

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6764525号
(P6764525)

(45) 発行日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月15日(2020.9.15)

(51) Int.Cl.		F I	
C09J 7/22	(2018.01)	C09J 7/22	
C09J 7/38	(2018.01)	C09J 7/38	
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00	
B32B 27/00	(2006.01)	B32B 27/00	M
B32B 27/18	(2006.01)	B32B 27/18	Z

請求項の数 8 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2019-510155 (P2019-510155)	(73) 特許権者	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町2 3番2 3号
(86) (22) 出願日	平成30年3月29日 (2018.3.29)	(74) 代理人	110002620 特許業務法人大谷特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/013355	(72) 発明者	阿久津 高志 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
(87) 国際公開番号	W02018/181768	(72) 発明者	加藤 揮一郎 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
(87) 国際公開日	平成30年10月4日 (2018.10.4)	(72) 発明者	土淵 晃司 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
審査請求日	令和2年6月5日 (2020.6.5)		
(31) 優先権主張番号	特願2017-73240 (P2017-73240)		
(32) 優先日	平成29年3月31日 (2017.3.31)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘着剤層 (X 1) 及び非粘着性である熱膨張性基材 (Y) がこの順で直接積層されている積層体を有する粘着シートであって、

前記積層体が、

粘着剤層 (X 1) の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物 (x 1) からなる塗膜 (x 1 ') と、

熱膨張性基材 (Y) の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物 (y) からなる塗膜 (y ') と、

をこの順で直接積層した後、塗膜 (x 1 ') 及び塗膜 (y ') を同時に乾燥して形成されたものである、粘着シート。

【請求項2】

熱膨張性基材 (Y) が、下記要件 (1) を満たす、請求項1に記載の粘着シート。

・要件 (1) : 前記熱膨張性粒子の膨張開始温度 (t) における、熱膨張性基材 (Y) の貯蔵弾性率 E ' (t) が、 1.0×10^7 Pa 以下である。

【請求項3】

熱膨張性基材 (Y) が、下記要件 (2) を満たす、請求項1又は2に記載の粘着シート。

・要件 (2) : 2 3 における、熱膨張性基材 (Y) の貯蔵弾性率 E ' (2 3) が、 1.0×10^6 Pa 以上である。

【請求項 4】

熱膨張性基材 (Y) の厚さが 5 ~ 1 4 0 μm である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粘着シート。

【請求項 5】

熱膨張性基材 (Y) の表面におけるプローブタックの値が、5 0 m N / 5 m m 未満である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の粘着シート。

【請求項 6】

前記積層体が粘着剤層 (X 2) を更に含み、粘着剤層 (X 1)、熱膨張性基材 (Y)、及び粘着剤層 (X 2) がこの順で直接積層されている、請求項 1 ~ 5 のいずれに記載の粘着シート。

10

【請求項 7】

前記積層体が、

粘着剤層 (X 1) の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物 (x 1) からなる塗膜 (x 1 ') と、

熱膨張性基材 (Y) の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物 (y) からなる塗膜 (y ') と、

粘着剤層 (X 2) の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物 (x 2) からなる塗膜 (x 2 ') と、

をこの順で直接積層した後、塗膜 (x 1 ')、(y ') 及び (x 2 ') を同時に乾燥して形成されたものである、請求項 6 に記載の粘着シート。

20

【請求項 8】

前記熱膨張性粒子の 2 3 における膨張前の平均粒子径が、3 ~ 1 0 0 μm である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

粘着シートは、部材を半永久的に固定する用途だけでなく、建材、内装材、電子部品等を加工する際にこれらを仮固定するための仮固定用途に使用される場合がある。このような仮固定用途の粘着シートには、使用時の接着性と、使用後の剥離性との両立が要求される。

30

従来、上述の要求を満たす仮固定用途の粘着シートとして、基材上に熱膨張性粒子を含む粘着剤層を設けた加熱剥離型粘着シートが知られている。加熱剥離型粘着シートは、加熱により熱膨張性粒子を発泡又は膨張させることで接着力が低下し、被着体より容易に剥離できるという特徴を有する。そのため、電子部品の製造工程時における仮固定手段やリサイクル用ラベル等として用いられている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、基材の少なくとも片側に熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層が設けられた加熱剥離型粘着シートであって、熱膨張性粘着層の厚さに対して該粘着層に添加する熱膨張性微小球の最大粒径を調整することにより、加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さを 0 . 4 μm 以下に設定したことを特徴とする電子部品切断時の仮固定用加熱剥離型粘着シートが開示されている。

40

近年、電子部品の小型化が進むにつれて、粘着シートと被着体との接着面積が小さくなっており、チップ飛び等の接着不具合の発生してしまう場合があった。特許文献 1 に記載される加熱剥離型粘着シートは、熱膨張性粘着層の表面粗さを小さく抑えることで粘着シートとの有効な接触面積を確保でき、チップ飛び等の接着不具合の発生を防止できる旨の記載がある。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第3594853号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来の加熱剥離型粘着シートは、加熱により熱膨張性粒子を発泡又は膨張させることにより、当該熱膨張性粒子を含む粘着剤層が膨張する。この粘着剤層の膨張により、被着体と接触している粘着剤層の表面が凹凸状に変形して、粘着剤層と被着体との接着面積が減少する。その結果、粘着剤層による接着力が減少し、粘着シートを容易に被着体から剥離

10

することができる。

しかしながら、加熱により熱膨張性粒子が発泡又は膨張した際に、当該熱膨張性粒子を含む粘着剤層の内部での破壊、即ち、粘着剤層の凝集破壊が起こりやすい。その結果、加熱剥離後の被着体表面に粘着剤が残るといった問題（所謂、糊残り）が懸念される。

また、基材と粘着剤層の間の密着性が悪い場合には、加熱によって熱膨張性粘着層を膨張させた際に、基材と粘着剤層の間での望まない剥離を引き起こす可能性もある。

【0006】

さらに、特許文献1に記載される加熱剥離型粘着シートは、仮固定時の接着性を向上させる観点から熱膨張性粘着層の表面粗さを小さく抑えており、そのために熱膨張性粘着層に添加する熱膨張性微小球の粒径を小さくする設計としている。しかしながら、熱膨張性微小球の粒径を小さくし過ぎると、表面粗さが小さくなることにより、界面密着性が悪くなり、加熱剥離後の被着体表面の糊残りが懸念される。

20

【0007】

本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであって、加熱剥離後の被着体表面の糊残りが少なく、基材と粘着剤層の間の界面密着性が良好であり、仮固定時の接着性及び加熱剥離性に優れる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】

【0008】

本発明者は、基材に熱膨張性粒子を含ませ、かつ、当該基材と粘着剤層とを含む積層体を特定の方法で形成することにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

30

【0009】

すなわち、本発明は、下記[1]～[8]を提供するものである。

[1]粘着剤層(X1)及び非粘着性である熱膨張性基材(Y)がこの順で直接積層されている積層体を有する粘着シートであって、

前記積層体が、

粘着剤層(X1)の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物(x1)からなる塗膜(x1')と、

熱膨張性基材(Y)の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物(y)からなる塗膜(y')と、

40

をこの順で直接積層した後、塗膜(x1')及び塗膜(y')を同時に乾燥して形成されたものである、粘着シート。

[2]熱膨張性基材(Y)が、下記要件(1)を満たす、上記[1]に記載の粘着シート。

・要件(1)：前記熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)における、熱膨張性基材(Y)の貯蔵弾性率E'(t)が、 1.0×10^7 Pa以下である。

[3]熱膨張性基材(Y)が、下記要件(2)を満たす、上記[1]又は[2]に記載の粘着シート。

・要件(2)：23における、熱膨張性基材(Y)の貯蔵弾性率E'(23)が、 1.0×10^6 Pa以上である。

50

[4] 熱膨張性基材 (Y) の厚さが 5 ~ 1 4 0 μm である、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の粘着シート。

[5] 熱膨張性基材 (Y) の表面におけるプローブタックの値が、5 0 m N / 5 m m 未満である、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の粘着シート。

[6] 前記積層体が粘着剤層 (X 2) を更に含み、粘着剤層 (X 1)、熱膨張性基材 (Y)、及び粘着剤層 (X 2) がこの順で直接積層されている、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の粘着シート。

[7] 前記積層体が、

粘着剤層 (X 1) の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物 (x 1) からなる塗膜 (x 1 ') と、

熱膨張性基材 (Y) の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物 (y) からなる塗膜 (y ') と、

粘着剤層 (X 2) の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物 (x 2) からなる塗膜 (x 2 ') と、

をこの順で直接積層した後、塗膜 (x 1 ')、(y ') 及び (x 2 ') を同時に乾燥して形成されたものである、上記 [6] に記載の粘着シート。

[8] 前記熱膨張性粒子の 2 3 における膨張前の平均粒子径が、3 ~ 1 0 0 μm である、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の粘着シート。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の粘着シートは、加熱剥離後の被着体表面の糊残りが少なく、基材と粘着剤層の間の界面密着性が良好であり、仮固定時の接着性及び加熱剥離性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明の粘着シートの構成の一例を示す、粘着シートの断面模式図である。

【図 2】本発明の粘着シートの構成の一例を示す、両面粘着シートの断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明において、「有効成分」とは、対象となる組成物に含まれる成分のうち、希釈溶媒を除いた成分を指す。

また、質量平均分子量 (M w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法で測定される標準ポリスチレン換算の値であり、具体的には実施例に記載の方法に基づいて測定した値である。

【 0 0 1 3 】

本発明において、例えば、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の双方を示し、他の類似用語も同様である。

また、好ましい数値範囲 (例えば、含有量等の範囲) について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは 1 0 ~ 9 0、より好ましくは 3 0 ~ 6 0」という記載から、「好ましい下限値 (1 0)」と「より好ましい上限値 (6 0)」とを組み合わせ、「 1 0 ~ 6 0」とすることもできる。

【 0 0 1 4 】

粘着シート

本発明の粘着シートについて説明する。

本発明の粘着シートは、粘着剤層 (X 1) 及び非粘着性である熱膨張性基材 (Y) がこの順で直接積層されている積層体を有する粘着シートである。ここで、前記積層体は、粘着剤層 (X 1) の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物 (x 1) からなる塗膜 (x 1 ') と、熱膨張性基材 (Y) の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物 (y) からなる塗膜 (y ') と、をこの順で直接積層した後、塗膜 (x 1 ') 及び塗膜 (y ') を同時に乾燥して形成されたものである。

10

20

30

40

50

ここで、前述の「直接積層」とは、層と層とが、当該2つの層の間に他の層を介さずに、直接接触している構成を指す。即ち、本発明において、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)とは、その間に他の層を介さずに、直接接触している。

【0015】

本発明の粘着シートを被着体から剥離する際には、加熱により熱膨張性基材(Y)中の熱膨張性粒子が膨張し、熱膨張性基材(Y)の表面に凹凸が形成されると共に、その凹凸上に積層している粘着剤層(X1)も押し上げられ、粘着剤層(X1)の表面にも凹凸が形成される。そして、粘着剤層(X1)の表面に凹凸が形成されることで、被着体と粘着剤層(X1)の表面との接触面積が減少すると共に、被着体と粘着剤層(X1)の表面との間に空間が生じる。その結果、粘着剤層(X1)の表面に貼付した被着体から粘着シートをわずかな力で容易に剥離することができる。

10

本発明の粘着シートにおいては、熱膨張性粒子を粘着剤層(X1)にではなく、熱膨張性基材(Y)中に含めることで、加熱による粘着剤層(X1)の凝集破壊を抑制することができる。これにより、加熱剥離後の被着体表面の糊残りを少なくすることができる。

また、本発明の粘着シートにおいては積層体を上述のように特定の方法で形成しているため、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性が高くすることができる。これにより、熱膨張性基材(Y)中の熱膨張性粒子が膨張して、熱膨張性基材(Y)の表面に凹凸が形成されても、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との間での望まない剥離を抑制することができ、上述したように、粘着剤層(X1)の表面にも凹凸が形成される。

20

【0016】

図1及び図2は、本発明の粘着シートの構成の一例を示す断面模式図である。

本発明の一態様の粘着シートの具体的な構成として、例えば、図1(a)に示すような、粘着剤層(X1)12及び熱膨張性基材(Y)11がこの順で直接積層されている積層体10を有する粘着シート1aが挙げられる。また、図1(b)に示す粘着シート1bのように、粘着剤層(X1)12の表面上に、さらに剥離材13を有する構成としてもよい。

【0017】

本発明の別の一態様の粘着シートの具体的な構成としては、図2(a)に示すような、粘着剤層(X1)121、熱膨張性基材(Y)11、及び粘着剤層(X2)122がこの順で直接積層されている積層体10を有する両面粘着シート2aが挙げられる。また、図2(b)に示す両面粘着シート2bのように、粘着剤層(X1)121の表面上にさらに剥離材131を有し、粘着剤層(X2)122の粘着表面上にさらに剥離材132を有する構成としてもよい。

30

なお、図2(b)に示す両面粘着シート2bにおいて、剥離材131を粘着剤層(X1)121から剥がす際の剥離力と、剥離材132を粘着剤層(X2)122から剥がす際の剥離力とが同程度である場合、双方の剥離材を外側へ引っ張って剥がそうとすると、粘着剤層が、2つの剥離材に伴って分断されて引き剥がされるという現象が生じることがある。

このような現象を抑制する観点から、2つの剥離材131、132は、互いに貼付される粘着剤層からの剥離力が異なるように設計された2種の剥離材を用いることが好ましい。

40

【0018】

その他の粘着シートとしては、図2(a)に示す両面粘着シート2aにおいて、粘着剤層(X1)121及び粘着剤層(X2)122の一方の表面に、両面に剥離処理が施された剥離材が積層したものを、ロール状に巻いた構成を有する両面粘着シートであってもよい。

【0019】

<積層体>

本発明の粘着シートが有する積層体は、粘着剤層(X1)及び非粘着性である熱膨張性

50

基材（Ｙ）がこの順で直接積層されている積層体であり、粘着剤層（Ｘ１）の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物（ｘ１）からなる塗膜（ｘ１'）と、熱膨張性基材（Ｙ）の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（ｙ）からなる塗膜（ｙ'）と、をこの順で直接積層した後、塗膜（ｘ１'）及び塗膜（ｙ'）を同時に乾燥して形成されたものである。

本発明においては、塗膜（ｘ１'）及び塗膜（ｙ'）を「同時に」乾燥して積層体を形成しているため、塗膜（ｘ１'）と塗膜（ｙ'）を「別々に」乾燥して積層体を形成する方法と比較して、粘着剤層（Ｘ１）と熱膨張性基材（Ｙ）との界面密着性を高めることができる。

粘着剤層（Ｘ１）の形成材料である組成物（ｘ１）からなる塗膜（ｘ１'）と、熱膨張性基材（Ｙ）の形成材料である組成物（ｙ）からなる塗膜（ｙ'）とを同時に乾燥する過程で、界面付近で塗膜の混層が生じつつ、互いの組成物に含まれる樹脂の分子鎖が絡み合うことで、粘着剤層（Ｘ１）と熱膨張性基材（Ｙ）との界面密着性が向上するものと考えられる。

【 0 0 2 0 】

塗膜（ｘ１'）と塗膜（ｙ'）を「別々に」乾燥して積層体を形成する方法の一例としては、以下の方法が挙げられる。

剥離フィルム等の剥離材の剥離処理面上に粘着性樹脂を含む組成物（ｘ１）を塗布して塗膜（ｘ１'）を形成し、その塗膜（ｘ１'）を乾燥させて粘着剤層（Ｘ１）を形成する。また、別に用意した剥離フィルム等の剥離材の剥離処理面上に、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（ｙ）を塗布して塗膜（ｙ'）を形成し、その塗膜（ｙ'）を乾燥させて熱膨張性基材（Ｙ）を形成する。その後、粘着剤層（Ｘ１）の剥離材と接していない面と、熱膨張性基材（Ｙ）の剥離材と接していない面と、を張り合わせて積層体を形成する。

【 0 0 2 1 】

上述のような、塗膜（ｘ１'）と塗膜（ｙ'）を「別々に」乾燥して積層体を形成する方法では、粘着剤層（Ｘ１）と熱膨張性基材（Ｙ）とが、別々に形成されたものであるため、粘着剤層（Ｘ１）と熱膨張性基材（Ｙ）との界面密着力が低い。

【 0 0 2 2 】

本発明の一態様の粘着シートが有する積層体は、好ましくは、粘着剤層（Ｘ１）の形成材料である組成物（ｘ１）と、熱膨張性基材（Ｙ）の形成材料である組成物（ｙ）とを同時に塗布して、塗膜（ｘ１'）と塗膜（ｙ'）とをこの順で直接積層した後、塗膜（ｘ１'）及び塗膜（ｙ'）を同時に乾燥して形成されたものである。組成物（ｘ１）と組成物（ｙ）とを同時に塗布することで、各組成物を逐次塗布する場合と比べて、塗膜表面に薄膜の乾燥皮膜が形成されにくくなるため、粘着剤層（Ｘ１）と熱膨張性基材（Ｙ）との界面密着性をより高めることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の一態様の粘着シートが有する積層体は、粘着剤層（Ｘ２）を更に含み、粘着剤層（Ｘ１）、熱膨張性基材（Ｙ）、及び粘着剤層（Ｘ２）がこの順で直接積層されている構成としてもよい。なお、粘着剤層（Ｘ２）は粘着性樹脂を含む組成物（ｘ２）から形成された層である。

上述の粘着剤層（Ｘ２）を更に含む積層体を形成する方法としては、例えば、組成物（ｘ２）を加熱溶融して膨張性基材（Ｙ）上に押出ラミネートする方法や、組成物（ｘ２）を膨張性基材（Ｙ）上に塗布して塗膜（ｘ２'）を形成し、その塗膜（ｘ２'）を乾燥して形成する方法が挙げられる。また、例えば、押出成形又は塗膜（ｘ２'）を乾燥させる等の方法により予め作成した粘着剤層（Ｘ２）を、膨張性基材（Ｙ）上に直接貼付してもよい。

【 0 0 2 4 】

上述の粘着剤層（Ｘ２）を更に含む積層体は、好ましくは、粘着剤層（Ｘ１）の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物（ｘ１）からなる塗膜（ｘ１'）と、熱膨張性基材（Ｙ）の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（ｙ）からなる塗膜（ｙ'）

10

20

30

40

50

と、粘着剤層(X2)の形成材料である、粘着性樹脂を含む組成物(x2)からなる塗膜(x2')とをこの順で直接積層した後、塗膜(x1')、(y')及び(x2')を同時に乾燥して形成されたものである。

粘着剤層(X2)を更に含む積層体をこのように形成することで、上述した理由により、熱膨張性基材(Y)と粘着剤層(X2)との界面密着性も高めることができる。

【0025】

上述の粘着剤層(X2)を更に含む積層体は、より好ましくは、粘着剤層(X1)の形成材料である組成物(x1)と、熱膨張性基材(Y)の形成材料である組成物(y)と、粘着剤層(X2)の形成材料である組成物(x2)とを同時に塗布して、塗膜(x1')、(y')及び(x2')をこの順で直接積層した後、塗膜(x1')、(y')及び(x2')を同時に乾燥して形成されたものである。

10

粘着剤層(X2)を更に含む積層体をこのように形成することで、上述した理由により、熱膨張性基材(Y)と粘着剤層(X2)との界面密着性もより高めることができる。

【0026】

なお、本発明において、粘着シートが有する積層体を、前述のとおり製造方法にて特定しているが、そのような製造方法による特定をせざるを得ない事情が存在する。

粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面について、客観的な物性値による評価として、例えば、積層体の厚さ方向に切断した断面における粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面を、電子顕微鏡等を用いて観察することで、界面の粗さを測定する方法が考えられる。しかしながら、当該界面の粗さは、微少であるため、正確に測定することができず、また、観察する領域による粗さの状態の相違が非常に大きい。そのため、界面の粗さ等の特定の物性値による評価が極めて難しい。

20

また、粘着剤層(X1)に含まれる粘着性樹脂や、熱膨張性基材(Y)に含まれる樹脂の種類によっては、電子顕微鏡等を用いて、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面を観察しようとしても、界面が不明瞭となり、そもそも粗さの測定自体が困難となる場合がある。

さらに、積層体の断面を得るために、積層体を厚さ方向に切断する際に、当該積層体は樹脂から形成されているものであるため、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面の形状が崩れてしまい、当該界面の状態を正確に評価できないという事情も存在する。

このような事情から、本発明においては、粘着シートが有する積層体を、上述のとおり製造方法にて特定している。

30

なお、積層体が、粘着剤層(X1)、熱膨張性基材(Y)、及び粘着剤層(X2)がこの順で直接積層されている構成であって、塗膜(x1')と(y')と(x2')とをこの順で直接積層した後、塗膜(x1')、(y')及び(x2')を同時に乾燥して形成されたものである場合についても、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面及び熱膨張性基材(Y)と粘着剤層(X2)との界面について、上記と同様の事情が存在し、そのような製造方法による特定をせざるを得ない。

【0027】

なお、本発明において、「塗膜」とは、公知の塗布方法によって、形成材料である組成物から形成された膜であって、当該膜中に含まれる溶媒等の揮発成分の残存率が、塗布前の当該組成物中に含まれる揮発成分の全量100質量%に対して、10~100質量%となる状態のものを指す。

40

つまり、本発明において、塗膜(x1')、(y')及び(x2')には、溶媒等の揮発成分が一定量含まれている。これら塗膜を乾燥することで、揮発成分を除去し、粘着剤層(X1)、熱膨張性基材(Y)及び粘着剤層(X2)が形成される。

【0028】

なお、塗膜(x1')、(y')及び(x2')を形成する方法、及び形成した塗膜の乾燥条件については、それぞれ、後述の「粘着シートの製造方法」の項目に記載のとおりである。

【0029】

50

本発明の粘着シートが有する積層体の厚さとしては、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $15 \sim 125 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $25 \sim 75 \mu\text{m}$ である。

【0030】

本発明の粘着シートが有する粘着剤層(X1)の厚さは、優れた粘着力を発現させる観点、及び、加熱処理による熱膨張性基材(Y)中の熱膨張性粒子の膨張により、粘着剤層(X1)の表面に凹凸を形成し易くする観点から、好ましくは $1 \sim 60 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

【0031】

本発明の粘着シートが有する熱膨張性基材(Y)の厚さは、好ましくは $5 \sim 140 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $9 \sim 110 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $13 \sim 80 \mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $17 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0032】

本発明の一態様の粘着シートが有する積層体が粘着剤層(X2)を更に含む場合、優れた粘着力を発現させる観点、及び、加熱処理による熱膨張性基材(Y)中の熱膨張性粒子の膨張により、粘着剤層(X2)の表面に凹凸を形成し易くする観点から、好ましくは $1 \sim 60 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

【0033】

本明細書において、積層体の厚さはJIS K6783、Z1702、Z1709に準拠した定圧厚さ測定器を用いて測定された値であって、具体的には実施例に記載の方法に基づいて測定された値を意味する。

また、積層体を構成する各層の厚さは、前述の積層体の厚さと同じ方法で測定してもよく、また、例えば、積層体を厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察して、各層の厚さの比をそれぞれ測定し、前述の方法で測定した積層体の厚さから算出してもよい。

【0034】

本発明の粘着シートが有する積層体において、23における、熱膨張性基材(Y)の厚さと粘着剤層(X1)の厚さとの比(熱膨張性基材(Y)/粘着剤層(X1))としては、対象物の位置ズレを防止する観点から、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは3.0以上であり、また、剥離する際に、わずかな力で容易に剥離し得る粘着シートとする観点から、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは5以下である。

本発明の一態様の粘着シートが有する積層体が粘着剤層(X2)を更に含む場合、23における、熱膨張性基材(Y)の厚さと粘着剤層(X2)の厚さとの比(熱膨張性基材(Y)/粘着剤層(X2))としても、同様の観点から、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは3.0以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは5以下である。

【0035】

なお、本発明の粘着シートが有する前記積層体は、前述のとおり、塗膜の乾燥過程で2つの塗膜間で混層が生じ、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面、及び、熱膨張性基材(Y)と粘着剤層(X2)との界面が、消失する程に不明瞭となる場合がある。

2つの塗膜間及び形成された層の間に混層が生じている場合、例えば、前述したように、積層体を厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察して、各層の厚さの比をそれぞれ測定する場合であって、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との間に混層が生じている場合であれば、当該混層の厚さ方向の中間点を通りかつ粘着剤層(X1)の熱膨張性基材(Y)とは反対側の表面と平行な面に界面が存在するものと仮定して、各層の厚

10

20

30

40

50

さ比を測定してもよい。

【0036】

〔熱膨張性基材(Y)〕

本発明の粘着シートが有する熱膨張性基材(Y)は、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物(y)からなる塗膜(y')を乾燥させて形成された層であり、非粘着性の基材である。

本発明において、非粘着性の基材か否かの判断は、対象となる基材の表面に対して、JIS Z 0237:1991に準拠して測定したプローブタック値が50 mN/5 mm未満であれば、当該基材を「非粘着性の基材」と判断する。

ここで、熱膨張性基材(Y)の表面におけるプローブタック値は、通常は50 mN/5 mm未満であるが、好ましくは30 mN/5 mm未満、より好ましくは10 mN/5 mm未満、更に好ましくは5 mN/5 mm未満である。

なお、熱膨張性基材(Y)の表面におけるプローブタック値の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法による。

【0037】

本発明の粘着シートが有する熱膨張性基材(Y)は、非粘着性の基材であって、下記要件(1)を満たすものが好ましい。

・要件(1): 前記熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)における、熱膨張性基材(Y)の貯蔵弾性率E'(t)が、 1.0×10^7 Pa以下である。

なお、本明細書において、所定の温度における熱膨張性基材(Y)の貯蔵弾性率E'は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

上記要件(1)は、粘着シートの剥離時における、熱膨張性基材(Y)の貯蔵弾性率E'を規定したものである。

本発明の粘着シートを被着体から剥離する際には、熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)以上の温度まで加熱することで、熱膨張性基材(Y)中の熱膨張性粒子が膨張し、熱膨張性基材(Y)の表面に凹凸が形成されると共に、その凹凸上に積層している粘着剤層(X1)も押し上げられ、粘着表面にも凹凸を形成させる。

そして、粘着剤層(X1)の粘着表面に凹凸を形成させることで、被着体と粘着表面との接触面積が減少すると共に、被着体と粘着表面との間に空間が生じることで、被着体から粘着シートをわずかな力で容易に剥離することができる。

【0038】

ところで、粘着シートの剥離性を向上させるには、膨張開始温度(t)以上の温度まで加熱した際に、粘着剤層(X1)の粘着表面に凹凸が形成され易くする必要があり、そのためには、熱膨張性基材(Y)に含まれる熱膨張性粒子が膨張し易く調整されている必要がある。

【0039】

上記要件(1)では、熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)における、熱膨張性基材の貯蔵弾性率E'(t)を規定しているが、当該規定は、熱膨張性粒子が膨張する直前の熱膨張性基材の剛性を示す指標ともいえる。

つまり、本発明者らの検討によれば、熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)における、熱膨張性基材(Y)の貯蔵弾性率E'(t)が 1.0×10^7 Pa以下とすることで、膨張開始温度(t)以上の温度まで加熱して熱膨張性粒子の膨張しようとした場合、膨張が抑制されることなく、熱膨張性基材(Y)の表面上に積層している粘着剤層(X1)の粘着表面の凹凸を十分に形成できる。

【0040】

本発明の一態様で用いる熱膨張性基材(Y)の要件(1)で規定する貯蔵弾性率E'(t)は、上記観点から、好ましくは 9.0×10^6 Pa以下、より好ましくは 8.0×10^6 Pa以下、更に好ましくは 6.0×10^6 Pa以下、より更に好ましくは 4.0×10^6 Pa以下である。

また、膨張した熱膨張性粒子の流動を抑制し、粘着剤層(X1)の粘着表面に形成され

10

20

30

40

50

る凹凸の形状維持性を向上させ、剥離性をより向上させる観点から、当該熱膨張性基材（Y）の要件（1）で規定する貯蔵弾性率 $E' (t)$ は、好ましくは 1.0×10^3 Pa以上、より好ましくは 1.0×10^4 Pa以上、更に好ましくは 1.0×10^5 Pa以上である。

【0041】

また、本発明の一態様の粘着シートが有する熱膨張性基材（Y）は、さらに下記要件（2）を満たすものであることが好ましい。

・要件（2）：23における、熱膨張性基材（Y）の貯蔵弾性率 $E' (23)$ が、 1.0×10^6 Pa以上である。

【0042】

上記要件（2）を満たす熱膨張性基材（Y）を用いることで、半導体チップ等の対象物を貼付する際の位置ズレを防止することができる。また、対象物を貼付する際に、粘着剤層への過度な沈み込みを防止することもできる。

【0043】

上記観点から、上記要件（2）で規定する熱膨張性基材（Y）の貯蔵弾性率 $E' (23)$ は、好ましくは $5.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^{12}$ Pa、より好ましくは $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{12}$ Pa、更に好ましくは $5.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{11}$ Pa、より更に好ましくは $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{10}$ Paである。

【0044】

熱膨張性基材（Y）の形成材料である組成物（y）は、樹脂及び熱膨張性粒子を含む。なお、本発明の一態様において、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、希釈溶媒及び/又は一般的な粘着シートが有する基材に含まれる基材用添加剤を含有してもよい。

【0045】

（熱膨張性粒子）

本発明で用いる熱膨張性粒子としては、公知の熱膨張性粒子を使用することができ、粘着シートの用途に応じて適宜選択される。

熱膨張性粒子は、熱可塑性樹脂から構成された外殻と、当該外殻に内包され、且つ所定の温度まで加熱されると気化する内包成分とから構成される、マイクロカプセル化発泡剤であることが好ましい。

マイクロカプセル化発泡剤の外殻を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスルホン等が挙げられる。

【0046】

外殻に内包された内包成分としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、イソヘプタン、イソオクタン、イソノナン、イソデカン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ネオペンタン、ドデカン、イソドデカン、シクロトリデカン、ヘキシルシクロヘキサン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イソトリデカン、4-メチルドデカン、イソテトラデカン、イソペンタデカン、イソヘキサデカン、2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-ヘプタメチルノナン、イソヘプタデカン、イソオクタデカン、イソノナデカン、2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカン、シクロトリデカン、ヘプチルシクロヘキサン、n-オクチルシクロヘキサン、シクロペンタデカン、ノニルシクロヘキサン、デシルシクロヘキサン、ペンタデシルシクロヘキサン、ヘキサデシルシクロヘキサン、ヘプタデシルシクロヘキサン、オクタデシルシクロヘキサン等が挙げられる。

これらの内包成分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0047】

10

20

30

40

50

本発明の一態様で用いる、熱膨張性粒子の23における膨張前の平均粒子径は、好ましくは3～100 μm 、より好ましくは4～70 μm 、更に好ましくは6～60 μm 、より更に好ましくは10～50 μm である。

なお、熱膨張性粒子の膨張前の平均粒子径とは、体積中位粒子径(D_{50})であり、レーザ回折式粒度分布測定装置(例えば、Malvern社製、製品名「マスターサイザー3000」)を用いて測定した、膨張前の熱膨張性粒子の粒子分布において、膨張前の熱膨張性粒子の粒子径の小さい方から計算した累積体積頻度が50%に相当する粒子径を意味する。

【0048】

本発明の一態様で用いる、熱膨張性粒子の23における膨張前の90%粒子径(D_{90})としては、好ましくは10～150 μm 、より好ましくは20～100 μm 、更に好ましくは25～90 μm 、より更に好ましくは30～80 μm である。

なお、熱膨張性粒子の膨張前の90%粒子径(D_{90})とは、レーザ回折式粒度分布測定装置(例えば、Malvern社製、製品名「マスターサイザー3000」)を用いて測定した、膨張前の熱膨張性粒子の粒子分布において、膨張前の熱膨張性粒子の粒子径の小さい方から計算した累積体積頻度が90%に相当する粒径を意味する。

【0049】

本発明で用いる熱膨張性粒子は、膨張開始温度(t)が120～250に調整された粒子であることが好ましい。熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)は、内包成分の種類を適宜選択することで調整可能である。

なお、本明細書において、熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)は、以下の方法に基づき測定された値を意味する。

[熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)の測定法]

直径6.0mm(内径5.65mm)、深さ4.8mmのアルミカップに、測定対象となる熱膨張性粒子0.5mgを加え、その上からアルミ蓋(直径5.6mm、厚さ0.1mm)をのせた試料を作製する。

動的粘弾性測定装置を用いて、その試料にアルミ蓋上部から、加圧子により0.01Nの力を加えた状態で、試料の高さを測定する。そして、加圧子により0.01Nの力を加えた状態で、20から300まで10/minの昇温速度で加熱し、加圧子の垂直方向における変位量を測定し、正方向への変位開始温度を膨張開始温度(t)とする。

【0050】

本発明の一態様で用いる熱膨張性粒子の膨張開始温度(t)以上の加熱による体積最大膨張率は、好ましくは1.5～100倍、より好ましくは2～80倍、更に好ましくは2.5～60倍、より更に好ましくは3～40倍である。

【0051】

熱膨張性粒子の含有量は、組成物(y)の有効成分の全量(100質量%)に対して、好ましくは1～40質量%、より好ましくは5～35質量%、更に好ましくは10～30質量%、より更に好ましくは15～25質量%である。

【0052】

(樹脂)

組成物(y)に含まれる樹脂としては、非粘着性の熱膨張性基材(Y)を形成可能な重合体であればよい。

なお、組成物(y)に含まれる樹脂としては、非粘着性樹脂であってもよく、粘着性樹脂であってもよい。

つまり、組成物(y)に含まれる樹脂が粘着性樹脂であっても、組成物(y)から熱膨張性基材(Y)を形成する過程において、当該粘着性樹脂が重合性化合物と重合反応し、得られる樹脂が非粘着性樹脂となり、当該樹脂を含む熱膨張性基材(Y)が非粘着性となればよい。

【0053】

組成物(y)に含まれる前記樹脂の質量平均分子量(M_w)としては、好ましくは10

10

20

30

40

50

00～100万、より好ましくは1000～70万、更に好ましくは1000～50万である。

また、当該樹脂が2種以上の構成単位を有する共重合体である場合、当該共重合体の形態は、特に限定されず、ブロック共重合体、ランダム共重合体、及びグラフト共重合体のいずれであってもよい。

【0054】

前記樹脂の含有量は、組成物(y)の有効成分の全量(100質量%)に対して、好ましくは50～99質量%、より好ましくは60～95質量%、更に好ましくは65～90質量%、より更に好ましくは70～85質量%である。

【0055】

なお、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性を、及び粘着剤層(X2)が存在する場合には、熱膨張性基材(Y)と粘着剤層(X2)との界面との界面密着性を、より向上させる観点から、樹脂組成物(y)に含まれる前記樹脂としては、アクリルウレタン系樹脂及びオレフィン系樹脂から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

また、上記アクリルウレタン系樹脂としては、以下の樹脂(U1)が好ましい。
・ウレタンプレポリマー(UP)と、(メタ)アクリル酸エステルを含むビニル化合物とを重合してなるアクリルウレタン系樹脂(U1)。

【0056】

アクリルウレタン系樹脂(U1)は、直鎖ウレタンプレポリマーの主鎖を骨格としつつ、直鎖ウレタンプレポリマーの両末端に(メタ)アクリル酸エステルを含むビニル化合物に由来する構成単位を有するものである。

アクリルウレタン系樹脂(U1)は、主鎖骨格におけるアクリル部位間に直鎖ウレタンポリマーに由来する部位が介されるため、架橋点間距離が長くなり、その分子構造が二次元的構造(網状構造)となり易い。

また、主鎖のウレタンプレポリマーが直鎖状であるため、外力がかかった時に延伸効果が高い。

更に、(メタ)アクリル酸エステルを含むビニル化合物に由来する構成単位の側鎖が、粘着剤層(X1)に含まれる粘着性樹脂及び粘着剤層(X2)に含まれる粘着性樹脂と絡み易い構造を有している。

そのために、アクリルウレタン系樹脂(U1)は、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性、及び粘着剤層(X2)が存在する場合には、熱膨張性基材(Y)と粘着剤層(X2)との界面との界面密着性、の向上に寄与し得ると考えられる。

【0057】

{アクリルウレタン系樹脂(U1)}

アクリルウレタン系樹脂(U1)の主鎖となるウレタンプレポリマー(UP)としては、ポリオールと多価イソシアネートとの反応物が挙げられる。

なお、ウレタンプレポリマー(UP)は、更に鎖延長剤を用いた鎖延長反応を施して得られたものであることが好ましい。

【0058】

ウレタンプレポリマー(UP)の原料となるポリオールとしては、例えば、アルキレン型ポリオール、エーテル型ポリオール、エステル型ポリオール、エステルアミド型ポリオール、エステル・エーテル型ポリオール、カーボネート型ポリオール等が挙げられる。

これらのポリオールは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の一態様で用いるポリオールとしては、ジオールが好ましく、エステル型ジオール、アルキレン型ジオール及びカーボネート型ジオールがより好ましく、エステル型ジオール、カーボネート型ジオールが更に好ましい。

【0059】

エステル型ジオールとしては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のアルカンジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリ

10

20

30

40

50

コール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール；等のジオール類から選択される1種又は2種以上と、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物から選択される1種又は2種以上と、の縮重合体が挙げられる。

具体的には、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペートジオール、ポリ(3-メチルペンチレンアジペート)ジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール及びポリネオペンチルテレフタレートジオール等が挙げられる。

【0060】

アルキレン型ジオールとしては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のアルカンジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリテトラメチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール；等が挙げられる。

【0061】

カーボネート型ジオールとしては、例えば、1,4-テトラメチレンカーボネートジオール、1,5-ペンタメチレンカーボネートジオール、1,6-ヘキサメチレンカーボネートジオール、1,2-プロピレンカーボネートジオール、1,3-プロピレンカーボネートジオール、2,2-ジメチルプロピレンカーボネートジオール、1,7-ヘプタメチレンカーボネートジオール、1,8-オクタメチレンカーボネートジオール、1,4-シクロヘキサンカーボネートジオール等が挙げられる。

【0062】

ウレタンプレポリマー(UP)の原料となる多価イソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。

これらの多価イソシアネートは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、これらの多価イソシアネートは、トリメチロールプロパンアダクト型変性体、水と反応させたビュレット型変性体、イソシアヌレート環を含有させたイソシアヌレート型変性体であってもよい。

【0063】

これらの中でも、本発明の一態様で用いる多価イソシアネートとしては、ジイソシアネートが好ましく、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、及び脂環式ジイソシアネートから選ばれる1種以上がより好ましい。

【0064】

脂環式ジイソシアネートとしては、例えば、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサジイソシア

10

20

30

40

50

ネート、メチル - 2 , 6 - シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられるが、イソホロンジイソシアネート (I P D I) が好ましい。

【 0 0 6 5 】

本発明の一態様において、アクリルウレタン系樹脂 (U 1) の主鎖となるウレタンプレポリマー (U P) としては、ジオールとジイソシアネートとの反応物であり、両末端にエチレン性不飽和基を有する直鎖ウレタンプレポリマーが好ましい。

当該直鎖ウレタンプレポリマーの両末端にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、ジオールとジイソシアネート化合物とを反応してなる直鎖ウレタンプレポリマーの末端の N C O 基と、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとを反応させる方法が挙げられる。

10

【 0 0 6 6 】

ヒドロキシアルキル (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、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) アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

アクリルウレタン系樹脂 (U 1) の側鎖となる、ビニル化合物としては、少なくとも (メタ) アクリル酸エステルを含む。

(メタ) アクリル酸エステルとしては、アルキル (メタ) アクリレート及びヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種以上が好ましく、アルキル (メタ) アクリレート及びヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを併用することがより好ましい。

20

【 0 0 6 8 】

アルキル (メタ) アクリレート及びヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを併用する場合、アルキル (メタ) アクリレート 1 0 0 質量部に対する、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの配合割合としては、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 質量部、より好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 質量部、更に好ましくは 1 . 0 ~ 2 0 質量部、より更に好ましくは 1 . 5 ~ 1 0 質量部である。

【 0 0 6 9 】

当該アルキル (メタ) アクリレートが有するアルキル基の炭素数としては、好ましくは 1 ~ 2 4、より好ましくは 1 ~ 1 2、更に好ましくは 1 ~ 8、より更に好ましくは 1 ~ 3 である。

30

【 0 0 7 0 】

また、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとしては、上述の直鎖ウレタンプレポリマーの両末端にエチレン性不飽和基を導入するために用いられるヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートと同じものが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

(メタ) アクリル酸エステル以外のビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ) アクリロニトリル、N - ビニルピロリドン、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メタ (アクリルアミド) 等の極性基含有モノマー；等が挙げられる。

40

これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 2 】

ビニル化合物中の (メタ) アクリル酸エステルの含有量としては、当該ビニル化合物の全量 (1 0 0 質量 %) に対して、好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 質量 %、より好ましくは 6 5 ~ 1 0 0 質量 %、更に好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 質量 %、より更に好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 質量 % である。

【 0 0 7 3 】

50

ビニル化合物中のアルキル(メタ)アクリレート及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの合計含有量としては、当該ビニル化合物の全量(100質量%)に対して、好ましくは40~100質量%、より好ましくは65~100質量%、更に好ましくは80~100質量%、より更に好ましくは90~100質量%である。

【0074】

本発明の一態様で用いるアクリルウレタン系樹脂(U1)は、ウレタンプレポリマー(UP)と、(メタ)アクリル酸エステルを含むビニル化合物とを混合し、両者を重合することで得られる。

当該重合においては、さらにラジカル開始剤を加えて行うことが好ましい。

【0075】

本発明の一態様で用いるアクリルウレタン系樹脂(U1)において、ウレタンプレポリマー(UP)に由来の構成単位(u11)と、ビニル化合物に由来する構成単位(u12)との含有量比[(u11)/(u12)]としては、質量比で、好ましくは10/90~80/20、より好ましくは20/80~70/30、更に好ましくは30/70~60/40、より更に好ましくは35/65~55/45である。

【0076】

{オレフィン系樹脂}

組成物(y)に含まれる樹脂として好適な、オレフィン系樹脂としては、オレフィンモノマーに由来の構成単位を少なくとも有する重合体である。

上記オレフィンモノマーとしては、炭素数2~8のα-オレフィンが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、1-ヘキセン等が挙げられる。

これらの中でも、エチレン及びプロピレンが好ましい。

【0077】

具体的なオレフィン系樹脂としては、例えば、超低密度ポリエチレン(VLDPE、密度:880kg/m³以上910kg/m³未満)、低密度ポリエチレン(LDPE、密度:910kg/m³以上915kg/m³未満)、中密度ポリエチレン(MDPE、密度:915kg/m³以上942kg/m³未満)、高密度ポリエチレン(HDPE、密度:942kg/m³以上)、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリエチレン樹脂;ポリプロピレン樹脂(PP);ポリブテン樹脂(PB);エチレン-プロピレン共重合体;オレフィン系エラストマー(TPO);ポリ(4-メチル-1-ペンテン)(PMP);エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA);エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH);エチレン-プロピレン-(5-エチリデン-2-ノルボルネン)等のオレフィン系三元共重合体;等が挙げられる。

【0078】

本発明の一態様において、オレフィン系樹脂は、さらに酸変性、水酸基変性、及びアクリル変性から選ばれる1種以上の変性を施した変性オレフィン系樹脂であってもよい。

【0079】

例えば、オレフィン系樹脂に対して酸変性を施してなる酸変性オレフィン系樹脂としては、上述の無変性のオレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又はその無水物を、グラフト重合させてなる変性重合体が挙げられる。

上記の不飽和カルボン酸又はその無水物としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、テトラヒドロフタル酸、アコニット酸、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物等が挙げられる。

なお、不飽和カルボン酸又はその無水物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0080】

オレフィン系樹脂に対してアクリル変性を施してなるアクリル変性オレフィン系樹脂としては、主鎖である上述の無変性のオレフィン系樹脂に、側鎖として、アルキル(メタ)

10

20

30

40

50

アクリレートグラフト重合させてなる変性重合体が挙げられる。

上記のアルキル(メタ)アクリレートが有するアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~20、より好ましくは1~16、更に好ましくは1~12である。

上記のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、後述のモノマー(a1')として選択可能な化合物と同じものが挙げられる。

【0081】

オレフィン系樹脂に対して水酸基変性を施してなる水酸基変性オレフィン系樹脂としては、主鎖である上述の無変性のオレフィン系樹脂に、水酸基含有化合物をグラフト重合させてなる変性重合体が挙げられる。

上記の水酸基含有化合物としては、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、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)アクリレート類；ビニルアルコール、アリルアルコール等の不飽和アルコール類等が挙げられる。

【0082】

{アクリルウレタン系樹脂及びオレフィン系樹脂以外の樹脂}

本発明の一態様において、組成物(y)には、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリルウレタン系樹脂及びオレフィン系樹脂以外の樹脂を含有してもよい。

そのような樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール等のビニル系樹脂；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系樹脂；ポリスチレン；アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体；三酢酸セルロース；ポリカーボネート；アクリルウレタン系樹脂には該当しないポリウレタン；ポリスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルスルホン；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルイミド、ポリイミド等のポリイミド系樹脂；ポリアミド系樹脂；アクリル樹脂；フッ素系樹脂等が挙げられる。

【0083】

ただし、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性をより向上させる観点、及び粘着剤層(X2)が存在する場合には、熱膨張性基材(Y)と粘着剤層(X2)との界面との界面密着性をより向上させる観点から、組成物(y)中のアクリルウレタン系樹脂及びオレフィン系樹脂以外の樹脂の含有割合は、少ない方が好ましい。

アクリルウレタン系樹脂及びオレフィン系樹脂以外の樹脂の含有割合としては、組成物(y)中に含まれる樹脂の全量100質量部に対して、好ましくは30質量部未満、より好ましくは20質量部未満、より好ましくは10質量部未満、更に好ましくは5質量部未満、より更に好ましくは1質量部未満である。

【0084】

(架橋剤)

本発明の一態様において、組成物(y)がアクリルウレタン系樹脂を含む場合、アクリルウレタン系樹脂を架橋するため、更に、架橋剤を含有することがより好ましい。

当該架橋剤としては、例えば、架橋剤としてのイソシアネート系化合物が好ましい。

架橋剤としてのイソシアネート系化合物は、前記アクリルウレタン系樹脂の官能基と反応して、架橋構造を形成するものであれば、種々のイソシアネート系化合物を用いることができる。

当該イソシアネート系化合物としては、1分子当たりイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0085】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート化合物、テトライソシアネート化合物、ペンタイソシアネート化合物、ヘキサイソシアネート化合物等が挙げられる。より具体的には、トリレンジイソシアネート、ジフェ

10

20

30

40

50

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化合物；ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 - ジイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等の脂環式イソシアネート化合物；ペンタメチ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、ヘプタメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート等の脂肪族イソシアネート化合物等が挙げられる。

また、これらのイソシアネート化合物のビレット体、イソシアヌレート体や、これらのイソシアネート化合物とエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ひまし油等の非芳香族性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等の変性体も用いることができる。

10

【 0 0 8 6 】

これらのイソシアネート系化合物のうち、脂肪族イソシアネート化合物が好ましく、脂肪族ジイソシアネート化合物がより好ましく、ペンタメチ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、ヘプタメチレンジイソシアネートが更に好ましい。

組成物 (y) 中、イソシアネート系化合物は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい

【 0 0 8 7 】

組成物 (y) 中、前記アクリルウレタン系樹脂と、架橋剤としてのイソシアネート系化合物との含有割合は、固形分比で前記アクリルウレタン系樹脂の合計 1 0 0 質量部に対し、架橋剤としてのイソシアネート系化合物が好ましくは 1 ~ 3 0 質量部、より好ましくは 2 ~ 2 0 質量部、更に好ましくは 3 ~ 1 5 質量部である。

20

【 0 0 8 8 】

(触媒)

本発明の一態様において、組成物 (y) がアクリルウレタン系樹脂及び前記架橋剤を含む場合、組成物 (y) は、更に、前記架橋剤と共に、触媒を含有することが更に好ましい。

当該触媒としては、金属系触媒が好ましく、ブチル基を有するスズ系化合物を除く金属系触媒がより好ましい。

当該金属系触媒としては、例えば、スズ系触媒、ビスマス系触媒、チタン系触媒、バナジウム系触媒、ジルコニウム系触媒、アルミニウム系触媒、ニッケル系触媒等が挙げられる。この中では、好ましくはスズ系触媒又はビスマス系触媒であり、より好ましくはブチル基を有するスズ系化合物を除くスズ系触媒又はビスマス系触媒である。

30

【 0 0 8 9 】

スズ系触媒は、スズの有機金属化合物であって、アルコキシド、カルボキシラート、キレート等の構造を有する化合物が挙げられ、好ましくは、それらの金属のアセチルアセトン錯体、アセチルアセトネート、オクチル酸化合物又はナフテン酸化合物等が挙げられる。

また、同様に、ビスマス系触媒、チタン系触媒、バナジウム系触媒、ジルコニウム系触媒、アルミニウム系触媒、又はニッケル系触媒は、それぞれ、ビスマス、チタン、バナジウム、ジルコニウム、アルミニウム、又はニッケルの有機金属化合物であって、アルコキシド、カルボキシラート、キレート等の構造を有する化合物が挙げられ、好ましくは、それらの金属のアセチルアセトン錯体、アセチルアセトネート、オクチル酸化合物又はナフテン酸化合物等が挙げられる。

40

【 0 0 9 0 】

金属のアセチルアセトン錯体の具体例としては、アセチルアセトンスズ、アセチルアセトンチタン、アセチルアセトンバナジウム、アセチルアセトンジルコニウム、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトンニッケル等が挙げられる。

アセチルアセトネートの具体例としては、スズアセチルアセトネート、ビスマスアセチルアセトネート、チタンアセチルアセトネート、バナジウムアセチルアセトネート、ジル

50

コニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート等が挙げられる。

オクチル酸化合物の具体例としては、2 - エチルヘキシル酸ビスマス、2 - エチルヘキシル酸ニッケル、2 - エチルヘキシル酸ジルコニウム、2 - エチルヘキシル酸スズ等が挙げられる。

ナフテン酸化合物の具体例としては、ナフテン酸ビスマス、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸スズ等が挙げられる。

【0091】

スズ系触媒としては、一般式 $R \times S_n(L)_{(4-x)}$ (該一般式中、Rは炭素数1～25のアルキル基、好ましくは炭素数1～3若しくは5～25のアルキル基、又はアリー

10

【0092】

ル基であり、Lはアルキル基及びアリール基以外の有機基、又は無機基であり、xは1、2又は4である。)で表されるスズ化合物が好ましい。

前記一般式 $R \times S_n(L)_{(4-x)}$ において、Rのアルキル基は、炭素数5～25のアルキル基がより好ましく、炭素数5～20のアルキル基が更に好ましく、Rのアリール基は、炭素数は特に制限ないが、炭素数6～20のアリール基が好ましい。1分子中にRが2以上の複数存在する場合は、それぞれのRは同一であってもよいし、異なってもよい。

また、Lは、炭素数2～20の脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸が好ましく、炭素数2～20の脂肪族カルボン酸がより好ましい。炭素数2～20の脂肪族カルボン酸としては、炭素数2～20の脂肪族モノカルボン酸、炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。1分子中にLが2以上の複数存在する場合は、それぞれのLは同一であってもよいし、異なってもよい。

20

【0093】

組成物(y)中、前記触媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

組成物(y)中、前記アクリルウレタン系樹脂と触媒との含有割合は、前記アクリルウレタン系樹脂の合計100質量部に対し、触媒が固形分換算で好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～3質量部、更に好ましくは0.1～2質量部である。

【0094】

(基材用添加剤)

本発明の一態様で用いる組成物(y)は、本発明の効果を損なわない範囲で、一般的な粘着シートが有する基材に含まれる基材用添加剤を含有してもよい。

そのような基材用添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、着色剤等が挙げられる。

なお、これらの基材用添加剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの基材用添加剤を含有する場合、それぞれの基材用添加剤の含有量は、組成物(y)中に含まれるアクリルウレタン系樹脂及びオレフィン系樹脂からなる群から選ばれる樹脂の全量100質量部に対して、好ましくは0.0001～20質量部、より好ましくは0.001～10質量部である。

30

40

【0095】

(希釈溶媒)

本発明の一態様において、組成物(y)は、前述の各種有効成分と共に、希釈溶媒として、水や有機溶媒を含有し、溶液の形態としてもよい。

有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブタノール、s-ブタノール、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。

なお、これらの希釈溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよ

50

い。

【0096】

組成物(y)が希釈溶媒を含有して溶液の形態である場合、組成物(y)の有効成分濃度としては、それぞれ独立に、好ましくは0.1~60質量%、より好ましくは0.5~50質量%、更に好ましくは1.0~40質量%である。

【0097】

〔粘着剤層(X1)〕

本発明の粘着シートが有する粘着剤層(X1)は、粘着性樹脂を含む組成物(x1)からなる塗膜(x1')を乾燥させて形成された層であり、粘着性を有する。

【0098】

本発明の一態様において、熱膨張性粒子の膨張前の23での粘着剤層(X1)の粘着表面における粘着力としては、好ましくは0.1~10.0N/25mm、より好ましくは0.2~8.0N/25mm、更に好ましくは0.4~6.0N/25mm、より更に好ましくは0.5~4.0N/25mmである。

当該粘着力が0.1N/25mm以上であれば、半導体チップ等の被着体を十分に固定することができる。

一方、当該粘着力が10.0N/25mm以下であれば、剥離時に、膨張開始温度(t)まで加熱することで、わずかな力で容易に剥離することができる。

なお、上記の粘着力は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

【0099】

粘着剤層(X1)の形成材料である組成物(x1)は、粘着性樹脂を含む。なお、本発明の一態様において、組成物(x1)に含まれる粘着性樹脂以外の成分は、本発明の粘着シートの使用用途に応じて、適宜調整可能である。

例えば、本発明の一態様において、粘着力をより向上させた粘着シートとする観点から、組成物(x1)は、更に粘着付与剤及び/又は架橋剤を含有してもよく、これら以外にも、希釈溶媒及び/又は一般的な粘着剤に使用される粘着剤用添加剤を含有してもよい。

なお、本発明の粘着シートは、熱膨張性基材(Y)が熱膨張性粒子を含むことで、加熱剥離性を奏するため、粘着剤層(X1)形成材料である組成物(x1)が熱膨張性粒子を含む必要はない。ただし、加熱剥離性を補助する目的で、本発明の効果を損なわない範囲で、組成物(x1)が熱膨張性粒子を少量含んでもよく、熱膨張性粒子の含有量は、組成物(x1)の有効成分の全量(100質量%)に対して、好ましくは0~50質量%、より好ましくは0~20質量%、更に好ましくは0~10質量%である。

【0100】

(粘着性樹脂)

粘着性樹脂の質量平均分子量(Mw)としては、粘着力の向上の観点から、好ましくは1万~200万、より好ましくは2万~150万、更に好ましくは3万~100万である。

組成物(x1)に含まれる粘着性樹脂としては、例えば、前述の粘着性樹脂としての粘着力を満たすアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリイソブチレン系樹脂等のゴム系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂等が挙げられる。

これらの粘着性樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、これらの粘着性樹脂が、2種以上の構成単位を有する共重合体である場合、当該共重合体の形態は、特に限定されず、ブロック共重合体、ランダム共重合体、及びグラフト共重合体のいずれであってもよい。

更に、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性をより向上させる観点から、これらの粘着性樹脂は、重合性官能基を有さない紫外線非硬化型粘着性樹脂であることが好ましい。

【0101】

組成物(x1)中の粘着性樹脂の含有量は、組成物(x1)の有効成分の全量(100

10

20

30

40

50

質量%)に対して、好ましくは30~99.99質量%、より好ましくは40~99.95質量%、より好ましくは50~99.90質量%、更に好ましくは55~99.80質量%、より更に好ましくは60~99.50質量%である。

【0102】

{アクリル系樹脂}

本発明の一態様において、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性をより向上させる観点から、組成物(x1)に含まれる粘着性樹脂が、アクリル系樹脂を含むことが好ましい。

粘着性樹脂中のアクリル系樹脂の含有割合としては、界面密着性をより向上させる観点から、組成物(x1)に含まれる粘着性樹脂の全量(100質量%)に対して、好ましくは30~100質量%、より好ましくは50~100質量%、更に好ましくは70~100質量%、より更に好ましくは85~100質量%である。

10

【0103】

粘着性樹脂として使用し得る、アクリル系樹脂としては、例えば、直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する構成単位を含む重合体、環状構造を有する(メタ)アクリレートに由来する構成単位を含む重合体等が挙げられる。

【0104】

アクリル系樹脂の質量平均分子量(Mw)としては、好ましくは10万~150万、より好ましくは20万~130万、更に好ましくは35万~120万、より更に好ましくは50万~110万である。

20

【0105】

本発明の一態様で用いるアクリル系樹脂としては、アルキル(メタ)アクリレート(a1') (以下、「モノマー(a1')」ともいう。)に由来する構成単位(a1)を有するアクリル系重合体(A0)が好ましく、構成単位(a1)と共に、官能基含有モノマー(a2') (以下、「モノマー(a2')」ともいう。)に由来する構成単位(a2)を有するアクリル系共重合体(A1)がより好ましい。

【0106】

モノマー(a1')が有するアルキル基の炭素数としては、粘着特性の向上の観点から、好ましくは1~24、より好ましくは1~12、更に好ましくは1~8、より更に好ましくは4~6である。

30

なお、モノマー(a1')が有するアルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。

【0107】

モノマー(a1')としては、例えば、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、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらのモノマー(a1')は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

モノマー(a1')としては、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましく、メチル(メタ)アクリレート及びブチル(メタ)アクリレートがより好ましい。

40

【0108】

構成単位(a1)の含有量は、アクリル系重合体(A0)又はアクリル系共重合体(A1)の全構成単位(100質量%)に対して、好ましくは50~100質量%、より好ましくは60~99.9質量%、更に好ましくは70~99.5質量%、より更に好ましくは80~99.0質量%である。

【0109】

モノマー(a2')が有する官能基は、後述の組成物(x1)が含有してもよい架橋剤と反応し、架橋起点となり得る官能基又は架橋促進効果を有する官能基を指し、例えば、

50

水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。

つまり、モノマー (a 2') としては、例えば、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

これらのモノマー (a 2') は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

モノマー (a 2') としては、水酸基含有モノマー及びカルボキシ基含有モノマーが好ましい。

【0110】

水酸基含有モノマーとしては、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、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) アクリレート類；ビニルアルコール、アリルアルコール等の不飽和アルコール類等が挙げられる。

10

【0111】

カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸及びその無水物；2 - (アクリロイルオキシ) エチルサクシネート、2 - カルボキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

モノマー (a 2') としては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートが好ましい。

20

【0112】

構成単位 (a 2) の含有量は、前記アクリル系共重合体 (A 1) の全構成単位 (100 質量%) に対して、好ましくは 0.1 ~ 40 質量%、より好ましくは 0.3 ~ 30 質量%、更に好ましくは 0.5 ~ 20 質量%、より更に好ましくは 0.7 ~ 10 質量% である。

【0113】

アクリル系共重合体 (A 1) は、更にモノマー (a 1') 及び (a 2') 以外の他のモノマー (a 3') に由来の構成単位 (a 3) を有していてもよい。

なお、アクリル系共重合体 (A 1) において、構成単位 (a 1) 及び (a 2) の含有量は、アクリル系共重合体 (A 1) の全構成単位 (100 質量%) に対して、好ましくは 70 ~ 100 質量%、より好ましくは 80 ~ 100 質量%、更に好ましくは 90 ~ 100 質量%、より更に好ましくは 95 ~ 100 質量% である。

30

【0114】

モノマー (a 3') としては、例えば、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；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー類；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イミド (メタ) アクリレート等の環状構造を有する (メタ) アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリロイルモルホリン、N - ビニルピロリドン等が挙げられる。

40

モノマー (a 3') としては、酢酸ビニルが好ましい。

【0115】

{ウレタン系樹脂}

粘着性樹脂として使用し得る、ウレタン系樹脂としては、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に、ウレタン結合及び尿素結合の 1 つ以上を有する重合体であれば、特に制限されない。

具体的なウレタン系樹脂としては、例えば、ポリオールと多価イソシアネート化合物とを反応して得られるウレタン系プレポリマー (UX) 等が挙げられる。

50

なお、ウレタン系プレポリマー（U X）は、更に鎖延長剤を用いた鎖延長反応を施して得られたものであってもよい。

【0116】

ウレタン系樹脂の質量平均分子量（Mw）としては、好ましくは1万～20万、より好ましくは1.2万～15万、更に好ましくは1.5万～10万、より更に好ましくは2万～7万である。

【0117】

ウレタン系プレポリマー（U X）の原料となるポリオールとしては、例えば、アルキレン型ポリオール、ポリエーテル型ポリオール、ポリエステル型ポリオール、ポリエステルアミド型ポリオール、ポリエステル・ポリエーテル型ポリオール、ポリカーボネート型ポリオール等のポリオール化合物が挙げられるが、ポリオールであれば特に限定はされず、2官能のジオール、3官能のトリオールであつてもよい。

これらのポリオールは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのポリオールの中でも、入手の容易性、反応性等の観点から、ジオールが好ましく、アルキレン型ジオールがより好ましい。

【0118】

アルキレン型ジオールとしては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のアルカンジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリテトラメチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール；等が挙げられる。

これらのアルキレン型ジオールの中でも、更に鎖延長剤との反応を行う際にゲル化を抑制する観点から、質量平均分子量（Mw）が1,000～3,000のグリコールが好ましい。

【0119】

ウレタン系プレポリマー（U X）の原料となる多価イソシアネート化合物としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI）、4,4'-トルイジンジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチ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（HMDI）、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（IPDI：イソホロンジイソシアネート）、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

なお、これらの多価イソシアネート化合物は、前記ポリイソシアネートのトリメチロー

10

20

30

40

50

ルプロパンアダクト型変性体、水と反応させたビュレット型変性体、イソシアヌレート環を含有させたイソシアヌレート型変性体であってもよい。

【0120】

これらの多価イソシアネート化合物の中でも、粘着物性に優れたウレタン系ポリマーを得る観点から、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート(2, 6-TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(IPDI)及びこれらの変性体から選ばれる1種以上が好ましく、耐候性の観点から、HMDI、IPDI及びこれらの変性体から選ばれる1種以上がより好ましい。

10

【0121】

ウレタン系プレポリマー(UX)中のイソシアネート基含有量(NCO%)は、JISK1603-1:2007に準じて測定された値において、好ましくは0.5~12質量%、より好ましくは1~4質量%である。

【0122】

鎖延長剤としては、水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を2つ有する化合物、又は、水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を3つ以上有する化合物が好ましい。

【0123】

水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を2つ有する化合物としては、脂肪族ジオール、脂肪族ジアミン、アルカノールアミン、ビスフェノール、芳香族ジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

20

脂肪族ジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール等のアルカンジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール；等が挙げられる。

脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン等が挙げられる。

アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、イソプロパノールアミン等が挙げられる。

30

ビスフェノールとしては、例えば、ビスフェノールA等が挙げられる。

芳香族ジアミンとしては、例えば、ジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0124】

水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を3つ以上有する化合物としては、例えば、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等のポリオール；1-アミノ-2, 3-プロパンジオール、1-メチルアミノ-2, 3-プロパンジオール、N-(2-ヒドロキシプロピルエタノールアミン)等のアミノアルコール；テトラメチルキシリレンジアミンのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物；等が挙げられる。

40

【0125】

{ポリイソブチレン系樹脂}

粘着性樹脂として使用し得る、ポリイソブチレン系樹脂(以下、「PIB系樹脂」ともいう。)は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方にポリイソブチレン骨格を有する樹脂であれば、特に制限はされない。

【0126】

PIB系樹脂の質量平均分子量(Mw)としては、好ましくは2万以上、より好ましくは3万~100万、更に好ましくは5万~80万、より更に好ましくは7万~60万である。

50

【0127】

P I B系樹脂としては、例えば、イソブチレンの単独重合体であるポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレンの共重合体、イソブチレンとn - ブテンの共重合体、イソブチレンとブタジエンの共重合体、及びこれら共重合体を臭素化又は塩素化等したハロゲン化ブチルゴム等が挙げられる。

【0128】

なお、P I B系樹脂が共重合体である場合、イソブチレンからなる構成単位が、全構成単位の中で一番多く含まれているものとする。

イソブチレンからなる構成単位の含有量は、P I B系樹脂の全構成単位(100質量%)に対して、好ましくは80~100質量%、より好ましくは90~100質量%、更に好ましくは95~100質量%である。

これらのP I B系樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0129】

また、P I B系樹脂を用いる場合、質量平均分子量(Mw)が高いP I B系樹脂と、質量平均分子量(Mw)が低いP I B系樹脂とを併用することが好ましい。

より具体的には、質量平均分子量(Mw)が27万~60万のP I B系樹脂(p1)(以下、「P I B系樹脂(p1)」ともいう。)と、質量平均分子量(Mw)が5万~25万のP I B系樹脂(p2)(以下、「P I B系樹脂(p2)」ともいう。)とを併用することが好ましい。

質量平均分子量(Mw)の高いP I B系樹脂(p1)を用いることで、形成される粘着剤層の耐久性及び耐候性を向上させると共に、粘着力を向上させることもできる。

また、質量平均分子量(Mw)の低いP I B系樹脂(p2)を用いることで、P I B系樹脂(p1)と良好に相溶して、適度にP I B系樹脂(p1)を可塑化させることができ、粘着剤層の被着体に対する濡れ性を高め、粘着物性、柔軟性等を向上させることができる。

【0130】

P I B系樹脂(p1)の質量平均分子量(Mw)は、好ましくは27万~60万、より好ましくは29万~48万、更に好ましくは31万~45万、より更に好ましくは32万~40万である。

P I B系樹脂(p2)の質量平均分子量(Mw)は、好ましくは5万~25万、より好ましくは8万~23万、更に好ましくは14万~22万、より更に好ましくは18万~21万である。

【0131】

P I B系樹脂(p1)100質量部に対する、P I B系樹脂(p2)の含有割合は、好ましくは5~55質量部、より好ましくは6~40質量部、更に好ましくは7~30質量部、より更に好ましくは8~20質量部である。

【0132】

{オレフィン系樹脂}

粘着性樹脂として使用し得る、オレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン等のオレフィン化合物に由来する構成単位を有する重合体であれば、特に制限はされない。

当該オレフィン系樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

具体的なオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、及び線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンとの共重合体、エチレンと他の - オレフィンとの共重合体、プロピレンと他の - オレフィンとの共重合体、エチレンとプロピレンと他の - オレフィンとの共重合体、エチレンと他のエチレン性不飽和単量体との共重合体(エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - アルキル(メタ)アクリレート共重合体等)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

前記の - オレフィンとしては、例えば、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセン等が挙げられる。

前記のエチレン性不飽和単量体としては、例えば、酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、ビニルアルコール等が挙げられる。

【0133】

(粘着付与剤)

本発明の一態様において、粘着力をより向上させた粘着シートとする観点から、組成物(x1)は、更に粘着付与剤を含有することが好ましい。

ここで、「粘着付与剤」とは、粘着性樹脂の粘着力を補助的に向上させる成分であって、質量平均分子量(Mw)が1万未満のオリゴマーを指し、前述の粘着性樹脂とは区別されるものである。

粘着付与剤の質量平均分子量(Mw)は、好ましくは400~10,000、より好ましくは500~8,000、更に好ましくは800~5,000である。

【0134】

粘着付与剤としては、例えば、ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等のロジン系樹脂；これらロジン系樹脂を水素化した水素化ロジン系樹脂；テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール系樹脂等のテルペン系樹脂；これらテルペン系樹脂を水素化した水素化テルペン系樹脂； - メチルスチレン又は - メチルスチレン等のスチレン系モノマーと脂肪族系モノマーとを共重合して得られるスチレン系樹脂；これらスチレン系樹脂を水素化した水素化スチレン系樹脂；石油ナフサの熱分解で生成するペンテン、イソプレン、ピペリン、1,3-ペンタジエン等のC5留分を共重合して得られるC5系石油樹脂及びこのC5系石油樹脂の水素化石油樹脂；石油ナフサの熱分解で生成するインデン、ビニルトルエン等のC9留分を共重合して得られるC9系石油樹脂及びこのC9系石油樹脂の水素化石油樹脂；等が挙げられる。

これらの粘着付与剤は、単独で用いてもよく、軟化点や構造が異なる2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0135】

粘着付与剤の軟化点は、好ましくは60~170、より好ましくは65~160、更に好ましくは70~150である。

なお、本明細書において、粘着付与剤の「軟化点」は、JIS K2531に準拠して測定した値を意味する。

また、2種以上の複数の粘着付与剤を用いる場合、それら複数の粘着付与剤の軟化点の加重平均が、前記範囲に属することが好ましい。

【0136】

組成物(x1)中の粘着付与剤の含有量は、組成物(x1)中の有効成分の全量(100質量%)に対して、好ましくは0.01~65質量%、より好ましくは0.05~55質量%、更に好ましくは0.1~50質量%、より更に好ましくは0.5~45質量%、より更に好ましくは1.0~40質量%である。

【0137】

なお、組成物(x1)中の粘着性樹脂及び粘着付与剤の合計含有量は、組成物(x1)の有効成分の全量(100質量%)に対して、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは85質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上である。

【0138】

(架橋剤)

本発明の一態様において、組成物(x1)は、前述の構成単位(a1)及び(a2)を有するアクリル系共重合体等の前述の官能基を有する粘着性樹脂と共に、更に架橋剤を含有することが好ましい。

当該架橋剤は、当該粘着性樹脂が有する官能基と反応して、樹脂同士を架橋するもので

ある。

【0139】

架橋剤としては、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等、及びそれらのアダクト体等のイソシアネート系架橋剤；エチレングリコールグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤；ヘキサ〔1 - (2 - メチル) - アジリジニル〕トリフオスファトリアジン等のアジリジン系架橋剤；アルミニウムキレート等のキレート系架橋剤；等が挙げられる。

これらの架橋剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの架橋剤の中でも、凝集力を高めて粘着力を向上させる観点、及び入手し易さ等の観点から、イソシアネート系架橋剤が好ましい。

10

【0140】

架橋剤の含有量は、粘着性樹脂が有する官能基の数により適宜調整されるものであるが、例えば、前記アクリル系共重合体等の前述の官能基を有する粘着性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.03～7質量部、更に好ましくは0.05～5質量部である。

【0141】

(粘着剤用添加剤)

本発明の一態様において、組成物(x1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、前述の粘着付与剤及び架橋剤以外の一般的な粘着剤に使用される粘着剤用添加剤を含有していてもよい。

20

当該粘着剤用添加剤としては、例えば、酸化防止剤、軟化剤(可塑剤)、防錆剤、顔料、染料、遅延剤、触媒、紫外線吸収剤等が挙げられる。

なお、これらの粘着剤用添加剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの粘着剤用添加剤を含有する場合、各粘着剤用添加剤の含有量は、それぞれ独立に、粘着性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.0001～20質量部、より好ましくは0.001～10質量部である。

【0142】

(希釈溶媒)

本発明の一態様において、組成物(x1)は、前述の各種有効成分と共に、希釈溶媒として、水や有機溶媒を含有し、溶液の形態としてもよい。

30

有機溶媒としては、前述の組成物(y)を溶液の形態に調製する際に使用する有機溶媒と同じものが挙げられる。

なお、組成物(x1)中に含まれる希釈溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0143】

組成物(x1)が希釈溶媒を含有して溶液の形態である場合、組成物(x1)の有効成分濃度としては、好ましくは0.1～60質量%、より好ましくは0.5～50質量%、更に好ましくは1.0～45質量%である。

【0144】

(粘着剤層(X2))

本発明の一態様の粘着シートが有する粘着剤層(X2)は、粘着性樹脂を含む組成物(x2)から形成された層であり、粘着性を有する。

40

粘着剤層(X2)の好適な物性については、粘着剤層(X1)のそれと同様である。

また、粘着剤層(X2)の形成材料である組成物(x2)についても、粘着剤層(X1)の形成材料である組成物(x1)と同様のものを用いることができる。

【0145】

(剥離材)

本発明の一態様の粘着シートが有する剥離材13、131、132としては、両面剥離処理をされた剥離シートや、片面剥離処理された剥離シート等が用いられ、剥離材用の基

50

材上に剥離剤を塗布したものが挙げられる。

本発明の一態様の粘着シートにおいて、積層体を挟持する2枚の剥離材131及び剥離材132は、剥離力の差が異なるように調整されたものであることが好ましい。

【0146】

剥離材用基材としては、例えば、上質紙、グラシン紙、クラフト紙等の紙類；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等のポリエステル樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のオレフィン樹脂フィルム等のプラスチックフィルム；等が挙げられる。

【0147】

剥離剤としては、例えば、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー、長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

10

【0148】

剥離材の厚さは、特に制限ないが、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは25～170 μm 、更に好ましくは35～80 μm である。

【0149】

粘着シートの製造方法

本発明の粘着シートの製造方法は、下記工程(1A)及び(2A)を含む方法であることが好ましい。

本発明の粘着シートの製造方法は、従来の製造方法と比べて、粘着シートを製造する際の工程数を低減し得るため、生産性を向上させることができる。

20

・工程(1A)：組成物(x1)からなる塗膜(x1')と、組成物(y)からなる塗膜(y')とをこの順で直接積層して形成する工程。

・工程(2A)：塗膜(x1')及び塗膜(y')を同時に乾燥させて、粘着剤層(X1)及び熱膨張性基材(Y)がこの順で直接積層されている積層体を形成する工程。

以下、工程(1A)及び(2A)について説明する。

【0150】

工程(1A)において、塗膜(x1')及び塗膜(y')の形成方法としては、例えば、塗膜(x1')を形成した後、塗膜(x1')上に塗膜(y')を形成するといった逐次形成する方法でもよいが、生産性及び界面密着性の観点から、組成物(x1)及び組成物(y)を同時に塗布し、塗膜(x1')及び塗膜(y')を同時に形成する方法が好ましい。

30

なお、取扱性の観点から、塗膜(x1')又は塗膜(y')は、剥離材の剥離処理面上に形成することが好ましい。

【0151】

塗膜(x1')及び塗膜(y')を逐次形成する際に、組成物(x1)及び組成物(y)の塗布に用いるコーターとしては、例えば、スピンコーター、スプレーコーター、パークォーター、ナイフコーター、ロールコーター、ナイフロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ダイコーター等が挙げられる。

【0152】

組成物(x1)及び組成物(y)を同時に塗布する際に用いるコーターとしては、多層コーターが挙げられ、具体的には、多層カーテンコーター、多層ダイコーター等が挙げられる。これらの中でも、操作性の観点から、多層ダイコーターが好ましい。

40

【0153】

なお、各塗膜を形成しやすくし、生産性を向上させる観点から、組成物(x1)、組成物(y)が、それぞれ独立に、更に希釈溶媒を含有することが好ましい。

希釈溶媒としては、粘着シートの欄で説明した前述の希釈溶媒が使用できる。

また、各組成物に希釈溶媒を配合して得られる溶液の有効成分濃度は、粘着シートの欄で前述したとおりである。

【0154】

50

なお、本工程（１Ａ）において、塗膜（ $x1'$ ）及び塗膜（ y' ）の１層以上の塗膜を形成後に、後述する工程（２Ａ）の前に、当該塗膜の硬化反応が進行しない程度のプレ乾燥処理を施してもよい。

例えば、塗膜（ $x1'$ ）及び塗膜（ y' ）の各塗膜の形成ごとに、その都度プレ乾燥処理を行ってもよく、塗膜（ $x1'$ ）及び塗膜（ y' ）の２層の塗膜を形成後に、当該２層に同時にプレ乾燥処理を行ってもよい。プレ乾燥を行なう場合、粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面密着性をより良好とする観点からは、塗膜（ $x1'$ ）及び塗膜（ y' ）の２層の塗膜を形成後に、当該２層を同時にプレ乾燥処理する方が好ましい。

本工程（１Ａ）における、プレ乾燥処理を行う際の乾燥温度としては、通常は、形成した塗膜の硬化が進行しない程度の温度範囲で適宜設定されるが、好ましくは工程（２Ａ）での乾燥温度未満である。

「工程（２Ａ）での乾燥温度未満」との規定が示す具体的な乾燥温度としては、好ましくは $10 \sim 45$ 、より好ましくは $10 \sim 34$ 、更に好ましくは $15 \sim 30$ である。

【０１５５】

工程（２Ａ）において、塗膜（ $x1'$ ）及び塗膜（ y' ）を同時に乾燥させて前記積層体を形成する。

この乾燥過程において、塗膜（ $x1'$ ）と塗膜（ y' ）との界面で、混層が生じ、塗膜（ $x1'$ ）中の粘着性樹脂と塗膜（ y' ）中の樹脂とが絡み合う状態で乾燥して硬化することで、粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面密着性が向上するものと考えられる。

【０１５６】

工程（２Ａ）における塗膜の乾燥温度としては、好ましくは $60 \sim 150$ 、より好ましくは $70 \sim 145$ 、更に好ましくは $80 \sim 140$ 、より更に好ましくは $90 \sim 135$ である。

【０１５７】

本発明の一態様の粘着シートである粘着剤層（ $X2$ ）を更に含む積層体を有する粘着シートを製造する場合には、本発明の製造方法は、熱膨張性基材（ Y ）の粘着剤層（ $X1$ ）とは反対側の表面上に粘着剤層（ $X2$ ）を形成する工程を更に含む方法であれば、特に限定されない。例えば、以下の実施形態（Ａ）の製造方法及び実施形態（Ｂ）の製造方法が挙げられ、生産性及び熱膨張性基材（ Y ）と粘着剤層（ $X2$ ）との界面密着性の観点から実施形態（Ｂ）の製造方法の方が好ましい。

【０１５８】

実施形態（Ａ）の製造方法は、前述の工程（１Ａ）及び（２Ａ）に加えて、下記の工程（３Ａ-１）～（３Ａ-４）のいずれかを含む。

・工程（３Ａ-１）：粘着性樹脂を含む組成物（ $x2$ ）を加熱溶融して、工程（２Ａ）で得られた熱膨張性基材（ Y ）の前記表面上に押出ラミネートする工程。

・工程（３Ａ-２）：粘着性樹脂を含む組成物（ $x2$ ）からなる塗膜（ $x2'$ ）を、工程（２Ａ）で得られた熱膨張性基材（ Y ）の前記表面上に形成し、その塗膜（ $x2'$ ）を乾燥する工程。

・工程（３Ａ-３）：粘着性樹脂を含む組成物（ $x2$ ）を加熱溶融して、剥離材の剥離処理面上に、押出成形により粘着剤層（ $X2$ ）を予め作成し、工程（２Ａ）で得られた熱膨張性基材（ Y ）の前記表面上に、該剥離材上に形成した粘着剤層（ $X2$ ）を直接貼付する工程。

・工程（３Ａ-４）：剥離材の剥離処理面上に、粘着性樹脂を含む組成物（ $x2$ ）を塗布して塗膜（ $x2'$ ）を形成し、その塗膜（ $x2'$ ）を乾燥させて粘着剤層（ $X2$ ）を予め形成し、工程（２Ａ）で得られた熱膨張性基材（ Y ）の前記表面上に、該剥離材上に形成した粘着剤層（ $X2$ ）を直接貼付する工程。

【０１５９】

工程（３Ａ-２）及び（３Ａ-４）における塗膜（ $x2'$ ）の形成方法は、例えば、スピncerコーター、スプレーコーター、バーコーター、ナイフコーター、ロールコーター、ナ

10

20

30

40

50

イフロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ダイコーター等が挙げられる。

また、塗膜（ $x2'$ ）を形成しやすくし、生産性を向上させる観点から、組成物（ $x2$ ）が、更に前述の希釈溶媒を含有することが好ましい。また、組成物（ $x2$ ）に希釈溶媒を配合して得られる溶液の有効成分濃度も、前述のとおりである。

【0160】

工程（3A-2）及び（3A-4）における塗膜（ $x2'$ ）の乾燥温度としては、好ましくは60～150、より好ましくは70～145、更に好ましくは80～140、より更に好ましくは90～135である。

【0161】

工程（3A-1）～（3A-4）の中では、生産性及び熱膨張性基材（ Y ）と粘着剤層（ $X2$ ）との界面密着性の観点から工程（3A-2）が好ましい。

【0162】

実施形態（B）の製造方法は、下記工程（1B）及び（2B）を含む。

・工程（1B）：組成物（ $x1$ ）からなる塗膜（ $x1'$ ）と、組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）と、組成物（ $x2$ ）からなる塗膜（ $x2'$ ）とをこの順で直接積層して形成する工程。

・工程（2B）：塗膜（ $x1'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x2'$ ）を同時に乾燥させて、粘着剤層（ $X1$ ）、熱膨張性基材（ Y ）、及び粘着剤層（ $X2$ ）がこの順で直接積層されている積層体を形成する工程。

以下、工程（1B）及び（2B）について説明する。

【0163】

工程（1B）において、塗膜（ $x1'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x2'$ ）の形成方法としては、例えば、塗膜（ $x1'$ ）を形成した後、塗膜（ $x1'$ ）上に塗膜（ y' ）を形成し、更に塗膜（ y' ）上に塗膜（ $x2'$ ）を形成するといった逐次形成する方法でもよいが、生産性の観点から、組成物（ $x1$ ）、組成物（ y ）、及び組成物（ $x2$ ）を同時に塗布し、塗膜（ $x1'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x2'$ ）を同時に形成する方法が好ましい。

なお、取扱性の観点から、塗膜（ $x1'$ ）又は塗膜（ $x2'$ ）は、剥離材の剥離処理面上に形成することが好ましい。

【0164】

各塗膜を逐次形成する際に用いるコーターとしては、例えば、前述した各コーター等が挙げられる。

また、組成物（ $x1$ ）、組成物（ y ）、及び組成物（ $x2$ ）を同時に塗布する際に用いるコーターとしては、少なくとも3層以上同時に塗布可能な多層コーターが挙げられる。具体的には、多層カーテンコーター、多層ダイコーター等が挙げられる。これらの中でも、操作性の観点から、3層以上同時に塗布可能な多層ダイコーターが好ましい。

【0165】

なお、各塗膜を形成しやすくし、生産性を向上させる観点から、組成物（ $x2$ ）、組成物（ y ）、及び組成物（ $x1$ ）が、それぞれ独立に、更に希釈溶媒を含有することが好ましい。

希釈溶媒としては、粘着シートの欄で説明した前述の希釈溶媒が使用できる。

また、各組成物に希釈溶媒を配合して得られる溶液の有効成分濃度は、粘着シートの欄で前述したとおりである。

【0166】

なお、本工程（1B）において、塗膜（ $x1'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x2'$ ）の1層以上の塗膜を形成後に、工程（2B）の前に、当該塗膜の硬化反応が進行しない程度のプレ乾燥処理を施してもよい。

例えば、塗膜（ $x1'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x2'$ ）の各塗膜の形成ごとに、その都度プレ乾燥処理を行ってもよく、塗膜（ $x1'$ ）及び塗膜（ y' ）の2層の塗膜を

10

20

30

40

50

形成後に、当該２層に同時にプレ乾燥処理を行った後、塗膜（ $x'2$ ）を形成してもよい。プレ乾燥を行なう場合、粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面密着性をより良好とする観点からは、塗膜（ $x'1$ ）及び塗膜（ y' ）の２層の塗膜を形成後に、当該２層を同時にプレ乾燥処理する方が好ましい。

本工程（ $1B$ ）における、プレ乾燥処理を行う際の乾燥温度としては、通常は、形成した塗膜の硬化が進行しない程度の温度範囲で適宜設定されるが、好ましくは工程（ $2B$ ）での乾燥温度未満である。

「工程（ $2B$ ）での乾燥温度未満」との規定が示す具体的な乾燥温度としては、好ましくは $10 \sim 45$ 、より好ましくは $10 \sim 34$ 、更に好ましくは $15 \sim 30$ である。

【 0167 】

工程（ $2B$ ）において、塗膜（ $x'1$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x'2$ ）を同時に乾燥させて前記積層体を形成する。

この乾燥過程において、塗膜（ $x'1$ ）と塗膜（ y' ）との界面で、混層が生じ、塗膜（ $x'1$ ）中の粘着性樹脂と塗膜（ y' ）中の樹脂とが絡み合う状態で乾燥して硬化することで、粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面密着性が向上し、また、塗膜（ y' ）と塗膜（ $x'2$ ）との界面で、混層が生じ、塗膜（ y' ）中の樹脂と塗膜（ $x'2$ ）中の粘着性樹脂とが絡み合う状態で乾燥して硬化することで、熱膨張性基材（ Y ）と粘着剤層（ $X2$ ）との界面密着性が向上するものと考えられる。

【 0168 】

工程（ $2B$ ）における塗膜の乾燥温度としては、好ましくは $60 \sim 150$ 、より好ましくは $70 \sim 145$ 、更に好ましくは $80 \sim 140$ 、より更に好ましくは $90 \sim 135$ である。

【 0169 】

粘着シートの用途

本発明の粘着シートは、建材、内装材、電子部品等の製造工程時における対象物の仮固定手段として有用であり、半導体装置の製造工程時における半導体チップの仮固定手段として好適に用いることができる。特に、封止樹脂によって封止された半導体チップの表面上に、再配線層を設け、再配線層を介して、はんだボールと半導体チップとを電気的に接続した半導体パッケージ（ $FWLP$ （ $Fan\ out\ Wafer\ Level\ Package$ ）と呼ばれる）の製造時における仮固定手段として好適に用いることができる。

【実施例】

【 0170 】

本発明について、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例及び実施例における物性値は、以下の方法により測定した値である。

【 0171 】

<質量平均分子量（ Mw ）>

ゲル浸透クロマトグラフ装置（東ソー株式会社製、製品名「 $HLC-8020$ 」）を用いて、下記の条件下で測定し、標準ポリスチレン換算にて測定した値を用いた。

（測定条件）

・カラム：「 $TSK\ guard\ column\ HXL-L$ 」「 $TSK\ gel\ G2500HXL$ 」「 $TSK\ gel\ G2000HXL$ 」「 $TSK\ gel\ G1000HXL$ 」（いずれも東ソー株式会社製）を順次連結したもの

・カラム温度： 40

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速： $1.0\ mL / 分$

【 0172 】

<積層体の厚さ>

株式会社テクロック製の定圧厚さ測定器（型番：「 $PG-02J$ 」、標準規格： $JIS\ K6783$ 、 $Z1702$ 、 $Z1709$ に準拠）を用いて測定した。

10

20

30

40

50

具体的には、測定対象の粘着シートの総厚を測定した上で、予め測定した剥離材の厚みを差し引いた値を「積層体の厚さ」とした。

【0173】

<各層の厚さ>

走査型電子顕微鏡（日立製作所株式会社製、製品名「S-4700」）を用いて、積層体の厚さ方向における断面を観察し、積層体の厚さに対する、粘着剤層（X1）、熱膨張性基材（Y）及び粘着剤層（X2）のそれぞれの厚さ比を測定した。

そして、各層の厚さ比に基づき、上述の方法により測定した「積層体の厚さ」の実測値から、各層の厚さを算出した。

【0174】

<熱膨張性粒子の平均粒子径（ D_{50} ）、90%粒子径（ D_{90} ）>

レーザ回折式粒度分布測定装置（例えば、Malvern社製、製品名「マスターサイザー3000」）を用いて、23における膨張前の熱膨張性粒子の粒子分布を測定した。

そして、粒子分布の粒子径の小さい方から計算した累積体積頻度が50%及び90%に相当する粒子径を、それぞれ「熱膨張性粒子の平均粒子径（ D_{50} ）」及び「熱膨張性粒子の90%粒子径（ D_{90} ）」とした。

【0175】

<プローブタック値>

測定対象となる熱膨張性基材を後述の重剥離フィルムと軽剥離フィルムに挟持された状態で厚さ20 μm となるように積層体サンプル（重剥離フィルム/熱膨張性基材/軽剥離フィルム）を作成した。作成したサンプルを一辺10mmの正方形に切断した後、23、50%RH（相対湿度）の環境下で24時間静置し、軽剥離フィルムと重剥離フィルムを除去したものを試験サンプルとした。

そして、23、50%RH（相対湿度）の環境下で、タッキング試験機（日本特殊測器株式会社製、製品名「NTS-4800」）を用いて、試験サンプルの表面におけるプローブタック値を、JIS Z0237：1991に準拠して測定した。

具体的には、直径5mmのステンレス鋼製のプローブを、1秒間、接触荷重0.98N/cm²で試験サンプルの表面に接触させた後、当該プローブを10mm/秒の速度で、試験サンプルの表面から離すのに必要な力を測定した。そして、その測定した値を、その試験サンプルのプローブタック値とした。

【0176】

<熱膨張性基材の貯蔵弾性率 E' >

測定対象となる熱膨張性基材を縦5mm×横30mm×厚さ200 μm の大きさとし、剥離材を除去したものを試験サンプルとした。

動的粘弾性測定装置（TAインストルメント社製、製品名「DMAQ800」）を用いて、試験開始温度0、試験終了温度300、昇温速度3/分、振動数1Hz、振幅20 μm の条件で、所定の温度における、当該試験サンプルの貯蔵弾性率 E' を測定した。

【0177】

<界面密着性>

実施例及び比較例で製造した粘着シートを、縦50mm×横30mmの大きさに切断した。そして、JIS K5600-5-6に準拠して評価した。

以下の基準により、粘着剤層（X1）と、熱膨張性基材（Y）との界面、及び粘着剤層（X2）と、熱膨張性基材（Y）との界面の2つの界面における密着性を評価した。

- ・A：2つの界面共にJIS K5600-5-6による分類が「0（最良）」であった。
- ・B：少なくともいずれか一方の界面がJIS K5600-5-6による分類が「1」～「4」であった。
- ・F：少なくともいずれか一方の界面がJIS K5600-5-6による分類が「5（

10

20

30

40

50

最劣)」であった。

【0178】

<加熱前後での粘着シートの粘着力の測定>

作製した粘着シートの軽剥離フィルムを除去し、表出した粘着剤層(X2)の粘着表面上に、厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東洋紡株式会社製、製品名「コスモシャインA4100」)を積層し、基材付き粘着シートとした。そして、当該粘着シートの重剥離フィルムも除去し、被着体であるステンレス鋼板(SUS304 360番研磨)に貼付し、23、50%RH(相対湿度)の環境下で、24時間静置したものを試験サンプルとした。

そして、上記の試験サンプルを用いて、23、50%RH(相対湿度)の環境下で、JIS Z0237:2000に基づき、180°引き剥がし法により、引っ張り速度300mm/分にて、23における粘着力を測定した。

また、上記の試験サンプルをホットプレート上にて、熱膨張性粒子の膨張開始温度(208)以上となる240で3分間加熱し、標準環境(23、50%RH(相対湿度))にて60分間静置した後、JIS Z0237:2000に基づき、180°引き剥がし法により、引っ張り速度300mm/分にて、膨張開始温度以上での加熱後の粘着力も測定した。

なお、被着体であるステンレス鋼板に貼付することができないほどに粘着力の測定が困難である場合には、「測定不能」とし、その粘着力は0(N/25mm)であるとした。

【0179】

以下の製造例での各層の形成で使用した粘着性樹脂、添加剤、熱膨張性粒子、及び剥離材の詳細は以下のとおりである。

【0180】

<粘着性樹脂>

・アクリル系共重合体(i):2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)/2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)=80.0/20.0(質量比)からなる原料モノマーに由来の構成単位を有する、Mw60万のアクリル系共重合体を含む溶液。希釈溶媒:酢酸エチル、固形分濃度:40質量%。

・アクリル系共重合体(ii):n-ブチルアクリレート(BA)/メチルメタクリレート(MMA)/2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)/アクリル酸=86.0/8.0/5.0/1.0(質量比)からなる原料モノマーに由来の構成単位を有する、Mw60万のアクリル系共重合体を含む溶液。希釈溶媒:酢酸エチル、固形分濃度:40質量%。

<添加剤>

・イソシアネート架橋剤(i):東ソー株式会社製、製品名「コロネットL」、固形分濃度:75質量%。

<熱膨張性粒子>

・熱膨張性粒子(i):株式会社クレハ製、製品名「S2640」、膨張開始温度(t)=208、平均粒子径(D₅₀)=24 μ m、90%粒子径(D₉₀)=49 μ m。

<剥離材>

・重剥離フィルム:リンテック株式会社製、製品名「SP-PET382150」、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの片面に、シリコーン系剥離剤から形成した剥離剤層を設けたもの、厚さ:38 μ m。

・軽剥離フィルム:リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、PETフィルムの片面に、シリコーン系剥離剤から形成した剥離剤層を設けたもの、厚さ:38 μ m。

【0181】

製造例1(組成物(x1)の調製)

粘着性樹脂である、上記アクリル系共重合体(i)の固形分100質量部に、上記イソシアネート系架橋剤(i)5.0質量部(固形分比)を配合し、トルエンで希釈し、均一

10

20

30

40

50

に攪拌して、固形分濃度（有効成分濃度）25質量%の組成物（x1）を調製した。

【0182】

製造例2（組成物（x2）の調製）

粘着性樹脂である、上記アクリル系共重合体（ii）の固形分100質量部に、上記イソシアネート系架橋剤（i）0.8質量部（固形分比）を配合し、トルエンで希釈し、均一に攪拌して、固形分濃度（有効成分濃度）25質量%の組成物（x2）を調製した。

【0183】

製造例3（組成物（y）の調製）

（1）ウレタンプレポリマーの合成

窒素雰囲気下の反応容器内に、質量平均分子量1,000のカーボネート型ジオール100質量部（固形分比）に対して、イソホロンジイソシアネート（IPDI）を、カーボネート型ジオールの水酸基とイソホロンジイソシアネートのイソシアネート基との当量比が1/1となるように配合し、さらにトルエン160質量部を加え、窒素雰囲気下にて、攪拌しながら、イソシアネート基濃度が理論量に到達するまで、80℃で6時間以上反応させた。

次いで、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）1.44質量部（固形分比）をトルエン30質量部に希釈した溶液を添加して、両末端のイソシアネート基が消滅するまで、更に80℃で6時間反応させ、質量平均分子量2.9万のウレタンプレポリマーを得た。

【0184】

（2）アクリルウレタン系樹脂の合成

窒素雰囲気下の反応容器内に、上記（1）で得たウレタンプレポリマー100質量部（固形分比）、メチルメタクリレート（MMA）117質量部（固形分比）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）5.1質量部（固形分比）、1-チオグリセロール1.1質量部（固形分比）、及びトルエン50質量部を加え、攪拌しながら、105℃まで昇温した。

そして、反応容器内に、さらにラジカル開始剤（株式会社日本ファインケム製、製品名「ABN-E」）2.2質量部（固形分比）をトルエン210質量部で希釈した溶液を、105℃に維持したまま4時間かけて滴下した。

滴下終了後、105℃で6時間反応させ、質量平均分子量10.5万のアクリルウレタン系樹脂の溶液を得た。

【0185】

（3）組成物（y）の調製

上記（2）で得たアクリルウレタン系樹脂の溶液の固形分100質量部に対して、上記イソシアネート系架橋剤（i）6.3質量部（固形分比）、触媒としてジオクチルスズビス（2-エチルヘキサノエート）1.4質量部（固形分比）、及び上記熱膨張性粒子（i）を配合し、トルエンで希釈し、均一に攪拌して、固形分濃度（有効成分濃度）30質量%の組成物（y）を調製した。

なお、得られた組成物（y）中の有効成分の全量（100質量%）に対する、熱膨張性粒子（i）の含有量は20質量%であった。

【0186】

実施例1

（1）塗膜の形成

剥離材である重剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例1で調製した組成物（x1）、製造例3で調製した組成物（y）、及び、製造例2で調製した組成物（x2）をこの順で、多層ダイコーター（幅：250mm）を用いて、同時塗布し、塗膜（x1'）、塗膜（y'）及び塗膜（x2'）をこの順で同時に形成した。

（2）乾燥処理

形成した塗膜（x1'）、塗膜（y'）及び塗膜（x2'）を、乾燥温度125℃で60秒間、同時に乾燥させ、重剥離フィルムの剥離剤層から順に、層（X1）、層（Y）及

10

20

30

40

50

び層(X2)を直接積層した積層体を形成した。

そして、表出している層(X2)の表面上に、軽剥離フィルムの剥離剤層を積層させ、実施例1の粘着シートを得た。

【0187】

実施例2

層(X1)、層(Y)及び層(X2)の厚さが、それぞれ、表1に記載の厚さになるように組成物(x1)、組成物(y)及び組成物(x2)の塗布量を変更したこと以外は、実施例1と同様の方法を用いて、実施例2の粘着シートを得た。

【0188】

比較例1

剥離材である重剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例1で調製した組成物(x1)からなる塗膜(x1')を形成し、乾燥温度110で120秒間乾燥させ、層(X1)を形成した。

また、層(X1)上の剥離フィルムとは別に用意した軽剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例3で調製した組成物(y)からなる塗膜(y')を形成し、乾燥温度110で120秒間乾燥させ、層(Y)を形成した。

更に、別に用意した軽剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例2で調製した組成物(x2)を用いて、塗膜(x2')を形成し、乾燥温度110で120秒間乾燥させ、層(X2)を形成した。

そして、表出している層(X1)の表面上に、層(Y)を積層し、更に層(Y)上の軽剥離フィルムを除去し、表出した層(Y)の表面上に、層(X2)を積層させ、重剥離フィルム、層(X1)、層(Y)、層(X2)、及び軽剥離フィルムの順で積層された比較例1の粘着シートを得た。

実施例及び比較例で作製した粘着シートが有する積層体の厚さ、並びに、当該積層体を構成する層(X1)、層(Y)、及び層(X2)の厚さを、前述の方法に準拠して測定した。当該測定結果を表1に示す。

【0189】

10

20

【表 1】

表 1	積層体の形成方法	各層の形成材料			積層体の厚さ [μm]	各層の厚さ [μm]			層(Y)の 208°Cにおける 貯蔵弾性率E' [Pa]	層(Y)の 23°Cにおける 貯蔵弾性率E' [Pa]	層(Y)の フローブツク値 [mN/5mmφ]	評価		
		層(X1)	層(Y)	層(X2)		層(X1)	層(Y)	層(X2)				界面 密着性	加熱前 粘着力 [N/25mm]	加熱後 粘着力 [N/25mm]
実施例 1	塗膜(x1')、塗膜(y')及び塗膜(x2')を同時形成後に三層の塗膜を同時乾燥	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	61.4	11.1	40.5	9.8	5.0×10^5	2.0×10^8	0.0	A	0.7	0 測定不能 ※1
実施例 2	塗膜(x1')、塗膜(y')及び塗膜(x2')を同時形成後に三層の塗膜を同時乾燥	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	32.8	6.1	21.3	5.4	5.0×10^5	2.0×10^8	0.0	A	0.4	0 測定不能 ※1
比較例 1	層(X1)、層(Y)、層(X2)を別々に形成後に積層	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	66.2	12.4	43.2	10.6	5.0×10^5	2.0×10^8	0.0	B	0.5	0 測定不能 ※1

※1 試験サンプルを被着体(SUS板)へ貼付することができなかつたため、粘着力の測定が出来なかつた。

【0190】

表 1 から、実施例 1 及び 2 の粘着シートは、界面密着力が良好であり、さらに、加熱前は良好な粘着力を有するものの、膨張開始温度以上での加熱後は測定不能となる程度まで粘着力が低下していることから、剥離時には、わずかな力で容易に剥離可能であることが

10

20

30

40

50

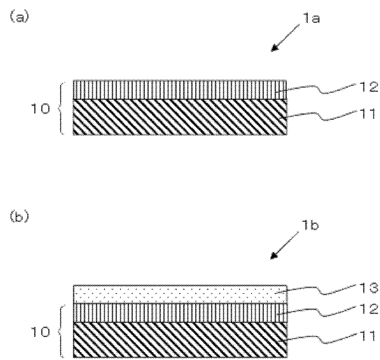
裏付けられる結果となった。

【符号の説明】

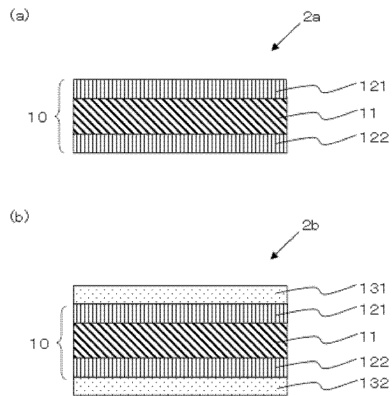
【 0 1 9 1 】

- 1 a、1 b 粘着シート
- 2 a、2 b 両面粘着シート
- 1 0 積層体
- 1 1 熱膨張性基材 (Y)
- 1 2、1 2 1 粘着剤層 (X 1)
- 1 2 2 粘着剤層 (X 2)
- 1 3、1 3 1、1 3 2 剥離材

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 上坊寺 宏枝

- (56)参考文献 特開2006-291137(JP,A)
国際公開第2015/152345(WO,A1)
特開2002-138259(JP,A)
特開2015-120809(JP,A)
特開2017-2190(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10
B32B 1/00-43/00