

(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  
2016年2月11日(11.02.2016)

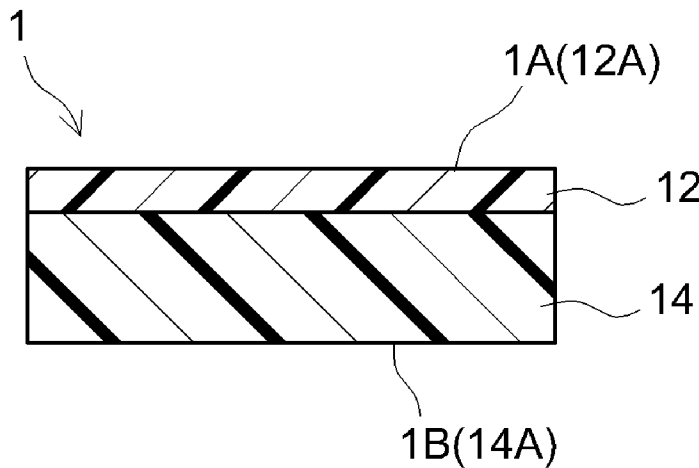


(10) 国際公開番号  
WO 2016/021373 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09J 7/02 (2006.01) C08L 93/00 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C08L 93/04 (2006.01)  
B32B 27/30 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)  
C08L 33/08 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070096
- (22) 国際出願日: 2015年7月14日(14.07.2015)
- (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 2014-162360 2014年8月8日(08.08.2014) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西川 健一(NISHIKAWA, Kenichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 小川 拓磨(OGAWA, Takuma); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大井 道子(OI Michiko); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人協働特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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).

[続葉有]

- (54) Title: ADHESIVE SHEET
- (54) 発明の名称: 粘着シート



(57) Abstract: Provided is an adhesive sheet which has excellent flexibility, while exhibiting high peel strength with respect to an object to be bonded having low polarity. The present invention provides an adhesive sheet which comprises an adhesive layer (A) that constitutes an adhesive surface and a viscoelastic material layer (B) that supports the adhesive layer (A). In this adhesive sheet, the viscoelastic material layer (B) contains hollow particles or air bubbles. The adhesive layer (A) contains an acrylic polymer (a) as a base polymer. The copolymerization ratio of an acidic group-containing monomer in the acrylic polymer (a) is 5% by weight or less.

(57) 要約: 低極性の被着体に対して高い剥離強度を示し、かつ柔軟性に優れた粘着シートを提供する。本発明により、粘着面を構成する粘着剤層(A)と、前記粘着剤層(A)を支持する粘弾性体層(B)と、を備える粘着シートが提供される。この粘着シートにおいて、前記粘弾性体層(B)は、中空粒子を含むか、気泡を有する。また、前記粘着剤層(A)は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマー(a)を含む。そして、前記アクリル系ポリマー(a)における酸性基含有モノマーの共重合割合は5重量%以下である。



WO 2016/021373 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：粘着シート

### 技術分野

[0001] 本発明は、粘着シートに関する。本出願は、2014年8月8日に出願された日本国特許出願2014-162360号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

### 背景技術

[0002] 一般に粘着剤（感圧接着剤ともいう。以下同じ。）は、室温付近の温度域において柔らかい固体（粘弾性体）の状態を呈し、圧力により簡単に被着体に接着する性質を有する。かかる性質を活かして、粘着剤は、作業性がよく接着の信頼性の高い接合手段として、家電製品から自動車、OA機器等の各種産業分野において広く利用されている。粘着剤のベースポリマーとしては、常温でゴム弾性を示すポリマーが好ましく採用され得る。粘着剤に関する従来技術文献として、特許文献1および2が挙げられる。特許文献1には、光硬化型のアクリル系粘着剤が開示されている。特許文献2は、非粘弾性体であるポリオレフィン系発泡体基材を用いる粘着シートに関するものである。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開2011-84732号公報  
特許文献2：日本国特許出願公開2013-40329号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 粘着剤は、典型的にはフィルム状に形成されて、該フィルム状粘着剤（粘着剤層）を含む粘着シートの形態で用いられる。粘着シートには、用途に応じて様々な性能が求められる。例えば、低極性の被着体からの引き剥がしに対する抵抗力（剥離強度）が高く、かつ柔軟性に優れた粘着シートが提供さ

れば有用である。

[0005] そこで本発明は、低極性の被着体に対して高い剥離強度を示し、かつ柔軟性に優れた粘着シートを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明によると、粘着面を構成する粘着剤層（A）と、前記粘着剤層（A）を支持する粘弾性体層（B）と、を備える粘着シートが提供される。この粘着シートにおいて、前記粘弾性体層（B）は、中空粒子を含むか、気泡を有する。また、前記粘着剤層（A）は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマー（a）を含む。そして、前記アクリル系ポリマー（a）における酸性基含有モノマーの共重合割合は5重量%以下である。

[0007] 上記構成の粘着シートは、中空粒子を含むか、気泡を有する粘弾性体層（B）を備えるので、該粘弾性体層（B）の機械的性質により、粘着剤層（A）の粘着面の引き剥がしに対する抵抗力（剥離強度；例えば、後述する実施例に記載の方法に準じて測定される90度剥離強度）は向上する。また、粘弾性体層（B）を備えることにより、粘着シートは柔軟性に優れたものとなり、表面追従性の向上等の効果が期待できる。例えば、中空粒子は、粘弾性体層（B）の充填材として機能し、粘弾性体層（B）の剪断強度を高め得る。粘弾性体層（B）の剪断強度が高くなることは、剥離強度の向上に有利に寄与し得る。また、中空粒子は比重が小さいので、粘弾性体層（B）が中空粒子を含むことは、粘着シートの軽量化の観点からも好ましい。気泡を有する粘弾性体層（B）を備える粘着シートは、被着体の表面形状や変形に対する追従性が良く、粘着面が被着体表面に密着した状態を維持しやすい。このことは、低極性の被着体を含む種々の被着体に対する剥離強度の向上に有利に寄与し得る。さらに、アクリル系ポリマー（a）における酸性基含有モノマーの共重合割合は所定以下に抑制されているので、低極性被着体に対する密着性はより向上する。

[0008] なお、「粘弾性体層（B）は、中空粒子を含むか、気泡を有する」には、粘弾性体層（B）が、中空粒子を含み、気泡を実質的に有しない態様；中空

粒子を実質的に含まず、気泡を有する態様；および、中空粒子を含み、かつ気泡を有する態様；が包含される。また、「酸性基含有モノマーの共重合割合が5重量%以下であるアクリル系ポリマー」は、酸性基含有モノマーを実質的に含まないモノマー原料を重合して得られたアクリル系ポリマー、および、酸性基含有モノマーを含むモノマー原料であって該モノマー原料における酸性基含有モノマーの割合が5重量%以下のものを重合して得られたアクリル系ポリマー、を包含する。

[0009] ここに開示される粘着シートの好ましい態様では、前記粘弾性体層（B）は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマー（b）を含む。この構成の粘弾性体層（B）は、柔軟性と凝集性とのバランスを調節しやすいので好ましい。また、粘着剤層（A）および粘弾性体層（B）がともにアクリル系ポリマーを含むことで、粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）との密着性（投錨性）が向上し、粘着シートを引き剥がす際に粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）との間で剥離（投錨破壊）する事象が好ましく抑制され得る。これによって、低極性被着体に対する高剥離強度と再剥離性との両立が好ましく実現される。

[0010] ここに開示される粘着シートの好ましい態様では、前記アクリル系ポリマー（b）は、酸性基含有モノマーを含むモノマー原料を重合して得られたものである。このように構成することで、低極性被着体に対する接着性を保持しつつ、粘着面を構成しない粘弾性体層（B）の凝集性が向上し、例えば、剪断強度や保持力の向上が期待できる。また、前記アクリル系ポリマー（a）における酸性基含有モノマーの共重合割合  $AC_a$  に対する前記アクリル系ポリマー（b）における酸性基含有モノマーの共重合割合  $AC_b$  の比（ $AC_b / AC_a$ ）は2以上であることがより好ましい。

[0011] ここに開示される粘着シートの好ましい態様では、前記粘着剤層（A）は、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂およびフェノール系粘着付与樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の粘着付与剤を含む。上記の粘着付与剤を用いることで、粘着剤層（A）の粘着面における剥離強

度はより向上する。また、前記粘着剤層（A）における前記粘着付与剤の含有量は、前記ベースポリマー100重量部に対して10～50重量部であることがより好ましい。

[0012] ここに開示される粘着シートの好ましい一態様では、前記粘着剤層（A）の厚さ $T_A$ に対する前記粘弾性体層（B）の厚さ $T_B$ の比（ $T_B/T_A$ ）は1.2以上である。このように構成することで、粘弾性体層（B）の作用（柔軟性や剥離強度、追従性の向上等）がよりよく発揮され得る。また、粘着剤層（A）の厚さが制限されることで、再剥離性が向上する傾向がある。

[0013] ここに開示される粘着シートの好ましい一態様では、前記粘着面は、ポリプロピレンに対する90度剥離強度が30N/25mm以上の値を示す。低極性材料の代表例の一つであるポリプロピレンに対して上記の粘着力を示す粘着シートは、低極性の被着体に対して、より高い剥離強度を発揮することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]一実施形態に係る粘着シートの構成を示す模式的断面図である。

[図2]他の実施形態に係る粘着シートの構成を示す模式的断面図である。

[図3]他の実施形態に係る粘着シートの構成を示す模式的断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、本明細書に記載された発明の実施についての教示と出願時の技術常識とに基づいて当業者に理解され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明することがあり、重複する説明は省略または簡略化することができる。また、図面に記載の実施形態は、本発明を明瞭に説明するために模式化されており、製品として実際に提供される本発明の粘着シートのサイズや縮尺を正確に表したのではない。

[0016] この明細書において「粘着剤」とは、前述のように、室温付近の温度域において柔らかい固体（粘弾性体）の状態を呈し、圧力により簡単に被着体に接着する性質を有する材料をいう。ここでいう粘着剤は、「C. A. Dahlquist, “Adhesion: Fundamental and Practice”, McLaren & Sons, (1966) P. 143」に定義されているとおり、一般的に、複素引張弾性率  $E^* (1 \text{ Hz}) < 10^7 \text{ dyne/cm}^2$  を満たす性質を有する材料（典型的には、25℃において上記性質を有する材料）である。ここに開示される技術における粘着剤は、粘着剤組成物の固形分または粘着剤層の構成成分としても把握され得る。

また、粘着剤の「ベースポリマー」とは、該粘着剤に含まれるポリマー（典型的には、室温付近の温度域においてゴム弾性を示すポリマー）のうちの主成分（すなわち、該ポリマー成分のなかで配合割合の最も大きい成分、典型的には50重量%超を占める成分）をいう。

[0017] <粘着シートの基本構成>

ここに開示される粘着シートは、粘着面を構成する粘着剤層（A）と、粘着剤層（A）を支持する粘弾性体層（B）と、を備える。粘着剤層（A）は、粘弾性体層（B）に支持された形態で、粘着シートの少なくとも一方の表面（片面または両面）を構成している。ここでいう粘着シート概念には、粘着テープ、粘着ラベル、粘着フィルム等と称されるものが包含される。本明細書により提供される粘着シートは、ロール状であってもよく、枚葉状であってもよい。あるいは、さらに種々の形状に加工された形態の粘着シートであってもよい。

[0018] ここに開示される粘着シートの典型的な構成例を図1～図3に模式的に示す。

図1に示す粘着シート1は、粘着剤層（A）12と、その背面を支持する粘弾性体層（B）14とからなる両面粘着シートである。粘弾性体層（B）14は、粘着層である。粘着シート1の第1の表面（第1粘着面）1Aは粘着剤層（A）12の表面12Aにより構成され、粘着シート1の第2の表面（第2粘着面）1Bは粘弾性体層（粘着層）（B）14の表面14Aにより

構成されている。このような構成の粘着シート 1 は、第 1 粘着面 1 A が低極性の被着体に対して良好な接着性を示し得る。また、粘着シート 1 は、粘弾性体層 (B) 1 4 を含むので、柔軟性に優れたものとなり得る。このような特長を活かして、粘着シート 1 は、例えば第 1 粘着面 1 A をポリオレフィン樹脂等のような低極性の被着体に貼り付け、第 2 粘着面 1 B を各種の被着体に貼り付ける態様で好ましく使用され得る。粘着シート 1 は、例えば、各種の被着体を低極性の被着体に強固に接合するための両面粘着シートとして好適である。

[0019] 図 2 に示す粘着シート 2 は、第 1 の粘着剤層 (A) 2 2 および第 2 の粘着剤層 (A) 2 3 と、それらの間に配置された粘弾性体層 (B) 2 4 とからなる両面粘着シートである。粘弾性体層 (B) 2 4 は、粘着層であってもよく、非粘着層であってもよい。粘着シート 2 の第 1 の表面 (第 1 粘着面) 2 A は、粘弾性体層 (B) 2 4 の第 1 面に支持された第 1 の粘着剤層 (A) 2 2 の表面 2 2 A により構成されている。粘着シート 2 の第 2 の表面 (第 2 粘着面) 2 B は、粘弾性体層 (B) 2 4 の第 2 面に支持された第 2 の粘着剤層 (A) 2 3 の表面 2 3 A により構成されている。このような構成の粘着シート 2 は、第 1 粘着面 2 A および第 2 粘着面 2 B がいずれも低極性の被着体に対して良好な接着性を示し得る。また、粘着シート 2 は、粘弾性体層 (B) 2 4 を含むので、柔軟性に優れたものとなり得る。このような特長を活かして、粘着シート 2 は、例えば、第 1 粘着面 2 A および第 2 粘着面 2 B をそれぞれ低極性の被着体に貼り付ける態様で好ましく使用され得る。粘着シート 2 は、例えば、低極性の被着体同士を強固に接合するための両面粘着シートとして好適である。

[0020] 図 3 に示す粘着シート 3 は、粘着剤層 (A) 3 2 と、その背面を支持する粘弾性体層 (B) 3 4 と、さらにその背面を支持する支持基材 3 6 とを含む片面粘着シートである。粘弾性体層 (B) 3 4 は、典型的には粘着層である。粘着シート 3 は、粘着剤層 (A) 3 2 の表面 3 2 A により構成された粘着面 3 A を備える。このような構成の粘着シート 3 は、例えば、粘着面 3 A を

低極性の被着体に貼り付ける態様で好ましく使用され得る。

[0021] 図1～3に示す各粘着シート1～3において、粘弾性体層(B)14, 24, 34は、それぞれ、気泡を含むか、中空粒子を含んでおり、気泡および中空粒子の両方を含んでいてもよい。粘着シートの軽量化等の観点から好ましい例として、粘弾性体層(B)が気泡および中空粒子の少なくとも一方を含む構造、粘弾性体層(B)が少なくとも中空粒子を含む構造、粘弾性体層(B)が気泡および中空粒子の両方を含む態様等が挙げられる。

[0022] なお、粘弾性体層(B)に含まれる中空粒子や気泡は、そのサイズや含有量によっては、粘弾性体層(B)の表面の平滑性を低下させることがあり得る。粘弾性体層(B)の表面の平滑性が低下すると、例えば粘弾性体層(B)が粘着層であってその表面がそのまま被着体に貼り付けられる場合、被着体に対する密着性が不足気味となり、剥離強度が低下傾向となることがあり得る。ここに開示される粘着シートでは、粘弾性体層(B)の上に、粘着面を構成する粘着剤層(A)が配置されている。したがって、被着体と粘着面との密着性が粘弾性体層(B)の表面平滑性の影響を受けにくい。このため、粘弾性体層(B)において中空粒子や気泡の含有割合を調節しやすく、より性能バランスに優れた粘着シートが好適に実現され得る。

[0023] 図1～3に例示される粘着シート1～3において、図に示される各層は、それぞれ、単層構造であってもよく、2層以上の複層構造（すなわち、複数の層を含む構造）であってもよい。例えば、粘着剤層(A)12, 22, 23, 32はそれぞれ、単層構造の粘着剤層(A)からなるものであってもよく、複数の粘着剤層からなる粘着剤層(A)であってもよく、あるいは支持基材の両面に粘着剤層(A)が配置されたものであってもよい。

[0024] また、図1～3に例示される粘着シート1～3は、図に示されていない層をさらに有していてもよい。例えば、図1～3中のいずれかの層間に他の層が配置されていてもよい。そのような構成の一例として、図3に示す構造において、粘弾性体層(B)34と支持基材36との間に第2の粘着剤層(A)がさらに配置されている構成が挙げられる。ここに開示される粘着シート

は、例えば上記第2の粘着剤層（A）のように、粘着面を構成する粘着剤層（A）の他に、粘着シートの表面に露出しない（すなわち、粘着面を構成しない）粘着剤層を含んでいてもよい。上記他の層は、粘着剤層以外の層であってもよい。例えば、プラスチックフィルム、プライマー層、下塗剤層、剥離処理層、印刷層等の着色層、金属蒸着層、静電防止層、表面保護層等であり得る。あるいは、ここに開示される粘着シート1～3は、プライマー層や下塗剤層を含まないものであり得る。ここに開示される技術は、図示しない被着体表面と粘着面12A、22A、23A、32Aとの間にプライマー層を含まない態様で好ましく実施され得る。また例えば、粘着シートにおいて、粘着剤層（A）と、粘弾性体層（B）との間に下塗剤層がない態様でも、ここに開示される技術は、粘着シートの引き剥がしの際に投錨破壊する事象（粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）との間で剥がれる事象）を生じることなく、好ましく実施することが可能である。

[0025] <粘弾性体層（B）>

[ベースポリマー（b）]

粘弾性体層（B）の組成は、室温付近の温度域において粘弾性体の性質を示すものであればよく、特に限定されない。粘弾性体層（B）は、アクリル系粘弾性体、ゴム系粘弾性体、シリコン系粘弾性体、ポリエステル系粘弾性体、ウレタン系粘弾性体、ポリエーテル系粘弾性体、ポリアミド系粘弾性体、フッ素系粘弾性体等の各種の粘弾性体から選択される1種または2種以上を含んで構成された層であり得る。ここで、アクリル系粘弾性体とは、アクリル系ポリマーをベースポリマー（ポリマー成分のなかの主成分、すなわちポリマー成分のなかで配合割合の最も大きい成分、典型的には50重量%を超えて含まれる成分）とする粘弾性体をいう。ゴム系その他の粘弾性体についても同様の意味である。なお、ここでいう粘弾性体は、粘性と弾性の性質を併せ持つ材料、すなわち、複素弾性率の位相が0を超えて $\pi/2$ 未満、を満たす性質を有する材料（典型的には25℃において上記性質を有する材料）である。柔軟性等の観点から、複素引張弾性率 $E^*(1\text{Hz}) < 10^7\text{d}$

$yne/cm^2$ を満たす性質を有する材料（典型的には、25℃において上記性質を有する材料）が好ましい。

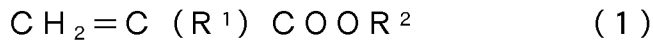
[0026] 粘弾性体層（B）は、粘着層であってもよく、非粘着層であってもよい。ここで「粘着層」とは、JIS Z 0237（2009）に準じて、SUS304ステンレス鋼板を被着体とし、23℃の測定環境下において2kgのローラを1往復させて上記被着体に圧着してから30分後に引張速度300mm/分の条件で180°方向に剥離した場合の剥離強度が0.1N/20mm以上である層をいう。粘着剤層ともいう。また、「非粘着層」とは、上記粘着層に該当しない層をいい、典型的には上記剥離強度が0.1N/20mm未満である層をいう。23℃の測定環境下において2kgのローラを1往復させてSUS304ステンレス鋼板に圧着した場合に該ステンレス鋼板に貼り付かない層（実質的に粘着性を示さない層）は、ここでいう非粘着層の概念に含まれる典型例である。特に限定するものではないが、ここに開示される技術は、粘着層に該当する粘弾性体層（B）を含む形態、すなわち粘弾性体層（B）としての粘着剤層（B）を含む粘着シートの形態で好ましく実施され得る。

[0027] 好ましい一態様において、粘弾性体層（B）は、ベースポリマー（b）としてアクリル系ポリマー（b）を含む層、すなわちアクリル系粘弾性体層であり得る。かかる組成の粘弾性体層（B）は、柔軟性と凝集性とのバランスを調節しやすいので好ましい。また、粘着剤層（A）および粘弾性体層（B）がともにアクリル系ポリマーを含むことで、両層の密着性が向上し、粘着シートを引き剥がす際に投錨破壊する事象が好ましく抑制され得る。粘弾性体層（B）に占めるアクリル系ポリマー（b）の割合は特に限定されないが、典型的には50重量%以上であり、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。

[0028] 上記アクリル系ポリマー（b）としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレートの主モノマーとして含み、該主モノマーと共重合性を有する副モノマーをさらに含み得るモノマー原料の重合物が好ましい。ここで主モノマー

とは、上記モノマー原料に含まれる全モノマー成分の50重量%超を占める成分をいう。上記モノマー原料に含まれるモノマー成分の組成は、典型的には、アクリル系ポリマー（b）に含まれるモノマーユニットの組成と概ね一致する。

[0029] アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば下記式（1）で表される化合物を好適に用いることができる。



ここで、上記式（1）中の $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基である。また、 $\text{R}^2$ は炭素原子数1～20のアルキル基（以下、このような炭素原子数の範囲を「 $\text{C}_{1-20}$ 」と表すことがある。）である。粘着剤の貯蔵弾性率等の観点から、 $\text{R}^2$ が $\text{C}_{1-14}$ のアルキル基であるアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、 $\text{R}^2$ が $\text{C}_{1-10}$ のアルキル基であるアルキル（メタ）アクリレートがより好ましく、 $\text{R}^2$ がブチル基または2-エチルヘキシル基であるアルキル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0030]  $\text{R}^2$ が $\text{C}_{1-20}$ のアルキル基であるアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*s*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）

アクリレート等が挙げられる。これらアルキル（メタ）アクリレートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。特に好ましいアルキル（メタ）アクリレートとして、*n*-ブチルアクリレート（BA）および2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）が挙げられる。

[0031] 特に限定するものではないが、アルキル（メタ）アクリレートの量は、例えば、アクリル系ポリマー（b）を構成する全モノマー成分の60重量%以上とすることができ、通常は70重量%以上とすることが好ましく、80重量%以上とすることがより好ましい。粘弾性体層（B）の凝集性等の観点から、アルキル（メタ）アクリレートの量は、99.5重量%以下が適当であり、好ましくは99重量%以下、より好ましくは95重量%以下である。

[0032] 副モノマーの例としては、官能基を有するモノマー（以下「官能基含有モノマー」ともいう。）が挙げられる。かかる官能基含有モノマーは、アクリル系ポリマー（b）に架橋点を導入し、粘弾性体層（B）の凝集力を高める目的で使用され得る。そのような官能基含有モノマーとしては、

例えばアクリル酸（AA）、メタクリル酸（MAA）、クロトン酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和モノカルボン酸や、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸等の、カルボキシル基含有モノマーおよびその金属塩（例えばアルカリ金属塩）；

例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、上記エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物等の酸無水物基含有モノマー；

例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、12-ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等のヒドロキ

シアルキル（メタ）アクリレート類や、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ビニルアルコール、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル等の不飽和アルコール類等の、ヒドロキシル基（水酸基）含有モノマー；

例えば（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-ブチル（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-メチロールプロパン（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；

例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有モノマー；

例えばスチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー；

例えば2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等のリン酸基含有モノマー；

例えば2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有モノマー；

例えば（メタ）アクリロイルアジリジン、2-アジリジニルエチル（メタ）アクリレートのようなアジリジン基含有モノマー；

例えばアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有モノマー；

例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アク

リレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基（グリシジル基）含有モノマー；

例えばジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリレート、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、アリルアセトアセテート、ビニルアセトアセテート等のケト基含有モノマー；

例えば2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマー；

例えばメトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシプロピル（メタ）アクリレート等のアルコキシ基含有モノマー；

例えば3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のアルコキシシリル基含有モノマー；

その他、ビニル基を重合したモノマー末端にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0033] 副モノマーとして上述のような官能基含有モノマーを使用する場合、その使用量は、所望の凝集力が実現されるように適宜選択すればよく、特に限定されない。官能基含有モノマーの使用量は、例えば、アクリル系ポリマー（b）を構成する全モノマー成分の0.5重量%以上とすることができ、通常は1重量%以上とすることが適当であり、3重量%以上とすることが好ましく、5重量%以上とすることがさらに好ましい。また、柔軟性と凝集力とをバランス良く両立させる観点から、官能基含有モノマーの量は、全モノマー成分の30重量%以下とすることが適当であり、25重量%以下とすることが好ましく、20重量%以下とすることがより好ましい。

[0034] 好ましい一態様では、ここに開示されるアクリル系ポリマー（b）は、酸

性基含有モノマーを含むモノマー原料を重合して得られたものである。これによって、粘弾性体層（B）の柔軟性と凝集性とのバランスが好ましく調節され得る。上記酸性基含有モノマーとしては、典型的には、各種のカルボキシル基含有モノマーおよびその金属塩（例えばアルカリ金属塩）、酸無水物基含有モノマーが挙げられる。これら酸性基含有モノマーの具体例としては、カルボキシル基含有モノマーおよびその金属塩（例えばアルカリ金属塩）、酸無水物基含有モノマーとして上記で例示したものの1種または2種以上を好ましく用いることができる。なかでも、AA、MAAがより好ましい。

[0035] 酸性基含有モノマーを使用する場合、その使用量は、所望の凝集力が実現されるように適宜選択すればよく、特に限定されない。酸性基含有モノマーの使用量は、例えば、アクリル系ポリマー（b）を構成する全モノマー成分の1重量%以上とすることが適当であり、通常は3重量%以上（例えば5重量%以上、典型的には8重量%以上）とすることが好ましい。また、柔軟性と凝集力とをバランス良く両立させる観点から、酸性基含有モノマーの量は、全モノマー成分の25重量%以下（例えば20重量%以下、典型的には15重量%以下）とすることが適当である。

[0036] 上記モノマー原料は、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の調整や凝集力の向上等の目的で、上述した官能基含有モノマー以外の副モノマーを含んでもよい。そのような副モノマーとしては、

例えば酢酸ビニル（VAc）、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；

例えばスチレン、置換スチレン（ $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；

例えばアリール（メタ）アクリレート（例えばフェニル（メタ）アクリレート）、アリールオキシアルキル（メタ）アクリレート（例えばフェノキシエチル（メタ）アクリレート）、アリールアルキル（メタ）アクリレート（例えばベンジル（メタ）アクリレート）等の芳香族性環含有（メタ）アクリ

レート；

例えばN-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、N-ビニルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、N-(メタ)アクリロイルモルホリン等の窒素原子含有環を有するモノマー；

例えばエチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、イソブチレン等のオレフィン系モノマー；

例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有モノマー；

例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；

等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。このような副モノマーの使用量は、目的および用途に応じて適宜選択すればよく特に限定されないが、例えば、全モノマー成分の10重量%以下とすることが好ましい。

[0037] 上記モノマー原料は、架橋等を目的として、多官能モノマーを必要に応じて含んでもよい。そのような多官能モノマーとしては、例えば1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の、1分子中に2以上の重合性官能基(典型的には(メタ)アクリロイル基)を有するモノマーが挙げられる。これらは1

種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。反応性等の観点から、通常は、1分子中に2以上（典型的には3以上）のアクロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。このような多官能モノマーを使用する場合、その使用量は特に制限されないが、粘弾性体層（B）の柔軟性の観点から、通常は全モノマー成分の2重量%以下（より好ましくは1重量%以下）とすることが適当である。

[0038] アクリル系ポリマー（b）のモノマー組成は、該アクリル系ポリマー（b）のT<sub>g</sub>が例えば−70℃以上−10℃以下となるように設定され得る。柔軟性の観点から、アクリル系ポリマー（b）のT<sub>g</sub>としては、−20℃以下が適当であり、−30℃以下が好ましく、−40℃以下がより好ましく、−50℃以下がさらに好ましい。また、粘弾性体層（B）の凝集性の観点から、通常、上記T<sub>g</sub>は−65℃以上であることが好ましい。

[0039] ここで、アクリル系ポリマー（b）のT<sub>g</sub>とは、該アクリル系ポリマー（b）を構成する各モノマーの単独重合体（ホモポリマー）のT<sub>g</sub>および該モノマーの重量分率（重量基準の共重合割合）に基づいてフォックス（Fox）の式から求められる値をいう。したがって、アクリル系ポリマー（b）のT<sub>g</sub>は、そのモノマー組成（すなわち、アクリル系ポリマー（b）の合成に使用するモノマーの種類や使用量比）を適宜変えることにより調整することができる。ホモポリマーのT<sub>g</sub>としては、公知資料に記載の値を採用するものとする。

[0040] ここに開示される技術では、上記ホモポリマーのT<sub>g</sub>として、具体的には以下の値を用いるものとする。

2-エチルヘキシルアクリレート	−70℃
n-ブチルアクリレート	−55℃
2-ヒドロキシエチルアクリレート	−15℃
酢酸ビニル	32℃
アクリル酸	106℃
メタクリル酸	228℃

上記で例示した以外のホモポリマーの  $T_g$  については、「Polymer Handbook」(第3版、John Wiley & Sons, Inc., 1989)に記載の数値を用いるものとする。

[0041] 上記「Polymer Handbook」にも記載されていない場合には、以下の測定方法により得られる値を用いるものとする(特開2007-51271号公報参照)。

具体的には、温度計、攪拌機、窒素導入管および還流冷却管を備えた反応器に、モノマー100重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部および重合溶媒として酢酸エチル200重量部を投入し、窒素ガスを流通させながら1時間攪拌する。このようにして重合系内の酸素を除去した後、63℃に昇温し10時間反応させる。次いで、室温まで冷却し、固形分濃度33重量%のホモポリマー溶液を得る。このホモポリマー溶液を剥離ライナー上に流延塗布し、乾燥して厚さ約2mmの試験サンプル(シート状のホモポリマー)を作製する。この試験サンプルを直径7.9mmの円盤状に打ち抜き、平行プレートで挟み込み、粘弾性試験機(ARES、レオメトリックス社製)を用いて周波数1Hzの剪断歪みを与えながら、温度領域-70~150℃、5℃/分の昇温速度で剪断モードにより粘弾性を測定し、 $\tan \delta$ のピークトップ温度をホモポリマーの  $T_g$  とする。

[0042] 上記アクリル系ポリマー(b)は、公知あるいは慣用の重合方法により調整することができる。重合方法としては、例えば、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合等の熱重合(典型的には、熱重合開始剤の存在下で行われる。)；紫外線(UV)等の光や $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等の放射線等のような活性エネルギー線を照射して行う活性エネルギー線重合；等を適宜採用することができる。ここでいう活性エネルギー線重合の例には、UV等の光を照射して行う光重合(典型的には、光重合開始剤の存在下で行われる。)と、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、中性子線、電子線等の電離性放射線を照射して行う放射線重合が含まれる。これらの重合方法は、1種を単独でまたは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0043] 重合にあたっては、重合方法や重合態様等に応じて、公知または慣用の重合開始剤を使用し得る。重合開始剤は、1種を単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

重合時間を短くすることができる利点等から、光重合開始剤を好適に用いることができる。光重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えばケタール系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、 $\alpha$ -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤等を用いることができる。

[0044] ケタール系光重合開始剤の具体例には、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン（例えば、BASF社製の商品名「イルガキュア651」）等が含まれる。

アセトフェノン系光重合開始剤の具体例には、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン（例えば、BASF社製の商品名「イルガキュア184」）、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチル-ジクロロアセトフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（例えば、BASF社製の商品名「イルガキュア2959」）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（例えば、BASF社製の商品名「ダロキュア1173」）、メトキシアセトフェノン等が含まれる。

ベンゾインエーテル系光重合開始剤の具体例には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテルおよびアニソールメチルエーテル等の置換ベンゾインエーテルが含まれる。

アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤の具体例には、ビス(2, 4

、6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(例えば、BASF社製の商品名「イルガキュア819」)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジ-*n*-ブトキシフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(例えば、BASF社製の商品名「ルシリンTPO」)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等が含まれる。

$\alpha$ -ケトール系光重合開始剤の具体例には、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン等が含まれる。芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤の具体例には、2-ナフタレンスルホニルクロライド等が含まれる。光活性オキシム系光重合開始剤の具体例には、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)-オキシム等が含まれる。ベンゾイン系光重合開始剤の具体例にはベンゾイン等が含まれる。ベンジル系光重合開始剤の具体例にはベンジル等が含まれる。

ベンゾフェノン系光重合開始剤の具体例には、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が含まれる。

チオキサントン系光重合開始剤の具体例には、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントン等が含まれる。

[0045] 熱重合用の開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えばアゾ系重合開始剤、過酸化物系開始剤、過酸化物と還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤、置換エタン系開始剤等を使用することができる。より具体的には、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-ア

ゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、２，２′－アゾビス（２－アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、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〕ジヒドロクロライド、２，２′－アゾビス（Ｎ，Ｎ′－ジメチレンイソブチルアミジン）、２，２′－アゾビス〔Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン〕ハイドレート等のアゾ系開始剤；例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ベンゾイルパーオキシド、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素等の過酸化物系開始剤；例えばフェニル置換エタン等の置換エタン系開始剤；例えば過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組み合わせ等のレドックス系開始剤；等が例示されるが、これらに限定されない。なお、熱重合は、例えば２０～１００℃（典型的には４０～８０℃）程度の温度で好ましく実施され得る。

[0046] このような熱重合開始剤または光重合開始剤の使用量は、重合方法や重合態様等に応じた通常の使用量とすることができ、特に限定されない。例えば、モノマー原料１００重量部に対して開始剤０．００１～５重量部（典型的には０．０１～２重量部、例えば０．０１～１重量部）を用いることができる。

[0047] 粘弾性体層（Ｂ）を形成するための組成物としては、モノマー成分の一部を重合させた部分重合物を含むものを好ましく使用し得る。このような部分重合物は、典型的には、モノマー成分の一部から形成された重合物と未反応のモノマーとが混在するシロップ状（粘性のある液状）を呈する。以下、かかる性状の部分重合物を「モノマーシロップ」または単に「シロップ」ということがある。上記部分重合物を得る際の重合方法は特に制限されず、上述のような各種重合方法を適宜選択して用いることができる。効率や簡便性の観点から、光重合法を好ましく採用し得る。光重合によると、光の照射量（光量）等の重合条件によって、上記モノマー混合物の重合転化率を容易に制御することができる。

[0048] 粘弾性体層（B）を形成するための組成物（粘弾性体層形成用組成物）は、モノマー成分の完全重合物としてのアクリル系ポリマー（b）（例えば、上記モノマー成分の重合転化率が95重量%以上のアクリル系ポリマー）を含む形態であってもよい。例えば、このようなアクリル系ポリマー（b）を有機溶媒中に含む溶剤型組成物、該アクリル系ポリマー（b）が水性溶媒に分散した水分散型組成物、等の形態であり得る。

[0049] 粘弾性体層（B）を形成するための組成物は、架橋剤を含んでいてもよい。架橋剤としては、アクリル系粘着剤の分野において公知ないし慣用の架橋剤を使用することができる。例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、シリコン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、シラン系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤等を挙げることができる。あるいは、かかる架橋剤を実質的に含まない組成物であってもよい。

[0050] [充填材]

粘弾性体層（B）は、充填材を含んでいてもよい。粘弾性体層（B）に充填材を含ませることにより、該粘弾性体層（B）の剪断強度を高めることができる。このことにより、粘着シートを被着体から引き剥がすことに対する抵抗力（剥離強度）が向上し得る。また、充填材の使用により、粘弾性体層（B）の過度の変形を抑え、粘着シート全体としての柔軟性と凝集性とのバランスを好適に調整し得る。

[0051] 充填材としては、各種の粒子状物質を用いることができる。かかる粒子状物質の構成材料は、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、クロム、鉄、ステンレス等の金属；アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物；炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化窒素等の炭化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物；炭化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラス、シリカ等の無機材料；ポリスチレン、アクリル樹脂（例えばポリメタクリレート）、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピ

レン、ポリアミド（例えばナイロン等）、ポリイミド、ポリ塩化ビニリデン等のポリマー；等であり得る。あるいは、火山シラス、砂等の天然原料粒子を用いてもよい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

粒子状物質の外形や粒子形状は特に制限されない。粒子状物質の外形は、例えば、球状、フレーク状、不定形状等であり得る。また、粒子状物質の粒子構造は、例えば、緻密構造、多孔質構造、中空構造等であり得る。

[0052] ここに開示される技術は、粘弾性体層（B）が、上記充填材として中空構造の粒子状物質（以下「中空粒子」ともいう。）を含む態様で好ましく実施され得る。粘弾性体層形成用組成物の光硬化性（重合反応性）等の観点から、無機材料からなる中空粒子を好ましく使用し得る。そのような中空粒子の例として、中空ガラスバルーン等のガラス製のバルーン；中空アルミナバルーン等の金属酸化物製の中空バルーン；中空セラミックバルーン等の磁器製の中空バルーン等が挙げられる。

[0053] 中空ガラスバルーンとしては、例えば富士シリシア化学社製の商品名「ガラスマイクロバルーン」、「フジバルーン H-40」、「フジバルーン H-35」、東海工業社製の商品名「セルスターZ-20」、「セルスターZ-27」、「セルスターCZ-31T」、「セルスターZ-36」、「セルスターZ-39」、「セルスターZ-39」、「セルスターT-36」、「セルスターPZ-6000」、ファインバルーン社製の商品名「サイラックス・ファインバルーン」、ポッターズ・バロッティーニ社製の商品名「Q-CEL（商標）5020」、「Q-CEL（商標）7014」、商品名「Spherice1（商標）110P8」、「Spherice1（商標）25P45」、「Spherice1（商標）34P30」、「Spherice1（商標）60P18」、昭和化学工業社製の商品名「スーパーバルーンBA-15」、「スーパーバルーン732C」等の市販品を用いることができる。

[0054] 使用する中空粒子の平均粒子径は特に制限されない。例えば、 $1\mu\text{m}\sim 5$

00  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5  $\mu\text{m}$ ～400  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ ～300  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは10  $\mu\text{m}$ ～200  $\mu\text{m}$ （例えば10～150  $\mu\text{m}$ ）の範囲から選択することができる。中空粒子の平均粒子径は、通常、粘弾性体層（B）の厚さの50%以下であることが適当であり、30%以下（例えば10%以下）であることが好ましい。

中空粒子の比重は特に制限されないが、均一分散性や機械的強度等を考慮して、例えば0.1～1.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは0.1～1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは0.1～0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ （例えば0.2～0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ ）の範囲から選択することができる。

中空粒子の使用量は特に限定されず、例えば、粘弾性体層（B）全体の体積の1～70体積%程度とすることができ、通常は5～50体積%程度とすることが適当であり、10～40体積%程度とすることが好ましい。剥離力向上の観点から、中空粒子の使用量は粘弾性体層（B）全体積の15体積%以上（例えば20体積%以上、典型的には30体積%以上）とすることが好ましい。

[0055] [気泡]

粘弾性体層（B）は、気泡を有していてもよい。粘弾性体層（B）に気泡を含ませることにより、粘着シートのクッション性が向上し、柔軟性を高めることができる。粘着シートの柔軟性が高くなると、該粘着シートの変形により被着体表面のでこぼこや段差を吸収しやすくなるので、被着体表面に粘着面をよりよく密着させることができる。被着体表面に対して粘着面がよく密着することは、低極性の表面その他の各種表面に対する剥離強度の向上に有利に寄与し得る。また、粘着シートの柔軟性の向上は、粘着シートの反発力の低減にも貢献し得る。これにより、粘着シートが曲面や段差を有する被着体の表面に沿って貼り付けられる場合や粘着シートの貼り付けられた被着体を変形させる場合等に、粘着シートが自身の反発力により該被着体の表面から剥がれる（浮き上がる）事象が効果的に抑制され得る。

粘弾性体層（B）は、上述のような充填材（例えば中空粒子）と気泡との

両方を含んでもよい。このような粘弾性体層（B）を含む粘着シートは、柔軟性と凝集力とのバランスに優れたものとなりやすいので好ましい。

[0056] 粘弾性体層（B）に含まれる気泡は、独立気泡であってもよく、連続気泡であってもよく、これらが混在していてもよい。クッション性の観点からは、独立気泡を多く含む構成の粘弾性体層（B）がより好ましい。独立気泡の場合、気泡中に含まれる気体成分（気泡を形成するガス成分、以下「気泡形成ガス」と称する場合がある。）は特に制限されず、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガスの他、空気等の各種気体成分であり得る。気泡形成ガスとしては、該気泡形成ガスが含まれた状態で重合反応等を行う場合は、その反応を阻害しないものを用いることが好ましい。かかる観点およびコストの観点等から、気泡形成ガスとして窒素を好適に採用することができる。

[0057] 気泡の形状は、典型的には概ね球状であるが、これに限定されない。気泡の平均直径（平均気泡径）は特に制限されず、例えば $1\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $10\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲から選択することができる。上記平均気泡径は、通常、粘弾性体層（B）の厚さの50%以下であることが適当であり、30%以下（例えば10%以下）であることが好ましい。

なお、上記平均気泡径は、典型的には走査型電子顕微鏡（SEM）により、好ましくは10個以上の気泡について、それらの気泡の直径を測定した結果を算術平均することにより求めることができる。このとき、非球状の形状の気泡については、同等の体積を有する球状の気泡に換算して平均気孔径を求めるものとする。

[0058] 粘弾性体層（B）が気泡を有する場合、粘弾性体層（B）に占める気泡の体積割合（気泡含有率）は特に制限されず、目的とするクッション性や柔軟性が実現されるように適宜設定することができる。例えば、粘弾性体層（B）の体積（見かけの体積を指し、粘弾性体層（B）の厚さおよび面積から算出され得る。）に対して3～70体積%程度とすることができ、通常は5～50体積%程度とすることが適当であり、8～40体積%程度とすることが

好ましい。剥離力向上の観点から、粘弾性体層（B）に占める気泡の体積割合は、30体積%未満（例えば20体積%未満、典型的には15体積%以下）とすることが好ましい。

[0059] ここに開示される技術において、気泡を有する粘弾性体層（気泡含有粘弾性体層）を形成する方法は特に限定されず、公知の方法を適宜採用することができる。例えば、（1）あらかじめ気泡形成ガスが混入された粘弾性体層形成用組成物（好ましくは、UV等の活性エネルギー線により硬化して粘弾性体を形成するタイプの組成物）を硬化させて気泡含有粘弾性体層を形成する方法、（2）発泡剤を含む粘弾性体層形成用組成物を用いて該発泡剤から気泡を形成することで気泡含有粘弾性体層を形成する方法、等を適宜採用することができる。使用する発泡剤は特に制限されず、公知の発泡剤から適宜選択することができる。例えば、熱膨張性微小球等の発泡剤を好ましく用いることができる。

上記（1）の方法による気泡含有粘弾性体層の形成において、気泡形成ガスが混入された粘弾性体層形成用組成物を調製する方法は特に限定されず、公知の気泡混合方法を利用することができる。例えば、気泡混合装置の例としては、中央部に貫通孔を持った円盤上に細かい歯が多数ついたステータと、このステータと対向しており円盤上にステータと同様の細かい歯がついているロータと、を備えた装置等が挙げられる。このような気泡混合装置におけるステータ上の歯とロータ上の歯との間に気泡混入前の粘弾性体層形成用組成物（粘弾性体層形成用組成物前駆体）を導入し、ロータを高速回転させながら、気泡を形成させるためのガス成分（気泡形成ガス）を、上記貫通孔を通して粘弾性体層形成用組成物前駆体中に導入する。これにより、気泡が細かく分散され混合された粘弾性体層形成用組成物が得られる。

このように気泡形成ガスが混入された組成物を、所定の面上に塗布して硬化させることにより、気泡含有粘弾性体層を形成することができる。硬化方法としては、加熱する方法や、活性エネルギー線（例えばUV）を照射する方法等を好ましく採用することができる。気泡形成ガスが混入された粘弾性

体層形成用組成物に加熱や活性エネルギー線照射等を行って気泡を安定的に保持した状態で硬化させることにより、気泡含有粘弾性体層を好適に形成することができる。

[0060] 気泡形成ガスの混入性や気泡の安定性の観点から、粘弾性体層形成用組成物には界面活性剤が添加されていてもよい。このような界面活性剤としては、例えば、イオン性界面活性剤、炭化水素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。なかでもフッ素系界面活性剤が好ましく、特に分子中にオキシアルキレン基（典型的には、炭素原子数2～3のオキシアルキレン基）およびフッ素化炭化水素基を有するフッ素系界面活性剤が好ましい。フッ素系界面活性剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。好ましく使用し得るフッ素系界面活性剤の市販品として、AGCセイミケミカル株式会社製の商品名「サーフロンS-393」が例示される。

界面活性剤の使用量は特に限定されず、例えば、粘弾性体層（B）に含まれるアクリル系ポリマー100重量部に対して、固形分基準で0.01～3重量部程度とすることができる。

[0061] [その他の成分]

粘弾性体層（B）は、本発明の効果が著しく妨げられない範囲で、アクリル系オリゴマー等の粘着付与成分、可塑剤、軟化剤、着色剤（顔料、染料等）、酸化防止剤、レベリング剤、安定剤、防腐剤等の公知の添加剤を必要に応じて含有していてもよい。例えば、粘弾性体層形成用組成物を光重合法により硬化させて粘弾性体層（B）を形成する場合、該粘弾性体層（B）を着色させるために、光重合を阻害しない程度の顔料（着色顔料）を着色剤として使用することができる。粘弾性体層（B）の着色として黒色が望まれる場合には、例えば、着色剤としてカーボンブラックを好ましく用いることができる。カーボンブラックの使用量は、着色の度合いや光重合反応性等を考慮して、例えば、目的とする粘弾性体層（B）100重量部に対して0.15重量部以下（例えば0.001～0.15重量部）、好ましくは0.01～

0. 1重量部の範囲から選択することが望ましい。また、粘弾性体層（B）は、粘着付与成分（例えばアクリル系オリゴマー）を実質的に含まないものであり得る。このような組成は、例えば、非粘着性の粘弾性体層（B）において好ましく採用され得る。

[0062] [粘弾性体層（B）の厚さ]

粘弾性体層（B）の厚さは、特に限定されないが、凡そ100 $\mu$ m以上とすることが適当である。粘弾性体層（B）は、粘弾性体であることから柔軟性に優れる。このため、粘着剤層（A）を粘弾性体層（B）で支持することにより、粘着剤層（A）の表面（粘着面）を被着体に好適に密着させることができる。この柔軟性の観点から、粘弾性体層（B）の厚さとしては、200 $\mu$ m以上が好ましく、300 $\mu$ m以上（例えば350 $\mu$ m以上）がより好ましい。より高い柔軟性を得る観点から、粘弾性体層（B）の厚さを500 $\mu$ m以上とすることができ、700 $\mu$ m以上としてもよい。ここに開示される技術は、粘弾性体層（B）の厚さが1mm以上である態様でも好ましく実施され得る。粘弾性体層（B）の厚さの上限は特に制限されず、例えば約10mm以下とすることができ、粘弾性体層（B）の形成容易性や凝集性等の観点から、粘弾性体層（B）の厚さは、通常、5mm以下が適当であり、3mm以下（例えば2mm以下）が好ましい。

[0063] <粘着剤層（A）>

[ベースポリマー（a）]

粘着剤層（A）は、ベースポリマー（a）としてアクリル系ポリマー（a）を含む層である。上記アクリル系ポリマー（a）としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレートの主モノマーとして含み、該主モノマーと共重合性を有する副モノマーをさらに含み得るモノマー原料の重合物が好ましい。上記アクリル系ポリマー（a）の構成モノマー成分としては、上記アクリル系ポリマー（b）に利用され得るモノマーとして例示した、主モノマーとしてのアルキル（メタ）アクリレートや各種副モノマーの1種または2種以上を用いることができる。

- [0064] 好ましい一態様では、上記主モノマーとして、上記式(1)において $R^2$ が $C_{1-14}$ (例えば $C_{1-10}$ 、典型的には $C_{4-8}$ )であるアルキル(メタ)アクリレートの1種または2種以上が用いられる。なかでも、BAまたは2EHAがより好ましく、接着性、再剥離性の観点からBAが特に好ましい。
- [0065] 特に限定するものではないが、主モノマーとしてのアルキル(メタ)アクリレートの量は、例えば、アクリル系ポリマー(a)を構成する全モノマー成分の60重量%以上(例えば80重量%以上、典型的には90重量%以上)とすることが好ましい。粘着剤層(A)の凝集性等の観点から、アルキル(メタ)アクリレートの量は、100重量%以下(例えば99.5重量%以下、典型的には99重量%以下)が適当である。
- [0066] ここに開示されるアクリル系ポリマー(a)における酸性基含有モノマーの共重合割合は5重量%以下である。換言すると、アクリル系ポリマー(a)は、酸性基含有モノマーを含まないか5重量%以下の割合で含むモノマー原料を重合して得られたものである。これによって、粘着剤層(A)の低極性被着体に対する接着性は向上する。アクリル系ポリマー(a)の構成モノマー成分(モノマー原料)における酸性基含有モノマーの割合は、4重量%以下(例えば3重量%以下)であることが好ましい。上記構成モノマー成分は、酸性基含有モノマーを実質的に含まないものであってもよい。
- [0067] 上記酸性基含有モノマーとしては、典型的には、各種のカルボキシル基含有モノマーおよびその金属塩(例えばアルカリ金属塩)、酸無水物基含有モノマーが挙げられる。これら酸性基含有モノマーとしては、上記アクリル系ポリマー(b)に用いられ得るカルボキシル基含有モノマーおよびその金属塩(例えばアルカリ金属塩)、酸無水物基含有モノマーとして例示した1種または2種以上を好ましく用いることができる。なかでも、AA、MAAがより好ましい。
- [0068] 好ましい一態様では、アクリル系ポリマー(a)における酸性基含有モノマーの共重合割合 $AC_a$ に対するアクリル系ポリマー(b)における酸性基含有モノマーの共重合割合 $AC_b$ の比( $AC_b/AC_a$ )は1より大きい。

これにより、粘着剤層（A）における酸性基含有モノマーの使用量を制限して、低極性被着体に対して良好な接着性を保持しつつ、粘着面を構成しない粘弾性体層（B）の凝集性が向上し、例えば、剪断強度や保持力がより向上する傾向がある。上記比（ $ACb/ACa$ ）は、より好ましくは2以上（例えば2.5以上、典型的には3以上）である。上記比（ $ACb/ACa$ ）の上限は特に制限されないが、凡そ10以下（例えば5以下）とすることが適当である。

[0069] アクリル系ポリマー（a）の合成において、上述のアクリル系ポリマー（b）にて例示した各種副モノマー（官能基含有モノマー、官能基含有モノマー以外の副モノマー、多官能モノマーを包含する。ただし、酸性基含有モノマーは除く。）を使用する場合、その使用量は、 $T_g$ の調整や所望の凝集力が実現されるように適宜選択すればよく、特に限定されない。酸性基含有モノマー以外の官能基含有モノマーの使用量は、例えば、アクリル系ポリマー（a）を構成する全モノマー成分の0.01重量%以上（例えば0.1重量%以上、典型的には1重量%以上）とすることができる。また、柔軟性と凝集力とをバランス良く両立する観点から、上記官能基含有モノマーの量は、全モノマー成分の30重量%以下（例えば25重量%以下、典型的には20重量%以下）とすることが適当である。

[0070] 特に限定するものではないが、アクリル系ポリマー（a）としては、水酸基含有モノマーが共重合されたものを好ましく用いることができる。水酸基含有モノマーとしては、上記アクリル系ポリマー（b）の構成モノマーとして例示した水酸基含有モノマーの1種または2種以上を好ましく用いることができる。なかでも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0071] このような水酸基含有モノマーは、アクリル系ポリマー（a）の合成に使

用するモノマー成分の総量のうち凡そ0.001重量%以上10重量%以下の範囲で使用されることが好ましい。このことによって、上記粘着力と凝集力とをより高レベルでバランスさせた粘着剤層(A)が実現され得る。水酸基含有モノマーの使用量を凡そ0.01重量%以上5重量%以下(例えば0.05重量%以上2重量%以下)とすることにより、さらに良好な結果が達成され得る。

[0072] また、アクリル系ポリマー(a)は、その構成モノマー成分としてビニルエステル類(例えばVAc)を含んでもよい。その場合、その含有量は、上記モノマー成分の総量のうち例えば0.1~20重量%(典型的には0.5~15重量%)程度とすることが適当である。

[0073] アクリル系ポリマー(a)の共重合組成は、該ポリマーのT<sub>g</sub>が-15℃以下(典型的には-70℃以上-15℃以下)となるように設計されていることが適当であり、好ましくは-25℃以下(例えば-60℃以上-25℃以下)、より好ましくは-40℃以下(例えば-60℃以上-40℃以下)である。アクリル系ポリマー(a)のT<sub>g</sub>を上述した上限値以下とすることは、粘着特性(例えば耐衝撃性等)の観点から好ましい。アクリル系ポリマー(a)のT<sub>g</sub>は、上述のアクリル系ポリマー(b)のT<sub>g</sub>と同様の方法から求められる。

[0074] 上記アクリル系ポリマー(a)は、公知あるいは慣用の重合方法により調整することができる。重合方法としては、例えば、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合等の熱重合(典型的には、熱重合開始剤の存在下で行われる。) ; UV等の光やβ線、γ線等の放射線等のような活性エネルギー線を照射して行う活性エネルギー線重合 ; 等を適宜採用することができる。例えば、溶液重合法を好ましく用いることができる。溶液重合を行う際のモノマー供給方法としては、全モノマー原料を一度に供給する一括仕込み方式、連続供給(滴下)方式、分割供給(滴下)方式等を適宜採用することができる。重合温度は、使用するモノマーおよび溶媒の種類、重合開始剤の種類等に応じて適宜選択することができ、例えば20℃~170℃(典型的には40℃

～140℃)程度とすることができる。

[0075] 溶液重合に用いる溶媒(重合溶媒)は、従来公知の有機溶媒から適宜選択することができる。例えば、トルエン等の芳香族化合物類(典型的には芳香族炭化水素類);酢酸エチル等の脂肪族または脂環式炭化水素類;1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化アルカン類;イソプロピルアルコール等の低級アルコール類(例えば、炭素原子数1~4の一価アルコール類);*tert*-ブチルメチルエーテル等のエーテル類;メチルエチルケトン等のケトン類;等から選択されるいずれか1種の溶媒、または2種以上の混合溶媒を用いることができる。

[0076] 重合に用いる開始剤は、重合方法の種類に応じて、従来公知の重合開始剤から適宜選択することができる。例えば、アクリル系ポリマー(b)の重合に用いられ得る熱重合用の開始剤として例示した重合開始剤の1種または2種以上を好ましく使用し得る。なかでも、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤がより好ましい。重合開始剤の使用量は、通常の使用量であればよく、例えば、全モノマー成分100重量部に対して0.005~1重量部(典型的には0.01~1重量部)程度の範囲から選択することができる。

[0077] ここに開示されるアクリル系ポリマー(a)の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されず、例えば $10 \times 10^4$ 以上 $500 \times 10^4$ 以下の範囲であり得る。凝集力と接着力とを高レベルでバランスさせる観点から、アクリル系ポリマー(a)のMwは、 $10 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ (例えば $20 \times 10^4 \sim 75 \times 10^4$ 、典型的には $35 \times 10^4 \sim 65 \times 10^4$ )の範囲にあることが好ましい。ここでMwとは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により得られた標準ポリスチレン換算の値をいう。GPC装置としては、例えば機種名「HLC-8320GPC」(カラム:TSKgelGMH-H(S)、東ソー社製)を使用すればよい。後述の実施例においても同様である。

[0078] 好ましい一態様では、アクリル系ポリマー(a)の分散度(Mw/Mn)

は、3～10である。上記分散度が所定値以上であることにより、低分子量成分が所定量存在し、初期剥離強度が向上する傾向がある。また、粘弾性体層（B）への投錨性が向上し、良好な再剥離性が得られる傾向がある。上記分散度を10以下とすることにより、粘着シートの耐熱性、再剥離性が向上する傾向がある。上記分散度は、4～8（例えば5～7）であることがより好ましい。上記分散度は、重合開始剤の選択（例えば10時間半減期温度に基づく選択）、重合条件、熟成条件等により調整することができる。上記分散度は、上記Mwと同様の方法を採用して、GPCにより求めることができる。後述の実施例においても同様である。

[0079] 好ましい一態様では、アクリル系ポリマー（a）における分子量が $10 \times 10^4$ 以下の成分の割合は、10～30重量%程度である。これにより、初期剥離強度や粘弾性体層（B）への投錨性が向上する傾向があり、また、粘着シートの耐熱性や再剥離性が向上する傾向がある。上記分子量 $10 \times 10^4$ 以下の成分の割合は、15～30重量%（例えば20～30重量%）であることがより好ましい。上記分子量 $10 \times 10^4$ 以下の成分の割合は、重合開始剤の選択（例えば10時間半減期温度に基づく選択）、重合条件、熟成条件等により調整することができる。上記分子量 $10 \times 10^4$ 以下の成分の割合は、GPCにより求めることができる。後述の実施例においても同様である。

[0080] [粘着付与剤]

好ましい一態様では、粘着剤層（A）は粘着付与剤を含む。粘着付与剤としては、特に制限されないが、例えば、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、炭化水素系粘着付与樹脂、フェノール系粘着付与樹脂、エポキシ系粘着付与樹脂、ポリアミド系粘着付与樹脂、エラストマー系粘着付与樹脂、ケトン系粘着付与樹脂等の各種粘着付与樹脂を用いることができる。このような粘着付与樹脂は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。なかでも、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、炭化水素系粘着付与樹脂、フェノール系粘着付与樹脂が好ましく、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、フェノール系粘着付与樹脂

脂がより好ましい。

[0081] ロジン系粘着付与樹脂の具体的としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の未変性ロジン（生ロジン）；これらの未変性ロジンを水添化、不均化、重合等により変性した変性ロジン（水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、その他の化学的に修飾されたロジン等。以下同じ。）；その他の各種ロジン誘導体；等が挙げられる。上記ロジン誘導体の例としては、未変性ロジンをアルコール類によりエステル化したもの（すなわち、ロジンのエステル化物）、変性ロジンをアルコール類によりエステル化したもの（すなわち、変性ロジンのエステル化物）等のロジンエステル類；未変性ロジンや変性ロジンを不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジン類；ロジンエステル類を不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類；未変性ロジン、変性ロジン、不飽和脂肪酸変性ロジン類または不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類におけるカルボキシル基を還元処理したロジンアルコール類；未変性ロジン、変性ロジン、各種ロジン誘導体等のロジン類（特に、ロジンエステル類）の金属塩；ロジン類（未変性ロジン、変性ロジン、各種ロジン誘導体等）にフェノールを酸触媒で付加させ熱重合することにより得られるロジンフェノール樹脂；等が挙げられる。ベースポリマーとしてアクリル系ポリマーを採用する場合、ロジン系粘着付与樹脂を用いることが好ましい。耐反撥性、接着力等の粘着特性向上の観点から、上記ロジン系粘着付与樹脂のなかから、適当な1種を選択して使用してもよく、種類、特性（例えば軟化点）等の異なる2種または3種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0082] テルペン系粘着付与樹脂の例としては、 $\alpha$ -ピネン重合体、 $\beta$ -ピネン重合体、ジペンテン重合体等のテルペン樹脂；これらのテルペン樹脂を変性（フェノール変性、芳香族変性、水素添加変性、炭化水素変性等）した変性テルペン樹脂；等が挙げられる。上記変性テルペン樹脂の例としては、テルペンフェノール樹脂、スチレン変性テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂等が挙げられる。ベースポリマーとしてアクリル系ポ

リマーを採用する場合、テルペン系粘着付与樹脂（例えばテルペンフェノール樹脂）を用いることが好ましい。耐反撥性、接着力等の粘着特性向上の観点から、上記テルペン系粘着付与樹脂（例えばテルペンフェノール樹脂）のなかから、適当な1種を選択して使用してもよく、種類、特性（例えば軟化点）等の異なる2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0083] 炭化水素系粘着付与樹脂の例としては、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂（例えばキシレン樹脂等）、脂肪族系環状炭化水素樹脂、脂肪族・芳香族系石油樹脂（スチレン-オレフィン系共重合体等）、脂肪族・脂環族系石油樹脂、水素添加炭化水素樹脂、クマロン系樹脂、クマロンインデン系樹脂等の各種の炭化水素系の樹脂が挙げられる。

[0084] フェノール系粘着付与樹脂の例としては、例えばフェノール、*m*-クレゾール、3,5-キシレノール、*p*-アルキルフェノール、レゾルシン等の各種フェノール類と、ホルムアルデヒドとの縮合物（例えば、アルキルフェノール系樹脂、キシレンホルムアルデヒド系樹脂等）、上記フェノール類とホルムアルデヒドとをアルカリ触媒で付加反応させたレゾールや、上記フェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒で縮合反応させて得られるノボラックの他、ロジン類（未変性ロジンや変性ロジン、各種ロジン誘導体等）にフェノールを酸触媒で付加させ熱重合することにより得られるロジン変性フェノール樹脂等が挙げられる。

[0085] ここに開示される技術では、軟化点（軟化温度）が凡そ60℃以上（好ましくは凡そ80℃以上、典型的には100℃以上）である粘着付与樹脂を好ましく使用し得る。上記軟化点を有する粘着付与樹脂によると、より高性能な（例えば接着性の高い）粘着シートが実現され得る。粘着付与樹脂の軟化点の上限は特に制限されず、凡そ180℃以下（例えば凡そ140℃以下）とすることができる。2種以上の粘着付与樹脂を用いる場合には、各粘着付与樹脂が上記軟化点を有することが好ましい。なお、ここでいう粘着付与樹脂の軟化点は、JIS K 5902:2006およびJIS K 2207:2006のいずれかに規定する軟化点試験方法（環球法）によって測定

された値として定義される。

[0086] 粘着付与剤の使用量は特に制限されず、目的とする粘着性能（接着力等）に応じて適宜設定することができる。例えば、固形分基準で、アクリル系ポリマー（a）100重量部に対して、粘着付与樹脂を凡そ5～80重量部（より好ましくは10～60重量部、さらに好ましくは20～50重量部）の割合で使用することが好ましい。

[0087] [その他の成分]

粘着剤層（A）を形成するために用いられる粘着剤組成物（A）には、必要に応じて架橋剤が用いられていてもよい。架橋剤の種類は特に制限されず、従来公知の架橋剤から適宜選択して用いることができる。そのような架橋剤としては、粘弾性体層（B）において例示した各種の架橋剤の1種または2種以上を用いることができる。なかでも、凝集力向上の観点から、イソシアネート系架橋剤および／またはエポキシ系架橋剤の使用が好ましい。架橋剤の使用量は特に制限されず、例えば、アクリル系ポリマー（a）100重量部に対して凡そ10重量部以下（例えば凡そ0.005～10重量部、好ましくは凡そ0.01～5重量部）の範囲から選択することができる。

[0088] 上記粘着剤組成物（A）は、必要に応じて、レベリング剤、架橋助剤、可塑剤、軟化剤、充填材、着色剤（顔料、染料等）、帯電防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤等の、粘着剤組成物の分野において一般的な各種の添加剤を含有するものであり得る。このような各種添加剤については、従来公知のものを常法により使用することができ、特に本発明を特徴づけるものではないので、詳細な説明は省略する。

[0089] ここに開示される粘着剤層（A）は、水系粘着剤組成物、溶剤型粘着剤組成物、ホットメルト型粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物から形成された粘着剤層であり得る。水系粘着剤組成物とは、水を主成分とする溶媒（水系溶媒）中に粘着剤（粘着剤層形成成分）を含む形態の粘着剤組成物のことをいい、典型的には、水分散型粘着剤組成物（粘着剤の少なくとも一部が水に分散した形態の組成物）等と称されるものが含まれる。また

、溶剤型粘着剤組成物とは、有機溶媒中に粘着剤を含む形態の粘着剤組成物のことをいう。ここに開示される技術は、粘着特性を好適に実現する観点から、溶剤型粘着剤組成物から形成された粘着剤層（A）を備える態様で好ましく実施される。

[0090] 粘着剤層（A）および粘弾性体層（B）を含む粘着シートを形成する方法は特に限定されない。例えば、剥離性のよい表面（剥離面、例えば剥離ライナーの表面）上に粘着剤層（A）を形成し、その粘着剤層（A）を粘弾性体層（B）の表面に貼り合わせる（転写する）方法を好ましく採用し得る。また、粘着剤層（A）を形成するための粘着剤組成物（A）を粘弾性体層（B）の表面に塗布して硬化（例えば乾燥）させることで粘弾性体層（B）の表面上に粘着剤層（A）を形成してもよい。あるいは、粘弾性体層（B）を形成するための組成物（B）を粘着剤層（A）の表面に塗布して硬化（例えばUV硬化）させることで粘着剤層（A）の上に粘弾性体層（B）を形成してもよい。粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）との密着性向上を目的として、粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）とを積層する前に、例えば粘弾性体層（B）の粘着剤層（A）側表面や、粘着剤層（A）の粘弾性体層（B）側表面にコロナ放電処理等の表面処理（密着性向上処理）を施してもよく、施さなくてもよい。

[0091] [粘着剤層（A）の厚さ]

ここに開示される技術において、粘着面を構成する粘着剤層（A）の厚さは特に限定されず、凡そ1  $\mu\text{m}$ 以上とすることができる。剥離強度の観点から、粘着剤層（A）の厚さとしては、5  $\mu\text{m}$ 以上（例えば10  $\mu\text{m}$ 以上、典型的には20  $\mu\text{m}$ 以上）が適当である。また、上記厚さは、凝集性等の観点から、通常は200  $\mu\text{m}$ 以下とすることが適当であり、150  $\mu\text{m}$ 以下（例えば100  $\mu\text{m}$ 以下、典型的には80  $\mu\text{m}$ 以下）が好ましい。ここに開示される粘着シートは、粘弾性体層（B）を含むことから、粘着剤層（A）の厚さが薄くても、被着体表面のでこぼこや段差を効果的に吸収し、被着体表面に良好に密着することができる。このことによって高い剥離強度が実現され

得る。このような観点から、粘着剤層（A）の厚さは60 $\mu$ m以下（例えば40 $\mu$ m以下）であってもよい。

[0092] 好ましい一態様では、粘着剤層（A）の厚さ $T_A$ に対する粘弾性体層（B）の厚さ $T_B$ の比（ $T_B/T_A$ ）は1より大きい。これにより、粘弾性体層（B）の作用（柔軟性や、柔軟性に基づく剥離強度向上、追従性向上等）がよりよく発揮され得る。また、粘着剤層（A）の厚さが制限されることで、再剥離性が向上する傾向がある。上記比（ $T_B/T_A$ ）は、10以上（例えば12以上、典型的には15以上）であることがより好ましく、20以上（例えば30以上、典型的には40以上）であってもよい。上記比（ $T_B/T_A$ ）の上限は特に制限されないが、凡そ100以下（例えば50以下）であり得る。

[0093] <支持基材>

ここに開示される粘着シートは、例えば図3に示す片面粘着シート3のように、支持基材を含んでもよい。支持基材としては、例えば、ポリプロピレンフィルム、エチレン-プロピレン共重合体フィルム、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等のプラスチックフィルム；ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリクロロプレネンフォーム等の発泡体からなる発泡体シート；各種の繊維状物質（麻、綿等の天然繊維、ポリエステル、ビニロン等の合成繊維、アセテート等の半合成繊維、等であり得る。）の単独または混紡等による織布および不織布（和紙、上質紙等の紙類を包含する意味である。）；アルミニウム箔、銅箔等の金属箔；等を、粘着シートの用途に応じて適宜選択して用いることができる。上記プラスチックフィルム（典型的には非多孔質のプラスチック膜を指し、織布や不織布とは区別される概念である。）としては、無延伸フィルムおよび延伸（一軸延伸または二軸延伸）フィルムのいずれも使用可能である。

[0094] 支持基材の厚さは目的に応じて適宜選択できるが、一般的には概ね2 $\mu$ m～500 $\mu$ mであり、通常は10 $\mu$ m～200 $\mu$ m程度のものを好ましく使用し得る。なお、支持基材が発泡体シートである場合、該支持基材の厚さの上限は、例えば10cm程度とすることができ、通常は5cm程度（例えば

2 cm程度) とすることが適当である。

[0095] 支持基材のうち粘着剤層が設けられる側の表面には、コロナ放電処理やプライマー層の形成等の、該表面の非剥離性（投錨性）を高める表面処理が施されていてもよい。また、支持基材のうち粘着剤層が設けられる側とは反対側の表面には、該表面の剥離性を高める処理（剥離処理層の形成や、ポリオレフィンフィルムのような低接着性材料のラミネート等）、該表面の非剥離性や印刷性を高める処理（コロナ放電処理等）、該表面の装飾性を高める処理（例えば、印刷、金属の蒸着）等の適宜の処理が施されていてもよい。

[0096] <剥離ライナー>

ここに開示される粘着シートは、その使用前（すなわち、被着体への貼付け前）において、その粘着面が剥離ライナーによって保護された形態であり得る。剥離ライナーとしては、慣用の剥離紙等を使用することができ、特に限定されない。例えば、プラスチックフィルムや紙等の基材の表面に剥離処理層を有する剥離ライナー、フッ素系ポリマー（ポリテトラフルオロエチレン等）やポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）の低接着性材料からなる剥離ライナー等を用いることができる。上記剥離処理層は、例えば、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離処理剤により上記基材を表面処理して形成されたものであり得る。

また、例えば図3に示す粘着シート3のような片面粘着シートにおいて、支持基材36の表面36Aが剥離面となっており、粘着シート3を捲回することにより粘着面3Aが支持基材36の表面36Aに当接して保護された形態であってもよい。このように、支持基材が剥離ライナーとしても機能する形態の粘着シートであってもよい。

[0097] 粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）とを含む粘着シートの総厚（剥離ライナーの厚さは含まない。）は、100  $\mu$ m超であることが適当であり、好ましくは200  $\mu$ m超（例えば350  $\mu$ m超、典型的には500  $\mu$ m超）であることが好ましい。ここに開示される技術は、粘着シートの総厚が1 mmを超える態様でも好ましく実施され得る。粘着剤層の総厚の上限は特に制限さ

れず、例えば約15mm以下とすることができ、通常は約10mm以下が適当であり、7mm以下が好ましく、5mm以下（例えば3mm以下）がより好ましい。

[0098] <粘着シートの特性>

ここに開示される粘着シート（具体的には、粘着剤層（A）の粘着面）は、30N/25mm以上の対ポリプロピレン90度剥離強度（対PP90度剥離強度）を示すことが好ましい。上記剥離強度を示す粘着シートは、被着体（特に、PP等の低極性被着体）に強固に接着することが可能である。上記対PP90度剥離強度は、32N/25mm以上（例えば35N/25mm以上、典型的には40N/25mm以上）であることがより好ましく、45N/25mm以上（例えば50N/25mm以上）であることがさらに好ましい。対PP90度剥離強度は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0099] ここに開示される粘着シートは、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）板に対して40N/25mm以上の90度剥離強度（対ABS90度剥離強度）を示すことが好ましい。上記剥離強度を示す粘着シートは、各種被着体（例えばABS等の樹脂製被着体）に強固に接着することが可能である。上記対ABS90度剥離強度は、42N/25mm以上（例えば45N/25mm以上、典型的には50N/25mm以上）であることがより好ましく、55N/25mm以上（例えば60N/25mm以上）であることがさらに好ましい。対ABS90度剥離強度は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0100] ここに開示される粘着シートの好ましい一態様では、粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）との層間剥離強度は30N/25mm以上である。層間剥離強度が所定以上の値を示すことによって、例えば被着体に対して強固に接着した粘着シートを除去する場合に、投錨破壊の発生が抑制または防止され、優れた再剥離性が好ましく実現される。上記層間剥離強度は、40N/25mm以上（例えば50N/25mm以上、典型的には60N/25mm以上

)であることがより好ましい。上記層間剥離強度としては、下記の値が採用される。すなわち、後述の実施例に記載の対PP90度剥離強度または対ABS90度剥離強度を実施して、上記剥離強度が測定された場合において、剥離形態が界面破壊（粘着剤層（A）の粘着面と被着体との界面で剥離した破壊形態）であったとき、粘着剤層（A）と粘弾性体層（B）との層間剥離強度は少なくとも上記測定された剥離強度と同等またはそれ以上であると認められ得ることから、上記測定された剥離強度（対PP90度剥離強度または対ABS90度剥離強度）を層間剥離強度（90度層間剥離強度） $[N/25mm]$ として採用することができる。

[0101] <用途>

ここに開示される粘着シートは、粘着剤層（A）からなる粘着面が各種の被着体に貼り付けられる態様で好ましく使用され得る。特に限定するものではないが、ここに開示される粘着シートの好ましい被着体として、例えば、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、PCとABSとのポリマーブレンド（PC/ABS）樹脂等の樹脂製の被着体が挙げられる。

また、ここに開示される粘着シートは、粘弾性体層（B）を含むことにより、柔軟性が高い（変形しやすい）ので、このような部材間の接合において部材表面に存在し得る段差やでこぼこ、あるいは部材の製造誤差等を粘着剤の変形により吸収し、両部材間の良好な接合状態を実現することができる。したがって、上記粘着シートは、例えば各種のOA機器、家電製品、自動車等における部材間の接合（例えば、かかる製品における各種部品の固定用途）に有用である。

[0102] 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り重量基準である。

[0103] （粘着剤層（A1）の作製）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロートを備えた反応容器に、*n*-ブチルアクリレート（BA）100部と、酢酸ビニル（VAc）8部と、アクリル酸（AA）3部と、2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）0.1部と、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.2部と、重合溶媒としてトルエンおよび酢酸エチルを5：5の重量比で混合した混合溶媒とを仕込み、室温で1時間窒素還流を行った後、約58℃で6時間溶液重合反応を行った。次いで、65℃で2時間および72℃で2時間の熟成反応を行った。その後放冷して、アクリル系ポリマー（a1）の溶液を得た。このアクリル系ポリマー（a1）のMwは約 $60 \times 10^4$ であった。Mw/Mnは5.0、分子量10万以下の重合体比率は約20重量%であった。

上記で得たアクリル系ポリマー（a1）の溶液に、アクリル系ポリマー（a1）100部に対し、粘着付与樹脂として、ロジンフェノール樹脂（商品名「タマノル803」、荒川化学工業社製）10部と、水添ロジングリセリンエステル（商品名「エステルガムH」、荒川化学工業社製）10部と、重合ロジンペンタエリスリトールエステル（商品名「ペンセルD125」、荒川化学工業社製）15部とを添加し、架橋剤としてイソシアネート系架橋剤（商品名「コロネートL」、日本ポリウレタン工業社製）2部を加えて粘着剤組成物（A1）を調製した。

上質紙の片面に厚さ25 $\mu$ mのポリエチレン層がラミネートされ、その上にシリコン系剥離剤による剥離処理が行われたシート状の剥離ライナーを用意した。この剥離ライナーの剥離面に上記粘着剤組成物（A1）を塗布し、120℃で3分間乾燥させて粘着剤層（A1）を形成した。粘着剤層（A1）としては、厚さの異なる2種類（厚さ：25 $\mu$ m、50 $\mu$ m）の粘着剤層を用意した。

[0104] （粘着剤層（A2）の作製）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロートを備えた反応容器に、BA95部と、AA5部と、重合溶媒としてトルエンを仕込み、室

温で1時間窒素還流を行った後、60℃に昇温し、重合開始剤としてA1BNO<sub>2</sub>部を添加して、約63℃で7時間重合反応を行い、アクリル系ポリマー(a2)の溶液を得た。このアクリル系ポリマー(a2)のMwは約50×10<sup>4</sup>であった。

上記で得たアクリル系ポリマー(a2)の溶液に、アクリル系ポリマー(a2)100部に対し、粘着付与樹脂として、ロジンフェノール樹脂(商品名「タマノル803」、荒川化学工業社製)20部と、水酸基を有するキシレンホルムアルデヒド系粘着付与樹脂(商品名「ニカノールH-80」、三菱瓦斯化学社製)30部とを添加し、さらにヒドロキシ化合物として窒素原子を含有するヒドロキシ化合物(商品名「EDP-300」旭電化社製)0.05部を添加し、架橋剤としてイソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」、日本ポリウレタン工業社製)4部を加えて粘着剤組成物(A2)を調製した。

上質紙の片面に厚さ25μmのポリエチレン層がラミネートされ、その上にシリコン系剥離剤による剥離処理が行われたシート状の剥離ライナーを用意した。この剥離ライナーの剥離面に上記粘着剤組成物(A2)を塗布し、110℃で3分間乾燥させて厚さ25μmの粘着剤層(A2)を形成した。

[0105] (粘着剤層(A3)の作製)

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)94部およびAA6部からなるモノマー混合物を、光重合開始剤としての2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF社製、商品名「イルガキュア651」)0.05部および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(BASF社製、商品名「イルガキュア184」)0.05部とともに四つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下、UVを照射して部分的に光重合させることにより、部分重合物を含むシロップを得た。

また、アクリル系オリゴマーを調製した。具体的には、シクロヘキシルメタクリレート60部およびイソブチルメタクリレート40部に、連鎖移動剤

としてのチオグリコール酸4部と、溶剤としてのトルエンとを配合し、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。次いで、この混合物を90℃に昇温し、重合開始剤としての商品名「パーヘキシルO」（日油社製）0.005部と、商品名「パーヘキシルD」（日油社製）0.01部とを加え、90℃で1時間攪拌した後、1時間かけて150℃まで昇温し、150℃で60分間攪拌した。次いで、1時間かけて170℃まで昇温し、170℃で60分間攪拌した。その後、170℃の状態が減圧し、1時間攪拌して残留モノマーを除去して、Mwが3700のアクリル系オリゴマーを得た。

上記で得たシロップ100部に、2-イソシアナトエチルアクリレート0.08部と、上記アクリル系オリゴマー20部と、を添加して混合することにより、粘着剤組成物（A3）を調製した。

一方の面がシリコン系剥離処理剤で処理された剥離面となっている厚さ38 $\mu$ mのPETフィルムを2枚用意した。1枚目のPETフィルムの剥離面に、上記で得た粘着剤組成物（A3）をロールコーターにて塗布した。次いで、塗布された上記組成物（A3）の外表面に、2枚目のPETフィルムを、該PETフィルムの剥離面が重なるように貼り合わせた。次いで、照度5mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトランプにて3分間両面からUV照射を行った。このようにして厚さ70 $\mu$ mの粘着剤層（A3）を形成した。

[0106] （粘弾性体層（B1）の調製）

2EHA85部およびAA15部からなるモノマー混合物に、光重合開始剤として2,2-ジメトキシー-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（BASF社製、商品名「イルガキュア651」）0.05部および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASF社製、商品名「イルガキュア184」）0.05部を配合した後、粘度が約15Pa·sになるまでUVを照射して、上記モノマー混合物の一部が重合したモノマーシロップ（b1）（部分重合物）を作製した。粘度は、BH粘度計を用いて、ローターNo.5、回転数10rpm、測定温度30℃の条件で測定した。

このモノマーシロップ（b1）100部に対し、架橋剤としてジペンタエ

リスリトールヘキサアクリレート（DPHA）0.15部および中空ガラスバルーン（平均粒径40 $\mu$ m、商品名「フジバルーン H-40」、富士シリシア化学社製）15部を添加して、粘弾性体層形成用組成物（B1）を得た。

一方の面がシリコン系剥離処理剤で処理された剥離面となっている厚さ38 $\mu$ mのPETフィルムを2枚用意した。上記粘弾性体層形成用組成物（B1）100部に対して「イルガキュア651」0.03部を追加し、これを1枚目のPETフィルムの剥離面に塗布し、その上に2枚目のPETフィルムの剥離面を被せ、照度5mW/cm<sup>2</sup>のUVを両面から3分間照射して硬化させた。UVの照射には、東芝社製の商品名「ブラックライト」を使用した。UVの測定は、ピーク感度波長約350nmの工業用UVチェッカー（トプコン社製、商品名「UVR-T1」、受光部型式UD-T36）を用いて行った。このようにして厚さ800 $\mu$ mの粘弾性体層（B1）を形成した。

[0107] （粘弾性体層（B2）の調製）

2EHA90部およびAA10部からなるモノマー混合物を用いた他は上記モノマーシロップ（b1）と同様にしてモノマーシロップ（b2）を作製した。

このモノマーシロップ（b2）100部に対し、架橋剤としてDPHA0.15部および中空ガラスバルーン（平均粒径40 $\mu$ m、商品名「フジバルーン H-40」、富士シリシア化学社製）12.5部を添加して、粘弾性体層形成用組成物（B2）を得た。この粘弾性体層形成用組成物（B2）を用いた他は上記粘弾性体層（B1）と同様にして粘弾性体層（B2）を作製した。粘弾性体層（B2）としては、厚さの異なる3種類（厚さ：400 $\mu$ m、800 $\mu$ m、1200 $\mu$ m）の粘弾性体層を用意した。

[0108] （粘弾性体層（B3）の調製）

モノマーシロップ（b2）100部に対し、架橋剤として1,6-ヘキサジオールジアクリレート（HDDA）0.08部および中空ガラスバルーン

ン（平均粒径 $40\mu\text{m}$ 、商品名「フジバルーン H-40」、富士シリシア化学社製）12.5部を添加して、脱泡処理を行った。脱泡処理後、フッ素系界面活性剤0.7部を添加して、粘弾性体層形成用組成物の前駆体を得た。この前駆体を、気泡混合装置を用いて、装置の貫通孔から導入された窒素ガスとともに攪拌することにより、気泡が分散混合された粘弾性体層形成用組成物（B3）を得た。この粘弾性体層形成用組成物（B3）を用いた他は上記粘弾性体層（B1）と同様にして粘弾性体層（B3）を作製した。粘弾性体層（B3）に占める気泡の割合は約10体積%であった。

[0109] （粘弾性体層（B4）の調製）

気泡の割合が変化するように組成物を混合した他は粘弾性体層形成用組成物（B3）と同様にして粘弾性体層形成用組成物（B4）を作製した。この粘弾性体層形成用組成物（B4）を用いた他は上記粘弾性体層（B1）と同様にして粘弾性体層（B4）を作製した。粘弾性体層（B4）に占める気泡の割合は約20体積%であった。

[0110] （粘弾性体層（B5）の調製）

モノマーシロップ（b2）100部に対し、架橋剤としてHDDA0.08部を添加した後、さらに中空ガラス微小球（商品名「セルスターZ-27」、東海工業社製）0.5部を添加した。その後、フッ素系界面活性剤0.5部を添加して、粘弾性体層形成用組成物の前駆体を得た。この粘弾性体層形成用組成物の前駆体に占める中空ガラス微小球の割合は約1.5体積%であった。

上記で得た粘弾性体層形成用組成物の前駆体を、気泡混合装置を用いて、装置の貫通孔から導入された窒素ガスとともに攪拌することにより、気泡が分散混合された粘弾性体層形成用組成物（B5）を得た。この粘弾性体層形成用組成物（B5）において、気泡は上記組成物（B5）の全体積に対して約20容積%となるように混合されている。

一方の面がシリコン系剥離処理剤で処理された剥離面となっている厚さ $38\mu\text{m}$ のPETフィルムを2枚用意し、1枚目のPETフィルムの剥離面

に、上記で得た粘弾性体層形成用組成物（B5）をロールコーターにて塗布した。次いで、塗布された上記組成物（B5）の外表面に、2枚目のPETフィルムを、該PETフィルムの剥離面が重なるように貼り合わせた。次いで、照度5mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトランプにて3分間両面からUV照射を行った。このようにして厚さ730μmの粘弾性体層（B5）を形成した。

[0111] <例1>

粘弾性体層（B1）の片面を覆うPETフィルムを剥がし、そこに粘着剤層（A1）をラミネータ（200mm/min、0.2MPa）にて貼り合わせた。このようにして、厚さ800μmの粘弾性体層（B1）と、その片面に保持された厚さ25μmの粘着剤層（A1）とからなる例1に係る粘着シートを得た。

[0112] <例2～10>

粘着剤層（A）の種類、厚さ、粘弾性体層（B）の種類、厚さを表1に示す内容に変更した他は例1と同様にして例2～10に係る粘着シートを得た。

[0113] <例11、12>

例11、12に係る粘着シートとしては、厚さ25μmの粘着剤層（A1）、粘着剤層（A2）をそれぞれそのまま使用した。

[0114] <例13～18>

これらの例に係る粘着シートとしては、表1に示す厚さの粘弾性体層（B1）～（B4）をそれぞれそのまま使用した。

[0115] [対ABS90度剥離強度測定]

各例に係る粘着シートの一方の面を、アルマイト処理が施された厚さ130μmのアルミニウム箔に貼り付けて裏打ちした。この裏打ちされた粘着シートを幅25mm、長さ70mmに切断したものを試験片とした。例1～10、13～18については粘弾性体層の表面を、例11、12については粘着剤層の表面を上記アルミニウム箔に貼り付けた。

被着体としてのアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体板（ABS板）の表面をイソプロピルアルコール（IPA）で洗浄した。このABS板に各試験片の粘着面を、5 kgのローラを2往復させて圧着した。圧着後、23℃、50%RHの雰囲気下で20分間エージングした。例1～12については粘着剤層の表面（粘着面）を、例13～18については粘弾性体層の表面を被着体に貼り付けた。エージング後、引張試験機（島津製作所社製、装置名「テンシロン」）を使用して、23℃、50%RHの雰囲気下、引張速度300 mm/分、剥離角度90度の条件で被着体（ABS板）から試験片を剥離し、そのときの剥離強度 [N/25 mm] を測定した。得られた結果を表1に示す。

[0116] [対PP90度剥離強度測定]

各例に係る粘着シート的一方の面を、アルマイト処理が施された厚さ130 μmのアルミニウム箔に貼り付けて裏打ちした。この裏打ちされた粘着シートを幅25 mm、長さ70 mmに切断したものを試験片とした。例1～10、13～18については粘弾性体層の表面を、例11、12については粘着剤層の表面を上記アルミニウム箔に貼り付けた。

被着体としてのポリプロピレン板（PP板）の表面をIPAで洗浄した。このPP板に各試験片の粘着面を、5 kgのローラを2往復させて圧着した。圧着後、23℃、50%RHの雰囲気下で20分間エージングした。例1～12については粘着剤層の表面（粘着面）を、例13～18については粘弾性体層の表面を被着体に貼り付けた。エージング後、引張試験機（島津製作所社製、装置名「テンシロン」）を使用して、23℃、50%RHの雰囲気下、引張速度300 mm/分、剥離角度90度の条件で被着体（PP板）から試験片を剥離し、そのときの剥離強度 [N/25 mm] を測定した。得られた結果を表1に示す。

[0117]

[表1]

表1

	粘着剤層(A)			粘弾性体層(B)			90度剥離強度[N/25mm]	
	種類	酸性基含有モノマー (%)	厚さ (μm)	種類	酸性基含有モノマー (%)	厚さ (μm)	対ABS	対PP
例1	A1	2.7	25	B1	15	800	57.5	49.8
例2				B2		10	400	46.4
例3					800		56.0	47.9
例4					1200		65.5	53.3
例5				B3	10	800	52.1	44.5
例6				B4	10	800	43.8	32.9
例7				A2	5.0	50	B2	10
例8	25	52.3	42.9					
例9	B4	10	800			67.3	35.3	
例10	A3	6.0	70	B5	10	730	43.0	15.0
例11	A1	2.7	25	-			36.6	29.4
例12	A2	5.0	25	-			35.4	-
例13	-			B1	15	800	29.9	6.5
例14	-			B2	10	400	36.3	10.5
例15	-					800	38.2	14.8
例16	-					1200	41.0	9.7
例17	-			B3	10	800	35.8	10.0
例18	-			B4	10	800	32.4	13.2

[0118] 表1に示されるように、粘弾性体層(B)を配置し、かつ粘着剤層(A)のアクリル系ポリマー(a)における酸性基含有モノマーの共重合割合が所定以下に抑制されている例1~9に係る粘着シートは、PP板に対する90度剥離強度が30N/25mm以上という高い値を示した。具体的には、粘着剤層(A1)と粘弾性体層(B1)~(B4)のいずれかをと備える粘着シートでは、粘着剤層(A1)のみの例11に比べて、対PP90度剥離強度が約1.1倍以上(約1.1~1.8倍)に上昇した。例8,9と例12との対比においても、同様の傾向となることが推察される。粘着剤層(A)のアクリル系ポリマー(a)における酸性基含有モノマーの共重合割合が5

重量%を超える例10に係る粘着シートでは、対PP90度剥離強度は低い値を示した。また、粘弾性体層(B)単独の評価(例13~18)では、対PP90度剥離強度は低い値を示した。この結果は、粘弾性体層(B)の表面平滑性が粘着剤層(A)よりも低いことを示唆している。なお、例1~9では、上記90度剥離強度の評価における剥離形態は、いずれも界面破壊(粘着剤層(A)の粘着面と被着体との界面における剥離)であった。これらの結果から、粘着剤層(A)と粘弾性体層(B)とを組み合わせ、かつ粘着剤層(A)における酸性基含有モノマーの使用量を抑制することにより、低極性の被着体に対して高い剥離強度を示す粘着シートが実現されることがわかる。この粘着シートは、粘弾性体層(B)を備えるので、柔軟性に優れたものでもある。

[0119] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

### 符号の説明

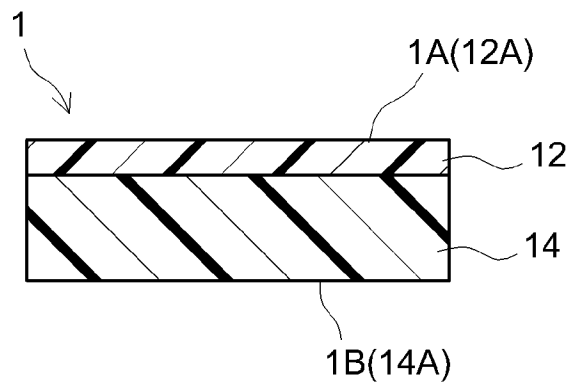
- [0120] 1, 2, 3 粘着シート  
12, 22, 23, 32 粘着剤層(A)  
14, 24, 34 粘弾性体層(B)  
36 支持基材

## 請求の範囲

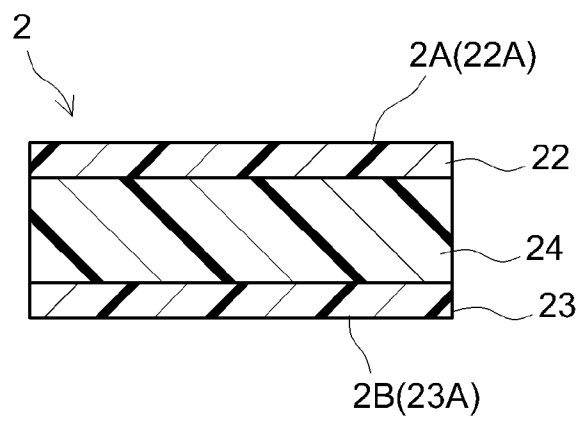
- [請求項1] 粘着面を構成する粘着剤層（A）と、  
前記粘着剤層（A）を支持する粘弾性体層（B）と、を備え、  
前記粘弾性体層（B）は、中空粒子を含むか、気泡を有しており、  
前記粘着剤層（A）は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマー（a）を含み、  
前記アクリル系ポリマー（a）における酸性基含有モノマーの共重合割合は5重量%以下である、粘着シート。
- [請求項2] 前記粘弾性体層（B）は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマー（b）を含む、請求項1に記載の粘着シート。
- [請求項3] 前記アクリル系ポリマー（b）は、酸性基含有モノマーを含むモノマー原料を重合して得られたものである、請求項2に記載の粘着シート。
- [請求項4] 前記アクリル系ポリマー（a）における酸性基含有モノマーの共重合割合  $AC_a$  に対する前記アクリル系ポリマー（b）における酸性基含有モノマーの共重合割合  $AC_b$  の比  $(AC_b / AC_a)$  は2以上である、請求項3に記載の粘着シート。
- [請求項5] 前記粘着剤層（A）は、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂およびフェノール系粘着付与樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の粘着付与剤を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着シート。
- [請求項6] 前記粘着剤層（A）における前記粘着付与剤の含有量は、前記ベースポリマー100重量部に対して10～50重量部である、請求項5に記載の粘着シート。
- [請求項7] 前記粘着剤層（A）の厚さ  $T_A$  に対する前記粘弾性体層（B）の厚さ  $T_B$  の比  $(T_B / T_A)$  は1.2以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載の粘着シート。
- [請求項8] 前記粘着面は、ポリプロピレンに対する90度剥離強度が30N/

25 mm以上の値を示す、請求項1～7のいずれか一項に記載の粘着シート。

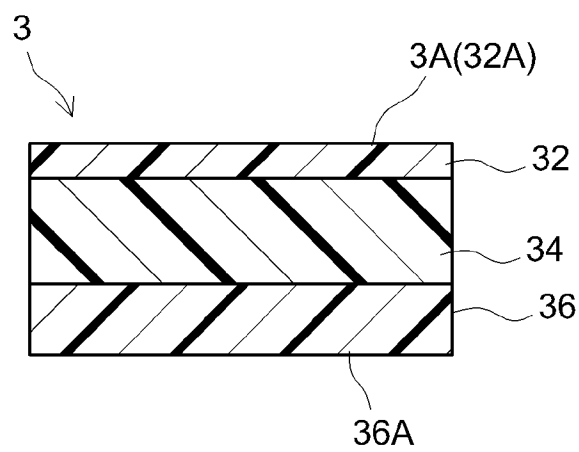
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070096

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08L33/08(2006.01)i, C08L93/00(2006.01)i, C08L93/04(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C09J7/02, B32B27/00, B32B27/30, C08L33/08, C08L93/00, C08L93/04, C09J11/08, C09J133/00</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2015</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2015</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2015</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015									
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	JP 2009-185229 A (Nitto Denko Corp.), 20 August 2009 (20.08.2009), claim 1; paragraphs [0006], [0021], [0023], [0041], [0074], [0075], [0099], [0115], [0119] (Family: none)	1-8										
A	JP 2013-213203 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims 2, 6; paragraphs [0009], [0104] (Family: none)	1-8										
A	JP 2007-224203 A (Lintec Corp.), 06 September 2007 (06.09.2007), claims 1, 2 (Family: none)	1-8										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 06 October 2015 (06.10.15)		Date of mailing of the international search report 13 October 2015 (13.10.15)										
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.										

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08L33/08(2006.01)i, C08L93/00(2006.01)i, C08L93/04(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/00(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. C09J7/02, B32B27/00, B32B27/30, C08L33/08, C08L93/00, C08L93/04, C09J11/08, C09J133/00

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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	JP 2009-185229 A (日東電工株式会社) 2009. 08. 20, 【請求項1】、【0006】、【0021】、【0023】、【0041】、【0074】、【0075】、【0099】、【0115】、【0119】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-213203 A (日本合成化学工業株式会社) 2013. 10. 17, 【請求項2】、【請求項6】、【0009】、【0104】 (ファミリーなし)	1-8

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

06. 10. 2015

国際調査報告の発送日

13. 10. 2015

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)

村松 宏紀

4V

4169

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
A	JP 2007-224203 A (リンテック株式会社) 2007.09.06, 【請求項1】、 【請求項2】 (ファミリーなし)	1-8