

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5116214号
(P5116214)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012.10.26)

(51) Int.Cl.
C 0 9 J 7/02 (2006.01)

F I
C 0 9 J 7/02 Z

請求項の数 10 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2005-116673 (P2005-116673)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成17年4月14日 (2005.4.14)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2006-70242 (P2006-70242A)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(43) 公開日	平成18年3月16日 (2006.3.16)	(74) 代理人	100101362
審査請求日	平成19年11月13日 (2007.11.13)		弁理士 後藤 幸久
審査番号	不服2011-25627 (P2011-25627/J1)	(72) 発明者	高橋 亜紀子
審査請求日	平成23年11月28日 (2011.11.28)		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
(31) 優先権主張番号	特願2004-230889 (P2004-230889)	(72) 発明者	内藤 友也
(32) 優先日	平成16年8月6日 (2004.8.6)		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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	和田 博
			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
		最終頁に続く	

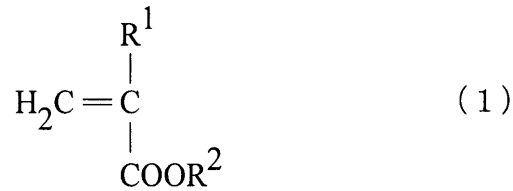
(54) 【発明の名称】 粘着シート類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の少なくとも一方の面に粘着剤層が形成された構成を有する粘着シート類であって、支持体の少なくとも一方の面に、水分散型アクリル系重合体を含有するポリマー組成物によるポリマー層、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとを含有する水分散型アクリル系粘着剤による粘着剤層が、この順で形成された構成を有し、
前記水分散型アクリル系重合体におけるアクリル系重合体を構成するモノマー成分は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、下記式（1）で表されるアクリル系化合物であり、下記式（1）において、 R^2 は炭素数が 2 ～ 14 のアルキル基であり、
前記粘着付与樹脂を含有するエマルジョンは、粘着付与樹脂を有機溶剤に溶解させた後、エマルジョン化して調製した粘着付与樹脂を含有するエマルジョンであり、
ドイツ工業規格 DIN 75201 に従ったフォグニング試験による反射率が 70% 以上であることを特徴とする粘着シート類。

【化 1】



(式 (1) において、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はアルキル基を示す。)

【請求項 2】

10

前記アクリル系重合体を構成するモノマー成分全量に対する前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルの割合が、80 重量%以上である請求項 1 に記載の粘着シート類。

【請求項 3】

前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルは、アクリル酸ブチル単独、またはアクリル酸ブチルとアクリル酸 2-エチルヘキシルの組み合わせであり、アクリル酸ブチルとアクリル酸 2-エチルヘキシルとの割合が、アクリル酸 2-エチルヘキシル/アクリル酸ブチル (重量比) = 0/100 ~ 55/45 である請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート類。

【請求項 4】

粘着剤層の厚みが、2 ~ 50 μm である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の粘着シート類。

20

【請求項 5】

前記粘着付与樹脂が、ロジンエステル樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、炭化水素系粘着付与樹脂、及びフェノール系粘着付与樹脂からなる群より選択された少なくとも 1 の粘着付与樹脂である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の粘着シート類。

【請求項 6】

前記有機溶剤が脂環式炭化水素系有機溶剤である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の粘着シート類。

【請求項 7】

有機溶剤の残存量が、150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間加熱した後、10 $\mu\text{g/g}$ 以下である請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の粘着シート類。

30

【請求項 8】

支持体としての基材の両面に、ポリマー層を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層が形成された構成を有する請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の粘着シート類。

【請求項 9】

何れか一方の側の粘着付与樹脂含有粘着剤層が、両面が剥離面となっている剥離ライナーにより保護された構成を有しており、さらに、他方の側の粘着付与樹脂含有粘着剤層は、粘着シート類をロール状に巻回することにより、前記剥離ライナーの他方の剥離面により保護された構成である請求項 8 に記載の粘着シート類。

【請求項 10】

自動車用材料又は住宅用材料の固定の際に用いられる請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の粘着シート類。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着シート類に関し、さらに詳しくは、高い接着性を有し、且つ優れた端末剥がれ防止性を有するとともに、有機溶剤の残存量が少なく、さらに、フォギング現象の発生が少ない粘着シート類 (粘着テープ、粘着シート、粘着フィルムなど) に関する。

【背景技術】

【0002】

水分散型のアクリル系重合体を用いた水分散型アクリル系粘着剤は、溶剤型アクリル系

50

粘着剤のように、溶媒として有機溶剤が用いられていないため、環境衛生上望ましく、耐溶剤性の観点でも優れている利点を有している（非特許文献1参照）。しかし、アクリル系粘着剤が用いられた粘着剤層では、アクリル系重合体は接着性や端末剥がれ防止性（被着体に貼付された後、端部が剥がれにくいという特性）が低く、発現しがたいため、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンを用いることにより、接着性や端末剥がれ防止性を高めている。しかし、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンは、その製造工程にて、粘着付与樹脂の溶解粘度や熔融粘度を低下させる目的等で、有機溶剤を使用する場合がある（特許文献1参照）。なお、有機溶剤を使用しないで、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンを製造するには、高温高压下で乳化をしなければならず、軟化温度の高い樹脂では、その方法が非常に困難であったり、また、使用する乳化剤の種類や量に大きな制限を受けたりする場合が多い。このように、製造作業性や、粘着特性を満足させるために、有機溶剤を使用して、粘着付与樹脂を溶解させる場合がある。粘着付与樹脂を含有するエマルジョンを製造する際に、有機溶剤を用いた場合、通常は、減圧留去させるものの、最終製品には、前記有機溶剤が微量ながら残存しているという問題があった。

10

【0003】

また、粘着付与樹脂を添加して作製された粘着テープでは、自動車の内装材として長期間使用した際に、粘着テープ中の揮発成分がフロントガラス等に付着し、曇りを生じさせる、いわゆる「フォギング現象」が見られ問題となっていた。

【0004】

【特許文献1】特開2002-285137号公報

20

【0005】

【非特許文献1】「粘着ハンドブック」，第2版，日本粘着テープ工業会，1995（平成7）年10月12日，p. 150-156

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

従って、本発明の目的は、高い接着性を有し、且つ優れた端末剥がれ防止性を有するとともに、有機溶剤の残存量が少ない粘着シート類を提供することにある。

本発明の他の目的は、さらに、フォギング現象の発生が低減化された粘着シート類を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、粘着付与樹脂の含有量を減少させたり、粘着剤層の厚みを薄くしたりすると、各種被着体に対する所望の接着性を満足させることができなくなるので、残存有機溶剤もフォギング現象の発生も粘着付与樹脂から発生することに着目して、粘着付与樹脂による性能向上効果を低下させることなく、その含有量を効果的に減少させることができる方法を見出した。具体的には、粘着付与樹脂を含有する粘着剤層を、特定のポリマー層を介して、支持体上に形成することにより、粘着シート全体としての粘着付与樹脂の含有量を低減させることができ、しかも、粘着付与樹脂による性能向上効果を有効に保持させることができることを見出した。このように、被着体と接触する粘着シート類の表面層のみに粘着付与樹脂を含有する粘着剤層を設け、下層部分は粘着付与樹脂を含有しないポリマー層のみで形成することにより、粘着剤層の接着性と、端末剥がれ防止性とを優れたレベルで保持しつつ、粘着シート類における有機溶剤の残存量を低下させ、また、フォギング現象の発生も低減させることができることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

40

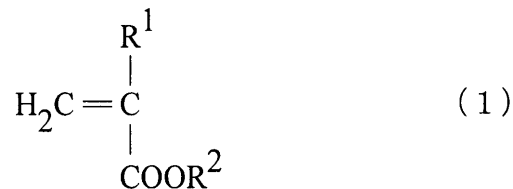
【0008】

すなわち、本発明は、支持体の少なくとも一方の面に粘着剤層が形成された構成を有する粘着シート類であって、支持体の少なくとも一方の面に、水分散型アクリル系重合体を含有するポリマー組成物によるポリマー層、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとを含有する水分散型アクリル系粘着剤による粘着剤層が、この

50

順で形成された構成を有し、前記水分散型アクリル系重合体におけるアクリル系重合体を構成するモノマー成分は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、下記式(1)で表されるアクリル系化合物であり、下記式(1)において、 R^1 は炭素数が2～14のアルキル基であり、前記粘着付与樹脂を含有するエマルジョンは、粘着付与樹脂を有機溶剤に溶解させた後、エマルジョン化して調製した粘着付与樹脂を含有するエマルジョンであり、ドイツ工業規格DIN75201に従ったフォギング試験による反射率が70%以上であることを特徴とする粘着シート類を提供する。

【化2】



(式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はアルキル基を示す。)

さらに、前記粘着シート類では、前記アクリル系重合体を構成するモノマー成分全量に対する前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの割合が、80重量%以上であることが好ましい。

さらに、前記粘着シート類では、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アクリル酸ブチル単独、またはアクリル酸ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシルの組み合わせであり、アクリル酸ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシルとの割合が、アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸ブチル(重量比) = 0/100～55/45であってもよい。

【0009】

前記シート類では、粘着剤層の厚みは、2～50μmであることが好ましい。

さらに、前記粘着シート類では、前記粘着付与樹脂が、ロジンエステル樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、炭化水素系粘着付与樹脂、及びフェノール系粘着付与樹脂からなる群より選択された少なくとも1の粘着付与樹脂であってもよい。

さらに、前記粘着シート類では、前記有機溶剤が脂環式炭化水素系有機溶剤であってもよい。

さらに、前記粘着シート類は、有機溶剤の残存量が、150℃で30分間加熱した後、10μg/g以下であることが好ましい。

さらに、前記粘着シート類は、支持体としての基材の両面に、ポリマー層を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層が形成された構成を有していてもよい。

さらに、前記粘着シート類は、何れか一方の側の粘着付与樹脂含有粘着剤層が、両面が剥離面となっている剥離ライナーにより保護された構成を有しており、さらに、他方の側の粘着付与樹脂含有粘着剤層は、粘着シート類をロール状に巻回することにより、前記剥離ライナーの他方の剥離面により保護された構成であってもよい。

【0010】

本発明の粘着シート類は、自動車用材料又は住宅用材料の固定の際に好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明の粘着シート類によれば、高い接着性を有し、且つ優れた端末剥がれ防止性を有するとともに、有機溶剤の残存量が少ない。さらに、フォギング現象の発生を低減化させることができる。従って、自動車用材料又は住宅用材料の固定の際に用いられる粘着シート類として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に、本発明の実施の形態を、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、同一の部材や部位などには同一の符号を付している場合がある。

【0013】

本発明の粘着シート類は、図1で示されるように、支持体の少なくとも一方の面に、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとを含有する水分散型アクリル系粘着剤による粘着剤層（「粘着付与樹脂含有粘着剤層」と称する場合がある）が、水分散型アクリル系重合体を含有し且つ粘着付与樹脂を含有していないポリマー組成物によるポリマー層を介して、形成された構成を有している。このように、前記粘着シート類は、粘着面となる粘着付与樹脂含有粘着剤層が、ポリマー層を介して支持体上に形成されているので、粘着付与樹脂含有粘着剤層およびポリマー層の全体の厚みを、従来又は通常の粘着剤層の厚みで保持することにより、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みを低減させても、粘着シート類は、高い接着性および優れた端末剥がれ防止性を発揮することができる。従って、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みを、粘着シート類が高い接着性や優れた端末剥がれ防止性を確保することが可能な範囲のうち、最小限の厚みにまで薄くすることができる。そのため、本発明の粘着シート類は、高い接着性および優れた端末剥がれ防止性を確保しつつ、有機溶剤の残存量を効果的に低減させることができ、さらに、フォギング現象の発生を低減させることができる。

【0014】

図1(a)～(f)は、それぞれ、本発明の粘着シート類の例を示す概略断面図である。図1において、11～16は、それぞれ、粘着シート類、2は基材、3はポリマー層、4は粘着付与樹脂含有粘着剤層、5は剥離ライナーである。図1(a)で示される粘着シート類11は、支持体としての基材2の両面に、ポリマー層3を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層4が形成された構成を有しており、且つ両面の粘着付与樹脂含有粘着剤層4は、それぞれ、片面のみが剥離面となっている剥離ライナー5により保護された構成を有している。また、図1(b)で示される粘着シート類12は、支持体としての基材2の両面に、ポリマー層3を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層4が形成された構成を有しており、且つ何れか一方の側の粘着付与樹脂含有粘着剤層4が、両面が剥離面となっている剥離ライナー5により保護された構成を有しており、さらに、他方の側の粘着付与樹脂含有粘着剤層4は、粘着シート類12をロール状に巻回することにより、前記剥離ライナー5の他方の剥離面により保護された構成とすることができる。

【0015】

また、図1(c)で示される粘着シート類13は、支持体としての基材2の片面に、ポリマー層3を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層4が形成された構成を有しており、且つ粘着付与樹脂含有粘着剤層4は、片面のみが剥離面となっている剥離ライナー5により保護された構成を有している。図1(d)で示される粘着シート類14は、支持体としての基材2の片面に、ポリマー層3を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層4が形成された構成を有しており、且つ支持体としての基材2の背面は剥離面となっており、粘着付与樹脂含有粘着剤層4は、粘着シート類14をロール状に巻回することにより、支持体としての基材2の背面に形成された剥離面により保護された構成とすることができる。

【0016】

さらにまた、図1(e)で示される粘着シート類15は、支持体としての剥離ライナー5の片面（片面のみが剥離面となっている剥離ライナーにおける剥離面側の片面）に、ポリマー層3を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層4が形成された構成を有しており、且つ粘着付与樹脂含有粘着剤層4は、片面のみが剥離面となっている剥離ライナー5により保護された構成を有している。図1(f)で示される粘着シート類16は、支持体としての剥離ライナー5（両面が剥離面となっている剥離ライナー）の片面に、ポリマー層3を介して、粘着付与樹脂含有粘着剤層4が形成された構成を有しており、且つ粘着付与樹脂含有粘着剤層4は、粘着シート類16をロール状に巻回することにより、支持体としての剥離ライナー5の他方の剥離面により保護された構成とすることができる。なお、図1(f)

）では、粘着シート類は、両面が剥離面となっている剥離ライナー／ポリマー層／粘着付与樹脂含有粘着剤層の層構成を有しているが、ポリマー層／粘着付与樹脂含有粘着剤層／両面が剥離面となっている剥離ライナーの層構成を有している粘着シート類と同様である。

【0017】

このように、本発明の粘着シート類は、基材を有している粘着シート類（基材付き粘着シート類）であってもよく、基材を有していない粘着シート類（基材レス粘着シート類）であってもよい。また、粘着シート類は、両面が粘着面となっている両面粘着シート類、片面のみが粘着面となっている粘着シート類のいずれであってもよい。なお、粘着シート類が基材レス粘着シート類である場合、支持体としては、粘着剤層に対して剥離性を発揮することが可能な支持体（例えば、剥離ライナーなど）を用いることができる。

10

【0018】

[粘着付与樹脂含有粘着剤層]

粘着付与樹脂含有粘着剤層は、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョン（「粘着付与樹脂含有エマルジョン」と称する場合がある）とを含有する水分散型アクリル系粘着剤による粘着剤層である。

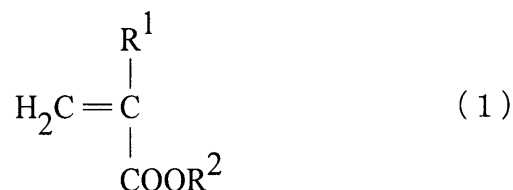
【0019】

（水分散型アクリル系重合体）

粘着付与樹脂含有粘着剤層において、水分散型アクリル系重合体は、アクリル系重合体が水に分散されているエマルジョン形態のアクリル系重合体組成物である。アクリル系重合体は、粘着剤のベースポリマー（粘着剤の基本成分）として用いられている。アクリル系重合体では、主構成単量体成分（モノマー主成分）として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（アクリル酸アルキルエステル、メタアクリル酸アルキルエステル）が用いられている。前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、下記式（1）で表されるアクリル系化合物を好適に用いることができる。

20

【化1】



30

（式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はアルキル基を示す。）

【0020】

前記式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基である。また、 R^2 はアルキル基である。具体的には、 R^2 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、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等の炭素数が1～20のアルキル基などが挙げられる。 R^2 のアルキル基としては、炭素数が2～14のアルキル基が好ましく、さらには炭素数が2～10のアルキル基（特に、ブチル基、2-エチルヘキシル基）が好適である。

40

【0021】

具体的には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2-エ

50

チルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシルなどが挙げられる。

【0022】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸ブチルを単独で用いてもよく、アクリル酸ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシルとを組み合わせて用いてもよい。なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして、アクリル酸ブチルを単独で用いるか、アクリル酸ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシルとを組み合わせて用いる場合、アクリル酸ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシルとの割合としては、特に制限されないが、例えば、アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸ブチル(重量比) = 0/100 ~ 55/45 (好ましくは5/95 ~ 60/40) 程度の範囲から選択することができる。

10

【0023】

アクリル系重合体を構成するモノマー成分としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルをモノマー主成分としていれば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合が可能な他のモノマー成分(「共重合性モノマー成分」と称する場合がある)が用いられていてもよい。なお、アクリル系重合体を構成するモノマー成分全量に対する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの割合としては、80重量%以上(例えば、80 ~ 99.8重量%)、好ましくは85重量%以上(例えば、85 ~ 99.5重量%)、さらに好ましくは90重量%以上(90 ~ 99重量%)であることが望ましい。

20

【0024】

共重合性モノマー成分としては、アクリル系重合体に架橋点を導入させるためや、アクリル系重合体の凝集力を高めるために用いることができる。共重合性モノマー成分は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】

具体的には、共重合性モノマー成分としては、アクリル系重合体に架橋点を導入させるために、官能基含有モノマー成分(特に、アクリル系重合体に熱架橋する架橋点を導入させるための熱架橋性官能基含有モノマー成分)を用いることができる。官能基含有モノマー成分を用いることにより、被着体に対する接着力を向上させることができる。このような官能基含有モノマー成分としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合が可能であり、且つ架橋点となる官能基を有しているモノマー成分であれば特に制限されず、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イソクロトン酸等のカルボキシル基含有モノマー又はその酸無水物(無水マレイン酸、無水イコタン酸など)；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルの他、ビニルアルコール、アリルアルコールなどの水酸基含有モノマー；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-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)アクリルアミドなどのアミド系モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸 ϵ -ブチルアミノエチルなどのアミノ基含有モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジルなどのエポキシ基含有モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ含有モノマー；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などの窒素原子含有環を有するモノマーなどが挙げられる。官

30

40

50

能基含有モノマー成分としては、アクリル酸等のカルボキシル基含有モノマー又はその酸無水物を好適に用いることができる。

【0026】

官能基含有モノマー成分の使用量としては、例えば、モノマー主成分としての（メタ）アクリル酸アルキルエステル：100重量部に対して12重量部以下（例えば、0.5～12重量部、好ましくは1～8重量部）の範囲から選択することができる。

【0027】

また、共重合性モノマー成分としては、アクリル系重合体の凝集力を高めるために、他の共重合性モノマー成分を用いることができる。他の共重合性モノマー成分としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；スチレン、置換スチレン（ α -メチルスチレン等）、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル〔（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、シクロペンチルジ（メタ）アクリレートなど〕や、（メタ）アクリル酸イソボルニルなどの非芳香族性環含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸アリールエステル〔（メタ）アクリル酸フェニルなど〕、（メタ）アクリル酸アリールオキシアルキルエステル〔（メタ）アクリル酸フェノキシエチルなど〕や、（メタ）アクリル酸アリールアルキルエステル〔（メタ）アクリル酸ベンジルエステル〕などの芳香族性環含有（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基含有モノマー；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどの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などのビニルエーテル系モノマーの他、1,6-ヘキサレンジオールジ（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、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルジ（メタ）アクリレート、ヘキシルジ（メタ）アクリレートなどの多官能モノマー等が挙げられる。

【0028】

水分散型アクリル系重合体は、前記モノマー成分を用いて、公知乃至慣用の重合方法（例えば、溶液重合方法、乳化重合方法、塊状重合方法、紫外線照射による重合方法など）により調製することができる。なお、重合の際には、一般的な一括仕込み方法（一括重合方法）、モノマー滴下方法（連続滴下方法、分割滴下方法など）などの各種重合方法を採用することができる。重合温度は、モノマーの種類や、重合開始剤の種類などに応じて適宜選択することができ、例えば、20～100℃の範囲から選択できる。

【0029】

重合時に用いられる重合開始剤としては、重合方法の種類に応じて、公知乃至慣用の重合開始剤から適宜選択することができる。重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス（N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン）、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4,

10

20

30

40

50

4-トリメチルペンタン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート等のアゾ系重合開始剤; 過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩; ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、過酸化水素等の過酸化物系重合開始剤; フェニル置換エタン等の置換エタン系重合開始剤; 芳香族カルボニル化合物; 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[例えば、過酸化物とアスコルビン酸との組み合わせ(過酸化水素水とアスコルビン酸との組み合わせ等)、過酸化物と鉄(II)塩との組み合わせ(過酸化水素水と鉄(II)塩との組み合わせ等)、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ等によるレドックス系重合開始剤など]が挙げられる。重合開始剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0030】

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、全モノマー成分: 100重量部に対して0.005~1重量部程度の範囲から選択することができる。

【0031】

また、重合の際には、分子量を調整するために、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、公知乃至慣用の連鎖移動剤を用いることができ、例えば、ドデカンチオール(ラウリルメルカプタン)、グリシジルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2, 3-ジメチルカプト-1-プロパノール等のメルカプタン類の他、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。連鎖移動剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、通常の使用量であればよく、例えば、全モノマー成分100重量部に対して0.001~0.5重量部程度の範囲から選択することができる。

20

【0032】

水分散型アクリル系重合体は、エマルジョンの形態を有しているので、乳化重合方法を利用して調製されたエマルジョン形態の重合物をそのまま用いて、水分散型アクリル系重合体を調製してもよく、または、乳化重合方法以外の重合方法(例えば、溶液重合方法など)を利用して調製されたアクリル系重合体を水に分散させて、水分散型アクリル系重合体を調製してもよい。なお、乳化重合の際や、アクリル系重合体を水に分散させる際には、乳化剤を用いることができる。乳化剤は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

30

【0033】

具体的には、乳化剤としては、例えば、何れの形態の乳化剤であってもよいが、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤を好適に用いることができる。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、ラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸塩型アニオン系乳化剤; ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩型アニオン系乳化剤; ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩型アニオン系乳化剤; ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩型アニオン系乳化剤; スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル二ナトリウム等のスルホコハク酸型アニオン系乳化剤などが挙げられる。また、ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル型ノニオン系乳化剤; ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル型ノニオン系乳化剤; ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などが挙げられる。

40

【0034】

乳化剤の使用量としては、アクリル系重合体をエマルジョンの形態に調製することが可

50

能な使用量であれば特に制限されず、例えば、アクリル系重合体又はモノマー成分全量に対して0.2～10重量%（好ましくは0.5～5重量%）程度の範囲から選択することができる。

【0035】

（粘着付与樹脂含有エマルジョン）

粘着付与樹脂含有粘着剤層において、粘着付与樹脂含有エマルジョンは、粘着付与樹脂が水に分散されているエマルジョン形態の粘着付与樹脂組成物である。粘着付与樹脂としては、特に制限されないが、例えば、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、炭化水素系粘着付与樹脂、フェノール系粘着付与樹脂、ケトン系粘着付与樹脂、エポキシ系粘着付与樹脂、ポリアミド系粘着付与樹脂、エラストマー系粘着付与樹脂などが挙げられる。粘着付与樹脂は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0036】

具体的には、ロジン系粘着付与樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの未変性ロジン（生ロジン）や、これらの未変性ロジンを水添化、不均化、重合などにより変性した変性ロジン（水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジンの他、その他の化学的に修飾されたロジンなど）の他、各種のロジン誘導体などが挙げられる。前記ロジン誘導体としては、例えば、未変性ロジンをアルコール類によりエステル化したロジンのエステル化合物や、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジンなどの変性ロジンをアルコール類によりエステル化した変性ロジンのエステル化合物などのロジンエステル類；未変性ロジンや変性ロジン（水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジンなど）を不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジン類；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；未変性ロジン、変性ロジン（水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジンなど）、不飽和脂肪酸変性ロジン類や不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類におけるカルボキシル基を還元処理したロジンアルコール類；未変性ロジン、変性ロジンや、各種ロジン誘導体等のロジン類（特に、ロジンエステル類）の金属塩などが挙げられる。

20

【0037】

テルペン系粘着付与樹脂としては、例えば、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジペンテン重合体などのテルペン系樹脂や、これらのテルペン系樹脂を変性（フェノール変性、芳香族変性、水素添加変性、炭化水素変性など）した変性テルペン系樹脂（例えば、テルペナーフェノール系樹脂、スチレン変性テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン系樹脂、水素添加テルペン系樹脂など）などが挙げられる。

30

【0038】

炭化水素系粘着付与樹脂としては、例えば、脂肪族系炭化水素樹脂〔炭素数4～5のオレフィンやジエン（ブテン-1、イソブチレン、ペンテン-1等のオレフィン；ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン等のジエンなど）などの脂肪族炭化水素の重合体など〕、芳香族系炭化水素樹脂〔炭素数が8～10であるビニル基含有芳香族系炭化水素（スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデン、メチルインデンなど）の重合体など〕、脂肪族系環状炭化水素樹脂〔いわゆる「C4石油留分」や「C5石油留分」を環化二量体化した後重合させた脂環式炭化水素系樹脂、環状ジエン化合物（シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、ジペンテンなど）の重合体又はその水素添加物、下記の芳香族系炭化水素樹脂や脂肪族・芳香族系石油樹脂の芳香環を水素添加した脂環式炭化水素系樹脂など〕、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など）、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などの各種の炭化水素系の樹脂が挙げられる。

40

【0039】

フェノール系粘着付与樹脂としては、各種フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物などが挙げられる。前記フェノール類としては、例えば、フェノール、m-クレゾール、3,5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシンなどが挙げられる。具体的には、フェノール系粘着付与樹脂には、例えば、アルキルフェノール系樹脂、キシレン-

50

ホルムアルデヒド系樹脂などが含まれる。また、フェノール系粘着付与樹脂としては、前述のフェノール類とホルムアルデヒドとをアルカリ触媒で付加反応させたレゾールや、前述のフェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒で縮合反応させて得られるノボラックの他、ロジン類（未変性ロジン、変性ロジンや、各種ロジン誘導体など）にフェノールを酸触媒で付加させ熱重合することにより得られるロジンフェノール樹脂なども用いることができる。

【0040】

ケトン系粘着付与樹脂としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノンやメチルシクロヘキサノンなどのケトン類とホルムアルデヒドとの縮合物などが挙げられる。

10

【0041】

粘着付与樹脂含有エマルジョンは、粘着付与樹脂を水に分散させて調製することができる。粘着付与樹脂を水に分散させる際には、乳化剤を用いることができる。このような乳化剤としては、前記水分散型アクリル系重合体を調製する際に用いられる乳化剤として例示の乳化剤の中から、1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。具体的には、乳化剤としては、例えば、何れの形態の乳化剤であってもよいが、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤を好適に用いることができる。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、ラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸塩型アニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩型アニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩型アニオン系乳化剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩型アニオン系乳化剤；スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル二ナトリウム等のスルホコハク酸型アニオン系乳化剤などが挙げられる。また、ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル型ノニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル型ノニオン系乳化剤；ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などが挙げられる。

20

30

【0042】

なお、水分散型アクリル系重合体を調製する際の乳化剤と、粘着付与樹脂含有エマルジョンを調製する際の乳化剤とは、同一の乳化剤または異なる乳化剤のいずれであってもよいが、例えば、一方がアニオン系乳化剤であれば、他方もアニオン系乳化剤を用いることが好ましく、また、一方がノニオン系乳化剤であれば、他方もノニオン系乳化剤を用いることが好ましい。

【0043】

乳化剤の使用量としては、粘着付与樹脂をエマルジョンの形態に調製することが可能な使用量であれば特に制限されず、例えば、粘着付与樹脂全量（固形分）に対して0.2～10重量%（好ましくは0.5～5重量%）程度の範囲から選択することができる。

40

【0044】

粘着付与樹脂をエマルジョンの形態で調製する際に、粘着付与樹脂を溶解させるために、通常、有機溶剤が用いられる。このような有機溶剤としては、一般的には、トルエン等の芳香族炭化水素系有機溶剤が用いられるが、芳香族炭化水素系有機溶剤の代わりに、低毒性の脂環式炭化水素系有機溶剤を用いると、環境や人体に対する影響を低減させることができる。従って、粘着付与樹脂含有エマルジョンとしては、粘着付与樹脂を脂環式炭化水素系有機溶剤に溶解させた後、エマルジョン化して調製した粘着付与樹脂含有エマルジョンが好適である。

【0045】

このような脂環式炭化水素系有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサン類（シクロヘ

50

キサンや、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、メチルエチルシクロヘキサン等のアルキル基含有シクロヘキサンなど)の他、該シクロヘキサン類に対応するシクロペンタン類(シクロペンタンやアルキル基含有シクロペンタンなど)、シクロヘプタン類(シクロヘプタンやアルキル基含有シクロヘプタンなど)、シクロオクタン類(シクロオクタンやアルキル基含有シクロオクタンなど)などが挙げられる。

【0046】

なお、粘着付与樹脂を溶解させるために用いられる有機溶剤は、単独で又は2種以上組み合わせる用いることができる。

【0047】

また、このような有機溶剤の使用量は、特に制限されないが、粘着付与樹脂を溶解させて、必要に応じて乳化剤を用いて水に分散させることが可能な使用量であればよいが、できるだけ最小限の使用量となっていることが好ましい。なお、有機溶剤は、粘着付与樹脂含有エマルジョンを調製した後は、公知乃至慣用の除去方法(例えば、減圧留去方法など)により、できるだけ除去することが重要である。

【0048】

粘着付与樹脂含有エマルジョンとしては、粘着付与樹脂含有エマルジョン中の粘着付与樹脂が、水分散型アクリル系重合体中のアクリル系重合体：100重量部に対して10～100重量部(好ましくは15～80重量部、さらに好ましくは20～60重量部)となる割合で用いることが望ましい。粘着付与樹脂含有エマルジョンが、粘着付与樹脂含有エマルジョン中の粘着付与樹脂が、水分散型アクリル系重合体中のアクリル系重合体：100重量部に対して10重量部未満となる配合量で配合されている場合、粘着付与樹脂の添加効果が充分でなく、目的とする粘着力が得られなくなり、また、端末剥がれ防止性が低下し、一方、100重量部を超えた配合量で配合されている場合、有機溶剤の残存量が増大し、また、アクリル系重合体との相溶性が劣ることにより、粘着力が低下する場合がある。

【0049】

(他の成分)

粘着付与樹脂含有粘着剤層を形成するための水分散型アクリル系粘着剤には、必要に応じて、架橋剤が用いられていてもよい。架橋剤としては、特に制限されず、公知乃至慣用の架橋剤(例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、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、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、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、アミン系架橋剤など)の中から適宜選択して用いることができる。なお、架橋剤は、油溶性の架橋剤、水溶性の架橋剤の何れであってもよい。架橋剤は単独で又は2種以上組み合わせる用いることができる。架橋剤の使用量としては、特に制限されず、例えば、水分散型アクリル系重合体中のアクリル系重合体：100重量部に対して10重量部以下(例えば、0.005～10重量部、好ましくは0.01～5重量部)程度の範囲から選択することができる。

【0050】

また、粘着付与樹脂含有粘着剤層を形成するための水分散型アクリル系粘着剤には、必要に応じて、その他の添加剤(例えば、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、剥離調整剤、可塑剤、軟化剤、充填剤、着色剤(顔料や染料など)、界面活性剤、帯電防止剤など)が含まれていてもよく、また、pHを調整するための塩基(アンモニア水など)や酸などが含まれていてもよい。

【0051】

粘着付与樹脂含有粘着剤層は、前記成分(水分散型アクリル系重合体、粘着付与樹脂含有エマルジョンの他、必要に応じて架橋剤や各種添加剤など)を、それぞれ所定量で混合又は混練することにより調製された水分散型アクリル系粘着剤を、所定の面上に塗布して乾燥又は硬化させることにより、形成することができる。水分散型アクリル系粘着剤の塗

布に際しては、慣用のコーター（例えば、グラビヤロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーターなど）を用いることができる。

【0052】

粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みは、例えば、 $2 \sim 150 \mu\text{m}$ （好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ ）の範囲から選択することができるが、特に $2 \sim 50 \mu\text{m}$ （中でも、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ ）であることが好適である。なお、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みは、有機溶剤の残存量を低減させるため、水分散型アクリル系重合体を含有し且つ粘着付与樹脂を含有していないポリマー組成物によるポリマー層の厚みよりも、薄い方が好ましい。また、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みが薄すぎると、粘着シート類の接着性や端末剥がれ防止性が低下するので、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みとしては、接着性や端末剥がれ防止性に応じて、できるだけ薄くなるように適宜設定することができる。

10

【0053】

[ポリマー層]

ポリマー層は、水分散型アクリル系重合体を含有し且つ粘着付与樹脂を含有していないポリマー組成物によるポリマー層である。ポリマー層を形成するためのポリマー組成物に含まれる水分散型アクリル系重合体（「ポリマー層用水分散型アクリル系重合体」と称する場合がある）としては、アクリル系重合体が水に分散されているエマルジョン形態のアクリル系重合体組成物である。ポリマー層用水分散型アクリル系重合体としては、粘着付与樹脂含有粘着剤層を形成するための水分散型アクリル系粘着剤中に含まれる水分散型アクリル系重合体（「粘着剤層用水分散型アクリル系重合体」と称する場合がある）の項で例示の水分散型アクリル系重合体の中から1種又は2種以上を適宜選択して用いることができる。

20

【0054】

なお、ポリマー層用水分散型アクリル系重合体は、粘着剤層用水分散型アクリル系重合体と、同一の水分散型アクリル系重合体、異なる水分散型アクリル系重合体の何れであってもよい。また、ポリマー層用水分散型アクリル系重合体中のアクリル系重合体や乳化剤などは、粘着剤層用水分散型アクリル系重合体中のアクリル系重合体や乳化剤などと、同一であっても、異なってもよい。

【0055】

従って、ポリマー層を形成するためのポリマー組成物は、粘着付与樹脂含有粘着剤層を形成するための水分散型アクリル系粘着剤から粘着付与樹脂含有エマルジョンを取り除いた組成物に相当している。

30

【0056】

ポリマー層は、水分散型アクリル系重合体の他、必要に応じて架橋剤や各種添加剤などを、それぞれ所定量で混合又は混練することにより調製された水分散型アクリル系重合体組成物（ポリマー組成物）を、所定の面上に塗布して乾燥又は硬化させることにより、形成することができる。ポリマー組成物の塗布に際しては、前記水分散型アクリル系粘着剤の塗布と同様に、慣用のコーター（例えば、グラビヤロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーターなど）を用いることができる。

40

【0057】

ポリマー層の厚み（乾燥後の厚み）は、例えば、 $2 \sim 150 \mu\text{m}$ （好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ ）の範囲から選択することができるが、特に $20 \sim 150 \mu\text{m}$ （中でも、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ ）であることが好適である。なお、ポリマー層の厚みは、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みに応じて適宜設定することができる。ポリマー層の厚みを厚くすることにより、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みを薄くすることが可能である。

【0058】

なお、ポリマー層の厚みと、粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みと間には、特別な条件（例えば、それぞれの厚みの比など）等の制限は特にないが、ポリマー層および粘着付与樹脂

50

脂含有粘着剤層の総厚み（乾燥後の総厚み）は、例えば、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ （好ましくは $50 \sim 150 \mu\text{m}$ ）であることが望ましい。

【0059】

〔支持体〕

本発明の粘着シート類では、支持体としては、基材や、剥離ライナーを好適に用いることができる。前述のように、支持体が基材である場合、粘着シート類は、基材付き粘着シート類であり、支持体が基材ではなく、剥離ライナーである場合、粘着シート類は、基材レス粘着シート類である。なお、支持体は、ポリマー層および粘着付与樹脂含有粘着剤層の積層体において、ポリマー層側の面と接触している。従って、粘着付与樹脂含有粘着剤層の表面のみを保護する剥離ライナー〔例えば、図1（a）～（c）における剥離ライナー5や、図1（e）における粘着付与樹脂含有粘着剤層4の表面を保護している剥離ライナー5など〕は、支持体には含まれないが、ポリマー層の表面のみを保護する剥離ライナー〔例えば、図1（e）におけるポリマー層3の表面を保護している剥離ライナー5など〕や、ポリマー層および粘着付与樹脂含有粘着剤層の両方の表面を保護する剥離ライナー〔例えば、図1（f）における剥離ライナー5など〕は、支持体に含まれる。このように、支持体としての剥離ライナーは、ポリマー層および粘着付与樹脂含有粘着剤層の積層体を支持しているとともに、ポリマー層の表面、又はポリマー層および粘着付与樹脂含有粘着剤層の両方の表面を、保護することができる。

10

【0060】

支持体において、基材としては、例えば、ポリオレフィン製シート又はフィルム（ポリエチレン製シート又はフィルム、ポリプロピレン製シート又はフィルム、エチレン-プロピレン共重合体製シート又はフィルムなど）、ポリエステル製シート又はフィルム（ポリエチレンテレフタレート製シート又はフィルムなど）、塩化ビニル系樹脂製シート又はフィルム、酢酸ビニル系樹脂製シート又はフィルム、ポリイミド系樹脂製シート又はフィルム、ポリアミド系樹脂製シート又はフィルム、フッ素系樹脂製シート又はフィルム、セロハン類などのプラスチックシート又はフィルム類；和紙、クラフト紙、グラシン紙、上質紙、合成紙、トップコート紙などの紙類；綿繊維、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などの天然繊維、半合成繊維又は合成繊維の繊維状物質などからなる単独又は混紡などの織布や不織布等の布類；天然ゴム、ブチルゴム等からなるゴムシート類；ポリウレタン、ポリクロロプレングム等からなる発泡体による発泡体シート類；アルミニウム箔、銅箔等の金属箔；これらの複合体などが挙げられる。前記プラスチックシート又はフィルム類は、無延伸タイプ、延伸タイプ（1軸延伸タイプまたは2軸延伸タイプ）の何れであってもよい。基材は、単層の形態を有していてもよく、積層された形態を有していてもよい。

20

30

【0061】

なお、基材には、必要に応じて、充填剤（無機充填剤、有機充填剤など）、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、着色剤（顔料、染料など）等の各種添加剤が配合されていてもよい。

【0062】

基材の表面（特に、ポリマー層側の表面）には、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理等の物理的処理、下塗り処理、背面処理等の化学的処理などの適宜な公知乃至慣用の表面処理が施されていてもよい。

40

【0063】

基材の厚さは、目的に応じて適宜選択できるが、一般には、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ （好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ ）程度である。

【0064】

（剥離ライナー）

支持体において、剥離ライナーとしては、特に制限されず、公知の剥離ライナーから適宜選択して用いることができる。剥離ライナーとしては、剥離処理剤による剥離処理層を

50

少なくとも一方の表面に有する基材を好適にもちいることができ、また、フッ素系ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等）からなる低接着性基材や、無極性ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂など）からなる低接着性基材なども用いることができる。

【0065】

剥離ライナーの基材としては、プラスチックシート又はフィルム類が好適に用いられるが、支持体としての基材として例示の紙類、布類、ゴムシート類、発泡体シート類、金属箔なども用いることができる。前記剥離ライナーの基材のプラスチックシート又はフィルムとしては、特に制限されず、例えば、支持体としての基材として例示のプラスチックシート又はフィルム類から適宜選択することができる。

10

【0066】

また、剥離処理層を形成する剥離処理剤としては、公知乃至慣用の剥離処理剤（シリコン系剥離処理剤、フッ素系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤など）を用いることができる。

【0067】

剥離ライナーにおける基材や剥離処理層の厚みなどは、特に制限されず、目的などに応じて適宜選択することができる。剥離ライナーの総厚みとしては、例えば、15 μm 以上であることが好ましく、さらに好ましくは25～500 μm である。

20

【0068】

なお、粘着付与樹脂含有粘着剤層の表面のみを保護する剥離ライナーは、支持体としての剥離ライナーとして例示の剥離ライナーから適宜選択することができる。粘着付与樹脂含有粘着剤層の表面のみを保護する剥離ライナーと、支持体としての剥離ライナーとは、同一の構成を有する剥離ライナーであってもよく、異なる構成を有する剥離ライナーであってもよい。

【0069】

[粘着シート類]

本発明の粘着シート類は、前述のように、粘着付与樹脂含有粘着剤層およびポリマー層の積層体による粘着性層（「積層粘着性層」と称する場合がある）を有しているので、積層粘着性層の厚みを、従来又は通常の粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みとして確保するとともに、表面が粘着面となる粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みを、従来又は通常の粘着付与樹脂含有粘着剤層の厚みより低減させることにより、接着性や端末剥がれ防止性を優れたレベルで確保しつつ、積層粘着性層又は粘着付与樹脂含有粘着剤層中で残存している有機溶剤の量を低減させることができる。なお、ポリマー層の厚みは、粘着付与樹脂含有粘着剤層が、従来又は通常の粘着付与樹脂含有粘着剤層より低減された分の厚みとすることができる。

30

【0070】

本発明において、粘着シート類は、粘着剤層を有するシート状物の形態を有している又は有することができるシート状粘着性物を意味している。具体的には、粘着シート類には、粘着テープ、粘着シート、粘着フィルム、粘着ラベルなどが含まれる。

40

【0071】

なお、前記粘着シート類としては、積層粘着性層を有していれば、本発明の効果を損なわない範囲で、他の層（例えば、中間層、下塗り層など）を有していてもよい。

【0072】

このような粘着シート類は、粘着シート類の種類に応じて、通常の粘着テープや粘着シート製造方法に従って製造することができる。具体的には、粘着シート類が基材付きタイプである場合、基材付きタイプの粘着シート類は、例えば、（１）基材の少なくとも一方の面（片面又は両面）に、水分散型アクリル系重合体を含有するポリマー組成物を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させてポリマー層を形成した後、該ポリマ

50

一層上に、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとを含有する水分散型アクリル系粘着剤を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させて粘着剤層（粘着付与樹脂含有粘着剤層）を形成することにより作製する方法、（２）セパレータ上に、水分散型アクリル系重合体を含有するポリマー組成物を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させてポリマー層を形成した後、該ポリマー層上に、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとを含有する水分散型アクリル系粘着剤を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させて粘着剤層（粘着付与樹脂含有粘着剤層）を形成して、ポリマー層と粘着付与樹脂含有粘着剤層との積層体を形成した後、該積層体を、基材の少なくとも一方の面（片面又は両面）に、基材の表面と積層体のポリマー層側の表面とが接触する形態で、転写させることにより作製する方法、（３）基材の少なくとも一方の面（片面又は両面）に、水分散型アクリル系重合体を含有するポリマー組成物を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させてポリマー層を形成して、基材とポリマー層との積層体を形成し、また別に、セパレータ上に、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとを含有する水分散型アクリル系粘着剤を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させて粘着剤層（粘着付与樹脂含有粘着剤層）を形成して、該粘着付与樹脂含有粘着剤層を、基材とポリマー層との積層体に、粘着付与樹脂含有粘着剤層の表面とポリマー層の表面とが接触する形態で、転写させることにより作製する方法などにより、作製することができる。

10

【００７３】

20

一方、粘着シート類が基材レスタイプである場合、基材レスタイプの粘着シート類は、例えば、（１）剥離ライナーの少なくとも一方の剥離面（剥離処理層表面や、低接着性基材の表面など）上に、水分散型アクリル系重合体を含有するポリマー組成物を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させてポリマー層を形成した後、該ポリマー層上に、水分散型アクリル系重合体と、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとを含有する水分散型アクリル系粘着剤を、乾燥後の厚さが所定の厚さとなるように塗布し乾燥させて粘着剤層（粘着付与樹脂含有粘着剤層）を形成することにより作製する方法などにより、作製することができる。

【００７４】

なお、図１（ｂ）、（ｄ）や（ｆ）で示される粘着シート類では、粘着シート類の一方の側の粘着面（粘着付与樹脂含有粘着剤層の表面）と、他方の側の剥離面（基材の背面処理層表面や、剥離ライナーの剥離処理層表面など）とを重ね合わせてロール状に巻回することにより、ロール状に巻回した形態の粘着シート類を作製することができる。

30

【００７５】

また、ポリマー層や粘着付与樹脂含有粘着剤層を形成する際に、架橋を行う場合、架橋剤の種類（例えば、加熱により架橋する熱架橋タイプの架橋剤、紫外線照射により架橋する光架橋タイプの架橋剤など）に応じて、所定の製造過程で、公知乃至慣用の架橋方法により架橋を行うことができる。例えば、用いられている架橋剤が、熱架橋タイプの架橋剤である場合、ポリマー組成物や水分散型アクリル系粘着剤を塗布した後、乾燥させる際に、この乾燥と並行して又は同時に、熱架橋反応を進行させて架橋を行うことができる。具体的には、熱架橋タイプの架橋剤の種類に応じて、架橋反応が進行する温度以上の温度に加熱することにより、乾燥とともに架橋を行うことができる。

40

【００７６】

本発明では、ポリマー組成物や水分散型アクリル系粘着剤を塗布した後、乾燥させる際には、乾燥を可能な限り強化させることが好適である。このように、乾燥を強化させて行くと、粘着シート類又は粘着付与樹脂含有粘着剤層に残存している有機溶剤をより一層低減させることができ、有機溶剤の放散量がより低減された粘着シート類を得ることができる。

【００７７】

このような粘着シート類において、有機溶剤の残存量は、１５０℃で３０分間加熱した

50

後、 $10 \mu\text{g/g}$ 以下となっていることが好ましく、さらには $5 \mu\text{g/g}$ 以下となっていることが好適である。粘着シート類における有機溶剤の残存量が $10 \mu\text{g/g}$ を超えてい
ると、自動車内装材等の自動車用材料や、住宅建材等の住宅用材料などのような密閉系空
間における用途で利用された場合、体調不良、健康障害といった人体への影響が懸念され
、好ましくない。なお、粘着シート類における有機溶剤の残存量は、次のようにして測定
することができる。

まず、粘着シート類から、所定のサイズ（面積： 5 cm^2 ）を切り取って試料を作製し
、該試料を、バイアル瓶に入れて密栓する。その後、試料を入れたバイアル瓶を、ヘッド
スペースオートサンプラーにより 150°C で30分間加熱し、加熱状態のガス 1.0 mL
を、ガスクロマトグラフ測定装置（GC測定装置）に注入して、トルエンの量を測定し、
試料（粘着シート類）の単位重量あたりのトルエンの含有量（ $\mu\text{g/g}$ ）を算出し、定量
する。なお、ガスクロマトグラフの測定条件は、次の通りである。

（ガスクロマトグラフの測定条件）

- ・カラム：DB-F F A P $1.0 \mu\text{m}$ ($0.535 \text{ mm}\phi \times 30 \text{ m}$)
- ・キャリアーガス：He 5.0 mL/min
- ・カラムヘッド圧： 23 kPa (40°C)
- ・注入口：スプリット（スプリット比 $12:1$ 、温度 250°C)
- ・カラム温度： 40°C (0 min) $\rightarrow +10^\circ\text{C/min} \rightarrow 250$ (9 min) [40°C より、昇温速度 10°C/min で 250°C まで昇温させた後、 250°C で9分間保持
させるという意味]
- ・検出器：FID（温度 250°C ）

【0078】

また、前記粘着シート類としては、自動車のフロントガラス等のガラスの視認性の低下
を抑制又は防止する観点から、ドイツ工業規格DIN75201に従ったフォギング試験
による反射率（「フォギング試験反射率」と称する場合がある）が70%以上であることが好ましく、さらには80%以上（特に、90%以上）であることが好適である。さらに
また、前記と同様の観点から、ドイツ工業規格DIN75201に従ったフォギング試験
による付着量（「フォギング試験付着量」と称する場合がある）が 2.0 mg 以下である
ことが好ましく、さらには 1.5 mg 以下（特に、 1.0 mg 以下）であることが好適で
ある。なお、粘着シート類のフォギング試験反射率が70%未満であったり、フォギング
試験付着量が 2.0 mg を超えていたりすると、例えば、粘着シート類が自動車内装材の
用途で用いられた場合、自動車内の気温が高くなった時に、自動車内装材から揮発成分が
蒸発して、フロントガラスが曇り易くなり、視認性を低下させる可能性がある。

【0079】

なお、本発明において、フォギング試験反射率の測定は、ドイツ工業規格DIN752
01-Rに従って実施する。具体的には、粘着シート類を、直径 80 mm の円形状に切断
し、剥離ライナーの剥離等により、粘着剤層表面（粘着面）を露出させた状態で（両面が
粘着面となっている両面粘着シート類では、一方の粘着面のみを露出させた状態で）、 100°C のオイルバスにより加熱されているピーカー（外径： 90 mm 、内径 83.6 mm
、高さ： 190 mm ；高さが 130 mm の所まで、 100°C のオイルバスに浸っている）
の内部の底に、露出した粘着面が上側となる形態で静置し、さらに、ピーカーの上面に、
常に 21°C に冷却されているガラス板を設置する（フォギング測定器：装置名「N8-F
OG」HAAKE社製；オイルバスによりピーカーやフラスコ等を 100°C に加熱し、上
面を 21°C に冷却することが可能な装置）。その状態で、3時間放置した後、ガラス板を
取り出し、ガラス板のピーカー内部側の表面について、入射角 60° で入射光を入射させ
た際の反射率（「試験後のガラス板の 60° 入射反射率」と称する場合がある）（%）を
、商品名「REFO 60 REFLEKTOMETER」（PRLANGE社製）を用
いて求める [試験後のガラス板の 60° 入射反射率（%）＝試験後のガラス板への入射光
の強度／試験後のガラス板に入射光を入射させた際の反射光の強度 $\times 100$]。なお、予
め、試験を行う前のガラス板の表面についても、入射角 60° で入射光を入射させた際の

反射率（「試験前のガラス板の60°入射反射率」と称する場合がある）（％）を、前記と同様の装置を用いて求めておく〔試験前のガラス板の60°入射反射率（％）＝試験前のガラス板への入射光の強度／試験前のガラス板に入射光を入射させた際の反射光の強度×100〕。そして、下記式（1）を用いて、フォギング試験反射率（％）を算出する。

フォギング試験反射率（％）＝〔試験後のガラス板の60°入射反射率（％）／試験前のガラス板の60°入射反射率（％）〕×100 （1）

【0080】

また、フォギング試験付着量の測定は、ドイツ工業規格DIN75201-Wに従って実施する。具体的には、粘着シート類を、直径80mmの円形状に切断し、剥離ライナーの剥離等により、粘着剤層表面（粘着面）を露出させた状態で（両面が粘着面となっている両面粘着シート類では、一方の粘着面のみを露出させた状態で）、100℃のオイルバスにより加熱されているピーカー（外径：90mm、内径83.6mm、高さ：190mm；高さが130mmの所まで、100℃のオイルバスに浸っている）の内部の底に、露出した粘着面が上側となる形態で静置し、さらに、ピーカーの上面に、常に21℃に冷却されているアルミニウム製シート（いわゆる「アルミホイル」）を設置する（フォギング測定器：装置名「N8-FOG」HAAKE社製）。その状態で、16時間放置した後、アルミニウム製シートを取り出し、その重量（試験後のアルミニウム製シートの重量）を測定する。なお、予め、試験を行う前のアルミニウム製シートの重量（試験前のアルミニウム製シートの重量）も測定しておく。そして、下記式（2）を用いて、フォギング試験付着量（mg）を算出する。

フォギング試験付着量（mg）＝（試験後のアルミニウム製シートの重量）－（試験前のアルミニウム製シートの重量） （2）

【0081】

ポリマー層や粘着付与樹脂含有粘着剤層を架橋させて形成した場合、ポリマー層または粘着付与樹脂含有粘着剤層における溶剤不溶分（アクリル系重合体の架橋体）の割合は、特に制限されないが、ポリマー層または粘着付与樹脂含有粘着剤層における固形分全量に対して15～70重量％程度であることが望ましい。また、この場合、ポリマー層または粘着付与樹脂含有粘着剤層における溶剤可溶分のアクリル系重合体は、重量平均分子量（ポリスチレン換算、分析装置：TOSOH社製の「HLC-8120GPC」、カラム：「TSKgel GMH-H（S）」）が10万～60万（好ましくは20万～45万）であることが望ましい。

【0082】

なお、架橋後の溶剤不溶分としてのアクリル系重合体の架橋体の割合や、溶剤可溶分としてのアクリル系重合体の分子量（重量平均分子量）は、例えば、モノマー成分全量に対する官能基含有モノマー成分の割合、連鎖移動剤の種類やその割合、架橋剤の種類やその割合などを適宜調整することにより、任意に設定することができる。

【0083】

本発明の粘着シート類は、高い接着性を有し、且つ優れた端末剥がれ防止性を有するとともに、有機溶剤の残存量が少なく、さらには、フォギング現象の発生が低減されているので、自動車内装材等の自動車用材料や、住宅建材等の住宅用材料などのような密閉系空間における用途で利用されても、人体への影響を低減させることができ、また、自動車室内では、フロントガラスが曇るフォギング現象の発生を低減させることができる。そのため、本発明の粘着シート類は、自動車用材料又は住宅用材料の固定の際に好適に用いることができる。

【実施例】

【0084】

以下に、この発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下において、「部」とあるのは「重量部」を、「％」とあるのは「重量％」を、それぞれ意味する。

【0085】

（実施例1）

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた反応容器を用い、アクリル酸ブチル：90部、アクリル酸2-エチルヘキシル：10部、アクリル酸：4部、ドデカンチオール（連鎖移動剤）：0.05部、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド（重合開始剤）：0.1部を、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）：1.5部を添加した水100部に加えて、前記反応容器に仕込み、攪拌させながら、60℃に昇温して、60℃で4時間乳化重合反応を行い、その後、2時間熟成して、アクリル系重合体を含む反応混合物を得た。

【0086】

前記反応混合物に、10%のアンモニア水を添加して、pHを7に調整し、続いて、水に溶解させた水溶性のオキサゾリン系架橋剤（オキサゾリン型架橋剤）（商品名「エポクロスWS-500」日本触媒化学工業株式会社製）を0.7部添加して、アクリル系重合体の水分散体（水分散型アクリル系重合体）を得た。

10

【0087】

前記水分散型アクリル系重合体を、シリコン系剥離剤による剥離処理層を有する剥離ライナー（商品名「SLB-80WD(V2)」カイト化学工業株式会社製）の剥離処理層表面に塗工し、100℃で2分間乾燥して、厚さ70μmのポリマー層（第1粘着剤層）を形成した。

【0088】

また、前記水分散型アクリル系重合体に、該水分散型アクリル系重合体：100部（固形分）に対して、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとして商品名「タマノルE-200」（荒川化学工業株式会社製；ロジンフェノール系樹脂）を、固形分換算で30部加えて、粘着付与樹脂を含有する水分散型の粘着剤（水分散型アクリル系粘着剤）を得た。

20

【0089】

この水分散型アクリル系粘着剤を、前記ポリマー層上に塗工し、100℃で1分間乾燥して、厚さ10μmの水分散型アクリル系粘着剤層（第2粘着剤層）を形成して、粘着シートを作製した。すなわち、この粘着シートは、第1粘着剤層としてのポリマー層（厚さ：70μm）上に、第2粘着剤層としての水分散型アクリル系粘着剤層（厚さ：10μm）が形成された構成を有している基材レスタイプの粘着シートであり、粘着剤層の総厚み（第1粘着剤層および第2粘着剤層の総厚み）は80μmとなっている。また、前記粘着シートでは、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンは、第1粘着剤層（ポリマー層）には、含まれておらず、薄層の第2粘着剤層（水分散型アクリル系粘着剤層）のみに含まれている。

30

【0090】

（実施例2）

実施例1と同様にして、粘着シートを2枚作製した。それぞれの粘着シートから剥離ライナーを剥離させた後、不織布製基材（商品名「SP原紙-14」大福製紙株式会社製）の両面に、各粘着シートを、ポリマー層（第1粘着剤層）が不織布製基材の表面に接触する形態で、貼り合わせて、粘着シートを作製した。すなわち、この粘着シートは、不織布製基材の一方の面に、第1粘着剤層としてのポリマー層（厚さ：70μm）と、第2粘着剤層としての水分散型アクリル系粘着剤層（厚さ：10μm）とがこの順で形成され、且つ不織布製基材の他方の面に、第1粘着剤層としてのポリマー層（厚さ：70μm）と、第2粘着剤層としての水分散型アクリル系粘着剤層（厚さ：10μm）とがこの順で形成された構成を有している基材付きタイプの両面粘着シート（第2粘着剤層／第1粘着剤層／不織布製基材／第1粘着剤層／第2粘着剤層の層構成を有している）であり、不織布製基材の各面における粘着剤層の総厚み（第1粘着剤層および第2粘着剤層の総厚み）は80μmとなっている。また、前記粘着シートでは、粘着付与樹脂を含有するエマルジョン（商品名「タマノルE-200」）は、第1粘着剤層（ポリマー層）には、含まれておらず、薄層の第2粘着剤層（水分散型アクリル系粘着剤層）のみに含まれている。

40

【0091】

（実施例3）

50

実施例 1 における第 2 粘着剤層を構成する水分散型アクリル系粘着剤において、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとして商品名「タマノル E-200」（荒川化学工業株式会社製；ロジンフェノール系樹脂）に代えて、商品名「タマノル E-200-NT」（荒川化学工業株式会社製；ロジンフェノール系樹脂）を同割合（すなわち、水分散型アクリル系重合体：100 部（固形分）に対して固形分換算で 30 部となる割合）で用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、粘着シートを 2 枚作製した。そして、該粘着シートを 2 枚用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして、基材付きタイプの両面粘着シートを作製した。具体的には、それぞれの粘着シートから剥離ライナーを剥離させた後、不織布製基材（商品名「SP 原紙-14」大福製紙株式会社製）の両面に、各粘着シートを、ポリマー層（第 1 粘着剤層）が不織布製基材の表面に接触する形態で、貼り合わせて、粘着シートを作製した。すなわち、この粘着シートは、不織布製基材の一方の面に、第 1 粘着剤層としてのポリマー層（厚さ：70 μm ）と、第 2 粘着剤層としての水分散型アクリル系粘着剤層（厚さ：10 μm ）とがこの順で形成され、且つ不織布製基材の他方の面に、第 1 粘着剤層としてのポリマー層（厚さ：70 μm ）と、第 2 粘着剤層としての水分散型アクリル系粘着剤層（厚さ：10 μm ）とがこの順で形成された構成を有している基材付きタイプの両面粘着シート（第 2 粘着剤層／第 1 粘着剤層／不織布製基材／第 1 粘着剤層／第 2 粘着剤層の層構成を有している）であり、不織布製基材の各面における粘着剤層の総厚み（第 1 粘着剤層および第 2 粘着剤層の総厚み）は 80 μm となっている。また、前記粘着シートでは、粘着付与樹脂を含有するエマルジョン（商品名「タマノル E-200-NT」）は、第 1 粘着剤層（ポリマー層）には、含まれておらず、薄層の第 2 粘着剤層（水分散型アクリル系粘着剤層）のみに含まれている。

【0092】

（比較例 1）

実施例 1 と同様にして、アクリル系重合体の水分散体（水分散型アクリル系重合体）を得た。すなわち、冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた反応容器を用い、アクリル酸ブチル：90 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル：10 部、アクリル酸：4 部、ドデカンチオール（連鎖移動剤）：0.05 部、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド（重合開始剤）：0.1 部を、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）：1.5 部を添加した水 100 部に加えて、前記反応容器に仕込み、攪拌させながら、60 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して、60 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間乳化重合反応を行い、その後、2 時間熟成して、アクリル系重合体を含む反応混合物を得た後、この反応混合物に、10% のアンモニア水を添加して、pH を 7 に調整し、続いて、水に溶解させた水溶性のオキサゾリン系架橋剤（オキサゾリン型架橋剤）（商品名「エポクロス WS-500」日本触媒化学工業株式会社製）を 0.7 部添加して、アクリル系重合体の水分散体（水分散型アクリル系重合体）を得た。

【0093】

この水分散型アクリル系重合体を、シリコン系剥離剤による剥離処理層を有する剥離ライナー（商品名「SLB-80WD (V2)」カイト化学工業株式会社製）の剥離処理層表面に塗工し、100 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間乾燥して、厚さ 80 μm の水分散型アクリル系重合体層を形成して、粘着シートを作製した。すなわち、この粘着シートは、粘着剤層として水分散型アクリル系重合体層（厚さ：80 μm ）のみが形成された構成を有している基材レスタイプの粘着シートである。従って、前記粘着シートでは、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンは含まれていない。

【0094】

（比較例 2）

実施例 1 と同様にして、粘着付与樹脂を含有する水分散型の粘着剤（水分散型アクリル系粘着剤）を得た。すなわち、冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた反応容器を用い、アクリル酸ブチル：90 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル：10 部、アクリル酸：4 部、ドデカンチオール（連鎖移動剤）：0.05 部、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド（重合開始

剤) : 0.1部を、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム(乳化剤) : 1.5部を添加した水100部に加えて、前記反応容器に仕込み、攪拌させながら、60℃に昇温して、60℃で4時間乳化重合反応を行い、その後、2時間熟成して、アクリル系重合体を含む反応混合物を得た後、この反応混合物に、10%のアンモニア水を添加して、pHを7に調整し、続いて、水に溶解させた水溶性のオキサゾリン系架橋剤(オキサゾリン型架橋剤)(商品名「エポクロスWS-500」日本触媒化学工業株式会社製)を0.7部添加して、アクリル系重合体の水分散体(水分散型アクリル系重合体)を得て、さらに、この水分散型アクリル系重合体に、該水分散型アクリル系重合体:100部(固形分)に対して、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンとして商品名「タマノルE-200」(荒川化学工業株式会社製;ロジンフェノール系樹脂)を、固形分換算で30部加えて、粘着付与樹脂を含有する水分散型の粘着剤(水分散型アクリル系粘着剤)を得た。

10

【0095】

この水分散型アクリル系粘着剤を、シリコン系剥離剤による剥離処理層を有する剥離ライナー(商品名「SLB-80WD(V2)」カイト化学工業株式会社製)の剥離処理層表面に塗工し、100℃で1分間乾燥して、厚さ80μmの水分散型アクリル系粘着剤層を形成して、粘着シートを作製した。すなわち、この粘着シートは、粘着剤層として水分散型アクリル系粘着剤層(厚さ:80μm)のみが形成された構成を有している基材レスタイプの粘着シートである。また、水分散型アクリル系粘着剤層に、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンが含まれた構成を有している。従って、前記粘着シートでは、粘着付与樹脂を含有するエマルジョンは、粘着剤層全体に含まれている。

20

【0096】

(評価)

実施例及び比較例で得られた各粘着シートについて、有機溶剤の残存量、フォギング試験反射率(ドイツ工業規格DIN75201に従ったフォギング試験による反射率)、フォギング試験付着量(ドイツ工業規格DIN75201に従ったフォギング試験による付着量)、端末剥がれ防止性、粘着力を、下記の方法により測定又は評価した。その結果を表1に示す。

【0097】

(有機溶剤の残存量の測定方法)

各粘着シートから、所定のサイズ(面積:5cm²)を切り取って試料を作製し、該試料をバイアル瓶に入れて密栓した。その後、試料を入れた瓶を、ヘッドスペースオートサンプラーにより150℃で30分間加熱し、加熱状態のガス1.0mlを、ガスクロマトグラフ測定装置に注入して、有機溶剤の残存量(μg/g)を測定した。

30

【0098】

(フォギング試験反射率の測定方法)

フォギング試験反射率は、ドイツ工業規格DIN75201-Rに従って実施する。具体的には、各粘着シートを、直径80mmの円形状に切断し、一方の側の剥離ライナー(剥離紙)のみを剥離させた状態で、100℃のオイルバスにより加熱されているピーカー(外径:90mm、内径83.6mm、高さ:190mm;高さが130mmの所まで、100℃のオイルバスに浸っている)の内部の底に、剥離ライナーの剥離により露出した粘着面が上側となる形態で静置し、さらに、ピーカーの上面に、常に21℃に冷却されているガラス板を設置する(フォギング測定器:装置名「N8-FOG」HAAKE社製)。その状態で、3時間放置した後、ガラス板を取り出し、ガラス板のピーカー内部側の表面について、入射角60°で入射光を入射させた際の反射率(「試験後のガラス板の60°入射反射率」と称する場合がある)(%)を、商品名「REFO 60 REFLECTOMETER」(PRLANGE社製)を用いて求める[試験後のガラス板への入射光の強度/試験後のガラス板に入射光を入射させた際の反射光の強度×100]。なお、予め、試験を行う前のガラス板の表面についても、入射角60°で入射光を入射させた際の反射率(「試験前のガラス板の60°入射反射率」と称する場合がある)(%)を、前記と同様の装置を用いて求めておく[試験前

40

50

のガラス板の60°入射反射率(%)＝試験前のガラス板への入射光の強度／試験前のガラス板に入射光を入射させた際の反射光の強度×100]。そして、下記式(1)を用いて、フォギング試験反射率(%)を算出する。

フォギング試験反射率(%)＝[試験後のガラス板の60°入射反射率(%)／試験前のガラス板の60°入射反射率(%)]×100 (1)

【0099】

(フォギング試験付着量の測定方法)

フォギング試験付着量は、ドイツ工業規格DIN75201-Wに従って実施する。具体的には、各粘着シートを、直径80mmの円形状に切断し、一方の側の剥離ライナー(剥離紙)のみを剥離させた状態で、100℃のオイルバスにより加熱されているピーカー(外径:90mm、内径83.6mm、高さ:190mm;高さが130mmの所まで、100℃のオイルバスに浸っている)の内部の底に、剥離ライナーの剥離により露出した粘着面が上側となる形態で静置し、さらに、ピーカーの上面に、常に21℃に冷却されているアルミニウム製シート(いわゆる「アルミホイル」)を設置する(フォギング測定器:装置名「N8-FOG」HAAKE社製)。その状態で、16時間放置した後、アルミニウム製シートを取り出し、その重量(試験後のアルミニウム製シートの重量)を測定する。なお、予め、試験を行う前のアルミニウム製シートの重量(試験前のアルミニウム製シートの重量)も測定しておく。そして、下記式(2)を用いて、フォギング試験付着量(mg)を算出する。

フォギング試験付着量(mg)＝(試験後のアルミニウム製シートの重量)－(試験前のアルミニウム製シートの重量) (2)

【0100】

(端末剥がれ防止性の評価方法)

各粘着シートを、厚さ0.5mmのアルミニウム製板(面積:10mm×100mm)に、水分散型アクリル系粘着剤層の表面がアルミニウム製板に接触する形態で貼り付けた後、他方の粘着面(実施例1に係る粘着シートはポリマー層の表面、実施例2に係る粘着シートは他方の面側の水分散型アクリル系粘着剤層の表面、比較例1に係る粘着シートは水分散型アクリル系粘着剤層の他方の面、比較例2に係る粘着シートは他方の面側の水分散型アクリル系粘着剤層の表面)を、直径:50mmの円筒状のアクリル製の丸棒の側面に貼り合わせた。これを、丸棒を垂直に立てた状態で、70℃の雰囲気下に2時間放置し、そのときのアルミニウム製板の端部の剥がれた距離(高さ)(mm)を測定した。

【0101】

(粘着力の測定方法)

各粘着シートを、ステンレス(SUS)製板に2kgのローラーを1往復させる方法で圧着し、23℃で20分間放置後、引張試験機を用いて、引張速度:300mm/分の条件で、180°引き剥がし粘着力(23℃、50%RH;N/20mm)を測定した。

【0102】

【表1】

表 1

	有機溶剤 残存量 (μg/g)	フォギング 試験反射 率(%)	フォギング 試験付着 量(mg)	端末の剥 がれた距 離(mm)	180°引き剥 がし粘着力 (N/20mm)
実施例1	3	80	0.8	3	14
実施例2	5	72	1.2	2	17
実施例3	0	71	1.2	2	17
比較例1	0	96	0.5	10	8
比較例2	90	41	4.0	3	14

【0103】

表 1 より、実施例 1 ～ 2 に係る粘着シートは、良好な端末剥がれ防止性および粘着力を保持したまま、有機溶剤の残存量が低減されており、さらに、フォギング試験反射率及びフォギング試験付着量が良好であり、安全性の高い粘着シートが得られることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図 1】図 1 (a) ～ (f) は、それぞれ、本発明の粘着シート類の例を示す概略断面図である。

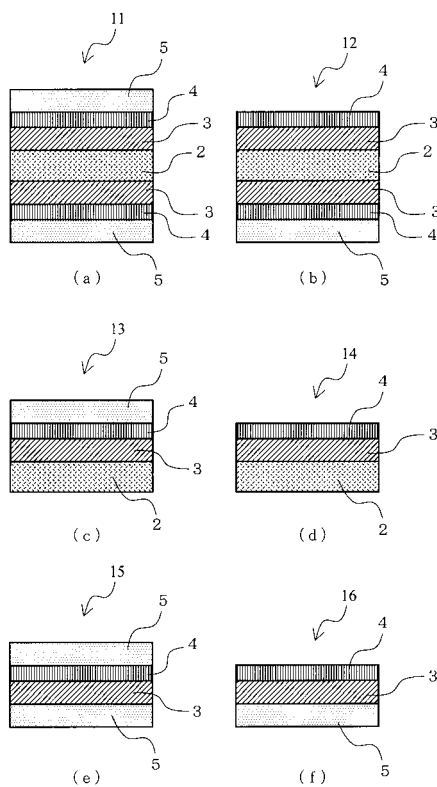
【符号の説明】

【0105】

- 11～16 それぞれ、粘着シート類
 2 基材
 3 ポリマー層
 4 粘着付与樹脂含有粘着剤層
 5 剥離ライナー

10

【図 1】



フロントページの続き

合議体

審判長 鈴木 正紀

審判官 加藤 友也

審判官 井上 茂夫

- (56)参考文献 特開平4-345679 (JP, A)
特開2002-285137 (JP, A)
特表平9-510491 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J7/00-7/02