

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5714349号  
(P5714349)

(45) 発行日 平成27年5月7日(2015.5.7)

(24) 登録日 平成27年3月20日(2015.3.20)

(51) Int.Cl.	F I
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z
C09J 183/04 (2006.01)	C09J 183/04
C09J 127/12 (2006.01)	C09J 127/12
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06
C09J 151/00 (2006.01)	C09J 151/00

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-17468 (P2011-17468)	(73) 特許権者	000111085 ニッタ株式会社
(22) 出願日	平成23年1月31日(2011.1.31)		大阪府大阪市浪速区桜川4丁目4番26号
(65) 公開番号	特開2012-158633 (P2012-158633A)	(74) 代理人	100104318 弁理士 深井 敏和
(43) 公開日	平成24年8月23日(2012.8.23)	(72) 発明者	室井 梓 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株 式会社奈良工場内
審査請求日	平成25年11月8日(2013.11.8)	(72) 発明者	仲野 真一 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株 式会社奈良工場内
		(72) 発明者	山下 幸志 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株 式会社奈良工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易剥離性粘着シートおよび易剥離性粘着テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種と、軟化点140以上の粘着付与剤とを混合してなり、前記側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度で粘着力が低下することを特徴とする易剥離性粘着シート。

【請求項2】

前記側鎖結晶性ポリマーが、反応性ポリシロキサン化合物および反応性フッ素化合物から選ばれる少なくとも1種と、側鎖結晶性ポリマーを構成する他のモノマーとの共重合体からなる請求項1記載の易剥離性粘着シート。

【請求項3】

前記ストレートシリコンオイルが、ジメチルシリコンオイルである請求項1または2記載の易剥離性粘着シート。

【請求項4】

前記非反応性シリコンオイルが、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイルおよびポリエーテル変性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の易剥離性粘着シート。

【請求項5】

貼着した被着体を、100～220の温度に曝した後、前記融点未満の温度で取り外す請求項1～4のいずれかに記載の易剥離性粘着シート。

## 【請求項 6】

基材フィルムの少なくとも片面に粘着剤層を設けてなり、

該粘着剤層が、側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも 1 種と、軟化点 140 以上の粘着付与剤とを混合してなり、前記側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度で粘着力が低下することを特徴とする易剥離性粘着テープ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、易剥離性を有する粘着シートおよび粘着テープに関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

発光素子（LED）やフラットパネルディスプレイ（FPD）等の製造工程において、ガラス、プラスチック等からなる基板の固定に粘着シートや粘着テープを用いれば、基板を効率よく加工することができてよいと考えられる。

## 【0003】

しかし、粘着シート等の粘着面が一般的なアクリル系粘着剤からなる場合には、剥離し難いという問題がある。近時、前記基板は大型化および薄型化の傾向にあり、強度が低下している。そのため、一般的なアクリル系粘着剤では、剥離時に基板に掛かる負荷が大きく、該基板を破損してしまう。

20

## 【0004】

また、LEDやFPD等の製造工程では、雰囲気温度が高温（例えば100以上）になることがある。上述した剥離し難いという問題は、粘着シート等とともに高温雰囲気下に曝された基板から粘着シート等を剥離する場合に顕著である。

## 【0005】

一方、本出願人は、粘着力を熱により可逆的に制御できる粘着テープとして、先に特許文献1に記載のような粘着テープを開発した。該粘着テープは、粘着剤層が側鎖結晶性ポリマーを含有しており、該側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度にまで冷却処理をすると、側鎖結晶性ポリマーが結晶化することによって粘着力が低下する。したがって、特許文献1に記載されている粘着テープを用いれば、剥離時に基板に掛かる負荷を小さくできる。

30

しかし、特許文献1に記載されている粘着テープを用いても、剥離時に基板を破損することがあった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開平9-251923号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

40

本発明の課題は、たとえ高温雰囲気下の工程を経たとしても、剥離が容易な易剥離性粘着シートおよび易剥離性粘着テープを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下の構成からなる解決手段を見出し、本発明を完成するに至った。

(1) 側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも 1 種とを混合してなり、前記側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度で粘着力が低下することを特徴とする易剥離性粘着シート。

(2) 前記側鎖結晶性ポリマーが、反応性ポリシロキサン化合物および反応性フッ素化

50

合物から選ばれる少なくとも1種と、側鎖結晶性ポリマーを構成する他のモノマーとの共重合体からなる前記(1)記載の易剥離性粘着シート。

(3)前記ストレートシリコンオイルが、ジメチルシリコンオイルである前記(1)または(2)記載の易剥離性粘着シート。

(4)前記非反応性シリコンオイルが、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイルおよびポリエーテル変性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種である前記(1)~(3)のいずれかに記載の易剥離性粘着シート。

(5)軟化点140以上の粘着付与剤をさらに混合する前記(1)~(4)のいずれかに記載の易剥離性粘着シート。

(6)貼着した被着体を、100~220の温度に曝した後、前記融点未満の温度で取り外す前記(1)~(5)のいずれかに記載の易剥離性粘着シート。

(7)基材フィルムの少なくとも片面に粘着剤層を設けてなり、該粘着剤層が、側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種とを混合してなり、前記側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度で粘着力が低下することを特徴とする易剥離性粘着テープ。

#### 【0009】

なお、本発明における前記「オイル」は、常温(23)で液体のみに限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない限りにおいて、常温で固体をも含む概念である。

また、本発明における前記「シート」は、シート状のみに限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない限りにおいて、シート状ないしフィルム状をも含む概念である。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、側鎖結晶性ポリマーにストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種を混合しているため、側鎖結晶性ポリマーが結晶化することによる粘着力の低下に加えて、特定のシリコンオイルに起因する離型性も加わる。したがって、本発明によれば、粘着力を十分に低下させることができるので、被着体からの剥離を容易に行うことができるという効果がある。

#### 【0011】

また、高温雰囲気下の工程を経ると、雰囲気温度が下がった際に、いわゆるアンカー効果が発現し、粘着シートの粘着力が初期粘着力よりも高くなるので剥離不良を生じ易い。本発明には、上述の通り、ストレートシリコンオイルや非反応性シリコンオイルが混合されているので、その表面には、これらのシリコンオイルが適度な割合で存在する。したがって、本発明によれば、たとえ高温雰囲気下の工程を経てアンカー効果が発現したとしても、表面に存在する特定のシリコンオイルを介してアンカー効果が発現するようになるので、その効果を小さくすることができ、被着体からの剥離を容易に行うことができる。しかも、側鎖結晶性ポリマーの相変化を利用するものであるため、繰り返し使用することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

<易剥離性粘着シート>

(側鎖結晶性ポリマー)

本発明にかかる易剥離性粘着シート(以下、「粘着シート」と言うことがある。)は、側鎖結晶性ポリマーを含むものである。該側鎖結晶性ポリマーは、融点未満の温度で結晶化しかつ融点以上の温度で流動性を示すポリマーである。すなわち、側鎖結晶性ポリマーは、温度変化に対応して結晶状態と流動状態とを可逆的に起こすポリマーである。

#### 【0013】

前記粘着シートは、前記融点未満の温度で側鎖結晶性ポリマーが結晶化した際に粘着力が低下する割合で側鎖結晶性ポリマーを含んでいる。つまり、前記粘着シートは、側鎖結晶性ポリマーを主成分として含むものである。これにより、被着体から粘着シートを剥離する際には、粘着シートを側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度に冷却すれば、側鎖結晶

10

20

30

40

50

性ポリマーが結晶化することによって粘着力が低下する。また、粘着シートを側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度に加熱すれば、側鎖結晶性ポリマーが流動性を示すことによって粘着力が回復するので、繰り返し使用することができる。

【0014】

前記融点とは、ある平衡プロセスにより、最初は秩序ある配列に整合されていた重合体の特定部分が無秩序状態となる温度を意味し、示差熱走査熱量計(DSC)により10/分の測定条件で測定して得られる値である。前記融点としては0以上、好ましくは10~60であるのがよい。前記融点を所定の値とするには、側鎖結晶性ポリマーの組成等を変えることによって任意に行うことができる。

【0015】

前記側鎖結晶性ポリマーの組成としては、例えば炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート20~100重量部と、炭素数1~6のアルキル基を有する(メタ)アクリレート0~70重量部と、極性モノマー0~10重量部とを重合させて得られる重合体等が挙げられる。

【0016】

前記炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えばセチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等の炭素数16~22の線状アルキル基を有する(メタ)アクリレートが挙げられ、前記炭素数1~6のアルキル基を有する(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、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、前記極性モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有エチレン不飽和単量体；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、2-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有するエチレン不飽和単量体等が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0017】

重合方法としては、特に限定されるものではなく、例えば溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が採用可能である。例えば溶液重合法を採用する場合には、前記で例示したモノマーを溶剤に混合し、40~90程度で2~10時間程度攪拌することによって前記モノマーを重合させることができる。

【0018】

側鎖結晶性ポリマーの重量平均分子量は100,000以上、好ましくは300,000~900,000であるのがよい。前記重量平均分子量があまり小さいと、被着体から粘着シートを剥離する際に粘着シートが被着体上に残る、いわゆる糊残りが多くなるおそれがある。また、前記重量平均分子量があまり大きいと、側鎖結晶性ポリマーを融点未満の温度にしても結晶化し難くなるので、粘着力が低下し難くなる。前記重量平均分子量は、側鎖結晶性ポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、得られた測定値をポリスチレン換算した値である。

【0019】

一方、前記側鎖結晶性ポリマーは、反応性ポリシロキサン化合物および反応性フッ素化合物から選ばれる少なくとも1種と、側鎖結晶性ポリマーを構成する他のモノマーとの共重合体からなるのが好ましい。これにより、粘着シートを側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度に冷却すれば、側鎖結晶性ポリマーによる粘着力の低下に加えて、ポリシロキサン化合物やフッ素化合物に起因する離型性も加わるので、粘着力を十分に低下させることができ、被着体からの剥離をより容易に行うことができる。

【0020】

前記反応性ポリシロキサン化合物とは、反応性を示す官能基を有し、かつ主鎖にシロキサン結合を有するポリシロキサン化合物のことを意味する。前記反応性を示す官能基としては、例えばビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、(メタ)アクリロイル基、(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリロキシ基等のエチレン性不飽和二重結合を有する基；エポキシ基（グリシジル基およびエポキシシクロアルキル基を含む）、メルカプト基、カルビノール基、カルボキシル基、シラノール基、フェノール基、アミノ基、水酸基等が挙げられる。

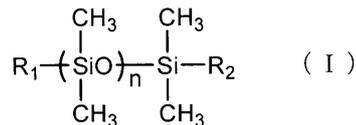
【 0 0 2 1 】

これらの官能基は、主鎖が有する側鎖に導入してもよく、主鎖の両末端または片末端に導入してもよい。すなわち、反応性ポリシロキサン化合物は、導入される官能基の結合位置によって、いわゆる側鎖型、両末端型、片末端型および側鎖両末端型の4種類が挙げられ、特に、優れた離型性が得られる上で片末端型、すなわち片末端反応性ポリシロキサン化合物が好ましい。

【 0 0 2 2 】

片末端反応性ポリシロキサン化合物の具体例としては、下記一般式（I）で表される変性ポリジメチルシロキサン化合物等が挙げられる。

【化1】



[ 式中、 $R_1$ はアルキル基を示す。 $R_2$ は基： $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}^3$  - または  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}^3$  - (式中、 $R^3$ はアルキレン基を示す。)を示す。 $n$ は5～200の整数を示す。]

【 0 0 2 3 】

前記一般式（I）中、 $R_1$ はアルキル基を示し、該アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基が挙げられる。

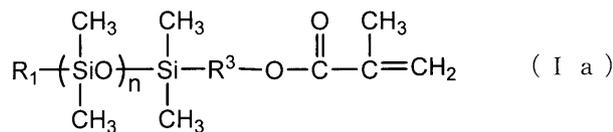
【 0 0 2 4 】

また、前記一般式（I）中、 $R_2$ は基： $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}^3$  - または  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}^3$  - (式中、 $R^3$ はアルキレン基を示す。)を示し、前記アルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキレン基等が挙げられる。前記一般式（I）中、 $n$ は5～200の整数を示す。

【 0 0 2 5 】

前記一般式（I）で表される変性ポリジメチルシロキサン化合物の具体例としては、下記一般式（Ia）で表される化合物等が挙げられる。

【化2】



[ 式中、 $R_1$ 、 $R^3$ 、 $n$ は、前記と同じである。]

【 0 0 2 6 】

変性ポリジメチルシロキサン化合物は、市販のものをを用いることができ、具体例としては、例えばいずれも信越化学工業（株）製の片末端反応性シリコーンオイル「X-22-2404」、「X-24-8201」、「X-22-174DX」、「X-22-2426」等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

一方、前記反応性フッ素化合物とは、反応性を示す官能基を有するフッ素化合物のことを意味する。前記反応性を示す官能基としては、前記反応性ポリシロキサン化合物で例示

10

20

30

40

50

したのと同じ官能基が挙げられる。

【0028】

前記反応性フッ素化合物の具体例としては、下記一般式(II)で表される化合物等が挙げられる。

【化3】



[式中、 $R_4$ は基： $CH_2=CHCOOR^5$  - または  $CH_2=C(CH_3)COOR^5$  - (式中、 $R^5$ はアルキレン基を示す。)を示す。]

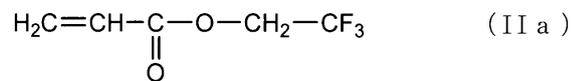
【0029】

前記一般式(II)中、 $R_4$ は基： $CH_2=CHCOOR^5$  - または  $CH_2=C(CH_3)COOR^5$  - (式中、 $R^5$ はアルキレン基を示す。)を示し、前記アルキレン基としては、前記一般式(I)で例示したのと同じアルキレン基が挙げられる。

【0030】

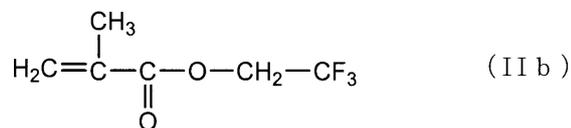
また、前記一般式(II)で表される化合物の具体例としては、下記式(IIa)、(IIb)で表される化合物等が挙げられる。

【化4】



10

20



【0031】

反応性フッ素化合物は、市販のものを用いることができ、具体例としては、例えばいずれも大阪有機化学工業(株)製の「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」、「ビスコート4F」、「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、共栄社化学(株)製の「ライトエステルM-3F」等が挙げられる。

30

【0032】

側鎖結晶性ポリマーを構成する前記他のモノマーとしては、反応性ポリシロキサン化合物等を共重合していない上述した側鎖結晶性ポリマーで例示したのと同じ炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート、炭素数1~6のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、極性モノマー等が挙げられる。

【0033】

反応性ポリシロキサン化合物や反応性フッ素化合物を共重合させる場合の側鎖結晶性ポリマーの組成としては、前記反応性ポリシロキサン化合物および反応性フッ素化合物から選ばれる少なくとも1種と、側鎖結晶性ポリマーを構成する前記他のモノマーとを、重量比で1:99~20:80、好ましくは1:99~10:90の割合で重合させた共重合体がよい。

40

【0034】

また、前記反応性ポリシロキサン化合物および反応性フッ素化合物から選ばれる少なくとも1種を1~20重量部、好ましくは1~10重量部と、前記炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート10~99重量部、好ましくは20~99重量部と、前記炭素数1~6のアルキル基を有する(メタ)アクリレート0~60重量部と、前記極性モノマー0~10重量部と、を重合させた共重合体が好ましい。特に、炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレートの割合を多くすると、易剥離性が向上する傾向にあるので好ましい。その他の構成は、反応性ポリシロキサン化合物等を

50

共重合していない上述した側鎖結晶性ポリマーと同様である。

【0035】

(ストレートシリコンオイル・非反応性シリコンオイル)

本発明にかかる粘着シートは、上述した側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種とを混合してなる。これにより、側鎖結晶性ポリマーが結晶化することによる粘着力の低下に加えて、ストレートシリコンオイルや非反応性シリコンオイル(以下、「シリコンオイル」と言うことがある。)に起因する離型性も加わるので、粘着力を十分に低下させることができ、被着体からの剥離を容易に行うことができる。

【0036】

また、本発明の粘着シートは、貼着した被着体を100~220の温度に曝した後、前記融点未満の温度で取り外すようにして使用するのに適している。すなわち、粘着シートは、その用途によっては、被着体を貼着した状態で100~220の温度に曝されることがある。このような高い温度に粘着シートを曝すと、粘着シートが柔軟になって被着体表面に存在する凹凸形状によく追従するようになる。その結果、雰囲気温度が下がった際に、いわゆるアンカー効果が発現し、粘着シートの粘着力が初期粘着力よりも高くなる。それゆえ、粘着シートが一般的なアクリル系粘着剤からなる場合には、剥離不良を生じることが多い。また、粘着シートが側鎖結晶性ポリマーからなる場合においても、剥離不良を生じることがある。

【0037】

本発明の粘着シートには、ストレートシリコンオイルや非反応性シリコンオイルが混合されているので、その表面には、これらのシリコンオイルが適度な割合で存在する。ストレートシリコンオイルや非反応性シリコンオイルは、耐熱性に優れているので、100~220の温度に曝されても、分解され難い。それゆえ、本発明の粘着シートが100~220の温度に曝されてアンカー効果が発現したとしても、粘着シート表面に存在するシリコンオイルを介してアンカー効果が発現するようになるので、その効果を小さくすることができる。すなわち、本発明の粘着シートは、高温雰囲気下の工程を経ることによって発生するアンカー効果を小さくすることができ、さらに側鎖結晶性ポリマーによる粘着力の低下に加えて、シリコンオイルに起因する離型性も加わるので、高温雰囲気下の工程を経たとしても、被着体を簡単に取り外すことができる。被着体としては、LEDやFPD等における大型化および薄型化されたガラス、プラスチック等からなる基板が好適である。

【0038】

ここで、粘着シートの耐熱性が不十分であると、高温雰囲気下の工程において、基板の熱膨張に起因する反りや、粘着剤中の水分・残留溶剤等の揮発による反り・浮き応力等に対応することができず、粘着面と基板との間で剥離を生じるおそれがある。そのため、粘着シートは、十分な耐熱性を備えているのが望ましい。本発明の粘着シートに含まれるストレートシリコンオイルや非反応性シリコンオイルは、100~220の温度雰囲気下では適度な粘性を有する液体であり、それゆえ側鎖結晶性ポリマーの有する耐熱性を阻害し難く、該耐熱性を維持することができる。

【0039】

前記ストレートシリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル等が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、ジメチルシリコンオイルが特に好ましい。ストレートシリコンオイルは、市販のものを用いることができ、具体例としては、例えば信越化学工業(株)製の「KF-96」等が挙げられる。

【0040】

前記非反応性シリコンオイルとしては、例えばフロロアルキル変性シリコンオイル、長鎖アルキル変性シリコンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル、高級脂肪酸アミド変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル(両末端型)、

10

20

30

40

50

フェニル変性シリコンオイル（側鎖型）、ポリエーテル長鎖アルキルアラキル変性シリコンオイル（側鎖型）、アラキル変性シリコンオイル（側鎖型）等が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイルおよびポリエーテル変性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種であるのが特に好ましい。

【0041】

非反応性シリコンオイルは、市販のものを用いることができ、具体例としては、例えばいずれも信越化学工業（株）製の「X-22-821」、「X-22-7322」、「KF-910」、「KF-3935」、「KF-6004」、「KF-50-300CS」、「X-22-2516」、「KF-410」等が挙げられる。

10

【0042】

前記シリコンオイルの割合は、側鎖結晶性ポリマー100重量部に対して5～50重量部であるのが好ましく、5～30重量部であるのがより好ましい。シリコンオイルの割合があまり少ないと、シリコンオイルによる効果が得られ難く、粘着シートの易剥離性が低下するおそれがある。また、シリコンオイルの含有量があまり多いと、相対的に側鎖結晶性ポリマーの割合が少なくなり、粘着シートの粘着力が低下し、加工時に被着体を固定し難くなるので好ましくない。

【0043】

（粘着付与剤）

一方、粘着シートには、上述した側鎖結晶性ポリマーおよびシリコンオイルに加えて、粘着付与剤をさらに混合するのが好ましい。該粘着付与剤の軟化点としては、140以上であるのが好ましく、150以上であるのがより好ましい。これにより、粘着シートの耐熱性を向上させることができる。軟化点の上限値としては、特に限定されないが、あまり高軟化点の粘着付与剤は調製困難であることから、通常、170以下、好ましくは165以下である。前記軟化点は、JIS K 5902に規定される環球法に従って測定される値である。

20

【0044】

粘着付与剤の組成としては、例えばロジン系樹脂、テルペン系樹脂、炭化水素系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール系樹脂、ケトン系樹脂等が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。例示したこれらの粘着付与剤のうち、上述した側鎖結晶性ポリマーとの相溶性に優れる上で、ロジン系樹脂が好ましい。

30

【0045】

前記ロジン系樹脂としては、例えばロジン誘導体等が挙げられ、該ロジン誘導体としては、例えばガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の未変性ロジン（生ロジン）をアルコール類によりエステル化したロジンのエステル化合物や、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン等の変性ロジンをアルコール類によりエステル化した変性ロジンのエステル化合物等のロジンエステル類；未変性ロジン、変性ロジンや、各種ロジン誘導体等のロジン類の金属塩；未変性ロジン、変性ロジンや、各種ロジン誘導体等にフェノールを酸触媒で付加させて熱重合することにより得られるロジンフェノール樹脂等が挙げられる。

40

【0046】

例示したこれらのロジン誘導体のうち、重合ロジンエステルが特に好ましい。該重合ロジンエステルは、市販のものを用いることができ、具体例としては、例えば荒川化学工業（株）製の「ペンセルD-160」等が挙げられる。

【0047】

粘着付与剤の含有量としては、側鎖結晶性ポリマー100重量部に対して10～30重量部であるのが好ましい。粘着付与剤の含有量があまり少ないと、粘着付与剤による効果が得られ難く、粘着シートの耐熱性を十分に向上できないおそれがある。また、粘着付与剤の含有量があまり多いと、相対的に側鎖結晶性ポリマーの割合が少なくなり、粘着シートの凝集力が低下して、耐熱性が低下するおそれがある。

【0048】

50

前記粘着シートの厚さとしては、10～400 μmであるのが好ましい。粘着シートの厚さがあまり薄いと、粘着力が低下し、加工時に被着体を固定し難くなるので好ましくない。また、粘着シートの厚さがあまり大きいと、粘着シートの厚さにバラツキを生じるおそれがあるので好ましくない。

【0049】

粘着シートの両面には、離型処理を施したフィルム、すなわち離型フィルムを設けるのが好ましい。離型フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート等からなるフィルム表面に、シリコン等の離型剤を塗布したものが挙げられる。粘着シートの両面に離型フィルムを設けるには、例えば側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種とを溶剤に加えた塗布液を、離型フィルム上に塗布して乾燥させて粘着シートを得、この粘着シートの表面に離型フィルムを配置すればよい。

10

【0050】

前記塗布液には、例えば架橋剤、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を添加することができる。前記塗布は、一般的にナイフコーター、ロールコーター、カレンダーコーター、コンマコーター等により行うことができる。また、塗工厚みや塗布液の粘度によっては、グラビアコーター、ロッドコーター等により行うこともできる。なお、粘着シートは、前記塗布の他、例えば押し出し成形やカレンダー加工によってシート状に成形することもできる。

【0051】

<易剥離性粘着テープ>

次に、本発明にかかる易剥離性粘着テープ（以下、「粘着テープ」と言うことがある。）について説明する。本発明にかかる粘着テープは、基材フィルムの少なくとも片面に粘着剤層を設けてなる。該粘着剤層は、側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種とを混合してなり、前記側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度で粘着力が低下する。したがって、本発明の粘着テープは、上述した本発明の粘着シートと同様の効果を奏するとともに、基材フィルムを含む分、粘着シートよりも剛性が高く、取り扱い性に優れるという効果を奏する。

20

【0052】

前記基材フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンポリプロピレン共重合体、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムが挙げられる。これらのうち、100～220の温度に曝されても熱変形し難い耐熱性を有するものが好ましい。

30

【0053】

前記基材フィルムは、単層体または複層体からなるものであってもよく、厚さは、通常、25～250 μm程度である。基材フィルムの表面には、粘着剤層に対する密着性を向上させるため、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、ブラスト処理、ケミカルエッチング処理、プライマー処理等の表面処理を施すことができる。

【0054】

基材フィルムの片面に粘着剤層を設けるには、上述した側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種とを溶剤に加えた塗布液を、基材フィルムの片面に塗布して乾燥させればよい。粘着剤層の厚さはとしては、5～60 μmであるのが好ましく、10～60 μmであるのがより好ましく、10～40 μmであるのがさらに好ましい。

40

【0055】

前記粘着テープは、基材フィルムの他面にも粘着剤層を設けて両面粘着テープの形態で使用することができる。他面の粘着剤層としては、特に限定されるものではなく、例えば片面の粘着剤層と同様に、側鎖結晶性ポリマーと、ストレートシリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種とを混合してなる粘着剤層を用いる

50

こともできる。この場合、片面の粘着剤層と他面の粘着剤層とは、その組成や厚さが互いに同じであってもよいし、異なってもよい。

【0056】

以下、合成例および実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の合成例および実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の説明で「部」は重量部を意味する。

【0057】

(合成例1)

ベヘニルアクリレート(日油社製)を45部、メチルアクリレート(日本触媒社製)を45部、アクリル酸を5部、反応性ポリシロキサン化合物を5部、およびパーブチルND(日油社製)を0.3部の割合で、それぞれ酢酸エチル230部に加えて混合し、55で4時間攪拌して、これらのモノマーを重合させた。得られた共重合体の重量平均分子量は630,000、融点は55であった。なお、反応性ポリシロキサン化合物には、前記一般式(Ia)で表される信越化学工業(株)製の「X-22-174DX」を用いた。

10

【0058】

(合成例2)

ベヘニルアクリレート(日油社製)を45部、メチルアクリレート(日本触媒社製)を50部、アクリル酸を5部、およびパーブチルND(日油社製)を0.3部の割合で、それぞれ酢酸エチル230部に加えて混合し、55で4時間攪拌して、これらのモノマーを重合させた。得られた共重合体の重量平均分子量は690,000、融点は55であった。

20

【0059】

合成例1,2の各共重合体を表1に示す。なお、前記重量平均分子量は、共重合体をGPCで測定し、得られた測定値をポリスチレン換算した値である。前記融点は、DSCを用いて10/分の測定条件で測定した値である。

【0060】

【表 1】

	モノマーの配合		重量平均 分子量	融点 (°C)
	組成 <sup>1)</sup>	比率		
合成例1	C22A/C1A/AA/反応性ポリシロキサン化合物	45/45/5/5	630,000	55
合成例2	C22A/C1A/AA	45/50/5	690,000	55

1) C22A: ベヘニルアクリレート、C1A: メチルアクリレート、AA: アクリル酸  
 反応性ポリシロキサン化合物: 一般式(1a)で表される信越化学工業(株)製の「X-22-174DX」

## 【0061】

[ 実施例 1 ~ 8 および 比較例 1 ~ 4 ]

< 粘着シートの作製 >

粘着シートの作製に用いたシリコーンオイルおよび粘着付与剤は、次の通りである。

- ・ ストレートシリコーンオイル: 25 における動粘度が  $300 \text{ mm}^2 / \text{s}$  である信越化学工業(株)製のジメチルシリコーンオイル「KF-96」を用いた。
- ・ 非反応性シリコーンオイル(a): 信越化学工業(株)製のポリエーテル変性シリコーンオイル(両末端型)「KF-6004」を用いた。
- ・ 非反応性シリコーンオイル(b): 信越化学工業(株)製の高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル「KF-910」を用いた。
- ・ 粘着付与剤: 軟化点が 150 以上である荒川化学工業(株)製の重合ロジンエステル「ペンセルD-160」を用いた。

## 【0062】

10

20

30

40

50

上述した共重合体、シリコンオイルおよび粘着付与剤を表2に示す組み合わせで用いて、粘着シートを作製した。具体的には、まず、前記合成例1, 2で得た各共重合体を、酢酸エチルを用いて固形分が30%になるよう調整して共重合体溶液をそれぞれ得た。ついで、これらの共重合体溶液に対して表2に示す組み合わせでシリコンオイル、粘着付与剤を添加し、塗布液を得た。

【0063】

なお、シリコンオイルの添加量は、共重合体溶液100部に対して固形分換算で10部の割合にした。また、粘着付与剤の添加量は、共重合体溶液100部に対して固形分換算で20部の割合にした。

【0064】

得られた塗布液を離型フィルム上に塗布して100 で10分間加熱して乾燥させ、厚さ25 $\mu$ mの粘着シートを得た。なお、前記離型フィルムには、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面にシリコンを塗布した厚さ50 $\mu$ mのものを用いた。

【0065】

<評価>

得られた粘着シートについて、180 $^{\circ}$ 剥離強度を評価した。評価方法を以下に示すとともに、その結果を表2に示す。

【0066】

(180 $^{\circ}$ 剥離強度)

得られた粘着シートについて、80、200 および23 の各雰囲気温度における180 $^{\circ}$ 剥離強度をJIS Z0237に準拠して測定した。具体的には、まず、剥離フィルムを取外した粘着シートを介して、厚さ25 $\mu$ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製の「100H」)を以下の条件でガラス製の台座上に貼着した。ついで、貼着したポリイミドフィルムを、ロードセルを用いて300mm/分の速度で180 $^{\circ}$ 剥離した。

【0067】

(80)

80の雰囲気温度で粘着シートを介してポリイミドフィルムを台座に貼着して20分間静置した後、180 $^{\circ}$ 剥離した。

【0068】

(200)

80の雰囲気温度で粘着シートを介してポリイミドフィルムを台座に貼着し、雰囲気温度を200に上げ、この雰囲気温度で20分間静置した後、180 $^{\circ}$ 剥離した。

【0069】

(23)

80の雰囲気温度で粘着シートを介してポリイミドフィルムを台座に貼着し、雰囲気温度を200に上げ、この雰囲気温度で20分間静置した後、雰囲気温度を23に下げ、この雰囲気温度で20分間静置した後、180 $^{\circ}$ 剥離した。

【0070】

また、各雰囲気温度における破壊状態を目視にて評価した。表2中、「転写」は、粘着シートと台座との間で剥離したことを示す。また、「界面破壊」は、ポリイミドフィルムと粘着シートとの間で剥離したことを示す。「凝集破壊」は、粘着シートが破壊されたことを示す。

【0071】

10

20

30

40

【 表 2 】

	粘着シート				180° 剥離強度					
	側鎖結晶性ポリマー		粘着 付与剤	ストレートシリコーンオイル 非反応性シリコーンオイル	80°C		200°C		23°C <sup>1)</sup>	
	組成	反応性 ホリロキサ化合物			(N/25mm)	破壊状態	(N/25mm)	破壊状態	(N/25mm)	破壊状態
			破壊状態	(N/25mm)						
実施例 1	合成例 2	なし	なし	なし	0.75	界面破壊	0.06	界面破壊	0.37	界面破壊
実施例 2	合成例 1	あり	なし	なし	1.82	界面破壊	0.07	界面破壊	0.31	界面破壊
実施例 3	合成例 2	なし	あり	あり	0.62	界面破壊	0.19	界面破壊	0.29	界面破壊
実施例 4	合成例 1	あり	あり	あり	1.74	界面破壊	0.24	凝集破壊	0.24	界面破壊
実施例 5	合成例 1	あり	なし	非反応性シリコーンオイル(a)	1.52	界面破壊	0.10	界面破壊	0.28	界面破壊
実施例 6	合成例 2	なし	なし	非反応性シリコーンオイル(a)	0.80	界面破壊	0.07	界面破壊	0.32	界面破壊
実施例 7	合成例 1	あり	あり	非反応性シリコーンオイル(b)	1.46	界面破壊	0.09	界面破壊	0.26	界面破壊
実施例 8	合成例 2	なし	なし	非反応性シリコーンオイル(b)	0.74	界面破壊	0.08	界面破壊	0.30	界面破壊
比較例 1	合成例 1	あり	なし	—	0.98	界面破壊	0.08	転写	0.67	界面破壊
比較例 2	合成例 1	あり	あり	—	0.76	界面破壊	0.17	界面破壊	0.72	界面破壊
比較例 3	合成例 2	なし	なし	—	0.86	転写	<0.05	転写	3.61	界面破壊
比較例 4	合成例 2	なし	なし	—	0.71	転写	0.15	転写	4.07	界面破壊

1) 80°Cおよび200°Cの順に温度を変化させた後の23°Cである。

【 0 0 7 2 】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 8 は、側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度であ

10

20

30

40

50

る23の180°剥離強度において、比較例1～4よりも粘着力が低下しているのがわかる。しかも、この23は、200という高温雰囲気下を経た後の23である。したがって、本発明によれば、たとえ高温雰囲気下の工程を経たとしても、容易に剥離可能であるのがわかる。また、軟化点140以上の粘着付与剤を混合すると、200の180°剥離強度が向上する結果を示した。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 M  
B 3 2 B 27/00 1 0 1

(72)発明者 河原 伸一郎  
奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株式会社奈良工場内

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開2009-067824(JP,A)  
特開2004-296549(JP,A)  
特開平03-170579(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 J 7 / 0 2  
B 3 2 B 2 7 / 0 0  
C 0 9 J 1 1 / 0 6  
C 0 9 J 1 2 7 / 1 2  
C 0 9 J 1 5 1 / 0 0  
C 0 9 J 1 8 3 / 0 4