

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7219082号

(P7219082)

(45)発行日 令和5年2月7日(2023.2.7)

(24)登録日 令和5年1月30日(2023.1.30)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B

27/00

M

B 3 2 B 7/06 (2019.01)

B 3 2 B

7/06

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B

27/30

A

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J

7/38

C 0 9 J 133/08 (2006.01)

C 0 9 J

133/08

請求項の数 8 (全24頁)

(21)出願番号 特願2018-241203(P2018-241203)

(22)出願日 平成30年12月25日(2018.12.25)

(65)公開番号 特開2020-100103(P2020-100103

A)

(43)公開日 令和2年7月2日(2020.7.2)

審査請求日 令和3年9月27日(2021.9.27)

(73)特許権者 000102980

リンテック株式会社

東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号

(74)代理人 100108833

弁理士 早川 裕司

(74)代理人 100162156

弁理士 村雨 圭介

(74)代理人 100176407

弁理士 飯田 理啓

(72)発明者 藤井 結加

東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテ

ック株式会社内

(72)発明者 荒井 隆行

東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテ

ック株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 保護シートおよび積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材の一方の面側に積層された粘着剤層とを備えた保護シートであって、
前記粘着剤層が、アクリル系粘着剤から構成されており、

前記粘着剤層を用いて作製した、厚さ500 μ m且つ10mm \times 75mmのサイズの伸
長率測定用サンプルの引張試験による23 での伸長率(%)を E_1 とし、前記伸長率測
定用サンプルを100 で30分間加熱した後における当該伸長率測定用サンプルの引張
試験による23 での伸長率(%)を E_2 とした場合に、前記伸長率 E_1 に対する前記伸
長率 E_2 の比率(E_2/E_1)が、0.9以上、5以下であり、

前記粘着剤層を用いて作製した、厚さ800 μ m且つ直径10mmの円形の粘弾性測定
用サンプルを100 で30分間加熱した後における当該粘弾性測定用サンプルの23
における損失正接 $\tan \delta$ が、0.1以上、1以下であり、

樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたポリメタクリル酸メチルを材料とするハード
コート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に対す
る前記保護シートの粘着力が、0.5N/25mm以上、10N/25mm以下である
ことを特徴とする保護シート。

【請求項2】

樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたポリメタクリル酸メチルを材料とするハード
コート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に対し
て、前記保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体について、

10

20

前記積層体を23、50%RHの環境下に24時間置いた後、前記保護シートを剥離して露出した前記ハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面において測定される水接触角(°)を W_1 とし、

前記積層体を23、50%RHの環境下に24時間置き、続いて100で30分間加熱し、さらに23、50%RHの環境下で30分間置いた後、前記保護シートを剥離して露出した前記ハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面において測定される水接触角(°)を W_2 とした場合に、

前記水接触角 W_1 に対する前記水接触角 W_2 の比率(W_2/W_1)が、0.8以上、1.2以下であることを特徴とする請求項1に記載の保護シート。

【請求項3】

樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたポリメタクリル酸メチルを材料とするハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に対して、前記保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体を100で30分間加熱した後における、前記積層体を構成する前記ハードコート層に対する前記保護シートの粘着力が、0.3N/25mm以上、10N/25mm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の保護シート。

【請求項4】

前記アクリル系粘着剤が、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を含有する粘着性組成物から形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の保護シート。

【請求項5】

前記(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が、脂環式構造含有モノマーを含有することを特徴とする請求項4に記載の保護シート。

【請求項6】

前記(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が、アクリルアミドを含有することを特徴とする請求項4または5に記載の保護シート。

【請求項7】

樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面を保護するために使用されることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の保護シート。

【請求項8】

樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板と、

請求項1～7のいずれか一項に記載の保護シートとを備え、

前記保護シートにおける粘着剤層側の面が、前記ハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に積層されていることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学部材等の表面を保護するために好適に使用できる保護シート、および当該保護シートを備える積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、光学部材や電子部材等のデバイスにおいては、加工、組立、検査などの工程中、表面の傷付きを防止するために、当該デバイスの表面に、基材および粘着剤層からなる粘着シートが、保護シートとして貼着されることがある。この保護シートは、保護の必要がなくなった時点で、デバイスから剥離される。

【0003】

上述した工程では、デバイスを高温環境下に曝すこととなる処理を行うことがある。こ

10

20

30

40

50

のような処理においては、当該デバイスに貼着された保護シートも加熱されることとなる。そのため、保護シートは、所定の耐熱性を有することが求められる。例えば、保護シートが加熱された場合であっても、デバイスに対する密着性を維持することができ、デバイスからの意図しない剥がれが生じないことが求められる。また、保護シートが加熱された場合であっても、剥離性を良好に維持することができ、保護シートをデバイスから剥離する際には容易に行えることが求められる。

【0004】

特許文献1には、上述したような耐熱性を実現することを課題とした、表面保護フィルム用粘着剤が開示されている。特に、特許文献1には、a)炭素数8～10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を主成分とする(メタ)アクリル酸アルキルエステル100重量部に、b)カルボキシル基含有共重合性化合物1～15重量部と、c)炭素数1～5の脂肪族カルボン酸のビニルエステル3～100重量部とを加えてなる単量体混合物の共重合体に、上記b成分のカルボキシル基に対して当量以上の架橋剤を配合したことを特徴とする表面保護フィルム用粘着剤が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平11-256111号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

しかしながら、近年、保護の対象となるデバイスの種類や、工程で行う処理の種類が多様化しており、特許文献1に開示されるような従来の保護シートでは、耐熱性が不十分となってきた。特に、近年、ハードコート層が設けられた面を保護することが増えており、このようなハードコート層の表面に対して従来の保護シートを用いた場合、加熱処理後における密着性と剥離性とを両立することが困難となっている。

【0007】

本発明は、上記の実状に鑑みてなされたものであり、耐熱性に優れた保護シート、および当該保護シートを備える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】

30

【0008】

上記目的を達成するために、第1に本発明は、基材と、前記基材の一方の面側に積層された粘着剤層とを備えた保護シートであって、前記粘着剤層の引張試験による23℃での伸長率(%)を E_1 とし、前記粘着剤層を100℃で30分間加熱した後における当該粘着剤層の引張試験による23℃での伸長率(%)を E_2 とした場合に、前記伸長率 E_1 に対する前記伸長率 E_2 の比率(E_2/E_1)が、0.9以上、5以下であり、前記粘着剤層を100℃で30分間加熱した後における当該粘着剤層の23℃における損失正接 $\tan \delta$ が、0.1以上、1以下であることを特徴とする保護シートを提出する(発明1)。

【0009】

上記発明(発明1)に係る保護シートは、粘着剤層の伸長率についての比率(E_2/E_1)が上記範囲であることにより、保護シートが加熱された場合であっても粘着剤層の性状が維持されるものとなり、被着体に対して良好な密着性を示しながらも、剥離する際には被着体から良好に剥離することができる。さらに、加熱後における粘着剤層の損失正接 $\tan \delta$ が上記範囲であることで、ハードコート層の表面のような、微細な凹凸が存在する面に対して保護シートを貼合する場合であっても、粘着剤層が当該凹凸に対して適度に追随することができ、加熱後においても良好な密着性と剥離性とを高いレベルで両立することができる。

40

【0010】

上記発明(発明1)において、樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に対して、前

50

記保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体について、前記積層体を23、50%RHの環境下に24時間置いた後、前記保護シートを剥離して露出した前記ハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面において測定される水接触角(°)を W_1 とし、前記積層体を23、50%RHの環境下に24時間置き、続いて100で30分間加熱し、さらに23、50%RHの環境下で30分間置いた後、前記保護シートを剥離して露出した前記ハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面において測定される水接触角(°)を W_2 とした場合に、前記水接触角 W_1 に対する前記水接触角 W_2 の比率(W_2/W_1)が、0.8以上、1.2以下であることが好ましい(発明2)。

【0011】

上記発明(発明1,2)において、樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に対する前記保護シートの粘着力が、0.5N/25mm以上、10N/25mm以下であることが好ましい(発明3)。

【0012】

上記発明(発明1~3)において、樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に対して、前記保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体を100で30分間加熱した後における、前記積層体を構成する前記ハードコート層に対する前記保護シートの粘着力が、0.3N/25mm以上、10N/25mm以下であることが好ましい(発明4)。

【0013】

上記発明(発明1~4)において、樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面を保護するために使用されることが好ましい(発明5)。

【0014】

第2に本発明は、樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板と、前記保護シート(発明1~5)とを備え、前記保護シートにおける粘着剤層側の面が、前記ハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面に積層されていることを特徴とする積層体を提供する(発明6)。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る保護シートは、耐熱性に優れる。また、本発明に係る積層体は、耐熱性に優れた保護シートを備える。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について説明する。

〔保護シート〕

本実施形態に係る保護シートは、基材と、当該基材の一方の面側に積層された粘着剤層とを備える。なお、本実施形態に係る保護シートにおける粘着剤層側の面には、保護シートの使用時まで粘着剤層を保護するために、剥離シートが積層されていてもよい。

【0017】

1. 保護シートの物性

(1) 伸長率

本実施形態に係る保護シートでは、粘着剤層の引張試験による23での伸長率(%)を E_1 とし、粘着剤層を100で30分間加熱した後における当該粘着剤層の引張試験による23での伸長率(%)を E_2 とした場合に、上記伸長率 E_1 に対する上記伸長率 E_2 の比率(E_2/E_1)が、0.9以上、5以下である。上記比率(E_2/E_1)がこの範囲にある場合、本実施形態における粘着剤層は、加熱された場合であっても、その性状を良好に維持できるものとなる。それにより、本実施形態に係る保護シートは、工程中およ

10

20

30

40

50

び工程完了後において意図せず被着体から剥がれることが抑制される。その一方で、保護シートを被着体から剥離しようとする際には、保護シートが被着体に強く密着し過ぎることがなく、容易に剥離することができる。

【0018】

上記比率 (E_2 / E_1) が 0.9 未満であると、保護シートが加熱された際に、粘着剤層を構成する粘着剤の凝集性が大きく失われてしまう。これにより、被着体に対する密着性が低下し、被着体からの保護シートの意図しない剥がれが生じてしまう。この観点から、上記比率 (E_2 / E_1) は、0.95 以上であることが好ましく、特に 1.0 以上であることが好ましい。

【0019】

また、上記比率 (E_2 / E_1) が 5 を超えると、加熱後において粘着剤層の被着体に対する密着性が過度に上昇してしまい、使用後の保護シートを被着体から容易に剥離することが困難となる。この観点から、上記比率 (E_2 / E_1) は、3 以下であることが好ましく、特に 2 以下であることが好ましく、さらには 1.2 以下であることが好ましい。

【0020】

本実施形態に係る保護シートでは、上記伸長率 E_1 が、100% 以上であることが好ましく、120% 以上であることがより好ましく、特に 150% 以上であることが好ましく、さらには 200% 以上であることが好ましい。また、上記伸長率 E_1 は、1000% 以下であることが好ましく、特に 600% 以下であることが好ましく、さらには 300% 以下であることが好ましい。上記伸長率 E_1 がこれらの範囲であることで、比率 (E_2 / E_1) を上述した範囲に調整し易いものとなる。

【0021】

本実施形態に係る保護シートでは、上記伸長率 E_2 が、90% 以上であることが好ましく、100% 以上であることがより好ましく、特に 120% 以上であることが好ましく、さらには 150% 以上であることが好ましく、200% 以上であることが最も好ましい。また、上記伸長率 E_2 は、1000% 以下であることが好ましく、特に 600% 以下であることが好ましく、さらには 300% 以下であることが好ましい。上記伸長率 E_2 がこれらの範囲であることで、比率 (E_2 / E_1) を上述した範囲に調整し易いものとなる。

【0022】

なお、上述した伸長率 E_1 および伸長率 E_2 の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載の通りである。

【0023】

(2) 損失正接 \tan

本実施形態に係る保護シートでは、粘着剤層を 100℃ で 30 分間加熱した後における当該粘着剤層の 23℃ における損失正接 \tan が、0.1 以上、1 以下である。損失正接 \tan が上記範囲であることで、加熱後の粘着剤層が、被着体の表面に存在する微細な構造にも良好に追従できるものとなる。例えば、防眩性ハードコート層の表面には、微細な凹凸が存在することがあるが、このような凹凸に対しても、加熱後の粘着剤層が良好に追従することができ、適度な密着性を示すものとなる。その結果、本実施形態に係る保護シートは、微細な凹凸が存在する面に貼合される場合であっても、優れた密着性と剥離性とを高いレベルで両立することができる。

【0024】

損失正接 \tan が 0.1 未満であると、保護シートが加熱された場合において、被着体表面の微細な構造に対する粘着剤層の追従性が大きく低下するものとなる。それにより、微細な凹凸が存在する面に貼合された保護シートが、意図せず剥がれる問題が発生する。この観点から、損失正接 \tan は、0.12 以上であることが好ましく、特に 0.15 以上であることが好ましい。

【0025】

また、損失正接 \tan が 1 を超える場合、粘着剤層の取扱い性、生産性および加工性が大きく低下することとなる。この観点から、損失正接 \tan は、0.5 以下であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、特に 0.3 以下であることが好ましい。

【0026】

本実施形態に係る保護シートでは、粘着剤層の 23 における損失正接 $\tan \delta$ (すなわち、上述した加熱を行っていない粘着剤層についての 23 における損失正接 $\tan \delta$) は、0.1 以上であることが好ましく、特に 0.12 以上であることが好ましく、さらには 0.15 以上であることが好ましい。また、上記損失正接 $\tan \delta$ は、1 以下であることが好ましく、0.5 以下であることが好ましく、さらには 0.3 以下であることが好ましい。粘着剤層の 23 における損失正接 $\tan \delta$ がこれらの範囲であることで、上述した加熱後の粘着剤層の 23 における損失正接 $\tan \delta$ を上述した範囲に調整し易くなる。

10

【0027】

なお、上述した加熱前後における粘着剤層の 23 における損失正接 $\tan \delta$ の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載の通りである。

【0028】

(3) 貯蔵弾性率

本実施形態に係る保護シートでは、粘着剤層の 23 における貯蔵弾性率が、0.01 MPa 以上であることが好ましく、特に 0.08 MPa 以上であることが好ましく、さらには 0.12 MPa 以上であることが好ましい。また、上記貯蔵弾性率は、2 MPa 以下であることが好ましく、1 MPa 以下であることがより好ましく、特に 0.8 MPa 以下であることが好ましく、さらには 0.4 MPa 以下であることが好ましい。

20

【0029】

また、本実施形態に係る保護シートでは、粘着剤層を 100 で 30 分間加熱した後における当該粘着剤層の 23 における貯蔵弾性率が、0.01 MPa 以上であることが好ましく、特に 0.08 MPa 以上であることが好ましく、さらには 0.12 MPa 以上であることが好ましい。また、上記貯蔵弾性率は、2 MPa 以下であることが好ましく、1 MPa 以下であることがより好ましく、特に 0.8 MPa 以下であることが好ましく、さらには 0.4 MPa 以下であることが好ましい。

【0030】

上述した加熱前後における貯蔵弾性率がそれぞれ上述した範囲であることで、前述した加熱後の粘着剤層の 23 における損失正接 $\tan \delta$ を前述した範囲に調整し易くなる。なお、上述した加熱前後における貯蔵弾性率の測定方法の詳細は、それぞれ後述する試験例に記載の通りである。

30

【0031】

(4) 水接触角

本実施形態に係る保護シートでは、所定の被着体に貼合して所定条件下に置いた後、保護シートを剥離して露出した上記被着体の露出面が、以下に説明するような水接触角を示すことが好ましい。

【0032】

まず、樹脂板と前記樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における上記ハードコート層側の面に対して、保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体を第 1 の積層体とする。

40

【0033】

そして、上記第 1 の積層体を、23、50%RH の環境下に 24 時間置いた後、第 1 の積層体から保護シートを剥離して露出したハードコート層付き樹脂板におけるハードコート層側の面において測定される水接触角(°)を W_1 とする。

【0034】

また、上記第 1 の積層体を 23、50%RH の環境下に 24 時間置き、続いて 100 で 30 分間加熱し、さらに 23、50%RH の環境下で 30 分間置いた後、第 1 の積層体から保護シートを剥離して露出したハードコート層付き樹脂板における前記ハードコート層側の面において測定される水接触角(°)を W_2 とする。

50

【 0 0 3 5 】

この場合、上記水接触角 W_1 に対する上記水接触角 W_2 の比率 (W_2 / W_1) は、0.8 以上であることが好ましく、特に 0.88 以上であることが好ましく、さらには 0.98 以上であることが好ましい。また、上記比率 (W_2 / W_1) は、1.2 以下であることが好ましく、特に 1.1 以下であることが好ましく、さらには 1.05 以下であることが好ましい。上記比率 (W_2 / W_1) がこれらの範囲となる場合、本実施形態における粘着剤層では、加熱前後における性状の変化が効果的に抑制されるものとなり、それにより、本実施形態に係る保護シートが加熱された場合であっても、被着体に対して優れた密着性と剥離性とを両立し易いものとなる。

【 0 0 3 6 】

また、上記水接触角 W_1 は、40°以上であることが好ましく、50°以上であることがより好ましく、特に 60°以上であることが好ましく、さらには 68°以上であることが好ましい。また、上記水接触角 W_1 は、90°以下であることが好ましく、特に 80°以下であることが好ましく、さらには 72°以下であることが好ましい。上記水接触角 W_1 がこれらの範囲であることで、比率 (W_2 / W_1) を上述した範囲に調整し易いものとなる。

【 0 0 3 7 】

さらに、上記水接触角 W_2 は、40°以上であることが好ましく、50°以上であることがより好ましく、特に 60°以上であることが好ましく、さらには 70°以上であることが好ましい。また、上記水接触角 W_2 は、95°以下であることが好ましく、特に 85°以下であることが好ましく、さらには 75°以下であることが好ましい。上記水接触角 W_2 がこれらの範囲であることで、比率 (W_2 / W_1) を上述した範囲に調整し易いものとなる。

【 0 0 3 8 】

次に、ガラス板の片面に対して、保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体を第2の積層体とする。

【 0 0 3 9 】

そして、上記第2の積層体を、23、50%RHの環境下に24時間置いた後、第2の積層体から保護シートを剥離して露出したガラス板の露出面において測定される水接触角 (°) を W_3 とする。

【 0 0 4 0 】

また、上記第2の積層体を23、50%RHの環境下に24時間置き、続いて100で30分間加熱し、さらに23、50%RHの環境下で30分間置いた後、第2の積層体から保護シートを剥離して露出したガラス板の露出面において測定される水接触角 (°) を W_4 とする。

【 0 0 4 1 】

この場合、上記水接触角 W_3 に対する上記水接触角 W_4 の比率 (W_4 / W_3) は、1以上であることが好ましく、特に2以上であることが好ましく、さらには3以上であることが好ましい。また、上記比率 (W_4 / W_3) は、6以下であることが好ましく、特に5以下であることが好ましく、さらには4以下であることが好ましい。上記比率 (W_4 / W_3) がこれらの範囲となる場合、本実施形態における粘着剤層では、加熱前後における性状の変化が効果的に抑制されるものとなり、それにより、本実施形態に係る保護シートが加熱された場合であっても、被着体に対して優れた密着性と剥離性とを両立し易いものとなる。

【 0 0 4 2 】

また、上記水接触角 W_3 は、5°以上であることが好ましく、特に10°以上であることが好ましく、さらには15°以上であることが好ましい。また、上記水接触角 W_3 は、60°以下であることが好ましく、50°以下であることがより好ましく、特に40°以下であることが好ましく、さらには30°以下であることが好ましく、20°以下であることが最も好ましい。上記水接触角 W_3 がこれらの範囲であることで、比率 (W_4 / W_3) を上述した範囲に調整し易いものとなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

さらに、上記水接触角 W_4 は、 30° 以上であることが好ましく、特に 40° 以上であることが好ましく、さらには 50° 以上であることが好ましい。また、上記水接触角 W_4 は、 95° 以下であることが好ましく、 85° 以下であることがより好ましく、特に 75° 以下であることが好ましく、さらには 60° 以下であることが好ましい。上記水接触角 W_4 がこれらの範囲であることで、比率 (W_4 / W_3) を上述した範囲に調整し易いものとなる。

【 0 0 4 4 】

なお、以上の水接触角 W_1 、 W_2 、 W_3 および W_4 の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載の通りである。

【 0 0 4 5 】

(5) 粘着力

本実施形態に係る保護シートでは、樹脂板と当該樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板における当該ハードコート層側の面に対する粘着力が、 $0.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、特に $0.7 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、さらには $0.9 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましい。また、上記粘着力は、 $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、 $5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることがより好ましく、特に $2 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、さらには $1.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましい。上記粘着力が $0.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることで、保護シートがハードコート層付き樹脂板に対して良好に密着し易いものとなり、工程中等における意図しない剥がれを効果的に抑制できるものとなる。また、上記粘着力が $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることで、保護シートをハードコート層付き樹脂板からより剥離し易いものとなる。

【 0 0 4 6 】

また、本実施形態に係る保護シートでは、樹脂板と当該樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板におけるハードコート層側の面に対して、保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体を 100°C で 30 分間加熱した後における、当該積層体を構成するハードコート層に対する保護シートの粘着力が、 $0.3 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、特に $0.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、さらには $0.65 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましい。また、上記粘着力は、 $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、特に $5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、さらには $2 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましい。上記粘着力が $0.3 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることで、加熱後においても、保護シートがハードコート層付き樹脂板に対して良好に密着し易いものとなり、加熱処理後における意図しない剥がれを効果的に抑制できるものとなる。また、上記粘着力が $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることで、加熱後においても、保護シートをハードコート層付き樹脂板からより剥離し易いものとなる。

【 0 0 4 7 】

さらに、本実施形態に係る保護シートでは、ガラス板に対する粘着力が、 $0.1 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、特に $0.2 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、さらには $0.3 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましい。また、上記粘着力は、 $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、 $5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることがより好ましく、特に $2 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、さらには $0.8 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましい。上記粘着力が $0.1 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることで、保護シートがガラス板に対して良好に密着し易いものとなり、工程中等における意図しない剥がれを効果的に抑制できるものとなる。また、上記粘着力が $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることで、保護シートをガラス板からより剥離し易いものとなる。

【 0 0 4 8 】

また、本実施形態に係る保護シートでは、ガラス板の片面に対して保護シートにおける粘着剤層側の面を貼合してなる積層体を 100°C で 30 分間加熱した後における、当該積層体を構成するガラス板に対する保護シートの粘着力が、 $0.1 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上である

10

20

30

40

50

ことが好ましく、特に $0.2 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、さらには $0.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることが好ましい。また、上記粘着力は、 $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、 $5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることがより好ましく、特に $2 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、さらには $1 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることが好ましい。上記粘着力が $0.1 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることで、加熱後においても、保護シートがガラス板に対して良好に密着し易いものとなり、加熱処理後における意図しない剥がれを効果的に抑制できるものとなる。また、上記粘着力が $1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下であることで、加熱後においても、保護シートをガラス板からより剥離し易いものとなる。

【0049】

なお、以上の4種の粘着力の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載の通りである。

10

【0050】

(6) 被着体の全光線透過率の変化率

本実施形態に係る保護シートでは、被着体に対して保護シートを貼合してなる積層体を $23 \pm 50\% \text{ RH}$ の環境下で24時間放置し、 100°C で30分間加熱し、さらに、 $23 \pm 50\% \text{ RH}$ の環境下で30分間静置することで室温まで戻した後、積層体から保護シートを剥離することを想定した場合に、被着体に保護シートを貼合する前の被着体について測定される全光線透過率に対する、上記加熱および剥離を行った後の被着体について測定される全光線透過率の変化率が、 5% 以下であることが好ましく、 3% 以下であることがより好ましく、特に 1% 以下であることが好ましく、さらには 0% (すなわち、全光線透過率が変化しない) ことが好ましい。上述した変化率が 5% 以下であることで、本実施形態に係る保護シートによって保護される被着体が、所望の性能を発揮し易いものとなる。なお、上述した全光線透過率の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載の通りである。

20

【0051】

2. 保護シートを構成する各部材

(1) 基材

本実施形態における基材としては、粘着剤層を積層することができれば特に限定されるものではなく、好ましくは、本実施形態に係る保護シートの用途に応じたものが使用される。例えば、本実施形態に係る保護シートを貼合した状態でデバイスが高温環境下に曝される場合には、基材としては、印加される温度(例えば $90 \sim 150^\circ\text{C}$) に対する耐熱性を有するものが好ましい。また、本実施形態に係る保護シートを介してデバイスの発光検査を行う場合には、基材としては、当該検査で使用される波長の光に対して透過性を有するものを使用することが好ましい。

30

【0052】

基材の具体的な例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート等のセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン樹脂、液晶ポリマー等の樹脂からなるプラスチックフィルムが好ましい。また、これらのプラスチックフィルムは、単層からなるフィルムであってもよいし、同種または異種の複数層を積層したフィルムであってもよい。

40

【0053】

基材においては、粘着剤層との密着性を向上させる目的で、粘着剤層が積層される面に、酸化法や凹凸化法などによる表面処理、あるいはプライマー処理が施されていてもよい。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸化処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン、紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶射処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は

50

、基材の種類に応じて適宜選ばれる。

【 0 0 5 4 】

基材の厚さは、特に限定されないものの、保護シートが保護機能を十分に達成できる厚さであることが好ましい。例えば、基材の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $25\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらには $38\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、基材の厚さは、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $175\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらには $150\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

(2) 粘着剤層

本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤としては、前述した比率 (E_2 / E_1) を満たすとともに、加熱後における損失正接 $\tan \delta$ が前述した範囲となり、さらに、保護シートとしての所定の密着性および剥離性を有するものである限り、特に限定されない。特に、粘着剤層を構成する粘着剤としては、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ゴム系粘着剤およびウレタン系粘着剤等が好ましく、中でも、上述した物性を満たし易いという観点から、アクリル系粘着剤が好ましい。

【 0 0 5 6 】

アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) を含有する粘着性組成物 (以下「粘着性組成物 P」という場合がある。) から得られるものであることが好ましい。粘着性組成物 P は、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) 以外に、架橋剤 (B) を含有することが好ましい。なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸の両方を意味する。他の類似用語も同様である。また、「重合体」には「共重合体」の概念も含まれるものとする。

【 0 0 5 7 】

(2 - 1) (メタ)アクリル酸エステル重合体 (A)

(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含有することが好ましい。これにより、良好な粘着性を発現し易いものとなる。アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であってもよい。

【 0 0 5 8 】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、粘着性の観点から、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を有するとともに、当該アルキル基の炭素数が $1 \sim 20$ の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。このようなアルキル基の炭素数が $1 \sim 20$ の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸 n -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)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 n -デシル、(メタ)アクリル酸 n -ドデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアシル等が挙げられる。中でも、粘着性をより向上させる観点から、アルキル基の炭素数が $3 \sim 8$ のアクリル酸アルキルエステルが好ましく、特にアクリル酸 n -ブチルおよびアクリル酸 2-エチルヘキシルの少なくとも一方を使用することが好ましい。なお、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

【 0 0 5 9 】

(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを 40 質量%以上含有することが好ましく、 60 質量%以上含有することが好ましく、特に 80 質量%以上含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量の下限値が上記であると、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) は好適な粘着性を発揮することができる。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを 99 質量%以下含有することが好ましく、特に 95 質量%以下含有することが好ましく、さらには 92 質量%以下含有することが好ましい。(メタ)ア

クリル酸アルキルエステルの含有量の上限値が上記であると、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)中に反応性官能基含有モノマー等の他のモノマー成分を好適な量導入することが容易となる。

【0060】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、上述した架橋剤(B)と反応可能な反応性基を分子内に有する反応性基含有モノマーを含むことが好ましい。この反応性基含有モノマー由来の反応性基が架橋剤(B)と反応して、架橋構造(三次元網目構造)が形成され、所望の凝集力を有する粘着剤が得られる。

【0061】

上記反応性基含有モノマーとしては、分子内に水酸基を有するモノマー(水酸基含有モノマー)、分子内にカルボキシ基を有するモノマー(カルボキシ基含有モノマー)、分子内にアミノ基を有するモノマー(アミノ基含有モノマー)などが好ましく挙げられる。これらの中でも、架橋剤(B)との反応性に優れ、被着体への悪影響の少ない水酸基含有モノマーおよびカルボキシ基含有モノマーの少なくとも一方が特に好ましい。

【0062】

水酸基含有モノマーとしては、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2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。中でも、得られる(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)における水酸基の架橋剤(B)との反応性および他の単量体との共重合性の点から(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましく、さらに、形成される粘着剤層が前述した伸長率についての比率(E_2/E_1)および損失正接 $\tan \delta$ を満たし易くなる観点から、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0063】

カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。中でも、得られる(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)におけるカルボキシ基の架橋剤(B)との反応性および他の単量体との共重合性の点からアクリル酸が好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】

アミノ基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルアミノエチル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0065】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性基含有モノマーを、下限値として1質量%以上含有することが好ましく、2質量%以上含有することがより好ましく、特に4質量%以上含有することが好ましい。なお、反応性基含有モノマーがカルボキシ基含有モノマーである場合は、さらに8質量%以上含有することが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性基含有モノマーを、上限値として25質量%以下含有することが好ましく、18質量%以下含有することがより好ましく、特に12質量%以下含有することが好ましい。なお、反応性基含有モノマーが水酸基含有モノマーである場合は、さらに8質量%以下含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)がモノマー単位として上記の量で反応性基含有モノマーを含有すると、得られる粘着剤において良好な架橋構造が形成され、所望の凝集力を得易くなる。これにより、形成される粘着剤層は、前述した伸長率についての比率(E_2/E_1)および損失正接 $\tan \delta$ を満たし易いものとなる。

【0066】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、分子内に脂環式構造を有するモノマー(脂環式構造含有モノマー)を含有することも好ましい。脂環式構造含有モノマーは嵩高いため、これを重合体中に存在させることにより、重合体同士の間隔を広げるものと推定され、得られる粘着剤が所定の柔軟性を有するものとなる。これにより、粘着剤層が、前述した伸長率についての比率(E_2/E_1)および損失正接 $\tan \delta$ を満たし易いものとなる。

【0067】

脂環式構造含有モノマーにおける脂環式構造の炭素環は、飽和構造のものであってもよいし、不飽和結合を一部に有するものであってもよい。また、脂環式構造は、単環の脂環式構造であってもよいし、二環、三環等の多環の脂環式構造であってもよい。得られる(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の相互間の距離を適切にし、粘着剤に所定の柔軟性を付与する観点から、上記脂環式構造は、多環の脂環式構造(多環構造)であることが好ましい。さらに、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)と他の成分との相溶性を考慮して、上記多環構造は、二環から四環であることが特に好ましい。また、上記と同様に所定の柔軟性を付与する観点から、脂環式構造の炭素数(環を形成している部分の全ての炭素数をいい、複数の環が独立して存在する場合には、その合計の炭素数をいう)は、通常5以上であることが好ましく、7以上であることが特に好ましい。一方、脂環式構造の炭素数の上限は特に制限されないが、上記と同様に相溶性の観点から、15以下であることが好ましく、10以下であることが特に好ましい。

【0068】

上記脂環式構造含有モノマーとしては、具体的には、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリル酸イソボルニルが好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0069】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として脂環式構造含有モノマーを含有する場合、当該脂環式構造含有モノマーを0.5質量%以上含有することが好ましく、特に1質量%以上含有することが好ましく、さらには2質量%以上含有することが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、脂環式構造含有モノマーを10質量%以下含有することが好ましく、特に8質量%以下含有することが好ましく、さらには5質量%以下含有することが好ましい。脂環式構造含有モノマーの含有量が上記の範囲にあることで、得られる粘着剤層が前述した伸長率についての比率(E_2/E_1)および損失正接 $\tan \delta$ をより満たし易いものとなる。

【0070】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、上述したモノマー以外のモノマーを含有してもよい。そのようなモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド等の非架橋性のアクリルアミド、(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等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、(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-ジメチルアミノプロピル等の非架橋性の3級アミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0071】

上述した中でも、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、アクリルアミドを含有することが好ましく、特にN-(ブトキシメチル)アクリルアミドを含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が当該重合体を構成するモノマー単位としてアクリルアミドを含有することで、得ら

れる粘着剤が所望の架橋構造を形成し易くなることで好適な凝集力を有するものとなる。これにより、得られる粘着剤層が前述した伸長率についての比率 (E_2 / E_1) および損失正接 $\tan \delta$ を満たし易いものとなる。

【0072】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位としてアクリルアミドを含有する場合、当該アクリルアミドを0.5質量%以上含有することが好ましく、特に1質量%以上含有することが好ましく、さらには1.5質量%以上含有することが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、アクリルアミドを10質量%以下含有することが好ましく、8質量%以下含有することがより好ましく、特に5質量%以下含有することが好ましく、さらには3質量%以下含有することが好ましい。アクリルアミドの含有量が上記の範囲にあることで、得られる粘着剤が所望の架橋構造をより形成し易くなることで好適な凝集力を有するものとなる。これにより、得られる粘着剤層が前述した伸長率についての比率 (E_2 / E_1) および損失正接 $\tan \delta$ をより満たし易いものとなる。

10

【0073】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、直鎖状のポリマーであることが好ましい。直鎖状のポリマーであることにより、分子鎖の絡み合いが起りやすくなり、所望の凝集力を有する粘着剤を形成し易いものとなる。

【0074】

また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、溶液重合法によって得られた溶液重合物であることが好ましい。溶液重合物であることにより、高分子量のポリマーが得られやすくなり、所望の凝集力を有する粘着剤を形成し易いものとなる。

20

【0075】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合態様は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

【0076】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、下限値として2万以上であることが好ましく、特に6万以上であることが好ましく、さらには12万以上であることが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、上限値として100万以下であることが好ましく、75万以下であることがより好ましく、特に50万以下であることが好ましく、さらには25万以下であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量が上記範囲にあることにより、形成される粘着剤層が前述した伸長率についての比率 (E_2 / E_1) および損失正接 $\tan \delta$ を満たし易いものとなる。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

30

【0077】

なお、上記粘着性組成物Pにおいて、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0078】

40

(2-2) 架橋剤(B)

架橋剤(B)は、粘着性組成物Pを加熱した際に(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を架橋し、これによって、得られる粘着剤中に良好な三次元網目構造を形成することを可能とする。これにより、得られる粘着剤の凝集力が向上し、形成される粘着剤層が前述した伸長率についての比率 (E_2 / E_1) および損失正接 $\tan \delta$ を満たし易いものとなる。

【0079】

上記架橋剤(B)としては、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が有する反応性基と反応するものであればよく、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アミン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アルデ

50

ヒド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、アンモニウム塩系架橋剤等が挙げられる。上記の中でも、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が有する反応性基が水酸基の場合、水酸基との反応性に優れたイソシアネート系架橋剤を使用することが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が有する反応性基がカルボキシ基の場合、カルボキシ基との反応性に優れたエポキシ系架橋剤を使用することが好ましい。なお、架橋剤(B)は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0080】

イソシアネート系架橋剤は、少なくともポリイソシアネート化合物を含むものである。ポリ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、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートなど、およびそれらのビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体などが挙げられる。中でも水酸基との反応性の観点から、トリメチロールプロパン変性の芳香族ポリイソシアネート、特にトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネートおよびトリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネートの少なくとも一方を使用することが好ましい。

【0081】

エポキシ系架橋剤としては、例えば、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、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、エチレン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、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジリアミン等が挙げられる。中でもカルボキシ基との反応性の観点から、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンが好ましい。

【0082】

粘着性組成物P中における架橋剤(B)の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、特に1質量部以上であることが好ましく、さらには2.5質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、10質量部以下であることが好ましく、特に8質量部以下であることが好ましく、さらには5質量部以下であることが好ましい。架橋剤(B)の含有量が上記範囲にあることで、得られる粘着剤層が前述した伸長率についての比率(E_2/E_1)および損失正接 $\tan \delta$ をより満たし易いものとなる。

【0083】

(2-3) その他の添加剤

粘着性組成物Pには、所望により、アクリル系粘着剤に通常使用されている各種添加剤、例えばシランカップリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、粘着付与剤、酸化防止剤、光安定剤、軟化剤、充填剤、屈折率調整剤、防錆剤などを添加することができる。なお、後述の重合溶媒や希釈溶媒は、粘着性組成物を構成する添加剤に含まれないものとする。

【0084】

(2-4) 粘着性組成物Pの調製

粘着性組成物Pは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を製造し、得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)と、架橋剤(B)と、所望によりその他の添加剤とを混合することで製造することができる。

【0085】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、重合体を構成するモノマーの混合物を通常のラジカル重合法で重合することにより製造することができる。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合は、所望により重合開始剤を使用して、溶液重合法により行うことが好ましい。重合溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブ

チル、トルエン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。

【0086】

重合開始剤としては、アゾ系化合物、有機過酸化化物等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。アゾ系化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2, 2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられる。

10

【0087】

有機過酸化化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等が挙げられる。

【0088】

なお、上記重合工程において、2-メルカプトエタノール等の連鎖移動剤を配合することにより、得られる重合体の重量平均分子量を調節することができる。

20

【0089】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が得られたら、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の溶液に、架橋剤(B)、所望によりその他の添加剤、ならびに所望により希釈溶剤および添加剤を添加し、十分に混合することにより、溶剤で希釈された粘着性組成物P(塗布溶液)を得る。なお、上記各成分のいずれかにおいて、固体状のものをを用いる場合、あるいは、希釈されていない状態で他の成分と混合した際に析出を生じる場合には、その成分を単独で予め希釈溶媒に溶解もしくは希釈してから、その他の成分と混合してもよい。

【0090】

30

上記希釈溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤などが用いられる。

【0091】

このようにして調製された塗布溶液の濃度・粘度としては、コーティング可能な範囲であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。例えば、粘着性組成物Pの濃度が10~60質量%、好ましくは20~30質量%となるように希釈する。なお、塗布溶液を得るに際して、希釈溶剤等の添加は必要条件ではなく、粘着性組成物Pがコーティング可能な粘度等であれば、希釈溶剤を添加しなくてもよい。この場合、粘着性組成物Pは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合溶媒をそのまま希釈溶剤とする塗布溶液となる。

40

【0092】

(2-5) 粘着剤層の物性等

粘着剤層のゲル分率は、60%以上であることが好ましく、特に70%以上であることが好ましく、さらには80%以上であることが好ましい。また、粘着剤層のゲル分率は、100%以下であることが好ましく、特に98%以下であることが好ましく、さらには95%以下であることが好ましい。粘着剤層のゲル分率が上記範囲であることで、形成され

50

る粘着剤層が前述した伸長率についての比率 (E_2 / E_1) および損失正接 $\tan \delta$ を満たし易いものとなる。

【0093】

粘着剤層の厚さは、 $3 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $8 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらには $16 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、粘着剤層の厚さは、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらには $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粘着剤層の厚さが上記範囲であることで、本実施形態に係る保護シートの粘着力を前述した範囲に調整し易いものとなるとともに、被着体に対する密着性と剥離性とを良好に両立し易いものとなる。

【0094】

(3) 剥離シート

本実施形態に係る保護シートが剥離シートを備える場合、当該剥離シートとしては、粘着剤層に悪影響を与えないものであれば、特に限定されることはなく、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、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等が用いられる。また、これらの架橋フィルムも用いられる。さらに、これらの積層フィルムであってもよい。上記の中でも、ハンドリング性に優れたポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0095】

上記剥離シートの粘着剤層と接する面には、剥離処理が施されていてもよい。剥離処理に使用される剥離剤としては、例えば、フッ素系、アルキッド系、シリコン系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系、ワックス系の剥離剤が挙げられる。

【0096】

剥離シートの厚さについては特に制限はないが、通常 $15 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $25 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、当該厚さは、通常 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $75 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0097】

3. 保護シートの製造方法

本実施形態に係る保護シートの製造方法は、特に限定されず、常法を使用することができる。例えば、まず、粘着性組成物P(または、それを溶剤で希釈してなる塗布溶液)を、基材の片面上に、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、スリットコーター、ナイフコーター等により塗布して塗膜を形成する。その後、当該塗膜を乾燥させることにより、基材上に粘着剤層が設けられてなる保護シートを得ることができる。

【0098】

粘着性組成物Pが架橋剤(B)を含有する場合には、所望の存在密度で架橋構造を形成させるため、上記の乾燥の条件(温度、時間など)を変えてもよく、または加熱処理を別途設けてもよい。架橋反応を十分に進行させるために、上記の方法などによって基材に粘着剤層を積層した後、得られた保護シートを、例えば23℃、相対湿度50%の環境に数日間静置するといった養生を行ってもよい。

【0099】

保護シートの別の製造例として、粘着性組成物P(または、それを溶剤で希釈してなる塗布溶液)を、剥離シートにおける剥離面上に塗布して塗膜を形成した後、当該塗膜を乾燥させることで粘着剤層を形成し、さらに、形成された粘着剤層を基材の片面上に転写することにより保護シートを得てもよい。

【0100】

4. 保護シートの用途

本実施形態に係る保護シートは、デバイス等といった対象を保護するために使用することができる。この場合、デバイスの加工、組立、検査などの工程中において、デバイスの所定の面に保護シートを貼合した状態とすることで、当該面の傷付き等を防止することができる。

【0101】

上記デバイスとしては、特に限定されないものの、例えば光学部材や電子部材が挙げられる。このような光学部材や電子部材の具体的な例としては、樹脂板と当該樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板、ガラス板等が挙げられる。

【0102】

本実施形態に係る保護シートは、前述した通り、加熱された場合であっても、粘着剤層の性状が維持されるものとなり、被着体に対して良好な密着性を示しながらも、剥離する際には被着体から良好に剥離することができる。そのため、本実施形態に係る保護シートは、保護シートにより保護された状態で加熱処理を受けるデバイスに使用することが好適である。

【0103】

また、本実施形態に係る保護シートは、前述した通り、微細な凹凸が存在する面に貼合される場合、粘着剤層が当該凹凸に対して適度に追従することができ、加熱後においても、良好な密着性と剥離性とを高いレベルで両立することができる。そのため、本実施形態に係る保護シートは、表面に微細な凹凸を有することが一般的に多い、ハードコート層付き樹脂板に使用することが好適である。

【0104】

〔積層体〕

本実施形態に係る積層体は、樹脂板と樹脂板の片面側に積層されたハードコート層とを備えるハードコート層付き樹脂板と、前述した保護シートとを備える。そして、当該保護シートにおける粘着剤層側の面は、上記ハードコート層付き樹脂板におけるハードコート層側の面に積層されたものとなっている。

【0105】

上記保護シートは、前述した通り、加熱された場合であっても、粘着剤層の性状が維持され、被着体に対して良好な密着性を示しながらも、剥離する際には被着体から良好に剥離することができる。さらには、微細な凹凸が存在する面に貼合される場合に、粘着剤層が当該凹凸に対して適度に追従し、加熱後においても、良好な密着性と剥離性とを高いレベルで両立することができる。

【0106】

そのため、本実施形態に係る積層体では、ハードコート層付き樹脂板におけるハードコート層側の面に対して、保護シートが適度に密着するものとなり、当該積層体が加熱された場合であっても、保護シートがハードコート層付き樹脂板から意図せず剥がれることが抑制される。その一方で、保護シートを剥離する際には、ハードコート層付き樹脂板から良好に剥離することができる。

【0107】

以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

【0108】

例えば、保護シートにおける基材と粘着剤層との間には、他の層が介在していてもよいし、基材における粘着剤層側とは反対側の面には、他の層が積層されていてもよい。

【実施例】

【0109】

以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

〔実施例 1〕

1. (メタ)アクリル酸エステル重合体の調製

アクリル酸 n - ブチル 70 質量部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 20 質量部、アクリル酸イソボルニル 3 質量部、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 5 質量部および N - (ブトキシメチル)アクリルアミド 2 質量部を共重合させて、(メタ)アクリル酸エステル重合体を調製した。この(メタ)アクリル酸エステル重合体の重量平均分子量 (Mw) を後述する方法で測定したところ、15 万であった。

【 0 1 1 1 】

2. 粘着性組成物の調製

上記工程 1 で得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体 100 質量部(固形分換算値; 以下同じ)と、イソシアネート系架橋剤としてのヘキサメチレンジイソシアネート 3.5 質量部とを混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度 25 質量%の粘着性組成物の塗布溶液を得た。

【 0 1 1 2 】

3. 保護シートの製造

上記工程 2 で得られた粘着性組成物の塗布溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱ケミカル社製、製品名「PET 38 T - 100」、厚さ: 38 μm)の片面に、ナイフコーターで塗布して塗布層を形成した。その後、当該塗布層を、90 で 1 分間加熱処理して、厚さ 20 μm の粘着剤層を形成した。これにより、基材と粘着剤層とからなる保護シートを得た。

【 0 1 1 3 】

〔実施例 2 ~ 4, 比較例 1〕

(メタ)アクリル酸エステル重合体の組成、ならびに架橋剤の種類およびを表 1 に示すように変更する以外、実施例 1 と同様にして粘着シートを製造した。

【 0 1 1 4 】

ここで、前述した重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて以下の条件で測定 (GPC 測定) した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

< 測定条件 >

- ・ GPC 測定装置: 東ソー社製, HLC - 8320
- ・ GPC カラム (以下の順に通過): 東ソー社製
TSK gel super H - H
TSK gel super HM - H
TSK gel super H2000
- ・ 測定溶媒: テトラヒドロフラン
- ・ 測定温度: 40

【 0 1 1 5 】

〔試験例 1〕(ゲル分率の測定)

実施例および比較例で得られた保護シートを 80 mm x 80 mm のサイズに裁断して、その粘着剤層をポリエステル製メッシュ(テトロンメッシュ # 200)に包み、その質量を精密天秤にて秤量し、上記メッシュ単独の質量を差し引くことにより、粘着剤のみの質量を算出した。このときの質量を M1 とする。

【 0 1 1 6 】

次に、上記ポリエステル製メッシュに包まれた粘着剤を、室温下 (23) で酢酸エチルに 24 時間浸漬させた。その後、粘着剤を取り出し、温度 23 、相対湿度 50 % の環境下で、24 時間風乾させ、さらに 80 のオープン中にて 12 時間乾燥させた。乾燥後、その質量を精密天秤にて秤量し、上記メッシュ単独の質量を差し引くことにより、粘着剤のみの質量を算出した。このときの質量を M2 とする。そして、 $(M2 / M1) \times 100$ との計算によりゲル分率 (%) を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 7 】

〔 試験例 2 〕（ 粘着力の測定 ）

実施例および比較例で作製した保護シートを幅 2 5 m m、長さ 1 2 0 m mのサイズに裁断した後、その粘着剤層側の面を、ポリメタクリル酸メチルを材料とするハードコート層を片面に備えたポリカーボネート樹脂板（三菱ガス化学社製，製品名「H M R S 5 2 T」，厚さ：2 . 0 m m，以下「ハードコート層付き樹脂板」という場合がある。）におけるハードコート層側の面に貼合し、これを粘着力測定用サンプルとした。

【 0 1 1 8 】

上記粘着力測定用サンプルを、2 3 、5 0 % R Hの環境下で2 4 時間放置した後、引張試験機を用いて1 8 0 °の剥離角度、0 . 3 m / 分の剥離速度で保護シートを剥離し、粘着力（N / 2 5 m m）を測定した。当該測定値を、加熱前における対ハードコート層付き樹脂板の粘着力とした。結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 1 9 】

また、上記と同様に得た粘着力測定用サンプルを、2 3 、5 0 % R Hの環境下で2 4 時間放置した後、1 0 0 で3 0 分間加熱し、さらに2 3 、5 0 % R Hの環境下で3 0 分間静置した。これにより温度が室温まで戻った粘着力測定用サンプルについて、上記と同様に粘着力を測定した。その結果を、加熱後における対ハードコート層付き樹脂板の粘着力として、表 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

さらに、ハードコート層付き樹脂板をソーダライムガラスに変更して得られた粘着力測定用サンプルを用いて、上記と同様に加熱前および加熱後における対ガラス板の粘着力を測定した。これらの結果も表 2 に示す。

20

【 0 1 2 1 】

なお、表 2 中「 1 」と付した粘着力の測定結果は、次の通り測定された結果である。すなわち、当該粘着力の測定の際には、粘着力測定用サンプルから保護シートを剥離するときに、粘着剤層が基材から分離して粘着剤層のみがガラス板上に残ってしまった。しかしながら、当該粘着剤層のみについて、上述した剥離角度および剥離速度にて剥離したところ、適切に剥離し、粘着力を測定することができた。そのため、「 1 」と付した粘着力は、このようにして測定された粘着力である。

【 0 1 2 2 】

30

〔 試験例 3 〕（ 水接触角の測定 ）

実施例および比較例で製造した保護シートの粘着剤層側の面を、ハードコート層付き樹脂板としての、ポリメタクリル酸メチルを材料とするハードコート層を片面に備えたポリカーボネート樹脂板（三菱ガス化学社製，製品名「H M R S 5 2 T」，厚さ：2 . 0 m m）におけるハードコート層側の面に貼合し、これを水接触角測定用サンプルとした。

【 0 1 2 3 】

上記水接触角測定用サンプルを2 3 、5 0 % R Hの環境下で2 4 時間放置した後、保護シートを剥がし露出したハードコート層付き樹脂板におけるハードコート層側の面について、全自動式接触角測定計（協和界面科学社製，製品名「D M - 7 0 1」）を使用して、以下の条件で水接触角（°）を測定した。その結果を、加熱前における対ハードコート層付き樹脂板の水接触角 W_1 として、表 2 に示す。

40

- ・精製水の液滴量：2 μ l
- ・測定時間：滴下 3 秒後
- ・画像解析法： / 2 法

【 0 1 2 4 】

また、上記と同様に得た水接触角測定用サンプルを、2 3 、5 0 % R Hの環境下で2 4 時間放置した後、1 0 0 で3 0 分間加熱し、さらに2 3 、5 0 % R Hの環境下で3 0 分間静置した。これにより温度が室温まで戻った水接触角測定用サンプルについて、上記と同様に水接触角を測定した。その結果を、加熱後における対ハードコート層付き樹脂板の水接触角 W_2 として、表 2 に示す。さらに、上記の通り測定した水接触角 W_2 に対す

50

る水接触角 W_1 の比率 (W_2 / W_1) を算出した。この結果も表 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

さらに、ハードコート層付き樹脂板をソーダライムガラスに変更して得られた水接触角測定用サンプルを用いて、上記と同様に加熱前における対ガラス板の水接触角 W_3 および加熱後における対ガラス板の水接触角 W_4 を測定するとともに、その比率 (W_4 / W_3) を算出した。これらの結果も表 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

なお、表 2 中「 2 」と付した水接触角の測定結果は、次の通り測定された結果である。すなわち、この水接触角を測定する際には、水接触角測定用サンプルから保護シートを剥離するときに、粘着剤層が基材から分離して粘着剤層のみがガラス板上に残ってしまった。そのため、当該粘着剤層のみをガラス板から剥離することで露出したガラス板の露出面について、上述の通り水接触角を測定し、その結果を「 2 」と付して表 2 に示した。

【 0 1 2 7 】

〔試験例 4〕（全光線透過率の測定）

ハードコート層付き樹脂板としての、ポリメタクリル酸メチルを材料とするハードコート層を片面に備えたポリカーボネート樹脂板（三菱ガス化学社製、製品名「H M R S 5 2 T」, 厚さ：2 . 0 mm）の全光線透過率（%）を、ヘイズメーター（日本電色工業製、製品名「N D H 5 0 0 0」）を使用し、J I S K 7 3 6 1 - 1 : 1 9 9 7 に準拠して測定した。その結果を、保護シートを貼付する前（貼付前）におけるハードコート層付き樹脂板の全光線透過率として、表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

続いて、実施例および比較例で製造した保護シートの粘着剤層側の面を、上記ハードコート層付き樹脂板におけるハードコート層側の面に貼合し、これを全光線透過率測定用サンプルとした。当該全光線透過率測定用サンプルを 2 3 、5 0 % R H の環境下で 2 4 時間放置した後、1 0 0 で 3 0 分間加熱し、さらに 2 3 、5 0 % R H の環境下で 3 0 分間静置した。これにより温度が室温まで戻った全光線透過率測定用サンプルから保護シートを剥離除去してなるハードコート層付き樹脂板について、上記と同様に全光線透過率（%）を測定した。その結果を、保護シートを貼付した状態で加熱し、さらに当該保護シートを剥離した後（加熱剥離後）におけるハードコート層付き樹脂板の全光線透過率として、表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

さらに、ハードコート層付き樹脂板をソーダライムガラスに変更して、上記と同様に全光線透過率（%）の測定を行い、貼付前におけるガラス板の全光線透過率および加熱剥離後におけるガラス板の全光線透過率を得た。これらの結果も表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

〔試験例 5〕（貯蔵弾性率および損失正接 \tan の測定）

実施例および比較例にて調製した粘着性組成物の塗布溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコン系剥離剤で剥離処理した剥離シート（リンテック社製、製品名「S P - P E T 3 8 1 1 3 0」, 厚さ：3 8 μ m）の剥離処理面上にナイフコーターにて塗布した。得られた塗膜を 9 0 の環境下に 1 分間経過させることにより塗膜を加熱して、各粘着性組成物から形成された厚さ 4 0 μ m の試験用の粘着剤層が剥離シート上に積層されてなる粘着シートを複数枚準備した。

【 0 1 3 1 】

得られた粘着シートを用いて、試験用の粘着剤層を厚さ 8 0 0 μ m となるまで貼り合せ、粘着剤層の積層体を得た。当該積層体を直径 1 0 mm の円形に打ち抜いて、粘着剤層の粘弾性測定用サンプルを得た。当該粘弾性測定用サンプルを 2 3 、5 0 % R H の環境下で 2 4 時間放置した後、粘弾性測定装置（ティー・エイ・インスツルメント社製、製品名「A R E S」）を使用して、上記粘弾性測定用サンプルに周波数 1 H z のひずみを与え、- 5 0 ~ 1 5 0 の貯蔵弾性率および損失弾性率を測定し、それらの値から 2 3 における貯蔵弾性率（M P a）および損失正接 \tan を算出した。これらの結果を、加熱前に

における貯蔵弾性率および損失正接 $\tan \delta$ として表 3 に示す。

【 0 1 3 2 】

また、上記と同様に得た粘弾性測定用サンプルを 23℃、50%RH の環境下で 24 時間放置した後、100℃で 30 分間加熱し、さらに 23℃、50%RH の環境下で 30 分間静置することで当該サンプルの温度を室温まで戻した後に、上記と同様にして貯蔵弾性率 (MPa) および損失正接 $\tan \delta$ を算出した。これらの結果を、加熱後における貯蔵弾性率および損失正接 $\tan \delta$ として表 3 に示す。

【 0 1 3 3 】

〔試験例 6〕(引張試験による伸長率の測定)

実施例および比較例にて調製した粘着性組成物の塗布溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムをシリコン系剥離剤で剥離処理した剥離シート(リンテック社製、製品名「SP-PET381130」、厚さ: 38 μm) の剥離処理面上にナイフコーターにて塗布した。得られた塗膜を 90℃の環境下に 1 分間経過させることにより塗膜を加熱して、各粘着性組成物から形成された厚さ 25 μm の試験用の粘着剤層が剥離シート上に積層されてなる粘着シートを複数枚準備した。

【 0 1 3 4 】

得られた粘着シートを用いて、試験用の粘着剤層を、厚さ 500 μm となるまで貼り合わせた。なお、この貼り合わせの際には、最表層の剥離シートを残しながら貼り合わせを繰り返し、それにより厚さ 500 μm の粘着剤層と 1 枚の剥離シートとからなる積層体を得た。その後、当該積層体を 10 mm \times 75 mm のサイズに裁断し、伸長率測定用サンプルを得た。

【 0 1 3 5 】

得られた伸長率測定用サンプルを、23℃、50%RH の環境下で 24 時間放置した後、測定部位が 10 mm \times 20 mm のサイズとなるように引張試験機(オリエンテック社製、製品名「テンシロン」)にセットした。そして、23℃、50%RH の環境下で引張速度 200 mm/分 で伸長させ、破断伸長率(%)を測定した。その結果を、加熱前の伸張率 E_1 として表 3 に示す。

【 0 1 3 6 】

また、上記と同様に得た伸長率測定用サンプルを 23℃、50%RH の環境下で 24 時間放置した後、100℃で 30 分間加熱し、さらに 23℃、50%RH の環境下で 30 分間静置することで当該サンプルの温度を室温まで戻した後に、上記と同様にして破断伸長率(%)を測定した。その結果を、加熱後における伸張率 E_2 として表 3 に示す。さらに、上記の通り測定した伸張率 E_2 に対する伸張率 E_1 の比率 (E_2 / E_1) を算出した。この結果も表 3 に示す。

【 0 1 3 7 】

〔試験例 7〕(加熱後の密着性の評価)

実施例および比較例で作製した保護シートの粘着剤層側の面を、ハードコート層付き樹脂板としての、ポリメタクリル酸メチルを材料とするハードコート層を片面に備えたポリカーボネート樹脂板(三菱ガス化学社製、製品名「HMR552T」、厚さ: 2.0 mm)におけるハードコート層側の面に貼合し、これを密着性評価用サンプルとした。

【 0 1 3 8 】

上記密着性評価用サンプルを、23℃、50%RH の環境下で 24 時間放置した後、100℃で 30 分間加熱し、さらに 23℃、50%RH の環境下で 30 分間静置することで、粘着力測定用サンプルの温度を室温まで戻した。当該密着性評価用サンプルについて、保護シートとハードコート層付き樹脂板との界面の状況を目視にて確認し、以下の基準に基づいて、保護シートの加熱後の密着性を評価した。結果を表 3 に示す。

：浮きや気泡が発生せず、保護シートがハードコート層付き樹脂板に対して良好に密着していた。

○：浮きや気泡がわずかに発生したものの、保護シートがハードコート層付き樹脂板に対して十分に密着していた。

10

20

30

40

50

×：全面に浮きが発生し、保護シートがハードコート層付き樹脂板から剥がれてしまった。

【 0 1 3 9 】

さらに、ハードコート層付き樹脂板をソーダライムガラスに変更して得られた密着性評価用サンプルを用いて、上記と同様に保護シートの加熱後の密着性を評価した。その結果も表 3 に示す。

【 0 1 4 0 】

〔試験例 8〕（加熱後の剥離性の評価）

上記試験例 7 において「 \square 」または「○」との評価を得た例（実施例 1～4）について、上記試験例 7 の評価後の密着性評価用サンプルから保護シートを剥離し、その際の剥離の状況について、以下に基準に基づいて、保護シートの加熱後の剥離性を評価した。結果を表 3 に示す。

○：容易に剥離することができた。

○：剥離に多少の力を要したものの、剥離することができた。

×：剥離することができなかった。

【 0 1 4 1 】

なお、表 3 中「 \square 」と付した評価結果については、密着性評価用サンプルから保護シートを剥離する際に、粘着剤層が基材から分離して粘着剤層のみがガラス板上に残ったものの、その後、当該粘着剤層のみをガラス板から剥離することができたことを意味する。

【 0 1 4 2 】

なお、表 1 中の略号は以下の通りである。

〔アクリル酸エステル重合体の組成〕

BA：アクリル酸 n - ブチル

2EHA：アクリル酸 2 - エチルヘキシル

IBXA：アクリル酸イソボルニル

HEMA：メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル

BMAA：N - (ブトキシメチル) アクリルアミド

AA：アクリル酸

HEA：アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル

〔架橋剤〕

イソシアネート系：ヘキサメチレンジイソシアネート

エポキシ系：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

【 0 1 4 3 】

【表 1】

	アクリル酸エステル重合体		架橋剤		ゲル分率(%)
	組成	Mw	種類	含有量	
実施例1	BA/2EHA/IBXA/HEMA/BMAA	15万	イソシアネート系	3.5	88
実施例2	=70/20/3/5/2			4.0	90
実施例3	BA/2EHA/AA	40万	エポキシ系	1.5	90
実施例4	=45/45/10			2.0	92
比較例1	BA/2EHA/HEA	20万	イソシアネート系	3.0	89
	=20/75/5				

【 0 1 4 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	対ガラス板							対ハードコート層付き樹脂板						
	粘着力 (N/25mm)		水接触角			全光線 透過率 (%)		粘着力 (N/25mm)		水接触角			全光線 透過率 (%)	
	加熱 前	加熱 後	加熱前 W ₃ (°)	加熱後 W ₄ (°)	比率 (W ₄ /W ₃)	貼付 前	加熱 剥離後	加熱 前	加熱 後	加熱前 W ₁ (°)	加熱後 W ₂ (°)	比率 (W ₂ /W ₁)	貼付 前	加熱 剥離後
実施例1	0.35	0.60	16	57	3.56	91	91	0.95	0.70	70	71	1.01	90	90
実施例2	0.35	0.55	16	57	3.56	91	91	0.96	0.72	70	70	1.00	90	90
実施例3	0.98	2.40 ^{※1}	44	61 ^{※2}	1.39	91	91	1.70	2.50	75	67	0.89	90	90
実施例4	1.00	2.20 ^{※1}	45	58 ^{※2}	1.29	91	91	1.55	2.40	74	69	0.93	90	90
比較例1	0.07	0.09	18	37	2.06	91	91	0.15	0.11	67	84	1.25	90	90

【0145】

10

【表 3】

	貯蔵 弾性率 (MPa)		損失正接 tan δ		伸長率			加熱後の密着性		加熱後の剥離性	
	加熱 前	加熱 後	加熱 前	加熱 後	加熱前 E ₁ (%)	加熱後 E ₂ (%)	比率 (E ₂ /E ₁)	対 ガラス板	対 ハードコート 層付き 樹脂板	対 ガラス板	対 ハードコート 層付き 樹脂板
実施例1	0.14	0.14	0.20	0.18	250	250	1.00	◎	◎	◎	◎
実施例2	0.14	0.14	0.19	0.18	240	240	1.00	◎	◎	◎	◎
実施例3	0.37	0.24	0.34	0.31	120	140	1.17	◎	◎	○ ^{※3}	○
実施例4	0.37	0.25	0.35	0.32	120	120	1.00	◎	◎	○ ^{※3}	○
比較例1	0.23	0.25	0.02	0.02	80	60	0.75	×	×	—	—

20

【0146】

表2および表3から明らかなように、実施例で製造した保護シートは、加熱処理を受けた後においても、被着体に対して良好な密着性を示しながらも、剥離性に優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0147】

本発明に係る保護シートは、光学部材等の表面を保護するための保護シートとして好適である。

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 小 鯖 翔

東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内

審査官 川口 裕美子

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 5 6 1 1 1 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 9 0 7 9 9 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 5 2 7 7 5 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 4 1 3 8 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 7 3 6 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 3 2 B 2 7 / 0 0
B 3 2 B 7 / 0 6
B 3 2 B 2 7 / 3 0
C 0 9 J 7 / 3 8
C 0 9 J 1 3 3 / 0 8