

(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  
2023年1月5日(05.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/276331 A1

(51) 国際特許分類:  
C09J 11/06 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)  
C09J 11/08 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013223

(22) 国際出願日: 2022年3月22日(22.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2021-107190 2021年6月29日(29.06.2021) JP

(71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社 (TOYOCEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渡部 辰矢 (WATANABE Tatsuya); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 村田 ちひろ (MURATA Chihiro); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 直樹 (TAKEUCHI Naoki); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, JM, JO, 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).

規則4.17に規定する申立て:

一 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物及び粘着シート

(57) Abstract: Provided is an adhesive composition including a copolymer (A) and a curing agent (B), the copolymer (A) being formed from a monomer mixture containing an alkyl (meth)acrylate (a1) that has a C4-12 alkyl group, a (meth)acrylate (a2) that has an aliphatic cyclic structure and does not have reactive functional groups, and a (meth)acrylate (a3) that has a carboxyl group, and the (meth)acrylate (a3) that has a carboxyl group including at least one of a (meth)acrylate (a3-1) represented by general formula (1) and a (meth)acrylate (a3-2) represented by general formula (2).

(57) 要約: 共重合体(A)と硬化剤(B)とを含み、共重合体(A)は、炭素数4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a1)、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する(メタ)アクリレート(a2)、及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3)を含むモノマー混合物の共重合体であり、カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3)は、一般式(1)で表される(メタ)アクリレート(a3-1)及び一般式(2)で表される(メタ)アクリレート(a3-2)の少なくともいずれかを含む、粘着剤組成物。

WO 2023/276331 A1

## 明 細 書

発明の名称：粘着剤組成物及び粘着シート

### 技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、粘着剤組成物及び粘着シートに関する。

### 背景技術

[0002] 粘着剤組成物から形成した粘着剤層を有する粘着シートは、取り扱いが容易であることから、幅広い分野において、ラベル又は接着の用途で使用されている。近年、コストダウン及び環境負荷軽減、並びに電子デバイスの軽量薄膜化の観点から、様々な用途において接着シートの粘着剤層の薄膜化が求められている。

しかしながら、粘着シートの粘着力は、一般的に、粘着剤層の膜厚の減少に伴って低下する。このため、薄膜条件であっても高い粘着力を有する粘着シートの開発が強く望まれている。さらに、様々な用途で粘着シートを使用するためには、ステンレス板のような高極性被着体、及びポリオレフィンのような低極性被着体のどちらに対しても強い粘着力を示し、かつ保持力、及び曲面接着性にも優れている必要がある。

特許文献1には、カルボキシル基を有する単量体を一定量含み、重量平均分子量とゲル分率とを既定した薄膜の粘着膜を備える粘着シートが開示されている。

特許文献2には、*n*-ブチル（メタ）アクリレートを含むアクリル共重合体と合成炭化水素系粘着付与樹脂とを含む粘着剤を用いた薄膜の粘着シートが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2019-77820号公報

特許文献2：国際公開第2020/27180号

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、これら従来の粘着シートでは、ステンレス板などの高極性被着体に対する粘着力は優れるものの、ポリオレフィンのような低極性被着体に対する粘着力が充分ではない。特に、薄膜条件の場合において、高極性被着体及び低極性被着体のいずれに対しても高い粘着力を示すことは困難であり、加えて保持力と曲面適性についても満足することはできていないのが現状である。

[0005] 本発明の実施形態は、薄膜であっても、高極性被着体及び低極性被着体のいずれに対しても、高い粘着力を示し、さらに保持力及び曲面接着性にも優れる、粘着剤及び粘着シートを提供する。

## 課題を解決するための手段

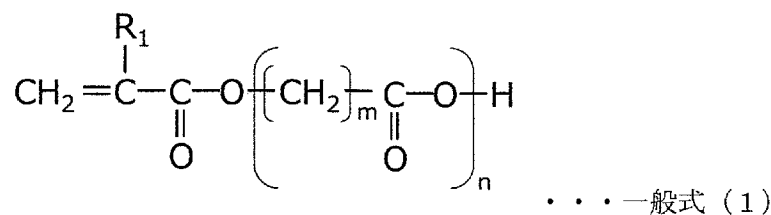
[0006] 本発明の実施形態は、以下に関する。但し、本発明は、以下の実施形態に限定されず、様々な実施形態を含む。

[1] 共重合体 (A) と硬化剤 (B) とを含む粘着剤組成物であって、

上記共重合体 (A) は、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (a 1)、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する (メタ) アクリレート (a 2)、及びカルボキシル基を有する (メタ) アクリレート (a 3) を含有するモノマー混合物の共重合体であり、

上記カルボキシル基を有する (メタ) アクリレート (a 3) は、一般式 (1) で表される (メタ) アクリレート (a 3-1) 及び一般式 (2) で表される (メタ) アクリレート (a 3-2) の少なくともいずれかを含む、粘着剤組成物。

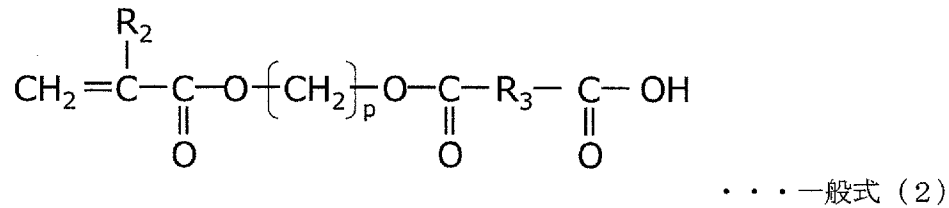
[化1]



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、mは2~10の整数、nは1~5の整

数を示す。)

[化2]



(式中、 $\text{R}_2$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_3$ は2価の炭化水素基、 $p$ は1～5の整数を示す。)

[2]上記(メタ)アクリレート(a3)は、一般式(2)で表される(メタ)アクリレート(a3-2)を含む、上記[1]に記載の粘着剤組成物。

[3]上記共重合体(A)は、酸価が0.1～24.0mgKOH/gの範囲にある、上記[1]又は[2]に記載の粘着剤組成物。

[4]上記モノマー混合物は、さらに水酸基を有する(メタ)アクリレート(a4)を含有する、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

[5]上記硬化剤(B)は、イソシアネート系硬化剤、エポキシ系硬化剤及び金属キレート系硬化剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

[6]さらに粘着付与樹脂を含み、上記粘着付与樹脂は、ロジン系粘着付与樹脂、合成炭化水素系粘着付与樹脂及びテルペンフェノール系粘着付与樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

[7]さらにポリオレフィンを含む、上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

[8]上記アルキル(メタ)アクリレート(a1)の含有量は、上記モノマー混合物の全質量を基準として、70～99質量%である、上記[1]～[7]のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

[9]上記カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3)におい

て、上記（メタ）アクリレート（a 3-1）、及び上記（メタ）アクリレート（a 3-2）以外の、その他カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート（a 3-3）の含有量は、上記カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート（a 3）の全質量を基準として、43質量%以下である、上記[1]～[8]のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

[10] 上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の粘着剤組成物から形成してなる粘着剤層を備えた、粘着シート。

[11] 上記粘着剤層は、厚みが1～20 $\mu\text{m}$ である、上記[10]に記載の粘着シート。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、薄膜であっても、高極性被着体及び低極性被着体のいずれに対しても高い粘着力を示し、さらに、保持力及び曲面接着性にも優れる、粘着剤及び粘着シートを提供できる。

本願の開示は、2022年6月29日に出願された特願2021-107190号に記載の主題と関連しており、これら全ての開示内容は引用によりここに援用される。

### 発明を実施するための形態

[0008] 本発明について詳細に説明する前に、用語を定義する。まず、シート、フィルム及びテープは同義語である。

（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸を含む。（メタ）アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートを含む。モノマーは、エチレン性不飽和二重結合を有する単量体である。

被着体は、粘着シートを貼り付ける相手方をいう。

本明細書では、炭素数4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（a 1）、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する（メタ）アクリレート（a 2）、及びカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート（a 3）、及び水酸基を有する（メタ）アクリレート（a 4）を、それぞれ、（メタ）アクリレート（a 1）、（メタ）アクリレート（a 2）、（

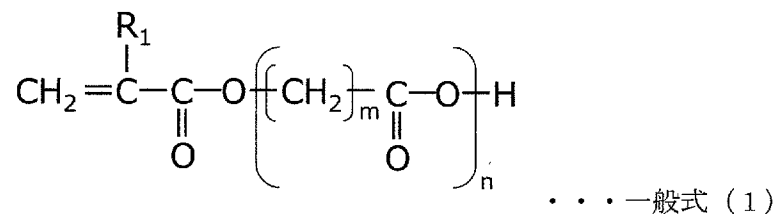
メタ) アクリレート (a 3)、及び (メタ) アクリレート (a 4) と称することがある。また、炭素数 4～7 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (a-1)、炭素数 8～12 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (a-2)、式 (1) で表される (メタ) アクリレート (a 3-1)、及び式 (2) で表される (メタ) アクリレート (a 3-2) を、それぞれ、(メタ) アクリレート (a-1)、(メタ) アクリレート (a-2)、(メタ) アクリレート (a 3-1)、及び (メタ) アクリレート (a 3-2) と称することがある。

本明細書に記載する各種成分は、特に注釈しない限り、それぞれ独立に 1 種単独で、又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

[0009] 1. 粘着剤組成物

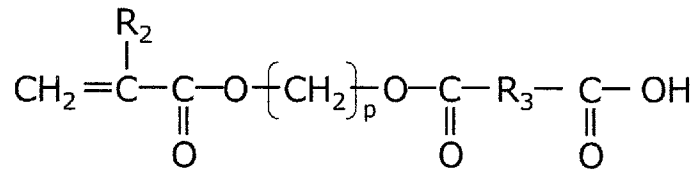
本発明の一実施形態である粘着剤組成物は、共重合体 (A) と硬化剤 (B) とを含む。上記共重合体 (A) は、炭素数 4～12 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (a 1)、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する (メタ) アクリレート (a 2)、及びカルボキシル基を有する (メタ) アクリレート (a 3) を含有するモノマー混合物の共重合体である。上記カルボキシル基を有する (メタ) アクリレート (a 3) は、一般式 (1) で表される (メタ) アクリレート (a 3-1) 及び一般式 (2) で表される (メタ) アクリレート (a 3-2) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む。

[化3]



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、mは2～10の整数、nは1～5の整数を示す。)

[化4]



・・・一般式(2)

(式中、R<sub>2</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub>は2価の炭化水素基、pは1～5の整数を示す。)

[0010] 上記実施形態によれば、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する(メタ)アクリレート(a2)を用いることによって、共重合体の極性を下げて低極性被着体との密着性を向上させ、それと同時に低極性の粘着付与樹脂との相溶性を向上させることができる。また、一般式(1)又は一般式(2)で表されるカルボキシル基を有する(メタ)アクリレートを用いることによって、粘着剤層に凝集力と柔軟性とを付与することができる。そして、上記の複合によって、薄膜でありながらも、高極性被着体及び低極性被着体のいずれに対しても高い粘着力が得られ、また優れた保持力及び曲面接着性を得ることができる。

[0011] <共重合体(A)>

共重合体(A)は、炭素数4～12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a1)、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する(メタ)アクリレート(a2)、及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3)を含み、さらに任意モノマーとして、必要に応じて、水酸基を有する(メタ)アクリレート(a4)、及びその他モノマーを含む、モノマー混合物を重合してなる共重合体である。

[0012] 共重合体(A)の酸価は、0.1～24.0mgKOH/gであることが好ましく、0.2～20.0mgKOH/gがより好ましい。共重合体(A)の酸価が0.1～24.0mgKOH/gである場合、粘着剤層の凝集力と柔軟性とをバランスよく付与することができ、粘着力、保持力、及び曲面接着性の両立がより容易になる。

## [0013] [(メタ) アクリレート (a 1) ]

(メタ) アクリレート (a 1) は、炭素数4～12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートである。(メタ)アクリレート(a 1)は、モノマー混合物の全質量を基準(100質量%)として、モノマー混合物100質量%中に、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上の含有量であってよい。一方、上記含有量は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下、さらにより好ましくは92質量%以下であってよい。

一実施形態において、(メタ)アクリレート(a 1)の含有量は、モノマー混合物100質量%中に、60～99質量%が好ましく、70～98質量%がより好ましい。上記含有量を60～99質量%にした場合、粘着力、保持力、及び曲線接着性の両立がより容易になる。高極性被着体及び低極性被着体に対する粘着力の両立、並びに粘着付与樹脂との相溶性の観点から、(メタ)アクリレート(a 1)は、炭素数4～7のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a-1)、及び、炭素数8～12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a-2)を含有することが好ましい。

[0014] (メタ)アクリレート(a-1)成分の(メタ)アクリレート(a-2)成分に対する含有割合(比率)は、重量比で、 $(a-1)/(a-2) = 99/1 \sim 20/80$ が好ましく、 $98/2 \sim 50/50$ がより好ましく、 $95/5 \sim 60/40$ がさらに好ましい。上記成分を上記比率で使用するによって、高極性被着体に対する粘着力と、低極性被着体に対する粘着力とを両立することが容易となり、粘着付与樹脂との相溶性を向上させ、さらに粘着力を向上することもできる。

[0015] 炭素数4～7のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a-1)として、例えば、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、及びn-ヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのなかでも、粘着力と保持力との両立の観点から、n-ブチル(メタ)

) アクリレートが好ましい。

[0016] 炭素数8～12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(a-2)として、例えば、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、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのなかでも、粘着力と保持力との両立の観点から、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。

[0017] [(メタ)アクリレート(a2)]

(メタ)アクリレート(a2)は、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する(メタ)アクリレートである。

(メタ)アクリレート(a2)は、モノマー混合物100質量%中に、1～20質量%の含有量で使用することが好ましい。上記含有量は、2～15質量%がより好ましい。(メタ)アクリレート(a2)を1～20質量%の含有量で使用することによって、粘着力、保持力、及び曲線接着性の両立がより容易になる。

[0018] (メタ)アクリレート(a2)は、アクリロイル基以外の反応性官能基を有さないことを特徴とする。反応性官能基として、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、及びエポキシ基などが挙げられる。

脂肪族環式構造としては、例えば、シクロヘキシル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンタニル基、及びイソボルニル基などが挙げられる。低極性被着体に対する粘着力、及び粘着付与樹脂との相溶性を向上させる観点から、脂肪族環式構造として、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンタニル基、又はイソボルニル基を有することが好ましい。

[0019] (メタ)アクリレート(a2)としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、及びイソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。このなかでも、低極性被着体に対する粘着力、及び粘着付与樹脂

脂との相溶性の向上の観点から、立体的な脂肪族環式構造を有する、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、及びイソボルニル（メタ）アクリレートが好ましく、イソボルニル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0020] [(メタ)アクリレート(a3)]

(メタ)アクリレート(a3)は、カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートであり、一般式(1)で表される(メタ)アクリレート(a3-1)及び一般式(2)で表される(メタ)アクリレート(a3-2)の少なくともいずれか一方を含む。

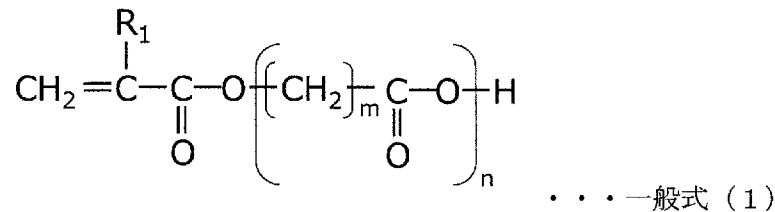
なかでも、高極性被着体及び低極性被着体の両方に対する粘着力を得る観点から、式(2)で表される(メタ)アクリレート(a3-2)を含有することがより好ましい。

[0021] (メタ)アクリレート(a3)は、モノマー混合物100質量%中に、0.1~10質量%の含有量で使用することが好ましい。上記含有量は、0.2~8質量%がより好ましい。(メタ)アクリレート(a3)を0.1~10質量%の含有量で使用することによって、粘着力、保持力、及び曲線接着性の両立がより容易になる。

[0022] ((メタ)アクリレート(a3-1))

(メタ)アクリレート(a3-1)は、一般式(1)で表される(メタ)アクリレートである。

[化5]



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、mは2~10の整数、nは1~5の整数を示す。)

[0023] 一般式(1)において、mは2~10の整数を示す。mは、粘着力、保持

力、及び曲面接着性の両立の観点から、2～10の整数である。mは、好ましくは2～8の整数、さらに好ましくは3～5の整数である。nは1～5の整数を示す。nは、粘着力、保持力、及び曲面接着性の両立の観点から、1～5の整数であってよいが、好ましくは2～4の整数である。

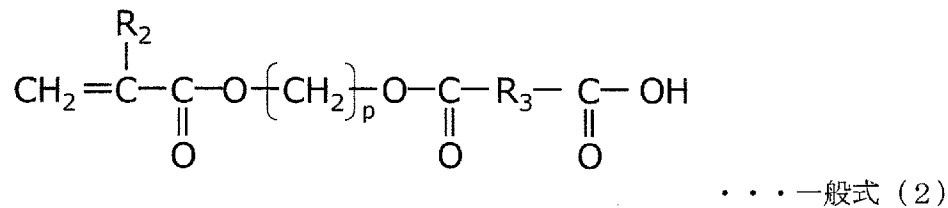
[0024] (メタ)アクリレート(a3-1)は、常法により製造したものであっても、市販のモノマーから適宜選択したものであってもよい。

(メタ)アクリレート(a3-1)として、例えば、β-ヒドロキシエチルアクリレート、及びω-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、例えば「β-CEA」(ダイセル・オルネクス社製)、及び「アロニックスM-5300」(東亜合成社製)の商品名として市販されており、これら市販品を用いることができる。

[0025] ((メタ)アクリレート(a3-2))

(メタ)アクリレート(a3-2)は、一般式(2)で表される(メタ)アクリレートである。

[化6]



(式中、R<sub>2</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub>は2価の炭化水素基、pは1～5の整数を示す。)

[0026] 一般式(2)において、pは1～5の整数を示す。pは、粘着力、保持力、及び曲面接着性の両立の観点から、1～5の整数であってよいが、好ましくは1～3の整数である。R<sub>3</sub>は2価の炭化水素基を示す。

炭化水素基として、例えば、アルキレン基等の飽和脂肪族炭化水素基、シクロアルキレン基等の飽和脂環族炭化水素基、フェニレン基等の芳香族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、または不飽和脂環族炭化水素基などが挙

げられる。

これらのなかでも、柔軟性付与による粘着力向上の観点から、 $R_3$ は、飽和脂肪族炭化水素基であることが好ましい。 $R_3$ は、アルキレン基であることがより好ましく、炭素数1~4のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0027] (メタ)アクリレート(a3-2)は、常法により製造したものであっても、市販のモノマーから適宜選択したものであってもよい。

(メタ)アクリレート(a3-2)として、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフマル酸、及び2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸等が挙げられる。これらのモノマーは、例えば、「ライトエステルHO-MS」、「HOA-MS(N)」、「ライトアクリレートHOA-HH(N)」及び「HOA-MPL(N)」(共栄社化学社製)の商品名として市販されており、これら市販品を用いることができる。

[0028] (メタ)アクリレート(a3)は、(メタ)アクリレート(a3-1)、及び(メタ)アクリレート(a3-2)に加えて、これら以外の、その他カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3-3)をさらに含有してもよい。

その他カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3-3)としては、例えば(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

[0029] (メタ)アクリレート(a3)として、(メタ)アクリレート(a3-1)又は(メタ)アクリレート(a3-2)を使用することで、側鎖の末端に存在するカルボキシル基、及び(メタ)アクリレート(a2)由来の大きな脂肪族環式構造が、高極性被着体又は低極性被着体に密着することを互いに妨害せず、高極性被着体への粘着力と低極性被着体への粘着力との両立が可能となる。

[0030] (メタ)アクリル酸のような側鎖が短いカルボキシル基を有する(メタ)アクリレートに比べて、(メタ)アクリレート(a3-1)及び(メタ)アクリレート(a3-2)は、アクリルポリマーの主鎖とカルボキシル基との

距離が離れている。そのため、(メタ)アクリレート(a2)由来の大きな脂肪族環式構造に邪魔されることなく、高極性被着体に対してより優れた密着性を得ることができる。また、側鎖が長すぎないことで、低極性被着体に対する(メタ)アクリレート(a2)由来の脂肪族環式構造の密着を妨害することを抑制できる。

[0031] 一実施形態において、(メタ)アクリレート(a3)の全質量を基準(100質量%)として、(メタ)アクリレート(a3-1)及び(メタ)アクリレート(a3-2)以外の、その他カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3-3)の含有量は43質量%以下であってよい。一実施形態において、(メタ)アクリレート(a3)は、(メタ)アクリレート(a3-1)及び(メタ)アクリレート(a3-2)と、その他カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3-3)とを含み、(メタ)アクリレート(a3)100質量%中の、(メタ)アクリレート(a3-3)の含有量は0.1質量%を超え、43質量%以下であってよい。他の実施形態において、(メタ)アクリレート(a3)は、(メタ)アクリレート(a3-1)と(メタ)アクリレート(a3-2)とのみを含み、その他カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3-3)を含まない。すなわち、(メタ)アクリレート(a3-3)の含有量は0質量%であってもよい。

(メタ)アクリレート(a3-1)及び(メタ)アクリレート(a3-2)以外の(メタ)アクリレート(a3)成分の含有量は、少ないほど好ましい。一実施形態において、上記成分の含有量は、(メタ)アクリレート(a3)の合計100質量%中に、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。上記含有量は0質量%であってもよい。上記含有量を40質量%以下に調整した場合、高極性被着体及び低極性被着体の双方に対して優れた粘着力を容易に得ることができるために好ましい。

[0032] [(メタ)アクリレート(a4)]

(メタ)アクリレート(a4)は、水酸基を有する(メタ)アクリレート

である。上記実施形態において、上記モノマー混合物は、さらに水酸基を有する（メタ）アクリレート（a4）を含むことができる。

水酸基を有する（メタ）アクリレート（a4）を含有することで、凝集力を発現しやすく、優れた保持力と曲面接着性を容易に得ることができるために好ましい。水酸基を有する（メタ）アクリレート（a4）は、モノマー混合物100質量%中に、0.05～3質量%の含有量で使用することが好ましい。上記含有量は0.1～2質量%がより好ましい。水酸基を有する（メタ）アクリレート（a4）を0.05～3質量%の含有量で使用した場合、粘着剤層の凝集力が向上、保持力及び曲面接着性の向上がより容易になる。

[0033] 水酸基を有する（メタ）アクリレート（a4）は、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、酸3-ヒドロキシブチル（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、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、及び8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、並びにポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及び1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレートなどのグリコールモノ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。これらのなかでも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0034] [その他モノマー]

その他モノマーは、炭素数4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（a1）、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する（メタ）アクリレート（a2）、及びカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート（a3）、水酸基を有する（メタ）アクリレート（a4）以外の、その他（メタ）アクリレートと、（メタ）アクリレート以外のモノマーである。

その他モノマーは、粘着剤の粘着力、保持力、及び曲面接着性を損なわない範囲で用いることができる。具体的には、(メタ)アクリレート(a1)以外のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。他の具体例として、例えばアミド結合を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマー、アミノ基を有するモノマー、芳香環を有するモノマー、アルコキシ(ポリ)アルキレンオキサイドを有するモノマー、及びその他ビニルモノマー等が挙げられる。

[0035] 上記(メタ)アクリレート(a1)以外のアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、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、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-オクタデシル(メタ)アクリレート、及びイソオクタデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(メタ)アクリレート(a1)以外のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを用いる場合、その含有量は、モノマー混合物100質量%中、0.1~20質量%であることが好ましい。

[0036] アミド結合を有するモノマーは、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、及びN-(ブトキシメチル)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、並びにN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、及びアクリロイルモルホリン等の複素環含有化合物等が挙げられる。

エポキシ基を有するモノマーは、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、及び3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

アミノ基を有するモノマーは、例えば、モノメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モノエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モノメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、及びモノエチルアミノプロピル(メ

タ) アクリレート等のモノアルキルアミノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

アミド結合を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマー、及びアミノ基を有するモノマーを用いる場合、その含有率は、モノマー混合物100質量%中、それぞれ0.1~1質量%であることが好ましい。

[0037] 芳香環を有するモノマーは、例えば、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、及びエチレンオキサイド変性ノニルフェノール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

芳香環を有するモノマーを用いる場合、その含有率は、モノマー混合物100質量%中、0.1~10質量%であることが好ましい。

[0038] アルコキシ (ポリ) アルキレンオキサイドを有するモノマーは、例えば、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、及びフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

アルコキシ (ポリ) アルキレンオキサイドを有するモノマーを用いる場合、その含有率は、モノマー混合物100質量%中、0.1~10質量%であることが好ましい。

[0039] その他ビニルモノマーは、例えば、酢酸ビニル、及びアクリロニトリルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

その他ビニルモノマーを用いる場合、その含有率は、モノマー混合物100質量%中、0.1~10質量%であることが好ましい。

[0040] [共重合体 (A) の製造]

共重合体 (A) は、例えば、モノマー混合物に重合開始剤を加え、溶液重

合することで得ることができる。上記溶液重合に使用する溶剤は、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、ヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、及びイソプロパノール等が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。

[0041] 溶液重合は、モノマー混合物の100質量部に対して、重合開始剤を0.001~1質量部程度加えて重合を行うことが好ましい。通常、重合は、窒素気流下で、50℃~90℃程度の温度で、6時間~20時間にわたって行うことができる。また、重合の際、連鎖移動剤を使用して、共重合体の重量平均分子量を適宜調整することができる。

[0042] 一実施形態において、共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は、30万~150万が好ましく、50万~130万がより好ましく、60万~120万がさらに好ましい。Mwを30万~150万の範囲に調整した場合、粘着力、保持力、及び曲面接着性の両立が容易になる。なお、本明細書に記載する重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定したポリスチレン換算の値である。

[0043] 連鎖移動剤は、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、メルカプトイソブチルアルコール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、グリシジルメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、四塩化炭素、クロロホルム、及びヒドロキノン等が挙げられる。連鎖移動剤は、モノマー混合物の100質量部に対して、0.01~1質量部程度を使用できる。

[0044] 重合開始剤は、一般的に、アゾ系化合物及び有機過酸化物である。

アゾ系化合物は、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-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニ

トリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2, 2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)等が挙げられる。

有機過酸化物は、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、及びジアセチルパーオキシド等が挙げられる。

[0045] <硬化剤(B)>

一実施形態において、粘着剤組成物は、さらに硬化剤(B)を含む。硬化剤を含むことで、凝集力を向上させ、保持力と曲面接着性とを実用レベルまで向上できる。硬化剤(B)は、例えば、イソシアネート系硬化剤、エポキシ系硬化剤、アジリジン系硬化剤、金属キレート系硬化剤、アミン系硬化剤、及びアミノ樹脂系硬化剤等が挙げられる。

これらのなかでも、より優れた保持力と曲面接着性とを得られる点から、イソシアネート系硬化剤、エポキシ系硬化剤及び金属キレート系硬化剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することが好ましい。

[0046] イソシアネート系硬化剤は、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、及びポリメチレンポリフェニルイソシアネート等のジイソシアネートと、トリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、そのビュレット体、及びそのイソシアヌレート体、並びに上記ジイ

ソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、及びポリイソプレンポリオール等のうちのいずれかのポリオールとのアダクト体などの、分子内に3個以上のイソシアネート基を有する化合物；

トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、及びポリメチレンポリフェニルイソシアネート等のジイソシアネート、並びにヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体等の、分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物；等が挙げられる。

これらのなかでも、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体が、粘着物性を容易に調整できるため好ましい。なお、イソシアネート基の個数は平均個数である。

[0047] エポキシ系硬化剤は、例えば、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、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、及びN, N, N', N'-テトラグリシジルアミノフェニルメタン等が挙げられる。

[0048] 金属キレート系硬化剤は、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、及びジルコニウムなどの多価金属と、アセチルアセトン又はアセト酢酸エチルとの配位化合物等が挙げられる。

[0049] 硬化剤（B）のうち、イソシアネート系硬化剤の含有量は、アクリル系共重合体100質量部に対して、0.1～3質量部であることが好ましい。エポキシ系硬化剤の含有量は、アクリル系共重合体100質量部に対して、0.01～0.5質量部であることが好ましい。金属キレート系硬化剤の含有量は、0.1～2質量部であることが好ましい。上記範囲の含有量で、硬化剤（B）を使用した場合、粘着力と保持力との両立が容易になる。

[0050] <粘着付与樹脂>

一実施形態において、粘着剤組成物は、さらに粘着付与樹脂を含んでもよい。

粘着付与樹脂は、例えば、ロジン系粘着付与樹脂、合成炭化水素系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、及びテルペンフェノール系粘着付与樹脂等が挙げられ、このなかでも、ロジン系粘着付与樹脂、合成炭化水素系粘着付与樹脂、及びテルペンフェノール系粘着付与樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの粘着付与樹脂を含むことで、粘着力をより向上できる。

さらに、ロジン系粘着付与樹脂と合成炭化水素系粘着付与樹脂とを併用して用いることで、相溶性と、高極性被着体及び低極性被着体への粘着力の両立とが、より容易になるために好ましい。

[0051] ロジン系粘着付与樹脂は、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンの未変性ロジンをアルコールなどでエステル化したロジンエステル；未変性ロジンを変性した不均化ロジン、重合ロジン、水添ロジンなどの変性ロジン；これら変性ロジンをさらにアルコールなどでエステル化した不均化ロジンエステル、重合ロジンエステル、水添ロジンエステルなどの変性ロジンエステル、及び上記未変性ロジンにフェノールを付加したロジンフェノール等が好ましい。

これらのなかでも、粘着力及び透明性がより向上することから、ロジンエステル、及び変性ロジンエステルが好ましい。なお、ロジンエステル及び変性ロジンエステルには、エステル化に用いたアルコールなどの水酸基の一部

が未反応で残存している場合もある。エステル化に用いるアルコールは、メタノールなどの単官能アルコール、エチレングリコールなどの2官能アルコール、グリセリンなどの3官能アルコール、及びペンタエリスリトールなどの4官能アルコールが挙げられる。アクリル系共重合体との相溶性を考慮すると3官能以下のアルコールが好ましい。

[0052] 合成炭化水素系粘着剤付与樹脂は、例えば、クマロン系樹脂、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂、フェノール系樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。これらのなかでも、アクリル系重合体との相溶性が良く粘着性能がより向上できる点から、スチレン系樹脂が好ましい。

[0053] 一実施形態において、粘着剤組成物で用いられる粘着付与樹脂としては、高極性被着体及び低極性被着体に対する粘着力を両立するという観点で、ロジン系粘着付与樹脂、及び合成炭化水素系粘着付与樹脂が好ましい。合成炭化水素系粘着付与樹脂がより好ましい。

[0054] 粘着付与樹脂の軟化点は、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。また、軟化点の上限は、170℃が好ましく、160℃がより好ましく、155℃がさらに好ましい。粘着付与樹脂の軟化点が80～170℃である場合、粘着力と保持力とを高いレベルで両立し易くなる。なお、軟化点は、JISK5902に規定されている乾球法にしたがって測定した軟化温度である。

[0055] 粘着付与樹脂は、共重合体(A)100質量部に対して、10～50質量部の割合で使用することが好ましく、15～40質量部がより好ましい。粘着付与樹脂を10～50質量部の割合で使用した場合、粘着力、凝集力、及び曲面接着性をより容易に両立することができる。

[0056] <ポリオレフィン>

一実施形態において、粘着剤組成物は、さらにポリオレフィンを含むことができる。粘着剤組成物がポリオレフィンを含む場合、ポリオレフィン製の低極性被着体に対する粘着力を向上できる。

[0057] ポリオレフィンとは、塩素化されているポリオレフィン（以下、塩素化ポリ

オレフィン)と、塩素化されていないポリオレフィン(以下、非塩素化ポリオレフィン)に分類される。

塩素化ポリオレフィンは、例えば、塩素化ポリプロピレン、酸変性塩素化ポリプロピレン、アクリル変性塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、及び塩素化エチレン酢酸ビニルコポリマー等が挙げられる。これらのなかでも、溶解性に優れ、かつポリオレフィン製被着体への粘着力が高いという観点から、塩素化ポリプロピレン、酸変性塩素化ポリプロピレン、及びアクリル変性塩素化ポリプロピレンが好ましい。塩素化ポリプロピレンがより好ましい。塩素化ポリオレフィンにおける塩素含有率は、ポリオレフィン製の低極性被着体に対する粘着力の向上効果が高いという観点から、20%以上～45%以下が好ましく、28%以上～45%以下がより好ましい。

[0058] 非塩素化ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、 $\alpha$ オレフィン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリブテン、マレイン化ポリプロピレン、マレイン化ポリブテン、ポリブタジエン及びその水素化物、ポリイソプレン及びその水素化物、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリイソプレン、ポリブタジエンポリオール及びその水素化物、ポリイソプレンポリオール及びその水素化物、並びにプロセスオイル及び流動パラフィン等の潤滑油、等が挙げられる。

これらのなかでも、溶解性に優れ、かつポリオレフィン製被着体への粘着力が高いという観点から、 $\alpha$ オレフィン-ポリプロピレンコポリマー、マレイン化ポリプロピレン、ポリブテン、及び潤滑油が好ましい。潤滑油としては、パラフィン系潤滑油、ナフテン系潤滑油等が好ましい。粘着剤組成物で用いられるポリオレフィンとして、溶解性に優れ、かつポリオレフィン製被着体への粘着力が高いという観点から、塩素化ポリオレフィンが好ましい。そのなかでも、塩素化ポリプロピレンがより好ましい。

[0059] ポリオレフィンは、共重合体(A)の100質量部に対して、0.01～10質量部の割合で使用することが好ましく、0.02～5質量部がより好ましい。ポリオレフィンを0.01～10質量部の割合で使用した場合、低

極性被着体に対する粘着力、凝集力、及び曲面接着性をより容易に両立することができる。

[0060] 粘着剤組成物は、さらに、任意成分として、難燃助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、ワックス、乳剤、磁性体、および誘電特性調整剤を含むことができる。

[0061] 2. 粘着シート

本発明の他の実施形態は、上記実施形態の粘着剤組成物から形成した粘着剤層を備える粘着シートに関する。

一実施形態において、粘着シートは、基材と、上記実施形態の粘着剤組成物（以下、粘着剤と称する場合もある）から形成した粘着剤層とを備えていることが好ましい。また、別の態様として、芯材の両面に粘着剤層を有する両面粘着シート、又は、基材及び芯材を有せずに、粘着剤層のみで構成されたキャスト粘着シートも好ましい。上記粘着剤層は、粘着剤を基材上に塗工し、乾燥することで形成できる。別法として、粘着剤を剥離性シート上に塗工し、乾燥して粘着剤層を形成した後、基材を貼り合わせることによって形成できる。なお、粘着剤層の基材と接しない面に、通常、剥離性シートを貼り合わせて保管する。

[0062] 上記粘着剤を塗工する際に、溶液重合で先に説明した溶剤を添加して、粘度を調整することができる。

[0063] 上記基材は、例えば、セロハン、プラスチック、ゴム、発泡体、布帛、ゴムびき布、樹脂含浸布、ガラス、及び木材等が好ましい。基材の形状は、板状及びフィルム状を選択できるが、取り扱いが容易であるフィルム状が好ましい。基材は、1種を単独で使用しても、又は2種以上を組合せた積層体を使用できる。

[0064] 上記プラスチックは、例えば、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリシクロオレフィン、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、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、及びポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリノルボルネン、ポリアリレート、ポリアクリル、ポリフェニレンサルファイドム、ポリスチレン、ポリアミド、及びポリイミド、等が挙げられる。

[0065] 粘着剤の塗工方法は、特に制限はなく、例えば、マイヤーバー、アプリケーションター、刷毛、スプレー、ローラー、グラビアコーター、ダイコーター、リップコーター、コンマコーター、ナイフコーター、リバースコーター、及びスピンコーター等が挙げられる。塗工に際して、乾燥工程を行うことが好ましい。

乾燥装置は、特に制限はなく、例えば、熱風乾燥機、赤外線ヒーター、及び減圧法等が挙げられる。乾燥温度は、通常60～160℃程度である。

粘着剤層の厚さは、1～20 μmが好ましく、1～15 μmがより好ましく、1～10 μmであることがさらに好ましい。上記実施形態の粘着剤組成物は、1～20 μmといった薄膜であっても、粘着力、保持力、及び曲面接着性の全てについて、優れた特性を得ることができる。

[0066] 本発明の一実施形態である粘着シートは、被着体を選ばずに、様々な用途で使用できる。被着体は、ポリオレフィンなどのプラスチック、ガラス、ダンボール、及び金属等といった、高極性から低極性にわたる様々な被着体であってよい。

## 実施例

[0067] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例に記載する「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。また、表中の配合量は、質量部であり、溶剤以外は、不揮発分換算値である。表中の空欄は、配合がないことを表す。

[0068] なお、共重合体の重量平均分子量（Mw）と酸価の測定は、次の方法により行なった。

<重量平均分子量（Mw）の測定>

重量平均分子量の測定はGPCを用いた。GPCは溶媒（THF；テトラヒドロフラン）に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーであり、重量平均分子量の決定はポリスチレン換算で行った。

装置名：島津製作所製、LC-GPCシステム「Prominence」

カラム：東ソー社製GMHXL4本、東ソー社製HXL-H1本を直列に連結した。

移動相溶媒：テトラヒドロフラン

流量：1.0 ml/min

カラム温度：40℃

#### [0069] <酸価の測定>

共栓三角フラスコ中に試料1gを精密に量り採り、トルエン/エタノール（容量比：トルエン/エタノール=2/1）混合液100mlを加えて、上記試料を溶解した後、0.1N-アルコール性水酸化カリウム溶液にて滴定した。酸価（単位：mg KOH/g）は、次式により求めた。なお、酸価は、乾燥した試料の数値とした。

$$\text{酸価} = \{ (5.61 \times a \times F) / S \} / (\text{不揮発分濃度} / 100)$$

S：試料の採取量（g）

a：0.1N-アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量（ml）

F：0.1N-アルコール性水酸化カリウム溶液のファクター

#### [0070]（共重合体（A-1）の製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下装置、及び窒素導入管を備えた反応容器（以下、単に「反応容器」と記述する。）に、窒素雰囲気下、2-エチルヘキシルアクリレート20部、n-ブチルアクリレート70.8部、イソボルニルアクリレート5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.2部、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート（東亜合成社製、アロニックスM-5300）2部、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸（共栄社化学社製、HOA-MS（N））2部、酢酸エチル70部、及び2, 2'-

アゾビスイソブチロニトリル 0.015部をそれぞれ仕込んだ。これらを攪拌しながら加熱を行い、重合反応の開始を確認して、還流温度で2時間反応した。次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.03部を反応溶液に添加し、6時間反応を継続した。その後、反応容器を冷却し、酢酸エチル 130部を加え、重量平均分子量90万の共重合体(A-1)溶液を得た。

[0071] (共重合体(A-2~11, A'-1~4)の製造)

モノマーの種類及び配合量を表1に記載のとおりに変えた以外は、共重合体(A-1)と同様の方法によって、共重合体(A-2~11, A'-1~4)を得た。

[0072] (共重合体(A-12)の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下装置、及び窒素導入管を備えた反応容器(以下、単に「反応容器」と記述する。)に、窒素雰囲気下、2-エチルヘキシルアクリレート20部、n-ブチルアクリレート70.8部、イソボルニルアクリレート5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.2部、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸(共栄社化学社製、HOA-MS(N))4部、酢酸エチル35部、メチルエチルケトン35部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.015部をそれぞれ仕込んだ。これらを攪拌しながら加熱を行い、重合反応の開始を確認して、還流温度で2時間反応した。次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.03部を反応溶液に添加し、6時間反応を継続した。その後、反応容器を冷却し、酢酸エチル130部を加え、重量平均分子量40万の共重合体(A-12)溶液を得た。

[0073]

[表1]

共重合体		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
(メタ)アクリレート (a1)	2EHA	20	20	20	20	20		90.8	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	BA	70.8	70.8	70.8	67.8	71	90.8		70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	72.8	75.8	75.8	77.8
(メタ)アクリレート (a2)	CHA								5								
	IBXA	5	5	5	5	5	5	5			5	5	5	5			
	DCPA									5							
	M-5300	2	4												4		
(メタ)アクリレート (a3)	$\beta$ -CEA										4						
	HOA-MS(N)	2		4	4	4	4	4	4	4			4			4	
	HOA-HH											4					
(メタ)アクリレート (a4)	AA													2			2
	HEA	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
重量平均分子量		90万	90万	90万	90万	90万	90万	90万	90万	90万	90万	90万	40万	90万	90万	90万	90万
酸価 [mgKOH/g]		8.9	7.5	10.4	33.8	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	17.0	8.3	10.4	15.6	7.5	10.4	15.6

[0074] 表1の略号を以下に記載する。

2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

BA : n-ブチルアクリレート

CHA : シクロヘキシルアクリレート

IBXA : イソボルニルアクリレート

DCPA : ジシクロペンタニルアクリレート

M-5300 :  $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート (東亜合成社製、アロニックスM-5300)

$\beta$ -CEA :  $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート (ダイセル・オルネクス者製、 $\beta$ -CEA)

HOA-MS (N) : 2-アクリロイルオキシエチルコハク酸 (共栄社化学社製、HOA-MS (N))

HOA-HH : 2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸 (共栄社化学社製、ライトアクリレートHOA-HH)

AA : アクリル酸

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

[0075] 1. 粘着剤組成物、粘着シートの作製

(実施例1)

共重合体(A-1) 100部に対して、硬化剤としてトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体1.0部(不揮発分換算)、ロジン系粘着付与樹脂であるペンセルD-125(荒川化学社製)10部、合成炭化水素系粘着付与樹脂であるFTR6100(三井化学社製)10部、及びポリオレフィンであるスーパークロン360T(日本製紙社製)1部、をそれぞれ配合し、さらに溶剤として酢酸エチルを加えて、不揮発分を30%に調整して、粘着剤組成物を得た。

[0076] 得られた粘着剤組成物を、厚さ38 $\mu$ mの剥離性シート(ポリエチレンテレフタレート製)上に、乾燥後の厚さが10 $\mu$ mになるようにコンマコーターを用いて塗工を行い、100 $^{\circ}$ Cで2分間乾燥することで粘着剤層を形成した。次いで、この粘着剤層に、厚さ25 $\mu$ mの基材(ポリエチレンテレフタ

レート製、以下、PETシートという)を貼り合せ、温度23℃、相対湿度50%の条件で、1週間熟成することによって、「剥離性シート／粘着剤層／PETシート」の構成を有する粘着シートを得た。

[0077] (実施例2～25、比較例1～4)

組成と配合量を表2、3に記載のとおりに変更した以外は、実施例1と同様の方法により、実施例2～25及び比較例1～4の粘着剤組成物及び粘着シートを得た。

[0078] II. 粘着シートの評価

得られた粘着シートを以下の方法で評価した。結果を表2、3に示す。

(1) 粘着力

得られた粘着シートを幅25mm及び縦100mmの大きさに準備した。23℃相対湿度50%雰囲気下、前記粘着シートから剥離性シートを剥がして露出した粘着剤層をステンレス(SUS)板に貼り付け、2kgロールで1往復圧着した。24時間放置した後に引張試験機を用いて180度方向に300mm/分の速度で引き剥がす180°ピール試験において粘着力を測定し、下記の評価基準に基づいて評価を行った。(JIS Z 0237:2000に準拠)

(評価基準)

- A: 粘着力が12N以上であり、非常に良好
- B: 粘着力が10N以上12N未満であり、良好
- C: 粘着力が6N以上10N未満であり、実用可
- D: 粘着力が6N未満であり、実用不可

上記同様にポリプロピレン(PP)板に対して粘着力を測定し、下記の評価基準に基づいて評価を行った。

(評価基準)

- A: 粘着力が12N以上であり、非常に良好
- B: 粘着力が10N以上12N未満であり、良好
- C: 粘着力が6N以上10N未満であり、実用可

D：粘着力が6N未満であり、実用不可

[0079] (2) 保持力

得られた粘着シートを幅25mm及び長さ100mmの大きさに切り取り試料とした。次いで23℃相対湿度50%雰囲気下、JIS Z 0237に準拠して、試料から剥離シートを剥がし、露出した粘着剤層の先端部幅25mm及び長さ25mm部分を研磨したステンレス（SUS）板に貼着し、2kgロールで1往復圧着した後、70℃雰囲気下で1kgの荷重をかけ、7万秒保持した。評価は、SUS板から試料が落下した場合はその秒数を示す。試料が落下しなかった場合は、粘着剤層とSUS板の接着先端部が、荷重により下にずれたmm数を示す。評価基準を以下に示す。

(評価基準)

A：試料のずれが0.05mm未満、非常に良好

B：試料のずれが0.05mm以上0.2mm未満であり、良好

C：試料のずれが0.2mm以上で落下なし、実用可

D：試料が落下、実用不可

[0080] (3) 曲面接着性

得られた粘着シートを使用して、23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室において、幅15mm及び長さ25mmの測定試料を作製した。この測定試料から剥離シートを剥がし、露出した粘着剤層を、10mmφの円筒状ポリプロピレン（PP）樹脂の円周方向に貼り付け、72時間放置した。その後、さらに80℃雰囲気下で24時間放置した。その後、貼り付けられた測定試料の末端部分の剥がれた状態を目視で観察し、下記基準で評価した。

(評価基準)

A：末端部分に剥がれがなく、非常に良好

B：末端部分に剥がれが長さ3mm未満であり、良好

C：末端部分の剥がれが長さ3mm以上8mm未満であり、実用可

D：末端部分の剥がれが長さ8mm以上であり、実用不可

[0081]

[表2]

表2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
共重合体	A-1 100	A-2 100	A-3 100	A-4 100	A-5 100	A-3 100	A-3 100	A-3 100	A-3 100	A-3 100	A-3 100	A-6 100	A-7 100	A-8 100	A-9 100
粘着付与樹脂	D-125 10	10	10	10	10		20				10	10	10	10	10
	FTR6100 10	10	10	10	10			20			10	10	10	10	10
	T115 10	10	10	10	10				20		10	10	10	10	10
ポリオレフィン	PX1000 1									20					
	360T 930	1	1	1	1		1	1	1	1		1	1	1	1
硬化剤	TDI/TMP 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	TETRAD-X														
	アルミキレートA														
	ケミタイトPZ-33														
膜厚(um)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
評価	粘着力(SUS)	A	B	A	A	B	B	A	B	C	A	B	B	A	A
	粘着力(PP)	B	B	A	C	A	A	B	B	C	C	B	B	B	A
	保持力	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	曲面接着性	A	A	A	C	C	A	A	A	A	A	A	A	B	A

[表3]

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
共重合体	A-10	A-11	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-12	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘着付与樹脂	D-125	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10	10	10
	FTR6100	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10	10	10
	T115													
	PX1000													
ポリオレフィン	360T	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	930		1											
硬化剤	TDI/TMP	1	1				3	1	1	1	1	1	1	1
	TETRAD-X			0.02										
	アルミキレートA				0.5									
	ケミタイトPZ-33					0.5								
膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	10	5	20	10	10	10	10	0.5
評価	粘着力(SUS)	B	A	A	A	C	A	A	A	B	D	A	A	D
	粘着力(PP)	B	B	A	A	B	B	A	A	A	C	D	D	D
	保持力	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	A	A
	曲面接着性	A	B	A	A	C	A	A	C	C	A	A	A	A

[0083] 表2、3における略号を以下に記載する。

<粘着付与樹脂>

D-125 : ペンセルD-125 (荒川化学社製、ロジン系粘着付与樹脂)

FTR6100 : FTR6100 (三井化学社製、合成炭化水素系粘着付与樹脂 (スチレン系粘着付与樹脂))

T115 : YSポリスターT115 (ヤスハラケミカル社製、テルペンフェノール系粘着付与樹脂)

PX1000 : YSレジンPX1000 (ヤスハラケミカル社製、テルペン系粘着付与樹脂)

<ポリオレフィン>

360T : スーパークロン360T (日本製紙社製、塩素化ポリプロピレン、塩素含有率31%)

930 : スーパークロン930 (日本製紙社製、塩素化ポリプロピレン、塩素含有率21%)

<硬化剤>

TDI/TMP : トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体 (不揮発分37.5%)

TETRAD-X : N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン (三菱ガス化学社製)

アルミキレートA : アルミニウムトリスアセチルアセトネート (川研ファインケミカル社製)

ケミタイトPZ-33 : トリメチロールプロパントリス [3-(アジリジン-1-イル)プロピオナート] (日本触媒社製)

[0084] 表2、3に示すように、本発明の一実施形態である粘着シートは、高極性被着体であるステンレス板と低極性被着体であるポリプロピレン板の両方に対する粘着力に優れ、さらに保持力、及び曲面接着性にも優れていることが確認できた。これに対し、比較例の粘着シートでは、いずれかの評価項目が不良となっており、実用上問題があり、実用不可であることが分かる。

## 請求の範囲

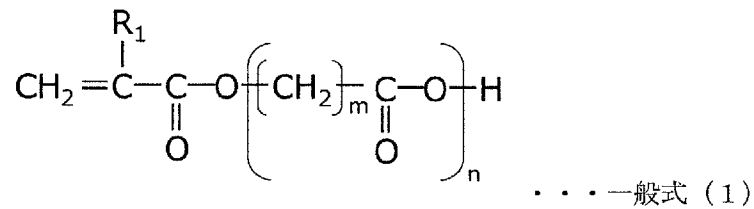
## [請求項1]

共重合体（A）と硬化剤（B）とを含み、

前記共重合体（A）は、炭素数4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（a1）、反応性官能基を有さず、脂肪族環式構造を有する（メタ）アクリレート（a2）、及びカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート（a3）を含有するモノマー混合物の共重合体であり、

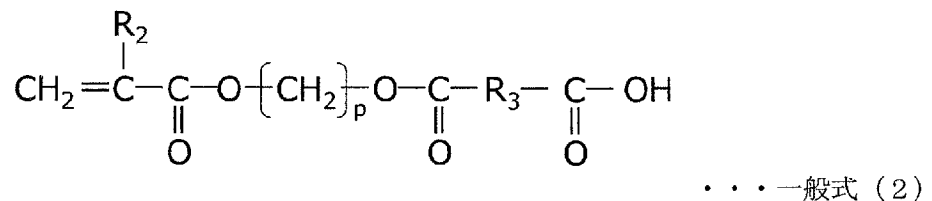
前記カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート（a3）は、一般式（1）で表される（メタ）アクリレート（a3-1）及び一般式（2）で表される（メタ）アクリレート（a3-2）の少なくともいずれかを含む、粘着剤組成物。

## [化1]



（式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、mは2～10の整数、nは1～5の整数を示す。）

## [化2]



（式中、R<sub>2</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub>は2価の炭化水素基、pは1～5の整数を示す。）

## [請求項2]

前記（メタ）アクリレート（a3）は、一般式（2）で表される（メタ）アクリレート（a3-2）を含む、請求項1に記載の粘着剤組成物。

- [請求項3] 前記共重合体 (A) は、酸価が0.1～24.0 mg KOH/g の範囲にある、請求項1又は2に記載の粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記モノマー混合物が、さらに、水酸基を有する(メタ)アクリレート(a4)を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記硬化剤(B)は、イソシアネート系硬化剤、エポキシ系硬化剤、及び金属キレート系硬化剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] さらに粘着付与樹脂を含み、前記粘着付与樹脂は、ロジン系粘着付与樹脂、合成炭化水素系粘着付与樹脂、及びテルペンフェノール系粘着付与樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項7] さらにポリオレフィンを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項8] 前記アルキル(メタ)アクリレート(a1)の含有量は、前記モノマー混合物の全質量を基準として、70～99質量%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項9] 前記カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3)において、前記(メタ)アクリレート(a3-1)、及び前記(メタ)アクリレート(a3-2)以外の、その他カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3-3)の含有量は、前記カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート(a3)の全質量を基準として、43質量%以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の粘着剤組成物から形成してなる粘着剤層を備えた、粘着シート。
- [請求項11] 前記粘着剤層は、厚みが1～20 μmである、請求項10に記載の粘着シート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013223

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 133/14</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i FI: C09J133/14; C09J11/06; C09J11/08; C09J7/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J11/06; C09J11/08; C09J133/14; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2016-11338 A (NICHIBAN KK) 21 January 2016 (2016-01-21) claims 1-3, 5-7, paragraphs [0021], [0037], [0041], examples 1-4, 6	1, 3-6, 9-11 2, 7-8
X	JP 2010-53347 A (JSR CORP) 11 March 2010 (2010-03-11) claim 1, comparative example 3, example 5	1-2, 5, 8, 10
X	JP 2009-51894 A (JSR CORP) 12 March 2009 (2009-03-12) claims 1, 2, example 3	1-2, 5, 8, 10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>07 June 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>21 June 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/013223**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-11338 A	21 January 2016	(Family: none)	
JP 2010-53347 A	11 March 2010	WO 2010/013664 A1	
		TW 201011087 A	
JP 2009-51894 A	12 March 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 133/14(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J133/14; C09J11/06; C09J11/08; C09J7/38		
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）） C09J11/06; C09J11/08; C09J133/14; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査でを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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 A	JP 2016-11338 A (ニチパン株式会社) 21.01.2016 (2016-01-21) 請求項1-3、5-7、段落21、37、41、実施例1-4、6	1, 3-6, 9-11 2, 7-8
X	JP 2010-53347 A (JSR株式会社) 11.03.2010 (2010-03-11) 請求項1、合成例3、実施例5	1-2, 5, 8, 10
X	JP 2009-51894 A (JSR株式会社) 12.03.2009 (2009-03-12) 請求項1、2、実施例3	1-2, 5, 8, 10
<input 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 “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 “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 07.06.2022	国際調査報告の発送日 21.06.2022	
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） 桜田 政美 4Z 3771 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

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/JP2022/013223

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-11338 A	21.01.2016	(ファミリーなし)	
JP 2010-53347 A	11.03.2010	WO 2010/013664 A1	
		TW 201011087 A	
JP 2009-51894 A	12.03.2009	(ファミリーなし)	