

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5503926号
(P5503926)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int. Cl. F I
 C O 9 J 133/00 (2006.01) C O 9 J 133/00
 C O 9 J 9/02 (2006.01) C O 9 J 9/02
 C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06
 C O 9 J 167/00 (2006.01) C O 9 J 167/00
 B 3 2 B 27/30 (2006.01) B 3 2 B 27/30

A
 請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-200097(P2009-200097)
 (22) 出願日 平成21年8月31日(2009.8.31)
 (65) 公開番号 特開2011-52056(P2011-52056A)
 (43) 公開日 平成23年3月17日(2011.3.17)
 審査請求日 平成24年5月10日(2012.5.10)

(73) 特許権者 592103442
 ビッグテクノス株式会社
 奈良県御所市大字城山台166番地17
 (74) 代理人 100065248
 弁理士 野河 信太郎
 (72) 発明者 青木 孝浩
 奈良県御所市大字城山台166-17 ビ
 ッグテクノス株式会社内
 審査官 牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気剥離性粘着製品及びその剥離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性支持体と、その上に形成され、かつアクリル系粘着剤又はポリエステル粘着剤100重量部と電解液15~250重量部とを含む電気剥離性粘着剤組成物からなる電気剥離性粘着剤層と、前記電気剥離性粘着剤層の表面に形成された導電層とを備え、

前記電気剥離性粘着剤組成物が、 $10^{-11} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン導電率を有し、

前記電解液が、有機溶媒と、有機第四級アンモニウム塩及びアルカリ金属塩から選択される電解質とを含む有機溶液であり、

前記電解質が、 $0.01 \sim 3 \text{ mol/l}$ の濃度で電解液に含まれ、

前記導電層が、前記電気剥離性粘着剤層の露出した開口部を含むパターン化された平面形状を有し、

前記電解液が、前記有機第四級アンモニウム塩として、式 $(R)_4NBF_4$ (式中Rは、同一又は異なって、メチル基又はエチル基)で表されるホウ素含有有機電解質塩を含むことを特徴とする電気剥離性粘着製品。

【請求項2】

前記電解液が、30以上の比誘電率の有機溶剤を含む請求項1に記載の電気剥離性粘着製品。

【請求項3】

前記電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンから選択される30以上の比誘電率の有機溶剤を含む請求

10

20

項 1 又は 2 に記載の電気剥離性粘着製品。

【請求項 4】

前記アクリル系粘着剤が、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートと、カルボキシル基含有アクリル系モノマーと、ヒドロキシル基含有アクリル系モノマーとの共重合体を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の電気剥離性粘着製品。

【請求項 5】

前記導電層が、1000 / 以下の表面抵抗値を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の電気剥離性粘着製品。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の電気剥離性粘着製品を、被着体上に、前記電気剥離性粘着剤層が面するように貼り付けた後、前記導電性支持体と前記導電層との間への電圧印加によって、前記電気剥離性粘着製品を前記被着体から剥離することを特徴とする電気剥離性粘着製品の剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気剥離性粘着製品及びその剥離方法に関する。更に詳しくは、本発明の電気剥離性粘着製品は、電圧を印加するだけで粘着力が低下し、その結果、その製品を被着体から容易に剥離できる。

【背景技術】

【0002】

再剥離性の粘着テープが種々の用途(例えば、表面保護フィルム、塗装用マスキングテープ、再剥離可能なメモ等)で使用されている。この粘着テープは、一般的に基材と、その上に積層された粘着剤層とからなる。粘着剤層には、粘着性と共に再剥離性が求められる。即ち、被着体の運搬時、貯蔵時、加工時等には、被着体から剥離しない程度の粘着性と、機能を果たした後は、容易に取り除きうる再剥離性が求められている。

上記粘着性と再剥離性との相反する性質を実現する方法として、例えば特表 2003-504504 号公報(特許文献 1)、WO2007/018239 号公報(特許文献 2)等に記載された方法が提案されている。

【0003】

特表 2003-504504 号公報では、電圧印加時に剥離性を有するエポキシ系化合物を含むエポキシ系接着剤が提案されている。実施例に例示されているエポキシ系化合物は、分子中にジスルフィド結合を有する特殊な化合物である。このエポキシ系接着剤を使用することで、電圧印加時に剥離可能な接着剤が提供できると記載されている。

一方、WO2007/018239 号公報では、接着剤の添加剤として、イオン液体を使用することで、電圧印加時に剥離可能な接着剤が提供できると記載されている。この公報では、イオン液体とは、室温で液体である溶融塩であり、蒸気圧がなく、高耐熱性、不燃性、高化学安定性等の性質を有するとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特表 2003-504504 号公報

【特許文献 2】WO2007/018239 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、このエポキシ系接着剤による接合は、60 及び 50 V の条件下で、30 分間維持することで剥離するとされており、剥離に加温や長時間の電圧の印加が必要であった。

また、エポキシ系化合物及びイオン液体は、これらの公報に記載されているように、特

10

20

30

40

50

殊な構造を有する化合物であるため価格が高く、それらを用いて安価な粘着テープを提供することは困難であった。

更に、以上の技術は、貼り合せ材料（粘着テープと被着体）の両者ともに導電性を有することを必要としており、用途が限定されていた。

そのため、安価な材料を使用して、被着体の導電性の程度を問わず、短時間で加温せずとも剥離可能であり、エポキシ系化合物及びイオン液体を使用した場合と同等以上の物性を示しうる粘着テープのような電気剥離性粘着製品の提供が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かくして本発明によれば、導電性支持体と、その上に形成され、かつアクリル系粘着剤又はポリエステル粘着剤100重量部と電解液15～250重量部とを含む電気剥離性粘着剤組成物からなる電気剥離性粘着剤層と、前記電気剥離性粘着剤層の表面に形成された導電層とを備え、

前記電気剥離性粘着剤組成物が、 $10^{-11} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン導電率を有し、

前記電解液が、有機溶媒と、有機第四級アンモニウム塩及びアルカリ金属塩から選択される電解質とを含む有機溶液であり、

前記電解質が、 $0.01 \sim 3 \text{ mol/l}$ の濃度で電解液中に含まれ、

前記導電層が、前記電気剥離性粘着剤層の露出した開口部を含むパターン化された平面形状を有し、

前記電解液が、前記有機第四級アンモニウム塩として、式 $(R)_4NBF_4$ （式中Rは、同一又は異なって、メチル基又はエチル基）で表されるホウ素含有有機電解質塩を含むことを特徴とする電気剥離性粘着製品が提供される。

【0007】

また、本発明によれば、上記電気剥離性粘着製品を、被着体上に、前記電気剥離性粘着剤層が面するように貼り付けた後、前記導電性支持体と前記導電層との間に電圧を印加することで、前記電気剥離性粘着製品を前記被着体から剥離することを特徴とする電気剥離性粘着製品の剥離方法が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、被着体の導電性の程度を問わず、電圧の印加により、短時間で加温せずとも剥離可能な電気剥離性粘着製品を安価に提供できる。この効果は、特定の性質を有する電気剥離性粘着剤組成物と、電気剥離性粘着剤層の露出した開口部を有するパターン化された平面形状を有する導電層とを同時に備えることで奏される効果である。

また、電解液が、有機第四級アンモニウム塩として、ホウ素含有有機電解質塩を含む場合、更に剥離性を向上できる。

更に、電解液が、有機第四級アンモニウム塩として、式 $(R)_4NBF_4$ （式中Rは、同一又は異なって、メチル基又はエチル基）で表されるホウ素含有有機電解質塩を含む場合、更に剥離性を向上できる。

【0009】

また、電解液が、30以上の比誘電率の有機溶剤を含む場合、更に剥離性を向上できる。

更に、電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンから選択される30以上の比誘電率の有機溶剤を含む場合、更に剥離性を向上できる。

また、アクリル系粘着剤が、炭素数1～8のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと、カルボキシル基含有アクリル系モノマーと、ヒドロキシル基含有アクリル系モノマーとの共重合体を含む場合、更に剥離性を向上できる。

更に、導電層が、 $1000 \text{ } \Omega$ 以下の表面抵抗値を有する場合、更に剥離性を向上できる。

また、本発明の電気剥離性粘着製品の剥離は、導電性支持体と前記導電層との間への電

10

20

30

40

50

圧印加によって、電気剥離性粘着剤層の粘着性を低下させることを利用しているため、短時間で加温せずとも容易に剥離できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例の導電層の形状の概略説明図である。

【図2】実施例の表面抵抗の測定方法の概略説明図である。

【図3】実施例の電圧印加方法の概略説明図である。

【図4】実施例19の粘着力と電圧印加時間との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の電気剥離性粘着製品は、導電性支持体と、その上に形成された電気剥離性粘着剤組成物からなる電気剥離性粘着層と、電気剥離性粘着層の表面に形成された導電層とを備えている。

(A) 電気剥離性粘着層

電気剥離性粘着層は、アクリル系粘着剤又はポリエステル系粘着剤と電解液とを含む電気剥離性粘着剤組成物（以下、単に粘着剤組成物という）からなる。アクリル系粘着剤及びポリエステル系粘着剤としては、電気剥離性粘着層が粘着性を有する限り、特に限定されない。これら粘着剤は、新たに合成した粘着剤を使用してもよく、市販の粘着剤を使用してもよい。

【0012】

粘着剤は、電気剥離性粘着剤層に粘着性を付与する観点から、固形分含量が40重量%のとき、1000 mPa・s以上の粘度を有していることが好ましい。この粘度を有することで、電圧の非印加時の粘着性を確保できる。より好ましい粘度は、2000～10000 mPa・sである。

粘度は、粘着剤組成物を25℃になるように調温し、その後、トキメック社製BH型粘度計を用い、回転数が10 rpmの条件により測定した値である。

【0013】

(アクリル系粘着剤)

アクリル系粘着剤は、例えば、アクリル系モノマーを、任意に重合開始剤の存在下で重合させることで得た粘着剤や、市販の粘着剤を使用できる。アクリル系粘着剤は、少なくとも被着体に粘着できさえすれば、どのような粘着剤も使用できる。通常、粘着性の観点から、アクリル系粘着剤としては、1万～500万の範囲の重量平均分子量を有するアクリル系ポリマーを含む粘着剤を使用できる。より好ましい重量平均分子量は、10万～200万である。

重量平均分子量は、Shodex社製GPC System 21を用い、移動相をテトラヒドロフランとして算出した値を意味する。この値は、ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0014】

(1) アクリル系モノマー

アクリル系モノマーには、炭素数1～10のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが主成分(50重量%以上)として含まれていることが好ましい。なお、(メタ)アクリレートは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

【0015】

炭素数1～14のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートとしては、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、n-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、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(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種のみ使用してもよく、2種以上

10

20

30

40

50

組み合わせて使用してもよい。これらアルキル(メタ)アクリレートの内、炭素数1~8のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、炭素数1~4のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートがより好ましく、n-ブチル(メタ)アクリレートが更に好ましく、n-ブチルアクリレートが特に好ましい。

【0016】

他のアクリル系モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシル基含有モノマー、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メチルアクリレート等のヒドロキシル基含有モノマーが挙げられる。これら他の(メタ)アクリレートは、1種のみ使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。(メタ)アクリレートには、カルボキシル基含有モノマー及びヒドロキシル基含有モノマーが両方含まれていることが好ましい。

10

【0017】

アクリル系モノマーには、炭素数1~10のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが主成分として含有されている。従って、アクリル系モノマーは、他のアクリル系モノマーを使用せず、アルキル(メタ)アクリレートのみからなってもよい。また、所望の性能の粘着剤組成物を容易に入手する観点から、他のアクリル系モノマーが50重量%未満及び1重量%以上含まれていることが好ましく、5~30重量%含まれていることがより好ましく、5~15重量%含まれていることが更に好ましい。

20

【0018】

また、カルボキシル基含有モノマー及びヒドロキシル基含有モノマーが両方含まれている場合、両者の含有量は、全モノマー量を100重量部とした場合、1~20重量部の範囲であることが好ましい。この範囲で両モノマーを使用することで、粘着特性を改善できる。更に、1~10重量部の範囲であることがより好ましい。

【0019】

更に、(メタ)アクリレートには、必要に応じて、ビニル系モノマーを添加してもよい。ビニル系モノマーとしては、例えば、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。これらビニル系モノマーは、1種のみ使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。

30

【0020】

(2) 重合開始剤

任意に使用される重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫化物、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)-プロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等のアゾ系重合開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノイルパーオキシド、t-ブチルペルオキシピバレイト等の過氧化物系重合開始剤；過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとにより構成されたレドックス系重合開始剤等が挙げられる。これら重合開始剤は、1種のみ使用して

40

50

もよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0021】

重合開始剤は、アクリル系モノマー100重量部に対して0.005～1重量部の範囲で使用することが好ましい。この範囲で重合開始剤を使用することで、粘着特性が改善されたアクリル系粘着剤を形成できる。更に、重合開始剤の使用量は、0.1～0.5重量部の範囲であることがより好ましい。

【0022】

(3)他の成分

他の成分としては、基体上への粘着剤組成物の使用容易性の観点から、有機溶剤が含まれていてもよい。この有機溶剤としては、特に限定されず、粘着剤組成物に使用可能な公知の有機溶剤が挙げられる。例えば、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系炭化水素が挙げられる。これら有機溶剤は、1種のみ使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。

なお、有機溶剤を使用する場合、アクリル系粘着剤からなる固形分含量が10重量%以上となるように、その使用割合を調製することが好ましい。更に、使用割合は、固形分含量が20～50重量%となるように調製されていることがより好ましい。

【0023】

(ポリエステル系粘着剤)

ポリエステル系粘着剤としては、例えば、XI-0001、XI-0002、XI-1001等のXIシリーズ(日本合成工業社製)の粘着剤が挙げられる。

【0024】

(電解液)

電解液は、 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ のイオン導電率を有する。この範囲のイオン導電率を有することで、粘着剤組成物への電圧印加によって十分な剥離性を付与できる。より好ましいイオン導電率は、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ である。イオン導電率の測定法は、実施例の欄に記載する。

電解液は、電解質としての有機第四級アンモニウム塩又はアルカリ金属塩と、有機溶剤とを含む有機溶液からなる。

【0025】

(1)電解質

(a)有機第四級アンモニウム塩

有機第四級アンモニウム塩としては、 $(R)_4NX$ (式中Rは、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基、Xはハロゲン原子、 ClO_4 、 BF_4 又は PF_6)、 $[(R)_4N]_2Y$ (式中Rは、上記と同一、Yは SO_4)等が挙げられる。

Xがハロゲン原子の場合、例えば、テトラブチル、テトラプロピル、テトラエチル、テトラメチル、トリエチルブチル、トリエチルプロピル、トリエチルメチル等のアンモニウムプロミド又はアンモニウムクロリドが挙げられる。

【0026】

Xが BF_4 の場合、例えば、テトラブチル、テトラプロピル、テトラエチル、テトラメチル、トリエチルブチル、トリエチルプロピル、トリエチルメチル等のアンモニウムテトラフルオロボレートが挙げられる。

Xが PF_6 の場合、例えば、テトラブチル、テトラプロピル、テトラエチル、テトラメチル、トリエチルブチル、トリエチルプロピル、トリエチルメチル等のアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートが挙げられる。

【0027】

Xが ClO_4 の場合、例えば、テトラブチル、テトラプロピル、テトラエチル、テトラメチル、トリエチルブチル、トリエチルプロピル、トリエチルメチル等のアンモニウムパークロレートが挙げられる。

Yが SO_4 の場合、例えば、テトラブチル、テトラプロピル、テトラエチル、テトラメ

10

20

30

40

50

チル、トリエチルブチル、トリエチルプロピル、トリエチルメチル等のアンモニウムサルフェートが挙げられる。

上記有機第四級アンモニウム塩は、1種のみ使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。また、以下で説明するアルカリ金属塩と組み合わせて使用してもよい。

【0028】

(b) アルカリ金属塩

アルカリ金属塩としては、 LiCl 、 Li_2SO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。なお、これら例示は、リチウム塩であるが、ナトリウム塩やカリウム塩であってもよい。これらアルカリ金属塩は、1種のみ使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。

10

上記アルカリ金属塩の内、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ が好ましい。これら好ましいアルカリ金属塩を使用すると、電気剥離特性をより向上できる。

【0029】

(c) 使用量

電解液は、 $0.01 \sim 3 \text{ mol/l}$ の濃度で電解質を含んでいる。この濃度の範囲で電解質を含むことで、電圧印加時の剥離性の確保と、電圧の非印加時の粘着性の確保を高い次元で両立実現できる。より好ましい濃度は $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ であり、更に好ましい濃度は $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ である。

【0030】

20

(2) 有機溶媒

有機溶媒としては、粘着剤組成物の電圧の印加時の剥離性と、電圧の非印加時の粘着性を阻害しない有機溶媒であれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチル等の鎖状カルボン酸エステル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリルのようなニトリル類、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類が挙げられる。これら有機溶媒は、1種のみ使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。

30

【0031】

上記有機溶媒中、30以上の比誘電率を有する有機溶媒を使用することが好ましい。この比誘電率の有機溶媒を使用することで、電圧印加時の剥離性をより向上できる。この比誘電率を有する有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(89.8)、プロピレンカーボネート(64.92)、 γ -ブチロラクトン(39.1)、N-メチル-2-ピロリドン(32.2)等が挙げられる(括弧内は約25における比誘電率を意味する)。より好ましい比誘電率の範囲は、60以上である。

【0032】

(粘着剤と電解液の使用割合)

40

電解液は、粘着剤(固形分)100重量部に対して、15~250重量部の範囲で使用される。この範囲で使用することで、電圧印加時の剥離性の確保と、電圧の非印加時の粘着性の確保を両立実現できる。より好ましい電解液の使用割合は、40~120重量部である。

【0033】

(他の成分)

アクリル系粘着剤に架橋剤を作用させることで、架橋させてもよい。架橋剤としては、トルエンジイソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート等のイソシアネート系架橋剤が挙げられる。架橋剤の使用割合は、アクリル系粘着剤100重量部に対して、0.2重量以上であることが好ましい。架橋させることで、粘着剤組成物を支持体上に層と

50

して形成した場合、その層の耐クリープ性や耐せん断性を改良できる。より好ましい使用割合は、2～15重量部である。

【0034】

(粘着剤組成物のイオン導電率)

粘着剤組成物は、 $10^{-11} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン導電率を有していることが好ましい。この範囲のイオン導電率であれば、電圧印加時の剥離性の確保と、電圧の非印加時の粘着性の確保を両立できる。より好ましいイオン導電率は、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の範囲である。

【0035】

(粘着剤組成物の製造方法)

粘着剤組成物は、粘着剤と電解液と任意に架橋剤とを公知の方法で攪拌することにより得ることができる。

(B)導電性支持体

導電性支持体としては、例えば、アルミニウム、銅、銀、金等の金属、これら金属の合金、導電性金属酸化物(ITO等)からなる箔(厚さ100 μm 未満)や板(厚さ100 μm 以上)等、これら金属又は合金が混合されるかコーティングされた繊維を含有した布、これら金属又は合金を含有した樹脂シート、これら金属、合金又は導電性金属酸化物からなる層を備えた樹脂板が挙げられる。

【0036】

(C)導電層

導電層は、電気剥離性粘着剤層の露出した開口部を含むパターン化された平面形状を有している。本発明では、開口部に露出した粘着剤層により粘着製品の粘着性を確保し、導電性支持体と導電層間への電圧印加により粘着製品の剥離性を確保している。

導電層は、通常金属成分を主として含んでいる。金属成分としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル等の金属、これら金属の合金、インジウム・スズ酸化物、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物が挙げられる。また、金属成分以外にも、カーボン、導電性金属酸化物、導電性高分子等の導電性材料も使用できる。導電層には、金属成分が含まれていることが、より剥離性を向上する観点から好ましい。

【0037】

導電層は、金属成分のみからなってもよいが、製造容易性の観点から、樹脂成分との複合体であることが好ましい。複合体中の金属成分の含有割合は、製造容易性と導電性の確保の観点から、30～99重量%であることが好ましく、40～95重量%であることがより好ましい。

複合体としては、金属成分と樹脂成分との混合物、織布状の樹脂成分の表面を金属成分で被覆した複合物等が挙げられる。前者の混合物は、金属成分と樹脂成分とを含むペーストを剥離紙上に所定の形状に印刷することにより形成することができる。後者の複合物は、樹脂成分の表面に蒸着やスパッタリングすることで金属成分を付着させることで形成できる。この内、前者の混合物は、パターン化が容易であり、かつ粘着剤層中に包含されることなく、粘着剤層の表面に存在させることが容易であるため好ましい。

【0038】

樹脂成分としては、特に限定されず、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂のいずれも使用できる。この内、熱硬化性樹脂(例えば、ポリエステル、フェノール、エポキシ、アクリル等)成分からなることが、樹脂以外の成分から受ける樹脂成分の劣化(例えば、導電層の表面抵抗値の上昇)を抑制することで、粘着製品の安定性を向上させる観点から好ましい。

導電層形成用のペーストには、導電層の塗膜面を改善するためにアクリル系樹脂を添加してもよい。その添加量としては、ペースト100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましい。

【0039】

導電層をロール状で連続生産する際、導電材料に発生する泡を低減させるために、導電

10

20

30

40

50

層形成用のペーストには、シリコンを添加してもよい。その添加量としては、ペースト 100 重量部に対して、5 重量部以下が好ましく、2 重量部以下がより好ましい。

導電層は、粘着剤層の露出した開口部を含んでいる。開口部の割合は、導電性と粘着性とを両立させる観点から、粘着剤層の表面積の 20 ~ 90 % であることが好ましく、30 ~ 70 % であることがより好ましい。

【0040】

開口部の形状は、導電性と粘着性とを両立させることができれば、どのような形状でもよく、例えば、三角形、四角形、五角形、六角形等の多角形、丸、不定形等が挙げられる。

また、開口部は通常複数存在するが、開口部それぞれの形状は、同一でも異なってもよく、それらの面積も同一でも異なってもよい。ここで、粘着剤層の全面の導電性と粘着性とを両立させるために、開口部の形状及び面積は同一であることが好ましい。開口部の面積は、導電性と粘着性とを両立させる観点から、 $0.5 \sim 4.0 \text{ mm}^2$ / 個であることが好ましく、 $1.0 \sim 2.0 \text{ mm}^2$ / 個であることがより好ましい。更に、開口部に位置する導電領域は、その幅が同一でも異なってもよい。導電性と粘着性とを高い次元で両立させる観点から、導電領域の幅は同一であることが好ましい。例えば、導電領域の幅は、 $0.05 \sim 1.0 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ であることがより好ましい。

【0041】

(D) その他

導電層の端部には、導電層に電圧を印加するための端子を設けておくことが好ましい。端子を設けることで、被着体が導電性であっても、絶縁性であっても、本発明の粘着製品を使用することができる。端子の形状は特に限定されない。また、その個数も特に限定されない。端子は、金、銀、銅、アルミニウム等の金属、それら金属の合金から形成できる。

(E) 電気剥離性粘着製品の形状

粘着製品の形状は、特に限定されず、導電性支持体の形状に応じて決定される。例えば、導電性支持体が箔状である場合は、製品は粘着テープとなる。

【0042】

(F) 電気剥離性粘着製品の製造法

粘着製品の製造法としては、例えば、(1) 導電性支持体上に粘着剤組成物を塗布することにより粘着剤層を形成し、これとは別に導電層形成用基体上(剥離ライナー)に導電層を印刷することにより形成し、導電層を粘着剤層上に転写する方法、(2) 導電層形成用基体上に導電層を印刷後、導電層上に粘着剤層を塗布することにより形成し、粘着剤層上に導電性支持体を載置する方法等が挙げられる。また、導電層が、金属成分のみからなる場合、織布状の樹脂成分の表面を金属成分で被覆した複合物からなる場合等の塗布法で形成されない層である場合、例えば、導電性支持体上に塗布法により粘着剤層を形成し、粘着剤層上に導電層を載置する方法が挙げられる。

【0043】

(G) 電気剥離性粘着製品の用途

粘着製品の用途としては、リサイクルが必要な金属材料(例えば、アルミニウム、貴金属)と他の部材との接着用途が挙げられる。この用途では、電圧印加により容易に金属材料を回収できるので、例えば家電リサイクルに有用である。

また、センサーと被着体との接着用途が挙げられる。この用途では、電圧の印加により容易にセンサーを回収でき、センサーを繰り返し使用できるので、経済的である。

【0044】

更に、動物のトラッキングマーカーに使用される首輪の接着用途が挙げられる。この用途では、トラッキングの必要がなくなれば、首輪を接合する部分に遠隔操作で電圧を印加することで、動物から首輪を外すことができる。

製造工程中において、部品の仮止めに粘着製品を使用できる。例えば、LSIチップの

10

20

30

40

50

ダイシング時のウェハの仮止めに使用することが挙げられる。この用途では、電圧を印加することで、仮止め状態を容易に解除できる。

【0045】

人工衛星をその筐体から切り離す際の両者の接着用途に使用できる。従来、切り離しは、ジェット噴射のような微妙な制御が困難な方法が使用されていた。しかし、本発明の粘着製品を使用すれば、電圧を印加することで微妙な制御が可能であり、人工衛星に与える物理的なダメージも軽減できる。

【0046】

(H) 剥離方法

上記粘着製品は被着体に粘着させることができる。被着体は特に限定されず、導電性を有していても、絶縁性を有していてもよい。本発明の粘着製品は、導電層を備えているので、絶縁性の被着体でも使用可能である。

粘着製品の被着体からの剥離は、導電性支持体と導電層間への電圧印加により行うことができる。具体的には、導電性支持体と導電層に端子を接続し、端子間に電圧を印加することにより被着体から剥離できる。

【0047】

印加される電圧は、剥離ができさえすれば特に限定されないが、3V以上であることが好ましい。電圧の上限は剥離の観点からは特に規定されないが、電圧印加装置や被着体への影響を考慮すると、200V以下であることが好ましい。印加時間は、例えば、5分以下であることが好ましい。印加時間の上限は、剥離の観点からは特に規定されないが、被着体への影響を考慮すると、10分間であることが好ましい。更に、剥離時の温度は、常温(約25℃)でもよく、常温より低い温度や高い温度でもよい。剥離作業の容易性から、常温で行うことが好ましい。

【実施例】

【0048】

以下、実施例を用いて本発明を更に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

(アクリル系粘着剤の調製)

n-ブチルアクリレート(三菱化学社製)91重量部、アクリル酸(三菱化学社製)8重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(日本触媒社製)1重量部とからなるモノマー混合物と、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル(AIBN、純正化学社製)0.2重量部と、溶剤(酢酸エチル:トルエン(重量比)=9:1)150重量部とを、窒素気流中、85℃で5時間重合反応させてアクリル系粘着剤を得た。得られたアクリル系粘着剤は、樹脂分(固形分:アクリル系ポリマー:重量平均分子量約80万)を40重量%含み、7000mPa·sの粘度を有していた。

【0049】

(電解液)

第四級アンモニウム塩の電解液として、1.0M(mol/l)のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(Et_4NBF_4)を含有するプロピレンカーボネート(PC)(東洋合成工業社製)を用いた。

(粘着剤組成物の調製)

上記アクリル系粘着剤100重量部(アクリル系ポリマー40重量部)に、イソシアネート系架橋剤としてのコロネートL-55E(日本ポリウレタン社製)4重量部と上記電解液16重量部とを添加し、常温で10分間攪拌し、脱泡することで粘着剤組成物を得た。

【0050】

(イオン導電率の測定)

粘着剤組成物のイオン導電率を次のようにして測定した。測定は、Solartron社製1260周波数応答アナライザを用い、ACインピーダンス法によって行った。具体

10

20

30

40

50

的には、二極式セル（東洋システム社製）を用いて粘着剤組成物をステンレスで挟み、テフロン製のスペーサーによって、一定の面積（ 1.3 cm^2 ）と厚さ（ 0.004 cm ）の円盤状に制御した。このセルに振幅が 10 mV の電圧を印加し、振幅を規定する周波数を $1\text{ MHz} \sim 0.1\text{ Hz}$ へと変化させたときに得られるCole-Coleプロットを等価回路を用いてカーブフィットすることにより抵抗を求めた。面積 A 、厚さ L 及び抵抗 R_b を下記式に代入することで、粘着剤組成物のイオン導電率を算出した。

$$\text{(式)} \quad \sigma = L / (R_b \times A)$$

【0051】

（導電層の調製）

銀ペーストA（ドータイトFA-353N、熱硬化性ポリエステル樹脂、銀69重量%含有、藤倉化成社製）100重量部、アクリル樹脂（ビクケミー・ジャパン社製BYK-350）（表面調整用レベリング剤）2重量部、シリコーン（ビクケミー・ジャパン社製BYK-066N）（消泡剤）1重量部を均一に混合した。得られた混合溶液を、図1中のパターン（1）の版を用いてシリコーン剥離処理したPETフィルム上にグラビア印刷することにより、導電層を得た。図1中、 a は開口部の幅（ドット幅）、 b は導電領域の幅（線幅）を意味する。

【0052】

（電気剥離性粘着製品の調製）

上記粘着剤組成物を、リリースライナー上に塗工し、得られた塗膜を 100°C で2分間乾燥させることで、厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の電気剥離性粘着剤層を得た後、導電性支持体としてのアルミニウム箔基材（厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ ）に電気剥離性粘着剤層を貼り合わせた。その後、 40°C で3日間養生させた。その後、リリースライナーを剥がし、上記で作製した導電層を貼り付けることによって、電気剥離性粘着製品（粘着テープ）を得た。

得られた電気剥離性粘着製品を下記評価に付した。結果を表1及び2に示す。表中、「部」は重量部を意味する。

【0053】

（電気剥離性粘着製品の評価）

（1）表面抵抗の測定

導電パターン材料単独及び粘着テープ上の表面抵抗を測定した。

2つのステンレス製電極X（幅 $A: 2.5\text{ cm}$ ）を一定距離 L （ 3.0 cm ）離して測定対象W上に配置し、各電極上に 1 kg の重りYを置く（図2）。その後、テスターZを用いて電極間の抵抗値 R （ Ω ）を求めた。表面抵抗（ Ω/\square ）は、式：表面抵抗（ Ω/\square ） $= R$ （ Ω ） $\times A$ （ cm ）/ L （ cm ）より算出した。

【0054】

（2）粘着力の測定

得られた粘着テープを幅 25 mm 、長さ 250 mm にカットして試料片を得た。PET板（被着体：エンジニアリングテストサービス社製）に試料片を置き、 2 kg のゴムローラを用いて 300 mm/分 の速度で試料片の長さ方向に1往復させることで、試料片を圧着して評価サンプルを得た。圧着30分後、JIS Z-0237に準拠して、島津製作所社製オートグラフAGS-Hを用いて、引張速度 300 mm/分 で 180° の角度に剥がす（ 180° ピールする）のに要した力（粘着力： $\text{N}/25\text{ mm}$ ）を測定した。

【0055】

上記と同様に用意した試料サンプルの圧着30分後、図3に示すように評価サンプルの導電性支持体と被着体に電極を取り付け、 100 V の電圧を3分間印加した。印加後、上記と同様にして 180° ピールするのに要した力を測定した。

図3は電圧印加方法の概略断面図である。図中、1は導電性支持体、2は電気剥離性粘着剤層、3は導電層、4は被着体、5は直流電源を意味する。

【0056】

（2）電気剥離性の評価

電気剥離性は、電圧印加（ 100 V で3分間）後の粘着力の低下度合いにより評価した

10

20

30

40

50

。電圧印加前の粘着力に対する電圧印加後の粘着力の割合(%)を粘着力の維持率として算出する。維持率が20%以下の場合を電圧印加による剥離が容易であるとしてとし、20%より大きく50%以下の場合を剥離が可能であるとしてとし、50%より大きい場合を剥離が困難であるとして×とした。

【0057】

実施例2～18及び比較例1～4

表1に示す導電層及び粘着剤層を使用すること以外は、実施例1と同様にして電気剥離性粘着製品を得た。得られた電気剥離性粘着製品を実施例1と同様にして評価した。結果を表1及び2に示す。但し、電解液の添加量が多い比較例3は、製膜自体ができなかった。

10

【0058】

なお、表1及び2のこれら実施例及び比較例中、銀ペーストBはドータイトXA-824(樹脂成分:熱硬化性フェノール樹脂、銀45重量%含有、藤倉化成社製)、ポリエステル系粘着剤はXI-0002(日本合成化学工業社製:固形分50重量%:粘度6000mPa·s)を、第四級アンモニウム塩の電解液は1.8Mのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート($\text{Et}_3\text{MeNBf}_4$)含有プロピレンカーボネート(PC)(東洋合成工業社製)を、イオン液体Aは(1-ヘキシルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド)(関東化学社製)を用いた。被着体には、ポリカーボネート(エンジニアリングテストサービス社製)、ガラス、ポリイミド(宇部興産社製ユーピレックス)を用いた。

20

【0059】

【表 1】

	導電層形成材料			導電層		導電層の表面抵抗値		粘着剤組成物		粘着剤/固形分/添加剤	イオン導電率 (S/cm)	
	導電ペースト種類	アクリル樹脂含有量 (部)	シリコン含有量 (部)	パターン種	単独 (Ω/□)	粘着剤転写後 (Ω/□)*1	粘着剤種類	含有量 (部)	添加剤(電解液)種類			含有量 (部)
実施例1	A	100	0	(1)	8	10	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例2	A	100	0	(2)	7	6	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例3	A	100	0	(3)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例4	A	100	0	(4)	8	6	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例5	A	100	0	(5)	47	42	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例6	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例7	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例8	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例9	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
比較例1	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	未含有	—	4×10 ⁻¹³	
比較例2	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	4	2×10 ⁻¹²	
実施例10	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	8	4×10 ⁻¹¹	
実施例11	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	32	5×10 ⁻⁵	
実施例12	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	48	1×10 ⁻⁴	
比較例3	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	120	製膜不可	
実施例13	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	1. 8M-Et3MeNBF4-PC	100/40	3×10 ⁻⁷	
比較例4	A	100	0	(6)	6	5	アクリル	100	液体A	100/30	9×10 ⁻¹¹	
実施例14	A	100	0	(6)	6	5	ホリエステル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	2×10 ⁻⁸	
実施例15	A	100	2	(3)	7	11	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例16	A	100	0	(3)	5	10	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例17	A	100	2	(3)	24	28	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	
実施例18	B	100	2	(3)	19	37	アクリル	100	1. OM-Et4NBF4-PC	16	6×10 ⁻⁷	

*1 : PET50 μm//アクリル/電解液=100部/16部

【表 2】

	粘着力			電気剥離性	
	被着体	電圧印加前 (N/25mm)	電圧印加後 (N/25mm)	維持率(%)	評価
実施例1	PET	4.9	0.8	16	◎
実施例2	PET	4.1	0.7	17	◎
実施例3	PET	4.0	0.3	8	◎
実施例4	PET	4.7	2.0	43	○
実施例5	PET	5.3	2.6	49	○
実施例6	PET	3.7	0.4	11	◎
実施例7	ポリカーボネート	11.0	1.7	15	◎
実施例8	ガラス	3.7	0.2	5	◎
実施例9	ポリイミド	3.8	0.8	21	○
比較例1	PET	31.0	30.8	99	×
比較例2	PET	15.1	14.6	97	×
実施例10	PET	7.0	3.3	47	○
実施例11	PET	0.9	0.2	22	○
実施例12	PET	0.3	0.1	33	○
比較例3	—	—	—	—	×
実施例13	PET	1.9	0.7	37	○
比較例4	PET	4.0	3.9	98	×
実施例14	PET	5.0	2.3	46	○
実施例15	PET	3.7	1.2	32	○
実施例16	PET	2.2	0.6	27	○
実施例17	PET	2.8	0.6	21	○
実施例18	PET	3.0	0.5	17	◎

10

20

【0061】

(評価結果)

アクリル粘着剤100部に1.0Mの $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-PC}$ (電解質)を16重量部添加し、導電層形成用材料として、銀ペーストA(熱硬化性ポリエステル樹脂含有)を用いた実施例1~6は、表面抵抗が低く、また、PET被着体に対して、100V、3分間の電圧印加によって大幅に粘着力が低下した。更に、被着体をポリカーボネート(実施例7)、ガラス(実施例8)、ポリイミド(実施例9)に変更しても同様に粘着力が大幅に低下した。

30

電解質を含まない比較例1及び電解質の添加量の少ない比較例2は、粘着力が低下しなかった。

電解質を1.8Mの $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4\text{-PC}$ に変更した実施例13は、電圧印加によって粘着力が大幅に低下した。

電解質をイオン液体Aに変更した比較例4は粘着力が低下しなかった。

銀ペースト中の樹脂成分が熱硬化性フェノールである実施例18は、表面抵抗が低く、電圧印加によって粘着力の低下が確認された。

40

【0062】

実施例19

実施例6~9の電気剥離性粘着製品から評価サンプルを4個採取し、それぞれの評価サンプルに、100Vの電圧を、1分間及び3分間印加後の粘着力を測定した。測定法は実施例1と同様とした。得られた結果を図4に示す。図4には電圧印加前の粘着力も示す。図4中、2点鎖線はポリカーボネート、点線はポリイミド、実線はPET、1点鎖線はガラスをそれぞれ被着体とするグラフである。

図4から、実施例の電気剥離性粘着製品は、被着体の種類に関わらず、いずれも短時間で粘着力が著しく低下していることがわかる。

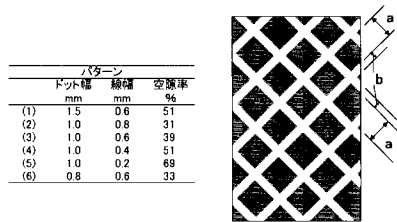
【符号の説明】

50

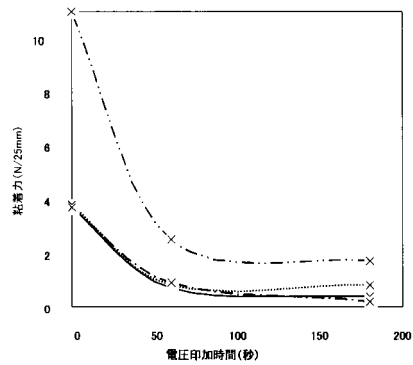
【 0 0 6 3 】

a 開口部の幅（ドット幅）、b 導電領域の幅（線幅）、A 電極幅、L 電極間距離、W 測定対象、X 電極、Y 重り、Z テスター、1 導電性支持体、2 電気剥離性粘着剤層、3 導電層、4 被着体、5 直流電源

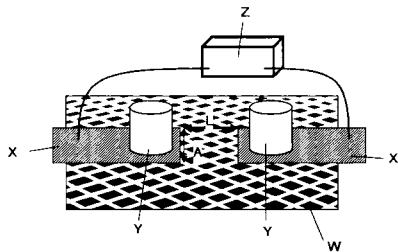
【 図 1 】



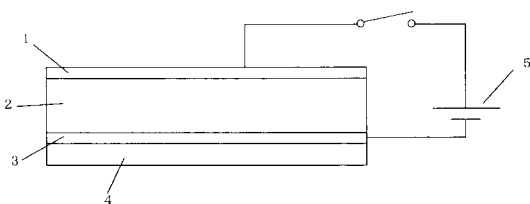
【 図 4 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/36 (2006.01) B 3 2 B 27/36
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 M
B 3 2 B 3/14 (2006.01) B 3 2 B 3/14

(56) 参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 2 9 0 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 1 9 5 9 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 1 8 2 3 9 (W O , A 1)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 J 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0
B 3 2 B 1 / 0 0 ~ 4 3 / 0 0