

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7053992号

(P7053992)

(45)発行日 令和4年4月13日(2022.4.13)

(24)登録日 令和4年4月5日(2022.4.5)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K 3/18 (2006.01)

C 0 9 K 3/18

C 0 8 F 220/18 (2006.01)

C 0 8 F 220/18

C 0 8 J 5/18 (2006.01)

C 0 8 J 5/18

C E Y

C 0 8 K 5/29 (2006.01)

C 0 8 K 5/29

C 0 8 L 33/06 (2006.01)

C 0 8 L 33/06

請求項の数 2 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-56074(P2018-56074)
 (22)出願日 平成30年3月23日(2018.3.23)
 (65)公開番号 特開2019-167440(P2019-167440
 A)
 (43)公開日 令和1年10月3日(2019.10.3)
 審査請求日 令和2年12月9日(2020.12.9)

(73)特許権者 000224123
 藤倉化成株式会社
 東京都板橋区蓮根三丁目20番7号
 (74)代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74)代理人 100126882
 弁理士 五十嵐 光永
 (74)代理人 100160093
 弁理士 小室 敏雄
 (74)代理人 100169764
 弁理士 清水 雄一郎
 (72)発明者 筒井 耕介
 埼玉県久喜市桜田5丁目13番1号 藤
 倉化成株式会社 開発研究所内
 (72)発明者 小川 健

最終頁に続く

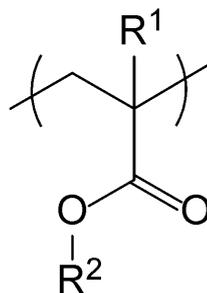
(54)【発明の名称】 剥離剤組成物及び剥離シート

(57)【特許請求の範囲】

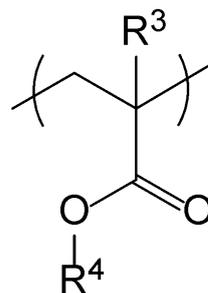
【請求項1】

下記式1で表される構成単位(A)と、下記式2で表される構成単位(B)と、下記式3で表される構成単位(C)とを有し、
全構成単位の合計を100質量%としたときに、前記構成単位(A)の割合が60~99.4質量%、前記構成単位(B)の割合が0.5~20質量%、前記構成単位(C)の割合が0.1~10質量%であり、
重量平均分子量が2000~30000であるアクリル共重合体と、
架橋剤とを含む剥離剤組成物。

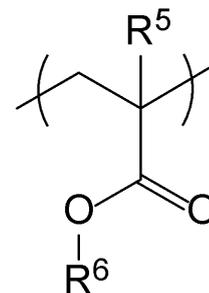
【化1】



式 1



式 2



式 3

(式中、R¹、R³及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R²は、炭素数8～28の直鎖又は分岐の炭化水素基を表し、R⁴は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭化水素基、又は水素原子を表し、R⁶は、炭化フッ素基を表す。)

【請求項2】

基材の少なくとも一方の面に、請求項1に記載の剥離剤組成物から形成された剥離層を有する剥離シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル共重合体、剥離剤組成物及び剥離シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体デバイスの製造工程等において粘着シートが用いられている。粘着シートの粘着層には通常、粘着層を保護するために、剥離層を有する剥離シートが積層されている。剥離層を形成する剥離剤としては、剥離力が軽い(小さい)点から、シリコン系化合物を含むシリコン系剥離剤が一般的に用いられている。しかし、シリコン系剥離剤は、シリコン系化合物が粘着層に移行して粘着層を汚染しやすい問題がある。そこで、シリコン系化合物を含まない非シリコン系剥離剤が求められる。

【0003】

非シリコン系剥離剤として、長鎖アルキル基を有するアクリル系樹脂を含むアクリル系剥離剤が知られている。しかし、アクリル系剥離剤は一般に、シリコン系剥離剤に比べて剥離力が重い(大きい)問題がある。

そこで、以下のような剥離剤組成物が提案されている。

(1) 特定の式で表される、炭素数12～28の長鎖アルキル基を有する構成単位を有するポリ(メタ)アクリル酸エステルと、液状ポリマーと、架橋剤とを含み、ポリ(メタ)アクリル酸エステル及び液状ポリマーの少なくとも一方が反応性官能基を有する剥離剤組成物(特許文献1)。

(2) 主鎖炭素数16～28の直鎖又は分岐脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、主鎖炭素数4～14の直鎖又は分岐脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、(メタ)アクリル酸及び反応性官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも一方とを反応させて得られるプレポリマー、及びポリオール化合物等からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物(架橋剤)を含む剥離剤原料組成物(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2007-137940号公報

特開2017-125091号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1又は2の剥離剤組成物を用いると、剥離層に架橋構造が導入されることで、剥離層の剥離力が軽減される。しかし、特許文献1又は2の剥離剤組成物から形成される剥離層の剥離性は未だ充分ではない。

【0006】

本発明は、剥離性に優れた剥離層を形成できる剥離剤組成物が得られるアクリル共重合体、並びに剥離性に優れた剥離層を形成できる剥離剤組成物及びこれを用いた剥離シートの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

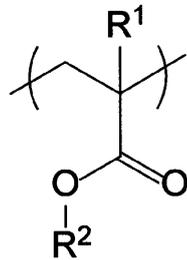
【 0 0 0 7 】

本発明は、以下の態様を有する。

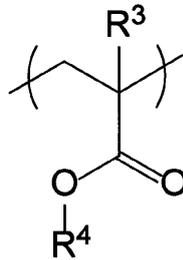
〔 1 〕 下記式 1 で表される構成単位 (A) と、下記式 2 で表される構成単位 (B) と、下記式 3 で表される構成単位 (C) とを有し、重量平均分子量が 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 であるアクリル共重合体。

【 0 0 0 8 】

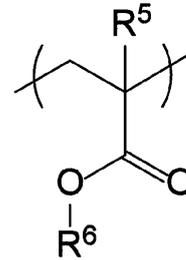
【 化 1 】



式 1



式 2



式 3

10

【 0 0 0 9 】

(式中、R 1、R 3 及び R 5 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R 2 は、炭素数 8 ~ 2 8 の直鎖又は分岐の炭化水素基を表し、R 4 は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する炭化水素基、又は水素原子を表し、R 6 は、炭化フッ素基を表す。)

20

〔 2 〕 全構成単位の合計を 1 0 0 質量%としたときに、前記構成単位 (A) の割合が 6 0 ~ 9 9 . 4 質量%、前記構成単位 (B) の割合が 0 . 5 ~ 2 0 質量%、前記構成単位 (C) の割合が 0 . 1 ~ 1 0 質量%である前記〔 1 〕のアクリル共重合体。

〔 3 〕 前記〔 1 〕又は〔 2 〕のアクリル共重合体と、架橋剤とを含む剥離剤組成物。

〔 4 〕 基材の少なくとも一方の面に、前記〔 3 〕の剥離剤組成物から形成された剥離層を有する剥離シート。

【 発明の効果 】

30

【 0 0 1 0 】

本発明のアクリル共重合体によれば、剥離性に優れた剥離層を形成できる剥離剤組成物が得られる。

本発明の剥離剤組成物によれば、剥離性に優れた剥離層を形成できる。

本発明の剥離シートが有する剥離層は、剥離性に優れる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

〔 アクリル共重合体 〕

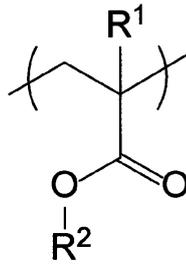
本発明のアクリル共重合体は、下記式 1 で表される構成単位 (A) と、下記式 2 で表される構成単位 (B) と、下記式 3 で表される構成単位 (C) とを有し、重量平均分子量が 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 である。

40

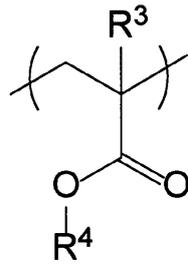
【 0 0 1 2 】

50

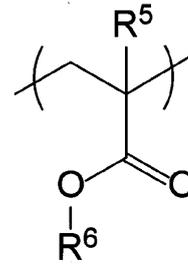
【化2】



式 1



式 2



式 3

10

【0013】

式1～式3中、R¹、R³及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。R¹、R³及びR⁵はそれぞれ、水素原子及びメチル基のいずれでもよく、アクリル共重合体のガラス転移温度が低くなり、剥離層へ優れた柔軟性を付与できる点で、水素原子が好ましい。

【0014】

式1中、R²は、炭素数8～28の直鎖又は分岐の炭化水素基を表す。R²の炭素数が上記数値の範囲内であれば、本発明のアクリル共重合体を含む剥離剤組成物から形成された層が剥離層として機能し得る。

20

直鎖又は分岐の炭化水素基は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、重合安定性、すなわちゲル化抑制の観点から、飽和炭化水素基、すなわちアルキル基が好ましい。R²としては、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、イソデシル基、n-ラウリル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、イソステアリル基、n-ステアリル基、ベヘニル基等が挙げられる。

【0015】

式2中、R⁴は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基(以下、「反応性官能基」ともいう。)を有する炭化水素基、又は水素原子を表す。炭化水素基の炭素原子間にエステル結合やエーテル結合が介在していてもよい。R⁴は、典型的には、水酸基を有する炭化水素基、アミノ基を有する炭化水素基、カルボキシル基を有する炭化水素基、エポキシ基を有する炭化水素基又は水素原子である。

30

【0016】

式3中、R⁶は、炭化フッ素基を表す。

炭化フッ素基としては、直鎖又は分岐の炭化フッ素基が好ましい。直鎖又は分岐の炭化フッ素基の炭素数は、2～8が好ましい。直鎖又は分岐の炭化フッ素基としては、フルオロアルキル基が好ましい。

炭化フッ素基としては、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル基等が挙げられる。

40

【0017】

構成単位(A)は、典型的には、下記式m1で表されるモノマー(a)に基づく構成単位である。



【0018】

モノマー(a)としては、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸n-ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸

50

イソステアリル、(メタ)アクリル酸 n - ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル等が挙げられる。これらのモノマーはいずれか 1 種が単独で用いられてもよく 2 種以上が併用されてもよい。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル」はアクリル酸 2 - エチルヘキシル又はメタクリル酸 2 - エチルヘキシルを示す。他の(メタ)アクリル酸エステルについても同様である。

【0019】

構成単位 (B) は、典型的には、下記式 m 2 で表されるモノマー (b) に基づく構成単位である。



10

【0020】

モノマー (b) としては、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸 2 - メタクリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸 2 - メタクリロイルオキシエチル、コハク酸 2 - メタクリロイルオキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチルグリシジルーエーテル等が挙げられる。これらのモノマーはいずれか 1 種が単独で用いられてもよく 2 種以上が併用されてもよい。

【0021】

20

構成単位 (C) は、典型的には、下記式 m 3 で表されるモノマー (c) に基づく構成単位である。



【0022】

モノマー (c) としては、(メタ)アクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸 1H, 1H, 5H - オクタフルオロペンチル、(メタ)アクリル酸 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル等が挙げられる。これらのモノマーはいずれか 1 種が単独で用いられてもよく 2 種以上が併用されてもよい。

【0023】

30

本発明のアクリル共重合体を構成する全構成単位の合計を 100 質量%としたときに、構成単位 (A) の割合は、60 ~ 99.4 質量%が好ましく、85 ~ 98 質量%がより好ましい。構成単位 (A) の割合が前記範囲の下限値以上であれば、本発明のアクリル共重合体を含む剥離剤組成物から形成される剥離層が十分な剥離力を発現しやすい。構成単位 (A) の割合が前記範囲の上限値以下であれば、構成単位 (B)、(C) による効果が十分に発現しやすい。

【0024】

本発明のアクリル共重合体を構成する全構成単位の合計を 100 質量%としたときに、構成単位 (B) の割合は、0.5 ~ 20 質量%が好ましく、1.0 ~ 10 質量%がより好ましい。構成単位 (B) の COOR⁴ は、架橋剤と反応する架橋点として機能する。構成単位 (B) の割合が前記範囲の下限値未満の場合、剥離層の架橋度が充分ではないため、剥離層の剥離性、剥離層の強度が劣るおそれがある。構成単位 (B) の割合が前記範囲の上限値を越える場合、構成単位 (A)、(C) による効果が十分に発現しづらくなる。

40

【0025】

本発明のアクリル共重合体を構成する全構成単位の合計を 100 質量%としたときに、構成単位 (C) の割合は、0.1 ~ 10 質量%が好ましく、1.0 ~ 5.0 質量%がより好ましい。構成単位 (C) の割合が前記範囲の下限値未満の場合、剥離層中に充分な量の R⁶ を導入できず、剥離層の剥離性が劣るおそれがある。構成単位 (C) の割合が前記範囲の上限値を越える場合、構成単位 (A)、(B) による効果が十分に発現しづらくなる。

【0026】

50

本発明のアクリル共重合体は、発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(A)、構成単位(B)及び構成単位(C)以外の他の構成単位をさらに含んでもよい。

他の構成単位としては、例えば、炭素数1~7の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルに基づく構成単位が挙げられる。

全構成単位の合計を100質量%としたときの、構成単位(A)、構成単位(B)及び構成単位(C)の合計の割合は、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。

【0027】

本発明のアクリル共重合体の重量平均分子量(Mw)は、2000~30000であり、3000~20000が好ましい。重量平均分子量が前記範囲の上限値以下であれば、剥離層の剥離力を軽くしやすい。重量平均分子量が前記範囲の下限値以上であれば、アクリル共重合体を製造しやすい。

アクリル共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定される標準ポリスチレン換算の値である。

【0028】

以上説明した本発明のアクリル共重合体にあつては、構成単位(A)と構成単位(B)と構成単位(C)とを有し、重量平均分子量が2000~30000であるため、架橋剤と組み合わせて剥離剤組成物としたときに、剥離性に優れた剥離層を形成できる。本発明のアクリル共重合体を用いた剥離層は、粘着層に積層した後に剥離する際の剥離力が軽く、また、剥離層を積層する前後で粘着層の粘着力を変化させにくい。

また、上記剥離剤組成物から形成される剥離層は、架橋剤と反応した架橋塗膜であるため、耐ブロッキング性にも優れる。

上記効果を奏することから、本発明のアクリル共重合体は、剥離剤用アクリル共重合体であることが好ましい。ただし、本発明のアクリル共重合体の用途は剥離剤に限定されるものではなく、無機化合物等の分散性を向上させる分散剤、高分子化合物等を可塑化する可塑剤、高分子化合物等を相溶化する相溶化剤等の用途にも適用可能である。

【0029】

<アクリル共重合体の製造方法>

本発明のアクリル共重合体の製造方法としては、例えば、前記モノマー(a)と前記モノマー(b)と前記モノマー(c)とを含むモノマー混合物を、重合開始剤及び溶媒の存在下で重合(溶液重合)する方法が挙げられる。

【0030】

モノマー混合物は、モノマー(a)、モノマー(b)及びモノマー(c)以外の他のモノマーをさらに含んでもよい。

モノマー混合物の総質量を100質量%としたときのモノマー(a)、モノマー(b)、モノマー(c)それぞれの好ましい割合は、アクリル共重合体の全構成単位の合計を100質量%としたときの構成単位(A)、構成単位(B)、構成単位(C)それぞれの好ましい割合と同様である。

【0031】

重合開始剤としては、公知の重合開始剤を使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等が挙げられる。

【0032】

溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブチルアルコール、2-オクタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。これらの溶媒はいずれか1種が単独で用いられてもよく2種以上が併用されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

前記モノマー混合物を重合すると、構成単位（A）と構成単位（B）と構成単位（C）とを有するアクリル共重合体と、溶媒とを含む樹脂溶液が得られる。必要に応じて、得られた樹脂溶液から溶媒を留去する。

【 0 0 3 4 】

モノマー混合物の重合は、例えば、以下の手順で実施できる。

反応容器にモノマー混合物、重合開始剤及び溶媒を仕込み、任意の重合温度で任意の重合時間反応させる。

重合条件は、得られるアクリル共重合体の重量平均分子量が前記範囲内となるように設定される。アクリル共重合体の重量平均分子量は、モノマー混合物の100質量部に対する重合開始剤の割合、重合時間、重合温度等により調整できる。

10

【 0 0 3 5 】

モノマー混合物の100質量部に対する重合開始剤の割合は、0.1～5質量部であり、0.3～4.0質量部が好ましく、0.5～3.0質量部がより好ましい。重合開始剤の割合が前記範囲の下限值以上であると、アクリル共重合体の重量平均分子量を前記範囲の上限値以下としやすい。重合開始剤の割合が前記範囲の上限値以下であると、アクリル共重合体中に残存する重合開始剤やその分解物の含有量が少なく、剥離層の剥離性がより優れる。

【 0 0 3 6 】

モノマー混合物100質量部に対する溶媒の割合は、例えば、40～900質量部であってよい。

20

重合温度は、例えば60～130にであってよい。重合時間は、例えば3～10時間であってよい。重合は、大気下で行ってもよく、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

【 0 0 3 7 】

〔 剥離剤組成物 〕

本発明の剥離剤組成物は、上述の本発明のアクリル共重合体と架橋剤とを含む。

本発明の剥離剤組成物に含まれる本発明のアクリル共重合体は、1種でもよく2種以上でもよい。

【 0 0 3 8 】

架橋剤は、構成単位（B）が有するCOOR⁴と反応して架橋構造を形成する。これにより、剥離層の剥離性が向上する。

30

架橋剤は、典型的には、COOR⁴と反応可能な官能基（以下、「架橋性官能基」ともいう。）を2以上有する多官能化合物である。COOR⁴が水酸基を含む場合、架橋性官能基としては、イソシアネート基等が挙げられる。COOR⁴がアミノ基を含む場合、架橋性官能基としては、カルボキシル基、エポキシ基等が挙げられる。COOR⁴がカルボキシル基を含む場合、架橋性官能基としては、アミノ基、エポキシ基、金属キレート化合物等が挙げられる。COOR⁴がエポキシ基を含む場合、架橋性官能基としてはアミノ基、カルボキシル基等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

架橋剤としては、アクリル共重合体の構成単位（B）の官能基との反応性の点から、多官能イソシアネート化合物、多官能カルボン酸化合物及び多官能アミノ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

40

多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）、キシレンジイソシアネート（XDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリメチロールプロパン（TMP）アダクトTDI、TMPアダクトHDI、TMPアダクトIPDI、TMPアダクトXDI等が挙げられる。

多官能カルボン酸化合物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸

50

、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸等が挙げられる。

多官能アミノ化合物としては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジフェニルエチレンジアミン、p - キシリレンジアミン等が挙げられる。

架橋剤として、多官能エポキシ化合物や金属キレート化合物を用いてもよい。

【0040】

本発明の剥離剤組成物は、必要に応じて、発明の効果を損なわない範囲で、本発明のアクリル共重合体及び架橋剤以外の他の成分をさらに含んでもよい。

他の成分としては、溶媒、本発明のアクリル共重合体以外の他の樹脂、COOR⁴と架橋剤との反応を促進する触媒、帯電防止剤、界面活性剤、酸化防止剤、滑剤、難燃剤、着色剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、等が挙げられる。

10

【0041】

溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソブタノール、n - ブタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

【0042】

他の樹脂としては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリペンタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリスチレン、イソプレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、ポリオレフィン及びこれらの誘導体等が挙げられる。他の樹脂は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有していてもよい。これらの樹脂はいずれか1種が単独で用いられてもよく2種以上が併用されてもよい。

20

【0043】

本発明の剥離剤組成物において、架橋剤の含有量は、本発明のアクリル共重合体100質量部に対し、0.5 ~ 10質量部が好ましく、1.0 ~ 5.0質量部がより好ましい。架橋剤の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、剥離層の剥離性、剥離層の強度がより優れる。架橋剤の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、剥離性がより優れる。

【0044】

本発明のアクリル共重合体に対する他の樹脂の質量比（他の樹脂 / 本発明のアクリル共重合体）は、例えば0 / 100 ~ 90 / 10であってよい。

【0045】

本発明の剥離剤組成物は、本発明のアクリル共重合体と、架橋剤と、必要に応じて他の成分を混合することにより製造できる。

30

【0046】

以上説明した本発明の剥離剤組成物にあつては、本発明のアクリル共重合体と架橋剤とを含むため、剥離性に優れた剥離層を形成できる。本発明の剥離剤組成物から形成された剥離層は、粘着層に積層した後に剥離する際の剥離力が軽く、また、剥離層を積層する前後で粘着層の粘着力を変化させにくい。

また、本発明の剥離剤組成物から形成される剥離層は、耐ブロッキング性にも優れる。

【0047】

〔剥離シート〕

本発明の剥離シートは、基材の少なくとも一方の面に、上述の本発明の剥離剤組成物から形成された剥離層を有する。

剥離シートは、枚葉状のシートでもよく、長尺のシート（テープ等）でもよい。

40

【0048】

剥離層は、本発明のアクリル共重合体と架橋剤との反応生成物を含む。

剥離層の厚さは、通常、0.1 ~ 5.0 μm、好ましくは0.1 ~ 1.0 μm程度である。

剥離層は、基材の一方の面のみに設けられてもよく、両方の面に設けられてもよい。

【0049】

基材としては、剥離シートの基材として公知のものを特に制限されることなく使用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、塩化ビニル、ポ

50

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - (メタ) アクリル酸共重合体、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリノルボルネン等の樹脂からなる樹脂フィルム；上質紙、無塵紙、グラシン紙、クレーコート紙、樹脂コート紙、ラミネート紙（ポリエチレンラミネート紙、ポリプロピレンラミネート紙等）等の紙；不織布、金属箔等が挙げられる。

【0050】

基材の厚さは、用途や基材の材質等に応じて適宜選定できる。基材が樹脂フィルムである場合には、基材の厚さは、通常、5 ~ 300 μm 、好ましくは20 ~ 200 μm 程度である。基材が紙である場合には、基材の厚さは、通常、坪量として20 ~ 450 g/m^2 、好ましくは40 ~ 220 g/m^2 程度である。

10

【0051】

本発明の剥離シートは、基材の少なくとも一方の面に本発明の剥離剤組成物からなる層を形成し、本発明のアクリル共重合体と架橋剤とが反応させることにより製造できる。それらを反応させることによって架橋構造が形成され、剥離層が形成される。

本発明の剥離剤組成物からなる層は、常法により形成できる。例えば本発明の剥離剤組成物が溶媒を含む場合には、剥離剤組成物を、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ナイフコート法、バーコート法、スプレーコート法等の公知のウェットコート方法により基材上に塗布することにより前記層を形成できる。

20

本発明のアクリル共重合体と架橋剤とは、例えば、前記層を加熱することによって反応させ得る。加熱条件としては、例えば50 ~ 200 で1 ~ 60分間の条件が挙げられる。前記層が溶媒を含む場合には、本発明のアクリル共重合体と架橋剤とを反応させる際の加熱によって溶媒を除去してもよいし、本発明のアクリル共重合体と架橋剤とを反応させる前に予め、本発明のアクリル共重合体と架橋剤とが反応しない温度で前記層を乾燥して溶媒を除去してもよい。

【0052】

本発明の剥離シートの用途に特に制限はなく、公知の剥離剤の用途と同様であってよい。例えば、粘着層を有する粘着シート等の粘着層に、剥離層側の表面が接するように本発明の剥離シートを積層してもよい。

30

粘着シートの製造に本発明の剥離シートを用いてもよい。例えば、本発明の剥離シートの剥離層側の表面に粘着剤を塗布して粘着層を形成し、その上に粘着シートの基材又は別の本発明の剥離シートを積層する。これにより、基材の一方の面に粘着層を有する粘着シート又は両方の面に本発明の剥離シートが積層された両面粘着シート（粘着層）が得られる。本発明の剥離シートが、基材の一方の面に剥離層を有するものである場合、基材の他方の面に粘着層を形成し、剥離層付き粘着シートとしてもよい。このような粘着シートは、ロール状に巻き取られた状態で保存できる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下において「部」は「質量部」を示す。「%」は、特に規定のない場合、「質量%」を示す。

40

【0054】

（実施例1）

<アクリル共重合体の製造>

重合用の攪拌羽を装着した攪拌棒、攪拌機、温度計、窒素パージ用のガラス管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル233部と、アクリル酸n-ラウリル93.0部と、アクリル酸2-ヒドロキシエチル5.0部と、アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル2.0部と、重合開始剤(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)2.0部とを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら90 で8時間保持して溶液重

50

合を行い、アクリル共重合体 30% を含む樹脂溶液を得た。

得られた樹脂溶液から前記記載の溶媒を 130 で減圧留去して、重量平均分子量 (Mw) が 5000 のアクリル共重合体を得た。

アクリル共重合体の Mw は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により、標準ポリスチレン換算の値を測定して求めた。

【0055】

<剥離剤組成物の製造>

前記アクリル共重合体 100 部にトルエン 350 部と、3 官能性イソシアネート (東ソー株式会社製、コロネート L) 2.66 部をトルエン 7.34 部に溶解した溶液とを加え、室温で攪拌して剥離剤組成物を得た。

【0056】

<剥離シートの製造>

前記剥離剤組成物を、膜厚 50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (パナック社製、ルミラー 50S10) 上にバーコーターを用いて、乾燥後の膜厚が 1 μm 以下となるよう塗工し、その塗膜を 110 で 5 分間加熱した。これにより、塗膜を乾燥させると共にアクリル共重合体と 3 官能性イソシアネートとを反応させて硬化塗膜 (剥離層) を形成し、剥離シートを得た。

【0057】

<剥離性の評価>

アクリル系粘着剤 (藤倉化成株式会社製、アクリベース LKG-1413) 100 部に、3 官能性イソシアネート (東ソー株式会社製、コロネート L) 1.33 部をトルエン 8.67 部に溶解した溶液を加え、室温で攪拌して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を前記剥離シートの剥離層上に、ドクターブレードを使用して乾燥後の膜厚が 30 μm となるよう塗工し、その塗膜を 100 で 5 分間加熱した。これにより、塗膜を乾燥させると共にアクリル系粘着剤と 3 官能性イソシアネートを反応させて粘着層を形成した。次に、膜厚 50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (パナック社製、ルミラー 50S10) を粘着層の上に貼り合せ、2 kg ゴムローラーで往復させて圧着し、40 で 72 時間放置し、さらに 23 で 24 時間放置し、積層体を得た。

得られた積層体を 25 mm 幅に切断した後、温度 23、湿度 50% 下で、引張試験機 (株式会社東洋精機製作所製、STROGRAPH VG1-E) を用いて、引張速度 300 mm/min で剥離シートを 180° 剥離して剥離力 (mN/25 mm) を求めた。

求めた剥離力を以下の基準で判定した。

○: 剥離力が 200 mN/25 mm 以下。

×: 剥離力が 200 mN/25 mm 超。

【0058】

(実施例 2 ~ 4、8 ~ 10、比較例 1 ~ 4)

アクリル共重合体の製造においてセパラブルフラスコに加える材料を表 1 ~ 2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、アクリル共重合体、剥離剤組成物及び剥離シートを製造し、剥離層の剥離性を評価した。表 1 ~ 2 中、各材料の配合量の単位は「部」である (以下同様)。アクリル共重合体の Mw 及び評価結果を表 1 ~ 2 に併記した。

【0059】

(実施例 5 ~ 7)

アクリル共重合体の製造においてセパラブルフラスコに加える材料を表 1 に示すように変更したこと、及び 3 官能性イソシアネート 1.33 部の代わりに下記の架橋剤を用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、アクリル共重合体、剥離剤組成物及び剥離シートを製造し、剥離層の剥離性を評価した。アクリル共重合体の Mw 及び評価結果を表 1 に併記した。

実施例 5: アジピン酸 1.0 部。

実施例 6: ヘキサメチレンジアミン 1.0 部。

10

20

30

40

50

実施例 7 : コハク酸 1 . 0 部。

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
モノマー (a)	アクリル酸2-エチルヘキシル	-	33.0	38.0	-	-	-
	アクリル酸ラウリル	93.0	-	-	93.0	93.0	93.0
	アクリル酸イソステアリル	-	93.0	-	-	-	-
	アクリル酸n-ステアリル	-	-	60.0	-	-	-
	アクリル酸ベヘニル	-	-	-	55.0	-	-
モノマー (b)	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	5.0	5.0	5.0	-	-	-
	メタクリル酸ジエチルアミノエチル	-	-	-	-	5.0	-
	アクリル酸	-	-	-	-	-	5.0
モノマー (c)	メタクリル酸グリシジル	-	-	-	-	-	5.0
	アクリル酸2,2-トリフルオロエチル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
その他	アクリル酸3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-トリデカフルオロオクチル	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸ブチル	-	-	-	-	-	-
重合開始剤	2,2'-アゾビス(イソプロピロニトリル)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合溶媒	プロピレングリコールモノメチルエーテル	233.0	233.0	233.0	233.0	233.0	233.0
	重量平均分子量 (Mw)	5,000	6,000	8,000	8,000	5,000	7,000
評価	剥離性	170	155	150	140	185	170
	測定値 (mN/25mm)	○	○	○	○	○	○
	判定	○	○	○	○	○	○

アクリル共重合体

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
モノマー (a)	アクリル酸2-エチルヘキシル	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸ラウリル	94.0	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸イソステアリル	-	65.0	93.0	55.0	97.8	73.0	95.0
	アクリル酸n-ステアリル	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸ベヘニル	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	5.0	5.0	5.0	5.0	0.2	25.0	5.0
	メタクリル酸ジエチルアミノエチル	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸	-	-	-	-	-	-	-
	メタクリル酸グリシジル	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸2,2-トリフルオロエチル	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-
モノマー (c)	アクリル酸3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-トリデカフルオロオクタール	1.0	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸メチル	-	28.0	-	38.0	-	-	-
重合開始剤	2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	2.0	2.0	0.2	2.0	2.0	2.0	2.0
重合溶媒	プロピレングリコールモノメチルエーテル	233.0	233.0	233.0	233.0	233.0	233.0	233.0
	重量平均分子量 (Mw)	5,000	6,000	30,000	9,000	8,000	8,000	5,000
剥離性	測定値 (mN/25mm)	160	150	195	335	320	360	315
	判定	○	○	○	×	×	×	×
評価								
アクリル共重合体								

【0062】

上記結果に示すとおり、実施例1～10で得た剥離シートの剥離層は、比較例1～4で得た剥離シートの剥離層に比べ、剥離力が小さく、剥離性に優れたものであった。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 J 133/06 (2006.01)

F I

C 0 9 J 133/06

埼玉県久喜市桜田5丁目13番1号 藤倉化成株式会社 開発研究所内

審査官 工藤 友紀

(56)参考文献

国際公開第2009/113589(WO, A1)

国際公開第2008/136435(WO, A1)

特開平03-103411(JP, A)

特開2014-040511(JP, A)

特開2011-141494(JP, A)

特開2016-079238(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 20/00 - 20/70

C 0 8 F 120/00 - 120/70

C 0 8 F 220/00 - 220/70

C 0 8 L 33/00 - 30/26

C 0 8 K 5/29

C 0 9 J 133/06

C 0 8 J 5/18

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)