

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6513347号  
(P6513347)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日(2019.4.19)

(51) Int.Cl. F1  
C09J 133/04 (2006.01) C09J 133/04

請求項の数 8 (全 27 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-139725 (P2014-139725)                  (22) 出願日 平成26年7月7日(2014.7.7)                  (65) 公開番号 特開2016-17113 (P2016-17113A)                  (43) 公開日 平成28年2月1日(2016.2.1)                  審査請求日 平成29年5月24日(2017.5.24)</p>	<p>(73) 特許権者 000003964                  日東電工株式会社                  大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号                  (74) 代理人 100117606                  弁理士 安部 誠                  (74) 代理人 100136423                  弁理士 大井 道子                  (74) 代理人 100154449                  弁理士 谷 征史                  (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 磯貝 香苗</p>
---	--

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】

アクリル系重合物を主成分として含む粘着剤層を備え、  
 前記アクリル系重合物は、その構成モノマー成分として極性基含有モノマーを含み、  
 前記極性基含有モノマーは、前記アクリル系重合物を構成する全モノマー成分のうち15重量%以上の割合で含まれており、  
 前記極性基含有モノマーは、窒素原子含有モノマーを50重量%超の割合で含み、  
 前記粘着剤層は、アクリル系重合成分とアクリル系オリゴマーとを含む粘着剤組成物を用いて形成されたものであり、  
 前記アクリル系重合物を構成するモノマー成分は、鎖状アルキル(メタ)アクリレート  
 を50重量%以上の割合で含み、  
 前記鎖状アルキル(メタ)アクリレートは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、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、ノニルアクリレートおよびイソノニルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種であり、  
前記アクリル系重合成分を構成する全モノマー成分に占める窒素原子含有モノマー以外の極性基含有モノマーの割合は10重量%以下である、粘着シート。

10

【請求項2】

前記極性基含有モノマーは、カルボキシ基含有モノマーおよび水酸基含有モノマーの少

20

なくとも一方をさらに含む、請求項 1 に記載の粘着シート。

【請求項 3】

前記極性基含有モノマーはカルボキシ基含有モノマーを含む、請求項 2 に記載の粘着シート。

【請求項 4】

前記アクリル系重合物は、その構成モノマー成分として、前記カルボキシ基含有モノマーを 5 重量%未満の割合で含む、請求項 3 に記載の粘着シート。

【請求項 5】

前記極性基含有モノマーは、前記窒素原子含有モノマーとして窒素原子含有環を有するモノマーを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の粘着シート。

10

【請求項 6】

前記アクリル系オリゴマーの含有量は、前記アクリル系重合成分 100 重量部に対して 5 重量部以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 7】

前記アクリル系オリゴマーの重量平均分子量は  $0.1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  の範囲内である、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】

携帯電子機器に用いられる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、粘着剤（感圧接着剤ともいう。以下同じ。）は室温付近の温度域において柔らかい固体（粘弾性体）の状態を呈し、圧力により簡単に被着体に接着する性質を有する。なかでも、アクリル系ポリマーを含む粘着剤は、ポリマー分子設計の容易性や、各種特性（耐光性、耐候性、耐油性等）に優れることから、粘着シートの形態で様々な分野において接合や固定等の目的で広く利用されている。例えば、近年普及が著しい携帯電話やスマートフォン等のような携帯電子機器にも好ましく利用されている。この種の粘着シートに関する技術文献として特許文献 1 および 2 が挙げられる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 4825992 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 51644 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

40

例えば、携帯電子機器には、携帯という使用形態ゆえ、落下時の衝撃に対して本体の破損や不具合が生じない特性を有することが求められる。この特性に対する要求は、耐久性や長寿命化、安全性等の観点から年々高度化している。そのため、この種の用途に適用される粘着シートに対しても、より過酷な条件での落下衝撃でも剥がれ等の接合不良の生じない性能（耐落下衝撃性）が要求されている。しかし一般に、耐落下衝撃性をさらに改善しようとする、粘着剤に要求される他の特性（具体的には、代表的な粘着特性の一つである耐反撥性）をある程度犠牲にしなければならないため、耐落下衝撃性と耐反撥性とをより高いレベルで両立することは困難であった。

【0005】

本発明は、上記の事情に鑑みて創出されたものであり、良好な耐反撥性を維持しつつ、

50

耐落下衝撃性がさらに改善された粘着シート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】

本発明によると、アクリル系重合物を主成分として含む粘着剤層を備える粘着シートが提供される。前記アクリル系重合物は、その構成モノマー成分として極性基含有モノマーを含む。また、前記極性基含有モノマーは、前記アクリル系重合物を構成する全モノマー成分のうち15重量%以上の割合で含まれている。さらに、前記極性基含有モノマーは、窒素原子含有モノマーを40重量%以上の割合で含む。そして、前記粘着剤層は、アクリル系重合成分とアクリル系オリゴマーとを含む粘着剤組成物を用いて形成されたものである。

10

【0007】

かかる構成によると、粘着剤の主成分であるアクリル系重合物は、極性基含有モノマー単位を所定以上の割合で含むので、良好な耐反撥性を実現することができる。また、上記アクリル系重合物は窒素原子含有モノマー単位を所定の割合で含み、かつ粘着剤にはアクリル系オリゴマーが用いられているので、耐反撥性を高いレベルに維持しつつ耐落下衝撃性をさらに改善することができる。

【0008】

ここに開示される粘着シートの好ましい一態様では、前記極性基含有モノマーは、カルボキシ基含有モノマーおよび水酸基含有モノマーの少なくとも一方をさらに含む。上記極性基含有モノマーを用いることにより、耐落下衝撃性と耐反撥性とを高レベルで両立した構成を好ましく実現することができる。なかでも、前記極性基含有モノマーはカルボキシ基含有モノマーを含むことが好ましい。より好ましい一態様では、耐落下衝撃性向上の観点から、前記アクリル系重合物は、その構成モノマー成分として、前記カルボキシ基含有モノマーを5重量%未満の割合で含む。

20

【0009】

ここに開示される粘着シートの好ましい一態様では、前記極性基含有モノマーは、前記窒素原子含有モノマーとして窒素原子含有環を有するモノマーを含む。窒素原子含有環を有するモノマーを含む極性基含有モノマーを用いることにより、耐落下衝撃性と耐反撥性とを高レベルで両立した構成を好ましく実現することができる。

【0010】

ここに開示される粘着シートの好ましい一態様では、前記アクリル系オリゴマーの含有量は、前記アクリル系重合成分100重量部に対して5重量部以下である。ある程度制限された量のアクリル系オリゴマーを添加することにより、耐落下衝撃性と耐反撥性とをさらに改善することができる。前記アクリル系オリゴマーの重量平均分子量は $0.1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ の範囲内であることが好ましい。

30

【0011】

ここに開示される粘着シートによると、良好な耐反撥性を維持しつつ、耐落下衝撃性をさらに改善することができる。したがって、ここに開示される粘着シートは、高レベルの耐落下衝撃性や耐反撥性が要求される携帯電子機器に好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】

40

【0012】

【図1】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】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】耐落下衝撃性を評価する際に用いる評価用サンプルを示す説明図である。

【図4】耐反撥性評価において、被着体に貼り付けられた試験片の初期状態を示す模式図である。

【図5】耐反撥性評価において、被着体に貼り付けられた試験片の端部が該被着体から浮き上がった状態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

50

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。

なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明することがあり、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、図面に記載の実施形態は、本発明を明瞭に説明するために模式化されており、製品として実際に提供される本発明の粘着シートのサイズや縮尺を必ずしも正確に表したものではない。

#### 【0014】

本明細書において「粘着剤」とは、前述のように、室温付近の温度域において柔らかい固体（粘弾性体）の状態を呈し、圧力により簡単に被着体に接着する性質を有する材料をいう。ここでいう粘着剤は、「C. A. Dahlquist, "Adhesion: Fundamental and Practice", McLaren & Sons, (1966) P. 143」に定義されているとおり、一般的に、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）である。

#### 【0015】

本明細書において「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよびメタクリロイルを包括的に指す意味である。同様に、「（メタ）アクリレート」とはアクリレートおよびメタクリレートを、「（メタ）アクリル」とはアクリルおよびメタクリルを、それぞれ包括的に指す意味である。また、本明細書において「アクリル系モノマー」とは、1分子中に少なくとも1つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマーをいう。また、「アクリル系重合体」とは、該重合体を構成するモノマー単位（構成モノマー成分）としてアクリル系モノマーを含む重合体をいう。すなわち、アクリル系モノマーに由来するモノマー単位を含む重合体をいう。

#### 【0016】

本明細書において「主成分」とは、特記しない場合、最も大きい割合で含まれる成分のことをいい、典型的には50重量%を超えて含まれる成分を指す。例えば、「アクリル系重合物を主成分として含む粘着剤層」とは、当該粘着剤層に含まれる全成分のなかで、アクリル系重合物が最も大きい割合で含まれていることを意味し、典型的には、アクリル系重合物を50重量%以上の割合で含む粘着剤層を指す。同様に、「全モノマー成分（典型的にモノマー混合物）の主成分がアルキル（メタ）アクリレートである」とは、全モノマー成分のなかで、最も大きい割合で含まれる成分（例えば50重量%を超える割合で含まれる成分）がアルキル（メタ）アクリレートであることを意味する。

#### 【0017】

本明細書において「活性エネルギー線」とは、重合反応、架橋反応、開始剤の分解等の化学反応を引き起こし得るエネルギーをもったエネルギー線を指す。ここでいう活性エネルギー線の例には、紫外線（UV）、可視光線、赤外線のような光や、線、線、線、電子線、中性子線、X線のような放射線等が含まれる。

#### 【0018】

##### <粘着シートの構成>

ここに開示される粘着シートは粘着剤層を備える。この粘着剤層は、典型的には粘着シートの少なくとも一方の表面（例えば両面）を構成している。粘着シートは、上記粘着剤層を基材（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。この場合、粘着シートは粘着剤層のみからなるものであり得る。ここでいう粘着シート概念には、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る。本明細書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。

#### 【0019】

図1、図2は、基材レスの両面接着性粘着シートの構成例である。図1に示す粘着シート1は、基材レスの粘着剤層21の両面21A、21B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31、32によってそれぞれ保護された構成を有する。図2に示す粘着シート2は、基材レスの粘着剤層21の一方の表面(密着面)21Aが、両面が剥離面となっている剥離ライナー31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21の他方の表面(密着面)21Bが剥離ライナー31の背面に当接することにより、他面21Bもまた剥離ライナー31で保護された構成とできるようになっている。

#### 【0020】

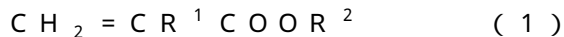
<粘着剤組成物>

(アクリル系重合成分)

ここに開示される粘着剤層を形成するために用いられる粘着剤組成物は、アクリル系重合成分(polymerizing component)を含有する。アクリル系重合成分は、アクリル系モノマーを含むモノマー成分の未反応物(未重合物、すなわちモノマー成分)および反応生成物(部分重合物および完全重合物)を包含する概念であり、上記モノマー成分を、例えば部分的にまたは完全に重合することによって得られる。

#### 【0021】

アクリル系重合成分を構成するモノマー成分としては、鎖状アルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。鎖状アルキル(メタ)アクリレートとしては、下記式(1)で表わされる鎖状アルキル(メタ)アクリレートの1種または2種以上を用いることができる。



上記式(1)において、 $\text{R}^1$ は、水素原子またはメチル基である。また、 $\text{R}^2$ は鎖状アルキル基であり、典型的には炭素原子数1~20の鎖状アルキル基(以下「 $\text{C}_{1-20}$ 」のように略記する場合がある。)である。粘着剤の貯蔵弾性率等の観点から、 $\text{R}^2$ が $\text{C}_{1-14}$ (例えば $\text{C}_{1-12}$ 、典型的には $\text{C}_{1-10}$ )である鎖状アルキル(メタ)アクリレートを好ましく使用し得る。上記アルキル基は直鎖状または分岐状であり得る。好ましく用いられる鎖状アルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート(MMA)、エチルアクリレート(EA)、*n*-ブチルアクリレート(BA)、イソブチルメタクリレート(IBMA)、*t*-ブチルアクリレート(*t*-BA)、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)、イソオクチルアクリレート(IOA)、ノニルアクリレート(NA)、イソノニルアクリレート(INA)、ラウリルアクリレート(LA)、ラウリルメタクリレート(LMA)等が挙げられる。

#### 【0022】

粘着特性(特に、耐落下衝撃性と他の粘着特性との両立)の観点から、上記式(1)において $\text{R}^2$ が $\text{C}_{4-12}$ (例えば $\text{C}_{6-10}$ 、典型的には $\text{C}_{6-8}$ )である鎖状アルキル(メタ)アクリレート(典型的にはアルキルアクリレート)を好ましく使用し得る。上記鎖状アルキル(メタ)アクリレートの好適例としては、BA、IBMA、*t*-BA、2EHA、IOA、LA、LMAが挙げられる。なかでも、2EHAが特に好ましい。

#### 【0023】

上記式(1)において $\text{R}^2$ が $\text{C}_{4-12}$ である鎖状アルキル(メタ)アクリレートは、上記アクリル系重合成分の構成モノマー成分として含まれる全鎖状アルキル(メタ)アクリレートのうち、50重量%超(例えば70重量%以上、典型的には80重量%以上)を占めることが好ましい。また、その上限は、上記全鎖状アルキル(メタ)アクリレートにおいて典型的には100重量%以下(例えば95重量%以下)であり得る。

#### 【0024】

アクリル系重合成分に含まれる鎖状アルキル(メタ)アクリレートは、良好な粘着特性を実現する観点から、アクリル系重合成分を構成するモノマー成分の主成分であることが適当であり、上記モノマー成分(全モノマー成分)の凡そ50重量%以上を占めることが好ましく、凡そ60重量%以上(例えば70重量%以上、典型的には75重量%以上)の割合で含まれることがより好ましい。鎖状アルキル(メタ)アクリレートの含有量の上限

10

20

30

40

50

は、後述の極性基含有モノマーの効果を十分に発現する観点から、凡そ90重量%以下（例えば85重量%以下、典型的には80重量%以下）とすることが適当である。

【0025】

好ましい一態様では、アクリル系重合成分は、その構成モノマー成分として極性基含有モノマーを含む。換言すると、上記アクリル系重合成分には、極性基含有モノマーが共重合され得る。極性基含有モノマーが含まれることにより、粘着剤層の凝集力は向上する。ここに開示される極性基含有モノマーは、典型的には窒素原子含有モノマー（以下「N含有モノマー」ともいう。）を含む。

【0026】

N含有モノマーとしては、例えば、窒素原子（N）含有環を有するモノマー、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、シアノ基含有モノマー、イミド基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマーが挙げられる。

N含有環（典型的にはN含有複素環）を有するモノマーとしては、例えばN-ビニル-2-ピロリドン（NVP）、N-メチルビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、N-ビニルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、N-（メタ）アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

アミノ基含有モノマーとしては、N,N-ジメチルアミノメチル（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；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（メタ）アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノ（メタ）アクリレート；N-メチルアミノ（メタ）アクリレート等のN-アルキルアミノ（メタ）アクリレート；アミノメチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート；アミノ（メタ）アクリレート；等が挙げられる。

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,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロールプロパン（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、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

シアノ基含有モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。

イミド基含有モノマーとしては、例えばN-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系モノマー；N-メチルイタコンイミド等のイタコンイミド系モノマー；N-（メタ）アクリロキシメチレンスクシンイミド等のスクシンイミド系モノマー；等が挙げられる。

イソシアネート基含有モノマーとしては、例えば（メタ）アクリロイルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートが挙げられる。

これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも、N含有環を有するモノマー（典型的にはNVP、N-アクリロイルモルホリン（ACMO））、アミノ基含有モノマー（典型的にはN,N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート）、アミド基含有モノマー（典型的には、N,N-ジエチルアクリルアミド（DEAA）、N-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミド（HEAA））が好ましい。

【0027】

極性基含有モノマーは、N含有モノマー以外の極性基含有モノマー（その他の極性基含有モノマー）の1種または2種以上を含み得る。その他の極性基含有モノマーとしては、例えば下記のもものが挙げられる。

10

20

30

40

50

カルボキシ基含有モノマー：例えばアクリル酸（AA）、メタクリル酸（MAA）、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸およびその無水物（無水マレイン酸、無水イタコン酸等）。

水酸基含有モノマー：例えば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、4-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）アクリレート類；ビニルアルコール、アリルアルコール等の不飽和アルコール類。

スルホン酸基含有モノマー：例えばスチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸。

リン酸基含有モノマー：例えば2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート。

アジリジン基含有モノマー：例えば（メタ）アクリロイルアジリジン、2-アジリジニルエチル（メタ）アクリレート。

エポキシ基含有モノマー：例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル。

ケト基含有モノマー：例えばジアセトン（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。

アルコキシ基含有モノマー：例えばメトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシプロピル（メタ）アクリレート。

アルコキシシリル基含有モノマー：例えば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-（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。

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。

#### 【0028】

アクリル系重合成分を構成する極性基含有モノマーとしてN含有モノマーを用いる場合、アクリル系重合成分を構成する全モノマー成分に占めるN含有モノマーの割合は、凡そ5重量%以上（例えば10重量%以上、典型的には15重量%以上）であることが好ましい。これにより、耐落下衝撃性と耐反撥性とを高レベルで両立する傾向が高まる。また、後述のアクリル系オリゴマーの組成に対応して、N含有モノマー（例えばN含有環を有するモノマー）の種類や使用比率を選定することにより、アクリル系オリゴマーとの相溶性が向上し得る。同様の観点から、アクリル系重合成分を構成する全モノマー成分に占めるN含有モノマーの割合の上限は、凡そ50重量%未満（例えば30重量%以下、典型的には25重量%以下）とすることが適当である。

#### 【0029】

アクリル系重合成分を構成する極性基含有モノマーとして、その他の極性基含有モノマーを用いる場合には、アクリル系重合成分を構成する全モノマー成分に占めるその他の極性基含有モノマーの割合は、その他の極性基含有モノマーの効果を良好に発現させる観点から、凡そ0.1重量%以上（例えば1重量%以上、典型的には2重量%以上）であることが好ましい。また上記その他の極性基含有モノマーの割合の上限は、凡そ30重量%以下（例えば10重量%以下、典型的には5重量%以下）とすることが適当である。その他の極性基含有モノマーとしては、カルボキシ基含有モノマー（例えばAA、MAA）や水酸基含有モノマー（例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）、4-ヒドロキシブチルアクリレート（4HBA））が好ましい。

#### 【0030】

アクリル系重合成分にカルボキシ基含有モノマーが共重合される場合には、アクリル系

10

20

30

40

50

重合成分を構成する全モノマー成分に占めるカルボキシ基含有モノマーの割合は、耐落下衝撃性改善の観点から、5重量%以下とすることが適当であり、好ましくは5重量%未満（例えば4重量%未満、典型的には3重量%未満）であり、より好ましくは2.5重量%以下（典型的には2重量%以下）である。また耐反撥性保持の観点から、上記カルボキシ基含有モノマーの割合は、0.5重量%以上（例えば1重量%以上、典型的には1.5重量%以上）であることが好ましい。

#### 【0031】

アクリル系重合成分は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や凝集力の向上等の目的で、その構成モノマー成分として、上記鎖状アクリル（メタ）アクリレート、極性基含有モノマーとは異なるその他の共重合性モノマーを含んでもよい。そのようなその他の共重合性モノマーとしては、例えば、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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、シクロヘキサカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；スチレン、置換スチレン（ $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；アリール（メタ）アクリレート、アリールオキシアルキル（メタ）アクリレート、アリールアルキル（メタ）アクリレート等の芳香族性環含有（メタ）アクリレート；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレン等のオレフィン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有モノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；等の1種または2種以上を用いることができる。

#### 【0032】

アクリル系重合成分が、その構成モノマー成分としてその他の共重合性モノマーを含む場合には、その含有量は、アクリル系重合成分を構成する全モノマー成分のうち20重量%以下（例えば10重量%以下、典型的には5重量%以下）とすることが適当である。ここに開示されるアクリル系重合成分は、その構成単位として、上記その他の共重合性モノマーを実質的に含まないものであってもよい。

#### 【0033】

好ましい一態様において、アクリル系重合成分は、上述のモノマー成分を少なくとも部分的に重合することにより調製することができる。上記モノマー成分の重合方法は特に限定されず、従来公知の各種重合方法を適宜採用することができる。例えば、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合等の熱重合（典型的には、熱重合開始剤の存在下で行われる。）；UV等の光を照射して行う光重合（典型的には、光重合開始剤の存在下で行われる。）や、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線等の放射線を照射して行う放射線重合等の活性エネルギー線照射重合を適宜採用することができる。なかでも、活性エネルギー線照射重合（特に光重合）が好ましい。

#### 【0034】

重合の態様は特に限定されず、従来公知のモノマー供給方法、重合条件（温度、時間、圧力、活性エネルギー線照射量等）、モノマー以外の使用材料（重合開始剤、界面活性剤等）等を適宜選択して行うことができる。例えば、モノマー供給方法としては、全モノマー成分を一度に反応容器に供給（一括供給）してもよく、徐々に滴下して供給（連続供給）してもよく、何回分かに分割して所定時間ごとに各分量を供給（分割供給）してもよい。モノマー成分は、一部または全部を、溶媒に溶解させた溶液もしくは水に乳化させた分散液として供給してもよい。

#### 【0035】

上記モノマー成分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の1種または2種以上を適宜選択して使用することができる。

#### 【0036】

熱重合用の開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えばアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等のアゾ系重合開始剤、過酸化物系開始剤、過酸化物と還元剤と

10

20

30

40

50



の組合せによるレドックス系開始剤、置換エタン系開始剤等を使用することができる。熱重合は、例えば20～100（典型的には40～80）程度の温度で好ましく実施され得る。

【0037】

活性エネルギー線照射重合（典型的には光重合）には、各種の光重合開始剤を使用することができる。光重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（商品名「イルガキュア651」等）等のケタール系光重合開始剤；1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン（商品名「イルガキュア184」等）、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（商品名「イルガキュア2959」等）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（商品名「ダロキュア1173」等）等のアセトフェノン系光重合開始剤；ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル、アニソールメチルエーテル等の置換ベンゾインエーテル等のベンゾインエーテル系光重合開始剤；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（商品名「イルガキュア819」等）、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（商品名「ルシリンTPO」等）等のアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤；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-メチルプロパン-1-オン等のケタール系光重合開始剤；2-ナフタレンスルホニルクロライド等の芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤；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)-オキシム等の光活性オキシム系光重合開始剤；ベンゾイン等のベンゾイン系光重合開始剤；ベンジル等のベンジル系光重合開始剤；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸等のベンゾフェノン系光重合開始剤；チオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン系光重合開始剤；が挙げられる（上記商品はいずれもBASF社より入手可能）。

【0038】

このような熱重合開始剤または光重合開始剤の使用量は、重合方法や重合態様等に応じた使用量とすることができ、特に限定されない。例えば、上記アクリル系重合成分の構成モノマー成分100重量部に対して開始剤0.001～5重量部（典型的には0.01～2重量部、例えば0.01～1重量部）とすることができる。

【0039】

アクリル系重合成分におけるモノマーの重合転化率（モノマーコンバージョン）は特に制限されない。したがって、上記アクリル系重合成分は、未反応（未重合）のモノマーを含んでもよく、実質的に含まなくてもよい。ここで、未反応のモノマーを実質的に含まないとは、未反応モノマーの含有割合がアクリル系重合成分の1重量%未満（典型的には0.1重量%未満）であることをいう。また、上記アクリル系重合成分は、該重合成分を得るための重合の際に用いられたモノマー以外の材料（例えば重合開始剤、溶媒、分散媒等）を含んでもよい。

【0040】

好ましい一態様において、アクリル系重合成分は、モノマー成分を部分的に重合した部分重合物であり得る。ここで「部分重合物」とは、その構成モノマー成分が部分的に重合された重合反応物をいう。このような部分重合物は、典型的には、モノマー成分の一部から形成された重合物と未反応のモノマーとが混在するシロップ状（粘性のある液状）を呈する。以下、このような性状の部分重合物を「ポリマーシロップ」または単に「シロップ」ということがある。

【0041】

このような部分重合物におけるモノマー成分の重合転化率は、凡そ70重量%以下とすることが適当であり、60重量%以下とすることが好ましい。粘着剤組成物の調製容易性や塗工性等の観点から、上記重合転化率は、50重量%以下（例えば40重量%以下、典型的には30重量%以下）がより好ましい。重合転化率の下限は特に制限されないが、1

10

20

30

40

50

重量%以上とすることが適当であり、粘着性能等の観点から、好ましくは5重量%以上（例えば10重量%以上）である。

【0042】

アクリル系重合成分（重合反応物）の重合転化率は、以下の方法で求められる。

[重合転化率測定]

重合反応物から約0.5gのサンプルを採取して精秤する（重量 $Wp_1$ ）。次いで、該サンプルを130℃に2時間加熱することにより未反応モノマーを揮発させ、その加熱後に残ったサンプルの重量を精秤する（重量 $Wp_2$ ）。重合転化率は、各値を以下の式に代入することにより求められる。

$$\text{重合転化率} [\%] = (Wp_2 / Wp_1) \times 100$$

10

【0043】

モノマー成分を部分的に重合する際の重合方法は特に制限されないが、効率および簡便性の観点から、活性エネルギー線照射重合（例えば光重合）を好ましく採用し得る。例えば光重合によると、光の照射量（光量）等の重合条件によって、上記モノマー成分の重合転化率を制御することができる。

【0044】

上記部分重合物を含む粘着剤組成物は、モノマー成分の一部から形成された重合物を未反応モノマー中に含む形態（典型的には、上記重合物が未反応モノマーに溶解した形態）であるので、溶媒または分散媒によって希釈されなくても、常温で塗工可能な粘度を有するものであり得る。したがって、溶媒を実質的に含まない粘着剤組成物（無溶剤型粘着剤組成物）として好適である。このような無溶剤型粘着剤組成物は、光照射や放射線照射等の適切な硬化手段（重合手段）を適用することによって粘着剤層を形成することができる。無溶剤型の粘着剤組成物は、有機溶媒を実質的に含まないので、環境衛生上好ましく、また粘着剤組成物の乾燥設備や有機溶媒の回収設備を必要とせず、あるいは上記設備を小型化または簡略化し得るという点でも有利である。なお、粘着剤組成物が溶媒を実質的に含まないとは、粘着剤組成物のうち溶媒の含有割合が5重量%以下（典型的には2重量%以下、好ましくは1重量%以下）であることをいう。

20

【0045】

好ましい一態様では、粘着剤組成物は、アクリル系重合成分として、上記重合物（例えば部分重合物）に加えて、追加モノマー成分を含む。追加モノマー成分は、上記重合物を

30

【0046】

追加モノマー成分は、上記で例示した鎖状アルキル（メタ）アクリレート、極性基含有モノマー（N含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、水酸基含有モノマー等）、その他の共重合性モノマーのいずれであってもよい。上記追加モノマー成分としては、上記で例示した各種モノマーの1種または2種以上を用いることができる。なかでも、極性基含有モノマーが好ましく、カルボキシ基含有モノマー（典型的にはAA）がより好ましい。

【0047】

追加モノマー成分を用いる場合には、粘着剤組成物における追加モノマー成分の含有量は、当該追加モノマー成分の作用（例えば極性基含有モノマーの場合は凝集性等）や塗工性等を考慮して、アクリル系重合成分の総量の凡そ0.1～10重量%（例えば0.5～5重量%、典型的には1～3重量%）とすることが好ましい。

40

【0048】

また、粘着剤組成物は、その他の共重合性モノマーとして、架橋等を目的として多官能モノマーを含むことが好ましい。そのような多官能モノマーとしては、例えば1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパン

50

トリ(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ペンタ(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、1分子中に2以上(典型的には3以上)の重合性官能基(典型的には(メタ)アクリロイル基)を有するモノマーが挙げられる。これらは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。

【0049】

ここに開示される粘着剤組成物が多官能モノマーを含む場合には、その含有量は、アクリル系重合成分を構成する全モノマー成分のうち0.01~1重量%(例えば0.02~1重量%、典型的には0.05~0.5重量%)とすることが好ましい。

【0050】

多官能モノマーは、アクリル系重合成分の例えば部分重合前に粘着剤組成物に添加されてもよく、当該重合後(少なくとも部分的な重合後)に添加されてもよい。アクリル系重合物(例えば部分重合物)を形成した後に多官能モノマーを添加する場合、粘着剤組成物は、当該添加後に反応(典型的には架橋反応)するような処理に供される。多官能モノマーを使用する一態様では、凝集性を確実に高める観点から、アクリル系重合成分の部分重合物を形成した後に、多官能モノマーが添加された粘着剤組成物が好ましく用いられる。

【0051】

アクリル系重合成分として部分重合物を含む粘着剤組成物(例えば無溶剤型粘着剤組成物)は、例えば、上記モノマー成分を適当な重合方法により部分的に重合して得られた部分重合物と、後述のアクリル系オリゴマー、必要に応じて用いられる他の成分(例えば、未反応のモノマーや、上記光重合開始剤、追加モノマー、多官能モノマー、後述の粘着付与剤、架橋剤等)とを混合することによって調製することができる。

【0052】

他の一態様では、アクリル系重合成分は、重合転化率95重量%超(典型的には99重量%超)の完全重合物であり得る。このようなアクリル系重合成分の完全重合物を含む粘着剤組成物は、未反応モノマーを実質的に含まないことが好ましい。例えば、未反応モノマーの含有割合が1重量%未満(典型的には0.5重量%未満)であることが好ましい。アクリル系重合成分が完全重合物である場合、その重量平均分子量(Mw)は、粘着剤組成物の調製容易性や塗工性等の観点から、 $20 \times 10^4 \sim 200 \times 10^4$ (例えば $30 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ )程度であり得る。本明細書において、重合物(部分重合物および完全重合物を包含する。)のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定することができる。より具体的には、例えばGPC測定装置として商品名「HLC-8120GPC」(東ソー社製)を用い、上記重合物をサンプルとして、標準ポリスチレン換算値として算出することができる。なお、部分重合物中に含まれ得る未反応のモノマーは、上記GPC測定から求められるMwの値にはほとんど影響しないことが留意される。

【0053】

上記完全重合物は、例えば、溶剤型粘着剤組成物、水分散型粘着剤組成物(典型的にはエマルジョン状の粘着剤組成物)等のように、粘着成分が溶媒で適度な粘度に希釈(溶解または分散)された形態の粘着剤組成物に好ましく適用することができる。上記粘着剤組成物は、比較的高分子量の完全重合物を含むことにより、該組成物を乾燥させる等の簡便な硬化処理により高性能の粘着剤層を形成することができる。

【0054】

溶剤型の粘着剤組成物は、例えばアクリル系重合成分の構成モノマー成分に対応する組成のモノマー成分を溶液重合に供することにより調製し得る。重合溶媒としては、酢酸エチル、トルエン、ヘキサン、これらの混合溶媒等の、アクリル系ポリマーの溶液重合において従来公知の各種有機溶媒を用いることができる。溶液重合の態様は特に限定されず、従来公知の態様を適宜採用すればよい。重合開始剤の種類や使用量については概ね上述のとおりである。また、溶液重合以外の重合方法によって得られた重合反応物を適当な有機溶媒に溶解させることによって溶剤型の粘着剤組成物を調製してもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 5 】

エマルション状の粘着剤組成物は、例えばアクリル系重合成分の構成モノマー成分に対応する組成のモノマー成分をエマルション重合に供することにより調製し得る。エマルション重合の態様は特に限定されず、従来公知の態様を適宜採用すればよい。重合開始剤の種類や使用量については概ね上述のとおりである。また、エマルション重合以外の重合方法によって得られた重合反応物を水性溶媒（典型的には水）に、典型的には適当な乳化剤の存在下で乳化させることによってエマルション状の粘着剤組成物を調製してもよい。

## 【 0 0 5 6 】

アクリル系重合成分の全構成モノマー成分の組成は、その完全重合物のTgが-60以上-10以下となるように設定され得る。耐落下衝撃性や耐反撥性の観点から、アクリル系重合成分の全構成モノマー成分の組成から算出されるTgは、-15以下（例えば-20以下、典型的には-25以下）であることが好ましい。また粘着剤の凝集性の観点から、上記Tgは-60以上（例えば-55以上）とすることが適当である。好ましい一態様では、上記全構成モノマー成分の組成から算出されるTgは、-60～-30（典型的には-55～-35）であり得る。

10

## 【 0 0 5 7 】

ここで、上記Tgとは、アクリル系重合成分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重量分率（重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、当該Tgは、その構成モノマー成分の組成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ものとする。

20

## 【 0 0 5 8 】

ここに開示される技術では、上記ホモポリマーのTgとして、具体的には以下の値を用いるものとする。

2 - エチルヘキシルアクリレート	- 7 0
メチルメタクリレート	1 0 5
ジシクロペンタニルメタクリレート	1 7 5
N - ビニル - 2 - ピロリドン	5 4
2 - ヒドロキシエチルアクリレート	- 1 5
N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) アクリルアミド	9 8
2 - メトキシエチルアクリレート	- 5 0
1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート	4 3
アクリル酸	1 0 6

30

上記で例示した以外のホモポリマーのTgについては、「Polymer Handbook」（第3版、John Wiley & Sons, Inc., 1989）に記載の数値を用いるものとする。上記Polymer Handbookにも記載されていない場合には、特開2007-51271号公報に記載の測定方法により得られる値を用いるものとする。

## 【 0 0 5 9 】

（アクリル系オリゴマー）

ここに開示される粘着剤組成物は、アクリル系オリゴマーを含む。アクリル系オリゴマーを採用することによって、耐落下衝撃性と反撥性とをバランスよく改善することができる。また、アクリル系オリゴマーは、粘着剤組成物を活性エネルギー線照射（例えばUV照射）により硬化させる場合に、一般的なアクリル系粘着剤用の粘着付与樹脂（例えばロジン系やテルペン系等の粘着付与樹脂）に比べて硬化阻害（例えば、未反応モノマーの重合阻害）を起こしにくいという利点を有する。なお、アクリル系オリゴマーは、その構成モノマー成分としてアクリル系モノマーを含む重合体であり、上記アクリル系重合成分から形成されるアクリル系ポリマーよりもMwの小さい重合体として定義される。

40

## 【 0 0 6 0 】

アクリル系オリゴマーを構成する全モノマー成分に占めるアクリル系モノマーの割合は、典型的には50重量%超であり、好ましくは60重量%以上であり、より好ましくは7

50

0重量%以上（例えば80重量%以上、さらには90重量%以上）である。好ましい一態様では、アクリル系オリゴマーは、実質的にアクリル系モノマーのみからなるモノマー組成を有する。

【0061】

アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分としては、上記アクリル系重合成分に利用され得るモノマーとして例示した鎖状アルキル（メタ）アクリレート、極性基含有モノマー、その他の共重合性モノマー（例えば脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート）を用いることができる。アクリル系オリゴマーを構成するモノマー成分としては、上記で例示した各種モノマーの1種または2種以上を用いることができる。

【0062】

アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分として用いられ得る鎖状アルキル（メタ）アクリレートとしては、上記式（1）において $R^2$ が $C_{1-12}$ （例えば $C_{1-8}$ ）である鎖状アルキル（メタ）アクリレートが好ましく使用される。その好適例としては、MMA、EA、BA、IBMA、t-BA、2EHAが挙げられる。なかでもMMAがより好ましい。

【0063】

アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分として用いられ得る極性基含有モノマーの好適例としては、NVP、ACMO等のN含有環（典型的にはN含有複素環）を有するモノマー；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有モノマー；N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；AA、MAA等のカルボキシ基含有モノマー；HEA等の水酸基含有モノマー；が挙げられる。

【0064】

アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分として用いられ得るその他の共重合性モノマーの好適例としては、上記で例示した脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートの1種または2種以上が挙げられる。脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートの脂環式炭化水素基の炭素原子数は4~20とすることが適当である。上記炭素原子数は、好ましくは5以上（例えば6以上、典型的には8以上）であり、また好ましくは16以下（例えば12以下、典型的には10以下）である。具体的には、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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートがより好ましく、ジシクロペンタニルメタクリレート（DCPMA）が特に好ましい。

【0065】

好ましい一態様では、アクリル系オリゴマーは、その構成モノマー成分として鎖状アルキル（メタ）アクリレートおよび/または脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートを含む。この態様において、上記アクリル系オリゴマーを構成する全モノマー成分に占める上記鎖状アルキル基含有および脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリル酸エステルの割合は、凡そ80重量%以上（例えば90~100重量%、典型的には95~100重量%）とすることが好ましい。上記アクリル系オリゴマーを構成するモノマー成分は、実質的に鎖状アルキル（メタ）アクリレートおよび/または脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートからなることがより好ましい。

【0066】

アクリル系オリゴマーは、その構成モノマー成分として、脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。この態様において、上記アクリル系オリゴマーを構成する全モノマー成分に占める上記脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートの割合（すなわち共重合割合）は、粘着性や凝集性の観点から、凡そ30~90重量%（例えば50~80重量%、典型的には55~70重量%）とすることが好ましい。また、構成モノマー成分として脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートを用いたアクリル系オリゴマーは、そのモノマー種を適切に選定することにより、極性基含有モノマー（例えばN含有モノマー、典型的にはN含有環を有するモノマー）を構成モノマー成分とするアクリル系重合成分と相溶する傾向が高まるという利点がある。

10

20

30

40

50

## 【0067】

アクリル系オリゴマーが、鎖状アルキル(メタ)アクリレートと脂環式炭化水素基含有(メタ)アクリレートとを含むモノマー混合物の共重合物である場合、鎖状アルキル(メタ)アクリレートと脂環式炭化水素基含有(メタ)アクリレートとの比率は、特に限定されない。好ましい一態様では、アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分における鎖状アルキル(メタ)アクリレートの重量割合( $W_A$ )と脂環式炭化水素基含有(メタ)アクリレートの重量割合( $W_B$ )との重量比率( $W_A : W_B$ )は、1 : 9 ~ 9 : 1であり、好ましくは2 : 8 ~ 7 : 3(例えば3 : 7 ~ 6 : 4、典型的には3 : 7 ~ 5 : 5)である。

## 【0068】

特に限定するものではないが、アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分の組成(すなわち重合組成)は、該アクリル系オリゴマーのTgが10以上300以下となるように設定され得る。ここで、アクリル系オリゴマーのTgとは、該アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分の組成に基づいて、上記アクリル系重合成分の構成モノマー組成に基づくTgと同様にして求められる値をいう。アクリル系オリゴマーのTgは、初期接着性の観点から、180以下(例えば160以下)であることが好ましい。また上記Tgは、粘着剤の凝集性の観点から、60以上(例えば100以上、典型的には120以上)であることが好ましい。

## 【0069】

アクリル系オリゴマーのMwは、特に限定されないが、典型的には $0.1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 程度である。粘着特性(例えば粘着力や耐反撥性)を向上する観点から、アクリル系オリゴマーのMwは、 $1.5 \times 10^4$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^4$ 以下がより好ましく、 $0.8 \times 10^4$ 以下(例えば $0.6 \times 10^4$ 以下)がさらに好ましい。また粘着剤の凝集性等の観点から、上記Mwは、 $0.2 \times 10^4$ 以上(例えば $0.3 \times 10^4$ 以上)が好ましい。

## 【0070】

アクリル系オリゴマーは、その構成モノマー成分を重合することにより形成され得る。重合方法や重合態様は特に限定されず、従来公知の各種重合方法(例えば、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合、光重合、放射線重合等)を、適宜の態様で採用することができる。必要に応じて使用し得る重合開始剤(例えば、AIBN等のアゾ系重合開始剤)の種類や使用量についても概ね上述のとおりであるので、ここでは説明は繰り返さない。

## 【0071】

アクリル系オリゴマーの分子量を調整するために、重合に際して連鎖移動剤を用いることができる。使用し得る連鎖移動剤の例としては、メルカプト基を有する化合物、チオグリコール酸およびその誘導体等が挙げられる。メルカプト基を有する化合物の具体例には、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等が含まれる。チオグリコール酸およびその誘導体の具体例には、チオグリコール酸の他、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのチオグリコール酸エステル、ネオペンチルグリコールのチオグリコール酸エステル、ペンタエリスリトールのチオグリコール酸エステル等のチオグリコール酸エステルが挙げられる。なかでも好ましい連鎖移動剤の例として、チオグリコール酸が挙げられる。

## 【0072】

連鎖移動剤の使用量は特に制限されず、目的とするアクリル系オリゴマーのMw等に応じて適宜調節することができる。通常は、アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分100重量部に対して、連鎖移動剤を0.1~20重量部(好ましくは0.2~15重量部、さらに好ましくは0.3~10重量部)程度用いることが好ましい。

## 【0073】

ここに開示される粘着剤組成物におけるアクリル系オリゴマーの含有量は、アクリル系重合成分100重量部に対して例えば0.5重量部以上とすることが適当である。アクリ

10

20

30

40

50

ル系オリゴマーの効果をもよりよく発揮させる観点からは、上記アクリル系オリゴマーの含有量は、1重量部以上（例えば1.5重量部以上、典型的には2重量部以上）とすることが好ましい。また、粘着剤組成物の硬化性やアクリル系重合成分との相溶性等の観点から、上記アクリル系オリゴマーの含有量は、50重量部未満（例えば10重量部未満）とすることが適当であり、8重量部未満（例えば7重量部未満、典型的には5重量部以下）とすることが好ましい。このような少量添加でも、アクリル系オリゴマー使用による耐反撥性改善効果は実現され得る。

#### 【0074】

（粘着付与剤）

ここに開示される粘着剤組成物は、粘着付与剤を含む組成であり得る。粘着付与剤としては、特に制限されないが、例えば、ロジン系、テルペン系、炭化水素系、フェノール系等の各種粘着付与樹脂を用いることができる。このような粘着付与剤は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。

10

#### 【0075】

好ましい一態様では、粘着剤組成物は、粘着付与剤として炭化水素系粘着付与樹脂を含む。炭化水素系粘着付与樹脂の例としては、炭素原子数4～5程度のオレフィン（1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン等）およびジエン（ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン等）等の脂肪族系炭化水素樹脂；炭素原子数8～10程度のビニル基含有芳香族系炭化水素（スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン、メチルインデン等）の重合体等の芳香族系炭化水素樹脂；いわゆる「C4石油留分」や「C5石油留分」を環化二量体化した後に重合した脂環式炭化水素系樹脂や、環状ジエン化合物（シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、ジペンテン等）の重合体またはその水素添加物、芳香族系炭化水素樹脂または脂肪族・芳香族系石油樹脂の芳香環を水素添加した脂環式炭化水素系樹脂等の脂肪族系環状炭化水素樹脂；脂肪族・芳香族系石油樹脂（スチレン-オレフィン系共重合体等）；脂肪族・脂環族系石油樹脂；水素添加炭化水素樹脂；クマロン系樹脂；クマロンインデン系樹脂；等が挙げられる。なかでも、脂肪族系環状炭化水素樹脂の水素添加物が好ましい。この種の粘着付与樹脂は、石油系樹脂に水素添加処理を行うことにより調製され得る。

20

#### 【0076】

ここに開示される技術では、軟化点（軟化温度）が凡そ60以上（好ましくは凡そ80以上、典型的には100以上）である粘着付与樹脂を好ましく使用し得る。上記軟化点を有する粘着付与樹脂によると、より高性能な（例えば接着性の高い）粘着シートが実現され得る。粘着付与樹脂の軟化点の上限は特に制限されず、凡そ180以下（例えば凡そ140以下）とすることができる。なお、ここでいう粘着付与樹脂の軟化点は、JIS K 5902：2006およびJIS K 2207：2006のいずれかに規定する軟化点試験方法（環球法）によって測定された値として定義される。

30

#### 【0077】

粘着付与剤の使用量は特に制限されないが、粘着剤の粘着性（例えば粘着力、耐反撥性）と凝集性とのバランスを考慮して、通常は、アクリル系重合成分100重量部に対して凡そ0.5～50重量部（より好ましくは1～10重量部、さらに好ましくは1～3重量部）が適当である。粘着剤組成物に粘着付与剤を含有させる方法は特に限定されない。例えば、アクリル系重合成分の重合体（例えば部分重合体）を得た後に粘着付与剤は添加され得る。なお、ここに開示される技術は、アクリル系オリゴマー以外の粘着付与成分（粘着付与剤）を実質的に含有しない粘着剤を用いる態様で実施することができる。

40

#### 【0078】

（その他の添加成分）

溶剤型または水分散型の粘着剤組成物には、アクリル系重合成分、アクリル系オリゴマーの他に、必要に応じて各種の架橋剤を含有させることができる。架橋剤としては、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

50

属キレート系架橋剤等の1種または2種以上を用いることができる。架橋剤は、所望の粘着特性が得られるように当業者の技術常識に基づいて適当な量を使用すればよい。なお、ここに開示される技術は、上記多官能モノマー以外の架橋成分（架橋剤）を実質的に含有しない粘着剤組成物を用いる態様で実施することができる。

【0079】

ここに開示される粘着剤組成物は、その目的や適用箇所に応じて各種の着色剤（顔料、染料等）を含んでもよい。例えば、粘着剤組成物を光重合法により硬化させて粘着剤層を形成する場合には、該粘着剤層を着色させるために、光重合を疎外しない程度の顔料を着色剤として使用することができる。粘着剤層の色彩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が好ましく用いられ得る。着色剤の使用量は、着色の度合い等を考慮して、粘着剤層中において10重量%以下（例えば0.001～5重量%）、好ましくは0.01～3重量%の範囲から選択することが望ましい。

10

【0080】

ここに開示される粘着剤組成物は、粘着剤に含まれ得る従来公知の種々の充填剤を含有してもよい。充填剤としては、各種の粒子状物質や繊維状物質を用いることができる。粒子状物質の構成材料は、例えば、金属、金属酸化物、炭酸カルシウム等の炭化物、水酸化アルミニウム等の水酸化物、窒化物等の無機材料；ポリマー等の有機材料；等であり得る。あるいは、クレー等の天然原料粒子を用いてもよい。さらに、粘着剤組成物は、中空構造の粒子状物質（例えば中空ガラスバルーン）や各種発泡剤（例えば熱膨張性微小球）を含んでもよい。繊維状物質としては、各種合成繊維材料や天然繊維材料を使用することができる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。このような充填剤の添加量は特に限定されず、目的や当業者の技術常識に基づき、適当量を添加すればよい。

20

【0081】

ここに開示される粘着剤組成物は、本発明の効果が著しく妨げられない範囲で、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、アクリル系粘着剤に用いられ得る公知の添加剤や、各種任意ポリマー成分を必要に応じてさらに含有してもよい。

【0082】

ここに開示される粘着剤組成物の形態は特に限定されず、例えば上述のように、UVや放射線等の活性エネルギー線により硬化して粘着剤を形成するように調製された組成物（活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物）、有機溶媒中に粘着剤（粘着成分）を含む形態の組成物（溶剤型粘着剤組成物）、粘着剤が水性溶媒に分散した形態の組成物（水分散型粘着剤組成物）であってもよく、加熱溶解状態で塗工され、室温付近まで冷えると粘着剤を形成するホットメルト型粘着剤組成物等の種々の形態の粘着剤組成物であり得る。

30

【0083】

<粘着剤層>

ここに開示される粘着剤層は、アクリル系重合物を主成分として含む。ここで、アクリル系重合物とは、アクリル系重合成分に由来する重合体（アクリル系ポリマー）だけでなく、一般にオリゴマー（アクリル系オリゴマーを含む。）と称されることのある比較的軽重合度の重合物も包含する概念である。

40

【0084】

アクリル系重合物の構成モノマー成分としては、上記アクリル系重合成分やアクリル系オリゴマーの構成モノマー成分として例示した各種モノマーが挙げられる。典型的には、アクリル系重合物を構成するモノマー成分の主成分として、鎖状アルキル（メタ）アクリレートが用いられる。良好な粘着特性を実現する観点から、鎖状アルキル（メタ）アクリレートは、アクリル系重合物を構成する全モノマー成分のうち50重量%以上（好ましくは60重量%以上、例えば70重量%以上）の割合で含まれることが適当である。上記鎖状アルキル（メタ）アクリレートとしては、上記アクリル系重合成分の構成モノマー成分として例示したものを好ましく使用することができる。

【0085】

50



粘着特性（特に、耐落下衝撃性と他の粘着特性との両立）の観点から、上記式（１）において $R^2$ が $C_{4-12}$ （例えば $C_{6-10}$ 、典型的には $C_{6-8}$ ）である鎖状アルキル（メタ）アクリレートを好ましく使用し得る。上記式（１）において $R^2$ が $C_{4-12}$ である鎖状アルキル（メタ）アクリレートは、上記アクリル系重合物の構成モノマー成分として含まれる全鎖状アルキル（メタ）アクリレートのうち、50重量%超（例えば70重量%以上、典型的には80重量%以上）を占めることが好ましい。また、その上限は、上記全鎖状アルキル（メタ）アクリレートにおいて100重量%以下（例えば95重量%以下）であり得る。

【0086】

上記アクリル系重合物は、その構成モノマー成分として極性基含有モノマーを含む。極性基含有モノマーが含まれることにより、粘着剤層の凝集力は向上する。ここに開示される技術は、上記極性基含有モノマーがN含有モノマーを含むことによって特徴づけられる。

10

【0087】

N含有モノマーとしては、上記アクリル系重合成分の構成モノマー成分として例示したN含有環を有するモノマー、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー等の1種または2種以上を好ましく使用することができる。なかでも、N含有環を有するモノマーとしてはNVP、ACMOが好ましく、アミノ基含有モノマーとしてはN、N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレートが好ましく、アミド基含有モノマーとしてはDEAA、HEAAが好ましい。

20

【0088】

極性基含有モノマーは、その他の極性基含有モノマーをさらに含み得る。その他の極性基含有モノマーとしては、上記アクリル系重合成分の構成モノマー成分として例示したカルボキシ基含有モノマー、水酸基含有モノマー等の1種または2種以上を使用することができる。

【0089】

ここに開示される技術は、アクリル系重合物を構成する全極性基含有モノマー成分に占めるN含有モノマーの割合が40重量%以上であることによって特徴づけられる。N含有モノマーを上記の割合で用いることにより、耐落下衝撃性と耐反撥性とを高レベルで両立する構成が実現される。また、極性基含有モノマーとしてN含有モノマーを使用することで、ポリカーボネート等の樹脂製の被着体への接着性が向上する。アクリル系重合物を構成する全極性基含有モノマー成分に占めるN含有モノマーの割合は、凡そ50重量%超（例えば60重量%以上、典型的には70重量%以上）であることが好ましい。上記全極性基含有モノマー成分に占めるN含有モノマーの割合の上限は特に限定されないが、例えば100重量%以下であってもよく、その他の極性基含有モノマーの効果を良好に発現させる観点から、凡そ90重量%以下（例えば80重量%以下）であってもよい。

30

【0090】

好ましい一態様では、上記極性基含有モノマーとして、N含有モノマー（例えばN含有環を有するモノマー、典型的にはNVP）とカルボキシ基含有モノマー（例えばAA）とを併用する。これにより、粘着力の凝集性が安定して発現する傾向が高まる。N含有モノマーとカルボキシ基含有モノマーとを併用する場合には、N含有モノマーおよびカルボキシ基含有モノマーの合計含有量に対するN含有モノマーの含有量の割合は、凡そ50重量%以上（例えば70重量%以上、典型的には80重量%以上）とすることが好ましい。また、上記割合は凡そ100重量%未満（例えば95重量%以下）とすることが好ましい。これにより、酸/塩基がバランスされる傾向があり、極性基含有モノマーの少量添加で凝集性を効率的に改善し得る。

40

【0091】

上記N含有モノマーの含有率に対応して、アクリル系重合物を構成する全極性基含有モノマー成分に占めるその他の極性基含有モノマーの割合は60重量%以下であり、50重量%未満（例えば40重量%以下、典型的には30重量%以下）とすることが適当であり

50

、さらには凡そ10重量%以下であってもよい。

【0092】

上述のその他の極性基含有モノマーとして、カルボキシ基含有モノマーを含むことが好ましい。なかでも、AA、MAAが好ましく、AAがより好ましい。耐落下衝撃性の観点からは、アクリル系重合物を構成する全極性基含有モノマー成分に占めるカルボキシ基含有モノマーの割合は、好ましくは15重量%以下であり、より好ましくは12重量%以下であり、さらに好ましくは10重量%以下である。耐反撥性向上の観点からは、上記全極性基含有モノマー成分に占めるカルボキシ基含有モノマーの割合は、凡そ1重量%以上（例えば3重量%以上、典型的には6重量%以上）とすることが好ましい。

【0093】

アクリル系重合物に、その他の極性基含有モノマーとしてカルボキシ基含有モノマー（例えばAA）が共重合されている場合には、アクリル系重合物を構成する全モノマー成分に占めるカルボキシ基含有モノマーの割合は、耐落下衝撃性改善の観点から、5重量%以下とすることが適当であり、好ましくは5重量%未満（例えば4重量%未満、典型的には3重量%未満）であり、より好ましくは2.5重量%以下（典型的には2重量%以下）である。また耐反撥性向上の観点から、上記カルボキシ基含有モノマーの割合は、0.5重量%以上（例えば1重量%以上、典型的には1.5重量%以上）であることが好ましい。

【0094】

また、その他の極性基含有モノマーとして、水酸基含有モノマーを含むことが好ましい。なかでも、HEA、4HBAが好ましい。粘着剤の凝集性等の観点から、アクリル系重合物を構成する全極性基含有モノマー成分に占める水酸基含有モノマーの割合は、凡そ1~40重量%（例えば3~30重量%、典型的には5~20重量%）とすることが適当である。

【0095】

上記極性基含有モノマーは、その効果を十分に発現して粘着特性に寄与するため、アクリル系重合物を構成する全モノマー成分のうち15重量%以上の割合で含まれる。アクリル系重合物を構成する全モノマー成分に占める極性基含有モノマーの総量は、凡そ18重量%以上（例えば20重量%以上、典型的には22重量%以上）であることが好ましく、凡そ40重量%以下（例えば30重量%以下、典型的には25重量%以下）であることが好ましい。

【0096】

アクリル系重合物は、その構成モノマー成分として、Tgの調整や凝集力の向上等の目的で、上記鎖状アクリル（メタ）アクリレート、極性基含有モノマーとは異なるその他の共重合性モノマーを含んでもよい。そのようなその他の共重合性モノマーとしては、上記アクリル系重合成分の構成モノマー成分として例示した脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート、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）アクリレート等の1種または2種以上を使用することができる。ここに開示されるアクリル系重合物の構成モノマー成分が、その他の共重合性モノマー（例えば脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート）を含む場合には、その含有量は、アクリル系重合物を構成する全モノマー成分のうち20重量%以下（例えば10重量%以下、典型的には5重量%以下）とすることが適当である。また上記含有量は、その他の共重合性モノマーとして例えば脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートをを用いる場合には、0.5重量%以上（例えば1重量%以上、典型的には2重量%以上）であり得る。

【0097】

また、上記その他の共重合性モノマーとして、架橋等を目的として多官能モノマーを必要に応じて含んでもよい。そのような多官能モノマーとしては、上記アクリル系重合成分の構成モノマー成分として例示した、1分子中に2以上（典型的には3以上）の重合性官能基（典型的には（メタ）アクリロイル基）を有するモノマーの1種または2種以上を用いることができる。ここに開示されるアクリル系重合物の構成モノマー成分が多官能モノマーを含む場合には、その含有量は、アクリル系重合物を構成する全モノマー成分のうち

10

20

30

40

50

0.01~1重量% (例えば0.02~1重量%、典型的には0.05~0.5重量%) とすることが好ましい。

【0098】

ここに開示される粘着剤層は、アクリル系重合成分の完全重合物であるアクリル系ポリマーを含む。アクリル系ポリマーのモノマー組成(モノマー種、使用比率等)は、アクリル系重合成分のモノマー組成に関する説明と同じであるので、ここでは説明は繰り返さない。アクリル系ポリマーのMwは、 $20 \times 10^4$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $30 \times 10^4$ 以上であり、例えば $40 \times 10^4$ 以上であり得る。上記Mwの上限は特に限定されないが、粘着剤組成物の調製容易性や塗工性等の観点から、通常は、Mwは $200 \times 10^4$ 以下であることが好ましく、 $150 \times 10^4$ 以下であることがより好ましい。

10

【0099】

ここに開示される粘着剤層は、上述の粘着剤組成物と同様、アクリル系オリゴマーを含む。アクリル系オリゴマーに関する事項(モノマー組成等)については、粘着剤組成物において説明した内容と同じであるので、ここでは説明は繰り返さない。

【0100】

また、ここに開示される粘着剤層は、上述の粘着剤組成物に含まれる添加成分として例示した各種の添加成分(粘着付与剤、着色剤等)を、必要に応じて含み得る。その詳細(化合物名、配合割合等)については、粘着剤組成物において説明した内容と基本的に同じであるので、ここでは説明は繰り返さない。

20

【0101】

ここに開示される技術における粘着剤は、上述のような組成の全構成モノマー成分を、重合物(例えばアクリル系ポリマーやアクリル系オリゴマー)、未重合物(すなわち、重合性官能基が未反応である形態)、あるいはこれらの混合物の形態で含有する粘着剤組成物を用いて形成され得る。ここに開示される粘着剤組成物が部分重合物を含む場合、上記粘着剤組成物は、該組成物中に含まれる未反応のモノマー(例えば追加モノマーを含み得る。)を適切な手段で重合することにより硬化する。この態様において、粘着剤組成物を硬化して粘着剤(粘着剤層)を形成するための重合方法は特に制限されず、上記モノマー成分を部分的に重合する際に用いた重合方法と同じ方法、あるいは異なる方法を適宜採用することができる。

30

【0102】

ここに開示される粘着剤層は、従来公知の方法によって形成することができる。例えば、剥離性を有する表面(剥離面)に粘着剤組成物を付与(典型的には塗付)して硬化(硬化反応や乾燥等)させることにより粘着剤層を形成する方法を好ましく採用することができる。あるいは、基材に粘着剤組成物を直接付与(典型的には塗付)して硬化させることにより粘着剤層を形成する方法(直接法)や、剥離面に粘着剤組成物を付与して硬化させることにより該表面上に粘着剤層を形成し、その粘着剤層を基材に転写する方法(転写法)を採用してもよい。上記剥離面としては、剥離ライナーの表面や、剥離処理された基材背面等を利用し得る。上記塗付は、グラビアロールコーター、リバースロールコーター等の公知または慣用のコーターを用いて行えばよい。なお、ここに開示される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。

40

【0103】

好ましい一態様において、粘着剤組成物から粘着剤を形成する際の重合(典型的には光重合)は、UV照射により行うことができる。UV照射に用いられるUVランプとしては、波長300~400nm領域にスペクトル分布をもつものが好適に用いられる。例えば、ケミカルランプ、ブラックライト(例えば、東芝ライテック社製のブラックライト)、メタルハライドランプ等を光源として用いることができる。特に、波長300~400nmにおける照度が1~50mW/cm<sup>2</sup>となるようにUVを照射することが好ましい。U

50

Vの照度を $50\text{ mW/cm}^2$ 以下(典型的には $40\text{ mW/cm}^2$ 以下、例えば $30\text{ mW/cm}^2$ 以下)とすることは、より良好な粘着特性を得る観点から有利である。UVの照度を $1\text{ mW/cm}^2$ 以上(より好ましくは $2\text{ mW/cm}^2$ 以上、例えば $3\text{ mW/cm}^2$ 以上)とすることは、生産性の観点から有利である。上記UV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(トプコン社製、商品名「UVR-T1」、受光部型式UD-T36)を用いて測定することができる。なお、粘着剤層の形成をUV照射を利用して行う場合には、雰囲気中の酸素による反応阻害を抑制する観点から、粘着剤層の両面が剥離ライナーや基材に覆われた状態で硬化反応を行うことが好ましい。

#### 【0104】

ここに開示される粘着剤層のゲル分率は、凡そ10重量%以上であることが適当である。凝集性の観点から、上記ゲル分率は30重量%以上(例えば50重量%以上、典型的には60重量%以上)が好ましい。また粘着性の観点から、上記ゲル分率は90重量%以下(例えば85重量%以下、典型的には80重量%以下)が適当である。上記ゲル分率は、モノマー組成、構成モノマー成分の重合転化率、重合物のMw、粘着剤層の形成条件(粘着剤組成物の硬化条件、例えば光照射条件や乾燥条件)等により調整することができる。

#### 【0105】

上記ゲル分率は、以下の方法により測定することができる。すなわち、測定サンプル約 $0.1\text{ g}$ を、平均孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のテトラフルオロエチレン樹脂製多孔質シートで巾着状に包み、口を風糸で縛る。テトラフルオロエチレン樹脂製多孔質シートと風糸の合計重量 $W_a\text{ (mg)}$ は予め計測しておく。そして、包みの重量(粘着剤と包みの合計重量) $W_b\text{ (mg)}$ を計測する。この包みを容量 $50\text{ mL}$ 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。)、この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 $23$ )で7日間静置した後、上記包みを取り出して $120$ で2時間乾燥させ、乾燥後における包みの重量 $W_c\text{ (mg)}$ を計測する。該粘着剤のゲル分率(%)は、上記 $W_a$ 、 $W_b$ および $W_c$ を以下の式：

$$\text{ゲル分率}[\%] = (W_c - W_a) / (W_b - W_a) \times 100 ;$$

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シートとしては、日東電工社製の商品名「ニトフロンNTF1122」(平均孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率75%、厚さ $85\text{ }\mu\text{m}$ )またはその相当品を使用することができる。後述の実施例におけるゲル分率についても同様である。

#### 【0106】

ここに開示される粘着剤層の厚さは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることが適当である。粘着特性(特に耐落下衝撃性や耐反撥性)の観点から、上記厚さは $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上(例えば $90\text{ }\mu\text{m}$ 以上、典型的には $140\text{ }\mu\text{m}$ 以上)とすることが好ましい。また上記厚さの上限は、凡そ $5\text{ mm}$ 以下とすることが適当である。凝集性等の観点から、上記厚さは $1500\text{ }\mu\text{m}$ 以下(例えば $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下、典型的には $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下)とすることが好ましい。ここに開示される粘着シートが基材の両面に粘着剤層を備える両面粘着シートの場合、各粘着剤層の厚さは同じであってもよく、異なってもよい。また、粘着シートは、多層構造の粘着剤層を備えるものであってもよい。その場合、複数の粘着剤層は、ここに開示される粘着剤層と従来公知の粘着剤層との積層構造を有するものであってもよい。

#### 【0107】

##### <基材>

ここに開示される粘着シートが基材付き粘着シートである場合には、粘着剤層を支持(裏打ち)する基材として、各種のシート状基材を用いることができる。上記基材としては、例えば、樹脂フィルム、紙、布、ゴムシート、発泡体シート、金属箔、これらの複合体等を用いることができる。上記基材(例えば樹脂フィルム基材やゴムシート基材、発泡体シート基材等)の粘着剤層が配置される面(粘着剤層側表面)には、コロナ放電処理、プラズマ処理、UV照射処理、酸処理、アルカリ処理、下塗り剤の塗付等の、公知または慣用の表面処理が施されていてもよい。あるいはまた、ここに開示される粘着シートが基材の片面に粘着剤層が設けられた片面接着性の粘着シートの場合、基材の粘着剤層非形成面

10

20

30

40

50

(背面)には、剥離処理剤(背面処理剤)による剥離処理が施されていてもよい。

【0108】

<剥離ライナー>

剥離ライナーとしては、慣用の剥離紙等を使用することができ、特に限定されない。例えば、樹脂フィルムや紙等のライナー基材の表面に剥離処理層を有する剥離ライナーや、フッ素系ポリマー(ポリテトラフルオロエチレン等)やポリオレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン等)の低接着性材料からなる剥離ライナー等を用いることができる。上記剥離処理層は、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上記ライナー基材を表面処理して形成されたものであり得る。

【0109】

<粘着シートの特性>

好ましい一態様によると、60回落下を行う耐落下衝撃性評価において、25回(好ましくは40回、より好ましくは50回)落下させるまで剥がれ等の接合不具合が認められないレベルの耐落下衝撃性を示す粘着シート(典型的には両面粘着シート)が実現され得る。この特性を満たす粘着シートは、落下等の衝撃に耐えて接合を維持する性能(すなわち耐落下衝撃性)に優れるので、例えば携帯型電子機器等のように使用時に落とすことが想定される用途において部品の接合等に用いられる粘着シートとして好適である。特に好ましい一態様に係る粘着シートによると、上記耐落下衝撃性評価において60回落下させても接合不具合が認められないレベルの耐落下衝撃性が実現される。耐落下衝撃性評価は後述の実施例に記載の方法で行われる。

【0110】

好ましい一態様によると、耐反撥性試験において、試験片の浮きが15mm以下(好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下)を満たすレベルの耐反撥性を示す粘着シートが実現される。上記特性を示す粘着シートは段差追従性にも優れたものとなり得る。特に好ましい一態様に係る粘着シートによると、上記耐反撥性試験における試験片の浮きが実質的に認められないレベルの耐反撥性が実現される。耐反撥性試験は、具体的には後述の実施例に記載の方法で行われる。

【0111】

ここに開示される粘着シートは、12N/20mm以上の180度剥離強度(対ポリカーボネート(PC)粘着力)を示すことが好ましい。上記特性を示す粘着シートは、被着体(特に、PC等の樹脂製被着体)を強固に接着することが可能であり、接合や固定等に好ましく利用され得る。例えば、携帯型電子機器に用いられる両面粘着シートのように接着領域が小面積化する傾向にある用途において、高い接着信頼性を維持することができる。上記対PC粘着力は、15N/20mm以上(例えば18N/20mm以上、典型的には22N/20mm以上)であることがより好ましい。対PC粘着力は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

【0112】

ここに開示される粘着シートは、所望の光学特性(透過率、反射率等)を有するものであり得る。例えば、遮光用途に用いられる粘着シートは、全光線透過率が0%以上20%以下(より好ましくは0%以上10%以下)であることが好ましい。全光線透過率は後述の実施例に記載の方法で測定される。粘着シートの光学特性は、例えば、粘着剤層または基材を着色すること等により調整することができる。

【0113】

ここに開示される粘着シート(粘着剤層と基材とを含み得るが、剥離ライナーは含まない。)の総厚は特に限定されず、凡そ10 $\mu$ m~5mmの範囲とすることが適当である。粘着シートの総厚は、耐落下衝撃性等の粘着特性等を考慮して60~1500 $\mu$ m(例えば90~800 $\mu$ m、典型的には140~500 $\mu$ m)程度とすることが好ましい。粘着シートの総厚を所定値以下とした場合には、粘着シートを適用した製品の薄膜化、小型化、軽量化、省資源化等の点で有利になり得る。

【0114】

## &lt;用途&gt;

ここに開示される粘着シートは、耐落下衝撃性と耐反撥性とが高いレベルで両立されている。また好適な一態様では、粘着力に優れる。このため、落下等による衝撃を受けやすい携帯機器において、接合、固定、衝撃吸収等の目的で用いられる粘着シート（典型的には両面粘着シート）として好適なものとなり得る。また、上記の特長を生かして、電子機器用途、例えば、携帯型電子機器（例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット型パソコン、ノートパソコン、カメラ等）の表示部を保護する保護パネル（レンズ）固定用、携帯電話のキーモジュール部材固定用、テレビのデコレーションパネル固定用、パソコンのバッテリーパック固定用、デジタルビデオカメラのレンズ防水等の用途に好ましく適用され得る。特に好ましい用途として、携帯型電子機器用途が挙げられる。特に、液晶表示装置を内蔵する携帯型電子機器に好ましく使用され得る。例えば、このような携帯型電子機器において、表示部を保護する保護パネル（レンズ）と筐体とを接合する用途等に好適である。なお、本明細書において「携帯」とは、単に携帯することが可能であるだけでは充分ではなく、個人（標準的な成人）が相対的に容易に持ち運び可能なレベルの携帯性を有することを意味するものとする。また、本明細書における「レンズ」は、光の屈折作用を示す透明体および光の屈折作用のない透明体の両方を含む概念である。つまり、本明細書における「レンズ」には、屈折作用がない、単なる携帯型電子機器の表示部を保護する保護パネルも含まれる。

10

## 【0115】

ここに開示される粘着シートの被着対象は特に限定されない。上記粘着シートは、例えば、ステンレス鋼（SUS）、アルミニウム等の金属材料；ガラス、セラミックス等の無機材料；PC、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の樹脂材料；天然ゴム、ブチルゴム等のゴム材料；およびこれらの複合素材等からなる表面を有する被着体に貼り付けられて用いられ得る。

20

## 【0116】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかると示すも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、特に断りがない限り重量基準である。また、各評価項目は、それぞれ次のようにして測定または評価した。

## 【0117】

## [評価方法]

## (1) 耐落下衝撃性

両面粘着シートを、図3に示すような横53mm、縦116mm、幅1mmの窓枠状（額縁状）にカットして、窓枠状両面粘着シートを得た。この窓枠状両面粘着シートを用いて、PC板（横70mm、縦：130mm、厚み2mm）とガラス板（横53mm、縦116mm、厚み1mm、重量18g）とを、5kgのローラを1往復させる条件で圧着することにより貼り合わせて、評価用サンプルを得た（図3（a）（b）参照）。

図3は、上記評価用サンプルの概略図であって、（a）は上面図、（b）はそのB-B'線断面図である。図3において、符号50は窓枠状の両面粘着シート、符号51はPC板、符号52はガラス板を示している。

30

40

これらの評価用サンプルのPC板の背面（ガラス板と貼り合わされた面とは反対側の面）に、110gの錘を取り付けた。上記錘付きの評価用サンプルにつき、常温（23程度）にて、1.2mの高さからコンクリート板に60回自由落下させる落下試験を行った。このとき、上記評価用サンプルの6面が順次下方となるように、落下の向きを調節した。すなわち、6面につきそれぞれ1回の落下パターンを10サイクル行った。

そして、1回落下させる毎に、PC板とガラス板との間に剥がれが生じたか否かを目視で確認し、剥がれが生じるまでの落下回数を耐落下衝撃性として評価した。60回落下させた後にも剥がれが認められなかった場合には「60回以上」と表示した。

## 【0118】

## (2) 耐反撥性

50

各両面粘着シートを幅20mm、長さ180mmのサイズにカットし、第1の剥離ライナーを剥がして露出した第1粘着面に同じサイズにカットした厚さ0.5mmのアルミニウム板を貼り付けて裏打ちして試験片を作製した。この試験片を、23℃、RH50%の環境下、ラミネータを用いて、30mm×200mmサイズにカットした厚さ2mmのPC板に圧着した後、同環境下で24時間保持した。次いで、図4に示されるように、試験片の貼り付けられたPC板を弦長190mmの円弧状に反らせた。これを、70℃の雰囲気下で72時間保持し、上記試験片の端部がPC板表面から浮きあがった距離h(mm)を測定した(図5)。なお、図4~5中、符号100、200、300は、第1および第2の剥離ライナーを除いた両面粘着シート、アルミニウム板、PC板をそれぞれ示す。

【0119】

10

(3) 対ポリカーボネート粘着力

両面粘着シートの一方向の粘着面を覆う剥離ライナーを剥がし、該一方向の粘着面に厚さ50μmのPETフィルムを貼り合わせた。これを幅20mm、長さ100mmのサイズにカットして測定サンプルを作製した。

23℃、50%RHの環境下にて、上記測定サンプルの他方向の粘着面を露出させ、該他方向の粘着面をPC板の表面に、2kgのローラを1往復させて圧着した。これを同環境下に30分間放置した後、万能引張圧縮試験機(製品名「TG-1kN」、ミネベア社製)を使用して、JIS Z 0237に準じて、引張速度300mm/分、剥離角度180度の条件で、剥離強度[N/20mm幅]を測定した。

【0120】

20

(4) 光透過性

剥離ライナーを剥がした後の両面粘着シートの全光線透過率を、JIS K 7361に準拠してヘイズメーター(村上色彩技術研究所製、商品名「HM-150」)を用いて測定した。全光線透過率が20%以下であった場合、「無」と評価し、全光線透過率が20%を超えた場合、「有」と評価した。

【0121】

<例1>

[粘着剤組成物の調製]

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)78部、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)18部および2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)4部からなるモノマー混合物を、光重合開始剤としての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」)0.05部および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」)0.05部とともに四つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下、UVを照射して部分的に光重合させることにより、部分重合物を含むシロップAを得た。このシロップAにおける上記モノマー混合物の重合転化率は約10%であった。

30

このシロップA100部に、追加モノマーとしてのアクリル酸(AA)2部と、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)0.12部と、アクリル系オリゴマー3部と、黒色系着色剤(大日精化工業社製、商品名「AT-DN101ブラック」)0.8部とを添加して混合することにより、本例に係る粘着剤組成物を調製した。

40

アクリル系オリゴマーとしては、下記の方法で調製したものを使用した。ジシクロペンタニルメタクリレート(DCPMA:日立化成工業社製、商品名「FA-513M」)60部およびメチルメタクリレート(MMA)40部に、連鎖移動剤としてのチオグリコール酸3部と、溶剤としてのトルエンとを配合し、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。次いで、この混合物を70℃に昇温し、70℃で1時間攪拌した後、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.2部を加えた。これを70℃で2時間、次いで80℃で2時間の条件で反応させた。その後、130℃の状態に減圧し、1時間攪拌して残留モノマーを除去して、Mwが凡そ0.55×10<sup>4</sup>でTgが凡そ144℃のアクリル系オリゴマーを得た。

【0122】

50

[ 粘着シートの作製 ]

一方の面がシリコン系剥離処理剤で処理された剥離面となっている厚さ38 $\mu$ mのPETフィルムを2枚用意した。そのうち1枚目のPETフィルムの剥離面上に上記粘着剤組成物を塗付した。その塗付された粘着剤組成物の上に2枚目のPETフィルムの剥離面を被せ、これにUVを照射することにより、上記粘着剤組成物を硬化させて厚さ230 $\mu$ mの粘着剤層を形成した。UVの照射は、ブラックライト(15W/cm)を用いて、光照度5mW/cm<sup>2</sup>(ピーク感度波長約350nmの工業用UVチェッカー(トプコン社製、商品名「UVR-T1」、受光部型式UD-T36)により測定)、光量1500mJ/cm<sup>2</sup>の条件で行った。このようにして、粘着剤層からなる両面粘着シートを得た。この粘着シートの第1粘着面および第2粘着面は、上記2枚のPETフィルム(剥離ライナー)によりそれぞれ保護されている。なお、この例に係る粘着剤層のゲル分率は、約70重量%であった。

10

【0123】

<例2~6>

追加モノマーの使用量、アクリル系オリゴマーの使用量、その他の添加剤(粘着付与剤、黒色系着色剤)の使用の有無や使用量を、表1に示す内容に変更した他は例1と同様にして、各例に係る粘着剤組成物を調製した。当該粘着剤組成物を用いて、例1と同様にして、表1に示す厚さの粘着剤層からなる例2~6に係る両面粘着シートを作製した。

【0124】

<例7>

20

2EHA80部、2-メトキシエチルアクリレート(2MEA)11.5部、NVP7部およびN-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(HEAA)1.5部からなるモノマー混合物を、光重合開始剤としての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」)0.05部および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」)0.05部とともに四つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下、UVを照射して部分的に光重合させることにより、部分重合物を含むシロップBを得た。このシロップBにおける上記モノマー混合物の重合転化率は約10%であった。

このシロップB100部に、追加モノマーとしてのAA3部と、HDDA0.12部と、アクリル系オリゴマー5部とを添加して混合することにより、本例に係る粘着剤組成物を調製した。アクリル系オリゴマーとしては例1で用いたものと同種のものを用いた。この粘着剤組成物を用いた他は例1と同様にして本例に係る両面粘着シートを作製した。

30

【0125】

例1~7に係る粘着シートにおける上記の測定評価の結果を表1に示す。この表1には、各例に係る粘着シートの概略構成も示す。なお、表中「-」は不添加を示す。

【0126】



【表 1】

表1

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
シロップ (部)	2EHA	78	78	78	78	78	78	80
	NVP	18	18	18	18	18	18	7
	HEA	4	4	4	4	4	4	-
	2MEA	-	-	-	-	-	-	11.5
	HEAA	-	-	-	-	-	-	1.5
	計	100	100	100	100	100	100	100
追加モノマー(部)	AA	2	2	2	2	2	4	3
多官能モノマー(部)	HDDA	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
アクリル系オリゴマー(部)	DCPMA:MMA=60:40	3	5	3	5	-	-	5
添加剤(部)	アルコンP-125	-	-	1.5	-	-	-	-
	着色剤	0.8	0.8	0.8	-	0.8	0.8	-
極性基含有モノマー割合[%]		22.9	22.4	22.9	22.4	23.5	25.0	21.3
N含有モノマー/極性基含有モノマー[%]		75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	69.2	30.4
厚さ[um]		230	250	250	230	230	250	230
耐落下衝撃性[回]		57	60	60	29	46	1	60
耐反撥性[mm]		15	0	6	0	50	0	20
対PC粘着力[N/20mm]		19	28	26	23	17	25	13
光透過性		無	無	無	有	無	無	有

## 【0127】

表1に示されるように、極性基含有モノマー単位としてN含有モノマー単位を所定以上の割合で含むアクリル系重合体を使用し、かつ該アクリル系重合体の一成分としてアクリル系オリゴマーを使用した例1～例4の粘着シートは、耐反撥性を高いレベルに維持しつつ耐落下衝撃性を改善することができた。これに対して、例5、例6では、耐落下衝撃性と耐反撥性との両立を実現することができなかった。その一因として、これらの例では、アクリル系オリゴマーを使用しなかったため、耐落下衝撃性、耐反撥性に寄与する粘着特性が得られなかったことが考えられる。また、N含有モノマーの使用量が少なかった例7では、耐反撥性が低下する傾向が認められた。このことは、耐反撥性を高いレベルに維持するためには、所定量以上のN含有モノマーが必要であることを示唆している。

## 【0128】

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、特許請求の範囲を限定するものではない。特許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。

## 【符号の説明】

## 【0129】

- 1, 2 粘着シート
- 21 粘着剤層
- 31, 32 剥離ライナー

10

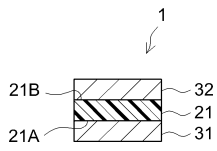
20

30

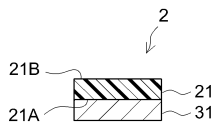
40

50

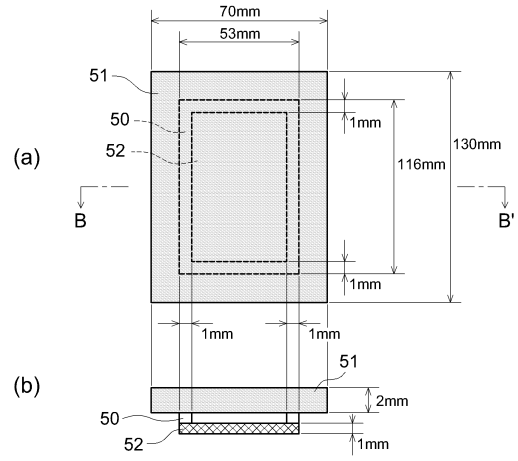
【 図 1 】



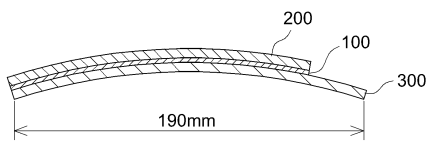
【 図 2 】



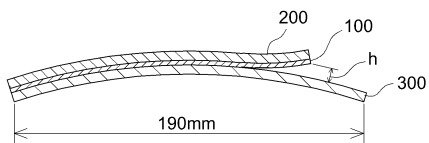
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-034655(JP,A)  
特開2014-051644(JP,A)  
特開2014-012808(JP,A)

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