

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3886176号

(P3886176)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09J 4/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 4/02	
<b>C09J 7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 7/02	Z
<b>C09J 133/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 133/06	

請求項の数 2 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-29030  (22) 出願日 平成8年2月16日(1996.2.16)  (65) 公開番号 特開平9-221637  (43) 公開日 平成9年8月26日(1997.8.26)  審査請求日 平成14年11月8日(2002.11.8)</p>	<p>(73) 特許権者 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  (74) 代理人 100079153  弁理士 衿▲ぎ▼元 邦夫  (72) 発明者 井上 徹雄  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 諸石 裕  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    審査官 橋本 栄和</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着シート類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に、つぎの2成分；

a) アルキル基の炭素数が2～14である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体

b) 1分子中に3個以上のパ オキサイド基を有する光重合開始剤

を必須成分として含有してなり、常温での粘度が10ポイズ以上である光硬化性組成物を設け、これに空気中で光を照射して硬化させることにより、感圧性接着剤とすることを特徴とする接着シート類の製造方法。

【請求項2】

光硬化性組成物は、a成分の単量体のオリゴマ ないしポリマ を含有し、これにより粘度調整されてなる請求項1に記載の接着シート類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気中で硬化可能な光硬化性組成物を光照射により硬化させてなる感圧性接着剤を基材の片面または両面に設けてシ ト状やテ プ状の形態とした接着シ ト類に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

10

20

従来より、フィルムなどの基材上に光硬化性組成物を適宜の厚さに塗工し、これに光を照射して硬化させることにより、感圧性接着剤の層を形成する接着シート類の製造方法が知られている。この方法では、基材上に塗工した光硬化性組成物に光を照射して硬化させる過程で酸素による重合抑制がみられ、硬化阻害が起こったり、硬化の進行が非常に遅くなったりする。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このため、空気中での硬化をさげ、窒素ガスなどの不活性ガスを吹き込むか、感圧性接着剤の塗工面をフィルムなどで覆うなどして、酸素濃度が極力低く抑えられた状態で光硬化させることにより、高い重合率を得るようにしている。しかし、このような手法では、感圧性接着剤の製造作業性に劣り、また大がかりな装置が必要で、コスト高となるなどの難点があつた。

10

#### 【0004】

塗料の光硬化などでは、光重合開始剤を多く添加することや、光の強度を強くすることなどによつて、硬化速度を速め、空気中での硬化が可能なものがある。同様に、感圧性接着剤でも、光重合開始剤の添加量増、光強度増などにより、空気中での硬化を試みる例がみられるが、分子量の低下を引き起こし、接着特性が悪化するため、実用に供しないのが現実である。

#### 【0005】

また、分子内にパオキサイド基などを有する多官能の開始剤を用いて、反応速度を速める例もみられるが、これらは空気中で硬化させるものではなく、前記した酸素濃度が低く抑えられた状態で硬化させることを前提としているため、製造作業性、コスト高などの問題は解決されない。

20

#### 【0006】

本発明は、このような事情に照らし、空気中での光照射により容易に硬化して接着特性にすぐれる感圧性接着剤を与える光硬化性組成物を用いた接着シート類の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的に対して、鋭意検討した結果、アクリル系単量体とともに特定の光重合開始剤を用い、しかもこの光硬化性組成物の常温での粘度を一定値以上に調整したときに、空気中でも光照射により容易に硬化して、高い重合率が得られ、これにより接着力および凝集力の良好な感圧性接着剤が得られるものであることを知り、本発明を完成するに至つた。

30

#### 【0008】

すなわち、本発明は、基材上に、つぎの2成分；

a) アルキル基の炭素数が2～14である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体

b) 1分子中に3個以上のパオキサイド基を有する光重合開始剤

を必須成分として含有してなり、常温(25℃)での粘度が10ポイズ以上である光硬化性組成物を設け、これに空気中で光を照射して硬化させることにより、感圧性接着剤とすることを特徴とする接着シート類の製造方法に係るものである。

40

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に用いられるa成分の単量体は、アルキル基の炭素数が2～14である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分としたものである。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレートなどが挙げ

50

られ、これらのうちの1種または2種以上が用いられる。

【0010】

この(メタ)アクリル酸アルキルエステルのほかに、これと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体を用い、光硬化後の接着性や凝集力を改良してもよい。この目的で用いられる共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、アクリル酸、イタコン酸、スルホプロピルアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、シアノアルキルアクリレート、アクリロニトリル、2-メトキシエチルアクリレート、アクリル酸グリジル、酢酸ビニルなどが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。

【0011】

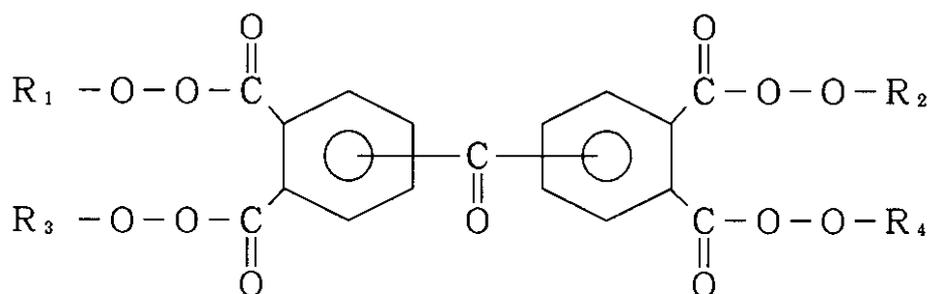
a成分の単量体において、主成分である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体とは、前者が70~100重量%、好ましくは85~95重量%、後者が30~0重量%、好ましくは15~5重量%となるようにするのがよい。この範囲で使用することにより、光硬化後の接着性と凝集力とのバランスが取りやすくなる。

【0012】

本発明に用いられるb成分の光重合開始剤は、1分子中に3個以上のパーオキシド基を有する、いわゆる有機過酸化物の一種であり、アセトフェノン系やベンゾインエテル系などの光重合開始剤とは本質的に異なり、また有機過酸化物の中でも1分子中に1個ないし2個のパーオキシド基しか持たないものとも区別される。このような特定の光重合開始剤としては、一般式(I)で示されるベンゾフェノン基含有の多価パーオキシエステルが好ましく用いられる。

【0013】

【化1】



(I)

(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> はいずれも第3級アルキル基または第3級アリールアルキル基である)

【0014】

具体的には、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどである。

【0015】

10

20

30

40

50

これらのパーオキサイド基を有する光重合開始剤は既に公知である。しかし、従来では、これらの光重合開始剤を専ら酸素による重合阻害のない環境下で用いて反応速度を上げ、経済性を向上させるようにしたもので、本発明のように空気中での硬化に用いた例はみられない。本発明は、この光重合開始剤を使用する一方、光硬化性組成物の粘度を規定することにより、空気中での硬化を可能とし、より経済的に、またより簡便に感圧性接着剤を生産できるようにしたことを特徴としており、この点で従来の技術とは異なるものである。

#### 【0016】

本発明において、b成分の光重合開始剤は、a成分の単量体100重量部あたり、0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。この使用量が過少では十分に光硬化させることが難しく、また過多となると光硬化後の凝集力の低下が起こり、いずれも好ましくない。

10

#### 【0017】

ところで、従来のアセトフェノン系やベンゾインエテル系などの光重合開始剤を用いたときでも、単量体に対し10重量%以上の多量添加することにより、空気中での光硬化が可能となるが、この場合、分子量の低下を招きやすく、これに伴い接着特性、とくに凝集力が悪化する。また、この凝集力の向上のために、架橋度を上げると接着力が著しく低下し、実用に供しえない。このように、従来の光重合開始剤では、接着力と凝集力の両立を図ることが難しい。

#### 【0018】

これに対して、上記本発明の1分子中に3個以上のパーオキサイド基を有する光重合開始剤を用いたときには、接着力と凝集力の両立を容易に図ることが可能である。この理由は、つぎのように考えられる。すなわち、本発明の光重合開始剤では、単量体の不飽和モノエチレン基の重合とともに、光重合開始剤のパーオキサイド基を起点とする分子鎖延長のため、見かけ上の分子量が増加し、重合開始剤による分子量の低下を補うためと考えられる。

20

#### 【0019】

本発明の光硬化性組成物は、上記のa成分およびb成分を含有するとともに、常温(25)での粘度が10ポイズ以上に調整されていることが必要であり、好ましくは常温での粘度が30ポイズ以上、より好ましくは50ポイズ以上(通常は1,000ポイズまで)であるのがよい。このように粘度調整したときに、はじめて酸素による硬化阻害が抑制され、空気中での硬化が可能となる。これは、粘度が10ポイズ未満となると、光硬化性組成物の表面に接している空気中の酸素が内部に拡散しやすく、組成物の表面硬化が起こりにくい、粘度が10ポイズ以上になると、上記拡散が起こりにくくなつて、表面硬化が速やかに進行する結果、酸素による硬化阻害が抑制されるためと考えられる。

30

#### 【0020】

粘度調整は、上記のa成分およびb成分の組成を決定することにより、また、必要により添加する各種の充てん剤、老化防止剤、粘着付与樹脂などの添加剤成分の種類や量を決定することにより、行うことができる。しかし、より好ましくは、a成分の単量体のオリゴマないしポリマを含有させることにより、行うのが望ましい。この場合、あらかじめ上記オリゴマないしポリマを得、これをa成分およびb成分と混合するか、a成分の単量体を低重合率で重合させることにより単量体とそのオリゴマないしポリマとの混合物としてもよい。さらに、前者の場合では、a成分の単量体とこれに混合するオリゴマないしポリマを構成する単量体とはその組成が異なつていてもよい。

40

#### 【0021】

本発明においては、このような光硬化性組成物に光を照射して硬化させることにより、感圧性接着剤とする。ここで、光照射は空気中で行うことができるが、この照射による硬化前に、組成物内部をあらかじめ窒素などの不活性ガスで置換しておくのがよい。また、通常は、光硬化性組成物をプラスチックフィルム、紙、布などの基材上に設けておき、これに光を照射して硬化させることにより、シート状、テープ状などの接着シート類とするこ

50

とができる。

#### 【0022】

基材上に光硬化性組成物を設けるには、ロール塗工、スクリーン塗工、グラビア塗工などの塗工方式を用いて行えばよい。光硬化性組成物の塗工厚さは、用途目的に必要とされる特性との兼ね合いで適宜決定されるが、通常は10～500 $\mu\text{m}$ 程度とするのがよい。また、光の照射は、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの紫外線照射装置を用いて行えばよい。さらに、照射線量は、被照射体までの距離や照射時間の調整によつて適宜設定できるが、通常は50～5,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ とすればよい。

#### 【0023】

##### 【実施例】

つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下、部とあるのは重量部を意味するものとする。

#### 【0024】

##### 実施例1

反応器内に、アクリル酸2-エチルヘキシル95部およびアクリル酸5部からなる単量体混合物と、アゾビスイソブチロニトリル0.5部および酢酸エチル100部とを投入し、この反応器内を窒素ガス雰囲気としたのち、60 $^{\circ}\text{C}$ に加温して重合反応を行い、ポリマ溶液を得た。このポリマ溶液から脱溶剤して得たポリマ100部に、アクリル酸n-ブチル100部、アクリル酸5部および光重合開始剤として3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパオキシカルボニル)ベンゾフェノン2部を加え、光硬化性組成物を調製した。この組成物の常温(25 $^{\circ}\text{C}$ )での粘度は380ポイズであつた。

#### 【0025】

つぎに、この光硬化性組成物を、厚さが38 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの上に、光硬化後の感圧性接着剤の厚さが40 $\mu\text{m}$ となるように塗布したのち、空気中で紫外線を1,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射して、硬化させることにより、接着テープを作製した。

#### 【0026】

##### 実施例2

実施例1と同様に脱溶剤して得たポリマ100部に、アクリル酸n-ブチル200部、アクリル酸15部および光重合開始剤として3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパオキシカルボニル)ベンゾフェノン3部を加え、光硬化性組成物を調製した。この組成物の常温(25 $^{\circ}\text{C}$ )での粘度は180ポイズであつた。この組成物を用いて、実施例1と同様にして接着テープを作製した。

#### 【0027】

##### 実施例3

アクリル酸n-ブチル100部およびアクリル酸10部からなる単量体混合物に光重合開始剤としてベンゾインエチルエテル0.5部を加え、これに紫外線を150 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 予備照射してシロツブを得た。このシロツブ100部に、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパオキシカルボニル)ベンゾフェノン4部を加え、光硬化性組成物を調製した。この組成物の常温(25 $^{\circ}\text{C}$ )での粘度は150ポイズであつた。この組成物を用いて、実施例1と同様にして接着テープを作製した。

#### 【0028】

##### 比較例1

3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパオキシカルボニル)ベンゾフェノンの代わりに、ベンジルジメチルケタール2部、内部架橋剤として三官能性のビニル系単量体0.2部を使用した以外は、実施例1と同様にして、光硬化性組成物を調製し、これを用いて、実施例1と同様にして接着テープを作製した。

#### 【0029】

##### 比較例2

3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパオキシカルボニル)ベンゾフェノンの代わ

10

20

30

40

50

りに、ベンジルジメチルケタール 2 部、内部架橋剤として三官能性のビニル系単量体 2 . 0 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、光硬化性組成物を調製し、これを用いて、実施例 1 と同様にして接着テープを作製した。

【 0 0 3 0 】

比較例 3

実施例 1 と同様にして脱溶剤して得たポリマ 1 0 0 部に、アクリル酸 n - ブチル 4 0 0 部、アクリル酸 2 0 部および光重合開始剤として 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ ( t - ブチルパオキシカルボニル ) ベンゾフェノン 4 部を加え、光硬化性組成物を調製した。この組成物の常温 ( 2 5 ) での粘度は 2 ポイズであつた。これを用いて、実施例 1 と同様にして接着テープを作製した。

10

【 0 0 3 1 】

以上の実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 の各接着テープについて、以下の方法により、重合率、接着力および保持力を調べた。結果を、各例で用いた光硬化性組成物の常温 ( 2 5 ) での粘度とともに、下記の表 1 に示した。

【 0 0 3 2 】

< 重合率 >

重合率を測定しようとする試料 ( つまり、各例の光硬化性組成物 ) [  $X_1$  g ] ( 約 0 . 1 g ) を取り、これを 1 3 0 で 3 時間乾燥したのち、再び試料の重量 [  $X_2$  g ] を測定して、つぎの式により、重合率を求めた。

$$\text{重合率 ( \% )} = ( X_2 / X_1 ) \times 1 0 0$$

20

【 0 0 3 3 】

< 接着力 >

接着テープを幅 2 0 mm に切断して、試験片を作製し、被着体をステンレス板として、J I S Z 1 5 2 8 に準じて、1 8 0 度ピールを行い、このときの接着力 ( g / 2 0 mm 幅 ) を測定した。なお、表 1 中、( \* ) は、上記の測定に際し、感圧性接着剤が凝集破壊を起こしたことを示している。

【 0 0 3 4 】

< 保持力 >

接着テープを幅 1 0 mm に切断して、試験片を作製し、これをベークライト板に接着面積が 1 0 mm × 2 0 mm となるように貼り合わせ、この試験片の端に 5 0 0 g の荷重をかけて、4 0 に放置した。この放置により、試験片が 6 0 分以内に落下したものを x 、落下しないものを、と評価した。

30

【 0 0 3 5 】

表1

	粘 度 (ポイズ)	重合率 (重量%)	接着力 (g/20mm幅)	保持力
実施例1	380	98.8	790	○
実施例2	180	98.3	880	○
実施例3	150	99.0	750	○
比較例1	380	97.5	500*	×
比較例2	380	97.9	80	○
比較例3	2	68.0	280*	×

10

## 【0036】

20

上記の表1の結果から明らかなように、実施例1～3の光硬化性組成物は、空気中の紫外線照射により高い重合率で硬化でき、これにより高接着力がかつ高保持力の感圧性接着剤が得られることがわかる。これに対し、他の光重合開始剤を用いた比較例1, 2の光硬化性組成物では、内部架橋剤が少ないと保持力に劣り、多いと接着力に劣り、両特性の両立を図りにくい。また、本発明の光重合開始剤を用いたときでも、組成物の粘度が低すぎると(比較例3)、光硬化がうまく進行せず、低重合率で接着特性の劣るものしか得られていない。

## 【0037】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明においては、特定の光重合開始剤を用いるとともに、組成物の常温での粘度を10ポイズ以上に調整したことにより、空気中において光の照射により容易に硬化でき、従来の方法に比べて装置を簡便にできるし、また安価に生産でき、目的とする接着特性にすぐれた感圧性接着剤を経済的に生産できるという効果が得られる。なお、本発明の光硬化性組成物は、酸素濃度が低い環境下でも硬化できるものであることは言うまでもない。

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 125343 (JP, A)  
特開平07 - 118350 (JP, A)  
特開平03 - 084011 (JP, A)  
特開平02 - 018484 (JP, A)  
特開昭63 - 017815 (JP, A)  
特開昭54 - 071132 (JP, A)  
特開平06 - 017008 (JP, A)  
特開平09 - 137142 (JP, A)  
特開平08 - 081526 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09J 1/00-201/10