

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6094115号  
(P6094115)

(45) 発行日 平成29年3月15日(2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日(2017.2.24)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 133/00	(2006.01) C09J 133/00
C09J 11/06	(2006.01) C09J 11/06
C09J 7/02	(2006.01) C09J 7/02 Z

請求項の数 2 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-209571 (P2012-209571)
(22) 出願日	平成24年9月24日 (2012.9.24)
(65) 公開番号	特開2014-62211 (P2014-62211A)
(43) 公開日	平成26年4月10日 (2014.4.10)
審査請求日	平成27年7月9日 (2015.7.9)

前置審査

(73) 特許権者	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
(72) 発明者	佐藤 浩司 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内
(72) 発明者	森野 彰規 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内
審査官 磯貝 香苗	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性粘着剤及び粘着シート

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ポリオキシエチレン構造又は硫酸エステル構造を有する重合性界面活性剤を原料とした、重量平均分子量が10万以上であるアクリル樹脂(A)、ポリオキシエチレン構造又は硫酸エステル構造を有する重合性界面活性剤を原料とした、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲である粘着付与剤(B)及び水性媒体(C)を含有する水性粘着剤用組成物を用いて得られる水性粘着剤の製造方法において、前記水性粘着剤を用いて得られた粘着シートを、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られる抽出物の量が、前記粘着シートの粘着剤層の質量に対して3質量%以下であることを特徴とする水性粘着剤の製造方法。

## 【請求項2】

支持体表面に、請求項1記載の水性粘着剤を用いて形成された粘着層を有することを特徴とする粘着シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、接着力や保持力、定荷重保持力等の接着性に優れる水性粘着剤に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、アクリル系粘着剤は、自動車や家電製品をはじめ、様々な工業製品の製造に使用されている。前記アクリル系粘着剤としては、従来から有機溶剤を含有するいわゆる溶剤型粘着剤が使用されてきた。しかしながら、近年の環境負荷低減の観点から、溶剤型粘着剤から水性粘着剤や無溶剤型の紫外線硬化型粘着剤への転換が望まれている。

#### 【0003】

一方、アクリル系粘着剤を用いる場合には、通常アクリル樹脂の他に、常温での接着性等を向上する目的で粘着付与剤が用いられている（例えば、特許文献1を参照。）。

#### 【0004】

しかしながら、水性粘着剤の場合には、溶剤型粘着剤や紫外線硬化型粘着剤と異なり、粘着付与剤を含有させても満足する粘着物性が得られない場合があった。これは加工後の粘着剤の構造に起因するものと考えられている。すなわち、溶剤型粘着剤や紫外線硬化型粘着剤の場合、アクリル樹脂に粘着付与剤の大きな塊が点在する、いわゆる海島構造が形成されるのに対し、水性粘着剤の場合には、アクリル樹脂、粘着付与剤が乳化剤によって水に分散しており、加工後も粒子の形状が保持され海島構造が形成されないことが原因として考えられる。10

#### 【0005】

このため、接着力や保持力、定荷重保持力等の接着性に優れる水性粘着剤が求められている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

20

#### 【0006】

#### 【特許文献1】特開2007-126546号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明が解決しようとする課題は、接着力や保持力、定荷重保持力等の接着性に優れる水性粘着剤を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、アクリル樹脂、粘着付与剤及び水性媒体を含有する水性粘着剤を用いた粘着シートを特定の溶剤に浸漬させ得られる抽出物の量を特定することにより、前記課題を解決できることを見出した。30

#### 【0009】

すなわち、本発明は、アクリル樹脂(A)、粘着付与剤(B)及び水性媒体(C)を含有する水性粘着剤用組成物を用いて得られる水性粘着剤において、前記水性粘着剤を用いて得られた粘着シートを、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られる抽出物の量が、前記粘着シートの粘着剤層の質量に対して3質量%以下であることを特徴とする水性粘着剤及びそれを用いて得られる粘着シートに関するものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

40

本発明の水性粘着剤は、接着力や保持力、定荷重保持力（特に、難接着基材への定荷重保持力）等の接着性に優れるものである。

また、重合性界面活性剤を用いて得られた粘着付与剤を用いた場合には、湿気（水）の影響や、湿熱の影響による接着力の低下を引き起こすことのない、優れた耐湿熱性を付与することができる。

#### 【0011】

従って、本発明の水性粘着剤は、例えば、自動車内装材の固着、具体的には自動車天井材やドアトリムの固着をはじめ、クッション剤、シール剤、携帯電話や液晶ディスプレイ等の電子機器等を衝撃から保護することを目的として電子製品内部に設置されるクッション材等の固定や、電子製品の外装部材の固定、更には家具等を製造する際の粘着シート等

50

の製造に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の水性粘着剤は、アクリル樹脂(A)、粘着付与剤(B)及び水性媒体(C)を含有する水性粘着剤用組成物を用いて得られるものである。

【0013】

前記アクリル樹脂(A)としては、水性媒体(C)中において安定して分散等する点から、アニオン性基等の親水性基を有するアクリル樹脂が挙げられる。

【0014】

前記アニオン性基としては、例えば、カルボキシル基や、スルホニル基、それらが塩基性化合物によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基等が挙げられる。

10

【0015】

前記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の水溶性有機アミン化合物やアンモニアなどが挙げられる。これらの塩基性化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、得られる被膜の耐久性等を向上させたい場合は、常温或いは加熱により飛散するアンモニアを用いることが好ましい。

20

【0016】

また、前記アクリル樹脂(A)としては、被着体に対して優れた接着性を付与する点から、できるだけ分岐構造を有さない直鎖のアクリル樹脂を用いることが好ましい。

【0017】

前記アクリル樹脂(A)としては、具体的には、後述するビニル単量体をラジカル重合することによって得られたものが挙げられる。

【0018】

前記ビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、カルボキシル基を有するビニル単量体、水酸基を有するビニル単量体等が挙げられる。なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を表し、「(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表す。

30

【0019】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(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2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。これらのなかでも、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル及びアクリル酸ノニルからなる群より選ばれる1種以上を用いることが、アクリル樹脂(A)のガラス転移温度を低くでき、その結果、多孔体や表面極性の低い被着体に対しする優れた接着性を付与できるため好ましい。一方、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等を用いることによって、水性粘着剤に優れた接着性や耐湿熱性、耐熱接着力を付与することも可能である。

40

【0020】

また、前記アクリル樹脂(A)の製造に用いることができる前記カルボキシル基を有するビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-カルボキシエチル、2-(メタ)アクリロイルプロピオン酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイイン酸、フマル酸、イタコン酸ハーフエステル、マレイイン酸ハーフエステル、無水マレイイン酸、無水イタコン酸、- (メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート

50

、 - (メタ)ヒドロキシエチルハイドロゲンフタレート、及びこれらの塩等が挙げられる。これらのビニル単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記カルボキシル基を有するビニル単量体としては、(メタ)アクリル酸を用いることが好ましい。

【0021】

前記カルボキシル基を有するビニル単量体を用いることによって、アクリル樹脂(A)中にカルボキシル基やカルボキシレート基を導入することができる。かかるカルボキシル基等は、例えば、エポキシ架橋剤、オキサゾリン架橋剤、カルボジイミド架橋剤、シラン架橋剤等を用いる場合に、該架橋剤が有する官能基と反応する。これにより、接着性や耐湿熱性、耐熱接着力等の粘着性能に優れた粘着剤層を形成することができる。また、前記カルボキシル基等が導入されることによって、前記アクリル樹脂(A)に良好な水分散安定性を付与することができる。

10

【0022】

また、前記アクリル樹脂(A)の製造に用いることができる前記水酸基を有するビニル単量体としては、例えば、(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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0023】

前記水酸基を有するビニル単量体を用いることによって、アクリル樹脂(A)中に水酸基を導入することができる。かかる水酸基は、例えばイソシアネート架橋剤等を用いる場合に、該架橋剤が有するイソシアネート基と反応する。これにより、接着性や耐湿熱性、耐熱接着力等の粘着性能に優れた粘着剤層を形成することができる。

20

【0024】

前記アクリル樹脂(A)の製造に用いるビニル単量体としては、前記したものの他に、必要に応じてその他のビニル単量体を用いることもできる。

【0025】

その他のビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N-モノアルキルアミノアルキル、(メタ)アクリル酸N,N-ジアルキルアミノアルキル、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、等のアミド基を有するビニル単量体；アクリロイン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシリビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；(メタ)アクリロニトリル等のビニルニトリル化合物；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、-ハロスチレン、ビニルナフタリン等の芳香環を有するビニル単量体；イソプレン、ブタジエン、エチレン等の官能基を有しないビニル単量体；N-ビニルピロリドン等の複素環式ビニル単量体などを用いることもできる。

30

【0026】

本発明で用いるアクリル樹脂(A)としては、前記ビニル単量体の全量に対して、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルを45質量%～99質量%、及び、カルボキシル基を有するビニル単量体を0.5質量%～5質量%含むビニル単量体混合物を重合して得られたものを用いることが好ましく、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルを70質量%～99質量%、及び、カルボキシル基含有ビニル単量体を0.5質量%～5質量%含むビニル単量体混合物を重合して得られたものを用いることが、被着体に対する優れた接着性や耐水接着力を備えた水性粘着剤を得るうえでより好ましい。

【0027】

40

50

前記アクリル樹脂( A )の製造方法としては、例えば、前記ビニル単量体を、重合開始剤と後述する水性媒体( C )と必要に応じて連鎖移動剤や界面活性剤の存在下で乳化重合することによって製造する方法が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

前記乳化重合は、0 ~ 80 程度の温度範囲で3時間 ~ 10時間程度反応させ、前記ビニル単量体のラジカル重合を乳化重合法により行なうことが好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記重合開始剤としては、例えば、アゾ開始剤、過硫酸塩系開始剤、過酸化物系開始剤、過硫酸塩 - 還元剤、過酸化物 - 還元剤、鉄 - 過酸化物等のレドックス系開始剤等を用いることができる。

10

【 0 0 3 0 】

前記アゾ開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビス[ 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン ] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[ 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン ] 二硫酸塩、2, 2' - アゾビス[ 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン ]、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス( 2 - アミジノプロパン ) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス( 2 - メチルプロピオニアミジン ) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[ N - ( 2 - カルボキシエチル ) - 2 - メチルプロピオニアミジン ] ハイドレート、2, 2' - アゾビス{ 2 - [ 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル ] プロパン } 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス( 1 - イミノ - 1 - ピロリジノ - 2 - メチルプロパン ) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス{ 2 - メチル - N - [ 1, 1 - ビス( ヒドロキシメチル ) - 2 - ヒドロキシエチル ] プロピオニアミド }、2, 2' - アゾビス[ 2 - メチル - N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) プロピオニアミド ]、2, 2' - アゾビス[ 2 - ( 5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン ] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス( N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン ) 等、過硫酸塩系開始剤としては、例えば、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、過酸化物系開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素等、還元剤としては、例えば、アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム等、鉄としては、例えば、塩酸第二鉄等、が挙げられる。これらの重合開始剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのなかでも、レドックス系開始剤は熱分解系開始剤に比べ、ラジカル量が多くなりやすいため、アクリル樹脂( A )が水素引き抜きによる分岐構造を有しやすくなるので、熱分解系開始剤である過硫酸塩系開始剤、アゾ開始剤を用いることが好ましい。なかでも、10時間半減期温度が反応温度内、または反応温度付近である、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、2, 2' - アゾビス[ 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン ] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[ 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン ] 二硫酸塩、2, 2' - アゾビス( 2 - メチルプロピオニアミジン ) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[ N - ( 2 - カルボキシエチル ) - 2 - メチルプロピオニアミジン ] ハイドレート、2, 2' - アゾビス{ 2 - [ 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル ] プロパン } 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス( 1 - イミノ - 1 - ピロリジノ - 2 - メチルプロパン ) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス{ 2 - メチル - N - [ 1, 1 - ビス( ヒドロキシメチル ) - 2 - ヒドロキシエチル ] プロピオニアミド } を用いると少量で反応でき、耐湿熱性が良好になるので好ましい。

20

30

40

【 0 0 3 1 】

前記重合開始剤の使用量は、反応温度や種類によって相違するが、一般的には、前記ビニル単量体の全量に対して、0.01質量% ~ 5質量%の範囲、好ましくは0.05質量% ~ 1質量%の範囲、更に好ましくは0.02質量% ~ 0.5質量%の範囲である。

【 0 0 3 2 】

前記連鎖移動剤としては、例えば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2 - メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグリコール酸2 - エチルヘキシル、- ピネン、- ピネン、D - リモネン、ターピノーレン、メチル

50

スチレンダイマー等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0033】

前記連鎖移動剤を用いる場合の使用量としては、前記ビニル単量体の全量に対して、一般的には、0.001質量%~5質量%の範囲であることが好ましい。

【0034】

前記界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、重合性界面活性剤等が挙げられる。これらのなかでも、粘着剤の機械的安定性を向上する観点からアニオン性界面活性剤、耐水性を向上する観点から重合性界面活性剤を用いることが好ましい。

10

【0035】

前記アニオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数12以上の高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩等が挙げられる。これらのアニオン性界面活性剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0036】

前記重合性界面活性剤は、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するものであり、好ましくはビニル基を有するものを用いることが好ましい。前記重合性界面活性剤としては、例えば、アルキルアリルスルホコハク酸アンモニウム塩、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキル硫酸エステルアンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、-スルホ- - (1-(ノニルフェノキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ) - ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)アンモニウム塩、-スルホ- - (1-(アルコキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ) - ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)アンモニウム塩、ジ(メタクリル酸アルキル)フォスフェート、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩、ビス(ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル)メタクリレート硫酸エステル塩、アルコキシポリエチレングリコールマレイン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、2-ソディウムスルホアルキルメタクリレート等が挙げられる。これらの重合性界面活性剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

20

【0037】

また、前記重合性界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレン構造と硫酸エステル構造と有する化合物を含む「ラテムルS-180」「S-180A」「PD-104」〔以上、花王株式会社製〕、「RS-3000」〔以上、三洋化成工業株式会社製〕、「アクアロンHS-5」「HS-10」「BC-5」「BC-20」「KH-05」「KH-10」「KH-1025」〔以上、第一工業製薬株式会社製〕、「アデカリアソープSE-10」「SE-20」「SR-10」「SR-1025」「SR-20」「SR-30」「SR-3025」〔以上、旭電化工業株式会社製〕、「アントックスMS-60」〔以上、日本乳化剤株式会社製〕等；硫酸エステル構造を有する「エレミノールJS-20」〔以上、三洋化成工業株式会社製〕、「アントックスMS-2N」〔以上、日本乳化剤株式会社製〕；リン酸基を有する「ニューフロンティアA-229E」〔以上、第一工業製薬株式会社製〕等；ポリオキシエチレン構造とカルボン酸基を有する化合物を含む「アントックスEMH-20」「LMH-20」「SMH-20」〔以上、日本乳化剤株式会社製〕等；非イオン性親水基を有する化合物を含む「アクアロンRN-10」「RN-20」「RN-30」「RN-50」〔以上、第一工業製薬株式会社製〕、「ラテムルPD-104」「PD-420」「PD-430」「PD-450」〔以上、花王株式会社製〕、「アデカリアソープER-10」「ER-20」「ER-30」「ER-40」〔以上、株式会社ADEKA製〕などが市販品として入手することができる。

40

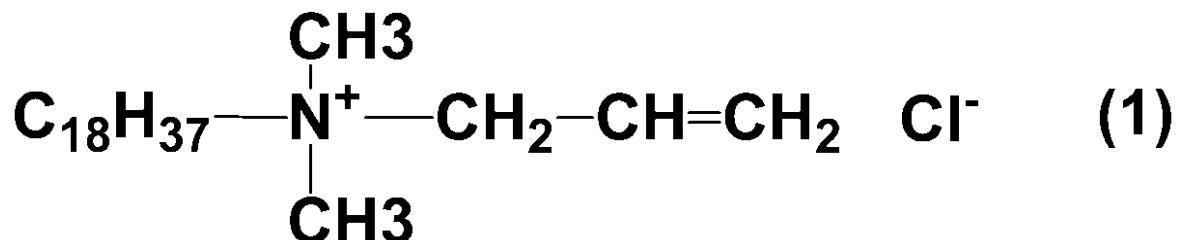
【0038】

50

また、前記重合性界面活性剤としては、例えば、下記化学式(1)に示すようなカチオン性重合性界面活性剤を用いることもできる。前記カチオン性重合性界面活性剤を用いる場合には、アクリル樹脂(A)としてノニオン性基を有するアクリル樹脂やカチオン性基を有するアクリル樹脂を用いることができる。

【0039】

【化1】



10

【0040】

前記重合性界面活性剤としては、前記したなかでも、優れた接着性を付与する点から、親水性部としてポリオキシエチレン構造または硫酸エステル構造を有するものを用いることが好ましい。

【0041】

また、前記重合性界面活性剤の重量平均分子量としては、150～5,000の範囲であることが、アクリル樹脂(A)の水性媒体(C)中における分散安定性の向上と、粘着剤の接着性を向上するうえで好ましい。

20

【0042】

前記重合性界面活性剤の使用量としては、接着性をより向上できる観点から、前記ビニル単量体の全量に対して、0.1質量%～5質量%の範囲で用いることが好ましく、0.1質量%～3質量%の範囲がより好ましい。

【0043】

以上 の方法により得られるアクリル樹脂(A)の重量平均分子量としては、接着性の観点から、10万以上であることが好ましく、30万～200万の範囲がより好ましく、50万～100万の範囲が特に好ましい。また、前記アクリル樹脂(A)の重量平均分子量をかかる範囲に設定することで、低分子量体等の生成が極めて抑えられるため、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液による抽出の際に、アクリル樹脂(A)由来の抽出物が極めて抑えられるため好ましい。

30

【0044】

前記アクリル樹脂(A)のガラス転移温度( $T_g$ )としては、接着性の観点から、-10以下であることが好ましく、-10～-70の範囲がより好ましく、-30～-70の範囲が更に好ましい。なお、前記アクリル樹脂(A)のガラス転移温度は、前記アクリル樹脂(A)を示差走査熱量計(DSC)装置内に入れ、( $T_g + 50$ )まで昇温速度10/分で昇温した後、3分間保持し、その後急冷してえられた示差熱曲線から得られる中間点ガラス転移温度を示す。

40

【0045】

前記アクリル樹脂(A)の平均粒子径としては、被着体に対して優れた接着力、とりわけ優れた投錨性を付与できる観点から、50nm～500nmの範囲が好ましく、100nm～400nmの範囲がより好ましい。なお、前記アクリル樹脂(A)の平均粒子径は、動的散乱法によって測定した値を示す。

【0046】

前記アクリル樹脂(A)と水性媒体(C)との質量割合は、分散安定性等の観点から、10/90～70/30の範囲が好ましく、30/70～60/40の範囲がより好ましい。

【0047】

前記粘着付与剤(B)としては、良好な接着性(特に定荷重保持力)を付与できる観点

50

から、アクリル単量体を用いて得られる粘着付与剤を好適に用いることができる。

【0048】

前記アクリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(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2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(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トニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有するアクリル単量体；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の水酸基を有するアクリル単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-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、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジプロピル(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、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基を有するアクリル単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有するアクリル単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩化メチル4級塩、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート塩化メチル4級塩等のカチオン化されたアミノ基を有するアクリル単量体；アクリロニトリル等のチアノ基を有するアクリル単量体などが挙げられる。これらのアクリル単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのなかでも、接着性の観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることが好ましく、より一層の耐湿熱性を付与できる観点から、(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トニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等の脂環構造を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることがより好ましい。

【0049】

前記脂環構造を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量としては、粘着付与剤(B)を構成する重合性原料(アクリル単量体と、後述するその他のビニル単量体及び重合性界面活性剤)全量に対して、50質量%～99質量%の範囲であることが好ましく、70質量%～99質量%の範囲がより好ましい。

【0050】

前記アクリル単量体を用いて得られる粘着付与剤を製造する際には、必要に応じて、その他のビニル単量体を用いてもよい。

【0051】

前記その他のビニル単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシリビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；(メタ)アクリロニトリル等のビニルニトリル化合物；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、-ハロスチレン、ビニルナフタリン等の芳香環を有するビニル単量体；イソプレン、ブタジエン、エチレン等の官能基を有しないビニル単量体；ビニルピロリドン等の複素環式ビニル単量体、(メタ)アクリル酸グリシジル、- (メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の架橋性官能基を有するビニル単量体などが挙げられる。

【0052】

アクリル単量体を用いて得られる粘着付与剤には、前記アクリル単量体の他に重合性界面活性剤を用いることが、優れた耐湿熱性を付与できる点や、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液による抽出の際に、粘着付与剤(B)由来の抽出物が抑えられる点から好ましい。前記重合性界面活性剤は、前記アクリル樹脂(A)の製造に用いる重合性界面活性剤と同様のものを用いることができる。前記重合性界面活性剤のなかでも、粘着付与

剤( B )の水性媒体( C )への分散安定性及び粘着剤の耐湿熱性を向上できる点から、親水性部としてポリオキシエチレン構造または硫酸エステル構造を有するものを用いることが好ましい。特に、ポリオキシエチレン構造は反応中にラジカルによって分解され、抽出物量が増加する所以があるので、ポリオキシエチレン構造を有さず硫酸エステル構造を有するものを用いることが好ましい。また、150～5,000の範囲の重要平均分子量の重合性界面活性剤を用いることが好ましい。

【0053】

前記重合性界面活性剤の使用量としては、耐湿熱性をより向上できる点や抽出物をより抑制できる点から、前記アクリル単量体全量に対して0.01質量%～5質量%の範囲であることが好ましく、0.1質量%～3.5質量%の範囲がより好ましい。

10

【0054】

なお、前記アクリル単量体を用いて得られる粘着付与剤を製造する際には、必要に応じて、前記重合性界面活性剤以外の、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等のその他の界面活性剤を用いることもできる。前記その他の界面活性剤は、前記重合性界面活性剤を用いる際に、その量を前記アクリル単量体全量に対して0.5質量%以下とする場合や、粘着付与剤( B )の製造を90以上の高温条件下で行う場合や、粘着付与剤( B )の平均粒子径を500nm以上する場合に、粘着付与剤( B )の凝集等を防止する目的で用いることが好ましい。なお、前記その他の界面活性剤は、前記アクリル樹脂( A )の製造に用いる界面活性剤と同様のものを用いることができる。その中でも、アニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

20

【0055】

前記その他の界面活性剤を用いる場合、前記その他の界面活性剤の使用量としては、前記重合性原料に対して、0.01質量%～2質量%の範囲であることが好ましい。

【0056】

前記粘着付与剤( B )の製造方法としては、例えば、前記アクリル単量体と、好ましくは前記重合性界面活性剤とを、重合開始剤と水性媒体( C )と、必要に応じて前記その他のビニル単量体、前記その他の界面活性剤及び連鎖移動剤の存在下で乳化重合する方法が挙げられる。

【0057】

前記乳化重合は、0～200程度の温度範囲で1時間～10時間程度反応させ、前記アクリル単量体、及び好ましくは前記重合性界面活性剤、及び必要時応じて前記その他のビニル単量体のラジカル重合を乳化重合法により行なうことが好ましい。

30

【0058】

前記重合開始剤としては、前記アクリル樹脂( A )の製造に用いるできる重合開始剤と同様のものを用いることができる。なかでも、耐湿熱性を向上できる観点から、過酸化水素や過硫酸カリウムを用いることが好ましい。

【0059】

前記重合開始剤の使用量は、反応温度や種類によって相違するが、一般的には、前記アクリル単量体の全量に対して、0.01質量%～10質量%の範囲、好ましくは0.1質量%～6質量%の範囲である。

40

【0060】

前記連鎖移動剤としては、前記アクリル樹脂( A )の製造に用いることができる連鎖移動剤と同様のものを用いることができる。前記連鎖移動剤を用いる場合の使用量としては、前記アクリル単量体の全量に対して、0.001質量%～5質量%の範囲であることが好ましい。

【0061】

以上 の方法により得られる粘着付与剤( B )の重量平均分子量としては、前記アクリル樹脂( A )との相溶性や定荷重保持力、耐湿熱性等の点から、1,000～30,000の範囲であることが好ましく、3,000～10,000の範囲がより好ましい。

【0062】

50

前記粘着付与剤( B )の重量平均分子量を 1,000 ~ 30,000 の範囲に調整する方法としては、例えば、前記連鎖移動剤を用いる方法や、前記重合開始剤を多量に用いる方法、乳化重合の際の重合温度を 100 以上で行う方法等が挙げられる。

【 0063 】

前記粘着付与剤( B )のガラス転移温度としては、耐湿熱性をより向上できる観点から、30 ~ 300 の範囲であることが好ましく、50 ~ 200 の範囲がより好ましい。前記粘着付与剤( B )のガラス転移温度は、前記アクリル樹脂( A )のガラス転移温度と同様にして得られた値を示す。

【 0064 】

前記粘着付与剤( B )の軟化点としては、耐湿熱性をより向上できる観点から、50 ~ 300 の範囲であることが好ましく、70 ~ 300 の範囲がより好ましい。なお、前記粘着付与剤( B )の軟化点は、環球法( J I S K 5902 )により測定した値を示す。

【 0065 】

前記粘着付与剤( B )の平均粒子径としては、耐湿熱性をより向上できる観点から、50 nm ~ 500 nm の範囲が好ましく、100 nm ~ 300 nm の範囲がより好ましい。

【 0066 】

前記粘着付与剤( B )と前記アクリル樹脂( A )との質量割合は、10 / 90 ~ 90 / 10 の範囲が好ましく、10 / 90 ~ 50 / 50 の範囲がより好ましい。

【 0067 】

前記粘着付与剤( B )としては、水性媒体( C )と混合していることが好ましい。前記粘着付与剤( B )と水性媒体( C )との質量割合は、10 / 90 ~ 70 / 30 の範囲が好ましく、20 / 80 ~ 60 / 40 の範囲がより好ましい。

【 0068 】

前記水性媒体( C )としては、水、水と混和する親水性有機溶剤、及び、これらの混合物を用いることができる。前記親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n - 及びイソプロパノール等のアルコール溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール溶媒；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル溶媒；N - メチル - 2 - ピロリドン等のラクタム溶媒などの、一般に高沸点溶剤として知られるものを用いることができる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いてもよい。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

【 0069 】

前記水性媒体( C )は、本発明の水性粘着剤の全量に対して 25 質量 % ~ 90 質量 % 含まれることが好ましく、35 質量 % ~ 70 質量 % 含まれることがより好ましい。

【 0070 】

本発明で用いる水性粘着剤用組成物は、前記した成分の他に、接着性を向上する目的で架橋剤を用いてもよい。該架橋剤を用いる場合には、前記アクリル樹脂( A )等として、架橋剤と反応しうる官能基、具体的には、前記した水酸基やカルボキシル基等を有するものを用いることが好ましい。

【 0071 】

前記架橋剤としては、例えば、トリレンジイソシアネート( T D I )、ヘキサメチレンジイソシアネート( H D I )、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネート、トリメチロールプロパン / トリレンジイソシアネート 3 量体付加物等のイソシアネート架橋剤；ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ架橋剤；メチル化トリメチロールメラミン、ブチル化ヘキサメチロールメラミン等の多官能性メラミン化合物；オキサゾリン架橋剤、カルボジイミド架橋剤、シラン架橋剤、アジリジン架橋剤、

10

20

30

40

50

有機金属架橋剤等の外部添加架橋剤などが挙げられる。これらのなかでも、エポキシ架橋剤、オキサゾリン架橋剤、シラン架橋剤、イソシアネート架橋剤を用いることが好ましい。イソシアネート架橋剤としては、耐黄変性を向上させる観点から脂肪族系イソシアネート架橋剤を用いることが好ましい。

【0072】

前記架橋剤の使用量は、例えば、アクリル樹脂(A)の全量に対して、0.01質量%～5質量%の範囲であることが好ましく、0.01質量%～3質量%の範囲がより好ましい。

【0073】

本発明で用いる水性粘着剤用組成物は、例えば、前記方法で予め製造したアクリル樹脂(A)と、前記方法で予め製造した粘着付与剤(B)の水分散液等とを混合することによって製造することができる。

【0074】

前記方法等で得られた水性接着剤用組成物は、もっぱら水性粘着剤に用いることができる。

【0075】

前記水性粘着剤は、例えば、支持体の片面または両面に粘着剤層を有する粘着シートの製造に使用することができる。また、支持体を有しない粘着剤層のみからなる粘着シートの製造に使用することもできる。

【0076】

前記粘着シートは、例えば、支持体の片面または両面に、前記水性粘着剤を塗工し、水性媒体(C)を乾燥し除去することによって製造することができる。

【0077】

前記水性粘着剤の塗工は、例えばロールコーティング、グラビアコーティング、リバースコーティング、リップコーティング、スプレーコーティング、エアーナイフコーティング、ダイコーティング、コンマコーティング等を用いて行うことができる。

【0078】

また、前記粘着シートに離型シートを貼付する場合には、前記方法で得られた粘着シートの表面に離型シートを貼付する方法や、離型シート上に前記水性粘着剤を塗工し、水性媒体(C)を除去等した後、その粘着剤層表面に支持体を貼付する方法が挙げられる。

【0079】

前記粘着シートが有する粘着剤層は、使用する水性粘着剤に含まれる官能基の種類や量、重合条件、架橋剤の種類や量を適宜選択することによって、10質量%～90質量%となるように調整することが好ましい。特に、粗面や低極性被着体等の難接着面への接着性、貼付する部材の反発力や寸法変化に耐えうる接着性や、高温下での凝集力等を両立させるために、ゲル分率は30質量%～50質量%であることがより好ましい。

【0080】

なお、本明細書において、ゲル分率とは、ゲル分の含有量のことを意味し、例えば、粘着剤層をテトラヒドロフラン、酢酸エチル、トルエン等の良溶媒に浸漬した後、乾燥させたものの質量と、浸漬前の粘着剤層の質量との比を測定することにより求めることができる。ゲル分率は、アクリル樹脂(A)の重合中に開始剤による水素引き抜きによる分岐や架橋剤を用いることで調整することができる。架橋剤は、アクリル樹脂(A)の重合中に用いることもでき、またアクリル樹脂(A)と粘着付与剤(B)との混合後に用いてもよい。また架橋方法も熱架橋や光架橋といった従来公知のものを用いることができる。架橋剤により粘着剤としての凝集力を一層大きくすることが可能となる。

【0081】

前記支持体としては、発泡体、フィルム、不織布、紙等が挙げられる。

【0082】

前記発泡体の材質としては、ウレタン、E P D M、ポリエチレン等が挙げられる。前記フィルムの材質としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポ

10

20

30

40

50

リプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、A B S、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリビニルアルコール、セロファン等が挙げられる。前記不織布の材質としては、綿、麻、パルプ、レーヨン、アセテート繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維等、及びこれらの混合物等が挙げられる。さらに、必要に応じて、ビスコース含浸や熱可塑性樹脂をバインダーとした含浸処理を施してもよい。

【0083】

本発明の水性粘着剤であれば、前記支持体として、比較的親水性である表面に塗布等した場合であっても、湿気等の影響によらず優れた接着性を維持することが可能である。

【0084】

前記支持体の表面は、前記粘着剤層との密着性を向上する観点から、予めコロナ処理等による易接着表面処理が施されていてもよい。

【0085】

前記支持体表面に形成される粘着剤層の厚みは、特に制限はないが、 $1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $15 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。

【0086】

以上の方針により粘着シートが得られるが、本発明の課題を解決するうえでは、該粘着シートを体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られる抽出物の量は、前記粘着シートの粘着剤層の質量に対して3質量%以下であることが必須であり、 $2.7 \text{ 質量\%}$ 以下であることがより好ましい。

【0087】

前記抽出物としては、前記連鎖移動剤、重合開始剤等の残留物も一因として考えられるが、量的観点からの主要因としては、前記粘着付与剤(B)の製造時に由来する未反応物や界面活性剤等であると考えられる。従って、前記未反応物、界面活性剤等を低減することが粘着シートの粘着剤層中の抽出物の量を低減することに大きく寄与する。

【0088】

前記粘着シートの粘着剤層中の抽出物の量を低減するうえでは、前記粘着付与剤(B)を、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られる抽出物の量が、前記粘着付与剤(B)の質量に対して、3質量%以下であることが好ましく、 $2.8 \text{ 質量\%}$ 以下がより好ましく、 $2.5 \text{ 質量\%}$ 以下が更に好ましく、 $2.3 \text{ 質量\%}$ 以下が特に好ましい。

【0089】

前記粘着付与剤(B)の製造時に由来する未反応物等を低減し、前記粘着シートの粘着剤層中の抽出物の量を低減する方法としては、前記重合性界面活性剤を用いる方法が特に好ましい。

【0090】

なお、前記抽出を行う際の抽出方法としては、抽出物が完全に抽出される条件であれば特に限定されるものではないが、例えば、後述する【抽出物の量の測定方法】を一例として挙げることができる。

【実施例】

【0091】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0092】

《合成例1》アクリル樹脂(A-1)

攪拌装置を備えた容器に、重合性界面活性剤として「ラテムルP D - 104」(花王株式会社製、オキシエチレンの付加モル数が15モルであり、オキシブチレンの付加モル数が6モルであるポリオキシチレン-ポリオキシブチレン構造と、硫酸エステル構造とを有するポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩である重合性界面活性剤、不揮発分20質量%)を5質量部及び「アクアロンK H - 1025」(第一工業製薬株式会社製、オキシエチレンの付加モル数が10モルであるポリオキシエチレン

10

20

30

40

50

構造と、硫酸エステル構造とを有するポリオキシエチレン - 1 - (アリルオキシメチル)アルキル硫酸エステルアンモニウム塩である重合性界面活性剤、不揮発分 20 質量% )を 5 . 6 質量部、アクリル酸 2 - エチルヘキシルを 45 . 5 質量部、アクリル酸ブチルを 45 . 5 質量部、メタクリル酸メチルを 5 質量部、N - ビニルピロリドン 1 . 5 質量部ならびにアクリル酸を 2 . 5 質量部仕込み、攪拌することによって、乳化液を調製した。

【0093】

温度計、滴下装置、還流冷却管及び攪拌装置を備えた重合容器内を窒素ガスで置換し、イオン交換水 55 . 5 質量部を仕込み、攪拌しながら内温を 60 に昇温した。

【0094】

前記重合容器内に、前記乳化液の全量に対して 1 質量% の量の乳化液を仕込んだ後、ピロア硫酸ナトリウム水溶液 (不揮発分 3 質量%) を 1 質量部、過硫酸アンモニウム水溶液 (不揮発分 3 質量%) を 1 質量部添加し、重合を開始した。 10

【0095】

30 分ホールドした後、残りの乳化液 (99 質量%) と、過硫酸アンモニウム水溶液 (不揮発分 1 質量%) 10 質量部とを、前記重合容器内に 6 時間かけて滴下し、重合を行った。

【0096】

滴下終了後、重合容器を内温 60 にて 1 時間保持し、次いで、重合容器を約 25 に冷却した後、内容物を 200 メッシュ濾布 (ポリエステル) で濾過することによって、不揮発分 51 . 5 質量% 、粒子径 320 nm 、重量平均分子量 80 万のアクリル樹脂 (A - 1) の水分散液を得た。 20

【0097】

前アクリル樹脂 (A - 1) の示差走査熱量計 (DSC、TA インスツルメント株式会社製) で測定したガラス転移温度 (中間点ガラス転移温度) は -43 であった。

【0098】

《合成例 2》 粘着付与剤 (B - 1)

攪拌装置を備えた容器に、重合性界面活性剤としてラテムル「PD - 104」(花王株式会社製、オキシエチレンの付加モル数が 15 モルであり、オキシブチレンの付加モル数が 6 モルであるポリオキシチレン - ポリオキシブチレン構造と、硫酸エステル構造とを有するポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩である重合性界面活性剤、不揮発分 20 質量%) を 7 . 5 質量部、アニオン性界面活性剤として「ネオゲン SC - F」(第一工業製薬株式会社製、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、不揮発分 63 質量%) を 0 . 1 質量部と、メタクリル酸シクロヘキシルを 100 質量部、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタンを 0 . 5 質量部と、イオン交換水を 19 . 4 質量部とを仕込み、攪拌することによって、乳化液を調整した。 30

【0099】

温度計、滴下装置、還流冷却管及び攪拌装置を備えた重合容器内を窒素ガスで置換し、重合性界面活性剤として前記「ラテムル PD - 104」を 7 . 5 質量部、非重合性界面活性剤として前記「ネオゲン SC - F」を 1 質量部とイオン交換水 167 . 5 質量部を仕込み、攪拌しながら容器内を 130 に昇温した。 40

【0100】

前記重合容器に、過酸化水素水溶液 (不揮発分 12 . 4 質量%) 10 . 2 質量部を仕込み、15 分ホールドした後、前記乳化液と、過酸化水素水溶液 (不揮発分 12 . 4 質量%) 30 . 5 質量部とを、前記重合容器内に 3 時間かけて滴下した。

【0101】

滴下終了後、重合容器を内温 130 にて 1 時間保持し、次いで、重合容器を約 25 に冷却した後、内容物を 200 メッシュ濾布 (ポリエステル) で濾過することによって、不揮発分 30 質量% 、粒子径 130 nm 、重量平均分子量 5,300 の粘着付与剤 (B - 1) を得た。なお、粘着付与剤 (B - 1) を、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られた抽出物の量は、粘着付与剤 (B - 1) の質量に対して、2 . 50

5質量%であった。該抽出物の量は、後述する[抽出物の量の測定方法(粘着付与剤(B))]のとおりに測定した。

【0102】

《合成例3》粘着付与剤(B-2)

攪拌装置を備えた容器に、重合性界面活性剤として「エレミノールJS-20」(三洋化成株式会社製、不揮発分39質量%)を5.6質量部と、メタクリル酸シクロヘキシルを100質量部、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタンを4.5質量部と、イオン交換水を20質量部とを仕込み、攪拌することによって、乳化液を調整した。

【0103】

温度計、滴下装置、還流冷却管及び攪拌装置を備えた重合容器内を窒素ガスで置換し、重合性界面活性剤として前記「エレミノールJS-20」を1.3質量部とイオン交換水177.5質量部を仕込み、攪拌しながら容器内を90に昇温した。

【0104】

前記重合容器に、過硫酸カリウム水溶液(不揮発分2質量%)5質量部を仕込み、15分ホールドした後、前記乳化液と、過硫酸カリウム水溶液(不揮発分2質量%)15質量部とを、前記重合容器内に3時間かけて滴下した。

【0105】

滴下終了後、重合容器を内温90にて1時間保持し、次いで、重合容器を約25に冷却した後、内容物を200メッシュ濾布(ポリエステル)で濾過することによって、不揮発分30質量%、粒子径120nm、重量平均分子量5,200の粘着付与剤(B-2)を得た。なお、粘着付与剤(B-2)を、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られた抽出物の量は、粘着付与剤(B-2)の質量に対して、1.5質量%であった。

【0106】

《合成例4》粘着付与剤(B-3)

攪拌装置を備えた容器に、アニオン性界面活性剤として「ネオゲンSC-F」(第一工業製薬株式会社製、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、不揮発分63質量%)を1.8質量部と、メタクリル酸シクロヘキシルを100質量部と、イオン交換水を22質量部とを仕込み、攪拌することによって、乳化液を調製した。

【0107】

温度計、滴下装置、還流冷却管及び攪拌装置を備えた加圧密閉重合容器内を窒素ガスで置換し、非重合性界面活性剤として「ネオゲンSC-F」を3.5質量部とイオン交換水182.2質量部を仕込み、攪拌しながら容器内を130に昇温した。

【0108】

前記重合容器内に、過酸化水素水溶液(不揮発分12.4質量%)10.2質量部を仕込み、15分ホールドした後、前記乳化液と、過酸化水素水溶液(不揮発分12.4質量%)30.5質量部とを、前記重合容器内に3時間かけて滴下した。

【0109】

滴下終了後、重合容器を内温130にて1時間保持し、次いで、重合容器を約25に冷却した後、内容物を200メッシュ濾布(ポリエステル)で濾過することによって、固体分29.4質量%、粒子径114nm、重量平均分子量5,500の粘着付与剤(B-3)を得た。なお、粘着付与剤(B-3)を、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られた抽出物の量は、粘着付与剤(B-3)の質量に対して、3.3質量%であった。

【0110】

《実施例1》

前記アクリル樹脂(A-1)の水分散液194.2質量部と、前記粘着付与剤(B-1)83.3質量部とを混合した後、12.5質量%のアンモニア水と増粘剤(「ボンコート3750-E」D I C株式会社製、不揮発分23質量%)とを混合することによって、pH8、BM粘度10,000mPa·sに調製された混合物を得た。

10

20

30

40

50

次いで、架橋剤として、油溶性エポキシ化合物（「TETRAD-C」三菱ガス化学株式会社製）のエタノール溶液（不揮発分10質量%）を0.36質量部を混合し、200メッシュ濾布（ポリエステル）で濾過することによって、水性粘着剤（1）を得た。

【0111】

《実施例2》

前記アクリル樹脂（A-1）の水分散液194.2質量部と、前記粘着付与剤（B-2）83.3質量部とを混合した後、12.5質量%のアンモニア水と増粘剤（「ボンコート3750-E」D I C株式会社製、不揮発分23質量%）とを混合することによって、pH8、BM粘度10,000mPa·sに調整された混合物を得た。

次いで、架橋剤として油溶性エポキシ化合物（「TETRAD-C」三菱ガス化学株式会社製）のエタノール溶液（不揮発分10質量%）を0.28質量部を混合し、200メッシュ濾布（ポリエステル）で濾過することによって、水性粘着剤（2）を得た。

【0112】

《比較例1》

前記アクリル樹脂（A-1）の水分散液194.2質量部と、重合ロジンエマルジョンを含む粘着付与剤（「スーパーESTER E-865NT」荒川化学株式会社製、不揮発分50質量%、以下「重合ロジン」と略記する。）を50質量部とを混合した後、12.5質量%のアンモニア水と増粘剤（「ボンコート3750-E」D I C株式会社製、不揮発分23質量%）とを混合することによって、pH8、BM粘度10,000mPa·sに調整された混合物を得た。

次いで、架橋剤として油溶性エポキシ化合物（「TETRAD-C」三菱ガス化学株式会社製）のエタノール溶液（不揮発分10質量%）を0.27質量部を混合し、200メッシュ濾布（ポリエステル）で濾過することによって、水性粘着剤（3）を得た。

なお、前記重合ロジンを、体積比で等量の水及びメタノールの混合溶液に浸漬させた際に得られた抽出物の量は、重合ロジンの質量に対して、26.7質量%であった。

【0113】

《比較例2》

前記アクリル樹脂（A-1）の水分散液194.2質量部と、前記粘着付与剤（B-3）85質量部とを混合した後、12.5質量%のアンモニア水と増粘剤（「ボンコート3750-E」D I C株式会社製、不揮発分23質量%）とを混合することによって、pH8、BM粘度10,000mPa·sに調整された混合物を得た。

次いで、架橋剤として油溶性エポキシ化合物（「TETRAD-C」三菱ガス化学株式会社製）のエタノール溶液（不揮発分10質量%）を0.27質量部を混合し、200メッシュ濾布（ポリエステル）で濾過することによって、水性粘着剤（4）を得た。

【0114】

本発明で用いるアクリル樹脂（A）の重量平均分子量は、ゲル・パーキエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定した。

【0115】

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSKgel GMHXL」（7.8mm I.D. × 30cm）× 4本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL/分

注入量：100μL（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【0116】

（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-500」

10

20

30

40

50

東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	A - 1 0 0 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	A - 2 5 0 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	A - 5 0 0 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 1」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 2」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 4」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 1 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 2 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 4 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 8 0」	10
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 1 2 8」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 2 8 8」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 3 8 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 4 5 0」	
東ソー株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 8 5 0」	

## 【0117】

本発明で用いる粘着付与剤（B）及び重合性界面活性剤の重量平均分子量は、カラムを以下のものに変更した以外は、前記アクリル樹脂（A）の重量平均分子量の測定方法と同様にして測定した。

「T S K g e l G 5 0 0 0」	(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本	20
「T S K g e l G 4 0 0 0」	(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本	
「T S K g e l G 3 0 0 0」	(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本	
「T S K g e l G 2 0 0 0」	(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本	

## 【0118】

## [粘着シートの作製]

前記水性粘着剤を、アプリケーターを用いて厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートからなるフィルム（支持体）の表面に、乾燥し形成される粘着剤層の厚みが60μmとなるように塗布した。

## 【0119】

次いで、前記塗布膜を100の乾燥オーブン中で3分間乾燥し、前記塗布膜の表面に、離型処理の施された厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートからなる離型シートを載置し、5kgのローラーを用いて1往復荷重することによって、それらを圧着し積層体を得た。

## 【0120】

得られた積層体を40の雰囲気下に48時間静置し、エージングすることによって、粘着シートとした。

## 【0121】

## [ゲル分率の評価方法]

前記方法で作製した粘着シートを縦20mm及び横100mmの大きさに切り取ったものを試験片とした。前記試験片から25μm離型シートを除去した粘着剤層と支持体との合計質量を、精密天秤を用いて測定した（W1）。

## 【0122】

次に、前記粘着剤層を50ccのトルエン中に24時間浸漬した後、100の乾燥オーブン中で2時間乾燥した。乾燥後の粘着剤層の質量（W2）を、精密天秤を用いて測定した。

## 【0123】

ゲル分率は、（質量（W2）-支持体の質量）/（質量（W1）-支持体の質量）×100に基づいて算出した。

## 【0124】

## [接着性の評価方法]

50

接着性は、下記の接着力（粘着シート製造直後）と、定荷重保持力とによって評価した。

【0125】

[接着力（粘着シート製造直後）の評価方法]

前記方法で得られた粘着シートを幅20mm×長さ100mmの大きさに切り取ったものを試験片とした。23℃、湿度50%の雰囲気下で、前記試験片から離型シートを除去し、その粘着剤層表面にSUS(BA)基材（株式会社エンジニアリングテストサービス製）を載置し、その上部から5kgロール1往復の荷重をかけることにより、それらを貼り合わせ、1時間静置した。

【0126】

10

次いで、23℃、湿度50%の雰囲気下で、前記粘着剤層と、前記SUS基材との間の接着強度を、JIS Z 0237に準拠し、180度方向300mm/minの速度で剥離した際の剥離強度を測定した。

【0127】

[湿熱試験後の接着力の評価方法]

前記方法で得られた粘着シートを幅20mm×長さ100mmの大きさに切り取ったものを試験片とした。23℃、湿度50%の雰囲気下で、前記試験片から離型シートを除去し、その粘着剤層表面にSUS基材を載置し、その上部から5kgロール1往復の荷重をかけることにより、それらを貼り合わせた。

【0128】

20

次いで、前記粘着シートと前記ポリプロピレン基材とからなる積層体を、70℃、湿度95%の雰囲気下に500時間静置した後、23℃、湿度50%の雰囲気下に取り出し、1時間静置した後、前記粘着剤層と、前記SUS基材との間の接着強度を、23℃、湿度50%の雰囲気下で、JIS Z 0237に準拠し、180度方向300mm/minの速度で剥離した際の剥離強度を測定した。

【0129】

[耐湿熱性の評価方法]

耐湿熱性は、粘着シートの製造直後の接着力に対する、湿熱試験後の接着力の割合（保持率）に基づいて評価した。具体的には、[(湿熱試験後の接着力) / (製造直後の接着力)] × 100(%)の式に基づいて算出した保持率に基づいて評価した。なお、前記保持率は、有効数字3桁にて四捨五入した。

30

【0130】

前記保持率が、80%以上である場合に「○」と評価し、60%以上80%未満である場合に「△」と評価し、40%以上60%未満である場合に「△」と評価し、0%以上40%未満である場合に「×」と評価した。

【0131】

[定荷重保持力の評価方法]

前記方法で得られた粘着シートを縦20mm及び横80mmの大きさに切り取ったものを試験片とした。23℃、湿度50%の雰囲気下で、試験片から離型シートを除去し、その粘着剤層表面にポリプロピレン基材を載置し、その上部から5kgロール1往復の荷重をかけることにより、それらを貼り合わせた。23℃、湿度50%の雰囲気下に24時間静置した後、90°の角度になるように100gの荷重をかけ、40℃の雰囲気下にセットし、測定を開始した。30分後にずれた距離で評価し、30分未満で落下したものは、その時間を記録した。

40

なお、ずれた距離が5mm未満である場合に「○」と評価し、5mm以上10mm未満である場合に「△」と評価し、10mm以上である場合に「×」と評価した。

【0132】

[抽出物の量の測定方法（粘着シート）]

前記方法で得られた粘着シートを縦30cm及び横30cmの大きさに切り取ったものを試験片とした。23℃、湿度50%の雰囲気下で、試験片から離型シートを除去し、粘

50

着剤層表面に、予め質量を測定したキムワイプ（「ワイパーS-200」日本製紙クレシア株式会社製）を載置し、その上部から5kgロール1往復の荷重をかけることにより、それらを貼り合せた。貼り合せた試験片の質量を精密天秤を用いて測定し、前記支持体及びキムワイプの質量を引いた値を質量（W3）とした。

次いで、貼り合せた試験片を2cm角にカットし、三角フラスコ内に入れ、更に水及びメタノールの体積比で等量の混合溶液100mlを三角フラスコに注ぎ、カットされた試験片が完全に前記混合溶液に浸漬するようにした。三角フラスコにコンデンサーを取り付け、攪拌下80の水浴で3時間かけて抽出を行った。No.5Aのろ紙を用いて濾過し、ろ液をエバポレーターを用いて乾燥させた。乾燥物の質量を精密天秤を用いて測定し、前記支持体及びキムワイプの質量を引いた値を質量（W4）とした。

前記粘着シートに対する抽出物の量（質量%）は、（質量（W4））/（質量（W3））×100の計算式に基づいて算出した。

#### 【0133】

##### 【抽出物の量の測定方法（粘着付与剤（B））】

前記粘着付与剤（B）を、アプリケーターを用いて厚さ25μmのポリエチレンテレフタラートからなるフィルムの表面に、乾燥し形成される粘着付与剤層の厚さが60μmとなるように塗布した。

次いで、前記塗布膜を23、湿度50%の雰囲気下で、24時間静置し乾燥した。乾燥塗膜が得られた後、精密天秤に三角フラスコを静置し、三角フラスコ内に約5g程度となるまで乾燥塗膜をスパーチラーを用いて入れた。三角フラスコ内に入れた乾燥塗膜の質量（W5）は、精密天秤にて測定した。次いで、水及びメタノールの体積比で等量の混合溶液30mlを三角フラスコに注ぎ、乾燥塗膜が完全に前記混合溶液に浸漬するようにした。三角フラスコにコンデンサーを取り付け、攪拌下80の水浴で3時間かけて抽出を行った。No.5Aのろ紙を用いてろ過し、ろ液をエバポレーターを用いて乾燥させた。乾燥物の質量（W6）を精密天秤を用いて測定した。

前記粘着付与剤（B）に対する抽出物の量（質量%）は、（質量（W6））/（質量（W5））×100の計算式に基づいて算出した。

#### 【0134】

##### 【表1】

	実施例1 (A-1)	実施例2 (A-1)	比較例1 (A-1)	比較例2 (A-1)
アクリル樹脂(A)				
粘着付与剤(B)	(B-1)	(B-2)	重合ロジン	(B-3)
水性媒体(C)	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水
水性粘着剤	(1)	(2)	(3)	(4)
粘着シートの粘着剤層の質量に対する抽出物の量(質量%)	2.8	2.5	4.1	3.8
ゲル分率(質量%)	37.2	42.0	39.7	40.5
接着力(製造直後、N/25mm)	SUS	14.9	13.2	15.5
接着力(湿熱試験後、N/26mm)	SUS	11.1	10.7	4.7
耐湿熱性(保持率(%))	74.5	81.1	30.3	17.0
耐湿熱性の評価	○	◎	×	×
定荷重保持力(mm)	PP	4	2.2	6.1
定荷重保持力の評価	○	○	△	×

10

20

30

40

#### 【0135】

本発明の粘着付与剤を用いた水性粘着剤である実施例1及び2は、接着性（特に難接着基材への定荷重保持力）に優れることが分かった。また、耐湿熱性にも優れることが分かった。

#### 【0136】

一方、比較例1は、重合ロジン系の粘着付与剤を用い、粘着シートに対する抽出物の量が3質量%を超える様であるが、定荷重保持力が劣ることが分かった。また、耐湿熱性も不良であった。

#### 【0137】

50

比較例 2 は、粘着シートに対する抽出物の量が 3 質量 % を超える態様であるが、定荷重保持力が不良であることが分かった。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-202488(JP, A)  
特開平08-231937(JP, A)  
特開2006-152051(JP, A)  
特開2009-275168(JP, A)  
特開2006-176781(JP, A)  
特開2008-239872(JP, A)  
特開2008-195880(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10