

# UV硬化型粘着剤「アロンタックUVAシリーズ」

高分子材料研究所 エマルショングループ 桐戸洋一

## 1 はじめに

近年の環境保全問題に対する関心の高まりは周知の通りであり、粘着剤においても脱溶剤化の流れが顕著に見られる。無溶剤型粘着剤としてはエマルション型粘着剤およびホットメルト型粘着剤が既に実用化されており、紙ラベルや一部のテープ用途を中心に広く用いられている。

しかしながら、エマルション型粘着剤は界面活性剤を使用することに起因する粘着性能の低下が課題となっており、とりわけ耐水性に関してはエマルション型粘着剤の最大の欠点として指摘されている。当社は溶剤系粘着剤と同等の耐水白化性を有するエマルション型粘着剤を開発しており<sup>1)</sup>、各粘着剤メーカーもエマルション型粘着剤の性能向上に関して精力的に検討を進めているが、全ての溶剤型粘着剤を代替するほどの技術はまだ確立されていない。

一方、ホットメルト型粘着剤において塗工時の粘度の制約からポリマーの分子量に限界があり、塗工性と粘着性能とを両立させることが難しい。特に耐熱性が低い点に関してはホットメルト型特有の大きな課題となっている。

これらの理由から、高い耐水・耐湿性や耐熱性等が必要とされる用途においては現在も主に溶剤型粘着剤が使用されている。結果として、溶剤型粘着剤は減少傾向にあるものの依然として多くの割合を占めており、市場からは代替技術を望む声が大きくなっている。これら高性能用途での無溶剤型粘着剤としてはUV硬化型粘着剤の検討が盛んであるが、これまでに提案されているものには未だ解決が必要な課題が多く残っており、広く実用化される域には至っていない。

我々は、従来のUV硬化型粘着剤が抱えていた課題を解決すべく検討し、当社独自の技術をベースとした新しいUV硬化型粘着剤を開発した。本稿では今回開発したアロンタックUVAシリーズについて紹介する。

## 2 従来のUV硬化型粘着剤の課題

上述した通り、これまでも無溶剤型粘着剤としていくつかのUV硬化型粘着剤が提案されているが、安全性、硬化性、塗工性、および粘着性能等を全て満足するレベルには達していない。

例えば、オリゴマー/モノマー/光開始剤の混合物から成るアクリルシロップ型やウォームメルト型のUV硬化型粘着剤が開発されている。アクリルシロップ型においては空気中の酸素により硬化阻害を受けるため、結果として残存モノマーによる臭気やこれらの

毒性が懸念される。また、光開始剤による臭気も課題として挙げられている。

粘着剤中にモノマー等の低分子量物を含有しないシステムとしてUV架橋型ホットメルト粘着剤も提案されているが、これは塗工の際に液を高温で溶解させる必要がある。このため、塗工作業時に火傷の恐れがある他、耐熱性の無い基材への塗工が不可能、粘着剤の切り替え作業が煩雑である等の問題点がある。

これらの課題のため、UV硬化型粘着剤は無溶剤型粘着剤として期待されながらもまだその使用範囲は限られているのが現状である。

## 3 アロンタックUVAシリーズ

### 3.1 UV硬化型粘着剤 アロンタックUVAシリーズ

図1に我々が開発した無溶剤UV硬化型粘着剤である「アロンタックUVAシリーズ」の一覧を示す。ここに示した通り開発品は、構成する材料や硬化システムの違いにより、UVA-1000シリーズ、UVA-2000シリーズおよびUVA-3000シリーズの3つのタイプに分類することができる。これらは従来のUV硬化型粘着剤が抱えていた安全性や硬化性等を改良したものであり、特に耐熱性が高い点が特長である。また、このような複数のシステムを用いたUV硬化型粘着剤を取り揃えることにより、様々な用途に対して幅広く対応できるものと考えている。

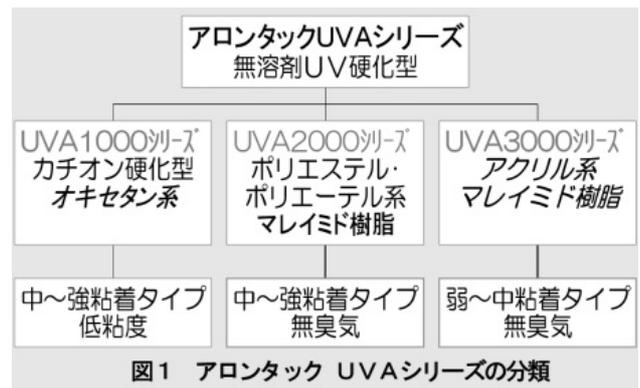


図1 アロンタック UVAシリーズの分類

以下、アロンタックUVAシリーズについて各タイプ別にその特徴や粘着性能を紹介する。

### 3.2 UVA-1000シリーズ

#### 3.2.1 構成

UVA-1000シリーズはアルキル基を側鎖に有する2-エチルヘキシルオキサタン( EHOX; 図2 )を主成分として用いた

粘着剤である。

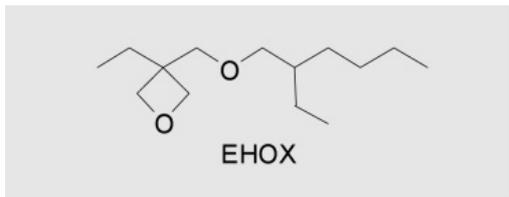


図2 2-エチルヘキシルオキシタン (EHOX)

当社では以前より高い硬化性と重合性を有する四員環状エーテルであるオキシタン化合物に着目し、光カチオン重合により様々な特徴を有する重合物が得られることを明らかにしてきた<sup>2</sup>。また、カチオン重合は硬化過程において空気中の酸素による影響を受けないため、ラジカル重合系における硬化阻害の問題がない。

UVA-1000シリーズは上記EHOXにエポキシ基および水酸基含有樹脂と粘着付与剤、光開始剤等が配合されている。EHOXはそれ自身低粘度であり、各種モノマー、オリゴマーとの相溶性も高いことから、低粘度の配合物を得ることができる。

### 3.2.2 粘着性能

UVA-1000シリーズにはUVA-1100とUVA-1200の2グレードがあり、表1にそれらの液性および粘着性能を示す。両グレードとも粘着強度の面からは中～強粘着に分類される。ただし、配合組成を調整することにより低粘着から強粘着まで粘着力にバリエーションを持たすことが可能である。

表1 UVA-1000シリーズの液性と粘着物性

	UVA-1100	UVA-1200
粘度 (mPa·s at 25°C)	6,100	5,300
粘着力 (N/25mm)	SUS	8.3
	PE	3.9
保持力 (1kg荷重、80°C)	24時間	24時間
	スレナシ	スレナシ
SAFT (500g荷重)	>205°C	>205°C
プローブタック (N/5φ)	3.0	3.7

#### サンプル作製条件

基 材 : 50 μmPET フィルム  
塗工量 : 25 μm  
UVランプ : 80W 高圧水銀ランプ  
積算光量 : 700mJ/cm<sup>2</sup>

高温での保持力や耐熱性を示す指標であるSAFT (Shear Adhesion Failure Temperature) が非常に良好であり、UV硬化後の粘着剤は非常に高い耐熱性を有していることが判る。

また、UVA-1000シリーズは25°Cで5,000~6,000Pa·sと比較的低粘度であるので、常温で塗工することができ、既存の塗工設備を転用できる可能性が高い。また、配合組成によっては数百mPa·s程度の低粘度化もできるため、印刷等で部分的に粘着剤を塗布したい用途にも適性がある。

### 3.2.3 UV硬化性の向上

UV硬化型粘着剤は溶剤型粘着剤や水系(エマルジョン型)粘

着剤と異なり乾燥工程を必要としないことから、塗工時のライン速度の高速化が期待されている。

カチオン硬化系の特徴のひとつにUV照射終了後も暗反応により重合反応が進む点が挙げられる。UVA-1100の硬化時における暗反応の効果を図3に示す。

ここでは200μmの厚みのUVA-1100に「40°CでUV光を照射、その後80°Cにて30分間加熱処理、再び40°Cに冷却」という工程を通じた際の貯蔵弾性率(G')を測定したものである。200mJ/cm<sup>2</sup>のUV光を照射した場合は加熱処理前後で弾性率の差が殆どなく、UV照射量はほぼ十分であることが判る。これに対して50mJ/cm<sup>2</sup>の低照射量の場合、加熱前の弾性率は低いものの、加熱処理後には200mJ/cm<sup>2</sup>照射した場合とほぼ同じレベルにまで上昇している。このようにUV照射後に加熱工程を設けた場合には、暗反応を利用することにより硬化に必要なUV照射量を低減することができるため、ライン速度向上の期待が持てる。

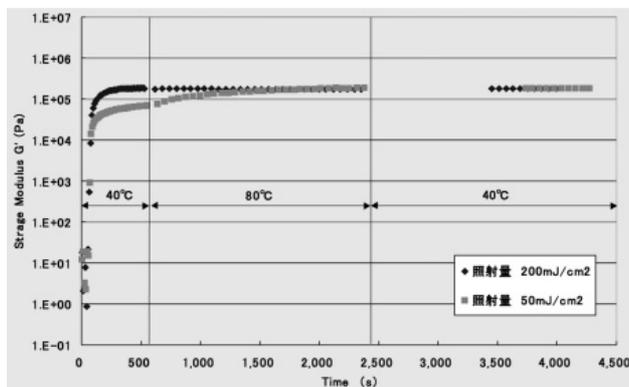


図3 暗反応の効果

## 3.3 UVA-2000シリーズ

### 3.3.1 構成

UVA-2000シリーズはマレイミド化合物の光反応を利用したUV硬化型粘着剤である。これまでにマレイミド化合物の光反応は詳細に検討されており、三重項励起状態を経て二量化することが報告されている。(図4)<sup>3)4)</sup>。すでにいくつかのマレイミド基をペンダントとしたポリマーが感光性ポリマーとしての使用を検討されている<sup>5)7)</sup>。

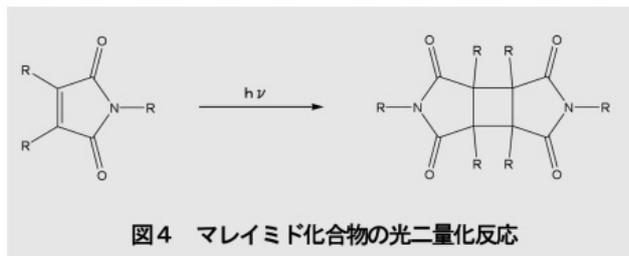


図4 マレイミド化合物の光二量化反応

UVA-2000シリーズは図5に示す通り、非晶性でガラス転移温度の低い主ポリマー鎖の両末端にマレイミド基を有している。

UVA-2000シリーズはUV照射により両末端に位置するマレイミド

基が光二量化反応を起こし、結合・鎖伸張するため高分子量化する。このため、光開始剤を添加せずともUV照射することによって硬化が可能である。

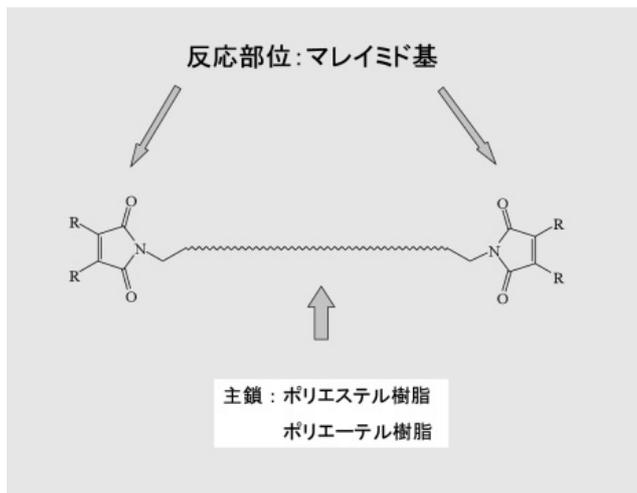


図5 UVA-2000シリーズのモデル構造

UVA-2000シリーズは上記のように両末端マレイミド変性ポリマーを主成分とする粘着剤であるが、モノマーや有機溶剤、光開始剤等は一切含まれていない。このためUV照射後の硬化物は無臭であり、かつ安全性の高い粘着剤である。

### 3.3.2 液性状および粘着性能

UVA-2000シリーズの液性状を表2に示す。これまでに、主ポリマー鎖がポリエステル樹脂であるUVA-2100およびポリエーテル樹脂であるUVA-2200の2タイプを開発している。

UVA-2100の粘度は室温(25℃)では80万mPa・sと粘稠であるが、85℃まで加温すると粘度は4,000mPa・sまで低下するため、この近辺の温度まで加温することにより塗工が可能になると思われる。一方、ポリエーテル樹脂を主ポリマーとするUVA-2200はポリエステルタイプよりも粘度は低く、室温で5万mPa・sの粘度を有する。

このように常温での粘度は高めであるため塗工時には加熱により液粘度を低下させることが必要となる。ただし、加熱する温度は百度以下の比較的温和な加熱で済むため、使用する基材や塗工機への制約はホットメルトと比較するとかなり緩和される。

表2 UVA-2000シリーズの液性状

	UVA-2100	UVA-2200
主成分	末端マレイミド ポリエステル樹脂	末端マレイミド ポリエーテル樹脂
外観	無色・透明	無色・透明
粘度 (mPa・s at 25℃)	80万	5万
(mPa・s at 85℃)	4,000	—
分子量 Mn	約 6,000	約 4,000

次いで、これらの各種粘着性能を表3に示す。試料作製の際、UV照射は窒素パーズ等の酸素遮断をせずに空気中で行った。比

較には当社の汎用強粘着タイプのアクリル溶剤型粘着剤(二液型)を用い、塗工後は溶剤を揮発させるために90℃で1分間の乾燥と、さらに室温で一週間の熟成工程を経て評価用試料を作製した。

表3 UVA-2000シリーズの粘着性能

	UVA-2100	UVA-2200	溶剤系粘着剤
粘着力 (N/25mm) 対SUS	18.6	4.9	17.2
保持力 80℃、24時間	スレナシ	スレナシ	6時間落下
SAFT 500g荷重	205℃ スレナシ	205℃ スレナシ	130℃
ポールタック (J.Dow)	9	4	9
サンプル作成条件			
基材 : 50 μm PETフィルム			
塗工量 : 25 μm			
UVランプ : 80W 高圧水銀ランプ			
積算光量 : 800 mJ/cm <sup>2</sup>			

ポリエステル樹脂を主ポリマーとするUVA-2100は比較に用いた溶剤型粘着剤と同等以上の強い粘着強度と保持力を有し、且つSAFTの評価からは耐熱性も高いことが確認できた。一方ポリエーテルタイプのUVA-2200はやや低めの粘着強度を持ち、ポリエステル同様高い耐熱性を有している。

## 3.4 UVA-3000シリーズ

### 3.4.1 構成

UVA-3000シリーズは、光架橋性モノマー[(3,4,5,6-TetraHydroPhthalImido)ethylAcrylate; 以下、THPI-A; 図6]共重合アクリルポリマーを主成分としている。

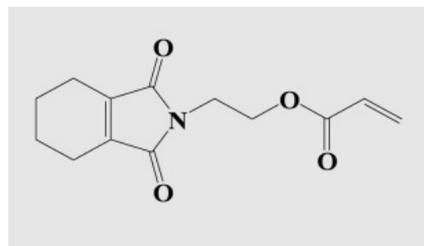


図6 THPI-Aの構造

THPI基の不飽和二重結合は加熱条件下でもラジカル重合しないため、THPI-Aは他のアクリルモノマーとゲル化することなく共重合させることが可能である。<sup>8)</sup>また、既述した通りTHPI基はマレイミド基による光二量化反応が起こるため、THPI-Aを共重合したアクリルポリマーはUV照射により架橋・高分子量化する。<sup>8)</sup>

図7にはTHPI-A共重合ポリマーを主成分とするUVA-3000シリーズの硬化反応におけるモデル図を示すが、この光二量化反応により充分な粘着性と凝集力を発現する。

このようにUVA-3000シリーズは光架橋性モノマーであるTHPI-Aをポリマー中に組み込んでいるので、UVA-2000シリーズと同様、光開始剤を添加せずにUV硬化させることが可能である。このため、UV硬化後の粘着剤には開始剤由来の臭気が無く、また、モノマーや有機溶剤も一切含んでいないため、安全性の高い粘着剤として設計されている。

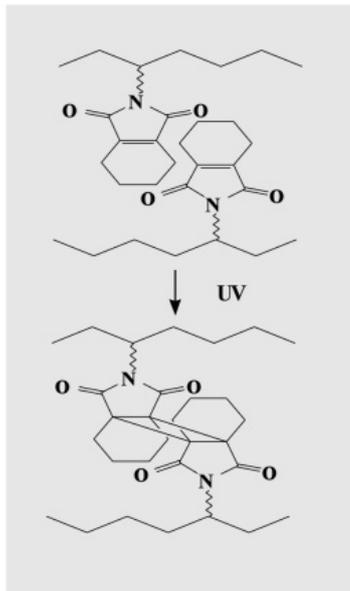


図7 THPI-A共重合ポリマーの光二量化反応

### 3.4.2 粘着性能

表4にUVA-3000シリーズの液性および粘着性能を示す。

アクリルポリマーの共重合組成および併用する特殊な粘着付与剤との組み合わせにより、UVA-3100,3200及び3300の3グレードを設定した。いずれも優れた耐熱性を有しているが、これはTHPI基の二量化反応による架橋効果によるものと推定している。粘着力は現状では弱粘着～中粘着に分類される強度を有しており、粘着付与剤の検討を含めて更なる粘着強度向上の検討を進めている。

表4 UVA-3000シリーズの液性と粘着物性

	UVA-3100	UVA-3200	UVA-3300
粘度 mPa·s at 25°C	34,000	81,000	200,000
粘着力 (N/25mm) 対SUS	1.0	2.5	4.9
保持力 80°C、24時間	スレナシ	スレナシ	スレナシ
SAFT 500g荷重	> 205°C	> 205°C	> 205°C
ボールタック (J.Dow)	7	4	< 2
サンプル作製条件			
基材	50 μm PETフィルム		
塗工量	25 μm		
UVランプ	80W高圧水銀ランプ		
積算光量	800mJ/cm <sup>2</sup>		

### 3.4.3 UV硬化性の検討

THPI-A共重合アクリルポリマーのUV硬化性を検討するため、ポリマーの分子量とポリマー1分子あたりに含まれるTHPI基の数の関係を調査した。検討に用いたポリマーを表4に示す。これらのポリマーはLambert-Beer則に基づいて膜厚約25～50μmでの吸光度が最大となるようにTHPI-A共重合部数を設定し、また、UV硬化前の粘度ができるだけ低くなるようにMw30,000以下となるよう設計した。

表5 THPI-A共重合ポリマー

Sample	Mw	Mn	Viscosity (mPa·s/25°C)	THPI-Group /chain
T-1	3,700	2,000	3,300	0.9
T-2	6,900	3,100	11,300	1.4
T-3	16,100	5,300	68,000	2.5
T-4	24,400	6,700	109,000	3.1

表5のポリマーについて、UV硬化性の違いを明らかにするために、Photo-RDS (Rheological Dynamic Spectrometer) によるリアルタイム動的粘弾性測定を行った。光源としては水銀ランプを使用した。

Photo-RDSによる測定結果を図8に示す。一分子中のTHPI基平均個数が約1個であるT-1の弾性率は殆ど上昇しなかったが、THPI基個数が多くなるほどUV照射とともに架橋密度が大きくなり、弾性率が上昇した。その中でもT-4が最も硬化性に優れ、THPI基は一分子中に多い方が有利であることが判明した。

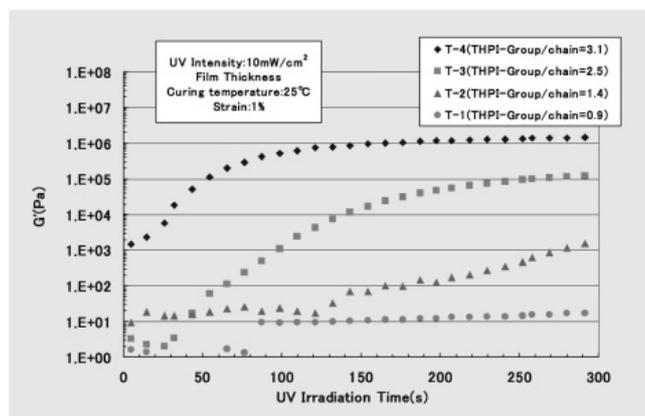


図8 分子中のTHPI基数によるUV硬化性の違い

以上のようにTHPI-A共重合部数および一分子中のTHPI基平均個数を最適化することにより、UV硬化性を向上することが可能であることが判った。UVA-3000シリーズではこれらの知見を基にベースポリマーの設計を行っている。

## 4 まとめ

弊社独自の技術をベースとして最近開発した、有機溶剤を含まない新しいタイプの環境対応型UV硬化型粘着剤アロンタックUVAシリーズを紹介した。

これらは素材や硬化システムの異なる3つのタイプに分類されるが、全て高い耐熱性を有する点が特長であり、従来の無溶剤型粘着剤では使用できなかった、電子分野、自動車分野、建築材料等の幅広い用途で適用できる。

またいずれもUV硬化時に酸素による硬化阻害を受けないため、塗工に際して特別な設備を必要としない。更に刺激性の高いモノマー等を含んでいないため、安全性の高い粘着剤となっている。

これら3タイプの粘着剤を開発することにより、弱粘着から強粘着

---

まで幅広い粘着強度を網羅することができた。また、粘度も低粘度/常温塗工から多少の加温程度で塗工可能な粘度の範囲で設計したことにより、塗工機に対するフレキシビリティも高く持つことができた。

今後はより具体的な用途に対する開発を進め、3タイプの各特徴を活かした商品化を進めていきたい。

#### 引用文献

- 1) 桐戸洋一, 第22回粘着技術研究会講演要旨集, 2001, 69.
- 2) H.Sasaki, *J.Photopolym. Sci. and Tech.*, 13, 119(2000)
- 3) J.Put, F.C.De Schryver, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 137(1973)
- 4) F.C.De Schryver, N.Boens, G.Smets, *J.Am.Chem.Soc.*, 96, 6463(1974)
- 5) K.Ichimura, S.Watanabe, H.Ochi, *J.Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 14, 207(1976)
- 6) H.Zweifel, *Photographic Science and Engineering*, 27, 114(1983)
- 7) T.Nagano, *Network Polymer*, 1997, 21.
- 8) E.Okazaki, T.Jitumatsu, *Radthch Asia 97 Proceedings*, 1997, 353.