

(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
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/135102 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/08 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) C09J 133/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002304
- (22) 国際出願日: 2017年1月24日(24.01.2017)
- (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 2016-018152 2016年2月2日(02.02.2016) JP
特願 2016-206792 2016年10月21日(21.10.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋インキＳＣ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2丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社(TOYOCEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 悠太郎(KATO, Yutaro); 〒1048377 東京都中央区京橋2丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 春田 一成(HARUTA, Issei); 〒1048377 東京都中央区京橋2丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 坪井 優季(TUBOI, Masaki); 〒1048377 東京都中央区京橋2丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 堀口 雅之(HORIGUCHI, Masayuki); 〒1048377 東京都中央区京橋2丁目2番1号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 萩原 誠(HAGIHARA, Makoto); 〒1050014 東京都港区芝一丁目10番11号 コスモ金杉橋ビル4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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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 AGENT AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着剤および粘着シート

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an adhesive agent which has a satisfactorily high nonvolatile component fraction, a satisfactory pot life, and satisfactory coating properties, and can be used as a one-part curable agent having good heat resistance; and an adhesive sheet. The adhesive agent contains: an acrylic polymer (A) obtained through polymerization of a monomer mixture containing 6-18 mass% of an acidic group-containing monomer (a1) and 15-94 wt% of 2-ethylhexyl acrylate in the presence of a chain transfer compound; a chelate curing agent (B); an organic solvent (C) (excluding an alcohol (D)); and an alcohol (D) and/or a keto-enol tautomer formation compound (E), wherein the chain transfer compound contains at least one selected from the group consisting of methyl ethyl ketone, thiols, and tackifying resins, and the nonvolatile component concentration is 52-75 mass%.

(57) 要約: 本発明は、高不揮発分、ポットライフ、および塗工性を満足しつつ、耐熱性が良好な一液硬化型として使用できる粘着剤、および粘着シートの提供を目的とする。連鎖移動化合物の存在下、酸性基含有モノマー(a1)6~18質量%、および2-エチルヘキシルアクリレートを15~94重量%を含むモノマー混合物を重合したアクリル系重合体(A)、キレート型硬化剤(B)、有機溶剤(C)(ただし、アルコール(D)は除く)、アルコール(D)およびケト-エノール互変異性体形成化合物(E)の少なくとも一方を含み、前記連鎖移動化合物は、メチルエチルケトン、チオールおよび粘着付与樹脂からなる群より選択される1種を含み、不揮発分濃度が52~75質量%である。

WO 2017/135102 A1

明 細 書

発明の名称：粘着剤および粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、溶剤型粘着剤に関する。

背景技術

[0002] 粘着剤は、粘着ラベルや粘着シートに使用するため広く使用されている。粘着剤は、溶剤型粘着剤と水性粘着剤が一般的であり、その中でも価格が安く、溶剤の排出の少ない水性粘着剤の需要が増えている。一方、溶剤型粘着剤は、耐水性や耐熱性など水性粘着剤では性能が不足する用途で広く使用されている。しかし、溶剤粘着剤も市場からコストダウン、環境負荷の低減の要求が強かった。そこで、溶剤型粘着剤の不揮発分を高めることで、粘着剤を塗工・乾燥する際に揮発する溶剤を減量し、乾燥の熱エネルギーを抑制する方法が検討されている。また、一般的な溶剤型粘着剤は、ポットライフの問題から塗工直前に硬化剤を配合する2液硬化型で使用する人が多いところ、予め硬化剤を配合したポットライフが長い粘着剤（以下、一液硬化型という）とすることで、塗工現場での配合工程を減らす方法等により粘着シートのコストダウンおよび環境負荷を低減する方法が検討されている。

[0003] しかし、溶剤型粘着剤は、含有する有機溶剤を単純に減量すると相対的に不揮発分が高まり粘着剤の粘度が上昇する。そのため粘着剤の流動性が低下し、塗工で形成した粘着剤層表面が不均一になることで被着体との密着性が低下する問題があった。

[0004] そこで特許文献1には、重量平均分子量5万～30万のアクリル系重合体と、60℃における酢酸ビニルの有機溶剤への連鎖移動定数が250以上となる有機溶剤（B）を含有した固形分濃度が60%以上で粘度が20,000 mPa・s／25℃以下の粘着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-246700号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の粘着剤は、表面の平滑性が低い粘着剤層が得られる等、塗工性が低いことに加え、過度に重量平均分子量を低く設定したため、高温雰囲気中で粘着シートを使用すると、粘着剤層が凝集破壊して粘着シートが被着体から剥がれる耐熱性の問題があった。

[0007] 本発明は、高不揮発分、ポットライフ、および塗工性を満足しつつ、耐熱性が良好な一液硬化型として使用できる粘着剤、および粘着シートの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の粘着剤は、連鎖移動化合物の存在下、酸性基含有モノマー（a 1）6～18質量%、および2-エチルヘキシルアクリレート（15～94質量%）を含むモノマー混合物を重合したアクリル系重合体（A）、キレート型硬化剤（B）、有機溶剤（C）（ただし、アルコール（D）は除く）、アルコール（D）およびケト-エノール互変異性体形成化合物（E）の少なくとも一方を含み、
前記連鎖移動化合物は、メチルエチルケトン、チオールおよび粘着付与樹脂からなる群より選択される1種を含み、不揮発分濃度が52～75質量%である。

発明の効果

[0009] 本発明により、高不揮発分、ポットライフ、および塗工性を満足しつつ、耐熱性が良好な一液硬化型として使用できる粘着剤、および粘着シートを提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明を詳細に説明する前に用語を定義する。シート、フィルムおよびテープは同義語である。（メタ）アクリル酸は、アクリル酸およびメタクリル

酸を含む。(メタ)アクリレートは、アクリレートおよ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含有単量体である。被着体は、
粘着シートを貼り付ける相手方をいう。

[0011] 本発明の粘着剤は、連鎖移動化合物の存在下、酸性基含有モノマー (a 1)
6～18質量%、および2-エチルヘキシルアクリレートを15～94重
量%を含むモノマー混合物を重合したアクリル系重合体(A)、キレート型
硬化剤(B)、有機溶剤(C) (ただし、アルコール(D)は除く)、アル
コール(D)およびケト-エノール互変異性体形成化合物(E)の少なくと
も一方を含み、

前記連鎖移動化合物は、メチルエチルケトン、チオールおよび粘着付与樹
脂からなる群より選択される1種を含み、不揮発分濃度が52～75質量%
である。

[0012] 本発明の粘着剤は、比較的反応速度が低い2-エチルヘキシルアクリレー
トを適量用いたことでアクリル系重合体(A)の分子量分布を広くし、さら
にキレート型硬化剤(B)、ならびにアルコール(D)およびケト-エノール
互変異性体形成化合物(E)のいずれか一方を用いたことで、高不揮発分
、ポットライフ、および塗工性を向上できた。また、酸性基含有モノマー (a 1)
を適量用いたこと、およびキレート型硬化剤(B)の組合せにより粘
着剤の耐熱性を向上できた。

[0013] 本発明の粘着剤は、塗工することで粘着剤層を形成して、基材を備えた粘
着シートに加工して使用することが好ましい。なお、本発明の粘着剤は、粘
着シートだけでなく、いわゆる「糊」のようにそのままの液体で使用するこ
とを妨げるものではない。また、基材を使用せずに粘着剤層のみから構成さ
れた、いわゆるキャスト粘着シートとしても使用できる。

[0014] 本発明においてアクリル系重合体(A)は、モノマー混合物を溶液重合し
た重合物である。溶液重合は、公知の重合手法を使用できる。また、モノマ
ー混合物は、連鎖移動化合物の存在下、溶液重合を行うことが好ましい。

[0015] モノマー混合物は、酸性基含有モノマー (a 1) 6～18質量%、および

2-エチルヘキシルアクリレートは15～94重量%を必須モノマーとし、これらのモノマー以外のモノマーを任意モノマーとして含む。

[0016] 酸性基含有モノマー(a1)は、アクリル系重合体(A)とキレート型硬化剤(B)との硬化反応の架橋に寄与し、この架橋により粘着剤層の凝集力が向上する。

酸性基含有モノマー(a1)は、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸ダイマー、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アクリルアミドN-グリコール酸、ケイ皮酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート等が挙げられる。これらの中でも(メタ)アクリル酸が好ましい。

[0017] 酸性基含有モノマー(a1)は、モノマー混合物100重量%中に6～18重量%含むことが好ましく、8～16重量%がより好ましく、10～15重量%がさらに好ましい。酸性基含有モノマー(a1)を6重量%以上含むと良好な耐熱性が得られる。また、18重量%以下含むと良好な塗工性、および良好なポットライフが得られる。

[0018] 2-エチルヘキシルアクリレートは、ラジカル重合反応で比較的重合速度が低く、アクリル系重合体(A)の分子量分布を広げ易い。これにより、粘着剤の粘度を抑制できるため、粘着剤の不揮発分濃度を高く設定した場合、良好な塗工性が得られる。

[0019] 2-エチルヘキシルアクリレートは、モノマー混合物100重量%中に15～94重量%含むことが好ましく、30～90重量%がより好ましく、40～80重量%がさらに好ましく、45～60重量%が特に好ましい。

2-エチルヘキシルアクリレートを適量含むと耐熱性、および塗工性が向上する。

[0020] 本発明において任意モノマーは、2-エチルヘキシルアクリレート以外の(メタ)アクリレートモノマー、アミド基含有モノマー、アミノ基含有モノ

マー、エポキシ基含有モノマー、芳香環含有モノマー、脂環式炭化水素基含有モノマー、ビニルエステル、（メタ）アクリル酸アルコキシエステル、水酸基含有モノマー等が好ましい。

[0021] （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*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-トリデシル（メタ）アクリレート、*n*-テトラデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～2のアルキル鎖を有する（メタ）アクリレート（メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート）、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。なお、（メタ）アクリル系モノマーは、（メタ）アクリル酸アルコキシエステルを含まない。

[0022] アミド基含有モノマーは、例えば、（メタ）アクリルアミド、*N*-メチル（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*, *N*-ジエチル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*'-メチレンビスアクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*-エチロール（メタ）アクリルアミド、*N*-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、ジアセトンアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

[0023] アミノ基含有モノマーは、例えば、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0024] エポキシ基含有モノマーは、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、アリルグリシジルエーテル等が挙

げられる。

[0025] 芳香環含有モノマーは、例えば、フェニルアクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ビフェニル（メタ）アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

[0026] 脂環式炭化水素基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル等が挙げられる。

[0027] ビニルエステルは、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル等が挙げられる。

[0028] （メタ）アクリル酸アルコキシエステルは、例えば、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸4-メトキシブチル等が挙げられる。

[0029] 水酸基含有モノマーは、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、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、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、12-ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチルアクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ビニルアルコール、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル等が挙げられる。

任意モノマーの中でも水酸基含有モノマーを使用すると粘着剤層の凝集力が増し、耐熱性が向上するため好ましい。水酸基含有モノマーは、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）アクリレートがより好ましい。

[0030] 水酸基含有モノマーは、モノマー混合物100重量%中に0.05～3重量%含むことが好ましく、0.1～2重量%がより好ましく、0.2～1.5重量%がさらに好ましい。

任意モノマーは、単独または2種類以上を併用できる。

[0031] 溶液重合にはラジカル重合可能な重合開始剤を使用する。重合開始剤は、アゾ化合物、過酸化物等が好ましい。アゾ化合物は、例えば2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。過酸化物は、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が好ましい。

重合開始剤は、単独または2種類以上併用できる。

[0032] 重合開始剤は、モノマー混合物100重量部に対して0.03～1.5重量部用いることが好ましく、0.1～1重量部がより好ましい。重合開始剤を適量使用すると重合平均分子量を調整し易くなり、粘着物性を調整できる。

溶液重合の温度は、適宜調整できるが一般的に70～100℃程度である。

[0033] 溶液重合には、分子量や分子量分散度を調整するために連鎖移動剤を使用できる。連鎖移動剤は、60℃における酢酸ビニルに対する連鎖移動定数が250以上の化合物(以下、連鎖移動化合物ともいう)が好ましい。連鎖移動剤を使用すると高分子量かつ低粘度のアクリル系重合体を得易くなるため、粘着剤の流動性の向上するため塗工性がより向上する。なお、連鎖移動定数は、300以上がより好ましく、400以上がさらに好ましい。一方、連鎖移動定数の上限は、使用量を減らせば少量で分子量を調節できるため限定する必要は少ないが1000程度である。なお、上記分子量は、特に断りが無ければ重量平均分子量である。

[0034] 連鎖移動化合物は、ケトン、チオール、粘着付与樹脂等が好ましい。

ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノンメチルエチルケトン等が挙げられる。これらの中でもメチルエチルケトン（MEK）が好ましい。なお、60℃における酢酸ビニルに対する連鎖移動定数は、メチルエチルケトンが738、トルエンが208.9、アセトンが117、酢酸エチルが33である。これらの数値は、J. brandrup, E. H. Immergut編“Polymer Handbook”, p. 11-91, Interscience (1975年)に基づく数値である。

[0035] チオールは、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられる。これらの中でもチオグリコール酸オクチルが好ましい。

[0036] 本発明で用いるアクリル系重合体（A）の重量平均分子量は、前記課題を解決できる範囲であれば任意に設定できるところ、30万～90万が好ましく、40万～80万がより好ましく、50万～70万がさらに好ましい。重量平均分子量を適切な範囲に設定すると耐熱性、および塗工性を両立し易くなる。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定したポリスチレン換算の分子量である。

[0037] また、アクリル系重合体（A）は、分子量分散度（分子量分布を意味する）が3～12であることが好ましく、3～10がより好ましく、3～8がさらに好ましい。分子量分散度を3～12とすることでアクリル系重合体（A）の粘度が低下するため、塗工性、および耐熱性を両立し易くなる。なお、分子量分散度は、重量平均分子量を数平均分子量で除算した数値である。

[0038] 本発明の粘着剤は、上述のアクリル系重合体（A）、有機溶剤（C）の他にキレート型硬化剤（B）、アルコール（D）及び／又はケト-エノール互

変異性体形成化合物（E）を含むことを特徴とする。アクリル系重合体（A）と反応するキレート型硬化剤（B）に対して、反応遅延効果のあるアルコール（D）や化合物（E）を添加することで、溶液中での硬化反応が起こらず良好なポットライフを維持でき、さらに乾燥時にアルコールや化合物（E）が揮発することで、塗工・乾燥後の粘着剤では硬化反応が進み、良好な耐熱性を発現する。

[0039] 本発明においてキレート型硬化剤（B）は、多価金属および配位子からなる化合物である。多価金属は、例えばニッケル、アルミニウム、クロム、鉄、チタン、亜鉛、コバルト、マンガン、ジルコニウム等が挙げられる。配位子は、例えばアセチルアセトン、アセト酢酸エステル等が挙げられる。

キレート型硬化剤（B）は、多価金属および配位子をそれぞれ任意に組み合わせた化合物を使用できるところ、多価金属にアルミニウム、配位子にアセチルアセトン、またはアセト酢酸エステルを組み合わせた化合物が好ましい。

キレート型硬化剤（B）は、単独または2種類以上を併用できる

[0040] キレート型硬化剤（B）は、アクリル系重合体（A）100重量部に対して、0.1～1.5重量部配合することが好ましく、0.2～1.2重量部がより好ましく、0.3～1.0重量部がさらに好ましい。キレート型硬化剤（B）を0.1重量部以上配合すると凝集力および耐熱性がより向上する。また1.5重量部以下使用すると基材と粘着剤層との密着性がより向上する。

本発明の粘着剤は、さらに他の硬化剤を併用できる。他の硬化剤は、例えばイソシアネート硬化剤、エポキシ硬化剤またはアジリジン硬化剤等が好ましい。

[0041] イソシアネート硬化剤は、ジイソシアネート、およびジイソシアネートを変性した3官能以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが好ましい。

ジイソシアネートは、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート

、脂環族ジイソシアネートが好ましい。

芳香族ジイソシアネートは、例えば1, 5-ナフチ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、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-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等が挙げられる。

脂肪族ジイソシアネートは、例えばブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等が挙げられる。

脂環族ジイソシアネートは、例えばシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0042] ポリイソシアネートは、ジイソシアネートを3官能ポリオール成分で変性したいわゆるアダクト体、ジイソシアネートが水と反応したビュレット体、ジイソシアネートの3分子から形成されるイソシアヌレート環を有する3量体(イソシアヌレート体)が好ましい。

ポリイソシアネートは、例えば、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、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット体、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体等が挙げられる。

[0043] エポキシ硬化剤は、例えば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、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシ

リレンジアミン、エチレングリコールジ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グリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン等が挙げられる。

[0044] アジリジン硬化剤は、例えばジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカー

ボキサミド)、トリメチロールプロパントリーβ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリーβ-アジリジニルプロピオネート、トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカーボキサミド)、トリエチレンメラミン、ビスイソフタロイル-1-(2-メチルアジリジン)、トリス-1-(2-メチルアジリジン)フォスフィン、トリメチロールプロパントリーβ-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等が挙げられる。

[0045] 他の硬化剤は、アクリル系重合体(A) 100重量部に対して、0.05～5.0重量部程度配合できる。

[0046] 有機溶剤(C)は、溶液重合の溶媒や、粘着剤の粘度を調整する希釈溶剤として用いる。有機溶剤(C)は、その他、塗工の際のレベリング性、および乾燥性、ならびに環境、および人体への影響などの観点で選択できる。有機溶剤(C)は、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素、エステル、ケトン等が好ましい。なお、本発明の有機溶剤(C)にはアルコールは含まない。

[0047] 脂肪族炭化水素は、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン等が挙げられる。

脂環族炭化水素は、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタン、α-ピネン、ターピノーレン、リモネン等の公知の化合物が挙げられる。

芳香族炭化水素は、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、ソルベントナフサ等が挙げられる。

[0048] エステルは、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

[0049] ケトンは、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0050] これらの中でも、有機溶剤（C）は、乾燥性、溶解性、溶液重合の際の連鎖移動効果の面から酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエンが好ましい。

[0051] 本発明の粘着剤は、アルコール（D）およびケト-エノール互変異性体形成化合物（E）の少なくとも一方を含む。これらの化合物を配合するとキレート型硬化剤（B）に作用して、粘着剤のポットライフを大幅に長くすることができる。

[0052] アルコール（D）は、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、イソペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキサノール、1-ノナノール、イソノナノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-ミリスチルアルコール、セチルアルコール、1-ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、2-オクチルデカノール、2-オクチルドデカノール、2-ヘキシルデカノール、ベヘニルアルコール、およびオレイルアルコール等が挙げられる。これらの中でもメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノールは、乾燥時の揮発性、キレート型硬化剤との相溶性、ポットライフの面から好ましい。

[0053] アルコール（D）は、粘着剤中に2～40重量%含むことが好ましく、5～30重量%がより好ましい。アルコール（D）を2重量%以上含むことでポットライフがより向上する。また、40重量%以下含むことで塗工性がより向上し、アクリル系重合体（A）の分子量の調整が容易になる。なお、アルコール（D）は、溶液重合の際に溶媒としても使用できる。

[0054] ケト-エノール互変異性体形成化合物（E）は、ケト-エノール互変異性

体を形成できる化合物であり、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル等が好ましい。

[0055] アセト酢酸エステルは、例えばアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸 *tert*-ブチル等が挙げられる。

[0056] マロン酸エステルは、例えばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル等が挙げられる。

これらの中でもケトーエノール互変異性体形成化合物（E）は、乾燥時の揮発し易さからアセチルアセトンが好ましい。

[0057] ケトーエノール互変異性体形成化合物（E）は、粘着剤中に 0.05～5 重量%含むことが好ましく、0.1～3 重量%がより好ましく、0.2～2 重量%がさらに好ましい。ケトーエノール互変異性体形成化合物（E）を 0.05 重量%以上含むとポットライフがより向上する。また、5 重量%以下含むと粘着剤層の凝集力がより向上する。

[0058] アルコール（D）およびケトーエノール互変異性体形成化合物（E）は、共にキレート型硬化剤（B）の反応を抑制するため、単独または併用できる。なお、併用する場合は、それぞれ単独で使用するよりも配合量を抑制できる。

[0059] 本発明の粘着剤は、さらにポリオレフィンを含むことができる。ポリオレフィンを含むことで、粘着剤は、凝集力がより向上し、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。

[0060] ポリオレフィンは、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としては、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、塩素化エチレン酢酸ビニルコポリマー等が挙げられる。これらの中でも、溶解性に優れポリオレフィン製被着体への粘着力が高いという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、アクリル変性塩素化ポリプロピレンが好ましく、塩素化ポリプロピレンがより好ましい。

[0061] 塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、ポリオレフィン製の低極性被着体に対する粘着力向上効果が高いという点から、20%以上～45%以下が好ましく、28%以上～45%以下がより好ましい。

また、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、 α 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、プロセスオイルや流動パラフィン等の潤滑油等が挙げられる。これらの中でも、溶解性に優れポリオレフィン製被着体への粘着力が高いという点から α オレフィン-ポリプロピレンコポリマー、ポリブテン、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。

[0062] 本発明の粘着剤で用いられるポリオレフィンとして、粘着剤の透明性に優れるという観点から非塩素化ポリオレフィンであることが好ましく、中でもポリブテン、潤滑油であることが好ましい。

[0063] ポリオレフィンの重量平均分子量は、アクリル系重合体（A）との相溶性を維持するため10万以下が好ましく、5万以下がより好ましい。なお、ポリオレフィンの重量平均分子量の下限は特に限定されないが、好ましくは200以上である。

[0064] 本発明の粘着剤は、さらに粘着付与樹脂を含むことができる。粘着付与樹脂は、溶液重合の際に使用する方法、アクリル系重合体（A）に配合する方法等任意の方法で使用できる。粘着付与樹脂は、溶液重合の際に使用すると連鎖移動剤として作用しアクリル系重合体（A）の分子量調整が容易になる。また、アクリル系重合体（A）に配合すると粘着力をより向上できる。

[0065] 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

しく、100℃以上がさらに好ましい。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℃であることで粘着力と耐熱性を高いレベルで両立し易くなる。なお、軟化点は、JIS K5902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。

[0066] 粘着付与樹脂は、例えば、ロジン系樹脂、重合ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、重合ロジンエステル系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、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。これらの中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、ロジン系樹脂、重合ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂および重合ロジンエステル系樹脂が好ましく、ロジンエステル系樹脂および重合ロジンエステル系樹脂がより好ましい。

粘着付与樹脂は、単独または2種類以上併用できる。

[0067] 粘着付与樹脂は、アクリル系重合体（A）100重量部に対して10～40重量部用いることが好ましく、15～35重量部がより好ましい。粘着付与樹脂を10～40重量部用いると粘着力と凝集力を高いレベルで両立できるため耐熱性が得やすい。

[0068] 本発明の粘着剤は、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、誘電特性調整剤を含むことができる。

[0069] 本発明の粘着剤は、不揮発分濃度を52～75重量%であり、55～70重量%が好ましく、55～65重量%がより好ましい。粘着剤の不揮発分濃度を高く設定することで、相対的に有機溶剤（C）の含有量を抑制できるため、塗工時の乾燥コスト抑制、ならびに環境および人体への負荷を抑制できる。

[0070] また、本発明の粘着剤は、25℃における粘度を2000～20000 m

Pa・sにすることが好ましく、2000～15000mPa・sがより好ましく、2000～10000mPa・sがさらに好ましい。粘着剤の粘度を適切な範囲にすることで塗工性が向上し、表面が平滑な粘着剤層が得やすくなる。なお、粘度は、25℃雰囲気下、BL型粘度計を使用して、#3ローター、回転数12rpmで回転開始1分後に測定した粘度である。

[0071] 本発明の粘着シートは、基材、および粘着剤から形成した粘着剤層を備えていることが好ましい。

粘着剤層は、基材上に粘着剤を塗工して形成する方法。または、剥離シート上に粘着剤を塗工して形成した粘着剤層を基材に転写する方法が一般的である。なお、粘着剤層の基材と接しない面には剥離シートを貼り合わせて保管するのが通常である。

[0072] 基材は、紙、プラスチック、布が好ましい。また基材の形態は、シート状、板状、発泡体が好ましい。

基材の素材は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、セロファン等のプラスチック、上質紙、クラフト紙、クレープ紙、グラシン紙等の紙、織布、不織布等の布、エチレンプロピレンジエンゴム、クロロプレングム、イソプレングム等のエラストマー、表皮等が挙げられる。

基材の厚さは、通常25～10000μm程度である。

[0073] 粘着剤の塗工方法は、例えばスピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ロールナイフコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等の公知の塗工方法を使用できる。また塗工に際して、乾燥工程を行うことも好ましい。乾燥工程は、熱風オーブン、電気オーブン、赤外線ヒーター等の公知の装置を使用できる。

[0074] 粘着剤層の厚さは、コストと粘着性能のバランスを考慮すると通常20～300μm程度であり、20～100μm程度がより好ましい。

[0075] 本発明の粘着シートは、例えば車両の天板、床、内外装パネルの固定用、

車両塗装や表面処理のマスキング用、出荷時の製品保護用、建築物の内外装部材固定用、コンクリートの養生保護用、家電製品の部材固定用、自動販売機の広告ステッカー用、LCDのスピーカーネット、ベゼル、化粧板の固定用、包装用、結束用、仮固定用等、様々な用途に使用できる。

実施例

[0076] 以下に、実施例をも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、実施例で「部」とあるのは「重量部」を、「%」とあるのは「重量%」を意味する。

[0077] 「実施例 1」

攪拌器、温度計、滴下管、還流冷却器を備えた重合装置を用い、ブチルアクリレート 66 部、2-エチルヘキシルアクリレート 20 部、メチルアクリレート 5.0 部、メチルメタクリレート 3.0 部、アクリル酸 6.0 部、メチルエチルケトン 5 部、酢酸エチル 65 部、ベンゾイルパーオキシド 0.1 部を配合した原料混合物の半分を窒素雰囲気下、反応槽に仕込んだ。別途、滴下層に原料混合物の残りの半分を仕込んだ。次いで反応槽の加熱を開始した。重合反応開始を確認した後、滴下管から原料混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに還流下で 7 時間溶液重合を継続した。反応終了後、冷却し、不揮発分 58.8% のアクリル系重合体溶液を得た。得られたアクリル系重合体溶液は、重量平均分子量 100 万、分子量分散度 3.8 であった。さらにアクリル系重合体溶液の不揮発分 100 部に対して粘着付与樹脂（荒川化学社製ペンセル D-125）20.0 部、希釈溶剤としてイソプロピルアルコール 5.0 部、酢酸エチル 10.0 部、ケト-エノール互変異性体形成化合物としてアセチルアセトン 0.5 部、キレート型硬化剤としてアルミニウムトリスアセチルアセトナート 0.4 部を加え、充分攪拌後、粘着剤を得た。この粘着剤の不揮発分は 58.5%、粘度は 22000 mPa・s であった。

[0078] 「実施例 2 ～ 18」

実施例 1 の原料および配合量を表 1 および表 2 に示す通りに変更した以外

は実施例 1 と同様に行うことでそれぞれ実施例 2 ～ 18 の粘着剤を得た。

[0079] 「比較例 1」

攪拌器、温度計、滴下管、還流冷却器を備えた重合装置を用い、ブチルアクリレート 45 部、2-エチルヘキシルアクリレート 10 部、イソブチルアクリレート 10 部、エチルアクリレート 10 部、アクリル酸 25 部、メチルエチルケトン 20 部、酢酸エチル 80 部、ベンゾイルパーオキシド 0.1 部を配合した原料混合物の半分を窒素雰囲気下、反応槽に仕込んだ。別途、滴下層に原料混合物の残りの半分を仕込んだ。そして反応槽の加熱を開始した。重合反応開始を確認した後、滴下管から原料混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに還流下で 7 時間溶液重合を継続した。反応終了後、冷却し、不揮発分 50% のアクリル系重合体溶液を得た。得られたアクリル系重合体溶液は、重量平均分子量 88 万、分子量分散度 9.5 であった。アクリル系重合体溶液の不揮発分 100 部に対して粘着付与樹脂（ペンセル D-125）20.0 部、希釈溶剤としてメタノール 20 部、メチルエチルケトン 20 部、ケト-エノール互変異性体形成化合物としてアセチルアセトン 0.5 部、キレート型硬化剤としてアルミニウムトリスアセチルアセトナート 0.4 部を加え、充分攪拌後、粘着剤を得た。この粘着剤の不揮発分は 46.1%、粘度は 8000 mPa・s であった。

[0080] 「比較例 2 ～ 6」

比較例 1 の原料および配合量を表 2 に示す通りに変更した以外は比較例 1 と同様に行うことでそれぞれ比較例 2 ～ 6 の粘着剤を得た。

[0081] <不揮発分>

不揮発分は、電気オーブンで 150℃—20 分後の乾燥前後の重量比から求めた。

[0082] <粘度>

粘度は、25℃において、BL 型粘度計により #3 ローターを用いて 12 rpm で回転開始 1 分後に測定した値である。

[0083] <重量平均分子量>

重量平均分子量 (Mw) は、GPCを使用して以下の条件で求めた。

GPC装置：SHIMADZU Prominence 型番LC-20AD (島津製作所社製)

カラム：TOSOH TSK-GEL α -M 7.8*300 (東ソー社製) を2本使用

溶媒：10mM LiBr (臭化リチウム) ジメチルホルムアミド 溶液

流速：0.5ml/min

温度：40℃

試料濃度：0.2wt%

試料注入量：100 μ l

検出器：Refractive Index (波長254nm)、型番RID-10A

[0084] <ポットライフ>

得られた粘着剤を50℃で1カ月保管した後、粘度を測定し粘度上昇率を計算した。

粘度上昇率 (%) = (50℃-1カ月後の粘度/配合直後の粘度) × 100

◎：粘度上昇率10%未満。優秀

○：粘度上昇率10%以上、20%未満。良好

△：粘度上昇率20%以上、30%未満。実用可。

×：粘度上昇率30%以上。実用不可。

<塗工性>

得られた粘着剤を、コンマコーターを使用して塗工速度30m/min、乾燥厚さが50 μ mになるように塗工して形成した粘着剤層の表面を目視観察して塗工性を評価した。評価基準は下記の通りである。

○：表面が平滑な塗工面が得られた。良好。

△：塗工面が平滑ではないが。実用可。

×：塗工面にロールスジやハジキが発生した。実用不可。

[0085] [粘着シートの作成]

得られた粘着剤を市販の剥離シートにコンマコーターを使用して乾燥厚みが $50\mu\text{m}$ になるよう塗工し、電気オーブンで 100°C －2分間乾燥し、溶剤を除去した後に、粘着剤層に厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエスチレンテレフタレート（PET）フィルムを貼り合わせて粘着シートを得た。これを 23°C － $50\% \text{RH}$ 雰囲気下の恒温恒湿室にて、7日間養生し硬化を完了させた上で、以下に示す物性を評価した。

[0086] <粘着力>

得られた粘着シートを幅 25mm ・長さ 100mm の大きさに切り取り試料とした。次いで 23°C － $50\% \text{RH}$ 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、引張試験機を使用して貼着24時間後に剥離速度 $300\text{mm}/\text{min}$ 、剥離角度 180° の条件で粘着力（ $\text{N}/25\text{mm}$ ）を測定した。同様にポリプロピレン板に対して粘着力を測定した。

「対SUS板」

○：粘着力が $20\text{N}/25\text{mm}$ 以上。良好

△：粘着力が $15\text{N}/25\text{mm}$ 以上、 $20\text{N}/25\text{mm}$ 未満。実用可。

×： $15\text{N}/25\text{mm}$ 未満。実用不可。

「対PP板」

◎：粘着力が $10\text{N}/25\text{mm}$ 以上。優秀。

○：粘着力が $5\text{N}/25\text{mm}$ 以上、 $10\text{N}/25\text{mm}$ 未満。良好

△：粘着力が $3\text{N}/25\text{mm}$ 以上、 $5\text{N}/25\text{mm}$ 未満。実用可。

×： $3\text{N}/25\text{mm}$ 未満。実用不可。

[0087] <保持力>

得られた粘着シートを幅 25mm ・長さ 100mm の大きさに切り取り試料とした。次いで 23°C － $50\% \text{RH}$ 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 ・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、80℃雰囲気で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。

◎：試料のずれが2mm未満 優れている

○：試料のずれが2mm以上5mm未満 良好

△：試料のずれが5mm以上で落下しなかった 実用上問題なし

×：試料が落下した 実用不可

[0088] <投錨性>

粘着剤層と発泡体基材の密着性を投錨性として評価した。得られた粘着シートを幅25mm・長さ100mmの大きさに切り取り試料とした。次いで23℃-50%RH雰囲気下、両面テープでSUS板に裏打ちした発泡体シート（幅30mm・長さ130mm・厚み10mm、イノアック社製ECS）に対して貼着し、2kgロールで1往復圧着した後、引張試験機を使用して貼着24時間後に剥離速度300mm/min、剥離角度180°の条件で粘着力（N/25mm）を測定した。

◎：粘着力が5N/25mm以上。優秀。基材が破断。

○：粘着力が2N/25mm以上、5N/25mm未満。基材の破断を伴う。良好

△：粘着力が1N/25mm以上、2N/25mm未満。実用可。

×：1N/25mm未満。実用不可。

[0089] <透明性>

得られた粘着シートの粘着剤層の透明性を目視で評価した。評価基準を以下に示す。

○：無色透明である。良好。

△：わずかな白化、着色がある。実用可。

×：ひどい白化、凝集物がある。実用不可。

[0090]

[表1]

表1		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
アクリル系重合 体(A)のモノマー 組成 (部)	BA	66.0	0.0	42.0	0.0	33.0	31.7	41.2	42.0	40.5	41.8
	2EHA	20.0	92.0	40.0	62.0	40.0	50.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	IBA				10.0			7.0	7.0		
	IBMA					10.0					
	MA	5.0									
	MMA	3.0			10.0					7.0	7.0
	EA			5.0		5.0	10.0				
	Vac			5.0							
	(a1):AA	6.0		8.0		12.0	8.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	(a1):MAA		8.0		18.0						
重合溶媒(部)	HEA								1.0	2.5	1.2
	4HBA						0.3	1.8			
	MEK	5.0	60.0	40.0	30.0	20.0	30.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	トルエン		30.0	20.0	30.0						
	酢酸エチル	65.0				40.0	30.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	重合時の単量体濃度(%)	58.8	52.6	62.5	62.5	62.5	62.5	60.6	60.6	60.6	60.6
	重量平均分子量(Mw) × 10 ⁴	100	35	45	28	55	55	48	50	49	49
	分子重量分散度(Mw/Mn)	3.8	3.2	4.5	3.0	4.8	5.1	4.5	4.4	4.9	4.7
	化合物(E)	0.5		0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	有機溶剤(C):MEK										
希釈溶剤 (部)	有機溶剤(C):酢酸エチル	10.0		10.0	5.0	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	アルコール(D):IPA	5.0	10.0		5.0	10.0	10.0				
	アルコール(D):MeOH			10.0				10.0	10.0	10.0	10.0
	ベンゼンD-125	20.0								20.0	20.0
粘着剤と樹脂 (部)	スーパースタイルS-100		20.0			20.0		25.0	25.0		
	ベンゼンAZ				20.0		20.0				
	ウルトラセン725										7.0
	スーパークロン930										
ポリオレフィン (部)	スーパークロン390										
	スーパークロン370M										
	スーパークロン814B										
	PB300										
硬化剤(部)	スーパースタイルM32										
	ダイアナプロセオスオイルNP-24										
	(B):アルミキレートA	0.4	1.0	0.8	0.5	0.4	2.0	0.5	0.1	0.6	0.6
	粘着剤の不揮発分(重量%)	58.5	54.8	55.6	62.9	57.1	57.4	59.5	59.4	58.5	59.9
粘着剤の粘度(mPa's at25°C)		22000	1700	4500	3300	11000	9000	6000	6500	8000	8000

[0091]

[表2]

実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
BA	31.7	31.7	31.7	31.7	31.7	31.7	31.7	45.0	33.7	43.0	63.0	42.5	26.7
2EHA	40.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	10.0	50.0	40.0	20.0	40.0	50.0
IBA								10.0					
IBMA									10.0				
MA													10.0
MMA													
EA	7.0							10.0	3.0	7.0	7.0	7.0	3.0
Vac	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0						
(a1):AA	10.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	25.0		10.0	10.0	10.0	10.0
(a1):MAA									3.0				
HEA	0.5								0.3			0.5	0.3
4HBA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3						
MEK	40.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0		45.0	45.0	40.0	
トルエン									20.0				20.0
酢酸エチル	25.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	90.0	45.0			25.0	45.0
重合時の単体濃度(%)	60.6	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	50.0	60.6	20.0	20.0	60.6	60.6
重量平均分子量(Mw) × 10 ⁴	49	55	55	55	55	55	55	88.0	65.0	48.0	48.0	49.0	64.0
分子重量分散度(Mw/Mn)	4.8	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	9.5	4.1	4.0	2.7	4.8	4.1
化合物(E)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
アセチルアセトン								20.0	10.0			10.0	10.0
有機溶剤(C):酢酸エチル	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		20.0	20.0	20.0	10.0	20.0
アルコール(D):IPA	10.0			10.0	10.0	10.0	10.0			20.0	20.0		
アルコール(D):MeOH	10.0	10.0	10.0	10.0		10.0		20.0					
ベンゼン(D)-125	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
スルホキシド-S-100					20.0	20.0	20.0						
ペンゼンAZ													
ウルトラセン725													
スーパークロン930	2.0	5.0											
スーパークロン390			2.0										
スーパークロン370M													
スーパークロン814B			2.0										
PB300				5.0									
スーパーオイルM32					5.0								
ダイナプロセステイルNP-24						7.0							
(B):アクリレート	0.4	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.4	0.4		0.5		0.4
TDI-TMP溶剤													
硬化剤													
粘着剤の不揮発分(重量%)	58.9	61.0	60.4	60.0	60.0	61.0	61.3	46.1	58.8	58.4	58.5	58.9	55.9
粘着剤の粘度(mPa·s at 25°C)	7000	10000	9000	9000	9000	10000	10500	8000	9500	8000	5000	7000	9500

[0092] 表 1、表 2 中の略号の意味は以下のとおりである。

B A : ブチルアクリレート

2 E H A : 2-エチルヘキシルアクリレート

I B A : イソブチルアクリレート

I B M A : イソブチルメタクリレート

M A : メチルアクリレート

M M A : メチルメタクリレート

E A : エチルアクリレート

V a c : 酢酸ビニル

A A : アクリル酸

M A A : メタクリル酸

H E A : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

4 H B A : 4-ヒドロキシブチルアクリレート

M E K : メチルエチルケトン

I P A : イソプロピルアルコール

ペンセル D-125 : 荒川化学社製 ロジンエステル系粘着付与樹脂

ペンセル A Z : 荒川化学社製 ロジンエステル系粘着付与樹脂

スーパーエステル S-100 : 荒川化学社製 ロジンエステル系粘着付与樹脂

ウルトラセン725 : 東ソー社製 エチレン-酢酸ビニルコポリマー

スーパークロン930 : 日本製紙社製 塩素化ポリプロピレン 重量平均分子量 約7万、塩素含有率 21%

スーパークロン390 : 日本製紙社製 塩素化ポリプロピレン 重量平均分子量 約2万、塩素含有率 36%

スーパークロン370M : 日本製紙社製 塩素化ポリプロピレン 重量平均分子量 約1万、塩素含有率 30%

スーパークロン814B : 日本製紙社製 塩素化ポリプロピレン 重量平均分子量 約1.5万、塩素含有率 41%

P B 3 0 0 : D A E L I M 社 製 液 状 ポ リ ブ テ ン 重 量 平 均 分 子 量 約 3 0 0

ス ー パ ー オ イ ル M 3 2 : J X エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 製 パ ラ フ ィ ン 系 潤 滑 油
重 量 平 均 分 子 量 約 4 0 0

ダ イ ア ナ プ ロ セ ス オ イ ル N P - 2 4 : 出 光 興 産 株 式 会 社 製 ナ フ テ ン 系 潤 滑
油 重 量 平 均 分 子 量 約 3 0 0

ア ル ミ キ レ ー ト A : 川 研 フ ァ イ ン ケ ム 社 製 ア ル ミ ニ ウ ム ト リ ス (ア セ チ ル
ア セ ト ネ ー ト)

T D I - T M P 溶 液 : 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 3 7 . 5 %)

[0093]

[表3]

評価結果	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
	塗工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ボットライフ	○	○	○	△	○	○	◎	○	○
	粘着力(N/25mm) 対SUS	○	○	○	○	△	○	○	○	○
	粘着力(N/25mm) 対PP	○	○	○	△	○	△	△	△	○
	保持力	◎	○	○	○	◎	◎	△	◎	◎
	投離性	○	◎	○	○	△	◎	◎	◎	◎
	透明性	△	○	○	△	△	○	○	△	△

[表4]

表 4

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
施工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△
ボットライフ	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	◎	○	×	×
粘着力(N/25mm) 対SUS	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
粘着力(N/25mm) 対PP	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	○	○	○	○
保持力	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	○	×
投着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	○	○	○
透明性	△	△	△	△	△	○	○	○	×	△	○	△	×	×

[0095] 表3および表4の結果から実施例1～18の粘着剤は、いずれも良好なポットライフを持ち、密着性と耐熱性が優れている。なお耐熱性は、保持力の結果から判定した。

請求の範囲

- [請求項1] 連鎖移動化合物の存在下、酸性基含有モノマー（a1）6～18質量%、および2-エチルヘキシルアクリレート（a2）15～94重量%を含むモノマー混合物を重合したアクリル系重合体（A）、キレート型硬化剤（B）、有機溶剤（C）（ただし、アルコール（D）は除く）、アルコール（D）およびケト-エノール互変異性体形成化合物（E）の少なくとも一方を含み、
前記連鎖移動化合物は、メチルエチルケトン、チオールおよび粘着付与樹脂からなる群より選択される1種を含み、不揮発分濃度が52～75質量%である、粘着剤。
- [請求項2] 前記モノマー混合物が、さらに水酸基含有モノマーを含む、請求項1記載の粘着剤。
- [請求項3] さらにポリオレフィンを含む、請求項1または2に記載の粘着剤。
- [請求項4] 前記アクリル系重合体（A）の重量平均分子量が30万～90万である、請求項1～3いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項5] 前記アクリル系重合体（A）の分子量分散度が3～12である、請求項1～4いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項6] 粘着剤の25℃における粘度が2000～20000 mPa・sである、請求項1～5いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項7] 基材と、請求項1～6いずれか1項に記載の粘着剤の硬化物である粘着剤層とを備えた、粘着シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/02(2006.01)i

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)

C09J133/08, C09J7/02, C09J11/06, C09J11/08, C09J133/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2014/0329958 A1 (AVERY DENNISON CORP.), 06 November 2014 (06.11.2014), claims 16 to 24; paragraphs [0043], [0061], [0062]; examples 1, 2, 4 to 7; paragraph [0175], table 3 & WO 2013/055978 A1 & EP 2766404 A1 & AU 2012322689 A & CN 103998481 A & KR 10-2014-0085509 A & RU 2014115228 A	1, 3-7
Y	JP 2013-203791 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims; paragraphs [0009], [0015] (Family: none)	1, 3-7

☒ 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
16 February 2017 (16.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-246700 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims; paragraphs [0010], [0044] & WO 2011/136141 A1 & TW 201207069 A & CN 102858872 A & KR 10-2013-0094724 A	1,3-7
Y	JP 2011-063639 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), paragraphs [0012], [0028] & WO 2011/033844 A1 & TW 201118141 A & CN 102482551 A	1,3-7
Y	JP 03-50282 A (H & N Chemical Co.), 04 March 1991 (04.03.1991), claims; page 2, lower right column to page 3, upper right column & US 5194486 A & US 5214094 A claims; column 2, lines 46 to 50 & EP 402291 A1 & DE 69025096 C & DE 69025096 D & CA 2017996 A & AT 133701 T & CA 2017996 A1	1,3-7
A	JP 2014-108968 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 12 June 2014 (12.06.2014), claims & CN 103849332 A & KR 10-2014-0070374 A & TW 201420708 A	1-7
A	JP 2015-117347 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 25 June 2015 (25.06.2015), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2013-216739 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims & KR 10-2013-0113373 A & CN 103361001 A & TW 201343833 A	1-7
P, A	JP 2016-98335 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 30 May 2016 (30.05.2016), claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J133/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/02(2006.01)i

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))

Int.Cl. C09J133/08, C09J7/02, C09J11/06, C09J11/08, C09J133/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	US 2014/0329958 A1 (AVERY DENNISON CORPORATION) 2014.11.06, Claim16-24, [0043], [0061], [0062], example1, 2, 4-7, [0175]の TABLE3 & WO 2013/055978 A1 & EP 2766404 A1 & AU 2012322689 A & CN 103998481 A & KR 10-2014-0085509 A & RU 2014115228 A	1, 3-7
Y	JP 2013-203791 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2013.10.07, 特許請求の範囲, [0009], [0015] (ファミリーなし)	1, 3-7

☑ 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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

16.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲吉▼澤 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

9543

C (続き) . 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
Y	JP 2011-246700 A (日本合成化学工業株式会社) 2011. 12. 08, 特許請求の範囲, [0010], [0044] & WO 2011/136141 A1 & TW 201207069 A & CN 102858872 A & KR 10-2013-0094724 A	1, 3-7
Y	JP 2011-063639 A (綜研化学株式会社) 2011. 03. 31, [0012], [0028] & WO 2011/033844 A1 & TW 201118141 A & CN 102482551 A	1, 3-7
Y	JP 03-50282 A (エツチ・アンド・エヌ・ケミカル・カンパニー) 1991. 03. 04, 特許請求の範囲, 2 頁右下欄-3 頁右上欄 & US 5194486 A & US 5214094 A(claim, 2 欄 46-50 行) & EP 402291 A1 & DE 69025096 C & DE 69025096 D & CA 2017996 A & AT 133701 T & CA 2017996 A1	1, 3-7
A	JP 2014-108968 A (綜研化学株式会社) 2014. 06. 12, 特許請求の範囲 & CN 103849332 A & KR 10-2014-0070374 A & TW 201420708 A	1-7
A	JP 2015-117347 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2015. 06. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2013-216739 A (藤森工業株式会社) 2013. 10. 24, 特許請求の範囲 & KR 10-2013-0113373 A & CN 103361001 A & TW 201343833 A	1-7
P, A	JP 2016-98335 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016. 05. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J133/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/02(2006.01)i

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))

Int.Cl. C09J133/08, C09J7/02, C09J11/06, C09J11/08, C09J133/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	US 2014/0329958 A1 (AVERY DENNISON CORPORATION) 2014.11.06, Claim16-24, [0043], [0061], [0062], example1, 2, 4-7, [0175]の TABLE3 & WO 2013/055978 A1 & EP 2766404 A1 & AU 2012322689 A & CN 103998481 A & KR 10-2014-0085509 A & RU 2014115228 A	1, 3-7
Y	JP 2013-203791 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2013.10.07, 特許請求の範囲, [0009], [0015] (ファミリーなし)	1, 3-7

☑ 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矛盾するものではなく、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

16.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲吉▼澤 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

9543

C (続き) . 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
Y	JP 2011-246700 A (日本合成化学工業株式会社) 2011. 12. 08, 特許請求の範囲, [0010], [0044] & WO 2011/136141 A1 & TW 201207069 A & CN 102858872 A & KR 10-2013-0094724 A	1, 3-7
Y	JP 2011-063639 A (綜研化学株式会社) 2011. 03. 31, [0012], [0028] & WO 2011/033844 A1 & TW 201118141 A & CN 102482551 A	1, 3-7
Y	JP 03-50282 A (エツチ・アンド・エヌ・ケミカル・カンパニー) 1991. 03. 04, 特許請求の範囲, 2 頁右下欄-3 頁右上欄 & US 5194486 A & US 5214094 A(claim, 2 欄 46-50 行) & EP 402291 A1 & DE 69025096 C & DE 69025096 D & CA 2017996 A & AT 133701 T & CA 2017996 A1	1, 3-7
A	JP 2014-108968 A (綜研化学株式会社) 2014. 06. 12, 特許請求の範囲 & CN 103849332 A & KR 10-2014-0070374 A & TW 201420708 A	1-7
A	JP 2015-117347 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2015. 06. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2013-216739 A (藤森工業株式会社) 2013. 10. 24, 特許請求の範囲 & KR 10-2013-0113373 A & CN 103361001 A & TW 201343833 A	1-7
P, A	JP 2016-98335 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016. 05. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7