

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-146080

(P2005-146080A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18	C08J 5/18 C E S	4 F O 7 1
B32B 27/00	B32B 27/00 L	4 F 1 0 0
C08F 8/00	C08F 8/00	4 J 0 0 2
C08L 23/00	C08L 23/00	4 J 0 0 4
C09J 7/02	C09J 7/02 Z	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-383972 (P2003-383972)

(22) 出願日 平成15年11月13日 (2003.11.13)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(74) 代理人 100097928

弁理士 岡田 数彦

(72) 発明者 齋藤 真紀

三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三
菱化学科学技術研究センター内

(72) 発明者 奥村 博道

三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三
菱化学科学技術研究センター内

(72) 発明者 西澤 理

三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三
菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型フィルム及び積層体

(57) 【要約】

【課題】溶融成形が可能であり、ゴム系粘着剤に対して十分な離型性を有し、しかも、剥離後の粘着面の残留接着力が大きい、非シリコン系の離型フィルム及び当該離型フィルムを含む積層体を提供する。

【解決手段】粘着層と接する離型層を形成するために使用される離型フィルムであって、非シリコン系の熱可塑性樹脂組成物の溶融押出成形法によって得られ、ゴム系粘着剤に対する離型力が5～100mN/cmである離型フィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粘着層と接する離型層を形成するために使用される離型フィルムであって、非シリコン系の熱可塑性樹脂組成物の溶融押出成形法によって得られ、ゴム系粘着剤に対する離型力が $5 \sim 100 \text{ mN/cm}$ であることを特徴とする離型フィルム。

【請求項 2】

離型フィルムの構成材料が、炭素数 $12 \sim 30$ の長鎖アルキル基を有する剥離性高分子 (A) と極性高分子 (B) とを含有し、剥離性高分子 (A) と極性高分子 (B) との重量比が $0.1 : 99.9 \sim 20 : 80$ である離型性樹脂組成物である請求項 1 に記載の離型フィルム。

10

【請求項 3】

剥離性高分子 (A) が、ポリビニルアルコール及び / 又はチレン - ビニルアルコール共重合体またはポリエチレンイミンに炭素数 $12 \sim 30$ の長鎖アルキル基を有するイソシアネートを付加して得られ、重量平均分子量が $1 \sim 100$ 万の高分子である請求項 2 に記載の離型フィルム。

【請求項 4】

極性高分子 (B) が、オレフィンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、無水マレイン酸から選ばれる極性モノマーを $5 \sim 50$ 重量 % の割合で含んでいる請求項 2 に記載の離型フィルム。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の離型フィルムと基材シートとから成ることを特徴とする積層体。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の離型フィルムと粘着剤シートとから成ることを特徴とする積層体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の離型フィルムと基材シートと粘着剤シートとから成ることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、離型フィルム及び積層体に関し、詳しくは、粘着層と接する離型層を形成するために使用される非シリコン系の離型フィルム及び当該離型フィルムを含む積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

離型フィルムは、粘着面や接着面を保護する目的で広く使用されている。離型フィルムそれ自体の構成樹脂としては、一般にシロキサン単位を含有するシリコン系高分子が使用されている。ところが、斯かるシリコン系離型剤は、空気中に揮散して酸化され易いシロキサン系低分子物を含有するため、電子部材などの精密用途に適用した場合、シロキサン系低分子物の酸化物が固着するトラブルを生じる場合がある。そこで、シロキサン源を持たず且つシリコン系離型フィルムと同等の離型性を有するフィルムが求められている。また、シリコン系高分子は、有機溶媒の溶解し、基材に塗布した後に乾燥・硬化して使用されるが、環境負荷の低減要請から、無溶剤プロセスによる離型フィルム (又はシート) が求められている。

40

【0003】

最も多用されている非シリコン系離型剤は、ポリビニルアルコールやポリエチレンイミンに対してアルキルイソシアネートを付加して得られる長鎖アルキル高分子と、ポリオレフィン樹脂である。

【0004】

50

長鎖アルキル高分子は、優れた離型性を有するが、押出成形などの無溶剤プロセスに適さず、基材フィルムに圧着して転写する方法によって利用されている（特許文献１）。しかしながら、斯かる方法によって得られた離型フィルムは性能的に不十分である。一方、ポリオレフィン樹脂に剥離剤を配合して成る剥離性樹脂組成物は、熔融成形性（無用剤）にも優れており、これを押出成形して得られた剥離フィルムは、アクリル系粘着剤に対して優れた離型性を有する。しかしながら、ゴム系粘着剤に対する離型性は不十分である。

【特許文献１】特開２００１－１２９９３０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

10

本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、その目的は、熔融成形が可能であり、ゴム系粘着剤に対して十分な離型性を有し、しかも、剥離後の粘着面の残留接着力が大きい、非シリコン系の離型フィルム及び当該離型フィルムを含む積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

すなわち、本発明の第１の要旨は、粘着層と接する離型層を形成するために使用される離型フィルムであって、非シリコン系の熱可塑性樹脂組成物の熔融押出成形法によって得られ、ゴム系粘着剤に対する離型力が $5 \sim 100 \text{ mN/cm}$ であることを特徴とする離型フィルムに存する。

20

【０００７】

本発明の第２の要旨は、上記の離型フィルムと基材シートとから成ることを特徴とする積層体に存する。

【０００８】

本発明の第３の要旨は、上記の離型フィルムと粘着剤シートとから成ることを特徴とする積層体に存する。

【０００９】

本発明の第４の要旨は、上記の離型フィルムと基材シートと粘着剤シートとから成ることを特徴とする積層体に存する。

【発明の効果】

30

【００１０】

本発明によれば、熔融成形が可能であり、ゴム系粘着剤に対して十分な離型性を有し、しかも、剥離後の粘着面の残留接着力が大きい、非シリコン系の離型フィルム及び当該離型フィルムを含む積層体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の離型フィルムについて説明する。なお、本発明において、「フィルム」の用語はフィルムより厚い「シート」をも含む広い概念として使用されている。

【００１２】

40

本発明の離型フィルムは、粘着層と接する離型層を形成するために使用され、非シリコン系の熱可塑性樹脂組成物の熔融押出成形法によって得られ、ゴム系粘着剤に対する離型力が $5 \sim 100 \text{ mN/cm}$ であることを特徴とする。従来、ゴム系粘着剤に対するこのような軽離型力は、基材に離型剤溶液を塗布する塗布法による離型フィルムでは達成されていたが、熔融押出成形法による非シリコン系の離型フィルムにおいては達成されていなかった。

【００１３】

本発明で規定するゴム系粘着剤に対する離型力は、後述の実施例に示す方法に従って、ゴム系粘着シート（ポリイソブチレン／PETフィルム）の粘着面に離型フィルムを圧着させて粘着積層体を得、当該粘着積層体の剥離試験を行なって測定した値を意味する。

50

【0014】

上記の離型力が5 mN / cm未満の場合は軽剥離すぎて離型フィルムの自重で剥離し、100 mN / cmを超える場合は重剥離すぎて軽剥離用途に適さない。上記の離型力は好ましくは5 ~ 50 mN / cmである。

【0015】

また、本発明の離型フィルムの残留接着率は、後述の実施例に示す方法に従って測定した値として、通常70%以上、好ましくは90%以上である。離型成分の移行が著しく、剥離後に粘着シートを再度貼り付ける際に、被着体表面を離型剤で汚染してしまう。

【0016】

本発明の離型フィルムの材料としては、例えば、炭素数12 ~ 30の長鎖アルキル基を有する剥離性高分子(A)と極性高分子(B)とを含有し、剥離性高分子(A)と極性高分子(B)との重量比が0.1 : 99.9 ~ 20 : 80である離型性樹脂組成物を使用することが出来る。極性高分子(B)は、剥離性高分子(A)に対して成形性を付与する。

【0017】

剥離性高分子(A)の長鎖アルキル基の炭素数が12未満の場合は十分な剥離性を得ることが出来ない。また、炭素数が30より多い長鎖アルキル基をもつ化合物は、剥離性高分子(A)の調製時の反応性に劣ることから所望の構造が得られない可能性が大きい。剥離性高分子(A)の長鎖アルキル基の炭素数は好ましくは12 ~ 22である。

【0018】

剥離性高分子(A)重量平均分子量は、通常1万 ~ 100万、好ましくは2万 ~ 100万である。重量平均分子量が1万未満の場合は、使用時(剥離時)に粘着面側に移行し、汚染の原因となる可能性がある。逆に、量平均分子量が100万を超える場合は、後述の極性高分子(B)に分散せず、良好な剥離性や残存接着力を発現できない可能性がある。

【0019】

剥離性高分子(A)の長鎖アルキル基の分率は、通常10 ~ 80重量%好ましくは15 ~ 80重量%の範囲から選択される。ここでいう長鎖アルキル基の分率は、剥離性高分子(A)1分子中に占める長鎖アルキル基部分の重量百分率を示す。化合物の構造は¹³C-NMRによる1次構造解析から特定することが出来る。

【0020】

剥離性高分子(A)は、適当な加熱溶媒中、スズ化合物や三級アミン等の触媒存在下、反応性基を有する高分子に炭素数12 ~ 30の長鎖アルキル基を有する反応性化合物を反応させて製造することが出来る。上記の反応性基としては、水酸基、アミン基、カルボキシル基、無水マレイン酸基などが挙げられ、反応性基を有する高分子としては、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンイミン、ポリエチレンアミン、スチレン無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。ここで、ポリビニルアルコールとはポリ酢酸ビニルの部分けん化物も含み、エチレン-ビニルアルコール共重合体とはエチレン-酢酸ビニル共重合体の部分けん化物も含む。また、長鎖アルキル基を有する反応性化合物のアルキル基としては、ラウリル基、ステアリル基、ベヘニル基などが挙げられ、反応性化合物としては、酸クロライド、イソシアネート、アミン、アルコール等が挙げられる。

【0021】

特にアルキルイソシアネート化合物の反応を利用して製造される剥離性高分子が好適である。この場合、反応性基(水酸基)を有する高分子としては、ポリビニルアルコール(PVOH)又はエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)が好適に使用される。そして、PVOHの重合度は、通常100 ~ 2,500、好ましくは150 ~ 2,000であり、けん化度は、通常50 ~ 100%、好ましくは70 ~ 100%であり、EVOHの重合度は、通常300 ~ 10,000、好ましくは300 ~ 1,000、けん化度は、通常50 ~ 100%、好ましくは70 ~ 100%、エチレン含有率は、通常1 ~ 90モル%、好ましくは5 ~ 60モル%である。アルキルイソシアネート化合物の使用量は、水酸基1当量当たり、通常0.2 ~ 1.1当量、好ましくは0.5 ~ 1.1当量である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

また、剥離性高分子（Ａ）は、前記の長鎖アルキル基を有するラジカル重合性の不飽和基単量体（ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、ステアリルビニルエーテル等）とその他の各種単量体を共重合させて製造することも出来る。重合には、通常、熱重合で使用する公知の過酸化物やアゾ系開始剤を使用することが出来、重合方法は限定されず、熔融重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合などを適宜採用することが出来る。従って、重合溶媒も特に限定されず、夫々の重合方法にあった溶媒を選択すればよい。また、無溶媒で重合を行なってもよい。また、共重合体の構造は、ランダム構造であってもブロック構造であってもよく、また、グラフト構造を含んでいてもよい。

【 0 0 2 3 】

極性高分子（Ｂ）としては、例えば、構成単位としてオレフィンモノマー及び極性モノマーを含む高分子を使用することが出来る。「構成単位として」とは、「原料モノマーとして」と同義である。オレフィンモノマーからの構成単位は、本発明の離型性樹脂組成物に押出成形性とオレフィン系樹脂への基材密着性とを付与する。極性モノマーからの構成単位は、ＰＥＴ、ＰＶＯＨ、ナイロン等の主に極性樹脂から成る基材への密着性発現に効果があり、また、その表面エネルギーを剥離性高分子（Ａ）に比して高いことから、剥離性成分として機能する剥離性高分子（Ａ）の長鎖アルキル基部分をより効果的に表面に存在させる働きも果たす。

【 0 0 2 4 】

上記のオレフィンモノマーとしては、エチレンの他、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、１－ヘブテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン等の炭素数３～２０の－オレフィンが挙げられる。これらは２種以上を併用してもよい。特に、共重合性に優れるという観点から、エチレンが好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記の極性モノマーとしては、酢酸ビニル、ビニルアルコール、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート等の各種（メタ）アクリレート、無水マレイン酸などが挙げられる。これらは２種以上を併用してもよい、特に、酢酸ビニル又はメチルアクリレートが好ましい。

【 0 0 2 6 】

極性高分子（Ｂ）の好ましい具体例は、エチレンと（メタ）アクリル化合物の共重合体、－オレフィンと（メタ）アクリル化合物の共重合体、エチレン及び－オレフィンと（メタ）アクリル化合物の共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、－オレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、エチレン及び－オレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、エチレン－酢酸ビニル－メチルアクリレート共重合体、これらの酢酸ビニル共重合体のけん化物が挙げられる。なお、上記の「（メタ）アクリル化合物」は、アクリル化合物およびメタアクリル化合物の総称である。

【 0 0 2 7 】

極性高分子（Ｂ）は、構成単位として、前記のオレフィン系モノマー及び極性モノマー以外の構成単位を含んでいてもよい。何れの場合も、全構成単位として含まれるモノマーに対するオレフィン系モノマー及び極性モノマーの割合は、通常９０重量％以上、好ましくは９５重量％以上である。また、オレフィン系モノマー及び極性モノマーから形成される構成単位は、必ずしも、主鎖中に組み込まれた構造でなくてもよく、一部が主鎖にグラフトされた構造になっていてもよい。

【 0 0 2 8 】

極性高分子（Ｂ）に構成単位として含まれる極性モノマーの割合は、全構成単位として含まれるモノマーに対し、通常５～５０重量％、好ましくは１０～３０重量％である。極性モノマー単位の割合が５重量％未満の場合は、ＰＥＴ、ＰＶＯＨ、ナイロン等の極性基を表面に持つ様な基材に対する基材密着性が十分に生じない可能性がある。また、極性モ

10

20

30

40

50

ノマー単位の割合が50重量%を超える場合は、極性高分子(B)の熱的安定性が低下して溶融成形できなくなる可能性がある。

【0029】

上記の様な極性高分子(B)のメルトインデックス(MI)は、通常0.1~200g/10min、好ましくは0.1~100g/10minである。0.1g/10min未満の場合は、流動性に乏しく溶融成形が困難であり、200g/10minを超える場合は、流動性が高すぎて均一な溶融成形が困難である。ここで、MIは、JIS K6758に準拠し、190、2.16kg荷重条件で測定した値である。

【0030】

また、本発明においては、上記以外の極性高分子(B)として、強い分子間相互作用を発揮する原子団を有する高分子や接触角から求められる表面エネルギーが30mJ/m²以上の各種の高分子を使用することが出来、斯かる高分子の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド、ポリメチルメタクリレート等のポリメタクリレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。これらの高分子の場合、融点(結晶性高分子の場合)又はガラス転移温度(非結晶性高分子の場合)から15.0 高い温度でのMI(JIS K6758に準拠し、2.16kg荷重条件で測定した値)は、上記と同様の趣旨から、通常0.1~200g/10min、好ましくは0.1~100g/10minとされる。融点およびガラス転移温度は、JIS K7122-1987「プラスチックの転移熱測定法」の3(2)の「一定の熱処理後、融解熱を測定する方法」に準拠して測定される。

【0031】

極性高分子(B)には、必要に応じ、消包剤、塗布性改良剤、増粘剤、界面活性剤、潤滑剤、有機系粒子、無機系粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、高分子化合物、架橋剤などを添加してもよい。また、耐溶剤性や耐熱性を高めるため、熱処理、UV硬化、電子線硬化などを行ってもよい。

【0032】

剥離性高分子(A)と極性高分子(B)との重量比は、通常0.1:99.9~20:80である。剥離性高分子(A)の割合が0.1重量部未満の場合は十分に離型性が発現されない。一方、剥離性高分子(A)の割合が20重量部を超える場合は、性能的に飽和に達しているためにコストに不利となり、また、極性高分子(B)との相性によっては分散不良を生じ、その結果、離型層として使用した場合、粘着面からの剥離の際に凝集破壊を起こす可能性があり、更に、成形性および基材に対する密着性が劣る。剥離性高分子(A)と極性高分子(B)との重量比は、好ましくは0.5:99.5~10:90、更に好ましくは0.5:99.5~5:95である。

【0033】

本発明の離型フィルムを得るための溶融押出成形法は公知の方法を使用することが出来る。すなわち、離型フィルム材料のペレットを調製し、これを溶融押出機からフィルム状に押出成形する。離型フィルムの厚さは、溶融押出成形可能である限り特に制限されないが、通常0.1~100μm、好ましくは0.5~20μmである。厚さが0.1μmの場合は均一厚さが得難いために剥離性が劣る様になることがあり、また、厚さが100μmを超える場合はコストアップ要因となる。

【0034】

次に、本発明の積層体について説明する。本発明の積層体は、上記の離型フィルムと基材シート及び/又は粘着シートとから成る。すなわち、本発明の積層体においては、離型フィルムと基材シート及び/又は粘着シートとが夫々の層を形成して一体化されている。

【0035】

層構成としては、離型フィルム/基材シート、離型フィルム/粘着シート、離型フィルム/基材シート/粘着シート、離型フィルム/粘着シート/基材シート、基材シート/離

10

20

30

40

50

型フィルム／粘着シートが挙げられる。また、本発明においては、両面離型フィルム又は両面粘着シートの層構成とすることも出来る。具体的には、離型フィルム／基材シート／離型フィルム、離型フィルム／粘着シート／基材シート／粘着シート／離型フィルム等が挙げられる。これらは、使用目的により適宜選択される。

【0036】

上記の基材シートの材料としては、常用のもの、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン、ポリカーボネート等の樹脂から成るフィルム、グラシン紙、上質紙、コート紙、含浸紙、合成紙などの紙、アルミニウム、ステンレススチール等の金属箔などを適宜使用すればよい。基材の厚さは、通常10～100μm、好ましくは25～50μmである。なお、基材には、離型フィルムや粘着シートとの接着性を向上させるため、コロナ処理、プラズマ処理、フレイムプラズマ処理などを施したり、プライマー層などを設けてもよい。プライマー層としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン系共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、これらの変性物などの高分子材料（所謂アンカーコート剤）を使用することが出来る。

10

【0037】

上記の粘着シートの材料としては、アクリル系、ゴム系、ポリウレタン系、シリコン系など、一般に粘着剤と称されているものが主に使用されるが、他の粘着剤を使用することも出来る。本発明においては、ゴム系粘着剤が好適に使用される。

20

【0038】

本発明の積層体は、離型フィルムの材料と基材シートの材料および／または粘着シートの材料とを共押出しする方法、基材シートの上に離型フィルムの材料を押出ラミ成形する方法、離型フィルムの上に粘着シートの材料を押出ラミ成形する方法などによって製造される。また、多層共押出成形に代えて、多層インフレーション成形、多層ブロー成形なども採用することが出来る。

【0039】

本発明の離型フィルムは、各種粘着テープ、半導体集積回路（IC）等を使用されるシリコンウエハ等を加工する際に使用する表面保護用粘着シート、ダイシング用粘着シート等の粘着シート用の離型フィルムとして使用することが出来る。また、本発明の積層体は、半導体樹脂封止用離型フィルムとして使用することも出来る。すなわち、半導体チップの被封止面と金型との間に本発明の離型フィルムを介在させて使用することも出来る。

30

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】

以下の諸例で使用した材料は次の通りである。

【0042】

（1）基材高分子1：

固有粘度0.75dl/gのポリエチレンテレフタレート（PET）

40

【0043】

（2）基材高分子2：

メタロセン触媒で重合されたC2，C3，C6の共重合体（日本ポリエチレン社製「カーネルKS340T」：密度＝0.880g/cc，MI＝3.5g/10min）（PO）

【0044】

（3）基材フィルム：

次の様に製造したポリエステルフィルム（PETフィルム）を使用した。すなわち、基材高分子1（PET）のペレットに0.1重量％の無定形シリカを含有させ、Tダイより

50

キャストドラム上に溶融押出し、ガラス転移点未満まで急冷し、実質的に非晶質のシートを得た。得られた非晶質シートをロール延伸機にて80で3.5倍長手方向に延伸し、更に、テンター延伸機にて100で4.0倍横方向に延伸した。引き続き、定幅のまま230で2秒間熱固定を施し、更に、160で幅方向に5%の弛緩を施し、厚さ38 μ mのポリエステルフィルムを得、コロナ処理を行った。

【0045】

(4) 極性高分子1:

エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA); H-NMRで求めたエチレン含有量は75重量%であり、MIは0.9g/10minであった。

【0046】

(5) 極性高分子2:

エチレン・メチルアクリレート共重合体(EMA)(日本ポリオレフィン社製「レクスパールRB RB5120」;メチルアクリレート含有量は10重量%、MIは20g/10minであった。

【0047】

(6) 剥離性高分子1:

次の様に製造したPVOH系化合物を使用した。すなわち、メカニカルスタラ、冷却管、ラバセプタムを備えた4つ口フラスコに、ポリ酢酸ビニルのけん化物(けん化度92モル%、重合度350)300gを入れ、これにジメチルスルホキサイド3,000gとジメチルホルムアミド50gを加え、加熱して均一に溶解した。次いで、系内を90に加熱し、これにオクタデシルイソシアネート750gを4時間かけて滴下して反応させ、更に、4時間の加熱を行って反応を完結した。得られた反応生成物を、メタノール中に投入して沈殿させた後にろ過し、ポリ酢酸ビニルのけん化物の変成物から成り、長鎖アルキル基としてオクタデシル基を有する、重量平均分子量7万の剥離性高分子1を得た。DSC測定の結果、剥離性高分子1は70と110に融解ピークを有していた。また、長鎖アルキル基分率は60%であった。

【0048】

(7) 剥離性高分子2:

次の様に製造したステアрилメタクリレート(SMA)系化合物を使用した。すなわち、メカニカルスタラ、冷却管、ラバセプタムを備えた4つ口フラスコに、ステアрилメタアクリレート160gとヒドロキシメタアクリレート1gとを入れ、これにトルエン700gを加えた後、70まで加熱した。窒素導入管より、窒素気流を系内に入れ、30分間窒素置換を行った。その後、重合開始剤としてAIBN1.2gを加えて反応を開始し、更に、ラバセプタムよりステアрилメタクリレート90gを徐々に滴下し、10時間の重合反応を行い、滴下終了後、更に、AIBNを0.5g加えてから70で4時間の加熱を行い、重合反応を完結した。この様にして、ステアрилメタアクリレート・ヒドロキシメタアクリレート共重合体から成り、長鎖アルキル基としてステアрил基を有する、重量平均分子量7万の剥離性高分子2を得た。剥離性高分子2は35に融点を有していた。また、長鎖アルキル基分率は75%であった。

【0049】

(8) ゴム系粘着シート及び粘着積層体:

次の様にして製造した粘着シート及び粘着積層体を使用した。すなわち、先ず、環流管付きフラスコに、トルエン80重量部と重量平均分子量75万のポリイソブチレン20重量部とを入れ、100に加熱して均一に加熱溶解した後、25まで冷却した。太佑機材(株)製アプリケーション(100mm用)を使用し、PETフィルム(厚さ38 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム)上に上記の粘着剤溶液を60粘着剤液の厚さが100 μ mで幅が8cmとなる様に塗布した。塗布後、2秒してから、100に加熱された佐竹化学機器工業(株)製セーフベンドライヤ「N50-S5」内で2分間乾燥させた後、取り出して室温まで冷却し、粘着剤層の厚さが20 μ mの感圧性粘着シートを得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

次いで、2分後に上記の粘着シートを、後述の実施例および比較例で得られた離型フィルムの離型層表面の上に粘着シートの粘着面が接する様に置き、上から2kgのローラーを30cm/minの速度で一往復させることにより圧着させ、離型フィルム上に粘着シートが設けられた粘着積層体を得た。この積層体に20gf/cm²の加重を掛けて40で3日間静置した。

【 0 0 5 1 】

以下の諸例で使用した物性測定（評価）方法は次の通りである。

【 0 0 5 2 】

(1) 離型力の測定：

上記(8)で得られた粘着積層体を25mm幅にカッターナイフで裁断し、室温にて1時間放置後、引張試験機にて引張速度300mm/分で180°剥離を行い、剥離が安定した領域における平均剥離荷重を幅で除した値を離型力とした。剥離試験時は粘着シートの基材であるPETフィルムをクロスヘッドに取り付けて剥離した。また、試験点数は8点の平均値とした。

10

【 0 0 5 3 】

(2) 残留接着率の測定：

上記(8)で得られた粘着積層体から離型フィルムを剥がして得た感圧性粘着シートを使用し、JIS-C-2107（ステンレス板に対する粘着力、180°引き剥がし法）の方法に準じて接着力Fを測定した。前述の感圧性粘着シートを直接ステンレス板に直静貼付け、その後、40で3日放置した後に剥離した際の接着力F₀を測定した。F₀に対するFの百分率を残留接着率とした。

20

【 0 0 5 4 】

(3) 基材密着性の評価：

後述の実施例および比較例で得られた離型フィルムを幅100mm、長さ150mmに切断し、離型層と基材層界面に、界面と並行にかみそり刃を挿入し、長さ1cmの切り込みを入れた。離型層と基材層の各端部を持って切り込みを拡げる様に引張った時（T字剥離となる様に）、基材層または粘着剤層が凝集破壊したものはとし、基材と粘着剤層が剥離するが、所々に凝集破壊が観察された場合はとした。基材層と離型層が界面剥離したものは×とした。

30

【 0 0 5 5 】

(4) 剥離性高分子中の長鎖アルキルの分率の測定：

剥離性高分子中の長鎖アルキルの分率は¹³C-NMRによって求めた。測定試料は、重水素化トルエンに5重量%となる様に剥離性高分子を溶解し90に加熱して均一な溶液として調製した。測定温度は90とした。装置はJ E O R社製「JSX-400」を使用した。

【 0 0 5 6 】

(5) 極性高分子中の極性モノマー含有量の測定：

極性高分子中の極性モノマー量（重量%）はH-NMRによって求めた。測定試料は、重水素化ジクロロベンゼンに5重量%となる様に極性高分子を溶解し130に加熱して均一な溶液として調製した。測定温度は130とした。装置は日本電子社製「JSX-400」を使用した。

40

【 0 0 5 7 】

(6) 剥離性高分子の重量平均分子量の測定：

分子量分布の測定はW a t e r s社製のGPC「model-150C」で行なった。カラムは昭和電工社製「AD80MS」3本を使用した。測定試料はトルエンに2mg/mlとなる様に剥離性高分子を溶解して調製した。測定温度は110とした。また、重量平均分子量はポリスチレン換算で表した。

【 0 0 5 8 】

(7) メルトフローレイト（MFR）の測定：

50

J I S K 6 9 2 4 - 2 に準拠し、1 9 0 で 2 . 1 6 k g 荷重条件で測定した。

【 0 0 5 9 】

(8) メルトフローインテックス (M I) の測定 :

タカラ社製のメルトインデクサーを使用し、J I S K 6 7 5 8 に準拠し、1 9 0 で 2 . 1 6 k g 荷重条件で測定した。

【 0 0 6 0 】

実施例 1

剥離性高分子 1 と極性高分子 1 とを 2 : 9 8 の重量比になる様に秤量し、2 軸混練機 (テクノベル社製「K Z W 1 5」) を使用し、温度 2 1 0 、回転数 1 0 0 rpm で溶融混練して離型剤ペレットを得た。この離型剤ペレットと基材高分子 1 (P E T) のペレットとを夫々 2 8 0 と 2 0 0 の樹脂温度で共押出成形を行い、離型層を有する積層体を得た。積層体の全体厚さは 1 0 0 μ m、離型層の厚さは 2 μ m であった。

10

【 0 0 6 1 】

実施例 2

剥離性高分子 1 と極性高分子 2 とを 3 : 9 7 の重量比になる様に秤量し、実施例 1 と同様の 2 軸混練機を使用し、樹脂温度 2 0 0 、回転数 2 3 0 rpm で溶融混練して離型剤ペレットを得た。この離型剤ペレットと前記の基材高分子 2 (P O) のペレットとを夫々 2 0 0 と 2 3 0 の樹脂温度で共押出成形を行い、離型層を有する積層体を得た。積層体の全体厚さは 1 0 0 μ m、離型層の厚さは 2 0 μ m であった。

【 0 0 6 2 】

20

実施例 3

剥離性高分子 2 と極性高分子 2 とを 5 : 9 5 の重量比になる様に秤量し、実施例 1 と同様の 2 軸混練機を使用し、樹脂温度 1 9 0 、回転数 2 0 0 rpm で溶融混練して離型剤ペレットを得た。この離型剤ペレットを離型層として基材フィルム (P E T フィルム) 上に押出ラミ成形し、離型層を有する積層体を得た。P E T フィルムの走行速度は 2 0 m / m i n とした。ダイス直後に設けられる冷却ロールの温度は 3 5 とした。得られた離型層の厚みは 2 1 μ m であった。

【 0 0 6 3 】

比較例 1

剥離性高分子 1 と基材高分子 2 として使用した P O (非極性高分子) とを 2 : 9 8 の重量比になる様に秤量し、実施例 1 と同様の 2 軸混練機を使用し、樹脂温度 2 1 0 、回転数 3 0 0 rpm で溶融混練して離型剤ペレットを得た。この離型剤ペレットと基材高分子 1 (P E T ペレット) とを夫々 2 0 0 と 2 8 0 樹脂温度で共押出成形を行い、離型層を有する積層体を得た。積層体の全体厚さは 1 0 0 μ m、離型層の厚さは 1 8 μ m であった。

30

【 0 0 6 4 】

【表 1】

	離型層						基材 (μm)	成形法
	剥離性高分子	長鎖アルキル基の重量分率	重量組成	極性高分子	重量組成	厚さ (μm)		
実施例 1	剥離性高分子 1 (PVOH 系)	60	2	極性高分子 1 (EVA)	98	2	PET 98	共押出
実施例 2	剥離性高分子 1 (PVOH 系)	60	3	極性高分子 2 (EMA)	97	20	PO 80	共押出
実施例 3	剥離性高分子 2 (SMA 系)	75	5	極性高分子 2 (EMA)	95	21	PETフィルム 38	押出 ラミ
比較例 1	剥離性高分子 1 (PVOH 系)	60	2	非極性高分子 (PO)	98	18	PET 82	共押出

10

20

【 0 0 6 5 】

【表 2】

	性能		
	離型力 (mN/cm)	残留接着率 (%)	基材密着性
実施例 1	80	90	○
実施例 2	65	80	○
実施例 3	95	70	○
比較例 1	150	90	× (積層体の成形不可)

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 201/00	C 0 9 J 201/00	4 J 1 0 0
//(C 0 8 L 23/00	C 0 8 L 23/00	
C 0 8 L 29:04)	C 0 8 L 29:04	Z

(72)発明者 里見 倫明

三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 関 基弘

三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 4F071 AA14X AA15X AA28X AA29 AA29X AA32X AA33X AA36X AA58 AA78

AH19 BA01 BB06 BC01

4F100 AK21A AK69A AR00C AT00B BA02 BA03 BA07 BA10A BA10B BA10C

EH17A GB90 JL13B JL13C JL14 JL14A YY00A

4J002 BB041 BB061 BB071 BB081 BB101 BE022 BE032 CM012 GT00

4J004 AA05 AB01 DA02 DA03 DB02

4J040 DA151 JA09 JB09

4J100 AA02P AD02P AG04P BA34H CA31 HA33 HC51 JA00