

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4238037号
(P4238037)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月26日(2008.12.26)

(51) Int.Cl.		F I	
C09J 5/00	(2006.01)	C09J 5/00	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00	
C09J 5/08	(2006.01)	C09J 5/08	

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-10041 (P2003-10041)	(73) 特許権者	000002174 積水化学工業株式会社
(22) 出願日	平成15年1月17日(2003.1.17)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(62) 分割の表示	特願2002-202994 (P2002-202994) の分割	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
原出願日	平成14年7月11日(2002.7.11)	(74) 代理人	100119529 弁理士 諸田 勝保
(65) 公開番号	特開2003-231867 (P2003-231867A)	(72) 発明者	島井 宗宏 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(43) 公開日	平成15年8月19日(2003.8.19)	(72) 発明者	福岡 正輝 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
審査請求日	平成17年1月25日(2005.1.25)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-350859 (P2001-350859)		
(32) 優先日	平成13年11月15日(2001.11.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-370761 (P2001-370761)		
(32) 優先日	平成13年12月4日(2001.12.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性物質、接着性物質の剥離方法及び粘着テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

剥離時に刺激を与えて接着性物質を架橋させた後に気体発生剤から気体を発生させることにより、接着性物質を発泡させることなく気体を接着性物質外へ放出して被着体を剥離するための接着性物質であって、

熱、衝撃及び超音波からなる群から選択した少なくとも1種の刺激により気体を発生する気体発生剤、及び、刺激により架橋する架橋成分を含有し、かつ、前記気体発生剤は、接着性物質中に溶解していることを特徴とする接着性物質。

【請求項2】

請求項1記載の接着性物質を被着体から剥離する方法であって、刺激を与えて架橋成分を架橋させた後に気体発生剤から気体を発生させることにより、接着性物質を発泡させることなく気体を接着性物質外へ放出して被着体を剥離することを特徴とする接着性物質の剥離方法。

【請求項3】

基材の少なくとも一方の面に、請求項1記載の接着性物質を含有する層が形成されてなることを特徴とするテープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、刺激を与えることにより被着体を損傷することなく容易に剥がすことができる

接着性物質、これを用いた粘着テープ及び接着性物質の剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日接着性物質は、接着剤、シーリング剤、塗料、コーティング剤等のバンダー剤、粘着テープ又は自立テープ等の粘着剤等に広く用いられている。

【0003】

これらの接着性物質に求められる性能はその用途により様々であるが、用途によっては、必要な間だけ接着性を示すがその後は容易に剥がせることが要求されていることがある。

【0004】

例えば、ICチップの製造工程において、高純度なシリコン単結晶等から切り出した厚膜ウエハを所定の厚さにまで研磨して薄膜ウエハとする場合に、厚膜ウエハを支持板に接着して補強することにより、効率よく作業を進めることが提案されている。このとき厚膜ウエハと支持板とを接着するための接着性物質としては、研磨工程中には強固に接着する一方で、研磨工程終了後には得られた薄膜ウエハを損傷することなく支持板から剥がせることが求められる。

10

【0005】

接着性物質を剥がす方法としては、例えば、物理的な力を加えて引き剥がすことが考えられる。しかしながら、この方法では被着体が軟弱な場合には重大な損傷を与えてしまうことがある。

【0006】

20

また、接着性物質を溶解できる溶剤を用いて接着性物質を剥がす方法も考えられる。しかしながら、この方法も被着体が溶剤によって侵されるものである場合には用いることができない。

【0007】

このように、いったん接着に用いた接着性物質は、接着力が強固であるほど、被着体を損傷することなく剥がすことが困難であるという問題点があった。

これに対して、下記の特許文献1には、アジド化合物を含有する粘着剤が開示されている。アジド化合物は、紫外線を照射することにより分解して窒素ガスを放出する。従って、アジド化合物を含有する粘着剤を用いて接着した接着面に紫外線を照射すると、アジド化合物が分解して放出された窒素ガスが、被着体から粘着剤の接着面の一部を剥がし接着力を低下させるため、容易に被着体を剥離することができる。

30

【0008】

しかしながら、実際には、アジド化合物が分解して放出された窒素ガスは粘着剤内に気泡としてたまり、被着体に強く接着している場合等では、粘着剤の外に十分に放出されず被着体を剥離できないといった問題があった。

【0009】

【特許文献1】

特開2001-200234号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

40

本発明は、上記現状に鑑み、刺激を与えることにより被着体を損傷することなく容易に剥がすことができる接着性物質、これを用いた粘着テープ及び接着性物質の剥離方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱、衝撃及び超音波からなる群から選択した少なくとも1種の刺激により気体を発生する気体発生剤を含有する接着性物質であって、前記気体発生剤から発生した気体は、前記接着性物質外へ放出されて前記接着性物質が発泡せず、かつ、前記気体発生剤から発生した気体が、被着体から前記接着性物質の接着面の少なくとも一部を剥がし接着力を低下させる接着性物質である。

50

【 0 0 1 2 】

以下に本発明を詳述する。

本発明の接着性物質は、熱、衝撃及び超音波からなる群から選択した少なくとも1種の刺激により気体を発生する気体発生剤を含有するものである。なお、本明細書において接着性物質とは、被着体へ塗布された状態において接着性を有する物質をいい、少なくとも接着させたい面に接着する性質を示す物質であれば特に限定されない。

【 0 0 1 3 】

上記刺激により気体を発生する気体発生剤としては特に限定されないが、例えば、アゾ化合物、アジド化合物等が好適に用いられる。

上記アゾ化合物としては、例えば、2, 2 - アゾビス(N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2 - アゾビス[N - (2 - メチルプロピル) - 2 - メチルプロピオンアミド]、2, 2 - アゾビス(N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2 - アゾビス[N - (2 - メチルエチル) - 2 - メチルプロピオンアミド]、2, 2 - アゾビス(N - ヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2 - アゾビス(N - プロピル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2 - アゾビス(N - エチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2 - アゾビス[2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2, 2 - アゾビス[2 - メチル - N - [2 - (1 - ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド]、2, 2 - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2 - アゾビス[N - (2 - プロペニル) - 2 - メチルプロピオンアミド]、2, 2 - アゾビス[2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾイリン - 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 - イミダゾイリン - 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 - イミダゾイリン - 2 - イル)プロパン]ジサルフェイトジハイドロレート、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 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾイリン - 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 - イミダゾイリン - 2 - イル)プロパン]、2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミダイン)ハイドロクロライド、2, 2 - アゾビス(2 - アミノプロパン)ジハイドロクロライド、2, 2 - アゾビス[N - (2 - カルボキシアシル) - 2 - メチル - プロピオンアミダイン]、2, 2 - アゾビス[2 - [N - (2 - カルボキシエチル)アミダイン]プロパン]、2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミドオキシム)、ジメチル2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、ジメチル2, 2 - アゾビスイソブチレート、4, 4 - アゾビス(4 - シアンカルボニックアシッド)、4, 4 - アゾビス(4 - シアノペンタノニックアシッド)、2, 2 - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)等が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

これらのアゾ化合物は、光、熱等による刺激により窒素ガスを発生する。

上記アジド化合物としては、例えば、3 - アジドメチル - 3 - メチルオキセタン、テレフタルアジド、p - t e r t - ブチルベンズアジド；3 - アジドメチル - 3 - メチルオキセタンを開環重合することにより得られるグリシジルアジドポリマ - 等のアジド基を有するポリマー等が挙げられる。これらのアジド化合物は、特定の波長の光、熱、超音波及び衝撃等による刺激を与えることにより分解して、窒素ガスを発生する。

【 0 0 1 5 】

これらの気体発生剤のうち、上記アジド化合物は衝撃を与えることによっても容易に分解して窒素ガスを放出することから、取り扱いが困難であるという問題がある。更に、上記アジド化合物は、いったん分解が始まると連鎖反応を起こして爆発的に窒素ガスを放出しその制御ができないことから、爆発的に発生した窒素ガスによって被着体が損傷することがあるという問題もある。このような問題から上記アジド化合物の使用量は限定されるが、限定された使用量では十分な効果が得られないことがある。

【 0 0 1 6 】

10

20

30

40

50

一方、上記アゾ化合物は、アジド化合物とは異なり衝撃によっては気体を発生しないことから取り扱いが極めて容易である。また、連鎖反応を起こして爆発的に気体を発生することもないため被着体を損傷することもなく、光の照射を中断すれば気体の発生も中断できることから、用途に合わせた接着性の制御が可能であるという利点もある。従って、上記気体発生剤としては、アゾ化合物を用いることがより好ましい。

【0017】

上記アゾ化合物は、10時間半減期温度が80以上であることが好ましい。10時間半減期温度が80未満であると、本発明の接着性物質は、キャストにより成形して乾燥する際に発泡を生じてしまったり、経時的に分解反応を生じて分解残渣がブリードしてしまったり、経時的に気体を発生して貼り合わせた被着体との界面に浮きを生じさせてしまったりすることがある。10時間半減期温度が80以上であれば、耐熱性に優れていることから、高温での使用及び安定した貯蔵が可能である。

10

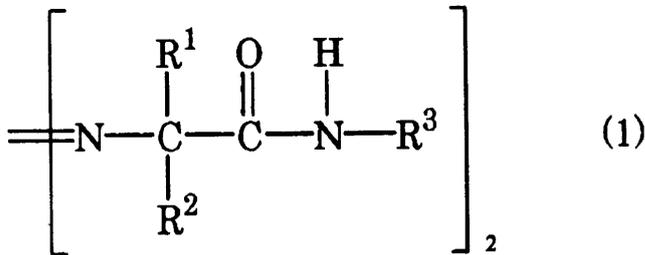
【0018】

10時間半減期温度が80以上であるアゾ化合物としては、下記の一般式(1)で表されるアゾアミド化合物等が挙げられる。下記の一般式(1)で表されるアゾアミド化合物は、耐熱性に優れていることを加え、後述するアクリル酸アルキルエステルポリマー等の粘着性を有するポリマーへの溶解性にも優れ、接着性物質中に粒子として存在しないものとすることができる。

【0019】

【化2】

20



【0020】

式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ低級アルキル基を表し、R³は、炭素数2以上の飽和アルキル基を表す。なお、R¹とR²は、同一であっても、異なっていてもよい。

30

【0021】

上記一般式(1)で表されるアゾアミド化合物としては、例えば、2,2-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2-アゾビス[N-(2-メチルプロピル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2-アゾビス[N-(2-メチルエチル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2-アゾビス(N-ヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2-アゾビス(N-プロピル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2-アゾビス(N-エチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2,2-アゾビス[2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド]、2,2-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]等が挙げられる。なかでも、2,2-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)及び2,2-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]は、溶剤への溶解性に特に優れていることから好適に用いられる。

40

【0022】

上記気体発生剤は、粒子として存在しないことが好ましい。なお、本明細書において、気体発生剤が粒子として存在しないとは、電子顕微鏡により本発明の接着性物質を観察した

50

ときに気体発生剤を確認することができないことを意味する。

【0023】

上記気体発生剤を粒子として存在しないようにするには、通常、本発明の接着性物質中に溶解する気体発生剤を選択するが、本発明の接着性物質中に溶解しない気体発生剤を選択する場合には、例えば、分散機を用いたり、分散剤を併用したりすることにより本発明の接着性物質中に気体発生剤を微分散させる。本発明の接着性物質中にアゾ化合物を微分散させるためには、気体発生剤は、微小な粒子であることが好ましく、更に、これらの微粒子は、例えば、分散機や混練装置等を用いて必要に応じてより細かい微粒子とすることが好ましい。すなわち、電子顕微鏡により本発明の接着性物質を観察したときに気体発生剤を確認することができない状態まで分散させることがより好ましい。

10

【0024】

本発明の接着性物質では、上記気体発生剤から発生した気体は接着性物質外へ放出される。これにより、気体発生剤から発生した気体が被着体から接着性物質の接着面の少なくとも一部を剥がし接着力を低下させるため、容易に被着体を剥離することができる。この際、気体発生剤から発生した気体の大部分は接着性物質外へ放出されることが好ましい。上記気体発生剤から発生した気体の大部分が接着性物質外へ放出されないと、接着性物質が気体発生剤から発生した気体により全体的に発泡してしまい、接着力を低下させる効果を十分に得ることができず、被着体に糊残りを生じさせてしまうことがある。なお、被着体に糊残りを生じさせない程度であれば、気体発生剤から発生した気体の一部が接着性物質中に溶け込んでいたり、気泡として接着性物質中に存在していてもかまわない。

20

【0025】

本発明の接着性物質は、刺激により気体を発生させて接着力を低下させる前の状態における弾性率を調整するために、あらかじめ架橋されていることが好ましく、例えば、後述する光硬化型接着性樹脂又は熱硬化型接着性樹脂に対してあらかじめ光又は熱による刺激を与えて接着性を保持する程度に架橋しておいてもよく、イソシアネート化合物等の化学架橋されたものを配合しておいてもよい。あらかじめ架橋されていることにより、本発明の接着性物質の弾性率が高くなるため、気体発生剤から発生した気体が気泡として接着性物質中に留まりにくくなり、接着性物質外への放出が促進される。

【0026】

本発明の接着性物質は、刺激により架橋する架橋成分を含有することが好ましい。上記刺激により架橋する架橋成分としては、例えば、分子内にラジカル重合性の不飽和結合を有してなるアクリル酸アルキルエステル系及び/又はメタクリル酸アルキルエステル系の重合性ポリマーと、ラジカル重合性の多官能オリゴマー又はモノマーとを主成分とし、必要に応じて光重合開始剤を含んでなる光硬化型接着性樹脂や、分子内にラジカル重合性の不飽和結合を有してなるアクリル酸アルキルエステル系及び/又はメタクリル酸アルキルエステル系の重合性ポリマーと、ラジカル重合性の多官能オリゴマー又はモノマーとを主成分とし、熱重合開始剤を含んでなる熱硬化型接着性樹脂等からなるものが挙げられる。

30

【0027】

上記重合性ポリマーは、例えば、分子内に官能基を持った(メタ)アクリル系ポリマー(以下、官能基含有(メタ)アクリル系ポリマーという)をあらかじめ合成し、分子内に上記の官能基と反応する官能基とラジカル重合性の不飽和結合とを有する化合物(以下、官能基含有不飽和化合物という)と反応させることにより得ることができる。

40

【0028】

上記官能基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、常温で粘着性を有するポリマーとして、一般の(メタ)アクリル系ポリマーの場合と同様に、アルキル基の炭素数が通常2~18の範囲にあるアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルを主モノマーとし、これと官能基含有モノマーと、更に必要に応じてこれらと共重合可能な他の改質用モノマーとを常法により共重合させることにより得られるものである。上記官能基含有(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は通常20万~200万程度である。

50

【0029】

上記官能基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマー；アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基含有モノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸イソシアネートエチル、メタクリル酸イソシアネートエチル等のイソシアネート基含有モノマー；アクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノエチル等のアミノ基含有モノマー等が挙げられる。

【0030】

上記共重合可能な他の改質用モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等の一般の(メタ)アクリル系ポリマーに用いられている各種のモノマーが挙げられる。

10

【0031】

上記官能基含有(メタ)アクリル系ポリマーに反応させる官能基含有不飽和化合物としては、上記官能基含有(メタ)アクリル系ポリマーの官能基に応じて上述した官能基含有モノマーと同様のものを使用できる。例えば、上記官能基含有(メタ)アクリル系ポリマーの官能基がカルボキシル基の場合はエポキシ基含有モノマーやイソシアネート基含有モノマーが用いられ、同官能基がヒドロキシル基の場合はイソシアネート基含有モノマーが用いられ、同官能基がエポキシ基の場合はカルボキシル基含有モノマーやアクリルアミド等のアミド基含有モノマーが用いられ、同官能基がアミノ基の場合はエポキシ基含有モノマーが用いられる。

20

【0032】

上記多官能オリゴマー又はモノマーとしては、分子量が1万以下であるものが好ましく、より好ましくは光照射による粘着剤層の三次元網状化が効率よくなされるように、その分子量が5000以下でかつ分子内のラジカル重合性の不飽和結合の数が2~20個のものである。このようなより好ましい多官能オリゴマー又はモノマーとしては、例えば、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テトラ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。その他、1,4-ブチレングリコールジ(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、市販のオリゴエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能オリゴマー又はモノマーは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

30

【0033】

上記光重合開始剤としては、例えば、250~800nmの波長の光を照射することにより活性化されるものが挙げられ、このような光重合開始剤としては、例えば、メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブ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、アセトフェノンジエチルケタール等のケタール誘導体化合物；フォスフィンオキシド誘導体化合物；ビス(5-シクロペンタジエニル)チタノセン誘導体化合物、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、クロロチオキサントン、トデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパン等の光ラジカル重合開始剤が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

40

【0034】

上記熱重合開始剤としては、熱により分解し、重合硬化を開始する活性ラジカルを発生するものが挙げられ、具体的には例えば、ジクミルパーオキシド、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ル、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキサ

50

イド等が挙げられる。なかでも、熱分解温度が高いことから、クメンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ジ - t - プチルパーオキシド等が好適である。これらの熱重合開始剤のうち市販されているものとしては特に限定されないが、例えば、パープチルD、パープチルH、パープチルP、パーメンタH（以上いずれも日本油脂社製）等が好適である。これらの熱重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0035】

上記光硬化型接着性樹脂又は熱硬化型接着性樹脂等の後硬化型接着性樹脂は、光又は熱による刺激により接着性樹脂の全体が均一にかつ速やかに重合架橋して一体化するため、重合硬化によるゴム状領域の \tan の減少が著しくなり、粘着力が大きく低下する。更に、上記後硬化型接着性樹脂を含有する本発明の接着性物質に、光又は熱等による刺激を与えると、接着性物質全体のゴム状領域の \tan が減少して硬化するため、気体発生剤から発生した気体が気泡として接着性物質中に留まりにくくなり、接着性物質外への放出が促進される。

10

【0036】

上述の効果は、気体発生剤から気体が発生する以前に架橋が進行しなければ得ることができない。従って、上記架橋成分としては、気体発生剤から気体が発生する以前に架橋が形成されるようなものを選択することが好ましい。従って、気体発生剤から気体が発生させる刺激と架橋成分を架橋させる刺激とは異なっているか、同一である場合であっても重複しない領域があることにより先に架橋を形成させることができることが好ましい。

20

【0037】

例えば、気体発生剤から気体が発生させる刺激と、架橋成分を架橋させる刺激とが異なる場合には、まず架橋成分を架橋させる刺激を与えた後に、気体発生剤から気体が発生させる刺激を与えることにより、より効果的に発生した気体を接着性物質外へ放出することができる。

【0038】

また、例えば、気体発生剤として熱による刺激により気体が発生する気体発生剤を、刺激により架橋する架橋成分として上記熱硬化型接着性樹脂等の熱により架橋する架橋成分を用いる場合、上記熱による刺激により気体が発生する気体発生剤の10時間半減期温度は、上記熱による刺激により架橋する架橋成分中の熱重合開始剤の10時間半減期温度よりも高いことが好ましい。上記熱による刺激により気体が発生する気体発生剤の10時間半減期温度は、上記熱による刺激により架橋する架橋成分中の熱重合開始剤の10時間半減期温度よりも20以上高いことがより好ましい。これにより、まず架橋成分を架橋させる温度の熱を加えた後に、気体発生剤から気体が発生させる温度の熱を加えることにより、より効果的に発生した気体を接着性物質外へ放出することができる。

30

【0039】

本発明の接着性物質は、2種類以上の接着性成分を含有することが好ましく、上記接着性成分の少なくとも1つは上記架橋樹脂であることが好ましい。

なお、本発明の接着性物質の樹脂成分としては特に限定されないが、上述の樹脂の中から熱可塑性樹脂を選択して用いることが好適である。樹脂成分として熱可塑性樹脂を用いた場合、接着性物質を熱により軟化させた状態で被着体との接着を行えるので、表面に凹凸のある被着体であっても密着して強い粘着力が得られる。

40

【0040】

本発明の接着性物質を製造する方法としては、樹脂成分と上記気体発生剤とを混練する方法が挙げられる。しかしながら、気体発生剤がアジド化合物等の熱や衝撃を与えることによって容易に分解して窒素ガスを放出し、いったん分解が始まると連鎖的に反応を起こして爆発的に窒素ガスを放出しその制御ができないような物質である場合には、混練する際の熱や衝撃により気体発生剤の分解が始まるおそれがあり、多量の気体発生剤を含有する接着性物質を製造することは困難である。

【0041】

50

このような場合には、気体発生剤、重合性原料、及び、光重合開始剤を含有する接着性物質原料にアジド化合物の感光波長よりも長波長である紫外線又は可視光を照射して上記光重合開始剤を活性化して上記重合性原料を重合させて接着性物質を製造する方法を用いることが好ましい。この方法によれば、樹脂成分と気体発生剤とを混練する必要がなく、熱や衝撃により気体発生剤の分解が始まるおそれがない。また、接着性物質の製造を1回の反応で完了することができ、溶剤を使用する必要もないので、多量の気体発生剤を含有する接着性物質を安全かつ容易に製造できる。

【0042】

上記製造方法においては、重合性原料として、例えば、アクリル系モノマー又はアクリル系オリゴマーを主成分とするものを用い、更に、気体発生剤の感光波長よりも長波長の紫外線又は可視光を照射されることで活性化する光重合開始剤を用いる。このような光重合開始剤としては、例えば、メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブ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、アセトフェノンジエチルケタール等のケタール誘導体化合物；フォスフィンオキシド誘導体化合物；ビス(5-シクロペンタジエニル)チタノセン誘導体化合物、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、クロロチオキサントン、トデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパン等の光ラジカル重合開始剤が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0043】

気体発生剤から気体を発生させる刺激と架橋成分を架橋させる刺激とが異なる気体発生剤と架橋成分とを含有する本発明の接着性物質を剥離するには、まず架橋成分を架橋させる刺激を与える。該架橋成分を架橋させる刺激を与え終わる前又は与え終えた後に、気体発生剤から気体を発生させる刺激を与えれば、より効果的に発生した気体を接着性物質外へ放出するようにすることができる。

【0044】

すなわち、気体発生剤から気体を発生させる刺激と架橋成分を架橋させる刺激とが異なる気体発生剤と架橋成分とを含有する本発明の接着性物質を剥離する方法であって、架橋成分を架橋させる刺激を与えて上記架橋成分を架橋させ始めた後に、気体発生剤から気体を発生させる刺激を与えて気体発生剤から気体を発生させ始め、発生した気体が接着性物質外へ放出され被着体から接着面の少なくとも一部を剥がし接着力を低下させる接着性物質の剥離方法もまた、本発明の1つである。

【0045】

熱による刺激により気体を発生する気体発生剤と、熱による刺激により架橋する架橋成分を含有し、上記熱による刺激により気体を発生する気体発生剤の10時間半減期温度は、上記熱による刺激により架橋する架橋成分中の熱重合開始剤の10時間半減期温度よりも高い本発明の接着性物質を剥離するには、まず架橋成分を架橋させる温度の熱を加える。上記架橋成分を架橋させる温度としては、架橋成分中の熱重合開始剤の10時間半減期温度よりも10以上高いことが好ましく、架橋成分中の熱重合開始剤の10時間半減期温度よりも20以上高いことがより好ましい。該加熱をし終える前又はし終えた後に、気体発生剤から気体を発生させる波長の光を照射すれば、より効果的に発生した気体を接着性物質外へ放出することができる。

【0046】

すなわち、熱による刺激により気体を発生する気体発生剤と、熱による刺激により架橋する架橋成分とを含有し、上記熱による刺激により気体を発生する気体発生剤の10時間半減期温度は、上記熱による刺激により架橋する架橋成分中の熱重合開始剤の10時間半減期温度よりも高い本発明の接着性物質を剥離する方法であって、実質的に気体発生剤から気体を発生させる温度ではないが架橋成分を架橋させる温度の熱を加えた後、次いで、より高い温度の熱を加えることにより、気体発生剤から気体を発生させ、発生した気体が接

10

20

30

40

50

着性物質外へ放出され被着体から接着面の少なくとも一部を剥がし接着力を低下させる接着性物質の剥離方法もまた、本発明の1つである。

【0047】

本発明の接着性物質の剥離方法においては、気体発生剤から気体を発生させる刺激を与える際に、光、熱、超音波及び衝撃からなる群より選択される少なくとも2種以上の刺激を同時に与えることが好ましい。これにより、更に効率よく気体発生剤から気体を発生させることができる。

【0048】

本発明の接着性物質は、様々な接着性製品に用いることができる。上記接着性製品としては、例えば、本発明の接着性物質をバインダー樹脂として用いた接着剤、粘着剤、塗料、コーティング剤、シーリング剤等が挙げられる。このような接着性製品は、本発明の接着性物質をバインダー樹脂として、各接着性製品の目的に従って各種公知の添加剤を加えることにより作製することができる。

10

【0049】

上記添加剤としては特に限定されず、例えば、粘着性付与剤、フィラー、耐候性付与剤、粘度調整剤、染色剤等が挙げられる。

本発明の接着性物質は、片面粘着テープ、両面粘着テープ、ノンサポートテープ（自立テープ）等の粘着テープ等の粘着剤としても好適である。樹脂成分として熱可塑性樹脂を用いたものは、熱により軟化させた状態で被着体との接着を行えるので、表面に凹凸のある被着体であっても密着して強い接着力が得られ、より効果的である。

20

【0050】

本発明の接着性物質を粘着剤として用いた粘着テープとしては、例えば、包装テープ、化粧テープ、表面保護テープ、マスキングテープ、ダイシングテープ、バックグラインドテープ等が挙げられる。

【0051】

基材の少なくとも一方の面に、本発明の接着性物質を含有する層が形成されてなるテープもまた、本発明の1つである。

本発明のテープとしては、例えば、本発明の接着性物質を含有する層が基材の一方の面のみ形成されてなる片面粘着テープ、本発明の接着性物質を含有する層が基材の両方の面に形成されてなる両面粘着テープ、一方の面の粘着層のみが本発明の接着性物質を含有する層である両面粘着テープ等が挙げられる。

30

【0052】

本発明のテープは、基材の少なくとも一方の面に複数の層が形成されたものであることが好ましい。この場合、最外層が本発明の接着性物質を含有する層であり、かつ、基材と接する層が本発明の接着性物質を含有しない層であることがより好ましい。これにより、上記気体発生剤から発生した気体は被着体との接着面にのみ放出され、テープの基材側には放出されることがなく、従って、被着体側に糊残りすることなく被着体を剥離することができる。

【0053】

なお、本発明の接着性物質を含有する層が本発明の接着性物質を含有しない層と接する場合には、本発明の接着性物質を含有する層と本発明の接着性物質を含有しない層とは、本発明の接着性物質を含有する層を構成する樹脂成分と異なる組成の樹脂成分からなることが好ましい。これにより、本発明の接着性物質を含有する層中の気体発生剤が他の本発明の接着性物質を含有しない層に移行することを防止することができる。

40

【0054】

接着性物質を含有する複数の層からなるテープであって、少なくとも一方の表面の層は、本発明の接着性物質を含有するものであるテープもまた、本発明の1つである。このように基材を有さないテープは自立テープともいわれる。接着性物質を含有する複数の層の表面部分にのみ気体発生剤が存在することから、自立テープの中心部分に気泡が発生することがなく凝集力の低下が防がれ糊残りなく被着体から剥離することが可能である。また、

50

一方の表面の層にのみに本発明の接着性物質を含有する場合には、該一方の被着体のみを剥離させることができる。

【0055】

表面の一部に粘着性を有する粘着剤層が形成されており、上記粘着剤層は本発明の接着性物質を含有する層であるテープもまた、本発明の1つである。このように部分的に接着性を有する粘着剤層が形成された粘着テープを用いることにより、被着体のうち特に脆弱で剥離時に損傷しやすい部分には粘着性を持たない表面と接するようにし、その他の比較的堅牢な部分でのみ接着を行うことにより、より被着体を損傷することなくテープを剥がすことができる。また、任意のパターンで粘着剤層を形成すれば、テープの接着力を自由に調節することができる。

10

【0056】

これらのテープに形成された本発明の接着性物質を含有する層には、外部に開口する非貫通孔又は貫通孔が形成されていることが好ましい。このような非貫通孔又は貫通孔により、気体発生剤から発生した気体は、より容易に接着性物質外へ放出することができる。上記非貫通孔が形成されている場合には、開口した側の面にのみ気体の放出が促進され、上記貫通孔が形成されている場合には、両側の面に気体の放出が促進される。

【0057】

(実施例1)

<接着性物質の調製>

下記の化合物を酢酸エチルに溶解させ、紫外線を照射して重合を行い、重量平均分子量70万のアクリル共重合体を得た。

20

【0058】

得られたアクリル共重合体を含む酢酸エチル溶液の樹脂固形分100重量部に対して、2-イソシアナトエチルアクリレート3.5重量部を加えて反応させ、更に、反応後の酢酸エチル溶液の樹脂固形分100重量部に対して、ペンタエリスリトールトリアクリレート20重量部、パーブチルD(日本油脂社製)0.5重量部、ポリイソシアネート0.3重量部を混合し粘着剤(7)の酢酸エチル溶液を調製した。

【0059】

ブチルアクリレート	79重量部
エチルアクリレート	15重量部
アクリル酸	1重量部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	5重量部
光重合開始剤	0.2重量部
(イルガキュア651、50%酢酸エチル溶液)	
ラウリルメルカプタン	0.01重量部

30

粘着剤(7)の酢酸エチル溶液の樹脂固形分100重量部に対して、グリシジルアジドポリマー100重量部を混合して、アジド化合物を含有する粘着剤(8)の酢酸エチル溶液を調製した。

【0060】

<粘着テープの作製>

40

粘着剤(7)の酢酸エチル溶液を、片面にコロナ処理を施した厚さ38 μ mの透明なPETフィルムのコロナ処理を施した面上に乾燥皮膜の厚さが約10 μ mとなるようにドクターナイフで塗工し、溶剤を揮発させ塗工溶液を乾燥させた。乾燥後の粘着剤層は乾燥状態で粘着性を示した。

【0061】

一方、粘着剤(8)の酢酸エチル溶液を、表面に離型処理が施された厚さ38 μ mPETフィルムに、パーコーターを用いての乾燥後の厚さが5 μ mとなるように塗工し、溶剤を揮発させ粘着剤層を乾燥させた。

【0062】

片面にコロナ処理を施したPETフィルム上に形成された粘着剤(7)層と、離型処理が

50

施されたPETフィルム上に形成された粘着剤(8)層とを貼り合わせた後、3日間40で養生して、粘着テープ5を得た。

【0063】

<粘着テープの貼付と剥離>

得られた粘着テープ5を石英ガラス板に貼り付けた。

この粘着テープ5を貼り付けた石英ガラス板を130に加熱して粘着剤(7)層及び粘着剤(8)層を重合硬化させた。次いで、180に加熱してガラス越しに接着界面を観察すると粘着剤がガラスから剥離している部分が多数観察された。粘着テープはガラス板から容易に剥離することができた。

【0064】

(実施例2)

<接着性物質の調製>

実施例1で作製した粘着剤(7)の酢酸エチル溶液の樹脂固形分100重量部に対して、2,2-アゾピス-(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)100重量部を混合して、アゾ化合物を含有する粘着剤(9)の酢酸エチル溶液を調製した。

【0065】

<粘着テープの作製>

粘着剤(7)の酢酸エチル溶液を、片面にコロナ処理を施した厚さ38μmの透明なPETフィルムのコロナ処理を施した面上に乾燥皮膜の厚さが約10μmとなるようにドクターナイフで塗工し、溶剤を揮発させ塗工溶液を乾燥させた。乾燥後の粘着剤層は乾燥状態で粘着性を示した。

【0066】

一方、粘着剤(9)の酢酸エチル溶液を、表面に離型処理が施された厚さ38μmPETフィルムに、バーコーターを用いての乾燥後の厚さが5μmとなるように塗工し、溶剤を揮発させ粘着剤層を乾燥させた。

【0067】

片面にコロナ処理を施したPETフィルム上に形成された粘着剤(7)層と、離型処理が施されたPETフィルム上に形成された粘着剤(9)層とを貼り合わせた後、3日間40で養生して、粘着テープ6を得た。

【0068】

<粘着テープの貼付と剥離>

得られた粘着テープ6を石英ガラス板に貼り付けた。

この粘着テープ6を貼り付けた石英ガラス板を130に加熱して粘着剤(7)層及び粘着剤(9)層を重合硬化させた。次いで、180に加熱してガラス越しに接着界面を観察すると粘着剤がガラスから剥離している部分が多数観察された。粘着テープはガラス板から容易に剥離することができた。

【0069】

【発明の効果】

本発明によれば、熱、衝撃及び超音波からなる群から選択した少なくとも1種の刺激を与えることにより被着体を損傷することなく容易に剥がすことができる接着性物質、これを用いた粘着テープ及び接着性物質の剥離方法を提供できる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 林 聡史
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 檀上 滋
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 大山 康彦
大阪府大阪市北区西天満 2 - 4 - 4 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 下村 和弘
埼玉県蓮田市黒浜 3 5 3 5 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 長谷川 剛
埼玉県蓮田市黒浜 3 5 3 5 積水化学工業株式会社内

審査官 小石 真弓

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 0 4 3 8 5 1 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 4 8 0 6 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 4 5 3 5 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 9 6 9 6 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 9 1 0 7 0 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 3 0 5 8 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J 1/00-201/10