

(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
2018年6月14日(14.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/105673 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 157/00 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
C09J 7/20 (2018.01) C09J 133/14 (2006.01)
C09J 133/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/043901

(22) 国際出願日: 2017年12月7日(07.12.2017)

(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 2016-239867 2016年12月9日(09.12.2016) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹谷 伸幸 (TAKEYA Nobuyuki); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 中村 賢一 (NAKAMURA Kenichi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 橋本 祐介 (HASHIMOTO Yusuke); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (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, 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, 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 USE OF SAME

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物及びその利用

(57) Abstract: [Solution] Provided is an adhesive composition which contains a vinyl polymer (A) and an acrylic adhesive polymer (B), and wherein: the vinyl polymer (A) has a glass transition temperature (T_g) of from 60°C to 200°C (inclusive) and a number average molecular weight of from 500 to 10,000 (inclusive); and the vinyl polymer (A) is contained in an amount of from 0.5 part by mass to 60 parts by mass (inclusive) per 100 parts by mass of the acrylic adhesive polymer (B). If this adhesive composition is applied to a separator and then dried, thereby obtaining an adhesive layer, a first T_g that is the glass transition temperature of the entire adhesive layer is from -80°C to 10°C (inclusive), and a second T_g that is the glass transition temperature calculated from a surface layer portion of the adhesive layer as determined by X-ray photoelectron spectroscopy is 40°C or higher, and is higher than the first T_g by 30°C or more.

(57) 要約: 【解決手段】ビニル重合体(A)及びアクリル系粘着性ポリマー(B)を含む粘着剤組成物であって、前記ビニル重合体(A)は、ガラス転移温度(T_g)が60℃以上200℃以下であり、数平均分子量が500以上10,000以下であって、前記アクリル系粘着性ポリマー(B)100質量部に対して0.5質量部以上60質量部以下含有し、前記粘着剤組成物をセパレーターに塗工し、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層全体のガラス転移温度である第1のT_gが-80℃以上10℃以下であり、前記粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分から計算されるガラス転移温度である第2のT_gが40℃以上であり、且つ、前記第1のT_gよりも30℃以上高い、粘着剤組成物を提供する。



WO 2018/105673 A1

明 細 書

発明の名称：粘着剤組成物及びその利用

技術分野

[0001] 本明細書は、粘着剤組成物及びその利用に関する。

背景技術

[0002] 粘着剤組成物は、例えば、フィルム、テープ、ラベルなどの形態に加工され、幅広い用途において利用されている。また、その被着対象物は、液晶ディスプレイ（LCD）やプラズマディスプレイパネル（PDP）などの種々のフラットパネルディスプレイ（FPD）などを始めとするプラスチック、ガラスなど様々な物質に対して適用されている。

[0003] 例えば、ディスプレイの用途に用いられる粘着剤については、高温高湿度条件下においても被着体からの浮きや剥がれを防止することができる、高い耐熱性ないし耐久性が求められている。

[0004] 耐熱性等の観点からは、高分子量アクリルポリマーと低分子量アクリルポリマーとを含む粘着剤組成物が開示されている（特許文献1、2）。これらの粘着剤組成物は、異なる分子量のアクリルポリマーの組合せによって、高温高湿条件下（60℃で90％RH）及び高温条件（80℃）での浮きや剥がれの抑制とその他の特性とを実現している。

[0005] また、特定のビニル重合体及びアクリル系粘着性ポリマーを含む粘着剤組成物によって、プラスチック基板を被着体とする場合であっても、高湿負荷（60℃で95％RH、85℃で85％RH）後の浮きや剥がれを防止することも開示されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-41453号公報

特許文献2：特開2011-232470号公報

特許文献3：特開2014-88549号公報

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、近年、耐熱性（耐久性）への要求レベルはますます高まる傾向がある。例えば、車載用タッチパネルなどでは、100℃程度の温度に対する耐熱性を求められる場合がある。また、意匠性を考慮した曲率のあるディスプレイなどでは、ディスプレイを高温下で曲げ加工する場合には、100℃を超えるような高い温度条件下における耐熱性をも求められる。

また、例えばディスプレイに粘着シート加工を施す場合には、ハンドリングのよさやリワーク性の観点から、低タックでありながら加熱又は加圧により強固に接着するような特性を有する粘着剤が求められる場合もある。

[0008] 上記特許文献1、2に記載の粘着剤組成物では、高温高湿条件下におけるプラスチック基板からのアウトガス発生に起因する浮きや剥がれについては十分に抑制することができない。また、100℃近傍における過酷な条件下で、特許文献3に記載の粘着剤組成物であっても耐久性を有しているとはいえなかった。

[0009] 本明細書は、一層優れた耐熱性を備える粘着剤組成物及びその利用を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、ベースポリマー成分としてのアクリル系粘着性ポリマーと、ともにタッキファイヤー成分としての特定のビニル重合体と、を組み合わせることで、さらに耐熱性を向上させることに成功した。また、特定の組合せの場合には低タックであり、加熱又は加圧により高い粘着力を発揮できることを見出した。本明細書は、以下の手段を提供する。

[0011] (1) ビニル重合体(A)及びアクリル系粘着性ポリマー(B)を含む粘着剤組成物であって、

前記ビニル重合体(A)は、ガラス転移温度(T_g)が60℃以上200℃以下であり、数平均分子量が500以上10,000以下であって、前記アクリル系粘着性ポリマー(B)100質量部に対して0.5質量部以上6

0質量部以下含有し、

前記粘着剤組成物をセパレーターに塗工し、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層全体のガラス転移温度である第1のT_gが−80℃以上10℃以下であり、

前記粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分から計算されるガラス転移温度である第2のT_gが40℃以上であり、且つ、前記第1のT_gよりも30℃以上高い、

粘着剤組成物。

(2) 前記第1のT_gが−30℃以上5℃以下であり、

前記第2のT_gが50℃以上180℃以下である、(1)に記載の粘着剤組成物。

(3) 前記第1のT_gが−25℃以上1℃以下であり、

前記第2のT_gが70℃以上180℃以下である、(2)に記載の粘着剤組成物。

(4) 前記アクリル系粘着性ポリマー(B)のガラス転移温度が−80℃以上10℃以下である、(1)～(3)のいずれかに記載の粘着剤組成物。

(5) 前記アクリル系粘着性ポリマー(B)のガラス転移温度が−30℃以上10℃以下である、(4)に記載の粘着剤組成物。

(6) 前記アクリル系粘着性ポリマー(B)を構成する全単量体単位に対し、炭素数2～4のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル及び炭素数1～3のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を10質量%以上99質量%以下含む、(1)～(5)のいずれかに記載の粘着剤組成物。

(7) 前記アクリル系粘着性ポリマー(B)を構成する全単量体単位に対し、炭素数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを10質量%以上80質量%以下含む、(1)～(6)のいずれかに記載の粘着剤組成物。

(8) 前記粘着剤組成物からなる膜厚 $50\ \mu\text{m}$ の粘着剤層を $100\ \mu\text{m}$ 厚ポリエチレンテレフタレートフィルム基材に備えた粘着シートの 100°C におけるガラス板に対する剥離強度が $5.0\ \text{N}/25\ \text{mm}$ 以上である、(1)～(7) のいずれかに記載の粘着剤組成物。

(9) 前記アクリル系粘着性ポリマー (B) 100 質量部に対し、前記ビニル重合体 (A) を 10 質量部以上 60 質量部以下含有する、(1)～(8) のいずれかに記載の粘着剤組成物。

(10) 粘着剤層を備える粘着製品であって、

前記粘着剤層は、

ビニル重合体 (A) 及びアクリル系粘着性ポリマー (B) を含む粘着剤組成物を含み、

前記ビニル重合体 (A) は、ガラス転移温度 (T_g) が 60°C 以上 200°C 以下であり、数平均分子量が 500 以上 $10,000$ 以下であって、前記アクリル系粘着性ポリマー (B) 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 60 質量部以下含有し、

前記粘着剤組成物をセパレーターに塗工し、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層全体のガラス転移温度である第1の T_g が -80°C 以上 10°C 以下であり、

前記粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分から計算されるガラス転移温度である第2の T_g が 40°C 以上であり、且つ、前記第1の T_g よりも 30°C 以上高い、粘着製品。

(11) 基材の片面又は両面に、前記粘着剤層を備えた粘着シート又は粘着テープである、(10) に記載の粘着製品。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書は、それぞれ所定のビニル重合体及びアクリル系粘着性ポリマーを含有する特定の粘着剤組成物であって、特定のガラス転移温度組成を備える粘着剤組成物及びその製造方法、並びに当該粘着剤組成物を用いてなる粘

着製品に関する。

[0013] 本明細書に開示される粘着剤組成物（以下、単に本粘着剤組成物ともいう。）は、所定のガラス転移温度と数平均分子量とを有するビニル重合体（A）と、アクリル系粘着性ポリマー（B）とを、組み合わせることで、粘着剤層形成時に、特定のガラス転移温度構成、すなわち、ビニル重合体（A）を粘着剤層の表層側に偏析させて粘着剤層の全体のガラス転移温度である第1のT_gが−80℃以上10℃以下であり、前記粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分から計算されるガラス転移温度である第2のT_gが40℃以上であり、且つ、前記第1のT_gよりも30℃以上高い、という特性を発揮することができ、これにより、優れた耐熱性を備えることができる。

[0014] 本粘着剤組成物によれば、高温条件や高温多湿条件であっても、十分な耐熱性を発揮して、粘着性の低下や発泡耐性の低下を抑制又は回避できる粘着製品を得ることができる。また、上記粘着製品は、100℃以上の高温条件や高温条件下で使用した場合であってもアウトガス由来の発泡を抑制することが可能であるため、粘着製品の膨れや剥がれによる視認性の低下等の問題を抑制又は回避できる。

[0015] 以下、本明細書の開示について詳しく説明する。尚、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味し、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。また、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を意味する。

[0016] （本粘着剤組成物）

本粘着剤組成物は、ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を含有するものである。当該ビニル重合体（A）、アクリル系粘着性ポリマー（B）及びこれらを含有する粘着剤組成物の詳細について、以下に順次説明する。

[0017] 〔ビニル重合体（A）〕

本発明のビニル重合体（A）は、60℃以上200℃以下のT_gを備えることができる。T_gの範囲は、アクリル系粘着性ポリマー（B）のT_gにもよるが、ビニル重合体（A）のT_gが高い場合には、良好な耐熱性が得られ易い。T_gが60℃未満であると、高温条件下で各種被着体への接着強度が十分でなく耐久性に劣る場合がある。また、原料単量体の制約等から、一般に200℃を超えることはない。

[0018] ビニル重合体（A）のT_gの下限は、例えば70℃以上、また例えば、75℃以上、また例えば80℃以上、また例えば85℃以上、また例えば90℃以上、また例えば95℃以上、また例えば100℃以上、また例えば105℃以上、さらに例えば110℃以上とすることができる。また、上限は、例えば180℃以下、また例えば150℃以下、また例えば140℃以下、また例えば130℃以下、また例えば120℃以下とすることもできる。さらに例えば100℃以下とすることもできる。また、T_gの範囲は、こうした下限温度及び上限温度を適宜組み合わせることによって設定することができるが、例えば、60℃以上180℃以下、70℃以上150℃以下とすることもできる。また例えば70℃以上130℃以下とすることもできる。また例えば75℃以上130℃以下、また例えば80℃以上120℃以下、また例えば85℃以上120℃以下、また例えば90℃以上120℃以下、また例えば95℃以上120℃以下、また例えば95℃以上120℃以下等とすることができる。

[0019] ビニル重合体（A）のT_gは、示差走査熱量測定（DSC）により昇温速度10℃／分で測定した値をT_gとして採用する。

[0020] ビニル重合体（A）を構成する単量体としては、ラジカル重合性を有する種々のビニル系不飽和化合物を使用することができる。これにより、ビニル重合体（A）が、こうしたビニル系不飽和化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を有することもできる。当該化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル化合物、脂肪族環式ビニル化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸、不飽和酸無水物、ヒド

ロキシル基含有ビニル化合物、アミノ基含有ビニル化合物、アミド基含有ビニル化合物、アルコキシ基含有ビニル化合物、シアノ基含有ビニル化合物、ニトリル基含有ビニル化合物、マレイミド系化合物等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0021] 上記(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-ドデシル、(メタ)アクリル酸*n*-オクタデシル等の直鎖状又は分岐状アルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル化合物が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。なかでも、*T_g*の高いビニル重合体(A)を得易い点で、メタクリル酸メチルが好ましい。

[0022] ビニル重合体(A)を構成するビニル系不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸エステル化合物を好ましく用いることができる。(メタ)アクリル酸エステル化合物の使用量は、特に限定するものではないが、例えば、その下限は10質量%以上とすることができ、また例えば15質量%以上、また例えば20質量%以上、また例えば25質量%以上、また例えば30質量%以上、また例えば35質量%以上、また例えば40質量%以上、また例えば50質量%以上、また例えば60質量%以上、また例えば70質量%以上とすることもできる。また、その上限は、例えば95質量%以下、また例えば90質量%以下、また例えば85質量%以下、また例えば80質量%以下、また例えば75質量%以下、また例えば70質量%以下、また例えば65質量%以下とすることもできる。使用量の範囲は、こうした下限及び上限を適宜組み合わせることによって設定することができるが、例えば、かかる使用量は、例えば20質量%以上90質量%以下、また例えば30質量%以

上90質量%以下とすることができ、また例えば40質量%以上90質量%以下、また例えば40質量%以上70質量%以下などとすることができる。

[0023] 上記脂肪族環式ビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0024] これらの中でも、比較的T_gを高く設定することができ、粘着剤層を形成した際にビニル重合体(A)が表層へ偏析し易く、良好な粘着性能が得られる傾向がある点で、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル及び(メタ)アクリル酸アダマンチルとすることもできる。なかでも、(メタ)アクリル酸イソボルニルとすることもできる。

[0025] 脂肪族環式ビニル化合物は、粘着剤層において良好な粘着性能が得られる傾向があるため好適である。これらのビニル化合物を用いることで、アクリル系粘着性ポリマー(B)に対して相対的に低極性のビニル重合体(A)を得られ易くなり、粘着剤層を形成した際にビニル重合体(A)を表層へ偏析し易くできるからである。

[0026] 上記脂肪族環式ビニル化合物から選択される1種又は2種以上の単量体の具体的な使用量(総量)は適宜設定することができるが、例えば、その下限は3質量%以上とすることができ、また例えば5質量%以上、また例えば10質量%以上、また例えば15質量%以上、また例えば20質量%以上、また例えば25質量%以上、また例えば30質量%以上とすることもできる。また、その上限は、例えば80質量%以下、また例えば70質量%以下、また例えば60質量%以下、また例えば55質量%以下、また例えば50質量%以下、また例えば45質量%以下、また例えば40質量%以下とするこ

ともできる。使用量の範囲は、こうした下限及び上限を適宜組み合わせることによって設定することができるが、例えば3質量%以上80質量%以下、また例えば5質量%以上70質量%以下とすることができ、また例えば10質量%以上50質量%以下、また例えば20質量%以上40質量%以下などとすることができる。

[0027] ビニル重合体(A)は、(メタ)アクリル酸エステル化合物及び脂肪族環式ビニル化合物を単量体に由来する単量体単位を備えることが好適である。例えば、これらに由来する単量体単位が、全単量体単位の80質量%以上であり、また例えば85質量%以上であり、また例えば90質量%以上であり、また例えば95質量%以上であり、また例えば100質量%である。

[0028] 上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、 β -メチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。例えば、スチレン等を用いることもできる。

[0029] 上記不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、桂皮酸、更には、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等のモノアルキルエステル)等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0030] 上記不飽和酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0031] ヒドロキシル基含有ビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル

、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのモノ（メタ）アクリル酸エステルや、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノール等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0032] アミノ基含有ビニル化合物としては、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-（ジー-n-プロピルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸2-ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ジー-n-プロピルアミノ）プロピル、（メタ）アクリル酸3-ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸3-ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸3-（ジー-n-プロピルアミノ）プロピル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0033] アミド基含有ビニル化合物としては、（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，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0034] アルコキシ基含有ビニル化合物としては、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸n-プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸n-ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸エトキシプロピル、（メタ）アクリル酸n-プロポキシプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブトキシプロピル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合

わせて用いても良い。

[0035] シアノ基含有ビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸1-シアノエチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸4-シアノブチル、(メタ)アクリル酸6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸8-シアノオクチル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0036] ニトリル基含有ビニル化合物としては、(メタ)アクリロニトリル、エタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、 α -イソプロピルアクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0037] 上記マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-ナフチルマレイミド等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0038] 上記化合物以外に、不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル、ビニルエステル化合物、ビニルエーテル化合物等を用いることもできる。

不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステルとしては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等のジアルキルエステルが挙げられる。

[0039] ビニルエステル化合物としては、メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル

、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル、桂皮酸ビニル等が挙げられる。

[0040] 上記ビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-*n*-ブチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。

[0041] 上記ビニル重合体（A）の数平均分子量（ M_n ）は500以上10,000以下とすることができる。下限は1,000以上、1,500以上とすることもできる。また、上限は7,000以下、5,000以下、4,000以下とすることもできる。また、範囲は500以上7,000以下、1,000以上5,000とすることもできる。 M_n が10,000を超えるとアクリル系粘着性ポリマー（B）との相溶性が悪くなる。一方、 M_n が500未満の重合体を製造するには、重合開始剤や連鎖移動剤を多量に用いたり、生産性の低下を招く等の問題がある。

[0042] また、重量平均分子量（ M_w ）と上記（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、良好な接着強度が得られやすいという観点から、例えば3.0以下、また例えば2.2以下、また例えば1.9以下、また例えば1.8以下、また例えば1.7以下、また例えば1.6以下などとすることもできる。ここで、数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて得られた標準ポリスチレン換算値である。

[0043] 本発明のビニル重合体（A）は、その製造方法について特段の制約はないが、例えば、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知のラジカル重合方法を採用して上記単量体を重合することにより容易に得ることができる。溶液重合法による場合、有機溶剤及びビニル単量体原料を反応器に仕込み、有機過酸化物、アゾ系化合物等の熱重合開始剤を添加して、50～300℃に加熱して共重合することにより目的とするビニル重合体を得ることができる。当該ビニル重合体は、有機溶剤に溶解された溶液として使用しても良いし、加熱減圧処理等により溶剤を留去して用いても良い。

単量体を含む各原料の仕込み方法は、すべての原料を一括して仕込むバッチ式の初期一括仕込みでもよく、少なくとも一つの原料を連続的に反応器中に供給するセミ連続仕込みでもよく、全原料を連続供給し、同時に反応器から連続的に生成樹脂を抜き出す連続重合方式でもよい。

[0044] 溶液重合法等に使用する有機溶剤としては、有機炭化水素系化合物が適当であり、テトラヒドロフラン及びジオキサン等の環状エーテル類、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素化合物、酢酸エチル及び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及びシクロヘキサノン等のケトン類等、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が例示され、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの重合溶剤の中では、ビニル系重合体をよく溶解し、精製しやすいように沸点が比較的低い、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトンと用いることもできる。

[0045] 本発明で使用する開始剤は、アゾ系化合物、有機過酸化物、無機過酸化物等を用いることができるが、特に限定されるものではない。公知の酸化剤及び還元剤からなるレドックス型重合開始剤を用いても良い。また、同じく公知の連鎖移動剤を併用することもできる。

[0046] 上記アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2-(tert-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が挙げられる。

[0047] 上記有機過酸化物としては、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3,

5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシ) バレレート、クメンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、1, 3-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -m-イソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ビス (tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン等が挙げられる。

[0048] 上記無機過酸化物としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

また、レドックス型重合開始剤としては、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄等を還元剤とし、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、tert-ブチルハイドロパーオキサイド等を酸化剤としたものを用いることができる。

[0049] ビニル重合体 (A) の分子量を調整するため、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、エタントール、ブタントール、ドデカントール、ベンゼントール、トルエントール、 α -トルエントール、フェネチルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、チオグリセリン、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプトイソ酪酸、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、チオ酢酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタ

ン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*tert*-テトラデシルメルカプタン等が挙げられる。

[0050] また、本発明のビニル重合体（A）は、攪拌槽型反応器を使用し、180～350℃の温度範囲において連続重合することにより得ることもできる。この重合方法では、重合開始剤や連鎖移動剤を実質的に使用することなく比較的分子量のビニル重合体を得ることができるため純度の高い重合体を得られ、後述する着色や臭気の点でも有利であるため好ましい。重合温度が180℃未満の場合には、重合反応に重合開始剤や多量の連鎖移動剤が必要となり、得られた共重合体は着色しやすく、また好ましくない臭気を発生する。一方、重合温度が350℃を越える場合には、重合反応中に分解反応が起こりやすく、得られる共重合体が着色するため、これを含む粘着剤組成物から得られる粘着層の透明性の低下が懸念される。さらに、このような重合方法によれば分子量の分布範囲の小さいビニル重合体を得られる。尚、重合開始剤は随意に使用してもよいが、全単量体に対して約1質量%以下で使用することもできる。

[0051] [アクリル系粘着性ポリマー（B）]

アクリル系粘着性ポリマー（B）は（メタ）アクリル酸エステル化合物を主要単量体単位として含むことができる。アクリル系粘着性ポリマー（B）の単量体単位については後述する。

[0052] アクリル系粘着性ポリマー（B）は、-80℃以上10℃以下の範囲にあるT_gを有することができる。T_gが-80℃以上であれば粘着剤として十分な凝集力を有するとともに、良好な接着性を示すことができる。一方、T_gが10℃以下であれば、良好な応力緩和性を示すからである。T_gの下限は、例えば-70℃以上であり、また例えば-60℃以上であり、また例えば-50℃以上であり、また例えば-40℃以上であり、また例えば-30℃以上であり、また例えば-25℃以上である。また、T_gの上限は、例えば5℃以下であり、また例えば1℃以下であり、また例えば0℃以下である。T_gの範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることで設定でき

るが、例えば、 -70°C 以上 10°C 以下、また例えば -60°C 以上 10°C 以下、また例えば -50°C 位及び上 10°C 以下、また例えば -40°C 以上 10°C 以下、また例えば -30°C 以上 10°C 以下、また例えば -30°C 以上 5°C 以下などとすることができる。

[0053] なお、アクリル系粘着性ポリマー（B）の T_g を、例えば -30°C 以上とすることで耐熱性及び低タック性に優れる粘着剤組成物を得ることができる。また例えば -25°C 以上であり、また例えば -20°C 以上であり、また例えば -15°C 以上であり、また例えば -10°C 以上などとすることができる。

[0054] アクリル系粘着性ポリマー（B）は、十分な凝集力と良好な接着性とを発揮する観点から、例えば数平均分子量（ M_n ）が $100,000$ 以上、また例えば $120,000$ 以上、また例えば $130,000$ 以上、また例えば $140,000$ 以上、また例えば $150,000$ 以上などとすることもできる。一方、数平均分子量が高すぎると製造上の扱いが困難となる場合がある。よって、上限は、例えば $500,000$ 以下、また例えば $400,000$ 以下、また例えば $300,000$ 以下、また例えば $200,000$ 以下などとすることができる。

[0055] アクリル系粘着性ポリマー（B）の重量平均分子量（ M_w ）は、良好な凝集力を付与するという観点から、例えば $300,000$ 以上、また例えば $400,000$ 以上、また例えば $500,000$ 以上とすることができる。また、重量平均分子量（ M_w ）が $600,000$ 以上であると耐熱性がより向上する点で好ましく、例えば $700,000$ 以上、また例えば $800,000$ 以上などとすることもできる。一方、重量平均分子量が高すぎると製造上の扱いが困難となる場合がある。よって、上限は、例えば $3,000,000$ 以下、また例えば $2,000,000$ 以下、また例えば $1,000,000$ 以下などとすることができる。

[0056] また、重量平均分子量（ M_w ）と上記（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、良好な接着強度が得られやすいという観点から、例えば 6.0 以下、また例

例えば5.0以下、また例えば4.5以下、また例えば4.0以下、また例えば3.8以下、また例えば3.6以下などとすることもできる。ここで、数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ビニル重合体 (A) と同様、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて得られた標準ポリスチレン換算値である。

[0057] アクリル系粘着性ポリマー (B) は、(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステル及び(メタ) アクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される1種又は2種以上の単量体単位を備えることができる。かかる単量体単位を備えることで、柔軟で粘着性に優れるアクリル系粘着性ポリマーが得られるとともに、上記ビニル重合体 (A) とを含む粘着剤組成物から粘着剤層を形成した際に、耐熱性に優れた粘着剤層を得ることができる。

[0058] (メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メトキシメチル、(メタ) アクリル酸エトキシメチル、(メタ) アクリル酸ブトキシメチル、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸エトキシエチル、(メタ) アクリル酸ブトキシエチル、(メタ) アクリル酸メトキシブチル、(メタ) アクリル酸エトキシブチル及び(メタ) アクリル酸ブトキシブチル等の炭素数2~8のアルコキシアルキル基を有する(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステル等を挙げることができる。また、上記ビニル重合体 (A) の偏析を生じさせ易い点で炭素数2~4のアルコキシアルキル基を有する(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルを用いることもできる。また、(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルは、上記の内の1種又は2種以上を使用することができる。

[0059] こうした(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルの選択にあたり、溶解パラメータ (SP値) が9.9以上となるホモポリマーの単量体単位となる化合物を用いることができる。SP値が9.9以上であると、得られる粘着剤層の表層にビニル重合体 (A) が偏析しやすくさせることができる。例えばアクリル酸メトキシエチル (SP値: 10.2)、アクリル酸エトキシエチル (同10.0) 等が挙げられる。なお、SP値は、当業者に周知

なF e d o r s法により算出することができる。

[0060] (メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしての使用量は、特に限定するものではないが、粘着剤層を形成した際にビニル重合体 (A) が表層へ偏析し易く、良好な粘着性能が得られる傾向がある点で、例えば、その下限は、アクリル系粘着性ポリマー (B) の全単量体単位の 10 質量%以上とすることができ、また例えば 15 質量%以上、また例えば 20 質量%以上、また例えば 25 質量%以上、また例えば 30 質量%以上、また例えば 40 質量%以上、また例えば 50 質量%以上、また例えば 60 質量%以上、また例えば 70 質量%以上、また例えば 80 質量%以上、また例えば 90 質量%以上などとすることができ、また、その上限は、例えば 99 質量%とすることができ、また例えば 95 質量%以下、また例えば 90 質量%以下、また例えば 80 質量%以下、また例えば 70 質量%以下などとすることができ、使用量の範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることで設定できるが、例えば 10 質量%以上 95 質量%以下、また例えば 20 質量%以上 95 質量%以下、また例えば 30 質量%以上 70 質量%以下、また例えば 40 質量%以上 60 質量%以下などとすることができ、

[0061] アルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸 n-オクチル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 n-ノニル、(メタ) アクリル酸イソノニル、(メタ) アクリル酸 n-デシル、(メタ) アクリル酸ラウリル等が挙げることができ、これらの内の 1 種又は 2 種以上を使用することができる。

[0062] なかでも、例えば、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを少なくとも用いることができる。こうした (メタ) アクリル酸アルキルエステルを用いることで、アクリル系粘着性ポリマー (B

）のT_gを向上させることができ、粘着剤層の耐熱性向上に有利である。好適には、炭素数1～2のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、より好適には、（メタ）アクリル酸メチルエステルである。

[0063] こうした（メタ）アクリル酸アルキルエステルの選択にあたり、上記と同様、溶解パラメータ（S P値）が9.9以上となるホモポリマーの単量体単位となる化合物を用いることができる。例えば、アクリル酸メチル（S P値：10.6）、アクリル酸エチル（同10.2）、メタクリル酸メチル（同9.9）等が挙げられる。S P値が9.9以上であると、得られる粘着剤層の表層にビニル重合体（A）が偏析し易くすることができる。

[0064] こうした、炭素数1～3のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの使用量は、特に限定するものではないが、アクリル系粘着性ポリマー（B）のT_g向上及び得られる粘着剤層の表層にビニル重合体（A）が偏析し易くなる点等から、例えば、その下限は、全単量体単位の10質量%以上とすることができ、また例えば15質量%以上、また例えば20質量%以上、また例えば25質量%以上、また例えば30質量%以上、また例えば35質量%以上、また例えば40質量%以上、また例えば50質量%以上、また例えば60質量%以上、また例えば70質量%以上、また例えば80質量%以上、また例えば90質量%以上などとすることができ、また、その上限は、例えば99質量%とすることができ、また例えば95質量%以下、また例えば90質量%以下、また例えば80質量%以下、また例えば70質量%以下などとすることができ、使用量の範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることが設定できるが、例えば10質量%以上99質量%以下、また例えば20質量%以上95質量%以下、また例えば20質量%以上85質量%以下、また例えば20質量%以上70質量%以下、また例えば30質量%以上60質量%以下などとすることができ、

[0065] また、得られる粘着剤層の表層にビニル重合体（A）が偏析し易くなる点から、アクリル系粘着性ポリマー（B）を構成する全単量体単位に対し、炭素数2～4のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシ

アルキルエステル及び炭素数1～3のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を10質量%以上含むことができる。例えば、その下限は、全単量体単位の15質量%以上、また例えば20質量%以上、また例えば25質量%以上、また例えば30質量%以上、また例えば35質量%以上、また例えば40質量%以上、また例えば50質量%以上、また例えば60質量%以上、また例えば70質量%以上、また例えば80質量%以上、また例えば90質量%以上などとすることができる。また、その上限は、例えば99質量%とすることができる、また例えば95質量%以下、また例えば90質量%以下、また例えば80質量%以下、また例えば70質量%以下などとすることができる。使用量の範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることが設定できるが、例えば10質量%以上99質量%以下、また例えば20質量%以上95質量%以下、また例えば20質量%以上85質量%以下、また例えば20質量%以上70質量%以下、また例えば30質量%以上60質量%以下などとすることができる。

[0066] また例えば、炭素数4以上8以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを用いることもできる。こうした（メタ）アクリル酸アルキルエステルを用いることで、アクリル系粘着性ポリマー（B）のT_gを低減することができ、粘着剤層に応力緩和性を付与する点で有利である。好適には、炭素数4～6のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、より好適には、炭素数4又は5のアルキル基、さらに好適には炭素数4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸メチルエステルである。

[0067] こうした、炭素数4～8のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの使用量は、特に限定するものではないが、粘着剤層の応力緩和性の観点等から、例えば、その下限は、全単量体単位の10質量%以上とすることができる、また例えば15質量%以上、また例えば25質量%以上、また例えば30質量%以上、また例えば35質量%以上、また例えば40質量%以上、また例えば50質量%以上、また例えば60質量%以上、また例え

ば70質量%以上などとすることができる。また、その上限は、例えば90質量%以下とすることができ、また例えば80質量%以下とすることができ、また例えば75質量%以下、また例えば70質量%以下、また例えば65質量%以下、また例えば60質量%以下などとすることができる。使用量の範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることによって設定できるが、例えば10質量%以上90質量%以下、また例えば10質量%以上85質量%以下、また例えば15質量%以上80質量%以下、また例えば15質量%以上50質量%以下、また例えば30質量%以上60質量%以下などとすることができる。

[0068] アクリル系粘着性ポリマー（B）は、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される1種又は2種以上の単量体単位を、その全単量体単位の80質量%以上備えることができる。こうすることで、耐熱性に優れる粘着剤層を得ることができる。また、例えば85質量%以上であり、また例えば90質量%以上であり、また例えば99質量%以下であり、また例えば95質量%以下である。使用量の範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることによって設定できるが、例えば80質量%以上99質量%以下、また例えば85質量%以上95質量%以下などとすることができる。

[0069] アクリル系粘着性ポリマー（B）は、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル及び（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外にも本粘着剤組成物の効果を損なわない範囲で、これと共重合可能な他の単量体を使用することができる。共重合可能な単量体としては例えば、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、その他のビニル系単量体が挙げられる。

[0070] 上記ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとしては、例えばポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ（メ

タ) アクリレート等を挙げることができる、これらの内の1種又は2種以上を使用することができる。

[0071] その他のビニル系単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 t -ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等の脂肪族環式ビニル化合物；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート及びポリエチレン-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体；アクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -メトキシメチルアクリルアミド、 N -メトキシブチルアクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸アミド及び N -置換化合物；アリルアルコール等の不飽和アルコール；(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸グリシジル、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を使用することができる。

[0072] その他の単量体の使用量は、0質量%以上10質量%以下の範囲としてもよいほか、例えば0.5質量%以上8.0質量%以下、また例えば1.0質量%以上5.0質量%以下とすることもできる。

[0073] アクリル系粘着性ポリマー(B)は、上記のとおり、溶解パラメータ(S_P値)が9.9以上となるホモポリマーの単量体単位となる化合物を用いることが、得られる粘着剤層の表層にビニル重合体(A)が偏析し易くなるために好適である。アクリル系粘着性ポリマー(B)においては、こうした単量体を、全単量体単位の例えば10質量%以上、また例えば20質量%以上

、また例えば25質量%以上、また例えば30質量%以上、また例えば35質量%以上、また例えば40質量%以上、また例えば50質量%以上、また例えば55質量%以上、また例えば60質量%以上、また例えば65質量%以上、また例えば70質量%以上、また例えば75質量%以上、また例えば80質量%以上、また例えば90質量%以上備えることができる。

上記Fedors法により求められる主な単量体の溶解パラメータ（SP値）を表1に例示する。

[0074] [表1]

Fedors法によるSP値の計算

ホモポリマーのSP値が9.9以上となる単量体	ホモポリマーのSP値 $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$
アクリル酸メチル	10.6
メタクリル酸メチル	9.9
アクリル酸エチル	10.2
アクリル酸メトキシエチル	10.2
アクリル酸エトキシエチル	10.0
アクリル酸ヒドロキシエチル	14.5
メタクリル酸ヒドロキシエチル	13.5
アクリロイルモルホリン	13.9
アクリル酸	14.0
メタクリル酸	12.5
スチレン	10.2
メタクリル酸ベンジル	10.8

ホモポリマーのSP値が9.9未満となる単量体	ホモポリマーのSP値 $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$
アクリル酸ブチル	9.8
アクリル酸2-エチルヘキシル	9.3

[0075] アクリル系粘着性ポリマー（B）もまた、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知のラジカル重合法により得ることができる。

[0076] [粘着剤組成物]

本粘着剤組成物は、上記ビニル重合体（A）と上記アクリル系粘着性ポリマー（B）とを所定の配合比で含有することができる。そして、これにより、本粘着剤組成物から粘着剤層を得た際に、ビニル重合体（A）を表層に偏析させることで、粘着剤層表面近傍のT_gが高くなり、ひいては良好な耐熱

性と接着強度を得ることができる。こうしたビニル重合体（A）の偏析挙動のほか、後述する粘着剤層表層と粘着剤層全体のT_g差は、アクリル系粘着性ポリマー（B）に対するビニル重合体（A）の配合比、ビニル重合体（A）の単量体組成（極性）や分子量のほか、T_g、M_w/M_n等を適宜設定することにより調整することができる。

[0077] 本粘着剤組成物は、固形分換算で、アクリル系粘着性ポリマー（B）100質量部に対してビニル重合体（A）を0.5質量部以上60質量部以下含有することができる。ビニル重合体（A）の使用量を0.5質量部以上とすることにより耐久性が向上して加熱湿熱後の浮きや剥がれを抑制する効果が十分発現される傾向にあり、60質量部以下とすることにより透明性に優れた粘着剤層とすることができる。

[0078] 特に限定するものではないが、ビニル重合体（A）の下限は、例えば、同0.8質量部以上であり、また例えば1.0質量部以上、また例えば2.0質量部以上、また例えば5.0質量部以上、また例えば6.0質量部以上、また例えば8.0質量部以上、また例えば10質量部以上、また例えば15質量部以上などとすることができる。また、上限は、例えば、同50質量部以下であり、また例えば40質量部以下、また例えば30質量部以下、また例えば25質量部以下などとすることもできる。使用量の範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることで設定できるが、例えば1.0質量部以上40質量部以下、また例えば1.5質量部以上30質量部以下、また例えば1.0質量部以上25質量部以下、また例えば1.0質量部以上20質量部以下などとすることができる。

[0079] なお、後述するように、ビニル重合体（A）の使用量を10質量部以上とすることで、低タック性及び耐熱性に優れる粘着剤組成物を得ることができる。特に限定するものではないが、アクリル系粘着性ポリマー（B）100質量部に対するビニル重合体（A）の配合量を10質量部以上とすることで、耐熱性、粘着性と低タック性を発揮させることができる。

[0080] 本粘着剤組成物をセパレーターに塗工し、乾燥させて粘着剤層を得た際に

、当該粘着剤層の全体のガラス転移温度である第1のT_gが、−80℃以上10℃以下とすることができる。この範囲であると、良好な粘着性能を発揮することができる。第1のT_gの下限は、例えば−70℃以上であってもよいし、また例えば−60℃以上、また例えば−50℃以上また例えば−40℃以上、また例えば−30℃以上、また例えば−20℃以上であってもよい。また第1のT_gの上限は、例えば5℃以下であってもよく、また例えば4℃以下、また例えば3℃以下、また例えば2℃以下また例えば1℃以下、また例えば0℃以下であってもよい。第1のT_gの範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることで設定できるが、例えば−70℃以上10℃以下、また例えば−50℃以上10℃以下、また例えば−40℃以上5℃以下、また例えば−30℃以上5℃以下、また例えば−25℃以上5℃以下、また例えば−25℃以上1℃以下、また例えば−20℃以上1℃以下、また例えば−20℃以上0℃以下などとすることができる。

[0081] 尚、上記粘着剤層全体のガラス転移温度とは、ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を含む粘着剤組成物から得られる粘着剤層を試料とし、公知の方法により得られるガラス転移温度を意味する。粘着剤層の作製のための塗工、乾燥等の条件は、後述する実施例に従うことができる。

[0082] 本粘着剤組成物をセパレーターに塗工し、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層のX線光電子分光分析（XPS）により得られるその表層部分から計算されるガラス転移温度である第2のT_gを、40℃以上とすることができる。40℃以上であると、良好な耐熱性を確保することができる。第2のT_gの下限は、例えば50℃以上であってもよいし、また例えば60℃以上、また例えば70℃以上、また例えば75℃以上、また例えば80℃以上、また例えば85℃以上であってもよい。また第2のT_gの上限は、特に限定するものではないが、例えば、120℃以下、また例えば90℃以下などとすることができる。第2のT_gの範囲は、これらの上限及び下限を適宜組み合わせることで設定できるが、例えば50℃以上120℃以下、また

例えば50℃以上90℃以下、また例えば60℃以上90℃以下、また例えば70℃以上90℃以下などとすることができる。

[0083] 本粘着剤組成物から得られる第2のT_gは、第1のT_gよりも30℃以上高いことが好適である。すなわち、第2のT_gから第1のT_gを差分した差分値は、30℃以上であることが好適である。かかる温度差を有することにより、十分な耐熱性と粘着性を確保することができる。差分値は、例えば40℃以上であってもよいし、また例えば50℃以上、また例えば60℃以上、また例えば70℃以上、また例えば75℃以上、また例えば80℃以上、また例えば85℃以上であってもよい。差分値の上限は特に限定するものではないが、概して200℃以下であり、例えば120℃以下であってもよく、また例えば110℃以下、また例えば100℃以下などとすることができる。

[0084] なお、表層部分の組成から計算される第2のT_gは、X線光電子分光測定（XPS）から得られるビニル重合体（A）とアクリル系粘着性ポリマー（B）との組成比率から計算によって求められる。XPSでは粘着剤層の表面にX線を照射することにより発生する光電子を検出し、その運動エネルギーから組成情報を得ることができる。表面から深い層で発生した光電子は表面に到達する前にその運動エネルギーを喪失するため、XPSにおける検出深さは数nmとなる。したがって、XPSにより粘着剤層の表面から数nm程度の表層部分に関する組成情報を得ることができ、得られた組成情報に基づいてビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）の組成比率を求め、T_gを算出することができる。XPSの具体的な測定条件及びT_gの算出方法等は、後述する実施例の記載に従う。

[0085] 本粘着剤組成物は、当該粘着剤組成物からなる膜厚50μmの粘着剤層を100μ厚ポリエチレンテレフタレートフィルム基材に備えた粘着シートの100℃におけるガラス板に対する接着強度（剥離強度）が、5.0N/25mm以上とすることもできる。ここで、上記接着強度は、剥離速度300mm/分での180°剥離強度を意味する。100℃におけるガラス板に対

する接着強度が5.0 N/25 mm以上であれば、ガラス板に対する高温高湿条件下での耐久性が向上されているといえる。上記接着強度は、例えば7.0 N/25 mm以上であってもよいし、また例えば8.0 N/25 mm以上、また例えば10.0 N/25 mm以上また例えば12.0 N/25 mm以上、また例えば15.0 N/25 mm以上とすることもできる。

[0086] 本粘着剤組成物は、上記粘着シートの120℃におけるガラス板に対する接着強度（剥離強度）が、0.5 N/25 mm以上とすることもできる。120℃におけるガラス板に対する接着強度が0.5 N/25 mm以上であれば、ガラス板に対する高温高湿条件下での耐久性が向上されているといえる。上記接着強度は、例えば0.6 N/25 mm以上であってもよいし、また例えば0.7 N/25 mm以上、また例えば0.8 N/25 mm以上また例えば1.0 N/25 mm以上、また例えば1.5 N/25 mm以上、また例えば2.0 N/25 mm以上、また例えば3.0 N/25 mm以上、また例えば4.0 N/25 mm以上とすることもできる。

[0087] 上記粘着シートを作製するに当たっては、粘着剤組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム基材に直接塗工し、乾燥することにより粘着シートを得る方法、又は、一旦離型紙等に塗工した後、ポリエチレンテレフタレートフィルム基材に転写する方法のいずれの方法を採用しても良い。乾燥は常温で行っても構わないが、生産性等の観点から、通常は、乾燥機を用いて40～150℃の加熱条件下にて数秒間から数十分間の時間をかけて乾燥させる方法が一般的である。より具体的には、塗工、乾燥等の条件は、後述する実施例に従うことができる。

[0088] また、接着強度の測定は、JIS Z 0237「粘着テープ・粘着シート試験方法」に準じて測定するものであり、後述する実施例の欄において記載された条件によりガラス板に対する接着強度を測定する。

[0089] 本粘着剤組成物は、また、良好な耐発泡性を備えることができる。耐発泡性については、例えば、上記粘着シートの片面に厚さ100 μmの易接着処理したPETフィルムを貼り付け、他方の面にポリカーボネート板を貼り付

けた積層体を作成し、前記積層体に50℃、0.5MPa、20分の圧着処理を行う。その後、積層体に恒温槽を用いて85℃/85%RHで24時間、又は、送風乾燥機を用いて100℃で24時間、若しくは120℃で20分間の各条件で負荷を与えたとき、負荷後の外観（発泡の有無）を目視で確認して評価できる。評価は、外観変化なし、発泡面積が試験片面積の10%以下、同10%超などとして評価できる。本粘着剤組成物によれば、例えば100℃、24時間条件において、いずれも、良好な耐発泡性（外観変化なし）を得ることができ、また例えば120℃、20分条件でも、良好な耐発泡性（剥がれなしたまた上記面積%が10%以下）を得ることができる。

[0090] 本粘着剤組成物において、既述のように、タック性を容易に制御することができる。例えばアクリル系粘着性ポリマー（B）100質量部に対するビニル重合体（A）の配合量を10質量部以上とする、若しくは、アクリル系粘着性ポリマー（B）のT_gが、例えば-30℃以上とすることで、低タック性を発揮させることができる。本粘着剤組成物の有するタック性は、上記粘着シートにつき、JIS Z 0237により評価することができる。JIS Z 0237によって得られるボールタックのボール番号は、例えば3以下であり、また例えば2以下などとすることができる。

[0091] 本粘着剤組成物は、ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を規定量含むものであれば、その混合方法に特段の制約はない。例えば、ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を混合する方法であってもよいし、ビニル重合体（A）の存在下にアクリル系粘着性ポリマー（B）を重合することにより得られたものでもよい。

[0092] 本発明の粘着剤組成物は、上記ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）以外にも必要に応じて、架橋剤（硬化剤）、粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、難燃剤、防かび剤、シランカップリング剤、充填剤、着色剤等の添加剤を含有した組成物とすることもできる。

[0093] 上記架橋剤（硬化剤）としては、グリシジル基を2つ以上有するグリシジ

ル化合物、イソシアネート基を2つ以上有するイソシアネート化合物、アジリジニル基を2つ以上有するアジリジン化合物、オキサゾリン基を有するオキサゾリン化合物、金属キレート化合物、ブチル化メラミン化合物等が挙げられる。これらのうち、アジリジン化合物、グリシジル化合物及びイソシアネート化合物を用いることもできる。なかでも、高温条件下における粘着物性に優れる点でイソシアネート化合物が好ましい。

[0094] 上記アジリジン化合物としては、1, 6-ビス(1-アジリジニルカルボニルアミノ)ヘキサン、1, 1'- (メチレン-*p*-フェニレン)ビス-3, 3'-アジリジル尿素、1, 1'- (ヘキサメチレン)ビス-3, 3'-アジリジル尿素、エチレンビス-(2-アジリジニルプロピオネート)、トリス(1-アジリジニル)ホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリアジリジニル-1, 3, 5-トリアジン、トリメチロールプロパン-トリス-(2-アジリジニルプロピオネート)等が挙げられる。

[0095] 上記グリシジル化合物としては、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、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピ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、ネオペンチル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、テトラグリシジルキシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロ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、ソルビトールポリグリシジルエーテル等の多官能グリシジル化合物が挙げられる。

[0096] 上記イソシアネート化合物としては、例えば、イソシアネート基を2つ以上有する化合物が用いられる。

上記イソシアネート化合物としては、芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種イソシアネート化合物、更には、これらのイソシアネート化合物の変性物(プレポリマー等)を用いることができる。

[0097] 芳香族イソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、p-フェニレンジイソシアネート（PPDI）、キシレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）等が挙げられる。

脂肪族イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、リシンジイソシアネート（LDI）、リシントリイソシアネート（LTI）等が挙げられる。

脂環族イソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、シクロヘキシルジイソシアネート（CHDI）、水添化XDI（H6XDI）、水添化MDI（H12MDI）等が挙げられる。

また、変性イソシアネートとしては、上記イソシアネート化合物のウレタン変性体、2量体、3量体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレア変性体、イソシアヌレート変性体、オキサゾリドン変性体、イソシアネート基末端プレポリマー等が挙げられる。

[0098] 本発明の粘着剤組成物が架橋剤（硬化剤）を含有する場合、その含有量は、上記アクリル系粘着性ポリマー（B）100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下とすることもできる。また、0.03質量部以上5質量部以下、0.05質量部以上2質量部以下とすることもできる。

[0099] 上記粘着性付与剤としては、ロジンエステル、ガムロジン、トール油ロジン、水添ロジンエステル、マレイン化ロジン、不均化ロジンエステル等のロジン誘導体；テルペンフェノール樹脂、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等を主体とするテルペン系樹脂；（水添）石油樹脂；クマロン-インデン系樹脂；水素化芳香族コポリマー；スチレン系樹脂；フェノール系樹脂；キシレン系樹脂；（メタ）アクリル系重合体等が挙げられる。

[0100] 上記可塑剤としては、ジn-ブチルフタレート、ジn-オクチルフタレート、ビス（2-エチルヘキシル）フタレート、ジn-デシルフタレート、ジ

イソデシルフタレート等のフタル酸エステル類；ビス（２－エチルヘキシル）アジペート、ジｎ－オクチルアジペート等のアジピン酸エステル類；ビス（２－エチルヘキシル）セバケート、ジｎ－ブチルセバケート等のセバシン酸エステル類；ビス（２－エチルヘキシル）アゼレート等のアゼライン酸エステル類；塩素化パラフィン等のパラフィン類；ポリプロピレングリコール等のグリコール類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ変性植物油類；トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；トリフェニルホスファイト等の亜リン酸エステル類；アジピン酸と１，３－ブチレングリコールとのエステル化物等のエステルオリゴマー類；低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン、低分子量ポリイソプレン等の低分子量重合体；プロセスオイル、ナフテン系オイル等のオイル類等が挙げられる。

[0101] 上記酸化防止剤としては、２，６－ジ－*tert*－ブチル－*p*－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－*tert*－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリル－ β －（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－〔 β －（３－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン、１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－*tert*－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－〔メチレン－３－（３’，５’－ジ－*tert*－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、ビス〔３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－*tert*－ブチルフェニル）ブ

チリックアシッド] グリコールエステル、1, 3, 5-トリス (3', 5'-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) トリオン、トコフェロール類等のフェノール系酸化防止剤; ジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3'-チオジプロピオネート、ステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤; トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-*tert*-ブチルフェニルジトリデシル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (オクタデシルホスファイト)、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (モノノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン、トリス (2, 4-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 6-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-*tert*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。

[0102] 上記紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート、*p*-*tert*-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤; 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4

、4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2-エチルヘキシル-2-シアノー3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノー3, 3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤；ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンニッケル、ニッケルコンプレックス-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-リン酸モノエチレート、ニッケル-ジブチルジチオカルバメート等のニッケル系紫外線安定剤等が挙げられる。

[0103] 上記老化防止剤としては、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)、6-エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチ

ルキノリン、1-(N-フェニルアミノ)-ナフタレン、スチレン化ジフェニルアミン、ジアルキルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、モノ(α -メチルベンジル)フェノール、ジ(α -メチルベンジル)フェノール、トリ(α -メチルベンジル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル等が挙げられる。

- [0104] 上記難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールA、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、デカブロモジフェニルオキサイド、含ハロゲンポリフォスフェート等のハロゲン系難燃剤；リン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、酸性リン酸エステル、含窒素リン化合物等のリン系難燃剤；赤燐、酸化スズ、三酸化アンチモン、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マ

グネシウム等の無機系難燃剤；ポリ（ジメトキシシロキサン）、ポリ（ジエトキシシロキサン）、ポリ（ジフェノキシシロキサン）、ポリ（メトキシフェノキシシロキサン）、メチルシリケート、エチルシリケート、フェニルシリケートのようなシロキサン系難燃剤等が挙げられる。

[0105] 上記防かび剤としては、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、トリハロアрил、トリアゾール、有機窒素硫黄化合物等が挙げられる。

[0106] 上記シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0107] 上記充填剤としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等の無機粉末充填剤；ガラス繊維、有機補強用繊維等の繊維状充填剤等が挙げられる。

[0108] 本発明の粘着剤組成物は、上記ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を含むものであればその形態に特段の制約はない。例えば、酢酸エチル等の有機溶剤に溶解した溶剤型粘着剤組成物の形態として用いてもよいし、水媒体中にアクリル系粘着性ポリマー及びビニル重合体が分散したエマルジョン型粘着剤組成物の形態として用いてもよい。

上記溶液型粘着剤組成物及びエマルジョン型粘着剤組成物の場合、用いられる有機溶剤または水等の媒体は、粘着剤組成物100質量部に対して通常20～80質量部である。

[0109] エマルジョン型粘着剤として用いる場合には、安定剤が配合されてなるものとすることができる。この安定剤としては、ステアリン酸カドミウム、ス

テアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ジブチルスズジラウリン酸鉛、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト等の塩化ビニル用安定剤；ジ－*n*－オクチルスズビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）塩、ジ－*n*－オクチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジ－*n*－オクチルスズジラウリン酸塩、ジ－*n*－オクチルスズマレイン酸エステル塩、ジ－*n*－ブチルスズビスマレイン酸エステル塩、ジ－*n*－ブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジ－*n*－ブチルスズビスオクチルチオグリコール酸エステル塩、ジ－*n*－ブチルスズβ－メルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジ－*n*－ブチルスズジラウレート、ジ－*n*－メチルスズビス（イソオクチルメルカプトアセテート）塩、ポリ（チオビス－*n*－ブチルスズサルファイド）、モノオクチルスズトリス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、ジブチルスズマレエート、ジ－*n*－ブチルスズマレートエステル・カルボキシレート、およびジ－*n*－ブチルスズマレートエステル・メルカプチド等の有機スズ系安定剤；三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、ケイ酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、ステアリン酸鉛等の鉛系安定剤；カドミウム系石けん、亜鉛系石けん、バリウム系石けん、鉛系石けん、複合型金属石けん、ステアリン酸カルシウム等の金属石けん系安定剤等が挙げられる。

[0110] その他にも、本発明の粘着剤組成物は、上記ビニル重合体（A）及び上記アクリル系粘着性ポリマー（B）以外に、単官能及び／又は多官能の（メタ）アクリル酸系単量体、並びに光重合開始剤等を含む組成物とすることにより、紫外線等の活性エネルギー線により硬化するいわゆるシロップ型の光硬化型粘着剤組成物の形態として用いてもよい。

[0111] 光硬化型粘着剤組成物の場合、当該組成物中には有機溶剤等を含んでも良いが、一般的には溶剤類を含まない無溶剤型として用いられる。

[0112] 上記単官能（メタ）アクリル酸系単量体としては、炭素数1～12のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；（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チル、（メタ）アクリル酸イソボルニル等の環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキブチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；（メタ）アクリル酸等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

[0113] 上記多官能（メタ）アクリル酸系単量体としては、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。この他にも、ポリウレタン（メタ）アクリレート及びポリイソプレン系（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイル基を有する重合体（マクロモノマー）を使用することもできる。ポリイソプレン系（メタ）アクリレートの具体的な化合物としては、例えば、イソプレン重合物の無水マレイン酸付加物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物等が該当する。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

[0114] 光重合開始剤としては、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類及、キサントン類、アシルホスフィンオキシド類、 α -ジケトン類等が挙げられる。又、活性エネルギー線による感度を向上させるため、光増感剤を併用することもできる。

光増感剤としては、安息香酸系及びアミン系光増感剤等が挙げられる。これらは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。光重合開始剤及び光増感剤の使用量は、単官能及び／又は多官能の（メタ）アクリル酸系単量体

100質量部に対して0.01質量部以上10質量部以下とすることもできる。

[0115] さらに、上記にて説明した光硬化型粘着剤組成物以外にも上記ビニル重合体（A）、単官能及び／又は多官能の（メタ）アクリル酸系単量体、並びに光重合開始剤を含む組成物による光硬化型接着剤組成物としても使用することができる。当該光硬化型接着剤組成物には、必要に応じて上記アクリル系粘着性ポリマー（B）を混合することができる。

[0116] 本発明の粘着剤組成物は、粘着フィルム、粘着シート、粘着テープ、粘着ラベル、感圧性テープ、表面保護フィルム、表面保護テープ、マスキングテープ、電気絶縁用テープ、ラミネート物等の各種一般粘着加工製品の他に、各種光学フィルム等の積層体を構成する際の貼り合せ用途にも好適に用いることができる。

[0117] 上記一般粘着加工製品に適用する場合、本発明の粘着剤組成物を各種基材の片面又は両面に塗工後、乾燥またはUV等の活性エネルギー線を照射することにより粘着剤層を形成し、粘着シート又は粘着テープ等の粘着製品とすることができる。また、組成物を熔融状態にして、基材に塗工した後、冷却することにより、粘着層を有する製品を得ることもできる。基材としては、紙類、フィルム、布、不織布、及び金属箔等を用いることができ、粘着剤組成物の塗工は直接これらの基材上に行っても良いし、離型紙等に塗工して乾燥した後に基材に転写しても良い。粘着シートに形成される粘着剤の厚み（乾燥後の膜厚）は用途により選択されるが、通常は1～300 μ mの範囲であり、5～250 μ mの範囲、10～200 μ mの範囲とすることもできる。

[0118] また、基材にガラス板及び／又は透明プラスチック板用いることにより、粘着剤層の片面又は両面にガラス板及び／又は透明プラスチック板を貼り合わせてなる粘着加工品を得ることができる。係る粘着加工品は各種光学フィルム等の積層体として適用することができる。この場合においても、粘着剤組成物の塗工は基材上に直接行っても良いし、離型紙等に塗工して乾燥した後

に基材に転写しても良い。

- [0119] 本発明の粘着剤組成物は、透明性、並びに、高温条件下での各種被着体に対する剥離強度及び耐発泡性に優れるため、タッチパネル、液晶表示装置、有機EL表示装置、プラズマディスプレイパネル等のディスプレイ及びこれに用いられる各種光学フィルムの貼り合せにも好適である。また、フレキシブルプリント回路基板等の電子部品における接着用途にも有用である。

実施例

- [0120] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。尚、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。以下の記載において「部」は質量部を意味し、「%」は質量%を意味する。

また、本実施例において得られた重合体の各種分析は、以下に記載の方法により実施した。

- [0121] <固形分>

測定サンプル約1gを秤量(a)し、次いで、送風乾燥機155℃、30分間乾燥後の残分を測定(b)し、以下の式より算出した。測定には秤量ビンを使用した。その他の操作については、JIS K 0067-1992 (化学製品の減量及び残分試験方法)に準拠した。

$$\text{固形分 (\%)} = (b / a) \times 100$$

- [0122] <分子量測定>

分子量はGPCにて下記の条件で測定した。

GPC : 東ソー (HLC-8120)

カラム : 東ソー (TSK gel-Super MP-M×4本)

試料濃度 : 0.1%

流量 : 0.6 ml / 分

溶離液 : テトラヒドロフラン

カラム温度 : 40℃

検出器 : 示差屈折計 (RI)

標準物質 : ポリスチレン

[0123] <ガラス転移点 (T_g)>

ビニル重合体 (A)、アクリル系粘着性ポリマー (B) 及び粘着剤層全体の T_g は DSC にて以下の条件で測定した。

DSC : T A I n s t r u m e n t 製 (Q-100)

昇温温度 : 10℃/分

測定雰囲気 : 窒素

[0124] <ポリマー組成>

ポリマー組成はモノマー仕込量と GC 測定によるモノマー消費量から算出した。

GC : A g i l e n t T e c h n o l o s i e s 製 (7820A GC S y s t e m)

検出器 : F I D

カラム : 100%ジメチルシロキサン (CP-Sil 5CB) 長さ 30 m、内径 0.32 mm

算出方法 : 内部標準法

[0125] 1. ビニル重合体の合成

合成例 1 (重合体 A-1 の合成)

内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、酢酸ブチル 200 質量部とジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (和光純薬社製、商品名「V-601」) 0.9 質量部とからなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を 90℃ に上昇した。別途、メタクリル酸メチル (以下、「MMA」という) 165 質量部、メタクリル酸イソボルニル (以下、「IBXMA」という) 44 質量部、V-601 17 質量部、酢酸ブチル 90 質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に 5 時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール 4800 質量部、蒸留水 1200 質量部からなる混合溶液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体 A-1 を得た。得られた重合体 A-1 のポリマー組成は、仕込量と GC

測定によるモノマー消費量から計算した結果、MMA 80質量%及びIBXMA 20質量%からなり、 M_w 6700、 M_n 4370、 M_w/M_n 1.53であった。 T_g は108℃であった。重合体A-1の組成及び分析結果を表2に示す。

[0126] 合成例2（重合体A-2）

内容積1リットルの4つ口フラスコに、酢酸ブチル200質量部とV-601 0.6質量部とからなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、MMA 165質量部、IBXMA 43質量部、V-601 11質量部、酢酸ブチル90質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール4800質量部、蒸留水1200質量部からなる混合溶液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-2を得た。重合体A-2の組成及び分析結果を表2に示す。

[0127] 合成例3（重合体A-3）

内容積1リットルの4つ口フラスコに、酢酸ブチル200質量部とV-601 4.1質量部とからなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、MMA 168質量部、IBXMA 83質量部、V-601 78質量部、酢酸ブチル90質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール4800質量部、蒸留水1200質量部からなる混合溶液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-3を得た。重合体A-3の組成及び分析結果を表2に示す。

[0128] 合成例4（重合体A-4）

内容積1リットルの4つ口フラスコに、酢酸ブチル200質量部とV-601 0.9質量部とからなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、M

MA 60質量部、IBXMA 166質量部、V-601 18質量部、酢酸ブチル90質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール4800質量部、蒸留水1200質量部からなる混合溶液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-4を得た。重合体A-4の組成及び分析結果を表2に示す。

[0129] 合成例5（重合体A-5の合成）

内容積1リットルの4つ口フラスコに、酢酸ブチル280質量部、V-601 0.3質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、MMA 233質量部、IBXMA 26質量部、V-601 5.1質量部、酢酸ブチル90質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をヘキサン6000質量部に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-5を得た。重合体A-5の組成及び分析結果を表2に示す。

[0130] 合成例6（重合体A-6の合成）

内容積1リットルの4つ口フラスコに、酢酸ブチル200質量部、V-601 6.2質量部からなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、MMA 114質量部、IBXMA 140質量部、V-601 110質量部、酢酸ブチル90質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール4800質量部、蒸留水1200質量部からなる混合溶液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-6を得た。重合体A-6の組成及び分析結果を表2に示す。

[0131] 合成例7（重合体A-7の合成）

内容積1リットルの4つ口フラスコに、酢酸ブチル200質量部とV-601 1.8質量部とからなる混合液を仕込み、この混合液を窒素ガスのバ

ブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を90℃に上昇した。別途、MA155質量部、IBXMA55質量部、V-601 35質量部、酢酸ブチル90質量部からなる混合液を滴下ロートからフラスコ内に5時間かけて滴下することにより重合を行った。滴下終了後、重合溶液をメタノール4200質量部、蒸留水1800質量部からなる混合溶液に滴下することにより、重合溶液中のビニル重合体を単離して、重合体A-7を得た。重合体A-7の組成及び分析結果を表2に示す。

[0132] 2. アクリル系粘着性ポリマーの合成

合成例8（重合体B-1の合成）

内容積3リットルの4つ口フラスコに、アクリル酸メトキシエチル（以下、「MEA」という）（500質量部）、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下、「HEA」という）（27質量部）、酢酸エチル（980質量部）を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を75℃に上昇し、アゾビスバレロニトリル（以下、「V-65」という）（0.25質量部）を仕込み重合を開始した。5時間後、酢酸エチルを固形分が30質量%になるように追加して、重合体B-1の酢酸エチル溶液を得た。得られた重合体B-1は、MEA95質量%、HEA5質量%とからなり、 M_w 520000、 M_n 116000、 M_w/M_n 4.48であった。重合体B-1の組成及び分析結果を表3に示す。

[0133] 合成例9（重合体B-2の合成）

内容積3リットルの4つ口フラスコに、MEA（413質量部）、HEA（27質量部）、アクリル酸ブチル（以下、「BA」という）（90質量部）、酢酸エチル（980質量部）を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を75℃に上昇し、V-65（0.25質量部）を仕込み重合を開始した。5時間後、酢酸エチルを固形分が30質量%になるように追加して、重合体B-2の酢酸エチル溶液を得た。重合体B-2の組成及び分析結果を表3に示す。

[0134] 合成例10（重合体B-3の合成）

内容積3リットルの4つ口フラスコに、MEA（254質量部）、HEA（27質量部）、BA（90質量部）、アクリル酸メチル（以下、「MA」という）（159質量部）、酢酸エチル（980質量部）を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を75℃に上昇し、V-65（0.20質量部）を仕込み重合を開始した。5時間後、酢酸エチルを固形分が30質量%になるように追加して、重合体B-3の酢酸エチル溶液を得た。重合体B-3の組成及び分析結果を表3に示す。

[0135] 合成例11（重合体B-4の合成）

内容積3リットルの4つ口フラスコに、HEA（27質量部）、BA（192質量部）、MA（330質量部）、酢酸エチル（1200質量部）を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を75℃に上昇し、V-65（0.23質量部）を仕込み重合を開始した。5時間後、酢酸エチルを固形分が30質量%になるように追加して、重合体B-4の酢酸エチル溶液を得た。重合体B-4の組成及び分析結果を表3に示す。

[0136] 合成例12（重合体B-5の合成）

内容積3リットルの4つ口フラスコに、MEA（105質量部）、HEA（25質量部）、BA（370質量部）、酢酸エチル（930質量部）を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を75℃に上昇し、V-65（0.24質量部）を仕込み重合を開始した。5時間後、酢酸エチルを固形分が30質量%になるように追加して、重合体B-5の酢酸エチル溶液を得た。重合体B-5の組成及び分析結果を表3に示す。

[0137] 合成例13（重合体B-6の合成）

内容積3リットルの4つ口フラスコに、HEA（20質量部）、BA（140質量部）、MA（240質量部）、酢酸エチル（600質量部）を仕込み、この混合液を窒素ガスのバブリングにより十分に脱気し、混合液の内温を75℃に上昇し、V-65（0.10質量部）を仕込み重合を開始した。

5時間後、酢酸エチルを固形分が30質量%になるように追加して、重合体B-6の酢酸エチル溶液を得た。重合体B-6の組成及び分析結果を表3に示す。

[0138] [表2]

	組成 (質量%)		Mn	Mw	Mw/Mn	Tg
	MMA	IBXMA				
重合体A-1	80	20	4370	6700	1.53	108
重合体A-2	80	20	6050	9320	1.54	115
重合体A-3	67	33	2270	2970	1.31	77
重合体A-4	30	70	3560	6080	1.71	90
重合体A-5	90	10	12400	22500	1.81	130
重合体A-6	48	52	1200	2030	1.69	50
重合体A-7	78	22	2560	5500	2.15	68

[0139] [表3]

	組成 (質量%)				Mn	Mw	Mw/Mn	Tg
	MEA	MA	BA	HEA				
重合体B-1	95			5	116000	520000	4.48	-31
重合体B-2	78		17	5	160000	572000	3.58	-35
重合体B-3	48	30	17	5	138000	577000	4.18	-21
重合体B-4		60	35	5	149000	568000	3.81	-7
重合体B-5	21		74	5	120000	483000	4.03	-41
重合体B-6		60	35	5	174000	806000	4.63	-7

[0140] 3. 粘着剤組成物の製造及び評価

実施例 1

上記合成例1で得られた重合体(A-1)を酢酸エチルに溶解して固形分濃度30質量%の重合体(A-1)溶液を調整した。当該重合体(A-1)溶液2質量部、重合体B-1溶液(100質量部)、架橋剤としてタケネートD-110N(固形分濃度75質量%、三井化学社製)(0.16質量部)を混合し、粘着剤組成物を得た。

[0141] この粘着剤組成物を、厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレート(以下、「PET」)製セパレーター上に、乾燥後の厚みが50 μ mとなるように

塗布した。粘着剤組成物を 80℃、4 分間乾燥することで、酢酸エチルを除去するとともに架橋反応をさせ、前記セパレーターとは剥離力の異なる厚さ 38 μm の PET 製セパレーターを貼りあわせて、40℃で 5 日間静置して熟成（エージング）することにより、両面セパレーター付き粘着フィルム試料を得た。

[0142] 得られた粘着フィルム試料について、次に示す方法により各種測定及び評価を行った。得られた結果を表 4 に示す。

[0143] <ゲル分率>

粘着フィルム試料から粘着剤を 0.2 g 採取し、粘着剤の初期重量を秤量した。その粘着剤を 50 g の酢酸エチルに浸漬し、室温で 16 時間静置した。その後、200 メッシュ金網でろ過し、メッシュに残った残分を 80℃で 3 時間乾燥し、秤量した。初期の重量と残分の重量から、下式によりアクリル系粘着性ポリマー（B）に基づくゲル分率を算出した。

[数1]

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{残分の重量}) / [(\text{初期の重量}) \times (\text{アクリル系粘着性ポリマー (B) の固形分}) / (\text{粘着剤組成物全体の固形分})] \times 100$$

[0144] <透明性（ヘイズ値）>

粘着フィルム試料から剥離フィルムを剥がし、ガラスプレート（1 mm 厚）に転写し、もう一方の剥離フィルムを剥がした。23℃、50%RH 条件下で 1 日静置した後、日本電色社製ヘイズメーター「ヘイズメーター NDH 2000」（型式名）を使用してヘイズ値を測定することにより、その配合組成における透明性を評価した。

[0145] <ボールタック>

粘着フィルム試料を用いてボールタックに関して評価した。ボールタックは JIS Z 0237 に準じて評価した。

[0146] <ガラスに対する 23℃剥離強度>

粘着フィルム試料を易接着処理した PET フィルム（100 μm）に転写して評価用の粘着シートを得た。被着体をガラス板（旭硝子社製、ファブリ

テックFL11A、1mm厚)とし、上記評価用の粘着シートを貼り合せ、2kgローラーで3往復圧着した後、恒温槽付き引張り試験機ストログラフR型(東洋精機社製)を用いて、23℃で、JIS Z-0237「粘着テープ・粘着シート試験方法」に準じて粘着シートの180度剥離強度を測定し、剥離強度とした。尚、剥離速度は300mm/min.とした。

[0147] <ガラスに対する高温剥離強度>

粘着フィルム試料を易接着処理したPETフィルム(100μm)に転写して評価用の粘着シートを得た。被着体をガラス板(旭硝子社製、ファブリテックFL11A、1mm厚)とし、上記評価用の粘着シートを貼り合せ、卓上加圧脱泡装置TBR-200(千代田電気工業社製)を用いて0.5MPa、50℃の条件下で20分間圧着した後、恒温槽付き引張り試験機ストログラフR型(東洋精機社製)を用いて、85℃、100℃及び120℃の条件で、JIS Z-0237「粘着テープ・粘着シート試験方法」に準じて粘着シートの180度剥離強度を測定し、剥離強度とした。尚、剥離速度は300mm/min.とした。

[0148] <粘着剤層の表層部分のT_g>

粘着フィルム試料のX線光電子分光装置(XPS)測定によるO1sとC1sのピーク面積比から、粘着剤層の表層部分におけるビニル重合体(A)及びアクリル系粘着性ポリマー(B)の総量に対する、ビニル重合体(A)及びアクリル系粘着性ポリマー(B)の各質量分率(w_A 及び w_B)を算出し、FOXの式に基づき表層部分のT_gを算出した。

尚、XPS測定は以下の条件で測定した。

装置: アルバック・ファイ社製 PHI5000 VersaProbe

X線: Al-K α (1486.6eV)

試料へのX線入射角: 0° (試料測定面の法線に対する角度)

光電子検出角: 45° (試料測定面の法線に対する角度)

[0149] 上記質量分率の具体的な算出方法について以下に記載する。

XPS測定によるO1sとC1sのピーク面積比から算出される酸素原子

数と炭素原子数の比は、下式（１）の通り、ビニル重合体（Ａ）及びアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）からなる粘着剤組成物から形成された粘着剤層表面部の単位重量当りに存在する酸素原子数と炭素原子数の比で表される。

[数2]

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{A+B} = \frac{\frac{(1-W_A)}{M_{w-B}} \times N_{O-B} + \frac{W_A}{M_{w-A}} \times N_{O-A}}{\frac{(1-W_A)}{M_{w-B}} \times N_{C-B} + \frac{W_A}{M_{w-A}} \times N_{C-A}} \quad (1)$$

ここで、

$(O/C)_{A+B}$ ：粘着剤組成物を乾燥して得られた粘着剤層のXPS測定から求められるO1sとC1sのピーク面積比から算出される酸素原子数と炭素原子数の比

W_A ：ビニル重合体（Ａ）及びアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）の総量に対するビニル重合体（Ａ）の質量分率

M_{w-A} ：ビニル重合体（Ａ）の全構成単量体単位の加重平均分子量

M_{w-B} ：アクリル系粘着剤組成物（Ｂ）の全構成単量体単位の加重平均分子量

N_{O-A} ：ビニル重合体（Ａ）を構成する全構成単量体の平均単量体構造式に含まれる酸素原子数

N_{O-B} ：アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）を構成する全構成単量体の平均単量体構造式に含まれる酸素原子数

N_{C-A} ：ビニル重合体（Ａ）を構成する全構成単量体の平均単量体構造式に含まれる炭素原子数

N_{C-B} ：アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）を構成する全構成単量体の平均単量体構造式に含まれる炭素原子数

[0150] また、ビニル重合体（Ａ）及びアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）各単体を乾燥して得られたフィルムのXPS測定により求められるO1sとC1sのピーク面積比から算出される炭素原子数と酸素原子数の比は、各々下式（２）及び（３）で表される。

[数3]

$$\left(\frac{O}{C}\right)_A = \frac{N_{O-A}}{N_{C-A}} \quad (2)$$

ここで、

$(O/C)_A$: ビニル重合体 (A) を乾燥して得られたフィルムの XPS 測定から求められる O 1 s と C 1 s のピーク面積比から算出される酸素原子数と炭素原子数の比

[数4]

$$\left(\frac{O}{C}\right)_B = \frac{N_{O-B}}{N_{C-B}} \quad (3)$$

ここで、

$(O/C)_B$: アクリル系粘着性ポリマー (B) を乾燥して得られたフィルムの XPS 測定から求められる O 1 s と C 1 s のピーク面積比から算出される酸素原子数と炭素原子数の比

[0151] 上記の式 (1) ~ (3) より下記式 (4) が導かれ、これよりビニル重合体 (A) 及びアクリル系粘着性ポリマー (B) の総量に対するビニル重合体 (A) の質量分率 (W_A) が算出される。

[数5]

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{A+B} = \frac{\frac{(1-W_A)}{M_{w-B}} \times N_{C-B} \times \left(\frac{O}{C}\right)_B + \frac{W_A}{M_{w-A}} \times N_{C-A} \times \left(\frac{O}{C}\right)_A}{\frac{(1-W_A)}{M_{w-B}} \times N_{C-B} + \frac{W_A}{M_{w-A}} \times N_{C-A}} \quad (4)$$

さらに、上記で求めた W_A の値と下記式 (5) から、アクリル系粘着性ポリマー (B) の質量分率 (W_B) が算出される。

[数6]

$$W_B = 1 - W_A \quad (5)$$

ここで、

W_B : ビニル重合体 (A) 及びアクリル系粘着性ポリマー (B) の総量に対するアクリル系粘着性ポリマー (B) の質量分率

[0152] 実施例 1 について、上記式 (4) における各要素を以下に示す。

$(O/C)_{A+B} : 0.340$ (実測値)

$(O/C)_A : 0.290$ (実測値)

$(O/C)_B : 0.474$ (実測値)

N_{C-A} : MMA 1 分子中の炭素原子数 (5)、IBXMA 1 分子中の炭素原子数 (14) 及び組成比より、 5×89.9 (mol%) + 14×10.1 (mol%) = 5.91

N_{C-B} : MEA 1 分子中の炭素原子数 (6)、HEA 1 分子中の炭素原子数 (5) 及び組成比より、 6×94.4 (mol%) + 5×5.6 (mol%) = 5.94

M_{w-A} : MMA の分子量 (100)、IBXMA の分子量 (222) 及び組成比より、 100×89.9 (mol%) + 222×10.1 (mol%) = 112.3

M_{w-B} : MEA の分子量 (130)、HEA の分子量 (116) 及び組成比より、 130×94.4 (mol%) + 116×5.6 (mol%) = 129.2

これらの値を式 (4) に代入することにより $W_A = 0.703$ が得られ、(5) 式より $W_B = 0.297$ が得られた。

[0153] 次に、測定に得られた表面組成から下式 (6) で表される FOX の式に従って、表層部分の T_g を計算し、 52.5°C という値を得た。

$$1 / [\text{表層部分の } T_g] \text{ (K)} = W_A / T_{gA} + W_B / T_{gB} \quad (6)$$

ここで、

T_{gA} : ビニル重合体 (A) の T_g (70.3°C)

T_{gB} : アクリル系粘着性ポリマー (B) の T_g (-31°C)

[0154] <耐発泡性>

粘着フィルム試料の片面に厚さ100 μ mの易接着処理したPETフィルムを貼り付け、他方の面にポリカーボネート板を貼り付けた積層体を作成し、前記積層体に50℃、0.5MPa、20分の圧着処理を行った。その後、積層体に恒温恒湿槽を用いて85℃/85%RHで24時間、又は、送風乾燥機を用いて100℃で24時間、若しくは120℃で20分間の各条件で負荷を与え、負荷後の外観（発泡の有無）を目視で確認し、以下の基準に従って評価した。

○：外観変化なし

△：試験片の面積に対し発泡を生じた部分の面積が10%以下

×：試験片の面積に対し発泡を生じた部分の面積が10%超

[0155]（実施例2～8及び比較例1～4）

実施例1において、アクリル系粘着性ポリマー及びビニル重合体の種類、比率を表4及び表5に示すように変えて粘着剤組成物を得るとともに、実施例1と同様の測定を行った。結果を表4及び表5に示す。

[0156] [表4]

		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
ビニル重合体 (A)	A-1	2.0	8.0	6.0	8.0				8.0
	A-2					8.0			
	A-3						20.0		
	A-4							6.0	
	A-5								
	A-6								
	A-7								
アクリル系重合体 (B)	B-1	100.0							
	B-2		100.0				100.0		
	B-3			100.0					
	B-4				100.0	100.0			
	B-5							100.0	
	B-6								100.0
架橋剤	外ネトD-110N	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.08
架橋剤固形分質量部(部)/アクリル系重合体100質量部		0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20
ゲル分率 (%)		70.1	70.3	76.7	79.9	81.9	81.6	81.8	74.3
ヘイズ (%)		0.5	0.7	0.6	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7
BPのTg (℃)		-31.0	-35.0	-21.0	-7.0	-7.0	-35.0	-41.0	-7.0
TFのTg (℃)		108.0	108.0	108.0	108.0	115.0	77.0	90.0	108.0
XPSによる(A)の表面濃度 (wt%)		70.3	83.6	80.1	82.7	80.0	99.0	79.7	83.1
(I) 表層部分のTg (℃)		52.5	73.8	72.8	81.5	82.4	75.4	52.7	82.1
(II) 粘着剤全体のTg (℃)		-29.3	-28.2	-16.1	-0.9	-0.7	-21.6	-36.2	-0.9
(I)-(II)		81.8	102.0	88.9	82.4	83.1	97.0	88.9	83.0
ボールタック	ボールNo.	9	8	3	≤2	≤2	≤2	8	≤2
剥離強度 (被着体：ガラス)	23℃	9.5	6.3	1.5	0.9	0.7	0.8	7.7	0.8
	85℃	10.2	22.4	34.7	17.3	17.3	16.1	13.5	24.2
	100℃	5.4	11.6	19.1	10.8	11.6	8.4	7.1	15.7
	120℃	0.6	0.8	3.5	4.2	5.8	0.7	0.6	7.1
耐発泡性 (PETフィルム/PC)	85℃、85%RH、24h	○	○	○	○	○	○	○	○
	100℃、24h	○	○	○	○	○	○	○	○
	120℃、20min	△	△	○	○	○	△	△	○

[0157] [表5]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ビニル重合体 (A)	A-1				
	A-2				
	A-3				
	A-4				
	A-5		10.0		
	A-6			6.0	
	A-7				8.0
アクリル系重合体 (B)	B-1				
	B-2	100.0	100.0	100.0	
	B-3				
	B-4				100.0
	B-5				
	B-6				
架橋剤	タネトD-110N	0.16	0.16	0.16	0.16
架橋剤固形分質量部(部)/アクリル系重合体100質量部		0.40	0.40	0.40	0.40
ゲル分率 (%)		73.4	67.0	72.3	71.7
ヘイズ (%)		0.4	0.9	0.6	0.5
BPのT _g (°C)		-35.0	-35.0	-35.0	-7.0
TFのT _g (°C)		-	130.0	50.0	68.0
XPSによる(A)の表面濃度 (wt%)		0.0	53.0	88.5	65.8
(I) 表層部分のT _g (°C)		-35.0	31.0	37.3	38.0
(II) 粘着剤全体のT _g (°C)		-35.0	-25.8	-31.4	-2.6
(I)-(II)		0.0	56.8	68.7	40.6
ボールタック	ボールNo.	12	8	6	5
剥離強度 (被着体: ガラス)	23°C	26.4	6.5	4.3	4.2
	85°C	1.5	5.4	3.6	4.0
	100°C	0.0	2.9	1.9	2.4
	120°C	0.0	0.3	0.2	0.3
耐発泡性 (PETフィルム/PC)	85°C、85%RH、24 h	×	×	○	○
	100°C、24h	×	×	×	×
	120°C、20min	×	×	×	×

[0158] 本願発明に含まれる粘着剤組成物を用いた実施例1～8は、良好な耐熱性、すなわち、85°C、100°C及び120°Cでの良好な剥離強度及び耐発泡性を示した。また、実施例3～5及び8については、120°Cにおいて良好な耐熱性を呈した。こうした耐熱性は、これらの粘着剤組成物に用いたアクリル系粘着性ポリマー(B)のT_gが-30°C～10°C、特に、-25°C以上0°C以下の範囲であり、粘着剤層全体のT_gもそれに対応する温度範囲内となったためであると考えられる。また、実施例3～5及び8の粘着剤組成物によれば、低タック性も発現するものとなっており、耐熱性及び低タック

ク性という双方の効果を兼ね備えていることがわかった。これらの実施例に使用したアクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）は、いずれも、アクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルを含有しており、これらが、こうした特性に寄与しているものと考えられた。

[0159] また、実施例４と実施例８との対比から、アクリル系粘着性ポリマー（Ｂ）の数平均分子量及び／又は重量平均分子量が大きいことが高温での剥離強度に貢献することがわかった。

[0160] 一方、比較例１～４の粘着剤組成物によれば、高温での剥離強度及び耐発泡性はいずれも十分でなかった。また、低タック性も有していなかった。実施例の粘着剤組成物の結果と対比すると、粘着剤層の表層のＴｇがいずれも低くこと、及び表層のＴｇと粘着剤層全体のＴｇとの差分値が小さいことによるものであることがわかった。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明の粘着剤組成物は、粘着フィルム、粘着シート、粘着テープ、ラベル等の各種一般粘着加工製品に好適に用いることができる。特に、高い耐熱性が要求されるこれらの製品に好適に用いることができる。また、高い耐熱性と低タック性とが求められるこれらの製品に用いることができる。粘着加工製品の具体例としては、粘着シート、粘着フィルム、粘着テープ、感圧性テープ、表面保護フィルム、表面保護テープ、マスキングテープ、電気絶縁用テープ、ラミネート物等が挙げられる。上記の他にも、本発明の粘着剤組成物は、透明性、並びに、高温条件下での各種被着体に対する剥離強度及び耐発泡性に優れるため、タッチパネル、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、プラズマディスプレイパネル等のディスプレイ及びこれらに用いられる各種光学フィルムの貼り合せにも好適である。

請求の範囲

- [請求項1] ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を含む粘着剤組成物であって、
- 前記ビニル重合体（A）は、ガラス転移温度（ T_g ）が 60°C 以上 200°C 以下であり、数平均分子量が 500 以上 $10,000$ 以下であって、前記アクリル系粘着性ポリマー（B） 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 60 質量部以下含有し、
- 前記粘着剤組成物をセパレーターに塗工し、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層全体のガラス転移温度である第1の T_g が -80°C 以上 10°C 以下であり、
- 前記粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分から計算されるガラス転移温度である第2の T_g が 40°C 以上であり、且つ、前記第1の T_g よりも 30°C 以上高い、粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記第1の T_g が -30°C 以上 5°C 以下であり、
- 前記第2の T_g が 50°C 以上 180°C 以下である、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記第1の T_g が -25°C 以上 1°C 以下であり、
- 前記第2の T_g が 70°C 以上 180°C 以下である、請求項2に記載の粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記アクリル系粘着性ポリマー（B）のガラス転移温度が -80°C 以上 10°C 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記アクリル系粘着性ポリマー（B）のガラス転移温度が -30°C 以上 10°C 以下である、請求項4に記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] 前記アクリル系粘着性ポリマー（B）を構成する全単量体単位に対し、炭素数 $2\sim4$ のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル及び炭素数 $1\sim3$ のアルキル基を有す

る（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を10質量%以上99質量%以下含む、請求項1～5のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項7] 前記アクリル系粘着性ポリマー（B）を構成する全単量体単位に対し、炭素数1～3のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを10質量%以上80質量%以下含む、請求項1～6のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項8] 前記粘着剤組成物からなる膜厚50 μ mの粘着剤層を100 μ m厚ポリエチレンテレフタレートフィルム基材に備えた粘着シートの100℃におけるガラス板に対する剥離強度が5.0N/25mm以上である、請求項1～7のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項9] 前記アクリル系粘着性ポリマー（B）100質量部に対し、前記ビニル重合体（A）を10質量部以上60質量部以下含有する、請求項1～8のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項10] 粘着剤層を備える粘着製品であって、

前記粘着剤層は、

ビニル重合体（A）及びアクリル系粘着性ポリマー（B）を含む粘着剤組成物を含み、

前記ビニル重合体（A）は、ガラス転移温度（ T_g ）が60℃以上200℃以下であり、数平均分子量が500以上10,000以下であって、前記アクリル系粘着性ポリマー（B）100質量部に対して0.5質量部以上60質量部以下含有し、

前記粘着剤組成物をセパレーターに塗工し、乾燥させて粘着剤層を得た際に、当該粘着剤層全体のガラス転移温度である第1の T_g が-80℃以上10℃以下であり、

前記粘着剤層のX線光電子分光分析により得られるその表層部分から計算されるガラス転移温度である第2の T_g が40℃以上であり、且つ、前記第1の T_g よりも30℃以上高い、

粘着製品。

[請求項11] 基材の片面又は両面に、前記粘着剤層を備えた粘着シート又は粘着テープである、請求項10に記載の粘着製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/043901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J157/00 (2006.01) i, C09J7/20 (2018.01) i, C09J133/00 (2006.01) i, C09J133/06 (2006.01) i, C09J133/14 (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)

Int.Cl. C09J1/00-201/10

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 A	JP 2015-160915 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 07 September 2015, claims, examples 1, 3-5, 9, 11, 13, paragraphs [0039], [0041], [0044] (Family: none)	1-4, 6-11 5
X A	JP 2015-151432 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 24 August 2015, claims, examples 1, 4, 5, paragraphs [0037], [0039], [0042] (Family: none)	1, 4, 6-11 2-3, 5



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

18 January 2018

Date of mailing of the international search report

30 January 2018

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/JP2017/043901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/128294 A1 (LINTEC CORPORATION) 27 September 2012, claims, examples 1-3, 6-19 & CN 103562333 A & KR 10-2014-0029396 A	1-4, 6-11 5
X A	WO 2011/118183 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 29 September 2011, claims, examples, paragraph [0030] & US 2013/0005910 A1, claims, examples, paragraph [0044] & CN 102812100 A & KR 10-2013-0070571 A	1-4, 6-11 5
X A	JP 2014-005387 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 16 January 2014, claims, example 11, paragraphs [0026], [0029] (Family: none)	1, 4, 6-11 2-3, 5
X A	JP 2014-077096 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 01 May 2014, claims, example 12, paragraphs [0028], [0030], [0032] (Family: none)	1, 4, 6-11 2-3, 5
A	JP 2006-301572 A (FUJIFILM CORPORATION) 02 November 2006, paragraph [0053], examples & US 2009/0033833 A1, paragraph [0168], examples & WO 2006/059780 A1 & EP 1817617 A1 & KR 10-2007-0089140 A & TW 200632002 A	5
P, X	WO 2016/199787 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 15 December 2016, claims, examples 1-3, 7, 8, paragraph [0046] & TW 201713739 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J157/00(2006.01)i, C09J7/20(2018.01)i, C09J133/00(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i, C09J133/14(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. C09J1/00-201/10

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 2015-160915 A (東亜合成株式会社) 2015.09.07 特許請求の範囲、実施例 1, 3-5, 9, 11, 13, [0039], [0041], [0044] (ファミリーなし)	1-4, 6-11 5
X A	JP 2015-151432 A (東亜合成株式会社) 2015.08.24 特許請求の範囲、実施例 1, 4-5, [0037], [0039], [0042] (ファミリーなし)	1, 4, 6-11 2-3, 5

☑ 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

18.01.2018

国際調査報告の発送日

30.01.2018

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)

牟田 博一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

3343

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
X A	WO 2012/128294 A1 (リンテック株式会社) 2012.09.27 請求の範囲、実施例 1-3, 6-19 & CN 103562333 A & KR 10-2014-0029396 A	1-4, 6-11 5
X A	WO 2011/118183 A1 (日東電工株式会社) 2011.09.29 請求の範囲、実施例、[0030] & US 2013/0005910 A1, Claims, Examples, [0044] & CN 102812100 A & KR 10-2013-0070571 A	1-4, 6-11 5
X A	JP 2014-005387 A (東亜合成株式会社) 2014.01.16 特許請求の範囲、実施例 11、[0026], [0029] (ファミリーなし)	1, 4, 6-11 2-3, 5
X A	JP 2014-077096 A (東亜合成株式会社) 2014.05.01 特許請求の範囲、実施例 12、[0028], [0030], [0032] (ファミリーなし)	1, 4, 6-11 2-3, 5
A	JP 2006-301572 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.11.02 [0053]、実施例 & US 2009/0033833 A1, [0168], Examples & WO 2006/059780 A1 & EP 1817617 A1 & KR 10-2007-0089140 A & TW 200632002 A	5
P, X	WO 2016/199787 A1 (東亜合成株式会社) 2016.12.15 請求の範囲、実施例 1-3, 7-8、[0046] & TW 201713739 A	1-11