

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年10月8日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/152006 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 220/38 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)  
C08F 290/04 (2006.01) C09J 157/00 (2006.01)  
C08L 55/00 (2006.01) C09J 201/02 (2006.01)  
C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059439
- (22) 国際出願日: 2015年3月26日(26.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-077410 2014年4月4日(04.04.2014) JP
- (71) 出願人: ニッタ株式会社(NITTA CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川4丁目4番26号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山口 聡士(YAMAGUCHI, Satoshi); 〒6391085 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株式会社奈良工場内 Nara (JP). 河原 伸一郎(KAWAHARA, Shinichiro); 〒6391085 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株式会社奈良工場内 Nara (JP). 南地 実(NANCHI, Minoru); 〒6391085 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株式会社奈良工場内 Nara (JP).
- (74) 代理人: 深井 敏和(FUKAI, Toshikazu); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前1丁目7番31号 OMMビル8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SIDE CHAIN CRYSTALLINE POLYMER, THERMOSENSITIVE ADHESIVE AGENT, THERMOSENSITIVE ADHESIVE SHEET, AND THERMOSENSITIVE ADHESIVE TAPE

(54) 発明の名称: 側鎖結晶性ポリマー、感温性粘着剤、感温性粘着シートおよび感温性粘着テープ

(57) Abstract: A side chain crystalline polymer according to the present invention comprises a crystalline macromonomer and a graft copolymer of a non-crystalline monomer. A thermosensitive adhesive agent according to the present invention contains an acrylic pressure-sensitive bonding agent and the side chain crystalline polymer and has decreased adhesive force at temperatures at or above the melting point of the side chain crystalline polymer. A thermosensitive adhesive sheet according to the present invention comprises the thermosensitive adhesive agent. A thermosensitive adhesive tape according to the present invention is provided with a substrate film and an adhesive agent layer that comprises the thermosensitive adhesive agent and that is laminated on at least one surface of the substrate film.

(57) 要約: 本発明の側鎖結晶性ポリマーは、結晶性マクロモノマーおよび非結晶性モノマーのグラフト共重合体からなる。また、本発明の感温性粘着剤は、アクリル系の感圧性接着剤と、前記側鎖結晶性ポリマーとを含有し、前記側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度で粘着力が低下する。本発明の感温性粘着シートは、前記感温性粘着剤からなる。本発明の感温性粘着テープは、基材フィルムと、前記基材フィルムの少なくとも片面に積層された前記感温性粘着剤からなる粘着剤層と、を備える。



WO 2015/152006 A1

## 明 細 書

発明の名称：

側鎖結晶性ポリマー、感温性粘着剤、感温性粘着シートおよび感温性粘着テープ

### 技術分野

[0001] 本発明は、側鎖結晶性ポリマー、感温性粘着剤、感温性粘着シートおよび感温性粘着テープに関する。

### 背景技術

[0002] 感温性粘着剤は、感圧性接着剤および側鎖結晶性ポリマーを含有しており、側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度で粘着力が低下するものである。感温性粘着剤の一使用形態である感温性粘着テープは、電子部品、半導体ウエハ、液晶等の分野において、部品の仮止めに使用されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1に記載されているような従来の側鎖結晶性ポリマーは、ランダム共重合体で構成されている。感温性粘着剤としては、粘着物性に優れるものが望ましい。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-355684号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、粘着物性に優れる感温性粘着剤とすることができる側鎖結晶性ポリマー、それを含有する感温性粘着剤、感温性粘着シートおよび感温性粘着テープを提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明の側鎖結晶性ポリマーは、結晶性マクロモノマーおよび非結晶性モノマーのグラフト共重合体からなる。

本発明の感温性粘着剤は、アクリル系の感圧性接着剤と、前記側鎖結晶性ポリマーとを含有し、前記側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度で粘着力が低下する。

本発明の感温性粘着シートは、前記感温性粘着剤からなる。

本発明の感温性粘着テープは、基材フィルムと、前記基材フィルムの少なくとも片面に積層された前記感温性粘着剤からなる粘着剤層と、を備える。

## 発明の効果

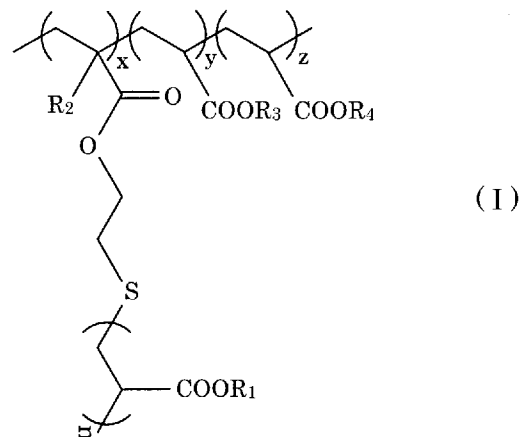
[0006] 本発明によれば、粘着物性に優れるという効果がある。

## 発明を実施するための形態

[0007] [側鎖結晶性ポリマー]

以下、本発明の一実施形態に係る側鎖結晶性ポリマーについて説明する。本実施形態の側鎖結晶性ポリマーは、例えば、下記一般式(1)で表わされるようなグラフト共重合体である。

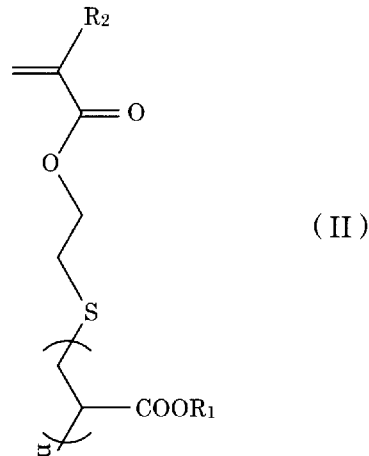
[0008] [化1]



[式中、 $R_1$ は炭素数16以上の直鎖状アルキル基を示す。 $R_2$ は、水素原子またはメチル基を示す。 $R_3$ および $R_4$ は、それぞれ同一または異なる基であって、炭素数1~12のアルキル基を示す。 $n$ は2~80の整数を示す。 $x$ は10~90の整数、 $y$ および $z$ は $y+z=10~90$ となる整数を示す。なお、 $x+y+z=100$ である。]

[0009] また、上述した一般式（I）で表わされる側鎖結晶性ポリマーは、下記一般式（II）で表わされる結晶性マクロモノマーと、非結晶性モノマーとのグラフト共重合体である。

[化2]



[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $n$ は一般式（I）中の $R_1$ 、 $R_2$ および $n$ と同じものである。]

[0010] 本実施形態において、一般式（II）で表わされる結晶性マクロモノマーは、グラフト共重合体の枝部を構成し、グラフト共重合体における結晶性成分として機能する部位である。また、非結晶性モノマーは、グラフト共重合体の幹部（主鎖）を構成し、後述するアクリル系の感圧性接着剤との相溶性成分として機能する部位である。このような結晶性マクロモノマーおよび非結晶性モノマーのグラフト共重合体からなる本実施形態の側鎖結晶性ポリマーをアクリル系の感圧性接着剤に含有させて感温性粘着剤にすると、粘着物性において優れた効果が得られる。この理由としては、以下の理由が推察される。

[0011] 上述した従来の側鎖結晶性ポリマーは、ランダム共重合体で構成されているため、結晶性成分および相溶性成分も共重合体においてランダムに存在しており、各成分が十分に機能し難い状態にあるものと推察される。本実施形態の側鎖結晶性ポリマーは、結晶性成分および相溶性成分が共重合体におい

て別々にまとまって存在していることから、各成分の機能が十分に発揮され、結果として感温性粘着剤としたときに粘着物性において優れた効果を発揮するものと推察される。具体的には、本実施形態の側鎖結晶性ポリマーをアクリル系の感圧性接着剤に含有させて感温性粘着剤にすると、側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度では初期粘着力を十分に保持することができ、かつ融点以上の温度では粘着力を十分に低下させることができる。以下、本実施形態の側鎖結晶性ポリマーの構成について、具体的に説明する。

[0012] 本実施形態の側鎖結晶性ポリマーは、融点を有する。本実施形態の側鎖結晶性ポリマーは、融点未満の温度で結晶化し、かつ融点以上の温度では相転位して流動性を示す。すなわち、本実施形態の側鎖結晶性ポリマーは、温度変化に対応して結晶状態と流動状態とを可逆的に起こす感温性を有する。

[0013] 融点とは、ある平衡プロセスにより、最初は秩序ある配列に整合されていた重合体の特定部分が無秩序状態になる温度であり、示差熱走査熱量計（DSC）によって10℃/分の測定条件で測定して得られる値のことを意味するものとする。

[0014] 本実施形態の側鎖結晶性ポリマーの融点は、特に限定されず、例えば、室温（23℃）よりも高いのが好ましい。融点は、側鎖結晶性ポリマーの組成等を変えることによって調整することができる。

[0015] 本実施形態の側鎖結晶性ポリマーの重量平均分子量は、結晶性マクロモノマーの重量平均分子量よりも大きく、かつ20,000以下であるのが好ましい。重量平均分子量の下限値は、本実施形態の効果が得られる限り、特に限定されないが、500以上であるのが好ましい。重量平均分子量は、側鎖結晶性ポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定し、得られた測定値をポリスチレン換算した値である。

[0016] なお、本実施形態の側鎖結晶性ポリマーの構成は、結晶性マクロモノマーおよび非結晶性モノマーのグラフト共重合体からなる限り、上述した一般式（1）で表されるグラフト重合体の構成に限定されるものではない。また、本実施形態の側鎖結晶性ポリマーは、後述するアクリル系の感圧性接着剤と

組み合わせて使用することなく、単独で使用することもできる。本実施形態の側鎖結晶性ポリマーを単独で使用すると、側鎖結晶性ポリマーの融点未満の温度で粘着力が低下する感温性粘着剤を提供することができる。

[0017] (結晶性マクロモノマー)

結晶性マクロモノマーとは、結晶性を有し、かつ片末端に非結晶性モノマーと重合可能な重合性二重結合を有する高分子量のモノマーのことを意味するものとする。本実施形態における結晶性マクロモノマーは、片末端に(メタ)アクリル酸エステル基を有する上述した一般式(II)で表わされるマクロモノマーである。この(メタ)アクリル酸エステル基中の炭素間不飽和結合が非結晶性モノマーと共重合可能な重合性二重結合である。また、一般式(II)中、炭素数16以上の直鎖状アルキル基を示す $R_1$ が、結晶性部位として機能する。

[0018] 本実施形態における結晶性マクロモノマーの重量平均分子量は、10,000以下であるのが好ましい。重量平均分子量の下限值は、本実施形態の効果が得られる限り、特に限定されないが、400以上であるのが好ましい。重量平均分子量は、結晶性マクロモノマーをGPCで測定し、得られた測定値をポリスチレン換算した値である。

[0019] なお、本実施形態の結晶性マクロモノマーの構成は、所定の直鎖状アルキル基を複数有し、片末端に非結晶性モノマーと重合可能な重合性二重結合を有する高分子量のモノマーである限り、上述した一般式(II)で表される構成に限定されるものではない。

[0020] (非結晶性モノマー)

本実施形態における非結晶性モノマーは、例えば、炭素数1~12のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、極性モノマー、反応性ポリシロキサン化合物、酢酸ビニル、スチレン等が挙げられる。言い換えれば、本実施形態における非結晶性モノマーは、炭素数1~12のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、極性モノマー、反応性ポリシロキサン化合物、酢酸ビニルおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。なお、

(メタ) アクリレートとは、メタクリレートまたはアクリレートのことを意味するものとする。

[0021] 炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を有する (メタ) アクリレートとしては、例えばメチル (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、ヘキシル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよい。また、例示したこれらのうち、温度上昇時の粘着力低下を抑制するうえで、凝集力の高いものが望ましい。具体例を挙げると、メチルアクリレート等が挙げられる。したがって、非結晶性モノマーは、少なくともメチルアクリレートを含むのが好ましい。

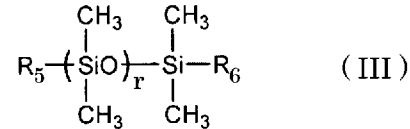
[0022] 極性モノマーとしては、例えば (メタ) アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基を有するエチレン不飽和単量体； 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート等のヒドロキシル基を有するエチレン不飽和単量体等が挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよい。

[0023] 反応性ポリシロキサン化合物とは、反応性を示す官能基を有し、かつ主鎖にシロキサン結合を有するポリシロキサン化合物のことを意味する。反応性を示す官能基としては、例えばビニル基、アリル基、(メタ) アクリル基、(メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリロキシ基等のエチレン性不飽和二重結合を有する基；エポキシ基 (グリシジル基およびエポキシシクロアルキル基を含む)、メルカプト基、カルビノール基、カルボキシル基、シラノール基、フェノール基、アミノ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

[0024] これらの官能基は、主鎖が有する側鎖に導入してもよく、主鎖の両末端または片末端に導入してもよい。すなわち、反応性ポリシロキサン化合物は、導入される官能基の結合位置によって、いわゆる側鎖型、両末端型、片末端型および側鎖両末端型の 4 種類が挙げられ、特に、優れた離型性が得られるうえで片末端型、すなわち片末端反応性ポリシロキサン化合物が好ましい。

[0025] 片末端反応性ポリシロキサン化合物の具体例としては、下記一般式 (III) で表される変性ポリジメチルシロキサン化合物等が挙げられる。

[化3]



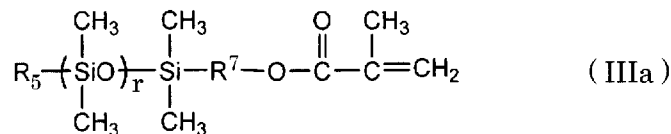
[式中、 $\text{R}_5$ はアルキル基を示す。 $\text{R}_6$ は基： $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}^7$ —または $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}^7$ —(式中、 $\text{R}^7$ はアルキレン基を示す。)を示す。 $r$ は5～200の整数を示す。]

[0026] 一般式 (III) 中、 $\text{R}_5$ が示すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基が挙げられる。

[0027] また、 $\text{R}^7$ が示すアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキレン基等が挙げられる。

[0028] 一般式 (III) で表される変性ポリジメチルシロキサン化合物の具体例としては、下記一般式 (IIIa) で表される化合物等が挙げられる。

[化4]



[式中、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}^7$ および $r$ は、一般式 (III) と同じである。]

[0029] 変性ポリジメチルシロキサン化合物は、市販のものを用いることができ、

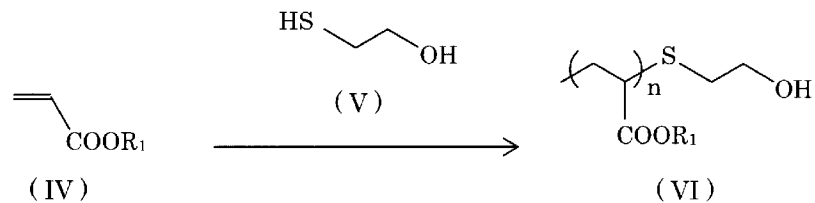
具体例としては、例えばいずれも信越化学工業（株）製の片末端反応性シリコンオイル「X-22-2404」、「X-24-8201」、「X-22-174DX」、「X-22-2426」等が挙げられる。

[0030] [結晶性マクロモノマーの製造方法]

次に、本発明の一実施形態に係る結晶性マクロモノマーの製造方法について、上述した一般式（II）で表わされる結晶性マクロモノマー（以下、「結晶性マクロモノマー（II）」）とすることがある。）を製造する場合を例にとって、詳細に説明する。

[0031] 本実施形態では、以下の反応式に示すように、まず、ヒドロキシル基を有する連鎖移動剤（V）の存在下、結晶性モノマー（IV）および必要によりその他のモノマーをラジカル重合させ、片末端にヒドロキシル基を有するプレポリマー（VI）を得る。次いで、このプレポリマー（VI）のヒドロキシル基に重合性二重結合を有する官能基化剤（VII）を反応させて、結晶性マクロモノマー（II）を得る。

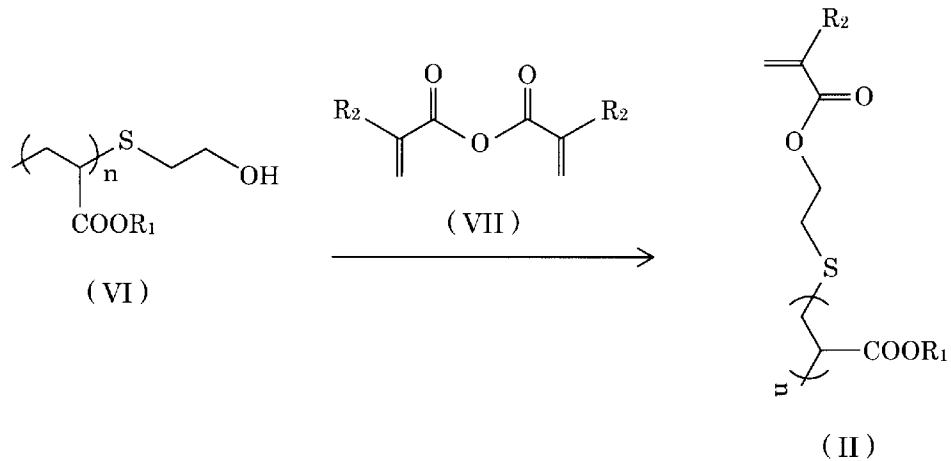
[0032] [化5]



[式中、R<sub>1</sub>およびnは一般式（I）と同じである。]

[0033]

[化6]



[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $n$ は一般式(1)と同じである。]

[0034] 結晶性モノマー(IV)としては、例えば、炭素数16以上、好ましくは炭素数16~50、より好ましくは炭素数16~22の直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。上述した(メタ)アクリレートにおける炭素数16以上の直鎖状アルキル基が、 $R_1$ に相当する。

[0035] その他のモノマーとしては、結晶性モノマー(IV)と共重合可能なものであれば特に限定されず、非結晶性モノマーとの相溶性の観点から非結晶性モノマーとして例示したものと同一のものであるのが好ましい。これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。

[0036] 結晶性モノマー(IV)およびその他のモノマーの重合割合は、特に限定されず、好ましくは結晶性モノマー(IV)90~100重量部と、その他のモノマー0~10重量部である。

[0037] 本実施形態における連鎖移動剤(V)としては、メルカプトエタノールを用いるが、これに限定されるものではない。連鎖移動剤(V)としては、ヒ

ドロキシル基をプレポリマー (VI) に導入できるものであればよく、例えばメルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプトペンタノール、メルカプト1-オクタノール、メルカプトドデカノール、メルカプトシクロペンタノール、メルカプトシクロヘキサノール、メルカプトフェノール等のヒドロキシル基を有するチオール系化合物等を用いることができる。連鎖移動剤 (V) の使用量は、結晶性モノマー (IV) およびその他のモノマーの総量100重量部に対して、通常0.1~25重量部、好ましくは3~15重量部である。

[0038] プレポリマー (VI) の重合反応は、無溶媒で行ってもよいし、重合溶媒中に行ってもよい。重合溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル類；シクロヘキサン等の脂環族炭化水素類；ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。重合溶媒の使用量は、適宜決定すればよい。

[0039] プレポリマー (VI) の重合温度は、通常、20~200℃、好ましくは40~120℃である。重合時間は、通常、1~24時間、好ましくは1~7時間である。反応圧力は特に限定されず、常圧（大気圧）、減圧、加圧のいずれであってもよい。重合反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

[0040] プレポリマー (VI) の重合反応では、重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系高分子重合開始剤；過酸化ベゾイル、ジメチルエチルケトンパーオキシド、ラウリルパーオキシド等の有機過酸化物等が挙げられる。また、重合開始剤としては、市販のものを用いることができ、具体的には、アゾ系高分子重合開始剤としては、いずれも日本ヒドラジン工業（株）製の「ABN-R」、「ABN-V」、「ABN-E」等が挙げられ、有機過酸化物としては、いずれも日油（株）製の「パーテトラA」、「パーヘキシルND」、「パーブチルND」等

が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の使用量は、適宜決定すればよい。

[0041] 本実施形態の官能基化剤 (VII) は、ジ (メタ) アクリル酸無水物である。したがって、本実施形態の結晶性マクロモノマー (II) は、少なくとも炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する (メタ) アクリレートを含む結晶性モノマー (IV) をヒドロキシル基を有する連鎖移動剤 (V) の存在下でラジカル重合させることによって得られる、片末端にヒドロキシル基を有するプレポリマー (VI) に、ジ (メタ) アクリル酸無水物である官能基化剤 (VII) を反応させることによって得られる、側鎖にR<sub>1</sub>で示す炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有し、かつ片末端に非結晶性モノマーと重合可能な重合性二重結合を有するマクロモノマーである。

[0042] なお、本実施形態における官能基化剤 (VII) としては、上述のとおり、ジ (メタ) アクリル酸無水物を用いるが、これに限定されるものではない。すなわち、官能基化剤 (VII) は、プレポリマー (VI) のヒドロキシル基と反応させて、片末端に非結晶性モノマーと重合可能な重合性二重結合を有する結晶性マクロモノマー (II) とすることができればジ (メタ) アクリル酸無水物等の酸無水物に限定されない。

[0043] 官能基化剤 (VII) の使用量は、特に限定されないが、連鎖移動剤 (V) の使用量よりも多いのが好ましく、連鎖移動剤 (V) の使用量に対してモル比で、1.05倍~1.1倍であるのがより好ましい。側鎖結晶性ポリマーを効率よく得るうえで、残留した官能基化剤 (VII) は水等と反応させて除去するのがよい。

[0044] プレポリマー (VI) を結晶性マクロモノマー (II) とする反応は、溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、プレポリマー (VI) の重合溶媒として例示したものと同一ものが挙げられる。重合溶媒の使用量は、適宜決定すればよい。

[0045] プレポリマー (VI) を結晶性マクロモノマー (II) とする反応温度は、通常、50~150℃、好ましくは50~130℃である。反応時間は、通常

、10分～8時間、好ましくは30分～4時間である。反応圧力は特に限定されず、常圧（大気圧）、減圧、加圧のいずれであってもよい。

[0046] プレポリマー（VI）を結晶性マクロモノマー（II）とする反応では、重合禁止剤を使用してもよい。また、重合禁止剤の使用に代えて、混合空気をバブリングしてもよいし、これらを併用してもよい。

なお、結晶性マクロモノマー（II）の製造方法は、結晶性マクロモノマー（II）が得られる限り、上述した反応式に限定されるものではない。

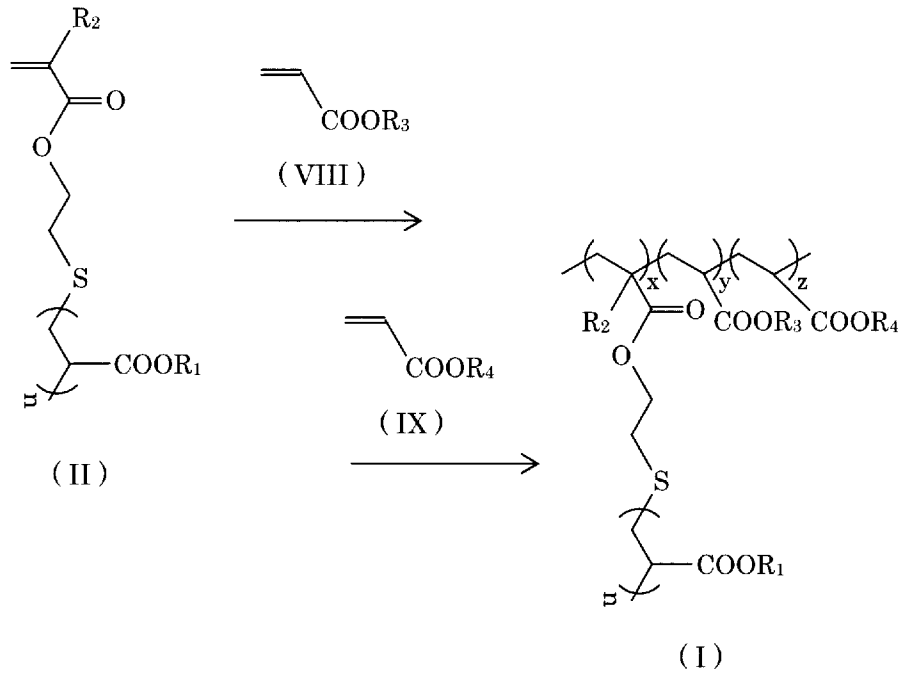
[0047] [側鎖結晶性ポリマーの製造方法]

次に、本発明の一実施形態に係る側鎖結晶性ポリマーの製造方法について、上述した一般式（1）で表わされる側鎖結晶性ポリマー（以下、「側鎖結晶性ポリマー（1）」）とすることがある。）を製造する場合を例にとって、詳細に説明する。

[0048] 本実施形態では、以下の反応式に示すように、上述した結晶性マクロモノマー（II）を非結晶性モノマー（VIII, IX）とともに共重合するマクロモノマー法によって、側鎖結晶性ポリマー（1）を得る。このマクロモノマー法によれば、非結晶性モノマー（VIII, IX）の共重合体（幹部）中に結晶性マクロモノマー（II）が重合性二重結合を介して共重合して、結晶性マクロモノマー（II）の残基が枝部を形成する。その結果、グラフト共重合体である側鎖結晶性ポリマー（1）を効率よく得ることができる。また、枝部を形成する重合体の均質化をはかりやすく、枝部の分子量を制御しやすい。なお、本実施形態の非結晶性モノマー（VIII, IX）は、炭素数1～12のアルキル基を有する（メタ）アクリレートであるが、これに限定されるものではない。

[0049]

[化7]



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、x、y、zおよびnは一般式(1)と同じである。]

[0050] 結晶性マクロモノマー(II)の重合割合としては、10~90重量部であるのが好ましく、20~80重量部であるのがより好ましい。非結晶性モノマー(VIII, IX)の重合割合としては、10~90重量部であるのが好ましく、20~80重量部であるのがより好ましい。

[0051] グラフト共重合体の重合反応は、無溶媒で行ってもよいし、重合溶媒中で行ってもよい。重合溶媒としては、特に限定されず、プレポリマー(VI)の重合溶媒として例示したものと同一ものが挙げられる。重合溶媒の使用量は、適宜決定すればよい。

[0052] グラフト共重合体の重合反応では、グラフト共重合体の分子量分布を調整するために、連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤としては、特に限定されず、例えば、ドデカンチオール、チオグリコール酸、チオ酢酸、メルカプトエタノール等の硫黄含有化合物；亜リン酸、亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸化合物；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸化合物；メ

チルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。連鎖移動剤の使用量は、適宜決定すればよい。

[0053] グラフト共重合体の重合温度は、通常、20～200℃、好ましくは40～120℃である。重合時間は、通常、1～24時間、好ましくは1～7時間である。反応圧力は特に限定されず、常圧（大気圧）、減圧、加圧のいずれであってもよい。重合反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

[0054] グラフト共重合体の重合反応では、重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤としては、特に限定されず、プレポリマー（VI）の重合開始剤として例示したものと同一ものが挙げられる。重合開始剤の使用量は、適宜決定すればよい。

なお、側鎖結晶性ポリマー（I）の製造方法は、側鎖結晶性ポリマー（I）が得られる限り、上述した反応式に限定されるものではない。

[0055] [感温性粘着剤]

本発明の一実施形態に係る感温性粘着剤は、アクリル系の感圧性接着剤および上述した側鎖結晶性ポリマーを含有する。感温性粘着剤とは、温度変化に対応して粘着力が変化する粘着剤を意味する。

[0056] 本実施形態の感温性粘着剤は、予め設定されたスイッチング温度以上、すなわち側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度で側鎖結晶性ポリマーが流動性を示した際に粘着力が低下する割合で、側鎖結晶性ポリマーを含有する。したがって、本実施形態の感温性粘着剤を側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度に加熱すれば、側鎖結晶性ポリマーが流動性を示すことによって感圧性接着剤の粘着性が阻害され、これにより粘着力が低下するので、被貼着部材を簡単に取り外すことができる。

[0057] 側鎖結晶性ポリマーは、アクリル系の感圧性接着剤100重量部に対して、0.1～50重量部の割合で配合されているのが好ましいが、これに限定されるものではない。すなわち、側鎖結晶性ポリマーは、感温性粘着剤の初

期粘着力が0 N / 25 mmよりも高くなる限り、例示した配合に限定されるものではなく、所望の割合で配合させることができる。

[0058] 本実施形態の感温性粘着剤は、上述した側鎖結晶性ポリマーの幹部と相溶性を有するアクリル系の感圧性接着剤を含有するため、透明性が高い。アクリル系の感圧性接着剤を構成するモノマーとしては、例えばエチルヘキシル（メタ）アクリレート、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）アクリレート等の炭素数1～12のアルキル基を有する（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。例示したこれらのモノマーは、1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0059] アクリル系の感圧性接着剤の重量平均分子量は、25万～150万であるのがよい。重量平均分子量があまり小さいと、被貼着部材を取り外す際には、粘着剤が被貼着部材上に残る、いわゆる糊残りが多くなるおそれがある。また、重量平均分子量があまり大きいと、粘着剤の凝集力が高くなりすぎて粘着力が低くなるおそれがある。重量平均分子量は、アクリル系の感圧性接着剤をGPCで測定し、得られた測定値をポリスチレン換算した値である。

[0060] 感温性粘着剤の製造方法としては、特に限定されるものではない。具体例を挙げると、まず、側鎖結晶性ポリマーを溶剤で調整して共重合体溶液を得る。次いで、アクリル系の感圧性接着剤を構成するモノマーを重合させてアクリル系の感圧性接着剤を得る。そして、共重合体溶液および感圧性接着剤を混合して粘着剤溶液を得、得られた粘着剤溶液を乾燥させればよい。

[0061] アクリル系の感圧性接着剤を構成するモノマーの重合方法としては、特に限定されるものではなく、例えば溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が採用可能である。例えば溶液重合法を採用する場合には、アクリル系の感圧性接着剤を構成するモノマーを溶剤に混合し、40～90℃程度で2～10時間程度攪拌することによって重合させることができる。溶剤

としては、公知のものを用いることができる。

[0062] 〔感温性粘着シート〕

上述した本実施形態の感温性粘着剤は、例えば基材レスの感温性粘着シートとして使用することができる。シートとは、シート状のみに限定されるものではなく、本実施形態の効果を損なわない限りにおいて、シート状ないしフィルム状をも含む概念である。感温性粘着シートの厚さは、1～500 $\mu$ m、好ましくは5～300 $\mu$ mであるのがよい。感温性粘着シートの表面には、離型フィルムを積層するのが好ましい。離型フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート等からなるフィルムの表面に、シリコーン等の離型剤を塗布したもの等が挙げられる。

[0063] 〔感温性粘着テープ〕

本実施形態の感温性粘着剤は、上述した基材レスの形態の他、例えばテープ状の形態で使用することもできる。本発明の一実施形態に係る感温性粘着テープは、基材フィルムと、この基材フィルムの少なくとも片面に積層された上述した感温性粘着剤からなる粘着剤層とを備える。すなわち、本実施形態の感温性粘着テープの構成は、基材フィルムと、この基材フィルムの片面に積層された粘着剤層とからなる2層構造；または基材フィルムと、この基材フィルムの両面に積層された粘着剤層とからなる3層構造である。

[0064] 基材フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンポリプロピレン共重合体、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムが挙げられる。

[0065] 基材フィルムは、単層体または複層体からなるものであってもよく、厚さは、通常、5～500 $\mu$ m程度である。基材フィルムの表面には、粘着剤層に対する密着性を向上させるため、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、ブラスト処理、ケミカルエッチング処理、プライマー処理等の表面処理が施されていてよい。

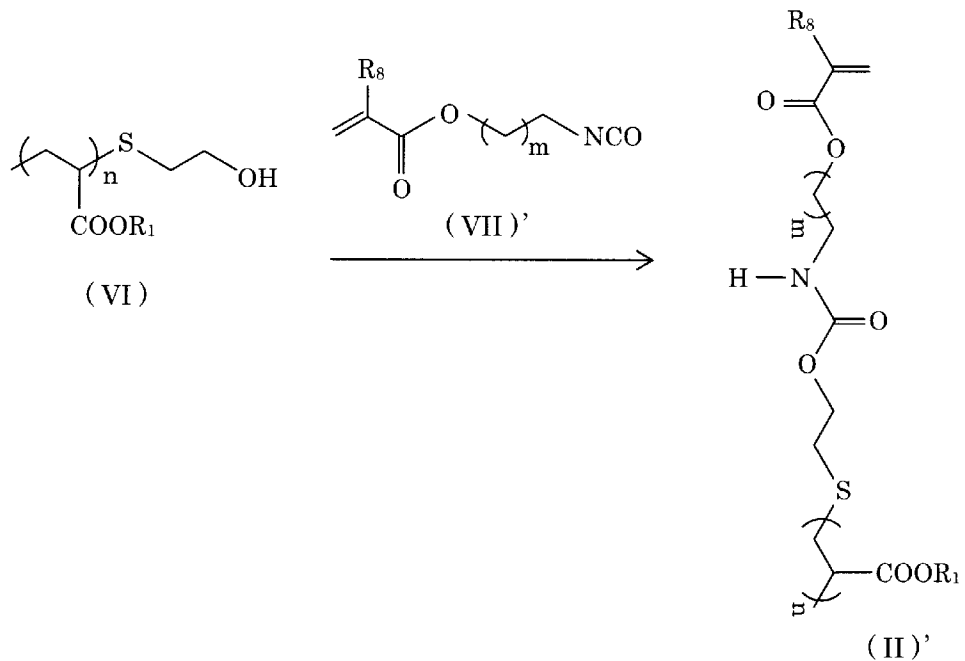
- [0066] 粘着剤層の厚さは1～500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～300 $\mu\text{m}$ であるのがよい。
- [0067] 本実施形態の感温性粘着テープが3層構成である場合、片面の粘着剤層と、他面の粘着剤層とは、厚さ、組成は、同じであってもよいし、異なってもよい。
- [0068] また、本実施形態の感温性粘着テープが3層構成である場合、片面の粘着剤層が上述した感温性粘着剤からなる限り、他面の粘着剤層は特に限定されない。それゆえ、他面の粘着剤層を、例えば、感圧性接着剤からなる粘着剤層で構成することもできる。感圧性接着剤は、粘着性を有するポリマーであり、例えば天然ゴム接着剤、合成ゴム接着剤、スチレン／ブタジエンラテックスベース接着剤、アクリル系接着剤等が挙げられる。
- [0069] 本実施形態の感温性粘着テープの製造方法としては、例えば、上述した感温性粘着剤を溶剤に加えた塗布液を、基材フィルムの表面に塗布して乾燥させればよい。塗布は、一般的にナイフコーター、ロールコーター、カレンダーコーター、コンマコーター等により行うことができる。また、塗工厚みや塗布液の粘度によっては、グラビアコーター、ロッドコーター等により行うこともできる。粘着剤層の表面には、感温性粘着シートと同様に、離型フィルムを積層するのが好ましい。
- [0070] 上述した感温性粘着剤、感温性粘着シートおよび感温性粘着テープには、例えば架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を添加することができる。また、感温性粘着剤、感温性粘着シートおよび感温性粘着テープの用途としては、易剥離性が要求される分野に好適に使用することができる。感温性粘着剤、感温性粘着シートおよび感温性粘着テープの被貼着部材としては、例えば液晶タッチパネルにおけるタッチパネル本体および液晶カバーの他、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）、電卓、パソコン等に内蔵されている電子部品、液晶パネルにおけるバックライトおよびパネル部等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0071] 以上、本発明に係る好ましい実施形態について例示したが、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意のものとすることができることは言うまでもない。

[0072] 例えば、上述の実施形態では、官能基化剤 (VII) としてジ (メタ) アクリル酸無水物を用いる場合を例にとって説明したが、これに代えて、イソシアナト基を有する (メタ) アクリレート (VII)' として用いることができる。

[0073] 官能基化剤 (VII)' を用いると、以下の反応式に示すように、一般式 (II)' で表わされる結晶性マクロモノマー (以下、「結晶性マクロモノマー (II)' 」) と言うことができる。) を得ることができる。

[化8]



[式中、 $R_1$ および $n$ は一般式 (I) と同じである。 $R_8$ は、水素原子またはメチル基を示す。 $m$ は1~9の整数を示す。]

[0074] 結晶性マクロモノマー (II)' は、少なくとも炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する (メタ) アクリレートを含む結晶性モノマー (IV) をヒドロキシル基を有する連鎖移動剤 (V) の存在下でラジカル重合させることに

よって得られる、片末端にヒドロキシル基を有するプレポリマー (VI) に、イソシアナト基を有する (メタ) アクリレートである官能基化剤 (VII) ' を反応させることによって得られる、側鎖に R<sub>1</sub> で示す炭素数 16 以上の直鎖状アルキル基を有し、かつ片末端に非結晶性モノマーと重合可能な重合性二重結合を有するマクロモノマーである。

[0075] 官能基化剤 (VII) ' として用いるイソシアナト基を有する (メタ) アクリレートとしては、例えば 2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。また、イソシアナト基を有する (メタ) アクリレートは、市販のものを用いることができ、具体例としては、例えばいずれも昭和電工 (株) 製の「カレンズ A O I」、「カレンズ M O I」等が挙げられる。

[0076] イソシアナト基を有する (メタ) アクリレートの使用量は、上述したヒドロキシル基を有する連鎖移動剤 (V) の使用量に対してモル比で 1.0~2.0 倍であるのが好ましい。言い換えれば、イソシアナト基を有する (メタ) アクリレートとヒドロキシル基を有する連鎖移動剤 (V) とのモル比 (イソシアナト基を有する (メタ) アクリレート / ヒドロキシル基を有する連鎖移動剤) が、1.0~2.0 であるのが好ましい。これにより、プレポリマー (VI) とイソシアナト基を有する (メタ) アクリレートとの反応率を向上させることができる。また、得られた結晶性マクロモノマー (II) ' を用いて側鎖結晶性ポリマーを製造し、感温性粘着剤に含有させると、粘着物性が向上する傾向にある。プレポリマー (VI) とイソシアナト基を有する (メタ) アクリレートとの反応率を向上させる観点からは、上述したモル比 (イソシアナト基を有する (メタ) アクリレート / ヒドロキシル基を有する連鎖移動剤) は、1.2~2.0 であるのがより好ましく、1.5~2.0 であるのがさらに好ましい。

[0077] プレポリマー (VI) とイソシアナト基を有する (メタ) アクリレートとの反応速度を速めるために、触媒を使用してもよい。触媒の使用量は、プレポリマー (VI) およびイソシアナト基を有する (メタ) アクリレートの合計 100 重量部に対して、10 重量部以下であるのが好ましい。これにより、塗

布液のポットライフ（可使時間）を維持しつつ、上述の反応速度を速めることができる。

[0078] 触媒としては、例えばジラウリン酸ジブチルスズ等の有機スズ化合物、ピスマス系触媒、カリウム系触媒等の有機金属化合物等が挙げられる。また、触媒は、市販のものを用いることができ、具体例としては、例えばいずれも日本化学産業（株）製の「プキャット25」、「プキャットB7」、「プキャット15G」等が挙げられる。

[0079] 以下、合成例および実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の合成例および実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の説明で「部」は重量部を意味する。

[0080] [合成例1：感圧性接着剤]

エチルヘキシルアクリレート52部、メチルアクリレート40部、ヒドロキシエチルアクリレート8部、および重合開始剤として日油（株）製の「パーブチルND」0.2部をトルエン200部に加え、60℃で5時間攪拌して、これらのモノマーを重合させた。得られた共重合体の重量平均分子量は46万であった。

[0081] [合成例2：側鎖結晶性ポリマー]

（プレポリマー）

まず、結晶性モノマーとしてベヘニルアクリレート39.2部、ステアリルアクリレート35.3部、その他のモノマーとしてアクリル酸3.9部、連鎖移動剤としてメルカプトエタノール4.7部、重合溶媒としてトルエン122部をビーカーに投入し、オイルバスにて液温を90℃にして、30分間窒素バブリングした。次いで、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.78部を、トルエン30部に溶解してビーカーに投入した。そして、窒素バブリングを行いつつ液温90℃で4時間攪拌後、オイルバス温度を120℃に上げて2時間攪拌してプレポリマーを含む溶液を得た。

[0082] （結晶性マクロモノマー）

プレポリマーを含む溶液の液温を90℃に下げて混合空気でバブリングしながら、官能基化剤としてジアクリル酸無水物10.3部を加えて1時間攪拌した後、水を2.4部加えてさらに20分間攪拌した。次いで、ビーカーにディーンスタークを取り付け、オイルバス温度を120℃にして1時間攪拌した。そして、ディーンスタークに溜まった水およびトルエンを反応系内から排除した後、ディーンスタークをビーカーから取り外し、ビーカー内に収容された溶液状態の共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：3,900

融点：55℃

[0083] (側鎖結晶性ポリマー)

次いで、液温を70℃に下げて、非結晶性モノマーとしてメチルアクリレート19.6部、連鎖移動剤として1-ドデカンチオール5.9部を投入した後、30分間窒素バブリングした。そして、重合開始剤として日油(株)製の「パーブチルND」1.96部を重合溶媒としてのトルエン30部に溶解して投入し、液温70℃で4時間攪拌後、液温を90℃に上げて2時間攪拌して共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：5,540

融点：52℃

[0084] [比較合成例：側鎖結晶性ポリマー]

ベヘニルアクリレート40部、ステアリルアクリレート35部、メチルアクリレート20部、アクリル酸5部、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン6部、および重合開始剤として日油(株)製の「パーヘキシルPV」1.0部をトルエン100部に加え、80℃で5時間攪拌して、これらのモノマーを重合させた。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：7,840

融点：48℃

[0085] 上述した合成例1，2および比較合成例において、重量平均分子量は、共重合体をGPCで測定し、得られた測定値をポリスチレン換算した値である。融点は、DSCを用いて10℃/分の測定条件で測定した値である。

[0086] [実施例1および比較例]

上述した合成例2および比較合成例で得た側鎖結晶性ポリマー、並びに合成例1で得た感圧性接着剤を用いて感温性粘着テープを作製し、180°剥離強度を評価した。感温性粘着テープの作製手順および評価方法を以下に示すとともに、その結果を表1に示す。

[0087] (感温性粘着テープの作製)

まず、合成例1で得た感圧性接着剤の共重合体溶液100部に対し、合成例2または比較合成例で得た側鎖結晶性ポリマーを固形分換算で3部、およびイソシアネート系架橋剤を0.1部添加して粘着剤溶液を得た。次いで、得られた粘着剤溶液を厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に塗布し、100℃で10分間加熱して架橋反応させ、厚さ40μmの粘着剤層が形成された感温性粘着テープを作製した。そして、合成例2で得た側鎖結晶性ポリマーを使用した感温性粘着テープを実施例1、比較合成例で得た側鎖結晶性ポリマーを使用した感温性粘着テープを比較例として評価した。

[0088] (180°剥離強度の評価)

得られた感温性粘着テープについて、初期温度、(側鎖結晶性ポリマーの融点(以下、「 $T_m$ 」と言うことがある。)-10)℃および( $T_m+10$ )℃の各雰囲気温度におけるステンレス鋼板に対する180°剥離強度をJIS Z0237に準拠して測定した。具体的には、感温性粘着テープを雰囲気温度23℃でステンレス鋼板に貼着し、雰囲気温度を測定温度に調整した後、感温性粘着テープをロードセルにて300mm/分の速度で180°剥離した。なお、初期温度とは23℃である。

[0089] 初期温度における180°剥離強度の測定値から粘着物性を以下の基準で

評価した。

○ : 5 N / 25 mm 以上

× : 5 N / 25 mm 未満

[0090] (T<sub>m</sub> - 10) °C における 180° 剥離強度の測定値から粘着物性を以下の基準で評価した。なお、保持率は、式： [ (T<sub>m</sub> - 10) °C の剥離強度 / 初期温度の剥離強度 ] × 100 から算出した値である。

○ : 3 N / 25 mm 以上かつ保持率 70% 以上

× : 3 N / 25 mm 未満または保持率 70% 未満

[0091] (T<sub>m</sub> + 10) °C における 180° 剥離強度の測定値から粘着物性を以下の基準で評価した。なお、低下率は、式： { [ (T<sub>m</sub> - 10) °C の剥離強度 - (T<sub>m</sub> + 10) °C の剥離強度 ] / (T<sub>m</sub> - 10) °C の剥離強度 } × 100 から算出した値である。

○ : 0.5 N / 25 mm 以下かつ低下率 80% 以上

× : 0.5 N / 25 mm を超えるか、または低下率 80% 未満

[0092]

[表1]

感温性粘着テープの180°剥離強度							
初期温度 ※1		(Tm-10)°C ※2			(Tm+10)°C		
剥離強度 (N/25mm)	評価	剥離強度 (N/25mm)	保持率 ※3 (%)	評価	剥離強度 (N/25mm)	低下率 ※4 (%)	評価
実施例1	5.8	4.2	72.4	○	0.47	88.8	○
比較例	5.3	2.3	43.3	x	0.43	81.3	○

※1 初期温度とは 23 °Cである。  
 ※2 実施例で使用した側鎖結晶性ポリマーの融点(Tm)は 52 °Cである。  
 比較例で使用した側鎖結晶性ポリマーの融点(Tm)は 48 °Cである。  
 ※3  $[(Tm-10)°Cの剥離強度 / 初期温度の剥離強度] \times 100$   
 ※4  $[(Tm-10)°Cの剥離強度 - (Tm+10)°Cの剥離強度] / (Tm-10)°Cの剥離強度 \times 100$

[0093] 表1から明らかなように、実施例1は比較例よりも保持率に優れ、かつ低下率も高い結果を示した。この結果より、実施例1は、融点未満の温度では初期粘着力（初期温度における180°剥離強度）を十分に保持することができ、かつ融点以上の温度では粘着力を十分に低下できているのがわかる。

[0094] [合成例3：側鎖結晶性ポリマー]

(プレポリマー)

まず、結晶性モノマーとしてベヘニルアクリレート 24.5部、ステアリン酸アクリレート 22.1部、その他のモノマーとしてアクリル酸 2.5部、連鎖移動剤としてメルカプトエタノール 5.9部、重合溶媒としてトルエン 122部をビーカーに投入し、オイルバスにて液温を 80℃にして、30分間窒素バブリングした。次いで、重合開始剤として AIBN 0.49部を、トルエン 30部に溶解してビーカーに投入した。そして、窒素バブリングを行いつつ液温 80℃で 3時間攪拌後、オイルバス温度を 100℃に上げて 2時間攪拌してプレポリマーを含む溶液を得た。

[0095] (結晶性マクロモノマー)

プレポリマーを含む溶液の液温を 80℃に下げて混合空気でバブリングしながら、官能基化剤として昭和電工(株)製の 2-イソシアナトエチルアクリレート「カレンズ AO1」 21.3部、および固形分換算でプレポリマーおよび 2-イソシアナトエチルアクリレートの合計 100部に対してジラウリン酸ジブチルスズ 1部を加えて 1時間攪拌し、ビーカー内に収容された溶液状態の共重合体を得た。

[0096] 2-イソシアナトエチルアクリレートとメルカプトエタノールとのモル比(2-イソシアナトエチルアクリレート/メルカプトエタノール)は、2である。また、得られた共重合体の重量平均分子量および融点、並びに<sup>1</sup>H-NMRから推定されるプレポリマーと 2-イソシアナトエチルアクリレートとの反応率は、以下のとおりである。

重量平均分子量：4,200

融点：58℃

反応率：100%

[0097] (側鎖結晶性ポリマー)

次いで、液温を 80℃に下げて、非結晶性モノマーとしてメチルアクリレート 49部、連鎖移動剤として 1-ドデカンチオール 11.8部を投入した後、30分間窒素バブリングした。そして、重合開始剤として日油(株)製

の「パーブチルND」 1. 37部を重合溶媒としてのトルエン30部に溶解して投入し、液温80℃で3時間攪拌後、液温を100℃に上げて2時間攪拌して共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：9,000

融点：54℃

[0098] [合成例4：側鎖結晶性ポリマー]

(プレポリマーおよび結晶性マクロモノマー)

まず、上述した合成例3と同様にしてプレポリマーを含む溶液を得た。次いで、官能基化剤である昭和電工(株)製の2-イソシアナトエチルアクリレート「カレンズAO1」の添加量を21.3部に代えて16.0部にした以外は、上述した合成例3と同様にしてビーカー内に収容された溶液状態の共重合体を得た。

[0099] 2-イソシアナトエチルアクリレートとメルカプトエタノールとのモル比(2-イソシアナトエチルアクリレート/メルカプトエタノール)は、1.5である。また、得られた共重合体の重量平均分子量および融点、並びに<sup>1</sup>H-NMRから推定されるプレポリマーと2-イソシアナトエチルアクリレートとの反応率は、以下のとおりである。

重量平均分子量：4,100

融点：57℃

反応率：100%

[0100] (側鎖結晶性ポリマー)

得られた共重合体を用いた以外は、上述した合成例3と同様にして非結晶性モノマーとしてのメチルアクリレートを投入して共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：8,900

融点：54℃

[0101] [合成例5：側鎖結晶性ポリマー]

(プレポリマーおよび結晶性マクロモノマー)

まず、上述した合成例3と同様にしてプレポリマーを含む溶液を得た。次いで、官能基化剤である昭和電工(株)製の2-イソシアナトエチルアクリレート「カレンズA01」の添加量を21.3部に代えて12.8部にした以外は、上述した合成例3と同様にしてビーカー内に収容された溶液状態の共重合体を得た。

[0102] 2-イソシアナトエチルアクリレートとメルカプトエタノールとのモル比(2-イソシアナトエチルアクリレート/メルカプトエタノール)は、1.2である。また、得られた共重合体の重量平均分子量および融点、並びに<sup>1</sup>H-NMRから推定されるプレポリマーと2-イソシアナトエチルアクリレートとの反応率は、以下のとおりである。

重量平均分子量：4,000

融点：57℃

反応率：72%

[0103] (側鎖結晶性ポリマー)

得られた共重合体を用いた以外は、上述した合成例3と同様にして非結晶性モノマーとしてのメチルアクリレートを投入して共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：8,500

融点：55℃

[0104] [合成例6：側鎖結晶性ポリマー]

(プレポリマーおよび結晶性マクロモノマー)

まず、上述した合成例3と同様にしてプレポリマーを含む溶液を得た。次いで、官能基化剤である昭和電工(株)製の2-イソシアナトエチルアクリレート「カレンズA01」の添加量を21.3部に代えて10.7部にした以外は、上述した合成例3と同様にしてビーカー内に収容された溶液状態の共重合体を得た。

[0105] 2-イソシアナトエチルアクリレートとメルカプトエタノールとのモル比

(2-イソシアナトエチルアクリレート／メルカプトエタノール) は、1である。また、得られた共重合体の重量平均分子量および融点、並びに<sup>1</sup>H-NMRから推定されるプレポリマーと2-イソシアナトエチルアクリレートとの反応率は、以下のとおりである。

重量平均分子量：4, 100

融点：57℃

反応率：56%

[0106] (側鎖結晶性ポリマー)

得られた共重合体を用いた以外は、上述した合成例3と同様にして非結晶性モノマーとしてのメチルアクリレート投入して共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：7, 500

融点：57℃

[0107] [合成例7：側鎖結晶性ポリマー]

(プレポリマー)

まず、結晶性モノマーとしてベヘニルアクリレート24.5部、ステアリルアクリレート22.1部、その他のモノマーとしてアクリル酸2.5部、連鎖移動剤としてメルカプトエタノール5.9部、重合溶媒としてトルエン122部をビーカーに投入し、オイルバスにて液温を90℃にして、30分間窒素バブリングした。次いで、重合開始剤としてAIBN0.49部を、トルエン30部に溶解してビーカーに投入した。そして、窒素バブリングを行いつつ液温90℃で4時間攪拌後、オイルバス温度を120℃に上げて2時間攪拌してプレポリマーを含む溶液を得た。

[0108] (結晶性マクロモノマー)

プレポリマーを含む溶液の液温を90℃に下げて混合空気バブリングしながら、官能基化剤としてジアクリル酸無水物12.9部を加えて1時間攪拌した後、水を1.5部加えてさらに20分間攪拌した。ジアクリル酸無水物とメルカプトエタノールとのモル比(ジアクリル酸無水物／メルカプトエ

タノール) は、1. 1である。

[0109] 次いで、ビーカーにディーンスタークを取り付け、オイルバス温度を120℃にして1時間攪拌した。そして、ディーンスタークに溜まった水およびトルエンを反応系内から排除した後、ディーンスタークをビーカーから取り外し、ビーカー内に收容された溶液状態の共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点、並びに<sup>1</sup>H-NMRから推定されるプレポリマーと官能基化剤の反応率は、以下のとおりである。

重量平均分子量：3, 900

融点：55℃

反応率：10%

[0110] (側鎖結晶性ポリマー)

次いで、液温を60℃に下げて、非結晶性モノマーとしてメチルアクリレート49部、連鎖移動剤として1-ドデカンチオール11.8部を投入した後、30分間窒素バブリングした。そして、重合開始剤として日油(株)製の「パーブチルND」1.37部を重合溶媒としてのトルエン30部に溶解して投入し、液温60℃で4時間攪拌後、液温を90℃に上げて2時間攪拌して共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量および融点は、以下のとおりである。

重量平均分子量：5, 540

融点：52℃

[0111] [実施例2～6]

上述した合成例3～7で得た側鎖結晶性ポリマーを用いた以外は、上述した実施例1と同様にして合成例1で得た感圧性接着剤を用いて感温性粘着テープを作製した。そして、作製した感温性粘着テープを用いた以外は、上述した実施例1と同様にして180°剥離強度を評価した。その結果を表2に示す。

[0112]

[表2]

		感温性粘着テープの180° 剥離強度							
		初期温度 ※1		(Tm-10)°C ※2			(Tm+10)°C		
側鎖結晶性 ポリマー		剥離強度 (N/25mm)	評価	剥離強度 (N/25mm)	保持率 ※3 (%)	評価	剥離強度 (N/25mm)	低下率 ※4 (%)	評価
		実施例2	合成例3	6.5	○	4.6	70.7	○	0.12
実施例3	合成例4	6.2	○	4.7	75.8	○	0.10	97.8	○
実施例4	合成例5	5.5	○	4.2	76.3	○	0.03	99.2	○
実施例5	合成例6	5.1	○	4.1	80.4	○	0.02	99.5	○
実施例6	合成例7	5.8	○	4.2	72.4	○	0.47	88.8	○

※1 初期温度とは 23 °Cである。

※2 実施例2で使用した側鎖結晶性ポリマーの融点(Tm)は54°Cである。  
 実施例3で使用した側鎖結晶性ポリマーの融点(Tm)は54°Cである。  
 実施例4で使用した側鎖結晶性ポリマーの融点(Tm)は55°Cである。  
 実施例5で使用した側鎖結晶性ポリマーの融点(Tm)は57°Cである。  
 実施例6で使用した側鎖結晶性ポリマーの融点(Tm)は52°Cである。

※3  $[(Tm-10)°Cの剥離強度 / 初期温度の剥離強度] \times 100$

※4  $[(Tm-10)°Cの剥離強度 - (Tm+10)°Cの剥離強度] / [(Tm-10)°Cの剥離強度] \times 100$

[0113] 表2から明らかなように、実施例2～6はいずれも、保持率に優れ、かつ低下率も高い結果を示した。

## 請求の範囲

- [請求項1] 結晶性マクロモノマーおよび非結晶性モノマーのグラフト共重合体からなる、側鎖結晶性ポリマー。
- [請求項2] 前記結晶性マクロモノマーは、少なくとも炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとヒドロキシル基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル重合させることによって得られる、片末端にヒドロキシル基を有するプレポリマーに、ジ（メタ）アクリル酸無水物またはイソシアナト基を有する（メタ）アクリレートを反応させることによって得られる、側鎖に前記炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有し、かつ片末端に前記非結晶性モノマーと重合可能な重合性二重結合を有するマクロモノマーである、請求項1に記載の側鎖結晶性ポリマー。
- [請求項3] 前記結晶性マクロモノマーは、少なくとも炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとヒドロキシル基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル重合させることによって得られる、片末端にヒドロキシル基を有するプレポリマーに、イソシアナト基を有する（メタ）アクリレートを反応させることによって得られる、側鎖に前記炭素数16以上の直鎖状アルキル基を有し、かつ片末端に前記非結晶性モノマーと重合可能な重合性二重結合を有するマクロモノマーであり、
- 前記イソシアナト基を有する（メタ）アクリレートと前記ヒドロキシル基を有する連鎖移動剤とのモル比（イソシアナト基を有する（メタ）アクリレート／ヒドロキシル基を有する連鎖移動剤）が、1.0～2.0である、請求項1に記載の側鎖結晶性ポリマー。
- [請求項4] 前記イソシアナト基を有する（メタ）アクリレートが、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートである、請求項2または3に記載の側鎖結晶性ポリマー。
- [請求項5] 前記結晶性マクロモノマーの重量平均分子量が、10,000以下

である、請求項 1～4 のいずれかに記載の側鎖結晶性ポリマー。

[請求項6] 前記非結晶性モノマーは、炭素数 1～12 のアルキル基を有する（メタ）アクリレート、極性モノマー、反応性ポリシロキサン化合物、酢酸ビニルおよびスチレンから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～5 のいずれかに記載の側鎖結晶性ポリマー。

[請求項7] 前記非結晶性モノマーは、炭素数 1～12 のアルキル基を有する（メタ）アクリレートである、請求項 1～5 のいずれかに記載の側鎖結晶性ポリマー。

[請求項8] 前記非結晶性モノマーは、少なくともメチルアクリレートを含む、請求項 1～5 のいずれかに記載の側鎖結晶性ポリマー。

[請求項9] 重量平均分子量が、前記結晶性マクロモノマーの重量平均分子量よりも大きく、かつ 20,000 以下である、請求項 1～8 のいずれかに記載の側鎖結晶性ポリマー。

[請求項10] アクリル系の感圧性接着剤と、請求項 1～9 のいずれかに記載の側鎖結晶性ポリマーとを含有し、前記側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度で粘着力が低下する、感温性粘着剤。

[請求項11] 請求項 10 に記載の感温性粘着剤からなる、感温性粘着シート。

[請求項12] 基材フィルムと、前記基材フィルムの少なくとも片面に積層された請求項 10 に記載の感温性粘着剤からなる粘着剤層と、を備える、感温性粘着テープ。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/059439

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C08F220/38(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i, C08L55/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, C09J157/00(2006.01)i, C09J201/02(2006.01)i*  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*C08F220/38, C08F290/04, C08L55/00, C09J7/02, C09J133/00, C09J157/00, C09J201/02*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-221831 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claim 1; paragraphs [0068] to [0083], [0090], [0148] to [0152], [0168] to [0182] (Family: none)	1-9 10-12
X A	JP 2001-158811 A (Daikin Industries, Ltd.), 12 June 2001 (12.06.2001), claim 1; paragraphs [0051], [0072] to [0087] & US 6693144 B1 & WO 2001/040373 A1 & EP 1251150 A1 & EP 1475410 A2 & CA 2392952 A & KR 10-2007-0086388 A	1-7, 9 8, 10-12
A	JP 2011-037944 A (Nitta Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0038] to [0052] (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 June 2015 (16.06.15)	Date of mailing of the international search report 23 June 2015 (23.06.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/059439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-046654 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraphs [0057], [0058] (Family: none)	1-12

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F220/38(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i, C08L55/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, C09J157/00(2006.01)i, C09J201/02(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F220/38, C08F290/04, C08L55/00, C09J7/02, C09J133/00, C09J157/00, C09J201/02</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2002-221831 A（富士写真フイルム株式会社）2002.08.09 請求項1、[0068]-[0083]、[0090]、[0148]-[0152]、[0168]-[0182] （ファミリーなし）</td> <td>1-9 10-12</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2001-158811 A（ダイキン工業株式会社）2001.06.12 請求項1、[0051]、[0072]-[0087] &amp; US 6693144 B1 &amp; WO 2001/040373 A1 &amp; EP 1251150 A1 &amp; EP 1475410 A2 &amp; CA 2392952 A &amp; KR 10-2007-0086388 A</td> <td>1-7、9 8、10-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2002-221831 A（富士写真フイルム株式会社）2002.08.09 請求項1、[0068]-[0083]、[0090]、[0148]-[0152]、[0168]-[0182] （ファミリーなし）	1-9 10-12	X A	JP 2001-158811 A（ダイキン工業株式会社）2001.06.12 請求項1、[0051]、[0072]-[0087] & US 6693144 B1 & WO 2001/040373 A1 & EP 1251150 A1 & EP 1475410 A2 & CA 2392952 A & KR 10-2007-0086388 A	1-7、9 8、10-12			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X A	JP 2002-221831 A（富士写真フイルム株式会社）2002.08.09 請求項1、[0068]-[0083]、[0090]、[0148]-[0152]、[0168]-[0182] （ファミリーなし）	1-9 10-12												
X A	JP 2001-158811 A（ダイキン工業株式会社）2001.06.12 請求項1、[0051]、[0072]-[0087] & US 6693144 B1 & WO 2001/040373 A1 & EP 1251150 A1 & EP 1475410 A2 & CA 2392952 A & KR 10-2007-0086388 A	1-7、9 8、10-12												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.06.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.06.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>中村 英司</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>4 7 7 2</td> </tr> </table>	4 J	4 7 7 2										
4 J	4 7 7 2													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-037944 A (ニッタ株式会社) 2011.02.24 請求項1-6、[0038]-[0052] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2012-046654 A (住友化学株式会社) 2012.03.08 [0057]、[0058] (ファミリーなし)	1-12