

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/230027 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 27/00* (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01)  
*B32B 27/30* (2006.01) *C09J 133/00* (2006.01)  
*C09J 4/00* (2006.01) *C09J 7/38* (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/016670
- (22) 国際出願日: 2021年4月26日(26.04.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山崎 憲太 (YAMAZAKI, Kenta); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 伸哉 (SUZUKI, Shinya); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門Eビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ENERGY RAY-CROSSLINKABLE ADHESIVE AGENT COMPOSITION, CROSSLINKED ADHESIVE AGENT, ADHESIVE SHEET, AND METHODS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: エネルギー線架橋性粘着剤組成物、架橋粘着剤及び粘着シート、並びにこれらの製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to: an energy ray-crosslinkable adhesive agent composition which contains (A) an acrylic resin that is energy ray-crosslinkable and (B) a tackifier, wherein the tackifier (B) contains (B1) a styrene resin; an adhesive sheet which uses this energy ray-crosslinkable adhesive agent composition; a crosslinked adhesive agent which is obtained by crosslinking this energy ray-crosslinkable adhesive agent composition by means of an energy ray; a method for producing this crosslinked adhesive agent; an adhesive sheet which uses this crosslinked adhesive agent; and a method for producing this adhesive sheet.

(57) 要約: (A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂と、(B) 粘着付与剤と、を含有し、前記(B)粘着付与剤が、(B1)スチレン系樹脂を含有する、エネルギー線架橋性粘着剤組成物、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を用いた粘着シート、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物をエネルギー線架橋させてなる架橋粘着剤及びその製造方法、並びに、該架橋粘着剤を用いた粘着シート及びその製造方法に関する。



WO 2022/230027 A1

## 明 細 書

発明の名称：

エネルギー線架橋性粘着剤組成物、架橋粘着剤及び粘着シート、並びにこれらの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、エネルギー線架橋性粘着剤組成物、架橋粘着剤及び粘着シート、並びにこれらの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 粘着シートは、例えば、各種情報を表示するためのラベル用途、OA機器、家電製品、自動車、建築等の分野における部品の固定用途又は仮固定用途、マスキング用途等、幅広い産業分野で使用されている。

合成ゴム系粘着剤は、分子設計、及び粘着付与剤等の添加剤との組み合わせによって、幅広い粘着性能の設計が可能であり、かつ比較的安価であるため、粘着シートの粘着剤として広く使用されている。また、合成ゴム系粘着剤は、溶剤を使用することなく加熱溶融させることによって基材等に塗工できるホットメルト粘着剤として使用できるため、粘着シートを製造する際の環境負荷を小さくできるという利点がある。

[0003] 合成ゴム系粘着剤のベース樹脂としては、例えば、スチレン-イソプレネースチレン（SIS）ブロック共重合体等のブロック共重合体を使用されている。該SISは、ポリイソプレネブロックからなるソフトセグメントが粘着力に寄与すると共に、常温付近では、ポリスチレンブロックからなるハードセグメントが分子間力による物理的な擬似架橋点を形成して十分な強度を発現し得るものである。一方、該擬似架橋点は、高温環境下で解かれる性質を有するため、SISを用いた粘着剤の凝集力は加熱によって著しく低下し、一定の温度を超えると溶融する。この溶融する性質は、ホットメルト粘着剤としての使用を可能にする点で利点になり得るが、反面、粘着剤としての耐熱性を低下させる要因ともなる。

[0004] 特許文献1には、光開始剤が結合しているアクリルポリマーと、炭素数6以上のアルキル基を含む長鎖アルキルアクリレートモノマーと、相溶性の粘着性付与剤と、多官能不飽和オリゴマーとを含む放射線硬化性ホットメルト接着剤組成物が開示されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2008/057488号

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1の接着剤組成物は、溶融塗布が可能であると共に、塗布後の塗膜に紫外線を照射することによってアクリルポリマーが架橋反応するため、粘着剤の凝集力を向上させることが可能である。しかしながら、その効果は限定的であり、より広い用途及び様々な環境下でのホットメルト粘着剤の使用を可能にするためには、更なる改善が必要である。

[0007] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、良好な粘着力を有し、保持力に優れる粘着剤を形成し得るエネルギー線架橋性粘着剤組成物、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を用いた粘着シート、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物をエネルギー線架橋させてなる架橋粘着剤及びその製造方法、並びに、該架橋粘着剤を用いた粘着シート及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、特定の構造を有するアクリル系樹脂及び粘着付与剤を用いることによって、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記[1]～[16]に関する。

[1] (A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂と、(B) 粘着付与剤と、を含有し、

前記（B）粘着付与剤が、（B 1）スチレン系樹脂を含有する、エネルギー線架橋性粘着剤組成物。

[2] 前記（B 1）スチレン系樹脂の含有量が、前記（A）エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂 100 質量部に対して、1～40 質量部である、上記 [1] に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。

[3] 前記（B）粘着付与剤が、さらに、（B 2）水添テルペンフェノール系樹脂及び（B 3）水添ロジン系樹脂からなる群から選択される 1 種以上を含有する、上記 [1] 又は [2] に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。

[4] 前記（B 2）水添テルペンフェノール系樹脂及び（B 3）水添ロジン系樹脂からなる群から選択される 1 種以上の含有量が、前記（A）エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂 100 質量部に対して、1～39 質量部である、上記 [3] に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。

[5] 前記（B）粘着付与剤の合計含有量が、前記（A）エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂 100 質量部に対して、5～40 質量部である、上記 [1]～[4] のいずれかに記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。

[6] 前記（A）エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂が、側鎖に、ベンゾフェノン構造を有するアクリル系樹脂である、上記 [1]～[5] のいずれかに記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。

[7] 前記（B 1）スチレン系樹脂が、スチレン系モノマーの単独重合体である、上記 [1]～[6] のいずれかに記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。

[8] 基材又は剥離ライナー上に、上記 [1]～[7] のいずれかに記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物からなるエネルギー線架橋性粘着剤組成物層を有する、粘着シート。

[9] 上記 [8] に記載の粘着シートを製造する方法であって、

前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記（A）エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂と、前記（B）粘着付与剤と、を熔融混練すること

によって得て、

該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記基材又は剥離ライナー上に溶解塗布することによって、前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する、粘着シートの製造方法。

[10] 上記[1]～[7]のいずれかに記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物に、エネルギー線を照射してなる、架橋粘着剤。

[11] ゲル分率が、30～85質量%である、上記[10]に記載の架橋粘着剤。

[12] JIS K 7136:2000に準拠して測定されるヘイズが、8%以下である、上記[10]又は[11]に記載の架橋粘着剤。

[13] 上記[10]～[12]のいずれかに記載の架橋粘着剤を製造する方法であって、

前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物に、エネルギー線を照射する工程を有する、架橋粘着剤の製造方法。

[14] 基材又は剥離ライナー上に、上記[10]～[12]のいずれかに記載の架橋粘着剤からなる粘着剤層を有する、粘着シート。

[15] 上記[14]に記載の粘着シートを製造する方法であって、

前記基材又は剥離ライナー上に、前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物からなるエネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する工程と、

該エネルギー線架橋性粘着剤組成物層にエネルギー線を照射する工程と、を含む、

粘着シートの製造方法。

[16] 前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記(A)エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂と、前記(B)粘着付与剤と、を溶解混練することによって得て、

該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記基材又は剥離ライナー上に溶解塗布することによって、前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する、上記[15]に記載の粘着シートの製造方法。

## 発明の効果

[0009] 本発明によると、良好な粘着力を有し、保持力に優れる粘着剤を形成し得るエネルギー線架橋性粘着剤組成物、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を用いた粘着シート、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物をエネルギー線架橋させてなる架橋粘着剤及びその製造方法、並びに、該架橋粘着剤を用いた粘着シート及びその製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の粘着シートの構成の一例を示す模式的断面図である。  
[図2]本発明の粘着シートの構成の別の例を示す模式的断面図である。  
[図3]本発明の粘着シートの構成の別の例を示す模式的断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、**「10～60」とすることもできる。**

[0012] 本明細書において、「エネルギー線」とは、電磁波又は荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するものを意味し、その例として、紫外線、放射線、電子線等が挙げられる。紫外線は、例えば、紫外線源として無電極ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、UV-LED等を用いることで照射できる。電子線は、電子線加速器等によって発生させたものを照射できる。なお、本発明の一態様におけるエネルギー線としては上記したものの中でも、紫外線が好ましい。

本明細書において、「エネルギー線架橋性」とは、エネルギー線を照射することにより架橋構造を形成する性質を意味する。

[0013] 本明細書に記載されている作用機序は推測であって、本発明の効果を奏する機序を限定するものではない。

[0014] [エネルギー線架橋性粘着剤組成物及び架橋粘着剤]

本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物は、

(A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂と、(B) 粘着付与剤と、を含有し、前記(B)粘着付与剤が、(B1) スチレン系樹脂を含有する、エネルギー線架橋性粘着剤組成物である。

また、本実施形態の架橋粘着剤は、本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物に、エネルギー線を照射してなる、架橋粘着剤である。

[0015] 本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物にエネルギー線を照射してなる架橋粘着剤は、良好な粘着力を有し、保持力に優れるものである。その理由については、以下の通り推測される。

本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物は、(A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂(以下「(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂」又は「(A) 成分」ともいう)を含有するものである。

(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂は、溶融塗布が可能であると共に、塗布後にエネルギー線を照射することによって架橋反応が生じ、凝集力が向上するものである。一方で、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂のみではステンレス等の高極性被着体には高い粘着力を有するが、ポリオレフィン等の低極性被着体には十分な粘着力を有するものではなかった。

低極性被着体への粘着力向上手法として、アクリル系粘着剤に粘着付与剤を添加する方法が提案されているが、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂と共に用いる場合、粘着剤の保持力が低下する場合があった。

本発明者等は、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂と共に用いる粘着付与剤について検討した結果、(B1) スチレン系樹脂を用いる場合に、良好な粘着力が得られながらも、粘着剤の保持力が大きく向上することを見出した。

この理由の1つとして、(B1) スチレン系樹脂は、ロジン系又はテルペンフェノール系等の他の粘着付与剤と比べて、(A) 成分のラジカル反応を阻害する不飽和二重結合の含有量が少ないことが考えられる。これによって、(A) 成分のエネルギー線架橋反応が十分に進行し、粘着剤の凝集力及び

保持力が向上したものと考えられる。

[0016] 以下、本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物（以下、単に「粘着剤組成物」ともいう）、及び架橋粘着剤についてより詳細に説明する。

[0017] [エネルギー線架橋性粘着剤組成物]

本実施形態の粘着剤組成物は、上記の通り、エネルギー線を照射されることによって架橋構造が形成され、保持力に優れる架橋粘着剤を形成するものである。すなわち、本実施形態の粘着剤組成物は、被着体に貼付する前又は後において、エネルギー線を照射されることが予定されている組成物である。

本実施形態の粘着剤組成物に対しては、エネルギー線を任意の時期に照射できる。そのため、本実施形態の粘着剤組成物は、その製造方法及び使用方法における自由度が高い。

具体的には、本実施形態の粘着剤組成物は、意図的な架橋構造が形成されていないものであるため、加熱溶融させることが可能であり、ホットメルト粘着剤として好適である。

さらに、本実施形態の粘着剤組成物は、意図的な架橋構造が形成されていないものであるため、形状追従性に優れる。そのため、本実施形態の粘着剤組成物を、段差等を有する被着体に貼付し、その後、エネルギー線照射によって架橋粘着剤を形成することで、形状追従性と保持力とを高度に両立させることができる。

次に、本実施形態の粘着剤組成物が含有する各成分について詳細に説明する。

[0018] < (A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂 >

(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂は、エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂であれば特に限定されない。

(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] (A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂としては、例えば、エネルギー

線照射によって反応し、架橋構造の形成に寄与するエネルギー線反応性基を有するアクリル系樹脂が挙げられる。

エネルギー線反応性基としては、例えば、エネルギー線の照射によって励起されて架橋反応の引き金となるラジカルを発生させるものが挙げられる。

エネルギー線反応性基の具体例としては、ベンゾフェノン構造、ベンジル構造、*o*-ベンゾイル安息香酸エステル構造、チオキサントン構造、3-ケトクマリン構造、2-エチルアントラキノン構造、カンファーキノン構造等を有する官能基が挙げられる。これらの中でも、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂は、側鎖にベンゾフェノン構造を有することが好ましい。

(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂が、ベンゾフェノン構造を有する場合、例えば、エネルギー線照射によって、ベンゾフェノン構造がアクリル系樹脂の側鎖に含まれる炭化水素基から水素原子を引き抜き、そのラジカルが再結合することによって、架橋構造が形成される。

なお、エネルギー線反応性基は、架橋構造を形成し易くする観点から、アクリル系樹脂の側鎖に導入されていることが好ましい。すなわち、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂は、側鎖に、ベンゾフェノン構造を有するアクリル系樹脂であることが好ましい。

[0020] (A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂中におけるエネルギー線反応性基の含有量は、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂全量(100質量%)に対して、好ましくは0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~3.0質量%である。

[0021] アクリル系樹脂は、アクリル系モノマーをモノマー成分として含有する重合体であれば特に限定されないが、アルキル(メタ)アクリレートに由来する構成単位を含有することが好ましい。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-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、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、アルキル基の炭素数が1以上8以下のアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0022] 本実施形態の粘着剤組成物中における（A）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂の含有量は、粘着剤組成物全量（100質量%）に対して、20～95質量%であってもよく、40～90質量%であってもよく、60～80質量%であってもよい。

[0023] <（B）粘着付与剤>

本実施形態の粘着剤組成物は、さらに（B）粘着付与剤を含有する。

（B）粘着付与剤は、得られる架橋粘着剤の粘着特性を向上させる成分であって、本実施形態の粘着剤組成物においては、（B）粘着付与剤は（B1）スチレン系樹脂を含有する。

（B）粘着付与剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] （（B1）スチレン系樹脂）

（B1）スチレン系樹脂は、スチレン系モノマーをモノマー成分として含有する重合体であれば特に限定されない。

スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン等が挙げられる。

（B1）スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン系モノマーの単体重合体、スチレン系モノマーと脂肪族炭化水素系モノマーとの共重合体、スチレン系モノマーと芳香族炭化水素系モノマーとの共重合体等が挙げられる。

これらの中でも、スチレン系モノマーの単独重合体が好ましい。

[0025] 本実施形態の粘着剤組成物中における（B1）スチレン系樹脂の含有量は、（A）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂100質量部に対して、好ましくは1～40質量部、より好ましくは5～35質量部、更に好ましくは10～30質量部である。

（B1）スチレン系樹脂の含有量が1質量部以上であると、粘着力をより向上させ易い傾向にある。また、（B1）スチレン系樹脂の含有量が40質量部以下であると、粘着剤の透明性に優れる。

[0026] （（B2）水添テルペンフェノール系樹脂及び（B3）水添ロジン系樹脂）

本実施形態の粘着剤組成物は、（B1）スチレン系樹脂と共に、（B2）水添テルペンフェノール系樹脂及び（B3）水添ロジン系樹脂からなる群から選択される1種以上を含有することが好ましい。

（B1）スチレン系樹脂は透明性が高い傾向にあるが、（A）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂と混合した場合に、両者のSP値の違いによって、ある程度の曇りが生じる傾向にある。これに対して、（B2）水添テルペンフェノール系樹脂及び（B3）水添ロジン系樹脂を含有する場合、これらの粘着付与剤が、（A）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂と（B1）スチレン系樹脂との相溶性を向上させる相溶化成分として機能し、粘着剤組成物及び該粘着剤組成物から得られる架橋粘着剤の透明性を向上できる傾向にある。

[0027] （B2）水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール樹脂が有するテルペン由来の二重結合及びフェノール類由来の芳香族環二重結合が水素添加されてなる樹脂である。

水素添加に供するテルペンフェノール系樹脂は、少なくともテルペン類由来の構造及びフェノール系化合物由来の構造を含む樹脂であり、テルペン類とフェノール系化合物との共重合体であってもよく、テルペン類を重合してなるテルペン樹脂をフェノール系化合物によって変性したものであってもよい。これらの中でも、テルペンフェノール系樹脂は、テルペンとフェノール

系化合物との共重合体であることが好ましい。

原料のテルペン類としては、特に制限はなく、例えば、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン等が挙げられる。

(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール系樹脂を部分的に水添することにより得られる部分水添テルペンフェノール系樹脂であってもよいが、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂のラジカル反応を阻害しないという観点、及び透明性をより向上させ易いという観点から、テルペンフェノール系樹脂を実質的に完全に水添することにより得られる完全水添テルペンフェノール系樹脂が好ましい。

[0028] (B3) 水添ロジン系樹脂は、ロジン又はロジン由来の樹脂が有する二重結合が水素添加されてなる樹脂であり、例えば、水添ロジン、水添ロジンエステル系樹脂等が挙げられる。

なお、本明細書において、「水添ロジン」とは、主成分としてアビエチン酸を含む精製ロジンに対して、触媒の存在下で水素を添加することによって得られるロジンを意味する。また、「水添ロジンエステル系樹脂」とは、水添ロジンを、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール等のアルコールとエステル化して得られた樹脂を意味する。

(B3) 水添ロジン系樹脂は、ロジン又はロジン由来の樹脂を部分的に水添することにより得られる部分水添ロジン系樹脂であってもよいが、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂のラジカル反応を阻害しないという観点、及び透明性をより向上させ易いという観点から、ロジン又はロジン由来の樹脂を実質的に完全に水添することにより得られる完全水添ロジン系樹脂が好ましい。

[0029] 本実施形態の粘着剤組成物が(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂及び(B3) 水添ロジン系樹脂からなる群から選択される1種以上を含有する場合、その含有量は、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂100質量部に対して、好ましくは1~39質量部、より好ましくは3~35質量部、更に好ましくは5~30質量部である。

(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂及び (B3) 水添ロジン系樹脂からなる群から選択される1種以上の含有量が1質量部以上であると、透明性及び粘着力をより向上させ易い傾向にある。また、(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂及び (B3) 水添ロジン系樹脂からなる群から選択される1種以上の含有量が39質量部以下であると、保持力をより向上させ易い傾向にある。

[0030] ((B) 粘着付与剤の軟化点)

(B) 粘着付与剤の軟化点は、好ましくは70~140℃、より好ましくは80~130℃、更に好ましくは85~120℃である。

(B) 粘着付与剤の軟化点が70℃以上であると、高温下において優れた粘着力が得られ易い傾向にある。また、(B) 粘着付与剤の軟化点が140℃以下であると、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂と混合し易い傾向にある。

なお、本明細書において、(B) 粘着付与剤の軟化点は、JIS K 5601-2-2に準拠して測定した値を意味する。

[0031] 本実施形態の粘着剤組成物における、(B) 粘着付与剤の合計含有量は、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂100質量部に対して、好ましくは5~40質量部、より好ましくは10~40質量部、更に好ましくは20~40質量部である。

(B) 粘着付与剤の合計含有量が5質量部以上であると、粘着力をより向上させ易い傾向にある。また、(B) 粘着付与剤の含有量が40質量部以下であると、保持力をより向上させ易い傾向にある。

[0032] 本実施形態の粘着剤組成物は、(B1) スチレン系樹脂、(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂及び (B3) 水添ロジン系樹脂以外のその他の粘着付与剤を含有していてもよいが、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂のラジカル反応を阻害しないという観点、及び透明性をより向上させ易いという観点から、上記その他の粘着付与剤を含有しないことが好ましい。

本実施形態の粘着剤組成物が含有する (B) 粘着付与剤中における、(B

1) スチレン系樹脂、(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂及び(B3) 水添ロジン系樹脂の合計含有量は、上記と同様の観点から、(B) 粘着付与剤全量(100質量%)に対して、好ましくは90~100質量%、より好ましくは95~100質量%、更に好ましくは98~100質量%である。

[0033] <その他の成分>

本実施形態の粘着剤組成物は、上記各成分以外のその他の成分を含有していてもよく、含有していなくてもよい。

その他の成分としては、例えば、軟化剤；酸化防止剤；一般的な粘着剤に使用される粘着剤用添加剤等が挙げられる。

これらのその他の成分は、各々について、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 酸化防止剤としては、特に限定されず、従来公知のものを使用することができ、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-tert-アミル-6-[1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)]アクリレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)等のイオウ系酸化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイ

ト、トリス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）ホスファイト等のリン系酸化防止剤；等が挙げられる。

[0035] 上記一般的な粘着剤に使用される粘着剤用添加剤としては、例えば、ワックス、充填剤、増量剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤（顔料、染料等）、難燃剤、帯電防止剤、糸引き抑制剤、レベリング剤、架橋剤、架橋助剤、老化防止剤、無機粒子、有機粒子、軽量化剤等が挙げられる。

これらの粘着剤用添加剤は、各々について、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらの粘着剤用添加剤を含有する場合、粘着剤用添加剤の含有量は、それぞれ独立して、（Ａ）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．０００１～２０質量部、より好ましくは０．００１～１０質量部である。

[0036] <粘着剤組成物の製造方法>

本実施形態の粘着剤組成物は、例えば、（Ａ）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂、（Ｂ）粘着付与剤、及び必要に応じて使用する任意の成分を熔融混練する方法によって製造することができる。

なお、以下の説明において、（Ａ）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂、（Ｂ）粘着付与剤等を熔融混練する工程を「熔融混練工程」と称する場合がある。

[0037] 熔融混練工程は、例えば、各成分を、加熱ニーダー等の加熱装置を備えた混合装置に投入し、各成分を熔融させた状態で混合する工程である。

加熱装置を備えた混合装置としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロールミル、プラストミル、バンバリーミキサー、インターミックス、加圧ニーダー等が挙げられる。

減圧可能な混合装置を用いる場合は、必要に応じて、混合装置の内部を減圧して、減圧下で熔融混練してもよい。

[0038] 熔融混練工程における混練温度は、特に限定されず、各成分が熔融状態で十分に混合される温度条件を適宜選択すればよいが、好ましくは８０～１８

0℃、より好ましくは100～170℃、更に好ましくは120～150℃である。

[0039] なお、本実施形態の粘着剤組成物を溶融混練によって製造する場合、本実施形態の粘着剤組成物は溶媒を含む必要がなく、環境負荷を小さくするという観点から、溶媒を含まないことが好ましい。溶媒を含有する場合においては、溶媒の含有量は、本実施形態の粘着剤組成物全量（100質量%）に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0040] 溶融混練を終えて得られた粘着剤組成物は、加熱溶融された状態のまま、押出機等によって基材又は剥離ライナー上に塗布し、後述する本実施形態の粘着シートの製造に供してもよく、所望に応じて、例えば、成形工程を経ずに各種容器等に充填してもよい。

[0041] [架橋粘着剤]

本実施形態の架橋粘着剤は、本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物に、エネルギー線を照射してなる、架橋粘着剤である。

すなわち、本実施形態の架橋粘着剤は、本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物が含有する（A）エネルギー線架橋性アクリル系樹脂のエネルギー線架橋反応によって形成された架橋構造を有するものである。

本実施形態の架橋粘着剤自体も良好な粘着力を有し、被着体に対して優れた接着力を発揮するものである。そのため、被着体に貼付した後のエネルギー線照射工程を不要にするという観点からは、粘着剤組成物を被着体に貼付する前にエネルギー線を照射して本実施形態の架橋粘着剤を形成しておき、架橋粘着剤として被着体に貼付する態様が好ましい。

[0042] 本実施形態の架橋粘着剤の23℃におけるポリエチレン板に対する粘着力は、好ましくは3N/25mm以上、より好ましくは5N/25mm以上、更に好ましくは6N/25mm以上である。

架橋粘着剤の粘着力が3N/25mm以上であると、被着体からの浮き、剥がれ等が発生し難い傾向にある。

架橋粘着剤の23℃におけるポリエチレン板に対する粘着力の上限値は特に限定されないが、製造容易性及び他の性能とのバランスを良好に保つ観点から、50N/25mm以下であってもよく、30N/25mm以下であってもよい。

架橋粘着剤の23℃におけるポリエチレン板に対する粘着力は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0043] 本実施形態の架橋粘着剤のゲル分率は、好ましくは30～85質量%、より好ましくは35～80質量%、更に好ましくは40～75質量%である。

架橋粘着剤のゲル分率が30質量%以上であると、保持力をより向上させ易い傾向にある。また、架橋粘着剤のゲル分率が85質量%以下であると、粘着力をより向上させ易い傾向にある。

本実施形態において、架橋粘着剤のゲル分率は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0044] 本実施形態の架橋粘着剤のヘイズは、好ましくは15%以下、より好ましくは8%以下、更に好ましくは4%以下である。

架橋粘着剤のヘイズが15%以下であると、本実施形態の架橋粘着剤が、透明性が要求される用途に対して好適になる傾向にある。

本実施形態において、架橋粘着剤のヘイズは、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0045] 本実施形態の架橋粘着剤は、本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物に、エネルギー線を照射する方法によって製造することができる。

なお、以下の説明において、本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物にエネルギー線を照射する工程を「エネルギー線照射工程」と称する場合がある。

[0046] [粘着シート]

本発明は、下記の第1の粘着シート及び第2の粘着シートを提供する。

第1の粘着シートは、基材又は剥離ライナー上に、本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物からなるエネルギー線架橋性粘着剤組成物層を有す

る、粘着シートである。

第2の粘着シートは、基材又は剥離ライナー上に、本実施形態の架橋粘着剤からなる粘着剤層を有する、粘着シートである。

以下の説明において、単に「粘着シート」と称する場合は、第1の粘着シート及び第2の粘着シートの双方を意味する。

[0047] 次に、本実施形態の粘着シートの構成の一例を、図面を用いて説明するが、本実施形態の粘着シートは、本実施形態の効果が発現する限り、以下の例に限定されるものではない。

[0048] 図1(a)には、第1の粘着シートの一例として、粘着剤組成物層1の一方の面側に剥離ライナー2を有し、粘着剤組成物層1の他方の面側に基材4を有する粘着シート10aが示されている。

また、図1(b)には、第2の粘着シートの一例として、粘着剤層3の一方の面側に剥離ライナー2を有し、粘着剤層3の他方の面側に基材4を有する粘着シート10bが示されている。

粘着シート10a及び10bは、例えば、剥離ライナー2を剥離除去してから、表出した粘着剤組成物層1又は粘着剤層3の面を被着体に貼付する用途等に好適である。このような用途としては、例えば、ラベル用途等が挙げられる。

なお、被着体に貼付する粘着シートが第1の粘着シートである場合、被着体に貼付した後に、粘着剤組成物層に対してエネルギー線を照射して粘着剤層を形成する。

[0049] 図2(a)には、第1の粘着シートの別の例として、基材4の両面に粘着剤組成物層1を有し、一方の粘着剤組成物層1の基材4とは反対側の面に剥離ライナー2aを有し、他方の粘着剤組成物層1の基材4とは反対側の面に剥離ライナー2bを有する両面粘着シート20aが示されている。

また、図2(b)には、第2の粘着シートの別の例として、基材4の両面に粘着剤層3を有し、一方の粘着剤層3の基材4とは反対側の面に剥離ライナー2aを有し、他方の粘着剤層3の基材4とは反対側の面に剥離ライナー

2 bを有する両面粘着シート20 bが示されている。

[0050] 図3 (a) には、第1の粘着シートの別の例として、粘着剤組成物層1の両面に剥離ライナー2 a及び2 bを有する、基材レスの粘着シート30 aが示されている。

また、図3 (b) には、第2の粘着シートの別の例として、粘着剤層3の両面に剥離ライナー2 a及び2 bを有する、基材レスの粘着シート30 bが示されている。

[0051] 粘着シート20 a、20 b、30 a及び30 bは、例えば、一方の面側の剥離ライナー2 aを剥離除去してから、表出した粘着剤組成物層1又は粘着剤層3の面を被着体に貼付し、その後、さらに、剥離ライナー2 bを剥離除去してから、表出した粘着剤組成物層1又は粘着剤層3の面を別の被着体に貼付する、被着体同士の貼り合わせに好適である。このような用途としては、例えば、各種部品の固定又は仮固定用途等が挙げられる。

なお、粘着シート30 a及び30 bにおいて、剥離ライナー2 aを粘着剤組成物層1又は粘着剤層3から剥がす際の剥離力と、剥離ライナー2 bを粘着剤組成物層1又は粘着剤層3から剥がす際の剥離力とが同程度である場合、双方の剥離ライナーを外側へ引っ張って剥がそうとすると、粘着剤組成物層1又は粘着剤層3が、2つの剥離ライナーに伴って分断されて引き剥がされる現象が生じることがある。このような現象を抑制する観点から、2つの剥離ライナー2 a、2 bは剥離力が異なるように設計された2種の剥離ライナーを用いることが好ましい。

[0052] 第1の粘着シートにおける粘着剤組成物層の厚さ及び第2の粘着シートにおける粘着剤層の厚さは、好ましくは5~100  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10~60  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは15~30  $\mu\text{m}$ である。

粘着剤組成物層及び粘着剤層の厚さが5  $\mu\text{m}$ 以上であると、粘着力をより向上させ易い傾向にある。また、粘着剤組成物層及び粘着剤層の厚さが100  $\mu\text{m}$ 以下であると、取り扱い性がより良好になり易い傾向にある。

[0053] <基材>

基材の形成材料としては、例えば、樹脂、金属、紙材等が挙げられる。

樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリスチレン；アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体；三酢酸セルロース；ポリカーボネート；ポリウレタン、アクリル変性ポリウレタン等のウレタン樹脂；ポリメチルペンテン；ポリスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルスルホン；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルイミド、ポリイミド等のポリイミド系樹脂；ポリアミド系樹脂；アクリル樹脂；フッ素系樹脂等が挙げられる。

金属としては、例えば、アルミニウム、スズ、クロム、チタン等が挙げられる。

紙材としては、例えば、薄葉紙、中質紙、上質紙、含浸紙、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙等が挙げられる。

[0054] 上記基材の形成材料は、1種から構成されていてもよく、2種以上を併用してもよい。

2種以上の形成材料を併用した基材としては、紙材をポリエチレン等の熱可塑性樹脂でラミネートしたもの、樹脂を含む樹脂フィルム又はシートの表面に金属膜を形成したもの等が挙げられる。なお、金属層の形成方法としては、例えば、上記金属を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法により蒸着する方法、又は、上記金属からなる金属箔を一般的な粘着剤を用いて貼付する方法等が挙げられる。

[0055] なお、基材と積層する他の層との層間密着性を向上させる観点から、基材が樹脂を含む場合、基材の表面に対して、酸化法、凹凸化法等による表面処理、易接着処理、あるいはプライマー処理を施してもよい。

[0056] 基材は、粘着シートの用途に応じて、例えば、印刷を容易にするための易

接着層；熱転写記録、インキジェット記録等の記録を可能にするための記録層；これらの表面を保護するためにオーバーコートフィルム又はオーバーラミネートフィルム；磁気記録、バーコード、マイクロ半導体素子等の情報領域；等を有していてもよい。

一方、本実施形態の粘着シートを、透明性を有する透明粘着シートとする場合には、基材は透明性を有するものが好ましい。本実施形態の架橋粘着剤は、透明性を高く設計することが可能であるため、透明性を有する基材と組み合わせて透明粘着シートを製造するのに好適である。

[0057] 基材は、必要に応じて、基材用添加剤を含有してもよい。基材用添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、着色剤等が挙げられる。なお、これらの基材用添加剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0058] 基材の厚さは、好ましくは5～1,000 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは15～500 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは20～200 $\mu\text{m}$ である。

基材の厚さが5 $\mu\text{m}$ 以上であると、粘着シートの耐変形性を向上させ易い傾向にある。一方、基材の厚さが1,000 $\mu\text{m}$ 以下であると、粘着シートの取り扱い性を向上させ易くなる傾向にある。

なお、「基材の厚さ」とは、基材全体の厚さを意味し、基材が複数層からなる基材である場合は、基材を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0059] <剥離ライナー>

剥離ライナーとしては、両面剥離処理をされた剥離ライナー；片面剥離処理をされた剥離ライナー；等が用いられ、剥離ライナー用の基材上に剥離剤を塗布したもの等が挙げられる。

剥離ライナー用基材としては、例えば、上質紙、グラシン紙、クラフト紙等の紙類；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等のポリエステル樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂フィルム等の

ラスチックフィルム；等が挙げられる。

剥離剤としては、例えば、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー；長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

剥離ライナーの厚さは、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限されないが、好ましくは10～200 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～180 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは30～150 $\mu\text{m}$ である。

[0060] [第1の粘着シートの製造方法]

第1の粘着シートの製造方法は、本実施形態の粘着剤組成物を、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂と、(B) 粘着付与剤と、を溶融混練することによって得て、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、基材又は剥離ライナー上に溶融塗布することによって、エネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する方法である。

なお、以下の説明において、エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、基材又は剥離ライナー上に溶融塗布することによって、エネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する工程を「粘着剤組成物層形成工程」と称する場合がある。

また、本実施形態において、「剥離ライナー上」とは、剥離ライナーが片面剥離処理されたものである場合、剥離処理された面上を意味する。

[0061] 第1の粘着シートの製造方法において、(A) エネルギー線架橋性アクリル系樹脂と、(B) 粘着付与剤と、を溶融混練する工程の説明は、本実施形態の粘着剤組成物の製造方法における溶融混練工程の説明の通りである。

[0062] 粘着剤組成物層形成工程は、溶融混練を終えて得られた粘着剤組成物を、加熱溶融された状態のまま、押出機及びTダイ等を使用して、基材又は剥離ライナー上に塗布して層形成する方法であってもよい。その後、必要に応じて、粘着剤組成物層を冷却する工程を有していてもよい。

[0063] 上記の粘着剤組成物層形成工程によって、基材又は剥離ライナー上に粘着剤組成物層を形成することができる。

該基材又は剥離ライナーと粘着剤組成物層とを有するシートを、そのまま本実施形態の第1の粘着シートとして用いてもよいし、必要に応じて、他の工程を施すことによって、所望する粘着シートの構成にしてもよい。

例えば、基材上に形成された粘着剤組成物層の露出面に対して、剥離ライナーの剥離処理面を貼付することによって、図1(a)に示した粘着シート10aのように、粘着剤組成物層の一方の面側に剥離ライナーを有し、粘着剤組成物層の他方の面側に基材を有する粘着シートを製造することができる。

また、剥離ライナー上に形成された粘着剤組成物層の露出面に対して、粘着シート10aの基材面を貼付することによって、図2(a)に示した粘着シート20aのように、基材の両面に粘着剤組成物層を有し、各々の粘着剤組成物層の基材とは反対側の面に剥離ライナーを有する両面粘着シートを製造することができる。

また、剥離ライナー上に形成された粘着剤組成物層の露出面に対して、別の剥離ライナーの剥離処理面を貼付することによって、図3(a)に示した粘着シート30aのように、粘着剤組成物層の両面に剥離ライナーを有する、基材レスの粘着シートを製造することができる。

[0064] [第2の粘着シートの製造方法]

第2の粘着シートの製造方法は、基材又は剥離ライナー上に、エネルギー線架橋性粘着剤組成物からなるエネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する工程と、該エネルギー線架橋性粘着剤組成物層にエネルギー線を照射する工程と、を含む、粘着シートの製造方法である。

[0065] 第2の粘着シートの製造方法において、エネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する工程の説明は、第1の粘着シートの製造方法における粘着剤組成物層形成工程の説明の通りである。

[0066] 第2の粘着シートの製造方法において、エネルギー線照射を行う時期は特に限定されず、粘着シートの製造方法、所望する物性等を考慮して適宜決定すればよい。

例えば、粘着剤組成物層の一方の面が露出した状態において、粘着剤組成物層に対して、直接又は基材若しくは剥離ライナーを介して、エネルギー線を照射してもよいし、粘着剤組成物層の一方の面に基材又は剥離ライナー、他方の面に剥離ライナーを有する状態において、基材又は剥離ライナーを介して、エネルギー線を照射してもよい。

[0067] また、エネルギー線照射は1回で行ってもよく、複数回に分けて行ってもよい。エネルギー線照射を複数回に分けて行う場合、例えば、粘着剤組成物層の一方の面が露出した状態において、第1のエネルギー線照射を行い、その後、当該面に基材又は剥離ライナーを貼付した後に、基材又は剥離ライナーを介して、第2のエネルギー線照射を行ってもよい。

さらには、被着体に貼付する前のいずれかの時期において、第1のエネルギー線照射を行い、被着体に貼付した後に、第2のエネルギー線照射を行ってもよい。

[0068] <エネルギー線架橋性粘着剤組成物、架橋粘着剤及び粘着シートの用途>

本実施形態のエネルギー線架橋性粘着剤組成物、架橋粘着剤及び粘着シートは、種々の用途に使用することができる。

具体的には、例えば、ラベル用途；各種部品の固定又は仮固定用途；表面保護用途；シーリング材用途；装飾、表示用途；等が挙げられる。

これらの中でも、ラベル用途、各種部品の固定又は仮固定用途が好ましい。

[0069] ラベル用途の粘着シートは各種製品に直接貼着してもよく、各種製品の包装フィルム、包装容器等に貼着してもよい。包装フィルム及び包装容器の構成材料としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ乳酸等のポリエステル系樹脂；ガラス、紙、金属；等が挙げられる。

これらの中でも、本実施形態の粘着シートは、オレフィン系樹脂に対して高い粘着力を示すため、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系樹脂製の包装フィルム、包装容器等に貼付する使用態様に好適である。

固定又は仮固定用途の粘着シートとしては、例えば、電子部材、光学部材、自動車部品、機構部品、建築部材、装飾部材等の固定又は仮固定に好適である。

## 実施例

[0070] 本発明について、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、各実施例における物性値は、以下の方法により測定した値である。

[0071] [各層の厚さ]

株式会社テクロック製の定圧厚さ測定器（型番：「PG-02J」、標準規格：JIS K 6783、Z 1702、Z 1709に準拠）を用いて、23℃にて測定した。

[0072] 以下の実施例及び比較例において使用した材料の詳細は以下の通りである。

[0073] < (A) 成分 >

・エネルギー線架橋性アクリル系樹脂：側鎖にベンゾフェノン構造を有するアクリル系樹脂、BASF社製、商品名「acResin A204UV」

[0074] < (B) 成分 >

・(B1) スチレン系樹脂：スチレン系モノマーの単独重合体、ヤスハラケミカル社製、商品名「SX100」、軟化点100℃

・(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂：ヤスハラケミカル社製、商品名「UH115」、軟化点115℃

・(B3) 水添ロジン系樹脂：水添ロジンエステル系樹脂、荒川化学工業社製、商品名「KE-311」、軟化点90～100℃（環球法）

・非水添テルペンフェノール系樹脂：ヤスハラケミカル社製、商品名「T115」、軟化点115℃

・非水添ロジン系樹脂：重合ロジンエステル、ハリマ化成社製、商品名「PCJ」、軟化点118～128℃

[0075] 実施例1～5、比較例1～5

(エネルギー線架橋性粘着剤組成物の製造)

各成分を表1に示す組成(単位:質量部)にて配合し、加熱型ニーダーを用いて、窒素パージ下において、130℃で20分間混練して、エネルギー線架橋性粘着剤組成物を得た。

[0076] (第1の粘着シートの製造)

上記で得られたエネルギー線架橋性粘着剤組成物を、加熱溶融された状態のまま、基材である透明のポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ:50 $\mu\text{m}$ )上にダイコーターを用いて塗工した。これによって、基材上に、エネルギー線架橋性粘着剤組成物からなるエネルギー線架橋性粘着剤組成物層を有する第1の粘着シートを得た。

[0077] (第2の粘着シートの製造)

上記で得られた第1の粘着シートのエネルギー線架橋性粘着剤組成物層に対して、露出している面側から、高圧水銀ランプ(アイグラフィックス社製)を用いて、UV-C領域の積算光量30 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線を照射した。これによって、第1の粘着シートが有するエネルギー線架橋性粘着剤組成物層をエネルギー線架橋させてなる粘着剤層を形成した。その後、粘着剤層の基材とは反対側の面に、剥離ライナー(厚さ:38 $\mu\text{m}$ )の剥離処理面を貼り合わせて、基材、粘着剤層及び剥離ライナーをこの順で有する第2の粘着シートを得た。

[0078] (基材レスの粘着シートの製造)

上記第1の粘着シートの製造時の基材を剥離ライナー(厚さ:38 $\mu\text{m}$ )に変更したこと以外は、上記第1の粘着シートの製造及び第2の粘着シートの製造と同じ方法によって、第2の粘着シートである、剥離ライナー、粘着剤層及び剥離ライナーをこの順で有する基材レスの粘着シートを得た。

[0079] [評価方法]

各例で得られた第2の粘着シート及び基材レスの粘着シートを、以下に示す方法によって評価した。なお、以下の説明において単に「粘着シート」と記載する場合、第2の粘着シートを意味する。

## [0080] [ゲル分率の測定]

各例で得た基材レスの粘着シートにおける粘着剤層のゲル分率を以下に示す方法によって測定した。

各例で得た基材レスの粘着シートから、両側の剥離ライナーを除去し、粘着剤層のみを取り出した。以下、取り出した粘着剤層を「測定対象物」と称する。

次に、取り出した測定対象物を、予め質量を測定したポリエステル製メッシュ（メッシュサイズ200）に包み込み、試験サンプルを作製した。当該試験サンプルの質量を精密天秤にて秤量し、測定値から、ポリエステル製メッシュの質量を除き、浸漬前の測定対象物のみの質量を算出した。この測定した測定対象物の質量をM1とした。

次に、試験サンプルを、室温（23℃）下で酢酸エチルに72時間浸漬させた。浸漬後、試験サンプルを取り出し、当該試験サンプルを、120℃のオーブン中にて2時間乾燥させた後、温度23℃、相対湿度50%の環境下で、24時間静置した。乾燥後の試験サンプルの質量を精密天秤にて秤量し、測定値から、ポリエステル製メッシュの質量を除き、浸漬及び乾燥後の測定対象物のみの質量を算出した。この測定した測定対象物の質量をM2とした。

浸漬前の測定対象物の質量M1の値、及び、浸漬及び乾燥後の測定対象物の質量M2の値から、下記式によりゲル分率を算出した。

$$\cdot \text{ゲル分率 (質量\%)} = (M2 / M1) \times 100$$

## [0081] [粘着力の測定]

各例で得た粘着シートから、剥離ライナーを剥離した後、表出した粘着表面を、室温（23℃）にて、被着体であるポリエチレン板に対し、JIS Z 0237：2009に基づき、重さ2kgのローラーを1往復させて圧着した。圧着後、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で、30分間静置したものを粘着力測定試料とした。

上記で作製した粘着力測定試料を、23℃、50%RH（相対湿度）の環

境下で、引張試験機（株式会社エー・アンド・デイ製、製品名「テンシロン（登録商標）」）を用いて、JIS Z 0237：2009に基づき、180°引き剥がし法により、引っ張り速度300mm/minにて粘着力を測定した。

[0082] [保持力の評価]

粘着シートの保持力は、JIS Z 0237：2009に準拠して、以下の手順で測定した。

各例で得た粘着シートを幅25mmの短冊状に切り出し、剥離ライナーを剥離し、表出した粘着シートの粘着表面を、被着体であるステンレス板に対し、JIS Z 0237：2009に基づき、重さ2kgのローラーを5往復させて圧着した。圧着後、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で15分間静置したものを保持力測定試料とした。

上記で作製した保持力測定試料を、40℃の恒温層内に移し、1kgfの一定荷重が垂直方向にかかるように重しを粘着シートに取り付けて、最大で30,000秒試験し、下記基準にて粘着シートの保持力を評価した。

A：試験開始30,000秒後に粘着シートのズレ及び落下が発生しなかった。

F：試験開始30,000秒以内に、粘着剤層が凝集破壊して、粘着シートが落下した。

[0083] [ヘイズの測定]

各例で得られた粘着シートから剥離ライナーを剥離し、表出した粘着剤層をガラスに貼合して、これを測定用サンプルとした。上記測定用サンプルについて、JIS K7136：2000に準じて、ヘイズメーター（日本電色工業社製、製品名「NDH5000」）を用いてヘイズ（%）を測定した。

[0084]

[表1]

表1

			実施例					比較例				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
粘着剤組成物の組成	(A)成分	エネルギー線架橋性アクリル系樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)成分	(B1) スチレン系樹脂	30	30	20	30	40					
		(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂		10	20						30	
		(B3) 水添ロジン系樹脂				10						30
		非水添テルペンフェノール系樹脂							30			
		非水添ロジン系樹脂								30		
評価結果	ゲル分率[質量%]		56	52	53	49	70	73	25	21	30	30
	粘着力(23°C)[N/25mm]		4.3	7.2	7.0	7.2	7.5	3.0	8.0	7.5	7.5	6.8
	保持力(40°C)		A	A	A	A	A	A	F	F	F	F
	ヘイズ[%]		5.8	3.0	2.5	3.3	12.5	1.8	2.5	2.3	2.8	2.3

[0085] 表1から、実施例1～5で得られた粘着シートは、良好な粘着力を有しながらも、保持力試験においてズレ及び落下が発生しておらず、高い保持力を有していることが分かる。

一方、粘着付与剤を添加していない比較例1は、十分な粘着力が得られなかった。粘着付与剤として、(B1)スチレン系樹脂を用いなかった比較例2～5の粘着シートは、いずれも保持力が劣っていた。

### 符号の説明

- [0086] 1 エネルギー線架橋性粘着剤組成物層  
 2、2 a、2 b 剥離ライナー  
 3 粘着剤層  
 4 基材  
 10 a、20 a、30 a 第1の粘着シート  
 10 b、20 b、30 b 第2の粘着シート

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂と、(B) 粘着付与剤と、を含有し、  
前記(B)粘着付与剤が、(B1) スチレン系樹脂を含有する、エネルギー線架橋性粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記(B1) スチレン系樹脂の含有量が、前記(A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂100質量部に対して、1～40質量部である、請求項1に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記(B)粘着付与剤が、さらに、(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂及び(B3) 水添ロジン系樹脂からなる群から選択される1種以上を含有する、請求項1又は2に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記(B2) 水添テルペンフェノール系樹脂及び(B3) 水添ロジン系樹脂からなる群から選択される1種以上の含有量が、前記(A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂100質量部に対して、1～39質量部である、請求項3に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記(B)粘着付与剤の合計含有量が、前記(A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂100質量部に対して、5～40質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。
- [請求項6] 前記(A) エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂が、側鎖に、ベンゾフェノン構造を有するアクリル系樹脂である、請求項1～5のいずれか1項に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。
- [請求項7] 前記(B1) スチレン系樹脂が、スチレン系モノマーの単独重合体である、請求項1～6のいずれか1項に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物。
- [請求項8] 基材又は剥離ライナー上に、請求項1～7のいずれか1項に記載の

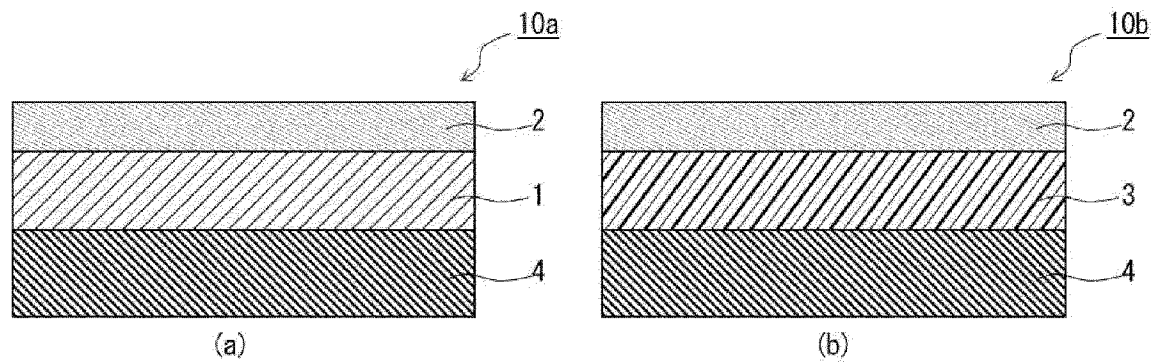
エネルギー線架橋性粘着剤組成物からなるエネルギー線架橋性粘着剤組成物層を有する、粘着シート。

- [請求項9] 請求項8に記載の粘着シートを製造する方法であって、  
前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記(A)エネルギー線架橋性を有するアクリル系樹脂と、前記(B)粘着付与剤と、を熔融混練することによって得て、  
該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記基材又は剥離ライナー上に熔融塗布することによって、前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する、粘着シートの製造方法。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載のエネルギー線架橋性粘着剤組成物に、エネルギー線を照射してなる、架橋粘着剤。
- [請求項11] ゲル分率が、30～85質量%である、請求項10に記載の架橋粘着剤。
- [請求項12] JIS K 7136:2000に準拠して測定されるヘイズが、8%以下である、請求項10又は11に記載の架橋粘着剤。
- [請求項13] 請求項10～12のいずれか1項に記載の架橋粘着剤を製造する方法であって、  
前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物に、エネルギー線を照射する工程を有する、架橋粘着剤の製造方法。
- [請求項14] 基材又は剥離ライナー上に、請求項10～12のいずれか1項に記載の架橋粘着剤からなる粘着剤層を有する、粘着シート。
- [請求項15] 請求項14に記載の粘着シートを製造する方法であって、  
前記基材又は剥離ライナー上に、前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物からなるエネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する工程と、  
該エネルギー線架橋性粘着剤組成物層にエネルギー線を照射する工程と、を含む、  
粘着シートの製造方法。
- [請求項16] 前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記(A)エネルギー線

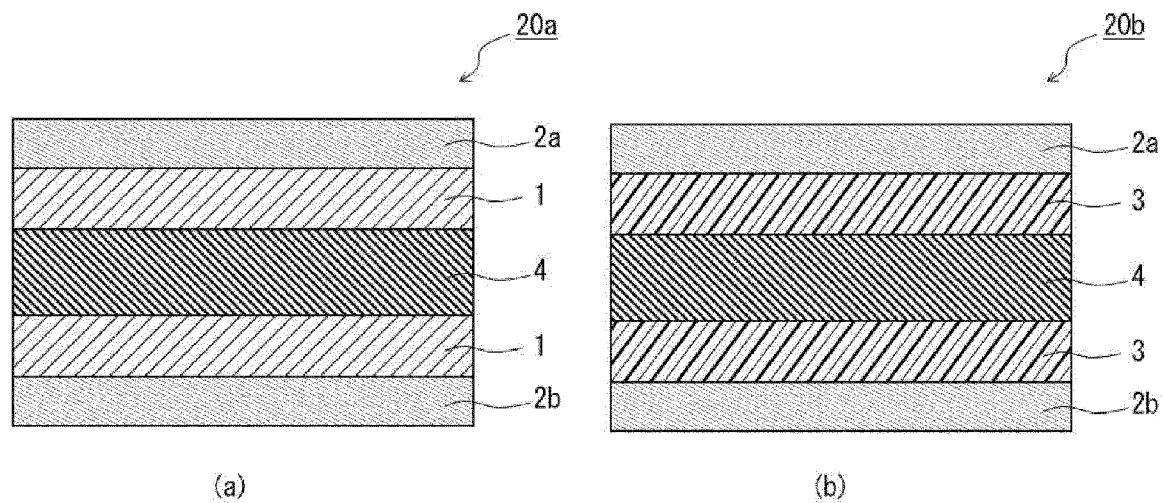
架橋性を有するアクリル系樹脂と、前記（B）粘着付与剤と、を熔融混練することによって得て、

該エネルギー線架橋性粘着剤組成物を、前記基材又は剥離ライナー上に熔融塗布することによって、前記エネルギー線架橋性粘着剤組成物層を形成する、請求項 15 に記載の粘着シートの製造方法。

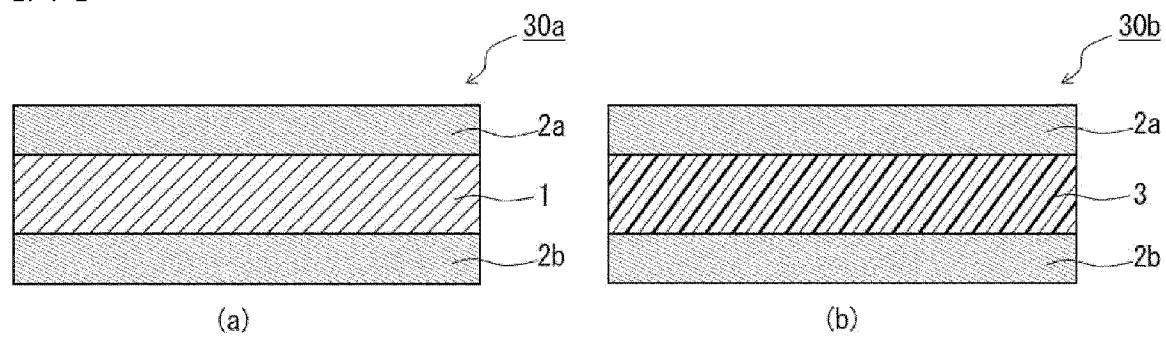
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/016670

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C09J 4/00(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 133/00(2006.01)i; C09J7/38(2018.01)i  
 FI: C09J133/00; C09J4/00; C09J11/08; C09J7/38; B32B27/00 M; B32B27/30 A  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/00; B32B27/30; C09J4/00; C09J11/08; C09J133/00; C09J7/38

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-144017 A (NATL STARCH & CHEM INVESTMENT HOLDING CORP) 08 June 2006 (2006-06-08) claims, paragraphs [0001], [0007]-[0008], [0015]-[0016], examples	1-2, 5-16
X	JP 2010-509439 A ((HENKEL AG & CO. KGAA) 25 March 2010 (2010-03-25) claims, paragraphs [0003]-[0004], [0021], [0025]-[0026], [0036], examples	1-2, 5-16
X	JP 2007-523979 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 23 August 2007 (2007-08-23) claims, paragraphs [0005]-[0006], [0058], [0070], examples	1-2, 5-16
X	US 2014/0377543 A1 (COROPLAST FRITZ MULLER GMBH & CO. KG) 25 December 2014 (2014-12-25) claims, paragraphs [0024], [0026]-[0028], examples	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 14 July 2021 (14.07.2021)

Date of mailing of the international search report  
 27 July 2021 (27.07.2021)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japan Patent Office  
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
 Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/016670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-035075 A (KANZAKI PAPER MFG CO LTD) 15 February 1991 (1991-02-15) claims, page 2, upper right column, line 9 to lower left column, line 17, page 4, lower left column, line 13 to lower right column, line 2, page 6, upper right column, line 20 to lower right column, line 7, examples	1-5, 7-16
X	JP 5-247410 A (NITTO DENKO CORP) 24 September 1993 (1993-09-24) claims, paragraphs [0005], [0011]-[0014], examples	1-5, 7-16
A	JP 2015-535030 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 07 December 2015 (2015-12-07) entire text	1-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/016670

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-144017 A	08 Jun. 2006	US 2006/0110596 A1 claims, paragraphs [0002], [0009]- [0010], [0017]- [0018], examples EP 1671660 A1	
JP 2010-509439 A	25 Mar. 2010	US 2009/0272950 A1 claims, paragraphs [0004]-[0006], [0023], [0027]- [0028], [0036], examples WO 2008/057488 A2 EP 2079812 A2 KR 10-2009-0086429 A CN 101595191 A	
JP 2007-523979 A	23 Aug. 2007	US 2005/0182150 A1 claims, paragraphs [0005]-[0006], [0107]-[0110], [0122], examples WO 2005/080518 A1 EP 1725626 A1	
US 2014/0377543 A1	25 Dec. 2014	EP 2818527 A1 claims, paragraphs [0024], [0026]- [0028], examples CN 104231963 A	
JP 3-035075 A	15 Feb. 1991	(Family: none)	
JP 5-247410 A	24 Sep. 1993	(Family: none)	
JP 2015-535030 A	07 Dec. 2015	US 2016/0289514 A1 entire text WO 2014/078123 A1 EP 2920266 A1 CN 104797673 A KR 10-2015-0088275 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C09J 4/00(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 133/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J133/00; C09J4/00; C09J11/08; C09J7/38; B32B27/00 M; B32B27/30 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/00; B32B27/30; C09J4/00; C09J11/08; C09J133/00; C09J7/38 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-144017 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレイション) 08.06.2006 (2006-06-08) 特許請求の範囲, 段落[0001], [0007]-[0008], [0015]-[0016], 実施例	1-2, 5-16
X	JP 2010-509439 A (ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン) 25.03.2010 (2010-03-25) 特許請求の範囲, 段落[0003]-[0004], [0021], [0025]-[0026], [0036], 実施例	1-2, 5-16
X	JP 2007-523979 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 23.08.2007 (2007-08-23) 特許請求の範囲, 段落[0005]-[0006], [0058], [0070], 実施例	1-2, 5-16
X	US 2014/0377543 A1 (COROPLAST FRITZ MULLER GMBH & CO. KG) 25.12.2014 (2014-12-25) 特許請求の範囲, 段落[0024], [0026]-[0028], 実施例	1-16
X	JP 3-035075 A (神崎製紙株式会社) 15.02.1991 (1991-02-15) 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第9行-左下欄第17行, 第4頁左下欄第13行-右下欄第2行, 第6頁右上欄第20行-右下欄第7行, 実施例	1-5, 7-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “&” 同一パテントファミリー文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
国際調査を完了した日	14.07.2021	国際調査報告の発送日 27.07.2021
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  仁科 努 4Z 4079  電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5-247410 A (日東電工株式会社) 24.09.1993 (1993 - 09 - 24) 特許請求の範囲, 段落[0005], [0011]-[0014], 実施例	1-5, 7-16
A	JP 2015-535030 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 07.12.2015 (2015 - 12 - 07) 全文	1-16

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/016670

引用文献	公表日	特許請求の範囲	公表日
JP 2006-144017 A	08.06.2006	US 2006/0110596 A1 特許請求の範囲, 段落 [0002], [0009]-[0010], [0017]-[0018], 実施例 EP 1671660 A1	
JP 2010-509439 A	25.03.2010	US 2009/0272950 A1 特許請求の範囲, 段落 [0004]-[0006], [0023], [0027]-[0028], [0036], 実 施例 WO 2008/057488 A2 EP 2079812 A2 KR 10-2009-0086429 A CN 101595191 A	
JP 2007-523979 A	23.08.2007	US 2005/0182150 A1 特許請求の範囲, 段落 [0005]-[0006], [0107]- [0110], [0122], 実施例 WO 2005/080518 A1 EP 1725626 A1	
US 2014/0377543 A1	25.12.2014	EP 2818527 A1 特許請求の範囲, 段落 [0024], [0026]-[0028], 実 施例 CN 104231963 A	
JP 3-035075 A	15.02.1991	(ファミリーなし)	
JP 5-247410 A	24.09.1993	(ファミリーなし)	
JP 2015-535030 A	07.12.2015	US 2016/0289514 A1 全文 WO 2014/078123 A1 EP 2920266 A1 CN 104797673 A KR 10-2015-0088275 A	