

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4716603号
(P4716603)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 133/14 (2006.01)

C O 9 J 133/14

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

Z

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-162052 (P2001-162052)
 (22) 出願日 平成13年5月30日 (2001.5.30)
 (65) 公開番号 特開2002-356662 (P2002-356662A)
 (43) 公開日 平成14年12月13日 (2002.12.13)
 審査請求日 平成19年11月13日 (2007.11.13)

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
 (74) 代理人 100101362
 弁理士 後藤 幸久
 (72) 発明者 大河内 直樹
 大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 安藤 雅彦
 大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内

審査官 澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再剥離性粘着剤組成物及び再剥離用粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ヒドロキシル基含有アクリル系重合体、(B) 複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物、および(C) ポリイソシアネート系化合物から少なくともなり、乾燥後又は硬化後におけるゲル分率が70重量%以上であることを特徴とする再剥離性粘着剤組成物。

【請求項 2】

ヒドロキシル基含有アクリル系重合体(A)に係るヒドロキシル基の含有量(M_A)(モル)、複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物(B)に係るヒドロキシル基の含有量(M_B)(モル)、およびポリイソシアネート系化合物(C)に係るイソシアネート基の含有量(M_C)(モル)が、以下の関係を有している請求項1記載の再剥離性粘着剤組成物。

$$\cdot (M_B) / (M_A) = 0.01 \sim 100$$

$$\cdot (M_C) / [(M_A) + (M_B)] = 0.01 \sim 100$$

【請求項 3】

支持体の片面または両面に、請求項1又は2記載の再剥離性粘着剤組成物からなる再剥離性粘着剤層を有している再剥離用粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラベル、粘着テープもしくはシート等に使用されるアクリル系重合体を主成分とした再剥離性粘着剤組成物及び再剥離用粘着シートに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

再剥離性（再剥離型）粘着剤は、一般に、使用に際してシート状やテープ状などの形態で被着体の表面に貼り付け、使用目的を達成した後は、被着体から剥離除去するものであり、例えば、表面保護フィルム、塗装用マスキングテープ、剥離可能なメモ（付箋紙など）等の粘着シートにおける粘着剤として利用されている。

【 0 0 0 3 】

例えば、前記表面保護フィルムは、ステンレス板、アルミニウム板、カラー銅板などの金属板や合板などの被着体の表面に貼り付け、運搬、貯蔵、加工等に際し、上記被着体の表面が汚染されたり、傷がついたりするのを防止する目的で使用されるものである。従って、この種の表面保護フィルムとしては、上記被着体の運搬時、貯蔵時や加工時などでは、被着体に接着して剥離することが無く、保護機能を達成し必要がなくなった後は、容易に剥離できることが要求される。

【 0 0 0 4 】

しかし、一般の粘着テープは被着体への貼り付け後に経時変化によって接着力の上昇が起こりやすく、使用後に被着体から剥離することが難しくなったり、粘着剤の糊残りにより被着体の汚染が生じたりする事がある。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

このように、従来公知の再剥離型粘着剤は、粘着力（接着力）が経時的に上昇して剥離が困難になったり、糊残りなどの被着体汚染が生じたりする問題があり、これらの解決が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、被着体への固定時には被着体から剥離しない程度の粘着力を有し、しかも被着体からの再剥離時には被着体を汚染することなく容易に剥離することができる再剥離性粘着剤組成物及び再剥離用粘着シートを提供することにある。

本発明の他の目的は、さらに、短時間のエージングにより十分な凝集力を発現しうる、生産性に優れた再剥離性粘着剤組成物及び再剥離用粘着シートを提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、粘着剤として、ヒドロキシル基（水酸基）を有するアクリル系重合体が、特定の硬化剤及び硬化助剤と組み合わせられ、且つ乾燥後又は硬化後には特定のゲル分率を有する粘着剤を用いると、被着体への固定時には被着体から剥離しない程度の粘着力を有し、しかも経日により粘着力の上昇がほとんど生じず、被着体からの再剥離時には被着体を汚染することなく容易に剥離することができることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、（ A ）ヒドロキシル基含有アクリル系重合体、（ B ）複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物、および（ C ）ポリイソシアネート系化合物から少なくともなり、乾燥後又は硬化後におけるゲル分率が 7 0 重量 % 以上であることを特徴とする再剥離性粘着剤組成物である。

【 0 0 0 9 】

本発明の再剥離性粘着剤組成物としては、ヒドロキシル基含有アクリル系重合体（ A ）に係るヒドロキシル基の含有量（ M_A ）（モル）、複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物（ B ）に係るヒドロキシル基の含有量（ M_B ）（モル）、およびポリイソシアネート系化合物（ C ）に係るイソシアネート基の含有量（ M_C ）（モル）が、以下の関係を有していることが好ましい。

・ $(M_B) / (M_A) = 0.01 \sim 100$

10

20

30

40

50

$$\cdot (M_C) / [(M_A) + (M_B)] = 0.01 \sim 1.00$$

【0010】

本発明には、支持体の片面または両面に、前記再剥離性粘着剤組成物からなる再剥離性粘着剤層を有している再剥離用粘着シートも含まれる。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の再剥離性粘着剤組成物は、前述のように、ヒドロキシル基含有アクリル系重合体(A)(以下、「アクリル系重合体(A)」と称する場合がある)と、複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物(B)(以下、「アミン系化合物(B)」と称する場合がある)と、ポリイソシアネート系化合物(C)(以下、「イソシアネート系化合物(C)」と称する場合がある)とを用いている。アクリル系重合体(A)はベースポリマー(粘着剤の基本成分)として用いることができる。アミン系化合物(B)は硬化助剤(架橋助剤)として用いることができる。また、イソシアネート系化合物(C)は硬化剤(架橋剤)として用いることができる。すなわち、本発明では、硬化剤としてのイソシアネート系化合物(C)と、硬化助剤としてのアミン系化合物(B)とにより、ベースポリマーとしてのアクリル系重合体(A)を、乾燥時の熱などにより架橋させて硬化させることができる。本発明の再剥離性粘着剤組成物は、さらに、乾燥後又は硬化後のゲル分率が70重量%以上であることが重要である。このように、本発明の再剥離性粘着剤組成物は、アクリル系重合体(A)がイソシアネート系化合物(C)とアミン系化合物(B)によりゲル分率が70重量%以上となるように架橋処理されるものであるため、該再剥離性粘着剤組成物からなる粘着剤層が形成されている粘着シートを、被着体の運搬、貯蔵、加工時などにおいて被着体に接着させた場合、被着体に効果的に接着して剥離することがなく、経日による粘着力の上昇が抑制又は防止されており、被着体から剥離させる際には容易に剥離させることが可能となる。しかも、剥離させても、被着体に糊残り等が生じず、被着体を汚染させない。従って、本発明の再剥離性粘着剤組成物を用いると、被着体に接着させる際には効果的に粘着力を発揮し、経日により粘着力の上昇がほとんど又は全く生じておらず、被着体から剥離させる際には糊残り等を生じさせずに容易に剥離させることが可能である再剥離用粘着シートが得られる。そのため、例えば、表面保護フィルムの粘着剤として用いた場合、被着体の運搬、貯蔵、加工時等では被着体に接着して剥離することが無く、保護機能を達成した後は、容易に剥離させることができる。

【0012】

従って、本発明の再剥離性粘着剤組成物は、表面保護フィルム、塗装用マスキングテープ、剥離可能なメモ(付箋紙など)等の粘着シートにおける再剥離性粘着剤組成物として好適に用いることができる。

【0013】

なお、本発明の再剥離性粘着剤組成物において、乾燥後又は硬化後のゲル分率としては75重量%以上であることが好ましい。また、該ゲル分率としては、その上限には特に制限がないが、例えば、98重量%以下(好ましくは95重量%以下)であってもよい。従って、本発明の再剥離性粘着剤組成物において、乾燥後又は硬化後のゲル分率としては、例えば、70~98重量%、好ましくは75~95重量%程度の範囲から選択することができる。ゲル分率が70重量%未満であると、接着力が上昇しやすく、また剥離時に糊残りしやすい。

【0014】

なお、ここでいうゲル分率とは、乾燥重量 W_1 (g)の粘着剤(硬化後のポリマー)を酢酸エチル中に室温(例えば20℃)で3日間浸漬した後、取り出して乾燥したときの重量を W_2 (g)としたとき、下記式により算出される値を意味する。

$$\text{ゲル分率(重量\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

【0015】

より具体的には、ゲル分率は以下の方法で求められる。すなわち、剥離処理したフィルム上に粘着剤組成物の溶液を塗布し、100℃で3分間乾燥し、得られた粘着剤を一定量(

約 500 mg) W_1 (g) 採取する。次に、この粘着剤を酢酸エチル中で 3 日間室温で放置した後、ゲルを取り出し、100 で 2 時間乾燥して、ゲル分の重量 W_2 (g) を測定する。この W_1 と W_2 とを上記の式に代入することによりゲル分率が求められる。

【0016】

粘着剤のゲル分率は、例えば、粘着剤のベースポリマーを構成するモノマーの種類や比率、重合開始剤の種類や量、反応温度、架橋剤及び架橋助剤の種類や量などの重合条件等を適宜選択することにより調整できる。

【0017】

また、本発明では、アクリル系重合体 (A) と、アミン系化合物 (B) と、イソシアネート系化合物 (C) との割合としては、例えば、アクリル系重合体 (A) に係るヒドロキシル基の含有量 (M_A) (モル)、アミン系化合物 (B) に係るヒドロキシル基の含有量 (M_B) (モル)、およびイソシアネート系化合物 (C) に係るイソシアネート基の含有量 (M_C) (モル) が、以下の関係を有しているような割合であってもよい。

・ (M_B) / (M_A) = 0.01 ~ 100 (好ましくは 0.03 ~ 50、さらに好ましくは 0.05 ~ 20)

・ (M_C) / [(M_A) + (M_B)] = 0.01 ~ 100 (好ましくは 0.03 ~ 30、さらに好ましくは 0.1 ~ 10)

【0018】

このような割合であると、アクリル系重合体 (A) をより一層効果的に硬化させることができ、より一層優れた凝集性を発揮させることができる。

【0019】

[(A) ヒドロキシル基含有アクリル系重合体]

アクリル系重合体 (A) としては、分子内にヒドロキシル基を少なくとも 1 個含有しているアクリル系重合体であれば特に制限されない。アクリル系重合体 (A) としては、例えば、少なくとも、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとヒドロキシル基含有共重合性単量体とをモノマー成分とする共重合体を用いることができる。アクリル系重合体 (A) は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

【0020】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、特に制限されないが、アルキル基の炭素数が 1 ~ 18 (好ましくは 2 ~ 12) である (メタ)アクリル酸アルキルエステルが好適である。具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(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)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等の (メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。これらの (メタ)アクリル酸アルキルエステルは単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【0021】

ヒドロキシル基含有共重合性単量体としては、特に制限されず、例えば、ヒドロキシメチル (メタ)アクリレート、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、3 - ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ)アクリレート、6 - ヒドロキシヘキシル (メタ)アクリレートなど (メタ)アクリル酸ヒドロキシアシルの他、ビニルアルコール；アリルアルコール；2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、3 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル等のヒドロキシアシルビニルエーテル；2 - ヒドロキシエチルアリルエーテル等のヒドロキシアシルアリルエーテル；クロトン酸 2 - ヒドロキシエチル等のクロトン酸ヒドロキシアシル；メチロール化 (メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。ヒドロキシル基含有共重合性単量体は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

【0022】

10

20

30

40

50

また、本発明では、アクリル系粘着剤の改質用モノマーとして知られる各種モノマーが用いられていてもよい。このような改質用モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；（メタ）アクリロニトリル；（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有共重合性単量体；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有共重合性単量体；N，N - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリル酸アルキルエステル等のアミノ基含有共重合性単量体；（メタ）アクリル酸、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共重合性単量体などが挙げられる。改質用モノマーは単独で又は2種以上混合して使用することができる。改質用モノマーとしては、カルボキシル基含有共重合性単量体が好適に用いられる。カルボキシル基含有共重合性単量体の中でも特に好適なものとしてはアクリル酸が挙げられる。

10

【0023】

さらに本発明では、上記以外の他の共重合性単量体、例えば、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類やジエン類；（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸2 - メトキシエチルなどの（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン原子含有ビニル単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；スチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系単量体などが用いられていてもよい。

【0024】

アクリル系重合体（A）を得るための重合方法としては、アゾ系化合物や過酸化物などの重合開始剤を用いて行う溶液重合方法、エマルジョン重合方法や塊状重合方法、光開始剤を用いて光や放射線を照射して行う重合方法など慣用の重合方法を採用することができる。本発明では、分解してラジカルを生成させる重合開始剤を用いて重合させる方法（ラジカル重合方法）を好適に採用することができる。このようなラジカル重合では、通常のラジカル重合に用いられる重合開始剤を使用できる。例を挙げれば、ジベンゾイルペルオキシド、tert - ブチルペルマレートなどの過酸化物、2，2' - 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などのアゾ系化合物等が用いられる。

20

【0025】

ラジカル重合において、重合開始剤の使用量は、アクリル系モノマーの重合の際に通常用いられる量でよく、例えば、前記モノマー成分（例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ヒドロキシル基含有共重合性単量体など）の総量100重量部に対して、0.005 ~ 10重量部程度、好ましくは0.1 ~ 5重量部程度である。

30

【0026】

本発明では、前記モノマー成分（例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ヒドロキシル基含有共重合性単量体、改質用モノマーなど）を用いて重合させて得られたアクリル系重合体（A）では、通常、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが主成分として用いられている。従って、アクリル系重合体（A）において、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの割合としては、例えば、モノマー成分全量に対して50モル%以上（50 ~ 99.9モル%）、好ましくは80モル%以上（80 ~ 99.8モル%）、さらに好ましくは90モル%以上（90 ~ 99.5モル%）程度の範囲から選択することができる。

40

【0027】

また、ヒドロキシル基含有共重合性単量体の割合としては、例えば、モノマー成分全量に対して20モル%未満（20 ~ 0.01モル%）、好ましくは10モル%未満（10 ~ 0.02モル%）、さらに好ましくは5モル%未満（5 ~ 0.05モル%）程度の範囲から選択することができる。

【0028】

アクリル系重合体（A）の分子量（重量平均分子量など）としては、特に制限されない。アクリル系重合体（A）の重量平均分子量としては、例えば、5万以上（5万 ~ 300万）、好ましくは10万 ~ 250万、さらに好ましくは20万 ~ 200万程度の範囲から選択することができる。

【0029】

50

なお、本発明では、ベースポリマーとしてのアクリル系重合体（Ａ）とともに、ヒドロキシル基以外の他の反応性官能基を有するアクリル系重合体を用いてもよい。

【００３０】

〔（Ｂ）複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物〕

アミン系化合物（Ｂ）としては、分子内にヒドロキシル基（アルコール性ヒドロキシル基）を少なくとも２個有しているアミン系化合物であれば特に制限されない。また、アミン系化合物（Ｂ）において、分子内に含まれる窒素原子の数は特に制限されない。アミン系化合物（Ｂ）は単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

【００３１】

具体的には、アミン系化合物（Ｂ）において、例えば、分子内に窒素原子を１個有するアミン系化合物（Ｂ）としては、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－メチルジイソプロパノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジイソプロパノールアミン、Ｎ－ブチルジエタノールアミン、Ｎ－ブチルジイソプロパノールアミン等のジアルコールアミン類；トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のトリアルコールアミン類などが挙げられる。

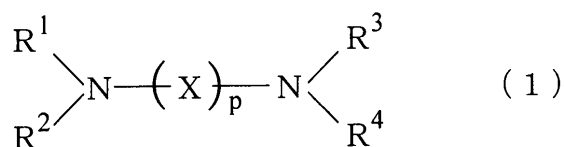
10

【００３２】

また、分子内に窒素原子を２個有するアミン系化合物（Ｂ）としては、下記式（１）で示されるようなアミン系化合物が挙げられる。

【化１】

20



（式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は $[-(R^5O)_m(R^6O)_n-H]$ を示す。ここで、 R^5 、 R^6 は、異なって、それぞれアルキレン基を示す。 m 、 n は０以上の整数であり、同時に０にならない。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも２つは $[-(R^5O)_m(R^6O)_n-H]$ である。さらに、 x は２価の炭化水素基を示し、 p は１以上の整数である。）

30

【００３３】

式（１）において、 R^5 、 R^6 のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等の炭素数１～６程度のアルキレン基（好ましくは炭素数１～４のアルキレン基、さらに好ましくは炭素数２又は３のアルキレン基）が挙げられる。該アルキレン基は、直鎖状および分岐鎖状のいずれの形態を有していてもよい。 R^5 、 R^6 のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基を好適に用いることができる。

40

【００３４】

また、 m 、 n は０以上の整数であれば特に制限されないが、例えば、 m 、 n のうち少なくとも一方が０～２０、好ましくは１～１０程度の範囲から選択することができる。 m 、 n としては、何れか一方が０であり、他方が１以上の整数（特に１）である場合が多い。なお、 m と n とは同時に０にならないが、 m と n とが同時に０となる場合は、係る $R^1 \sim R^4$ は水素原子を示すことになる。

【００３５】

x は２価の炭化水素基を示している。２価の炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基などが挙げられる。該 x のアルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。また、飽和、不飽和のいずれであってもよい。 x の

50

アルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン基等の炭素数 1 ~ 6 程度のアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、さらに好ましくは炭素数 2 又は 3 のアルキレン基）などが挙げられる。また、シクロアルキレン基としては、例えば、1, 2 - シクロヘキシレン基、1, 3 - シクロヘキシレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基等の 5 ~ 12 員環程度のシクロアルキレン基などが挙げられる。アリーレン基としては、例えば、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、1, 4 - フェニレン基などを用いることができる。

【0036】

p は 1 以上の整数であれば特に制限されないが、例えば、1 ~ 10 の整数程度の範囲から選択することができ、好ましくは 1 ~ 6 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 4 の整数である。

10

【0037】

より具体的には、前記式 (1) で表されるアミン系化合物 (B) としては、例えば、N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシエチル) トリメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシプロピル) トリメチレンジアミンの他、エチレンジアミンのポリオキシエチレン縮合物、エチレンジアミンのポリオキシプロピレン縮合物、エチレンジアミンのポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン縮合物などのアルキレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物などを例示することができる。このようなアミン系化合物 (B) としては、例えば、商品名「EDP - 300」、商品名「EDP - 450」、商品名「EDP - 1100」、商品名「プルロニック」(以上、旭電化株式会社製) などの市販品を利用することができる。

20

【0038】

なお、本発明では、アミン系化合物 (B) とともに、ヒドロキシル基以外の他の反応性官能基を複数有するアミン系化合物を用いることも可能である。

【0039】

[(C) ポリイソシアネート系化合物]

イソシアネート系化合物 (C) としては、分子内にイソシアネート基を少なくとも 2 個有するイソシアネート系化合物であれば特に制限されない。イソシアネート系化合物 (C) としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートなどが含まれる。イソシアネート系化合物 (C) は単独で又は 2 種以上組み合わせで使用することができる。

30

【0040】

前記脂肪族ポリイソシアネートには、例えば、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、2 - メチル - 1, 5 - ペンタレンジイソシアネート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが含まれる。

【0041】

また、脂環族ポリイソシアネートには、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートなどが含まれる。

40

【0042】

芳香族ポリイソシアネートには、例えば、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエテルジイソシアネート、2 - ニトロジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルプロパン - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジメチルジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルプロパンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、ナフチレン - 1, 4 - ジイソシアネート、ナ

50

フチレン - 1 , 5 - ジイソシアネ - ト、 3 , 3 ' - ジメトキシジフェニル - 4 , 4 ' - ジイソシアネ - トなどの芳香族ジイソシアネ - トなどが含まれる。

【 0 0 4 3 】

芳香脂肪族ポリイソシアネ - トには、例えば、キシリレン - 1 , 4 - ジイソシアネ - ト、キシリレン - 1 , 3 - ジイソシアネ - ト等の芳香脂肪族ジイソシアネ - トなどが含まれる。

【 0 0 4 4 】

また、イソシアネート系化合物 (C) としては、前記例示の脂肪族ポリイソシアネ - ト、脂環族ポリイソシアネ - ト、芳香族ポリイソシアネ - ト、芳香脂肪族ポリイソシアネ - トによる二重体や三量体、反応生成物又は重合物 (例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二重体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネートなど) などを用いることができる。

【 0 0 4 5 】

なお、本発明では、ポリイソシアネート系化合物 (C) とともに、ポリイソシアネート系化合物以外の架橋剤 (例えば、多官能性メラミン化合物や多官能性エポキシ化合物など) を用いることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明の粘着剤組成物はそのまま使用してもよいが、必要に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。例えば、接着特性を調整するため、公知乃至慣用の粘着付与樹脂 (例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂など) が配合されていてもよい。また、粘着付与樹脂以外の添加剤として、可塑剤、微粉末シリカ等の充てん剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種安定剤などの公知の各種添加剤を適宜配合することもできる。これらの添加剤の使用量は、いずれもアクリル系感圧性接着剤に適用される通常量であってもよい。

【 0 0 4 7 】

本発明では、再剥離性粘着剤は、アクリル系重合体 (A) を主成分として含有し、さらにアミン系化合物 (B) 及びイソシアネート系化合物 (C) を含有している再剥離性粘着剤組成物からなっている。該再剥離性粘着剤は、加熱等の乾燥により、アクリル系重合体 (A) を架橋させて、再剥離性粘着剤層 (粘着剤層) を形成させることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明の再剥離用粘着シートは、前記再剥離性粘着剤からなる再剥離性粘着剤層を備えていればよく、支持体 (基材) の少なくとも片面に前記再剥離性粘着剤層を設けた基材付き再剥離用粘着シート、及び基材を有しない再剥離性粘着剤層のみの基材レス再剥離用粘着シートの何れであってもよい。なお、再剥離用粘着剤層の保護のため、使用時まで該粘着剤層上に剥離フィルム (剥離ライナ) を積層していてもよい。また、本発明の再剥離用粘着シートの形態は、特に限定されず、シート状やテープ状などの適宜な形態を採りうる。

【 0 0 4 9 】

前記再剥離性粘着剤層の厚さは、特に制限されず、用途等に応じて適宜選択でき、例えば、 5 ~ 3 0 0 μm 、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 μm 程度の範囲から選択することができる。

【 0 0 5 0 】

基材付き再剥離用粘着シートにおける支持体 (基材) としては、粘着シートに通常用いられる基材であればよく、例えば、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素系樹脂、セロハンなどのプラスチックからなるプラスチックフィルム ; クラフト紙、和紙等の紙 ; マニラ麻、パルプ、レーヨン、アセテート繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維などの天然繊維、半合成繊維又は合成繊維の繊維状物質などからなる単独又は混紡などの織布や不織布等の布 ; 天然ゴム、ブチルゴム等からなるゴムシート ; ポリウレタン、ポリクロロブレン

10

20

30

40

50

ゴム等からなる発泡体による発泡体シート；アルミニウム箔、銅箔等の金属箔；これらの複合体などが挙げられる。支持体としては、ポリエチレン製フィルムやポリエステル製フィルム（ポリエチレンテレフタレート製フィルム等）などのプラスチックフィルムを好適に用いることができる。なお、支持体は透明、半透明、不透明のうちいずれであってもよい。また、片面又は両面にコロナ処理などの表面処理が施されていてもよい。

【0051】

支持体の厚さは、取扱性等を損なわない範囲で適宜選択できるが、一般に10～500 μm程度、好ましくは20～200 μm程度である。

【0052】

基材付き再剥離用粘着シートは、支持体の少なくとも片面に、前記本発明の再剥離性粘着剤組成物を塗布した後、乾燥し、架橋させて硬化させることにより、得ることができる。

10

【0053】

一方、基材レス再剥離用粘着シートは、例えば、剥離層を有するプラスチックフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルムなど）などの基材からなる剥離ライナ上に、前記本発明の再剥離性粘着剤組成物を塗布した後、乾燥し、架橋させて硬化させることにより、得ることができる。もちろん、剥離ライナにおいて、再剥離性粘着剤組成物を塗布する面は、剥離層側の面であればよい。なお、剥離ライナにおいて、剥離層は基材の片面又は両面に設けることができる。

【0054】

前記剥離ライナの基材としては、プラスチックフィルムが好適に用いられるが、紙、発泡体、金属箔などであってもよい。剥離ライナの基材の厚みは、目的に応じて適宜選択できるが、一般には10～500 μm程度である。なお、前記剥離ライナの基材のプラスチックフィルムの素材としては、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂などが挙げられる。プラスチックフィルムは、無延伸フィルム及び延伸（一軸延伸又は二軸延伸）フィルムの何れであってもよい。

20

【0055】

また、剥離層としては、慣用の剥離ライナにおける剥離層として用いられている剥離層（例えば、シリコン系剥離層など）を用いることができる。

【0056】

再剥離性粘着剤組成物の塗布は、慣用のコーター、例えば、グラビヤロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーターなどを用いて行うことができる。

30

【0057】

なお、再剥離性粘着剤層は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の層を介して又は介することなく複数の層で構成されていてもよい。例えば、再剥離用粘着シートは、透明基材の両面に、本発明の再剥離性粘着剤組成物からなる再剥離性粘着剤層を設けた両面粘着シートであってもよい。

【0058】

また、本発明の再剥離用粘着シートは、適宜の幅に裁断しロール状に巻回することにより、再剥離用粘着テープとして用いることもできる。

40

【0059】

本発明の再剥離用粘着シートは、メラミン樹脂塗装鋼板に対する180°剥離力（引張速度300 mm/分、23℃、50%RH）が、例えば、5 N/20 mm以下（例えば、1～5 N/20 mm）、好ましくは3 N/20 mm以下（例えば、1.2～3 N/20 mm）、さらに好ましくは2.5 N/20 mm以下（例えば、1.5～2.5 N/20 mm）であることが望ましい。

【0060】

また、メラミン樹脂塗装鋼板に貼着させ50℃で48時間経過後の該メラミン樹脂塗装鋼板に対する180°剥離力（引張速度300 mm/分、23℃、50%RH）が、初期接

50

着力（23 で20分経過後）の1.2倍以下（1～1.2倍）であることが好ましく、さらに好ましくは1～1.15倍であり、特に1～1.1倍であることが好適である。

【0061】

上記粘着力（剥離力）は、例えば、再剥離性粘着剤のベースポリマーを構成するモノマー成分の種類や割合、重合開始剤の種類や量、重合温度や重合時間、架橋剤及び架橋助剤の種類や量を適宜選択することにより調整できる。

【0062】

本発明の再剥離用粘着シートは、被着体に接着させる際には効果的に粘着力を発揮し、被着体から剥離させる際には糊残り等を生じさせずに容易に剥離させることが可能であるので、その使用時或いは使用終了時点において粘着シートの剥離を伴うような、種々の物品や部材の製造及び加工、各種製造装置などにおける異物等の除去、部材の表面保護、マスキング等に広く適用できる。より具体的には、本発明の再剥離用粘着シートは、表面保護フィルム、塗装用マスキングテープ、剥離可能なメモ（付箋紙など）等として用いることができる。

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、再剥離用粘着シートは、上記構成を有しているので、被着体への固定時には被着体から剥離しない程度の粘着力を有し、被着体からの再剥離時には被着体を汚染することなく容易に剥離することができる。従って、再剥離時の作業性が優れている。

【0064】

例えば、本発明の再剥離用粘着シートを、被着体の運搬、貯蔵、加工時に被着体に貼付すると、被着体に接着して不用意に剥離することが無く、保護機能を発揮することができ、該保護機能を達成した後は、糊残り等を生じさせずに、容易に小さな力で剥離することが可能である。

【0065】

【実施例】

以下に、この発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を、%とあるのは重量%を、それぞれ意味する。

【0066】

（実施例1）

アクリル酸n-ブチル：アクリル酸エチル：アクリル酸4-ヒドロキシブチル＝50：46：4（重量比）の配合物100部に対して、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.2部添加し、トルエン中で重合して、重量平均分子量56万〔ゲルパーミネーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算分子量〕のアクリル系重合体（共重合体）を含む溶液（共重合溶液）を得た。この共重合溶液に、共重合体の固形分100部に対して、商品名「EDP-1100（旭電化（株）製、複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物であるエチレンジアミンのポリオキシプロピレン縮合物）」1.5部、商品名「コロネートL（日本ポリウレタン工業（株）製、ポリイソシアネート系化合物）」4部を添加し、充分混合して粘着剤組成物を得た。このようにして得た粘着剤組成物を、厚さ60μmのポリエチレンフィルムに乾燥後の粘着剤層の厚みが10μmとなるように塗工し、100の温度で3分間乾燥し、粘着テープを得た。

【0067】

（実施例2）

複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物としての商品名「EDP-1100」の添加量を3部、ポリイソシアネート系化合物としての商品名「コロネートL」の添加量を3部としたこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを得た。

【0068】

（実施例3）

アクリル酸n-ブチル：アクリル酸エチル：アクリル酸4-ヒドロキシブチル＝50：49：1（重量比）の配合物100部に対して、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソ

10

20

30

40

50

ブチロニトリルを 0.2 部添加し、トルエン中で重合して、重量平均分子量 5.2 万（GPC によるポリスチレン換算分子量）のアクリル系重合体（共重合体）を含む溶液（共重合溶液）を得た。この共重合溶液に共重合体の固形分 100 部に対して、商品名「EDP-450（旭電化（株）製）、複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物」1.5 部、商品名「コロネート L（日本ポリウレタン工業（株）製、ポリイソシアネート系化合物）」5 部を添加し、充分混合して粘着剤組成物を得た。このようにして得た粘着剤組成物を、厚さ 60 μm のポリエチレンフィルムに乾燥後の粘着剤層の厚みが 10 μm となるように塗工し、100 の温度で 3 分間乾燥し、粘着テープを得た。

【0069】

（実施例 4）

複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物としての商品名「EDP-450」の添加量を 0.5 部としたこと以外は、実施例 2 と同様にして粘着テープを得た。

【0070】

（比較例 1）

複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物としての商品名「EDP-1100」を添加しないことを除いては、実施例 1 と同様にして粘着テープを得た。すなわち、該比較例 1 では、架橋助剤としての複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物が用いられていない。

【0071】

（比較例 2）

アクリル酸 n - ブチル：アクリル酸エチル = 50 : 50（重量比）の配合物 100 部に対して、重合開始剤としての 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルを 0.2 部添加し、トルエン中で重合して、重量平均分子量 4.8 万（GPC によるポリスチレン換算分子量）のアクリル系重合体（共重合体）を含む溶液（共重合溶液）を得て、該アクリル系重合体を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして粘着テープを得た。すなわち、該比較例 2 では、アクリル系重合体は、ヒドロキシル基を含有していない。

【0072】

（比較例 3）

アクリル酸 n - ブチル：アクリル酸エチル：アクリル酸 = 50 : 46 : 4（重量比）の配合物 100 部に対して、重合開始剤としての 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルを 0.2 部添加し、トルエン中で重合して、重量平均分子量 5.3 万（GPC によるポリスチレン換算分子量）のアクリル系重合体（共重合体）を含む溶液（共重合溶液）を得て、該アクリル系重合体を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして粘着テープを得た。すなわち、該比較例 3 では、アクリル系重合体は、ヒドロキシル基を含有しておらず、カルボキシル基を含有している。

【0073】

（比較例 4）

アクリル酸 n - ブチル：アクリル酸エチル：アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル = 50 : 49.9 : 0.1（重量比）の配合物 100 部に対して、重合開始剤としての 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルを 0.2 部添加し、トルエン中で重合して、重量平均分子量 4.9 万（GPC によるポリスチレン換算分子量）のアクリル系重合体（共重合体）を含む溶液（共重合溶液）を得た。この共重合溶液に、共重合体の固形分 100 部に対して、商品名「EDP-1100（旭電化（株）製、複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物）」0.1 部、商品名「コロネート L（日本ポリウレタン（株）製、ポリイソシアネート系化合物）」4 部を添加し、充分混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を用いて実施例 1 と同様にして粘着テープを得た。なお、該比較例 4 に係る粘着剤組成物を硬化させた後のゲル分率は表 1 に示されているように 70 重量 % 未満である。

【0074】

（評価）

実施例及び比較例で得られた各粘着テープについて、所定条件（23 $\times$ 1 日、23 $\times$

10

20

30

40

50

14日) 放置後、接着力及びゲル分率を下記の方法(粘着力測定方法、ゲル分率測定方法)により測定して評価した。その結果を表1に示す。

【0075】

(粘着力測定方法)

20×100mmの接着テープを、被着体としてのメラミン樹脂塗装銅板に2kgのローラーを往復させる方法で圧着し、下記の放置条件で放置させた後、180°ピール剥離試験(引張り速度300mm/分、23℃、50%RH)により、その剥離に要する力(180°剥離力)(g/20mm)を測定して、粘着力を評価した。なお、表1において、「*」は剥離不能を意味しており、剥離することができないほど粘着剤層が被着体に接着している状態である。

10

放置条件: 23℃×20分、23℃×48時間、50℃×48時間

【0076】

(ゲル分率測定方法)

重量が W_1 (約500mg)の粘着剤を酢酸エチル中に室温3日間浸漬した後取り出し、100℃2時間乾燥後の重量 W_2 を測定して、下記の式により算出した。

ゲル分率 = $(W_2 / W_1) \times 100$ (重量%)

【0077】

表1における(M_A)はアクリル系重合体における水酸基(ヒドロキシル基)の含有量(モル)、(M_B)は複数のヒドロキシル基を含有するアミン系化合物における水酸基(ヒドロキシル基)の含有量(モル)、(M_C)はポリイソシアネート系化合物におけるイソシアネート基の含有量(モル)を表わす。

20

【0078】

【表1】

表 1

		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
$(M_B) / (M_A)$		0.20	0.39	1.92	0.07	0.00	—	—	1.91
$(M_C) / [(M_B) + (M_A)]$		0.50	0.32	1.03	0.57	0.60	3.07	3.07	158
23℃ × 1 日	ゲル分率 (重量%)	91	83	79	86	42	0	37	32
	粘着力 (N/20mm)	1.8	2.2	2.4	2.0	3.5	*	3.2	3.6
		1.8	2.2	2.4	2.1	3.9	*	5.1	4.2
		1.8	2.3	2.4	2.1	4.6	*	6.8	5.1
23℃ × 1 4 日	ゲル分率 (重量%)	92	85	82	88	75	3	65	58
	粘着力 (N/20mm)	1.7	2.2	2.3	2.1	2.4	*	2.8	3.3
		1.8	2.2	2.4	2.1	2.6	*	4.5	3.9
		1.8	2.2	2.4	2.1	3.0	*	6.3	4.7

(* : 剥離不能)

【 0 0 7 9 】

表 1 より、実施例 1 ~ 4 に係る粘着テープでは、粘着剤が、アクリル系重合体 (A) と、アミン系化合物 (B) と、イソシアネート系化合物 (C) により構成され、しかも粘着剤のゲル分率が 7 0 重量%以上であるので、被着体から剥離しない程度の適度な粘着性 (接着性) を有している。しかも、該適度な粘着性を長期間にわたり保持しており、剥離時には容易に剥離させることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

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

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