

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5244072号
(P5244072)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.

F I

C 0 9 J 7/02 (2006.01)

C 0 9 J 7/02 Z

C 0 9 J 201/00 (2006.01)

C 0 9 J 201/00

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 L

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2009-250438 (P2009-250438)
 (22) 出願日 平成21年10月30日(2009.10.30)
 (65) 公開番号 特開2011-94057 (P2011-94057A)
 (43) 公開日 平成23年5月12日(2011.5.12)
 審査請求日 平成23年12月5日(2011.12.5)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 (74) 代理人 100107939
 弁理士 大島 由美子
 (72) 発明者 中川 善夫
 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
 (72) 発明者 上杉 正紀
 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
 (72) 発明者 甲斐 誠
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離ライナー付き粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材および粘着剤層を有する粘着シートと、前記粘着剤層上に配置された剥離ライナーと、を備える剥離ライナー付き粘着シートであって、

前記基材は、少なくともウレタンポリマーを含有するフィルムからなり、

前記剥離ライナーは、前記粘着剤層側の表面を構成するA層と該A層を支持するB層とを少なくとも含む積層体であって、 $25 \sim 40$ の間における平均線膨張係数が $7 \times 10^{-5} /$ 以下であり、前記A層は、リン系酸化防止剤を含まないか、あるいは、該リン系酸化防止剤の含有割合が 0.01 質量%以下のポリオレフィン系樹脂組成物により形成されており、また、前記A層は、前記粘着剤層側表面が、該表面を横切って延びる高さ $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の複数の畝によって複数の部分領域に仕切られており、それらの部分領域のうち少なくとも一部は該領域の内接円が直径 $500 \mu\text{m}$ を超えるサイズであることを特徴とする剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項2】

前記剥離ライナーの少なくとも前記粘着剤層側の表面は、白金触媒を含有する付加硬化タイプのシリコン系剥離剤によって剥離処理されていることを特徴とする請求項1に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項3】

前記複数の畝は、互いに平行に延びる第一の畝群と、該第一の畝群と交差して互いに平行に延びる第二の畝群とを包含し、

前記第一の畝群および前記第二の畝群は、いずれも、隣り合う畝の基部間の距離が500 μm を超えるピッチで形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項4】

前記畝の基部の幅が15 μm 以上、200 μm 以下の範囲であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項5】

前記B層は紙製であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項6】

前記B層はポリエチレンテレフタレート系樹脂製であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項7】

前記A層は、前記B層の少なくとも一方の表面に前記ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層をラミネートしてなることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項8】

前記粘着シートは、全光線透過率が80%以上であることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項9】

前記基材を構成する、少なくともウレタンポリマーを含有するフィルムは、(メタ)アクリル系ポリマーとウレタンポリマーを含有する複合フィルムであって、該複合フィルム中の(メタ)アクリル系ポリマーとウレタンポリマーとの重量比率が、(メタ)アクリル系ポリマー/ウレタンポリマー=1/99~80/20の範囲内であることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着剤層上に剥離ライナーを有する剥離ライナー付き粘着シートに関し、詳しくは、使用時(すなわち、粘着シートから剥離ライナーを剥がして被着体に貼り付ける際)において被着体に貼付する際に空気が抜け易くて密着性良く貼付することができる剥離ライナー付き粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車、自動二輪車等の車両の外装や住宅建材等に貼り付けられる塗装代替粘着シートや装飾用粘着シート、表面保護用粘着シート等は、一般に貼付面積が比較的大きく且つ外観に意匠性が求められる。そこで、粘着剤層の表面に溝を形成しておき、粘着シートを被着体に貼り付ける際に上記溝を利用して流体(典型的には空気等のガス)を外部に逃がす流通経路を形成することで、上記貼付時に噛み込んだガスが気泡となって残留することにより外観品質を低下させる事象を防止する技術が知られている。この種の粘着シートに関連する従来技術文献として、特開2004-149811号公報、特開2006-028416号公報、特開2007-070401号公報が挙げられる。

【0003】

粘着剤層表面に溝を形成する好ましい一方法としては、該粘着剤層を粘着シート使用時(被着体への貼付時)まで保護するための剥離ライナーに溝形状を形成しておき、この溝形状を粘着剤層に転写する方法が挙げられる。上記溝を形成し得るように構造化された表面(上記溝に対応する畝を有する表面形状)を有する剥離ライナーでは、該表面の成形(構造化)容易性等の観点から、該ライナーのうち少なくとも上記表面部分を構成する材料としてポリオレフィン系樹脂組成物(典型的にはポリエチレン系樹脂組成物)が好ましく

10

20

30

40

50

用いられる。

【0004】

また、粘着シートを構成する基材としてウレタンポリマーを含むフィルムが使用されるようになってきたが（特許文献4～6参照）、自動車塗膜等の塗装面保護用粘着シートの基材として用いようとする、フィルムとしての柔軟性（特に、塩化ビニルゾル塗装部分の凹凸面や曲面に対する柔軟性）が十分でないという問題があった。また、特表2001-520127号公報（特許文献7参照）には自動車等の塗装面保護フィルムとして、相互侵入高分子網目層（IPN層）、および、少なくとも1層のフルオロ含有ポリマー層を含む多層フィルムが開示されている。この多層フィルムのIPN層にはウレタンポリマーとアクリルポリマーのIPN複合体が用いられており、アクリルモノマーとアクリル架橋剤、および、ポリオールとポリイソシアネートとのウレタン架橋物先駆体の混合液を、基材上に塗布し、熱によりアクリルモノマーおよびウレタン先駆体であるポリオール/ポリイソシアネートを不干渉様式で、それぞれ重合、架橋させて得られる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-149811号公報

【特許文献2】特開2006-028416号公報

【特許文献3】特開2007-070401号公報

【特許文献4】特開2003-96140号公報

20

【特許文献5】特開2003-171411号公報

【特許文献6】特開2004-10661号公報

【特許文献7】特表2001-520127号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特許文献7の方法によれば、用いられる単量体の種類や組み合わせ、配合比等による制限（制約）が生じ難いという利点はあるが、ウレタン重合はアクリルのような連鎖反応に比べて遅い重付加反応であることから、生産性の面で課題があった。

【0007】

30

この生産性の課題の解決のために、IPN層を上記特許文献4に開示されているような逐次合成と光重合を利用して得ようとする、架橋ウレタンポリマーがアクリルモノマーおよび架橋剤の存在下で膨潤した状態となるため、シロップの粘度が著しく上昇してコーティングやキャストによる基材への塗布は極めて困難になるという問題が生じた。

【0008】

すなわち、フィルムとしての柔軟性、特に、塩化ビニルゾル塗装部分の凹凸面や曲面に対する柔軟性を有する塗膜保護用粘着シートは未だ存在せず、切望されていた。

【0009】

また、粘着シートの空気抜け性の観点からは、上記溝間の距離を短くして上記流通経路（空気抜け経路）を多く形成するほうが有利である。例えば特許文献1に記載の技術では、直径500μmの円形領域に所定体積以上の溝が含まれるように粘着剤層の表面形状を規制することによって空気抜け性の確保を図っている。しかしながら、上記溝部分では粘着剤層が被着体に密着しないことから、溝間の距離（溝のピッチ）を短くすると粘着剤層のうち被着体に密着する面（接着面）が細切れに分断されることとなる。また、溝間の距離の短縮（すなわち、単位面積あたりに含まれる溝数の増大）は上記接着面の合計面積（正味の接着面積）の減少につながる。このような接着面の断片化や接着面積の減少は、粘着シートの粘着性能（例えば、曲面接着性および剥離強度のうちの少なくとも一方）を低下させる要因ともなり得る。

40

【0010】

そこで本発明は、フィルムとしての柔軟性、特に、塩化ビニルゾル塗装部分の凹凸面や

50

曲面に対する柔軟性を有する粘着シートを提供することを目的とする。また、粘着シートの接着面を過度に細分化することなく良好な空気抜け性を確保することのできる剥離ライナー付き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】

【0011】

本発明によると、基材および該基材に保持された粘着剤層を有する粘着シートと、該粘着剤層の上に配置された剥離ライナーと、を備える剥離ライナー付き粘着シートが提供される。但し、この基材は少なくともウレタンポリマーを含有するフィルムである。前記剥離ライナーは積層構造であって、表面を構成するA層と、該A層を支持するB層とを少なくとも包含する。また、該剥離ライナーは、25 ~ 40 の間における平均線膨張係数が 7×10^{-5} / 以下である。なお、A層が、粘着シートの粘着剤層の上に配置される。

10

【0012】

本発明において、上記基材および上記粘着剤層を有する粘着シートは、全光線透過率が80%以上であることが好ましい。

【0013】

本発明において前記A層は、リン系酸化防止剤を含まないか、あるいは、該酸化防止剤の含有割合が0.01質量%以下のポリオレフィン系樹脂組成物により形成されていることが好ましい。また、前記粘着剤層側に位置する表面は、該表面を横切って延びる複数の畝によって複数の部分領域に仕切られていることが好ましく、該畝の高さは約5 μm ~ 50 μm であり得る。そして、上記複数の部分領域のうち少なくとも一部（実質的に全部であり得る。）は、該領域の内接円が直径500 μm を超えるサイズであることが好ましい。換言すれば、上記複数の部分領域のうち少なくとも一部は、該領域の外縁よりも内側に直径500 μm の円の全体を収容可能な広がりを持つサイズであることが好ましい。

20

【0014】

本発明において、上記剥離ライナーの少なくとも粘着剤層側の表面は、白金触媒を含有する付加硬化タイプのシリコン系剥離剤によって剥離処理されていることが好ましい。

【0015】

本発明において、前記複数の畝は、互いに平行に延びる第一の畝群と、該第一の畝群と交差して互いに平行に延びる第二の畝群とを有し、該第一の畝群および前記第二の畝群は、いずれも、隣り合う畝の基部間の距離が500 μm を超えるピッチで形成されていることが好ましい。

30

【0016】

ここで、前記畝の基部は、その幅が15 μm 以上、200 μm 以下であることが好ましい。

【0017】

本発明において、前記B層は、紙あるいはポリエチレンテレフタレート系樹脂から成ることが好ましい。

【0018】

本発明において、前記剥離ライナーは、前記B層の一方の表面に前記ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層をラミネートして前記A層を形成することが好ましい。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、粘着剤層表面に所定のパターンの溝を形成することができ、使用時において被着体に貼付する際に空気が抜け易くて密着性良く貼付することができる剥離ライナー付き粘着シートを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の剥離ライナー付き粘着シートの一実施形態における層構成を示す模式的断面図である。

50

【図 2】図 1 に示す剥離ライナーの一部分を示す模式的断面図である。

【図 3】本発明の粘着シートの一実施形態における粘着剤層の配置を示す模式的平面図である。

【図 4】図 1 に示す粘着シートの一部を示す模式的平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に本発明を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。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。

10

【0022】

本発明の剥離ライナー付き粘着シートは、粘着シートと剥離ライナーとを備えている。この粘着シートは基材と粘着剤層とを有し、該粘着剤層の上に剥離ライナーが配置されている。粘着シートは、シート状の基材（支持体）の片面に粘着剤層を有する形態であってもよいし、基材の両面に粘着剤層を有する形態であってもよい。ここでいう粘着シートの概念には、粘着テープ、粘着ラベル、粘着フィルム等と称されるものが包含され得る。

【0023】

本発明において、粘着シートを構成する基材は、少なくともウレタンポリマーを含有するフィルムであって、ウレタンポリマー単独フィルムまたは他のポリマーを更に含有するフィルムである。このウレタンポリマー単独フィルムまたは他のポリマーを更に含有するフィルム（複合フィルム）は、（メタ）アクリル系ポリマーとウレタンポリマーとを含有することが好ましい。この場合、複合フィルム中の（メタ）アクリル系ポリマーとウレタンポリマーとの重量比率は、（メタ）アクリル系ポリマー／ウレタンポリマー＝ $1/99 \sim 80/20$ の範囲内であることが好ましい。（メタ）アクリル系ポリマーの含有比率が $1/99$ 未満では、前駆体混合物の粘度が高くなり、作業性が悪化する場合があり、 $80/20$ を超えると、フィルムとしての柔軟性や強度が得られない場合がある。

20

【0024】

本発明において、（メタ）アクリル系ポリマーは、少なくとも（メタ）アクリル酸系モノマー、および、単官能（メタ）アクリル系モノマーを含むアクリル成分を用いてなることが好ましく、特に、ホモポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 0 以上の単官能（メタ）アクリル系モノマーを用いることが好ましい。さらに、本発明においては、（メタ）アクリル系ポリマーは、ホモポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 0 未満の単官能（メタ）アクリル系モノマーをさらに含むアクリル成分を用いてなることが好ましい。

30

【0025】

本発明において（メタ）アクリル酸系モノマーとは、カルボキシ基を有する（メタ）アクリル系モノマーであり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられる。これらの中では特にアクリル酸が好ましい。

【0026】

本発明において、複合フィルム前駆体が、（メタ）アクリル系モノマーとウレタンポリマーとを含む複合フィルム前駆体である場合には、この（メタ）アクリル酸系モノマーの含有量は、複合フィルム前駆体中、 1 重量％以上、 15 重量％以下であり、 2 重量％以上、 10 重量％以下であることが好ましい。（メタ）アクリル酸系モノマーの含有量が 1 重量％未満では、反応に長時間を要し、フィルム化することが非常に困難であり、また、フィルムの強度が十分でない問題が生じる場合がある。（メタ）アクリル酸系モノマーの含有量が 15 重量％を超える場合には、フィルムの吸水率が大きくなり、耐水性に問題が生じる場合がある。複合フィルムが、（メタ）アクリル系ポリマーおよびウレタンポリマーを含む場合、本発明において（メタ）アクリル酸系モノマーはウレタン成分、アクリル成分との相溶性に大きく影響するものであり、極めて重要な機能を有する必須構成要素である。

40

なお、本発明において「フィルム」という場合には、シートを含み、「シート」という

50

場合には、フィルムを含む概念とする。また、本発明において(メタ)アクリル系ポリマー、(メタ)アクリル酸系モノマーのように、「(メタ)アクリル」と表示する場合には、メタアクリル、アクリルを総称する概念とする。また、「アクリル」と表示した場合でも、一般常識上問題がなければ、メタアクリルも含む概念とする。

【0027】

本発明において、 T_g が0以上の単官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等が挙げられる。これらは単独で、あるいは、2種以上を併用することができる。

【0028】

本発明においては、 T_g が0以上の単官能(メタ)アクリル系モノマーとして、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、および、ジシクロペンタニルアクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましく、アクリロイルモルホリン及び/又はイソボルニルアクリレート、あるいは、アクリロイルモルホリン及び/又はジシクロペンタニルアクリレートを用いることが更に好ましく、特にイソボルニルアクリレートを用いることが好ましい。

【0029】

T_g が0以上の単官能(メタ)アクリル系モノマーの含有量は、アクリル成分中、20重量%以上、99重量%以下であることが好ましく、30重量%以上、98重量%以下であることが更に好ましい。この単官能(メタ)アクリル系モノマーの含有量が20重量%未満では、フィルムの強度が十分でないという問題が生じることがあり、99重量%を超えると、フィルムの剛性が上がりすぎて脆くなる場合がある。

【0030】

本発明において、 T_g が0未満の単官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソブチル、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルオロフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート等が挙げられる。これらは単独で、あるいは、2種以上を併用することができる。

本発明においては、 T_g が0未満の単官能(メタ)アクリル系モノマーとして、アクリル酸*n*-ブチルを用いることが特に好ましい。

【0031】

T_g が0未満の単官能(メタ)アクリル系モノマーは含有されていなくても良い(含有量が0重量%)が、含有されている場合の含有量は、アクリル成分中、0重量%より多く、50重量%以下であることが好ましく、0重量%より多く、45重量%以下であることが更に好ましい。この単官能(メタ)アクリル系モノマーの含有量が50重量%を超える場合には、フィルムの強度が十分でない問題が生じることがある。

【0032】

(メタ)アクリル系モノマーは、ウレタンとの相溶性、放射線等の光硬化時の重合性や、得られる高分子量体の特性を考慮して、種類、組合せ、使用量等が適宜決定される。

【0033】

本発明においては、上記(メタ)アクリル系モノマーとともに、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、及びその誘導体、*N*-メチロールアクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N,N*-ジエチルアクリルアミド、イミドアクリレート、*N*-ビニルピロリドン、オリゴエステルアクリレート、 ϵ -カプロラクトンアクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロドデカトリエンアクリレート、メトキシエチルアクリレート等のモノマー

10

20

30

40

50

を共重合してもよい。なお、これら共重合されるモノマーの種類や使用量は、複合フィルムの特性等を考慮して適宜決定される。

【0034】

また、特性を損なわない範囲内で他の多官能モノマーを添加することもできる。多官能モノマーとしては、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、ヘキサンジオールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等を挙げることができ、特に好ましくは、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートである。

10

【0035】

多官能モノマーはアクリル系モノマー100重量部に対して、1重量部以上、20重量部以下含まれることができる。多官能モノマーの含有量が1重量部以上であれば、複合フィルムの凝集力は十分であり、20重量部以下であれば、弾性率が高くなりすぎることがなく、被着体表面の凹凸に追従することができる。

【0036】

ウレタンポリマーは、ジオールとジイソシアネートとを反応させて得られる。ジオールの水酸基とイソシアネートとの反応には、一般的には触媒が用いられるが、本発明によれば、ジブチルチンジラウレート、オクトエ酸錫のような環境負荷が生じる触媒を用いなくとも反応を促進させることができる。

20

【0037】

低分子量のジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の2価のアルコールが挙げられる。

【0038】

また、高分子量のジオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等を付加重合して得られるポリエーテルポリオール、あるいは上述の2価のアルコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のアルコールとアジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の2価の塩基酸との重縮合物からなるポリエステルポリオールや、アクリルポリオール、カーボネートポリオール、エポキシポリオール、カプロラクトンポリオール等が挙げられる。これらの中では、例えば、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)、ポリアルキレンカーボネートジオール(PCD)等が好ましく使用される。

30

【0039】

アクリルポリオールとしては水酸基を有するモノマーの共重合体の他、水酸基含有物とアクリル系モノマーとの共重合体等が挙げられる。エポキシポリオールとしてはアミン変性エポキシ樹脂等がある。

【0040】

本発明において、ウレタンポリマーは架橋構造を含まない。ウレタンポリマーの形成に使用されるジオールは、線状(リニア)のジオールであることが好ましい。但し、ウレタンポリマーに架橋構造を形成させないという条件を満たす限りにおいて、ジオールは側鎖状のジオールまたは分岐構造を含むジオールであっても良い。すなわち、本発明の複合フィルムを構成するウレタンポリマーは架橋構造を含まないものであり、したがって、IPN構造とは構造的に全く異なるものである。

40

【0041】

本発明においては、上記ジオールを、アクリル系モノマーへの溶解性、イソシアネートとの反応性等を考慮して、単独あるいは併用して使用することができる。強度を必要とする場合には、低分子量ジオールによるウレタンハードセグメント量を増加させると効果的である。伸びを重視する場合には、分子量の大きなジオールを単独で使用する方が好ま

50

しい。また、ポリエーテルポリオールは、一般的に、安価で耐水性が良好であり、ポリエステルポリオールは、強度が高い。本発明においては、用途や目的に応じて、ポリオールの種類や量を自由に選択することができ、また、塗布する対象物（例えば、支持体、コート層）等の特性、イソシアネートとの反応性、アクリルとの相溶性などの観点からもポリオールの種類、分子量や使用量を適宜選択することができる。

【0042】

ジイソシアネートとしては芳香族、脂肪族、脂環族のジイソシアネート、これらのジイソシアネートの二量体、三量体等が挙げられる。芳香族、脂肪族、脂環族のジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添キシリレンジイソシアネート（HXDI）、イソホロ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、1,5-ナフチレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4-ジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、m-トラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。また、これらの二量体、三量体や、ポリフェニルメタンジイソシアネートが用いられる。三量体としては、イソシアヌレート型、ビュレット型、アロファネート型等が挙げられ、適宜、使用することができる。

【0043】

これらのジイソシアネート類は単独あるいは併用で使用する事ができる。複合フィルムが適用される（塗布等される）対象物（たとえば、支持体、コート層）等の特性、アクリル系モノマーへの溶解性、水酸基との反応性などの観点から、ジイソシアネートの種類、組合せ等を適宜選択すればよい。

【0044】

本発明においては、ウレタンポリマーが、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、水添トリレンジイソシアネート（HTDI）、水添4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート（HMDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、および、水添キシリレンジイソシアネート（HXDI）からなる群から選ばれる少なくとも1種類のジイソシアネートを用いて形成されることが好ましい。

【0045】

本発明において、ウレタンポリマーを形成するためのジオール成分とジイソシアネート成分の使用量は、ジオール成分の使用量は、ジイソシアネート成分に対し、NCO/OH（当量比）が1.1以上、2.0以下であることが好ましく、1.15以上、1.35以下であることがさらに好ましい。NCO/OH（当量比）が1.1未満では、フィルム強度が低下しやすい。また、NCO/OH（当量比）が2.0以下であれば、伸びと柔軟性を十分確保することができる。

【0046】

上記ウレタンポリマーに対し、水酸基含有アクリルモノマーを添加してもよい。水酸基含有アクリルモノマーを添加することにより、ウレタンプレポリマーの分子末端に（メタ）アクリロイル基を導入することができ、（メタ）アクリル系モノマーとの共重合性が付与され、ウレタン成分とアクリル成分との相溶性が高まり、破断強度などのS-S特性の向上を図ることもできる。水酸基含有アクリルモノマーとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等が用いられる。水酸基含有アクリルモノマーの使用量は、ウレタンポリマー100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、更に好ましくは1～5重量部である。

【0047】

複合フィルムには、必要に応じて、通常使用される添加剤、例えば紫外線吸収剤、老化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、光安定剤などを本発明の効果を阻害しない範囲内で添加することができる。これらの添加剤は、その種類に応じて通常の量で用いられる。これらの添加剤は、ジイソシアネートとジオールとの重合反応前に、あらかじめ加えておいてもよいし、ウレタンポリマーと(メタ)アクリル系モノマーとをそれぞれ重合させる前に添加してもよい。

【0048】

本発明における複合フィルムが(メタ)アクリル系ポリマーとウレタンポリマーを含む複合フィルムである場合には、例えば、アクリル系モノマーを希釈剤として、このアクリル系モノマー中でジオールとジイソシアネートとの反応を行ってウレタンポリマーを形成し、アクリル系モノマーとウレタンポリマーとを主成分として含む混合物を仮支持体やコート層(必要に応じて剥離処理されている)等の上に塗布し、光重合開始剤の種類等に応じて、線、線、線、中性子線、電子線等の電離性放射線や紫外線等の放射線、可視光等を照射して硬化させ、その後、仮支持体等を剥離除去することにより、複合フィルムを形成することができる。あるいは、コート層等の上に複合フィルムが積層された形態で得ることもできる。コート層については後述する。

【0049】

具体的には、ジオールをアクリル系モノマーに溶解させた後、ジイソシアネート等を添加してジオールと反応させて粘度調整を行い、これを支持体等に、あるいは、必要に応じて支持体等の剥離処理面に塗工した後、低圧水銀ランプ等を用いて硬化させることにより、複合フィルムを得ることができる。この方法では、アクリル系モノマーをウレタン合成中に一度に添加してもよいし、何回かに分割して添加してもよい。また、ジイソシアネートをアクリル系モノマーに溶解させた後、ジオールを反応させてもよい。この方法によれば、分子量が限定されるということではなく、高分子量のポリウレタンを生成することもできるので、最終的に得られるウレタンの分子量を任意の大きさに設計することができる。

【0050】

この際、酸素による重合阻害を避けるために、支持体等上に塗布した混合物の上に、剥離処理したシート(セパレータ等)をのせて酸素を遮断してもよいし、不活性ガスを充填した容器内に基材を入れて、酸素濃度を下げてもよい。

【0051】

本発明において、放射線等の種類や照射に使用されるランプの種類等は適宜選択することができ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト、殺菌ランプ等の低圧ランプや、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ等の高圧ランプ等を用いることができる。

【0052】

紫外線などの照射量は、要求されるフィルムの特性に応じて、任意に設定することができる。一般的には、紫外線の照射量は、 $100 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $1,000 \sim 4,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、更に好ましくは $2,000 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。紫外線の照射量が 100 mJ/cm^2 より少ないと、十分な重合率が得られないことがあり、 $5,000 \text{ mJ/cm}^2$ より多いと、劣化の原因となることがある。

【0053】

また、紫外線等を照射する際の温度については特に限定があるわけではなく任意に設定することができるが、温度が高すぎると重合熱による停止反応が起こり易くなり、特性低下の原因となりやすいので、通常は 70 以下であり、好ましくは 50 以下であり、更に好ましくは 30 以下である。

【0054】

本発明において、少なくともウレタンポリマーを含む混合物(例えば、ウレタンポリマーとアクリル系モノマーとを主成分とする混合物)には、光重合開始剤が含まれる。光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル、アニソールメチルエーテル等の置換ベンゾインエーテル、 $2,2$ -ジエトキシアセトフェノン、 $2,2$ -ジメトキシ- 2 -フェニルアセトフェノン等の置換ア

10

20

30

40

50

セトフェノン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノン等の置換アルファークトール、2 - ナフタレンスルフォニルクロライド等の芳香族スルフォニルクロライド、1 - フェニル - 1, 1 - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) - オキシム等の光活性オキシムが好ましく用いられる。

【0055】

本発明に係る基材の厚みは、目的等に応じて、例えば被覆保護する対象物の種類や箇所等に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、100 μm 以上であることが好ましく、150 μm 以上であることが更に好ましく、200 μm 以上であることが特に好ましい。また、基材の厚みは、1,000 μm 以下であることが好ましく、750 μm 以下であることが更に好ましく、特に、500 μm 以下であることが好ましい。基材を構成する複合フィルムの厚みは、例えば、自動車のボディーを保護するために用いられるチッピング用途の場合には、50 ~ 500 μm 程度であることが好ましく、更に好ましくは100 ~ 300 μm 程度であることが好ましい。

【0056】

本発明の粘着シートは基材と粘着剤層とを含み、複合フィルムからなる基材は粘着剤層を保持する。粘着剤層は、上記基材の片面または両面に存在するが、基材の上に直接積層されていても良いし、間に他の層等が存在する形態で積層されても良い。粘着剤層を形成する粘着剤は、特に限定されず、例えば、アクリル系、ポリエステル系、ウレタン系、ポリエーテル系、ゴム系、シリコン系、ポリアミド系、フッ素系等の公知の各種粘着剤から一種または二種以上を選択して使用することができる。また、該粘着剤の形態についても特に限定されることなく使用することができ、例えば、溶剤型粘着剤、エマルジョン型粘着剤、水溶性粘着剤、紫外線硬化型粘着剤等の各種の形態の粘着剤を使用することができる。これらの粘着剤には、必要に応じて、粘着付与剤、粘度調整剤、レベリング剤、可塑剤、充填剤、顔料・染料等の着色剤、安定剤、防腐剤、老化防止剤、帯電防止剤等の一般的な添加剤を一種または二種以上含むことができる。低温での接着性や高温での保持性、コスト面等を考慮すると、アクリル系ポリマーをベースポリマー（該粘着剤に含まれるポリマーの主成分）とするアクリル系の粘着剤が好ましい。

【0057】

ここで用いられるアクリル系ポリマーは、典型的には、アルキル（メタ）アクリレート、すなわちアルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステルを主モノマーとする（共）重合体である。例えば、炭素原子数2 ~ 14（より好ましくは炭素原子数4 ~ 10）のアルキルアルコール（メタ）アクリル酸エステルを主モノマーとするアクリル系ポリマーを主体とするアクリル系粘着剤を有する粘着剤層が好ましい。

【0058】

粘着剤の形成方法も特に限定されるものではなく、基材に粘着剤を直接塗布して乾燥する方法、粘着剤を剥離紙（例えば、剥離ライナー）に塗布し、予め粘着剤層を形成しておき、この粘着剤層を基材（複合フィルム）に貼り合わせる方法等を適用することができる。放射線硬化型粘着剤を基材に塗布し、粘着剤層と、フィルムの両方に放射線を照射することにより、基材と粘着剤層を同時に硬化させて、形成する方法も適用することができる。なお、この場合には、粘着剤層と基材は、多層構成となるように塗布することもできる。

【0059】

粘着剤層は、例えば、上記（共）重合組成のアクリル系ポリマーに必要なに応じて粘着付与剤、架橋剤、溶媒等が配合されたアクリル系粘着剤組成物を用いて形成することができる。

【0060】

粘着剤層の厚みは、上記畝の高さと同程度、または、それよりも厚いことが好ましく、例えば約5 μm ~ 150 μm 程度であることが好ましく、より好ましくは約10 μm ~ 100 μm 、特に好ましくは約20 μm ~ 50 μm である。

【0061】

本発明の粘着シートを構成する基材は、柔軟性等の本発明の効果を損なわない範囲内で、複合フィルム的一方の面に表面コート層を設けることができる。表面コート層は、耐候性、柔軟性等の観点から、フッ素またはウレタンを含有するものであることが好ましい。例えば、表面コート層として、フルオロエチレンビニルエーテル層を設けることが好ましい。表面コート層を設けることにより、光沢性、耐摩耗性、防汚性、撥水性等の特性を付与することが可能となり、また、複合フィルム自体の劣化を抑制する効果もある。なお、基材が表面コート層を有する場合には、複合フィルム的一方の面に表面コート層を有し、他方の面に粘着剤層を有する構成とすることが好ましい。

【0062】

コート層の厚みは、2～50 μ mであることが好ましく、より好ましくは5～40 μ mであり、更に好ましくは8～30 μ mである。コート層の厚みが2 μ m未満では、ピンホールなど、コート層が形成されない欠陥部位が発生しやすく、またコート層の特性が十分に発揮できない場合がある。また50 μ mを超えると、コート層の物性が複合フィルムの物性を低下させてしまう場合がある。

【0063】

本発明において基材は、柔軟性等の本発明の効果を損なわない範囲内で、少なくともウレタンポリマーを含有するフィルムの片面または両面に他のフィルムを積層することができる。他のフィルムを形成する材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド（PI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、セルロース系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等のような熱可塑性樹脂のほか、熱硬化性樹脂等が挙げられる。なお、上記コート層を設ける場合には、コート層を基材の最外層の位置に配置することが好ましい。

【0064】

本発明の粘着シートは、上記基材および上記粘着剤層の他に、アプリケーションシートを更に有していても良い。アプリケーションシートは、粘着シートの貼り付け作業を向上させるために、例えば貼付位置決め等のために有効に利用される。アプリケーションシートは粘着剤層が形成されている面とは反対側の面に積層される。なお、基材が表面コート層を含む形態の場合には、表面コート層の上にアプリケーションシートが積層される。

【0065】

本発明に用いられるアプリケーションシートとしては、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等のオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂等からなるフィルム等に、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤等を塗布してなる粘着シート等が挙げられる。

【0066】

本発明において粘着シートは、全光線透過率が80%以上であることが好ましく、さらに好ましくは85%以上であり、特に好ましくは90%以上である。粘着シート of 全光線透過率が80%以上であれば、被着体へ貼着した際に優れた透明性を発揮することができ、外観の意匠性を満足させることができる。

【0067】

本発明の剥離ライナー付き粘着シートを構成する剥離ライナーは、積層構造であって、粘着剤層側の表面を構成するA層と、該A層を支持するB層とを少なくとも有する。

【0068】

該剥離ライナーの厚さ（畝の頂部から測定した厚さ、すなわち畝の高さこみの厚さをいう。）は、特に限定されるものではないが、例えば約50 μ m～500 μ m程度であることができ、好ましくは約50 μ m～300 μ m程度であり、更に好ましくは約100 μ m～300 μ m程度である。

【0069】

ここに開示される剥離ライナー付き粘着シートは、例えば、図1に模式的に示される断面構造を有するものであり得る。図1に示す剥離ライナー付き粘着シート1は、基材22と該基材の片面に設けられた粘着剤層24とを有する粘着シート20と、その粘着剤層24上に配置された剥離ライナー10とを備える。

剥離ライナー10は、粘着剤層側の表面を構成するA層（表面層）12と、該A層を支持するB層（支持層）14とを少なくとも有する積層構造に形成されている。剥離ライナー10は、支持層14の背面（表面層12が設けられた側とは反対側）に背面層（図示せず）が設けられた三層構造であっても良い。

【0070】

剥離ライナー10の粘着剤層側表面10Aには、該表面10Aを一の方向（図1の紙面に垂直な方向）に横切って直線状に延びる複数の畝2Aからなる第一畝群121と、該畝2Aと直交する方向（図1の左右方向）に表面10Aを横切って直線状に延びる複数の畝2Bからなる第二畝群122とが設けられている。畝2Aおよび畝2Bは、それぞれ所定のピッチで（典型的には略同一のピッチで）互いに平行に配置されている。そして、畝2Aと畝2Bとが交点で連絡することにより、全体として格子状の凸部120が形成されている。換言すれば、剥離ライナー10の粘着剤層側表面10Aは、第一畝群121および第二畝群122によって格子状に仕切られている。これにより、畝2Aと畝2Bとに縦横を囲まれた（区画された）複数の部分領域124が形成されている。この粘着剤層側表面10Aには剥離性が付与されている。

なお、剥離ライナー10の背面10Bは、平滑であってもよく、必要に応じて粘着剤層側表面10Aと同様のまたは異なる凹凸形状が全体または一部範囲に付与されていてもよい。該背面10Bは剥離処理されていなくてもよく、必要に応じて剥離処理されていてもよく、例えば、上記表面10Aと同様に剥離処理されていてもよい。

【0071】

粘着シート20を構成する粘着剤層24の表面には、粘着剤層側表面10Aの形状を反映して、複数の溝3Aからなる第一溝群241と、該畝3Aと直交して直線状に延びる複数の溝3Bからなる第二溝群242とが設けられている。そして、溝3Aと溝3Bとが交点で連絡（連通）することにより、全体として格子状の凹部240が形成されている。溝3Aおよび溝3Bに縦横を囲まれた部分は、相対的に突出した初期接着領域（接着面）244となっている（図3参照）。

【0072】

かかる構成の粘着シート20から剥離ライナー10を剥がして上記格子状凹部240を有する粘着剤層24の表面を露出させ、その粘着剤層24を適当な圧力で被着体に圧着すると、初期接着領域244が被着体に密着する一方、格子状凹部240と被着体表面との間に縦横に延びる空気抜け経路（流体通路）が形成される。該経路を通じて、粘着シート20の貼付時に混入し得る空気を外部に追い出すことができる。

【0073】

ここで、剥離ライナー10の表面形状（例えば、畝2A、2Bの断面形状、直線性、連続性、ピッチ等のうち一または二以上）が所望の形状（設計形状）から歪んでいると、該歪みが溝3A、3Bの形状にも反映されてしまう。その結果、溝3A、3Bにより形成されるべき空気抜け経路が部分的に設計形状よりも狭くなったり該経路の長手方向の形状が乱れたりすることによって外部に向かう空気のスムーズな流れが妨げられ、さらには該経路に途切れ（詰まり）が生じて溝の一部が空気の追い出しに寄与し得なくなったりすることがあり得る。かかる事象は上記溝の空気抜け経路としての利用効率を低下させ、ひいては粘着シートの空気抜け性を低下させる。粘着剤層を構成する粘着剤として比較的柔らかいものを用いる場合や、粘着シートの貼り付けを比較的高い雰囲気温度（例えば35程度）で行う場合には、上記事象による空気抜け性の低下が特に顕在化しやすい。

【0074】

本発明に係る剥離ライナー付き粘着シートによると、表面形状の高精度化に適した剥離

10

20

30

40

50

ライナー 10 を用いることにより、粘着剤層に溝 3 A , 3 B を高精度に形成し、これにより該溝を空気抜け経路としてより効率よく（無駄なく）機能させることができる。したがって、接着面 2 4 4 の過度の細分化を要することなく良好な空気抜け性を確保し得る。

【 0 0 7 5 】

各畝の断面（畝の延びる方向に対して垂直な断面）の形状は、例えば図 1 に示すような台形状（下辺よりも上辺が短い台形状）であっても良いし、あるいは、長方形状、逆 V 字状、逆 U 字状、半円状等の各種形状であっても良い。上記畝の高さ（図 2 中の L C ）は、例えば約 5 μm ~ 50 μm 程度であり得る。該畝の高さ L C を約 15 μm ~ 50 μm （好ましくは約 20 μm ~ 50 μm 、例えば約 20 μm ~ 30 μm ）程度とすることにより、より良好な空気抜け性を示す粘着シートが実現され得る。なお、上記畝の高さ L C は粘着剤層の厚さと同程度またはそれよりも小さいことが好ましく、通常は粘着剤層の厚さの約 30 ~ 90 %（例えば約 50 ~ 80 %）とすることが適当である。

10

【 0 0 7 6 】

上記畝の基部（底部）の幅（図 2 中の L B ）は、例えば約 15 μm ~ 200 μm （好ましくは約 30 μm ~ 150 μm 、さらに好ましくは約 25 μm ~ 80 μm ）程度であり得る。畝の頂部の幅（図 2 中の L D ）は、約 1 μm ~ 50 μm （典型的には約 3 μm ~ 30 μm 、ただし L B の長さよりも短い）ことが好ましい。各畝の断面形状（高さ、幅等）は同一であってもよく異なってもよい。例えば、各畝の断面形状を略同一とすることが出来る。また、互いに異なる断面形状の畝が規則的にあるいはランダムに設けられていてもよい。上記畝群を構成する畝の基部間の距離（図 2 中の L A ）は、典型的には 500 μm を超えて 1500 μm 以下であり、好ましくは約 550 μm ~ 1250 μm であり得る。上記基部間の距離 L A が約 600 μm 以上（典型的には約 600 μm ~ 1250 μm ）であってもよく、該距離 L A が約 800 μm 以上（典型的には約 800 μm ~ 1200 μm ）であってもよい。互いに交差する複数の畝群を有する構成の場合、各畝群に属する個々の畝の断面形状は同一であってもよく異なってもよい。また、各畝群に属する畝のピッチは同一であってもよく異なってもよい。

20

なお、図 4 には、例えば図 3 の破線 X Y で切断した時の粘着シートの状態、すなわち、図 1 に示す粘着シートの部分断面図を示すが、L a は粘着剤層の凸部の幅であり、剥離ライナーの L A から反映された部分であり、L b は粘着剤層の凹部上面の幅であって、剥離ライナーの L B から反映された部分であり、L c は粘着剤層の凹部の深さであって、剥離ライナーの L C から反映された部分である。

30

【 0 0 7 7 】

ここに開示される技術において、剥離ライナーの粘着剤層側表面を構成する層（A 層）は、リン系酸化防止剤を含まないか、あるいは該酸化防止剤の含有割合が約 0 . 0 1 質量 % 以下のポリオレフィン系樹脂組成物により形成されていることが好ましい。

ここでポリオレフィン系樹脂組成物とは、オレフィンを主モノマー（主構成単量体）とするオレフィン系重合体をベースポリマー（ポリマー成分のなかの主成分）とする樹脂組成物をいう。上記オレフィン系重合体は、例えば、炭素数 2 ~ 10 の α -オレフィンの単独重合体または該オレフィンを主構成単量体とする共重合体であり得る。

【 0 0 7 8 】

40

A 層を構成するポリオレフィン系樹脂組成物は、例えば、プロピレン系重合体をベースポリマーとするポリプロピレン系樹脂（PP 樹脂）組成物であり得る。ここで、上記「プロピレン系重合体」の概念には、プロピレンの単独重合体（ホモポリプロピレン、典型的にはアイソタクチックポリプロピレン）、プロピレンと他のオレフィン（例えば、炭素原子数が 2 , 4 ~ 10 の α -オレフィンから選択される一種または二種以上）との共重合体、プロピレンと他のオレフィンおよび / またはオレフィン以外のモノマーとの共重合体、のいずれもが包含され得る。該共重合体は、ランダム共重合体（ランダムポリプロピレン）であってもよくブロック共重合体であってもよい。また、二種以上のプロピレン系重合体（例えば、ホモポリプロピレンとランダムポリプロピレンとの組み合わせ、共重合組成の異なる二種類のランダムポリプロピレンの組み合わせ等）を任意の割合で含有する PP

50

樹脂組成物であってもよい。

【0079】

A層を構成するポリオレフィン系樹脂組成物は、また、エチレン系重合体をベースポリマーとするポリエチレン系樹脂（PE樹脂）組成物であり得る。上記エチレン系重合体は、エチレンの単独重合体であってもよく、エチレンと他のオレフィン（例えば、炭素原子数が3～10の - オレフィンから選択される一種または二種以上）との共重合体であってもよく、エチレンと他のオレフィンおよび/またはオレフィン以外のモノマー（例えば、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のエチレン性不飽和モノマーから選択される一種または二種以上）との共重合体であってもよい。上記エチレン系重合体としては、いわゆる低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）等のいずれも使用可能である。

10

【0080】

上記ポリオレフィン系樹脂組成物は、必要に応じて、ベースポリマー以外のポリマー成分を副次的に含有するものであり得る。かかる副次的ポリマー成分は、ベースポリマーと相溶性あるいは非相溶性の各種ポリマーであり得る。該副次的ポリマー成分の含有割合（二種以上の副次的ポリマー成分を含む場合にはそれらの合計量）は、例えば、ベースポリマー100質量部に対して70質量部以下（典型的には0.1～70質量部）、好ましくは50質量部以下（典型的には0.1～50質量部）、より好ましくは20質量部以下（典型的には0.1～20質量部）の範囲であり得る。上記副次的ポリマー成分の含有割合がベースポリマー100質量部に対して5質量部以下（典型的には0.1～5質量部）であってもよい。

20

【0081】

剥離ライナーの好ましい一つの態様では、上記A層が、プロピレン系重合体（例えばホモポリプロピレン）に加えて上記副次的ポリマー成分としてのエチレン系重合体（例えばLDPE、典型的にはLLDPE）を含有するPP樹脂組成物により形成されている。該エチレン系重合体の含有量は、例えば、プロピレン系重合体100質量部に対して約1～50質量部（好ましくは約5～20質量部）程度であり得る。例えば、プロピレン系重合体にエチレン系重合体をブレンドしてなり、他のポリマー成分を実質的に含有しないPP樹脂組成物を好ましく使用し得る。

30

【0082】

なお、一般にPP樹脂はPE樹脂に比べて耐熱性が高い。したがって、A層がPP樹脂製である剥離ライナーは、剥離処理の際等に加熱（例えば145℃程度に加熱）されたときの熱歪みをより高度に抑制し得るという利点を有する。一方、A層がPE樹脂製である剥離ライナーは、所定の表面形状を付与する（例えばエンボス加工を行う）際の成形性がより高いという利点を有する。PE樹脂製のA層を備える剥離ライナーでは、本発明を適用することによる形状精度向上効果がよりよく発揮され得る。

【0083】

上記ポリオレフィン系樹脂組成物は、本発明の効果を顕著に損なわない範囲で、一般にポリオレフィン系樹脂組成物用の添加剤として知られている各種成分を必要に応じて含有することができる。かかる成分としては、酸化防止剤、中和剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、着色剤（顔料、染料等）等が例示される。例えば、プロピレン系重合体100質量部に対してTiO₂等の顔料を約5～20質量部の割合で含有する組成のPP組成物であり得る。

40

【0084】

上記酸化防止剤としては、フェノール系、リン系（フォスファイト系）、硫黄系、アミン系等の、従来公知の各種酸化防止剤を使用し得る。フェノール系酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール等のモノフェノール系酸化防止剤；2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-*t*-

50

ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等のビスフェノール系酸化防止剤;1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン等の高分子フェノール系酸化防止剤;が挙げられる。リン系(フォスファイト系)酸化防止剤の例としては、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリフェニルフォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイト等が挙げられる。硫黄系酸化防止剤の例としては、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート等が挙げられる。アミン系酸化防止剤の例としては、フェニル- -ナフチルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

【0085】

このような酸化防止剤は、一種類を単独でまたは二種類以上を適宜組み合わせ用いることができる。ただし、上記A層を形成するポリオレフィン系樹脂組成物がリン系の酸化防止剤を含有する場合(他の酸化防止剤と併用する場合を含む。)、上記組成物における該リン系酸化防止剤の含有割合は約0.01質量%を上限とする。これは、リン系酸化防止剤を上記割合よりも多く含むポリオレフィン系樹脂組成物から形成された層の表面に剥離剤(特に、白金を硬化触媒とする付加硬化タイプのシリコン系剥離剤(以下、「特定剥離剤」と称することもある))を塗布すると、該剥離剤の硬化が上記酸化防止剤によって阻害され得るためである。かかる硬化阻害(換言すれば、剥離剤の硬化不良)が生じると未硬化の剥離剤量が増加しやすくなる。該未硬化の剥離剤は、粘着シートの粘着剤層に移行し、該粘着シートの貼付対象物(被着体)を汚染する等の不都合を生じ得る。また、上記未硬化の剥離剤が粘着剤層に移行することは、粘着性能(曲面接着性、接着性、凝集性等)に不利な影響を与え得る。さらに、剥離剤が硬化不良であると本来の剥離性能が発揮されず、粘着シートから剥離ライナーを分離する際の剥離力(ライナー剥離力)が高くなりすぎる場合がある。粘着剤層側表面に畝が形成された態様の剥離ライナーや、粘着シートから剥離ライナーを剥離しつつ該粘着シートを被着体に連続的に貼り付ける貼付装置(貼付治具)を用いて貼り付けられることが想定される剥離ライナー付き粘着シート用の剥離ライナーでは、剥離剤の硬化阻害を防止して上記ライナー剥離力を適切に制御する意義が特に大きい。

【0086】

かかる硬化阻害防止の観点からは、A層を構成するポリオレフィン系樹脂組成物がリン系酸化防止剤を実質的に含有しないことが好ましいが、実用上の種々の要因(コスト、加工性等)を考慮すると、硬化阻害が問題とならない程度の割合(約0.01質量%以下、例えば0.005質量%以上0.01質量%未満の割合)でリン系酸化防止剤を含有するポリオレフィン系樹脂組成物をも好ましく採用し得る。

上記硬化阻害防止の観点からは、上記A層を形成するポリオレフィン系樹脂組成物は、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤のいずれも含有しないか、あるいはこれらの酸化防止剤の合計含有割合が約0.01質量%以下(典型的には0.001~0.01質量%、例えば0.005質量%以上0.01質量%未満)であることが好ましい。

【0087】

上記A層を形成するポリオレフィン系樹脂組成物は、造核剤(例えば、リン酸エステル塩系、カルボン酸エステル塩系、ソルビトール系等)を実質的に含有しないことが好ましい。これは、造核剤を含む組成物から形成された層の表面に剥離剤(特に、上記特定剥離剤)を塗布すると、該剥離剤の硬化が上記造核剤によって阻害され得るためである。

【0088】

本発明に係る剥離ライナーの粘着剤層側の表面は剥離剤で剥離処理されていることが好ましい。該剥離剤（離型剤ともいう。）は、シリコン系剥離剤、フッ素系剥離剤、長鎖アルキル系剥離剤、脂肪酸アミド系剥離剤、シリカ粉等の、従来公知の各種剥離剤であり得る。本発明にとって好ましい剥離剤としては熱硬化型のシリコン系剥離剤が例示される。熱硬化型シリコン系剥離剤としては、付加硬化タイプおよび縮合硬化タイプのいずれも使用可能であるが、なかでも付加硬化タイプのシリコン系剥離処理剤が好ましい。この種の剥離処理剤では、一般に硬化触媒として白金（Pt）触媒またはロジウム（Rh）触媒が用いられる。硬化容易性等の観点から、通常は白金触媒がより好ましく使用される。

【0089】

好ましい一態様では、上記剥離剤として、白金を硬化触媒とする付加硬化タイプのシリコン系剥離剤（特定剥離剤）を使用する。剥離剤として上記特定剥離剤を選択し、且つ該剥離剤による被処理面（表面層）がリン系酸化防止剤（硬化阻害物質）を含まないかその含有割合が低く抑えられていることによって、より熱負荷の少ない（低温および/または短時間の）硬化条件によっても該剥離剤を適切に硬化させることができる。これにより剥離処理時の加熱による表面形状の歪みを抑制し、高精度な表面形状を有する剥離ライナーを得ることができる。また、剥離剤を硬化阻害が防止されることにより、未硬化の剥離剤の残存量を抑えて粘着シートの性能をよりよく発揮させ得る。また剥離剤の硬化不良を防止して所望のライナー剥離力を実現することができ、例えば、剥離剤の硬化不足のために剥離力が過剰に高くなる事象を防止することができる。

上記特定剥離剤の硬化条件としては、約100～170（より好ましくは約120～160、特に好ましくは約130～150）程度の温度を好ましく採用することができる。また、該温度に加熱する時間は例えば約10分以下（典型的には約10秒～10分）とすることができ、好ましくは約15秒～5分（特に好ましくは約30秒～2分）程度とすることが好ましい。

【0090】

剥離剤（好ましくは特定剥離剤）の使用量は特に限定されず、例えば従来の一般的な剥離ライナーにおける剥離剤の使用量と同程度の使用量とすることができる。好ましい一態様では、剥離ライナー1m²当たり（該ライナーの投影面積を基準とする。すなわち、表面の凹凸による面積増加分を含まない。）、固形分換算で約0.05～5g/m²（好ましくは約0.1～1g/m²）の剥離剤を使用する。剥離剤の使用量が少なすぎると剥離性の付与効果が不足気味となることがある。剥離剤の使用量が多すぎると、剥離処理後において未硬化の剥離剤の残存量が多くなりがちである。好ましい一態様では、後述するシリコン移行率が0.2質量%未満となるように、剥離剤の種類、使用量および硬化条件を設定する。このようにシリコン移行率の低い（剥離剤の未硬化物が少ない）剥離ライナーを用いて構築された剥離ライナー付き粘着シートによると、粘着シートの性能（例えば、接着性、凝集性、曲面接着性等のうち少なくとも一つ）がよりよく発揮され得る。

【0091】

ここに開示される技術における剥離ライナーは、上記A層（表面層）を支持するB層（支持層）を備える。このようにA層がB層に支持された積層構造を有することは、複数の性質（例えば、剥離ライナーの平均線膨張係数と表面の成形性）をバランスよく実現する上で有利である。B層（支持層）としては、25～40の間における平均線膨張係数がA層（表面層）よりも小さいものが好ましい。A層（表面層）を構成するポリオレフィン系樹脂組成物の平均線膨張係数は一般に 7×10^{-5} /よりも大きいことから、B層（支持層）としては上記係数が 7×10^{-5} /よりも小さい（典型的には約 1×10^{-5} ～ 6×10^{-5} /程度、好ましくは約 1×10^{-5} ～ 3.5×10^{-5} /程度）ものを選択し、A層（表面層）とB層（支持層）とが積層された剥離ライナー全体としての平均線膨張係数が約 7×10^{-5} /以下（好ましくは約 5×10^{-5} /以下、より好ましくは約 1×10^{-5} ～ 5×10^{-5} /）となるように構成することが好ましい。

【0092】

B層（支持層）の構成材料として、例えば、上質紙、グラシン紙、和紙、クラフト紙等の紙を好ましく採用し得る。なかでも好ましいものとして上質紙およびグラシン紙が挙げられる。他の好適例としては、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等のポリエステル樹脂（ポリエステルをベースポリマーとする樹脂をいう。）が挙げられる。なかでもポリエチレンテレフタレート系樹脂（PET）製の支持層が好ましい。

【0093】

剥離ライナーがA層（表面層）とB層（支持層）とからなる二層構造の場合には、構成が簡単であることから製造が容易であり、材料コストの点でも有利である。該剥離ライナーは、さらに、他の一または二以上の層を含んでもよく、例えば、B層（支持層）の裏面に背面層を積層した三層構造でもよい。かかる構成の剥離ライナーは、湿度変化等に起因する反り（カール）が生じにくいので好ましい。B層（支持層）が紙製である場合には、背面層を有する構成とすることが特に有効である。

【0094】

背面層の構成材料は、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂材料であり得る。例えば、平均線膨張係数がA層（表面層）と概ね同程度の背面層を好ましく採用し得る。これにより、温度変化等に起因する剥離ライナーの反りを抑制する効果が得られる。かかる効果は、B層（支持層）が紙製である場合およびPET等の樹脂製である場合のいずれにも発揮され得る。背面層を構成するポリオレフィン系樹脂組成物としては、リン系酸化防止剤を実質的に含有しないもの、該酸化防止剤を0.01質量%以下の割合で含むもの、および該酸化防止剤を0.01質量%を超えて含むもののいずれも好ましく使用し得る。また、背面層を構成するポリオレフィン系樹脂組成物には、造核剤を含むものおよび含まないもののいずれも好ましく使用し得る。生産性等の観点からは、同じポリオレフィン系樹脂組成物から形成されたA層（表面層）および背面層を備える剥離ライナーが好ましい。

なお、B層（支持層）および必要に応じて設けられる背面層の厚さは特に限定されず、剥離ライナーの総厚さおよびA層（表面層）の構成（厚さ、材質等）に応じて、該剥離ライナー全体としての平均線膨張係数が上記範囲となるように適宜設定することができる。

【0095】

図1に示す構成の剥離ライナー付き粘着シートは種々の方法で製造することができる。以下に説明する。

まず、剥離ライナーの製造方法の一例として、表面層（A層）形成用のポリオレフィン系（PE系、PP系等）樹脂組成物を用意し、該表面層形成用組成物を加熱溶融させた状態で支持層（B層）用シート材（紙、PETフィルム等）の表面に層状に付与する（ex. 押出しラミネート法）。そして、該表面層形成用組成物（押出物）を冷却固化させつつ圧縮（プレス）してその表面に畝を形成し（インラインエンボス加工）、該表面を剥離剤（好ましくは特定剥離剤）で処理する方法が挙げられる。

【0096】

また、上記溶融状態の表面層形成用組成物を支持層用シート材の表面に層状に付与していったん冷却することにより表面がフラットな積層シート（支持層用シート材およびポリオレフィン系樹脂層を備える。）を形成した後、該積層シートを構成するポリオレフィン系樹脂層を熱プレス等によりエンボス加工して表面に畝を形成し（オフラインエンボス加工）、次いで該表面を剥離剤で処理してもよい。あるいは、上記積層シートを構成するポリオレフィン系樹脂層の表面を剥離剤で処理した後、該表面をエンボス加工（型押し）して畝を形成してもよい。このように剥離処理された表面にエンボス加工を施す態様によると、剥離処理時の加熱に起因して表面形状が歪む事象を回避する（畝形成後の熱負荷を軽減する）ことができる。また、エンボス型からのポリオレフィン系樹脂層の型抜け性がよいという利点がある。

【0097】

他の製造方法として、表面層形成用ポリオレフィン系樹脂組成物を適当な溶媒に溶解または分散させた液状物を支持層用シート材の表面に層状に付与して乾燥させることにより

表面がフラットな積層シートを形成し、該積層シートを構成するポリオレフィン系樹脂層をエンボス加工して表面に畝を形成した後に該表面を剥離剤で処理するか、あるいは該ポリオレフィン系樹脂層の表面を剥離剤で処理した後に該表面にエンボス加工を施す方法が挙げられる。

さらに他の製造方法として、支持層形成用の樹脂組成物（例えばPET）と表面層形成用組成物とを共押出成形し、その押出物を冷却しつつプレスして上記表面層形成用組成物から形成された層の表面に畝を形成し、次いで該表面を剥離剤で処理する方法が挙げられる。また、支持層形成用の樹脂組成物と表面層形成用組成物とを共押出成形していったん冷却することにより表面がフラットな積層シート（支持層およびポリオレフィン系樹脂層を備える。）を形成し、該積層シートを構成するポリオレフィン系樹脂層をエンボス加工した後に該表面を剥離剤で処理するか、あるいは該ポリオレフィン系樹脂層の表面を剥離剤で処理した後に該表面にエンボス加工を施してもよい。

【0098】

また、表面層形成用ポリオレフィン系樹脂組成物を単独で成形してなるポリオレフィン系樹脂フィルムを用意し、該樹脂フィルムを支持層用シート材（紙、PETフィルム等）に重ねて圧着することにより両者を積層一体化するとともに上記フィルムの表面にエンボス加工を施し、次いで該表面を剥離処理してもよい。あるいは、上記積層一体化された樹脂フィルムの表面に剥離処理を施し、次いでエンボス加工を施してもよい。また、上記ポリオレフィン系樹脂フィルムの片面に剥離処理を施しておき、該樹脂フィルムの他面を支持層用シート材に重ねて圧着しつつ、あるいは圧着した後に、該フィルムの表面にエンボス加工を施してもよい。

【0099】

上記エンボス加工（表面形状の付与）を行う際の加熱温度は、表面層の材質がPP樹脂である場合には例えば約190以下（典型的には約120～190）とすることができ、生産性等の観点から約140～180程度とすることが好ましい。また、表面層の材質がPP樹脂である場合には例えば約150以下（典型的には約90～150、好ましくは約110～130）程度とすることが好ましい。

【0100】

粘着シートを構成する粘着剤層は、例えば、適当な粘着剤組成物を基材に直接付与（典型的には塗布）し、該組成物を必要に応じて乾燥および/または硬化させることにより形成され得る（直接法）。その後、該粘着剤層に剥離ライナーを重ね合わせ、必要に応じてプレスすることにより、該ライナー表面の凹凸形状を粘着剤層に反映させた剥離ライナー付き粘着シートを形成することができる。

【0101】

あるいは、上記粘着剤組成物を剥離ライナー（A層の表面）に付与し、粘着剤組成物を必要に応じて乾燥および/または硬化させることにより剥離ライナー上に粘着剤層を形成し、その粘着剤層付きライナーに粘着シート基材を重ね合わせて該基材に粘着剤層を転写することによって剥離ライナー付き粘着シートを形成してもよい（転写法）。該転写法を採用する場合には、剥離ライナーに付与した粘着剤組成物を乾燥させる際の加熱温度を約140以下とすることが好ましく、約130以下（例えば約60～130）とすることがより好ましい。

【実施例】

【0102】

以下に実施例を用いて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特にことわりがない限り、部は質量部を意味し、%は質量%を意味する。また、以下の実施例において使用された測定方法および評価方法を下記に示す。

【0103】

（測定方法および評価方法）

（1）厚さおよび形状

10

20

30

40

50

1) 剥離ライナーの総厚さ[μm]は、最小読み取り値1/1000mmのダイヤルゲージを用いて測定した。

2) 剥離ライナーを構成する各層の厚さは、該ライナーを厚み方向に切断した断面を電界放出型走査電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクノロジーズ製品のFE-SEM、商品名「S-4800」)にて300倍の倍率で観察することにより測定した。

3) 剥離ライナーおよび粘着剤層の表面形状は、該表面をレーザ顕微鏡(オリンパス株式会社製品、商品名「LEXTOLS3000」)で観察することにより測定した。

【0104】

(2) 平均線膨張係数

剥離ライナーの長手方向に沿って、該剥離ライナーを長さ約10mm、幅約3mmの短冊状に切断した。この試験片について、熱機械分析(Thermomechanical Analysis; TMA)により25 ~ 40 下における平均線膨張係数[1/]を求めた。上記熱機械分析は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の熱・応力・歪測定装置、型式名「EXSTAR6000 TMA/SS」を用いて、以下の測定条件にて行った。

測定モード: 引張り法、

測定荷重: 19.6mN、

温度プログラム: -20 から100 まで5 /分の速度で昇温。

【0105】

(3) 空気抜け性

剥離ライナー付き粘着シートを長手方向に沿って長さ70mm、幅25mmの短冊状に切断して試験片を作製し、35 の雰囲気下に1時間保持した。その後、35 の雰囲気下で試験片から剥離ライナーを剥がして粘着剤層を露出させ、2kgの穴開きローラ(直径8mm、深さ3mmの穴を開けたゴムシートをローラの外周に巻きつけたもの)を用いて長さ76mm、幅26mmのスライドガラスに圧着することにより、粘着剤層とスライドガラスとの間に意図的に気泡だまりを形成した。

【0106】

上記気泡だまり以外の圧着部分をスライドガラスの裏面(粘着シートを貼り付けた面とは反対側の面)から光学顕微鏡(株式会社キーエンス製品、デジタルマイクロスコープ、型式「VHX-100F」)により観察し、粘着剤層とガラスとの間に溝(空気抜け通路)が残存しているかどうか(溝残存性)を確認した。

【0107】

さらに、35 雰囲気下にて、上記気泡だまりを形成した試験片上に2kgのローラを一往復させた後、これによる気泡排出の程度をスライドガラスの裏面から確認した。気泡が全て排出された(すなわち、気泡だまりが消失した)場合には空気抜け性が「良好」、気泡だまりが残った場合には「不良」とした。

【0108】

(4) 貼付時の寸法安定性

剥離ライナー付き粘着シートを、幅5cm×長さ20cmに切断した後、35 の雰囲気下にて1時間保持し、その後、剥離ライナーを除去し、イソプロピルアルコールで洗浄したメタクリル板(アクリライト、三菱レイヨン株式会社製)にハンドローラーで圧着した。粘着シートの終端が、終端目標点を大きく越えて(すなわち、1.0mm以上越えて)貼り付けられた場合には、貼付時の寸法安定性が「不良」と表示し、粘着シートの終端位置が終端目標点から1.00mm未満であれば「良好」と表示した。

【0109】

(実施例1)

《複合フィルム用塗布液の作製》

冷却管、温度計、および攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル系モノマーとして、アクリル酸(AA)を5部、イソボルニルアクリレート(IBXA)を35.5部、アクリル酸n-ブチル(BA)を9.5部と、ポリオールとして、ポリオキシテトラメチレング

10

20

30

40

50

リコール（PTMG）（数平均分子量650、三菱化学（株）製）を36.4部とを投入し、攪拌しながら、水添キシリレンジイソシアネート（HXDI）の13.6部を滴下し、65で10時間反応させた。その後、4-ヒドロキシブチルアクリレート（2部）滴下した後、65で1時間反応させて、ウレタンポリマー-アクリル系モノマー混合物を得た。

【0110】

その後、架橋剤として、トリメチロールプロパントリアクリレート（3部）添加し、光重合開始剤として、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（チバ・ジャパン社製の「IRGACURE 819」）を0.15部、紫外線吸収剤として、2-（4,6-ビス（2,4-ジメチルフェニル）-1,3,5-トリアジン-2-イル）-5-ヒドロキシフェニルとオキシラン〔（C10~C16、主としてC12~C13のアルキルオキシ）メチルオキシラン〕との反応生成物と、1-メトキシ-2-プロパノールとからなる紫外線吸収剤（チバ・ジャパン社製の「TINUVIN 400」）を1.25部、および光安定剤として、デカン二酸ビス（2,2,6,6-テトラメチル-1-（オクチルオキシ）-4-ピペリジニル）エステル、1,1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物（チバ・ジャパン社製の「TINUVIN 123」）を1.25部添加して、ウレタンポリマーとアクリル系モノマーの混合物（複合フィルム用塗布液）を得た。

【0111】

《表面コート層用塗布液の作製》

フルオロエチレンビニルエーテルのキシレンおよびトルエンによる溶解液（旭硝子（株）製の「LF600」、固形分50重量%含有）の100部に、硬化剤として、10.15部のイソシアネート系架橋剤（日本ポリウレタン（株）製の「コロネートHX」）と、触媒として、3.5部のジブチル錫ラウリン酸のキシレン希釈液（固形分濃度が0.01%）と、希釈溶媒として、101部のトルエンとを添加して、表面コート層用塗布液（固形分率28%）を作製した。

【0112】

《基材の作製》

得られた表面コート層用塗布液を、仮支持体1として剥離処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ75μm）の上に塗布し、温度140で3分間乾燥および硬化させてフルオロエチレンビニルエーテル層を形成した。なお、乾燥後の表面コート層の厚みは10μmであった。

【0113】

得られた表面コート層の上に、作製した複合フィルム用塗布液を、硬化後の厚みが290μm（表面コート層の厚みも含めると300μm）と成るように塗布し、この上にセパレータとして剥離処理したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを重ねた。このPETフィルム面に、メタルハライドランプを用いて紫外線（照度290mW/cm²、光量4,600mJ/cm²）を照射して硬化させて、仮支持体1の上に複合フィルム（表面コート層を備えている）を形成した。その後、剥離処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（セパレータ）を剥がした後、140で3分間乾燥させて、未反応の残存アクリル系モノマーを乾燥させ、基材を得た。

【0114】

《粘着剤層組成物の作製》

モノマー成分として、イソノニルアクリレート90部およびアクリル酸10部を混合した混合物に、光重合開始剤として、商品名「イルガキュア 651」（チバ・ジャパン社製）を0.05部と、商品名「イルガキュア 184」（チバ・ジャパン社製）を0.05部とを配合した後、粘度が約15Pa・s（BH粘度計No.5ローター、10rpm、測定温度30）になるまで紫外線を照射して、一部が重合したアクリル組成物（UVシロップ）を作製した。

【0115】

得られたUVシロップの100部に対して、トリメチロールプロパンアクリレート(0.2部、ヒンダードフェノール型酸化防止剤(チバ・ジャパン社製の商品名「イルガノックス1010」)を1部添加して粘着剤組成物を作製した。

【0116】

《剥離ライナーの作製》

坪量 100 g/m^2 の上質紙の両面に線状低密度ポリエチレン(LDPE)を押出ラミネートしてPE層を形成した。LDPEとしては、住友化学株式会社製品、商品名「スミカセンCE4009」(リン系酸化防止剤を含有しないLDPE。以下、これを「PE-0」と表記することがある。)を使用した。これにより、上質紙(支持層)の両面にPE層を有する三層構造のシートを作製した。この積層シートの総厚さは $173\text{ }\mu\text{m}$ であり、そのうち支持層の厚さは $119\text{ }\mu\text{m}$ 、各PE層の厚さは $27\text{ }\mu\text{m}$ であった。

10

次いで、一方のPE層の表面(被処理面)に剥離処理を施した。具体的には、市販の付加硬化タイプのシリコン系剥離剤(白金触媒使用、無溶剤型)を上記被処理面に約 1.0 g/m^2 の塗布量となるように塗布し、 125°C で1分間加熱して硬化させた。

【0117】

上記剥離処理された表面に熱プレス加工を施して、図1に示すような、互いに直交する第一の畝群および第二の畝群からなる格子状の凸部を上記表面(粘着剤層側表面)に形成した。第一の畝群および第二の畝群を構成する畝の断面形状およびピッチはいずれも同一であり(この点は後述する実施例2~12、比較例1~3についても同様である。)、実施例1ではピッチが $1270\text{ }\mu\text{m}$ 、隣り合う畝の基部間の距離LAが $1209\text{ }\mu\text{m}$ 、各畝の基部の幅(畝の断面形状における台形の下辺の長さに該当する。)LBが $61\text{ }\mu\text{m}$ 、各畝の高さ(上記台形の高さに該当する。)LCが $22\text{ }\mu\text{m}$ である(図2参照)。また、上記第一の畝群および第二の畝群と剥離ライナーの長手方向とのなす角度は 45° である。なお、上記プレス加工は、上ヒータ温度設定 100°C 、下ヒータ温度設定 145°C 、プレス圧力 6 MPa 、プレス時間5分の条件で行った。このようにして実施例1に係る剥離ライナーを得た。

20

【0118】

《剥離ライナー付き粘着シートの作製》

この剥離ライナーの粘着剤層側の表面に、作製した粘着剤組成物を最終的な厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した後、この上にセパレータとして剥離処理したPETフィルムを重ね被覆した。次いで、該PETフィルム面にメタルハライドランプを用いて紫外線(照度 290 mW/cm^2 、光量 $4,600\text{ mJ/cm}^2$)を照射して硬化させた後、 140°C で3分間乾燥させて未反応の残存アクリル系モノマーを乾燥させ、該剥離ライナー上に粘着剤層(セパレータ付き)を形成した。

30

該セパレータを除去し、露出した粘着剤層を、得られた基材の複合フィルム面に重ねて貼り合わせ、剥離ライナー付き粘着シート(表面コート層/複合フィルム/粘着剤層/剥離ライナー)を作製した。

【0119】

(実施例2~6)

実施例1とは異なる形状のエンボス型を用いて上記熱プレス加工を行うことにより、表1に示すピッチおよび断面形状で互いに直交する第一の畝群および第二の畝群からなる格子状の凸部を剥離ライナーの表面に形成した以外は実施例1と同様にして、実施例2~6に係る剥離ライナーを得た。該剥離ライナーを用いた点以外は実施例1と同様にして、実施例2~6に係る剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

40

【0120】

(実施例7~12)

《剥離ライナーの作製》

PETフィルム(東レ株式会社製品、商品名「ルミラーS-28」)の両面にホモポリプロピレン(ホモPP)を押出ラミネートしてPP層を形成した。ホモPPとしては、日本ポリプロ株式会社製品、商品名「ノバテックFL03H」(リン系酸化防止剤を含有し

50

ないホモPP。以下、これを「PP-0」と表記することがある。)を使用した。これにより、PETフィルム(支持層)の両面にPP層を有する三層構造のシートを作製した。この積層シートの総厚さは160 μm であり、そのうち支持層の厚さは100 μm 、各PP層の厚さは30 μm であった。

【0121】

次いで、一方のPP層の表面(被処理面)に剥離処理を施した。具体的には、市販の付加硬化タイプのシリコン系剥離剤(白金触媒使用、溶剤型)を、固形分換算の塗布量が約0.3~0.5 g/m^2 となるようにして上記被処理面に塗布し、145℃で1分間加熱して乾燥および硬化させた。

【0122】

上記剥離処理された表面に熱プレス加工を施して、表1に示すピッチおよび断面形状で互いに直交する第一の畝群および第二の畝群からなる格子状の凸部を形成した。上記プレス加工は、上ヒータ温度設定160℃、下ヒータ温度設定165℃、プレス圧力6MPa、プレス時間5分の条件で行った。このようにして実施例7~12に係る剥離ライナーを得た。

【0123】

《剥離ライナー付き粘着シートの作製》

該剥離ライナーを用いた以外は実施例1と同様にして、実施例7~12に係る剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【0124】

(比較例1~3)

リン系酸化防止剤0.04%を含有するランダムポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製品、商品名「ノバテックFY4」)。以下、これを「PP-2」と表記することがある。)を押出機に投入して該押出機のTダイからダイ温度240℃で押し出した。その押出物を一對の冷却ロール間に挟んで冷却しつつ、厚さ約170 μm のシート状に成形した。次いで、該PPシート的一方の表面(被処理面)に剥離処理を施した。すなわち、実施例7で用いたものと同じシリコン系剥離剤を上記被処理面に固形分換算で約0.3~0.5 g/m^2 塗布し、145℃で1分間加熱して乾燥および硬化させた。

【0125】

上記剥離処理された表面に熱プレス加工を施して、表1に示すピッチおよび断面形状で互いに直交する第一の畝群および第二の畝群からなる格子状の凸部を形成した。上記プレス加工は、上ヒータ温度設定160℃、下ヒータ温度設定175℃、プレス圧力6MPa、プレス時間10分の条件で行った。このようにして比較例1~3に係る剥離ライナーを得た。

該剥離ライナーを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例1~3に係る剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【0126】

《測定および評価》

実施例1~12、比較例1~3において得られた剥離ライナー付き粘着シートについて、上記に示す測定方法および評価方法に従い、剥離ライナーの厚さおよび形状の測定、粘着シートの形状および粘着剤層の厚さの測定、剥離ライナーの平均線膨張係数の測定、空気抜け性の評価、貼付寸法安定性の評価を行った。その測定値、および評価結果等を表1および表2に示す。

【0127】

10

20

30

40

【表 1】

	剥離ライナー 構造	被処理面材質	ピッチ (μm)	L A (μm)	L B (μm)	L C (μm)
実施例 1	PE/紙/PE	P E - 0	1270	1209	61	22
実施例 2	PE/紙/PE	P E - 0	770	627	143	20
実施例 3	PE/紙/PE	P E - 0	620	550	70	25
実施例 4	PE/紙/PE	P E - 0	670	600	70	25
実施例 5	PE/紙/PE	P E - 0	870	800	70	25
実施例 6	PE/紙/PE	P E - 0	580	550	30	15
実施例 7	PE/PET/PE	P P - 0	1270	1209	61	22
実施例 8	PE/PET/PE	P P - 0	770	627	143	20
実施例 9	PE/PET/PE	P P - 0	620	550	70	25
実施例 10	PE/PET/PE	P P - 0	670	600	70	25
実施例 11	PE/PET/PE	P P - 0	870	800	70	25
実施例 12	PE/PET/PE	P P - 0	580	550	30	15
比較例 1	PP 単層	P P - 2	500	430	70	25
比較例 2	PP 単層	P P - 2	620	550	70	25
比較例 3	PP 単層	P P - 2	580	550	30	15

L A : 隣り合う畝の基部間の距離

L B : 畝の基部の幅

L C : 畝の高さ

【 0 1 2 8 】

【表 2】

	粘着剤層表面形状			剥離条件	寸法安定性	空気抜け性
	L a (μm)	L b (μm)	L c (μm)	α ($^{\circ}\text{C}$)		
実施例 1	1211.0	65.0	24.8	3.4×10^{-5}	良好	良好
実施例 2	630.7	142.7	24.3	3.4×10^{-5}	良好	良好
実施例 3	555.4	73.6	33.7	3.4×10^{-5}	良好	良好
実施例 4	599.9	71.0	27.0	3.4×10^{-5}	良好	良好
実施例 5	801.1	73.4	27.9	3.4×10^{-5}	良好	良好
実施例 6	554.1	34.5	21.3	3.4×10^{-5}	良好	良好
実施例 7	1211.0	65.0	21.3	3.3×10^{-5}	良好	良好
実施例 8	630.7	142.7	24.8	3.3×10^{-5}	良好	良好
実施例 9	555.4	73.6	24.3	3.3×10^{-5}	良好	良好
実施例 10	599.9	71.0	33.7	3.3×10^{-5}	良好	良好
実施例 11	801.1	73.4	27.0	3.3×10^{-5}	良好	良好
実施例 12	554.1	34.5	27.9	3.3×10^{-5}	良好	良好
比較例 1	430.0	70.0	25.0	17.0×10^{-5}	不良	良好
比較例 2	555.4	73.6	33.7	17.0×10^{-5}	不良	良好
比較例 3	554.1	34.5	21.3	17.0×10^{-5}	不良	良好

L a : 隣り合う溝の開口部間の距離

L b : 溝の開口幅

L c : 溝の深さ

α : 25 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 間の平均線膨張係数

【0129】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 12 の剥離ライナー付き粘着シートは、いずれも、剥離ライナーの各部分領域（図 1 の符号 124）および該部分領域に対応する粘着シートの各接着面が直径 500 μm の円を超える広がり有する（換言すれば、接着面の連続性が高い）にも拘らず、比較的高い雰囲気温度（ここでは 35 $^{\circ}\text{C}$ ）においても良好な空気抜け性を示すものであった。この結果は、粘着剤層側表面に畝を形成した後の熱負荷が少ないことにより該表面の形状精度の高い剥離ライナーが実現され、該剥離ライナー表面の形状精度を反映して粘着剤層に高精度の溝（空気抜け経路）が形成されたことを支持している。また、実施例 1 ~ 12 に係る剥離ライナー付き粘着シートは、いずれも貼付寸法に及ぼす雰囲気温度の影響が少なく（すなわち寸法安定性が高く）、幅広い温度域において良好な作業性を維持し得るものであった。

【0130】

これに対して、剥離ライナーの平均線膨張係数が大きい比較例 1 ~ 3 は、粘着シートの寸法安定性が低く、貼付雰囲気温度が高くなると規定寸法からはみ出しやすくなる傾向がみられた。このため高温下での作業性に欠けるものであった。

【0131】

なお、実施例 1 ~ 12 の粘着シートは、フィルムとしての柔軟性を有しており、被着体（ex.塩化ビニルゾル塗装部分）の凹凸面や曲面に対して優れた柔軟性を有するものであった。また、各接着面が直径 500 μm の円を超える広がりを持つ実施例 1 ~ 12 に係る粘着シートは、高い曲面接着性を有するものであり、接着面の連続性が高い粘着シートによると、接着面がより細分化された粘着シートに比べて、より高い粘着性能が実現され得るものであった。

【産業上の利用可能性】

【0132】

以上に説明したとおり、本発明に係る剥離ライナー付き粘着シートによると、粘着剤層の表面を過度に断片化することなく、粘着シート貼付時の良好な空気抜け性を確保することができる。このため該粘着シートにおいて良好な粘着性能（曲面接着性等）が発揮され得る。また、該剥離ライナーは平均線膨張係数が小さいので、上記良好な空気抜け性を幅広い温度において安定して維持することができ、また剥離ライナー付き粘着シートの使用温度が粘着シートの貼付寸法に与える影響が少ない。このため幅広い作業環境温度において該粘着シートを容易に規定寸法内に収めて適切に貼り付けることができる。上記剥離ライナー付き粘着シートは、各種の装飾用または表面保護用の粘着シート等として有用であり、例えば車両の外装や住宅建材等に貼り付けられる装飾用シート（典型的には塗装代替シート）として好適である。かかる装飾用シートでは高度な意匠性が求められ、しかも夏場の工場内等では作業環境が比較的高温（例えば 30 ~ 35 ）となり得ることから高温環境下においても良好な空気抜け性および寸法安定性が求められるためである。ここに開示される剥離ライナー付き粘着シートは、手作業による貼り付けに適するのみならず、例えば粘着シートから剥離ライナーを剥離しつつ該粘着シートを被着体に連続的に貼り付ける貼付装置を用いて貼り付ける用途にも好ましく適用され得る。

【符号の説明】

【0133】

- 1 : 剥離ライナー付き粘着シート
- 2 A , 2 B : 畝
- 3 A , 3 B : 溝
- 10 : 剥離ライナー
- 10 A : 粘着剤層側表面
- 12 : 表面層（A 層）
- 120 : 格子状凸部
- 121 : 第一畝群
- 122 : 第二畝群
- 124 : 部分領域
- 14 : 支持層（B 層）
- 20 : 粘着シート
- 22 : 基材
- 24 : 粘着剤層
- 240 : 格子状凹部
- 241 : 第一溝群
- 242 : 第二溝群
- 244 : 初期接着領域（接着面）

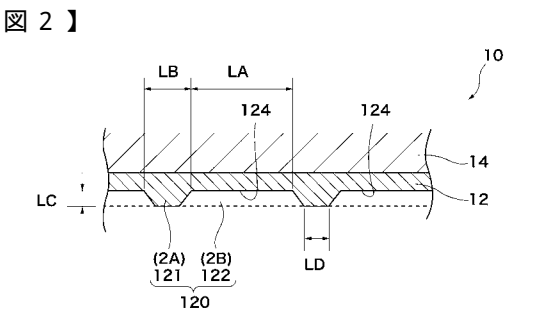
10

20

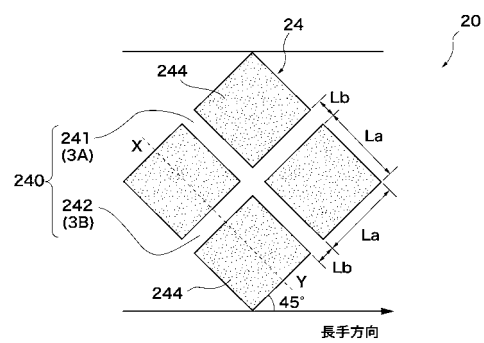
30

40

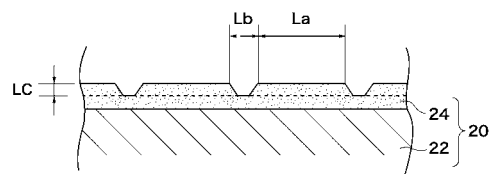
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 大澤 由佳
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
- (72)発明者 山本 康德
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

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特開2009-120663(JP,A)
特開2003-096140(JP,A)
特開2006-012998(JP,A)
特開平07-076674(JP,A)
特開平06-025622(JP,A)
特開2005-088513(JP,A)
特開2009-251144(JP,A)
特開2004-010661(JP,A)
特開2002-322359(JP,A)
特開2004-010662(JP,A)
特開2007-269928(JP,A)
特表2001-507732(JP,A)
特開2008-074993(JP,A)
特表2004-505767(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10