

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7626593号

(P7626593)

(45)発行日 令和7年2月4日(2025.2.4)

(24)登録日 令和7年1月27日(2025.1.27)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J 7/38

C 0 9 J 133/04 (2006.01)

C 0 9 J 133/04

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/06

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

M

H 0 4 R 1/00 (2006.01)

H 0 4 R 1/00

3 1 1

請求項の数 8 (全38頁)

(21)出願番号 特願2020-72836(P2020-72836)
(22)出願日 令和2年4月15日(2020.4.15)
(65)公開番号 特開2020-175657(P2020-175657
A)
(43)公開日 令和2年10月29日(2020.10.29)
審査請求日 令和5年4月7日(2023.4.7)
(31)優先権主張番号 特願2019-79643(P2019-79643)
(32)優先日 平成31年4月18日(2019.4.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(74)代理人 100136423
弁理士 大井 道子
(74)代理人 100154449
弁理士 谷 征史
(72)発明者 福島 玉青
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日
東電工株式会社内
(72)発明者 菅谷 陽輔
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日
東電工株式会社内
(72)発明者 北川 寿恵
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防水カバー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

防水膜と、
前記防水膜の周縁部に積層された粘着シートと、
を備え、

前記粘着シートは、前記防水膜に接合する粘着剤層を含み、

前記粘着剤層を構成する粘着剤は、アクリル系ポリマーをベースポリマーとするアクリル系粘着剤であり、前記アクリル系ポリマーは、主モノマーとしてのアルキル（メタ）アクリレートと、アクリル酸とを含むモノマー成分の重合物であって架橋剤で架橋されており、前記架橋剤はエポキシ系架橋剤を含み、

前記粘着剤は、40℃における貯蔵弾性率G'が53000Pa以上150000Pa以下である、防水カバー。

【請求項2】

前記粘着剤のゲル分率が35%以上である、請求項1に記載の防水カバー。

【請求項3】

前記粘着剤は粘着付与剤を含む、請求項1または2に記載の防水カバー。

【請求項4】

前記粘着シートは、80℃で行われる保持力試験におけるズレ距離が0.4mm/時間以下である、請求項1から3のいずれか一項に記載の防水カバー。

【請求項5】

前記粘着シートは、第一面および第二面を有する基材と、前記第一面上に配置された内側粘着剤としての前記粘着剤層と、前記第二面上に配置された外側粘着剤層と、を有する両面接着性の基材付き粘着シートである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の防水カバー。

【請求項 6】

前記基材は樹脂フィルムである、請求項 5 に記載の防水カバー。

【請求項 7】

開口を有する容器と、

前記開口を塞ぐように前記容器に取り付けられた請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の防水カバーと、

を備える、防水ケース。

【請求項 8】

開口を有する容器と、

前記容器に収容された電子部品と、

前記開口を塞ぐように前記容器に取り付けられた請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の防水カバーと、

を備える、電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防水カバーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品や精密機器等のように水を嫌う物品を収容する筐体には、防水膜が適用されることがある。例えば、スマートフォンやゲーム機器等のように音声機能を備えた電子機器の筐体には、通常、スピーカー、マイク、ブザーなどの発音部および受音部に対応する位置に開口が設けられている。上記開口には、該開口から筐体の内部に水滴や塵等の異物が入ることを防止するために、音の伝達性（通音性）と防水性とを兼ね備えた防水膜（防水通音膜）が配置されることが多い。また、車両用ランプのように発熱し得る部品を収容する筐体や家電製品の筐体等には、該筐体の外部と内部との間での通気性（典型的には、空気の流通性）を確保するための開口がしばしば設けられる。これにより、例えば、筐体の内部と外部との間に生じ得る圧力差を解消し、または小さくすることができる。上記開口には、通気性を確保しながら、当該開口を介して筐体の内部に水が侵入することを防ぐために、通気性と防水性とを兼ね備えた防水膜（防水通気膜）が配置されることが多い。防水膜に関する技術文献として、特許文献 1、2 が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2014-31412 号公報

【文献】特開 2003-128831 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

筐体の開口への防水膜の配置は、典型的には、該防水膜の周縁部を上記開口の周囲に固定することにより行われる。例えば、あらかじめ防水膜の周縁部に粘着シートが積層された防水カバーを作製し、これを上記開口の周囲に固定する方法を採用し得る。上記防水カバーは、防水膜の周縁部が粘着シートで補強されているので取り扱いやすい。

【0005】

筐体の開口に配置された防水膜は、外観品位の向上、シール性の向上、音響特性の劣化や変化等の防止または抑制等の観点から、上記開口を覆う箇所にシワを有しないことが好

10

20

30

40

50

ましい。しかし、本発明者らは、防水膜の周縁部に粘着シートが積層された防水カバーにおいて、該防水カバーの作製当初や筐体への配置当初には防水膜にシワがなくても、経時により該防水膜にシワが発生する事象がみられることを見出した。

【０００６】

そこで本発明は、経時による防水膜のシワが発生しにくい防水カバーを提供することを目的とする。関連する他の目的は、そのような防水カバーを備える防水ケースおよび該防水ケースを備える電子機器を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

この明細書によると、防水膜と、上記防水膜の周縁部に積層された粘着シートと、を備えた防水カバーが提供される。上記粘着シートは、上記防水膜に接合する粘着剤層を含む。上記粘着剤層を構成する粘着剤は、４０℃における貯蔵弾性率 G' （以下、「４０℃貯蔵弾性率 G' 」ともいう。）が５３０００Pa以上である。かかる構成の防水カバーによると、防水膜の粘着シートに対する位置ズレ（例えば、異方性のある収縮等の不均一な位置ズレ）を抑制し、経時による防水膜のシワ発生を防止することができる。

【０００８】

ここに開示される防水カバーのいくつかの態様において、上記粘着剤はエポキシ系架橋剤で架橋されていることが好ましい。エポキシ系架橋剤で架橋された粘着剤によると、経時による防水膜のシワ発生が効果的に抑制される傾向にある。

【０００９】

いくつかの態様において、上記粘着剤のゲル分率は３５％以上であることが好ましい。ゲル分率３５％以上の粘着剤によると、経時による防水膜のシワ発生が効果的に抑制される傾向にある。

【００１０】

いくつかの態様において、上記粘着剤としては、アクリル系ポリマーをベースポリマーとするアクリル系粘着剤を好ましく採用し得る。ここに開示される防水シートは、防水膜に粘着シートがアクリル系粘着剤により接合している態様で好ましく実施され得る。

【００１１】

いくつかの態様において、上記粘着剤は粘着付与剤を含み得る。粘着付与剤の使用により、防水膜に対する接着性を高め、粘着シートに対する防水膜の位置ズレをよりよく抑制し得る。これにより、経時による防水膜のシワ発生が効果的に抑制される傾向にある。

【００１２】

いくつかの態様において、上記粘着シートは、８０℃で行われる保持力試験におけるズレ距離が０．４mm／時間以下であることが好ましい。このような保持特性を示す粘着シートは、防水膜の位置ズレを抑制する効果が高く、経時によるシワ発生の防止に適する。

【００１３】

好ましい一態様に係る防水カバーにおいて、上記粘着シートは、該粘着シートの第一面および第二面がいずれも接着性を有する両面接着性の粘着シート、すなわち両面粘着シートである。防水膜の少なくとも一方の表面の周縁部に両面粘着シートが積層された防水カバーによると、該両面粘着シートの防水膜に接合する側とは反対側の表面（外側粘着面）の粘着性を利用して、上記防水カバーを被着体に作業性よく取り付けることができる。

【００１４】

いくつかの態様において、上記両面粘着シートとしては、第一面および第二面を有する基材と、上記第一面上に配置された内側粘着剤層としての上記粘着剤層と、上記第二面上に配置された外側粘着剤層と、を有する基材付き両面粘着シートを好ましく採用し得る。このように基材付き両面粘着シートを用いる態様は、防水カバーの強度や形状維持性、加工性等の観点から有利となり得る。上記基材としては、樹脂フィルムを好ましく採用し得る。

【００１５】

他のいくつかの態様において、上記両面粘着シートとしては、上記粘着剤層から構成さ

10

20

30

40

50

れた基材レス粘着シートを好ましく採用し得る。このように基材レス粘着シートを用いる態様は、防水カバーの薄型化や柔軟性、加工性等の観点から有利となり得る。

【0016】

この明細書によると、開口を有する容器と、上記開口を塞ぐように上記容器に取り付けられた防水カバーと、を備える防水ケースが提供される。上記防水カバーとしては、ここに開示されるいずれかの防水カバーが用いられる。これにより、上記開口を覆う防水膜にシワのない防水ケースが得られやすい。かかる防水ケースは、上記開口を覆う防水膜に経時によりシワが発生する事象を防止しやすく、外観、シール性、性能安定性等の観点から好ましい。

【0017】

このような防水ケースは、電子部品等のように水を嫌う物品を収容する用途に好ましく用いられ得る。したがって、この明細書によると、開口を有する容器と、上記容器に収容された電子部品と、上記開口を塞ぐように上記容器に取り付けられた防水カバーと、を備える電子機器が提供される。上記防水カバーとしては、ここに開示されるいずれかの防水カバーが用いられる。かかる電子機器は、上記開口を覆う防水膜に経時によりシワが発生する事象を防止しやすく、外観、シール性、性能安定性等の観点から好ましい。

【0018】

上記防水ケースは、該ケースの内部と外部との間で、防水性と、通音性および／または通気性とが求められる用途に好ましく用いられ得る。そのような用途の一好適例として、音響部品を収容する用途が挙げられる。すなわち、ここに開示される防水ケースは、音響部品を収容するための防水ケースとして好ましく用いられ得る。また、この明細書により、ここに開示されるいずれかの防水ケースと、該防水ケースに収容された音響部品と、を含む音響機器が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】一実施形態に係る防水カバーを模式的に示す斜視図である。

【図2】図1のII-II線断面図である。

【図3】他の一実施形態に係る防水カバーを模式的に示す断面図である。

【図4】防水カバーが取り付けられた筐体（防水ケース）を有するスマートフォンを模式的に示す正面図である。

【図5】評価用の防水カバーサンプルの構造を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、本明細書に記載された発明の実施についての教示と出願時の技術常識とに基づいて当業者に理解され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

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

【0021】

本明細書において「粘着剤」とは、室温付近の温度域において柔らかい固体（粘弾性体）の状態を呈し、圧力により簡単に被着体に接着する性質を有する材料をいう。感圧接着剤ともいう。ここでいう粘着剤は、「C. A. Dahlquist, “Adhesion: Fundamental and Practice”, McLaren & Sons, (1966) P. 143」に定義されているとおり、一般的に、複素引張弾性率 $E^*(1\text{ Hz}) < 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ を満たす性質を有する材料（典型的には、25℃において上記性質を有する材料）であり得る。

【0022】

この明細書において、粘着剤の「ベースポリマー」とは、該粘着剤に含まれるゴム状ポ

10

20

30

40

50

リマー（室温付近の温度域においてゴム弾性を示すポリマー）のうちの主成分をいう。また、この明細書において「主成分」とは、特記しない場合、50重量%を超えて含まれる成分を指す。

【0023】

この明細書において「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよびメタクリロイルを包括的に指す意味である。同様に、「（メタ）アクリレート」とはアクリレートおよびメタクリレートを、「（メタ）アクリル」とはアクリルおよびメタクリルを、それぞれ包括的に指す意味である。

【0024】

この明細書において「アクリル系ポリマー」とは、該ポリマーを構成するモノマー単位として、1分子中に少なくとも1つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマーに由来するモノマー単位を含む重合物をいう。以下、1分子中に少なくとも1つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマーを「アクリル系モノマー」ともいう。したがって、この明細書におけるアクリル系ポリマーは、アクリル系モノマーに由来するモノマー単位を含むポリマーとして定義される。上記アクリル系ポリマーの典型例は、アクリル系モノマーを50重量%を超えて含むモノマー成分の重合物である。好ましい一態様において、上記モノマー成分に占めるアクリル系モノマーの割合は、凡そ70重量%以上（例えば凡そ90重量%以上）であり得る。

【0025】

<防水カバーの構造例>

図1は、一実施形態に係る防水カバーを模式的に示す斜視図であり、図2はそのII-II線断面図である。本実施形態の防水カバー10は、防水膜12および粘着シート14を備えている。防水膜12は、防水通音膜および／または防水通気膜として機能する膜であり得る。防水カバー10および防水膜12は、平面視で円形の形状を有する。粘着シート14は、平面視で環状（リング状）の形状を有し、防水膜12の一方の表面12Aの周縁部に積層されている。粘着シート14は、基材142と、その第一面（防水膜側表面）142Aおよび第二面（外側表面）142B上に配置された第一粘着剤層（内側粘着剤層）144および第二粘着剤層（外側粘着剤層）146と、を含む基材付き両面粘着シートとして構成されている。この実施形態では、基材142、第一粘着剤層144および第二粘着剤層146の平面視における形状は同一である。粘着シート14は、第一粘着剤層144によって防水膜12に接合している。粘着シート14の内側の領域が防水膜12の有効領域（例えば、防水通音膜では通音領域、防水通気膜では通気領域）となっている。

【0026】

図1に示す防水カバー10は、第二粘着剤層146を被着体に圧着することで該被着体に固定することができる。例えば、開口を有する容器（被着体）の該開口の周囲に第二粘着剤層146を圧着することにより、上記開口に防水カバー10が取り付けられた防水ケースを構成することができる。図1に示す実施形態では、防水カバー10の周縁部に粘着剤層によって接合する粘着シート14として基材付き両面粘着シートを使用したが、粘着シート14は、粘着剤層からなる基材レスの粘着シート（すなわち、基材を含まない両面粘着シート）であってもよい。この形態の防水カバーは、例えば、防水膜に接合している粘着剤層の反対側の面を被着体に圧着することによって該被着体に取り付けることができる。あるいは、粘着シート14は、基材142の第一面142A側に第一粘着剤層144を有し、基材142の第二面142Bには粘着剤層を有しない基材付き片面粘着シートであってもよい。この形態の防水カバーは、例えば、エポキシ系接着剤やエポキシ変性ポリイミド系接着剤等の接着剤による接着、熱溶着やレーザー溶着等の溶着、または挟み込みやかしめ等の機械的な手法によって該被着体に取り付けることができる。

【0027】

図3は、他の一実施形態に係る防水カバーを模式的に示す断面図である。本実施形態の防水カバー20は、防水膜12の一方の表面12Aの周縁部に積層された粘着シート14に加えて、防水膜12の他方の表面12Bの周縁部に積層された粘着シート24をさらに

備える他は、図 1 に示す防水カバー 10 と概ね同様の構成を有する。粘着シート 24 は、基材 242 と、その第一面 242A および第二面 242B 上に配置された第一粘着剤層 244 および第二粘着剤層 246 と、を含む基材付き両面粘着シートとして構成されている。この実施形態では、基材 242、第一粘着剤層 244 および第二粘着剤層 246 の平面視における形状は同一であり、粘着シート 14 と粘着シート 24 の平面視における形状も同一である。粘着シート 24 は、第一粘着剤層 244 によって防水膜 12 に接合している。図 2 に示す防水カバー 20 は、防水膜 12 の一方の表面側にある第二粘着剤層 146 を被着体（例えば、開口を有する容器の、該開口の周囲の内壁）に圧着し、他方の表面側にある第二粘着剤層 246 を別の被着体（例えば、スピーカーやマイク等のような、発音部または受音部を構成する部品）に圧着して用いることができる。粘着シート 24 は、粘着シート 14 と同様に、基材レスの粘着シートであってもよく、基材付きの片面粘着シートであってもよい。

10

【0028】

ここに開示される防水カバーに含まれる防水膜の平面視における形状は、図 1 に示すような円形に限定されず、例えば楕円形、矩形、矩形以外の多角形（例えば三角形）、その他の異形状等の、他の形状であってもよい。防水膜の周縁部に積層される粘着シートは、典型的には環状（閉環状）の形状を呈するが、これに限定されず、例えば開環状であってもよく、環が複数の弧に分割された形状であってもよい。

【0029】

好ましい一態様において、防水カバーの平面視における粘着シートの外縁は、例えば図 1 に示す防水カバー 10 のように、防水膜の外縁と一致している。あるいは、粘着シートの外縁は、その一部または全体が防水膜の外縁より内側に位置していてもよく、外側に位置していてもよい。例えば、粘着シートの一部が防水膜の外縁から外方向に延びてタブを形成していてもよい。この場合、粘着シートとしては、上記タブの強度や形成容易性の観点から、基材（例えば、樹脂フィルム）の片面または両面に粘着剤層を有する基材付き粘着シートを好ましく採用し得る。このように粘着シートにタブが形成された防水カバーは、該タブを把持して取り扱うことができるので、上記防水カバーの筐体への貼付け等の際における作業性がよい。上記基材付き粘着シートは、上記タブの部分は基材のいずれの面にも粘着剤層を有しないように構成されていてもよい。

20

【0030】

<防水膜>

ここに開示される防水カバーに用いられる防水膜は、特に限定されない。例えば、防水通音膜または防水通気膜として利用し得ることが知られている各種の防水膜を、ここに開示される防水カバーの防水膜として採用することができる。

30

【0031】

いくつかの態様において、防水膜は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリフッ化ビニリデン（PVDF）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体（FEP）、エチレン・四フッ化エチレン共重合体（ETFE）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）等のフッ素系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリサルフォン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、等の樹脂材料；シリコーンゴム等のエラストマー；等から選択される一種または二種以上の材料により形成された膜であり得る。防水膜は、単層の膜であってもよく、複数の膜が積層された積層膜であってもよい。

40

【0032】

樹脂材料から形成された防水膜の一好適例として、PTFE から形成された防水膜が挙げられる。このような防水膜は、重量と強度とのバランスが良好であるとともに、耐熱性に優れている。防水膜が耐熱性を有することは、例えば、防水カバーを被着体（例えば、音響部品や電子機器に用いられ得る防水ケース等）に取り付けた後に熱処理（例えば、半田リフロー工程）を実施することが想定される場合等において有利となり得る。

50

【0033】

防水膜は、無孔膜でもよく、多孔膜でもよい。ここで「無孔」とは、膜の一方の主面と他方の主面とを連通する細孔が存在しない、または、細孔の数が極めて少ないことを意味する。例えば、ガーレー数で表示される通気度が1万秒/100mLより大きい膜を無孔膜と判断することができる。

防水膜が多孔膜である場合、該防水膜の通気度は、所望の防水性が得られる範囲で選択することができ、特に限定されない。例えば、通気度が0.1~1万秒/100mLの範囲にある多孔膜を、ここに開示される防水カバーの防水膜として好ましく採用することができる。上記多孔膜の通気度は、例えば5000秒/100mL以下であってよく、1000秒/100mL以下でもよく、300秒/100mL以下でもよい。より通気度（ガーレー数）の小さい多孔膜によると、より高い通気性が得られやすい。いくつかの態様において、上記多孔膜の通気度は、200秒/100mL以下でもよく、100秒/100mL以下でもよい。また、強度や取扱い性の観点から、いくつかの態様において、上記多孔膜の通気度は、例えば0.5秒/100mL以上であってよく、1秒/100mL以上でもよく、5秒/100mL以上でもよい。ここに開示される技術は、通気度が例えば10秒/100mL以上、20秒/100mL以上または40秒/100mL以上の多孔膜を防水膜として用いる態様でも好ましく実施され得る。なお、本明細書において、「ガーレー数」は、日本工業規格（JIS）L1096（2010）に規定されている通気性測定法のB法（ガーレー形法）によって与えられる値を意味する。

【0034】

防水膜が防水通気膜である態様において、音は防水膜の振動によって伝播し得るので、該防水膜が通気性を有していることは通気性のために必須ではない。防水膜が無孔膜である場合、防水膜が取り付けられた筐体の内部に該防水膜を通じて水蒸気が入ることを防止できるという利点がある。また、無孔膜の耐水性は、通常、多孔膜の耐水性よりも優れている。一方、防水通気膜が適度な通気性を有していることが望ましい場合もある。例えば、筐体の内部の温度変化が比較的大きい場合、適度な通気性は、筐体内部における結露を防止する効果を発揮しうる。この場合、防水膜が多孔膜であることが望ましい。このように多孔質で通気性を有する防水膜は、防水通気膜としても把握され得る。

【0035】

いくつかの態様において、樹脂材料から形成された防水膜の厚さは、例えば、1μm以上25μm以下の範囲にあってもよく、1μm以上20μm以下の範囲にあってもよく、3μm以上10μm以下の範囲にあってもよい。面密度および/または厚さが適切な範囲に調整されていると、防水膜の耐水性と通気性とを両立させやすい。面密度は、単位面積あたりの膜の重量を意味し、膜の重量をその膜の面積（主面の面積）で除することによって算出される。防水膜の面密度は、例えば、1~30g/m²の範囲にあってもよく、1~25g/m²の範囲にあってもよく、5~20g/m²の範囲にあってもよい。

【0036】

防水膜がエラストマーにより形成されている場合、該エラストマーは、公知のゴム状弾性体や熱可塑性エラストマーから選択し得る。ゴム状弾性体は、ゴム弾性を有する材料であれば特に限定されない。ゴム状弾性体の具体例として、シリコーンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）、アクリルゴム、ウレタンゴム、天然ゴム等が挙げられる。耐熱性や耐薬品性等の観点から、なかでもシリコーンゴムが望ましく用いられ得る。熱可塑性エラストマーの例としては、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、エステル系等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。より優れた音透過性を実現するために、いくつかの態様において、JIS K 6253に準拠するタイプAの硬度が20以上80以下の範囲にあるゴム状弾性体（例えば、シリコーンゴム）を好ましく採用し得る。

【0037】

エラストマーにより形成された防水膜の厚さは、例えば10μm以上150μm以下の範囲であり得る。このような厚さ範囲とすることにより、良好な音透過性が得られやすくなる。いくつかの態様において、上記防水膜の厚さは、20μm以上でもよく、30μm

以上でもよく、また、 $130\text{ }\mu\text{m}$ 以下でもよく、 $110\text{ }\mu\text{m}$ 以下でもよい。上記防水膜は、例えば、原料溶液をダイス等の吐出手段により離型可能な基材上に薄層に押し出す方法；原料溶液を離型可能な基材上に流涎した後、アプリケーターやワイヤーバー、ナイフコーターで薄膜形成する方法；等により製造することができる。さらに、これらの方法において、切削等により防水膜を所望の厚さに調整してもよい。

【0038】

防水膜が多孔膜である場合、その平均孔径は、例えば $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲にあってよい。防水膜の気孔率は、例えば、 5% 以上 95% 以下の範囲にあってよく、 10% 以上 80% 以下の範囲にあることが好ましく、 20% 以上 50% 以下の範囲にあることがより好ましい。平均孔径および／または気孔率が適切な範囲に調整されていると、防水膜の通気性と耐水性とを両立させやすい。平均孔径は、ASTM（米国試験材料協会）F316-86に準拠した方法によって測定することができる。気孔率は、防水膜の重量、体積および真密度を下記式に代入することによって算出され得る。例えば、防水膜の材料がPTFEであるとき、真密度の値としては 2.18 g/cm^3 を使用する。

【0039】

気孔率（％）＝ $\{1 - (\text{重量} [\text{g}] / (\text{厚さ} [\text{cm}] \times \text{面積} [\text{cm}^2] \times \text{真密度} [\text{g/cm}^3])\} \times 100$

【0040】

ここに開示される防水カバーは、防水膜が多孔膜である場合、該防水膜に積層された通気性支持材を含んでもよい。通気性支持材は、防水膜を支持する機能を有する。通気性支持材は、防水膜のうち少なくとも粘着シートが積層された領域より内側を含む範囲に積層することが効果的である。防水膜の全範囲に通気性支持材が積層されていてもよい。通気性支持材は、典型的には、金属、樹脂またはこれらの複合材料で形成された、織布、不織布、メッシュ、ネット、スポンジ、フォームまたは多孔体であり得る。樹脂としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、アラミド、フッ素樹脂等が挙げられる。上記ポリオレフィンの例には超高分子量ポリエチレンが含まれる。通気性支持材は、熱ラミネート、加熱溶着、超音波溶着、粘着剤や接着剤による接合、等の方法によって防水膜に積層され得る。

【0041】

防水膜には、着色処理が施されていてもよい。言い換えれば、防水膜には、顔料、染料等の着色剤が含まれていてもよい。染料の例としては、アゾ系染料、油性染料等が挙げられる。好ましい着色剤の一例として、カーボンブラックが挙げられる。例えば、カーボンブラックが含まれているとき、防水膜は、グレーまたは黒色の色合いを有する。ここで、「グレーまたは黒色の色合いを有する」とは、黒色に着色するための着色剤を含んでいることを意味する。一般的には、JIS Z 8721（1993）に規定された黒色度で、 $1\sim 4$ を「黒」、 $5\sim 8$ を「グレー」、 9 以上を「白」と判断する。また、防水膜には、撥油処理、易接着化処理等の公知の処理が施されていてもよい。これらの処理は、必要に応じて組み合わせて適用することができる。

【0042】

上記撥油処理は、例えば、撥油処理剤溶液を防水膜に塗布して乾燥させることにより実施することができる。撥油処理剤溶液を塗布する方法は、特に制限されず、例えば、スプレー法、スピコート法、ディッピング法、ロールコーター法等を用いることができる。撥油処理剤としては、特に限定されないが、フッ素系撥油処理剤が好ましい。フッ素系撥油処理剤としては、例えば、フッ素含有側鎖を有するアクリル系ポリマー、フッ素含有側鎖を有するウレタンポリマー、およびフッ素含有側鎖を有するシリコン系ポリマーからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。このようなフッ素系撥油処理剤としては、市販品を使用可能である。例えば、ダイキン社製「ユニダイン（登録商標）」シリーズ；信越化学社製X-70-029C、X-70-043；AGCセイミケミカル社製「エスエフコート（登録商標）」シリーズ（例えば、SIF-200）等を使用することができる。また、シリコン系ポリマーのフッ素系撥油処理剤としては、例えば、信越化

10

20

30

40

50

学社製 K P - 8 0 1 M 等がある。

【 0 0 4 3 】

以下、P T F E により形成された防水膜の製造方法の一例を説明する。

まず、P T F E 粉末の分散液（P T F E ディスパーション）を基板に塗布して塗布膜を形成する。分散液には、着色剤が含まれていてもよい。基板は、耐熱性プラスチック（ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトンなど）、金属、セラミック等の耐熱性材料で形成され得る。基板の形状は特に限定されず、例えば、シート状、管状または棒状であり得る。基板を分散液に浸漬して引き上げる方法、基板に分散液をスプレーする方法、基板に分散液を刷毛塗りする方法等により、分散液を基板に塗布できる。分散液の基板表面への濡れ性を改善するために、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などの界面活性剤が分散液に含まれていてもよい。

10

【 0 0 4 4 】

次に、塗布膜を加熱する。これにより、塗布膜に含まれた分散媒を除去するとともに、P T F E 粒子を相互に結着させる。加熱後には、基板の片面または両面に、典型的には無孔の P T F E 膜が形成される。塗布膜を加熱する方法としては、例えば、第 1 段階において、分散媒を蒸発させることができる温度で塗布膜を加熱して分散媒を除去し、その後、第 2 段階において、P T F E の融点以上の温度で塗布膜を加熱（焼成）して P T F E 粒子を融着させる二段加熱法を採用することができる。分散媒が水の時、第 1 段階では例えば 9 0 ~ 1 5 0 ° C で塗布膜を加熱し、第 2 段階では例えば 3 5 0 ~ 4 0 0 ° C で塗布膜を加熱することにより、基板上に P T F E 膜を形成することができる。あるいは、P T F E の融点以上の温度で塗布膜を所定時間加熱する一段加熱法を採用してもよい。

20

【 0 0 4 5 】

また、分散液を基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、塗布膜を加熱する工程とを繰り返すことによって、所望の厚さの P T F E 膜を形成してもよい。塗布膜を形成する工程と、塗布膜を加熱する工程とは、交互に行ってもよく、例えば塗布膜を形成する工程を 2 回以上繰り返した後に該塗布膜を加熱する工程を実施してもよい。

【 0 0 4 6 】

次に、基板から P T F E 膜（樹脂薄膜）を剥離させる。さらに、P T F E 膜を M D 方向（長手方向）に圧延する工程と、P T F E 膜を T D 方向（幅方向）に延伸する工程とをこの順番で実施する。これにより、多孔膜である防水膜が得られる。P T F E 膜を T D 方向に延伸する工程と、P T F E 膜を M D 方向に圧延する工程とをこの順番に実施してもよい。延伸工程の後で圧延工程を実施する場合、T D 方向への延伸によって形成された細孔が圧延によって潰れ、無孔膜である防水膜が得られる。さらに、無孔膜または多孔膜を形成する過程において、P T F E 膜を M D 方向に延伸してもよい。また、P T F E 膜を T D 方向に延伸する工程に代えて、P T F E 膜を T D 方向に圧延する工程を実施してもよい。圧延倍率および延伸倍率は、防水通音膜では防水性と通音性、防水通気膜では防水性と通気性とのバランスを考慮して適切に設定される。M D 方向への圧延倍率は、例えば 1 . 2 5 ~ 3 . 5 倍であり得る。T D 方向への延伸倍率は、例えば 1 . 2 5 ~ 3 . 5 倍であり得る。また、M D 方向への延伸倍率は、例えば 1 . 2 5 ~ 3 . 5 倍であり得る。T D 方向への圧延倍率は、例えば 1 . 2 5 ~ 3 . 5 倍であり得る。

30

40

【 0 0 4 7 】

P T F E 膜を圧延する方法としては、例えば、プレス圧延やロール圧延等の公知の方法を採用することができる。プレス圧延は、P T F E 膜を一对の加熱板によって挟み込むことで P T F E 膜を加熱しながら圧延する熱板式圧延である。ロール圧延では、例えば、一对のロール（一方または双方が加熱されている）の間に P T F E 膜を通すことで P T F E 膜を加熱しながら圧延する。この 2 つの圧延方法のなかでは、P T F E の配向方向の制御が容易であるとともに、帯状の P T F E 膜に対して連続的に圧延を実施可能であることから、ロール圧延がより好ましい。圧延は、必要に応じて 2 回以上実施してもよく、その際の圧延方向は、各回において同一であっても異なってもよい。

【 0 0 4 8 】

50

P T F E 膜を圧延する際の加熱温度は、例えば、80～200℃であり得る。P T F E 膜を延伸する工程においても、P T F E 膜を加熱しながら延伸することができる。P T F E 膜を延伸する際の加熱温度は、例えば、100～400℃であり得る。上記の温度は、圧延装置または延伸装置におけるP T F E 膜の周囲温度であり得る。あるいは、P T F E 膜の延伸は、室温付近の温度（例えば、10～60℃）で行ってもよい。

【0049】

P T F E 膜を基板から剥離した後、P T F E 膜の表面の少なくとも一部を改質するための処理を実施してもよい。このような処理を実施することにより、防水膜と他の材料（例えば粘着剤）との接着性を向上させ得る。表面改質処理（易接着化処理）は、例えば、化学処理、スパッタエッチング処理などのP T F E 改質処理であり得る。表面改質処理は、圧延工程および延伸工程の前に実施してもよいし、これらの工程の後に実施してもよい。

【0050】

化学処理は、例えば、ナトリウムなどのアルカリ金属を用いた処理（アルカリ金属処理）である。アルカリ金属処理では、例えば、金属ナトリウムを含むエッチング液とP T F E 膜とを接触させることにより、P T F E 膜における当該エッチング液が接触した部分においてフッ素原子が引き抜かれて官能基が形成され、これにより接着性が向上する。エッチング液とP T F E 膜とを接触させるために、エッチング液にP T F E 膜を浸漬してもよい。エッチング液は、例えば、金属ナトリウムを液体アンモニアに溶解させた金属ナトリウム／液体アンモニア溶液、または、金属ナトリウムをナフタレン溶液に溶解させた金属ナトリウム／ナフタレン溶液である。この2つの溶液のなかでは、制御および取扱いが容易であるとともに処理の実施に－50℃程度の低温を必要としないことから、金属ナトリウム／ナフタレン溶液が望ましい。

【0051】

スパッタエッチング処理では、ガスに由来するエネルギー粒子をP T F E 膜の表面に衝突させる。P T F E 膜における当該粒子が衝突した部分において、P T F E 膜の表面に存在する原子または分子が放出されて官能基が形成され、これにより接着性が向上する。スパッタエッチング処理は、例えば、P T F E 膜をチャンバーに収容し、次いでチャンバー内を減圧した後、雰囲気ガスを導入しながら高周波電圧を印加することによって実施できる。雰囲気ガスは、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン等の希ガス、窒素ガスおよび酸素ガスからなる群より選ばれる少なくとも1種である。印加する高周波電圧の周波数は、例えば1～100MHz、望ましくは5～50MHzである。高周波電圧を印加する際のチャンバー内の圧力は、例えば0.05～200Pa、望ましくは1～100Paである。スパッタエッチングのエネルギー（処理時間と印加した電力との積）は、例えば1～1000J/cm²、望ましくは2～200J/cm²である。

【0052】

<粘着シート>

ここに開示される防水カバーは、防水膜の周縁部に粘着シートが積層され、該粘着シートと上記防水膜とを接合する粘着剤層が、40℃貯蔵弾性率G'が53000Pa以上の粘着剤により構成されていることによって特徴づけられる。かかる構成の防水カバーによると、経時による防水膜のシワ発生を防止することができる。以下、粘着シートと上記防水膜とを接合する粘着剤層を「膜接合粘着剤層」、該膜接合粘着剤層を構成する粘着剤を「膜接合粘着剤」ということがある。

【0053】

このような効果が得られる理由は、例えば以下のように考えられる。すなわち、粘着シートが積層される防水膜には、該防水膜の製造時や粘着シートとの積層時の取扱いに起因する内部応力が存在し得る。例えば、上述のようにM D 方向への圧延およびT D 方向への延伸を行って得られた防水膜には、上記圧延および上記延伸に起因して、異方性のある内部応力が存在し得る。このように内部応力が存在する防水膜に粘着シートを積層して防水カバーを作製すると、上記積層の後に上記防水膜が上記内部応力を緩和しようとして変形（典型的には収縮）することで、該防水膜の粘着シートに対する相対的な位置にズレが発

生し得る。このような位置ズレは、通常、均一には進行せず、部分的な応力集中や上記内部応力の異方性等のため不均一に進行する。かかる不均一な位置ズレは、防水カバー製造後の経時により防水膜にシワが生じる要因となり得る。上述した貯蔵弾性率 G' を有する粘着剤は、せん断方向（防水膜の面方向）の変形に対する耐性が高い。このため、防水膜に接合する粘着剤層が上記貯蔵弾性率 G' を有する粘着剤（膜接合粘着剤）により形成されていると、防水膜と粘着シートとの相対的な位置ズレが抑制され、経時による防水膜のシワ発生を防止する効果が発揮されるものと考えられる。ただし、この理由にのみ限定されるものではない。

【0054】

ここに開示される防水カバーは、例えば図1に示す防水カバー10のように、防水膜の一方の表面の周縁部に粘着シートが積層された形態でもよく、例えば図2に示す防水カバー20のように、防水膜の一方の表面および他方の表面の周縁部に粘着シートが積層された形態でもよい。防水膜の少なくとも一方の表面の表面に接合する粘着剤層を構成する粘着剤が上記貯蔵弾性率 G' を有することにより、経時による防水膜のシワ発生を防止する効果は発揮され得る。したがって、防水膜の一方の表面および他方の表面の周縁部に粘着シートが積層された形態の防水カバーでは、上記一方の表面に接合する粘着剤層を構成する粘着剤の40℃貯蔵弾性率 G' が53000Pa以上であればよく、上記他方の表面に接合する粘着剤層を構成する粘着剤の40℃貯蔵弾性率 G' は特に限定されない。好ましい一態様では、一方の表面に接合する粘着剤層および他方の表面に接合する粘着剤層がいずれも40℃貯蔵弾性率 G' が53000Pa以上の粘着剤により構成されている。かかる態様によると、経時による防水膜のシワ発生を防止する効果がよりよく発揮され得る。

【0055】

ここに開示される技術において、粘着剤の40℃貯蔵弾性率 G' および後述する80℃における貯蔵弾性率 G' （以下、「80℃貯蔵弾性率 G' 」ともいう。）は、動的粘弾性測定により求めることができる。具体的には、測定対象の粘着剤により構成された厚さ約2mmの粘着剤層を作製し、この粘着剤層を直径7.9mmの円盤状に打ち抜いて測定用の試料を作製する。この試料を平行プレートで挟み込んで固定し、粘弾性試験機（例えば、ティー・イー・インスツルメント社製、ARESまたはその相当品）により以下の条件で動的粘弾性測定を行い、各温度における貯蔵弾性率 G' を求める。

- ・測定モード：せん断モード
- ・温度範囲：-70℃～150℃
- ・昇温速度：5℃/min
- ・測定周波数：1Hz

後述の実施例においても上記の方法で測定される。なお、上記粘着剤層は、対応する粘着剤組成物を剥離ライナーに塗布して乾燥または硬化させることにより形成することができる。上記粘着剤層は、複数の粘着剤層を重ね合わせて形成されたものであってもよい。

【0056】

ここに開示される防水カバーのいくつかの態様において、膜接合粘着剤の40℃貯蔵弾性率 G' は、例えば60000Pa以上であってよく、70000Pa以上でもよく、85000Pa以上でもよく、100000Pa以上でもよく、110000Pa以上でもよい。40℃貯蔵弾性率 G' が高くなると、粘着シートに対する防水膜の相対的な位置ズレを防止する効果は高くなる傾向にある。40℃貯蔵弾性率 G' の上限は特に制限されない。防水膜（特に、多孔質の防水膜）に対する粘着性の観点から、いくつかの態様において、40℃貯蔵弾性率 G' は、例えば50000Pa以下であってよく、30000Pa以下でもよく、20000Pa以下でもよく、15000Pa以下でもよい。

【0057】

ここに開示される防水カバーは、膜接合粘着剤の80℃貯蔵弾性率 G' が例えば20000Pa以上である態様で好ましく実施され得る。このような膜接合粘着剤によると、保存中や使用中に高温に曝されても防水膜の位置ズレを好適に防止し、シワの発生を効果的に抑制し得る。いくつかの態様において、80℃貯蔵弾性率 G' は、例えば30000Pa以

上であってよく、35000Pa以上でもよく、40000Pa以上でもよい。80℃貯蔵弾性率 G' の上限は特に制限されない。防水膜（特に、多孔質の防水膜）に対する良好な粘着力を発揮しやすくする観点から、いくつかの態様において、80℃貯蔵弾性率 G' は、例えば20000Pa以下であってよく、15000Pa以下でもよく、10000Pa以下でもよく、8000Pa以下でもよい。

【0058】

粘着剤の40℃および80℃における貯蔵弾性率 G' は、例えば、ベースポリマーの組成や分子量、架橋剤や粘着付与剤の使用の有無およびその種類ならびに使用量の選択等により調節することができる。当業者であれば、本明細書の記載および技術常識に基づいて、ここに開示される好ましい貯蔵弾性率 G' を示す粘着剤がどのようにすれば得られるのかについて理解し得る。

【0059】

（粘着剤）

ここに開示される防水カバーに含まれる粘着剤層を構成する粘着剤の種類は、特に限定されない。上記粘着剤層は、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤（天然ゴム系、合成ゴム系、これらの混合系等）、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリエーテル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、フッ素系粘着剤等の、公知の各種粘着剤から選択される1種または2種以上の粘着剤を含んで構成された粘着剤層であり得る。ここで、アクリル系粘着剤とは、アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤をいう。ゴム系粘着剤その他の粘着剤についても同様の意味である。

【0060】

いくつかの態様において、アクリル系ポリマーをベースポリマーとするアクリル系粘着剤を好ましく用いることができる。アクリル系粘着剤は、この明細書に記載された好ましい40℃貯蔵弾性率 G' を実現しやすく、架橋の程度やゲル分率の調節も容易である。したがって、ここに開示される防水カバーの膜接合粘着剤として好適である。以下、アクリル系粘着剤について主に説明するが、ここに開示される防水カバーの粘着剤層を構成する粘着剤はアクリル系粘着剤に限定されない。

【0061】

（アクリル系ポリマー）

アクリル系粘着剤のベースポリマーであるアクリル系ポリマーは、好ましくは、アルキル（メタ）アクリレートの主モノマーとして含み、必要に応じて上記主モノマーと共重合性を有する副モノマーをさらに含み得るモノマー成分の重合物である。ここで主モノマーとは、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分における主成分、すなわち該モノマー成分に50重量%を超えて含まれる成分をいう。

【0062】

アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば下記式（1）で表される化合物を好適に用いることができる。



ここで、上記式（1）中の R^1 は水素原子またはメチル基である。また、 R^2 は炭素原子数1～20の鎖状アルキル基（以下、このような炭素原子数の範囲を「 C_{1-20} 」と表すことがある。）である。粘着特性の調節の容易性等の観点から、 R^2 が C_{1-14} の鎖状アルキル基であるアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、 R^2 が C_{1-10} の鎖状アルキル基であるアルキル（メタ）アクリレートがより好ましい。

【0063】

R^2 が C_{1-20} の鎖状アルキル基であるアルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、特に限定されないが、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、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、 s -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

、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、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）アクリレート等が挙げられる。これらアルキル（メタ）アクリレートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。アルキル（メタ）アクリレートの好適例として、n-ブチルアクリレート（BA）および2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）が挙げられる。
【0064】

10

モノマー成分に占めるアルキル（メタ）アクリレートの割合は、典型的には50重量%超であり、例えば70重量%以上であってよく、85重量%以上でもよく、90重量%以上でもよい。適度な凝集性を有する粘着剤層を形成しやすくする観点から、モノマー成分に占めるアルキル（メタ）アクリレートの割合は、100重量%未満であってよく、通常は99.5重量%以下であることが適当であり、98重量%以下でもよく、97重量%未満でもよい。

【0065】

ここに開示される技術は、上記モノマー成分がC₁₋₄アルキル（メタ）アクリレートを50重量%以上含む態様で好ましく実施することができる。かかるアクリル系ポリマーによると、炭素原子数が5以上のアルキル基をエステル末端に有する（メタ）アクリレートを主モノマーとするアクリル系ポリマーに比べて、せん断方向への変形に対する耐性がより高い粘着剤層が形成される傾向にある。いくつかの態様において、モノマー成分に占めるC₁₋₄アルキル（メタ）アクリレートの割合は、例えば70重量%以上であってよく、75重量%以上でもよく、85重量%以上でもよく、90重量%以上でもよい。

20

【0066】

ここに開示される技術は、上記モノマー成分がC₂₋₄アルキルアクリレートを50重量%以上（例えば70重量%以上、または75重量%以上、または85重量%以上、または90重量%以上）含む態様で好ましく実施され得る。C₂₋₄アルキルアクリレートの具体例として、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート（BA）、イソブチルアクリレート、s-ブチルアクリレートおよびt-ブチルアクリレートが挙げられる。C₂₋₄アルキルアクリレートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも好ましい態様として、上記モノマー成分がBAを50重量%より多く（例えば70重量%以上、または75重量%以上、または85重量%以上、または90重量%以上）含む態様が挙げられる。一方、適度な凝集性を有する粘着剤層を形成しやすくする観点から、モノマー成分に占めるC₁₋₄アルキル（メタ）アクリレートの割合は、通常、99.5重量%以下とすることが適当であり、98重量%以下としてもよく、97重量%未満としてもよい。

30

【0067】

主モノマーであるアルキル（メタ）アクリレートと共重合性を有する副モノマーは、アクリル系ポリマーに架橋点を導入したり、アクリル系ポリマーの凝集力を高めたりするために役立ち得る。副モノマーは、貯蔵弾性率G'の調節にも役立ち得る。副モノマーとしては、例えば、以下のような官能基含有モノマーを、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0068】

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

水酸基含有モノマー：例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロ

50

キシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロシアルキル（メタ）アクリレート類；ビニルアルコール、アリルアルコール等の不飽和アルコール類；ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート。

アミド基含有モノマー：例えば（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロールプロパン（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド。

アミノ基含有モノマー：例えばアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、 ϵ -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート。

エポキシ基を有するモノマー：例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジリエーテル。

シアノ基含有モノマー：例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル。

ケト基含有モノマー：例えばジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリレート、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、アリルアセトアセテート、ビニルアセトアセテート。

窒素原子含有環を有するモノマー：例えばN-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、N-ビニルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、N-（メタ）アクリロイルモルホリン。

アルコキシシリル基含有モノマー：例えば3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン。

【0069】

モノマー成分が上述のような官能基含有モノマーを含む場合、該モノマー成分における官能基含有モノマーの含有量は特に限定されない。官能基含有モノマーの使用効果を適切に発揮する観点から、モノマー成分における官能基含有モノマーの含有量は、例えば0.05重量%以上であってよく、通常は0.1重量%以上とすることが適当であり、0.2重量%以上でもよく、0.5重量%以上でもよく、1重量%以上でもよい。また、粘着性能のバランスをとりやすくする観点から、モノマー成分における官能基含有モノマーの含有量は、通常、40重量%以下とすることが適当であり、20重量%以下が好ましく、15重量%以下でもよく、10重量%以下でもよく、7重量%以下でもよい。

【0070】

いくつかの態様において、上記モノマー成分は、上記官能基含有モノマーとして、少なくともカルボキシ基含有モノマーを含むことが好ましい。モノマー成分がカルボキシ基含有モノマーを含むことにより、せん断方向への変形に対する耐性の高い粘着剤層が得られやすくなる。カルボキシ基含有モノマーは、1種を単独でまたは2種を組み合わせる用いることができる。なかでも好ましいカルボキシ基含有モノマーとして、アクリル酸（AA）およびメタクリル酸（MAA）が挙げられる。AAが特に好ましい。

【0071】

官能基含有モノマーとしてカルボキシ基含有モノマーを使用する場合、該カルボキシ基含有モノマーの使用量は、例えば、該モノマー成分の0.2重量%以上（典型的には0.5重量%以上）とすることができ、通常は1重量%以上とすることが適当であり、2重量%以上としてもよく、3重量%以上としてもよい。カルボキシ基含有モノマーの含有量を3重量%超とすることにより、より高い効果（例えば、せん断方向への変形に対する耐性を高める効果）が発揮され、防水膜の位置ズレを防止する性能に優れた粘着シートが実現され得る。かかる観点から、一態様において、カルボキシ基含有モノマーの含有量は、モノマー成分の3.2重量%以上であってよく、3.5重量%以上でもよく、4重量%以上

10

20

30

40

50

でもよく、4.5重量%以上でもよく、4.8重量%以上でもよい。ここに開示される技術は、カルボキシ基含有モノマーの含有量がモノマー成分の5重量%以上または8重量%以上である粘着剤を用いる態様でも好ましく実施され得る。カルボキシ基含有モノマーの含有量の上限は特に制限されない。粘着剤の疎水性を高める観点から、いくつかの態様において、モノマー成分におけるカルボキシ基含有モノマーの含有量は、例えば15重量%以下であってよく、12重量%以下でもよい。ここに開示される技術は、カルボキシ基含有モノマーの含有量がモノマー成分の10重量%以下でもよく、7重量%以下または6重量%以下である粘着剤を用いる態様でも好ましく実施され得る。

【0072】

いくつかの態様において、モノマー成分は、水酸基含有モノマーを実質的に含まないことが好ましい。ここで、モノマー成分が水酸基含有モノマーを実質的に含まないとは、少なくとも意図的には水酸基含有モノマーを用いないことをいい、モノマー成分に水酸基含有モノマーが全く含まれない態様の他、例えば0.02重量%以下（典型的には0.01重量%以下）程度の水酸基含有モノマーが非意図的に含まれる態様を許容する意味である。ここに開示される技術は、例えば、モノマー成分がカルボキシ基含有モノマーを含み、かつ水酸基含有モノマーを実質的に含まない態様で好ましく実施され得る。

【0073】

いくつかの態様において、モノマー成分は、カルボキシ基含有モノマーを含み、かつ他の（すなわち、カルボキシ基含有モノマー以外の）官能基含有モノマーを実質的に含まないことが好ましい。ここで、モノマー成分が他の官能基含有モノマーを実質的に含まないとは、少なくとも意図的には他の官能基含有モノマーを用いないことをいい、モノマー成分に他の官能基含有モノマーが全く含まれない態様の他、例えば0.02重量%以下（典型的には0.01重量%以下）程度の他の官能基含有モノマーが非意図的に含まれる態様を許容する意味である。

【0074】

モノマー成分は、凝集力向上等の目的で、上記で例示したような官能基含有モノマー以外の他の共重合性モノマーを、副モノマーとして含んでいてもよい。かかる他の共重合性モノマーの例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル等のビニルエステル系モノマー；スチレン、置換スチレン（ α -メチルスチレン等）、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート；アリール（メタ）アクリレート（例えばフェニル（メタ）アクリレート）、アリールオキシアルキル（メタ）アクリレート（例えばフェノキシエチル（メタ）アクリレート）、アリールアルキル（メタ）アクリレート（例えばベンジル（メタ）アクリレート）等の芳香族性環含有（メタ）アクリレート；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有モノマー；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマー；メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシ基含有モノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；等が挙げられる。

【0075】

モノマー成分は、上記他の共重合性モノマーとして、架橋等を目的として多官能モノマーを含んでいてもよい。そのような多官能モノマーとしては、例えば1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレー

10

20

30

40

50

ト等の、1分子中に2以上（例えば3以上）の重合性官能基を有するモノマーが挙げられる。上記重合性官能基は、典型的には（メタ）アクリロイル基である。多官能モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0076】

かかる他の共重合性モノマーの量は、目的および用途に応じて適宜選択すればよく特に限定されないが、使用による効果を適切に発揮する観点から、通常は0.01重量%以上とすることが適当であり、0.05重量%以上でもよく、0.5重量%以上でもよい。また、粘着性能のバランスをとりやすくする観点から、モノマー成分における他の共重合性モノマーの含有量は、通常、20重量%以下とすることが適当であり、10重量%以下でもよく、5重量%以下でもよく、1重量%以下でもよい。ここに開示される技術は、モノマー成分が他の共重合性モノマーを実質的に含まない態様で好ましく実施され得る。

10

【0077】

アクリル系ポリマーを得る方法は特に限定されず、溶液重合法、エマルジョン重合法、バルク重合法、懸濁重合法、光重合法等の、アクリル系ポリマーの合成手法として知られている各種の重合方法を適宜採用することができる。例えば、溶液重合法を好ましく採用し得る。溶液重合を行う際の重合温度は、使用するモノマーおよび溶媒の種類、重合開始剤の種類等に応じて適宜選択することができ、例えば20℃～170℃程度（典型的には40℃～140℃程度）とすることができる。

【0078】

溶液重合に用いる溶媒（重合溶媒）は、従来公知の有機溶媒から適宜選択することができる。例えば、トルエン等の芳香族化合物類（典型的には芳香族炭化水素類）；酢酸エチル等の酢酸エステル類；ヘキサンやシクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素類；1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化アルカン類；イソプロピルアルコール等の低級アルコール類（例えば、炭素原子数1～4の一価アルコール類）；tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類；メチルエチルケトン等のケトン類；等から選択されるいずれか1種の溶媒、または2種以上の混合溶媒を用いることができる。

20

【0079】

重合に用いる開始剤は、重合方法の種類に応じて、従来公知の重合開始剤から適宜選択することができる。例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等のアゾ系重合開始剤の1種または2種以上を好ましく使用し得る。重合開始剤の他の例としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；ベンゾイルパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物系開始剤；フェニル置換エタン等の置換エタン系開始剤；芳香族カルボニル化合物；等が挙げられる。重合開始剤のさらに他の例として、過酸化物と還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤が挙げられる。このような重合開始剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる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、モノマー成分100重量部に対して凡そ0.005～1重量部程度（典型的には凡そ0.01～1重量部程度）の範囲から選択することができる。

30

【0080】

上記溶液重合によると、アクリル系ポリマーが有機溶媒に溶解した形態の重合反応液が得られる。ここに開示される技術における粘着剤層は、上記重合反応液または該反応液に適当な後処理を施して得られたアクリル系ポリマー溶液を含む粘着剤組成物から形成されたものであり得る。上記アクリル系ポリマー溶液としては、上記重合反応液を必要に応じて適当な粘度（濃度）に調製したものを使用し得る。あるいは、溶液重合以外の重合方法（例えば、エマルジョン重合、光重合、バルク重合等）でアクリル系ポリマーを合成し、該アクリル系ポリマーを有機溶媒に溶解させて調製したアクリル系ポリマー溶液を用いてもよい。

40

【0081】

（ベースポリマーのT_g）

ここに開示される技術において、粘着剤のベースポリマー（例えばアクリル系ポリマー）は、該ポリマーのガラス転移温度（T_g）が凡そ-15℃以下（例えば凡そ-70℃以

50

上－15℃以下）となるように設計されていることが好ましい。ここで、ポリマーの T_g とは、該ポリマーの合成に用いられるモノマー成分の組成に基づいて、Foxの式により求められる T_g をいう。Foxの式とは、以下に示すように、共重合体の T_g と、該共重合体を構成するモノマーのそれぞれを単独重合したホモポリマーのガラス転移温度 T_{gi} との関係式である。

$$1/T_g = \sum (W_i / T_{gi})$$

なお、上記Foxの式において、 T_g は共重合体のガラス転移温度（単位：K）、 W_i は該共重合体におけるモノマー i の重量分率（重量基準の共重合割合）、 T_{gi} はモノマー i のホモポリマーのガラス転移温度（単位：K）を表す。

【0082】

T_g の算出に使用するホモポリマーのガラス転移温度としては、公知資料に記載の値を用いるものとする。例えば、以下に挙げるモノマーについては、該モノマーのホモポリマーのガラス転移温度として、以下の値を使用する。

2-エチルヘキシルアクリレート	－70℃
n-ブチルアクリレート	－55℃
2-ヒドロキシエチルアクリレート	－15℃
4-ヒドロキシブチルアクリレート	－40℃
酢酸ビニル	32℃
アクリル酸	106℃
メタクリル酸	228℃

【0083】

上記で例示した以外のモノマーのホモポリマーのガラス転移温度については、「Polymer Handbook」（第3版、John Wiley & Sons, Inc., 1989）に記載の数値を用いるものとする。本文献に複数種類の値が記載されているモノマーについては、最も高い値を採用する。上記Polymer Handbookにも記載されていない場合には、特開2007-51271号公報に記載の測定方法により得られる値を用いるものとする。

【0084】

いくつかの態様において、ベースポリマーの T_g は、例えば－70℃以上であってよく、通常は－65℃以上であることが好ましい。ベースポリマーの T_g が高くなると、せん断方向への変形に対する耐性は向上する傾向にある。いくつかの好ましい態様において、ベースポリマーの T_g は、－60℃以上でもよく、－55℃以上でもよい。また、被着体（例えば、粘着シートが積層される防水膜）に対する密着性の観点から、ベースポリマーの T_g は、通常、－25℃以下であることが有利であり、例えば－35℃以下であってよく、－40℃以下でもよく、－45℃以下でもよい。

【0085】

ベースポリマー（好適にはアクリル系ポリマー）の重量平均分子量（ M_w ）は、特に限定されず、例えば凡そ $10 \times 10^4 \sim 500 \times 10^4$ の範囲であり得る。粘着性能の観点から、ベースポリマーの M_w は、凡そ $30 \times 10^4 \sim 200 \times 10^4$ （より好ましくは凡そ $45 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、典型的には凡そ $65 \times 10^4 \sim 130 \times 10^4$ ）の範囲にあることが好ましい。ここで M_w とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）により得られた標準ポリスチレン換算の値をいう。GPC装置としては、例えば機種名「HLC-8320GPC」（カラム：TSKGelGMH-H（S）、東ソー社製）を用いることができる。

【0086】

（架橋剤）

ここに開示される技術における粘着剤層は、架橋された粘着剤により構成されていてもよい。粘着剤を架橋させることは、該粘着剤層の貯蔵弾性率 G' をここに開示される好適な範囲に調整するための有用な手段となり得る。

【0087】

架橋剤の種類は特に制限されず、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤

、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、シランカップリング剤、過酸化物系架橋剤、尿素系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属塩系架橋剤、アミン系架橋剤等から適宜選択して用いることができる。架橋剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも好ましい架橋剤として、エポキシ系架橋剤およびイソシアネート系架橋剤が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、後述するようにエポキシ系架橋剤とイソシアネート系架橋剤とを併用してもよい。

【0088】

エポキシ系架橋剤としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物を特に制限なく用いることができる。1分子中に3～5個のエポキシ基を有するエポキシ系架橋剤が好ましい。エポキシ系架橋剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。エポキシ系架橋剤の具体例として、例えば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、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ系架橋剤の市販品としては、三菱ガス化学社製の商品名「TETRAD-C」および商品名「TETRAD-X」、DIC社製の商品名「エピクロンCR-5L」、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールEX-512」、日産化学工業社製の商品名「TEPIC-G」等が挙げられる。

【0089】

イソシアネート系架橋剤としては、多官能イソシアネート（1分子当たり平均2個以上のイソシアネート基を有する化合物をいい、イソシアヌレート構造を有するものを包含する。）が好ましく使用され得る。イソシアネート系架橋剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。1分子当たり平均して3個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートが好ましい。かかる3官能以上のイソシアネートは、2官能または3官能以上のイソシアネートの多量体（典型的には2量体または3量体）、誘導体（例えば、多価アルコールと2分子以上の多官能イソシアネートとの付加反応生成物）、重合体等であり得る。例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの2量体や3量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（イソシアヌレート構造の3量体付加物）、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネート、等の多官能イソシアネートが挙げられる。かかる多官能イソシアネートの市販品としては、旭化成ケミカルズ社製の商品名「デュラネートTPA-100」、東ソー社製の商品名「コロネートL」、同「コロネートHL」、同「コロネートHK」、同「コロネートHX」、同「コロネート2096」、三井化学社製の商品名「タケネートL」等が挙げられる。

【0090】

オキサゾリン系架橋剤としては、1分子内に1個以上のオキサゾリン基を有するものを特に制限なく使用することができる。オキサゾリン基は、2-オキサゾリン基、3-オキサゾリン基、4-オキサゾリン基のいずれでもよい。通常は、2-オキサゾリン基を有するオキサゾリン系架橋剤を好ましく使用し得る。

【0091】

アジリジン系架橋剤としては、例えば、トリメチロールプロパントリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、トリメチロールプロパントリス〔3-（1-（2-メチル）アジリジニル）プロピオネート〕が挙げられる。

メラミン系架橋剤の例としては、ヘキサメチロールメラミン、ブチル化メラミン樹脂等が挙げられる。

カルボジイミド系架橋剤としては、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等のカルボジライトVシリーズ；カルボジライト

10

20

30

40

50

E-01、カルボジライトE-02、カルボジライトE-04等のカルボジライトEシリーズ；等のカルボジライトシリーズ（日清紡社製）；等の市販品を用いることができる。

【0092】

ヒドラジン系架橋剤は、架橋性官能基としてヒドラジノ基（ H_2N-NH- ）を含有するヒドラジノ基含有化合物であり、具体的には、例えばシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等のポリカルボン酸ポリヒドラジドや、例えば1,3-ビス（ヒドラジノカルボノエチル）-5-イソプロピルヒダントイン等のヒダントインが挙げられる。

【0093】

金属キレート系架橋剤としては、アルミニウムキレート系化合物、チタンキレート系化合物、亜鉛キレート系化合物、ジルコニウムキレート系化合物、鉄キレート系化合物、コバルトキレート系化合物、ニッケルキレート系化合物、スズキレート系化合物、マンガンキレート系化合物、クロムキレート系化合物が挙げられる。

【0094】

シランカップリング剤としては、ケイ素（Si）含有基（典型的には、アルコキシシリル基）を架橋性官能基とする公知のものを用いることができる。シランカップリング剤の非限定的な例として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0095】

エポキシ系架橋剤を用いる場合における使用量は特に限定されず、例えばベースポリマー100重量部に対して0重量部を超えて1重量部以下とすることができる。ベースポリマー100重量部に対するエポキシ系架橋剤の使用量は、例えば0.001重量部以上であってよく、0.002重量部以上でもよく、0.005重量部以上でもよく、0.007重量部以上でもよい。架橋剤の使用量の増加により、粘着剤の貯蔵弾性率 G' は高くなる傾向にある。また、被着体（例えば防水膜）に対する密着性向上の観点から、ベースポリマー100重量部に対するエポキシ系架橋剤の使用量は、通常、0.5重量部以下であることが適当であり、0.3重量部以下でもよく、0.2重量部未満でもよい。いくつかの態様において、ベースポリマー100重量部に対するエポキシ系架橋剤の使用量は、0.1重量部未満でもよく、0.08重量部未満でもよい。

【0096】

イソシアネート系架橋剤を用いる場合における使用量は特に限定されず、例えばベースポリマー100重量部に対して0重量部を超えて10重量部以下とすることができる。ベースポリマー100重量部に対するイソシアネート系架橋剤の使用量は、例えば0.1重量部以上であってよく、0.5重量部以上でもよく、0.7重量部以上でもよく、0.9重量部以上でもよい。架橋剤の使用量の増加により、粘着剤の貯蔵弾性率 G' は高くなる傾向にある。また、被着体（例えば防水膜）に対する密着性向上の観点から、上記イソシアネート系架橋剤の使用量は、通常、ベースポリマー100重量部に対して10重量部以下とすることが適当であり、8重量部以下でもよく、5重量部以下でもよく、3重量部以下でもよい。いくつかの態様において、ベースポリマー100重量部に対するイソシアネート系架橋剤の使用量は、3重量部未満であってよく、2.5重量部以下でもよく、2.1重量部以下でもよい。ここに開示される技術は、ベースポリマー100重量部に対するイソシアネート系架橋剤の使用量が1.8重量部以下、1.5重量部以下または1.2重量部以下である態様でも好適に実施され得る。

【0097】

ここに開示される技術のいくつかの態様において、膜接合粘着剤は、少なくともエポキシ系架橋剤で架橋されていることが好ましい。エポキシ系架橋剤の使用により、経時による防水膜のシワ発生を好適に抑制することができる。いくつかの好ましい態様において、エポキシ系架橋剤と非エポキシ系架橋剤とを併用することができる。これにより、粘着剤の貯蔵弾性率 G' と被着体に対する密着性とを好適にバランスさせ、経時による防水膜のシ

10

20

30

40

50

ワ発生をより効果的に抑制することができる。非エポキシ系架橋剤は、上述した架橋剤の例示のうちエポキシ系架橋剤以外から任意に選択し得る。例えば、非エポキシ系架橋剤としてイソシアネート系架橋剤を好ましく採用し得る。

【0098】

エポキシ系架橋剤と非エポキシ系架橋剤（例えば、イソシアネート系架橋剤）とを併用する場合、エポキシ系架橋剤の使用量と非エポキシ系架橋剤の使用量との関係は、特に限定されない。いくつかの態様において、エポキシ系架橋剤の使用量は、重量基準で、非エポキシ系架橋剤の使用量の例えば1倍以上であってよく、5倍以上でもよく、10倍以上でもよく、50倍以上でもよく、100倍以上でもよく、150倍以上でもよい。また、エポキシ系架橋剤の使用量は、重量基準で、非エポキシ系架橋剤の使用量の例えば500

10

【0099】

（粘着付与剤）

粘着剤には、粘着付与剤を含有させることができる。これにより、被着体（例えば防水膜）に対する接着性を高めることができる。また、粘着付与剤を利用して、粘着剤の貯蔵弾性率 G' を好適な範囲に調節し、せん断方向への変形に対する耐性を高めることができる。粘着付与剤の適切な使用により、これらの効果が相俟って、粘着シートと被着体との相対的な位置ズレを抑制する性能を効果的に高めることができる。粘着付与剤としては、粘着付与樹脂や、アクリル系オリゴマー等を用いることができる。粘着付与剤は、一種を単

20

【0100】

粘着付与樹脂としては、フェノール系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、変性テルペン系粘着付与樹脂、ロジン系粘着付与樹脂、炭化水素系粘着付与樹脂等の、公知の各種粘着付与樹脂から選択される1種または2種以上を用いることができる。

【0101】

フェノール系粘着付与樹脂の例には、テルペンフェノール樹脂、水素添加テルペンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂およびロジンフェノール樹脂が含まれる。

30

テルペンフェノール樹脂とは、テルペン残基およびフェノール残基を含むポリマーを指し、テルペン類とフェノール化合物との共重合体（テルペン－フェノール共重合体樹脂）と、テルペン類の単独重合体または共重合体をフェノール変性したもの（フェノール変性テルペン樹脂）との双方を包含する概念である。このようなテルペンフェノール樹脂を構成するテルペン類の好適例としては、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン（d体、l体およびd/l体（ジペンテン））を包含する。）等のモノテルペン類が挙げられる。水素添加テルペンフェノール樹脂とは、このようなテルペンフェノール樹脂を水素化した構造を有する水素添加テルペンフェノール樹脂をいう。水添テルペンフェノール樹脂と称されることもある。

アルキルフェノール樹脂は、アルキルフェノールとホルムアルデヒドから得られる樹脂（油性フェノール樹脂）である。アルキルフェノール樹脂の例としては、ノボラックタイプおよびレゾールタイプのものが挙げられる。

40

ロジンフェノール樹脂は、典型的には、ロジン類または上記の各種ロジン誘導体（ロジンエステル類、不飽和脂肪酸変性ロジン類および不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類を包含する。）のフェノール変性物である。ロジンフェノール樹脂の例には、ロジン類または上記の各種ロジン誘導体にフェノールを酸触媒で付加させ熱重合する方法等により得られるロジンフェノール樹脂が含まれる。

【0102】

テルペン系粘着付与樹脂の例には、 α -ピネン、 β -ピネン、d-リモネン、l-リモネン、ジペンテン等のテルペン類（典型的にはモノテルペン類）の重合体が含まれる。1

50

種のテルペン類の単独重合体であってもよく、2種以上のテルペン類の共重合体であってもよい。1種のテルペン類の単独重合体としては、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジペンテン重合体等が挙げられる。変性テルペン系粘着付与樹脂の例としては、上記テルペン樹脂を変性したものが挙げられる。具体的には、スチレン変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂等が例示される。

【0103】

ここでいうロジン系粘着付与樹脂の概念には、ロジン類およびロジン誘導体樹脂の双方が包含される。ロジン類の例には、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の未変性ロジン（生ロジン）；これらの未変性ロジンを水素添加、不均化、重合等により変性した変性ロジン（水素添加ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、その他の化学的に修飾されたロジン等）；が含まれる。

10

【0104】

ロジン誘導体樹脂は、典型的には上記のようなロジン類の誘導体である。ここでいうロジン系樹脂の概念には、未変性ロジンの誘導体および変性ロジン（水素添加ロジン、不均化ロジンおよび重合ロジンを包含する。）の誘導体が包含される。例えば、未変性ロジンとアルコール類とのエステルである未変性ロジンエステルや、変性ロジンとアルコール類とのエステルである変性ロジンエステル等のロジンエステル類；例えば、ロジン類を不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジン類；例えば、ロジンエステル類を不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類；例えば、ロジン類または上記の各種ロジン誘導体（ロジンエステル類、不飽和脂肪酸変性ロジン類および不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類を包含する。）のカルボキシ基を還元処理したロジンアルコール類；例えば、ロジン類または上記の各種ロジン誘導体の金属塩；等が挙げられる。ロジンエステル類の具体例としては、未変性ロジンまたは変性ロジン（水素添加ロジン、不均化ロジン、重合ロジン等）のメチルエステル、トリエチレングリコールエステル、グリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等が挙げられる。

20

【0105】

炭化水素系粘着付与樹脂の例としては、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、脂肪族・芳香族系石油樹脂（スチレン-オレフィン系共重合体等）、脂肪族・脂環族系石油樹脂、水素添加炭化水素樹脂、クマロン系樹脂、クマロンインデン系樹脂等の各種の炭化水素系の樹脂が挙げられる。

30

【0106】

粘着付与樹脂の軟化点は特に限定されない。貯蔵弾性率 G' を高める観点から、通常は、軟化点（軟化温度）が 90°C 以上、より好ましくは 115°C 以上、例えば 130°C 以上である粘着付与樹脂の使用が好ましい。軟化点が 135°C 以上または 140°C 以上の粘着付与樹脂（例えばテルペンフェノール樹脂）を用いてもよい。ここに開示される技術は、使用する粘着付与樹脂の全量のうち 50 重量%超、好ましくは 70 重量%超、より好ましくは 90 重量%超が上記軟化点を有する粘着付与樹脂である態様で好ましく実施することができる。粘着付与樹脂の軟化点の上限は特に制限されない。被着体に対する密着性向上の観点から、一態様において、軟化点が 200°C 以下（より好ましくは 180°C 以下）の粘着付与樹脂を好ましく使用し得る。粘着付与樹脂の軟化点は、JIS K 2207に規定する軟化点試験方法（環球法）に基づいて測定することができる。

40

【0107】

粘着付与樹脂の使用量は、特に限定されず、例えばベースポリマー（例えばアクリル系ポリマー） 100 重量部に対して 1 重量部以上 150 重量部以下の範囲で適宜設定し得る。被着体への接着性を高める効果を好適に発揮する観点から、ベースポリマー 100 重量部に対する粘着付与樹脂の使用量は、通常、 5 重量部以上とすることが適当であり、 10 重量部以上でもよく、 15 重量部以上でもよく、 20 重量部以上でもよく、 25 重量部以上でもよい。粘着付与樹脂の使用量が多くなると、貯蔵弾性率 G' は高くなる傾向にある。また、被着体に対する密着性や耐熱凝集力の観点から、ベースポリマー 100 重量部に対する粘着付与樹脂の使用量は、通常、 80 重量部以下とすることが適当であり、 50 重量

50

部以下でもよく、40重量部未満でもよく、35重量部未満でもよい。

【0108】

粘着付与剤としてアクリル系オリゴマーを用いてもよい。アクリル系オリゴマーとしては、アクリル系モノマーを50重量%を超えて含むモノマー成分の重合物であって、典型的にはTgが0℃以上であるものを用いることができる。相溶性の観点から、アクリル系オリゴマーは、特にアクリル系粘着剤における粘着付与剤として好ましく用いられる。

【0109】

アクリル系オリゴマーのTgは、通常、0℃以上300℃以下の範囲にあることが適当である。Tgが上記範囲内にあるアクリル系オリゴマーによると、防水膜にシワが発生する事象が好適に抑制される傾向にある。貯蔵弾性率G'を高める観点から、いくつかの態様において、アクリル系オリゴマーのTgは、例えば25℃以上であってよく、40℃以上でもよく、50℃以上でもよく、60℃以上でもよい。また、被着体への密着性の観点から、いくつかの態様において、アクリル系オリゴマーのTgは、例えば200℃以下であってよく、150℃以下でもよく、120℃以下でもよく、100℃以下でもよく、80℃以下でもよい。なおアクリル系オリゴマーのTgは、上述したベースポリマーのTgと同じく、Foxの式に基づいて計算される値である。

【0110】

アクリル系オリゴマーの重量平均分子量(Mw)は、例えば1000以上30000未満であり得る。Mwが上記範囲内にあることで、凝集力の低下を抑制しつつ、被着体との接着性を効果的に高めることができる。いくつかの好ましい態様において、アクリル系オリゴマーのMwは、例えば1500以上であってよく、2000以上でもよく、2500以上でもよく、3000以上でもよい。また、被着体に対する密着性や相溶性の観点から、いくつかの態様において、アクリル系オリゴマーのMwは、例えば20000未満であってよく、10000未満でもよく、7000以下でもよく、5000以下でもよく、4500以下でもよく、4000以下でもよい。アクリル系オリゴマーのMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定し、標準ポリスチレン換算の値として求めることができる。

【0111】

アクリル系オリゴマーを構成するモノマーとしては、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、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、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、セ-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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレートのようなアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートのような、(メタ)アクリル酸と脂環族アルコールとのエステル(脂環式炭化水素基含有(メタ)アクリレート)；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートのような、アリール(メタ)アクリレート；テルペン化合物誘導体アルコールから得られる(メタ)アクリレート；等の(メタ)アクリレート(すなわち、(メタ)アクリル酸エステル)を挙げることができる。このような(メタ)アクリレートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0112】

アクリル系オリゴマーは、イソブチル(メタ)アクリレートやセ-ブチル(メタ)アクリレートのような、アルキル基が分岐構造を有するアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレートやイソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートのような、(メタ)アクリル酸と脂環式アルコールとのエステ

ル（脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート）；フェニル（メタ）アクリレートやベンジル（メタ）アクリレートのような、アリール（メタ）アクリレート等の環状構造を有する（メタ）アクリレート；に代表される、比較的嵩高い構造を有するアクリル系モノマーをモノマー単位として含んでいることが、せん断方向への変形に対する耐性を高める観点から好ましい。また、アクリル系オリゴマーの合成の際や粘着剤層の作製の際に紫外線を採用する場合には、重合阻害を起こしにくいという点で、飽和結合を有するものが好ましく、アルキル基が分岐構造を有するアルキル（メタ）アクリレート、または脂環式アルコールとのエステル（脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート）を、アクリル系オリゴマーを構成するモノマーとして好適に用いることができる。なお、上記の分岐鎖状アルキル（メタ）アクリレート、脂環式炭化水素基（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレートはいずれも、ここに開示される技術における（メタ）アクリレートモノマーに該当する。脂環式炭化水素基は、飽和または不飽和の脂環式炭化水素基であり得る。

10

【0113】

アクリル系オリゴマーを構成するモノマー成分全体に占める（メタ）アクリレートモノマー（例えば、脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート）の割合は、典型的には50重量%超であり、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、80重量%以上でもよく、90重量%以上でもよい。アクリル系オリゴマーは、実質的に（メタ）アクリレートモノマーのみからなるモノマー組成を有していてもよい。

【0114】

アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分としては、上記の（メタ）アクリレートモノマーに加えて、官能基含有モノマーを用いることができる。官能基含有モノマーは、ベースポリマーとの相溶性、粘着剤の凝集性、被着体に対する接着性等のうち少なくともいずれかの向上に役立ち得る。官能基含有モノマーの好適例としては、N-ビニル-2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン等の窒素原子含有環（典型的には窒素原子含有複素環）を有するモノマー；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有モノマー；N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；AA、MAA等のカルボキシル基含有モノマー；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；が挙げられる。これらの官能基含有モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも、カルボキシル基含有モノマーが好ましく、AAが特に好ましい。

20

30

【0115】

アクリル系オリゴマーを構成するモノマー成分が官能基含有モノマーを含む場合、該モノマー成分全体に占める官能基含有モノマー（例えば、AA等のカルボキシル基含有モノマー）の割合は、例えば0.5重量%以上であってよく、1重量%以上でもよく、2重量%以上でもよく、3重量%以上でもよい。また、上記官能基含有モノマーの割合は、典型的には50重量%未満であり、被着体に対する密着性等の観点から、通常は40重量%以下とすることが適当であり、25重量%以下でもよく、15重量%以下でもよく、10重量%以下でもよく、7重量%以下でもよい。

【0116】

アクリル系オリゴマーは、その構成モノマー成分を重合することにより形成され得る。重合方法や重合態様は特に限定されず、従来公知の各種重合方法（例えば、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合、光重合、放射線重合等）を、適宜の態様で採用することができる。必要に応じて使用し得る重合開始剤（例えば、AIBN等のアゾ系重合開始剤）の種類は、概ねアクリル系ポリマーの合成にて例示したとおりであり、重合開始剤量や、任意に使用されるn-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤の量は、所望の分子量となるよう技術常識に基づいて適切に設定されるので、ここでは詳細な説明は省略する。

40

【0117】

上記の観点から、好適なアクリル系オリゴマーとしては、例えば、ジシクロペンタニルメタクリレート（DCPMA）、シクロヘキシルメタクリレート（CHMA）、イソボルニルメタクリレート（IBXMA）、イソボルニルアクリレート（IBXA）、ジシクロ

50

ペンタニルアクリレート（DCPA）、１-アダマンチルメタクリレート（ADMA）、１-アダマンチルアクリレート（ADA）の各単独重合体のほか、CHMAとイソブチルメタクリレート（IBMA）との共重合体、CHMAとIBXMAとの共重合体、CHMAとアクリロイルモルホリン（ACMO）との共重合体、CHMAとジエチルアクリルアミド（DEAA）との共重合体、CHMAとAAとの共重合体、ADAとメチルメタクリレート（MMA）の共重合体、DCPMAとIBXMAとの共重合体、DCPMAとMMAの共重合体、上述したいずれかの（メタ）アクリレートとAAとの共重合体、上述したいずれかの共重合体を構成するモノマーとAAとの共重合体、等を挙げることができる。

【０１１８】

アクリル系オリゴマーを用いる場合における使用量は、ベースポリマー（例えばアクリル系ポリマー）１００重量部に対して、例えば１重量部以上とすることができる。アクリル系オリゴマーの効果をよりよく発揮させる観点から、上記アクリル系オリゴマーの使用量は、例えば５重量部以上であってよく、８重量部以上でもよく、１０重量部以上でもよく、１５重量部以上でもよく、２０重量部以上でもよい。また、ベースポリマーとの相溶性等の観点から、上記アクリル系オリゴマーの含有量は、通常、５０重量部以下とすることが適当であり、４５重量部以下でもよく、４０重量部未満でもよく、３５重量部未満でもよく、３０重量部未満でもよい。

【０１１９】

（その他の添加剤）

粘着剤には、上述した各成分以外に、必要に応じてレベリング剤、架橋助剤、可塑剤、軟化剤、顔料や染料等の着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤等の、粘着剤の分野において一般的な各種の添加剤が含まれていてもよい。このような各種添加剤については、従来公知のものを常法により使用することができ、特に本発明を特徴づけるものではないので、詳細な説明は省略する。

【０１２０】

（粘着剤層）

ここに開示される防水カバーにおける粘着剤層は、水系粘着剤組成物、溶剤型粘着剤組成物、ホットメルト型粘着剤組成物、紫外線や電子線等のような活性エネルギー線の照射により効果する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物から形成された粘着剤層であり得る。水系粘着剤組成物とは、水を主成分とする溶媒（水系溶媒）中に粘着剤（粘着剤層形成成分）を含む形態の粘着剤組成物のことをいい、水分散型粘着剤組成物（粘着剤の少なくとも一部が水に分散した形態の組成物）および水溶液型粘着剤組成物（粘着剤が水に溶解した形態の組成物）を包含する。また、溶剤型粘着剤組成物とは、有機溶媒中に粘着剤を含む形態の粘着剤組成物のことをいう。ここに開示される技術は、粘着特性等の観点から、溶剤型粘着剤組成物から形成された粘着剤層を備える態様で好ましく実施され得る。

【０１２１】

粘着剤層は、従来公知の方法によって形成することができる。例えば、剥離性を有する表面（剥離面）に粘着剤組成物を付与して乾燥させることにより粘着剤層を形成する方法を採用することができる。支持基材を有する構成の粘着シートでは、例えば、該支持基材に粘着剤組成物を直接付与（典型的には塗布）して乾燥させることにより粘着剤層を形成する方法（直接法）を採用することができる。また、剥離性を有する表面（剥離面）に粘着剤組成物を付与して乾燥させることにより該表面上に粘着剤層を形成し、その粘着剤層を支持基材に転写する方法（転写法）を採用してもよい。上記剥離面としては、例えば、後述する剥離ライナーの表面を好ましく利用し得る。なお、ここに開示される技術における粘着剤層は、典型的には連続的に形成されるが、このような形態に限定されず、例えば点状、ストライプ状等の規則的あるいはランダムなパターンに形成されてもよい。

【０１２２】

粘着剤層の厚さは特に制限されず、例えば１μm以上１５０μm以下の範囲で適宜設定し得る。粘着シートが過度に厚くなることを避ける観点から、粘着剤層の厚さは、例えば１００μm以下であってよく、７０μm以下でもよく、５０μm以下でもよい。防水カバ

一の薄型化や加工性の観点から、いくつかの態様において、粘着剤層の厚さは、例えば 40 μm 以下であってもよく、35 μm 以下でもよく、30 μm 以下でもよく、25 μm 未満でもよく、22 μm 以下でもよく、17 μm 以下でもよい。また、被着体に対する密着性の観点から、粘着剤層の厚さは、通常、3 μm 以上とすることが有利であり、5 μm 以上でもよく、8 μm 以上でもよく、10 μm 以上でもよく、15 μm 以上でもよい。いくつかの態様において、粘着剤層の厚さは、20 μm 以上でもよく、25 μm 以上でもよく、30 μm 以上でもよく、40 μm 以上でもよい。

【0123】

特に限定するものではないが、粘着剤層のゲル分率は、例えば 10 % 以上であり得る。ここで、粘着剤層のゲル分率は、以下の方法で測定される。すなわち、重さ W1 の測定サンプルを多孔質 PTFE シートに包んで室温で 1 週間酢酸エチルに浸漬する。次いで、その測定サンプルを乾燥させて酢酸エチル不溶解分の重さ W2 を計測し、W1 および W2 を以下の式：

$$\text{ゲル分率 (\%)} = W2 / W1 \times 100 ;$$

に代入することによりゲル分率を算出する。多孔質 PTFE シートとしては、日東電工社製の商品名「ニトフロン NTF 1122」またはその相当品を使用することができる。後述の実施例においても上記の方法で測定される。

【0124】

せん断方向への変形に対する耐性を高める観点から、上記ゲル分率は、通常、20 % 以上であることが有利であり、30 % 以上でもよく、35 % 以上でもよく、40 % 以上でもよく、45 % 以上でもよい。いくつかの態様において、上記ゲル分率は、55 % 以上でもよく、65 % 以上でもよく、75 % 以上でもよい。ゲル分率の上限は、原理上、100 % である。被着体に対する密着性の観点から、粘着剤層のゲル分率は、通常、95 % 以下であることが適当であり、90 % 以下でもよく、85 % 以下でもよく、80 % 以下でもよく、70 % 以下でもよい。粘着剤層のゲル分率は、例えば、ベースポリマーの組成や分子量、架橋剤や粘着付与剤の使用の有無およびその種類ならびに使用量の選択等により調節することができる。

【0125】

(基材)

ここに開示される技術において、防水膜の周縁部に積層される粘着シートは、粘着剤層からなる基材レス粘着シートであってもよく、基材の少なくとも第一面（防水膜側表面）に粘着剤層を有する基材付き粘着シートであってもよい。上記基材付き粘着シートは、基材の第一面および第二面（外側表面）に第一粘着剤層および第二粘着剤層を有する両面粘着タイプの基材付き粘着シートであってもよく、基材の第一面にのみ粘着剤層を有する片面粘着タイプの基材付き粘着シートであってもよい。

【0126】

上記粘着シートが片面粘着タイプまたは両面粘着タイプの基材付き粘着シートの形態である態様において、上記基材としては、樹脂フィルム、紙、布、ゴムシート、発泡体シート、金属箔、これらの複合体等を用いることができる。樹脂フィルムの例としては、ポリエステルフィルム；ポリオレフィンフィルム；塩化ビニル樹脂フィルム；酢酸ビニル樹脂フィルム；ポリイミド樹脂フィルム；ポリアミド樹脂フィルム；ポリウレタンフィルム；セロハン；等が挙げられる。紙の例としては、和紙、クラフト紙、グラシン紙、上質紙、合成紙、トップコート紙等が挙げられる。布の例としては、各種繊維状物質の単独または混紡等による織布や不織布等が挙げられる。上記繊維状物質としては、綿、スフ、マニラ麻、パルプ、レーヨン、アセテート繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維等が例示される。ゴムシートの例としては、天然ゴムシート、ブチルゴムシート等が挙げられる。発泡体シートの例としては、発泡ポリオレフィンシート、発泡ポリウレタンシート、発泡ポリクロロプレンゴムシート等が挙げられる。金属箔の例としては、アルミニウム箔、銅箔等が挙げられる。

【0127】

なお、ここでいう不織布は、主として粘着テープその他の粘着シートの分野において使用される粘着シート用不織布を指す概念であって、典型的には一般的な抄紙機を用いて作製されるような不織布（いわゆる「紙」と称されることもある。）をいう。また、ここでいう樹脂フィルムとは、典型的には非多孔質の樹脂シートであって、例えば不織布とは区別される（すなわち、不織布を含まない）概念である。上記樹脂フィルムは、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムのいずれであってもよい。

【0128】

基材の好適例として、樹脂フィルムおよび発泡体シートが挙げられる。粘着シートのせん断方向への変形抑制や加工性の観点から、いくつかの態様において樹脂フィルムを好ましく採用し得る。樹脂フィルムの好適例として、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルムおよびポリイミド（PI）フィルムが挙げられる。ポリエステルフィルムの具体例には、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムおよびポリブチレンナフタレートフィルムが含まれる。ポリオレフィンフィルムの具体例には、無延伸ポリプロピレン（CPP）フィルム、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム等のポリプロピレン（PP）フィルム；低密度ポリエチレン（LDPE）フィルム、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルム、中密度ポリエチレン（MDPE）フィルム、高密度ポリエチレン（HDPE）フィルム、2種以上のポリエチレンのブレンドフィルム、等のポリエチレン（PE）フィルム；ポリプロピレンとポリエチレンをブレンドしたPP/PEブレンドフィルム；が含まれる。強度や寸法安定性の観点から、なかでも好ましい基材としてPETフィルムおよびPIフィルムが挙げられる。

【0129】

基材の厚さは特に限定されない。防水カバーの薄型化の観点から、基材の厚さは、通常、200 μm 以下とすることが適当であり、100 μm 以下でもよく、80 μm 以下でもよく、50 μm 以下でもよい。いくつかの態様において、基材の厚さは、例えば30 μm 以下であってよく、20 μm 以下でもよく、10 μm 以下でもよい。また、粘着シートの取扱い性（ハンドリング性）や加工性等の観点から、基材の厚さは、通常は凡そ2 μm 以上であることが適当であり、3 μm 以上でもよく、7 μm 以上でもよい。いくつかの態様において、基材の厚さは、例えば10 μm 超であってよく、15 μm 超でもよく、25 μm 超でもよい。

【0130】

基材の表面には、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、酸処理、アルカリ処理、下塗り剤の塗布等の、従来公知の表面処理が施されていてもよい。このような表面処理は、基材と粘着剤層との密着性、言い換えると粘着剤層の基材への投錨性を向上させるための処理であり得る。

【0131】

（粘着シートの特性等）

ここに開示される粘着シートは、後述する実施例に記載の方法で行われる40℃保持力試験において、1時間後のズレ距離が0.5 mm以下（すなわち、ズレ距離が0.5 mm／時間以下）となるレベルの凝集力を示すことが好ましい。いくつかの態様において、上記ズレ距離は、0.4 mm以下であることが好ましく、0.3 mm以下であることがより好ましく、0.2 mm以下であることがさらに好ましく、0.2 mm未満でもよく、0.15 mm以下でもよい。40℃保持力試験におけるズレ距離がより短い粘着シートを用いて構築された防止カバーによると、防水膜のシワ発生がよりよく抑制される傾向にある。上記ズレ距離の下限は0.0 mmである。

【0132】

ここに開示される粘着シートは、後述する実施例に記載の方法で行われる80℃保持力試験において、1時間後のズレ距離が1.0 mm以下（すなわち、ズレ距離が1.0 mm／時間以下）となるレベルの凝集力を示すことが好ましい。いくつかの態様において、上記ズレ距離は、0.6 mm以下であることが好ましく、0.5 mm以下であることがより

好ましく、0.4 mm以下であることがさらに好ましく、0.3 mm以下でもよく、0.3 mm未満でもよい。80℃保持力試験におけるズレ距離がより短い粘着シートを用いて構築された防水カバーによると、防水膜のシワ発生がよりよく抑制される傾向にある。上記ズレ距離の下限は0.0 mmである。

【0133】

ここに開示される粘着シートは、防水膜に接合する側の粘着面について、PTFE多孔質膜に対する剥離強度（対PTFE剥離強度）が2.0 N/20 mm以上であることが好ましい。このような剥離強度を示す粘着シートによると、防水膜の位置ズレを抑制しやすく、防水膜のシワ発生の防止に適している。対PTFE剥離強度は、後述する実施例に記載の方法で測定される。いくつかの態様において、上記剥離強度は、例えば3.0 N/20 mm以上であってよく、4.0 N/20 mm以上でもよい。対PTFE剥離強度の上限は特に制限されない。ここに開示される好ましい貯蔵弾性率G'との両立を容易とする観点から、いくつかの態様において、上記剥離強度は、例えば15 N/20 mm以下であってよく、10 N/20 mm以下でもよく、8.0 N/20 mm以下でもよく、6.0 N/20 mm以下でもよい。

【0134】

対PTFE剥離強度は、次のようにして測定することができる。すなわち、ステンレス鋼板の表面にPTFE多孔質膜を両面粘着テープで固定したものを被着体として使用する。上記PTFE多孔質膜としては、後述の実施例に記載の方法で作製したPTFE多孔質膜またはその相当品を使用する。粘着シートを幅20 mm、長さ100 mmのサイズにカットした測定サンプルを用意し、23℃、50%RHの環境下にて上記測定サンプルの粘着面を上記被着体の表面（PTFE多孔質膜の表面）に、2 kgのローラを1往復させて圧着する。これを同環境下に30分間放置した後、万能引張圧縮試験機を使用して、JIS Z0237:2009に準じて、引張速度300 mm/分、剥離角度180度の条件で、剥離強度（N/20 mm）を測定する。万能引張圧縮試験機としては、例えばミネベア社製の「引張圧縮試験機、TG-1 kN」を用いることができる。必要に応じて、測定対象の粘着面とは反対側の面に適当な樹脂フィルムを貼り付けて裏打ちし、その裏打ちされた粘着シートを上記のサイズにカットして作製した測定サンプルを使用してもよい。裏打ち用フィルムとしては、例えば厚さ25 μm程度のPETフィルムを用いるとよい。

【0135】

ここに開示される技術において、粘着シートの厚さは特に限定されず、例えば5 μm～300 μm程度の範囲であり得る。防水カバーの薄型化の観点から、粘着シートの厚さは、通常、200 μm以下であることが適当であり、150 μm以下でもよく、100 μm以下でもよく、70 μm以下でもよく、40 μm以下でもよい。また、加工性や取扱い性の観点から、いくつかの態様において、粘着シートの厚さは、例えば10 μm以上であってよく、15 μm以上でもよく、20 μm以上でもよく、25 μm以上でもよい。なお、基材レスの粘着シートでは、粘着剤層の厚さが粘着シートの厚さとなる。

【0136】

<防水カバー>

ここに開示される防水カバーは、防水膜の少なくとも一方の表面の周縁部に粘着シートを積層し、該粘着シートの有する粘着剤層によって上記粘着シートを上記防水膜に接合することにより作製することができる。防水膜および粘着シートから防水カバーを作製する方法は特に限定されない。例えば、連続したシート状の粘着シートに、製造目的の防水カバーにおいて防水膜の有効領域となる箇所に対応する孔を打抜き加工等により形成し、その孔を有する粘着シートを防水膜に積層する。その積層体に対してさらに打抜き加工等を施すことにより、所望の形状の防水カバーを得ることができる。

【0137】

防水膜に接合する粘着剤層（膜接合粘着剤層）は、該防水膜の周縁部に積層される粘着シートが粘着剤層からなる基材レス粘着シートである場合は該粘着剤層であり、基材の第一面にのみ粘着剤層を有する基材付き片面粘着シートである場合は上記粘着剤層であり、

基材の第一面および第二面に第一粘着剤層および第二粘着剤層を有する基材付き両面粘着シートである場合は上記第一粘着剤層である。基材付き両面粘着シートを用いる場合、第一粘着剤層を構成する粘着剤（第一粘着剤）と、第二粘着剤層を構成する粘着剤（第二粘着剤）とは、同一であってもよく、異なってもよい。例えば、防水カバーの被着体（例えば、開口を有する容器）への接着性向上の観点から、第二粘着剤は、第一粘着剤に比べて40℃貯蔵弾性率 G' がより低くてもよい。具体的には、第二粘着剤の40℃貯蔵弾性率 G' は、例えば53000Pa未満であってもよく、50000Pa未満でもよく、40000Pa未満でもよい。また、第二粘着剤は、第一粘着剤に比べて、ベースポリマーの T_g がより低くてもよい。また、第一粘着剤が粘着付与剤を含む場合、第二粘着剤は、第一粘着剤と同一のまたは異なる粘着付与剤を、各粘着剤のベースポリマー100重量部に対して第一粘着剤より多い量または少ない量で含んでもよく、あるいは粘着付与剤を含んでいなくてもよい。また、第一粘着剤に架橋剤が用いられている場合、第二粘着剤には、第一粘着剤と同一のまたは異なる架橋剤が、各粘着剤のベースポリマー100重量部に対して第一粘着剤より多い量または少ない量で用いられていてもよく、架橋剤が用いられていなくてもよい。また、第二粘着剤層の厚さは、第一粘着剤層の厚さと同程度であってもよく、異なってもよい。

【0138】

また、ここに開示される防水カバーが、防水膜の一方の表面の周縁部に積層された粘着シート（第一粘着シート）に加えて、該防水膜の他方の表面の周縁部に積層された粘着シート（第二粘着シート）を有する場合、第二粘着シートの構成と、第一粘着シートとの構成は、同一であってもよく、異なってもよい。例えば、ここに開示される防水カバーは、第一粘着シートおよび第二粘着シートの一方が基材付き粘着シート（片面粘着シートまたは両面粘着シート）であり、他方が基材レス粘着シートである態様であり得る。かかる態様の防水カバーは、薄型化や加工性（例えば打抜き性）等の点で有利となり得る。

【0139】

ここに開示される防水カバーのサイズは特に限定されない。例えば、円形の防水膜の周縁部に粘着シートが積層された形態の防水カバーにおいて、上記防水膜が粘着シートの内側に露出している領域の直径（露出領域径）は、例えば0.2mm～50mm程度であってもよく、0.2mm～30mm程度でもよく、0.5mm～20mm程度でもよく、0.5mm～15mm程度でもよい。このような露出領域径または対応する露出面積で防水膜が露出している防水カバーにおいて、ここに開示される技術を適用して経時によるシワ発生を防止する効果が好適に発揮され得る。上記形態の防水カバーにおいて、防水膜の外径は、例えば2mm～52mm程度であってもよく、2mm～32mm程度でもよく、2.5mm～22mm程度でもよく、2.5mm～17mm程度でもよい。防水カバーの周縁部に配置される粘着シートと防水膜とを接合する粘着剤層（膜接合粘着剤層）の幅は、例えば0.3mm以上10mm以下の範囲とすることができる。防水膜のシワ発生を防止する効果を高める観点から、いくつかの態様において、膜接合粘着剤層の幅は、例えば0.5mm以上であってもよく、0.7mm以上でもよく、1.0mm以上でもよく、1.2mm以上でもよく、1.5mm以上でもよい。また、防水カバーの小型化の観点から、いくつかの態様において、膜接合粘着剤層の幅は、例えば5mm以下であってもよく、3mm以下でもよく、2mm以下でもよい。

【0140】

ここに開示される技術において、粘着剤層の形成、粘着シートの作製、防水膜に積層される前の粘着シートの保存、流通、形状加工、防水カバーの作製、防水カバーが露出した粘着面（例えば、防水膜に積層された基材レス粘着シートまたは基材付き両面粘着シートの外側面）を有する形態である場合における該防水カバーの保存や流通等の際に、剥離ライナーを用いることができる。剥離ライナーとしては、特に限定されず、例えば、樹脂フィルムや紙等のライナー基材の表面に剥離処理層を有する剥離ライナーや、フッ素系ポリマー（ポリテトラフルオロエチレン等）やポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）の低接着性材料からなる剥離ライナー等を用いることができる。上記剥離処

理層は、例えば、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離処理剤により上記ライナー基材を表面処理して形成されたものであり得る。

【0141】

<防水ケース>

図4は、図3に示す防水カバー20が使用された電子機器の一例を示している。図4に示す電子機器は、スマートフォン40である。スマートフォン40の筐体(容器)52の内部には、電子機器の一例としての音響部品32, 34が収容されている。スマートフォンにおける音響部品の典型例は、スピーカーやマイクロフォン等の、電気信号と音声との変換を行う音声変換器である。筐体52には、開口53, 54が設けられている。開口53, 54は、音声変換器と外部との間に位置している。2つの防水カバー20, 20は、それぞれ、防水通音膜(例えば多孔質PTFE膜)である防水膜12を備え、図3に示す第二粘着剤層146を筐体52の内側から開口53, 54の周囲に圧着することにより、開口53, 54を塞ぐように筐体52に取り付けられている。これにより、開口53, 54を有する筐体52と、該開口53, 54を塞ぐように筐体52に取り付けられた防水カバー20, 20と、を備える防水ケース50が構成されている。この防水ケース50は、内部に収容された音響部品32, 34とともに、音響機器の一例としてのスマートフォン40を構成している。防水カバー20, 20により、開口33, 34から筐体52の内部への水、埃などの異物の侵入が阻止され、音声変換器が保護される。また、音声変換器への音および/または音声変換器からの音は、防水膜12を透過する。音声変換器は、図4に示す第二粘着剤層246を介して防水カバー20に接合していてもよい。これにより、防水カバー20を、音声変換器を筐体52に固定するための固定部材としても利用することができる。

【0142】

電子機器の例は、スマートフォンに限定されない。ここに開示される防水カバーは、携帯電話やスマートフォン等の通信機器の他、タブレット型パソコン、ノート型パソコン、計算機(電卓等)、電子手帳、電子書籍、車載用情報機器、電子辞書等の情報端末、ICレコーダー、デジタルカメラ、ゲーム機器、携帯型オーディオ、音声案内機能付き家電製品、各種ウェアラブル機器(例えば、腕時計のように手首に装着するリストウェア型、クリップやストラップ等で体の一部に装着するモジュラー型、メガネ型(単眼型や両眼型。ヘッドマウント型も含む。))を包含するアイウェア型、シャツや靴下、帽子等に例えばアクセサリの形態で取り付ける衣服型、イヤホンのように耳に取り付けるイヤウェア型等)、携帯ラジオ、携帯テレビ、携帯プリンター、携帯スキャナ、携帯モデム等の様々な電子機器を構成する防水ケースに適用され得る。ここに開示される防水カバーを用いて防水ケースを構築し得る筐体の例には、マイクロフォンが配置されたパッケージ; 車両用ECU(Electrical Control Unit)、太陽電池用制御基板のような電子回路基板、モーター等の駆動部品、自動車その他の車両用ランプのような光源、電池等の電源、センサーその他の電子部品、等を収容する筐体; 電動歯ブラシやシェーバーのような家電製品の筐体; 等が広く含まれ得る。また、ここに開示される防水カバーは、電子機器に限らず、例えば衣類や紙製品等のように防水が望まれる物品や、食物、生物、濡れた衣類等のように外部に水を漏らしたくない物品等の、収容、保存、運搬等に目的に用いられる防水ケースの構成要素としても好ましく用いられ得る。

【0143】

この明細書により開示される事項には以下のものが含まれる。

(1) 防水膜と、

上記防水膜の周縁部に積層された粘着シートと、
を備え、

上記粘着シートは、上記防水膜に接合する粘着剤層を含み、

上記粘着剤層を構成する粘着剤は、40℃における貯蔵弾性率G'が53000Pa以上である、防水カバー。

(2) 上記粘着剤はエポキシ系架橋剤で架橋されている、上記(1)に記載の防水カ

バー。

(3) 上記粘着剤はイソシアネート系架橋剤で架橋されている、上記(1)または(2)に記載の防水カバー。

(4) 上記粘着剤のゲル分率が35%以上である、上記(1)～(3)のいずれかに記載の防水カバー。

(5) 上記粘着剤は、アクリル系ポリマーをベースポリマーとするアクリル系粘着剤である、上記(1)～(4)のいずれかに記載の防水カバー。

(6) 上記アクリル系ポリマーは、 C_{1-4} アルキル(メタ)アクリレートを75重量%以上含むモノマー成分の重合物である、上記(5)に記載の防水カバー。

(7) 上記粘着剤は粘着付与剤を含む、上記(1)～(6)のいずれかに記載の防水カバー。

(8) 上記粘着付与剤として、フェノール系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、変性テルペン系粘着付与樹脂、ロジン系粘着付与樹脂および炭化水素系粘着付与樹脂からなる群から選択される一種または二種以上の粘着付与樹脂を含む、上記(7)に記載の防水カバー。

(9) 上記粘着付与剤として、 T_g が $0^{\circ}C$ 以上のアクリル系オリゴマーを含む、上記(7)または(8)に記載の防水カバー。

(10) 上記粘着付与剤の含有量は、上記粘着剤層に含まれるベースポリマー100重量部に対して5重量部以上40重量部未満である、上記(7)～(9)のいずれかに記載の防水カバー。

(11) 上記粘着剤は、 $80^{\circ}C$ における貯蔵弾性率 G' が20000Pa以上である、上記(1)～(10)のいずれかに記載の防水カバー。

(12) 上記粘着剤層の厚さは $25\mu m$ 未満である、上記(1)～(11)のいずれかに記載の防水カバー。

(13) 上記防水膜はPTFEにより形成されている、上記(1)～(12)のいずれかに記載の防水カバー。

(14) 上記防水膜の厚さは $10\mu m$ 以下である、上記(1)～(13)のいずれかに記載の防水カバー。

(15) 上記粘着シートは、 $80^{\circ}C$ で行われる保持力試験におけるズレ距離が $0.4mm$ /時間以下である、上記(1)～(14)のいずれかに記載の防水カバー。

(16) 上記粘着シートは、第一面および第二面を有する基材と、上記第一面上に配置された内側粘着剤層としての上記粘着剤層と、上記第二面上に配置された外側粘着剤層と、を有する両面接着性の基材付き粘着シートである、上記(1)～(15)のいずれかに記載の防水カバー。

(17) 上記基材は樹脂フィルムである、上記(16)に記載の防水カバー。

(18) 上記粘着シートは、上記粘着剤層から構成された基材レス粘着シートである、上記(1)～(15)のいずれかに記載の防水カバー。

(19) 上記防水膜は、上記粘着シートが積層された領域の内側において、直径 $0.2mm$ ～ $50mm$ の円に対応する面積で露出している、上記(1)～(18)のいずれかに記載の防水カバー。

(20) 上記防水膜は平面視で円形の形状を有し、該防水膜の外径は $2mm$ ～ $52mm$ の範囲にある、上記(1)～(19)のいずれかに記載の防水カバー。

(21) 上記粘着剤層の幅は $0.5mm$ 以上 $5mm$ 以下である、上記(1)～(20)のいずれかに記載の防水カバー。

(22) 上記防水膜の一方の表面の上記周縁部に積層された第一粘着シートとしての上記粘着シートと、

上記防水膜の他方の表面の上記周縁部に積層された第二粘着シートと、を備える、上記(1)～(21)のいずれかに記載の防水カバー。

(23) 開口を有する容器と、

上記開口を塞ぐように上記容器に取り付けられた上記(1)～(22)のいずれかに記

10

20

30

40

50

載の防水カバーと、
を備える、防水ケース。

(24) 開口を有する容器と、

上記容器に収容された電子部品と、

上記開口を塞ぐように上記容器に取り付けられた上記(1)～(22)のいずれかに記載の防水カバーと、
を備える、電子機器。

(25) 上記電子部品は音響部品である、上記(24)に記載の電子機器。

【実施例】

【0144】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明における「部」および「%」は、特に断りが無い限り重量基準である。

【0145】

<粘着剤組成物の調製>

(粘着剤組成物A1)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器および滴下ロートを備えた反応容器に、モノマー成分としてのBA95部およびAA5部と、重合開始剤としてのAIBN0.2部と、重合溶媒としての酢酸エチルとを仕込み、窒素気流下にて60℃で8時間溶液重合してアクリル系ポリマーの溶液を得た。このアクリル系ポリマーのMwは約 60×10^4 であった。

上記アクリル系ポリマーの溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー100部に対して、粘着付与剤としてのアクリル系オリゴマー25部、架橋剤としてイソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」、トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物の75%酢酸エチル溶液、東ソー社製)1部およびエポキシ系架橋剤(商品名「TETRAD-C」、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、三菱瓦斯化学社製)0.075部を加え、攪拌混合して粘着剤組成物A1を調製した。

上記アクリル系オリゴマーとしては、次の方法で調製したものをを用いた。具体的には、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロートを備えた反応容器に、CHMA95部およびAA5部と、重合開始剤としてのAIBN10部と、重合溶媒としてのトルエンとを仕込み、窒素気流下にて85℃で5時間溶液重合して、Mwが約3600のアクリルオリゴマーを得た。

【0146】

(粘着剤組成物A2)

粘着剤組成物A1の調製において、上記アクリル系オリゴマーに代えてテルペンフェニール樹脂(商品名「YSポリスターS-145」、ヤスハラケミカル社製、軟化点約145℃、水酸基価70～110mg KOH/g)30部を使用し、イソシアネート系架橋剤およびエポキシ系架橋剤の使用量をそれぞれ2部および0.01部に変更した。その他の点は粘着剤組成物A1の調製と同様にして、粘着剤組成物A2を調製した。

【0147】

(粘着剤組成物A3)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロートを備えた反応容器に、モノマー成分としてのBA70部、2EHA30部、AA3部および4-ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA)0.05部と、重合開始剤としてのAIBN0.35部と、重合溶媒としての酢酸エチルとを仕込み、窒素気流中で65℃にて3.5時間溶液重合してアクリル系ポリマーの溶液を得た。

上記アクリル系ポリマーの溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー100部に対して、重合ロジンエステル(商品名「ペンセルD125」、荒川化学工業社製、軟化点125℃)30部と、イソシアネート系架橋剤(商品名「タケネートL」、三井化学社製)

10

20

30

40

50

2部とを加え、攪拌混合して粘着剤組成物A3aを調製した。

また、上記イソシアネート系架橋剤の使用量を3部に変更した他は粘着剤組成物A3aの調製と同様にして、粘着剤組成物A3bを調製した。

【0148】

(粘着剤組成物A4)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロートを備えた反応容器に、BA100部と、酢酸ビニル(VAc)5部と、AA3部と、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)0.1部と、重合開始剤としてAIBN0.3部と、重合溶媒としてのトルエンとを仕込み、60℃で6時間溶液重合してアクリル系ポリマーの溶液を得た。このアクリル系ポリマーのMwは 55×10^4 であった。

上記アクリル系ポリマー溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー100部に対し、粘着付与樹脂40部と、イソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」、東ソー社製)2部とを加え、攪拌混合して粘着剤組成物A4を調製した。

上記粘着付与樹脂としては、軟化点約125℃の重合ロジンエステル(商品名「ハリタックPCJ」、ハリマ化成社製)10部、軟化点約80℃の安定化ロジンエステル(商品名「ハリタックSE10」、ハリマ化成社製)10部、水添ロジンメチルエステル(商品名「M-HDR」、広西梧州日成林産化工有限公司社製、液状)5部、および軟化点約133℃のテルペンフェノール樹脂(商品名「スミライトレジンPR-12603」、住友ベークライト社製)15部を使用した。

【0149】

(粘着剤組成物A5)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器および滴下ロートを備えた反応容器に、モノマー成分としての2EHA90部およびAA10部と、重合溶媒としての酢酸エチル199部とを仕込み、窒素ガスを導入しながら2時間攪拌した。このようにして重合系内の酸素を除去した後、重合開始剤として0.2部のベンゾイルパーオキシドを加え、60℃で6時間溶液重合してアクリル系ポリマーの溶液を得た。このアクリル系ポリマーのMwは約 120×10^4 であった。

上記アクリル系ポリマー溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー100部に対してエポキシ系架橋剤(商品名「TETRAD-C」、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、三菱瓦斯化学社製)0.175部を加え、攪拌混合して粘着剤組成物A5を調製した。

【0150】

(粘着剤組成物A6)

粘着剤組成物A5の調製において、エポキシ系架橋剤の使用量を0.05部に変更し、アクリル系ポリマー溶液にに含まれるアクリル系ポリマー100部に対して20部のテルペンフェノール樹脂(商品名「YSポリスターS-145」、ヤスハラケミカル社製、軟化点約145℃、水酸基価70~110mg KOH/g)をさらに加えたは粘着剤組成物A5の調製と同様にして、粘着剤組成物A6を調製した。

【0151】

<防水膜の作製>

PTFEディスパージョン(PTFE粉末の濃度40重量%、PTFE粉末の平均粒径0.2μm、PTFE100部に対してノニオン性界面活性剤を6部含有)に、該ディスパージョンに含まれるPTFE100部に対して1部のフッ素系界面活性剤(DIC社製、メガファックF-142D)を添加した。次に、このPTFEディスパージョンに長尺のポリイミドフィルム(厚さ125μm)を浸漬して引き上げることにより、当該フィルム上に上記PTFEディスパージョンの塗布膜を形成した。このとき、計量バーにより、塗布膜の厚さを20μmとした。次に、上記塗布膜を100℃で1分間、続いて390℃で1分間加熱することにより、上記ディスパージョンに含まれる水を蒸発させて除去するとともに、残るPTFE粒子同士を互いに結着させてPTFE膜を得た。上記浸漬および加熱をさらに2回繰り返した後、得られたPTFE膜(厚さ25μm)を上記ポリイミド

10

20

30

40

50

フィルムから剥離させた。

上記で得られた P T F E 膜を、ロール圧延装置を用いて M D 方向に 2 . 5 倍の圧延倍率で圧延した。上記ロール圧延装置におけるロールの設定温度は 1 7 0 ° C とした。次いで、上記圧延された P T F E 膜を、テンターによって T D 方向に 2 倍の延伸倍率で延伸した。延伸温度は 1 7 0 ° C とした。このようにして、厚さ 8 μ m、面密度 1 3 . 0 g / m²、通気度 6 8 秒 / 1 0 0 m L の P T F E 多孔質膜を得た。後述する防水カバーの作製においては、この P T F E 多孔質膜を防水膜として使用した。

【 0 1 5 2 】

< 粘着シートの作製 >

(粘着シート S 1)

片面に剥離処理が施されたポリエステルフィルムからなる市販の剥離ライナーを 2 枚用意した。各剥離ライナーの剥離面に上記粘着剤組成物 A 1 を塗布し、1 0 0 ° C で 2 分間乾燥させて、厚さ 1 3 μ m の粘着剤層を形成した。基材としての厚さ 4 μ m のポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルムの第一面および第二面に各剥離ライナー上の粘着剤層を貼り合わせるにより、P E T フィルムの第一面および第二面に粘着剤層を有する、総厚 3 0 μ m の基材付き両面粘着シート S 1 を作製した。この粘着シートの第一粘着面および第二粘着面は、上記 2 枚の剥離ライナーによって保護されている。

【 0 1 5 3 】

(粘着シート S 2 ~ S 9)

使用する粘着剤組成物の種類、基材の種類および厚さ、ならびに粘着剤層の厚さを表 2 に示すように変更した他は粘着シート S 1 の作製と同様にして、粘着シート S 2 ~ S 9 を作製した。粘着シート S 9 の作製に使用した。粘着シート S 2 ~ S 8 では、表 2 に示す厚さの P E T フィルムを基材として使用した。粘着シート S 9 では、表 2 に示す厚さの黒色ポリエチレン発泡体シート (発泡倍率 3 倍) を基材として使用した。

【 0 1 5 4 】

(粘着シート S 1 0)

片面に剥離処理が施されたポリエステルフィルムからなる市販の剥離ライナーを 2 枚用意した。1 枚目の各剥離ライナーの剥離面に上記粘着剤組成物 A 5 を塗布し、1 0 0 ° C で 2 分間乾燥させて、厚さ 5 0 μ m の粘着剤層を形成した。この粘着剤層の表面に 2 枚目の剥離ライナーを貼り合わせた。このようにして、上記粘着剤層からなる基材レス粘着シート S 1 0 を得た。この粘着シート S 1 0 は、粘着剤層の両面が上記 2 枚の剥離ライナーによって保護されている。

【 0 1 5 5 】

(粘着シート S 1 1)

片面に剥離処理が施されたポリエステルフィルムからなる市販の剥離ライナーを 2 枚用意した。各剥離ライナーの剥離面に上記粘着剤組成物 A 6 を塗布し、1 0 0 ° C で 2 分間乾燥させて、厚さ 2 5 μ m の粘着剤層を形成した。基材としての厚さ 5 0 μ m のポリイミド (P I) フィルムの第一面および第二面に各剥離ライナー上の粘着剤層を貼り合わせるにより、P E T フィルムの第一面および第二面に粘着剤層を有する、総厚 1 0 0 μ m の基材付き両面粘着シート S 1 1 を作製した。この粘着シートの第一粘着面および第二粘着面は、上記 2 枚の剥離ライナーによって保護されている。

【 0 1 5 6 】

< 防水カバーの作製 >

上記防水膜および粘着シート S 1 ~ S 1 1 を使用して、例 1 ~ 例 1 1 に係る防水カバーサンプルを各 5 0 個 (サンプル数 N = 5 0) 作製した。具体的には、粘着シート S 1 ~ S 1 1 をそれぞれ 2 枚用意し、各粘着シートに直径 2 . 5 m m の孔を一定間隔で 5 0 個 (5 個 × 1 0 列) 打抜き加工により形成した後、その第一粘着面を上記防水膜の第一面および第二面に貼り合わせ、さらに外周の打ち抜き加工を実施することにより、図 5 に示すように、直径 6 . 0 m m の円形の防水膜 1 2 の第一面 1 2 A および第二面 1 2 B の周縁部に外径 6 . 0 m m、内径 2 . 5 m m の環状の粘着シート 1 4、2 4 が積層された構成の防水カ

10

20

30

40

50

バーサンプル 60 を作製した。各サンプル 60 は、図 3 に示す防水カバー 20 と同様の構成を有する。各例に係る 50 個のサンプル 60 の一方の粘着面 60 A は、一枚の剥離ライナー 62 によって共通して保護されている。サンプル 60 の他方の粘着面 60 B は、粘着シート 14, 24 と同形状（環状）の剥離ライナー 64 によってそれぞれ保護されている。粘着シート 14, 24 の内径の内側では防水膜 12 が直径 2.5 mm の円形に露出している。なお、例 1 ～ 例 11 の防水カバーサンプルの作製直後において、各 50 個の防水カバーサンプルのうち防水膜にシワが認められたサンプルの数は、いずれも 0 個であった。

【0157】

＜測定および評価＞

（貯蔵弾性率 G' ）

各粘着剤組成物から形成された粘着剤の 40℃貯蔵弾性率 G' および 80℃貯蔵弾性率 G' を、上述の方法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0158】

（ゲル分率）

各粘着剤組成物から形成された粘着剤のゲル分率を、上述の方法により測定した。その結果、粘着剤組成物 A1, A2, A6 から形成された粘着剤のゲル分率はいずれも 40% 以上（50～60%）であり、粘着剤組成物 A5 から形成された粘着剤のゲル分率は約 80% であった。また、粘着剤組成物 A3a, A3b および A4 から形成された粘着剤のゲル分率は、いずれも 35% 未満であった。

【0159】

（保持力試験）

粘着シート S1 ～ S11 について、40℃および 80℃の条件で保持力試験を行った。

〔80℃保持力試験〕

23℃、50%RH の環境下において、粘着シートの第二粘着面に厚さ 50 μm の PET フィルムを貼り付けて裏打ちし、幅 10 mm にカットして測定サンプルを作製した。その測定サンプルの第一粘着面を、被着体としてのフェノール樹脂板に、幅 10 mm、長さ 20 mm の接着面積にて、2 kg のローラを一往復させて貼り付けた。このようにして被着体に貼り付けられた測定サンプルを 80℃の環境下に垂下して 30 分間放置した後、上記測定サンプルの自由端に 500 g の荷重を付与した。上記荷重が付与された状態で 80℃の環境下に 1 時間放置した後の測定サンプルについて、最初の貼付け位置からのズレ距離（mm）を測定した。各例に係る粘着シートにつき 3 つの測定サンプルを用いて試験を行い（すなわち $N=3$ ）、それらのズレ距離の算術平均値を表 1 に示した。

【0160】

〔40℃保持力試験〕

測定サンプルを垂下する環境および 500 g の荷重が付与された状態で 1 時間放置する環境の温度を 40℃に変更した他は 80℃保持力試験と同様にして、40℃保持力試験を行った。各例に係る粘着シートにつき 3 つの測定サンプルを用いて試験を行い（すなわち $N=3$ ）、それらのズレ距離の算術平均値を表 1 に示した。

【0161】

（シワ発生の有無）

各例に係る防水カバーサンプルを 23℃、50%RH の環境下に 3 日間保持した後、該防水カバーサンプルを目視で観察し、粘着シートの内径の内側に露出している防水膜にシワが認められるか否かを判定した。その結果、各 50 個の防水カバーサンプルのうち、1 個でもシワが認められた場合にはシワ発生「有」と評価し、いずれにもシワが認められなかった場合にはシワ発生「無」と評価した。結果を表 1 に示した。

【0162】

（対 PTFE 剥離強度の測定）

23℃、50%RH の測定環境下において、粘着シート S2, S4, S7 の第二粘着面に厚さ 25 μm の PET フィルムを貼り付けて裏打ちし、幅 20 mm、長さ 100 mm のサイズにカットして測定サンプルを作製した。その測定サンプルの第一粘着面について、

10

20

30

40

50

上記で作製した防水膜を被着体として、上述の方法で対 P T F E 剥離強度 (N / 2 0 mm) を測定した。その結果、粘着シート S 2 の対 P T F E 剥離強度は 4 . 4 N / 2 0 mm、粘着シート S 4 は 4 . 8 N / 2 0 mm、粘着シート S 7 は 6 . 3 N / 2 0 mm であり、いずれも 2 . 0 N / 2 0 mm 以上であることが確認された。

【 0 1 6 3 】

【表 1】

表 1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11
粘着剤組成物		A1		A2		A3a		A3b	A4	A5	A6
貯蔵弾性率 G' [kPa]		138 68.6		115.5 49.1		51.2 18.9	52.8 19.7	52.4 21.6	52.4 21.6	91 49.2	92 37
基材	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	発泡体	-	PI
粘着シート	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
粘着シート の構成 [μm]	第一粘着剤層	13	37.5	19	37.5	13	19	37.5	25	-	25
	基材	4	25	12	75	4	12	75	150	-	50
	第二粘着剤層	13	37.5	19	37.5	13	19	37.5	25	-	25
	総厚	30	100	50	150	30	50	150	200	50	100
保持力 [mm/h]	40℃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1
80℃	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2
シワ発生の有無	無	無	無	無	無	有	有	有	有	無	無

【 0 1 6 4 】

表 1 に示されるように、防水膜に粘着シートを接合する粘着剤の 4 0 ℃ 貯蔵弾性率 G ' が 5 3 0 0 0 P a 以上 (すなわち 5 3 . 0 k P a 以上) である例 1 ～ 5 , 1 0 および 1 1 の防水カバーでは、例 6 ～ 9 の防水カバーに比べて、経時による防水膜のシワ発生が抑制さ

れていた。

【0165】

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

【符号の説明】

【0166】

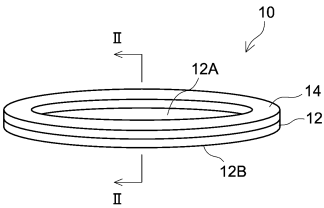
10、20：防水カバー	
12：防水膜	
12A：一方の表面	10
12B：他方の表面	
14、24：粘着シート	
32、34：音響部品	
40：スマートフォン（電子機器）	
50：防水ケース	
52：筐体（容器）	
53、54：開口	
60：防水カバーサンプル	
62、64：剥離ライナー	
142、242：基材	20
142A、242A：第一面（防水膜側表面）	
142B、242B：第二面（外側表面）	
144、244：第一粘着剤層（内側粘着剤層、膜接合粘着剤層）	
146、246：第二粘着剤層（外側粘着剤層）	

30

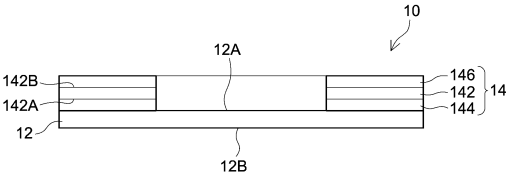
40

50

【図面】
【図 1】

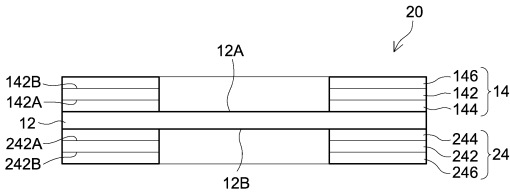


【図 2】

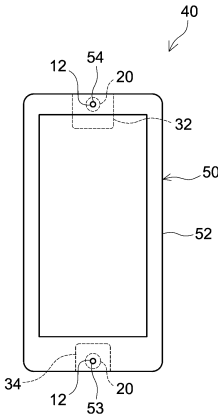


10

【図 3】

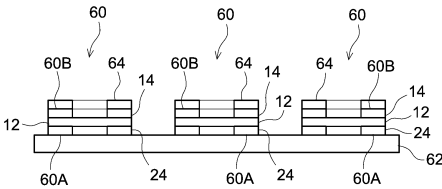


【図 4】



20

【図 5】



30

40

50

フロントページの続き

東電工株式会社内

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開 2010-004397 (JP, A)
特開 2016-000774 (JP, A)
特開 2002-363522 (JP, A)
特開 2018-045213 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 27/00
C09J 1/00-201/10
H04R 1/00- 1/23