

(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/160842 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/36 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052497
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 3 日(03.02.2012)
- (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 2011-114334 2011 年 5 月 23 日(23.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州大学(Kyushu University, National University Corporation) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大塚 英幸(OTSUKA Hideyuki) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九

州大学内 Fukuoka (JP). 高原 淳(TAKAHARA Atsushi) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 稲田 太郎(INADA Taro) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 田口 広一(TAGUCHI Koichi) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 渡邊 薫, 外(WATANABE Kaoru et al.); 〒1080074 東京都港区高輪 2 丁目 2 0 番 2 9 号 サクセス泉岳寺ビル 3 階薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

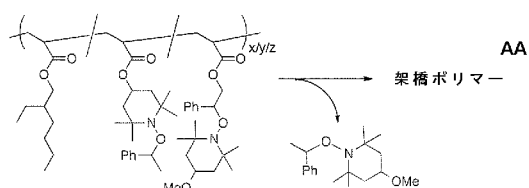
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[続葉有]

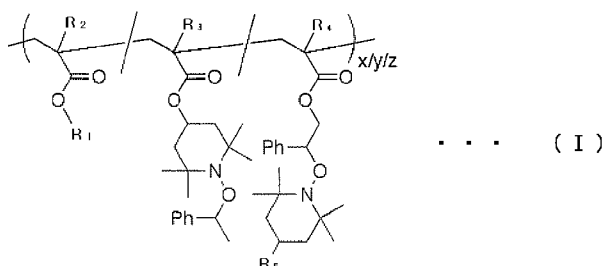
(54) Title: (METH)ACRYLIC ACID ESTER COPOLYMER AND ADHESIVE AGENT COMPOSITION CONTAINING SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID ESTER COPOLYMER

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸エステル共重合体およびこれを含んでなる粘着剤組成物ならびに (メタ) アクリル酸エステル共重合体の製造方法

【図1】



AA CROSSLINKED POLYMER



(57) Abstract: Provided is a (meth)acrylic acid ester copolymer having an alkoxyamine skeleton in a side chain thereof as a novel acrylic copolymer in which a crosslinking reaction can be highly controlled. The (meth)acrylic acid ester copolymer comprises a structural unit represented by general formula (I).

(57) 要約: 架橋反応を高度に制御可能な新規アクリル系共重合体として、側鎖にアルコキシアミン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体を提供する。この(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、下記一般式(I)で示される構造単位からなるものとする。



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリル酸エステル共重合体およびこれを含んでなる粘着剤組成物ならびに (メタ) アクリル酸エステル共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ) アクリル酸エステル共重合体およびこれを含んでなる粘着剤組成物ならびに (メタ) アクリル酸エステル共重合体の製造方法に関する。より詳しくは、側鎖にアルコキシアミン骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル共重合体などに関する。

背景技術

[0002] アクリル系共重合体を用いた無溶媒の接着剤が種々提案され、実用化されている。このようなアクリル系接着剤の一例として、イソシアネート化合物およびアクリル酸エステル、水酸基を有するモノマーを架橋反応させて得られるアクリル系共重合体を用いた粘着剤が挙げられる。

[0003] 一般に高分子は共有結合という強固な結合により構成されているために、重合反応で構造が規定されると、特殊な条件を除いては分子構造を変化させることは困難である。しかし、熱や触媒などの外部刺激により開裂する特殊な共有結合（動的共有結合）を高分子に導入できれば、構造変化を自在に制御できる高分子を構築することが可能となる。

[0004] 非特許文献 1 には、このような構造変化を制御可能な高分子として、高分子の主鎖中に「アルコキシアミン」という骨格を導入した高分子が開示されている。アルコキシアミンは、動的共有結合を有する分子であり、室温では安定な構造を有するが、加熱により結合の一部が可逆的に解離・付加を繰り返す。非特許文献 1 では、主鎖にアルコキシアミン骨格を導入したポリエステルおよびポリウレタンを合成し、アルコキシアミン骨格の交換反応に基づいて 2 種類の主鎖間で組み換えを行い、ポリエステルとポリウレタンが複合化された高分子を作成したことが記載されている。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1: "Polymer Scrambling: Macromolecular Radical Crossover Reaction between the Main Chains of Alkoxyamine-Based Dynamic Covalent Polymers", Journal of the American Chemical Society, Vol. 125, pp.4064-4065, 2003

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] イソシアネート化合物は水酸基あるいは空気中の水分に対する反応性が非常に高いため、従来のアクリルとイソシアネート系共重合体を用いた粘着剤では、架橋反応の制御が困難であり、塗工性の問題や糊残りなどを生じる場合があった。
- [0007] そこで、本発明は、架橋反応を高度に制御可能な新規アクリル系共重合体を提供することを主な目的とする。

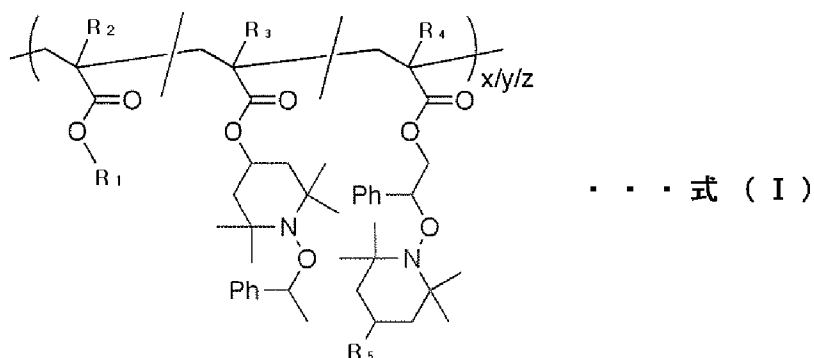
課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題解決のため、本発明は、側鎖にアルコキシアミン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体を提供する。この（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、加熱するとアルコキシアミン骨格の交換反応に基づいて分子鎖間に架橋構造を形成する。この架橋構造は可逆的に形成、解離を繰り返し得るため、本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体では、温度および時間などの反応条件を調整することにより、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の架橋構造を変化させて、架橋程度を任意に制御できる。

本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、下記一般式（1）で示される構造単位からなるものとできる。

- [0009]

[化1]



(式 (I) 中、R₁は炭素原子数4～8の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。R₂～R₄はそれぞれ水素原子あるいはメチル基を示す。R₂～R₄は同一であってもよく、異なってもよい。

R₅は、水素原子、酸素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基または炭素原子数5～8のシクロアルキル基を示す。前記アルキル基および前記アルコキシ基は鎖中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基またはイミノ基を一以上有していてもよい。)

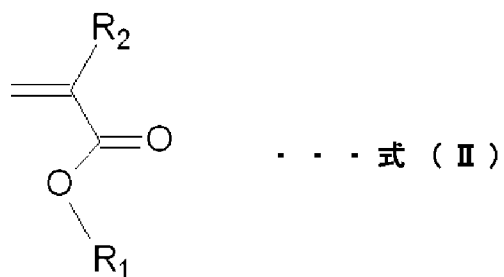
前記一般式 (I) において、共重合比Y : Zは0.5 : 1～2 : 1であり、共重合比X : YあるいはX : Zは1.5 : 1～2.5 : 1であることが好ましい。

また、本発明は、上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体を含んでなる粘着剤組成物も提供する。この粘着剤組成物では、加熱により、アルコシアミン骨格の交換反応に基づいて(メタ)アクリル酸エステル共重合体の分子鎖間に形成される架橋構造を変化させることで、粘着剤としての物性を制御できる。

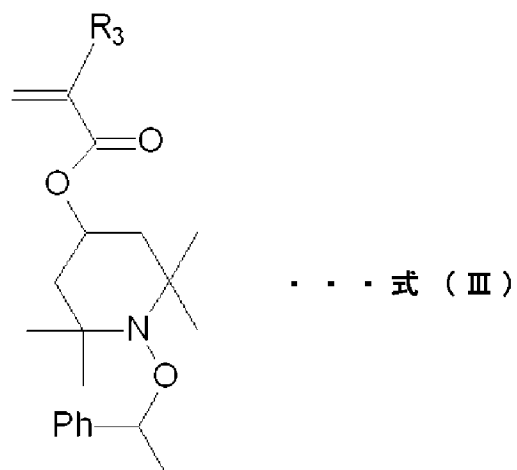
[0010] さらに、本発明は、アルコシアミン骨格を有するアクリレートモノマーを含むアクリレートモノマー混合物を共重合させる工程を含む、側鎖にアルコシアミン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体の製造方法をも提供する。

この製造方法において、前記工程は、下記一般式（ⅠⅠ）で示される（メタ）アクリレートモノマーと、下記一般式（ⅠⅠⅠ）および下記一般式（ⅠⅤ）で示されるアルコキシアミン骨格を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を共重合させる工程とできる。

[0011] [化2]

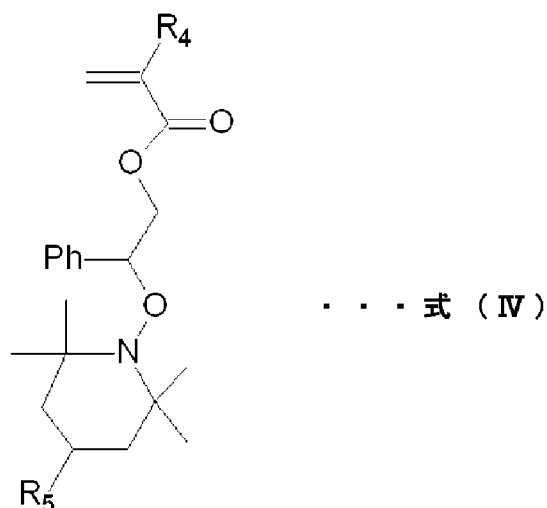


[0012] [化3]



[0013]

[化4]



(式 (I I) 中、R₁は炭素原子数4～8の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。

式 (I I) ～ (I V) 中、R₂～R₄はそれぞれ水素原子あるいはメチル基を示す。R₂～R₄は同一であってもよく、異なってもよい。

式 (I V) 中、R₅は、水素原子、酸素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基または炭素原子数5～8のシクロアルキル基を示す。前記アルキル基および前記アルコキシ基は鎖中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基またはイミノ基を一以上有していてもよい。)

前記工程において、前記一般式 (I I I) で示されるアルコキシアミン骨格を有する(メタ)アクリレートモノマーと前記式 (I V) で示されるアルコキシアミン骨格を有する(メタ)アクリレートモノマーとの共重合比は0.5 : 1～2 : 1とし、前記一般式 (I I) で示される(メタ)アクリレートモノマーと前記一般式 (I I I) あるいは式 (I V) で示されるアルコキシアミン骨格を有する(メタ)アクリレートモノマーとの共重合比は15 : 1～25 : 1とすることが好ましい。

また、前記工程における重合開始剤には、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)を用いることが好ましい。

[0014] 本発明において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸およびメタクリル酸を意味するものとする。

発明の効果

[0015] 本発明により、架橋反応を高度に制御可能な新規アクリル系共重合体が提供される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明に係る(メタ)アクリル酸エステル共重合体の架橋反応を説明するための図である。

[図2]ALA1のNMRスペクトルを示す図面代用グラフである。

[図3]ALA2のNMRスペクトルを示す図面代用グラフである。

[図4]ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)のNMRスペクトルを示す図面代用グラフである。

[図5]ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)のサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)のクロマトグラムを示す図面代用グラフである。

[図6]ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)の示差走査熱量測定(DSC)のサーモグラムを示す図面代用グラフである。

[図7]ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)の加熱前(a)および後(b)の写真を示す図面代用写真である。

[図8]加熱後のポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)の膨潤前(a)および後(b)の写真を示す図面代用写真である。

[図9]加熱後のポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)のアニソール溶解分画のNMRスペクトルを示す図面代用グラフである。

発明を実施するための形態

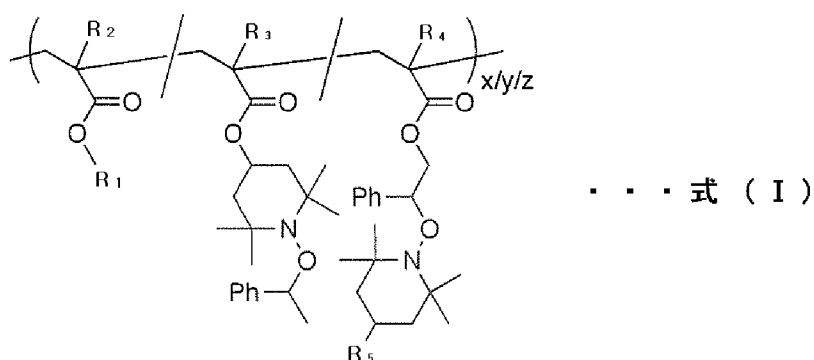
[0017] 以下、本発明を実施するための好適な形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0018] 1. (メタ)アクリル酸エステル共重合体

本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、動的共有結合を有するアルコシアミン骨格を側鎖に有する。この（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、アルコシアミン骨格を有するアクリレートモノマーを含むアクリレートモノマー混合物を共重合させることにより製造できる。

[0019] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、好適な実施形態として、下記一般式（I）で示される構造単位からなるものとできる。

[0020] [化5]



[0021] 式（I）において、 R_1 は炭素原子数4～8の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。

[0022] $R_2 \sim R_4$ はそれぞれ水素原子あるいはメチル基を示す。 $R_2 \sim R_4$ は同一であってもよく、異なってもよい。

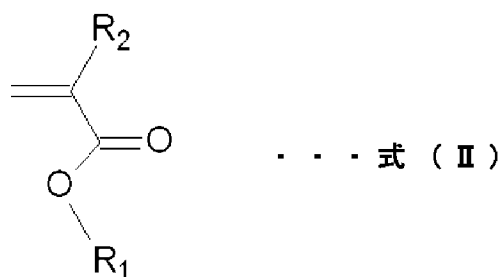
[0023] R_5 は、水素原子、酸素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基または炭素原子数5～8のシクロアルキル基を示す。前記アルキル基および前記アルコキシ基は鎖中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基またはイミノ基を有していてもよい。換言すれば、前記アルキル基および前記アルコキシ基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基またはイミノ基により中断されていてもよい。

[0024] ここで、上記式（I）において、アルコシアミン骨格は、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の主鎖にエステル結合を介して結合されているが、アルコシアミン骨格と主鎖との結合は、エステル結合に限られず、例えば

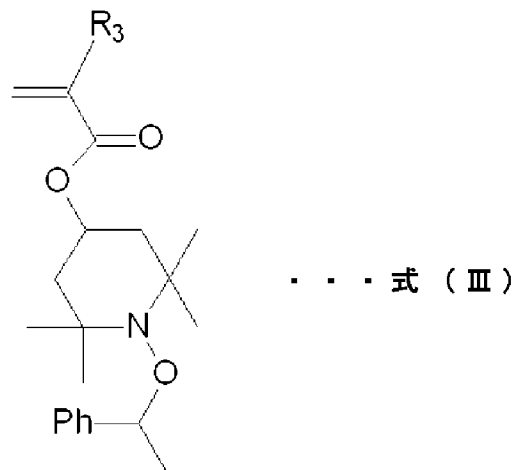
ウレタン結合やエーテル結合、アミド結合などであってもよい。

[0025] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、下記一般式（ⅠⅠ）で示される（メタ）アクリレートモノマーと、下記一般式（ⅠⅠⅠ）および下記一般式（ⅠⅤ）で示されるアルコキシアミン骨格を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を共重合させることにより製造できる。

[0026] [化6]

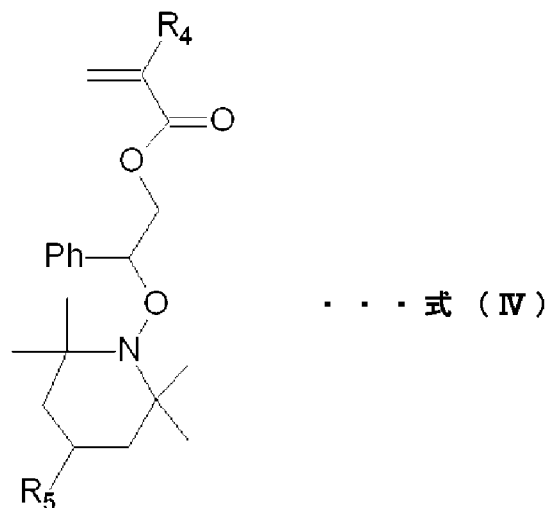


[0027] [化7]



[0028]

[化8]



[0029] 式(ⅠⅠ)～(ⅠⅤ)において、R₁～R₅は、式(Ⅰ)におけるR₁～R₅と同一である。

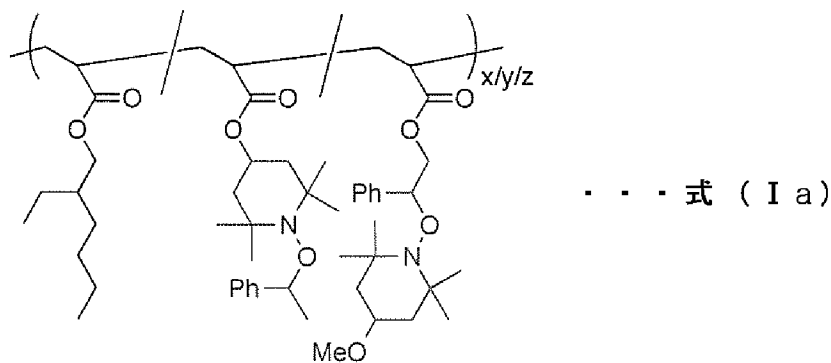
[0030] 式(Ⅰ)で示される構造単位からなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の好適な一例として、以下の式(Ⅰa)で示される構造単位からなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体が挙げられる。

[0031] この(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、上記式(Ⅰ)において、R₁が2-エチルヘキシル基であり、R₂～R₄が水素原子であり、R₅がメトキシ基である場合に相応する。

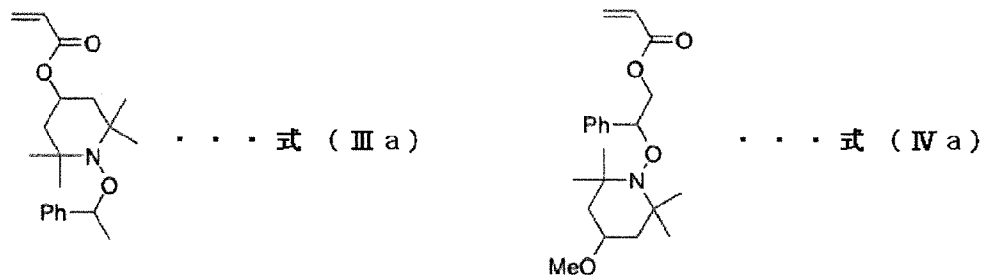
[0032] 式(Ⅰa)で示される構造単位からなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートモノマーと、下記式(ⅠⅠⅠa)および下記式(ⅠⅤa)で示されるアルコキシアミン骨格を有する(メタ)アクリレートモノマーと、を共重合させることにより製造できる。以下、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートモノマーを「2EHA」、式(ⅠⅠⅠa)および式(ⅠⅤa)で示されるアルコキシアミン骨格を有する(メタ)アクリレートモノマーをそれぞれ「ALA1」、「ALA2」と略記する場合がある。

[0033]

[化9]



[0034] [化10]



[0035] アルコキシアミンは、加熱により結合の一部が可逆的に解離、付加を繰り返す。従って、本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、加熱すると、アルコキシアミン骨格の交換反応に基づいて分子鎖間に架橋構造を形成する。

[0036] 図1に、本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体の架橋反応を、上記一般式（I a）で示される構造単位からなる（メタ）アクリル酸エステル共重合体を例として示す。加熱によりALA1およびALA2のアルコキシアミン骨格中の酸素原子と該酸素原子に結合する炭素との間の結合が解離すると、共重合体主鎖から解離したALA1およびALA2のアルコキシアミン骨格の一部は互いに再結合して、低分子アルコキシアミンを生じる。一方、共重合体主鎖に結合したままとなったALA1およびALA2のアルコキシアミン骨格の残部は互いに再結合して、主鎖間に架橋構造を形成する。

[0037] この架橋構造は可逆的に形成、解離を繰り返し得るため、温度および時間

などの反応条件を調整することにより、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の架橋構造を変化させて、架橋程度を任意に制御できる。

[0038] 架橋反応は、無溶媒条件下（バルク系）で行うことができる。反応温度は、例えば60～160℃とされる。反応時間は、例えば12～48時間、好ましくは6～24時間、さらに好ましくは3～12時間であり、数分～数十分程度とできる場合もある。なお、無溶媒条件とは、溶剤を実質的に含まない条件であり、具体的には溶剤濃度1000ppm以下の条件を意味するものとする。

[0039] また、架橋反応による（メタ）アクリル酸エステル共重合体の架橋程度は、アルコキシアミン骨格の導入量（すなわち2EHAに対するALA1およびALA2の重合率）を調節することによっても任意に制御できる。

[0040] 2EHAとALA1の共重合比（一般式（I）中のX：Y）および2EHAとALA2の共重合比（一般式（I）中のX：Z）は、15：1～25：1であることが好ましく、16：1～20：1であることがより好ましい。なお、ALA1とALA2の共重合比（Y：Z）は、0.5：1～2：1であることが好ましい。ALA1およびALA2に対する2EHAの共重合比が大き過ぎると、架橋できるアルコキシアミン骨格の導入量が少なくなり、共重合体が架橋し難くなるため好ましくない。一方、同共重合比が小さ過ぎると、共重合体のガラス転移温度が下がり、粘着性が低下するため好ましくない。

[0041] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体において、ALA1およびALA2と共重合させるアクリレートモノマーは、2EHAには限定されないが、（メタ）アクリル酸エステル共重合体に好適なガラス転移温度を付与する観点から2EHAが最も好ましい。

[0042] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体のガラス転移温度は、室温以下であることが好ましく、例えば20℃以下とできる。なお、ポリ（アクリル酸2-エチルヘキシル）のガラス転移温度は、-70℃程度である。

[0043] 2 E H A 以外に採用可能なアクリレートモノマーとしては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどのガラス転移温度が20℃以下のポリマーを与えるモノマーが挙げられる。

[0044] また、ガラス転移温度は、A L A 1 および A L A 2、これらと重合するアクリレートモノマーの共重合比を調節することによっても任意に制御できる。(メタ)アクリル酸エステル共重合体に好適なガラス転移温度を付与する観点からもアクリレートモノマーの共重合比は上記した範囲が好ましい。

[0045] 2. 粘着剤組成物

上述の(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、既に説明したように、無溶媒条件下で加熱され、アルコキシアミン骨格の交換反応に基づいて分子鎖間に形成される架橋構造を変化させることができる。従って、この(メタ)アクリル酸エステル共重合体を粘着剤組成物中に配合すれば、アルコキシアミン骨格の交換反応に基づく分子鎖間の架橋構造の変化により、粘着剤組成物の物性を制御することが可能となる。

[0046] (メタ)アクリル酸エステル共重合体の分子鎖間架橋構造を変化させることにより、粘着剤組成物の粘度、粘着力、弾性、耐熱性、耐溶剤性などを制御できる。

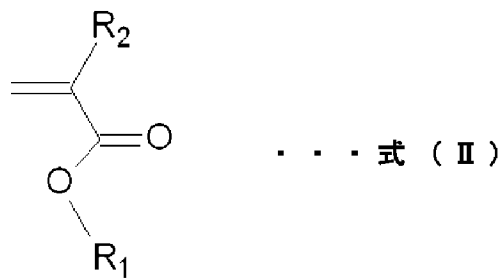
[0047] この粘着剤組成物は、種々の用途に用いることができ、特に有用な用途として接着剤がある。本発明に係る粘着剤組成物は、加熱前にはアルコキシアミン骨格が架橋構造を形成していないために粘度が低いが、加熱後はアルコキシアミン骨格の交換反応に基づいて分子鎖間に架橋構造が形成されるために凝集する。従って、本発明に係る粘着剤組成物を用いた粘着剤は、加熱前には凹凸がある被着面に対しても容易かつ十分に塗布し、接着させることができ、加熱後は糊残りすることなく容易に被着面から剥がすことができる。この接着剤は、一例として電子部品の製造工程で使用する粘着シートの粘着剤層を形成するために利用できる。なお、本発明に係る(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、粘着剤組成物の他に、塗料やコーティング剤、印刷インキなどへの応用も可能である。

[0048] 3. (メタ) アクリル酸エステル共重合体の製造方法

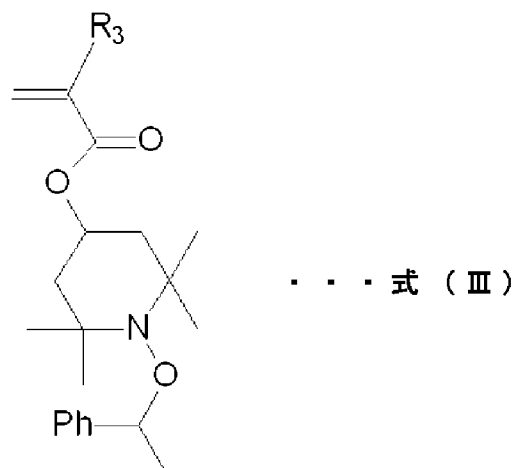
本発明に係る(メタ)アクリル酸エステル共重合体の製造方法は、アルコキシアミン骨格を有するアクリレートモノマーを含むアクリレートモノマー混合物を共重合させる工程を含む。

[0049] 前記工程は、好適な実施形態として、下記一般式(ⅠⅠ)で示される(メタ)アクリレートモノマーと、下記一般式(ⅠⅠⅠ)および下記一般式(ⅠⅤ)で示されるアルコキシアミン骨格を有する(メタ)アクリレートモノマーと、を共重合させる工程とできる。

[0050] [化11]

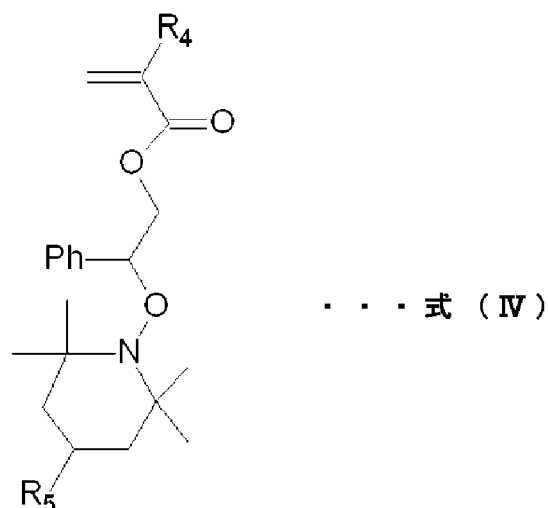


[0051] [化12]



[0052]

[化13]



[0053] 式(ⅠⅠ)～(ⅠⅤ)において、R₁～R₅は、式(Ⅰ)におけるR₁～R₅と同一である。

[0054] ここで、上記式(ⅠⅠⅠ)，(ⅠⅤ)において、アルコキシアミン骨格は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の主鎖にエステル結合を介して結合されているが、アルコキシアミン骨格と主鎖との結合は、エステル結合に限られず、例えばウレタン結合やエーテル結合、アミド結合などであってもよい。

[0055] これらの(メタ)アクリレートモノマーを共重合させることにより本発明に係る(メタ)アクリル酸エステル共重合体を製造する場合、各モノマーを重合開始剤とともに溶媒に溶解し、必要に応じて加熱を行ってラジカル重合反応を進行させる。

[0056] 溶媒には、例えばトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンなどを使用できる。なお、アクリレートモノマー混合物の共重合は、無溶媒条件で行うこともできる。反応温度は、60℃未満が好ましい。反応時間は、特に限定されないが、例えば48時間以内とされる。

[0057] 重合開始剤には、アルコキシアミンの熱安定性を確保するため、低温重合開始剤を用いることが好ましい。低温重合開始剤としては、(メタ)アクリル酸エステル共重合体のアルコキシアミン骨格の交換反応に基づく架橋反応

温度（60～160℃）よりも低い温度で機能するものであれば特に限定されず、例えば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'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化物と還元剤を併用したレドックス系開始剤、光重合開始剤などを使用できる。

[0058] 上記式（ⅠⅠ）で示される（メタ）アクリレートモノマーと、上記式（ⅠⅠⅠ）で示される（メタ）アクリレートモノマーの共重合比（一般式（Ⅰ）中のX：Y）および上記式（ⅠⅤ）で示される（メタ）アクリレートモノマーの共重合比（一般式（Ⅰ）中のX：Z）は、15：1～25：1であることが好ましく、16：1～20：1であることがより好ましい。なお、上記式（ⅠⅠⅠ）で示される（メタ）アクリレートモノマーと上記式（ⅠⅤ）で示される（メタ）アクリレートモノマーの共重合比（Y：Z）は、0.5：1～2：1とすることが好ましい。

[0059] 上記式（ⅠⅠⅠ）および上記式（ⅠⅤ）で示される（メタ）アクリレートモノマーは、アクリル酸クロライドと対応するアルコキシアミン骨格を有するアルコール誘導体との縮合反応により合成できる。

実施例

[0060] <実施例1>

（1）アルコキシアミンを有するアクリレートモノマー（ALA1及びALA2）の合成

アルコキシアミン骨格を含有するアクリレートモノマー（ALA1）を、対応するアルコキシアミンから1段階で合成した。このアルコキシアミンは、水酸基および塩化アクリロイル基を有する。

[0061] 乾燥テトラヒドロフラン（4ml）に、4-ヒドロキシ-1-（（1'-フェニルエチル）オキシ）-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン（1.39g, 5.0mmol）と、トリエチルアミン（0.6g, 6.0mmol）を加えた溶液に、塩化アクリロイル（0.54g, 6.0mmol）を加え、室温、窒素充填下で、16時間、攪拌した。その後、蒸発乾固させた

。

蒸発残物は、水とジクロロメタンで分画した。水層をジクロロメタンで洗浄した。洗浄液を合わせた有機層は、硫酸マグネシウムで乾燥させ、蒸発乾固させた。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィーで酢酸エチル／ヘキサン（1／1，v／v）によって溶出、精製して得た無色の粘性の油（1.23 g，収率74％）を真空下で乾固して、アクリル酸エステル（ALA1）を製造した。

[0062] プロトンNMRのスペクトルの測定は、ブルカー（400MHz）分光器を用いて、25℃で、テトラメチルシラン（TMS）を内部標準として、重水素（CDCl₃）にて行った。

[0063] ¹H-NMR(400 Hz, CDCl₃): delta/ppm 0.69 (s, 3H, CH₃), 1.16 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 3H, CH₃), 1.37 (s, 3H, CH₃), 1.51 (d, 3H, CH₃), 1.54-1.98 (m, 2H, CH₂), 4.80 (q, 1H, CH), 5.11 (m, 1H, CH), 5.81 (d, 1H, vinyl proton), 6.19 (q, 1H, vinyl proton), 6.38 (d, 1H, vinyl proton), 7.23-7.39 (m, 5H, aromatic proton).

[0064] 乾燥テトラヒドロフラン（4ml）に、4-メトキシ-1（（2'-ヒドロキシ-1'-フェニルエチル）オキシ）-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン（1.54 g, 5.0 mmol）と、トリエチルアミン（0.6 g, 6.0 mmol）を加えた溶液に、塩化アクリロイル（0.54 g, 6.0 mmol）を加え、室温、窒素充填下で、16時間、攪拌した。その後、蒸発乾固させた。

蒸発残物は、水とジクロロメタンで分画した。水層をジクロロメタンで洗浄した。洗浄液を合わせた有機層は、硫酸マグネシウムと共に乾燥させ、蒸発乾固させた。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィーで酢酸エチル／ヘキサン（1／1，v／v）によって溶出、精製して得た無色の粘性の油（1.72 g，収率95％）を真空下で乾固して、アクリル酸エステル（ALA2）を製造した。

[0065] ¹H-NMR(400 Hz, CDCl₃): delta/ppm 0.71 (s, 3H, CH₃), 1.11 (s, 3H, CH₃),

1.26 (s, 3H, CH₃), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.68–2.03 (dd, 2H, CH₂), 3.32 (s, 3H, CH₃), 3.43 (m, 1H, CH), 4.26–5.02 (m, 2H, CH₂), 4.69 (q, 1H, CH), 5.78 (d, 1H, vinyl proton), 6.06 (q, 1H, vinyl proton), 6.33 (d, 1H, vinyl proton), 7.24–7.41 (m, 5H, aromatic proton).

[0066] 重合可能なアクリル酸成分とアルコキシアミン成分の両方が、NMRスペクトルによって認められた（図2）。これは、ALA1の合成に成功していることを示している。また、図3のALA2のNMRスペクトルに示すように、全てのピークがアクリル酸成分とアルコキシアミン成分に割り当てられた。

[0067] (2) 低T_gポリマーの合成

アルコキシアミン骨格を有する低T_gポリマーは、2EHAと2種類のアルコキシアミンを含むアクリレートモノマー（ALA1及びALA2）を、モル比（2EHA：ALA1：ALA2）18：1：1で共重合し合成した。

[0068] ラジカル共重合は、トルエン中で、開始剤2, 2-アゾビス（4-メトキシー-2, 4-ジメチルバレロニトリル）[V-70]存在下で、18時間、40℃で行った（2EHAの転換率は93%、収率は83%）。

[0069] アルゴン雰囲気下で、2EHA（1.66g, 9mmol）、ALA1（0.17g, 0.5mmol）、ALA2（0.18g, 0.5mmol）、トルエン（2ml）を磁石攪拌子を入れた丸底フラスコに加え、開始剤V-70（0.1542g, 0.475mmol）を加えた。粘性の産生物をメタノールで洗浄し、ポリ（2EHA-co-ALA1-co-ALA2）を得た（1.66g, 収率83%, $M_n = 22000$, $M_w/M_n = 3.33$ ）。

[0070] 得られたポリマーの構造は、図4に示すNMRスペクトルによって特定された。低温開始剤V-70を重合に使用したため、アルコキシアミンの分解は観察されなかった。得られたポリマーにおける2EHA、ALA1、ALA2のモル比はピーク面積から計算することが可能であり、その算出値はモ

ノマーの投入比によく一致していた。これらの結果は、2EHAとALA1及びALA2のランダム共重合により、ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)が得られたことを示している。

[0071] 図5は、ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)のサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)のクロマトグラムを示している。数平均分子量(M_n)は22,000で、多分散性指数(M_w/M_n)は3.33であった。

[0072] ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による測定は、40℃において、ガードカラム(TOSOH TSK guard column Super H-L)と、3種類のカラム(TOSOH TSK gel super H 6000、4000、2500)と紫外・可視検出器を備えたTOSOH HLC-8220 GPCシステムによって行った。

溶出剤にはTHF(0.6 ml/min)を用いた。

ポリマーの数平均分子量(M_n)と、分子量分布(M_w/M_n)の算出には、校正ポリスチレン標準品($M_n=1,060-1,090,000$; $M_w/M_n=1.02-1.08$)を使用した。

[0073] ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)の熱特性を解析するために、示差走査熱量測定(DSC)による測定を行った。DSCの測定は、EXSTAR6000(セイコーインスツル株式会社)を用いて、153から323Kの温度範囲で、10K/minの加熱速度で行った。

[0074] 結果を図6に示す。ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)の T_g は、-48℃と試算され、P2EHAの T_g (-70℃)より高いものの低 T_g ポリマー分類に属するものであった。

[0075] (3) 低 T_g ポリマーの架橋反応

低 T_g ポリマーの架橋反応は、100℃で24時間、バルク条件下で行われた。ポリ(2EHA-co-ALA1-co-ALA2)(0.10g, $M_n=22000$, $M_w/M_n=3.33$)を、凍結-減圧-融解サイクルによってガラスチューブ内で脱気し、真空下で密封した。ガラスチューブを10

0℃で24時間加熱し、架橋ポリマーを得た。

[0076] 加熱前、ポリマーは、室温下で流動した（図7（a）参照）。これに対して、加熱後のポリマーは、ゲル状となった（図7（b）参照）。

[0077] 架橋反応の進行を証明するために、加熱後のポリマーをアニソールに入れた。アニソールは、ポリ（2EHA-co-ALA1-co-ALA2）を溶解することができる。

[0078] 図8（a）に、アニソールに入れる前の加熱後のポリ（2EHA-co-ALA1-co-ALA2）の写真を示す。また、図8（b）に、アニソール中に48時間入れた後の加熱後のポリ（2EHA-co-ALA1-co-ALA2）の写真を示す。加熱後のポリ（2EHA-co-ALA1-co-ALA2）はアニソールに溶解されず、ゲル状に膨潤した。これは、架橋ポリマーの特徴的な挙動であり、架橋反応の進行が確認できた。

[0079] 架橋反応の進行をさらに確かめるため、反応副産物4-メトキシ-1（（2'-ヒドロキシ-1'-フェニルエチル）オキシ）-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを解析した。加熱後のポリ（2EHA-co-ALA1-co-ALA2）のアニソール溶解分画をNMRによって測定した。

[0080] NMRスペクトルを図9に示す。架橋が不十分であった可溶性ポリマーのピークに加えて、ALA1ユニットとALA2ユニットから産生されたアルコキシアミン副産物の生成が明瞭に観察された。この結果から、ALA1ユニットとALA2ユニットとの間で架橋反応が起きたことが確認された。

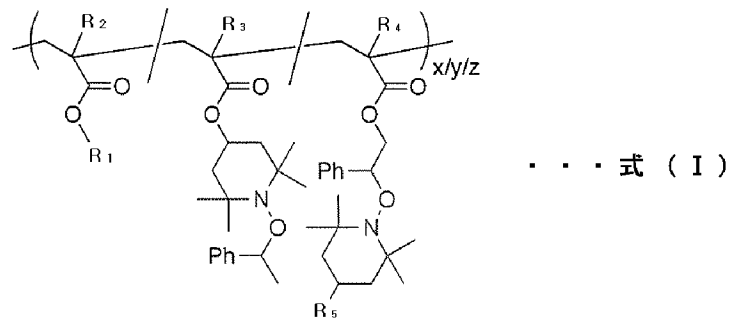
産業上の利用可能性

[0081] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、粘着剤組成物、塗料、コーティング剤および印刷インキなどとして利用できる。特に、本発明に係る粘着剤組成物は、加熱前には凹凸がある被着面に対しても容易かつ十分に塗布することができ、加熱後は糊残りすることなく容易に被着面から剥がすことができる粘着剤として、例えば電子部品の製造工程で使用される粘着シートの粘着剤層を形成するために好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 側鎖にアルコシアミン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体。

[請求項2] 下記一般式（I）で示される構造単位からなる請求項1記載の（メタ）アクリル酸エステル共重合体。



（式（I）中、 R_1 は炭素原子数4～8の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。

$R_2 \sim R_4$ はそれぞれ水素原子あるいはメチル基を示す。 $R_2 \sim R_4$ は同一であってもよく、異なってもよい。

R_5 は、水素原子、酸素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基または炭素原子数5～8のシクロアルキル基を示す。前記アルキル基および前記アルコキシ基は鎖中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基またはイミノ基を一以上有していてもよい。）

[請求項3] 前記一般式（I）において、共重合比 $Y : Z$ が0.5 : 1～2 : 1であり、共重合比 $X : Y$ あるいは $X : Z$ が1.5 : 1～2.5 : 1である請求項2記載の（メタ）アクリル酸エステル共重合体。

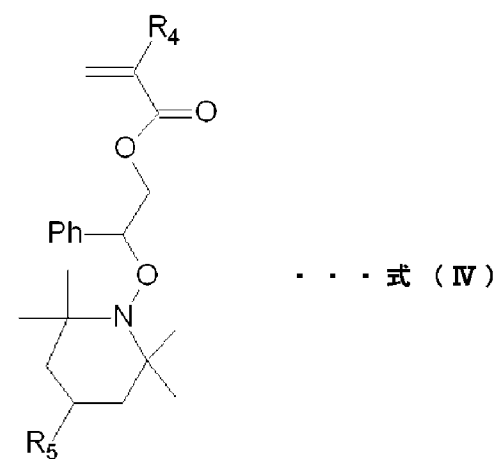
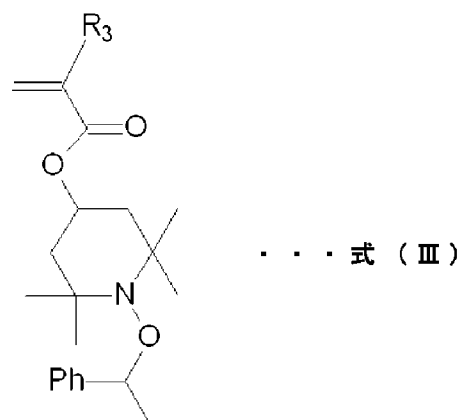
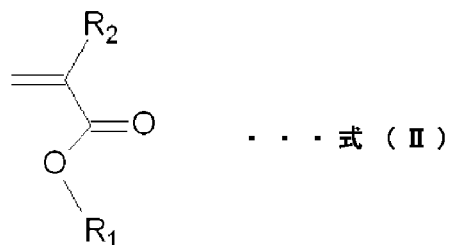
[請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル酸エステル共重合体を含んでなる粘着剤組成物。

[請求項5] アルコシアミン骨格を有するアクリレートモノマーを含むアクリレートモノマー混合物を共重合させる工程を含む、側鎖にアルコシアミン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体の製造方法

。

[請求項6]

前記工程は、下記一般式（ⅠⅠ）で示される（メタ）アクリレートモノマーと、下記一般式（ⅠⅠⅠ）および下記一般式（ⅠⅤ）で示されるアルコキシアミン骨格を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を共重合させる工程である請求項5記載の製造方法。



（式（ⅠⅠ）中、 R_1 は炭素原子数4～8の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。

式 (I I) ~ (I V) 中、 $R_2 \sim R_4$ はそれぞれ水素原子あるいはメチル基を示す。 $R_2 \sim R_4$ は同一であってもよく、異なってもよい。

式 (I V) 中、 R_5 は、水素原子、酸素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基または炭素原子数 5 ~ 8 のシクロアルキル基を示す。前記アルキル基および前記アルコキシ基は鎖中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基またはイミノ基を一以上有していてもよい。)

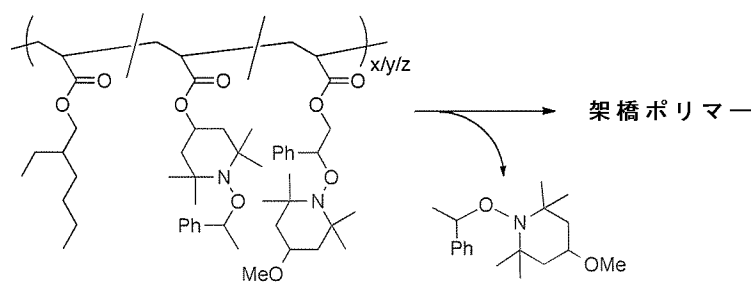
[請求項7] 前記工程において、前記一般式 (I I I) で示されるアルコキシアミン骨格を有する (メタ) アクリレートモノマーと前記式 (I V) で示されるアルコキシアミン骨格を有する (メタ) アクリレートモノマーとの共重合比を 0.5 : 1 ~ 2 : 1 とし、前記一般式 (I I) で示される (メタ) アクリレートモノマーと前記一般式 (I I I) あるいは式 (I V) で示されるアルコキシアミン骨格を有する (メタ) アクリレートモノマーとの共重合比を 1.5 : 1 ~ 2.5 : 1 とする請求項6記載の製造方法。

[請求項8] 前記工程における重合開始剤として、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) を用いる請求項5~7のいずれか一項に記載の製造方法。

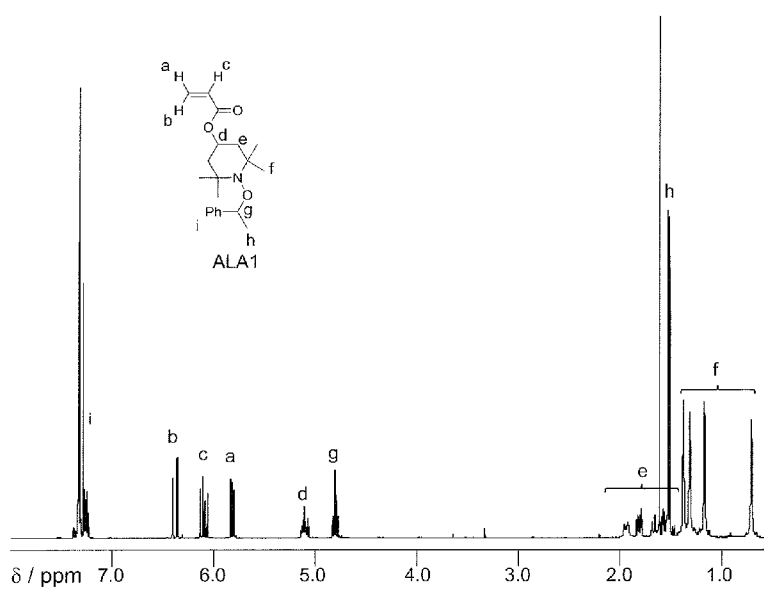
[請求項9] 側鎖にアルコキシアミン骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル共重合体を溶剤濃度 1000 ppm 以下の条件で加熱し、アルコキシアミン骨格の交換反応に基づいて分子鎖間に形成される架橋構造を変化させる方法。

[請求項10] 側鎖にアルコキシアミン骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル共重合体を含んでなる粘着剤組成物を加熱し、アルコキシアミン骨格の交換反応に基づいて分子鎖間に形成される架橋構造を変化させることにより、粘着剤組成物の物性を制御する方法。

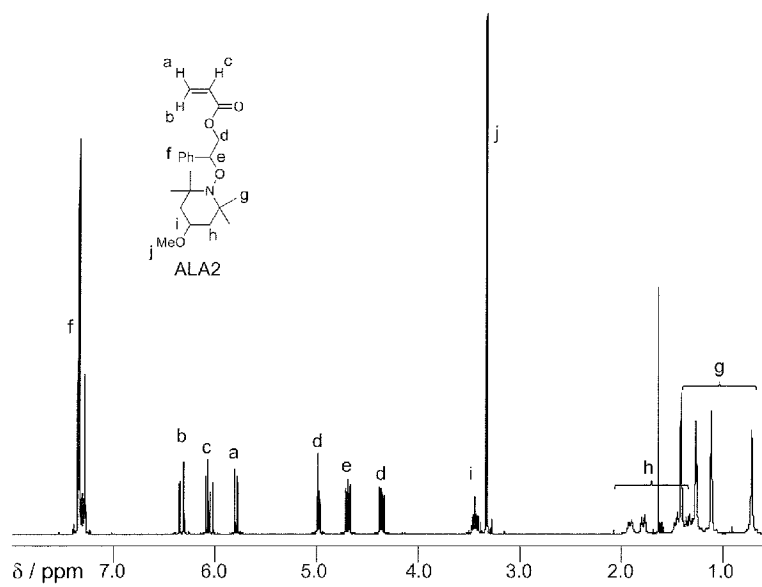
[図1]



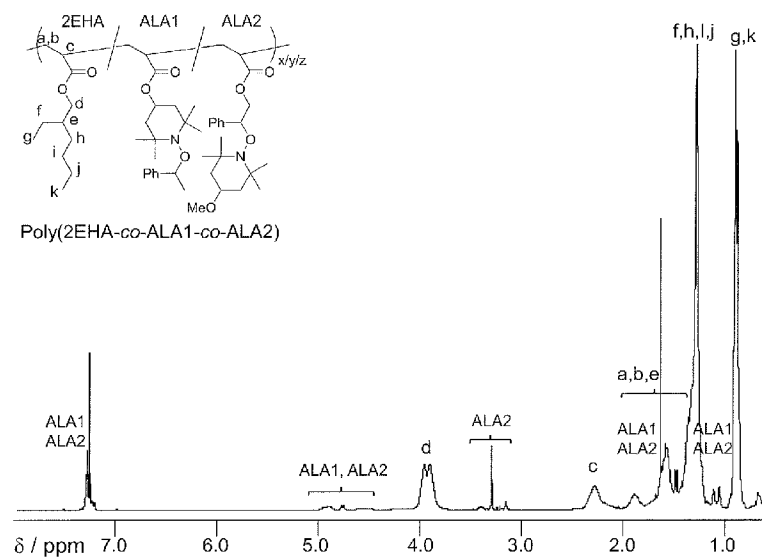
[図2]



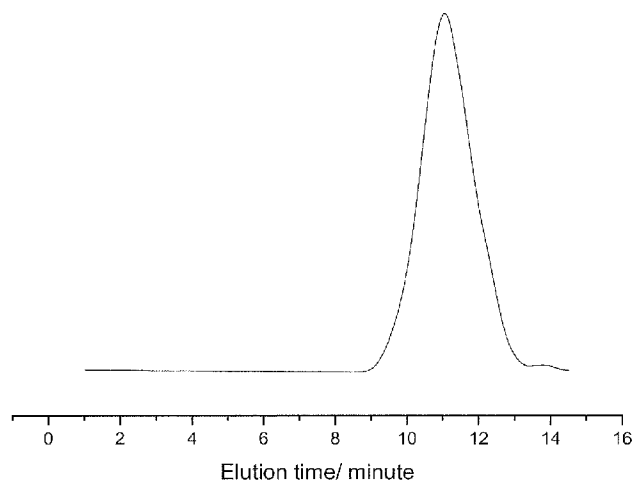
[図3]



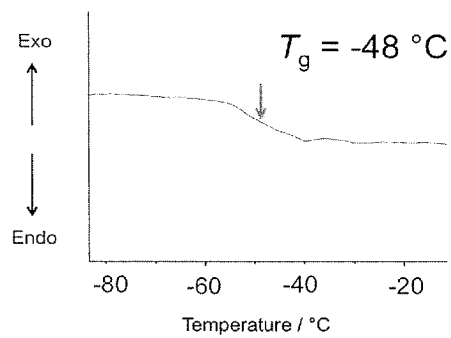
[図4]



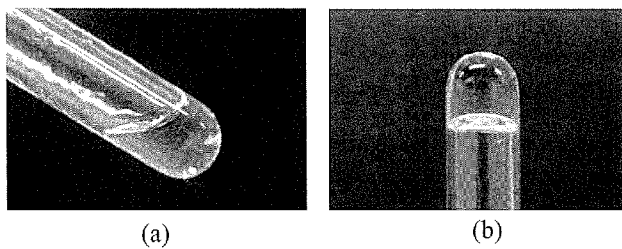
[図5]



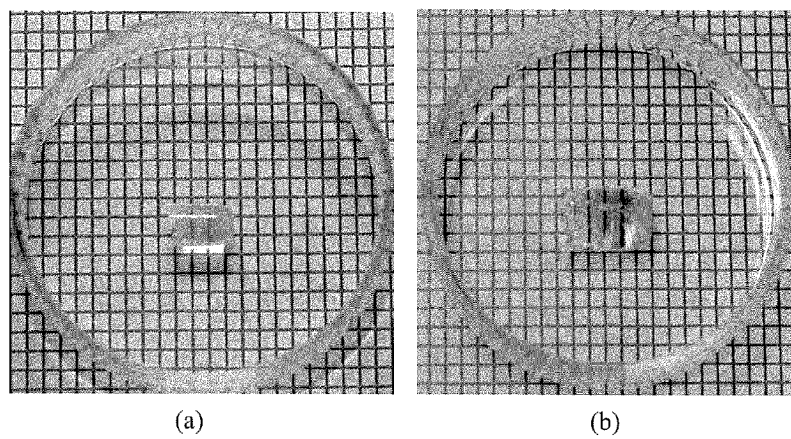
[図6]



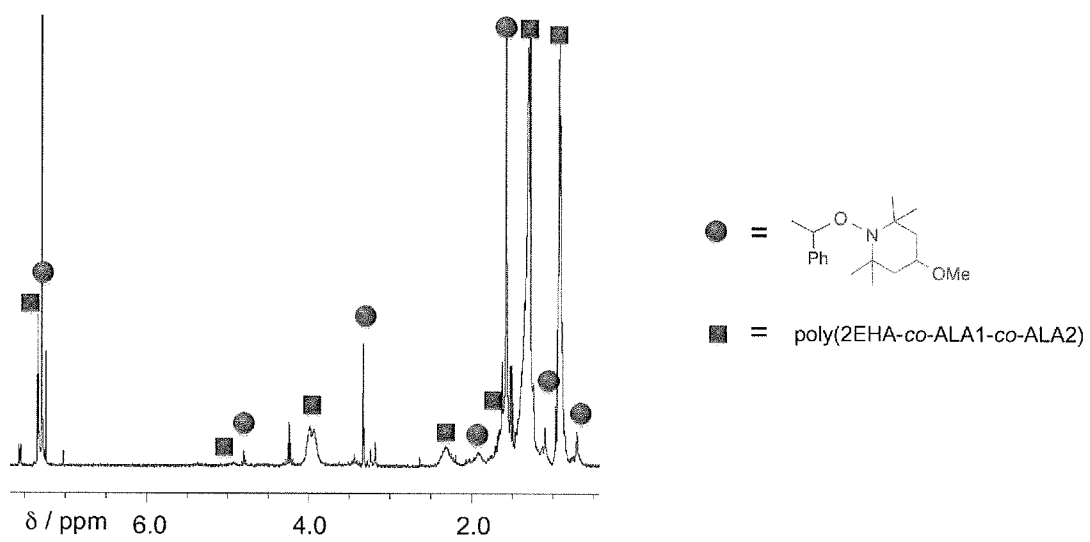
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/36(2006.01)i, C08F4/04(2006.01)i, C09J133/14(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)

C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Otsuka, Hideyuki, Synthesis of well-defined copolymers with alkoxyamines in the side chain and their reversible cross-linking based on radical exchange reaction, Polymer Preprints, 2005, 46(2), 458-459	1-10
X A	Higaki, Yuji, A thermodynamic polymer crosslinking system based on radically exchangeable covalent bonds, Macromolecules, 39(6), 2006, 2121-2125	1, 5, 8-9 2-4, 6-7, 10
X A	Higaki, Yuji, Dynamic Formation of Graft Polymers via Radical Crossover Reaction of Alkoxyamines, Macromolecules, 2004, 37(5), 1696-1701	1, 5, 8 2-4, 6-7, 9-10



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

24 February, 2012 (24.02.12)

Date of mailing of the international search report

19 March, 2012 (19.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052497

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Hideyuki Otsuka, "Substitutable" Polymer Brushes: Reactive Poly(methacrylate) Brushes with Exchangeable Alkoxyamine Units in the Side Chain, Chem. Lett., 39, 2010, 1209-1211	1, 5, 8 2-4, 6-7, 9-10
X A	JP 2008-163182 A (Sekisui Fuller Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 1, 3 (Family: none)	1, 4-5, 8 2-3, 6-7, 9-10
A	Zhao, Weijie, Amphiphilic polymer conetworks prepared by controlled radical polymerization using a nitroxide cross-linker, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(19), 4141-4149	1-10
A	CN 1254712 A (Fudan University), 31 May 2000 (31.05.2000), entire text (Family: none)	1-10
A	CN 101280069 A (Fudan University), 08 October 2008 (08.10.2008), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F220/36(2006.01)i, C08F4/04(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

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

CAplus (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
X	Otsuka, Hideyuki, Synthesis of well-defined copolymers with alkoxyamines in the side chain and their reversible cross-linking based on radical exchange reaction, Polymer Preprints, 2005, 46(2), 458-459	1-10
X	Higaki, Yuji, A thermodynamic polymer crosslinking system based on radically exchangeable covalent bonds,	1, 5, 8-9
A	Macromolecules, 39(6), 2006, 2121-2125	2-4, 6-7, 10

☒ 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

2 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米村 耕一

4 J

3 7 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X A	Higaki, Yuji, Dynamic Formation of Graft Polymers via Radical Crossover Reaction of Alkoxyamines, Macromolecules, 2004, 37(5), 1696-1701	1, 5, 8 2-4, 6-7, 9-10
X A	Hideyuki Otsuka, "Substitutable" Polymer Brushes: Reactive Poly(methacrylate) Brushes with Exchangeable Alkoxyamine Units in the Side Chain, Chem. Lett., 39, 2010, 1209-1211	1, 5, 8 2-4, 6-7, 9-10
X A	JP 2008-163182 A (積水フーラー株式会社) 2008.07.17, 請求項 1, 請求項 3 (ファミリーなし)	1, 4-5, 8 2-3, 6-7, 9-10
A	Zhao, Weijie, Amphiphilic polymer conetworks prepared by controlled radical polymerization using a nitroxide cross-linker, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(19), 4141-4149	1-10
A	CN 1254712 A (Fudan University) 2000.05.31, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	CN 101280069 A (Fudan University) 2008.10.08, 全文 (ファミリーなし)	1-10