

(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
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/192492 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061983
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 30 日(30.04.2014)
- (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 2013-111685 2013 年 5 月 28 日(28.05.2013) JP
- (71) 出願人: 綜研化学株式会社(SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目 2 9 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 須田 薫(SUDA, Kaoru); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 吉田 哲也(YOSHIDA, Tet-suya); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (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, LT, 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, 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: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着剤用組成物および粘着シート

(57) Abstract: [Problem] To provide an adhesive composition which is capable of forming an adhesive that has the basic properties of an adhesive such as adhesion, retention force and constant load property, and that reduces contamination to an adherend when an adhesive sheet is removed. [Solution] An adhesive composition which comprises (A) a (meth)acrylic ester polymer that has a trithiocarbonate structure, a hydroxyl group on both terminals of a molecule, and a weight average molecular weight (Mw) measured by gel permeation chromatography of 50,000 to 300,000, and (B) an isocyanate compound that has an average isocyanate group number per molecule of more than 2.

(57) 要約: [課題] 粘着力、保持力および定荷重性等の粘着剤としての基本物性を備え、かつ粘着シート剥離時の被着体に対する汚染を低減する粘着剤を形成可能な、粘着剤用組成物を提供する。 [解決手段] (A) トリチオカーボネート構造を有し、分子の両末端に水酸基を有し、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量 (Mw) が 50,000~300,000 である (メタ)アクリル酸エステル重合体と、(B) 1 分子中の平均イソシアネート基数が 2 を超えるイソシアネート化合物とを含有する粘着剤用組成物。

WO 2014/192492 A1

明 細 書

発明の名称：粘着剤用組成物および粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、両末端に水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル重合体と、イソシアネート系架橋剤とを含有する粘着剤用組成物、および前記組成物からなる粘着剤層を有する粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 近年、粘着剤の分野では、より過酷な耐久条件での安定的性能やハンドリング性が求められつつある。この傾向は、高温から低温条件下での粘着シートの剥離時における被着体の低汚染性についても同様である。

[0003] しかしながら、一般に粘着剤の基本物性、例えば粘着力、保持力および定荷重性のバランスを保ちながら、粘着シート剥離時の被着体に対する汚染を低減することは困難であった。例えば従来の粘着剤用組成物に含まれるアクリルポリマーは重量平均分子量（Mw）が500,000～1,500,000であり、このアクリルポリマーにイソシアネート系架橋剤を添加して性能を調整した場合、低分子量体が残存するため、これらの残存成分が経時的に耐熱条件下で粘着剤層の表面に移行し、汚染の原因となる。

[0004] 一方、粘着剤の分野に限られず、種々のアクリルポリマーが提案されている。

特許文献1には、両末端に水酸基を有するジベンジルトリチオカーボネート誘導体を用いて Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer（RAFT）重合法により得られたRAFT重合剤を出発物質として、ビニルモノマーをRAFT重合に付することにより得られたRAFT重合体が記載されている。また、このRAFT重合体の水酸基にジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリマーが記載されている。

[0005] しかしながら、特許文献1では、上記RAFT重合体の水酸基にジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリマーを粘着剤として使用すること

の検討は、特になされていない。

[0006] また、特許文献2には、末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体と、水酸基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、例えば多価イソシアネート化合物とを含有する硬化性組成物が記載されている。

[0007] 特許文献2では、実施例で得られた重合体の数平均分子量（ M_n ）は10,000以下であり、この重合体を架橋している。しかしながら、このようにして得られた材料を粘着剤として用いるには、得られる架橋体の架橋点間距離が短すぎると考えられる。

[0008] また、特許文献3には、鎖末端部が適切な基Xによる官能化を受けているポリアクリレートと、前記官能基Xとともに付加または置換反応の形態の連結反応に加わり得る官能基Yを少なくとも2個含有する化合物Xと反応させることを含む、ポリアクリレートの分子量を高くする方法が記載されている。この方法で得られたポリアクリレートと、感圧性接着剤として用いることも記載されている。

[0009] しかしながら、粘着剤の基本物性、例えば粘着力、保持力および定荷重性を備え、かつ粘着シート剥離時の被着体に対する汚染度が低減された粘着剤を形成するためには、アクリルポリマー、架橋剤その他の構成についてのさらなる改良が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2011-052057号公報

特許文献2：特開平11-080249号公報

特許文献3：特表2005-510597号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の課題は、粘着力、保持力および定荷重性等の粘着剤としての基本物性を備え、かつ粘着シート剥離時の被着体に対する汚染を低減する粘着剤

を形成可能な、粘着剤用組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、特定の（メタ）アクリル酸エステル重合体と、1分子中の平均イソシアネート基数が2を超えるイソシアネート化合物とを含有する粘着剤用組成物により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明は、例えば以下の〔1〕～〔6〕である。

〔1〕（A）後述する式（a 1）で表される構造を有し、分子の両末端に水酸基を有し、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量（M_w）が50,000～300,000である（メタ）アクリル酸エステル重合体と、（B）1分子中の平均イソシアネート基数が2を超えるイソシアネート化合物とを含有する粘着剤用組成物。

[0014] 〔2〕（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）の分子量分布（M_w/M_n）が、1～3.5である前記〔1〕に記載の粘着剤用組成物。

[0015] 〔3〕（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）が、後述する式（A 1-1）で表されるRAFT重合体である前記〔1〕または〔2〕に記載の粘着剤用組成物。

[0016] 〔4〕（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）が、後述する式（A 2-1）で表されるRAFT重合体および後述する式（A 3-1）で表されるRAFT重合体から選択される少なくとも1種である前記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の粘着剤用組成物。

[0017] 〔5〕（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）とイソシアネート化合物（B）とを、重合体（A）の末端水酸基1モルに対する化合物（B）のイソシアネート基の総量が1～100モルとなる範囲で含有する前記〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の粘着剤用組成物。

[0018] 〔6〕基材と、前記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の組成物からなる粘着剤層とを有する粘着シート。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、粘着力、保持力および定荷重性等の粘着剤としての基本物性を備え、かつ粘着シート剥離時の被着体に対する汚染を低減する粘着剤を形成可能な、粘着剤用組成物を提供することができる。また、前記組成物は、剥離力の剥離速度依存性および剥離温度依存性が小さい粘着剤を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の粘着剤用組成物、粘着剤および粘着シートを説明する。

なお、本明細書において、「重合体」とは単独重合体および共重合体を包含する意味で用い、また、「重合」とは単独重合および共重合を包含する意味で用いる。

[0021] 〔粘着剤用組成物〕

本発明の粘着剤用組成物は、特定の（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）と、1分子中の平均イソシアネート基数が2を超えるイソシアネート化合物（B）（以下「多官能イソシアネート化合物（B）」ともいう。）とを含有する。

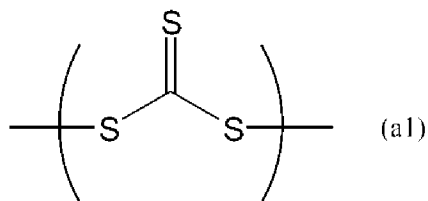
[0022] 本発明の粘着剤用組成物は、以下の構成を有することから、基本的な粘着物性が既存品とほぼ同等またはそれ以上であるうえに、耐熱性に優れ、低温から高温条件下での粘着シート剥離時の低汚染性を示す、高機能の粘着剤を形成することができる。

[0023] 〈（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）〉

（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、式（a1）で表される構造を有し、分子の両末端に水酸基を有し、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量（M_w）が50,000～300,000である。

[0024]

[化1]



重合体（A）は、式（a 1）で表される構造（以下「トリチオカーボネート構造」ともいう。）を有する。

[0025] 重合体（A）は、分子の両末端に水酸基を有し、かつ M_w/M_n が好ましくは後述する範囲にある。このため、重合体（A）および化合物（B）から形成された架橋体（ネットワークポリマー）において、均一な架橋点間距離を有し架橋構造（網目構造）に欠陥が少ない構造となると考えられる。したがって、本発明の組成物からなる粘着剤層は、高弾性および高伸張等の優れた機械的特性を有する。

[0026] 重合体（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量（ M_w ）は、50,000～300,000であり、好ましくは70,000～280,000、より好ましくは100,000～250,000である。 M_w が前記範囲にある重合体（A）を用いることで、粘着力のバランスを取りやすい。 M_w が前記範囲を上回ると、重合体（A）の水酸基と化合物（B）のイソシアネート基との反応率が低下し、架橋が進行しにくくなり、 M_w が前記範囲を下回ると、粘着シートを剥離した際に被着体の汚染の原因となる。

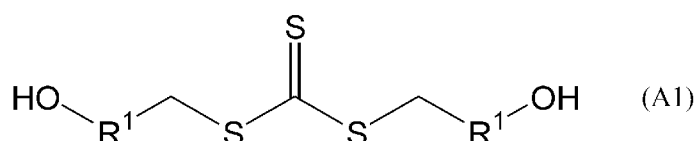
[0027] また、従来の粘着剤用組成物では、凝集力を確保するために、重合体の M_w が500,000以上を必要とする。これは、架橋される重合体の分子量にバラツキがあるためである。一方、本発明の粘着剤用組成物では、重合体の M_w が300,000以下でも優れた凝集力を発現する。これは、架橋される重合体の分子量のバラツキが後述するように小さいためである。

[0028] 重合体（A）の分子量分布（ M_w/M_n ）は、好ましくは1～3.5、より好ましくは1.2～3.5、さらに好ましくは1.5～2.5である。 M

w/Mnが前記範囲にある重合体（A）は分子量が均一であり低分子量体が少ないことから、得られる架橋体が耐熱性に優れるとともに、低温から高温条件での粘着シート剥離時における低分子量体による被着体の汚染を抑えることができる。

[0029] 重合体（A）は、式（A1）で表される化合物（以下「化合物（A1）」ともいう。）に、（メタ）アクリル酸エステル等のビニルモノマーをRAFT重合法で重合させて得られる重合体であることが好ましい。

[0030] [化2]



式（A1）中、R¹はそれぞれ独立に2価の有機基である。

[0031] 化合物（A1）は、分子の中心または中央部近傍にトリチオカーボネート構造を有し、分子の両末端に水酸基を有する。化合物（A1）は、例えば、特開2007-230947号公報記載の方法に従って合成することができる。前記構造を有する化合物（A1）を用いることで、有害な有機金属を含まずにテレケリック構造を形成することができる。

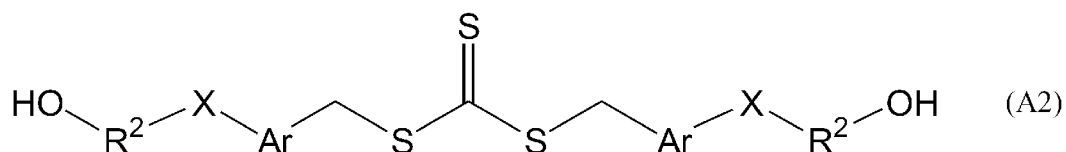
[0032] RAFT重合を行うことにより、分子の中心または中心部近傍のトリチオカーボネート構造の両側にほぼ均等にビニルモノマーに由来する繰返し構造単位が結合し、分子の両末端に水酸基が結合した対称性の高い鎖状の重合体を得ることができる。

[0033] 化合物（A1）としては、例えば、式（A2）で表される化合物（以下「化合物（A2）」ともいう。）、式（A3）で表される化合物（以下「化合物（A3）」ともいう。）が挙げられる。

[0034] 化合物（A2）は、分子の中心または中央部近傍にトリチオカーボネート構造を有し、分子の両末端に1つずつ水酸基を有する。化合物（A2）としては、例えば日本テルペン化学（株）製のRAFT-NTが挙げられる。

[0035]

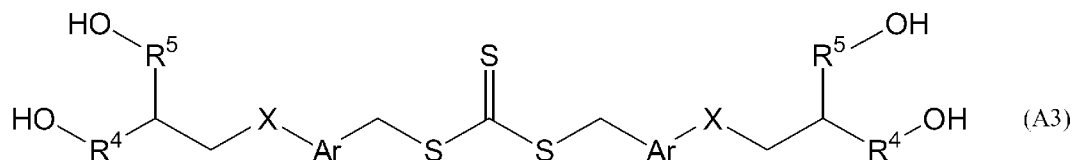
[化3]



[0036] 式(A2)中、Xはそれぞれ独立に $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3-$ または直接結合であり、 R^3 はそれぞれ独立にアルキル基であり、当該アルキル基の炭素数は好ましくは1~4、より好ましくは1~3であり； R^2 はそれぞれ独立にアルキレン基であり、当該アルキレン基の炭素数は好ましくは1~4、より好ましくは1~3であり；Arはそれぞれ独立にフェニレン基、ナフチレン基またはフェニレン基、ナフチレン基に含まれる芳香環水素の少なくとも1つを置換基に置き換えてなる基である。置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基が挙げられる。なお、Xにおいて $-\text{COO}-$ および $-\text{CONR}^3-$ 中のカルボニル基がArに結合するものとする。2つのXは同一の基であることが好ましく、2つの R^2 は同一の基であることが好ましく、2つの R^3 は同一の基であることが好ましく、2つのArは同一の基であることが好ましい。

[0037] 化合物(A3)は、分子の中心または中央部近傍にトリチオカーボネート構造を有し、分子の両末端に2つずつ水酸基を有する。化合物(A3)としては、例えば日本テルペン化学(株)製のRAFT-DiOHが挙げられる。

[0038] [化4]

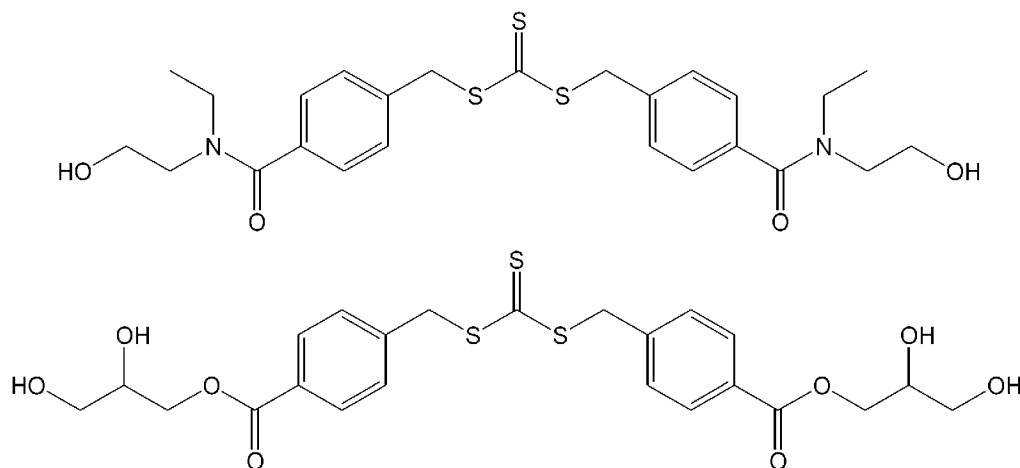


[0039] 式(A3)中、XおよびArは式(A2)中の同一記号と同義であり； R^4 はそれぞれ独立にアルキレン基であり、 R^5 はそれぞれ独立に直接結合またはアルキレン基であり、これらのアルキレン基の炭素数は好ましくは1~4、

より好ましくは1～3である。2つのXは同一の基であることが好ましく、2つのR⁴は同一の基であることが好ましく、2つのR⁵は同一の基であることが好ましく、2つのA_rは同一の基であることが好ましい。

化合物（A1）の具体例を以下に示す。

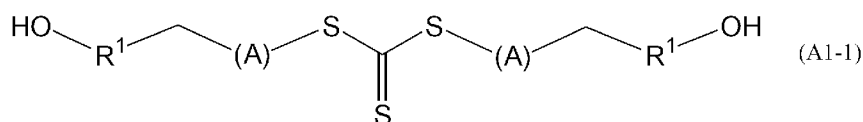
[0040] [化5]



[0041] RAFT重合において、化合物（A1）の存在下、1種または2種以上のビニルモノマーを重合させる。化合物（A1）の使用量は、ビニルモノマーの総量100質量部に対して、通常0.05～20質量部、好ましくは0.05～10質量部である。化合物（A1）の使用量が前記範囲の下限值以上であれば反応制御が容易であり、前記範囲の上限値以下であれば得られる重合体の重量平均分子量を上記範囲に調整することが容易である。

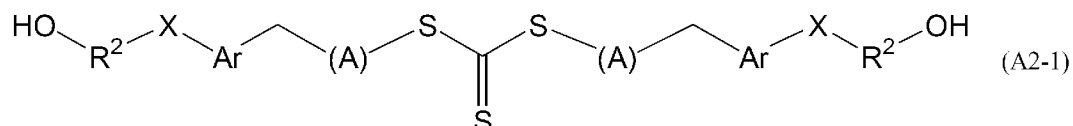
例えば、化合物（A1）中の硫黄原子と当該硫黄原子に隣接するメチレン基との間にビニルモノマーが挿入するように反応して、式（A1-1）で表される重合体（以下「重合体（A1-1）」ともいう。）、具体例としては式（A2-1）または式（A3-1）で表される重合体（以下「重合体（A2-1）」「重合体（A3-1）」ともいう。）を生成する。

[0042] [化6]



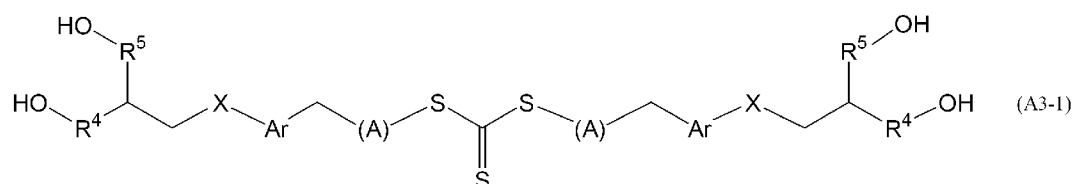
式 (A 1 - 1) 中、 R^1 は式 (A 1) 中の同一記号と同義であり、(A) はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する2価の基 (ビニルモノマーからなる重合体鎖) であり、ビニルモノマーの少なくとも一部は (メタ) アクリル酸エステルである。

[0043] [化7]



式 (A 2 - 1) 中、X、 R^2 およびArは式 (A 2) 中の同一記号と同義であり、(A) はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する2価の基 (ビニルモノマーからなる重合体鎖) であり、ビニルモノマーの少なくとも一部は (メタ) アクリル酸エステルである。

[0044] [化8]



式 (A 3 - 1) 中、X、 R^4 、 R^5 およびArは式 (A 3) 中の同一記号と同義であり、(A) はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する2価の基 (ビニルモノマーからなる重合体鎖) であり、ビニルモノマーの少なくとも一部は (メタ) アクリル酸エステルである。

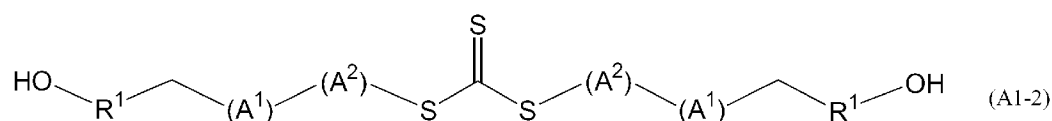
[0045] 式 (A 1 - 1) ~ (A 3 - 1) 中の前記A (重合体由来の2価の基) は、ビニルモノマーの単独重合体構造および共重合体構造のいずれでもよく、また共重合体構造としてはビニルモノマーのランダム共重合体構造およびブロック状共重合体構造のいずれでもよい。

[0046] 式 (A 1 - 1) ~ (A 3 - 1) 中の前記A (重合体由来の2価の基) において、ビニルモノマー由来の繰返し構造単位数は、重合体 (A) の M_w が上記範囲となる数であり、例えば400~3,600、好ましくは500~3

， 400、より好ましくは700～3,000である。

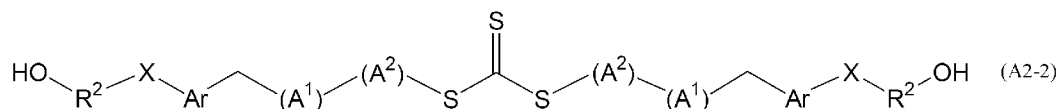
[0047] ブロック状共重合体構造は、例えば、化合物（A1）にビニルモノマーを添加して第1のRAFT重合を行い、得られた重合体に対して追加のビニルモノマーを添加して第2のRAFT重合を行うことで得ることができる。ここでは2成分系のブロック構造の例を挙げたが、3成分系のブロック構造などであってもよく、特に限定されない。例えば、式（A1-2）、具体例としては式（A2-2）または式（A3-2）で表される重合体（以下「重合体（A1-2）」「重合体（A2-2）」「重合体（A3-2）」ともいう。）が挙げられる。

[0048] [化9]



式（A1-2）中、 R^1 は式（A1）中の同一記号と同義であり、 (A^1) および (A^2) はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する2価の基（ビニルモノマーからなる重合体鎖）であり、ビニルモノマーの少なくとも一部は（メタ）アクリル酸エステルである。

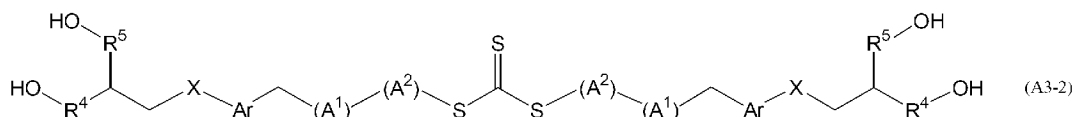
[0049] [化10]



式（A2-2）中、 X 、 R^2 および Ar は式（A2）中の同一記号と同義であり、 (A^1) および (A^2) はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する2価の基（ビニルモノマーからなる重合体鎖）であり、ビニルモノマーの少なくとも一部は（メタ）アクリル酸エステルである。

[0050]

[化11]



式 (A3-2) 中、X、R⁴、R⁵およびA_rは式 (A3) 中の同一記号と同義であり、(A¹) および (A²) はそれぞれ独立にビニルモノマーかあらなる重合体に由来する2価の基（ビニルモノマーからなる重合体鎖）であり、ビニルモノマーの少なくとも一部は（メタ）アクリル酸エステルである。

[0051] 式 (A1-2) ~ (A3-2) 中の前記A¹およびA²（重合体由来の2価の基）において、ビニルモノマー由来の繰返し構造単位数は、好ましくは1~3559、より好ましくは1~3399、さらに好ましくは1~2999である。

[0052] 重合体 (A) として、ビニルモノマーからなる重合体鎖がブロック状共重合体構造を有する重合体、例えば重合体 (A1-2) ~ (A3-2) を用いた場合、得られる粘着剤用組成物は、目的に応じた、疎水性-親水性、柔軟性-剛直性等のバランスのとれたものとなる。

[0053] 化合物 (A1) の存在下、RAFT重合法により（メタ）アクリル酸エステルをリビング重合して得られた（メタ）アクリル酸エステル重合体は、直鎖状であり、分子の両末端に水酸基を有している。従来のフリーラジカル重合法でのラジカル重合にくらべ、RAFT重合法でのリビング重合によれば、分子量分布が狭く低分子量体が少ないことから、粘着シート剥離時の低分子量体による被着体の汚染を抑えることができる。

[0054] 上記構造を有するRAFT重合体は、ビニルモノマーからなる重合体鎖に由来するソフトセグメントを有している。したがって、多官能イソシアネート化合物のイソシアネート基が前記RAFT重合体の末端水酸基に近付きやすいため、ウレタン結合の形成が効率的に進行すると考えられる。

[0055] 重合体 (A) は1種単独で、または2種以上を使用することができる。

粘着剤用組成物中の（メタ）アクリル酸エステル重合体 (A) の含有量は

、組成物の溶媒を除く固形分 100 質量%中、通常 80～99 質量%、より好ましくは 85～96 質量%、特に好ましくは 90～93 質量%である。重合体 (A) の含有量が前記範囲にあると、粘着剤としての性能のバランスがとれ、粘着特性に優れる。

[0056] 《ビニルモノマー》

R A F T 重合法において、ビニルモノマーとしては、少なくとも (メタ) アクリル酸エステルが用いられる。そのほか、官能基含有モノマーや、これら以外の共重合性モノマーを用いることができる。

[0057] ＜(メタ) アクリル酸エステル＞

(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、アルキル (メタ) アクリレート、アルコキシアルキル (メタ) アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート、脂環式基または芳香環含有 (メタ) アクリレートが挙げられる。ただし、(メタ) アクリル酸エステルからは、カルボキシル基含有 (メタ) アクリレート、水酸基含有 (メタ) アクリレート、アミノ基含有 (メタ) アクリレート等の官能基含有 (メタ) アクリレートを除く。

[0058] アルキル (メタ) アクリレートでのアルキル基の炭素数は、1～20 であることが好ましい。アルキル (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、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、*i*s o-プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、*i*s o-ブチル (メタ) アクリレート、*t*e r t-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ウンデカ (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オレイル (メタ) アクリレート、*n*-ステアリル (メタ) アクリレート、*i*s o-ステアリル (メタ) アクリレート、ジデカ (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0059] アルコキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メトキシメチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、4-メトキシブチル（メタ）アクリレート、4-エトキシブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0060] アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとしては、例えば、メトキシジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシトリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0061] 脂環式基または芳香環含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0062] （メタ）アクリル酸エステルは1種単独で、または2種以上を使用することができる。

RAFT重合法での（メタ）アクリル酸エステルの使用量は、全ビニルモノマー100質量%に対して、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。

[0063] RAFT重合法において、ブロック状共重合体構造を形成する場合、例えば重合体（A¹-2）～（A³-2）において、前記A¹およびA²それぞれを形成するビニルモノマーは、（メタ）アクリル酸エステルから異なる2種が選択されることが好ましい。

[0064] <官能基含有モノマー>

官能基含有モノマーとしては、例えば、酸基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、窒素系複素環含有モノマー、シアノ基含有モノマーが挙げられる。酸基としては、例えば、カ

ルボキシル基、酸無水物基、リン酸基、硫酸基が挙げられる。

[0065] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸β-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸5-カルボキシペンチル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等のカルボキシル基含有(メタ)アクリレート；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられる。酸無水物基含有モノマーとしては、例えば、フタル酸、無水マレイン酸、コハク酸が挙げられる。リン酸基含有モノマーとしては、側鎖にリン酸基を有する(メタ)アクリル系モノマーが挙げられ、硫酸基含有モノマーとしては、側鎖に硫酸基を有する(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。

[0066] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、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、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0067] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0068] アミド基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。窒素系複素環含有モノマーとしては、例えば、ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、ビニルカプロラクタムが挙げられる。シアノ基含有モノマーとしては、例えば、シアノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。

[0069] 重合体(A)の合成において、官能基含有モノマーの全使用量は、重合体(A)を構成する全モノマーの総質量に対して、0~10質量%であること

が好ましい。ただし、イソシアネート基への反応性を持つ水酸基、アミノ基などの官能基を含有するモノマーからなる共重合体の場合、イソシアネート架橋により、架橋点間分子量が不均一になるため、当該イソシアネート基への反応性を持つ官能基を含有するモノマーの成分量は、0.1質量%以下が適している。

官能基含有モノマーは1種単独で、または2種以上を使用することができる。

[0070] ＜共重合性モノマー＞

共重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレンおよびオクチルスチレン等のアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨウ化スチレン、ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレン等のスチレン系単量体、酢酸ビニルが挙げられる。

共重合性モノマーは1種単独で、または2種以上を使用することができる。

[0071] 《重合開始剤》

RAFT重合法では、重合開始剤の非存在下に、単に加熱することにより行うこともできるが、重合開始剤の存在下に行うことが好ましい。重合開始剤としては、例えば、通常は無機系重合開始剤および／または有機系重合開始剤が挙げられ、具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリウム等の過酸化物、2,2'-アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。これらの中でも、アゾ化合物が好ましい。

[0072] アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アソビスイソブチロニトリル、2,2'-アソビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アソビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アソビス(2-

メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジヒドレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]が挙げられる。

[0073] 重合開始剤は1種単独で、または2種以上を使用することができる。

重合開始剤の使用量は、ビニルモノマー100質量部に対して、通常0.001~2質量部、好ましくは0.002~1質量部である。

[0074] 《重合条件》

RAFT重合法での反応温度は、通常60~120℃、好ましくは80~110℃であり、通常は窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行われる、この反応は常圧、加圧および減圧のいずれの条件で行うこともでき、通常は常圧で行われる。また、反応時間は通常1~14時間、好ましくは2~8時間である。重合条件については、例えば、特開2007-230947号公報および特開2011-52057号公報を参照することができる。

なお、RAFT重合は、通常は反応溶媒を用いずに反応させるが、必要により反応溶媒を使用してもよい。反応溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、フェニルエチ

ルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル類；クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセタミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、または2種以上を使用することができる。

[0075] 〈多官能イソシアネート化合物（B）〉

多官能イソシアネート化合物（B）としては、1分子中の平均イソシアネート基数が2を超えるイソシアネート化合物から選択される1種または2種以上を用いることができる。化合物（B）により重合体（A）を架橋することで、架橋体（ネットワークポリマー）を形成することができる。前記イソシアネート化合物は、毒性が低く安全性に優れる。

[0076] 多官能イソシアネート化合物（B）としては、重量平均分子量（Mw）が通常200～2,000、特に350～1,000の化合物を用いることが好ましい。Mwが350以上の架橋剤は、揮発性が低下するため、架橋剤由来の臭気を軽減することができる。

[0077] 多官能イソシアネート化合物（B）としては、例えば、2官能または3官能以上のイソシアネート化合物の、多量体（例えば2量体または3量体、イソシアヌレート体）、誘導体（例えば、多価アルコールと2分子以上の2官能イソシアネートとの付加反応生成物）、重合物が挙げられる。また、イソシアネート基数が3以上の、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートを挙げることもできる。

上記多量体、上記誘導体および上記重合物における2官能イソシアネート化合物としては、例えば、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチ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、2-メチルー1, 5-ペンタンジイソシアネート、3-メチルー1, 5-ペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルー1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の炭素数4~30の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロペンチルジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加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リレンジイソシアネート等の炭素数7~30の脂環族ジイソシアネート；フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルプロパンジイソシアネート等の炭素数8~30の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

上記誘導体における多価アルコールとしては、低分子量多価アルコールとして、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリール等の3価以上のアルコールが挙げられ；高分子量多価アルコールとして、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールが挙げられる。

[0078] 具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネートの2量体または3量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（イソシアヌレート構造の3量体付加物）、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、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネートが挙げられる。

[0079] 多官能イソシアネート化合物（B）の市販品としては、例えば、綜研化学社製の商品名「L-45」、旭化成ケミカルズ社製の商品名「デュラネートTPA-100」、日本ポリウレタン工業社製の商品名「コロネートL」、同「コロネートHL」、同「コロネートHK」、同「コロネートHX」、同

「コロネート 2096」、同「ミリオネート MR 200」が挙げられる。

[0080] 多官能イソシアネート化合物（B）の平均イソシアネート基数とは、イソシアネート化合物が 1 分子中に統計的に有するイソシアネート基数を意味する。平均官能基数の計算方法については、特開平 10-231347 号公報に開示されており、下記式に基づく。

[0081] [数1]

$$\text{平均イソシアネート基数} = \frac{\text{イソシアネート化合物の数平均分子量} \times \text{イソシアネート基重量濃度}}{\text{イソシアネート基の式量(42)}}$$

上記式において、イソシアネート基重量濃度とは、イソシアネート化合物 1 g に含まれるイソシアネート基（式量 42）の重量である。

[0082] イソシアネート化合物の数平均分子量および重量平均分子量についても、特開平 10-231347 号公報に開示されている方法に基づいて測定することができる。

なお、多官能イソシアネート化合物（B）が単一化合物であるときは、平均イソシアネート基数とは、端的に多官能イソシアネート化合物（B）が有するイソシアネート基数を意味する。

[0083] 多官能イソシアネート化合物（B）の平均イソシアネート官能基数は、2 を超え、好ましくは 2.3 以上であり、より好ましくは 2.3～4.0、さらに好ましくは 2.3～3.5 である。平均イソシアネート基数が前記範囲にあると、粘着剤の柔軟性を保つ点で好ましい。

[0084] 粘着剤用組成物中の多官能イソシアネート化合物（B）の含有量は、重合体（A）の末端水酸基 1 モルに対する化合物（B）のイソシアネート基の総量が、通常 1～100 モル、好ましくは 10～90 モル、より好ましくは 20～80 モルとなる範囲である。化合物（B）の含有量が前記範囲にあると、得られる組成物の凝集性が低下することがなく、また得られる組成物の粘着物性のバランスに優れる。特に化合物（B）を前記下限値以上で使用すると、末端水酸基とイソシアネート基との反応率が向上する。前記下限値未満の場合、硬化不足となり、粘着性能を発現しないことがある。

[0085] なお、粘着物性のバランスが損なわれない範囲において、本発明の組成物には、多官能イソシアネート化合物（B）の他に、平均イソシアネート基数が2以下のイソシアネート化合物を配合してもよい。平均イソシアネート基数が2以下の化合物としては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートが挙げられる。平均イソシアネート基数が2以下のイソシアネート化合物の好ましい使用量としては、そのイソシアネート基の総量が、重合体（A）の末端水酸基1モルに対して0.01～100モルとなる範囲である。

[0086] 〈添加剤〉

本発明の粘着剤用組成物は、上記成分のほか、さらに透明性、視認性および本発明の効果を損なわない範囲で、有機溶媒、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘着付与樹脂、可塑剤、消泡剤、充填剤、安定剤、軟化剤、および濡れ性調整剤から選択される1種または2種以上を含有していてもよい。

有機溶媒としては、RAFT重合の《重合条件》の欄で説明した反応溶媒を用いることができる。例えば、RAFT重合で得られた、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）および反応溶媒を含むポリマー溶液と、多官能イソシアネート化合物（B）とを混合して粘着剤用組成物を調製することができる。本発明の粘着剤用組成物において、有機溶媒の含有量は、通常0～90質量%であり、好ましくは10～80質量%である。

[0087] 〔粘着剤〕

本発明の粘着剤は、上述の粘着剤用組成物を架橋することにより、具体的には（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）を多官能イソシアネート化合物（B）で架橋することにより得られる。このようにして得られる粘着剤は、従来の基本物性、例えば粘着力、保持力および定荷重性を備えており、優れた機能、例えば粘着シート剥離時の被着体に対する汚染度が小さい、剥離力の剥離速度依存性および剥離温度依存性が小さいといった機能を有する。

[0088] 粘着剤の形成条件は、以下のとおりである。例えば、前記組成物を支持体

上に塗布し、通常60～120℃、好ましくは70～110℃で、通常1～5分間、好ましくは2～4分間乾燥し、塗膜を形成する。

[0089] 粘着剤は、以下の条件で形成することが好ましい。前記組成物を支持体上に塗布し、上記条件で形成された塗膜上にカバーフィルムを貼付した後、通常3日以上、好ましくは7～10日間、通常5～60℃、好ましくは15～40℃、通常30～70%RH、好ましくは40～70%RHの環境下で養生する。上記のような熟成条件で架橋を行うと、効率よく架橋体（ネットワークポリマー）の形成が可能である。

[0090] 支持体およびカバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢ビ共重合体等のプラスチック製フィルムが挙げられる。

[0091] 〔粘着シート〕

本発明の粘着シートは、基材と、上述の粘着剤用組成物からなる粘着剤層とを有する。この粘着シートは、粘着剤層上に保護フィルムを有していてもよい。

粘着剤層の膜厚は、通常3～100μm、好ましくは5～50μmである。基材および保護フィルムの膜厚は、特に限定されないが、通常10～100μm、好ましくは25～50μmである。

[0092] 基材および保護フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢ビ共重合体等のプラスチック製フィルムが挙げられる。

[0093] 本発明の粘着シートは、粘着性能のバランスが良好で、これを被着体へ貼付した後、剥離するに際して被着体への汚染が少ないという特徴を持つ。さらに、粘着シートを低速で剥離する場合と高速で剥離する場合とでその剥離力に大きな差異が無く、一定速度または可変速度でもほぼ一定の力で貼付および剥離が可能である。

[0094] 本発明の粘着シートは、被着体へ貼付した後、剥離するに際して、高温環境下で剥離する場合と低温環境下で剥離する場合とでその剥離力に大きな差

異が無く、温度に依存せずにはほぼ一定の力で貼付および剥離が可能である。

[0095] したがって、本発明の粘着シートは、広く工業用粘着シートとして使用できるものであるが、特に再剥離用、光学用保護フィルムに使用することができる。

実施例

[0096] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り、「部」は「質量部」を示す。

[0097] 実施例における各測定値は、以下の方法により求めた。

〔（メタ）アクリル酸エステル重合体〕

＜1. 分子量および分子量分布＞

（メタ）アクリル酸エステル重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、下記条件で標準ポリスチレン換算による重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を求めた。

・測定装置：HLC-8120GPC（東ソー（株）製）

・GPCカラム構成：以下の5連カラム（すべて東ソー（株）製）

（1）TSK-GEL HXL-H（ガードカラム）

（2）TSK-GEL G7000HXL

（3）TSK-GEL GMHXL

（4）TSK-GEL GMHXL

（5）TSK-GEL G2500HXL

・サンプル濃度：1.0 mg / cm³となるように、テトラヒドロフランで希釈

・移動相溶媒：テトラヒドロフラン

・流量：1.0 cm³ / min

・カラム温度：40℃

[0098] ＜2. 粘度測定＞

実施例等で得られた（メタ）アクリル酸エステル重合体を含む溶液につい

て、ワニス入りの500ml瓶を25℃の恒温水槽に浸し12時間静置後、B型粘時計の測定方法に従い、粘度を測定した。

[0099] ＜3. 不揮発分測定＞

精秤したブリキシャーレ（n1）にアクリルポリマー溶液1gを入れ、合計重量（n2）を精秤した後、105℃で3時間加熱した。その後、当該ブリキシャーレを室温のデシケータ内に1時間静置し、次いで再度精秤し、加熱後の合計重量（n3）を測定した。得られた重量測定値（n1～n3）を用いて、下記式から不揮発分を算出した。

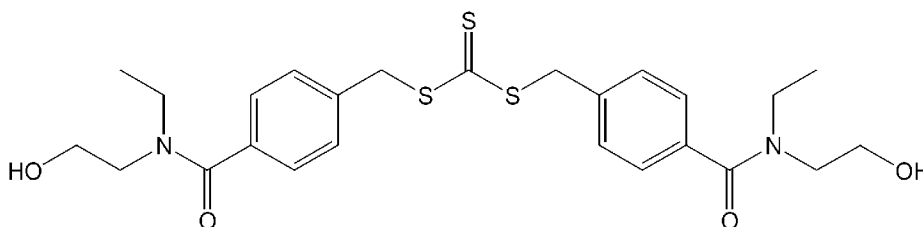
$$\text{不揮発分 (\%)} = 100 \times [\text{加熱後重量 (n3-n1)} / \text{加熱前重量 (n2-n1)}]$$

[0100] ＜4. (メタ)アクリル酸エステル重合体の製造＞

[製造例1]

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、n-ブチルアクリレート100部と、下記式で表されるビス[4- {エチルー(2-ヒドロキシエチル)アミノカルボニル}-ベンジル]トリチオカーボネート（日本テルペン化学（株）製）（以下「RAFT剤-1」ともいう。）0.08部とを仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。

[0101] [化12]



[0102] 次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下「AIBN」ともいう。）0.02部を攪拌下にフラスコ内に添加し、フラスコ内の内容物の温度を80℃に維持できるように加熱および冷却を1時間行った。次いで、フラスコ内の内容物の温度を80℃に保ったまま酢酸エチル80部を1時間かけて滴下し、その後もフラスコ内の内容物の温度を80℃に維持できるよ

うに加熱および冷却を10時間行い、最後に酢酸エチル20部を添加した。

[0103] 以上のようにして、アクリルポリマー(1)を含むポリマー溶液を得た。

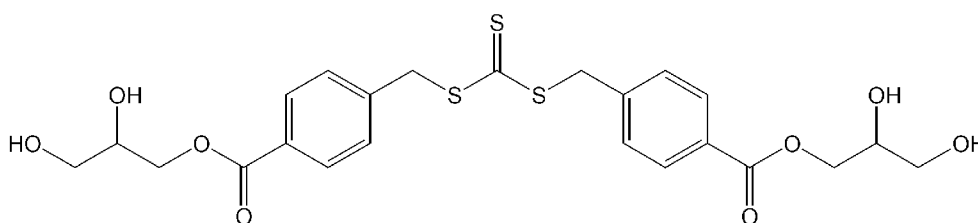
得られたポリマー溶液に含まれるアクリルポリマー(1)についてGPCにより測定した分子量は、 M_n : 88,000、 M_w : 220,000、 M_w/M_n : 2.5であった。得られたポリマー溶液の25℃における粘度は6.1 Pa·sであり、不揮発分は50.1質量%であった。

[0104] [製造例2, 4, 5および6、比較例製造例3]

製造例1において、モノマーの種類・量およびRAFT剤の種類・量を表1に記載したとおりに変更したこと以外は製造例1と同様にして、アクリルポリマー(2), (4), (5)もしくは(6)、またはアクリルポリマー(c3)を含むポリマー溶液を得た。

なお、RAFT剤-2は、下記式で表される。

[0105] [化13]



[0106] [製造例3]

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、メチルアクリレート17部と、前記RAFT剤-1 0.08部とを仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。

[0107] 次いで、AIBN 0.02部を攪拌下にフラスコ内に添加し、フラスコ内の内容物の温度を80℃に維持できるように加熱および冷却を2時間行った。こうして得られたアクリルポリマーの不揮発分は99.5質量%であった。

[0108] 次いで、フラスコ内の内容物の温度を80℃に保ったまま、n-ブチルアクリレート 83部と酢酸エチル80部との混合液を1時間かけて滴下した。

その後フラスコ内の内容物の温度を80℃に維持できるように加熱および冷却を9時間行い、最後に酢酸エチル20部を添加した。

以上のようにして、アクリルポリマー(3)を含むポリマー溶液を得た。

[0109] [比較製造例1] フリーラジカル重合

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、*n*-ブチルアクリレート99.86部と、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.14部と、*N*-ドデシルメルカプタン0.15部と、酢酸エチル77部とを仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を66~67℃に加熱した。次いで、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V-601;和光純薬工業(株)製)0.1部を攪拌下にフラスコ内に添加した。フラスコ内の内容物の温度を66~67℃に維持できるように加熱および冷却を4時間行った。このようにして、アクリルポリマー(c1)を含むポリマー溶液を得た。

[0110] [比較製造例2]

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、*n*-ブチルアクリレート100部と、前記RAFT剤-12部とを仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。次いで、AIBN0.03部を攪拌下にフラスコ内に添加し、フラスコ内の内容物の温度を80℃に維持できるように加熱および冷却を4時間行い、最後に酢酸エチル25部を添加した。このようにして、アクリルポリマー(c2)を含むポリマー溶液を得た。

アクリルポリマーの評価結果を表1に示す。

[0111]

[表1]

表1		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	比較製造例1	比較製造例2	比較製造例3
重合条件	モノマー組成	アクリルポリマーNo.								
	n-ブチルアクリレート	(1)	100					(c1)	(c2)	(c3)
	2-エチルヘキシルアクリレート		100					99.86	100	100
	メチルアクリレート			17						
	アクリル酸					4				
	2-ヒドロキシエチルアクリレート							0.14		
	RAFT剤-1※1	0.08	0.08	0.08	0.50	0.08			2	0.04
	RAFT剤-2※2						0.08			
	酢酸エチル	100	100	100	100	100	100	77	25	100
	トリチオカーボネート構造	有り	有り	有り	有り	有り	有り	無し	有り	有り
重合体物性	Mn	88,000	83,000	88,000	47,000	100,000	92,000	28,000	17,000	114,000
	Mw	220,000	250,000	230,000	70,000	250,000	230,000	200,000	20,000	400,000
	Mw/Mn	2.5	3.0	2.6	1.5	2.5	2.5	5.2	1.2	3.5
	25°Cにおける粘度(Pa・s)	6.1	10.4	8.2	4.5	29.0	6.7	9.5	4.1	32.0
	不揮発分(質量%)	50.1	48.8	49.8	50.6	51.9	50.3	53.3	79.8	48.8

※1 RAFT剤-1:ビス[4-エチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノカルボニル]-ベンジルトリチオカーボネート(日本テルベン化学(株)製)

※2 RAFT剤-2(日本テルベン化学(株)製)

[0112] [実施例 1]

製造例 1 で得られたアクリルポリマー (1) を含むポリマー溶液と、イソシアネート化合物として L-45 (綜研化学 (株) 製) とを、アクリルポリマー (1) 100 部に対する L-45 の配合量が 9 部となる割合 (固形分比) で混合し、粘着剤用組成物を得た。この配合比は、アクリルポリマー (1) の末端水酸基数 1 モルに対して、イソシアネート化合物のイソシアネート基の総量が 50 モルとなるよう設計した。

[0113] 粘着剤用組成物を、泡抜け後、ドクターブレードを用いてポリエチレンテレフタレート (PET) セパレーター (商品名: セラピール MFA; 東レフィルム (株) 製) に乾燥膜厚が $25\ \mu\text{m}$ となるよう塗工し、直ぐに 80°C で 3 分間乾燥することで、PET セパレーター上に塗膜を形成した。前記乾燥後、塗膜の PET セパレーターとは反対側表面に厚さ $25\ \mu\text{m}$ の PET フィルムを貼付し、室温 23°C 、湿度 65% の条件下、7 日間静置することで、PET セパレーター/粘着剤層/PET フィルムからなる粘着シートを得た。

[0114] [実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 4]

実施例 1 において、アクリルポリマーおよびイソシアネート化合物の種類および配合量を表 2 に記載したとおりに変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、粘着剤用組成物および粘着シートを得た。

[0115] [粘着シート]<1. 剥離力 (N/25mm)>

23°C 、50%RH 条件下で、実施例等で得られた粘着シートの PET フィルムを剥がし、露出した粘着剤層面に SUS 板を 2kg のローラーを用いて圧着した。貼付から 20 分後に、SUS 板から粘着シートを 25°C 、剥離角度 180° の条件で、剥離速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 、 $300\text{mm}/\text{min}$ または $1000\text{mm}/\text{min}$ で剥離し、粘着シートの粘着剤層の剥離力 (粘着力) をそれぞれ測定した。剥離速度 $300\text{mm}/\text{min}$ で剥離する場合は、 40°C 、 25°C および 5°C の条件で行った。

[0116] ＜2. 保持力試験＞

23℃、50%RH条件下で、実施例等で得られた粘着シートのPETフィルムを剥がし、露出した粘着剤層面にSUS板を2kgのローラーを用いて圧着した。貼付面積は20mm×20mmとした。貼付から20分後に、40℃かつ乾燥条件で1kgの荷重をかけ、1時間後のもとの位置からのズレの距離を測定した。測定時間内に試験片がSUS板から落下した場合は、落下までに要した時間を測定した。落下した場合は「落下」と記載した。

[0117] ＜3. 定荷重試験＞

23℃、50%RH条件下で、実施例等で得られた粘着シートのPETフィルムを剥がし、露出した粘着剤層面にSUS板を2kgのローラーを用いて圧着した。貼付面積は20mm幅×40mmとした。貼付から20分後に、40℃かつ乾燥条件で100gの荷重を90°方向にかけ、60分後ののがれ長さ（mm）を測定した。測定時間内に試験片がSUS板から落下した場合は、落下までに要した時間を測定した。落下した場合は「落下」と記載した。

[0118] ＜4. 耐熱性試験＞

23℃、50%RH条件下で、実施例等で得られた粘着シートのPETフィルムを剥がし、露出した粘着剤層面にSUS板を2kgのローラーを用いて圧着した。貼付から20分後に、150℃かつ乾燥条件に6時間静置した。さらに、23℃、50%RH条件下に20分静置した後、SUS板から粘着シートを25℃、剥離角度180°の条件で、剥離速度300mm/minで剥離し、粘着シートの粘着剤層の剥離力（粘着力）を測定した。また、剥離後の被着体の状態を目視で観察した。

[0119]

[表2]

表2		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
アクリルポリマー (質量部)	(1)	100									100
	(2)		100								
	(3)			100							
	(4)				100						
	(5)					100					
	(6)						100				
	(c1)							100			
イソシアネート化合物 (質量部)	(c2)								100		
	(c3)									100	
	L-45 (TD系アダクト)	9		1	22	9	9	9	40	4	
	デュラネットTPA-100 (HDI系スレート)		5								
	ミリオネートMR200 (ウレタン変性ポリメタリックMDI)			6							
	デュラネットD201 (HDI系2官能イソシアネート)										8
	NCO/OH (モル比)	50	30	40	40	50	50	50	20	40	40
粘着物性	低速剥離力(N/25mm): 50mm/min	9.5	3.2	8.2	4.9	10.5	9.0	10.3	7.0	15.9	10.2
	標準剥離力(N/25mm): 300mm/min	9.0	3.0	8.0	6.0	10.7	8.2	12.0	5.2	14.7	5.5
	高速剥離力(N/25mm): 1000mm/min	8.5	3.4	7.6	7.1	11.0	7.8	14.7	3.0	12.1	2.7
	低速剥離力/高速剥離力	1.1	0.9	1.1	0.7	1.0	1.2	0.7	2.3	1.3	3.8
	高温剥離力(N/25mm): 40°C	9.5	3.4	8.8	6.6	11.0	9.1	16.6	7.3	17.6	2.1
	標準剥離力(N/25mm): 25°C	9.0	3.0	8.0	6.0	10.7	8.2	12.0	5.2	14.7	5.5
	低温剥離力(N/25mm): 5°C	8.7	2.8	7.6	5.4	10.1	7.9	10.2	3.1	11.3	7.6
耐熱性 (150°C, 6時間後)	高速剥離力/低温剥離力	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.6	2.4	1.6	0.3
	依付力試験(mm): 40°C, 1kg	0	0	0	0	0	0	0	0	落下: 20分	落下: 38分
	定荷重試験(mm): 40°C, 100g	1	5	0	10	0	6	落下: 9分	落下: 12分	落下: 45分	落下: 44分
耐熱性 (150°C, 6時間後)	粘着力(N/25mm)	11	5	10	8	12.6	10.5	17.1	12	5	2
	剥離形態	af	af	af	af	af	af	汚染	汚染	cf	cf

剥離形態が界面破壊の場合「af」と表記した
剥離形態が凝集破壊の場合「cf」と表記した
被着体に汚染が見られる場合「汚染」と表記した

実施例等で使用したイソシアネート化合物は、以下のとおりである。イソシアネート化合物の分子量は、ここでは、構造式に基づいた計算値またはカタログ値を記載した。

[0120] [表3]

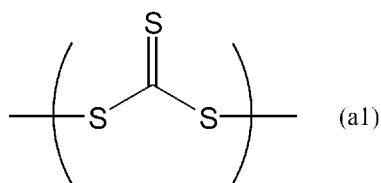
表3

商品名	製造元	詳細	平均イソシアネート 官能基数	Mw
L-45	綜研化学(株)	トリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート	約3	657
デュラネートTPA-100	旭化成ケミカルズ(株)	ヘキサメチレンジイソシアネート系ヌレート	約3	540
ミリオネートMR200	日本ポリウレタン工業(株)	ウレタン変性ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート	2を超えて4以下	430
デュラネートD201	旭化成ケミカルズ(株)	ヘキサメチレンジイソシアネート系2官能イソシアネート	約2	550

請求の範囲

- [請求項1] (A) 式 (a 1) で表される構造を有し、分子の両末端に水酸基を有し、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量 (Mw) が 50,000～300,000 である (メタ) アクリル酸エステル重合体と、
- (B) 1 分子中の平均イソシアネート基数が 2 を超えるイソシアネート化合物と
- を含有する粘着剤用組成物。

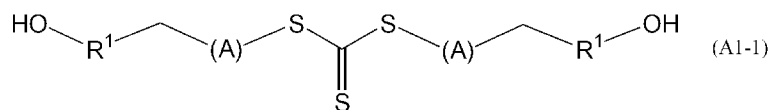
[化1]



- [請求項2] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) の分子量分布 (Mw/Mn) が、1～3.5 である請求項 1 に記載の粘着剤用組成物。

- [請求項3] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) が、式 (A 1-1) で表される R A F T 重合体である請求項 1 または 2 に記載の粘着剤用組成物。

[化2]

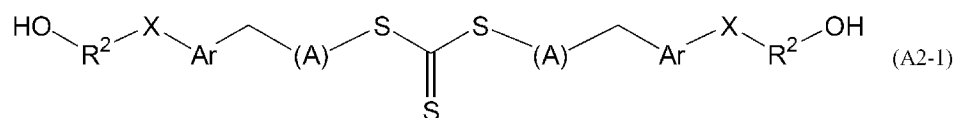


[式 (A 1-1) 中、R¹はそれぞれ独立に 2 価の有機基であり、(A) はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する 2 価の基である。]

- [請求項4] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) が、式 (A 2-1) で表される R A F T 重合体および式 (A 3-1) で表される R A F T 重合体から選択される少なくとも 1 種である請求項 1～3 のいずれか 1 項

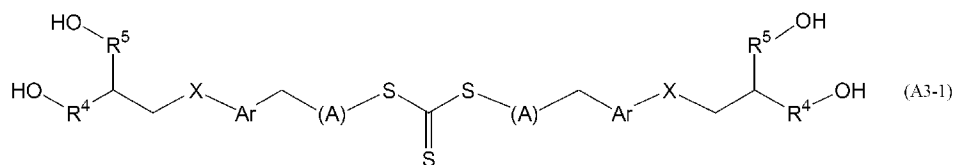
に記載の粘着剤用組成物。

[化3]



[式 (A2-1) 中、Xはそれぞれ独立に $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3$ —または直接結合であり、 R^3 はそれぞれ独立にアルキル基であり； R^2 はそれぞれ独立にアルキレン基であり；Arはそれぞれ独立にフェニレン基、ナフチレン基またはフェニレン基，ナフチレン基に含まれる芳香環水素の少なくとも1つを置換基に置き換えてなる基であり；(A)はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する2価の基である。]

[化4]



[式 (A3-1) 中、Xはそれぞれ独立に $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3$ —または直接結合であり、 R^3 はそれぞれ独立にアルキル基であり； R^4 はそれぞれ独立にアルキレン基であり、 R^5 はそれぞれ独立に直接結合またはアルキレン基であり；Arはそれぞれ独立にフェニレン基、ナフチレン基またはフェニレン基，ナフチレン基に含まれる芳香環水素の少なくとも1つを置換基に置き換えてなる基であり；(A)はそれぞれ独立にビニルモノマーからなる重合体に由来する2価の基である。]

[請求項5]

(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) とイソシアネート化合物 (B) とを、重合体 (A) の末端水酸基1モルに対する化合物 (B) のイソシアネート基の総量が1～100モルとなる範囲で含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の粘着剤用組成物。

[請求項6] 基材と、
請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物からなる粘着剤層と
を有する粘着シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J175/04(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J133/04(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)

C09J175/04, C09J7/02, C09J133/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2011-052057 A (Nippon Terpene Chemicals, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims (Family: none)	1-6
A	JP 2007-230947 A (Nippon Terpene Chemicals, Inc.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July, 2014 (17.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061983

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2014-009341 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd., Nippon Terpene Chemicals, Inc.), 20 January 2014 (20.01.2014), paragraphs [0080], [0084], [0087], [0089]; table 1; table 3, comparative example 5 (Family: none)	1-6
P,A	JP 2014-009340 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J175/04(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J175/04, C09J7/02, C09J133/04

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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）

C. 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 2011-052057 A（日本テルペン化学株式会社）2011.03.17, 【特許請求の範囲】 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2007-230947 A（日本テルペン化学株式会社）2007.09.13, 【特許請求の範囲】 （ファミリーなし）	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福山 則明

4 Z

4 8 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

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
P, X	JP 2014-009341 A (綜研化学株式会社, 日本テルペン化学株式会社) 2014. 01. 20, 【0080】, 【0084】, 【0087】, 【0089】, 【表1】, 【表3】 比較例5 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2014-009340 A (綜研化学株式会社) 2014. 01. 20, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6