



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201739883 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 16 日

(21) 申請案號：106104328

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 10 日

(51) Int. Cl. : C09J133/08 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F2/38 (2006.01)

(30) 優先權：2016/02/10 日本

JP2016-023573

(71) 申請人：積水富樂股份有限公司 (日本) SEKISUI FULLER COMPANY, LTD. (JP)

日本

積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：桑原章滋 KUWABARA, SHOJI (JP)；川端和裕 KAWABATA, KAZUHIRO (JP)；

戶田智基 TODA, TOMOKI (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 32 頁

(54) 名稱

紫外線硬化型丙烯酸系聚合物及其製造方法以及紫外線硬化型熱熔接著劑

(57) 摘要

本發明提供一種可用作無需穩定劑而熔融時之熱穩定性及塗布性優異且藉由紫外線照射引起之硬化而會表現出所需之黏著性的紫外線硬化型熱熔黏著劑之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物。本發明之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物係藉由照射紫外線而交聯者，其特徵在於：於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率為 -20~20%。

## 發明摘要

※ 申請案號： 106104328

C09J 133/08 (2006.01)

※ 申請日： 106/02/10

C08F 220/18 (2006.01)

※IPC 分類： C08F 2/38 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

紫外線硬化型丙烯酸系聚合物及其製造方法以及紫外線硬化型熱熔接  
著劑

## 【中文】

本發明提供一種可用作無需穩定劑而熔融時之熱穩定性及塗布性優異且藉由紫外線照射引起之硬化而會表現出所需之黏著性的紫外線硬化型熱熔黏著劑之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物。本發明之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物係藉由照射紫外線而交聯者，其特徵在於：於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率為 -20~20%。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

紫外線硬化型丙烯酸系聚合物及其製造方法以及紫外線硬化型熱熔接著劑

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種紫外線硬化型丙烯酸系聚合物及其製造方法以及紫外線硬化型熱熔接著劑。

## 【先前技術】

【0002】 丙烯酸系黏著劑係用於膠帶、適合消費者之商品標籤、便利貼等，除此以外，亦可有效利用透明性、耐熱性及耐候性等特徵，而用於電腦、智慧型手機、電視及數位相機等電子機器之光學顯示器等用途。如上所述，丙烯酸系黏著劑可用於各種用途。另一方面，對於丙烯酸系黏著劑所要求之黏著性係視用途各不相同，從而對於丙烯酸系黏著劑，要求視用途具有所需之黏著性。

【0003】 近年來，就改善使用環境之觀點而言，推薦使接著劑無溶劑化，對於丙烯酸系黏著劑，熱融化亦有所進展。熱熔黏著劑由於在塗布於膠帶、標籤之步驟中無需乾燥步驟，故而無需乾燥步驟用之設備，且亦大大地有助於省能源化。

【0004】 習知之熱塑性丙烯酸系黏著劑難以視用途表現出所需之黏著性。近年來，進行有使用紫外線引起之交聯反應，而視用途表現出所需

之黏著性之紫外線硬化型熱熔黏著劑之開發。

【0005】 作為紫外線硬化型熱熔黏著劑，於專利文獻 1 中揭示有如下紫外線硬化型熱熔黏著劑組成物，其係含有玻璃轉移溫度為 $-5^{\circ}\text{C}$ 以下且重量平均分子量為 50000~350000 之乙烯系共聚物 (A) 者，上述乙烯系共聚物 (A) 為將特定之單體成分設為構成成分，使之聚合而得者。

【0006】 又，於專利文獻 2 中揭示有含有用以自熔融物進行加工之聚丙烯酸酯及具有至少 1 個亞磷酸基之穩定劑的組成物。

【0007】

[專利文獻 1]日本特開 2006-299017 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2001-253995 號公報

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 紫外線硬化型熱熔黏著劑係於使用時，以維持熔融狀態之狀態塗布於被黏著體或支持體上而使用，因此成為持續長時間熔融之暴露於高溫下之狀態。上述紫外線硬化型熱熔黏著劑組成物其熔融時之熱穩定性低，而會因熔融時之熱產生劣化。其結果為，產生如下問題：因紫外線硬化型熱熔黏著劑組成物凝膠化而塗布性降低，及塗布機內之配管發生堵塞。又，產生如下問題：紫外線硬化型熱熔黏著劑組成物之硬化性降低，進一步硬化後之紫外線硬化型熱熔黏著劑組成物不會表現出所需之黏著性。

【0009】 上述專利文獻 2 所揭示之組成物係藉由向紫外線硬化型丙

烯酸系聚合物添加具有亞磷酸基之穩定劑，而提高紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之儲存穩定性。

【0010】 然而，具有因穩定劑之添加而組成物之紫外線照射引起之硬化性降低之問題點，並且亦具有因必需混合穩定劑之步驟而生產效率低之問題。

【0011】 本發明提供一種可用作無需穩定劑而熔融時之熱穩定性及塗布性優異且藉由硬化而會表現出所需之黏著性的紫外線硬化型熱熔黏著劑之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物。

[解決課題之技術手段]

【0012】 本發明之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物係藉由照射紫外線而交聯者，其特徵在於：於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率為 -20~20%。

[發明之效果]

【0013】 本發明之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物由於具有如上述之構成，故而可用作熔融時之熱穩定性及塗布性優異且藉由硬化而會表現出所需之黏著性之紫外線硬化型熱熔黏著劑。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】 本發明之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之特徵在於：於 150

°C加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率為 -20~20%。

【0015】 本發明之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物藉由將重量平均分子量  $M_w$  之變化率設為 -20~20%，而熔融時之熱穩定性及塗布性優異，並且於紫外線照射引起之硬化後會表現出所需之黏著性。

【0016】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率為 -20~20%，較佳為 -15~15%，更佳為 -10~10%。

【0017】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之重量平均分子量及數量平均分子量係以下述之要領所測得之值。

【0018】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之重量平均分子量及數量平均分子量係藉由 GPC (凝膠滲透層析法) 法所測得之經聚苯乙烯換算之值。具體而言，採取紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，添加 THF (四氫呋喃) 而將紫外線硬化型丙烯酸系聚合物稀釋至 300 倍，進行過濾 (日本 Millipore 公司製造 商品名：Millex-LH <0.45  $\mu m$ >) 而製作測量試樣。

【0019】 可使用該測量試樣，藉由 GPC 法對紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之重量平均分子量及數量平均分子量進行測量。

【0020】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之重量平均分子量及數量平均分子量例如可利用下述測量裝置及測量條件進行測量。

測量裝置 Water 公司製造 商品名「e2695」

測量條件 管柱：shodex 公司製造 將 2 根 GPC KF-806L 串聯連接

流動相：使用四氫呋喃 1.0 mL/min

檢測器：RI 檢測器 (e2414)

標準物質：聚苯乙烯

SEC 溫度：40°C

【0021】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率係以下述之要領所測得之值。

【0022】 首先，以上述之要領測量加熱前之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之重量平均分子量，將該值設為初始重量平均分子量。繼而，將紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於 150°C 加熱 6 小時。而後，以上述之要領測量紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之重量平均分子量，將該值設為加熱後重量平均分子量。基於下述式，算出紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率。

重量平均分子量之變化率 (%)

$$= 100 \times (\text{加熱後重量平均分子量} - \text{初始重量平均分子量}) / \text{初始重量平均分子量}$$

【0023】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物若為上述重量平均分子量之變化率為 -20~20%，且藉由紫外線照射而於分子間產生交聯反應從而進行硬化之丙烯酸系聚合物，則無特別限定，但較佳為下述之丙烯酸系聚合物。

【0024】 即，較佳為如下紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其係含有分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位 85~99.8 質量%及分子內具有紫外線反應性基之單體單位 0.1~5 質量%，且含有上述分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中主要之（甲基）丙烯酸酯單



位 70 質量%以上的聚合物，且於末端具有作為鏈轉移劑之硫醇化合物之殘基。

【0025】 更佳為如下紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其係含有分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位 85~99.8 質量%、分子內具有紫外線反應性基之單體單位 0.1~5 質量%及（甲基）丙烯酸單位 0.1~10 質量%，且含有上述分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中主要之（甲基）丙烯酸酯單位 70 質量%以上的聚合物，且於末端具有作為鏈轉移劑之硫醇化合物之殘基。

【0026】 再者，（甲基）丙烯酸意指丙烯酸或甲基丙烯酸。（甲基）丙烯酸酯意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

【0027】 又，較佳為如下紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其係含有分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯 85~99.8 質量%及分子內具有紫外線反應性基之單體 0.1~5 質量%，且含有上述分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯中主要之（甲基）丙烯酸酯 70 質量%以上的單體組成物之聚合物，且於末端具有作為鏈轉移劑之硫醇化合物之殘基。

【0028】 較佳為如下紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其係含有分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯 85~99.8 質量%及分子內具有紫外線反應性基之單體 0.1~5 質量%及（甲基）丙烯酸 0.1~10 質量%，且含有上述分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯中主要之（甲基）丙烯酸酯 70 質量%以上的單體組成物之聚合物，且於末端具有作為鏈轉移劑之硫醇化合物之殘基。

【0029】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物係含有分子內不具有紫外線

反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位、與分子內具有紫外線反應性基之單體單位之聚合物，且較佳為無論何種單體單位，於分子內均不具有吸收紫外線區域之光線之芳香族環。

【0030】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物較佳為含有分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位、分子內具有紫外線反應性基之單體單位、及（甲基）丙烯酸單位之聚合物，且較佳為無論何種單體單位，於分子內均不具有吸收紫外線區域之光線之芳香族環。

【0031】 作為分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯，無特別限定，例如可列舉：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸二級丁酯、（甲基）丙烯酸正己酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸正辛酯、（甲基）丙烯酸異辛酯、（甲基）丙烯酸正壬酯、（甲基）丙烯酸異壬酯、（甲基）丙烯酸正癸酯、（甲基）甲基丙烯酸月桂酯等（甲基）丙烯酸烷基酯，較佳為包含烷基之碳數為 1~8 之（甲基）丙烯酸烷基酯。烷基之碳數為 1~8 之（甲基）丙烯酸烷基酯較佳為（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸甲酯及（甲基）丙烯酸丁酯，更佳為（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯及（甲基）丙烯酸丁酯，尤佳為丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸丁酯。分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0032】 所謂紫外線反應性基，係指因紫外線照射被激發而產生自由基，自由基產生奪氫反應，藉此於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物分子間形成交聯結構之官能基。

【0033】 作為紫外線反應性基，例如可列舉：二苯甲酮基、安息香基、順丁烯二醯亞胺基及該等之衍生物等。

【0034】 於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中，分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位之含量較佳為 85~99.8 質量%，更佳為 91.5~97 質量%，尤佳為 92.5~95 質量%。若分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位之含量為 85 質量%以上，則紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時具有適度之黏度，而紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之塗布性提高，故而較佳。若分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位之含量為 99.8 質量%以下，則紫外線照射引起之硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出所需之黏著性，故而較佳。

【0035】 作為分子內具有紫外線反應性基之單體，只要分子內具有紫外線反應性基且可與分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯進行聚合，則無特別限定。再者，紫外線反應性基因與上述相同，故而省略說明。

【0036】 作為分子內具有紫外線反應性基之單體，較佳為分子內具有紫外線反應性基且可與分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸進行聚合。

【0037】 作為分子內具有紫外線反應性基之單體所具有之紫外線反應性基，並無特別限定，可列舉：二苯甲酮基、安息香基、順丁烯二醯亞胺基及該等之衍生物等，較佳為二苯甲酮基及其衍生物。紫外線反應性基可單獨含於分子內，亦可兩種以上含於分子內。

【0038】 作為分子內具有紫外線反應性基之單體，較佳為分子內具有

紫外線反應性基之丙烯酸系單體，更佳為分子內具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯，尤佳為分子內具有二苯甲酮基之（甲基）丙烯酸酯，最佳為 4-丙烯醯氧基二苯甲酮。再者，分子內具有紫外線反應性基之單體可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0039】 作為分子內具有紫外線反應性基之丙烯酸系單體，並無特別限定，例如可列舉：4-丙烯醯氧基二苯甲酮、4-丙烯醯氧基乙氧基二苯甲酮、4-丙烯醯氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-丙烯醯氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-丙烯醯氧基-4'-溴二苯甲酮、4-丙烯醯氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮、4-甲基丙烯醯氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯醯氧基乙氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯醯氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯醯氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯醯氧基-4'-溴二苯甲酮、4-甲基丙烯醯氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮等，較佳為 4-丙烯醯氧基二苯甲酮。再者，分子內具有紫外線反應性基之丙烯酸系單體可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0040】 於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中，分子內具有紫外線反應性基之單體單位之含量較佳為 0.1~5 質量%，更佳為 0.15~1 質量%，尤佳為 0.2~0.6 質量%。若分子內具有紫外線反應性基之單體單位之含量為 0.1~5 質量%，則紫外線硬化型丙烯酸系聚合物藉由紫外線照射引起之硬化而會表現出所需之黏著性。

【0041】 於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之主鏈中，分子內具有紫外線反應性基之單體單位較佳為相對於構成主鏈之全部單體單位（構成主鏈之全部之單體單位）350~600 個而具有 1 個。若紫外線硬化型丙烯酸系聚

合物之主鏈中之分子內具有紫外線反應性基之單體單位的個數為上述範圍，則紫外線照射引起之硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出適度之凝聚力，而紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會對外力具有優異之抵抗力，因此可防止因變形而污染周圍，並且藉由紫外線照射引起之硬化而會表現出所需之黏著性。

【0042】 再者，於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之主鏈中，相對於分子內具有紫外線反應性基之單體單位 1 個之構成主鏈之全部單體單位之數係以下述之要領算出。

【0043】 於含有成為紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之原料之單體  $X_0 \sim X_n$  之單體組成物中，將分子內具有紫外線反應性基之單體  $X_0$  之含量設為  $Y_0$  質量%，將分子內具有紫外線反應性基之單體  $X_0$  以外之單體  $X_1 \sim X_n$  之含量分別設為  $Y_1 \sim Y_n$  質量%。將分子內具有紫外線反應性基之單體  $X_0$  之分子量設為  $M_0$ 。將分子內具有紫外線反應性基之單體  $X_0$  以外之單體  $X_1 \sim X_n$  之分子量分別設為  $M_1 \sim M_n$ 。基於下述式，算出紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之主鏈中相對於分子內具有紫外線反應性基之單體單位 1 個之構成主鏈之全部單體單位之數。再者， $Y_0 + Y_1 + \dots + Y_n = 100$ 。

相對於分子內具有紫外線反應性基之單體單位 1 個之構成主鏈之全部單體單位之數

$$= (Y_0/M_0 + Y_1/M_1 + Y_2/M_2 + \dots + Y_n/M_n) / (Y_0/M_0)$$

【0044】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物較佳為含有(甲基)丙烯酸單位。於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中，(甲基)丙烯酸單位之含量較佳為 0.1~10 質量%，更佳為 4.5~8 質量%。若(甲基)丙烯酸單位之含量為 0.1

~10 質量%，則紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時之熱穩定性優異，並且於熔融時具有適度之黏度而具有優異之塗布性。進一步，紫外線照射引起之硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出所需之黏著性，並且表現出高黏著性。

【0045】 分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中主要之（甲基）丙烯酸酯單位之含量於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中較佳為 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，尤佳為 90 質量%以上。分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中主要之（甲基）丙烯酸酯單位之含量於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中較佳為 99.8 質量%以下。若分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中主要之（甲基）丙烯酸酯單位之含量為 70 質量%以上，則紫外線硬化型丙烯酸系聚合物具有優異之熱穩定性且於熔融時具有適度之黏度而具有優異之塗布性，並且藉由紫外線照射而硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出所需之黏著性。若分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中主要之（甲基）丙烯酸酯單位之含量為 99.8 質量%以下，則紫外線照射引起之硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出所需之黏著性。再者，所謂主要之（甲基）丙烯酸酯單位，係指分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中含量最多之（甲基）丙烯酸酯單位。再者，於含量最多之（甲基）丙烯酸酯單位為複數種之情形時，將該等全部（甲基）丙烯酸酯設為主要之（甲基）丙烯酸酯單位。

【0046】 進一步，紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於分子末端具有作為鏈轉移劑之硫醇化合物之殘基。鏈轉移劑係分子內不具有硫醇基直接鍵結

於三級碳、烷氧基、羥基（-OH）、酮基及二級碳之結構的硫醇化合物。藉由使用此種硫醇化合物作為鏈轉移劑之聚合所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時之熱穩定性優異。再者，所謂三級碳，係指藉由共價鍵而直接鍵結有 3 個碳之碳。所謂二級碳，係指藉由共價鍵而直接鍵結有 2 個碳之碳。作為烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、丁氧基等。

**【0047】** 作為分子內不具有硫醇基直接鍵結於三級碳、烷氧基、羥基（-OH）、酮基及二級碳之結構的硫醇化合物，並無特別限定，可為分子內具有 1 個硫醇基（-SH）之單官能硫醇化合物（以下，有僅稱為「單官能硫醇化合物」之情況）、或分子內具有複數個硫醇基（-SH）之多官能硫醇化合物（以下，有僅稱為「多官能硫醇化合物」之情況）中之任一種，但分子內具有 1 個硫醇基（-SH）之單官能硫醇化合物由於可謀求減少糊殘留，故而較佳。

**【0048】** 作為單官能硫醇化合物，較佳為由  $R^1-SH$  所表示之硫醇化合物。 $R^1$  係不含三級碳之烷基，或不含三級碳之烷基之一部分含有酯鍵之一價原子團。 $R^1$  較佳為不含三級碳之直鏈狀烷基，及不含三級碳之直鏈狀烷基之一部分含有酯鍵之一價原子團。 $R^1$  之碳數較佳為 4~18 個，更佳為 8~18 個，尤佳為 11~18 個。

**【0049】** 作為不含三級碳之烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、月桂基（正十二基）、正十三基、正十五基、正十六基、正十七基、正十八基等，較佳為月桂基。

**【0050】** 作為不含三級碳之烷基之一部分含有酯鍵之一價原子團，例

如可列舉：由 $-R^2COOR^3$ 所表示之原子團。再者， $R^2$ 係不含三級碳之伸烷基（alkylene group）。 $R^2$ 較佳為不含三級碳之直鏈狀伸烷基。 $R^3$ 係不含三級碳之烷基。 $R^3$ 較佳為不含三級碳之直鏈狀烷基。

【0051】 作為  $R^2$ ，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸正丁基、伸正戊基（伸異戊基）等，較佳為伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）。 $R^2$ 之碳數較佳為 1~5，更佳為 2~3。

【0052】 作為  $R^3$ ，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、月桂基（正十二基）、正十三基、正十五基、正十六基、正十七基、正十八基（硬脂基）等，較佳為正十八基（硬脂基）。 $R^3$ 之碳數較佳為 4~18，更佳為 11~18。

【0053】 作為單官能硫醇化合物，例如可較佳地使用月桂硫醇、3-巰基丙酸硬脂酯等。

【0054】 作為多官能硫醇化合物，只要分子內具有複數個硫醇基即可，較佳為分子內具有複數個由 $-\text{OCOR}^4-\text{SH}$ 所表示之結構式。 $R^4$ 係不含三級碳之伸烷基。 $R^4$ 較佳為不含三級碳之直鏈狀伸烷基。作為  $R^4$ ，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸正戊基等，較佳為伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）。 $R^4$ 之碳數較佳為 1~5，更佳為 2~3。

【0055】 作為多官能硫醇化合物，例如可較佳地使用三羥甲基丙烷三（3-巰基丙酸酯）、三聚異氰酸三（3-巰基丙醯氧基）乙酯、新戊四醇四（3-巰基丙酸酯）、二新戊四醇六（3-巰基丙酸酯）等。

【0056】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之重量平均分子量較佳為 50000~500000，更佳為 150000~250000。若紫外線硬化型丙烯酸系聚合物



之重量平均分子量為上述範圍內，則紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時具有適度之黏度而具有優異之塗布性。

【0057】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之分子量分布(重量平均分子量／數量平均分子量)較佳為 10.0 以下，更佳為 6.0 以下。若紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之分子量分布為 10.0 以下，則可使紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中所含之低分子量成分之含有比率變低，而將藉由紫外線照射而硬化之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中所含有之低分子量成分之含有比率抑制為低。因此，藉由紫外線照射而硬化之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物具有優異之凝聚力，而難以因外力而輕易地變形。紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之分子量分布(重量平均分子量／數量平均分子量)較佳為 2.0 以上，更佳為 3.0 以上。若紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之分子量分布(重量平均分子量／數量平均分子量)為 2.0 以上，則紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時具有適度之黏度而塗布性優異。

【0058】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之紫外線硬化後之拉伸剪切應變  $\tan \theta$  較佳為 1.5 以下，更佳為 1.2 以下，尤佳為 1.2~0.5。若拉伸剪切應變  $\tan \theta$  為 1.5 以下，則藉由紫外線而硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之凝聚力提高，而變得難以因外力而變形。再者，紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之紫外線硬化後之拉伸剪切應變  $\tan \theta$  係指以下述之要領所測得之值。

【0059】 於上述紫外線硬化型丙烯酸系聚合物中，亦可於無損其物性之範圍內添加黏著賦予劑、紫外線聚合起始劑、塑化劑、抗氧化劑、著色劑、難燃劑及抗靜電劑等其他添加劑。

【0060】 對本發明之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之製造方法進行說明。紫外線硬化型丙烯酸系聚合物可藉由如下方式進行製造：使含有上述分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯及上述分子內具有紫外線反應性基之單體之單體組成物於作為鏈轉移劑之上述硫醇化合物及聚合起始劑的存在下進行自由基聚合。單體組成物較佳為含有（甲基）丙烯酸，其原因在於：所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物藉由紫外線照射引起之硬化而會表現出高黏著性。再者，單體組成物之自由基聚合只要使用通用之聚合方法進行即可。聚合起始劑只要使用用於自由基聚合之公知聚合起始劑即可。

【0061】 於單體組成物中，分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯之含量較佳為 85~99.8 質量%，更佳為 91.5~97 質量%，尤佳為 92.5~95 質量%。若分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯之含量為 85 質量%以上，則所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時具有適度之黏度，而紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之塗布性提高，故而較佳。若分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯之含量為 99.8 質量%以下，則紫外線照射引起之硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出所需之黏著性，故而較佳。

【0062】 於單體組成物中，分子內具有紫外線反應性基之單體之含量較佳為 0.1~5 質量%，更佳為 0.15~1 質量%，尤佳為 0.2~0.6 質量%。若分子內具有紫外線反應性基之單體之含量為 0.1~5 質量%，則所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物藉由紫外線照射引起之硬化而會表現出所需之黏著性。

【0063】 於單體組成物中，(甲基)丙烯酸之含量較佳為 0.1~10 質量%，更佳為 4.5~8 質量%。若 (甲基)丙烯酸之含量為 0.1~10 質量%，則所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時之熱穩定性優異，並且於熔融時具有適度之黏度而具有優異之塗布性，進一步，紫外線照射引起之硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出所需之黏著性，並且表現出高黏著性。

【0064】 分子內不具有紫外線反應性基之(甲基)丙烯酸酯中主要之(甲基)丙烯酸酯之含量於單體組成物中較佳為 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，尤佳為 90 質量%以上。分子內不具有紫外線反應性基之(甲基)丙烯酸酯中主要之(甲基)丙烯酸酯之含量於單體組成物中較佳為 99.8 質量%以下。若分子內不具有紫外線反應性基之(甲基)丙烯酸酯中主要之(甲基)丙烯酸酯之含量為 70 質量%以上，則所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物具有優異之熱穩定性且於熔融時具有適度之黏度而具有優異之塗布性，並且藉由紫外線照射而硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現出所需之黏著性。若分子內不具有紫外線反應性基之(甲基)丙烯酸酯中主要之(甲基)丙烯酸酯之含量為 99.8 質量%以下，則紫外線照射引起之硬化後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物會表現所需之黏著性。再者，所謂主要之(甲基)丙烯酸酯，係指分子內不具有紫外線反應性基之(甲基)丙烯酸酯中，含量最多之(甲基)丙烯酸酯。再者，於含量最多之(甲基)丙烯酸酯為複數種之情形時，將該等全部(甲基)丙烯酸酯設為主要之(甲基)丙烯酸酯。

【0065】 關於作為鏈轉移劑之硫醇化合物之使用量，相對於單體組成

物 100 質量份，較佳為 0.01~5 質量份，更佳為 0.05~1 質量份。若硫醇化合物之使用量為上述範圍內，則所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於熔融時具有適度之黏度而具有優異之塗布性。

**【0066】** 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於其主鏈具有紫外線反應性基。若對紫外線硬化型丙烯酸系聚合物照射紫外線，則於紫外線反應性基產生自由基而於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物間產生交聯反應，從而於紫外線硬化型丙烯酸系聚合物間生成交聯結構而進行硬化，而表現出所需之黏著性。紫外線硬化型丙烯酸系聚合物可較佳地用作紫外線硬化型熱熔黏著劑。

**【0067】** 如上所述，紫外線硬化型丙烯酸系聚合物藉由紫外線照射而硬化從而表現出如設計之黏著性。因此，含有紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之紫外線硬化型熱熔接著劑可容易地設計成表現出視用途各不相同之所需之黏著性。紫外線硬化型熱熔接著劑藉由將硬化後之黏著性設計得較低，而可較佳地用於例如無糊殘留並可剝離地貼合於被黏著體之用途（例如，便利貼等）。另一方面，紫外線硬化型熱熔接著劑藉由將硬化後之黏著性設計得較高，亦可較佳地用於膠帶、適合消費者之商品標籤、電子機器（電腦、智慧型手機、電視及數位相機等）等用途。

#### [實施例]

**【0068】** 以下，使用實施例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於此。

**【0069】** （實施例 1~16，比較例 1~5）

向具備攪拌機、冷卻管、溫度計及氮氣導入口之 2 L 之可分離式燒瓶供

給含有表 1~3 所示之特定量之丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸 2-乙基己酯 (2EHA)、丙烯酸 (AAc)、4-丙烯醯氧基二苯甲酮 (BPA)、乙酸乙酯、及表 1~3 所記載之特定量之鏈轉移劑的反應液，並以轉速 100 rpm 進行攪拌。再者，於表 1~3 中，將「分子內具有紫外線反應性基之單體」記載為「含有紫外線反應性基之單體」。

【0070】 可分離式燒瓶內經氮氣置換後，使用水浴使反應液回流。繼而，向可分離式燒瓶內添加表 4 之「Perhexyl O」及「Perhexyl PV」之「自由基聚合開始時」之欄分別所記載之量（質量份）的過氧化 2-乙基己酸三級己酯（日本油脂公司製造 商品名「Perhexyl O」）及過氧化三甲基乙酸三級己酯（日油公司製造 商品名「Perhexyl PV」）而使自由基聚合開始。

【0071】 從自由基聚合開始每到表 4 所示之特定經過時間時，將特定量（質量份）之過氧化 2-乙基己酸三級己酯（日油公司製造 商品名「Perhexyl O」）及過氧化三甲基乙酸三級己酯（日油公司製造 商品名「Perhexyl PV」）添加至反應液中，使自由基聚合持續進行 6 小時後結束反應。將反應液於常壓下且於 130°C 放置 2 小時後，於減壓下以 110°C 進行 2 小時脫溶劑，藉此獲得紫外線硬化型丙烯酸系聚合物。

【0072】 再者，月桂硫醇 (LM) 及 3-巰基丙酸硬脂酯 (STMP) 係分子結構中不具有硫醇基直接鍵結於三級碳、烷氧基、羥基、酮基及二級碳之結構的單官能硫醇化合物。

【0073】 三羥甲基丙烷三 (3-巰基丙酸酯) (TMMP)、三聚異氰酸三 (3-巰基丙醯氧基) 乙酯 (TEMPIC)、新戊四醇四 (3-巰基丙酸酯) (PEMP)、及二新戊四醇六 (3-巰基丙酸酯) (DPMP) 係分子結構中不具

有硫醇基直接鍵結於三級碳、烷氧基、羥基、酮基及二級碳之結構的多官能硫醇化合物。

【0074】 3-巰基丙酸 2-乙基己酯 (EHMP) 係含有三級碳之單官能硫醇化合物。3-巰基丙酸 3-甲氧基丁酯 (MBMP) 係具有烷氧基之單官能硫醇化合物。

【0075】 [紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之加熱條件]

採取所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，投入至已設定為 150°C 之烘箱中並加熱 6 小時。之後，自烘箱取出而製成加熱後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物。

【0076】 針對所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，以下述之要領對其於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率、分子量分布、對 SUS 剝離強度、對 SUS 剝離強度變化率、對 SUS 糊殘留性、拉伸剪切應變  $\tan \theta$ 、黏著溢出性及熔融黏度進行測量，將其結果示於表 1~3。

【0077】 針對所得之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，以上述之要領對主鏈中相對於分子內具有紫外線反應性基之單體單位 1 個之構成主鏈之單體單位之個數進行測量，將其結果示於表 1~3 之「單體單位之個數」之欄中。

【0078】 [對 SUS 剝離強度]

將加熱前及加熱後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物分別以於聚對酞酸乙二酯 (PET) 膜上成為厚度 20  $\mu\text{m}$  之方式進行塗布。繼而，使用紫外線照射裝置 (Heraeus (舊 Fusion UV Systems) 公司製造 商品名「Ligth Hammer

6」(使用 H 燈泡)), 以成為 UV-C 照射強度: 約  $48 \text{ mW/cm}^2$ 、累計光量: 約  $60 \text{ mJ/cm}^2$  之方式對紫外線硬化型丙烯酸系聚合物照射紫外線 (UV-C), 使紫外線硬化型丙烯酸系聚合物進行硬化, 而製作將厚度為  $20 \mu\text{m}$  之黏著劑層於聚對酞酸乙二酯膜上進行積層一體化而成之試驗膜。將試驗膜切割為寬度  $25 \text{ mm}$  而製作試片。另一方面, 準備 SUS 板, 利用 #240 之耐水銼刀對該 SUS 板之表面進行研磨後, 使用己烷與丙酮之混合溶劑進行拂拭而進行脫脂。藉由黏著劑層將試片貼合於 SUS 板之表面後, 使  $2 \text{ kg}$  之手壓輥 (hand roller) 於試片上往復。放置 20 分鐘之固化時間後, 使用島津製作所公司製造之 Autograph AGS-100NX, 以  $180^\circ$  之角度並以  $300 \text{ mm/min}$  之速度進行剝離, 而測量剝離強度 ( $\text{N}/25 \text{ mm}$ )。

**【0079】 [對 SUS 剝離強度變化率]**

將在對 SUS 剝離強度中所測得之加熱前之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之剝離強度設為  $X_a$ , 將加熱後之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之剝離強度設為  $X_b$ , 基於下述式算出對 SUS 剝離強度變化率。再者, 若對 SUS 剝離強度變化率超過 10% 或未達  $-10\%$ , 則可判斷紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之熱穩定性低。

$$\text{對 SUS 剝離強度變化率 (\%)} = 100 \times (X_b - X_a) / X_a$$

**【0080】 [對 SUS 糊殘留性]**

加熱前之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之對 SUS 剝離強度之測量後, 目視觀察 SUS 板之表面, 並基於下述基準進行評估。

A (出色 (excellent)): 於 SUS 板之表面完全未產生紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之糊殘留, 凝聚力沒有問題。

B (良好 (good)): 於 SUS 板之表面略微產生紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之糊殘留，但為凝聚力沒有問題之範圍。

C (欠佳 (poor)): 於 SUS 板之表面整面地產生紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之糊殘留，凝聚力存在問題。

**【0081】** [拉伸剪切應變  $\tan \theta$ ]

以與針對加熱前之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之對 SUS 剝離強度之測量時相同之要領製作試驗膜。自試驗膜切出寬度 10 mm×長度 100 mm 之平面長方形狀之試片。於 23°C 之環境下將試片之長度方向之一端部 10 mm 長度部分貼合至 SUS 台座。將 SUS 台座以試片之貼合面變得垂直之方式進行配設。於試片之長度方向之另一端部安裝 200 g 之砝碼並保持 3 分鐘後，測量試片之長度方向之一端之位移寬度（一次位移寬度）。再者，將垂直下方方向設為正方向。基於下述式，算出拉伸剪切應變  $\tan \theta$ 。

拉伸剪切應變  $\tan \theta$

= 一次位移寬度 ( $\mu\text{m}$ ) / 黏著劑層之厚度 ( $\mu\text{m}$ )

**【0082】** [黏著溢出性]

以與針對加熱前之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之對 SUS 剝離強度之測量時相同之要領製作試驗膜。再者，對聚對酞酸乙二酯膜之一面實施脫模處理，於該脫模處理面形成黏著劑層。

**【0083】** 自試驗膜切出 15 個一邊為 25 mm 之平面正方形狀之試片。自 14 個試片將黏著劑層自聚對酞酸乙二酯膜進行剝離，於剩餘之 1 個試片之黏著劑層上進行積層一體化。製作於聚對酞酸乙二酯膜上積層 300  $\mu\text{m}$  之黏著劑層而成之試樣。



【0084】 將試樣配設於 2 片聚對酞酸乙二酯膜之間，介隔上側之聚對酞酸乙二酯膜將 2 kg 之砝碼載置於試樣上 1 小時。再者，下側之聚對酞酸乙二酯膜之面對試樣之對向面被實施過脫模處理。經過 1 小時後，去除試樣上之砝碼，目視觀察試樣之黏著劑層之端面，並基於下述基準進行評估。

A (出色 (excellent))：於黏著劑層未觀察到溢出，於上側之聚對酞酸乙二酯膜之剝離時未因黏著劑層而卡住。

B (良好 (good))：於黏著劑層幾乎未觀察到溢出，但於上側之聚對酞酸乙二酯膜之剝離時因接觸到之黏著劑層而卡住。

C (欠佳 (poor))：於黏著劑層觀察到溢出，黏著劑層轉印至上側之聚對酞酸乙二酯膜，且於上側之聚對酞酸乙二酯膜之剝離時黏著劑層向聚對酞酸乙二酯膜側移動而發生了黏著欠缺。

【0085】 [熔融黏度]

針對加熱前之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，依據 JIS K 6862，對紫外線硬化型丙烯酸系聚合物於 130°C 之熔融黏度進行測量。基於下述基準進行評估。

A (出色 (excellent))：未達 45 Pa·s，非常適合熱熔塗布性。

B (良好 (good))：為 45~70 Pa·s，適合熱熔塗布性。

C (欠佳 (poor))：超過 70 Pa·s，不適合熱熔塗布性。

【0086】 [表 1]

		實施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
聚合組成 [質量份]	單體	99.80	99.45	94.80	94.80	94.80	94.80	94.80	94.80	94.60	70.90	22.65
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	23.65	70.90
		0	0	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	6.00
	含有紫外線反應性基之單體	0.20	0.55	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.40	0.45	0.45
	聚合起始劑	0	0	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0	0	0
	稀釋溶劑	0.7675	0.7675	0.7818	0.7818	0.7818	0.7818	0.7818	0.7818	0.7675	0.7675	0.7675
		25	25	81.82	81.82	81.82	81.82	81.82	81.82	25	25	25
		0.29	0.29	0.20	0	0	0	0	0	0.29	0.29	0.29
		0	0	0	0.36	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0.39	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0.52	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0.48	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0.77	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
評估結果	初始重量平均分子量	163406	162553	182166	183125	161251	159327	178072	217666	164564	166817	148307
	加熱後重量平均分子量	165679	166321	196622	204666	166074	165554	179099	215410	176863	191658	175688
	重量平均分子量之變化率 (%)	1.4	2.3	7.9	11.8	3.0	3.9	0.6	-1.0	7.5	14.9	18.5
	分子量分布 (Mw/Mn)	4.6	4.5	4.2	4.2	4.5	4.4	4.6	5.2	3.9	4.1	4.2
	單體單位之個數 (個)	983	357	1,021	1,021	1,021	1,021	1,021	1,021	510	422	362
	對 SUS 剝離強度(N/25 mm)	5.3	2.6	12.0	12.5	14.7	15.6	14.6	14.6	15.0	10.9	10.9
	對 SUS 剝離強度變化率 (%)	4.9	2.5	12.1	12.3	14.8	15.2	14.2	14.6	11.6	10.2	10.1
	對 SUS 剝離強度變化率 (%)	-7.5	-3.8	0.8	-1.6	0.7	-2.6	-2.7	-2.7	6.4	-7.3	-7.3
	對 SUS 糊殘留性	A	A	A	A	B	B	B	B	A	A	A
	拉伸剪切應變 tan θ	12.67	0.57	2.95	3.08	3.25	3.53	3.25	3.25	2.47	1.01	1.44
	一次位移寬度 (mm)	253.32	11.35	59.03	61.53	65.01	70.57	64.9	49.42	20.16	28.89	29.11
	二次位移寬度 (mm)	53.57	-0.40	4.53	4.85	4.22	6.38	3.33	2.41	-1.34	-0.69	-2.21
	黏著溢出性	C	A	C	C	C	C	C	C	C	A	B
	熔融黏度	A	A	B	B	A	A	A	A	A	B	A

【0087】 [表 2]

	比較例				
	1	2	3	4	5
單體	47.30	94.80	94.80	94.80	94.80
丙烯酸丁酯 (BA)	47.30	0	0	0	0
丙烯酸 2-乙基己酯 (2EHA)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
丙烯酸 (AAc)	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20
含有紫外線反應性基之單體	0	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068
PerhexylO	0.7675	0.7818	0.7818	0.7818	0.7818
PerhexylPV	25	81.82	81.82	69.55	0
稀釋溶劑	0.29	0	0	0	0
月桂硫醇 (LM)	0	0	0	0	0
3-巰基丙酸硬脂酯 (STMP)	0	0	0	0	0
三羥甲基丙烷三 (3-巰基丙酸酯) (TMMP)	0	0	0	0	0
三羧異氰酸三 (3-巰基丙酸酯) 乙酯 (TEMPIC)	0	0	0	0	0
新戊四醇四 (3-巰基丙酸酯) (PEMP)	0	0	0	0	0
二新戊四醇六 (3-巰基丙酸酯) (DPMP)	0	0	0	0	0
3-巰基丙酸 2-乙基己酯 (EHMP)	0	0.22	0	0	0
3-巰基丙酸 3-甲氧基丁酯 (MBMP)	0	0	0.19	0	0
異丙醇 (IPA)	0	0	0	12.27	0
甲基乙基酮 (MEK)	0	0	0	0	81.82
初始重量平均分子量	161586	176454	180667	146588	177510
加熱後重量平均分子量	309567	259832	273425	206454	328557
重量平均分子量之變化率 (%)	91.6	47.3	51.3	40.8	85.1
分子量分布 (Mw/Mn)	4.3	4.6	4.4	5.1	5.5
單體單位之個數 (個)	439	1,021	1,021	1,021	1,021
對 SUS 剝離強度 (N/25 mm)	11.8	12.7	11.9	13.7	12.3
對 SUS 剝離強度變化率 (%)	9.9	10.8	10.1	11.8	10.3
對 SUS 糊殘留性	-16.1	-15.0	-15.1	-13.9	-16.3
對 SUS 糊殘留性	A	A	A	A	A
拉伸剪切應變 tan θ	1.68	3.01	3.16	2.94	3.34
一次位移寬度 (mm)	33.68	60.26	63.19	58.74	66.84
二次位移寬度 (mm)	-3.26	4.34	5.02	4.06	4.77
黏著溢出性	C	C	C	C	C
熔融黏度	A	B	B	B	C

【0088】 [表 3]

	實施例					
	12	13	14	15	16	
聚合組成 [質量份]	丙烯酸丁酯 (BA)	94.65	70.00	70.00	94.70	94.40
	丙烯酸 2-乙基己酯 (2EHA)	—	22.05	22.00	—	—
	丙烯酸 (AAc)	5.00	7.50	7.50	5.00	5.00
	含有紫外線反應性基之單體	0.35	0.45	0.50	0.30	0.60
	聚合起始劑	0.7675	0.7675	0.7675	0.7675	0.7675
	Perhexyl PV	—	—	—	—	—
	稀釋溶劑	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
	乙酸乙酯	—	—	—	—	—
	鏈轉移劑	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
	月桂硫醇 (LM)	—	—	—	—	—
評估結果	初始重量平均分子量	168315	167288	161212	169497	182674
	加熱後重量平均分子量	178533	190282	189445	180354	195477
	重量平均分子量之變化率 (%)	6.1	13.7	17.5	6.4	7.0
	分子量分布 (Mw/Mn)	3.9	4.3	4.2	3.8	3.8
	單體單位之個數 (個)	583	432	389	681	340
	對 SUS 剝離強度 (N/25 mm)	10.9	12.1	10.1	13.3	7.3
	加熱前	—	—	—	—	—
	加熱後	11.3	11.5	9.5	14.1	7.1
	對 SUS 剝離強度變化率 (%)	3.7	-5.0	-5.9	6.0	-2.7
	對 SUS 糊残留性	A	A	A	A	A
拉伸剪切應變 tan θ	1.47	1.38	1.12	2.26	0.43	
一次位移寬度 (mm)	29.42	27.57	22.33	45.13	8.50	
二次位移寬度 (mm)	-2.52	1.24	0.01	-0.73	-1.32	
黏著溢出性	B	B	A	C	A	
熔融黏度	B	A	A	B	B	

【0089】 [表 4]

經過時間	實施例 3~8、比較例 2~5		實施例 1、2、9~16、比較例 1
	Perhexyl O	Perhexyl PV	
自由基聚合開始時	0.002	—	Perhexyl PV 0.0005
從自由基聚合開始時經過 30 分鐘之時	0.005	—	0.001
從自由基聚合開始時經過 1 小時之時	—	—	0.001
從自由基聚合開始時經過 1 小時 30 分鐘之時	—	0.009	0.001
從自由基聚合開始時經過 2 小時之時	—	0.009	0.002
從自由基聚合開始時經過 2 小時 30 分鐘之時	—	0.018	0.002
從自由基聚合開始時經過 3 小時之時	—	0.018	0.005
從自由基聚合開始時經過 3 小時 30 分鐘之時	—	0.045	0.005
從自由基聚合開始時經過 4 小時之時	—	0.136	0.05
從自由基聚合開始時經過 4 小時 30 分鐘之時	—	0.545	0.2
從自由基聚合開始時經過 5 小時之時	—	—	0.5

【0090】 根據表 1~3 之實施例與比較例之比較可知，於重量平均分子量之變化量處於 -20%~20% 之範圍內之情形時，加熱前後之剝離強度之降低較低（對 SUS 剝離強度變化率為 -10% 以下）。又，亦可知塗布性優異。關於實施例 3~16，可知無論於加熱前還是加熱後，均剝離强度高，黏著性優異。

【0091】 根據實施例 2、9~12 與實施例 1、3~8 之對比可知，於單體單位之個數在 350~600 之範圍內之情形時，一次位移寬度及拉伸剪切應變  $\tan \theta$  較小，而可使紫外線硬化型丙烯酸系聚合物具有凝聚力，因此可防止因紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之變形而污染周圍。

[產業上之可利用性]

【0092】 紫外線硬化型丙烯酸系聚合物無需穩定劑而於熔融時之熱穩定性及塗布性優異。紫外線硬化型丙烯酸系聚合物藉由紫外線照射引起之硬化而會表現出所需之黏著性。紫外線硬化型丙烯酸系聚合物可較佳地用作紫外線硬化型熱熔黏著劑。紫外線硬化型熱熔接著劑藉由將硬化後之黏著性設計得較低，而可較佳地用於例如無糊殘留並可剝離地貼合於被黏著體之用途（例如，便利貼等）。另一方面，紫外線硬化型熱熔接著劑藉由將硬化後之黏著性設計得較高，亦可較佳地用於膠帶、適合消費者之商品標籤、電子機器（電腦、智慧型手機、電視及數位相機等）等用途。

【0093】 （相關申請之相互參照）

本申請案主張基於 2016 年 2 月 10 日提出申請之日本專利申請案第 2016-23573 號之優先權，該申請案之揭示內容係藉由參照該等整體而編入至本說明書中。

**【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其係藉由照射紫外線而交聯者，其特徵在於：於 150°C 加熱 6 小時後之經標準聚苯乙烯換算所得之重量平均分子量的變化率為 -20~20%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其含有如下聚合物：含有分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位 85~99.8 質量%及分子內具有紫外線反應性基之單體單位 0.1~5 質量%，且含有該分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯單位中主要之（甲基）丙烯酸酯單位 70 質量%以上，且於末端具有作為鏈轉移劑之硫醇化合物之殘基。
3. 如申請專利範圍第 2 項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其中，聚合物進一步含有（甲基）丙烯酸單位 0.1~10 質量%。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其中，分子內具有紫外線反應性基之單體係分子內具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其中，分子內具有紫外線反應性基之單體係分子內具有二苯甲酮基之（甲基）丙烯酸酯。
6. 如申請專利範圍第 5 項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其中，分子內具有二苯甲酮基之（甲基）丙烯酸酯係 4-丙烯醯氧基二苯甲酮。
7. 如申請專利範圍第 2 至 6 項中任一項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其中，鏈轉移劑係分子結構中不具有硫醇基直接鍵結於三級碳、



烷氧基、羥基、酮基及二級碳之結構的硫醇化合物。

8. 如申請專利範圍第 2 至 7 項中任一項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物，其中，於主鏈中，相對於構成主鏈之全部單體單位 350~600 個，具有 1 個分子內具有紫外線反應性基之單體單位，且紫外線硬化後之拉伸剪切應變  $\tan \theta$  為 1.5 以下。
9. 一種紫外線硬化型熱熔黏著劑，其含有申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物。
10. 一種紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之製造方法，其使單體組成物於作為鏈轉移劑之硫醇化合物的存在下進行聚合，該單體組成物含有分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯 85~99.8 質量%及分子內具有紫外線反應性基之單體 0.1~5 質量%，且含有該分子內不具有紫外線反應性基之（甲基）丙烯酸酯中主要之（甲基）丙烯酸酯 70 質量%以上。
11. 如申請專利範圍第 10 項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之製造方法，其中，單體組成物進一步含有（甲基）丙烯酸 0.1~10 質量%。
12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之紫外線硬化型丙烯酸系聚合物之製造方法，其中，鏈轉移劑係分子結構中不具有硫醇基直接鍵結於三級碳、烷氧基、羥基、酮基及二級碳之結構的硫醇化合物。