

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7688522号
(P7688522)

(45)発行日 令和7年6月4日(2025.6.4)

(24)登録日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 9 J 7/38 (2018.01) C 0 9 J 7/38
 C 0 9 J 133/04 (2006.01) C 0 9 J 133/04
 C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06

請求項の数 4 (全30頁)

(21)出願番号	特願2021-92581(P2021-92581)	(73)特許権者	000004592 日本カーバイド工業株式会社 東京都港区港南二丁目16番2号
(22)出願日	令和3年6月1日(2021.6.1)	(74)代理人	110001519 弁理士法人太陽国際特許事務所
(65)公開番号	特開2022-184630(P2022-184630 A)	(72)発明者	吉原 悠 富山県滑川市大島530 日本カーバ イド工業株式会社内
(43)公開日	令和4年12月13日(2022.12.13)	審査官	川俣 郁子
審査請求日	令和6年1月18日(2024.1.18)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 両面粘着シート、剥離シート付き両面粘着シート、及び粘着シート付き加飾体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリル系共重合体、架橋剤、及び粘着付与剤を含む粘着剤組成物のみにより形成された両面粘着シートであって、前記両面粘着シートの膜厚が、 $80\mu\text{m}$ 以上であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体は、カルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位を全構成単位に対して5質量%~10質量%含み、かつ、重量平均分子量が40万~100万であり、

前記架橋剤は、イソシアネート系架橋剤と、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤と、を含み、

前記粘着剤組成物中の前記イソシアネート系架橋剤の含有質量に対する前記エポキシ系架橋剤及び前記金属キレート系架橋剤の合計含有質量の比率が、 $0.01\sim 0.1$ であり、

前記粘着剤組成物中の前記粘着付与剤の含有量が、前記(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して1質量部~5質量部である両面粘着シート。

【請求項2】

-30 における損失係数 $\tan \delta$ が、 0.10 以上である請求項1に記載の両面粘着シート。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の両面粘着シートと、前記両面粘着シートの両面に設けられた剥離シートと、

を備える剥離シート付き両面粘着シート。

【請求項 4】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の両面粘着シートと、
前記両面粘着シートの一方向の面に設けられ、かつ、3次元形状を有する加飾体と、
を備える粘着シート付き加飾体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、両面粘着シート、剥離シート付き両面粘着シート、及び粘着シート付き加飾体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、二輪車に装飾を施す方法として、二輪車の外装部品の表面に加飾フィルム又は加飾シート（以下、「加飾フィルム等」ともいう。）を貼り付ける方法が知られている。二輪車は、外気に曝されるため、加飾フィルム等の貼り付けに用いられる粘着シートには、低温及び高温高湿のいずれの環境下に置かれた場合でも、二輪車の外装部品から剥がれ難いことが求められる。これまで、低温環境下又は高温高湿環境下において、被着体に対して良好な接着性、密着性等を示す粘着シートについては、種々の報告がなされている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、低温でも良好な接着性を示す樹脂層として、ガラス転移温度が - 40 以下である（メタ）アクリル系ポリマーと、上記（メタ）アクリル系ポリマー 100 重量部に対して 5 重量部以上 40 重量部以下の粘着付与樹脂と、を含有する樹脂組成物であって、上記（メタ）アクリル系ポリマーは、ホモポリマーのガラス転移温度が - 50 以下であり、かつ、炭素数 8 ~ 18 の分岐したアルキル基をエステル基の末端に有するアルキル（メタ）アクリレート（A1）を 50 重量% ~ 97 重量%、及び、ホモポリマーのガラス転移温度が - 40 以下であり、かつ、分子骨格内にエーテル結合を有する（メタ）アクリレート（A2）を 3 重量% ~ 50 重量% を含むモノマー成分の重合物である樹脂組成物から形成される樹脂層が開示されている。

20

また、特許文献 2 には、高温環境下又は高温高湿環境下に曝された後、被着体からの浮き及び剥がれが発生し難い粘着剤層として、アクリル系重合体（A）、粘着付与剤（B）、及び架橋剤（C）を含んでなる粘着剤であって、上記アクリル系重合体（A）が、カルボキシ基含有単量体を 0.1 重量% ~ 20 重量% 含有する単量体を重合してなる、重量平均分子量 50 万 ~ 200 万の重合体であり、上記粘着付与剤（B）が、酸価 5 mg KOH / g ~ 200 mg KOH / g、軟化点 75 ~ 160 であり、分子内に少なくとも一つの芳香環を有するロジン系化合物（但し、水酸基及びロジン骨格を有する化合物は除く）を含み、上記粘着付与剤（B）の含有量が、上記アクリル系重合体（A）100 重量部に対して 10 重量部 ~ 30 重量部であって、上記架橋剤（C）が、ポリイソシアネート化合物を含む再剥離性粘着剤から形成されてなる粘着剤層が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2019 - 119845 号公報

【文献】特許第 6600954 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、意匠性の高さから、3次元（即ち、立体）形状を有する加飾体（以下、「3次元加飾体」ともいう。）を貼り付けることで、二輪車を装飾する方法が増加している。

しかし、二輪車の外装部品は、平坦部が少なく、大部分が曲面であるため、両面粘着シートを介して二輪車の外装部品に 3次元加飾体を貼り付けると、両面粘着シートに対し、

50

3次元加飾体が貼り付ける前の形状に戻ろうとする力、すなわち、反発力がかかる。この反発力により、二輪車の外装部品に貼り付けた3次元加飾体では、両面粘着シートの端部が剥がれて浮き上がる傾向があり、特に、高温高湿環境下に置かれると、その傾向は顕著になる。このため、二輪車の外装部品のように外気に曝されることが多い曲面形状を有する被着体に、3次元加飾体のような3次元形状を有する被貼付体を貼り付けるために用いられる両面粘着シートには、被着体に被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制できる優れた密着性が求められる。

【0006】

また、二輪車は、屋外で使用されるため、二輪車の外装部品に貼り付けた3次元加飾体が外力による衝撃を受けることがある。一般に、両面粘着シートは、低温環境下に置かれると硬くなる傾向がある。このため、低温環境下において3次元加飾体が外力による衝撃を受けると、両面粘着シートが二輪車の外装部品から剥がれやすい。このため、二輪車の外装部品のように外力による衝撃を受けることがある被着体に、3次元加飾体のような3次元形状を有する被貼付体を貼り付けるために用いられる両面粘着シートには、被着体に被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い性質（以下、「耐衝撃性」ともいう。）が求められる。

【0007】

上述の点に関し、特許文献1に記載の樹脂層及び特許文献2に記載の粘着剤層は、いずれも3次元形状を有する被貼付体を貼り付けるためのものではなく、曲面形状を有する被着体に貼り付けるためのものでもない。すなわち、特許文献1及び特許文献2では、3次元形状を有する被貼付体を貼り付けること自体に着目しておらず、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けることについても、一切想定していないものと考えられる。

また、特許文献1に記載の樹脂層は、樹脂組成物の設計上、凝集力が低く、柔らかいため、低温環境下では被着体に対して良好な接着性を示すものの、高温高湿環境下では凝集破壊が生じ、被貼付体が剥がれるおそれがある。一方、特許文献2に記載の粘着剤層は、高温高湿環境下では被着体からの浮き、剥がれ等が生じ難いとされているが、粘着付与樹脂を多量に含む設計であるため、粘着剤層が低温環境下で硬くなると考えられ、衝撃を受けると被貼付体が剥がれるおそれがある。

低温環境下及び高温高湿環境下のいずれの環境下においても、被着体から剥がれ難い両面粘着シートの設計は難しく、ましてや、3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた場合、さらには、被着体が曲面形状を有する場合でも、被着体からの剥がれを抑制できる両面粘着シートを実現することは従来困難であった。

【0008】

本開示が解決しようとする課題は、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い両面粘着シート、剥離シート付き両面粘着シート、及び粘着シート付き加飾体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

< 1 > (メタ)アクリル系共重合体、架橋剤、及び粘着付与剤を含む粘着剤組成物により形成され、かつ、膜厚が80µm以上である両面粘着シートであって、

上記(メタ)アクリル系共重合体は、カルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位を全構成単位に対して5質量%~10質量%含み、かつ、重量平均分子量が40万~100万であり、

上記架橋剤は、イソシアネート系架橋剤と、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤と、を含み、

10

20

30

40

50

上記粘着剤組成物中の上記イソシアネート系架橋剤の含有質量に対する上記エポキシ系架橋剤及び上記金属キレート系架橋剤の合計含有質量の比率（即ち、上記エポキシ系架橋剤及び上記金属キレート系架橋剤の合計含有質量 / 上記イソシアネート系架橋剤の含有質量）が、0.01～0.1であり、

上記粘着剤組成物中の上記粘着付与剤の含有量が、上記（メタ）アクリル系共重合体100質量部に対して1質量部～5質量部である両面粘着シート。

< 2 > - 30における損失係数 $\tan \delta$ が、0.10以上である< 1 >に記載の両面粘着シート。

< 3 > < 1 >又は< 2 >に記載の両面粘着シートと、

上記両面粘着シートの両面に設けられた剥離シートと、
を備える剥離シート付き両面粘着シート。

< 4 > < 1 >又は< 2 >に記載の両面粘着シートと、

上記両面粘着シート的一方の面に設けられ、かつ、3次元形状を有する加飾体と、
を備える粘着シート付き加飾体。

【発明の効果】

【0010】

本開示によれば、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い両面粘着シート、剥離シート付き両面粘着シート、及び粘着シート付き加飾体が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示の両面粘着シート、剥離シート付き両面粘着シート、及び粘着シート付き加飾体について、詳細に説明する。以下に記載する要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではなく、本開示の目的の範囲内において、適宜、変更を加えて実施することができる。

【0012】

本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

【0013】

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0014】

本開示において、粘着剤組成物中の各成分の量は、粘着剤組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、粘着剤組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

【0015】

本開示において、「（メタ）アクリル系共重合体」とは、（メタ）アクリロイル基を有する単量体に由来する構成単位の含有率が、全構成単位〔即ち、共重合体の全構成単位〕に対して50質量%以上である共重合体を意味する。

【0016】

本開示において、「（メタ）アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」の両方を包含する用語であり、「（メタ）アクリレート」は「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を包含する用語であり、「（メタ）アクリロイル」は「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の両方を包含する用語である。

【0017】

10

20

30

40

50

本開示において、「n -」はノルマルを意味し、「i -」はイソを意味し、「s -」はセカンダリーを意味し、「t -」はターシャリーを意味する。

【0018】

[両面粘着シート]

本開示の両面粘着シートは、(メタ)アクリル系共重合体、架橋剤、及び粘着付与剤を含む粘着剤組成物により形成され、かつ、膜厚が80 μ m以上である両面粘着シートであって、上記(メタ)アクリル系共重合体は、カルボキシ基を有する単量体由来する構成単位を全構成単位に対して5質量%~10質量%含み、かつ、重量平均分子量が40万~100万であり、上記架橋剤は、イソシアネート系架橋剤と、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤と、を含み、上記粘着剤組成物中の上記イソシアネート系架橋剤の含有質量に対する上記エポキシ系架橋剤及び上記金属キレート系架橋剤の合計含有質量の比率〔即ち、上記エポキシ系架橋剤及び上記金属キレート系架橋剤の合計含有質量/上記イソシアネート系架橋剤の含有質量〕が、0.01~0.1であり、上記粘着剤組成物中の上記粘着付与剤の含有量が、上記(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して1質量部~5質量部である。

10

本開示の両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い。

【0019】

20

本開示は、両面粘着シートを形成するための粘着剤組成物の成分として、(メタ)アクリル系共重合体、架橋剤、及び粘着付与剤を選択し、(メタ)アクリル系共重合体については、その重量平均分子量及びカルボキシ基を有する単量体由来する構成単位の含有率を調整し、架橋剤については、架橋反応が比較的遅いイソシアネート系架橋剤と架橋反応が比較的早いエポキシ系架橋剤及び/又は金属キレート系架橋剤との組み合わせを選択するとともに、これらの架橋剤の含有比率を調整し、粘着付与剤については、その含有量を調整し、かつ、両面粘着シートの膜厚を調整することにより、両面粘着シートに、高い凝集力と被着体に対する優れた密着性とをバランス良く発現させている点に特徴を有する。本開示の両面粘着シートは、高い凝集力と被着体に対する優れた密着性とをバランスが良好であることにより、本開示の効果を奏する。

30

【0020】

以下、本開示の両面粘着シートについて詳細に説明する。

以下では、本開示における粘着剤組成物に含まれる「カルボキシ基を有する単量体由来する構成単位を全構成単位に対して5質量%~10質量%含み、かつ、重量平均分子量が40万~100万である(メタ)アクリル系共重合体」を「特定(メタ)アクリル系共重合体」ともいう。

【0021】

[粘着剤組成物]

本開示における粘着剤組成物は、以下で説明する特定(メタ)アクリル系共重合体、架橋剤、及び粘着付与剤を含む。

40

【0022】

<特定(メタ)アクリル系共重合体>

本開示における粘着剤組成物は、カルボキシ基を有する単量体由来する構成単位を全構成単位に対して5質量%~10質量%含み、かつ、重量平均分子量が40万~100万である(メタ)アクリル系共重合体〔即ち、特定(メタ)アクリル系共重合体〕を含む。

本開示における粘着剤組成物は、特定(メタ)アクリル系共重合体を1種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。

【0023】

カルボキシ基を有する単量体由来する構成単位

特定(メタ)アクリル系共重合体は、カルボキシ基を有する単量体由来する構成単位

50

を全構成単位に対して5質量%～10質量%含む。

本開示において、「カルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位」とは、カルボキシ基を有する単量体が付加重合して形成される構成単位を意味する。

【0024】

カルボキシ基を有する単量体の種類は、特に限定されない。

カルボキシ基を有する単量体としては、例えば、1分子中に少なくとも1つのカルボキシ基とエチレン性不飽和基とを有する単量体が挙げられる。

エチレン性不飽和基の種類は、特に限定されない。

エチレン性不飽和基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、(メタ)アクリルアミド基、及び(メタ)アクリロイル基が挙げられる。

エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0025】

カルボキシ基を有する単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、グルタコン酸、シトラコン酸、-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート〔例えば、-カルボキシ-ポリカプロラクトン(n-2)モノアクリレート〕、コハク酸エステル(例えば、2-アクリロイルオキシエチル-コハク酸)、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及びネオデカン酸ビニルが挙げられる。

これらの中でも、カルボキシ基を有する単量体としては、アクリル酸(AA)が好ましい。

【0026】

特定(メタ)アクリル系共重合体は、カルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0027】

特定(メタ)アクリル系共重合体は、カルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位を全構成単位に対して5質量%～10質量%含む。換言すると、特定(メタ)アクリル系共重合体におけるカルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位の含有率は、特定(メタ)アクリル系共重合体の全構成単位に対して5質量%～10質量%である。

特定(メタ)アクリル系共重合体におけるカルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位の含有率が、特定(メタ)アクリル系共重合体の全構成単位に対して5質量%～10質量%であると、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制できる傾向を示す。また、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを経時で抑制できる傾向を示す。

理由としては、特定(メタ)アクリル系共重合体におけるカルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位の含有率が、特定(メタ)アクリル系共重合体の全構成単位に対して5質量%以上であると、架橋点が適度に多くなることで、両面粘着シートの凝集力が適度に高まり、3次元形状を有する被貼付体の反発力(所謂、被貼付体が貼り付ける前の形状に戻ろうとする力;以下、同じ)を抑え込むことができるためと考えられる。また、特定(メタ)アクリル系共重合体におけるカルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位の含有率が、特定(メタ)アクリル系共重合体の全構成単位に対して10質量%以下であると、両面粘着シートが過度に硬くならず、両面粘着シートの被着体への濡れ性が良好になるためと考えられる。

特定(メタ)アクリル系共重合体におけるカルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位の含有率は、例えば、特定(メタ)アクリル系共重合体の全構成単位に対して、5.5質量%～10質量%であることが好ましく、6質量%～10質量%であることがより好ましく、6.5質量%～10質量%であることが更に好ましく、7質量%～10質量%であることが特に好ましい。

【0028】

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位

特定(メタ)アクリル系共重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含むことが好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位は、両面粘着シートの粘着力の調整に寄与し得る。

【0029】

本開示において、「(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位」とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が付加重合して形成される構成単位を意味する。また、本開示における「(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体」には、カルボキシ基を有する単量体に該当する単量体は含まれない。

10

【0030】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の種類は、特に限定されない。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、アクリル酸アルキルエステル単量体であってもよく、メタクリル酸アルキルエステル単量体であってもよいが、アクリル酸アルキルエステル単量体であることが好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、無置換の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体であることが好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよい。

アルキル基の炭素数は、例えば、1~18であることが好ましく、1~12であることがより好ましい。

20

【0031】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の具体例としては、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-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、i-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、i-ノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、及びイソボルニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

これらの中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、メチルアクリレート(MA)、n-ブチルアクリレート(n-BA)、ラウリルアクリレート(LA)、及び2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0032】

特定(メタ)アクリル系共重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含む場合、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0033】

特定(メタ)アクリル系共重合体が(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含む場合、特定(メタ)アクリル系共重合体における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位の含有率は、特に限定されないが、例えば、特定(メタ)アクリル系共重合体の全構成単位に対して、50質量%~95質量%であることが好ましく、60質量%~95質量%であることがより好ましく、70質量%~95質量%であることが更に好ましく、80質量%~95質量%であることが特に好ましい。

40

ここで、特定(メタ)アクリル系共重合体における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位の含有率が、特定(メタ)アクリル系共重合体の全構成単位に対して50質量%以上であることは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位が、特定(メタ)アクリル系共重合体を構成する構成単位の主成分として含まれていることを意味する。

50

【 0 0 3 4 】

その他の構成単位

特定（メタ）アクリル系共重合体は、本開示の両面粘着シートの効果を損なわない範囲で、必要に応じて、既述の構成単位、即ち、必須の構成単位であるカルボキシ基を有する単量体に由来する構成単位、及び、任意の構成単位である（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位以外の構成単位（所謂、その他の構成単位）を含んでいてもよい。

【 0 0 3 5 】

その他の構成単位を構成する単量体としては、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート及びフェノキシエチル（メタ）アクリレートに代表される芳香族環を有する（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート及びエトキシエチル（メタ）アクリレートに代表されるアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、スチレン、*m*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、クロロメチルスチレン、及びビニルトルエンに代表される芳香族モノビニル、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルに代表されるシアン化ビニル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及びパーサチック酸ビニルに代表されるビニルエステル、並びに、これらの誘導体が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

特定（メタ）アクリル系共重合体は、その他の構成単位を含む場合、その他の構成単位を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【 0 0 3 7 】

特定（メタ）アクリル系共重合体がその他の構成単位を含む場合、特定（メタ）アクリル系共重合体におけるその他の構成単位の含有率は、特に限定されず、本開示の両面粘着シートの効果を損なわない範囲で、目的に応じて、適宜設定できる。

【 0 0 3 8 】

- 特定（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量 -

特定（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量（「M_w」ともいう。）は、40万～100万である。

特定（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量が40万以上であると、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制できる傾向を示す。また、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを経時で抑制できる傾向を示す。

理由としては、両面粘着シートの凝集力が適度に高まり、3次元形状を有する被貼付体の反発力を抑え込むことができるためと考えられる。

このような観点から、特定（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量は、40万以上であり、45万以上であることが好ましく、50万以上であることがより好ましい。

特定（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量が100万以下であると、両面粘着シートは、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い傾向を示す。

理由としては、両面粘着シートが過度に硬くならず、両面粘着シートの被着体への濡れ性が良好となるためと考えられる。

このような観点から、特定（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量は、100万以下であり、90万以下であることが好ましく、80万以下であることがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

特定（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量は、下記の方法により求められる値である。具体的には、下記の（1）～（3）に従って求める。

（1）特定（メタ）アクリル系共重合体の溶液を剥離紙に塗布し、100℃で1分間乾燥し、フィルム状の特定（メタ）アクリル系共重合体を得る。

（2）上記（1）で得られたフィルム状の特定（メタ）アクリル系共重合体とテトラヒド

10

20

30

40

50

ロフランとを用いて、固形分濃度が0.2質量%である試料溶液を得る。なお、ここでいう「固形分濃度」とは、試料溶液に占める特定(メタ)アクリル系共重合体の質量割合を意味する。

(3) 下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレン換算値として、特定(メタ)アクリル系共重合体の重量平均分子量を求める。

【0040】

～条件～

測定装置：高速GPC〔型番：HLC-8220 GPC、東ソー(株)製〕

検出器：示差屈折率計(RI)〔HLC-8220に組込、東ソー(株)製〕

カラム：TSKgel GMH_{XL}〔東ソー(株)製〕を4本使用

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン

試料溶液の注入量：100μL

流量：0.8mL/分

【0041】

特定(メタ)アクリル系共重合体の重量平均分子量は、単量体を重合させる際に、重合温度、重合時間、有機溶剤の使用量、重合開始剤の種類、重合開始剤の使用量等を調整することにより、所望の値にできる。

【0042】

- 特定(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度 -

特定(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度(「T_g」ともいう。)は、特に限定されないが、例えば、-30以下であることが好ましく、-35以下であることがより好ましく、-37以下であることが更に好ましく、-40以下であることが特に好ましい。

特定(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度が-30以下であると、両面粘着シートは、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合に、より被着体から剥がれ難い傾向を示す。

特定(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度の下限は、特に限定されないが、例えば、-70以上であることが好ましい。

【0043】

特定(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度は、下記の式1から計算により求められる絶対温度(単位：K)をセルシウス温度(単位：)に換算した値である。

$$1/T_g = m_1/T_{g1} + m_2/T_{g2} + \dots + m(k-1)/T_{g(k-1)} + m_k/T_{gk} \quad (\text{式1})$$

【0044】

式1中、T_{g1}、T_{g2}、...、T_{g(k-1)}、及びT_{gk}は、特定(メタ)アクリル系共重合体を構成する各単量体を単独重合体としたときの絶対温度で表されるガラス転移温度をそれぞれ表す。m₁、m₂、...、m(k-1)、及びm_kは、特定(メタ)アクリル系共重合体を構成する各単量体のモル分率をそれぞれ表し、m₁ + m₂ + ... + m(k-1) + m_k = 1である。

なお、絶対温度から273を引くことで絶対温度をセルシウス温度に換算でき、セルシウス温度に273を足すことでセルシウス温度を絶対温度に換算できる。

【0045】

本開示において、「単独重合体としたときの絶対温度で表されるガラス転移温度」とは、その単量体を単独で重合して製造した単独重合体の絶対温度で表されるガラス転移温度をいう。

単独重合体のガラス転移温度は、示差走査熱量測定装置(DSC)〔型番：EXSTAR 6000、セイコーインスツル(株)製〕を用い、窒素気流中、測定試料10mg、昇温速度10 /分の条件で測定し、得られたDSCカーブの変曲点を単独重合体のガラス転移温度としたものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

代表的な単量体の「単独重合体としたときのセルシウス温度で表されるガラス転移温度」は、2 - エチルヘキシルアクリレートが - 7 6 、 2 - エチルヘキシルメタクリレートが - 1 0 、 n - ブチルアクリレートが - 5 7 、 n - ブチルメタクリレートが 2 1 、 t - ブチルアクリレートが 4 1 、 t - ブチルメタクリレートが 1 0 7 、 i - ブチルメタクリレートが 4 8 、メチルアクリレートが 5 、メチルメタクリレートが 1 0 3 、イソボニルメタクリレートが 1 5 5 、イソボニルアクリレートが 9 6 、エチルアクリレートが - 2 7 、メタクリル酸が 1 8 5 、4 - ヒドロキシブチルアクリレートが - 3 9 、2 - ヒドロキシエチルアクリレートが - 1 5 、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートが 5 5 、2 - ヒドロキシプロピルアクリレートが - 7 、アクリル酸が 1 0 6 、 n - オクチルアクリレートが - 6 5 、 i - オクチルアクリレートが - 7 5 、 i - デシルアクリレートが - 6 2 、ラウリルアクリレートが 1 5 、ジメチルアミノエチルメタクリレートが 1 8 、 - カルボキシ - ポリカプロラクトン (n = 2) モノアクリレートが - 3 0 、及び 2 - アクリロイルオキシエチル - コハク酸が - 4 0 である。

10

【 0 0 4 7 】

特定(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度は、例えば、単独重合体としたときのガラス転移温度が異なる単量体を2種以上用いることで、適宜調整できる。

【 0 0 4 8 】

- 特定(メタ)アクリル系共重合体の含有率 -

本開示における粘着剤組成物中の特定(メタ)アクリル系共重合体の含有率は、特に限定されないが、例えば、粘着剤組成物中の全固形分量に対して、7 5 . 0 質量% ~ 9 8 . 7 質量%であることが好ましく、8 0 . 0 質量% ~ 9 8 . 5 質量%であることがより好ましく、8 5 . 0 質量% ~ 9 8 . 0 質量%であることが更に好ましい。

20

本開示において、「粘着剤組成物中の全固形分量」とは、粘着剤組成物が溶媒を含まない場合には、粘着剤組成物の全質量を意味し、粘着剤組成物が溶媒を含む場合には、粘着剤組成物から溶媒を除いた残渣の質量を意味する。

本開示において、「溶媒」とは、水及び有機溶剤を意味する。

【 0 0 4 9 】

- 特定(メタ)アクリル系共重合体の製造方法 -

特定(メタ)アクリル系共重合体の製造方法は、特に限定されない。

30

特定(メタ)アクリル系共重合体は、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、及び塊状重合法に代表される公知の重合方法で、既述の単量体を重合することにより製造できる。

重合方法としては、製造後に粘着剤組成物を調製するにあたり、処理工程が比較的簡単であり、かつ、短時間でできる点で、溶液重合法が好ましい。

【 0 0 5 0 】

溶液重合法では、一般に、重合槽内に所定の有機溶剤、単量体、重合開始剤、及び、必要に応じて用いられる連鎖移動剤を仕込み、例えば、有機溶剤の還流温度で、攪拌しながら数時間加熱反応させる。この場合、有機溶剤、単量体、重合開始剤、及び、必要に応じて用いられる連鎖移動剤の少なくとも一部を逐次添加してもよい。また、窒素気流中で反応させてもよい。

40

【 0 0 5 1 】

重合反応時に用いられる有機溶剤としては、例えば、芳香族炭化水素化合物、脂肪族系炭化水素化合物、脂環族系炭化水素化合物、エステル化合物、ケトン化合物、グリコールエーテル化合物、及びアルコール化合物が挙げられる。

重合反応時に用いられる有機溶剤としては、より具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n - プロピルベンゼン、t - ブチルベンゼン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、テトラリン、デカリン、及び芳香族ナフサに代表される芳香族炭化水素化合物、n - ヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、i - オクタン、n - デカン、ジペンテン、石油スピリット、石油ナフサ、及びテレピン油に代表される脂肪族系

50

又は脂環族系炭化水素化合物、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 n - アミル、酢酸 2 - ヒドロキシエチル、酢酸 2 - ブトキシエチル、酢酸 3 - メトキシブチル、及び安息香酸メチルに代表されるエステル化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチル - i - ブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、及びメチルシクロヘキサノンに代表されるケトン化合物、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルに代表されるグリコールエーテル化合物、並びに、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、i - プロピルアルコール、n - ブチルアルコール、i - ブチルアルコール、s - ブチルアルコール、及び t - ブチルアルコールに代表されるアルコール化合物が挙げられる。

10

【0052】

特定(メタ)アクリル系共重合体の製造に際しては、芳香族炭化水素化合物、エステル化合物、ケトン化合物等の重合反応中に連鎖移動を生じ難い有機溶剤の使用が好ましく、特に、特定(メタ)アクリル系共重合体の溶解性、重合反応の容易さ等の観点から、酢酸エチルの使用が好ましい。

【0053】

重合反応時には、有機溶剤を1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0054】

重合開始剤としては、例えば、通常の溶液重合法で用いられる有機過酸化物及びアゾ化合物が挙げられる。

20

有機過酸化物の具体例としては、t - ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、カプロイルペルオキシド、ジ - i - プロピルペルオキシジカルボナート、ジ - 2 - エチルヘキシルペルオキシジカルボナート、t - ブチルペルオキシピバレート、2, 2 - ビス(4, 4 - ジ - t - ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2 - ビス(4, 4 - ジ - t - アミルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2 - ビス(4, 4 - ジ - t - オクチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2 - ビス(4, 4 - ジ - t - ブチルペルオキシシクロヘキシル)ブタン、及び2, 2 - ビス(4, 4 - ジ - t - オクチルペルオキシシクロヘキシル)ブタンが挙げられる。

30

アゾ化合物の具体例としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル〔AIBN〕、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)〔ABVN〕、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサノン - 1 - カルボニトリル)、及び2, 2' - アゾビス(イソ酪酸)ジメチルが挙げられる。

特定(メタ)アクリル系共重合体の製造に際しては、重合反応中にグラフト反応を起こさない重合開始剤の使用が好ましく、特に、アゾ化合物の使用が好ましい。

【0055】

重合反応時には、重合開始剤を1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0056】

重合開始剤の使用量は、特に限定されず、例えば、目的とする特定(メタ)アクリル系共重合体の分子量に応じて、適宜設定できる。

40

【0057】

特定(メタ)アクリル系共重合体の製造に際しては、必要に応じて、連鎖移動剤を用いてもよい。

連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸、シアノ酢酸の炭素数1~8のアルキルエステル化合物、プロモ酢酸、プロモ酢酸の炭素数1~8のアルキルエステル化合物、メチルスチレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、及び9 - フェニルフルオレンに代表される芳香族化合物、p - ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p - ニトロ安息香酸、p - ニトロフェノール、及びp - ニトロトルエンに代表される芳

50

香族ニトロ化合物、ベンゾキノン及び2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-ベンゾキノンを代表されるベンゾキノン誘導体、トリブチルボランに代表されるボラン誘導体、四臭化炭素、四塩化炭素、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、トリブロモエチレン、トリクロロエチレン、プロモトリクロロメタン、トリプロモメタン、及び3-クロロ-1-プロペンに代表されるハロゲン化炭化水素化合物、クロラール及びフルアルデヒドに代表されるアルデヒド化合物、炭素数1~18のアルキルメルカプタン化合物、チオフェノール及びトルエンメルカプタンに代表される芳香族メルカプタン化合物、メルカプト酢酸、メルカプト酢酸の炭素数1~10のアルキルエステル化合物、炭素数1~12のヒドロキシアルキルメルカプタン化合物、並びに、ピネン及びターピノレンに代表されるテルペン化合物が挙げられる。

10

【0058】

特定(メタ)アクリル系共重合体の製造に際し、連鎖移動剤を用いる場合、連鎖移動剤の使用量は、特に限定されず、例えば、目的とする特定(メタ)アクリル系共重合体の分子量に応じて、適宜設定できる。

【0059】

重合温度は、特に限定されず、例えば、目的とする特定(メタ)アクリル系共重合体の分子量に応じて、適宜設定できる。

【0060】

<架橋剤>

本開示における粘着剤組成物は、架橋剤を含む。

20

架橋剤は、イソシアネート系架橋剤と、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤と、を含む。

本開示における粘着剤組成物が、架橋剤として、イソシアネート系架橋剤と、エポキシ系架橋剤及び/又は金属キレート系架橋剤と、を含むと、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い傾向を示す。また、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを経時で抑制できる傾向を示す。

30

一般に、イソシアネート系架橋剤による架橋反応は比較的遅く、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤による架橋反応は比較的早い。本開示における粘着剤組成物は、架橋反応が比較的遅いイソシアネート系架橋剤と、架橋反応が比較的早いエポキシ系架橋剤及び/又は金属キレート系架橋剤と、を含むことで、単一の架橋剤を含む場合と同等の密な架橋構造の形成を可能としながらも、柔軟性を有する両面粘着シートを形成できる。このため、本開示の両面粘着シートは、平面形状を有する被着体のみならず、曲面形状を有する被着体に対しても十分な効果を発揮し得ると考えられる。

【0061】

本開示における粘着剤組成物は、本開示の両面粘着シートの効果を損なわない範囲で、必要に応じて、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、及び金属キレート系架橋剤以外の架橋剤(所謂、その他の架橋剤)を含んでいてもよい。

40

架橋剤は、イソシアネート系架橋剤とエポキシ系架橋剤との組み合わせであってもよく、イソシアネート系架橋剤と金属キレート系架橋剤との組み合わせであってもよく、イソシアネート系架橋剤と、エポキシ系架橋剤と、金属キレート系架橋剤との組み合わせであってもよい。

【0062】

本開示において、「イソシアネート系架橋剤」とは、1分子中に2以上のイソシアネート基を有する化合物(所謂、ポリイソシアネート化合物)を指す。また、「エポキシ系架橋剤」とは、1分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物(所謂、2官能以上のエポキシ化合物)を指す。また、「金属キレート系架橋剤」とは、架橋剤として機能する金属キ

50

レート化合物を指す。

【0063】

本開示における粘着剤組成物は、イソシアネート系架橋剤を含む。

イソシアネート系架橋剤の種類は、特に限定されない。

イソシアネート系架橋剤としては、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)等の芳香族ポリイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、ペンタメチレンジイソシアネート(PDI)、イソホロンジイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート化合物の水素添加物等の脂肪族ポリイソシアネート化合物又は脂環族ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

10

また、イソシアネート系架橋剤としては、上記ポリイソシアネート化合物の2量体、3量体、又は5量体、上記ポリイソシアネート化合物とトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、上記ポリイソシアネート化合物のビウレット体なども挙げられる。

【0064】

イソシアネート系架橋剤としては、市販品を使用できる。

イソシアネート系架橋剤の市販品の例としては、「コロネート(登録商標)HX」、「コロネート(登録商標)HL-S」、「コロネート(登録商標)L」、「コロネート(登録商標)L-45E」、「コロネート(登録商標)2031」、「コロネート(登録商標)2037」、「コロネート(登録商標)2234」、「コロネート(登録商標)2785」、「アクアネート(登録商標)200」、及び「アクアネート(登録商標)210」〔以上、東ソー(株)製〕、「スミジュール(登録商標)N3300」、「デスモジュール(登録商標)N3400」、及び「スミジュール(登録商標)N75」〔以上、住化コベストロウレタン(株)製〕、「デュラネート(登録商標)D201」、「デュラネート(登録商標)E-405-80T」、「デュラネート(登録商標)AE700-100」、「デュラネート(登録商標)24A-100」、及び「デュラネート(登録商標)TSE-100」〔以上、旭化成(株)製〕、並びに、「タケネート(登録商標)D-110N」、「タケネート(登録商標)D-120N」、「タケネート(登録商標)M-631N」、「MT-オレスター(登録商標)NP1200」、及び「スタビオ(登録商標)XD-340N」〔以上、三井化学(株)製〕が挙げられる。

20

30

【0065】

本開示における粘着剤組成物は、イソシアネート系架橋剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0066】

本開示における粘着剤組成物中のイソシアネート系架橋剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して、0.1質量部~5質量部であることが好ましく、0.2質量部~4質量部であることがより好ましく、0.3質量部~3質量部であることが更に好ましい。

本開示における粘着剤組成物中のイソシアネート系架橋剤の含有量が、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して上記範囲内であると、高い凝集力と被着体に対する優れた密着性とのバランスがより良好な両面粘着シートを形成できる傾向がある。

40

【0067】

本開示における粘着剤組成物は、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤を含む。

本開示における粘着剤組成物は、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤のうち、エポキシ系架橋剤のみを含んでいてもよく、金属キレート系架橋剤のみを含んでいてもよく、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤の両方を含んでいてもよい。

【0068】

エポキシ系架橋剤の種類は、特に限定されない。

エポキシ系架橋剤の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエ

50

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、トリ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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールト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、レゾルシンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコ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、ペンタエリスリト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、アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、トリス(グリシジル)イソシアヌレート、トリス(グリシドキシエチル)イソシアヌレート、1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、及びN,N',N'-テトラグリシジル-1,3-ベンゼンジ(メタンアミン)が挙げられる。

10

【0069】

エポキシ系架橋剤としては、市販品を使用できる。

エポキシ系架橋剤の市販品の例としては、「TETRAD(登録商標)-X」及び「TETRAD(登録商標)-C」〔以上、三菱ガス化学(株)製〕、並びに、「デナコール(登録商標)EX-201」及び「デナコール(登録商標)EX-931」〔以上、ナガセケムテックス(株)製〕が挙げられる。

【0070】

本開示における粘着剤組成物は、エポキシ系架橋剤を含む場合、エポキシ系架橋剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

20

【0071】

本開示における粘着剤組成物がエポキシ系架橋剤を含む場合、粘着剤組成物中のエポキシ系架橋剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して、0.001質量部~0.1質量部であることが好ましく、0.003質量部~0.05質量部であることがより好ましく、0.005質量部~0.03質量部であることが更に好ましい。

本開示における粘着剤組成物中のエポキシ系架橋剤の含有量が、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して上記範囲内であると、より適度な柔軟性を有する両面粘着シートを形成できる傾向がある。

30

【0072】

金属キレート系架橋剤の種類は、特に限定されない。

金属キレート系架橋剤としては、例えば、アルミニウムキレート化合物、チタンキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、及びコバルトキレート化合物が挙げられる。

金属キレート系架橋剤としては、アルミニウムキレート化合物が好ましい。

アルミニウムキレート化合物の具体例としては、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、及びアルミニウムトリス(アセチルアセトネート)が挙げられる。

【0073】

金属キレート系架橋剤としては、市販品を使用できる。

金属キレート系架橋剤の市販品の例としては、アルミキレートA〔商品名、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、川研ファインケミカル(株)製〕、アルミキレートD〔商品名、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、川研ファインケミカル(株)製〕、及びALCH-TR〔商品名、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、川研ファインケミカル(株)製〕が挙げられる。

40

【0074】

本開示における粘着剤組成物は、金属キレート系架橋剤を含む場合、金属キレート系架橋剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0075】

50

本開示における粘着剤組成物が金属キレート系架橋剤を含む場合、粘着剤組成物中の金属キレート系架橋剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して、0.01質量部~0.3質量部であることが好ましく、0.02質量部~0.2質量部であることがより好ましく、0.03質量部~0.1質量部であることが更に好ましい。

本開示における粘着剤組成物中の金属キレート系架橋剤の含有量が、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して上記範囲内であると、より適度な柔軟性を有する両面粘着シートを形成できる傾向がある。

【0076】

本開示における粘着剤組成物中のイソシアネート系架橋剤の含有質量に対するエポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤の合計含有質量の比率(即ち、エポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤の合計含有質量/イソシアネート系架橋剤の含有質量)は、0.01~0.1である。

10

本開示における粘着剤組成物中のイソシアネート系架橋剤の含有質量に対するエポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤の合計含有質量の比率が、0.01~0.1であると、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い傾向を示す。また、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを経時で抑制できる傾向を示す。

20

本開示における粘着剤組成物によれば、既述の特定(メタ)アクリル系共重合体が、架橋反応が比較的早いエポキシ系架橋剤及び/又は金属キレート系架橋剤と架橋した後、架橋反応が比較的遅いイソシアネート系架橋剤と架橋することで、被着体に対して密着するために必要な濡れ性と、3次元形状を有する被貼付体の反発力を抑え込むために必要な凝集力と、のバランスが良好な両面粘着シートが実現できると考えられる。

【0077】

架橋剤がイソシアネート系架橋剤とエポキシ系架橋剤との組み合わせである場合、本開示における粘着剤組成物中のイソシアネート系架橋剤の含有質量に対するエポキシ系架橋剤の含有質量の比率(即ち、エポキシ系架橋剤の含有質量/イソシアネート系架橋剤の含有質量)は、例えば、0.01~0.07であることが好ましく、0.01~0.05であることがより好ましく、0.01~0.02であることが更に好ましい。

30

架橋剤がイソシアネート系架橋剤と金属キレート系架橋剤との組み合わせである場合、本開示における粘着剤組成物中のイソシアネート系架橋剤の含有質量に対する金属キレート系架橋剤の含有質量の比率(即ち、金属キレート系架橋剤の含有質量/イソシアネート系架橋剤の含有質量)は、例えば、0.05~0.1であることが好ましく、0.07~0.1であることがより好ましい。

【0078】

<粘着付与剤>

本開示における粘着剤組成物は、粘着付与剤を含む。また、本開示における粘着剤組成物中の粘着付与剤の含有量は、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して1質量部~5質量部である。

40

【0079】

本開示において、「粘着付与剤」とは、配合により粘着性を付与できる性質を有し、かつ、分子量が1万未満(好ましくは、500以上1万未満の範囲)の化合物を意味する。

粘着付与剤は、タッキファイヤーとも称される。

【0080】

粘着付与剤の種類は、特に限定されない。

粘着付与剤としては、例えば、ロジン骨格を有する化合物(例えば、ロジン樹脂)、テルペン骨格を有する化合物(例えば、テルペン樹脂)、及びスチレン骨格を有する化合物

50

(例えば、スチレン樹脂)が挙げられる。

【0081】

ロジン骨格を有する化合物の具体例としては、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、及びパラストリン酸に代表されるロジン化合物、水素添加したロジンとジグリシジルエーテルとの反応によって得られるロジン骨格を有するジオール化合物、並びに、水素添加したロジンジオール化合物が挙げられる。

テルペン骨格を有する化合物の具体例としては、 α -ピネン、 β -ピネン、及びジペンテン(リモネン)に代表される単環式モノテルペン化合物と、フェノール、クレゾール、及びビスフェノールAに代表されるフェノール化合物との共重合体が挙げられる。

スチレン骨格を有する化合物の具体例としては、ポリスチレン、及びスチレンと α -メチルスチレンとの共重合体が挙げられる。

10

【0082】

粘着付与剤としては、市販品を使用できる。

粘着付与剤の市販品の例としては、ヤスハラケミカル(株)の「YSポリスター U115」、「YSポリスター U130」、「YSポリスター T80」、「YSポリスター T100」、「YSポリスター T115」、「YSポリスター T130」、「YSポリスター TH30」、「YSポリスター TH130」、「YSポリスター T145」、「YSポリスター T160」、「YSポリスター S145」、「YSポリスター G125」、「YSポリスター G150」、「YSポリスター N125」、「YSポリスター K125」、「YSポリスター K140」、及び「YSレジジン CP」、三井化学(株)製の「FTR(登録商標) 6100」、並びに、荒川化学工業(株)の「パインクリスタル(登録商標) KE-359」、「パインクリスタル(登録商標) D-6011」、「ペンセル(登録商標) D-125」、「タマノル(登録商標) 803L」、及び「タマノル(登録商標) 901」(以上、いずれも商品名)が挙げられる。

20

【0083】

本開示における粘着剤組成物は、粘着付与剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0084】

本開示における粘着剤組成物中の粘着付与剤の含有量は、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して1質量部~5質量部である。

30

本開示における粘着剤組成物中の粘着付与剤の含有量が、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して1質量部以上であると、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制できる傾向を示す。また、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを経時で抑制できる傾向を示す。

粘着付与剤の分子量は、特定(メタ)アクリル系共重合体の分子量よりも低いため、相溶性に起因して、粘着付与剤が両面粘着シートの被着体との界面に集まりやすい。このため、両面粘着シートの界面のみかけの分子量が下がり、被着体に対する密着性が高まると考えられる。

40

このような観点から、本開示における粘着剤組成物中の粘着付与剤の含有量は、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して、1質量部以上であり、1.5質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましい。

本開示における粘着剤組成物中の粘着付与剤の含有量が、特定(メタ)アクリル系共重合体100質量部に対して5質量部以下であると、両面粘着シートは、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い傾向を示す。

理由としては、両面粘着シートが過度に硬くならず、両面粘着シートの被着体への濡れ性が良好となるためと考えられる。

このような観点から、本開示における粘着剤組成物中の粘着付与剤の含有量は、特定(

50

メタ) アクリル系共重合体 100 質量部に対して、5 質量部以下であり、4.5 質量部以下であることが好ましく、4 質量部以下であることがより好ましい。

【0085】

<有機溶剤>

本開示における粘着剤組成物は、有機溶剤を含んでいてもよい。

本開示における粘着剤組成物は、有機溶剤を含むと、塗工性がより向上し得る。

有機溶剤としては、例えば、既述の特定(メタ)アクリル系共重合体の重合反応時に用いられる有機溶剤と同様のものが挙げられる。

【0086】

本開示における粘着剤組成物は、有機溶剤を含む場合、有機溶剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

10

【0087】

本開示における粘着剤組成物が有機溶剤を含む場合、有機溶剤の含有量は、特に限定されず、本開示の両面粘着シートの効果を損なわない範囲で、適宜設定できる。

【0088】

<その他の成分>

本開示における粘着剤組成物は、本開示の両面粘着シートの効果を損なわない範囲で、必要に応じて、既述した成分以外の成分(所謂、その他の成分)を含んでいてもよい。

その他の成分としては、特定(メタ)アクリル系共重合体以外の重合体、酸化防止剤、着色剤(例えば、染料及び顔料)、光安定剤(例えば、紫外線吸収剤)、帯電防止剤等の各種添加剤が挙げられる。

20

【0089】

本開示における粘着剤組成物がその他の成分を含む場合、その他の成分の含有量は、特に限定されず、本開示の両面粘着シートの効果を損なわない範囲で、適宜設定できる。

【0090】

<両面粘着シートの物性>

(膜厚)

本開示の両面粘着シートの膜厚は、80 μm 以上であり、85 μm 以上であることが好ましく、90 μm 以上であることがより好ましい。

本開示の両面粘着シートは、膜厚が80 μm 以上であると、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難い傾向を示す。また、両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを経時で抑制できる傾向を示す。

30

理由としては、厚み方向の体積が十分に確保されることで、凝集力が適度に高まるためと考えられる。

本開示の両面粘着シートの膜厚の上限は、特に限定されないが、例えば、製造適性の観点から、150 μm 以下であることが好ましい。

40

【0091】

本開示における「両面粘着シートの膜厚」は、両面粘着シートの平均膜厚を意味する。

両面粘着シートの平均膜厚は、以下の方法により測定される値である。

両面粘着シートの厚み方向において、無作為に選択した10箇所測定される両面粘着シートの平均膜厚の算術平均値を求め、得られた値を両面粘着シートの平均膜厚とする。両面粘着シートの膜厚は、膜厚計を用いて測定される。

【0092】

(-30 における損失係数)

本開示の両面粘着シートは、-30 における損失係数 $\tan \delta$ が、0.10以上であることが好ましく、0.11以上であることがより好ましく、0.12以上であることが

50

更に好ましい。

両面粘着シートの損失係数 $\tan \delta$ は、その値が高いほど、外力により生じたエネルギーのうち、両面粘着シートの内部に保存される成分よりも外部に拡散される成分が多いことを示す。すなわち、両面粘着シートの損失係数 $\tan \delta$ が高いほど、両面粘着シートが衝撃拡散性に優れていることを意味する。

本開示の両面粘着シートは、 -30 における損失係数 $\tan \delta$ が 0.10 以上であると、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合に、より被着体から剥がれ難い傾向を示す。

本開示の両面粘着シートの -30 における損失係数 $\tan \delta$ の上限は、特に限定されないが、例えば、 0.40 以下であることが好ましい。

【0093】

-30 における損失係数 $\tan \delta$ は、動的粘弾性測定装置を用い、下記の条件で測定される値である。

動的粘弾性測定装置としては、例えば、(株)ユービーエム製の Rheogel-E4000 [商品名] を好適に使用できる。但し、動的粘弾性測定装置は、これに限定されない。

【0094】

～条件～

測定温度範囲： $-70 \sim 0$

昇温条件： $2 / \text{分}$

ステップ温度： 1

測定周波数： 10 Hz

【0095】

<両面粘着シートの用途>

本開示の両面粘着シートの用途は、特に限定されない。

本開示の両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難いため、用途としては、例えば、外気に曝される環境(例えば、屋外)において、3次元形状を有する被貼付体を被着体を固定する用途が好ましい。

3次元形状を有する被貼付体としては、例えば、3次元形状を有する加飾体(即ち、3次元加飾体)が挙げられる。

3次元加飾体としては、3次元形状を有するエンブレム、ステッカー、ラベル等が挙げられる。

【0096】

[剥離シート付き両面粘着シート]

本開示の剥離シート付き両面粘着シートは、既述の本開示の両面粘着シートと、上記両面粘着シートの両面に設けられた剥離シートと、を備える。すなわち、本開示の剥離シート付き両面粘着シートでは、剥離シートと本開示の両面粘着シートと剥離シートとがこの順で積層されている。

【0097】

本開示の剥離シート付き両面粘着シートは、本開示の両面粘着シートを備える。

本開示の両面粘着シートは、既述のとおりであるため、ここでは説明を省略する。

【0098】

本開示の剥離シート付き両面粘着シートは、剥離シートを備える。

本開示の剥離シート付き両面粘着シートにおいて、剥離シートは、両面粘着シートの両面に設けられており、両面粘着シートの表面を保護する役割を担っている。

剥離シートは、両面粘着シートの使用時には剥離されるため、両面粘着シートからの剥離を容易に行えるものであれば、特に限定されない。

10

20

30

40

50

剥離シートとしては、例えば、片面又は両面に剥離処理剤による表面処理（所謂、易剥離処理）が施された樹脂フィルム、紙、合成紙、及びこれらの2種以上を積層した複合シートが挙げられる。

剥離処理剤としては、例えば、シリコン系剥離処理剤（例：シリコン）、ワックス系剥離処理剤（例：パラフィンワックス）、及びフッ素系剥離処理剤（例：フッ素系樹脂）が挙げられる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに代表されるポリエステルフィルム、並びに、ポリエチレン（PE）フィルム及びポリプロピレン（PP）フィルムに代表されるポリオレフィンフィルムが挙げられる。

紙としては、例えば、上質紙及びコート紙が挙げられる。

剥離シートの膜厚は、特に限定されず、一般的には、 $20\ \mu\text{m} \sim 180\ \mu\text{m}$ である。

【0099】

本開示の剥離シート付き両面粘着シートの作製方法は、特に限定されない。

本開示の剥離シート付き両面粘着シートは、公知の方法により作製できる。

本開示の剥離シート付き両面粘着シートを作製する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

本開示における粘着剤組成物を剥離シートAの易剥離処理面に塗布することにより、剥離シートA上に塗布膜Xを形成する。次に、形成した塗布膜Xを乾燥させることにより、剥離シートA上に粘着膜Xを形成する。次に、本開示における粘着剤組成物を剥離シートBの易剥離処理面に塗布することにより、剥離シートB上に塗布膜Yを形成する。形成した塗布膜Yを乾燥させることにより、剥離シートB上に粘着膜Yを形成する。次に、剥離シートA上に形成した粘着膜Xの露出した面と、剥離シートB上に形成した粘着膜Yの露出した面と、を重ねた後、圧着することにより、積層体を作製する。次に、作製した積層体に対し、養生を行う。以上のようにして、本開示の剥離シート付き両面粘着シートを得る。

【0100】

粘着剤組成物の塗布方法は、特に限定されない。

粘着剤組成物の塗布方法としては、例えば、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、ナイフコーター、スプレーコーター、バーコーター、アプリケーションター等を用いる公知の方法が挙げられる。

粘着剤組成物の塗布量は、特に限定されず、例えば、形成する両面粘着シートの厚さに応じて、適宜設定される。

【0101】

塗布膜の乾燥方法は、特に限定されない。

塗布膜の乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、加熱乾燥、熱風乾燥、真空乾燥等の方法が挙げられる。

塗布膜の乾燥温度及び乾燥時間は、特に限定されず、塗布膜の厚さ、塗布膜中の有機溶剤の量等に応じて、適宜設定される。

乾燥条件の一例としては、熱風乾燥機を用いて、 $70 \sim 120$ で30秒間～180秒間乾燥させる条件が挙げられる。

【0102】

養生は、例えば、雰囲気温度 $20 \sim 50$ 、相対湿度 $45\% \sim 55\%$ （即ち、 $45\% \text{RH} \sim 55\% \text{RH}$ ）の環境下で、2日間～7日間行う。

【0103】

[粘着シート付き加飾体]

本開示の粘着シート付き加飾体は、既述の本開示の両面粘着シートと、上記両面粘着シートの一方の面に設けられ、かつ、3次元形状を有する加飾体（即ち、3次元加飾体）と、を備える。すなわち、本開示の粘着シート付き加飾体では、本開示の両面粘着シートと3次元加飾体とが積層されている。

【0104】

10

20

30

40

50

本開示の粘着シート付き加飾体は、本開示の両面粘着シートを備える。

本開示の両面粘着シートは、既述のとおりであるため、ここでは説明を省略する。

【0105】

本開示の粘着シート付き加飾体は、3次元加飾体を備える。

本開示の粘着シート付き加飾体において、3次元加飾体は、両面粘着シートの一方の面に設けられている。

3次元加飾体としては、3次元形状を有するエンブレム、ステッカー、ラベル等が挙げられる。

3次元加飾体の材質としては、ポリオレフィン系樹脂〔例えば、ポリエチレン(PE)及びポリプロピレン(PP)〕、ポリエステル系樹脂〔例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)〕、アセテート系樹脂(例えば、トリアセチルセルロース樹脂)、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)樹脂、フッ素系樹脂等の樹脂が挙げられる。

【0106】

本開示の粘着シート付き加飾体の被着体は、特に限定されない。

被着体としては、車両(例えば、自動車及び自動二輪車)の外装部品、各種看板、各種標識等が挙げられる。

被着体の材質としては、樹脂、金属、ガラス等が挙げられる。

被着体は、曲面形状を有していてもよい。

一般に、被着体が曲面形状を有する場合、両面粘着シートを介して被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けると、両面粘着シートに対し、被貼付体が貼り付ける前の形状に戻ろうとする力、すなわち、反発力がかかるため、両面粘着シートの端部が被着体から剥がれて浮き上がりやすい傾向がある。本開示の粘着シート付き加飾体は、本開示の両面粘着シートを備えるため、曲面形状を有する被着体に貼り付けた粘着シートの端部が被着体から剥がれて浮き上がることが経時で抑制される。このため、本開示の粘着シート付き加飾体は、曲面形状を有する被着体に対しても好ましく適用できる。

【0107】

本開示の粘着シート付き加飾体の作製方法は、特に限定されない。

本開示の粘着シート付き加飾体は、公知の方法により作製できる。

本開示の粘着シート付き加飾体は、例えば、本開示の両面粘着シートの一方の面に、3次元加飾体を圧着により貼り合わせることで作製できる。

【実施例】

【0108】

以下、本開示の両面粘着シート等を実施例により更に具体的に説明する。本開示はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0109】

〔(メタ)アクリル系共重合体の製造〕

〔製造例A-1〕

温度計、攪拌機、窒素導入管、及び還流冷却管を備えた反応器内に、n-ブチルアクリレート〔n-BA;アクリル酸アルキルエステル単量体〕90.0質量部、アクリル酸〔AA;カルボキシ基を有する単量体〕10.0質量部、及び酢酸エチル〔有機溶剤〕94.3質量部を入れて混合し、混合物を得た後、反応器内を窒素置換した。

次いで、反応器内の混合物を攪拌しながら82に昇温した後、反応器内の混合物に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル〔AIBN;重合開始剤〕0.09質量部と、酢酸エチル3.2質量部と、を逐次添加し、添加終了後に1.5時間保持して重合反応を完結させた。次いで、重合反応の完結により得られた溶液を、酢酸エチルを用いて希釈した後、冷却し、(メタ)アクリル系共重合体A-1の溶液(固形分濃度:33.5質量%)を得た。

【0110】

10

20

30

40

50

ここでいう「固形分濃度」とは、(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 の溶液に占める(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 の質量割合を意味する。以下において製造した(メタ)アクリル系共重合体 A - 2 ~ A - 11 の各溶液についても同様である。

【0111】

〔製造例 A - 2 ~ A - 11〕

製造例 A - 2 ~ A - 11 では、(メタ)アクリル系共重合体の単量体組成を表 1 に示す単量体組成に変更したこと、及び、重合温度、重合時間、有機溶剤の使用量、重合開始剤の使用量等を適宜調整したこと以外は、製造例 A - 1 と同様の操作を行い、(メタ)アクリル系共重合体 A - 2 ~ A - 11 の各溶液を得た。得られた(メタ)アクリル系共重合体 A - 2 ~ A - 11 の各溶液の固形分濃度を以下に示す。

10

【0112】

- (メタ)アクリル系共重合体 A - 2 ~ A - 11 の各溶液の固形分濃度 -

A - 2 : 34.0 質量%、A - 3 : 34.0 質量%、A - 4 : 32.5 質量%、A - 5 : 34.5 質量%、A - 6 : 33.2 質量%、A - 7 : 35.2 質量%、A - 8 : 31.5 質量%、A - 9 : 37.6 質量%、A - 10 : 19.8 質量%、A - 11 : 38.7 質量%

【0113】

(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 ~ A - 11 の単量体組成(単位: 質量%)、(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 ~ A - 11 のガラス転移温度(T_g、単位:)、及び(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 ~ A - 11 の重量平均分子量〔M_w、単位: 万(表中では、「×10⁴」と表記)〕を表 1 に示す。

20

【0114】

(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 ~ A - 11 のガラス転移温度は、既述の特定(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度の計算方法と同様の方法により計算した。

(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 ~ A - 11 の重量平均分子量は、既述の特定(メタ)アクリル系共重合体の重量平均分子量の測定方法と同様の方法により測定した。

【0115】

上記にて得られた(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 ~ A - 11 のうち、(メタ)アクリル系共重合体 A - 1 ~ A - 6 は、本開示における特定(メタ)アクリル系共重合体に相当する。

30

【0116】

40

50

【表 1】

	(メタ) アクリル系共重合体						
	単量体組成 (質量%)					Tg (°C)	Mw (×10 ⁴)
	n-BA	2EHA	MA	LA	AA		
A-1	90.0	—	—	—	10.0	-40.5	50
A-2	90.0	—	—	—	10.0	-40.5	100
A-3	94.0	—	—	—	6.0	-47.1	60
A-4	80.0	—	10.0	—	10.0	-33.7	90
A-5	—	80.0	10.0	—	10.0	-42.4	50
A-6	—	70.0	—	20.0	10.0	-40.1	90
A-7	97.0	—	—	—	3.0	-52.0	60
A-8	—	88.0	—	—	12.0	-48.1	60
A-9	90.0	—	—	—	10.0	-40.5	35
A-10	90.0	—	—	—	10.0	-40.5	120
A-11	80.0	—	10.0	—	10.0	-33.7	110

【0117】

表 1 に記載の各単量体の詳細は、以下に示すとおりである。

< (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体 >

「n-BA」; n-ブチルアクリレート

「2EHA」; 2-エチルヘキシルアクリレート

「MA」; メチルアクリレート

「LA」; ラウリルアクリレート

< カルボキシ基を有する単量体 >

「AA」; アクリル酸

【0118】

表 1 中、単量体組成の欄に記載の「-」は、その欄に該当する単量体を使用していないことを意味する。

【0119】

[剥離シート付き両面粘着シートの作製]

[実施例 1]

1. 粘着剤組成物の調製

上記にて得られた(メタ)アクリル系共重合体 A-1 の溶液 100 質量部(固形分換算値)と、イソシアネート系架橋剤であるコロネート(登録商標) L-45E〔商品名、トリレンジイソシアネート(TDI)とトリメチロールプロパン(TMP)とのアダクト体、東ソー(株)製〕1 質量部(固形分換算値)と、エポキシ系架橋剤である TETRA D(登録商標)-X〔商品名、三菱ガス化学(株)製〕0.01 質量部(固形分換算値)と、粘着付与剤であるペンセル(登録商標) D-125〔商品名、ロジン骨格を有する化合物、荒川化学工業(株)製〕4 質量部(固形分換算値)と、を十分に混合し、粘着剤組成物を調製した。

【0120】

2. 剥離シート付き両面粘着シートの作製

上記にて調製した粘着剤組成物を、剥離シート X〔商品名: SLK-110W、構成: 剥離処理剤/ポリエチレンフィルム/上質紙/ポリエチレンフィルム、厚さ: 180 μm、住化加工紙(株)製〕の面上に、乾燥後の厚さが 45 μm となるように塗布し、塗布膜

を形成した。次いで、形成した塗布膜を、熱風循環式乾燥機を用いて、乾燥温度100、乾燥時間1分間の乾燥条件で乾燥させ、剥離シートXの面上に粘着膜を形成した。次いで、上記にて調製した粘着剤組成物を、剥離シートY〔商品名：PET25LT、厚さ：25 μ m、リンテック（株）製〕の面上に、乾燥後の厚さが45 μ mとなるように塗布し、塗布膜を形成した。次いで、形成した塗布膜を、熱風循環式乾燥機を用いて、乾燥温度100、乾燥時間1分間の乾燥条件で乾燥させ、剥離シートXの面上に粘着膜を形成した。次いで、剥離シートXの面上に形成された粘着膜の露出した面と、剥離シートYの面上に形成された粘着膜の露出した面とを重ねた後、雰囲気温度23、50%RHの環境下において、ゴムローラーを用いて圧着し、積層体を作製した。次いで、作製した積層体を、雰囲気温度23、50%RHの環境下に7日間静置し、粘着膜を養生させることにより、両面に剥離シートが設けられた両面粘着シート（所謂、剥離シート付き両面粘着シート）を作製した。作製した剥離シート付き両面粘着シートは、剥離シートX/両面粘着シート（膜厚：90 μ m）/剥離シートYの積層構造を有する。

10

【0121】

〔実施例2～実施例16〕

実施例2～実施例16では、粘着剤組成物の組成及び両面粘着シートの膜厚を、表2に記載のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、実施例2～実施例16の剥離シート付き両面粘着シートを作製した。

【0122】

〔比較例1～比較例15〕

比較例1～比較例15では、粘着剤組成物の組成及び両面粘着シートの膜厚を、表3に記載のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、比較例1～比較例15の剥離シート付き両面粘着シートを作製した。

20

【0123】

30

40

50

【表 2】

粘着剤組成物の組成										面粘着シート の膜厚 (μm)	
(メタ) アクリル系 共重合体			(X)				(Y)		(Y)/(X)		
種類	質量部	イソシアネート系架橋剤	種類	質量部	(Y)		種類	質量部	種類		質量部
					架橋剤	架橋剤					
実施例1	A-1	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例2	A-1	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	2	90
実施例3	A-1	100	コソネート L-45E	0.3	TETRAD-X	0.03	0.1	0.1	ハンセル D-125	4	90
実施例4	A-1	100	コソネート L-45E	3	アルキレート A	0.03	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例5	A-1	100	コソネート L-45E	1	アルキレート A	0.1	0.1	0.1	ハンセル D-125	4	90
実施例6	A-1	100	コソネート L-45E	1	アルキレート A	0.1	0.1	0.1	ハンセル D-125	2	90
実施例7	A-1	100	テトラネート D201	3	TETRAD-X	0.03	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例8	A-1	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	YSポリスター TH130	4	90
実施例9	A-1	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	FTR 6100	4	90
実施例10	A-1	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	1	90
実施例11	A-2	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例12	A-3	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例13	A-4	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例14	A-5	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例15	A-6	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	0.01	ハンセル D-125	4	90
実施例16	A-1	100	コソネート L-45E	1	TETRAD-X	0.005	0.055	0.055	ハンセル D-125	4	90
					アルキレート A	0.05					

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

50

【表 3】

粘着剤組成物の組成										面粘着シート の膜厚 (μm)		
(メタ) アクリル系 共重合体		(X)				(Y)					粘着付与剤	
		イソシアネート系架橋剤		架橋剤		架橋剤		(Y)/(X)				
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			
比較例1	A-7	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	ペンセル D-125	4	90		
比較例2	A-8	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	ペンセル D-125	4	90		
比較例3	A-9	100	コロネートL-45E	2	-	-	-	ペンセル D-125	4	90		
比較例4	A-9	100	コロネートL-45E	2	TETRAD-X	0.005	0.0025	ペンセル D-125	4	90		
比較例5	A-9	100	コロネートL-45E	2	TETRAD-X	0.015	0.0075	ペンセル D-125	4	90		
比較例6	A-1	100	コロネートL-45E	0.5	TETRAD-X	0.1	0.2	ペンセル D-125	4	90		
比較例7	A-9	100	コロネートL-45E	2	アルキレート A	0.05	0.025	ペンセル D-125	4	90		
比較例8	A-9	100	コロネートL-45E	2	アルキレート A	0.15	0.075	ペンセル D-125	4	90		
比較例9	A-10	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	ペンセル D-125	4	90		
比較例10	A-11	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	ペンセル D-125	4	90		
比較例11	A-1	100	コロネートL-45E	2	-	-	-	ペンセル D-125	4	90		
比較例12	A-1	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	-	-	90		
比較例13	A-1	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	ペンセル D-125	0.5	90		
比較例14	A-1	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	ペンセル D-125	10	90		
比較例15	A-1	100	コロネートL-45E	1	TETRAD-X	0.01	0.01	ペンセル D-125	4	60		

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

表 2 及び / 又は表 3 に記載の各成分の詳細は、以下に示すとおりである。

〔架橋剤〕

< イソシアネート系架橋剤 >

「コロネート L - 4 5 E」〔商品名、トリレンジイソシアネート (T D I) とトリメチロールプロパン (T M P) とのアダクト体、固形分濃度：4 5 質量%、東ソー (株) 製〕

「デュラネート D 2 0 1」〔商品名、ヘキサメチレンジイソシアネート (H M D I) 、固形分濃度：1 0 0 質量%、旭化成 (株) 製〕

< エポキシ系架橋剤 >

50

「TETRAD - X」〔商品名、固形分濃度：75質量%、三菱ガス化学（株）製〕
 <金属キレート系架橋剤>

「アルミキレート A」〔商品名、化学名：アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、固形分濃度：100質量%、川研ファインケミカル（株）製〕

上記「コロネート」、「デュラネート」、及び「TETRAD」は、いずれも登録商標である。

【0126】

〔粘着付与剤〕

「ペンセル D - 125」〔商品名、ロジン骨格を有する化合物、荒川化学工業（株）製〕

「YSポリスター TH130」〔商品名、テルペン骨格を有する化合物、ヤスハラケミカル（株）製〕

「FTR 6100」〔商品名、スチレン骨格を有する化合物、三井化学（株）製〕

上記「ペンセル」及び「YSポリスター」は、登録商標である。

【0127】

表3中、「-」は、その欄に該当するものがないことを意味する。

表2及び表3では、便宜上、「イソシアネート系架橋剤」及び「エポキシ系架橋剤又は金属キレート系架橋剤」を、それぞれ「(X)」及び「(Y)」に分類した上で、「イソシアネート系架橋剤の含有質量に対するエポキシ系架橋剤及び金属キレート系架橋剤の合計含有質量の比率」を「(Y)/(X)」と表記した。

【0128】

〔粘着シート付き加飾体の作製〕

ウレタン樹脂〔商品名：ペルウレタン（登録商標） MU - 662A、ペルノックス（株）製〕100質量部に、硬化剤〔商品名：ペルウレタン（登録商標） MU - 210B、ペルノックス（株）製〕22質量部を添加し、混合することによりウレタン樹脂組成物を調製した。次いで、調製したウレタン樹脂組成物を用い、ポリエチレン（PE）製の型（深さ：2mm）に流し込むことにより製膜し、厚さ2mmのウレタンシート（所謂、3次元加飾体）を作製した。次いで、雰囲気温度23、50%RHの環境下において、上記にて作製した剥離シート付き両面粘着シートの剥離シートYを剥離し、剥離により露出した両面粘着シートの面と、上記にて作製したウレタンシートの面とを重ねた後、ゴムローラーを用いて圧着し、粘着シート付き加飾体を作製した。作製した粘着シート付き加飾体は、ウレタンシート（所謂、3次元加飾体）/両面粘着シート/剥離シートXの構成を有する。

【0129】

〔測定及び評価〕

1. - 30 における損失係数 \tan

上記にて作製した剥離シート付き両面粘着シートを7.5mm×15.0mm（長辺）の大きさに切断した。次いで、切断した剥離シート付き両面粘着シートの剥離シートX及び剥離シートYを剥離し、得られた両面粘着シートを試験片とした。

試験片の損失係数 \tan を、動的粘弾性測定装置〔商品名：Rheogel - E4000、（株）ユービーエム製〕を用い、下記の条件で測定した。-30 における損失係数 \tan の測定値を表4に示す。

-30 における損失係数 \tan は、0.10以上であることが好ましく、0.12以上であることがより好ましい。

【0130】

～条件～

測定温度範囲：-70 ～ 0

昇温条件：2 /分

ステップ温度：1

測定周波数：10Hz

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

2 . 低温環境下における耐衝撃性

上記にて作製した粘着シート付き加飾体を切断し、10mm×25mm(長辺)の大きさの粘着シート付き加飾体片を3つ準備した。準備した粘着シート付き加飾体片を用い、以下のようにして、耐衝撃性評価用サンプルを3つ作製した。

雰囲気温度23、50%RHの環境下において、粘着シート付き加飾体片の剥離シートXを剥離し、剥離により露出した両面粘着シートの面をメラミン塗装板〔商品名：メラミン白色塗装板、(株)パルテック製〕に貼り合わせた後、雰囲気温度23、50%RHの環境下にて48時間静置し、耐衝撃性評価用サンプルを作製した。作製した耐衝撃性評価用サンプルは、メラミン塗装板/粘着シート付き加飾体片(層構成：両面粘着シート/加飾体)の構成を有する。

10

作製した3つの耐衝撃性評価用サンプルに対し、雰囲気温度を-30に設定した低温チャンバー〔商品名：恒温恒湿室ビルドインチャンバーEシリーズ、エスペック(株)製〕内で、耐衝撃性の評価試験を行った。具体的には、上記低温チャンバー内にて、耐衝撃性評価用サンプルに対し、デュボン式衝撃試験機〔商品名：デュボン衝撃試験器、TP技研(株)製〕を用い、JIS K 5600-5-3:1999に準拠した方法により、下記の条件で衝撃試験を行った。

衝撃試験後、メラミン塗装板からの粘着シート付き加飾体片の剥がれの有無を目視にて確認し、下記の評価基準に従い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

下記の評価基準において、「A」及び「B」は、実用上問題ないレベルであり、「A」であることが最も好ましい。

20

【 0 1 3 2 】

~条件~

撃心：12.7cm

荷重：3N

高さ：20cm

【 0 1 3 3 】

-評価基準-

A：剥がれが確認された耐衝撃性評価用サンプルの数が0であった。

B：剥がれが確認された耐衝撃性評価用サンプルの数が1であった。

C：剥がれが確認された耐衝撃性評価用サンプルの数が2又は3であった。

30

【 0 1 3 4 】

3 . 密着性

(1) 経時

上記にて作製した粘着シート付き加飾体を20mm×65mm(長辺)の大きさに切断し、粘着シート付き加飾体片を得た。次いで、雰囲気温度23、50%RHの環境下において、粘着シート付き加飾体片の剥離シートXを剥離し、剥離により露出した両面粘着シートの面をアクリルドーム〔商品名：アクリルドーム(透明)、直径：350mm、フリーブロー成型品、フランジ無し、(株)菅原工芸〕に貼り合わせ、密着性評価用サンプルを作製した。作製した密着性評価用サンプルは、アクリルドーム/粘着シート付き加飾体片(層構成：両面粘着シート/加飾体)の構成を有する。

40

作製した密着性評価用サンプルを、雰囲気温度23、50%RHの環境下にて240時間静置した。静置後の密着性評価用サンプルを目視にて観察し、粘着シート付き加飾体片の端部がアクリルドームから剥がれて浮き上がる現象(「エッジリフト」ともいう。)の有無及び程度を確認した。そして、下記の評価基準に従い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

下記の評価基準において、「A」及び「B」は、実用上問題ないレベルであり、「A」であることが最も好ましい。

【 0 1 3 5 】

-評価基準-

50

A：エッジリフトが全く確認されなかった。

B：エッジリフトが僅かに確認されたが、実用上問題ないレベルであった。

C：エッジリフトが確認され、実用上問題となるレベルであった。

【0136】

また、静置後の密着性評価用サンプルのアクリルドームと両面粘着シートとの間に、厚さ100 μ mのPETフィルムを差し込み、PETフィルムが入り込んだ距離（単位：mm）を測定した。測定値を表4に示す。

測定値が小さいほど、被着体との経時密着性に優れる両面粘着シートであると評価できる。

【0137】

(2) 高温高湿

上記にて作製した粘着シート付き加飾体を20mm \times 65mm（長辺）の大きさに切断し、粘着シート付き加飾体片を得た。次いで、雰囲気温度23 $^{\circ}$ C、50%RHの環境下において、粘着シート付き加飾体片の剥離シートXを剥離し、剥離により露出した両面粘着シートの面をアクリルドーム〔商品名：アクリルドーム（透明）、直径：350mm、フリーブロー成型品、フランジ無し、（株）菅原工芸〕に貼り合わせ、密着性評価用サンプルを作製した。作製した密着性評価用サンプルは、アクリルドーム/粘着シート付き加飾体片（層構成：両面粘着シート/加飾体）の構成を有する。

作製した密着性評価用サンプルを、雰囲気温度23 $^{\circ}$ C、50%RHの環境下にて48時間静置した後、雰囲気温度50 $^{\circ}$ C、95%RHの環境下にて120時間静置した。静置後の密着性評価用サンプルを目視にて観察し、粘着シート付き加飾体片の端部がアクリルドームから剥がれて浮き上がる現象（「エッジリフト」ともいう。）の有無及び程度を確認した。そして、「(1) 経時」における評価基準と同じ評価基準に従い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

上記の評価基準において、「A」及び「B」は、実用上問題ないレベルであり、「A」であることが最も好ましい。

【0138】

また、静置後の密着性評価用サンプルのアクリルドームと両面粘着シートとの間に、厚さ100 μ mのPETフィルムを差し込み、PETフィルムが入り込んだ距離（単位：mm）を測定した。測定値を表4に示す。

測定値が小さいほど、高温高湿環境下に置かれた場合でも被着体との密着性に優れる両面粘着シートであると評価できる。

【0139】

10

20

30

40

50

【表 4】

	測定及び評価					
	-30℃における 損失係数 tanδ	低温環境下 における耐衝撃性 [条件：-30℃]	密着性 [指標：エッジリフト]			
			経時 [条件：23℃×50%RH×240hr]		高温高湿 [条件：50℃×95%RH×120hr]	
			測定値 (mm)	目視判定	測定値 (mm)	目視判定
実施例1	0.12	A	1	A	0	A
実施例2	0.12	A	1	A	0	A
実施例3	0.18	A	2	A	1	A
実施例4	0.13	A	2	A	0	A
実施例5	0.20	A	1	A	0	A
実施例6	0.21	A	1	A	1	A
実施例7	0.17	A	4	A	2	A
実施例8	0.12	A	2	A	3	A
実施例9	0.13	A	3	A	1	A
実施例10	0.13	A	1	A	0	A
実施例11	0.10	B	4	A	4	A
実施例12	0.15	A	4	A	4	A
実施例13	0.11	B	4	A	2	A
実施例14	0.17	A	3	A	4	A
実施例15	0.18	A	4	A	4	A
実施例16	0.12	A	3	A	2	A
比較例1	0.21	A	>15	C	>15	C
比較例2	0.17	A	>15	C	>15	C
比較例3	0.18	A	>15	C	>15	C
比較例4	0.16	A	>15	C	>15	C
比較例5	0.13	A	13	C	>15	C
比較例6	0.09	C	7	B	4	A
比較例7	0.20	A	>15	C	>15	C
比較例8	0.16	A	14	C	13	C
比較例9	0.08	C	7	B	5	A
比較例10	0.08	C	12	C	>15	C
比較例11	0.09	C	8	B	6	B
比較例12	0.11	A	10	C	13	C
比較例13	0.12	A	9	C	11	C
比較例14	0.09	C	1	A	1	A
比較例15	0.12	C	>15	C	>15	C

【0140】

表4に示すように、実施例1～実施例16の両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、高温高湿環境下に置かれた場合でも、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを抑制でき、かつ、被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、低温環境下において衝撃を受けた場合でも、被着体から剥がれ難いことが確認された。また、実施例1～実施例16の両面粘着シートは、曲面形状を有する被着体に3次元形状を有する被貼付体を貼り付けた後、端部が被着体から剥がれて浮き上がることを経時で抑制できることが確認された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2020/213675(WO, A1)
特開2021-024907(JP, A)
国際公開第2019/066060(WO, A1)
国際公開第2017/047269(WO, A1)
国際公開第2012/026456(WO, A1)
特開2021-070743(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09J1/00 - 201/10
B32B1/00 - 43/00