

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5419376号  
(P5419376)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl.	F I	
C09J 4/02 (2006.01)	C09J 4/02	
C09J 133/06 (2006.01)	C09J 133/06	
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02	Z
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44	C
C08F 265/06 (2006.01)	C08F 265/06	

請求項の数 4 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-91943 (P2008-91943)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008. 3. 31)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2008-285657 (P2008-285657A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成20年11月27日 (2008. 11. 27)	(74) 代理人	100101362
審査請求日	平成22年11月22日 (2010. 11. 22)		弁理士 後藤 幸久
(31) 優先権主張番号	特願2007-112412 (P2007-112412)	(72) 発明者	岡本 昌之
(32) 優先日	平成19年4月20日 (2007. 4. 20)		大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	白井 光義
			大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	上杉 正紀
			大阪府茨木市下穂積一丁目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】 粘着シートの自動車塗膜面への接着方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン系表面調整剤が表面にブリードアウトしている自動車塗膜に対して、自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを貼付する、自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層 ( X ) の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層 ( Y ) を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数 2 ~ 14 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合物 ( a ) 、および、単量体成分として ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル ( b 1 ) 96 ~ 99 . 5 重量% 及び ( メタ ) アクリロイル基を有するシリコンオイル ( b 2 ) 0 . 1 ~ 4 重量% を含む、重量平均分子量 1000 ~ 30000 である ( メタ ) アクリル酸エステル共重合オリゴマー ( b ) を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法。

【請求項2】

シリコン系表面調整剤が表面にブリードアウトしている自動車塗膜に、自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを介して物品を貼付する、自動車塗膜面に対する物品の接合方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層 ( X

）の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層（Y）を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数2～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（a1）を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合物（a）、および、単量体成分として（メタ）アクリル酸アルキルエステル（b1）96～99.5重量%及び（メタ）アクリロイル基を有するシリコンオイル（b2）0.1～4重量%を含む、重量平均分子量1000～30000である（メタ）アクリル酸エステル共重合オリゴマー（b）を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する物品の接合方法。

【請求項3】

塗膜表面を光電子分光分析（ESCA）で分析した際の表面に占めるSi元素比率が1～20%である自動車塗膜に対して、自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを貼付する、自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層（X）の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層（Y）を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数2～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（a1）を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合物（a）、および、単量体成分として（メタ）アクリル酸アルキルエステル（b1）96～99.5重量%及び（メタ）アクリロイル基を有するシリコンオイル（b2）0.1～4重量%を含む、重量平均分子量1000～30000である（メタ）アクリル酸エステル共重合オリゴマー（b）を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法。

【請求項4】

塗膜表面を光電子分光分析（ESCA）で分析した際の表面に占めるSi元素比率が1～20%である自動車塗膜に、自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを介して物品を貼付する、自動車塗膜面に対する物品の接合方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層（X）の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層（Y）を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数2～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（a1）を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合物（a）、および、単量体成分として（メタ）アクリル酸アルキルエステル（b1）96～99.5重量%及び（メタ）アクリロイル基を有するシリコンオイル（b2）0.1～4重量%を含む、重量平均分子量1000～30000である（メタ）アクリル酸エステル共重合オリゴマー（b）を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する物品の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル系粘着剤組成物に関する。詳しくは、自動車塗装面接着用粘着シートの粘着層等として用いられる活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物に関する。また、該粘着剤組成物を用いたアクリル系粘着シート、および該粘着シートの自動車塗膜面への接着方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の外装、ボディの保護や装飾のために、モール、プレートなどを貼着するために、発泡体を基材とした粘着テープ又はシート（以下、「テープ又はシート」を、単に「シート」と総称する）が用いられている。このような自動車用塗膜に接着させる粘着シートとしては、例えば、粘着剤層中にガラスのマイクロバブル（中空微粒子）を分散さ

10

20

30

40

50

せることで、接着強さと剪断力に優れた発泡体用粘着テープを用いることができる（特許文献1参照）。しかし、上記発泡体用粘着テープは、剪断強度は高いものの、接着性が十分でないという問題を有していた。

【0003】

かかる接着性の問題を解決する手段としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル成分単位を主構成単位とする、重量平均分子量が50000以上である粘着性ポリマー、同じく重量平均分子量が20000以下である粘着付与樹脂及び（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするモノマーからなる実質的に溶剤を含有していない粘着剤組成物（特許文献2参照）や、光活性官能基を有するアクリル系高分子量体を主成分とする光硬化型の粘着剤を用い、さらに基材層に無機中空粒子を添加した感圧性両面接着テープ（特許文献3参照）などが知られている。

10

【0004】

しかしながら、近年、上記粘着テープまたはシートの被着体である自動車塗膜材料が変更されてきており、これに伴って新たな問題が生じてきている。自動車塗料としては、主にアクリル-メラミン架橋物が従来用いられていたが、該塗料は、メラミン樹脂のトリアジン環が加水分解してシミが発生するため、酸性雨に弱いという欠点を有する。このため、酸性雨対策の観点から、メラミン樹脂を未使用または使用量を低減させたアクリル系の塗料が用いられてきている（特許文献4参照）。また、環境問題への対応から下塗り塗料が溶剤系から水系塗料に変更され、塗布時のはじき防止などの観点から塗料中に添加される表面調整剤として、シリコン系の表面調整剤が多量に用いられるようになってきている（特許文献5、6参照）。上記、耐酸性雨塗料からなる表面は、従来のアクリル-メラミン架橋物からなる塗料に比べ、接着性が低下する傾向にあった。また、シリコン系表面調整剤も、シリコンのような低表面張力物質が塗膜表面に存在することにより、粘着シートとの濡れ性が低下し接着力低下を招いており、この傾向は、特に表面調整剤を多量に添加した場合には顕著であった。

20

【0005】

すなわち、近年の新たな耐酸性雨性の自動車塗膜に対しては、未だ十分な接着力を発揮できる粘着シートが得られていないのが現状である。

【0006】

【特許文献1】特公昭57-17030号公報

30

【特許文献2】特開2001-49200号公報

【特許文献3】特開2000-248241号公報

【特許文献4】特開平6-108001号公報

【特許文献5】特開2002-241698号公報

【特許文献6】特開2003-226834号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、酸性雨耐性塗膜に対しても優れた接着力を発揮し、特にシリコン系の表面調整剤がブリードアウトしている状態の塗膜表面に対しても優れた接着力を発揮する粘着層を形成できるアクリル系粘着剤組成物を提供することにある。また、該粘着剤組成物を用いたアクリル系粘着シートと該シートの自動車塗膜への接着方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー混合物及び/又はその部分重合物と、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリロイル基を有するシリコンオイルを単量体成分とする共重合オリゴマーからなるアクリル系粘着剤、該粘着剤を用いた粘着シートによって、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成した。さらに、該粘着シートが特定の自動車塗膜に特に効果的であることを見出し、本発明を完成した。

50

## 【 0 0 1 7 】

本発明は、シリコン系表面調整剤が表面にブリードアウトしている自動車塗膜に対して、前記の自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを貼付する、自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層 ( X ) の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層 ( Y ) を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数 2 ~ 1 4 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合物 ( a )、および、単量体成分として ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル ( b 1 ) 9 6 ~ 9 9 . 5 重量% 及び ( メタ ) アクリロイル基を有するシリコンオイル ( b 2 ) 0 . 1 ~ 4 重量% を含む、重量平均分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 である ( メタ ) アクリル酸エステル共重合オリゴマー ( b ) を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法を提供する。

10

## 【 0 0 1 8 】

また、本発明は、シリコン系表面調整剤が表面にブリードアウトしている自動車塗膜に、前記の自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを介して物品を貼付する、自動車塗膜面に対する物品の接合方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層 ( X ) の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層 ( Y ) を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数 2 ~ 1 4 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合物 ( a )、および、単量体成分として ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル ( b 1 ) 9 6 ~ 9 9 . 5 重量% 及び ( メタ ) アクリロイル基を有するシリコンオイル ( b 2 ) 0 . 1 ~ 4 重量% を含む、重量平均分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 である ( メタ ) アクリル酸エステル共重合オリゴマー ( b ) を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する物品の接合方法を提供する。

20

## 【 0 0 1 9 】

さらに、本発明は、塗膜表面を光電子分光分析 ( E S C A ) で分析した際の表面に占める S i 元素比率が 1 ~ 2 0 % である自動車塗膜に対して、前記の自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを貼付する、自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層 ( X ) の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層 ( Y ) を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数 2 ~ 1 4 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合物 ( a )、および、単量体成分として ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル ( b 1 ) 9 6 ~ 9 9 . 5 重量% 及び ( メタ ) アクリロイル基を有するシリコンオイル ( b 2 ) 0 . 1 ~ 4 重量% を含む、重量平均分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 である ( メタ ) アクリル酸エステル共重合オリゴマー ( b ) を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する粘着シートの接着方法を提供する。

30

40

## 【 0 0 2 0 】

さらに、本発明は、塗膜表面を光電子分光分析 ( E S C A ) で分析した際の表面に占める S i 元素比率が 1 ~ 2 0 % である自動車塗膜に、前記の自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートを介して物品を貼付する、自動車塗膜面に対する物品の接合方法であり、

前記自動車塗膜面接着用アクリル系粘着シートが、中空微小球状体を含む弾性体層 ( X ) の少なくとも片面に、アクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層 ( Y ) を有し、

前記アクリル系粘着剤組成物が、炭素数 2 ~ 1 4 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリ

50

ル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合体 ( a )、および、単量体成分として ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル ( b 1 ) 96 ~ 99 . 5 重量% 及び ( メタ ) アクリロイル基を有するシリコーンオイル ( b 2 ) 0 . 1 ~ 4 重量% を含む、重量平均分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 である ( メタ ) アクリル酸エステル共重合オリゴマー ( b ) を含むことを特徴とする自動車塗膜面に対する物品の接合方法を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明のアクリル系粘着剤組成物によれば、前記構成を有しているため、酸性雨耐性塗膜、特に、シリコーン系表面調整剤が多量に添加された塗膜等の難接着性塗膜に対しても優れた接着力を示す粘着層を形成しうる。このため、該粘着剤組成物を粘着層として用いた粘着シートは、上記難接着性の自動車塗膜等に用いた場合にも、使用中に剥がれなどのトラブルが発生しない優れた特性を発揮する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 2 】

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、炭素数 2 ~ 1 4 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) を主成分とするビニル系モノマー又はその部分重合体 ( a ) ( 以下、「成分 ( a ) 」と称する)、及び、( メタ ) アクリル酸アルキルエステル ( b 1 ) と ( メタ ) アクリロイル基を有するシリコーンオイル ( b 2 ) を必須の単量体成分とする ( メタ ) アクリル酸エステル共重合オリゴマー ( b ) ( 以下、「成分 ( b ) 」と称する) を必須の構成成分とする。また、上記に加えて、光重合開始剤 ( c )、多官能 ( メタ ) アクリレート ( d ) を構成成分として含むことが好ましい。さらに、その他の添加剤成分を含んでいてもよい。なお、本発明にいう「( メタ ) アクリル」とは「アクリル及び / 又はメタクリル」を意味し、他も同様である。

20

【 0 0 2 3 】

なお、本発明においては、特に記載がない限り、「主成分」とは、当該全成分の総重量に対して 5 0 重量% 以上 ( 5 0 ~ 1 0 0 重量% ) であることをいい、好ましくは 7 0 重量% 以上であることをいう。

【 0 0 2 4 】

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、特に限定されないが、活性エネルギー線硬化性であることが好ましく、さらに好ましくは紫外線硬化性である。紫外線硬化性である場合には、溶剤を使用しないため環境面で優れ、さらに厚膜化が容易となる。

30

【 0 0 2 5 】

[ 成分 ( a ) : ビニル系モノマー及び / 又はその重合体 ]

本発明のアクリル系粘着剤組成物に用いる成分 ( a ) は、主として粘着性を担う粘着剤成分であり、ビニル系モノマー又はその部分重合体である。上記成分 ( a ) として用いられるビニル系モノマーは、炭素数 2 ~ 1 4 のアルキル基 ( シクロアルキル基を含む ) を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) を主成分とする。ビニル系モノマーは、単一のモノマー ( a 1 ) のみから構成されていてもよいし、複数のモノマー ( a 1 ) の混合物またはモノマー ( a 1 ) とそれ以外の共重合性モノマー ( a 2 ) との混合物であってもよい。また、成分 ( a ) は、上記ビニル系モノマー混合物を予備重合した部分重合体であってもよい。ここでいう「部分重合体」とは、ビニル系モノマー混合物を一部重合させたものであり、ビニル系モノマーを単量体成分とする低重合度の重合体、又は、該重合体と未反応のビニル系モノマーの混合物をいう。

40

【 0 0 2 6 】

上記ビニル系モノマーに用いられる ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) ( 以下、「モノマー ( a 1 ) 」と称する) は、炭素数 2 ~ 1 4 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルである。中でも、接着特性のバランスの観点から、炭素数は 3 ~ 1 0 が好ましく、より好ましくは 4 ~ 9 である。( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマー ( a 1 ) としては、例えば、エチル ( メ

50

た) 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、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。中でも、接着特性のバランスの観点から、上記のアクリル酸アルキルエステルが好ましく、特に好ましくは、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、*n*-ブチルアクリレートである。これらのモノマー(a1)は1種または2種以上を用いることができる。

【0027】

また、本発明のビニル系モノマーとして用いられる共重合性モノマー(a2)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有モノマー；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メチルアクリレート等のヒドロキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物モノマー；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホプロピルアクリレート等のスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等の燐酸基含有モノマー；(メタ)アクリルアミド、*N*-置換(メタ)アクリルアミド(例えば*N*-メチロールアクリルアミドなど)等のアミド系モノマー；*N*-(メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、*N*-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、*N*-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタ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などが挙げられる。さらに、酢酸ビニル、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、*N*-ビニルカプロラクタム等のビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノアクリレート系モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジル、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フッ素(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステル系モノマー；メチル(メタ)アクリレートやオクタデシル(メタ)アクリレート等の上記炭素数2~14のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a1)とは異なるアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートなども共重合性モノマー(a2)として用いられていてもよい。上記共重合性モノマー(a2)は、1種又は2種以上が用いられる。

【0028】

共重合性モノマー(a2)としては、上記の中でも、ヒドロキシル基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマーが好ましく、特に、アクリル酸が好ましい。例えば、成分(a)において、共重合性モノマー(a2)としてのアクリル酸を、モノマー(a1)/共重合性モノマー(a2)=90/10~99/1の割合(重量%)で用いると、接着力の向上を図ることができる。

【0029】

本発明の成分(a)中におけるモノマー(a1)成分の含有量は、70重量%以上である。本発明の成分(a)において、共重合性モノマー(a2)が用いられる場合、モノマー(a1)と共重合性モノマー(a2)との割合(重量%)は、(a1)/(a2)=70/30~99.9/0.1(好ましくは80/20~99.5/0.5、さらに好ましくは90/10~99/1)である。

【0030】

本発明の成分(a)は、アクリル系粘着剤組成物の粘度調整などの観点から、上記ビニル系モノマー混合物を予備重合した部分重合物であってもよい。その場合に、部分重合物に含まれる上記ビニル系モノマーの重合体の重合度は、特に限定されないが、塗工性に適

10

20

30

40

50

した粘度とする観点から、3～50が好ましく、より好ましくは5～30である。なお、部分重合は、通常、酸素との接触を避けて活性エネルギー線（特に紫外線）を照射することにより行われる。

【0031】

本発明の成分(a)がビニル系モノマー混合物の部分重合物である場合、その重合率は、含まれる重合体の分子量等によっても異なり特に限定されないが、2～40重量%程度であり、好ましくは5～20重量%程度である。なお、部分重合物の重合率は、部分重合物約0.5gを精秤し、これを130で2時間乾燥した後の重量を精秤して重量減少量[揮発分(未反応モノマー重量)]を求め、得られた数値を以下の式に代入して算出した。

$$\text{部分重合物の重合率(\%)} = [1 - (\text{重量減少量}) / (\text{乾燥前の部分重合物の重量})] \times 100$$

10

【0032】

[成分(b)：(メタ)アクリル酸アルキルエステル/反応性シリコンオイル共重合オリゴマー]

本発明のアクリル系粘着剤組成物に用いる成分(b)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)及び(メタ)アクリロイル基を有するシリコンオイル(b2)(以下、「(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)」と称する)を必須の単量体成分とする共重合オリゴマーである。成分(b)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)及び(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)のみからなる共重合体でもよいし、さらにその他の共重合成分を含んでいてもよい。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)、(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)は、それぞれ1種ずつでもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

20

【0033】

上記成分(b)に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)としては、特に限定されず、炭素数2～14程度の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることができる。中でも、接着特性のバランスの観点から、ホモポリマーとした場合のガラス転移温度(Tg)の比較的高いものが好ましく、ホモポリマーのTgが40～150の範囲であるものが好ましく、より好ましくは60～120である。このような(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)としては、例えば、シクロヘキシルメタクリレート(Tg:66)、イソボルニルメタクリレート(Tg:94)、t-ブチルメタクリレート(Tg:107)などが好ましく例示され、中でもシクロヘキシルメタクリレートが特に好ましい。

30

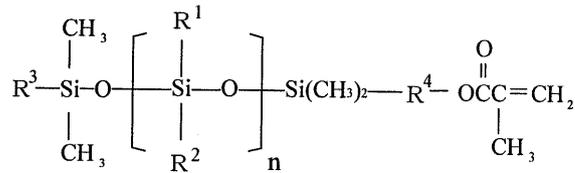
【0034】

上記成分(b)に用いられる(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)は、分子内に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有するポリオルガノシロキサンである。上記シリコンオイルのベースポリマーとなるシリコンは、主鎖がシロキサン結合からなるポリシロキサンであればよく、例えば、全ての側鎖、末端がメチル基からなるジメチルシリコン、側鎖の一部にフェニル基を含むメチルフェニルシリコン、側鎖の一部が水素であるメチルヒドロジェンシリコンなどが挙げられる。中でも、好ましくは、ジメチルシリコンである。(メタ)アクリロイル基の導入位置は、特に限定されず、主鎖の両末端(両末端型)または片末端(片末端型)に有していてもよいし、側鎖(側鎖型)に有していてもよく、さらに、側鎖および末端(両末端、片末端)に有していてもよい。中でも、接着特性のバランス、重合時にゲル化を起こさない等の観点から、片末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリオルガノシロキサンが好ましく、この様なシリコンオイルは、例えば、下記の構造式で表される(下記は、片末端メタクリロイル基含有シリコンオイル)。

40

【0035】

## 【化 1】



## 【0036】

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は水素原子、メチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は炭化水素基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでいてもよい。さらに、式中の $n$ は、1以上の整数であり、5～100が好ましい。

10

## 【0037】

本発明で用いられる(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)は、市場でも入手可能であり、例えば、信越シリコン(株)製「X-22-2426、X-22-174DX、X-22-2475」、チッソ(株)製「サイラプレーン FM-0711、FM-0721、FM-0725、TM-0701、TM-0701T」、東亜合成(株)製「AK-5、AK-30」などが使用可能である。

## 【0038】

本発明の成分(b)中の、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)の含有量は、接着特性の観点から、成分(b)中の全モノマー成分に対して、96～99.5重量%が好ましく、より好ましくは96～99重量%、さらに好ましくは96～98重量%である。

20

## 【0039】

本発明の成分(b)中の、(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)の含有量は、成分(b)中の全モノマー成分に対して、0.1～4重量%が好ましく、より好ましくは0.5～3.5重量%、さらに好ましくは0.7～3重量%である。(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)の含有量が0.1重量%未満では、本発明の効果(難接着表面に対する接着力向上効果)が得られず、4重量%を超える場合には接着特性を発現しにくくなる。

30

## 【0040】

本発明の成分(b)において、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)、(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)以外の単量体成分の含有量は、接着特性の観点から、成分(b)中の全モノマー成分に対して、0～4重量%が好ましく、より好ましくは0～3重量%である。

## 【0041】

なお、上記成分(b)中の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)、(メタ)アクリロイル基含有シリコンオイル(b2)等の単量体成分の含有量は、成分(b)製造における各単量体成分の仕込量の割合(配合割合)をいう。

## 【0042】

本発明の成分(b)の重量平均分子量は、1000～30000であり、好ましくは1500～20000、より好ましくは2000～15000である。成分(b)の重量平均分子量が1000未満の場合には保持力、切断力が悪化するおそれがあり、30000を超える場合には成分(a)との相溶性が低下するおそれがある。

40

## 【0043】

本発明の成分(b)のガラス転移温度( $T_g$ )は、40～150が好ましく、より好ましくは50～130、さらに好ましくは60～120である。成分(b)のガラス転移温度が40未満の場合には、接着力を発現しにくくなる場合があり、150を超える場合にはタックを発現しにくくなる場合がある。

## 【0044】

50

なお、上記ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、成分 (b) に用いた単量体  $M_i$  ( $i = 1, 2, \dots, i$ ) の各ホモポリマーのガラス転移温度  $T_{g_i}$  ( $i = 1, 2, \dots, i$ ) と、前記単量体の (メタ) アクリル系オリゴマー中における重量分率  $X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, i$ ) より、式： $1/T_g = (X_i/T_{g_i})$  に従い算出される  $T_g$  (理論値) を示している。

#### 【0045】

本発明の成分 (b) は上記、モノマー成分を共重合することによって得られる。重合方法としては、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などの公知慣用の方法を用いることができるが、作業性、生産性の観点から、溶液重合が好ましい。溶液重合によれば、塊状重合などに比べ、溶媒の緩和効果により温度制御が容易であり、分子量を制御し易い。また、有機溶媒を用いるため、乳化剤や溶媒である水の除去が必要な乳化重合や懸濁重合と比べて、乾燥などにより比較的容易に溶媒を除去できる点でも好ましい。

10

#### 【0046】

上記成分 (b) の重合においては、特に限定されないが、一般的に連鎖移動剤を添加することにより、重量平均分子量を制御することができる。連鎖移動剤としては、例えば、2-メルカプトエタノール、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、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-ジメチルカプト-1-プロパノール、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどを用いることが可能である。連鎖移動剤の使用量としては、例えば、成分 (b) の全モノマー成分 100 重量部に対して、0.5 ~ 1.5 重量部程度が好ましい。

20

#### 【0047】

また、反応温度や重合開始剤の添加量によっても、重量平均分子量の微調整が可能である。上記成分 (b) の重合における反応温度は、特に限定されないが、例えば、溶液重合の場合、50 ~ 90 が好ましい。また、重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロドデカン等の過氧化物系重合開始剤などの油性重合開始剤が好ましく例示される。重合開始剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。重合開始剤の使用量は、通常の使用量であればよく、例えば、成分 (b) の全モノマー成分 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部程度の範囲から選択することができる。

30

#### 【0048】

上記、重合においては、一般的に、反応温度を高くすると、開始剤の開裂が増し、ラジカルが多く発生し、連鎖移動の頻度が増すため、生成する成分 (b) の重量平均分子量は小さくなる。また、重合開始剤の使用量が多い場合にも、ラジカル発生量が増し、成分 (b) の重量平均分子量は小さくなる。

40

#### 【0049】

なお、溶液重合では、各種の一般的な溶剤を用いることができる。このような溶剤としては、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル等のエステル類；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などの有機溶剤が挙げられる。溶剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0050】

[光重合開始剤 (c)]

50

本発明のアクリル系粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性（例えば、紫外線硬化性）の粘着剤組成物である場合には、アクリル系粘着剤組成物には、光重合開始剤（c）を添加することが好ましい。光重合開始剤（c）としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンなどのベンゾインエーテル；アニソールメチルエーテルなどの置換ベンゾインエーテル；2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトンなどの置換アセトフェノン；2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換ケトール；2-ナフタレンスルホニルクロライドなどの芳香族スルホニルクロライド；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)-オキシムなどの光活性オキシムなどが挙げられる。

10

## 【0051】

## [多官能(メタ)アクリレート(d)]

本発明のアクリル系粘着剤組成物には、粘着剤に適度なゲル分率を付与する観点から、多官能(メタ)アクリレート(d)を添加することが好ましい。多官能(メタ)アクリレート(d)としては、少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を使用でき、特に限定されないが、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの多官能(メタ)アクリレート(d)は、単独で使用されていてもよいし、2種以上組み合わせて使用されていてもよい。

20

## 【0052】

## [その他の添加剤]

本発明のアクリル系粘着剤組成物には、本発明の効果を損ねない範囲で、上記成分の他の添加剤を添加してもよい。そのような添加剤としては、例えば、粘着付与剤（例えば、テルペン系樹脂（テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂など）、石油樹脂（脂肪族系、脂環式系、芳香族系）、ロジン系樹脂（ロジン、水添ロジンエステルなど）、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂など）、顔料などの着色剤や充填剤（例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタンなど）、架橋剤（例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、ウレア系架橋剤、メラミン系架橋剤、カルボン酸又は酸無水物系架橋剤、金属化合物系架橋剤など）、交叉結合剤、難燃剤、老化防止剤、帯電防止剤、軟化剤（例えば、プロセスオイルや石油系軟化剤など）、酸化防止剤、可塑剤、界面活性剤、発泡剤（熱膨張性微小球など）等が挙げられる。

30

## 【0053】

また、上記添加剤の他にも、アクリル系粘着剤組成物の粘度を調節する観点から、増粘用ポリマーを配合してもよい。増粘用ポリマーとしては、例えば前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)にアクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリロイルモルホリン等を共重合したポリマー；スチレンブタジエンゴム(SBR)；イソプレングム；スチレンブタジエンブロック共重合体(SBS)；エチレン-酢酸ビニル共重合体；アクリルゴム；ポリウレタン；ポリエステル等が挙げられる。これらの増粘用ポリマーは、1種または2種以上が組み合わせて用いられていてもよい。

40

## 【0054】

## [アクリル系粘着剤組成物]

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、上記成分(a)、(b)、及び、必要に応じて、光重合開始剤(c)、多官能(メタ)アクリレート(d)、その他の添加剤を、公知慣用の手法を用いて混合することによって得られる。

## 【0055】

本発明のアクリル系粘着剤組成物中における成分(b)の添加量は、特に限定されない

50

が、成分(a)100重量部に対して、5~40重量部が好ましく、より好ましくは5~20重量部である。成分(b)の添加量が5重量部未満には本発明の効果(難接着表面に対する接着力向上効果)が十分に発揮できない場合があり、40重量部を超えるとタックが低下する場合がある。

【0056】

本発明のアクリル系粘着剤組成物における光重合開始剤(c)を添加する場合の添加量は、特に限定されないが、成分(a)100重量部に対して、0.001~5重量部が好ましく、より好ましくは、0.01~2重量部である。光重合開始剤(c)の添加量が0.001重量部未満では、重合率が低下し、粘着剤層の硬化が不十分となる場合があり、添加量が5重量部を超えると、重合後のポリマーの分子量が低下し、接着特性を発現しにくくなる場合がある。

10

【0057】

本発明のアクリル系粘着剤組成物に多官能(メタ)アクリレート(d)を添加する場合の添加量は、特に限定されないが、成分(a)100重量部に対して、0.001~30重量部が好ましく、より好ましくは0.005~5重量部である。多官能(メタ)アクリレート(d)の添加量が0.001重量部未満では接着特性、特に保持性(外力に対して被着体との接着を維持する性能)が得られない場合があり、30重量部を超えると粘着性が低下する場合がある。

【0058】

増粘用ポリマーは、アクリル系粘着剤組成物中、40重量%以下(例えば5~40重量%)の範囲で用いられることが好ましい。

20

【0059】

本発明のアクリル系粘着剤組成物中の上記成分以外の添加剤の合計の添加量は、特に限定されないが、成分(a)100重量部に対して、5~40重量部程度が好ましい。

【0060】

本発明のアクリル系粘着剤組成物の粘度(B型粘度計、測定温度:25 )は、塗布加工性、取り扱い性等の観点から、0.3~40Pa·sが好ましい。粘度は、部分重合物の重合率や増粘用ポリマーの配合などにより調整することができる。

【0061】

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、アクリル系の粘着剤成分である成分(a)に対して、反応性シリコンオイルを共重合した特定のアクリル系オリゴマーを少量組み合わせることにより、メラミン樹脂を未使用または使用量を低減させたアクリル系酸性雨耐性塗膜(難接着性塗膜)に対して、特に、さらにシリコン系表面調整剤を含む難接着性塗膜に対して、高い接着力を発揮することができる。上記作用効果の詳細な発現機構は不明であるが、以下のような機構が推定される。

30

【0062】

本願発明の粘着剤組成物を用いて、粘着剤層を形成させると、本発明の成分(b)は、分子中にポリオルガノシロキサン構造を有しており、かつ、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする分子鎖を有しているため、アクリル樹脂からなる粘着剤層にポリオルガノシロキサンを保持できる。本発明の成分(b)のかわりに、粘着剤層中に単なるシリコンオイルを分散させる場合には、シリコンオイルは、アクリル系粘着剤との親和性が低いため、粘着剤層表面にブリードアウトし、かえって粘着力を低下させる。

40

【0063】

従来の粘着剤においては、主にメラミン成分と粘着剤中にカルボキシル基の相互作用により接着効果を得ていると推測されるが、メラミン樹脂を低減させた塗膜では当該効果が得られにくくなっている。これに対して、本発明においては、特に、シクロヘキシルメタクリレートなどのTgの高い単量体成分を主骨格とする成分(b)を使用する場合には、接着界面強度が向上することによるものと推定されるが、メラミン樹脂を低減させた塗膜に対しても優れた接着特性を発揮できる。

【0064】

50

また、塗膜中にシリコン系表面調整剤が添加されている場合には、前述の通り、塗膜表面にはシリコン成分がブリードするため、従来の粘着剤に対しては濡れ性が低下し、接着性が低下する。これに対して、本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層は、粘着剤層中にポリオルガノシロキサン構造が保持されているため、シリコン系表面調整剤との親和性が高く、塗膜表面（即ち、塗膜と粘着剤層との界面）に存在するシリコン系表面調整剤を粘着剤層中に吸収することにより、表層の表面調整剤の濃度が低下し、接着力が向上する。

#### 【0065】

本発明のアクリル系粘着剤組成物の使用用途としては、特に限定されないが、例えば、粘着シートの粘着剤層として好ましく用いられる。粘着シートとしては、ポリオレフィン（ポリプロピレン等）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート等）などのプラスチックフィルム、通気性等を有する多孔質フィルム、中空微小球状体を含む弾性体層、紙、布、不織布、金属箔などの支持基材上に本発明のアクリル系粘着剤組成物からなる粘着剤層を設けた粘着シートが例示されるが、中でも、中空微小球状体を含む弾性体層の少なくとも片面に本発明のアクリル系粘着剤組成物からなる粘着剤層を設けた粘着シート（以下、「本発明のアクリル系粘着シート」と称する）が特に好ましく例示される。

#### 【0066】

##### [アクリル系粘着シート]

本発明のアクリル系粘着シートは、中空微小球状体を含む弾性体層（X）と上記本発明のアクリル系粘着剤組成物からなるアクリル系粘着剤層（Y）を少なくとも1層ずつ有してなる。このようなアクリル系粘着シートは、両面が粘着面（接着面）となっている両面粘着シート（両面感圧性接着シート）の形態を有していてもよく、片面のみが粘着面となっている片面粘着シート（片面感圧性接着シート）の形態を有していてもよい。具体的には、本発明のアクリル系粘着シートとしては、例えば、（1）粘着性を有する弾性体層（X）の一方の面に、粘着剤層（Y）が形成された構成の両面粘着シート、（2）弾性体層（X）の両面に、粘着剤層（Y）が形成された構成の両面粘着シート、（3）弾性体層（X）の一方の面に粘着剤層（Y）が形成され、他方の面に粘着剤層（Y）以外の粘着剤層が形成された構成の両面粘着シート、（4）粘着性を有しない弾性体層（X）の一方の面に、粘着剤層（Y）が形成された構成の片面粘着シートなどが挙げられる。中でも好ましくは、（2）弾性体層（X）の両面に、粘着剤層（Y）が形成された構成の両面粘着シートである。なお、本発明のアクリル系粘着シートが複数の粘着剤層（Y）を含む場合、それぞれの層は全く同じ組成であってもよいが、異なる組成であってもよい。さらに、それぞれの弾性体層（X）や粘着剤層（Y）は、単層の形態を有していてもよいし、積層の形態を有していてもよい。

#### 【0067】

本発明の弾性体層（X）と粘着剤層（Y）は直接積層されていてもよいし、接着性層等の中間層を介して積層されていてもよいが、直接積層されていることが好ましい。さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、他の層（例えば、下塗り層など）を有していてもよい。また、本発明のアクリル系粘着シートは、粘着面を保護する目的などで、剥離フィルム（セパレータ）を有していてもよい。上記剥離フィルムは、一般的に、使用までの間、粘着層の表面に貼着されて用いられる。

#### 【0068】

##### [アクリル系粘着剤層（Y）]

本発明の粘着剤層（Y）は、上記本発明のアクリル系粘着剤組成物からなる層であり、難接着性の被着体〔例えば、耐酸性雨塗膜、自動車用塗膜、表面調整剤がブリードすることより生ずる表面調整剤層（表面調整剤ブリード膜）が生じた塗膜等の塗膜など〕に対して、高接着力を有する粘着面を提供する粘着剤層である。

#### 【0069】

本発明の粘着剤層（Y）の形成方法としては、公知慣用の粘着剤層形成方法を用いることが可能であり、特に限定されないが、例えば、剥離フィルムや基材等の適当な支持体上

10

20

30

40

50

に、アクリル系粘着剤組成物を塗布し、アクリル系粘着剤組成物層を形成させ、該層を、活性エネルギー線（特に、紫外線）を用いて硬化させることにより形成させる方法が好ましい。また、該形成方法では、必要に応じて、乾燥工程があってもよい。さらに、活性エネルギー線による硬化（光硬化）を行う際には、光重合反応は空気中の酸素に阻害されるため、アクリル系粘着剤組成物層上に剥離フィルム等を貼り合わせたり、また窒素雰囲気下で光硬化を行うこと等により、酸素を遮断することが好ましい。粘着剤層（Y）の形成の際に用いられる剥離フィルム等は、本発明のアクリル系粘着シートを作製する際、適宜な時期に剥離されてもよいし、作製後のアクリル系粘着シートを利用する際に剥離されてもよい。

#### 【0070】

活性エネルギー線としては、例えば、線、線、線、中性子線、電子線などの電離性放射線や、紫外線などが挙げられ、特に紫外線が好適である。活性エネルギー線の照射エネルギーやその照射時間などは、特に制限されず、光重合開始剤を活性化させて、モノマー成分の反応を生じさせることができればよい。このような活性エネルギー線の照射としては、例えば、波長300～400nmにおける照度が1～200mW/cm<sup>2</sup>である紫外線の光量400～4000mJ/cm<sup>2</sup>程度の照射が挙げられる。

#### 【0071】

また、アクリル系粘着剤組成物に、活性エネルギー線を照射して、粘着剤層（Y）を形成させる際、粘着剤層（Y）の重合率は90重量%以上とすることが好ましい。また、未反応モノマーは、通常の乾燥工程により除去することもできる。なお、粘着剤層（Y）の重合率は、前述の部分重合物の重合率の算出方法と同様の方法により算出できる。

#### 【0072】

本発明の粘着剤層（Y）の厚さは、必要に応じて適宜選択されるが、良好な接着強度を確保する点から、例えば、10～400μm、好ましくは20～350μm、さらに好ましくは30～300μm程度である。

#### 【0073】

本発明の粘着剤層（Y）のゲル分率は、45重量%以上（例えば45～99重量%）が好ましく、より好ましくは50重量%（例えば50～95重量%）である。ゲル分率が45重量%未満であると粘着剤層（Y）の凝集力が不足し、保持力やせん断方向への接着強さが不足する場合がある。一方、ゲル分率が高くなりすぎると（99重量%を超えると）粘着剤層（Y）のタックが低下し、粘着性能や外観に悪影響を及ぼす場合がある。なお、ゲル分率は以下のようにして求められる。粘着剤層（Y）を約1g採取し、これを精秤して浸漬前の粘着剤層（Y）の重量を求める。次に、これを酢酸エチル約40gに7日間浸漬した後、酢酸エチルに不溶解部分を全て回収し、130℃で2時間乾燥させて、その不溶解部分の乾燥重量を求める。そして、得られた数値を以下の式に代入して算出する。

粘着剤層（Y）のゲル分率（%）＝（不溶解部分の乾燥重量／浸漬前の粘着剤層（Y）の重量）×100

#### 【0074】

本発明の粘着剤層（Y）及び粘着剤層（Y）以外の粘着剤層は、気泡を含有していてもよい。その場合、気泡の形成方法は、特に制限されず、例えば、予め、気泡を形成するガス成分（例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの不活性ガス、空気など）が混合されたアクリル系粘着剤組成物又は発泡剤を含有するアクリル系粘着剤組成物を用いて粘着剤層（Y）を形成させる方法などが挙げられる。中でも、前者のガスを混合する方法が好ましい。

#### 【0075】

##### 〔中空微小球状体含有弾性体層（X）〕

本発明の弾性体層（X）は、中空微小球状体を含有しており、且つ粘弾性の性質を有している限り特に制限されないが、通常、弾性体を構成するベースポリマーと中空微小球状体とを含んでなる。弾性体層（X）は、通常、ベースポリマーを構成するモノマー成分と中空微小球状体とを少なくとも含む組成物を、重合させることにより形成される。なお、

10

20

30

40

50

弾性体層（X）は、粘着性（接着性）を有していてもよい。

【0076】

本発明の弾性体層（X）に用いられるベースポリマーとしては、特に制限されず、公知のベースポリマーから適宜選択して用いることができ、例えば、アクリル系ポリマー、ゴム系ポリマー、ビニルアルキルエーテル系ポリマー、シリコーン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ウレタン系ポリマー、フッ素系ポリマー、エポキシ系ポリマーなどを用いることができる。特に、本発明においては、これらのベースポリマーのうち、粘着剤層（Y）との接着性の点から、アクリル系ポリマーが好適に用いられる。これらのベースポリマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0077】

前記アクリル系ポリマーは、直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートモノマー主成分とするポリマーである。前記アクリル系ポリマーにおいて、モノマー主成分として用いられるアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、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）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、イソペンチル（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、*n*-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、2-エチルヘキシル（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、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレートなどの炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（好ましくは炭素数2~14のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、さらに好ましくは炭素数2~10のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート）が挙げられる。これらのアルキル（メタ）アクリレートは、単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0078】

また、直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート以外の（メタ）アクリレート、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、イソボニル（メタ）アクリレート等の脂環式アルキル基を有するシクロアルキル（メタ）アクリレートなどをモノマー成分として用いることも可能である。

【0079】

上記直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートは、アクリル系ポリマーのモノマー主成分として用いられているので、アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分全量に対して、60重量%以上含まれることが好ましく、より好ましくは80重量%以上である。

【0080】

前記アクリル系ポリマーでは、モノマー成分として、極性基含有モノマーや多官能性モノマーなどの各種共重合性モノマーが用いられていてもよい。モノマー成分として共重合性単量体を用いることにより、弾性体層（X）において、弾性や柔軟性などの特性を改良することができる。なお、共重合性モノマーは、単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0081】

前記極性基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー又

10

20

30

40

50

はその無水物（無水マレイン酸など）；（メタ）アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸 6 - ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸 8 - ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸 10 - ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸 12 - ヒドロキシラウリル、（4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシル） - メチルアクリレート等のヒドロキシル基含有モノマー；2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、スルホプロピルアクリレート等のスルホン酸基含有モノマー；2 - ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等の燐酸基含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、N - メチロール（メタ）アクリルアミド、N - メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N - ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー；アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t - ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのアミノ基含有モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレートなどのグリシジル基含有モノマー；アクリロニトリルやメタアクリロニトリルなどのシアノアクリレート系モノマー；N - ビニル - 2 - ピロリドン、（メタ）アクリロイルモルホリンの他、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等の複素環含有ビニル系モノマーなどが挙げられる。極性基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマー又はその無水物が好適である。このような極性基含有モノマーは、1 種又は 2 種以上を用いることができる。

#### 【0082】

極性基含有モノマーの使用量としては、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量に対して、30 重量%以下（例えば、1 ~ 30 重量%）が好ましく、より好ましくは 3 ~ 20 重量%である。極性基含有モノマーの使用量が 30 重量%を超えると、例えば、粘着シートにおいて、弾性体層（X）の柔軟性が損なわれ、凹凸を有する被着体に対する接着性の低下を生じるおそれがある。一方、極性基含有モノマーの使用量が少なすぎると（例えば、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して 1 重量%未満であると）、弾性体層（X）の凝集力が低下し、粘着シートとしての保持性能が低下するおそれがあり、また、粘着シートを加工（例えば、切断や打ち抜きなど）する際に、加工性が低下するおそれがある。

#### 【0083】

前記多官能性モノマーとしては、例えば、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

#### 【0084】

多官能性モノマーの使用量としては、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量に対して、2 重量%以下（例えば、0.01 ~ 2 重量%）が好ましく、より好ましくは 0.02 ~ 1 重量%である。多官能性モノマーの使用量が 2 重量%を超えると、例えば、粘着シートにおいて、弾性体層（X）の柔軟性が損なわれ、凹凸を有する被着体に対する接着性の低下を生じるおそれがある。一方、多官能性モノマーの使用量が少なすぎると（例えば、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して 0.01 重量%未満であると）、弾性体層（X）の凝集力が低下し、粘着シートとしての保持性能が低下するおそれがあり、また、粘着シートを加工（例えば、切断や打ち抜きなど）する際に、加工性が低下するおそれがある。

## 【 0 0 8 5 】

また、極性基含有モノマーや多官能性モノマー以外の共重合性モノマーとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレンなどのオレフィン又はジエン類；ビニルアルキルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどの（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；ビニルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリン酸基含有モノマー；シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミドなどのイミド基含有モノマー；2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基含有モノマー；フッ素原子含有（メタ）アクリレート；ケイ素原子含有（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

10

## 【 0 0 8 6 】

本発明の弾性体層（X）は、中空微小球状体を含有してなる。本発明のアクリル系粘着シートは、弾性体層（X）中に中空微小球状体を含むことにより、例えば、剪断接着力の向上を図ることができ、また加工性の向上も図ることができる。なお、中空微小球状体は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

## 【 0 0 8 7 】

本発明の中空微小球状体としては、無機又は有機の中空微小球状体が好ましく用いられる。具体的には、中空の無機系微小球状体としては、例えば、中空ガラスバルーン等のガラス製の中空バルーン；中空アルミナバルーン等の金属化合物製の中空バルーン；中空セラミックバルーン等の磁器製中空バルーンなどが挙げられる。中空の有機系微小球状体としては、例えば、中空のアクリルバルーン、中空の塩化ビニリデンバルーン等の樹脂製の中空バルーンなどが挙げられる。

20

## 【 0 0 8 8 】

中空ガラスバルーンの市販品としては、例えば、商品名「ガラスマイクロバルーン」（富士シリシア株式会社製）；商品名「セルスターZ-25」「セルスターZ-27」「セルスターCZ-31T」「セルスターZ-36」「セルスターZ-39」「セルスターT36」「セルスターSX-39」「セルスターPZ 6000」（東海工業株式会社製）；商品名「サイラックス・ファインバルーン」（有限会社ファインバルーン製）などが

30

## 【 0 0 8 9 】

前記中空微小球状体の中でも、活性エネルギー線（特に、紫外線）による重合の効率や重みなどの観点から、中空無機微小球状体を用いることが好ましく、さらに中空ガラスバルーンを用いることがより好ましい。中空ガラスバルーンを用いれば、せん断力、保持力などの他の特性を損なうことなく、高温接着力を向上させることができる。

## 【 0 0 9 0 】

本発明の中空微小球状体の粒径（平均粒子径）としては、特に制限されないが、例えば1～500 $\mu\text{m}$ （好ましくは5～200 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ ）の範囲から選択することができる。

40

## 【 0 0 9 1 】

本発明の中空微小球状体の比重としては、特に制限されないが、例えば、0.1～0.8 $\text{g}/\text{cm}^3$ （好ましくは0.12～0.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ ）の範囲から選択することができる。比重が0.1 $\text{g}/\text{cm}^3$ より小さいと、微小球状体を弾性体層（X）を構成する組成物に配合して混合する際に、微小球状体の浮き上がりが大きくなり、微小球状体を均一分散させることが難しい場合があり、一方、0.8 $\text{g}/\text{cm}^3$ より大きいと、高価になり、コストが高くなる。

## 【 0 0 9 2 】

本発明の中空微小球状体の使用量としては、特に制限されず、例えば、弾性体層（X）の全体積に対して5～50容積%（体積%）が好ましく、より好ましくは10～45容積

50

%、さらに好ましくは15～40容積%である。中空微小球状体の使用量が5容積%未満では中空微小球状体を添加することによる効果が低下する場合があり、50容積%を超えると弾性体層(X)の粘着力が低下する場合がある。

**【0093】**

本発明の弾性体層(X)のベースポリマー(特にアクリル系ポリマー)の調製は、従来公知の重合方法(例えば溶液重合や乳化重合、塊状重合など)を用いることができるが、特に重合開始剤を用いて熱や活性エネルギー線による硬化を利用する重合方法を用いることが好ましい。熱や活性エネルギー線による硬化反応利用によれば、中空微小球状体が混合された形態のまま、弾性体層(X)を構成する樹脂組成物を硬化させ弾性体層(X)を形成することができる。このため、弾性体層(X)中に中空微小球状体を均一に安定して含有された構造を形成させることができる。

10

**【0094】**

上記、重合開始剤の種類は特に限定されず、例えば、熱重合開始剤や光重合開始剤などを用いることができるが、特に重合時間を短くすることができる観点で、光重合開始剤を好適に用いることができる。また、これらの重合開始剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

**【0095】**

本発明の弾性体層(X)を形成する樹脂組成物に光重合開始剤が含まれる場合には、弾性体層(X)、粘着剤層(Y)はともに活性エネルギー線の照射による硬化が可能となるため、本発明のアクリル系粘着シートの作製の際に、弾性体層(X)、粘着剤層(Y)を同時に形成することが可能となる。

20

**【0096】**

上記光重合開始剤は、特に制限されず、例えば、上述の光重合開始剤(c)と同様の光重合開始剤を用いることができる。また、光重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、例えば、弾性体層(X)を形成する樹脂組成物に含まれる全モノマー成分100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましく、より好ましくは0.05～3重量部である。

**【0097】**

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

30

**【0098】**

本発明の弾性体層(X)を形成する樹脂組成物に熱重合開始剤が用いられる場合には、熱重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのアゾ系熱重合開始剤;ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルマレートなどの過氧化物系熱重合開始剤;レドックス系熱重合開始剤などが挙げられる。

40

**【0099】**

本発明の弾性体層(X)は、クッション性や密着性が向上の観点から、上記の中空微小球状体の他に、気泡を含有してもよい。本発明の弾性体層(X)に気泡が形成される方法としては、特に制限されず、前述の粘着剤層(Y)に気泡を含有させる方法と同様の方法を用いることができる。

**【0100】**

本発明の弾性体層(X)において混合可能な気泡量としては、弾性や柔軟性などの特性

50

等を損なわない範囲で適宜選択することができるが、例えば、弾性体層(X)の体積に対して5~50体積%が好ましく、より好ましくは10~40体積%、さらに好ましくは12~30体積%である。混合量が5体積%未満であると応力緩和性が得られにくく、耐反発性に劣ることが多い。また、50体積%より多くなると、弾性体層(X)を貫通する気泡が形成される場合が生じ、接着性能や外観が悪くなるおそれがあり、さらに、弾性体層(X)が軟らかくなりすぎ、剪断力が低下するおそれがある。

#### 【0101】

本発明の弾性体層(X)に混合される気泡は、基本的には、独立タイプの気泡であることが望ましいが、独立気泡タイプの気泡と半独立気泡タイプの気泡とが混在していてもよい。また、このような気泡としては、通常、球状の形状を有しているが、いびつな形状の球状を有していてもよい。前記気泡において、その平均気泡径(直径)としては、特に制限されず、例えば、1~1000 $\mu\text{m}$ (好ましくは10~500 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは30~300 $\mu\text{m}$ )の範囲から選択することができる。

#### 【0102】

なお、気泡を形成するガス成分としては、特に制限されず、窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの不活性ガスの他、空気などの各種気体成分を用いることができる。気泡を形成するガス成分としては、ガスを混合した後に重合反応等を行う場合には、重合反応を阻害しないものを用いることが重要である。気泡を形成するガス成分としては、反応を阻害しないことや、コスト的な観点などから、上記の中でも窒素が好適である。

#### 【0103】

本発明の弾性体層(X)には、ベースポリマーと中空微小球状体に加え、フッ素系界面活性剤が配合されていることが好ましい。中でも、分子中にオキシ $\text{C}_{2-3}$ アルキレン基及びフッ素化炭化水素基を有するフッ素系界面活性剤が好ましく用いられる。該フッ素系界面活性剤を用いることにより、弾性体層(X)中の中空微小球状体とポリマーとの間の密着性や摩擦が低下し、高い応力分散性が得られ、これにより弾性体層(X)を形成する樹脂組成物の凝集強さと凹凸面に対する良好な追従性と両立でき、接着強さと剪断強さのバランスに優れた弾性体層(X)を形成することが可能となる。

#### 【0104】

上記オキシ $\text{C}_{2-3}$ アルキレン基は、式： $-\text{R}-\text{O}-$ (Rは炭素数2又は3の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基)で表される。分子中にオキシ $\text{C}_{2-3}$ アルキレン基を有することにより、中空微小球状体とベースポリマーとの密着度や摩擦抵抗が低減され、応力分散性が発現する。そのため、当該フッ素系界面活性剤により、弾性体層(X)に高い接着性を付与しうる。オキシ $\text{C}_{2-3}$ アルキレン基としては、末端の酸素原子に水素原子が結合したアルコール、他の炭化水素基と結合したエーテル、カルボニル基を介して他の炭化水素基と結合したエステル等、何れの形態でも良い。また、環式エーテル類やラクトン類等、環状構造の一部に該構造を有する形態でもよい。具体的には、例えば、オキシエチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )、オキシプロピレン基[ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ]等が挙げられる。これらは何れか1種を有していてもよく、2種以上を有していてもよい。

#### 【0105】

上記フッ素化炭化水素基としては、特に限定されないが、パーフルオロ基が好適である。該パーフルオロ基は、1価であってもよく、2価以上の多価であっても良い。また、フッ素化炭化水素基は二重結合や三重結合を有していても良く、直鎖でも枝分かれ構造や環式構造を有していても良い。フッ素化炭化水素基の炭素数としては特に限定されず、1又は2以上、好ましくは3~30、さらに好ましくは4~20である。これらのフッ素化炭化水素基が界面活性剤分子中に1種又は2種以上導入されている。フッ素化炭化水素基により、上記摩擦抵抗の低減効果等に加えて、気泡を混合する場合には気泡混合性及び気泡安定性を高める効果も得られる。

#### 【0106】

さらに、特に限定されないが、上記フッ素系界面活性剤の中でも、ベースポリマーに対する分散性の観点から、非イオン型界面活性剤が好ましい。また、フッ素系界面活性剤は

10

20

30

40

50

、1種のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0107】

フッ素系界面活性剤としては、特に制限されないが、例えば、オキシC<sub>2-3</sub>アルキレン基を有する単量体及びフッ素化炭化水素基を有する単量体をモノマー成分として含む共重合体を好適に用いることができる。このような共重合体としては、例えば、ブロック共重合体、グラフト共重合体などが好適に用いられる。

【0108】

上記ブロック共重合体（主鎖にオキシC<sub>2-3</sub>アルキレン基及びフッ素化炭化水素基を有する共重合体）としては、例えば、ポリオキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシエチレンパーフルオロアルキレート、ポリオキシプロピレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシイソプロピレンパーフルオロアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンパーフルオロアルキレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーパーフルオロアルキレート、ポリオキシエチレングリコールパーフルオロアルキレート等である。

【0109】

上記グラフト共重合体（側鎖にオキシC<sub>2-3</sub>アルキレン基及びフッ素化炭化水素基を有する共重合体）としては、モノマー成分として少なくとも、ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物及びフッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物を含む共重合体、特に、アクリル系共重合体が好適に用いられる。ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物としては、例えば、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレン（メタ）アクリレートが挙げられる。フッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物としては、例えば、パーフルオロブチル（メタ）アクリレート、パーフルオロイソブチル（メタ）アクリレート、パーフルオロペンチル（メタ）アクリレートなどのパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート等、フッ素化炭化水素を含有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

【0110】

フッ素系界面活性剤は、分子中に上記構造の他に脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基などの構造を有していてもよく、ベースポリマーへの分散性を阻害しない範囲内でカルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミド基、アミノ基等様々な官能基を有していてもよい。例えば、フッ素系界面活性剤がビニル系共重合体である場合は、モノマー成分として、ポリオキシアルキレン基を有するビニル系化合物及びフッ素化炭化水素基を有するビニル系化合物と共重合可能なモノマー成分が用いられてもよい。このようなモノマーは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0111】

上記共重合可能なモノマー成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシルなどの（メタ）アクリル酸C<sub>1-20</sub>アルキルエステル；シクロペンチル（メタ）アクリレートなどの脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル；フェニル（メタ）アクリレートなどの芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好適に用いられる。その他、マレイン酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有単量体；ビニルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸基含有単量体；スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチレン、ブタジエンなどのオレフィン又はジエン類；ビニルアルキルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリルアミド等のアミド基含有単量体；（メタ）アクリロイルモルホリンなどのアミノ基含有単量体；（メタ）アクリル酸メチルグリシジルなどのグリシジル基含有単量体；2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基含有単量体などが挙げられる。さらにまた、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンなどの多官能性共重合性単量体（多官能モノマー）が用いられてもよい。

【0112】

フッ素系界面活性剤の分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が20000未満

10

20

30

40

50

(例えば500以上、20000未満)であると、ベースポリマーと微小球状体との間の密着性や摩擦抵抗を低減する効果が高い。さらに重量平均分子量20000以上(例えば20000~100000、好ましくは22000~80000、さらに好ましくは24000~60000)のフッ素系界面活性剤を併用すると、気泡の混合性や、混合された気泡の安定性が高まる。

#### 【0113】

上記重量平均分子量20000未満のフッ素系界面活性剤の具体例としては、商品名「フタージェント251」、商品名「FTX-218」(以上、(株)ネオス製)、商品名「メガファックF-477」、商品名「メガファックF-470」(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、商品名「サーフロンS-381、S-383、S-393、KH-20、KH-40」(以上、セイケミカル(株)製)などが挙げられる。重量平均分子量20000以上であるフッ素系界面活性剤の具体例としては、商品名「エフトップEF-352、EF-801」(以上、(株)ジェムコ製)、商品名「ユニダインTG-656」(ダイキン工業(株)製)などが好適に用いられる。

10

#### 【0114】

フッ素系界面活性剤の使用量(固形分)としては、特に制限されないが、例えば、弾性体層(X)を形成する樹脂組成物のベースポリマーを構成する全モノマー成分(特にアルキル(メタ)アクリレート)を単量体主成分とするアクリル系ポリマーを形成するための全モノマー成分)100重量部に対して、0.01~5重量部(好ましくは0.02~3重量部、さらに好ましくは0.03重量部~1重量部)の範囲で選択することができる。使用量が0.01部未満では中空微小球状体と弾性体層(X)中のポリマーとの間の密着性や摩擦を低減させる効果が得られない場合があり、5重量部を超えるとコストが高くなる、あるいは接着性能が低下するという不具合を生じる場合がある。

20

#### 【0115】

弾性体層(X)を形成する樹脂組成物には、前記成分(フッ素系界面活性剤、ベースポリマー、中空微小球状体、重合開始剤など)の他に、用途に応じて、適宜な添加剤が含まれていてもよい。例えば、架橋剤(例えば、ポリイソシアネート系架橋剤、シリコン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤など)、粘着付与剤(例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油性フェノール樹脂などからなる常温で固体、半固体、あるいは液状のもの)、可塑剤、充填剤、老化防止剤、着色剤(顔料や染料など)などの適宜な添加剤を含んでもよい。例えば、光重合開始剤を用いて弾性体層(X)を形成する場合、着色のためには、光重合を阻害しない程度の顔料(着色顔料)を使用することができる。弾性体層(X)を黒色とする場合、例えば、カーボンブラックを用いることができる。着色顔料としてのカーボンブラックの使用量としては、着色度合いや光重合反応を阻害しない観点から、例えば、弾性体層(X)を形成する樹脂組成物のベースポリマーを構成する全モノマー成分100重量部に対して、0.15重量部以下(例えば0.001~0.15重量部)が好ましく、より好ましくは0.02~0.1重量部である。

30

#### 【0116】

本発明の弾性体層(X)を形成する樹脂組成物は、上記ベースポリマーを形成するモノマー成分(例えば、アルキル(メタ)アクリレートなど)、重合開始剤、各種添加剤等を公知の手法を用いて混合することにより調製することができる。また、粘度調整などの必要に応じて、モノマー成分を一部重合させてもよい。調整方法の具体例としては、例えば、下記の手順が挙げられる。(i)ベースポリマーを形成するためのモノマー成分(例えば、アルキル(メタ)アクリレートやその他の共重合モノマー)及び重合開始剤(例えば、光重合開始剤)を混合してモノマー混合物を調整し、(ii)該モノマー混合物に対して重合開始剤の種類に応じた重合反応(例えば、紫外線重合)を行って、一部のモノマー成分のみが重合した組成物(シロップ)を調製する。次いで、(iii)得られたシロップに中空微小球状体と、必要に応じて、フッ素系界面活性剤やその他の添加剤を配合する。さらに、弾性体層(X)に気泡を含有させる場合には、(iv)(iii)で得られた

40

50

配合物に、気泡を導入して混合させることにより、弾性体層(X)を形成する樹脂組成物を得ることができる。なお、弾性体層(X)を形成する樹脂組成物の調製方法はこれに限定されるものではなく、例えば、前記シロップの調製に際して、フッ素系界面活性剤や中空微小球状体を、モノマー混合中に予め配合するなどの調製方法でもよい。

**【0117】**

本発明では、微小球状体含有粘弾性体層(X)に気泡を含有させる場合には、弾性体層(X)中に気泡を安定的に混合して存在させる観点から、例えば上記の調製方法のように、気泡は弾性体層(X)を形成する樹脂組成物中に最後の成分として配合し混合させることが好ましい。また、気泡を安定して混合させる観点では、気泡を混合する前の配合物(例えば、上記(iii)で得られた配合物)の粘度を高くすることが好ましい。気泡を混合する前の配合物の粘度としては、特に限定されないが、例えば、5~50 Pa・s (BH粘度計、ローター: No. 5ローター、回転数: 10 rpm、測定温度: 30 )が好ましく、より好ましくは10~40 Pa・sである。粘度が5 Pa・s未満では、粘度が低すぎて混合した気泡がすぐに合一して系外に抜けてしまう場合があり、50 Pa・sを超えると、粘度が高すぎて弾性体層(X)の塗工による形成が困難となる場合がある。なお、上記粘度は、例えば、アクリルゴム、増粘性添加剤などの各種ポリマー成分を配合する方法、ベースポリマーを形成するためのモノマー成分を一部重合させる方法などにより、調整することができる。

10

**【0118】**

本発明の弾性体層(X)を形成する樹脂組成物の調製方法において、気泡を混合する方法としては特に限定されず、公知の気泡混合方法を利用することができる。例えば、装置の例としては、中央部に貫通孔を持った円盤上に、細かい歯が多数ついたステータと、歯のついているステータとが対向しており、円盤上にステータと同様の細かい歯がついているロータとを備えた装置などが挙げられる。この装置におけるステータ上の歯とロータ上の歯との間に気泡を混合させる配合物を導入し、ロータを高速回転させながら、貫通孔を通して気泡を形成させるためのガス成分(気泡形成ガス)を導入させることにより、気泡形成ガスが細かく分散され混合された樹脂組成物を得ることができる。

20

**【0119】**

なお、気泡の合一を抑制又は防止するためには、気泡の混合から、弾性体層(X)の形成までの行程を一連の工程として連続的に行うことが好ましい。

30

**【0120】**

本発明の弾性体層(X)の形成は、特に制限されないが、例えば、剥離フィルムや基材等の適当な支持体上に、弾性体層(X)を形成する樹脂組成物を塗布し、樹脂組成物層を形成させ、該層を、必要に応じて、硬化(例えば、熱による硬化や、活性エネルギー線による硬化)や乾燥させることにより形成される。なお、活性エネルギー線による硬化(光硬化)を行う際には、光重合反応は空気中の酸素に阻害されるため、該層上に剥離フィルム(セパレータ)等を貼り合わせたり、また窒素雰囲気下で光硬化を行うこと等により、酸素を遮断することが好ましい。弾性体層(X)の形成の際に用いられる剥離フィルム(セパレータ)等は、本発明のアクリル系粘着シートを作製する際、適宜な時期に剥離されてもよいし、作製後のアクリル系粘着シートを利用する際に剥離されてもよい。

40

**【0121】**

本発明の弾性体層(X)の厚みとしては、特に制限されず、例えば、200~5000 μm(好ましくは300~4000 μm、さらに好ましくは400~3000 μm)の範囲から選択することができる。厚みが200 μmよりも小さいと、クッション性が低下して、曲面や凹凸面に対する接着性が低下し、5000 μmよりも大きいと、均一な厚みの層又はシートが得られにくくなる。なお、弾性体層(X)は、単層、複層のいずれの形態を有していてもよい。

**【0122】**

本発明の弾性体層(X)は、含まれるベースポリマーの種類や量、添加剤等の種類や量などを調整することにより、粘着シートとしての必要な接着力を有する粘着シートとする

50

ことができる。また、配合を選ぶことにより、接着力を有さない支持体としてのシートとすることができる。

【0123】

[弾性体層(X)、粘着剤層(Y)以外の層]

本発明の粘着剤層(Y)以外の粘着剤層は、例えば、公知の粘着剤(例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、エポキシ系粘着剤など)を用いて、公知の粘着剤層の形成方法を利用して形成することができる。なお、粘着剤層(Y)以外の粘着剤層の厚みは、特に制限されず、目的や使用方法などに応じて適宜選択することができる。

10

【0124】

中間層としては、例えば、弾性体層(X)と粘着剤層(Y)の間などに設ける1層又は2層以上の中間層が挙げられる。このような中間層としては、例えば、剥離性の付与を目的とした剥離剤のコーティング層、密着力の向上を目的とした下塗り剤のコーティング層、良好な変形性の付与を目的とした層、被着体への接着面積の増大を目的とした層、被着体への接着力の向上を目的とした層、被着体への表面形状に良好も追従させることを目的とした層、加熱による接着力低減の処理性の向上を目的とした層、加熱後の剥離性向上を目的とした層などが挙げられる。

【0125】

本発明のアクリル系粘着シートは、ロール状に巻回された形態で形成されていてもよく、シートが積層された形態で形成されていてもよい。すなわち、本発明のアクリル系粘着シートは、シート状、テープ状などの形態を有することができる。なお、ロール状に巻回された状態又は形態のアクリル系粘着シートとしては、粘着面を剥離フィルム(セパレータ)により保護した状態でロール状に巻回された状態又は形態を有していてもよく、粘着面を支持体の他方の面に形成された剥離処理層(背面処理層)により保護した状態でロール状に巻回された状態又は形態を有していてもよい。なお、支持体の面に剥離処理層(背面処理層)を形成させる際に用いられる剥離処理剤(剥離剤)としては、例えば、シリコン系剥離剤や長鎖アルキル系剥離剤などが挙げられる。

20

【0126】

[剥離フィルム(セパレータ)]

剥離フィルム(セパレータ)は、本発明のアクリル系粘着シート作製の際に用いられたり、また、作製後使用されるまでの間における粘着面等の保護材として用いられる。なお、本発明のアクリル系粘着シート作製の際、剥離フィルムは必ずしも用いられなくてもよいが、光重合反応は空気中の酸素等により反応が阻害されるため、剥離フィルムで表面を被覆し酸素との接触を防止するために、用いられることが好ましい。なお、本発明のアクリル系粘着シートを利用する際には、通常、剥離フィルムは剥離される。

30

【0127】

このような剥離フィルムとしては、酸素を遮断し、且つ光透過性を有する限り特に制限されないが、例えば剥離処理剤(離型処理剤)により少なくとも一方の面が剥離処理(離型処理)された基材の他、フッ素系ポリマー(例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等)からなる低接着性基材や、無極性ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂など)からなる低接着性基材などが挙げられる。なお、低接着性基材では、両面を剥離面として利用することができ、一方、剥離処理された基材では、剥離処理された面を剥離面として利用することができる。

40

【0128】

剥離フィルムとして用いられる、少なくとも一方の面が剥離処理(離型処理)された基材において、基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム;ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のオレフィン系樹脂フ

50

ィルム；ポリ塩化ビニルフィルム；ポリイミドフィルム；ナイロンフィルムなどのポリアミドフィルム；レーヨンフィルムなどのプラスチック系基材フィルム（合成樹脂フィルム）が挙げられる。また、紙製基材（上質紙、和紙、クラフト紙、グラシン紙、合成紙、トップコート紙など紙類から構成される基材）が用いられていてもよい。中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルムが好適に用いられる。

#### 【0129】

剥離処理剤（離型処理剤）としては、特に制限されず、例えば、シリコン系剥離処理剤、フッ素系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤などを用いることができる。剥離処理剤は、単独で又は2種以上組み合わせ使用してもよい。剥離フィルムは、例えば、公知慣用の方法により作製される。

10

#### 【0130】

剥離フィルムの厚さは、酸素を遮断し、且つ光透過性を有する限り、特に制限されない。また、剥離フィルムは、単層、積層の何れの形態を有していてもよい。

#### 【0131】

##### [被着体]

本発明のアクリル系粘着シートが用いられる難接着性の被着体としては、特に制限されないが、例えば、塗膜（例えば、耐酸性雨塗膜、自動車用塗膜など）、塗料板、樹脂板、鋼板等の金属板などが挙げられる。中でも特に好ましくは、自動車のボディーなどの自動車塗膜である。また、本発明の粘着シートが用いられる難接着性の被着体の形状についても特に制限されない。例えば、難接着性の被着体は、平面状、三次元の曲面状などの形状を有する被着体であってもよいし、あるいは、平面状、三次元の曲面状などの形状を有する成形品に塗装処理を施したものであってもよい。本発明のアクリル系粘着シートは、例えば、自動車塗膜に貼付して、塗膜を保護したり、装飾を付与する方法で用いることができる。また、本発明のアクリル系粘着シートを介して、上記自動車塗膜に物品を接合する方法で用いることができる。上記物品としては、例えば、自動車の外装部品、ボディーの保護用部品や装飾部品が挙げられ、さらに具体的には、モール、プレートなどが挙げられる。

20

#### 【0132】

被着体である塗膜としては、特に制限されず、例えば、ポリエステル・メラミン系、アルキド・メラミン系、アクリル・メラミン系、アクリル・ウレタン系、アクリル・多酸硬化剤系などの各種塗膜が挙げられる。

30

#### 【0133】

本発明のアクリル系粘着シートは、特に、メラミン含有量の少ない、あるいはメラミンを含有しない塗膜に対して好適に用いられる。中でも、FT-IRを用いたATR測定法により得られる、エステルの伸縮振動（ $1730\text{ cm}^{-1}$ 付近）のピーク（エステルピーク；エステル吸収強度；エステル強度）とメラミンの伸縮振動（ $814\text{ cm}^{-1}$ 付近）のピーク（メラミンピーク；メラミン吸収強度；メラミン強度）との比〔メラミン/エステルピーク比（メラミン/エステル強度比）〕が、0.4以下（例えば、0～0.4）〔好ましくは0.3以下（例えば、0～0.3）、さらに好ましくは0.2以下（例えば、0～0.2）〕である塗膜に対してより好適に用いられる。なお、アクリル・メラミン塗膜は、メラミン架橋されているので、メラミン/エステルピーク比は大きい。また、耐酸性雨塗膜は、メラミン架橋されていないので、メラミン/エステルピーク比は小さい。

40

#### 【0134】

メラミン/エステルピーク比は、具体的には、FT-IRを用いたATR測定法により、メラミンピークを、 $725\text{ cm}^{-1}$ ～ $825\text{ cm}^{-1}$ を通る直線をベースラインとし、 $814\text{ cm}^{-1}$ のピークのピークトップまでの高さとし、一方、エステルピークを、 $1660\text{ cm}^{-1}$ ～ $1780\text{ cm}^{-1}$ を通る直線をベースラインとし、 $1730\text{ cm}^{-1}$ のピークのピークトップまでの高さとし、そして、得られたメラミンピークの値及びエステルピークの値から、下記式を用いて算出する。

$$(\text{メラミン/エステルのピーク比}) = (\text{メラミンのピーク}) / (\text{エステルピーク})$$

50

## 【 0 1 3 5 】

さらに、本発明のアクリル系粘着シートは、表面調整剤がブリードしている塗膜に対しても好適に用いられる。このような表面調整剤としては、特に制限されず、例えばアクリル系、ビニル系、シリコン系、フッ素系などが挙げられるが、特に、シリコン系の表面調整剤がブリードしている塗膜に対してより好適に用いられる。上述のように、本発明の粘着剤層（Y）には、ポリオルガノシロキサン構造を有する成分（b）が保持されており、シリコン系のブリード成分との親和性が高いため、ブリード成分を粘着剤層（Y）内部に吸収・拡散する効果を奏すると推測されるためである。

## 【 0 1 3 6 】

上記シリコン系の表面調整剤がブリードしている塗膜としては、塗膜表面を光電子分光分析（ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis））で分析した際の表面に占めるSi元素比率が1～20%である塗膜が挙げられる。

## 【 0 1 3 7 】

[アクリル系粘着シートの製造方法]

本発明のアクリル系粘着シートの製造方法は、弾性体層（X）の片面又は両面に粘着剤層（Y）を少なくとも備えている構成を有するアクリル系粘着シートを製造することができる限り、特に制限されないが、例えば、前述の弾性体層（X）の少なくとも片面に、本発明のアクリル系粘着剤組成物を活性エネルギー線に照射することにより得られる粘着剤層（Y）を設けることにより製造する方法が挙げられる。

## 【 0 1 3 8 】

また、弾性体層（X）の少なくとも片面に粘着剤層（Y）を設ける方法としては、例えば、弾性体層（X）及び粘着剤層（Y）を別々に製造し、それらを貼り合わせる方法；あらかじめ製造した弾性体層（X）の片面又は両面にアクリル系粘着剤組成物を塗布し、アクリル系粘着剤組成物の層を設けた後、活性エネルギー線を照射することにより重合させて粘着剤層（Y）を形成させる方法；あらかじめ製造した粘着剤層（Y）の片面に弾性体層（X）を形成する樹脂組成物を塗布し、樹脂組成物層を設けた後、該層を重合させて弾性体層（X）を形成させる方法などが挙げられる。

## 【 0 1 3 9 】

さらに、光重合開始剤を含む弾性体層（X）を形成する樹脂組成物の層の片面又は両面に、アクリル系粘着剤組成物の層を積層させた構成の積層体に、活性エネルギー線を照射することにより、弾性体層（X）及び粘着剤層（Y）を同時に形成させる方法を用いてもよい。当該弾性体層（X）及び粘着剤層（Y）を同時に形成させるアクリル系粘着シートの製造方法は、生産性の点で優れるため好ましい。また、該製造方法により製造されたアクリル系粘着シートにおいて、弾性体層（X）及び粘着剤層（Y）が一体化するため、接着強さを向上するため好ましい。

## 【実施例】

## 【 0 1 4 0 】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

## 【 0 1 4 1 】

## 実施例 1

（共重合オリゴマー（B1）の合成）

フラスコに、シクロヘキシルメタクリレート148.5重量部、末端メタクリロイル基を有する片末端変性シリコンオイル（信越シリコン（株）製「X-22-2426」1.5重量部、2-メルカプトエタノール4.5重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.3重量部、トルエン154.5重量部を投入した。70℃で2時間重合させた後、さらに80℃で1時間熟成させた。その後、反応液からトルエンを除去し、さらに減圧乾燥機により乾燥して、共重合オリゴマー（B1）を得た。

該共重合オリゴマー（B1）のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によ

10

20

30

40

50

るポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、同じ）は4000、Tg（理論値）は64である。

【0142】

（アルキル（メタ）アクリレート部分重合体（A1）（UVシロップ）の作成）

2-エチルヘキシルアクリレート90重量部及びアクリル酸10重量部が混合されたモノマー混合物に、光重合開始剤として、商品名「イルガキュア651」（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）0.05重量部、商品名「イルガキュア184」（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）0.05重量部を配合した後、粘度（BH粘度系No.5ローター、10rpm、温度30℃）が約15Pa・sになるまで紫外線を照射して、一部が重合した部分重合体（A1）を作製した。

10

【0143】

（アクリル系粘着剤組成物の作製）

上記で得られた部分重合体（A1）100重量部、共重合オリゴマー（B1）5重量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.08重量部を添加した後、これらを均一に混合してアクリル系粘着剤組成物を得た。

【0144】

（アクリル系粘着シート（I）の作成）

アクリル系粘着剤組成物を、厚み38μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、粘着剤層厚みが50μmとなるようにアプリケーターを用いて塗布した。

次いで、片面をシリコンで剥離処理した厚み38μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（剥離フィルム）の剥離処理面が上記塗布層側になるように、塗布層を被覆して酸素を遮断した。その後、このシートの上面（剥離フィルム側）からブラックライトランプにて、照度4mW/cm<sup>2</sup>（（株）トプコン製UVチェッカー「UVR-T1」（最大感度：約350nm）で測定）の紫外線を180秒間照射した。

20

さらに、130℃の乾燥機で3分間熱処理を行い、残存モノマーを揮発させてPETフィルム基材のアクリル系粘着シート（I-a）を得た。

【0145】

（アクリル系粘着シート（II）の作製）

アクリル系粘着剤組成物を、厚み38μmの、シリコンで剥離処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱化学ポリエステルフィルム（株）製「MRN #38」）の剥離処理面上に、粘着剤層厚みが50μmとなるようにアプリケーターを用いて塗布した。

30

次いで、片面をシリコンで剥離処理した厚み38μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱化学ポリエステルフィルム（株）製「MRF #38」）の剥離処理面が上記塗布層側になるように、塗布層を被覆して酸素を遮断した。

その後、このシートの片面側からブラックライトランプにて、照度4mW/cm<sup>2</sup>（（株）トプコン製UVチェッカー「UVR-T1」（最大感度：約350nm）で測定）の紫外線を180秒間照射した。130℃の乾燥機で3分間熱処理を行い、残存モノマーを揮発させた。

さらに、上記シートから片面のPETフィルム「MRN #38」を剥離し、粘着剤面を、日東電工（株）製「アクリルフォーム（両面テープ）「ハイパージョイントシリーズA4008」」の一方の面側に貼り合わせ、アクリルフォーム（弾性体層）基材のアクリル系粘着シート（II-a）を得た。なお、アクリルフォーム（A4008）の上記本発明の粘着剤層を貼り合わせた面と反対側の面にはポリオレフィン系剥離ライナーが設けられている。

40

【0146】

実施例2

共重合性オリゴマー（B1）を10重量部添加することによりアクリル系粘着剤組成物を調製したこと以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム基材のアクリル系粘着シート（I-d）、及びアクリルフォーム基材のアクリル系粘着シート（II-d）をそれ

50

ぞれ得た。

【0147】

比較例1

共重合オリゴマー(B1)を配合しなかった以外は、実施例1と全く同様にして、アクリル系粘着剤組成物およびPETフィルム基材のアクリル系粘着シート(I-b)およびアクリルフォーム基材のアクリル系粘着シート(II-b)を得た。

【0148】

比較例2

末端メタクリロイル基を有するシリコンオイルを用いず、シクロヘキシルメタクリレートの配合量を150重量部に変更した以外は、実施例1と全く同様にして、共重合オリゴマー(B2)を得た。

該共重合オリゴマー(B2)のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、同じ)は3700、Tg(理論値)は66である。

共重合オリゴマー(B1)の代わりに、上記共重合オリゴマー(B2)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして、アクリル系粘着剤組成物およびPETフィルム基材のアクリル系粘着シート(I-c)およびアクリルフォーム基材のアクリル系粘着シート(II-c)を得た。

【0149】

比較例3

シクロヘキシルアクリレート142.5重量部、末端メタクリロイル基を有する片末端変性シリコンオイル7.5重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、共重合オリゴマー(B3)を得た。

該共重合オリゴマーの重量平均分子量は3900、Tg(理論値)は56である。

以下、共重合オリゴマー(B1)の代わりに共重合オリゴマー(B3)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、PETフィルム基材のアクリル系粘着シート(I-f)およびアクリルフォーム基材のアクリル系粘着シート(II-f)を得た。

【0150】

なお、実施例、比較例で得られたPETフィルム基材のアクリル系粘着シート(I-a)~(I-f)をアクリル系粘着シート(I)、アクリルフォーム基材のアクリル系粘着シート(II-a)~(II-f)をアクリル系粘着シート(II)と総称する場合がある。

【0151】

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

以下に、本願で用いられる測定方法および効果の評価方法について例示する。

【0152】

(1)粘着力測定

[アクリル系粘着シート(I)に対する粘着力]

実施例、比較例で得られたアクリル系粘着シート(I)から、25mm幅の短冊状サンプルを切り出し、測定に用いた。なお、剥離フィルムは剥離した後、測定を行った。

サンプルであるアクリル系粘着シートの粘着層側を、洗浄を行わない下記自動車塗膜およびイソプロピルアルコール(IPA)にて洗浄(IPAを染み込ませたクリーンウエスにて10往復擦ることによる)した下記自動車塗膜に、2kgのゴムロール(幅30mm)を1往復させて接着し、アクリル系粘着シート(I)付き塗装板を得た。該粘着シート(I)付き塗装板を、23、50%RHの雰囲気下で4日間放置した。

その後、粘着シート(I)の剥離試験(180°ピール、引張速度300mm/分、サンプル幅25mm)を行い、剥離距離10~50mmの粘着力(剥離応力)の平均値を測定し、未洗浄面に対する粘着力(A)及び洗浄面に対する粘着力(B)とした。

なお、上記アクリル系粘着シート(I)付き塗装板は、例えば、塗膜保護用粘着シートを貼付した塗装板のモデルである。

## 【 0 1 5 3 】

[ アクリル系粘着シート ( I I ) に対する粘着力 ]

実施例、比較例で得られたアクリル系粘着シート ( I I ) から、25 mm 幅の短冊状サンプルを切り出し、測定に用いた。

アクリル系粘着シート ( I I ) におけるアクリルフォーム部分 ( A 4 0 0 8 ) に設けられているポリオレフィン系剥離ライナーを剥離し、その粘着剤面 ( 実施例、比較例で作製した粘着剤以外の粘着剤面 ) に、粘着力測定用の基材として厚み 50 μ m の P E T フィルムを貼り合わせ、測定用サンプルとした。

測定用サンプルの本発明の粘着剤層上から、P E T フィルム「 M R F # 3 8 」を剥離し、その粘着剤面 ( 実施例、比較例で作製した粘着剤面 ) を、洗浄を行わない下記自動車塗膜に、5 k g のゴムロール ( 幅 6 5 m m ) を用いて片道 1 回で圧着し、アクリル系粘着シート ( I I ) 付き塗装板を得た。該粘着シート ( I I ) 付き塗装板を、23、50 % R H の雰囲気下で 4 日間放置した。

その後、粘着シート ( I I ) の剥離試験 ( 180 °ピール、引張速度 50 m m / 分、サンプル幅 25 m m ) を行い、剥離距離 10 ~ 50 m m における粘着力 ( 剥離応力 ) 曲線のピーク値の 10 点平均値を測定し、未洗浄面に対する粘着力 ( C ) とした。

上記、「剥離距離 10 ~ 50 m m における粘着力 ( 剥離応力 ) 曲線のピーク値の 10 点平均値」は次のようにして算出する。まず、剥離試験より得られた剥離応力曲線 ( 波状の形状を有する ) の剥離距離 10 ~ 50 m m の部分 ( 算出範囲 ) において、ピーク ( 複数の波のそれぞれの頂点部分をいう ) のうち、算出範囲の最初と最後のピークを除き、さらに最も高いピークを除いた残りピークの中で、応力の高いものから 10 点のピーク値を平均する。算出範囲中に上記ピークが 10 点未満の場合には、全てのピーク値を平均する。

なお、上記アクリル系粘着シート ( I I ) 付き塗装板は、例えば、外装部品接着用シートを貼付した塗装板のモデルである。

## 【 0 1 5 4 】

上記測定の繰り返し測定数 ( N 数 ) はいずれも 3 回 ( 平均値 ) である。

## 【 0 1 5 5 】

[ 自動車塗膜 ]

鋼板上に電着塗料、中塗り塗料、メタリック塗料の各塗料を順に塗工したものに、酸性雨耐性クリアー塗膜 ( アクリル / スチレン系・非メラミン架橋タイプ、シリコン系表面調整剤含有 ) を厚み 50 μ m で塗工したものをを用いた。

未洗浄および洗浄後の塗膜面の S i 元素比率 ( E S C A にて測定 ) はそれぞれ 1 . 2 %、0 % であった。

## 【 0 1 5 6 】

( 2 ) 接着率

上記 ( 1 ) のアクリル系粘着シート ( I ) に対する粘着力測定で得られた、未洗浄面に対する粘着力 ( A )、洗浄面に対する粘着力 ( B ) より以下の式に従って、接着率 ( % ) を算出した。

接着率 ( % ) = 未洗浄面に対する粘着力 ( A ) / 洗浄面に対する粘着力 ( B ) × 100

## 【 0 1 5 7 】

( 3 ) S i 含有比率 ( % ) ( E S C A 測定 )

アルバックファイ社製の E S C A 装置「 m o d e l 5 4 0 0 」を用いて、X線源 : M g K ( 300 W、15 k V )、光電子取出し角 : 45 °、分析面積が 1 . 1 m m の条件で、ワイドスキャン測定により、定性分析を行い、検出された元素についてナロースキャン測定を行って、被着体である塗装板表面部における S i 元素比率 ( % ) を求めた。

## 【 0 1 5 8 】

実施例、比較例の評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 9 】

【表 1】

表 1

	オリゴマーの 添加の有無	オリゴマー中の シリコーン オイル含有量 [重量%]	部分重合物(A1)100重量部に 対するオリゴマー添加量 [重量部]	粘着シート(I)(PETフィルム基材)		粘着シート(II)(弾性体基材)	
				粘着力[N/25mm]		粘着力[N/25mm]	
				未洗浄(A)	洗浄(B)	未洗浄	洗浄率(%)
実施例1	○	1.0	5	12.8	14.3	89.2	27.0
実施例2	○	1.0	10	15.6	17.2	91.0	36.5
比較例1	×	—	—	9.3	13.1	71.0	20.5
比較例2	○	0	5	10.9	14.9	73.1	24.0
比較例3	○	5.0	5	7.8	9.6	80.7	14.4

表 1 より、本発明のアクリル系粘着シート（実施例）は、難接着性の自動車塗膜に対しても、洗浄の有無を問わず、優れた接着力および接着率を発揮した。一方、本発明の規定を満たさない粘着シート（比較例）では、表面にシリコン系の表面調整剤がブリードした未洗浄の塗膜面に対しては、接着力が大きく低下した。なお、接着率が高いと塗膜の表面状態によらず、表面調整剤の影響を受けずに、高い接着力を安定して維持できるため望ましい。

また、弾性体層（X）（アクリルフォーム層）を基材として用いた場合においても、本発明の粘着剤は、未洗浄の塗膜面に対して最も高い接着力を発揮した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 3 2 B 27/30 (2006.01) B 3 2 B 27/30 A  
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 M

(72)発明者 近藤 隆  
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内  
(72)発明者 丹羽 理仁  
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内  
(72)発明者 井口 伸児  
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 安積 高靖

(56)参考文献 特開2003-073629(JP,A)  
特開平03-006277(JP,A)  
特開昭63-291969(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 J 4 / 0 2  
C 0 9 J 1 3 3 / 0 6  
C 0 9 J 7 / 0 2  
C 0 8 F 2 / 4 4  
C 0 8 F 2 6 5 / 0 6  
B 3 2 B 2 7 / 3 0  
B 3 2 B 2 7 / 0 0