

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6100583号
(P6100583)

(45) 発行日 平成29年3月22日 (2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日 (2017.3.3)

(51) Int.Cl.		F I
CO8F 290/12	(2006.01)	CO8F 290/12
CO8F 8/00	(2006.01)	CO8F 8/00
CO8F 220/10	(2006.01)	CO8F 220/10
CO9J 123/28	(2006.01)	CO9J 123/28
CO9J 155/00	(2006.01)	CO9J 155/00

請求項の数 8 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-71497 (P2013-71497)	(73) 特許権者	000187046
(22) 出願日	平成25年3月29日 (2013.3.29)		東レ・ファインケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2014-196375 (P2014-196375A)		東京都千代田区神田須田町二丁目3番地1
(43) 公開日	平成26年10月16日 (2014.10.16)	(74) 代理人	110001368
審査請求日	平成27年11月30日 (2015.11.30)		清流国際特許業務法人
		(74) 代理人	100129252
			弁理士 昼間 孝良
		(74) 代理人	100066865
			弁理士 小川 信一
		(74) 代理人	100066854
			弁理士 野口 賢照
		(74) 代理人	100117938
			弁理士 佐藤 謙二
		(74) 代理人	100138287
			弁理士 平井 功

最終頁に続く

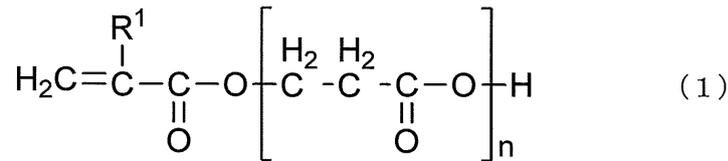
(54) 【発明の名称】 光硬化型無溶剤組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶剤、可塑剤を含まない無溶剤重合性共重合体組成物(A)、塩素化ポリプロピレン(B)および紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤(C)からなる光硬化型無溶剤組成物であって、前記無溶剤重合性共重合体組成物(A)が、炭素数が4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)、分子内に窒素原子を有する重合性単量体(b)、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)からなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体および前記単量体(a)(b)(c)の混合物を含み、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量(Mw)が20~40万、該重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)で表される分散度が2.0~5.0、かつ側鎖に共重合体分子1molあたり重合性二重結合を3~10mol有すると共に、前記塩素化ポリプロピレン(B)の配合量が1~8重量%、前記重合開始剤(C)の配合量が0.5~8重量%であることを特徴とする光硬化型無溶剤組成物。

【化 1】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基、nは0～6の整数を表し、複数のnが混在してもよい。)

10

【請求項 2】

前記分子内に窒素原子を有する重合性単量体 (b) が、N-ビニルピロリドン及び/又はメタクリル酸ジメチルアミノエチルである請求項 1 に記載の光硬化型無溶剤組成物。

【請求項 3】

前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、前記単量体 (a) (b) (c) からなる単量体混合物の総量の内、20～60重量%を共重合したものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光硬化型無溶剤組成物。

【請求項 4】

前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体が、リビングラジカル重合によって共重合したものである請求項 1～3 のいずれかに記載の光硬化型無溶剤組成物。

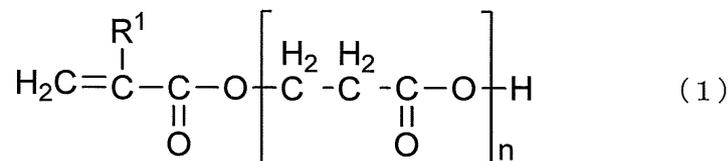
20

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の光硬化型無溶剤組成物の製造方法であって、炭素数が4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体 (a)、分子内に窒素原子を有する重合性単量体 (b) および下記一般式 (1) で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体 (c) からなる単量体混合物を調製し、該単量体混合物の総量の内、転化率が20～60重量%になるように(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合することにより、溶剤、可塑剤を含まない無溶剤重合性共重合体組成物 (A) を調製し、これに塩素化ポリプロピレン (B) および紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤 (C) を溶解混合することを特徴とする光硬化型無溶剤組成物の製造方法。

【化 2】

30



(式中、R¹は水素原子またはメチル基、nは0～6の整数を表し、複数のnが混在してもよい。)

【請求項 6】

40

前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体を、リビングラジカル重合によって共重合することを特徴とする請求項 5 に記載の光硬化型無溶剤組成物の製造方法。

【請求項 7】

前記リビングラジカル重合を付加開裂型連鎖移動重合とし、付加開裂型連鎖移動剤 (d) を、10時間半減期温度が30～50 である重合開始剤 (e) の2mol倍以上使用して、50 以下で第1の重合反応をした後、60～100 で第2の重合反応をすることを特徴とする請求項 6 に記載の光硬化型無溶剤組成物の製造方法。

【請求項 8】

前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体を共重合した後、アクリル酸グリシジルまたはメタクリル酸グリシジルを反応させることによって、前記共重合体の側鎖に重合性二重

50

結合を導入することを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の光硬化型無溶剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着が難しいとされる発泡ウレタンや発泡ゴム等の発泡基材や、ポリプロピレン（PP）などのオレフィン基材にも好適に使用できる粘着フィルムおよび粘着層を与える光硬化型無溶剤組成物およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アクリル系粘着剤材料は、ゴム系、シリコン系などの他材料と比較し、粘着力、凝集力などの粘着性能、耐候性、耐熱性、耐溶剤性などの膜耐性に優れていることから広く使用されている。アクリル系粘着剤材料は、主剤となるアクリル樹脂に必要に応じて架橋剤、粘着付与剤、老化防止剤等を加えて使用されており、有機溶剤を媒体として重合する溶液重合で得られたアクリル樹脂溶液を主剤とする溶剤タイプが主流である。近年のVOC（排出溶剤規制）などの環境配慮の観点から、水を媒体とする乳化重合でアクリル樹脂溶液を主剤とする水系タイプが一部実用化されてきているが、水系タイプの粘着剤材料では、水を揮発させるために使用するエネルギー量が有機溶剤系と比較して大きくなり、主剤に含まれる乳化剤の影響で有機溶剤タイプに比べ耐水性が劣るなどの粘着性能の問題もあった。これらの問題を総合的に解決するため無溶剤タイプの材料が提案されており、紫外線等の活性エネルギー線

10

20

【0003】

特許文献1には、アクリル系、メタクリル系、ビニル系モノマーと多官能モノマーの混合物を光重合開始剤と連鎖移動剤の存在下に光を照射し粘着フィルムを得る製造方法が提案されている。この方法では光照射強度を小さくする等により反応速度を遅くし、高分子量の樹脂を得なければ高い凝集力を有する粘着フィルムが得ることができないため、実生産時にラインスピードを速くできず、生産性が良いとは言い難い技術であった。

【0004】

特許文献2には、アクリル系モノマーと極性基を持つビニルモノマーの共重合物の側鎖にオレフィン性不飽和結合を導入した分子量が1000～50000の重合性ポリマーが主剤の無溶剤型粘着剤組成物が提案されている。重合性ポリマーを使用することで特許文献1のような技術と比較し、反応速度を遅くすることなく硬化反応することが可能となる技術であるが、主剤樹脂の分子量が小さいため硬めの粘着フィルムになるので、特に発泡基材などの濡れ性の悪い基材に転写貼付する場合に転写不良を起こしやすい。オレフィン性不飽和結合の量を減量することでこの問題は緩和可能であるが、やはり主剤樹脂の分子量が小さいことに起因して凝集力が不足し保持力等の粘着特性が損なわれる問題が起こる。

30

【0005】

このような現状から、一般的なプラスチックや金属はもとより、難付着性基材である発泡基材やポリプロピレン基材に対して良好な転写貼付性能及び粘着物性を発現しながらも、実生産ラインでのラインスピードの高速化、省エネルギー化を両立するような光硬化材料が望まれていた。

40

【0006】

ところで、無溶剤のアクリル樹脂材料は、生成した重合体に溶剤が含有されないため、溶剤などを分離や揮発によって取り除く操作を要さず、また、耐水性などの特性を低下させる原因となりやすい乳化剤のような成分を含有しないことなどから、特に光硬化させる材料には好適な材料といえる。しかし、アクリル樹脂の重合反応では、一般に重合時の発熱が大きく、また重合が進むにつれ高粘度となるため、工業的には水や有機溶媒を媒体とする溶液重合や乳化重合、懸濁重合などの比較的除熱が容易な方法で製造されることが多い。特許文献2のように重合性ポリマーを溶液重合で作製した後、溶媒を除去することで

50

無溶剤組成物の主剤とする方法が提案されているが、有機溶媒の溶液状で製造されたアクリル樹脂から有機溶媒を取り除きアクリル樹脂だけを取り出すのは大変なエネルギーと手間を必要とする。同時に収率の大幅な低下を招くため、材料の生産性の観点では満足できる方法ではない。

【0007】

無溶剤組成物を得る方法としては、原料段階から溶剤を含まない無溶剤重合が最も反応形態として望ましいといえる。しかしながら、無溶剤重合では溶剤や可塑剤による希釈効果が期待できないことや、重合反応速度を制御しがたいことから、重合反応熱を制御することが極めて困難であり、重合反応の暴走が生じやすい。反応暴走は、反応を制御することができないことから急速に激しい発熱や粘度上昇を伴う非常に危険な状態であり、特に工業的に実現する際には大きな問題点となる。

10

【0008】

従来の無溶剤組成物を得る製造方法としては以下のような技術が提案されている。

【0009】

特許文献3に提案されている技術は、アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性不飽和結合を有するモノマーの部分重合物、架橋剤および光重合開始剤からなる粘着剤組成物を得るにあたり、無溶剤組成の部分重合によって溶剤、可塑剤を含まない純粋なアクリル樹脂混合物を得るという技術である。前述の反応発熱問題に対しては重合開始剤の10時間半減期温度及び使用量を規定しているものの、反応開始後は重合開始剤が消費されることによる反応系の自己発熱を利用して100～140に到達させて重合する技術という点からも、重合中の反応速度に関しては制御が行われておらず、工業的にスケールを大きくしていく過程で増加するであろう発熱量を調整または抑制できる技術ではないことが推察される。

20

【0010】

一方、特許文献4に提案されている技術では、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(= -メチルスチレンダイマー)、ラジカル重合開始剤の存在下にメタクリロイル基を有するエチレン性不飽和化合物(=アクリル単量体)をラジカル重合しブロック共重合体を製造する方法が提案されている。特許文献4に提案されている技術では、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(= -メチルスチレンダイマー)を付加-開裂型連鎖移動剤として用いてリビングラジカル重合を実現するものであるが、アクリル樹脂を製造する上でより重要で、安全上の根本的な課題である攪拌、重合熱の除熱についてはいっさい考慮が払われておらず、攪拌や除熱が容易な溶液重合で製造することが必要と推察される。このような観点から特許文献4に提案される方法では、例え共重合体が製造されたとしても、有機溶媒の溶液状で製造されたアクリル樹脂から有機溶媒を取り除く必要があるため、特許文献2と同様に生産性に問題が残る。

30

【0011】

このように無溶剤組成物を安全、かつ簡便に得る方法についても工業的生産性を考慮したうえで満足できる技術が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0012】

【特許文献1】特開平3-84011号公報

【特許文献2】特開昭57-109873号公報

【特許文献3】特開2001-181589号公報

【特許文献4】特開2000-169531号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、従来の技術では困難であった難接着基材を含む多種基材での粘着性能の発現と、製造プロセスの高速化および省エネルギー化を両立する光硬化型無溶剤組成物を提供

50

し、その光硬化型無溶剤組成物の製造方法についても従来工業的スケールでは困難であった安全性について解決され、かつ簡便に製造可能な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記のような粘着材料を得るべく検討した結果、特定の分子量、分散度および重合性二重結合を持つ重合性ポリマーと塩素化ポリプロピレン樹脂、および光重合開始剤の混合物が光硬化して粘着フィルムとした場合に、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材、ステンレス鋼（SUS）等の金属基材以外にも発泡ゴム等の発泡基材やオレフィン樹脂基材に良好な転写貼付性および粘着性をバランス良く発現することを見だし、かつ低強度、低光量の光の照射で十分な硬化性を有するためごく短時間で粘着フィルムを得ることができることを見だし本発明に至った。

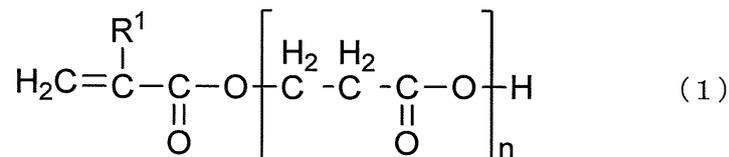
10

【0015】

本発明の光硬化型無溶剤組成物は、溶剤、可塑剤を含まない無溶剤重合性共重合体組成物（A）、塩素化ポリプロピレン（B）および紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤（C）からなる光硬化型無溶剤組成物であって、前記無溶剤重合性共重合体組成物（A）が、炭素数が4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a）、分子内に窒素原子を有する重合性単量体（b）、下記一般式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステル単量体（c）からなる（メタ）アクリル酸エステル共重合体および前記単量体（a）（b）（c）の混合物を含み、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量（Mw）が20～40万、該重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）で表される分散度が2.0～5.0、かつ側鎖に共重合体分子1molあたり重合性二重結合を3～10mol有すると共に、前記塩素化ポリプロピレン（B）の配合量が1～8重量%、前記重合開始剤（C）の配合量が0.5～8重量%であることを特徴とする。

20

【化1】



30

（式中、R¹は水素原子またはメチル基、nは0～6の整数を表し、複数のnが混在してもよい。）

【0016】

さらに、前記の光硬化型無溶剤組成物を無溶剤重合で得る場合に問題となる発熱制御に関しては、一般的に反応の制御が困難であるラジカル重合ではなく、反応速度も制御可能なリビング重合を適用することによって解決できることを見だし、工業的にも安全性に光硬化型無溶剤組成物を製造する方法にも想達した。

40

【0017】

本発明の光硬化型無溶剤組成物の製造方法は、上述した光硬化型無溶剤組成物の製造方法であって、炭素数が4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a）、分子内に窒素原子を有する重合性単量体（b）および前記一般式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステル単量体（c）からなる単量体混合物を調整し、該単量体混合物の総量の内、転化率が20～60重量%になるように（メタ）アクリル酸エステル共重合体を共重合することにより、溶剤、可塑剤を含まない無溶剤重合性共重合体組成物（A）を調整し、これに塩素化ポリプロピレン（B）および紫外線を吸収してラジカルを発生する重合開始剤（C）を溶解混合することを特徴とする。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 8 】

本発明の光硬化型無溶剤組成物は、粘着フィルム材料とした際に剥離強度、保持力をバランス良く発現し、PET基材、金属基材以外にも、とりわけ粘着が難しいとされる発泡ゴム等の発泡基材やポリプロピレン等のオレフィン樹脂基材に良好な転写貼付性および粘着性をバランス良く発現し、かつ低強度、低光量の光の照射で十分な硬化性を有するためごく短時間で粘着フィルムを得ることができる。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の光硬化型無溶剤組成物を得るにあたり、溶剤、可塑剤を含まない無溶剤組成での一括重合において、急激な重合反応の進行と暴走反応に至る過程の回避とこれの制御、攪拌、除熱を含む安全、防災上の課題を解決した製造方法を得ることができる。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

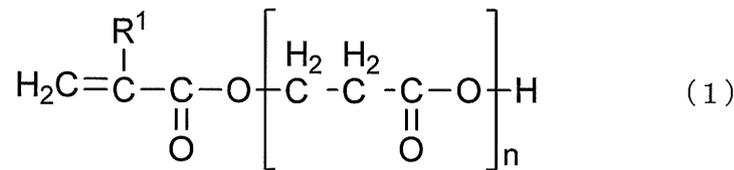
本発明の光硬化型無溶剤組成物は、無溶剤重合性共重合体組成物(A)、塩素化ポリプロピレン(B)および紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤(C)からなる。

【 0 0 2 2 】

無溶剤重合性共重合体組成物(A)は、溶剤、可塑剤を含まない無溶剤組成であり、炭素数が4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)、分子内に窒素原子を有する重合性単量体(b)、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)からなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体と前記単量体(a)(b)(c)の混合物で構成される。

20

【 化 2 】



30

(式中、R¹は水素原子またはメチル基、nは0~6の整数であり、単一でも複数のnが混在してもよい。)

【 0 0 2 3 】

本発明において、炭素数が4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)としては、例えばアクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が例示できる。これらの単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。中でも、入手し易さ、重合性、得られるポリマーの特性等を考慮すると、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

炭素数が4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)は、無溶剤重合性共重合体組成物(A)の好ましくは60~95重量%、より好ましくは70~95重量%、さらに好ましくは80~95重量%使用するとよい。(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)の比率が60重量%未満であるとガラス転移温度が上昇し、発泡基材への粘着性が損なわれる傾向があり、95重量%超であると凝集力が不足し保持力等の粘着性能が損なわれる傾向にある。

【 0 0 2 5 】

50

本発明において、分子内に窒素原子を有する重合性単量体 (b) としては、メタクリル酸 N, N - ジメチルアミノエチル、メタクリル酸 N, N - ジエチルアミノエチル、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - メタクリロイルオキシ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジン、3 - メタクリロイルオキシエチルエチレンウレア、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アクリロニトリル、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、アクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、イソプロピルメタクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、2 - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミドなどが例示できる。これらの単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。中でも、入手し易さ、重合性、得られるポリマーの特性等を考慮すると、N - ビニルピロリドン及び/又はメタクリル酸 - 2 - ジメチルアミノエチルが好ましい。

【0026】

本発明の分子内に窒素原子を有する重合性単量体 (b) は、無溶剤重合性共重合体組成物 (A) の好ましくは3 ~ 30重量%、より好ましくは5 ~ 25重量%、さらに好ましくは5 ~ 20重量%使用するとよい。分子内に窒素原子を有する重合性単量体 (b) の比率が3重量%未満であると凝集力が不足し、保持力等の粘着性能が損なわれる傾向があり、30重量%以上であるとガラス転移温度が上昇し、発泡基材への粘着性が損なわれる傾向にある。

【0027】

本発明において、前記一般式 (1) で表される (メタ) アクリル酸エステル単量体 (c) としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、2 - カルボキシエチルアクリレートオリゴマーなどが例示できる。これらの (メタ) アクリル酸エステル単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。入手し易さではアクリル酸、メタクリル酸が好ましく、その後の変性の反応性を考慮すると、2 - カルボキシエチルアクリレートオリゴマーが好ましい。

【0028】

前記一般式 (1) で表される (メタ) アクリル酸エステル単量体 (c) は、無溶剤重合性共重合体組成物 (A) の好ましくは1 ~ 30重量%、より好ましくは3 ~ 25重量%、さらに好ましくは5 ~ 20重量%使用するとよい。(メタ) アクリル酸エステル単量体 (c) の比率が1重量%未満であると凝集力が不足し、保持力等の粘着性能が損なわれる傾向があり、20重量%以上であるとガラス転移温度が上昇し、発泡基材への粘着性が損なわれる傾向にある。

【0029】

本発明では、必要に応じて上記以外の単量体も使用できる。アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸4 - ヒドロキシブチル、メタクリル酸2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4 - ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどの水酸基含有単量体、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレートなどのジシクロペンタジエンから誘導されるアクリル単量体、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルなどの (メタ) アクリル酸エステル単量体などが使用できる。本発明では、これらの単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。

【0030】

本発明の無溶剤重合性共重合体組成物(A)に含まれる炭素数が4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)、分子内に窒素原子を有する重合性単量体(b)、一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)からなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、重量平均分子量(Mw)が20~40万、好ましくは20~35万、より好ましくは20~30万であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)で表される分散度が2.0~5.0、好ましくは2.0~4.0、より好ましくは2.0~3.5である。重量平均分子量(Mw)が20万未満であると凝集力が不足し、保持力等の粘着性能が損なわれる傾向があり、40万を越える場合は得られる無溶剤重合性共重合体組成物の粘度が増大し、塗工が困難となる傾向にある。Mw/Mnで表される分散度が2.0未満であるとタック性(初期粘着性)が損なわれる傾向があり、5.0を越えると凝集力が低下し、保持力等の粘着性能を損なう傾向がある。本発明において、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を使用し、ポリメタクリル酸メチルをスタンダードとして検量することにより測定する。

10

【0031】

本発明での無溶剤重合性共重合体組成物(A)に含まれる(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、共重合体側鎖に重合性二重結合を有する。この場合、共重合体部分にも重合反応性を付与することができ、無溶剤重合性共重合体組成物(A)の硬化反応時に、少ないエネルギーで硬化させることが可能となり、高分子量化による凝集力増大によって粘着性能も向上することが可能となる。

20

【0032】

共重合体側鎖に重合性二重結合を導入する変性方法は、特に限定されるものではないが、例えば、共重合体に水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等の官能基を有する単量体を共重合した後、それら官能基と反応しうる官能基と重合性二重結合を有する化合物を付加反応させることによって、共重合体側鎖に導入する一般的な方法が使用できる。本発明では、一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)を共重合することにより共重合体側鎖に導入したカルボキシル基を利用し、これと反応する化合物を付加させることが好ましく、この化合物としてはエポキシ基を有するアクリル酸グリシジルまたはメタクリル酸グリシジルが入手の容易さ、コストの観点から好適に使用できる。

30

【0033】

本発明での無溶剤重合性共重合体組成物(A)に含まれる(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、側鎖に共重合体分子1molあたり重合性二重結合を3~10mol、好ましくは4~10mol、より好ましくは5~10mol有する。共重合体分子1molあたり重合性二重結合のmol数が3mol未満の際は、硬化させた場合に十分な硬化性が得られない傾向にあり、10mol超の場合には、発泡基材への粘着性能が損なわれる傾向となる。ここで、重合体mol数は、得られた重合体の重量を重量平均分子量で除したものの、重合性二重結合のmol数は、反応させたエポキシ基含有化合物のmol数とする。

【0034】

本発明において、無溶剤重合性共重合体組成物(A)に含まれる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の製造方法は、重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)並びに側鎖に有する重合性二重結合の量が上記範囲を満たすものであれば特に限定されないが、無溶剤組成物を安全、かつ簡便に得ることを考慮し、リビングラジカル重合を用いた塊状重合によって得ることが好ましい。具体的には、炭素数が4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)、分子内に窒素原子を有する重合性単量体(b)、一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)が含まれる混合物の総量の内、好ましくは20~60重量%、より好ましくは30~55重量%、さらに好ましくは30~50重量%を塊状重合することによって共重合体とし、無溶剤重合性共重合体組成物(A)を得ることができる。単量体(a)(b)(c)の混合物を重合体に転化

40

50

する割合が20重量%未満だと粘着フィルムとした際に、重合体部分が担う粘着及び硬化機能を発現しにくい傾向があり、60重量%超とした場合は得られる無溶剤重合性共重合体組成物の粘度が増大し、塗工が困難となる傾向にある。

【0035】

本発明における上記の製造方法では、塊状重合では困難であった発熱の制御を目的として反応速度がコントロール可能なリビングラジカル重合を適用することが好ましい。リビングラジカル重合としては不安定ラジカル重合法、原子移動重合法、付加開列型連鎖移動重合などが例示できるが、使用する触媒の入手の容易さ及びコストから付加開裂型連鎖移動重合が特に好適に使用できる。

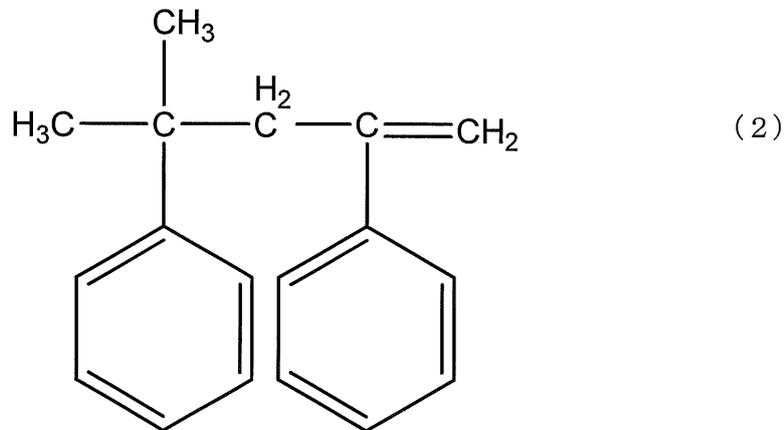
【0036】

本発明での無溶剤重合性共重合体組成物(A)を得るリビングラジカル塊状重合において、付加開列型連鎖移動剤(d)を、10時間半減期温度が30~50である重合開始剤(e)の2mol倍以上使用して、50以下で第1の重合反応をした後、60~100で第2の重合反応をする方法により製造することが好ましい。これにより分子量及び分散度が上記範囲を満たす(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得ることができる。

【0037】

付加開列型連鎖移動剤(d)としては、例えば -メチルスチレンダイマー、2-シアノ-2-プロピルベンゾジチオネート、シアノメチルドデシルトリチオカーボネート、ビス(チオベンゾイル)ジスルフィド等が例示される。この中で、下記化学式(2)で示す -メチルスチレンダイマーすなわち、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン

【化3】



【0038】

本発明での製造方法では、重合開始剤(e)の10時間半減期温度が、好ましくは30~50、より好ましくは30~45、さらに好ましくは30~40、特に好ましくは30~35であるとよい。重合開始剤(e)の10時間半減期温度が30未満の場合には、重合開始剤投入直後に一時的に大きな発熱が起こる場合があり、重合開始剤(e)の10時間半減期温度が50超のときには、開始剤投入直後の急な発熱は抑制できるが反応が進行しない、反応時間が長い、またその後重合温度を高くした際に一時的に大きな発熱が起こる場合があるため安全な塊状重合ができない傾向がある。ここで、本発明のアクリル酸エステル共重合体の製造方法では、10時間半減期温度は、重合開始剤濃度が10時間で半減する温度を指し、重合開始剤の生産メーカーが公表している値を採用した。

【0039】

本発明の製造方法で使用される10時間半減期温度が30~50である重合開始剤(e)としては、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)(和光純薬工業社製「V-70」)(10時間半減期温度30)、ジイソブチル

パーオキサイド（日油社製「パーロイルIB」）（10時間半減期温度33）、クミルパーオキシネオデカノエート（日油社製「パークミルND」）（10時間半減期温度37）、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート（日油社製「パーロイルNPP」）（10時間半減期温度40）、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（日油社製「パーロイルIPP」）（10時間半減期温度41）、ジセカンダリブチルパーオキシジカーボネート（日油社製「パーロイルSBP」）（10時間半減期温度41）、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート（日油社製「パーオクタND」）（10時間半減期温度41）、ジ（4-ターシャリブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（日油社製「パーロイルTCP」）（10時間半減期温度41）、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート（日油社製「パーシクロND」）（10時間半減期温度41）、ジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート（日油社製「パーロイルEEP」）（10時間半減期温度43）、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート（日油社製「パーロイルOPP」）（10時間半減期温度44）、ターシャリヘキシルパーオキシネオデカノエート（日油社製「パーヘキシルND」）（10時間半減期温度45）、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート（日油社製「パーロイルNBP」）（10時間半減期温度46）、ターシャリブチルパーオキシネオデカノエート（日油社製「パーブチルND」）（10時間半減期温度46）などが例示できる。本発明の製造方法では、重合開始剤は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。これらのなかで、特に、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製「V-70」）（10時間半減期温度30）、ジイソブチルパーオキサイド（日油社製「パーロイルIB」）（10時間半減期温度33）、クミルパーオキシネオデカノエート（日油社製「パークミルND」）（10時間半減期温度37）が、重合温度制御が容易で、重合速度が速く、製造時間が短縮される傾向が見られ好適に用いることができる。

【0040】

本発明の製造方法では、付加開列型連鎖移動剤（d）を10時間半減期温度が30～50である重合開始剤（e）の好ましくは2mol倍以上、より好ましくは2～50mol倍、さらに好ましくは2～35mol倍、特に好ましくは2～20mol倍使用した場合に、重合速度が適性に制御され、製造時の発熱量制御が容易となって、アクリル酸エステル共重合体の製造を安全に行うことが可能となり、安全な塊状重合が可能となる。付加開列型連鎖移動剤（d）が重合開始剤（e）の比率が2mol未満の場合には、アクリル単量体のアクリル酸エステル共重合体の製造中に急激で激しい発熱が起こり、反応暴走につながる可能性が高いため好ましくなく、50mol超の場合には塊状重合は安全に実施可能だが、重合速度が遅くなり、製造時間が長時間となり工業的にメリットが少ない。

【0041】

本発明の製造方法では、第1の重合反応を好ましくは50以下、より好ましくは25～50で行った後、続いて第2の重合反応を好ましくは60～100、より好ましくは60～90、さらに好ましくは60～80で行うとよい。このような重合方法により、第1の重合反応で重合中間物を得、次いで第2の重合反応でリビング重合を行うことで、複数のピークを有する共重合物が得られ、その結果、目的の分子量（Mw）のみでなく、通常リビング重合では小さくなりやすい分散度（Mw/Mn）を2.0～5.0の範囲で得ることができる。

【0042】

本発明での無溶剤重合性共重合体組成物（A）に含まれる（メタ）アクリル酸エステル共重合体の側鎖に重合性二重結合を導入するには、（メタ）アクリル酸エステル単量体（c）を共重合することにより共重合体側鎖に導入したカルボキシル基に、アクリル酸グリシジルまたはメタクリル酸グリシジルを付加させることが好ましい。

【0043】

本発明の光硬化型無用剤組成物において、無溶剤重合性共重合体組成物（A）の配合量は、光硬化型無用剤組成物中、好ましくは80～99.3重量%、より好ましくは85～

10

20

30

40

50

95重量%、さらに好ましくは90～95重量%にするとよい。無溶剤重合性共重合体組成物(A)の配合量が80重量%未満であると、硬化性、粘着物性の効果が低下する傾向がある。また無溶剤重合性共重合体組成物(A)の配合量が99.3重量%超では硬化性、粘着物性の効果は得られるものの他の添加剤の効果が十分に発揮されない傾向になる。

【0044】

本発明の光硬化型無用剤組成物は、塩素化ポリプロピレン(B)を含有する。塩素化ポリプロピレン(B)を含有することにより、通常粘着が難しいポリプロピレン基材へ良好な粘着性を発現することができる。

【0045】

塩素化ポリプロピレン(B)としては、ハードレン(東洋紡社製)、スパークロン(日本製紙ケミカル社製)など市販されているものが使用できるが、溶剤で希釈されていないペレットタイプのもので使用した場合に溶剤を含まない材料となるため好適に使用できる。ハードレンシリーズで例を挙げると13-LP、13-LLP、14LWP、15-LLP、16-LP、DX-523P、DX-526P、DX-530Pなどが例示できる。これらの違いは分子量及び塩素化度が異なるものであるため溶解性、相溶性に見合う塩素化度のグレードを任意に選択することができる。本発明では、DX-523P、DX-526P、DX-530Pが、溶解性、相溶性の観点から好適に使用できる。

【0046】

本発明において、塩素化ポリプロピレン(B)の配合量は光硬化型無用剤組成物中、1～8重量%、好ましくは2～6重量%にする。塩素化ポリプロピレン(B)の配合量が1重量%未満であると、ポリプロピレン基材への粘着性向上が不足し、8重量%超では光硬化型無用剤組成物の粘度が増大し、塗工が困難となる傾向にある。

【0047】

塩素化ポリプロピレン(B)の混合方法は、特に限定されないが溶解性を考慮し単量体に溶解して混合することが好ましい。塊状重合前の単量体混合物に溶解してもよく、反応で得られた無溶剤重合性共重合体組成物(A)に混合してもよい。

【0048】

本発明の光硬化型無用剤組成物は、紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤(C)を含有する。紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤(C)を含有することにより、紫外線の照射により硬化反応を開始し、硬化フィルムを得ることができる。

【0049】

本発明の紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤(C)としては、例えばベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル)フェニル)-2-メチル-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシドなどが例示できる。本発明の紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤(C)は、硬化時に照射する紫外線の波長や、硬化膜厚によって任意に選択可能であるが、本発明では、入手の容易さ及びコストではベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、厚膜硬化ではビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシドが好適に使用できる。

【0050】

本発明の紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤(C)の配合量は光硬化型無用

10

20

30

40

50

剤組成物中、0.5 ~ 8 重量%、好ましくは 1 ~ 6 重量%使用する。重合開始剤 (C) の配合量が 0.5 重量%未満であると、硬化転化率が低下し、残存した未反応単量体によりフィルム臭気が悪化する傾向にあり、8 重量%超であると溶解性が悪くなり、硬化フィルムに濁りやブツ、黄変が発生する傾向にある。

【0051】

本発明の紫外線を吸収しラジカルを発生する重合開始剤 (C) の混合方法は、特に限定されないが溶解性を考慮し単量体に溶解して混合することが好ましい。混合後は紫外線によって硬化反応が起こるため、遮光を必要とするため、反応で得られた無溶剤重合性共重合体組成物 (A) 及び塩素化ポリプロピレン (B) の混合物に最後に混合することが好ましい。

10

【実施例】

【0052】

以下、実施例および比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の分析値および特性は、次の方法により測定した。

【0053】

1) 重合状態 (主に発熱状態)

(メタ)アクリル酸エステル共重合体を重合するときの発熱状態を以下の基準で判定した。

(合格) : 急激な発熱がみられず、全反応工程において設定温度 ± 2 を維持できた場合。

20

× (不合格) : 10秒間で3 を越える発熱がある場合、または全反応工程において発熱または吸熱由来で設定温度 ± 2 を維持できない場合。

【0054】

2) 重合体転化率 (単位: 重量%)

JIS K 5407 : 1997 にしたがって加熱残分 (重量%) を測定し、これを重合率 (重量%) とした。ただし、加熱条件は温度 140 、時間は 30分とした。

【0055】

3) 重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 「HLC-8220GPC」(東ソー(株)の試験装置) を使用し、キャリアーをテトラヒドロフランとして測定し、スタンダードとしてポリメタクリル酸メチルを用いて検量し、数平均分子量 (Mn) および重量平均分子量 (Mw) を算出した。なお、分散度 (Mw/Mn) は、重量平均分子量 (Mw) を数平均分子量 (Mn) で除して求めた。

30

【0056】

4) (メタ)アクリル酸グリシジルの反応率 (単位: 重量%)

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (島津製作所の試験装置) を使用し、蒸留水とアセトニトリルを溶離液として、逆相カラム、紫外線検出器を使用して内部標準法 (標準物質アニソール) で残存 (メタ)アクリル酸グリシジルの量を定量した。この値を使用し、次式から (メタ)アクリル酸グリシジルの反応率を算出した。

40

【数1】

$$\text{(メタ)アクリル酸グリシジルの反応率 (\%)} = \frac{\text{(メタ)アクリル酸グリシジルの仕込量 (g)} - \text{(メタ)アクリル酸グリシジルの残存量 (g)}}{\text{(メタ)アクリル酸グリシジルの仕込量 (g)}} \times 100$$

【0057】

5) ポリマー 1 mol あたりの二重結合 mol 数 (単位: mol)

次の式によって算出した。

【数 2】

$$\text{重合体}1\text{molあたりの二重結合mol数 (mol)} = \frac{\left(\frac{\text{(メタ) アクリル酸グリシジルの仕込量 (g)} \times (\text{(メタ) アクリル酸グリシジルの反応率 (\%)} / 100)}{\text{(メタ) アクリル酸グリシジルのmol分子量}} \right)}{\left(\frac{\text{仕込み単量体の総量 (g)} \times (\text{重合反応転化率 (\%)} / 100)}{\text{重合体の重量平均分子量}} \right)}$$

【0058】

6) UV硬化方法

10

2枚のセパレートフィルムで挟んだ厚さ60μmに調整した粘着材料を、UV照射機はCS30R1-1(GSNIPPONDENCHI社製)を高圧水銀ランプで使用し、照射強度100mW/cm²、積算光量200mJ/cm²の条件で硬化させた。

【0059】

7) 硬化転化率(単位:%)

UV硬化させた粘着フィルムをFT-IRで二重結合由来のピーク(810cm⁻¹)の高さを求め、硬化前の粘着材料のピーク高さに対する百分率を硬化転化率(%)とした。

【0060】

硬化転化率は高いほど硬化性が高く残存モノマーが少ないと判断できるものであり、97%以上を合格とした。

20

【0061】

8) ゲル分率(単位:重量%)

UV硬化させた硬化フィルム約0.3gにトルエンを50ml加えて25で5日間静置した。その後、溶液を400メッシュの金網で濾過し、100で3時間乾燥した後、金網上に残ったフィルム重量を測定した。金網上に残ったフィルム重量のトルエン浸漬前の重量に対する百分率をゲル分率とした。

【0062】

粘着材料としては、ゲル分率が低すぎる場合には硬化不足、高すぎる場合にはフィルムが硬すぎることを示すものであり、本発明では30~80重量%であった場合に合格と判定した。

30

【0063】

9) ボールタック

JIS Z0237のタック試験方法(球転法)に準じて測定した。ボールタックは数字が大きいほどタックが高いと判定でき、本実施例では10以上の場合に合格と判定した。

【0064】

10) 基材転写性

セパレートフィルムに挟まれたUV硬化された硬化フィルムの片側のセパレートフィルムを剥がし、厚さ1cmの軟質ウレタンフォームに接触させ、ウレタンフォーム側からウレタンフォームの厚さが0.7cmになるよう均一に荷重を加え、1分間圧着した。その後、残ったセパレートフィルムを手で剥離する際に、ウレタンフォームと粘着層が粘着していれば合格(○)、界面剥離した場合には不合格(×)と判定した。

40

【0065】

11) 剥離強度(単位:N/25mm)

JIS Z0237:2000「90度引き剥がし法」に準じて測定した。ただし、基材は25mm幅の軟質ウレタンフォーム、被着体は市販のポリプロピレン板(パルテック社製)を使用した。剥離強度は高い程粘着力が高いと判定でき、本発明では6N/25mm以上の場合に合格と判定した。

【0066】

12) 保持力

50

JIS Z0237:2000「保持力」に準じて測定した。ただし、基材は25mm幅の軟質ウレタンフォーム、被着体は市販のポリプロピレン板（パルテック社製）を使用し、荷重は500gとした。保持力は高い程粘着維持力が高いと判定でき、24時間経過時点で初期張り付け位置からのズレが4mm以内であった場合に合格と判定した。

【0067】

<無溶剤重合性共重合体組成物(A)の調製>

〔合成実施例1〕

窒素ガス導入口、還流冷却器、攪拌装置、仕込み口を有する2L四つ口フラスコに、アクリル酸2-エチルヘキシル 830g、N-ビニルピロリドン 120g、アクリル酸 50g、 α -メチルスチレンダイマー 1g（重合開始剤の6.5mol倍）を仕込み、窒素ガスでバブリングしながら攪拌し、混合物の温度を50℃に調節した。次に2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)（和光純薬工業社製「V-70」、10時間半減期温度30℃）を0.2g投入した。温度を50℃に保ったまま2時間反応させた後、温度を70℃に昇温し、重合転化率が約45重量%となる時点で、フラスコ内の給気を窒素から空気に切り替えると共にp-メトキシフェノールを0.5g投入して反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 3g、N,N'-ジメチルベンジルアミン 4gを加え、空気でバブリングしたまま90℃で6時間反応させ重合体組成物P-1を得た。

【0068】

得られた重合体組成物P-1は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-1の重合転化率は45.0重量%、重量平均分子量(Mw)は255,000、分散度(Mw/Mn)は2.5、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は5.4molであった。

【0069】

〔合成実施例2〕

合成実施例1の仕込み組成を、アクリル酸2-エチルヘキシル 830g、N-ビニルピロリドン 100g、アクリル酸 70gに変更した以外は合成実施例1と同様に調製し、重合転化率が約48重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 3gを反応させ重合体組成物P-2を得た。

【0070】

得られた重合体組成物P-2は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-2の重合転化率は48.2重量%、重量平均分子量(Mw)は305,000、分散度(Mw/Mn)は2.4、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は6.4molであった。

【0071】

〔合成実施例3〕

合成実施例1と同様の装置を使用し、アクリル酸2-エチルヘキシル 250g、アクリル酸n-ブチル 550g、アクリルアミド 150g、 α -CEA（ローディア日華社製） 50g、 α -メチルスチレンダイマー 1g（重合開始剤の6.5mol倍）を仕込み、窒素ガスでバブリングしながら攪拌し、混合物の温度を50℃に調節した。次に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0.2g投入した。温度を50℃に保ったまま2時間反応させた後、温度を70℃に昇温し、重合転化率が約45重量%となる時点で合成実施例1と同様に反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 2.5gを反応させ重合体組成物P-3を得た。

【0072】

得られた重合体組成物P-3は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-3の重合転化率は46.7重量%、重量平均分子量(Mw)は259,000、分散度(Mw/Mn)は2.6、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は4.6molであった。

【0073】

〔合成実施例 4〕

合成実施例 1 と同様の装置を使用し、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 780 g、N - ビニルピロリドン 120 g、 - CEA 100 g、 - メチルスチレンダイマー 1.2 g (重合開始剤の 7.8 mol 倍) を仕込み、窒素ガスでバブリングしながら攪拌し、混合物の温度を 50 に調節した。次に 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 0.2 g 投入した。温度を 50 に保ったまま 2 時間反応させた後、温度を 70 に昇温し、重合転化率が約 40 重量% となる時点で合成実施例 1 と同様に反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 2.0 g を反応させ重合体組成物 P - 4 を得た。

【0074】

得られた重合体組成物 P - 4 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 4 の重合転化率は 41.1 重量%、重量平均分子量 (Mw) は 230,000、分散度 (Mw/Mn) は 2.7、重合体分子 1 mol あたりの二重結合量 (mol 数) は 3.2 mol であった。

【0075】

〔合成実施例 5〕

合成実施例 1 と同様の装置を使用し、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 430 g、アクリル酸 n - ブチル 430 g、N - ビニルピロリドン 80 g、 - CEA 60 g、 - メチルスチレンダイマー 1 g (重合開始剤の 6.5 mol 倍) を仕込み、窒素ガスでバブリングしながら攪拌し、混合物の温度を 50 に調節した。次に 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 0.2 g 投入した。温度を 50 に保ったまま 2 時間反応させた後、温度を 75 に昇温し、重合転化率が約 47 重量% となる時点で合成実施例 1 と同様に反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 2.5 g を反応させ重合体組成物 P - 5 を得た。

【0076】

得られた重合体組成物 P - 5 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 5 の重合転化率は 47.0 重量%、重量平均分子量 (Mw) は 259,000、分散度 (Mw/Mn) は 2.3、重合体分子 1 mol あたりの二重結合量 (mol 数) は 4.6 mol であった。

【0077】

〔合成実施例 6〕

合成実施例 1 と同様の装置を使用し、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 600 g、アクリル酸 n - ブチル 300 g、N - ビニルピロリドン 70 g、メタクリル酸 30 g、 - メチルスチレンダイマー 10 g (重合開始剤の 13.0 mol 倍) を仕込み、窒素ガスでバブリングしながら攪拌し、25 に調整した。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 1 g 投入し、温度を 2.5 時間かけて 50 に昇温しながら反応させた後、温度を 90 に昇温し、重合転化率が約 50 重量% となる時点で合成実施例 1 と同様に反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 5 g を反応させ重合体組成物 P - 6 を得た。

【0078】

得られた重合体組成物 P - 6 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 6 の重合転化率は 51.0 重量%、重量平均分子量 (Mw) は 202,000、分散度 (Mw/Mn) は 2.9、重合体分子 1 mol あたりの二重結合量 (mol 数) は 7.1 mol であった。

【0079】

〔合成実施例 7〕

合成実施例 6 において、仕込み組成をアクリル酸 2 - エチルヘキシル 440 g、アクリル酸 n - ブチル 400 g、メタクリル酸メチル 100 g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル 30 g、メタクリル酸 30 g、 - メチルスチレンダイマー 10 g (重合開始剤の 13.0 mol 倍) に変更した以外は合成実施例 6 と同様に調製し、重合転化

10

20

30

40

50

率が約55重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 4.5 gを反応させ重合体組成物P-7を得た。

【0080】

得られた重合体組成物P-7は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-7の重合転化率は55.5重量%、重量平均分子量(Mw)は216,000、分散度(Mw/Mn)は3.0、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は6.8molであった。

【0081】

〔合成実施例8〕

合成実施例1において、 α -メチルスチレンダイマーを0.4g(重合開始剤の2.6mol倍)に変更した以外は、合成実施例1と同様に調製し、重合転化率が約20重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 5gを反応させ重合体組成物P-8を得た。

【0082】

得られた重合体組成物P-8は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-8の重合転化率は22.4重量%、重量平均分子量(Mw)は210,000、分散度(Mw/Mn)は2.4、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は7.4molであった。

【0083】

〔合成実施例9〕

合成実施例1において、メタクリル酸グリシジル 3gをアクリル酸グリシジル 3gに変更する以外は合成実施例1と同様にして重合体組成物P-9を得た。

【0084】

得られた重合体組成物P-9は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。重合体組成物P-9の重合転化率は45.0重量%、重量平均分子量(Mw)は255,000、分散度(Mw/Mn)は2.4、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は6.0molであった。

【0085】

〔合成実施例10〕

合成実施例1において、重合開始剤をクミルパーオキシネオデカノエート(日油社製パークミルND、10時間半減期温度37℃) 0.2gに変更する以外は合成実施例1と同様にして重合体組成物P-1Aを得た。

【0086】

得られた重合体組成物P-1Aは、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-1Aの重合転化率は44.5重量%、重量平均分子量(Mw)は251,000、分散度(Mw/Mn)は2.7、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は8.8molであった。

【0087】

〔合成比較例1〕

合成実施例1において、 α -メチルスチレンダイマーを使用しない(重合開始剤の0.0mol倍)に変更した以外は合成実施例1と同様にして、重合体組成物P-1Bの調製を試みた。しかし、重合開始剤2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)を投入した直後に急激な発熱が観測され、反応暴走が起こったため、安全性に問題がある製造条件と判断した。

【0088】

〔合成比較例2〕

合成実施例1において、 α -メチルスチレンダイマーを0.1g(重合開始剤の0.7mol倍)に変更した以外は合成実施例1と同様にして、重合体組成物P-1Cの調製を試みた。しかし、重合開始剤2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)を投入した直後に急激な発熱が観測されたため、安全性に問題がある製造条

10

20

30

40

50

件と判断した。

【0089】

〔合成比較例3〕

合成実施例1において、重合開始剤を2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(V-59(和光純薬社製),10時間半減期温度67)0.2gに変更する以外は合成実施例1と同様にして、重合体組成物P-1Dの調製を試みた。しかし、反応温度を70に昇温する途中で急激な発熱が観測されたため、安全性に問題がある製造条件と判断した。

【0090】

〔合成比較例4〕

合成実施例1において、重合開始剤投入後の反応温度を90に変更する以外は合成実施例1と同様にして、重合体組成物P-1Eの調製を試みた。しかし、重合開始剤2,2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)を投入した直後に急激な発熱が観測されたため、安全性に問題がある製造条件と判断した。

【0091】

〔合成比較例5〕

合成実施例1において、反応温度を70に昇温する条件を、120に昇温する条件に変更する以外は合成実施例1と同様にして、重合体組成物P-1Fの調製を試みた。しかし、120昇温後は継続して発熱が観測されたため、安全性に問題がある製造条件と判断した。

【0092】

〔合成比較例6〕

合成実施例7において、仕込み組成をメタクリル酸メチル920g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル30g、アクリル酸30gに変更した以外は合成実施例7と同様に調製し、重合転化率が約50重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル2.5gを反応させ重合体組成物P-10を得た。

【0093】

得られた重合体組成物P-10は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-10の重合転化率は50.2重量%、重量平均分子量(Mw)は203,000、分散度(Mw/Mn)は2.0、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は3.6molであった。

【0094】

〔合成比較例7〕

合成実施例1において、仕込み組成をアクリル酸2-エチルヘキシル950g、アクリル酸50gに変更した以外は合成実施例1と同様に調製し、重合転化率が約45重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル2.5gを反応させ重合体組成物P-11を得た。

【0095】

得られた重合体組成物P-11は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-11の重合転化率は45.0重量%、重量平均分子量(Mw)は250,000、分散度(Mw/Mn)は2.3、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は4.4molであった。

【0096】

〔合成比較例8〕

合成実施例1において、仕込み組成をアクリル酸2-エチルヘキシル880g、N-ビニルピロリドン120gに変更した以外は合成実施例1と同様に調製し、重合転化率が約45重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル2.5gを反応させ重合体組成物P-12を得た。

【0097】

得られた重合体組成物P-12は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安

10

20

30

40

50

全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 1 2 の重合転化率は 4 4 . 2 重量%、重量平均分子量 (M w) は 2 4 0 , 0 0 0 、分散度 (M w / M n) は 2 . 5 、重合体分子 1 m o l あたりの二重結合量 (m o l 数) は 4 . 2 m o l であった。

【 0 0 9 8 】

〔合成比較例 9 〕

合成実施例 1 において、反応を停止させた後、メタクリル酸グリシジルを反応させなかったこと以外は合成実施例 1 と同様にして重合体組成物 P - 1 3 を得た。

【 0 0 9 9 】

得られた重合体組成物 P - 1 3 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 1 3 の重合転化率は 4 5 . 5 重量%、重量平均分子量 (M w) は 2 5 6 , 0 0 0 、分散度 (M w / M n) は 2 . 6 、重合体分子 1 m o l あたりの二重結合量 (m o l 数) は 0 . 0 m o l であった。

10

【 0 1 0 0 】

〔合成比較例 1 0 〕

合成実施例 1 において、反応を停止させた後、メタクリル酸グリシジルの仕込量を 1 . 5 g とする以外は合成実施例 1 と同様にして重合体組成物 P - 1 4 を得た。

【 0 1 0 1 】

得られた重合体組成物 P - 1 4 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 1 4 の重合転化率は 4 5 . 1 重量%、重量平均分子量 (M w) は 2 5 3 , 0 0 0 、分散度 (M w / M n) は 2 . 5 、重合体分子 1 m o l あたりの二重結合量 (m o l 数) は 2 . 7 m o l であった。

20

【 0 1 0 2 】

〔合成比較例 1 1 〕

合成実施例 1 において、反応を停止させた後、メタクリル酸グリシジル仕込量を 1 0 g とする以外は合成実施例 1 と同様にして重合体組成物 P - 1 5 を得た。

【 0 1 0 3 】

得られた重合体組成物 P - 1 5 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 1 5 の重合転化率は 4 5 . 4 重量%、重量平均分子量 (M w) は 2 5 3 , 0 0 0 、分散度 (M w / M n) は 2 . 9 、重合体分子 1 m o l あたりの二重結合量 (m o l 数) は 1 7 . 8 m o l であった。

30

【 0 1 0 4 】

〔合成比較例 1 2 〕

合成実施例 1 において、 - メチルスチレンダイマーを 2 5 g (重合開始剤の 4 . 1 m o l 倍)、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 8 g に変更した以外は合成実施例 1 と同様に調製し、重合転化率が約 4 0 重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 5 g を反応させ重合体組成物 P - 1 6 を得た。

【 0 1 0 5 】

得られた重合体組成物 P - 1 6 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 1 6 の重合転化率は 4 0 . 5 重量%、重量平均分子量 (M w) は 1 5 2 , 0 0 0 、分散度 (M w / M n) は 2 . 1 、重合体分子 1 m o l あたりの二重結合量 (m o l 数) は 5 . 3 m o l であった。

40

【 0 1 0 6 】

〔合成比較例 1 3 〕

合成実施例 1 において、重合転化率が約 3 0 重量%となる時点で反応を停止させた以外は合成実施例 1 と同様に調製した。次に、メタクリル酸グリシジル 3 . 0 g を反応させ重合体組成物 P - 1 7 を得た。

【 0 1 0 7 】

得られた重合体組成物 P - 1 7 は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物 P - 1 7 の重合転化率は 3 2 .

50

2重量%、重量平均分子量(Mw)は202,000、分散度(Mw/Mn)は1.7、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は4.3molであった。

【0108】

〔合成比較例14〕

合成実施例1において、重合転化率が約15重量%となる時点で反応を停止させた以外は合成実施例1と同様に調製した。次に、メタクリル酸グリシジル 2.5gを反応させ重合体組成物P-18を得た。

【0109】

得られた重合体組成物P-18は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-17の重合転化率は18.2重量%、重量平均分子量(Mw)は102,000、分散度(Mw/Mn)は1.7、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は1.8molであった。

10

【0110】

〔合成比較例15〕

合成実施例1において、 α -メチルスチレンダイマーを70g(重合開始剤の4.6mol倍)、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20gに変更した以外は合成実施例1と同様に調製し、重合転化率が約95重量%となる時点で反応を停止させた。次に、メタクリル酸グリシジル 3gを反応させ重合体組成物P-19を得た。

【0111】

得られた重合体組成物P-19は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-19の重合転化率は92.0重量%、重量平均分子量(Mw)は18,000、分散度(Mw/Mn)は1.7、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は0.4molであった。

20

【0112】

〔合成比較例16〕

合成比較例15において、メタクリル酸グリシジルの仕込量を200gとする以外は合成比較例15と同様にして重合体組成物P-20を得た。

【0113】

得られた重合体組成物P-20は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。また重合体組成物P-20の重合転化率は91.0重量%、重量平均分子量(Mw)は17,000、分散度(Mw/Mn)は1.8、重合体分子1molあたりの二重結合量(mol数)は23.9molであった。

30

【0114】

〔合成比較例17〕

合成実施例1と同様の装置を使用し、メタクリル酸2-エチルヘキシル 830g、N-ビニルピロリドン 120g、アクリル酸 50g、p-メトキシフェノール 0.5g、メタクリル酸グリシジル 3g、N,N-ジメチルベンジルアミン 4gを仕込み、フラスコ内に空気をバブリングしながら90℃で6時間反応させ、重合体を含まない組成物P-21を得た。

40

【0115】

重合体を含まない組成物P-21は、全反応時間内において急激な発熱は観測されず、安全性に問題なく製造することができた。

【0116】

以上の合成実施例および合成比較例の組成比、反応条件については、それぞれ表1~3に示す。合成比較例1~5のような条件では、無溶剤重合の発熱制御が不十分であるが本発明の製造条件で調製した合成実施例1~10では発熱が制御されており、後述する実施例に示すように優れた粘着特性を発現する光硬化型無用剤組成物を安全性に問題なく、かつ簡便に調製が可能であることがわかる。

【0117】

50

【表 1】

合成実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
無溶剤重合性共重合体組成物(A)		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-1A
単量体(a)	重量部	83.0	83.0	25.0	78.0	43.0	60.0	44.0	83.0	83.0	83.0
他の単量体	重量部			55.0		43.0	30.0	40.0			
単量体(b)	重量部	12.0	10.0		12.0	8.0	7.0		12.0	12.0	12.0
単量体(c)	重量部			15.0				3.0			
連鎖移動剤(d)	重量部	5.0	7.0				3.0		5.0	5.0	5.0
重合開始剤(e)	重量部										0.02
重合性基導入剤	重量部	0.30	0.30	0.25	0.20	0.25	0.50	0.45	0.50		0.50
(d)/(e)のmol比率	(-)	6.5	6.5	6.5	7.8	6.5	13.0	13.0	2.6	6.5	6.5
第1重合温度(°C)	(°C)	50	50	50	50	50	25→50	25→50	50	50	50
第2重合温度(°C)	(°C)	70	70	70	70	75	90	85	70	70	70
重合状態		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
重合体転化率	(%)	45.0	48.2	46.7	41.1	47.0	51.0	55.5	22.4	45.0	44.5
重量平均分子量 (×10000)		25.5	30.5	25.9	23.0	25.9	20.2	21.6	21.0	25.5	25.1
分散度(Mw/Mn)		2.5	2.4	2.6	2.7	2.3	2.9	3.0	2.4	2.4	2.7
ポリマ1molあたりの二重結合mol数 (mol)		5.4	6.4	4.6	3.2	4.6	7.1	6.8	7.4	6.0	8.8

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

【表 2】

合成比較例		1	2	3	4	5	6	7	8
無溶剤重合性共重合体組成物(A)		P-1B	P-1C	P-1D	P-1E	P-1F	P-10	P-11	P-12
単量体(a)	アクリル酸2-エチルヘキシル	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0		95.0	88.0
他の単量体	メタクリル酸メチル						92.0		
単量体(b)	N-ビニルピロリドン	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0			12.0
	メタクリル酸ジメチルアミノエチル						3.0		
単量体(c)	アクリル酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
連鎖移動剤(d)	α -MSD		0.01	0.10	0.10	0.10	1.00	0.10	0.10
重合開始剤(e)	V-70	0.02	0.02		0.02	0.02	0.10	0.02	0.02
	V-59			0.02					
重合性基導入	メタクリル酸グリンジル						0.25	0.25	0.25
(d)/(e)のmol比率	(-)	0.0	0.7	4.1	6.5	6.5	13.0	6.5	6.5
第1重合温度(°C)	(°C)	50	50	50	90	50	25→50	50	50
第2重合温度(°C)	(°C)	-	-	70	-	120	85	70	70
重合状態		×	×	×	×	×	○	○	○
重合体転化率	(%)	-	-	-	-	-	50.2	45.0	44.2
重量平均分子量 (×10000)		-	-	-	-	-	20.3	25.0	24.0
分散度(Mw/Mn)		-	-	-	-	-	2.0	2.3	2.5
ポリマ1molあたりの二重結合mol数 (mol)		-	-	-	-	-	3.6	4.4	4.2
単量体混合物組成									
評価									

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

【表 3】

合成比較例		9	10	11	12	13	14	15	16	17
無溶剤重合性共重合体組成物(A)		P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21
単量体	アクリル酸2-エチルヘキシル	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0
混合物	N-ビニルピロリドン	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
組成	アクリル酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	連鎖移動剤(d)	0.10	0.10	0.10	2.50	0.10	0.10	7.00	7.00	0.00
	重合開始剤(e)	0.02	0.02	0.02	0.80	0.02	0.02	2.00	2.00	0.00
	重合性基導入		0.15	1.00	0.50	0.30	0.25	0.30	20.00	0.30
	(d)/(e)のmol比率	6.5	6.5	6.5	4.1	6.5	6.5	4.6	4.6	—
	第1重合温度(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	—
	第2重合温度(°C)	70	70	70	70	70	70	90	90	—
重合状態		○	○	○	○	○	○	○	○	○
重合体転化率 (%)		45.5	45.1	45.4	40.5	32.2	18.2	92.0	91.0	—
重量平均分子量 (×10000)		25.6	25.3	25.3	15.2	20.2	10.2	1.8	1.7	—
分散度(Mw/Mn)		2.6	2.5	2.9	2.1	1.7	1.7	1.7	1.8	—
ポリマ1molあたりの二重結合mol数 (mol)		0.0	2.7	17.8	5.3	4.3	1.8	0.4	23.9	—

【0120】

表1～3における略号は、以下の化合物を表す。

- ・ -CEA: アクリル酸と2-カルボキシエチルアクリレートオリゴマー(n=1～6)の混合物、ローディア日華社製
- ・ V-70: 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、10時間半減期温度30、和光純薬社製
- ・ パークミルND: クミルパーオキシネオデカノエート、10時間半減期温度37、

10

20

30

40

50

日油社製

・V-59： 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、10時間半減期温度67、和光純薬社製

【0121】

[実施例1~11、比較例1~14]

上述した合成実施例1~9および合成比較例6~17で得られた無溶剤重合性重合体組成物P-1~P-21を使用し、表4~6に示す重量比で重合体組成物、塩素化ポリプロピレン、光重合開始剤を、空気導入管、還流冷却器、攪拌装置、仕込み口を有する2L四つ口フラスコに仕込み、空気をバブリングしながら攪拌し、温度を50に保ったまま1時間溶解混合し、35種類の光硬化型無溶剤組成物(実施例1~11、比較例1~14)を得た。

10

【0122】

得られた光硬化型無溶剤組成物の硬化特性および粘着特性を表4~6に示す。

【0123】

【 例 4 】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
無溶剤重合 性共重合体 組成物(A)	(A)の種類	P-1	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-5	P-6	P-7
	(A)の配合量	95.0	95.0	96.0	94.0	93.0	95.0	95.0	94.0	93.0
	(A)の内、重合体濃度	(42.8)	(42.8)	(46.3)	(43.9)	(38.2)	(44.7)	(44.7)	(47.9)	(51.6)
	(A)の内、 単量体合計濃度	(52.2)	(52.2)	(49.7)	(50.1)	(54.8)	(50.3)	(50.3)	(46.1)	(41.4)
塩素化ポリプロピ レン(B)	DX-530P	3.0	3.0	2.0	3.0	5.0	3.0		4.0	
	DX-523P							3.0		5.0
光重合開始剤(C)	Lucirin TPO	2.0		2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	0.5	0.5
	IRGACURE 184		2.0							0.5
硬化特性	硬化転化率(%)	99	97	98	99	97	99	98	98	99
	ゲル分率(%)	71	68	76	51	47	59	57	66	64
粘着特性	基材転写性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ボールタック	15	14	14	11	16	12	10	11	10
	剥離強度(N/25mm)	10	12	10	11	13	7	13	12	8
	保持力	1	2	0	1	0	0	0	3	3
		mm								

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【 表 5 】

		実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
無溶剤重合 性共重合体 組成物(A)	(A)の種類	—	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15
	(A)の配合量	重量%	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
	(A)の内、重合体濃度	(重量%)	(21.3)	(47.7)	(42.8)	(42.0)	(43.2)	(42.8)	(43.1)
	(A)の内、単量体合計濃度	(重量%)	(71.7)	(47.3)	(52.2)	(53.0)	(51.8)	(52.2)	(51.9)
塩素化ポリプロピレン (B)	DX-530P	重量%	5.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	DX-523P	重量%							
光重合開始剤(C)	Lucirin TPO	重量%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	IRGACURE 184	重量%							
硬化特性	硬化転化率(%)	%	97	96	97	98	61	86	100
	ゲル分率(%)	重量%	38	60	72	74	0	18	93
粘着特性	基材転写性	—	○	×	○	○	×	○	×
	ボールタック	—	18	2	15	13	25	18	3
	剥離強度(N/25mm)	N	14	—	11	14	—	12	—
	保持力	mm	3	—	落下	落下	—	落下	—

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【 表 6 】

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
無溶剤重合性重合体組成物(A)	(A)の種類	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-1	P-1
	(A)の配合量	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	97.5	96.7
	(A)の内、重合体濃度	(38.5)	(30.6)	(17.3)	(87.4)	(86.5)	(0.0)	(40.5)	(40.5)
	(A)の内、単量体合計濃度	(56.5)	(64.4)	(77.7)	(7.6)	(8.5)	(95.0)	(57.0)	(56.3)
塩素化ポリプロピレン(B)	DX-530P	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.5	3.0
	DX-523P								
光重合開始剤(C)	Lucirin TPO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.2
	IRGACURE 184								
硬化特性	硬化転化率(%)	84	99	99	95	97	38	98	95
	ゲル分率(%)	26	71	69	12	88	2	73	65
粘着特性	基材転写性	○	○	○	○	×	×	○	○
	ボールタック	16	5	12	16	6	—	13	17
	剥離強度(N/25mm)	13	6	7	13	—	—	4	11
	保持力	落下	落下	5	落下	—	—	7	12

【 0 1 2 6 】

表 4 ~ 6 において、使用した材料は以下のとおりである。

【 0 1 2 7 】

無溶剤重合性重合体組成物(A)

- ・ 重合体組成物 P - 1 ~ P - 2 1 : 上述した合成実施例 1 ~ 9 および合成比較例 6 ~ 1

10

20

30

40

50

7で得られたもの

塩素化ポリプロピレン (B)

- ・DX-530P: 東洋紡社製 塩素化ポリプロピレン
- ・DX-523P: 東洋紡社製 塩素化ポリプロピレン

光重合開始剤 (C)

- ・Lucirin TPO: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィン=オキサイド、BASFジャパン社製
- ・IRGACURE 184: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、chiba社製

【0128】

実施例、比較例の光硬化型無溶剤組成物の評価結果では、従来から存在する比較例10, 11のような反応性二重結合を有する低分子量樹脂組成物同等のものは硬化性が不足して粘着性能が低下したり、反応性二重結合量を増量して硬化性を維持するとフィルムが硬すぎて転写性能が発現しないことがわかる。また、比較例12のようにモノマーおよび比較例11のようなオリゴマーから光硬化させたものは低強度の光(UV)照射では積算光量が不足し硬化しないことがわかる。

10

【0129】

これに対して、実施例1~11に示す本発明の光硬化型組成物はごく低強度、低積算光量で十分な硬化性を有し、かつ転写性能を含む粘着性能が良好に発現していることがわかる。

20

【0130】

また、比較例1~6および13, 14と実施例の比較から、本発明で設定した組成および量が良好な粘着性能の発現に必要であることがわかり、特に比較例4~6で使用した重合体組成物P-13~15との対比から、重合体分子1molあたりの二重結合mol数が適正な範囲の場合のみ、良好な転写性能が発現していることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 7/02 (2006.01) C 0 9 J 7/02 Z

(74)代理人 100155033

弁理士 境澤 正夫

(72)発明者 小山内 良隆

千葉県市原市千種海岸2番3 東レ・ファインケミカル株式会社千葉事業場内

(72)発明者 松川 恭兵

千葉県市原市千種海岸2番3 東レ・ファインケミカル株式会社千葉事業場内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開2012-031361(JP,A)
特開2012-031358(JP,A)
特開2009-293015(JP,A)
特開昭57-014672(JP,A)
特開2005-029774(JP,A)
特開2014-196447(JP,A)
特開平08-319464(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 9 0 / 1 2

C 0 8 F 2 9 9 / 0 0

C 0 8 F 2 2 0 / 1 0 - 2 2 0 / 4 0

C 0 9 J 1 2 3 / 2 8

C 0 9 J 1 5 5 / 0 0