

(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2014-201608

(P2014-201608A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 7/00 (2006.01)</b>	C09J 7/00	4J004
<b>C09J 4/02 (2006.01)</b>	C09J 4/02	4J040
<b>C09J 11/06 (2006.01)</b>	C09J 11/06	
<b>C09J 133/04 (2006.01)</b>	C09J 133/04	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-76210 (P2013-76210)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成25年4月1日(2013.4.1)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
		(72) 発明者	秋山 淳 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	中島 淳 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		Fターム(参考)	4J004 AA10 AB01 AB07 BA02 DB02 EA05 FA08 GA01 4J040 DF021 FA131 GA01 JA01 JA09 JB07 JB09 KA13 PA23 PB06

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を有する粘着シートの製造方法。

## (57) 【要約】

【課題】単位光量当たりの重合率が高く、生産性に優れ、しかも、高温における保持力等の粘着性能のバランスに優れた紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を有する粘着シートの製造方法を提供すること。

【解決手段】(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含有するモノマー成分と、光重合開始剤とを少なくとも含む紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を基材に塗布する工程と、紫外線を照射することによって紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を硬化させて粘着剤層を形成する工程を含む粘着シートの製造方法であって、粘着剤層を形成する工程において紫外線を照射する紫外線ランプがLEDランプであり、紫外線は間欠的に照射され、当該紫外線が照射される明期の時間が $1 \times 10^{-3}$ 秒以上1秒未満であり、当該紫外線が照射されない暗期の時間が明期の時間の0.1~20倍であることを特徴とする粘着シートの製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含有するモノマー成分および/または前記モノマー成分の部分重合体と、光重合開始剤とを少なくとも含む紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を基材に塗布する工程と、

紫外線を照射することによって紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を硬化させて粘着剤層を形成する工程を含む粘着シートの製造方法であって、

前記粘着剤層を形成する工程において前記紫外線を照射する紫外線ランプがLEDランプであり、

前記紫外線は間欠的に照射され、当該紫外線が照射される明期の時間が  $1 \times 10^{-3}$  秒以上 1 秒未満であり、当該紫外線が照射されない暗期の時間が明期の時間の  $0.1 \sim 2.0$  倍であることを特徴とする粘着シートの製造方法。 10

## 【請求項 2】

前記紫外線の照度が  $20 \text{ mW/cm}^2$  以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の粘着シートの製造方法。

## 【請求項 3】

前記紫外線のピーク波長が  $200 \sim 500 \text{ nm}$  の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シートの製造方法。

## 【請求項 4】

前記モノマー成分は、多官能性モノマーを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載の粘着シートの製造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を有する粘着シートの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、アクリル系粘着剤は、アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー成分を溶液重合させることにより調製されている。粘着剤層を有する粘着シートは、溶剤型粘着剤を基材に塗布し、乾燥させることにより、製造されている。 30

## 【0003】

近年では、大気汚染や環境問題を考慮して、紫外線によって上記モノマー成分を光重合させ、アクリル系粘着剤層を有する粘着シートを製造する方法が知られている。当該方法は、溶剤を用いることなく当該粘着シートを製造することができるため、安全面、環境面で特に有利である。

## 【0004】

上記光重合による粘着シートまたは粘着テープ（以下、粘着シートと称する）の製造方法として、特許文献 1 には、上記モノマー成分および光重合開始剤を主成分とする組成物（以下、紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物、もしくは組成物と称する）を適当な基材に塗布し、これに波長  $300 \sim 400 \text{ nm}$  の紫外線を  $7 \text{ mW/cm}^2$  以下の照度で照射し、粘着シートを得る方法が開示されている。この方法は、比較的低照度の紫外線を照射することにより、上記モノマー成分の重合体の高分子量化を行い、それにより粘着剤層の凝集力を高め、高温における保持力の高い粘着シートを得ることができる。しかし、当該方法の低照度の紫外線照射を行う条件では、得られる粘着シートの粘着剤層の凝集力は向上するが、重合速度が遅くなり生産面での問題が生じる。一方、高照度の紫外線を照射すると、重合速度は向上するが、ラジカルが急激に消費されるため、上記モノマー成分の重合体の低分子量化が起こり、高温における保持力を高めることができない。 40

## 【0005】

これらの問題に対し、特許文献 2 および 3 には、始めに低照度の紫外線を照射し、上記 50

モノマー成分のうち少なくとも80%を重合反応させ、その後、始めの照射条件よりも照度が高い紫外線を照射することによって、粘着剤層の凝集力を高めたまま、生産性を向上する方法が示されている。しかし、上記方法では、重合反応の大部分が終わるまで低照度の紫外線を照射するため、高照度の紫外線を照射する場合に比べて、重合反応時間が長く、生産性に劣るといふ課題は解決できていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第4181752号明細書

【特許文献2】特公平7-53849号公報

【特許文献3】特開平7-331198号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記の問題を解決しようとするものであり、単位光量当たりの重合率が高く、生産性に優れ、しかも、高温における保持力等の粘着性能のバランスに優れた紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を有する粘着シートの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】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下に示す紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を有する粘着シートの製造方法により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、第1の発明は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含有するモノマー成分および/または上記モノマー成分の部分重合体と、光重合開始剤とを少なくとも含む紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を基材に塗布する工程と、紫外線を照射することによって紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を硬化させて粘着剤層を形成する工程を含む粘着シートの製造方法であって、上記粘着剤層を形成する工程において上記紫外線を照射する紫外線ランプがLEDランプであり、上記紫外線は間欠的に照射され、当該紫外線が照射される明期の時間が $1 \times 10^{-3}$ 秒以上1秒未満であり、当該紫外線が照射されない暗期の時間が明期の時間の0.1~20倍であることを特徴とする。

【0010】

第2の発明は、上記第1の発明に従属する発明であって、上記紫外線の照度が $20 \text{ mW/cm}^2$ 以上であることを特徴とする。

【0011】

第3の発明は、上記第1又は2の発明に従属する発明であって、上記紫外線のピーク波長が $200 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内にあることを特徴とする。

【0012】

第4の発明は、上記第1~3のいずれか1つの発明に従属する発明であって、上記モノマー成分は、多官能性モノマーを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、紫外線ランプとして他の紫外線ランプに比べて放出熱が低いLEDランプを用いるため、粘着剤層の重合中の温度を抑えることができる。そのため、重合体の低分子量化を抑制することができ、粘着剤層の凝集力の低下を防ぐとともに、粘着シートの高温における保持力を高めることができる。

【0014】

さらに、紫外線を間欠的に照射することによって、ラジカル重合反応における生長反応過程を優先的に進行させることができ、重合体を高分子量化させることができる。また、光を必要とする時間だけ光を当てることで、単位光量当たりの重合速度を速めることがで

10

20

30

40

50

き、生産性に優れている。また、比較的高照度の紫外線（ $20\text{ mW/cm}^2$ ）を照射することができるため、高速での重合が可能で生産性に優れている。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態に係る、紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を有する粘着シートの製造方法について説明する。

【0016】

本実施形態に係る紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物は、少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有するモノマー成分および/または上記モノマー成分の部分重合体と、光重合開始剤とを含み、基材に塗布した後に紫外線照射によってモノマー成分を重合させることにより、紫外線硬化型アクリル系粘着剤層になる組成物である。

10

【0017】

本実施形態で用いられる（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、炭素数が1～20程度の直鎖または分岐鎖のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、好ましくは炭素数が2～14程度の直鎖または分岐鎖のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを好適に用いることができる。具体的には例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸エイコシル、などが挙げられる。なお、本明細書において「（メタ）アクリル」とは「アクリルおよび/またはメタクリル」を意味する。

20

【0018】

また、上記直鎖または分岐鎖のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、例えば、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロアルキル、（メタ）アクリル酸イソボルニルなどの脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどを用いるのも好ましい。

30

【0019】

本実施形態に係るモノマー成分は、単一の（メタ）アクリル酸アルキルエステルでも良いし、複数種類の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの混合物でも良い。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとそれ以外の共重合性モノマーとの混合物であっても良い。さらに、これらのモノマーの部分重合体であっても良い。

40

【0020】

なお、本実施形態において、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を構成するモノマー成分の主成分として用いられるため、当該粘着剤層を構成する全モノマー成分に対して60重量%以上（好ましくは80重量%以上）用いられていることが好ましい。

【0021】

本実施形態に係る紫外線硬化型アクリル系粘着剤層は、被着体への接着力を向上させたり当該粘着剤層の凝集力や耐熱性などを高めたりすることを目的として、当該粘着剤層を構成するモノマー成分として、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルに加え、これと共重合可能な極性基含有モノマーを含んでいてもよい。

50

## 【 0 0 2 2 】

上記極性基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物モノマー；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー；スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリン酸基含有モノマー；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルなどのアミノ基含有モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジルなどのグリシジル基含有モノマー；アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアノ基含有モノマー；N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール等の複素環含有ビニル系モノマーなどが挙げられる。なお、これらの共重合性モノマーは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

10

20

## 【 0 0 2 3 】

上記極性基含有モノマーの使用量としては、モノマー成分全量中の30重量%以下、好ましくは3~20重量%とするのがよい。30重量%を超えると、例えば、粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ、接着力が低下するおそれがある。

## 【 0 0 2 4 】

また、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を構成するモノマー成分として、上記成分の他に粘着剤層の凝集力を調整するために、二官能以上の多官能性モノマーが含有されていてもよい。

30

## 【 0 0 2 5 】

上記多官能性モノマーとしては、例えば、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ジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオール(メタ)ジアクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(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、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどが挙げられる。

40

## 【 0 0 2 6 】

上記多官能性モノマーの使用量としては、モノマー成分全量に対して、2重量%以下、好ましくは0.02~1重量%とするのがよい。2重量%を超えると、例えば、粘着剤層の凝集力が高くなりすぎ、接着力が低下するおそれがある。

## 【 0 0 2 7 】

また、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を構成する、上記極性基含有モノマーや多官能性モノマー以外の共重合性モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビ

50

ニルなどのビニルエステル類；ビニルベンゼン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレンなどのオレフィンまたはジエン類；ビニルアルキルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどの（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミドなどのイミド基含有モノマー；2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基含有モノマー；フッ素原子含有（メタ）アクリレート；ケイ素原子含有（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの共重合性モノマーの使用量としては、モノマー成分全量に対して、40重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましい。40重量%を超えると凝集力が高くなりすぎ、特に常温でのタック感が低下することがある。下限については特に限定はないが、例えば、0.1重量%未満であると当該共重合性モノマーの効果が得られにくい。

10

## 【0028】

上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物は、光重合開始剤を含有する。当該光重合開始剤としては、紫外線によりラジカルを発生し、光重合を開始するものであれば特に制限されず、通常用いられる光重合開始剤をいずれも好適に用いることができる。例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 $\alpha$ -ケトール系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤などを用いることができる。

20

## 【0029】

具体的には、ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、アニソールメチルエーテルなどが挙げられる。

## 【0030】

アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。

30

## 【0031】

$\alpha$ -ケトール系光重合開始剤としては例えば、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

## 【0032】

光活性オキシム系光重合開始剤としては例えば、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)-オキシムなどが挙げられる。

## 【0033】

ベンゾイン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインなどが挙げられる。

40

## 【0034】

ベンジル系光重合開始剤としては、例えば、ベンジルなどが含まれる。

## 【0035】

ベンゾフェノン系光重合開始剤には、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが含まれる。

## 【0036】

ケタール系光重合開始剤には、ベンジルジメチルケタールなどが含まれる。

## 【0037】

チオキサントン系光重合開始剤には、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサ

50

トン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどが含まれる。

【0038】

アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤には、例えば、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、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サイドなどが含まれる。

【0039】

上記光重合性開始剤は単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができるが、405nmでの吸光係数が $1 \times 10^2$  [ $\text{mL g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]以上であり302nmでの吸光係数が $1 \times 10^2$  [ $\text{mL g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]以上である光重合開始剤を少なくとも使用することが好ましい。当該光重合開始剤の具体例としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド(商品名: Lucirin TPO BASF社製)、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド(商品名: Lucirin TPO-L BASF社製)等のアシルホスフィンオキサイド類; 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(商品名: イルガキュア369 BASF社製)等のアミノケトン類; ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド(商品名: イルガキュア819 BASF社製)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド(商品名: CGI403 BASF社製)等のビスアシルホスフィンオキサイド類等が挙げられる。

10

20

【0040】

上記光重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、モノマー成分全量に対して0.01~5重量%、好ましくは0.03~3重量%とするのがよい。当該光重合開始剤の使用量が0.01重量%より少ないと、光重合反応が不十分になる場合がある。また、当該光重合開始剤の使用量が5重量%を超えると、生成する重合体の低分子量化が起こり、粘着剤層の凝集力が低下することがある。なお、当該光重合性開始剤は単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0041】

本実施形態において、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中には、モノマー成分および光重合開始剤の他に、用途に応じて、適宜な添加剤が含まれていてもよい。例えば、架橋剤(例えば、ポリイソシアネート系架橋剤、シリコン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤など); 粘着付与剤(例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油性フェノール樹脂などからなる常温で固体、半固体、あるいは液状のもの); 中空ガラスパール等の充填剤; 可塑剤; 老化防止剤; 酸化防止剤などが挙げられる。また、光重合を阻害しない範囲内で顔料や染料等の着色剤が含まれていてもよい。

30

【0042】

本実施形態において、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物は、基材上に塗布等する作業に適した粘度に調整するのが好ましい。光重合性アクリル系粘着剤組成物の粘度の調整は、例えば、増粘性添加剤などの各種ポリマーや多官能性モノマー等の添加や、紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分を部分重合させることにより行う。なお、当該部分重合は、増粘性添加剤などの各種ポリマーや多官能性モノマー等を添加する前に行っても良く、その後に行っても良い。上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物の粘度は添加剤の量等によって変わるため、紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分を部分重合させる場合の重合率は、一意に決めることはできないが、目安としては20%以下が好ましく、15%以下がより好ましい。20%を超えると粘度が高くなりすぎるため、基材へ塗布が難しくなる。

40

【0043】

本実施形態では、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を、粘着シートの基材に塗

50

布する。

【0044】

本実施形態に係る粘着シートの基材には、ポリエステルフィルムなどの合成樹脂フィルムや繊維基材等、公知の粘着シートに用いられている各種基材を使用できる。

【0045】

上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を上記基材上に塗布する方法は、ロールコーター、パーコーター、ダイコーターなど公知適宜な方法を用いることができ、特に制限されない。

【0046】

本実施形態では、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を基材の片面または両面に塗布した後、当該紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に紫外線を照射し、当該紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分を光重合させて紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を形成させることによって粘着シートを製造する。

10

【0047】

本実施形態において、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に照射する紫外線の照度は  $20 \text{ mW} / \text{cm}^2$  以上が好ましく、 $25 \text{ mW} / \text{cm}^2$  以上がより好ましい。当該紫外線の照度が  $20 \text{ mW} / \text{cm}^2$  未満であると、重合反応時間が長くなり、生産性に劣ることがある。なお、当該紫外線の照度は  $200 \text{ mW} / \text{cm}^2$  以下が好ましい。当該紫外線の照度が  $200 \text{ mW} / \text{cm}^2$  を超えると、光重合開始剤が急激に消費されるため、重合体の低分子量化が起こり、特に高温での保持力が低下することがある。

20

【0048】

本実施形態に用いられる紫外線ランプは、LEDランプが好ましい。LEDランプは他の紫外線ランプに比べて放出熱が低いランプであるため、粘着剤層の重合中の温度を抑えることができる。そのため、重合体の低分子量化を防ぐことができ、粘着剤層の凝集力の低下を防ぐとともに粘着シートの高温における保持力を高めることができる。

【0049】

本実施形態では、紫外線を間欠的に照射し、紫外線を照射する明期と紫外線を照射しない暗期とを設ける。なお、本実施形態において、明期は少なくとも2回以上設けられる。

【0050】

一般的に、ポリマーのラジカル重合反応の各過程（開始反応、生長反応、停止反応）の各反応速度は以下の式で表わされる。

30

$$\text{開始反応速度： } R_i = 2 f k_d [I]$$

$$\text{生長反応速度： } R_p = k_p [M \cdot] [M]$$

$$\text{停止反応速度： } R_t = k_t [M \cdot]^2$$

上記式において  $f$  は開始効率、 $k_d$  は分解速度定数、 $[I]$  は光重合開始剤濃度、 $k_p$  は生長速度定数、 $[M \cdot]$  はラジカル濃度、 $[M]$  はモノマー濃度、 $k_t$  は停止反応速度定数である。

【0051】

紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物の重合は、紫外線によって光重合開始剤が開裂するため、紫外線で応答する開始反応（明反応）と紫外線で応答しない生長反応（暗反応）から成る。明反応はラジカル同士の反応であるため、暗反応よりも反応速度が速く、連続光照射状態では暗反応が律速となる。従って、暗反応が完了しないときに照射された紫外線は過剰に光重合開始剤を開裂させてしまい、ラジカルを多く発生させて停止反応を速めるため、重合体の低分子量化を引き起こす。

40

【0052】

一方、紫外線を間欠的に照射すれば、開始剤の過剰な開裂を抑制することができるため、重合体の低分子量化を抑制することができる。また、光を必要とする時間だけ光を当てることで、単位光量当たりの重合速度を速めることができる。

【0053】

本実施形態において、明期において、紫外線を当てる時間が  $1 \times 10^{-3}$  秒以上1秒未

50



満であることが好ましく、 $1 \times 10^{-2}$  秒以上 0.5 秒未満がより好ましい。明期における紫外線を当てる時間が 1 秒以上では連続的に紫外線を照射したときと同様の重合反応となり、重合体を高分子量化することができない場合がある。また、明期における紫外線を当てる時間が  $1 \times 10^{-3}$  秒未満になると、明期 1 回当りにおける開始剤の開裂が少なく、光重合反応が不十分となる場合がある。

**【0054】**

また、本実施形態において、暗期の時間が明期の時間の 0.1 ~ 20 倍であることが好ましく、0.5 ~ 10 倍であることがより好ましい。暗期の時間が明期の時間の 0.1 倍未満であると、暗期中で生長反応が十分に進まず、粘着剤を低分子量化させてしまい好ましくない。暗期の時間が明期の時間の 20 倍を超えると重合体が組成物になるまでの時間が大きくなり、生産性が低下するため好ましくない。

10

**【0055】**

本実施形態において、紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分の最終的な重合率は 90% 以上が好ましく、95% 以上がより好ましく、97% 以上が更に好ましい。当該重合率が 90% 未満の場合、粘着シートの特性低下を引き起こす場合がある。

**【0056】**

明期と暗期のサイクルは複数回設けても良い。明期と暗期のサイクルを複数回繰り返すことにより、光重合開始剤の過剰な開裂を抑えながら粘着剤の重合率を高めることができる。また、明期と暗期のサイクルを複数回設ける場合、各サイクルでの明期の時間および暗期の時間を変更しても良い。

20

**【0057】**

本実施形態においては、複数の紫外線ランプを組み合わせることも可能ではあるが、設備の簡便さおよびメンテナンスの簡便さを考慮し、1 種類のみ紫外線ランプを用いることが好ましい。

**【0058】**

本実施形態において、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に照射する紫外線のピーク波長は 200 ~ 500 nm の範囲内にあることが好ましく、300 ~ 450 nm の範囲内にあることがより好ましい。紫外線のピーク波長が 500 nm を超えると、光重合開始剤が分解せず、重合反応が開始しないことがある。また、紫外線のピーク波長が 200 nm 未満であると、ポリマー鎖が切断され、接着特性が低下することがある。

30

**【0059】**

紫外線放射照度は、EIT社製の測定器、商品名「UV Power Pack」により、測定することができる。

**【0060】**

反応は空気中の酸素に阻害されるため、酸素を遮断するために、アクリル系粘着剤組成物の塗布層上に剥離フィルム等を形成したり、光重合反応を窒素雰囲気下で行ったりすることが好ましい。なお、支持体の面に剥離フィルム等を形成する際に用いられる剥離処理剤（剥離剤）としては、例えば、シリコン系剥離剤や長鎖アルキル系剥離剤などが挙げられる。

40

**【0061】**

また、上記基材として剥離紙を用い、当該剥離紙上に紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を形成させた後、他の基材に当該紫外線硬化型アクリル系粘着剤層を転写することにより粘着シートを製造しても良い。

**【0062】**

本実施形態の製造方法で製造される粘着シートの厚さは特に制限されないが、粘着剤層の厚みが 0.01 ~ 10 mm、特に 0.02 ~ 5 mm となるようにするのが好ましい。上記粘着剤層の厚みが 10 mm を超えると紫外線の透過が困難になり、モノマー成分の重合に時間がかかり、生産性が劣る場合がある。

**【0063】**

なお、他の実施形態においては、生産性をより向上させる観点から、紫外線照射後に乾

50

燥オープンで紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分を揮発させることによって重合率を高めてもよい。特に、厚さ10mm以下の粘着剤層を得ようとする場合は加熱乾燥による残存モノマー除去が容易なため、乾燥オープンの使用は、生産性向上をより向上させる観点から好ましい。

【0064】

乾燥オープンでモノマー成分を揮発させて重合率を高める実施形態において、紫外線照射後の紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分の重合率は85%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。当該重合率が85%未満の場合、残存するモノマー成分が多いため、乾燥オープンによりモノマー成分を揮発させて当該重合率を上げたときに、得られた粘着シートの厚みが変わり、特性低下を引き起こす場合がある。

10

【0065】

また、生産性をより向上させる観点から、紫外線照射後の紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分の重合率が85%以上になるのに要する紫外線のトータル照射光量は100~6000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、500~4000mJ/cm<sup>2</sup>がより好ましい。トータル照射光量が100mJ/cm<sup>2</sup>未満であると、光重合反応が不十分な場合がある。また、トータル照射光量が6000mJ/cm<sup>2</sup>を超えると重合体が組成物になるまでの時間が大きくなり、生産性が低下するため、好ましくない。また、生産性をより向上させる観点から、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物中のモノマー成分の最終的な重合率が85%以上になるのに要する時間は600秒以下が好ましく、480秒以下がより好ましい。

20

【実施例】

【0066】

以下に、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0067】

(アクリル系ポリマーシロップ1の調製)

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)90重量部、アクリル酸10重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名:イルガキュア184、BASF社製)0.05重量部、および光重合開始剤ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド(商品名:イルガキュア819、BASF社製)0.05重量部を4つ口フラスコに投入した。そして、混合物を窒素雰囲気下で紫外線に曝露して部分的に光重合させることによって、重合率12%の部分重合物(アクリル系ポリマーシロップ1)を得た。

30

【0068】

(アクリル系ポリマーシロップ2の調製)

アクリル系ポリマーシロップ1の光重合開始剤を、「イルガキュア184」0.05重量部、および2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名:イルガキュア651、BASF社製)0.05重量部とし、アクリル系ポリマーシロップ1と同様にして光重合させることによって、重合率8%の部分重合物(アクリル系ポリマーシロップ2)を得た。

40

【0069】

(アクリル系ポリマーシロップ3の調製)

アクリル系ポリマーシロップ1の光重合開始剤を、「イルガキュア651」0.1重量部とし、アクリル系ポリマーシロップ1と同様にして光重合させることによって、重合率8%の部分重合物(アクリル系ポリマーシロップ3)を得た。

【0070】

(アクリル系ポリマーシロップ4の調製)

アクリル系ポリマーシロップ1の光重合開始剤を、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン(商品名:イルガキュア907、BASF社製)0.1重量部とし、アクリル系ポリマーシロップ1と同様にして光重合させ

50

ることによって、重合率 8 % の部分重合物（アクリル系ポリマーシロップ 4）を得た。

【 0 0 7 1 】

（実施例 1）

（紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物の調製）

上述したアクリル系ポリマーシロップ 1 の 1 0 0 重量部に、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート 0. 0 4 重量部を添加した後、これらを均一に混合して紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を調製した。

【 0 0 7 2 】

（粘着シートの作製）

片面をシリコンで剥離処理した厚さ 3 8  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルム（商品名：MRF、三菱化学ポリエステル株式会社製）の剥離処理面に、上述の紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物を、最終的な厚みが 6 0  $\mu\text{m}$  になるようにアプリケーションで塗布して塗布層を形成した。次いで、塗布された紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物の表面に、片面をシリコンで剥離処理した厚さ 3 8  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルム（商品名：MRN、三菱化学ポリエステル株式会社製）を、当該フィルムの剥離処理面が塗布層側になるようにして被覆した。これにより、紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物の塗布層を酸素から遮断した。このようにして得られた粘着シートに、ピーク波長が 3 6 5 nm にある LED ランプ（HOYA CANDEO OPTRONICS 株式会社製）により、波長 3 2 0 ~ 3 9 0 nm の照度が 7 5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線を間欠的に照射した。この時、紫外線を照射している明期の時間は 0. 2 秒間であり、紫外線を照射していない暗期の時間は 0. 5 秒間であり、この明期 暗期のサイクルをトータル照射光量が 1 5 0 0  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  になるまで繰り返すことで、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 9 5 % の重合体を得た。その後、1 3 0 雰囲気下にて 9 0 秒間乾燥し、重合率 9 9 % の粘着シートを得た。

10

20

【 0 0 7 3 】

（実施例 2）

明期の時間は 0. 2 秒間であり、暗期の時間は 0. 2 秒間であった。この明期 暗期サイクルをトータル照射光量が 1 5 0 0  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  になるまで繰り返すことで、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 9 1 % の重合体を得た。その後、1 3 0 雰囲気下にて 9 0 秒間乾燥し、重合率 9 9 % の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

30

【 0 0 7 4 】

（実施例 3）

明期の時間は 0. 0 5 秒間であり、暗期の時間は 0. 5 秒間であった。この明期 暗期サイクルをトータル照射光量が 1 5 0 0  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  になるまで繰り返すことで、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 9 8 % の重合体を得た。その後、1 3 0 雰囲気下にて 9 0 秒間乾燥し、重合率 9 9 % の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

【 0 0 7 5 】

（実施例 4）

明期の時間は 0. 0 5 秒間であり、暗期の時間は 0. 2 秒間であった。この明期 暗期サイクルをトータル照射光量が 1 5 0 0  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  になるまで繰り返すことで、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 9 7 % の重合体を得た。その後、1 3 0 雰囲気下にて 9 0 秒間乾燥し、重合率 9 9 % の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

40

【 0 0 7 6 】

（比較例 1）

アクリル系ポリマーシロップ 1 をアクリル系ポリマーシロップ 2 に変更し、紫外線ランプをメタルハライドランプ（ハリソン東芝ライティング株式会社製）とし、明期の時間は 8 秒間であり、暗期の時間は 1 0 秒間であった。この明期 暗期のサイクルをトータル照

50

射光量が  $6000 \text{ mJ/cm}^2$  になるまで繰り返すことで、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 99% の重合体を得た。その後、130 雰囲気下にて 90 秒間乾燥し、重合率 99% の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

【0077】

(比較例 2)

アクリル系ポリマーシロップ 1 をアクリル系ポリマーシロップ 3 に変更し、紫外線ランプを無電極ランプ(商品名: Mバルブ、フュージョンUVシステムズ・ジャパン株式会社製)とし、明期の時間は 4 秒間であり、暗期の時間は 10 秒間であった。この明期 暗期のサイクルをトータル照射光量が  $6000 \text{ mJ/cm}^2$  になるまで繰り返すことで、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 98% の重合体を得た。その後、130 雰囲気下にて 90 秒間乾燥し、重合率 99% の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

10

【0078】

(比較例 3)

アクリル系ポリマーシロップ 1 をアクリル系ポリマーシロップ 4 に変更し、紫外線ランプをメタルハライドランプ(ハリソン東芝ライティング株式会社製)とし、明期の時間は 6 秒間であり、暗期の時間は 15 秒間であった。この明期 暗期のサイクルをトータル照射光量が  $9000 \text{ mJ/cm}^2$  になるまで繰り返すことで、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 92% の重合体を得た。その後、130 雰囲気下にて 90 秒間乾燥し、重合率 99% の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

20

【0079】

(比較例 4)

アクリル系ポリマーシロップ 1 をアクリル系ポリマーシロップ 2 に変更し、紫外線ランプをピーク波長が 365 nm にある LED ランプ(HOYA CANDEO OPTRONICS 株式会社製)とし、照度が  $75 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を連続してトータル照射光量が  $9000 \text{ mJ/cm}^2$  になるまで照射し、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 98% の重合体を得た。その後、130 雰囲気下にて 90 秒間乾燥し、重合率 99% の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

30

【0080】

(比較例 5)

アクリル系ポリマーシロップ 1 をアクリル系ポリマーシロップ 2 に変更し、紫外線ランプをピーク波長が 385 nm にある LED ランプ(HOYA CANDEO OPTRONICS 株式会社製)とし、照度が  $14 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を連続してトータル照射光量が  $2500 \text{ mJ/cm}^2$  になるまで照射し、上記紫外線硬化型アクリル系粘着剤組成物に含まれるモノマー成分を光重合させ、重合率 85% の重合体を得た。その後、130 雰囲気下にて 90 秒間乾燥し、重合率 99% の粘着シートを得たこと以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを作製した。

40

【0081】

粘着シートの評価は以下の方法で行った。

【0082】

(重合率)

重合率を測定しようとする試料の重量 ( $X_1 \text{ g}$ ) を秤り、130 で 2 時間乾燥させた後に再び試料の重量 ( $X_2 \text{ g}$ ) を秤り、この  $X_1 \text{ g}$ 、 $X_2 \text{ g}$  の重量から、「重合率 = ( $X_2 / X_1$ )  $\times 100$  (%)」として計算した。重合率が 90% 以上である場合を良好( ) とし、90% 未満である場合を不良(x) とした。

【0083】

(耐熱保持力)

50

粘着シートの一方向の剥離ライナー（ポリエステルフィルム）を剥がし、粘着シートを厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムに貼りあわせ、幅10mmにカットして試料テープを作製した。上記試料テープの他方の粘着面から剥離ライナーを剥がし、被着体としてのベークライト板に2kgローラーを1往復させて、幅10mm、長さ29mmの接着面積にて上記試料テープを貼り付けた。これを80 $^{\circ}$ Cの環境下に30分間放置した後、ベークライト板を垂下し、試料片の自由端に500gの荷重を付与した。当該荷重が付与された状態で80 $^{\circ}$ Cの環境下に2時間放置し、2時間未満で試料片が落下した場合には当該落下までの時間を測定し、2時間後にも試料テープが落下せず被着体に貼り付いていた場合には最初の貼り付け位置からの試料テープのズレ距離（mm）を測定した。この時、試料テープのズレ距離が10mm以内である場合を良好（○）とし、試料テープのズレ距離が10mm以上および、試料テープが落下した場合を不良（×）とした。

10

## 【0084】

上記評価の結果を表1に示す。実施例1～4は比較例1～5と同一光量の紫外線を当てているにも関わらず、紫外線照射後の重合率が90%以上であり、単位光量当たりの重合率が高く生産性に優れており、かつ、高温における保持力が良好であることが確認できた。

## 【0085】

【表 1】

	紫外線ランプの種類	照度 (mW/cm <sup>2</sup> )	明期 (秒)	暗期 (秒)	トータル照射光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	紫外線照射後の 重合率(%)	耐熱保持力ず れ距離(mm)
実施例1	LED	75	0.2	0.5	1500	95(O)	5.4(O)
実施例2	LED	75	0.2	0.2	1500	91(O)	6.0(O)
実施例3	LED	75	0.05	0.5	1500	99(O)	0.9(O)
実施例4	LED	75	0.05	0.2	1500	97(O)	2.1(O)
比較例1	メタルハライド	75	8	10	6000	99(O)	101分落下(x)
比較例2	Mバルブ	75	4	10	6000	98(O)	38分落下(x)
比較例3	メタルハライド	75	6	15	9000	92(O)	52分落下(x)
比較例4	LED	75	120	0	9000	98(O)	86分落下(x)
比較例5	LED	14	180	0	2500	85(x)	41分落下(x)

10

20

30