

(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2006-124500

(P2006-124500A)

(43) 公開日 平成18年5月18日(2006.5.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 4/02 (2006.01)</b>	C09J 4/02	4J040
<b>C09J 11/00 (2006.01)</b>	C09J 11/00	
<b>C09J 107/00 (2006.01)</b>	C09J 107/00	
<b>C09J 151/04 (2006.01)</b>	C09J 151/04	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-313980 (P2004-313980)	(71) 出願人	000230397 株式会社イーテック 三重県四日市市大治田一丁目6番16号
(22) 出願日	平成16年10月28日 (2004.10.28)	(74) 代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
		(74) 代理人	100089347 弁理士 木川 幸治
		(74) 代理人	100098213 弁理士 樋口 武
		(72) 発明者	山本 忠洋 三重県四日市市大治田一丁目6番16号 株式会社イーテック内
		(72) 発明者	星合 麻里 三重県四日市市大治田一丁目6番16号 株式会社イーテック内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性接着剤組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶媒の揮発工程を必要とせず、かつ優れた接着性および接着力の経時安定性を示す接着剤となり得る光硬化性接着剤組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 100質量部の改質天然ゴム；(B) 5～1900質量部の光硬化性モノマー；および(C) 前記光硬化性モノマー100質量部に対して1～30質量部の光重合開始剤を含む光硬化性接着剤組成物およびその製造方法を提供する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 改質天然ゴム 100 質量部；

(B) 光硬化性モノマー 5 ~ 1900 質量部；および

(C) 光重合開始剤 1 ~ 30 質量部（但し、前記光硬化性モノマー 100 質量部に対する割合として）

を含む光硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 2】

(A) 改質天然ゴムが、天然ゴム 100 質量部に対してビニル系モノマー 5 ~ 60 質量部を重合して得られるものである請求項 1 に記載の光硬化性接着剤組成物。

10

## 【請求項 3】

前記ビニル系モノマーが（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを含む請求項 2 に記載の光硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 4】

(B) 光硬化性モノマーが、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 5】

(B) 光硬化性モノマーが、（メタ）アクリル酸；アルキル（メタ）アクリレート；シクロアルキル（メタ）アクリレート；ハロゲン化アルキル（メタ）アクリレート；アルコキシアルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；アミノアルキル（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート；アリル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート；フェノキシ（メタ）アクリレート；アルキレングリコールまたはポリオキシアルキレングリコールのモノまたはジ（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；アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート；（メタ）アクリルアミドまたはその誘導体；スチレン；ビニルトルエン；ジビニルベンゼン；N - ビニルカルバゾール；ならびに N - ビニルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

20

## 【請求項 6】

(C) 光重合開始剤が、ベンゾイン系開始剤、アセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、チオキサントン系開始剤、アゾ系開始剤、キノン系開始剤およびリン系開始剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

30

## 【請求項 7】

(C) 光重合開始剤が、アセトフェノン系開始剤およびリン系開始剤を含む請求項 6 に記載の光硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 8】

25 における粘度が 5000 ~ 500000 mPa・s である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

## 【請求項 9】

(A') 改質天然ゴムおよび水を含む改質天然ゴムラテックスと、(B) 光硬化性モノマーとを混合する工程；その混合物中の水を除去する工程；および (C) 光重合開始剤を前記混合物または光硬化性モノマーと混合する工程を含む光硬化性接着剤組成物の製造方法。

40

## 【請求項 10】

前記水を除去する工程が、前記混合物に熱風をあてることにより水を蒸発させて除去する工程である請求項 9 に記載の光硬化性接着剤組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、光硬化性接着剤組成物およびその製造方法に関する。特に改質天然ゴム系の光硬化性接着剤およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ラテックスあるいは非水ディスパージョンは、接着剤、粘着剤、シーリング材、塗料などとして広く用いられている。非水ディスパージョンは、水があると不適當な特殊な用途、例えば、水を嫌う用途、速乾性を要する用途、または水を蒸発させるための加熱ができない用途などに用いられている。しかしながら、非水ディスパージョンから分散媒である溶媒を十分に揮発させることは非常に難しく、このような揮発工程が存在すると、工業的に不利となる。また、溶媒を十分に揮発させないと接着性が低下するという問題がある。なお、従来の非水系の組成物として、例えば、弾性体成分と、紫外線硬化性成分と、重合開始剤とを含む組成物が開示されている（特許文献1参照）。

10

【0003】

【特許文献1】特開2004-210879号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、溶媒の揮発工程を必要とせず、かつ優れた接着性および接着力の経時安定性を示す接着剤となり得る光硬化性接着剤組成物およびその製造方法を提供するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明により、以下の光硬化性接着剤組成物およびその製造方法が提供される。

【0006】

[1]：(A)改質天然ゴム100質量部；(B)光硬化性モノマー5～1900質量部；および(C)光重合開始剤1～30質量部（但し、前記光硬化性モノマー100質量部に対する割合として）を含む光硬化性接着剤組成物。

【0007】

[2]：(A)改質天然ゴムが、天然ゴム100質量部に対してビニル系モノマー5～60質量部を重合して得られるものである上記[1]に記載の光硬化性接着剤組成物。

30

【0008】

[3]：前記ビニル系モノマーが(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを含む上記[2]に記載の光硬化性接着剤組成物。

【0009】

[4]：(B)光硬化性モノマーが、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を含む上記[1]～[3]のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

【0010】

[5]：(B)光硬化性モノマーが、(メタ)アクリル酸；アルキル(メタ)アクリレート；シクロアルキル(メタ)アクリレート；ハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート；アルコキシアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；アミノアルキル(メタ)アクリレート；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート；アリル(メタ)アクリレート；グリジル(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート；フェノキシ(メタ)アクリレート；アルキレングリコールまたはポリオキシアルキレングリコールのモノまたはジ(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；アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート；(メタ)アクリルアミドまたはその誘導体；スチレン；ビニルトルエン；ジビニルベンゼン；N-ビニルカルバゾール；ならびにN-ビニルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む上記[1]～[4]のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

40

【0011】

50

【 6 】：（ C ）光重合開始剤が、ベンゾイン系開始剤、アセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、チオキサントン系開始剤、アゾ系開始剤、キノン系開始剤およびリン系開始剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である上記【 1 】～【 5 】のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

【 0 0 1 2 】

【 7 】：（ C ）光重合開始剤が、アセトフェノン系開始剤およびリン系開始剤を含む上記【 6 】に記載の光硬化性接着剤組成物。

【 0 0 1 3 】

【 8 】：25 における粘度が 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 m P a · s である上記【 1 】～【 7 】のいずれかに記載の光硬化性接着剤組成物。

10

【 0 0 1 4 】

【 9 】：（ A ' ）改質天然ゴムおよび水を含む改質天然ゴムラテックスと、（ B ）光硬化性モノマーとを混合する工程；その混合物中の水を除去する工程；および（ C ）光重合開始剤を前記混合物または光硬化性モノマーと混合する工程を含む光硬化性接着剤組成物の製造方法。

【 0 0 1 5 】

【 1 0 】：前記水を除去する工程が、前記混合物に熱風をあてることにより水を蒸発させて除去する工程である上記【 9 】に記載の光硬化性接着剤組成物の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明の光硬化性接着剤組成物は、（ A ）改質天然ゴムと、（ B ）光硬化性モノマーと、（ C ）光重合開始剤とを所定の割合で含むため、溶媒の揮発工程を必要とせず、かつ光の照射により所定の範囲の接着力を有し、接着力の経時変化の少ない接着剤となり得る。また、本発明の光硬化性接着剤組成物の製造方法は、このような組成物を好適に製造することができる。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を具体的な実施の形態（以下、実施形態という）に基づいて説明するが本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において、「（メタ）アクリル」とは「アクリル」および「メタクリル」のいずれであってもよいことを意味する。

30

【 0 0 1 8 】

（ A ）改質天然ゴム：

（ A ）改質天然ゴムは、天然ゴムが他の成分により改質されたゴムであり、例えば粒子状の天然ゴムの表面の少なくとも一部を他の成分が覆ったものなどを挙げることができる。他の成分としては、ポリマーが好ましく、さらにビニル系モノマーから形成されるポリマーが好ましい。このようなポリマーが天然ゴム粒子、特に天然ゴム粒子の表面の少なくとも一部を覆うことにより、媒体中での天然ゴム粒子の混合安定性が向上する。また、ビニル系ポリマーは、天然ゴム粒子に比較的強固に結合するため、乾燥皮膜の溶媒への溶解性を小さくすることができる。なお、このような改質天然ゴムは、天然ゴム粒子の存在下、例えば天然ゴムラテックス中で、モノマー、例えばビニル系モノマーを重合させること

40

【 0 0 1 9 】

天然ゴムは、天然に産するゴムをいい、通常「天然ゴムラテックス」と称されるものに含まれる天然ゴムであれば、特に限定されるものではない。「天然ゴムラテックス」としては、例えば、高アンモニアタイプ、低アンモニアタイプ、脱タンパク質タイプなどが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

天然ゴムを改質するポリマーを形成するモノマーとしてはビニル系モノマーが好ましく、例えば（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、シアン化ビニル系モノマー、エチレン性不飽和酸モノマー、エチレン性不飽和アルコールおよびその

50

エステル、エチレン性不飽和シランなどが挙げられ、これらの少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0021】

(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては、従来の水性アクリルエマルジョンにも使用されている、アクリル酸およびメタクリル酸と、脂肪族、脂環族あるいは芳香族のアルコールとのエステルが挙げられる。具体例としては、(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n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(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n-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n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。また、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの置換基を含有することもあるシクロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル類、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、および(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどの水酸基を含有するアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル類なども挙げられる。なかでもメタクリル酸メチルが好ましい。

10

20

【0022】

上記芳香族ビニル系モノマーの例には、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-アミノスチレン、p-アセトキシスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムなどがあり、なかでもスチレンが好ましい。

【0023】

上記シアン化ビニル系モノマーの例には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン、p-メトキシアクリロニトリルなどがあり、特にアクリロニトリルが好ましい。

【0024】

上記エチレン性不飽和酸モノマーの例には、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸などが使用される。エチレン性不飽和カルボン酸の例には(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などがあり、エチレン性不飽和スルホン酸の例にはビニルスルホン酸、イソプレンスルホン酸などがある。

30

【0025】

上記エチレン性不飽和アルコールおよびそのエステルの例には、アリルアルコール、メタアリルアルコール、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸アリル、カブロン酸メタアリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリルなどがある。

40

【0026】

上記エチレン性不飽和シランの例には、ビニルトリエチルシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルアリルクロロシラン、ビニルトリクロロシランなどがある。

【0027】

以上のビニル系モノマーのなかでも、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーまたはこれと他のビニル系モノマーとを組み合わせ用いることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと他のビニル系モノマーとを組み合わせ用いる際の他のビニル系モノマーの使用量は、通常、全ビニル系モノマー中に80質量%以下、好ましくは60質量%以下である。

【0028】

50

重合させる上記ビニル系モノマーの量は、天然ゴム100質量部に対して5～60質量部が好ましい。さらに好ましくは、10～50質量部であり、特に好ましくは15～40質量部である。この量が5質量部未満では、天然ゴム粒子の表面に形成されるビニル系ポリマーの量が十分でなく、十分な混合安定性が得られ難い。一方、60質量部を超えると、接着力が低下し、実用上、好ましくない。

#### 【0029】

天然ゴム粒子を改質する成分（以下、改質成分という）は、天然ゴム粒子表面を覆う層を形成するか、あるいは粒子が集合した状態で天然ゴム粒子表面に存在することが好ましい。さらには、天然ゴム粒子の表面にグラフトした状態で層または粒子を形成することが好ましい。改質成分の層の厚みまたは平均粒径は0.01～0.1 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは0.02～0.08 $\mu\text{m}$ である。層の厚みまたは平均粒径が0.01 $\mu\text{m}$ 未満であると、混合安定性の効果が小さく、光硬化性モノマーとの混合時に不安定化したり、経時的に著しく粘度上昇する。一方、0.1 $\mu\text{m}$ を超えると、改質成分量が過多となり、結果として天然ゴムが有している皮膜物性が変化し、接着力が低下するため実用上好ましくない。

10

#### 【0030】

ここで、改質成分の厚さまたは平均粒径の測定方法は、透過型電子顕微鏡写真による。同一品について5枚以上の写真を撮り、個々の写真から改質成分の層の厚みまたは平均粒径を5箇所測定し、計25個以上の測定値を平均して、改質成分の層の厚みまたは平均粒径とする。

20

#### 【0031】

また、改質天然ゴムの平均粒径は、通常、0.03～5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05～4 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.1～3 $\mu\text{m}$ である。0.03 $\mu\text{m}$ より小さい粒径の天然ゴムは入手が困難である。一方、粒径が5 $\mu\text{m}$ を超えると、改質天然ゴム粒子が凝集し粗大化している可能性があり、光硬化性モノマー中で沈降分離が発生し、実使用時に均質な皮膜が得られにくくなる他、光硬化性モノマーとの混合安定性が悪くなる可能性がある。ここで、改質天然ゴム粒子の平均粒径の測定方法は、動的光散乱法測定による。同一品について3回以上測定を行い、それらの平均値を改質天然ゴム粒子の平均粒径とする。

#### 【0032】

本発明に用いられる改質天然ゴムは、上記のような改質成分、好ましくはビニル系ポリマーが、層状または粒子状に天然ゴム粒子の周囲を覆っていることが好ましいが、このような形状は、同様の粒径をもつ合成樹脂エマルジョンなどと天然ゴムラテックスを単純に混合しただけで得られるものでなく、天然ゴム粒子とモノマー成分とを混合後、重合することで得られる。具体的には、天然ゴム粒子を含む天然ゴムラテックスとビニル系モノマーとを混合した後、重合することにより得ることができる。重合方法は、天然ゴム粒子の周囲がビニル系ポリマーにより覆われるものが得られれば、どのような方法でもよい。

30

#### 【0033】

(B) 光硬化性モノマー：

光硬化性モノマーは、後述する光開始剤の存在下で光の照射により重合・硬化し得るモノマーである。光硬化性モノマーとしては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、例えば、アクリル酸やメタクリル酸、またはそのエステルやアミドなどの誘導体を挙げることができる。また、芳香族ビニル系モノマー、含窒素複素環含有モノマーなども挙げることができる。また、単官能モノマーの他に2官能や3官能などの多官能モノマーも好ましい光硬化性モノマーとして挙げることができる。さらに、単官能モノマーと多他官能モノマーとを組み合わせ用いることも好ましい。

40

#### 【0034】

(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸；アルキル(メタ)アクリレート；シクロアルキル(メタ)アクリレート；ハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート；アルコキシアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；アミノアルキル(メタ)アクリレート；テトラヒドロフルフリル(メタ)

50

アクリレート；アリル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート；フェノキシ（メタ）アクリレート；アルキレングリコールまたはポリオキシアルキレングリコールのモノまたはジ（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；（メタ）アクリルアミドまたはその誘導体を挙げることができる。（メタ）アクリルアミドの誘導体としては、窒素原子に結合した水素原子が他の基に置換された化合物を挙げることができ、例えばアクリロイルモルホリンなどを挙げることができる。

## 【0035】

（メタ）アクリロイル基を有する化合物として、さらにポリプロピレングリコールジアクリレート；EO変性ビスフェノールAジアクリレート；PO変性ビスフェノールAジアクリレート；1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；1,9-ノナンジオールジアクリレート；2-エチル,2-ブチル-プロパンジオールジアクリレート；フェノキシエチルアクリレート；フェノキシジエチレングリコールアクリレート；EO変性フェノールアクリレート；EO変性クレゾールアクリレート；EO変性ニルフェノールアクリレート；メトキシトリエチレングリコールアクリレート；EO変性2エチルヘキシルアクリレート；イソボルニルアクリレート；ジプロピレングリコールアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート；PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート；メトキシポリエチレングリコールメタクリレート；ポリプロピレングリコールジメタクリレート；EO変性ビスフェノールAジメタクリレートなどを挙げることができる。なお、ここでPOはプロピレンオキサイドを意味し、EOとはエチレンオキサイドを意味する。

## 【0036】

芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、含窒素複素環含有モノマーとしては、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどを挙げることができる。

## 【0037】

上述してきた光硬化性モノマーは、1種または2種以上で使用することができ、2種以上組み合わせる用いることがさらに好ましい。また、上述した化合物の1種または2種以上のオリゴマーであって、重合性の二重結合を残している化合物も光硬化性モノマーとして用いることもできる。

## 【0038】

これらのなかでも、常圧における沸点が110以上、さらに120以上、特に130以上の光硬化性モノマーが好ましい。後述するように、光硬化性接着剤組成物の製造工程において、多くの場合水を除去することが行われる。従って、光硬化性モノマーが所定温度以上の沸点を有することが、水を好適に除去できる点において好ましい。

## 【0039】

(B)光硬化性モノマーは、改質天然ゴム100質量部に対し5~1900質量部含まれることが必要であり、30~600質量部含まれることが好ましく、40~250質量部含まれることがさらに好ましい。光硬化性モノマーが5質量部より少ないと改質天然ゴムとの混合が不十分となり、1900質量部より多いと接着力が不十分となる。

## 【0040】

(C)光重合開始剤：

光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を使用できる。好ましい光重合開始剤としては、ベンゾイン系開始剤、アセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、チオキサントン系開始剤、アゾ系開始剤、キノン系開始剤およびリン系開始剤などを挙げることができ、これらの少なくとも1種を用いることが好ましい。

## 【0041】

具体的には、ベンゾイン、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-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、2-アリルベンゾイン、2-クロルベンゾインなどのベンゾイン系開始剤；1

10

20

30

40

50

- ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、  
 - アミノアセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オンなどのアセトフェノン系開始剤；ベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系開始剤；2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントンなどのチオキサントン系開始剤、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤、アントラキノン、2 - クロロアントラキノン、フェナントレンなどのキノ系開始剤、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、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などのリン系開始剤が挙げられ、これらの少なくとも1種を用いることが好ましい。なお、ここに挙げたリン系開始剤は、ベンゾイン系開始剤にも分類し得るものであり、リン原子とベンゾイン基の両方を持つ開始剤およびアセトフェノン系開始剤がさらに好ましい開始剤として挙げられる。さらに、リン原子とベンゾイン基の両方を持つ開始剤とアセトフェノン系開始剤とを組み合わせることで接着力の経時安定性が良好となる点で好ましい。このなかでも、特にビス(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と1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトンとの組み合わせが好ましい。

10

## 【0042】

これらの市販品としては、Esacure KK、KIP150、75LT(ラムバーティ社製)、イルガキュア184、261、369、379、500、651、819、907、1700、1800、1850、2959、CGI-403、ダロキュア953、1116、1173、1664、2273、4265(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、ルシリンTPO、LR8728、LR8893(以上、BAS F社製)、エベクリルP36(ダイセル・ユーシービー社製)、ヴァイキュア55(アクゾ社製)、カヤキュアCTX、DETX、BP-100、BMS、2-EAQ(以上、日本化薬社製)などを挙げるができる。

20

## 【0043】

(C)光重合開始剤は、(B)光硬化性モノマー100質量部に対して、1~30質量部含まれることが必要であり、2~25質量部含まれることが好ましく3~20質量部含まれることがさらに好ましい。光重合開始剤が1質量部より少ないと硬化性不良を起こし、30質量部より多いと接着力の経時変化が増大する。

30

## 【0044】

その他の成分：

上述した光硬化性接着剤組成物には、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。例えば、SBR、アクリルゴム、クロロプレンゴムなどの他のゴム類；フェノール系、有機ホスファイト系、チオエーテル系などの酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；アミド系、有機金属塩系、エステル系などの滑剤；含臭素有機系、リン酸およびリン酸エステル系、三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、赤リンなどの難燃剤；有機顔料；シリカ、タルクなどの無機顔料；金属イオン系などの無機、有機抗菌剤、安定剤、老化防止剤、増粘剤、防腐剤、消泡剤、熱重合安定剤、粘着付与樹脂などを添加することができる。

40

## 【0045】

上述した光硬化性接着剤組成物の粘度が高すぎると塗工性が悪くなり、接着力のばらつきの原因となり、低すぎると塗工時にロールの間からもれやすくなる。従って組成物の25における粘度は5000~50000mPa・sであることが好ましく、20000~30000mPa・sであることがさらに好ましい。

## 【0046】

次に、光硬化性接着剤組成物の好適な製造方法の一例について説明する。まず、(B)光硬化性モノマーを所定量容器に入れ、常温で攪拌する。次に、容器内を攪拌しつつ所定量の(A')改質天然ゴムおよび水を含む改質天然ゴムラテックスを徐々に添加する

50



。攪拌には、自転型や公転型の攪拌機を用いることができる。その後、容器内を加熱し所定の温度とする。この温度は、40～90 の範囲が好ましく、50～80 の範囲がさらに好ましい。

**【0047】**

次いで、容器内を攪拌しつつ、熱風を挿入して、容器内の混合液に熱風をあて、排風する。熱風の温度は、50～95 の範囲が好ましく、60～90 の範囲がさらに好ましい。熱風は、例えばドライヤーや熱風発生機などで空気を加熱しながら容器内に送ることができる。この操作により、改質天然ゴムラテックス中の水分が蒸発する。所定時間経過後、混合液中の水分をチェックし水分が5質量%以下、好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下となったことを確認し、熱風の送風を停止する。このようにして、(B)光硬化性モノマー中に改質天然ゴムが分散した混合物を好適に得ることができる。そして、この混合物に(C)光重合開始剤および任意的に他の添加剤を混合して光硬化性接着剤組成物を得ることができる。

10

**【0048】**

なお、(C)光重合開始剤および任意的なその他の添加剤は各々どの時点で添加・混合してもよい。最初の段階で光硬化性モノマーと混合してもよく、上述した混合物の水分を除去して所定量以下にした後に混合してもよく、その途中の段階で混合物に加えてもよい。また、最初に光硬化性モノマーの一部と改質天然ゴムラテックスとを混合し、上述した混合物の水分を除去して所定量以下にした後に残りの光硬化性モノマーを添加してもよく、その途中の段階で添加してもよい。

20

**【0049】**

この製造方法において、改質天然ゴムの原料として、改質天然ゴムが水中に分散した改質天然ゴムラテックスを用いるが、改質天然ゴムラテックスの固形分濃度は、好ましくは45質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、特に好ましくは53質量%以上である。この濃度が低すぎると、水分の除去に長時間を要し好ましくない。また改質天然ゴムラテックスの粘度は、通常、25において、10～500 mPa・s、好ましくは20～350 mPa・sに調整される。

**【0050】**

改質天然ゴムラテックスと光硬化性モノマーの割合は、改質天然ゴム100質量部に対し光硬化性モノマーが5～1900質量部となるような比率とする。

30

**【0051】**

上述のように熱風により水を除去することが、改質天然ゴムが良好に混合した組成物を安定的に得ることができるという点で好ましいが、その他の方法、例えば混合物を加熱しつつ減圧して脱水することも、短時間で脱水できるという点からは好ましい。

**【0052】**

上述してきた光硬化性接着剤組成物に光を照射して硬化させることにより、接着剤や隙間充填剤などとして用いることができる。照射する光としては紫外線(UV)が好ましい。また、UV照射量を、100～500 mJ/cm<sup>2</sup>とすることが好ましい。照射量が、100 mJ/cm<sup>2</sup>未満では十分硬化しない場合がある。一方、500 mJ/cm<sup>2</sup>を超えると過度な反応収縮が発生し好ましくない。さらに好ましい照射量は、150～400 mJ/cm<sup>2</sup>である。

40

**【実施例】****【0053】**

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明は本実施例および以下の実施例に限定解釈されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り、質量基準である。

また、実施例中の測定値は以下の方法で測定した。

**【0054】**

## &lt;混合安定性&gt;

改質天然ゴムラテックスと光硬化性モノマーとを表1に示す割合で混合・攪拌しその状

50

態を確認し、以下の基準で評価した。

：混合安定性良好。

：凝集物がダマ状に分散しているが、混合可能。

×：凝集物が発生し、混合不可能。

【0055】

<接着性>

実施例および比較例で得られた光硬化性接着剤組成物をワイヤーバーにより  $7 \text{ g} / \text{m}^2$  の割合でコート紙に塗布し、紫外線照射により組成物を硬化させて接着層を形成した。紫外線照射条件は、メタルハライドまたは高圧水銀ランプ  $80 \text{ W} / \text{cm}^2$  にて、積算光量を  $100 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  とした。得られた再剥離性粘着加工紙を、幅  $25 \text{ mm}$ 、長さ  $100 \text{ mm}$  に裁断して試料とし、この試料を2枚重ねて接着層同士を貼り合わせ、 $40 \text{ kg} / \text{cm}$  の線圧を加えて圧着した。次いで圧着した試料のT型剥離接着力を、剥離接着強さ試験方法 JIS K 6854 に準じて、オートグラフ AG500A (島津製作所社製) を用いて測定した。測定は、圧着初期、1週間後および2週間後に行った。圧着初期は圧着1時間後に測定、1週間後および2週間後は大気曝露下の条件で各々の期間経時変化させた後に測定を行い、各々「初期値」、「1週間後」および「2週間後」として測定値を表1に示した。また、経時変化率(「2週間後」÷「初期値」×100)を示した。

10

【0056】

(実施例1)

天然ゴムラテックス中の天然ゴム100部に対し、改質用のビニル系モノマーとしてメチルメタクリレート(MMA)を20部重合させてラテックス状のMMA改質天然ゴム(固形分濃度=53%)を得た。得られたMMA改質天然ゴムラテックス中のMMA改質天然ゴム100部に対して、表1に示す(B)光硬化性モノマーおよび(C)光重合開始剤を各々表1に示す量混合し、混合液を攪拌しつつ60 に加熱した後さらに攪拌しつつ80 の熱風を送り、水分が0.5質量%以下となるように水分を除去して光硬化性接着剤組成物を得た。得られた組成物について上述した接着力を評価した。また、得られたMMA改質天然ゴムラテックスを用いて上述の混合安定性試験を行った。結果を表1に示す。

20

【0057】

(実施例2~5および比較例1~3)

天然ゴムの改質モノマー(MMA)の量、(B)および(C)成分の量を各々表1に示す量とした以外は実施例1と同様にしてMMA改質天然ゴムラテックスを得た後光硬化性接着剤組成物を得、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

30

【0058】

【表 1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
(A) 改質天然ゴム (改質モノマー量)	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) アクリロイルモルホリン(*1) ポリエチレングリコールアクリレート(*2)	(17)	(33)	(17)	(17)	(2)	(17)	(17)	(40)
プロピレンオキサイド変性 トリメチロールプロパントリアクリレート(*3)	10	10	15	10	10	10	10	110
(C) 1-ヒドロキシシクロヘキシル- フェニルケトン(*4)	80	80	110	80	80	80	80	900
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(*5)	90	90	125	90	90	90	90	1000
12	12	12	12	36	12	0.6	48	536
6	6	6	18	6	6	0.3	24	268
混合安定性	○	○	○	○	△	○	○	○
接着力(gf/25mm)								
初期値	70	53	68	60	58	12	63	12
1週間後	73	56	71	63	61	13	126	37
2週間後	80	60	75	72	67	14	252	63
接着力の経時変化率(%)	114	113	110	120	116	117	400	525

- (\*1) 新中村化学工業社製NKエステルA-M0  
 (\*2) 新中村化学工業社製NKエステルA-600  
 (\*3) 東亜合成社製アロニックスM-310  
 (\*4) チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ社製Irgacure184  
 (\*5) チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ社製Irgacure819

表 1 より、実施例 1 ~ 5 で得られた組成物から形成された接着層は良好な初期接着力を示し接着力の経時変化も小さかった。さらに、実施例 1 ~ 4 では良好な混合安定性も示した。比較例 1 では、低い初期接着力が示された。比較例 2 では接着力の経時変化が大きくなってしまった。比較例 3 では、初期接着力も低く、接着力の経時変化も大きくなってしまった。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の光硬化性接着剤組成物は、硬化後の接着性に優れ、かつ接着力の経時変化が少なく、接着剤、コート剤、隙間充填剤、パンク修理剤などとして好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 市川 雅己

三重県四日市市大治田一丁目6番16号 株式会社イーテック内

(72)発明者 米川 芳明

三重県四日市市大治田一丁目6番16号 株式会社イーテック内

Fターム(参考) 4J040 CA001 FA091 FA131 FA141 FA151 KA13 QA02 QA05