

(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6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210579 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 11/06 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)
C09J 133/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015120
- (22) 国際出願日: 2022年3月28日(28.03.2022)
- (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 2021-055863 2021年3月29日(29.03.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 翔(KATO Sho); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.);
〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (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).

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE, ADHESIVE SHEET, AND LAMINATE OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物、およびそれを用いてなる粘着剤、粘着シート、ならびに積層体

(57) Abstract: The following is provided as an adhesive composition having excellent adhesiveness in a frozen state at -10°C even while decreasing the amount of petroleum-derived materials used, that forms an adhesive having excellent curved surface adhesiveness. An adhesive composition containing an acrylic resin (A) and a tackifier (B), wherein the adhesive composition is characterized by containing from 0 mass% to less than 30 mass% of a functional group-free less than C8 alkyl (meth)acrylate (a3) together with an n-octyl (meth)acrylate (a1) as a copolymer component (a) of the acrylic resin (A), by containing at least one selected from polymerized rosin resins (B1), disproportionated rosin resins (B2), and hydrogenated rosin resins (B3) as the tackifier (B), and by the total amount of the polymerized rosin resin (B1), disproportionated rosin resin (B2), and hydrogenated rosin resin (B3) being 75 mass% or more of the entire tackifier (B).

(57) 要約: 石油由来の材料の使用量を低減しながらも、 -10°C という冷凍状態での粘着性にも優れ、さらに曲面接着性に優れる粘着剤を形成する粘着剤組成物として下記を提供する。アクリル系樹脂(A)と粘着付与剤(B)を含有する粘着剤組成物であって、前記アクリル系樹脂(A)の共重合成分(a)として、n-オクチル(メタ)アクリレート(a1)を含有すると共に、官能基を有しない炭素数8未満のアルキル(メタ)アクリレート(a3)を0質量%以上30質量%未満含有し、前記粘着付与剤(B)として、重合ロジン系樹脂(B1)、不均化ロジン系樹脂(B2)、および水添ロジン系樹脂(B3)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、前記重合ロジン系樹脂(B1)、不均化ロジン系樹脂(B2)、および水添ロジン系樹脂(B3)の合計量が前記粘着付与剤(B)全体の75質量%以上であることを特徴とする粘着剤組成物。

WO 2022/210579 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

粘着剤組成物、およびそれを用いてなる粘着剤、粘着シート、ならびに積層体

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物に関し、更に詳しくは、冷凍食品用の粘着テープ等、 -10°C の冷凍環境下においても使用できる粘着剤組成物に関する。そして、本発明は、常温での粘着性に加えて、 -10°C という冷凍状態での粘着性にも優れ、さらに曲面接着性に優れる粘着剤、粘着シートおよび積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、粘着テープまたは粘着シート用等の粘着剤としては天然ゴム系粘着剤またはアクリル系粘着剤が知られている。アクリル系粘着剤としては、特定のアルキル（メタ）アクリレートを必須構成単位とする（共）重合体が開発されている。

[0003] しかし、アクリル系粘着剤については、その原料に石油を使用することが多く、使用後の廃棄処理により、二酸化炭素が排出されるため、石油資源の枯渇や地球温暖化への影響が懸念され、再生可能な材料である生物由来原料の、中でも植物由来原料の使用が推奨されている。

[0004] 特許文献1には、再生可能資源である2-アルキルアルカノールの（メタ）アクリレートエステルを必須成分とする（コ）ポリマーを含む感圧接着剤組成物が提案されている。

しかしながら、特許文献1の感圧接着剤組成物には、石油由来の成分も多く含んでおり、再生可能な材料をより多く用いることが必要であった。

[0005] また、特許文献2には生物由来の炭素を7～14個含むアクリルモノマーおよび／または生物由来の炭素を7～13個含むビニルモノマーに由来する構成単位を48重量%以上含有する粘着剤が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2013-523913号公報
特許文献2：国際公開第2019/244595号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記特許文献1および2の開示技術では、常温（25℃程度）での粘着力に優れるが、低温での粘着性については、満足いくものではなかった。さらには、曲面での接着性については考慮されておらず、検討の余地があった。
- [0008] そこで、本発明ではこのような背景下において、石油由来の材料の使用量を低減しながらも、-10℃という冷凍状態での粘着性にも優れ、さらに曲面接着性に優れる粘着剤を形成する粘着剤組成物、およびそれを用いてなる粘着剤、粘着シート、ならびに積層体を提供する。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、アクリル系樹脂（A）と粘着付与剤（B）を含有する粘着剤組成物であって、
- アクリル系樹脂（A）の共重成分（a）として、n-オクチル（メタ）アクリレート（a1）を含有し、
- 粘着付与剤（B）として、重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、
- 重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）の合計量が粘着付与剤（B）全体の75質量%以上である粘着剤組成物が、石油由来の材料の使用量を低減しながら、-10℃という冷凍状態での粘着性にも優れ、さらに曲面接着性に優れる粘着剤を得られることを見出した。

[0010] すなわち、本発明の要旨は、次の通りである。

<1>

アクリル系樹脂（A）と粘着付与剤（B）を含有する粘着剤組成物であつて、

前記アクリル系樹脂（A）の共重合成分（a）として、n-オクチル（メタ）アクリレート（a1）を含有すると共に、官能基を有しないアルキル炭素数8未満のアルキル（メタ）アクリレート（a3）を共重合成分（a）中に0質量%以上30質量%未満含有し、

前記粘着付与剤（B）として、重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、

前記重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）の合計量が前記粘着付与剤（B）全体の75質量%以上であることを特徴とする粘着剤組成物。

<2>

前記アクリル系樹脂（A）が、官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a2）を含有することを特徴とする<1>記載の粘着剤組成物。

<3>

前記官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a2）が、カルボキシ基含有（メタ）アクリル系モノマーおよび水酸基含有（メタ）アクリル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする<2>記載の粘着剤組成物。

<4>

前記アクリル系樹脂（A）の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする<1>~<3>のいずれかに記載の粘着剤組成物。

<5>

前記アクリル系樹脂（A）のガラス転移温度が-85℃以上であることを特徴とする<1>~<4>のいずれかに記載の粘着剤組成物。

<6>

さらに架橋剤（C）を含有することを特徴とする<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が架橋されてなることを特徴とする粘着剤。

<8>

<7>に記載の粘着剤からなる粘着剤層を有することを特徴とする粘着シート。

<9>

<7>に記載の粘着剤からなる粘着剤層と、前記粘着剤層に積層された他の部材とを備えることを特徴とする積層体。

発明の効果

[0011] 本発明の粘着剤組成物は、石油由来の材料の使用量を低減しながらも、-10℃という冷凍状態での粘着性にも優れ、さらに曲面接着性に優れる粘着剤を得られるものである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とはアクリルあるいはメタクリルを、「（メタ）アクリロイル」とはアクリロイルあるいはメタクリロイルを、「（メタ）アクリレート」とはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。

また、「アクリル系樹脂」とは、少なくとも1種の（メタ）アクリレート系モノマーを含む重合成分を重合して得られる樹脂である。

また、本発明において「X～Y」（X、Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」または「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）または「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」または「Y未満であることが好ましい」旨の意も包含する。

さらに、「yおよび／またはz（y、zは任意の構成）」とは、yおよびzの少なくとも一方を意味するものであって、yのみ、zのみ、yおよびz、の3通りを意味するものである。

[0013] 本発明の一実施形態に係る粘着剤組成物（以下、「本粘着剤組成物」という場合がある）は、アクリル系樹脂（A）、粘着付与剤（B）を含有する。

以下、かかる構成成分について順番に説明する。

[0014] <アクリル系樹脂（A）>

本粘着剤組成物に用いられるアクリル系樹脂（A）は、共重合成分（a）としてn-オクチル（メタ）アクリレート（a1）を含有するものであり、共重合成分（a）のモノマーを共重合して得られるものである。

[0015] [n-オクチル（メタ）アクリレート（a1）]

n-オクチル（メタ）アクリレート（a1）としては、生物由来の炭素を含むn-オクチル（メタ）アクリレート、石油由来の炭素を含むn-オクチル（メタ）アクリレートが挙げられ、これらは単独でもしくは併せて用いることができる。中でも、環境問題の点から、生物由来の炭素を含むn-オクチル（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。

[0016] 生物由来の炭素を含むn-オクチル（メタ）アクリレートは、生物由来の炭素を含むものであれば製法は問わないが、例えば、天然油脂に含まれる油脂を加水分解し、得られる脂肪酸の分留により取り出したカプリル酸を水素還元して得たn-オクチルアルコールと、アクリル酸とのエステル化反応により調製することができる。

[0017] n-オクチル（メタ）アクリレート（a1）の含有量は、全共重合成分（a）に対して、50質量%以上であり、好ましくは60～99.9質量%、より好ましくは70～99.8質量%、更に好ましくは80～99.7質量%である。かかる含有量が少なすぎると粘着物性が低下する傾向がある。多

すぎると凝集力の低下により曲面接着性が低下する傾向がある。

[0018] 〔官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2）〕

本粘着剤組成物に用いられるアクリル系樹脂（A）には、官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2）を含有することが好ましい。かかる官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2）は、上記（a 1）成分以外の、官能基を含有する（メタ）アクリル系モノマーであればよく、例えば、水酸基含有（メタ）アクリル系モノマー、カルボキシ基含有（メタ）アクリル系モノマー、アミノ基含有（メタ）アクリル系モノマー、アミド基含有（メタ）アクリル系モノマー、グリシジル基含有（メタ）アクリル系モノマー、スルホン基含有（メタ）アクリル系モノマー、アセトアセチル基含有（メタ）アクリル系モノマー、イソシアネート基含有（メタ）アクリル系モノマー等が好ましく挙げられる。これらは1種を単独でもしくは2種以上を併せて用いることができる。中でも、カルボキシ基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2-1）および水酸基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2-2）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することがより好ましい。

[0019] 官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2）の含有量は、全共重成分（a）に対して、0～20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～15質量%、更に好ましくは1～12質量%、特に好ましくは1.5～8質量%である。かかる含有量が少なすぎると凝集力が低下し、曲面接着性が不足する傾向にある。多すぎると冷凍環境下での粘着性が低下する傾向がある。

[0020] カルボキシ基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2-1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等のアクリル酸のダイマー酸等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。中でも、耐熱性の点、重合時の安定性の点で（メタ）アクリル酸を用いることが好ましい。また、環境問題の点で、地球環境にやさしい植物由来のアクリル酸のダイマー酸を用いることが好ましい。

[0021] カルボキシ基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2-1）の含有量は、

全共重合成分（a）に対して、0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～8質量%、更に好ましくは1～5質量%、特に好ましくは1.5～4質量%である。かかる含有量が少なすぎると凝集力が低下し、曲面接着性が不足する傾向にある。多すぎると冷凍環境下での粘着性が低下する傾向がある。

[0022] 水酸基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2-2）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、5-ヒドロキシペンチル（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）アクリレート等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性モノマー；ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のオキシアルキレン変性モノマー；2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド等の1級水酸基含有モノマー；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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の2級水酸基含有モノマー；2,2-ジメチル-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；が挙げられる。

[0023] 上記水酸基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2-2）の中でも、後述する架橋剤との反応性と汎用性の点で1級水酸基含有モノマーが好ましく、重合時の安定性の点で2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく、架橋剤（C）との反応性が速くエージングが短くなる点で4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを使用することが好ましい。更には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよび4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートは、モノマー調製時にジ（メタ）アクリレート等の不純物が少なく、純度が高いものが得られ製造しやすい点で好ましい。

[0024] 水酸基含有（メタ）アクリル系モノマー（a 2-2）の含有量は全共重合

成分 (a) に対して、0～1 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.05～0.5 質量%であり、更に好ましくは 0.08～0.3 質量%である。かかる含有量が少なすぎると凝集力が低下し、粘着性が低下する傾向にある。多すぎると架橋剤配合時のポットライフが短くなってしまいハンドリング性が低下する傾向がある。

[0025] 上記アミノ基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、アミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、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。

[0026] 上記アミド基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、n-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリ、ジメチル (メタ) アクリルアミド、ジエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド系モノマー等が挙げられる。

[0027] 上記グリシジル基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アリルグリシジル等が挙げられる。

[0028] 上記スルホン基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチロールプロパンスルホン酸等が挙げられる。

[0029] 上記アセトアセチル基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、2-(アセトアセトキシ)エチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0030] 上記イソシアネート基含有 (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレート、2-(2-メタクリロイルオキシエチルオキシ)エチルイソシアネート、1, 1-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0031] 上記の、アミノ基含有 (メタ) アクリル系モノマー、アミド基含有 (メタ) アクリル系モノマー、グリシジル基含有 (メタ) アクリル系モノマー、スルホン基含有 (メタ) アクリル系モノマー、アセトアセチル基含有 (メタ)

アクリル系モノマー、およびイソシアネート基含有（メタ）アクリル系モノマーの含有量は、通常、0～10質量%である。

[0032] 〔官能基を有しないアルキル炭素数8未満のアルキル（メタ）アクリレート（a3）〕

本粘着剤組成物に用いられるアクリル系樹脂（A）は、共重合成分（a）として官能基を有しないアルキル炭素数8未満のアルキル（メタ）アクリレート（a3）を含有する。

官能基を有しないアルキル炭素数8未満のアルキル（メタ）アクリレート（a3）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*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*s*o*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*e*r*t-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0033] かかる官能基を有しないアルキル炭素数8未満のアルキル（メタ）アクリレート（a3）の含有量は0質量%以上30質量%未満であり、好ましくは20質量%未満、より好ましくは10質量%未満、更に好ましくは5質量%未満である。

かかる含有量が多くなると、冷凍条件下での粘着力が低下し、特に被着体としてポリオレフィンを用いた場合に粘着力が低下する傾向がある。また、アクリル系粘着剤組成物のバイオマス度が低下することがある。

[0034] 〔その他の重合性モノマー（a4）〕

上記その他の重合性モノマー（a4）として、上記（a1）、（a2）、および（a3）以外の、他の重合性モノマーであればよく、例えば、炭素数8以上のアルキル（メタ）アクリレート系モノマー；窒素含有モノマー；脂環構造含有モノマー；芳香族モノマー；アルコキシ基含有モノマー等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0035] 上記アルキル（メタ）アクリレート系モノマー（a4）としては、例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*i*s*o*-オクチルアクリレー

ト、i s o-デシル（メタ）アクリレート、n-ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレート、i s o-ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

中でもバイオマス度を向上させやすい点で、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、ベヘニル（メタ）アクリレートが好ましく、粘着性の点でラウリル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0036] 上記窒素含有モノマーとしては、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール等の環状構造を有する窒素含有モノマー等が挙げられる。

[0037] 上記脂環構造含有モノマーとしては、例えば、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、ジシクロペンタニル（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オキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-アダマンチル（メタ）アクリレート等の脂環構造を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

中でも、バイオマス度を向上させやすい点で、イソボルニル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0038] 上記芳香族モノマーとしては、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシプロピル（メタ）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、フェノキシジ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、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の芳香環を一つ有する（メタ）アクリレート；フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、エトキシ化-*o*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート等の芳香環を二つ有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0039] 上記アルコキシ基含有モノマーとしては、例えば、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-メトキシブチル(メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ) アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0040] また、ほかにもエチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸；スチレンスルホン酸あるいはその塩、アリルアセトアセテート等が挙げられる。

[0041] その他の重合性モノマー(a4)は、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができるが、全共重合成分(a)に対して20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%である。

[0042] <アクリル系樹脂(A)の製造方法>

アクリル系樹脂(A)の製造方法としては、上記共重合成分(a)を用いて、溶液ラジカル重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合等の従来公知の方法を用いることができる。例えば、有機溶媒中に、適宜選択してなる重合成分、重合開始剤を混合あるいは滴下し、所定の重合条件にて重合する方法等が挙げられ、中でも、溶液ラジカル重合、塊状重合が好ましく、安定にアクリル系樹脂(A)が得られる点で、溶液ラジカル重合が特に好ましい。

[0043] 上記重合反応に用いられる有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類；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のケトン類；等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044] これらの有機溶媒の中でも、重合反応のしやすさ、連鎖移動の効果、粘着剤組成物の塗工時の乾燥のしやすさ、安全上の点から、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類が好ましく、中でも酢酸エチルが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

有機溶媒の使用量は、通常、共重合成分（a）100質量部に対して10～900質量部である。

[0045] また、かかる溶液ラジカル重合に用いられる重合開始剤としては、例えば、通常のラジカル重合開始剤である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、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（メチルプロピオン酸）等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物；等が挙げられ、使用するモノマーに合わせて適宜選択して用いることができる。これらの重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合開始剤の使用量は、通常、共重合成分（a）100質量部に対して0.01～5質量部である。

[0046] このようにして、本粘着剤組成物に用いられるアクリル系樹脂（A）が得られる。

[0047] <アクリル系樹脂（A）の物性>

アクリル系樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）は、10万以上が好ましく、より好ましくは10万～150万、更に好ましくは15万～100万、特に好ましくは20万～80万である。かかる重量平均分子量が小さすぎると、凝集力が不足し粘着性が低下する傾向がある。また、かかる重量平均分子量が大きすぎると、粘度が高くなりすぎ、重合時のスケーリングが多くなったり、ハンドリング性が低下する傾向がある。

[0048] また、アクリル系樹脂（A）の分散度〔重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n）〕は、10以下であることが好ましく、より好ましくは7以下である。かかる分散度が高すぎると凝集力が低下する傾向がある。なお、分散度の下限は通常1である。

[0049] アクリル系樹脂（A）の重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフ（日本ウォーターズ

社製、「Waters 2695 (本体)」と「Waters 2414 (検出器)」)に、カラム：Shodex GPC KF-806L (排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10000段/本、充填剤材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $10 \mu\text{m}$)を3本直列に接続して用いることにより測定することができ、数平均分子量も同様の方法で測定することができる。また分散度は、上記重量平均分子量と数平均分子量の測定値より求めることができる。

[0050] アクリル系樹脂 (A) のガラス転移温度 (T_g) は、 -85°C 以上が好ましく、より好ましくは $-80 \sim 20^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $-75 \sim 0^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $-70 \sim -10^\circ\text{C}$ 、殊に好ましくは $-65 \sim -30^\circ\text{C}$ である。かかるガラス転移温度が低すぎると、凝集力が低くなり曲面接着性が低下する傾向にあり、高すぎると硬化前のタックが低くなり冷凍環境下での粘着性が低下する傾向がある。

[0051] なお、上記ガラス転移温度は下記のFoxの式より算出されるものである。

[数1]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{g_a}} + \frac{W_b}{T_{g_b}} + \dots + \frac{W_n}{T_{g_n}}$$

T_g : 重合体のガラス転移温度 (K)

T_{g_a} : モノマーAのホモポリマーのガラス転移温度 (K)

W_a : モノマーAの質量分率

T_{g_b} : モノマーBのホモポリマーのガラス転移温度 (K)

W_b : モノマーBの質量分率

T_{g_n} : モノマーNのホモポリマーのガラス転移温度 (K)

W_n : モノマーNの質量分率

($W_a + W_b + \dots + W_n = 1$)

[0052] 即ち、アクリル系樹脂 (A) を構成するそれぞれのモノマーのホモポリマ

ーとした際のガラス転移温度および質量分率を $F \circ x$ の式に当てはめて算出した値である。

なお、アクリル系樹脂（A）を構成するモノマーのホモポリマーとした際のガラス転移温度は、通常、示差走査熱量計（DSC）により測定されるものであり、JIS K 7121-1987や、JIS K 6240に準拠した方法で測定することができる。

[0053] アクリル系樹脂（A）は、粘着剤組成物の主成分であり、粘着剤組成物に対し50質量%以上が好ましく、より好ましくは60～98質量%、更に好ましくは70～95質量%、特に好ましくは75～93質量%である。かかる範囲外であると、本発明の効果が得られにくくなる傾向がある。

[0054] 上記希釈されたアクリル系樹脂（A）の粘度は、500～30000 mPa・s / 25℃が好ましく、1000～10000 mPa・s / 25℃がより好ましい。粘度が低すぎると比重の重い成分を用いた場合、その成分が沈降し易くなり、アクリル系樹脂（A）中の成分の濃度が不均一となる傾向がある。

[0055] アクリル系樹脂（A）におけるバイオマス度は、環境負荷低減の点から、40質量%以上であることが好ましく、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上である。上限は100質量%である。

また、バイオマス度は、下記に示す算出方法のうち、いずれかの方法により得られる値が上記範囲内であればよい。

[0056] （計算方法）

アクリル系樹脂（A）のバイオマス度（質量%） = [（アクリル系樹脂（A）を製造する際に使用する生物由来の各原料のバイオマス度） × （アクリル系樹脂（A）を製造する際に使用する生物由来の各原料の質量）の総和] / （アクリル系樹脂（A）の総質量） × 100

[0057] また、上記バイオマス度は、生物由来の炭素含有率ともいい、NMRで組成比を解析し、その生物由来モノマーの炭素数 / 全体の炭素数を計算することによっても求めることができる。

[0058] 生物由来の炭素には一定割合の放射性同位体（C-14）が含まれるのに対し、石油由来の炭素にはC-14がほとんど含まれない。そのため、上記バイオマス度は、粘着剤に含まれるC-14の濃度を測定することによっても算出することができる。具体的には、多くのバイオプラスチック業界で利用されている規格であるASTM D6866に準じて測定することができる。

[0059] <粘着付与剤（B）>

本粘着剤組成物に用いられる粘着付与剤（B）は、重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。中でも、重合ロジン系樹脂（B1）および不均化ロジン系樹脂（B2）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0060] [重合ロジン系樹脂（B1）]

重合ロジン系樹脂（B1）とは、未変性ロジンを重合したもの（重合ロジン）、および／またはその誘導体であり、これらの中でも粘度安定性と色調安定性の理由で、好ましくはロジン中のカルボキシ基と水酸基含有化合物がエステル化されたもの（重合ロジンのエステル化物）である。ここで、重合ロジンのエステル化物としては、例えば、重合ロジンの、メチルエステル、トリエチレングリコールエステル、グリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

重合ロジン系樹脂（B1）の軟化点としては、20～180℃であることが好ましく、より好ましくは50～160℃、更に好ましくは70～140℃である。高すぎても低すぎても冷凍環境下での粘着性や曲面接着性が低下する傾向がある。

[0061] 重合ロジン系樹脂（B1）の中でも、環境負荷低減の点から、生物由来の重合ロジン系樹脂が好ましく用いられ、重合ロジン系樹脂（B1）におけるバイオマス度は、70質量%以上が好ましい。

[0062] [不均化ロジン系樹脂 (B2)]

不均化ロジン系樹脂 (B2) とは、未変性ロジンを不均化により変性したもの (不均化ロジン)、および/またはその誘導体であり、これらの中でも粘度安定性と色調安定性の理由で、好ましくはロジン中のカルボキシ基と水酸基含有化合物がエステル化されたもの (不均化ロジンのエステル化物) である。ここで、不均化ロジンのエステル化物としては、例えば、不均化ロジンの、メチルエステル、トリエチレングリコールエステル、グリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

不均化ロジン系樹脂 (B2) の軟化点としては、30~180℃であることが好ましく、より好ましくは50~160℃、更に好ましくは70~140℃である。高すぎても低すぎても粘着性が低下する傾向がある。

[0063] 不均化ロジン系樹脂 (B2) の中でも、環境負荷低減の点から、生物由来の不均化ロジンが好ましく用いられ、不均化ロジン系樹脂 (B2) におけるバイオマス度は、70質量%以上が好ましい。

[0064] [水添ロジン系樹脂 (B3)]

水添ロジン系樹脂 (B3) とは、未変性ロジンを水添により変性したもの (水添ロジン)、および/またはその誘導体であり、これらの中でも粘度安定性と色調安定性の理由で、好ましくはロジン中のカルボキシ基と水酸基含有化合物がエステル化されたもの (水添ロジンのエステル化物) である。ここで、水添ロジンのエステル化物としては、例えば、水添ロジンの、メチルエステル、トリエチレングリコールエステル、グリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

水添ロジン系樹脂 (B3) の軟化点としては、30~180℃であることが好ましく、より好ましくは50~160℃、更に好ましくは70~140℃である。高すぎても低すぎても粘着性が低下する傾向がある。

[0065] 水添ロジン系樹脂 (B3) の中でも、環境負荷低減の点から、生物由来の

水添ロジンが好ましく用いられ、水添ロジン系樹脂（B3）における生物由来炭素含有率は、70質量%以上が好ましい。

[0066] また、粘着付与剤（B）には、上記重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）以外の粘着付与剤を含有してもよいが、重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）の合計量が、粘着付与剤（B）全体の75質量%以上である。好ましくはかかる合計量が80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、最も好ましくは100質量%である。かかる含有量が少なすぎると、本発明の効果が得られにくくなる。

[0067] 上記重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）以外の粘着付与剤としては、（B1）、（B2）、（B3）以外のロジン系樹脂（B4）、フェノール系樹脂、テルペン系樹脂、変性テルペン系樹脂、炭化水素系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、エラストマー系樹脂、ケトン系樹脂等を含むことができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0068] 粘着付与剤（B）の含有量は、アクリル系樹脂（A）100質量部（固形分）に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、より好ましくは5～40質量部、更に好ましくは10～30質量部、特に好ましくは15～25質量部である。かかる含有量が少なすぎると、本発明の効果が得られにくくなる傾向がある。

[0069] 粘着付与剤（B）におけるバイオマス度は、環境負荷低減の点から、70質量%以上が好ましく、より好ましくは75質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、上限は100質量%である。かかる含有量は多ければ多いほど、再生可能資源が増えることから好ましい。

また、バイオマス度は、下記に示す算出方法のうち、いずれかの方法により得られる値が上記範囲内であればよい。

[0070] （計算方法）

粘着付与剤（B）のバイオマス度（質量％）＝〔（粘着付与剤（B）を製造する際に使用する生物由来の各原料のバイオマス度）×（粘着付与剤（B）を製造する際に使用する生物由来の各原料の質量）の総和〕／（粘着付与剤（B）の総質量）×100

[0071] また、上記バイオマス度は、NMRで組成比を解析し、その生物由来モノマーの炭素数／全体の炭素数を計算することによっても求めることができる。

[0072] 生物由来の炭素には一定割合の放射性同位体（C-14）が含まれるのに対し、石油由来の炭素にはC-14がほとんど含まれない。そのため、上記バイオマス度は、粘着剤に含まれるC-14の濃度を測定することによっても算出することができる。具体的には、多くのバイオプラスチック業界で利用されている規格であるASTM D6866に準じて測定することができる。

[0073] <架橋剤（C）>

本粘着剤組成物は、上記アクリル系樹脂（A）および粘着付与剤（B）の他に、架橋剤（C）を含有することが好ましい。

架橋剤（C）は、粘着剤を形成した際の弾性率を向上させ、基材や被着体に含まれる成分の移行を防止し、耐久性を向上させる点で好ましい。

[0074] 架橋剤（C）とは、アクリル系樹脂（A）中の官能基と反応し、架橋構造を形成する化合物であり、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、アミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤等が挙げられる。これらの中でも被着体との接着性を向上させる点やアクリル系樹脂（A）との反応性に優れる点で、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤を用いることが好ましく、特にはイソシアネート系架橋剤が好ましい。

架橋剤（C）は、1種を単独でもしくは2種以上を併せて用いることができる。

[0075] 上記イソシアネート系架橋剤としては、例えば、芳香族系イソシアネート

系化合物、脂環族系イソシアネート系化合物、脂肪族系イソシアネート系化合物等が挙げられる。

上記芳香族系イソシアネート系化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等のトリレンジイソシアネート系化合物；1, 3-キシリレンジイソシアネート等のキシリレンジイソシアネート系化合物；ジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアネート等のジフェニルメタン系化合物；1, 5-ナフタレンジイソシアネート等のナフタレンジイソシアネート系化合物；等が挙げられる。

上記脂環族系イソシアネート系化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

上記脂肪族系イソシアネート系化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

また、上記イソシアネート系化合物のアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体等が挙げられる。

[0076] これらイソシアネート系架橋剤の中でも、トリレンジイソシアネート系化合物がポットライフと耐久性の点で好ましく、キシリレンジイソシアネート系化合物およびイソシアヌレート骨格含有イソシアネート系化合物がエージング時間短縮の点で好ましく、芳香環非含有イソシアネート系化合物が耐黄変性の点で好ましい。これらの中での具体例としては、例えば、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およびヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種のイソシアネート系化合物とトリメチロールプロパンとのアダクト体、および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およびヘキサメチレンジイソシアネート

からなる群から選ばれる少なくとも1種のイソシアネート系化合物とトリメチロールプロパンとのイソシアヌレート体が挙げられ、これらアダクト体およびイソシアヌレート体は、耐久性、ポットライフ、架橋速度のバランスに優れている点で好ましい。

[0077] 上記エポキシ系架橋剤としては、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン型のエポキシ樹脂、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、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエリスリトール、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0078] 上記アジリジン系架橋剤としては、例えば、テトラメチロールメタンートリーβ-アジリジニルプロピオネート、トリメチロールプロパンートリーβ-アジリジニルプロピオネート、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)等が挙げられる。

[0079] 上記メラミン系架橋剤としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサプトキシメチルメラミン、ヘキサペンチルオキシメチルメラミン、ヘキサヘキシルオキシメチルメラミン、メラミン樹脂等が挙げられる。

[0080] 上記アルデヒド系架橋剤としては、例えば、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、マレインジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

[0081] 上記アミン系架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルジアミン、ポリエチレンイミン、ヘキサメチレンテトラアミン、ジエチレントリアミン、トリエチルテトラアミン、イソホロンジアミン、アミノ樹

脂、ポリアミド等が挙げられる。

[0082] 上記金属キレート系架橋剤としては、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と、アセチルアセトンやアセトアセチルエステル等の配位子との配位化合物等が挙げられる。

[0083] 架橋剤 (C) を用いる場合、その含有量は、アクリル系樹脂 (A) 100 質量部 (固形分) に対して、0.005~30 質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~10 質量部、更に好ましくは0.03~5 質量部、特に好ましくは0.05~3 質量部である。かかる含有量が少なすぎると、耐久性を向上させる効果が得られにくい傾向があり、多すぎると応力緩和性が低下して被着体の基板が反りやすくなったり、長時間のエージングが必要となったりする傾向がある。

[0084] <シランカップリング剤 (D)>

本粘着剤組成物では、さらにシランカップリング剤 (D) を含有してもよい。本粘着剤組成物に用いられるシランカップリング剤とは、アルコキシシリル基とその他の官能基を有するシラン化合物の総称である。

本粘着剤組成物におけるシランカップリング剤はメルカプト基を有することが好ましい。

[0085] かかるシランカップリング剤 (D) は、モノマータイプであってもいいし、一部が加水分解縮合したオリゴマータイプであってもいい。これらの中でも乾燥時や熱硬化時の揮発が少ない点、粘着剤層に気泡が発生しにくく耐湿熱性が良好な点でオリゴマータイプや分子量が500以上のシランカップリング剤が好ましい。

[0086] 本粘着剤組成物でシランカップリング剤 (D) を用いる場合の含有量は、アクリル系樹脂 (A) 100 質量部に対して、0.01~5 質量部が好ましく、より好ましくは0.05~2 質量部、更に好ましくは0.1~1.5 質量部である。かかる含有量が少なすぎると耐湿熱性が低下する傾向にあり、多すぎると硬化直後の接着力が低下する傾向にある。

[0087] <任意成分>

本粘着剤組成物においては、上記各成分の他に、任意成分として、例えば、カーボンや金属等の導電剤；金属粒子やガラス粒子等の無機フィラー；充填剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；イオン性化合物、過酸化物、ウレタン化触媒等の架橋促進剤；アセチルアセトン等の架橋遅延剤等の各種添加剤を含有することもできる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0088] なお、本粘着剤組成物は、上記任意成分の他にも、粘着剤組成物の構成成分の製造原料等に含まれる不純物等が本発明の効果を損なわない範囲で含有していてもよい。

[0089] 上記任意成分を用いる場合、その含有量は、アクリル系樹脂（A）100質量部に対して、5質量部以下であることが好ましく、より好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0.5質量部以下である。下限値は通常0質量部である。かかる含有量が多すぎると、本発明の効果を損なう傾向にある。

[0090] <粘着剤組成物>

本粘着剤組成物は、上記アクリル系樹脂（A）と粘着付与剤（B）に加え、必要に応じて架橋剤（C）、さらに必要に応じて任意成分を混合することにより得ることができる。

[0091] これらの成分の混合方法については、特に限定されるものではなく、各成分を一括で混合する方法や、任意の成分を混合した後、残りの成分を一括または順次混合する方法等、種々の方法を採用することができる。

[0092] 本粘着剤組成物におけるバイオマス度は、環境負荷低減の点から、30質量%以上が好ましく、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上である。なお、上限は100質量%である。

[0093] 上記粘着剤組成物のバイオマス度とは、粘着剤組成物の総質量に対する粘着剤組成物を製造する際に使用する生物由来の原料の質量の割合であり、例えば、下記の式により求めることができる。

粘着剤組成物のバイオマス度（質量％）＝〔（粘着剤組成物を製造する際に使用する生物由来の各原料のバイオマス度）×（粘着剤組成物を製造する際に使用する生物由来の各原料の質量）の総和〕／（粘着剤組成物の総質量）×100

[0094] また、上記粘着剤組成物のバイオマス度は、前述のNMRを用いた方法や、天然放射性炭素C-14を用いた方法によっても測定することができる。なお、バイオマス度は、上記の算出方法のうち、いずれかの方法により得られる値が上記範囲内であればよい。

[0095] [粘着剤、粘着シート、および積層体]

本粘着剤組成物は、溶剤が含まれている場合は乾燥することで粘着剤とすることができる。また、本粘着剤組成物は、架橋することで粘着剤とすることもできる。

この粘着剤を含有する粘着剤層をプラスチックフィルム等の基材に積層形成することにより、基材／粘着剤層の積層構造を有する粘着シートを得ることができる。さらに、この粘着剤層を被着体上に積層することにより、被着体／粘着剤層の積層構造を有する積層体を得ることができる。なお、以下では基材と被着体を総括して「部材」ともいう。

[0096] 上記粘着シートとしては、基材に粘着剤層が積層された粘着シートの他に、粘着剤層の両面にセパレータ（剥離シート）を積層した基材レスの両面粘着シートがあり、取り扱い易さの点で両面粘着シートが好適である。

[0097] 上記粘着シートの製造方法としては、例えば、基材上に粘着剤組成物を塗工し、乾燥させることで製造することができる。また架橋剤（C）を用いた場合は、乾燥後に粘着剤層にセパレータを貼合し、常温（加温しない状態）でのエージングおよびエポキシ化合物が硬化しない程度の加温状態でのエージングの少なくとも一方によるエージング処理を行う方法等が挙げられる。なお、粘着剤組成物をセパレータに塗工し、乾燥させた後、当該セパレータと剥離力の異なる他のセパレータを貼合し、エージング処理を行なうことにより、基材レスの両面粘着シートを製造することができる。

[0098] 上記粘着剤組成物の塗工に際しては、この粘着剤組成物を溶剤で希釈して塗工することが好ましく、固形分濃度は、好ましくは5～65質量%、より好ましくは20～55質量%である。

また、上記溶剤としては、粘着剤組成物を溶解または分散させるものであれば特に限定されない。例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール、プロピルアルコール等のアルコール系溶剤；等を用いることができる。中でも、溶解性、乾燥性、価格等の点から酢酸エチルが好適に用いられる。

[0099] 上記粘着剤組成物の塗工方法としては、例えば、ロールコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング、スクリーン印刷等の方法が挙げられる。

[0100] 粘着シートにおける粘着剤層の厚みは、好ましくは5～250 μm 、より好ましくは25～200 μm 、更に好ましくは50～175 μm である。上記粘着剤層が薄すぎると、厚み精度が低下したり接着力が低くなったりする傾向があり、上記粘着剤層が厚すぎると、粘着シートをロール状にした際に端部から粘着剤層がはみ出してロールを汚染する傾向がある。

[0101] 粘着剤層（粘着剤）のゲル分率は、部材との密着性、リワーク性、粘着性の点から、好ましくは0～99質量%、より好ましくは20～95質量%、更に好ましくは30～80質量%である。粘着剤層のゲル分率が高すぎると、粘着シートを部材に貼り合わせる際に、粘着剤層と部材界面との十分な密着性が得られず粘着性が低下する傾向がある。

[0102] 上記ゲル分率は、架橋度（硬化度合い）の目安となるもので、例えば、以下の方法にて算出される。まず、基材の表面に粘着剤層が積層されている粘着シートから粘着剤をピックアップにより採取し、当該粘着剤を200メッシュのSUS製金網で包み、23 $^{\circ}\text{C}$ に調整した酢酸エチル中に24時間浸漬する。酢酸エチル浸漬の前後における粘着剤の質量をそれぞれ測定し、両質量

の差を金網中に残存した不溶解の粘着剤の質量とする。酢酸エチル浸漬前における粘着剤の質量に対する、金網中に残存した不溶解の粘着剤の質量百分率をゲル分率とする。

[0103] 粘着剤層（粘着剤）におけるバイオマス度としては、上記粘着剤組成物におけるバイオマス度とほぼ変わらないことから、好ましい値は同様であり、同様の方法により算出することができる。

[0104] 本粘着剤組成物は、生物由来（特に、植物由来）の原料でできており、かかる粘着剤組成物を用いて得られた粘着剤および積層体は環境に優しいものとなる。また、 -10°C という冷凍環境下でも粘着力が高く、さらには曲面接着性も高い粘着剤を形成することができる。

[0105] したがって、本発明の一実施形態に係る粘着剤は、種々の用途、例えば、冷凍食品用ラベル、建材用、車載部品用、電子部品用、放熱シート、FPC製造用、半導体製造工程用、部材封止用、航空部品用、スポーツ用品用等の粘着用途に有用であり、中でも冷凍食品用ラベル（粘着シート、粘着テープ）に好適に用いられる。

実施例

[0106] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、質量基準を意味する。

また、下記実施例中におけるアクリル系樹脂（A）の重量平均分子量、分散度、ガラス転移温度、その他の諸物性は前述の方法にしたがって測定した。

まず、実施例に先立って下記の成分を用意した。

[0107] <アクリル系樹脂（A）>

[アクリル系樹脂（A-1）の調製]

アクリル系樹脂原料モノマーとして以下のものを用意した。

・（a1）*n*-オクチルアクリレート（以下「*n*OA」）： 大阪有機工業社製、NOAA

- ・ (a 2-1) アクリル酸 (以下「AAc」) : 大阪有機工業社製、98% アクリル酸

- ・ (a 2-2) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (以下「2-HEMA」) : 三菱ガス化学社製、2-HEMA

[0108] 還流冷却器、攪拌器、窒素ガスの吹き込み口および温度計を備えた4ツ口丸底フラスコに、酢酸エチル49.1部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.04部仕込み、加熱して内温が沸点に到達した後、nOA97.8部、AAc2部、2-HEMA0.2部の混合溶液を、沸騰状態を維持したまま2時間にわたって滴下した。モノマー滴下終了から1時間後に重合開始剤(AIBN)0.05部を追加し、2時間反応させた後、さらに重合開始剤(AIBN)0.036部を追加し、1時間反応させた後、酢酸エチル44.4部で希釈して、アクリル系樹脂(A-1)溶液〔固形分濃度44.7%、粘度2900mPa・s/25℃、アクリル系樹脂(A-1) : 重量平均分子量(Mw)55.6万、分散度(Mw/Mn)6.01、ガラス転移温度(Tg)-61.0℃〕を得た。

[0109] <粘着付与剤(B)>

粘着付与剤(B)として以下のものを用意した。

- ・ (B1) 重合ロジンエステル樹脂(荒川化学工業社製、軟化点:120~140℃、バイオマス度:85~90%)
- ・ (B2) 不均化ロジンエステル樹脂(荒川化学工業社製、A-100、軟化点:100℃、バイオマス度:99%)
- ・ (B3) 水添ロジンエステル樹脂(荒川化学工業社製、KE359、水酸基価:40、軟化点:100℃、バイオマス度:95%)
- ・ (B'1) テルペンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル社製、G-150、軟化点:150℃、バイオマス度:67%)
- ・ (B'2) 水素化石油樹脂(荒川化学工業社製、M-100、軟化点:100℃、バイオマス度:0%)

[0110] <架橋剤(C)>

アクリル系樹脂用架橋剤（C）として、以下のものを用いた。

- ・（C-1）：トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト体（東ソー社製、「コロネートL55E」）

[0111] <実施例1～4、比較例1～6>

上記の成分を後記の表1にしたがって配合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を33%に調整し粘着剤組成物を得た。

[0112] 得られた粘着剤組成物を、以下に示す手順にしたがって粘着シートを作製した。その後、この粘着シートを用いて、評価を行った。

各項目の評価方法と評価基準は下記のとおりである。また、これらの結果を後記の表1に併せて示す。

[0113] [粘着シートの作製]

粘着剤組成物を、厚み38 μ mの軽剥離シリコンセパレータ（三井化学東セロ社製、「SPPET01 38BU」）に、乾燥後の厚みが25 μ mとなるようにアプリケーションを用いて塗工し、100 $^{\circ}$ C \times 5分間乾燥し、粘着剤層を形成した。当該粘着剤層の表面に厚み38 μ mのPETフィルム（東レ社製、「ルミラー #38-T60」）を貼り合わせた後、40 $^{\circ}$ Cで3日間エージングを施し粘着シートを作製した（軽剥離シリコンセパレータ／粘着剤層／PETフィルムの積層体）。

[0114] <-10 $^{\circ}$ C粘着力>

上記で得られた粘着シートから幅25mm \times 100mmの試験片を作製し、セパレータを剥がしたうえで、被着体〔SUS304-BA板、PP（ポリプロピレン）板、PE（ポリエチレン）板〕に23 $^{\circ}$ C、50RH%の雰囲気下にて2kgのゴムローラーを2往復させて加圧貼付し、-10 $^{\circ}$ Cで30分間静置した。その後、JIS Z 0237に準じて、剥離速度300mm/minで180 $^{\circ}$ 剥離強度（N/25mm）を測定し、下記の通り評価した。

[0115] （評価基準）

◎（Excellent）・・・8.0N/25mm以上

○ (Very good) ・ ・ 4.0 N / 25 mm 以上、8.0 N / 25 mm 未満

△ (Good) ・ ・ 3.0 N / 25 mm 以上、4.0 N / 25 mm 未満

× (Poor) ・ ・ 3.0 N / 25 mm 未満

[0116] <曲面接着性>

上記で得られた粘着シートから幅10mm×10mmの試験片を作製し、セパレータを剥がしたうえで、直径100mmのPP（ポリプロピレン）の棒に加圧貼付し、40℃で48時間静置した。その後、試験片のPP棒からの剥がれ幅を測定し、下記の通り評価した。

[0117] (評価基準)

○ (Very good) ・ ・ 0.1 mm 未満

△ (Good) ・ ・ 0.1 mm 以上、1.0 mm 未満

× (Poor) ・ ・ 1.0 mm 以上

[0118] <ゲル分率>

上記で得られた粘着シートから粘着剤をピッキングにより採取し、当該粘着剤を200メッシュのSUS製金網で包み、23℃に調整した酢酸エチル中に24時間浸漬する。酢酸エチル浸漬の前後における粘着剤の質量をそれぞれ測定し、両質量の差を金網中に残存した不溶解の粘着剤成分の質量とする。酢酸エチル浸漬前における粘着剤の質量に対する、金網中に残存した不溶解の粘着剤成分の質量百分率をゲル分率（%）とする。

[0119] <バイオマス度>

上記で得られた粘着シートの粘着剤層におけるバイオマス度は、粘着剤組成物のバイオマス度と同様であるため、下記により求めた。

粘着剤組成物のバイオマス度（質量%）＝〔（粘着剤組成物を製造する際に使用する生物由来の各原料のバイオマス度）×（粘着剤組成物を製造する際に使用する生物由来の各原料の質量）の総和〕／（粘着剤組成物の総質量）×100

[0120]

[表1]

	粘着剤組成物										(B1+B2+B3) /(B) (%)	-10℃粘着力 (N/25mm)			曲面接着性 (mm)	ゲル分率 (%)	バイオマス度 (%)
	アクリル系 樹脂 (A)		粘着付与剤 (B)				架橋剤 (C)		SUS304-BA	PP		PE					
	(部)	(部)	(B1)	(B2)	(B3)	(B'1)	(B'2)	(C-1)									
実施例 1	(A-1) 100	-	15	-	-	-	-	0.4	18.2	16.0	11.7	◎	◎	0.0	◎	35	73
実施例 2	(A-1) 100	-	15	-	-	-	1	1	8.9	9.0	4.6	◎	◎	0.0	◎	52	73
実施例 3	(A-1) 100	20	-	-	-	-	1	1	13.7	16.4	8.0	◎	◎	0.0	◎	24	71
実施例 4	(A-1) 100	-	-	10	-	-	0.6	0.6	13.7	12.4	4.3	◎	◎	0.2	△	42	62
比較例 1	(A-1) 100	-	-	-	10	-	0.6	0.6	13.3	3.8	4.6	◎	△	1.1	×	59	62
比較例 2	(A-1) 100	-	-	-	-	10	0.6	0.6	10.1	10.4	2.9	◎	◎	5.0	×	63	62
比較例 3	(A-1) 100	14	-	-	10	-	0.6	0.6	19.4	3.0	3.3	◎	△	1.1	×	25	65
比較例 4	(A-1) 100	-	-	10	10	-	0.6	0.6	13.5	2.0	1.4	◎	×	0.0	◎	67	57
比較例 5	(A-1) 100	14	-	10	10	-	0.6	0.6	13.9	1.2	1.1	◎	×	3.5	×	0	61
比較例 6	(A-1) 100	14	-	10	10	-	1	1	19.8	1.5	1.6	◎	×	1.2	×	18	61

[0121] 上記結果より、本発明の構成を満たす実施例1～4では、いずれも、石油由来の材料の使用量を低減しながらも、 -10°C という冷凍状態での粘着性にも優れ、さらに曲面接着性に優れる粘着剤を形成していることが分かる。

これに対し、重合ロジン系樹脂(B1)、不均化ロジン系樹脂(B2)、および水添ロジン(B3)の合計量が粘着付与剤(B)全体の75%未満である比較例1～6は、PPやPEというような樹脂被着体に対し -10°C という冷凍状態での粘着性に劣ったり、曲面接着性に劣ったりする粘着剤であることが分かる。

中でも、比較例6は、実施例2、3の、アクリル系樹脂(A)と架橋剤(C)の含有割合が同じであるが、重合ロジン系樹脂(B1)、不均化ロジン系樹脂(B2)、および水添ロジン(B3)の合計量が、粘着付与剤(B)全体における所定の割合を満たさないことから、樹脂被着体に対する -10°C での粘着性に劣ると共に、曲面接着性にも劣る結果となっている。

また、比較例3、5は、実施例4の、アクリル系樹脂(A)と架橋剤(C)の含有割合が同じであるが、重合ロジン系樹脂(B1)、不均化ロジン系樹脂(B2)、および水添ロジン(B3)の合計量が、粘着付与剤(B)全体における所定の割合を満たさないことから、曲面接着性にも劣る結果となっている。

したがって、本発明の効果を奏するためには、本発明の構成を有すること、中でも、重合ロジン系樹脂(B1)、不均化ロジン系樹脂(B2)、および水添ロジン(B3)の合計量が、粘着付与剤(B)全体における所定の割合を満たすことが必要であることが分かる。

[0122] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0123] 本発明の粘着剤組成物は、生物由来の原料でできており、環境に優しい粘着剤が得られる。また、 -10°C という冷凍環境下でも粘着力が高く、さら

には曲面接着性も高いことから冷凍食品のラベル等に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] アクリル系樹脂（A）と粘着付与剤（B）を含有する粘着剤組成物であって、
- 前記アクリル系樹脂（A）の共重合成分（a）として、n-オクチル（メタ）アクリレート（a1）を含有すると共に、官能基を有しないアルキル炭素数8未満のアルキル（メタ）アクリレート（a3）を共重合成分（a）中に0質量%以上30質量%未満含有し、
- 前記粘着付与剤（B）として、重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、
- 前記重合ロジン系樹脂（B1）、不均化ロジン系樹脂（B2）、および水添ロジン系樹脂（B3）の合計量が前記粘着付与剤（B）全体の75質量%以上であることを特徴とする粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記アクリル系樹脂（A）が、官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a2）を含有することを特徴とする請求項1記載の粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記官能基含有（メタ）アクリル系モノマー（a2）が、カルボキシ基含有（メタ）アクリル系モノマーおよび水酸基含有（メタ）アクリル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項2記載の粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記アクリル系樹脂（A）の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記アクリル系樹脂（A）のガラス転移温度が-85℃以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] さらに架橋剤（C）を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の粘着剤組成物が架橋されてな

ることを特徴とする粘着剤。

[請求項8] 請求項7に記載の粘着剤からなる粘着剤層を有することを特徴とする粘着シート。

[請求項9] 請求項7に記載の粘着剤からなる粘着剤層と、前記粘着剤層に積層された他の部材とを備えることを特徴とする積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 133/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i FI: C09J133/04; 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; C09J133/04; 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/244595 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) claims 1-2, 8-13, examples 1, 2, 9, 14-17, 19, 20, paragraph [0018]	1-9
A	JP 59-58071 A (NITTO DENKO CORP.) 03 April 1984 (1984-04-03) entire text	1-9
A	JP 2016-537442 A (TESA SE) 01 December 2016 (2016-12-01) entire text	1-9
A	JP 2015-511260 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 16 April 2015 (2015-04-16) entire text	1-9
A	JP 2013-523913 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 17 June 2013 (2013-06-17) entire text	1-9
<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 17 May 2022		Date of mailing of the international search report 31 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/JP2022/015120

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/244595	A1	26 December 2019	US 2021/0395575 A1 claims 1-2, 8-13, examples 1, 2, 9, 14-17, 19, 20, paragraph [0023] CN 111868194 A KR 10-2021-0022521 A TW 202000836 A	
JP	59-58071	A	03 April 1984	(Family: none)	
JP	2016-537442	A	01 December 2016	US 2016/0237325 A1 entire text WO 2015/043998 A1 EP 3049494 A1 DE 102013219495 A1 TW 201520287 A KR 10-2016-0063372 A CN 105765018 A	
JP	2015-511260	A	16 April 2015	US 2013/0202885 A1 entire text US 2015/0218426 A1 US 2019/0127594 A1 WO 2013/119404 A1 WO 2015/160939 A1 WO 2020/132519 A1 EP 2812406 A1 EP 3131859 A1 KR 10-2014-0123950 A CN 104271696 A MX 2014009521 A IN 6482DEN2014 A ES 2740956 T3 KR 10-2016-0146825 A CN 106458755 A MX 2016013504 A KR 10-2021-0094133 A	
JP	2013-523913	A	17 June 2013	US 2011/0237725 A1 entire text WO 2011/119363 A1 EP 2553032 A1 CN 102822297 A KR 10-2013-0040188 A	

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 133/04(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J133/04; 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; C09J133/04; 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）		
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	WO 2019/244595 A1（積水化学工業株式会社）26.12.2019（2019 - 12 - 26） 請求項1-2, 8-13, 実施例1-2, 9, 14-17, 19-20 段落0018	1-9
A	JP 59-58071 A（日東電工株式会社）03.04.1984（1984 - 04 - 03） 全文	1-9
A	JP 2016-537442 A（テーザ・ソシエタス・ヨーロピア）01.12.2016（2016 - 12 - 01） 全文	1-9
A	JP 2015-511260 A（ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド） 16.04.2015（2015 - 04 - 16） 全文	1-9
A	JP 2013-523913 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 17.06.2013（2013 - 06 - 17） 全文	1-9
<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 17.05.2022	国際調査報告の発送日 31.05.2022	
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） 山本 悦司 4Z 1200 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/JP2022/015120

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/244595 A1	26.12.2019	US 2021/0395575 A1 請求項1-2, 8-13, 実施例1-2, 9, 14-17, 19-20 段落0023 CN 111868194 A KR 10-2021-0022521 A TW 202000836 A	
JP 59-58071 A	03.04.1984	(ファミリーなし)	
JP 2016-537442 A	01.12.2016	US 2016/0237325 A1 全文 WO 2015/043998 A1 EP 3049494 A1 DE 102013219495 A1 TW 201520287 A KR 10-2016-0063372 A CN 105765018 A	
JP 2015-511260 A	16.04.2015	US 2013/0202885 A1 全文 US 2015/0218426 A1 US 2019/0127594 A1 WO 2013/119404 A1 WO 2015/160939 A1 WO 2020/132519 A1 EP 2812406 A1 EP 3131859 A1 KR 10-2014-0123950 A CN 104271696 A MX 2014009521 A IN 6482DEN2014 A ES 2740956 T3 KR 10-2016-0146825 A CN 106458755 A MX 2016013504 A KR 10-2021-0094133 A	
JP 2013-523913 A	17.06.2013	US 2011/0237725 A1 全文 WO 2011/119363 A1 EP 2553032 A1 CN 102822297 A KR 10-2013-0040188 A	