

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4768106号
(P4768106)

(45) 発行日 平成23年9月7日 (2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日 (2011.6.24)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 167/04 (2006.01) C O 9 J 167/04
C O 9 J 133/14 (2006.01) C O 9 J 133/14
C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-230945 (P2000-230945)	(73) 特許権者	505005049
(22) 出願日	平成12年7月31日 (2000.7.31)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公開番号	特開2002-53834 (P2002-53834A)		ズ カンパニー
(43) 公開日	平成14年2月19日 (2002.2.19)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
審査請求日	平成19年7月4日 (2007.7.4)		-3427, セント ポール, ポスト オ
			フィス ボックス 33427, スリーエ
			ム センター
		(74) 代理人	100062144
			弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(72) 発明者	阿部 秀俊
			山形県東根市大字若木5500番地 山形
			スリーエム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物及び熱剥離容易な接着構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(I) 粘着性ポリマーと、(II) ポリカプロラクトンとを含有し、前記粘着性ポリマーの含有割合は、組成物全質量を基礎として55～95質量%の範囲であり、前記ポリカプロラクトンの含有割合は、組成物全質量を基礎として4～40質量%の範囲である、熱剥離容易性を有する接着剤組成物において、

前記粘着性ポリマーが、前記ポリカプロラクトンの融点以上の温度に加熱した時に前記ポリカプロラクトンと相溶可能で、

(A) 分子内にヒドロキシル基を有する (メタ) アクリルモノマーと、

(B) 分子内にフェニル基を有する (メタ) アクリルモノマーと、

(C) 分子内にカルボキシル基を有する (メタ) アクリルモノマーと、

(D) 炭素数4～10のアルキル基を持つアルキルアクリレートとを含んでなる混合モノマーを重合して得たアクリル系ポリマーであり、かつビスアミド系架橋剤により架橋されていることを特徴とする、接着剤組成物。

【請求項 2】

前記ビスアミド系架橋剤が、イソフタロイル (2-メチルアジリジン) である、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

被着体と、その被着体の表面に接着された請求項1または2に記載の接着剤組成物からなる接着層と、その接着層に対して固定された物品とを含んでなり、

所望の時に、所定の温度に加熱し、被着体に接着剤を残すことなく物品を剥離できる、熱剥離容易な接着構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粘着性ポリマー (tackifying polymer) と、結晶性ポリマーとしてのポリカプロラクトンとを含有する、熱剥離容易性を有する接着剤組成物に関し、より詳しくは、被着体に接着した後、所望の時に、前記結晶性ポリマーの融点よりも高い温度に加熱して、剥離強度を加熱する前の値よりも低い値にまで低下させて剥離容易状態にすることが可能な接着剤組成物の改良に関する。この様な接着剤組成物は、たとえば、接着シートの接着層に用いられる接着剤として特に有用である。

10

【0002】

【従来の技術】

これまで、感圧性接着性を示す粘着性ポリマーと、結晶性ポリマーとを組合せて、接着性能を所望の様に制御している接着剤組成物は、いくつかの文献において開示されている。たとえば、米国特許5,192,612号 (日本特許第3021646号に対応) には、感圧接着剤基礎樹脂 (アクリル系ポリマー等の粘着性ポリマー) と、脱粘着樹脂と脱粘着微粒子とを含有する、感圧接着剤が開示されている。脱粘着樹脂の具体的かつ好適な例として、約3,000から約342,000の分子量を有する実質的にリニアなポリカプロラクトンが開示されている。ポリカプロラクトンは、常温 (約15℃～30℃) では非粘着性を示す結晶性ポリマーである。

20

【0003】

上記の感圧接着剤は、常温で、被着体に向かって押圧して接着可能である。一方、上記の様な脱粘着樹脂は、脱粘着粒子と共同して、常温での接着剤表面のタックを効果的に軽減し、再剥離性を高めている。「再剥離性」とは、最終的に接着する前に、接着—剥離—再接着—再剥離が可能で、位置決めまたは位置調整が容易な性質である。再剥離性は、Repositionabilityや、スライダビリティ (Ease of Sliding) 等の用語としても、当業界で知られている。なお、この感圧接着剤に含まれる、感圧接着剤基礎樹脂の量は全体の55～98質量%、脱粘着樹脂の量は全体の1～30質量%が良いとされている。しかしながら、上記公報では、最終的に接着した後、使用中または使用完了後に剥離することは想定されていない。

30

【0004】

また、米国特許5,412,035号 (特表平6-510548号に対応) の開示の感圧接着剤は、20℃から40℃の範囲の少なくとも1つの温度で感圧接着剤となる感圧接着剤組成物であって、(1) 組成物全固形分に基づいて、少なくとも50質量%の高分子感圧接着剤成分、および(2) 組成物全固形分に基づいて、0質量%より大きく50質量%未満の結晶性高分子からなる。結晶性高分子は、通常、常温で非粘着性で、前記高分子感圧接着剤成分と親密に混合されている。

また、結晶性高分子自体の融点を T_m ℃とすると、前記組成物中で測定したとき結晶性高分子の融点 T_a ℃は T_m より低く、 $T_m - T_a$ は、好ましくは1℃～9℃である。なお、 T_m は、好ましくは20℃～102℃であるとされている。前記組成物は、 T_a よりも低いある温度での剥離強さ $P1$ [g/cm] に比べて、 T_a よりも高いある温度での剥離強さ $P2$ [g/cm] が小さくなる、いわゆる加熱再剥離性を有する接着剤である。この様な接着剤は、熱剥離容易性接着剤とも呼ばれる。なお、上記剥離強さ $P1$ は、($T_a - 10$)℃と($T_a - 4$)℃の間のある温度 $T1$ で測定された値であり、上記剥離強さ $P2$ は、($T_a + 4$)℃と($T_a + 10$)℃の間のある温度 $T2$ で測定された値である。

40

【0005】

すなわち、米国特許5,412,035号は、高分子感圧接着剤成分と、その高分子感圧接着剤成分と親密に混合された結晶性高分子との最適な組合せを選択することにより、最終的に接着した後、使用中または使用完了後に、加熱により容易に剥離可能な、熱剥離容易性接着

50

剤を製造できることを教示している。なお、この米国特許または対応する公表公報には、結晶性高分子として、ポリカプロラクトンが使用できることは開示されていない。

【0006】

一方、特開2000-119624号公報は、特定の粘着性ポリマーと、ポリカプロラクトン等のポリエステルとを含んでなる熱活性接着剤を開示している。ここに開示の接着剤を用いて、熱圧着（加熱後の圧着、または加熱しながらの圧着）により、被着体に、電子部品やポリマーフィルム等の物品を接着することができる。ポリカプロラクトンは熱可塑性ポリマーとして有効に作用し、ポリカプロラクトンとの相溶性が良好な粘着性ポリマーと組合せて、接着力が高められた熱活性接着剤を形成できる。なお、ここに開示の粘着性ポリマーは、分子内に、ヒドロキシル基とフェニル基との2つの官能基を有することを必須としている。これらの官能基の作用により、ポリカプロラクトンとの相溶性が良好になる。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、前掲の米国特許5,412,035号に開示の熱剥離容易性接着剤では、所定の温度（通常、結晶性高分子の融点以上）で加熱した後、被着体から被着物（接着剤を含む接着層に固定された基材を備える接着シート等）を比較的容易に剥離できる。しかしながら、従来の熱剥離容易性接着剤では、次の様な特性において未だ不十分であり、改良の余地があった。すなわち、

(i) 剥離容易状態を、所定の時間維持可能にする（剥離容易時間を長くする）。

20

(ii) 被着体に接着剤（粘着性ポリマー等のポリマー成分）を残すことなく（いわゆる「糊残り」することなく）、きれいに剥離可能にする。

【0008】

従来の接着剤では、上記の様な熱剥離容易効果は、被着体の温度が所定の温度を下回ると、比較的すみやかに失われる。たとえば、加熱された後、2～3分程度で、加熱する前とほぼ同じレベルにまで接着剤の剥離強度が回復し、剥離が困難になる。

たとえば、この様な接着剤を、屋外用の接着シート（外装用装飾シートや標識用反射シート等）の接着層に使用し、冬季等の環境温度が比較的低い条件で剥離作業を行う場合、シート全面を剥離する前に、被着体の温度が所定の温度未満にまで冷却（自然冷却）されてしまう。

30

また、比較的大きな面積（通常400cm²以上）の接着シートの接着層に使用した場合には、次の様な問題が生じる。すなわち、接着シートの上から被着体のある部分を加熱した後、別の部分を加熱している間に、一度加熱したある部分では冷却が始まる。また、全体を均一に加熱できた場合であっても、ある部分で接着シートを剥離している間に、別の部分で冷却が始まる。

比較的小さな部品（電子部品等）を被着体（たとえば、別の電子部品）に接着するために、上記の様な接着剤を使用する場合は、次の様な問題が生じる。すなわち、比較的小さな部品を被着体から剥離し、分離させる場合、複数の部品をまとめてオープン等に入れて加熱し、それら全部をオープンから取出して剥離作業を行うのが効率的である。ところが、部品の数が比較的多いと、一部の部品に対して作業を行っている間に、残りの部品が冷却されてしまう。

40

すなわち、上記いずれの例においても、剥離可能時間が短い場合、剥離作業が困難になる。

【0009】

一方、比較的長期間（数ヶ月以上）使用した後、接着シートや部品等の物品を被着体から剥離することが要求される場合がある。この様に長期間使用し続けた後、物品を被着体から剥離する場合、接着層が凝集破壊し、被着体に糊残りする傾向が強い。この様な糊残りは、いずれの用途においても防止されるべきである。

ところが、前掲の公報には、上記の様な課題(i)及び(ii)を解決するための具体的な手段については、何ら開示されていない。

50

さらに、前掲の米国特許5,412,035号公報では、剥離した後に、再接着可能な熱剥離容易性接着剤については開示されていない。この様に、剥離後に再接着可能であることは、被着体の交換や、被着面の接着位置の変更が必要な場合に重要な特性である。この様な用途では、圧着操作のみで容易に再接着が可能な接着剤が、特に有利である。

【0010】

したがって、本発明の目的は、▲1▼被着体に接着した後、所望の時に、所定の温度に加熱して、加熱する前の値よりも低い値にまで剥離強度を低下させて剥離容易状態にし、▲2▼その剥離容易状態を所定の時間維持可能で、▲3▼被着体に糊残りすることなく剥離可能で、かつ、▲4▼剥離した後に、容易に被着体（交換後の別の被着体も含む。）に再接着可能である、熱剥離容易性の接着剤組成物を提供することにある。

10

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(I) 粘着性ポリマーと、(II) ポリカプロラクトンとを含有し、前記粘着性ポリマーの含有割合は、組成物全質量を基礎として55～95質量%の範囲であり、前記ポリカプロラクトンの含有割合は、組成物全質量を基礎として4～40質量%の範囲である、熱剥離容易性を有する接着剤組成物において、

前記粘着性ポリマーが、前記ポリカプロラクトンの融点以上の温度に加熱した時に前記ポリカプロラクトンと相溶可能で、

(A) 分子内にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリルモノマーと、

(B) 分子内にフェニル基を有する(メタ)アクリルモノマーと、

(C) 分子内にカルボキシル基を有する(メタ)アクリルモノマーと、

(D) 炭素数4～10のアルキル基を持つアルキルアクリレートとを含んでなる混合モノマーを重合して得たアクリル系ポリマーであり、かつビスアミド系架橋剤により架橋されていることを特徴とする、接着剤組成物を提供し、上記課題を解決する。

20

【0012】

【発明の実施の形態】

〔作用〕

本発明の接着剤組成物は、前掲の従来の熱剥離容易性接着剤組成物と類似して、(I) 粘着性ポリマーと、(II) ポリカプロラクトンとを含有し、前記粘着性ポリマーおよび前記ポリカプロラクトンの含有割合は、組成物全質量を基礎として、それぞれ55～95質量%、および4～40質量%の範囲である。

30

【0013】

本発明の接着剤組成物の特徴は、

(1) 前記ポリカプロラクトンを結晶性ポリマーとして含み、

(2) 前記粘着性ポリマーが、前記ポリカプロラクトン自体の融点以上の温度に加熱した時に前記ポリカプロラクトンと相溶可能なアクリル系ポリマーを含み、かつ

(3) 前記ポリカプロラクトンと相溶可能なポリマーが架橋されていることである。これにより、

<1> 所望の時に、所定の温度に加熱して、加熱する前の値よりも低い値にまで剥離強度が低下した剥離容易状態にする、熱剥離容易性を高めること、

40

<2> 剥離容易状態を維持可能にし、剥離容易時間を所定の時間まで長くすること、

<3> 被着体に糊残りすることなく剥離できる、剥離清浄性(Removal Cleanliness)を高めること、及び

<4> 剥離した後に、被着体に向けて圧着することにより再接着できる様に、再接着性を高めること、

が可能な、熱剥離容易性を有する接着剤組成物を提供できる。

【0014】

上記(1)の要件、すなわち、結晶性ポリマーとしてポリカプロラクトンを含むことは、特に、上記<1>に効果的に寄与する。

ポリカプロラクトンは、ポリカプロラクトン自体の融点以上の温度に加熱されると容易に

50

溶融し、前記粘着性ポリマーと相溶し、剥離容易性を高める。また、ポリカプロラク톤は非粘着性ポリマーであるので、剥離清浄性を効果的に高め、剥離した後の被着面に糊残りが無い様にできる。

【0015】

上記(2)の要件は、特に、上記<2>及び<4>に効果的に寄与する。すなわち、粘着性ポリマーが溶融したポリカプロラク톤と相溶可能であるので、ポリカプロラク톤の加熱後の結晶化(再結晶化)を遅らせることができる。また、組成物中でのこの様なポリカプロラク톤の溶融-再結晶は、実質的に可逆的な物理反応(現象)である。したがって、加熱後、再接着する時または再接着した後、組成物が、加熱前と実質的に同じ相状態に戻る。したがって、初期に(最初に)使用する時と同様にして、再接着できる。また、再接着後に、再度、加熱して剥離することもできる。

10

【0016】

なお、詳細は後述するが、本発明の接着剤組成物は、粘着性ポリマーを比較的多く含有する場合、常温(約15~30℃)で圧着するだけでも接着可能である。また、粘着性ポリマーの量が比較的少ない場合や、接着し難い被着体に接着する等の場合、熱圧着により接着可能である。さらに、加熱剥離した後、接着剤が冷却されない内に、被着体への再接着操作を行っても良い。

【0017】

上記(3)の要件は、特に、上記<3>に効果的に寄与する。架橋により凝集力が効果的に高められるので、剥離の際に、粘着性ポリマーが被着体に残ることが効果的に防止される。一方、剥離容易状態では、ポリカプロラク톤は、架橋された粘着性ポリマーと相溶している。したがって、ポリカプロラク톤の、溶融-再結晶反応を妨げる様なポリカプロラク톤自体の架橋を必要とすること無く、接着剤全体としての糊残りを効果的に防止できる。

20

なお、この様な観点から、接着剤組成物が架橋剤(架橋成分)をさらに含有する場合、ポリカプロラク톤とは実質的に化学反応しない架橋成分を使用するのが好ましい。ポリカプロラク톤は、通常、分子両末端にヒドロキシル基を有するので、粘着性ポリマーは、その架橋成分と反応可能な架橋官能基として、ヒドロキシル基以外の官能基(たとえば、カルボキシル基)を、分子内に有するのが良い。この様な官能基と架橋成分については、詳細に後述する。

30

【0018】

上記の様な本発明による効果を得るために、粘着性ポリマーの含有割合は、組成物全質量を基礎として55~95質量%の範囲である。粘着性ポリマーの含有割合が55質量%未満であると、特に上記<4>の効果が得られないおそれがあり、反対に95質量%を超えると、特に上記<1>及び<2>の効果が得られないおそれがある。

【0019】

一方、ポリカプロラク톤の含有割合は、組成物全質量を基礎として4~40質量%の範囲である。ポリカプロラク톤の含有割合が4質量%未満であると、特に上記<1>、<2>および<3>の効果が得られないおそれがあり、反対に40質量%を超えると、特に上記<4>の効果が得られないおそれがある。

40

これらの観点から、粘着性ポリマーの含有割合は、好適には60~94質量%、特に好適には65~90質量%である。また、ポリカプロラク톤の含有割合は、好適には5~35質量%、特に好適には9~32質量%である。

【0020】

(ポリカプロラク톤)

本発明において用いられるポリカプロラク톤は、常温(約25℃)で実質的に非粘着性であり、かつ加熱により溶融可能な結晶性を有するものであれば良い。ポリカプロラク톤とは、(i)カプロラク톤を含有する出発物質を重合して得られるポリカプロラク톤、または、(ii)カプロラク톤の開環重合により得られた重合単位(ユニット)を分子内に含むポリカプロラク톤である。

50

粘着性ポリマーとポリカプロラクトンとを含む組成物では、ポリカプロラクトンの結晶化により、常温では粘着性をほとんど無くすることもできる。しかしながら、常温で、または加熱しながら被着体に対して圧着することで、所定の接着力を発現することができる。なお、より強固な接着が必要な場合、熱圧着することもできる。

【0021】

上記ポリカプロラクトンの融点は、分子量によっても異なるが、通常30～70℃であり、好適には35～65℃であり、特に好適には40～60℃である。

上記ポリカプロラクトンの分子量は、所定の接着力が発揮される範囲であれば良く、重量平均分子量が、通常1,000～100,000、好ましくは2,000～50,000、特に好ましくは3,000～40,000の範囲である。分子量が小さすぎると、接着力が低下するおそれがあり、反対に大きすぎると、粘着性ポリマーとの相溶性が低下し、前述の所定の効果が得られないおそれがある。

なお、本発明の効果を損なわない限り、ポリカプロラクトン以外の結晶性ポリマーを含有しても良い。また、本発明の効果を損なわない限り、ジイソシアネート化合物とポリカプロラクトンとが反応し、鎖延長されたウレタン変性ポリマーを用いても良い。

【0022】

(粘着性ポリマー)

本発明で用いられる粘着性ポリマーは、常温(約25℃)で粘着性を示すポリマーであり、前記ポリカプロラクトン自体の融点以上の温度に加熱した時に、前記ポリカプロラクトンと相溶可能であって、かつ架橋可能なポリマーを含有する。本発明に従って、接着剤組成物を熱剥離容易性接着剤として使用する場合、粘着性ポリマーは架橋されている必要がある。

粘着性ポリマーが、ポリカプロラクトン自体の融点以上の温度に加熱した時に、ポリカプロラクトンと相溶しているかどうかは、接着剤組成物の透明度、すなわちヘイズの変化(低下)で判定できる。たとえば、本発明の接着剤組成物からなり、厚みが30～60μmの範囲のフィルム接着剤(フィルム状の接着剤)について、ポリカプロラクトンの融点以上に加熱した時と、ポリカプロラクトンの融点未満(常温、約25℃で良い。)の時とを比べる。常温では、ポリカプロラクトンは、通常、複数の微細な結晶を形成し、粘着性ポリマーを含むマトリックス中に分散しているので、透明度は比較的高いが、色差計を用いて測定されたヘイズは少なくとも5%以上(通常20%以下)である。一方、ポリカプロラクトンが融解し、粘着性ポリマーと相溶した状態ではヘイズが低下し、フィルム接着剤ほとんど透明になる。また、ポリカプロラクトンが融解しても、粘着性ポリマーと相溶しない場合は、ヘイズはほとんど変化しない。このような場合、ヘイズが小さいほど相溶性が良いことを示す。したがって、色差計を用いて測定されたヘイズは、ポリカプロラクトンと粘着性ポリマーとが相溶した状態では好適には3%以下、特に好適には2%以下である。

【0023】

また、ポリカプロラクトンと粘着性ポリマーとを含有する溶液が透明であるか否かによっても、簡易的にこれら2つのポリマー成分の相溶性について判定できる。すなわち、粘着性ポリマーとポリカプロラクトンとの相溶性が良好であるための前提条件の1つは、粘着性ポリマーを溶解して含む透明な第1溶液と、ポリカプロラクトンを溶解して含む透明な第2溶液とを混合した時、透明な混合液になることである。

【0024】

また、偏光顕微鏡を用いて、偏光の透過性を調べることも確認することができる。良く知られている様に、2枚の偏光板の偏光軸を直交させると、光は透過しなくなり、視野がほとんど真っ暗になる。この様に直交させた2枚の偏光板の間に、本発明の接着剤組成物からなるフィルム接着剤を置いて観察する。常温では、ポリカプロラクトンの微結晶は、フィルム接着剤に入射した光の偏光面を回転させ、2枚の偏光板を透過させる。結晶軸の方向は、通常ランダムであるので、光の偏光面をちょうど90度回転させて2枚の偏光板を透過する結晶と、光が通り難い結晶とが混在する。ポリカプロラクトンの微結晶

が小さく分散しているほど、粘着性ポリマーとの相溶性が高いことを示す。したがって、互いのポリマーの相溶性が高いほど結晶サイズが小さくなって、顕微鏡視野（100～200倍）内ではフィルム全体がうすく明るく見える。互いのポリマーの相溶性が低い場合、結晶サイズが大きくなって、暗い下地に点在する明るい点として結晶が視認可能である。なお、ポリカプロラクトンが融解し、粘着性ポリマーと相溶した状態では、フィルム接着剤に含まれるこれらポリマーの混合物は、光学的に等方性であるので、常温の場合に比べて暗くなる。

【0025】

粘着性ポリマーは、たとえば、アクリル系ポリマー、ニトリル-ブタジエン系共重合体（NBR等）、スチレン-ブタジエン系共重合体（SBR等）、ポリウレタン、シリコン系ポリマー等である。粘着性ポリマーは、これらのポリマー1種単独、または2種以上の混合物から構成される。

10

【0026】

ポリカプロラクトンとの相溶性を高めるには、たとえば、粘着性ポリマーが、分子内に（a）ヒドロキシル基と（b）フェニル基とを必須官能基として有するのが良い。また、架橋性を付与するために、（c）架橋官能基を必須官能基として有するのが好ましい。架橋官能基は、電磁波（紫外線を含む）または電子線などの照射または加熱により、架橋反応可能な官能基であり、通常、接着剤組成物に含有させる架橋成分と反応する官能基である。また、粘着性ポリマーどうしが、架橋官能基を介して直接架橋可能であっても良い。架橋官能基及び架橋成分の詳細については後述する。

20

【0027】

分子内に上記の必須官能基を含むポリマーは、分子内にヒドロキシル基を有するモノマーと、分子内にフェニル基を有するモノマーと、分子内に架橋官能基を有するモノマーとを含む混合モノマー（出発モノマー）を重合して得ることができる。あるいは、重合後、分子内のカルボキシル基を、ヒドロキシル基およびフェニル基に変換しても良い。

【0028】

ここで、本発明で用いるアクリル系ポリマーについて説明する。この様なポリマーは、（A）分子内にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリルモノマーと、（B）分子内にフェニル基を有する（メタ）アクリルモノマーと、（C）分子内に架橋官能基（カルボキシル基）を有する（メタ）アクリルモノマーと、（D）炭素数4～10のアルキル基を持つアルキルアクリレートとを含んでなる混合モノマーを重合して得たアクリル系ポリマーである。この様なポリマーは、通常の方法、たとえば、溶液重合等により共重合させて調製することができる。

30

【0029】

上記（A）成分としては、たとえば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシメチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等を挙げることができる。

上記（A）成分としては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の、分子内にヒドロキシル基とフェニル基との両方を含むモノマーが好適である。これにより、粘着性ポリマーのポリカプロラクトンに対する相溶性を特に効果的に高めることができる。

40

【0030】

上記（B）成分としては、たとえば、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシプロピルアクリレート等のフェノキシ基をフェニル基として有するものが好ましい。

【0031】

上記（D）成分としては、たとえば、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等を挙げることができる。なお、上記（D）成分は、分子内に前記（a）～（c）の官能基を持たない。

【0032】

50

上記（Ｃ）成分としては、たとえば、（メタ）アクリル酸等の不飽和酸、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリルモノマー等の熱架橋官能基を有するものが使用できる。また、アクリロイルベンゾフェノン等の、不飽和性二重結合と光架橋官能基とを分子内に有する（メタ）アクリルモノマーを使用し、光架橋可能な粘着性ポリマーとすることもできる。なお、上記（Ｃ）成分として、熱架橋官能基と光架橋官能基の両方を含み、熱及び光の両方で架橋可能にしても良い。

【００３３】

上記の様な粘着性ポリマー全体の重合単位に占める、（Ａ）成分および（Ｂ）成分に由来する単位の合計の割合（質量パーセンテージ）は、通常４０～９０質量％、好適には４１～８５質量％、特に好適には４２～８０質量％である。

10

上記（Ａ）成分および（Ｂ）成分に由来する単位の合計量が少なすぎると、ポリカプロラクトンとの相溶性が低下するおそれがあり、反対に多すぎて、他の官能基を有する成分が少なすぎると、架橋性や粘着性が低下し、前述の様な所定の性能が効果的に高められないおそれがある。たとえば、架橋性の低下は、糊残り防止効果を損なうおそれがある。また、粘着性ポリマー自体の粘着性の低下は、被着物と被着体との圧着により接着できること、すなわち、圧着性能を低下させるおそれがある。この様な圧着性能を重視する場合、上記（Ａ）成分および（Ｂ）成分に由来する単位の合計割合は、４２～６０質量％の範囲が好ましい。

【００３４】

また、ポリマー全体の重合単位に占める、（Ｂ）成分に由来する単位の割合は、通常０．５モル％以上、好適には１モル％以上、特に好適には５～２５モル％である。（Ｂ）成分に由来する単位が少なすぎると、ポリカプロラクトンとの相溶性が低下するおそれがあり、反対に（Ｂ）成分に由来する単位が多すぎると、圧着性能が低下するおそれがある。

20

【００３５】

一方、粘着性ポリマー全体の重合単位に占める、上記（Ｃ）成分に由来する単位の合計の割合（質量パーセンテージ）は、通常０．５～１５質量％、好適には０．７～１０質量％、特に好適には１～７質量％である。

【００３６】

上記粘着性ポリマーは、本発明の効果を損なわない限り、上記必須官能基（ヒドロキシル基、フェニル基、及び架橋官能基）を含むポリマーに加えて、これらの官能基を持たないポリマーと併用することもできる。しかしながら、粘着性ポリマー全体（総質量）に占める、これらの必須官能基を含むポリマーの割合は、通常５０質量％以上、好適には６０質量％以上、特に好適には７０質量％以上である。

30

【００３７】

一方、本発明で用いることができるアクリル系ポリマーの別の好適な例として、（ｉ）２－エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、及びメチルアクリレートからなるアルキルアクリレート混合物と、（ｉｉ）アクリル酸またはメタクリル酸とを含んでなる混合モノマーを重合して得たアクリル系ポリマーを挙げることができる。この様なアクリル系ポリマーも、前記ポリカプロラクトンとの相溶性が良好である。粘着性ポリマーとして、この様なポリマーを用いる場合、接着剤組成物は、上記（ｉｉ）の（メタ）アクリル酸のカルボキシル基と反応する架橋成分を含有するのが好ましい。

40

【００３８】

なお、この様な粘着性ポリマー全体の重合単位に占める、上記成分（ｉ）に由来する単位の合計の割合（質量パーセンテージ）は、通常７０～９９質量％、好適には８０～９７質量％、特に好適には８５～９５質量％である。一方、上記成分（ｉｉ）に由来する単位の合計の割合（質量パーセンテージ）は、通常０．５～３０質量％、好適には２～２０質量％、特に好適には４～１５質量％である。

【００３９】

本発明で用いられる粘着性ポリマーの分子量は、所定の接着力が発揮される範囲であれば良く、通常は重量平均分子量で１０,０００～１,０００,０００の範囲である。

50

また、従来の感圧性接着剤と同様に、粘着性ポリマーとともに粘着付与剤を使用することもできる。

【0040】

(架橋官能基)

粘着性ポリマーの架橋官能基は、(a) ヒドロキシル基とは異なる官能基であって、熱架橋成分と反応可能なものが良い。好適には、架橋官能基が、カルボキシル基またはエポキシ基の少なくとも一方を含むのが良い。また、両方を同時に含んでも良い。

この様な場合、好適な熱架橋成分としては、粘着性ポリマーの架橋官能基であるカルボキシル基または／およびエポキシ基と反応可能な架橋用官能基を2以上分子内に有する化合物であれば特に限定されない。この様な化合物は、通常モノマー又はオリゴマーである。

10

【0041】

粘着性ポリマーの架橋官能基と、熱架橋成分との好適な組合せとして、次のものを挙げることができる。

▲1 ▼架橋官能基がカルボキシル基の場合、熱架橋成分としては、ビスアミド系架橋剤またはエポキシ樹脂が好適である。

▲2 ▼架橋官能基がエポキシ基の場合、熱架橋成分としては、分子内にカルボキシル基を有するロジン（カルボキシルロジン）が好適である。

架橋官能基がカルボキシル基およびエポキシ基のいずれの場合も、粘着性ポリマーのヒドロキシル基とフェニル基の持つ、ポリカプロラクトンとの相溶化作用を妨げることなく、熱架橋を可能にすることができる。また、接着剤としての耐熱性や糊残り防止効果を高めるのに十分な程度の架橋密度を、熱架橋反応により達成することが容易である。

20

なお、上記▲1 ▼の場合、カルボキシルロジンを併用することができ、また、上記▲2 ▼の場合、エポキシ樹脂または／及びビスアミド系架橋剤を併用することができる。

【0042】

(架橋成分)

エポキシ樹脂は、粘着性ポリマーのカルボキシル基と反応し、粘着性ポリマーを熱架橋する様に作用する。エポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が使用できる。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、通常70～400、好適には80～300である。

30

ビスアミド系架橋剤としては、たとえば、イソフタルイルビス（2-メチルアジリジン）等の二塩基酸のビスアジリジン誘導体が利用できる。ビスアミド系架橋剤は、カルボキシル基を有する粘着性ポリマーと常温で反応可能で、十分な架橋密度を容易に得ることができる点で特に好ましい。

【0043】

一方、粘着性ポリマーが分子内にエポキシ基を有する場合、架橋成分として好適には、カルボキシロジンである。カルボキシロジンは、分子内にカルボキシル基を有し、粘着性ポリマーと反応して、粘着性ポリマーを熱架橋する様に作用する。カルボキシロジンとしては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、またはそれらを化学変性したもの（たとえば、重合ロジン）が使用できる。なお、カルボキシロジンは、1種単独でまたは2種以上の混合物として使用することができ、また、本発明の効果を損なわない限り、カルボキシル基を実質的に持たないロジンを併用することもできる。

40

上記の様な架橋成分を用いる場合、架橋成分が接着剤全体（総質量）に占める割合は、通常1～30質量%以上、好適には2～25質量%である。

また、エポキシ樹脂等の架橋成分の反応促進剤を添加することもできる。これにより、加熱による架橋条件をマイルドにすることもできる。

架橋成分は、上記のものに限定されず、架橋官能基の種類や、架橋条件にしたがって選択できる。

【0044】

(接着剤組成物の製造方法)

50

本発明の接着剤組成物は、通常の混合操作により、各原料を均一に混合して調製できる。たとえば、粘着性ポリマー、ポリカプロラクトン、架橋剤、溶剤等を、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等の混合装置で混合し、各材料を均一に溶解または分散させ、液体の組成物を調製することができる。

この液体の組成物は、通常、前記粘着性ポリマーを溶解して含む第1溶液と、前記ポリカプロラクトンを溶解して含む第2溶液とを混合し、前記粘着性ポリマーと前記ポリカプロラクトンとを均一に溶解して含む前駆体溶液として調製でき、この前駆体溶液を乾燥し、その前駆体溶液の乾燥物からなる接着剤組成物を形成することができる。この様にすれば、結晶性のポリカプロラクトンと、それと相溶性が良好な粘着性ポリマーとの特異なモルフロジー（相互連結構造）を形成でき、前述の様な性能（常温での非粘着性および高接着力）を、特に効果的に発揮させることができる。なお、架橋成分を添加する場合、通常、架橋成分を含む第3溶液を上記前駆体溶液に添加する。

【0045】

たとえば、上記の様にして調製された前駆体溶液を、基材上に塗布、乾燥し、接着剤組成物からなるフィルム接着剤（または接着層）を形成できる。塗布手段には、ナイフコーター、ロールコーター、ダイコーター、バーコーター等の公知の手段が使用できる。

上記基材としては、ライナー等の剥離性を有するものや、接着シートの基材（支持体）等が使用できる。

フィルム接着剤を形成する際の乾燥は、通常60～180℃の温度にて行われる。乾燥時間は、通常、数十秒から数分である。

フィルム接着剤の厚みは、通常5～1,000μm、好適には10～500μm、特に好適には15～100μmである。

【0046】

本発明によるフィルム接着剤は、それを適当な被着体に接着して使用する場合、たとえば、被着体に積層した後、1～50kg/cm²（約0.1～4.9MPa）の範囲の加圧条件で、圧着操作を用いて接着を完了させることができる。また、圧着の際に、加熱し、冷却（自然冷却）して初期接着力を高めることもできる。この場合、加熱条件は、特に限定されないが、加熱温度は通常60～120℃、加熱時間は通常30秒～5分である。

本発明のフィルム接着剤は、接着シートの接着層としても使用することができる。

【0047】

（熱剥離容易な接着構造）

本発明の接着剤組成物は、熱剥離容易性を有する。したがって、次の様な構成の接着構造を形成することができる。すなわち、▲1▼被着体と、▲2▼その被着体の表面に接着された前記接着剤組成物からなる接着層と、▲3▼その接着層に対して固定された物品とを含んでなり、所望の時に、所定の温度に加熱し、被着体に接着剤を残すことなく物品を剥離できる、熱剥離容易な接着構造である。

被着体としては、（1）アルミニウム、ステンレス、銅、亜鉛鋼板等の金属、（2）ポリイミド、アクリル樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル等の樹脂、（3）セラミック等の無機酸化物材料等から形成された表面、すなわち被着面を有するものが使用できる。また、被着面として塗装面を有するものも使用できる。一方、物品としては、電子部品、機械部品、光学部品等の部品や、前述の様な接着シートの基材などが使用できる。

【0048】

本発明の熱剥離容易な接着構造では、通常、前記接着層と前記基材との組合せは、熱剥離容易な接着シート（接着テープや接着フィルムも包含する。）である。この様な熱剥離容易な接着シートは、表面及びその表面と対向する裏面とを備えるシート状の基材と、その基材の裏面に固定された前記接着剤組成物からなる接着層とを備えてなり、その接着層を介して被着体の表面に接着して使用される、接着シートである。

前記接着剤組成物からなる接着層は、常温での粘着性がほとんど無いので、スライダビリティ（Easy of Slide）が良好である。したがって、接着操作において被着体に対して位

10

20

30

40

50

位置決めが特に容易である。一方、位置決め後、そのまま圧着、または加熱圧着して冷却し、接着可能である。この様な位置決め容易で、かつ圧着可能な接着シートは、比較的大面積（通常400cm²以上）の接着面を有する接着シート、たとえば、内装または外装用の化粧シート（装飾シート）や、比較的大型の標識用の再帰反射シートとして好適に使用できる。また、所望の時に加熱して、糊残り無く剥離可能であるので、アプリケーションテープ（またはフィルム）としても利用できる。

【0049】

接着シートの基材としては、従来の接着シートの基材（支持体）として使用されているものが利用できる。たとえば、紙、金属フィルム、ポリマーフィルム等が利用できる。

フィルムのポリマーとしては、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、アクリル系ポリマー、ポリエステル（PET等）、ポリウレタン、ポリオレフィン系ポリマー（エチレン系共重合体を含む。）等の合成ポリマーが利用できる。

基材は、可視光や紫外線を透過するものであっても良いし、再帰反射シートの様に光を反射するものでも良い。また、着色されたものや、印刷等により装飾が施されたものであっても良い。その場合、本発明の接着剤組成物からなる接着層を含む接着シートは、装飾シートやマーキングフィルムとして有用である。

接着層の接着面は、通常ライナーで保護しておく。ライナーは、通常、紙、プラスチックフィルム、またはこれら両者を積層したフィルムから形成される。

【0050】

熱剥離容易な接着シートの場合、接着層と基材との間の密着性は、可及的に強固であるのが好ましい。接着層と基材との間の密着性が弱いと、接着シートを剥離する際に、被着面に接着層の一部または全部が残ってしまうからである。基材と接着層との間の密着性を高めるには、基材の接着層配置面に、プライマーを適用するのが良い。

【0051】

また、基材を形成するフィルムのポリマーとして、少なくともポリウレタン及びエチレン-アクリル酸共重合体のうちのいずれか一方を含んでなるのが好ましい。これらのポリマーフィルムは、プライマーを利用することなく、本発明の接着剤組成物からなる接着層に対して、特に強固に密着可能だからである。

【0052】

なお、基材の厚みは、通常5～500μm、好適には10～300μmである。また、接着層の厚さは、通常10～500μm、好適には15～300μm、特に好適には20～100μmである。

【0053】

さらに、接着層には、本発明の効果を損なわない限り、従来公知の添加剤を加えることができる。たとえば、粘度調整剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、防黴剤等の無機粒子、粘着性ポリマーまたは非粘着性のゴム系ポリマーからなる弾性微小球、粘着付与剤（tackifier）、架橋反応を促進するための触媒等である。

【0054】

熱剥離を行う場合は、通常60～120℃の温度で、30秒～5分間加熱すれば良い。また、本発明の接着剤組成物を接着層に用いているので、剥離のために加熱した後、少なくとも5分以上の剥離容易時間を有する。なお、剥離容易状態は、被着体及び接着層が常温（約25℃）付近まで冷却された後も持続可能であるが、冷却後15分で接着力（剥離強度）が再び上昇し、再接着を完了することができるのが好ましい。

熱剥離操作の際に、被着体または／及び接着シートを加熱するために、アイロン、ドライヤー、赤外線（遠赤外線）ランプ等の加熱装置を用いることができる。また、基材が金属箔を含む場合、電磁誘導加熱法によって接着シートを加熱することもできる。さらに、液体や水蒸気を熱媒として用い、加熱することもできる。

【0055】

接着シートの剥離強度は、剥離のために加熱する前では、180度剥離、300mm／分の剥離速度で測定した値で、通常10N／25mm以上、好適には12～40N／25m

10

20

30

40

50

m、特に好適には13～22N/25mmである。熱剥離操作前の剥離強度が低すぎると、通常の接着シートと同様にして使用できないおそれがあり、反対に高すぎると、熱剥離操作時の剥離強度が高すぎて、剥離容易性が高められないおそれがある。

熱剥離操作時の剥離強度の最適な範囲は、基材の機械的強度（弾性率や破断伸び等）や、剥離操作条件（剥離速度）によって適宜決定できる。剥離操作を迅速に行うという観点からは、180度剥離、300mm/分の剥離速度で測定した値で、15N/25mm以下であるのが好ましい。

【0056】

以上から明らかな様に、上記の様な接着シートは、▲1▼被着体に接着した後、所望の時に、所定の温度に加熱して、加熱する前の値よりも低い値にまで剥離強度を低下させて剥離容易状態にし、▲2▼その剥離容易状態を所定の時間維持可能で、▲3▼被着体に糊残りすることなく剥離可能で、かつ、▲4▼剥離した後に被着体に対して再位置決め可能で、再位置決め後、所定の温度未満の温度まで冷却し、再接着可能である。

【0057】

【実施例】

実施例1

次の様にして本例の接着剤組成物を作製した。

まず、下記のように調製した粘着性ポリマーを含む溶液（溶媒は、酢酸エチル85質量%/メチルエチルケトン15質量%の混合溶媒；不揮発分濃度＝30質量%）と、下記のポリカプロラクトンを含むトルエン溶液（不揮発分濃度＝35質量%）と、熱架橋成分ビスアミド（イソフタロイルビス（2-メチルアジリジン））を混合し、組成物溶液を作製した。各成分の含有割合は、粘着性ポリマー：ポリカプロラクトン：架橋成分＝70：30：0.2（不揮発分質量比）であった。この溶液は透明であった。

この組成物溶液を、シリコーン剥離面を有する紙ライナーの剥離表面に塗布し、95℃オーブン中で5分間乾燥し、ライナー上に本例の接着剤組成物からなる接着層（フィルム接着剤）を形成した。この接着層と基材としてのウレタンフィルム（厚さ＝33μm）とを圧着して固定し、本例の接着シートを得た。なお、接着層の厚さは、30μmであった。

【0058】

用いたポリカプロラクトンは、ダイセル化学工業（株）社製「PLACCEL（商標）H1P（重量平均分子量Mw＝25,000、融点Tm＝60℃）、表1中の記号＝PCL1」であった。

また、粘着性ポリマーは、（A）分子内にフェノキシ基とヒドロキシル基とを有するモノマー（記号HPPA：2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート；東亜合成化学工業株式会社製「アロニクス（商標）M-5700」）と、（B）分子内にフェノキシ基を有するモノマー（記号PEA：フェノキシエチルアクリレート；大阪有機化学工業株式会社製「ビスコート（商標）#192」）と、（C）アクリル酸（記号AA：和光純薬工業株式会社製）と、（D）n-ブチルアクリレート（記号BA：東亜合成化学工業株式会社製）とを含有する混合モノマーを、上記混合溶媒中にて溶液重合して調製した共重合体であった。なお、粘着性ポリマー（表1中の記号＝TAP1）の組成は、PEA：HPPA：BA：AA＝30：15：50：5であった。

【0059】

実施例2

粘着性ポリマーを以下に示される組成のポリマー（表1中の記号＝TAP2）に替えた以外は、実施例1と同様にして、本例の接着シートを得た。粘着性ポリマーの組成は、PEA：HPPA：EHA：AA＝30：15：50：5（記号EHAは、2-エチルヘキシルアクリレートを表す。）であった。

【0060】

実施例3

ポリカプロラクトンを、ダイセル化学工業（株）社製PLACCEL（商標）220N（重量平均分子量Mw＝3,800、融点Tm＝50℃、表1中の記号＝PCL2）に替えた以外は

、実施例 1 と同様にして、本例の接着シートを得た。

実施例 4

粘着性ポリマーを前掲の T A P 2 に替えた以外は、実施例 3 と同様にして、本例の接着シートを得た。

【0061】

比較例 1 及び 2

比較例 1 及び 2 で用いた接着シートは、それぞれ 3M (米国) 社製スコッチカル (商標) フィルム (品番) JS1000A、および同社製スコッチカル (商標) フィルム (品番) 3650PR であった。これら接着シートは、アクリル系粘着性ポリマーを含むが、ポリカプロラクトンを含まない接着層を備えている接着シートであった。

10

【0062】

上記各例の接着シートを用い、その特性を以下の様にして評価した。

評価方法

・剥離強度

20℃の温度環境下で、各例の接着シートから作成した試験片 (150mm×25mmの平面寸法) を、被着体 (NTP (株) 社製メラミン焼き付け塗装板) に圧着して貼り付けた。貼り付けは、JIS Z 0237 8.2.3 に従った。

「常態 1」は、貼り付け後、20℃の温度下に 48 時間放置した後、テンシロン (剥離速度 = 300mm/分) を用いて試験片の長さ方向に沿って測定した、180 度剥離強度であった。

20

「熱剥離」は、試験片の基材表面に向けて、工業用ドライヤーの熱風を吹きつけ、試験片を約 100℃まで加熱した後、5 分間自然冷却させた後、上記と同様にして測定した剥離強度であった。また、表中の括弧内の数字 (%) は、常態 1 の剥離強度に対する保持率である。

「常態 2」は、「熱剥離」の場合と同様に加熱した後、15 分間自然冷却させた後、上記と同様にして測定した剥離強度であった。

【0063】

・スライダビリティ

20℃の温度環境下で、上記被着体の被着面に接着層の接着面が接触する様にして試験片を置き、試験片を容易に水平移動 (スライド) できるか否かを、手の感触により評価した。ほとんど抵抗無くスライド可能であった場合を、「良好 (記号 = ○)」、被着体との接着による抵抗が大きく、スライドし難かった場合を、「不良 (記号 = ×)」と判定した。

30

【0064】

・糊残り

熱剥離モードにおける、剥離強度測定後の被着体表面を目視により観察し、糊残りが観察されなければ「良好 (記号 = ○)」、部分的にわずかに糊残りがあれば「普通 (記号 = △)」△、ほぼ全面に糊残りがあれば「不良 (記号 = ×)」と判定した。

【0065】

結果を表 1 に示す。

【表 1】

40

	粘着性ポリマー／ ポリカプロラクトン	スライダビリティ	剥離強度 [単位 N/25mm]			糊残り
			常態 1	熱剥離	常態 2	
実施例 1	TAP 1 / PCL 1	○	1 9	8 (42%)	2 2	○
実施例 2	TAP 2 / PCL 1	○	1 6	9 (56%)	1 9	○
実施例 3	TAP 1 / PCL 2	○	1 8	4 (22%)	1 7	○
実施例 4	TAP 2 / PCL 2	○	1 8	5 (27%)	1 7	○
実施例 5	TAP 3 / PCL 2	—	1 7	9 (53%)	1 9	○
実施例 6	TAP 3 / PCL 2	—	2 0	5 (26%)	1 9	○
実施例 7	TAP 1 / PCL 2 (90:10)	—	1 5	1 0 (65%)	—	○
実施例 8	TAP 1 / PCL 2 (80:20)	—	1 4	9 (64%)	—	○
比較例 1	ポリカプロラクトン無し	×	2 9	3 0 (103%)	3 1	△
比較例 2	ポリカプロラクトン無し	×	2 3	2 3 (100%)	2 4	○

【 0 0 6 6 】

以上の結果から、次の様なことが分かる。

実施例 1 ～ 4 では、スライダビリティが良好で、圧着後 4 8 時間経過後は、1 6 N / 2 5 m m 以上の高い接着力（剥離強度）を有し、剥離後の糊残りもなかった。

実施例 1 及び 2 では、熱剥離操作後、接着力は約 5 0 % まで減少し、少なくとも 5 分間は剥離容易常態を維持できた。一方、1 5 分経過後は、接着力が加熱前の状態まで回復した。実施例 3 及び 4 では、接着力は 3 0 % 以下に減少し、少なくとも 5 分間は剥離容易常態を維持できた。一方、1 5 分経過後は、接着力が加熱前の状態まで回復した。

比較例 2 は、比較例 1 に比べて剥離後の糊残り判定は良かった。しかしながら、ともに、熱剥離容易性は発揮できなかった。

【 0 0 6 7 】

実施例 5

粘着性ポリマー含有溶液を、日本触媒（株）社製の接着剤（品番）A S T 8 1 6 7（表 1 中の記号＝TAP 3）に替えた以外は、実施例 3 と同様にして本例の接着シートを得た。この粘着性ポリマーの組成は、E H A : B A : M A : A A = 3 3 . 8 : 4 9 . 7 : 1 0 : 6 . 5（記号 M A は、メチルアクリレートを表す。その他の記号は前掲のものと同じ）であった。

【 0 0 6 8 】

2 0 ℃の温度環境下で、本例の接着シートから作成した試験片（1 5 0 m m × 2 5 m m の平面寸法）を、前出の被着体に圧着して貼り付けた後、8 5 ℃で 1 分間加熱して接着を完了させた。

接着完了後、2 時間放置後、テンシロン（剥離速度＝3 0 0 m m / 分）を用いて試験片の

長さ方向に沿って180度剥離強度を測定し、これを、「常態1」とした。

一方、2時間放置後の試験片の基材表面に向けて、工業用ドライヤーの熱風を吹きつけ、試験片を約100℃まで加熱した後、5分間自然冷却させた後、上記と同様にして測定した剥離強度を「熱剥離」とした。

「常態2」は、上記の様に自然冷却を15分間行った後、上記と同様にして測定した剥離強度であった。

各剥離強度の測定結果を上記表1に示す。また、実施例1と同様にして行った、糊残り評価の結果も表1に示す。

【0069】

実施例6

ライナーの上に接着剤層を形成し、該接着剤層に基材を圧着固定した後、85℃で1分間加熱して、20℃の温度環境下で1時間エージングした以外は、実施例5と同様にして本例の接着シートを得た。

20℃の温度環境下で、本例の接着シートから作成した試験片（150mm×25mmの平面寸法）を、前出の被着体に、実施例1と同様にして貼り付けた後、85℃で1分間加熱して接着を完了させた。

接着完了後、24時間放置後、テンシロン（剥離速度＝300mm/分）を用いて試験片の長さ方向に沿って180度剥離強度を測定し、これを、「常態1」とした。

一方、24時間放置後の試験片の基材表面に向けて、工業用ドライヤーの熱風を吹きつけ、試験片を約100℃まで加熱して、1分間自然冷却させた後、上記と同様にして測定した剥離強度を「熱剥離」とした。

「常態2」は、上記の様に自然冷却を15分間行った後、上記と同様にして測定した剥離強度であった。

各剥離強度の測定結果を上記表1に示す。また、実施例1と同様にして行った、糊残り評価の結果も表1に示す。

【0070】

実施例7

各成分に含有割合を、粘着性ポリマー：ポリカプロラクトン：架橋成分＝90：10：0.2（不揮発分質量比）に替えた以外は、実施例3と同様にして、本例の接着シートを得た。実施例1と同様にして評価した、剥離強度及び糊残りの評価結果を上記表1に示す。

【0071】

実施例8

各成分に含有割合を、粘着性ポリマー：ポリカプロラクトン：架橋成分＝80：20：0.2（不揮発分質量比）に替えた以外は、実施例3と同様にして、本例の接着シートを得た。実施例1と同様にして評価した、剥離強度及び糊残りの評価結果を上記表1に示す。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 高松 頼信

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開2000-119624 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10