

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028455 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/02 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 183/04 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01) C09J 183/07 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065106
- (22) 国際出願日: 2008年8月25日 (25.08.2008)
- (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2007-219730 2007年8月27日 (27.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 敦裕 (TANAKA, Atsuhiko) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2 5番2号 プリデストーン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: RELEASABLE ADHESIVE SHEET AND METHOD FOR PROTECTING INCOMPLETELY CURED COATING FILM

(54) 発明の名称: 再剥離型粘着シートおよび不完全硬化塗膜の保護方法

(57) Abstract: Disclosed is a releasable adhesive sheet which can be applied to a coating film right after a drying process that is incompletely cured. Also disclosed is a method for protecting an incompletely cured coating film. Specifically disclosed is a releasable adhesive sheet which is obtained by forming an adhesive layer on a base sheet. This releasable adhesive sheet is characterized in that the adhesive layer has a storage modulus at 23°C of not less than 1.0×10^5 Pa and a storage modulus at 80°C of not less than 0.4×10^5 Pa. This releasable adhesive sheet is applicable to an incompletely cured coating film.

(57) 要約: 本発明により乾燥直後の硬化が不完全な塗膜にも適用できる再剥離型粘着シートおよび不完全硬化塗膜の保護方法が提供される。本発明の再剥離型粘着シートは基材シートに粘着剤層を設けてなり、前記粘着剤層の23°Cにおける貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80°Cにおける貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上であることを特徴とする再剥離型粘着シートであり、不完全硬化塗膜にも適用できる。

WO 2009/028455 A1

明 細 書

再剥離型粘着シートおよび不完全硬化塗膜の保護方法

技術分野

[0001] 本発明は、再剥離型粘着シートおよび塗膜の保護方法に関するものであり、さらに詳しくは、たとえば、自動車の車体や部品に塗装した不完全硬化塗膜を変質または変色することなく、長期間貼付後の剥離性に優れた塗膜の再剥離型粘着シートおよび塗膜の保護方法に関するものである。

本発明の再剥離型粘着シートは、乾燥が不十分で溶剤が微量残存していたり、乾燥後の硬化が不十分な塗膜に適用することのできる再剥離型粘着シートであり、特に、バンパー等のウレタン系塗料により塗装されたプラスチック製部品の塗膜保護用の再剥離型粘着シートとして有用である。

背景技術

[0002] 自動車を輸送する際、塵や埃、雨や花粉等の浮遊物や砂等の衝突物および作業員の接触により車体や部品の塗膜が艶ぼけや変色したり、損傷したりする不都合が生じる。このような不都合を防ぐために、自動車の車体や部品の塗膜にワックス系材料を塗布したり、保護シートの貼付が行われてきた。

しかしながら、車体や部品に塗布された塗膜を加熱硬化させる際、乾燥炉を通過した後も塗膜の硬化反応が十分に進行していない場合がある。

中でも、自動車の部品のひとつであるバンパーについては、軽量化するために、従来の金属製のものに替わって合成樹脂製のものが使用されてきており、この合成樹脂製のバンパーは外観の美麗化のために、通常、塗装されている。この合成樹脂製のバンパーについても、上記のような不都合を防ぐために保護シートの貼付が行われている。

しかしながら、合成樹脂製のバンパーに塗布された塗膜を加熱硬化させる際、樹脂の劣化や変形のような悪影響を与えないようにするため、硬化温度を高くすることができない。このため、塗装された樹脂製バンパーが乾燥炉を通過した後も塗膜においては、乾燥が不十分で溶剤が微量残存していたり、硬化反応が十分に進行してい

ないことがある。

このような状態で塗膜に保護シートを貼付すると「段つき(保護シート貼付時、シートに発生した微小の皺や浮き上がりによる変形が塗膜に転写されて塗膜が変形する現象)」、「白ボケ(シートの粘着剤層との相性により、塗膜の組成に偏りが生じ、シートを剥離した際、塗膜が白く見える現象)」のような問題が生じる。

塗膜の保護シートとしては、ポリイソブチレン系の粘着剤層を支持基材に設けたもの(例えば、特許文献1)、ブチルゴムまたはスチレン-エチレン・ブチレン共重合体-スチレンからなる粘着剤層を支持基材に設けたもの(例えば、特許文献2)、ポリイソブチレン系の粘着剤に少量のアクリル系の粘着剤を混合した組成物の層を支持基材に設けたもの(例えば、特許文献3)、アクリル系の粘着剤に多官能のイソシアネート化合物を配合した組成物の層を支持基材に設けたもの(例えば、特許文献4)、エチレン-酢酸ビニル-グリシジルメタクリレート共重合体を支持基材に設けたもの(例えば、特許文献5)、およびエチレン-メタクリル酸共重合体の分子間を金属イオンで結合させたアイオノマーを主成分とする樹脂を光硬化させた粘着剤層を支持基材に設けたもの(例えば、特許文献6)等が提案されている。

しかしながら、上記のような粘着剤層を有する自動車用ウレタン系塗膜の保護シートの性能はまだ充分ではない。

さらに、近年、各種シリコーン系化合物を主成分とする粘着剤または接着剤を使用することが提案されている(例えば、特許文献7～10)。しかしながら、いずれの文献も粘着剤層の粘弾性に着目したものではない上、上述のような不完全硬化塗膜に貼付するための再剥離型粘着シートについては開示していない。

[0003] 特許文献1:特許第2701020号公報

特許文献2:特許第3668322号公報

特許文献3:特許第2832565号公報

特許文献4:特許第3342977号公報

特許文献5:特開平10-121002号公報

特許文献6:特開平10-121010号公報

特許文献7:特許第3751186号公報

特許文献8:特開2004-190013号公報

特許文献9:特開2006-28311号公報

特許文献10:特開2006-193598号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] このような状況の下、本発明の課題は、乾燥が不十分で溶剤が微量残存していたり、乾燥後の硬化が不十分な塗膜面に貼付後「段つき」や「白ボケ」を生ずることがない再剥離型粘着シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者は、種々研究を重ねた結果、23℃および80℃における貯蔵弾性率がある値以上の粘着剤層を有する再剥離型粘着シートを用いることにより、硬化が不完全な塗膜に対して「段つき」や「白ボケ」等を起こさずに保護ができることを見出し、本発明を完成させた。

- [0006] すなわち、本発明は、下記(1)～(6)

(1) 基材シートに粘着剤層を設けてなり、前記粘着剤層の23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上であることを特徴とする塗膜貼付用の再剥離型粘着シート、

(2) 前記粘着剤層が、付加反応型シリコーン系粘着剤または過酸化物硬化型シリコーン系粘着剤から形成されたものである上記(1)に記載の再剥離型粘着シート、

(3) 前記粘着剤層が、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含む活性水素を含まないアクリル系単独重合体または共重合体およびウレタン(メタ)アクリレートを含む組成物からなる層を、活性エネルギー線照射により架橋してなる粘着剤層である上記(1)に記載の再剥離型粘着シート、

(4) 前記粘着剤層が、側鎖に不飽和基を有する共重合体を活性エネルギー線照射により架橋した樹脂を含み、前記共重合体がブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含むものである上記(1)に記載の再剥離型粘着シート、

(5)前記基材シートが、ポリエチレンテレフタレートシートである上記(1)に記載の再剥離型粘着シート、および

(6)基材シートに、23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤層を設けた再剥離型粘着シートを、不完全硬化塗膜に貼付することを特徴とする不完全硬化塗膜の保護方法を提供する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、乾燥直後で乾燥が不十分なため溶剤が微量残存していたり、硬化が完全でない塗膜を変質または変色させにくく、長期間貼付後の剥離性に優れた再剥離型粘着シートを提供することができる。例えば、自動車の車体やバンパー等のプラスチック製部品における塗膜用の再剥離型粘着シートとして有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明の塗膜貼付用の再剥離型粘着シートについて詳細に説明する。

本発明の再剥離型粘着シートにおける粘着剤層においては、23℃における貯蔵弾性率は 1.0×10^5 Pa以上、好ましくは 2.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率は 0.4×10^5 Pa以上、好ましくは 0.6×10^5 Pa以上である。23℃および80℃における貯蔵弾性率を、それぞれ 1.0×10^5 Pa以上および 0.4×10^5 Pa以上とすることにより不完全硬化塗膜に対して「段つき」や「白ボケ」を起こさないようにすることができる。

本発明における貯蔵弾性率(G')とは、粘着剤からなる8mm ϕ $\times$ 3mm厚の円柱状の試験片を用いて、ねじり剪断法により、周波数1Hzにおいて測定されたものである。23℃における貯蔵弾性率の上限は 50.0×10^5 Pa程度、80℃におけるそれは23℃における貯蔵弾性率の20%程度である。23℃における貯蔵弾性率が必要以上に高くなると粘着剤層のタックや初期粘着力が低下し、粘着シートが剥がれ易くなるので好ましくない。

貯蔵弾性率の測定装置としては、例えば、レオメトリック社製の動的粘弾性測定装置DYNAMIC ANALYZER「型式RDA II」、同「型式itk DVA-200」、同「型式RDS-II」やアイティー計測制御社製の動的粘弾性測定装置「型式DVA-200」等

が用いられる。

[0009] 23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤層を形成し得る粘着剤としては、付加反応型シリコーン系粘着剤[以下、粘着剤Aと称する場合がある]または過酸化物硬化型シリコーン系粘着剤[以下、粘着剤Bと称する場合がある]、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含む活性水素を含まないアクリル系単独重合体または共重合体およびウレタン(メタ)アクリレートを含む組成物からなる粘着剤[以下、粘着剤Cと称する場合がある]、および、側鎖に不飽和基を有する共重合体を活性エネルギー線照射により架橋した樹脂を含み、同共重合体がブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含むポリマーからなる粘着剤[以下、粘着剤Dと称する場合がある]が好ましく用いられる。

[0010] 本発明において、23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤層を形成するための好ましい粘着剤の一つは、付加反応型シリコーン系粘着剤である。

以下、付加反応型シリコーン系粘着剤(粘着剤A)について詳細に説明する。

付加反応型シリコーン系粘着剤は主剤と架橋剤からなり、低温での一次硬化だけで使用することが可能で、高温での2次硬化を必要としないという利点がある。

付加反応型シリコーン系粘着剤は、通常、シリコーン樹脂成分とシリコーンゴム成分との混合物からなる主剤およびヒドロシル基(SiH基)含有の架橋剤、ならびに、必要に応じて使用される硬化触媒からなっている。

これらの中で、シリコーン樹脂成分はオルガノクロルシランやオルガノアルコキシシランを加水分解した後、脱水縮合反応を行うことにより得られる網状構造のオルガノポリシロキサンである。シリコーンゴム成分は直鎖構造を有するジオルガノポリシロキサンである。オルガノ基としては、シリコーン樹脂成分およびシリコーンゴム成分ともにメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等である。上記オルガノ基が一部ビニル基、ヘキセニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、オクテニル基、

(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルメチル基、(メタ)アクリロイルプロピル基、シクロヘキセニル基のような不飽和基に置換されている。工業的に入手が容易なビニル基を有するものが好ましい。

このような付加反応型シリコーンを含む粘着剤においては、不飽和基とヒドロシリル基との付加反応によって架橋が進行して網状の構造が形成され、粘着性が発現する。

シリコーン樹脂成分とシリコーンゴム成分との配合比率は前者100質量部に対して、後者が、通常250質量部以下である。後者を250質量部以下とすることにより、塗布されている硬化が不完全な塗膜に悪影響を与えるのを防止する。

[0011] 上記のような付加反応型シリコーン系粘着剤の具体例としては、信越化学工業社製の付加反応型シリコーン系粘着剤X-40-3068、X-40-3103、X-40-3104、X-40-3102、X-40-3229、KR-3700、X-40-3098など、GE東芝シリコーン株式会社製のメチル系付加反応型シリコーン粘着剤TSR1516、同社製のメチルフェニル系シリコーン粘着剤XR37-B9204、XR37-B6722など、東レ・ダウコーニング社製の付加反応型シリコーン系粘着剤SD4560、SD4570、SD4580、SD4584、SD4585、SD4587L、SD4592、BY24-740などを使用することができる。

[0012] 上記の付加反応型シリコーン成分(シリコーン樹脂成分とシリコーンゴム成分からなる)、架橋剤とともに硬化触媒を配合するのが好ましい。

この硬化触媒はシリコーン樹脂成分やシリコーンゴム成分中の不飽和基と架橋剤中のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進させるために使用される。

[0013] 硬化触媒としては、白金系の触媒、すなわち、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコール溶液との反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサン化合物との反応物、白金-オレフィン錯体、白金-ビニル基含有シロキサン錯体、白金-リン錯体等が挙げられる。上記のような硬化触媒の具体例は、例えば、特開2006-28311号公報や特開平10-147758号公報に記載されている。

より具体的には、市販品として東レ・ダウコーニング社製のSRX-212、信越化学工業製のPL-50Tなどが挙げられる。

[0014] 硬化触媒の配合量は白金分として、シリコーン系樹脂成分とシリコーンゴム成分の合計量に対して、通常5～4000ppm、好ましくは、10～1000ppmである。5ppm以上とすることにより、硬化性が低下して架橋密度の低下、すなわち、粘着力および凝集力(保持力)が低下するのを防ぎ、2000ppm以下とすることにより、コストアップを防ぐとともに粘着剤層の安定性を保持することができ、かつ、過剰に使用された硬化触媒が車体等に塗布されている硬化が不完全な塗膜に悪影響を与えるのを防止する。

[0015] 本発明における付加反応型シリコーン系粘着剤は、上記の成分に加えて、再剥離型粘着シートに必要な特性を阻害しない範囲内で、任意成分として各種の添加剤を添加することができる。添加剤としては、ジメチルシロキサンやジメチルジフェニルシロキサンのような非反応性のポリオルガノシロキサン、フェノール系およびその他の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系の光安定剤、リン酸エステル系およびその他の難燃剤、カチオン界面活性剤のような帯電防止剤、粘着剤を塗布する際に粘度を下げるために用いるトルエンやキシレンのような不活性な溶剤、着色剤やフィラー等が挙げられる。

[0016] 上記のような本発明における付加反応型シリコーン系粘着剤においては、上記各成分を配合することにより常温でも粘着力が発現するが、それを後記する基材シートまたは剥離シートに塗布し、両者を貼り合わせた後、加熱または活性エネルギー線を照射してシリコーン樹脂成分とシリコーンゴム成分の架橋剤による架橋反応を促進させることが粘着力の安定性の面から好ましい。

加熱で硬化(架橋)を促進させる場合の加熱温度は、通常、60～140℃、好ましくは、80～130℃で1～15分、好ましくは3～7分間程度行なわれる。60℃以上で加熱することにより、シリコーン樹脂成分とシリコーンゴム成分の架橋不足による粘着力が不十分になるのを防止し、140℃以下で加熱することにより基材シートに熱収縮しわが生じたり、劣化や変色したりするのを防止することができる。

硬化(架橋)の促進は活性エネルギー線を照射することによって行なってもよい。

活性エネルギー線とは、電磁波または荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するもの、すなわち、紫外線などの活性光または電子線などを指す。電子線を照射して

架橋させる場合、光重合開始剤を必要としないが、紫外線などの活性光を照射して架橋させる場合には、光重合開始剤を存在させることが好ましい。

活性エネルギー線の一つである電子線を照射して架橋する場合の電子線の加速電圧は、一般的には、130～300kV、好ましくは150～250kVである。130kV以上の加速電圧で照射することにより、シリコン樹脂成分とシリコンゴム成分の架橋不足による粘着力が不十分になるのを防ぐことができ、300kV以下の加速電圧で照射することにより粘着剤層や後で述べる基材シートが劣化したり変色したりするのを防止することができる。ビーム電流の好ましい範囲は1～100mAである。

照射される電子線の線量は1～70Mradが好ましく、2～20Mradがさらに好ましい。1Mrad以上の線量で照射することにより架橋不足による粘着性が不十分になるのを防止することができる。70Mrad以下の線量で照射することにより、粘着剤層が劣化したり変色することによる凝集力の低下を防止し、基材シートが劣化したり収縮したりするのを防止することができる。

紫外線照射の場合の照射量としては、適宜選択されるが、光量は、100～500mJ/cm²程度、照度は10～500mW/cm²程度である。

紫外線を照射させる場合の光重合開始剤としては、特に制限はなく、従来紫外線硬化型樹脂に慣用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この光重合開始剤としては、例えばベンゾイン類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、 α -ジケトン類、 α -ジケトンジアルキルアセタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、その他化合物などが挙げられる。

これらの光重合開始剤は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その使用量は、主剤として用いられる前記付加反応型シリコン成分と架橋剤の合計量100質量部に対し、通常0.01～30質量部、好ましくは0.05～20質量部の範囲で選定される。

加熱や活性エネルギー線の照射は酸素による反応阻害を防止するため、窒素雰囲気下で行うか、または剥離シートを貼り合せて酸素を遮断した状態で行うのが好ましい。

[0017] 本発明における23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤層を形成するための別の好ましい粘着剤の一つは、過酸化物硬化型シリコン系粘着剤(粘着剤B)である。

以下、過酸化物硬化型シリコン系粘着剤について詳細に説明する。

本発明で使用される過酸化物硬化型シリコン系粘着剤は、ポリジメチルシロキサンの長鎖の重合体であるシリコンゴムと3次元構造のシリコンレジンによって形成される。このベース樹脂を架橋させるためにベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物を用いる。

本発明で使用される過酸化物硬化型シリコン系粘着剤において、有機過酸化物から発生したラジカルが、シリコンゴムの $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基の水素を引き抜き、生成した SiCH_2 ラジカル同士が結合して架橋反応が進行する。

本発明で使用される過酸化物硬化型シリコン系粘着剤は紫外線吸収剤等が含まれているプライマー層を介して後で述べる基材シートに塗布される場合や基材シートに紫外線吸収剤等が含まれている場合に、硬化阻害が生じないため効力を発揮する。なお、本発明において、プライマー層は基材及び粘着剤層の耐候性向上および基材シートと粘着剤層の密着性向上の目的で形成され、このプライマー層に紫外線吸収剤や光安定剤等の耐候助剤を含ませることができる。

[0018] 紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、シアノアクリレート系のもの、また、これらの化合物の特性基を側鎖にもつ(メタ)アクリレートを重合させた高分子タイプの紫外線吸収剤を含有させることができる。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系のHALSやヒンダードフェノール系のもの等を含有させることができる。

[0019] 過酸化物硬化型シリコン系粘着剤の市販品としては、GE東芝シリコン社製のYR3340、東レ・ダウコーニング社のSE4200、SH4280、信越化学工業社製のKR-100、KR-101-10(トルエン溶剤型)、KR-120、KR-130、X-40-3287(イソパラフィン溶剤型)等がある。

過酸化物としては、有機過酸化物が用いられる。有機過酸化物としては、過酸化ベ

ンゾイル類(過酸化 t -ブチルベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ過酸化ベンゾイルヘキサン、ジベンゾイルパーオキサイド、4, 4'-ジメチルジベンゾイルパーオキサイド、3, 3'-ジメチルジベンゾイルパーオキサイド、2, 2'-ジメチルジベンゾイルパーオキサイド、2, 2', 4, 4'-テトラクロロジベンゾイルパーオキサイド、過酸化2, 4-ジクロロベンゾイル)、過酸化クミル、過酸化 t -ブチルクミル、過酸化 t -ブチル、過酸化 t -ブチルイソブチレート、過酸化 t -ブチル-2-エチルヘキサノエート、2, 2-ビス過酸化 t -ブチルオクタン、1, 1-ビス過酸化 t -ブチルシクロヘキサン等が挙げられる。

添加量を変えることにより粘着特性の調整が可能であるという観点から過酸化ベンゾイル類が好ましく用いられる。

有機過酸化物の使用量は、過酸化物硬化型のシリコーン系粘着剤100質量部に対して通常0.01~10質量部、好ましくは、0.1~5質量部である。0.01質量部以上とすることにより、所望の粘着力が得られ、10質量部以下とすることにより、硬化反応が進み過ぎて所望の粘着力が得られなくなるのを防止する。

[0020] 上記の過酸化物硬化型のシリコーン系粘着剤は通常、30~70質量%程度のヘキサンのようなパラフィン系やトルエンのような芳香族系等の有機溶剤溶液として市販されているので、これに有機過酸化物を溶解して塗工液として使用される。

粘着剤層を形成させるには、過酸化物硬化型のシリコーン系粘着剤を含む塗工液を後で述べる基材シートまたは剥離シートに塗布して溶剤を蒸発後、加熱硬化させて粘着剤層を形成させる。

加熱硬化は、通常130~200℃程度、好ましくは140~180℃で1~15分、好ましくは3~7分間程度行なわれる。

130℃以上で加熱することにより、硬化不足による粘着力が不十分になるのを防止し、200℃以下で加熱することにより基材シートに熱収縮しわが生じたり、劣化や変色したりするのを防止することができる。

[0021] 本発明における23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤層を形成するための別の好ましい粘着剤の一つは、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、お

よびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含む活性水素を含まないアクリル系単独重合体または共重合体およびウレタン(メタ)アクリレートを含む組成物からなる層を活性エネルギー線照射により架橋してなる樹脂(粘着剤C)である。

以下、粘着剤Cについて詳細に説明する。

これらの中で、活性水素を有していないアクリル系(共)重合体はブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含み、必要に応じて、活性水素を有していないその他の重合性単量体をラジカル(共)重合させることにより得られる。ブチル(メタ)アクリレートとしてはn-またはイソブチル(メタ)アクリレートを使用することができる。

活性水素を有していないその他の重合性単量体としては、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、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(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、ラウリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等の脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族基を有する(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環族基を有する(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステルなどが挙げられる。

本発明においては、従来のアクリル系の粘着剤で用いられていたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートや(メタ)アクリル酸のような活性水素を有する重合性単量体は使用されない。その他、本発明においては使用されない活性水素を有する重合性単量体の例として、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外のヒドロキシル基を有するもの、(メタ)アクリル酸以外のカルボキシル基を有するもの、アミノ基、一置換アミノ基等の官能基を有するものが挙げられる。このような重合性単量体を使用すると、粘着剤中に活性水素が存在するため、再剥離型粘着シートを塗膜に貼付した場合、たとえば、乾燥が十分で溶剤も残存せず、硬化が十分に進行していたとしても塗膜の白ボケのような問題が発生することがある。これは、粘着剤層中に存在する活性水素が塗膜

と親和性を有するためであると考えられる。

たとえば、ウレタン塗膜の硬化が十分に進行していない場合には、前記のような活性水素が硬化不完全なウレタン塗膜に残存している微量のイソシアネート基と反応するため、塗膜に発生する問題はよりシビアになる。

[0022] ブチル(メタ)アクリレート等上記三つの単量体成分の少なくとも一つと活性水素有していないその他の重合性単量体の共重合モル比は前者/後者=1/0~1/1、好ましくは、1/0~1/0.2である。共重合モル比を上記の範囲とすることにより、得られるアクリル系(共)重合体のガラス転移温度を適切な範囲に保つことができ、ウレタン系塗膜に与える影響を最小化することができるため、再剥離型粘着シートを貼付する塗膜に悪影響を与えることがない。

[0023] アクリル系(共)重合体の製造には、従来から行われている通常のラジカル重合法を適用することができる。

たとえば、活性水素有していないトルエンやキシレンのような炭化水素系や酢酸エチルのようなエステル系の有機溶剤中に上記のような単量体を溶解してアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルや過酸化ベンゾイルのような重合開始剤を混合して還流状態で50~90℃程度で、3~20時間程度加熱して行うことにより、アクリル系(共)重合体の有機溶剤溶液が得られる。

有機溶剤を使用せずに重合性単量体と重合開始剤だけで塊状重合を行っても良い。また、エマルション重合で行なってもよい。アクリル系(共)重合体が有機溶剤溶液として得られた場合、後記するウレタン(メタ)アクリレートとそのままブレンドして使用しても良いし、一部または全量の有機溶剤を除去した後、ブレンドしても良い。

アクリル系(共)重合体の重量平均分子量は、通常20万以上、好ましくは、40万~200万、さらに好ましくは、50万~100万である。また、アクリル系(共)重合体のガラス転移温度は、通常-10℃以下、好ましくは、-70~-20℃である。

[0024] 次に、粘着剤Cを構成するもう一方の成分であるウレタン(メタ)アクリレートについて説明する。

このウレタン(メタ)アクリレートは末端に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有しており、活性エネルギー線照射により架橋することができ、架橋により粘着性が発現する。

このウレタン(メタ)アクリレートは通常、以下のような2つのパターンの2段階反応により調製することができる。

[0025] 第1のパターンの2段階反応は以下の通りである。

まず、ジオールにジイソシアネート化合物を反応させて末端にそれぞれ1個のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成する。次いで、ウレタンプレポリマーにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートや各種ポリオールの(メタ)アクリレートモノオールを反応させて両末端にそれぞれ1個存在するイソシアネート基を(メタ)アクリロイル基に転換することにより両末端にそれぞれ1個の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートが得られる。

[0026] 第2のパターンの2段階反応は以下の通りである。

まず、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートや各種ポリオールの(メタ)アクリレートモノオールとジイソシアネート化合物を反応させて片末端にイソシアネート基、もう一方の末端に(メタ)アクリロイル基を有するイソシアネート基含有(メタ)アクリレートを合成する。次に、ジオールにイソシアネート基含有(メタ)アクリレートを反応させることにより両末端にそれぞれ1個(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートが得られる。

[0027] 上記両パターンの2段階反応は、いずれも、水酸基とイソシアネート基との反応であり、イソシアネート基に不活性な、すなわち、炭化水素系またはエステル系の有機溶媒存在下、ジブチル錫ジラウレートやジブチル錫ジエチルヘキソエートのような一般的なウレタン化触媒を用いて、通常10～100℃、好ましくは、30～90℃の温度範囲で、1～5時間程度継続して行われる。

ウレタン化触媒の使用量は反応に供される原料の合計質量基準で、通常50～1000ppm、好ましくは50～500ppmであるが、本発明の再剥離型粘着シートを塗膜に貼付して剥離後の塗膜に及ぼす影響を軽減するという観点では、ウレタン化触媒の使用量は少ないほど好ましい。

また、(メタ)アクリレートが存在する反応においては、(メタ)アクリロイル基の重合を防止するという目的で空気または酸素の存在下で行うのが好ましい。ハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテルのような一般的に用いられている重合禁止剤を

添加して反応を行っても良い。

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の重合を極力防止するという観点では、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の加熱履歴が1回で済む第1のパターンの2段階反応の方が好ましい。

[0028] ジオールとしては、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールのような比較的低分子の各種グリコール、ラクトンジオールのようなポリエステルジオール、ポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルジオール等が挙げられる。これらのジオールは2種類以上の混合物として使用しても良い。

[0029] また、上記ジオールの一部をトリメチロールプロパンやペンタエリスリトールのような3官能以上のポリオールに換えてもよい。3官能以上のポリオールを添加した場合、本発明におけるウレタン(メタ)アクリレートの一部は末端に全部で3個以上の(メタ)アクリロイル基を有することになり、活性エネルギー線照射により架橋する場合、粘着剤における架橋密度、すなわち、粘着性を調製することができる。

[0030] 3官能以上のポリオールをジオールの一部に換えて本発明におけるウレタン(メタ)アクリレートを調製する場合、上記の2つのパターンの2段階反応において、各成分のモル比をシビアに調整する必要がある。モル比のシビアな調整により、得られるウレタン(メタ)アクリレート中に存在する活性水素の量を極力低減させることができる。

本発明におけるウレタン(メタ)アクリレートも活性水素を含まないアクリル系(共)重合体と同様に、水酸基のような活性水素を含まないもの、または活性水素の量を極力低減させたものを使用することが好ましい。

[0031] ジイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、水素化トリ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネート化合物の中でも、入手のし易さなどの観点からヘキサメチレンジイソシアネートが好ましく用いられる。これらのジイソシアネート化合物は2種類以

上の混合物として使用しても良い。

[0032] ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは2種類以上の混合物として使用しても良い。

[0033] (メタ)アクリレートモノオールとしては、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの(メタ)アクリレートは2種類以上の混合物として使用しても良い。上記のようなヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートや(メタ)アクリレートモノオールの中でも、入手のし易さなどの観点から、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

本発明におけるウレタン(メタ)アクリレートは市販のものを用いても良い。

市販のウレタン(メタ)アクリレートとしては、日本合成化学工業(株)社製の紫光UV-1400B、紫光UV-1700B、紫光UV-6300B、紫光UV-7550B、荒川化学工業(株)社製のビームセット575等がある。

[0034] ウレタン(メタ)アクリレートの重量平均分子量は通常1,000～50,000、好ましくは、1,000～30,000、さらに好ましくは、3,000～10,000、である。

[0035] 本発明におけるアクリル系(共)重合体とウレタン(メタ)アクリレートの配合比は、前者100質量部に対して後者が通常0.1～200質量部、好ましくは、0.5～100質量部、より好ましくは、1～50質量部である。前者/後者の配合比を上記の範囲にすることにより、粘着剤層に適度な粘着性、柔軟性や再剥離性を付与することができ、不完全硬化塗膜貼付用の再剥離型粘着シートを塗膜から剥離する際、上記のような問題は生じない。

[0036] 粘着剤Cの場合、後で述べる剥離シートまたは基材シート上に粘着剤層を形成させた状態、または両者を貼り合わせて積層体とした後、活性エネルギー線を照射して架橋することにより、適度な粘着力と再剥離性を付与することができる。

活性エネルギー線として紫外線を照射させる場合、粘着剤Cには光重合開始剤を添加する。光重合開始剤としては、特に制限はなく、従来紫外線硬化型樹脂に慣用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この光重合開始剤としては、例えばベンゾイン類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、 α -ジケトン類、 α -ジケトンジアルキルアセター類、アントラキノン類、チオキサントン類、その他化合物などが挙げられる。

これらの光重合開始剤は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その使用量は、ウレタン(メタ)アクリレート100質量部に対し、通常0.01～20質量部、好ましくは0.05～10質量部の範囲で選定される。

活性エネルギー線の照射は酸素による反応阻害を防止するため、窒素雰囲気下で行うのが好ましい。

活性エネルギー線の照射量等については、前記粘着剤Aに関する説明で述べたとおりである。

[0037] 本発明における23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤層を形成するためのさらに別の好ましい粘着剤の一つは、側鎖に不飽和基を有する共重合体を活性エネルギー線照射により架橋した樹脂を含み、前記共重合体がブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含む樹脂(粘着剤D)である。

以下、粘着剤Dについて詳細に説明する。

側鎖に不飽和基を有する共重合体は、たとえば、以下の手順で調製される。

まず、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類とヒドロキシエチルアクリレートやアクリル酸のような活性水素を有する重合性単量体および必要に応じて活性水素を有していないその他の重合性単量体をラジカル共重合させることにより、主鎖に前記各重合性単量体に由来する骨格を有し、側鎖に活性水素を有する共重合体が得られる。

次いで、この共重合体中の側鎖の活性水素に(メタ)アクリロイル基を有するモノイソ

シアネート化合物のイソシアネート基を反応させることにより、側鎖に不飽和基[(メタ)アクリロイル基]を有する共重合体を得ることができ、この共重合体を活性エネルギー線照射して架橋することにより粘着剤とすることができる。

なお、ヒドロキシエチルアクリレートやアクリル酸のような活性水素を有する重合性単量体と(メタ)アクリロイル基を有するモノイソシアネート化合物を最初に反応させておいて、生成した両側に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を重合性単量体として用いてラジカル共重合させる方法もある。ただし、この場合は、ラジカル共重合時にゲル化が生じないように片側の(メタ)アクリロイル基をマスキングしておく必要がある。

ブチル(メタ)アクリレートはn-またはイソブチル(メタ)アクリレートのどちらでも使用することができる。

[0038] 活性水素を有する重合性単量体としては、官能基としてヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基などを有する化合物が挙げられる。

ヒドロキシル基を有する重合性単量体としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートのようなヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは2種類以上の混合物として使用しても良い。

[0039] ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外のヒドロキシル基を有する重合性単量体としては、(メタ)アクリレートモノオールがあり、具体的には、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの(メタ)アクリレートは2種類以上の混合物として使用しても良い。

[0040] 上記以外の活性水素を有する重合性単量体としては、カルボキシル基を有する化合物としてアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸が挙げられる。アミノ基を有する化合物としてモノメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モノエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミドが挙げられる。上記のような活性水素を有する重合性単量体の中でも、入手のし易さ、ラジカル重合性などの観点から、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましく用い

られる。

また、上記のような活性水素を有する重合性単量体以外にエポキシ基を有する単量体も使用することが可能で、その具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-シクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、ラクトン変性3,4-シクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0041] 必要に応じて用いられる活性水素を有していないその他の重合性単量体としては、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、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(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、ラウリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等の脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族基を有する(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環族基を有する(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステルなどが挙げられる。

[0042] ブチル(メタ)アクリレート等上記三つの単量体成分の少なくとも一つと活性水素を有する重合性単量体の共重合比は前者合計100モルに対して後者が0.1～50モル、好ましくは、1～10モルである。

活性水素を有する重合性単量体の共重合比により、側鎖の不飽和基の含有量を調整することができる。

共重合比を0.1モル以上とすることにより、側鎖の不飽和基の含有量を0.1モル以上とすることができ、得られる共重合体において活性エネルギー線照射による凝集力(保持力)が発現し、共重合比を50モル以下とすることにより、側鎖の不飽和基の含有量を50モル以下とし、粘着性が過小になったり、粘着剤層の柔軟性が失われるのを防止する。

[0043] ブチル(メタ)アクリレート等上記三つの単量体成分の少なくとも一つと活性水素を有していないその他の重合性単量体の共重合比は前者100モルに対して後者が0～50モル、好ましくは、0～10モルである。共重合比を上記の範囲とすることにより、得られる共重合体のガラス転移温度を適切な範囲に保つことができ、側鎖の活性水素を不飽和基に変性した共重合体を活性エネルギー線照射により架橋した樹脂から

なる粘着剤層がウレタン系塗膜に与える影響を最小化することができるため、再剥離型粘着シートを貼付する塗膜に悪影響を与えることがない。

[0044] 共重合体の製造には、従来から行われている通常のラジカル重合法を適用することができる。

たとえば、トルエンやキシレンのような炭化水素系や酢酸エチルのようなエステル系の活性水素を有していない有機溶剤中に上記のような単量体を溶解してアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルや過酸化ベンゾイルのような重合開始剤を混合して還流状態で50～90℃程度で、3～20時間程度加熱して行うことにより、共重合体の有機溶剤溶液が得られる。

有機溶剤を使用せずに重合性単量体と重合開始剤だけで塊状重合を行っても良い。共重合体が有機溶剤溶液として得られた場合、そのまま(メタ)アクリロイル基を有するモノイソシアネート化合物と反応させてもよいし、一部または全量の有機溶剤を除去した後、新たにイソシアネート基に不活性な炭化水素系またはエステル系等の有機溶媒を加えて反応させても良い。

この反応は、水酸基またはカルボキシル基等とイソシアネート基との反応であり、ジブチル錫ジラウレートやジブチル錫ジエチルヘキソエートのような一般的なウレタン化反応触媒を用いて、通常10～100℃、好ましくは、30～90℃の温度範囲で、1～10時間程度継続して行われる。

ウレタン化反応触媒の使用量は反応に供される原料の合計質量基準で、通常50～1000ppm、好ましくは50～500ppmであるが、本発明の再剥離型粘着シートを不完全硬化塗膜に貼付して剥離後の塗膜に及ぼす影響を軽減するという観点では、ウレタン化反応触媒の使用量は少ないほど好ましい。

[0045] 共重合体の重量平均分子量は、通常20万以上、好ましくは、40万～200万、さらに好ましくは、50万～100万である。

[0046] 本発明における粘着剤Dには、上記の側鎖に不飽和基を有する共重合体に加えて、再剥離型粘着シートに必要な特性を阻害しない範囲内で、任意成分として各種の添加剤を添加することができる。添加剤としては、酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系の光安定剤、リン酸エステル系およびその他の難燃剤、カチオン界面活性剤のよ

うな帯電防止剤、粘着剤を塗布する際に粘度を下げるために用いるトルエンやキシレンのような不活性な溶剤、着色剤やフィラー等が挙げられる。

なお、活性エネルギー線を使用して架橋する場合、前記粘着剤Cで説明した光重合開始剤が用いられる。

- [0047] 粘着剤Dを用いる場合、上記各成分を配合後、配合物を後で述べる剥離シートに塗布して基材シートと貼り合わせるか、配合物を基材シートに塗布して剥離シートと貼り合わせて積層体とし、次いで、同積層体を加熱または活性エネルギー線を照射して架橋することにより、適度な粘着力と再剥離性を有する再剥離型粘着シートが得られる。

加熱または活性エネルギー線照射については、前記粘着剤Aに関する説明で述べたとおりである。

- [0048] 上記4種類の粘着剤A～D以外にも23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤であれば適宜使用することができる。

上記粘着剤A～D以外では、たとえば、スチレンーイソプレンースチレン、スチレンーブタジエンスチレン、ポリイソブチレン等からなるゴム系粘着剤、ポリエチレン等からなるオレフィン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、エステル系粘着剤等が挙げられる。

- [0049] 次に、基材シートについて詳細に説明する。

基材シートは前記粘着剤A～Dまたは23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上であるその他の粘着剤のいずれに対しても同じように用いられる。

基材シートとしては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリエチレンナフタレートシート、ポリイミドシート、ポリエーテルイミドシート、ポリアラミドシート、ポリエーテルケトンシート、ポリエーテル・エーテルケトンシート、ポリフェニレンジルファイドシート、ポリ(4-メチルペンテン-1)シート等が用いられるが、耐熱性、寸法安定性、経済性の観点からポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートシートが好ましい。

- [0050] 基材シートの厚さは、使用する材料によって多少異なるが、通常は、5～300 μ m程度であり、好ましくは、10～100 μ m程度である。好ましい基材シートのひとつであ

るポリエチレンテレフタレートシートまたはフィルムの場合、好ましくは、 $10\sim 50\mu\text{m}$ 程度であり、市販のものをを用いることができる。紫外線吸収剤が添加されたものを用いても良い。

紫外線吸収剤が添加された市販のポリエチレンテレフタレートシートまたはフィルムとしては、東レ(株)製のPET25 Q37や帝人デュポンフィルム(株)製のテトロンフィルムHB等が挙げられる。また、東レ(株)製のPET25 T60のような紫外線吸収剤が添加されていない基材シートに対しては前記のような紫外線吸収剤が添加されたプライマーを塗工してもよい。

[0051] 粘着剤を基材シートに塗布するには、粘着剤の溶液を調製して、それを、通常行われているグラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、ホットメルトコート法、カーテンコート法等を用いて行うことができる。

[0052] 基材シート上に形成させる粘着剤層の乾燥・硬化後の厚さは通常は、 $1\sim 50\mu\text{m}$ 程度、好ましくは、 $5\sim 40\mu\text{m}$ 程度である。粘着剤層の厚さを $1\mu\text{m}$ 以上とすることにより、不完全硬化塗膜貼付用の再剥離型粘着シートに必要な粘着力および凝集力(保持力)を確保することができ、 $50\mu\text{m}$ 以下とすることにより、コストアップを防ぐとともに、粘着剤層が端部からはみ出すのを防止する。

[0053] 基材シート上に塗布した粘着剤の面と別途調製した剥離シート(後で述べる)の剥離剤の面とを貼り合わせた後、または基材シートの一方の面に粘着剤を、他の面に剥離剤を塗布して粘着剤の面と剥離剤の面とを貼付して、巻き取ってロール状にする際、前記のように加熱または活性エネルギー線を照射して粘着剤成分を硬化(架橋)することにより、安定した粘着力を付与することができる。

[0054] 本発明の再剥離型粘着シートを、例えば、自動車の車体や部品の塗装面から剥離した際、粘着剤層の一部が塗膜に移行する「糊残り」現象を防ぐという観点から、粘着剤層と基材シートとの密着性を強化するため、基材シートの片面(粘着剤層が形成される面)をコロナ放電処理およびまたはオゾン処理しておくことが好ましい。

[0055] 次に、剥離シートについて詳細に説明する。

剥離シートは前記粘着剤A～Dまたは 23°C における貯蔵弾性率が $1.0\times 10^5\text{Pa}$ 以

上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上であるその他の粘着剤のいずれにも同じように用いられる。

剥離シートとしては、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、長鎖アルキル基含有カルバメート等の剥離剤をコーティングしたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂フィルムを用いることができる。

剥離シートの厚さは使用する材料によって多少異なるが、通常は、10～250 μ m、好ましくは、20～200 μ mである。

[0056] 再剥離型粘着シートは、剥離剤を塗布して剥離剤層を形成させた基材シートの剥離剤層とは反対の面に粘着剤を塗布して粘着剤層を形成させた後、剥離剤層と粘着剤層とを貼り合わせるようにロール状に巻き取っても良いし、一定の寸法に裁断した後、剥離剤層と粘着剤層とを貼り合わせるように積層した積層体としても良い。

さらに、粘着剤を基材シートに塗布して粘着剤層を形成させた後、別途作製した剥離シートの剥離剤層の面を貼り合わせて上述の積層体でもなく、ロール状でもない単独の再剥離型粘着シートとしてもよい。

[0057] 本発明は、前記不完全硬化塗膜貼付用の再剥離型粘着シートとともに同再剥離型粘着シートを不完全硬化塗膜に貼付することを特徴とする不完全硬化塗膜の保護方法も提供する。

不完全硬化塗膜としては、例えば、自動車用2液型ポリウレタン系上塗り塗料等を、例えば、自動車の車体やバンパーのような樹脂製の部品に1～1000 μ m程度の厚さになるように吹き付け、50～90℃程度で5～60分間程度乾燥させ、さらに室温で10～60分程度放置した状態のものである。

このような不完全硬化塗膜には有機溶剤が微量残存していたり、イソシアネート基のような官能基が残存しているため、本発明におけるような貯蔵弾性率に適合しない粘着剤を有する粘着シートを貼付して1～14日程度放置した後に粘着シートを剥離すると前記のような「段つき」や「白ボケ」等が生じて塗膜の外観を損ねる。これに対して、本発明の23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である再剥離型粘着シートを有機溶剤が微量残存していたり、イソシアネート基のような官能基が残存している、硬化が不完全な塗膜に

貼付すれば塗膜が保護され、1～14日程度放置した後に粘着シートを剥離しても前記のような「段つき」や「白ボケ」等が生じて塗膜の外観を損ねるようなことはない。

実施例

[0058] 次に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0059] <実施例1>

基材シートとして、紫外線吸収剤を添加した厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム「東レ(株)製PET25 Q37」を使用し、一方の面に信越化学工業(株)製のフルオロシリコーン(X-70-201)を2質量%となるようにトルエンに溶解した溶液をバーコーターで塗布し、 150°C で2分間加熱硬化を行い、厚さ $1.0\mu\text{m}$ の剥離剤層を形成させた。

次に、付加反応型シリコーン系粘着剤として東レ・ダウコーニング(株)製のSD-4570PSA(シリコーンレジン含有率60%であり、架橋剤を含有する付加反応型シリコーン)100質量部と東レ・ダウコーニング(株)製の白金系硬化触媒であるSRX-212の0.9質量部からなる混合液をトルエン100質量部で希釈した粘着剤溶液を調製した。前記基材シートの剥離剤層と反対側の面に上記粘着剤溶液を乾燥後の厚さが $30\mu\text{m}$ になるようにナイフコート法を用いて塗布し、 130°C で5分間乾燥させて粘着剤層を形成させた。次いで、同粘着剤層と上記剥離剤層の面と貼り合わせてロール状とし、塗膜貼付用の再剥離型粘着シートを作製した。

さらに、別途、剥離剤層が形成されている上記基材シートの剥離剤層面上に、上記と同じ混合液を塗布、乾燥して厚さ $30\mu\text{m}$ の粘着剤層を形成し、この粘着剤層を100枚積層して厚さ3mmの粘着剤層のシートを作製し、 $8\text{mm}\phi$ にカットして貯蔵弾性率を測定するための円柱状の試験片とした。

[0060] <実施例2>

付加反応型シリコーン系粘着剤として東レ・ダウコーニング(株)製のSD-4560PSA(シリコーンレジン含有率60%であり、架橋剤を含有する付加反応型シリコーン)100質量部および東レ・ダウコーニング(株)製の白金系硬化触媒であるSRX-212の1質量部からなる混合液をトルエン100質量部で希釈した溶液を調製した。

実施例1と同様に基材シートの剥離剤層と反対側の面に上記溶液を乾燥後の厚さが $30\mu\text{m}$ になるようにナイフコート法を用いて塗布し、 130°C で5分間乾燥させた後、加速電圧 200kV 、ビーム電流 20mA 、線量 5Mrad 、窒素雰囲気下で電子線を粘着剤層となる層側から照射し、粘着剤層を形成させ、同粘着剤層と上記剥離剤層の面とを貼り合せてロール状とし、塗膜貼付用の再剥離型粘着シートを作製した。

貯蔵弾性率を測定するための円柱状の試験片も実施例1と同様に作製した。

[0061] <実施例3>

ラジカル重合法で調製したブチルアクリレート単独重合体(重量平均分子量60万)100質量部とウレタンアクリレート[日本合成化学工業(株)製、商品名:紫光UV-7550B]7.5質量部を35質量%濃度になるようにトルエンで希釈してトルエン溶液を調製した。この溶液に開始剤としてイルガキュア184[チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製のアセトフェノン系重合開始剤]を4.0質量部添加後、トルエンを加えて固形分濃度30質量%になるように希釈した。

基材シートとして、紫外線吸収剤を添加した厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム[東レ(株)製、PET25 Q37]の一方の面に上記固形分濃度30質量%の溶液を乾燥後の厚さが $25\mu\text{m}$ になるようにナイフコート法を用いて塗布した後、 90°C で3分間乾燥して粘着剤層を形成させた。次いで、紫外線吸収剤を添加していない厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム製の剥離シート[リンテック(株)製SP-PET380]を粘着層と貼りあわせ、高圧水銀ランプを用いて剥離シート側より紫外線を照射して塗膜貼付用の再剥離型粘着シートを作製した。紫外線照射量は $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

貯蔵弾性率を測定するための円柱状の試験片も実施例1と同様に作製した。

[0062] <実施例4>

過氧化物硬化型シリコン系粘着剤として信越化学工業(株)製のKR-101-10(濃度60質量%)100質量部及び有機過氧化物としてベンゾイルパーオキサイド1.5質量部からなる混合液をトルエン100質量部で希釈した溶液を調製した。

実施例1と同様に基材シートの剥離剤層と反対側の面に上記溶液を乾燥後の厚さが $25\mu\text{m}$ になるようにナイフコート法を用いて塗布し、室温で15分間乾燥した後、15

0℃で5分間加熱硬化させて粘着剤層を形成させた。次いで、同粘着剤層と上記剥離剤層とを貼り合わせてロール状とし、塗膜貼付用の再剥離型粘着シートを作製した。貯蔵弾性率を測定するための円柱状の試験片も実施例1と同様に作製した。

[0063] <比較例1>

粘着剤として再剥離性アクリル系粘着剤[リンテック(株)製、商品名:M-4]を実施例1と同じ剥離剤層を有する基材シートの剥離剤層と反対側の面に上記固形分濃度30質量%の溶液を乾燥後の厚さが20 μ mとなるようにナイフコート法を用いて塗布した後、90℃で3分間乾燥して粘着剤層を形成させた以外は実施例1と同様に行い、比較用の再剥離型粘着シートを作製した。

貯蔵弾性率を測定するための円柱状の比較用の試験片も実施例1と同様に作製した。

[0064] <比較例2>

粘着剤として再剥離性アクリル系粘着剤[リンテック(株)製 商品名:M-2206]を用いて比較例1と同様の操作をおこなった以外は実施例1と同様に行い、比較用の再剥離型粘着シートを作製した。

また、貯蔵弾性率を測定するための円柱状の比較用の試験片も実施例1と同様に作製した。

上記実施例および比較例で得られた再剥離型粘着シートを下記不完全硬化塗膜に貼付して所定時間放置した後に剥離した時の塗膜の状態を目視で観察して各特性を下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

[0065] [評価項目および評価方法]

1. 不完全硬化塗膜の調製および同塗膜に再剥離型粘着シートを貼付して剥離した際の表面状態の観察

プライマーおよび中塗り塗料を塗装したポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの板に自動車用2液型ポリウレタン系クリアー塗料[関西ペイント(株)製、クォーツクリアーZ]を100質量部、イソシアネート系硬化剤[関西ペイント(株)製、プラスチック用マルチ硬化剤]を40質量部混合したものを約20 μ mの厚さになるように吹きつけ、60℃で30分間乾燥させ、室温で30分間放置して硬化が不完全な硬化性塗膜を形成させた

後、実施例および比較例で得られた再剥離型粘着シートを5cm×7cm角にカットして細かい皺が形成されるように塗膜に貼付した。

試験方法および条件は以下の通りである。

室温および、80℃で1週間放置後に再剥離型粘着シートを剥離した時の皺部の段付きの有無を確認した。確認方法は目視および表面粗さ計[(株)ミツトヨ製の表面形状解析装置SURFTEST SV-3000]によって剥離跡に発生した凹凸を計測した。

(1)皺部で発生した段付きの有無は下記の基準で評価した。

◎:段差が確認できない。

○:段差がわずかに確認でき、段差が0.1～0.3 μm である。

△:段差が確認でき、段差が0.3 μm 超、1.0 μm 未満である。

×:段差が明確に確認でき、段差が1.0 μm 以上である。

(2)シート貼付部と非貼付部との境界

○:境界を確認できない。

△:わずかに境界を確認できる。

×:明確に境界を確認できる。

(3)糊接触面の白ボケ

○:白ボケを確認できない。

△:白ボケを確認できるが、屋外に1週間放置すると確認できなくなる。

×:白ボケを確認でき、屋外に1週間放置後も確認できる。

[0066] 2. 貯蔵弾性率の測定

上記各実施例および比較例で得られた貯蔵弾性率測定用のサンプルを用いて下記のように貯蔵弾性率の測定を行なった。

レオメトリック社製の動的粘弾性測定装置「DYNAMIC ANALYZER 型式RDA II」を用いて周波数1Hz、温度23℃および80℃の条件下で「ねじり剪断法」により貯蔵弾性率(G')を測定した。

[0067] [表1]

表1

	貯蔵弾性率 (Pa)		しわ部の 段つき		シート貼付部と非貼付部 との境界線		糊接触面の 白ボケ	
	23℃	80℃	23℃	80℃	23℃	80℃	23℃	80℃
実施例1	2.70×10^5	0.90×10^5	◎	◎	○	○	○	○
実施例2	3.90×10^5	1.20×10^5	◎	◎	○	○	○	○
実施例3	1.20×10^5	0.57×10^5	◎	○	○	○	○	○
実施例4	10.00×10^5	1.50×10^5	◎	○	○	○	○	○
比較例1	0.88×10^5	0.24×10^5	△	×	△	×	×	×
比較例2	0.50×10^5	0.20×10^5	△	×	△	×	×	×

[0068] 表1から明らかなように、実施例で得られた本発明の塗膜貼付用の再剥離型粘着シートはいずれの特性についても比較例で得られた再剥離型粘着シートにおけるそれと比べて優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の再剥離型粘着シートは乾燥直後の硬化が不完全な塗膜にも適用できる

ため、特に自動車の車体や部品に塗装した不完全硬化塗膜を変質または変色させることなく、塗膜を保護することができる。また、本発明の不完全硬化塗膜の保護方法は保管中または輸送中の自動車の車体や部品に適用することができる。

請求の範囲

- [1] 基材シートに粘着剤層を設けてなり、前記粘着剤層の23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上であることを特徴とする塗膜貼付用の再剥離型粘着シート。
- [2] 前記粘着剤層が、付加反応型シリコーン系粘着剤または過酸化物硬化型シリコーン系粘着剤から形成されたものである請求項1に記載の再剥離型粘着シート。
- [3] 前記粘着剤層が、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含む活性水素を含まないアクリル系単独重合体または共重合体およびウレタン(メタ)アクリレートを含む組成物からなる層を、活性エネルギー線照射により架橋してなる粘着剤層である請求項1に記載の再剥離型粘着シート。
- [4] 前記粘着剤層が、側鎖に不飽和基を有する共重合体を活性エネルギー線照射により架橋した樹脂を含み、前記共重合体がブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種類を単量体成分として含むものである請求項1に記載の再剥離型粘着シート。
- [5] 前記基材シートが、ポリエチレンテレフタレートシートである請求項1に記載の再剥離型粘着シート。
- [6] 基材シートに、23℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^5 Pa以上であり、80℃における貯蔵弾性率が 0.4×10^5 Pa以上である粘着剤層を設けた再剥離型粘着シートを、不完全硬化塗膜に貼付することを特徴とする不完全硬化塗膜の保護方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i, C09J183/04(2006.01)i, C09J183/07(2006.01)i

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)

C09J7/02, B32B27/00, C09J133/04, C09J133/14, C09J183/04, C09J183/07

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
X Y	WO 2006/132183 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 December, 2006 (14.12.06), Par. Nos. [0004], [0019], [0023] & JP 2007-16217 A & JP 2007-126512 A & EP 1889888 A1 & CN 101189317 A	1, 5, 6 2-4
Y	JP 2002-338910 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Par. Nos. [0020] to [0023] & WO 2002/075809 A1 & JP 2002-275435 A & TW 540131 A & CN 1498420 A & KR 572191 B1	2

☒ 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

"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
10 September, 2008 (10.09.08)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2008 (22.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-210879 A (Emulsion Technology Co., Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Examples; components [A-5] [C-5] (Family: none)	3
Y	JP 2006-193721 A (Oji Paper Co., Ltd.), 27 July, 2006 (27.07.06), Par. Nos. [0082] to [0084] (Family: none)	4
A	JP 2006-12998 A (Lintec Corp.), 12 January, 2006 (12.01.06), Par. Nos. [0019] to [0028]; page 3, line 50 to page 4, line 1; <examples> (Family: none)	1-6
P,A	WO 2008/069095 A1 (Lintec Corp.), 12 June, 2008 (12.06.08), & JP 2008-138066 A	1-6
P,A	WO 2007/099851 A1 (Lintec Corp.), 07 September, 2007 (07.09.07), (Family: none)	1-6
P,A	JP 2007-231118 A (Lintec Corp.), 13 September, 2007 (13.09.07), & US 2008/0176078 A1	1-6
A	JP 61-28572 A (Efu Esu Ke Kabushiki Kaisha), 08 February, 1986 (08.02.86), Page 1, lower right column, lines 1 to 2; test example 1 & JP 2-42393 B	1-6
A	JP 2003-206456 A (Nitto Denko Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), Par. No. [0023]; page 4, left column, line 47 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i, C09J183/04(2006.01)i, C09J183/07(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C09J7/02, B32B27/00, C09J133/04, C09J133/14, C09J183/04, C09J183/07

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
X Y	WO 2006/132183 A1 (積水化学工業株式会社) 2006. 12. 14 [0004], [0019], [0023] & JP 2007-16217 A & JP 2007-126512 A & EP 1889888 A1 & CN 101189317 A	1, 5, 6 2 - 4
Y	JP 2002-338910 A (株式会社巴川製紙所) 2002. 11. 27 【0020】 - 【0023】 & WO 2002/075809 A1 & JP 2002-275435 A & TW 540131 A & CN 1498420 A & KR 572191 B1	2

☒ 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
「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矛盾するものではなく、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

1 0 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 4 4 3

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-210879 A (株式会社イーテック) 2004. 07. 29 実施例欄, 成分[A-5][C-5] (ファミリーなし)	3
Y	JP 2006-193721 A (王子製紙株式会社) 2006. 07. 27 【0082】 - 【0084】 (ファミリーなし)	4
A	JP 2006-12998 A (リンテック株式会社) 2006. 01. 12 【0019】 - 【0028】, 第3頁第50行-第4頁第1行, <実施例> (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	WO 2008/069095 A1 (リンテック株式会社) 2008. 06. 12 & JP 2008-138066 A	1 - 6
P, A	WO 2007/099851 A1 (リンテック株式会社) 2007. 09. 07 (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	JP 2007-231118 A (リンテック株式会社) 2007. 09. 13 & US 2008/0176078 A1	1 - 6
A	JP 61-28572 A (エフエスケー株式会社) 1986. 02. 08 第1頁右下欄第1-2行, 試験例1 & JP 2-42393 B	1 - 6
A	JP 2003-206456 A (日東電工株式会社) 2003. 07. 22 【0023】 第4頁左欄第47行 (ファミリーなし)	1 - 6