

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/129382 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054916
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 26 日(26.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-045884 2012 年 3 月 1 日(01.03.2012) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 古曾 将嗣(KOSO, Masatsugu); 〒5678680 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 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 3 6 号 セントラル新大阪ビル 3 F いくみ特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物および粘着シート

図1



(57) Abstract: This pressure-sensitive adhesive composition is prepared in a non-aqueous system from both an acrylic polymer which has active-hydrogen containing groups and a metal sulfate which has a substituent.

(57) 要約: 粘着剤組成物は、活性水素含有基を有するアクリル系重合体と、置換基を有する硫酸金属塩とから非水系で調製される。



WO 2013/129382 A1

明 細 書

発明の名称： 粘着剤組成物および粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物および粘着シート、詳しくは、粘着剤組成物およびそれから形成される粘着剤層を備える粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 従来、粘着シートは、各種産業分野に広く用いられており、そのような粘着シートは、粘着剤組成物から形成される粘着剤層を備えている。

[0003] 例えば、粘着剤組成物として、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよびカルボキシル基含有不飽和単量体を原料モノマーとして重合したアクリルエマルション系重合体（A）と、多官能性ヒドラジド系架橋剤（B）と、多官能性エポキシ系架橋剤（C）とを含む水分散型アクリル系粘着剤組成物が提案されている（例えば、下記特許文献1参照。）。

[0004] 下記特許文献1では、アクリルエマルション系重合体（A）と、多官能性ヒドラジド系架橋剤（B）と、多官能性エポキシ系架橋剤（C）とを配合して粘着剤組成物を調製し、調製直後の粘着剤組成物を基材に塗布し加熱することによって、粘着剤層を備える粘着シートを製造している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-163526号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかるに、用途および目的によって、粘着剤組成物の原料を配合した後、調製された粘着剤組成物を塗布するまでの間に、十分な時間を確保したい、つまり、長いポットライフを確保したい要望がある。

[0007] しかし、上記特許文献1では、原料を配合した後、調製された水分散型アクリル系粘着組成物は、加熱せずとも速やかに反応が進行して粘度が上昇す

る。つまり、ポットライフが短いため、上記した要望を満足することができない場合がある。

[0008] 一方、上記特許文献1の原料中、多官能性ヒドラジド系架橋剤（B）および多官能性エポキシ系架橋剤（C）を除いた、アクリルエマルション系重合体（A）のみから水分散型アクリル系粘着組成物を調製することも試案されるが、その場合には、塗布後の水分散型アクリル系粘着組成物は、加熱してもほとんど反応が進行せず、そのため、粘着剤層を形成することができないという不具合がある。

[0009] 本発明の目的は、長いポットライフを確保しながら、加熱すれば、速やかに反応を進行する粘着剤組成物、および、それより形成される粘着剤層を備える粘着シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するために、本発明の粘着剤組成物は、活性水素含有基を有するアクリル系重合体と、置換基を有する硫酸金属塩とから非水系で調製されることを特徴としている。

[0011] また、本発明の粘着剤組成物では、下記のゲル分率（1）が30質量%以下であることが好適である。

[0012] ゲル分率（1）：基材の上に塗布し保形することにより得られ、前記基材に積層される厚み10 μ mの粘着剤層を、酢酸エチルに23℃で7日間浸漬したときの、浸漬前の前記粘着剤層の質量に対する、酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。

[0013] また、本発明の粘着剤組成物では、下記のゲル分率（2）が50質量%以上であることが好適である。

[0014] ゲル分率（2）：基材の上に塗布して厚み10 μ mに保形した後、80℃で7日間加熱することにより得られ、前記基材に積層される粘着剤層を、酢酸エチルに23℃で7日間浸漬したときの、浸漬前の前記粘着剤層の質量に対する、酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。

[0015] また、本発明の粘着剤組成物では、前記置換基が、ポリオキシエチレンア

ルキルエーテル基であることが好適である。

[0016] また、本発明の粘着剤組成物では、前記硫酸金属塩が、ナトリウム塩であることが好適である。

[0017] また、本発明の粘着シートは、上記した粘着物組成物から形成される粘着剤層を備え、前記粘着物組成物は、活性水素含有基を有するアクリル系重合体と、置換基を有する硫酸金属塩とから非水系で調製されることを特徴としている。

発明の効果

[0018] 本発明の粘着剤組成物は、活性水素含有基を有するアクリル系重合体と、置換基を有する硫酸金属塩とから非水系で調製されているので、常温においては、それらの反応はほとんど進行しない一方、加熱すれば、速やかに反応が進行する。

[0019] そのため、本発明の粘着剤組成物は、長いポットライフを有しながら、加熱すれば、速やかに反応が進行することができる。

[0020] また、本発明の粘着シートでは、加熱により反応が進行した粘着剤組成物から形成される粘着剤層は、優れた凝集力を示す。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の粘着シートの一実施形態の断面図を示す。

発明の実施形態

[0022] 本発明の粘着剤組成物は、アクリル系重合体と、硫酸金属塩とから、非水系において調製されている。

[0023] アクリル系重合体は、活性水素含有基を有しており、具体的には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、活性水素含有基を有する活性水素モノマーとを含むモノマー成分を重合することにより得られる。

[0024] （メタ）アクリル酸アルキルエステルは、アクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルであり、具体的には、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチ

ル、（メタ）アクリル酸ネオペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸エイコシルなどの、直鎖状または分岐状の、炭素数４～２０のアルキル部分を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0025] （メタ）アクリル酸アルキルエステルは、単独使用または２種以上併用することができる。

[0026] （メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、好ましくは、炭素数４～１２のアルキル部分を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、さらに好ましくは、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルが挙げられる。

[0027] （メタ）アクリル酸アルキルエステルの配合割合は、モノマー成分１００質量部に対して、例えば、７０～９９．５質量部、好ましくは、８０～９９質量部、さらに好ましくは、８５～９８質量部である。

[0028] 活性水素モノマーは、アクリル系重合体に活性水素含有基を導入するためにモノマー成分に配合されており、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基などの活性水素含有基を有しているビニルモノマーであって、具体的には、カルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、アミノ基含有モノマーなどが挙げられる。

[0029] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸（メタクリル酸および／またはアクリル酸）、フマル酸、マレイン酸、イタコン

酸、クロトン酸、ケイ皮酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの不飽和カルボン酸、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸などの不飽和ジカルボン酸モノエステル、また、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルピロメリット酸などの不飽和トリカルボン酸モノエステル、例えば、(メタ)アクリル酸カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸カルボキシペンチルなどの(メタ)アクリル酸カルボキシアルキルなどが挙げられる。

[0030] カルボキシル基含有モノマーは、単独使用または2種以上併用することができる。

[0031] ヒドロキシル基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(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、(メタ)アクリル酸(4-ヒドロキシメチル)シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルなどが挙げられる。

[0032] また、ヒドロキシル基含有モノマーとして、例えば、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(1-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドなども挙げられる。

[0033] ヒドロキシル基含有モノマーは、単独使用または2種以上併用することが

できる。

[0034] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸N，N－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N，N－ジメチルアミノプロピルなどが挙げられる。

[0035] アミノ基含有モノマーは、単独使用または2種以上併用することができる。

[0036] 活性水素モノマーとして、好ましくは、カルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマーが挙げられる。

[0037] カルボキシル基含有モノマーとして、好ましくは、不飽和カルボン酸、さらに好ましくは、（メタ）アクリル酸が挙げられる。

[0038] ヒドロキシル基含有モノマーとして、好ましくは、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル、さらに好ましくは、（メタ）アクリル酸2－ヒドロキシエチルが挙げられる。

[0039] 活性水素モノマーは、単独使用または2種以上併用することができる。

[0040] 活性水素モノマーの配合割合は、モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.5～30質量部であり、好ましくは、1～20質量部であり、さらに好ましくは、2～15質量部である。

[0041] 活性水素モノマーの配合割合が上記範囲に満たないと、架橋形成が不十分になり、粘着剤組成物の凝集力および投錨性が低下し、粘着剤組成物から形成される粘着剤層を備える粘着シートを剥がす際に糊残りを生じる場合がある。

[0042] 一方、活性水素モノマーの配合割合が上記範囲を超えると、アクリル系重合体の凝集力が大きくなるため、粘着剤組成物の流動性が低下し、粘着力および再剥離性が低下する場合がある。また、架橋の程度（例えば、ゲル分率）の調整が困難になる場合や、活性水素含有基同士の相互作用により、モノマー成分の重合中にゲル化し、粘度の増加や凝集物の発生を起こす場合がある。

[0043] また、モノマー成分には、上記した（メタ）アクリル酸アルキルエステル

および活性水素モノマーと共重合可能な共重合性モノマーを含有させることができる。

[0044] 共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピルなどの、炭素数1～3のアルキル部分を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピロリジンなどの環状(メタ)アクリルアミド、例えば、(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-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミドなど)などのN-アルキル(メタ)アクリルアミド、例えば、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、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,N-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジイソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(n-ブチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(t-ブチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなど)などの非環状(メタ)アクリルアミド、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-モルホリノン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-1,3-オキサジン-2-オン、N-ビニル-3,5-モルホリンジオンなどのN-ビニル環状アミド、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などのマレイミド系モノマー、例えば、N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-プロピルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミドなどのイタコンイミド系モノマー、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー、例えば、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどのアルコキシ基

含有モノマー、例えば、（メタ）アクリロニトリルなどのシアノ基含有モノマー、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、例えば、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、イソブチレンなどの α -オレフィン、例えば、2-（メタ）ア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、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系モノマー、例えば、ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー、例えば、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルなどの複素環含有（メタ）アクリル酸エステル、例えば、フッ素（メタ）アクリレートなどのハロゲン原子含有モノマー、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、ビニルトリメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有モノマー、例えば、シリコーン（メタ）アクリレートなどのシロキサン結合含有モノマー、例えば、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニルなどの脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリル酸エステル、例えば、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシジエチレングリコールなどの芳香族炭化水素基含有（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0045] また、共重合性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（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、ヘキサンジオールジ（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、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、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート

、ジビニルベンゼン、ブチルジ（メタ）アクリレート、ヘキシルジ（メタ）アクリレートなどの多官能モノマーなども挙げられる。

[0046] 共重合性モノマーは、単独使用または併用することができ、その配合割合は、モノマー成分100質量部に対して、例えば、29.9質量部以下であり、好ましくは、19質量部以下であり、さらに好ましくは、13質量部以下である。共重合性モノマーの配合割合が上記した上限を超えると、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの配合割合が減少し、アクリル系重合体のガラス転移温度が上昇して流動性が低下し、被着体に対する十分な粘着面積を得られず被着体の固定ができなくなる場合がある。

[0047] 上記したモノマー成分を重合させてアクリル系重合体を得るには、モノマー成分を上記した配合割合で配合し、非水系で反応させる。具体的には、溶液重合、塊状重合または光重合などが採用される。好ましくは、溶液重合、光重合が採用される。

[0048] 溶液重合では、モノマー成分とともに、重合開始剤を、有機溶媒中に配合して、モノマー成分を重合する。

[0049] 重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤、光重合開始剤（後で詳述）が挙げられ、溶液重合の場合には、好ましくは、熱重合開始剤が挙げられる。

[0050] 熱重合開始剤としては、特に制限されず、溶液重合に通常使用される熱重合開始剤が挙げられ、例えば、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

[0051] アゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、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）などが挙げられる。

[0052] また、過酸化物系重合開始剤としては、例えば、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、ラウロイルパーオキシド、過酸化水素などが挙げられる。

[0053] これら熱重合開始剤は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0054] 溶液重合の場合、これら熱重合開始剤のうち、好ましくは、親油性の熱重合開始剤が挙げられ、さらに好ましくは、アゾ系重合開始剤が挙げられ、とりわけ好ましくは、AIBNが挙げられる。

[0055] 重合開始剤の配合割合は、モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.01～1質量部である。

[0056] 有機溶媒としては、モノマー成分を溶解できればよく、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素系溶媒、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒などが挙げられる。

[0057] 有機溶媒は、単独使用または2種以上併用することができ、好ましくは、エステル系溶媒、さらに好ましくは、酢酸エチルが挙げられる。

[0058] 有機溶媒の配合割合は、モノマー成分100質量部に対して、例えば、10～1000質量部であり、好ましくは、20～500質量部である。

[0059] また、溶液重合では、必要により、モノマー成分および重合開始剤とともに、連鎖移動剤を配合する。

[0060] 連鎖移動剤は、アクリル系重合体の分子量を調節するものであって、例えば、ラウリルメルカプタン、グリ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-ジメチルカプト-1-プロパノールなどのチオール系化合物、例えば、 α -

メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。連鎖移動剤は、単独使用または併用することができ、その配合割合は、モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.01～15質量部である。

[0061] 溶液重合における重合温度は、例えば、40～100℃であり、重合時間は、例えば、0.1～10時間である。

[0062] そして、溶液重合によって得られるアクリル系重合体は、有機溶媒溶液（溶液型）、つまり、アクリル系重合体溶液として調製される。

[0063] アクリル系重合体溶液における固形分（アクリル系重合体）濃度は、例えば、10～90質量%、好ましくは、20～80質量%である。

[0064] 光重合では、上記したモノマー成分と、光重合開始剤とを配合して、モノマー成分を重合する。

[0065] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル系重合開始剤、アセトフェノン系重合開始剤、 α -ヒドロキシケトン系重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系重合開始剤、光活性オキシム系重合開始剤、ベンゾイン系重合開始剤、ベンジル系重合開始剤、ベンゾフェノン系重合開始剤、ケタール系重合開始剤、チオキサントン系重合開始剤、 α -アミノケトン系重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系重合開始剤などが挙げられる。

[0066] ベンゾインエーテル系重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（商品名「イルガキュア651」、BASFジャパン社製）、アニソールメチルエーテルなどが挙げられる。

[0067] アセトフェノン系重合開始剤としては、例えば、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（商品名「イルガキュア184」、BASFジャパン社製）、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。

- [0068] α -ヒドロキシケトン系重合開始剤としては、例えば、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」、BASFジャパン社製）、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」、BASFジャパン社製）などが挙げられる。
- [0069] 芳香族スルホニルクロリド系重合開始剤としては、例えば、2-ナフタレンスルホニルクロライドなどが挙げられる。
- [0070] 光活性オキシム系重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)-オキシムなどが挙げられる。
- [0071] ベンゾイン系重合開始剤としては、例えば、ベンゾインなどが挙げられる。
- [0072] ベンジル系重合開始剤としては、例えば、ベンジルなどが挙げられる。
- [0073] ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが挙げられる。
- [0074] ケタール系重合開始剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタールなどが挙げられる。
- [0075] チオキサントン系重合開始剤としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどが挙げられる。
- [0076] α -アミノケトン系重合開始剤としては、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（商品名「イルガキュア907」、BASFジャパン社製）、2-ベンジル-2-

ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (商品名「イルガキュア369」、BASFジャパン社製) などが挙げられる。

[0077] アシルホスフィンオキサイド系重合開始剤としては、例えば、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サイド (商品名「ルシリンTPO」、BASFジャパン社製)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0078] 光重合開始剤は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0079] 光重合開始剤として、好ましくは、ベンゾインエーテル系重合開始剤、アセトフェノン系重合開始剤が挙げられ、さらに好ましくは、ベンゾインエーテル系重合開始剤およびアセトフェノン系重合開始剤の併用、具体的には、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンおよび1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの併用が挙げられる。

[0080] 光重合開始剤の配合割合は、モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.001~5質量部、好ましくは、0.01~5質量部、さらに好ましくは、0.05~3質量部である。

[0081] 光重合開始剤の配合割合が上記範囲に満たない場合には、光重合反応に要する時間が過度に長くなる場合があり、一方、光重合開始剤の配合割合が上記範囲を超えると、アクリル系重合体の分子量が低下し、粘着剤層(後述)の粘着特性にばらつきを生じる場合がある。

[0082] 光重合において、照射光として、例えば、可視光、紫外線、電子線(例えば、X線、 α 線、 β 線、 γ 線など)などが挙げられ、好ましくは、紫外線が挙げられる。

[0083] 光重合では、例えば、モノマー成分を一括して重合することができ、あるいは、まず、1段目として、モノマー成分の一部を重合(部分重合)して、次いで、2段目として、残部を重合(2段重合)すること(多段重合)もできる。好ましくは、2段重合(多段重合)が採用される。

[0084] 具体的には、1段目では、モノマー成分の一部を重合してアクリルプレポリマー溶液(シロップ)を調製し、その後、アクリルプレポリマー溶液を基

材に塗布した後、２段目では、塗布されたアクリルプレポリマー溶液における残部を重合する。これによって、アクリル系重合体を得る。

[0085] １段目の照射時間は、例えば、１０～１２０分間である。また、２段目の照射時間は、例えば、１秒間～３０分間、好ましくは、５秒間～１５分間である。

[0086] 光の照射は、モノマー成分を一括して重合する場合には、連続あるいは間欠して実施することができる。

[0087] また、多段重合（２段重合）でモノマー成分を重合（部分重合）する場合には、多段重合（２段重合）のそれぞれの段において、光の照射を連続あるいは間欠して実施することもできる。

[0088] そして、光重合によって得られるアクリル系重合体は、有機溶媒を含まない無溶媒型として、固形状で形成される（保形される）。

[0089] このようにして調製されるアクリル重合体のガラス転移温度は、好ましくは、 -70°C ～ -10°C であり、さらに好ましくは、 -55°C ～ -20°C である。

[0090] アクリル重合体のガラス転移温度が上記範囲を超えると、粘着力が不足して、粘着剤組成物から形成される粘着剤層を備える粘着シートを保護用途に用いる際に、加工時などに浮きや剥がれが生じる場合がある。また、ガラス転移温度が上記範囲に満たないと、より高速の剥離速度（引っ張り速度）領域で重剥離化し（つまり、接着強度が過度に高くなり）、作業効率が低下する場合がある。

[0091] なお、ガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置（ＤＳＣ）によって測定される。

[0092] このようにして調製されるアクリル系重合体は、活性水素モノマーに由来する活性水素含有基を有している。

[0093] 硫酸金属塩は、置換基を有し、かつ、金属イオンを対イオンとして有している。

[0094] 置換基としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、ポ

リオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル基（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル基など）などの1価の置換基、例えば、炭素数10以上の直鎖状または分岐状のアルキレン基、フェニレン基、アルキル基置換フェニレン基、ハロゲン原子置換フェニレン基、ヘテロ原子を含むアルキレン基などの2価の置換基が挙げられる。

[0095] 1価の置換基は、1つの硫酸金属塩に対して置換しており、2価の置換基は、2つの硫酸金属塩に対して置換している。

[0096] 置換基として、好ましくは、1価の置換基、さらに好ましくは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、とりわけ好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル基が挙げられる。

[0097] 金属イオンは、特に限定されず、例えば、1価の金属イオン、2価の金属イオンが挙げられる。

[0098] 1価の金属イオンとしては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオンなどが挙げられる。

[0099] 2価の金属イオンとしては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属イオンが挙げられる。

[0100] また、金属イオンとして、3族～14族の金属イオンも挙げられる。

[0101] 金属イオンとして、好ましくは、1価の金属イオン、さらに好ましくは、アルカリ金属イオン、とりわけ好ましくは、ナトリウムイオンが挙げられる。

[0102] 硫酸金属塩として、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸カリウムなどの硫酸金属塩が挙げられ、好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムが挙げられる。

[0103] 硫酸金属塩は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0104] なお、硫酸金属塩は、用途および目的に応じて、公知の有機溶媒および／または水などによって希釈されて希釈液（有機溶媒溶液または水溶液）とし

て調製されている。その場合の有効成分（硫酸金属塩）の割合は、希釈液に対して、例えば、10～50質量%である。

[0105] そして、粘着剤組成物を非水系で調製するには、例えば、アクリル系重合体と、硫酸金属塩とを、水が実質的に存在しない条件下で、配合する。

[0106] 具体的には、アクリル系重合体が溶液重合によってアクリル系重合体溶液として調製されている場合には、アクリル系重合体溶液に、硫酸金属塩を添加する。硫酸金属塩が水溶液として調製されている場合は、アクリル系重合体溶液に硫酸金属塩の水溶液をそのまま添加する。

[0107] すなわち、非水系は、水を全く含まない条件下、および、水をわずかに含む条件下など、実質的な非水系を含む。

[0108] 実質的な非水系で調製される粘着剤組成物における水（具体的には硫酸金属塩の水溶液に由来する水）の含有量は、アクリル重合体が溶液重合によってアクリル系重合体溶液として調製される場合には、アクリル系重合体溶液（モノマー成分、重合開始剤、有機溶媒および連鎖移動剤の総量）に対して、例えば、10質量%以下、好ましくは、7.5質量%以下、さらに好ましくは、6質量%以下である。

[0109] 硫酸金属塩の配合割合（硫酸金属塩が希釈液として調製されている場合には、有効成分（固形分）の配合割合）は、アクリル系重合体100質量部に対して、例えば、0.1～10質量部であり、好ましくは、1～8質量部、さらに好ましくは、2～7質量部である。硫酸金属塩の配合割合が上記した範囲を超えると、粘着剤層1（後述）の凝集力が過度に高くなり、粘着性、および、基材2（後述）への投錨性が低下する場合がある。一方、上記した範囲に満たないと、架橋形成が不十分で凝集力が低下し、基材2への密着性が低下して糊残り（粘着剤残り）を生じる場合がある。

[0110] これによって、溶媒を含有する粘着剤組成物（ワニス）を得る。粘着剤組成物（ワニス）の固形分は、例えば、5～80質量%であり、好ましくは、10～70質量%であり、さらに好ましくは、15～60質量%である。

[0111] 一方、粘着剤組成物を非水系で調製するには、重合途中のアクリル系重合

体と、硫酸金属塩とを、水が実質的に存在しない条件下で配合し、その後、残部のモノマー成分を重合させることもできる。

[0112] 具体的には、まず、アクリル系重合体が光重合によって調製される場合には、アクリルプレポリマー溶液（シロップ）に、硫酸金属塩を添加する。

[0113] 硫酸金属塩が水溶液として調製されている場合は、アクリルプレポリマー溶液（シロップ）に硫酸金属塩の水溶液をそのまま添加する。あるいは、硫酸金属塩の水溶液を乾燥させて、水を留去させ、硫酸金属塩のみ（つまり、有効成分 100 質量％）をアクリルプレポリマー溶液（シロップ）に添加する。

[0114] すなわち、非水系は、上記と同様に、水を全く含まない条件下、および、水をわずかに含む条件下など、実質的な非水系を含む。

[0115] 水（具体的には、硫酸金属塩の水溶液に由来する水）の含有量は、アクリル重合体が光重合（2 段重合における 1 段重合）によってアクリルプレポリマー溶液（シロップ）を経て調製される場合には、アクリルプレポリマー溶液（モノマー成分、重合開始剤および連鎖移動剤の総量）に対して、例えば、20 質量％以下、好ましくは、15 質量％以下であり、さらに好ましくは、10 質量％以下であり、さらには、7.5 質量％以下、5 質量％以下、2.5 質量％以下が好ましい。

[0116] これによって、前駆体組成物を調製する。

[0117] その後、残部のモノマー成分を光重合させる。

[0118] 具体的には、前駆体組成物を基材に塗布し、それに光を照射して、残部のモノマー成分を光重合させることによって、基材の上で保形された固形状の粘着剤組成物を得る。

[0119] 硫酸金属塩のアクリルプレポリマー溶液（シロップ）に対する配合割合（硫酸金属塩の配合割合は、硫酸金属塩が希釈液として調製されている場合には、有効成分（固形分）の配合割合）は、仕込みのモノマー成分 100 質量部に対して、例えば、0.1～10 質量部であり、好ましくは、1～8 質量部、さらに好ましくは、2～7 質量部である。硫酸金属塩の配合割合が上記

した範囲を超えると、粘着剤層 1 の凝集力が過度に高くなり、粘着性、および、基材 2 への投錨性が低下する場合がある。一方、上記した範囲に満たないと、架橋形成が不十分で凝集力が低下し、基材 2 への密着性が低下して糊残り（粘着剤残り）を生じる場合がある。

[0120] これによって、溶媒を含有する粘着剤組成物（ワニス）を得る。

[0121] なお、粘着剤組成物には、架橋剤、粘着付与剤、さらには、顔料、充填剤、レベリング剤、分散剤、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、防腐剤などの添加剤を適宜の割合で配合することができる。

[0122] 架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メラミン系樹脂、アジリジン誘導体および金属キレート化合物などが挙げられる。架橋剤は、単独使用または 2 種以上併用することができる。

[0123] 粘着付与剤としては、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、エラストマーなどが挙げられる。これら粘着付与剤は、単独使用または 2 種以上併用することができる。

[0124] 添加剤は、単独使用または併用することができる。

[0125] 図 1 は、本発明の粘着シートの一実施形態の断面図を示す。

[0126] 次に、本発明の粘着シートの一実施形態について、図 1 を参照して説明する。

[0127] 粘着剤組成物は、アクリル系重合体溶液（ワニス）として得られる場合には、かかる粘着剤組成物を、基材 2 の上に塗布し、その後、乾燥させることにより、粘着剤組成物を保形して、粘着剤層 1 を形成する。

[0128] 基材 2 としては、例えば、プラスチックのフィルムやシートなどの樹脂系基材、例えば、紙などの紙系基材、例えば、布、不織布、ネットなどの繊維系基材、例えば、金属箔、金属板などの金属系基材、例えば、ゴムシートなどのゴム系基材、例えば、発泡シートなどの発泡体やこれらの積層体（特に、樹脂系基材と他の基材との積層体や、樹脂系基材同士の積層体など）などが挙げられる。

[0129] 基材2として、高い透明性を有する粘着シート5が得られる観点から、好ましくは、樹脂系基材が挙げられる。

[0130] 樹脂系基材を形成する樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（登録商標「テフロン」）などのフッ素系樹脂、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリエステル系樹脂、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）などの α -オレフィンモノマー成分とするオレフィン系樹脂、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、例えば、酢酸ビニル系樹脂、例えば、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、例えば、ポリアミド（ナイロン）、全芳香族ポリアミド（アラミド）などのアミド系樹脂、例えば、ポリイミド系樹脂、例えば、ポリカーボネート樹脂、例えば、アクリル樹脂、例えば、ポリスチレン樹脂、例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、例えば、ポリエーテルスルホン、例えば、アセテート樹脂、例えば、トリアセチルセルロースなどが挙げられる。

[0131] 基材2の厚みは、例えば、1～150 μ m、好ましくは、5～100 μ mである。

[0132] また、基材2の上に、粘着剤層1との密着力を向上する観点から、例えば、コロナ処理やプラズマ処理などの物理的処理、例えば、下塗り剤などの化学的処理などの適宜の表面処理を施すこともできる。さらに、基材2および粘着剤層1の間に、下塗り層（図示せず）を設けることもできる。下塗り層の厚みは、例えば、0.05～1 μ m、好ましくは、0.1～1 μ mである。

[0133] また、粘着剤層1の上には、仮想線で示す剥離ライナー3を積層することもできる。

[0134] 剥離ライナー3としては、例えば、樹脂シート、紙、発砲体、金属箔などが挙げられ、好ましくは、樹脂シートが挙げられる。樹脂シートを形成する樹脂としては、例えば、PETなどのポリエステル樹脂、例えば、ポリプロ

ピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、例えば、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。剥離ライナー 3 の厚みは適宜設定される。

[0135] 一方、剥離ライナー 3 を積層しない場合には、粘着シート 5 をロールに巻回したときにおける基材 2 と、粘着剤層 1 との剥離性を得るべく、基材 2 の下面に、剥離処理剤（例えば、シリコン系剥離剤、フッ素系剥離剤、長鎖アルキル系剥離剤など）によって裏面処理することもできる。

[0136] 粘着剤組成物を基材 2 に塗布するには、例えば、例えば、アプリケーション、グラビヤロールコーター、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、スプレーコーターなどを用い、好ましくは、アプリケーションを用いる。

[0137] また、上記の方法では、粘着剤組成物を基材 2 に直接塗布しているが、例えば、他の基材に塗布した後、得られた粘着剤層 1 を基材 2 に転写することもできる。

[0138] そして、粘着剤組成物を保形するための乾燥温度は、例えば、50～150℃であり、好ましくは、70～120℃であり、乾燥時間は、例えば、10秒間～10分間であり、好ましくは、30秒間～5分間であり、保形後の粘着剤層 1 の厚さは、例えば、1～100 μm であり、好ましくは、5～80 μm である。

[0139] そして、保形された（保形後の）粘着剤層 1 のゲル分率（1）は、例えば、30質量%以下、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは、10質量%以下、とりわけ、好ましくは、5質量%以下であり、また、0質量%以上でもある。

[0140] 保形された（保形後の）粘着剤層 1 のゲル分率（1）は、以下のように定義される。

[0141] ゲル分率（1）：基材 2 の上に塗布し保形することにより得られ、基材 2 に積層される厚み 10 μm の粘着剤層 1 を、酢酸エチルに 23℃で7日間浸漬したときの、浸漬前の粘着剤層 1 の質量に対する、酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。

- [0142] なお、ゲル分率（１）の測定において、粘着剤組成物の基材２へ塗布して保形するには、粘着剤組成物を基材２の上に塗布した後、熱風循環式オーブンで１２０℃で３分間乾燥させる。
- [0143] また、ゲル分率（１）の測定では、粘着剤組成物の基材２としてテフロンシートを用いる。
- [0144] また、ゲル分率（１）は、（酢酸エチル不溶分の乾燥質量）／（浸漬前の粘着剤層の質量）×１００である。後述するエージング後のゲル分率（２）についても同様である。
- [0145] そして、保形後、粘着剤層１を、加熱して養生させる。つまり、粘着剤層１をエージングする。
- [0146] エージングの加熱温度は、例えば、４０～１２０℃、好ましくは、５０～１００℃であり、エージングの加熱時間は、例えば、１～１４日間、好ましくは、３～１０日間である。
- [0147] このエージングによって、硫酸金属塩に基づくアクリル系重合体の架橋反応が速やかに進行する。
- [0148] 詳しくは、活性水素含有基を有するアクリル系重合体と硫酸金属塩とが配合されると、活性水素含有基と硫酸イオンとの間に働く静電引力によって、硫酸イオンの周囲に活性水素含有基が集合する。つまり、極性を有する活性水素含有基同士が互いに接近した状態であり、かつ、硫酸イオンも近傍に存在している。そのため、脱水縮合反応などが起こり、近接するアクリル系重合体同士が活性水素含有基を介して架橋反応を起こし、三次元網目構造を形成する。
- [0149] このようにして得られ、架橋した粘着剤層１の厚みは、例えば、１～１００μm、好ましくは、５～７０μmである。
- [0150] エージング後の粘着剤層１のゲル分率（２）は、例えば、５０質量％以上、好ましくは、６０質量％以上、さらに好ましくは、７０質量％以上であり、また、１００質量％以下でもある。
- [0151] エージング後の粘着剤層１のゲル分率（２）は、以下のように定義される

。

- [0152] ゲル分率（２）：基材２の上に塗布して厚み $10\ \mu\text{m}$ に保形した後に、 80°C で７日間加熱することにより得られ、基材２に積層される粘着剤層１を、酢酸エチルに 23°C で７日間浸漬したときの、浸漬前の粘着剤層１の質量に対する、酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。
- [0153] エージング後の粘着剤層１のゲル分率（２）の測定方法は、保形後に 80°C で７日間加熱した以外は、上記した保形された（保形後の）粘着剤層１のゲル分率（１）の測定方法と同様である。
- [0154] また、粘着剤層１の 25°C における 500% モジュラスは、例えば、 $0.05\ \text{N}/\text{mm}^2$ 以上、好ましくは、 $0.10\ \text{N}/\text{mm}^2$ 以上であって、また、 1 以下でもある。
- [0155] このようにして、基材２と、その上に積層された粘着剤層１とを備える粘着シート５を得ることができる。
- [0156] また、粘着剤組成物が、光重合に基づく前駆体組成物を経て調製される場合には、まず、前駆体組成物を、基材２の上に塗布し、その後、仮想線で示す剥離ライナー３を前駆体組成物の上に貼り合わせる。その後、前駆体組成物に光を照射して、残部のモノマー成分を光重合させることによって、基材２の上で保形された粘着剤組成物からなる粘着剤層１を得る。
- [0157] 保形された粘着剤層１のゲル分率（１）は、上記と同様に定義される。具体的に、ゲル分率（１）の測定において、粘着剤組成物の基材２へ塗布して保形するには、前駆体組成物を基材２の上に塗布した後、前駆体組成物の上に、剥離ライナー３を貼り合わせた後、暗室にて紫外線を１分間照射する。
- [0158] その後、粘着剤層１を、上記と同様の条件で、エージングする。
- [0159] エージングされた粘着剤層１のゲル分率（２）は、上記と同様に定義される。
- [0160] そして、基材２、その上に形成される粘着剤層１、および、その上に形成される剥離ライナー３を備える粘着シート５を得る。
- [0161] そして、本発明の粘着剤組成物は、活性水素含有基を有するアクリル系重

合体と、置換基を有する硫酸金属塩とから非水系で調製されているので、常温においては、それらの反応はほとんど進行しない一方、加熱すれば、速やかに反応が進行する。

[0162] そのため、本発明の粘着剤組成物は、長いポットライフを有しながら、加熱すれば、速やかに反応が進行することができる。

[0163] また、この粘着シート5では、加熱により反応が進行した粘着剤組成物から形成される粘着剤層1は、優れた凝集力を示す。

[0164] つまり、粘着シート5を、例えば、ステンレスなどの被着体に貼着し、その後、粘着シート5を被着体から剥離するときに、凝集破壊（粘着剤層1内部で破壊）、または、投錨破壊（粘着剤層1と基材2との間で剥離）を生じることがなく、さらに、界面破壊（被着体と粘着剤層1の間で剥離）を生じ、被着体の上に糊残り（粘着剤層1残り）を生じることを防止することができる。

[0165] なお、図1の実施形態では、粘着シート5に基材2を設けているが、例えば、基材2を備えない基材レス粘着シートとして、粘着剤層1から粘着シート5を形成することができる。具体的には、基材2に代えて、剥離ライナー3を用い、これに粘着剤組成物を塗布し、その後、保形およびエージングを実施する。

実施例

[0166] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。

[0167] 実施例1

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸ブチル190質量部、アクリル酸10質量部、酢酸エチル300質量部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4質量部を仕込み、窒素置換下において重合した。重合中は、内浴温度を $56 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に保持した。重合開始後、5時間、内浴温度を $56 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に保ちながら反応を持続し、その後、3時間、熟成させた。これによって、アクリル系重合体を含有するアクリル系重

合体溶液を調製した。

[0168] 次いで、アクリル系重合体溶液に、アクリル系重合体 100 質量部に対して、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（商品名「ラテムル E 118-B」、置換基を有する硫酸金属塩、有効成分 26 質量%の水溶液、花王社製）を有効成分量として 5 質量部添加して、粘着剤組成物を調製した。

[0169] その後、粘着剤組成物を、PET フィルム（商品名「ルミラー S 10-25」、厚さ 25 μm 、東レ社製）の上に、アプリケーター（テスター産業社製）を用いて、保形後の厚さが 10 μm となるように塗布し、その後、熱風循環式オーブンで 120℃で 3 分間乾燥させ、粘着剤組成物を保形することにより、粘着剤層を形成した（図 1 の実線参照）。

[0170] その後、粘着剤層を、80℃で 7 日間養生（エージング）することにより、粘着剤層の架橋反応を進行させた。これによって、粘着シートを得た。

[0171] 実施例 2

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムの添加部数を、有効成分量として、5 質量部から 3 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0172] 実施例 3

アクリル酸ブチル 190 質量部およびアクリル酸 10 質量部に代えて、アクリル酸 2-エチルヘキシル 192.4 質量部およびアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 7.6 質量部を仕込んだ以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0173] 実施例 4

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（商品名「アデカホープ YES 25」、置換基を有する硫酸金属塩、有効成分 25.2 質量%の水溶液、A

D E K A 社製) を有効成分量として 5 質量部添加した以外、実施例 1 と同様に、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0174] 実施例 5

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置、紫外線照射装置を備えた反応容器に、アクリル酸 2-エチルヘキシル 450 質量部、アクリル酸 50 質量部、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」、有効成分 100 質量%、BASF ジャパン社製) 0.25 質量部、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」、有効成分 100 質量%、BASF ジャパン社製) 0.25 質量部を仕込み、窒素置換下においてブラックライト (紫外線) を 30 分間照射し、モノマー成分の一部が重合したアクリルプレポリマー溶液 (シロップ) を得た。

[0175] 別途、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (商品名「ラテムル E 118-B」、置換基を有する硫酸金属塩、有効成分 26 質量%の水溶液、花王社製) を乾燥させて、水を留去させ、有効成分約 100 質量%のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムを得た。

[0176] そして、アクリルプレポリマー溶液に、仕込みのモノマー成分 100 質量部に対して、有効成分約 100 質量%のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムを 5 質量部添加して、前駆体組成物を調製した。

[0177] 次に、前駆体組成物を、PET フィルム (商品名「ルミラー S 10-25」、厚さ 25 μm 、東レ社製) の上に、アプリケーター (テスター産業社製) を用いて、保形後の厚さが 10 μm となるように塗布した。続いて、前駆体組成物の上に、PET フィルムからなる剥離ライナーを貼り合わせた後、暗室にて紫外線を 1 分間照射して、2 枚の PET フィルムの間に粘着剤層を保形した (図 1 の仮想線および実線参照)。

[0178] その後、粘着剤層を 80℃で 7 日間養生 (エージング) することにより、粘着剤層の架橋反応を進行させた。これによって、粘着シートを得た。

[0179] 実施例 6

粘着剤層の保形時における紫外線の照射時間を 1 分間から 6 分間に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0180] 比較例 1

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、ラウリル硫酸アンモニウム（花王社製、商品名「エマル A D - 2 5 R」、有効成分 2 4 質量%の水溶液）を有効成分量として 5 質量部添加した以外、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして粘着シートを得た。

[0181] 比較例 2

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、オクチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート（商品名「カチオーゲン E S - O」、有効成分 5 0 質量%の水および有機溶媒混合溶液、第一工業製薬社製）を有効成分量として 5 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして粘着シートを得た。

[0182] 比較例 3

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（商品名「エマルゲン 1 1 3 5 S - 7 0」、ノニオン系、有効成分 7 0 質量%の水溶液、花王社製）を有効成分量として 5 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0183] 比較例 4

アクリル酸ブチル 1 9 0 質量部およびアクリル酸 1 0 質量部に代えて、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 4 0 質量部、N - ビニルカプロラクタム 4 0 質量部およびアクリル酸イソボニル 2 0 質量部を仕込んだ以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その

後、エージングして、粘着シートを得た。

[0184] 比較例 5

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム（商品名「ハイテノール L A-12」、有効成分 94 質量%の有機溶媒溶液、第一工業製薬社製）を有効成分量として 5 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして粘着シートを得た。

[0185] 比較例 6

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（商品名「ペレックス S S-H」、有効成分 50 質量%の水溶液、花王社製）を有効成分量として 5 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0186] 比較例 7

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（商品名「ペレックス C S」、有効成分 45 質量%の白色固体状、花王社製）を有効成分量として 5 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0187] 比較例 8

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム（商品名「エレクトロストリッパー F」、有効成分 70 質量%の水性ペースト、花王社製）を有効成分量として 5 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0188] 比較例 9

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、酢酸エチルで10質量%に希釈したイソシアネート系架橋剤（商品名「バーノックD NW5010」、有効成分78質量%の有機溶媒溶液、DIC社製）を有効成分量として5質量部添加した以外は、実施例1と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0189] 比較例10

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムに代えて、酢酸エチルで10質量%に希釈したエポキシ系架橋剤（商品名「TETRAD-C」、1,3-ビス（N,N-グリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、有効成分100質量%、三菱ガス化学社製）を5質量部添加した以外は、実施例1と同様にして、粘着剤組成物を調製し、続いて、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0190] 比較例11

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、水22.8質量部、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〕n水和物（商品名「VA-057」、水溶性アゾ系重合開始剤、和光純薬工業社製）0.051質量部を仕込み、次いで、アクリル酸ブチル48.7質量部、アクリル酸2質量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（商品名「ラテムルE118-B」、置換基を有する硫酸金属塩、有効成分26質量%の水溶液、花王社製）を有効成分量として1質量部、tert-ラウリルメルカプタン0.025質量部、水12.6質量部を、乳化して得られたモノマー成分のエマルジョンを窒素置換下において4時間かけて滴下して、モノマー成分を乳化重合した。重合中は、内浴温度を60±1℃に保持した。重合開始後、4時間、内浴温度を60±1℃に保ちながら反応を持続し、その後、3時間、熟成させた。その後、濃度10質量%のアンモニア水でpH7に調整して、アクリル系重合体のエマルジョンを調製した。

[0191] 次いで、エマルジョンに、アクリル系重合体 100 質量部に対して、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（商品名「ラテムル E 118-B」、置換基を有する硫酸金属塩、有効成分 26 質量%の水溶液、花王社製）を有効成分量として 5 質量部添加して、粘着剤組成物を調製した。

[0192] その後、実施例 1 と同様にして、粘着剤層を形成して、その後、エージングして、粘着シートを得た。

[0193] （評価）

1. ゲル分率

1-1. 保形後のゲル分率（1）

各実施例および各比較例の粘着剤組成物に関し、下記の保形後のゲル分率（1）を測定した。その結果を、表 1～3 に示す。

[0194] 保形後のゲル分率（1）：基材の上に塗布し保形することにより得られ、基材に積層される厚み 10 μm の粘着剤層を、酢酸エチルに 23℃で 7 日間浸漬したときの、浸漬前の粘着剤層の質量に対する、酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。

[0195] 実施例 1～4 および比較例 1～11 については、粘着剤組成物を基材の上に塗布した後、熱風循環式オーブンで 120℃で 3 分間乾燥させることにより、粘着剤組成物を保形した。

[0196] 一方、実施例 5 および 6 については、前駆体組成物を基材の上に塗布した後、前駆体組成物の上に、PET フィルムからなる剥離ライナーを貼り合わせた後、暗室にて紫外線を 1 分間照射することにより、粘着剤層を保形した。その後、剥離ライナーを引き剥がした。

[0197] なお、基材として、テフロンシートを用いた。

1-2. エージング後のゲル分率（2）

各実施例および各比較例の粘着剤組成物に関し、下記のエージング後のゲル分率（2）を測定した。その結果を、表 1～3 に示す。

[0198] エージング後のゲル分率（2）：基材の上に塗布して厚み 10 μm に保形した後に、80℃で 7 日間加熱（エージング）することにより得られ、基材

に積層される粘着剤層を、酢酸エチルに23℃で7日間浸漬したときの、浸漬前の粘着剤層の質量に対する、酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。

[0199] 実施例1～4および比較例1～11については、粘着剤組成物を基材の上に塗布した後、熱風循環式オーブンで120℃で3分間乾燥させることにより、粘着剤組成物を保形した。

[0200] 一方、実施例5および6については、前駆体組成物を基材の上に塗布した後、前駆体組成物の上に、PETフィルムからなる剥離ライナーを貼り合わせた後、暗室にて紫外線を1分間照射することにより、粘着剤層を保形した。その後、剥離ライナーを引き剥がした。

[0201] なお、基材として、テフロンシートを用いた。

2. 粘着力

上記した「1-2. エージング後のゲル分率(2)」において、エージング後の粘着剤層を備える粘着シートを幅20mmに加工し、次いで、粘着剤層(実施例5、6については、剥離ライナーを引き剥がした粘着剤層)をステンレス板に貼着し、続いて、2kgのゴムローラを1往復させることにより、粘着シートをステンレス板に圧着させ、その後、30分間放置した。その後、剥離角度180度、剥離速度300mm/minで粘着シートをステンレス板から剥離して、粘着シートのステンレス板に対する粘着力(N/20mm)を測定した。その結果を、表1～3に示す。

3. 糊残り性

上記「2. 粘着力」の測定の際の糊残り性を粘着剤層の凝集力として下記の基準で評価した。その結果を、表1～3に示す。

○：界面破壊(ステンレス板と粘着剤層の間で剥離)を生じ、ステンレス板の上に糊残り(粘着剤層残り)がないことを確認した。

×：凝集破壊(粘着剤層内部で破壊)または投錨破壊(粘着剤層とPETフィルム(基材)との間で剥離)を生じ、ステンレス板の上に糊残り(粘着剤層残り)があることを確認した。

4. ポットライフ

調製した粘着剤組成物（実施例 5 および 6 については前駆体溶液に紫外線を 1 分間照射したもの）について、調製直後と、調製から 25℃で 6 日間放置後とのそれぞれにおける 25℃の粘度を測定し、下記の基準でポットライフを評価した。なお、粘度は、B 型粘度計（ロータ No. 4、回転数 20 rpm）で測定した。

○：6 日間放置後の粘度が、調製直後の粘度に対して、150%未満であった。

×：6 日間放置後の粘度が、調製直後の粘度に対して、150%以上であった。

5. 500%モジュラス

上記した「1-2. エージング後のゲル分率（2）」において、エージング後の粘着剤層について、25℃における 500%モジュラスを測定した。

[0202] 具体的には、まず、粘着剤層を約 2 mm 径、長さ 30 mm の円筒形に丸めたサンプルを作製した。その後、サンプルの長手方向両端を引張試験機（テンシロン万能試験機）のチャックに固定し（チャック間距離 10 mm）、50 mm/min の速度で引っ張り、サンプルを変形させた際の応力変化を測定した。

[0203] 詳しくは、サンプルのチャック間距離が 50 mm となったときの面積あたりの応力値を 500%モジュラスとして算出した。

[0204] その結果を表 1～表 3 に示す。

[0205]

[表1]

表1

種類		実施例					
		1	2	3	4	5	6
モノ成分マー	BA	95	95	—	95	—	—
	2EHA	—	—	96.2	—	90	90
	NVC	—	—	—	—	—	—
	IBXA	—	—	—	—	—	—
	AA	5	5	—	5	10	10
	HEA	—	—	3.8	—	—	—
重合開始剤	AIBN	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—
	VA-057	—	—	—	—	—	—
	イルガキュア651	—	—	—	—	0.05	0.05
	イルガキュア184	—	—	—	—	0.05	0.05
連鎖移動剤	t-LSH	—	—	—	—	—	—
硫酸金属塩	ラテムルE-118B	5	3	5	—	5	5
	アデカホープYES25	—	—	—	5	—	—
エマルAD-25R		—	—	—	—	—	—
カチオーゲンES-0		—	—	—	—	—	—
エマルゲン1135S-70		—	—	—	—	—	—
ハイテノールLA-12		—	—	—	—	—	—
ペレックスSS-H		—	—	—	—	—	—
ペレックスCS		—	—	—	—	—	—
エレクトロストリッパF		—	—	—	—	—	—
架橋剤	DNW5010	—	—	—	—	—	—
	T/C	—	—	—	—	—	—
重合方法		溶液重合	溶液重合	溶液重合	溶液重合	光重合	光重合
評価	ゲル分率(1)(%) 保形後	0	0.1	2.7	0.2	18.5	25.4
	ゲル分率(2)(%) エージング後	70.3	65.0	78.3	53.5	58.5	72.5
	粘着力 (180°、300mm/min)	1.1	1.2	1.2	1.1	1.7	5.1
	糊残り性	○	○	○	○	○	○
	ポットライフ	○	○	○	○	○	○
	500%モジュラス (N/mm ² 、エージング後)	0.142	0.085	0.117	0.063	0.080	0.116

[0206]

[表2]

表2

種類		比較例					
		1	2	3	4	5	6
モ 成 ノ 分 マ ー	BA	95	95	95	—	95	95
	2EHA	—	—	—	70	—	—
	NVC	—	—	—	20	—	—
	IBXA	—	—	—	10	—	—
	AA	5	5	5	—	5	5
	HEA	—	—	—	—	—	—
重 合 開 始 剤	AIBN	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	VA-057	—	—	—	—	—	—
	イルガキュア651	—	—	—	—	—	—
	イルガキュア184	—	—	—	—	—	—
連鎖 移動剤	t-LSH	—	—	—	—	—	—
硫酸 金属塩	ラテムルE-118B	—	—	—	5	—	—
	アデカホープYES25	—	—	—	—	—	—
	エマールAD-25R	5	—	—	—	—	—
	カチオーゲンES-0	—	5	—	—	—	—
	エマルゲン1135S-70	—	—	5	—	—	—
	ハイテノールLA-12	—	—	—	—	5	—
	ペレックスSS-H	—	—	—	—	—	5
	ペレックスCS	—	—	—	—	—	—
	エレクトロストリッパーF	—	—	—	—	—	—
架橋剤	DNW5010	—	—	—	—	—	—
	T/C	—	—	—	—	—	—
重合方法		溶液重合	溶液重合	溶液重合	溶液重合	溶液重合	溶液重合
評価	ゲル分率(1)(%) 保形後	0.6	2.0	0	3.5	3.7	7.3
	ゲル分率(2)(%) エージング後	1.2	3.7	0	2.4	3.2	8.9
	粘着力 (180°、300mm/min)	0.5	0.9	2.6	0.4	0.1	1.3
	糊残り性	○	○	○	×	○	○
	ポットライフ	○	○	○	○	○	○
	500%モジュラス (N/mm ² 、エージング後)	0.045	0.022	0.025	0.059	0.013	0.024

[0207]

[表3]

表3

種類		比較例				
		7	8	9	10	11
モノ 成分マ	BA	95	95	95	95	100
	2EHA	-	-	-	-	-
	NVC	-	-	-	-	-
	IBXA	-	-	-	-	-
	AA	5	5	5	5	4
	HEA	-	-	-	-	-
重合 開始剤	AIBN	0.2	0.2	0.2	0.2	-
	VA-057	-	-	-	-	0.1
	イルガキュア651	-	-	-	-	-
	イルガキュア184	-	-	-	-	-
連鎖 移動剤	t-LSH	-	-	-	-	0.05
硫酸 金属塩	ラテムルE-118B	-	-	-	-	2/5
	アデカホープYES25	-	-	-	-	-
	エマールAD-25R	-	-	-	-	-
	カチオーゲンES-O	-	-	-	-	-
	エマルゲン1135S-70	-	-	-	-	-
	ハイテノールLA-12	-	-	-	-	-
	ペレックスSS-H	-	-	-	-	-
	ペレックスCS	5	-	-	-	-
	エレクトロストリッパーフ	-	5	-	-	-
架橋剤	DNW5010	-	-	5	-	-
	T/C	-	-	-	5	-
重合方法		溶液重合	溶液重合	溶液重合	溶液重合	乳化重合
評価	ゲル分率(1)(%) 保形後	2.8	2.2	90.3	98.4	0.4
	ゲル分率(2)(%) エージング後	1.8	4.1	97.0	100.0	2.4
	粘着力 (180°、300mm/min)	3	0.5	0.2	0	2.1
	糊残り性	○	○	○	○	○
	ポットライフ	○	○	×	×	○
	500%モジュラス (N/mm ² 、エージング後)	0.007	0.036	300%で 破断	150%で 破断	0.034

表1～3において、原料の配合部数を有効成分換算の質量部数で示す。また、モノマー成分の総量が100質量部となるように、原料の質量部数を換算して示す。

[0208] 表1～3で用いた略号は以下の通りである。

BA：アクリル酸ブチル

2EHA：アクリル酸2-エチルヘキシル

NVC：N-ビニルカプロラクタム

I B X A : アクリル酸イソボルニル

A A : アクリル酸

H E A : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

A I B N : 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、和光純薬社製

V A - 0 5 7 : 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] 水和物、和光純薬社製

イルガキュア 6 5 1 : 商品名、2, 2-ジメトキシー-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、有効成分 100 質量%、B A S F ジャパン社製

イルガキュア 1 8 4 : 商品名、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、有効成分 100 質量%、B A S F ジャパン社製

t - L S H : t e r t - ラウリルメルカプタン

ラテムル E 1 1 8 - B : 商品名、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、有効成分 26 質量%の水溶液、花王社製

アデカホープ Y E S 2 5 : 商品名、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、置換基を有する硫酸金属塩、有効成分 25.2 質量%、A D E K A 社製

エマール A D - 2 5 R : 商品名、ラウリル硫酸アンモニウム、有効成分 24 質量%、花王社製

カチオーゲン E S - O : 商品名、オクチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート、有効成分 50 質量%、第一工業製薬社製

エマルゲン 1 1 3 5 S - 7 0 : 商品名、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ノニオン系、有効成分 70 質量%、花王社製

ハイテノール L A - 1 2 : 商品名、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム、有効成分 94 質量%、第一工業製薬社製

ペレックス S S - H : 商品名、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、有効成分 50 質量%、花王社製

ペレックス C S : 商品名、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、有効成分 45 質量%、花王社製

エレクトロストリッパーF：商品名、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム、有効成分70質量%、花王社製

DNW5010：商品名「バーノックDNW5010」、イソシアネート系架橋剤、有効成分78質量%、DIC社製

T/C：商品名「TETRAD-C」、1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、エポキシ系架橋剤、有効成分100質量%、エポキシ当量：110、官能基数：4、三菱ガス化学社製

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

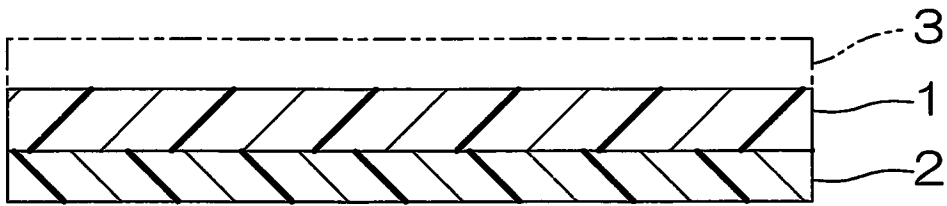
[0209] 粘着剤組成物から形成される粘着シートは、各種産業分野に広く用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 活性水素含有基を有するアクリル系重合体と、
置換基を有する硫酸金属塩と
から非水系で調製されることを特徴とする、粘着剤組成物。
- [請求項2] 下記のゲル分率（１）が３０質量％以下であることを特徴とする、
請求項１に記載の粘着剤組成物。
ゲル分率（１）：基材の上に塗布し保形することにより得られ、
前記基材に積層される厚み１０μmの粘着剤層を、酢酸エチルに２３℃で７日間浸漬したときの、浸漬前の前記粘着剤層の質量に対する、
酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。
- [請求項3] 下記のゲル分率（２）が５０質量％以上であることを特徴とする、
請求項１に記載の粘着剤組成物。
ゲル分率（２）：基材の上に塗布して厚み１０μmに保形した後、
８０℃で７日間加熱することにより得られ、前記基材に積層される
粘着剤層を、酢酸エチルに２３℃で７日間浸漬したときの、浸漬前の
前記粘着剤層の質量に対する、酢酸エチル不溶分の乾燥質量の百分率。
。
- [請求項4] 前記置換基が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル基であることを
特徴とする、請求項１に記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記硫酸金属塩が、ナトリウム塩であることを特徴とする、請求項
１に記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] 粘着物組成物から形成される粘着剤層を備え、
前記粘着物組成物は、活性水素含有基を有するアクリル系重合体と、
置換基を有する硫酸金属塩と
から非水系で調製されることを特徴とする、粘着シート。

[図1]

図1

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J133/00, C09J7/02, C09J11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-31437 A (Nitto Denko Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), entire text & US 2010/0040777 A1 & EP 2048213 A1 & WO 2008/004519 A1	1-6
A	JP 2002-322447 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 November 2002 (08.11.2002), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 9-48825 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 February 1997 (18.02.1997), entire text & US 6018010 A & EP 739912 A2	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 May, 2013 (28.05.13)

Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054916

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-163526 A (Nitto Denko Corp.) , 29 July 2010 (29.07.2010) , entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J133/00 (2006.01)i, C09J7/02 (2006.01)i, C09J11/06 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J133/00, C09J7/02, C09J11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-31437 A (日東電工株式会社) 2008.02.14, 全文 & US 2010/0040777 A1 & EP 2048213 A1 & WO 2008/004519 A1	1-6
A	JP 2002-322447 A (日本ゼオン株式会社) 2002.11.08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-48825 A (株式会社日本触媒) 1997.02.18, 全文 & US 6018010 A & EP 739912 A2	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤代 亮

4 V

3 8 5 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-163526 A (日東電工株式会社) 2010.07.29, 全文 (ファミリーなし)	1-6