

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203233 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 7/38 (2018.01) C09J 167/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 133/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009358

(22) 国際出願日: 2024年3月11日(11.03.2024)

(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 2023-059062 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 堀内 佳之 (HORIUCHI Yoshiyuki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 柴野 匡哉

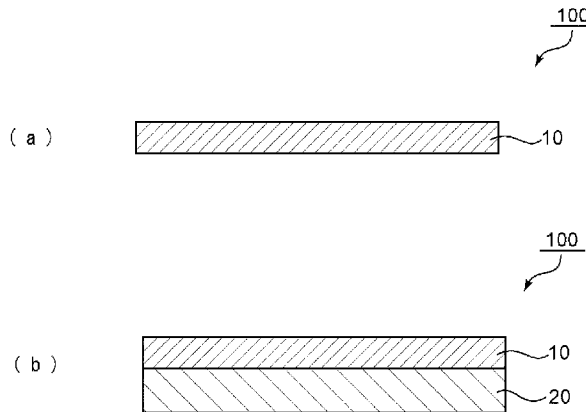
(SHIBANO Masaya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 中山 純一 (NAKAYAMA Junichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 粉井特許事務所 (MOMII & ASSOCIATES); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目4番4号 アクア堂島東館7階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着シートの製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a pressure-sensitive adhesive sheet having a pressure-sensitive adhesive layer containing a polyester-based pressure-sensitive adhesive capable of contributing to reduction of environmental load, the method being capable of forming the pressure-sensitive adhesive layer while preventing coating failure of the polyester-based pressure-sensitive adhesive. A method for producing a pressure-sensitive adhesive sheet according to one embodiment of the present invention comprises: a coating step in which a polyester-based pressure-sensitive adhesive is applied to a substrate to form a coating layer; a primary curing step in which the coating layer is cured by an active energy ray to form a primary cured layer; and, after the primary curing step, a secondary curing step for further curing the primary cured layer by heating. The polyester-based pressure-sensitive adhesive contains a polyester-based resin, a crosslinking agent, an acrylic resin composition, and a photoreaction initiator, and the acrylic resin composition contains an acrylic resin and a monomer component constituting the acrylic resin.



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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 環境負荷低減に寄与し得るポリエステル系粘着剤を含む粘着剤層を備える粘着シートの製造方法であって、当該ポリエステル系粘着剤の塗工不良を防止して粘着剤層を形成することができる、粘着シートの製造方法を提供する。本発明の1つの実施形態による粘着シートの製造方法は、ポリエステル系粘着剤を基材に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を活性エネルギー線により硬化させて一次硬化層を形成する一次硬化工程と、該一次硬化工程の後、加熱により一次硬化層をさらに硬化させる二次硬化工程とを含み、該ポリエステル系粘着剤が、ポリエステル系樹脂と、架橋剤と、アクリル系樹脂組成物と、光反応開始剤とを含み、該アクリル系樹脂組成物は、アクリル系樹脂と、アクリル系樹脂を構成するモノマー成分とを含む。

明 細 書

発明の名称：粘着シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粘着シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、種々の技術分野において、粘着剤が使用されている。かかる粘着剤として、アクリル系粘着剤のほか、粘着力適正化等の観点からポリエステル系粘着剤の使用も検討されている。

[0003] 一方、環境負荷低減の要求が、年々高くなっており、粘着剤についても、製造時、使用時等における環境負荷低減が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-056006号公報

特許文献2：特開2003-238930号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 環境負荷低減を図る一手段として、用いる溶剂量を減らすことが挙げられる。しかしながら、低溶剂量の粘着剤を好ましく調製する場合、粘着剤中のベースポリマー（例えば、ポリエステル系樹脂）の分子量を小さくする必要が生じ得、ベースポリマーが低分子量であることを一因として塗工性が悪化し、塗工不良を生じることがある。

[0006] 本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、環境負荷低減に寄与し得るポリエステル系粘着剤を含む粘着シートの製造方法であって、当該ポリエステル系粘着剤の塗工不良を防止して粘着剤層を形成することができる、粘着シートの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] [1] 本発明の1つの実施形態による粘着シートの製造方法は、ポリエステル系粘着剤を基材に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を活性エネルギー線により硬化させて一次硬化層を形成する一次硬化工程と、該一次硬化工程の後、加熱により一次硬化層をさらに硬化させる二次硬化工程とを含み、該ポリエステル系粘着剤が、ポリエステル系樹脂と、架橋剤と、アクリル系樹脂組成物と、光反応開始剤とを含み、該アクリル系樹脂組成物は、アクリル系樹脂と、アクリル系樹脂を構成するモノマー成分とを含む。

[2] 上記[1]に記載の粘着シートの製造方法において、上記ポリエステル系粘着剤が、多官能アクリル系モノマーをさらに含んでいてもよい。

[3] 上記[1]または[2]に記載の粘着シートの製造方法において、ポリエステル系粘着剤が、有機溶媒を実質的に含有していなくてもよい。

[4] 上記[1]から[3]のいずれかに記載の粘着シートの製造法において、光反応開始剤の含有割合が、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、0.001重量部以上であってもよい。

[5] 上記[1]から[4]のいずれかに記載の粘着シートの製造方法において、上記ポリエステル系粘着剤は、架橋触媒をさらに含んでいてもよい。

[6] 上記[1]から[5]のいずれかに記載の粘着シートの製造方法において、上記二次硬化工程における加熱温度が、90℃～150℃であってもよい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、環境負荷低減に寄与し得るポリエステル系粘着剤を含む粘着シートの製造方法であって、当該ポリエステル系粘着剤の塗工不良を防止して粘着剤層を形成することができる、粘着シートの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] (a) および (b) は、本発明の1つの実施形態による粘着シートの製造方法により製造された粘着シートの概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] A. 粘着シートの製造方法

本発明の実施形態による粘着シート製造方法は、ポリエステル系粘着剤を基材に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、該塗布層を活性エネルギー線により硬化させて一次硬化層を形成する一次硬化工程と、該一次硬化工程の後、加熱により一次硬化層をさらに硬化させる二次硬化工程とを含む。

[0011] 本発明の実施形態においては、加熱硬化の前に活性エネルギー線による一次硬化を行うことにより、加熱硬化時の加熱による粘着剤塗布層の粘度変化を低減することができ、その結果、塗工不良を防止することができる。

[0012] B. 塗布工程

B-1. ポリエステル系粘着剤

上記ポリエステル系粘着剤は、ポリエステル系樹脂と、架橋剤と、アクリル系樹脂組成物と、光反応開始剤とを含む。アクリル系樹脂組成物は、アクリル系樹脂と、アクリル系樹脂を構成するモノマー成分とを含む。

[0013] 本発明は、分子量が低いポリエステル系樹脂を用いつつ、上記のとおり、塗工不良を防止し得る点で有利である。分子量が低いポリエステル系樹脂を用いれば、有機溶剤の添加量を低減でき、環境負荷が小さいポリエステル系粘着剤とすることができる。

[0014] 好ましくは、上記ポリエステル系粘着剤は、有機溶媒を実質的に含有しない。有機溶媒を実質的に含有しないことにより、環境負荷が少ないポリエステル系粘着剤を提供することができる。「有機溶媒を実質的に含有しない」（以下、「無溶剤型」ということもある。）の概念には、原料中に不可避免的に存在する有機溶媒や、製造中に非意図的に混入した有機溶媒が少量含まれる態様も包含され得る。ただし、非意図的に含まれる有機溶媒の量は、ポリエステル系粘着剤100重量部当たり3重量部以下であることが好ましく、1重量部以下であることが好ましく、0.5重量部以下であることがさらに好ましく、0.1重量部以下であることが特に好ましい。無溶剤で調製すべく、低分子量ポリエステル系樹脂を用いると、基材（はく離ライナー等）に塗布し加熱硬化する際に、いわゆるハジキ等の塗工不良が発生することがあ

るが、本発明においては、上記のように一次硬化を行うことにより、このような塗工不良を防止することができる。

[0015] 上記ポリエステル系粘着剤の25℃における粘度は、好ましくは2 Pa・s～80 Pa・sであり、より好ましくは4 Pa・s～60 Pa・sである、さらに好ましくは5 Pa・s～50 Pa・sである。このような範囲であれば、塗工性に優れるポリエステル系粘着剤を得ることができる。本明細書において、粘度とは、レオメーターを用い測定される、0.1～1000 (1/s) における粘度である。

[0016] (ポリエステル系樹脂)

代表的には、ポリエステル系樹脂は、多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分との反応により得られる。多価カルボン酸成分は、一分子中に二個以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸およびその誘導体から選択される一種または二種以上の化合物を含む。また、多価アルコール成分は、一分子中に二個以上の水酸基を有する多価アルコールから選択される一種または二種以上の化合物を含む。

[0017] 1つの実施形態においては、上記ポリエステル系樹脂は、バイオポリエステル系樹脂である。本明細書において、バイオポリエステル系樹脂とは、多価カルボン酸成分および多価アルコール成分のうち、少なくとも一方が植物由来であるポリエステル系樹脂をいう。再生可能な植物由来の上記材料を用いることにより、化石資源の枯渇、地球温暖化への対策がされ、環境負荷の低減に寄与し得るポリエステル系粘着剤を得ることができる。

[0018] 上記多価カルボン酸として、例えば、脂肪族または脂環式の二塩基酸が挙げられる。具体例としては、アジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸、ドデセニル無水コハク酸、フマル酸、コハク酸、ドデカン二酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

。また、芳香族二塩基酸を用いてもよい。芳香族二塩基酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等が挙げられる。上記多価カルボン酸誘導体としては、上記カルボン酸の無水物、アルキルエステル（例えば、モノエステル、ジエステル等。好ましくは、炭素原子数1～3のモノアルコール）等を用いることができる。

[0019] 1つの実施形態においては、植物由来の多価カルボン酸が用いられる。植物由来の多価カルボン酸としては、例えば、ダイマー酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等が挙げられる。ここで「ダイマー酸」とは、不飽和脂肪酸が二量体化した構造のジカルボン酸をいう。炭素原子数18の不飽和脂肪酸（オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等）が二量体化した構造を有する炭素原子数36のジカルボン酸は、上記ダイマー酸に包含される一典型例である。

[0020] 上記多価カルボン酸成分が植物由来の多価カルボン酸を含む場合、植物由来の多価カルボン酸の含有割合は、多価カルボン酸成分中の多価カルボン酸全体に対して、好ましくは10mol%以上であり、好ましくは50mol%以上であり、より好ましくは75mol%以上であり、さらに好ましくは90mol%以上であり、最も好ましくは100mol%である。

[0021] 上記多価アルコールとして、例えば、脂肪族または脂環式のジオール類が挙げられる。具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、1, 9-ノナ

ンジオール、2-メチルオクタンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。

[0022] 1つの実施形態においては、植物由来の多価アルコールが用いられる。植物由来の多価アルコールとしては、例えば、ダイマージオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。ここで「ダイマージオール」とは、不飽和脂肪酸が二量体化したジカルボン酸におけるカルボキシル基を水酸基に変換した（水添した）構造のジオールをいう。炭素原子数18の不飽和脂肪酸（オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等）の二量体に対応する炭素原子数36のジオールは、上記ダイマージオールに包含される一典型例である。

[0023] 上記多価アルコール成分が植物由来の多価アルコールを含む場合、植物由来の多価アルコールの含有割合は、多価アルコール成分中の多価アルコール全体に対して、好ましくは50mol%以上であり、より好ましくは75mol%以上であり、さらに好ましくは90mol%以上であり、最も好ましくは100mol%である。

[0024] 上記ポリエステル系樹脂は、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分との重縮合により得ることができる。より詳細には、多価カルボン酸成分の有するカルボキシル基と多価アルコール成分の有する水酸基との縮合反応を、例えば、上記縮合反応により生成する水（縮合水）等を反応系外に除去しつつ進行させることにより、ポリエステル系樹脂を製造（合成）することができる。上記縮合水を反応系外に除去する方法としては、反応系内に不活性ガスを吹き込んで該不活性ガスとともに縮合水を反応系外に取り出す方法、減圧下で反応系から縮合水を留去する方法（減圧法）等が挙げられる。重合時間を短縮しやすく生産性の向上に適していることから、上記減圧法を好ましく採用することができる。

[0025] 上記縮合反応を行う際の反応温度、減圧法を採用する場合における減圧度（反応系内の圧力）等の反応条件は、任意の適切な条件とすることができる。

。上記反応温度は、例えば、 180°C ～ 260°C であり、好ましくは 200°C ～ 220°C である。上記減圧度は、例えば、 10 kPa 以下であり、好ましくは 0.1 kPa ～ 10 kPa であり、より好ましくは 0.1 kPa ～ 4 kPa である。

[0026] 上記縮合反応の際、任意の適切な重合触媒が用いられてもよい。当該重合触媒としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、二酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系触媒等の触媒や、酢酸亜鉛、酢酸マンガ、ジブチル錫オキサイド等の触媒を挙げることができる。これらの触媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかでも、三酸化アンチモン、テトラブチルチタネート、二酸化ゲルマニウム、酢酸亜鉛が好ましく用いられ得る。

[0027] 上記重合触媒の配合量は、任意の適切な量とされ得る。上記触媒の配合量は、例えば、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分との合計量に対して、好ましくは $0.001\text{ mol}\%$ ～ $5\text{ mol}\%$ であり、より好ましくは $0.01\text{ mol}\%$ ～ $3\text{ mol}\%$ であり、さらに好ましくは $0.1\text{ mol}\%$ ～ $2\text{ mol}\%$ である。

[0028] 1つの実施形態においては、上記ポリエステル系樹脂の合成は、有機溶媒を使用せずに行われ得る。

[0029] 上記ポリエステル系樹脂の含有割合は、ポリエステル系粘着剤 100 重量部に対して、好ましくは 60 重量部以上であり、より好ましくは 70 重量部以上であり、さらに好ましくは 80 重量部以上である。

[0030] ポリエステル系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 0.2×10^4 ～ 2.0×10^4 である。このような範囲であれば、溶剤を含まずとも、適切な粘着力を発現し得るポリエステル系粘着剤を好ましく調製することができる。ポリエステル系樹脂の重量平均分子量は、より好ましくは 0.25×10^4 ～ 1.5×10^4 であり、さらに好ましくは 0.3×10^4 ～ 1.0×10^4 である。このような範囲であれば、上記効果が顕著となる。本明細書において、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（GPC）にて測定されたポリスチレン換算の値をいう。

[0031] （架橋剤）

上記のとおり、ポリエステル系粘着剤は、架橋剤を含む。1つの実施形態においては、架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤および／またはエポキシ系架橋剤が用いられる。1つの実施形態において、架橋剤の含有割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、3重量部以上である。

[0032] 上記イソシアネート系架橋剤はイソシアネート基を有する化合物であり、その具体例としては、ブ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等の低級脂肪族ポリイソシアネート類；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、イソホロン ジイソシアネート等の脂環族イソシアネート類；2，4-トリ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、キシリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類；トリメチロールプロパン／トリレンジイソシアネート3量体付加物（日本ポリウレタン工業社製、商品名「コロネートL」）、トリメチロールプロパン／ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物（日本ポリウレタン工業社製、商品名「コロネートHL」）、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（日本ポリウレタン工業社製、商品名「コロネートHX」）等のイソシアネート付加物；等が挙げられる。ポリエステル系粘着剤がイソシアネート系架橋剤を含む場合、イソシアネート系架橋剤の含有量は、所望とする粘着力に応じて、任意の適切な量に設定され得、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、好ましくは3重量部～30重量部であり、より好ましくは10重量部～20重量部である。

[0033] 上記エポキシ系架橋剤はエポキシ基を有する化合物であり、その具体例としては、N，N，N'，N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、1，3-ビス（N，N-グリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（三菱ガス化学社製、商品名「テトラッドC」）、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（共栄社化学社製、商品名「エポラ

イト１６００」）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（共栄社化学社製、商品名「エポライト１５００NP」）、エチレングリコールジグリシジルエーテル（共栄社化学社製、商品名「エポライト４０E」）、プロピレングリコールジグリシジルエーテル（共栄社化学社製、商品名「エポライト７０P」）、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（日本油脂社製、商品名「エピオールE-400」）、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（日本油脂社製、商品名「エピオールP-200」）、ソルビトールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、商品名「デナコール EX-611」）、グリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、商品名「デナコール EX-314」）、ペンタエリスリト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（ナガセケムテックス社製、商品名「デナコール EX-512」）、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル、分子内にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系樹脂等が挙げられる。ポリエステル系粘着剤がエポキシ系架橋剤を含む場合、エポキシ系架橋剤の含有量は、所望とする粘着力に応じて、任意の適切な量に設定され得、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、代表的には0.01重量部～10重量部であり、より好ましくは3重量部～5重量部である。

[0034] （アクリル系樹脂組成物）

上記のとおり、アクリル系樹脂組成物は、アクリル系樹脂とアクリル系樹脂を構成するモノマー成分とを含む。アクリル系樹脂組成物中、重合物の重合率は100%未満（例えば、5%～10%）である。したがって、アクリル系樹脂組成物は、残存したアクリル系樹脂を構成するモノマー成分（原料）をさらに含み得る。

[0035] 1つの実施形態においては、アクリル系樹脂組成物は、多官能アクリル系

モノマーをさらに含む。この実施形態において、アクリル系樹脂組成物は、例えば、アクリル系樹脂とアクリル系樹脂重合後の残存モノマー（アクリル系樹脂を構成するモノマー成分（原料））との混合物に、多官能アクリル系モノマーを添加して調製され得る。すなわち、多官能アクリル系モノマーは、アクリル系樹脂を構成するモノマー成分とは異なる。

[0036] アクリル系樹脂組成物の粘度は、例えば、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

[0037] 1つの実施形態において、アクリル系樹脂は、例えば、アルキル（メタ）アクリレートの主モノマーとして含み、該主モノマーと共重合性を有する副モノマーとを含むモノマー原料の重合物である。ここで主モノマーとは、上記モノマー原料におけるモノマー組成の50重量%超を占める成分をいう。主モノマーの含有割合は、モノマー原料中のモノマー全量100重量部に対して、好ましくは60重量部～100重量部であり、より好ましくは70重量部～99.5重量部である。

[0038] アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば下記式（1）で表される化合物を好適に用いることができる。



ここで、上記式（1）中の R^1 は水素原子またはメチル基である。また、 R^2 は炭素原子数が1～20の分岐状もしくは直鎖状のアルキル基（以下、このような炭素原子数の範囲を「C1～20」と表すことがある）である。 R^2 は、好ましくは分岐状もしくは直鎖状のC1～14アルキル基であり、より好ましくは分岐状もしくは直鎖状のC4～14アルキル基であり、さらに好ましくは分岐状もしくは直鎖状のC4～8アルキル基である。

[0039] 上記アルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、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、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*s*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル

(メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (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、テトラデシル (メタ) アクリレート、ペンタデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ノナデシル (メタ) アクリレート、エイコシル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらアルキル (メタ) アクリレートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0040] 主モノマーであるアルキル (メタ) アクリレートと共重合性を有する副モノマーは、アクリル系ポリマーに架橋点を導入したり、アクリル系ポリマーの凝集力を高めたりするために役立ち得る。副モノマーとしては、例えば以下のような官能基含有モノマー成分を、1種のみを単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

カルボキシ基含有モノマー：例えばアクリル酸 (AA)、メタクリル酸 (MAA)、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；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ジカルボン酸およびその無水物（無水マレイン酸、無水イタコン酸等）；

水酸基含有モノマー：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；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングルコールモノビニルエーテル等のエーテル系化合物；

アミノ基含有モノマー：例えばアミノエチル (メタ) アクリレート、N,

N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート；

エポキシ基含有モノマー：例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル；

シアノ基含有モノマー：例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル；

ケト基含有モノマー：例えばジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリレート、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、アリルアセトアセテート、ビニルアセトアセテート；

窒素原子含有環を有するモノマー：例えばN-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、N-ビニルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、N-（メタ）アクリロイルモルホリン；

アルコキシシリル基含有モノマー：例えば3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン；

イソシアネート基含有モノマー：（メタ）アクリロイルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート。

[0041] 上記官能基含有モノマー由来の構成単位の含有割合は、モノマー原料中のモノマー全量100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～40重量部であり、より好ましくは0.03重量部～20重量部である。

[0042] また、上述した官能基含有モノマー以外の他の共重合成分を用いることができる。かかる共重合成分としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル系モノマー；スチレン、置換スチレン（ α -メチルスチレン等）、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；シクロヘキシル（メ

タ) アクリレート、シクロペンチルジ(メタ)アクリレート等、イソボルニル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート; アリール(メタ)アクリレート(例えばフェニル(メタ)アクリレート)、アリールオキシアルキル(メタ)アクリレート(例えばフェノキシエチル(メタ)アクリレート)、アリールアルキル(メタ)アクリレート(例えばベンジル(メタ)アクリレート)等の芳香族性環含有(メタ)アクリレート; エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、イソブチレン等のオレフィン系モノマー; 塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有モノマー; メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシ基含有モノマー; 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系モノマー; 等が挙げられる。これら副モノマー以外の他の共重合成分は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。かかる他の共重合成分の量は、モノマー原料中のモノマー全量100重量部に対して、例えば、0.1重量部~20重量部である。

[0043] 上記多官能アクリル系モノマーは、例えば、(メタ)アクリロイル基やビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性官能基(典型的にはラジカル重合性官能基)を少なくとも2つ有するアクリル系モノマーであり得る。多官能アクリル系モノマーを用いることにより、粘着剤層の凝集力を高めることができる。

[0044] 多官能アクリル系モノマーの例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカ

ンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル；アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられる。これらのうちの好適例として、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。なかでも好ましい例としてジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。多官能アクリル系モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。反応性等の観点から、通常は、2以上のアクリロイル基を有する多官能アクリル系モノマーが好ましい。

[0045] 多官能アクリル系モノマーの使用量（添加量）は、アクリル系樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは0.001重量部～2重量部であり、より好ましくは0.01重量部～1重量部であり、さらに好ましくは0.05重量部～0.5重量部である。このような範囲であれば、好ましい粘度の一次硬化層を形成することができ、その結果、本発明の効果が顕著となる。

[0046] 上記アクリル系樹脂組成物の含有割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、好ましくは1重量部～30重量部であり、より好ましくは2重量部～20重量部であり、さらに好ましくは3重量部～10重量部である。このような範囲であれば、好ましい粘度の一次硬化層を形成することができ、その結果、本発明の効果が顕著となる。1つの実施形態においては、アクリル系樹脂組成物の含有割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、20重量部以下である。

[0047] （光反応開始剤）

光反応開始剤としては、任意の適切な開始剤を用いることができる。光反応開始剤としては、例えば、4－（2－ヒドロキシエトキシ）フェニル（2

ーヒドロキシー2-プロピル) ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の α -ケトール系化合物；メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)-フェニル]-2-モルホリノプロパン-1等のアセトフェノン系化合物；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、アニソインメチルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール系化合物；2-ナフタレンスルホニルクロリド等の芳香族スルホニルクロリド系化合物；1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル) オキシム等の光活性オキシム系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2, 4-ジメチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、2, 4-ジクロロチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2, 4-ジイソプロピルチオキサンソン等のチオキサンソン系化合物；カンファークイノン；ハロゲン化ケトン；アシルホスフィノキシド；アシルホスフォナート等が挙げられる。光反応開始剤の使用量は、任意の適切な量に設定され得る。

[0048] 上記光反応開始剤の含有割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001重量部以上であり、より好ましくは0.002重量部以上であり、さらに好ましくは0.005重量部以上である。

[0049] (その他の添加剤)

上記ポリエステル系粘着剤は、必要に応じて、任意の適切な、添加剤をさらに含み得る。添加剤としては、例えば、粘着付与剤、可塑剤（例えば、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤等）、顔料、染料、充填剤、老化防止剤、導電材、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、剥離調整剤、軟化剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤等が挙げられ

る。また、アクリル系樹脂、天然ゴム系樹脂、合成ゴム系樹脂、シリコーン系樹脂等のその他の樹脂をさらに含んでもよい。

[0050] 1つの実施形態においては、上記ポリエステル系粘着剤は、架橋触媒を含む。架橋触媒としては、例えば、アルミニウムトリアセチルアセトネート、鉄トリアセチルアセトネート、マンガンテトラアセチルアセトネート、ニッケルテトラアセチルアセトネート、クロムヘキサアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、コバルトテトラアセチルアセトネートなどの金属錯化合物、アルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムブトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンブトキシドなどの金属アルコキシド、酢酸ナトリウム、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートジブチル錫ジ（2-エチルヘキソエート）などの金属塩化合物、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、リン酸、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのリン酸エステル、モノアルキル亜リン酸、ジアルキル亜リン酸などの酸性化合物、p-トルエンスルホン酸、無水フタル酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ギ酸、酢酸、イタコン酸、シュウ酸、マレイン酸などの酸及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩、水酸化ナトリウム、リチウムクロライド、ジエチル亜鉛、テトラ（n-ブトキシ）チタン、などの有機金属化合物、ジシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルエチルアミンなどのアミン類などが挙げられる。

[0051] 架橋触媒の含有割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～1重量部であり、より好ましくは0.05重量部～0.8重量部であり、さらに好ましくは0.08重量部～0.5重量部であ

る。このような範囲であれば、塗工不良が防止されたポリエステル系粘着剤を得ることができる。

[0052] 1つの実施形態においては、上記ポリエステル系粘着剤は、界面活性剤を含む。界面活性剤を添加することにより、ポリエステル系粘着剤の表面張力を好ましく調整することができ、その結果、塗工性に優れるポリエステル系粘着剤を得ることができる。

[0053] 1つの実施形態においては、上記ポリエステル系粘着剤は、無機粒子を含む。当該無機粒子は、ポリエステル系粘着剤にチクソ性を付与し得る無機粒子であり得る。

[0054] 上記無機粒子としては、例えば、シリカ、二酸化チタン、ベントナイト、酸化亜鉛、タルク、カオリン、雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、弗素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、金属石鹸等の無機粒子が挙げられる。また、粒子に金属酸化物等を被覆させて得られる複合粒子や、粒子表面を化合物等で処理した改質粒子を用いてもよい。なかでも、シリカ粒子が好ましく用いられ、より好ましくは、フュームドシリカが用いられる。

[0055] 上記無機粒子の含有割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、好ましくは1重量部～30重量部であり、より好ましくは3重量部～20重量部であり、さらに好ましくは3重量部～10重量部である。このような範囲であれば、塗工不良が防止されたポリエステル系粘着剤を得ることができる。

[0056] (ポリエステル系粘着剤の製造方法)

1つの実施形態においては、ポリエステル系粘着剤の製造方法は、ポリエステル系樹脂と、架橋剤と、アクリル系樹脂と、当該アクリル系樹脂の重合に用いたモノマー成分（アクリル系樹脂を構成するモノマー成分）と、必要

に応じて添加されるその他の成分（例えば、多官能アクリル系モノマー）と、光反応開始剤とを混合して混合物を調製することを含み、当該混合物が有機物を実質的に含まないことを特徴とする。

[0057] 1つの実施形態においては、上記製造方法に用いられるポリエステル系樹脂は、上記A項で説明したポリエステル系樹脂が用いられる。ただし、上記製造方法においては、ポリエステル系樹脂は、重量平均分子量が $0.2 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ であってもよく、本発明の効果が得られる限り、このようなポリエステル系樹脂に代えて、分子量が当該範囲外であるポリエステル系樹脂を用いてもよい。

[0058] 架橋剤、アクリル系樹脂、多官能アクリル系モノマーおよび光反応開始剤は、上記で説明したものが用いられ得る。また、上記混合物は、上記で説明した添加剤（例えば、架橋触媒）をさらに含んでもよい。

[0059] B-2. 基材

上記基材は、任意の適切な材料から構成され得る。基材は、例えば、プラスチックフィルム、プラスチックシートその他、紙、布、不織布、金属箔、あるいはそれらのプラスチックラミネート体、プラスチック同士の積層体など、様々なシート状物を用いることが可能である。中でも、取り扱い性やコストの観点から、プラスチックフィルムやプラスチックシート（以下、プラスチックフィルムという）が最も好ましい。プラスチックフィルムの素材としては、強度、耐熱性などの観点から、必要に応じて選択できる。例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等の α -オレフィン系モノマー成分とするオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等のポリエステル；ポリ塩化ビニル（PVC）；ポリフェニレンスルフィド（PPS）；ポリアミド（ナイロン）、全芳香族ポリアミド（アラミド）等のアミド系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスチレン、アクリル樹脂などが挙げられる。

。これらの素材は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。
また、プラスチックフィルムとしては、未延伸フィルム、1軸配向フィルム、2軸配向フィルムのいずれを用いてもよい。また、これらのフィルムは2層以上のフィルム層からなる積層フィルムでもよいし、取り扱い性の観点から、適宜、不活性粒子などの滑剤を添加したフィルムを用いてもよい。

[0060] 1つの実施形態においては、上記基材は、はく離ライナーとして機能し得る。

[0061] 当該基材は、粘着シートの要素であってもよく、要素でなくてもよい。すなわち、上記粘着シートは、粘着剤層のみから構成されてもよく、粘着剤層と基材とを備えていてもよい。粘着剤層のみから構成された粘着シートは、粘着剤層を形成した後、基材を剥離して得ることができる。

[0062] 上記基材の厚みは、好ましくは200 μm 以下であり、より好ましくは1 μm ～200 μm であり、さらに好ましくは5 μm ～200 μm であり、特に好ましくは10 μm ～200 μm であり、特に好ましくは20 μm ～200 μm であり、最も好ましくは30 μm ～200 μm である。

[0063] 1つの実施形態においては、上記基材の波長365nmの光透過率は、50%以上であることが好ましく、80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。当該光透過率の上限は、例えば98%（好ましくは100%）である。

[0064] 上記基材は、表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、例えば、コロナ処理、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理、下塗り剤によるコーティング処理等が挙げられる。

[0065] B-3. 塗布方法

ポリエステル系粘着剤の塗布方法としては、任意の適切な方法を用いることができる。ポリエステル系粘着剤の塗布方法としては、例えば、ダイコーター、コンマコーター、グラビアコーター等を用いた塗布方法が挙げられる。

[0066] 上記塗布層の厚みは、好ましくは5 μm ～100 μm であり、より好まし

くは $8\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。

[0067] C. 一次硬化工程

上記のとおり、塗布層を活性エネルギー線により硬化させて一次硬化層を形成する。1つの実施形態においては、当該工程により、塗布層中の残存モノマー成分、すなわち「アクリル系樹脂を構成するモノマー成分」の重合が進む。また、ポリエステル系粘着剤が、上記多官能アクリル系モノマーを含む場合、一次硬化工程により、アクリル系樹脂と多官能アクリル系モノマーとの重合物が生成される。

[0068] 活性エネルギー線としては、例えば、ガンマ線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）、ラジオ波、アルファ線、ベータ線、電子線、プラズマ流、電離線、粒子線等が挙げられる。なかでも好ましくは、紫外線である。

[0069] 1つの実施形態において、活性エネルギー線の照射は、積算光量 $500\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 3000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ （好ましくは、 $800\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ）の紫外線（波長： $365\ \text{nm}$ を中心とする高圧水銀ランプ使用）照射である。

[0070] 1つの実施形態においては、塗布層の基材とは反対側の面を紫外線透過可能なフィルム（カバー離型フィルム）で覆った後、活性エネルギー線を照射する。このようにすれば、硬化が好ましく促進され、塗工不良が防止される。上記紫外線透過可能なフィルムの波長 $365\ \text{nm}$ の光透過率は、 50% 以上であることが好ましく、 80% 以上であることが好ましく、 90% 以上であることがより好ましい。当該光透過率の上限は、例えば 98% （好ましくは 100% ）である。

[0071] 上記一次硬化層の厚みは、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $8\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。

[0072] 1つの実施形態においては、一次硬化層を形成した後、所定の時間をおいた後、次工程の二次硬化工程が行われる。紫外線透過可能なフィルムで覆っ

た後に活性エネルギー線照射する場合、所定時間をおいた後に二次硬化を行うことにより、紫外線透過可能なフィルムを剥離する際の硬化層の損傷（いわゆる、泣き別れ現象）を防止することができる。一次硬化層を形成した後、二次硬化工程までの時間は、例えば、3時間～48時間であり、好ましくは5時間～12時間である。

[0073] D. 二次硬化工程

上記のとおり、二次硬化工程、加熱により一次硬化層をさらに硬化させる。加熱による二次硬化により、粘着剤層が形成される。

[0074] 加熱温度は、例えば、80℃～160℃であり、好ましくは90℃～150℃である。加熱時間は、例えば、0.5分～5分であり、より好ましくは1分～3分である。

[0075] 1つの実施形態においては、一次硬化工程において、紫外線透過可能なフィルムで覆った後に活性エネルギー線照射を照射した後、当該フィルムを剥離した後に、上記加熱が行われる。このようにすれば、塗工不良防止効果が顕著となる。

[0076] E. 粘着シート

1つの実施形態においては、上記ポリエステル系粘着剤から形成された粘着剤層を備える粘着シートが提供される。図1は、本発明の1つの実施形態による粘着シートの概略断面図である。上記粘着シート100は、図1（a）に示すように、粘着剤層10のみから構成されていてもよく、図1（b）に示すように、基材20と基材20の少なくとも片側に配置された粘着剤層10とから構成されていてもよい。

[0077] 上記粘着シートの厚みは、好ましくは3μm～300μmであり、より好ましくは5μm～150μmであり、さらに好ましくは10μm～100μmである。

[0078] 上記粘着シートの粘着剤層をSUS304板に貼着した際の23℃における粘着力は、特に限定されず、目的や用途に応じて適切な範囲に調節し得る。上記初期粘着力は、例えば0.5N/20mm以上であってよく、0.8

N/20mm以上であってもよい。所定値以上の初期粘着力を示す粘着シートは被着体によく接着することができる。そのような観点から、いくつかの態様において、上記初期粘着力は、1. 0N/20mm以上であることが好ましく、1.5N/20mm以上であることがより好ましく、2. 0N/20mm以上であることがさらに好ましく、2.5N/20mm以上であってもよく、3. 0N/20mm以上であってもよく、3.5N/20mm以上、4. 0N/20mm以上または4.5N/20mm以上であってもよい。上記初期粘着力の上限は特に限定されず、例えば30N/20mm未満であってもよく、他の特性とのバランスをとりやすくする等の観点から、25N/20mm以下であってもよく、20N/20mm以下であってもよく、15N/20mm以下であってもよい。粘着力とは、JIS Z 0237:2009に準じた方法（貼り合わせ条件：2kgローラー1往復、剥離速度（引張速度）：300mm/min、剥離角度180°）により測定した粘着力をいう。

[0079] 上記粘着剤層（硬化処理後のポリエステル系粘着剤）のゲル分率は、好ましくは50%～95%であり、より好ましくは60%～90%であり、さらに好ましくは70%～80%である。このような範囲であれば、塗工性と粘着性ともに優れる粘着剤層とすることができる。ゲル分率の測定方法は、下記のとおりである。

[0080] ゲル分率：

粘着剤層を約0.1g採取し、平均孔径0.2μmの多孔質テトラフルオロエチレンシート（商品名「NTF1122」、日東電工株式会社製）に包んだ後、糸で縛り、その際の重量を測定し、該重量を浸漬前重量（Z）とした。なお、該浸漬前重量は、粘着剤層（上記で採取した粘着剤層）と、テトラフルオロエチレンシートと、糸の総重量である。また、テトラフルオロエチレンシートと糸との合計重量も測定しておき、該重量を包袋重量（Y）とする。

次に、粘着剤層をテトラフルオロエチレンシートで包み糸で縛ったもの

（「サンプル」と称する）を、トルエンで満たした50ml容器に入れ、23℃にて7日間静置する。その後、容器からサンプル（トルエン処理後）を取り出してアルミニウム製カップに移し、130℃で2時間、乾燥機中で乾燥してトルエンを除去した後、重量を測定し、該重量を浸漬後重量（X）とする。

下記の式からゲル分率を算出する。

$$\text{ゲル分率} [\% (\text{重量}\%)] = (X - Y) / (Z - Y) \times 100$$

[0081] 上記粘着剤層（硬化処理後のポリエステル系粘着剤）のガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは $-100^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-70^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $-60^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ である。このような範囲であれば、塗工性と粘着性ともに優れる粘着剤層とすることができる。上記 T_g は、周波数1Hzの条件で行われる動的粘弾性測定において、損失弾性率 G'' のピークトップに対応する温度として決定することができる。

[0082] 上記粘着剤層の厚みは、好ましくは $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ である。

実施例

[0083] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。また、実施例において、特に明記しない限り、「部」および「%」は重量基準である。各評価の方法は、以下のとおりである。

[0084] (1) 重量平均分子量

試料（ポリエステル系樹脂）を0.2wt%のテトラヒドロフラン（THF）溶液に調製し、室温で20時間放置した。その後、 $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルターにてろ過し、ろ液についてGPC測定を行った。

分析装置：Waters製、Alliance

カラム：東ソー製、G7000HXL + GMHXL + GMHXL

カラム温度： 40°C

溶離液：THF

流速：0.8 mL/min

注入量：100 μ L

検出器：示差屈折計（RI）

標準試料：Agilent 製、ポリスチレン（PS）

[0085] （２）粘度

ポリエステル系粘着剤の粘度を、下記の条件にて測定した。

測定装置：HAKE 製レオメーター

コンプレート：直径35 mm、1°、チタン製

せん断速度：0.1～1000 1/s

温度：25℃

ギャップ：0.025 μ m

[0086] （３）塗工性

実施例および比較例で得られた粘着シートの外観より、塗工性を評価した。

○：ハジキなし

×：ハジキあり

[0087] （４）泣き別れ

実施例および比較例における１次硬化後の粘着シートのカバー離型フィルムを剥離した際の粘着シートの外観より、泣き別れを評価した。

○：泣き別れなし

×：泣き別れあり

[0088] [製造例１] ポリエステル系樹脂の製造

攪拌機、温度計、流出用冷却機を装備した反応系内に、ジカルボン酸成分としてビスー２ーヒドロキシエチルテレフタレート（TCI 製）1 mol、ジオール成分としてダイマージオール（商品名「プリポール2033」、分子量534、クローダジャパン社製）1.4 mol、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（商品名「BioPTMG650」、分子量650）0.4 mol、触媒としてテトラブチルチタネート0.025 wt%を仕込み、3 kPa に減圧し、210℃で4時間縮合重合を行い、ポリエステル樹脂A

－ 1 を得た。

このポリエステル樹脂 A－ 1 は、重量平均分子量 M_w が 4, 400、粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。なお、上記のジカルボン酸成分とジオール成分との使用量は、ジカルボン酸成分に含まれるカルボキシル基 1. 0 モルに対して、ジオール成分に含まれる水酸基が 1. 8 モルとなる割合であった。

[0089] [製造例 2] アクリル系樹脂の製造

アクリル酸ヘプチル (H p A) : 99 重量部、アクリル酸 4－ヒドロキシブチル (4 H B A) : 1 重量部から構成されるモノマー混合物に、光反応開始剤として、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (B A S F 製「イルガキュア 184」) : 0. 05 重量部、および 2, 2－ジメトキシー 1, 2－ジフェニルエタン－1－オン (B A S F 製「イルガキュア 651」) : 0. 05 重量部を添加した。この組成物に紫外線を照射して、室温における粘度が約 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるまで予備重合を行い、重合率が約 7% のアクリル樹脂を含む組成物 B－ 1 を得た。

[0090] [実施例 1]

ポリエステル樹脂 A－ 1 : 100 重量部に対し、アクリル系樹脂組成物 (アクリル樹脂を含む組成物 B－ 1 : 5 重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (D P H A) : 0. 01 重量部)、架橋剤としてジイソシアネート (商品名「デュラネート D101」、旭化成製) 12 重量部、ポリイソシアネート (商品名「コロネート HX」、東ソー製) 8 重量部、触媒としてチタンテトラアセチルアセトネート 0. 1 重量部を配合した粘着剤を、基材 (シリコーン系剥離ライナー、三菱ケミカル社製、商品名「MRF 38」) の剥離処理面に、厚さが $20 \mu\text{m}$ となるように塗布し、塗布層の表面にカーボン型フィルムを貼り合わせて積層体を得た。この積層体に、基材側から、照度 : $2. 5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、積算光量 $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件で紫外線照射を行い、塗布層を光硬化して一次硬化層を形成し、一次硬化シートを得た。この一次硬化シートを室温で 5 時間静置したのち、 130°C で 3 分加熱後、 50°C の雰囲気中に 3 日間放置して、粘着シートを得た。得られた粘着シ

トの塗工性を評価した。結果を表1に示す。

[0091] [実施例2]

一次硬化シートの静置時間を8時間としたこと以外は、実施例1と同様に
して、粘着シートを得た。得られた粘着シートの塗工性を評価した。結果を
表1に示す。

[0092] [実施例3]

ポリエステル樹脂A-1：100重量部に対し、アクリル系樹脂組成物（
アクリル樹脂を含む組成物B-1：5重量部、ジペンタエリスリトールヘキ
サアクリレート（DPHA）：0.01重量部）、架橋剤としてジイソシア
ネート（商品名「デュラネートD101」、旭化成製）12重量部、ポリイ
ソシアネート（商品名「コロネートHX」、東ソー製）8重量部、触媒とし
てチタンテトラアセチルアセトネート0.1重量部を配合した粘着剤を、基
材（シリコン系剥離ライナー、三菱ケミカル社製、商品名「MRF38」
）の剥離処理面に、厚さが20 μ mとなるように塗布し、塗布層の表面にカ
バー離型フィルムを貼り合わせて積層体を得た。この積層体に、基材側から
、照度：2.5mW/cm²、積算光量2000mJ/cm²の条件で紫外線
照射を行い、粘着層を光硬化して一次硬化層を形成し、一次硬化シートを得
た。この一次硬化シートを室温で5時間静置したのち、カバー離型フィルム
を剥離して、130℃で1分加熱後、50℃の雰囲気中に3日間放置して、粘
着シートを作成した。

[0093] [実施例4]

一次硬化シートの静置時間を8時間としたこと以外は、実施例3と同様に
して、粘着シートを得た。得られた粘着シートの塗工性を評価した。結果を
表1に示す。

[0094] [比較例1]

ポリエステル樹脂A-1：100重量部に対し、架橋剤としてジイソシア
ネート（商品名「デュラネートD101」、旭化成製）12重量部、ポリイ
ソシアネート（商品名「コロネートHX」、東ソー製）8重量部、触媒とし

てチタントトラアセチルアセトネート 0.1 重量部を配合した粘着剤組成物を、剥離処理を施したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの剥離処理面に、乾燥後の厚さが 20 μm となるように塗布し、130℃で1分加熱後、50℃の雰囲気中に3日間放置して、粘着シートを得た。得られた粘着シートの塗工性を評価した。結果を表1に示す。

[0095] [表1]

	アクリル系樹脂	カバード離型フィルム	塗工性			泣き別れ		
			静置時間			静置時間		
			0	5h	8h	0	5h	8h
実施例 1、2	添加	積層のまま加熱硬化	-	○	○	-	-	-
実施例 3、4	添加	剥離した後加熱硬化	-	×	○	-	○	○
比較例 1	添加せず	-	×	-	-	×	-	○

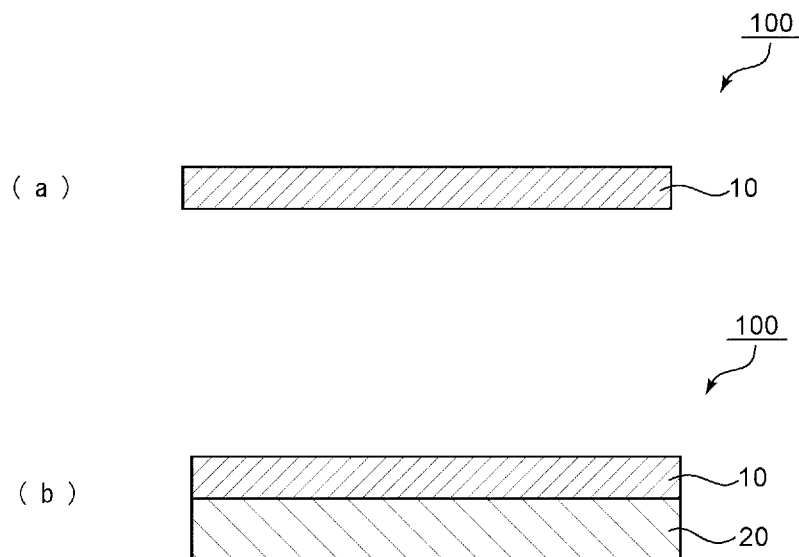
符号の説明

- [0096] 1 0 粘着剤層
- 2 0 基材
- 1 0 0 粘着シート

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステル系粘着剤を基材に塗布して塗布層を形成する塗布工程と、
- 該塗布層を活性エネルギー線により硬化させて一次硬化層を形成する一次硬化工程と、
- 該一次硬化工程の後、加熱により一次硬化層をさらに硬化させる二次硬化工程とを含み、
- 該ポリエステル系粘着剤が、ポリエステル系樹脂と、架橋剤と、アクリル系樹脂組成物と、光反応開始剤とを含み、
- 該アクリル系樹脂組成物は、アクリル系樹脂と、アクリル系樹脂を構成するモノマー成分とを含む、
- 粘着シートの製造方法。
- [請求項2] 前記ポリエステル系粘着剤が、多官能アクリル系モノマーをさらに含む、請求項1に記載の粘着シートの製造方法。
- [請求項3] 前記ポリエステル系粘着剤が、有機溶媒を実質的に含有しない、請求項1に記載の粘着シートの製造方法。
- [請求項4] 前記光反応開始剤の含有割合が、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、0.001重量部以上である、請求項1に記載の粘着シートの製造方法。
- [請求項5] 前記ポリエステル系粘着剤が、架橋触媒をさらに含む、請求項1に記載の粘着シートの製造方法。
- [請求項6] 前記二次硬化工程における加熱温度が、90℃～150℃である、請求項1に記載の粘着シートの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C09J 7/38*(2018.01)i; *C09J 11/06*(2006.01)i; *C09J 167/00*(2006.01)i; *C09J 133/04*(2006.01)n

FI: C09J7/38; C09J167/00; C09J11/06; C09J133/04

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)

C09J

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	JP 2019-006925 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 17 January 2019 (2019-01-17)	1-6
A	WO 2011/081163 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 07 July 2011 (2011-07-07)	1-6
A	JP 2019-044024 A (LINTEC CORPORATION) 22 March 2019 (2019-03-22)	1-6
A	JP 05-194928 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 03 August 1993 (1993-08-03)	1-6
A	JP 2014-169420 A (NITTO DENKO CORPORATION) 18 September 2014 (2014-09-18)	1-6

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

28 March 2024

Date of mailing of the international search report

09 April 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/009358

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019-006925	A	17 January 2019	(Family: none)			
WO	2011/081163	A1	07 July 2011	US	2012/0301717	A1	
				EP	2520630	A1	
				CN	102686691	A	
JP	2019-044024	A	22 March 2019	CN	109423228	A	
				KR	10-2019-0024606	A	
				TW	201912745	A	
JP	05-194928	A	03 August 1993	(Family: none)			
JP	2014-169420	A	18 September 2014	US	2016/0017193	A1	
				WO	2014/136765	A1	
				TW	201441325	A	
				CN	105121578	A	
				KR	10-2015-0126589	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C09J 7/38(2018.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 167/00(2006.01)i; C09J 133/04(2006.01)n
FI: C09J7/38; C09J167/00; C09J11/06; C09J133/04

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））
C09J

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
A	JP 2019-006925 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）17.01.2019（2019 - 01 - 17）	1 - 6
A	WO 2011/081163 A1（日東電工株式会社）07.07.2011（2011 - 07 - 07）	1 - 6
A	JP 2019-044024 A（リンテック株式会社）22.03.2019（2019 - 03 - 22）	1 - 6
A	JP 05-194928 A（東洋インキ製造株式会社）03.08.1993（1993 - 08 - 03）	1 - 6
A	JP 2014-169420 A（日東電工株式会社）18.09.2014（2014 - 09 - 18）	1 - 6

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
28.03.2024

国際調査報告の発送日
09.04.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
高崎 久子 4Z 9635
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009358

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-006925	A	17.01.2019	(ファミリーなし)			
WO	2011/081163	A1	07.07.2011	US	2012/0301717	A1	
				EP	2520630	A1	
				CN	102686691	A	
JP	2019-044024	A	22.03.2019	CN	109423228	A	
				KR	10-2019-0024606	A	
				TW	201912745	A	
JP	05-194928	A	03.08.1993	(ファミリーなし)			
JP	2014-169420	A	18.09.2014	US	2016/0017193	A1	
				WO	2014/136765	A1	
				TW	201441325	A	
				CN	105121578	A	
				KR	10-2015-0126589	A	