

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4146749号
(P4146749)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008.9.10)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int. Cl. F 1
CO8F 293/00 (2006.01) CO8F 293/00
CO9J 153/00 (2006.01) CO9J 153/00

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-92595 (P2003-92595)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成15年3月28日(2003.3.28)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2004-300202 (P2004-300202A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成16年10月28日(2004.10.28)	(74) 代理人	100073461
審査請求日	平成17年11月8日(2005.11.8)		弁理士 松本 武彦
		(72) 発明者	小林 信弘
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		審査官	守安 智

最終頁に続く

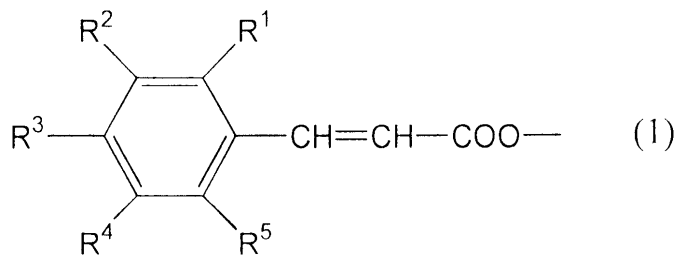
(54) 【発明の名称】 ブロック重合体およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス転移点が80以上である重合体部分を形成する重合性単量体成分と、ガラス転移点が0未満である重合体部分を形成する重合性単量体成分とを、多段階でラジカル重合させるにあたり、前記ラジカル重合を多価メルカプタンの存在下で開始することにより得られるブロック重合体であって、下記一般式(1)で示されるケイ皮酸基を有する、ことを特徴とするブロック重合体。

【化1】



(式(1)中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表す。)

【請求項2】

請求項1に記載のブロック重合体に紫外線照射を行ったものを必須成分とする、ホット

メルト粘着剤組成物。

【請求項3】

請求項1に記載のブロック重合体に紫外線照射を行って架橋させる、ことを特徴とする重合体の架橋方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばホットメルト粘着剤等の用途に有用なブロック重合体、およびこれを用いたホットメルト粘着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホットメルト粘着剤組成物は、溶剤型粘着剤やエマルジョン型粘着剤と比較して、作業環境、大気汚染、火災の危険性、乾燥工程の不要、省エネルギー等の点で優れていることから汎用されている。しかしながら、ホットメルト粘着剤は、その性格上、耐熱性が比較的 low 使用可能な温度範囲に制約がある。そのため、その耐熱性を向上させるために様々な提案がなされている。

例えば、従来より、アクリル系重合体にアクリル系モノマーやオリゴマーを添加した活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物が提案されている。しかし、この組成物は、アクリルモノマー使用に由来する臭気発生や皮膚かぶれの問題があり、しかも空気中での硬化が遅いという欠点があった。

【0003】

耐熱性の改善を目指した粘着剤としては、リン酸エステルモノマー、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アミノ基含有モノマーを共重合させたアクリル系重合体に不飽和二重結合を導入した紫外線硬化型粘着剤も提案されている（特許文献1、特許文献2および特許文献3参照）。しかし、このような紫外線硬化型粘着剤においては、不飽和二重結合が熱重合しやすく、粘着剤中の揮発成分の除去工程や粘着剤の塗工工程などの高温処理時における熱安定性が悪いといった欠点があった。

耐熱性の改善を目指した粘着剤としては、さらに、不飽和二重結合を含まない光カチオン型粘着剤が提案されている（特許文献4参照）。しかし、このような粘着剤では、アクリル系重合体と光重合触媒であるオニウム塩との相溶性が悪いため、塗膜の透明性に欠けたり、オニウム塩の光分解物が異臭を発するといった欠点があった。

【0004】

このように、これまでに耐熱性を向上させるべく提案されてきた硬化型のホットメルト粘着剤組成物は前述した種々の問題を有しており、特に工業的な製造・使用においては適用し難いものであった。

【0005】

【特許文献1】

特開昭57-10668号公報

【0006】

【特許文献2】

特開昭57-14670号公報

【0007】

【特許文献3】

特開昭57-14672号公報

【0008】

【特許文献4】

特開平8-60127号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、紫外線照射によって優れた耐熱性を発現しうるとともに、良好な粘着

10

20

30

40

50

性をも発揮する、新規なブロック重合体と、これを用いたホットメルト粘着剤組成物とを提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、2種以上の重合性単量体成分を多段階でラジカル重合させるにあたり、前記ラジカル重合を多価メルカプタンの存在下で開始することにより得られる、ガラス転移点が異なる2種以上の重合体部分を有するブロック重合体（いわゆる星型ブロックポリマー）において、特定範囲のガラス転移点をもつ2種の重合体部分を有するようにするとともに、特定のケイ皮酸基を存在させるようにすると、紫外線照射によって優れた耐熱性を発現しうるとともに、良好な粘着性をも発揮することを見出し、本発明を完成した。

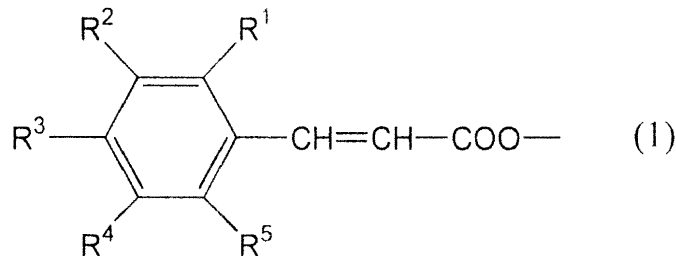
10

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明にかかるブロック重合体は、ガラス転移点が80以上である重合体部分を形成する重合性単量体成分と、ガラス転移点が0未満である重合体部分を形成する重合性単量体成分とを、多段階でラジカル重合させるにあたり、前記ラジカル重合を多価メルカプタンの存在下で開始することにより得られるブロック重合体であって、下記一般式(1)で示されるケイ皮酸基を有する、ことを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

【化2】



20

【 0 0 1 3 】

(式(1)中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表す。)

30

本発明にかかるホットメルト粘着剤組成物は、前記本発明のブロック重合体に紫外線照射を行ったものを必須成分とする。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本発明のブロック重合体は、ガラス転移点が80以上である重合体部分を形成する重合性単量体成分と、ガラス転移点が0未満である重合体部分を形成する重合性単量体成分とを、多段階でラジカル重合させるにあたり、前記ラジカル重合を多価メルカプタンの存在下で開始することにより得られるブロック重合体である。すなわち、本発明のブロック重合体は、ガラス転移点が80以上である重合体部分（以下「高Tg部分」と称する）と、ガラス転移点が0未満である重合体部分（以下「低Tg部分」と称する）とを有し、これら重合体部分が多価メルカプタンの硫黄残基を中心にして放射状に延びているブロック重合体である。このように高Tg部分と低Tg部分とを有することにより、本発明のブロック重合体は、高い耐熱凝集力を発揮すると同時に、良好な粘着性を示すこととなる。これは、本発明のブロック重合体において、高Tg部分が不連続相を形成し、低Tg部分が連続相を形成するといったミクロ相分離構造をとり、高Tg部分が疑似架橋構造をとることで高い凝集力を発揮するとともに、低Tg部分が良好な粘着性を発現するから、と考えられる。なお、本発明においては、3個以上の重合体部分が多価メルカプタンの硫黄残基を中心にして3方向以上に延びている形態がよい。

40

【 0 0 1 5 】

50

本発明のブロック重合体においては、前記高T_g部分のガラス転移点は90以上であるのが好ましく、前記低T_g部分のガラス転移点は-20未満であるのが好ましい。

なお、本発明において、重合体部分のガラス転移点とは、下記式で表わされるF_{ox}の式を用いて計算された値のことである。

$$F_{ox} \text{の式} ; 1 / (T_g + 273) = [W_i / (T_{g_i} + 273)]$$

T_g() : ガラス転移点

W_i : 各モノマー(i)の重量分率

T_{g_i} : 各モノマー(i)の単独重合体のガラス転移点

したがって、前記高T_g部分および前記低T_g部分を形成する各重合性単量体成分は、各成分を構成するモノマーから計算されるガラス転移点がそれぞれ所定の範囲となるように、モノマーの種類やモノマー組成比を適宜設定して選択すればよい。

【0016】

前記高T_g部分および前記低T_g部分を形成する重合性単量体成分を構成するモノマーとしては、ラジカル重合が可能なものであれば、特に制限されないが、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレ-ト系単量体(例えば、炭素原子数1~30のアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等)、スチレン系単量体(例えば、-メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレン等)、マレイミド系単量体(例えば、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等)、ビニルエーテル系単量体(例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等)、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル、フマル酸のジアルキルエステル、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル、マレイン酸のジアルキルエステル、イタコン酸、イタコン酸のモノアルキルエステル、イタコン酸のジアルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルケトン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等が挙げられる。各重合性単量体成分におけるこれらモノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0017】

本発明のブロック重合体を得る際に用いられる前記多価メルカプタンとしては、例えば、トリメチロールプロパントリスチオグリコレ-ト、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)等のトリオール(トリメチロールプロパンなど)とカルボキシル基含有メルカプタン類とのトリエステル;ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等の水酸基を4個有する化合物(ペンタエリスリトールなど)とカルボキシル基含有メルカプタン類とのポリエステル;ジペンタエリスリトールヘキサキスチオグリコレ-ト、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)等の水酸基を6個有する化合物(ジペンタエリスリトールなど)とカルボキシル基含有メルカプタン類とのポリエステル化合物;その他水酸基を3個以上有する化合物とカルボキシル基含有メルカプタン類とのポリエステル化合物;等が挙げられる。なお、前記カルボキシル基含有メルカプタン類としては、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸など、1個のメルカプト基と1個のカルボキシル基を有する化合物が挙げられる。前記多価メルカプタンは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0018】

本発明において、2種以上の重合性単量体成分を多段階でラジカル重合させ、前記ラジカル重合を多価メルカプタンの存在下で開始する方法としては、具体的には、例えば、1)前記多価メルカプタン存在下に、第1段階として、第1の重合性単量体成分のラジカル重合を行い、重合率が50%以上、好ましくは60%以上になってから、そこに第2段階として、第2の重合性単量体成分を滴下重合する方法(特開平7-179538)、2)前記1)の方法における第1段階の重合が所定の重合率になった時点で重合を停止させ、そ

10

20

30

40

50

の溶液を一旦取り出した後、第2の重合性単量体成分と該溶液とを一括混合するか、または別々に滴下して重合する方法（特開平11-323363）などが挙げられる。3種以上の重合性単量体成分を用い、第2段階の重合後さらにラジカル重合工程を行えば、3種以上の重合体ブロック構造を持つブロック重合体を得ることができる。第1段階で重合させる第1の重合性単量体成分は前記高Tg部分と前記低Tg部分のいずれを形成するものであってもよいが、前記高Tg部分を形成する重合性単量体成分を先に重合させる方が好ましい。

【0019】

前記ラジカル重合の形態としては、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などで行うことができる。なお、前記ラジカル重合において溶剤を用いる場合には、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；シクロヘキサン等の脂環族炭化水素類；ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；等の溶剤を用いればよく、この場合、溶剤の使用量は、全反応混合物中5～90重量%とするのがよい。

10

前記ラジカル重合における重合温度は、30～200とするのが好ましく、より好ましくは50～150とするのがよい。

【0020】

前記ラジカル重合においては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイルなどの過氧化物系重合開始剤；等の通常用いられるラジカル重合開始剤を用いることもできる。但し、この場合、これらラジカル重合開始剤の使用量は、前記多価メルカプタンに対して重量比で1/3以下とすることが好ましく、1/5以下とすることがより好ましい。多価メルカプタン以外のラジカル重合開始剤の使用量が多すぎると、多価メルカプタンから延びた重合体部分以外に、前記ラジカル重合開始剤から延びた重合体部分が多量に生成し、ブロック重合体の生成効率が低下したり、得られたブロック重合体の物性が低下したりする恐れがある。

20

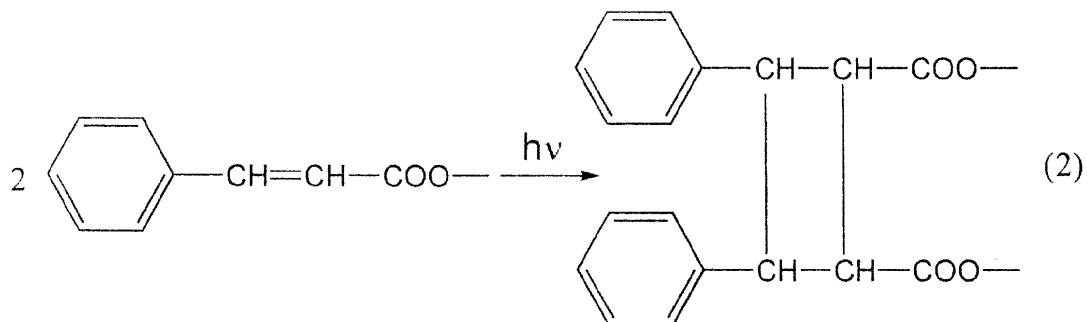
【0021】

本発明のブロック重合体は、前記一般式(1)で示されるケイ皮酸基を有するものであることが重要である。これによって、紫外線照射により、高い耐熱凝集力を発揮し、極めて優れた耐熱性を発現しうるものとなる。これは、紫外線照射により、ケイ皮酸基が下記式(2)に示すように二量化を起こし、架橋が形成されるからであると考えられる。

30

【0022】

【化3】



40

【0023】

本発明において、前記ブロック重合体に前記ケイ皮酸基を導入する方法としては、特に制限はないが、例えば、前記ラジカル重合の際に、カルボキシル基、水酸基、酸クロライド基、酸無水物基などの官能基をもった重合性単量体を共重合しておき、得られた重合体に、これらの官能基と反応する官能基をもったケイ皮酸化合物を反応させるようにすればよ

50

い。具体的には、例えば、以下の1)～5)の手法が挙げられる。

1) ブロック重合体を重合する際に、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基を有する重合性モノマーを共重合させておき、ケイ皮酸またはケイ皮酸エステルを反応させる。

【0024】

2) ブロック重合体を重合する際に、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基を有する重合性モノマーを共重合させておき、ケイ皮酸クロライドを反応させる。

3) ブロック重合体を重合する際に、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基を有する重合性モノマーを共重合させておき、ケイ皮酸を反応させる。

4) ブロック重合体を重合する際に、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基を有する重合性モノマーを共重合させておき、ケイ皮酸-2-ヒドロキシエチルなどの水酸基を有するケイ皮酸化合物を反応させる。

10

【0025】

5) ブロック重合体を重合する際に、無水マレイン酸などの酸無水物基を有する重合性モノマーを共重合させておき、ケイ皮酸-2-ヒドロキシエチルなどの水酸基を有するケイ皮酸化合物を反応させる。

本発明のブロック重合体の重量平均分子量は、特に制限されないが、20,000～1,000,000、好ましくは50,000～500,000であるのがよい。重量平均分子量が前記範囲を下回ると、耐熱性が不足するおそれがあり、上回ると、粘度が高くなり、ホットメルト粘着剤組成物としたときに作業性が低下するおそれがある。

20

【0026】

本発明のブロック重合体の溶融粘度は、特に制限されないが、1,000～500,000 mPa·s、好ましくは2,000～200,000 mPa·sであるのがよい。

本発明のホットメルト粘着剤組成物は、前記本発明のブロック重合体を必須成分とする。これにより、本発明のホットメルト粘着剤組成物は、優れた耐熱性と良好な粘着性とを兼ね備えたものとなる。

本発明のホットメルト粘着剤組成物における前記本発明のブロック重合体の占める割合は、特に制限されないが、30～100重量%とするのが好ましい。

【0027】

本発明のホットメルト粘着剤組成物は、紫外線架橋時の感光波長域を広げる目的で、例えば、5-ニトロアセナフテン、ミヒラーズケトン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、1,2-ベンズアントラキノン等の光増感剤を含有させることが好ましい。これら光増感剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。光増感剤を含有させる場合、その含有量は、前記本発明のブロック重合体100重量部に対して1～10重量部とすることが好ましい。

30

本発明のホットメルト粘着剤組成物は、その特性を損なわない範囲で、例えば、粘着付与樹脂、可塑剤、酸化防止剤等の添加剤を含有するものであってもよい。粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロン-インデン樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル、アジピン酸エステル等が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、アクリレート基を持ったフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤等が挙げられる。これら添加剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

40

【0028】

本発明のブロック重合体およびホットメルト粘着剤組成物は、紫外線の照射により架橋しうるものであるが、その際、紫外線照射に用いる光源としては、特に制限はなく、例えば、メタルハライドランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯等を用いることができる。

【0029】

【実施例】

50

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。以下、特に断りのない限り、「%」は「重量%」、「部」は「重量部」を示すものとする。

なお、得られた重合体の分析は、下記のようにして行った。

<重量平均分子量(Mw)> ゲルパ-ミエ-シオンクロマトグラフィ-(GPC)によりポリスチレン換算値で求めた。

<熔融粘度> フローテスター(島津製作所製)を用い、180、ダイ直径0.5mm、ダイ長さ1mm、荷重10kgの条件にて測定した。

【0030】

(実施例1-1)

攪拌装置、窒素導入管、滴下ロート、温度計、冷却管を備えた1リットルの4つ口フラスコに、第1重合性単量体成分としてメチルメタクリレート100gと、溶剤として酢酸エチル80gとを加え、窒素雰囲気下で85まで昇温した。内温が85に達した後、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート2gと、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gと、溶剤として酢酸エチル10gとを投入して、第1段階の重合を開始した。重合開始から60分後に、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート2gと、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gと、溶剤として酢酸エチル10gとを加えた。次いで、重合開始から120分後に、第2重合性単量体成分としてアクリル酸ブチル285gおよびアクリル酸2-ヒドロキシエチル15gと、溶剤として酢酸エチル325gとを90分間かけて滴下し、第2段階の重合を開始した。滴下終了後、還流状態を維持し、この間、滴下終了から60分後、90分後、120分後にそれぞれ、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.2gと、溶剤として酢酸エチル5gとを投入した。その後、さらに還流下で2時間反応を行った後、重合を終了させ、第2重合体部分に水酸基を有するブロック重合体の重合体溶液を得た。

【0031】

次に、前記重合体溶液に、ケイ皮酸クロライド21.5g、ピリジン11.3gを加え、2時間還流下で攪拌を行った。得られた溶液をガスクロにより分析したところ、加えたケイ皮酸クロライドのうち、57.8%が重合体中の水酸基と反応し、残りの42.2%が失活してケイ皮酸となっていることが判った。この溶液100gを2kgのメタノール中に投入して再沈させ、44.4gのケイ皮酸基を有するブロック重合体(A-1)を得た。得られたブロック重合体(A-1)の重量平均分子量(Mw)は173,000であり、熔融粘度は28,500mPa·sであった。なお、得られたブロック重合体(A-1)は、前記第1重合性単量体成分にて形成された第1重合体部分(計算上のガラス転移点は105)と、前記第2重合性単量体成分にて形成された第2重合体部分(計算上のガラス転移点は-52)とを有し、かつ、第2重合体部分にケイ皮酸基を有するものであった。

【0032】

(実施例1-2)

攪拌装置、窒素導入管、滴下ロート、温度計、冷却管を備えた1リットルの4つ口フラスコに、第1重合性単量体成分としてメチルメタクリレート90gおよびグリシジルメタクリレート10gと、溶剤として酢酸エチル80gとを加え、窒素雰囲気下で85まで昇温した。内温が85に達した後、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート1.6gと、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gと、溶剤として酢酸エチル10gとを投入して、第1段階の重合を開始した。重合開始から60分後に、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート1.6gと、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gと、溶剤として酢酸エチル10gとを加えた。次いで、重合開始から120分後に、第2重合性単量体成分としてアクリル酸ブチル300gと、溶剤として酢酸エチル285gとを90分間かけて滴下し、第2段階の重合を開始した。滴下終了後、還流状態を維持し

10

20

30

40

50

、この間、滴下終了から60分後、90分後、120分後、150分後にそれぞれ、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.2gと、溶剤として酢酸エチル5gとを投入した。その後、さらに還流下で2時間反応を行った後、重合を終了させ、第1重合体部分にエポキシ基を有するブロック重合体の重合体溶液を得た。

【0033】

次に、前記重合体溶液に、ケイ皮酸10.4g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド1.9gを加え、10時間還流下で攪拌を行った。得られた溶液をガスクロにより分析したところ、加えたケイ皮酸のうち、64.2%が重合体中のエポキシ基と反応し、残りの35.8%が未反応であることが判った。この溶液100gを2kgのメタノール中に投入して再沈させ、47.8gのケイ皮酸基を有するブロック重合体(A-2)を得た。得られたブロック重合体(A-2)の重量平均分子量(Mw)は186,000であり、溶解粘度は31,600mPa・sであった。なお、得られたブロック重合体(A-2)は、前記第1重合性単量体成分にて形成された第1重合体部分(計算上のガラス転移点は98)と、前記第2重合性単量体成分にて形成された第2重合体部分(計算上のガラス転移点は-54)とを有し、かつ、第1重合体部分にケイ皮酸基を有するものであった。

10

【0034】

(実施例1-3)

攪拌装置、窒素導入管、滴下口-ト、温度計、冷却管を備えた1リットルの4つ口フラスコに、第1重合性単量体成分としてメチルメタクリレート100gと、溶剤として酢酸エチル80gとを加え、窒素雰囲気下で85℃まで昇温した。内温が85℃に達した後、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート1.6gと、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gと、溶剤として酢酸エチル10gとを投入して、第1段階の重合を開始した。重合開始から60分後に、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート1.6gと、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gと、溶剤として酢酸エチル10gとを加えた。次いで、重合開始から120分後に、第2重合性単量体成分としてアクリル酸ブチル285gおよびグリシジルメタクリレート15gと、溶剤として酢酸エチル285gとを90分間かけて滴下し、第2段階の重合を開始した。滴下終了後、還流状態を維持し、この間、滴下終了から60分後、90分後、120分後、150分後にそれぞれ、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.2gと、溶剤として酢酸エチル5gとを投入した。その後、さらに還流下で2時間反応を行った後、重合を終了させ、第2重合体部分にエポキシ基を有するブロック重合体の重合体溶液を得た。

20

30

【0035】

次に、前記重合体溶液に、ケイ皮酸15.6g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド2.9gを加え、10時間還流下で攪拌を行った。得られた溶液をガスクロにより分析したところ、加えたケイ皮酸のうち、54.8%が重合体中のエポキシ基と反応し、残りの45.2%が未反応であることが判った。この溶液100gを2kgのメタノール中に投入して再沈させ、50.1gのケイ皮酸基を有するブロック重合体(A-3)を得た。得られたブロック重合体(A-3)の重量平均分子量(Mw)は179,000であり、溶解粘度は27,900mPa・sであった。なお、得られたブロック重合体(A-3)は、前記第1重合性単量体成分にて形成された第1重合体部分(計算上のガラス転移点は105)と、前記第2重合性単量体成分にて形成された第2重合体部分(計算上のガラス転移点は-51)とを有し、かつ、第2重合体部分にケイ皮酸基を有するものであった。

40

【0036】

(比較例1-1)

攪拌装置、窒素導入管、滴下口-ト、温度計、冷却管を備えた1リットルの4つ口フラスコに、第1重合性単量体成分としてメチルメタクリレート100gと、溶剤として酢酸エチル80gとを加え、窒素雰囲気下で85℃まで昇温した。内温が85℃に達した後、多

50

価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート 2 g と、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.4 g と、溶剤として酢酸エチル 10 g とを投入して、第 1 段階の重合を開始した。重合開始から 60 分後に、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート 2 g と、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.4 g と、溶剤として酢酸エチル 10 g とを加えた。次いで、重合開始から 120 分後に、第 2 重合性単量体成分としてアクリル酸ブチル 285 g およびアクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 15 g と、溶剤として酢酸エチル 325 g とを 90 分間かけて滴下し、第 2 段階の重合を開始した。滴下終了後、還流状態を維持し、この間、滴下終了から 60 分後、90 分後、120 分後、150 分後にそれぞれ、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.2 g と、溶剤として酢酸エチル 5 g とを投入した。その後、さらに還流下で 2 時間反応を行った後、重合を終了させ、ブロック重合体 (B - 1) を得た。得られたブロック重合体 (B - 1) の重量平均分子量 (Mw) は 179,000 であり、溶融粘度は 29,000 mPa・s であった。なお、得られたブロック重合体 (B - 1) は、前記第 1 重合性単量体成分にて形成された第 1 重合体部分 (計算上のガラス転移点は 105) と、前記第 2 重合性単量体成分にて形成された第 2 重合体部分 (計算上のガラス転移点は -52) とを有し、かつ、第 2 重合体部分に水酸基を有するだけで、けい皮酸基を有さないものであった。

【0037】

(比較例 1 - 2)

攪拌装置、窒素導入管、滴下口 - ト、温度計、冷却管を備えた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、重合性単量体成分としてアクリル酸ブチル 114 g およびグリシジルメタクリレート 6 g と、溶剤として酢酸エチル 160 g とを加え、窒素雰囲気下で 85 まで昇温した。内温が 85 に達した後、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート 1.2 g と、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.8 g と、溶剤として酢酸エチル 20 g とを投入して、重合を開始した。重合開始から 10 分後に、追加の重合性単量体成分としてアクリル酸ブチル 266 g およびグリシジルメタクリレート 14 g と、溶剤として酢酸エチル 222 g とを 120 分間かけて滴下した。滴下終了後、還流状態を維持し、この間、滴下終了から 60 分後、90 分後、120 分後、150 分後にそれぞれ、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.2 g と、溶剤として酢酸エチル 5 g とを投入した。その後、さらに還流下で 2 時間反応を行った後、重合を終了させ、エポキシ基を有する重合体の重合体溶液を得た。

【0038】

次に、前記重合体溶液に、ケイ皮酸 20.8 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 3.9 g を加え、10 時間還流下で攪拌を行った。得られた溶液をガスクロにより分析したところ、加えたケイ皮酸のうち、45.2% が重合体中のエポキシ基と反応し、残りの 54.8% が未反応であることが判った。この溶液 100 g を 2 kg のメタノール中に投入して再沈させ、46.1 g のケイ皮酸基を有する重合体 (B - 2) を得た。得られた重合体 (B - 2) の重量平均分子量 (Mw) は 193,000 であり、溶融粘度は 10,500 mPa・s であった。なお、得られた重合体 (B - 2) は、1 種のみのものであり、かつ、ケイ皮酸基を有するものであった。

【0039】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 7、および比較例 2 - 1 ~ 2 - 4)

表 1 に示す重合体 10 g を酢酸エチル 15 g に溶解させ、粘着剤組成物を得た。なお、実施例 2 - 2、2 - 4、2 - 5、2 - 7、および比較例 2 - 3、2 - 4 については、重合体とともに、前記重合体 100 部に対して 5 部の表 1 に示す光増感剤をも酢酸エチルに溶解させた。

得られた粘着剤組成物を PET フィルム上に乾燥後の糊厚が 25 ミクロンとなるように塗工し、粘着フィルム試料を作製した。この試料に、積算光量が 500 mJ / cm² となるように (積算光量計 (「UIT - 150 - UVD - C365」ウシオ電機社製) 使用、感

10

20

30

40

50

知範囲 310 ~ 390 nm)、80 W/cm のメタルハライドランプを用いて空气中で紫外線を照射して、架橋を施した。そして、紫外線未照射時の試料と紫外線照射後の試料について、下記の方法でホットメルト粘着剤としたときの粘着物性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0040】

<粘着力>

280 番のサンドペーパーで研磨されたステンレススチール (SUS304) 板に 25 mm 幅で試料を貼り付け、JIS Z0237 に準じて 180 度剥離強度 (g/25 mm) を測定した。

<保持力>

280 番のサンドペーパーで研磨されたステンレススチール (SUS304) 板に 25 mm × 25 mm の接着面積で試料を貼り付け、80 にて 1 kg の荷重をかけたときの落下時間 (分) を測定した。

【0041】

【表 1】

	重 合 体	光増感剤	紫外線未照射時		紫外線照射後	
			粘着力 (g/25mm)	保持力 (分)	粘着力 (g/25mm)	保持力 (分)
実施例 2-1	A-1	-	710	1	590	10
実施例 2-2	A-1	ミヒラズケトン	610	1	300	>1440
実施例 2-3	A-2	-	670	9	440	36
実施例 2-4	A-2	ミヒラズケトン	640	7	260	>1440
実施例 2-5	A-2	1,2-ベンズアントラキノン	380	6	450	43
実施例 2-6	A-3	-	900	5	750	10
実施例 2-7	A-3	ミヒラズケトン	800	5	590	101
比較例 2-1	B-1	-	750	1	730	1
比較例 2-2	B-2	-	1210	0	1200	0
比較例 2-3	B-2	ミヒラズケトン	1010	0	990	1
比較例 2-4	B-2	1,2-ベンズアントラキノン	850	0	890	0

【0042】

表 1 から、本発明のブロック重合体を用いた粘着剤組成物は、紫外線を照射することにより耐熱保持力が向上する。さらに、光増感剤を配合した場合にはその向上度合いが顕著である。一方、比較例 2-1 のケイ皮酸基を有しないブロック重合体を用いた粘着剤組成物は、当然ながら紫外線の照射による耐熱保持力の向上が認められなかった。比較例 2-2 ~ 2-4 のケイ皮酸基を有しながらもガラス転移点が 80 以上の重合体部分を有しない粘着剤組成物は、若干の耐熱凝集力向上が認められるものもあるが、本発明の粘着剤組成物と比較するとその効果は小さい。これは、ガラス転移点が 80 以上の重合体部分を有していないためと考えられる。

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、紫外線照射によって優れた耐熱性を発現しうるとともに、良好な粘着性をも発揮する、新規なブロック重合体と、これを用いたホットメルト粘着剤組成物とを提

10

20

30

40

50

供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/010309(WO, A1)

特開平07-179538(JP, A)

特開2000-119619(JP, A)

特開2001-192418(JP, A)

特開2001-288439(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 293/00-297/08

C09J 4/00-201/10