

(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
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/124389 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 201/00 (2006.01) *C09J 133/06* (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051944
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 30 日(30.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-058951 2011 年 3 月 17 日(17.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社(LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上村 和恵 (UEMURA, Kazue) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 卓三 (WATANABE, Takuzo) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 小野 義友 (ONO, Yoshitomo) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 川田 智史 (KAWADA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リ

ンテック株式会社内 Tokyo (JP). 篠田 裕文 (SHINODA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 平手 有美 (HIRATE, Yumi) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 早川 裕司, 外(HAYAKAWA, Yuzi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目 6 番 1 5 号 赤坂ウイングビル 4 階 特許業務法人 S A N S U I 国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

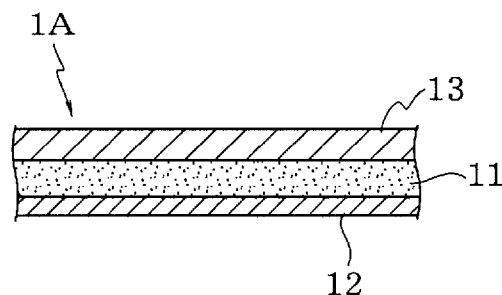
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: ENERGY-RAY-CURABLE ADHESIVE AGENT AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: エネルギー線硬化型粘着剤および粘着シート

【図1】



(57) Abstract: An adhesive sheet (1A) comprising a release sheet (12), an adhesive agent layer (11) laminated on a release surface of the release sheet (12), and a base (13) laminated on the adhesive agent layer (11), wherein the adhesive agent layer (11) is composed of an energy-ray-curable adhesive agent which has a breaking elongation of 2000% or more before being cured with an energy ray, a stress relaxation percentage of 70-95% before being cured with an energy ray, and a gel fraction of 1-30% before being cured with an energy ray. The adhesive sheet (1A) is suitable for the three-dimensional shape formation by three-dimensional stretching.

(57) 要約: 剥離シート 12 と、剥離シート 12 の剥離面に積層された粘着剤層 11 と、粘着剤層 11 に積層された基材 13 とから構成される粘着シート 1 A であって、粘着剤層 11 は、エネルギー線硬化前の破断伸度が 2000% 以上であり、エネルギー線硬化前の応力緩和率が 70~95% であり、エネルギー線硬化前のゲル分率が 1~30% であるエネルギー線硬化型粘着剤から構成される。かかる粘着シート 1 A は、三次元的な伸長により立体成型するのに好適である。



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：エネルギー線硬化型粘着剤および粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、エネルギー線硬化型粘着剤および粘着シートに関するものであり、さらに詳しくは、三次元的に伸長させることによって立体成型することのできるエネルギー線硬化型粘着剤および粘着シートに関するものである。

背景技術

[0002] 樹脂成型品は、軽量性、透明性、成型の容易さなどの優れた特徴を有しており、自動車部品や電器製品等のあらゆる分野で使用されている。しかし、光学基板などの微細凹凸構造を有するシートを樹脂成型にて作製する場合、ミクロンオーダーの微細な形状に精度良く成型するには、従来の樹脂では困難であった。

[0003] ミクロンオーダーの微細な形状の形成に適した粘着剤としては、例えば、特許文献 1，2 に記載の放射線硬化性の粘着剤が挙げられる。

[0004] 特許文献 1 には、粘着性ポリマーおよび放射線硬化性成分を主成分として含有する粘着剤からなり、粘着剤の 23℃での貯蔵弾性率 (G') が 1×10^6 Pa 以下であり、放射線硬化後の 23℃での貯蔵弾性率 (G') が 5×10^6 Pa 以上である放射線硬化型粘着シートが提案されている。

[0005] また、特許文献 2 には、粘着性ポリマーおよび放射線硬化性成分を主成分として含有する粘着剤からなり、粘着剤の 23℃でのせん断貯蔵弾性率 (G') が 1×10^6 Pa 以下であり、放射線硬化後の 40℃での引張貯蔵弾性率 (E') が 2×10^7 Pa 以上であり、放射線硬化後の粘着シートを 80℃で 10 分間加熱したときの光重合開始剤由来の発生ガス量が $20 \mu\text{g/g}$ (粘着剤) 以下である放射線硬化型粘着シートが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2003-301147 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 5 - 1 1 2 9 6 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記の放射線硬化型粘着シートによれば、プリズムシートのような所定のパターン形状を有するシートに粘着シートをラミネートして、当該パターン形状を粘着シートに転写することで、微細な凹凸形状を得ることができる。しかしながら、この放射線硬化型粘着シートを基台に貼付して、所望の方法により粘着剤を三次元的に伸長させ、立体成型（凹凸構造の形成を含む。以下同じ。）を行った場合、当該粘着シートが基台から剥離してしまうという問題が生じる。また、仮に粘着シートが剥離しないような表面エネルギーの大きい基台を用いた場合でも、粘着剤が伸長する途中で凝集破壊してしまい、目的の形状が得られないという問題が生じる。

[0008] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、三次元的な伸長により立体成型するのに好適なエネルギー線硬化型粘着剤および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

[0009] 上記目的を達成するために、第 1 に本発明は、エネルギー線硬化前の破断伸度が 2 0 0 0 % 以上であり、エネルギー線硬化前の応力緩和率が 7 0 ~ 9 5 % であり、エネルギー線硬化前のゲル分率が 1 ~ 3 0 % であることを特徴とするエネルギー線硬化型粘着剤を提供する（発明 1）。

[0010] 上記発明（発明 1）に係るエネルギー線硬化型粘着剤は、上記の物性を満たすことで、当該粘着剤を基台に貼付して三次元的に伸長させて立体成型する際に、基台から剥がれたり、成型途中で凝集破壊によって破断したりすることが抑制され、目的とする形状に成型することができる。

[0011] 上記発明（発明 1）において、前記エネルギー線硬化型粘着剤は、（メタ）アクリル酸エステル共重合体と、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとを含有することが好ましい（発明 2）。

[0012] 上記発明（発明 2）において、前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレ

ートの含有量は、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体 100 質量部に対して、50～200 質量部であることが好ましい（発明 3）。

[0013] 上記発明（発明 2，3）において、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体のエネルギー線硬化前のガラス転移温度（ T_g ）は、 $-50\sim 0^{\circ}\text{C}$ であり、前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのエネルギー線硬化後のガラス転移温度（ T_g ）は、 $-40\sim 20^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい（発明 4）。

[0014] 上記発明（発明 2～4）において、前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのエネルギー線硬化後の鉛筆硬度は、B～5Bであることが好ましい（発明 5）。

[0015] 上記発明（発明 2～5）において、前記エネルギー線硬化型粘着剤は、さらに架橋剤を含有することが好ましい（発明 6）。

[0016] 上記発明（発明 6）において、前記架橋剤の含有量は、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体 100 質量部に対して、0.01～0.4 質量部であることが好ましい（発明 7）。

[0017] 上記発明（発明 6，7）において、前記架橋剤は、イソシアネート系架橋剤であることが好ましい（発明 8）。

[0018] 上記発明（発明 2～8）において、前記エネルギー線硬化型粘着剤は、さらに光重合開始剤を含有することが好ましい（発明 9）。

[0019] 上記発明（発明 1～9）に係るエネルギー線硬化型粘着剤は、立体成型に用いられることが好ましい（発明 10）。

[0020] 上記発明（発明 10）においては、前記エネルギー線硬化型粘着剤が三次元的に伸長されることにより、立体成型されることが好ましい（発明 11）。

[0021] 第 2 に本発明は、前記エネルギー線硬化型粘着剤（発明 1～11）から構成される粘着剤層を備えたことを特徴とする粘着シートを提供する（発明 12）。

[0022] 第 3 に本発明は、前記エネルギー線硬化型粘着剤（発明 1～11）から構

成される粘着剤層と、前記粘着剤層を挟持する２枚の剥離シートとを備えたことを特徴とする粘着シートを提供する（発明１３）。

発明の効果

[0023] 本発明のエネルギー線硬化型粘着剤によれば、基台に貼付した粘着剤を三次元的に伸長させることによって立体成型する際に、粘着剤の基台からの剥がれや、成型途中の粘着剤の凝集破壊による破断を抑制することができ、目的とする形状に成型することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図１]本発明の第１の実施形態に係る粘着シートの断面図である。

[図２]本発明の第２の実施形態に係る粘着シートの断面図である。

[図３]試験例４における伸長成型性評価の手順を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態について説明する。

〔エネルギー線硬化型粘着剤〕

本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤は、エネルギー線硬化前における、破断伸度、応力緩和率およびゲル分率が以下の要件を満たすものであり、これにより、三次元的な伸長によって立体成型（以下「伸長成型」という場合がある。）するのに好適なものとなる。

[0026] 具体的には、本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤の破断伸度は、２０００％以上であり、好ましくは２２００～４０００％であり、特に好ましくは２４００～３５００％である。破断伸度が２０００％以上であると、伸長成型する際に、粘着剤が破断し難いものとなる。

[0027] ここで、破断伸度の測定は、基材等を伴わない単独の粘着剤層として行い、具体的には、厚さ５００μｍ、幅１５ｍｍ、長さ５５ｍｍ（このうち測定範囲は２５ｍｍ）に成形した粘着剤を、２３℃、５０％ＲＨの環境下で、２００ｍｍ／分の速度で伸長させて行うものとする。

[0028] 本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤の応力緩和率は、７０～９５％であり、好ましくは７５～９３％であり、特に好ましくは８０～９１％で

ある。応力緩和率が70%以上であると、粘着剤が伸長しきった状態を保持しやすいため、目的の形状に成型することが容易となる。また応力緩和率が95%以下であると、粘着剤が伸長しきった状態を保持している際に、伸長させるための力以外の外力（例えば重力等）により、形状がさらに変形してしまうことを抑制することができる。

[0029] 本明細書における応力緩和率は、粘着剤を引張試験にて300%伸長させて300秒保持した後の応力緩和率をいう。引張試験は、具体的には、厚さ500 μ m、幅15mm、長さ55mm（このうち測定範囲は25mm）に成形した粘着剤を、23℃、50%RHの環境下で、200mm/分の速度で300%伸長させて行うものとする。応力緩和率は、300%伸長時の応力Aと、伸長停止から300秒後の応力Bとに基づき、以下の式によって算出される。

$$\text{応力緩和率 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100 (\%)$$

[0030] 本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤のゲル分率は、1～30%であり、好ましくは2～20%であり、特に好ましくは3～10%である。ゲル分率を1%以上とすることで、伸長成型時に凝集破壊による粘着剤の分裂を抑制することができる。また、ゲル分率を30%以下とすることで、粘着剤の伸びを確保することができる。

[0031] ここで、粘着剤のゲル分率は、貼付時（エージング期間経過後）での値である。具体的には、エネルギー線硬化型粘着剤を剥離シートに塗布し、加熱処理した後、23℃、50%RHの環境下にて7日間保管した後のゲル分率をいう。なお、粘着剤のゲル分率は、エージング期間経過後であれば安定することから、エージング期間が経過しているかどうか不明の場合、改めて、23℃、50%RHの環境下にて7日間保管した後、測定すればよい。

[0032] 上記の各要件を満たすエネルギー線硬化型粘着剤としては、（1）（メタ）アクリル酸エステル共重合体と、（2）エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとを含有するものが好ましく、さらに（3）架橋剤および／または（4）光重合開始剤を含有するものが特に好ましい。

[0033] (1) (メタ) アクリル酸エステル共重合体

(メタ) アクリル酸エステル共重合体としては特に制限はなく、従来アクリル系粘着剤の樹脂成分として慣用されている(メタ) アクリル酸エステル共重合体の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような(メタ) アクリル酸エステル共重合体としては、例えばエステル部分のアルキル基の炭素数が1～20の(メタ) アクリル酸エステルと、活性水素をもつ官能基を有する単量体と、所望により用いられる他の単量体との共重合体を好ましく挙げることができる。なお、本明細書において、(メタ) アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの両方を意味する。他の類似用語も同様である。

[0034] エステル部分のアルキル基の炭素数が1～20の(メタ) アクリル酸エステルの例としては、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、イソプロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、ペンチル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレート、デシル(メタ) アクリレート、ドデシル(メタ) アクリレート、ミリスチル(メタ) アクリレート、パルミチル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレートなどが挙げられる。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。

[0035] 一方、活性水素をもつ官能基を有する単量体の例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート、モノメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、モノエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、モノメチルアミノプロピル(メタ) ア

クリレート、モノエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のモノアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；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などが挙げられる。これらの単量体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。

[0036] また、所望により用いられる他の単量体の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類；塩化ビニル、ビニリデンクロリド等のハロゲン化オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド類などが挙げられる。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。

[0037] 上記のような（メタ）アクリル酸エステル共重合体の中でも、特に分子中にエネルギー線重合性基を有するもの（いわゆるアダクト系ポリマー）が好ましい。（メタ）アクリル酸エステル共重合体の分子内にエネルギー線重合性基を持たせる方法としては、特に限定されないが、例えば、官能基含有モノマー単位を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（a 1）と、当該官能基と反応する置換基を有する不飽和基含有化合物（a 2）とを反応させることによって得られる。

[0038] （a 1）成分に含まれる官能基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシル基含有アクリレートが好ましい。

[0039] （a 2）成分としては、（a 1）成分のヒドロキシ基と反応する官能基と、重合性の二重結合とを有する化合物が好ましく、例えば、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、メターイソプロペニルー α 、 α -ジメチルベ

ンジルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、アリルイソシアネート、グリシジル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸等が挙げられる。

[0040] 分子中にエネルギー線重合性基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体を用いると、低分子量成分であるエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの使用量を少なくすることができるため、当該低分子量成分の粘着剤からのブリードアウトを抑制することができる。ブリードアウトが抑制されると、粘着剤の組成変化が起こらないため、設計通りの粘着力が維持され、粘着剤の基台からの剥離を抑制することができる。

[0041] 上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体の共重合形態については特に制限はなく、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

[0042] （メタ）アクリル酸エステル共重合体の分子量は、重量平均分子量で30万以上であることが好ましく、35万～250万であることがより好ましい。重量平均分子量が30万未満では、被着体との接着性や耐久接着性が不十分となるおそれがある。接着性および耐久接着性を考慮すると、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量は、40万～180万であることが好ましい。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。

[0043] （メタ）アクリル酸エステル共重合体のエネルギー線硬化前のガラス転移温度（ T_g ）は、 $-50\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、特に $-40\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル共重合体のガラス転移温度（ T_g ）がこの範囲にあることで、粘着力および破断伸度の適度なバランスを図ることができる。

[0044] （2）エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート

エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートは、（メタ）アクリロイル基とウレタン結合とを有するオリゴマー化合物であり、分子内に（メタ）アクリ

ロイル基を有するため、エネルギー線照射により重合硬化して、成型が可能となる。

[0045] エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートは、例えば、ポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシル基またはイソシアネート基を有する（メタ）アクリレートと、ポリオール化合物とを反応させることにより得られる。かかるエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとしては、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートを更に反応させて得られるウレタンアクリレートや、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる末端ヒドロキシル基含有ウレタンプレポリマーに、イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートを更に反応させて得られるウレタンアクリレートが挙げられる。

[0046] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2，4－トリレンジイソシアネート、2，6－トリレンジイソシアネート、1，3－キシリレンジイソシアネート、1，4－キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－4，4’－ジイソシアネートなどのジイソシアネートが挙げられる。

[0047] ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが挙げられる。

[0048] ポリオール化合物としては、例えば、アルキレン型、ポリカーボネート型、ポリエステル型またはポリエーテル型などのポリオール化合物が挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオールなどが挙げられる。

- [0049] エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとしては、市販の製品を用いることもできる。例えば、紫光シリーズのUV-6100B、UV-3210EA、UV-6010EA、UV-6020EA（以上、日本合成化学工業社製）などが挙げられる。
- [0050] 上記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートは、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。
- [0051] エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの重量平均分子量は、1,000～12,000であることが好ましく、特に2,500～10,000であることが好ましく、さらには4,000～8,000であることが好ましい。重量平均分子量が1,000以上であると、得られる粘着剤にて十分な破断伸度が得られ、12,000以下であると、粘着剤をシート化する際に最適な粘度が発現される。
- [0052] エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのエネルギー線硬化後のガラス転移温度（ T_g ）は、 $-40\sim 20^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、特に $-20\sim 10^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのガラス転移温度（ T_g ）がこの範囲にあることで、粘着力および破断伸度の適度なバランスを図ることができる。なお、当該エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのガラス転移温度（ T_g ）はエネルギー線硬化後の値であるが、これは、紫外線（照度 $80\text{ mW}/\text{cm}$ 、積算光量 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）を照射した後に、示差走査熱量測定（DSC法）によって測定した値である。
- [0053] エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのエネルギー線硬化後の鉛筆硬度は、B～5Bであることが好ましく、特に3B～5Bであることが好ましく、さらには4B～5Bであることが好ましく、5Bであることが最も好ましい。当該鉛筆硬度を5Bと同等以上に硬くすると、硬化後に粘着剤が十分な硬さを有することとなるため、形状を良好に保持することができる。鉛筆硬度が5Bよりも軟らかい場合は、形状を保持することができず、立体成型できなくなるおそれがある。また、当該鉛筆硬度をBと同等以下に軟らかくすると、硬化後の粘着剤が硬すぎて脆くなるようなことがないため、粘着剤

を剥離する際の脆性破壊を抑制することができる。

[0054] 本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤におけるエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの含有量（固形分基準）は、（メタ）アクリル酸エステル共重合体100質量部に対して、50～200質量部であることが好ましく、特に70～180質量部であることが好ましく、さらには80～150質量部であることが好ましい。エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの含有量が50質量部以上であると、得られる粘着剤にて十分な硬化性が得られ、200質量部以下であると、高分子量成分である（メタ）アクリル酸エステル共重合体の含有量を十分に確保することができ、粘着剤をシート状態で保存する際に、形状の維持が可能となる。

[0055] （3）架橋剤

本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤は、架橋剤を適量含有することで、上記の破断伸度、応力緩和率およびゲル分率の要件を満たしやすいものとなる。

[0056] 架橋剤としては特に制限はなく、従来アクリル系樹脂において架橋剤として慣用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このような架橋剤としては、例えばポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ジアルデヒド類、メチロールポリマー、アジリジン系化合物、金属キレート化合物、金属アルコキシド、金属塩などが挙げられるが、中でもポリイソシアネート化合物が好ましく用いられる。

[0057] 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、及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。これらの架橋剤は、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。

[0058] 本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤における架橋剤の含有量（固形分基準）は、（メタ）アクリル酸エステル共重合体100質量部に対して、0.01～0.4質量部であることが好ましく、特に0.03～0.3質量部であることが好ましく、さらには0.05～0.25質量部であることが好ましい。

[0059] （4）光重合開始剤

本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤は、光重合開始剤を含有することで、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの重合硬化に必要なエネルギー線の照射量および照射時間を少なくすることができる。

[0060] 光重合開始剤としては特に制限はなく、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、2-クロールアンスラキノン、ジフェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、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。

[0061] 本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤における光重合開始剤の含有量（固形分基準）は、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート100質量部に対して、0.05～10.0質量部であることが好ましく、特に0.1～6.0質量部であることが好ましく、さらには0.5～4.0質量部であることが好ましい。

[0062] （5）その他の成分

本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤は、本発明の目的が損なわれない範囲で、各種添加剤、例えば、シラン系カップリング剤、粘着付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、充填剤、着色剤等を所望により含有してもよい。

[0063] 本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤は、立体成型用、特に粘着剤の三次元的な伸長による立体成型用に好適である。なお、本明細書における「伸長」の用語には、膨張の概念も含まれるものとする。粘着剤を三次元的に伸長させる方法は特に限定されず、例えば、気体注入方式、発泡剤含有方式、突起押し上げ方式、減圧膨張方式等が挙げられる。また、立体成型の形状としては、特に限定されず、例えば、球状、半球状、柱状等であってもよいし、それらが連続した凹凸構造であってもよい。

[0064] 本実施形態に係るエネルギー線硬化型粘着剤によれば、当該粘着剤を基台に貼付して、上記のような立体成型を行ったときに、目的の形状・大きさに伸長するまで、基台からの剥がれがなく、また目的の形状・大きさに伸長するまで、凝集破壊による破断を抑制することができる。

[0065] 上記のような立体成型を行う場合、エネルギー線硬化型粘着剤が目的とする形状・大きさまで伸長した際に、エネルギー線を照射して当該粘着剤を硬化させることで、立体成型を行うことができる。

[0066] このときに照射されるエネルギー線としては、種々のエネルギー線発生装置から発生するエネルギー線が用いられ、通常、紫外線、電子線等が用いられる。例えば、紫外線としては、通常は紫外線ランプから輻射される紫外線が用いられる。この紫外線ランプとしては、通常波長300～400nmの領域にスペクトル分布を有する紫外線を発光する、高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ、キセノンランプ等の紫外線ランプが用いられ、照射量は通常50～3000mJ/cm²が好ましい。また、電子線の場合には、照射量は10～1000krad程度が好ましい。

[0067] [粘着シート]

図1に示すように、第1の実施形態に係る粘着シート1Aは、下から順に

、剥離シート12と、剥離シート12の剥離面に積層された粘着剤層11と、粘着剤層11に積層された基材13とから構成される。

[0068] また、図2に示すように、第2の実施形態に係る粘着シート1Bは、2枚の剥離シート12a、12bと、それら2枚の剥離シート12a、12bの剥離面と接するように当該2枚の剥離シート12a、12bに挟持された粘着剤層11とから構成される。なお、本明細書における剥離シートの剥離面とは、剥離シートにおいて剥離性を有する面をいい、剥離処理を施した面および剥離処理を施さなくても剥離性を示す面のいずれをも含むものである。

[0069] いずれの粘着シート1A、1Bにおいても、粘着剤層11は、前述したエネルギー線硬化型粘着剤をシート状に形成してなるものである。粘着剤層11の厚さは、粘着シート1の成型方法等に応じて適宜決定されるが、通常1～300 μ m、好ましくは5～100 μ m、特に好ましくは10～50 μ mの範囲である。

[0070] 基材13としては、特に制限は無く、通常の粘着シートの基材シートとして用いられているものは全て使用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブ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フィルム、トリアセチルセルロース等のセルロースフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-酢酸ビニ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、アクリル樹脂フィルム、ノルボルネン系樹脂フィルム、シクロオレフィン樹脂フィルムなどのプラスチックフィルム；ウレタン発泡体、ポリエチレン発泡体等の発泡体；上質紙、グラシン紙、含浸紙、コート紙等の紙類；アルミ、銅等の金属箔；レーヨン、アクリル、ポリエステル等の繊維を用いた織布または不織布；これらの2種以上の積層体などを挙げることができる。プラスチックフィルムは、一軸延伸または二軸延伸されたものでもよい。なお、粘着剤層11を基材13とともに立体成型する場合には、基材13としては、立体成型が可能な程度の柔軟性を有するもの

が好ましい。

[0071] 基材 13 の厚さは、材料の種類や粘着シート 1 の目的によって異なり、特に限定されるものではないが、通常は $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $35 \sim 80 \mu\text{m}$ である。

[0072] 剥離シート 12, 12a, 12b としては、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、ポリアミドフィルム、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。

[0073] 上記剥離シートの剥離面（特に粘着剤層 11 と接する面）には、剥離処理が施されていることが好ましい。剥離処理に使用される剥離剤としては、例えば、アルキッド系、シリコーン系、フッ素系、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。

[0074] 第 2 の実施形態に係る粘着シート 1B のように、2 枚の剥離シート 12a, 12b を使用する場合、2 枚の剥離シート 12a, 12b の材料は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよいが、剥離シート 12a と剥離シート 12b との剥離力差が異なるように、すなわち一方が重剥離型剥離シート、他方が軽剥離型剥離シートとなるように、調整することが好ましい。

[0075] 剥離シート 12, 12a, 12b の厚さについては特に制限はないが、通常 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度である。

[0076] 上記粘着シート 1A を製造するには、剥離シート 12 の剥離面に、上記エ

エネルギー線硬化型粘着剤を含む塗布溶液を塗布し、乾燥させて粘着剤層 11 を形成した後、その粘着剤層 11 に基材 13 を積層する。

[0077] また、上記粘着シート 1 B を製造するには、一方の剥離シート 12 a（または 12 b）の剥離面に、上記エネルギー線硬化型粘着剤を含む塗布溶液を塗布し、乾燥させて粘着剤層 11 を形成した後、その粘着剤層 11 に他方の剥離シート 12 b（または 12 a）の剥離面を重ね合わせる。

[0078] 上記塗布溶液を塗布する方法としては、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等を利用することができる。

[0079] 本実施形態に係る粘着シート 1 を使用すれば、三次元的な伸長による立体成型により、特に、球状、半球状、柱状等が連続した凹凸構造を容易に成型することができる。

[0080] 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。

[0081] 例えば、粘着シート 1 A の剥離シート 12 は省略されてもよいし、粘着シート 1 B における剥離シート 12 a, 12 b のいずれか一方は省略されてもよい。

実施例

[0082] 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。

[0083] 〔実施例 1〕

（１）粘着剤の調製

ブチルアクリレート 52 質量部、メチルメタクリレート 20 質量部および 2-ヒドロキシエチルアクリレート 28 質量部を共重合してなる（メタ）アクリル酸エステル共重合体（メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（MOI）を（メタ）アクリル酸エステル共重合体のヒドロキシ基 100 当量

に対して90当量を添加して反応、重量平均分子量58万、酢酸エチル／トルエン混合溶剤、ガラス転移温度 -22°C 、固形分濃度35質量%)100質量部(固形分)と、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート系オリゴマー(日本合成化学工業社製、UV-6100B、重量平均分子量6700、ガラス転移温度 0°C 、硬化後の鉛筆硬度5B)100質量部(固形分)と、イソシアネート系架橋剤(東洋インキ製造社製、オリバインBHS8515、固形分濃度37.5質量%)0.1質量部(固形分)と、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エーテル(チバスペシャリティーケミカルズ社製、イルガキュア184)3.0質量部とを混合し、エネルギー線硬化型粘着剤を調製した。

[0084] (2) 粘着シートの作製

上記(1)で調製したエネルギー線硬化型粘着剤を、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重剥離型剥離シート(リンテック社製、SP-PET38T103-1、厚さ $38\mu\text{m}$)の剥離処理面に、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗布し、 110°C で2分間乾燥させて粘着剤層を形成した。得られた粘着剤層に、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコン系剥離剤で剥離処理した軽剥離型剥離シート(リンテック社製、SP-PET381031、厚み $38\mu\text{m}$)の剥離処理面を貼り合わせ、粘着剤層が2枚の剥離シートに挟持された形態とした。その後、 23°C 、50%RHの条件下で7日間エージングして、これを粘着シートとした。

[0085] [実施例2]

イソシアネート系架橋剤の配合量を0.2質量部(固形分)に変更した以外、実施例1と同様にして粘着シートを作製した。

[0086] [実施例3]

イソシアネート系架橋剤の配合量を0.3質量部(固形分)に変更した以外、実施例1と同様にして粘着シートを作製した。

[0087] [実施例4]

ウレタンアクリレート系オリゴマーの配合量を 120 質量部（固形分）に変更し、イソシアネート系架橋剤の配合量を 0.2 質量部（固形分）に変更した以外、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

[0088] [実施例 5]

ウレタンアクリレート系オリゴマーの配合量を 80 質量部（固形分）に変更し、イソシアネート系架橋剤の配合量を 0.20 質量部（固形分）に変更した以外、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

[0089] [実施例 6]

ブチルアクリレート 80 質量部およびアクリル酸 20 質量部を共重合してなる（メタ）アクリル酸エステル共重合体（メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（MOI）を（メタ）アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基 100 当量に対して 30 当量を添加して反応，重量平均分子量 60 万，酢酸エチル／トルエン／MEK 混合溶剤，ガラス転移温度 -34°C ，固形分濃度 30 質量％）100 質量部（固形分）と、エネルギー線重合性基含有オリゴマーとして、エネルギー線硬化型アクリレート系多官能モノマーおよびオリゴマーからなる組成物（日本化薬社製，KAYARAD NKR-001）80 質量部（固形分）およびエネルギー線硬化型ウレタンアクリレート系オリゴマー（日本合成化学工業社製，UV-3210EA，重量平均分子量 9000，ガラス転移温度 -27°C ，硬化後の鉛筆硬度 6B $\sim$ 8B）20 質量部（固形分）と、イソシアネート系架橋剤（東洋インキ製造社製，オリバイン BHS 8515，固形分濃度 37.5 質量％）0.1 質量部（固形分）と、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エタン（チバスペシャリティーケミカルズ社製，イルガキュア 184）3.0 質量部（固形分）とを混合し、エネルギー線硬化型粘着剤を調製した。このエネルギー線硬化型粘着剤を使用する以外、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

[0090] [比較例 1]

イソシアネート系架橋剤の配合量を 0.5 質量部（固形分）に変更した以

外、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

[0091] 〔比較例 2〕

ウレタンアクリレート系オリゴマーの配合量を 120 質量部（固形分）に変更し、イソシアネート系架橋剤の配合量を 1.0 質量部（固形分）に変更した以外、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

[0092] 〔比較例 3〕

ウレタンアクリレート系オリゴマーの配合量を 80 質量部（固形分）に変更し、イソシアネート系架橋剤の配合量を 1.0 質量部（固形分）に変更した以外、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

[0093] 〔比較例 4〕

ブチルアクリレート 80 質量部およびアクリル酸 20 質量部を共重合してなる（メタ）アクリル酸エステル共重合体（メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（MOI）を（メタ）アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基 100 当量に対して 30 当量を添加して反応，重量平均分子量 60 万，酢酸エチル／トルエン／MEK 混合溶剤，ガラス転移温度 -34°C ，固形分濃度 30 質量％）100 質量部（固形分）と、エネルギー線重合性基含有オリゴマーとしてトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学社製，NK エステル ADCP）52 質量部（固形分）およびエポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマー（新中村化学社製，NK オリゴ EA-1020）28 質量部（固形分）と、イソシアネート系架橋剤（東洋インキ製造社製，オリバイン BHS 8515，固形分濃度 37.5 質量％）0.1 質量部（固形分）と、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ーケトン（チバスペシャリティケミカルズ社製，イルガキュア 184）3.0 質量部（固形分）とを混合し、エネルギー線硬化型粘着剤を調製した。このエネルギー線硬化型粘着剤を使用する以外、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

[0094] 〔比較例 5〕

ウレタンアクリレート系オリゴマーを、エネルギー線硬化型ウレタンアク

リレート系オリゴマー（日本合成化学工業社製，UV-3210EA，重量平均分子量9000，ガラス転移温度-27℃，硬化後の鉛筆硬度6B～8B）100質量部（固形分）に変更し、イソシアネート系架橋剤の配合量を0.4質量部（固形分）に変更した以外、実施例1と同様にして粘着シートを作製した。

[0095] 〔比較例6〕

ウレタンアクリレート系オリゴマーを、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート系オリゴマー（日本合成化学工業社製，UV-7000B，重量平均分子量3500，ガラス転移温度-13℃・27℃・52℃，硬化後の鉛筆硬度H～F）100質量部（固形分）に変更し、イソシアネート系架橋剤の配合量を0.4質量部（固形分）に変更した以外、実施例1と同様にして粘着シートを作製した。

[0096] 〔試験例1〕（破断伸度測定）

実施例または比較例で得られた粘着シートにおける粘着剤層の合計厚さが500μmとなるように、かつ積層体の最表層の剥離シートのみが残るように上記粘着剤層を複数層積層し、23℃、50%RHの雰囲気下で2週間放置した。その後、上記粘着剤層を複数層積層した粘着シートから15mm幅×55mm長のサンプルを切り出し、積層体の最表層に積層された剥離シートを剥し、サンプル測定範囲が15mm幅×25mm長になるようにサンプルを万能引張試験機（SHIMADZU社製，オートグラフAG-10kNIS）にセットした。そして、23℃、50%RHの環境下にて、引張速度200mm/分でサンプルを伸長させ、サンプルが破断した時の伸び率を破断伸度とした。結果を表1に示す。

[0097] 〔試験例2〕（応力緩和率測定）

実施例または比較例で得られた粘着シートにおける粘着剤層の合計厚さが500μmとなるように、かつ積層体の最表層の剥離シートのみが残るように上記粘着剤層を複数層積層し、23℃、50%RHの雰囲気下で2週間放置した。その後、上記粘着剤層を複数層積層した粘着シートから15mm幅

× 5 5 m m 長のサンプルを切り出し、積層体の最表層に積層された剥離シートを剥し、サンプル測定範囲が 1 5 m m 幅× 2 5 m m 長になるようにサンプルを万能引張試験機（S H I M A D Z U 社製，オートグラフ A G - 1 0 k N I S）にセットした。そして、2 3℃、5 0 % R H の環境下にて、引張速度 2 0 0 m m / 分でサンプルを伸長させ、3 0 0 % 伸長時の応力 A（P a）と、伸長停止から 3 0 0 秒後の応力 B（P a）とを測定した。測定された応力 A および応力 B から、以下の式を用いて、応力緩和率（%）を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{応力緩和率 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100 (\%)$$

[0098] 〔試験例 3〕（ゲル分率測定）

実施例または比較例で得られた粘着シートを 8 0 m m × 8 0 m m のサイズにサンプリングして、剥離シートを除去した粘着剤層をポリエステル製メッシュ（メッシュ数：2 0 0 メッシュ／インチ）に包み、粘着剤のみの質量を精密天秤にて秤量した。このときの質量を M 1 とする。

[0099] 次に、酢酸エチル溶剤に上記粘着剤のサンプルを室温（2 3℃）で 2 4 時間浸漬させた。その後粘着剤を取り出し、温度 2 3℃、5 0 % R H の環境下で、2 4 時間風乾させ、さらに 8 0℃のオーブン中にて 1 2 時間乾燥させた。乾燥後の粘着剤のみの質量を、精密天秤にて秤量した。このときの質量を M 2 とする。ゲル分率（%）は、 $(M 2 / M 1) \times 100$ で表される。結果を表 1 に示す。

[0100] 〔試験例 4〕（伸長成型性評価）

実施例または比較例で得られた粘着シートについて、図 3 に示すように、伸長成型性の評価を行った。具体的には、粘着シート 1 B の軽剥離型剥離シート 1 2 a を剥離し（図 3（a））、表出した粘着剤層 1 1 にステンレス（S U S 3 0 4）製のマイクロシリンジ 1 4（ハミルトン社製，容量 5 μ l，9 5 R N 型，ニードル 2 2 S P T - 3）のニードルの先端を押し付けた（図 3（b））。そして重剥離型剥離シート 1 2 b を剥離して、マイクロシリンジ 1 4 のニードルの先端を、粘着剤層 1 1 の厚さ 1 0 μ m 分まで埋没させ

た（図3（c））。

[0101] 次いで、マイクロシリンジ14を用いて4 μ lの空気をニードル先端から粘着剤層11に注入し、ニードル先端が埋没している部分のみ、粘着剤層11を変形させた（図3（d））。その後、紫外線照射装置15（FUSION社製、CV-1100-G）によって、紫外線（照度120mW，光量70mJ）を照射し（図3（e））、硬化した粘着剤層11をニードル先端から取り外した（図3（f））。粘着剤層11の変形部分の樹脂形状を観察した結果を表1に示す。観察した樹脂形状の評価基準は以下のとおりである。

○：樹脂形状がほぼ球状を保っている。

△：樹脂形状が半球以上に膨らまなかったか、半球に膨らむ前にシワが発生した。

×：樹脂が膨らまず、形状が整わなかった。または、ニードルから取り外す際に破壊されたか、膨らむ前にニードル先端から剥離した。

[0102] [表1]

	粘着剤の組成			物性			評価
	(メ)アクリル酸 エステル共重合体 (固形分質量部)	エネルギー線硬化型 ウレタンアクリレート (固形分質量部)	架橋剤 (固形分質量部)	破断伸度 (%)	応力緩和率 (%)	ゲル分率 (%)	伸長 成型性
実施例1	100	100	0.1	2700<	89	5	○
実施例2	100	100	0.2	2700<	82	7	○
実施例3	100	100	0.3	2700<	77	26	○
実施例4	100	120	0.2	2642	84	6	○
実施例5	100	80	0.2	2700<	78	6	○
実施例6	100	80/20	0.1	2700<	74	3	○
比較例1	100	100	0.5	1989	69	32	△
比較例2	100	120	1.0	1070	61	33	×
比較例3	100	80	1.0	1466	64	35	△
比較例4	100	52/28	0.1	2700<	68	23	△
比較例5	100	100	0.4	1500	73	34	△
比較例6	100	100	0.4	900	71	29	×

[0103] 表1から明らかなように、本発明の要件を満たす、実施例で得られたエネルギー線硬化型粘着剤は、伸長成型性に優れるものであった。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明のエネルギー線硬化型粘着剤および粘着シートは、例えば、マイク

ロカプセル、特殊フィラー、マイクロレンズフィルム等を成型するのに使用することができる。

符号の説明

- [0105] 1 A, 1 B…粘着シート
1 1…粘着剤層
1 2, 1 2 a, 1 2 b…剥離シート
1 3…基材
1 4…マイクロシリンジ
1 5…紫外線照射装置

請求の範囲

- [請求項1] エネルギー線硬化前の、
破断伸度が2000%以上であり、
応力緩和率が70～95%であり、
ゲル分率が1～30%である
ことを特徴とするエネルギー線硬化型粘着剤。
- [請求項2] 前記エネルギー線硬化型粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体と、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとを含有することを特徴とする請求項1に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。
- [請求項3] 前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの含有量は、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体100質量部に対して、50～200質量部であることを特徴とする請求項2に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。
- [請求項4] 前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体のエネルギー線硬化前のガラス転移温度(T_g)は、 $-50\sim 0^{\circ}\text{C}$ であり、前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのエネルギー線硬化後のガラス転移温度(T_g)は、 $-40\sim 20^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項2または3に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。
- [請求項5] 前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートのエネルギー線硬化後の鉛筆硬度は、B～5Bであることを特徴とする請求項2～4のいずれか一項に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。
- [請求項6] 前記エネルギー線硬化型粘着剤は、さらに架橋剤を含有することを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。
- [請求項7] 前記架橋剤の含有量は、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体100質量部に対して、0.01～0.4質量部であることを特徴とする請求項6に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。
- [請求項8] 前記架橋剤は、イソシアネート系架橋剤であることを特徴とする請

求項 6 または 7 に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。

[請求項 9] 前記エネルギー線硬化型粘着剤は、さらに光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 2 ～ 8 のいずれか一項に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。

[請求項 10] 立体成型に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。

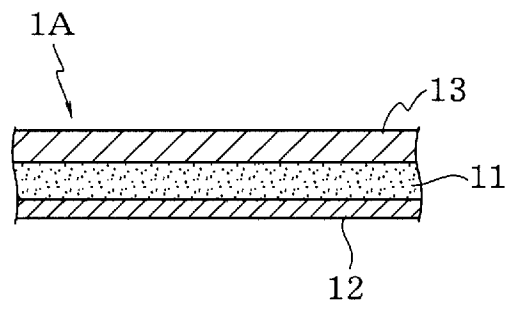
[請求項 11] 前記エネルギー線硬化型粘着剤が三次元的に伸長されることにより、立体成型されることを特徴とする請求項 10 に記載のエネルギー線硬化型粘着剤。

[請求項 12] 請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のエネルギー線硬化型粘着剤から構成される粘着剤層を備えたことを特徴とする粘着シート。

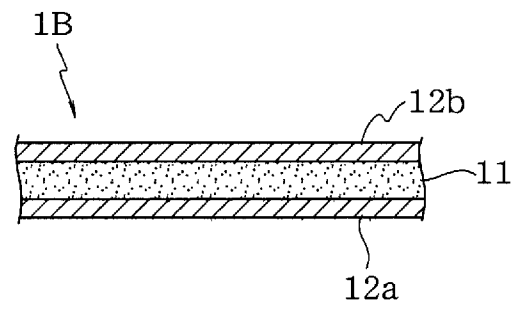
[請求項 13] 請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のエネルギー線硬化型粘着剤から構成される粘着剤層と、

 前記粘着剤層を挟持する 2 枚の剥離シートと
 を備えたことを特徴とする粘着シート。

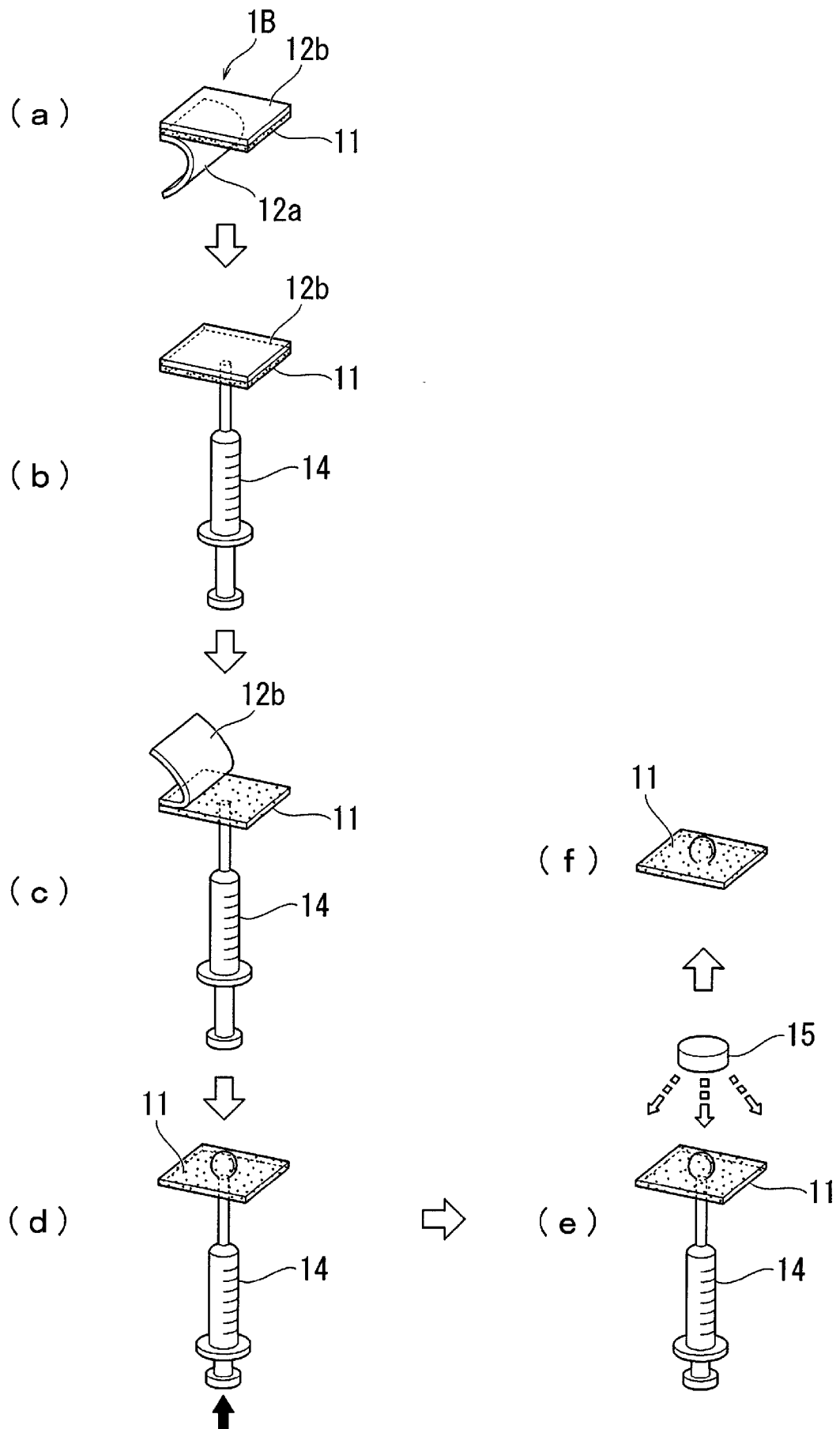
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J201/00(2006.01)i, C09J4/06(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	WO 2011/004818 A1 (Lintec Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; paragraphs [0064] to [0065], [0071]; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2003-301147 A (Nitto Denko Corp.), 21 October 2003 (21.10.2003), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2005-112966 A (Nitto Denko Corp.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims (Family: none)	1-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2012 (06.04.12)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051944

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 2008-192200 A (Lintec Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims (Family: none)	1-13
A	JP 07-287863 A (Pioneer Corp.), 31 October 1995 (31.10.1995), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2003-138234 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), claims (Family: none)	1-13

The invention described in claim 1 is specified by parameters "the breaking elongation is 2000% or more, the stress relaxation percentage is 70-95% and the gel fraction is 1-30% before the curing with energy ray". However, the invention disclosed in the meaning within PCT Article 5 is limited to "the energy-ray-curable adhesive agents having specified content compositions" which are mentioned in the description. Therefore, this claim is not supported in the meaning within PCT Article 6.

The parameters "breaking elongation before the curing with energy ray" and "stress relaxation percentage before the curing with energy ray" are not usually employed in the technical field. Therefore, even though the common technical knowledge at the time of filing the present application is taken into consideration, the "energy-ray-curable adhesive agent" which is specified by these parameters cannot be specified. Thus, the invention described in claim 1 does not comply with the requirement of clarity as prescribed in PCT Article 6.

Similar comments apply to claims 2-13.

Such being the case, the search with respect to claims 1-11 was carried out on "an energy-ray-curable adhesive agent comprising a (meth)acrylic acid ester copolymer having a glass transition temperature of -50 to 0°C, an energy-ray-curable urethane acrylate having a glass transition temperature of -40 to 20°C, an isocyanate-type crosslinking agent and a photopolymerization initiator, wherein the content of the energy-ray-curable urethane acrylate and the content of the crosslinking agent are 50-200 parts by mass and 0.01-0.4 part by mass, respectively, relative to 100 parts by mass of the (meth)acrylic acid ester copolymer", by reference to "energy-ray-curable adhesive agents having specified content compositions" which are specifically mentioned as examples 1-6 in the description.

The search with respect to claims 12-13 was carried out on "an adhesive sheet equipped with an adhesive agent layer composed of an energy-ray-curable adhesive agent comprising a (meth)acrylic acid ester copolymer having a glass transition temperature of -50 to 0°C, an energy-ray-curable urethane acrylate having a glass transition temperature of -40 to 20°C, an isocyanate-type crosslinking agent and a photopolymerization initiator, wherein the content of the energy-ray-curable urethane acrylate and the content of the crosslinking agent are 50-200 parts by mass and 0.01-0.4 part by mass, respectively, relative to 100 parts by mass of the (meth)acrylic acid ester copolymer".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, C09J4/06(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2011/004818 A1（リンテック株式会社） 2011.01.13, 【請求の範囲】、段落【0064】－【0065】、【0071】、【実施例】 （ファミリーなし）	1-13
A	JP 2003-301147 A（日東電工株式会社） 2003.10.21, 【特許請求の範囲】 （ファミリーなし）	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松原 宜史

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

4 Z

4 1 6 2

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 2005-112966 A (日東電工株式会社) 2005. 04. 28, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-192200 A (リンテック株式会社) 2008. 08. 21, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 07-287863 A (パイオニア株式会社) 1995. 10. 31, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-138234 A (日本合成化学工業株式会社) 2003. 05. 14, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-13

請求項 1 に係る発明は、「エネルギー線硬化前の、破断伸度が 2000 % 以上であり、応力緩和率が 70 ~ 95 % であり、ゲル分率が 1 ~ 30 % である」というパラメータにより発明を特定しているが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された「特定の組成のエネルギー線硬化型粘着剤」に限られ、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

また、「エネルギー線硬化前の破断伸度」や「エネルギー線硬化前の応力緩和率」というパラメータは当該技術分野で通常用いられるパラメータではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのようなパラメータで特定される「エネルギー線硬化型粘着剤」を特定できないから、請求項 1 に係る発明は、PCT 第 6 条における明確性を欠いている。

請求項 2 - 13 についても同様である。

よって、請求項 1 - 11 についての調査は、明細書に実施例 1 - 6 として具体的に記載されている「特定の組成のエネルギー線硬化型粘着剤」を参考に、「ガラス転移温度が -50 ~ 0 °C の (メタ) アクリル酸エステル共重合体と、ガラス転移温度が -40 ~ 20 °C のエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートと、イソシアネート系架橋剤と、光重合開始剤とを含み、前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの含有量及び前記架橋剤の含有量が前記 (メタ) アクリル酸エステル共重合体 100 質量部に対して、それぞれ 50 ~ 200 質量部及び 0.01 ~ 0.4 質量部であるエネルギー線硬化型粘着剤」について行った。

また、請求項 12 - 13 についての調査は、「ガラス転移温度が -50 ~ 0 °C の (メタ) アクリル酸エステル共重合体と、ガラス転移温度が -40 ~ 20 °C のエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートと、イソシアネート系架橋剤と、光重合開始剤とを含み、前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの含有量及び前記架橋剤の含有量が前記 (メタ) アクリル酸エステル共重合体 100 質量部に対して、それぞれ 50 ~ 200 質量部及び 0.01 ~ 0.4 質量部であるエネルギー線硬化型粘着剤から構成される粘着剤層を備えた粘着シート」について行った。