(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
2020年6月4日(04.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/110489 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 7/38 (2018.01) *C09J 183/07* (2006.01)
C09J 133/00 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/040493

(22) 国際出願日： 2019年10月15日(15.10.2019)

(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 2018-225412 2018年11月30日(30.11.2018) 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: 家田 博基(**IEDA, Hiroki**); 〒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). 鈴木 立也(**SUZUKI, Tatsuya**); 〒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). 仲野 武史(**NAKANO, Takeshi**); 〒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 ＢＰＲプレイス久屋大通 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称： 粘着シート

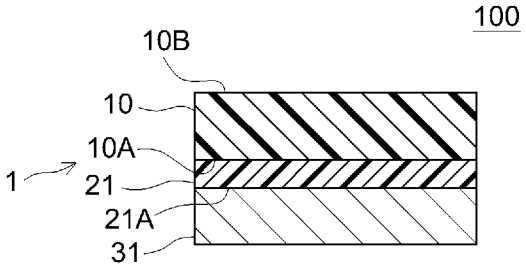


FIG.1

(57) **Abstract:** Provided is an adhesive sheet containing an adhesive layer. The adhesive layer contains: a polymer A constituted by a polymerized product of a monomer feedstock A; and a polymer B constituted by a polymerized product of a monomer feedstock B containing a monomer, having a polyorganosiloxane skeleton, and a (meth)acrylic monomer. The polymer B has an Mw of 7×10^4 or higher. The relationship between the adhesive strength N_{50} of the adhesive sheet as measured at 23° C after being applied to a stainless steel plate and kept at 50 ° C for 30 minutes and the adhesive strength N_{80} of the sheet as measured at 23 ° C after being applied to a stainless steel plate and kept at 80 ° C for 5 minutes satisfy the formula $(N_{80}/N_{50}) \geq 3$.

(57) 要約：粘着剤層を含む粘着シートが提供される。上記粘着剤層は、モノマー原料Ａの重合物であるポリマーＡと、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーおよび（メタ）アクリル系モノマーを含むモノマー原料Ｂの重合物であるポリマーＢとを含む。上記ポリマーＢのＭｗは７×１０^{4}以上である。上記粘着シートは、ステンレス鋼板に貼り合わせて５０℃に３０分間保持した後に２３℃において測定される粘着力N_{50}と、ステンレス鋼板に貼り合わせて８０℃で５分間加熱した後に２３℃において測定される粘着力N_{80}との関係が、次式：（N_{80}／N_{50}）≧３；を満たす。

WO 2020/110489 A1

KN, KP, KR, KW, 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), ユーラシア (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).

添付公開書類:

一 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、２０１８年１１月３０日に出願された日本国特許出願２０１８－２２５４１２号に基づく優先権を主張し、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] 粘着シートは、被着体に強固に接着することで、被着体同士の接着、被着体への物品の固定、被着体の補強等の目的で使用される。従来、このような目的には貼付けの初期から高い粘着力を発揮する粘着シートが用いられていた。また、最近では、特許文献１～３のように、被着体への貼り付け初期には低い粘着力を示し、その後、粘着力を大きく上昇させることのできる粘着シートが提案されている。このような特性を有する粘着シートによると、粘着力の上昇前には粘着シートの貼り間違いや貼り損ねによる歩留り低下の抑制に有用な貼り直し性（リワーク性）を発揮し、かつ、粘着力の上昇後には粘着シートの本来の使用目的に適した強粘着性を発揮することができる。

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２０１４－２２４２２７号公報

特許文献2：日本国特許第５８９０５９６号公報

特許文献3：日本国特許第５９５１１５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、粘着シートの使用態様によっては、貼付け後、後続する工程に進んだ後に、貼り間違いや貼り損ねの判明や、後続工程の影響による位置ズレの発生等により、リワークの要請が生じることがあり得る。このような場合、被着体に貼り付けられた粘着シートにリワーク性が求められる期間内に

、例えば製造プロセスに用いられる装置（搬送装置、検査装置、その他の各種処理装置等）の作動に伴う発熱の影響や、近接する装置からの排熱、製造環境の温度上昇等の偶発的な要因によって、上記粘着シートに４０℃～５０℃程度の温度が加わることがあり得る。そこで本発明は、被着体への貼付け初期に５０℃程度の温度が加わってもリワーク性を維持し、かつその後に粘着力を大きく上昇させることのできる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

[0005] この明細書によると、粘着剤層を含む粘着シートが提供される。上記粘着剤層は、モノマー原料Ａの重合物であるポリマーＡと、モノマー原料Ｂの重合物であるポリマーＢとを含む。上記モノマー原料Ｂは、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと、（メタ）アクリル系モノマーとを含む。すなわち、上記ポリマーＢは、上記ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと、上記（メタ）アクリル系モノマーとの共重合体である。上記ポリマーＢの重量平均分子量（Ｍｗ）は７×１０^{4}以上である。上記粘着シートは、ステンレス鋼板に貼り合わせて５０℃に３０分間保持した後に２３℃において測定される粘着力N_{50}と、ステンレス鋼板に貼り合わせて８０℃で５分間加熱した後に２３℃において測定される粘着力N_{80}との関係が、次式：（N_{80}／N_{50}）≧３；を満たす。

[0006] かかる構成の粘着シートは、Ｍｗが７×１０^{4}以上であるポリマーＢを含むことにより、粘着力N_{50}に対して粘着力N_{80}（以下、「加熱後粘着力」ともいう。）を３倍以上に高めることができる。これにより、貼付け初期に５０℃程度の温度が加わり得る使用態様においても良好なリワーク性を示し、かつその後の加熱等により粘着力を大きく上昇させることができる。

[0007] いくつかの態様に係る粘着シートは、上記粘着力N_{50}と、ステンレス鋼板に貼り合わせて２３℃で３０分間放置した後に２３℃において測定される粘着力N_{23}との関係が、次式：（N_{50}／N_{23}）＜１０；を満たす。このような粘着シートは、貼付けの初期に室温に維持された場合と５０℃程度までの温

度に曝された場合との粘着力（ひいてはリワーク性）の違いが小さいので、作業性や工程管理の容易性の観点から好ましい。

[0008] ここに開示される粘着シートは、上記粘着力N_{80}と、ステンレス鋼板に貼り合わせて８０℃の環境下に３０分間保持した後に８０℃において測定される粘着力N_Hとの関係が、次式：（N_H／N_{80}）≧１５％；を満たすことが好ましい。このような粘着シートは、（N_H／N_{80}）がより小さい粘着シートに比べて耐熱性能に優れる。

[0009] 上記モノマー原料Ｂに含まれる上記（メタ）アクリル系モノマーは、ホモポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）が５０℃以上のモノマーＭ２を含むことが好ましい。ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと、Ｔｇが５０℃以上の（メタ）アクリル系モノマーＭ２とを含むモノマー原料Ｂから形成されたポリマーＢによると、上述した関係式の一または二以上を満たす粘着シートが得られやすい。上記モノマーＭ２としては、ホモポリマーのＴｇが５０℃以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（すなわち、アルキル（メタ）アクリレート）を好ましく使用し得る。

[0010] いくつかの態様において、上記粘着剤層における上記ポリマーＢの含有量は、上記ポリマーＡ１００重量部に対して、例えば０．５重量部以上５０重量部以下の範囲とすることができる。上記範囲の含有量によると、貼付け初期の粘着力が低く、かつ加熱後粘着力の高い粘着シートが得られやすい。

[0011] 上記ポリマーＡは、好ましくはアクリル系ポリマーである。アクリル系ポリマーであるポリマーＡと、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと（メタ）アクリル系モノマーとの共重合体であるポリマーＢとを含む粘着剤層によると、貼付け初期の粘着力が低く、かつ加熱後粘着力の高い粘着シートが得られやすい。

[0012] いくつかの態様において、上記モノマー原料Ａは、窒素原子含有環を有するモノマーを含むことが好ましい。窒素原子含有環を有するモノマーを含むモノマー原料Ａから得られたポリマーＡ（例えば、アクリル系ポリマー）は、Ｍｗが7×10^4以上のポリマーＢと組み合わせて用いられることで、貼付

け初期の粘着力が低く、かつ加熱後粘着力の高い粘着シートを形成しやすい。

[0013] いくつかの態様において、上記粘着剤層は、上記ポリマーＡ１００重量部に対して０重量部より多く１０重量部以下の架橋剤を含み得る。架橋剤を用いることにより、５０℃程度までの温度域において貼付け初期の粘着力を効果的に調節し得る。これにより、貼付け初期のリワーク性と、粘着力上昇後の強粘着性とを好適に両立する粘着シートが得られやすくなる傾向にある。

[0014] ここに開示される粘着シートは、第一面および第二面を有する支持基材を備え、該支持基材の少なくとも上記第一面に上記粘着剤層が積層されている形態、すなわち基材付き粘着シートの形態で実施され得る。このような基材付き粘着シートは、取扱い性や加工性のよいものとなり得る。上記支持基材としては、例えば、厚さが３０μｍ以上の樹脂フィルムを好ましく採用し得る。

[0015] なお、上述した各要素を適宜組み合わせたものも、本件特許出願によって特許による保護を求める発明の範囲に含まれ得る。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図１は、一実施形態に係る粘着シートの構成を模式的に示す断面図である。

[図2]図２は、他の一実施形態に係る粘着シートの構成を模式的に示す断面図である。

[図3]図３は、他の一実施形態に係る粘着シートの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

[0017] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。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ある。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、実際に提供される製品のサイズや縮尺を必ずしも正確に表したものではない。

[0018] また、この明細書において「アクリル系ポリマー」とは、（メタ）アクリル系モノマーに由来するモノマー単位をポリマー構造中に含む重合物をいい、典型的には（メタ）アクリル系モノマーに由来するモノマー単位を５０重量％を超える割合で含む重合物をいう。また、（メタ）アクリル系モノマーとは、１分子中に少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマーをいう。ここで、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基を包括的に指す意味である。したがって、ここでいう（メタ）アクリル系モノマーの概念には、アクリロイル基を有するモノマー（アクリル系モノマー）とメタクリロイル基を有するモノマー（メタクリル系モノマー）との両方が包含され得る。同様に、この明細書において「（メタ）アクリル酸」とはアクリル酸およびメタクリル酸を、「（メタ）アクリレート」とはアクリレートおよびメタクリレートを、それぞれ包括的に指す意味である。

[0019] ＜粘着シートの構造例＞

ここに開示される粘着シートは、粘着剤層を含んで構成されている。ここに開示される粘着シートは、上記粘着剤層が支持基材の片面または両面に積層された基材付き粘着シートの形態であってもよく、支持基材を有しない基材レス粘着シートの形態であってもよい。以下、支持基材を単に「基材」ということもある。

[0020] 一実施形態に係る粘着シートの構造を図１に模式的に示す。この粘着シート１は、第一面１０Ａおよび第二面１０Ｂを有するシート状の支持基材１０と、その第一面１０Ａ側に設けられた粘着剤層２１とを備える基材付き片面粘着シートとして構成されている。粘着剤層２１は、支持基材１０の第一面

１０Ａ側に固着している。粘着シート１は、粘着剤層２１を被着体に貼り付けて用いられる。使用前（すなわち、被着体への貼付け前）の粘着シート１は、図１に示すように、粘着剤層２１の表面（粘着面）２１Ａが、少なくとも粘着剤層２１に対向する側が剥離性表面（剥離面）となっている剥離ライナー３１に当接した形態の剥離ライナー付き粘着シート１００の構成要素であり得る。剥離ライナー３１としては、例えば、シート状の基材（ライナー基材）の片面に剥離処理剤による剥離層を設けることで該片面が剥離面となるように構成されたものを好ましく使用し得る。あるいは、剥離ライナー３１を省略し、第二面１０Ｂが剥離面となっている支持基材１０を用い、粘着シート１を巻回することにより粘着面２１Ａを支持基材１０の第二面１０Ｂに当接させた形態（ロール形態）であってもよい。粘着シート１を被着体に貼り付ける際には、粘着面２１Ａから剥離ライナー３１または支持基材１０の第二面１０Ｂを剥がし、露出した粘着面２１Ａを被着体に圧着する。

[0021] 他の一実施形態に係る粘着シートの構造を図２に模式的に示す。この粘着シート２は、第一面１０Ａおよび第二面１０Ｂを有するシート状の支持基材１０と、その第一面１０Ａ側に設けられた粘着剤層２１と、第二面１０Ｂ側に設けられた粘着剤層２２と、を備える基材付き両面粘着シートとして構成されている。粘着剤層（第一粘着剤層）２１は支持基材１０の第一面１０Ａに、粘着剤層（第二粘着剤層）２２は支持基材１０の第二面１０Ｂに、それぞれ固着している。粘着シート２は、粘着剤層２１，２２を、被着体の異なる箇所に貼り付けて用いられる。粘着剤層２１，２２が貼り付けられる箇所は、異なる部材のそれぞれの箇所であってもよく、単一の部材内の異なる箇所であってもよい。使用前の粘着シート２は、図２に示すように、粘着剤層２１の表面（第一粘着面）２１Ａおよび粘着剤層２２の表面（第二粘着面）２２Ａが、少なくとも粘着剤層２１，２２に対向する側がそれぞれ剥離面となっている剥離ライナー３１，３２に当接した形態の剥離ライナー付き粘着シート２００の構成要素であり得る。剥離ライナー３１，３２としては、例えば、シート状の基材（ライナー基材）の片面に剥離処理剤による剥離層を

設けることで該片面が剥離面となるように構成されたものを好ましく使用し得る。あるいは、剥離ライナー３２を省略し、両面が剥離面となっている剥離ライナー３１を用い、これと粘着シート２とを重ね合わせて渦巻き状に巻回することにより第二粘着面２２Ａが剥離ライナー３１の背面に当接した形態（ロール形態）の剥離ライナー付き粘着シートを構成していてもよい。

[0022] さらに他の一実施形態に係る粘着シートの構造を図３に模式的に示す。この粘着シート３は、粘着剤層２１からなる基材レスの両面粘着シートとして構成されている。粘着シート３は、粘着剤層２１の一方の表面（第一面）により構成された第一粘着面２１Ａと、粘着剤層２１の他方の表面（第二面）により構成された第二粘着面２１Ｂとを被着体の異なる箇所に貼り付けて用いられる。使用前の粘着シート３は、図３に示すように、第一粘着面２１Ａおよび第二粘着面）２１Ｂが、少なくとも粘着剤層２１に対向する側がそれぞれ剥離面となっている剥離ライナー３１，３２に当接した形態の剥離ライナー付き粘着シート３００の構成要素であり得る。あるいは、剥離ライナー３２を省略し、両面が剥離面となっている剥離ライナー３１を用い、これと粘着シート３とを重ね合わせて渦巻き状に巻回することにより第二粘着面２１Ｂが剥離ライナー３１の背面に当接した形態（ロール形態）の剥離ライナー付き粘着シートを構成していてもよい。

[0023] なお、ここでいう粘着シートの概念には、粘着テープ、粘着フィルム、粘着ラベル等と称されるものが包含され得る。粘着シートは、ロール形態であってもよく、枚葉形態であってもよく、用途や使用態様に応じて適宜な形状に切断、打ち抜き加工等されたものであってもよい。ここに開示される技術における粘着剤層は、典型的には連続的に形成されるが、これに限定されず、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ていてもよい。

[0024] ＜粘着剤層＞

ここに開示される粘着シートは、モノマー原料Ａの重合物であるポリマーＡと、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと（メタ）アクリル系

モノマーとの共重合体であるポリマーＢと、を含む粘着剤層を備える。このような粘着剤層は、モノマー原料Ａの完全重合物または部分重合物であるポリマーＡと、ポリマーＢと、を含有する粘着剤組成物から形成されたものであり得る。粘着剤組成物の形態は特に制限されず、例えば溶剤型、水分散型、ホットメルト型、活性エネルギー線硬化型（例えば光硬化型）等の、各種の形態であり得る。

[0025] （ポリマーＡ）

ポリマーＡとしては、粘着剤の分野において公知のアクリル系ポリマー、ゴム系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、シリコーン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、フッ素系ポリマー等の、室温域においてゴム弾性を示す各種のポリマーの一種または二種以上を用いることができる。ここに開示される粘着シートにおいて、ポリマーＡは、典型的には粘着剤層に含まれるポリマー成分の主成分、すなわち５０重量％超を占める成分であり、例えば上記ポリマー成分のうち７５重量％以上を占める成分であり得る。いくつかの態様において、上記ポリマーＡは、粘着剤層全体の５０重量％超を占める成分であり、７０重量％以上を占める成分であってもよい。

[0026] ポリマーＡのガラス転移温度T_Aは、特に限定されず、ここに開示される粘着シートにおいて好ましい特性が得られるように選択することができる。いくつかの態様において、T_Aが０℃未満であるポリマーＡを好ましく採用し得る。このようなポリマーＡを含む粘着剤は、適度な流動性（例えば、該粘着剤に含まれるポリマー鎖の運動性）を示すことから、初期の低粘着性と加熱後の強粘着性とを兼ね備えた粘着シートの実現に適している。ここに開示される粘着シートは、T_Aが－１０℃未満、－２０℃未満、－３０℃未満または－３５℃未満のポリマーＡを用いて好ましく実施され得る。いくつかの態様において、T_Aは、－４０℃未満でもよく、－５０℃未満でもよい。T_Aの下限は特に制限されない。材料の入手容易性や粘着剤層の凝集力向上の観点から、通常は、T_Aが－８０℃以上、－７０℃以上または－６５℃以上のポリマ

ーＡを好ましく採用し得る。N_{50}の上昇を抑制する観点から、いくつかの態様において、T_Aは、例えば－６３℃以上であってよく、－５５℃以上でもよく、－５０℃以上でもよく、－４５℃以上でもよい。

[0027] ここで、この明細書において、ポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）とは、文献やカタログ等に記載された公称値か、または該ポリマーの調製に用いられるモノマー原料の組成に基づいてＦｏｘの式により求められるＴｇをいう。Ｆｏｘの式とは、以下に示すように、共重合体のＴｇと、該共重合体を構成するモノマーのそれぞれを単独重合したホモポリマーのガラス転移温度Ｔｇｉとの関係式である。

$$1/Tg = \Sigma (Wi/Tgi)$$

上記Ｆｏｘの式において、Ｔｇは共重合体のガラス転移温度（単位：Ｋ）、Ｗｉは該共重合体におけるモノマーｉの重量分率（重量基準の共重合割合）、Ｔｇｉはモノマーｉのホモポリマーのガラス転移温度（単位：Ｋ）を表す。Ｔｇの特定に係る対象のポリマーがホモポリマーである場合、該ホモポリマーのＴｇと対象のポリマーのＴｇとは一致する。

[0028] Ｔｇの算出に使用するホモポリマーのガラス転移温度としては、公知資料に記載の値を用いるものとする。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。上記Polymer Handbookに複数種類の値が記載されているモノマーについては、最も高い値を採用する。

[0029] 上記Polymer Handbookに記載のないモノマーのホモポリマーのガラス転移温度としては、以下の測定方法により得られる値を用いるものとする。

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、２，２’－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。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直径７．９ｍｍの円盤状に打ち抜き、パラレルプレートで挟み込み、粘弾性試験機（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、機種名「ＡＲＥＳ」）を用いて周波数１Ｈｚのせん断歪みを与えながら、温度領域－７０℃～１５０℃、５℃／分の昇温速度でせん断モードにより粘弾性を測定し、ｔａｎδのピークトップ温度に相当する温度をホモポリマーのＴｇとする。

[0030] 特に限定するものではないが、ポリマーＡの重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常、凡そ２０×10^4以上であることが適当である。かかるＭｗのポリマーＡによると、良好な凝集性を示す粘着剤が得られやすい。より高い凝集力を得る観点から、いくつかの態様において、ポリマーＡのＭｗは、例えば３０×10^4以上であってよく、４０×10^4以上でもよく、５０×10^4以上でもよく、６０×10^4以上でもよく、８０×10^4以上でもよい。また、ポリマーＡのＭｗは、通常、凡そ５００×10^4以下であることが適当である。かかるＭｗのポリマーＡは、適度な流動性（ポリマー鎖の運動性）を示す粘着剤を形成しやすいことから、貼付け初期の粘着力が低く、かつ加熱後粘着力の高い粘着シートの実現に適している。ポリマーＡのＭｗが高すぎないことは、ポリマーＢとの相溶性向上の観点からも好ましい。いくつかの態様において、ポリマーＡのＭｗは、例えば２５０×10^4以下であってよく、２００×10^4以下でもよく、１５０×10^4以下でもよい。

[0031] なお、この明細書において、ポリマーＡおよびポリマーＢのＭｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によりポリスチレン換算して求めることができる。より具体的には、後述する実施例において記載する方法および条件に準じてＭｗを測定することができる。

[0032] ここに開示される粘着シートにおけるポリマーＡとしては、アクリル系ポリマーを好ましく採用することができる。ポリマーＡとしてアクリル系ポリマーを用いると、ポリマーＢとの良好な相溶性が得られやすくなる傾向にある。ポリマーＡとポリマーＢとの相溶性が良いことは、粘着剤層内における

ポリマーＢの移動性向上を通じて、初期粘着力の低減および加熱後粘着力の向上に寄与し得るので好ましい。

[0033] アクリル系ポリマーは、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来するモノマー単位を５０重量％以上含有するポリマー、すなわち該アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分（モノマー原料Ａ）の全量のうち５０重量％以上が（メタ）アクリル酸アルキルエステルであるポリマーであり得る。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数１～２０の（すなわち、C_{1-20}の）直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられ得る。特性のバランスをとりやすいことから、モノマー原料Ａのうち（メタ）アクリル酸C_{1-20}アルキルエステルの割合は、例えば５０重量％以上であってよく、６０重量％以上でもよく、７０重量％以上でもよい。同様の理由から、モノマー原料Ａのうち（メタ）アクリル酸C_{1-20}アルキルエステルの割合は、例えば９９．９重量％以下であってよく、９８重量％以下でもよく、９５重量％以下でもよい。いくつかの態様において、モノマー原料Ａのうち（メタ）アクリル酸C_{1-20}アルキルエステルの割合は、例えば９０重量％以下であってよく、８５重量％以下でもよく、８０重量％以下でもよい。

[0034] （メタ）アクリル酸C_{1-20}アルキルエステルの非限定的な具体例としては、（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ｓ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（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）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸エイコシル等が挙げられる。

[0035] これらのうち、少なくとも（メタ）アクリル酸C_{1-18}アルキルエステルを用いることが好ましく、少なくとも（メタ）アクリル酸C_{1-14}アルキルエステルを用いることがより好ましい。いくつかの態様において、アクリル系ポリマーは、（メタ）アクリル酸C_{4-12}アルキルエステル（好ましくはアクリル酸C_{4-10}アルキルエステル、例えばアクリル酸C_{6-10}アルキルエステル）から選択される少なくとも一種を、モノマー単位として含有し得る。例えば、アクリル酸ｎ－ブチル（ＢＡ）およびアクリル酸２－エチルヘキシル（２ＥＨＡ）の一方または両方を含むアクリル系ポリマーが好ましく、少なくとも２ＥＨＡを含むアクリル系ポリマーが特に好ましい。好ましく用いられ得る他の（メタ）アクリル酸C_{1-18}アルキルエステルの例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）、メタクリル酸ｎ－ブチル（ＢＭＡ）、メタクリル酸２－エチルヘキシル（２ＥＨＭＡ）、アクリル酸イソステアリル（ＩＳＴＡ）等が挙げられる。

[0036] モノマー原料Ａは、主成分としての（メタ）アクリル酸アルキルエステルとともに、必要に応じて、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他のモノマー（共重合性モノマー）を含んでいてもよい。共重合性モノマーとしては、極性基（例えば、カルボキシ基、水酸基、窒素原子含有環等）を有するモノマーを好適に使用することができる。極性基を有するモノマーは、アクリル系ポリマーに架橋点を導入したり、アクリル系ポリマーの凝集力を高めたりするために役立ち得る。共重合性モノマーは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0037] 共重合性モノマーの非限定的な具体例としては、以下のものが挙げられる。

水酸基含有モノマー：例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル

、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸８－ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸１０－ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸１２－ヒドロキシラウリル、（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（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル等。

窒素原子含有環を有するモノマー：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－（メタ）アクリロイル－２－ピロリドン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピペリジン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピロリジン、Ｎ－ビニルモルホリン、Ｎ－ビニル－３－モルホリノン、Ｎ－ビニル－２－カプロラクタム、Ｎ－ビニル－１，３－オキサジン－２－オン、Ｎ－ビニル－３，５－モルホリンジオン、Ｎ－ビニルピラゾール、Ｎ－ビニルイソオキサゾール、Ｎ－ビニルチアゾール、Ｎ－ビニルイソチアゾール、Ｎ－ビニルピリダジン等；

例えば、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－オキシヘキサメチレンスクシンイミド等の、スクシンイミド骨格を有するモノマー；

例えば、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、マレイミド類；および、

例えば、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、イタコンイミド類。

カルボキシ基含有モノマー：例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等。

酸無水物基含有モノマー：例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸。

エポキシ基含有モノマー：例えば、（メタ）アクリル酸グリシジルや（メタ）アクリル酸－２－エチルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有アクリレート、アリルグリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸グリシジルエーテル等。

シアノ基含有モノマー：例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

イソシアネート基含有モノマー：例えば、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等。

アミド基含有モノマー：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，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－ブチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（ｔ－ブチル）（メタ）アクリルアミド等の、Ｎ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－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－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド等の、Ｎ－アルキル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－ビニルアセトアミド等のＮ－ビニルカルボン酸アミド類；水酸基とアミド基とを有するモノマー、例えば、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（１－ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（３－ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（３－ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（４－ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド等の、Ｎ－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミド；アルコキシ基とア

ミド基とを有するモノマー、例えば、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシエチル（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、Ｎ－アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド；その他、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン等。

（メタ）アクリル酸アミノアルキル類：例えば、（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Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルアミノエチル。

アルコキシ基含有モノマー：例えば、（メタ）アクリル酸２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸３－メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシプロピル等の、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル類；（メタ）アクリル酸メトキシエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール等の、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキレングリコール類。

スルホン酸基またはリン酸基を含有するモノマー：例えば、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、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、２－ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等。

脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル：例えば、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等。

芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル：例えば、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジ

ル（メタ）アクリレート等。

ビニルエーテル類：例えば、例えば、メチルビニルエーテルやエチルビニルエーテル等のビニルアルキルエーテル。

ビニルエステル類：例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

芳香族ビニル化合物：例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等。

オレフィン類：例えば、エチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレン等。

その他、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の複素環含有（メタ）アクリレート、塩化ビニルやフッ素原子含有（メタ）アクリレート等のハロゲン原子含有（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート等のケイ素原子含有（メタ）アクリレート、テルペン化合物誘導体アルコールから得られる（メタ）アクリル酸エステル等。

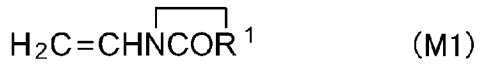
[0038] このような共重合性モノマーを使用する場合、その使用量は特に限定されないが、通常はモノマー原料Ａの０．０１重量％以上とすることが適当である。共重合性モノマーの使用による効果をよりよく発揮する観点から、共重合性モノマーの使用量をモノマー原料Ａの０．１重量％以上としてもよく、１重量％以上としてもよい。また、共重合性モノマーの使用量は、モノマー原料Ａの５０重量％以下とすることができ、４５重量％以下とすることが好ましい。これにより、粘着剤の凝集力が高くなり過ぎることを防ぎ、常温（２５℃）でのタック感を向上させ得る。いくつかの態様において、共重合性モノマーの使用量は、モノマー原料Ａの４０重量％以下でもよく、３５重量％以下でもよい。

[0039] いくつかの態様において、モノマー原料Ａは、窒素原子含有環を有するモノマーを含み得る。窒素原子含有環を有するモノマーの使用により、粘着剤の凝集力や極性を調整し、加熱後粘着力を向上させ得る。ここに開示されるようにポリマーＢのＭｗがある程度高い（典型的には７×１０^{4}以上、好ましくは８×１０^{4}以上、例えば１０×１０^{4}超である）態様では、モノマー原料

Ａに窒素原子含有環を有するモノマーを含ませることが特に有意義である。このことによって、上記モノマー原料Ａから形成されたポリマーＡと、上記ポリマーＢとの相溶性が向上する傾向にある。これにより、被着体への貼付け初期に５０℃程度の温度が加わってもリワーク性を維持し、かつその後に粘着力を大きく上昇させることのできる粘着シートが得られやすくなる。Ｍｗがある程度高いポリマーＢの粘着剤層内における相溶性が向上することは、粘着シートの耐熱性向上の観点からも好ましい。

[0040] 窒素原子含有環を有するモノマーは、例えば上記例示のなかから適宜選択して、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。いくつかの態様において、モノマー原料Ａは、窒素原子含有環を有するモノマーとして、下記一般式（Ｍ１）で表されるＮ－ビニル環状アミドからなる群から選ばれる少なくとも一種のモノマーを含有することが好ましい。モノマー原料Ａは、窒素原子含有環を有するモノマーとして、かかるＮ－ビニル環状アミドの一種または二種以上のみを含んでいてもよい。

[0041] [化1]



（M1）

ここで、上記一般式（Ｍ１）中のＲ[1]は、２価の有機基である。

[0042] Ｎ－ビニル環状アミドの具体例としては、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピペリドン、Ｎ－ビニル－３－モルホリノン、Ｎ－ビニル－２－カプロラクタム、Ｎ－ビニル－１，３－オキサジン－２－オン、Ｎ－ビニル－３，５－モルホリンジオン等が挙げられる。特に好ましくはＮ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－カプロラクタムである。

[0043] 窒素原子含有環を有するモノマーの使用量は、特に制限されないが、通常、モノマー原料Ａの０．０１重量％以上（好ましくは０．１重量％以上、例えば０．５重量％以上）とすることが適当である。いくつかの態様において、窒素原子含有環を有するモノマーの使用量は、モノマー原料Ａの１重量％以上としてもよく、５重量％以上としてもよく、１０重量％以上としてもよ

く、１２重量％以上としてもよい。また、常温（２５℃）でのタック感向上や低温における柔軟性向上の観点から、窒素原子含有環を有するモノマーの使用量は、通常、モノマー原料Ａの４０重量％以下とすることが適当であり、３０重量％以下としてもよく、２０重量％以下としてもよく、１８重量％以下としてもよい。

[0044] 水酸基含有モノマーの使用により、粘着剤の凝集力や極性を調整し、加熱後粘着力を向上させ得る。また、水酸基含有モノマーは、後述する架橋剤（例えば、イソシアネート系架橋剤）との反応点を提供し、架橋反応によって粘着剤の凝集力を高め得る。

[0045] 水酸基含有モノマーとしては、（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６－ヒドロキシヘキシル、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等を好適に使用することができる。なかでも好ましい例として、アクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＡ）、アクリル酸４－ヒドロキシブチル（４ＨＢＡ）、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド（ＨＥＡＡ）が挙げられる。

[0046] 水酸基含有モノマーの使用量は、特に制限されないが、通常、モノマー原料Ａの０．０１重量％以上（好ましくは０．１重量％以上、例えば０．５重量％以上）とすることが適当である。いくつかの態様において、水酸基含有モノマーの使用量は、モノマー原料Ａの１重量％以上としてもよく、５重量％以上としてもよく、１０重量％以上としてもよい。また、常温（２５℃）でのタック感向上や低温における柔軟性向上の観点から、水酸基含有モノマーの使用量は、通常、モノマー原料Ａの４０重量％以下とすることが適当であり、３０重量％以下としてもよく、２０重量％以下としてもよく、１０重量％以下または５重量％以下としてもよい。

[0047] いくつかの態様において、共重合性モノマーとして、窒素原子含有環を有するモノマー（例えば、Ｎ－ビニル環状アミド）と水酸基含有モノマーとを併用することができる。この場合、窒素原子含有環を有するモノマーと水酸

基含有モノマーとの合計量は、例えば、モノマー原料Ａの０．１重量％以上とすることができ、１重量％以上としてもよく、５重量％以上としてもよく、１０重量％以上としてもよく、１５重量％以上としてもよく、２０重量％以上としてもよく、２５重量％以上としてもよい。また、窒素原子含有環を有するモノマーと水酸基含有モノマーとの合計量は、例えば、モノマー原料Ａの５０重量％以下とすることができ、４０重量％以下とすることが好ましい。

[0048] モノマー原料Ａが窒素原子含有環を有するモノマーと水酸基含有モノマーとを組み合わせて含む態様において、該モノマー原料Ａにおける窒素原子含有環を有するモノマーの含有量（W_N）と水酸基含有モノマーの含有量（W_{OH}）との関係（重量基準）は、特に限定されない。W_N／W_{OH}は、例えば０．０１以上であってよく、通常は０．０５以上が適当であり、０．１以上でもよく、０．２以上でもよく、０．５以上でもよく、０．７以上でもよい。また、W_N／W_{OH}は、例えば１００以下であってよく、通常は２０以下が適当であり、１０以下でもよく、５以下でもよく、２以下でもよく、１．５以下でもよい。

[0049] いくつかの態様において、モノマー原料Ａは、後述するモノマー原料Ｂの構成成分として好ましく用いられるようなポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマー（モノマーＳ１）を含まないか、該モノマーの含有量がモノマー原料Ａの１０重量％未満（より好ましくは５重量％未満、例えば２重量％未満）であることが好ましい。このような組成のモノマー原料Ａによると、初期のリワーク性と、粘着力上昇後の強粘着性とを好適に両立する粘着シートが好適に実現され得る。同様の理由から、他のいくつかの態様において、モノマー原料Ａは、モノマーＳ１を含有しないか、モノマーＳ１を含有する場合はその含有量（重量基準）がモノマー原料Ｂにおけるモノマーの含有量より低いことが好ましい。

[0050] ポリマーＡを得る方法は特に限定されず、例えば溶液重合法、エマルション重合法、バルク重合法、懸濁重合法、光重合法等の、各種の重合方法を適

宜採用することができる。いくつかの態様において、溶液重合法を好ましく採用し得る。溶液重合を行う際の重合温度は、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℃程度（典型的には４０℃～１４０℃程度）とすることができる。

[0051] 重合に用いる開始剤は、重合方法に応じて、従来公知の熱重合開始剤や光重合開始剤等から適宜選択することができる。重合開始剤は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0052] 熱重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤（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－メチルブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオン酸）ジメチル、４，４’－アゾビス－４－シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、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（２－メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、２，２’－アゾビス（Ｎ，Ｎ’－ジメチレンイソブチルアミジン）ジヒドロクロライド等）；過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化物系重合開始剤（例えば、ジベンゾイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルマレエート、過酸化ラウロイル等）；レドックス系重合開始剤等が挙げられる。熱重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、例えば、アクリル系ポリマーの調製に用いられるモノマー成分（モノマー原料Ａ）１００重量部に対して０．０１重量部～５重量部、好ましくは０．０５重量部～３重量部の範囲内の量とすることができる。

[0053] 光重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、α－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、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合

開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤等を用いることができる。光重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、例えば、モノマー原料Ａ１００重量部に対して０．０１重量部～５重量部、好ましくは０．０５重量部～３重量部の範囲内の量とすることができる。

[0054] いくつかの態様において、ポリマーＡは、上述のようなモノマー原料Ａに重合開始剤を配合した混合物に紫外線（ＵＶ）を照射して該モノマー成分の一部を重合させた部分重合物（ポリマーシロップ）の形態で、粘着剤層を形成するための粘着剤組成物に含まれ得る。かかるポリマーシロップを含む粘着剤組成物を所定の被塗布体に塗布し、紫外線を照射させて重合を完結させることができる。すなわち、上記ポリマーシロップは、ポリマーＡの前駆体として把握され得る。ここに開示される粘着剤層は、例えば、上記ポリマーシロップとポリマーＢとを含む粘着剤組成物を用いて形成され得る。

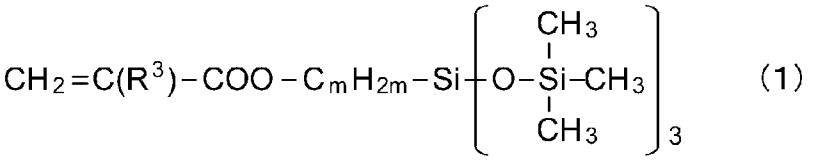
[0055] （ポリマーＢ）

ここに開示される技術におけるポリマーＢは、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマー（以下、「モノマーＳ１」ともいう。）と（メタ）アクリル系モノマーとの共重合体である。ポリマーＢは、モノマーＳ１に由来するポリオルガノシロキサン構造の低極性および運動性によって、被着体への貼付け初期の粘着力を抑制し、かつ、５０℃より高い温度への加熱または経時によって被着体に対する粘着力を上昇させる粘着力上昇遅延剤として機能し得る。モノマーＳ１としては、特に限定されず、ポリオルガノシロキサン骨格を含有する任意のモノマーを用いることができる。モノマーＳ１は、その構造に由来する極性の低さにより、使用前（被着体への貼付け前）の粘着シートにおいてポリマーＢの粘着剤層表面への偏在を促進し、貼り合わせ初期の軽剥離性（低粘着性）を発現する。モノマーＳ１としては、片末端に重合性反応基を有する構造のものを好ましく用いることができる。このようなモノマーＳ１と（メタ）アクリル系モノマーとの共重合によると、側鎖にポリオルガノシロキサン骨格を有するポリマーＢが形成される。かかる構造のポリマーＢは、側鎖の運動性および移動容易性により、初期粘着力が低く、

かつ加熱後粘着力の高いものとなりやすい。また、いくつかの態様において、モノマーＳ１としては、片末端に重合性反応基を有し、かつ他の末端にポリマーＡと架橋反応を生じる官能基を有しないものを好ましく採用し得る。このような構造のモノマーＳ１が共重合されたポリマーＢは、モノマーＳ１に由来するポリオルガノシロキサン構造の運動性により、初期粘着力が低く、かつ加熱後粘着力の高いものとなりやすい。

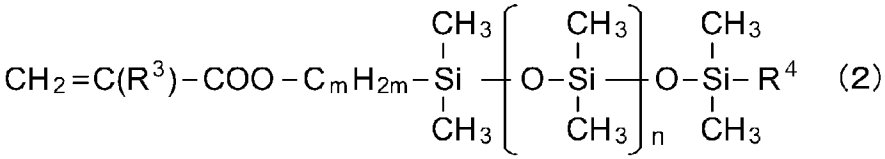
[0056] モノマーＳ１としては、例えば、下記一般式（１）または（２）で表される化合物を用いることができる。より具体的には、信越化学工業株式会社製の片末端反応性シリコーンオイルとして、Ｘ－２２－１７４ＡＳＸ、Ｘ－２２－２４２６、Ｘ－２２－２４７５、ＫＦ－２０１２などが挙げられる。モノマーＳ１は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用することができる。

[化2]



（1）

[化3]



（2）

ここで、上記一般式（１），（２）中のＲ^{3}は水素またはメチルであり、Ｒ^{4}はメチル基または１価の有機基であり、ｍおよびｎは０以上の整数である。

[0057] モノマーＳ１の官能基当量は、該モノマーＳ１を用いて所望の効果が発揮される範囲で適切な値を採用することができ、特定の範囲に限定されない。初期粘着力を抑制しやすくする観点から、上記官能基当量は、例えば１４０ｇ／ｍｏｌ以上であってよく、２００ｇ／ｍｏｌ以上でもよく、通常は３００ｇ／ｍｏｌ以上（例えば５００ｇ／ｍｏｌ以上）であることが適当であり

、７００ｇ／ｍｏｌ以上であることが好ましく、８００ｇ／ｍｏｌ以上でもよく、８５０ｇ／ｍｏｌ以上でもよく、１０００ｇ／ｍｏｌ以上でもよく、１５００ｇ／ｍｏｌ以上でもよい。ここに開示される技術は、上記官能基当量が２５００ｇ／ｍｏｌ以上、３０００ｇ／ｍｏｌ以上、４５００ｇ／ｍｏｌ以上、６０００ｇ／ｍｏｌ以上、９０００ｇ／ｍｏｌ以上、１２０００ｇ／ｍｏｌ以上、１５０００ｇ／ｍｏｌ以上または１６０００ｇ／ｍｏｌ以上である態様でも実施され得る。また、モノマーＳ１の官能基当量は、例えば５００００ｇ／ｍｏｌ以下であってよく、加熱後粘着力を高める観点から、通常は３００００ｇ／ｍｏｌ以下であることが有利であり、２００００ｇ／ｍｏｌ以下であることが好ましい。かかる観点から、上記官能基当量は、例えば１８０００ｇ／ｍｏｌ未満であってもよく、１５０００ｇ／ｍｏｌ未満でもよく、１００００ｇ／ｍｏｌ未満でもよく、６０００ｇ／ｍｏｌ未満でもよく、５０００ｇ／ｍｏｌ未満でもよい。

いくつかの態様において、モノマーＳ１の官能基当量は、例えば、７００ｇ／ｍｏｌ以上１５０００ｇ／ｍｏｌ未満であることが好ましく、８００ｇ／ｍｏｌ以上１００００ｇ／ｍｏｌ未満であることがより好ましく、８５０ｇ／ｍｏｌ以上６０００ｇ／ｍｏｌ未満であることがさらに好ましく、１５００ｇ／ｍｏｌ以上５０００ｇ／ｍｏｌ未満であることが特に好ましい。モノマーＳ１の官能基当量が上記範囲内であると、粘着剤層内における相溶性（例えば、ポリマーＡとの相溶性）や移動性を適度な範囲に調節しやすく、初期の低粘着性と、粘着力上昇後の強粘着性とを高レベルで両立する粘着シートを実現しやすくなる。

[0058] ここで、「官能基当量」とは、官能基１個当たりに結合している主骨格（例えばポリジメチルシロキサン）の重量を意味する。標記単位ｇ／ｍｏｌに関しては、官能基１ｍｏｌと換算している。モノマーＳ１の官能基当量は、例えば、核磁気共鳴（ＮＭＲ）に基づく^{1}Ｈ－ＮＭＲ（プロトンＮＭＲ）のスペクトル強度から算出することができる。^{1}Ｈ－ＮＭＲのスペクトル強度に基づくモノマーＳ１の官能基当量（ｇ／ｍｏｌ）の算出は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペク

トル解析に係る一般的な構造解析手法に基づいて、必要であれば日本国特許第５９５１１５３号公報の記載を参照して行うことができる。

[0059] なお、モノマーＳ１として官能基当量が異なる二種類以上のモノマーを用いる場合、モノマーＳ１の官能基当量としては、算術平均値を用いることができる。すなわち、官能基当量が異なるｎ種類のモノマー（モノマーＳ1_1，モノマーＳ1_2・・・モノマーＳ1_n）からなるモノマーＳ１の官能基当量は、下記式により計算することができる。

モノマーＳ１の官能基当量（ｇ／ｍｏｌ）＝（モノマーＳ1_1の官能基当量×モノマーＳ1_1の配合量＋モノマーＳ1_2の官能基当量×モノマーＳ1_2の配合量＋・・・＋モノマーＳ1_nの官能基当量×モノマーＳ1_nの配合量）／（モノマーＳ1_1の配合量＋モノマーＳ1_2の配合量＋・・・＋モノマーＳ1_nの配合量）

[0060] モノマーＳ１の使用量は、該モノマーＳ１を用いて所望の効果が発揮される範囲で適切な値を採用することができ、特定の範囲に限定されない。いくつかの態様において、ポリマーＢを調製するためのモノマー成分（モノマー原料Ｂ）の全量のうちモノマーＳ１の量は、初期粘着力を抑制しやすくする観点から、例えば５重量％以上であってよく、粘着力上昇遅延剤としての効果をよりよく発揮する観点から１０重量％以上とすることが好ましく、１５重量％以上としてもよく、２０重量％以上としてもよい。また、モノマー原料Ｂにおけるモノマーｓ１の含有量は、重合反応性や相溶性の観点から、例えば８０重量％以下であってよく、加熱後粘着力を高める観点から、通常は６０重量％以下とすることが適当であり、５０重量％以下としてもよく、４０重量％以下としてもよく、３０重量％以下としてもよい。ここに開示される技術は、初期粘着力の抑制と加熱による粘着力上昇性とを好適に両立しやすくする観点から、モノマー原料Ｂにおけるモノマーｓ１の含有量が、例えば５重量％以上５０重量％以下、好ましくは１０重量％以上４０重量％以下、より好ましくは１５重量％以上３０重量％以下である態様で実施することができる。

[0061] モノマー原料Ｂは、モノマーＳ１に加えて、モノマーＳ１と共重合可能な（メタ）アクリル系モノマーを含む。一種または二種以上の（メタ）アクリル系モノマーとモノマーＳ１とを共重合させることにより、粘着剤層内におけるポリマーＢの移動性を好適に調節し得る。モノマーＳ１と（メタ）アクリル系モノマーとを共重合させることは、ポリマーＢとポリマーＡ（例えば、アクリル系ポリマー）との相溶性の改善にも役立ち得る。

[0062] モノマー原料Ｂに使用し得る（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。例えば、ポリマーＡがアクリル系ポリマーである場合に用いられ得る（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして上記で例示したモノマーの一種または二種以上を、モノマー原料Ｂの構成成分として用いることができる。いくつかの態様において、モノマー原料Ｂは、（メタ）アクリル酸C_{4-12}アルキルエステル（好ましくは（メタ）アクリル酸C_{4-10}アルキルエステル、例えば（メタ）アクリル酸C_{6-10}アルキルエステル）の少なくとも一種を含有し得る。他のいくつかの態様において、モノマー原料Ｂは、メタクリル酸C_{1-18}アルキルエステル（好ましくはメタクリル酸C_{1-14}アルキルエステル、例えばメタクリル酸C_{1-10}アルキルエステル）の少なくとも一種を含有し得る。モノマー原料Ｂは、（メタ）アクリル系モノマーとして、例えば、ＭＭＡ、ＢＭＡおよび２ＥＨＭＡから選択される一種または二種以上を含み得る。

[0063] 上記（メタ）アクリル系モノマーの他の例として、脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。例えば、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、１－アダマンチル（メタ）アクリレート等を用いることができる。いくつかの態様において、モノマー原料Ｂは、（メタ）アクリル系モノマーとして、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートおよびシクロヘキシルメタクリレートから選択される少なくとも一種を含有し得る。

[0064] モノマー原料Ｂにおける上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび

上記脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、例えば１０重量％以上９５重量％以下であってよく、２０重量％以上９５重量％以下であってもよく、３０重量％以上９０重量％以下であってもよく、４０重量％以上９０重量％以下であってもよく、５０重量％以上８５重量％以下であってもよい。５０℃より高い温度への加熱による粘着力の上昇容易性の観点から、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの使用が有利となり得る。いくつかの態様において、脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、モノマー原料Ｂの５０重量％未満であってよく、３０重量％未満でもよく、１５重量％未満でもよく、１０重量％未満でもよく、５重量％未満でもよい。脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルを使用しなくてもよい。

[0065] いくつかの好ましい態様において、モノマー原料Ｂの構成成分である上記（メタ）アクリル系モノマーは、ホモポリマーのＴｇが５０℃以上のモノマーＭ２を含み得る。ある程度以上（例えば７×１０^{4}以上、８×１０^{4}以上、さらには１０×１０^{4}超）のＭｗを有するポリマーＢにおいて、モノマーＳ１とモノマーＭ２とを共重合させることにより、$Ｎ_{50}／Ｎ_{23}$が抑制される傾向にある。これは、モノマーＭ２に由来する繰返し単位によって、室温から５０℃程度までの温度上昇に伴うポリオルガノシロキサン構造部分の運動性や移動性の向上が効果的に抑制され、上記ポリオルガノシロキサン構造部分の存在に起因する低粘着性がよりよく維持され得るためと考えられる。$Ｎ_{50}／Ｎ_{23}$を抑制する効果を高める観点から、いくつかの態様において、モノマーＭ２のホモポリマーのＴｇは、６０℃以上でもよく、７０℃以上でもよく、８０℃以上でもよく、９０℃以上でもよい。また、モノマーＭ２のホモポリマーのＴｇの上限は特に制限されないが、ポリマーＢの合成容易性等の観点から、通常は２００℃以下であることが適当である。いくつかの態様において、モノマーＭ２のホモポリマーのＴｇは、例えば１８０℃以下であってよく、１５０℃以下でもよく、１２０℃以下でもよい。

[0066] モノマーＭ２としては、例えば上記で例示した（メタ）アクリル系モノマ

ーのなかから、ホモポリマーのＴｇが条件を満たすものを用いることができる。例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選択される一種または二種以上のモノマーを用いることができる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素原子数が１～４の範囲にあるメタクリル酸アルキルエステルを好ましく採用し得る。

[0067] モノマー原料Ｂがモノマーｍ２を含む態様において、モノマーｍ２の含有量は、例えばモノマー原料Ｂの５重量％以上であってよく、１０重量％以上でもよく、１５重量％以上でもよく、２０重量％以上でもよく、２５重量％以上でもよく、３０重量％以上でもよい。いくつかの態様において、上記モノマーｍ２の含有量は、モノマー原料Ｂの３５重量％以上でもよく、４０重量％以上でもよく、４５重量％以上でもよく、５０重量％以上でもよく、５５重量％以上でもよい。また、上記モノマーｍ２の含有量は、例えば９０重量％以下であってよく、N_{80}／N_{50}を向上させる観点から、通常は８０重量％以下であることが適当であり、７５重量％以下が好ましく、７０重量％以下でもよく、６５重量％以下でもよく、６０重量％以下でもよい。上記モノマーｍ２の含有量は、例えば、モノマーｍ２が（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび上記脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選択される一種または二種以上のモノマーからなる態様や、モノマーｍ２が（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、メタクリル酸アルキルエステル）から選択される一種または二種以上のモノマーからなる態様において好ましく適用され得る。かかる態様の一好適例として、上記モノマーｍ２がＭＭＡからなる態様が挙げられる。

[0068] いくつかの態様において、上記（メタ）アクリル系モノマーは、ホモポリマーのＴｇが５０℃未満（典型的には－２０℃以上５０℃未満）であるモノマーｍ３を含んでいてもよい。モノマーｍ３の使用により、粘着力上昇後において粘着力と凝集力とをバランスよく両立する粘着シートが得られやすくなる。かかる効果を発揮しやすくする観点から、モノマーｍ３は、モノマー

Ｍ２と組み合わせて用いることが好ましい。

[0069] モノマーＭ３としては、例えば上記で例示した（メタ）アクリル系モノマーのなかから、ホモポリマーのＴｇが条件を満たすものを用いることができる。例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される一種または二種以上のモノマーを用いることができる。

[0070] モノマー原料Ｂがモノマーｍ３を含む態様において、モノマーＭ３の含有量は、例えばモノマー原料Ｂの５重量％以上であってよく、１０重量％以上でもよく、１５重量％以上でもよく、２０重量％以上でもよく、２５重量％以上でもよく、３０重量％以上でもよく、３５重量％以上でもよい。また、モノマーＭ３の含有量は、通常、モノマー原料Ｂの７０重量％以下とすることが適当であり、６０重量％以下でもよく、５０重量％以下でもよい。上記モノマーＭ３の含有量は、例えば、モノマーＭ３が（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、メタクリル酸アルキルエステル）から選択される一種または二種以上のモノマーからなる態様において好ましく適用され得る。

[0071] ここに開示される粘着シートのいくつかの態様において、モノマー原料Ｂは、ホモポリマーのＴｇが１７０℃より高いモノマーの含有量が３０重量％以下であることが好ましい。ここで、本明細書においてモノマーの含有量がＸ重量％以下であるとは、特記しない場合、該モノマーの含有量が０重量％である態様、すなわち該モノマーを実質的に含まない態様を含む概念である。また、実質的に含まないとは、少なくとも意図的には上記モノマーが用いられていないことをいう。ホモポリマーのＴｇが１７０℃より高いモノマーの共重合割合が高くなると、ポリマーＢの移動性が不足しがちとなって、５０℃より高い温度域への加熱による粘着力の上昇が困難となることがあり得る。ホモポリマーのＴｇが１７０℃より高いモノマーの共重合割合を３０重量％未満とすることにより、N_{80}の向上およびN_{50}/N_{80}の向上の少なくとも一方の効果が実現され得る。

[0072] いくつかの態様において、モノマー原料Ｂは、（メタ）アクリル系モノマーとして、少なくともＭＭＡを含むことが好ましい。ＭＭＡが共重合された

ポリマーＢによると、N_{80}／N_{50}の大きな粘着シートが得られやすい。モノマー原料Ｂに含まれる（メタ）アクリル系モノマーの合計量に占めるＭＭＡの割合は、例えば５重量％以上であってよく、１０重量％以上でもよく、２０重量％以上でもよく、３０重量％以上でもよく、４０重量％以上でもよい。いくつかの態様において、上記（メタ）アクリル系モノマーの合計量に占めるＭＭＡの割合は、例えば５０重量％超であってよく、５５重量％超でもよく、６０重量％超でもよく、６５重量％超でもよく、７０重量％超でもよい。また、上記（メタ）アクリル系モノマーの合計量に占めるＭＭＡの割合は、通常、９５重量％以下が適当であり、９０重量％以下でもよく、８５重量％以下でもよい。

[0073] ポリマーＢを構成するモノマー単位としてモノマーＳ１とともに含まれ得るモノマーの他の例として、ポリマーＡがアクリル系ポリマーである場合に用いられ得るモノマーとして上記で例示したカルボキシル基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー、水酸基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、シアノ基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマー、アミド基含有モノマー、窒素原子含有環を有するモノマー（Ｎ－ビニル環状アミド、スクシンイミド骨格を有するモノマー、マレイミド類、イタコンイミド類等）、（メタ）アクリル酸アミノアルキル類、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、オレフィン類、芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル、複素環含有（メタ）アクリレート、ハロゲン原子含有（メタ）アクリレート、テルペン化合物誘導体アルコールから得られる（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0074] ポリマーＢを構成するモノマー単位としてモノマーＳ１とともに含まれ得るモノマーのさらに他の例として、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、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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリ

レート等のオキシアルキレンジ（メタ）アクリレート；ポリオキシアルキレン骨格を有するモノマー、例えばポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレン鎖の一方の末端に（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合性官能基を有し、他方の末端にエーテル構造（アルキルエーテル、アリールエーテル、アリールアルキルエーテル等）を有する重合性ポリオキシアルキレンエーテル；（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）アクリル酸プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシプロピル等の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル；（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩等の塩；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリル酸エステル等の多価（メタ）アクリレート：塩化ビニリデン、（メタ）アクリル酸－２－クロロエチル等のハロゲン化ビニル化合物；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－オキサゾリン等のオキサゾリン基含有モノマー；（メタ）アクリロイルアジリジン、（メタ）アクリル酸－２－アジリジニルエチル等のアジリジン基含有モノマー；（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、ラクトン類と（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチルとの付加物等の水酸基含有ビニルモノマー；フッ素置換（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の含フッ素ビニルモノマー；２－クロルエチルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニル等の反応性ハロゲン含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、２－メトキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素含有ビニルモノマー；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類；等を挙げることができる。これらは、一種を単独であるいは二種以上を組み合わせてモノマーＳ１と共重合させることができる。

[0075] いくつかの態様において、ポリマーＢとしては、ポリマーＡと架橋反応を

生じる官能基を有しないものを好ましく採用し得る。言い換えると、ポリマーＢは、ポリマーＡと化学結合していない形態で粘着剤層に含まれていることが好ましい。このような形態でポリマーＢを含む粘着剤層は、加熱時におけるポリマーＢの移動性がよく、粘着力上昇比の向上に適している。ポリマーＡと架橋反応を生じる官能基は、該ポリマーＡの有する官能基の種類によって異なり得るが、例えば、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシ基、アルコキシシリル基、アミノ基等であり得る。

[0076] ここに開示される粘着シートは、Ｍｗが７×１０^{4}以上のポリマーＢを含む。このようにＭｗがある程度以上に高いポリマーＢを含み、かつ（N_{80}／N_{50}）≧３を満たすように構成された粘着シートによると、貼付け初期に５０℃程度の温度が加わり得る使用態様においても良好なリワーク性を示し、かつその後の加熱等により粘着力を大きく上昇させることができる。いくつかの態様において、ポリマーＢのＭｗは、例えば７．５×１０^{4}以上であってよく、より高いN_{80}／N_{50}を実現しやすくする観点から８×１０^{4}以上でもよい。いくつかの態様において、ポリマーＢのＭｗは、耐熱性向上（例えば、N_Hの向上、N_H／N_{80}の増大等により評価され得る。）の観点から、例えば１０×１０^{4}以上であってよく、１０×１０^{4}超でもよく、１２×１０^{4}以上でもよく、１５×１０^{4}以上でもよい。ポリマーＢのＭｗを高くすることは、粘着剤の凝集性を高めてリワーク時の凝集破壊を抑制する観点からも有利となり得る。

[0077] また、ポリマーＢのＭｗは、例えば５０×１０^{4}未満であってよく、初期粘着力を抑制してリワーク作業性を高める観点から、４０×１０^{4}未満であることが有利であり、３５×１０^{4}未満でもよく、３０×１０^{4}未満でもよい。ポリマーＢのＭｗが上述したいずれかの上限値および下限値の範囲内であると、粘着剤層内における相溶性や移動性を適度な範囲に調節しやすく、貼付け初期の良好なリワーク性と粘着力上昇後の強粘着性とを高レベルで両立する粘着シートを実現しやすくなる。

[0078] いくつかの好ましい態様において、ポリマーＢのＭｗは、ポリマーＡのＭ

ｗより低いことが好ましい。これにより、貼付け初期の良好なリワーク性と粘着力上昇後の強粘着性とを高レベルで両立する粘着シートを実現しやすくなる。ポリマーＢのＭｗは、例えば、ポリマーＡのＭｗの０．８倍以下であってよく、０．７５倍以下でもよく、０．５倍以下でもよく、０．３倍以下でもよい。また、ポリマーＢのＭｗは、例えば、ポリマーＡのＭｗより１０×10^4以上低いことが適当であり、２０×10^4以上低いことが好ましく、３０×10^4以上低いことがより好ましい。

[0079] ポリマーＢは、例えば、上述したモノマーを、溶液重合法、エマルション重合法、バルク重合法、懸濁重合法、光重合法等の公知の手法により重合させることで作製することができる。

[0080] ポリマーＢの分子量を調整するために、必要に応じて連鎖移動剤を用いることができる。使用する連鎖移動剤の例としては、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ｔ－ノニルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、α－チオグリセロール等のメルカプト基を有する化合物；チオグリコール酸、チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸ｔ－ブチル、チオグリコール酸２－エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸イソオクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのチオグリコール酸エステル、ネオペンチルグリコールのチオグリコール酸エステル、ペンタエリスリトールのチオグリコール酸エステル等のチオグリコール酸エステル類；α－メチルスチレンダイマー；等が挙げられる。

[0081] 連鎖移動剤の使用量としては、特に制限されないが、通常、モノマー１００重量部に対して、連鎖移動剤を０．０５重量部～２０重量部、好ましくは、０．１重量部～１５重量部、さらに好ましくは０．２重量部～１０重量部含有する。このように連鎖移動剤の添加量を調整することで、好適な分子量のポリマーＢを得ることができる。連鎖移動剤は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0082] ポリマーＢの分子量を調整する手段としては、上記連鎖移動剤の使用を含む従来公知の各種の手段を、単独でまたは適宜組み合わせて用いることができる。ポリマーＡの分子量についても同様である。そのような手段の非限定的な例には、重合方法の選択、重合開始剤の種類や使用量の選択、重合温度の選択、溶液重合法における重合溶媒の種類や使用量の選択、光重合法における光照射強度の選択、等が含まれる。当業者であれば、後述する具体例を含む本願明細書の記載および本願出願時の技術常識に基づいて、所望の分子量を有するポリマーをどのようにすれば得られるのかについて理解し得る。

[0083] ここに開示される粘着シートにおいて、ポリマーＡの使用量１００重量部に対するポリマーＢの使用量は、例えば０．１重量部以上とすることができ、より高い効果を得る観点から０．５重量部以上としてもよく、１重量部以上としてもよく、２重量部以上としてもよい。いくつかの態様において、リワーク性向上等の観点から、上記ポリマーＢの使用量は、例えば３重量部以上とすることができ、４重量部以上としてもよく、５重量部以上としてもよい。また、ポリマーＡの使用量１００重量部に対するポリマーＢの使用量は、例えば７５重量部以下であってよく、６０重量部以下でもよく、５０重量部以下でもよい。粘着剤層の凝集力が過度に低下することを避ける観点から、いくつかの態様において、ポリマーＡ１００重量部に対するポリマーＢの使用量は、例えば４０重量部以下とすることができ、３５重量部以下、３０重量部以下または２５重量部以下としてもよい。より高い加熱後粘着力を得る観点から、いくつかの態様において、上記ポリマーＢの使用量を２０重量部以下としてもよく、１７重量部以下としてもよく、１５重量部以下としてもよく、１２重量部以下としてもよく、１０重量部以下としてもよい。

[0084] 粘着剤層は、ここに開示される粘着シートの性能を大きく損なわない範囲で、ポリマーＡおよびポリマーＢ以外のポリマー（任意ポリマー）を必要に応じて含有し得る。そのような任意ポリマーの使用量は、通常、粘着剤層に含まれるポリマー成分全体の２０重量％以下とすることが適当であり、１５重量％以下でもよく、１０重量％以下でもよい。いくつかの態様において、

上記任意ポリマーの使用量は、上記ポリマー成分全体の５重量％以下であってよく、３重量％以下でもよく、１重量％以下でもよい。ポリマーＡおよびポリマーＢ以外のポリマーを実質的に含有しない粘着剤層であってもよい。

[0085] （架橋剤）

粘着剤層には、凝集力の調整等の目的で、必要に応じて架橋剤が用いられ得る。架橋剤としては、粘着剤の分野において公知の架橋剤を使用することができ、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、シリコーン系架橋剤、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。架橋剤は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。好ましく使用し得る架橋剤の例として、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、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が挙げられる。特に好ましい架橋剤の例として、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、金属キレート系架橋剤が挙げられる。

[0086] 具体的には、イソシアネート系架橋剤の例としては、ト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、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、および、これらとトリメチロールプロパン等のポリオールとのアダクト体を挙げることができる。あるいは、１分子中に少なくとも１つ以上のイソシアネート基と、１つ以上の不飽和結合を有する化合物、具体的には、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレートなどもイソシアネート系架橋剤として使用することができる。これらは一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0087] エポキシ系架橋剤としては、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、グリセリ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－ヘキサンジオール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－ｍ－キシリレンジアミンおよび１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン等を挙げることができる。これらは一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0088] 金属キレート系架橋剤として用いられ得る金属キレート化合物としては、金属成分としてアルミニウム、鉄、スズ、チタン、ニッケルなど、キレート成分としてアセチレン、アセト酢酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらは一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0089] 架橋剤を使用する場合における使用量は、特に限定されず、例えばポリマーＡ１００重量部に対して０重量部を超える量とすることができる。また、架橋剤の使用量は、ポリマーＡ１００重量部に対して、例えば０．０１重量部以上とすることができ、０．０５重量部以上とすることが好ましい。架橋剤の使用量の増大により、貼付け初期の粘着力が抑制され、リワーク性が向上する傾向にある。いくつかの態様において、ポリマーＡ１００重量部に対する架橋剤の使用量は、０．１重量部以上であってもよく、０．５重量部以上であってもよく、１重量部以上であってもよい。一方、過度な凝集力向上によるタックの低下を避ける観点から、ポリマーＡ１００重量部に対する架橋剤の使用量は、通常、１５重量部以下とすることが適当であり、１０重量部以下としてもよく、５重量部以下としてもよい。架橋剤の使用量が多過ぎないことは、N_{80}／N_{50}の高い粘着シートを実現しやすくする観点からも有利となり得る。

[0090] ここに開示される技術は、架橋剤として少なくともイソシアネート系架橋剤を用いる態様で好ましく実施され得る。貼付け初期の良好なリワーク性と粘着力上昇後の強粘着性とを兼ね備えた粘着シートを実現しやすくする観点

から、いくつかの態様において、ポリマーＡ１００重量部に対するイソシアネート系架橋剤の使用量は、例えば０．１重量部以上５重量部以下とすることができ、０．３重量部以上４重量部以下としてもよく、０．５重量部以上３重量部以下としてもよい。

[0091] 特に限定するものではないが、粘着剤層がモノマー単位として水酸基含有モノマーを含む構成においてイソシアネート系架橋剤を用いる場合、イソシアネート系架橋剤の使用量W_{NCO}に対する水酸基含有モノマーの使用量W_{OH}は、重量基準で、W_{OH}/W_{NCO}が２以上となる量とすることができる。このようにイソシアネート系架橋剤に対する水酸基含有モノマーの使用量を多くすることにより、貼付け初期の粘着力に対して加熱後粘着力を大きく上昇させるために適した架橋構造が形成され得る。いくつかの態様において、W_{OH}/W_{NCO}は、３以上であってよく、５以上であってもよく、１０以上であってもよく、２０以上であってもよく、３０以上であってもよく、５０以上であってもよい。W_{OH}/W_{NCO}の上限は特に制限されない。W_{OH}/W_{NCO}は、例えば５００以下であってよく、２００以下であってもよく、１００以下であってもよい。

[0092] 上述したいずれかの架橋反応をより効果的に進行させるために、架橋触媒を用いてもよい。架橋触媒としては、例えばスズ系触媒（特にジラウリン酸ジオクチルスズ）を好ましく用いることができる。架橋触媒の使用量は特に制限されないが、例えば、ポリマーＡ１００重量部に対して凡そ０．０００１重量部～１重量部とすることができる。

[0093] 粘着剤層には、必要に応じて多官能性モノマーが用いられ得る。多官能性モノマーは、上述のような架橋剤に代えて、あるいは該架橋剤と組み合わせて用いられることで、凝集力の調整等の目的のために役立ち得る。例えば、光硬化型の粘着剤組成物から形成される粘着剤層において、多官能性モノマーが好ましく用いられ得る。

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、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、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、エチレングリコールジ（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、１，１２－ドデカンジオールジ（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、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、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、ブチルジオール（メタ）アクリレート、ヘキシルジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、トリメチロールプロパントリ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを好適に使用することができる。多官能性モノマーは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0094] 多官能性モノマーの使用量は、その分子量や官能基数等により異なるが、通常は、ポリマーＡ１００重量部に対して０．０１重量部～３．０重量部程度の範囲とすることが適当である。いくつかの態様において、多官能性モノマーの使用量は、ポリマーＡ１００重量部に対して、例えば０．０２重量部以上であってもよく、０．０３重量部以上であってもよい。多官能性モノマーの使用量の増大により、貼付け初期の粘着力が抑制され、リワーク性が向上する傾向にある。一方、過度な凝集力向上によるタックの低下を避ける観点から、多官能性モノマーの使用量は、ポリマーＡ１００重量部に対して２．０重量部以下であってよく、１．０重量部以下でもよく、０．５重量部以下でもよい。多官能性モノマーの使用量が多過ぎないことは、N_{80}/N_{50}の高い粘着シートを実現しやすくする観点からも有利となり得る。

[0095] （粘着付与樹脂）

粘着剤層には、必要に応じて粘着付与樹脂を含ませることができる。粘着

付与樹脂としては、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、フェノール系粘着付与樹脂、炭化水素系粘着付与樹脂、ケトン系粘着付与樹脂、ポリアミド系粘着付与樹脂、エポキシ系粘着付与樹脂、エラストマー系粘着付与樹脂等が挙げられる。粘着付与樹脂は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0096] ロジン系粘着付与樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの未変性ロジン（生ロジン）や、これらの未変性ロジンを重合、不均化、水添化などにより変性した変性ロジン（重合ロジン、安定化ロジン、不均化ロジン、完全水添ロジン、部分水添ロジンや、その他の化学的に修飾されたロジンなど）の他、各種のロジン誘導体などが挙げられる。

上記ロジン誘導体としては、例えば、

ロジン類（未変性ロジン、変性ロジンや、各種ロジン誘導体など）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系樹脂；

未変性ロジンをアルコール類によりエステル化したロジンのエステル化合物（未変性ロジンエステル）や、重合ロジン、安定化ロジン、不均化ロジン、完全水添ロジン、部分水添ロジンなどの変性ロジンをアルコール類によりエステル化した変性ロジンのエステル化合物（重合ロジンエステル、安定化ロジンエステル、不均化ロジンエステル、完全水添ロジンエステル、部分水添ロジンエステルなど）などのロジンエステル系樹脂；

未変性ロジンや変性ロジン（重合ロジン、安定化ロジン、不均化ロジン、完全水添ロジン、部分水添ロジンなど）を不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジン系樹脂；

ロジンエステル系樹脂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系樹脂；

未変性ロジン、変性ロジン（重合ロジン、安定化ロジン、不均化ロジン、完全水添ロジン、部分水添ロジンなど）、不飽和脂肪酸変性ロジン系樹脂や不飽和脂肪酸変性ロジンエステル系樹脂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系樹脂；

未変性ロジン、変性ロジンや、各種ロジン誘導体等のロジン系樹脂（特に、ロジンエステル系樹脂）の金属塩などが挙げられる。

[0097] テルペン系粘着付与樹脂としては、例えば、α－ピネン重合体、β－ピネン重合体、ジペンテン重合体などのテルペン系樹脂や、これらのテルペン系樹脂を変性（フェノール変性、芳香族変性、水素添加変性、炭化水素変性など）した変性テルペン系樹脂（例えば、テルペンフェノール系樹脂、スチレン変性テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン系樹脂、水素添加テルペン系樹脂など）などが挙げられる。

[0098] フェノール系粘着付与樹脂としては、例えば、各種フェノール類（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、レゾルシンなど）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など）、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などが挙げられる。

[0099] 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、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。

[0100] 好ましく使用され得る重合ロジンエステルの市販品としては、荒川化学工業株式会社製の商品名「ペンセルＤ－１２５」、「ペンセルＤ－１３５」、「ペンセルＤ－１６０」、「ペンセルＫＫ」、「ペンセルＣ」等が例示されるが、これらに限定されない。

[0101] 好ましく使用され得るテルペンフェノール系樹脂の市販品としては、ヤスハラケミカル株式会社製の商品名「ＹＳポリスターＳ－１４５」、「ＹＳポリスターＧ－１２５」、「ＹＳポリスターＮ１２５」、「ＹＳポリスターＵ

－１１５」、荒川化学工業株式会社製の商品名「タマノル８０３Ｌ」、「タマノル９０１」、住友ベークライト株式会社製の商品名「スミライトレジンＰＲ－１２６０３」等が例示されるが、これらに限定されない。

[0102] 粘着付与樹脂の含有量は特に限定されず、目的や用途に応じて適切な粘着性能が発揮されるように設定することができる。ポリマーＡ１００重量部に対する粘着付与樹脂の含有量（二種以上の粘着付与樹脂を含む場合には、それらの合計量）は、例えば５～５００重量部程度とすることができる。

[0103] 粘着付与樹脂としては、軟化点（軟化温度）が凡そ８０℃以上（好ましくは凡そ１００℃以上、例えば凡そ１２０℃以上）であるものを好ましく使用し得る。上述した下限値以上の軟化点をもつ粘着付与樹脂によると、$N_{80}/N_{50}\geqq 5$を満たす粘着シートが得られやすい。軟化点の上限は特に制限されず、例えば凡そ２００℃以下（典型的には１８０℃以下）であり得る。なお、粘着付与樹脂の軟化点は、ＪＩＳ　Ｋ２２０７に規定する軟化点試験方法（環球法）に基づいて測定することができる。

[0104] その他、ここに開示される技術における粘着剤層は、本発明の効果が著しく妨げられない範囲で、レベリング剤、可塑剤、軟化剤、着色剤（染料、顔料等）、充填剤、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、防腐剤等の、粘着剤に使用され得る公知の添加剤を必要に応じて含んでいてもよい。

[0105] ここに開示される粘着シートを構成する粘着剤層は、粘着剤組成物の硬化層であり得る。すなわち、該粘着剤層は、水分散型、溶剤型、光硬化型、ホットメルト型等の粘着剤組成物を適当な表面に付与（例えば塗布）した後、硬化処理を適宜施すことにより形成され得る。二種以上の硬化処理（乾燥、架橋、重合、冷却等）を行う場合、これらは、同時に、または多段階にわたって行うことができる。モノマー原料の部分重合物（ポリマーシロップ）を用いた粘着剤組成物では、典型的には、上記硬化処理として、最終的な共重合反応が行われる。すなわち、部分重合物をさらなる共重合反応に供して完全重合物を形成する。例えば、光硬化性の粘着剤組成物であれば、光照射が

実施される。必要に応じて、架橋、乾燥等の硬化処理が実施されてもよい。例えば、光硬化性粘着剤組成物で乾燥させる必要がある場合は、乾燥後に光硬化を行うとよい。完全重合物を用いた粘着剤組成物では、典型的には、上記硬化処理として、必要に応じて乾燥（加熱乾燥）、架橋等の処理が実施される。

[0106] 粘着剤組成物の塗布は、例えば、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター等の慣用のコーターを用いて実施することができる。

[0107] 粘着剤層の厚さは特に限定されず、例えば１μｍ以上とすることができる。いくつかの態様において、粘着剤層の厚さは、例えば３μｍ以上であってよく、５μｍ以上でもよく、８μｍ以上でもよく、１０μｍ以上でもよく、１５μｍ以上でもよく、２０μｍ以上または２０μｍ超でもよい。粘着剤層の厚さの増大により、加熱後粘着力が上昇する傾向にある。また、いくつかの態様において、粘着剤層の厚さは、例えば３００μｍ以下であってよく、２００μｍ以下でもよく、１５０μｍ以下でもよく、１００μｍ以下でもよく、７０μｍ以下でもよく、５０μｍ以下でもよく、４０μｍ以下でもよい。粘着剤層の厚さが大きすぎないことは、粘着シートの薄型化や粘着剤層の凝集破壊防止等の観点から有利となり得る。なお、基材の第一面および第二面に第一粘着剤層および第二粘着剤層を有する粘着シートの場合、上述した粘着剤層の厚さは、少なくとも第一粘着剤層の厚さに適用され得る。第二粘着剤層の厚さも同様の範囲から選択され得る。また、基材レスの粘着シートの場合、該粘着シートの厚さは粘着剤層の厚さと一致する。

[0108] 特に限定するものではないが、粘着剤層を構成する粘着剤のゲル分率は、通常、２０．０％～９９．０％の範囲にあることが適当であり、３０．０％～９０．０％の範囲にあることが望ましい。ゲル分率を上記範囲とすることにより、貼付け初期のリワーク性と粘着力上昇後の強粘着性とを高レベルで両立する粘着シートを実現しやすくなる。ゲル分率は、以下の方法で測定さ

れる。

[0109] ［ゲル分率の測定］

約０．１ｇの粘着剤サンプル（重量Wg_1）を平均孔径０．２μｍの多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜（重量Wg_2）で巾着状に包み、口をタコ糸（重量Wg_3）で縛る。上記多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜としては、商品名「ニトフロン（登録商標）ＮＴＦ１１２２」（日東電工株式会社、平均孔径０．２μｍ、気孔率７５％、厚さ８５μｍ）またはその相当品を使用する。この包みを酢酸エチル５０ｍＬに浸し、室温（典型的には２３℃）で７日間保持して粘着剤中のゾル分（酢酸エチル可溶分）を上記膜外に溶出させる。次いで、上記包みを取り出し、外表面に付着している酢酸エチルを拭き取った後、該包みを１３０℃で２時間乾燥させ、該包みの重量（Wg_4）を測定する。各値を以下の式に代入することにより、粘着剤のゲル分率G_Cを算出することができる。

$$ゲル分率G_C（\%）＝［（Wg_4－Wg_2－Wg_3）／Wg_1］×１００$$

[0110] ＜支持基材＞

いくつかの態様に係る粘着シートは、支持基材の片面または両面に粘着剤層を備える基材付き粘着シートの形態であり得る。支持基材の材質は特に限定されず、粘着シートの使用目的や使用態様等に応じて適宜選択することができる。使用し得る基材の非限定的な例としては、ポリプロピレンやエチレン－プロピレン共重合体等のポリオレフィンを主成分とするポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルを主成分とするポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルを主成分とする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、クラフト紙、クレープ紙等の紙類；アルミニウム箔、銅箔等の金属箔；等が挙げられる。

これらを複合した構成の基材であってもよい。このような複合基材の例として、例えば、金属箔と上記プラスチックフィルムとが積層した構造の基材、ガラスクロス等の無機繊維で強化されたプラスチック基材等が挙げられる。

[0111] ここに開示される粘着シートの基材としては、各種のフィルム基材を好ましく用いることができる。上記フィルム基材は、発泡体フィルムや不織布シート等のように多孔質の基材であってもよく、非多孔質の基材であってもよく、多孔質の層と非多孔質の層とが積層した構造の基材であってもよい。いくつかの態様において、上記フィルム基材としては、独立して形状維持可能な（自立型の、あるいは非依存性の）樹脂フィルムをベースフィルムとして含むものを好ましく用いることができる。ここで「樹脂フィルム」とは、非多孔質の構造であって、典型的には実質的に気泡を含まない（ボイドレスの）樹脂フィルムを意味する。したがって、上記樹脂フィルムは、発泡体フィルムや不織布とは区別される概念である。上記樹脂フィルムとしては、独立して形状維持可能な（自立型の、あるいは非依存性の）ものが好ましく用いられ得る。上記樹脂フィルムは、単層構造であってもよく、二層以上の多層構造（例えば、三層構造）であってもよい。

[0112] 樹脂フィルムを構成する樹脂材料としては、例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、ナイロン６、ナイロン６６、部分芳香族ポリアミド等のポリアミド（ＰＡ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリウレタン（ＰＵ）、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂を用いることができる。上記樹脂フィルムは、このような樹脂の一種を単独で含む樹脂材料を用いて形成されたものであってもよく、二種以上がブレンドされた樹脂材料を用いて形成されたものであってもよい。上記樹脂フィルムは、無延伸であってもよく、延伸（例えば一軸延伸または二軸延伸）されたもの

であってもよい。

[0113] 樹脂フィルムを構成する樹脂材料の好適例として、ポリエステル系樹脂、ＰＰＳ樹脂およびポリオレフィン系樹脂が挙げられる。ここで、ポリエステル系樹脂とは、ポリエステルを５０重量％を超える割合で含有する樹脂のことをいう。同様に、ＰＰＳ樹脂とはＰＰＳを５０重量％を超える割合で含有する樹脂のことをいい、ポリオレフィン系樹脂とはポリオレフィンを５０重量％を超える割合で含有する樹脂のことをいう。

[0114] ポリエステル系樹脂としては、典型的には、ジカルボン酸とジオールを重縮合して得られるポリエステルを主成分として含むポリエステル系樹脂が用いられる。

[0115] 上記ポリエステルを構成するジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、２－メチルテレフタル酸、５－スルホイソフタル酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルケトンジカルボン酸、４，４’－ジフェノキシエタンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルスルホンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸等の脂肪族ジカルボン酸；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸；これらの誘導体（例えば、テレフタル酸等の上記ジカルボン酸の低級アルキルエステル等）；等が挙げられる。これらは一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。強度等の観点から芳香族ジカルボン酸が好ましい。なかでも好ましいジカルボン酸として、テレフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。例えば、上記ポリエステルを構成するジカルボン酸のうち５０重量％以上（例えば８０重量％以上、典型的には

９５重量％以上）が、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸またはこれらの併用であることが好ましい。上記ジカルボン酸は、実質的にテレフタル酸のみ、実質的に２，６－ナフタレンジカルボン酸のみ、または実質的にテレフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸のみから構成されていてもよい。

[0116] 上記ポリエステルを構成するジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、ポリオキシテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール；１，２－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，１－シクロヘキサンジメチロール、１，４－シクロヘキサンジメチロール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン等の芳香族ジオール；等が挙げられる。これらは一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、透明性等の観点から脂肪族ジオールが好ましく、エチレングリコールが特に好ましい。上記ポリエステルを構成するジオールに占める脂肪族ジオール（好ましくはエチレングリコール）の割合は、５０重量％以上（例えば８０重量％以上、典型的には９５重量％以上）であることが好ましい。上記ジオールは、実質的にエチレングリコールのみから構成されていてもよい。

[0117] ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。

[0118] ポリオレフィン樹脂としては、一種のポリオレフィンを単独で、または二種以上のポリオレフィンを組み合わせて用いることができる。該ポリオレフィンは、例えばα－オレフィンのホモポリマー、二種以上のα－オレフィン

の共重合体、一種または二種以上のα－オレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体等であり得る。具体例としては、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリ－１－ブテン、ポリ－４－メチル－１－ペンテン、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ）等のエチレン－プロピレン共重合体、エチレン－プロピレン－ブテン共重合体、エチレン－ブテン共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体等が挙げられる。低密度（ＬＤ）ポリオレフィンおよび高密度（ＨＤ）ポリオレフィンのいずれも使用可能である。ポリオレフィン樹脂フィルムの例としては、無延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）フィルム、二軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルム、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）フィルム、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）フィルム、中密度ポリエチレン（ＭＤＰＥ）フィルム、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）フィルム、二種以上のポリエチレン（ＰＥ）をブレンドしたポリエチレン（ＰＥ）フィルム、ポリプロピレン（ＰＰ）とポリエチレン（ＰＥ）をブレンドしたＰＰ／ＰＥブレンドフィルム等が挙げられる。

[0119] ここに開示される粘着シートのベースフィルムとして好ましく利用し得る樹脂フィルムの具体例として、ＰＥＴフィルム、ＰＥＮフィルム、ＰＰＳフィルム、ＰＥＥＫフィルム、ＣＰＰフィルムおよびＯＰＰフィルムが挙げられる。強度や寸法安定性の観点から好ましいベースフィルムの例として、ＰＥＴフィルム、ＰＥＮフィルム、ＰＰＳフィルムおよびＰＥＥＫフィルムが挙げられる。基材の入手容易性等の観点からＰＥＴフィルムおよびＰＰＳフィルムが特に好ましく、なかでもＰＥＴフィルムが好ましい。

[0120] 樹脂フィルムには、本発明の効果が著しく妨げられない範囲で、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤（染料、顔料等）、充填材、スリップ剤、アンチブロッキング剤等の公知の添加剤を、必要に応じて配合することができる。添加剤の配合量は特に限定されず、粘着シートの用途等に応じて適宜設定することができる。

[0121] 樹脂フィルムの製造方法は特に限定されない。例えば、押出成形、インフ

レーション成形、Ｔダイキャスト成形、カレンダーロール成形等の、従来公知の一般的な樹脂フィルム成形方法を適宜採用することができる。

[0122] 上記基材は、このようなベースフィルムから実質的に構成されたものであり得る。あるいは、上記基材は、上記ベースフィルムの他に、補助的な層を含むものであってもよい。上記補助的な層の例としては、光学特性調整層（例えば着色層、反射防止層）、基材に所望の外観を付与するための印刷層やラミネート層、帯電防止層、下塗り層、剥離層等の表面処理層が挙げられる。

[0123] 基材の厚さは、特に限定されず、粘着シートの使用目的や使用態様等に応じて選択し得る。基材の厚さは、例えば１０００μｍ以下であり得る。いくつかの態様において、粘着シートの取扱い性や加工性の観点から、基材の厚さは、例えば５００μｍ以下であってよく、３００μｍ以下であってもよく、２５０μｍ以下であってもよく、２００μｍ以下であってもよい。粘着シートが適用される製品の小型化や軽量化の観点から、いくつかの態様において、基材の厚さは、例えば１６０μｍ以下であってよく、１３０μｍ以下であってもよく、１００μｍ以下であってもよく、９０μｍ以下でもよく、８０μｍ以下でもよく、６０μｍ以下でもよく、５０μｍ以下でもよく、２５μｍ以下でもよく、１０μｍ以下でもよく、５μｍ以下でもよい。基材の厚さが小さくなると、粘着シートの柔軟性や被着体の表面形状への追従性が向上する傾向にある。また、取扱い性や加工性等の観点から、基材の厚さは、例えば２μｍ以上であってよく、５μｍ以上でもよく、１０μｍ以上でもよく、２０μｍ以上でもよく、２５μｍ以上または２５μｍ超でもよい。いくつかの態様において、基材の厚さは、例えば３０μｍ以上であってよく、３５μｍ以上でもよく、５５μｍ以上でもよく、７０μｍ以上でもよく、７５μｍ以上でもよく、９０μｍ以上でもよく、１２０μｍ以上でもよい。例えば、被着体の補強、支持、衝撃緩和等の目的に使用され得る粘着シートにおいて、厚さ３０μｍ以上の基材を好ましく採用し得る。

[0124] 基材の第一面には、必要に応じて、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外

線照射処理、酸処理、アルカリ処理、下塗り剤（プライマー）の塗布による下塗り層の形成等の、従来公知の表面処理が施されていてもよい。このような表面処理は、粘着剤層の基材への投錨性を向上させるための処理であり得る。例えば、樹脂フィルムをベースフィルムとして含む基材を備えた粘着シートにおいて、かかる投錨性向上処理が施された基材を好ましく採用し得る。上記表面処理は、単独でまたは組み合わせて適用することができる。下塗り層の形成に用いるプライマーの組成は特に限定されず、公知のものから適宜選択することができる。下塗り層の厚さは特に制限されないが、通常、０．０１μｍ～１μｍ程度が適当であり、０．１μｍ～１μｍ程度が好ましい。必要に応じて基材の第一面に施され得る他の処理として、帯電防止層形成処理、着色層形成処理、印刷処理等が挙げられる。

[0125] ここに開示される粘着シートが基材の第一面にのみ粘着剤層を有する片面粘着シートの形態である場合、基材の第二面には、必要に応じて、剥離処理や帯電防止処理等の、従来公知の表面処理が施されていてもよい。例えば、基材の背面を剥離処理剤で表面処理することにより（典型的には、剥離処理剤による剥離層を設けることにより）、ロール状に巻回された形態の粘着シートの巻戻し力を軽くすることができる。剥離処理剤としては、シリコーン系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤、オレフィン系剥離処理剤、フッ素系剥離処理剤、脂肪酸アミド系剥離処理剤、硫化モリブデン、シリカ粉等を用いることができる。また、印字性の向上、光反射性の低減、重ね貼り性向上等の目的で、基材の第二面にコロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、酸処理、アルカリ処理等の処理が施されていてもよい。また、両面粘着シートの場合、基材の第二面には、必要に応じて、基材の第一面に施され得る表面処理として上記で例示したものと同様の表面処理が施されていてもよい。なお、基材の第一面に施される表面処理と第二面に施される表面処理とは、同一であってもよく異なってもよい。

[0126] ＜粘着シート＞

（粘着シートの特性等）

ここに開示される粘着シートは、粘着力N_{50}［N／２５ｍｍ］に対する粘着力N_{80}［N／２５ｍｍ］の比、すなわち粘着力上昇比$N_{80}／N_{50}$が３以上であるので、貼付け初期に５０℃程度の温度が加わり得る使用態様においても良好なリワーク性を示し、かつその後の加熱等により粘着力を大きく上昇させることができる。より高い効果を得る観点から、いくつかの態様において、$N_{80}／N_{50}$は、例えば３．５以上であってよく、４．５以上でもよく、５．０以上でもよく、５．５以上でもよく、６．０以上でもよい。$N_{80}／N_{50}$の上限は特に制限されないが、粘着シートの製造容易性や経済性の観点から、いくつかの態様において、例えば５０以下であってよく、３０以下でもよく、２０以下でもよく、１０以下でもよい。ここに開示される粘着シートは、$N_{80}／N_{50}$が、例えば３．０以上５０以下である態様や、３．５以上５０以下である態様や、５．０以上３０以下である態様等で好適に実施され得る。

[0127] いくつかの態様において、粘着力N_{23}［N／２５ｍｍ］に対する粘着力N_{50}［N／２５ｍｍ］の比、すなわち粘着力上昇比$N_{50}／N_{23}$は、好ましくは１０未満であり、より好ましくは７．０未満であり、６．０以下でもよく、５．５以下でもよく、５．０以下でもよく、５．０未満でもよい。$N_{50}／N_{23}$が小さい粘着シートによると、貼付け初期に５０℃程度の温度が加わり得る使用態様においても良好なリワーク性が発揮される傾向にある。$N_{50}／N_{23}$の下限は特に限定されないが、通常は１．０以上、典型的には１．０超であり、１．２以上でもよい。より高い$N_{80}／N_{50}$との両立を容易とする観点から、いくつかの態様において、$N_{50}／N_{23}$は、例えば１．５以上であってよく、２．０以上でもよく、２．５以上でもよい。

[0128] いくつかの態様において、粘着力N_{23}［N／２５ｍｍ］に対する粘着力N_{80}［N／２５ｍｍ］の比、すなわち粘着力上昇比$N_{80}／N_{23}$は、例えば５以上であってよく、７以上でもよく、１０以上でもよい。$N_{80}／N_{23}$が大きい粘着シートによると、貼付け初期の低粘着性および粘着力上昇後の強粘着性がより高レベルで発揮され得る。ここに開示される粘着シートは、$N_{80}／N_{23}$

が例えば１５以上、２０以上または２５以上である態様でも好適に実施され得る。N_{80}／N_{23}の上限は特に制限されないが、粘着シートの製造容易性や経済性の観点から、例えば１００以下であってよく、８０以下でもよく、６０以下でもよく、５０以下でもよい。

[0129] ここで、粘着力N_{23}［Ｎ／２５ｍｍ］は、被着体としてのステンレス鋼（ＳＵＳ）板に圧着して２３℃、５０％ＲＨの環境で３０分間放置した後、同環境において（すなわち、２３℃において）、剥離角度１８０度、引張速度３００ｍｍ／分の条件で１８０°引きはがし粘着力を測定することにより把握される。

粘着力N_{50}［Ｎ／２５ｍｍ］は、被着体としてのＳＵＳ板に圧着して５０℃の環境に３０分間保持し、次いで２３℃、５０％ＲＨの環境に３０分間放置した後に、同環境において、剥離角度１８０度、引張速度３００ｍｍ／分の条件で１８０°引きはがし粘着力を測定することにより把握される。

粘着力N_{80}［Ｎ／２５ｍｍ］は、被着体としてのＳＵＳ板に圧着して８０℃で５分間加熱し、次いで２３℃、５０％ＲＨの環境に３０分間放置した後に、同環境において、剥離角度１８０度、引張速度３００ｍｍ／分の条件で１８０°引きはがし粘着力を測定することにより把握される。

被着体としては、粘着力N_{23}，N_{50}，N_{80}のいずれの測定においても、ＳＵＳ３０４ＢＡ板が用いられる。測定にあたっては、必要に応じて、測定対象の粘着シートに適切な裏打ち材（例えば、厚さ２５μｍ程度のＰＥＴフィルム）を貼り付けて補強することができる。粘着力N_{23}，N_{50}，N_{80}は、より具体的には、後述する実施例に記載の方法に準じて測定することができる。

[0130] いくつかの態様において、粘着力N_{23}は、例えば３Ｎ／２５ｍｍ以下であってよく、好ましくは２．５Ｎ／２５ｍｍ以下、より好ましくは２Ｎ／２５ｍｍ未満であり、１．５Ｎ／２５ｍｍ以下でもよく、１．２Ｎ／２５ｍｍ以下でもよく、１Ｎ／２５ｍｍ以下でもよい。粘着力N_{23}が低いことは、リワーク性の観点から好ましい。粘着力N_{23}の下限は特に制限されず、例えば.

０．０１Ｎ／２５ｍｍ以上であり得る。被着体への貼付け作業性や、粘着力上昇前における位置ズレ防止等の観点から、粘着力N_{23}は、通常、０．１Ｎ／２５ｍｍ以上であることが適当である。加熱後粘着力の向上等の観点から、いくつかの態様において、粘着力N_{23}は、例えば０．２Ｎ／２５ｍｍ以上であってよく、０．３Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、０．４Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、０．５Ｎ／２５ｍｍ以上でもよい。

[0131] いくつかの態様において、粘着力N_{50}は、例えば８Ｎ／２５ｍｍ以下であってよく、好ましくは７Ｎ／２５ｍｍ、より好ましくは５Ｎ／２５ｍｍ以下であり、４．５Ｎ／２５ｍｍ以下でもよく、４Ｎ／２５ｍｍ以下でもよく、４Ｎ／２５ｍｍ未満でもよい。粘着力N_{50}が低いことは、貼付け初期に５０℃程度の温度が加わり得る使用態様においても良好なリワーク性を発揮する観点から好ましい。粘着力N_{50}の下限は特に制限されず、例えば．０．０５Ｎ／２５ｍｍ以上であり得る。粘着力上昇前における位置ズレ防止等の観点から、粘着力N_{50}は、通常、０．１Ｎ／２５ｍｍ以上であることが適当である。加熱後粘着力の向上等の観点から、いくつかの態様において、粘着力N_{50}は、例えば０．５Ｎ／２５ｍｍ以上であってよく、１Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、１．５Ｎ／２５ｍｍ以上でもよい。

[0132] いくつかの態様において、粘着力N_{80}（加熱後粘着力）は、例えば５Ｎ／２５ｍｍ以上であってよく、７Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、１０Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、１３Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、１５Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、１７Ｎ／２５ｍｍ以上でもよい。加熱後粘着力の上限は特に制限されない。粘着シートの製造容易性や経済性の観点から、いくつかの態様において、加熱後粘着力は、例えば７０Ｎ／２５ｍｍ以下であってよく、５０Ｎ／２５ｍｍ以下でもよく、４０Ｎ／２５ｍｍ以下でもよい。

[0133] なお、ここに開示される粘着シートの加熱後粘着力は、該粘着シートの一特性を表すものであって、この粘着シートの使用態様を限定するものではない。言い換えると、ここに開示される粘着シートの使用態様は、８０℃で５分間の加熱を行う態様に限定されず、例えば室温域（通常は２０℃～３０℃

、典型的には２３℃～２５℃）以上に加熱する処理を特に行わない態様でも使用することができる。かかる使用態様においても長期的に粘着力が上昇し、強固な接合を実現することができる。また、ここに開示される粘着シートは、貼付け後の任意のタイミングで５０℃より高い温度で加熱処理を行うことによって粘着力の上昇を促進することができる。かかる加熱処理における加熱温度は、特に限定されず、作業性、経済性、粘着シートの基材や被着体の耐熱性等を考慮して設定することができる。上記加熱温度は、例えば１５０℃未満であってよく、１２０℃以下であってもよく、１００℃以下でもよく、８０℃以下でもよく、７０℃以下でもよい。また、上記加熱温度は、例えば５５℃以上、６０℃以上、または７０℃以上とすることができ、８０℃以上としてもよく、１００℃以上としてもよい。より高い加熱温度によると、より短時間の処理によって粘着力を上昇させ得る。加熱時間は特に限定されず、例えば１時間以下であってよく、３０分以下であってもよく、１０分以下でもよく、５分以下でもよい。また、加熱時間は、例えば１分以上であってよく、３分以上でもよく、７分以上でもよく、１５分以上でもよい。あるいは、粘着シートや被着体に顕著な熱劣化が生じない限度で、より長期間の加熱処理を行ってもよい。なお、加熱処理は、一度に行ってもよく、複数回に分けて行ってもよい。

[0134] ここに開示される粘着シートは、ポリマーＢのＭｗが７×１０^{4}以上（好ましくは８×１０^{4}以上、より好ましくは１０×１０^{4}以上、例えば１０×１０^{4}超）であることにより、室温域（例えば２３℃）において初期の低粘着性および粘着力上昇後の強粘着性を示すことに加えて、粘着力上昇後において、室温域での粘着力N_{80}に対する高温域（例えば８０℃）での粘着力の維持率を高めやすい。いくつかの態様において、粘着力N_{50}［Ｎ／２５ｍｍ］に対する８０℃での粘着力N_H［Ｎ／２５ｍｍ］の維持率、すなわちN_H/N_{80}（以下「耐熱粘着力維持率」ともいう。）は、有利には１０％超であり、好ましくは１２％以上であり、より好ましくは１５％以上であり、１７％以上でもよく、２０％以上でもよい。粘着シートの耐熱性の観点からは、N_H/N_{80}

は高いほど好ましい。このため、N_H／N_{80}の上限は特に制限されないが、典型的には１００％以下である。

[0135] ここで、粘着力N_H（以下、８０℃粘着力ともいう。）は、被着体としてのＳＵＳ板に圧着して８０℃の環境下に３０分間保持した後、同環境において（すなわち、８０℃において）、剥離角度１８０度、引張速度３００ｍｍ／分の条件で１８０°引きはがし粘着力を測定することにより把握される。

被着体としては、上述した粘着力N_{23}の測定と同様、ＳＵＳ３０４ＢＡ板が用いられる。測定にあたっては、必要に応じて、測定対象の粘着シートに適切な裏打ち材（例えば、厚さ２５μｍ程度のＰＥＴフィルム）を貼り付けて補強することができる。粘着力N_Hは、より具体的には、後述する実施例に記載の方法に準じて測定することができる。

[0136] いくつかの態様において、粘着力N_Hは、例えば３Ｎ／２５ｍｍ以上であってよく、３．５Ｎ／２５ｍｍ以上でもよく、４Ｎ／２５ｍｍ以上でもよい。粘着力N_Hが高いことは、粘着力上昇後において、高温域においても信頼性の高い接合を維持し得ることを意味する。粘着力N_Hの上限は特に限定されず、耐熱性の観点からは高いほど好ましいといえるが、典型的には４０Ｎ／２５ｍｍ以下であり、初期の低粘着性との両立を容易とする観点から３０Ｎ／２５ｍｍ以下でもよく、２０Ｎ／２５ｍｍ以下でもよい。

[0137] （基材付き粘着シート）

ここに開示される粘着シートが基材付き粘着シートの形態である場合、該粘着シートの厚さは、例えば１０００μｍ以下であってよく、６００μｍ以下であってもよく、３５０μｍ以下でもよく、２５０μｍ以下でもよい。粘着シートが適用される製品の小型化、軽量化、薄型化等の観点から、いくつかの態様において、粘着シートの厚さは、例えば２００μｍ以下であってよく、１７５μｍ以下であってもよく、１４０μｍ以下でもよく、１２０μｍ以下でもよく、１００μｍ以下（例えば１００μｍ未満）でもよい。また、粘着シートの厚さは、取扱い性等の観点から、例えば５μｍ以上であってよく、１０μｍ以上でもよく、１５μｍ以上でもよく、２０μｍ以上でもよく

、２５μｍ以上でもよく、３０μｍ以上でもよい。いくつかの態様において、粘着シートの厚さは、例えば５０μｍ以上であってよく、６０μｍ以上でもよく、８０μｍ以上でもよく、１００μｍ以上でもよく、１２０μｍ以上でもよい。粘着シートの厚さの上限は特に限定されない。

なお、粘着シートの厚さとは、被着体に貼り付けられる部分の厚さをいう。例えば図１に示す構成の粘着シート１では、粘着シート１の粘着面２１Ａから基材１０の第二面１０Ｂまでの厚さを指し、剥離ライナー３１の厚さは含まない。

[0138] ここに開示される粘着シートは、例えば、支持基材の厚さＴｓが粘着剤層の厚さＴａより大きい態様、すなわちＴｓ／Ｔａが１より大きい態様で好適に実施され得る。特に限定するものではないが、Ｔｓ／Ｔａは、例えば１．１以上であってよく、１．２以上であってもよく、１．５以上であってもよく、１．７以上であってもよい。例えば、被着体の補強、支持、衝撃緩和等の目的に使用され得る粘着シートにおいて、Ｔｓ／Ｔａの増大により、粘着シートを薄型化しても良好な効果が発揮されやすくなる傾向にある。いくつかの態様において、Ｔｓ／Ｔａは、２以上（例えば２より大）であってよく、２．５以上でもよく、２．８以上でもよい。また、Ｔｓ／Ｔａは、例えば５０以下であってよく、２０以下でもよい。粘着シートを薄型化しても高い加熱後粘着力を発揮しやすくする観点から、Ｔｓ／Ｔａは、例えば１０以下であってよく、８以下でもよく、５以下でもよい。

[0139] 上記粘着剤層は、支持基材に固着していることが好ましい。ここで固着とは、被着体への貼付け後に粘着力が上昇した粘着シートにおいて、該粘着シートの被着体からの剥離時に粘着剤層と支持基材との界面での剥離が生じない程度に、粘着剤層が支持基材に対して十分な投錨性を示すことをいう。粘着剤層が支持基材に固着している基材付き粘着シートによると、被着体と支持基材とを強固に一体化することができる。粘着剤層が基材に固着している粘着シートの一好適例として、上述した加熱後粘着力の測定時に、粘着剤層と支持基材との間での剥離（投錨破壊）が生じない粘着シートが挙げられる

。加熱後粘着力が１５Ｎ／２５ｍｍ以上であって、かつ該加熱後粘着力の測定時に投錨破壊が生じない粘着シートは、粘着剤層が基材に固着している粘着シートに該当する一好適例である。

[0140] ここに開示される粘着シートは、例えば、液状の粘着剤組成物を基材の第一面に接触させることと、該第一面上で上記粘着剤組成物を硬化させて粘着剤層を形成することと、をこの順に含む方法により好ましく製造され得る。上記粘着剤組成物の硬化は、該粘着剤組成物の乾燥、架橋、重合、冷却等の一または二以上を伴い得る。このように液状の粘着剤組成物を基材の第一面上で硬化させて粘着剤層を形成する方法によると、硬化後の粘着剤層を基材の第一面に貼り合わせることで該第一面上に粘着剤層を配置する方法に比べて、粘着剤層の基材への投錨性を高めることができる。このことを利用して、粘着剤層が基材に固着した粘着シートを好適に製造することができる。

[0141] いくつかの態様において、基材の第一面に液状の粘着剤組成物を接触させる方法としては、上記粘着剤組成物を基材の第一面に直接塗布する方法を採用することができる。基材の第一面上で硬化させた粘着剤層の第一面（粘着面）を剥離面に当接させることにより、該粘着剤層の第二面が基材の第一面に固着し、かつ該粘着剤層の第一面が剥離面に当接した構成の粘着シートを得ることができる。上記剥離面としては、剥離ライナーの表面や、剥離処理された基材背面等を利用し得る。

[0142] また、例えば、モノマー原料の部分重合物（ポリマーシロップ）を用いた光硬化型の粘着剤組成物の場合、例えば、該粘着剤組成物を剥離面に塗布した後、その塗布された粘着剤組成物に基材の第一面を被せることで未硬化の上記粘着剤組成物に基材の第一面に接触させ、その状態で、基材の第一面と剥離面との間に挟まれた粘着剤組成物に光照射を行って硬化させることで粘着剤層を形成してもよい。

[0143] なお、上記で例示した方法は、ここに開示される粘着シートの製造方法を限定するものではない。ここに開示される粘着シートの製造にあたっては、基材の第一面に粘着剤層を固着させ得る適宜の方法を、一種を単独でまたは

二種以上を組み合わせて用いることができる。そのような方法の例には、上述のように液状の粘着剤組成物を基材の第一面上で硬化させて粘着剤層を形成する方法や、基材の第一面に粘着剤層の投錨性を高める表面処理を施す方法等が挙げられる。例えば、基材の第一面に下塗り層を設ける等の手法により粘着剤層の基材への投錨性を十分に向上させ得る場合には、硬化後の粘着剤層を基材の第一面に貼り合わせる方法で粘着シートを製造してもよい。また、基材の材質の選択や、粘着剤の組成の選択によっても、粘着剤層の基材への投錨性を向上させ得る。また、基材の第一面上に粘着剤層を有する粘着シートに室温より高い温度を適用することにより、該粘着剤層の基材への投錨性を高めることができる。投錨性を高めるために適用する温度は、例えば３５℃～８０℃程度であってよく、４０℃～７０℃以上程度でもよく、４５℃～６０℃程度でもよい。

[0144] ここに開示される粘着シートが、基材の第一面に設けられた第一粘着剤層と、該基材の第二面に設けられた第二粘着剤層を有する粘着シート（すなわち、両面接着性の基材付き粘着シート）の形態である場合、第一粘着剤層と第二粘着剤層とは、同一の構成であってもよく、異なる構成であってもよい。第一粘着剤層と第二粘着剤層との構成が異なる場合、その相違は、例えば、組成の違いや構造（厚さ、表面粗さ、形成範囲、形成パターン等）の違いであり得る。例えば、第二粘着剤層は、ポリマーＢを含有しない粘着剤層であってもよい。また、第二粘着剤層の表面（第二粘着面）は、N_{80}/N_{50}が３未満であってもよく、２未満でもよく、１．５未満でもよく、１未満でもよい。

[0145] ＜剥離ライナー付き粘着シート＞

ここに開示される粘着シートは、粘着剤層の表面（粘着面）を剥離ライナーの剥離面に当接させた粘着製品の形態をとり得る。したがって、この明細書により、ここに開示されるいずれかの粘着シートと、該粘着シートの粘着面に当接する剥離面を有する剥離ライナーと、を含む剥離ライナー付き粘着シート（粘着製品）が提供され得る。

[0146] 剥離ライナーの厚さは、特に限定されないが、通常は５μｍ～２００μｍ程度が適当である。剥離ライナーの厚さが上記範囲内にあると、粘着剤層への貼り合わせ作業性と粘着剤層からの剥離作業性に優れるため、好ましい。いくつかの態様において、剥離ライナーの厚さは、例えば１０μｍ以上であってよく、２０μｍ以上でもよく、３０μｍ以上でもよく、４０μｍ以上でもよい。また、剥離ライナーの厚さは、粘着剤層からの剥離を容易化する観点から、例えば１００μｍ以下であってよく、８０μｍ以下でもよい。剥離ライナーには、必要に応じて、塗布型、練り込み型、蒸着型等の、公知の帯電防止処理が施されていてもよい。

[0147] 剥離ライナーとしては、特に限定されず、例えば、樹脂フィルムや紙（ポリエチレン等の樹脂がラミネートされた紙であり得る。）等のライナー基材の表面に剥離層を有する剥離ライナーや、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）のような低接着性材料により形成された樹脂フィルムからなる剥離ライナー等を用いることができる。表面平滑性に優れることから、ライナー基材としての樹脂フィルムの表面に剥離層を有する剥離ライナーや、低接着性材料により形成された樹脂フィルムからなる剥離ライナーを好ましく採用し得る。樹脂フィルムとしては、粘着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエステルフィルム（ＰＥＴフィルム、ＰＢＴフィルム等）、ポリウレタンフィルム、エチレン－酢酸ビニル共重合体フィルムなどが挙げられる。上記剥離層の形成には、例えば、シリコーン系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤、オレフィン系剥離処理剤、フッ素系剥離処理剤、脂肪酸アミド系剥離処理剤、硫化モリブデン、シリカ粉等の、公知の剥離処理剤を用いることができる。シリコーン系剥離処理剤の使用が特に好ましい。

[0148] 剥離層の厚さは特に制限されないが、通常は０．０１μｍ～１μｍ程度が

適当であり、０．１μｍ～１μｍ程度が好ましい。剥離層の形成方法は特に限定されず、使用する剥離処理剤の種類等に応じた公知の方法を適宜採用することができる。

[0149] ＜用途＞

この明細書により提供される粘着シートは、例えば、被着体に貼り合わせた後、室温から５０℃程度までの温度域（例えば２０℃～５０℃）においてしばらくの間は粘着力が低く抑えられており、この間は良好なリワーク性を発揮することができるので、歩留り低下の抑制や該粘着シートを含む製品の高品質化に貢献し得る。そして、上記粘着シートは、エージング（５０℃より高い温度への加熱、経時、これらの組合せ等であり得る。）により粘着力を大きく上昇させることができる。例えば、所望のタイミングで加熱することにより、粘着シートを被着体に強固に接着させることができる。このような特徴を活かして、ここに開示される粘着シートは、種々の分野において、各種製品に含まれる部材の固定、接合、成形、装飾、保護、補強、支持、衝撃緩和等の目的で好ましく用いられ得る。

[0150] ここに開示される粘着シートは、例えば、第一面および第二面を有するフィルム状基材の少なくとも第一面に粘着剤層が設けられた基材付き粘着シートの形態で、被着体に貼り付けられて該被着体を補強する補強フィルムとして好ましく用いられ得る。かかる補強フィルムにおいて、上記フィルム基材としては、樹脂フィルムをベースフィルムとして含むものを好ましく使用し得る。また、補強性能を高める観点から、上記粘着剤層はフィルム状基材の第一面に固着していることが好ましい。

例えば、光学製品に用いられる光学部材や、電子製品に用いられる電子部材では、高度な集積化、小型軽量化、薄型化が進行しており、線膨張係数や厚みの異なる複数の薄い光学部材／電子部材が積層され得る。このような部材に上記のような補強フィルムを貼り付けることにより、上記光学部材／電子部材に適度な剛性を付与することができる。これにより、製造プロセスおよび／または製造後の製品において、上記線膨張係数や厚みの異なる複数の

部材間に発生し得る応力に起因するカールや湾曲を抑制することができる。

また、光学製品／電子製品の製造プロセスにおいて、上述のように薄い光学部材／電子部材に切断加工等の形状加工処理を行う局面において、該部材に補強フィルムを貼り付けて処理することにより、加工に伴う光学部材／電子部材への局所的な応力集中を緩和し、クラック、割れ、積層部材の剥がれなどのリスクを低減することができる。光学部材／電子部材に補強部材を貼り付けて取り扱うことは、該部材の搬送、積層、回転等の際における局所的な応力集中の緩和や、該部材の自重による折れや湾曲の抑制等にも役立ち得る。

さらに、上記補強フィルムを含む光学製品や電子製品等のデバイスは、市場において消費者に使用される段階において、該デバイスが落下した場合、重量物の下に置かれた場合、飛来物が衝突した場合等、非意図的な応力が付与された場合にも、該デバイスに補強フィルムが含まれていることにより、デバイスにかかるストレスを緩和することができる。したがって、上記デバイスに補強フィルムが含まれることにより、該デバイスの耐久性を向上させ得る。

[0151] その他、ここに開示される粘着シートは、例えば各種の携帯機器（ポータブル機器）を構成する部材に貼り付けられる態様で好ましく用いられ得る。ここで「携帯」とは、単に携帯することが可能であるだけでは充分ではなく、個人（標準的な成人）が相対的に容易に持ち運び可能なレベルの携帯性を有することを意味するものとする。また、ここでいう携帯機器の例には、携帯電話、スマートフォン、タブレット型パソコン、ノート型パソコン、各種ウェアラブル機器、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、音響機器（携帯音楽プレーヤー、ＩＣレコーダー等）、計算機（電卓等）、携帯ゲーム機器、電子辞書、電子手帳、電子書籍、車載用情報機器、携帯ラジオ、携帯テレビ、携帯プリンター、携帯スキャナ、携帯モデム等の携帯電子機器の他、機械式の腕時計や懐中時計、懐中電灯、手鏡等が含まれ得る。上記携帯電子機器を構成する部材の例には、液晶ディスプレイ等の薄層ディスプイやフィ

ルム型ディスプレイ等のような画像表示装置に用いられる光学フィルムや表示パネル等が含まれ得る。ここに開示される粘着シートは、自動車、家電製品等における各種部材に貼り付けられる態様でも好ましく用いられ得る。

[0152] この明細書により開示される事項には、以下のものが含まれる。

（１） 粘着剤層を含む粘着シートであって、

上記粘着剤層は、モノマー原料Ａの重合物であるポリマーＡと、モノマー原料Ｂの重合物であるポリマーＢとを含み、

上記モノマー原料Ｂは、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと、（メタ）アクリル系モノマーとを含み、

上記ポリマーＢの重量平均分子量が７×１０^{4}以上であり、

ステンレス鋼板に貼り合わせて５０℃に３０分間保持した後に２３℃において測定される粘着力$Ｎ_{５０}$と、ステンレス鋼板に貼り合わせて８０℃で５分間加熱した後に２３℃において測定される粘着力$Ｎ_{８０}$との関係が、次式：

$（Ｎ_{８０}／Ｎ_{５０}）\geqq３$；

を満たす、粘着シート。

（２） さらに、上記粘着力$Ｎ_{５０}$と、ステンレス鋼板に貼り合わせて２３℃で３０分間放置した後に２３℃において測定される粘着力$Ｎ_{２３}$との関係が、次式：

$（Ｎ_{５０}／Ｎ_{２３}）＜１０$；

を満たす、上記（１）に記載の粘着シート。

（３） 上記粘着力$Ｎ_{８０}$と、ステンレス鋼板に貼り合わせて８０℃の環境下に３０分間保持した後に８０℃において測定される粘着力$Ｎ_{Ｈ}$との関係が、次式：

$（Ｎ_{Ｈ}／Ｎ_{８０}）\geqq１５％$；

を満たす、上記（１）または（２）に記載の粘着シート。

（４） さらに、次式：

$（Ｎ_{８０}／Ｎ_{２３}）\geqq１５$；

を満たす、上記（１）～（３）のいずれかに記載の粘着シート。

（５）　上記粘着力N_{23}が２Ｎ／２５ｍｍ以下である、上記（１）～（４）のいずれかに記載の粘着シート。

（６）　上記粘着力N_{50}が８Ｎ／２５ｍｍ以下である、上記（１）～（５）のいずれかに記載の粘着シート。

（７）　上記粘着力N_{80}が１５Ｎ／２５ｍｍ以上である、上記（１）～（６）のいずれかに記載の粘着シート。

（８）　上記粘着力ＮＨが３Ｎ／２５ｍｍ以上である、上記（１）～（７）のいずれかに記載の粘着シート。

[0153]　（９）　上記ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの官能基当量は７００ｇ／ｍｏｌ以上１５０００ｇ／ｍｏｌ未満である、上記（１）～（８）のいずれかに記載の粘着シート。

（１０）　上記モノマー原料Ｂにおける上記ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの含有量は１０重量％以上６０重量％以下である、上記（１）～（９）のいずれかに記載の粘着シート。

（１１）　上記モノマー原料Ｂに含まれる上記（メタ）アクリル系モノマーは、ホモポリマーのガラス転移温度が５０℃以上のモノマーＭ２を含む、上記（１）～（１０）のいずれかに記載の粘着シート。

（１２）　上記モノマーＭ２は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選択される一種または二種以上のモノマーを含む、上記（１１）に記載の粘着シート。

（１３）　上記モノマーＭ２は、一種または二種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含む、上記（１１）に記載の粘着シート。

（１４）　上記モノマー原料Ｂにおける上記モノマーＭ２の含有量は５重量％以上８０重量％以下である、上記（１１）～（１３）のいずれかに記載の粘着シート。

（１５）　上記モノマー原料Ｂに含まれる上記（メタ）アクリル系モノマーは、ホモポリマーのガラス転移温度が－２０℃以上５０℃未満であるモノ

マーＭ３を含む、上記（１）～（１４）のいずれかに記載の粘着シート。

（１６）　上記モノマー原料Ｂにおける上記モノマーＭ３の含有量は５重量％以上７０重量％以下である、上記（１４）に記載の粘着シート。

（１７）　上記ポリマーＢの重量平均分子量が８×１０^{4}以上４０×１０^{4}未満である、上記（１）～（１６）のいずれかに記載の粘着シート。

（１８）　上記粘着剤層における上記ポリマーＢの含有量は、上記ポリマーＡ１００重量部に対して０．５重量部以上５０重量部以下である、上記（１）～（１７）のいずれかに記載の粘着シート。

[0154] （１９）　上記ポリマーＡの重量平均分子量が４０×１０^{4}以上である、上記（１）～（１８）のいずれかに記載の粘着シート。

（２０）　上記ポリマーＡはアクリル系ポリマーである、上記（１）～（１９）のいずれかに記載の粘着シート。

（２１）　上記モノマー原料Ａは、窒素原子含有環を有するモノマーを含む、上記（１）～（２０）のいずれかに記載の粘着シート。

（２２）　上記窒素原子含有環を有するモノマーはＮ－ビニル環状アミドである、上記（２１）に記載の粘着シート。

（２３）　上記モノマー原料Ａは、水酸基含有モノマーを含む、上記（２０）に記載の粘着シート。

（２４）　上記モノマー原料Ａは、Ｎ－ビニル環状アミドおよび水酸基含有モノマーを含む、上記（２０）に記載の粘着シート。

（２５）　上記粘着剤層は、上記ポリマーＡ１００重量部に対して０重量部より多く１０重量部以下の架橋剤を含む、上記（１）～（２４）のいずれかに記載の粘着シート。

（２６）　上記架橋剤はイソシアネート系架橋剤を含む、上記（２５）に記載の粘着シート。

[0155] （２７）　上記粘着剤層の厚さが３μｍ以上１００μｍ以下である、上記（１）～（２６）のいずれかに記載の粘着シート。

（２８）　第一面および第二面を有する支持基材を備え、該支持基材の少

なくとも上記第一面に上記粘着剤層が積層されている、上記（１）～（２７）のいずれかに記載の粘着シート。

（２９）　上記（１）～（２８）のいずれかに記載の粘着シートと、

上記粘着シートの粘着面に当接する剥離性表面を有する剥離ライナーとを含む、剥離ライナー付き粘着シート。

（３０）　上記剥離性表面は、シリコーン系剥離処理剤により形成された剥離層の表面である、上記（２９）に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

実施例

[0156] 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる具体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、以下の説明中の「部」および「％」は、特に断りがない限り重量基準である。

[0157] （ポリマーＡ１の調製）

撹拌羽根、温度計、窒素ガス導入管および冷却器を備えた反応容器に、２－エチルヘキシルアクリレート（２ＥＨＡ）６０部、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン（ＮＶＰ）１５部、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）１０部、２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）１５部、および重合溶媒として酢酸エチル２００部を仕込み、６０℃にて窒素雰囲気下で２時間撹拌した後、熱重合開始剤として２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２部を投入し、６０℃で６時間反応を行って、ポリマーＡ１の溶液を得た。このポリマーＡ１のＭｗは１１０万であった。

[0158] （ポリマーＢ１の調製）

撹拌羽根、温度計、窒素ガス導入管および冷却器を備えた反応容器に、ＭＭＡ４０部、ｎ－ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）２０部、２－エチルヘキシルメタクリレート（２ＥＨＭＡ）２０部、官能基当量が９００ｇ／ｍｏｌのポリオルガノシロキサン骨格含有メタクリレートモノマー（商品名：Ｘ－２２－１７４ＡＳＸ、信越化学工業株式会社製）８．７部、官能基当量が４６００ｇ／ｍｏｌのポリオルガノシロキサン骨格含有メタクリレートモノマー（商品名：ＫＦ－２０１２、信越化学工業株式会社製）１１．３部、酢酸

エチル１００部、および連鎖移動剤としてチオグリセロール０．５部を投入し、７０℃にて窒素雰囲気下で１時間撹拌した後、熱重合開始剤としてＡＩＢＮ０．２部を投入し、７０℃で２時間反応させた後に、熱重合開始剤としてＡＩＢＮ０．１重量部を投入し、続いて８０℃で５時間反応させた。このようにしてポリマーＢ１の溶液を得た。このポリマーＢ１のＭｗは２．２×10^4であった。

[0159] （ポリマーＢ２の調製）

チオグリセロールの使用量を０．１部に変更した他はポリマーＢ１の調製と同様にして、Ｍｗが７．５×10^4のポリマーＢ２の溶液を得た。

[0160] （ポリマーＢ３の調製）

チオグリセロールを使用しない他はポリマーＢ１の調製と同様にして、Ｍｗが１６．５×10^4のポリマーＢ３の溶液を得た。

[0161] （ポリマーＢ４の調製）

撹拌羽根、温度計、窒素ガス導入管および冷却器を備えた反応容器に、ＭＭＡ４０部、ＢＭＡ２０部、２ＥＨＭＡ２０部、官能基当量が９００ｇ／ｍｏｌのポリオルガノシロキサン骨格含有メタクリレートモノマー（商品名：Ｘ－２２－１７４ＡＳＸ、信越化学工業株式会社製）８．７部、官能基当量が４６００ｇ／ｍｏｌのポリオルガノシロキサン骨格含有メタクリレートモノマー（商品名：ＫＦ－２０１２、信越化学工業株式会社製）１１．３部および酢酸エチル８２部を投入し、６５℃にて窒素雰囲気下で１時間撹拌した後、ＡＩＢＮ０．２部を投入し、６５℃で４時間反応させた後に、ＡＩＢＮ０．１重量部を投入し、続いて８０℃で４時間反応させた。このようにして、Ｍｗが２３．４×10^4のポリマーＢ４の溶液を得た。

[0162] （ポリマーＢ５の調製）

酢酸エチルの使用量を６７部に変更した他はポリマーＢ４の調製と同様にして、Ｍｗが２９．６×10^4のポリマーＢ５の溶液を得た。

[0163] なお、上述した各ポリマーの重量平均分子量は、ＧＰＣ装置（東ソー社製、ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ）を用いて下記の条件で測定を行い、ポリスチレ

ン換算により求めた。

［ＧＰＣ条件］

・サンプル濃度：０．２ｗｔ％（テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）溶液）

・サンプル注入量：１０μｌ

・溶離液：ＴＨＦ・流速：０．６ｍｌ／ｍｉｎ

・測定温度：４０℃

・カラム：

サンプルカラム；TSKguardcolumn SuperHZ-H（１本）＋TSKgel SuperHZM-H（２本）

リファレンスカラム；TSKgel SuperH-RC（１本）

・検出器：示差屈折計（ＲＩ）

[0164] ＜粘着シートの作製＞

（例１）

ポリマーＡ１の溶液に、該溶液に含まれるポリマーＡ１の１００部当たり、ポリマーＢ１を５部、イソシアネート系架橋剤（商品名：タケネートＤ１１０Ｎ、トリメチロールプロパンキシリレンジイソシアネート、三井化学社製）を２．５部添加し、均一に混合して粘着剤組成物Ｃ１を調製した。

支持基材としての厚さ７５μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（東レ社製、商品名「ルミラー」）の第一面に粘着剤組成物Ｃ１を直接塗布し、１１０℃で２分間加熱して乾燥させることにより、厚さ２５μｍの粘着剤層を形成した。この粘着剤層の表面（粘着面）に剥離ライナーの剥離面を貼り合わせた。剥離ライナーとしては、三菱ケミカル社製のＭＲＱ２５Ｔ１００（ポリエステルフィルムの片面にシリコーン系剥離処理剤による剥離層を有する剥離ライナー、厚さ２５μｍ）を使用した。このようにして、例１に係る粘着シートを、その粘着面に剥離ライナーの剥離面が当接した剥離ライナー付き粘着シートの形態で得た。

[0165] （例２～例８）

ポリマーＢの種類および使用量を表１に示すように変更した他は粘着剤組

成物Ｃ１の調製と同様にして、粘着剤組成物Ｃ２～Ｃ８を調製した。これらの粘着剤組成物Ｃ２～Ｃ１１をそれぞれ使用した他は例１に係る粘着シートの作製と同様にして、例２～例８に係る粘着シートを、その粘着面に剥離ライナーの剥離面が当接した剥離ライナー付き粘着シートの形態で得た。

[0166] ＜粘着力（２３℃）の測定＞

各例に係る粘着シートを剥離ライナーごと２５ｍｍ幅に裁断したものを試験片とし、トルエンで清浄化したＳＵＳ板（ＳＵＳ３０４ＢＡ板）を被着体として、以下の手順で粘着力N_{23}、粘着力N_{50}および粘着力N_{80}を測定した。

（粘着力N_{23}の測定）

２３℃、５０％ＲＨの標準環境下にて、各試験片の粘着面を覆う剥離ライナーを剥がし、露出した粘着面を被着体に、２ｋｇのローラを１往復させて圧着した。このようにして被着体に圧着した試験片を上記標準環境下に３０分間放置した後、万能引張圧縮試験機（装置名「引張圧縮試験機、ＴＣＭ－１ｋＮＢ」ミネベア社製）を使用して、ＪＩＳ　Ｚ０２３７に準じて、剥離角度１８０度、引張速度３００ｍｍ／分の条件で、１８０°引きはがし粘着力（上記引張りに対する抵抗力）を測定した。測定は３回行い、それらの平均値を粘着力N_{23}［Ｎ／２５ｍｍ］として表１に示した。

（粘着力N_{50}の測定）

上記粘着力$_{23}$の測定と同様にして被着体に圧着した試験片を、５０℃の環境に３０分間保持し、次いで上記標準環境下に３０分間放置した後に、同様に１８０°引きはがし粘着力を測定した。測定は３回行い、それらの平均値を粘着力N_{50}［Ｎ／２５ｍｍ］として表１に示した。

（粘着力N_{80}の測定）

上記粘着力$_{23}$の測定と同様にして被着体に圧着した試験片を、８０℃で５分間加熱し、次いで上記標準環境下に３０分間放置した後に、同様に１８０°引きはがし粘着力を測定した。測定は３回行い、それらの平均値を粘着力N_{80}［Ｎ／２５ｍｍ］として表１に示した。なお、例１～１１に係る粘着シ

ートは、いずれも、粘着力N_{80}の測定時に投錨破壊を起こさないことが確認された。

[0167] ＜８０℃粘着力N_Hの測定＞

上記粘着力$_{23}$の測定と同様にして被着体に圧着した試験片を、８０℃の環境下に３０分間保持した後、同環境下において、上記と同様に１８０°引きはがし粘着力を測定した。測定は３回行い、それらの平均値を、８０℃粘着力N_H［Ｎ／２５ｍｍ］として表１に示した。

これらの粘着力測定結果に基づいて、粘着力上昇比N_{80}／N_{50}およびN_{50}／N_{23}ならびに耐熱粘着力維持率N_H／N_{80}を算出した。結果を表１に示した。

[0168] [表1]

表 1

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
ポリマーB	種類	B3		B4	B5	B2		B1	
	Mw ($\times 10^4$)	16.5		23.4	29.6	7.5		2.2	
	量[1)] [重量部]	5	7.5	7.5	7.5	5	7.5	5	7.5
粘着力 (23℃) [N/25mm]	N23	0.8	1.0	0.9	0.6	1.0	0.8	0.7	0.5
	N50	3.8	2.8	3.8	3.0	8.0	7.0	12.0	7.8
	N80	23.0	20.8	23.8	23.4	24.5	22.2	22.2	19.8
粘着力上昇比	N80/N50	6.1	7.4	6.3	7.8	3.1	3.2	1.8	2.5
	N50/N23	4.8	2.8	4.2	5.0	8.0	8.8	17.1	15.5
80℃粘着力 [N/25mm]	NH	4.5	5.0	4.0	6.0	3.0	3.0	2.2	2.8
耐熱粘着力維持率 (%)	NH/N80	20%	24%	17%	26%	12%	14%	10%	14%

1) ポリマーA 100重量部に対するポリマーBの使用量

[0169] 表１に示されるように、Ｍｗが７×１０^{4}以上のポリマーＢを用いた例１～６は、N_{80}／N_{50}が３以上であることにより、貼付け初期に５０℃程度の温度が加わってもリワークに適した低粘着性を維持し、かつ８０℃５分の加熱により粘着力を大きく上昇させ得ることが確認された。例１～４の粘着シートでは特に良好な結果が得られた。

[0170] 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

[0171] １，２，３　粘着シート

１０　支持基材

１０Ａ　第一面

１０Ｂ　第二面

２１　粘着剤層（第一粘着剤層）

２１Ａ　粘着面（第一粘着面）

２１Ｂ　粘着面（第二粘着面）

２２　粘着剤層（第二粘着剤層）

２２Ａ　粘着面（第二粘着面）

３１，３２　剥離ライナー

１００，２００，３００　剥離ライナー付き粘着シート（粘着製品）

請求の範囲

[請求項1] 粘着剤層を含む粘着シートであって、

前記粘着剤層は、モノマー原料Ａの重合物であるポリマーＡと、モノマー原料Ｂの重合物であるポリマーＢとを含み、

前記モノマー原料Ｂは、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと、（メタ）アクリル系モノマーとを含み、

前記ポリマーＢの重量平均分子量が７×１０^{4}以上であり、

ステンレス鋼板に貼り合わせて５０℃に３０分間保持した後に２３℃において測定される粘着力$Ｎ_{５０}$と、ステンレス鋼板に貼り合わせて８０℃で５分間加熱した後に２３℃において測定される粘着力$Ｎ_{８０}$との関係が、次式：

$$（Ｎ_{８０}／Ｎ_{５０}）\geqq３；$$

を満たす、粘着シート。

[請求項2] さらに、前記粘着力$Ｎ_{５０}$と、ステンレス鋼板に貼り合わせて２３℃で３０分間放置した後に２３℃において測定される粘着力$Ｎ_{２３}$との関係が、次式：

$$（Ｎ_{５０}／Ｎ_{２３}）＜１０；$$

を満たす、請求項１に記載の粘着シート。

[請求項3] 前記粘着力$Ｎ_{８０}$と、ステンレス鋼板に貼り合わせて８０℃の環境下に３０分間保持した後に８０℃において測定される粘着力$Ｎ_{Ｈ}$との関係が、次式：

$$（Ｎ_{Ｈ}／Ｎ_{８０}）\geqq１５％；$$

を満たす、請求項１または２に記載の粘着シート。

[請求項4] 前記モノマー原料Ｂに含まれる前記（メタ）アクリル系モノマーは、ホモポリマーのガラス転移温度が５０℃以上のモノマーＭ２を含む、請求項１から３のいずれか一項に記載の粘着シート。

[請求項5] 前記モノマーＭ２は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含む、請求項４に記載の粘着シート。

[請求項6] 前記粘着剤層における前記ポリマーＢの含有量は、前記ポリマーＡ１００重量部に対して０．５重量部以上５０重量部以下である、請求項１から５のいずれか一項に記載の粘着シート。

[請求項7] 前記ポリマーＡはアクリル系ポリマーである、請求項１から６のいずれか一項に記載の粘着シート。

[請求項8] 前記モノマー原料Ａは、窒素原子含有環を有するモノマーを含む、請求項１から７のいずれか一項に記載の粘着シート。

[請求項9] 前記粘着剤層は、前記ポリマーＡ１００重量部に対して０重量部より多く１０重量部以下の架橋剤を含む、請求項１から８のいずれか一項に記載の粘着シート。

[請求項10] 第一面および第二面を有する支持基材を備え、該支持基材の少なくとも前記第一面に前記粘着剤層が積層されている、請求項１から９のいずれか一項に記載の粘着シート。

[図1]

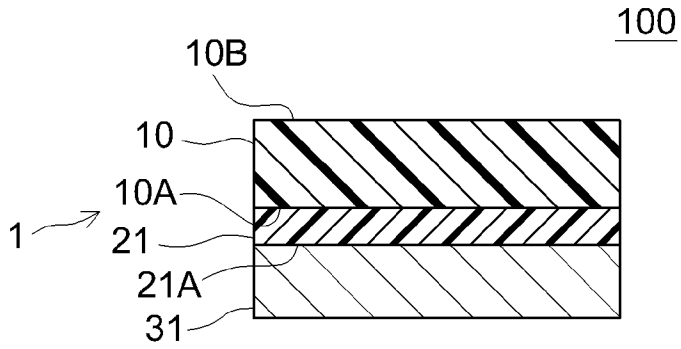


FIG.1

[図2]

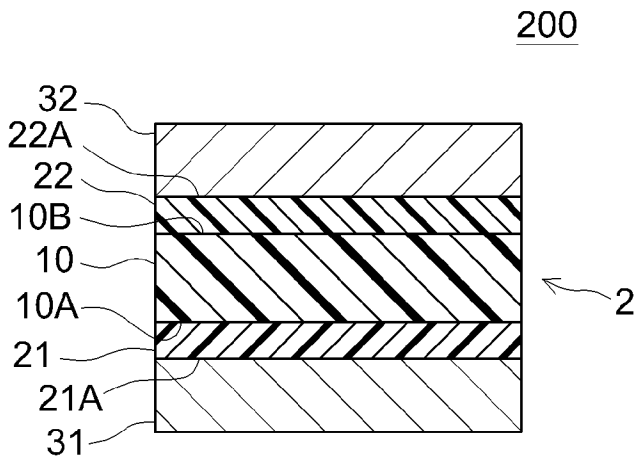


FIG.2

[図3]

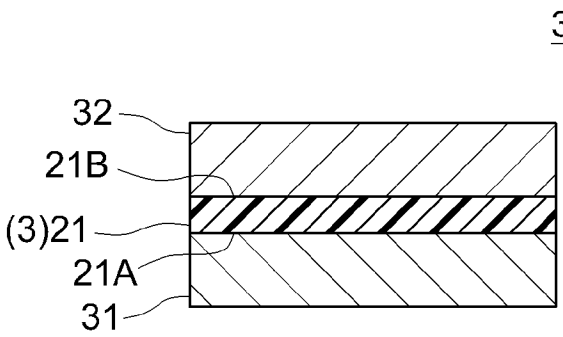


FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09J7/38(2018.01)i, C09J133/00(2006.01)i, C09J183/07(2006.01)i, C09J201/00(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)
Int.Cl. C09J1/00-5/10, C09J7/00-7/50, C09J9/00-201/10, B32B1/00-43/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	WO 2018/092905 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 24 May 2018, claims 1-10, paragraphs [0004], [0054]-[0085], [0116]-[0122], examples 1, 2, tables 1, 2 & US 2019/0077999 A1, claims 1-10, paragraphs [0007], [0087]-[0122], [0160]-[0167], examples 1-6, tables 1, 2 & KR 10-2018-0087234 A & CN 108541269 A	1-10
A	WO 2015/190441 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 17 December 2015, claims 1-14, paragraphs [0007], [0045]-[0071], [0091]-[0095], examples 1-7, tables 1, 2 & US 2017/0081557 A1, claims 1-14, paragraphs [0012], [0054]-[0082], [0102]-[0105], examples 1-7, tables 1-3 & KR 10-2016-0130315 A & CN 106459692 A	1-10

☒ 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 25.11.2019	Date of mailing of the international search report 10.12.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/171075 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 23 October 2014, claims 1-6, paragraphs [0007], [0048]-[0080], [0100]-[0103], examples 1-32, tables 1-4 & US 2016/0032154 A1, claims 1-7, paragraphs [0012], [0052]-[0084], [0104]-[0107], examples 1-32, tables 1-5 & EP 2987840 A1 & CN 105121587 A & KR 10-2015-0143507 A	1-10
A	JP 2013-213206 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 October 2013, claims 1, 4, 5, paragraphs [0025]-[0036], examples 1-31, tables 1, 2 (Family: none)	1-10
A	JP 10-168407 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 1998, claims, paragraphs [0027]-[0036], examples 1-10, tables 1-4 (Family: none)	1-10
A	JP 2008-285657 A (NITTO DENKO CORPORATION) 27 November 2008, claims 1-5, paragraphs [0032]-[0064], examples 1, 2, table 1 & US 2010/0101723 A1, claims 1-5, paragraphs [0037]-[0069], examples 1, 2, table 1 & EP 2141210 A1 & CN 101652447 A	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０４０４９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J7/38(2018.01)i, C09J133/00(2006.01)i, C09J183/07(2006.01)i, C09J201/00(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.　C09J1/00-5/10, C09J7/00-7/50, C09J9/00-201/10, B32B1/00-43/00

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　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１９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
A	WO 2018/092905 A1 (日東電工株式会社) 2018.05.24,[請求項 1]-[請求項 10],[0004],[0054]-[0085],[0116]-[0122],実施例 1,2,表 1,2 & US 2019/0077999 A1,Claims1-10,[0007],[0087]-[0122],[0160]-[0167],Examples1-6,TABles1,2 & KR 10-2018-0087234 A & CN 108541269 A	1-10
A	WO 2015/190441 A1 (日東電工株式会社) 2015.12.17,[請求項 1]-[請求項 14],[0007],[0045]-[0071],[0091]-[0095],実施例 1-7,表 1,2 & US 2017/0081557 A1,Claims1-14	1-10

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．１１．２０１９	１０．１２．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｚ　８３８１
藤田　雅也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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
	,[0012],[0054]-[0082],[0102]-[0105],Examples1-7,TABLEs1-3 & KR 10-2016-0130315 A & CN 106459692 A	
A	WO 2014/171075 A1（日東電工株式会社） 2014.10.23,[請求項1]-[請求項6],[0007],[0048]-[0080],[0100]-[0103],実施例1-32,表1-4 & US 2016/0032154 A1,Claims1-7,[0012],[0052]-[0084],[0104]-[0107],EXAMPLEs1-32,TABLEs1-5 & EP 2987840 A1 & CN 105121587 A & KR 10-2015-0143507 A	1-10
A	JP 2013-213206 A（積水化学工業株式会社） 2013.10.17,[請求項１],[請求項４],[請求項５],[００２５]－[００３６],実施例１－３１,表１，２(ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-168407 A（積水化学工業株式会社） 1998.06.23,[特許請求の範囲],[００２７]－[００３６],実施例１－１０,表１－４(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-285657 A（日東電工株式会社） 2008.11.27,[請求項１]－[請求項５],[００３２]－[００６４],実施例１，２,表１ & US 2010/0101723 A1,Claims1-5,[0037]-[0069],Examples1,2,TABLE1 & EP 2141210 A1 & CN 101652447 A	1-10