

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-132911

(P2017-132911A)

(43) 公開日 平成29年8月3日(2017.8.3)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C09J 7/00	(2006.01)	C09J 7/00	4J004
C09J 133/06	(2006.01)	C09J 133/06	4J040
C09J 133/00	(2006.01)	C09J 133/00	
C09J 11/08	(2006.01)	C09J 11/08	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2016-14180 (P2016-14180)
 (22) 出願日 平成28年1月28日 (2016.1.28)
 (11) 特許番号 特許第6153635号 (P6153635)
 (45) 特許公報発行日 平成29年6月28日 (2017.6.28)

(71) 出願人 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 吉良 佳子
 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 定司 健太
 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

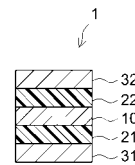
(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】油分と接触しても粘着力の低下が少なく、粘着剤のはみ出しが抑制された両面粘着シートの提供。

【解決手段】アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤により構成された粘着剤層21と22を基材10の両面に備える粘着シート1。粘着剤層21と22は、前記アクリル系ポリマーと架橋剤とを含む粘着剤組成物を用いて形成されて、表面自由エネルギーが40mJ/m²未満であり、かつ1g当たりのオレイン酸浸透量が1.5~5.0gで、ゲル分率が30~70%である、粘着シート1。前記架橋剤はイソシアネート系架橋剤を含み、粘着剤層21, 22は、粘着付与樹脂を含み、前記粘着付与樹脂が50重量%未満のロジン系粘着付与樹脂であることが好ましい粘着シート1。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤により構成された粘着剤層を備える粘着シートであって、

前記粘着剤層は、表面自由エネルギーが 40 mJ/m^2 未満であり、かつ 1 g 当たりのオレイン酸浸透量が 1.5 g 以上 5.0 g 以下である、粘着シート。

【請求項 2】

前記粘着剤層のゲル分率が 30% 以上 70% 以下である、請求項 1 に記載の粘着シート。

【請求項 3】

前記粘着剤層は、前記アクリル系ポリマーと架橋剤とを含む粘着剤組成物を用いて形成されている、請求項 1 または 2 に記載の粘着シート。

【請求項 4】

前記架橋剤はイソシアネート系架橋剤を含む、請求項 3 に記載の粘着シート。

【請求項 5】

前記粘着剤層は粘着付与樹脂を含み、
前記粘着付与樹脂の 50 重量% 以上はロジン系粘着付与樹脂以外の粘着付与樹脂である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 6】

前記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、炭素原子数 7 以上 10 以下のアルキル基をエステル末端に有するアルキル(メタ)アクリレートを 50 重量% より多く含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 7】

前記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、カルボキシ基含有モノマーを 5 重量% より多く含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 8】

前記粘着剤層の厚さが $25 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 9】

前記粘着剤層を基材の一方の表面および他方の表面に有する両面粘着シートとして構成されている、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 10】

携帯機器において部材の固定に用いられる、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、粘着剤(感圧接着剤ともいう。以下同じ。)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。このような性質を活かして、粘着剤は、例えば、支持基材上に粘着剤層を有する基材付き粘着シートの形態で、携帯電話その他の携帯機器における部材の接合や固定、保護等の目的で広く利用されている。携帯電子機器の部品固定に用いられる両面粘着テープに関する技術文献として特許文献 1 および 2 が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2009 - 215355 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2013-100485号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

携帯機器は、携帯して使用されるものであるため、皮脂や手垢等の分泌物、化粧品や整髪料、保湿クリーム、日焼け止め等の化学品、あるいは食品等に含まれる油分が付着しやすい。特に、近年普及が著しいタッチパネル方式の携帯機器は、表示部が入力部としても機能する表示部/入力部を備え、その表示部/入力部の表面を使用者が指先で直接触れることによって操作されるため、指先を介して油分が付着する機会が多い。また、いわゆるウェアラブル機器のなかには肌に触れる状態で装着して使用されるものがあり、そのような使用形態では皮脂や皮膚に塗られた化学品等の油分に曝される機会が多い。部材を固定している粘着シートの粘着剤層にこのような油分が接触すると、粘着力の低下や粘着剤のはみ出し等の不都合が生じ得る。

10

【0005】

この点に関し、例えば特許文献1では、油分が浸透しても粘着剤が軟化・膨潤されにくく、部品の固定に用いた際に粘着剤がはみ出さない両面粘着シートについて検討を行っている。しかしながら、特許文献1では、油分の接触に起因する粘着力の低下を抑制することは考慮されていない。

【0006】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、油分と接触しても粘着力の低下が少なく、かつ粘着剤のはみ出しが抑制された粘着シートを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

この明細書によると、アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤により構成された粘着剤層を備える粘着シートが提供される。上記粘着剤層の表面自由エネルギーは、 40 mJ/m^2 未満である。また、上記粘着剤層は、1g当たりのオレイン酸浸透量が1.5g以上5.0g以下である。

【0008】

かかる構成の粘着シートは、粘着剤層の表面エネルギーが低いので、該粘着剤層が被着体に対して良好な濡れ性を示す傾向にある。これにより粘着剤層と被着体とを好適に密着させ、粘着シートの外縁から粘着剤層と被着体との界面（接着界面）への油分の浸入を抑制することができる。また、上記粘着剤層は、後述するオレイン酸浸透量測定において1g当たり1.5g以上のオレイン酸を保持する能力を有する。このような油分保持性を示すことにより、粘着シートの外縁から接着界面に油分が浸入しても、該油分を粘着剤層の層内に吸収する（浸透させる）ことにより、接着界面を油分の少ない状態に保つことができる。このように、粘着シートの外縁から接着界面への油分の浸入を抑制し、かつ浸入した油分を接着界面から粘着剤層の層内（バルク）に吸収しやすい構成とすることにより、油分の接触による粘着力の低下を効果的に抑制することができる。そして、粘着剤層1g当たりのオレイン酸浸透量を5.0g以下に制限することにより、粘着剤層が油分を吸収しすぎて粘着剤がはみ出す事象を防止することができる。

30

40

【0009】

好ましい一態様にかかる粘着シートは、上記粘着剤層のゲル分率が30%以上70%以下である。ゲル分率を上記範囲とすることにより、オレイン酸浸透量が適切な範囲にある粘着剤層が実現されやすくなる傾向にある。

【0010】

好ましい他の一態様において、上記粘着剤層は、上記アクリル系ポリマーと架橋剤とを含む粘着剤組成物を用いて形成されている。かかる態様には、オレイン酸浸透量（またはさらにゲル分率）を容易に調整し得るという利点がある。上記架橋剤としては、少なくともイソシアネート系架橋剤を含む架橋剤を好ましく使用し得る。

【0011】

50

ここに開示される粘着シートは、上記粘着剤層が粘着付与樹脂を含む態様で好ましく実施され得る。粘着剤層に粘着付与樹脂を含有させることにより、被着体に対する粘着剤層の密着性を改善し、粘着シートの外縁から接着界面への油分浸入をよりよく抑制し得る。また、上記粘着付与樹脂の50重量%以上をロジン系粘着付与樹脂以外の粘着付与樹脂から選択することにより、オレイン酸浸透量および表面自由エネルギーが適切な範囲にある粘着剤層が実現されやすくなる傾向にある。

【0012】

ここに開示される粘着シートの一態様において、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、炭素原子数7以上10以下（以下、このような炭素原子数の範囲を「C₇₋₁₀」と表記することがある。）のアルキル基をエステル末端に有するアルキル（メタ）アクリレートを50重量%より多く含む。ここに開示される技術によると、このようにC₇₋₁₀アルキル（メタ）アクリレートを多く含むモノマー組成のアクリル系ポリマーを粘着剤層のベースポリマーとする構成においても、油分に起因する粘着力の低下および粘着剤のはみ出しが好適に抑制された粘着シートが実現され得る。

10

【0013】

ここに開示される粘着シートは、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分がカルボキシ基含有モノマーを5重量%より多く含む態様で好ましく実施され得る。かかるモノマー組成のアクリル系ポリマーによると、粘着剤層の層内にオレイン酸等の油分を良好に保持し得る。これにより接着界面に存在する油分を減らし、油分による粘着力の低下を効果的に抑制し得る。C₇₋₁₀アルキル（メタ）アクリレートを多く含むモノマー組成のアクリル系ポリマーでは、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を多くすることが特に効果的である。

20

【0014】

ここに開示される粘着シートは、上記粘着剤層の厚さが25μm以下である態様で好ましく実施され得る。このように粘着剤層の厚さが比較的小さい粘着シートでは、該粘着シートの面積当たりの粘着剤量が少ないため、粘着剤層のオレイン酸浸透量を所定以上とすることが特に効果的である。

【0015】

好ましい一態様に係る粘着シートは、上記粘着剤層を基材の一方の表面および他方の表面に有する両面粘着シートとして構成されている。両面粘着シートは、粘着シートの一方の表面および他方の表面をそれぞれ被着体に貼り付けて使用されるため、これらの被着体との接着界面に油分が浸入しやすい。したがって、ここに開示される技術を適用して上記油分に起因する粘着力の低下を抑制することが特に有意義である。

30

【0016】

ここに開示される粘着シートは、例えば、携帯機器において部材を固定する用途に好ましく用いられ得る。上述のように携帯機器は油分と接触する機会が多いため、ここに開示される技術を適用して油分による粘着力の低下および粘着剤のはみ出しを抑制することが殊に有意義である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】粘着シートの一構成例を模式的に示す断面図である。

【図2】粘着シートの他の構成例を模式的に示す断面図である。

【図3】粘着シートの他の構成例を模式的に示す断面図である。

【図4】粘着シートの他の構成例を模式的に示す断面図である。

【図5】粘着シートの他の構成例を模式的に示す断面図である。

【図6】粘着シートの他の構成例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】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、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

40

50

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。また、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、製品として実際に提供される本発明の粘着シートのサイズや縮尺を必ずしも正確に表したのではない。

【0019】

本明細書において「粘着剤」とは、前述のように、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。ここでいう粘着剤は、「C. A. Dahlquist, "Adhesion: Fundamentals 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。

10

【0020】

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。

【0021】

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。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。

20

【0022】

ここに開示される粘着シートは、アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤により構成された粘着剤層を備える。ここで、ベースポリマーとは、粘着剤層に含まれるゴム状ポリマー（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。ここに開示される粘着シートは、上記粘着剤層を基材（支持体）の片面または両面に有する形態の基材付き粘着シートであってもよく、上記粘着剤層が剥離ライナーに保持された形態等の基材レスの粘着シートであってもよい。ここでいう粘着シート概念には、粘着テープ、粘着ラベル、粘着フィルム等と称されるものが包含され得る。なお、ここに開示される粘着シートは、ロール状であってもよく、枚葉状であってもよい。あるいは、さらに種々の形状に加工された形態の粘着シートであってもよい。

30

【0023】

ここに開示される粘着シートは、例えば、図1～図6に模式的に示される断面構造を有するものであり得る。このうち図1、図2は、両面粘着タイプの基材付き粘着シートの構成例である。図1に示す粘着シート1は、基材10の各面（いずれも非剥離性）に粘着剤層21、22がそれぞれ設けられ、それらの粘着剤層が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離ライナー31、32によってそれぞれ保護された構成を有している。図2に示す粘着シート2は、基材10の各面（いずれも非剥離性）にそれぞれ粘着剤層21、22が設けられ、それらのうち一方の粘着剤層21が、両面が剥離面となっている剥離ライナー31により保護された構成を有している。この種の粘着シート2は、該粘着シートを巻回して他方の粘着剤層22を剥離ライナー31の裏面に当接させることにより、粘着剤層22もまた剥離ライナー31によって保護された構成とすることができる。

40

【0024】

図3、図4は、基材レスの両面粘着シートの構成例である。図3に示す粘着シート3は、基材レスの粘着剤層21の両面21A、21Bが、少なくとも該粘着剤層側が剥離面と

50

なっている剥離ライナー 31, 32 によってそれぞれ保護された構成を有する。図 4 に示す粘着シート 4 は、基材レスの粘着剤層 21 の一方の表面（粘着面）21A が、両面が剥離面となっている剥離ライナー 31 により保護された構成を有し、これを巻回すると、粘着剤層 21 の他方の表面（粘着面）21B が剥離ライナー 31 の背面に当接することにより、他面 21B もまた剥離ライナー 31 で保護された構成とできるようになっている。

【0025】

図 5, 図 6 は、片面粘着タイプの基材付き粘着シートの構成例である。図 5 に示す粘着シート 5 は、基材 10 の一面 10A（非剥離性）に粘着剤層 21 が設けられ、その粘着剤層 21 の表面（粘着面）21A が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離ライナー 31 で保護された構成を有する。図 6 に示す粘着シート 6 は、基材 10 の一面 10A（非剥離性）に粘着剤層 21 が設けられた構成を有する。基材 10 の他面 10B は剥離面となっており、粘着シート 6 を巻回すると該他面 10B に粘着剤層 21 が当接して、該粘着剤層の表面（粘着面）21B が基材の他面 10B で保護されるようになっている。

10

【0026】

<粘着剤層>

ここに開示される粘着シートは、上記粘着剤層の表面自由エネルギーが 40 mJ/m^2 未満であり、かつ該粘着剤層のオレイン酸浸透量が 1.5 g/g 以上 5.0 g/g 以下であることによって特徴づけられる。

【0027】

（表面自由エネルギー）

粘着剤層の表面自由エネルギーは、次式： $\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h$ ；により表される値である。ここで、上記式中の γ^d 、 γ^p および γ^h は、それぞれ、表面自由エネルギーの分散成分、極性成分および水素結合成分を表す。粘着剤層の表面自由エネルギーは、水、ジヨードメタンおよび 1-プロモナフタレンをブロー液として用い、各ブロー液の接触角から北崎・畑式（日本接着協会誌、Vol.8, No.3, 1972, pp.131-141）に従って求めることができる。接触角の測定は、市販の接触角計を用いて行うことができる。接触角計としては、共和界面科学株式会社製の製品名「CA-X」を使用することができる。測定には液滴法を用い、着滴 1500ms 後の液滴形状から接触角を測定する。後述の実施例においても同様の方法が採用される。

20

【0028】

粘着剤層の表面自由エネルギーが低くなると、該粘着剤層の被着体に対する濡れ性が向上し、粘着剤層と被着体との界面（接着界面）の密着性が高くなる傾向にある。このように接着界面の密着性を高めることにより、粘着シートの外縁から上記接着界面への油分の浸入を抑制することができる。

30

【0029】

被着体の表面自由エネルギーとの関係で、粘着剤層の表面自由エネルギーがより低くなると、該被着体に対する濡れ性はより高くなる傾向にある。したがって、粘着剤層の表面自由エネルギーをより低くすることにより、所定の被着体に対する密着性がさらに向上し、また、より多様な材質の被着体に対して良好に密着することが可能となる。かかる観点から、粘着剤層の表面自由エネルギーは、好ましくは凡そ 35 mJ/m^2 以下、より好ましくは凡そ 30 mJ/m^2 以下である。一態様において、粘着剤層の表面自由エネルギーは、 27 mJ/m^2 以下であってもよく、 25 mJ/m^2 以下であってもよく、さらには 20 mJ/m^2 以下であってもよい。粘着剤層の表面自由エネルギーの下限は特に制限されないが、通常は凡そ 7 mJ/m^2 以上、好ましくは凡そ 10 mJ/m^2 以上である。粘着剤層の表面自由エネルギーは、例えば、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分の組成（後述する主モノマーおよび必要に応じて用いられる副モノマーの種類および使用量等）、粘着付与樹脂の種類および使用量等によって調整することができる。

40

【0030】

（オレイン酸浸透量）

ここに開示される技術において、粘着剤層のオレイン酸浸透量は、以下の方法により測

50

定される。

【0031】

[オレイン酸浸透性評価]

測定対象の粘着剤層を、厚さ10 μ m~100 μ m程度(例えば50 μ m)のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの非剥離面上に厚さ20 μ mの上記粘着剤層を有する片面粘着シートの形態に調製する。例えば、上記粘着剤層を適当な剥離面上に基材レスの形態で作製し、これを上記PETフィルムの非剥離面に貼り合わせるにより、上記片面粘着シートを調製することができる。この片面粘着シートを縦25mm、横25mmの正形状にカットして試験片を作製する。

ステンレス鋼板(SUS304BA板)の表面に、該ステンレス鋼板の中央部において90度の角度で交差する2本の標線を油性ペンで描く。23、50%RHの環境下にて、上記標線が描かれたステンレス鋼板に上記試験片の粘着面を貼り付けて測定サンプルを作製する。このとき試験片は、該試験片の縦横の中心線が上記標線と一致するように位置合わせして貼り付ける。

上記測定サンプルを、23、50%RHの環境下に12時間保持する。次いで、上記測定サンプルの重量(浸漬前重量)を測定したうえで、該測定サンプルをオレイン酸浴に浸漬し、40、90%RHの環境下に2週間保持する。その後、上記測定サンプルをオレイン酸浴から引き上げ、周囲に付着したオレイン酸を軽く拭き取り、該測定サンプルの重量(浸漬後重量)を測定する。得られた測定値から、以下の式：

オレイン酸浸透量 = (浸漬後重量 - 浸漬前重量) / 浸透前の粘着剤重量；
により、粘着剤層1g当たりのオレイン酸浸透量(g/g)を算出する。後述の実施例においても同様の評価方法が採用される。

【0032】

オレイン酸浸透量が1.5g/g以上の粘着剤層は、よりオレイン酸浸透量の少ない粘着剤層に比べて良好な油分保持性を示す。このことによって、粘着シートの外縁から接着界面に油分が浸入しても、該油分を粘着剤層の層内(バルク)に吸収することによって接着界面を油分の少ない状態に保つことができる。これにより、接着界面に存在する油分による粘着力の低下を効果的に抑制することができる。また、粘着シートの外縁から接着界面に浸入した油分を粘着剤層のバルクに吸収させることにより、上記油分が接着界面沿いに粘着シートの貼付け範囲の内側部に進行する事象を抑制することができる。すなわち、粘着シートの外縁からの油分の浸透距離を抑えることができる。これにより、油分の影響が粘着シートの外縁から内側部に至ることを抑制し、粘着シート全体としての粘着力をよりよく維持することができる。さらに、粘着剤層のバルクが油分を適度に吸収することにより、該粘着剤層が軟化する結果、上記粘着剤層の変形エネルギーによって剥離強度を稼ぐことができるようになる。このことも油分に起因する粘着力の低下抑制に有利に寄与し得る。このように、粘着シートの外縁から接着界面への油分の浸入を抑制し、かつ浸入した油分を接着界面から粘着剤層のバルクに吸収させやすい構成とすることにより、油分の接触による粘着力の低下を効果的に抑制することができる。

【0033】

上述の効果をよりよく発揮する観点から、粘着剤層のオレイン酸浸透量は、好ましくは凡そ1.6g/g以上、より好ましくは凡そ1.8g/g以上である。ここに開示される技術は、粘着剤層のオレイン酸浸透量が凡そ2.0g/g以上(さらには凡そ2.5g/g以上、例えば凡そ3.0g/g以上)である態様でも好ましく実施され得る。粘着剤層のオレイン酸浸透量の上限は、粘着剤層が油分を吸収しすぎて粘着剤がはみ出す事象を防止する観点から、凡そ5.0g/g以下とすることが適当であり、凡そ4.5g/g以下(例えば凡そ4.0g/g以下)とすることが好ましい。好ましい一態様に係る粘着シートにおいて、上記粘着剤層のオレイン酸浸透量は、例えば凡そ1.6g/g以上凡そ4.5g/g以下、より好ましくは凡そ1.8g/g以上凡そ4.5g/g以下であり得る。粘着剤層のオレイン酸浸透量は、例えば、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分の組成(後述する主モノマーおよび必要に応じて用いられる副モノマーの種類および使用量

10

20

30

40

50

等)、アクリル系ポリマーの分子量、架橋剤の種類および使用量、粘着付与樹脂の種類および使用量等によって調整することができる。

【0034】

上記オレイン酸浸透性評価により、粘着剤のはみ出し防止性の評価も行うことができる。具体的には、上記オレイン酸浸透性評価において、上記測定サンプルをオレイン酸浴から引き上げた直後に、上記PETフィルムの外縁からの粘着剤のはみ出し距離(はみ出し幅)を目視で測定する。後述の実施例においても同様の評価方法が採用される。

好ましい一態様において、上記粘着剤のはみ出し幅は、凡そ1.0mm未満(より好ましくは凡そ0.5mm以下、さらに好ましくは凡そ0.3mm以下)であり得る。このようなはみ出し防止性を有する粘着剤層を備えた粘着シートは、限られたスペースでの接合が求められる用途、例えば携帯機器において部材を固定する用途に好適である。粘着剤のはみ出し幅は、小さければ小さいほどよく、理想的には凡そ0mmである。

10

【0035】

また、上記オレイン酸浸透性評価により、粘着シートへのオレイン酸の浸透距離を測定することができる。具体的には、上記測定サンプルをオレイン酸浴から引き上げ、周囲に付着したオレイン酸を軽く拭き取った後、上記PETフィルムの外縁から内側に向かって上記ステンレス鋼上の標線が消えた長さを測定し、その長さをオレイン酸の浸透距離とする。後述の実施例においても同様の測定方法が採用される。

好ましい一態様において、上記オレイン酸の浸透距離は、凡そ0.5mm以上であることが適当であり、凡そ0.8mm以上であることがより好ましく、凡そ1.0mm以上であることがさらに好ましい。また、上記オレイン酸の浸透距離は、凡そ7.0mm以下であることが好ましく、より好ましくは凡そ5.0mm以下、さらに好ましくは凡そ4.0mm以下(例えば凡そ1.0mm以上凡そ4.0mm以下)である。オレイン酸の浸透距離が上記範囲にある粘着剤層によると、ここに開示される好ましいオレイン酸浸透量が好適に実現される傾向にある。

20

【0036】

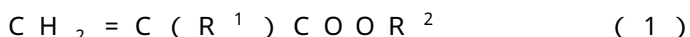
(アクリル系ポリマー)

上記粘着剤層を構成する粘着剤は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマーを含む。上記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、該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原料の重合体である。ここで主モノマーとは、上記モノマー原料において50重量%を超えて含まれる成分をいう。

30

【0037】

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。粘着剤の貯蔵弾性率等の観点から、 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く、 R^2 がブチル基または2-エチルヘキシル基であるアルキル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

40

【0038】

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、*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、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

50

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て用いることができる。特に好ましいアルキル(メタ)アクリレートとして、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。

【0039】

ここに開示される技術は、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分がBAおよび2EHAの少なくとも一方を含み、該モノマー成分に含まれるアルキル(メタ)アクリレートのうちBAと2EHAとの合計量が75重量%以上(通常は85重量%以上、例えば90重量%以上、さらには95重量%以上)を占める態様で好ましく実施され得る。ここに開示される技術は、例えば、上記モノマー成分に含まれるアルキル(メタ)アクリレートが、BA単独である態様、2EHA単独である態様、BAと2EHAとからなる態様等で実施することができる。

【0040】

上記モノマー成分がBAおよび2EHAを含む場合、BAと2EHAとの重量比(BA/2EHA)は特に限定されず、例えば1/99以上99/1以下であり得る。好ましい一態様において、BA/2EHAは、40/60以下(例えば1/99以上40/60以下)とすることができ、20/80以下であってもよく、10/90以下(例えば1/99以上10/90以下)であってもよい。

【0041】

ここに開示される技術は、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分がC₇₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートを50重量%より多く含む態様で好ましく実施することができる。このようにC₇₋₁₀アルキル(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は、概して油に対する親和性が高い。この油に対する親和性の高さを利用して、粘着シートの外縁から接着界面に浸入した油分を粘着剤層の層内に適切に吸収することにより、油分の接触による粘着力の低下を効果的に抑制することができる。モノマー成分に占めるC₇₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの割合は、60重量%以上であってもよく、70重量%以上(例えば80重量%以上、さらには85重量%以上)であってもよい。モノマー成分に占めるC₇₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの割合の上限は特に制限されず、例えば98重量%未満とすることができる。通常は、他の特性との両立を容易とする観点から、モノマー成分に占めるC₇₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの割合を97重量%以下とすることが適当であり、95重量%以下(通常は95重量%未満、例えば93重量%以下)とすることが好ましい。C₇₋₁₀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て用いることができる。C₇₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの好適例として、2EHA、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート等のC₇₋₁₀アルキルアクリレートが挙げられる。なかでも2EHAが好ましい。

【0042】

ここに開示される技術は、上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分がC₁₋₆アルキル(メタ)アクリレートを50重量%より多く含む態様でも好ましく実施され得る。このようにC₁₋₆アルキル(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をベースポリマーとする場合にも、例えば、副モノマーの種類および使用量、架橋剤の種類および使用量、粘着付与樹脂の種類および使用量等の条件を適切に設定することにより、ここに開示される好適なオレイン酸浸透量を示す粘着剤層を得ることができる。モノマー成分に占めるC₁₋₆アルキル(メタ)アクリレートの割合は、60重量%以上であってもよく、70重量%以上(例えば85重量%以上、さらには90重量%以上)であ

10

20

30

40

50

ってもよい。モノマー成分に占めるC₁ - 6アルキル(メタ)アクリレートの割合の上限は特に制限されず、例えば99.5重量%以下とすることができる。通常は、他の特性との両立を容易とする観点から、モノマー成分に占める上記C₁ - 6アルキル(メタ)アクリレートの割合を99重量%以下とすることが適当であり、98重量%以下(例えば97重量%以下)とすることが好ましい。C₁ - 6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て用いることができる。C₁ - 6アルキル(メタ)アクリレートの好適例としてBAが挙げられる。

【0043】

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て用いることができる。

カルボキシ基含有モノマー：例えばアクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、カルボキシエチル(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キシアルキル(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、t-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。

【0044】

上記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て使用することができる。上記官能基含有モノマーのなかでは、上述のような架橋点の導入や凝集力の向上を好適に実現し得ることから、カルボキシ基含有モノマーや水酸基含有モノマーを好ましく使用し得る。カルボキシ基含有モノマーの好適例として、アクリル酸およびメタクリル酸が挙げられる。これらは、いずれか1種を単独でまたは2種を組み合わせて用いることができる。水酸基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレートや4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のような、炭素原子数2~4程度の直鎖アルキル基

10

20

30

40

50

の末端に水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。水酸基含有モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。カルボキシ基含有モノマーと水酸基含有モノマーとを組み合わせて用いてもよい。

【0045】

アクリル系ポリ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、該モノマー成分に占める官能基含有モノマーの割合は特に限定されない。通常は、ここに開示される好ましいオレイン酸浸透量において適切な凝集性を得る観点から、官能基含有モノマーの割合を0.1重量%以上40重量%以下(例えば0.5重量%以上30重量%以下、通常は1重量%以上20重量%以下)程度とすることが好ましい。

【0046】

アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分がカルボキシ基含有モノマーを含む場合、該モノマー成分に占めるカルボキシ基含有モノマーの割合は、凝集性等の観点から、通常、0.5重量%以上(好ましくは1重量%以上、例えば2重量%以上)、20重量%以下(好ましくは18重量%以下、例えば15重量%以下)とすることが適当である。

【0047】

ここに開示される技術は、上記モノマー成分がカルボキシ基含有モノマーを凡そ3重量%以上(好ましくは凡そ5重量%以上)含む態様で好ましく実施され得る。かかるモノマー組成のアクリル系ポリマーによると、該ポリマーの有するカルボキシ基とオレイン酸との相互作用により、吸収したオレイン酸を粘着剤層の層内(バルク)に良好に保持し得る。これにより接着界面をオレイン酸の少ない状態に維持し、オレイン酸の浸透による粘着力の低下を効果的に抑制し得る。かかる観点から、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、凡そ5重量%より多くすることが好ましく、凡そ7重量%以上としてもよく、凡そ8重量%以上としてもよく、さらには凡そ9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の上限は特に制限されないが、通常は凡そ18重量%以下とすることが適当であり、凡そ15重量%以下(例えば凡そ12重量%以下)としてもよい。C₇₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートを多く含むモノマー組成のアクリル系ポリマー(例えば、C₇₋₁₀アルキル(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)では、モノマー成分におけるカルボキシ基含有モノマー(例えばAA)の含有量を多くすることが特に効果的である。

【0048】

アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分が水酸基含有モノマーを含む場合、その含有量は、通常、上記モノマー成分の凡そ0.001重量%以上凡そ10重量%以下(例えば凡そ0.01重量%以上凡そ5重量%以下、好ましくは凡そ0.02重量%以上凡そ2重量%以下)とすることが適当である。

【0049】

アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分としては、該アクリル系ポリマーの凝集力を高める等の目的で、上述した副モノマー以外の他の共重合成分を用いることができる。かかる共重合成分の例としては、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(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)、アリーロキシアルキル(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；1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50

ート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の、1分子中に2以上（例えば3以上）の重合性官能基（例えば（メタ）アクリロイル基）を有する多官能モノマー；等が挙げられる。

かかる他の共重合成分の量は、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、通常は、モノマー成分の10重量%以下とすることが好ましい。例えば、上記他の共重合成分としてビニルエステル系モノマー（例えば酢酸ビニル）を用いる場合、その含有量は、モノマー成分の例えば凡そ0.1重量%以上（通常は凡そ0.5重量%以上）とすることができ、また、凡そ20重量%以下（通常は凡そ10重量%以下）とすることが適当である。

【0050】

アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分の組成は、該アクリル系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以上-15以下）となるように設計されていることが適当である。ここで、アクリル系ポリマーの T_g とは、上記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。

【0051】

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
エチルアクリレート	-22
メチルアクリレート	8
メチルメタクリレート	105
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
スチレン	100
アクリル酸	106
メタクリル酸	228

【0052】

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。

【0053】

上記文献にもホモポリマーのガラス転移温度が記載されていないモノマーについては、以下の測定方法により得られる値を用いるものとする。

具体的には、温度計、攪拌機、窒素導入管および還流冷却管を備えた反応器に、モノマー100重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部および重合溶媒として酢酸エチル200重量部を投入し、窒素ガスを流通させながら1時間攪拌する。このようにして重合系内の酸素を除去した後、63に昇温し10時間反応させる。次いで、室温まで冷却し、固形分濃度33重量%のホモポリマー溶液を得る。次いで、このホモポリマー溶液を剥離ライナー上に流延塗布し、乾燥して厚さ約2mmの試験サンプル（シート状のホモポリマー）を作製する。この試験サンプルを直径7.9mmの円盤状に打ち抜

10

20

30

40

50

き、平行プレートで挟み込み、粘弾性試験機（ティー・エイ・インストゥルメント・ジャパン社製、機種名「A R E S」）を用いて周波数1 Hzのせん断歪みを与えながら、温度領域 - 70 ~ 150、5 / 分の昇温速度でせん断モードにより粘弾性を測定し、 \tan のピークトップ温度に相当する温度をホモポリマーの T_g とする。

【0054】

特に限定するものではないが、被着体や基材フィルムに対する密着性の観点から、アクリル系ポリマーの T_g は、凡そ - 25 以下であることが有利であり、好ましくは凡そ - 35 以下、より好ましくは凡そ - 40 以下である。また、粘着剤層の凝集力の観点から、アクリル系ポリマーの T_g は、通常は凡そ - 75 以上であり、好ましくは凡そ - 70 以上である。ここに開示される技術は、アクリル系ポリマーの T_g が凡そ - 65 以上凡そ - 40 以下（例えば、凡そ - 65 以上凡そ - 45 以下）である態様で好ましく実施され得る。好ましい一態様において、アクリル系ポリマーの T_g は、凡そ - 65 以上凡そ - 55 以下であり得る。アクリル系ポリマーの T_g は、モノマー組成（すなわち、該ポリマーの合成に使用するモノマーの種類や使用量比）を適宜変えることにより調整することができる。

10

【0055】

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モノマー供給方法としては、全モノマー原料を一度に供給する一括仕込み方式、連続供給（滴下）方式、分割供給（滴下）方式等を適宜採用することができる。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る。例えば20 ~ 170 程度（通常は40 ~ 140 程度）とすることができる。好ましい一態様において、重合温度を凡そ75 以下（より好ましく凡そ65 以下、例えば凡そ45 ~ 65 程度）とすることができる。

20

【0056】

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、キシレン等の芳香族化合物類（例えば芳香族炭化水素類）；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ヘキサン、シクロヘキサン、メチル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、アセトン等のケトン類；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。

30

【0057】

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。重合開始剤の他の好適例として、ベンゾイルパーオキサイド（BPO）、過酸化水素等の過氧化物系開始剤が挙げられる。その他の重合開始剤としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；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；過氧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；等が挙げられる。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で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（通常は凡そ0.01 ~ 1重量部程度）の範囲から選択することができる。

40

【0058】

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

50

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。

【0059】

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 10×10^4 以上 500×10^4 以下であり得る。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。粘着性能や耐油性の観点から、アクリル系ポリマーの M_w は、凡そ 30×10^4 以上 200×10^4 以下（より好ましくは凡そ 45×10^4 以上 150×10^4 以下、例えば凡そ 65×10^4 以上 150×10^4 以下）の範囲にあることが好ましい。好ましい一態様において、アクリル系ポリマーの M_w は、凡そ 75×10^4 以上凡そ 140×10^4 以下（例えば、凡そ 90×10^4 以上凡そ 140×10^4 以下）であり得る。

10

【0060】

（架橋剤）

粘着剤層の形成に用いられる粘着剤組成物（好ましくは溶剤型粘着剤組成物）は、任意成分として、架橋剤を含有することが好ましい。ここに開示される技術における粘着剤層は、上記架橋剤を、架橋反応後の形態、架橋反応前の形態、部分的に架橋反応した形態、これらの中間的または複合的な形態等で含有し得る。上記架橋剤は、通常、専ら架橋反応後の形態で粘着剤層に含まれている。

20

【0061】

架橋剤の種類は特に制限されず、従来公知の架橋剤から適宜選択して用いることができる。そのような架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、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、アミン系架橋剤、過氧化物系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属塩系架橋剤等が挙げられる。架橋剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。使用する架橋剤の種類および量は、例えば、ここに開示される好ましいオレイン酸浸透量を示す粘着剤層が形成されるように設定することができる。ここに開示される技術において好ましく使用し得る架橋剤として、イソシアネート系架橋剤およびエポキシ系架橋剤が例示される。

30

【0062】

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て用いることができる。

【0063】

多官能イソシアネートの例として、脂肪族ポリイソシアネート類、脂環族ポリイソシアネート類、芳香族ポリイソシアネート類等が挙げられる。

40

脂肪族ポリイソシアネート類の具体例としては、1,2-エチレンジイソシアネート；1,2-テトラメチレンジイソシアネート、1,3-テトラメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート等のテトラメチレンジイソシアネート；1,2-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,5-ヘキサメチレンジイソシアネート等のヘキサメチレンジイソシアネート；2-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、等が挙げられる。

【0064】

脂環族ポリイソシアネート類の具体例としては、イソホロンジイソシアネート；1,2

50

- シクロヘキシルジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキシルジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキシルジイソシアネート等のシクロヘキシルジイソシアネート；1, 2 - シクロペンチルジイソシアネート、1, 3 - シクロペンチルジイソシアネート等のシクロペンチルジイソシアネート；水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、等が挙げられる。

【0065】

芳香族ポリイソシアネート類の具体例としては、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、2 - ニトロジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルプロパン - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジメチルジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルプロパンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、ナフチレン - 1, 4 - ジイソシアネート、ナフチレン - 1, 5 - ジイソシアネート、3, 3' - ジメトキシジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、キシリレン - 1, 4 - ジイソシアネート、キシリレン - 1, 3 - ジイソシアネート等が挙げられる。

【0066】

好ましい多官能イソシアネートとして、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例示される。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（例えば、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」等が挙げられる。

【0067】

イソシアネート系架橋剤を使用する態様において、その使用量は特に限定されない。イソシアネート系架橋剤の使用量は、例えば、アクリル系ポリマー100重量部に対して、凡そ0.5重量部以上凡そ10重量部以下とすることができる。ここに開示される好ましいオレイン酸浸透量を得る観点から、アクリル系ポリマー100重量部に対するイソシアネート系架橋剤の使用量は、通常、凡そ1重量部以上とすることが適当であり、凡そ1.5重量部以上とすることが好ましい。また、アクリル系ポリマー100重量部に対するイソシアネート系架橋剤の使用量は、通常、凡そ8重量部以下とすることが適当であり、凡そ5重量部以下（例えば凡そ4重量部未満）とすることが好ましい。

【0068】

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用いることができる。

【0069】

特に限定するものではないが、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

10

20

30

40

50

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。

【0070】

エポキシ系架橋剤を使用する態様において、その使用量は特に限定されない。エポキシ系架橋剤の使用量は、例えば、アクリル系ポリマー100重量部に対して、0重量部を超えて凡そ1重量部以下（好ましくは凡そ0.001~0.5重量部）とすることができる。凝集力の向上効果を好適に発揮する観点から、通常、エポキシ系架橋剤の使用量は、アクリル系ポリマー100重量部に対して凡そ0.002重量部以上とすることが適当であり、凡そ0.005重量部以上が好ましく、凡そ0.008重量部以上がより好ましい。また、過度の架橋によるオレイン酸浸透量の不足を避ける観点から、通常、エポキシ系架橋剤の使用量は、アクリル系ポリマー100重量部に対して凡そ0.2重量部以下とすることが適当であり、凡そ0.1重量部以下とすることが好ましく、凡そ0.05重量部未満とすることがより好ましい。

10

【0071】

ここに開示される技術は、架橋剤として少なくともイソシアネート系架橋剤を使用する態様で好ましく実施され得る。かかる態様の例には、イソシアネート系架橋剤を単独で使用する態様と、イソシアネート系架橋剤と他の架橋剤とを組み合わせる態様とが含まれる。後述する基材フィルムの少なくとも一方の表面に粘着剤層を有する形態の粘着シートでは、該基材フィルムに対する投錨性向上の観点から、イソシアネート系架橋剤を用いることが特に有意義である。

20

【0072】

イソシアネート系架橋剤と組み合わせる架橋剤の一好適例として、エポキシ系架橋剤が挙げられる。エポキシ系架橋剤とイソシアネート系架橋剤とを組み合わせることにより、ここに開示される好ましいオレイン酸浸透量が好適に実現され得る。また、基材フィルム（支持基材）に対する密着性を確保しつつ、粘着剤層の凝集力をさらに向上させ得る。

【0073】

エポキシ系架橋剤とイソシアネート系架橋剤とを含む態様において、エポキシ系架橋剤の含有量とイソシアネート系架橋剤の含有量との関係は特に限定されない。エポキシ系架橋剤の含有量は、例えば、イソシアネート系架橋剤の含有量の凡そ1/20以下とすることができる。被着体および基材フィルムに対する密着性と凝集力とをより好適に両立する観点から、エポキシ系架橋剤の含有量は、イソシアネート系架橋剤の含有量の凡そ1/30以下とすることが適当であり、凡そ1/40以下（例えば1/50以下）とすることが好ましい。また、エポキシ系架橋剤とイソシアネート系架橋剤とを組み合わせることによる効果を好適に発揮する観点から、通常、エポキシ系架橋剤の含有量は、イソシアネート系架橋剤の含有量の凡そ1/1000以上、例えば凡そ1/500以上とすることが適当である。

30

40

【0074】

（粘着付与樹脂）

上記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、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、ケトン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。粘着付与樹脂の使用により、被着体に対する粘着剤層の密着性を改善し、粘着シートの外縁から接着界面への油分浸入を効果的に抑制し得る。例えば、上述したオレイン酸浸透性評価におけるオレイン酸の浸透距離を短縮し得る。使用する粘着付与樹脂の種類および量は、例えば、ここに開示される好ましいオレイン酸浸透量および表面自由工

50

ネルギー を満たす粘着剤層が形成されるように設定することができる。

【 0 0 7 5 】

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。

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、テルペン類またはその単独重合体もしく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。

10

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。

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。

20

これらのフェノール系粘着付与樹脂のうち、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およびアルキルフェノール樹脂が好ましく、テルペンフェノール樹脂および水素添加テルペンフェノール樹脂がより好ましく、なかでもテルペンフェノール樹脂が好ましい。

【 0 0 7 6 】

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（例えばモノテルペン類）の重合体が含まれる。1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。

30

変性テルペン樹脂の例としては、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。

【 0 0 7 7 】

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。

40

【 0 0 7 8 】

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

50

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。

【0079】

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。

【0080】

粘着付与樹脂の軟化点は特に限定されない。凝集力向上の観点から、一態様において、軟化点（軟化温度）が凡そ80以上（好ましくは凡そ100以上）である粘着付与樹脂を好ましく採用し得る。ここに開示される技術は、上記軟化点を有する粘着付与樹脂が、粘着剤層に含まれる粘着付与樹脂全体のうち50重量%超（より好ましくは70重量%超、例えば90重量%超）である態様で好ましく実施され得る。例えば、このような軟化点を有するフェノール系粘着付与樹脂（テルペンフェノール樹脂等）を好ましく用いることができる。好ましい一態様において、軟化点が凡そ135以上（さらには凡そ140以上）のテルペンフェノール樹脂を用いることができる。粘着付与樹脂の軟化点の上限は特に制限されない。被着体や基材フィルムに対する密着性の観点から、一態様において、軟化点が凡そ200以下（より好ましくは凡そ180以下）の粘着付与樹脂を好ましく使用し得る。なお、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。

10

20

【0081】

粘着付与樹脂を使用する態様において、該粘着付与樹脂の含有量は特に限定されない。粘着付与樹脂の含有量は、例えば、アクリル系ポリマー100重量部に対して凡そ5重量部以上とすることができ、凡そ8重量部以上（例えば凡そ10重量部以上）としてもよい。ここに開示される技術は、アクリル系ポリマー100重量部に対する粘着付与樹脂の含有量が凡そ15重量部以上（例えば25重量部以上）である態様でも好ましく実施され得る。粘着付与樹脂の含有量の上限は特に限定されない。アクリル系ポリマーとの相溶性や初期接着性の観点から、一態様において、通常、アクリル系ポリマー100重量部に対する粘着付与樹脂の含有量は、凡そ70重量部以下とすることが適当であり、凡そ55重量部以下とすることが好ましく、凡そ45重量部以下（例えば凡そ40重量部以下）とすることがより好ましい。

30

【0082】

粘着付与樹脂を使用する態様において、粘着付与樹脂の総量の50重量%以下は、ロジン系粘着付与樹脂以外の粘着付与樹脂から選択することが好ましい。粘着付与樹脂の総量に占めるロジン系粘着付与樹脂の割合は、25重量%以下とすることが好ましく、10重量%以下（例えば5重量%未満）とすることがより好ましい。

また、ロジン系粘着付与樹脂の使用量は、アクリル系ポリマー100重量部に対して凡そ10重量部未満とすることが好ましく、5重量部未満とすることがより好ましい。ロジン系粘着付与樹脂の使用は、その種類と使用量によっては、オレイン酸浸透量を過度に上昇させる要因となりやすい。また、ロジン系粘着付与樹脂の使用により表面自由エネルギーも上昇する傾向にある。アクリル系ポリマー100重量部に対するロジン系粘着付与樹脂の使用量を10重量部未満に制限することにより、オレイン酸浸透量および表面自由エネルギーが好適な範囲にある粘着剤層が得られやすくなる。ここに開示される技術は、粘着剤層が実質的にロジン系粘着付与樹脂を含まない態様でも好ましく実施され得る。

40

【0083】

好ましい一態様として、上記粘着付与樹脂が1種または2種以上のフェノール系粘着付与樹脂（例えばテルペンフェノール樹脂）を含む態様が挙げられる。フェノール系粘着付与樹脂は、例えばロジン系粘着付与樹脂に比べて油に対する親和性が低い傾向にある。したがって、フェノール系粘着付与樹脂の使用により、オレイン酸浸透量の過度な上昇を抑

50

えつつ、被着体に対する粘着剤層の密着性を改善する効果（例えば、浸透距離を短縮する効果）が発揮され得る。ここに開示される技術は、例えば、粘着付与樹脂の総量の凡そ25重量%以上（より好ましくは凡そ30重量%以上）がテルペンフェノール樹脂である態様で好ましく実施され得る。粘着付与樹脂の総量の凡そ50重量%以上がテルペンフェノール樹脂であってもよく、凡そ80重量%以上（例えば凡そ90重量%以上）がテルペンフェノール樹脂であってもよい。粘着付与樹脂の実質的に全部（例えば凡そ95重量%以上100重量%以下、さらには凡そ99重量%以上100重量%以下）がテルペンフェノール樹脂であってもよい。フェノール系粘着付与樹脂（例えばテルペンフェノール樹脂）の含有量は、アクリル系ポリマー100重量部に対して、凡そ5重量部以上凡そ45重量部以下（例えば、凡そ5重量部以上凡そ40重量部以下）とすることが適当であり、凡そ8重量部以上凡そ35重量部以下とすることが好ましい。

【0084】

特に限定するものではないが、ここに開示される技術における粘着付与樹脂として、水酸基価が30mg KOH/g未満（例えば20mg KOH/g未満）の粘着付与樹脂を用いることができる。以下、水酸基価が30mg KOH/g未満の粘着付与樹脂を「低水酸基価樹脂」ということがある。低水酸基価樹脂の水酸基価は、凡そ15mg KOH/g以下であってもよく、凡そ10mg KOH/g以下であってもよい。低水酸基価樹脂の水酸基価の下限は特に限定されず、実質的に0mg KOH/gであってもよい。このような低水酸基価樹脂（例えばテルペンフェノール樹脂）は、例えば、C₇₋₁₀アルキル（メタ）アクリレートの主モノマーとするアクリル系ポリマーとの組み合わせにおいて好ましく用いられて、被着体に対する粘着剤層の密着性を改善する効果（例えば、浸透距離を短縮する効果）を良好に発揮し得る。

【0085】

特に限定するものではないが、ここに開示される技術における粘着付与樹脂として、水酸基価が30mg KOH/g以上の粘着付与樹脂を用いることができる。以下、水酸基価が30mg KOH/g以上の粘着付与樹脂を「高水酸基価樹脂」ということがある。高水酸基価樹脂の水酸基価の上限は特に限定されない。アクリル系ポリマーとの相溶性等の観点から、高水酸基価樹脂の水酸基価は、通常、凡そ200mg KOH/g以下が適当であり、好ましくは凡そ180mg KOH/g以下、より好ましくは凡そ160mg KOH/g以下、さらに好ましくは凡そ140mg KOH/g以下である。このような高水酸基価樹脂（例えばテルペンフェノール樹脂）を含む粘着付与樹脂は、例えば、C₁₋₆アルキル（メタ）アクリレートの主モノマーとするアクリル系ポリマーとの組み合わせにおいて好ましく用いられて、被着体に対する粘着剤層の密着性を改善する効果（例えば、浸透距離を短縮する効果）を良好に発揮し得る。

【0086】

ここで、上記水酸基価の値としては、JIS K0070:1992に規定する電位差滴定法により測定される値を採用することができる。具体的な測定方法は以下に示すとおりである。

[水酸基価の測定方法]

1. 試薬

(1) アセチル化試薬としては、無水酢酸約12.5g（約11.8mL）を取り、これにピリジンを加えて全量を50mLにし、十分に攪拌したものを使用する。または、無水酢酸約25g（約23.5mL）を取り、これにピリジンを加えて全量を100mLにし、十分に攪拌したものを使用する。

(2) 測定試薬としては、0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液を使用する。

(3) その他、トルエン、ピリジン、エタノールおよび蒸留水を準備する。

2. 操作

(1) 平底フラスコに試料約2gを精秤採取し、アセチル化試薬5mLおよびピリジン10mLを加え、空気冷却管を装着する。

(2) 上記フラスコを100℃の浴中で70分間加熱した後、放冷し、冷却管の上部から

溶剤としてトルエン 35 mL を加えて攪拌した後、蒸留水 1 mL を加えて攪拌することにより無水酢酸を分解する。分解を完全にするため再度浴中で 10 分間加熱し、放冷する。

(3) エタノール 5 mL で冷却管を洗い、取り外す。次いで、溶剤としてピリジン 50 mL を加えて攪拌する。

(4) 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を、ホールピペットを用いて 25 mL 加える。

(5) 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液で電位差滴定を行う。得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。

(6) 空試験は、試料を入れないで上記(1)～(5)を行う。

3. 計算

以下の式により水酸基価を算出する。

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = [(B - C) \times f \times 28.05] / S + D$$

ここで、

B: 空試験に用いた 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (mL)、

C: 試料に用いた 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (mL)、

f: 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、

S: 試料の重量 (g)、

D: 酸価、

28.05: 水酸化カリウムの分子量 56.11 の 1/2、

である。

【0087】

低水酸基価樹脂および高水酸基価樹脂としては、上述した各種の粘着付与樹脂のうち該当する水酸基価を有するものを用いることができる。低水酸基価樹脂および高水酸基価樹脂は、それぞれ、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。例えば、低水酸基価樹脂として、水酸基価が 30 mg KOH/g 未満のフェノール系粘着付与樹脂を好ましく採用し得る。また、例えば、高水酸基価樹脂として、水酸基価が 30 mg KOH/g 以上のフェノール系粘着付与樹脂を好ましく採用し得る。なかでもテルペンフェノール樹脂が好ましい。テルペンフェノール樹脂は、フェノールの共重合割合によって水酸基価を任意にコントロールすることができるので好都合である。

【0088】

(その他の添加剤)

粘着剤組成物には、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、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。

【0089】

ここに開示される粘着剤層は、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、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、典型的には、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)等と称されるものが含まれる。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特に好ましく実施され得る。

【0090】

ここに開示される粘着剤層は、従来公知の方法によって形成することができる。例えば、非剥離性の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

10

20

30

40

50

し、その粘着剤層を非剥離性の基材に転写する方法（転写法）を採用してもよい。生産性の観点から、転写法が好ましい。上記剥離面としては、剥離ライナーの表面や、剥離処理された基材背面等を利用し得る。なお、ここに開示され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るものではなく、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た粘着剤層であってもよい。

【0091】

粘着剤組成物の塗布は、例えば、グラビアロールコーター、ダイコーター、バーコーター等の、従来公知のコーターを用いて行うことができる。あるいは、含浸やカーテンコート法等により粘着剤組成物を塗布してもよい。

架橋反応の促進、製造効率向上等の観点から、粘着剤組成物の乾燥は加熱下で行うことが好ましい。乾燥温度は、例えば40～150程度とすることができ、通常は60～130程度とすることが好ましい。粘着剤組成物を乾燥させた後、さらに、粘着剤層内における成分移行の調整、架橋反応の進行、基材フィルムや粘着剤層内に存在し得る歪の緩和等を目的としてエージングを行ってもよい。

【0092】

粘着剤層の厚さは特に制限されない。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、通常、凡そ100 μ m以下が適当であり、好ましくは凡そ70 μ m以下、より好ましくは凡そ50 μ m以下、さらに好ましくは凡そ30 μ m以下である。好ましい一態様に係る粘着シートでは、粘着剤層の厚さが凡そ25 μ m以下（通常は25 μ m未満、より好ましくは凡そ22 μ m以下、例えば凡そ20 μ m以下）である。このように粘着剤層の厚さが比較的小さい粘着シートにおいては、該粘着シートの面積当たりの粘着剤量が少ないため、粘着剤層のオレイン酸浸透量を所定以上とすることが特に効果的である。粘着剤層の厚さの下限は特に制限されないが、被着体に対する密着性の観点からは、凡そ4 μ m以上とすることが有利であり、好ましくは凡そ6 μ m以上、より好ましくは凡そ10 μ m以上（例えば凡そ15 μ m以上）である。

ここに開示される技術は、例えば、厚さが凡そ10 μ m以上凡そ25 μ m以下（好ましくは凡そ15 μ m以上凡そ22 μ m以下）の粘着剤層を備える粘着シートの形態で好適に実施され得る。かかる厚さの粘着剤層を基材の両面に有する粘着シートが好ましい。

【0093】

（ゲル分率）

特に限定するものではないが、ここに開示される粘着剤層のゲル分率は、重量基準で、例えば20%以上とすることができ、通常は30%以上とすることが適当であり、35%以上が好ましい。粘着剤層のゲル分率を適度な範囲で高くすることにより、ここに開示される適切なオレイン酸浸透量が実現されやすくなる傾向にある。一方、ゲル分率が高すぎるとオレイン酸浸透量が不足しがちとなることがあり得る。かかる観点から、粘着剤層のゲル分率は、90%以下が好ましく、80%以下がより好ましく、70%以下（例えば65%以下）がさらに好ましい。

【0094】

ここで「粘着剤層のゲル分率」とは、次の方法により測定される値をいう。該ゲル分率は、粘着剤層のうち酢酸エチル不溶分の重量割合として把握され得る。

【0095】

[ゲル分率測定方法]

約0.1gの粘着剤サンプル（重量 Wg_1 ）を平均孔径0.2 μ mの多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜（重量 Wg_2 ）で巾着状に包み、口をタコ糸（重量 Wg_3 ）で縛る。上記多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜としては、日東電工株式会社から入手可能な商品名「ニトフロン（登録商標）NTF1122」（平均孔径0.2 μ m、気孔率75%、厚さ85 μ m）またはその相当品を使用する。

この包みを酢酸エチル50mLに浸し、室温（典型的には23 $^{\circ}$ C）で7日間保持して粘着剤層中のゾル成分のみを上記膜外に溶出させた後、上記包みを取り出して外表面に付着している酢酸エチルを拭き取り、該包みを130 $^{\circ}$ Cで2時間乾燥させ、該包みの重量（ W

10

20

30

40

50

g₄)を測定する。粘着剤層のゲル分率F_Gは、各値を以下の式に代入することにより求められる。後述の実施例においても同様の方法が採用される。

$$\text{ゲル分率 } F_G (\%) = [(Wg_4 - Wg_2 - Wg_3) / Wg_1] \times 100$$

【0096】

< 基材 >

ここに開示される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、粘着剤層を支持（裏打ち）する基材としては、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、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン製フィルム；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム；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；フッ素樹脂フィルム；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、発泡ポリウレタンシート、発泡ポリクロロブ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。

10

20

【0097】

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。また、該基材の粘着剤層が設けられる面には、下塗り剤の塗布、コロナ放電処理、プラズマ処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0098】

ここに開示される技術は、基材フィルム（支持体）の少なくとも一方の表面に上記粘着剤層を有する形態の基材付き粘着シートの形態で好ましく実施され得る。例えば、基材フィルム的一方の表面および他方の表面に上記粘着剤層を有する基材付き両面粘着シートの形態で好ましく実施され得る。

30

【0099】

基材フィルムとしては、ベースフィルムとして樹脂フィルムを含むものを好ましく用いることができる。上記ベースフィルムは、典型的には、独立して形状維持可能な（非依存性の）部材である。ここに開示される技術における基材フィルムは、このようなベースフィルムから実質的に構成されたものであり得る。あるいは、上記基材フィルムは、上記ベースフィルムの他に、補助的な層を含むものであってもよい。上記補助的な層の例としては、上記ベースフィルムの表面に設けられた下塗り層、帯電防止層、着色層等が挙げられる。

40

【0100】

上記樹脂フィルムは、樹脂材料を主成分（当該樹脂フィルム中に50重量%を超えて含まれる成分）とするフィルムである。樹脂フィルムの例としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂フィルム；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂フィルム；塩化ビニル系樹脂フィルム；酢酸ビニル系樹脂フィルム；ポリイミド系樹脂フィルム；ポリアミド系樹脂フィルム；フッ素樹脂フィルム；セロハン；等が挙げられる。樹脂フィルムは、天然

50

ゴムフィルム、ブチルゴムフィルム等のゴム系フィルムであってもよい。なかでも、ハンドリング性、加工性の観点から、ポリエステルフィルムが好ましく、そのなかでもPETフィルムが特に好ましい。なお、本明細書において「樹脂フィルム」とは、典型的には非多孔質のシートであって、いわゆる不織布や織布とは区別される概念（換言すると、不織布や織布を除く概念）である。

【0101】

上記樹脂フィルム（例えばPETフィルム）には、必要に応じて、充填剤（無機充填剤、有機充填剤等）、着色剤、分散剤（界面活性剤等）、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤等の各種添加剤が配合されていてもよい。各種添加剤の配合割合は、通常は凡そ30重量%未満（例えば凡そ20重量%未満、好ましくは凡そ10重量%未満）程度である。

10

【0102】

上記樹脂フィルムは、単層構造であってもよく、2層、3層またはそれ以上の多層構造を有するものであってもよい。形状安定性の観点から、樹脂フィルムは単層構造であることが好ましい。多層構造の場合、少なくとも一つの層（好ましくは全ての層）は上記樹脂（例えばポリエステル系樹脂）の連続構造を有する層であることが好ましい。樹脂フィルムの製造方法は、従来公知の方法を適宜採用すればよく、特に限定されない。例えば、押出成形、インフレーション成形、Tダイキャスト成形、カレンダーロール成形等の従来公知の一般的なフィルム成形方法を適宜採用することができる。

20

【0103】

ここに開示される基材フィルムの厚さは特に限定されない。粘着シートが過度に厚くなることを避ける観点から、基材フィルムの厚さは、例えば凡そ200 μm 以下、好ましくは凡そ150 μm 以下、より好ましくは凡そ100 μm 以下とすることができる。粘着シートの使用目的や使用態様に依りて、基材フィルムの厚さは、凡そ70 μm 以下であってよく、凡そ50 μm 以下でもよく、凡そ30 μm 以下（例えば凡そ25 μm 以下）でもよい。一態様において、基材フィルムの厚さは、凡そ20 μm 以下であってよく、凡そ15 μm 以下でもよく、凡そ10 μm 以下（例えば凡そ5 μm 以下）でもよい。基材フィルムの厚さを小さくすることにより、粘着シートの総厚さが同じであっても粘着剤層の厚さをより大きくすることができる。このことは、基材との密着性向上の観点から有利となり得る。基材フィルムの厚さの下限は特に制限されない。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、基材フィルムの厚さは、通常は凡そ0.5 μm 以上（例えば1 μm 以上）、好ましくは凡そ2 μm 以上、例えば凡そ4 μm 以上である。一態様において、基材フィルムの厚さは、凡そ6 μm 以上とすることができ、凡そ8 μm 以上でもよく、凡そ10 μm 以上（例えば10 μm 超）でもよい。

30

【0104】

基材フィルムの表面には、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、基材フィルムと粘着剤層との密着性、言い換えると粘着剤層の基材フィルムへの投錨性を向上させるための処理であり得る。

40

【0105】

<剥離ライナー>

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、使用前の粘着シートの保存、流通、形状加工等の際に、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。

50

【0106】

< 粘着シート >

ここに開示される粘着シート（剥離ライナーを含まない。）の総厚さは特に限定されない。粘着シートの総厚さは、例えば凡そ500 μm以下とすることができ、通常は凡そ350 μm以下が適当であり、凡そ250 μm以下（例えば凡そ200 μm以下）が好ましい。ここに開示される技術は、総厚さが凡そ150 μm以下（より好ましくは凡そ100 μm以下、さらに好ましくは凡そ60 μm未満、例えば凡そ55 μm以下）の粘着シート（典型的には両面粘着シート）の形態で好ましく実施され得る。粘着シートの厚さの下限は特に限定されないが、通常は凡そ10 μm以上が適当であり、凡そ20 μm以上が好ましく、凡そ30 μm以上がより好ましい。

【0107】

ここに開示される技術によると、以下の耐油粘着性評価における粘着力維持率が50%を超える粘着シートが提供され得る。好ましい一態様に係る粘着シートにおいて、上記粘着力維持率は60%以上（例えば65%以上）であり得る。粘着力維持率の上限は特に限定されないが、通常は150%以下であり、好ましくは100%以下である。

【0108】

[耐油粘着性評価]

粘着シートを幅10mm、長さ100mmのサイズにカットして試料片を調製する。ここで、測定態様の粘着シートが両面粘着シートである場合には、一方の粘着面に厚さ50 μmのPETフィルムを貼付けて裏打ちした後に上記サイズにカットする。

23、50%RHの環境下にて、上記試料片の粘着面をステンレス鋼板（SUS304BA板）に圧着して測定サンプルを作製する。上記圧着は、2kgのローラを1往復させることにより行う。上記測定サンプルを、23、50%RHの環境下に30分間放置した後、引張試験機を使用して、JIS Z 0237:2000に準じて、引張速度150mm/分、剥離角度180度の条件で、剥離強度（N/10mm）を測定する。この値を浸漬前粘着力とする。

一方、上記と同様にして作製した測定サンプルを、23、50%RHの環境下に30分間放置した後、オレイン酸浴に浸漬し、40、90%RHの環境下に2週間保持する。その後、上記測定サンプルをオレイン酸浴から引き上げ、周囲に付着したオレイン酸を軽く拭き取り、23、50%RHの環境下に30分間放置した後、上記浸漬前粘着力と同様にして剥離強度（N/10mm）を測定する。この値を浸漬後粘着力とする。

得られた測定値から、以下の式：

$$\text{粘着力維持率 (\%)} = (\text{浸漬後粘着力} / \text{浸漬前粘着力}) \times 100 ;$$

により粘着力維持率を算出する。

なお、引張試験機としては、例えば島津製作所社製の「精密万能試験機 オートグラフ AG-IS 50N」を用いることができる。後述の実施例においても同様の評価方法が採用される。

【0109】

ここに開示される粘着シートにおいて、上記浸漬前粘着力は特に限定されない。好ましい一態様に係る粘着シートは、浸漬前粘着力が凡そ3.0N/10mm以上である。このような浸漬前粘着力を示す粘着シートは、被着体に対する密着性が高く、したがって粘着シートの外縁から接着界面への油分の浸入を防止する性能に優れたものとなり得る。浸漬前粘着力凡そ5.0N/10mm以上（例えば凡そ6.0N/10mm以上）である粘着シートがより好ましい。被着体に対する密着性は高ければ高いほど良く、したがって浸漬前粘着力の上限は特に制限されないが、通常は凡そ30N/10mm以下（例えば凡そ20N/10mm以下）が適当である。

【0110】

特に限定するものではないが、上記浸漬後粘着力は、粘着剤のはみ出しを抑制する観点から1.0N/10mm以上であることが好ましい。上記浸漬後粘着力は、好ましくは凡そ2.0N/10mm以上、より好ましくは凡そ3.0N/10mm以上、さらに好ましくは凡そ4.0N/10mm以上（例えば凡そ5.0N/10mm以上、さらには凡そ6

10

20

30

40

50

・0 N / 10 mm以上)である。このような浸漬後粘着力を示す粘着シートは、例えば、油分に接触し得る部材を固定する用途等に好適である。

【0111】

<用途>

ここに開示される粘着シートは、油分と接触しても粘着力の低下が少なく、かつ粘着剤のはみ出しが抑制されている。このような特徴を活かして、上記粘着シートは、油分と接触し得る各種部材を固定する用途に好ましく用いられ得る。そのような用途の代表例として、各種の携帯機器(ポータブル機器)において部材を固定する用途が挙げられる。例えば、携帯電子機器における部材の固定用途に好適である。上記携帯電子機器の非限定的な例には、携帯電話、スマートフォン、タブレット型パソコン、ノート型パソコン、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)、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、音響機器(携帯音楽プレーヤー、ICレコーダー等)、計算機(電卓等)、携帯ゲーム機器、電子辞書、電子手帳、電子書籍、車載用情報機器、携帯ラジオ、携帯テレビ、携帯プリンター、携帯スキャナ、携帯モデム等が含まれる。携帯電子機器以外の携帯機器の非限定的な例には、機械式の腕時計や懐中時計、懐中電灯、手鏡、定期入れ等が含まれる。なお、この明細書において「携帯」とは、単に携帯することが可能であるだけでは充分ではなく、個人(標準的な成人)が相対的に容易に持ち運び可能なレベルの携帯性を有することを意味するものとする。

10

20

【0112】

ここに開示される粘着シート(典型的には両面粘着シート)は、種々の外形に加工された接合材の形態で、携帯機器を構成する部材の固定に利用され得る。特に好ましい用途として、携帯電子機器を構成する部材を固定する用途が挙げられる。なかでも液晶表示装置を有する携帯電子機器に好ましく使用され得る。例えば、このような携帯電子機器において、表示部(液晶表示装置の表示部であり得る。)または表示部保護部材と筐体とを接合する用途等に好適である。

【0113】

このような接合材の好ましい形態として、幅4.0 mm以下(例えば2.0 mm以下、通常は2.0 mm未満)の細幅部を有する形態が挙げられる。ここに開示される粘着シートは、耐油性に加えて凝集力にも優れることから、このような細幅部を含む形状(例えば棒状)の接合材として用いられても、部材を良好に固定することができる。一態様において、上記細幅部の幅は、1.5 mm以下であってもよく、1.0 mm以下であってもよく、0.5 mm程度またはそれ以下であってもよい。細幅部の幅の下限は特に制限されないが、粘着シートの取扱い性の観点から、通常は0.1 mm以上(例えば0.2 mm以上)が適当である。

30

【0114】

上記細幅部は、典型的には線状である。ここで線状とは、直線状、曲線状、折線状(例えばL字型)等の他、棒状や円状等の環状や、これらの複合的または中間的な形状を包含する概念である。上記環状とは、曲線により構成されるものに限定されず、例えば四角形の外周に沿う形状(棒状)や扇型の外周に沿う形状のように、一部または全部が直線状に形成された環状を包含する概念である。上記細幅部の長さは特に限定されない。例えば、上記細幅部の長さが10 mm以上(より好ましくは20 mm以上、例えば30 mm以上)である形態において、ここに開示される技術を適用することの効果好適に発揮され得る。

40

【0115】

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) アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤により構成された粘着剤層を備える粘着シートであって、

50

上記粘着剤層は、表面自由エネルギーが凡そ 40 mJ/m^2 未満であり、かつオレイン酸浸透量が凡そ 1.5 g 以上凡そ 5.0 g 以下である、粘着シート。

(2) 上記粘着剤層のゲル分率が凡そ 30% 以上凡そ 70% 以下である、上記(1)に記載の粘着シート。

(3) 上記粘着剤層は、上記アクリル系ポリマーと架橋剤とを含む粘着剤組成物を用いて形成されている、上記(1)または(2)に記載の粘着シート。

(4) 上記架橋剤はイソシアネート系架橋剤を含む、上記(3)に記載の粘着シート。

(5) 上記粘着剤層は粘着付与樹脂を含み、該粘着付与樹脂の凡そ 50 重量%以上はロジン系樹脂以外の粘着付与樹脂である、上記(1)~(4)のいずれかに記載の粘着シート。

10

【0116】

(6) 上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、 C_{7-10} アルキル(メタ)アクリレートを凡そ 50 重量%より多く含む、上記(1)~(5)のいずれかに記載の粘着シート。

(7) 上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、カルボキシ基含有モノマーを凡そ 5 重量%より多く含む、上記(6)に記載の粘着シート。

(8) 上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、凡そ 70 重量%以上の C_{7-10} アルキル(メタ)アクリレートと、凡そ 7 重量%以上凡そ 15 重量%以下のカルボキシ基含有モノマーとを含む、上記(1)~(7)のいずれかに記載の粘着シート。

20

(9) 上記 C_{7-10} アルキル(メタ)アクリレートは2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレートおよびイソノニルアクリレートから選択される1種または2種以上であり、上記カルボキシ基含有モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸またはこれらの組合せである、上記(8)に記載の粘着シート。

(10) 上記粘着剤層は粘着付与樹脂を含み、該粘着付与樹脂の凡そ 50 重量%以上はフェノール系粘着付与樹脂(例えばテルペンフェノール樹脂)である、上記(6)~(9)のいずれかに記載の粘着シート。

(11) 上記フェノール系粘着付与樹脂は、水酸基価が凡そ 30 mg KOH/g 未満のテルペンフェノール樹脂を含む、上記(10)に記載の粘着シート。

【0117】

30

(12) 上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、 C_{1-6} アルキル(メタ)アクリレートを凡そ 50 重量%より多く含む、上記(1)~(5)のいずれか一項に記載の粘着シート。

(13) 上記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、カルボキシ基含有モノマーを凡そ 3 重量%より多く含む、上記(12)に記載の粘着シート。

(14) 上記 C_{1-6} アルキル(メタ)アクリレートは、*n*-ブチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメチルアクリレートから選択される1種または2種以上であり、上記カルボキシ基含有モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸またはこれらの組合せである、上記(13)に記載の粘着シート。

(15) 上記粘着剤層は粘着付与樹脂を含み、該粘着付与樹脂の凡そ 50 重量%以上はフェノール系粘着付与樹脂(例えばテルペンフェノール樹脂)である、上記(12)~(14)のいずれかに記載の粘着シート。

40

(16) 上記フェノール系粘着付与樹脂は、水酸基価が凡そ 30 mg KOH/g 以上のテルペンフェノール樹脂を含む、上記(15)に記載の粘着シート。

【0118】

(17) 上記粘着剤層は、有機溶媒中に粘着剤を含む溶剤型粘着剤組成物を用いて形成されている、上記(1)~(16)のいずれかに記載の粘着シート。

(18) 上記有機溶媒は、トルエンおよび酢酸エチルの少なくとも一方を含む、上記(17)に記載の粘着シート。

(19) 上記粘着剤層の厚さが凡そ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上凡そ $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、上記(1

50

) ~ (1 8) のいずれかに記載の粘着シート。

(2 0) 上記粘着剤層を基材の一方の表面および他方の表面に有する両面粘着シートとして構成されている、上記 (1) ~ (1 9) のいずれかに記載の粘着シート。

(2 1) 上記基材は単層構造の P E T フィルムである、上記 (2 0) に記載の粘着シート。

(2 2) 携帯機器において部材の固定に用いられる、上記 (1) ~ (2 1) のいずれかに記載の粘着シート。

【 0 1 1 9 】

(2 3) 上記 (1) ~ (2 2) のいずれかに記載の粘着シートを用いて固定されている部材を有する、携帯機器。

10

(2 4) 上記携帯機器はウェアラブル機器 (例えば、リストウェア型のウェアラブル機器) である、上記 (2 3) に記載の携帯機器。

【実施例】

【 0 1 2 0 】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかると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、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り重量基準である。

【 0 1 2 1 】

< アクリル系ポリマー溶液の調製 >

(アクリル系ポリマー A)

20

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 2 E H A 9 0 部および A A 1 0 部と、重合溶媒としての酢酸エチル 1 9 9 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サイドを加え、6 0 で 6 時間溶液重合してアクリル系ポリマー A の溶液を得た。このアクリル系ポリマー A の M w は約 $1 2 0 \times 1 0 ^ 4$ であった。

【 0 1 2 2 】

(アクリル系ポリマー B)

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 2 E H A 1 0 0 部、メタクリル酸メチル (M M A) 2 部および A A 2 部と、重合溶媒としてのトルエン 1 9 0 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 . 3 部の 2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリルを加え、6 0 で 6 時間溶液重合してアクリル系ポリマー B の溶液を得た。このアクリル系ポリマー B の M w は約 $1 0 0 \times 1 0 ^ 4$ であった。

30

【 0 1 2 3 】

(アクリル系ポリマー C)

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 B A 9 5 部および A A 5 部と、重合溶媒としての酢酸エチル 2 3 3 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 2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリルを加え、6 0 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 M w は約 $7 0 \times 1 0 ^ 4$ であった。

40

【 0 1 2 4 】

< 粘着剤組成物の作製 >

(例 1)

上記アクリル系ポリマー A の溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー A 1 0 0 部に対して 2 部 (不揮発分基準。以下同じ) の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 7 5 % 酢酸エチル溶液、東ソー社製; 以下「イソシアネート系架橋剤 A」という。) を加え、攪拌混合して本例に係る粘着剤組成物を調製した。

50

【 0 1 2 5 】

(例 2)

上記アクリル系ポリマー A の溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー A 100 部に対して2部のイソシアネート系架橋剤 A と、0.01部のエポキシ系架橋剤 (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；以下「エポキシ系架橋剤 B」という。) とを加え、攪拌混合して本例に係る粘着剤組成物を調製した。

【 0 1 2 6 】

(例 3)

上記アクリル系ポリマー A の溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー A 100 部に対して2部のイソシアネート系架橋剤 A と、0.035部のエポキシ系架橋剤 B と、10部のテルペンフェノール樹脂 A (商品名「タマノル803L」、荒川化学工業社製、軟化点約145~160、水酸基価1~20mg KOH/g) とを加え、攪拌混合して本例に係る粘着剤組成物を調製した。

10

【 0 1 2 7 】

(例 4)

上記アクリル系ポリマー C の溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー C 100 部に対して2部のイソシアネート系架橋剤 A を加え、攪拌混合して本例に係る粘着剤組成物を調製した。

【 0 1 2 8 】

(例 5)

アクリル系ポリマー C 100 部に対して30部のテルペンフェノール樹脂 B (ヤスハラケミカル社製、商品名「YSポリスターS-145」、軟化点約145、水酸基価70~110mg KOH/g) をさらに加えた他は例4と同様にして、本例に係る粘着剤組成物を調製した。

20

【 0 1 2 9 】

(例 6)

アクリル系ポリマー C 100 部に対するテルペンフェノール樹脂 B の使用量を40部に変更した他は例5と同様にして、本例に係る粘着剤組成物を調製した。

【 0 1 3 0 】

(例 7)

上記アクリル系ポリマー B の溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー B 100 部に対して2部のイソシアネート系架橋剤 A を加え、攪拌混合して本例に係る粘着剤組成物を調製した。

30

【 0 1 3 1 】

(例 8)

アクリル系ポリマー C 100 部に対するイソシアネート系架橋剤 A の使用量を1部に変更した他は例4と同様にして、本例に係る粘着剤組成物を調製した。

【 0 1 3 2 】

(例 9)

アクリル系ポリマー C 100 部に対して10部のロジン系粘着付与樹脂 A (商品名「ハリタックSE10」、水素添加ロジングリセリンエステル、ハリマ化成社製、軟化点約80) をさらに加えた他は例4と同様にして、本例に係る粘着剤組成物を調製した。

40

【 0 1 3 3 】

(例 1 0)

上記アクリル系ポリマー C の溶液に、該溶液に含まれるアクリル系ポリマー C 100 部に対して2部のイソシアネート系架橋剤 A と、0.01部のエポキシ系架橋剤 B と、20部のロジン系粘着付与樹脂 B (商品名「ペンセルD125」、荒川化学工業社製、重合ロジンのペンタエリスリトールエステル、軟化点約125) とを加え、攪拌混合して本例に係る粘着剤組成物を調製した。

50

【 0 1 3 4 】

< 粘着シートの作製 >

剥離ライナーとして、片面が剥離処理された剥離面となっているポリエステル製剥離フィルム（商品名「ダイアホイル M R F」、厚さ 38 μm 、三菱ポリエステル社製）を 2 枚用意した。これらの剥離ライナーの剥離面に、各例に係る粘着剤組成物を塗布し、100 で 2 分間乾燥させて、厚さ 19 μm の粘着剤層を形成した。上記 2 枚の剥離ライナー上に形成された粘着剤層を、厚さ 12 μm の透明な基材フィルムの第 1 面および第 2 面にそれぞれ貼り合わせて、総厚 50 μm の両面粘着シートを作製した。上記剥離ライナーはそのまま粘着剤層上に残し、粘着剤層の表面（接着面）の保護に使用した。基材フィルムとしては、東レ社製の PET フィルム（樹脂フィルム）、商品名「ルミラー」を使用した。このようにして、例 1 ~ 10 に係る粘着剤組成物にそれぞれ対応する例 1 ~ 10 の両面粘着シートを作製した。

10

【 0 1 3 5 】

< 評価試験 >

例 1 ~ 10 に係る両面粘着シートを 50 、 50 % R H の環境下で 1 日間養生した後、上述した方法により、表面自由エネルギー、ゲル分率および粘着力維持率を求めた。

また、上記ポリエステル製剥離フィルム（商品名「ダイアホイル M R F」、厚さ 38 μm 、三菱ポリエステル社製）の剥離面に、例 1 ~ 10 に係る粘着剤組成物を塗布し、120 で 2 分間乾燥させて、該剥離フィルム上に厚さ 20 μm の粘着剤層（基材レス粘着剤層）を形成した。この粘着剤層を、厚さ 50 μm の PET フィルム（商品名「ルミラー」、東レ社製）に貼り合わせ、縦 25 mm、横 25 mm の正形状にカットして試験片を作製した。この試験片を用いて上述した方法でオレイン酸浸透性評価を行うことにより、オレイン酸浸透量および浸透距離を求め、粘着剤のはみ出しを評価した。

20

得られた結果を表 1 , 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

【表 1】

表 1

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
表面自由エネルギー γ (mJ/m^2)	15	15	13	24	20	19
オレイン酸浸透量 (g/g)	2.0	2.2	2.8	1.9	3.1	3.0
浸透距離 (mm)	3.4	3.1	1.2	3.3	1.3	1.1
ゲル分率 (%)	41	43	62	45	34	31
浸漬前粘着力 (N/10mm)	6.6	6.7	7.6	6.5	9.5	11.1
浸漬後粘着力 (N/10mm)	4.4	4.3	6.8	4.3	6.2	6.5
粘着力維持率	67%	64%	90%	66%	66%	59%
はみ出し幅 (mm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

30

40

【 0 1 3 7 】

【表 2】

表 2

	例7	例8	例9	例10
表面自由エネルギー γ (mJ/m ²)	14	24	31	40
オレイン酸浸透量 (g/g)	1.3	1.3	5.2	3.2
浸透距離 (mm)	5.4	5.9	1.5	2.8
ゲル分率 (%)	42	28	30	41
浸漬前粘着力 (N/10mm)	2.5	6.0	6.3	3.4
浸漬後粘着力 (N/10mm)	0.1	0.9	4.5	0.5
粘着力維持率	3%	15%	72%	15%
はみ出し幅 (mm)	2.2	0.1	1.2	1.3

10

【0138】

表1, 2に示されるように、表面自由エネルギーが40 mJ/m²未満であり、かつオレイン酸浸透量が1.5 g/g以上5.0 g/g以下の範囲にある粘着剤層を備える例1~6の粘着シートは、いずれも良好な粘着力維持率を示し、粘着剤のはみ出しも少なかった。一方、オレイン酸浸透量が少なすぎる例7, 8および表面自由エネルギーが高すぎる例10では粘着力維持率が低かった。オレイン酸浸透量が多すぎる例9では粘着剤のはみ出しが大きかった。

20

【0139】

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に変形、変更したものが含まれる。

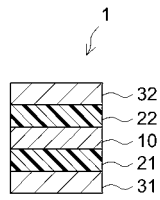
【符号の説明】

【0140】

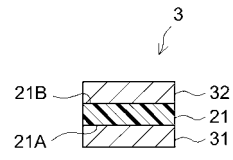
1, 2, 3, 4, 5, 6 粘着シート
 10 基材
 21, 22 粘着剤層
 31, 32 剥離ライナー

30

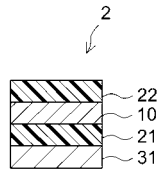
【 図 1 】



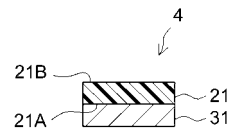
【 図 3 】



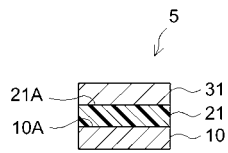
【 図 2 】



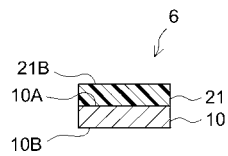
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【手続補正書】

【提出日】平成29年4月21日(2017.4.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤により構成された粘着剤層を備える粘着シートであって、

前記粘着剤層は、表面自由エネルギーが 40 mJ/m^2 未満であり、かつ1g当たりのオレイン酸浸透量が1.5g以上5.0g以下であり、

前記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、炭素原子数7以上10以下のアルキル基をエステル末端に有するアルキル(メタ)アクリレートを50重量%より多く含み、

前記粘着剤層は、前記アクリル系ポリマーと架橋剤とを含む粘着剤組成物を用いて形成されており、前記架橋剤はイソシアネート系架橋剤を含み、前記イソシアネート系架橋剤の使用量は前記アクリル系ポリマー100重量部に対して0.5重量部以上10重量部以下であり

前記粘着剤層の厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、
携帯機器において部材の固定に用いられる、粘着シート。

【請求項2】

前記粘着剤層のゲル分率が30%以上70%以下である、請求項1に記載の粘着シート。

【請求項3】

前記イソシアネート系架橋剤の使用量は、前記アクリル系ポリマー100重量部に対して1重量部以上8重量部以下である、請求項1または2に記載の粘着シート。

【請求項4】

前記架橋剤はエポキシ系架橋剤をさらに含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項5】

前記エポキシ系架橋剤の含有量が前記イソシアネート系架橋剤の含有量の $1/40$ 以下である、請求項4に記載の粘着シート。

【請求項6】

前記粘着剤層は粘着付与樹脂を含み、
前記粘着付与樹脂の50重量%以上はロジン系粘着付与樹脂以外の粘着付与樹脂である、請求項1から5のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項7】

前記粘着付与樹脂は、軟化点 135 以上のテルペンフェノール樹脂を含む、請求項6に記載の粘着シート。

【請求項8】

前記アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、カルボキシ基含有モノマーを5重量%より多く含む、請求項1から7のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項9】

前記粘着剤層を基材の一方の表面および他方の表面に有する両面粘着シートとして構成されている、請求項1から8のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項10】

前記粘着シートは、引張速度 150 mm/分 、剥離角度 180 度の条件で測定される剥離強度が 5.0 N/10mm 以上である、請求項1から9のいずれか一項に記載の粘着シ

- ト。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA10 AA14 AB01 CA04 CA06 CB01 CB02 CB03 DB02 EA05
FA08
4J040 BA202 DF031 DF061 DN032 EC122 EF282 EF292 EF302 GA07 JA09
JB09 KA16 KA26 LA01 LA02 LA07 NA17 NA19