

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/010502

発行日 平成30年5月31日 (2018.5.31)

(43) 国際公開日 平成29年1月19日 (2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/00 (2018.01)	C09J 7/00	4F100
C09J 133/06 (2006.01)	C09J 133/06	4J004
C09J 4/00 (2006.01)	C09J 4/00	4J040
C09J 11/02 (2006.01)	C09J 11/02	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2017-528700 (P2017-528700)	(71) 出願人 000122298 王子ホールディングス株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/070649	
(22) 国際出願日 平成28年7月13日 (2016.7.13)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-139744 (P2015-139744)	(74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(32) 優先日 平成27年7月13日 (2015.7.13)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 山本 真之 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内
	(72) 発明者 岩崎 信幸 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内
	(72) 発明者 郭 苑平 香川県三豊市豊中町上高野4148 新タック化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着シート及び積層体とその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、光拡散性を有し、接着性に優れた高ヘイズの粘着シートであって、薄膜化された粘着シートを提供することを課題とする。本発明は、非架橋性(メタ)アクリル酸エステル単位(a1)及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a2)を含有するベースポリマー(A)と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体(B)と、熱によりベースポリマー(A)と反応する架橋剤(C)と、活性エネルギー線の照射により単量体(B)の重合反応を開始させる重合開始剤(D)と、溶剤(E)と、を含有する粘着剤組成物を加熱又は活性エネルギー線の照射により半硬化させた粘着剤を含み、ヘイズが35~60%である粘着シートに関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a1）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a2）を含有するベースポリマー（A）と、
重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体（B）と、
熱により前記ベースポリマー（A）と反応する架橋剤（C）と、
活性エネルギー線の照射により前記単量体（B）の重合反応を開始させる重合開始剤（D）と、
溶剤（E）と、を含有する粘着剤組成物を、加熱又は活性エネルギー線の照射により半硬化させた粘着剤を含み、
ヘイズが35～60%である粘着シート。

10

【請求項 2】

厚さが7～30μmである請求項1に記載の粘着シート。

【請求項 3】

前記粘着剤は微粒子を含む請求項1又は2に記載の粘着シート。

【請求項 4】

前記微粒子の平均粒子径は3～15μmである請求項3に記載の粘着シート。

【請求項 5】

SUS板に圧着してJIS Z0237の保持力測定方法に準じて測定した60分後のズレの距離が10mm以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の粘着シート。

20

【請求項 6】

SUS板に圧着して、さらに加熱又は活性エネルギー線を照射することにより硬化した後にJIS Z0237の保持力測定方法に準じて測定した60分後のズレの距離が10mm未満である請求項1～5のいずれか1項に記載の粘着シート。

【請求項 7】

両面粘着シートである請求項1～6のいずれか1項に記載の粘着シート。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の粘着シートを被着体表面に接触させ、その状態で加熱する工程又は活性エネルギー線を照射する工程を含む積層体の製造方法。

【請求項 9】

請求項8に記載の方法で製造された積層体。

30

【請求項 10】

前記粘着シートの両表面に光学部材を有する請求項9に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、一对の光学部材を接着するのに適した粘着シート及び積層体とその製造方法に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

近年、様々な分野で、液晶ディスプレイ（LCD）などの表示装置モジュールや、タッチパネル等の入力装置モジュールが広く用いられるようになってきている。これらの表示装置モジュールや入力装置モジュールの製造工程では、光学部材を貼り合わせる用途に透明な両面粘着シートが使用されている。

【0003】

液晶ディスプレイ（LCD）などの表示装置モジュールのバックライト光源としては、冷陰極管（CCFL）や発光ダイオード（LED）等が使用されている。しかし、このよ

50

うな光源を用いた場合、透過光が均一にならないため、光源から出射される光を均一に拡散させる光拡散性シート（光拡散性粘着シート）が組み合わせて用いられている。例えば、特許文献1には、所定のアクリル系共重合体と架橋剤を含有する光拡散性粘着剤組成物が開示されている。また、特許文献2には、所定の分子量を有するアクリル系重合体と球状微粒子を含有する光拡散性粘着剤組成物が開示されている。特許文献1及び2においては、粘着剤組成物を塗工し、加熱乾燥を行うことにより高ヘイズ値を有する粘着剤層を形成している。

【0004】

ところで、近年は、LCDの小型化や薄型化が進んでおり、LCDを構成する光学フィルムを薄膜化することが検討されている。また、LCDの薄型化に伴い、LCDを構成する光学フィルムの貼り合わせに用いられる両面粘着シートの薄膜化が求められており、当然に光拡散性粘着シートの薄型化も求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-159333号公報

【特許文献2】特開2013-1745号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したように光拡散性粘着シートのヘイズ値を高めるためには、粘着シートに微粒子を添加すること等が行われている。しかしながら、光拡散性シートに微粒子を添加した場合であって、光拡散性粘着シートを薄膜化した場合には、微粒子の分散性が悪化してヘイズ値にばらつきが生じたり、粘着シートの接着性が悪化するという問題があった。

20

【0007】

そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、光拡散性を有する高ヘイズの粘着シートであって、薄膜化された粘着シートを提供することを目的として検討を進めた。さらに本発明者らは、このような薄膜化された粘着シートにおいて、均一な光拡散性と優れた接着性を発揮できるように検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、特定の成分を含有するデュアルキュア型粘着剤を用いて粘着シートを形成することにより、粘着シートの薄膜化を達成し得ることを見出した。さらに、本発明者らは、デュアルキュア型粘着剤を用いることにより、薄膜化した粘着シートのヘイズ値を高めた場合であっても、ヘイズ値のばらつきが少なく、良好な接着性と耐久性を維持し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

【0009】

[1] 非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a1）及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a2）を含有するベースポリマー（A）と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体（B）と、熱によりベースポリマー（A）と反応する架橋剤（C）と、活性エネルギー線の照射により単量体（B）の重合反応を開始させる重合開始剤（D）と、溶剤（E）と、を含有する粘着剤組成物を加熱又は活性エネルギー線の照射により半硬化させた粘着剤を含み、ヘイズが35～60%である粘着シート。

40

[2] 厚さが7～30 μ mである[1]に記載の粘着シート。

[3] 前記粘着剤は微粒子を含む[1]又は[2]に記載の粘着シート。

[4] 前記微粒子の平均粒子径は3～15 μ mである[3]に記載の粘着シート。

[5] SUS板に圧着してJIS Z0237の保持力測定方法に準じて測定した60分後のズレの距離が10mm以上である[1]～[4]のいずれかに記載の粘着シート。

50

[6] S U S 板に圧着して、さらに加熱又は活性エネルギー線を照射することにより硬化した後に J I S Z 0 2 3 7 の保持力測定方法に準じて測定した 6 0 分後のズレの距離が 1 0 m m 未満である [1] ~ [5] のいずれかに記載の粘着シート。

[7] 両面粘着シートである [1] ~ [6] のいずれかに記載の粘着シート。

[8] [1] ~ [7] のいずれかに記載の粘着シートを被着体表面に接触させ、その状態で加熱する工程又は活性エネルギー線を照射する工程を含む積層体の製造方法。

[9] [8] に記載の方法で製造された積層体。

[1 0] 粘着シートの両表面に光学部材を有する [9] に記載の積層体。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

10

本発明によれば、特定の成分を含有するデュアルキュア型粘着剤から粘着シートを形成することにより、粘着シートを薄膜化することができる。また、本発明によれば、薄膜化した粘着シートのヘイズ値を高めた場合であっても、ヘイズ値のばらつきが少なく、均一な光拡散性を発揮することができる。さらに本発明の粘着シートは薄膜化した場合であっても、良好な接着性と耐久性を発揮し得る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】図 1 は、本発明の実施形態である積層体を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

20

以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【 0 0 1 3 】

(粘着シート)

本発明の粘着シートは、非架橋性(メタ)アクリル酸エステル単位(a 1)及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a 2)を含有するベースポリマー(A)と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体(B)と、熱によりベースポリマー(A)と反応する架橋剤(C)と、活性エネルギー線の照射により単量体(B)の重合反応を開始させる重合開始剤(D)と、溶剤(E)と、を含有する粘着剤組成物を、加熱又は活性エネルギー線の照射により半硬化させた粘着剤を含む。本発明の粘着シートのヘイズは、35～60%である。

30

【 0 0 1 4 】

本発明の粘着シートは非架橋性(メタ)アクリル酸エステル単位(a 1)及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a 2)を含有するベースポリマー(A)と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体(B)と、熱によりベースポリマー(A)と反応する架橋剤(C)と、活性エネルギー線の照射により単量体(B)の重合反応を開始させる重合開始剤(D)と、溶剤(E)と、を含有する粘着剤組成物を、加熱又は活性エネルギー線の照射により半硬化させた粘着剤を含むものであって、粘着シートは柔らかい半硬化状態を呈している。ここで半硬化状態とは、ゲル分率が20%未満であることを意味し、ゲル分率は15%未満であってもよく、10%未満であってもよい。

40

【 0 0 1 5 】

上述したように本発明の粘着シートは、半硬化性を呈しているが、粘着シートを被着体表面に貼合後に加熱又は活性エネルギー線を照射することで、粘着シートは完全に硬化する。すなわち、本発明の粘着シートは、貼合前は加熱又は活性エネルギー線の照射のみによって半硬化された状態であるが、貼合後に加熱又は活性エネルギー線により完全硬化された状態となる。なお、半硬化工程と、完全硬化工程における硬化方法は同じ方法であってもよいが、異なる方法で硬化されることが好ましい。具体的には、半硬化工程で熱硬化を行った場合は、完全硬化工程で活性エネルギー線を照射することが好ましく、また、半

50

硬化工程で活性エネルギー線を照射した場合は、完全硬化工程で熱硬化を行うことが好ましい。本明細書においては、このような２段階硬化の粘着シートをデュアルキュア型粘着シートと呼ぶこともある。

なお、本明細書中において、「半硬化状態」とは熱又は活性エネルギー線のどちらか一方で硬化した後であって、２段階目の硬化前の柔らかい状態を意味する。また、「完全硬化状態」とは、半硬化状態の粘着シートを、加熱又は活性エネルギー線を照射することによって硬化した状態を意味する。具体的には、「半硬化状態」から「完全硬化状態」となった際には、 1 Hz 周波数でせん断応力または引張応力で測定した動的粘弾性の貯蔵弾性率が、少なくとも T_g （ガラス転移点）より高い温度から 60 の範囲では 1.5 倍以上になる。なお、完全硬化時には、動的粘弾性は $1.5 \sim 1000$ 倍になることが好ましく、 $2 \sim 100$ 倍になることがより好ましい。また、本発明における半硬化状態における粘着シートを構成する粘着剤の 1 Hz 周波数でせん断応力または引張応力で測定した動的粘弾性の貯蔵弾性率は、 T_g （ガラス転移点）より高い温度領域または 50 以上の領域で、 $1.0 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、 $8.0 \times 10^5\text{ Pa}$ 以下がよりに好ましく、 $5.0 \times 10^5\text{ Pa}$ 以下がさらに好ましい。

10

【0016】

粘着シートの厚さは、 $7 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $7 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $7 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。本発明の粘着シートは、上記範囲内となるように薄膜化した場合であっても、均一な光拡散性と接着性及び耐久性を長期間に亘って維持することができる。

20

【0017】

本発明の粘着シートに含まれる粘着剤は微粒子を含むものであることが好ましい。微粒子は、粘着シートに入射した光を拡散させる機能を有する微粒子であればよく、有機微粒子であっても無機微粒子であってもよい。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、酸化アルミニウム、酸化チタン等からなる微粒子を挙げることができる。

有機微粒子としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂やポリアクリレート系樹脂等の（メタ）アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、これらの樹脂に架橋構造を形成した架橋高分子、エチレン、プロピレン、スチレン、メタクリル酸メチル、ベンゾグアナミン、ホルムアルデヒド、メラミン、ブタジエン等から選ばれる２種又はそれ以上の単量体が共重合された共重合樹脂等からなる樹脂粒子を用いることができる。

30

また、無機と有機の中間的な構造を有するケイ素含有化合物からなる微粒子（例えばモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製のトスパールシリーズ）等も微粒子として用いることができる。

これらの微粒子は１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、有機微粒子、無機微粒子、無機と有機の中間的な構造を有する微粒子を組み合わせ使用することも可能である。

中でも、本発明で用いる微粒子としては、粘着シートの全光線透過率を過度に低下させないものであることが好ましく、透明性が高いアクリルビーズやシリカビーズが好適である。

40

【0018】

微粒子の形状は、特に限定されないが、光を均一に拡散できることから球状であることが好ましい。

微粒子の平均粒子径は、 $0.1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $3 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。ここで、本明細書中において「平均粒子径」とは、透過型電子顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡を用いて、微粒子の粒子画像の最大長（ D_{max} ：粒子画像の輪郭上の２点における最大長さ）と、最大長垂直長（ $D_{V-\text{max}}$ ：最大長に平行な２本の直線で粒子画像を挟んだときの、この２

50

本の直線間の最短長さ)を測長し、その相乗平均値 $(D_{max} \times D_{V-max})^{1/2}$ を粒子径として、この方法で任意の100個の光拡散粒子について粒子径を測定し、その算術平均値のことをいう。微粒子の平均粒子径が上記上限値以下であれば、粘着シートを肉眼で視認したときに粒状感や異物感が感じにくい傾向があり、平均粒子径が上記下限値以上であれば、粘着シートのヘイズを所望の値に調整しやすい傾向がある。

【0019】

粘着剤組成物における微粒子の含有量は、粘着剤100質量部に対し1~15質量部とすることができる。微粒子の含有量が上記範囲内であれば全光線透過率の低下を抑えやすい傾向があり、かつ所望のヘイズに調整しやすい傾向がある。

【0020】

粘着シートのヘイズは、35~60%である。ここで、粘着シートのヘイズ値は、粘着シートの一方の面に、松浪ガラス社製のスライドガラス(品番:S9112)に貼合し、もう一方の面に透明PETフィルム(新タック化成社製、CPE75H)を貼合し、測定した際の値である。なお、このような貼合物のヘイズを測定する際には、貼合時に混入した微細な空気などの影響を排除するために、積層されたサンプルに0.5MPa、40の条件で30分間オートクレーブ(加圧脱泡)処理を実施する。そして、ヘイズの測定には、日本電色工業(株)製のNDH4000を用いることができる。

【0021】

本発明では、粘着シートをSUS板に圧着して、JIS Z0237の保持力測定方法に準じて測定した60分後のズレの距離が10mm以上であることが好ましく、20mm以上であることがより好ましい。なお、上述したズレの距離は、粘着シートに活性エネルギー線を照射する前の状態の粘着シートであって、半硬化状態の粘着シートにおける測定値である。

【0022】

また、本発明では、粘着シートをSUS板に圧着して、さらに加熱又は活性エネルギー線を照射することにより硬化した後にJIS Z0237の保持力測定方法に準じて測定した60分後のズレの距離が10mm未満であることが好ましい。本発明では、半硬化状態ではある程度の流動性を有しているが、2段階目の硬化後は粘着シートを構成する粘着剤が凝集し、強固な接着性を発揮する。このような構成とすることで、粘着シートを薄膜化することができ、さらに、完全硬化後は良好な接着性と耐久性が発揮される。さらに、本発明では粘着シートを完全硬化した後のヘイズのばらつきが小さく、均一な光拡散性が発揮される。

【0023】

粘着シート(半硬化状態)のヤング率は、0.01~0.30N/mm²であってもよく、0.03~0.20N/mm²であってもよい。ヤング率が上記範囲内であれば、半硬化状態の粘着シートが望ましい硬さになりやすい。なお、ヤング率は、後述する単量体の添加量等を調整することによって所望の範囲内とすることができる。尚、本明細書におけるヤング率は(株)島津製作所オートグラフAGS-Xを使用し、引っ張り速度10(mm/min)にて測定した応力-ひずみ線図より求めた値である。

【0024】

本発明の粘着シートは、片面粘着シートでも両面粘着シートでもよいが両面粘着シートであることが好ましい。片面粘着シートとしては、例えば支持体上に粘着剤層を積層した多層シート等が挙げられる。

両面粘着シートとしては、粘着シートのみからなる単層シート、粘着剤層を複数積層した多層粘着シート、支持体の両面に粘着剤層を積層した多層シート等が挙げられる。

【0025】

<粘着剤組成物>

粘着剤組成物は、非架橋性(メタ)アクリル酸エステル単位(a1)及び架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a2)を含有するベースポリマー(A)と、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単量体(B)と、熱によりベースポリマー(A)と反応する架

10

20

30

40

50

橋剤 (C) と、活性エネルギー線の照射により単量体 (B) の重合反応を開始させる重合開始剤 (D) と、溶剤 (E) と、を含有する。

【0026】

また、粘着剤組成物における単量体 (B) は 25 における蒸気圧が 300 Pa 以下とすることもでき、溶剤 (E) の 25 における表面張力は 20 mN/m 以上 40 mN/m 未満とすることができる。これにより、粘着シートを作製する際の塗工適性が向上し、粘着剤組成物を塗工及び熱硬化させた際に、表面が平滑な粘着シートを形成できる。これは、以下の理由によると考えられる。まず、溶剤 (E) を含有することで、粘着シートを作製する際の塗工時に端部が肉厚になるという問題が生じにくくなる。また、溶剤 (E) と同様に、塗剤を低粘度化する液状媒体として機能する単量体 (B) を含有することで、わき (popping) の原因となりやすい溶剤 (E) の濃度が低く抑えられる。加熱した際には、溶剤 (E) が選択的に蒸発するが、揮発しにくい単量体 (B) を含有することで、塗膜の表面張力の急激な増加が抑制される。さらに溶剤 (E) の選択的な蒸発によって粘着シート内の固形分濃度の上昇に従って粘度が上昇し、粘着シート内での物質の流動が抑制される。これらが相乗的に作用することで、厚肉端部の発生やわきといった製造上の問題を抑制することができ、表面が平滑な粘着シートを形成できると考えられる。

10

【0027】

なお、粘着剤組成物における単量体 (B) と溶剤 (E) は、下記の条件 (1)、(2) の少なくとも 1 つ、もしくは全てを満たすこととしてもよい。

20

(1) 単量体 (B) の融点が 25 以下である。

(2) 溶剤 (E) が、重合性不飽和基を有さず、単量体 (B) よりも 25 における蒸気圧が大きい。

【0028】

粘着剤組成物においては、溶剤 (E) は、溶剤 (E) と単量体 (B) との溶解性パラメータの差が $2 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 以内のものとする事ができる。これにより、粘着シートを作製する際の塗工適性が向上し、粘着剤組成物を塗工及び熱硬化させた際に、表面が平滑な粘着シートを形成できる。これは、以下の理由によると考えられる。まず、溶剤 (E) を含有することで、粘着シートを作製する際の塗工時に端部が肉厚になるという塗工欠陥が生じにくくなっている。また、溶剤 (E) と単量体 (B) との溶解性パラメータの差を $2 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 以内のものとする事により、粘着剤組成物を熱硬化させる際に、過大な気液平衡の崩れによる溶剤 (E) の急激な蒸発を抑制することができる。これにより粘着シートの表面がゆず肌 (オレンジピール) 状になることが抑制される。また、溶剤 (E) と同様に、塗剤を低粘度化する液状媒体として機能する単量体 (B) を含有することで、塗工欠陥の原因となりやすい溶剤 (E) の濃度が低く抑えられる。さらに、加熱した際に、溶剤 (E) の蒸発によって粘着シート内の固形分濃度の上昇に従って粘度が上昇し、粘着シート内での物質の流動が抑制される。これらが相乗的に作用することで、厚肉端部の発生、塗工欠陥といった製造上の問題が抑制され、表面が平滑な粘着シートを形成できると考えられる。

30

【0029】

溶剤 (E) は、重合性不飽和基を有さず、25 における表面張力が 20 mN/m 以上 40 mN/m 未満であってもよい。すなわち、粘着剤組成物においては、単量体 (B) が、25 における蒸気圧が 300 Pa 以下であり、溶剤 (E) の 25 における表面張力が 20 mN/m 以上 40 mN/m 未満であり、更に、溶剤 (E) が、単量体 (B) との溶解性パラメータの差が $2 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 以内の溶剤で構成されてもよい。

40

【0030】

[ベースポリマー (A)]

粘着剤組成物は、ベースポリマー (A) として、非架橋性の (メタ) アクリル酸エステル単位 (a1) と、架橋性官能基を有するアクリル単量体単位 (a2) を含有する。本明細書および特許請求の範囲において、「単位」は重合体を構成する繰り返し単位 (単量体単位) である。

50

【0031】

非架橋性の(メタ)アクリル酸エステル単位(a1)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来するものである。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸n-ウンデシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を含むことを意味し、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を含むことを意味する。

【0032】

架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a2)としては、ヒドロキシ基含有単量体単位、アミノ基含有単量体単位、グリシジル基含有単量体単位、カルボキシ基含有単量体単位が挙げられる。これらの単量体単位は1種でもよいし、2種以上でもよい。アクリル単量体単位(a2)に含まれるカルボキシ基含有単量体単位の割合は、アクリル単量体単位(a2)の全質量に対して、1質量%以下であってもよく、0.1質量%以下であってもよく、0質量%であってもよい。アクリル単量体単位(a2)に含まれるカルボキシ基含有単量体単位の割合を上記範囲内とすることにより、被着体の表面に金属配線等が設けられた場合に、その腐食を抑えることができる。

20

【0033】

ヒドロキシ基含有単量体単位は、ヒドロキシ基含有単量体に由来するものである。ヒドロキシ基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸モノ(ジエチレングリコール)などの(メタ)アクリル酸[(モノ、ジ又はポリ)アルキレングリコール]、(メタ)アクリル酸モノカプロラクトンなどの(メタ)アクリル酸ラクトンが挙げられる。

30

アミノ基含有単量体単位は、例えば、(メタ)アクリルアミド、アリルアミン等のアミノ基含有単量体に由来するものが挙げられる。

グリシジル基含有単量体単位は、(メタ)アクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有単量体に由来するものが挙げられる。

カルボキシ基含有単量体単位は、アクリル酸、メタクリル酸に由来するものが挙げられる。

【0034】

ベースポリマー(A)における架橋性アクリル単量体単位(a2)の含有量は0.01~20質量%であってもよく、0.5~15質量%であってもよく、0.5~10質量%であってもよい。架橋性アクリル単量体単位(a2)の含有量が上記下限値以上であれば、半硬化状態を維持するために必要な架橋性を十分に有しており、上記上限値以下であれば、必要な接着性を維持できる。

40

【0035】

ベースポリマー(A)は、必要に応じて、非架橋性(メタ)アクリル酸エステル単位(a1)および架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a2)以外の他の単量体単位を有してもよい。他の単量体としては、非架橋性(メタ)アクリル酸エステルおよび架橋性官能基を有するアクリル単量体と共重合可能なものであればよく、例えば(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン等

50

が挙げられる。

ベースポリマー(A)における他の単量体単位の含有量は0~20質量%であってもよく、0~15質量%であってもよい。

【0036】

ベースポリマー(A)の重量平均分子量は、10万~200万とすることができ、30万~150万としてもよい。なお、ベースポリマー(A)の重量平均分子量は架橋剤で架橋される前の値である。重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により測定し、ポリスチレン基準で求めた値である。ベースポリマー(A)としては、市販のものを用いてもよく、公知の方法により合成したものを用いてもよい。

【0037】

[単量体(B)]

単量体(B)は、重合性不飽和基を少なくとも1つ有する単官能単量体(B1)及び重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体(B2)の少なくとも一方を含有してもよい。重合性不飽和基としては、エチレン性二重結合を含む基を挙げることができ、例えば(メタ)アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

単量体(B)は、単官能単量体(B1)又は多官能単量体(B2)のいずれか一方を含んでいてもよく、単官能単量体(B1)及び多官能単量体(B2)の両方を含んでもよい。単量体(B)を含有することで、粘着剤組成物を1段階目(半硬化工程)で熱硬化させたとき、熱硬化物の粘着シートは半硬化状態であって、活性エネルギー線硬化性を有することができる。また、粘着剤組成物を1段階目で活性エネルギー線の照射により硬化させたときは、光硬化物の粘着シートは半硬化状態であって、熱硬化性を有する。なお、本発明では1段階目で熱硬化させて半硬化状態とした後、再度2段階目として熱硬化により完全硬化させることもできる。

【0038】

単量体(B)としては、25における蒸気圧が300Pa以下であるものを用いてもよい。これにより、塗工適性が向上し、粘着剤組成物を塗工及び熱硬化させた際に、溶剤を選択的に蒸発させつつ、厚肉端部の発生やわきといった塗工欠陥の少ない粘着シートを形成することができる。

単量体(B)の25における蒸気圧は、200Pa以下であってもよく、100Pa以下であってもよい。蒸気圧の下限は、粘着剤組成物の塗工適性の点では特に限定されない。単量体(B)の蒸気圧は、JIS-K2258「原油及び燃料油-蒸気圧試験方法-リード法」などにより測定でき、また、例えば<http://www.chemspider.com/>といったWebサイトやACD/PhysChem Suiteといったソフトウェアにより予測値を求めることができる。さらに、単量体(B)の融点は25以下であってもよい。これにより、形成される粘着シートの透明性(ヘーズ等)などが向上する。また、単量体(B)の融点は、20以下であってもよく、15以下であってもよい。融点の下限は、特に限定されない。単量体(B)の融点は、JIS-K0064:1992「化学製品の融点及び溶融範囲測定方法」などにより測定できる。

【0039】

単量体(B)として、鎖長原子数が10以上であるアルキル基を有する単量体や、多環構造を有する単量体を用いれば、完全硬化後に一段と優れた保持力を発揮させることができる。通常、単量体をより高分子量体として重合させるためには、鎖長原子数が短いほど単量体同士が結合し易くなり、一段と優れた硬化が生じる。しかし、本発明では上記のような単量体を用いることにより、単量体とベースポリマーが絡み合うことを促進する。これにより、粘着剤組成物が硬化し易く、優れた保持力を発揮することができるものと考えられる。

鎖長原子数が10以上であるアルキル基を有する単量体としては、鎖長原子数が10以上であるアルキル基を有するアルキルアクリレートを挙げることができる。アルキル基の鎖長原子数が10以上であれば、側鎖や置換基を有していても構わない。そのような側鎖や置換基としてはアルキル基を挙げることができる。アルキル基の鎖長原子数は10~2

10

20

30

40

50

7であってもよく、10～25であってもよく、15～22であってもよい。保持力の点から特に好ましいアルキルアクリレートとして、イソステアリルアクリレートを挙げることができる。

多環構造を有する単量体は、多環脂肪族単量体であっても、多環芳香族単量体であってもよい。多環構造としては、ビシクロ構造とトリシクロ構造を挙げることができる。これらの多環構造にはアルキル基などの置換基が結合していてもよい。多環構造の具体例としては、ノルボルネン環、アダマンタン環などを例示することができる。

【0040】

本発明で用いることができる単官能単量体(B1)の具体例としては、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸n-ウンデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等を挙げることができる。融点が25以下である単官能単量体(B1)としては、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸n-ウンデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルを挙げることができる。中でも、単官能単量体(B1)は(メタ)アクリル酸ラウリルであることが好ましい。

【0041】

多官能単量体(B2)としては、例えば、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,4-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,9-ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,6-ヘキサジオール、ジ(メタ)アクリル酸ポリブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類、メタクリル酸ビニル等が挙げられる。

なお、単量体(B)は、アクリル単量体単位(a2)が有する官能基と反応性を示す官能基を有さないものであってもよい。例えば、単量体(B)は、アクリル単量体単位(a2)と同じ官能基(例えば、ヒドロキシ基)を有するか、官能基を有さないものであってもよい。

【0042】

単量体(B)は単官能単量体(B1)又は多官能単量体(B2)のいずれか1種を単独、あるいは単官能単量体(B1)及び/又は多官能単量体(B2)を2種以上併用してもよい。

粘着剤組成物中、単量体(B)の含有量は、ベースポリマー(A)の組成や分子量、架橋密度等に応じて適宜選択され、特に限定されないが、ベースポリマー(A)100質量部に対し、5～150質量部とすることができ、10～120質量部とすることもでき、15～90質量部とすることもできる。

また、単量体(B)の含有量は、粘着剤組成物の全質量に対し、1～60質量%であってもよく、2～50質量%であってもよく、5～35質量%であってもよい。

【0043】

特に、単量体(B)が単官能単量体(B1)と多官能単量体(B2)の双方を含有する

場合はポリマー（A）の組成や分子量、架橋密度等に応じて適宜選択され、特に限定されないが、ベースポリマー（A）100質量部に対し、単官能単量体（B1）は4～120質量部とすることができ、8～100質量部とすることができ、12～80質量部とすることができる。多官能単量体（B2）は1～30質量部とすることができ、2～20質量部とすることができ、3～10質量部とすることができる。また単官能単量体（B1）と多官能単量体（B2）の含有質量比は2：1とすることができ、3：1とすることができ、5：1とすることもできる。

【0044】

[架橋剤（C）]

架橋剤（C）としては、例えばイソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、アジリジン化合物、金属キレート化合物、ブチル化メラミン化合物などの公知の架橋剤の中から、ベースポリマー（A）が有する架橋性官能基との反応性を考慮して適宜選択できる。たとえば架橋性官能基としてヒドロキシ基を含む場合は、ヒドロキシ基の反応性から、イソシアネート化合物を用いることができる。架橋性官能基を有するアクリル単量体単位（a2）を容易に架橋できるという観点からは、イソシアネート化合物、エポキシ化合物を用いることができる。

10

【0045】

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、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

20

エポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、テトラグリシジルキシレンジアミン、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0046】

架橋剤（C）としては1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。粘着剤組成物中、架橋剤（C）の含有量は、所望とする接着物性等に応じて適宜選択され、特に限定されないが、ベースポリマー（A）100質量部に対し、0.01～5質量部とすることができ、0.03～3質量部とすることができる。

30

また、架橋剤（C）の含有量は、粘着剤組成物の全質量に対し、0.01～5.0質量%とすることができ、0.02～2.0質量%とすることができる。

【0047】

[重合開始剤（D）]

重合開始剤（D）としては、活性エネルギー線の照射により単量体（B）の重合反応を開始させ得るものであればよく、光重合開始剤等として公知のものが利用できる。

ここで、「活性エネルギー線」とは電磁波または荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するものを意味し、紫外線、電子線、可視光線、X線、イオン線等が挙げられる。中でも、汎用性の点から、紫外線または電子線が好ましく、紫外線が特に好ましい。

40

【0048】

重合開始剤（D）としては、例えばアセトフェノン系開始剤、ベンゾインエーテル系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤、チオキサントン系開始剤、アミン系開始剤等が挙げられる。

アセトフェノン系開始剤として具体的には、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

ベンゾインエーテル系開始剤として具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等が挙げられる。

50

ベンゾフェノン系開始剤として具体的には、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル等が挙げられる。

ヒドロキシアールキルフェノン系開始剤として具体的には、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン等が挙げられる。

チオキサントン系開始剤として具体的には、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等が挙げられる。

アミン系開始剤として具体的には、トリエタノールアミン、4-ジメチル安息香酸エチル等が挙げられる。

【0049】

重合開始剤(D)としては1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。粘着剤組成物中、重合開始剤(D)の含有量は、単量体(B)の含有量や半硬化または完全硬化させるときの活性エネルギー線の照射量等に応じて適宜選択され、特に限定されないが、単量体(B)の全質量に対し、0.05~10質量%とすることができ、0.1~5.0質量%とすることができる。

また、重合開始剤(D)の含有量は、ベースポリマー(A)100質量部に対し、0.1~10質量部とすることができ、1~5質量部とすることができる。

【0050】

[溶剤(E)]

溶剤(E)は、粘着剤組成物の塗工適性の向上のために用いられる。

このような溶剤(E)としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類；ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロプロパン等のハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酪酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のポリオール及びその誘導体が挙げられる。

【0051】

溶剤(E)としては、重合性不飽和基を有さず、単量体(B)よりも25における蒸気圧の高い溶剤を挙げることができる。単量体(B)と溶剤(E)の蒸気圧の差が大きいほど塗工欠陥が少なく製造が容易であることから、溶剤(E)の蒸気圧は、2000Pa以上とすることができ、5000Pa以上とすることができ、上限は特に限定されないが、実用上、50000Pa以下である。溶剤(E)の蒸気圧は、JIS-K2258-2「原油及び石油製品-蒸気圧の求め方-第2部：3回膨張法」などにより測定でき、また、例えば<http://www.chemspider.com/>といったWebサイトやACD/PhysChem Suiteといったソフトウェアにより予測できる。

【0052】

重合性不飽和基を有さず、単量体(B)よりも25における蒸気圧の高い溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等が挙げられる。上記溶剤は単量体(B)の種類によって適宜選択することができる。

【0053】

また、溶剤(E)は、25における表面張力が、20mN/m以上40mN/m未満であってもよく、22mN/m以上36mN/m未満であってもよい。表面張力が上記下限

10

20

30

40

50

値以上であればゆず肌（オレンジピール）状となることを抑制でき、上記上限値未満であれば厚肉端部（フレーミング）の発生といった塗工欠陥が起こりにくい。

【0054】

溶剤（E）と単量体（B）との溶解性パラメータの差は、 $2[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 以内であってもよく、 $1.5[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 以内であってもよい。これにより、溶剤（E）の蒸発が異常に促進されることによるゆず肌（オレンジピール）の発生といった塗工欠陥が起こりにくい。溶解性パラメータは溶解の指針となるものであり、次式の意味を持つ。

$$= (E/V)^{1/2}$$

ここで、 E は溶解性パラメータであり、 E はモル蒸発エネルギー（ cal/mol ）であり、 V はモル体積（ cm^3/mol ）である。溶解性パラメータの値が近いもの同士はよく溶ける。似たもの同士はよく溶けるという経験則に一致する。溶解性パラメータは様々な方法により求めることができるが、本明細書においては、Fedorsの方法により化学組成から計算する。

10

【0055】

溶剤（E）は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。粘着剤組成物中、溶剤（E）の含有量は、特に限定されないが、ベースポリマー（A）100質量部に対し、25～500質量部とすることができ、30～400質量部とすることができる。

また、溶剤（E）の含有量は、粘着剤組成物の全質量に対し、10～90質量%とすることができ、20～80質量%とすることができる。

20

【0056】

[可塑剤]

本発明では、粘着剤組成物は可塑剤を含んでいてもよい。可塑剤が含まれる場合は、可塑剤の含有量は、ベースポリマー（A）100質量部に対し、50質量部以下とすることができ、30質量部以下とすることができ、10質量部以下とすることもできる。

【0057】

可塑剤としては、無官能性アクリル重合体を用いることができる。無官能性アクリル重合体とは、アクリレート基以外の官能基を有しないアクリル単量体単位のみからなる重合体、又はアクリレート基以外の官能基を有しないアクリル単量体単位と官能基を有しない非アクリル単量体単位とからなる重合体を意味する。

30

アクリレート基以外の官能基を有しないアクリル単量体単位としては、例えば非架橋性（メタ）アクリル酸エステル単位（a1）と同様のものが挙げられる。

官能基を有しない非アクリル単量体単位としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルのようなカルボン酸ビニルエステル類やスチレン等が挙げられる。

【0058】

[任意成分]

粘着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の他の成分を含有してもよい。他の成分としては、粘着剤用の添加剤として公知の成分、例えば酸化防止剤、金属腐食防止剤、粘着付与剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物等の光安定剤等の中から必要に応じて選択できる。

40

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。これら酸化防止剤は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

金属腐食防止剤としては、ベンゾリアゾール系樹脂を挙げることができる。

粘着付与剤として、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂、フェノール系樹脂、石

50

油樹脂などが挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、メルカプトアルコキシシラン化合物（例えば、メルカプト基置換アルコキシオリゴマー等）などが挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物などが挙げられる。ただし、完全硬化時の活性エネルギー線に紫外線を用いる場合は、重合反応を阻害しない範囲で添加する必要がある。

【0059】

（粘着シートの製造方法）

本発明の粘着シートは、粘着剤組成物を加熱又は活性エネルギー線の照射により半硬化させてなり、単量体（B）の少なくとも一部を未反応の状態中含有し、かつ、架橋剤（C）および重合開始剤（D）から選択される少なくとも一種のうち、少なくとも一部を未反応の状態中含有するものである。すなわち、本発明の粘着シートの製造方法は、粘着剤組成物を加熱又は活性エネルギー線を照射する工程を含む。

また、本発明の粘着シートの製造方法は、微粒子を添加する工程を含むことが好ましい。微粒子は、加熱又は活性エネルギー線の照射による半硬化工程の前に粘着剤組成物に添加されることが好ましい。

【0060】

本発明の粘着シートは、粘着剤層と他の層から構成されるものであってもよいが、粘着剤層のみから構成されるものであることが好ましい。他の層としては、例えば上記以外の粘着剤組成物から形成される粘着剤層、支持体、剥離シート等が挙げられる。支持体としては、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、トリアセチルセルロース等のプラスチックフィルム；反射防止フィルム、電磁波遮蔽フィルム等の光学フィルム；等が挙げられる。

【0061】

本発明の粘着シートの製造工程は、剥離シート上に粘着剤組成物を塗工して塗膜を形成する工程と、該塗膜を加熱により半硬化物とする工程、または該塗膜を活性エネルギー線の照射により半硬化物とする工程とを含む。

【0062】

以下、剥離シート上に粘着剤組成物を塗工して塗膜を形成する工程と、該塗膜を加熱して半硬化物とする工程について代表して説明する。

塗膜の加熱により、ベースポリマー（A）および架橋剤（C）の反応が進行して半硬化物（粘着シート）が形成される。つまり、加熱の際、塗膜中では重合開始剤（D）による単量体（B）の重合反応が進行しないか、進行してもわずかであるため、得られる半硬化物（粘着シート）中には、粘着剤組成物に含まれる単量体（B）および重合開始剤（D）が残留している。そのため本発明の粘着シートは、活性エネルギー線硬化性を有している。粘着剤組成物を半硬化状態とするためには、塗工後溶剤を除去した後に、一定温度で一定期間粘着シートを静置するエージング処理を施してもよい。エージング処理は例えば、23で7日間静置して行うことができる。

【0063】

剥離シートとしては、剥離シート用基材と該剥離シート用基材の片面に設けられた剥離剤層とを有する剥離性積層シート、あるいは、低極性基材としてポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。剥離性積層シートにおける剥離シート用基材としては、紙類、高分子フィルムが使用される。剥離剤層を構成する剥離剤としては、例えば、汎用の付加型もしくは縮合型のシリコン系剥離剤や長鎖アルキル基含有化合物が用いられる。

シリコン系剥離剤としては、具体的には、東レ・ダウコーニングシリコン社製のBY24-4527、SD-7220等や、信越化学工業（株）製のKS-3600、KS-774、X62-2600などが挙げられる。また、シリコン系剥離剤中にSiO₂単位と(CH₃)₃SiO_{1/2}単位あるいはCH₂=CH(CH₃)SiO_{1/2}単位を有する有

10

20

30

40

50

機珪素化合物であるシリコーンレジンを含むとしてもよい。シリコーンレジンの具体例としては、東レ・ダウコーニングシリコーン社製のBY24-843、SD-7292、SHR-1404等や、信越化学工業(株)製のKS-3800、X92-183等が挙げられる。

【0064】

剥離シートは、剥離しやすくするために、剥離性が異なる2種類の剥離シートを用いることができる。つまり、一方からの剥離性と他方からの剥離性とが異なると、剥離性が高い方の剥離シートだけを先に剥離することが容易となる。その場合、貼付方法や貼付順序に応じて各剥離シートの剥離性を調整すればよい。

【0065】

粘着シートを形成する粘着剤組成物の塗工は、公知の塗工装置を用いて実施できる。塗工装置としては、例えば、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ロッドブレードコーター、リップコーター、ダイコーター、カーテンコーター等が挙げられる。

【0066】

塗工液には溶媒が含まれていてもよい。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、n-ヘキサン、n-ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンなどが使用される。これらは1種以上を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0067】

また、塗膜の加熱は、加熱炉、赤外線ランプ等の公知の加熱装置を用いて実施できる。

【0068】

(粘着シートの使用方法)

本発明の粘着シートの使用方法としては、粘着シートが半硬化状態のときに第1の光学部材と第2の光学部材を貼合し、加熱又は活性エネルギー線の照射により粘着シートを完全硬化させる方法がある。上述したように被着体は、光学部材であることが好ましい。第1の光学部材はバックライトであってもよく、第2の光学部材は偏光板であってもよい。

【0069】

本発明では、粘着シートが半硬化の状態では被着体表面に貼合後、加熱又は活性エネルギー線の照射により完全硬化させることで、粘着シートの凝集力が高まり、接着性が向上する。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、可視光線、X線、イオン線等が挙げられ粘着シートに含まれる重合開始剤(D)に応じて適宜選択できる。中でも、汎用性の点から、紫外線または電子線が好ましく、紫外線が特に好ましい。

紫外線の光源としては、例えば、高圧水銀灯、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク、キセノンアーク、無電極紫外線ランプ等を使用できる。電子線としては、例えば、コックロフトワルト型、バンデクラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される電子線を使用できる。

【0070】

(積層体の製造方法及び積層体)

本発明は、粘着シートを被着体表面に接触させ、その状態で加熱する工程又は活性エネルギー線を照射する工程を含む積層体の製造方法に関するものでもある。また、本発明は、このような製造方法で製造された積層体に関するものでもある。

ここで、粘着シートは半硬化状態のときに一对の被着体表面に接触させることが好ましく、一对の被着体は第1の光学部材と第2の光学部材であることが好ましい。すなわち、粘着シートの両表面に光学部材を貼合させることが好ましい。

【0071】

10

20

30

40

50

本発明の積層体の製造方法においては、粘着シートを被着体表面に接触させる工程では、ロール・ツー・ロール方式を用いることができる。ロール・ツー・ロール方式を適用した場合には、粘着シートを被着体表面に接触させる工程の生産スピードを高めることができ、積層体の生産効率を高めることができる。

【0072】

図1は、本発明の積層体の構造の一例を説明する断面図である。図1に示されているように、本発明の積層体100は、粘着シート10を有し、粘着シート10の両表面に光学部材22及び24を有することが好ましい。

光学部材としては、例えば液晶表示装置に用いられるバックライト、偏光板、導光板、光拡散シートなどが挙げられる。本発明の粘着シートは光拡散性に優れているため、バックライトと偏光板を貼合する用途に用いられることが好ましい。

【実施例】

【0073】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0074】

(実施例1)

<ベースポリマー(A)の合成>

非架橋性(メタ)アクリル酸エステル単位(a1)としてn-ブチルアクリレートモノマー、架橋性官能基を有するアクリル単量体単位(a2)として2-ヒドロキシエチルアクリレートモノマーを質量比で9:1(a1:a2)となるように配合した。そこにラジカル重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を溶解した。溶液を60に加熱してランダム共重合させ、ベースポリマー(A)を得た。このベースポリマー(A)の35質量%溶液の23における溶液粘度は5500mPa・sであった。サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は53万であった。

【0075】

<粘着剤溶液の調製>

得られたベースポリマー(A)100質量部に対し、重合性不飽和基を1つ有する単量体(B1)としてイソステアリルアクリレート(大阪有機化学工業(株)製、ISTA、蒸気圧:0Pa、融点:<-50)を15質量部、重合性不飽和基を2つ以上有する多官能単量体(B2)としてトリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート(東亜合成(株)製、アロニックスM-360(EOTMPTA))を9質量部、熱によりベースポリマー(A)と反応する架橋剤(C)としてトリレンジイソシアネート系化合物(東ソー(株)製、コロネットL)を0.2質量部、活性エネルギー線の照射により単量体(B1)および多官能単量体(B2)との重合反応を開始させる重合開始剤(D)として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(BASFジャパン(株)、IRGACURE184)を2質量部、さらに光拡散粒子(綜研化学(株)製:MX-1000(平均粒子径:10μm))を30質量部添加し、溶剤(E)の酢酸エチルで固形分濃度が30質量%になるように希釈した。

【0076】

<粘着シートの作製>

上記のように作製した粘着剤溶液を、シリコン系剥離剤で処理された剥離剤層を備えた厚さ38μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(セパレータフィルム)(王子エフテックス社製、38RL-07(2))の表面に、乾燥後の塗工量が10μm/m²になるようにアプリケーションで均一に塗工し、100の空気循環式恒温オープンで3分間乾燥し、セパレータフィルムの表面に粘着剤層を形成した。次いで、該粘着剤層の表面に厚さ38μmのセパレータフィルム(王子エフテックス社製、38RL-07(L))を

10

20

30

40

50

貼合した。このようにして、粘着剤層が剥離力差のある１対のセパレータフィルムに挟まれたセパレータフィルム／粘着剤層／セパレータフィルムの構成を備える両面粘着シートを得た。該粘着シートは、２３、相対湿度５０％の条件で７日間養生した。粘着シートのヘイズは３６％であり、厚さは１０μｍであった。

【００７７】

(実施例２)

実施例１の粘着剤溶液を用いて、塗工量が２５μｍ／ｍ^２になるように粘着シートを作製した以外は、実施例１と同様にして両面粘着シートを得た。該粘着シートは、２３、相対湿度５０％の条件で７日間養生した。粘着シートのヘイズは５８％であり、厚さは２５μｍであった。

10

【００７８】

(比較例１)

実施例１の＜粘着剤溶液の調製＞において、重合性不飽和基を１つ有する単量体（Ｂ１）としてイソステアリルアクリレート、多官能単量体（Ｂ２）としてトリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート、及び、重合開始剤（Ｄ）として１-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンを配合しなかった以外は、実施例１と同様にして粘着剤溶液を調製した。該粘着剤溶液を用いて塗工量が１０μｍ／ｍ^２になるように粘着シートを作製した以外は、実施例１と同様にして両面粘着シートを得た。該粘着シートは、２３、相対湿度５０％の条件で７日間養生した。粘着シートのヘイズは３７％であり、厚さは１０μｍであった。

20

【００７９】

(比較例２)

粘着シートの作製において比較例１の粘着剤溶液を用いて、塗工量が２５μｍ／ｍ^２になるように粘着シートを作製した以外は、実施例１と同様にして両面粘着シートを得た。該粘着シートは、２３、相対湿度５０％の条件で７日間養生した。粘着シートのヘイズは５９％であり、厚さは２５μｍであった。

【００８０】

<評価>

[ヘイズの測定]

実施例及び比較例の両面粘着シートの一方の粘着面を松浪ガラス社製のスライドガラス（品番：Ｓ９１１２）に貼合し、もう一方の粘着面に透明ＰＥＴフィルム（新タック化成社製、ＣＰＥＴ７５Ｈ）を貼合した。続いて、貼合時に混入した微細な空気などの影響を排除するために、積層されたサンプルに０．５ＭＰａ、４０の条件で３０分間オートクレーブ（加圧脱泡）処理を実施した。これらの貼合物のヘイズを日本電色工業（株）製のＮＤＨ４０００を用いて測定した。

30

【００８１】

[半硬化状態の保持力の測定]

実施例及び比較例で得られた両面粘着シートの軽剥離側のセパレータフィルムを剥がして、露出した該粘着剤層面に１００μｍのＰＥＴフィルム（東洋紡社製、コスモシャインＡ４３００）を貼合し、粘着フィルムシートを得た。該粘着フィルムシートから２５ｍｍ巾×１００ｍｍの試験片を切り出した後、重剥離側のセパレーターを剥がして粘着面を露出貼合部の面積が２５ｍｍ×２５ｍｍとなるようＳＵＳ板に貼合して、ＪＩＳＺ０２３７の保持力測定方法に準じて、１ｋｇの錘をつるして６０分後のズレ量を測定した。

40

【００８２】

[活性エネルギー線を照射後の保持力の測定]

[半硬化状態の保持力の測定]と同様にして１００μｍのＰＥＴフィルムに貼合し、２５ｍｍ巾×１００ｍｍの試験片を切り出した後、重剥離側のセパレーターを剥がして粘着面を露出貼合部の面積が２５ｍｍ×２５ｍｍとなるようＳＵＳ板に貼合した。続いてＰＥＴ面側から紫外線照射器（アイグラフィック社製、ＥＣＳ－３０１Ｇ１）にて積算光量１０００ｍＪ／ｃｍ^２を照射した後にＪＩＳＺ０２３７の保持力測定方法に準じて、１ｋ

50

gの錘をつるして60分後のズレ量を測定した。

【0083】

[耐久性評価]

得られた両面粘着シートの軽剥離側のセパレータフィルムを剥がして、露出した該粘着剤層面に偏光板（ポラテクノ社製、KN-18240T）を貼合し、次いで重剥離側のセパレータフィルムを剥がして無アルカリガラス（コーニング社製、イーグルXG）に貼合した。次いで、オートクレーブにて0.5MPa、40の条件で30分間処理し、無アルカリガラス面側から紫外線照射器（アイグラフィック社製、ECS-301G1）にて積算光量1000mJ/cm²を照射した。その後、85、相対湿度85%の恒温恒湿槽で240時間処理し、以下の基準で評価を実施した。

○：浮きや剥がれ、気泡の発生がない。

△：エッジ部（偏光板のエッジから0.5mm以内）に僅かに気泡または浮きが生じた。

×：エッジ部以外にも浮きや剥がれ、気泡が発生した。

【0084】

【表1】

	ヘイズ	半硬化状態の 保持力の測定	活性エネルギー線を照射 後の 保持力の測定	耐久性評価
実施例1	36%	17mm	1mm	○
実施例2	58%	22mm	2mm	○
比較例1	37%	8mm	8mm	×
比較例2	59%	15mm	15mm	×

【0085】

実施例で得られた粘着シートは均一な光拡散性を有する高ヘイズの粘着シートであった。また、実施例で得られた粘着シートは、半硬化状態と、活性エネルギー線を照射後に適切な保持力を有しており、さらに耐久性にも優れていた。

【符号の説明】

【0086】

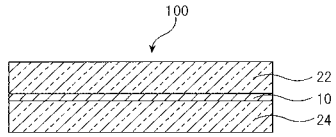
- 10 粘着シート
- 22 光学部材
- 24 光学部材
- 100 積層体

10

20

30

【 図 1 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/070649
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J7/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(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, B32B1/00-43/00 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 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 2008-260813 A (Lintec Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; paragraphs [0001], [0005], [0008] to [0009], [0011], [0021] to [0022], [0027], [0032], [0036], [0040], [0042] to [0043], [0046]; table 1; examples & KR 10-2008-0092248 A & CN 101284977 A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 12 August 2016 (12.08.16)		Date of mailing of the international search report 23 August 2016 (23.08.16)
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/JP2016/070649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-332341 A (Lintec Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraphs [0001], [0005], [0007], [0011], [0013], [0023], [0026] to [0027], [0035], [0041], [0050], [0052] to [0053], [0056]; table 1; examples & US 2007/0267133 A1 claims; paragraphs [0002], [0007], [0010], [0025], [0027], [0043], [0047] to [0048], [0060], [0074], [0094] to [0095], [0103] to [0104]; table 1; examples & KR 10-2007-0111988 A & CN 101074349 A	1-10
A	JP 2015-086297 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), claims; examples & CN 104592905 A & KR 10-2015-0050364 A	1-10
A	JP 2015-113384 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 22 June 2015 (22.06.2015), claims; examples & CN 104694052 A & KR 10-2015-0067717 A	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 7 0 6 4 9	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09J7/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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 2008-260813 A (リンテック株式会社) 2008.10.30, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0005], [0008]-[0009], [0011], [0021]-[0022], [0027], [0032], [0036], [0040], [0042]-[0043], [0046], 第1表, 実施例 & KR 10-2008-0092248 A & CN 101284977 A	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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			
国際調査を完了した日 12.08.2016		国際調査報告の発送日 23.08.2016	
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) 佐藤 貴浩	4Z 5811
		電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/070649
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
X	JP 2007-332341 A (リンテック株式会社) 2007. 12. 27, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0005], [0007], [0011], [0013], [0023], [0026]-[0027], [0035], [0041], [0050], [0052]-[0053], [0056], 第1表, 実施例 & US 2007/0267133 A1, 特許請求の範囲, 段落[0002], [0007], [0010], [0025], [0027], [0043], [0047]-[0048], [0060], [0074], [0094]-[0095], [0103]-[0104], 第1表, 実施例 & KR 10-2007-0111988 A & CN 101074349 A	1-10
A	JP 2015-086297 A (藤森工業株式会社) 2015. 05. 07, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 104592905 A & KR 10-2015-0050364 A	1-10
A	JP 2015-113384 A (藤森工業株式会社) 2015. 06. 22, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 104694052 A & KR 10-2015-0067717 A	1-10

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
B 3 2 B 7/02 (2006.01)	B 3 2 B	7/02	1 0 3	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	M	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4F100 AK25B AT00A AT00C BA03 BA06 BA07 CA02B CA30B CB03B DE01B
 EJ52B GB41 JN00A JN00C YY00B
 4J004 AA01 AA10 AB01 AB05 AB06 BA02 EA05 FA08
 4J040 DF031 DF061 FA082 GA02 JA09 JB02 JB07 JB09 KA03 KA13
 KA16 KA42 LA06 LA10 MA05 MA10 MB05 NA17

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。