

(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
2020年11月26日(26.11.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/234937 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2019/019771

(22) 国際出願日:

2019年5月17日(17.05.2019)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

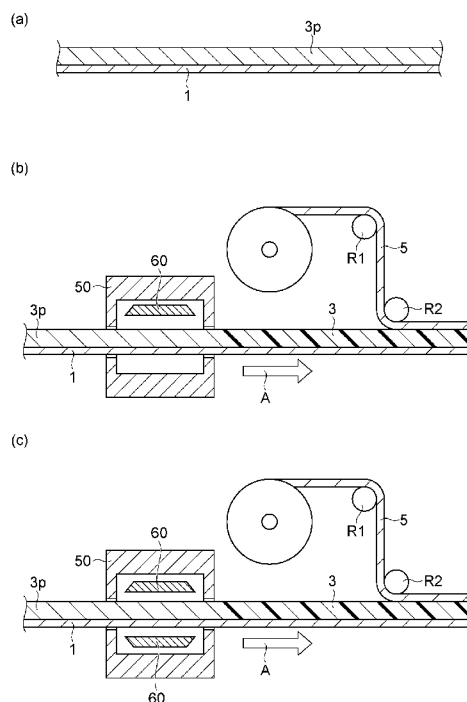
(72) 発明者: 森本 剛 (MORIMOTO Tsuyoshi);
〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 古川

直樹(FURUKAWA Naoki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 温子(SANO Atsuko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 横田 弘(YOKOTA Hiroshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 牧嶋 和宏(MAKISHIMA Kazuhiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 片桐 達也(KATAGIRI Tatsuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HEAT STORAGE SHEET

(54) 発明の名称: 蓄熱シートの製造方法



(57) Abstract: The method for producing a heat storage sheet according to the first aspect of the present disclosure includes a step for forming a heat storage layer that includes a heat storage component that exhibits a heat storage property by phase transition and a photocuring agent on the surface of a base film and a step for curing the heat storage layer by applying active energy rays to the heat storage layer in a state in which the temperature of the heat storage layer is higher than the phase transition temperature of the heat storage component. The method for producing a heat storage sheet according

丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A
(明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特
許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

to the second aspect of the present disclosure includes a step for forming a heat storage layer including a heat storage component that exhibits a heat storage property by phase transition and a thermosetting agent on the surface of a base film and a step for curing the heat storage layer by heating the heat storage layer to a temperature 20 °C or more higher than the phase transition temperature of the heat storage component.

(57) 要約: 本開示の第一の側面に係る蓄熱シートの製造方法は、基材フィルムの表面上に、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性成分と光硬化剤とを含む蓄熱層を形成する工程と、蓄熱層の温度が蓄熱性成分の相転移温度よりも高い状態において、蓄熱層に対して活性エネルギー線を照射することによって前記蓄熱層を硬化させる工程とを含む。本開示の第二の側面に係る蓄熱シートの製造方法は、基材フィルムの表面上に、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性成分と熱硬化剤とを含む蓄熱層を形成する工程と、蓄熱性成分の相転移温度よりも 20 °C 以上高い温度に蓄熱層を加熱することによって蓄熱層を硬化させる工程とを含む。

明 細 書

発明の名称：蓄熱シートの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は蓄熱シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 蓄熱材は、蓄えたエネルギーを必要に応じて熱として取り出すことのできる材料である。蓄熱材は、空調設備、床暖房設備、冷蔵庫、ＩＣチップ等の電子部品、自動車内外装材、キャニスター等の自動車部品、保温容器などの用途で利用されている。

[0003] 熱量の大きさの点から、物質の相転移を利用した潜熱蓄熱が広く利用されている。潜熱蓄熱材料として、水－氷がよく知られている。水－氷は、熱量の大きい物質であるものの、相転移温度が大気圧下において０℃と限定されるため、適用範囲も限定される。０℃よりも高く１００℃以下の相転移温度を有する潜熱蓄熱材料として、パラフィンが利用されている。しかし、パラフィンは加熱により相転移すると液体になり、引火及び発火の危険性がある。パラフィンを蓄熱材に用いるためには、袋等の密閉容器中に収納するなどして、蓄熱材からパラフィンが漏えいすることを防ぐ必要があり、適用分野の制限を受ける。

[0004] このような問題に対して、蓄熱材料をマイクロカプセル化し、これをポリマー等に分散させた蓄熱材が検討されている。例えば、特許文献１には、熱可塑性ポリマーと、潜熱蓄熱材料から製造されるカプセルコア、及びカプセル壁としてのポリマーを有するマイクロカプセルとを含む蓄熱材が開示されている。特許文献１は、実施例において、押出機から放出された溶融物を、シートダイによって放出する工程を経ることで、約５ｍｍの厚さのシートを製造したことを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2014-500359号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、蓄熱材は、折り曲げて使用されたり、適用対象に巻き付けられて使用されたりすることがある。そのため、シート状の蓄熱材は、可撓性に優れていることが望ましい。

[0007] 本開示は、可撓性に優れる蓄熱層を有する蓄熱シートを効率的に製造する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、使い勝手の良いシート状の蓄熱材を開発する過程において、蓄熱材を厚さ200 μ m程度の層に形成して可撓性の評価を行った。その結果、蓄熱性を有する層（以下、「蓄熱層」という。）が光又は熱による硬化処理を経て形成される場合、蓄熱材に含まれる蓄熱性成分の相転移温度よりも高い温度に蓄熱層を加熱した状態（つまり、蓄熱性成分が融解した状態又は非結晶の状態）で光又は熱による硬化反応を進行させることで、蓄熱材の相転移温度よりも低い温度条件で硬化反応を進行させた場合よりも、蓄熱層の可撓性が向上するとの知見を得た。

[0009] 本開示の第一の側面に係る蓄熱シートの製造方法は、活性エネルギー線（例えば、紫外線）の照射によって蓄熱層を硬化させる工程を含むものである。すなわち、この蓄熱シートの製造方法は以下の工程を含む。

- ・基材フィルムの表面上に、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性成分と光硬化剤とを含む蓄熱層を形成する工程

- ・蓄熱層の温度が蓄熱性成分の相転移温度よりも高い状態において、蓄熱層に対して活性エネルギー線を照射することによって蓄熱層を硬化させる工程

[0010] この蓄熱シートの製造方法によれば、相転移温度より高い状態（蓄熱性成分が融解した状態又は非結晶の状態）の蓄熱層に対して活性エネルギー線による硬化処理（以下、「光硬化処理」という。）を施すことで、蓄熱層の可撓性を向上させることができる。また、相転移温度より高い状態の蓄熱層は

、活性エネルギー線に対する透明性が高いため、蓄熱層に対して活性エネルギー線を照射することによって、蓄熱層の厚さ方向の全体にわたって十分に光硬化反応を進行させることができる。

[0011] 本開示の第二の側面に係る蓄熱シートの製造方法は、熱によって蓄熱層を硬化させる工程を含むものである。すなわち、この蓄熱シートの製造方法は以下の工程を含む。

- ・基材フィルムの表面上に、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性成分と熱硬化剤とを含む蓄熱層を形成する工程

- ・蓄熱性成分の相転移温度よりも20℃以上高い温度に蓄熱層を加熱することによって蓄熱層を硬化させる工程

→確認

[0012] この蓄熱シートの製造方法によれば、相転移温度より高い状態（蓄熱性成分が融解した状態又は非結晶の状態）の蓄熱層に対して熱による硬化処理（以下、「熱硬化処理」という。）を施すことで、蓄熱層の可撓性を向上させることができる。熱硬化処理は、活性エネルギー線に対する蓄熱層の透明性が低い場合などの光硬化処理が不向きな場合に有用である。例えば、可撓性をより一層向上させる観点から、蓄熱層にフィラーを分散させた場合、蓄熱層の透明性が低下する傾向にあるため、光硬化処理に代えて、あるいは、光硬化処理とともに熱硬化処理を実施すればよい。なお、蓄熱層がフィラーを含む場合であっても、蓄熱層のフィラー含有量又は蓄熱層の厚さによっては、熱硬化処理を実施せずに光硬化処理を単独で実施してもよい。

[0013] 第二の側面に係る蓄熱シートの製造方法において、蓄熱層に対して熱硬化処理を施す前に、蓄熱層の熱硬化反応が進行しないように、熱硬化剤として、その活性温度が蓄熱性成分の相転移温度よりも高いものを使用することが好ましい。すなわち、熱硬化剤の活性温度を T_A ℃とし、蓄熱性成分の相転移温度を T_P ℃としたとき、以下の不等式（1）で表される条件を満たすことが好ましい。

$$0 < T_A - T_P \leq 100 \cdots (1)$$

- [0014] 本開示において、蓄熱層に含まれる成分の種類又はその特性に応じて以下のような工程を採用してもよい。例えば、蓄熱層に含まれる光硬化剤又は熱硬化剤が酸素によって活性が低下するものである場合、光硬化処理又は熱硬化処理が施される前の蓄熱層にカバーフィルムを貼り付けることによって酸素を遮断してもよい。また、酸素濃度5体積%以下の低酸素条件下において、各工程（例えば、基材フィルムの表面上における蓄熱層の形成、光硬化処理及び熱硬化処理）を実施してもよい。
- [0015] 蓄熱層が粘着性を有していない場合でも蓄熱シートを適用対象に容易に貼り付けることができる観点から、蓄熱層の表面に粘着層を形成することによって蓄熱層に粘着性を付与してもよい。例えば、基材フィルムの蓄熱層が形成される表面に粘着層を予め設け、光硬化処理又は熱硬化処理を経ることによって粘着層が蓄熱層側に転写されるようにすればよい。あるいは、光硬化処理又は熱硬化処理の前又は後の蓄熱層の表面上に、ラミネート又は塗工等の手段によって粘着層を形成してもよい。粘着層に異物が付着することを防止する観点から、粘着層の表面にカバーフィルムを貼り付けてもよい。
- [0016] 本開示において、蓄熱層の厚さは、例えば、10～500 μm である。蓄熱層の厚さがこの範囲であることで、小型化又は薄型化が求められるデバイス用の蓄熱材として好適である。例えば、100 μm 以下の蓄熱層を形成する場合、溶剤を含むワニスの塗工及び乾燥処理を経て蓄熱層を形成すればよい。他方、100 μm を超える蓄熱層を形成する場合、溶剤を使用せず、蓄熱性成分等を含む組成物の融解物を基材フィルムの表面上に塗工すればよい。なお、熱によって上記組成物を融解させる場合、蓄熱性成分は融解するものの、熱硬化反応は進行しない温度に当該組成物を加熱すればよい。また、光又は熱による硬化処理が施される前又は後の蓄熱層を別々に少なくとも二層準備し、これらを貼り合わせることによって、所定の厚さの蓄熱層を作製してもよい。貼り合わされる二つの蓄熱層の表面が蓄熱によって融解した状態である場合、これらの間に粘着層を介在させなくても二つの蓄熱層を一体化させ得る。

発明の効果

[0017] 本開示によれば、可撓性に優れる蓄熱層を有する蓄熱シートを効率的に製造する方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は第一実施形態に係る蓄熱シートを模式的に示す断面図である。

[図2]図2（a）は基材フィルムの表面上に蓄熱層が形成された状態を模式的に示す断面図であり、図2（b）は蓄熱層に対する光硬化処理の一例及び粘着層を形成する工程を模式的に示す断面図であり、図2（c）は蓄熱層に対する光硬化処理の他の例及び粘着層を形成する工程を模式的に示す断面図である。

[図3]図3（a）及び図3（b）は粘着層を含む粘着シートの例を模式的に示す断面図である。

[図4]図4（a）及び図4（b）は図2（b）及び図2（c）に示す工程の変形例を模式的に示す断面図である。

[図5]図5（a）及び図5（b）は加熱炉及びその後段に配置された紫外線照射装置を模式的に示す断面図である。

[図6]図6（a）及び図6（b）は蓄熱層に対する熱硬化処理の一例及び粘着層を形成する工程を模式的に示す断面図である。

[図7]図7は第二実施形態に係る蓄熱シートを模式的に示す断面図である。

[図8]図8は蓄熱シートの他の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を適宜参照しながら、本開示の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されない。

[0020] 本明細書における、「（メタ）アクリロイル」とは、「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味し、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリル」等の類似表現においても同様である。

[0021] 本明細書における重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件で測定され、ポリスチレンを

標準物質として決定される値を意味する。

- ・測定機器：HLC-8320GPC（製品名、東ソー（株）製）
- ・分析カラム：TSKgel SuperMultipore HZ-H（3本連結）（製品名、東ソー（株）製）
- ・ガードカラム：TSKguardcolumn SuperMP（HZ）-H（製品名、東ソー（株）製）
- ・溶離液：THF
- ・測定温度：25℃

[0022] <第一実施形態>

（蓄熱シート）

図1は、本実施形態に係る蓄熱シートを模式的に示す断面図である。同図に示す蓄熱シート10は、基材フィルム1と、蓄熱層3と、粘着層5と、カバーフィルム7とを備え、これらがこの順序で積層されている。蓄熱シート10は、ユーザーの要求に応じた形態であればよく、例えば、リールに巻かれたテープ状でありユーザーが使用時に適度な長さに切断して使用されるものであってもよいし、所定の面積を有するカード状であってもよい。リールに巻かれたテープ状の蓄熱シート10は、例えば、長さが500～1000mであり、10～100m又は20～50mであってもよく、例えば、幅が0.5～1.0mであり、0.5～5.0cm又は10～50cmであってもよい。カード状である場合、その形状は、例えば略正方形又は略長方形であり、一辺の長さは、例えば0.5～20cmであり、1～10cm又は3～5cmであってもよい。原反フィルムの表面上に、蓄熱層3等を形成した後、所定の幅又はサイズに切断することによってテープ状又はカード状の蓄熱シートを製造することができる。

[0023] 基材フィルム1は、蓄熱シート10の製造プロセスに対する耐性（例えば、耐熱性、耐薬品性及び引張強度）を有するものであればよい。基材フィルム1の具体例として、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム（OPPフィルム等）、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィ

ルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルムが挙げられる。基材フィルム1の厚さは、例えば5～200 μm であり、10～150 μm 又は50～100 μm であってもよい。なお、基材フィルム1は、蓄熱シート10を使用する際に除去されてもよいし、蓄熱層3に積層されたままであってもよい。

[0024] 蓄熱層3は、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性成分を含む層である。蓄熱層3は、ポリマーマトリックスと、その中に包含された蓄熱性成分とによって構成される蓄熱材からなる。このタイプの蓄熱材はコンポジット蓄熱材と称される。なお、ポリマーマトリックスが蓄熱性を有していてもよい。蓄熱層3の厚さは、例えば10～500 μm であり、25～250 μm 又は50～200 μm であってもよい。

[0025] 蓄熱性成分は、ポリマーマトリックスから染み出しにくく、特に優れる蓄熱量を有する蓄熱材が得られる観点から、例えば、パラフィンに代表されるような結晶性を有するものがよい。結晶性成分の相転移温度（融点）は、例えば、0～200℃であり、15～100℃又は20～60℃であってもよい。結晶性成分の相転移温度は、結晶性成分の重量平均分子量に依存する。ポリマーマトリックス及び蓄熱性成分（結晶性成分）の詳細については後述する。

[0026] 粘着層5は、蓄熱シート10の使い勝手の良さの観点から、蓄熱層3に粘着性を付与するためのものである。粘着層5に含まれる粘着剤として、公知のものを使用することができる。粘着剤の具体例として、ウレタン系粘着剤及びアクリル系粘着剤が挙げられる。なお、耐熱性の観点から、ウレタン系粘着剤を使用することが好ましい。粘着層5の厚さは、例えば0.1～100 μm であり、1～50 μm 又は5～10 μm であってもよい。

[0027] カバーフィルム7は、粘着層5に異物が付着することを防止するためのものである。カバーフィルム7の具体例として、上述の基材フィルム1と同様のものが挙げられる。なお、粘着層5を介して蓄熱層3を所定の位置に貼り付ける場合、カバーフィルム7は粘着層5から剥離される。

[0028] (蓄熱シートの製造方法)

蓄熱シート10は以下の工程を経て製造される。なお、蓄熱層3は光硬化処理後の蓄熱層を意味し、蓄熱層3pは光硬化処理前の蓄熱層を意味する。

(A1) 基材フィルム1の表面上に、蓄熱層3pを形成する工程(図2(a)参照)

(B1) 蓄熱層3pの温度が蓄熱性成分の相転移温度よりも高い状態において、蓄熱層3pに対して活性エネルギー線を照射することによって蓄熱層3pを硬化させる工程(図2(b))

(C1) 光硬化処理後の蓄熱層3の表面上に、粘着層5及びカバーフィルム7を形成する工程

[0029] この蓄熱シートの製造方法によれば、蓄熱性成分の相転移温度より高い状態の蓄熱層3pに対して光硬化処理を施すことで、可撓性に優れる蓄熱層3を形成することができる。また、融解状態又は非結晶状態の蓄熱性成分を含む蓄熱層3pは、活性エネルギー線に対する透明性が高いため、蓄熱層3pに対して活性エネルギー線を照射することによって、蓄熱層3pの厚さ方向の全体にわたって十分に光硬化反応を進行させることができる。以下、蓄熱シート10の製造方法の各工程について詳細に説明する。

[0030] [(A1)工程]

この工程は、基材フィルム1の表面上に蓄熱層3pを形成する工程である。まず、蓄熱層3pを形成するためのワニスを用意する。ワニスは、一つ又は複数のモノマーと、結晶性成分と、光重合開始剤(光硬化剤又は光ラジカル発生剤とも呼ばれる)と、必要に応じて添加剤(例えば、酸化防止剤)とを含む。各材料が十分均一に混合したワニスを得られる限り、ワニスの調製に際して加熱をしなくてもよい。

[0031] 基材フィルム1の表面上にワニスを供給することによって、基材フィルム1の表面上に蓄熱層3pを形成する。例えば、単軸又は二軸の混練押出装置がワニスの供給に使用される。ロールtoロール方式で蓄熱層3pを形成する場合、基材フィルム1の搬送速度及び単位時間あたりのワニス供給量を調

整することで、蓄熱層 3 p の厚さを制御できる。

[0032] ここではワニス（溶剤不使用）を用いて蓄熱層 3 p を形成する場合を例示したが、ワニスの代わりに、上記材料と、溶剤（例えば、水、メチルエチルケトン）とを含む溶液を調製し、これを基材フィルム 1 の表面上に塗工した後、溶剤を乾燥除去してもよい。なお、ワニス又は溶液の調製、並びに、蓄熱層 3 p の形成は、酸素濃度 5 体積%以下の低酸素条件下（例えば、不活性ガス環境下）で行うことが好ましい。また、蓄熱層 3 p が酸素に曝されるのを抑制するため、酸素遮断性を有するカバーフィルム（図示せず）を蓄熱層 3 p に貼り付けてもよい。このカバーフィルムはその後の工程の適当なタイミングで剥離される。

[0033] [(B1) 工程]

この工程は、蓄熱層 3 p の温度が蓄熱性成分の相転移温度よりも高い状態において、蓄熱層 3 p に対して活性エネルギー線を照射することによって蓄熱層 3 p を硬化させる工程である。硬化前の蓄熱層 3 p に含まれる複数のモノマーが共重合することによってポリマーマトリックスが形成されてポリマーマトリックスに結晶性成分が包含された状態となる。活性エネルギー線の具体例として、紫外線、電子線及び可視光線が挙げられる。以下、紫外線による光硬化処理について説明する。

[0034] 図 2 (b) は、紫外線照射装置 60 を備える加熱炉 50 内を基材フィルム 1 とともに蓄熱層 3 p が移動する様子を模式的に示す断面図である。図中の矢印 A は基材フィルム 1 及び蓄熱層 3 p の移動方向を意味する。本実施形態においては、少なくとも結晶性成分の相転移温度より高い状態の蓄熱層 3 p（硬化前）に対して光硬化処理を施すことで、可撓性に優れる蓄熱層 3（硬化後）を形成することができる。結晶性成分の相転移温度は、示差走査熱量測定計を用いて以下のようにして測定される融解ピークの温度を意味する。すなわち、速度任意で -40°C まで降温し、 -40°C で 1 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 80°C まで昇温し、 80°C で 1 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で -40°C まで降温し、次いで -40°C で 3 分間保持した後、1

0℃／分で80℃まで再び昇温して結晶性成分の熱挙動を測定し、融解ピークの温度を相転移温度とする。

[0035] 図2（b）には加熱炉50内において、基材フィルム1の一方の側（同図における上側）に配置された紫外線照射装置60から蓄熱層3pに向けて紫外線を照射する場合を例示したが、図2（c）に示されるように、基材フィルム1の他方の側（同図における下側）にも紫外線照射装置60を配置し、蓄熱層3pの両側から蓄熱層3pに向けて紫外線を照射してもよい。なお、この場合、基材フィルム1として、紫外線に対する透明性が高いフィルムを使用する。蓄熱層3pがフィラーを含む場合、蓄熱層3pの透明性が低下する傾向にあるものの、蓄熱層3pが十分に薄かったり、蓄熱層3pの両側から蓄熱層3pに向けて紫外線を照射したりすることで（図2（c）参照）、蓄熱層3pの硬化反応を十分に進行させ得る。

[0036] [(C1) 工程]

この工程は、光硬化処理後の蓄熱層3の表面上に、粘着層5及びカバーフィルム7を形成する工程である。図2（b）及び図2（c）に示されるように、粘着層5のロールを準備し、複数のローラR1、R2を経由して粘着層5が蓄熱層3に貼り合わされるようにすればよい。粘着層5に異物が付着するのを防止する観点から、粘着層5にカバーフィルム7を貼り付ける。これらの工程を経で図1に示される蓄熱シート10が作製される。

[0037] なお、粘着層5の自立性が不十分である場合、図3（a）に示されるように、PETフィルム等の支持層5aが二つの粘着層5b、5bで挟まれた粘着シート5Aを準備し、これを蓄熱層3に貼り合わせればよい。三層構造の粘着シート5Aの代わりに、図3（b）に示されるように、支持層5aと粘着層5bの二層構造の粘着シート5Bを使用してもよい。蓄熱層3との密着性の観点から、粘着シート5Bの支持層5aの表面5fは適度な表面粗さを有していることが好ましい。

[0038] 以上、第一実施形態について詳細に説明したが、第一実施形態を以下のように変更してもよい。例えば、（B1）工程後の（C1）工程において、光

硬化処理後の蓄熱層 3 の表面上に、粘着層 5 を形成する態様を例示したが、図 4 (a) 及び図 4 (b) に示されるように、光硬化処理前の蓄熱層 3 p の表面上に粘着層 5 を形成してもよい。

[0039] (B 1) 工程において、加熱炉 5 0 内で加熱と紫外線照射とを同時に行う態様を例示したが、蓄熱層 3 p が結晶性成分の相転移温度よりも高い温度である限り、加熱と紫外線照射とを同時に行わなくてもよい。すなわち、図 5 (a) 及び図 5 (b) に示されるように、加熱炉 5 0 の後段に紫外線照射装置 6 0 が配置されていてもよい。加熱炉 5 0 での加熱後の余熱で結晶性成分が融解している状態又は非結晶の状態である蓄熱層 3 p に対して紫外線を照射すればよい。また、紫外線の照射に起因して蓄熱層 3 p の温度が結晶性成分の相転移温度よりも高くなるようであれば、加熱炉 5 0 を使用しなくてもよい。

[0040] <第二実施形態>

第一実施形態においては、光硬化処理によって蓄熱層 3 p を硬化させる態様を例示したが、熱硬化処理によって蓄熱層を硬化させる工程を経て蓄熱シートを作製してもよい。すなわち、第二実施形態に係る蓄熱シート 2 0 は以下の工程を経て製造される。

(A 2) 基材フィルム 1 の表面上に、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性成分と、熱硬化剤とを含む蓄熱層 1 3 p を形成する工程

(B 2) 蓄熱性成分の相転移温度よりも 2 0 °C 以上高い温度に蓄熱層 1 3 p を加熱することによって蓄熱層 1 3 p を硬化させる工程

(C 2) 熱硬化処理後の蓄熱層 1 3 の表面上に、粘着層 5 及びカバーフィルム 7 を形成する工程

以下、第二実施形態が第一実施形態と相違する事項について主に説明する。

[0041] [(A 2) 工程]

第一実施形態で使用した光重合開始剤の代わりに、熱重合開始剤（熱硬化剤又は熱ラジカル発生剤とも呼ばれる）を使用してワニス又は溶液を調製す

る。ワニス又は溶液の調製は、結晶性成分の相転移温度以上であり且つ熱ラジカル発生剤の活性温度未満の温度条件で行えばよい。熱ラジカル発生剤のラジカル発生開始温度（活性温度）は、ワニス又は溶液の調製中に熱硬化反応が進行することを抑制する観点から、結晶性成分の相転移温度よりも高いことが好ましい。具体的には、熱ラジカル発生剤の活性温度を T_A °Cとし、結晶性成分の相転移温度を T_P °Cとしたとき、以下の不等式（１）で表される条件を満たすことが好ましく、不等式（２）で表される条件を満たすことがより好ましい。

$$0 < T_A - T_P \leq 100 \cdots (1)$$

$$20 \leq T_A - T_P \leq 50 \cdots (2)$$

ワニス又は溶液を調製した後、第一実施形態と同様にして蓄熱層 13 p を形成する。

[0042] [(B2) 工程]

この工程は、蓄熱性成分の相転移温度よりも 20°C 以上高い温度（好ましくは 20～50°C 高い温度）に蓄熱層 13 p を加熱することによって蓄熱層 13 p を硬化させる工程である（図 6（a）参照）。硬化前の蓄熱層 13 p に含まれる複数のモノマーが共重合することによってポリマーマトリックスが形成されてポリマーマトリックスに結晶性成分が包含された状態となる。

[0043] [(C2) 工程]

この工程は、熱硬化処理後の蓄熱層 13 の表面上に、粘着層 5 及びカバーフィルム 7 を形成する工程である。図 6（a）に示されるように、粘着層 5 のロールを準備し、複数のローラ R1, R2 を経由して粘着層 5 が蓄熱層 3 に貼り合わされるようにすればよい。粘着層 5 に異物が付着するのを防止する観点から、粘着層 5 にカバーフィルム 7 を貼り付ける。これらの工程を経て図 7 に示される蓄熱シート 20 が作製される。

[0044] なお、ここでは、(B2) 工程後の (C2) 工程において、熱硬化処理後の蓄熱層 13 の表面上に、粘着層 5 を形成する態様を例示したが、図 6（b）に示されるように、熱化処理前の蓄熱層 13 p の表面上に粘着層 5 を形成

してもよい。

[0045] 第一実施形態及び第二実施形態においては、基材フィルム 1 に形成された蓄熱層に対して粘着層 5 を形成する態様を例示したが、例えば、粘着層 5 が一方の面に形成された基材フィルム 1 を準備し、粘着層 5 の表面に蓄熱層 3, 13 を形成してもよい。その後の光硬化処理又は熱硬化処理を経ることによって粘着層 5 が蓄熱層側に転写されるようにすればよい。この場合、図 8 に示す層構成の蓄熱シート 25 が得られる。

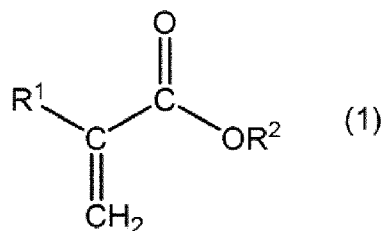
[0046] 以下、第一実施形態及び第二実施形態に係る蓄熱層について詳細に説明する。蓄熱層 3, 13 は、一実施形態において、モノマーと、光重合開始剤（光硬化剤、光ラジカル発生剤）又は熱重合開始剤（熱硬化剤、熱ラジカル発生剤）と、結晶性成分とを含む硬化性組成物に対して光硬化処理又は熱硬化処理を施すことによって形成される。

[0047] この場合、第一実施形態の工程（B1）では、蓄熱層 3p の温度が結晶性成分の相転移温度よりも高い状態において、蓄熱層 3p に対して活性エネルギー線を照射する。2 種以上の結晶性成分が含まれる場合は、活性エネルギー線の照射時に、蓄熱層 3p の温度は、結晶性成分の少なくとも 1 種の相転移温度よりも高い状態であり、好ましくは、2 種以上の結晶性成分のすべての相転移温度よりも高い状態である。

[0048] 同様に、第二実施形態の工程（B2）では、結晶性成分の相転移温度よりも 20℃ 高い温度に蓄熱層 13p を加熱する。2 種以上の結晶性成分が含まれる場合は、加熱時の蓄熱層 3p の温度は、結晶性成分の少なくとも 1 種の相転移温度よりも高く、好ましくは、2 種以上の結晶性成分のすべての相転移温度よりも高い。

[0049] モノマーは、例えば、下記式（1）で表される単官能（メタ）アクリレートの 1 種又は 2 種以上であってよい。

[化1]

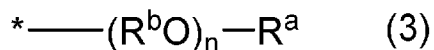


式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はアルキル基、又はポリオキシアルキレン鎖を有する基を表す。

[0050] R^2 がアルキル基である場合、アルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。アルキル基の炭素数は、例えば、1～30であってよい。アルキル基の炭素数は、1～11、1～8、1～6、又は1～4であってよい。アルキル基の炭素数は、12～30、12～28、12～24、12～22、12～18、又は12～14であってもよく、この場合、モノマー自体が蓄熱性を有する蓄熱性成分として機能し得るため、当該モノマーから構成されるポリマーマトリックス自体も蓄熱性を有し、蓄熱量の更なる向上が図られる。

[0051] R^2 がポリオキシアルキレン鎖を有する基である場合、モノマー自体が蓄熱性を有する蓄熱性成分として機能し得るため、当該モノマーから構成されるポリマーマトリックス自体も蓄熱性を有し、蓄熱量の更なる向上が図られる。 R^2 で表されるポリオキシアルキレン鎖を有する基は、下記式(3)で表される基であってよい。

[化2]



式中、 R^a は水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表し、 R^b はアルキレン基を表し、 n は2～90の整数を表し、*は結合手を表す。

[0052] R^a で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐状であってもよい。 R^a で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～15、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。 R^a は、特に好ましくは水素原子又はメチ

ル基である。

[0053] R^bで表されるアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。R^bは、例えば、炭素数2～4のアルキレン基であってよい。ポリオキシアルキレン鎖中に複数存在するR^bは、互いに同一であってよく、互いに異なってもよい。ポリオキシアルキレン鎖は、好ましくは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基からなる群より選ばれる1種又は2種以上を有しており、より好ましくは、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基からなる群より選ばれる1種又は2種を有しており、更に好ましくはオキシエチレン基のみを有している。

[0054] nは、蓄熱量を更に向上させる観点から、好ましくは、4～80、6～60、9～40、9～30、10～30、15～30、又は15～25の整数である。

[0055] モノマーは、上記の単官能（メタ）アクリレートに加えて、二つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートを更に含んでもよい。この場合、蓄熱層3、13中のポリマーマトリックスには、多官能（メタ）アクリレートに由来する架橋が形成され得る。

[0056] モノマーは、上記の単官能（メタ）アクリレートに加えて、単官能（メタ）アクリレートと共重合可能であり、かつ、反応性基を有するモノマー（反応性モノマー）を更に含んでもよい。この場合、単官能（メタ）アクリレートと反応性モノマーとを重合させた後で、反応性モノマーに含まれる反応性基と後述する硬化剤とを反応させて、硬化性組成物（蓄熱層）を更に硬化させることができる。

[0057] 反応性モノマーにおける反応性基は、後述する硬化剤と反応し得る基であり、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。すなわち、反応性モノマーは、例えば、カルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマー、アミノ基含有モノマー又はエポキシ基含有モノマーである。

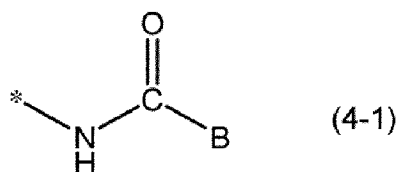
[0058] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等が挙げられる。

[0059] ヒドロキシル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、１０-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、１２-ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；（４-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルシクロアルカン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。ヒドロキシル基含有モノマーは、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、アリルアルコール、２-ヒドロキシエチルビニルエーテル、４-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル等であってもよい。

[0060] イソシアネート基含有モノマーとしては、２-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、２-アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

[0061] イソシアネート基含有モノマーにおけるイソシアネート基は、熱により脱離可能なブロック剤（保護基）によってブロック（保護）されていてもよい。すなわち、イソシアネート基含有モノマーは、下記式（４-１）で表されるブロックイソシアネート基を有するモノマーであってもよい。

[化3]



式中、Bは保護基を表し、*は結合手を表す。

[0062] ブロックイソシアネート基における保護基は、加熱（例えば８０～１６０

℃の加熱)によって脱離(脱保護)可能な保護基であってよい。ブロックイソシアネート基においては、脱保護条件下(例えば80~160℃の加熱条件下)で、ブロック剤(保護基)と後述する硬化剤との置換反応が生じ得る。あるいは、ブロックイソシアネート基においては、脱保護によりイソシアネート基が生成し、イソシアネート基が後述する硬化剤と反応することもできる。

[0063] ブロックイソシアネート基におけるブロック剤としては、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシムモノマー；ピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等のピラゾールモノマー；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム及びβ-プロピオラクタム等のラクタムモノマー；チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタンモノマー；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミドモノマー；コハク酸イミド及びマレイン酸イミド等のイミドモノマーが挙げられる。

[0064] ブロックイソシアネート基を有するモノマーとしては、例えば、2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルメタクリレート、2-(0-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)メタクリレートが挙げられる。

[0065] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0066] エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、α-エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、α-n-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、α-n-ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-4,5-エポキシペンチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、α

ーエチル（メタ）アクリル酸－6，7－エポキシヘプチル、（メタ）アクリル酸－3－メチル－3，4－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸－4－メチル－4，5－エポキシペンチル、（メタ）アクリル酸－5－メチル－5，6－エポキシヘキシル、（メタ）アクリル酸－ β －メチルグリシジル、 α －エチル（メタ）アクリル酸－ β －メチルグリシジル等が挙げられる。

[0067] 反応性モノマーの含有量は、モノマーの含有量の合計100質量部に対して、例えば、0.5質量部以上、1質量部以上、又は1.5質量部以上であってよく、10質量部以下、8質量部以下、又は5質量部以下であってよい。

[0068] モノマーの含有量の合計は、硬化性組成物全量基準で、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上であってよく、99.9質量%以下であってもよい。

[0069] 光重合開始剤は、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α －ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤等であってよい。

[0070] ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2，2－ジメトキシ－1，2－ジフェニルエタン－1－オン（商品名：イルガキュア651、BASF社製）、アニソールメチルエーテル等が挙げられる。アセトフェノン系光重合開始剤としては、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名：イルガキュア184、BASF社製）、4－フェノキシジクロロアセトフェノン、4－*t*－ブチルジクロロアセトフェノン、1－[4－（2－ヒドロキシエトキシ）－フェニル]－2－ヒドロキシ－2－メチル－1－

プロパン-1-オン（商品名：イルガキュア2959、BASF社製）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（商品名：イルガキュア1173、BASF社製）、メトキシアセトフェノン等が挙げられる。

[0071] α -ケトール系光重合開始剤としては、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等が挙げられる。芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤としては、2-ナフタレンスルホニルクロライド等が挙げられる。光活性オキシム系光重合開始剤としては、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)-オキシム等が挙げられる。

[0072] ベンゾイン系光重合開始剤としては、ベンゾイン等が挙げられる。ベンジル系光重合開始剤としては、ベンジル等が挙げられる。ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、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、ポリビニルベンゾフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。ケタール系光重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。チオキサントン系光重合開始剤としては、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントン等が挙げられる。

[0073] アシルフォスフィン系光重合開始剤としては、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)- n -ブチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2-メチルプロパン-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(1-メチルプロ

ロパンー１－イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)- α -ブチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)シクロヘキシルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)オクチルホスフィンオキシド、ビス(2-メトキシベンゾイル)(2-メチルプロパンー１－イル)ホスフィンオキシド、ビス(2-メトキシベンゾイル)(1-メチルプロパンー１－イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジエトキシベンゾイル)(2-メチルプロパンー１－イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジエトキシベンゾイル)(1-メチルプロパンー１－イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジブトキシベンゾイル)(2-メチルプロパンー１－イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,4-ジメトキシベンゾイル)(2-メチルプロパンー１－イル)ホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)(2,4-ジペントキシフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)ベンジルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2-フェニルプロピルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2-フェニルエチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)ベンジルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2-フェニルプロピルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2-フェニルエチルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルベンジルブチルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルベンジルオクチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,5-ジイソプロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2-メチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-4-メチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,5-ジエチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,3,5,6-テトラメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジ- n -

ブトキシフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)イソブチルホスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-n-ブチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジブトキシフェニルホスフィンオキシド、1, 10-ビス[ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド]デカン、トリ(2-メチルベンゾイル)ホスフィンオキシド等が挙げられる。

[0074] 上述した光重合開始剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられてよい。

[0075] 熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート等の有機過酸化物などが挙げられる。熱重合開始剤は、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いられてよい。

[0076] 光重合開始剤又は熱重合開始剤の含有量は、重合を好適に進行させる観点から、モノマーの含有量の合計100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.02質量部以上、更に好ましくは0.05質量部以上である。光重合開始剤又は熱重合開始剤の含有量は、蓄熱層3, 13におけるポリマーマトリックスの分子量が好適な範囲になると共に、分解生成物を抑制し、蓄熱材として使用した際に好適な接着強度が得られる観点から、モノマーの含有量の合計100質量部に対して、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下、特

に好ましくは1質量部以下である。

[0077] 結晶性成分は、例えば、使用目的に応じて目標温度に適合する相転移温度を有するものが適宜選択される。結晶性成分は、実用範囲で蓄熱効果を得る観点から、例えば $-30\sim 120^{\circ}\text{C}$ に固相／液相の相転移を示す固相／液相転移点（融点）を有する。

[0078] 結晶性成分は、例えば、鎖状（直鎖状又は分岐状（分岐鎖状））の飽和炭化水素化合物（パラフィン系炭化水素化合物）、脂肪酸類、天然ワックス、石油ワックス、糖アルコール、ポリアルキレングリコール等であってよい。上記結晶性成分は、これらの1種又は2種以上であってよい。

[0079] 鎖状の飽和炭化水素化合物（パラフィン系炭化水素化合物）は、具体的には、 n -デカン（ $\text{C}10$ （炭素数、以下同様）、 -29°C （相転移温度（融点）、以下同様））、 n -ウンデカン（ $\text{C}11$ 、 -25°C ）、 n -ドデカン（ $\text{C}12$ 、 -9°C ）、 n -トリデカン（ $\text{C}13$ 、 -5°C ）、 n -テトラデカン（ $\text{C}14$ 、 6°C ）、 n -ペンタデカン（ $\text{C}15$ 、 9°C ）、 n -ヘキサデカン（ $\text{C}16$ 、 18°C ）、 n -ヘプタデカン（ $\text{C}17$ 、 21°C ）、 n -オクタデカン（ $\text{C}18$ 、 28°C ）、 n -ナノデカン（ $\text{C}19$ 、 32°C ）、 n -エイコサン（ $\text{C}20$ 、 37°C ）、 n -ヘンイコサン（ $\text{C}21$ 、 41°C ）、 n -ドコサン（ $\text{C}22$ 、 46°C ）、 n -トリコサン（ $\text{C}23$ 、 47°C ）、 n -テトラコサン（ $\text{C}24$ 、 50°C ）、 n -ペンタコサン（ $\text{C}25$ 、 54°C ）、 n -ヘキサコサン（ $\text{C}26$ 、 56°C ）、 n -ヘプタコサン（ $\text{C}27$ 、 60°C ）、 n -オクタコサン（ $\text{C}28$ 、 65°C ）、 n -ノナコサン（ $\text{C}29$ 、 66°C ）、 n -トリアコンタン（ $\text{C}30$ 、 67°C ）、 n -テトラコンタン（ $\text{C}40$ 、 81°C ）、 n -ペンタコンタン（ $\text{C}50$ 、 91°C ）、 n -ヘキサコンタン（ $\text{C}60$ 、 98°C ）、 n -ヘクタン（ $\text{C}100$ 、 115°C ）等であってよい。鎖状の飽和炭化水素化合物は、これらの直鎖状の飽和炭化水素化合物と同様の炭素数を有する分岐状の飽和炭化水素化合物であってもよい。鎖状の飽和炭化水素化合物は、これらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。

[0080] 長鎖アルキル基を有する化合物は、例えば、炭素数9以上のアルキル基を

有する脂肪酸エステルであってよい。当該脂肪酸エステルは、例えば、炭素数9以上のアルキル基を有する脂肪酸（すなわち炭素数10以上の脂肪酸）と、脂肪族アルコールとのエステルである。脂肪酸の炭素数は、例えば、10～40、10～30又は10～25である。脂肪族アルコールの炭素数は、例えば1～20、1～10又は1～8である。脂肪族アルコールは、例えば1～3価のアルコールであってよく、好ましくは1価のアルコールである。脂肪族アルコールが2価以上の多価アルコールである場合、脂肪酸エステルは、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化された部分エステルであってよく、多価アルコールの水酸基の全部がエステル化された完全エステルであってもよい。

[0081] 脂肪酸エステルは、具体的には、モノミリスチン酸グリセロール（44～48℃（相転移温度（融点）、以下同様））、ステアリン酸メチル（37～41℃）、ステアリン酸エチル（33～35℃）、パルミチン酸ブチル（32～35℃）、パルミチン酸エチル（18～21℃）、ステアリン酸ブチル（22～24℃）、ミリスチン酸エチル（10～13℃）、ステアリン酸2-エチルヘキシル（10℃）、ラウリン酸メチル（5℃）、牛脂脂肪酸2-エチルヘキシルエステル（1℃）、パルミチン酸2-エチルヘキシル（0℃）、ミリスチン酸イソプロピル（-5℃）、ラウリン酸エチル（-10℃）、オレイン酸メチル（-20℃）、オレイン酸エチル（-32℃）等であってよい。

[0082] 長鎖アルキル基を有する化合物は、上記脂肪酸エステル以外の、炭素数9以上のアルキル基を有する化合物であってもよい。そのような長鎖アルキル基を有する化合物は、例えば、炭素数9以上のアルキル基を有する脂肪酸であってよく、炭素数9以上のアルキル基を有する脂肪族アルコールであってよく、炭素数9以上のアルキル基を有する脂肪族エーテルであってよい。

[0083] 糖アルコールは、具体的には、メソーエリスリトール、L-エリスリトール、D-エリスリトール、及びDL-エリスリトールを含むエリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キシリトール、D-ア

ラビトール、Ｌ－アラビトール、及びＤＬ－アラビトールを含むアラビトール、Ｄ－ソルビトール、Ｌ－ソルビトール、及びＤＬ－ソルビトールを含むソルビトール、Ｄ－マンニトール、Ｌ－マンニトール、及びＤＬ－マンニトールを含むマンニトール、ならびにＤ－スレイトール、Ｌ－スレイトール、及びＤＬ－スレイトールを含むスレイトール等であってよい。

[0084] ポリアルキレングリコールは、具体的には、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等であってよく、好ましくはポリエチレングリコールである。

[0085] ポリアルキレングリコールの重量平均分子量（ M_w ）は、８００以上、９００以上、又は１０００以上であってよく、２０００以下、１９００以下、又は１８００以下であってよい。

[0086] 結晶性成分（蓄熱性成分）は、カプセルに内包された蓄熱性カプセルとして硬化性組成物に含まれていてもよい。蓄熱性カプセルは、結晶性成分（蓄熱性成分）と、蓄熱性成分を内包する外殻（シェル）とを有している。

[0087] 結晶性成分を内包する外殻（シェル）は、好ましくは、結晶性成分の転移点（融点）よりも十分に高い耐熱温度を有する材料で形成されている。外殻を形成する材料は、結晶性成分の転移点（融点）に対して、例えば３０℃以上、好ましくは５０℃以上の耐熱温度を有する。なお、耐熱温度は、示差熱重量同時測定装置（例えばＴＧ－ＤＴＡ６３００（（株）日立ハイテクサイエンス製））を用いて、カプセルの重量減少を測定した際に、１％重量減少した温度として定義される。

[0088] 外殻を形成する材料としては、硬化性組成物により形成される蓄熱材の用途に応じた強度を有する材料が適宜選択される。外殻は、好ましくは、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリカ等で形成されていてよい。メラミン樹脂を含む外殻を有するマイクロカプセルとしては、例えばアウトラストテクノロジー社製のＢＡ４１０××Ｐ，６Ｃ、ＢＡ４１０××Ｐ，１８Ｃ、ＢＡ４１０××Ｐ，３７Ｃ、三菱製紙（株）製のサーモメモリーＦＰ－１６、ＦＰ－２５、ＦＰ－３１、ＦＰ－３９、三木理研工業（株）製のリ

ケンレジンPMCD-15SP、25SP、32SP等が例示される。アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート樹脂）を含む外殻を有するマイクロカプセルとしては、BASF社製のMicronalDS5001X、5040X等が例示される。シリカを含む外殻を有するマイクロカプセルとしては、三木理研工業（株）製のリケンレジンLA-15、LA-25、LA-32等が例示される。

[0089] 蓄熱性カプセル中の結晶性成分の含有量は、蓄熱効果を更に高める観点から、蓄熱性カプセルの全量基準で、好ましくは20質量%以上、より好ましくは60質量%以上であり、結晶性成分の体積変化によるカプセルの破損を抑制する観点から、好ましくは80質量%以下である。

[0090] 蓄熱性カプセルは、カプセルの熱伝導性、比重等を調節する目的で、外殻内に、黒鉛、金属粉、アルコール等を更に含んでいてもよい。

[0091] 蓄熱性カプセルの粒子径（平均粒径）は、好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは0.2 μ m以上、更に好ましくは0.5 μ m以上であり、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは50 μ m以下である。蓄熱性カプセルの粒子径（平均粒径）は、レーザ回折式粒子径分布測定装置（例えばSALD-2300（（株）島津製作所製）を用いて測定される。

[0092] 蓄熱性カプセルの含有量は、蓄熱効果を更に高める観点から、硬化性組成物全量基準で、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上である。蓄熱性カプセルの含有量は、硬化性組成物の硬化物からの蓄熱性カプセルの脱落を抑制する観点から、硬化性組成物全量基準で好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

[0093] 硬化性組成物が上述した反応性モノマーを含有する場合、硬化性組成物は、好ましくは、反応性モノマーに含まれる反応性基と反応し得る硬化剤を更に含有する。

[0094] 硬化剤としては、例えば、イソシアネート系硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、カルボン酸

系硬化剤等が挙げられる。これらの硬化剤は、式（４）で表される化合物に含まれる反応性基の種類に応じて、１種単独又は２種以上の組合せとして適宜選択される。例えば、反応性基がエポキシ基である場合、硬化剤は、好ましくはフェノール系硬化剤又はイミダゾール系硬化剤である。

[0095] イソシアネート系硬化剤としては、例えば、トリレンジイソシアネート（２，４－若しくは２，６－トリレンジイソシアネート、又はその混合物）（TDI）、フェニレンジイソシアネート（*m*－若しくは

－フェニレンジイソシアネート、又はその混合物）、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート（NDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（４，４’－、２，４’－若しくは２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、又はその混合物）（MDI）、４，４’－トルイジンジイソシアネート（TODI）、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（１，３－若しくは１，４－キシリレンジイソシアネート、又はその混合物）（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（１，３－若しくは１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、又はその混合物）（TMXDI）、 ω ， ω' －ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

[0096] イソシアネート系硬化剤としては、トリメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、ブ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、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート）、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、２，４，４－又は２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアネートメチルカプエート等の脂肪族ジイソシアネート、１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，３－シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート（１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソ

シアネート)、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)(IPDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(4,4'-、2,4'-又は2,2'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、これらのtrans,trans-体、trans,cis-体、cis,cis-体、又はその混合物)(H12MDI)、メチルシクロヘキサンジイソシアネート(メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート)、ノルボルナンジイソシアネート(各種異性体又はその混合物)(NBDI)、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(1,3-若しくは1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン又はその混合物)(H6XDI)等の脂環族ジイソシアネートなども挙げられる。

[0097] フェノール系硬化剤としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール化合物；1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール化合物；クレゾール化合物；エチルフェノール化合物；ブチルフェノール化合物；オクチルフェノール化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール化合物等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック

ク樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂などが挙げられる。

[0098] アミン系硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソフォロレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン；ジシアンジアミド、1-(o-トリル)ビグアニド等のグアニジン化合物などが挙げられる。

[0099] イミダゾール系硬化剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ-[1,2-a]ベンズイミダゾール、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-エチル-4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニ

ルー 3, 5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0100] 酸無水物系硬化剤としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールトリメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物；アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

[0101] カルボン酸系硬化剤としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

[0102] 硬化剤の含有量は、硬化性組成物全量基準で、0.01質量%以上であってよく、10質量%以下、5質量%以下、又は1質量%以下であってよい。

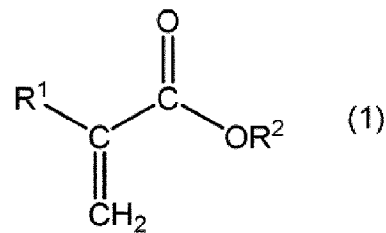
[0103] 硬化性組成物は、硬化性組成物の硬化物（蓄熱層）の熱的信頼性を向上させる観点から、好ましくは、酸化防止剤を更に含有する。酸化防止剤は、例えば、フェノール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系酸化防止剤、ベンゾエート系酸化防止剤、ヒンダートアミン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系酸化防止剤等であってよい。

[0104] 酸化防止剤の含有量は、硬化性組成物全量基準で、0.1質量%以上、0.5質量%以上、0.8質量%以上、又は1質量%以上であってよく、10質量%以下又は5質量%以下であってよく、硬化性組成物の硬化物の柔軟性に優れる観点から、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2.5質量%以下、特に好ましくは2質量%以下である。

[0105] 第一実施形態及び第二実施形態においては、コンポジット蓄熱材と称される材料からなる蓄熱層を形成する場合を例示したが、蓄熱性を有するアクリル樹脂を含む（上述した結晶性成分は含まない）蓄熱層を形成してもよい。すなわち、他の一実施形態では、第一実施形態及び第二実施形態で説明した硬化性組成物に代えて、下記式（1）で表される第1のモノマーを含むモノマー成分を含有し、上述した結晶性成分を含有しない硬化性組成物を用いて

もよい。

[化4]



式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数12～30のアルキル基、又はポリオキシアルキレン鎖を有する1価の基を表す。

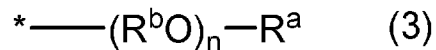
[0106] この場合、第1のモノマー自体が蓄熱性を有する蓄熱性成分として機能し得るため、当該モノマーから構成されるアクリル樹脂も蓄熱性を発揮し、結晶性成分を含まなくても、蓄熱層が形成され得る。

[0107] また、この場合、第一実施形態の工程（B1）では、蓄熱層3pの温度が第1のモノマーの相転移温度よりも高い状態において、蓄熱層3pに対して活性エネルギー線を照射する。2種以上の第1のモノマーが含まれる場合は、活性エネルギー線の照射時に、蓄熱層3pの温度は、第1のモノマーの少なくとも1種の相転移温度よりも高い状態であり、好ましくは、2種以上の第1のモノマーのすべての相転移温度よりも高い状態である。

[0108] 同様に、第二実施形態の工程（B2）では、第1のモノマーの相転移温度よりも20℃高い温度に蓄熱層13pを加熱する。2種以上の第1のモノマーが含まれる場合は、加熱時の蓄熱層3pの温度は、第1のモノマーの少なくとも1種の相転移温度よりも高く、好ましくは、2種以上の第1のモノマーのすべての相転移温度よりも高い。

[0109] R^2 がアルキル基である場合、アルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R^2 で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは12～28である。 R^2 がポリオキシアルキレン鎖を有する基である場合、 R^2 で表されるポリオキシアルキレン鎖を有する基は、下記式（3）で表される基であってよい。

[化5]



式中、 R^a は水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表し、 R^b はアルキレン基を表し、 n は2～90の整数を表し、 $*$ は結合手を表す。

[0110] R^a で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐状であってもよい。 R^a で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～15、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。 R^a は、特に好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0111] R^b で表されるアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R^b は、例えば、炭素数2～4のアルキレン基であってよい。ポリオキシアルキレン鎖中に複数存在する R^b は、互いに同一であってよく、互いに異なってもよい。ポリオキシアルキレン鎖は、好ましくは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基からなる群より選ばれる1種又は2種以上を有しており、より好ましくは、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基からなる群より選ばれる1種又は2種を有しており、更に好ましくはオキシエチレン基のみを有している。

[0112] n は、蓄熱材の蓄熱量に更に優れる観点から、好ましくは、4～80、6～60、9～40、9～30、10～30、15～30、又は15～25の整数である。

[0113] 第1のモノマーは、言い換えれば、式(3)で表されるポリオキシアルキレン鎖を有する基をエステル基の末端に有する(メタ)アクリレートであってよい。第1のモノマーとしては、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(式(3)中の n が2～90の整数。以下同様。)、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、及びメトキシポリブチレングリコール(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0114] 式(1)で表される第1のモノマーは、市販品を用いることができる。第1のモノマーとして用いられる市販品は、日油(株)製のPP-500、PP-800、PP-1000、AP-400、AP-550、AP-800、700PEP-350B、10PEP-550B、55PET-400、30PET-800、55PET-800、30PPT-800、50PPT-800、70PPT-800、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000、AME-400、50POEP-800B、50AOEP-800B、共栄社化学(株)製のライトエステル130MA、041MA、ライトアクリレート130A、ライトアクリレートNP-4EA、日本乳化剤(株)製のMA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RMA-1120、RMA-564、RMA-568、RMA-506、MPG130-MA、Antox MS-60、MPG-130MA、RMA-150M、RMA-300M、RMA-450M、RA-1020、RA-1120、RA-1820、新中村化学工業(株)製のメトキシポリエチレングリコールアクリレートAM30G(n3)、AM90G(n9)、AM130G(n13)、AM230G(n23)、メトキシポリプロピレングリコールアクリレートAM30PG、M40G、M-90G、M130G、M-230G、三洋化成工業(株)製のエレミノールRS-30、大阪有機化学工業(株)製のビスマーMPE400A、ビスマーMPE550A等であってよい。

[0115] 第1のモノマーの含有量は、モノマー成分100質量部に対して、20質量部以上、25質量部以上、又は30質量部以上であってよく、蓄熱材を形成した際に更に優れた蓄熱量が得られる観点から、好ましくは60質量部以上、より好ましくは80質量部以上であり、例えば98質量部以下であってよい。

[0116] モノマー成分は、第1のモノマーと共重合可能であり、反応性基を有する第2のモノマーを更に含んでいてもよい。第2のモノマーは、上述した反応性モノマーと同様であってよい。

[0117] 第2のモノマーの含有量は、蓄熱材の蓄熱量に更に優れる観点から、モノマー成分100質量部に対して、2質量部以上、3質量部以上、5質量部以上、7質量部以上、又は8質量部以上であってよく、25質量部以下であってよく、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは13質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

[0118] モノマー成分は、第1のモノマー及び第2のモノマーに加えて、必要に応じてその他のモノマーを更に含有することができる。その他のモノマーは、例えば、ドデシル（メタ）アクリレート（ラウリル（メタ）アクリレート）、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（メタ）アクリレート）、ドコシル（メタ）アクリレート（ベヘニル（メタ）アクリレート）、テトラコシル（メタ）アクリレート、ヘキサコシル（メタ）アクリレート、オクタコシル（メタ）アクリレート等の炭素数12～30の直鎖状又は分岐状のアルキル基をエステル基の末端に有するアルキル（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、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等の炭素数12未満（炭素数1～11）のアルキル基をエステル基の末端に有するアルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の環状炭化水素基をエステル基の末端に有するシクロアルキル（メタ）アクリレート；などが挙げられる。その他のモノマーは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0119] モノマー成分は、一実施形態において、第1のモノマーと、第2のモノマーと、必要に応じて、炭素数1～30の直鎖状又は分岐状のアルキル基をエステル基の末端に有するアルキル（メタ）アクリレート及び環状炭化水素基をエステル基の末端に有するシクロアルキル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の第3のモノマーのみを含有する。言い換えれば、モノマー成分は、一実施形態において、第1のモノマー、第2のモノマー及び第3のモノマー以外のモノマー（例えばシロキサン骨格を有する（

メタ) アクリルモノマー) を含有しない。モノマー成分は、一実施形態において、第1のモノマーと第2のモノマーのみを含有してよく、他の一実施形態において、第1のモノマーと第2のモノマーと第3のモノマーのみを含有してよい。

[0120] 硬化性組成物は、第2のモノマーに含まれる反応性基と反応し得る硬化剤を更に含有してよい。この硬化剤は、上述した硬化剤と同様であってよい。

[0121] 硬化性組成物は、液状媒体を更に含有してもよい。液状媒体は、各成分を溶解させる溶媒、又は分散させる分散媒であれば特に制限されないが、例えば有機化合物からなる液状媒体であってよい。液状媒体としては、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、エトキシエチルプロピオネート、3-メチルメトキシプロピオネート、N, N-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの液状媒体は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられてよい。

[0122] 硬化性組成物が液状媒体を含有する場合、液状媒体の含有量は、硬化性組成物全量基準で、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。

[0123] 硬化性組成物は、表面処理剤を更に含有してもよい。表面処理剤は、例えば、カップリング剤であってよい。カップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、ハロアルキルシラン系カップリング剤、シロキサン系カップリング剤、ヒドロシラン系カップリング剤、シラザン系カップリング剤、アルコキシシラン系カップリング剤、クロロシラン系カップリング剤、(メタ)アクリルシラン系カップリング剤、アミノシラン系カップリング剤、イソシアヌレートシラン系カップリング剤、

ウレイドシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤等が挙げられる。カップリング剤は、樹脂との反応性の観点から、好ましくはアミノシラン系カップリング剤である。

[0124] 表面処理剤の含有量は、硬化性組成物全量基準で、0.01質量%以上、0.02質量%以上、又は0.05質量%以上であってよく、10質量%以下、5質量%以下、又は2質量%以下であってよい。

[0125] 硬化性組成物は、硬化促進剤を更に含有してもよい。硬化促進剤としては、例えば、有機リン系硬化促進剤、第4級アンモニウム塩系硬化促進剤、スズ触媒等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0126] 硬化促進剤の含有量は、硬化性組成物全量基準で、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.02質量%以上であり、また、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以下である。

[0127] 硬化性組成物は、必要に応じて、その他の添加剤を更に含有することができる。その他の添加剤としては、例えば、酸化防止剤、着色剤、フィラー、結晶核剤、熱安定剤、熱伝導材、可塑剤、発泡剤、難燃剤、制振剤、脱水剤、難燃助剤（例えば金属酸化物）等が挙げられる。その他の添加剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。その他の添加剤の含有量は、硬化性組成物全量基準で、0.1質量%以上であってよく、30質量%以下であってよい。

実施例

[0128] 以下、実施例により本開示を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0129] 実施例では以下の各成分を用いた。

<蓄熱性成分>

(A-1) セチルアクリレート（日油（株）製「ブレンマーCA」）

(A-2) ステアリルアクリレート (日油 (株) 製「ブレンマーSA」)

(A-3) メトキシポリエチレングリコールアクリレート (重量平均分子量 : 1000、新中村化学工業 (株) 製「AM-230G」)

(A-4) ポリエチレングリコール (重量平均分子量 : 1500、三洋化成工業株式会社製「PEG1540」)

<光重合開始剤>

(B) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (BASF社製「イルガキュア1173」)

<その他の成分>

(C-1) メチルメタクリレート ((株) 日本触媒製)

(C-2) ブチルアクリレート (富士フイルム和光純薬 (株) 製)

(C-3) 脂肪族ウレタンジアクリレート ((株) ダイセル製「EBECRYL8402」)

(C-4) ポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製「A-6000」)

[0130] [蓄熱シートの作製]

(実施例1~5)

表1に示す配合比で各成分を50℃で加熱混合し、硬化性組成物を得た。次に、50℃の条件下で、バーコーターを用いて、硬化後の蓄熱層の厚さが200μmとなるように硬化性組成物をPETフィルム上に塗布した。窒素置換したイナートガスオーブン (温度 : 70℃) 内において、紫外線 (波長 : 365nm、強度 : 200mW) を蓄熱層に向けて照射することにより、蓄熱層の光硬化処理を行った。紫外線の照射量は3000mJ/cm²とした。

[0131] (比較例1, 2)

窒素置換したイナートガスオーブンの温度を70℃とする代わりに、30℃としたことの他は、実施例1~5と同様にして蓄熱層の光硬化処理を行った。

[0132] [相転移温度の測定]

実施例及び比較例で用いた蓄熱性成分の相転移温度を、示差走査熱量測定計（パーキンエルマー社製、型番DSC8500）を用いて測定した。具体的には、20℃/分で100℃まで昇温し、100℃で3分間保持した後、10℃/分の速度で-30℃まで降温し、次いで-30℃で3分間保持した後、10℃/分の速度で100℃まで再び昇温して熱挙動を測定した。融解ピークを蓄熱性成分の相転移温度とした。結果を表1に示す。

[0133] [可撓性の評価]

PETフィルムをはがし、蓄熱層のみのシートを90°以上曲げたときに破断もしくは一部欠けが生じたものをB、90°以上曲げても破断もしくは欠けが生じなかったものをAと判定した。結果を表1に示す。

[0134]

[表1]

	種類		相転移温度 (℃)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
配合比 (質量部)	蓄熱性成分	A-1	19	2.4	—	—	—	—	—	—
		A-2	30	—	2.4	—	—	—	2.4	—
		A-3	40	—	—	2.4	2.4	2.4	—	2.4
		A-4	40	—	—	—	—	5.0	—	—
	光重合開始剤	B	—	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
	その他の成分	C-1	—	—	—	0.1	0.1	0.1	—	—
C-2		—	—	0.1	—	—	—	—	0.1	—
C-3		—	—	2.5	2.5	2.5	—	—	2.5	—
C-4		—	—	—	—	—	2.5	2.5	—	2.5
紫外線照射時の温度(℃)			70	70	70	70	70	70	30	30
可撓性の評価			A	A	A	A	A	A	B	B

産業上の利用可能性

[0135] 本開示によれば、可撓性に優れる蓄熱層を有する蓄熱シートを効率的に製造する方法が提供される。

符号の説明

[0136] 1…基材フィルム、3, 13…蓄熱層（硬化後）、3 p, 13 p…蓄熱層（硬化前）、5, 5 b…粘着層、5 a…支持層、5 A, 5 B…粘着シート、7…カバーフィルム、10, 20, 25…蓄熱シート、50…加熱炉、60…紫外線照射装置

請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムの表面上に、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性成分と、光硬化剤とを含む蓄熱層を形成する工程と、
- 前記蓄熱層の温度が前記蓄熱性成分の相転移温度よりも高い状態において、前記蓄熱層に対して活性エネルギー線を照射することによって前記蓄熱層を硬化させる工程と、
- を含む蓄熱シートの製造方法。
- [請求項2] 前記活性エネルギー線が照射される前の前記蓄熱層に対してカバーフィルムを貼り付ける工程を更に含む、請求項1に記載の蓄熱シートの製造方法。
- [請求項3] 前記基材フィルムは、前記蓄熱層が形成される表面に粘着層を有し、
- 前記活性エネルギー線を照射する工程を経ることによって前記粘着層が前記蓄熱層側に転写される、請求項1又は2に記載の蓄熱シートの製造方法。
- [請求項4] 前記活性エネルギー線が照射される前又は後の前記蓄熱層の表面上に、粘着層を形成する工程を更に含む、請求項1に記載の蓄熱シートの製造方法。
- [請求項5] 前記粘着層に対してカバーフィルムを貼り付ける工程を更に含む、請求項4に記載の蓄熱シートの製造方法。
- [請求項6] 前記活性エネルギー線が照射される前又は後の前記蓄熱層を別々に少なくとも二層準備し、これらを貼り合わせる工程を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の蓄熱シートの製造方法。
- [請求項7] 前記基材フィルムは前記活性エネルギー線に対する透明性を有し、
- 前記基材フィルムの側から前記蓄熱層に向けて前記活性エネルギー線を照射する、請求項1～6のいずれか一項に記載の蓄熱シートの製造方法。
- [請求項8] 基材フィルムの表面上に、相転移によって蓄熱性を発現する蓄熱性

成分と、熱硬化剤とを含む蓄熱層を形成する工程と、

前記蓄熱性成分の相転移温度よりも20℃以上高い温度に前記蓄熱層を加熱することによって前記蓄熱層を硬化させる工程と、
を含む蓄熱シートの製造方法。

[請求項9] 前記温度に加熱される前の前記蓄熱層に対してカバーフィルムを貼り付ける工程を更に含む、請求項8に記載の蓄熱シートの製造方法。

[請求項10] 前記基材フィルムは、前記蓄熱層が形成される表面に粘着層を有し、
前記温度に加熱される工程を経ることによって前記粘着層が前記蓄熱層側に転写される、請求項8又は9に記載の蓄熱シートの製造方法。

[請求項11] 前記温度に加熱される前又は後の前記蓄熱層の表面上に、粘着層を形成する工程を更に含む、請求項8に記載の蓄熱シートの製造方法。

[請求項12] 前記粘着層に対してカバーフィルムを貼り付ける工程を更に含む、請求項11に記載の蓄熱シートの製造方法。

[請求項13] 前記温度に加熱される前又は後の前記蓄熱層を別々に少なくとも二層準備し、これらを貼り合わせる工程を含む、請求項8～12のいずれか一項に記載の蓄熱シートの製造方法。

[請求項14] 前記熱硬化剤の活性温度を T_A ℃とし、前記蓄熱性成分の相転移温度を T_P ℃としたとき、以下の不等式(1)で表される条件を満たす、請求項8～13のいずれか一項に記載の蓄熱シートの製造方法。

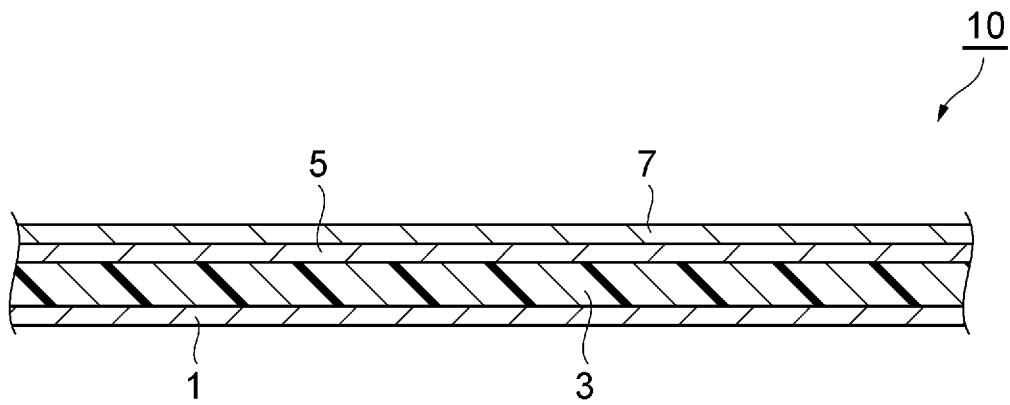
$$0 < T_A - T_P \leq 100 \cdots (1)$$

[請求項15] 前記蓄熱層がフィラーを更に含む、請求項8～14のいずれか一項に記載の蓄熱シートの製造方法。

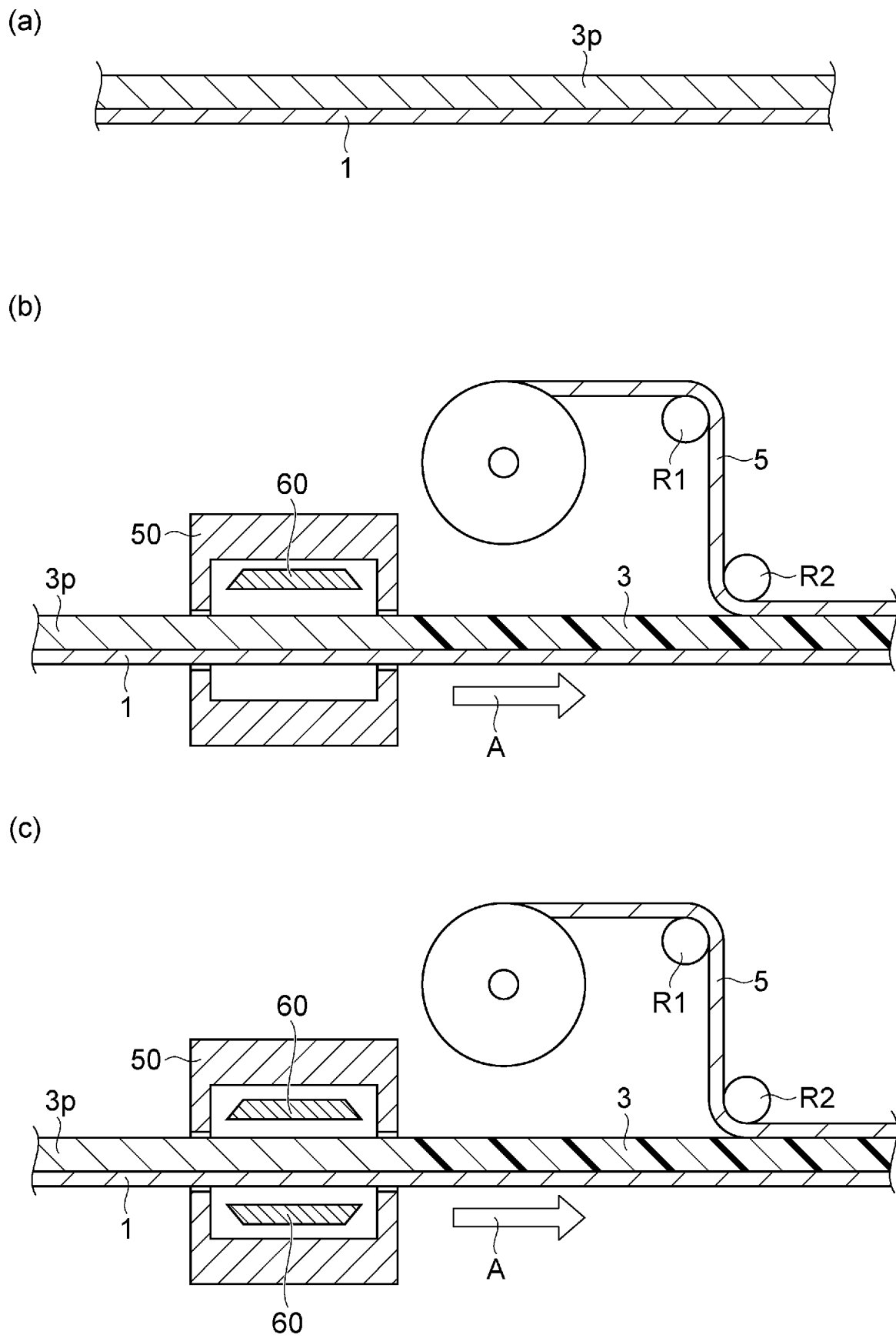
[請求項16] 酸素濃度5体積%以下の低酸素条件下において、各工程を実施する、請求項1～15のいずれか一項に記載の蓄熱シートの製造方法。

[請求項17] 前記蓄熱層の厚さが10～500μmである、請求項1～16のいずれか一項に記載の蓄熱シートの製造方法。

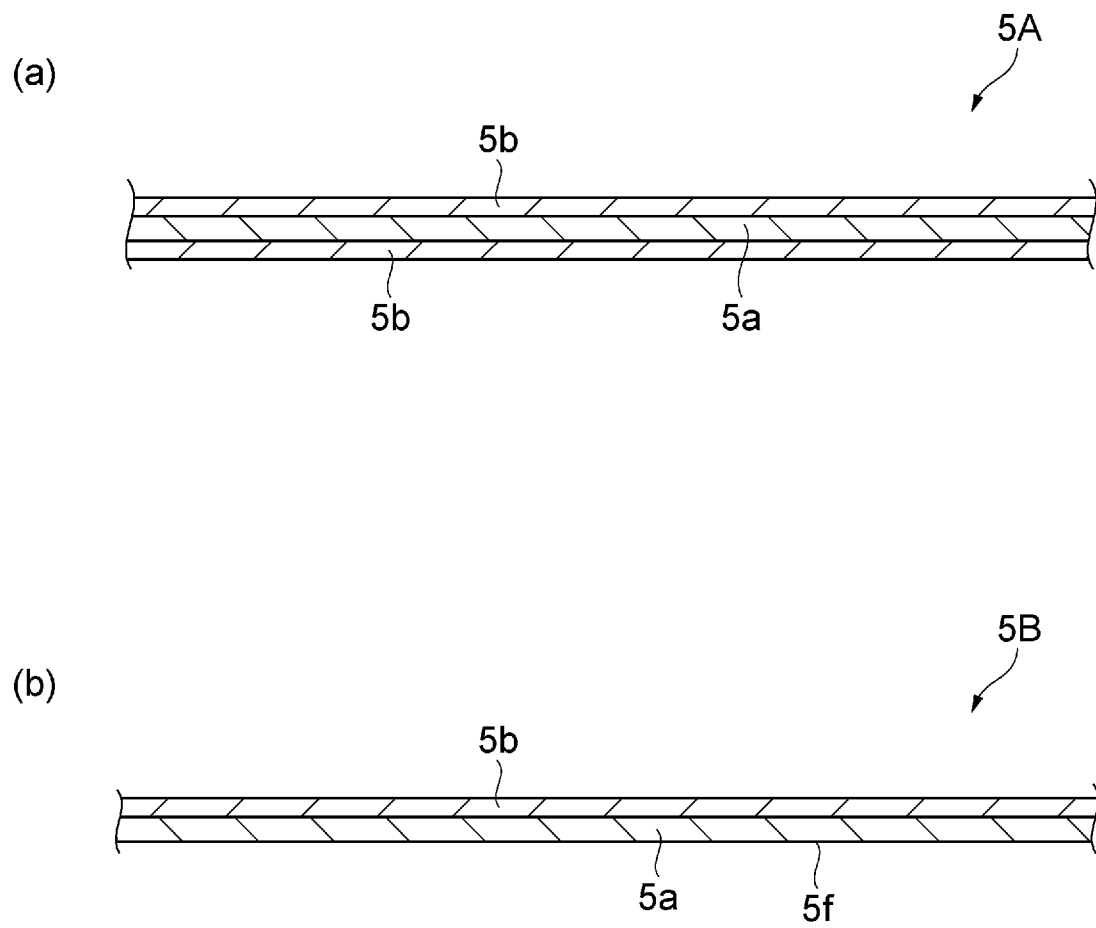
[図1]



[図2]

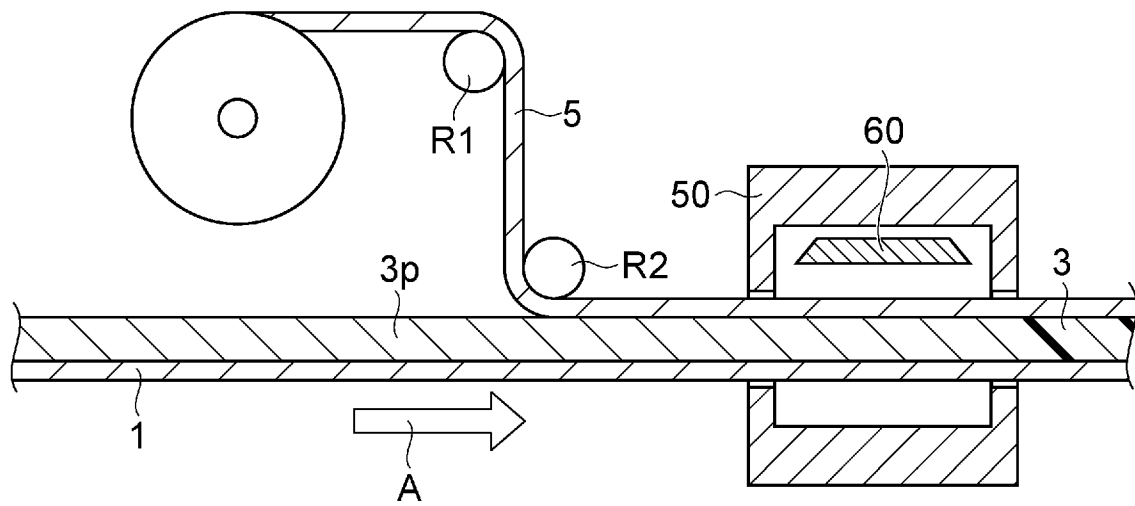


[図3]

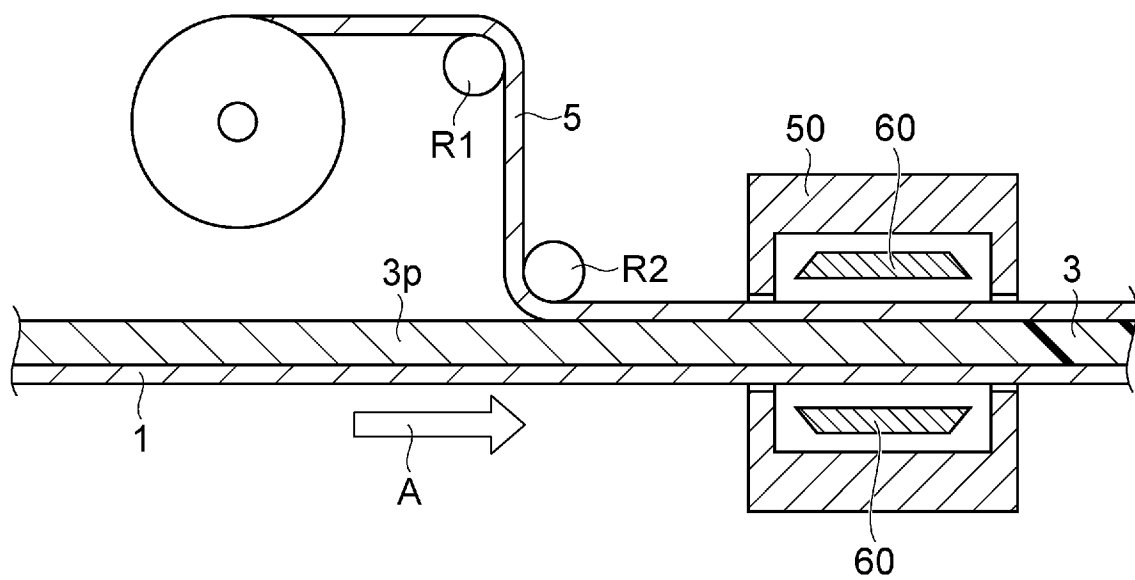


[図4]

(a)

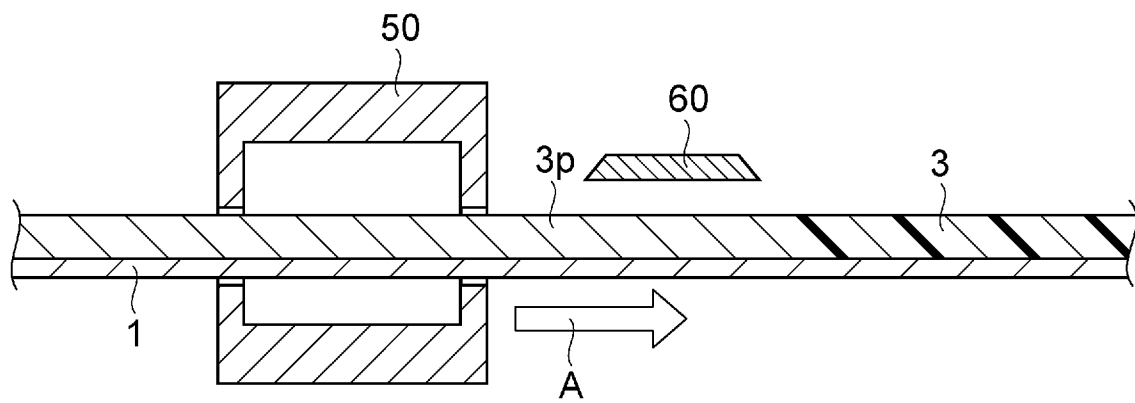


(b)

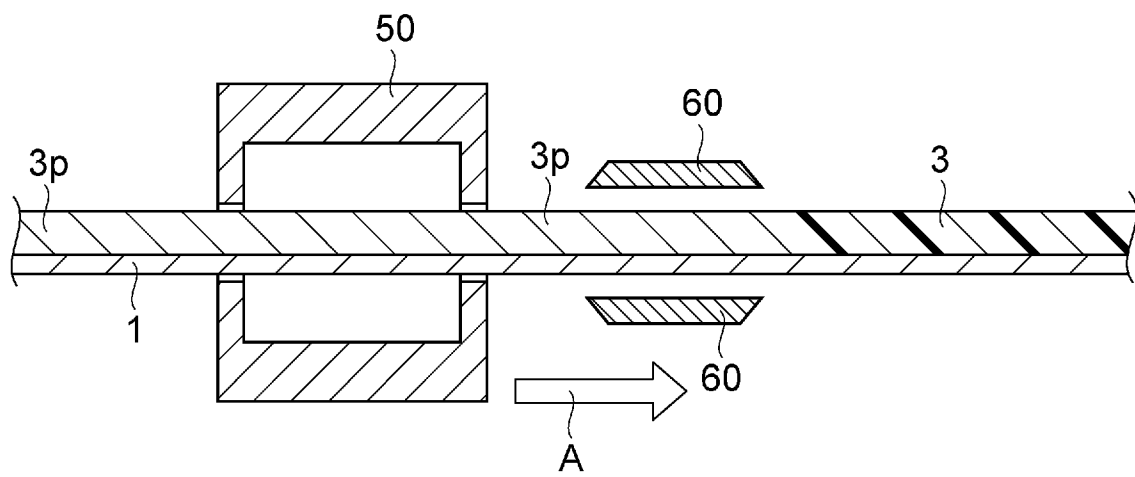


[図5]

(a)

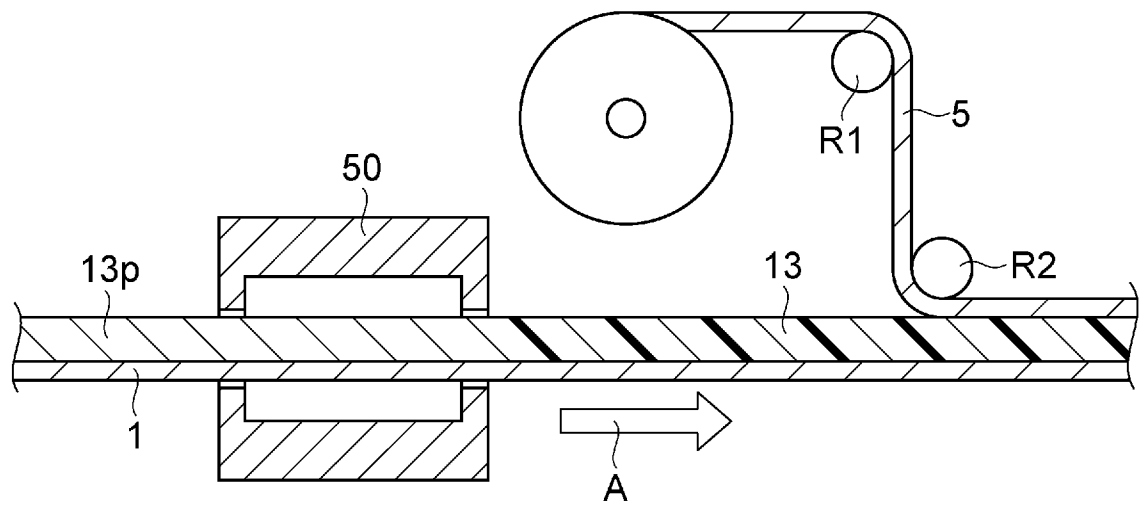


(b)

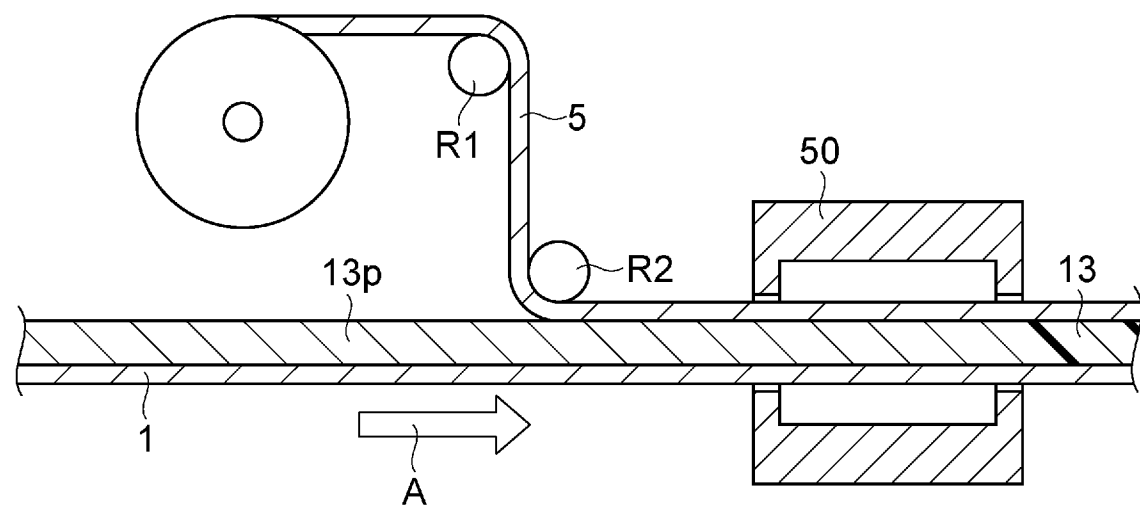


[図6]

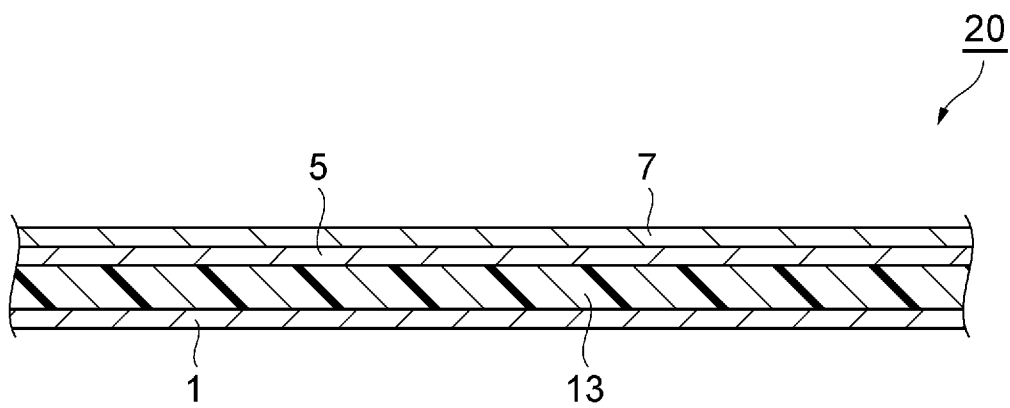
(a)



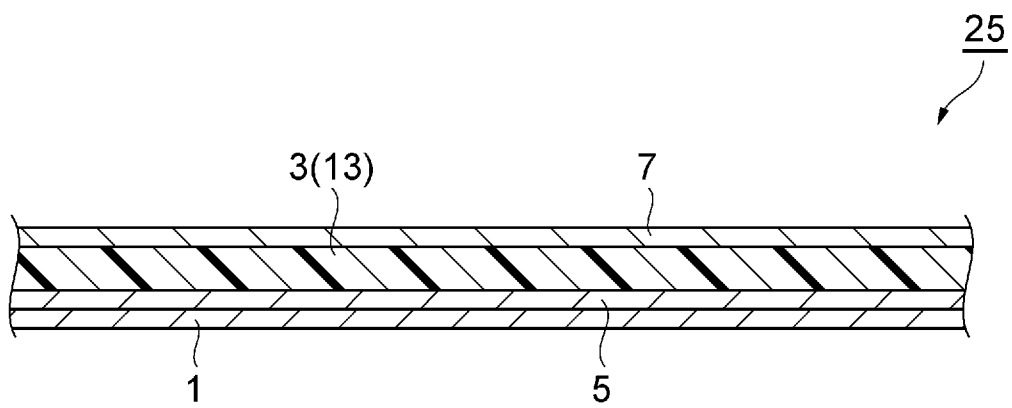
(b)



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J5/18 (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)

Int.Cl. C08J5/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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	JP 2010-169303 A (PANASONIC CORPORATION) 05 August 2010, claims, paragraphs [0039]-[0050], [0076]-[0090], drawings (Family: none)	8, 11, 14-15, 17
A		1-7, 9-10, 12-13, 16
A	JP 2009-273983 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 26 November 2009, entire text (Family: none)	1-17



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

07.08.2019

Date of mailing of the international search report

20.08.2019

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/JP2019/019771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/145020 A1 (OSAKA GAS CHEM KK) 03 December 2009, entire text & US 2011/0036537 A1, entire text	1-17
A	JP 10-306277 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 17 November 1998, entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2018-507773 A (OUTLAST TECHNOLOGIES, LLC) 22 March 2018, entire text & US 2016/0223269 A1, entire text	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(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（IPC））

Int.Cl. C08J5/18

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X	JP 2010-169303 A（パナソニック株式会社）2010.08.05, 請求の範囲, 段落 0039-0050, 0076-0090, 図面（ファミリーなし）	8, 11, 14-15, 17
A		1-7, 9-10, 12-13, 16
A	JP 2009-273983 A（日産自動車株式会社）2009.11.26, 全文（ファミリーなし）	1-17

☒ 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

07.08.2019

国際調査報告の発送日

20.08.2019

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

加賀 直人

4 F

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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	WO 2009/145020 A1 (大阪ガスケミカル株式会社) 2009. 12. 03, 全文 & US 2011/0036537 A1 全文	1-17
A	JP 10-306277 A (三菱化学株式会社) 1998. 11. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2018-507773 A (アウトラスト テクノロジーズ, リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2018. 03. 22, 全文 & US 2016/0223269 A1 全文	1-17