

(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
2018年2月8日(08.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/025807 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/38 (2006.01) **C09J 7/00** (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) **C09J 133/00** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/027713

(22) 国際出願日: 2017年7月31日(31.07.2017)

(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 2016-152660 2016年8月3日(03.08.2016) 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29番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 清水 政一 (SHIMIZU Seiichi); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 楠本 直 (KUSUMOTO Nao); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 白石 明美 (SHIRAISHI Akemi); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13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13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, 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.

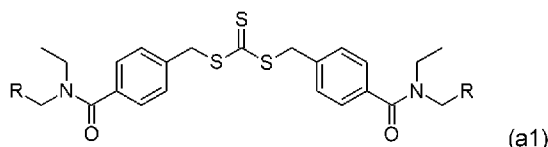
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: (METH)ACRYLIC COPOLYMER AND MANUFACTURING METHOD OF SAME, ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル系共重合体およびその製造方法、粘着剤組成物ならびに粘着シート



(57) Abstract: [Problem] To further improve storage stability and pasting reliability on various adherends for an adhesive composition comprising a (meth)acrylic copolymer obtained by RAFT polymerization using a RAFT agent. [Solution] A (meth)acrylic copolymer (A) obtained by RAFT polymerization using a RAFT agent represented by formula (a1) (in formula (a1), R is a monovalent organic group having none of a hydroxyl group, a carboxyl group, and an amino group, wherein two Rs can be mutually the same or different).

(57) 要約: [課題] R A F T 剤を用いた R A F T 重合により得られる (メタ) アクリル系共重合体を含む粘着剤組成物について、貯蔵安定性および各種被着体に対する貼付信頼性をさらに改善する。[解決手段] 式 (a 1) に示す R A F T 剤を用いた R A F T 重合により得られる (メタ) アクリル系共重合体 (A)。[式 (a 1) 中、R は、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のいずれも有しない 1 価の有機基であり、2 つある R は相互に同一でも異なってもよい。]



WO 2018/025807 A1

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリル系共重合体およびその製造方法、粘着剤組成物ならびに粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ) アクリル系共重合体およびその製造方法、粘着剤組成物ならびに粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 粘着剤の分野では、良好な粘着力を有し、苛酷な状況においても粘着シートが剥がれないという優れた耐久性を有する粘着剤組成物が求められている。特許文献1～2には、様々な可逆的付加開裂連鎖移動(R A F T)剤を用いたR A F T重合により得られる(メタ) アクリル系共重合体を含有する粘着剤組成物が記載されている。しかしながら、このような共重合体を含有する粘着剤組成物には、貯蔵安定性および各種被着体に対する貼付信頼性の点でさらなる改善が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-041224号公報
特許文献2：特開2014-208762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、R A F T剤を用いたR A F T重合により得られる(メタ) アクリル系共重合体を含有する粘着剤組成物について、貯蔵安定性、および各種被着体に対する定荷重耐剥離性、貼付信頼性をさらに改善することにある。

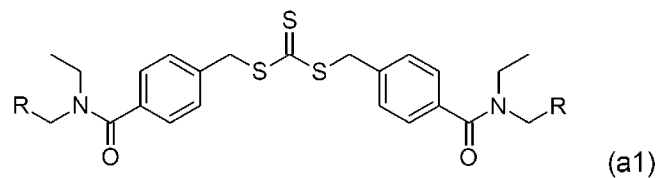
課題を解決するための手段

[0005] 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、以下の構成を有する（メタ）アクリル系共重合体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。

[0006] 本発明は、例えば以下の〔１〕～〔５〕である。

〔１〕式（ａ１）に示すＲＡＦＴ剤を用いたＲＡＦＴ重合により得られる（メタ）アクリル系共重合体（Ａ）。

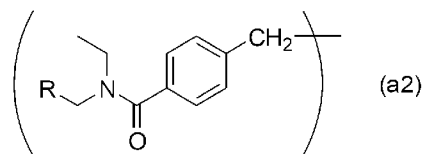
[0007] [化1]



〔式（ａ１）中、Ｒは、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のいずれも有しない１価の有機基であり、２つあるＲは相互に同一でも異なってもよい。〕

[0008] 〔２〕式（ａ２）に示す基を分子末端に有する（メタ）アクリル系共重合体（Ａ）。

[0009] [化2]



〔式（ａ２）中、Ｒは、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のいずれも有しない１価の有機基である。〕

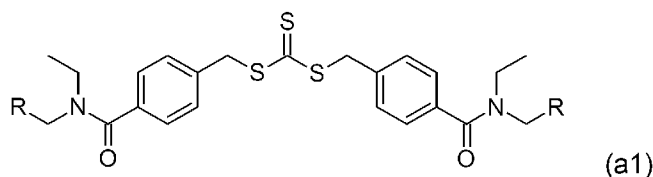
[0010] 〔３〕前記〔１〕または〔２〕に記載の（メタ）アクリル系共重合体（Ａ）、硬化剤（Ｂ）および粘着付与樹脂（Ｃ）を含有する粘着剤組成物。

〔４〕前記〔３〕に記載の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する粘着シート。

〔５〕式（ａ１）に示すＲＡＦＴ剤を用いたＲＡＦＴ重合により、（メタ）アクリル酸エステルを重合する工程を有する、（メタ）アクリル系共重合

体（A）の製造方法。

[0011] [化3]



[式（a1）中、Rは、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のいずれも有しない1価の有機基であり、2つあるRは相互に同一でも異なってもよい。]

発明の効果

[0012] 本発明によれば、RAFT剤を用いたRAFT重合により得られる、貯蔵安定性に優れた（メタ）アクリル系共重合体、および各種被着体に対する定荷重耐剥離性、貼付信頼性に優れた粘着剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の（メタ）アクリル系共重合体およびその製造方法、粘着剤組成物ならびに粘着シートについて、好適態様も含めて詳細に説明する。

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。また、アクリルおよびメタクリルを総称して「（メタ）アクリル」とも記載する。

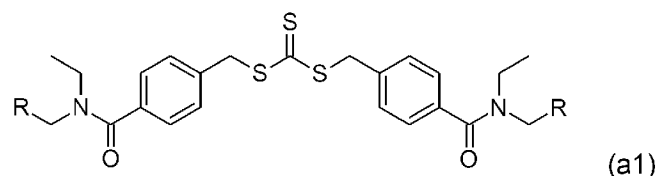
[0014] 本明細書において、（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位を少なくとも有する共重合体を「（メタ）アクリル系共重合体」ともいい、前記共重合体において、前記共重合体を形成するために用いられる原料モノマーのうち70質量%以上が（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい。

本明細書において、可逆的付加開裂連鎖移動を「RAFT」とも記載する。

[0015] 〔（メタ）アクリル系共重合体（A）〕

第1の本発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（A）は、式（a1）に示すRAFT剤を用いたRAFT重合、具体的には少なくとも（メタ）アクリル酸エステルを含む重合性二重結合含有モノマーのRAFT重合により得られる。

[0016] [化4]



式（a1）中、Rは、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のいずれも有しない1価の有機基である。2つあるRは相互に同一でも異なってもよいが、合成上の点から同一の基であることが好ましい。

[0017] Rが上記列挙の官能基（水酸基、カルボキシル基およびアミノ基）を有しないことから、得られる共重合体もRAFT剤由来の分子末端において前記Rが上記列挙の官能基を有しないことになる。したがって、前記共重合体は、反応性の高い分子末端官能基を有していないことから、前記共重合体溶液、前記共重合体を含有する粘着剤組成物、および前記組成物より形成された粘着剤の、貯蔵安定性を向上させることができる。

[0018] 1価の有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基、 $R^1-C(=O)-$ で表されるアシル基、 $R^1-C(=O)-O-$ で表されるアシルオキシ基、 $R^1-C(=O)-O-R^2-$ で表されるアシルオキシアルキル基が挙げられる。R¹はアルキル基であり、R²はアルキレン基である。これらの中でも、RAFT剤が常温で液体となる傾向にありハンドリング性に優れる点や、高極性または低極性の各種被着体に対する優れた貼付信頼性が得られる点で、アシル基、アシルオキシ基およびアシルオキシアルキル基が好ましい。

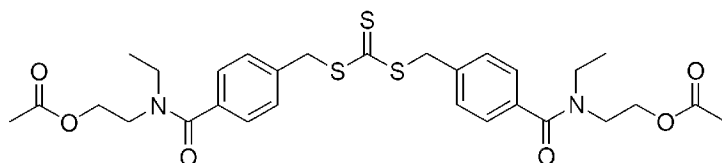
[0019] 前記1価の有機基における各基の具体例は以下のとおりである。アルキル基の炭素数は、通常は1～12、好ましくは1～6であり、例えばメチル基

、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基が挙げられる。アリール基の炭素数は、通常は6～18、好ましくは6～12であり、例えばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。アラルキル基の炭素数は、通常は7～18、好ましくは7～12であり、例えばベンジル基、フェネチル基が挙げられる。アシル基およびアシルオキシ基の炭素数は、通常は2～8、好ましくは2～6であり、例えばアセチル基、アセチルオキシ基が挙げられる。アシルオキシアルキル基の炭素数は、通常は3～8、好ましくは3～6であり、例えばアセチルオキシメチル基が挙げられる。

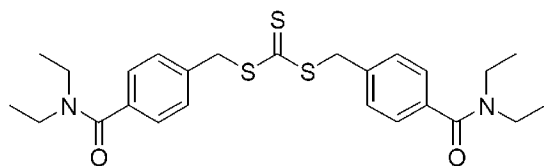
式(a1)に示すRAFT剤としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

[0020] [化5]

RAFT剤1



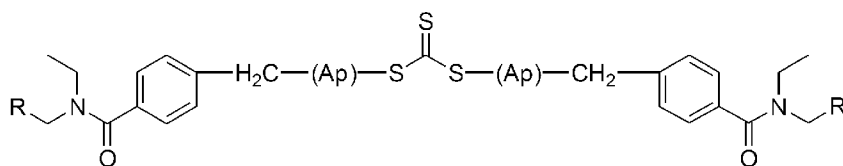
RAFT剤2



前記RAFT剤は、分子中にトリチオカーボネート構造を有し、前記R中に水酸基、カルボキシル基およびアミノ基を有していない。前記RAFT剤は、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。

[0021] RAFT重合では、前記RAFT剤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、(メタ)アクリル酸エステルを含む重合性二重結合含有モノマーが挿入するように反応して、重合が進行する。共重合体(A)は、例えば、下記式に示す共重合体を包含する。

[0022] [化6]

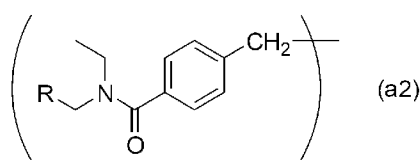


上記式中、Rは式（a1）中の同一記号と同義であり、Apはそれぞれ独立に（メタ）アクリル酸エステルを含む重合性二重結合含有モノマーの重合体に由来する2価の基（重合性二重結合含有モノマーの重合体鎖）である。

[0023] 前記Apは重合性二重結合含有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。ブロック状共重合体構造は、例えば、前記RAFT剤に重合性二重結合含有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前記モノマーとは組成の異なる重合性二重結合含有モノマーをさらに添加して第2のRAFT重合を行うことで得ることができる。

[0024] 第2の本発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（A）は、式（a2）に示す基を分子末端に有しており、一実施態様では—S—C（=S）—S—で表される2価のトリチオカーボネート構造をさらに有する。

[0025] [化7]



式（a2）中、Rは、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のいずれも有しない1価の有機基であり、前記有機基の具体例や好適例は式（a1）で説明した有機基と同様である。

[0026] 以下の説明において、第1および第2の本発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（A）について特に区別しない場合、「（本発明の）（メタ）アクリル系共重合体（A）」または「（本発明の）共重合体（A）」などと記載する。

[0027] 本発明の共重合体（A）を用いることにより、貯蔵安定性に優れており、かつ、苛酷な環境下でも被着体から剥がれ落ちないという優れた耐剥離性（貼付信頼性）を発揮する粘着剤組成物を得ることができる。

[0028] 《重合性二重結合含有モノマー》

共重合体（A）の原料モノマーは、少なくとも（メタ）アクリル酸エステルを含む重合性二重結合含有モノマーである。重合性二重結合含有モノマーとしては、例えば、下記官能基を有しない（メタ）アクリル酸エステル、少なくとも1種の下記官能基を有するモノマー（以下「官能基含有モノマー」ともいう）、これらのモノマー以外の共重合性モノマーが挙げられる。前記官能基としては、酸基、水酸基、アミノ基、アミド基、シアノ基、窒素系複素環が挙げられる。

[0029] 上記官能基を有しない（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。

[0030] 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、*tert*-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、*i*s*o*-オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、*i*s*o*-ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、*i*s*o*-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、*i*s*o*-ステアリル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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、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、ジシクロペンテニル（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。

[0034] 上記（メタ）アクリル酸エステルは1種単独で又は2種以上を用いることができる。

上記官能基を有しない（メタ）アクリル酸エステルの使用量は、官能基含有モノマーを除く全重合性二重結合含有モノマー100質量%中、通常は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。

[0035] 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、シアノ基含有モノマー、窒素系複素環含有モノマーが挙げられる。

[0036] 酸基含有モノマーにおける酸基としては、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。酸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、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸等の酸無水物基含有モノマー；側鎖にリン酸基を有する（メタ）アクリル系モノマー等のリン酸基含有モノマー；側鎖に硫酸基を有する（メタ）アクリル系モノマー等の硫酸基含有モノマーが挙げられる。

[0037] 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、2-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。

[0038] 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。

[0039] 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）アクリルアミド等の（メタ）アクリル系アミドが挙げられる。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。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、（メタ）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。

[0040] 官能基含有モノマーの中でも、後述する架橋剤（B1）との架橋反応性の観点から、カルボキシル基含有モノマーおよび水酸基含有モノマーから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0041] 官能基含有モノマーは1種単独で又は2種以上を用いることができる。

官能基含有モノマーの使用量は、全重合性二重結合含有モノマー100質

量％中、通常は0.1～10質量％、好ましくは0.5～8質量％、より好ましくは1～5質量％である。カルボキシル基含有モノマーおよび水酸基含有モノマーから選ばれる少なくとも1種を用いる場合、これらの合計量が前記範囲にあることが好ましい。

[0042] 共重合性モノマーとしては、例えば、スチレン系モノマー、ビニル系モノマーが挙げられる。スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン；メチルスチレン、ジメチルスチレン、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、ブロモスチレン等のハロゲン化スチレン；その他、ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレンが挙げられる。ビニル系モノマーとしては、例えば、酢酸ビニルが挙げられる。

共重合性モノマーは1種単独で又は2種以上を用いることができる。

[0043] 《RAFT剤》

第1の本発明では、また好ましくは第2の本発明でも、RAFT重合において、式(a1)に示すRAFT剤の存在下、重合性二重結合含有モノマーを重合する。式(a1)に示すRAFT剤の使用量は、重合性二重結合含有モノマーの総量100質量部に対して、通常は0.05～20質量部、好ましくは0.05～10質量部である。このような態様であれば、反応制御が容易であり、また得られる共重合体の重量平均分子量を後述する範囲に調整することが容易である。

[0044] 《重合開始剤》

RAFT重合は、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、通常の有機系重合開始剤が挙げられ、具体的には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、2,2'-アゾ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。

[0045] アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(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-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(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(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。

[0046] 重合開始剤は1種単独で又は2種以上を用いることができる。

重合開始剤の使用量は、重合性二重結合含有モノマーの総量100質量部に対して、通常は0.001~2質量部、好ましくは0.002~1質量部である。このような態様であれば、得られる共重合体の重量平均分子量を後述する範囲に調整することが容易である。

[0047] 《重合溶媒》

RAFT重合は、重合溶媒を使用しない塊状重合であってもよいが、RAFT重合には、必要により重合溶媒を使用してもよい。

[0048] 重合溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；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；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；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；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；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；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；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；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシドが挙げられる。

重合溶媒は1種単独で又は2種以上を用いることができる。

[0049] 《重合条件》

本発明の（メタ）アクリル系共重合体（A）の製造方法は、例えば、式（a 1）に示すRAFT剤を用いたRAFT重合により、（メタ）アクリル酸エステルを重合する工程を有する。前記（メタ）アクリル酸エステルとともに、これ以外の重合性二重結合含有モノマーを用いてもよい。

[0050] RAFT重合法での反応温度は、通常は60～120℃、好ましくは70～110℃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も行うことができ、通常は常圧で行われる。また、反応時間は通常は1～20時間、好ましくは2～14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。

[0051] 〔共重合体（A）の物性〕

共重合体（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）により測定される重量平均分子量（Mw）は、好ましくは50,000～1,000,000であり、より好ましくは100,000～900,000、さらに好ましくは150,000～800,000である。このような態様であれば、粘着剤組成物に十分な凝集力が付与されるため、高温乾燥条件下や高温高湿条件下における耐久性向上の観点から好ましい。

[0052] 共重合体（A）の分子量分布（Mw/Mn）は、好ましくは1.5～6.0であり、より好ましくは1.5～5.0、さらに好ましくは1.7～4.5である。このような態様であれば、得られる架橋体及び／又は硬化体が耐熱性に優れるとともに、粘着シート剥離時における被着体の汚染を抑えることができる。

[0053] 分子量および分子量分布については実施例記載の条件で測定することができる。

共重合体（A）のガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは 0°C 未満であり、より好ましくは $-70\sim-20^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-60\sim-30^{\circ}\text{C}$ である。 T_g が前記範囲内にあると、粘着剤層の被着体に対する密着性の観点から好ましい。また、 T_g が前記下限値以上であると、粘着剤層の凝集力に優れ、耐久性向上の観点から好ましい。共重合体（A）の T_g は、例えば、各モノマーの単独重合体の T_g およびFoxの式から算出することができる。各モノマーの単独重合体の T_g は、例えば、Polymer Handbook Fourth Edition (Wiley-Interscience 2003) 記載の値を用いることができる。

[0054] なお、上記文献に T_g が記載されていないモノマーについては、例えば、以下の条件で合成したホモポリマーの T_g を、以下の条件で測定する。攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素導入管を備えた反応装置に、モノマー100質量部および酢酸エチル溶媒100質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 80°C に昇温する。次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1質量部を加え、窒素ガス雰囲気下、 80°C で6時間重合反応を行う。得られたホモポリマーを簡易密閉パンに封入する。示差走査熱量計（DSC）を用いて、窒素気流下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して熱変化を測定して、「吸発熱量」と「温度」とのグラフを描き、このとき観測される特徴的な変曲をガラス転移とする。なお、 T_g は、DSC曲線からミッドポイント法によって得た値を使用する。

[0055] 〔粘着剤組成物〕

本発明の粘着剤組成物は、上述した（メタ）アクリル系共重合体（A）を含有する。本発明の粘着剤組成物は、硬化剤（B）をさらに含有してもよく；粘着付与樹脂（C）をさらに含有してもよい。

[0056] 〔（メタ）アクリル系共重合体（A）〕

（メタ）アクリル系共重合体（A）の含有量は、粘着剤組成物の固形分1

00質量%中、通常は60質量%以上、好ましくは65～99質量%、より好ましくは70～97質量%、さらに好ましくは70～95質量%である。このような態様であれば、各種被着体に対する粘着力を任意に調整できる点で好ましい。固形分とは、通常は溶媒以外の成分を指す。

[0057] 〔硬化剤（B）〕

本発明の粘着剤組成物は、硬化剤（B）をさらに含有することが好ましい。硬化剤（B）により、共重合体（A）を架橋する、及び／又は組成物を硬化させることで、架橋体及び／又は硬化体を形成することができ、耐熱性に優れた粘着剤層を得ることができる。

[0058] 本発明の粘着剤組成物は、熱硬化系および活性エネルギー線硬化系のいずれでもよい。

硬化剤（B）の種類は、共重合体（A）に導入され得る官能基、および粘着剤組成物の硬化系によって適宜選択される。例えば、アクリル系共重合体（A）が官能基を有する場合、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属キレート化合物等の、前記官能基と架橋反応し得る架橋剤（B1）を用いることができる。また、硬化剤（B）としては、例えば、多官能（メタ）アクリレート（B2）を用いることもできる。

[0059] イソシアネート化合物としては、1分子中のイソシアネート基数が2以上のイソシアネート化合物が通常用いられ、前記イソシアネート基数は好ましくは2～8であり、より好ましくは3～6である。イソシアネート基数が前記範囲にあると、共重合体（A）とイソシアネート化合物との架橋反応効率の点、および粘着剤層の柔軟性を保つ点で好ましい。

[0060] 1分子中のイソシアネート基数が2のジイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、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-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が挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、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が挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、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。

[0061] 1分子中のイソシアネート基数が3以上のイソシアネート化合物としては、例えば、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が挙げられる。具体的には、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。

[0062] また、イソシアネート化合物としては、例えば、イソシアネート基数が2または3以上の上記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、ビウレット体、イソシアヌレート体）、誘導体（例えば、多価アルコールと2分子以上のジイソシアネート化合物との付加反応生成物）、重合物が挙げられる。前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、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールが挙げられる。

[0063] このようなイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジ

イソシアネートの3量体、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはトリレンジイソシアネートのビウレット体またはイソシアヌレート体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートまたはキシリレンジイソシアネートとの反応生成物（例えばトリレンジイソシアネートまたはキシリレンジイソシアネートの3分子付加物）、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（例えばヘキサメチレンジイソシアネートの3分子付加物）、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が挙げられる。

[0064] イソシアネート化合物の中でも、難黄変性の点で、キシリレンジイソシアネート系およびヘキサメチレンジイソシアネート系の架橋剤が好ましく、応力緩和性の観点からトリレンジイソシアネート系の架橋剤が好ましい。キシリレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、キシリレンジイソシアネートおよびその多量体や誘導体、重合物が挙げられ；ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびその多量体や誘導体、重合物が挙げられ；トリレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、トリレンジイソシアネートおよびその多量体や誘導体、重合物が挙げられる。

[0065] エポキシ化合物としては、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられ、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジルアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N'-ジアミングリシジルアミノメチル)が挙げられる。

[0066] 金属キレート化合物としては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属に、アルコキシド、アセチルアセトン、アセト酢

酸エチル等が配位した化合物が挙げられる。具体的には、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムセカンダリーブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネートが挙げられる。

[0067] 多官能（メタ）アクリレート（B 2）としては、例えば、ジ、トリ又はポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、アルカンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール系ジ（メタ）アクリレート、3官能以上のポリオールポリ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0068] 硬化剤（B）は1種単独で又は2種以上を用いることができる。

本発明の粘着剤組成物は、硬化剤（B）を、共重合体（A）100質量部に対して、通常は0.01～25質量部、好ましくは0.05～20質量部、より好ましくは0.1～15質量部の範囲で含有する。

[0069] 一実施態様において、前記組成物は、架橋剤（B 1）を、共重合体（A）100質量部に対して、好ましくは0.01～5.0質量部、より好ましくは0.05～4.0質量部、さらに好ましくは0.1～3.0質量部の範囲で含有する。あるいは他の一実施態様において、前記組成物は、多官能（メタ）アクリレート（B 2）を、共重合体（A）100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部、より好ましくは0.05～15質量部、さらに好ましくは0.1～10質量部の範囲で含有する。このような態様であれば、適切な架橋度・硬化度を達成し、優れた粘着特性を実現できるため好ましい。

[0070] 〔粘着付与樹脂（C）〕

本発明の粘着剤組成物は、粘着付与樹脂（C）を含有することが好ましい。この場合、SUS基板等の高極性素材のみならず、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系低極性素材への貼着においても、さらに良好な粘着力を有する粘着剤層、具体的には高い定荷重耐剥離性を発揮する粘着剤層を形成することができる。

[0071] 粘着付与樹脂（C）としては、例えば、ロジンエステル系樹脂等のロジン系粘着付与樹脂、テルペンフェノール系樹脂等のテルペン系粘着付与樹脂、スチレン系粘着付与樹脂、脂環族飽和炭化水素樹脂が挙げられ、ロジンエステル系樹脂が好ましい。

[0072] ロジンエステル系樹脂とは、ロジン系樹脂をアルコールによってエステル化させて得られた樹脂である。ロジン系樹脂としては、例えば、アビエチン酸等の樹脂酸を主成分とする、ロジン樹脂、不均化ロジン樹脂および水添ロジン樹脂や、アビエチン酸等の樹脂酸の二量体（重合ロジン樹脂）が挙げられる。アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールが挙げられる。

[0073] ロジン樹脂をエステル化した樹脂がロジンエステル樹脂であり、不均化ロジン樹脂をエステル化した樹脂が不均化ロジンエステル樹脂であり、水添ロジン樹脂をエステル化した樹脂が水添ロジンエステル樹脂であり、重合ロジン樹脂をエステル化した樹脂が重合ロジンエステル樹脂である。

[0074] テルペンフェノール系樹脂とは、フェノールの存在下においてテルペンを重合させて得られた樹脂である。

粘着付与樹脂（C）の軟化温度は、好ましくは70～170℃、より好ましくは100～170℃である。このような態様であれば、粘着剤層が適度なタック性を有し、かつ耐熱性に優れ、高温環境下における耐久性に優れた粘着剤層が得られる。軟化温度は、JIS K2207 環球法により測定することができる。

[0075] 不均化ロジンエステル樹脂としては、例えば、スーパーエステルA75（75℃）、スーパーエステルA100（100℃）、スーパーエステルA115（115℃）、スーパーエステルA125（125℃）が挙げられる。水添ロジンエステル樹脂としては、例えば、パインクリスタルKE-359（100℃）、エステルガムH（70℃）が挙げられる。重合ロジンエステル樹脂としては、例えば、ペンセルD-135（135℃）、ペンセルD-125（125℃）、ペンセルD-160（160℃）が挙げられる。以上

の製品は、荒川化学工業（株）製であり、括弧内の温度は軟化温度である。

[0076] テルペン系粘着付与樹脂としては、例えば、YSポリスターG150（150℃）、YSポリスターT100（100℃）、YSポリスターG125（125℃）、YSポリスターT115（115℃）、YSポリスターT145（145℃）、YSポリスターT130（130℃）が挙げられる。以上の製品は、ヤスハラケミカル（株）製であり、括弧内の温度は軟化温度である。

[0077] スチレン系粘着付与樹脂としては、例えば、FMR-0150（145℃）、FTR-6100（100℃）、FTR-6110（110℃）、FTR-6125（125℃）、FTR-7100（100℃）、FTR-8120（120℃）、FTR-0100（100℃）、FTR-2120（120℃）、FTR-2140（145℃）が挙げられる。以上の製品は、三井化学（株）製であり、括弧内の温度は軟化温度である。また、SX-100（100℃、ヤスハラケミカル（株）製）も挙げられる。

[0078] 脂環族飽和炭化水素樹脂としては、例えば、アルコンP-90（90℃）、アルコンP-100（100℃）、アルコンP-115（115℃）、アルコンP-125（125℃）、アルコンM-90（90℃）、アルコンM-100（100℃）、アルコンM-115（115℃）、アルコンM-135（135℃）が挙げられる。以上の製品は、荒川化学工業（株）製であり、括弧内の温度は軟化温度である。

[0079] 粘着付与樹脂（C）は1種単独で又は2種以上を用いることができる。

本発明の粘着剤組成物は、粘着付与樹脂（C）を、共重合体（A）100質量部に対して、例えば5～50質量部、好ましくは8～40質量部、より好ましくは10～30質量部の範囲で含有する。このような態様であれば、粘着剤層が適度なタック性を有し、ポリオレフィン系低極性素材への定荷重耐剥離性に優れる。

[0080] 〔光重合開始剤（D）〕

本発明の粘着剤組成物は光重合開始剤（D）をさらに含有してもよい。例

えば、硬化剤（Ｂ）として多官能（メタ）アクリレート（Ｂ２）を少なくとも含み、光重合開始剤（Ｄ）をさらに含む組成物は、活性エネルギー線硬化系粘着剤組成物として好ましい。

[0081] 光重合開始剤（Ｄ）としては、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、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、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が挙げられ、これらの開始剤の具体例としては特開 2009-013361 号公報の段落 [0023] ～ [0027] に列挙された化合物が挙げられる。

[0082] 光重合開始剤（Ｄ）は 1 種単独で又は 2 種以上を用いることができる。

本発明の粘着剤組成物は、一実施態様において、光重合開始剤（Ｄ）を、多官能（メタ）アクリレート（Ｂ２）100 質量部に対して、例えば 0.1 ～ 200 質量部、好ましくは 10 ～ 150 質量部、より好ましくは 20 ～ 100 質量部の範囲で含有する。

[0083] 〔添加剤（Ｅ）〕

本発明の粘着剤組成物は、上記成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合体（Ａ）以外の（メタ）アクリル系重合体、シランカップリング剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、金属腐食防止剤、可塑剤、架橋促進剤、界面活性剤およびリワーク剤から選択される 1 種または 2 種以上の添加剤を含有してもよい。

[0084] 〔有機溶媒（Ｆ）〕

本発明の粘着剤組成物は、その塗布性を調整するため、有機溶媒（Ｆ）を含有することが好ましい。本発明の粘着剤組成物において、有機溶媒（Ｆ）の含有量は、通常は 30 ～ 90 質量％、好ましくは 40 ～ 90 質量％である。有機溶媒（Ｆ）としては、上述した重合溶媒として列挙した溶媒を挙げることができる。

有機溶媒（Ｆ）は 1 種単独で又は 2 種以上を用いることができる。

[0085] 〔粘着剤組成物の調製〕

本発明の粘着剤組成物は、例えば、上記各成分を従来公知の方法により混合することで調製することができる。例えば、共重合体（A）の合成で得られた共重合体（A）を含む溶液と、他の成分とを混合することにより、粘着剤組成物を調製することができる。

[0086] 本発明では、合成した共重合体（A）を含む溶液を用いてすぐに粘着剤組成物を調製し、実施例記載の条件で形成した両面粘着シートについて実施例記載の保持力試験を行った場合のズレの距離の初期値と、合成した共重合体（A）を含む溶液を密閉された容器で60℃／dry条件で1ヵ月保管後、粘着剤組成物を調製し、実施例記載の条件で形成した両面粘着シートについての前記保持力試験のズレの距離の値とがいずれも、通常は0～2.0mm、好ましくは0～1.5mm、より好ましくは0～1.0mmである。保持力試験の結果がこの範囲であれば、加熱時のせん断方向の流動が抑えられ、熱に対して信頼性の高い粘着剤層であると判断される。また、本発明の共重合体（A）、粘着剤組成物およびこれより形成される粘着剤は、貯蔵安定性に優れている。

[0087] 〔粘着シート〕

本発明の粘着シートは、本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する。

粘着シートとしては、例えば、上記粘着剤層のみを有する両面粘着シート、基材と、基材の両面に形成された粘着剤層とを有し、少なくとも一方の粘着剤層が本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層である両面粘着シート、基材と、基材の一方の面に形成された上記粘着剤層を有する片面粘着シート、およびこれらの粘着シートの粘着剤層における基材と接していない面に剥離処理されたカバーフィルムが貼付された粘着シートが挙げられる。

[0088] 粘着剤層の厚さは、粘着性能維持の観点から、通常は5～200μm、好ましくは10～100μmである。また、粘着剤層のゲル分率は、凝集力、接着力および再剥離性の観点から、好ましくは10～98質量%、より好ましくは20～95質量%、さらに好ましくは30～90質量%である。ゲル

分率は、例えば、粘着剤層から約0.1 gをサンプリング瓶に採取し、酢酸エチル30 mLを加えて4時間振盪した後、このサンプル瓶の内容物を200メッシュのステンレス製金網で濾過し、金網上の残留物を100℃で2時間乾燥して乾燥質量を測定し、次式により求めることができる。

$$\cdot \text{ゲル分率}(\%) = (\text{乾燥質量} / \text{粘着剤採取質量}) \times 100(\%)$$

[0089] 例えば、本発明の粘着剤組成物中の架橋及び／又は硬化反応を進めることにより、ある一実施態様では共重合体(A)を架橋剤(B1)で架橋することにより、上記粘着剤層が得られる。

[0090] 粘着剤層の形成条件は、例えば以下のとおりである。本発明の粘着剤組成物を基材、支持体またはカバーフィルム上に塗布する。前記組成物が溶媒を含有する場合、通常は50～150℃、好ましくは60～100℃で、通常は1～10分間、好ましくは2～7分間乾燥して溶媒を除去する。以上のようにして、塗膜を形成する。

[0091] 粘着剤組成物の塗布方法としては、公知の方法、例えばスピンコート法、ナイフコート法、ロールコート法、バーコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法により、所定の厚さになるように塗布・乾燥する方法を用いることができる。

[0092] 熱硬化系粘着剤組成物の場合、上記塗膜を、通常は3日以上、好ましくは7～10日間、通常は5～60℃、好ましくは15～40℃、および通常は30～70%RH、好ましくは40～70%RHの環境下で、養生してもよい。前記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。

[0093] 活性エネルギー線硬化系粘着剤組成物の場合、上記塗膜に活性エネルギー線を照射することにより、粘着剤を得ることができる。活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、可視光線および電子線が挙げられ、紫外線が好ましい。活性エネルギー線の照射条件としては、積算光量が通常は300～3000 mJ / cm²である。

[0094] なお、上記熟成および活性エネルギー線照射は、上記塗膜に対する空気の

接触を遮断するため、上記塗膜を基材、支持体またはカバーフィルムによって挟持した状態で行うことが好ましい。

[0095] 基材、支持体およびカバーフィルムとしては、例えば、プラスチックフィルム、発泡体基材、不織布、紙、フラットヤーン布が挙げられる。プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。発泡体基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のオレフィン系樹脂を用いて得られる発泡体基材、ポリスチレンを用いて得られる発泡体基材、ポリウレタンを用いて得られる発泡体基材、ポリ塩化ビニルを用いて得られる発泡体基材、（メタ）アクリル系ゴムを用いて得られる発泡体基材、その他のエラストマー等を用いて得られる発泡体基材が挙げられる。不織布としては、例えば、マニラ麻、木材パルプ、レーヨン、アセテート繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維等の化学繊維、およびこれらの2種以上の混合物を用いて得られる不織布が挙げられる。フラットヤーン布としては、例えば、ポリエチレンフラットヤーン、ポリプロピレンヤーンを織ったものや、その表面に樹脂フィルムをラミネートしたものが挙げられる。基材、支持体およびカバーフィルムの厚さは、特に限定されないが、例えば5～150 μm である。

[0096] 〔用途〕

本発明の粘着シートは、粘着力およびリワーク性のバランスに優れる。

本発明の粘着シートは、高極性素材やポリオレフィン系低極性素材に対して、高い定荷重耐剥離性を発揮する。ポリオレフィン系低極性素材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンが挙げられる。したがって、本発明の粘着シートは、工業用粘着シートとして広く使用でき、特に自動車の内装や電子機器内部に用いられる、不織布両面テープやウレタンフォーム貼り合わせ用として使用することができる。

実施例

[0097] 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。以下の記載において、特に言及しない限り、「部」は「質量部」を示す。

実施例における各測定値は、以下の方法により求めた。

[0098] 〔加熱残分測定〕

精秤したブリキシャーレ（質量： n_1 ）にポリマー溶液 1 g を入れ、合計質量（ n_2 ）を精秤した後、150℃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、加熱後の合計質量（ n_3 ）を測定した。得られた質量測定値（ $n_1 \sim n_3$ ）を用いて、下記式から加熱残分を算出した。

加熱残分（質量％）＝

$$100 \times [\text{加熱後質量} (n_3 - n_1) / \text{加熱前質量} (n_2 - n_1)]$$

[0099] 〔重量平均分子量（ M_w ）および分子量分布（ M_w/M_n ）〕

（メタ）アクリル系共重合体について、GPC法により、下記条件で標準ポリスチレン換算による M_w および M_w/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℃

[0100] [実施例 A 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 (BA) 78 g、2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA) 20 g、アクリル酸 (AA) 2 g、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) 0.5 g、および 0.15 g の下記式に示す RAFT 剤 1 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] 次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.02 g 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。

[0102] 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 60 g 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 g を添加した。

[0103] 以上のようにして、アクリルポリマー (A 1) を含むポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液の加熱残分は約 52 質量%であった。得られたポリマー溶液に含まれるアクリルポリマー (A 1) について Mw は 25 万、Mw / Mn は 2.1 であった。

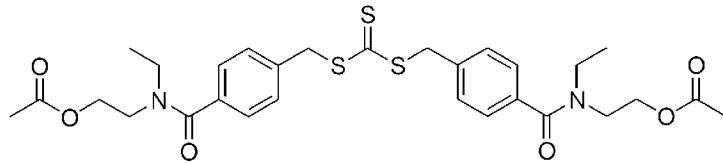
[0104] [実施例 A 2、比較例 A 1 ~ A 2]

RAFT 剤を表 1 に記載したとおりに変更したこと以外は実施例 A 1 と同様に、アクリルポリマー (A 2)、アクリルポリマー (RA 1) またはアクリルポリマー (RA 2) を含むポリマー溶液を得た。

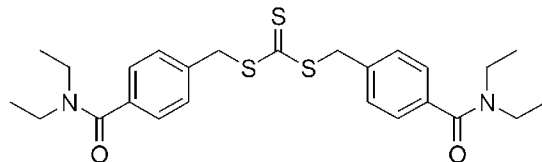
[0105]

[化8]

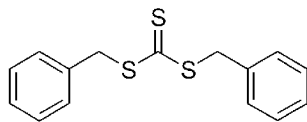
RAFT剤1



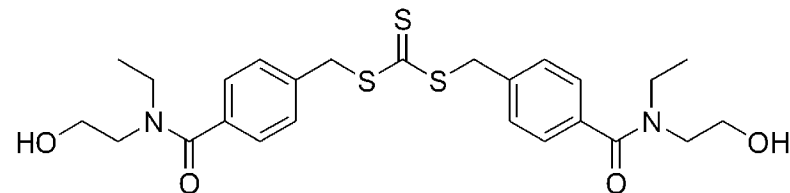
RAFT剤2



RAFT剤3(ジベンジルトリチオカーボネート)



RAFT剤4



[0106] <粘着剤組成物および粘着シート>

[実施例B1～B2および比較例B1～B2]

実施例等で得られたポリマー溶液と、イソシアネート系架橋剤として45（綜研化学（株）製）と、粘着付与樹脂としてペンセルD-160（荒川化学工業（株）製）とを表1に示す固形分量比で混合し、酢酸エチルで適宜希釈し、粘着剤組成物を得た。

[0107] 粘着剤組成物を、泡抜け後、ドクターブレードを用いて剥離処理された紙セパレーター（EKR-78D、厚さ115 μ m）上に乾燥膜厚が65 μ mとなるよう塗布し、80℃で2分間乾燥させて溶媒を除去した。得られた粘着剤塗膜を厚さ38 μ mの不織布基材の両面に貼り合わせ、23℃かつ65%RH環境下で7日間エージングして、紙セパレーター／粘着剤層／不織布

基材／粘着剤層／紙セパレーターからなる両面粘着シートを得た。

[0108] <評価>

〔保持力試験〕

23℃かつ50%RH条件下で、実施例等で得られた両面粘着シートの一
方の紙セパレーターを剥がし、露出した粘着剤層面に厚さ25μmのPET
フィルムを裏打ちした。その後、もう一方の紙セパレーターを剥がし、SU
S板に露出した粘着剤層を貼り付け、2kgのローラーを3往復させて圧着
した。貼付面積は20mm×20mmとした。貼付から20分後に、80℃
かつ乾燥条件で1kgの荷重を粘着剤層面に対して平行方向にかけ、荷重付
加開始から1時間後のもとの位置からのズレの距離（mm）を測定し、これ
を保持力試験の初期値とした。また、実施例等で得られたポリマー溶液を密
閉された容器で60℃／dry条件で1ヵ月保管した後、前記と同様に粘着
剤組成物および両面粘着シートを作製し、保持力試験でのズレの距離（mm
）を測定した。ポリマー溶液を60℃／dry条件で1ヶ月保管した後に調
製した粘着剤組成物には、前記保管をしていないポリマー溶液により作製し
た粘着剤組成物と同量の架橋剤を添加している。

[0109] なお、各実施例・比較例での上記保持力試験におけるズレの距離の初期値
が0.3mmとなるよう、架橋剤の添加量を設定している。この条件の下、
保持力試験および定荷重剥離試験の値を比較した。

[0110] 〔定荷重剥離試験〕

23℃かつ50%RH条件下で、実施例等で得られた両面粘着シートの一
方の紙セパレーターを剥がし、露出した粘着剤層面に厚さ25μmのPET
フィルムを裏打ちした。その後、もう一方の紙セパレーターを剥がし、厚さ
1mmのポリプロピレン（PP）板またはSUS板に露出した粘着剤層を貼
り付け、2kgのローラーを3往復させて圧着した。貼付面積は20mm幅
×50mmとした。貼付から20分後に、80℃かつ乾燥条件で、PETフ
ィルム面から、SUS板の場合は200gの荷重を、PP板の場合は100
gの荷重を粘着剤層面に対して90°方向にかけ、荷重付加開始から1時間

後のはがれ長さ（mm）を測定した。

[0111] [表1]

表1

		実施例A1	実施例A2	比較例A1	比較例A2
(メタ)アクリル系 共重合体 (アクリルポリマー)	符号	A1	A2	RA1	RA2
	モノマー組成	BA/2EHA/AA/HEA = 78/20/2/0.5			
	RAFT剤1	0.15			
	RAFT剤2		0.135		
	RAFT剤3			0.072	
	RAFT剤4				0.14
	Mw	25万	25万	25万	25万
	Mw/Mn	2.1	2.1	2.1	2.1
		実施例B1	実施例B2	比較例B1	比較例B2
(メタ)アクリル系 共重合体	A1	100部			
	A2		100部		
	RA1			100部	
	RA2				100部
架橋剤	L-45	1.7部	2.6部	2.4部	1.0部
粘着付与樹脂	D-160	25部	25部	25部	25部
保持力試験	初期	0.3mm	0.3mm	0.3mm	0.3mm
	60℃/1ヶ月後	0.3mm	0.5mm	0.5mm	落下
定荷重剥離試験	SUS 80℃/200g	3.5mm	1.0mm	10.0mm	6.0mm
	PP 80℃/100g	8.5mm	9.5mm	17.5mm	13.0mm

[0112] R A F T 剤 1 および R A F T 剤 2 を使用して調製されたアクリルポリマーより作製された実施例 B 1 および実施例 B 2 の両面粘着シートは、保持力試験、定荷重剥離試験ともに良好な結果であった。

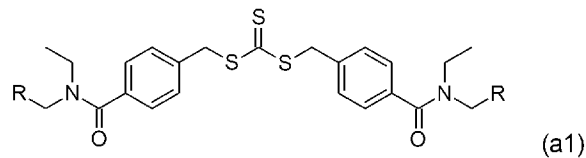
[0113] 比較例 B 1 の両面粘着シートは、アシル基、アシルオキシ基およびアシルオキシアルキル基などの基を有しない R A F T 剤 3 を使用して調製されたアクリルポリマーより作製されたものであり、各種被着体に対する定荷重剥離試験において、実施例 B 1、B 2 より劣る結果となった。

[0114] 末端に水酸基を有する R A F T 剤 4 を使用して調製されたアクリルポリマーより作製された比較例 B 2 の両面粘着シートは、60℃/dry 条件下で1ヶ月保管した後の保持力試験において落下という結果になった。これは、保管中に系内でエステル交換反応が起こり、ポリマーの末端に存在していた水酸基がポリマー内部へ移動することで保管前のポリマーと比較して架橋剤との反応性が低下し、保持力試験の初期値と同量の架橋剤量では十分に架橋反応が進んでいなかったためであると考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 式 (a 1) に示す R A F T 剤を用いた R A F T 重合により得られる (メタ) アクリル系共重合体 (A)。

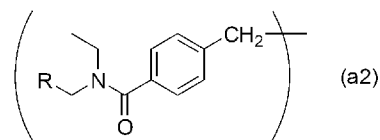
[化1]



[式 (a 1) 中、R は、水酸基、カルボキシ基およびアミノ基のいずれも有しない 1 価の有機基であり、2 つある R は相互に同一でも異なってもよい。]

[請求項2] 式 (a 2) に示す基を分子末端に有する (メタ) アクリル系共重合体 (A)。

[化2]



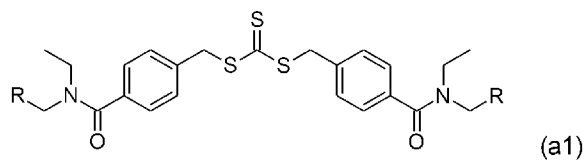
[式 (a 2) 中、R は、水酸基、カルボキシ基およびアミノ基のいずれも有しない 1 価の有機基である。]

[請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の (メタ) アクリル系共重合体 (A)、硬化剤 (B) および粘着付与樹脂 (C) を含有する粘着剤組成物。

[請求項4] 請求項 3 に記載の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する粘着シート。

[請求項5] 式 (a 1) に示す R A F T 剤を用いた R A F T 重合により、(メタ) アクリル酸エステルを重合する工程を有する、(メタ) アクリル系共重合体 (A) の製造方法。

[化3]



[式（a 1）中、Rは、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基のいずれも有しない1価の有機基であり、2つあるRは相互に同一でも異なってもよい。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/38(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J133/00(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)

C08F2/00-2/60, C08F220/00-220/70, C08L33/00-33/26, C09J7/00, C09J133/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2017-82196 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 18 May 2017 (18.05.2017), claims; paragraphs [0015], [0041] to [0045], [0066], [0067], [0077], [0078]; examples (Family: none)	1-5
A	Atsushi Sudo, Takaaki Hamaguchi, Naoto Aoyagi, Takeshi Endo, RAFT-Approach to Well-Defined Telechelic Vinyl Polymers with Hydroxyl Terminals as Polymeric Diol-Type Building Blocks for Polyurethanes, Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry, 2013.01.15, Vol.51, No.2, Page.318-326	1-5

☒ 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
08 September 2017 (08.09.17)

Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)

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/JP2017/027713

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 2014/192492 A1 (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), claims; paragraphs [0047] to [0052], [0086] & US 2016/0083630 A1 claims; paragraphs [0053] to [0058], [0109] & CN 105247004 A & KR 10-2016-0010502 A	1-5
A	JP 2014-9340 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims; paragraphs [0040] to [0046] (Family: none)	1-5
A	JP 2011-52057 A (Nippon Terpene Chemicals, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; paragraphs [0023], [0044] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/38(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J133/00(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. C08F2/00-2/60, C08F220/00-220/70, C08L33/00-33/26, C09J7/00, C09J133/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

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
P, X	JP 2017-82196 A (日本合成化学工業株式会社) 2017.05.18, 特許請求の範囲, [0015], [0041]-[0045], [0066], [0067], [0077], [0078], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	Atsushi Sudo, Takaaki Hamaguchi, Naoto Aoyagi, Takeshi Endo, RAFT-Approach to Well-Defined Telechelic Vinyl Polymers with Hydroxyl Terminals as Polymeric Diol-Type Building Blocks for Polyurethanes, Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry, 2013.01.15, Vol.51, No.2, Page.318-326	1-5

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

08.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

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)

佐藤 のぞみ

4 J

4513

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2014/192492 A1 (綜研化学株式会社) 2014. 12. 04, 請求の範囲, [0047]-[0052], [0086] & US 2016/0083630 A1 (特許請求の範囲, [0053]-[0058], [0109]) & CN 105247004 A & KR 10-2016-0010502 A	1-5
A	JP 2014-9340 A (綜研化学株式会社) 2014. 01. 20, 特許請求の範囲, [0040]-[0046] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-52057 A (日本テルペン化学株式会社) 2011. 03. 17, 特許請求の範囲, [0023], [0044] (ファミリーなし)	1-5