mw [$\times 10^4$]	53.0	56.4	56.5	51.7	47.6	71.7	
Tg [$^{\circ}\text{C}$]	-61.09	-61.09	-61.09	-61.09	-61.09	-61.09	

10

【 0 0 8 3 】

【表 3】

表 3

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
SUS 粘着力 [N/20mm]	面1	14.9	15.7	14.4	15.3	15.9	11.3
	面2	12.8	13.8	13.0	13.8	13.8	11.0
	平均	13.9	14.8	13.7	14.6	14.9	11.2
PP 粘着力 [N/20mm]	面1	12.7	13.7	13.2	13.3	11.7	8.0
	面2	12.5	12.7	12.6	12.7	10.9	7.8
	平均	12.6	13.2	12.9	13.0	11.3	7.9
ABS 粘着力 [N/20mm]	面1	15.0	14.4	14.3	14.5	15.4	14.3
	面2	13.3	12.8	13.5	14.1	14.1	13.3
	平均	14.1	13.6	13.8	14.3	14.8	13.8
80 $^{\circ}\text{C}$ 保持力 [mm]	面1	0.6	1.0	1.3	0.7	1.0	1.2
	面2	0.6	1.0	1.1	0.7	0.8	0.7
耐反撥性試験[mm]							
曲面接着性		1.3	1.1	1.0	1.4	1.8	1.6
フォーム耐反撥性		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
粘着シート強度 [N/10mm]	MD	16.1	16.5	15.9	16.4	16.1	16.4
	TD	10.9	11.2	11.3	11.1	11.1	10.8
ゲル分率Gb [%]		46.1	41.5	41.3	46.1	45.7	35.6

20

30

40

【 0 0 8 4 】

表 2, 3 に示されるように、例 6 に係る両面粘着シートは特性 A ~ D のうち特性 B (P P 粘着力) が不足していた。これに対して、アクリル系ポリマーエマルジョン (成分 L) の共重合組成については例 6 から大きく変更することなく、ただし平均粒子径を 0 . 1 ~ 0 . 3 μm と小粒径化した例 1 ~ 5 に係る両面粘着シートでは、他の物性 (S U S 粘着力、 A B S 粘着力、 8 0 $^{\circ}\text{C}$ 保持力、曲面接着性) を同等以上に維持しつつ P P 粘着力を明らかに向上させることができた。また、例 1 ~ 5 に係る両面粘着シートは、 S U S , P P および A B S のいずれを被着体とする剥離強度試験においても糊残りを生じないものであった。このように、例 1 ~ 5 に係る粘着剤組成物は、特性 A ~ D をいずれも満たし、さらに特性 E ~ G をも満たす両面粘着シートを形成するものであった。また、例 1 ~ 5 に係る粘

50

着シートは、いずれも優れた千切れ防止性を示すことが確認された。

【 0 0 8 5 】

< 例 7 >

本例では、モノマー組成および連鎖移動剤の使用量を表 4 に示すとおりとし、モノマーエマルションの滴下時間を 4 時間から 3 時間に変更した。その他の点については例 6 と同様に、NV 約 5.7% のアクリル系ポリマーエマルションを作製した。すなわち、本例では反応容器に乳化剤を仕込まなかった。

【 0 0 8 6 】

< 例 8 >

本例では、乳化剤の量を 0.1 部とし、連鎖移動剤の量を 1.9 部とした。また、モノマーエマルションの滴下時間は 4 時間とした。その他の点については例 7 と同様に、NV 約 5.1% のアクリル系ポリマーエマルションを作製した。

【 0 0 8 7 】

< 例 9 >

モノマー組成および連鎖移動剤の使用量を表 4 に示すとおりとした点以外は例 8 と同様に、NV 約 5.3% のアクリル系ポリマーエマルションを作製した。

【 0 0 8 8 】

例 7 ~ 9 の重合処方概略と、結果物の平均粒子径、T_g、M_wおよびゲル分率 G_c を表 4 に示す。なお、例 7 ~ 9 の重合率はいずれも 99.5% 以上であった。

【 0 0 8 9 】

例 7 ~ 9 に係るアクリル系ポリマーエマルションを用いて、例 1 ~ 6 と同様に水分散型アクリル系粘着剤組成物を調製した。すなわち、各例に係るアクリル系ポリマーエマルションに、該アクリル系ポリマー 100 部当たり 20 部の粘着付与剤 (KE-802) を加え、10% アンモニア水およびポリアクリル酸により pH 7.2、粘度 10 Pa·s に調整して、例 7 ~ 9 に係る水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。これらの粘着剤組成物を用いて例 1 ~ 6 と同様に両面粘着シートを作成し、物性評価を行った。得られた結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 4】

表 4

		例 7	例 8	例 9
重合処方 [部]	2EHA	38	38	38
	BA	60	60	60
	モノマー b			
	AA	0.75	0.75	1.25
	MAA	1.25	1.25	0.75
	(合計)	(2.0)	(2.0)	(2.0)
	KBM-503	0.020	0.020	0.020
	連鎖移動剤	0.020	0.020	0.025
	平均粒子径 [μm]	0.616	0.168	0.161
	ゲル分率 G _c [%]	34.3	65.9	69.9
	M _w [× 10 ⁴]	80.3	52.6	48.7
	T _g [°C]	-58.24	-58.24	-58.39

【 0 0 9 1 】

【表 5】

表 5

		例 7	例 8	例 9
SUS 粘着力 [N/20mm]	面1	10.3	10.0	11.0
	面2	9.3	8.5	9.8
	平均	9.8	9.3	10.4
PP 粘着力 [N/20mm]	面1	10.5	10.5	10.5
	面2	9.0	9.0	9.3
	平均	9.8	9.8	9.9
ABS 粘着力 [N/20mm]	面1	15.0	12.8	14.5
	面2	13.0	10.8	11.5
	平均	14.0	11.8	13
80°C保持力 [mm]	面1	0.6	34分落下	0.5
	面2	0.6	50分落下	0.4
耐反撥性試験[mm]				
曲面接着性		10.4	11.0	10.6
フォーム耐反撥性		全開	1.7	全開
粘着シート強度 [N/10mm]	MD	16.3	16.8	16.8
	TD	11.3	11.3	11.5
ゲル分率Gb [%]		37.7	50.9	50.6

10

20

【 0 0 9 2 】

例 7 ~ 9 は、例 6 から極性官能基（ここではモノマー b）の使用量を減らすことで低極性材料（ここでは P P）に対する粘着力の向上を図る一方、成分 L の T g を例 6 と同程度に維持するために共重合組成において B A の割合を増加させた例である。かかる T g 調整の結果、これら例 7 ~ 9 に係る粘着剤組成物に使用されたアクリル系ポリマーは、表 3 に示すように、いずれも B A（すなわち、アルキル基の炭素数が 4 のアルキルアクリレート）を主共重合成分とするものであった。しかし、表 5 に示されるように、これら例 7 ~ 9 に係る両面粘着シートは、例 6 に比べて P P 粘着力は上昇したものの、他の物性が低下したため、全体として性能のバランスを欠くものであった。アクリル系ポリマーエマルジョンの平均粒子径を例 6 と同程度とした場合（例 7）のみならず、平均粒子径を小さくした場合にも特性 A ~ D のバランスをとることはできなかった（例 8 , 9）。

30

【 0 0 9 3 】

< 例 1 0 >

モノマー組成を表 6 に示すとおりとした点以外は例 7 と同様にして、N V 約 5 7 % のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。表 6 中、M A はメチルアクリレートを表す。

【 0 0 9 4 】

< 例 1 1 >

本例では、モノマー組成および連鎖移動剤の使用量を表 6 に示すとおりとした。また、乳化剤の量を 0 . 1 部とし、乳化剤の量を 1 . 9 部とした。その他の点については例 1 0 と同様にして、N V 約 5 7 % のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

40

【 0 0 9 5 】

< 例 1 2 >

モノマー組成および連鎖移動剤の使用量を表 6 に示すとおりとした点以外は例 1 1 と同様にして、N V 約 5 7 % のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

【 0 0 9 6 】

< 例 1 3 >

モノマー組成および連鎖移動剤の使用量を表 6 に示すとおりとした点以外は例 1 1 と同様にして、N V 約 5 7 % のアクリル系ポリマーエマルジョンを作製した。

50

【 0 0 9 7 】

< 例 1 4 >

モノマー組成および連鎖移動剤の使用量を表 6 に示すとおりとした点以外は例 1 1 と同様に、NV 約 5 7 % のアクリル系ポリマーエマルションを作製した。

【 0 0 9 8 】

例 1 0 ~ 1 4 の重合処方と、結果物の平均粒子径、Tg、Mw およびゲル分率 Gc を表 6 に示す。この表には、比較のため、表 2 に示した例 6 の情報を並べて示している。なお、例 1 0 ~ 1 4 の重合率はいずれも 9 9 . 5 % 以上であった。

【 0 0 9 9 】

例 1 0 ~ 1 4 に係るアクリル系ポリマーエマルションを用いて、例 1 ~ 6 と同様に水分分散型アクリル系粘着剤組成物を調製した。すなわち、各例に係るアクリル系ポリマーエマルションに、該アクリル系ポリマー 1 0 0 部当たり 2 0 部の粘着付与剤 (KE - 8 0 2) を加え、1 0 % アンモニア水およびポリアクリル酸により pH 7 . 2、粘度 1 0 Pa · s に調整して、例 1 0 ~ 1 4 に係る水分分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。これらの粘着剤組成物を用いて例 1 ~ 6 と同様に両面粘着シートを作成し、物性評価を行った。得られた結果を表 7 に示す。この表には、比較のため、表 3 に示した例 6 の評価結果を並べて示している。

【 0 1 0 0 】

【表 6】

表 6

		例 1 0	例 1 1	例 1 2	例 1 3	例 1 4	例 6
重合処方 [部]	2EHA	87	85	85	86.16	86.16	67.31
	BA						28.85
	MA	10	13	13	10	10	
	モノマーb						
	AA	1.1	1.25	0.75	1.44	2.40	1.44
	MAA	1.9	0.75	1.25	2.40	1.44	2.40
	(合計)	(3.0)	(2.0)	(2.0)	(3.84)	(3.84)	(3.84)
	KBM-503	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
連鎖移動剤	0.020	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	
平均粒子径 [μm]	0.659	0.202	0.205	0.204	0.209	0.660	
ゲル分率 Gc [%]	56.8	48.1	47.1	59.4	46.3	38.9	
Mw [× 10 ⁴]	69.9	51.1	49.9	47.3	55.6	71.7	
Tg [°C]	-60.63	-60.15	-60.15	-59.62	-59.91	-61.09	

【 0 1 0 1 】

【表 7】

表 7

		例 1 0	例 1 1	例 1 2	例 1 3	例 1 4	例 6
SUS 粘着力 [N/20mm]	面1	12.8	17.5	16.3	14.5	15.5	11.3
	面2	11.8	15.8	13.8	13.3	15.0	11.0
	平均	12.3	16.7	15.1	13.9	15.3	11.2
PP 粘着力 [N/20mm]	面1	14.0	14.2	15.1	13.0	14.8	8.0
	面2	11.8	13.0	12.7	11.0	12.2	7.8
	平均	12.9	13.6	13.9	12.0	13.5	7.9
ABS 粘着力 [N/20mm]	面1	17.0	18.0	15.8	15.8	16.3	14.3
	面2	15.0	15.5	13.0	13.8	13.8	13.3
	平均	16.0	16.8	14.4	14.8	15.1	13.8
80°C保持力 [mm]	面1	0.4	0.6	0.7	0.6	0.8	1.2
	面2	0.3	0.7	0.9	0.6	0.8	0.7
耐反撥性試験[mm]							
曲面接着性試験		3.1	2.8	2.9	2.9	2.6	1.6
フォーム耐反撥性試験		0.3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5
粘着シート強度 [N/10mm]	MD	16.6	16.0	15.7	16.2	15.9	16.4
	TD	11.2	11.2	11.1	11.7	11.2	10.8
ゲル分率Gb [%]		50.4	40.3	38.9	50.0	43.6	35.6

【 0 1 0 2 】

例 1 0 ~ 1 2 は、例 7 ~ 9 と同様に極性官能基の使用量を減らすことで低極性材料に対する粘着力の向上を図り、ただし成分 L の T g を例 6 と同程度に維持するための共重合成分として M A (T g 8) を使用した例である。このように 2 E H A を主共重合成分とし、単独重合体の T g が - 2 5 以上のモノマー（ここでは M A ）を共重合させることで T g を調整した系では、B A を主共重合成分とする例 7 ~ 9 とは異なり、他の物性を例 6 と同等以上に維持しつつ P P 粘着力を向上させることができた。かかる効果は、アクリル系ポリマーエマルションの平均粒子径が例 6 と同程度の場合（例 1 0 ）にもみられたが、平均粒子径を小さくした例 1 1 , 1 2 ではさらに顕著な効果が実現された。さらに、上記系においてモノマー b の使用量を例 6 と同量とした場合にも、例 1 1 , 1 2 には及ばないものの、他の物性を維持しつつ P P 粘着力を向上させることができた。また、例 1 0 ~ 1 4 に係る両面粘着シートは、S U S , P P および A B S のいずれを被着体とする剥離強度試験においても糊残りを生じないものであった。さらに、例 1 0 ~ 1 2 に係る粘着シートは、いずれも優れた干切れ防止性を示すことが確認された。

【 0 1 0 3 】

< 例 1 5 >

例 1 と同様の反応容器に蒸留水および乳化剤 0 . 1 部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 6 0 で 1 . 5 時間攪拌して窒素置換を行った。この反応容器に例 1 と同じ重合開始剤 0 . 1 部を加え、系を 6 0 に保ちつつモノマーエマルションを 4 時間かけて徐々に滴下して乳化重合反応を進行させた。モノマーエマルションとしては、2 E H A 8 5 . 0 3 部、M A 1 3 . 1 3 部、A A 1 . 0 8 部、M A A 0 . 7 6 部、K B M - 5 0 3 0 . 0 2 0 部、連鎖移動剤としてのドデカンチオール 0 . 0 3 3 部、および乳化剤 1 . 9 部を蒸留水に加えて乳化したものを使用した。モノマーエマルションの滴下終了後、さらに 6 0 に 3 時間保持して熟成させ、加熱を停止した。次いで、モノマー 1 0 0 部当たり 1 0 % 過酸化水素水 0 . 6 2 部を加え、その 5 分後にモノマー 1 0 0 部当たり 0 . 1 5 部のアスコルビン酸を加えた。これを室温まで冷却した後、1 0 % アンモニア水を添加して液性を p H 7 . 2 に調整して、N V 約 5 1 . 6 % のアクリル系ポリマーエマルションを得た。このエマルションの平均粒子径は約 2 0 9 n m であった。また、該エマルションを構

成するアクリル系ポリマーのTgは-60.22であり、Mwは 48.4×10^4 、ゲル分率Gcは50.1%、重合率は約99.8%であった。以下、本例により得られた水分散型アクリル系ポリマー（ベースポリマー）をA1という。

【0104】

<例16>

本例では、連鎖移動剤として、ドデカンチオールに代えて、 α -ピネン 0.5部を使用した。その他の点については例15と同様にして、NV約51.6%のアクリル系ポリマーエマルションを得た。以下、本例により得られた水分散型アクリル系ポリマー（ベースポリマー）をA2という。本例における重合率は約99.8%であった。

【0105】

<例17>

例1と同様の反応容器に蒸留水および乳化剤0.1部を仕込み、窒素ガスを導入しながら60で1.5時間攪拌して窒素置換を行った。この反応容器に例1と同じ重合開始剤0.1部を加えて60に保ち、ここにモノマーエマルションを4時間かけて徐々に滴下して乳化重合反応を進行させた。モノマーエマルションとしては、2EHA 67.13部、BA 29部、AA 1.44部、MAA 2.43部、連鎖移動剤としてのドデカンチオール 0.030部、および乳化剤1.9部を蒸留水に加えて乳化したものをを使用した。モノマーエマルションの滴下終了後、さらに60に3時間保持して熟成させ、加熱を停止した。次いで、モノマー100部当たり10%過酸化水素水0.75部を加え、その5分後にモノマー100部当たり0.15部のアスコルビン酸を加えた。これを室温まで冷却した後、10%アンモニア水を添加して液性をpH7.2に調整して、NV約56.7%のアクリル系ポリマーエマルションを得た。以下、本例により得られた水分散型アクリル系ポリマー（ベースポリマー）をA3という。本例における重合率は約99.5%であった。

【0106】

例15～17の重合処方概略と、結果物の平均粒子径、Tg、Mwおよびゲル分率Gcを表8に示す。

【0107】

<例18>

例15により得られたベースポリマーA1 100部に対してKE-802（粘着付与剤）30部を添加し、10%アンモニア水およびポリアクリル酸によりpH7.2、粘度10Pa・sに調整して、本例に係る水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。この組成物を用いて、第一粘着剤層および第二粘着剤層の厚みをいずれも約50 μ mとした点以外は例1～6と同様にして両面粘着シートを作製した。

【0108】

<例19>

本例では、粘着付与剤として、ベースポリマーA1 100部当たり20部のKE-802に加えて、他の水分散型ロジン樹脂（荒川化学工業株式会社製、商品名「NS-100H」、軟化点100、固形分50.5%。以下、上記商品名により表記する。）10部を添加した。その他の点については例18と同様にして、本例に係る水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。この組成物を用いて例18と同様に両面粘着シートを作製した。

【0109】

<例20>

KE-802の添加量をベースポリマーA1 100部当たり20部とした点以外は例18と同様にして、本例に係る粘着剤組成物を調製した。この組成物を用いて、不織布B1に代えてB2を用いた点以外は例18と同様にして両面粘着シートを作製した。

【0110】

<例21>

本例では、不織布B1の第一面に転写法によって第一粘着剤層を設けた後、剥離ライナーの他方の面（第二剥離面）に粘着剤組成物を塗布し、100で2分間乾燥させて、上

10

20

30

40

50

記他方の面上に厚さ約50 μ mの粘着剤層を形成した。この粘着剤層を上記不織布の他方の面(第二面)に貼り合わせることにより、該第二面に、転写法による第二粘着剤層を設けた。その他の点については例20と同様にして両面粘着シートを作製した。

【0111】

<例22>

不織布B1に代えて不織布B3を使用した点以外は例18と同様にして両面粘着シートを作製した。

【0112】

<例23>

本例では、例16により得られたベースポリマーA2を使用し、粘着付与剤として該ベースポリマー100部当たり20部のKE-802を添加した。その他の点については例18と同様にして粘着剤組成物を調製した。この組成物を用いて例18と同様に両面粘着シートを作製した。

【0113】

<例24>

粘着付与剤としてKE-802 20部に加えてNS-100H 10部を使用した点以外は例23と同様にして粘着剤組成物を調製した。この組成物を用いて、不織布B1に代えてB3を用いた点以外は例23と同様にして両面粘着シートを作製した。

【0114】

<例25>

例17により得られたベースポリマーA3 100部に対し、KE-802 20部、エポキシ系架橋剤(ナガセケムテックス株式会社製品、商品名「デナコールEX-512」)0.13部を加え、10%アンモニア水およびポリアクリル酸によりpH7.2、粘度10Pa \cdot sに調整して、本例に係る水分散型アクリル系粘着剤組成物を得た。この組成物を用いて例18と同様に両面粘着シートを作製した。

【0115】

これら例18~25に係る両面粘着シートの物性を上記と同様に評価した。得られた結果を表9, 10に示す。

【0116】

【表8】

表 8

		例15	例16	例17
重合処方[部]	2EHA	85.03	85.03	67.13
	BA			29.00
	MA	13.13	13.13	
	モノマーb			
	AA	1.08	1.08	1.44
	MAA	0.76	0.76	2.43
	(合計)	(1.84)	(1.84)	(2.0)
	KBM-503	0.020	0.020	—
	連鎖移動剤 ドデカンチオール α -ピネン	0.033	0.5	0.030
平均粒子径[μ m]		0.209	0.209	0.182
ゲル分率Gc [%]		50.1	48.4	39.2
Mw [$\times 10^4$]		48.4	72.5	88.9
Tg [°C]		-60.22	-60.22	-61.03

【0117】

【表 9】

表 9

		例 1 8	例 1 9	例 2 0	例 2 1	例 2 2
ベースポリマー		A1	A1	A1	A1	A1
粘着付与剤	KE-802 NS-100H	30	20 10	20	20	30
不織布		B1	B1	B2	B2	B3
SUS 粘着力 [N/20mm]	面1	18.3	16.5	14.0	20.0	18.0
	面2	17.5	14.8	17.0	14.0	17.5
	平均	17.9	15.7	15.5	17.0	17.8
PP 粘着力 [N/20mm]	面1	14.3	14.5	13.3	18.8	14.5
	面2	14.0	13.3	14.0	12.3	15.5
	平均	14.2	13.9	13.7	15.6	15.0
ABS 粘着力 [N/20mm]	面1	22.0	19.8	15.3	20.0	18.8
	面2	21.3	19.5	15.8	14.5	18.8
	平均	21.7	19.7	15.6	17.3	18.8
80°C保持力 [mm]	面1	0.5	0.6	0.9	1.1	0.8
	面2	0.5	0.7	0.7	0.8	0.9
耐反撥性試験[mm]						
曲面接着性試験		3.7	2.8	3.6	2.1	3.6
フォーム耐反撥性試験		0.5	0.0	0.0	0.5	0.3
テープ強度 [N/10mm]	MD	16.2	15.9	24.6	24.3	29.0
	TD	11.1	11.4	18.7	18.3	23.0
ゲル分率Gb [%]		52.5	44.9	38.7	40	38

10

20

【 0 1 1 8 】

【表 10】

表 10

		例 2 3	例 2 4	例 2 5
ベースポリマー		A2	A2	A3
粘着付与剤	KE-802	20	20	20
	NS-100H		10	
不織布		B1	B3	B1
SUS 粘着力 [N/20mm]	面1	16.0	15.3	14.2
	面2	13.5	15.8	13.8
	平均	14.8	15.6	14.0
PP 粘着力 [N/20mm]	面1	13.3	15.3	10.4
	面2	13.0	14.7	11.3
	平均	13.2	15.0	10.9
ABS 粘着力 [N/20mm]	面1	16.5	16.0	14.7
	面2	14.8	16.0	13.8
	平均	15.7	16.0	14.3
80°C保持力 [mm]	面1	1.2	1.0	0.9
	面2	1.0	0.9	0.7
耐反撥性試験[mm]				
曲面接着性試験		3.0	2.9	1.3
フォーム耐反撥性試験		0.0	0.0	0.5
テープ強度 [N/10mm]	MD	16.1	20.5	16.2
	TD	11.1	18.3	11.8
ゲル分率Gb [%]		38	36.8	46.1

10

20

【0119】

これらの表に示されるように、粘着付与剤の添加量を増した例（例18, 19, 22, 24）、二種類の粘着付与剤を組み合わせ使用した例（例19, 24）、例1~14とは異なる不織布を用いた例（例20~22, 24）、例1~14とは異なる連鎖移動剤を用いて得られたベースポリマーを使用した例（例23, 24）、ベースポリマーにエポキシ系架橋剤を配合して粘着剤組成物を調製した例（例25）のいずれについても、優れた粘着特性を示す粘着シートが得られた。また、例18~25に係る粘着シートは、SUS, PPおよびABSのいずれを被着体とする剥離強度試験においても糊残りを生じないのであった。このように、例18~25に係る粘着剤組成物は、特性A~Dをいずれも満たし、さらに特性E~Gをも満たす両面粘着シートを形成するものであった。また、例18~25に係る粘着シートは、いずれも優れた千切れ防止性を示すことが確認された。

30

【0120】

[総揮発性有機化合物量 (TVOC) 測定]

例1~14および例18~25に係る両面粘着シートを所定のサイズ（ここでは面積約5cm²のサイズ）にカットし、一方の粘着剤層を覆う剥離ライナーを剥がしてアルミホイルに貼り付け、他方の粘着剤層から剥離ライナーを剥がして該粘着剤層を露出させたものを試料片とし、該試料片を20mLのバイアル瓶に入れて密栓した。次いで、上記バイアル瓶を80℃で30分間加熱し、加熱状態のガス1.0mL（サンプルガス）をヘッドスペースオートサンプラー（HSS）を用いてガスクロマトグラフ（GC）測定装置に注入した。得られたガスクロマトグラムに基づいて、上記試料片から発生したガス量をn-デカン換算量として求めた。なお、このn-デカン換算量は、GC Massにより得られる発生ガスの検出強度をn-デカンの検出強度とみなして、あらかじめ作成したn-デカンの検量線を適用することにより求めた。その結果、例1~14および例18~25に係る両面粘着シートはいずれもTVOCが500μg/g以下（より具体的には200μ

40

50

g / g 以下) 以下であった。

【0121】

なお、上記HSS装置としては、Hewlett Packard社製の型式7694を、以下の条件で使用した。

- ・オープン温度：80
- ・加熱時間：30分
- ・加圧時間：0.12分
- ・ループ充填時間：0.12分
- ・ループ平衡時間：0.05分
- ・注入時間：3分
- ・サンプルループ温度：160
- ・トランスファーライン温度：200

10

【0122】

また、GC測定装置としては、Hewlett Packard社製の型式6890Nを、以下の条件で使用した。

- ・カラム：DB-FFAP、30m×0.535mm、id×1.0μm、film thickness
- ・カラム温度：40（0分）-<+10 /分>-90（0分）-<+20 /分>-250（2分）[40より、10 /分の速度で90まで昇温させ、引き続き10 /分の速度で250まで昇温させた後、250で2分間保持させるという意味。]

20

- ・カラム圧力：24.3kPa（定流モード）
- ・キャリアガス：He（5.0mL /分）
- ・注入口：スプリット（スプリット比 12：1）
- ・注入口温度：250
- ・検出器：FID
- ・検出器温度：250

【0123】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

30

【図面の簡単な説明】

【0124】

- 【図1】本発明に係る粘着シートの一構成例を模式的に示す断面図である。
- 【図2】本発明に係る粘着シートの他の一構成例を模式的に示す断面図である。
- 【図3】本発明に係る粘着シートの他の一構成例を模式的に示す断面図である。
- 【図4】本発明に係る粘着シートの他の一構成例を模式的に示す断面図である。
- 【図5】本発明に係る粘着シートの他の一構成例を模式的に示す断面図である。
- 【図6】本発明に係る粘着シートの他の一構成例を模式的に示す断面図である。

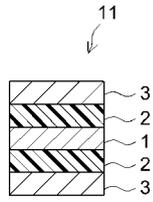
【符号の説明】

40

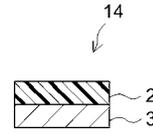
【0125】

- 1：基材
- 2：粘着剤層
- 3：剥離ライナー
- 11, 12, 13, 14, 15, 16：粘着シート

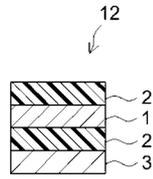
【 図 1 】



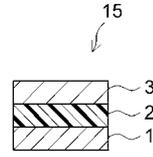
【 図 4 】



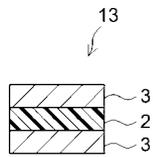
【 図 2 】



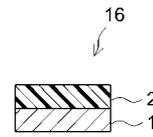
【 図 5 】



【 図 3 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 亜紀子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 戸崎 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 和田 祥平
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 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開2008-239871(JP,A)
特開2000-144085(JP,A)
特開平07-026229(JP,A)
特開2003-193006(JP,A)
特開2008-239872(JP,A)
特開2005-307114(JP,A)
特開2006-111818(JP,A)
特開2008-81567(JP,A)
特開2006-265537(JP,A)

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