

(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
2019年6月27日(27.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/123799 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 7/40 (2018.01) C09J 4/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)
B32B 27/18 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/038375

(22) 国際出願日: 2018年10月15日(15.10.2018)

(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 2017-245614 2017年12月21日(21.12.2017) 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: 松本 真理 (MATSUMOTO, Masamichi); 〒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). 形見 普史 (KATAMI, Hirofumi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工

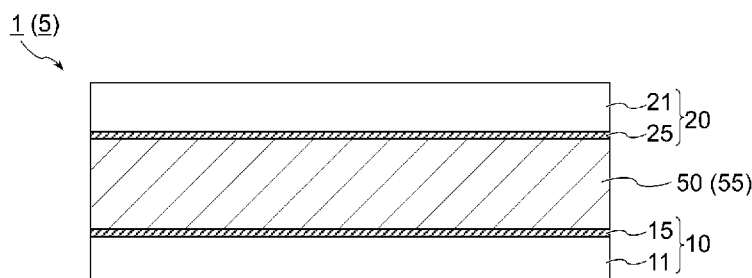
株式会社内 Osaka (JP). 三井 数馬 (MITSUI, Kazuma); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 野中 崇弘 (NONAKA, Takahiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 新宅 将人, 外 (SHINTAKU, Masato et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5-7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (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, KE, KG, KH, 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,

(54) Title: ADHESIVE SHEET WITH MOLD RELEASE FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 離型フィルム付き粘着シートおよびその製造方法



(57) Abstract: This adhesive sheet (1) with a mold release film is provided with: a photocurable adhesive sheet (50) which has a first main surface and a second main surface; and a first mold release film (10) which is provisionally bonded to the first main surface of the adhesive sheet. The first mold release film comprises a mold release layer (15) on a film substrate (11); and the mold release layer (15) is in contact with the adhesive sheet (50). The adhesive sheet (50) contains a photocurable acrylic polymer and an ultraviolet absorber. The mold release layer (15) is a silicone-based mold release layer, and has an Si atom content of 0.02-0.07 g/m².

(57) 要約: 離型フィルム付き粘着シート(1)は、第一主面と第二主面とを有する光硬化型の粘着シート(50)、および粘着シートの第一主面に仮着された第一離型フィルム(10)を備える。第一離型フィルムは、フィルム基材(11)上に離型層(15)を備え、離型層(15)と粘着シート(50)とが接している。粘着シート(50)は、光硬化型アクリル系ポリマーおよび紫外線吸収剤を含む。離型層(15)はシリコン系離型層であり、Si原子含有量が0.02~0.07 g/m²である。

[続葉有]

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： 離型フィルム付き粘着シートおよびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、離型フィルムが仮着された粘着シートおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイ等の表示装置やタッチパネル等のディスプレイ用入力装置には、光学部材の貼り合わせに透明粘着シートが使用されている。透明粘着シートは、一般に両面に離型フィルムが付設された離型フィルム付き粘着シートとして提供される。粘着シートの使用時には、まず、一方の離型フィルム（軽剥離フィルム）を剥離して粘着シートの一方の面を露出させて第一の被着体との貼り合わせを行い、他方の離型フィルム（重剥離フィルム）を剥離して粘着シートの他方の面に第二の被着体を貼り合わせる。

[0003] 表示装置や入力装置等に用いられる光学部材には、紫外線による素子の劣化の抑制等の観点から、紫外線カット性が求められる場合がある。例えば、有機ＥＬディスプレイでは、発光層等を構成する有機分子の紫外線による劣化が表示特性に大きな影響を与えるため、素子の前面に配置される光学部材に高い紫外線カット性が要求される。また、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイに用いられる偏光板は、紫外線による偏光子の劣化（例えばヨウ素の退色）を防止するために、偏光子よりも前面に配置される光学部材に紫外線カット性が要求される。

[0004] 粘着シートに紫外線カット性を持たせる方法として、粘着剤組成物中に紫外線吸収剤を添加する方法が知られている。例えば、特許文献１には、熱重合型のアクリル系粘着剤溶液に紫外線吸収剤を添加した粘着剤組成物を膜状に塗布した後、加熱乾燥して、紫外線カット性を有する粘着シートを得たことが記載されている。特許文献２には、光硬化性のアクリル系組成物、光重

合開始剤および紫外線吸収剤を含む光硬化性アクリル系粘着剤組成物を、離型フィルム基材上に層状に塗布し、その上に別の離型フィルムを重ね合わせて空気との接触を遮断した状態で、光硬化を行い、紫外線カット性を有する光硬化型粘着シートを得たことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-75978号公報

特許文献2：特開2016-155981号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献2に記載されているように、光硬化性の粘着剤を用いれば、粘着シートの形成に溶媒を必要としないため、粘着シートの厚みを大きくすることが容易である。また、シート状の光硬化性粘着剤組成物の両面に離型シートが接触した状態で光硬化を行うことにより、粘着シートの平滑性を向上できるとの利点を有する。

[0007] しかし、本発明者らの検討によれば、紫外線吸収剤を含む光硬化性粘着剤組成物に、離型フィルムを介して紫外線を照射して光硬化を行うと、光照射面の離型フィルムと光硬化後の粘着シートとの剥離力が大幅に上昇し、被着体との貼り合わせ時に離型フィルムの剥離が困難となる場合があることが見出された。かかる課題に鑑み、本発明は、紫外線カット性を有し、かつ離型フィルムとの剥離性が良好な離型フィルム付き粘着シートの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の離型フィルム付き粘着シートは、第一主面と第二主面とを有する光硬化型の粘着シート、および粘着シートの第一主面に仮着された第一離型フィルムを備える。第一離型フィルムは、フィルム基材上に離型層を備え、離型層と粘着シートとが接している。粘着シートは、光硬化型アクリル系ポ

リマーおよび紫外線吸収剤を含む。離型フィルム付き粘着シートは、粘着シートの第二主面に仮着された第二離型フィルムを備えていてもよい。

[0009] 粘着シートの第一主面は、光硬化性粘着剤組成物を光硬化する際の光照射面である。すなわち、第一離型フィルムを介して、光硬化性粘着剤組成物への光照射を行うことにより、光硬化性粘着シートが形成される。光硬化性粘着剤組成物への光照射面側に付設される第一離型フィルムとして、所定のシリコン系離型層を備える離型フィルムを用いることにより、粘着剤が紫外線吸収剤を含む場合でも、剥離力の過度の上昇を抑制できる。第一離型フィルムのシリコン系離型層は、Si原子含有量が0.02～0.07 g/m²であることが好ましい。

[0010] 粘着シートの波長380 nmの光透過率は10%以下が好ましい。粘着シートは、アクリル系ポリマー100重量部に対して0.1～10重量部の紫外線吸収剤を含むことが好ましい。紫外線吸収剤としては、例えばトリアジン系紫外線吸収剤が用いられる。粘着シートのアクリル系ポリマーは、モノマー成分として1分子中に2以上の重合性官能基を有する多官能モノマー成分を含んでいてもよい。

[0011] 光硬化性粘着剤組成物層の第一主面に、上記の第一離型フィルムを付設した状態で、第一離型フィルムを介して光硬化性粘着剤組成物への光照射を行うことにより、離型フィルム付き粘着シートが得られる。光硬化性粘着剤組成物は、アクリル系材料、紫外線吸収剤、および光重合開始剤を含む。光硬化性粘着剤組成物に含まれるアクリル系材料としては、アクリル系モノマーおよびその部分重合物が挙げられる。アクリル系材料は、アクリル系モノマーおよびアクリル系モノマーの部分重合物の両方を含んでいてもよい。

[0012] 一実施形態では、第一離型フィルムと第二離型フィルムとの間に光硬化性粘着剤組成物層が挟持された積層体に、第一離型フィルム側から光を照射して、光硬化性粘着剤組成物を光硬化することにより、両面に離型フィルムが仮着された粘着シートが得られる。両面に離型フィルムが仮着された粘着シートでは、第一離型フィルムと粘着シートとの剥離力が、第二離型フィルム

と粘着シートとの剥離力よりも大きくてもよい。

発明の効果

[0013] 可視光透過率が高く、かつ紫外線カット性を有する粘着シートは、紫外線カット性が要求される表示装置やディスプレイ用入力装置用の光学粘着シートとして好適に用いられる。本発明の離型フィルム付き粘着シートは、粘着シートと第一離型フィルムとの剥離力の過度の上昇が抑制されているため、粘着シートからの離型フィルムの剥離および粘着シートと被着体との貼り合わせの作業性に優れている。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]離型フィルム付き粘着シートの積層構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の離型フィルム付き粘着シートは、粘着シートの少なくとも一方の面に仮着された離型フィルムを備える。「仮着」とは、剥離可能に貼着された状態を意味する。離型フィルム付き粘着シートは、粘着シートの両面に離型フィルムが仮着されていてもよい。

[0016] 図1は、粘着シート50の両面に、離型フィルム10、20が仮着された離型フィルム付き粘着シート1の断面図である。粘着シート50は、粘着剤がシート状に形成されたものである。粘着シート50は透明であり、可視光の光吸収が小さい。粘着シート50の全光線透過率は85%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。粘着シートのヘイズは2%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。全光線透過率およびヘイズは、ヘイズメータを用いて、JIS K7136に準じて測定される。

[0017] 粘着シート50は、光硬化型アクリル系ポリマーを含むアクリル系粘着剤であり、アクリル系ポリマーに加えて紫外線吸収剤を含む。アクリル系粘着シートは、アクリル系モノマーおよび／またはアクリル系ポリマーの部分重合物（プレポリマー）、紫外線吸収剤、ならびに光重合開始剤を含む光硬化性粘着剤組成物を層状に塗布し、光硬化することにより得られる光硬化型粘着剤からなる。なお、本明細書において、「光硬化性（photocurable）」の

粘着剤とは、ビニル基や（メタ）アクリロイル基等の光重合性官能基含有化合物を含み、光硬化が可能である粘着剤を指し、「光硬化型（photocured）」粘着剤とは、光硬化性粘着剤を光硬化した後の粘着剤を指す。なお、光硬化性粘着剤を重合後の粘着剤において、光重合性化合物の一部が未反応で残存している場合は、粘着剤が光硬化型（photocured）であり、かつ光硬化性（photocurable）の場合がある。

[0018] [光硬化性粘着剤組成物]

光硬化性粘着剤組成物は、光重合性アクリル系材料、紫外線吸収剤、および光重合開始剤を含む。

[0019] <光重合性アクリル材料>

光硬化性粘着剤組成物に含まれる光重合性アクリル材料としては、アクリル系モノマーおよびその部分重合物（プレポリマー）が挙げられる。

[0020] （モノマー成分）

アクリル系モノマーとしては、アルキル基の炭素数が1～20である（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好適に用いられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、アルキル基が分枝を有していてもよい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有量は、アクリル系材料のモノマー成分全量に対して40重量%以上であることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

[0021] モノマー成分は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに加えて、ヒドロキシ基含有モノマーや窒素含有モノマー等の高極性モノマーを含んでいてもよい。アクリル系ポリマーが高極性モノマーユニットを含有することにより、粘着剤の凝集力を向上させて粘着シートの被着体に対する接着性が高められるとともに、高温高湿環境下での粘着剤の白濁が抑制され、粘着シートの透明性が向上する傾向がある。

[0022] ヒドロキシ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2-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や(4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシル) - メチルアクリレート等が挙げられる。ヒドロキシ基含有モノマーの含有量は、モノマー成分全量に対して、1 ~ 40 重量%が好ましく、3 ~ 30 重量%がより好ましく、5 ~ 20 重量%がさらに好ましい。

[0023] 窒素含有モノマーとしては、N-ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、(メタ) アクリロイルモルホリン、N-ビニルカルボン酸アミド類、N-ビニルカプロラクタム等のビニル系モノマーや、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノアクリレート系モノマー等が挙げられる。窒素含有モノマーは、窒素原子を含む環状構造を有するものが好ましく、中でも、N-ビニルピロリドン等のラクタム系ビニルモノマーが好ましい。窒素含有モノマーの含有量は、モノマー成分全量に対して、0.5 ~ 50 重量%が好ましく、1 ~ 40 重量%がより好ましく、3 ~ 30 重量%がさらに好ましい。

[0024] モノマー成分は、カルボキシル基含有モノマー、環状エーテル基含有モノマー、シラン系モノマー等の上記以外のモノマーを含んでいてもよい。

[0025] モノマー成分は、1 分子中に 2 以上の重合性官能基を有する多官能重合性化合物を含んでいてもよい。多官能重合性化合物としては、1 分子中に 2 個以上の C=C 結合を有する化合物や、1 個の C=C 結合と、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、ヒドラジン、メチロール等の重合性官能基とを有する化合物等が挙げられる。中でも、1 分子中に 2 個以上の C=C 結合を有する多官能重合性化合物が好ましい。多官能重合性化合物は、モノマーまたはオリゴマーとして粘着剤組成物中に存在してもよく、プレポリマー成分のヒドロキシ基等の官能基と結合していてもよい。

[0026] 1 分子中に 2 個以上の C=C 結合を有する多官能重合性化合物としては、

(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、1,2-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)アクリレート等の多官能アクリレート(多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物);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(メタ)アクリレート、ヘキシルジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、多官能アクリレートが好ましく、トリメチロールプロパントリ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が、多官能モノマーとして好適に用いられる。

[0027] 多官能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、モノマー成分全量に対して、5重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。多官能モノマーの使用量は、モノマー成分全量に対して、0.001重量部以上、0.01重量部以上、または0.05重量部以上であり得る。

[0028] 光硬化性粘着剤組成物において、上記のモノマー成分は、部分重合物(プレポリマー)として存在していてもよい。プレポリマーとは、モノマー成分を一部重合させたものである。モノマー成分がプレポリマーとして存在することにより、光硬化性粘着剤組成物の粘度を支持基材上への塗布に適した範囲に調整できる。

[0029] プレポリマーは、例えば、モノマー成分と重合開始剤とを混合したプレポリマー形成用組成物を、部分重合させることにより調製できる。プレポリマ

一形成用組成物は、アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分を含んでいてもよく、アクリル系ポリマーを構成するモノマーの一部のみを含んでいてもよい。アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分が、単官能モノマーと多官能モノマーとを含む場合は、単官能モノマーのみを部分重合したプレポリマー組成物に多官能モノマーを添加して粘着剤組成物を調製してもよい。単官能モノマーのみを部分重合したプレポリマー組成物に、多官能モノマーを添加して後重合を行うことにより、多官能モノマーによる架橋点をポリマー中に均一に導入できる。アクリル系ポリマーを構成する多官能モノマー成分の一部をプレポリマー形成用組成物に含有させ、プレポリマーを重合後に多官能モノマー成分の残部を添加して後重合を行ってもよい。

[0030] 2段階以上または3段階以上の重合でプレポリマーを調製してもよい。例えば、単官能モノマーのみを予備重合した後、多官能モノマーを添加して部分重合を行ってプレポリマー組成物を調製し、必要に応じてさらにモノマー成分等を添加して後重合を行ってもよい。

[0031] プレポリマーの重合方法は特に限定されない。反応時間を調整して、プレポリマーの分子量（重合率）を所望の範囲とする観点から、紫外線等の活性光線照射による光重合が好ましい。光重合を行う場合は、プレポリマー組成物が光重合開始剤を含むことが好ましい。光重合開始剤の具体例は後述する。

[0032] プレポリマー形成用組成物は、モノマー成分および重合開始剤以外に、必要に応じて連鎖移動剤等を含んでいてもよい。連鎖移動剤は、成長ポリマー鎖からラジカルを受け取ってポリマーの伸長を停止させるとともに、ラジカルを受け取った連鎖移動剤がモノマーを攻撃して再び重合を開始させる作用を有する。連鎖移動剤が用いられることにより、反応系中のラジカル濃度を低下させることなく、分子量の過度の増大を抑制できる。連鎖移動剤としては、 α -チオグリセロール、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグルコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール

ル等のチオール類が好適に用いられる。

[0033] プレポリマーの重合率は特に限定されないが、基材上への塗布に適した粘度とする観点から、3～50%が好ましく、5～40%がより好ましい。プレポリマーの重合率は、光重合開始剤の種類や使用量、紫外線等の活性光線の照射強度・照射時間等を調整することによって、所望の範囲に調整できる。重合率は、プレポリマー組成物を130℃で3時間加熱した際の加熱（乾燥）前後の重量から、下記式により算出される。なお、溶液重合により部分重合を行う場合は、プレポリマー組成物の全重量から溶媒の量を差し引いたものを、下記式における加熱前重量として、重合率が算出される。

$$\text{ポリマーの重合率 (\%)} = 100 \times (\text{加熱後重量} / \text{加熱前重量})$$

[0034] <光硬化性粘着剤組成物の調製>

[0035] 上記の光重合性アクリル材料（モノマーおよび／またはその部分重合物）に、残部のモノマー成分、紫外線吸収剤、光重合開始剤、およびその他の添加剤等を混合することにより、光硬化性粘着剤組成物が得られる。

[0036] <紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。紫外線吸収性が高く、かつアクリル系ポリマーとの相溶性に優れ、高透明性のアクリル系粘着シートが得られやすいことから、トリアジン系紫外線吸収剤が好ましく、中でも、水酸基を含有するトリアジン系紫外線吸収剤が好ましく、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤が特に好ましい。トリアジン系紫外線吸収剤の水酸基の数は2個以下が好ましい。

[0037] 紫外線吸収剤として市販品を用いてもよい。トリアジン系紫外線吸収剤の市販品としては、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〔（アルキルオキシ）メチル〕オキシランとの反応生成物（BASF製「TINUVIN 400」）、2-（2，4-ジヒドロキシフェニル）-4，6-ビス-（

2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンと(2-エチルヘキシル)-グリシド酸エステルとの反応生成物(BASF製「TINUVIN 405」)、(2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル]-6-(2, 4-ジブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン(BASF製「TINUVIN 460」)、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール(BASF製「TINUVIN 577」)、2-(2-ヒドロキシ-4-[1-オクチルオキシカルボニルエトキシ]フェニル)-4, 6-ビス(4-フェニルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン(BASF製「TINUVIN 479」)等が挙げられる。

[0038] 光硬化性粘着剤組成物中の紫外線吸収剤の含有量は、モノマー成分100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、0.3~7重量部がより好ましく、0.5~5重量部がさらに好ましい。紫外線吸収剤の含有量を上記範囲とすることにより、紫外線吸収剤のブリードアウト等による透明性の低下を抑制しつつ、粘着シートの紫外線カット性を向上できる。また、紫外線吸収剤の含有量が上記範囲内であれば、粘着剤組成物の重合速度の低下を抑制できる。

[0039] <光重合開始剤>

光硬化性粘着剤組成物は、光重合開始剤を含有する。光重合開始剤は、波長450nmよりも短波長の可視光または紫外線によりラジカルを発生する光ラジカル発生剤である。

[0040] 光硬化性粘着剤組成物に紫外線吸収剤が含まれていると、光硬化のための照射光の一部が紫外線吸収剤により吸収される。光重合開始剤の開裂によるラジカルの生成を促進し、重合速度を向上する観点から、紫外線吸収剤による吸収の小さい波長領域に感度を有する光重合開始剤を用いることが好ましい。具体的には、光重合開始剤は波長380nmよりも長波長に感度を有するものが好ましく、400nmよりも長波長に感度を有するものがより好ましい。波長405nmにおける吸光係数が 1×10^2 [mL g⁻¹ cm⁻¹] 以上

である光重合開始剤を用いることが好ましい。長波長の光感度を有する光重合開始剤は、波長400nm以下の光に対する感度を有していてもよい。

[0041] 波長400nm以上の光感度を有する光重合開始剤の具体例としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド（BASF製「Lucirin TPO」）、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシフォスフィンオキシド（BASF製「Lucirin TPO-L」）等のアシルフォスフィンオキシド類；2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）ブタノン-1（BASF製「イルガキュア369」）等のアミノケトン類；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シド（BASF製「イルガキュア819」）、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン（BASF製「イルガキュア651」）、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド（BASF製「CGI403」）等のビスアシルフォスフィンオキシド類等が挙げられる。

[0042] 光重合開始剤として、長波長の光感度を有するものと、長波長の光感度を有さないもの（例えば波長405nmにおける吸光係数が 1×10^2 [mL g⁻¹ cm⁻¹] 未満であるもの）とを併用して用いてもよい。

[0043] 長波長の光感度を有さない光重合開始剤としては、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、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シド系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤等が挙げられる。

[0044] 光硬化性粘着剤組成物中の光重合開始剤の含有量は、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分およびプレポリマー成分の合計100重量部に対して、0.02～10重量部が好ましく、0.05～5重量部がより好ましい。光重合開始剤が過度に少ないと重合率が不十分となる場合があり、光重合

開始剤が過度に多いとポリマーの分子量が低く粘着剤の接着力が不十分となる場合がある。

[0045] 前述のように、プレポリマーの調製（部分重合）においても、光重合開始剤を用いることができる。部分重合に用いる光重合開始剤は、光硬化性粘着剤組成物に添加する光重合開始剤と同一でもよく異なってもよい。プレポリマー形成用組成物に紫外線吸収剤を含めず、部分重合後に紫外線吸収剤を添加する場合は、部分重合に用いられる光重合開始剤は、長波長の光感度を有していなくてもよい。部分重合に用いた光重合開始剤の未反応物を、そのまま光重合性粘着剤組成物における光重合開始剤として利用してもよい。

[0046] 照射光の利用効率等の観点から、プレポリマー形成用組成物には紫外線吸収剤を含めずに、部分重合後のプレポリマー組成物に紫外線吸収剤を添加することが好ましい。例えば、先添加重合開始剤として長波長の光感度を有さない光重合開始剤を用いて、部分重合を行い、部分重合後の組成物に、紫外線吸収剤および後添加重合開始剤として長波長の光感度を有する光重合開始剤を添加して光硬化型粘着剤組成物を調製し、光硬化型粘着剤組成物を基材上に層状に塗布した後に、後重合を行うことが好ましい。

[0047] <その他の成分>

光硬化性粘着剤組成物中には、連鎖移動剤が含まれていてもよい。光硬化性粘着剤組成物に含まれる連鎖移動剤は特に限定されず、例えば、上述の連鎖移動剤を用いることができる。粘着剤組成物中には、接着力の調整等を目的として、シランカップリング剤、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、軟化剤等が含まれていてもよい。また、粘着剤組成物は、劣化防止剤、充填剤、着色剤、酸化防止剤、界面活性剤、帯電防止剤等の添加剤を、粘着剤の特性を損なわない範囲で含んでいてもよい。

[0048] 光硬化性粘着剤組成物は、基材上への塗布に適した粘度（例えば、5～100ポイズ程度）を有することが好ましい。粘着剤組成物の粘度は、例えば、増粘性添加剤等の各種ポリマーや多官能モノマー等の添加、プレポリマーの重合率等により調整できる。光硬化性粘着剤組成物は、アクリル系モノマ

一成分（アクリル系モノマーおよびアクリル系モノマーの部分重合物）の含有量が、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることがさらに好ましい。

[0049] [粘着シートの形成]

上記の光硬化性粘着剤組成物を支持基材上に塗布し、光硬化を行うことにより粘着シートが得られる。基材上への粘着剤組成物の塗布方法としては、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアーナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコートが挙げられる。空気中の酸素により光ラジカル重合が阻害されるため、光硬化性粘着剤組成物の塗布層上にカバーシートを付設して酸素を遮断することが好ましい。光硬化性粘着剤組成物を2枚のシート（支持基材およびカバーシート）で挟み込むように粘着剤組成物を塗布してもよい。

[0050] 光硬化性粘着剤組成物の塗布厚み（粘着シート50の厚み）は特に限定されないが、例えば10～500 μm 程度である。粘着シートによる紫外線吸収性を高める観点から、粘着シートの厚みは50 μm 以上が好ましく、100 μm 以上がより好ましく、150 μm 以上がさらに好ましい。粘着シート50の波長380nmにおける光透過率は、10%以下が好ましく、5%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましい。

[0051] 支持基材上に光硬化性アクリル系粘着剤組成物層を備える積層体に、紫外線および／または短波長の可視光を照射して光硬化を行うことにより、粘着シートが得られる。光硬化性粘着剤組成物層が支持基材とカバーシートとの間に挟持された積層体への光照射により光硬化を行う場合、支持基材側およびカバーシート側のいずれの側から光照射を行ってもよく、両面から光照射を行ってもよい。後に詳述するように、本発明においては、粘着シートの光照射面側に付設される支持基材またはカバーシートとして、所定の離型層15を備える離型フィルム10が用いられる。

[0052] 硬化速度向上の観点から、光照射強度は5mW/cm²以上が好ましい。光

硬化後のアクリル系ポリマーの分子量を十分に高め、高温での保持力を確保する観点から、光照射強度は $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。

[0053] 照射光の積算光量は、 $100\sim5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 程度が好ましい。光照射のための光源としては、粘着剤組成物に含まれる光重合開始剤が感度を有する波長範囲の光を照射できるものであれば特に限定されず、LED光源、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が好ましく用いられる。

[0054] 紫外線吸収剤を含む光硬化性粘着剤組成物に照射した紫外光の大半は、紫外線吸収剤により吸収される。温度上昇による低分子量化の抑制、ならびに照射光の利用効率および硬化速度を向上する観点から、紫外線吸収剤による光吸収が小さい波長領域の光を照射することが好ましい。光源からの放熱が少なく、かつ波長幅の小さい光を照射可能であることから、LED光源を用いることが好ましい。LED光源を用いる場合、発光ピーク波長は 350 nm 以上が好ましく、 380 nm 以上がより好ましく、 400 nm 以上がさらに好ましい。

[0055] 光硬化後の粘着シートにおけるモノマー成分の最終的な重合率は 90% 以上が好ましく、 95% 以上がより好ましく、 98% 以上がさらに好ましい。粘着シートのゲル分率は、 50% 以上が好ましく、 75% 以上がより好ましく、 85% 以上がさらに好ましい。

[0056] [離型フィルム]

粘着剤組成物を塗布するための支持基材、および粘着剤組成物の塗布層表面に付設されるカバーシートとしては、塗布層（粘着シート）との接触面に離型層を備える離型フィルムが好ましく用いられる。本発明においては、光硬化性粘着剤組成物層55の光照射面側に、所定のシリコン系離型層15を備える離型フィルム（第一離型フィルム）11を付設した状態で光硬化が行われる。

[0057] <基材>

離型フィルム10、20の基材11、21としては、透明性を有する各種

の樹脂フィルムが用いられる。樹脂材料としては、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系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂が特に好ましい。基材 1 1, 2 1 の厚みは、1 0 ~ 2 0 0 μm が好ましく、2 5 ~ 1 5 0 μm がより好ましい。

[0058] <離型層>

離型層の材料としては、シリコーン系離型剤、フッ素系離型剤、長鎖アルキル系離型剤、脂肪酸アミド系離型剤、シリカ粉等が挙げられる。アクリル系粘着シートに対する密着性と剥離性とを両立可能であることから、離型フィルム 2 0 としては、フィルム基材 2 1 の表面にシリコーン系離型剤から形成されるシリコーン系離型層 2 5 を備えるものが好ましく用いられる。

[0059] 光硬化性粘着剤組成物層 5 5 の光照射面側に付設される離型フィルム 1 0 は、シリコーン系離型層 1 5 を備える。シリコーン系離型層 1 5 は、単位面積当たりの Si 原子含有量が 0. 0 2 ~ 0. 0 7 g / m^2 である。シリコーン系離型層 1 5 の Si 原子含有量は、0. 0 2 5 ~ 0. 0 6 g / m^2 が好ましく、0. 0 3 ~ 0. 0 5 5 g / m^2 がより好ましい。

[0060] 離型フィルム 1 0 のシリコーン系離型層 1 5 は、硬化型シリコーン樹脂を含有している。シリコーン系樹脂は、それ自体を主成分とするタイプでもよいし、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂にグラフト重合等により反応性シリコーンを導入したシリコーン変性樹脂でもよい。シリコーン樹脂としては、付加型、縮合型、紫外線硬化型、電子線硬化型、無溶媒型等の各種の硬化反応タイプのものを使用できる。特に、フィルム基材との密着性に優れ、かつアクリル系粘着シートに対する適度の密着性と剥離性とを両立可能であることから、熱による付加反応により硬化して剥離性

被膜を形成するタイプのシリコン樹脂が好ましく用いられる。

[0061] 付加反応により硬化するシリコン系材料としては、分子中にビニル基またはアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンが挙げられる。アルケニル基の例としては、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、8-ノネニル基、9-デセニル基、10-ウンデセニル基、11-ドデセニル基等が挙げられる。ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサン等のポリアルキルアルキルシロキサン；ポリアルキルアリールシロキサン；ポリ（ジメチルシロキサン-ジエチルシロキサン等のSi原子含有モノマー成分が複数種用いられている共重合体等が挙げられる。これらの中でも、ポリジメチルシロキサンが好ましい。

[0062] シリコン樹脂として、硬化性シリコン樹脂を含む市販の組成物を用いてもよい。硬化性シリコン系離型剤の市販品としては、信越化学工業製のKS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-847H、KS-856、X-62-2422、およびX-62-2461；東芝シリコン製のYSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、およびTPR-6721；東レ・ダウ・コーニング製のLTC300B、LTC303E、LTC310、LTC314、SRX357、BY24-749、SD7333、BY24-179、BY24-840、BY24-842、BY24-850、SP7015、SP7259、SD7220、SD7226、およびSD7229；ダウ・コーニング・アジアの製DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210等が挙げられる。

[0063] 硬化性シリコン系離型剤組成物は、離型層の剥離性の調整等を目的とした添加剤（剥離コントロール剤）を含んでいてもよい。付加型シリコン系離型剤組成物は、硬化触媒を含んでいてもよい。硬化触媒としては、白金系触媒が好ましい。白金系触媒としては、塩化白金酸、白金のオレフィン錯体、塩化白金酸のオレフィン錯体等が挙げられる。白金系触媒の使用量は、シ

リコーン系離型剤組成物の全固形分に対して、白金換算で10～1000 ppm程度である。

[0064] シリコーン系離型剤組成物は、有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒安堵が挙げられる。有機溶媒は混合溶媒でもよい。有機溶媒の使用量は、シリコーン系離型剤組成物中80～99.9質量%程度が好ましい。

[0065] シリコーン系離型剤組成物は、必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤等の各種の添加剤を含んでいてもよい。

[0066] シリコーン系離型剤組成物を基材11上に塗布し、加熱乾燥することにより、シリコーン系離型層が形成される。塗布方法としては、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコートが挙げられる。加熱乾燥方法としては、熱風乾燥が挙げられる。熱風乾燥の条件は、基材の耐熱性により異なるが、通常80～150℃程度で、10秒～10分程度である。必要に応じて、シリコーンの付加反応促進等を目的として、熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。

[0067] シリコーン系離型剤組成物の塗布量は、シリコーン樹脂量が0.03～1 g/m²程度となるように調整すればよい。シリコーン系離型層15の厚みは、例えば、10～500 nmである。シリコーン系離型剤組成物の塗布量およびシリコーン系離型層15の厚みは、シリコーン系離型層15のSi原子含有量が前述の範囲となるように調整すればよい。

[0068] [離型フィルムと粘着シートの剥離性]

粘着シートの両面に離型フィルムが仮着された離型フィルム付き粘着シートでは、一般に、粘着シートと一方の離型フィルムとの剥離力が、粘着シ

トと他方の離型フィルムと剥離力に比べて相対的に小さい。粘着シートの使用時には、低剥離力の離型フィルム（軽剥離フィルム）を粘着シートから剥離して第一の被着体との貼り合わせを行った後、相対的に剥離力の大きい離型フィルム（重剥離フィルム）を剥離して、第二の被着体との貼り合わせを行う。粘着シートの表裏に仮着する離型フィルムに剥離力の差を設けておくことにより、第一の被着体との貼り合わせ時に、軽剥離フィルムを選択的に剥離できるため、貼り合わせの作業性を高められる。

[0069] 光硬化型の粘着シートでは、光硬化の前後で粘着剤の接着力が異なるため、光硬化後の粘着シートの接着特性を考慮して、軽剥離フィルムおよび重剥離フィルムのそれぞれの粘着シートとの接着性（剥離性）が調整される。粘着剤組成物が紫外線吸収剤を含まない場合は、一方の離型フィルムと他方の離型フィルムの剥離力の大小関係は、光硬化の前後で変化しない。これに対して、光硬化性粘着剤組成物に紫外線吸収剤が含まれている場合は、光照射面側の第一離型フィルムの剥離力の増加が、反対側の面に配置される第二離型フィルムの剥離力の増加に比べて著しく大きくなる傾向がある。

[0070] そのため、本発明の離型フィルム付き粘着シートでは、光照射面の第一離型フィルム10を重剥離フィルム、反対面の第二離型フィルム20を軽剥離フィルムとすることが好ましい。すなわち、第一離型フィルム10と粘着シート50との剥離力が、第二離型フィルム20と粘着シート50との剥離力よりも大きいことが好ましい。

[0071] 第一離型フィルム10（重剥離フィルム）と粘着シート50との剥離力が過度に大きいと、第一の被着体上に粘着シート50が貼り合わせられた状態で粘着シート50の表面から第一離型フィルム10を剥離する際に、粘着シートの変形や、被着体から粘着シートが剥離する等の不具合を生じる場合がある。光硬化後の粘着シート50と第一離型フィルム10との剥離力は、 $0.1 \sim 1.1 \text{ N} / 50 \text{ mm}$ が好ましく、 $0.2 \sim 0.8 \text{ N} / 50 \text{ mm}$ がより好ましく、 $0.3 \sim 0.7 \text{ N} / 50 \text{ mm}$ がさらに好ましい。離型フィルムと粘着シートの剥離力は、引張速度： $0.3 \text{ m} / \text{分}$ の 180° ピール試験によ

る測定値である。本発明においては、第一離型フィルム10の離型層15におけるSi原子含有量を前述の範囲とすることにより、光硬化後の粘着シートと第一離型フィルムとの剥離力の過度の上昇を抑制できる。

[0072] 光硬化性粘着剤組成物に紫外線吸収剤が含まれている場合に、第一離型フィルムの剥離力が上昇する理由、および離型層のSi含有量の調整により粘着剤組成物を光硬化後の剥離力の過度の上昇を抑制できる理由は定かではないが、離型層中の未反応の熱反応性官能基と粘着剤組成物中の化合物との反応が関与していると推定される。

[0073] 前述のように、紫外線吸収剤を含む光硬化性粘着剤組成物に照射した紫外光の大半は、紫外線吸収剤により吸収される。光重合開始剤の感度波長および照射光の波長を長波長側（例えば400nm以上）にシフトした場合でも、紫外線吸収剤による光吸収を完全に抑制することは困難である。紫外線吸収剤が光を吸収すると、光エネルギーが熱エネルギーに変換されて温度が上昇する。特に、光照射面側の離型層15と粘着剤組成物層55との界面近傍では、紫外線吸収剤による光吸収量が大きいため、温度が上昇しやすい。光照射下で温度が上昇すると、光硬化反応に加えて熱硬化反応が進行しやすくなる。そのため、離型層15中の未反応の熱反応性官能基（ビニル基、アルケニル基、アルコキシシリル基、シラノール基、ヒドロシリル基等）と粘着剤組成物中の化合物とが反応し、接着力（剥離力）が上昇すると考えられる。

[0074] シリコン系離型層15の単位面積あたりのSi原子含有量を小さくすることにより、離型層15中の未反応の熱反応性官能基の量が低減する。そのため、本発明においては、粘着剤組成物層15中の化合物と反応可能な離型層15中の残存反応性官能基の量が小さく、光硬化後の粘着シート50と離型フィルム10との剥離力の過度の上昇を抑制できると考えられる。

[0075] 前述のように、粘着剤組成物への光照射は、支持基材側およびカバーシート側のいずれの側から行ってもよく、両面から光照射を行ってもよい。支持基材側から光照射を行う場合は、粘着剤組成物を塗布する支持基材として、

上記のシリコン系離型層 15 を備える離型フィルム 10 を用いればよい。
カバーシート側から光照射を行う場合は、粘着剤組成物層 55 上に付設する
カバーシートとして、上記のシリコン系離型層 15 を備える離型フィルム
10 を用いればよい。

[0076] 両面から光を照射する場合は、支持基材またはカバーシートのいずれか一方に、上記の離型フィルムを用いればよい。支持基材またはカバーシートの両方に上記の離型フィルムを用いてもよい。特開 2014-65754 号公報に記載されているように、搬送方向を反転させる折り返しのパスラインを搬送しながら両面に光照射を行う場合は、最初に光を照射する面に上記の離型フィルムを用いることが好ましい。

[0077] [粘着シートの用途]

上記の光硬化型粘着シートは、可視光透過率が高く、かつ紫外線カット性を有するため、紫外線カット性が要求される表示装置やディスプレイ用入力装置用の光学粘着剤として好適に用いられる。表示装置としては、液晶表示装置、有機 EL（エレクトロルミネッセンス）表示装置、PDP（プラズマディスプレイパネル）、電子ペーパー等が挙げられる。入力装置としては、タッチパネルが挙げられる。また、上記の光硬化型粘着シートは、表示装置と入力装置との貼り合わせ、表示装置や入力装置の表面に配置される透明板との貼り合わせ等に用いることもできる。

[0078] 両面に離型フィルムが仮着された離型フィルム付き粘着シートの使用に際しては、まず軽剥離フィルム（第二離型フィルム 20）を剥離して粘着シート 50 の第二主面を露出させ、第一の被着体との貼り合わせを行う。その後、重剥離フィルム（第一離型フィルム 10）を剥離して粘着シート 50 の第一主面を露出させ、第二の被着体との貼り合わせを行う。両面の離型フィルムを剥離した後に被着体との貼り合わせを行ってもよい。粘着シートが光硬化性を有している場合は、被着体との貼り合わせ後の粘着シートにさらに光照射を行ってもよい。被着体との貼り合わせ後に粘着シートをさらに光硬化することにより、被着体との接着信頼性を向上できる場合がある。

実施例

[0079] 以下に実施例および比較例を挙げてさらに説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0080] [光硬化性粘着剤組成物の調製]

<粘着剤組成物 A>

アクリル酸 2-エチルヘキシル (2EHA) : 78 重量部、N-ビニル-2-ピロリドン (NVP) : 18 重量部、およびアクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA) : 4 重量部から構成されるモノマー混合物に、光重合開始剤 (先添加光重合開始剤) として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASF 製「イルガキュア 184」) : 0.035 重量部、および 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (BASF 製「イルガキュア 651」) : 0.035 重量部を添加した。この組成物に紫外線を照射して、室温における粘度が約 20 Pa・s となるまで予備重合を行い、重合率が約 8%) のプレポリマーを得た。

[0081] プレポリマー 100 重量部に、ヘキサジオールジアクリレート (HDDA) : 0.15 重量部、シランカップリング剤 (信越化学工業製「KBM-403」) : 0.3 重量部、紫外線吸収剤 (2,4-ビス-[{4-(4-エチルヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ} -フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン; BASF 製「Tinosorb S」) の 15 重量% ブチルアクリレート (BA) 溶液 : 4.7 重量部 (紫外線吸収剤 : 0.7 重量部)、および後添加重合開始剤として、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 (BASF 製「イルガキュア 819」) : 0.15 重量部を添加して、紫外線硬化性アクリル系粘着剤組成物 A を得た。

[0082] <粘着剤組成物 B>

後添加重合開始剤の添加量を 0.15 重量部から 0.1 重量部に変更したこと以外は、粘着剤組成物 1 の調製と同様にして、粘着剤組成物 B を得た。

[0083] <粘着剤組成物 C>

プレポリマー組成物の調製において、モノマー混合物の組成を、2 E H A : 30.5 重量部、アクリル酸イソステアリル (I S T A) : 30.5 重量部、アクリル酸イソボニル (I B X A) : 19 重量部、およびアクリル酸4-ヒドロキシブチル (4 H B A) : 20 重量部に変更し、光重合開始剤の添加量を、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン : 0.05 重量部、および2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン : 0.05 重量部とした。これらの変更点以外は粘着剤組成物1の調製と同様にして、粘着剤組成物Cを得た。

[0084] [シリコン系離型剤溶液の調製]

<離型剤溶液A>

ヘキセニル基含有付加型シリコン（分子中にヘキセニル基を有するポリオルガノシロキサン、および分子中にヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン架橋剤を含有する付加型シリコン系離型剤）の30%トルエン溶液（東レ・ダウ・コーニング製「L T C 7 6 1」） : 30 重量部、シリコンディスパージョン（東レ・ダウ・コーニング製「B Y 2 4 - 8 5 0」） : 0.9 重量部、およびシリコン硬化用白金触媒（東レ・ダウ・コーニング製「S R X 2 1 2」） : 2 重量部を、体積比1 : 1のトルエンとヘキサンの混合溶媒により、表1に示す所定の濃度となるように希釈して、離型剤溶液Aを調製した。

[0085] <離型剤溶液B>

ビニル基含有付加型シリコンの30%トルエン溶液（信越化学製「K S - 8 4 7 T」）10 重量部およびシリコン硬化用白金触媒（信越化学製「C A T - P L - 5 0 T」）1 重量部を、体積比1 : 1のトルエンとヘキサンの混合溶媒により、表1に示す所定の濃度となるように希釈して、離型剤溶液Bを調製した。

[0086] [実施例1]

<基材離型フィルムの作製>

厚み75 μ mの二軸延伸ポリエステルフィルム（東レアドバンストマテリ

アルズコリア製「ルミラー XD500P」)の一方の面に、シリコーンの固形分が1.25重量%となるように調製した離型剤溶液Bを、ワイヤーバー(#15)を用いて塗布し、130℃の熱風乾燥機で1分間加熱し、離型層を形成した。

[0087] <カバー離型フィルムの作製>

厚み75 μ mの二軸延伸ポリエステルフィルム(東レアドバンストマテリアルズコリア製「ルミラー XD500P」)の一方の面に、シリコーンの固形分が0.7重量%となるように調製した離型剤溶液Aを、ワイヤーバー(#9)を用いて塗布し、130℃の熱風乾燥機で1分間加熱し、離型層を形成した。

[0088] <離型フィルム付き粘着シートの作製>

上記の塗布基材離型フィルムの離型層形成面に、粘着剤組成物Aを150 μ mの厚みで塗布して塗布層を形成し、塗布層の表面にカバー離型フィルムを貼り合わせて積層体を得た。この積層体に、カバー離型フィルム側から、照度:6.5mW/cm²、積算光量:1500mJ/cm²の条件で紫外線照射を行い、塗布層を光硬化させて、光硬化型粘着剤層の両面に剥離フィルムを有する粘着シートを得た。

[0089] [実施例2～6および比較例1～3]

カバー離型フィルム作成時の離型剤溶液の種類および濃度、ワイヤーバーのワイヤー径(番手)、ならびに粘着剤組成物の種類を表1に示すように変更した。これらの変更以外は、実施例1と同様にして、両面に離型フィルムを有する光硬化型粘着シートを作製した。

[0090] [評価]

<離型層のSi原子含有量>

カバー離型フィルムの離型層表面の蛍光X線分析(XRF)により、単位面積あたりのSi原子の量(mg/m²)を算出した。XRF分析には、X線源として縦型ロジウム管を備える走査型蛍光X線分析装置(リガク製「ZSX100e」)を用い、分析面積:30mm ϕ 、分析元素:Si、分光結晶

: R X 4、出力: 50 k V、70 m A の条件で測定を実施した。

[0091] <離型フィルムの剥離力>

離型フィルム付き粘着シートを50 mm幅に切り出し、23℃の環境下で、引張試験機を用いて、引っ張り速度0.3 m/分で180°ピール試験を行い、粘着シートから基材離型フィルムおよびカバー離型フィルムを剥離する際のそれぞれの剥離力を測定した。

[0092] [評価結果]

実施例および比較例のカバー離型フィルムにおける離型層の構成（離型剤溶液の種類およびシリコン濃度、厚み、ならびにSi量）、粘着剤の種類、および剥離力の評価結果を表1に示す。

[0093] [表1]

	カバー離型フィルム離型層				粘着剤組成物	剥離力 (N/50mm)	
	離型剤溶液		ワイヤー バー番号	Si量 (mg/m ²)		カバー離型 フィルム	基材離型 フィルム
	種類	シリコン濃度 (wt%)					
実施例1	A	0.7%	#9	45.8	A	0.56	0.21
実施例2	A	0.7%	#9	45.8	B	0.47	0.15
実施例3	A	0.7%	#9	45.8	C	0.35	0.24
実施例4	A	0.8%	#9	50.0	A	0.63	0.20
実施例5	A	1.0%	#9	62.6	A	0.99	0.20
実施例6	A	1.0%	#9	62.6	B	0.49	0.17
比較例1	A	1.2%	#9	76.7	A	1.56	0.19
比較例2	A	1.5%	#9	114.0	A	2.46	0.19
比較例3	B	0.7%	#15	78.0	B	1.23	0.16

[0094] 実施例1～6および比較例1～3のいずれにおいても、基材離型フィルムの剥離力は約0.2 N/50 mmであり、特段の差はみられなかった。基材離型フィルムおよびカバー離型フィルムに同一の離型剤を用いた比較例3において、粘着シートの光硬化後におけるカバー離型フィルムの剥離力は、基材離型フィルムの剥離力の10倍以上となっており、剥離が困難であった。カバー離型フィルムのシリコン離型剤の種類、および粘着剤の組成を変更した比較例1においても、比較例3と同様にカバー離型フィルムの剥離力が大幅に増加していた。これらの結果から、2枚の離型フィルムの間に、紫外

線吸収剤を含む光硬化型の粘着シートが挟持された積層体への光照射により光硬化を行うと、光照射面の離型シートの剥離力が大きくなることが分かる。

[0095] 比較例 1 よりもカバー離型フィルム作製時の離型剤溶液の濃度および塗布厚みを大きくした比較例 2 では、離型層の単位面積当たりの S i 量が大きくなり、粘着シートを光硬化後のカバー離型フィルムの剥離力が比較例 1 よりもさらに大きくなっていた。

[0096] カバー離型フィルム作製時の離型剤溶液の濃度および塗布厚みの調整により、単位面積当たりの S i 量を小さくした実施例 1、4、5 では、粘着シートを光硬化後のカバー離型フィルムの剥離力が 1 N / 5 0 m m 未満に低下しており、剥離時の粘着シートの変形等の不具合が生じ難いものとなっていた。実施例 1、4、5 および比較例 1、2 の結果から、離型層の単位面積当たりの S i 量を小さくすることにより、粘着シートを光硬化後のカバー離型フィルムの剥離力が小さくなることが分かる。

[0097] 実施例 1 と同一のカバー離型フィルムを用い、粘着剤の組成を変更した実施例 2 および実施例 3 においても、カバー離型フィルムの剥離力は実施例 1 と同等であった。実施例 2 と同一の粘着シートを用いた実施例 6 においても、粘着シートを光硬化後のカバー離型フィルムの剥離性は良好であった。

[0098] 以上の結果から、紫外線吸収剤を含む光硬化型粘着シートに、単位面積当たりの S i 原子量が所定範囲の離型層を備える離型シートを付設することにより、粘着シートの光硬化後における離型フィルムの剥離力の過度の上昇を抑制できることが分かる。

符号の説明

- [0099]
- | | |
|----------|-----------------|
| 1 | : 離型フィルム付き粘着シート |
| 5 0 | : 粘着シート |
| 1 0, 2 0 | : 離型フィルム |
| 1 1, 2 1 | : 基材 |
| 1 5, 2 5 | : 離型層 |

5 : 積層体

5 5 : 光硬化性粘着剤組成物層

請求の範囲

- [請求項1] 第一主面と第二主面とを有する光硬化型の粘着シート；および前記粘着シートの第一主面に仮着された第一離型フィルムを備える離型フィルム付き粘着シートであって、
- 前記第一離型フィルムは、フィルム基材上に離型層を備え、
- 前記離型層と前記粘着シートとが接しており、
- 前記粘着シートは、光硬化型アクリル系ポリマーおよび紫外線吸収剤を含み、
- 前記離型層は、シリコン系離型層であり、Si原子含有量が0.02～0.07 g/m²である、離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項2] さらに、前記粘着シートの第二主面に仮着された第二離型フィルムを備える、請求項1に記載の離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項3] 前記第一離型フィルムと前記粘着シートとの剥離力が、前記第二離型フィルムと前記粘着シートとの剥離力よりも大きい、請求項2に記載の離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項4] 前記粘着シートは、波長380nmの光透過率が10%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項5] 前記アクリル系ポリマーが、モノマー成分として1分子中に2以上の重合性官能基を有する多官能モノマー成分を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項6] 前記紫外線吸収剤がトリアジン系紫外線吸収剤である、請求項1～5のいずれか1項に記載の離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項7] 前記粘着シートは、前記アクリル系ポリマー100重量部に対して、前記紫外線吸収剤を0.1～10重量部含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項8] 第一主面と第二主面とを有する光硬化型の粘着シート；前記粘着シートの第一主面に仮着された第一離型フィルム；および前記粘着シ

トの第二主面に仮着された第二離型フィルムを備える離型フィルム付き粘着シートの製造方法であって、

アクリル系モノマーおよび／またはアクリル系モノマーの部分重合物、紫外線吸収剤、ならびに光重合開始剤を含む光硬化性粘着剤組成物層が、第一離型フィルムと第二離型フィルムとの間に挟持された積層体を準備する工程；および

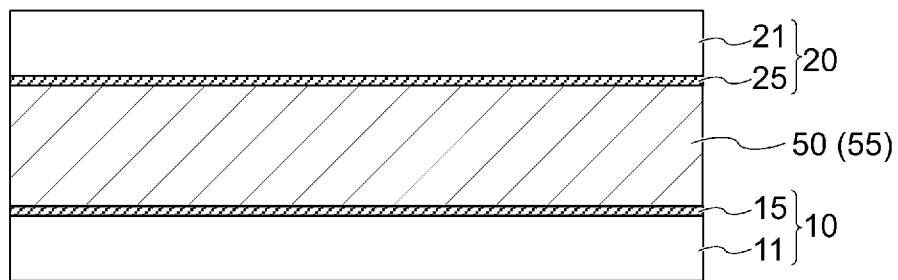
前記積層体に、第一離型フィルム側から光を照射して、光硬化性粘着剤組成物を光硬化する工程を有し、

前記第一離型フィルムは、フィルム基材上の前記光硬化性粘着剤組成物と接する側の面に離型層を備え、

前記離型層は、シリコン系離型層であり、S i 原子含有量が0.02～0.07 g / m²である、離型フィルム付き粘着シートの製造方法。

[請求項9] 前記光重合開始剤が、400 nmよりも長波長に感度を有する、請求項8に記載の離型フィルム付き粘着シートの製造方法。

[図1]

1 (5)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J7/40(2018.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/00(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. C09J1/00-201/10, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-155981 A (NITTO DENKO CORPORATION) 01 September 2016, claims, paragraph [0117], examples (Family: none)	1-9
X A	JP 2017-003906 A (NITTO DENKO CORPORATION) 05 January 2017, claims, examples & US 2018/0157125 A1, paragraph [0180], examples, claims & TW 201706638 A & CN 107636499 A & KR 2018-0018503 A	1-7 8-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
29.11.2018

Date of mailing of the international search report
11.12.2018

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/JP2018/038375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-151473 A (NITTO DENKO CORPORATION) 24 August 2015, entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J7/40(2018.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i,
C09J4/00(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/00(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. C09J1/00-201/10, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-155981 A（日東電工株式会社）2016.09.01 特許請求の範囲、段落0117、実施例 （ファミリーなし）	1-9
X A	JP 2017-003906 A（日東電工株式会社）2017.01.05 特許請求の範囲、実施例 & US 2018/0157125 A1, Paragraph0180, Examples, Claims & TW 201706638 A & CN 107636499 A & KR 2018-0018503 A	1-7 8-9

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

29.11.2018

国際調査報告の発送日

11.12.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

佐宗 千春

4Z

5578

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
A	JP 2015-151473 A (日東電工株式会社) 2015.08.24 全文 (ファミリーなし)	1-9