

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5456432号
(P5456432)

(45) 発行日 平成26年3月26日(2014.3.26)

(24) 登録日 平成26年1月17日(2014.1.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02 Z B P Z

C O 9 J 167/02 (2006.01)

C O 9 J 167/02 Z A B

C O 9 J 201/00 (2006.01)

C O 9 J 201/00

C O 9 J 11/06 (2006.01)

C O 9 J 11/06

C O 9 J 175/06 (2006.01)

C O 9 J 175/06

請求項の数 9 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-241722 (P2009-241722)
 (22) 出願日 平成21年10月20日(2009.10.20)
 (65) 公開番号 特開2011-88960 (P2011-88960A)
 (43) 公開日 平成23年5月6日(2011.5.6)
 審査請求日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(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 110000729
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
 (72) 発明者 高比良 等
 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 吉江 里美
 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 木村 拓哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線硬化再剥離型粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、乳酸単位、二塩基酸単位、及びグリコール単位を含有するポリエステル、放射線硬化型樹脂、放射線反応開始剤、及び架橋剤を含有するポリエステル系粘着剤組成物より形成される粘着剤層を有する放射線硬化再剥離型粘着シートであって、

前記二塩基酸単位が、ダイマー酸を含有し、

前記ポリエステルが、示差走査熱量計を用いて昇温速度 20 / 分で測定した際のガラス転移温度が - 70 ~ - 20 であり、重量平均分子量が 2 万 ~ 20 万であり、

前記ポリエステルの水酸基価が、1 ~ 60 mg KOH / g であり、

前記ポリエステル 100 重量部に対して、放射線硬化型樹脂が 30 ~ 70 重量部含有し

10

、前記放射線硬化型樹脂に対して、放射線反応開始剤を 3 ~ 10 重量% 含有し、

放射線照射前の粘着剤層のゲル分率が、20 ~ 80 重量%であることを特徴とする放射線硬化再剥離型粘着シート。

【請求項 2】

前記ポリエステルが、前記乳酸単位を 10 ~ 50 モル% 含有し、前記乳酸単位以外の成分を 50 ~ 90 モル% を含有し、

前記二塩基酸単位とグリコール単位のモル比が、1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 であることを特徴とする請求項 1 記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

【請求項 3】

20

更に、前記二塩基酸単位が、ダイマー酸以外の脂肪族二塩基酸を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

【請求項 4】

前記ポリエステルが、前記乳酸単位、二塩基酸単位、及びグリコール単位以外の成分として、3 官能以上のカルボン酸及び / 又はポリオールを含有し、

前記ポリエステルの分散度 (M_w / M_n) が、 $2.5 \sim 10.0$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

【請求項 5】

前記ポリエステルの酸価が、 $5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

10

【請求項 6】

前記粘着剤層の貯蔵弾性率が、動的粘弾性測定装置を用いて、 23°C で周波数 1 Hz の条件下で測定した際に、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

【請求項 7】

前記放射線硬化型樹脂の官能基間の分子量が、 $1000 \sim 10000$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

【請求項 8】

前記架橋剤が、3 官能以上のポリイソシアネートであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

20

【請求項 9】

放射線照射前の粘着力が、 $1.4 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 以上であり、

放射線照射後の粘着力が、 $0.9 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の放射線硬化再剥離型粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線硬化再剥離型粘着シートに関する。

【背景技術】

30

【0002】

再剥離型の粘着シートは、最終製品に使用されるものではなく、一般に加工・搬送時等に使用された後、焼却処理されるため、化石資源の枯渇や、地球温暖化の原因である化石資源の燃焼による二酸化炭素の増加が懸念され、その対策として、いわゆるカーボンニュートラルである植物由来の材料への代替が求められる。

【0003】

また、前記再剥離型粘着シートに用いられる粘着剤の材料には、これまで、主に合成ゴムやアクリル系粘着剤が使用され（特許文献 1 及び 2）、現時点で粘着剤に使用可能な植物由来のアクリル系粘着剤は、見つかっていない。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2000 - 223453 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 63492 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は、植物由来の原料を使用し、地球環境に優しく、放射線前における安定した粘着性と、放射線照射後の剥離性に優れた放射線硬化再剥離型粘着シートを提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、以下に示す放射線硬化再剥離型粘着シートを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、少なくとも、乳酸単位、二塩基酸単位、及びグリコール単位を含有するポリエステル、放射線硬化型樹脂、放射線反応開始剤、及び架橋剤を含有するポリエステル系粘着剤組成物より形成される粘着剤層を有する放射線硬化再剥離型粘着シートであって、前記二塩基酸単位が、ダイマー酸を含有し、前記ポリエステルが、示差走査熱量計を用いて昇温速度20 /分で測定した際のガラス転移温度が-70~-20 であり、重量平均分子量が2万~20万であり、前記ポリエステルの水酸基価が、1~60mg KOH/gであり、前記ポリエステル100重量部に対して、放射線硬化型樹脂が30~70重量部含有し、前記放射線硬化型樹脂に対して、放射線反応開始剤を3~10重量%含有し、放射線照射前の粘着剤層のゲル分率が、20~80重量%であることを特徴とする。

10

【0008】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、前記ポリエステルが、前記乳酸単位を10~50モル%含有し、前記乳酸単位以外の成分を50~90モル%を含有し、前記二塩基酸単位とグリコール単位のモル比が、1:0.8~1:1.2であることが好ましい。

【0009】

20

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、更に、前記二塩基酸単位が、ダイマー酸以外の脂肪族二塩基酸を含有することが好ましい。

【0010】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、前記ポリエステルが、前記乳酸単位、二塩基酸単位、及びグリコール単位以外の成分として、3官能以上のカルボン酸及び/又はポリオールを含有し、前記ポリエステルの分散度(Mw/Mn)が、2.5~10.0であることが好ましい。

【0011】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、前記ポリエステルの酸価が、5mg KOH/g以下であることが好ましい。

30

【0012】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、前記粘着剤層の貯蔵弾性率が、動的粘弾性測定装置を用いて、23 で周波数1Hzの条件下で測定した際に、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ Paであることが好ましい。

【0013】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、前記放射線硬化型樹脂の官能基間の分子量が、100~10000であることが好ましい。

【0014】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、前記架橋剤が、3官能以上のポリイソシアネートであることが好ましい。

40

【0015】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、放射線照射前の粘着力が、1.4N/20mm以上であり、放射線照射後の粘着力が、0.9N/20mm以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明は、植物由来の原料である乳酸や二塩基酸等を使用したポリエステルを用いた粘着シートを再剥離用途として用いることにより、化石(石油)資源の枯渇を抑制し、前記粘着シートを使用後、再剥離して焼却処理した場合であっても、化石(石油)資源由来の原料を用いた粘着シートと比較して、カーボンニュートラルを実現することができ、地球

50

環境に優しく、放射線照射前における安定した粘着性と、放射線照射後の剥離性に優れた放射線硬化再剥離型粘着シートを得ることができ、有効である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シート(粘着テープ、粘着フィルム、ロール体等を含む。)に用いられるポリエステルは、少なくとも、乳酸単位、二塩基酸単位、及びグリコール単位を含有する。なお、ポリエステルの合成方法としては、特に限定されるものではなく、公知の重合方法を用いることができる。

【0018】

前記乳酸単位としては、特に限定されないが、例えば、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、メソラクチド、L-乳酸、D-乳酸及びDL-乳酸等が挙げられる。これらの中でも、重合反応の効率、溶剤への溶解性から、DL-ラクチドが好ましい。これらの乳酸単位を共重合させることにより、所望の特性を有するポリエステルを得ることができる。前記乳酸単位は、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0019】

前記乳酸単位は、ポリエステル成分中、10～50モル%含有することが好ましく、より好ましくは、15～45モル%である。10モル%未満であると、前記ポリエステルを用いた粘着剤層の弾性率が低下し、経時的に粘着剤の粘着特性が変化する恐れがある。一方、50モル%を越えると、前記ポリエステルのガラス転移温度(T_g)が高くなり、粘着特性の低下原因となる恐れがあり、好ましくない。

20

【0020】

一方、前記乳酸単位以外の成分は、ポリエステル成分中、50～90モル%含有することが好ましく、より好ましくは、55～85モル%である。50モル%未満であると、前記ポリエステルを用いた粘着剤の粘着特性が低下し、90モル%を越えると、前記ポリエステルを用いた粘着剤の凝集力が低下し、貼り付け材(基材や支持体等)との接着(粘着)力が低下する恐れがあり、好ましくない。

【0021】

前記二塩基酸単位は、ダイマー酸を含有する。また、前記ダイマー酸単位としては、水添ダイマー酸を用いてもよい。これらの二塩基酸単位を共重合させることにより、粘着特性に優れたポリエステルを得ることができる。前記二塩基酸単位は、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

30

【0022】

前記ポリエステルは、前記二塩基酸単位が、前記ダイマー酸以外の脂肪族二塩基酸を含有することが好ましい。ダイマー酸以外の脂肪族二塩基酸を共重合することにより、ダイマー酸と乳酸の相溶性を向上させることができ、溶剤溶解性を改良することが期待できる。

【0023】

前記脂肪族二塩基酸としては、特に限定されないが、例えば、多価カルボン酸やそのアルキルエステル、酸無水物などを挙げることができる。

【0024】

40

前記多価カルボン酸として、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ドデセニル無水琥珀酸、フマル酸、琥珀酸、ドデカン二酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族や脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、特にセバシン酸は植物から得られるため好ましい。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0025】

更に、本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートに用いられるポリエステルの特性を損なわない程度であれば、芳香族二塩基酸を使用することができる。前記芳香族二塩基酸としては、特に限定されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1

50

、5 - ナフタレンジカルボン酸、2,6 - ナフタレンジカルボン酸、4,4' - ジフェニルジカルボン酸、2,2' - ジフェニルジカルボン酸、4,4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸等が挙げられる。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0026】

前記グリコール単位としては、特に制限されないが、例えば、脂肪族グリコールを使用することができる。脂肪族グリコールを使用することにより、前記ポリエステルの高分子量化が可能となり、前記ポリエステルを用いた粘着剤の粘着特性や耐久性向上を図ることができる。

【0027】

前記脂肪族グリコールとして、例えば、エチレングリコール、1,2 - プロピレングリコール、1,3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1,3 - プロパンジオール、1,2 - ブタンジオール、1,3 - ブタンジオール、1,4 - ブタンジオール、1,5 - ペンタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1,5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4 - トリメチル - 1,5 - ペンタンジオール、2 - エチル - 2 - ブチルプロパンジオール、1,9 - ノナンジオール、2 - メチルオクタンジオール、1,10 - デカンジオール、1,4 - シクロヘキサジメタノール、1,2 - シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、特に1,3 - プロパンジオールは植物から得られるため好ましい。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0028】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートに用いられるポリエステルの特性を損なわない程度であれば、前記脂肪族グリコール以外のグリコール単位を併用してもよく、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートグリコール等が挙げられる。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0029】

前記二塩基酸単位とグリコール単位のモル比は、1 : 0.8 ~ 1 : 1.2であることが好ましく、より好ましくは、1 : 0.9 ~ 1 : 1.1である。モル比が1 : 0.8より低い（グリコール単位の含有割合が低い）場合は、酸価が高くなったり、分子量が低くなったりし、1 : 1.2より高い（グリコール単位の含有割合が高い）場合は、分子量が低くなったり、粘着特性が低下する傾向にあり、好ましくない。

【0030】

更に、前記ポリエステルは、更に、前記乳酸単位、二塩基酸単位、及びグリコール単位以外の成分として、3官能以上のカルボン酸及び/又はポリオールを含有し、前記ポリエステルの分散度（ M_w / M_n ）が2.5 ~ 10.0であることが好ましく、より好ましくは2.5 ~ 9.5である。分散度が前記範囲内にある場合、粘着力の向上や、被着体への、粘着剤の転移を防ぐことができ有効である。3官能以上のカルボン酸及び/又はポリオールを含有することにより、本発明に用いられるポリエステルのより高分子量化することができ、このポリエステルを使用した粘着剤が、粘着特性に優れたものとなる。なお、 M_w とは、重量平均分子量であり、 M_n は数平均分子量を表すものである。

【0031】

前記3官能以上のカルボン酸としては、特に制限されないが、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グルセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられる。

【0032】

また、前記3官能以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリグリセリンなどが挙げられる。

【0033】

前記3官能以上のカルボン酸及び/又はポリオールは、反応性の観点から、ポリエステル成分中、0.01~10モル%が好ましく、より好ましくは、0.1~5モル%である。

【0034】

また、本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートに用いられるポリエステルの特性を損なわない程度であれば、グリコール酸やラクトン類を共重合(使用)することもでき、また、他の成分を重合後に、前記グリコール酸やラクトン類を添加・重合して、分子末端を変性することも可能である。また、他の成分を重合後に、酸無水物を添加・重合して、分子末端をカルボキシル基に変性することも可能である。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0035】

前記ポリエステルは、示差走査熱量計を用いて昇温速度20 /分で測定した際のガラス転移温度(Tg)が-70~-20 であり、好ましくは、-60~-40 である。Tgが-70 未満であると、保持力が低下する恐れがあり、-20 を越える場合は、前記ポリエステルを用いた粘着剤の常温での粘着特性が低下する恐れがあり、好ましくない。

【0036】

前記ポリエステルは、重量平均分子量が2万~20万であり、好ましくは、5万~15万である。重量平均分子量が2万未満の場合は、前記ポリエステルを用いた粘着剤の粘着力低下の原因となる場合がある。また、20万を超えると、凝集力の低下や、保持力の低下などの原因となる場合があり、好ましくない。

20

【0037】

前記ポリエステルは、水酸基価が1~60mg KOH / g であり、好ましくは、2~40mg KOH / g であり、特に好ましくは、3~20mg KOH / g である。水酸基価が1mg KOH / g 未満の場合は、架橋剤との反応性が悪くなり、前記ポリエステルを用いた粘着剤の凝集力の低下の原因となる。また、60mg KOH / g を超えると、耐水性が低下する恐れがあり、好ましくない。

【0038】

前記ポリエステルは、酸価が5mg KOH / g 以下であることが好ましく、より好ましくは0.1~3mg KOH / g である。酸価が5mg KOH / g を超えると、加水分解が促進され、耐久性を低下させる場合があり、好ましくない。

30

【0039】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートに用いられるポリエステル系粘着剤組成物は、前記ポリエステル(ポリエステル(i))50~100重量部に対して、水酸基価が100~1000mg KOH / g である分岐型ポリエステルオリゴマー(ii)を0~50重量部含有するポリエステル組成物として用いることが好ましく、より好ましくは、前記ポリエステル(i)を90~99重量部、水酸基価が100~800mg KOH / g である分岐型ポリエステルオリゴマー(ii)を1~10重量部含有するポリエステル組成物として用いることである。分岐型ポリエステルオリゴマー(ii)を配合することにより、硬化(架橋)が促進され、粘着剤(層)として利用した場合に、再剥離後の被着体への汚れが低減でき、有効である。また水酸基価が100mg KOH / g 未満であると、硬化促進効果が不十分となり、1000mg KOH / g を超えると、汎用の有機溶剤への溶解性が悪化する恐れがあり、好ましくない。また、分岐型ポリエステルオリゴマー(ii)の添加量が50重量部を超えると、粘着特性を損なう恐れがあり、好ましくない。なお、本発明においてポリエステル組成物とは、ポリエステル単独(ポリエステルのみを使用し、分岐型ポリエステルオリゴマーを使用しない場合)、又は、ポリエステルと分岐型ポリエステルオリゴマーの混合したものを意味し、ポリエステル系粘着剤組成物とは、前記ポリエステル組成物に、架橋剤などの添加剤を配合したものを意味する。

40

【0040】

50

前記分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) は、構造中に分岐を有し、有機溶剤への溶解性も良好であり、経済面においても、比較的安価である。

【 0 0 4 1 】

前記分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) の数平均分子量は 1 0 0 0 ~ 8 0 0 0 が好ましく、より好ましくは、 1 0 0 0 ~ 6 0 0 0 である。 1 0 0 0 未満であると、被着体への汚染の原因となる恐れがあり、 8 0 0 0 を超えると、架橋剤との反応性が低下する恐れがあり、好ましくない。

【 0 0 4 2 】

前記分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) の構造については、特に限定されるものではないが、例えば、 A B x 型化合物の重縮合反応あるいは重付加反応により得られるものを主骨格とする構造を有することが好ましい。ここで、 A B x 型化合物とは、異なる官能基 A 及び B (有機基) を併せ持つ化合物を意味する。また、前記 A B x 型化合物は、分子内縮合や分子内付加反応は起こさないが、分子間縮合や分子間付加反応は起こすことが可能な官能基を有する化合物である。特に好ましくは、主骨格にエステル結合を有するものが好ましく、異なる官能基としては、例えば、官能基 A がカルボキシル基又はその誘導体基、官能基 B が水酸基又はその誘導体基であり、これらを併せ持つ化合物である。

【 0 0 4 3 】

前記 A B x 型化合物の具体例としては、 2, 2 - ジメチロールプロピオン酸、 2, 2 - ジメチロールブタン酸、 5 - (2 - ヒドロキシエトキシ) イソフタル酸、 5 - アセトキシイソフタル酸、 3, 5 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) 安息香酸、 3, 5 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) 安息香酸メチルエステル、 4, 4 - (4 ' - ヒドロキシフェニル) ペンタン酸、 5 - ヒドロキシシクロヘキサン - 1, 3 - ジカルボン酸、 1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - カルボキシシクロヘキサン、 5 - (2 - ヒドロキシエトキシ) シクロヘキサン - 1, 3 - ジカルボン酸、 1, 3 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 5 - カルボキシシクロヘキサン等が挙げられる。特に、原料となる化合物の汎用性や、重合反応工程の簡便性の観点から、 2, 2 - ジメチロールプロピオン酸、 2, 2 - ジメチロールブタン酸を用いることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、前記分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) は、エステル結合を有するため、ポリエステル (i) との相溶性に優れ、これらの反応物 (架橋体) の透明性がより高まる傾向にあり、有効である。特に脂肪族モノマーからなる分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) は、より相溶性に優れる傾向にあり、好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) の製造方法は、前記 A B x 型化合物を単独で、縮合反応触媒の存在下で反応させて合成することができ、また、多価水酸基含有化合物や、多価カルボン酸、あるいは水酸基とカルボキシル基を併せ持つ化合物を用いて、前記分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) の分岐点として、用いることもできる。

【 0 0 4 6 】

前記多価水酸基含有化合物として、汎用の種々のグリコール化合物や、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの 3 官能以上の水酸基含有化合物が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、前記多価カルボン酸としては、汎用の種々の二塩基酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の 3 官能以上のカルボン酸化合物が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

更に、水酸基等とカルボキシル基等を併せ持つ化合物としては、グリコール酸、ヒドロキシピバリン酸、 3 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、クエン酸などが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

前記分岐型ポリエステルオリゴマー (i i) の分岐点として、多価水酸基含有化合物や

10

20

30

40

50

、多価カルボン酸、あるいは水酸基とカルボキシル基を併せ持つ化合物以外にも、二塩基酸とグリコール化合物の縮合反応により得られる直鎖状(線状)ポリエステルオリゴマーや、これらに3官能以上の多価水酸基含有化合物や、多価カルボン酸を共重合した特定官能基含有の分岐型ポリエステルオリゴマー(i i i)を用いることもできる。

【0050】

前記分岐点となりうる直鎖状(線状)ポリエステルオリゴマーや、特定官能基含有の分岐型ポリエステルオリゴマー(i i i)の原料として、汎用の種々の二塩基酸や、グリコール化合物、3官能以上の多価カルボン酸や、多価アルコール化合物を用いることができる。

【0051】

10

前記二塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸などの脂肪族系二塩基酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系二塩基酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族二塩基酸などが挙げられる。これらの中でも、特に耐熱性の観点から、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸が特に好ましい。

【0052】

20

前記グリコール化合物としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2-メチル-1,3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタジジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジジオール、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3-ヒドロキシプロパネート、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-エチル-1,5-ペンタジジオール、3-プロピル-1,5-ペンタジジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3-オクチル-1,5-ペンタジジオール等の脂肪族系ジオール類や、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシプロピル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシメトキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシメトキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、3(4),8(9)-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノールなどの脂環族系グリコール類、ビスフェノールAなどのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物等の芳香族系グリコール類などが挙げられる。

30

【0053】

40

更に、前記3官能以上の多価カルボン酸や多価水酸基含有化合物としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0054】

前記重合(縮合)反応で生成する水を除去する方法としては、トルエンやキシレンを用いて共沸脱水させる方法や、反応系内に不活性ガスを吹き込み、不活性ガスと共に、生成した水や、モノアルコールを反応系外に排出する方法、減圧下で溜出する方法等が挙げられる。

【0055】

前記重合(縮合)反応に用いられる重合触媒としては、通常のポリエステルの重合触媒に用いられるものを使用することができ、特に限定されるものではないが、例えば、チタン

50

系、錫系、アンチモン系、亜鉛系、ゲルマニウム系等の種々の金属化合物や、p - トルエンスルホン酸や硫酸などの強酸化合物を用いることができる。

【0056】

また、前記ポリエステルとの相溶性を向上させるために、分岐型ポリエステルオリゴマーの末端基に炭素数6以上の長鎖炭化水素基を導入することがより好ましい。例えば、炭素数6以上の炭化水素基を導入する方法としては、炭素数6以上の炭化水素基を有する化合物を予め合成した分岐型ポリエステルオリゴマーの末端のカルボキシル基や水酸基に付加反応や縮合反応する方法などが挙げられる。このような化合物としては、ヘキサノール、オクタノール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール等の長鎖アルキル基を有するモノアルコール類や、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、不飽和基を有するオレイン酸等の長鎖アルキルやアルケニル基を有するモノカルボン酸類又はメチルエステル誘導体等が挙げられる。

10

【0057】

また、末端水酸基に対し、炭素数6以上の炭化水素基を有するカルボン酸無水物化合物を塩基性触媒存在下で開環付加させる方法や、末端カルボキシル基に対し、炭素数6以上の炭化水素基とグリシジル基を有する化合物をトリフェニルホスフィン等の適当な触媒の存在下で、反応付加させる方法などが挙げられる。前記炭化水素基を有する化合物としては、無水酸化合物が挙げられ、具体的には、ドデセニル琥珀酸無水物やオクタデシル琥珀酸無水物などが挙げられる。また、前記グリシジル基を有する化合物としては、フェニルグリシジリエーテル等の種々のアリールグリシジリエーテル、ポリエチレングリコールモノグリシジリエーテル、ポリプロピレングリコールモノグリシジリエーテル、ポリテトラメチレングリコールモノグリシジリエーテルや、その他、アルキルやアルケニル、アルキニルグリシジリエーテル等のモノグリシジリエーテル類を挙げることができる。

20

【0058】

本発明において用いられるポリエステル粘着剤組成物は、少なくとも、前記ポリエステル又は前記ポリエステル組成物に、放射線硬化型樹脂、架橋剤、放射線反応開始剤を含有する。

【0059】

前記放射線硬化型樹脂としては、放射線によりラジカル重合あるいはカチオン重合するオリゴマー成分を挙げることができる。

30

【0060】

前記放射線硬化型樹脂の官能基間の重量平均分子量は、100～10000程度の範囲のものが好ましく、1000～5000がより好ましい。なお、前記官能基間の重量平均分子量というのは、(放射線硬化型樹脂の重量平均分子量)/(放射線硬化型樹脂に含まれる官能基数 - 1)により求めることが可能である。ここでの前記官能基とは、放射線を照射することにより反応するビニル基など、二重結合を有する放射線反応性官能基をさす。官能基間分子量が10000を超えると、放射線照射反応後も架橋間距離が長いため、架橋度が低く、所望の粘着力にまで低下させることができない。一方、100未満であると、架橋が発生せず粘着力低下が発生しないので、好ましくない。

【0061】

前記放射線によりラジカル重合するオリゴマー成分としては、ポリエチレン、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどの骨格に、(メタ)アクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を2個以上付加したポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどが用いられる。

40

【0062】

前記ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、多価アルコールと、多価カルボン酸から得られる末端水酸基のポリエステルに、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸グリシジル、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等を反応させて得られるものであり、具体例としては東亜合成(株)製のアロニックスM - 6000、M - 7000、M - 8000、M - 9000シリーズ等が挙げられる。

50

【 0 0 6 3 】

前記エポキシ(メタ)アクリレートとしては、エポキシ樹脂に、2 - ヒドロキシエチルアクリレートや4 - ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートや(メタ)アクリル酸等を反応させて得られるものであり、具体例としては昭和高分子(株)製のリポキシ S P、V R シリーズや共栄社化学(株)製のエポキシエステルシリーズ等があげられる。

【 0 0 6 4 】

前記ウレタン(メタ)アクリレートとしては、ポリオール、イソシアネート、2 - ヒドロキシエチルアクリレートや4 - ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを反応させることで得られるものであり、具体例としては根上工業(株)製のアートレジン U N シリーズ、新中村化学工業(株)製の N K オリゴ U シリーズ、日本合成化学工業(株)製の紫光 U V シリーズ等があげられる。

10

【 0 0 6 5 】

前記放射線によりカチオン重合するオリゴマー成分としては、カチオン重合性の官能基、例えば、エポキシ基、水酸基、ビニルエーテル基、エピスルフィド基、エチレンイミン基を有する化合物が用いられる。これらのなかでも特に反応性に優れるという利点から、エポキシ基を有する化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

前記エポキシ基を有する化合物としては、たとえば、多価フェノール系化合物または多価アルコールとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などがあげられる。具体的にはビスフェノール A またはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F またはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノール A またはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル等をあげることができる。

20

30

【 0 0 6 7 】

前記放射線硬化型樹脂の配合量は、前記ポリエステル又は前記ポリエステル組成物(ポリエステル系ポリマー) 100 重量部に対し、30 ~ 70 重量部含有し、好ましくは40 ~ 60 重量部含有する。放射線硬化型樹脂量が70 重量部を超えると、前記ポリエステル等との混合が容易でなくなり、良好な外観の粘着シート(粘着剤層)が得られにくくなり、30 重量部未満であると、放射線照射後に十分な粘着力低下が得られないため、好ましくない。

【 0 0 6 8 】

前記放射線硬化型樹脂として、市販の紫外線硬化型樹脂材料を使用することも可能である。また、放射線硬化型樹脂としては、バイオマス度を向上させるために、バイオマス材料を使用し作製することも可能である。

40

【 0 0 6 9 】

前記放射線硬化型樹脂等を含有するポリエステル系粘着剤組成物を紫外線等の放射線により、架橋(硬化)させる場合に使用される放射線反応開始剤として、光ラジカル重合開始剤や、光カチオン重合開始剤などが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

前記光ラジカル重合開始剤として、例えば、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル(2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、 α - ヒドロキシ - α 、 α' - ジメチルアセトフェノン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの α - ケトール系化合物;メトキシアセトフェノン、2,2 - ジメトキシ - 2 - フ

50

ェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)-フェニル]-2-モルホリノプロパン-1などのアセトフェノン系化合物;ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物;ベンジルジメチルケタールなどのケタール系化合物;2-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド系化合物;1-(フェノン-1,1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性オキシム系化合物;ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物;チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2,4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2,4-ジクロロチオキサソソ、2,4-ジエチルチオキサソソ、2,4-ジイソプロピルチオキサソソなどのチオキサソソ系化合物;カンファークイノン;ハロゲン化ケトン;アシルホスフィノキシド;アシルホスフォナートなどが挙げられる。

10

【0071】

前記光カチオン重合開始剤として、例えば、チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2,4-ジメチルチオキサソソ、2-エチルチオキサソソ、2,4-ジエチルチオキサソソ、2-イソプロピルチオキサソソ等のチオキサソソ類、ベンジル、ジベンゾスベロン、 α -アシルオキシムエステル、カシファークイノン、スルボニルケトン、チタノセン、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルボニウム塩等のオニウム塩や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノール-アルミニウム錯体などの有機金属錯体類、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノ、N-ヒドロキシイミドスルホナートなどが挙げられる。

20

【0072】

前記放射線反応開始剤の配合量は、混合した前記放射線硬化型樹脂に対して、3~10重量%であり、好ましくは5~8重量%である。反応開始剤量が3重量%未満であると、放射線照射による架橋(硬化)が不十分となり、粘着力低下が得られない。また、反応開始剤量が10重量%を超えると、ポリエステル系粘着剤組成物を塗工した際に得られる粘着シート(粘着剤層)の外観が低下する傾向にあり、好ましくない。

【0073】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートに用いられるポリエステル系粘着剤組成物は、架橋剤を含有する。架橋剤を含有する前記粘着剤組成物を、架橋反応させることにより、粘着剤層を形成することができる。前記架橋剤として、特に限定されるものではなく、従来公知のものを使用することができ、例えば、多価イソシアヌレート、多官能性イソシアネート、多官能性メラミン化合物、多官能性エポキシ化合物、多官能性オキサゾリン化合物、多官能性アジリジン化合物、金属キレート化合物などを用いることができ、特に得られる粘着剤層の透明性や、高いゲル分率を得るという観点から、多価イソシアヌレートや多官能性イソシアネート化合物を用いることが好ましい態様である。

30

【0074】

前記多価イソシアヌレートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体などが挙げられる。これらを用いることにより、得られる粘着剤層の透明性や、高いゲル分率を得るという目的を達成することができ、有効である。前記多価イソシアヌレートの市販品を使用することもでき、具体的には、商品名「デュラネートTPA-100」(旭化成ケミカルズ社製)、商品名「コロネートHK」、「コロネートHX」、「コロネート2096」(日本ポリウレタン工業社製)等が挙げられる。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

40

【0075】

前記多官能性イソシアネート化合物としては、例えば、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有する化合物であることが好ましく、より好ましくは3個以上(3官能以上のポリイソシアネート)(前記分岐型ポリエステルオリゴマー(i i))を配合する場合には、2個以上でよい。)であれば、特に制限されず、具体的には、脂肪族ポリイソ

50

シアネート類、脂環族ポリイソシアネート類、芳香族ポリイソシアネート類などを挙げる
ことができる。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0076】

前記脂肪族ポリイソシアネート類としては、例えば、1,2-エチレンジイソシアネートや、1,2-テトラメチレンジイソシアネート、1,3-テトラ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などのテトラメチレンジイソシアネート、1,2-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,5-ヘキサメチレンジイソシアネートなどのヘキサメチレンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。

10

【0077】

前記脂環族ポリイソシアネート類としては、例えば、イソホロンジイソシアネートや、1,2-シクロヘキシルジイソシアネート、1,3-シクロヘキシルジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネートなどのシクロヘキシルジイソシアネート、1,2-シクロペンチルジイソシアネート、1,3-シクロペンチルジイソシアネートなどのシクロペンチルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、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、4,4'-ジシクヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

20

【0078】

前記芳香族ポリイソシアネート類としては、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、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエー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、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、キシリレン-1,3-ジイソシアネートなどが挙げられる。

30

【0079】

また、前記多官能性イソシアネート化合物として、前記脂肪族ポリイソシアネート類、脂環族ポリイソシアネート類、芳香族ポリイソシアネート類、芳香脂肪族ポリイソシアネート類による二量体や三量体を用いることができ、具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネートの二量体や三量体、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の重合物などが挙げられる。

40

【0080】

前記多官能性イソシアネート化合物として、市販品を使用することもでき、具体的には、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートの三量体付加物として、商品名「コロネートL」（日本ポリウレタン工業社製）や、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の三量体付加物として、商品名「コロネートHL」（日本ポリウレタン工業社製）等が挙げられる。

【0081】

前記多官能性メラミン化合物としては、メチル化メチロールメラミン、ブチル化ヘキサメチロールメラミンなどが挙げられ、前記多官能性エポキシ化合物としては、ジグリシジルアニリン、グリセリンジグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらは、1種または

50

2 種以上を組み合わせ使用できる。

【0082】

前記架橋剤の種類や添加量は、特に限定されないが、加熱剥離用途に使用する粘着シートとしては、形成した粘着剤層の放射線照射前のゲル分率が、20～80重量%になるように配合し、好ましくは30～70重量%になるように配合する。ゲル分率が20重量%未満であると、適度な凝集力が得られず、剥がした際に汚染や糊残りの原因となり、一方、ゲル分率が80重量%を超えると、粘着剤層の初期弾性率が高く、タックもなく、初期粘着力が低下するため、粘着剤としての機能が低くなる恐れがあり、好ましくない。

【0083】

なお、架橋剤の添加量としては、たとえば、ポリエステル組成物（ポリエステルのみを使用し、分岐型ポリエステルオリゴマーを使用しない場合には、ポリエステルについて意味する。）100重量部に対して、0.001～20重量部が好ましく、より好ましくは0.001～10重量部である。添加量が0.001重量部未満であると、粘着剤層とした場合に、凝集力の向上を図ることができない恐れがあり、20重量部を超えると、得られる粘着剤層が十分な粘着力を得ることができず、粘着力が低下する恐れがあるため、好ましくない。

【0084】

また、本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートに用いられる粘着剤層の放射線照射前のゲル分率を効率よく調整するため、触媒を適宜使用することができる。触媒としては、たとえば、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ブチルスズオキシド、ジオクチルスズジウラレート等が挙げられる。

【0085】

前記触媒の添加量としては、特に制限されないが、ポリエステル組成物（ポリエステル、又は、ポリエステルと分岐型ポリエステルオリゴマーを混合したもの）100重量部に対して、0.01～1重量部が好ましく、より好ましくは0.05～0.5重量部である。添加量が0.01重量部未満であると、触媒添加の効果が得られない場合があり、1重量部を超えると、シェルフライフが著しく短くなり、塗布の安定性が低下する場合があり、好ましくない。

【0086】

また、本発明に用いられる粘着剤層を形成するため、前記ポリエステル系粘着剤組成物に、前記架橋剤と共に、粘着付与樹脂を組み合わせることで、所望の特性を有する粘着剤層を得ることができる。

【0087】

前記粘着付与樹脂としては、特に限定されるものではなく、従来公知のものを使用することができ、例えば、テルペン系粘着付与樹脂、フェノール系粘着付与樹脂、ロジン系粘着付与樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、キシレン樹脂、エポキシ系粘着付与樹脂、ポリアミド系粘着付与樹脂、ケトン系粘着付与樹脂、エラストマー系粘着付与樹脂などが挙げられ、特にバイオマス度を向上させるため、植物由来の原料により製造されるロジン系やテルペン系粘着付与樹脂を用いることが好ましい。これらは、1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0088】

前記テルペン系粘着付与樹脂として、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、及び、芳香族変性テルペン樹脂などが挙げられ、具体的には、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジペンテン重合体や、これらをフェノール変性、芳香族変性、水素添加変性、炭化水素変性したテルペン系樹脂を使用することができる。

【0089】

前記フェノール系粘着付与樹脂としては、具体的には、フェノール、m-クレゾール、3,5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシンなどの各種フェノール類と、ホルムアルデヒドとの縮合物を使用することができる。更に、前記フェノール類とホルムアルデヒドとを、アルカリ触媒下で付加反応させて得られるレゾールや、前記フェノール

ル類とホルムアルデヒドとを、酸触媒下で縮合反応させて得られるノボラック、未変性または変性ロジンやこれらの誘導体などのロジン類に、フェノールを酸触媒下で付加させ、熱重合することにより得られるロジン変性フェノール樹脂などを使用することができる。

【0090】

前記ロジン系粘着付与樹脂としては、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、水添ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、ロジンフェノール樹脂などが挙げられ、具体的には、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの未変性ロジン(生ロジン)や、これらを水添化、不均化、重合、その他の化学的に修飾された変性ロジン、これらの誘導体を使用することができる。

【0091】

前記粘着付与樹脂の添加量は、前記ポリエステル組成物(ポリエステル、又は、ポリエステルと分岐型ポリエステルオリゴマーを混合したもの)100重量部に対して、10~100重量部が好ましく、より好ましくは15~80重量部であり、特に好ましくは20~60重量部である。添加量が10重量部未満であると、所望の粘着力が得られず、更にポットライフ効果も発現されない恐れがあり、一方、添加量が100重量部を超えると、含有する架橋剤に基づく架橋効果が不十分となり、更にポリマー成分(ポリエステル組成物)との相溶性も劣り、粘着力低下など問題が生じ、好ましくない。

【0092】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートに用いられる粘着剤層(粘着剤)の特性を損なわない程度であれば、前記粘着剤層を形成するために使用するポリエステル系粘着剤組成物には、紫外線吸収剤、光安定剤、剥離調整剤、可塑剤、軟化剤、充填剤、顔料や染料などの着色剤、老化防止剤、界面活性剤などの一般的な添加剤を使用することができる。

【0093】

また、前記ポリエステル系粘着剤組成物として、植物由来の原料により製造されることが好ましい態様である。その理由としては、植物由来の原料は、生分解性で、いわゆるカーボンニュートラルであるといわれており、地球環境に優しく、環境対応型の粘着剤を得ることができるからである。植物由来の原料をどのくらい含有するかを目安として、バイオマス度が、50%以上が好ましく、より好ましくは60%以上である。ここで、バイオマス度(%)とは、前記ポリエステル系粘着剤組成物を構成する使用原料全体の重量に対する植物由来の使用原料の重量から、植物由来の使用原料の割合を計算したものを意味する。植物由来の原料として、例えば、二塩基酸成分ではダイマー酸、セバシン酸など、乳酸成分としては、乳酸などが挙げられ、グリコール(ジオール)成分では、1,3-プロピレングリコールなどを挙げることができる。

【0094】

前記粘着剤層は、前記ポリエステル系粘着剤組成物により形成される。前記ポリエステル系粘着剤組成物を使用することにより、地球環境にやさしく、粘着特性に優れた粘着剤層を得ることができる。

【0095】

前記粘着剤層の貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置を用いて、23℃で周波数1Hzの条件下で測定した際に、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ Paであることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ Paである。貯蔵弾性率が 1×10^4 Pa未満であると、粘着剤層の凝集力と保持力が低下するという問題が生じ、一方、 1×10^7 Paを超えると、粘着剤層が硬くなり、粘着力が低下する問題が生じ好ましくない。

【0096】

前記粘着剤層の厚さとしては、適宜選択することができるが、例えば、5~1000 μm程度が好ましく、より好ましくは20~500 μmであり、特に好ましくは30~200 μm程度である。粘着剤層の厚さが5 μm未満であると、十分な粘着力を得にくく、剥離しやすくなる場合があり、厚さが1000 μmを超えると、粘着力が経時で上昇し剥がれにくくなる場合があり、好ましくない。なお、粘着剤層としては、単層、積層体のいずれの形態であっても良い。

【 0 0 9 7 】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、前記粘着剤層の片面に支持体(基材)を設けた粘着シートとすることも可能であるが、そのまま支持体を設けることなく、両面粘着シート(基材レス、粘着剤層単層)として使用することも可能であり、また、支持体の両面に前記粘着剤層を配置して、両面粘着シートとすることも可能である。なお、本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートとしての特性を損なわない範囲であれば、中間層や下塗り層などを有していても、問題ない。

【 0 0 9 8 】

前記支持体(基材)としては、例えば、紙などの紙系基材；布、不織布、フェルト、ネットなどの繊維系基材；金属箔、金属板などの金属系基材；プラスチックのフィルムやシートなどのプラスチック系基材；ゴムシートなどのゴム系基材；発泡シートなどの発泡体や、これらの積層体〔特に、プラスチック系基材と他の基材との積層体や、プラスチックフィルム(又はシート)同士の積層体など〕等の適宜な薄葉体を用いることができる。基材としては、熱膨張型粘着層の加熱処理温度で溶融しない耐熱性に優れるものが、加熱後の取扱性等の点より好ましい。基材としては、プラスチックのフィルムやシートなどのプラスチック系基材を好適に用いることができる。このようなプラスチック材における素材としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)等の α -オレフィンモノマー成分とするオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル；ポリ塩化ビニル(PVC)；ポリフェニレンスルフィド(PPS)；ポリアミド(ナイロン)；全芳香族ポリアミド(アラミド)等のアミド系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)などが挙げられる。これらの素材は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。中でも、特に地球環境に優しく、植物由来の原料であるポリ乳酸を用いることが好ましい態様である。

【 0 0 9 9 】

なお、支持体(基材)として、プラスチック系基材が用いられている場合は、延伸処理等により伸び率などの変形性を制御していてもよい。また、支持体としては、発泡剤に放射線硬化性物質を使用する場合には、放射線の透過を阻害しないものを使用することが好ましい態様である。

【 0 1 0 0 】

支持体(基材)の表面は、粘着剤層(本発明で使用する熱膨張型粘着層や、その他に設置できる非熱膨張型粘着剤層、更にこれらは界面活性剤を含有していても構わない)等との密着性を高めるため、慣用の表面処理、例えば、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的方法による酸化処理等が施されていてもよく、下塗り剤によるコーティング処理等が施されていてもよい。また、熱膨張型粘着層等との剥離性を付与するために、例えば、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂等の剥離剤などによるコーティング処理が施されていてもよい。

【 0 1 0 1 】

前記支持体には、必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、充填剤、顔料や染料などの通常の粘着テープ用支持体(基材)に用いられる各種添加剤を使用することができる。

【 0 1 0 2 】

また、前記支持体には、必要に応じて、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系、及び脂肪酸アミド系など離型剤やシリカ粉などによる離型処理、また、防汚処理、酸処理、アルカリ処理、プライマー処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、及び、紫外線処理などの易接着処理、塗布型、練り込み型、及び、蒸着型等の静電防止処理などを適宜行うことができる。

【 0 1 0 3 】

前記支持体(基材)の厚さとしては、その材質や形態などに応じて、適宜選択すること

ができるが、例えば、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度が好ましくは、より好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であり、更に好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、特に好ましいのは、 $5 \sim 250 \mu\text{m}$ である。上記範囲内にないと、作業性や加工性が低下し、好ましくない

【0104】

前記粘着剤層の形成方法としては、特に制限されないが、たとえば、粘着剤組成物（粘着剤組成物を溶剤に溶解した粘着剤組成物溶液や、熱溶解液）を、前記支持体（基材）に塗布・乾燥して粘着剤層を形成する方法や、剥離ライナー上に形成した粘着剤層を移着する方法、粘着剤層形成材を支持体上に押出し形成塗布する方法、支持体と粘着剤層を二層または多層にて押出しする方法、支持体上に粘着剤層を単層ラミネートする方法などの公知の粘着シートの製造方法に基づき、行うことができる。また、熱可塑性樹脂からなる支持体とともに、粘着剤層をインフレーション法やTダイ法による二層又は多層による共押出し成形する方法などを用いることができる。また、剥離ライナー上に粘着剤層を形成して、剥離ライナーから剥離し、基材レスの両面粘着シートとすることも可能である。なお、本発明における粘着シートとは、粘着フィルムや粘着テープ、ロール体等を含むものである。

10

【0105】

前記粘着剤組成物（溶液）を塗布する方法としては、従来公知の方法を採用することができるが、たとえば、ロールコート、グラビアコート、リバースロールコート、ロールブラッシュコート、エアナイフコート、スプレーコート、ダイコーター等による押し出しコートなどが挙げられる。

20

【0106】

前記剥離ライナーとしては、特に限定されず、従来公知のものを適宜使用することができる。例えば、剥離ライナー用基材の少なくとも片面に、剥離コート層を形成したものをを用いることができる。なお、剥離ライナー用基材は、単層、複数層のいずれの形態も用いることができる。

【0107】

前記剥離ライナー用の基材としては、プラスチックフィルム、紙、発泡体、金属箔等の各種薄葉体等を用いることができ、特に好ましくは、プラスチックフィルムである。また、プラスチックフィルムの原料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルや、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。

30

【0108】

前記剥離ライナー用基材の厚さは、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0109】

前記剥離コート層としては、特に制限されず、従来公知のものを使用することができるが、例えば、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系などの適宜な剥離剤からなるコート層を設けることもできる。

【0110】

（初期粘着力）

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、23におけるステンレス板に対する剥離角度 180° 、剥離速度 150 mm/min での初期粘着力が、 1.4 N/20 mm 以上であり、好ましくは、 $3 \sim 10 \text{ N/20 mm}$ である。初期粘着力が 1.4 N/20 mm 未満であると、被着体に対する粘着力が十分ではなく、使用中に剥離するなどの不具合が生じる恐れがあり、好ましくない。

40

【0111】

（放射線照射後の粘着力）

また、本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、被着体（ステンレス板）に貼着し、 4800 mJ での放射線照射後のステンレス板に対する剥離角度 180° 、剥離速度 150 mm/min での粘着力（放射線照射後の粘着力）は、 0.9 N/20 mm 以下であり、好ましくは、 0.5 N/20 mm 以下である。放射線照射後の粘着力が 0.9 N/20 mm

50

mを超えると、粘着力が高くなりすぎて、粘着シートとして使用後、剥離する際に被着体に糊残りが生じたり、被着体から剥離できない恐れがあり、好ましくない。

【0112】

本発明の放射線硬化再剥離型粘着シートは、従来周知の放射線硬化再剥離用として、広く使用(代替)することができ、使用後に廃棄しても、地球環境に与える負荷が小さいため、使用後に再剥離され、焼却処理される放射線硬化再剥離型粘着シートの用途において、好ましく使用することができる。

【実施例】

【0113】

以下に、本発明の実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。また、実施例中の「部」とは、「重量部」を示す。また、配合内容及び評価結果については、表1～3に示した。なお、表1中のポリエステル

10

の合成に使用するモノマー成分についてはモル%で記載し、表2及び表3中の配合量については、重量部で記載している。

【0114】

(ポリエステルAの調製)

攪拌機、温度計、流出用冷却機を装備した反応缶内に、ダイマー酸(プリポール 1009、重量平均分子量567、クロード社製)86部、セバシン酸10部、1,3-プロピレングリコール30部、トリメチロールプロパン0.4部、DL-ラクチド50部、及び重合触媒であるテトラブチルチタネートを0.014部、オクチル酸錫を0.014部配合し、窒素雰囲気下の常圧で、5時間かけて250℃まで昇温させた後、1時間反応させ、留出する水を系外に除去し、エステル化反応を行った。更に、30分かけて、10mmHgまで減圧し、250℃で30分間、初期重合を行った。更に、1mmHgまで30分間かけて減圧し、250℃で、後期重合を行い、ポリエステルAを得た。配合及び評価結果を表1に示した。

20

【0115】

<ポリエステルBの調製>

攪拌機、温度計、流出用冷却機を装備した反応缶内に、L-ラクチド22部、DL-ラクチド15部、ε-カプロラクトン54部、エチレングリコール0.2部、及び重合触媒であるオクチル酸錫を0.026部配合し、窒素雰囲気下の常圧で、1時間かけて180℃まで昇温させた後、3時間反応させ、留出する水を系外に除去し、エステル化反応を行った。更に、10分かけて、1mmHgまで減圧し、180℃で30分間かけて減圧し、残留ラクチドの除去を行い、ポリエステルBを得た。配合及び評価結果を表1に示した。

30

【0116】

<実施例1>

ポリエステルA100部を、メチルエチルケトン(MEK)75部と酢酸エチル75部の混合溶媒に溶解した後、架橋剤として、多価イソシアヌレート(旭化成ケミカルズ社製、TPA-100)2部、放射線硬化型樹脂として1分子中に不飽和結合を6つ有する重量平均分子量が2000の紫外線(UV)硬化型ウレタンオリゴマー(紫光UV-1700B、日本合成化学工業社製)40部、前記放射線硬化型樹脂に対して、光重合開始剤として、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(IRAGACURE184、チバジャパン社製)を5重量%(2部)配合し、この混合物を乾燥後の厚みが30～35μmになるように、支持体としての厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ社製、ルミラー25S-10)上に塗布し、120℃で3分間乾燥後、剥離処理したポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離処理面に貼り合わせ、更に50℃で3日間放置(エージング)し、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

40

【0117】

<実施例2>

放射線硬化型樹脂として、前記UV硬化型ウレタンオリゴマーを30部、前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を5重量%(1.5部)配合した以外は、実施例1と

50

同様の方法で、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

【0118】

<実施例3>

放射線硬化型樹脂として、前記UV硬化型ウレタンオリゴマーを70部、前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を5重量%(3.5部)配合した以外は、実施例1と同様の方法で、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

【0119】

<実施例4>

前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を3重量%(1.2部)配合した以外は、実施例1と同様の方法で、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

10

【0120】

<実施例5>

前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を10重量%(4部)配合した以外は、実施例1と同様の方法で、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

【0121】

<実施例6>

架橋剤として、前記多価イソシアヌレート0.5部配合した以外は、実施例1と同様の方法で、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

【0122】

<実施例7>

架橋剤として、前記多価イソシアヌレートを3部配合した以外は、実施例1と同様の方法で、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

20

【0123】

<実施例8>

ポリエステルA100部に、更に分岐型ポリエステルオリゴマー(ハイパーブランチポリマー Boltorn H40、水酸基価490mg KOH/g、重量平均分子量5100)8部配合してポリエステル組成物とし、架橋剤として、多価イソシアヌレート(旭化成ケミカルズ社製、TPA-100)6部を配合した以外は、実施例1と同様の方法で、放射線硬化再剥離型粘着シートを得た。

【0124】

<比較例1>

放射線硬化型樹脂として、前記UV硬化型ウレタンオリゴマーを20部、前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を5重量%(1部)配合した以外は、実施例1と同様の方法で、粘着シートを得た。

30

【0125】

<比較例2>

放射線硬化型樹脂として、前記UV硬化型ウレタンオリゴマーを80部、前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を5重量%(4部)配合した以外は、実施例1と同様の方法で、粘着シートを得た。

【0126】

<比較例3>

前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を1重量%(0.4部)配合した以外は、実施例1と同様の方法で、粘着シートを得た。

40

【0127】

<比較例4>

前記放射線硬化型樹脂に対して、前記光重合開始剤を15重量%(6部)配合した以外は、実施例1と同様の方法で、粘着シートを得た。

【0128】

<比較例5>

架橋剤として、前記多価イソシアヌレートを0.2部配合した以外は、実施例1と同様

50

の方法で、粘着シートを得た。

【0129】

<比較例6>

架橋剤として、前記多価イソシアヌレートと5部配合した以外は、実施例1と同様の方法で、粘着シートを得た。

【0130】

<比較例7>

ポリエステルAに代えて、ポリエステルBを100部配合した以外は、実施例1と同様の方法で、粘着シートを得た。

【0131】

ポリエステルの配合内容および評価結果を表1に示し、前記ポリエステルを使用した粘着シートの配合内容及び評価結果を表2及び表3に示した。

【0132】

(ポリエステルの組成)

ポリエステルのクロロホルムDに溶解し、ヴァリアン社製核磁気共鳴分析計(NMR) 400-MRを用いて、¹H-NMR分析を行うことにより、ポリエステルの組成を解析した。

【0133】

(分子量)

数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)は、ポリエステル組成物(ポリエステル、又は、ポリエステルと分岐型ポリエステルオリゴマーを混合したもの)を乾燥後の厚みが100μmになるように、剥離処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布し、120×2時間乾燥させて溶媒を除去した。この乾燥物を、PET上から剥離し、これを測定片とした。測定片0.01gを秤量して、テトラヒドロフラン(THF)10gに添加し、24時間放置して溶解した。この溶液をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)法を用い、標準ポリスチレンにより作成した検量線から、それぞれの分子量を測定した。

(測定条件)

装置名：東ソー社製、HLC-8220GPC

サンプル注入量：20μl

溶離液：THF

流量(流速)：0.300ml/min

測定(カラム)温度：40

カラム：東ソー社製、G6000H₆

カラムサイズ：7.5mmID×30.0cmL

検出器：示差屈折計(RI)

【0134】

(ポリエステルのガラス転移温度)

示差走査熱量計(装置名：DSC-220、セイコーインスツルメント社製)を用い、測定条件として、測定試料5mgをアルミパンに入れ、温度条件：-120～150、昇温速度：20/分にて測定し、ガラス転移温度(T_g)を測定した。

【0135】

(ポリエステル及びポリエステル組成物の水酸基価)

250ml三角フラスコに試料として、ポリエステル又はポリエステル組成物を約0.5g採取し、重量を測定した。ついで、無水酢酸と無水ピリジンとを1:10(質量比)に調整・混合した溶液20.00mlを採取し、前記三角フラスコに入れ、冷却器を取り付けて、20分間、攪拌しながら還流させた後、室温まで冷却した。更に、前記三角フラスコ内に冷却器を通じてアセトン20ml、蒸留水20mlを加えた。これにフェノールフタレイン指示薬を入れて、1.00N(規定)の水酸化ナトリウム水溶液により、滴定した。なお、別途測定したブランク(試料を含まない)の測定結果を差し引き、水酸基価(m

10

20

30

40

50

g KOH/g) を算出した。

【0136】

(ポリエステル及びポリエステル組成物の酸価)

試料として、ポリエステル又はポリエステル組成物 0.2 g を 20 ml のクロロホルムに溶解し、指示薬としてフェノールフタレインを用いて、0.1 N (規定) の水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、酸価 (mg KOH/g) を算出した。

【0137】

(バイオマス度)

使用原料全体の重量に対する植物由来の使用原料の重量割合を算出したものを、バイオマス度 (%) として、評価した。

10

バイオマス度 (%) = 100 × (植物由来の使用原料の重量) / (使用原料全体の重量)

【0138】

(ゲル分率)

実施例及び比較例で得られた粘着シート (粘着剤層の厚さは 50 μm) を 5 cm × 5 cm 角に切り出した。切り出したサンプルを、重さがわかっているテフロン (登録商標) シートで包み、重量を秤量し、トルエン中に 23 で 7 日間放置して、サンプル中のゾル分を抽出した。その後、130 で 2 時間乾燥し、乾燥後の重量を秤量した。ゲル分率を下記の式にて算出した。

ゲル分率 (%) = (乾燥後の重量 - テフロンシート重量) / (乾燥前の重量 - テフロンシート重量) × 100

20

【0139】

(貯蔵弾性率)

剥離ライナー (三菱化学ポリエステル社製、MRF38、厚さ 38 μm) 上に、粘着剤層を形成し、前記粘着剤層を厚さ 3 mm、直径 8 mm φ に調製し、これを試験用サンプルとした。次いで、レオメトリックス社製粘弾性試験機 ARES を用い直径 7.9 mm の平行プレート (せん断試験用) で試験用サンプルを挟み込み、周波数 1 Hz の周波数のせん断歪みを与え、23 における貯蔵弾性率 (G': Pa) を測定した。

【0140】

(初期粘着力)

30

ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ社製、ルミラー S-10、厚さ 25 μm) の片面に、厚さ 50 μm に調製した粘着剤層 (単層) を貼り合せ、縦 100 mm × 横 (幅) 20 mm の試験用サンプルを作製した。次いで、前記試験用サンプルを、被着体としてステンレス板 (ニッカル商工社製、BA304、厚さ 0.5 mm) 上に、2 kg 圧で、ローラーを 1 往復させて貼りあわせ (圧着して)、JIS C2107 に準拠して、剥離角度 180°、剥離速度 150 mm/min で、初期粘着力 (N/20 mm、温度 23 ± 2、湿度 65 ± 5 % RH) を測定した。

【0141】

(放射線照射後の粘着力)

前記初期粘着力の際と同様にして得られた試験用サンプルを作製し、これを温度 23 ± 2 で、30 分間放置後、4800 mJ の紫外線を 1 分間照射して、前記初期粘着力の際と同様の方法にて、放射線 (紫外線) 照射後の粘着力を測定した。

40

【0142】

(剥離性)

ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ社製、ルミラー、厚さ 50 μm) の片面に、厚さ 50 μm に調製した粘着剤層 (単層) を貼り合せ、縦 20 mm × 横 (幅) 20 mm の試験用サンプルを作製した。次いで、前記試験用サンプルを、被着体としてステンレス板 (ニッカル商工社製、BA304、厚さ 0.5 mm) 上に、2 kg 圧で、ローラーを 1 往復させて貼りあわせ (圧着して)、温度 23 ± 2、湿度 65 ± 5 % RH で 30 分間放置後、試験用サンプルがステンレス板に固定されているか確認した。その後、4800 mJ の

50

紫外線を1分間照射して、粘着シート上に貼着されたステンレス板の剥離状態を目視で観察し、ステンレス板が粘着シートから剥離している場合を○とし、剥離していない場合を×として、粘着シートの放射線(紫外線)照射後の剥離性を評価した。

【 0 1 4 3 】

【表 1】

ポリエステルの配合内容(mol%比) 及びポリエステルの評価結果		ポリエステル	
		A	B
乳酸成分	ダイマー酸	30	
	セバシン酸	10	
グリコール成分	1,3-プロピレングリコール	39	
	エチレングリコール		0.2
	トリメチロールプロパン	1	
乳酸	DL-ラクチド	20	51
共重合成分	ϵ -カプロラクトン		49
Tg	(°C)	-54	-39
水酸基価	mgKOH/g	6	0.6
酸価	mgKOH/g	0.6	1.1
重量平均分子量(Mw)		153,000	83,000
数平均分子量(Mn)		29,000	49,000
分散度(Mw/Mn)		5.3	1.7

【 0 1 4 4 】

【表 2】

ポリエステル系粘着剤組成物の評価結果		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリエステル	A	100	100	100	100	100	100	100	100
分岐型ポリエステルオリゴマー	H40								8
架橋剤	TPA-100	2	2	2	2	2	0.5	3	6
触媒	OL-1							0.1	
放射線硬化型樹脂	UV-1700	40	30	70	40	40	40	40	40
放射線反応開始剤	IRGACURE184	5	5	5	3	10	5	5	5
バイオマス度	重量%	68	73	56	69	66	69	67	64
貯蔵弾性率(23℃)	$\times 10^6 \text{Pa}$	2.3	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
粘着剤層のゲル分率 (放射線照射前)	重量%	45	48	39	45	43	26	74	70
初期粘着力 (放射線照射前)	N/20mm	6.2	6.7	5.2	6.0	5.9	7.2	1.6	1.8
放射線照射後の 粘着力	N/20mm	0.6	0.9	0.5	0.9	0.4	0.9	0.5	0.5
放射線照射後の 剥離性	-	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

【 0 1 4 5 】

【表 3】

ポリエステ系粘着剤組成物の評価結果		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリエステル	A	100	100	100	100	100	100	
	B							100
架橋剤	TPA-100	2	2	2	2	0.2	5	2
触媒	OL-1						0.1	0.1
放射線硬化型樹脂	UV-1700	20	80	40	40	40	40	40
放射線反応開始剤	IRGACURE184	5	5	1	15	5	5	5
バイオマス度	重量%	79	53	70	64	69	67	20
貯蔵弾性率(23℃)	$\times 10^5 \text{Pa}$	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	8.3
粘着剤層のゲル分率 (放射線照射前)	重量%	49	36	45	42	12	91	30
初期粘着力 (放射線照射前)	N/20mm	6.5	外観 悪い (測定 不可)	6.3	外観 悪い (測定 不可)	外観 悪い (測定 不可)	0.9	1.3
放射線照射後の粘着力	N/20mm	2.2		6.2			0.3	0.4
放射線照射後の剥離性	-	×	-	×	-	-	固定 不可	固定 不可

【0146】

表2の評価結果より、実施例における特性は、全てにおいて所望の数値範囲内に含まれることが確認でき、放射線前における安定した粘着性と、放射線照射後の剥離性（作業性）に優れていることが確認できた。また、バイオマス度も56重量%以上と高い値を示し、地球環境にやさしい放射線硬化再剥離型粘着シートを得ることができた。

【0147】

一方、表3の評価結果より、比較例1においては、放射線硬化型樹脂が所定量より少ないため、放射線照射後の粘着力の低下が小さく、再剥離性に劣ることが確認された。比較例2においては、放射線硬化型樹脂が所定量より多く含まれていたため、ポリエステルとの均一混合ができず、粘着剤層自体の外観が悪化し、剥離性の評価自体できないことが確認された。比較例3及び4においては、放射線反応開始剤が所定量含まれていなかったため、比較例3では、放射線照射後の粘着力が十分に低下させることができず、比較例4では、粘着剤層自体の外観が悪化し、剥離性の評価自体できないことが確認された。比較例5においては、架橋剤の配合量が少なく、所定のゲル分率より低かったため、初期粘着力自体を測定することができないことが明らかとなった。また、比較例6においては、架橋剤の配合量が多く、所定のゲル分率より高かったため、初期粘着力が低く、粘着力の安定性に欠けることが確認された。比較例7においては、使用したポリエステルが、乳酸成分を含まず、水酸基価が所定の範囲をはずれ、バイオマス度も20重量%と非常に低く、初期粘着力も低いことが確認された。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B 27/00 L

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 3 7 4 6 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 3 1 7 9 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 1 6 0 1 2 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 1 3 5 9 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 1 9 5 8 1 9 (J P , A)
 特開平 1 1 - 6 0 7 1 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 2 2 3 4 5 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 6 3 4 9 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 9 J 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0