

粘着技術とタッキファイヤーの基礎 と応用展開

～ 第七章 東亜合成での開発例 ～

佐々木 裕¹

東亜合成株式会社

2024/2/15

¹hiroshi_sasaki@mail.toagosei.co.jp

- ① 高温連続ラジカル重合によるオリゴマー
 - 東亜合成でのアクリル系材料
 - 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 高温連続ラジカル重合について

- ② OCA 改質用新規タッキファイヤーの開発
 - 開発ターゲットの設定
 - タッキファイヤーの選択

- ① 高温連続ラジカル重合によるオリゴマー
 - 東亜合成でのアクリル系材料
 - 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 高温連続ラジカル重合について

- ② OCA 改質用新規タッキファイヤーの開発
 - 開発ターゲットの設定
 - タッキファイヤーの選択

東亜合成でのオリゴマー

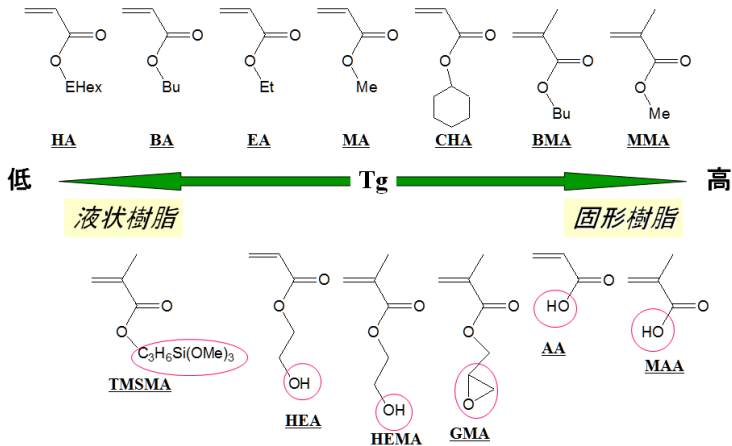
弊社では以前よりアクリル系ポリマーを利用した材料の開発を行ってきており、アクリル系オリゴマーの低価格製造法も確立してきている。

アクリル系オリゴマーの低価格製造法

- 高温での連鎖移動を積極的に利用した塊状連続重合
- アクリル系モノマーを加熱された反応器へ連続的に供給
- オリゴマーを合成するプロセス
- 官能基を有するモノマーを共重合し反応性を付与可能

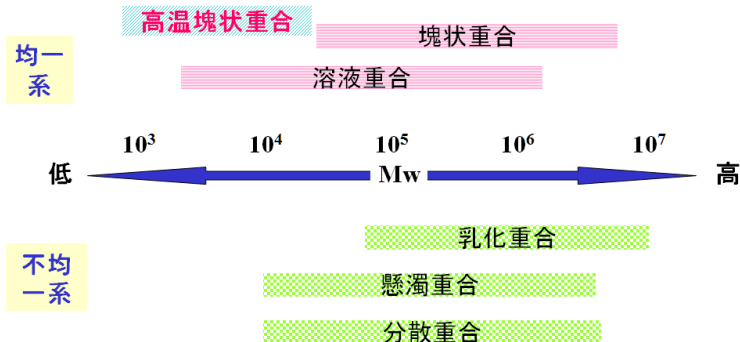
アクリル系モノマー

■ 各種(メ)アクリレートモノマー



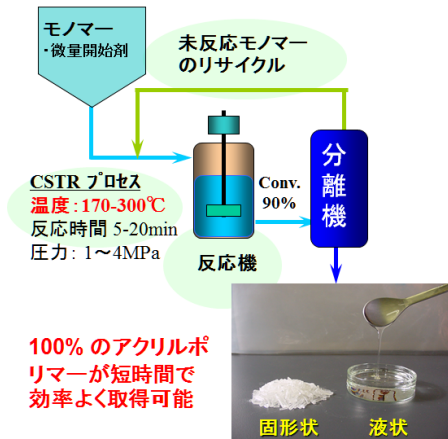
各種重合法と生成ポリマーの分子量

■ (メ)アクリレートポリマーの重合方法

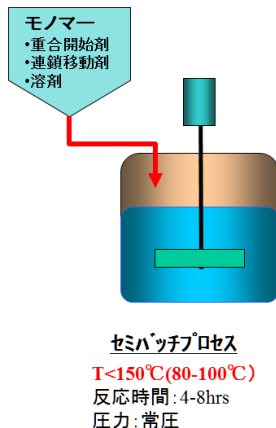


高温連続ラジカル重合プロセス

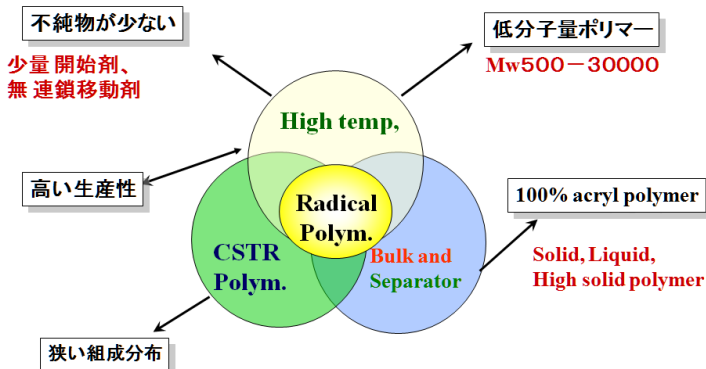
◎ 高温連続ラジカル重合プロセス



◎ 一般の溶液重合プロセス



高温連続ラジカル重合の特徴

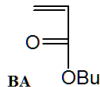


高温ラジカル重合でのオリゴマー製造

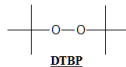
高温ラジカル重合の分子量制御

原料 ex.

モノマー

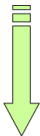


開始剤



重合温度
170℃

300℃

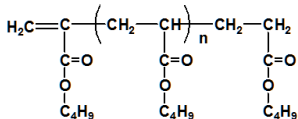


開始剤断片

β切断

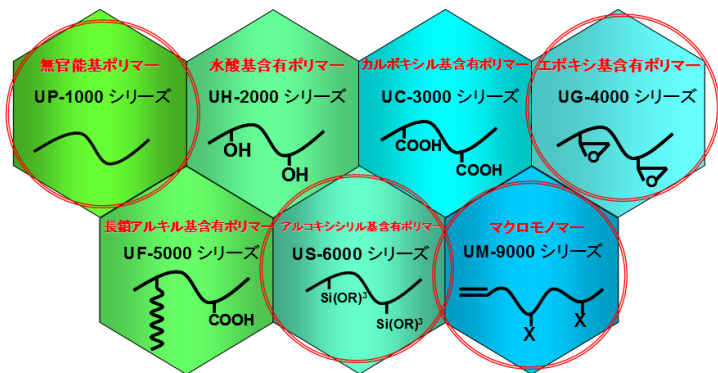
分子量

低



ポリマー ex.

オリゴマー製品



「高温連続ラジカル重合によるオリゴマー」の まとめ

- 東亜合成でのアクリル系材料
 - アクリル系オリゴマーの低価格製造法も確立
 - 多様なモノマーを使用して各種の設計が可能
- 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 重合法の選択により幅広い分子量のポリマー
 - 高温塊状重合を用いれば特徴あるオリゴマー
- 高温連続ラジカル重合
 - 無溶剤で液状オリゴマーが製造可能
 - 各種の特性を持った製品

- ① 高温連続ラジカル重合によるオリゴマー
 - 東亜合成でのアクリル系材料
 - 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 高温連続ラジカル重合について

- ② OCA 改質用新規タッキファイヤーの開発
 - 開発ターゲットの設定
 - タッキファイヤーの選択

OCA への要求性能



スマートフォン等のタッチ
パネル搭載機器



透明な粘着剤(OCA,
Optical Clear Adhesive)
が使用されている。

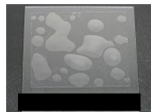
現在のカバーパネル材質
→ 主にガラス



軽量化、耐衝撃性向上のため、
プラスチック (PC等) 化の検討

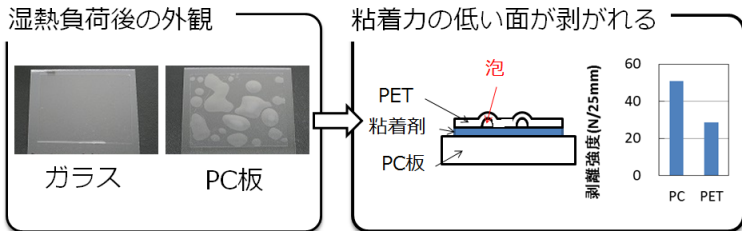
課題

加熱・湿熱負荷に
よって発泡が起こる



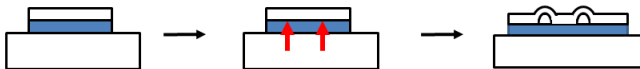
発泡を抑制する
TFの検討

発泡現象とその機構の推定



推定：発泡機構

加熱によって、プラスチック板(PC板)からガスが発生し、そのガスによって、粘着力の低い部分が剥がれた



発泡抑制の考え方

TFの添加によって、**粘着力を向上させる**ことができれば、**発泡を抑制**できるのでは？

具体的にどういうTFが粘着力を向上させて、**耐発泡性を向上させる**のかはわからない・・・

⇒ **BPとの混和性、Tgと耐発泡性の関係を調べる**

・ **BPとの混和性**
・ **Tg**

⇔ 粘着力 ⇔ **耐発泡性**

混和性と溶解度パラメータの関係

混和性、 T_g と
耐発泡性の関係



混和性が異なる
TFを用意する必要がある。

混和性を決める要素

- ・体積分率 ϕ
- ・重合度N
- ・相互作用パラメータ

χ_{BP-TF}



BPとTFの相性の良さ
(χ が小さいほど相性が良い)

$$\chi_{BP-TF} = \frac{V(\delta_{BP} - \delta_{TF})^2}{RT}$$

δ : 溶解度
パラメータ(SP)

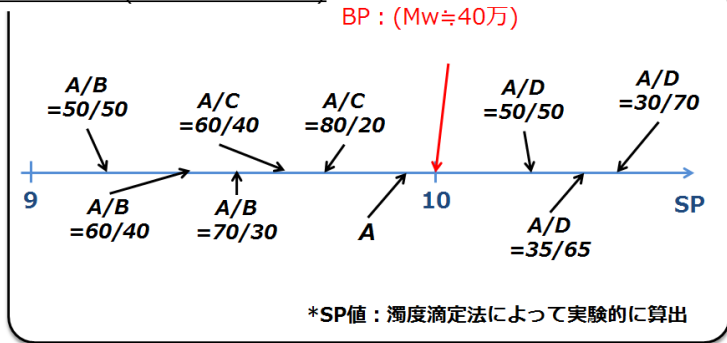
V : モル体積
R : 気体定数
T : 温度

BPとTFの溶解度パラメータの
近さで、 χ が決まる。
(近いほど小さくなる。)

タッキファイヤーの SP 値

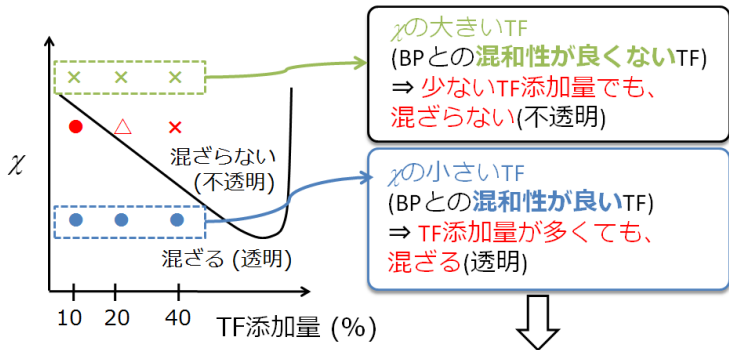
以下に示したように、SP 値（およびガラス転移温度 T_g ）の異なるタッキファイヤーを各種合成した。

TFのSP値 (全て $M_n \approx 1500$)



混和性の評価方法

BP(高分子量)とTF(低分子量)の相図



透明性を維持するTF添加量を調べる
ことで、混和性が評価できる。

相図による混和性の確認

混和性を決める要素

- ・体積分率 ϕ
- ・重合度N
- ・相互作用パラメータ χ

χ とSP値の関係

$$\chi = \frac{V(\delta_{BP} - \delta_{olig})^2}{RT}$$

δ : SP値

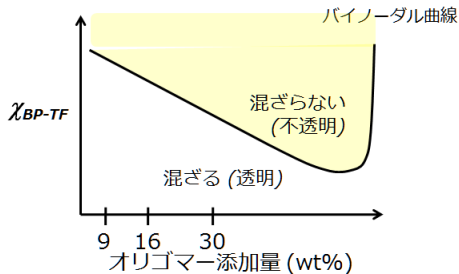
V : モル体積

R : 気体定数

T : 温度

⇒ SP値の異なるオリゴマーを合成

BPとオリゴマーの相図



相図による混和性の確認

混和性を決める要素

- ・体積分率 ϕ
- ・重合度N
- ・相互作用パラメータ χ

χ とSP値の関係

$$\chi = \frac{V(\delta_{BP} - \delta_{olig})^2}{RT}$$

δ : SP値

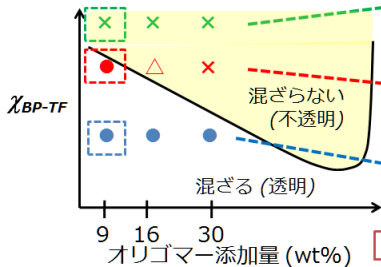
V : モル体積

R : 気体定数

T : 温度

⇒ SP値の異なるオリゴマーを合成

BPとオリゴマーの相図



混和しない (9%でも濁る)
→ 相対的 χ : 大

9%でぎりぎり混和
→ 相対的 χ : 中

良く混和する (30%でも透明)
→ 相対的 χ : 小

混和性 : ● 透明 △ 半透明 × 濁り

タッキファイヤーの混和性、T_g と耐発泡性

組成 (w/w)	SP [*]	混和性	T _g	耐発泡性	
				60℃ 95%	85℃ 85%
Blank (TFなし)	≒10	-	-	×	×
A/B=50/50	9.2	混和しない	78	-	×
A/B=60/40	9.4	ぎりぎり混和	77	○	○
A/C=60/40	9.6		46	○	×
A/B=70/30	9.5	よく混和	87	-	×
A/C=80/20	9.7		45	×	×
A=100	9.9		64	×	×
A/D=50/50	>10		82	-	×
A/D=35/65	>10	ぎりぎり混和	87	-	×
A/D=30/70	>10	混和しない	86	-	×

粘着力の測定条件

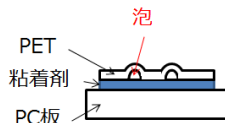
耐発泡性が向上した粘着剤

耐発泡試験時の粘着力が高くなったため、
発泡しなくなったのでは？

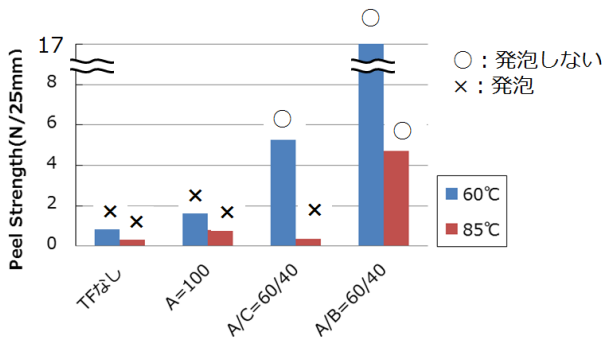
⇒ 耐発泡試験に近い条件で粘着力を測定

測定条件

- ・ 被着体：PET
- ・ * 発泡はPET側で生じているため
- ・ 温度：60、85℃
- ・ * 耐発泡試験温度(60℃/95%、85℃/85%)



耐発泡性と高温での粘着力の関係



耐発泡試験温度での剥離強度が耐発泡性と関連した。



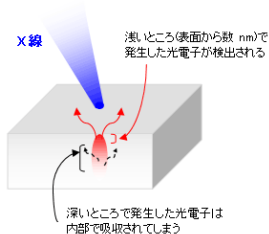
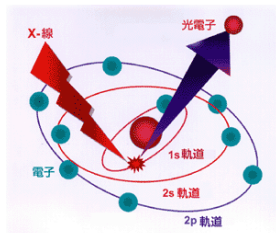
高い粘着力によって発泡を抑制

*180°剥離試験、剥離速度：30mm/min、基材：100μm易接着PET

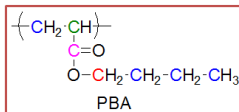
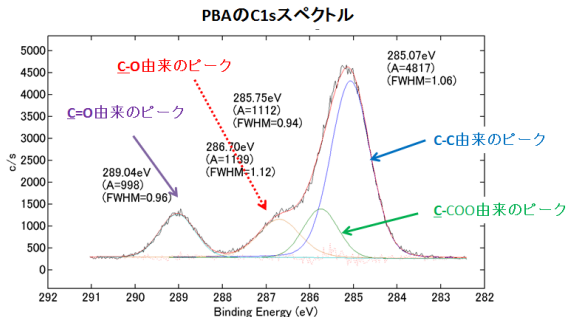
XPS 測定条件

X 線源条件

- Al-K α (1486.6eV)
- スポット径 = ϕ 100 μ m
- X 線入射角 = 0°
- 光電子検出角 = 45°
⇒ 約 5nm まで観察



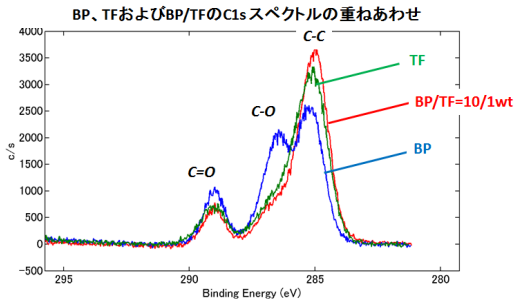
ブチルアクリレートの場合



XPSによるタッキファイヤーの表面偏析

タッキファイヤーの表面濃度

約 9% の添加にもかかわらず、表面はほとんどタッキファイヤーで覆われていた。



※各スペクトルは、C1sスペクトル全体の面積で規格化した

おしまい
ご清聴ありがとうございました。