

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054085 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/12 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) C09J 201/02 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/035085

(22) 国際出願日: 2022年9月21日(21.09.2022)

(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 2021-160103 2021年9月29日(29.09.2021) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 本田 哲士 (HONDA Satoshi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 武田 裕介 (TAKEDA Yusuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 熊倉 健太 (KUMAKURA Kenta); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 小坂 尚史 (KOSAKA Naofumi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). ▲高▼橋 智一 (TAKAHASHI Tomokazu); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区

西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, AND ADHESIVE SHEET USING SAID ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物及び該粘着剤組成物を用いた粘着シート

(57) Abstract: The present invention provides an adhesive composition which has excellent adhesive strength when attached to an adherend and excellent peelability when subjected to batch heating at a high temperature, whereby both high initial adhesive strength and low adhesive strength after heating are achieved. An adhesive composition according to the present invention contains a material having a radically polymerizable functional group and a thermal polymerization initiator that generates radicals, wherein the content of the thermal polymerization initiator is 1.2-10 parts by mass with respect to 100 parts by mass of all the components, excluding the thermal polymerization initiator.

(57) 要約: 本発明は、被着体への貼着時には優れた粘着力を有し、高温で一括加熱処理したときの剥離性に優れる、高い初期粘着力と低い加熱後粘着力を両立した粘着剤組成物を提供する。本発明の粘着剤組成物は、ラジカル重合性官能基を有する材料とラジカルを発生させる熱重合開始剤とを含有し、前記熱重合開始剤の含有量が、前記熱重合開始剤を除く全成分100質量部に対して1.2~10質量部である。

WO 2023/054085 A1

明 細 書

発明の名称：

粘着剤組成物及び該粘着剤組成物を用いた粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物及び該粘着剤組成物を用いた粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 従来、様々な分野において、粘着テープ、粘着ラベル等の粘着シートが使用されている。例えば、各種工業製品の製造において加熱処理を施す場合、直接加熱を避けたい部分に粘着シートを貼着し、加熱処理後に被着体表面から粘着シートを剥離することが行われている。

[0003] このような耐熱マスキングに用いられる従来の粘着シートとしては、粘着剤層にカーボン系ポリマーを含有するものが使用されているが、それをガラスや金属等の被着体とともに160℃以上の高温で加熱すると、カーボンの分子間力の引き合いが強固になり、粘着剤層が被着体表面に吸着して、糊残りを起こしたり、粘着シートを剥離し難くなることがある。例えば、非特許文献1、2には、種々のポリマーが加熱により吸着力を持つことが記載されている。

[0004] また、アクリル系ポリマーを主成分とする粘着剤層を備えた粘着シートは、粘着性に優れ、架橋した場合は耐熱性も備えるため、広く使用されている。例えば、特許文献1～4には、アクリル系ポリマーを含有する熱硬化性の粘着剤組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開2015-29105号公報
特許文献2：日本国特開2016-204617号公報
特許文献3：日本国特開2019-56101号公報

特許文献4：日本国特開平10-209087号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Simone Napolitano, ‘Irreversible adsorption of polymer melts and nanoconfinement effects’, *Soft Matter*, 2020, 16, pp.5348-5365

非特許文献2：Ben O’ Shaughnessy and Dimitrios Vavy Ionis, ‘Non-equilibrium in adsorbed polymer layers’, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 2005, pp.R63-R99

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 耐熱性を備えた粘着シートでは、被着体への粘着力はもちろん、加熱処理後の剥離が容易であることが求められている。特許文献1～4に記載の粘着剤組成物では、160℃以上の高温で一括加熱処理する場合の粘着剤層の硬化と吸着のバランスを制御するのが困難であった。

[0008] そこで、本発明は、被着体への貼着時には優れた粘着力を有し、高温で一括加熱処理したときの剥離性に優れる、高い初期粘着力と低い加熱後粘着力を両立した粘着剤組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ラジカル重合性官能基を有する材料と、特定量のラジカルを発生させる熱重合開始剤とを含有する粘着剤組成物とすることにより、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。

[0010] すなわち、本発明は以下の(1)～(12)に関する。

(1) ラジカル重合性官能基を有する材料とラジカルを発生させる熱重合開始剤とを含有し、前記熱重合開始剤の含有量が、前記熱重合開始剤を除く全成分100質量部に対して1.2～10質量部である、粘着剤組成物。

(2) 前記熱重合開始剤が、過酸化物及びアゾ系化合物のうちの少なくとも

1つを含有する、前記(1)に記載の粘着剤組成物。

(3) 前記熱重合開始剤の1分間半減期温度が100～150℃である、前記(1)又は(2)に記載の粘着剤組成物。

(4) 前記熱重合開始剤の10時間半減期温度が60～100℃である、前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の粘着剤組成物。

(5) 前記ラジカル重合性官能基を有する材料が、ラジカル重合性官能基を有するポリマー及びラジカル重合性官能基を有するモノマーのうちの少なくとも1つである、前記(1)～(4)のいずれか1つに記載の粘着剤組成物。

(6) 前記ラジカル重合性官能基が(メタ)アクリロイル基である、前記(1)～(5)のいずれか1つに記載の粘着剤組成物。

(7) ベースポリマーとして、前記ラジカル重合性官能基を有するポリマーを含む、前記(5)又は(6)に記載の粘着剤組成物。

(8) 前記ベースポリマーがアクリル系ポリマーである、前記(7)に記載の粘着剤組成物。

(9) さらに界面活性剤を含む、前記(1)～(8)のいずれか1つに記載の粘着剤組成物。

(10) 前記界面活性剤がノニオン系界面活性剤である、前記(9)に記載の粘着剤組成物。

(11) 前記(1)～(10)のいずれか1つに記載の粘着剤組成物からなる粘着剤層を備える粘着シート。

(12) 被着体に貼り合わされた、前記(11)に記載の粘着シートの剥離方法であって、前記粘着シートが貼着した前記被着体を、事前に100℃以上での熱処理をすることなく160～250℃で3分～5時間の加熱処理を施した後に前記被着体と前記粘着シートの界面で剥離する工程を含む、剥離方法。

発明の効果

[0011] 本発明の粘着剤組成物により、高い初期粘着力と低い加熱後粘着力を両立

できるので、本発明の粘着剤組成物により形成された粘着剤層を備えた粘着シートは、被着体への粘着性に優れるとともに、160℃以上の高温で一括加熱処理したとき、重剥離化することなく容易に剥離できる剥離性に優れる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態を更に詳しく説明するが、本発明は下記実施形態に何ら制限されるものではない。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルをいい、「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」も同様に、アクリロイル及び／又はメタクリロイル、アクリレート及び／又はメタクリレートをいう。

また、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0013] [粘着剤組成物]

本発明の実施形態に係る粘着剤組成物は、ラジカル重合性官能基を有する材料とラジカルを発生させる熱重合開始剤とを含有し、熱重合開始剤が、該熱重合開始剤を除く全成分100質量部に対して1.2～10質量部含有されている。

本発明においてラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素二重結合を有し、ラジカル重合可能な基をいう。ラジカル重合性官能基を有する材料は、ベースポリマーに含まれていてもよいし、ベースポリマー以外の成分であってもよい。

[0014] (ベースポリマー)

本実施形態に係る粘着剤組成物におけるベースポリマーとは、粘着剤組成物に含まれるポリマーにおける主成分をいう。また、この明細書において「主成分」とは、特記しない場合、50質量%を超えて含まれる成分を指し、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

[0015] 本実施形態に用いるベースポリマーの種類は特に限定されず、例えば、アクリル系ポリマー、ゴム系ポリマー（天然ゴム系、合成ゴム系、これらの混

合系等)、ポリエステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、シリコン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、フッ素系ポリマー等の、室温域においてゴム弾性を示す各種のポリマーが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、アクリル系ポリマーを用いることが好ましい。アクリル系ポリマーを用いることにより、粘着力と剥離性とのバランスに優れた粘着シートを得ることができる。

[0016] アクリル系ポリマーは、通常、モノマー単位として、アルキル(メタ)アクリレートの主成分として含有する。

アクリル系ポリマーの主骨格を構成する、アルキル(メタ)アクリレートとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の炭素数1~18のものを例示できる。例えば、前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、イソデシル基、ドデシル基、イソミリスチル基、ラウリル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等を例示できる。これらは単独であるいは組み合わせで使用することができる。これらアルキル基の平均炭素数は1~9であるのが好ましい。

[0017] アクリル系ポリマーは、モノマー単位として、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、及び、アミド基等の極性官能基を含有するモノマーを用いることができる。

[0018] ヒドロキシル基含有モノマーは、その構造中にヒドロキシル基を含み、かつ(メタ)アクリロイル基、ビニル基等の重合性不飽和二重結合を含む化合物である。ヒドロキシル基含有モノマーの具体例としては、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）アクリレートや（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）-メチルアクリレート等が挙げられる。前記ヒドロキシ基含有モノマーのなかでも、耐久性、共重合性、価格、および粘着特性（接着力など）の観点から、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0019] カルボキシル基含有モノマーは、その構造中にカルボキシル基を含み、かつ（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の重合性不飽和二重結合を含む化合物である。カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、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、クロトン酸等が挙げられる。前記カルボキシル基含有モノマーのなかでも、耐久性、共重合性、価格、および粘着特性（接着力など）の観点からアクリル酸が好ましい。

[0020] アミノ基含有モノマーは、その構造中にアミノ基を含み、かつ（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の重合性不飽和二重結合を含む化合物である。アミノ基含有モノマーの具体例としては、例えば、アミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0021] アミド基含有モノマーは、その構造中にアミド基を含み、かつ（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の重合性不飽和二重結合を含む化合物である。アミド基含有モノマーの具体例としては、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロール-N-プロパン（メタ）アクリルアミド、アミノメチル（メタ）アクリルアミド、アミノ

エチル（メタ）アクリルアミド、メルカプトメチル（メタ）アクリルアミド、メルカプトエチル（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド系モノマー；N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-（メタ）アクリロイルピペリジン、N-（メタ）アクリロイルピロリジン等のN-アクリロイル複素環モノマー；N-ビニル-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム等のN-ビニル基含有ラクタム系モノマー等が挙げられる。アミド基含有モノマーは、耐久性を満足するうえで好ましく、アミド基含有モノマーのなかでも、特に、N-ビニル基含有ラクタム系モノマーが好ましい。

[0022] アクリル系ポリマーには、更に芳香環含有（メタ）アクリレートを用いることができる。芳香環含有（メタ）アクリレートは、その構造中に芳香環構造を含み、かつ（メタ）アクリロイル基を含む化合物である。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、またはビフェニル環が挙げられる。芳香環含有（メタ）アクリレートは、耐久性を満足し、かつ周辺部の白ヌケによる表示ムラを改善することができる。芳香環含有（メタ）アクリレートの具体例としては、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、o-フェニルフェノール（メタ）アクリレートフェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性クレゾール（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート、クロロベンジル（メタ）アクリレート、クレジル（メタ）アクリレート、ポリスチリル（メタ）アクリレート等のベンゼン環を有するもの；ヒドロキシエチル化β-ナフトールアクリレート、2-ナフトエチル（メタ）アクリレート、2-ナフトキシエチルアクリレート、2-（4-メトキシ-1-ナフトキシ）エチル（メタ）アクリレート等のナフタレン環を有するもの；ビフェニル（メタ）アクリレート等のビフェニル環を有するものが挙げら

れる。特に、前記芳香環含有（メタ）アクリレートとしては、粘着特性や耐久性の点から、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく、特にフェノキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0023] これら共重合モノマーは、粘着剤組成物が架橋剤を含有する場合に、架橋剤との反応点になる。特に、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は分子間架橋剤との反応性に富むため、得られる粘着剤層の凝集性や耐熱性の向上のために好ましく用いられる。

[0024] アクリル系ポリマーは、モノマー単位として、前記各モノマーを全モノマー（100質量%）の質量比率において所定量含有する。前記アルキル（メタ）アクリレートの質量比率は、前記アルキル（メタ）アクリレート以外のモノマーの残部として設定でき、具体的には、65質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、75～99.9質量%が更に好ましく、80～99質量%が特に好ましい。アルキル（メタ）アクリレートの質量比率を前記範囲に設定することは、接着性を確保するうえで好ましい。

[0025] アクリル系ポリマーは、モノマー単位として、前記アルキル（メタ）アクリレート以外のモノマーを全モノマー中、0.1質量%以上含有することが好ましく、0.2～35質量%がより好ましく、0.5～30質量%が更に好ましく、1～25質量%が特に好ましい。前記アルキル（メタ）アクリレート以外のモノマーを質量比率で0.1質量%以上含有することで、架橋機能付与や凝集力付与ができる。特に、ヒドロキシル基等の重合性不飽和二重結合を含むラジカル重合性官能基を有するモノマーを含有することで、加熱により樹脂組成物が硬化し、被着体からの剥離がしやすくなる。

[0026] 本発明では、ベースポリマーとして、ラジカル重合性官能基を1分子中に1個以上有するアクリル系ポリマーを用いることができる。アクリル系ポリマーが1分子中にラジカル重合性官能基を複数個含有する場合、ラジカル重合性官能基の種類は同一でも異なってもよい。

[0027] ラジカル重合性官能基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニ

ル基、スチリル基等のエチレン性不飽和基等が挙げられるが、これらに制限されない。

中でも、ラジカル反応で重合制御を容易に行える点で、ラジカル重合性官能基としては、エチレン性不飽和基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましい。(メタ)アクリロイル基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-)$)、(メタ)アクリルアミド基が挙げられる。

[0028] アクリル系ポリマーがラジカル重合性官能基としてエチレン性不飽和基を含有する場合、エチレン性不飽和基の含有量としては、 $0.1\sim 3.0\text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.5\sim 2.5\text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $1.0\sim 2.0\text{ mmol/g}$ がさらに好ましい。

[0029] アクリル系ポリマー中のラジカル重合性官能基の含有量は、(メタ)アクリロイル基である場合、以下の方法により測定する。

まず、測定対象となるポリマー 0.25 mg をTHF (tetrahydrofuran) 50 mL に溶解させ、更にメタノール 15 mL を添加し、溶液を作製する。

作製した溶液に、 4 N 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加え、混合液を得る。次に、上記混合液を液温 40°C で2時間攪拌する。更に、混合液に 4 N メタンスルホン酸水溶液を 10.2 mL 添加し、攪拌する。更に、混合液に脱塩水を 5 mL 添加し、続けてメタノール 2 mL を添加し、測定溶液を調製する。

測定溶液中の(メタ)アクリル酸の含有量を、HPLC (high performance liquid chromatography) 法 (絶対検量線法) により測定し、エチレン性不飽和基の含有量を計算する。

HPLC測定条件カラム：

Phenomenex製 Synergi 4μ Polar-RP 80 A ($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$)

カラム温度： 40°C

流速：1.0 mL/min

検出器波長：210 nm

溶離液：THF（テトラヒドロフラン、HPLC用）55/バッファー水
45（バッファー水：0.2%-リン酸、0.2%-トリエチルアミン）

水溶液注入量：5 μ L

- [0030] （メタ）アクリロイル基以外のエチレン性不飽和基の含有量を測定する方法としては、JIS K2605：1996に準拠して、臭素価を測定する。なお、（メタ）アクリロイル基以外のエチレン性不飽和基の含有量は、上記臭素価で得られた測定する樹脂100gに対して付加した臭素（Br₂）のグラム数（g Br₂/100g）から、樹脂1g当たりの付加した臭素（Br₂）のモル数に変換した値である。
- [0031] 前記アクリル系ポリマー中には、前記モノマー単位の他に、接着性や耐熱性の改善を目的に、（メタ）アクリロイル基またはビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有する、1種類以上の共重合モノマーを共重合により導入することができる。
- [0032] そのような共重合モノマーの具体例としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有モノマー；アクリル酸のカプロラクトン付加物；アリルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等の燐酸基含有モノマー等が挙げられる。
- [0033] また、アミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；N-（メタ）アクリロイルオキシメチレンスクシンイミドやN-（メタ）アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-（メタ）アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイ

ミド等のスクシンイミド系モノマー；N-シクロヘキシルマレイミドやN-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミドやN-フェニルマレイミド等のマレイミド系モノマー；N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミド等のイタコンイミド系モノマー等も改質目的のモノマー例として挙げられる。

[0034] さらに改質モノマーとして、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノアクリレート系モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート；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、メトキシエチレングリコール（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）アクリレート等のグリコール系（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フッ素（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレートや2-メトキシエチルアクリレート等の（メタ）アクリレートモノマー等も使用することができる。さらには、イソプレン、ブタジエン、イソブチレン、ビニルエーテル等が挙げられる。

[0035] さらに、上記以外の共重合可能なモノマーとして、ケイ素原子を含有するシラン系モノマー等が挙げられる。シラン系モノマーとしては、例えば、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-ビニルブチルトリメトキシシラン、4-ビニルブチルトリエトキシシラン、8-ビニルオクチルトリメトキシシラン、8-ビニルオクチルトリエトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10-アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン、10-アクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0036] また、共重合モノマーとしては、トリプロピレングリコールジ（メタ）ア

クリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と多価アルコールとのエステル化物等の（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を2個以上有する多官能性モノマーや、ポリエステル、エポキシ、ウレタン等の骨格にモノマー成分と同様の官能基として（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を2個以上付加したポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等を用いることもできる。

[0037] アクリル系ポリマーにおける前記共重合モノマーの重合比率は、前記アクリル系ポリマーの全モノマー（100質量%）中、0～10質量%程度、さらには0～7質量%程度、さらには0～5質量%程度であるのが好ましい。

[0038] アクリル系ポリマーは、重量平均分子量（Mw）が20万～300万のものが好ましく用いられる。耐久性、特に耐熱性を考慮すれば、重量平均分子量（Mw）は40万～250万であるのがより好ましく、50万～200万が更に好ましい。重量平均分子量（Mw）が20万よりも小さいと、耐熱性の点で好ましくない。また、重量平均分子量（Mw）が300万よりも大きくなると粘着剤層が硬くなりやすい傾向があり、剥がれが発生しやすくなる。なお、重量平均分子量（Mw）は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により測定し、ポリスチレン換算により算出された値から求められる。

[0039] また、本発明に用いられるアクリル系ポリマーは、そのガラス転移温度（T_g）が0℃以下（通常－100℃以上）であることが好ましく、－5℃以

下であることがより好ましく、 -10°C 以下であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が 0°C より高い場合、凝集力が大きくなって流動性が低下し、十分な粘着面積を得られず被着体の固定ができなくなってしまう場合がある。特に、 T_g が -5°C 以下であると、アクリル系ポリマーが柔らかくなり、十分な剥離力を得ることができ好ましい。なお、アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、用いるモノマー成分や組成比を適宜変えることにより前記範囲内に調整することができる。本発明におけるアクリル系ポリマーのガラス転移温度は、動的粘弾性装置を用いた測定方法や、 $F O X$ の式による計算値などを用いることができる。

[0040] このようなアクリル系ポリマーの製造は、溶液重合、塊状重合、乳化重合、各種ラジカル重合等の公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られるアクリル系ポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等いずれでもよい。

[0041] なお、溶液重合においては、重合溶媒として、例えば、酢酸エチル、トルエン等が用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素等の不活性ガス気流下で、重合開始剤を加え、通常、 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度で、 $1\sim 8$ 時間程度の反応条件で行われる。

[0042] (熱重合性材料)

本発明の粘着剤組成物は、ベースポリマーがラジカル重合性官能基を含む場合は、ラジカル重合性官能基を有する材料がベースポリマーであることができるが、ベースポリマーがラジカル重合性官能基を含まない場合は、ラジカル重合性官能基を有する材料として熱重合性材料を含有する。

[0043] 熱重合性材料としては、ラジカル重合性官能基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0044] ラジカル重合性官能基を有するモノマーとしては、例えば、不飽和二重結合を2つ以上有する多官能アクリル等が挙げられる。不飽和二重結合を2つ以上有する多官能アクリルに、不飽和二重結合を1つ有する短官能アクリル

を併用してもよい。

[0045] 多官能アクリルとしては、例えば、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジ（メタ）アクリレート、PEG400ジ（メタ）アクリレート、PEG300ジ（メタ）アクリレート、PEG600ジ（メタ）アクリレート、N, N' -メチレンビスアクリルアミド等の2官能アクリル、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の3官能アクリル、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（ペンタ）（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート等の4官能アクリル、ソルビトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の5官能アクリル、ジペンタエリスチロールヘキサアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、アルキレンオキサイド変性ヘキサアクリレート、カプトラクトン変性ジペンタエリスチロールヘキサアクリレート等の6官能アクリル、2官能以上のウレタンアクリレート等が挙げられる。

[0046] 多官能アクリルの重量平均分子量（Mw）は、100～100000であるのが好ましい。重量平均分子量（Mw）が前記範囲であると、熱重合体が硬化できる。

[0047] ベースポリマーがラジカル重合性官能基を有する材料を含まない場合の熱重合性材料の含有量は、ベースポリマー100質量部に対して、20～100質量部の範囲であるのが好ましい。熱重合性材料が、ベースポリマー100

0質量部に対して、20質量部以上含有すると、熱重合体が硬化できるので本発明の効果を得られやすく、100質量部以下であると、熱重合前の剥離力を高く維持できる。熱重合性材料の含有量は、ベースポリマー100質量部に対して、30質量部以上であるのがより好ましく、40質量部以上がさらに好ましく、また、90質量部以下であるのがより好ましく、80質量部以下がさらに好ましい。

[0048] (熱重合開始剤)

本発明の粘着剤組成物は、加熱によりラジカルを発生させる熱重合開始剤を含む。このような熱重合開始剤としては、例えば、過酸化物、アゾ系化合物、ジハロゲン系化合物、アルキルフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物等が挙げられる。中でも、耐久性や価格の観点から、過酸化物、アゾ系化合物が好ましい。熱重合開始剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、クメンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシ)-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ビス(t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等が挙げられる。

- [0050] アゾ系化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2-(tert-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が挙げられる。
- [0051] 本発明で用いる熱重合開始剤は、加熱によりラジカル活性種を発生して粘着剤組成物のベースポリマーの架橋を進行させるものであれば適宜使用可能であるが、作業性や安定性を勘案して、1分間半減期温度が100~150℃であるものが好ましい。熱重合開始剤の1分間半減期温度は、110℃以上であるのがより好ましく、120℃以上がさらに好ましく、また、140℃以下であるのがより好ましく、135℃以下がさらに好ましい。
- [0052] また、熱重合開始剤は、得られる粘着シートの製造安定性や保存性等の観点から、10時間半減期温度が60~100℃であるものが好ましい。熱重合開始剤の10時間半減期温度は、65℃以上であるのがより好ましく、70℃以上がさらに好ましく、また、95℃以下であるのがより好ましく、90℃以下がさらに好ましい。
- [0053] なお、熱重合開始剤の半減期とは、熱重合開始剤の分解速度を表す指標であり、熱重合開始剤の残存量が半分になるまでの時間をいう。任意の時間で半減期を得るための分解温度や、任意の温度での半減期時間に関しては、メーカーカタログ等に記載されており、たとえば、過酸化物については日本油脂株式会社の「有機過酸化物カタログ第9版(2003年5月)」等に、アゾ系化合物については富士フィルム和光純薬株式会社ホームページ(<https://specchem-wako-jp.fujifilm.com/azo/selection.htm>)に記載されている。
- [0054] 本実施形態において、熱重合開始剤の含有量は、熱重合開始剤を除く全成分100質量部に対して1.2~10質量部である。熱重合開始剤を除く全

成分100質量部に対して、熱重合開始剤の含有量が1.2質量部以上であると、加熱処理後の粘着力の急激な上昇を抑制でき、10質量部以下であると、加熱前の剥離力を高く維持できる。熱重合開始剤の含有量は、1.4質量部以上であるのが好ましく、1.7質量部以上がより好ましく、2.0質量部以上がさらに好ましく、2.5質量部以上が更に好ましく、また、7.0質量部以下が好ましく、5.0質量部以下がより好ましい。

[0055] (界面活性剤)

本発明の実施形態に係る粘着剤組成物には、界面活性剤を含有するのが好ましい。界面活性剤を含有することで、より粘着力を制御しやすくなる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が挙げられるが、中でも、ノニオン系界面活性剤又はアニオン系界面活性剤が好ましく、ノニオン系界面活性剤がより好ましい。界面活性剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルエーテル脂肪酸エステル；ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられる。

[0057] アニオン系界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸塩、オクタデシル硫酸塩等のアルキル硫酸塩；脂肪酸塩；ノニルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ドデシルナフタレンスルホン酸塩等のナフタレンスルホン酸塩；ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩；ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリ

ルエーテル硫酸塩等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル硫酸塩等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩；ラウリルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩等のスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩等が挙げられる。

[0058] 界面活性剤の含有量は、ベースポリマー100質量部あたり0.1～10質量部であるのが好ましい。ベースポリマー100質量部に対して、界面活性剤の含有量が0.1質量部以上であると、加熱後に剥離するときに軽い力で剥離することができ、10質量部以下であると、加熱前の剥離力を高く維持できる。界面活性剤の含有量は、0.3質量部以上であるのがより好ましく、1質量部以上がさらに好ましく、また、7質量部以下であるのがより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。

[0059] (架橋剤)

本実施形態において、粘着剤組成物には、必要に応じて架橋剤を含んでもよい。架橋剤の種類は特に制限されず、従来公知の架橋剤から適宜選択して用いることができる。そのような架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、過酸化物系架橋剤、尿素系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アミン系架橋剤、シランカップリング剤等が挙げられる。なかでも、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤が好ましく、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤がより好ましく、イソシアネート系架橋剤が特に好ましい。イソシアネート系架橋剤の使用により、粘着剤層の凝集力を得つつ、他の架橋剤よりも優れた耐衝撃性が得られる傾向がある。また、イソシアネート系架橋剤の使用は、例えば、PET等のポリエステル樹脂製の被着体に対する接着力改善の点で有利である。架橋剤は、1種を単独

で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0060] イソシアネート系架橋剤としては、多官能イソシアネート（1分子当たり平均2個以上のイソシアネート基を有する化合物をいい、イソシアヌレート構造を有するものを包含する。）が好ましく使用され得る。

[0061] 多官能イソシアネートの例として、脂肪族ポリイソシアネート類、脂環族ポリイソシアネート類、芳香族ポリイソシアネート類等が挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネート類の具体例としては、1, 2-エチレンジイソシアネート；1, 2-テトラメチレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート等のテトラメチレンジイソシアネート；1, 2-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート等のヘキサメチレンジイソシアネート；2-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0062] 脂環族ポリイソシアネート類の具体例としては、イソホロンジイソシアネート；1, 2-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート等のシクロヘキシルジイソシアネート；1, 2-シクロペンチルジイソシアネート、1, 3-シクロペンチルジイソシアネート等のシクロペンチ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レンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0063] 芳香族ポリイソシアネート類の具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2

、2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、キシリレン-1,3-ジイソシアネート等が挙げられる。

[0064] イソシアネート系架橋剤として、例えば、日本ポリウレタン工業（株）製の「コロネートL」、「コロネートHL」、「コロネートHX」等の市販品を用いることができる。

[0065] 架橋剤の含有量は、ベースポリマー100質量部あたり0.01~10質量部であるのが好ましい。ベースポリマー100質量部に対して、架橋剤の含有量が0.01質量部以上であると、粘着剤の凝集力を向上でき、10質量部以下であると、加熱前の剥離力を高く維持できる。架橋剤の含有量は、0.05質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、また、7質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。

[0066] さらに本発明の粘着剤組成物には、その他の公知の添加剤を含有していてもよく、たとえば、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのポリエーテル化合物、着色剤、顔料等の粉体、染料、可塑剤、シランカップリング剤、粘着性付与剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状、箔状物等を使用する用途に応じて適宜添加することができる。

[0067] [粘着シート]

本発明の粘着シートは、支持基材の少なくとも片側に、上記した粘着剤組成物により形成された粘着剤層を備える。粘着剤層を形成する方法としては

、例えば、粘着剤組成物を剥離処理したはく離ライナー等に塗布し、重合溶剤等を乾燥除去して粘着剤層を形成した後に支持基材に転写する方法、または支持基材に粘着剤組成物を塗布し、重合溶剤等を乾燥除去して粘着剤層を支持基材に形成する方法等が挙げられる。なお、粘着剤の塗布にあたっては、適宜に、重合溶剤以外の一種以上の溶剤を新たに加えてもよい。

[0068] 粘着剤層を支持（裏打ち）する基材としては、特に限定されないが、例えば、樹脂フィルム、紙、布、ゴムシート、発泡体シート、金属箔、これらの複合体等を用いることができる。樹脂フィルムの例としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン製フィルム；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム；塩化ビニル樹脂フィルム；酢酸ビニル樹脂フィルム；ポリイミド樹脂フィルム；ポリアミド樹脂フィルム；フッ素樹脂フィルム；セロハン等が挙げられる。紙の例としては、和紙、クラフト紙、グラシン紙、上質紙、合成紙、トップコート紙等が挙げられる。布の例としては、各種繊維状物質の単独または混紡等による織布や不織布等が挙げられる。上記繊維状物質としては、綿、スフ、マニラ麻、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、ポリオレフィン繊維等が例示される。ゴムシートの例としては、天然ゴムシート、ブチルゴムシート等が挙げられる。発泡体シートの例としては、発泡ポリウレタンシート、発泡ポリクロロプレングムシート等が挙げられる。金属箔の例としては、アルミニウム箔、銅箔等が挙げられる。

[0069] なお、ここでいう不織布は、主として粘着テープその他の粘着シートの分野において使用される粘着シート用不織布を指す概念であって、典型的には一般的な抄紙機を用いて作製されるような不織布（いわゆる「紙」と称されることもある。）をいう。また、ここでいう樹脂フィルムとは、典型的には非多孔質の樹脂シートであって、例えば不織布とは区別される（すなわち、不織布を含まない）概念である。上記樹脂フィルムは、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムのいずれであってもよい。

- [0070] 支持基材の厚さは特に制限されないが、粘着シートが過度に厚くなることを避ける観点から、5～200 μm であるのが好ましい。支持基材の厚さが5 μm 以上であると、粘着シートの取扱い性（ハンドリング性）や加工性に優れる。また、支持基材の厚さが200 μm 以下であると、粘着シートの軽量化、薄膜化が実現できる。支持基材の厚みは、7 μm 以上であるのがより好ましく、10 μm 以上がさらに好ましく、また、100 μm 以下であるのがより好ましく、50 μm 以下がさらに好ましい。
- [0071] はく離ライナーとしては、シリコンはく離ライナーが好ましく用いられる。このようなライナー上に本発明の粘着剤組成物を塗布、乾燥させて粘着剤層を形成する工程において、粘着剤を乾燥させる方法としては、目的に応じて、適宜、適切な方法が採用され得る。好ましくは、上記塗布膜を加熱乾燥する方法が用いられる。加熱乾燥温度は、好ましくは60～150 $^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは、70～130 $^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは80～120 $^{\circ}\text{C}$ である。加熱温度を上記の範囲とすることによって、優れた粘着特性を有する粘着剤を得ることができる。
- [0072] 乾燥時間は、適宜、適切な時間が採用され得る。上記乾燥時間は、好ましくは1～10分、さらに好ましくは2～7分、特に好ましくは、3～5分である。
- [0073] また、基材の表面に、アンカー層や表面処理層を形成したり、コロナ処理、プラズマ処理等の各種易接着処理を施した後に粘着剤層を形成することができる。また、粘着剤層の表面には易接着処理をおこなってもよい。
- [0074] 粘着剤層の形成方法としては、各種方法が用いられる。具体的には、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアーナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーター等による押し出しコート法等の方法が挙げられる。
- [0075] 粘着剤層の厚さは、特に制限されないが、粘着シートが過度に厚くなることを避ける観点から、2～200 μm であるのが好ましい。粘着剤層の厚さ

が2 μm 以上であると、被着体との密着性を担保し、また耐衝撃性も得られやすい。また、粘着剤層の厚さが200 μm 以下であると、粘着シートの軽量化、薄膜化が実現できる。粘着剤層の厚みは、5 μm 以上であるのがより好ましく、10 μm 以上がさらに好ましく、また、100 μm 以下であるのがより好ましく、50 μm 以下がさらに好ましい。

[0076] 支持基材上に粘着剤層を形成した後、粘着剤層が露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート（セパレータ）で粘着剤層を保護してもよい。

[0077] [粘着シートの剥離方法]

粘着シートは様々な用途に使用でき、例えば、耐熱マスキング用テープ、工業用テープなどの耐熱粘着テープ、半導体用テープなどの耐熱粘着テープ、光学用テープなどの耐熱粘着テープ等として使用できる。

[0078] 被着体としては、無水アルカリガラス等の光学ガラス板、ITO層等の金属層、金属板、合成樹脂板、合成樹脂フィルム、合成樹脂シート等が挙げられるが、特に限定はされない。

[0079] 本発明の粘着シートは、加熱直後に軽い剥離性を発揮でき、粘着シートが貼着した被着体を、事前に100℃以上での熱処理をすることなく160～250℃で3分～5時間の加熱処理を施した後に被着体と粘着シートの界面で剥離することにより、被着体から粘着シートを剥離できる。よって、各種工業製品の製造において160℃以上の温度で加熱処理を施す場合、直接加熱を避けたい部分に本発明の粘着シートを貼着すれば、加熱処理中においては被着体を保護し、加熱処理後には軽い剥離力で被着体表面から粘着シートを剥離することができる。

[0080] 加熱処理温度は、170～250℃であるのがより好ましく、170～200℃がさらに好ましく、加熱処理時間は、5分～5時間であるのがより好ましく、10分～3時間がさらに好ましい。

実施例

[0081] 以下、本発明を実施例および比較例により更に説明するが、本発明は以下

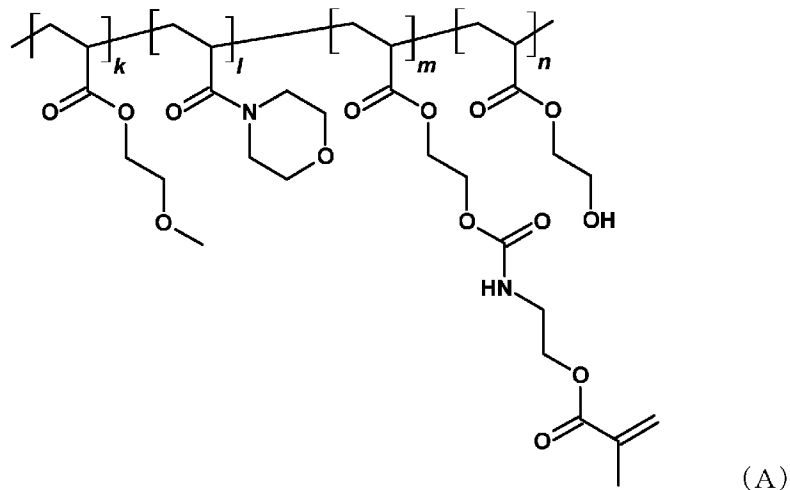
の実施例に限定されるものではない。

[0082] <アクリル系ポリマーAの作製>

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸-2-メトキシエチル（以下、「MEA」という。）85質量部、アクリロイルモルフォリン（以下、「ACMO」という。）15質量部、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル（以下、「HEA」という。）20質量部、過酸化ベンゾイル0.2質量部及びトルエン65質量部を入れ、窒素気流中で61℃にて6時間重合処理をし、アクリル系ポリマーaを得た。

このアクリル系ポリマーaに2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（以下、「MOI」という。）をHEAに対し75mol%加え、空気気流中で50℃にて48時間、付加反応処理をし、以下に示す構造のアクリル系ポリマーAを得た。なお、下記構造中のk、l、m、nは各モノマーの質量比でそれぞれ、k=61、l=11、m=25、n=4であった。また、アクリル系ポリマーAの重量平均分子量（Mw）は60万であった。

[0083] [化1]



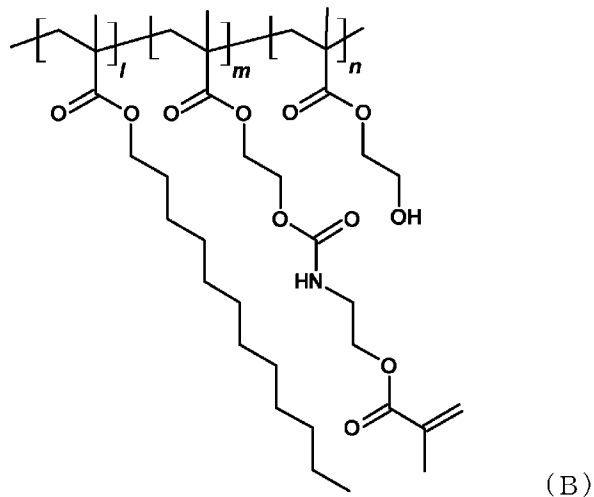
[0084] <アクリル系ポリマーBの作製>

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、メタクリル酸ラウリル（以下、「LMA」という。）85質量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル（以下、「HEMA」という。）15質量部、過酸化

ベンゾイル0.2質量部及びトルエン65質量部を入れ、窒素気流中で61℃にて6時間重合処理をし、アクリル系ポリマーbを得た。

このアクリル系ポリマーbにMO1をHEMAに対し67mol%加え、空気気流中で50℃にて48時間、付加反応処理をし、以下に示す構造のアクリル系ポリマーBを得た。なお、下記構造中のl、m、nは各モノマーの質量比でそれぞれ、l=76、m=20、n=4であった。また、アクリル系ポリマーBの重量平均分子量(Mw)は50万であった。

[0085] [化2]

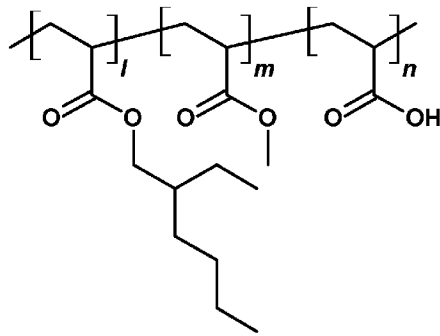


[0086] <アクリル系ポリマーCの作製>

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸-2-エチルヘキシル(以下、「2EHA」という。)35質量部、アクリル酸メチル(以下、「MA」という。)67質量部、アクリル酸(以下、「AA」という。)8質量部、過酸化ベンゾイル0.2質量部及びトルエン65質量部を入れ、窒素気流中で61℃にて6時間重合処理をし、以下に示す構造のアクリル系ポリマーCを得た。なお、下記構造中のl、m、nは各モノマーの質量比でそれぞれ、l=32、m=61、n=7であった。また、アクリル系ポリマーCの重量平均分子量(Mw)は90万であった。

[0087]

[化3]

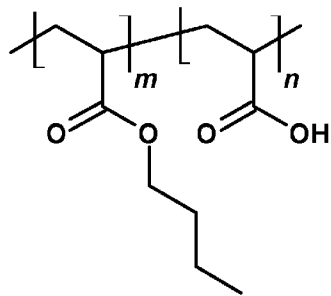


(C)

[0088] <アクリル系ポリマーDの作製>

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸-n-ブチル（以下、「BA」という。）95質量部、AA5質量部、過酸化ベンゾイル0.2質量部及びトルエン65質量部を入れ、窒素気流中で61℃にて6時間重合処理をし、以下に示す構造のアクリル系ポリマーDを得た。なお、下記構造中のm、nは各モノマーの質量比でそれぞれ、m=95、n=5であった。また、アクリル系ポリマーDの重量平均分子量（Mw）は60万であった。

[0089] [化4]



(D)

[0090] <粘着シート1の作製>

アクリル系ポリマーA100質量部に対し、ポリイソシアネート化合物（商品名「コロネートL」、日本ポリウレタン（株）製）1質量部と、ノニオン系界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（商品名「レオドールTW-L120」、花王（株）製）5質量部を加えた。この

混合物 100 質量部に対し熱重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド（商品名「ナイパーBW」、日本油脂（株）製）1.4 質量部を加えて、粘着剤溶液を作製した。

得られた粘着剤溶液を、PETはく離ライナーのシリコーン処理を施した面上に塗布し、80℃で5分間加熱して、厚さ10μmの粘着剤層を形成した。次いで、当該粘着剤層面に、厚さ12μmのPETフィルムを貼り合せた。その後、50℃にて24時間保存をした後、粘着シート1を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）において、硬化することなく粘着剤層を形成でき、また、50℃で保存したときにも硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

[0091] <粘着シート2の作製>

粘着シート1の作製において、熱重合開始剤の添加量を3質量部に変更した以外は、粘着シート1と同様にして、粘着シート2を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

[0092] <粘着シート3の作製>

粘着シート1の作製において、熱重合開始剤の添加量を5質量部に変更した以外は、粘着シート1と同様にして、粘着シート3を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

[0093] <粘着シート4の作製>

粘着シート2の作製において、アクリル系ポリマーAをアクリル系ポリマーBに変更した以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート4を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

。

[0094] <粘着シート5の作製>

粘着シート2の作製において、アクリル系ポリマーAをアクリル系ポリマーCに変更し、多官能アクリルとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）を、アクリル系ポリマーC100質量部に対して70質量部加えた以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート5を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

。

[0095] <粘着シート6の作製>

粘着シート2の作製において、熱重合開始剤を1，1-ビス（t-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン（商品名「パーヘキサHC」、日本油脂（株）製）に変更した以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート6を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

。

[0096] <粘着シート7の作製>

粘着シート2の作製において、界面活性剤を添加しなかった以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート7を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

。

[0097] <粘着シート8の作製>

粘着シート2の作製において、界面活性剤をポリオキシアルキレンアルキルエーテル（商品名「ナロアクティーID-60」、三洋化成（株）製）0.3質量部に変更した以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート8を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

[0098] <粘着シート9の作製>

粘着シート2の作製において、界面活性剤の添加量を10質量部に変更した以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート9を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

[0099] <粘着シート10の作製>

粘着シート2の作製において、熱重合開始剤をビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（商品名「パーロイルTCP」、日本油脂（株）製）に変更した以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート10を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

[0100] <粘着シート11の作製>

粘着シート2の作製において、熱重合開始剤を*t*-ヘキシルパーオキシピバレート（商品名「パーヘキシルPV」、日本油脂（株）製）に変更した以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート11を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）及び50℃保存時のいずれにおいても、硬化することなく、粘着シートの形成性及び保存性のいずれも良好であった。

[0101] <粘着シート12の作製>

粘着シート2の作製において、アクリル系ポリマーAをアクリル系ポリマーDに変更した以外は、粘着シート2と同様にして、粘着シート12を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）に熱硬化による初期剥離力の低下がみられた。50℃保存時における保存性は良好であった。

[0102] <粘着シート13の作製>

粘着シート1の作製において、熱重合開始剤の添加量を1質量部に変更した以外は、粘着シート1と同様にして、粘着シート13を作製した。

粘着剤層形成時（80℃加熱時）における形成性は良好であったが、50℃保存時に熱硬化による初期剥離力の低下がみられた。

[0103] （実施例1）

粘着シート1を幅20mm、長さ100mmの短冊に切り出し、松波硝子工業社製のアルカリガラス板（厚さ1.35mm、青板縁磨品）にローラー（2kg/10mmの加圧力）で貼り付け、50℃の5気圧で30分間のオートクレーブ処理を施し、30分間常温常圧で静置して、試験検体を得た。

試験検体を、剥離角度180度、剥離速度300mm/minで剥離し、テンシロン（SHIMADZU製EZ-S 500N）を用いて剥離力を測定した（初期剥離力）。

また、試験検体を180℃のオーブンにて1時間加熱処理を施し、30分間常温常圧で静置した後、同様に剥離力を測定した（加熱後剥離力）。

[0104] （実施例2～9）

実施例1において、粘着シート1を粘着シート2～9にそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0105] （実施例10）

実施例1において、試験検体の加熱処理条件を160℃、3時間に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0106] （実施例11）

実施例1において、試験検体の加熱処理条件を230℃、5分間に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0107] （実施例12, 13）

実施例1において、粘着シート1を粘着シート10, 11にそれぞれ変更

した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0108] (比較例 1, 2)

実施例 1 において、粘着シート 1 を粘着シート 1 2, 1 3 にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0109] <剥離力評価>

加熱前後で測定した剥離力（初期剥離力と加熱後剥離力）を比較し、加熱後の値が加熱前の 2 倍の値以下であれば、軽剥離が可能「A」、加熱後の値が加熱前の 2 倍を超えたものは軽剥離が不可「B」と判定した。

[0110] 結果を表 1 に示す。

[0111]

[表1]

表1

	ペー ス ポ リ マ ー	熱重合開始剤			熱重合性材料 種類/ 含有量(対ペ-スポリマ-)	界面活性剤 種類/ 含有量(対ペ-スポリマ-)	加熱温度・ 加熱時間	粘着力		評 価
		種類/ 含有量(対熱重合開始剤を 除く全成分)	1分 半減期 温度	10h 半減期 温度				初期剥離力 (N/20mm)	加熱後剥離力 (N/20mm)	
実施例1	(A)	ベンゾイルパーオキサド 1.4部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	2.3	4.3	A
実施例2	(A)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	2.1	0.2	A
実施例3	(A)	ベンゾイルパーオキサド 5部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	1.8	0.1	A
実施例4	(B)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	1.0	0.1	A
実施例5	(C)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	多官能アクリル 70部	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	5.1	2.6	A
実施例6	(A)	1,1-ビス(テ-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサ ン3部	149°C	87°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	2.2	1.5	A
実施例7	(A)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	-	180°C・1h	5.6	4.0	A
実施例8	(A)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	7Hアクリ- ド-60 0.3部	180°C・1h	5.0	1.8	A
実施例9	(A)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 10部	180°C・1h	1.0	0.2	A
実施例10	(A)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	160°C・3h	2.1	1.1	A
実施例11	(A)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	230°C・5min	2.1	0.4	A
実施例12	(A)	ビス-(4-tert-ブチルシクロロヘキシル) パーオキシジカ-ホ-ネ- ト3部	92°C	41°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	0.2	0.2	A
実施例13	(A)	テ-ヘキシルパーオキシヒ- ラ- レ-ト3部	109°C	53°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	2.1	0.1	A
比較例1	(D)	ベンゾイルパーオキサド 3部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	4.5	13.0	B
比較例2	(A)	ベンゾイルパーオキサド 1部	130°C	74°C	-	レオ-ルTW-L120 5部	180°C・1h	2.2	13.2	B

[0112] 表1の結果より、実施例1～13はいずれも、加熱後剥離力は初期剥離力の値の2倍よりも小さく、また、5 N / 20 mm以下であった。このことから、加熱後に剥離する際に軽い剥離力で剥離できることがわかった。これに対し、粘着剤組成物中にラジカル重合性官能基を有する材料を含有していない比較例1、粘着剤組成物中にラジカル重合性官能基を有する材料を含んでも熱重合開始剤の含有量が1質量部である比較例2は、加熱後剥離力が初期剥離力の値の2倍を大きく超えて、しかも13 N / 20 mm以上となり、剥離に大きな負荷がかかることがわかった。

[0113] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2021年9月29日出願の日本特許出願（特願2021-160103）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ラジカル重合性官能基を有する材料とラジカルを発生させる熱重合開始剤とを含有し、前記熱重合開始剤の含有量が、前記熱重合開始剤を除く全成分100質量部に対して1.2～10質量部である、粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記熱重合開始剤が、過酸化物及びアゾ系化合物のうちの少なくとも1つを含有する、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記熱重合開始剤の1分間半減期温度が100～150℃である、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記熱重合開始剤の10時間半減期温度が60～100℃である、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記ラジカル重合性官能基を有する材料が、ラジカル重合性官能基を有するポリマー及びラジカル重合性官能基を有するモノマーのうちの少なくとも1つである、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] 前記ラジカル重合性官能基が（メタ）アクリロイル基である、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項7] ベースポリマーとして、前記ラジカル重合性官能基を有するポリマーを含む、請求項5に記載の粘着剤組成物。
- [請求項8] 前記ベースポリマーがアクリル系ポリマーである、請求項7に記載の粘着剤組成物。
- [請求項9] さらに界面活性剤を含む、請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [請求項10] 前記界面活性剤がノニオン系界面活性剤である、請求項9に記載の粘着剤組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の粘着剤組成物からなる粘着剤層を備える粘着シート。
- [請求項12] 被着体に貼り合わされた、請求項11に記載の粘着シートの剥離方法であって、
前記粘着シートが貼着した前記被着体を、事前に100℃以上での

熱処理をすることなく160～250℃で3分～5時間の加熱処理を施した後に前記被着体と前記粘着シートの界面で剥離する工程を含む、剥離方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/035085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 290/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 299/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 4/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 5/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 133/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 201/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i FI: C09J201/02; C09J11/06; C09J4/00; C09J133/00; C09J7/38; C09J5/06; C08F2/44 C; C08F290/12; C08F299/00		
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) C08F290/12; C08F299/00; C09J4/00; C09J5/06; C09J11/06; C09J133/00; C09J201/02; C08F2/44; C09J7/38		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2021-91892 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 June 2021 (2021-06-17) claim 1, paragraphs [0062], [0072]-[0076], [0082], table 2, examples 8-12, 14	1-9, 11-12
Y	claim 1, paragraphs [0062], [0072]-[0076], [0082], table 2, examples 8-12, 14	10
X	JP 2021-95526 A (LION SPECIALTY CHEMICALS CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) claims 1, 7, paragraphs [0052], [0091], [0095], table 2, example 2	1-6, 11-12
Y	claims 1, 7, paragraphs [0052], [0091], [0095], table 2, example 2	9-10
X	JP 2009-251177 A (NITTO DENKO CORP.) 29 October 2009 (2009-10-29) paragraphs [0070]-[0073], [0102], [0103], [0106], [0117], table 1, example 4	1-6, 11-12
Y	paragraphs [0070]-[0073], [0102], [0103], [0106], [0117], table 1, example 4	9-10
X	JP 2009-161620 A (SUMIRON:KK) 23 July 2009 (2009-07-23) claim 1, paragraphs [0014], [0028], [0031], [0033]	1-8, 11-12
Y	claim 1, paragraphs [0014], [0028], [0031], [0033]	9-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 16 November 2022		Date of mailing of the international search report 29 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/035085

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-121004 A (BRIDGESTONE CORP.) 12 May 1998 (1998-05-12) claim 1, paragraph [0014], formulation no. C	1-6, 11-12
Y	claim 1, paragraph [0014], formulation no. C	9-10
X	JP 2007-45955 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 22 February 2007 (2007-02-22) claims 1, 7, table 1, paragraphs [0050]-[0053]	1-6, 11-12
Y	claims 1, 7, table 1, paragraphs [0050]-[0053]	9-10
Y	JP 2001-66430 A (NITTO DENKO CORP.) 16 March 2001 (2001-03-16) paragraphs [0006], [0013]	9-10
Y	JP 2021-95450 A (NITTO DENKO CORP.) 24 June 2021 (2021-06-24) claim 1, paragraph [0006]	9-10
A	CN 109517543 A (TAIMIDE TECH. INC.) 26 March 2019 (2019-03-26) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/035085

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-91892 A	17 June 2021	(Family: none)	
JP 2021-95526 A	24 June 2021	KR 10-2021-0078414 A CN 113150699 A	
JP 2009-251177 A	29 October 2009	(Family: none)	
JP 2009-161620 A	23 July 2009	(Family: none)	
JP 10-121004 A	12 May 1998	(Family: none)	
JP 2007-45955 A	22 February 2007	(Family: none)	
JP 2001-66430 A	16 March 2001	(Family: none)	
JP 2021-95450 A	24 June 2021	CN 112980343 A KR 10-2021-0075875 A	
CN 109517543 A	26 March 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 290/12(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; C09J 4/00(2006.01)i; C09J 5/06(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 133/00(2006.01)i; C09J 201/02(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i</p> <p>FI: C09J201/02; C09J11/06; C09J4/00; C09J133/00; C09J7/38; C09J5/06; C08F2/44 C; C08F290/12; C08F299/00</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F290/12; C08F299/00; C09J4/00; C09J5/06; C09J11/06; C09J133/00; C09J201/02; C08F2/44; C09J7/38</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-91892 A (積水化学工業株式会社) 17.06.2021 (2021-06-17) 請求項1、[0062]、[0072] - [0076]、[0082]、表2の 実施例8-12、14</td> <td>1-9, 11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>請求項1、[0062]、[0072] - [0076]、[0082]、表2の 実施例8-12、14</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-95526 A (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社) 24.06.2021 (2021-06-24) 請求項1, 7, [0052], [0091], [0095], 表2の実施例2</td> <td>1-6, 11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>請求項1, 7, [0052], [0091], [0095], 表2の実施例2</td> <td>9-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-251177 A (日東電工株式会社) 29.10.2009 (2009-10-29) [0070] - [0073]、[0102]、[0103]、[0106]、 [0117]、表1の実施例4</td> <td>1-6, 11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>[0070] - [0073]、[0102]、[0103]、[0106]、 [0117]、表1の実施例4</td> <td>9-10</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2021-91892 A (積水化学工業株式会社) 17.06.2021 (2021-06-17) 請求項1、[0062]、[0072] - [0076]、[0082]、表2の 実施例8-12、14	1-9, 11-12	Y	請求項1、[0062]、[0072] - [0076]、[0082]、表2の 実施例8-12、14	10	X	JP 2021-95526 A (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社) 24.06.2021 (2021-06-24) 請求項1, 7, [0052], [0091], [0095], 表2の実施例2	1-6, 11-12	Y	請求項1, 7, [0052], [0091], [0095], 表2の実施例2	9-10	X	JP 2009-251177 A (日東電工株式会社) 29.10.2009 (2009-10-29) [0070] - [0073]、[0102]、[0103]、[0106]、 [0117]、表1の実施例4	1-6, 11-12	Y	[0070] - [0073]、[0102]、[0103]、[0106]、 [0117]、表1の実施例4	9-10
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 2021-91892 A (積水化学工業株式会社) 17.06.2021 (2021-06-17) 請求項1、[0062]、[0072] - [0076]、[0082]、表2の 実施例8-12、14	1-9, 11-12																					
Y	請求項1、[0062]、[0072] - [0076]、[0082]、表2の 実施例8-12、14	10																					
X	JP 2021-95526 A (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社) 24.06.2021 (2021-06-24) 請求項1, 7, [0052], [0091], [0095], 表2の実施例2	1-6, 11-12																					
Y	請求項1, 7, [0052], [0091], [0095], 表2の実施例2	9-10																					
X	JP 2009-251177 A (日東電工株式会社) 29.10.2009 (2009-10-29) [0070] - [0073]、[0102]、[0103]、[0106]、 [0117]、表1の実施例4	1-6, 11-12																					
Y	[0070] - [0073]、[0102]、[0103]、[0106]、 [0117]、表1の実施例4	9-10																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.11.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>29.11.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>井上 明子 4Z 3230</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																						

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2009-161620 A (株式会社スミロン) 23.07.2009 (2009 - 07 - 23) 請求項 1、 [0014]、 [0028]、 [0031]、 [0033]	1-8, 11-12
Y	請求項 1、 [0014]、 [0028]、 [0031]、 [0033]	9-10
X	JP 10-121004 A (株式会社ブリヂストン) 12.05.1998 (1998 - 05 - 12) 請求項 1、 [0014]、 配合 No. C	1-6, 11-12
Y	請求項 1、 [0014]、 配合 No. C	9-10
X	JP 2007-45955 A (電気化学工業株式会社) 22.02.2007 (2007 - 02 - 22) 請求項 1, 7, 表 1, [0050] - [0053]	1-6, 11-12
Y	請求項 1, 7, 表 1, [0050] - [0053]	9-10
Y	JP 2001-66430 A (日東電工株式会社) 16.03.2001 (2001 - 03 - 16) [0006]、 [0013]	9-10
Y	JP 2021-95450 A (日東電工株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 請求項 1、 [0006]	9-10
A	CN 109517543 A (TAIMIDE TECH. INC.) 26.03.2019 (2019 - 03 - 26) 全文	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/035085

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-91892 A	17.06.2021	(ファミリーなし)	
JP 2021-95526 A	24.06.2021	KR 10-2021-0078414 A CN 113150699 A	
JP 2009-251177 A	29.10.2009	(ファミリーなし)	
JP 2009-161620 A	23.07.2009	(ファミリーなし)	
JP 10-121004 A	12.05.1998	(ファミリーなし)	
JP 2007-45955 A	22.02.2007	(ファミリーなし)	
JP 2001-66430 A	16.03.2001	(ファミリーなし)	
JP 2021-95450 A	24.06.2021	CN 112980343 A KR 10-2021-0075875 A	
CN 109517543 A	26.03.2019	(ファミリーなし)	