

明 細 書

発明の名称：

水分散型粘着剤組成物、粘着剤層、粘着シート、及び、当該粘着剤層または粘着シートを含む積層体

技術分野

[0001] 本発明は、油分が付着している被着体表面に対して優れた接着性を有する粘着剤層を形成する水分散型粘着剤組成物に関する。また本発明は当該水分散型粘着剤組成物から形成される粘着剤層および当該粘着剤層を有する粘着シートに関する。さらに本発明は、油分が付着している被着体表面に、当該粘着剤層または当該粘着シートが貼付している積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 鉄、銅などの金属類は錆が発生しやすいため、通常、空気との接触による酸化を防止する目的で、これらの金属表面には防錆油が塗布されている。また金属類を加工する際には、加工油、切削油、機械油、プレス油などが用いられるため、自動車、家電、建材に使用される工業用金属は、その表面がこのような油類で汚染されていることが多い。

[0003] また、自動車、家電、建材などの幅広い産業分野において、材料同士を接合する場合や、材料に、保護フィルム、ラベルなどを貼着する場合には、さまざまな粘着テープや粘着シートが使用されている。しかしながら、これらの粘着テープや粘着シート等の粘着材料は、被着体表面に水分や油分、埃やごみなどが付着している場合には、十分な接着力を発現できない。そのため、被着体表面の水分や油分、埃やごみなどはあらかじめ除去する必要がある。

[0004] 上記したような工業用金属類が油分で汚染されている場合は、通常油を除去するための洗浄・脱脂工程が必要とされており、これにより工程数の増加による労力、コストアップにつながる。したがって、金属表面が油分で汚染されていても、油分を除去することなく接着可能な粘着材料が求められてい

る。

[0005] このような粘着材料としては、例えば、特許文献 1 ～ 3 に記載の粘着シート又は粘着テープが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第 3 6 1 5 7 7 4 号

特許文献2：日本国特許第 3 9 6 8 8 3 6 号

特許文献3：日本国特開 2 0 0 7 - 1 9 7 6 2 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献 1 ～ 3 に記載の粘着シート又は粘着テープは、被着体表面の油は吸油できるものの、吸油後の被着体に対する粘着力が十分高いとは言えないものであった。そのため、被着体表面に貼付した粘着材料は、使用工程において剥がれてしまう恐れがあった。

[0008] 本発明の目的は、油分が付着していない金属（S U S 等）の非油面への接着性のみならず、油分が付着している被着体表面に対して優れた接着性を有する粘着シート、及び、該粘着シートを含む積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、（メタ）アクリル系重合体と、前記（メタ）アクリル系重合体と非相溶であり、かつ、特定の動粘度を有する鉱物油系防錆油に対する膨潤度が 1 3 0 % 以上であるゴム成分を含有するラテックスと、粘着付与剤を含有し、前記（メタ）アクリル系重合体と前記ラテックスとの配合重合比が、固形分で 9 5 / 5 ～ 5 / 9 5 である水分散型粘着剤組成物から形成される粘着剤層を含む粘着シートとすることで、油分が付着している被着体表面に対しても優れた接着性を発現することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、

アルキル基の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体成分を重合して得られる（メタ）アクリル系重合体と、

前記（メタ）アクリル系重合体と非相溶であり、40℃での動粘度が $5\text{ m}^2/\text{s}$ である鉱物油系防錆油に2時間浸漬させた時の膨潤度が130%以上であるゴム成分と、

粘着付与剤を含有し、

前記（メタ）アクリル系重合体と前記ゴム成分との配合重量比が95/5～5/95である水分散型粘着剤組成物に関する。

[0011] 前記粘着付与剤の配合量は、前記（メタ）アクリル系重合体と前記ゴム成分の総量100重量部に対して、15～50重量部であることが好ましく、また前記粘着付与剤が、軟化点が120℃以上である粘着付与剤を少なくとも含むことが好ましく、さらに前記粘着付与剤が、ロジン系樹脂であることが好ましい。

[0012] また前記ゴム成分が、天然ゴム、ポリイソプレングム、ポリブタジエンゴム、及びスチレン・ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、前記ゴム成分が、周波数1Hzの剪断ひずみで動的粘弾性測定により測定された損失正接のピーク温度が-5℃以下であることが好ましい。

[0013] また前記（メタ）アクリル系重合体が、

（A）アルキル基の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステル60～99.5重量%、

（B）反応性官能基含有不飽和単量体0.5～12重量%、

（C）前記（A）および前記（B）と共重合可能な不飽和単量体0～39.5重量%、

を含む単量体成分を共重合して得られるものであることが好ましい。

[0014] 特に（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）中、アルキル基の炭素数が7～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有割合が10重量%以上であることが好ましい。また前記反応性官能基含有不飽和単量体（B）

の官能基が、カルボキシル基及び水酸基からなる群から選択される少な
くとも1つであることが好ましい。

[0015] また、本発明は、前記水分散型粘着剤組成物から形成される粘着剤層、お
よび当該粘着剤層を有する粘着シートに関する。

[0016] また、本発明は、表面に油分が付着している被着体の表面に、前記粘着剤
層または前記粘着シートが貼付している積層体に関する。特に表面に油分が
付着している被着体が金属鋼板である、積層体に関する。

発明の効果

[0017] 本発明の水分散型粘着剤組成物は、(メタ)アクリル系重合体と、前記(メタ)アクリル系重合体と非相溶であり、かつ、特定の動粘度を有する鉱物油系防錆油に対する膨潤度が130%以上であるゴム成分と、粘着付与剤を含有するため、それから形成される粘着剤層を有する粘着シートは、油分が付着していない金属(SUS等)の非油面への接着性のみならず、油分が付着している被着体表面に対しても高い接着性を発現することができる。そのため、油分で汚染された被着体の油分を軽く拭き取り、又は、拭き取らずに直接粘着シートを貼り付けることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、実施例10で用いた(メタ)アクリル系重合体とゴム成分との相溶性の確認結果を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例10で得られた粘着シートのTEM画像を示す図である。
[図3]図3(a)～図3(d)は、本実施の形態に係る粘着シート of 概略構成を模式的に示す断面図である。

[図4]図4(a)～図4(d)は、本実施の形態に係る積層体の概略構成を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について具体的に説明する。

尚、本明細書では、範囲を示す「A～B」は、A以上B以下であることを

意味し、本明細書で挙げられている各種物性は、特に断りの無い限り後述する実施例に記載の方法により測定した値を意味する。また、本明細書において、「(メタ)アクリル系重合体」等における「(メタ)アクリル」は、「アクリル及び／又はメタクリル」を意味する。さらには、本明細書における「水分散型」とは、少なくとも一部の成分が水に分散している形態を意味し、例えば、「水分散型粘着剤組成物」とは、粘着剤組成物と水とを含有し、当該粘着剤組成物の一部が、水に分散した状態の組成物であることを意味する。尚、当該「分散」とは、成分の少なくとも一部が水に溶解していない状態を意味し、懸濁した状態や、乳化した状態も含まれる。

[0020] 1. 水分散型粘着剤組成物、粘着剤層、粘着シート

(1) 水分散型粘着剤組成物

以下に、本発明の水分散型粘着剤組成物を調製するための実施形態について説明する。

[0021] 本発明の水分散型粘着剤組成物は、

アルキル基の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体成分を重合して得られる(メタ)アクリル系重合体と、

前記(メタ)アクリル系重合体と非相溶であり、40℃での動粘度が5 mm²/sである鉱物油系防錆油に2時間浸漬させた時の膨潤度が130%以上であるゴム成分と、

粘着付与剤を含有し、

前記(メタ)アクリル系重合体と前記ゴム成分との配合重量比が、固形分で95/5～5/95であることを特徴とする。

[0022] 本発明の水分散型粘着剤組成物では、(メタ)アクリル系重合体とゴム成分とが非相溶であるため、粘着剤層を形成した場合に、粘着剤層中で(メタ)アクリル系重合体から主に構成されるアクリル相と、ゴム成分から主に構成されるゴム相とが海島構造を形成すると考えられる。その結果、粘着剤層表面にはアクリル相とゴム相とがそれぞれ存在すると考えられ、ゴム相が被着体表面の油分を吸収し、アクリル相が被着体に対する接着性を確保してい

ると考えられる。

[0023] 以下、各成分について説明する。

[0024] (i) (メタ) アクリル系重合体

前記(メタ)アクリル系重合体は、(A)アルキル基の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体成分を重合して得ることができる。尚、前記単量体成分は、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするものであればよく、その他の成分としては特に限定されるものではないが、例えば、所望により(B)反応性官能基含有不飽和単量体や、前記(A)(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(B)反応性官能基含有不飽和単量体と共重合可能な(C)不飽和単量体等を適宜含有させてもよい。なお、ここで、主成分とは、単量体成分の全単量体中60重量%以上であることを意味する。

[0025] (A)アルキル基の炭素数が1～18の前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、下記の一般式(1)で表わされる化合物が挙げられる。

[0026] [化1]



[0027] (一般式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数1～18の直鎖又は分岐状のアルキル基を示す。)

[0028] 一般式(1)における R^2 として具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、2～18であることがより好ましく、4～12であることがさらに好ましい。

[0029] 一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等が挙げられる。これら(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0030] 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A)のうち、(A1)アルキル基の炭素数が1~6の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(A2)アルキル基の炭素数が7~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを併用することが好ましい。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A1)の炭素数は、1~4であることがより好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A2)の炭素数は、7~12であることがより好ましい。

[0031] (メタ)アクリル酸アルキルエステル(A1)と(A2)とを併用する場合、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A2)の含有割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A)中10重量%以上であることが好ましく、20重量%以上であることがより好ましい。すなわち、(A1)/(A2)の割合(重量基準)は、0/100~90/10であることが好ましく、5/95~90/10であることがより好ましく、10/90~80/20

であることがさらに好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A2)の配合割合が多いほど、被着体上の油を素早く吸収することができるため、貼り付け後速やかに高い接着性が得られる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A1)を併用することにより、吸油性と凝集力のバランスをとることができる。

[0032] (メタ)アクリル酸アルキルエステル(A1)としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルを好適に用いることができ、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A2)としてはアクリル酸2-エチルヘキシルを好適に用いることができる。

[0033] 上述した(A)アルキル基の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有割合は、全単量体成分に対して60重量%以上であることが好ましく、60~99.5重量%であることがより好ましく、70~99重量%であることがさらに好ましい。

[0034] また、単量体成分には、前記した(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外に、分子内に反応性官能基を有する(B)反応性官能基含有不飽和単量体を含むことができる。(B)反応性官能基含有不飽和単量体を含むことで架橋構造を形成することができ、保持性、端末剥がれ性、定荷重剥離性にも優れた粘着剤を形成し得るため、好ましい。

[0035] 前記反応性官能基含有不飽和単量体(B)としては、(メタ)アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつそれ以外の反応性官能基を有する単量体を挙げることができる。また、マレイミド基、イタコンイミド基等のように、反応性官能基中に不飽和二重結合を有する基を含む単量体も用いることができる。但し、アルコキシシリル基等のケイ素含有基は、本発明においては、反応性官能基に含まれない。

[0036] 前記反応性官能基とは、架橋剤と反応して架橋剤と共有結合及び／又は配位結合を形成し得る官能基を意味する。前記反応性官能基として具体的には、例えば、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、マレイミド基、イタコンイミド基、スクシンイミド基、スルホン酸基、リン酸

基、イソシアネート基、アルコキシ基等が挙げられる。このような反応性官能基は、1種のみ含有していてもよく、2種以上が含有されていてもよい。前記反応性官能基の中では、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、エポキシ基が好ましく、カルボキシル基及び水酸基からからなる群から選択される少なくとも1つがより好ましい。

[0037] 前記(B)反応性官能基含有不飽和単量体として、具体的には、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン、ケイ皮酸等の不飽和カルボン酸；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸等の不飽和ジカルボン酸モノエステル；2-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、2-メタクリロイルオキシエチルピロメリット酸等の不飽和トリカルボン酸モノエステル；カルボキシエチルアクリレート(β -カルボキシエチルアクリレート等)、カルボキシペンチルアクリレート等のカルボキシアシルアクリレート；アクリル酸ダイマー(商品名「アロニックスM-5600」、東亜合成化学工業(株)製)、アクリル酸トリマー；無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水フマル酸等の不飽和ジカルボン酸無水物等のカルボキシル基含有不飽和単量体；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等の水酸基含有不飽和単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジル等のエポキシ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチル等のアミノ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(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)アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和単量体；N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ラ

ウリルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド基含有単量体；N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミド等のイタコンイミド基含有単量体；N-(メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミド等のスクシンイミド基含有単量体；N-ビニルピロリドン、N-(1-メチルビニル)ピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、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、(メタ)アクリロイルモルホリン等のビニル基含有複素環化合物；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不飽和単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェイト等のリン酸基含有不飽和単量体；2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の官能性単量体；等が挙げられる。これらは、1種のみ用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0038] 前記単量体成分における、(B)反応性官能基含有不飽和単量体の含有割合は、全単量体成分に対して40重量%以下であることが好ましく、0.5～12重量%であることがより好ましく、1～10重量%であることがさらに好ましい。(B)反応性官能基含有不飽和単量体を前記範囲内の量で含有させることにより、前記官能基に対して架橋反応性を有する架橋剤を用いた場合に、得られるアクリル系重合体と架橋剤とが架橋構造を良好に形成することができ、保持性、端末はがれ性、定荷重剥離性等に優れた粘着剤を形成することができるため、好ましい。

[0039] また、前記（Ａ）アルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルや、前記（Ｂ）反応性官能基含有不飽和単量体と共重合可能な（Ｃ）不飽和単量体としては、例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル基含有モノマー、例えば、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族不飽和モノマー、例えば、シクロペンチルジ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステルモノマー、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－（１－メチルビニル）ピロリドン、Ｎ－ビニルピリジン、Ｎ－ビニルピペリドン、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、（メタ）アクリロイルモルホリンなどのビニル基含有複素環化合物、例えば、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどのアルコキシ基含有不飽和モノマー、例えば、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モノマー、例えば、ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー、例えば、塩化ビニルなどのハロゲン原子含有不飽和モノマー、その他、例えば、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルや、フッ素（メタ）アクリレートなどの複素環や、ハロゲン原子を含有するアクリル酸エステル系モノマーなどが挙げられる。

[0040] また、前記（Ｃ）不飽和単量体には、１分子内に不飽和基を２つ以上有する多官能性モノマーをさらに含有させてもよい。多官能性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（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、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（モノ又はポリ）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）アクリレート等の（モノ又はポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（モノ又はポリ）アルキレングリコールジ（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、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）

）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（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、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ヘキサ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル；ジビニルベンゼン等が挙げられる。また、多官能性モノマーとして、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等も挙げられる。これら（C）不飽和単量体は、適宜、単独又は併用して用いられる。

[0041] さらにまた、前記（C）不飽和単量体成分には、アルコキシシリル基含有ビニルモノマーが挙げられる。アルコキシシリル基含有ビニルモノマーには、シリコン系（メタ）アクリレートモノマーや、シリコン系ビニルモノマーなどが挙げられる。

[0042] シリコン系（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリブトキシシランなどの（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン、例えば、（メタ）アクリロイルオキシメチルメチルジメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシメチルメチルジエトキシシラン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルメチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジプロポキシ

シラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-メチルジイソプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-メチルジブトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-エチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-エチルジエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-エチルジプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-エチルジイソプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-エチルジブトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-プロピルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-プロピルジエトキシシランなどの（メタ）アクリロイルオキシアルキル-アルキルジアルコキシシランや、これらに対応する（メタ）アクリロイルオキシアルキル-ジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

[0043] また、シリコン系ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシランなどのビニルトリアルコキシシランの他、これらに対応するビニルアルキルジアルコキシシランや、ビニルジアルキルアルコキシシラン、例えば、ビニルメチルトリメトキシシラン、ビニルメチルトリエトキシシラン、 β -ビニルエチルトリメトキシシラン、 β -ビニルエチルトリエトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリエトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリプロポキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリブトキシシランなどのビニルアルキルトリアルコキシシランの他、これらに対応する（ビニルアルキル）アルキルジアルコキシシランや、（ビニルアルキル）ジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

[0044] 前記（C）不飽和単量体成分として、アルコキシシリル基含有ビニルモノマーを用いることにより、ポリマー鎖にアルコキシシリル基が導入され、それ同士の反応により架橋構造を形成することができるため好ましい。

- [0045] 前記単量体成分における、(C)不飽和単量体の含有割合は、全単量体成分に対して0～39.5重量%であることが好ましく、0～29重量%であることがより好ましい。また、(C)不飽和単量体として、アルコキシシリル基含有ビニルモノマーを用いる場合、その配合割合は、全単量体成分に対して0～10重量%であることが好ましく、0～5重量%であることがより好ましく、0～1重量%であることがさらに好ましい。
- [0046] 本発明に係る(メタ)アクリル系重合体は、上述した単量体成分を、例えば、乳化重合等の重合方法により重合することによって得られる。
- [0047] 乳化重合では、例えば、前記した単量体成分と共に、重合開始剤、乳化剤、必要に応じて連鎖移動剤等を、水中において適宜配合して重合する。より具体的には、例えば、一括仕込み法(一括重合法)、モノマー滴下法、モノマーエマルジョン滴下法等の公知の乳化重合法を採用することができる。尚、モノマー滴下法では、連続滴下又は分割滴下が適宜選択される。反応条件等は、適宜選択されるが、重合温度は、例えば、20～100℃である。
- [0048] 重合開始剤としては、特に制限されず、乳化重合に通常使用される重合開始剤が用いられる。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-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]水和物、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[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩等のアゾ系開始剤、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系開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素等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、芳香族カルボニル化合物等のカルボニル系開始剤、例えば、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組合せ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組合せ等のレドックス系開始剤等が挙げられる。

[0049] これら重合開始剤は、適宜、単独又は併用して用いられる。また、重合開始剤の配合量は、適宜選択されるが、単量体成分の合計量 100 重量部に対して、例えば、0.005～1 重量部であることが好ましく、0.01～0.8 重量部であることがより好ましい。

[0050] 乳化剤としては、特に制限されず、乳化重合に通常使用される乳化剤が用いられる。例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系乳化剤、等が挙げられる。また、これらアニオン系乳化剤やノニオン系乳化剤に、プロペニル基やアリルエーテル基等のラジカル重合性官能基（反応性基）が導入されたラジカル重合性（反応性）乳化剤（例えば、HS-10（第一工業製薬（株）製））を用いてもよい。

[0051] これら乳化剤は、適宜、単独又は併用して用いられる。また、乳化剤の配合量は、単量体成分の合計量 100 重量部に対して、例えば、0.2～10 重量部であることが好ましく、0.5～5 重量部であることがより好ましい。

[0052] 連鎖移動剤は、必要により、重合体の分子量を調節するものであって、乳化重合に通常使用される連鎖移動剤が用いられる。例えば、1-ドデカンチオール、 α -ドデカンチオール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸 2-エチルヘキシル、2,3-ジメチルカプト-1-プロパノール等のメルカプタン類等が挙げられる。これら連鎖移動剤は、適宜、単独又は併用して用いられる。また、連鎖移動剤の配合量は、単量体成分の合計量 100 重量部に対して、例えば、0.001～0.5 重量部であ

る。

[0053] また、（メタ）アクリル系重合体の安定性を向上する目的で、例えば、アンモニア水等により、例えば、pH 7～9、好ましくは、pH 7～8に調整してもよい。

[0054] （i i）ゴム成分

本発明の水分散型粘着剤組成物は、前記（メタ）アクリル系重合体と非相溶であり、且つ40℃での動粘度が $5\text{ mm}^2/\text{s}$ である鉱物油系防錆油に2時間浸漬させた時の膨潤度が130%以上であるゴム成分を含むものである。当該ゴム成分は被着体表面の油分を素早く吸収することができるため、油面への接着性を向上させることができる。

[0055] 本発明の水分散型粘着剤組成物から形成される粘着剤層では、（メタ）アクリル系重合体は、ゴム成分とは非相溶の状態で存在する。（メタ）アクリル系重合体成分とゴム成分との相溶状態は、動的粘弾性測定によって得られる、その損失弾性率曲線及び損失正接曲線において、（メタ）アクリル系重合体成分由来のピーク及びゴム成分由来のピークによって確認することができる。具体的には、例えば、図1に示すように、動的粘弾性測定によって得られる、その損失弾性率（ G'' ）曲線又は損失正接（ $\tan \delta$ ）曲線において、（メタ）アクリル系重合体成分由来のピーク及びゴム成分由来のピークの2つのピークを示す場合には、これは（メタ）アクリル系重合体成分とゴム成分とが非相溶状態であることを示す。

[0056] 本発明において動的粘弾性測定は、後述する実施例の「（2）（メタ）アクリル系重合体とゴム成分との相溶性の確認」に基づいて測定される。

[0057] 尚、前記ゴム成分と前記（メタ）アクリル系重合体とが非相溶である状態では、乾燥後の粘着剤中で、（メタ）アクリル系重合体から主に構成されるアクリル相と、ゴム成分から主に構成されるゴム相とが海島構造を形成している。このような構造は、例えば、図2に示すように、乾燥後の粘着剤の切片を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、視覚的に確認することができる。

- [0058] このため、動的粘性測定によって得られる、その損失弾性率曲線及び損失正接曲線において、(メタ)アクリル系重合体成分由来のピーク及びゴム成分由来のピークが重なってしまう場合には、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって、海島構造を形成しているか否かを判定することによって相溶性を判断する。この場合、本発明においては、少しでも海島構造を形成していれば、相溶している領域があったとしても非相溶であると判断する。
- [0059] 本発明に用いるゴム成分は、40℃での動粘度が $5\text{ m}^2/\text{s}$ である鋳物油系防錆油に、2時間浸漬させた後の膨潤度が130%以上であることが必要であり、150%以上であることが好ましく、150~500%であることがより好ましい。膨潤度が上記範囲内であれば、ゴム成分が適度に油分を取り込むことができ、被着体表面の油分を素早く吸収することができるため、油面への接着性を向上させることができる。一方、膨潤度が130%未満では、被着体表面の油分の吸収が十分でないため、油面への接着性を向上させることができない。また膨潤度が500%を超えると粘着剤が可塑化され、凝集力に劣る場合がある。
- [0060] なお本発明においてゴム成分の膨潤度の測定に用いる鋳物油系防錆油とは、鋳物油をベースに防錆添加剤を加えたもので、鉄鋼製品や非鉄鋼製品の錆や変色を防止し、金属類についた汚れや水の除去性能に優れることを特徴とする防錆油である。
- [0061] また本発明においてゴム成分の膨潤度は、40℃における動粘度が $5\text{ m}^2/\text{s}$ の鋳物油系防錆油を用いて測定する。鋳物油系防錆油は、動粘度が低く過ぎると容易に流動してしまい、逆に高すぎると塗布するのが困難であるため、40℃における動粘度が $5\text{ m}^2/\text{s}$ のものが好ましい。従って本発明においては、40℃における動粘度が $5\text{ m}^2/\text{s}$ の鋳物油系防錆油により膨潤度を規定している。なお膨潤度の測定において、用いる鋳物油系防錆油の40℃での動粘度は、4~6 $\text{ m}^2/\text{s}$ の範囲に含まれるものであってよい。本発明において防錆油として用いた商品名「アイトンR-303PX2」(液動粘度: 5.0 $\text{ m}^2/\text{s}$) (スギムラ化学工業社製) は、汎用性が高く潤滑

性に優れている。

[0062] 本発明においてゴム成分の膨潤度は、後述する実施例の「(1) 膨潤度 (吸油量) の測定」に基づいて判断される。なお本発明において、ゴム成分を後述するゴム系ラテックスとして用いる場合、当該ゴム系ラテックスを 100℃で3分間乾燥させて得られる乾燥物を、そのゴム成分として膨潤度を測定することができる。

[0063] また本発明において、前記ゴム成分の、周波数 1 Hz の剪断ひずみで動的粘弾性測定により測定された損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度は、-5℃以下であることが好ましく、-10℃以下であることがより好ましく、-15℃以下であることがさらに好ましい。ゴム成分の損失正接のピーク温度がこの範囲よりも高いと、低温での弾性率が高くなるため接着力が低下する傾向にある。つまり、ゴム成分の損失正接のピーク温度を上記範囲内とすることによって、低温での弾性率を低くし、低温での接着力を向上することができる。ゴム成分の損失正接のピーク温度の下限は、特に限定されないが、例えば、-130℃以上、好ましくは-120℃以上、さらに好ましくは-110℃以上とすることができる。

[0064] 前記同様、本発明において動的粘弾性測定は、後述する実施例の「(2) (メタ) アクリル系重合体とゴム成分との相溶性の確認」に基づいて測定される。

[0065] 尚、当業者であれば、後述する具体的な実施例を含む本願明細書の記載、並びに SP 値等の技術常識に基づいて、ゴム成分の組成比 (共重合比) を調整する等により組成を調整することによって、40℃での動粘度が $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ である鉱物油系防錆油に、2時間浸漬させた後の膨潤度が 130% 以上であり、且つ (メタ) アクリル系重合体と非相溶となるゴム成分をどのようにすれば得られるのかについて理解し得る。

[0066] 例えば 40℃での動粘度が $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ である鉱物油系防錆油に、2時間浸漬させた後の膨潤度が 130% 以上であるようなゴム成分は、極性が低いゴムが選択される。より具体的には、SP 値が、 $14 \sim 18 \left((\text{J}/\text{m}^3)^{0.5} \right)$

・ 10^{-3}) の範囲であるゴム成分が有利である。SP 値が $18 \text{ (J/m}^3\text{)}$ ($0.5 \cdot 10^{-3}$) よりも高い場合は、極性が高く油を吸収しにくい傾向にある。

[0067] 本発明のゴム成分は、どのような形態であっても構わないが、水分散型粘着剤組成物に配合するためには、水中にゴム成分の微粒子が安定に分散したエマルジョンや乳液状であるラテックス（以下、「ゴム系ラテックス」と記載する場合もある）であることが望ましい。

[0068] 本発明におけるゴム系ラテックスとしては、例えば、天然ゴムラテックス、合成ゴム系ラテックスが挙げられる。天然ゴムラテックスは、天然ゴムに（メタ）アクリル酸アルキルエステル等をグラフトした変性天然ゴムでもよい。

[0069] 合成ゴム系ラテックスとは、合成高分子の水分散体であり、合成高分子の種類としては、ポリイソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、スチレン・ブタジエン・ビニルピリジンゴム、ポリブタジエンゴム、メチルメタクリレート・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）、ポリクロロプレンゴム（CR）等が挙げられる。

[0070] これらのラテックスのうち、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴムを用いることが好ましい。

[0071] このようなラテックスは市販のものを使用することができる。例えば、ポリイソプレンラテックスとしては、住友精化社製「セポレックス I R-100K」、ポリブタジエンラテックスとしては、日本ゼオン社製「Nipol シリーズ」、スチレン・ブタジエンラテックスとしては、日本ゼオン社製「Nipol シリーズ」、DIC 社製「ラックスターシリーズ」、日本 A & L 社製「ナルスターシリーズ」等が挙げられる。また上記以外のゴム系ラテックスの市販品として、スチレン・ブタジエン・ビニルピリジンラテックスとして、日本ゼオン社製「Nipol シリーズ」、日本 A & L 社製「ピラテックスシリーズ」等が挙げられ、MMA・ポリブタジエンラテックスとしては、日本 A & L 社製「ナルスターシリーズ」等が挙げられ、アクリロニトリル・ブタジエンラテックスとしては、日本ゼオン社製「Nipol シリーズ」

、日本A & L社製「サイアテックスシリーズ」、D I C社製「ラックスターシリーズ」等が挙げられ、クロロプレンラテックスとしては、昭和電工社製「ショウプレンシリーズ」、東ソー社製「スカイプレンシリーズ」等が挙げられる。

[0072] 本発明において、このようなゴム成分を用いる場合、(メタ)アクリル系重合体とゴム成分との配合重量比((メタ)アクリル系重合体/ゴム成分)は、95/5～5/95であり、95/5～30/70であることが好ましく、90/10～60/40であることがより好ましい。ゴム成分が前記した範囲よりも少ないと、被着体表面の油分を吸収しきれず油面に対する十分な接着性が得られない。また、アクリル系重合体成分が前記した範囲よりも少ないと、S U S等の極性被着体に対する接着力や保持力が十分得られない。

[0073] なお本発明において、ゴム成分を含むラテックスを使用する場合、ゴム系ラテックスの固形分を、ゴム系ラテックス中に含まれるゴム成分の重量とすることができる。またゴム系ラテックスの固形分は、市販のゴム系ラテックスを用いる場合、仕様書やカタログ等に記載された固形分を用いることができる。あるいは、ゴム系ラテックスを100℃で3分間乾燥させて得られた乾燥物の重量を、ゴム系ラテックス中に含まれるゴム成分の重量とすることができる。従って、本発明においてゴム系ラテックスを用いる場合、(メタ)アクリル系重合体とゴム系ラテックスとの配合重量比((メタ)アクリル系重合体/ゴム系ラテックス)は、固形分で95/5～5/95であり、95/5～30/70であることが好ましく、90/10～60/40であることがより好ましい。

[0074] (iii) 粘着付与剤

本発明の水分散型粘着剤組成物は、粘着付与剤を含有する。粘着付与剤を含むことで、油分で汚染させた表面に粘着シートを貼り付けた際、ゴム成分が油分を吸収して除去したあとの被着体界面を強固にし、高い接着力が得られる。また低温を含む広い温度範囲において、ゴム相の弾性率が低下し、被

着体への濡れ性が向上して更に良好な接着力が得られると考えられる。

[0075] 本発明において、粘着付与剤は（メタ）アクリル系重合体と相溶することが望ましい。粘着付与剤が（メタ）アクリル系重合体と相溶することによって、油分を吸収して除去した後の被着体界面を強固にするという効果を奏する。なお粘着付与剤は後述する粘着付与剤を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。2種以上を組み合わせ使用する場合、少なくとも1種の粘着付与剤が（メタ）アクリル系重合体と相溶すればよいが、粘着付与剤の混合物が（メタ）アクリル系重合体と相溶することがより好ましく、使用する全ての粘着付与剤が（メタ）アクリル系重合体と相溶することがさらに好ましい。

[0076] 粘着付与剤の相溶性については、乾燥後の粘着シートのヘイズで判断することができる。具体的には、後述する実施例の「（3）（メタ）アクリル系重合体と粘着付与剤との相溶性の確認」の方法に基づいて判断される。すなわち算出したヘイズが50%以下（0～50%）である場合を相溶、50%より高い場合を非相溶と判断する。なお本発明において粘着付与剤は、（メタ）アクリル系重合体との組み合わせにおいて、作製した粘着シートのヘイズが45%以下となるよう選択することが好ましく、40%以下となるよう選択することがより好ましい。

[0077] このような粘着付与剤としては、粘着付与樹脂が挙げられ、例えば、ロジンエステル、水添ロジンエステル、不均化ロジンエステル、重合ロジンエステル等のロジン系樹脂；クマロンインデン樹脂、水添クマロンインデン樹脂、フェノール変性クマロンインデン樹脂、エポキシ変性クマロンインデン樹脂等のクマロンインデン系樹脂； α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂；ポリテルペン樹脂、水添テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂等のテルペン系樹脂；脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、芳香族変性脂肪族系石油樹脂等の石油系樹脂、アクリル系オリゴマー等が挙げられる。これらは単独で、又は2種類以上組み合わせ使用でき、中でもロジン系樹脂、テルペン系樹脂、クマロンインデン樹脂が好ましく、特にロジン

系樹脂を用いることが好ましい。

[0078] 前記粘着付与剤は、その軟化点が120℃以上である粘着付与剤を少なくとも含むことが好ましく、140℃以上である粘着付与剤を少なくとも含むことがより好ましい。軟化点が120℃以上の粘着付与剤を用いることにより、油分で汚染させた表面に粘着シートを貼り付けた際、ゴム成分が油分を吸収して除去したあとの被着体界面を強固にし、高い粘着力が得られる。なお軟化点の上限は特に限定されるものではないが、通常180℃以下である。また粘着付与樹脂の軟化点は、例えば、環球法（JIS K-5902）に基づいて測定することができる。

[0079] 軟化点が120℃以上である粘着付与剤としては、例えば、荒川化学工業社製の「スーパーエステルNS-120B」（軟化点：120℃）、「スーパーエステルE-625」（軟化点：120℃）、「スーパーエステルE-865NT」（軟化点：160℃）、「スーパーエステルE-650NT」（軟化点：160℃）、「スーパーエステルKE-802」（軟化点170℃）、「タマノルE-100」（軟化点：150℃）、「タマノルE-200NT」（軟化点：150℃）、「ペンセルD-125」（軟化点：125℃）、「ペンセルD-135」（軟化点：135℃）、「ペンセルD-160」（軟化点：160℃）、ハリマ化成社製の「ハリエスターSK-508H」（軟化点：130℃）、「ハリエスターSK-816E」（軟化点：145℃）、「ハリエスターSK-822E」（軟化点：170℃）、「ハリエスターSK-323NS」（軟化点：125℃）、「ハリエスターAD-130」（軟化点：130℃）などが挙げられるが、これらに限定されない。このような粘着付与剤は適宜単独、又は併用して使用される。

[0080] また、軟化点が120℃未満の粘着付与剤を併用することもできる。このような粘着付与剤としては、例えば、荒川化学工業社製の「スーパーエステルE-720」（軟化点：100℃）、「スーパーエステルNS-100H」（軟化点：100℃）、「スーパーエステルA-100」（軟化点：100℃）、ハリマ化成社製の「ハリエスターSK-90D-55」（軟化点：9

0℃)」、「ハリエスターSK-218NS」(軟化点:100℃)、「ハリエスターTF」(軟化点:80℃)、「ハリエスターDS-90」(軟化点:90℃)、「LP-915」(軟化点100℃)、ヤスハラケミカル社製の「ナノレットR1050」(軟化点105℃)、などが挙げられるが、これらに限定されない。軟化点が120℃未満の粘着付与剤の中でも室温で液状のものは、被着体表面の油が除去されても、被着体界面の強度を低下させてしまうため、それ単独で使用することは好ましくない。

[0081] さらに、前記アクリル系オリゴマーとしては、高いガラス転移温度(T_g)を有する(メタ)アクリレートを構成成分として含む重合体であって、その重量平均分子量が1000~30000である重合体を好ましく挙げることができる。また、アクリル系オリゴマーの軟化点は、用いるモノマーの種類によって適宜設定可能なものであり、115℃を超えるようにも、115℃以下とすることもできる。また一般的に、オリゴマーの軟化点は、(オリゴマーのガラス転移温度(℃)+50℃)±5℃とみなすことができる(岡崎 巧,「接着の技術」20(2),13(2000))。

[0082] 前記高い T_g を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジシクロペンタニルメタクリレート(ホモポリマーの T_g :175℃)、シクロヘキシルメタクリレート(ホモポリマーの T_g :66℃)、イソボルニルメタクリレート(ホモポリマーの T_g :173℃)、イソボルニルアクリレート(ホモポリマーの T_g :97℃)、ジシクロペンタニルアクリレート(ホモポリマーの T_g :120℃)、1-アダマンチルメタクリレート(ホモポリマーの T_g :250℃)、1-アダマンチルアクリレート(ホモポリマーの T_g :153℃)、シクロヘキシルアクリレート(ホモポリマーの T_g :15℃)、イソブチルメタクリレート(ホモポリマーの T_g :48℃)、メチルメタクリレート(ホモポリマーの T_g :105℃)等を挙げることができ、これらを1種単独で、又は、2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、ホモポリマーの T_g が0℃以上であるモノマーが好ましく、ホモポリマーの T_g が50℃以上であるモノマーがより好ましく、ホモポリマ

一の T_g が 100°C 以上であるモノマーがさらに好ましい。また、前記アクリル系オリゴマーの重量平均分子量は、 $1500\sim 20000$ がより好ましく、 $2000\sim 10000$ がさらに好ましい。

[0083] 前記「ホモポリマーの T_g 」とは、当該モノマーの単独重合体のガラス転移温度を意味し、あるモノマー（「モノマーX」と称する場合がある）のみをモノマー成分として形成される重合体のガラス転移温度（ T_g ）を意味する。具体的には、「Polymer Handbook」（第3版、John Wiley & Sons, Inc, 1989年）に数値が挙げられている。なお、前記文献に記載されていない単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、例えば、以下の測定方法により得られる値をいう。

[0084] （ホモポリマーの T_g の測定方法）

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に、モノマーX 100重量部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部及び重合溶媒として酢酸エチル200重量部を投入し、窒素ガスを導入しながら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°C 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。次いで、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アルミニウム製のオープンセルに約1~2mg秤量し、温度変調DSC（商品名：Q-2000、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて、50mL/分の窒素雰囲気下で昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて、ホモポリマーのReversing Heat Flow（比熱成分）挙動を得る。JIS-K-7121を参考にして、得られたReversing Heat Flowの低温側のベースラインと高温側のベースラインを延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度をホモポリマーとした時のガラス転移温度（ T_g ）とする。

[0085] 粘着付与剤の配合量は、前記（メタ）アクリル系重合体と前記ゴム成分（

あるいは前記ゴム系ラテックスの固形分)の総量100重量部に対して、例えば、15～50重量部であることが好ましく、20～45重量部であることがより好ましく、25～40重量部であることがさらに好ましい。前記した範囲を下回ると、粘着剤層中のゴム相の弾性率が十分に低下せず、被着体への濡れ性が十分に得られない傾向がある。また前記した範囲を上回ると、ゴム相のガラス転移温度が上昇し、低温での弾性率が上昇するため、低温下において被着体への濡れ性が十分に得られず接着力が低下する傾向がある。

[0086] 粘着付与樹脂の添加形態は特に限定されないが、通常は粘着付与樹脂が水に予め分散された水分散液の形態で添加することが好適である。このような粘着付与樹脂の水分散液は、市販されているものを用いてもよいし、あるいは所望の粘着付与樹脂を、分散機を用いて水中に強制分散させたものを用いてもよい。

[0087] (iv) 架橋剤

本発明の水分散型粘着剤組成物は、前記反応性官能基と反応する架橋剤を含むことが好ましい。架橋剤としては、前記反応性官能基と反応する官能基を2以上含有する化合物であれば特に限定されず、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤等が挙げられる。尚、これら架橋剤は、特に制限されず、油性又は水溶性の架橋剤が用いられる。

[0088] エポキシ系架橋剤を用いる場合、例えば、反応性官能基として、カルボキシル基、フェノール系水酸基等の水酸基、アミノ基、酸無水物基等を(メタ)アクリル系重合体に含有させることにより、架橋構造を形成することができる。

[0089] 前記エポキシ系架橋剤としては特に限定されないが、例えば、ビスフェノールAエピクロルヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレンジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリコールジグリシジルエーテル、グリセリレンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオ

ールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジルアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルーm-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N'-ジジアミングリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等の分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

[0090] これらの中でもN, N, N', N'-テトラグリシジルーm-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンが、反応性が良好でバランスのよい架橋構造を形成できるため好ましく用いられる。

[0091] イソシアネート系架橋剤を用いる場合、例えば、反応性官能基として、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を(メタ)アクリル系重合体に含有させることにより、架橋構造を形成することができる。

[0092] 前記イソシアネート基含有化合物としては特に限定されないが、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリメチロールプロパン(TMP)アダクトTDI、TMPアダクトIPDI等が挙げられる。

[0093] 前記イソシアネート系架橋剤を用いる場合、架橋反応を促進させるために、触媒を用いてもよい。このような触媒としては、アミン系触媒や有機金属触媒が一般的であり、例えば、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ビス-2-ジメチルアミノエーテル、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン系触媒、オクタン酸第一錫、オレイン酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫メルカプチド、ジメチル錫ジマレエート、オクタン酸鉛等の有機金属触媒等が挙げられる。

- [0094] 前記触媒は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、通常、架橋剤100重量部に対して0.001～5.0重量部で用いられる。
- [0095] オキサゾリン系架橋剤を用いる場合、例えば、反応性官能基として、カルボキシル基、水酸基、芳香族メルカプト基、酸無水物等を（メタ）アクリル系重合体に含有させることにより、架橋構造を形成することができる。
- [0096] オキサゾリン系架橋剤としては特に限定されないが、例えば、日本国特開2009-001673号公報に例示されている架橋剤が挙げられ、具体的には、アクリル骨格又はスチレン骨格からなる主鎖を含み、その主鎖の側鎖にオキサゾリン基を有している化合物が挙げられ、好ましくは、アクリル骨格からなる主鎖を含み、その主鎖の側鎖にオキサゾリン基を有しているオキサゾリン基含有アクリル系重合体が挙げられる。
- [0097] アジリジン系架橋剤を用いる場合、例えば、反応性官能基として、カルボキシル基、グリシジル基、イソシアネート基等を（メタ）アクリル系重合体に含有させることにより、架橋構造を形成することができる。
- [0098] アジリジン系架橋剤としては特に限定されないが、例えば、トリメチロールプロパントリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、トリメチロールプロパントリス〔3-（1-（2-メチル）アジリジニルプロピオネート）〕が挙げられる。
- [0099] 金属キレート系架橋剤を用いる場合、例えば、反応性官能基として、カルボキシル基、水酸基、グリシジル基、イソシアネート基等を（メタ）アクリル系重合体に含有させることにより、架橋構造を形成することができる。
- [0100] 金属キレート系架橋剤としては特に限定されないが、例えば、日本国特開2007-063536号公報に例示されている架橋剤が挙げられ、具体的には、例えば、アルミニウムキレート系化合物、チタンキレート系化合物、亜鉛キレート系化合物、ジルコニウムキレート系化合物、鉄キレート系化合物、コバルトキレート系化合物、ニッケルキレート系化合物、スズキレート系化合物、マンガンキレート系化合物、クロムキレート系化合物が挙げられ

る。

[0101] カルボジイミド系架橋剤を用いる場合、例えば、反応性官能基として、カルボキシル基、アミノ基、水酸基等を（メタ）アクリル系重合体に含有させることにより、架橋構造を形成することができる。

[0102] カルボジイミド系架橋剤としては、分子中にカルボジイミド基を少なくとも2個以上含有するものであればよい。尚、カルボジイミド基はカルボジイミド（ $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ ）から水素原子が1つ又は2つ引き抜かれた基（ $-\text{N}=\text{C}=\text{NH}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ）を示す。例えば、 $\text{R}^3-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^4-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^5$ （ R^3 、 R^4 、 R^5 は何れも炭化水素基を示す。）で表される化合物等が挙げられる。

[0103] また、カルボジイミド系架橋剤としては、カルボジイミド基を有するポリマー（ポリカルボジイミド）等を好適に使用することができる。カルボジイミド基に加えて、例えばエチレンオキサイド（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）部位等、水との親和性に優れた部位を有するポリマーは特に好適に使用することができる。カルボジイミド系架橋剤として使用し得る、カルボジイミド基を有するポリマー（ポリカルボジイミド）の市販の例としては、例えば日清紡社製、商品名「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトV-04」、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」等が挙げられる。

[0104] 本発明の水分散型粘着剤組成物において、前記架橋剤の配合量は、用いる架橋剤の種類によって適宜変更すればよいが、通常、（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して0.0007～10重量部が好ましく、0.001～5重量部がより好ましい。架橋剤を前記範囲内で用いることにより、保持性、端末剥がれ性、定荷重剥離性に優れた粘着剤層を形成することができる。

[0105] （v）その他成分

本発明の水分散型粘着剤組成物には、必要に応じて、粘度調整剤、剥離調整剤、可塑剤、軟化剤、充填剤、着色剤（顔料、染料等）、老化防止剤、界

面活性剤、レベリング剤、消泡剤等、粘着剤に通常添加される添加剤をさらに添加してもよい。これら添加剤の配合割合は、特に制限されず、適宜、選択することができるが、例えば、前記水分散型粘着剤組成物の固形分 100 重量部に対して 5 重量部以下含有することが好ましい。

[0106] 粘度調整剤としては、アクリル系アルカリ増粘型、ウレタン系会合型、クレー系、セルロース系、ポリアミド系などが挙げられ、例えば、水分散型粘着剤組成物中 1 重量%以下で配合することができる、0.01～1 重量%で配合することができる。このような範囲で粘度調整剤を用いることによって、水分散型粘着剤組成物を塗工可能な粘度に調整することができる、はじきやスジのない粘着シートを得ることができる。

[0107] (2) 粘着剤層

本発明の粘着剤層は、前記水分散型粘着剤組成物を用いて形成される。形成方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができるが、下記の粘着シートの製造方法に準じて行うことができる。

[0108] 前記粘着剤層は、上述した水分散型粘着剤組成物を、公知の塗工方法を用いて後述する基材に塗布し、乾燥させて得られる。水分散型粘着剤組成物を基材に塗布する方法は、特に制限されず、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、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター、フアウンテンダイコーター、クローストエッジダイコーター等を用いて行うことができる。

[0109] また、粘着剤層は、水分散型粘着剤組成物を剥離シートに塗布して粘着剤層を形成した後、基材に転写することによって形成してもよい。

[0110] 乾燥後の粘着剤層の厚みは特に制限されず、例えば、500 μm 以下であることが好ましく、5～200 μm であることが好ましい。乾燥温度は基材の種類にもよるが、例えば、40～120℃とすることができる。

[0111] また、本発明の粘着剤層のトルエン不溶分（ゲル分率）は、10～95%が好ましく、20～90%がより好ましい。粘着剤層のゲル分率が前記範囲より低いと十分な凝集力が得られず、前記範囲よりも高いとアクリル成分の

弾性率が高くなりすぎて被着体への濡れ性が低下し、十分な粘着力を得られず、端末剥がれ性や定荷重剥離性も低下するおそれがある。粘着剤のゲル分率は以下の方法により測定される。

- [0112] 粘着剤層のゲル分率は以下の方法により測定される。珐糸と、孔径0.2 μm のテトラフルオロエチレン樹脂製多孔質膜（商品名「ニトフロンNTF1122」、日東電工社製）との合計重量を予め測定し（ W_a mg）、前記多孔質膜に粘着剤約0.1 gを巾着状に包み、口を珐糸で縛った後、包みの重量を測定する（ W_b mg）。この包みを容量50 mLのスクリュウ瓶に入れ、該スクリュウ瓶にトルエンを満たす。これを室温で7日間放置した後、前記包みを取り出して130℃で2時間乾燥させ、該包みの重量を測定し（ W_c mg）、次式

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (W_c - W_a) / (W_b - W_a) \times 100$$

によりゲル分率を求めることができる。

- [0113] (3) 粘着シート

本発明に係る粘着シートは、前記粘着剤層を有する。

- [0114] 本発明に係る粘着シートは、かかる粘着剤層をシート状基材（支持体）の片面又は両面に有する形態の基材付き粘着シートであってもよく、前記粘着剤層が剥離シート（剥離面を備えるシート状基材であってもよい。）に保持された形態等の基材レスの粘着シートであってもよい。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得る。

- [0115] 尚、前記粘着剤層は典型的には連続的に形成されるが、かかる形態に限定されるものではなく、例えば、点状、ストライプ状等の規則的あるいはランダムなパターンに形成された粘着剤層であってもよい。また、本発明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。

- [0116] 本発明に係る粘着シートは、例えば、図3(a)～図3(d)に模式的に

示される断面構造を有するものとすることができる。

[0117] 図3(a)は、片面粘着タイプの基材付き粘着シートの構成例であり、基材1の片面に粘着剤層2が設けられている。このような粘着シートは、例えば、基材1における、粘着剤層2が形成されている面とは反対側の面を剥離面として、図3(a)に示すように、粘着剤層2が積層されている基材1の剥離面が、基材1に積層した粘着剤層2と接触するように巻回することによってロール状に形成することができる。

[0118] 図3(b)に示す粘着シートでは、粘着剤層2が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離シート3によって保護された構成を有しており、巻回することによってロール状に形成することもできる。

[0119] 図3(c)に示す粘着シートでは、基材1の両面に粘着剤層2が設けられ、一方の粘着剤層に両面が剥離面となっている剥離シート3が設けられ、他方の粘着剤層を内側にして巻回することで粘着剤層2がそれぞれ保護された構成を有している。図3(c)に示す粘着シートは、例えば、あらかじめ剥離シート3の上に粘着剤層2を形成し、該粘着剤層2の上に基材、他の粘着剤層2を順次積層し、これを他の粘着剤層を内側にして巻回することによってロール状に形成することができる。

[0120] 尚、図3(c)に示す粘着シートでは、基材1の両面に粘着剤層2が設けられているが、これら粘着剤層2は同じ組成の粘着剤で形成してもよいし、異なった組成の粘着剤でそれぞれ形成してもよい。

[0121] 図3(d)に示す粘着シートでは、基材1の両面に粘着剤層2が設けられ、それらの粘着剤層2の両方が、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離シート3によってそれぞれ保護された構成を有している。図3(d)に示す粘着シートは、例えば、あらかじめ剥離シート3の上に粘着剤層2を形成し、それを基材1の表裏面に貼付し、これを巻回することによってロール状に形成することができる。

[0122] 尚、図3(d)に示す粘着シートでは、基材1の両面に粘着剤層2が設けられているが、これら粘着剤層2は同じ組成の粘着剤で形成してもよいし、

異なった組成の粘着剤でそれぞれ形成してもよい。

[0123] 基材を形成する材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン系フィルム；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系フィルム；ポリ塩化ビニル等のプラスチックフィルム；クラフト紙、和紙等の紙類；綿布、スフ布等の布類；ポリエステル不織布、ビニロン布織布等の布織布類；金属箔が挙げられる。

[0124] 前記プラスチックフィルム類は、無延伸フィルムであってもよいし、延伸（一軸延伸又は二軸延伸）フィルムであってもよい。また、基材の粘着剤層が設けられる面には、下塗り剤の塗布、コロナ放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0125] 2. 積層体

次に、本発明の積層体を形成するための実施形態について説明する。

[0126] 本発明の積層体は、表面に油分が付着している被着体（第1被着体という）、及び、前記粘着剤層または粘着シートを含有してなり、前記被着体の油分が付着している表面に、前記粘着剤層または粘着シートの粘着剤層が貼付していることを特徴とする。また、必要に応じて、前記粘着剤層または粘着シートの第1被着体が貼付されている側とは反対側に、第2被着体を設けることができる。

[0127] 第1被着体及び第2被着体を形成する材料としては、上質紙、蒸着紙、ポリエチレンラミネート紙、クラフト紙、和紙などの紙類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、ウレタン、ポリエステル、ブチルゴムなどのフォーム、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリルなどのプラスチック板、化粧板、鉄、銅、ステンレスなどの金属鋼板などを挙げることができる。前記第1被着体の表面には油分が付着している。また、第2被着体の表面には油分が付着していてもよい。

[0128] 被着体表面に付着した油分は特に限定されず、防錆油、加工油、プレス油、切削油、エンジンオイル、ギャ油、グリースなどの鉱物油、なたね油、オ

リーブ油、キャノーラ油、パーム油などの植物油、ラード、牛脂などの動物油、皮脂などが挙げられる。

[0129] 本発明に係る積層体は、例えば、図4（a）～図4（d）に模式的に示される断面構造を有するものとすることができる。

[0130] 図4（a）および図4（b）は、第2被着体5の表面に油分が付着していない場合の積層体構成例であり、図4（a）の粘着シート7は基材を含まないもの（粘着剤層そのもの）であり、図4（b）の粘着シート7は基材8を含むものである。図4（c）および図4（d）は、第2被着体5の表面にも油分が付着している場合の積層体構成例であり、図4（c）の粘着シート7は基材を含まないもの（粘着剤層そのもの）であり、図4（d）の粘着シート7は基材8を含むものである。

[0131] 図4（a）～図4（d）では、第2被着体5を有する場合の積層体であるが、前記第2被着体5に代えて、粘着シートを形成する基材が最外層となる積層体であってもよい。また、図4（b）の場合、複数層の接着剤層を有するが、第1被着体4に接する側の接着剤層が本発明で用いる接着剤層であればよく、第2被着体5（又は基材）に接する側の接着剤層は本発明の接着剤層であってもよく、従来公知の接着剤からなる層を特に制限なく用いることができる。

[0132] 本発明の粘着シートは、油分が付着した被着体表面の油分を軽く拭き取る、又は拭き取ることなく貼り付けることができ、積層体を形成することができる。

実施例

[0133] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例及び比較例に何ら制限されるものではない。なお、以下の説明において、「部」及び「%」は、特に明記のない限り、重量基準である。

[0134] 合成例1（（メタ）アクリル系重合体（A）の合成）

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、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〕水和物（重合開始剤）（商品名「VA-057」、和光純薬工業社製）0.1部及びイオン交換水50部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。これを60℃に保ち、ここにブチルアクリレート70部、2-エチルヘキシルアクリレート30部、アクリル酸3部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM-503」、信越化学工業社製）0.03部、n-ドデカンチオール（連鎖移動剤）0.05部及びポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）2部をイオン交換水35部に添加して乳化したもの（すなわち、モノマー原料のエマルジョン）を3時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度にて更に3時間重合させた。これに10%アンモニウム水を添加して液性をpH7.5に調整し、（メタ）アクリル系重合体（A）を得た。

[0135] 合成例2（（メタ）アクリル系重合体（B）の合成）

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、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〕水和物（重合開始剤）（商品名「VA-057」、和光純薬工業社製）0.1部及びイオン交換水50部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。これを60℃に保ち、ここにブチルアクリレート90部、2-エチルヘキシルアクリレート10部、アクリル酸4部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM-503」、信越化学工業社製）0.07部、n-ドデカンチオール（連鎖移動剤）0.05部及びポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）2部をイオン交換水35部に添加して乳化したもの（すなわち、モノマー原料のエマルジョン）を3時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度にて更に3時間重合させた。これに10%アンモニウム水を添加して液性をpH7.5に調整し、（メタ）アクリル系重合体（B）を得た。

[0136] 合成例3（（メタ）アクリル系重合体（C）の合成）

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、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〕水和物（重合開始剤）（商品名「VA－057」、和光純薬工業社製）0.1部及びイオン交換水50部を投入し、窒素ガスを導入しながら1時間攪拌した。これを60℃に保ち、ここに2－エチルヘキシルアクリレート85部、メチルアクリレート13部、アクリル酸1.25部、メタクリル酸0.75部、3－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM－503」、信越化学工業社製）0.02部、t－ドデカンチオール（連鎖移動剤）0.048部及びポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム（乳化剤）2部をイオン交換水35部に添加して乳化したもの（すなわち、モノマー原料のエマルジョン）を3時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度にて更に3時間重合させた。これに10％アンモニウム水を添加して液性をpH7.5に調整し、（メタ）アクリル系重合体（C）を得た。

[0137] 実施例1

合成例1の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス（商品名「セポレックスIR－100K」、住友精化社製）を固形分で30部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノルE－200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製）を固形分で20部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。

[0138] 続いて、調製した水分散型粘着剤組成物を、乾燥後の厚みが60μmとなるようにポリエチレンテレフタレート基材（商品名「ルミラーS－10」、厚さ25μm、東レ社製）に塗布し、これを100℃で3分間乾燥した。さらにポリエチレンテレフタレート基材の裏面にも、同様の水分散型粘着剤組成物を塗布、乾燥することで粘着シートを作製した。粘着面には、剥離シートを貼り合わせ、評価に供するまで粘着面の保護を行った。

[0139] 実施例2

合成例1の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリブタジエンラテックス（商品名「Nipol L

X-111K」、日本ゼオン社製)を固形分で30部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン(商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製)を固形分で20部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0140] 実施例3

合成例1の(メタ)アクリル系重合体(A)の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてスチレン-ブタジエンラテックス(商品名「Nipol LX-112」、日本ゼオン社製)を固形分で30部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン(商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製)を固形分で20部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0141] 実施例4

合成例1の(メタ)アクリル系重合体(A)の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてスチレン-ブタジエンラテックス(商品名「Nipol LX-110」、日本ゼオン社製)を固形分で30部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン(商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製)を固形分で12部と、重合ロジンエステルテルペン樹脂(商品名「ハリエスター SK-323NS」、軟化点125℃、ハリマ化成社製)を固形分で18部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0142] 実施例5

合成例1の(メタ)アクリル系重合体(A)の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてスチレン-ブタジエンラテックス(商品名「SBラテックス2877A」、JSR社製)を固形分で30部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン(商品名「タマノルE-200NT」、

軟化点 150℃、荒川化学工業社製）を固形分で 20 部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例 1 と同様にして、粘着シートを作製した。

[0143] 実施例 6

合成例 1 の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分 70 部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス（商品名「セボレックス I R-100K」、住友精化社製）を固形分で 30 部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノル E-200NT」、軟化点 150℃、荒川化学工業社製）を固形分で 21 部、芳香族変性テルペン樹脂エマルジョン（商品名「ナノレット R1050」、軟化点 105℃、ヤスハラケミカル社製）を固形分で 18 部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例 1 と同様にして、粘着シートを作製した。

[0144] 実施例 7

合成例 1 の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分 50 部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス（商品名「セボレックス I R-100K」、住友精化社製）を固形分で 50 部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノル E-200NT」、軟化点 150℃、荒川化学工業社製）を固形分で 10 部、芳香族変性テルペン樹脂エマルジョン（商品名「ナノレット R1050」、軟化点 105℃、ヤスハラケミカル社製）を固形分で 30 部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例 1 と同様にして、粘着シートを作製した。

[0145] 実施例 8

合成例 1 の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分 70 部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリブタジエンラテックス（商品名「Nipol LX-111K」、日本ゼオン社製）を固形分で 30 部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノル E-200NT」、軟化点 150℃、荒川化学工業社製）を固形分で 12 部と、石油樹脂／ロジンエステル混合物（商品名「LP-915」、軟化点 100℃、ハリマ化成

社製)を固形分で18部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0146] 実施例9

合成例2の(メタ)アクリル系重合体(B)の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス(商品名「セポレックスIR-100K」、住友精化社製)を固形分で30部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン(商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製)を固形分で12部、芳香族変性テルペン樹脂エマルジョン(商品名「ナノレットR1050」、軟化点105℃、ヤスハラケミカル社製)を固形分で18部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0147] 実施例10

合成例3の(メタ)アクリル系重合体(C)の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス(商品名「セポレックスIR-100K」、住友精化社製)を固形分で30部、粘着付与剤として重合ロジンエステル(商品名「スーパーエステルKE-802」、軟化点170℃、荒川化学工業社製)を固形分で14部、ロジンエステル(商品名「スーパーエステルNS-100H」、軟化点100℃、荒川化学工業社製)を固形分で7部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0148] 実施例11

合成例3の(メタ)アクリル系重合体(C)の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてスチレン-ブタジエンラテックス(商品名「Nipol LX-112」、日本ゼオン社製)を固形分で30部、粘着付与剤として重合ロジンエステル(商品名「スーパーエステルKE-802」、軟化点170℃、荒川化学工業社製)を固形分で14部、芳香族変性テルペン樹脂エマルジョン(商品名「ナノレットR1050」、軟化点105℃、ヤスハラケミカル社製)を固形分で18部、およびロジンエステル(商品名「スー

パーエステルNS-100H」、軟化点100℃、荒川化学工業社製）を固形分で7部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0149] 実施例12

合成例3の（メタ）アクリル系重合体（C）の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス（商品名「セポレックスIR-100K」、住友精化社製）を固形分で30部、粘着付与剤として芳香族変性テルペン樹脂エマルジョン（商品名「ナノレットR1050」、軟化点105℃、ヤスハラケミカル社製）を固形分で18部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0150] 実施例13

合成例1の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分40部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス（商品名「セポレックスIR-100K」、住友精化社製）を固形分で60部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製）を固形分で20部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0151] 実施例14

合成例1の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分20部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス（商品名「セポレックスIR-100K」、住友精化社製）を固形分で80部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製）を固形分で20部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0152] 比較例1

合成例 1 の（メタ）アクリル系重合体（A）に、ゴム系ラテックスおよび粘着付与剤を配合せず、水分散型粘着剤組成物とした。続いて、実施例 1 と同様に、粘着シートを作製した。

[0153] 比較例 2

合成例 1 の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分 100 部に対して、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノル E-200NT」、軟化点 150℃、荒川化学工業社製）を固形分で 20 部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例 1 と同様に、粘着シートを作製した。

[0154] 比較例 3

合成例 2 の（メタ）アクリル系重合体（B）に、ゴム系ラテックスおよび粘着付与剤を配合せず、水分散型粘着剤組成物とした。続いて、実施例 1 と同様に、粘着シートを作製した。

[0155] 比較例 4

合成例 2 の（メタ）アクリル系重合体（B）の固形分 100 部に対して、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノル E-200NT」、軟化点 150℃、荒川化学工業社製）を固形分で 30 部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例 1 と同様に、粘着シートを作製した。

[0156] 比較例 5

合成例 1 の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分 70 部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリイソブレンラテックス（商品名「セポレックス I R-100K」、住友精化社製）を固形分で 30 部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例 1 と同様に、粘着シートを作製した。

[0157] 比較例 6

合成例 1 の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分 70 部に対して、ゴム系ラテックスとしてポリブタジエンラテックス（商品名「Nipol L

X-111K」、日本ゼオン社製）を固形分で30部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0158] 比較例7

合成例1の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてスチレン-ブタジエンラテックス（商品名「Nipol LX-112」、日本ゼオン社製）を固形分で30部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0159] 比較例8

合成例1の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてスチレン-ブタジエンラテックス（商品名「SBラテックス2877A」、JSR社製）を固形分で30部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0160] 比較例9

合成例1の（メタ）アクリル系重合体（A）の固形分70部に対して、ゴム系ラテックスとしてアクリロニトリル-ブタジエンラテックス（商品名「Nipol LX-513」、日本ゼオン社製）を固形分で30部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製）を固形分で20部配合して、水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0161] 比較例10

ゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス（商品名「セポレックスIR-100K」、住友精化社製）を固形分で100部、粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂エマルジョン（商品名「タマノルE-200NT」、軟化点150℃、荒川化学工業社製）を固形分で20部配合して、水分

散型粘着剤組成物を調製した。続いて、実施例 1 と同様にして、粘着シートを作製した。

[0162] <評価>

以下の評価方法により評価を行った。

[0163] (1) 膨潤度（吸油量）の測定

各実施例及び比較例で用いたゴム系ラテックスを、乾燥後の厚みが $160\ \mu\text{m}$ となるように剥離シート（商品名「ダイヤホイル MRF-38」、三菱樹脂（株）製）にコーティングし、これを 100°C で 3 分間乾燥させ、ゴム成分からなるシート状の乾燥物を作製した。これを 5 枚積層したのち、 $20 \times 20\ \text{mm}$ の大きさに切断したものを評価サンプルとし、重量 $W_a\ (\text{g})$ を測定した。

[0164] アルミカップに防錆油（商品名：プレトン R-303PX2、 40°C での液動粘度： $5.0\ \text{mm}^2/\text{s}$ 、スギムラ化学工業（株）製） $1.5\ \text{g}$ を量りとり、これに評価サンプルを浸漬させた。浸漬 2 時間後、余分な油をふき取り、評価サンプルの重量 $W_b\ (\text{g})$ を測定した。以下の式に基づいて、油浸漬後の膨潤度（吸油量）を算出した。結果は表 3 に示す。

$$\text{膨潤度（吸油量）（\%）} = (W_b / W_a) \times 100$$

[0165] (2) (メタ) アクリル系重合体とゴム成分との相溶性の確認

合成例 1～3 で得た (メタ) アクリル系重合体 (A), (B), (C) を固形分で 70 部と、各ゴム系ラテックスを固形分で 30 部とを配合し、水分散型粘着剤組成物を調製した。

[0166] 続いて、調製した水分散型粘着剤組成物を、乾燥後の厚みが $60\ \mu\text{m}$ となるように剥離シート（商品名「ダイヤホイル MRF-38」、三菱樹脂社製）にコーティングし、これを 100°C で 3 分間乾燥することにより、相溶性の評価用シートを作製した。

[0167] 前記評価用シートを剥離シートから剥離して、樹脂層のみを積層して、厚さ約 $2\ \text{mm}$ の積層体を作製し、 $\phi 7.9\ \text{mm}$ に打ち抜いたものを測定サンプルとした。前記測定サンプルを平行円盤 ($\phi 7.9\ \text{mm}$) の間に挟み、動的

粘弾性測定装置 (Rheometric

Scientific社製「Advanced Rheometric Expansion System」)を用いて、周波数1Hzの剪断ひずみを加えながら、昇温速度5℃/minで-70℃~100℃の範囲において貯蔵弾性率(G')及び損失弾性率(G'')を測定した。また、貯蔵弾性率(G')及び損失弾性率(G'')より、以下の計算式により損失正接 $\tan \delta$ を算出した。

$$\text{損失正接 } \tan \delta = G'' / G'$$

[0168] 算出した損失正接($\tan \delta$)を温度に対してプロットすることによって損失正接曲線を作成し、(メタ)アクリル系重合体成分由来のピークと、ゴム成分由来のピークとが存在するかを確認した。両ピークが存在しない場合を相溶(O)、両ピークが存在する場合を非相溶(X)と判断した。併せてゴム成分由来のピークから、損失正接($\tan \delta$)のピーク温度を確認した。上述した実施例及び比較例で用いた、(メタ)アクリル系重合体とゴム成分との相溶性の評価結果を表1に示す。またゴム成分の損失正接($\tan \delta$)のピーク温度を表3に示す。

[0169] また、一例として、実施例10で用いた(メタ)アクリル系重合体(C)とゴム系ラテックスとしてポリイソプレンラテックス(商品名「セポレックスIR-100K」、住友精化社製)との組み合わせにおける相溶性の確認結果を示すグラフを図1に、TEM像を図2に示す。

[0170] (3) (メタ)アクリル系重合体と粘着付与剤との相溶性の確認

合成例1~3で得た水分散型(メタ)アクリル系重合体の固形分100部に対し、粘着付与剤を固形分で20部配合して水分散型粘着剤組成物を調製した。続いて、調製した水分散型粘着剤組成物をアクリル系アルカリ増粘型増粘剤(商品名「アロンB-500」、東亜合成社製)0.5部と混合して増粘し、増粘した水分散型粘着剤組成物を、乾燥後の厚みが60 μ mとなるように剥離シート(商品名「ダイヤホイルMRF-38」、三菱樹脂社製)にコーティングし、これを100℃で3分間乾燥することにより、評価用シ

ートを作製した。

[0171] 作製した評価用シートの片面に、スライドガラス（松浪硝子工業社製の「スライドガラス 白縁磨」；厚さ1.3mm）を貼り合わせ、剥離シートをはがしたものを評価用サンプルとした。このサンプルのヘイズを、ヘイズメーターHM-150（村上色彩技術研究所社製）を使用して測定し、JISK7136に準拠し、ヘイズ（%）＝ $T_d / T_t \times 100$ （ T_d ：拡散透過率、 T_t ：全光線透過率）により算出した。算出したヘイズが50%以下（0～50%）である場合を相溶、50%より高い場合を非相溶と判断した。

[0172] 上述した実施例及び比較例で用いた、（メタ）アクリル系重合体と粘着付与剤との組み合わせにおけるヘイズ値の評価結果を表2に示す。

[0173] （４）油面接着力

各実施例及び各比較例で得られた粘着シートの片方の剥離シートを剥がし、厚み25μmのポリエチレンテレフタレート基材（商品名「ルミラーS-10」、東レ社製）を貼り合せた。これを20×100mmの大きさに切断し、評価サンプルとした。

防錆油（商品名：プレトンR-303PX2、スギムラ化学工業社製）5g/m²を均一に塗布したSUS304BA板に、評価サンプルを貼り付け2kgローラーを一往復させて圧着した。その後、25℃で30分および2時間放置して、剥離角度180°及び引張速度300mm/minにて剥離試験を実施し、接着力（単位：N/20mm）を測定した。油面接着力は、30分放置後は1.0N/20mm以上であればよく、2時間放置後は3.5N/20mm以上であればよい。結果を表3に示す。

[0174] （５）非油面接着力（SUS接着力）

各実施例および各比較例で得られた粘着シートの片方の剥離シートを剥がし、厚み25μmのポリエチレンテレフタレート基材（商品名「ルミラーS-10」、東レ社製）を貼り合せた。これを20×100mmの大きさに切断し、評価サンプルとした。

この評価サンプルを、トルエンを染み込ませたクリーンウェスで10往復

擦って洗浄した清浄なSUS304板に25℃で貼り付け、2kgローラーを一往復させて圧着した。その後、25℃で30分放置して、剥離角度180° および引張速度300mm/minにて剥離試験を実施し、接着力を測定した。非油面接着力（SUS接着力）は、30分放置後は10.0N/20mm以上であればよい。結果を表3に示す。

[0175] [表1]

相溶性評価結果							
		ゴム系ラテックス					
		IR-100K	LX-111K	LX-112	LX110	2877A	LX-513
アクリル系重合体	(A)	×	×	×	×	×	×
	(B)	×	—	—	—	—	—
	(C)	×	—	×	—	—	—

○:相溶 ×:非相溶

[0176] [表2]

相溶性評価結果(ヘイズ値[%])							
		粘着付与樹脂					
		E-200NT	KE-802	SK-323NS	R-1050	LP-915	NS-100H
アクリル系重合体	(A)	○(0.5)	—	×(65.6)	×(62.4)	○(40.4)	—
	(B)	○(1.0)	—	—	×(65.2)	—	—
	(C)	—	○(0.7)	—	○(2.6)	—	○(0.8)

○:相溶 ×:非相溶

[0177]

[表3]

アクリル系重合体		ゴム系ラテックス							粘着付与剤							油面接着力 [N/20mm]		非油面接着力 [N/20mm]	
		種類	IR-100K	LX-111K	LX-112	LX-110	2877A	LX-513	種類	E-200NT	KE-802	SK-323 NS	R-1050	LP-915	NS-100H	30分	2時間		
(A)	(B)	(C)	膨潤度 [%]	175	237	156	156	142	110	タイプ	テルペン	重合ロジン エステル	重合ロジン エステル テルペン	テルペン	石油樹脂 ロジンエステル	ロジン エステル			
			$\tan \delta$ ピーク温度	-53℃	-70℃ 以下	-40℃	-40℃	-26℃	-29℃	軟化点	150℃	170℃	125℃	105℃	100℃	100℃			
				30	30						20							3.8	7.7
					30						20							2.6	8.2
実施例1	70																		
実施例2	70			30													16.8		
実施例3	70				30												14.9		
実施例4	70					30					18						10.2		
実施例5	70						30										15.6		
実施例6	70		30									18					13.6		
実施例7	50												30				10.6		
実施例8	70			30										18			11.4		
実施例9	70		30										18				11.1		
実施例10	70		30								14				7		16.0		
実施例11	70				30						14		18		7		19.9		
実施例12	70		30										18				12.8		
実施例13	40		60														14.1		
実施例14	20		80														13.5		
比較例1	100		-	-	-	-	-	-	-				-			0.0	7.9		
比較例2	100		-	-	-	-	-	-	-	20			-			1.0	14.3		
比較例3	100		-	-	-	-	-	-	-	-			-			0.0	8.1		
比較例4	100		-	-	-	-	-	-	-	30			-			0.6	14.3		
比較例5	70		30	-	-	-	-	-	-	-			-			0.5	7.4		
比較例6	70			30						-			-			0.1	7.5		
比較例7	70				30					-			-			0.1	8.2		
比較例8	70					30				-			-			0.1	7.8		
比較例9	70							30		20			-			0.4	16.0		
比較例10			100							20			-			3.2	9.3		

[0178] 本発明に係る粘着シートは、油分が付着していない非油面の金属（ＳＵＳ等）への接着性のみならず、油分が付着している被着体表面に対して初期より優れた接着性を示すことが分かる。

[0179] 一方アクリル系重合体、ゴム系ラテックスおよび粘着付与剤の何れかが含まれない比較例では、油分が付着している被着体表面に対して十分な接着力を示さないか、あるいは十分な油面接着力を示す場合であっても、非油面への接着力が十分ではないことが分かる。

[0180] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、２０１２年１１月２６日出願の日本特許出願（特願２０１２－２５８０１５）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0181]	1	基材
	2	粘着剤層
	3	剥離シート
	4	第 1 被着体
	5	第 2 被着体
	6	油分
	7	粘着シート
	8	基材

請求の範囲

- [請求項1] アルキル基の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体成分を重合して得られる（メタ）アクリル系重合体と、
- 前記（メタ）アクリル系重合体と非相溶であり、40℃での動粘度が $5\text{ mm}^2/\text{s}$ である鉱物油系防錆油に2時間浸漬させた時の膨潤度が130%以上であるゴム成分と、
- 粘着付与剤を含有し、
- 前記（メタ）アクリル系重合体と前記ゴム成分との配合重量比が95/5～5/95である水分散型粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記粘着付与剤の配合量が、前記（メタ）アクリル系重合体と前記ゴム成分の総量100重量部に対して、15～50重量部である、請求項1に記載の水分散型粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記粘着付与剤が、軟化点が120℃以上である粘着付与剤を少なくとも含む、請求項1または請求項2に記載の水分散型粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記粘着付与剤が、ロジン系樹脂である、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の水分散型粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記ゴム成分が、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、及びスチレン・ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の水分散型粘着剤組成物。
- [請求項6] 前記ゴム成分が、周波数1 Hzの剪断ひずみで動的粘弾性測定により測定された損失正接のピーク温度が-5℃以下である、請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の水分散型粘着剤組成物。
- [請求項7] 前記（メタ）アクリル系重合体が、
- （A）アルキル基の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステル60～99.5重量%、

(B) 反応性官能基含有不飽和単量体 0.5 ～ 12 重量%、

(C) 前記 (A) および前記 (B) と共重合可能な不飽和単量体 0 ～ 39.5 重量%、

を含む単量体成分を共重合して得られるものである、請求項 1 ～請求項 6 のいずれか一項に記載の水分散型粘着剤組成物。

[請求項8] 前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (A) 中、アルキル基の炭素数が 7 ～ 18 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルの含有割合が 10 重量%以上である、請求項 7 に記載の水分散型粘着剤組成物。

[請求項9] 前記反応性官能基含有不飽和単量体 (B) の官能基が、カルボキシル基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 7 または請求項 8 に記載の水分散型粘着剤組成物。

[請求項10] 請求項 1 ～請求項 9 のいずれか一項に記載の水分散型粘着剤組成物から形成される、粘着剤層。

[請求項11] 請求項 10 に記載の粘着剤層を有する、粘着シート。

[請求項12] 表面に油分が付着している被着体の表面に、請求項 10 に記載の粘着剤層、または請求項 11 に記載の粘着シートが貼付している、積層体。

[請求項13] 前記被着体が、表面に油分が付着した金属鋼板である、請求項 12 に記載の積層体。