(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
2021年10月7日(07.10.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/200404 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 283/06 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) *C08F 2/24* (2006.01)
C08F 216/14 (2006.01) *C09J 7/38* (2018.01)
C08F 220/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/012035

(22) 国際出願日： 2021年3月23日(23.03.2021)

(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 2020-063131 2020年3月31日(31.03.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

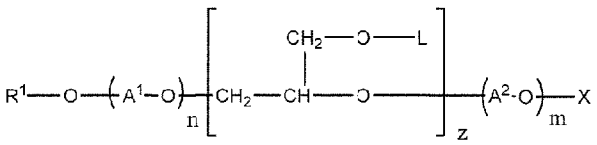
(72) 発明者: 福田 佳緒里 (**FUKUDA, Kaori**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 塚原直樹 (**TSUKAHARA, Naoki**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 綾洋一 (**AYA, Yoichi**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 曾我 道治, 外 (**SOGA, Michiharu** et al.); 〒1050004 東京都港区新橋六丁目１６番１２号 京阪神御成門ビル２階 曾我特許事務所 Tokyo (JP).

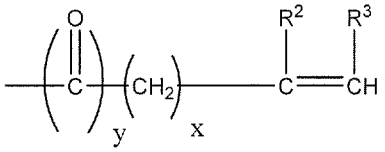
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND REMOVABLE SHEET PROVIDED WITH PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAYER

(54) 発明の名称： 粘着剤組成物及びその製造方法並びに粘着剤層を有する再剥離シート



(1)



(2)

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a pressure-sensitive adhesive composition that comprises a copolymer, said copolymer having been obtained by polymerizing (A) at least one of unsaturated compounds represented by formula (1) and (B) at least one compound selected from the group consisting of unsaturated carboxylic acids and unsaturated carboxylate compounds other than component (A), a method for producing the pressure-sensitive adhesive composition and a removal sheet. [In formula (1): R^1 represents a hydrocarbon group or an acyl group each having 8-36 carbon atoms; A^1 and A^2 each independently represent an alkylene group having 2-4 carbon atoms; L represents a group represented by general formula (2); z represents a numerical value of 1-10; X represents a hydrogen atom or an ionic hydrophilic group; m represents a numerical value of 0-100; and n represents a numerical value of 0-100.] [In formula (2): R^2 and R^3 each independently represent a hydrogen atom or a methyl group; x represents a numerical value of 0-12; and y represents a numerical value of 0 or 1.]

WO 2021/200404 A1

[続葉有]

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、（Ａ）下記式（１）で表される不飽和化合物の少なくとも１種と、（Ｂ）不飽和カルボン酸及び（Ａ）成分以外の不飽和カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種とを、重合して得られる共重合体を含有する粘着剤組成物、その製造方法及び再剥離シートである。　【化１】　（式中、R^1は炭素原子数８～３６の炭化水素基又はアシル基を表し、A^1及びA^2はそれぞれ独立して炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｌは下記の一般式（２）で表される基を表し、ｚは１～１０の数を表し、Ｘは水素原子又はイオン性親水基を表し、ｍは０～１００の数を表し、ｎは０～１００の数を表す。）　【化２】　（式中、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、ｘは０～１２の数を表し、ｙは０又は１の数を表す。）

明　細　書

発明の名称 ：

粘着剤組成物及びその製造方法並びに粘着剤層を有する再剥離シート

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物及びその製造方法並びに粘着剤層を有する再剥離シートに関し、詳しくは、不飽和基を含む特定の２種以上のモノマーを重合して得られる共重合体を含有する粘着剤組成物及びそれを含む粘着剤層を有する再剥離シートを提供するものである。

背景技術

[0002] 粘着ラベル、マスキングテープ又はシート、表面保護フィルム等の粘着剤層を有する粘着シートは、粘着性に優れていることは当然であるが、これらを被着体に貼り付けた後で一定期間経過後に、被着体から剥離する場合がある。このとき、粘着剤層の一部が被着体表面に残る、いわゆる「糊残り」がしばしば生じる。また、被着体が紙の場合、粘着シートを剥離する際に、被着体又は粘着シートの基材が破れてしまうこともある。特に、被着体がアート紙、キャストコート紙等のコート紙である場合、コート紙の表面が平滑であるため、粘着シートを剥離する際に、粘着剤層がコート紙表面に強固に付着して、コート紙の表面層を破壊してしまうことが頻繁に起こる。

上記のような問題が生じることなく、粘着シートを被着体から容易に剥離できるように、粘着剤層を形成する粘着剤として、架橋剤を添加し、凝集力を高くして粘着力を低下させた再剥離型粘着剤が多く提案されている。特に、再剥離型粘着剤においても、近年の環境衛生上の観点から、溶剤を用いない水性粘着剤への志向が強く、種々検討されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、特定のモノマー組成、分子量、ガラス転移温度及び粒子径を有する水系共重合エマルジョンにポリグリシジル化合物を配合した水系感圧接着剤が開示されている。

[0004] 特許文献２には、特定のアクリル系エマルション型粘着剤に多官能アジリ

ジン化合物及び多官能カルボジイミド化合物から選ばれる１種以上の架橋剤が添加されたアクリル系エマルション型粘着剤が開示されている。

[0005] 特許文献３には、特定のアクリル系エマルション型粘着剤に、オキサゾリン基を含有する水溶性架橋剤を特定量配合してなり、かつ、溶剤可溶分が４０質量％以下、弾性率が２～５０ｋｇ／ｃｍ^{2}で、再剥離力が５００ｇ／２０ｍｍ幅以下である再剥離型感圧接着剤が開示されている。

[0006] 特許文献４には、特定のアクリル系エマルション型粘着剤に、カルボジイミド基を含有する架橋剤を、上記アクリル系エマルション型粘着剤に含まれるカルボキシル基に対するカルボジイミド基の比率（カルボジイミド基／カルボキシル基）が０．１～５．０となるように配合してなり、再剥離性が５００ｇ／２０ｍｍ幅以下である水分散型再剥離用感圧接着剤が開示されている。

[0007] 特許文献５には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、官能性モノマーとしてアクリル酸及びメタクリル酸を含み、水溶性架橋剤及び油溶性架橋剤を更に配合した粘着剤が開示されている。

[0008] 特許文献６には、アルキル基の炭素数４～１２の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位を主成分として含むとともにカルボキシル基含有不飽和単量体単位を０．１～２．０質量％含む（メタ）アクリル酸エステル共重合体のエマルション、カルボキシル基含有不飽和単量体単位を含むアルカリ可溶性又はアルカリ膨潤性（メタ）アクリル酸共重合体のエマルション及び架橋剤を必須成分として含有する水分散型粘着剤組成物を用いた再剥離性粘着シートが提案されている。

[0009] しかしながら、前記に提案された再剥離型粘着剤組成物においては、粘着剤層を有する再剥離シートとして用いた場合に、不十分な粘着力、及び剥離時における糊残りなど、未だ満足できる性能のものは得られていなかった。

[0010] 一方で、特許文献７などには、乳化重合の際の凝集物を減らすことで、重合体エマルションの安定性を向上させるための特定の反応性乳化剤が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特公平５－７５０３４号公報

特許文献2：特開平７－２７８２３３号公報

特許文献3：特開平１０－１１４８８７号公報

特許文献4：特開２００１－１３１５１２号公報

特許文献5：特開２００１－１５２１１８号公報

特許文献6：特開２００９－７３９２０号公報

特許文献7：特開２００６－７５８０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] したがって、本発明は、粘着剤層として再剥離シートに用いた場合に、十分な粘着保持力を有するとともに適度な剥離力で被着体表面から剥離することができ、かつ、剥離した際の被着体表面への糊残りを低減することが可能な、粘着剤組成物及びその製造方法並びに再剥離シートを提供することを目的とする。

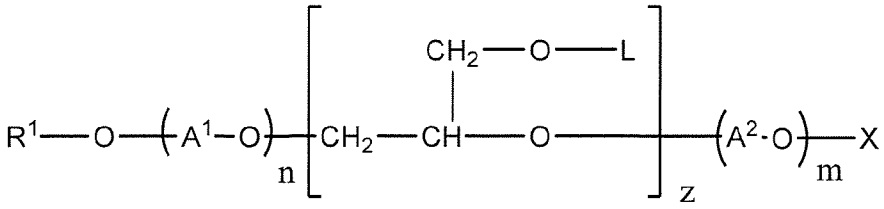
課題を解決するための手段

[0013] そこで本発明者等は鋭意検討し、不飽和基を含む特定の２種以上のモノマーを重合して得られる共重合体を含有する粘着剤組成物が、前記目的を達成しうることを見出し、本発明に到達した。

[0014] 即ち、本発明は、（Ａ）下記式（１）で表される不飽和化合物の少なくとも１種と、（Ｂ）不飽和カルボン酸及び（Ａ）成分以外の不飽和カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種とを、重合して得られる共重合体を含有する粘着剤組成物を提供するものである。

[0015]

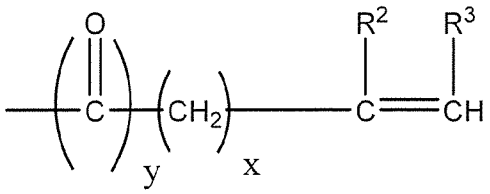
[化1]



(1)

[0016] （式中、R^1は炭素数８～３６の炭化水素基又はアシル基を表し、A^1及びA^2はそれぞれ独立して炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｌは下記の一般式（２）で表される基を表し、ｚは１～１０の数を表し、Ｘは水素原子又はイオン性親水基を表し、ｍは０～１００の数を表し、ｎは０～１００の数を表す。）

[0017] [化2]



(2)

[0018] （式中、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、ｘは０～１２の数を表し、ｙは０又は１の数を表す。）

[0019] また、前記粘着剤組成物を含有する粘着剤層を有する再剥離シートを提供するものである。

発明の効果

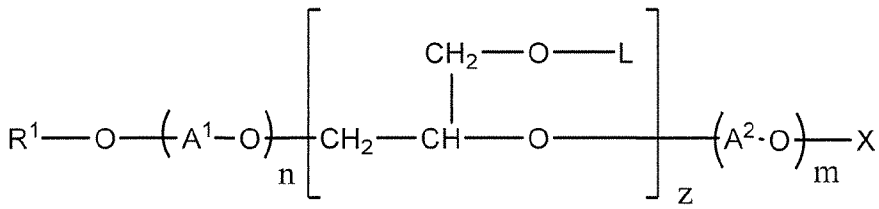
[0020] 本発明によって提供される粘着剤組成物は、再剥離シートに用いた場合に十分な粘着保持力を有するとともに、適度な剥離力で被着体表面から剥離することが可能であり、とりわけ、被着体表面への糊残りを低減することができることから、粘着ラベル、マスキングテープ、表面保護フィルムなどに好適に使用することが可能な再剥離シートを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の粘着剤組成物について説明する。

[0022] 本発明の粘着剤組成物に含まれる共重合体は、（Ａ）下記式（１）で表される不飽和化合物の少なくとも１種と、（Ｂ）不飽和カルボン酸及び（Ａ）成分以外の不飽和カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種とを、重合して得られるものである。本発明に使用される共重合体は繰り返し単位が一様ではなく、その構造と繰り返しは多種多様である。よって、本発明の粘着剤組成物に含まれる共重合体の構造は非常に複雑である。このため本発明に含まれる共重合体の構造を一律にある種の一般式で表すことは困難である。したがって、本発明では、このような共重合体を含むことを特徴とする発明「粘着剤組成物」を「（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを重合して得られる共重合体を含有する」という製造方法で共重合体を特定する記載により定義する。

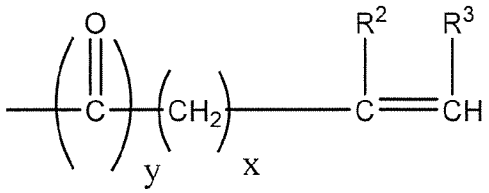
[0023] [化3]



（１）

[0024] （式中、R^1は炭素数８～３６の炭化水素基又はアシル基を表し、A^1及びA^2はそれぞれ独立して炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｌは下記の一般式（２）で表される基を表し、ｚは１～１０の数を表し、Ｘは水素原子又はイオン性親水基を表し、ｍは０～１００の数を表し、ｎは０～１００の数を表す。）

[0025] [化4]



（２）

[0026] （式中、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、ｘは０～１２の数を表し、ｙは０又は１の数を表す。）

[0027] 本発明の粘着剤組成物を構成する（Ａ）成分は前記式（１）で表される。式（１）中、R^1で表される炭素数８～３６の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基が好ましい。

[0028] 前記アルキル基としては、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基であり、オクチル基、イソオクチル基、２－エチルヘキシル基、２級オクチル基、ノニル基、イソノニル基、２級ノニル基、デシル基、イソデシル基、２級デシル基、ウンデシル基、イソウンデシル基、２級ウンデシル基、ドデシル基、イソドデシル基、２級ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、２級トリデシル基、テトラデシル基、イソテトラデシル基、２級テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、２級ヘキサデシル基、ステアリル基、イソオクチル基、エイコシル基、２－ブチルオクチル基、２－ブチルデシル基、２－ヘキシルオクチル基、２－ヘキシルデシル基、２－オクチルデシル基、２－ヘキシルドデシル基、２－オクチルドデシル基、モノメチルイソステアリル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基等が挙げられる。

[0029] 前記アルケニル基としては、例えば、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、オレイル基等が挙げられる。

[0030] 前記アリール基としては、例えば、キシリル基、クメニル基、スチリル基、トリチル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基、トリデシルフェニル基、テトラデシルフェニル基等が挙げられる。

[0031] また、R^1で表される炭素数８～３６のアシル基としては、分岐の脂肪族アシル基が好ましい。分岐の脂肪族アシル基は、対応する分岐の脂肪酸の残基である。分岐の脂肪酸としてはイソオクタン酸、２－エチルヘキサン酸、ネオオクタン酸、イソノナン酸、３，４，４－トリメチルヘキサン酸、ネオノ

ナン酸、イソデカン酸、２－プロピルヘプタン酸、ネオデカン酸、イソウンデカン酸、イソドデカン酸、２－ブチルオクタン酸、イソトリデカン酸、イソテトラデカン酸、イソミリスチン酸、２－ペンチルノナン酸、イソペンタデカン酸、イソヘキサデカン酸、イソパルミチン酸、２－ヘキシルデカン酸、イソヘプタデカン酸、イソオクタデカン酸、イソステアリン酸、２－ヘプチルウンデカン酸、イソノナデカン酸、イソエイコサン酸、２－オクチルドデカン酸、２－ノニルトリデカン酸、２－デシルテトラデカン酸、２－ウンデシルペンタデカン酸、２－ドデシルヘキサデカン酸、２－トリデシルヘプタデカン酸、２－テトラデシルオクタデカン酸、２－ペンタデシルノナデカン酸、２－ヘキサデシルエイコサン酸、イソオレイン酸等が挙げられる。

[0032] これらの分岐を有する脂肪族基を有することにより、共重合体を製造する際の重合安定性、また、共重合体から得られる粘着剤組成物の安定性も優れるため好ましい。

[0033] 上記炭化水素基としては、炭素数８～３６のアルキル基が好ましく、炭素数８～２４のアルキル基がより好ましく、炭素数１０～１４のアルキル基が更に好ましく、炭素数１１～１３で分岐を有するアルキル基が最も好ましい。

（Ａ）成分として、R^1で表される上記アルキル基の鎖長は、炭素数８～３６の範囲で混在していることが好ましい。

[0034] 前記一般式（１）のA^1及びA^2で表される炭素数２～４のアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、第二ブチレンなどの基が挙げられ、$(A^1O)_n$及び$(A^2O)_m$は、同じものであっても異なるものであってもよく、更に、それぞれ$(A^1O)_n$及び$(A^2O)_m$のそれぞれにおいて２種以上のアルキレン基がランダム又はブロックで組み合わされたものでもよい。

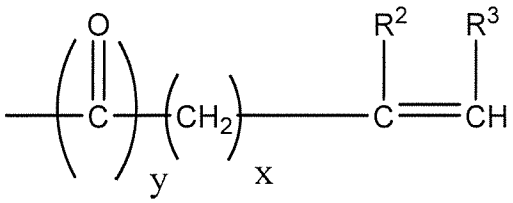
ｍ及びｎはそれぞれ独立して、０～１００の数であり、好ましくは１～８０、より好ましくは２～５０、更に好ましくは３～２０の数である。

[0035] 前記A^1O及びA^2Oがそれぞれ単独の基、又は２種類以上の基である場合に

おいては、エチレン基が内在することが好ましく、A^1O及びA^2Oの合計モル量に対するエチレン基の割合は、５０モル％未満の場合、重合体エマルションの安定性が低下する場合があることから、前記エチレン基の割合は５０～１００モル％が好ましく、６０～１００モル％がより好ましく、８０～１００モル％が更に好ましく、１００モル％が最も好ましい。

[0036] また、前記一般式（１）において、Ｌは下記一般式（２）で表される。

[0037] [化5]



（２）

[0038] （式中、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、ｘは０～１２の数を表し、ｙは０又は１の数を表す。）

[0039] 前記式中、ｘは、好ましくは１～８、より好ましくは１～５、更に好ましくは１～３、最も好ましくは１の数である。

また、ｙが０であるものを使用することにより、適度に反応性を抑制し、効率よく共重合体が得られるため、ｙは０であることが好ましい。

[0040] 前記一般式（１）中のＸで表されるイオン性親水基がアニオン性親水基である場合には、$-SO_3M$、$-R^4-SO_3M$、$-R^5-COOM$、$-PO_3M_2$、$-PO_3MH$又は$-CO-R^6-COOM$（式中、Ｍは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子〔但し、アルカリ土類金属原子は通常２価であるため１／２モルがＭに相当〕、４級アンモニウムカチオンを表し、R^4及びR^5は炭素数１～６のアルキレン基を表し、R^6は炭素数１～１２の２価の炭化水素基を表す。）であることが好ましい。

[0041] 前記アニオン性親水基を表す式中、Ｍで表されるアルカリ金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属原子としては、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。

また、４級アンモニウムカチオンとしては、アンモニア、アルキルアミン

、アルカノールアミン由来の４級アンモニウムカチオンが挙げられる。

[0042] 前記アニオン性親水基を表す式中、R^4、R^5で表される炭素数１～６のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ペンタメチレン、ヘキサメチレンなどが挙げられる。

[0043] 前記式のアニオン性親水基を表す式中、R^6は、炭素数１～１２の２価の炭化水素基を表し、好ましくは、二塩基酸から２個のカルボキシル基を除いた残基である。前記二塩基酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸などの飽和脂環族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ナジック酸（エンドメチレンテトラヒドロフタル酸）、メチルナジック酸、メチルブテニルテトラヒドロフタル酸、メチルペンテニルテトラヒドロフタル酸などの不飽和脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。

[0044] 前述したアニオン性親水基の中でも、$-SO_3M$、$-PO_3M_2$又は$-PO_3MH$で表される基が好ましく、$-SO_3M$がより好ましい。また、Ｍはアルカリ金属又は４級アンモニウムが好ましく、４級アンモニウムがより好ましい。

[0045] 一般式（１）中、ｚは１～１０を表すが、（Ａ）成分の製造方法によってはｚが異なる化合物の混合物となる場合がある。混合物である場合にはｚは平均値を表す。ｚは、１～８の数であることが好ましく、１～５の数であることが特に好ましく、１～３の数であることが最も好ましい。

[0046] 本発明の（Ａ）成分の製造方法は特に限定されないが、例えば一般式（１）において、Ｘが水素原子に相当する化合物を合成する方法としては、例えば、不飽和炭化水素基を有するグリシジルエーテルとアルコール又はアルコ

ールアルコキシレートとの反応物に、公知の方法でアルキレンオキシドなどを付加することにより得ることができる。

[0047] 例えば、（Ａ）成分の製造に用いられる不飽和炭化水素基を有するグリシジルエーテルとしては、例えば、アリルグリシジルエーテル、アクリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテルなどが挙げられ、アルコールとしては、例えば、直鎖及び分岐のオクタノール、２－エチルヘキサノール、２級オクタノール、直鎖及び分岐のノニルアルコール、２級ノニルアルコール、直鎖及び分岐のデシルアルコール、２級デシルアルコール、直鎖及び分岐のウンデシルアルコール、２級ウンデシルアルコール、直鎖及び分岐のドデシルアルコール、２級ドデシルアルコール、直鎖及び分岐のトリデシルアルコール、２級トリデシルアルコール、直鎖及び分岐のテトラデシルアルコール、２級テトラデシルアルコール、直鎖及び分岐のヘキサデシルアルコール、２級ヘキサデシルアルコール、直鎖及び分岐のステアリルアルコール、直鎖及び分岐のエイコシルアルコール、２－ブチルオクチルアルコール、２－ブチルデシルアルコール、２－ヘキシルオクチルアルコール、２－ヘキシルデシルアルコール、２－オクチルデシルアルコール、２－ヘキシルドデシルアルコール、２－オクチルドデシルアルコール、モノメチル分岐－イソステアリルアルコールなどが挙げられる。

[0048] また、グリシジルエーテル（エポキシ）の開環反応は、必要に応じて触媒を使用することができる。

使用できる触媒はエポキシの開環反応に使用するものであれば特に限定されず、例えば、第３級アミン、第４級アンモニウム塩、三フッ化ホウ素又はそのエーテル錯塩、塩化アルミニウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

[0049] また、一般式（１）におけるＸが、－SO_3M、－R^4－SO_3M、－R^5－ＣＯＯＭ、－PO_3M_2、－ＣＯ－R^6－ＣＯＯＭで表される化合物の製造方法は、限定されるものではないが、前記一般式（１）においてＸが水素原子に相当する化合物を、イオン性親水化剤と反応させて製造することができる。

反応条件は、特に限定されないが、通常、温度は室温～１５０℃、圧力は常圧～０．５ＭＰａ程度の加圧下、反応時間は１～１０時間程度である。必要に応じて、尿素などの触媒を使用してもよい。

また、Ｍが水素原子の場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ、アンモニア、アルキルアミン又はモノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどで中和を行ってもよい。

[0050] Ｘが－SO_3Mで表されるアニオン性親水基を導入するイオン性親水化剤としては、例えば、スルファミン酸、硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸等が挙げられる。

[0051] Ｘが－R^4－SO_3Mで表されるアニオン性親水基を導入するイオン性親水化剤としては、例えば、プロパンサルトン、ブタンサルトン等が挙げられる。

[0052] Ｘが－R^5－ＣＯＯＭで表されるアニオン性親水基を導入するイオン性親水化剤としては、例えば、クロロ酢酸（R^5がメチレン基に相当）、クロロプロピオン酸（R^5がエチレン基に相当）又はこれらの塩等が使用できる。

[0053] Ｘが－ＣＯ－R^6－ＣＯＯＭで表されるアニオン性親水基を導入するイオン性親水化剤としては、例えば、マレイン酸、フタル酸又はこれらの塩等が使用できる。

[0054] Ｘが、－PO_3M_2又は－PO_3MHで表されるアニオン性親水基を導入するイオン性親水化剤としては、例えば、五酸化二リン、ポリリン酸、オルトリン酸、オキシ塩化リン等が使用できる。リン酸化する場合には、モノエステル型の化合物とジエステル型の化合物が混合体として得られるが、これらは分離してもよいし、分離が難しい場合はそのまま混合物として使用してもよい。

[0055] 前記一般式（１）中のＸで表されるイオン性親水基がカチオン性親水基の場合には、例えば、－R^7－$NR^8R^9R^{10}$・Ｙ、又は－Ｚ－$NR^8R^9R^{10}$・Ｙで表される基等が挙げられる。上記のカチオン性親水基を表す式中、Ｙはハロゲン原子又はメチル硫酸基（－CH_3SO_4）を表す。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、よう素原子等が挙げられる。また、R^7は炭素数１～６の

アルキレン基を表す。炭素数１～６のアルキレン基としては、例えば、上記アニオン親水基のR[4]で挙げたものと同様のアルキレン基を挙げることができる。

[0056] R[8]、R[9]及びR[10]は、それぞれ独立に、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルカノール基又はベンジル基を表す。炭素数１～４のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、２級ブチル基、ターシャリブチル基等が挙げられる。また、炭素数２～４のアルカノール基としては、２－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシプロピル基、２－ヒドロキシブチル基等が挙げられる。また、Ｚは－CH_2CH（ＯＨ）CH_2－又は－ＣＨ（CH_2OH）CH_2－で表される基である。

[0057] Ｘが、－R[7]－ＮR[8]R[9]R[10]・Ｙで表されるカチオン性親水基を導入する場合は、まず、塩化チオニル、臭化チオニル、ホスゲン等のハロゲン化剤により、Ｘが水素原子である一般式（１）で表される化合物の水酸基をハロゲン化し、その後、３級アミン化合物を反応させることにより導入することができる。また、３級アミン化合物の代わりに２級アミン化合物を反応させた後に、ハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル等を反応させてもよい。水酸基をハロゲン化する場合の反応条件は、特に限定されないが、通常、温度は室温～１００℃、圧力は常圧～０．５ＭＰａ程度の加圧下、反応時間は１～１０時間程度である。また、アミノ化する場合の反応条件も、特に限定されないが、通常、温度は室温～１５０℃、圧力は常圧～０．５ＭＰａ程度の加圧下、反応時間は１～１０時間程度である。必要に応じて、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを触媒として使用してもよい。

[0058] Ｘが、－Ｚ－ＮR[8]R[9]R[10]・Ｙで表されるカチオン性親水基を導入する場合は、まず、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等のエピハロヒドリンを、Ｘが水素原子である一般式（１）で表される化合物に反応させ、その後、更に３級アミン化合物を反応させることにより導入することができる。また、３級アミン化合物の代わりに２級アミン化合物を反応させた後に、ハロ

ゲン化アルキル、硫酸ジメチル等を反応させてもよい。エピハロヒドリンを反応させる場合の反応条件は、特に限定されないが、通常、温度は室温～１００℃、圧力は常圧～０．３ＭＰａ程度の加圧下、反応時間は１～１０時間程度である。必要に応じて、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ触媒、又は硫酸、リン酸、塩化鉄、フッ化ホウ素、塩化スズ等の酸触媒を使用してもよい。また、アミノ化する場合の反応条件も、特に限定されないが、通常、温度は室温～１５０℃、圧力は常圧～０．５ＭＰａ程度の加圧下、反応時間は１～１０時間程度である。必要に応じて、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを触媒として使用してもよい。

[0059] 本発明の粘着剤組成物を構成する（Ｂ）成分は、不飽和カルボン酸及び（Ａ）成分以外の不飽和カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種である。前記不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸；２－カルボキシルエチルアクリレート、２－カルボキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

[0060] また、不飽和カルボン酸のエステル化合物は、前記不飽和カルボン酸とアルコール類との反応により得られる構造を有する化合物であり、前記アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、２－エチルヘキサノール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ビニルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

[0061] 前記不飽和カルボン酸又はそのエステル化合物は、単独でも使用できるが、２種以上を組み合わせることで粘着性を調整することもできる。

[0062] これらの中でも、粘着剤組成物の初期粘着力の向上の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらのエステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を使用することが好ましい。具体的には、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルアクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘプチルメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレートが好ましく、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレートがより好ましく、２－エチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレートが更に好ましい。

[0063] （Ａ）成分と（Ｂ）成分の混合比は、本発明の効果を奏する限り特に制限されないが、（Ａ）成分１質量部に対し、１０質量部～２００質量部が好ましく、２０質量部～１５０質量部であることがより好ましく、３０質量部～１００質量部が特に好ましい。

[0064] また、多価アルコールと不飽和カルボン酸から得られる不飽和結合を２個以上有する不飽和カルボン酸エステルを内部架橋剤として用いることで粘着剤組成物の凝集力を向上させ、再剥離シートに用いた場合に、適度な剥離力で被着体表面から剥離することができる。

前記不飽和結合を２個以上有する不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、（ポリ）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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0065] 本発明は、前記（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを重合して得られる共重合体を含有する粘着剤組成物であるが、その他の反応性不飽和化合物を共重合体のモノマー成分として使用することができる。

[0066] 前記その他の不飽和化合物としては、例えば、スチレン、ジクロロスチレン、クロロメチルスチレン、メチルスチレン、アクリルアミド、アクリロニ

トリル、ブタジエン、マレインニトリル等が挙げられる。

前記その他の不飽和化合物を使用する場合は、本発明で使用する共重合体１００質量部に対して、０質量部～１００質量部であることが好ましく、０質量部～７０質量部であることがより好ましい。

[0067] また、本発明の共重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、０℃以下であることが好ましく、特に－２０～－６０℃であることが好ましい。ガラス転移温度（Ｔｇ）が高くなると、優れた粘着特性が得られず、また粘着剤層として再剥離シートに用いた場合にシート基材への染み込み性も低下し、良好な剥離性が得られないおそれがある。一方、ガラス転移温度が低過ぎると粘着力が低下する傾向がある。

[0068] なお、本発明において、共重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、次のＦＯＸ式により求められる理論計算値である。

１／Ｔｇ＝Ｗ１／Ｔｇ１＋Ｗ２／Ｔｇ２＋・・・＋Ｗｎ／Ｔｇｎ

（式中、Ｔｇは、本発明の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分から得られる共重合体のガラス転移温度（Ｋ）であり、Ｗ１、Ｗ２、・・・、Ｗｎは、各モノマーの重量分率であり、Ｔｇ１、Ｔｇ２、・・・、Ｔｇｎは、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度である）

上記計算に用いるホモポリマーのガラス転移温度は、文献に記載されている値を用いることができ、例えば、三菱レイヨン株式会社のアクリルエステルカタログ（１９９７年度版）や北岡協三著、「新高分子文庫７　塗料用合成樹脂入門」、高分子刊行会、ｐ１６８～ｐ１６９などに記載されている。

[0069] 前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分から得られる共重合体を製造する方法は、上述のモノマー混合物（以下、「単量体混合物」ともいう）に、水、重合開始剤、更に必要に応じて乳化剤などを添加し、重合反応を行うことで製造することができる。なお、一般式（１）で表される化合物も乳化剤として働く場合があるためその他の乳化剤は不要な場合もある。

[0070] ここで使用することのできる乳化剤としては、エマルションの安定性を向上させ、粘着剤組成物製造時及び塗工時の安定性を良好にする観点から、ア

ニオン系乳化剤又はノニオン系乳化剤が好ましく、アニオン系乳化剤がより好ましい。

アニオン系乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられる。

[0071] 本発明の粘着剤組成物において、乳化剤は、本発明に使用される式（１）で表される不飽和化合物が乳化剤として作用するものであるため必須なものではなく、任意であるが、使用する場合において、その添加量は、単量体混合物１００質量部に対して、好ましくは０～１２質量部、より好ましくは０～８質量部、更に好ましくは０～６質量部である。乳化剤の添加量が０質量部であっても、安定して乳化重合を進行させることができる。一方、１２質量部を超えて使用した場合には、未反応の乳化剤が残存することによる粘着力や耐水白化性の低下、及び剥離性の悪化といった弊害を生じるおそれがある。

なお、乳化剤は、単量体混合物に水を加えた溶液に直接添加してもよく、予め反応容器に添加しておいてもよく、又はこれらを併用してもよい。

[0072] ここで使用することのできる重合開始剤としては、特に限定されずに、水溶性、油溶性のいずれであってもよい。

具体的な重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）ジヒドロクロライド等のアゾ系化合物、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物等が挙げられる。また、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせや、過酸物とアスコルビン酸ナトリウムとの組み合わせ等からなるレドックス開始剤を用いても

よい。

これらの重合開始剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、重合安定性に優れているという観点から、過硫酸塩又はレドックス開始剤が好ましい。

[0073] 重合開始剤の添加量は、重合速度を速める観点から、単量体混合物１００質量部に対して、好ましくは０．０１～６質量部、より好ましくは０．０３～４質量部、更に好ましくは０．１～２質量部である。

[0074] 重合開始剤は、予め反応容器内に加えておいてもよく、重合開始直前に加えてもよく、重合開始後に複数回に分けて加えてもよい。また、単量体混合物中に、予め加えておいてもよい。

添加に当たっては、重合開始剤を別途溶媒や単量体混合物に溶解して添加してもよく、溶解した重合開始剤を更に乳化状にして、添加してもよい。

[0075] また、重合時に、更に連鎖移動剤やｐＨ緩衝剤を添加してもよい。

前記連鎖移動剤としては、例えば、デカンチオール、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、２－メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグルコール酸２－エチルヘキシル、２，３－ジメルカプト－１－プロパノール等が挙げられる。

前記ｐＨ緩衝剤としては、ｐＨ緩衝作用を有する化合物であれば特に制限されないが、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸一カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸アンモニウム等が挙げられる。

[0076] 重合に際し、用いる水としては、イオン交換水が好ましい。

水の使用量は、単量体混合物１００重量部に対して、好ましくは３０～４００質量部、より好ましくは３５～２００質量部、更に好ましくは４０～１５０質量部である。水の使用量が３０質量部以上であれば、得られる共重合体のエマルションの粘度を適切な範囲とすることができる。また、重合安定

性も良好となる。一方、４００質量部以下であれば、得られる共重合体のエマルションの固形分濃度を適切な範囲とすることができ、再剥離シートを構成する基材上に塗布して塗布膜を形成する際の塗布膜の形成性が良好となる。

[0077] 本発明の粘着剤組成物を構成する共重合体は、前記の単量体混合物を必要に応じて乳化剤の存在下、重合開始剤を添加することで、乳化重合を進行させることにより合成することができる。

その乳化重合を行う際の手順としては、以下の（１）～（３）の方法が挙げられ、重合温度の制御が容易であるとの観点から、（２）又は（３）の方法が好ましく、（３）の方法がより好ましい。

（１）単量体混合物を反応容器に入れて、昇温し、水又は溶剤に溶かした重合開始剤を滴下又は分割添加して、重合する。

（２）反応容器内に単量体混合物の一部を入れて、昇温した後、水又は溶剤に溶かした重合開始剤を滴下又は分割添加して重合反応を進行させた後、残りの単量体混合物を滴下又は分割添加して重合を継続する。

（３）反応容器内に水又は溶剤に溶かした重合開始剤を入れておき昇温した後、単量体混合物及び水又は溶剤からなる乳濁液又は溶液を全量滴下又は分割添加して重合する。

[0078] 上記重合方法における重合条件としては、特に限定されないが、以下の条件で行うことが好ましい。

（１）の方法では、温度範囲としては４０～１００℃が好ましく、１～８時間程度で重合反応を行うことが好ましい。

（２）の方法では、単量体混合物の１～５０質量％を４０～９０℃で０．１～４時間で重合した後、残りの単量体混合物を１～５時間程度かけて全量滴下又は分割添加して、その後、同温度で１～３時間程度熟成することが好ましい。

（３）の方法では、水に溶かした重合開始剤を、好ましくは４０～９０℃まで昇温し、単量体混合物及び水からなる乳濁液を２～５時間程度かけて全量

滴下又は分割添加することが好ましい。また、その後、同温度で１～５時間熟成することが好ましい。

[0079] 上記重合方法において、重合安定性の観点から、単量体混合物は、乳化剤（又は乳化剤の一部）を、単量体混合物に溶解しておくか、又は、予めＯ／Ｗ型の乳濁液の状態としておくことが好ましい。

[0080] 上記重合方法により得られた共重合体のエマルションに、更に、アンモニア水、各種水溶性アミン、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ水溶液を添加して、ｐＨ５～９、好ましくはｐＨ６～８．５に調整してもよい。

共重合体のエマルションについては、上記アルカリ水溶液を添加して、ｐＨを上記範囲に調整することが好ましい。

上記アルカリ水溶液は、重合中又は重合終了後に添加することができるが、重合安定性及び得られるエマルションの経時粘度安定性の観点から、重合中の熟成段階で、室温まで冷却後、一部又は全量を添加することが好ましい。

[0081] 本発明の前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分、並びにその他の不飽和化合物から得られる共重合体のエマルション又は溶液中の固形分濃度は、好ましくは１０～８０質量％、より好ましくは２５～７０質量％である。

[0082] 前記共重合体のエマルションの２５℃における粘度は、好ましくは３０～４００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは５０～３００ｍＰａ・ｓである。

[0083] 前記共重合体のエマルションの平均粒子径は、好ましくは１００～９００ｎｍ、より好ましくは２００～６００ｎｍである。ここでいう平均粒子径は動的光散乱法により測定されたものである。

[0084] 本発明の粘着剤組成物には、上記共重合体とともに架橋剤が含まれていてもよい。該架橋剤とは、共重合体に存在しうるカルボキシル基と反応して架橋する化合物である。

架橋剤としては、例えば、エポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド系化合物、アジリジン系化合物、ポリイソシアネート化合物、

メラミン系化合物、金属錯体系化合物、アミン系化合物、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のヒドラジン誘導体等が挙げられる。

これらの架橋剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0085] 上記の架橋剤の中でも、再剥離シートに用いた場合の基材と粘着剤層との付着性、被着体からの剥離性、被着体に貼付後の経時粘着力の上昇の抑制効果、及び耐汚染性の向上の観点から、エポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、及びカルボジイミド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種以上が好ましく、エポキシ系化合物がより好ましい。

[0086] エポキシ系化合物としては、分子中に２個以上のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物が好ましい。

前記エポキシ系化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノールなどの単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールＦ）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールＡ）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールＡ、１，３－ビス（４－ヒドロキシクミルベンゼン）、１，４－ビス（４－ヒドロキシクミルベンゼン）、１，１，３－トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、１，１，２，２－テトラ（４－ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオグリコール、ジシクロペンタジエンジメタノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン（水素化ビスフェノールＡ）、グリセリン、トリメチロールプロパ

ン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールＡ－アルキレンオキシド付加物などの多価アルコール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル化合物及びグリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、ビス（４－（Ｎ－メチル－Ｎ－グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン、Ｎ，Ｎ－ビス（２，３－エポキシプロピル）－４－（２，３－エポキシプロポキシ）－２－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ビス（２，３－エポキシプロピル）－４－（２，３－エポキシプロポキシ）アニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（２，３－エポキシプロピル）－４，４－ジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、シクロペンタンジエンジエポキサイド、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル－６－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン－ブタジエン共重合物等のエポキシ化共役ジエン重合体；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂は、末端イソシアネートのプレポリマーにより内部架橋されたもの、あるいは多価の活性水素化合物（多価フェノール、ポリアミン、カルボニル基含有化合物、ポリリン酸エステル等）で高分子量化したものでもよい。

[0087] 前記エポキシ化合物は、市販品も使用することができる。該市販品としては、例えば、ビスフェノールＡ・エピクロルヒドリン型のエポキシ樹脂、ソルビトールポリグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケム

テックス社製の商品名「デナコールＥＸ－６１１」、「デナコールＥＸ－６１２」、「デナコールＥＸ－６１４」、「デナコールＥＸ－６１４Ｂ」、「デナコールＥＸ－６２２」等）、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（市販品としては、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－５１２」、「デナコールＥＸ－５２１」等）、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－４１１」等）、ジグリセロールポリグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－４２１」等）、グリセロールポリグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－３１３」、「デナコールＥＸ－３１４」等）、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－３２１」等）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－２１１」等）、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－２１２」等）、エチレングリコールジグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－８１０」、「デナコールＥＸ－８１１」等）、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－８５０」、「デナコールＥＸ－８５１」等）、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－８２１」、「デナコールＥＸ－８３０」、「デナコールＥＸ－８３２」、「デナコールＥＸ－８４１」、「デナコールＥＸ－８６１」等）、プロピレングリコールジグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥＸ－９１１」等）、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（市販品としては、例えば、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールＥ

Ｘ－９４１」、「デナコールＥＸ－９２０」、「デナコールＥＸ－９３１」等）、ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ’－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

これらの中でも、水性タイプの架橋剤が好ましく、グリセロールポリグリシジルエーテルがより好ましい。

[0088] オキサゾリン系化合物としては、分子中に２個以上のオキサゾリン基を有する化合物が好ましい。

このようなオキサゾリン系化合物としては、例えば、２位の炭素位置に不飽和炭素－炭素結合をもつ置換基を有する付加重合性２－オキサゾリン（例えば２－イソプロペニル－２－オキサゾリン）と他の不飽和モノマーとの共重合体等が挙げられる。

上記共重合体としては、例えば、「エポクロスＷＳ－５００」、「エポクロスＷＳ－７００」、「エポクロスＫ－２０１０Ｅ」、「エポクロスＫ－２０２０Ｅ」、「エポクロスＫ－２０３０Ｅ」（いずれも商品名、日本触媒社製）等が挙げられる。

[0089] カルボジイミド系化合物としては、分子中に２個以上のカルボジイミド基を有する化合物が好ましい。

このようなカルボジイミド化合物としては、例えば、「カルボジライトＶ－０２」、「カルボジライトＶ－０２－Ｌ２」、「カルボジライトＶ－０４」、「カルボジライトＶ－０６」、「カルボジライトＥ－０１」、「カルボジライトＥ－０２」、「カルボジライトＥ－０４」（いずれも商品名、日清紡社製）等が挙げられる。

[0090] 本発明の粘着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の添加剤を含有してもよい。

その他の添加剤としては、例えば、（重合）ロジン系樹脂、（重合）ロジンエステル系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂等の粘着付与樹脂、アジピン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、セバシン酸ジエ

ステル類等の可塑剤、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アセチレンジオール系界面活性剤等の濡れ剤、軟化剤、充填剤、顔料、染料、老化防止剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤等が挙げられる。

[0091] 以下、本発明の粘着剤組成物の物性値の好適な範囲は以下のとおりである。なお、以下の物性値は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

[0092] 本発明の粘着剤組成物を基材に塗布、乾燥後にアセトンに溶解させた際のゲル分率は、粘着剤組成物の剥離力の観点から、２０～９０質量％であり、好ましくは３０～７０質量％である。

[0093] 本発明の粘着剤組成物の２５℃における粘度は、高速塗布に対応する観点から、好ましくは５００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは１００～５００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１３０～４００ｍＰａ・ｓ、更に好ましくは１６０～３５０ｍＰａ・ｓ、より更に好ましくは１８０～３２０ｍＰａ・ｓである。

当該粘度が５００ｍＰａ・ｓ以下であれば、高速塗布に対応することができる。また、当該粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下であると、塗布膜にはじきが発生する可能性がある。

[0094] 次に本発明の再剥離シートについて説明する。

[0095] 本発明の再剥離シートは、例えば、シート状基材の片面又は両面に前述した本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層を有するものである。

[0096] ここで、再剥離シートとは、紙、プラスチック、金属などの被着体表面に貼り付けた後、一定時間経過後に剥がすことが可能なシートであり、該再剥離シート自体が再利用可能なものも含まれる。

また、再剥離シートには、再剥離テープ、再剥離ラベルなども含まれる。

なお、ここでは、シート状基材の片面に粘着剤層を有する再剥離シートについて説明するが、シート状基材の両面に粘着剤層を有してもよく、粘着剤層自体が再剥離シートとして用いられる場合も本発明の範囲に含まれること

とする。

[0097] 再剥離シートの粘着剤層の厚みは、好ましくは５～１００μｍ、より好ましくは１０～６０μｍ、更に好ましくは１５～４０μｍである。粘着剤層の厚みが５μｍ以上であれば、十分な粘着性能が得られ、１００μｍ以下であれば、粘着剤層のはみ出しを防止できる。

[0098] 前記再剥離シートにおけるシート状の基材としては、特に限定されないが、本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層が強固に付着可能な材質であればよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルフィド、ポリ（４－メチルペンテン－１）ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体、ポリウレタン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン（メタ）アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、フッ素樹脂、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、トリアセチルセルロース等の樹脂フィルム及びその積層体や発泡体、ポリオレフィン系樹脂等により製造される合成紙、金属蒸着体、上質紙、コート紙、グラシン紙等の紙基材、及びこれらの紙基材にポリエチレン等の熱可塑性樹脂をラミネートしたラミネート紙等が挙げられる。

[0099] シート状基材の厚さは、用いる基材の種類によって適宜選択されるが、好ましくは５～３００μｍ、より好ましくは１０～１５０μｍである。

[0100] 再剥離シートの厚さは、特に制限は無いが、好ましくは５～３００μｍ、より好ましくは１０～２００μｍである。なお、シート用基材としてポリエチレンテレフタレート系フィルムを用いる場合は、再剥離シートの厚さは１０～１００μｍであることが好ましい。

[0101] 本発明の再剥離シートは、シート状基材の表面に、本発明の粘着剤組成物を塗布し、乾燥させて、粘着剤層を形成することにより得られる。

本発明の粘着剤組成物をシート状基材の表面に塗布する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、グラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ダイコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、リップコート法、カーテンコート法等が挙げられる。

[0102] 形成した塗布膜の乾燥条件としては、塗工機の乾燥能力によるが、８０℃～１５０℃程度の温度で、５秒～１０分間程度加熱し乾燥させることが好ましい。この乾燥工程を経て、シート状基材の表面に粘着剤層が形成される。

実施例

[0103] 本発明の粘着剤組成物及び再剥離シートについて、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0104] 〔実施例１〕

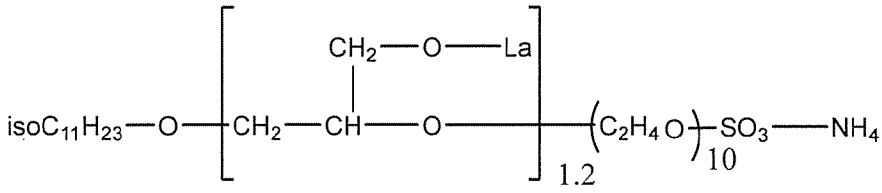
（Ｂ）成分のモノマーとしてアクリル酸２－エチルヘキシル８０ｇ、アクリル酸ブチル１１６ｇ、アクリル酸４ｇを混合し混合モノマー液を調整した。

混合モノマー液２００ｇと、（Ａ）成分のモノマーとして、下記化合物（ａ）３．４ｇ及びイオン交換水５６ｇ、重合開始剤として過硫酸アンモニウム０．４ｇを振とうにより混合し滴下用の混合モノマー乳濁液（単量体混合物）を調製した。

これとは別に、撹拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び滴下漏斗を備えた反応容器に、イオン交換水１００．４ｇを入れ、８０℃に昇温させた。８０℃で安定したところに重合開始剤として過硫酸アンモニウム０．４ｇをイオン交換水３．６ｇに溶解させた溶液を添加した。次いで、重合開始剤の添加１５分後より３時間かけて、混合モノマー乳濁液２５９．８ｇを滴下して重合させた。更に、続けて１時間熟成した後、冷却してアンモニア水でｐＨを７～８に調整して本発明の評価実験に供する共重合体エマルションを得た。

[0105]

[化6]



（a）

La：＊ —CH_2—CH═CH_2

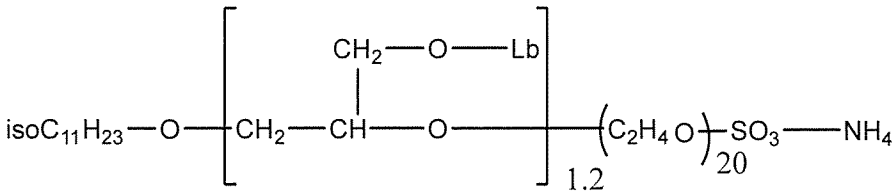
[0106] 〔実施例２、３〕

滴下漏斗側に、連鎖移動剤として表１に示した量（ｇ）のデカンチオールを混合モノマー乳濁液に添加混合した後、滴下する以外は、実施例１と同条件で合成した。

[0107] 〔実施例４〕

前記化合物（ａ）の代わりに下記化合物（ｂ）を用いた以外は連鎖移動剤を添加した実施例２と同条件で合成した。

[0108] [化7]



（b）

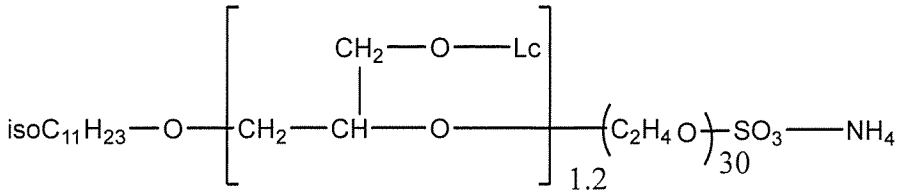
Lb：＊ —CH_2—CH═CH_2

[0109] 〔実施例５〕

前記化合物（ａ）の代わりに下記化合物（ｃ）を用いた以外は連鎖移動剤を添加した実施例２と同条件で合成した。

[0110]

[化8]



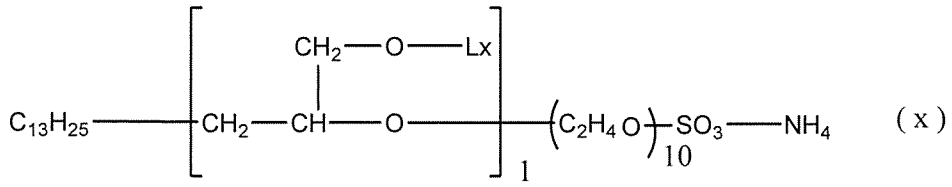
(c)

Lc : ＊ —CH_2—CH═CH_2

[0111] 〔比較例１〕

化合物（ａ）の代わりに下記化合物（ｘ）を用いた以外は実施例１と同条件で合成した。

[0112] [化9]



(x)

Lx : ＊ —CH_2—CH═CH_2

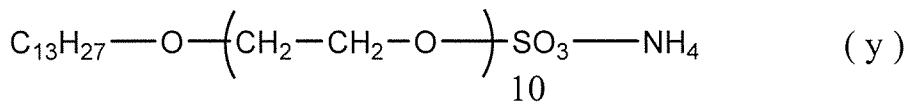
[0113] 〔比較例２〕

化合物（ａ）の代わりに上記化合物（ｘ）を用いた以外は連鎖移動剤を添加した実施例３と同条件で合成した。

[0114] 〔比較例３〕

化合物（ａ）の代わりに下記化合物（ｙ）を用いた以外は実施例１と同条件で合成した。

[0115] [化10]



(y)

[0116] 〔比較例４〕

化合物（ａ）の代わりに上記化合物（ｙ）を用いた以外は連鎖移動剤を添加した実施例３と同条件で合成した。

[0117] 得られた粘着剤組成物を用いて下記の評価を実施した。その結果については〔表１〕に示した。

[0118] 〔重合安定性〕

粘着剤組成物を２００メッシュの濾布で乳化重合工程中に生成した凝集物をろ過して、ろ過残渣を水洗後、常温で１晩乾燥させ、その質量を粘着剤組成物に対する質量％で示した。なお、本測定において凝集物量が少ない程、乳化重合工程における重合安定性が高いことを意味し、０．１質量％未満を重合安定性が高いと評価した。

[0119] 〔平均粒子径〕

粘着剤組成物の一部を取り、動的光散乱式ゼータ電位・粒径・分子量測定システム（大塚電子株式会社製、製品名ＥＬＳＺ-１０００）にて粒子径を測定した。

[0120] 〔粘着保持力試験〕

２５ｍｍ×１５０ｍｍの大きさにカットした厚さ３８μｍＰＥＴフィルムからなるシート状基材の表面に４ｍｉｌアプリケーターで塗布膜を形成し、１０５℃×３ｍｉｎ乾燥させて、粘着剤層を形成した。２５ｍｍ×２５ｍｍの接着面を２ｋｇの圧着ローラーでＳＵＳ板に貼付し２４時間養生後、１ｋｇの荷重を吊るし、試験片が落下するまでの時間を計測した。評価基準は以下の通りである。

○：４８時間以上

△：２４時間以上４８時間未満

×：２４時間未満

[0121] 〔剥離力試験〕

前記粘着保持力試験と同様に、ＰＥＴフィルムの表面に粘着剤層を形成し、接着面を圧着ローラーでＳＵＳ板に貼付し、２４時間養生後、３００ｍｍ/

ｍｉｎの速度で角度１８０°の時の剥離力を測定した。評価基準は以下の通りであり、５Ｎ以上１０Ｎ未満を適度な剥離力と評価した。

○：５Ｎ以上１０Ｎ未満

×：１０Ｎ以上又は５Ｎ未満

[0122] 〔糊残り評価〕

剥離力試験後のＳＵＳ板を用い、残存した樹脂分を色素で着色し目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

５点：貼付後剥離して糊が残った割合が２０％未満であるもの。

４点：貼付後剥離して糊が残った割合が２０％以上４０％未満であるもの。

３点：貼付後剥離して糊が残った割合が４０％以上６０％未満であるもの。

２点：貼付後剥離して糊が残った割合が６１％以上８０％未満であるもの。

１点：貼付後剥離して糊が残った割合が８０％以上であるもの。

[0123] 〔ゲル分率測定〕

前記粘着保持力試験と同様に、ＰＥＴフィルムの表面に粘着剤層を形成した。２４時間アセトンに浸漬し、浸漬前後の重量変化からゲル分率を算出した。評価基準は以下の通りであり値が大きいものを良好と評価した。

○：３０質量％以上

△：２１－２９質量％

×：２０質量％以下

[0124] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例３	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
化合物（（A)成分)	（ａ）	（ａ）	（ａ）	（ｂ）	（ｃ）	（ｘ）	（ｘ）	（ｙ）	（ｙ）
連鎖移動剤（RSH)	0	0.05	0.1	0.05	0.05	0	0.1	0	0.1
粒子径(nm)	307	305	322	277	359	243	266	285	297
凾合安定性(%)	0.03	0.01	0.01	0.06	0.06	0.06	0.03	0.01	0.06
粘着保持力	○	△	△	○	○	×	×	×	×
剥離力	○	○	○	○	○	○	○	○	○
糊残り	5点	5点	4点	5点	5点	3点	1点	1点	1点
ゲル分率	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0125] 本実施例により提供される粘着剤組成物を用いて得られる再剥離シートは、十分な粘着保持力を有するとともに、適度な剥離力で被着体から剥離する

ことができ、剥離後の被着体表面への糊残りが少なく、剥離性に優れることが確認された。

一方で比較例により提供される粘着剤組成物を用いた場合は、粘着保持力も十分ではなく、糊残りを生じるため剥離性に劣ることが確認された。

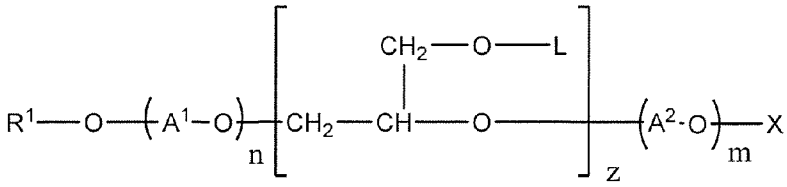
産業上の利用可能性

[0126] 本発明の粘着剤組成物は、被着体表面への粘着特性に優れ、かつ、剥離性に優れることから粘着ラベル、マスキングテープといった再剥離シート用の粘着剤として好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記式（１）で表される不飽和化合物の少なくとも１種と、（Ｂ）不飽和カルボン酸及び（Ａ）成分以外の不飽和カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種とを、重合して得られる共重合体を含有する粘着剤組成物。

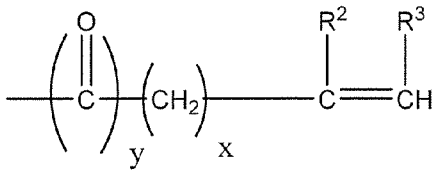
[化1]



（１）

（式中、R^1は炭素数８～３６の炭化水素基又はアシル基を表し、A^1及びA^2はそれぞれ独立して炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｌは下記の一般式（２）で表される基を表し、ｚは１～１０の数を表し、Ｘは水素原子又はイオン性親水基を表し、ｍは０～１００の数を表し、ｎは０～１００の数を表す。）

[化2]



（２）

（式中、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、ｘは０～１２の数を表し、ｙは０又は１の数を表す。）

[請求項2] 前記一般式（１）において、R^1が、炭素数８～３６の分岐脂肪族炭化水素基又は分岐脂肪族アシル基である請求項１に記載の粘着剤組成物。

[請求項3] 前記一般式（１）において、Ｘが、アニオン性親水基である請求項１又は２に記載の粘着剤組成物。

[請求項4] 前記一般式（１）において、Ｘが、－SO_3M、－R^4－SO_3M、－

R^5－ＣＯＯＭ、－ＰＯ$_3$Ｍ$_2$、－ＰＯ$_3$ＭＨ又は－ＣＯ－R^6－ＣＯＯＭ（式中、Ｍは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子〔但し、アルカリ土類金属原子は通常２価であるため１／２モルがＭに相当〕、４級アンモニウムカチオンを表し、R^4及びR^5は炭素数１～６のアルキレン基を表し、R^6は炭素数１～１２の２価の炭化水素基を表す。）で表されるアニオン性親水基であることを特徴とする、請求項３に記載の粘着剤組成物。

[請求項5] 前記一般式（１）において、Ｘが、カチオン性親水基である請求項１又は２に記載の粘着剤組成物。

[請求項6] 前記一般式（１）において、Ｘが、－R^7－ＮＲ^{8}Ｒ^{9}Ｒ^{10}・Ｙ、又は－Ｚ－ＮＲ^{8}Ｒ^{9}Ｒ^{10}・Ｙ（式中、R^7は炭素数１～６のアルキレン基を表し、R^8～R^{10}はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルカノール基又はベンジル基を表し、Ｙはハロゲン原子又はメチル硫酸基を表し、Ｚは－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－又は－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$－で表される基を表す。）で表されるカチオン性親水基である請求項５に記載の粘着剤組成物。

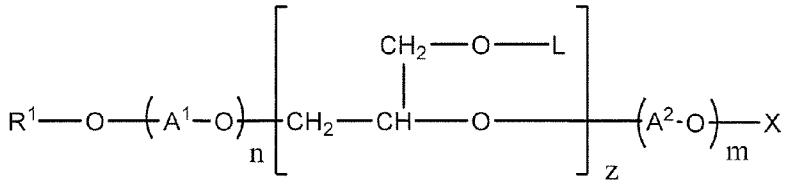
[請求項7] 前記一般式（１）において、ｚが１～５の数である請求項１～６の何れか一項に記載の粘着剤組成物。

[請求項8] （Ｂ）成分が、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらのエステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする、請求項１～７の何れか一項に記載の粘着剤組成物。

[請求項9] 請求項１～８の何れか一項に記載された粘着剤組成物からなる粘着剤層を有する再剥離シート。

[請求項10] （Ａ）下記式（１）で表される不飽和化合物の少なくとも１種と、（Ｂ）不飽和カルボン酸及び（Ａ）成分以外の不飽和カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種とを、重合して共重合体を得ることを含む、粘着剤組成物の製造方法。

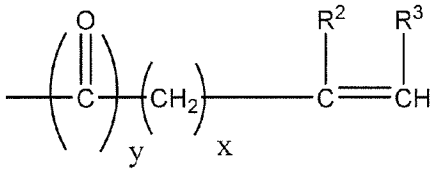
[化3]



（1）

（式中、R^1は炭素数８～３６の炭化水素基又はアシル基を表し、A^1及びA^2はそれぞれ独立して炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｌは下記の一般式（２）で表される基を表し、ｚは１～１０の数を表し、Ｘは水素原子又はイオン性親水基を表し、ｍは０～１００の数を表し、ｎは０～１００の数を表す。）

[化4]

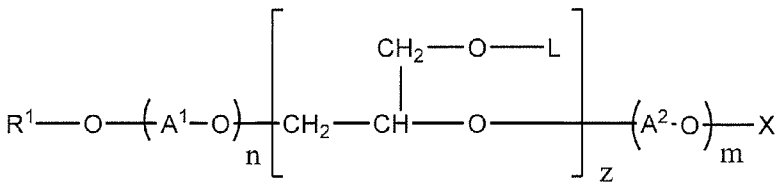


（2）

（式中、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、ｘは０～１２の数を表し、ｙは０又は１の数を表す。）

[請求項11] 粘着剤組成物を製造するための、（Ａ）下記式（１）で表される不飽和化合物の少なくとも１種と、（Ｂ）不飽和カルボン酸及び（Ａ）成分以外の不飽和カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種とを、重合して得られる共重合体の使用。

[化5]

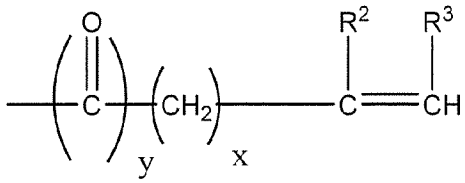


（1）

（式中、R^1は炭素数８～３６の炭化水素基又はアシル基を表し、A^1及びA^2はそれぞれ独立して炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｌは下記の一般式（２）で表される基を表し、ｚは１～１０の数を表し

、Ｘは水素原子又はイオン性親水基を表し、ｍは０～１００の数を表し、ｎは０～１００の数を表す。）

[化6]



（２）

（式中、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、ｘは０～１２の数を表し、ｙは０又は１の数を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/012035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F283/06(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C08F216/14(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i, C08F2/24(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i
FI: C09J4/02, C09J7/38, C09J133/04, C08F220/18, C08F216/14, C08F283/06, C08F2/24A
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)
Int.Cl. C08F283/06, C09J4/02, C08F216/14, C08F220/18, C09J133/04, C08F2/24, C09J7/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
X	JP 2015-013981 A (NITTA IND CORP.) 22 January 2015 (2015-01-22), claims, paragraph [0014]	1-4, 7-11
X	WO 2014/157406 A1 (LINTEC CORPORATION) 02 October 2014 (2014-10-02), claims, paragraphs [0027]-[0040], [0095]-[0109]	1-4, 7-11
X	JP 2001-040313 A (CHUO RIKA KOGYO CORP.) 13 February 2001 (2001-02-13), claims, paragraphs [0062]-[0092]	1-4, 7-11
X	JP 07-278233 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 24 October 1995 (1995-10-24), claims	1-4, 7-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 May 2021	08 June 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/012035

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-301353 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 15 October 2002 (2002-10-15), claims, paragraphs [0003], [0037]-[0039]	1-11
A	JP 2009-298952 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 24 December 2009 (2009-12-24), paragraphs [0061]-[0082]	1-11
A	JP 2015-224181 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 December 2015 (2015-12-14), paragraphs [0025]-[0027]	1-11
A	JP 2006-075808 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 23 March 2006 (2006-03-23), entire text	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/012035

JP 2015-013981 A	22 January 2015	(Family: none)
WO 2014/157406 A1	02 October 2014	US 2016/0009960 A1 claims, paragraphs [0052]-[0057], [0177]-[0210] EP 2982726 A1 claims, paragraphs [0046]-[0051], [0171]-[0201] CN 105073938 A
JP 2001-040313 A	13 February 2001	(Family: none)
JP 07-278233 A	24 October 1995	US 5620796 A claims
JP 2002-301353 A	15 October 2002	US 6841655 B1 claims, column 1, lines 20-30, column 8, line 49 to column 9, line 26 WO 2002/057320 A1 claims, paragraphs [0003], [0037]-[0039] EP 1369434 A1 claims, paragraphs [0003], [0043]-[0045] TW 538053 B AT 350404 T CN 1592758 A ES 2276745 T KR 10-0683372 B1
JP 2009-298952 A	24 December 2009	(Family: none)
JP 2015-224181 A	14 December 2015	(Family: none)
JP 2006-075808 A	23 March 2006	US 2008/0071060 A1 entire text WO 2006/030717 A1 entire text EP 1825908 A1 entire text KR 10-2007-0039056 A CN 1972741 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/012035

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 283/06(2006.01)i; C09J 4/02(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C09J 133/04(2006.01)i; C08F 2/24(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i
FI: C09J4/02; C09J7/38; C09J133/04; C08F220/18; C08F216/14; C08F283/06; C08F2/24 A

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（ＩＰＣ））

C08F283/06; C09J4/02; C08F216/14; C08F220/18; C09J133/04; C08F2/24; C09J7/38

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
X	JP 2015-013981 A (ニッタ株式会社) 22.01.2015 (2015-01-22) 特許請求の範囲、［００１４］	1-4, 7-11
X	WO 2014/157406 A1 (リンテック株式会社) 02.10.2014 (2014-10-02) 請求の範囲、［００２７］～［００４０］、［００９５］～［０１０９］	1-4, 7-11
X	JP 2001-040313 A (中央理化工業株式会社) 13.02.2001 (2001-02-13) 特許請求の範囲、［００６２］～［００９２］	1-4, 7-11
X	JP 07-278233 A (積水化学工業株式会社) 24.10.1995 (1995-10-24) 特許請求の範囲	1-4, 7-11
X	JP 2002-301353 A (旭電化工業株式会社) 15.10.2002 (2002-10-15) 特許請求の範囲、［０００３］、［００３７］～［００３９］	1-11
A	JP 2009-298952 A (セイコーエプソン株式会社) 24.12.2009 (2009-12-24) ［００６１］～［００８２］	1-11
A	JP 2015-224181 A (ダイキン工業株式会社) 14.12.2015 (2015-12-14) ［００２５］～［００２７］	1-11

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
26.05.2021	08.06.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
水野　明梨 4Z 5085
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 2006-075808 A (旭電化工業株式会社) 23.03.2006 (2006-03-23) 全文	1-11

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/012035

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-013981 A	22.01.2015	（ファミリーなし）	
WO 2014/157406 A1	02.10.2014	US 2016/0009960 A1 claims, [0052] - [0057], [0177] - [0210] EP 2982726 A1 claims, [0046] - [0051], [0171] - [0201] CN 105073938 A	
JP 2001-040313 A	13.02.2001	（ファミリーなし）	
JP 07-278233 A	24.10.1995	US 5620796 A claims	
JP 2002-301353 A	15.10.2002	US 6841655 B1 claims, column 1 line 20-30, column 8 line 49 - column 9 line 26 WO 2002/057320 A1 請求の範囲、［０００３］、［００３７］～［００３９］ EP 1369434 A1 claims, [0003], [0043] - [0045] TW 538053 B AT 350404 T CN 1592758 A ES 2276745 T KR 10-0683372 B1	
JP 2009-298952 A	24.12.2009	（ファミリーなし）	
JP 2015-224181 A	14.12.2015	（ファミリーなし）	
JP 2006-075808 A	23.03.2006	US 2008/0071060 A1 Full text WO 2006/030717 A1 全文 EP 1825908 A1 Full text KR 10-2007-0039056 A CN 1972741 A	