

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年10月17日(17.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/198545 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 201/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01) *C09J 129/14* (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/014047

(22) 国際出願日: 2019年3月29日(29.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-076842 2018年4月12日(12.04.2018) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 河田 晋治 (KAWADA, Shinji); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
藤田 真珠美 (FUJITA, Masumi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE

(54) 発明の名称: 接着剤

(57) Abstract: The present invention provides an adhesive that can manifest surface tackiness to improve temporary adhesiveness, that can furthermore manifest exceptional adhesive strength by means of increased adhesion following temporary adhesion, that has exceptional transparency, and that can suppress brightness degradation, particularly when used to laminate optical film. The present invention is an adhesive comprising a thermoplastic resin, a reactive diluent (A), and a photoreaction initiator. The reactive diluent (A) has a 90-degree peel adhesion strength of 5.5 N/25 mm or greater, as measured in accordance with JIS K 6851-1:1999 when used to bond PET together.

(57) 要約: 本発明は、表面タック性を発揮して仮着性を向上させることができ、更に、仮着後も接着亢進により優れた接着力を発揮することが可能であり、透明性に優れ、特に光学フィルムの貼り合わせに用いた際の輝度劣化を抑制することができる接着剤を提供する。本発明は、熱可塑性樹脂、反応性希釈剤(A)及び光反応開始剤を含有し、前記反応性希釈剤(A)は、PET同士の接着に用いた際のJIS K 6851-1:1999に準拠して測定した90度剥離接着強さが5.5 N/25 mm以上である接着剤である。

WO 2019/198545 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、表面タック性を発揮して仮着性を向上させることができ、更に、仮着後も接着亢進により優れた接着力を発揮することが可能であり、透明性に優れ、特に光学フィルムの貼り合わせに用いた際の輝度劣化を抑制することができる接着剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、プラスチックフィルム等の貼り合わせには、接着剤の塗布量を均一にするため、溶剤を多く含む接着剤が用いられていたが、このような接着剤は、乾燥時に多量の溶剤が揮散して、毒性、作業安全性及び環境汚染性の問題が生じていた。

[0003] このため、溶剤を用いない無溶剤系接着剤が注目されている。このような無溶剤系接着剤としては、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化する活性エネルギー線硬化型接着剤が広く用いられている。特に、活性エネルギー線硬化型接着剤は、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイに使用される光学フィルムの貼り合わせに広く使用されている。

[0004] また、近年、硬化収縮の低減や、歩留まりの向上、極小面積の固定のために、活性エネルギー線硬化型接着剤を塗布した後、活性エネルギー線を少量照射して仮固定し、その後、更に活性エネルギー線を照射して本硬化させる２段硬化システムが注目されている。このような２段硬化においては、１段目の仮固定後に活性エネルギー線を照射することで接着亢進すること、接着剤を塗布したとき、１段目の仮固定を行ったとき、及び、本硬化したときのいずれにおいても接着剤中の樹脂成分が大きく変形しないこと等が求められる。

[0005] 光学フィルムの接着に用いられる活性エネルギー線硬化型接着剤として、例えば、特許文献１には、活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物と水

素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤を含む接着剤が記載されている。しかしながら、特許文献1に記載の接着剤は、偏光板への接着力を有するものの、その他の光学フィルムとの貼り合わせに用いた場合には接着力が不十分となったり、2段硬化の際に接着亢進せず、十分な接着性を発揮できないという問題があった。

また、特許文献2には、モノマーとして芳香環含有（メタ）アクリル系モノマーを含む（メタ）アクリル系ポリマーを含有する粘着剤と、粘着剤よりも低い屈折率を有する光拡散性微粒子とを含む接着剤が記載されている。しかしながら、特許文献2に記載の接着剤は、小面積での接着力が低く、極小面積での固定を求められる光学フィルムの貼り合わせには不向きであるという問題があった。

更に、特許文献3には、シロキサンポリマーからなる接着剤が記載されているが、樹脂が柔軟であるため、接着の際に樹脂が変形して光学特性に悪影響を及ぼすという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-132092号公報

特許文献2：特開2014-224964号公報

特許文献3：特表2009-507959号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、表面タック性を発揮して仮着性を向上させることができ、更に、仮着後も接着亢進により優れた接着力を発揮することが可能であり、透明性に優れ、特に光学フィルムの貼り合わせに用いた際の輝度劣化を抑制することができる接着剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、熱可塑性樹脂、反応性希釈剤（A）及び光反応開始剤を含有し、

前記反応性希釈剤（A）は、PET同士の接着に用いた際のJIS K 6851-1：1999に準拠して測定した90度剥離接着強さが5.5N/25mm以上である接着剤である。

以下に本発明を詳述する。

[0009] 本発明者らは、熱可塑性樹脂、所定の物性を満たす反応性希釈剤（A）及び光反応開始剤を組み合わせることで、1段硬化の際の表面 tack 性を発揮して仮着性に優れた接着剤とすることができることを見出した。更に、そのような接着剤は、2段硬化した際に接着亢進して優れた接着力を発揮することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明の接着剤は、熱可塑性樹脂を含有する。

熱可塑性樹脂を含有することで、被着体との仮着性を充分に向上させることができる。

[0011] 上記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のエチレン- α オレフィン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等が挙げられる。また、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。更に、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS）樹脂、ポリフェニレン-エーテル共重合体（PPE）樹脂、変性PPE樹脂、脂肪族ポリアミド類、芳香族ポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。また、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル等のポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、シリコン樹脂等が挙げられる。なかでも、ポリビニルアセタール樹脂、ポリメタクリル酸エステル類が好ましく、ポリビニルアセタール樹脂がより好ましい。

[0012] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、平均重合度の好ましい下限が100、好ましい上限が5000である。

上記ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度が100以上であると、得られる硬化物の機械的強度を充分に向上させることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度が5000以下であると、ポリビニルアルコールのアセタール化の際に溶液粘度を好適なものとすることができる。

上記ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度は、より好ましい下限が600、より好ましい上限が4500である。

[0013] 上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量は、アルデヒドを単独で用いた場合又は2種以上を併用した場合のいずれであっても、好ましい下限が50モル%、好ましい上限が85モル%である。

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量が50モル%以上であると、接着剤の塗工性を向上させることができる。また、上記反応性希釈剤との相溶性を向上させることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量が85モル%以下であると、得られる硬化物の機械的強度を充分に向上させることができる。

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量は、より好ましい下限が54モル%、更に好ましい下限が58モル%、特に好ましい下限が60モル%、より好ましい上限が82モル%、更に好ましい上限が79モル%、特に好ましい上限が77モル%である。

なお、アセタール基量の計算方法については、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基がポリビニルアルコールの2個の水酸基をアセタール化して得られたものであることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用する。

また、本明細書中、アセタール基がアセトアセタール基である場合には、アセトアセタール基量ともいい、アセタール基がブチラール基である場合には、ブチラール基量ともいう。

[0014] 上記ポリビニルアセタールのアセタール基量を調整する方法として、例えば

、上記アルデヒドの添加量を調整する方法が挙げられる。上記アルデヒドの添加量を少なくすれば上記ポリビニルアセタールのアセタール基量は低くなり、上記アルデヒドの添加量を多くすれば上記ポリビニルアセタールのアセタール基量は高くなる。

[0015] 上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量の好ましい下限は 16 モル%、好ましい上限は 45 モル%である。

上記水酸基量が 16 モル%以上であると、得られる硬化物の機械的強度を充分に向上させることができる。また、接着力をより向上させることができる。上記水酸基量が 45 モル%以下であると、耐湿性や耐候性を向上させることができる。また、1 段硬化の際の仮着性を向上させることができ、更に、2 段硬化の際の接着性を良好なものとすることができる。

上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量は、より好ましい下限が 20 モル%、より好ましい下限が 22 モル%、より好ましい上限が 40 モル%、更に好ましい上限が 38 モル%、更により好ましい上限が 36 モル%、特に好ましい上限が 35 モル%である。

[0016] 上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量の好ましい下限は 0.1 モル%、好ましい上限は 30 モル%である。

上記アセチル基量が 0.1 モル%以上であると、得られる硬化物の機械的強度を充分に向上させることができる。また、上記反応性希釈剤との相溶性を高くすることができる。上記アセチル基量が 30 モル%以下であると、1 段硬化の際の仮着性を向上させることができ、更に、2 段硬化の際の接着性を良好なものとすることができる。また、耐湿性を充分に向上させることができる。

上記アセチル基量は、より好ましい下限が 0.2 モル%、更に好ましい下限が 0.3 モル%、より好ましい上限が 24 モル%、更に好ましい上限が 20 モル%、更により好ましい上限が 19.5 モル%、特に好ましい上限が 15 モル%である。

[0017] 上記ポリビニルアセタールのアセチル基量を上記範囲に調整する方法として

、例えば、上記ポリビニルアルコールのケン化度を調整する方法が挙げられる。即ち、上記ポリビニルアセタールのアセチル基量は、上記ポリビニルアルコールのケン化度に依存するものであり、ケン化度が低いポリビニルアルコールを用いれば上記ポリビニルアセタールのアセチル基量は大きくなり、ケン化度が高いポリビニルアルコールを用いれば上記ポリビニルアセタールのアセチル基量は小さくなる。

[0018] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、ケン化度80モル%以上のポリビニルアルコールをアセタール化することで得られるポリビニルアセタール樹脂であることが好ましい。このようなポリビニルアセタール樹脂を用いることにより、接着剤の安定性を向上させて、長期に渡って優れた機械的強度を発現させることができる。

ポリビニルアルコールのケン化度が80モル%未満であると、ポリビニルアルコールの水への溶解度が低下するためアセタール化が困難になることがある。また、ポリビニルアルコールの水酸基量が少ないため、アセタール化反応が進みにくくなることがある。

上記ポリビニルアルコールのケン化度のより好ましい下限は85モル%である。

[0019] 上記アセタール化の方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、塩酸等の酸触媒の存在下でポリビニルアルコールの水溶液にアルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

上記アルデヒドは特に限定されず、例えば、ホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド等が挙げられる。また、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアル

デヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。

[0020] 上記ポリビニルアセタール樹脂としては、アセタール基がブチラール基であるポリビニルブチラール樹脂、アセタール基がアセトアセタール基であるポリビニルアセトアセタール樹脂が好ましく、特に接着剤をプリズムシートの貼り合わせに用いた際に、輝度劣化を抑制することができることから、ポリビニルアセトアセタール樹脂がより好ましい。

[0021] 本発明の接着剤において、上記熱可塑性樹脂の含有量は、好ましい下限が5重量%、好ましい上限が40重量%である。

上記熱可塑性樹脂の含有量が5重量%以上であると、1段硬化の際の仮着性を良好なものとすることができる。上記熱可塑性樹脂の含有量が40重量%以下であると、2段硬化の際に凝集力を向上させて接着性を良好なものとすることができる。

上記熱可塑性樹脂の含有量は、より好ましい下限が10重量%、より好ましい上限が20重量%である。

[0022] 本発明の接着剤は、反応性希釈剤（A）を含有する。

上記反応性希釈剤（A）は、PET同士の接着に用いた際のJIS K 6851-1：1999に準拠して測定した90度剥離接着強さが5.5N/25mm以上である。

上記反応性希釈剤（A）を含有することで、1段硬化の際の仮着性を向上させることができる。

なお、本明細書において、反応性希釈剤とは、上記熱可塑性樹脂と相溶して接着剤を液化させることができるとともに、活性エネルギー線を照射することによって反応性希釈剤間で反応して架橋、硬化させることができるものを意味する。

[0023] 上記反応性希釈剤（A）としては、環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、エステル結合を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステル、ウレタン結合を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。また、アルキレンオキサイド構造を有するエポキシ化合物、多官能脂環式エポキ

シ化合物、多官能脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いても、組み合わせて用いても良い。なかでも、1段硬化の際の仮着性をより向上させることができることから、反応性希釈剤（A）は、環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、エステル結合を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステル等の（メタ）アクリル酸エステルを含むことが好ましい。また、上記（メタ）アクリル酸エステルに加えて、更に、アルキレンオキサイド構造を有するエポキシ化合物、多官能脂環式エポキシ化合物、多官能脂肪族エポキシ化合物等のエポキシ化合物を含むことがより好ましい。

[0024] 上記環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、三員環～六員環の範囲の環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステルを用いることが好ましい。

これらは単量体エステルでも多量体エステルでもよく、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0025] 上記三員環の環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。また、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0026] 上記四員環の環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（3-メチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-プロピルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、（3-ブチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）エチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）プロピル（メタ）アクリレート、

(3-エチルオキシタン-3-イル)ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。更に、(3-エチルオキシタン-3-イル)ペンチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキシタン-3-イル)ヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0027] 上記五員環の環状エーテル構造を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、 γ -ブチロラクトン(メタ)アクリレート、(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-シクロヘキシル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。更に、テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステルを用いることもできる。

[0028] 上記六員環の環状エーテル構造を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル(メタ)アクリレート、2-{1-[(テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル)オキシ]-2-メチルプロピル}(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

[0029] 上記環状エーテル構造を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、特にプラスチック基材としてポリカーボネート基材を使用した場合に、ポリカーボネート表面を溶解することにより密着性がより一層向上する点から、五員環以上のものが好ましく用いられる。なかでも、特に溶解性に優れ、ポリカーボネート基材への密着性が更に向上できる点から、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレートがより好ましい。

[0030] 上記エステル結合を2個以上有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、

例えば、(メタ)アクリル酸に由来するエステル結合を2個以上有する多官能(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸に由来するエステル結合以外のエステル結合を有する(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。具体的には、(メタ)アクリル酸エステルとラクトン化合物とを反応させて得られるラクトン変性(メタ)アクリレート化合物、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

[0031] 上記(メタ)アクリル酸エステルとラクトン化合物とを反応させて得られるラクトン変性(メタ)アクリレート化合物において、上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、脂肪族(メタ)アクリレート化合物、芳香族(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

上記脂肪族(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパングリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられる。

上記芳香族(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、アクリル酸4-ヒドロキシフェニル、アクリル酸 β -ヒドロキシフェネチル、アクリル酸4-ヒドロキシフェネチル、アクリル酸1-フェニル-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-4-アセチルフェニル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等が挙げられる。また、上記ラクトン化合物としては、 ϵ -カプロラクトンや γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

[0032] 上記ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレート化合物において、上記ポリエステルポリオールは、多塩基酸と多価アルコールとから構成されるものである。

[0033] 上記多塩基酸として、例えば、脂肪族二塩基酸、脂環族二塩基酸、芳香族二塩基酸、脂肪族三塩基酸、芳香族三塩基酸、及び、その無水物等が挙げられる。

上記脂肪族二塩基酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、イコサン二酸等が挙げられる。また、テトラヒドロフタル酸、マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸等が挙げられる。上記脂環族二塩基酸としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。上記芳香族二塩基酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸等が挙げられる。上記脂肪族三塩基酸としては、例えば、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸等が挙げられる。上記芳香族三塩基酸としては、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸等が挙げられる。

[0034] また、多価アルコールとして、例えば、2価の多価アルコール、3価以上の多価アルコール等が挙げられる。

上記2価の多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2, 2-トリメチルー1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチルー3-イソプロピルー1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、3-メチルー1, 3-ブタンジオール等が挙げられる。また、1, 5-ペンタンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオール等が挙げられる。上記3価以上の多価アルコールとしては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。また、上記多価アルコールとしては、上記2価の多価アルコール又は3価以上の多価アルコールと、環状エーテル結合含有化合物との開環

重合によって得られた変性ポリエーテルポリオールを用いてもよい。上記環状エーテル結合含有化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、上記2価の多価アルコール又は3価以上の多価アルコールと、上記ラクトン化合物との重縮合反応によって得られるラクトン変性ポリエステルポリオールを用いてもよい。

[0035] 上記エステル結合を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステルを用いることにより、プラスチックへの密着性をより良好とすることができる。

上記エステル結合を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステルの酸価は、好ましい下限が20 mg KOH/gである。

上記酸価が20 mg KOH/g以上であると、密着性を更に向上させることができる。

上記酸価は、より好ましい下限が100 mg KOH/gである。

上記酸価の上限は特に限定されないが、好ましい上限が500 mg KOH/g、より好ましい上限が300 mg KOH/gである。

[0036] 上記ウレタン結合を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、イソシアネート化合物に水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を反応させて得られるものが挙げられる。

[0037] 上記ウレタン結合を有する（メタ）アクリル酸エステルの原料となるイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。また、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI）、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等が挙げられる。更に、トリス（イ

ソシアネートフェニル) チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

[0038] また、上記イソシアネート化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリオールと過剰のイソシアネート化合物との反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。

[0039] 上記ウレタン結合を有する(メタ)アクリル酸エステルの原料となる水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0040] 上記アルキレンオキサイド構造を有するエポキシ化合物が有するアルキレンオキサイド基としては、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等が挙げられる。

また、上記アルキレンオキサイド構造の付加モル数は、1~10が好ましい。

上記アルキレンオキサイド構造を有するエポキシ化合物としては、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコールのグリシジルエーテル付加物、ポリプロピレングリコールのグリシジルエーテル付加物等が挙げられる。

[0041] 上記多官能脂環式エポキシ化合物としては、シクロペンタジエン型エポキシ

化合物、ジシクロペンタジエンジメタノールジグリシジルエーテル等のジシクロペンタジエン型エポキシ化合物等が挙げられる。

[0042] 上記多官能脂肪族エポキシ化合物としては、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。また、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0043] 上記反応性希釈剤（A）としては、エステル結合を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステル、環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、多官能脂環式エポキシ化合物、アルキレンオキサイド構造を有するエポキシ化合物がより好ましく用いられる。なかでも、ラクトン変性（メタ）アクリレート化合物、五員環以上の環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルキレンオキサイド付加物が特に好ましく用いられる。

[0044] 上記反応性希釈剤（A）における上記エステル結合を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、好ましい下限が30重量%、より好ましい下限が50重量%、好ましい上限が85重量%、より好ましい上限が70重量%である。

[0045] 上記反応性希釈剤（A）における上記環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、好ましい下限が5重量%、より好ましい下限が15重量%、好ましい上限が85重量%、より好ましい上限が50重量%である。

[0046] 上記反応性希釈剤（A）における上記エポキシ化合物の含有量は、好ましい下限が5重量%、より好ましい下限が10重量%、好ましい上限が30重量%、より好ましい上限が25重量%である。

[0047] 本発明の接着剤において、上記反応性希釈剤（A）の含有量は、好ましい下限が30重量%、好ましい上限が85重量%である。

上記反応性希釈剤（A）の含有量が30重量%以上であると、1段硬化の際の仮着性を良好なものとすることができる。上記反応性希釈剤（A）の含有量が85重量%以下であると2段硬化の際に接着亢進して接着性を良好なものとすることができる。

上記反応性希釈剤（A）の含有量は、より好ましい下限が50重量%、より好ましい上限が70重量%である。

[0048] 本発明の接着剤において、上記エステル結合を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、好ましい下限が0重量%、より好ましい下限が10重量%、更に好ましい下限が30重量%、好ましい上限が85重量%、より好ましい上限が75重量%、更に好ましい上限が65重量%である。

[0049] 本発明の接着剤において、上記環状エーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、好ましい下限が0重量%、より好ましい下限が5重量%、更に好ましい下限が15重量%、好ましい上限が85重量%、より好ましい上限が65重量%、更に好ましい上限が50重量%である。

[0050] 本発明の接着剤において、上記エポキシ化合物の含有量は、好ましい下限が0重量%、より好ましい下限が5重量%、更に好ましい下限が10重量%、好ましい上限が35重量%、より好ましい上限が30重量%、更に好ましい上限が25重量%である。

[0051] 本発明の接着剤において、上記熱可塑性樹脂の含有量（モル）と上記希釈剤（A）の含有量（モル）との比（熱可塑性樹脂の含有量／希釈剤（A）の含有量）は、好ましい下限が0.0003、より好ましい下限が0.0009、好ましい上限が0.004、より好ましい上限が0.002である。

なお、上記熱可塑性樹脂及び希釈剤（A）の含有量（モル）は、上記熱可塑性樹脂及び希釈剤（A）の分子量及び添加量に基づいて算出することができる。また、上記熱可塑性樹脂がポリビニルアセタール樹脂である場合、上記ポリビニルアセタール樹脂の分子量は、平均重合度、アセタール基量、水酸

基量、アセチル基量及び各構成単位の分子量に基づいて算出することができる。

[0052] 本発明の接着剤において、希釈剤（A）の官能基（（メタ）アクリル基又はエポキシ基）の総数に対するアセタール基の総数の比（アセタール基数／希釈剤（A）の官能基数）は、好ましい下限が0.13、より好ましい下限が0.18、好ましい上限が0.70、より好ましい上限が0.40である。なお、上記アセタール基の総数は、上記ポリビニルアセタール樹脂の分子量、平均重合度、アセタール基量及び本発明の接着剤中のポリビニルアセタール樹脂の添加量に基づいて算出することができる。

また、上記希釈剤（A）の官能基の総数は、希釈剤（A）の分子量、希釈剤（A）1分子中の官能基の数、及び、本発明の接着剤中の希釈剤（A）の添加量に基づいて算出することができる。

[0053] 本発明の接着剤において、上記熱可塑性樹脂の分子量と上記希釈剤（A）の官能基当量（（メタ）アクリル基又はエポキシ基1つ当たりの分子量）との比（熱可塑性樹脂の分子量／希釈剤（A）の官能基当量）は、好ましい下限が80、より好ましい下限が180、好ましい上限が300、より好ましい上限が250である。

なお、上記希釈剤（A）の官能基当量は、希釈剤（A）の分子量及び希釈剤（A）1分子中の官能基の数に基づいて算出することができる。

また、上記希釈剤（A）が複数の希釈剤を含む場合、上記希釈剤（A）の官能基当量は、本発明の接着剤中の上記希釈剤（A）の添加量及び希釈剤（A）の官能基の総数に基づいて算出することができる。

[0054] 本発明の接着剤は、上記反応性希釈剤（A）に加えて、上記反応性希釈剤（A）以外の反応性希釈剤（B）を含有することが好ましい。

すなわち、上記反応性希釈剤（B）は、PET同士の接着に用いた際のJISK 6851-1:1999に準拠して測定した90度剥離接着強さが5.5N/25mm未満である。

上記反応性希釈剤（B）を含有することにより、2段硬化の際の接着性をよ

り向上させることができる。

[0055] 上記反応性希釈剤（B）としては、上記反応性希釈剤（A）以外の（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ化合物等が挙げられる。例えば、炭素数1～3のアルキレンオキサイド構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、極性基を有する（メタ）アクリル酸エステル、アクリロイル基含有多価カルボン酸エステル、芳香族エポキシ化合物等が挙げられる。

[0056] 上記炭素数1～3のアルキレンオキサイド構造を有する（メタ）アクリル酸エステルが有するアルキレンオキサイド基としては、例えば、オキシメチレン基、オキシエチレン基等が挙げられる。

また、上記アルキレンオキサイド構造の付加モル数は、1～10が好ましい。

上記アルキレンオキサイド構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0057] 上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（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、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0058] 上記極性基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、極性基として、水酸基、アミド基、アミノ基、イソシアネート基等を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールの（メタ）アクリル酸エステル、グリセロール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

アミド基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。具体的には、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。またN，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

イソシアネート基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記アクリロイル基含有多価カルボン酸エステルとしては、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート等が挙げられる。

[0059] 上記芳香族エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型グリシジルエーテルエポキシ樹脂、ビスフェノールF型グリシジルエーテルエポキシ樹脂、フェノールノボラック型グリシジルエーテルエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0060] 上記反応性希釈剤（B）としては、メトキシポリエチレングリコール（メタ

）アクリレート、アミド基を有する（メタ）アクリル酸エステル、アクリロイル基含有多価カルボン酸エステル、芳香族エポキシ化合物が好ましく用いられる。また、炭素数1～3のアルキレンオキサイド構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及び、極性基を有する（メタ）アクリル酸エステルを組み合わせる用いることが好ましい。

[0061] 本発明の接着剤において、上記反応性希釈剤（B）の含有量は、好ましい下限が10重量%、より好ましい下限が20重量%、好ましい上限が40重量%、より好ましい上限が30重量%である。

[0062] 本発明の接着剤において、上記炭素数1～3のアルキレンオキサイド構造を有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、好ましい下限が5重量%、より好ましい下限が10重量%、好ましい上限が25重量%、より好ましい上限が20重量%である。

[0063] 本発明の接着剤において、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有量は、好ましい下限が5重量%、より好ましい下限が10重量%、好ましい上限が20重量%、より好ましい上限が15重量%である。

[0064] 本発明の接着剤において、上記極性基を有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、好ましい下限が2重量%、より好ましい下限が4重量%、好ましい上限が10重量%、より好ましい上限が7重量%である。

[0065] 本発明の接着剤において、上記反応性希釈剤（A）100重量部に対する上記反応性希釈剤（B）の含有量は、好ましい下限が0重量部、より好ましい下限が10重量部、好ましい上限が50重量部、より好ましい上限が30重量部である。

[0066] 本発明の接着剤において、上記熱可塑性樹脂の含有量（モル）と上記希釈剤（A）及び（B）の合計含有量（モル）との比（熱可塑性樹脂の含有量／希釈剤（A）及び（B）の合計含有量）は、好ましい下限が0.0002、より好ましい下限が0.00075、好ましい上限が0.3、より好ましい上限が0.0015である。

[0067] 本発明の接着剤において、希釈剤（A）及び（B）の官能基（（メタ）アクリル基又はエポキシ基）の総数に対するアセタール基の総数の比（アセタール基数／希釈剤（A）及び（B）の官能基数）は、好ましい下限が0.05、より好ましい下限が0.13、好ましい上限が0.6、より好ましい上限が0.2である。

[0068] 本発明の接着剤中の（メタ）アクリル基の総数に対するエポキシ基の総数の比（エポキシ基数／（メタ）アクリル基数）は、好ましい下限が0.05、より好ましい下限が0.2、好ましい上限が0.5、より好ましい上限が0.3である。

[0069] 本発明の接着剤において、上記熱可塑性樹脂の分子量と上記希釈剤（A）及び（B）の官能基当量（（メタ）アクリル基又はエポキシ基1つ当たりの分子量）との比（熱可塑性樹脂の分子量／希釈剤（A）及び（B）の官能基当量）は、好ましい下限が110、より好ましい下限が140、好ましい上限が300、より好ましい上限が190である。

なお、上記希釈剤（A）及び（B）の官能基当量は、本発明の接着剤中の上記希釈剤（A）及び（B）の添加量及び希釈剤（A）及び（B）の官能基の総数に基づいて算出することができる。

[0070] 本発明の接着剤は、光反応開始剤を含有する。

上記光反応開始剤としては、具体的には、アシルホスフィンオキサイド系光反応開始剤、チタノセン系光反応開始剤、アセトフェノン系光反応開始剤、ベンゾイン系光反応開始剤、ベンゾフェノン系光反応開始剤、チオキサントン系光反応開始剤、スルホニウム塩系光反応開始剤等が挙げられる。

上記アシルホスフィンオキサイド系光反応開始剤としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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等が挙げられる。

上記チタノセン系光反応開始剤としては、例えば、ビス（ η^5 -2,4-シ

クロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等が挙げられる。

上記アセトフェノン系光反応開始剤としては、例えば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン、1,2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンオリゴマー等が挙げられる。

上記ベンゾイン系光反応開始剤としては、例えば、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、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

上記ベンゾフェノン系光反応開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド、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、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

上記チオキサントン系光反応開始剤としては、例えば、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等が挙げられる。

上記スルホニウム塩系光反応開始剤としては、例えば、トリス（４－（４－アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

なお、これら光反応開始剤は単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。

[0071] また、これらの助剤として、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、４，４’－ジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、４，４’－ジエチルアミノベンゾフェノン、２－ジメチルアミノエチル安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸エチルが挙げられる。また、４－ジメチルアミノ安息香酸（*n*-ブトキシ）エチル、４－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、４－ジメチルアミノ安息香酸２－エチルヘキシル、２，４－ジエチルチオキサソソ、２，４－ジイソプロピルチオキサソソ等を併用することも可能である。

[0072] なかでも、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１－ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル－（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、トリス（４－（４－アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いることが好ましい。

[0073] 本発明の接着剤において、上記光反応開始剤の含有量は、好ましい下限が０．０１重量％、好ましい上限が１０重量％である。上記光反応開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる接着剤が光硬化性及び保存安定性により優れるものとなる。上記光反応開始剤の含有量のより好ましい下限は０．１重量％、より好ましい上限は５重量％である。

[0074] また、本発明の接着剤は、更に、非反応性成分を含有してもよい。

本明細書において、非反応性成分とは、上記熱可塑性樹脂と相溶させることができるとともに、反応性二重結合を化合物中に含まないか、または、反応性二重結合を有していても実質的に重合反応性を示さない化合物を意味する

。

上記非反応性成分としては、具体的には例えば、有機酸エステル、有機リン酸エステル、有機亜リン酸エステル等の可塑剤、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂等の粘着付与剤、無溶剤系アクリルポリマー等が挙げられる。上記可塑剤として、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等の有機酸エステル可塑剤、有機リン酸可塑剤、有機亜リン酸可塑剤等のリン酸可塑剤等が挙げられる。なかでも、有機酸エステル可塑剤が好ましい。これらの可塑剤は単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。上記可塑剤は、液状可塑剤であることが好ましい。

[0075] 上記有機酸エステルとしては、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等が挙げられる。

上記一塩基性有機酸エステルは特に限定されない。例えば、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸等の一塩基性有機酸と、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコールとの反応によって得られたグリコールエステル等が挙げられる。

上記多塩基性有機酸エステルは特に限定されず、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の多塩基性有機酸と、炭素数4～8の直鎖又は分岐構造を有するアルコールとの反応によって得られたエステル化合物等が挙げられる。

[0076] 上記有機酸エステルは、具体的には例えば、トリエチレングリコールージー2-エチルブチレート（3GH）、トリエチレングリコールージー2-エチルヘキサノエート（3GO）、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールージーn-オクタノエート、トリエチレングリコールージーn-ヘプタノエート（3G7）等が挙げられる。また、テトラエチレングリコールージーn-ヘプタノエート（4G7）、テトラエチレングリコールージー2-エチルヘキサノエート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼ

レート、ジブチルカルビトールアジペート、エチレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,3-プロピレングリコールジ-2-エチルブチレート等が挙げられる。更に、1,4-ブチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート、ジプロピレングリコールジ-2-エチルブチレート等が挙げられる。また、トリエチレングリコールジ-2-エチルペンタノエート、テトラエチレングリコールジ-2-エチルブチレート（4GH）、ジエチレングリコールジカプリエート、ジヘキシルアジペート（DHA）、ジオクチルアジペート、ヘキシルシクロヘキシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ヘプチルノニルアジペート等が挙げられる。その他、油変性セバシン酸アルキド、リン酸エステルとアジピン酸エステルとの混合物、炭素数4～9のアルキルアルコール及び炭素数4～9の環状アルコールから作製された混合型アジピン酸エステル等が挙げられる。なかでも、DHA、3GO、4GO、3GH、4GH、3G7が好ましい。また、3GH、3G7、3GOがより好ましく、3GOが更に好ましい。

[0077] 上記有機リン酸エステル又は有機亜リン酸エステルとしては、リン酸又は亜リン酸とアルコールとの縮合反応により得られる化合物が挙げられる。なかでも、炭素数1～12のアルコールと、リン酸又は亜リン酸との縮合反応により得られる化合物が好適である。上記炭素数1～12のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルブタノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、ブトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

上記有機リン酸エステルまたは有機亜リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（2-エチルヘキシル）、リン酸トリ（ブトキシエチル）、亜リン酸トリ（2-エチルヘキシル）、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が挙げられる。

[0078] 上記ロジン系樹脂としては、例えば、ロジンジオール等が挙げられる。

上記ロジンジオールは、分子内にロジン骨格と水酸基とを各々2個有するロジン変性ジオールであれば特に限定されない。分子内にロジン成分を有するジオールは、ロジンポリオールと称されるが、これにはロジン成分を除く骨格がポリプロピレングリコール（PPG）のようなポリエーテル型と、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールのようなポリエステル型とがある。

上記ロジンジオールとしては、例えば、ロジンと多価アルコールとを反応させて得られるロジンエステル、ロジンとエポキシ化合物とを反応させて得られるエポキシ変性ロジンエステル、ロジン骨格を有するポリエーテル等の水酸基を有する変性ロジンなどが挙げられる。これらは従来公知の方法によって製造することができる。

[0079] 上記ロジン成分としては、例えば、アビエチン酸とその誘導体であるデヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、ジアビエチン酸、ネオアビエチン酸、レボピマル酸等のピマル酸型樹脂酸、これらを水素添加した水添ロジン、これらを不均化した不均化ロジン等が挙げられる。

上記ロジン系樹脂の市販品としては、例えば、荒川化学工業社製のパインクリスタルD-6011、KE-615-3、KR-614、KE-100、KE-311、KE-359、KE-604、D-6250等が挙げられる。

[0080] 上記テルペン系樹脂としては、例えば、テルペンフェノール系樹脂等が挙げられる。

上記テルペンフェノール系樹脂とは、松ヤニやオレンジの皮等の天然物から得られる精油成分であるテルペン系樹脂とフェノールとの共重合体であって、当該共重合体の少なくとも一部水素化した部分水添テルペンフェノール系樹脂又は完全に水素化した完全水添テルペンフェノール系樹脂も含まれる。

ここで、完全水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール系樹脂

を、実質的に完全に水添することにより得られるテルペン系樹脂（粘着付与樹脂）であり、部分水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール系樹脂を部分的に水添することにより得られるテルペン系樹脂（粘着付与樹脂）である。そして、テルペンフェノール系樹脂は、テルペン由来の二重結合とフェノール類由来の芳香族環二重結合とを有している。したがって、完全水添テルペンフェノール系樹脂とは、テルペン部位およびフェノール部位の両方の部位が、完全に、あるいはほとんど水添された粘着付与樹脂を意味し、部分水添テルペンフェノール系樹脂とは、それらの部位の水添程度が完全でなく、部分的であるテルペンフェノール系樹脂を意味する。上記水添する方法や反応形式としては、特に限定されるものではない。

上記テルペンフェノール系樹脂の市販品としては、例えば、ヤスハラケミカル社製のＹＳポリスターＮＨ（完全水添テルペンフェノール系樹脂）等が挙げられる。

[0081] 上記無溶剤系アクリルポリマーとしては、例えば、アルキル基の炭素数が１～２０の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも一種の単量体の重合体、又は該単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体等が挙げられる。

上記無溶剤系アクリルポリマーの市販品としては、例えば、東亜合成社製のＡＲＵＦＯＮ－ＵＰ１０００シリーズ、ＵＨ２０００シリーズ、ＵＣ３０００シリーズ等が挙げられる。

[0082] また、本発明の接着剤は、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、その他の任意成分として各種の添加剤を配合することができる。

上記添加剤としては、接着力調整剤、粘着付与樹脂、可塑剤、乳化剤、軟化剤、微粒子、充填剤、顔料、染料、シランカップリング剤、酸化防止剤、界面活性剤、ワックス等が挙げられる。

[0083] 本発明の接着剤は、照射量 $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の活性エネルギー線を照射して硬化させた硬化物の動的粘弾性測定における弾性率が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましい。

上記硬化物の弾性率が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上であると、プリズムが埋もれることなく接地でき、輝度を向上することができる。

上記弾性率のより好ましい下限は $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、好ましい上限は $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、より好ましい上限は $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ である。

上記弾性率は、例えば、動的粘弾性測定装置を用いることで測定することができる。

また、上記弾性率は、 50°C での弾性率を意味する。

[0084] 本発明の接着剤は、照射量 $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の活性エネルギー線を照射して硬化させた硬化物の熱可塑性樹脂由来の $\tan \delta$ ピーク温度が 50°C 以上であることが好ましい。

上記 $\tan \delta$ ピーク温度が 50°C 以上であると、圧力がかかった際も輝度を維持することができる。

上記 $\tan \delta$ ピーク温度は、より好ましい下限が 60°C 、好ましい上限が 80°C 、より好ましい上限が 70°C である。

上記 $\tan \delta$ ピーク温度は、例えば、動的粘弾性測定装置を用いることで測定することができる。

[0085] 本発明の接着剤は、熱可塑性樹脂と、反応性希釈剤（A）と、光反応開始剤と、必要に応じて添加する反応性希釈剤（B）、安定剤等とを混合することによって作製することができる。

[0086] 本発明の接着剤は、繊維、複合材料、セラミック、ガラス、ゴム、コンクリート、紙、金属、プラスチック等の同種あるいは異種材料間の接着剤として用いることができる。

具体的には、壁紙、積層合板、防犯ガラス等の建築材料の製造、自動車等のUVカットフィルター付き窓ガラスの製造、飲料用の瓶、缶、ボトル等へのラベルの接着、ショーウィンドー等への展示物等の接着、光ディスク基板の接着、非接触ICカードの接着、ICチップの接着、有機EL照明のカバーガラスの接着等に用いることができる。また、プロジェクションテレビ及び封止構造が完全固体構造である有機ELディスプレイ等のディスプレイ用部

材の接着、タッチパネルと液晶パネルの接着及びタッチパネルとフロントウインドウ、タッチパネル内部等のタッチパネルの接着等に用いることができる。更に、フラットパネルディスプレイに用いられる各種光学フィルムの接着、電気回路に使用される積層板の接着等といった様々な材料や部材の接着や積層体の製造に好適に使用することができる。上記光学フィルムとしては、例えば、輝度向上フィルム、プリズムシート、光拡散シート、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、偏光フィルム、位相差フィルム、カラーフィルター、導光板、防眩フィルム、反射防止フィルム、反射シート、近赤外カットフィルター、視野角コントロールフィルム、視野角補償フィルム等が挙げられる。

本発明の接着剤は、プラスチックの接着に好ましく用いることができ、１段硬化の際の仮着性に優れ、更に、２段硬化により接着亢進して優れた接着性を発揮することから、極小面積での接着を必要とするプリズムシート等の光学フィルムの接着に特に好適に用いることができる。

[0087] 本発明の接着剤を用いて被着体を接着する方法は特に限定されない。例えば、第１の部材に本発明の接着剤を塗布する工程と、上記第１の部材と第２の部材を貼り合わせ、圧着する工程（貼り合わせ工程）と、上記貼り合わせ工程後に、活性エネルギー線を照射して仮着する工程（１段硬化工程）と、上記１段硬化工程後に、更に活性エネルギー線を照射して接着する工程（２段硬化工程）を行う方法が好ましい。

[0088] 上記接着剤を被着体に塗布するにあたっては、例えば、リバースコーター、グラビアコーター（ダイレクト、リバースやオフセット）、バーリバースコーター、ロールコーター、ダイコーター、バーコーター、ロッドコーター等を用いたり、ディッピング方式による塗工を行ったりすることができる。

[0089] 上記貼り合わせ及び圧着には、例えばロールラミネーター等を用いることができ、その圧力は０．１～１０ＭＰaの範囲から選択される。

上記活性エネルギー線照射には、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、Ｘ線、γ線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用

できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。

[0090] 上記紫外線照射を行なう時の光源としては、高圧水銀灯、無電極ランプ、超高圧水銀灯カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライト、LED等が用いられる。

紫外線照射を行う際の積算露光量は、好ましくは $2 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件で行われる。

[0091] 特に上記高圧水銀ランプの場合は、例えば、好ましくは $5 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $50 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件で行われる。

また、上記無電極ランプの場合は、例えば、好ましくは $2 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件で行われる。

[0092] そして、照射時間は、光源の種類、光源と塗布面との距離、塗工厚、その他の条件によっても異なるが、通常は、数秒～数十秒、場合によっては数分の1秒でもよい。一方、上記電子線照射の場合には、例えば、 $50 \sim 1000 \text{ keV}$ の範囲のエネルギーを持つ電子線を用いることが好ましく、 $2 \sim 50 \text{ Mrad}$ の照射量とすることが好ましい。

発明の効果

[0093] 本発明によれば、表面タック性を発揮して仮着性を向上させることができ、更に、仮着後も接着亢進により優れた接着力を発揮することが可能であり、透明性に優れ、特に光学フィルムの貼り合わせに用いた際の輝度劣化を抑制することができる接着剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0094] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0095] (実施例1～4、6～9、12及び13)

ポリビニルアルコール（重合度650、ケン化度99モル%）240gを純水1800gに加え、90℃で2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、濃度35重量%の塩酸170gとn-ブチルアルデヒド275g

とを添加し、液温を40℃に保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。

その後、液温を40℃のまま3時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルブチラール樹脂の粉末を得た。

得られたポリビニルブチラール樹脂をDMSO-D₆（ジメチルスルホキシド）に溶解し、¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いて測定したところ、水酸基量34モル%、ブチラール基量65モル%、アセチル基量1モル%であった。

[0096] 熱可塑性樹脂として、得られたポリビニルブチラール樹脂を用い、表1に示す通りに、熱可塑性樹脂、反応性希釈剤（A）、反応性希釈剤（B）及び光反応開始剤を添加して、接着剤を作製した。

[0097] なお、反応性希釈剤（A）、反応性希釈剤（B）及び光反応開始剤としては以下のものを用いた。また、反応性希釈剤（A）及び反応性希釈剤（B）について、JIS K 6854-1：1999に準拠して、PETフィルム同士を貼り合わせた際の剥離角度90度、剥離速度300mm/minの条件での剥離接着強さを測定した。

<反応性希釈剤（A）>

〔（メタ）アクリレート〕

M-5300：ω-カルボキシ-ポリカプロラクトン（n≒2）モノアクリレート、東亜合成社製、分子量300.3、90度剥離接着強さ6.2N/25mm、酸価230mg KOH/g

ビスコート#150D：テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル、大阪有機化学工業社製、分子量156.2、90度剥離接着強さ8.5N/25mm

MEDOL-10：（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチルアクリレート、大阪有機化学工業社製、分子量208.3、90度剥離接着強さ10.5N/25mm

〔エポキシ化合物〕

EP-4088 : ジシクロペンタジエンジメタノールジグリシジルエーテル、ADEKA社製、分子量340、90度剥離接着強さ6.4 N/25 mm

EP-4003S : ビスフェノールA型エポキシ樹脂のプロピレンオキサイド付加物、ADEKA社製、分子量940、90度剥離接着強さ7.3 N/25 mm

<反応性希釈剤 (B)>

[(メタ) アクリレート]

M-90G : メトキシポリエチレングリコール#400メタクリレート、新中村化学社製、分子量468、90度剥離接着強さ2.5 N/25 mm

DMAA : N, N-ジメチルアクリルアミド、KJケミカルズ社製、分子量99.1、90度剥離接着強さ0.17 N/25 mm

A-SA : 2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、新中村化学社製、分子量216、90度剥離接着強さ1.3 N/25 mm

EHA : アクリル酸2-エチルヘキシル、日本触媒社製、分子量184.3、90度剥離接着強さ4.5 N/25 mm

[エポキシ化合物]

EXA-830CRP : ビスフェノールF型エポキシ樹脂、DIC社製、分子量316、90℃剥離接着強さ1.1 N/25 mm

<光反応開始剤>

Irgacure 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、BASF社製

Irgacure 290 : トリス(4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、BASF社製

[0098] (実施例5)

重合性モノマーとして、メタクリル酸メチル75重量部とアクリル酸メチル25重量部とを、温度計、攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた反応容器内に加え、更に、重合溶媒として酢酸エチル300重量部を加えた。次いで、

攪拌しながら窒素ガスを30分間吹き込んで反応容器内を窒素置換した後、反応容器内を攪拌しながら80℃に加熱した。80℃で30分間放置し、更に、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（1時間半減期温度：92.1℃、10時間半減期温度：72.1℃）を0.5重量部を酢酸エチル5重量部で希釈し、得られた重合開始剤溶液を反応容器内に6時間かけて滴下添加して、反応させた。更に反応液を冷却して平均分子量50000のMMA/MA共重合体を得た。

熱可塑性樹脂として、得られた共重合体を用い、表1に示す通りに、熱可塑性樹脂、反応性希釈剤（A）、反応性希釈剤（B）及び光反応開始剤を添加して、接着剤を作製した。

[0099]（実施例10及び11）

重合度560、ケン化度99モル%のポリビニルアルコール200gを純水1800gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸150gとアセトアルデヒド75gとを添加し、液温を40℃に保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。

その後、液温を40℃のまま3時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセトアセタール樹脂の粉末を得た。得られたポリビニルアセトアセタール樹脂をDMSO-d₆（ジメチルスルホキシド）に溶解し、¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いて測定したところ、水酸基量25モル%、アセトアセタール基量74モル%、アセチル基量1モル%であった。

[0100] 熱可塑性樹脂として、得られたポリビニルアセトアセタール樹脂を用い、表1に示す通りに、熱可塑性樹脂、反応性希釈剤（A）、反応性希釈剤（B）及び光反応開始剤を添加して、接着剤を作製した。

[0101]（比較例1～3及び6）

表2に示す通りに、反応性希釈剤（A）、反応性希釈剤（B）及び光反応開始剤を添加して、接着剤を作製した。

[0102] (比較例 4)

実施例 1 で得られたポリビニルブチラル樹脂からなる接着剤を作製した。

[0103] (比較例 5)

実施例 8 で得られたポリビニルアセトアセタール樹脂からなる接着剤を作製した。

[0104] (比較例 7 及び 8)

熱可塑性樹脂として、実施例 1 で得られたポリビニルブチラル樹脂を用い、表 2 に示す通りに、熱可塑性樹脂、反応性希釈剤 (B) 及び光反応開始剤を添加して、接着剤を作製した。

[0105] (比較例 9)

熱可塑性樹脂として、実施例 8 で得られたポリビニルアセトアセタール樹脂を用い、表 2 に示す通りに、熱可塑性樹脂、反応性希釈剤 (B) 及び光反応開始剤を添加して、接着剤を作製した。

[0106] <評価>

実施例及び比較例で得られた接着剤について以下の評価を行った。結果を表 1 及び 2 に示した。

[0107] (弾性率及び $\tan \delta$ ピーク温度の測定)

実施例 1 ~ 13、比較例 1、2、4、5、7 ~ 9 で得られた接着剤について、メタルハライド UV ランプを用いて照射量 $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線を照射して、硬化物を得た。

得られた硬化物について、動的粘弾性測定装置 DVA-200 (アイティー計測制御社製) を用いてサンプル長さ 30 mm、チャック間隔 20 mm、周波数 1 Hz、昇温速度 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ にて $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で動的粘弾性スペクトルを測定し、 50°C での弾性率及び熱可塑性樹脂由来の $\tan \delta$ ピーク温度を確認した。

[0108] (仮着後接着性評価)

被着体として、PET フィルム (東洋紡株式会社製、コスモシャイン A-4100、厚さ $100 \mu\text{m}$ 、易接着処理面ではない未処理面を評価面として

使用)、偏光板(日東電工社製、SEG1425DU)、ガラス(日本テストパネル社製)及びプリズムシート(サンテックオプト社製、 $48\mu\text{m}$ プリズムピッチ、厚さ $45\mu\text{m}$)を用いた。

実施例及び比較例で得られた接着剤をPETフィルム上に厚さ $20\mu\text{m}$ になるようにバーコーターを用いて塗工し、更に、離型処理されたPETシートを積層して積層体を得た。得られた積層体に対して、メタルハライドUVランプを用いて照射量 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射した後、PETシートを剥離し、粘着層付きPETフィルムを得た。

粘着層付きPETフィルムの粘着層側に被着体を重ね、 2kg のローラーを用いて1往復押圧した。なお、プリズムシートについては、 30g のローラーを用いて往路のみの押圧を行った。

その後、メタハラUVランプを用いて照射量 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射して、2段硬化サンプルを得た。

得られたサンプルについて、引張試験機を用いて引張速度 $300\text{mm}/\text{min}$ の条件で90度剥離試験を行って接着強度を測定し、以下の基準により仮着後接着性を評価した。

[0109] <PET-PET>

◎：接着強度が 14N 以上であった。

○：接着強度が 11N 以上、 14N 未満であった。

△：接着強度が 8N 以上、 11N 未満であった。

×：接着強度が 8N 未満であった。

<PET-偏光板>

◎：接着強度が 10N 以上であった。

○：接着強度が 8N 以上、 10N 未満であった。

△：接着強度が 6N 以上、 8N 未満であった。

×：接着強度が 6N 未満であった。

<PET-ガラス>

◎：接着強度が 10N 以上であった。

○：接着強度が8 N以上、10 N未満であった。

△：接着強度が4 N以上、8 N未満であった。

×：接着強度が4 N未満であった。

<PET-プリズムシート>

◎：接着強度が1 N以上であった。

○：接着強度が0.7 N以上、1 N未満であった。

△：接着強度が0.5 N以上、0.7 N未満であった。

×：接着強度が0.5 N未満であった。

[0110] (接着性評価)

被着体として、(仮着後接着性評価)と同様のものを用いた。

PETフィルム、偏光板及びプリズムシートについては、実施例及び比較例で得られた接着剤を上記PETフィルム上に厚さ20 μm になるようにバーコーターを用いて塗工し、PETフィルムと被着体との間に接着剤を挟み込むように被着体を積層して積層体を作製した。得られた積層体に対して、メタルハライドUVランプを用いて照射量3000 mJ/cm^2 で紫外線を照射した後、25 mm×150 mmに切断して、サンプルを得た。

ガラスについては、50 mm×150 mmのガラス上に得られた接着剤を厚さ20 μm になるようにバーコーターを用いて塗工し、その上に25 mm×150 mmに切断したPETフィルムを重ねて、30 gのローラーを用いて加圧して積層体を作製した。得られた積層体に対して、メタハラUVランプを用いて照射量3000 mJ/cm^2 で紫外線を照射してサンプルを得た。

得られたサンプルについて、引張試験機を用いて引張速度300 mm/minの条件で90度剥離試験を行い接着強度を測定し、以下の基準により接着性を評価した。

[0111] <PET-PET>

◎：接着強度が12 N以上であった。

○：接着強度が8 N以上、12 N未満であった。

△：接着強度が6 N以上、8 N未満であった。

×：接着強度が6 N未満であった。

<PET-偏光板>

◎：接着強度が7 N以上であった。

○：接着強度が5 N以上、7 N未満であった。

△：接着強度が3 N以上、5 N未満であった。

×：接着強度が3 N未満であった。

<PET-ガラス>

◎：接着強度が12 N以上であった。

○：接着強度が9 N以上、12 N未満であった。

△：接着強度が6 N以上、9 N未満であった。

×：接着強度が6 N未満であった。

<PET-プリズムシート>

◎：接着強度が1.4 N以上であった。

○：接着強度が0.9 N以上、1.4 N未満であった。

△：接着強度が0.7 N以上、0.9 N未満であった。

×：接着強度が0.7 N未満であった。

[0112] (輝度劣化評価)

MUTOH製ライトボードの上に、貼り合わせていないPETフィルムとプリズムシートとを重ねて光源の中心に置き、輝度計としてTOPCON社製BM-9を用いて、光源と輝度計の距離を350 mmとして、光源の中心に輝度計を合わせ、貼り合わせ前の輝度を測定した。その後、(接着性評価)で得られたプリズムシートを用いたサンプルについても同様に輝度を測定した。

なお、輝度劣化は、以下の算出式により算出し、以下の基準で評価した。

(輝度劣化) = (貼り合わせ前の輝度 - サンプルの輝度) / (貼り合わせ前の輝度) × 100 (%)

◎：輝度劣化が10%未満であった。

○：輝度劣化が10%以上、12%未満であった。

△：輝度劣化が12%以上、16%未満であった。

×：輝度劣化が16%以上であった。

[0113] (ヘイズ評価)

10cm×7.0cm、厚み1mmのガラス上に、ディスペンサーを用いて塗工後の厚みが100μmになるように実施例及び比較例で得られた接着剤を塗工し、もう一方の面を10cm×7.0cm、厚み1mmのガラスに貼付し、ガラス／接着剤／ガラス構成体（ガラスーガラス構成体）を得た。

[0114] 得られた構成体のヘイズ値を、カラーヘイズメーター（村上色彩技術研究所社製）を用い、JIS K 5600に準拠して測定した。

◎：ヘイズが0.5%未満であった。

○：ヘイズが0.5%以上、1%未満であった。

△：ヘイズが1%以上、2%未満であった。

×：ヘイズが2%以上であった。

[0115]

[0116] [表2]

組成	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
熱可塑性樹脂	ポリビニルアセタール	-	-	-	100	-	-	-	20
	ポリビニルブチラル	-	-	100	-	-	9	20	-
	MMA/MA共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-
	M-5300	98	55	80	-	-	-	-	-
	ビスコート#150D	-	43	-	-	-	-	-	-
	MEDOL-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	EP-4088	-	-	-	-	48	-	-	-
	EP-4003S	-	-	-	-	48	-	-	-
	M-90G	-	-	18	-	-	13	15	15
	DMAA	-	-	-	-	-	64	43	43
反応性希釈剤(A)	A-SA	-	-	-	-	-	12	-	-
	EHA	-	-	-	-	-	-	20	20
	EXA-830CRP	-	-	-	-	-	-	-	-
	Irgacure 184	2	2	2	-	2	2	2	2
反応性希釈剤(B)	Irgacure 290	-	-	-	-	2	-	-	-
	弾性率 (Pa)	1.7×10^4	3.5×10^4	-	6.5×10^7	7.2×10^7	2.5×10^6	2.8×10^7	3.5×10^7
	$\tan \delta$ ピーク温度(°C)	-21.8	-19.5	-	62.5	81.2	40.8	56.2	62.5
	PET-PET	○	○	○	×	×	×	△	×
仮着後接着性	PET-偏光板	△	○	○	×	○	○	○	○
	PET-ガラス	×	×	○	◎	×	○	○	○
	PET-プリズムシート	○	○	○	△	○	×	×	×
	PET-PET	×	△	○	×	○	×	×	×
接着性	PET-偏光板	△	×	×	×	△	×	○	×
	PET-ガラス	×	×	×	○	×	×	△	△
	PET-プリズムシート	○	×	×	×	△	×	×	△
	輝度劣化	×	×	×	○	×	△	△	○
評価	ハイズ*	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

産業上の利用可能性

[0117] 本発明によれば、表面タック性を発揮して仮着性を向上させることができ、更に、仮着後も接着亢進により優れた接着力を発揮することが可能であり、透明性に優れ、特に光学フィルムの貼り合わせに用いた際の輝度劣化を抑制することができる接着剤を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂、反応性希釈剤（A）及び光反応開始剤を含有し、前記反応性希釈剤（A）は、PET同士の接着に用いた際のJISK 6851-1：1999に準拠して測定した90度剥離接着強さが5.5N/25mm以上であることを特徴とする接着剤。
- [請求項2] 更に、反応性希釈剤（A）以外の反応性希釈剤（B）を含むことを特徴とする請求項1記載の接着剤。
- [請求項3] 熱可塑性樹脂の含有量が5～40重量%であることを特徴とする請求項1又は2記載の接着剤。
- [請求項4] 反応性希釈剤（A）の含有量が30～85重量%であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の接着剤。
- [請求項5] 反応性希釈剤（A）は、エポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の接着剤。
- [請求項6] 熱可塑性樹脂は、ポリビニルアセタール樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の接着剤。
- [請求項7] ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアセトアセタール樹脂であることを特徴とする請求項6記載の接着剤。
- [請求項8] 照射量3000mJ/cm²の活性エネルギー線を照射して硬化させた硬化物の動的粘弾性測定における弾性率が 1×10^5 Pa以上、かつ、熱可塑性樹脂由来のtan δ ピーク温度が60℃以上であることを特徴とする請求項7記載の接着剤。
- [請求項9] プラスチックの接着に用いられることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の接着剤。
- [請求項10] 光学フィルムの接着に用いられることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09J201/00 (2006.01) i, C09J4/00 (2006.01) i, C09J4/06 (2006.01) i, C09J11/06 (2006.01) i, C09J129/14 (2006.01) i, C09J163/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C09J201/00, C09J4/00, C09J4/06, C09J11/06, C09J129/14, C09J163/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-179372 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05	1-3, 5-6, 8-10
Y	October 2017, claims 1, 11, paragraphs [0027], [0035], [0058]-[0065], example 21 & US 2018/0141315 A1, claims 1, 11, paragraphs [0039], [0048], [0087]-[0095] & EP 3296846 A1	4
Y	WO 2017/057582 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 06	4
	April 2017, claims 1-3, paragraph [0046] & US 2018/0273813 A1, claims 1-3, paragraph [0059] & EP 3357990 A1	
A	WO 2017/061552 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 13	1-10
	April 2017, entire document & US 2018/0299980 A1, entire document & EP 3361359 A1	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28.05.2019

Date of mailing of the international search report
11.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014047

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-68256 A (NITTO DENKO CORP.) 06 April 2017, claims, examples & US 2019/0055432 A1, claims, examples & CN 108027471 A	1-10
A	JP 2017-137395 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 10 August 2017, claims, examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J4/06(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i,
C09J129/14(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J201/00, C09J4/00, C09J4/06, C09J11/06, C09J129/14, C09J163/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-179372 A (積水化学工業株式会社) 2017.10.05, 請求項1、 11、[0027]、[0035]、[0058]–[0065]、実施例21 & US 2018/0141315	1–3, 5–6, 8–10
Y	A1, claim1, 11, [0039], [0048], [0087]–[0095] & EP 3296846 A1	4
Y	WO 2017/057582 A1 (積水化学工業株式会社) 2017.04.06, 請求項1 – 3, [0046] & US 2018/0273813 A1, claim1–3, [0059] & EP 3357990 A1	4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.05.2019

国際調査報告の発送日

11.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 能宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

3122

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/061552 A1 (積水化学工業株式会社) 2017.04.13, 文献全体 & US 2018/0299980 A1, whole documents & EP 3361359 A1	1-10
A	JP 2017-68256 A (日東電工株式会社) 2017.04.06, 特許請求の範囲、 実施例 & US 2019/0055432 A1, claims, examples & CN 108027471 A	1-10
A	JP 2017-137395 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2017.08.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10