(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10月20日(20.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/219969 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 133/14* (2006.01)
C09J 133/00 (2006.01) *C09J 7/38* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/009805

(22) 国際出願日： 2022年3月7日(07.03.2022)

(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 2021-068306 2021年4月14日(14.04.2021) JP

(71) 出願人: 綜研化学株式会社 (**SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目２９番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 米川 雄也 (**YONEKAWA Yuya**); 〒1718531 東京都豊島区高田３－２９－５ 綜研化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務所 (**SSINPAT PATENT FIRM**); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６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, JM, 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: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称： 粘着剤組成物および粘着シート

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: an adhesive composition that exhibits high adhesiveness with respect to a low-polarity adherend and that is capable of forming an adhesive layer and the like having excellent heat resistance; and an adhesive sheet using the adhesive composition. The adhesive composition according to the present invention contains: a (meth)acrylic polymer (A) which is a polymer of a monomer component (a) including 51-99.9 mass% of an alkoxy alkyl (meth)acrylate and 0.1-15 mass% of a cross-linkable functional group-containing monomer; a tackifying resin (B) having a hydroxyl value of 100 mgKOH/g or more; and a cross-linking agent (C). The tackifying resin (B) is contained in an amount of 10-50 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the (meth)acrylic polymer (A).

(57) 要約：本発明は、低極性被着体に対して高い接着性を示すとともに、耐熱性にも優れる粘着剤層等を形成することが可能な粘着剤組成物およびそれを用いた粘着シートを提供することを課題とする。 本発明の粘着剤組成物は、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートを５１～９９．９質量％と架橋性官能基含有モノマーを０．１～１５質量％とを含むモノマー成分（ａ）の重合体である（メタ）アクリル重合体（Ａ）と、水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である粘着付与樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｃ）とを含み、前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）１００質量部に対して、前記粘着付与樹脂（Ｂ）を１０～５０質量部含む。

WO 2022/219969 A1

明　細　書

発明の名称 ： 粘着剤組成物および粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物および粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 自動車等に用いられる材料は、金属系の材料からプラスチック系の材料へと置き換えが進められている。これは自動車の軽量化の求められていること、並びにプラスチック材料の高強度化が進んできたことが背景にある。

[0003] 一般に、プラスチック系材料は低極性であり、汎用性のあるポリプロピレン、ポリエチレン、およびシクロオレフィン系樹脂等の材料は難接着性の被着体として知られている。このため、自動車用途等に使用される粘着シートには、難接着性の低極性被着体に対して良好な接着性を有することが求められる。

[0004] 低極性被着体へ対して高い接着性を示す粘着剤を得る手法として、例えば、特許文献１には、核水添テルペンフェノール樹脂を含むアクリル系粘着剤組成物を使用することが記載されている。また、特許文献２には、ガラス転移温度が－４０℃以下である（メタ）アクリル系ポリマーと、前記（メタ）アクリル系ポリマー１００重量部に対して５重量部以上４０重量部以下の粘着付与樹脂とを含有する樹脂組成物を使用することが記載されている。

[0005] しかしながら、近年の自動車用途等においては、被着体種を問わず高い接着性を示すことなど、より高度な要求がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００７－２２４２５８号公報

特許文献2：特開２０１９－１１９８４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、ポリプロピレン、ポリエチレン、シクロオレフィン系樹脂等の低極性被着体に対して、高い接着性を示すとともに、耐熱性にも優れる粘着剤層を形成することが可能な粘着剤組成物およびそれを用いた粘着シートを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記事情に鑑みて鋭意検討した結果、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートを主とするアクリル系重合体に、高水酸基価の粘着付与樹脂を配合した粘着剤組成物が、低極性被着体に対して、高い接着性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は、以下の〔１〕～〔７〕に関する。

〔１〕アルコキシアルキル（メタ）アクリレートを５１～９９．９質量％と、架橋性官能基含有モノマーを０．１～１５質量％とを含むモノマー成分（ａ）の重合体である、（メタ）アクリル重合体（Ａ）と、

水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である粘着付与樹脂（Ｂ）と、

架橋剤（Ｃ）とを含み、

前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）１００質量部に対して、前記粘着付与樹脂（Ｂ）を１０～５０質量部含む粘着剤組成物。

〔２〕前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）が、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートを５１～９９．９質量％と、カルボキシ基含有モノマーを０．１～１５質量％と、水酸基含有モノマーを０～５質量％とを含むモノマー成分（ａ）の重合体である、〔１〕に記載の粘着剤組成物。

〔３〕前記粘着剤組成物より得られた厚さ２５μｍの粘着剤層のヘイズが５％未満である、〔１〕または〔２〕に記載の粘着剤組成物。

〔４〕前記粘着剤組成物より得られる粘着剤層表面と、流動パラフィンとの接触角が４０°未満である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の粘着剤組成物。

〔５〕前記粘着付与樹脂（Ｂ）の酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の粘着剤組成物。

〔６〕前記粘着付与樹脂（Ｂ）が、フェノール骨格を有する樹脂である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の粘着剤組成物。

〔７〕〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する粘着シート。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ポリオレフィン等の低極性被着体に対して、接着性に優れる粘着剤層等を形成することが可能な粘着剤組成物、ならびに低極性被着体に対して接着性に優れる粘着剤層を有する粘着シートを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。本明細書においては、アクリルおよびメタクリルを総称して「（メタ）アクリル」、アクリレートおよびメタクリレートを総称して「（メタ）アクリレート」とも記載する。また、重合および共重合を総称して「重合」、重合体および共重合体を総称して「重合体」とも記載する。

[0012] ［粘着剤組成物］

本発明の一態様に係る粘着剤組成物は、特定の（メタ）アクリル重合体（Ａ）と、水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である粘着付与樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｃ）とを含む。

[0013] （メタ）アクリル重合体（Ａ）

本発明の粘着剤組成物に含まれる（メタ）アクリル重合体（Ａ）は、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートを５１～９９．９質量％と、架橋性官能基含有モノマーを０．１～１５質量％とを含むモノマー成分（ａ）の重合体である。このモノマー成分（ａ）は、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートと、架橋性官能基含有モノマーのみから構成されていてもよく、その他のモノマーを含んでいてもよい。

・アルコキシアルキル（メタ）アクリレート

アルコキシアルキル（メタ）アクリレートにおけるアルコキシアルキル基

の炭素数は、通常は２～１８、好ましくは２～１２、より好ましくは２～１０である。アルコキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メトキシメチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、３－メトキシプロピル（メタ）アクリレート、３－エトキシプロピル（メタ）アクリレート、４－メトキシブチル（メタ）アクリレート、４－エトキシブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0014] アルコキシアルキル（メタ）アクリレートは１種単独で用いてもよく、２種以上を用いてもよいが、２－メトキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

全モノマー成分（ａ）中の前記アルコキシアルキル（メタ）アクリレートの使用量は、５１～９９．９質量％であり、好ましくは７１～９９．９質量％であり、より好ましくは８１～９８質量％である。

[0015] アルコキシアルキル（メタ）アクリレートの使用量が前記範囲であると、低極性被着体に対し、十分な接着性が発現する。

・架橋性官能基含有モノマー

前記架橋性官能基含有モノマーとしては、架橋性官能基として、カルボキシ基および水酸基の少なくとも一方を有するモノマーが好ましく、カルボキシ基含有モノマーおよび水酸基含有モノマーから選択される少なくとも１種のモノマーであることがより好ましい。

[0016] 前記カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、２－カルボキシエチル（メタ）アクリレート、３－カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、４－カルボキシブチル（メタ）アクリレート、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸および無水マレイン酸が挙げられ、（メタ）アクリル酸が好ましい。前記カルボキシ基含有モノマーとしては、１種単独で用いても、２種以上を用いてもよい。

[0017] 前記水酸基含有モノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（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、２－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、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、クロロ－２－ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアルコールが挙げられ、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが好ましい。前記水酸基含有モノマーとしては、１種単独で用いても、２種以上を用いてもよい。

[0018] 架橋性官能基含有モノマー由来のカルボキシ基および水酸基の少なくとも一部は、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ）中で架橋点となり、後述する架橋剤（Ｃ）と反応することで、架橋構造を形成することができる。

[0019] 前記架橋性官能基含有モノマーとしては、１種単独で用いても、２種以上を用いてもよい。全モノマー成分（ａ）中の前記架橋性官能基含有モノマーの使用量は、０．１～１５質量％であり、好ましくは０．５～１０質量％であり、より好ましくは１～５質量％である。このような態様であると、（メタ）アクリル重合体（Ａ）の架橋構造が適度に形成され、適度な柔軟性を有する粘着剤層が得られる。

・その他のモノマー

モノマー成分（ａ）に含まれてもよいその他のモノマーとしては、前記アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよび前記架橋性官能基含有モノマーと共重合しうるモノマーを、特に制限なく用いることができるが、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート、窒素原子含有モノマー、エポキシ基含有（メタ）アクリレート、アセトアセチル基含有（メタ）アクリレート、芳香環含有モノマー、メタクリロキシプロピルメトキシシラン、酢酸ビニル、塩化ビニル、（メタ）アクリロニトリルが挙げられる。

[0020] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、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、ｉｓｏ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）

アクリレート、ｉｓｏ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－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、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－オクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノニル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－ノニル（メタ）アクリレート、ｎ－デシル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－ステアリル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

[0021] 前記脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートとしては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

[0022] 前記窒素原子含有モノマーとしては、アミド基およびアミノ基の少なくとも一方の官能基を有するモノマーが挙げられ、具体的には（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－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、Ｎ－ビニルアセトアミド、ダイアセトン（メタ）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、ビニルピロリドン、メチロール（メタ）アクリルアミド、メトキシエチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）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、アミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有モノマーが挙げられる。

[0023] 前記エポキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、グリシジル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

前記アセトアセチル基含有（メタ）アクリレートとしては、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

[0024] 前記芳香環含有モノマーとしては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェ

ニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエンを挙げることができる。

[0025] 前記モノマー成分（ａ）が前記その他のモノマーを含む場合には、前記その他のモノマーは、前記モノマー成分（ａ）１００質量％中に、通常３０質量％以下、好ましくは０．１～３０質量％、より好ましくは０．２～２５質量％含まれる。前記その他のモノマーとしては、１種単独で用いても、２種以上を用いてもよい。

[0026] （メタ）アクリル重合体（Ａ）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常は３０万～１５０万である。このような態様であると、高温耐久性に優れた粘着剤を得ることができる。また、粘着剤組成物の塗工性にも優れる。

[0027] （（メタ）アクリル重合体（Ａ）の製造条件）

前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）は、前記モノマー成分（ａ）を、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法および懸濁重合法等の従来公知の重合法により重合することで得ることができるが、溶液重合法により製造したものが好ましい。（メタ）アクリル重合体（Ａ）は、該重合体と、有機溶媒とからなるポリマー溶液として得てもよい。重合に使用できる有機溶媒としては、溶液重合に用いる重合溶媒として後述する有機溶媒が挙げられる。

[0028] 例えば、反応容器内に重合溶媒と、モノマー成分（ａ）とを仕込み、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で重合開始剤を添加し、反応開始温度を通常４０～１００℃、好ましくは５０～９０℃に設定し、通常５０～９０℃、好ましくは６０～９０℃の温度に反応系を維持して、３～２０時間反応させることにより（メタ）アクリル重合体（Ａ）を得ることができる。

[0029] 重合開始剤としては、例えば、過酸化物系重合開始剤、アゾ系開始剤が挙げられる。

過酸化物系重合開始剤としては、例えば、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、カプロイルパーオキシド、ジ－ｉ－

プロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－アミルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－オクチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４，４－ジ－α－クミルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）ブタン、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－オクチルパーオキシシクロヘキシル）ブタンが挙げられる。

[0030] アゾ系開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－シクロプロピルプロピオニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２－（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、２－フェニルアゾ－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス（Ｎ，Ｎ’－ジメチレンイソブチルアミジン）、２，２’－アゾビス〔２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－プロピオンアミド〕、２，２’－アゾビス（イソブチルアミド）ジヒドレート、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタン酸）、２，２’－アゾビス（２－シアノプロパノール）、ジメチル－２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）等のアゾ化合物が挙げられる。

[0031] 重合開始剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を用いてもよい。また、重合中に、重合開始剤を複数回添加することも制限されない。

重合開始剤は、（メタ）アクリル重合体（Ａ）を形成するモノマー成分（ａ）１００質量部に対して、通常０．００１～５質量部、好ましくは０．０

０５～３質量部の範囲内の量で使用される。また、上記重合反応中に、重合開始剤、連鎖移動剤、重合性単量体、重合溶媒を適宜追加添加してもよい。

[0032] 溶液重合に用いる重合溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、フェニルエチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル類；クロロホルム、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセタミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類等が挙げられる。

[0033] 重合溶媒は１種単独で用いてもよく、２種以上を用いてもよい。

粘着付与樹脂（Ｂ）

本発明の粘着剤組成物に含まれる粘着付与樹脂（Ｂ）は、水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である。

[0034] 前記粘着付与樹脂（Ｂ）の水酸基価は、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が好ましく、１１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がより好ましい。また、水酸基価は、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましい。粘着付与樹脂（Ｂ）の水酸基価は、電位差滴定法によって測定することができる。水酸基価が上記の範囲であると、前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）との相溶性が良く、かつ、得られる粘着シートの低極性被着体に対する接着力を高いものとすることができる。また、（メタ）アクリル重合体（Ａ）と粘着付与樹脂（Ｂ）との相溶性が優れることから、粘着シートを製造し

た後に、粘着剤層表面に粘着付与樹脂（Ｂ）がブリードアウトすることが抑制される。

[0035] 前記粘着付与樹脂（Ｂ）の酸価は、特に限定されるものではないが、通常１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、３ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、特に好ましくは０～１ｍｇＫＯＨ／ｇである。粘着付与樹脂（Ｂ）の酸価は、電位差滴定法によって測定することができる。酸価が前記範囲であると、前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）との相溶性が良く、かつ、得られる粘着シートのタック性に優れる。

[0036] 前記粘着付与樹脂（Ｂ）の軟化点は、所望の粘着特性により適宜選択でき、特に限定されるものではないが、通常９０～１８０℃、好ましくは９５～１７０℃、より好ましくは１００～１６０℃である。軟化点が前記範囲であると、得られる粘着剤組成物を、耐熱性を求められる自動車用途等に好適に使用することができる。

[0037] 前記粘着付与樹脂（Ｂ）は、水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のものであればよく、その構造を特に限定するものではないが、たとえば、粘着性を有する樹脂であって、フェノール骨格を有する樹脂、水酸基変性した樹脂、高水酸基の（メタ）アクリル系低分子量体から得られる樹脂等が挙げられる。これらのうちでは、入手が容易であり、安価で経済的であることから、フェノール骨格を有する樹脂が好ましい。前記粘着付与樹脂（Ｂ）として用いられるフェノール骨格を有する樹脂としては、水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であって、主鎖あるいは側鎖にフェノール骨格を有する樹脂が挙げられ、たとえば、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノール骨格をグラフト変性で導入した樹脂などが挙げられる。

[0038] 前記粘着付与樹脂（Ｂ）としては、例えば、ヤスハラケミカル製のＹＳポリスターＧ１２５（水酸基価１１５ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点１２５℃）、ＹＳポリスターＧ１５０（水酸基価１１５ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点１５０℃）、ＹＳポリスターＮ１２５（水酸基価１４５ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点１２５℃

）、ＹＳポリスターＫ１２５（水酸基価２０５ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点１２５℃）、ＹＳポリスターＫ１４０（水酸基価２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点１４０℃）が挙げられる。また、フドー製のＨＰ－２１０（水酸基価２４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点１００℃）等が挙げられる。

[0039] 本発明に係る粘着剤組成物中の粘着付与樹脂（Ｂ）の配合量は、（メタ）アクリル重合体（Ａ）１００質量部に対して、通常１０～５０質量部であり、好ましくは１０～４０質量部であり、より好ましくは１５～３０質量部である。粘着付与樹脂（Ｂ）の配合量が前記範囲であると、高温特性に優れた粘着シートが得られる。

[0040] 架橋剤（Ｃ）

本発明に係る粘着剤組成物に含まれる架橋剤（Ｃ）としては、（メタ）アクリル重合体（Ａ）を架橋することができればよく、特に制限はない。架橋剤（Ｃ）としては、例えばイソシアネート化合物（Ｃ１）、エポキシ化合物（Ｃ２）、金属キレート化合物（Ｃ３）等の、前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）と反応し得る架橋剤を用いることができる。

[0041] 前記架橋剤（Ｃ）は、１種単独で用いても、２種以上を用いてもよい。

（イソシアネート化合物（Ｃ１））

イソシアネート化合物（Ｃ１）としては、例えば、１分子中のイソシアネート基数が２以上のイソシアネート化合物が通常用いられ、好ましくは２～８であり、より好ましくは３～６である。イソシアネート基数が前記範囲にあると、（メタ）アクリル重合体（Ａ）とイソシアネート化合物との架橋反応効率の点、および粘着剤層の柔軟性を保つ点で好ましい。

[0042] １分子中のイソシアネート基数が２のジイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチ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、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、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート等の炭素数４～３０の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、シクロペンチルジイソシアネート、シクロヘキシ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等の炭素数７～３０の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルプロパンジイソシアネート等の炭素数８～３０の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

[0043] １分子中のイソシアネート基数が３以上のイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。具体的には、２，４，６－トリイソシアネートトルエン、１，３，５－トリイソシアネートベンゼン、４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネートが挙げられる。

[0044] また、イソシアネート化合物としては、例えば、イソシアネート基数が２または３以上の上記イソシアネート化合物の、多量体（例えば２量体または３量体、ビウレット体、イソシアヌレート体）、誘導体（例えば、多価アルコールと２分子以上のジイソシアネート化合物との付加反応生成物）、重合物が挙げられる。前記誘導体における多価アルコールとしては、低分子量多価アルコールとして、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリトール等の３価以上のアルコールが挙げられ、高分子量多価アルコールとして、例えば、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、ポリイソプレンポリオールが挙げられる。

[0045] このようなイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの３量体、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはトリレンジイソシアネートのビウレット体またはイソシアヌレート体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートまたはキシリレンジイソシアネートとの反応生成物（例えばトリレンジイソシアネートまたはキシリレンジイソシアネートの３分子付加物）、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（例えばヘキサメチレンジイソシアネートの３分子付加物）、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が挙げられる。

[0046] イソシアネート化合物の中でも、難黄変性の点で、キシリレンジイソシアネート系およびヘキサメチレンジイソシアネート系の架橋剤が好ましく、応力緩和性の観点からトリレンジイソシアネート系の架橋剤が好ましい。キシリレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、キシリレンジイソシアネートおよびその多量体や誘導体、重合物が挙げられ、ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびその多量体や誘導体、重合物が挙げられ、トリレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、トリレンジイソシアネートおよびその多量体や誘導体、重合物が挙げられる。

[0047] （エポキシ化合物（Ｃ２））

エポキシ化合物（Ｃ２）としては、例えば、分子中に２個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられ、例えば、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－ヘキサン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、ジアミングリシジルアミン、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’－ジアミングリシジルアミノメチル）が挙げられる。

[0048] （金属キレート化合物（Ｃ３））

金属キレート化合物（Ｃ３）としては、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、ジルコニウム等の多価金属に、アルコキシド、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等が配位した化合物が挙げられる。具体的には、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムセカンダリーブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネートが挙げられる。

[0049] 前記粘着剤組成物中の架橋剤（Ｃ）の配合量としては、（メタ）アクリル重合体（Ａ）１００質量部に対して、通常は０．０１～１０質量部であり、好ましくは０．０２～５質量部であり、より好ましくは０．０３～２．５質量部である。このような態様であると、架橋構造が充分かつ適度に形成され、凝集力が高く、また粘着物性のバランスに優れ、耐久性に優れた粘着剤を得ることができる。

[0050] 有機溶媒（Ｄ）

本発明の粘着剤組成物は、塗工性を調整するために有機溶媒（Ｄ）を含有していてもよい。有機溶媒（Ｄ）としては、前述の（メタ）アクリル重合体（Ａ）の製造条件で挙げた有機溶媒が挙げられる。なお、（メタ）アクリル重合体（Ａ）の製造時に使用した有機溶媒と、粘着剤組成物に含まれる有機溶媒（Ｄ）は同種の有機溶媒であっても、別種の有機溶媒であってもよい。有機溶媒としては１種単独で用いても、２種以上を用いてもよい。

[0051] 粘着剤組成物が有機溶媒（Ｄ）を含む場合には、粘着剤組成物１００質量％中に、通常は３０～９０質量％、好ましくは４０～９０質量％である。

添加剤（Ｅ）

本発明の粘着剤組成物は、上記（Ａ）～（Ｄ）成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲で、添加剤（Ｅ）を含んでいてもよい。

[0052] 添加剤（Ｅ）としては、例えば、前記粘着付与樹脂（Ｂ）以外の粘着付与樹脂、シランカップリング剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、金属腐

食防止剤、可塑剤、架橋促進剤、およびリワーク剤が挙げられる。添加剤（Ｅ）としては、１種単独で用いても、２種以上を用いてもよい。前記粘着剤組成物が、添加剤（Ｅ）を含有する場合の量としては、添加剤（Ｅ）の種類によっても異なり、特に制限はないが、粘着剤組成物１００質量％中に、通常は０．０１～１０質量％、好ましくは０．１～５質量％である。

[0053] （粘着剤組成物）

本発明の粘着剤組成物は、例えば、上記各成分を従来公知の方法により混合することで調製することができる。例えば、（メタ）アクリル重合体（Ａ）を含む溶液と、粘着付与樹脂（Ｂ）と、架橋剤（Ｃ）と、必要に応じて用いられる添加剤等の他の成分とを混合することにより、粘着剤組成物を調製することができる。

[0054] （粘着剤層）

前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）と、前記粘着付与樹脂（Ｂ）と、前記架橋剤（Ｃ）からなる粘着剤組成物より形成される粘着剤層は、厚さ２５μｍ におけるヘイズが５．０％以下であることが好ましく、０．５～４．５％であることがより好ましく、１．０～２．５％であることがさらに好ましい。ヘイズが前記範囲であることは、前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）と前記粘着付与樹脂（Ｂ）とが、適度に相溶していることを示し、得られる粘着シートの低極性被着体に対する高接着性を発現する。なお、透明性を要さない用途に用いる場合においては、前記粘着剤組成物は、充填剤、顔料等の透明性を阻害する添加剤等を含有してもよいが、前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）と前記粘着付与樹脂（Ｂ）、前記架橋剤（Ｃ）からなる厚さ２５μｍにおける粘着剤層のヘイズが前記範囲となるようにすることが好ましい。

[0055] また、本発明の粘着剤組成物より形成される粘着剤層表面と、流動パラフィンとの接触角が４０°未満であることが好ましく、１０～３５°であることがより好ましい。接触角が前記範囲であることは、被着体と接触する粘着剤層の表面に粘着付与樹脂（Ｂ）が適度に存在することを示す。

[0056] 前記粘着剤組成物より形成される粘着剤層は、上記の性質を示すため例え

ば、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、シクロオレフィン系樹脂（ＣＯＰ）などの各種ポリオレフィンなどの低極性の被着体に対しても高い接着性を発現する。

[0057] ［粘着シート］

本発明の一態様に係る粘着シートは、上述した本発明の一態様に係る粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有するものであって、シート状、テープ状等の形態を包含する。

[0058] 粘着シートとしては、例えば、粘着剤層のみから形成される粘着シート、基材と、基材の両面に形成された粘着剤層とを有し、少なくとも一方の粘着剤層が本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層である両面粘着シート、基材と、基材の一方の面に形成された本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する片面粘着シート、本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層の両面に基材が配置された粘着シートが挙げられる。

[0059] 前記基材としては、特に制限はなく、プラスチック基材、不織布、織布、紙、金属、ガラス、セラミックス、フォーム等が挙げられる。基材の厚さはその用途等によってもことなり、特に制限はないが、通常は５～２００μｍである。

[0060] プラスチック基材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリイミド、およびＡＢＳから選択されるプラスチックの基材が挙げられる。

[0061] 基材は、剥離処理された基材であってもよい。粘着シートが、本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層の両面に基材が配置された粘着シートである場合には、少なくとも一方の基材は、剥離処理された基材であり、被着体との接着時に、剥離処理された基材は除去される。

[0062] 粘着剤層の厚さは、用途等により適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、粘着性能維持の観点から、通常は５～２００μｍ、好ましくは１０～１００μｍである。

[0063] 粘着剤層は、その製造過程で粘着剤組成物中の、（メタ）アクリル重合体（Ａ）と架橋剤（Ｃ）とが反応することにより、少なくとも一部が架橋されていてもよい。

粘着シートの製造方法としては特に制限はないが、例えば以下のとおりである。前述の粘着剤組成物を基材上に塗布する。前記粘着剤組成物が溶媒を含有する場合、通常は５０～１５０℃、好ましくは６０～１００℃で、通常は１～１０分間、好ましくは２～７分間乾燥して溶媒を除去し、塗膜を形成する。続いて、塗膜の基材がない側の表面へ、別の基材を貼り合わせる。続いて、通常は１日以上、好ましくは３～１０日間、通常は５～６０℃、好ましくは１５～４０℃、通常は３０～７０％ＲＨ、好ましくは４０～７０％ＲＨの環境下で養生し、粘着シートを製造する。前記養生を熟成ともいう。前記条件で熟成を行うと、熟成中に架橋が進行し、効率よく架橋体の形成が可能である。

[0064] 粘着剤組成物の塗布方法としては、公知の方法、例えばスピンコート法、ナイフコート法、ロールコート法、バーコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法、ドクターブレード法により、所定の厚さになるように塗布・乾燥する方法を用いることができる。

[0065] 前記粘着剤組成物から得られる粘着剤層を有する粘着シートは、ポリオレフィン等の低極性被着体に対しても優れた粘着力を示すとともに、高温特性に優れるため、自動車用途等の各種用途に好適に用いることができる。

実施例

[0066] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り、「部」は「質量部」を示す。

[0067] （（メタ）アクリル重合体Ａ）

（メタ）アクリル重合体（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）の測定方法は、以下のとおりである。

[0068] （メタ）アクリル系共重合体（Ａ）について、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフィー（ＧＰＣ）法により、下記条件で標準ポリスチレン換算による重量平均分子量（Ｍｗ）を求めた。

[0069] ・測定装置：ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ（東ソー製）

・ＧＰＣカラム構成：以下の５連カラム（すべて東ソー製）

（１）ＴＳＫ－ＧＥＬ ＨＸＬ－Ｈ （ガードカラム）

（２）ＴＳＫ－ＧＥＬ Ｇ７０００ＨＸＬ

（３）ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＸＬ

（４）ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＸＬ

（５）ＴＳＫ－ＧＥＬ Ｇ２５００ＨＸＬ

・サンプル濃度：１．０ｍｇ／ｃｍ^{3}となるように、テトラヒドロフランで希釈

・移動相溶媒：テトラヒドロフラン

・流量：１．０ｃｍ^3／ｍｉｎ

・カラム温度：４０℃

［製造例１］

（アクリル重合体（Ａ－１）の製造）

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、２－メトキシエチルアクリレート９６．８質量部、アクリル酸３質量部、２－ヒドロキシエチルアクリレート０．２質量部、トルエン３７質量部、酢酸エチル２４質量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を８５℃に加熱した。次いで、十分に窒素ガス置換したアゾビスイソブチロニトリル０．１質量部を攪拌下にフラスコ内に添加した。フラスコ内の内容物の温度を８５～８６℃に維持し、加熱及び冷却を４時間行った。温度を９５℃に昇温させた後、２間還流を行い、最後にトルエン１９質量部、酢酸エチル７８質量部を添加し、アクリル重合体（Ａ－１）を含む溶液を得た。得られたアクリル重合体（Ａ－１）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した重量平均分子量（Ｍｗ）は６５万であった。

[0070] ［製造例２～８］

重合に供するモノマーの種類および仕込み組成（質量部）を、表１に記載したとおりに変更したこと以外は、製造例１と同様にして、アクリル重合体（Ａ－２）～（Ａ－６）、（Ａ’－７）、または（Ａ’－８）を含む溶液を得た。

[0071] なお、製造例２においては、製造例１における重合開始時に仕込むトルエン３７質量部、酢酸エチル２４質量部を、トルエン２４質量部、酢酸エチル３７質量部に代えて反応を行った。また、製造例３においては、製造例１における重合開始時に仕込むトルエン３７質量部、酢酸エチル２４質量部を、トルエン４７質量部、酢酸エチル１４質量部に代えて反応を行った。

[0072] 得られた各アクリル重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した重量平均分子量（Ｍｗ）を表１に示す。

[0073] [表1]

表１

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A’-7	A’-8
MEA	96.8	96.8	96.8	70	99	91.8		30
AA	3	3	3	3	1	8	3	3
2HEA	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2
BA				26.8			96.8	66.8
Mw[万]	65	100	35	63	63	63	62	62

ＭＥＡ：２－メトキシエチルアクリレート

ＡＡ：アクリル酸

2-ＨＥＡ：２－ヒドロキシエチルアクリレート

ＢＡ：ｎ－ブチルアクリレート

（粘着付与樹脂Ｂ）

以下の実施例及び比較例では、粘着付与樹脂として以下のものを用いた。

[0074]

[表2]

表２

粘着付与樹脂		軟化点 (℃)	水酸基価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	流動パラフィンとの接触角 (°)
Ｂ－１	Ｇ－１２５	125	115	0	11
Ｂ－２	Ｎ－１２５	125	145	0	12
Ｂ－３	Ｋ－１２５	125	205	0	16
Ｂ－４	ＨＰ－１２０	100	240	0	20
Ｂ’－５	Ｔ－１３０	130	65	0	11
Ｂ’－６	ＫＥ－３５９	100	40	15	25

Ｇ－１２５：ＹＳポリスターＧ１２５；テルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル製）

Ｎ－１２５：ＹＳポリスターＮ１２５；テルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル製）

Ｋ－１２５：ＹＳポリスターＫ１２５；テルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル製）

ＨＰ－１２０：ＨＰ－１２０；フェノール変性キシレン樹脂（フドー製）

Ｔ－１３０：ＹＳポリスターＴ１３０；テルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル製）

ＫＥ－３５９：パインクリスタルＫＥ－３５９；水添ロジンエステル樹脂（荒川化学工業製）

なお、粘着付与樹脂の各物性は、以下の方法で測定した。

[0075] ＜軟化点＞

軟化点は、ＪＩＳ Ｋ２２０７に規定される、軟化点試験方法（環球法）により求めた。

[0076] ＜水酸基価＞

水酸基価は、ＪＩＳ Ｋ００７０に準拠し、粘着付与樹脂１ｇをアセチル化させた時、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのｍｇ数として、電位差滴定法により求めた。

[0077] ＜酸価＞

酸価は、ＪＩＳ Ｋ００７０に準拠し、粘着付与樹脂１ｇを中和するのに必要な水酸化カリウムのｍｇ数として、電位差滴定法により求めた。

[0078] ＜流動パラフィン接触角測定＞

容器内に、粘着付与樹脂２０質量部と、酢酸エチル３０質量部とを投入し、粘着付与樹脂の溶解液を作製した。次いで、作製した粘着付与樹脂溶液に

プラスチック板を潜らせた後、８０℃環境下で５分乾燥させ、形成された粘着付与樹脂膜の表面に流動パラフィン（純正化学製）の約１μｌの微少液滴を静置し、協和界面科学製　ＫＹＯＷＡ　ＣＯＮＴＡＣＴ－ＡＮＧＬＥ　ＭＥＴＥＲ　ＣＡ－Ｄ型を用いて、大気中にて流動パラフィン接触角を測定し、ｎ＝１０の平均値を測定値とした。測定条件は、ＪＩＳ　Ｒ３２５７に準拠した。

[0079]　［実施例１］

（粘着剤組成物の製造）

製造例１で得たアクリル重合体（Ａ－１）溶液（固形分（アクリル重合体）換算１００質量部）に、粘着付与樹脂（Ｂ－１）２０質量部およびエポキシ系架橋剤Ｅ－５ＸＭ（綜研化学製）を固形分換算で０．０４５質量部を添加し、ガラス棒で、５分撹拌して粘着剤組成物（１）を得た。

[0080]　（粘着シートの製造）

厚さ２５μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム上に、得られた粘着剤組成物を、泡抜け後、ドクターブレードを用いて乾燥後の厚さが２５μｍとなるように塗布し、８０℃で３分間乾燥させ溶媒を除去して、粘着剤層となる塗膜を形成した。

[0081]　粘着剤層のＰＥＴフィルムと接している面とは反対側表面に、剥離処理されたＰＥＴフィルムを貼り合わせた。その後、２３℃／５０％ＲＨの条件で７日間静置して熟成させて、厚さ２５μｍの粘着剤層を有する粘着シートを製造した。

[0082]　（物性評価）

得られた粘着シートを用い、以下のようにして物性の測定及び評価を行った。結果を表３に示す。

[0083]　＜粘着力評価＞

粘着シートを２５ｍｍ×１００ｍｍのサイズに裁断し試験片を得た。得られた試験片の剥離処理されたＰＥＴフィルムを剥がし、露出した粘着剤層を、被着体であるＰＰ（ポリプロピレン）板、ＰＥ（ポリエチレン）板、ＣＯ

Ｐ（シクロオレフィン系樹脂）板のそれぞれに貼付して、２ｋｇローラー３往復にて圧着した後、２３℃／５０％ＲＨ環境下に２０分放置した。その後、各種被着体に対して１８０°方向に３００ｍｍ／ｍｉｎの速度で試験片端部を引っぱり、粘着力（Ｎ／２５ｍｍ）を測定した。

[0084] ＜流動パラフィン接触角測定＞

得られた粘着シートの片面から剥離処理されたＰＥＴフィルムを剥がし、露出した粘着剤層の表面に、流動パラフィン（純正化学製）の約１μｌの微少液滴を静置し、協和界面科学製　ＫＹＯＷＡ　ＣＯＮＴＡＣＴ－ＡＮＧＬＥ　ＭＥＴＥＲ　ＣＡ－Ｄ型を用いて、大気中にて流動パラフィン接触角を測定し、ｎ＝１０の平均値を測定値とした。測定条件は、ＪＩＳ　Ｒ３２５７に準拠した。

[0085] ＜ヘイズ測定＞

剥離処理されたＰＥＴフィルム上に、実施例・比較例で得られた粘着剤組成物を、泡抜け後、ドクターブレードを用いて乾燥後の厚さが２５μｍとなるように塗布し、８０℃で３分間乾燥させ溶媒を除去して、粘着剤層となる塗膜を形成した。

[0086] 粘着剤層の剥離処理されたＰＥＴフィルムと接している面とは反対側表面に、剥離処理されたＰＥＴフィルムを貼り合わせた。その後、２３℃／５０％ＲＨの条件で７日間静置して熟成させた。

[0087] 得られた粘着シートの片面から剥離処理されたＰＥＴフィルムを剥がし、露出した粘着剤層と、ガラス板（ＡＧＣファブリテック社製、アルカリガラスＦＬ、１．１ｍｍ厚、ヘイズ値：０．１％）とを張り合わせた。

[0088] その後、残りの剥離処理されたＰＥＴフィルムを剥がし、前記ガラス板上に粘着剤層のみを有する試験片のヘイズ値をヘイズメーター（型名ＨＭ－１５０、村上色彩技術研究所製）を用いて測定した。得られた試験片のヘイズ値から、ガラス板のみのヘイズ値である０．１を差し引いた値を、粘着剤層のヘイズ（％）として求めた。

[0089] ［実施例２～１１、比較例１～７］

アクリル重合体及び粘着付与樹脂の種類および量を、表３、表４に記載したように変更した以外は、実施例１と同様に行い、粘着剤組成物および粘着シートを得た。

[0090] 得られた粘着シートを用いて、実施例１と同様の方法で物性評価を行った。結果を表３、表４に示す。

[0091]

[表3]

表3

		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
(メタ)アクリル重合体	A-1	100	100	100	100	100	100					
	A-2							100				
	A-3								100			
	A-4									100		
	A-5										100	
	A-6											100
	A'-7											
	A'-8											
粘着付与樹脂	B-1 (G-125)	20	15	45				20	20	20	20	20
	B-2 (N-125)				20							
	B-3 (K-125)					20						
	B-4 (HP-120)						20					
	B'-5 (T-130)											
	B'-6 (KE-359)											
架橋剤	E-5XM	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
粘着力 (N/25mm)	PP	5	5	5	10	9	9	6	6	6	5	5
	PE	8	7	6	8	7	8	8	8	6	6	5
	COP	7	7	7	11	8	7	8	7	5	6	6
粘着剤層のヘイズ値 (%)		3.1	2.7	4.2	1.1	0.7	0.7	3.3	2.9	2.6	3.0	3.4
流動パラフィンとの接触角 (°)		33	36	28	24	15	35	31	33	32	32	33

[0092]

[表4]

表４

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
(メタ)アクリル重合体	A-1	100	100	100	100	100		
	A-2							
	A-3							
	A-4							
	A-5							
	A-6							
	A'-7						100	
	A'-8							100
粘着付与樹脂	B-1（G-125）				5	60		20
	B-2（N-125）							
	B-3（K-125）						20	
	B-4（HP-120）							
	B'-5（T-130）	20						
	B'-6（KE-359）		20					
架橋剤	E-5XM	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
粘着力 (N/25mm)	PP	2	5	4	4	2	7	5
	PE	4	1	2	4	1	3	4
	COP	2	1	5	3	2	3	4
粘着剤層のヘイズ値（%）		8.9	78	0.2	1.6	5.5	0.6	0.4
流動パラフィンとの接触角（°）		11	41	42	42	10	43	43

表３、表４より、実施例１～１１に記載の粘着剤組成物より得られる粘着シートは、低極性で難接着性であるポリエチレン製、ポリプロピレン製、およびポリオレフィン系樹脂製のいずれの被着体に対しても、良好な粘着性を示すことがわかる。

[0093] また、実施例１～１１に記載の粘着剤組成物より得られる粘着剤層は、ヘ

イズが低く、（メタ）アクリル重合体（Ａ）と、粘着付与樹脂（Ｂ）との相溶性が良く、透明性を求められる用途に好適に使用できることが示された。さらに実施例１～８に記載の粘着剤組成物より得られる粘着剤層の流動パラフィンに対する接触角は、いずれも４０°未満であることから、粘着付与樹脂成分が粘着剤層表面に十分に存在し、高い粘着力を発揮することが示された。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明の粘着剤組成物は、粘着シートの粘着剤層を形成する用途に好適である。本発明の粘着シートは、自動車内外装材や各種構造物に用いる粘着シートとして好適であり、特に自動車用等の、難接着性基材へ適用される用途、ならびに耐熱性が求められる用途に用いられる粘着シートとして好適である。

請求の範囲

[請求項1] アルコキシアルキル（メタ）アクリレートを５１～９９．９質量％と、架橋性官能基含有モノマーを０．１～１５質量％とを含むモノマー成分（ａ）の重合体である、（メタ）アクリル重合体（Ａ）と、

水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である粘着付与樹脂（Ｂ）と、

架橋剤（Ｃ）とを含み、

前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）１００質量部に対して、前記粘着付与樹脂（Ｂ）を１０～５０質量部含む粘着剤組成物。

[請求項2] 前記（メタ）アクリル重合体（Ａ）が、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートを５１～９９．９質量％と、カルボキシ基含有モノマーを０．１～１５質量％と、水酸基含有モノマーを０～５質量％とを含むモノマー成分（ａ）の重合体である、請求項１に記載の粘着剤組成物。

[請求項3] 前記粘着剤組成物より得られた厚さ２５μｍの粘着剤層のヘイズが５％未満である、請求項１または請求項２に記載の粘着剤組成物。

[請求項4] 前記粘着剤組成物より得られる粘着剤層表面と、流動パラフィンとの接触角が４０°未満である、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] 前記粘着付与樹脂（Ｂ）の酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満である、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] 前記粘着付与樹脂（Ｂ）が、フェノール骨格を有する樹脂である、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] 請求項１～６のいずれか１項に記載の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する粘着シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/009805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 11/06(2006.01)i; ***C09J 133/00***(2006.01)i; ***C09J 133/14***(2006.01)i; ***C09J 7/38***(2018.01)i
FI: C09J133/14; C09J133/00; C09J11/06; C09J7/38

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)

C09J11/06; C09J133/00-133/26; 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-159018 A (SOKEN KAGAKU KK) 11 October 2018 (2018-10-11) claim 1, paragraphs [0024]-[0029], [0058], table 1	1-7
A	JP 7-102230 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD) 18 April 1995 (1995-04-18) example 7	1-7
A	JP 2012-172045 A (NITTO DENKO CORP) 10 September 2012 (2012-09-10) paragraphs [0134]-[0136]	1-7
A	JP 2015-21083 A (NITTO DENKO CORP) 02 February 2015 (2015-02-02) claim 6, table 2	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
12 May 2022	**24 May 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/009805

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-159018 A	11 October 2018	(Family: none)	
JP 7-102230 A	18 April 1995	(Family: none)	
JP 2012-172045 A	10 September 2012	WO 2012/114921 A1 paragraphs [0134]-[0136]	
JP 2015-21083 A	02 February 2015	CN 104130726 A claim 6, table 2 KR 10-2015-0010646 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/009805

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 133/00(2006.01)i; C09J 133/14(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i
FI: C09J133/14; C09J133/00; C09J11/06; 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; C09J133/00-133/26; 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	JP 2018-159018 A (綜研化学株式会社) 11.10.2018 (2018-10-11) 請求項1, [0024]-[0029], [0058], 表1	1-7
A	JP 7-102230 A (日本合成化学工業株式会社) 18.04.1995 (1995-04-18) 実施例7	1-7
A	JP 2012-172045 A (日東電工株式会社) 10.09.2012 (2012-09-10) [0134]-[0136]	1-7
A	JP 2015-21083 A (日東電工株式会社) 02.02.2015 (2015-02-02) 請求項6, 表2	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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	国際調査報告の発送日
12.05.2022	24.05.2022

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）
本多　仁 4Z 3447

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2022/009805

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-159018 A	11.10.2018	（ファミリーなし）	
JP 7-102230 A	18.04.1995	（ファミリーなし）	
JP 2012-172045 A	10.09.2012	WO 2012/114921 A1 [0134]-[0136]	
JP 2015-21083 A	02.02.2015	CN 104130726 A 請求項6，表2 KR 10-2015-0010646 A	