

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193601

(P2017-193601A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 4/00 (2006.01)</b>	C09J 4/00	4 J 0 1 1
<b>C09J 11/06 (2006.01)</b>	C09J 11/06	4 J 0 4 0
<b>C08F 2/50 (2006.01)</b>	C08F 2/50	
<b>C08F 2/44 (2006.01)</b>	C08F 2/44	C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-82904 (P2016-82904)	(71) 出願人	000202350
(22) 出願日	平成28年4月18日 (2016.4.18)		綜研化学株式会社
			東京都豊島区高田 3 丁目 2 9 番 5 号
		(74) 代理人	100144048
			弁理士 坂本 智弘
		(74) 代理人	100204755
			弁理士 渡辺 浩司
		(74) 代理人	100186679
			弁理士 矢田 歩
		(74) 代理人	100189186
			弁理士 大石 敏弘
		(72) 発明者	石川 信広
			埼玉県狭山市広瀬東 1 - 1 3 - 1 綜研化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光硬化型粘着剤前駆体組成物、光硬化型粘着剤、及び光硬化型粘着剤の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】エージング工程を経ることなく、十分な耐熱性を有する光硬化型粘着剤及びその製造方法、並びにそのような光硬化型粘着剤を提供可能な光硬化型粘着剤前駆体組成物を提供すること。

【解決手段】エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーと、水素引き抜き型光開始剤と、を含む、光硬化型粘着剤前駆体組成物に、紫外線等の活性線を照射することにより、プレポリマー中の、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位と、単量体として存在する重合性モノマーとが、ラジカル重合反応を起こして枝分かれ構造を有するランダム分岐（共）重合体を形成するため、エージング工程を経ることなく、十分な耐熱性を有する光硬化型粘着剤を提供することができる。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーと、水素引き抜き型光開始剤と、を含む、光硬化型粘着剤前駆体組成物。

**【請求項 2】**

前記水素供与性モノマーが、エチレン性不飽和二重結合と、アミノ基、アミド基、水酸基、チオール基、複素環、及びアルキレンオキシド鎖からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、を有する、請求項 1 に記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物。

**【請求項 3】**

前記水素引き抜き型光開始剤が、ベンゾフェノン型光開始剤、キサントン型光開始剤、及びチオキサントン型光開始剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の光開始剤である、請求項 1 又は 2 に記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物。

10

**【請求項 4】**

さらに多官能性モノマーを含有する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物に含まれるプレポリマーが、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を基点として枝分かれした、ランダム分岐（共）重合体を含む光硬化型粘着剤であって、

前記ランダム分岐（共）重合体の分岐度が 0.25 以上 0.44 以下である、光硬化型粘着剤。

20

**【請求項 6】**

エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーとを含むモノマー組成物を部分共重合させ、エチレン性不飽和モノマー及び水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーを形成する工程と、

前記プレポリマーを含む組成物に水素引き抜き型光開始剤を配合し、光硬化型粘着剤前駆体組成物を調製する工程と、

前記光硬化型粘着剤前駆体組成物に光照射を行う工程と、を有する光硬化型粘着剤の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

30

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、十分な耐熱性を有する光硬化型粘着剤及びその製造方法、並びにそのような光硬化型粘着剤を提供可能な光硬化型粘着剤前駆体組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

自動車、船舶、航空機、建築材料、電子機器、OA 機器等の製造に際しては、所定部材と他の部材とを接着させる際に、粘着テープが用いられることがある。このような粘着テープに使用される粘着剤のうち、無溶剤型（シロップ型）の粘着剤は、プレポリマーを含む無溶剤の粘着剤前駆体組成物を重合させることにより、ランダム分岐（共）重合体等、枝分かれ構造を有する重合体を形成しているが、この際、必要に応じて、多官能性モノマーを配合し、枝分かれ構造を有する重合体に対して、多官能性モノマーを反応させることにより、重合体に架橋構造を導入している。

40

**【0003】**

そのような架橋構造を導入された光硬化型粘着剤前駆体組成物の一例としては、例えば、特許文献 1 に、所定のアクリル（共）重合体と、多官能（メタ）アクリレートモノマーと、光開始剤と、を含む光硬化型粘着剤前駆体組成物が開示されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 2 4 8 1 0 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、粘着剤前駆体組成物を重合して得られる重合体に架橋構造を導入する場合、重合反応を開始してから、重合体が安定した架橋構造を形成するまでに、所定の時間を要することがある。このため、粘着剤前駆体組成物に架橋反応を行わせた場合には、所定時間のエージング工程を必要としていた。しかしながら、このようなエージング工程の存在は、製造工程の長期化を招き、製造効率を低下させることから、エージング工程を無くす、あるいは短縮することが求められていた。

10

【0006】

実際に、特許文献 1 において用いられるような多官能性（メタ）アクリレートモノマーを配合することにより、エージング工程を一定程度、短縮することも可能ではあるが、粘着剤前駆体組成物中に含まれるプレポリマーが、架橋反応後も十分に架橋されないことに起因してか、得られる粘着テープは耐熱性に劣ることが知られていた。そして、このような耐熱性の低下を補うために、多官能イソシアネート系の架橋剤や、多官能エポキシ系の架橋剤を配合した場合、結局のところ 1 週間程度のエージング工程が必要となり、エージング工程の短縮という当初の目的を達成しえないものとなっていた。

【0007】

したがって、本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであり、エージング工程を経ることなく、十分な耐熱性を有する光硬化型粘着剤及びその製造方法、並びにそのような光硬化型粘着剤を提供可能な光硬化型粘着剤前駆体組成物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の発明者らは、上記の課題に鑑み、鋭意研究を行った。その結果、エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーと、水素引き抜き型光開始剤とを含む光硬化型粘着剤前駆体組成物を使用して光硬化型粘着剤を製造することにより、上記の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。具体的には、本発明は、以下のものを提供する。

【0009】

30

(1) 本発明の第 1 の態様は、エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーと、水素引き抜き型光開始剤と、を含む、光硬化型粘着剤前駆体組成物である。

【0010】

(2) 本発明の第 2 の態様は、(1) に記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物であって、前記水素供与性モノマーが、エチレン性不飽和二重結合と、アミノ基、アミド基、水酸基、チオール基、複素環、及びアルキレンオキシド鎖からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、を有することを特徴とする。

【0011】

40

(3) 本発明の第 3 の態様は、(1) 又は (2) に記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物であって、前記水素引き抜き型光開始剤が、ベンゾフェノン型光開始剤、キサントン型光開始剤、及びチオキサントン型光開始剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の光開始剤であることを特徴とする。

【0012】

(4) 本発明の第 4 の態様は、(1) から (3) のいずれかに記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物であって、さらに多官能性モノマーを含有することを特徴とする。

【0013】

(5) 本発明の第 5 の態様は、(1) から (4) のいずれかに記載の光硬化型粘着剤前駆体組成物に含まれるプレポリマーが、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を基点として枝分かれした、ランダム分岐（共）重合体を含む光硬化型粘着剤であって、前記

50

ランダム分岐（共）重合体の分岐度が 0.25 以上 0.44 以下である、光硬化型粘着剤である。

【0014】

（6）本発明の第 6 の態様は、エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーとを含むモノマー組成物を共重合させ、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーを形成する工程と、前記プレポリマーを含む組成物に水素引き抜き型光開始剤を配合し、光硬化型粘着剤前駆体組成物を調製する工程と、前記光硬化型粘着剤前駆体組成物に光照射を行う工程と、を有する光硬化型粘着剤の製造方法である。

【発明の効果】

【0015】

10

本発明の光硬化型粘着剤前駆体組成物は、エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーと、水素引き抜き型光開始剤と、を含む。よって、この光硬化型粘着剤前駆体組成物に、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより、プレポリマー中の水素供与性モノマーに由来する成分から水素が引き抜かれ、ラジカル重合の反応点となり、これが、単量体として存在する重合性コモノマーとのラジカル重合反応を生じさせる。その結果、枝分かれ構造を有するランダム分岐（共）重合体を形成するため、エージング工程を経ることなく、十分な耐熱性を有する光硬化型粘着剤を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

20

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本文中において「（メタ）アクリル」とあるのは、アクリルとメタクリルの両方を含んだ概念を指し、「（共）重合」とあるのは、共重合と単独重合の両方を含んだ概念を指す。また、本文中で特に断らない限り、「％」は質量％を指し、「部」は質量部を指す。

【0017】

<光硬化型粘着剤前駆体組成物>

本発明の光硬化型粘着剤前駆体組成物は、いわゆる、無溶剤型（シロップ型）の粘着剤前駆体組成物であり、重合性コモノマーと、プレポリマーと、プレポリマーからのランダム分岐（共）重合を起こすための光開始剤と、を含んでおり、溶媒を実質的に含有しないものである。具体的には、本発明の光硬化型粘着剤前駆体組成物は、（A）エチレン性不飽和モノマーと、（b1）水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有する（B）プレポリマーと、（C）水素引き抜き型光開始剤と、を含む。

30

【0018】

また、本発明のひとつの態様における光硬化型粘着剤前駆体組成物は、さらに（D）多官能性モノマーを含む。

【0019】

〔（A）エチレン性不飽和モノマー〕

エチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和二重結合を含むモノマーである。エチレン性不飽和モノマーは、後述する水素引き抜き型光開始剤の存在下で、紫外線等の活性エネルギー線を照射された結果、系内に発生したラジカル反応点により、ラジカル重合反応を生起しうるものである。

40

【0020】

また、エチレン性不飽和モノマーは、後述の（B）プレポリマーを調製する際のモノマー組成物の構成要素であってもよく、その場合、エチレン性不飽和モノマーに由来するモノマー単位はプレポリマー鎖の構成要素になり得るとともに、プレポリマー鎖中に取り込まれなかった分は、光硬化型粘着剤前駆体組成物中に重合性コモノマーとして存在してもよい。

【0021】

このようなエチレン性不飽和モノマーとしては直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メ

50

タ) アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができる。その他、(メタ)アクリル酸、ベンジル(メタ)アクリレート、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、スチレン、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0022】

光硬化型粘着剤前駆体組成物におけるエチレン性不飽和モノマーの含有量は、45質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

【0023】

[(B) プレポリマー]

光硬化型粘着剤前駆体組成物に含有されるプレポリマーは、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を少なくとも有するものである。また、プレポリマーは、好ましくは水素供与性モノマーと、共重合性モノマーとを含むモノマー組成物を、従来公知の光開始剤又は熱開始剤を用いて熱重合又は光重合させることにより得られるものである。本発明においては、プレポリマーが水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有することにより、光重合反応において、プレポリマー中の水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を基点としたラジカル重合反応が生じ、最終的に生成されるランダム分岐(共)重合体の分岐度が好適に維持される。

【0024】

ここで、水素供与性モノマー及び共重合性モノマーについて詳述する。

【0025】

((b1) 水素供与性モノマー)

水素供与性モノマーは、エチレン性不飽和二重結合と、水素供与性が良好な原子団とを含むモノマーである。水素供与性モノマーは、少なくともプレポリマー中に(共)重合成分として取り込まれるので、当該プレポリマーを含む系に対し、後述する水素引き抜き型光開始剤の存在下で紫外線等の活性線を照射すると、水素供与性の原子団から水素が容易に引き抜かれ、これがラジカル反応点となる。その結果、系内にプレポリマーを基にしたランダム分岐(共)重合体が生成可能となる。すなわち、本発明においては、水素供与性モノマーを使用することにより、光硬化型粘着剤の製造に当たって、エージング工程を設けなくても、耐熱性等の諸特性に優れた光硬化型粘着剤を提供することができる。

【0026】

また、水素供与性モノマーは、上述のように(B)プレポリマーを調製する際のモノマー組成物の必須の構成要素であるため、プレポリマー鎖の構成要素となるが、プレポリマー鎖中に取り込まれなかった分は、光硬化型粘着剤前駆体組成物中に重合性コモノマーとして存在してもよい。

【0027】

このような水素供与性モノマーとしては、上述のエチレン性不飽和二重結合に加えて、必要に応じて保護基が導入された、アミノ基、アミド基、水酸基、チオール基、テトラヒドロフラン環等の複素環、及びアルキレンオキシド鎖からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子団を有するものを挙げることができる。なお、ここで、複素環は芳香族複素環であってもよく、脂肪族複素環であってもよいが、特に脂肪族複素環であることが好ましく、ヘテロ原子に対して1位に位置する炭素原子が飽和結合であるものがより好ましい。水素供与性モノマーとして、より具体的には、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、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、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリン、(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等を挙げるこ

10

20

30

40

50

とができる。これらの中でも、生成するラジカルの反応性と安定性のバランスが良好である点で、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドが特に好ましい。

#### 【0028】

プレポリマーを調製するためのモノマー組成物における、水素供与性モノマーの含有量は、2質量%以上70質量%以下であることが好ましく、3質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。モノマー組成物における水素供与性モノマーの含有量を上記の範囲内のものとするにより、プレポリマーから生成されるランダム分岐(共)重合体の分岐度が適切に維持され、光硬化型粘着剤の耐熱性が好適に維持される。

10

#### 【0029】

( (b2) 共重合性モノマー )

水素供与性モノマーとの共重合に任意に用いられる共重合性モノマーは、分子内にエチレン性不飽和二重結合を有するものであって、前述の「(A) エチレン性不飽和モノマー」の項で挙げたモノマーと同一のものでよいし、異なるものでよい。

#### 【0030】

すなわち、プレポリマーの調製時において、プレポリマーを調製するためのモノマー組成物中に水素供与性モノマーとともに「(b2) 共重合性モノマー」が含まれる場合、プレポリマー鎖に取り込まれずに系内に残った「(b2) 共重合性モノマー」は、「(A) エチレン性不飽和モノマー」と同義のものであってもよく、これが本発明の光硬化型粘着剤前駆体組成物中に重合性コモノマーとして存在してもよい。

20

#### 【0031】

プレポリマーは、その重量平均分子量が100,000以上1,500,000以下であることが好ましく、150,000以上450,000以下であることがより好ましい。プレポリマーの重量平均分子量を上記の範囲に設定することにより、光硬化型粘着剤前駆体組成物の流動性や膜形成性が好適に維持されるとともに、光重合後の光硬化型粘着剤の耐熱性も良好なものとなる。

#### 【0032】

光硬化型粘着剤前駆体組成物におけるプレポリマーの含有量は、10質量%以上70質量%以下であることが好ましく、20質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。光硬化型粘着剤前駆体組成物におけるプレポリマーの含有量を上記の範囲内のものとするにより、光硬化型粘着剤前駆体組成物の流動性や膜形成性が好適に維持されるとともに、光重合後の光硬化型粘着剤の耐熱性も良好なものとなる。

30

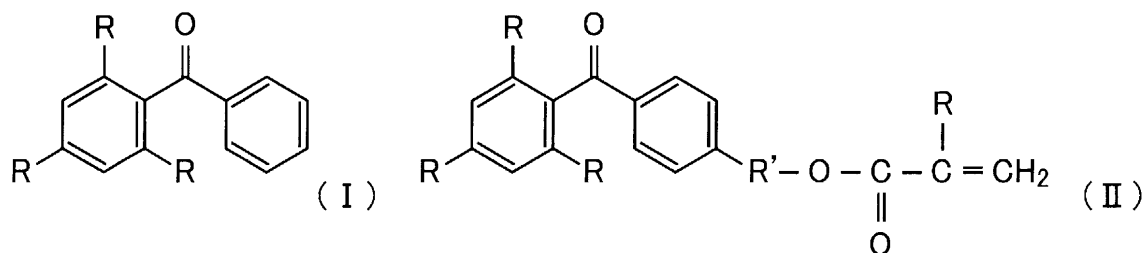
#### 【0033】

[ (C) 水素引き抜き型光開始剤 ]

本発明の光硬化型粘着剤前駆体組成物は、水素引き抜き型光開始剤を含有する。この水素引き抜き型光開始剤は、上述のプレポリマー中の水素供与性モノマーに由来する構成単位から水素を引き抜き、ラジカルを生成して、このラジカルにより光ラジカル重合反応を生起させるものである。水素引き抜き型光開始剤としては、ベンゾフェノン型光開始剤、キサントン型光開始剤、及びチオキサントン型光開始剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の光開始剤を挙げることができ、より具体的には、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ジベンゾスベロン、アントラキノン、チオキサントン、及びそれらの誘導体を挙げることができる。これらの中でも、特に、下記式(I)及び(II)で示されるベンゾフェノン型光開始剤(式中、Rは水素又はメチル基、R'はアルキレンオキシド基を示す)を用いることが好ましい。これらの水素引き抜き型光開始剤は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

40

## 【化 1】



## 【0034】

光硬化型粘着剤前駆体組成物における水素引き抜き型光開始剤の含有量は、上述のプレポリマーと他の重合性モノマーとの合計質量100質量部に対し、0.01質量部以上5質量部以下であることが好ましく、0.05質量部以上1質量部以下であることがより好ましい。

10

## 【0035】

## 〔(D) 多官能性モノマー〕

本発明の光硬化型粘着剤前駆体組成物は、任意で多官能性モノマーを含有していてもよい。ここで、多官能性モノマーとは、分子内にエチレン性不飽和二重結合を2個以上有するモノマーを指し、光硬化型粘着剤前駆体組成物に光照射し、光硬化型粘着剤を得る過程で、系内に強固な三次元架橋構造を形成し得るものである。

20

## 【0036】

多官能モノマーとしては、分子内にエチレン性不飽和二重結合を2個以上有していれば特に限定されないが、特に分子内にアクリロイル基を2個以上有する多官能(メタ)アクリレートが好ましい。多官能(メタ)アクリレートとしては、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(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、ペンタエリスリトールジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能性モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

30

## 【0037】

本発明のひとつの態様による光硬化型粘着剤前駆体組成物においては、多官能性モノマーの含有量は、上述のプレポリマーと他の重合性モノマーとの合計質量100質量部に対し、0.01質量部以上3質量部以下であることが好ましく、0.05質量部以上1質量部以下であることがより好ましい。

## 【0038】

## 〔(E) その他の成分〕

本発明のひとつの態様による光硬化型粘着剤前駆体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意で他の成分を有していてもよい。他の成分としては、開裂型光開始剤等の、水素引き抜き型光開始剤以外の光開始剤、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、粘着付与樹脂、酸化防止剤、有機又は無機の各種フィラー等が挙げられる。なかでも、本発明において、光硬化型粘着剤の重合反応をスムーズに進行させるためには、開裂型の光開始剤を添加することが好ましい。

40

## 【0039】

## &lt; 光硬化型粘着剤 &gt;

本発明の光硬化型粘着剤は、上記の光硬化型粘着剤前駆体組成物に含まれるプレポリマーの水素供与性モノマーに由来する部位を基点として重合してなる、枝分かれたランダム分岐(共)重合体を含むものである。ランダム分岐(共)重合体の分岐度は、好ましくは0.25以上0.44以下、より好ましくは0.33以上0.40以下となるものである。

## 【0040】

50

このような光硬化型粘着剤は、後述する光硬化型粘着剤の製造方法に基づき、上述のプレポリマー中に含まれる水素供与性モノマーに由来するモノマー単位が、水素引き抜き型光開始剤により水素を引き抜かれてラジカル反応点となり、エチレン性不飽和モノマーの重合反応を惹起させることにより生成するものであり、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を少なくとも含む主鎖部分と、エチレン性不飽和モノマーに由来するモノマー単位を少なくとも含む枝分かれ部分と、からなるものである。

#### 【0041】

また、本発明のランダム分岐（共）重合体の重量平均分子量（ $M_w$ ）は特に限定されないが、通常、500, 000から1, 200, 000、特に700, 000から1, 000, 000になり得る。すなわち、本発明のランダム分岐（共）重合体を含む光硬化型粘着剤は、従来の光硬化型粘着剤では実現が困難な高い分子量を有するポリマーを含むので、特に定荷重剥離耐性や保持力特性に優れたものとなる。

10

#### 【0042】

##### < 光硬化型粘着剤の製造方法 >

本発明の光硬化型粘着剤の製造方法は、エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーとを含むモノマー組成物を部分共重合させ、エチレン性不飽和モノマー及び水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーを含む組成物を形成する工程（第1の工程）と、このプレポリマーを含む組成物に水素引き抜き型光開始剤を配合し、上述した光硬化型粘着剤前駆体組成物を調製する工程（第2の工程）と、この光硬化型粘着剤前駆体組成物に光照射を行う工程（第3の工程）と、を有する。

20

#### 【0043】

すなわち、上述の「プレポリマーを含む組成物」は、「エチレン性不飽和モノマー及び水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマー」と、プレポリマー鎖に取り込まれなかった未反応の重合性コモノマーとしてのエチレン性不飽和モノマー及び水素供与性モノマーを含むものである。

#### 【0044】

エチレン性不飽和モノマーと水素供与性モノマーとを含むモノマー組成物を共重合させる場合、その重合方法については特に限定されず、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の従来公知の方法を採用することができるとともに、重合に使用する開始剤も、光開始剤及び熱開始剤等の従来公知のラジカル重合開始剤を、特に限定されずに用いることができる。モノマー組成物を重合させる際の他の条件は、従来公知の重合反応の反応条件とすればよい。

30

#### 【0045】

このようにして得られたプレポリマーを含む組成物は、水素引き抜き型光開始剤と混合され、光硬化型粘着剤前駆体組成物に調製される。そして、この光硬化型粘着剤前駆体組成物を、必要に応じてフィルム状又は膜状の基材の片面に塗布し、紫外線等の活性線を照射して光硬化させることにより、光硬化型粘着剤（光硬化型粘着剤が塗布された粘着テープ）を得ることができる。

#### 【0046】

本発明の光硬化型粘着剤の製造方法により光硬化型粘着剤を製造する場合、第1の工程により得られるプレポリマーが、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を含んでいるので、光硬化型粘着剤中のランダム分岐共重合体が、このモノマー単位を基点とした枝分かれを有するものとなる。このため、光硬化型粘着剤前駆体組成物中のプレポリマーが、ランダム分岐共重合体中に確実に取り込まれることになるので、光硬化型粘着剤の耐熱性が改善するとともに、光硬化型粘着剤の製造にあたって、エージング工程を設ける必要がない。したがって、光硬化性粘着剤の製造効率を向上させることができる。

40

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下、本発明について実施例を挙げて詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

50



## 【0048】

## &lt; プレポリマー溶液1の製造例 &gt;

コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を備えた容量2 Lの丸底フラスコに、テトラヒドロフルフリルアクリレート（THFA；水素供与性モノマー）5質量部、2-エチルヘキシルアクリレート87質量部、及びアクリル酸8質量部を投入し、窒素パージ後、50 に加温した。ここに、熱開始剤として2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（V70；和光純薬社製）を0.003質量部を攪拌下に添加して、重合熱により反応溶液が120 まで達したときに、この混合液を、40 にまで急冷し、重量平均分子量250, 000のプレポリマー溶液1を得た。なお、プレポリマー溶液1の重合率は40質量%であり、重合に供されなかった残部は本発明でいうところの重合性モノマーである。

10

## 【0049】

## &lt; プレポリマー溶液2の製造例 &gt;

コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を備えた容量2 Lの丸底フラスコに、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（CTFA；水素供与性モノマー）5質量部、2-エチルヘキシルアクリレート87質量部、及びアクリル酸8質量部を投入し、窒素パージ後、50 に加温した。ここに、熱開始剤として2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（V70；和光純薬社製）を0.003質量部を攪拌下に添加して、重合熱により反応溶液が120 まで達したときに、この混合液を、40 にまで急冷し、重量平均分子量240, 000のプレポリマー溶液2を得た。なお、プレポリマー溶液2の重合率は38質量%であり、重合に供されなかった残部は本発明でいうところの重合性モノマーである。

20

## 【0050】

## &lt; プレポリマー溶液3の製造例 &gt;

コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を備えた容量2 Lの丸底フラスコに、アクリロイルモルフォリン（ACMO；水素供与性モノマー）5質量部、2-エチルヘキシルアクリレート87質量部、及びアクリル酸8質量部を投入し、窒素パージ後、50 に加温した。ここに、熱開始剤として2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（V70；和光純薬社製）を0.003質量部を攪拌下に添加して、重合熱により反応溶液を120 まで達したときに、この混合液を、40 にまで急冷し、重量平均分子量240, 000のプレポリマー溶液3を得た。なお、プレポリマー溶液3の重合率は38質量%であり、重合に供されなかった残部は本発明でいうところの重合性モノマーである。

30

## 【0051】

## &lt; 比較製造例のプレポリマー溶液1 &gt;

コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計、攪拌装置を備えた容量2 Lの丸底フラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート92質量部、アクリル酸8質量部を投入し、窒素パージ後、50 に加温した。ここに、熱開始剤として2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（V70；和光純薬社製）を0.003質量部を攪拌下に添加して、重合熱により反応溶液が120 まで達したときに、この混合液を、40 にまで急冷し、重量平均分子量200, 000の、比較製造例のプレポリマー溶液1を得た。なお、比較製造例のプレポリマー溶液1の重合率は40質量%であり、重合に供されなかった残部は本発明でいうところの重合性モノマーである。

40

## 【0052】

## &lt; 実施例1 &gt;

プレポリマー溶液1の100質量部に対して、多官能性モノマー（架橋剤）として、トリメチロールプロパントリアクリレート0.1質量部と、開裂型光開始剤として、BASF社製、「IRGACURE 651」0.1質量部、及び水素引き抜き型光開始剤として、ジエチルチオキサントン0.1質量部を添加した。これを、剥離フィルム上に膜厚が400  $\mu\text{m}$ となるように塗布し、0.8 J /  $\text{cm}^2$  で365 nmの紫外線を照射して光硬化

50

させて粘着テープを得た。

【0053】

<実施例2及び3>

プレポリマー溶液1の100質量部に対して使用する、開裂型光開始剤及び水素引き抜き型光開始剤の含有量を、それぞれ0.2質量部(実施例2)又は0.3質量部(実施例3)とした点以外は、実施例1と同様にして粘着テープを得た。

【0054】

<実施例4>

プレポリマー溶液2の100質量部に対して、多官能性モノマー(架橋剤)として、トリメチロールプロパントリアクリレート0.1質量部と、開裂型光開始剤として、BASF社製、「IRGACURE 651」0.1質量部、及び水素引き抜き型光開始剤として、ジエチルチオキサントン0.3質量部を添加した。これを、剥離フィルム上に膜厚が400 $\mu$ mとなるように塗布し、0.8 J/cm<sup>2</sup>で365nmの紫外線を照射して光硬化させて粘着テープを得た。

【0055】

<実施例5>

プレポリマー溶液3の100質量部に対して、多官能性モノマー(架橋剤)として、トリメチロールプロパントリアクリレート0.1質量部と、開裂型光開始剤として、BASF社製、「IRGACURE 651」0.1質量部、及び水素引き抜き型光開始剤として、ジエチルチオキサントン0.3質量部を添加した。これを、剥離フィルム上に膜厚が400 $\mu$ mとなるように塗布し、0.8 J/cm<sup>2</sup>で365nmの紫外線を照射して光硬化させて粘着テープを得た。

【0056】

<実施例6>

プレポリマー溶液1の100質量部に対して、多官能性モノマー(架橋剤)として、トリメチロールプロパントリアクリレート0.1質量部と、光開始剤として、BASF社製、「IRGACURE 500」0.4質量部を添加した。これを、剥離フィルム上に膜厚が400 $\mu$ mとなるように塗布し、0.8 J/cm<sup>2</sup>で365nmの紫外線を照射して光硬化させて粘着テープを得た。なお、「IRGACURE 500」に含まれるベンゾフェノン

【0057】

<比較例1>

プレポリマー溶液1の100質量部に対して、架橋剤としてN,N,N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン(Tetrad X) 0.2質量部と、開裂型光開始剤として、Lamberti社製、「ESACURE ONE」を0.2質量部を添加した。これを、剥離フィルム上に膜厚が400 $\mu$ mとなるように塗布し、0.8 J/cm<sup>2</sup>で365nmの紫外線を照射して光硬化させて粘着テープを得た。

【0058】

<比較例2>

プレポリマー溶液1の100質量部に対して、BASF社製、「IRGACURE 651」及びジエチルチオキサントンに代えて、開裂型光開始剤として、Lamberti社製、「ESACURE ONE」を0.2質量部用いた点以外は、実施例1と同様にして粘着テープを得た。

【0059】

<比較例3>

プレポリマー溶液1に代えて、比較製造例のプレポリマー溶液1の100質量部を用いた点以外は、比較例1と同様にして粘着テープを得た。

【0060】

<比較例4>

比較製造例のプレポリマー溶液1の100質量部に対して、多官アクリレートとして、

トリメチロールプロパントリアクリレート 0.1 質量部と、開裂型光開始剤として、L a m b e r t i 社製、「E S A C U R E O N E」0.2 質量部を添加した。これを、剥離フィルム上に膜厚が 400  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、0.8 J /  $\text{cm}^2$  で 365 nm の紫外線を照射して光硬化させて粘着テープを得た。

【0061】

< 評価 >

実施例 1 から 6、比較例 1 から 4 の光硬化型粘着剤について、以下のとおり評価を行った。

【0062】

[ 保持力 ]

J I S Z 1541 に準拠し、20 mm 幅に裁断した粘着テープをステンレス板に 20 mm  $\times$  20 mm の面積が接するように貼付け、温度 80 の条件で 1 kg の荷重をかけて 1 時間放置したときのズレ量を観察した。なお、表中の「X 分」は X 分で落下したものを指す。

10

【0063】

[ 定荷重剥離力 ( 定荷重 ) ]

粘着テープを 20 mm  $\times$  50 mm の大きさに裁断して試験片を作成した。この試験片から剥離紙を剥離して、表面を研磨し溶剤で清浄したステンレス板に貼り合わせ、温度 80 で 90 ° の方向に荷重 500 g をかけ、60 分間放置したときの剥がれ距離 ( mm ) 又は落下までの時間を測定した。なお、表中の「X 分」は X 分で落下したものを指す。

20

【0064】

[ 粘着力 ]

粘着テープを 70 mm  $\times$  25 mm の大きさに裁断して試験片を作成した。試験片から剥離紙を剥離し、ラミネーターロールを用いて、粘着テープを厚さ 2 mm のガラス板の片面に、粘着剤層とガラス板とが接するように貼着した。得られた積層体を、50 / 5 気圧に調整されたオートクレーブ中に 20 分間保持した。次いで 23 / 50 % R H 環境下に 1 時間放置した後、被着体のガラス板表面に対して 90 ° 方向に 300 mm / min の速度で粘着テープを引っ張り、粘着力 ( 剥離強度 ; N / m ) を測定した。なお、表中、「a f」は界面破壊を、「c f」は凝集破壊を示す。

30

【0065】

[ ゲル分率 ]

粘着テープから、粘着剤約 0.1 g をサンプリング瓶に採取し、酢酸エチル 30 mL を加えて 4 時間振盪した後、このサンプル瓶の内容物を 200 メッシュのステンレス製金網で濾過し、金網上の残留物を 100 で 2 時間乾燥して乾燥重量を測定し、次式によりゲル分率を求めた。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{乾燥後重量} / \text{粘着剤採取重量}) \times 100 (\%)$$

【0066】

[ S E C - M A L S 測定 ( 分岐度 ) ]

多角度光散乱検出器 D A W N H E L E O S I I ( W y a t t 製 ) を用いて分岐度の測定を行った。

40

【0067】

【表 1】

	プレポリマー溶液(プレポリマーの含有率(%))				光開始剤				架橋剤		SEC-MALS測定結果		
	製造例1	製造例2	製造例3	比較製造例1	ESACURE ONE	IRGACURE 651	DETX	IRGACURE 500	TMPTA	Tetrad X	Mw	Mw/Mn	conformation plot slope <sup>(a)</sup>
実施例1	100(40)					0.1	0.1		0.1		850,000	1.2	0.38
実施例2	100(40)					0.1	0.2		0.1		850,000	1.2	0.37
実施例3	100(40)					0.1	0.3		0.1		740,000	1.3	0.38
実施例4		100(38)				0.1	0.3		0.1		770,000	1.3	0.37
実施例5			100(38)			0.1	0.3		0.1		750,000	1.3	0.38
実施例6	100(40)							0.4	0.1		750,000	1.4	0.39
比較例1	100(40)				0.2					0.2	780,000	1.2	0.42
比較例2	100(40)				0.2				0.1		780,000	1.2	0.42
比較例3				100(40)	0.2					0.2	460,000	3.4	0.62
比較例4				100(40)	0.2				0.1		460,000	3.4	0.62

(a): conformation plot slope ; (剛球状) &lt;0.33&lt; (分岐状) &lt;0.55&lt; (直鎖状)

ESACURE ONE: オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン)

IRGACURE651: 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-オン

DETX: ジエチルチオキサントン

IRGACURE500: 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンとベンゾフェノンの混合物

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート

Tetrad X: N,N,N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン

10

【0068】

【表 2】

	保持力	定荷重	粘着力		ゲル分率(%)
実施例1	2.5mm	28分↓	22.5	cf	84.3
実施例2	2.8mm	43分↓	14.0	af	87.3
実施例3	2.8mm	24mm	12.8	af	84.5
実施例4	2.7mm	20mm	13.0	af	85.1
実施例5	2.8mm	30mm	12.5	af	84.9
実施例6	3.6mm	43mm	16.5	af	95.6
比較例1	1.9mm	8.5mm	13.5	af	96.1
比較例2	18分↓	3分↓	20.0	cf	70.3
比較例3	1.1mm	15mm	10.8	af	69.6
比較例4	13分↓	1分↓	20.0	af	53.9

20

【0069】

表1から分かるように、本発明の光硬化型粘着剤前駆体組成物においては、水素供与性モノマーをモノマー単位として有するプレポリマー及び水素引き抜き型光開始剤を用いることにより、エージング工程を経ることなく、分子量及び分岐度が高い光硬化型粘着剤が得られることが分かった。この結果より、水素供与性モノマーをモノマー単位として有するプレポリマー及び水素引き抜き型光開始剤により、ランダム分岐共重合が十分に進行したことが分かる。また、表2から分かるように、水素引き抜き型光開始剤やプレポリマー中の水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を含まない比較例1から4と比較して、本発明の光硬化型粘着剤は、保持力、定荷重剥離力、粘着力の各評価がバランス良く好ましい値となった。

30

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 AA05 AC04 CA01 CA08 PA63 PA69 QA02 QA03 QA06 QA22  
QA33 QA37 QA38 QA39 QA40 QB03 SA21 SA29 SA64 UA01  
VA01 WA06  
4J040 FA131 HB18 JB08 JB09 KA13