

(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
2013 年 5 月 2 日(02.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/061938 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/00 (2006.01) C09J 133/04 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077281
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 23 日(23.10.2012)
- (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 2011-232792 2011 年 10 月 24 日(24.10.2011) JP
特願 2012-038208 2012 年 2 月 24 日(24.02.2012) JP
特願 2012-038209 2012 年 2 月 24 日(24.02.2012) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社(OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石田 立治(ISHIDA Tatsuji); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目 10 番 6 号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 中村 洋平(NAKAMURA Yohei); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目 10 番 6 号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 山本 真之(YAMAMOTO Masayuki); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目 10 番 6 号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 畑 章浩(HATA Akihiro); 〒7680104 香川県三豊市山本町神田乙 2 88-25 新タック化成株式会社内 Kagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET, METHOD FOR USING SAME, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 粘着シート及びその使用方法並びに積層体

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive sheet provided with a pressure-sensitive adhesive layer (X) containing a pressure-sensitive adhesive obtained by using heat to semi-cure a pressure-sensitive adhesive composition containing the following: a base polymer (A) containing non-crosslinking (meth)acrylic acid ester units (a1) and acrylic monomer units (a2) that have crosslinkable functional groups; monomers (B) that each have at least one polymerizable saturated group; a crosslinking agent (C) that reacts with the base polymer (A) upon heating; a polymerization initiator (D) that initiates a polymerization reaction on the part of the monomers (B) upon irradiation with active energy rays; and a solvent (E).

(57) 要約: 非架橋性(メタ)アクリル酸エステル単位(a1)及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a2)を含有するベースポリマー(A)と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体(B)と、熱により前記ベースポリマー(A)と反応する架橋剤(C)と、活性エネルギー線の照射により前記単量体(B)の重合反応を開始させる重合開始剤(D)と、溶剤(E)と、を含有する粘着組成物を加熱により半硬化させた粘着剤を含む粘着剤層(X)を備える粘着シート。



WO 2013/061938 A1

明 細 書

発明の名称：粘着シート及びその使用方法並びに積層体

技術分野

[0001] 本発明は、凹凸を有する一对の光学部材同士を接着するのに適した粘着シート及びその使用方法並びに積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、様々な分野で、液晶ディスプレイ（LCD）などの表示装置や、タッチパネルなどの前記表示装置と組み合わせて用いられる入力装置が広く用いられるようになってきている。これらの表示装置や入力装置の製造等においては、光学部材を貼り合せる用途に透明な両面粘着シートが使用されており、表示装置と入力装置との貼合にも透明な両面粘着シートが使用されている（特許文献1（特開2003-238915号公報）、特許文献2（特開2003-342542号公報）及び特許文献3（特開2004-231723号公報）参照）。上記タッチパネルや液晶ディスプレイ等の中には印刷等による段差（凹凸）を有する構成部材を含んでいるものがある。たとえば、携帯電話においては枠状の印刷部分が施された部材を有するタッチパネルが用いられている。かかる用途においては、粘着シートには、部材を貼合固定する性能と同時に印刷段差を埋める性能、即ち、優れた凹凸追従性（段差吸収性）が求められる（特許文献4（特開2010-90204号公報）参照）。

[0003] 特許文献4では共にガラス基板である液晶パネルとカバーパネルを貼合する粘着剤組成物であって、印刷段差を吸収する組成物が開示されている。ところで、タッチパネルや液晶ディスプレイの構成部材には、ガラスのような板状基板の他にフィルムタイプのものも含まれ、フィルムとガラス基板との貼り合せにも両面粘着シートが用いられている。印刷段差はフィルムに設けられる場合もあれば、板状基板に設けられる場合もある。例えば、意匠性や装飾性を付与するための印刷段差（凹凸）を有する加飾フィルムが多く用い

られている。加飾フィルムは塗装のような方法と比べて工程が少なく生産性が高い一方、近年の装飾の多様化により多層のインキ印刷やミラー印刷などの加飾印刷が施されており、印刷層の厚さだけで数十 μm となっている。このような加飾フィルムと板状基板を凹凸追従性の高い両面粘着シートで貼り合せると、凹凸に追従させるため粘着剤層が柔らかく、加飾フィルムを平坦なまま保持することができず加飾フィルムに変形・歪みが生じるという問題があった。つまり、凹凸追従性と加飾フィルムの変形・歪み防止はトレードオフの関係にあり、両立させるのが困難であった。

[0004] これらを解決するために、例えば段差部分を予め透明樹脂で埋めて平坦にした後に両面粘着シートで貼合するという方法があるが、製造工程が増えて高コストになり、かつ時間が経つにつれ透明樹脂の黄変、ヘイズ値の上昇といった問題が発生することがあった。

[0005] また、このような用途に用いられる両面粘着シートとしては、基材のないノンキャリアタイプが一般的になっている。このようなノンキャリア両面粘着シートは、重剥離セパレーター上に粘着剤層を形成した後に軽剥離セパレーターを貼合することによって製造することが一般的である。

上記粘着剤層の形成には、従来、ベースポリマーを含有する活性エネルギー線硬化性又は熱硬化性の粘着剤組成物が用いられている。ベースポリマーとしては、透明性等に優れることから、アルキル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレートなどといったアクリル単量体単位を含むアクリル系のベースポリマーが用いられている。

[0006] 活性エネルギー線硬化性の粘着剤組成物としては、無溶剤型が一般的である。しかし、溶剤を含まず表面張力が大きい粘着剤組成物を、表面張力の小さい剥離フィルムに塗工することから、厚肉端部（フレーミング、ファットエッジともいう）といった製造上の問題が生じやすい。

熱硬化性の粘着剤組成物としては、通常、ベースポリマーを希釈する溶剤

を含有するものが用いられる。熱硬化性の粘着剤組成物は、一般に、熱架橋により凝集力を高め、保持力や耐熱性が向上する利点がある。しかし、乾燥工程におけるわき（ソルベントポッピングともいう）などといった塗工欠陥が発生しやすい問題がある。塗工欠陥は、ディスプレイ等に用いたときに、画像に歪みが発生する原因となるため好ましくない。

このような厚肉端部やわきといった製造上の問題は、粘着剤層が厚膜化するほど生じやすく、例えば150 μm 以上の厚膜の粘着剤層を、上記のような製造上の問題を生じることなく製造することは困難である。

したがって、塗工適性に優れ、表面の平滑な粘着剤層を製造でき、厚膜化も可能なアクリル系の粘着剤組成物、特に溶剤を含んでいても厚肉端部やわきといった塗工欠陥の少ない粘着剤層が形成できるアクリル系の粘着剤組成物に対する要求がある。

[0007] 特許文献5（特開2007-161908号公報）には、緩衝性を高めるため粘着剤層を厚くしても、被着体を破損、汚染することなく容易に再剥離でき、高温高湿条件下においても白濁を生じない光重合性の粘着剤組成物として、特定の構造式で表されるモノマー、アクリル酸アルキルおよびカルボキシル基含有モノマーより得られ、ポリマーとモノマーとを含有するアクリルシロップに、重合性不飽和基を2つ以上有するモノマー、架橋剤、光重合開始剤をそれぞれ特定の比率で配合した光重合性粘着剤組成物、これに光照射して得られる厚さ0.1～5mmの粘着シートが開示されている。

しかし、特許文献5には、有機溶媒等の溶剤を含有してもよいが、厚膜のシートを作製する作業性や環境への影響を考慮すると、溶剤を含有しない無溶剤型のものが好ましいとあり、塗布欠陥といった製造上の問題を考慮した溶剤の規定はない。また、製造例において、液状の粘着剤組成物を剥離フィルムで挟み、サンドイッチ状に密閉してから硬化する方法（ウェットラミネート）が開示されているが、この場合、後工程でのトラブルの原因となるため、溶剤の添加は禁忌である。

特許文献6（特開2010-085578号公報）には、厚みが100 μm

m以上の紫外線硬化型粘着剤層の製造方法として、基材上に紫外線硬化型粘着剤組成物を塗布する工程、加熱する工程、紫外線を照射する工程をこの順に行う方法が開示されている。該方法においては、紫外線照射の前に加熱を行うことで、塗布膜の厚みが均一化し、気泡による凹みが改善されるとされている。

しかしこの方法は、重合性モノマーを希釈剤として用い、実質的に有機溶剤を含有させないことを特徴とするもので、溶剤を含む粘着剤には適用できない。また、実際に評価されているのはウレタン系の粘着剤のみである。

[0008] ところで、上記のような用途に用いられる両面粘着シートとして、熱硬化性および活性エネルギー線硬化性の両方を備える粘着剤組成物（以下、「デュアル硬化型粘着剤組成物」ということがある。）を基材上に塗工し、熱硬化または活性エネルギー線硬化させた粘着剤層を備えるものが提案されている。このような粘着剤層は、熱硬化物の場合は活性エネルギー線硬化性、活性エネルギー線硬化物の場合は熱硬化性を有している。そのため、被着体との接合時には粘着性を有して仮接着させることができ、その後、さらに活性エネルギー線または加熱により硬化させることで被着体に強固に接着できる、初期粘着力と保持力とを両立したものであるとされている。

従来、このような粘着シートに用いられるデュアル硬化型粘着剤組成物としては、熱硬化性を付与する成分として架橋剤、活性エネルギー線硬化を付与する成分としてモノマーおよび光開始剤をベースポリマーに配合したものが提案されている。モノマーとしては通常、多官能モノマーが用いられている。

例えば特許文献7（特開2006-335840号公報）には、紫外線架橋可能な光架橋剤と加熱架橋可能な潜在型硬化剤の両方をベースポリマーに配合することで紫外線架橋と加熱架橋の二種類の架橋方式を兼ね備えた粘着剤とし、先にどちらか一方の架橋方式で架橋させて被着体を貼着した後、残った架橋方式で後架橋させる粘着剤および粘着体が開示され、光架橋剤として多官能モノマーと光開始剤とを含むものが用いられている。

特許文献8（特開2010-261029号公報）には、マレイミド基を有する重合体を含有する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物が開示され、該組成物が、さらに、有機溶剤、分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物、光重合開始剤、熱硬化型架橋剤等を含有してもよいことが記載されている。

しかし、こういったデュアル硬化型粘着剤組成物の場合でも、上記と同様の製造上の問題がある。例えば溶剤を含む場合は、上記熱硬化性粘着剤組成物と同様、塗工、熱硬化させた際に厚肉端部やわきといった塗工欠陥が生じやすい。しかしこれまで、デュアル硬化型粘着剤組成物の塗工適性についての検討は充分に行われていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2003-238915号公報
特許文献2：特開2003-342542号公報
特許文献3：特開2004-231723号公報
特許文献4：特開2010-90204号公報
特許文献5：特開2007-161908号公報
特許文献6：特開2010-085578号公報
特許文献7：特開2006-335840号公報
特許文献8：特開2010-261029号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] そこで本発明は、凹凸追従性を確保しやすい上に、フィルムの変形・歪みを防止でき、しかも低コストである粘着シート及びその使用方法並びに積層体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

- [0011] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

〔１〕非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a １）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a ２）を含有するベースポリマー（A）と、重合性不飽和基を少なくとも１つ有する単量体（B）と、熱により前記ベースポリマー（A）と反応する架橋剤（C）と、活性エネルギー線の照射により前記単量体（B）の重合反応を開始させる重合開始剤（D）と、溶剤（E）と、を含有する粘着組成物を加熱により半硬化させた粘着剤を含む粘着剤層（X）を備える粘着シート。

〔２〕前記単量体（B）が、 25°C における蒸気圧が 300Pa 以下である単官能単量体（B １）を含有し、前記溶剤（E）の 25°C における表面張力が 20mN/m 以上 40mN/m 未満である〔１〕に記載の粘着シート。

〔３〕前記単官能単量体（B １）の融点が 25°C 以下である、〔１〕又は〔２〕に記載の粘着シート。

〔４〕前記溶剤（E）が、重合性不飽和基を有さず、前記単官能単量体（B １）よりも 25°C における蒸気圧が大きい、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の粘着シート。

〔５〕前記単量体（B）が、単官能単量体（B １）を含有し、前記溶剤（E）が、前記単官能単量体（B １）との溶解性パラメータの差が $2[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 以内の溶剤で構成される〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の粘着シート。

〔６〕両面粘着シートである〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の粘着シート。

〔７〕〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の粘着シートの粘着剤層（X）を被着体表面に接触させ、その状態で活性エネルギー線を照射して前記粘着剤層（X）を完全硬化させることを含む、粘着シートの使用方法。

〔８〕〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の粘着シートを介して一對の光学部材を貼合し、その状態で活性エネルギー線を照射し前記粘着剤層（X）を完全硬化させてなる積層体。

発明の効果

[0012] 本発明の粘着シートは、一对の光学部材を貼合する際に印刷段差（凹凸）に対する凹凸追従性を確保しやすい上に、フィルムの変形・歪みを防止でき、しかも低コストである粘着シート及びその使用方法並びに積層体を提供する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の粘着シートである。

[図2]本発明の実施形態である、タッチパネルモジュールの一部を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の粘着シートの実施形態について説明する。

本発明の粘着シートは、非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a 1）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a 2）を含有するベースポリマー（A）と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体（B）と、熱により前記ベースポリマー（A）と反応する架橋剤（C）と、活性エネルギー線の照射により前記単量体（B）の重合反応を開始させる重合開始剤（D）と、溶剤（E）と、を含有する粘着組成物を加熱により半硬化させた粘着剤を含む粘着剤層（X）を備える。

[0015] 図1は、本発明の粘着シート（剥離シート付き）である。

図2は、本発明の粘着シートにより光学部材を貼合した、タッチパネルモジュールの構成の一部である。本実施形態の両面粘着シート1は、加飾フィルム22とITOガラス基板24を接着する際に使用されるものであり、加飾フィルム22の粘着剤層との接着面22aには印刷段差（23a, 23b）が設けられている。

あるいは、ITOガラス基板24の粘着剤層との接着面24aに印刷段差（23c, 23d）が設けられている場合もある。印刷段差23の厚みは、通常5～60μmである。

[0016] （粘着剤層）

本発明の粘着シート1の粘着剤層11は非架橋性（メタ）アクリル酸エス

テル単位（a 1）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a 2）を含有するベースポリマー（A）と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体（B）と、熱により前記ベースポリマー（A）と反応する架橋剤（C）と、活性エネルギー線の照射により前記単量体（B）の重合反応を開始させる重合開始剤（D）と、溶剤（E）と、を含有する粘着組成物を加熱により半硬化させた粘着剤を含む粘着剤層であって、柔らかい半硬化状態を呈している。そして、加飾フィルム22とITOガラス基板24を貼合後に活性エネルギー線を照射することで粘着剤層が完全硬化される。

つまり本発明の粘着シート1は、貼合前は熱のみによって半硬化された粘着剤層11を有し、貼合後に活性エネルギー線により粘着剤層11が完全硬化する、2段階硬化の両面粘着シートであることを特徴とする。

以下、本明細書中の「半硬化」とは、粘着剤層を始めに熱のみにより硬化させることを指し、「半硬化状態」とは熱硬化後であって、活性エネルギー線照射前の柔らかい粘着剤層であって、硬化後に動的粘弾性が1.5倍以上になる状態を指す。当該動的粘弾性は、好ましくは1.5～1000倍、より好ましくは2～100倍である。本発明における半硬化状態において前記粘着材層の動的粘弾性は、 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、 $8.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下が更に好ましく、 $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下が特に好ましい。「完全硬化」とは、熱によって半硬化させた後に活性エネルギー線によって粘着剤層を硬化することを指す。

[0017] 粘着剤層11を形成するベースポリマーとしては、表示装置の視認性を低下させない程度の透明性を有するものが好ましい。前記ベースポリマーには非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a 1）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a 2）が含有される。

[0018] 粘着剤層11を形成する粘着剤組成物は、非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a 1）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a 2）を含有するベースポリマー（A）と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体（B）と、熱により前記ベースポリマー（A）と反応する架橋剤（

C) と、活性エネルギー線の照射により前記単量体 (B) の重合反応を開始させる重合開始剤 (D) と、溶剤 (E) と、を含有する。

[0019] <粘着剤組成物>

前記粘着剤組成物は、非架橋性 (メタ) アクリル酸エステル単位 (a 1) 及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位 (a 2) を含有するベースポリマー (A) と、重合性不飽和基を少なくとも 1 つ有する単量体 (B) と、熱により前記ベースポリマー (A) と反応する架橋剤 (C) と、活性エネルギー線の照射により前記単量体 (B) の重合反応を開始させる重合開始剤 (D) と、溶剤 (E) と、を含有する。

[0020] また、前記粘着剤組成物は、前記単量体 (B) として、25℃における蒸気圧が300Pa以下である単官能単量体 (B 1) を含有するとともに、溶剤 (E) の25℃における表面張力を20mN/m以上40mN/m未満とすることができる。これにより、塗工適性が向上し、塗工、熱硬化させた際に、表面の平滑な粘着剤層を形成できる。

これは、以下の理由によると考えられる。まず、溶剤 (E) を含有することで、塗工時に厚肉端部の問題が生じにくくなっている。また、溶剤 (E) と同様に塗材を低粘度化する液状媒体として機能する単量体 (B) が揮発しにくい単官能単量体 (B 1) を含有することで、わきの原因となりやすい溶剤 (E) の濃度が低く抑えられる。また、加熱した際に溶剤 (E) が選択的に蒸発するが、揮発しにくい単官能単量体 (B 1) を含有することで、塗膜の表面張力の急激な増加が抑制され、さらに溶剤 (E) の選択的な蒸発によって粘着剤層の濃度の上昇に従って粘度が上昇し、粘着剤層内での物質の流動が抑制される。これらが相乗的に作用することで、厚肉端部やわきといった製造上の問題が抑制され、表面の平滑な粘着剤層を形成できると考えられる。

上記効果は、さらに、下記の条件 (1)、(2) の少なくとも 1 つ、好ましくは全てを満たす場合に特に優れたものとなる。

(1) 単量体 (B) の融点が25℃以下である。

(2) 溶剤 (E) が、重合性不飽和基を有さず、単量体 (B) よりも 25℃における蒸気圧が大きい。

なお、このような単量体の蒸気圧や融点、溶剤の蒸気圧や表面張力は、前記の特許文献 7～8 では特に考慮されていない。

[0021] 前記粘着剤組成物においては、前記単量体 (B) が、単官能単量体 (B 1") を含有し、前記溶剤 (E) が、前記単官能単量体 (B 1") との溶解性パラメータの差が $2 \left[(c a l / c m^3)^{1/2} \right]$ 以内の溶剤とすることができる。これにより、塗工適性が向上し、塗工、熱硬化させた際に、表面の平滑な粘着剤層を形成できる。

これは、以下の理由によると考えられる。まず、溶剤 (E) を含有することで、塗工時に厚肉端部という塗工欠陥の問題が生じにくくなっている。また、溶剤 (E) が、単官能単量体 (B 1") との溶解性パラメータの差が $2 \left[(c a l / c m^3)^{1/2} \right]$ 以内の溶剤で構成されることにより、熱硬化させる際に、過大な気液平衡の崩れによる溶剤 (E) の急激な蒸発が抑制されるのでゆず肌 (オレンジピール) という塗工欠陥の問題が生じにくくなっている。また、溶剤 (E) と同様に塗材を低粘度化する液状媒体として機能する単量体 (B) を含有することで、塗工欠陥の原因となりやすい溶剤 (E) の濃度が低く抑えられる。また、加熱した際に、溶剤 (E) の蒸発によって粘着剤層の濃度の上昇に従って粘度が上昇し、粘着剤層内での物質の流動が抑制される。これらが相乗的に作用することで、厚肉端部、塗工欠陥といった製造上の問題が抑制され、表面の平滑な粘着剤層を形成できると考えられる。

溶剤 (E) が、単官能単量体 (B 1) との溶解性パラメータの差が $2 \left[(c a l / c m^3)^{1/2} \right]$ 超の溶剤を含有する場合、過大な気液平衡の崩れにより溶剤 (E) が急激に蒸発し、ゆず肌 (オレンジピール) といった塗工欠陥が起こりやすく、表面の平滑な粘着剤層を得ることは非常に困難である。

上記効果は、さらに、溶剤 (E) が、重合性不飽和基を有さず、25℃における表面張力が 20 mN/m 以上 40 mN/m 未満である場合に特に優れ

たものとなる。

なお、このような溶剤と単量体との溶解性パラメータの差や溶剤の表面張力は、前記の特許文献7～8では特に考慮されていない。

[0022] 前記粘着剤組成物においては、前記単量体（B）が、25℃における蒸気圧が300Pa以下である単官能単量体（B1）を含有し、前記溶剤（E）の25℃における表面張力が20mN/m以上40mN/m未満であり、更に、前記溶剤（E）が、前記単官能単量体（B1）との溶解性パラメータの差が2〔（cal/cm³）^{1/2}〕以内の溶剤で構成することもできる。

[0023] [ベースポリマー（A）]

粘着剤層は、ベースポリマー（A）として、非架橋性の（メタ）アクリル酸エステル単位（a1）と、架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a2）を含有する。

本明細書および特許請求の範囲において、「単位」は重合体を構成する繰り返し単位（単量体単位）である。

非架橋性の（メタ）アクリル酸エステル単位（a1）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来するものである。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸n-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸n-デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸n-ウンデシル、（メタ）アクリル酸n-ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種

以上を併用してもよい。

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの中でも、粘着性が高くなることから、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸 *n*-ブチル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシルから選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を含むことを意味し、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を含むことを意味する。

[0024] 架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a 2）としては、ヒドロキシ基含有単量体単位、アミノ基含有単量体単位、グリシジル基含有単量体単位、カルボキシ基含有単量体単位が挙げられる。これら単量体単位は 1 種でもよいし、2 種以上でもよい。

ヒドロキシ基含有単量体単位は、ヒドロキシ基含有単量体に由来するものである。ヒドロキシ基含有単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシプロピルなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル、（メタ）アクリル酸モノ（ジエチレングリコール）などの（メタ）アクリル酸〔（モノ、ジ又はポリ）アルキレングリコール〕、（メタ）アクリル酸モノカプロラクトンなどの（メタ）アクリル酸ラクトンが挙げられる。

アミノ基含有単量体単位は、例えば、（メタ）アクリルアミド、アリルアミン等のアミノ基含有単量体に由来するものが挙げられる。

グリシジル基含有単量体単位は、（メタ）アクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有単量体に由来するものが挙げられる。

カルボキシ基含有単量体単位は、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

ベースポリマー（A）における架橋性アクリル単量体単位（a 2）の含有

量は0.01～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%がより好ましく、0.5～10質量%であることが更に好ましい。架橋性アクリル単量体単位（a2）の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、半硬化状態を維持するために必要な架橋性を十分に有しており、前記範囲の上限値以下であれば、必要な粘着物性を維持できる。

[0025] ベースポリマー（A）は、必要に応じて、非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a1）および架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a2）以外の他の単量体単位を有してもよい。該他の単量体としては、非架橋性（メタ）アクリル酸エステルおよび架橋性官能基を有するアクリル単量体と共重合可能なものであればよく、例えば（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン等が挙げられる。

ベースポリマー（A）における任意単量体単位の含有量は0～20質量%であることが好ましく、0～15質量%であることがより好ましい。

[0026] ベースポリマー（A）の重量平均分子量は、10万～200万が好ましく、30万～150万がより好ましい。重量平均分子量が前記下限値以上であると、半硬化状態が維持でき、前記上限値を超えなければ十分な凹凸追従性が確保できる。

なお、ベースポリマー（A）の重量平均分子量は架橋剤で架橋される前の値である。

該重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により測定し、ポリスチレン基準で求めた値である。

ベースポリマー（A）としては、市販のものを用いてもよく、公知の方法により合成したものを用いてもよい。

[0027] [単量体（B）]

単量体（B）は、重合性不飽和基を少なくとも1つ有するものである。単量体（B）を含有することで、前記粘着剤組成物を熱硬化させたとき、熱硬化物の粘着剤層は半硬化状態であって、活性エネルギー線硬化性を有してい

る。

重合性不飽和基としては、エチレン性二重結合を含む基が好ましく、例えば（メタ）アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。なかでも（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

前記粘着剤組成物は、単量体（B）として、重合性不飽和基を1つ有する単官能単量体（B1）を含有する。

単官能単量体（B1）としては、25℃における蒸気圧が300Pa以下であるものが好ましい。これにより、塗工適性が向上し、塗工、熱硬化させた際に、溶剤を選択的に蒸発させつつ厚肉端部やわきといった塗工欠陥の少ない粘着剤層が形成できる。

単官能単量体（B1）の25℃における蒸気圧は、200Pa以下がより好ましく、100Pa以下がさらに好ましい。該蒸気圧の下限は、塗工適性の点では特に限定されない。

単官能単量体（B1）の蒸気圧は、JIS-K2258「原油及び燃料油—蒸気圧試験方法—リード法」などにより測定でき、また、例えば<http://www.chemspider.com/>といったWebサイトやACD/PhysChem Suiteといったソフトウェアにより予測値を求めることができる。

[0028] 単官能単量体（B1）は、さらに、融点が25℃以下であることが好ましい。これにより、形成される粘着剤層の透明性（ヘーズ等）などが向上する。

単官能単量体（B1）の融点は、20℃以下がより好ましく、15℃以下がさらに好ましい。該融点の下限は、特に限定されない。

単官能単量体（B1）の融点は、JIS-K0064:1992「化学製品の融点及び溶融範囲測定方法」などにより測定できる。

[0029] 25℃における蒸気圧が300Pa以下である単官能単量体（B1）としては、（メタ）アクリル酸ペンチル、（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n-オクチル、（メタ）アクリ

ル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸 *n*-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸 *n*-デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸 *n*-ウンデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシル等から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

これらの中でも、融点が 25℃以下である、（メタ）アクリル酸ペンチル、（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 *n*-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸 *n*-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸 *n*-デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸 *n*-ウンデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシルから選ばれる少なくとも 1 種が特に好ましい。

[0030] 単量体（B）は、さらに、重合性不飽和基を 2 つ以上有する多官能単量体（B2）を含有してもよい。

多官能単量体（B2）としては、例えば、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸 1, 4-ブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸 1, 9-ノナンジオール、ジアクリル酸 1, 6-ヘキサンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ポリブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、トリ（メタ）アクリル酸ペンタエリスリトール、テトラ（メタ）アクリル酸ペンタエリスリトール等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類、メタクリル酸ビニル等が挙げられる。

[0031] 単量体（B）は 1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

前記粘着剤組成物中、単量体（Ｂ）の含有量は、ベースポリマー（Ａ）の組成や分子量、架橋密度等に応じて適宜選択され、特に限定されないが、ベースポリマー（Ａ）１００質量部に対し、５～１５０質量部が好ましく、１００～１００質量部がより好ましい。単量体（Ｂ）の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、凹凸追従性の変形・歪み防止性能に優れ、前記範囲の上限値以下であれば、加工性に優れる。

また、単量体（Ｂ）の含有量は、粘着剤組成物の総質量に対し、１０～６０質量％であることが好ましく、２０～５０質量％であることがより好ましい。

[0032] [架橋剤（Ｃ）]

架橋剤（Ｃ）としては、特に限定されず、例えばイソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、アジリジン化合物、金属キレート化合物、ブチル化メラミン化合物などの公知の架橋剤のなかから、ベースポリマー（Ａ）が有する架橋性官能基との反応性を考慮して適宜選択できる。たとえば架橋性官能基としてヒドロキシ基を含む場合は、ヒドロキシ基の反応性から、イソシアネート化合物を用いることが好ましい。

これらの中でも、架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a 2）を容易に架橋できることから、イソシアネート化合物、エポキシ化合物が好ましい。

イソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

エポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、テトラグリシジルキシレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル

) シクロヘキサン、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

架橋剤 (C) としては 1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

粘着剤組成物中、架橋剤 (C) の含有量は、所望とする粘着物性等に応じて適宜選択され、特に限定されないが、ベースポリマー (A) 100 質量部に対し、0.01~5 質量部が好ましく、0.1~3 質量部がより好ましい。架橋剤 (C) の含有量が前記下限値以上であれば加工性や基材密着性に優れ、前記上限値以下であれば、凹凸追従性とフィルムの変形・歪み防止性能に優れる。

また、架橋剤 (C) の含有量は、粘着剤組成物の総質量に対し、0.01~5.0 質量%であることが好ましく、0.02~2.0 質量%であることがより好ましい。

[0033] [重合開始剤 (D)]

重合開始剤 (D) としては、活性エネルギー線の照射により単量体 (B) の重合反応を開始させ得るものであればよく、光重合開始剤等として公知のものが利用できる。

ここで、「活性エネルギー線」とは電磁波または荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するものを意味し、紫外線、電子線、可視光線、X線、イオン線等が挙げられる。中でも、汎用性の点から、紫外線または電子線が好ましく、紫外線が特に好ましい。

重合開始剤 (D) としては、例えばアセトフェノン系開始剤、ベンゾインエーテル系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤、チオキサントン系開始剤、アミン系開始剤等が挙げられる。これらのうち、アセトフェノン系開始剤として具体的には、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。ベンゾインエーテル系開始剤として具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン系開始剤として具体的には、ベンゾフェノン、o-

ベンゾイル安息香酸メチル等が挙げられる。ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤として具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン等が挙げられる。チオキサントン系開始剤として具体的には、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等が挙げられる。アミン系開始剤として具体的には、トリエタノールアミン、4-ジメチル安息香酸エチル等が挙げられる。

重合開始剤（D）としては1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

粘着剤組成物中、重合開始剤（D）の含有量は、単量体（B）の含有量や完全硬化させるときの活性エネルギー線の照射量等に応じて適宜選択され、特に限定されないが、単量体（B）の総質量に対し、0.05～10質量%であることが好ましく、0.1～5.0質量%であることがより好ましい。前記下限値以上であれば、完全硬化時の重合反応を容易に開始させることができ、前記上限値以下であれば、完全硬化時の重合反応熱の影響による基材の損傷が起きにくい。

また、重合開始剤（D）の含有量は、ベースポリマー（A）100質量部に対し、0.1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

[0034] [溶剤（E）]

溶剤（E）は、粘着剤組成物の塗工適性の向上のために用いられる。

[0035] このような溶剤（E）としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類；ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロプロパン等のハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エ

チル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酪酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のポリオール及びその誘導体が挙げられる。

[0036] 溶剤（E）としては、特に、重合性不飽和基を有さず、単官能単量体（B1）よりも25℃における蒸気圧の高い溶剤が好ましい。

単官能単量体（B1）と溶剤（E）の蒸気圧の差が大きいほど塗布欠陥が少なく製造が容易であることから、溶剤（E）の蒸気圧は、2000Pa以上が好ましく、5000Pa以上が特に好ましい。上限は特に限定されないが、実用上、50000Pa以下が好ましい。

溶剤（E）の蒸気圧は、JIS-K2258-2「原油及び石油製品－蒸気圧の求め方－第2部：3回膨張法」などにより測定でき、また、例えば<http://www.chemspider.com/>といったWebサイトやACD/PhysChem Suiteといったソフトウェアにより予測できる。

重合性不飽和基を有さず、単官能単量体（B1）よりも25℃における蒸気圧の高い溶剤としては、単官能単量体（B1）によっても異なるが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等が挙げられる。

また、溶剤（E）は、25℃における表面張力が、20mN/m以上40mN/m未満であることが好ましく、22mN/m以上36mN/m未満であることがより好ましい。表面張力が前記範囲の下限值以上であればゆず肌（オレンジピール）といった塗布欠陥が起こりにくく、前記範囲の上限値未満であれば厚肉端部（フレーミング）といった塗布欠陥が起こりにくい。

[0037] 溶剤（E）は、前記単官能単量体（B 1）との溶解性パラメータの差が2
 $\left[\left(\text{cal} / \text{cm}^3 \right)^{1/2} \right]$ 以内、好ましくは1.5 $\left[\left(\text{cal} / \text{cm}^3 \right)^{1/2} \right]$
] 以内の溶剤を用いることができる。これにより、溶剤（E）の蒸発が異常
 に促進されることによるゆず肌（オレンジピール）といった塗工欠陥が起こ
 りにくい。

溶解性パラメータは溶解の指針となるものであり、次式の意味を持つ。

$$\delta = \left(\Delta E / V \right)^{1/2}$$

ここで、 δ は溶解性パラメータであり、 ΔE はモル蒸発エネルギー（ cal / mol ）であり、 V はモル体積（ cm^3 / mol ）である。

溶解性パラメータ δ の値が近いもの同士はよく溶ける。似たもの同士はよく溶けるといいう経験則に一致する。

溶解性パラメータは様々な方法により求めることができるが、F e d o r sの方法により化学組成から計算する方法が簡便である。

[0038] 溶剤（E）は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記粘着剤組成物中、溶剤（E）の含有量は、特に限定されないが、ベースポリマー（A）100質量部に対し、25～500質量部が好ましく、300～400質量部がより好ましい。溶剤（E）の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、厚肉端部といった塗布欠陥が発生しにくく塗工適性に優れ、前記範囲の上限値以下であれば、厚塗り時のわき（ソルベントポッピング）といった塗布欠陥が発生しにくく塗工適性に優れる。

また、溶剤（E）の含有量は、粘着剤組成物の総質量に対し、10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましい。

[0039] [可塑剤]

本発明の粘着シート1は、凹凸追従性をより高める目的で粘着剤組成物中に可塑剤を含んでもよい。可塑剤としては特に、無官能性アクリル重合体が好ましい。無官能基アクリル重合体とは、アクリレート基以外の官能基を有

しないアクリル単量体単位のみからなる重合体、又はアクリレート基以外の官能基を有しないアクリル単量体単位と官能基を有しない非アクリル単量体単位とからなる重合体を意味する。当該無官能性アクリル重合体はベースポリマー（A）とは架橋しないため、粘着物性に影響を与えずに凹凸追従性を高めることができる。

アクリレート基以外の官能基を有しないアクリル単量体単位としては、例えば前記非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a 1）と同様のものが挙げられる。

官能基を有しない非アクリル単量体単位としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルのようなカルボン酸ビニルエステル類やスチレン等が挙げられる。

[0040] [任意成分]

粘着剤組成物は、任意に、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の他の成分を含有してもよい。該他の成分としては、粘着剤用の添加剤として公知の成分、例えば酸化防止剤、金属腐食防止剤、粘着付与剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物等の光安定剤等のなかから必要に応じて選択できる。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。これら酸化防止剤は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

金属腐食防止剤としては、粘着剤の相溶性や効果の高さから、ベンゾリアゾール系樹脂が好ましい。

粘着付与剤として、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂、フェノール系樹脂、石油樹脂などが挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、メルカプトアルコキシシラン化合物（例えば、メルカプト基置換アルコキシオリゴマー等）などが挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物などが挙げられる。ただし、完全硬化時の活性エネルギー線に紫外線を用いる場合は、重合反応を阻害しない範囲で添加する必要がある。

[0041] （剥離シート付き両面粘着シート）

本発明の粘着シート 1 は、前記粘着剤層 11 を加熱により半硬化させてなり、前記単量体（B）および前記重合開始剤（D）の少なくとも一部を未反応の状態で含有するものである。

本発明の粘着シート 1 は、例えば、剥離シート 12 上に粘着剤組成物を塗工して塗膜を形成し、該塗膜を加熱して硬化物とすることにより得られる。塗膜の加熱により、ベースポリマー（A）および架橋剤（C）の反応が進行して硬化物（粘着剤層 11）が形成される。つまり、加熱の際、塗膜中では重合開始剤（D）による単量体（B）の重合反応が進行しないか、進行してもわずかであるため、得られる硬化物（粘着剤層 11）中には、粘着剤組成物に含まれる単量体（B）および重合開始剤（D）が残留している。そのため本発明の粘着シート 1 は、活性エネルギー線硬化性を有している。前記粘着組成物を半硬化状態とするためには、塗工後溶剤を除去した後に、一定温度で一定期間粘着シートを静置するエージング処理を施すことが好ましい。前記エージング処理は例えば、23℃で7日間静置して行うことができる。

[0042] 剥離シート 12 としては、剥離シート用基材と該剥離シート用基材の片面に設けられた剥離剤層とを有する剥離性積層シート、あるいは、低極性基材としてポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。

剥離性積層シートにおける剥離シート用基材としては、紙類、高分子フィルムが使用される。剥離剤層を構成する剥離剤としては、例えば、汎用の付

加型もしくは縮合型のシリコン系剥離剤や長鎖アルキル基含有化合物が用いられる。

本発明の粘着シートは、前記前記粘着剤組成物を加熱により硬化（半硬化）させてなり、前記単量体（B）および前記重合開始剤（D）の少なくとも一部を未反応の状態で含有する粘着剤からなる粘着剤層（X）を備えるものである。

粘着剤層（X）の厚みは、用途等に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、通常、10～500 μm の範囲内であり、20～350 μm が特に好ましい。該厚みが前記下限値以上であると凹凸追従性を十分に確保できる。粘着剤層（X）の厚さが前記上限値以下であると両面粘着シートを容易に製造できる。

[0043] 本発明の粘着シートは、粘着剤層（X）のみからなるものであってもよく、粘着剤層（X）以外の他の層（以下、層（Y）という。）を備える積層体であってもよい。

層（Y）としては、例えば粘着剤層（X）以外の粘着剤層、支持体、剥離シート等が挙げられる。

支持体としては、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、トリアセチルセルロース等のプラスチックフィルム；反射防止フィルム、電磁波遮蔽フィルム等の光学フィルム；等が挙げられる。

[0044] 剥離シートは、少なくとも片面に離型性を有するシートである。剥離シートとしては、剥離シート用基材と該剥離シート用基材の片面に設けられた剥離剤層とを有する剥離性積層シート、あるいは、低極性基材としてポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。

剥離性積層シートにおける剥離シート用基材としては、紙類、高分子フィルムが使用される。剥離剤層を構成する剥離剤としては、例えば、汎用の付

加型もしくは縮合型のシリコン系剥離剤や長鎖アルキル基含有化合物が用いられる。特に、反応性が高い付加型シリコン系剥離剤が好ましく用いられる。

シリコン系剥離剤としては、具体的には、東レ・ダウコーニングシリコン社製のBY24-4527、SD-7220等や、信越化学工業（株）製のKS-3600、KS-774、X62-2600などが挙げられる。また、シリコン系剥離剤中に SiO_2 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位あるいは $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1/2}$ 単位を有する有機珪素化合物であるシリコンレジンを含むことが好ましい。シリコンレジンの具体例としては、東レ・ダウコーニングシリコン社製のBY24-843、SD-7292、SHR-1404等や、信越化学工業（株）製のKS-3800、X92-183等が挙げられる。

[0045] 剥離シート12は、剥離しやすくするために、剥離シート12aと剥離シート12bとでそれぞれ剥離性が異なることが好ましい。つまり、一方からの剥離性と他方からの剥離性とが異なると、剥離性が高い方の剥離シート12だけを先に剥離することが容易となる。その場合、貼合方法や貼合順序に応じて剥離シート12aと剥離シート12bの剥離シート12の剥離性を調整すればよい。

[0046] 粘着剤層11を形成する粘着剤組成物の塗工は、公知の塗工装置を用いて実施できる。塗工装置としては、例えば、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ロッドブレードコーター、リップコーター、ダイコーター、カーテンコーター等が挙げられる。

[0047] 本発明の粘着シートは、片面粘着シートでも両面粘着シートでもよい。

片面粘着シートとしては、支持体上に粘着剤層(X)が積層した多層シート等が挙げられる。該多層シートの粘着剤層(X)上に、さらに、剥離シートが積層してもよい。また、支持体と粘着剤層(X)との間に他の層を設けてもよい。

両面粘着シートとしては、粘着剤層（X）からなる単層シート、粘着剤層（X）を複数積層した多層シート、粘着剤層（X）と粘着剤層（X）以外の粘着剤層を積層した多層シート、支持体の両面に粘着剤層（X）が積層した多層シート、支持体の片面に粘着剤層（X）が積層し、他方の面に粘着剤層（X）以外の粘着剤層が積層した多層シート、これらの単層シートまたは多層シートの片面または両面に剥離シートが積層した多層シート等が挙げられる。

両面シートとしては、支持体を有さないノンキャリアタイプ、又は支持体として透明なものを用いたものが好ましい。かかる両面粘着シートは、粘着剤層（X）自体の透明性が高いことに加え、粘着シート全体としての透明性にも優れることから、光学部材同士の接着に好適に用いることができる。

上記の中でも、ノンキャリアタイプが好ましく、粘着剤層（X）からなる単層シート、又は粘着剤層（X）を複数積層した多層シートが好ましく、粘着剤層（X）からなる単層シートが特に好ましい。

[0048] 両面粘着シートは、例えば、剥離シート上に粘着剤組成物を塗工して塗膜を形成し、該塗膜を加熱して硬化物とすることにより得られる。塗膜の加熱により、ベースポリマー（A）および架橋剤（C）の反応が進行して硬化物（粘着剤層（X））が形成される。

塗工液には溶媒が含まれる。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、*N*-メチル-2-ピロリドンなどが使用される。これらは1種以上を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

塗膜の加熱は、加熱炉、赤外線ランプ等の公知の加熱装置を用いて実施できる。

[0049] 本発明の粘着シート１の粘着剤層１１の厚さは１０～５００μmであることが好ましく、２０～３５０μmであることがより好ましい。両面粘着シート１の粘着剤層１１の厚さが前記下限値以上であれば、加飾フィルム２２の粘着剤層１１との接着面２２aあるいはＩＴＯガラス基板２４の粘着剤層１１との接触面２４aに印刷段差２３が形成されていても、凹凸追従性を充分に確保できる。両面粘着シート１の粘着剤層１１の厚さが前記上限値以下であれば、両面粘着シート１を容易に製造できる。

[0050] 本発明の粘着シート１の使用方法としては、該両面粘着シート１の粘着剤層１１が半硬化状態のときに加飾フィルム２２とＩＴＯガラス基板２４を貼合し、活性エネルギー線を照射して粘着剤層１１を完全硬化させる方法が好ましい。

被着体としては、特に限定されず、従来、粘着シートを用いた固定、接着等が行われている任意のものに適用できる。

たとえば片面粘着シートは、各種製品の製造工程等において、様々な部材の保護、固定等に用いることができる。

活性エネルギー線は加飾フィルム側２２からでもＩＴＯガラス基板２４側からでも照射できるが、加飾フィルム側２２から照射することが好ましい。

活性エネルギー線を照射する前は、半硬化状態であることから粘着剤層１１は柔らかく、印刷段差２３を有する粘着剤層１１との接着面に対して、凹凸追従性に優れている。貼合後、粘着剤層１１を活性エネルギー線で完全硬化させることで、粘着剤層１１の凝集力が高まり、被着体の保持力が向上し、加飾フィルム２２の変形・歪みが防止できる。

活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、可視光線、X線、イオン線等が挙げられ粘着剤層に含まれる重合開始剤（D）に応じて適宜選択できる。中でも、汎用性の点から、紫外線または電子線が好ましく、紫外線が特に好ましい。

紫外線の光源としては、例えば、高圧水銀灯、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク、キセノンアーク、無電極紫外線

ランプ等を使用できる。

電子線としては、例えば、コックロフトワルト型、バンデクラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される電子線を使用できる。

[0051] (積層体)

本発明の粘着シート1を用いて少なくとも一方が光学フィルムである一対の光学部材を貼合させることで、積層体を作製することができる。

光学部材とは、タッチパネルや画像表示装置等の光学製品における各構成部材である。タッチパネルの構成部材としては、例えば透明樹脂フィルムにITO膜が設けられたITOフィルム、ガラス板の表面にITO膜が設けられたITOガラス、透明樹脂フィルムに導電性ポリマーをコーティングした透明導電性フィルム、ハードコートフィルム、耐指紋性フィルムなどが挙げられる。画像表示装置の構成部材としては、例えば液晶表示装置に用いられる反射防止フィルム、配向フィルム、偏光フィルム、位相差フィルム、輝度向上フィルムなどが挙げられる。

これらの部材に用いられる材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンナフタレート、シクロオレフィンポリマー、トリアセチルセルロース、ポリイミド、セルロースアシレートなどが挙げられる。

本発明の粘着シート1によって貼合される一対の光学部材としては、タッチパネルの内部におけるITOフィルム同士の貼合、ITOフィルムとITOガラスとの貼合、タッチパネルのITOフィルムと液晶パネルとの貼合、カバーガラスとITOフィルムとの貼合、カバーガラスと加飾フィルムとの貼合などが挙げられる。

[0052] 本発明の粘着シートが両面粘着シートである場合は、2つの被着体の貼合に用いることができる。例えば粘着シートを介して一対の被着体を貼合し、その状態で活性エネルギー線を照射し粘着剤層(X)を完全硬化させることで、一対の被着体が両面粘着シートを介して積層した積層体とすることができる。

きる。

この場合、被着体としては光学部材が好適に用いられる。

[0053] 両面粘着シートによって一对の光学部材を貼合する例としては、タッチパネルの内部におけるITOフィルム同士の貼合、ITOフィルムとITOガラスとの貼合、タッチパネルのITOフィルムと液晶パネルとの貼合、カバーガラスとITOフィルムとの貼合、カバーガラスと加飾フィルムとの貼合などが挙げられる。

[0054] (作用効果)

上記実施形態における両面粘着シート1は、貼合前は柔らかい半硬化状態の粘着剤層11を有している。この状態で印刷段差23が設けられた加飾フィルム22またはITOガラス基板24に貼合することで、印刷段差23に対する凹凸追従性を確保しやすい。次いで、活性エネルギー線の照射により粘着剤層11を完全硬化させることで粘着力及び保持力を高め、加飾フィルム22の変形や歪みを防止できる。

さらに、本発明の粘着シート1を使用して貼合するだけで、凹凸追従性を確保した上で加飾フィルム22の変形・歪みを防止できるため、工程が簡略化され低コストとなり、経済的にも有用である。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されない。

実施例

[0055] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

単量体(B)の蒸気圧、溶剤(E)の蒸気圧及び表面張力はいずれも25℃における値である。

[0056] (実施例1の粘着シート作製方法)

非架橋性アクリル酸エステル単位(a1)としてアクリル酸ブチル単位90質量%と架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a2)としてアクリ

ル酸4-ヒドロキシブチル単位(4-HBA) 10質量%有するアクリル系ベースポリマー(A) 100質量部に、単量体(B)としてアクリル酸イソボルニルモノマーをベースポリマー(A) 100質量部に対して50質量部、架橋剤(C)としてトリレンジイソシアネート系化合物(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネートL)をベースポリマー(A) 100質量部に対して0.1質量部、重合開始剤(D)としてアルキルフェノン系光重合開始剤(BASFジャパン(株)、IRGACURE 184、機は都度)を単量体(B)の総量に対して1.0部を添加し、粘着剤を得た。

上記粘着剤を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に剥離剤層が設けられた第1の剥離シート〔王子特殊紙(株)製、38 μ RL-07(2)〕に、ナイフコートにより塗工し、100℃、3分間加熱した。その後、23℃で7日間静置してエージング処理を施し、厚み50 μ mの半硬化状態の粘着剤層を形成した。

この粘着剤層に、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に第1の剥離シートより剥離性の高い剥離剤層が設けられた第2の剥離シート〔王子特殊紙(株)製、38 μ RL-07(L)〕を貼り合わせて、両面粘着シートを得た。

得られた両面テープを用いて40 μ mの印刷段差を有する厚み100 μ m PETフィルムと厚み0.5 μ mのソーダガラスを印刷段差側に粘着剤層が来るように貼合し、オートクレーブ処理(40℃、0.5MPa、30分)を実施した後、紫外線照射器(アイグラフィック社製、ECS-301G1)にて積算光量1000mJ/cm²を照射して積層体を得た。

[0057] (比較例1の粘着シート作製方法)

単量体(B)と重合開始剤(D)添加しない他は実施例と同様にして、両面粘着シートを得た。また、紫外線照射を実施しない以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

[0058] (評価1) 凹凸追従性

・評価方法

マイクロスコープで積層体の印刷段差部を観察し凹凸追従性を以下の基準で評価した。

A：完全に段差が埋まっている

B：段差部分の一部に空気が残っている

C：段差部全体に空気が残っている

[0059] (評価2) フィルムの変形

・評価方法

PETフィルム側より、印刷部と印刷の無い部分に歪が無いかを観察し、以下の基準で評価した。

A：歪・変形がまったくない

B：若干の歪・変形がある。

C：大きな歪・変形がある

[0060] (評価3) 耐久性

・評価方法

積層体を85℃85%の環境下で240時間処理して、気泡や剥がれが生じていないか観察し、以下の基準で評価した。

A：気泡、剥がれの発生がまったく無い。

B：若干の気泡がある

C：気泡が多く発生している。

[0061] (評価結果)

[表1]

	評価1：凹凸追従性	評価2：フィルムの変形	評価3：耐久性
実施例1	A	A	A
比較例1	B	C	B

[0062] [実施例2-1]

(ベースポリマーの調製)

ベースポリマー(A)は酢酸エチル中での溶液重合により作製した。2-ヒドロキシエチルアクリレートモノマー及びn-ブチルアクリレートモノマーを質量比で1：3となるように配合し、ラジカル重合開始剤としてAIBN

N（アゾビスイソブチロニトリル）を溶液へ溶解した。溶液を60℃に加熱してランダム共重合させアクリル酸エステル共重合体を得た。この共重合体の35%溶液の23℃における溶液粘度は5500 mPa・sであった。

[0063] （塗剤の調製）

得られたベースポリマー（A）100質量部に対して、単量体（B）のうち単官能単量体（B1）としてイソボルニルアクリレート（共栄社化学（株）製、ライトアクリレートIB-XA）を50質量部、単量体（B）のうち多官能単量体（B2）としてトリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート（東亜合成（株）製、アロニックスM-360、蒸気圧：0 Pa、融点：<15℃）を30質量部、架橋剤（C）としてトリレンジイソシアネート系化合物（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL）を0.1質量部、重合開始剤（D）として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（BASFジャパン（株）製、IRGACURE184）を2質量部添加し、濃度が40質量%になるように溶剤（E）として酢酸エチルを添加し、塗剤を得た。

[0064] （両面粘着シートの作製）

上記塗剤を、第1の剥離シート（帝人デュポンフィルム（株）製の離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム）上へ、ヨシミツ精機株式会社製ドクターブレードYD型を用いて乾燥後の厚みが50 μmとなるように塗工した。その後、熱風乾燥機にて100℃で3分間または6分間乾燥させた。その後23℃で7日間静置するエージング処理を施し、溶剤（E）を除去し、半硬化状態の粘着剤層を得た。

この粘着剤層に、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に第1の剥離シートより剥離性の高い離型処理が施された第2の剥離シート（帝人デュポンフィルム（株）製）を貼り合わせ、両面粘着シートを得た。

[0065] [実施例2-2]

単量体（B）のうち単官能単量体（B1）をヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）とした他は実施例2-1と同様にして両面粘着シートを

得た。

[0066] [実施例 2-3]

単量体 (B) のうち単官能単量体 (B 1) をイソオクチルアクリレート (シグマ アルドリッチ ジャパン (株) 製) とした他は実施例 2-1 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0067] [実施例 2-4]

単量体 (B) のうち単官能単量体 (B 1) をイソデシルアクリレート (サートマー・ジャパン (株) 製、SR395) とした他は実施例 2-1 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0068] [実施例 2-5]

単量体 (B) のうち単官能単量体 (B 1) をラウリルアクリレート (サートマー・ジャパン (株) 製、SR335) とした他は実施例 2-1 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0069] [実施例 2-6]

溶剤 (E) をアセトンとした他は実施例 2-3 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0070] [実施例 2-7]

溶剤 (E) をトルエンとした他は実施例 2-3 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0071] [実施例 2-8]

溶剤 (E) をシクロヘキサノンとした他は実施例 2-3 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0072] [実施例 2-9]

単量体 (B) のうち単官能単量体 (B 1) をステアリルアクリレート (和光純薬工業 (株) 製) とした他は実施例 2-1 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0073] [実施例 2-10]

単量体 (B) のうち単官能単量体 (B 1) をエチルアクリレート (東京化

成工業（株）製）とした他は実施例 2-1 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0074] [実施例 2-1 1]

単量体（B）のうち単官能単量体（B 1）をブチルアクリレート（東京化成工業（株）製）とした他は実施例 2-1 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0075] [実施例 2-1 2]

溶剤（E）をヘキサンとした他は実施例 2-3 と同様にして両面粘着シートを得た。

[0076] 上記の各例で使用した単量体（B）のうち単官能単量体（B 1）の蒸気圧及び融点、溶剤（E）の蒸気圧及び表面張力を表 2 に示す。

また、得られた両面粘着シートについて、以下の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0077] [評価方法]

（塗布面の平滑さ）

第 2 の剥離シートを貼り合わせる前の半硬化状態の粘着剤層の表面（塗布面）の平滑さを目視により観察した。ゆず肌（オレンジピール）やベナードセルといった塗布欠陥がなく平滑な塗布面を得られた水準について合格とした。もし不合格品をディスプレイに用いると、画像に歪みが発生するなどといった不具合が発生する。

[0078] （粘着力）

得られた両面粘着シート（塗剤の乾燥時間が 3 分間のものと 6 分間のもの）について、ソーダガラスに対する 180° 引きはがし粘着力（対ガラス粘着力）を J I S Z 0 2 3 7 に倣って測定した。

試験片は次の方法により作製した。得られた両面粘着テープの片面を厚み 100 μ m の光学 P E T フィルムへ貼合し、続いて厚み 1 mm のソーダガラスへ貼合した。さらにオートクレーブ処理（40℃、0.5 MPa、30 分）を実施した後、紫外線照射器（アイグラフィック社製、ECS-301G

1) にて積算光量 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を照射して試験片を得た。

塗剤の乾燥時間が3分間の場合と6分間の場合の対ガラス粘着力の差分と、それらの平均値とを算出し、平均値に対する差分の割合(%)を求めた。この粘着力の差 $\langle \text{差分} / \text{平均値} \rangle$ が50%以上であったものについては不合格、50%未満であったものについては合格とした。この方法により、季節要因などといった微妙な乾燥条件の違いによって重要な性能の一つである粘着力が大きく変化し、製造歩留まりに影響を与えやすいかが判断できる。

[0079] (ヘーズ (h a z e))

得られた両面粘着シートについてヘーズ (h a z e) を J I S K 7 1 3 6 に倣って測定した。

試験片は、次の方法により作製した。得られた両面粘着テープの片面を厚み $100 \mu\text{m}$ の光学 P E T フィルムへ貼合し、続いて厚み 1 mm のソーダガラスへ貼合した。さらにオートクレーブ処理 (40°C 、 0.5 MPa 、30分) を実施した後、紫外線照射器 (アイグラフィック社製、E C S - 3 0 1 G 1) にて積算光量 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を照射して試験片を得た。

ヘーズ (h a z e) が10%以上のものについては不合格、10%未満であったものについては合格とした。この方法により、液晶ディスプレイ (L C D) などの表示装置や、タッチパネルなどの前記表示装置と組み合わせて用いられる入力装置などへ使用可能かが判断できる。

[0080]

[表2]

	単量体 (B1)			溶剤 (E)		
	名称	蒸気圧 (Pa)	融点 (°C)	名称	蒸気圧 (Pa)	表面張力 (mN/m)
実施例2-1	インボルニルアクリレート	4	< -35	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-2	ヘキシルアクリレート	68	-45	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-3	イソオクチルアクリレート	10	-10	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-4	イソデシルアクリレート	1	11	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-5	ラウリルアクリレート	0.1	4	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-6	イソオクチルアクリレート	10	-10	アセトン	46×10^3	23.7
実施例2-7	イソオクチルアクリレート	10	-10	トルエン	3.7×10^3	27.9
実施例2-8	イソオクチルアクリレート	10	-10	シクロヘキサノン	0.4×10^3	35.1
実施例2-9	ステアリルアクリレート	0.0	28	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-10	エチルアクリレート	5.1×10^3	-71	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-11	ブチルアクリレート	0.6×10^3	-64	酢酸エチル	15×10^3	23.8
実施例2-12	イソオクチルアクリレート	10	-10	ヘキサノ	20×10^3	17.9

[0081] [表3]

	塗布面 平滑さ (目視)	対ガラス粘着力 乾燥3分 乾燥6分 (N/25mm)	粘着力の差 <差分/平均値> (%)	粘着力 の合否	ヘーズ (%)	ヘーズ の合否
実施例2-1	合	20.1	20.8	3.7	合	0.8
実施例2-2	合	8.3	8.6	3.1	合	0.8
実施例2-3	合	10	8.4	17.3	合	0.8
実施例2-4	合	7.4	11	40	合	0.8
実施例2-5	合	13.2	9.6	32.1	合	0.7
実施例2-6	合	6.3	6.0	5.2	合	0.8
実施例2-7	合	6.5	6.6	1.0	合	0.8
実施例2-8	合	10.0	10.2	2.2	合	1.8
実施例2-9	合	11.1	14.9	29.1	合	> 10
実施例2-10	否	8.8	18.9	73	否	0.8
実施例2-11	否	20.7	8.9	79.8	否	0.7
実施例2-12	否	5.3	5.2	1.1	合	0.8

[0082] 上記結果に示すとおり、実施例 2-1～2-9 では、平滑な塗布面が形成された。また、乾燥条件の違いが粘着力に与える影響が小さかった。中でも単官能単量体 (B 1) の融点が 25℃ 以下の実施例 2-1～2-8 は、両面粘着シートのヘーズも良好であった。

一方、蒸気圧が低い単官能単量体を用いた実施例 2-1～2-9 は、比較的平滑な塗布面が形成され、また、乾燥条件の違いによる粘着力の変動も小さかった。

表面張力が 20 m m N / m 未満の溶剤 (E) を使用した実施例 2-12 よりも、その他の実施例の方がより平滑な塗布面が形成された。

[0083] [実施例 2-13～2-17]

単量体 (B) のうち多官能単量体 (B 2) としてトリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート (東亜合成 (株) 製、アロニックス M-360、蒸気圧: 0 P a、融点: < 15℃) を 10 質量部、重合開始剤 (D) (IRGACURE 184) を下記表 4 に示す重合開始剤とした他は実施例 2-5 と同様にして両面粘着シートを得て、上記と同様に粘着力の評価をした。結果を下記表 4 に示す。

実施例 2-13～2-16 では、TGA (熱重量分析) において 5% の重量減少が生じる温度が 150 度未満である重合開始剤 (D) を用いた実施例 2-17 よりも、乾燥条件の違いが粘着力に与える影響が小さかった。

[0084]

[表4]

	開始剤		対ガラス粘着力		粘着力の差 粘着力の合否	
			乾燥3分	乾燥6分		
	TGA (N ₂ at 10°C/min)		(N / 2.5 mm)	<差分 / 平均値> (%)		
	5% (Temp. at Weight Loss)					
実施例2-13	Irgacure 184	155°C	19.5	20.1	3.5	合
実施例2-14	Irgacure 127	220°C	21.7	24.7	12.7	合
実施例2-15	Irgacure 819	241°C	11.5	12.7	9.9	合
実施例2-16	Lucrin TPO	253°C	21.3	21.0	1.7	合
実施例2-17	Darocur MBF	138°C	5.1	11.1	73.6	否

[0085] [実施例 3 - 1]

(ベースポリマーの調製)

ベースポリマー (A) は酢酸エチル中での溶液重合により作製した。2-ヒドロキシエチルアクリレートモノマー及びn-ブチルアクリレートモノマーを質量比で1:3となるように配合し、ラジカル重合開始剤としてAIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を溶液へ溶解した。溶液を60℃に加熱してランダム共重合させアクリル酸エステル共重合体を得た。この共重合体の35%溶液の23℃における溶液粘度は5500 mPa・sであった。

[0086] (塗剤の調製)

得られたベースポリマー (A) 100質量部に対して、単量体 (B) のうち単官能単量体 (B1) としてイソボルニルアクリレート (共栄社化学 (株) 製、ライトアクリレートIB-XA、蒸気圧: 4 Pa、融点: <-35℃) を50質量部、単量体 (B) のうち多官能単量体 (B2) としてトリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート (東亜合成 (株) 製、アロニックスM-360) を30質量部、架橋剤 (C) としてトリレンジイソシアネート系化合物 (日本ポリウレタン工業 (株) 製、コロネートL) を0.1質量部、重合開始剤 (D) として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルーケトン (BASFジャパン (株)、IRGACURE 184) を2質量部添加し、濃度が40質量%になるように溶剤 (E) として酢酸ブチルを添加し、塗剤を得た。すなわち溶剤 (E) は酢酸エチルおよび酢酸ブチルである。

[0087] (両面粘着シートの作製)

上記塗剤を、第1の剥離シート (帝人デュポンフィルム (株) 製の離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム) 上へ、ヨシミツ精機株式会社製ドクターブレードYD型を用いて乾燥後の厚みが50 μmとなるように塗工した。その後、熱風乾燥機にて100℃で3分間または6分間乾燥させて溶剤 (E) を除去し、半硬化状態の粘着剤層を得た。

この粘着剤層に、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に第1の剥

離シートより剥離性の高い離型処理が施された第2の剥離シート（帝人デュポンフィルム（株）製）を貼り合わせ、両面粘着シートを得た。

[0088] [実施例3-2]

溶剤（E）を酢酸エチルおよびアセトンとした他は実施例3-1と同様にして両面粘着シートを得た。

[0089] [実施例3-3]

溶剤（E）を酢酸エチルおよびトルエンとした他は実施例3-1と同様にして両面粘着シートを得た。

[0090] [実施例3-4]

単量体（B）のうち単官能単量体（B1）をイソオクチルアクリレート（シグマ アルドリッチ ジャパン（株）製、蒸気圧：10Pa、融点：-10℃）とし、溶剤（E）を酢酸エチルおよびシクロヘキサノンとした他は実施例3-1と同様にして両面粘着シートを得た。

[0091] [実施例3-5]

溶剤（E）を酢酸エチルおよびトルエンとした他は実施例3-4と同様にして両面粘着シートを得た。

[0092] [実施例3-6]

溶剤（E）を酢酸エチルおよびヘキサンとした他は実施例3-1と同様にして両面粘着シートを得た。

[0093] 上記の各例で使用した単官能単量体（B1）、溶剤（E）それぞれの溶解性パラメータをFedorsの方法により化学組成から求めた。結果を表5に示す。また、溶剤（E）について、単官能単量体（B1）との溶解性パラメータの差、25℃における表面張力を表5に示す。

また、各例で調製した塗剤と得られた両面粘着シートについて、以下の評価を行った。結果を表5に示す。

[0094] [評価方法]

（塗剤の状態）

塗剤を調製した後、塗剤を透明なバイアル瓶へ入れ透明性を目視により評

価した。

[0095] (塗布面の平滑さ)

得られた両面粘着シートについて塗布面の平滑さを目視により評価した。

[0096] [表5]

	単量体 (B)		溶剤 (E)				塗剤の 状態 (目視)	塗布面 平滑さ (目視)
	名称	溶解性パラメータ (cal/cm^3) ^{1/2}	名称	溶解性パラメータ (cal/cm^3) ^{1/2}	溶剤と単量体の 溶解性パラメータの差	表面張力 (mN/m)		
実施例3-1	インボルニルアクリレート	9.6	酢酸エチル	8.7	0.9	24	無色透明	合
			酢酸ブチル	8.7	0.9	25		
実施例3-2	インボルニルアクリレート	9.6	酢酸エチル	8.7	0.9	24	無色透明	合
			アセトン	8.7	0.9	24		
実施例3-3	インボルニルアクリレート	9.6	酢酸エチル	8.7	0.9	24	無色透明	合
			トルエン	9.1	0.5	28		
実施例3-4	インオクチルアクリレート	9.6	酢酸エチル	8.7	0.9	24	無色透明	合
			シクロヘキサノン	10.1	0.5	35		
実施例3-5	インオクチルアクリレート	9.6	酢酸エチル	8.7	0.9	24	無色透明	合
			トルエン	9.1	0.5	28		
実施例3-6	インボルニルアクリレート	9.6	酢酸エチル	8.7	0.9	24	無色透明	否
			ヘキサノール	7.3	2.3	18		

[0097] 上記実施例を通じて、紫外線照射後の完全硬化状態の接着剤層の動的粘弾性は、いずれも照射前の半硬化状態の動的粘弾性の2～100倍の範囲内であった。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の粘着シートは、凹凸追従性能とフィルム変形防止性能を有することから、少なくとも一方がフィルムである一对の光学部材同士の貼合、例えばタッチパネルモジュールの製造に有用である。

符号の説明

- [0099] 1 両面粘着シート（剥離シート付き）
11, 21 粘着剤層
12a, 12b 剥離シート
2 タッチパネルモジュール
22 加飾フィルム
22a 加飾フィルムの粘着剤層との接着面
23a, 23b, 23c, 23d 印刷段差（凹凸）
24 板状基板（ITOガラス基板）
24a 板状基板（ITOガラス基板）の粘着剤層との接着面

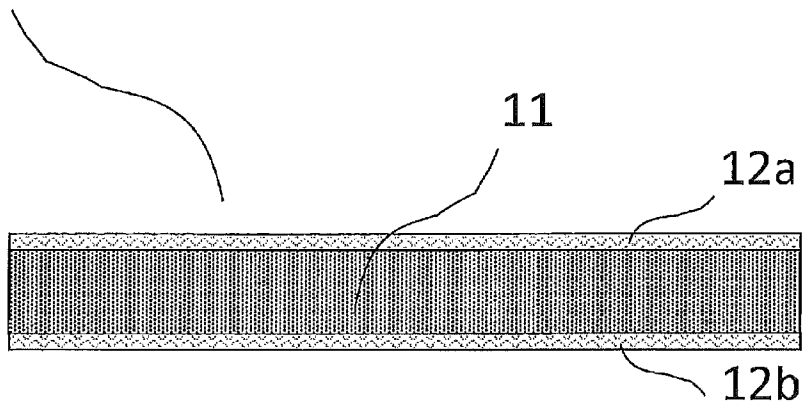
請求の範囲

- [請求項1] 非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a 1）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a 2）を含有するベースポリマー（A）と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体（B）と、熱により前記ベースポリマー（A）と反応する架橋剤（C）と、活性エネルギー線の照射により前記単量体（B）の重合反応を開始させる重合開始剤（D）と、溶剤（E）と、を含有する粘着組成物を加熱により半硬化させた粘着剤を含む粘着剤層（X）を備える粘着シート。
- [請求項2] 前記単量体（B）が、25℃における蒸気圧が300Pa以下である単官能単量体（B 1）を含有し、
前記溶剤（E）の25℃における表面張力が20mN/m以上40mN/m未満である請求項1に記載の粘着シート。
- [請求項3] 前記単官能単量体（B 1）の融点が25℃以下である、請求項1又は2に記載の粘着シート。
- [請求項4] 前記溶剤（E）が、重合性不飽和基を有さず、前記単官能単量体（B 1）よりも25℃における蒸気圧が大きい、請求項1～3のいずれか1つに記載の粘着シート。
- [請求項5] 前記単量体（B）が、単官能単量体（B 1）を含有し、
前記溶剤（E）が、前記単官能単量体（B 1）との溶解性パラメータの差が $2[(ca1/cm^3)^{1/2}]$ 以内の溶剤で構成される請求項1～4のいずれか1つに記載の粘着シート。
- [請求項6] 両面粘着シートである請求項1～5のいずれか1つに記載の粘着シート。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1つに記載の粘着シートの粘着剤層（X）を被着体表面に接触させ、その状態で活性エネルギー線を照射して前記粘着剤層（X）を完全硬化させることを含む、粘着シートの使用方法。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1つに記載の粘着シートを介して一對の光

学部材を貼合し、その状態で活性エネルギー線を照射し前記粘着剤層（X）を完全硬化させてなる積層体。

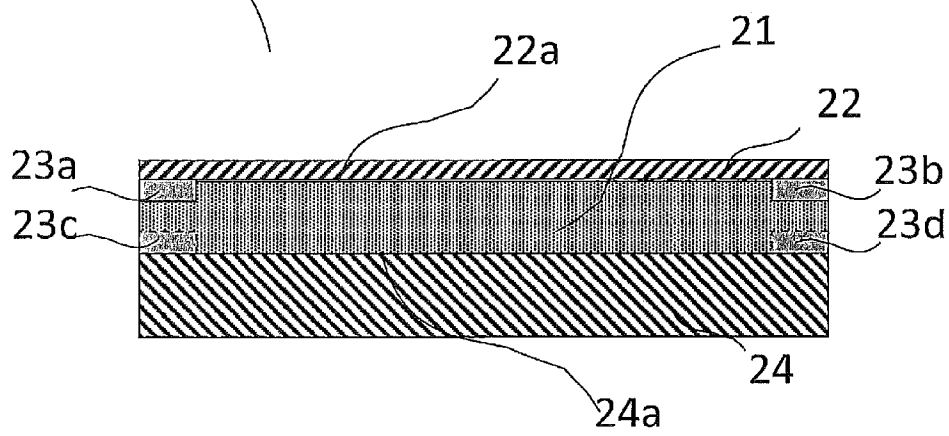
[図1]

1



[図2]

2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-079931 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; paragraphs [0011], [0033] to [0036], [0043] to [0047], [0064] to [0068] & WO 2011/043269 A1 & TW 201122070 A & KR 10-2012-0051771 A & CN 102549098 A	1-8 1-8
X Y	JP 2006-330714 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims; paragraphs [0001], [0008] to [0013], [0018], [0027], [0031], [0054] to [0066] (Family: none)	1-8 1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2013 (16.01.13)

Date of mailing of the international search report
29 January, 2013 (29.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-111651 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), claims; paragraphs [0024] to [0026], [0079] (Family: none)	1-8
A	JP 2007-161908 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; paragraph [0057] (Family: none)	1-8
P,X	WO 2012/060364 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; paragraphs [0015], [0018], [0042], [0045], [0051] to [0054], [0061] to [0062], [0092] to [0093], [0101] to [0110], [0152] to [0164], [0175], [0176] & TW 201229180 A & JP 2012-111939 A	1-8
E,X	JP 2012-233168 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims; paragraphs [0001], [0017] to [0023], [0047] to [0048], [0082] to [0084], [0127] to [0156] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J7/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J133/04(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 (I P C))

Int.Cl. C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2011-079931 A (藤森工業株式会社) 2011. 04. 21, 特許請求の範囲、【0011】【0033】 - 【0036】【0043】 - 【0047】【0064】	1-8
Y	- 【0068】 &WO 2011/043269 A1 &TW 201122070 A &KR 10-2012-0051771 A &CN 102549098 A	1-8
X	JP 2006-330714 A (日本合成化学工業株式会社) 2006. 12. 07, 特許請求の範囲、【0001】【0008】 - 【0013】【0018】【0027】【0031】	1-8
Y	【0054】 - 【0066】	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

1 6 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

澤村 茂実

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 1 5 8

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
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2006-111651 A (日本合成化学工業株式会社) 2006. 04. 27, 特許請求の範囲、【0024】 - 【0026】 【0079】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-161908 A (綜研化学株式会社) 2007. 06. 28, 特許請求の範囲、【0057】 (ファミリーなし)	1-8
P, X	WO 2012/060364 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2012. 05. 10, 請求の範囲、[0015] [0018] [0042] [0045] [0051] - [0054] [0061] - [0062] [0092] - [0093] [0101] - [0110] [0152] - [0164] [0175] [0176] &TW 201229180 A &JP 2012-111939 A	1-8
E, X	JP 2012-233168 A (日本合成化学工業株式会社) 2012. 11. 29, 特許請求の範囲、【0001】 【0017】 - 【0023】 【0047】 - 【0048】 【0082】 - 【0084】 【0127】 - 【0156】 (ファミリーなし)	1-8