(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3584359号
(P3584359)
(45)発行日　平成16年11月4日(2004.11.4)　(24)登録日　平成16年8月13日(2004.8.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09J 163/00	C09J 163/00
// C08G 59/18	C08G 59/18
C08G 59/20	C08G 59/20
C08G 59/62	C08G 59/62

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平6-213244
(22)出願日　平成6年8月16日(1994.8.16)
(65)公開番号　特開平8-60127
(43)公開日　平成8年3月5日(1996.3.5)
審査請求日　平成13年8月3日(2001.8.3)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(74)代理人　100066533
弁理士　田村　武敏
(72)発明者　大林　美奈
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目１番６０号三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(72)発明者　高松　幸茂
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目１番６０号三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(72)発明者　古川　琢也
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目１番６０号三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ成分として、（１）一般式［１］で示される（メタ）アクリル酸アルキルエステル８０～９９．９重量部と、
【化１】

$$CH_2=CR_1-COOR_2 \quad \cdots \quad [1]$$

（式中、R_1 はＨまたはCH_3を、R_2は炭素数１～１８の鎖状炭化水素を示す。）
（２）シクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体０．１～２０重量部とからなる重量平均分子量が１万～３０万のアクリル共重合体１００重量部、
Ｂ成分として、一般式［２］で示される化合物を０重量部またはＡ成分（２）のエポキシド基１当量に対して水酸基が２当量以下になる量、
【化２】

$$R_3-(OH)_n \quad \cdots \quad [2]$$

（式中、R_3は有機化合物残基、ｎは２以上の整数を示す。）
およびＣ成分として、Ａ成分とＢ成分との樹脂組成物１００重量部に対し、カチオン重合型光開始剤０．０１～５重量部、
を主成分としてなる、紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物。
【請求項２】

Ａ成分が、ガラス転移温度が－５℃以下のアクリル共重合体である、請求項１記載の紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、耐候性、耐久性、耐溶剤性、さらに高温での粘着性能、とくに、粘着性保持力に優れる、紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

アクリル系重合体を用いた粘着剤は耐候性、耐久性、耐溶剤性、透明性に優れていることから、さまざまの用途に使用されている。現在、使用されているアクリル系重合体を用いた粘着剤は溶剤型粘着剤とエマルジョン型粘着剤とに分けられ、溶剤型粘着剤は有機溶剤を多量に含んでいるため、その作業環境が悪い、有機溶剤が公害発生原因となる、爆発、火災発生の危険性があるといった問題点を有している。また、溶剤型粘着剤を製造する際の乾燥工程では、多量のエネルギーを必要とし、乾燥設備も大きくなり経済性にも問題がある。一方、エマルジョン型粘着剤は、爆発や火災の危険性は少ないものの、やはり、乾燥工程が必要であり、その乾燥工程で必要なエネルギーは、溶剤型粘着剤よりも多量のエネルギーを必要とし、乾燥設備も大きくなるといった問題点も有している。

【０００３】

そこで、例えば、特開昭５９－７５９７５号公報、特開昭６０－２３４６９号公報、特開昭６１－１０９３７１号公報などに示されるように、有機溶剤を全く使用せず、樹脂を熱溶融することにより塗工するアクリル系ホットメルト型粘着剤が提案されている。

【０００４】

しかし、これら従来のアクリル系共重合体を用いたホットメルト型粘着剤は、高温における粘着物性、とくに、保持力が劣るため、特開平２－２７６８７９号公報、特開平３－１１５４８１号公報、特開平３－１１９０８１号公報、特開平３－１１９０８２号公報、特開平３－２２０２７５号公報などに示されるように、熱可塑性アクリル樹脂に１分子中に不飽和二重結合を２個以上有するモノマーを配合し、活性エネルギー線によってラジカル重合させて粘着層を形成することにより、該粘着層の、高温での保持力を改良する方法が提案されてきた。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらのラジカル重合型の粘着剤は、主に電子線硬化をうたっており、電子線発生装置のコストが非常に高くなっている。また、これらを紫外線で硬化させる場合、硬化装置のコストは低くなるものの、硬化速度が遅いため、粘着剤製造のためのラインスピードが制限される。また、該粘着剤中には不飽和二重結合が含まれているため、熱重合が起きやすく、粘着剤中の溶剤除去時や粘着剤の塗工工程における、高温での処理時の安定性が不足するという難点がある。これらの改良対策として、粘着剤中に酸化防止剤などの重合禁止剤を配合することが提案されているが、その場合、添加剤に由来する粘着剤の着色が問題になりやすい。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、従来の活性エネルギー線硬化性アクリル系ホットメルト型粘着剤の上記の欠点を改良することを目的として種々検討した結果、アクリル樹脂系ベースポリマーに、脂環式エポキシ基を導入し、これにカチオン重合型光開始剤、エポキシドとカチオン共重合性のあるポリオールを配合することにより、本発明を完成した。

【０００７】

すなわち、本発明における紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物は、

Ａ成分として、（１）一般式［１］で示される（メタ）アクリル酸アルキルエステル８０～９９．９重量部と、

【化３】
$CH_2=CR_1-COOR_2$　　…　［１］
（式中、R_1はＨまたはCH_3を、R_2は炭素数１～１８の鎖状炭化水素を示す。）
（２）シクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体０．１～２０重量部とからなる重量平均分子量が１万～３０万のアクリル共重合体１００重量部、
Ｂ成分として、一般式［２］で示される化合物を０重量部またはＡ成分（２）のエポキシド基１当量に対して水酸基が２当量以下になる量、
【化４】
$R_3-(OH)_n$　　…　［２］
（式中、R_3は有機化合物残基、ｎは２以上の整数を示す。）
およびＣ成分として、Ａ成分とＢ成分との樹脂組成物１００重量部に対し、カチオン重合型光開始剤０．０１～５重量部、を主成分としてなるものである。
【０００８】
以下、本発明の粘着剤組成物の各成分について詳細に説明する。
【０００９】
本発明で用いるＡ成分のアクリル共重合体は、（１）　一般式［１］　で示される（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、（２）　シクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体とからなり、本発明の粘着剤のホットメルト性および粘着特性に大きな影響力を有する成分である。
【００１０】
本発明を構成するＡ成分（１）　の一般式［１］　で示される（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ｉ－オクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノニル（メタ）アクリレート、ｉ－ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。このような（メタ）アクリル酸アルキルエステルは１種または２種以上併用して用いることができる。このＡ成分（１）　の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの使用割合は、Ａ成分中８０～９９．９重量部であり、好ましくは９５～９９．５重量部である。
【００１１】
本発明を構成するＡ成分（２）のシクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体としては、例えば、３，４－エポキシシクロヘキシルエチレン、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられ、これらを１種または２種以上で用いることができる。
【００１２】
このＡ成分（２）のシクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体の使用割合は、Ａ成分中０．１～２０重量部が好ましく、とくに０．５～５重量部が好ましい。このＡ成分（２）のシクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体を０．１重量部未満の量用いて得られる粘着剤は、その保持力が不足し、また、該ビニル単量体を２０重量部を越える量用いて得られる粘着剤は、そのタック性が劣り、適当でない。
【００１３】
Ａ成分のガラス転移温度は－５℃以下が好ましく、とくに－２０℃以下が好ましい。ガラス転移温度が－５℃より高いアクリル共重合体を用いて得られる粘着剤は、そのタック性が劣る。
【００１４】
Ａ成分のアクリル共重合体の重量平均分子量は、１万～３０万が好ましく、とくに１０万～２０万が好ましい。重量平均分子量が１万未満のアクリル共重合体を用いて得られる粘

着剤は、その保持力が劣る。保持力を向上させる方法として、粘着剤の架橋密度を上げる方法があるが、架橋密度を上げすぎた粘着剤は、そのタック性が劣り、好ましくない。また、重量平均分子量が３０万を越えるアクリル共重合体を用いて得られる粘着剤は、その溶融粘度が高くなり、得られる粘着剤の塗工作業性が悪くなるので適当でない。

【００１５】

また、Ａ成分であるアクリル共重合体の粘着物性、安定性、耐候性、耐溶剤性を損なわない範囲で、Ａ成分と共重合可能な他のビニルモノマーを共重合してもよい。Ａ成分と共重合可能なビニルモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【００１６】

本発明において、Ａ成分のアクリル共重合体を得る方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の重合方法を用いればよい。それらの重合開始方法としては、過酸化物、アゾ化合物などの熱重合開始剤による方法、光重合開始剤と紫外線照射による方法、また、電子線照射による方法などから任意に選べばよい。

【００１７】

また、必要に応じて重合時に連鎖移動剤、可塑剤を添加してもよい。

【００１８】

溶剤、水分を揮散させる方法は従来使用されている公知の方法を用いればよい。

【００１９】

本発明を構成するＢ成分である、一般式［２］　で示される化合物は、Ａ成分との光架橋を促進する目的で用いるものであり、１分子内に２個以上の水酸基を持つ化合物類である。

【００２０】

それらの具体例としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、本発明の粘着剤組成物は、ホットメルト型であるため、揮発性の高いものや、熱分解性のある化合物を必須成分として用いることは好ましくない。

【００２１】

Ｂ成分の化合物は、０重量部またはＡ成分（２）のビニル単量体のエポキシド基１当量に対して、Ｂ成分の化合物の水酸基が２当量以下になるような量用いる。該水酸基が２当量を越える一般式［２］で示される化合物を使用して得た粘着剤は、保持力が低下するので好ましくない。

【００２２】

本発明を構成するＣ成分である、カチオン重合型光開始剤は、光によって、ルイス酸またはブレンステッド酸を放出して、カチオン重合の開始剤となる化合物であり、公知のものを用いることができる。この具体例としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、メタロセン系化合物等が挙げられ、市販品としては、アデカオプトマーＳＰ－１５０、ＳＰ－１７０（旭電化工業株式会社製）、ＣＹＲＡＣＵＲＥ　ＵＶＩ－６９５０　、ＵＶＩ－６９７０（ユニオン・カーバイド株式会社製）や、イルガキュア２６１　（チバガイギー株式会社製）などが挙げられる。

【００２３】

Ｃ成分は、Ａ成分とＢ成分との樹脂組成物　１００重量部に対し０．０１～５重量部用いる。Ｃ成分の添加量が０．０１重量部未満なる割合の樹脂組成物は、光照射による硬化性が不足となり、保持力は十分ではない。一方、Ａ成分とＣ成分との相溶性が悪いため、Ｃ成分の添加量が５重量部を越えた樹脂組成物は、光の透過性が悪くなり、光照射による硬化速度の向上はこれ以上望めない上、コスト高になるため実用に適さない。

【００２４】

本発明の粘着剤組成物は、その粘着性や光硬化性、安定性、耐候性、耐溶剤性を損なわない範囲で粘着付与剤など、各種添加剤を使用することができる。

【００２５】
本発明の粘着剤組成物の製造工程のうち、溶剤の除去は、全成分を配合後に行ってもよいし、Ａ成分のアクリル共重合体の樹脂溶液の合成後に脱溶剤を行いアクリル共重合体固形物を得、該固形物を加熱溶融して他成分を混合してもよい。
【００２６】
本発明の粘着剤組成物は、加熱溶融して基材に塗布した後、常温光硬化、加熱光硬化、または光硬化後の熱によるアフターキュア等の方法によって、硬化して実用に供することができる。
【００２７】
ここで用いる光とは、波長領域２００～４５０ｎｍに属する紫外線である。本発明の粘着剤組成物の硬化に用いられる光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、アーク灯、ガリウムランプ等、放射波長２００～４５０ｎｍのランプが有効である。加熱光硬化する場合の加熱温度は、粘着剤の組成によって異なるが、通常２０～２００℃、好ましくは６０～１００℃である。
【００２８】
本発明の粘着剤組成物の硬化には、電子線を使用することも可能である。
【００２９】
以下、実施例、比較例によりさらに本発明を詳細に説明する。実施例中、「部」とあるのは「重量部」の意味である。
【００３０】
［合成例１］
（アクリル共重合体Ａ－１の合成）
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、酢酸エチル４２部、イソプロピルアルコール８部、ｎ－ブチルアクリレート４９部、２－エチルヘキシルアクリレート５０部、シクロヘキセンモノエポキシド基を有するビニル単量体（ダイセル化学工業株式会社製　Ｍ－１００）１部、重合開始剤としてナイパーＢＭＴ－Ｋ４０　（日本油脂株式会社製）を用い、窒素雰囲気下、還流下で４時間反応後、さらにアゾビスイソブチロニトリルの酢酸エチル溶液（アゾビスイソブチロニトリル　０．１部と酢酸エチル５部の混合溶液）を１時間ごとに３回滴下し、２時間熟成し、重量平均分子量１７万の樹脂溶液Ａ－１を得た。
【００３１】
［合成例２］
（アクリル共重合体Ａ－２の合成）
ｎ－ブチルアクリレートを４７部、Ｍ－１００　を３部に変更する以外は合成例１と同様にして合成を行い、重量平均分子量２３万の樹脂溶液Ａ－２を得た。
【００３２】
［合成例３］
（アクリル共重合体Ａ－３の合成）
ｎ－ブチルアクリレートを２５部、Ｍ－１００　を２５部に変更する以外は合成例１と同様にして合成を行い、重量平均分子量１６万の樹脂溶液Ａ－３を得た。
【００３３】
［合成例４］
（アクリル共重合体Ａ－４の合成）
Ｍ－１００　の代わりにメチルアクリレート１部を用いる以外は合成例１と同様にして合成を行い、重量平均分子量１７万の樹脂溶液Ａ－４を得た。
【００３４】
【実施例１～５、比較例１および２】
Ａ成分としてエポキシ基を有する合成例１～３で得られた樹脂溶液、Ｂ成分として水酸基を１分子あたり２個以上有する化合物である、トリエチレングリコールまたは、ユニオン・カーバイド（株）製のトーンポリオール０３０１、およびＣ成分として、カチオン重合

性光開始剤であるユニオン・カーバイド（株）製の商標名　ＣＹＲＡＣＵＲＥ　ＵＶＩ－６９５０、およびＵＶＩ－６９７０を使用し、表１に示した割合で配合し、よく攪拌混合した後、加熱して溶剤を除去しホットメルト型粘着剤を得た。得られた該粘着剤をホットメルトコーターで、ＰＥＴフィルム上に厚さ３０μｍになるように塗布し、８０Ｗ／ｃｍの高圧水銀ランプの下を１０ｍ／ｍｉｎ　の速度で通過させてから、離型紙を貼り合わせた。

【００３５】

得られた粘着フィルムの粘着特性評価結果を表１に示す。粘着特性評価はＪＩＳ　Ｚ　０２３７に準じて行った。

【表１】

	配　合　物	実　施　例　No.					比較例 No.	
		1	2	3	4	5	1	2
組成	A-1(エポキシ当量20000)	100	100	———	———	———	———	———
	A-2(エポキシ当量 6700)	———	———	100	100	100	100	———
	A-3(エポキシ当量　800)	———	———	———	———	———	———	100
	トリエチレングリコール（ OH当量 75 ）	0.03	———	———	0.1	———	———	———
	Ｂ－１（ OH当量 103 ）	———	0.3	———	———	0.3	———	0.3
	Ｃ－１	0.2	———	———	———	0.2	———	———
	Ｃ－２	———	0.2	0.2	0.2	———	———	0.2
特性	粘着力（gf/cm）	510 △	520 △	450 △	460 △	420 △	1000 ▲	SUS 板に付着しなかった。
	50℃における保持力（分）	1500 ズレ 0mm	1500 ズレ 0mm	1500 ズレ 0mm	1500 ズレ 0mm	1500 ズレ 0mm	0 落下 ▲	
	ボールタック（No.）	6	6	5	5	5	7	＜2

（記号の説明）　△　：　ＳＵＳ板から剥離　　▲　：　粘着剤の凝集破壊

【００３６】

【比較例３および４】

合成例４で得た樹脂溶液Ａ－４と、多官能アクリレートとしてアロニックスＭ－３６０（東亜合成化学株式会社製）、光開始剤としてイルガキュア１８４　（チバガイギー（株）製）を、熱重合禁止剤としてクペロン１３０１（和光純薬（株）製）を、それぞれ表２に示す割合で配合し、よく攪拌混合した。

【００３７】

その後、加熱して溶剤を除去したところ、比較例３の粘着剤はゲル化し、ホットメルト型粘着剤にはならなかった。

【００３８】

比較例４で得た粘着剤をホットメルトコーターでＰＥＴフィルム上に厚さが３０μｍになるように塗布し、８０Ｗ／ｃｍの高圧水銀ランプの下を１０ｍ／ｍｉｎ　の速度で通過させてから、離型紙を貼り合わせた。実施例１と同様にして得られた粘着フィルムの粘着特性の評価結果を表２に示す。

【表２】

		比較例３	比較例４
組成	Ａ－４	100	100
	Ｂ－２	15	15
	Ｃ－３	1	1
	Ｄ－１	0.01	0.1
特性	粘着力（gf/cm）	溶剤除去時にゲル化(95℃)	800 ▲
	50℃における保持力（分）		15 落下 ▲
	ﾎﾞｰﾙﾀｯｸ（No.）		7

表中の記載は、以下の通りである。

Ａ－１：合成例１で得られた樹脂溶液Ａ－１（固形分換算値）

Ａ－２：合成例２で得られた樹脂溶液Ａ－２（固形分換算値）

Ａ－３：合成例３で得られた樹脂溶液Ａ－３（固形分換算値）

Ａ－４：合成例４で得られた樹脂溶液Ａ－４（固形分換算値）

Ｂ－１：ポリカプロラクトン　トリオール

（ユニオンカーバイト（株）製；商品名：トーンポリオール0301）

Ｂ－２：多官能アクリレート

（東亜合成化学（株）製；商品名：アロニックスM-360 ）

Ｃ－１：カチオン重合性光開始剤

（ユニオンカーバイト（株）製；商品名：CYRACURE UVI-6950 ）

Ｃ－２：カチオン重合性光開始剤

（ユニオンカーバイト（株）製；商品名：CYRACURE UVI-6970 ）

Ｃ－３：光開始剤（チバガイギー（株）製；商品名：イルガキュア184 ）

Ｄ－１：熱重合禁止剤（和光純薬（株）製；商品名：クロペン1301）

【００３９】

【発明の効果】

本発明の紫外線硬化性ホットメルト型粘着剤組成物は、ホットメルト型でありながら、高温での保持力に優れ、また、硬化性に優れており、粘着テープ類製造用として工業上非常に有益である。

フロントページの続き

審査官　橋本　栄和

(56)参考文献　特表平０５－５０６４６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－００８４２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０５４６０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０５３１７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１３３５１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０６６９４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１４５６２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０７５９７５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０２３４６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２７６８７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１１５４８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１１９０８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１１９０８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２０２７５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１０８２７７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１０８２７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０３２１８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C09J 4/00 -201/10
C08G 59/00 - 59/72