

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4009447号
(P4009447)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.		F I	
C09K	3/00	(2006.01)	C O 9 K 3/00 R
C09J	7/02	(2006.01)	C O 9 J 7/02 Z
B05D	5/08	(2006.01)	B O 5 D 5/08 Z

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-352546 (P2001-352546)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成13年11月19日(2001.11.19)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2003-147327 (P2003-147327A)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(43) 公開日	平成15年5月21日(2003.5.21)	(74) 代理人	100079153
審査請求日	平成16年9月29日(2004.9.29)		弁理士 衿▲ぎ▼元 邦夫
		(72) 発明者	諸石 裕
			大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	井上 徹雄
			大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	土井 知子
			大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤と剥離処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1) ; $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) \text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数12～28の長鎖アルキル基である)で表されるアクリル系単量体と上記以外の単量体を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、順次リビングラジカル重合するとともに、官能基として水酸基またはノおよびカルボキシル基を導入する手段を付加して、式(1)で表されるアクリル系単量体のみからなる重合体ブロックと上記以外の単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体で構成された、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、官能基として水酸基またはノおよびカルボキシル基を有するアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを生成し、これを主剤として、これに上記の官能基と反応する架橋剤を配合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を製造することを特徴とする長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項 2】

主剤100重量部あたり、架橋剤が0.01～10重量部である請求項1に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項 3】

官能基として水酸基を導入する手段として、リビングラジカル重合に際し、水酸基を有する重合開始剤またはノおよび水酸基を有する単量体を使用する請求項1または2に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項 4】

10

20

官能基としてカルボキシル基を導入する手段として、リビングラジカル重合に際し、カルボキシル前駆基を有する単量体を使用し、リビングラジカル重合後に上記前駆基をカルボキシル基に変換する請求項 1 または 2 に記載の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法。

【請求項 5】

被剥離処理面に、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法で製造された長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を塗布したのち、上記処理剤を架橋処理することを特徴とする剥離処理方法。

【請求項 6】

被剥離処理面は、剥離シートにおける基材の片面または両面である請求項 5 に記載の剥離処理方法。

10

【請求項 7】

被剥離処理面は、粘着シートにおける基材の粘着剤層形成面とは反対側の面である請求項 5 に記載の剥離処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤に関し、またこれを使用した剥離処理方法に関するものである。

【0002】

20

【従来の技術】

粘着シートは、被着体に軽く圧着するだけで接着できるため、多くの分野で使用されている。このような粘着シートは、通常、基材の粘着剤層形成面とは反対側の面に剥離処理層を設け、使用時の巻き戻しなどを容易にしている。また、両面粘着シートなどでは、基材上に剥離処理層を有する剥離シートを使用して、粘着面の保護や使用時の巻き戻しなどを容易にしている。

【0003】

このような粘着シートや剥離シートなどの剥離処理層に用いられる剥離処理剤には、シリコーン系、長鎖アルキルペンダント系、ワックス系、フッ素系などがあり、用途に応じて使い分けられている。このうち、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、シリコーン系剥離処理剤などに比べて、剥離抵抗が大きい、加熱によるシリコーン成分の飛散や粘着剤層への移行がなく、またペイントブル性（油性インク印字性）にすぐれるなどの利点があるため、各種の粘着シート、たとえば、結束用テープ、マスキングテープ、包装用テープ、シリコーン成分を嫌う電子部品用テープなどに幅広く用いられている。

30

【0004】

この長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤としては、（イ）ポリビニルアルコールやポリエチレンイミンなどの活性水素含有高分子と炭素数 22 以上の脂肪族基を有するイソシアネートとの反応生成物（特開平 5 - 295332 号公報）、（ロ）エチレンオキサイド付加ポリエチレンイミンと炭素数 8 ～ 60 のアルキル基を有するイソシアネートなどを反応させたウレタン系ポリマー（特開平 11 - 286534 号公報、特開 2000 - 38563 号公報）、（ハ）炭素数 12 以上のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリロニトリルなどを共重合させたアクリル系重合体（特公昭 29 - 3144 号公報）などを、主剤としたものが知られている。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、このような長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、シリコーン系剥離処理剤などに比べて、耐熱性が不十分であり、100 以上の加熱を行うと、剥離性能が低下し、剥離力が大きくなる問題があった。たとえば、上記（イ）の剥離処理剤は 70 ～ 90 程度の熱、上記（ロ）の剥離処理剤は 65 ， 80 % RH ないし 70 ， 80 % RH の湿熱、にそれぞれ耐える程度の耐熱性であり、上記（ハ）の剥離処理剤はこれらよりもさらに

50

耐熱性が不足する。

【0006】

本発明は、このような事情に照らして、耐熱性の改良された、とくに100以上の加熱を行っても剥離性能が低下することのない、工業的に有用な長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を提供すること、またこの剥離処理剤を使用した剥離処理方法を提供することを目的としている。

【0007】

【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、鋭意検討した結果、側鎖に長鎖アルキル基を有する剥離性ポリマーを主剤とした長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤において、上記の剥離性ポリマーに特定の官能基を導入し、かつこの官能基と反応する架橋剤を配合して、上記官能基と架橋剤との反応により上記ポリマーを架橋処理したときには、剥離処理層の耐熱性が改良され、100以上の加熱を行っても剥離性能が大きく低下することのない、満足できる剥離性能が得られることを知り、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

本発明は、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、官能基として水酸基または／およびカルボキシル基を有する剥離性ポリマーを主剤とし、かつ上記の官能基と反応する架橋剤を含むことを特徴とする長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤、とくに、上記の剥離性ポリマーが、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有する重合体ブロックとこれ以外の重合体ブロックとからなるブロック共重合体である上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤、また、上記の主剤100重量部あたり、架橋剤が0.01～10重量部である上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を提供するものである。

【0009】

すなわち、本発明は、式(1)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数12～28の長鎖アルキル基である）で表されるアクリル系単量体と上記以外の単量体を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、順次リビングラジカル重合するとともに、官能基として水酸基または／およびカルボキシル基を導入する手段を付加して、式(1)で表されるアクリル系単量体のみからなる重合体ブロックと上記以外の単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体で構成された側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するとともに、官能基として水酸基または／およびカルボキシル基を有するアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを生成し、これを主剤として、これに上記の官能基と反応する架橋剤を配合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を製造することを特徴とする長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法に係るものである。

【0010】

さらに、本発明は、上記の官能基として水酸基を導入する手段として、リビングラジカル重合に際し、水酸基を有する重合開始剤または／および水酸基を有する単量体を使用する上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法と、上記の官能基としてカルボキシル基を導入する手段として、リビングラジカル重合に際し、カルボキシル前駆基を有する単量体を使用し、リビングラジカル重合後に上記前駆基をカルボキシル基に変換する上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤の製造方法とに係るものである。

【0011】

また、本発明は、被剥離処理面に、上記構成の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を塗布したのち、上記処理剤を架橋処理することを特徴とする剥離処理方法に係るものであり、とくに、上記の被剥離処理面が、剥離シートにおける基材の片面または両面である上記構成の剥離処理方法と、さらに上記の被剥離処理面が、粘着シートにおける基材の粘着剤層形成面とは反対側の面である上記構成の剥離処理方法とに係るものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

本発明において主剤として用いられる剥離性ポリマーは、側鎖に炭素数 12 ~ 28 の長鎖アルキル基を有するポリマーであり、上記炭素数が 12 未満となると剥離性能が低下し、28 を超えると原料成分の入手性や取り扱い性などに問題があり、好ましくない。このような剥離性ポリマーには、アルキルイソシアネートを原料成分としたウレタン系ポリマーなどの反応生成物、アクリル系重合体などが用いられる。ここで、上記の反応生成物は、常法により、ポリビニルアルコール系重合体やポリエチレンイミンなどに炭素数 12 ~ 28 の長鎖アルキル基を有するアルキルイソシアネートを反応させることにより、生成できる。

【0013】

また、アクリル系重合体は、乳化重合や溶液重合などの通常のラジカル重合法を用いて、炭素数 12 ~ 28 の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートをこれ単独でまたは他の単量体とともに重合させることにより、生成できる。また、より好ましくは、上記通常のラジカル重合法に代えて、無溶剤ないし少量の溶剤系でも重合時の発熱制御が容易であるリビングラジカル重合法を用いて、上記同様の単量体を重合させることにより、生成できる。

10

【0014】

リビングラジカル重合法は、特表平 10 - 509475 号公報に示されているように、活性化剤として遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を用いて、重合反応を進行させる方法である。この重合法において、炭素数 12 ~ 28 の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、つまり式(1)； $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数 12 ~ 28 の長鎖アルキル基である)で表されるアクリル系単量体を必須とした単量体の中から、その 1 種だけを重合させると単独重合体を生成でき、2 種以上を重合させると共重合体を生成できる。

20

【0015】

また、共重合体の場合、2 種以上を同時に重合させるとランダム共重合体を生成でき、順次重合させると通常のラジカル重合法では合成困難であったブロック共重合体を生成できる。たとえば、最初に式(1)で表されるアクリル系単量体 A の重合を行い、その後上記以外の他の単量体 B の重合を行うと、重合体ブロック A と重合体ブロック B とからなる A - B 型のブロック共重合体を生成でき、上記単量体 B の重合に続いて、再度単量体 A の重合を行うと、A - B - A 型のブロック共重合体を生成できる。また、単量体 A, B を上記とは逆の順に重合させると、B - A - B 型のブロック共重合体を生成できる。

30

【0016】

なお、上記各種のブロック共重合体を生成する場合、設計どおりのブロック構造とするため、先の単量体の重合転化率が少なくとも 50 重量%を超えた時点、好ましくは 70 重量%以上、さらに好ましくは 80 重量%以上になった時点で、別の単量体の重合を行うようにするのがよい。

【0017】

遷移金属には、Cu、Ru、Fe、Rh、V または Ni があり、通常、これら金属のハロゲン化物(塩化物、臭化物など)が用いられる。配位子は、遷移金属を中心に配位して錯体を形成するものであり、ビピリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体、アミン誘導体などが用いられる。このうち、 Cu^{+1} - ビピリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、好ましい。

40

【0018】

重合開始剤としては、- 位にハロゲンを含むエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに 2 - ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸誘導体、塩化(または臭化)1 - フェニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、2 - ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸メチル、2 - ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸エチル、2 - ブロモ(またはクロロ) - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ブロモ(またはクロロ) - 2 - メチルプロピオン酸エチル、塩化(または臭化)1 - フェニルエチル、エチレンビス(2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオネート)などを挙げることができる。

50

【 0 0 1 9 】

式(1)で表されるアクリル系単量体には、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどが用いられる。他の単量体には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレートなどの短鎖アルキル(メタ)アクリレートや、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリンなどが用いられる。これら他の単量体の使用量は、剥離性能の面から、式(1)で表されるアクリル系単量体が単量体全体の30重量%以上、通常は50重量%以上、好ましくは60重量%以上となる割合とするのがよい。

10

【 0 0 2 0 】

リビングラジカル重合において、重合開始剤は、単量体に対し、通常0.01~10モル%、好ましくは0.1~2モル%の割合で用いられる。遷移金属は、ハロゲン化物などの形態として、重合開始剤1モルに対し、通常0.01~3モル、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。その配位子は、上記の遷移金属(ハロゲン化物などの形態)1モルに対し、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤を上記割合で使用すると、重合反応性や生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

20

【 0 0 2 1 】

このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量とすると、環境衛生や安全性などの面で好結果が得られる。また、重合条件は、重合速度や触媒の失活の点より、70~130の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。

【 0 0 2 2 】

このようなリビングラジカル重合により生成するアクリル系重合体は、単独重合体、ランダム共重合体またはブロック共重合体からなり、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によりポリスチレン換算にて求められる数平均分子量が通常1.5万~10万の範囲にあるのが望ましい。この分子量があまりに高すぎると、粘度が高くなって塗工作業性などが悪くなり、逆に低すぎると、剥離性ポリマーとして良好な物性を発現できない。

30

【 0 0 2 3 】

なお、アクリル系重合体の数平均分子量(M_n)は、重合開始剤と単量体のモル比から、 M_n (計算値) = (総和)〔単量体の分子量×(単量体のモル比)/(重合開始剤のモル比)〕として、求められるものである。したがって、理論的には、単量体と重合開始剤からなる原料成分の仕込み比率を調整することで、数平均分子量を任意に制御することが可能である。

40

【 0 0 2 4 】

このように生成されるアクリル系重合体中には、重合活性化剤として使用した遷移金属とその配位子からなる不純物が多量に含まれており、これを剥離性ポリマーとしてそのまま使用すると、上記不純物が着色の原因となったり、被剥離処理面や粘着面などにマイグレートして汚染の原因となったりする。このため、上記不純物を適宜の手段で除去しておくのがよい。除去方法は、限定されないが、以下のような方法を採用して行うのが望ましい。

【 0 0 2 5 】

すなわち、重合後、生成したアクリル系重合体を粘度が100Pa・s以下の状態として

50

、まず、この重合体に不溶な遷移金属とその配位子を遠心分離機などにより分離除去し、ついで、この重合体に溶解している遷移金属とその配位子をイオン交換樹脂などにより分離除去する方法である。これによれば、多量の溶剤を使用すること、また重合体の収率を大きく低下させることもなく、重合体中の遷移金属とその配位子をそれぞれ30ppm以下にまで低減することができ、これら不純物に起因した前記問題を回避することができる。

【0026】

本発明において主剤として用いられる剥離性ポリマーは、このように生成するアクリル系重合体をはじめとした、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有するポリマーであるとともに、その分子中に官能基として水酸基またはノおよびカルボキシル基を有するものであり、これら特定の官能基は、剥離性ポリマーの生成方法に応じた、適宜の手段で導入される。

10

【0027】

上記のリビングラジカル重合法により、アクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを生成する場合には、官能基として水酸基を導入するか、カルボキシル基を導入するかにより、異なる導入手段が付加される。水酸基とカルボキシル基とをともに導入する場合は、上記の両手段を組み合わせればよい。

【0028】

水酸基を導入する手段としては、上記したリビングラジカル重合に際し、水酸基を有する重合開始剤またはノおよび水酸基を有する単量体を使用すればよく、これにより生成するアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーの分子中に水酸基を導入できる。すなわち、水酸基を有する重合開始剤を使用すると、ポリマー鎖の開始末端に水酸基を導入でき、水酸基を有する単量体を使用すると、この単量体の添加時点に応じてポリマー鎖の任意位置に水酸基を導入できる。

20

【0029】

水酸基を有する重合開始剤には、 α -位にハロゲン含有するエステル系またはスチレン系誘導体であって、分子内に水酸基を有するものが好ましい。具体的には、2-プロモ(またはクロロ)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-プロモ(またはクロロ)プロピオン酸4-ヒドロキシブチル、2-プロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-プロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチルなどがある。これらの重合開始剤は、前記した水酸基を有しない重合開始剤と併用してもよく、この場合、両者の合計量が前記した使用量範囲となるようにすればよい。

30

【0030】

水酸基を有する単量体には、式(2)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOR}^4$ (式中、 R^3 は水素またはメチル基、 R^4 は水酸基を少なくとも1個有する炭素数2～6のアルキル基である)で表されるアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルが用いられる。具体的には、2-ヒドロキシエチル(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)アクリレートなどがある。使用量は、良好な剥離性能を得るため、アクリル系単量体を含めた単量体全体の10重量%以下、好ましくは5重量%以下とするのがよい。

40

【0031】

上記の水酸基を有する重合開始剤と水酸基を有する単量体とを併用すると、架橋後の剥離特性により良好な結果が得られやすい。とくに、上記単量体を重合後期に添加する(たとえばブロック共重合体を生成する場合、最終段目のポリマーブロックの形成時にポリマー転化率が80重量%以上に達した時点で添加する)と、ポリマー鎖の停止末端に上記単量体の水酸基を導入させることができ、これとポリマー鎖の開始末端に導入される重合開始剤に由来する水酸基とにより、2個以上の水酸基がアクリル系重合体にテレケリック的に導入されることになる。その結果、架橋剤との反応により剥離性ポリマーが直線状に延長

50

され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーが得られるようになり、これが、剥離特性や耐熱性により好ましい結果を与えるものである。

【0032】

カルボキシル基を導入する手段としては、上記したリビングラジカル重合に際し、カルボキシル前駆基を有する単量体を使用し、リビングラジカル重合後に、上記前駆基をカルボキシル基に変換するという方法が、好ましく採用される。これは、リビングラジカル重合時にカルボキシル基を有する重合開始剤や単量体を用いると、カルボキシル基が活性化剤である遷移金属を失活させ、上記の重合がうまく進行しないため、リビングラジカル重合時には上記失活の問題のないカルボキシル前駆基を有する単量体を使用し、これの重合により生成するアクリル系重合体の上記前駆基を重合後にカルボキシル基に変換するという方法を採用するものである。この手法により、上記アクリル系重合体からなる剥離性ポリマーの分子中にカルボキシル基をうまく導入させることができる。

10

【0033】

カルボキシル前駆基を有する単量体は、リビングラジカル重合時に活性化剤である遷移金属を失活させる心配がなく、かつ上記重合後に分解して遊離のカルボキシル基を生じさせるものであればよい。具体的には、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、トリメチルシリル(メタ)アクリレートなどがあり、とくにターシャリーブチル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。使用量は、良好な剥離性能を得るため、アクリル系単量体を含めた単量体全体の30重量%以下、好ましくは25重量%以下(通常、1重量%以上)であるのがよい。

20

【0034】

リビングラジカル重合後に、カルボキシル前駆基(たとえば、COO-ターシャリーブチル基)をカルボキシル基に変換する方法は、とくに限定されないが、通常は、酸触媒の存在下、加熱処理する方法が好ましく用いられる。酸触媒には、p-トルエンスルホン酸やベンゼンスルホン酸などの有機酸、塩酸や硫酸などの無機酸、光酸発生剤(紫外線照射にてブレンステッド酸を発生するもの)なども用いられるが、より好ましくはスルホン酸型のイオン交換樹脂が用いられる。リビングラジカル重合後に、上記のようなイオン交換樹脂を加えて加熱処理すると、既述したアクリル系重合体に溶解している不純物(遷移金属とその配位子)の分離除去と同時に、上記カルボキシル基への変換を達成できる。

【0035】

また、リビングラジカル重合法によるのではなく、乳化重合や溶液重合などの通常のラジカル重合法を用いて、単独重合体やランダム共重合体からなるアクリル系重合体を剥離性ポリマーとして生成する場合には、このポリマーへの官能基導入手段として、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤または単量体などとして、水酸基または/およびカルボキシル基を有するものを使用すればよい。これにより分子末端または分子内の任意位置に水酸基または/およびカルボキシル基が導入されたアクリル系重合体を生成できる。つまり、上記通常のラジカル重合法ではカルボキシル基の存在が重合反応の阻害原因となることはなく、カルボキシル基を有する上記重合原料を使用しても、なんら支障をきたさない。

30

【0036】

さらに、本発明において主剤として用いられる剥離性ポリマーには、既述したとおり、上記のアクリル系重合体のほか、アルキルイソシアネートを原料成分としたウレタン系ポリマーなどの反応生成物も含まれるが、このような反応生成物にあっては、アルキルイソシアネートと反応させる原料成分としてとくに水酸基やカルボキシル基を有するものを使用することにより、上記反応生成物からなる剥離性ポリマー中に上記官能基を含ませることができる。

40

【0037】

本発明においては、このようにして得られる側鎖に炭素数12~28の長鎖アルキル基を有するとともに、官能基として水酸基または/およびカルボキシル基を有する剥離性ポリマーを主剤とし、これに上記官能基と反応する架橋剤を配合することにより、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を製造する。

50

【0038】

この長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、剥離性ポリマーの生成方法やその後の調製方法により、有機溶剤溶液タイプ、水分散タイプ、無溶剤タイプなどの種々の形態とできる。環境対策面などからは、水分散タイプや無溶剤タイプがとくに好ましい。その中でも、無溶剤系のリビングラジカル重合法で生成した側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有し、かつ前記特定の官能基を有するアクリル系重合体を主剤とした無溶剤タイプの剥離処理剤が最も好ましい。

【0039】

なお、上記のリビングラジカル重合法で生成したアクリル系重合体は、既述のとおり、乳化重合などの通常のラジカル重合法で生成したものに比べ、分子量がやや低い値に設定されるが、これを被剥離処理面に塗布したのちに架橋処理することで、剥離処理層の耐熱性を大きく改善でき、これにより、所期の目的とする耐熱性の良好な剥離処理層の形成が可能となる。

10

【0040】

架橋剤は、剥離性ポリマーの官能基である水酸基またはノおよびカルボキシル基と反応するものとして、ポリイソシアネート化合物がとくに好ましく用いられる。これ以外の架橋剤として、上記官能基が水酸基の場合は、ピロメリット酸無水物などの多官能酸無水物を、上記官能基がカルボキシル基の場合は、エポキシ樹脂やメラミン樹脂などを使用することもできる。

なお、上記の架橋剤とともに、必要により、錫化合物などの触媒を併用して、架橋速度を加速するようにしてもよい。

20

【0041】

上記のポリ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、ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェ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、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどや、これらのジイソシアネートと多価アルコール（たとえば、トリメチロールプロパンなど）との付加物、これらのジイソシアネートを三量化したトリシアヌル誘導体などが用いられる。また、加熱や紫外線照射などにより活性化しうるブロック体として、上記各化合物のイソシアネート基をアセト酢酸エチル、メチルエチルケトオキシム、 ϵ -カプロラクタムなどで保護した化合物も使用できる。

【0042】

このような架橋剤は、剥離性ポリマーの官能基（水酸基またはノおよびカルボキシル基）数と架橋剤の反応性基との当量比を勘案して決定されるが、通常は、剥離性ポリマーからなる主剤100重量部あたり、0.01～10重量部となる割合で用いられる。架橋剤が少なすぎると、架橋反応が十分に進行せず、耐熱性の良好な剥離処理層を形成できない。また、架橋剤が多すぎると、架橋剤の反応性基が残存して剥離性能が低下したり、粘着剤層面への未反応の架橋剤などの転着により粘着剤層の残留接着力が低下したりする。

30

【0043】

本発明の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤は、上述のように、剥離性ポリマーを主剤とし、上記特定の架橋剤を含んでなるものであるが、必要に応じて、充填剤、老化防止剤、顔料などの各種の添加剤を含ませることができる。

40

【0044】

本発明においては、上記の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を使用して、以下のようになり、被剥離処理面を剥離処理する。まず、被剥離処理面に、上記の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を、ロールコーター、キスクォーター、スロットダイコーター、スクイズコーターなどの適宜の塗布手段にて、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.05 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の塗布量で塗布し、これを必要により乾燥し、加熱処理することにより、剥離性ポリマーの官能基（水酸基またはノおよびカルボキシル基）と架橋剤との架橋反応を進行させる。また、紫外線を照射して、架橋剤を活性化することにより、架橋反応を進行させることもできる。これにより、耐熱性にすぐれた剥離処理層が形成される。

【0045】

50

この剥離処理方法を適用して、剥離シートを作製する場合、基材として紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などを用い、この基材の片面または両面を被剥離処理面として、これに上記方法で架橋処理した剥離処理層を形成すればよい。また、粘着シートを作製する場合、上記同様の基材の一面にアクリル系やゴム系などの各種粘着剤からなる粘着剤層を設け、この粘着剤層形成面とは反対側の面を被剥離処理面として、これに上記方法で架橋処理した剥離処理層を形成すればよい。

【0046】

本明細書において、剥離シートには、通常広幅の剥離シートのほか、通常狭幅の剥離テープが含まれ、また剥離ラベルなどの他の各種の剥離製品が含まれる。同様に、粘着シートには、通常広幅の粘着シートのほか、通常狭幅の粘着テープが含まれ、また粘着ラベルなどの他の各種の粘着製品が含まれる。

10

【0047】

本発明の長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を使用した剥離処理方法によると、剥離性能と耐熱性にすぐれ、剥離後の粘着剤層の残留接着力なども満足する剥離処理層を形成できる。このため、この剥離処理方法は、上記した剥離シートや粘着シートの作製のほか、他の各種の被処理物体の剥離処理化にも応用でき、とくに各種工程紙の作製に応用することができる。

【0048】

【実施例】

20

以下に、本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意味するものとする。

なお、以下に記載の「実施例1～4」のうち、「実施例1～3」が本発明の特許請求の範囲に含まれる剥離処理剤の例を示したものであり、「実施例4」は本発明の特許請求の範囲には含まれない参考例としての剥離処理剤の例を示したものである。

【0049】

実施例1

攪拌機、窒素導入管、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート50gを入れ、これに2,2-ビピリジン0.6gを加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.24gを加えて、反応系を90に加熱し、重合開始剤として2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル0.42gを加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90で10時間重合した。重合率が85重量%以上であることを確認したのち、これに2-エチルヘキシルアクリレート50gをラバーセプタムから添加し、110で15時間加熱して重合し、再度、重合率が85重量%以上であることを確認したのち、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.2gを加えて、さらに110で15時間加熱して重合した。

30

【0050】

このようにして得られた重合反応物を100に加熱し、8,000gの遠心力で30分間遠心処理して、上澄みの重合体を得た。この重合体50gにスルホン酸型イオン交換樹脂10gを加え、100で1時間攪拌後、上記のイオン交換樹脂をろ去して、高純度のアクリル系重合体を生成した。

40

このアクリル系重合体は、側鎖に長鎖アルキル基としてオクタデシル基を有するオクタデシルアクリレート重合体ブロックAと2-エチルヘキシルアクリレート重合体ブロックBとからなるA-B型ジブロック共重合体であって、官能基として水酸基をポリマー鎖末端に1個、他末端に平均3個(計算値)有する重合体であり、数平均分子量は5.1万であった。

【0051】

このアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを主剤とし、この主剤100部あたり、架橋剤としてトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体1.7部(水酸基とイソシアネート基との当量比は1.0である)と、触媒としてジブチル錫ジラウレート

50

0.1部とを配合し、よく混合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を製造した。

【0052】

ついで、この長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を、基材として厚さが25 μmのポリエステルフィルムの片面に、ワイヤーバーにより、 0.1 g/m^2 の塗布量となるように塗布し、100 で1分間加熱して架橋反応を行い、架橋処理した剥離処理層を形成して、剥離シートを作製した。

【0053】

実施例2

架橋剤として、ジフェニルメタンジイソシアネート0.8部（水酸基とイソシアネート基との当量比は0.8である）を使用した以外は、実施例1と同様にして、剥離シートを作製した。

10

【0054】

実施例3

攪拌機、窒素導入管、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート70 gを入れ、これに2,2 - ビピリジン0.6 gを加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.24 gを加えて、反応系を90 に加熱し、重合開始剤として2 - ブロモ - イソ酪酸エチル0.58 gを加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90 で10時間重合した。重合率が85重量%以上であることを確認したのち、これに2 - エチルヘキシルアクリレート25 gとターシャリーブチルアクリレート5 gとをラバーセプタムから添加し、110 で15時間加熱して重合した。

20

【0055】

このようにして得られた重合反応物を100 に加熱し、8,000 gの遠心力で30分間遠心処理して、上澄みの重合体を得た。この重合体50 gにスルホン酸型イオン交換樹脂10 gを加え、100 で1時間攪拌後、イオン交換樹脂をろ去し、高純度のアクリル系重合体を生成した。その際、カルボキシル前駆基（-COO - ターシャリーブチル基）はカルボキシル基に変換された。

このアクリル系重合体は、側鎖に長鎖アルキル基としてオクタデシル基を有するオクタデシルアクリレート重合体ブロックAと、2 - エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸との共重合体ブロックBとからなるA - B型ジブロック共重合体であって、官能基としてカルボキシル基を有するものであり、数平均分子量は3.7万であった。

30

【0056】

このアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを主剤とし、この主剤100部あたり、架橋剤としてエポキシ樹脂0.15部（カルボキシル基とエポキシ基との当量比は0.02である）と、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1部とを配合し、よく混合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を製造した。

【0057】

ついで、この長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を、基材として厚さが25 μmのポリエステルフィルムの片面に、ワイヤーバーにより、 0.1 g/m^2 の塗布量となるように塗布し、120 で1分間加熱して架橋反応を行い、架橋処理した剥離処理層を形成して、剥離シートを作製した。

40

【0058】

実施例4

攪拌機、窒素導入管、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルメタクリレート70 g、アクリル酸ブチル25 g、アクリル酸5 gおよびトルエン150 gを入れ、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、2,2 - アゾビスイソブチロニトリル0.4 gを加え、60 に加熱して24時間重合反応を行い、アクリル系重合体の粘稠溶液を得た。

このアクリル系重合体は、オクタデシルメタクリレートとアクリル酸ブチルとアクリル酸とのランダム共重合体からなり、側鎖に長鎖アルキル基としてオクタデシル基を有するとともに、官能基としてカルボキシル基を有するものであり、数平均分子量は9.6万であ

50

った。

【 0 0 5 9 】

このアクリル系重合体からなる剥離性ポリマーを主剤とし、これを含む粘稠溶液に対し、主剤 1 0 0 部あたり、架橋剤としてトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体 2 部（カルボキシル基とイソシアネート基との当量比は 0 . 1 3 である）と、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0 . 1 部とを配合し、よく混合して、長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を製造した。

【 0 0 6 0 】

ついで、この長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を、基材として厚さが 2 5 μm のポリエステルフィルムの片面に、ワイヤーバーにより、0 . 1 g / m^2 の塗布量となるよう

10

に塗布し、1 0 0 で 1 分間加熱して架橋反応を行い、架橋処理した剥離処理層を形成して、剥離シートを作製した。

【 0 0 6 1 】

比較例 1

アクリル系重合体に架橋剤を配合しないで、アクリル系重合体単独で長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤を構成させるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、剥離シートを作製した。

【 0 0 6 2 】

比較例 2

架橋剤の使用量を 1 . 7 部から 1 2 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、剥離シ

20

ートを作製した。

【 0 0 6 3 】

上記の実施例 1 ~ 4 および比較例 1 , 2 の各剥離シートについて、下記の方法により、粘着面に対する剥離性試験および残留接着力試験を行った。これらの結果は、表 1 に示されるとおりであった。

【 0 0 6 4 】

< 粘着面に対する剥離性試験 >

剥離シートにアクリル系粘着テープ〔日東電工（株）製の「No . 3 1 B」〕の粘着面を、自重 2 Kg のローラーにより貼り付け、室温（2 3 ）または 1 0 0 の雰囲気下、5 0 g / cm^2 の荷重をかけた状態で 2 4 時間放置した。その後、荷重を解き、引張り試験機に

30

より、室温（2 3 ）で 3 0 0 $\text{mm} / \text{分}$ の速度で粘着テープを 1 8 0 ° 剥離し、その剥離力（N / 2 0 mm 幅）を測定した。

この測定値が大きいと、粘着テープの巻き戻し力が大きくなり、巻き戻し作業性が悪くなることを意味している。

【 0 0 6 5 】

< 残留接着力試験 >

上記剥離力測定後のアクリル系粘着テープを S U S 板に自重 2 Kg のローラーにより貼り付け、室温（2 3 ）で 3 0 分放置後、引張り試験機により、室温で 3 0 0 $\text{mm} / \text{分}$ の速度で粘着テープを 1 8 0 ° 剥離し、その接着力（N / 2 0 mm 幅）を測定した。この測定値を、剥離シートに貼り合わせなかったアクリル系粘着テープの接着力をブランクとして、下記

40

の式により、残留接着力を求めた。

剥離シート貼り合わせ後の接着力

$$\text{残留接着力 (\%)} = \frac{\text{剥離シート貼り合わせ後の接着力}}{\text{ブランクの接着力}} \times 100$$

ブランクの接着力

【 0 0 6 6 】

表1

	剥離力 (N/20mm幅)		残留接着力 (%)	
	室 温	100℃	室 温	100℃
実施例1	0.24	0.31	108	101
実施例2	0.34	0.44	104	99
実施例3	0.46	0.49	100	97
実施例4	0.54	0.96	98	92
比較例1	0.4	3.8	101	78
比較例2	4.7	5.9	87	65

【0067】

上記表1の結果から明らかなように、側鎖に長鎖アルキル基を有し、官能基として水酸基またはカルボキシル基を有する剥離性ポリマーを主剤とし、上記官能基と反応する架橋剤を配合して、架橋処理した実施例1～4の各剥離シート、特に上記剥離性ポリマーがブロック共重合体からなる実施例1～3の各剥離シートは、高温（100）での剥離力の増加が少なく、耐熱性にすぐれた剥離性能を発揮しており、残留接着力の低下も少ないものであることがわかる。

【0068】

これに対し、架橋剤を配合しなかった比較例1の剥離シートは、高温（100）での剥離力の増加が認められ、残留接着力の低下も大きいものであることがわかる。また、架橋剤を多く配合しすぎた比較例2の剥離シートは、室温での剥離性能自体が低下し、残留接着力の低下も大きいことがわかる。

【0069】

【発明の効果】

以上のように、本発明は、側鎖に炭素数12～28の長鎖アルキル基を有する重合体ブロックとこれ以外の重合体ブロックとからなるブロック共重合体で構成された、側鎖に長鎖アルキル基を有するとともに、官能基として水酸基またはノおよびカルボキシル基を有する剥離性ポリマーを主剤とし、これに架橋剤を配合して、上記官能基と架橋剤との反応による架橋処理を施したことにより、耐熱性の改良された、とくに100以上の加熱を行っても剥離性能が低下することのない、工業的に有用な長鎖アルキルペンダント系剥離処理剤とこの剥離処理剤を使用した剥離処理方法を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 喜八
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開昭63-202685(JP,A)
特開平9-59583(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/00

C09J 7/02

C08F 220/00-220/70