

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 5 月 10 日 (10.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/052520 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 4/02 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/321320
- (22) 国際出願日: 2006 年 10 月 26 日 (26.10.2006)
- (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 2005-318905 2005 年 11 月 1 日 (01.11.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田 和正 (INATA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 野口 恭弘 (NOGUCHI, Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 番 4 号 アーバン虎ノ門ビル 野口特許事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION FOR PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE, PHOTOCURABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET, LAMINATE AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘接着剤用光硬化型組成物、光硬化型粘接着シート、積層体及び接着シート

(57) Abstract: It relates to a composition for a photocurable pressure-sensitive adhesive, and relates to a photocurable pressure-sensitive adhesive sheet, laminate and adhesive sheet using the same. A photocurable composition for a pressure-sensitive adhesive of the invention contains (A) a polymer containing vinyl pyrrolidone as an essential constituent monomer unit and having a K value of 20 or more, (B) a compound having a (meth)acryloyl group and a hydrophilic group, and (C) a photoradical polymerization initiator and is characterized in that a weight ratio ((A)/(B)) of the component (A) to the component (B) is 90/10 to 25/75. According to the invention, the photocurable composition for a pressure-sensitive adhesive which is excellent in shear strength and adhesion strength, excellent in retention of adhesion under high temperature or high temperature and high humidity, in particular, excellent in curability under a high humid environment or on a water-absorbing or hydrophilic substrate and does not have any problem such as corrosion, and the photocurable pressure-sensitive adhesive sheet, laminate and adhesive sheet using the same can be provided.

(57) 要約: 光硬化型の粘接着剤用組成物に関し、これを使用した光硬化型粘接着シート、積層体及び接着シートに関するものである。本発明の粘接着剤用光硬化型組成物は、(A) ビニルピロリドンを必須構成単量体単位とし、K 値が 20 以上である重合体、(B) (メタ) アクリロイル基及び親水性基を有する化合物、並びに、(C) 光ラジカル重合開始剤を含有し、(A) 成分及び (B) 成分の重量比 ((A)/(B)) が 90/10 ~ 25/75 であることを特徴とする。本発明によれば、せん断強度及び接着性に優れ、さらに高温及び高温高湿度下での接着保持性に優れ、特に高湿度環境下や吸水性又は親水性基材上での硬化性にも優れ、腐食等の問題のない粘接着剤用光硬化型組成物、及びこれを使用した光硬化型粘接着シート、積層体並びに接着シートを提供することができる。

WO 2007/052520 A1

明 細 書

粘接着剤用光硬化型組成物、光硬化型粘接着シート、積層体及び接着シート

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化型の粘接着剤用組成物に関し、これを使用した光硬化型粘接着シート、積層体及び接着シートに関するものであり、これら技術分野に属する。

背景技術

[0002] 2つの材料を接着するための剤として、粘着剤は、液状の接着剤にはない特長を有している。

その特長の一つは流動しないことである。例えば、シート状の材料を別の固体に接着させる場合、予めシート状材料の接着させたい面に粘着剤を塗布しておけば、その状態で保管、運送及び加工することが可能となる。例えば、自動車の窓ガラスに貼り付ける紫外線カットフィルムは、その一方の面に予め粘着剤が塗布された形態で市販されている。このため、保管や運送が容易であり、又様々な形状に加工して、貼り付けることが可能である。

又、粘着剤は流動しないため、2つの材料を貼りあわせた際、隅の部分から液がはみ出さないという特長も有する。例えば、プロジェクションテレビのレンズシート等の機能性フィルムを板状の材料に接着する場合、液状の接着剤を使用すると、隅の部分から接着剤がはみ出したり、逆に接着剤が足りないために隅の部分が接着されなかったりするといった問題が発生する。はみ出した場合、両方の材料がフィルム状であれば、隅の欠陥部分を切断して捨てることが比較的容易であるが、板状の場合は容易でなく、切断部分近傍での剥離や割れ等の欠陥を防ぐことが困難になる。この問題は、板状の材料がガラスである場合には特に顕著である。しかし、このような機能性フィルムに予め粘着剤を塗布しておき、離型フィルムを貼り付けて保護したものを使用すれば、フィルムの隅まで均一に貼り付けることができる。しかも、任意の時に、任意のサイズに切り出すことも可能となる。

さらに、流動しないため、レンズ等の凹凸を有する形状の凸部分のみを貼り付ける

ことができるという特長をも有する。粘着状態であれば、凸面の先端部が粘着剤に少し食い込んだ状態で固定化することが可能であるが、液状の場合、凹面にも液が染み込むため、凹凸形状を残したまま貼り付ける場合には不向きである。

[0003] しかしながら、粘着剤は、被着体に押付けるだけで貼り付け可能であるという本質的な性能を有するがために、必然的に軟らかい材料である。そのため、接着剤に比べると、せん断方向の力に対して、強度、耐熱性及び耐湿熱性に劣ることが多い。

[0004] このような背景から、近年、初期は粘着剤であるが、熱や光により硬くなって接着剤となる、いわゆる粘接着剤が注目されている。例えば、初期は粘着剤であるが、光を照射すると硬化が始まり、接着剤に変化する、粘接着剤用光硬化型組成物が知られている。

粘接着剤用光硬化型組成物としては、具体的には、水酸基含有(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂及び光カチオン重合開始剤からなる光カチオン硬化型粘接着剤組成物(特許文献1参照)や、ポリアクリレート等の粘着性重合体、エポキシ樹脂等のカチオン硬化性の化合物及び光カチオン重合開始剤からなる光カチオン硬化型粘接着剤組成物(特許文献2参照)が知られている。これら組成物は、光を照射するとカチオン重合が開始して硬化し、接着剤となるものである。

[0005] 特許文献1:特許3043292号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平10-120995号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の粘接着剤用光硬化型組成物は、せん断接着力や、高温及び高温高湿度下での接着保持力が不十分であった。

又、光カチオン硬化型粘接着剤用組成物の場合、カチオン重合そのものの欠点が避けられなかった。その欠点としては、高湿度環境下や吸水性又は親水性基材上では硬化性が悪くなること、光カチオン重合開始剤由来の酸、イオンに起因する腐食の問題等を有するものであった。

[0007] 本発明は、せん断接着力や、高温及び高温高湿度下での接着保持力に優れ、特に高湿度環境下や吸水性又は親水性基材上での硬化性にも優れ、腐食等の問題

のない粘接着剤用光硬化型組成物、及びこれを使用した光硬化型粘接着シート、積層体並びに接着シートを提供することを目的とする。又、基材への貼付が容易であり、光照射後は優れたせん断強度と接着保持力を有する接着シート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] 本発明者は、前記課題を解決するためには、ポリビニルピロリドン又はビニルピロリドン共重合体と親水性基を有する(メタ)アクリレートを併用した光硬化型の組成物が有効であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は以下の<1>、<11>、<12>及び<14>～<16>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>～<10>及び<13>と共に以下に記載する。

<1> (A)ビニルピロリドンを必須構成単量体単位とし、K値が20以上である重合体、(B)(メタ)アクリロイル基及び親水性基を有する化合物、並びに、(C)光ラジカル重合開始剤を含有し、(A)成分及び(B)成分の重量比((A)/(B))が90/10～25/75であることを特徴とする粘接着剤用光硬化型組成物、

<2> (A)成分が、ビニルピロリドンの単独重合体又はビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体である<1>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<3> (B)成分における親水性基が、水酸基及び／又はカルボキシ基である<1>又は<2>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<4> (B)成分が、水酸基を有する(メタ)アクリレートを含む<3>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<5> (B)成分が、グリセリンモノ(メタ)アクリレート又はポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートを含む<4>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<6> (B)成分が1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基及び1個以上の水酸基を有する化合物を含み、その含有量が(A)成分及び(B)成分の総重量100重量部に対して、1重量部以上50重量部以下である<4>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<7> 前記1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基と1個以上の水酸基を有する

化合物が、ジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸2モル付加物である<6>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<8> (B)成分が、カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートを含む<3>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<9> (B)成分が、(メタ)アクリル酸多量体、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン開環物及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの酸無水物付加物よりなる群から選ばれる少なくとも1つを含む<8>に記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<10> さらに有機溶剤及び／又は水を含む<1>～<9>のいずれか1つに記載の粘接着剤用光硬化型組成物、

<11> <1>～<10>のいずれか1つに記載の組成物を基材に塗布し、必要に応じて乾燥させて粘接着層を形成させてなることを特徴とする光硬化型粘接着シート、

<12> 基材及び／又は被着体を透明性材料とし、<11>に記載の光硬化型粘接着シートと被着体を貼り合せ、透明性材料側から光を照射して硬化させて得られることを特徴とする積層体、

<13> 光硬化型粘接着シートと被着体を貼り合わせる際に、光硬化型粘接着シート及び／又は被着体を水で濡らす<12>記載の積層体、

<14> <11>記載の光硬化型粘接着シートと離型材から製造されるシートであって、粘接着層を水で濡らした後、離型材と密着させ光照射して硬化膜を形成してなることを特徴とする接着シート、

<15> <11>記載の光硬化型粘接着シートの粘接着層に光照射して硬化膜を形成してなることを特徴とする接着シート、

<16> <11>記載の光硬化型粘接着シートの粘接着層に光照射して硬化膜を形成した後、該硬化膜層を水で濡らしてなることを特徴とする接着シート。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、せん断強度及び接着力に優れ、さらに高温及び高温高湿度下での接着保持力に優れ、特に高湿度環境下や吸水性又は親水性基材上での硬化性にも優れ、腐食等の問題のない粘接着剤用光硬化型組成物、及びこれを使用し

た光硬化型粘接着シート、積層体並びに接着シートを提供することができる。又、本発明の光硬化型粘接着シートによれば、種々の被着体への貼付が容易であり、光照射後は優れたせん断強度と接着保持力を有する接着シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の粘接着剤用光硬化型組成物を使用した、光硬化型粘接着シートの製造の1例を示す。

[図2]本発明の光硬化型粘接着シート使用した、積層体製造の1例を示す。

[図3]本発明の粘接着剤用光硬化型組成物又は光硬化型粘接着シート使用した、接着シート製造の1例を示す。

符号の説明

- [0011] 1 基材
2 粘接着層
3 離型材
4 被着体
5 水
10 粘接着剤用光硬化型組成物
20 硬化層
30 水を吸収した硬化層
B1 光硬化型粘接着シート
B2 離型材をラミネートした光硬化型粘接着シート
C、C' 積層体
D₁、D₂、D₃ 接着シート

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の粘接着剤用光硬化型組成物(以下、本発明の組成物ともいう。)は、(A) ビニルピロリドンを必須構成単量体単位とし、K値が20以上である重合体、(B) (メタ)アクリロイル基及び親水性基を有する化合物、並びに、(C) 光ラジカル重合開始剤を含有し、(A)成分及び(B)成分の重量比((A)/(B))が90/10～25/75である

ことを特徴とする。

尚、本願明細書においては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と表し、アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと表す。

以下、それぞれの成分について説明する。

[0013] 1. (A)成分

(A)成分は、ビニルピロリドンを必須構成単量体単位とし、K値が20以上である重合体である。

(A)成分のK値としては、20～200が好ましく、より好ましくは20～130であり、さらに好ましくは25～100であり、特に好ましくは50～100である。K値が20に満たないものは、光照射前の塗膜の状態が、粘着塗膜でなく液体状態となってしまう。

尚、K値とは、平均分子量、重合度、固有粘度を表す一般的なパラメータ「フィケンチャー(Fikentscher)のK値」であり、K値が大きいものほど分子量が大きい。ポリビニルピロリドンの分子量は、一般的に、このK値により表され、本発明でも、K値は平均分子量を規定するものである。

本発明においてK値とは、第十三改正日本薬局方解説書(1996年)に従い、溶液100mL中の換算した脱水物の重量をc(g)、溶媒の動粘度に対する試料溶液の動粘度の比を η_{rel} 、 $K=1000 \cdot K_0$ として、下記式の K_0 を計算することにより求められたKの値を意味する。

$$\log(\eta_{rel})/c = 75K_0^2 / (1 + 1.5K_0c) + K_0$$

[0014] (A)成分としては、ビニルピロリドンの単独重合体でも、ビニルピロリドンと共重合可能な単量体(以下、その他単量体という)との共重合体でも良い。

その他単量体としては、酢酸ビニル、ビニルカプロラクタム、1-ブテンや1-ヘキサデセン等の α -オレフィン等が挙げられる。

その他単量体としては、得られる共重合体が水溶性を示すものが好ましい。この場合のその他単量体の共重合割合としては、0～60モル%が好ましく、0～50モル%がより好ましい。

これらの中でも、(A)成分としては、ビニルピロリドンの単独重合体及びビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体(以下、「VPVA共重合体」ともいう)が好ましい。

[0015] VPVA共重合体において、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合割合としては、酢酸ビニルが70モル%以下の共重合体が好ましく、より好ましくは20～60モル%である。酢酸ビニルの共重合割合が70モル%以下であると、良好な接着力が得られるので好ましい。又、酢酸ビニルの共重合割合が20モル%以上の共重合体は、組成物の塗工性に優れるため好ましい。

[0016] (A)成分としては、前記した重合体を単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0017] 2. (B)成分

(B)成分は、(メタ)アクリロイル基と親水性基を有する化合物である。

(B)成分における親水性基としては、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、アミノ基及びアミド基等を挙げることができる。

これらの中でも水酸基及びカルボキシル基が、(A)成分との相溶性に優れ、硬化膜が耐湿熱性に優れるうえ、基材の腐食の問題が少ない等の点で好ましい。以下、(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(以下、(B-1)という)及び(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基を有する化合物(以下、(B-2)という)について説明する。

[0018] (B-1)成分の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及び4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート;グリセリンモノ(メタ)アクリレート及びグリセリンジ(メタ)アクリレート等のグリセリン(メタ)アクリレート;ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート;トリメチロールプロパンのモノ又はジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート及び、ジペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ又はペンタ(メタ)アクリレート等のポリオールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート;前記ポリオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等)付加物のモノ又はポリ(メタ)アクリレート;並びにポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸2モル付加物、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸1モル付加物、グリセリンジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸2モル

付加物、及びグリセリンジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸1モル付加物等のジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物等が挙げられる。

[0019] (B-1)成分としては、(A)成分との相溶性に優れる化合物が好ましい。具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(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、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(繰り返し数1~20)の(メタ)アクリル酸2モル付加物、グリセリンジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸2モル付加物等が挙げられる。

[0020] 又、(B-1)成分としては、グリセリンモノ(メタ)アクリレート又はポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートを含むことが、光硬化後の接着性に優れるものとなるため好ましい。

[0021] 次に、(B-1)成分が、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基及び1個以上の水酸基を有する化合物(以下、水酸基含有多官能(メタ)アクリレートという)を含むものであることが光硬化後の耐湿熱保持性に優れたものとなるため好ましい。この場合の水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの配合割合としては、(A)成分及び(B)成分の合計量100重量部に対して1重量部以上50重量部以下の範囲にあるものが好ましい。1~30重量部であることがより好ましく、3~20重量部であることがさらに好ましい。水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの配合割合が上記範囲内にあると、耐湿熱環境下での接着保持性に優れるため好ましい。

水酸基含有多官能(メタ)アクリレートとしては、ジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸2モル付加物が好ましい。

[0022] さらに、(B-1)成分として水酸基含有多官能(メタ)アクリレートを使用する場合、1個の(メタ)アクリロイル基と1個以上の水酸基を有する化合物(以下、水酸基含有単官能(メタ)アクリレートという)と併用することが、接着性能、特に耐湿熱環境下(高温高湿度環境下)における接着保持性に優れるという理由で好ましい。

[0023] (B-2)成分としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸及びケイヒ酸等の1価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸等の2価カルボン酸；(メタ)アクリ

ル酸ダイマー及び(メタ)アクリル酸トリマー等の(メタ)アクリル酸多量体;(メタ)アクリル酸のカプロラクトン開環物;ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの酸無水物付加物等を挙げることができる。前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、(B)成分で例示したものと同様の化合物が挙げられ、酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸及びテトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

これらの中でも、(メタ)アクリル多量体、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン開環物及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの酸無水物付加物が、(A)成分との相溶性に優れ、硬化膜の接着性にも優れるため好ましい。

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの酸無水物付加物としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのコハク酸無水物付加物がより好ましい。

(B-2)成分を使用することにより、硬化物の耐水性を向上させることができるため好ましい。

[0024] 又、水酸基とカルボキシル基を両方有する化合物、すなわち、(B-1)にも(B-2)にも属する化合物を使用しても良い。

このような化合物としては、例えば、1個以上の(メタ)アクリロイル基と2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基の1つに、酸無水物を付加させた化合物が挙げられる。酸無水物としては、前記と同様の化合物等が挙げられる。

具体例としては、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートの無水コハク酸付加物、グリセリンジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸2モル付加物の無水コハク酸付加物等が挙げられる。

[0025] (B)成分としては、前記した化合物を単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0026] 3. (C)成分

本発明の(C)成分は、光ラジカル重合開始剤であり、光照射でラジカルを発生する化合物であれば種々の化合物が使用できる。光としては紫外線又は可視光が使用される。

(C)成分の具体例としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、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

ーフェニルプロパンー1ーオン、1ー〔4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーフェニル〕ー2ーヒドロキシー2ーメチルー1ープロパンー1ーオン、2ーメチルー1ー〔4ー(メチルチオ)フェニル〕ー2ーモルフォリノプロパンー1ーオン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルフォリノフェニル)ーブタンー1ーオン、ジエトキシアセトフェノン、オリゴ〔2ーヒドロキシー2ーメチルー1ー〔4ー(1ーメチルビニル)フェニル〕プロパノン〕及び2ーヒドロキシー1ー〔4ー〔4ー(2ーヒドロキシー2ーメチルプロピオニル)ーベンジル〕ーフェニル〕ー2ーメチルプロパンー1ーオン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾフェノン、4ーフェニルベンゾフェノン、2, 4, 6ートリメチルベンゾフェノン及び4ーベンゾイルー4'ーメチルジフェニルスルファイド等のベンゾフェノン系化合物；メチルベンゾイルフォルメート、オキシフェニルアセチックアシッド2ー(2ーオキシー2ーフェニルアセトキシエトキシ)ーエチルエステル及びオキシフェニルアセチックアシッド2ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーエチルエステル等の α ーケトエステル系化合物；2ーイソプロピルチオキサントン、2, 4ージエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2, 4, 6ートリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6ートリメチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6ージメチルベンゾイル)ー2, 4, 4ートリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のフォスフィンオキサイド系化合物；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及びベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；Nー(2ーヒドロキシエチル)マレイミド、Nー(2ーヒドロキシエチル)シトラコンイミド、Nー(2ーヒドロキシエチル)ジメチルマレイミド、Nー(2ーヒドロキシエチル)ー3, 4, 5, 6ーテトラヒドロフタルイミド、Nー(2ーアクリロキシエチル)ー3, 4, 5, 6ーテトラヒドロフタルイミド及びマレイミド基を有する化合物である大日本インキ(株)製のMIAー200等のマレイミド系化合物；チタノセン系化合物；1ー〔4ー(4ーベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル〕ー2ーメチルー2ー(4ーメチルフェニルスルフィニル)プロパンー1ーオン等のアセトフェノン／ベンゾフェノンハイブリッド系光開始剤；1, 2ーオクタンジオン、1ー〔4ー(フェニルチオ)ー, 2ー(オーベンゾイルオキシム)〕等のオキシムエステル系光ラジカル重合開始剤；並びにカンファーキノン等が挙げられる。

(C)成分としては、水酸基を有する化合物が、(A)及び(B)成分との溶解性に優れるため好ましい。

[0027] 又、(C)成分が、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、マレイミド系化合物等の水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤である場合は、重合促進剤を使用することが好ましい。

重合促進剤の具体例としては、エチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、ポリ[オキシ(メチル-1,2-エタンジイル)]、 α -[4-(ジメチルアミノ)ベンゾイル- ω -ブトキシ-]、ブトキシエチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、等が挙げられる。

(C)成分としては、前記した化合物を単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0028] (C)成分の配合割合としては、(A)及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部以上であると、重合を開始する効果が得られるので好ましい。又、10重量部以下であると、良好な硬化物の物性が得られると共に、(C)成分の分解生成物による臭気の問題を生じることがないので好ましい。

[0029] 4. その他の成分

本発明の組成物は、前記した(A)~(C)成分を必須とするものであるが、必要に応じて、後記するその他の成分を配合することもできる。

[0030] 本発明の組成物には、有機溶剤及び／又は水を配合することが、室温での塗工が可能となるため好ましい。

有機溶剤としては、(A)成分を溶解するものが好ましい。

具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、2-ブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノール及び2-エチルヘキサノール等のモノオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール及び1,4-ブタンジオール等のジオール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレ

ングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及びプロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジアルキレングリコールモノアルキルエーテル；エチレングリコールモノアセテート等のアルキレングリコールモノアセテート；ジエチレングリコールモノアセテート等のジアルキレングリコールモノアセテート；ジアセトンアルコール； γ -ブチロラクトン等のラクトン；乳酸エチル；並びにN-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

有機溶剤及び／又は水の好ましい配合割合は、(A)及び(B)成分の合計量100重量部に対して20～2,000重量部であり、より好ましくは50～500重量部である。

[0031] 本発明の組成物には、必要に応じて前記した(B)成分以外のエチレン性不飽和基を有する化合物(以下、その他不飽和化合物という)を配合することもできる。

[0032] その他不飽和化合物としては、(メタ)アクリレート((メタ)アクリル酸エステル)、ビニルエーテル、N-置換マレイミド、N-置換シトラコンイミド、N-置換-3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクトン、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

その他不飽和化合物としては、(A)成分との相溶性に優れる化合物が好ましい。

(A)成分との相溶性に優れる化合物としては、例えば、N-(2-ヒドロキシエチル)マレイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)シトラコンイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)ジメチルマレイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクトン、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0033] その他不飽和化合物の配合割合としては、(A)及び(B)成分の合計量100重量部に対して30重量部以下が好ましく、より好ましくは20重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。

[0034] 本発明では、得られる粘接着剤の耐湿熱性能を向上させる目的で、(メタ)アクリロイル基を有しない1分子中に2個以上の水素結合性官能基を有する室温で固体の化合物(以下、「固体状水素結合性化合物」という)を配合することが好ましい。固体状水素結合性化合物としては、(A)成分及び(B)成分と相溶する化合物が好ましく、水

に溶解しない化合物が特に好ましい。水素結合性官能基としては、具体的には水酸基、カルボキシル基及びアミノ基等を挙げることができる。

固体状水素結合性化合物としては、セラック、単糖類、多糖類、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、イソシアヌル酸のアルキレンオキサイド付加物、尿素、リンゴ酸、酒石酸及びグリシン等が挙げられる。これらのうち、セラックは、硬化後の接着層の耐湿熱性能を高める効果が高く、透明性も維持されるため、特に好ましい。

ここで、セラックとは、ラックカイガラ虫の分泌物より抽出される天然の樹脂であり、水酸基とカルボキシル基を有する化合物を主成分とする、水に不溶の樹脂である。セラックは、食品用にも使用可能な安全性の高い化合物であるとともに、比較的安価な天然樹脂でもある。セラックを使用する場合は、セラックの溶解性を高めるため、本発明の組成物にアルコール系溶剤を配合することが好ましい。

[0035] 固体状水素結合性化合物の配合割合としては、(A)及び(B)成分の合計量100重量部に対して0～45重量部が好ましい。0～35重量部であることがより好ましい。

配合割合が45重量部以下であると、良好な接着力を維持することができるため好ましい。

[0036] 本発明の粘接着剤用光硬化型組成物には、重合禁止剤及び／又は酸化防止剤を添加することが、本発明の粘接着剤用光硬化型組成物及び光硬化型粘接着シートの保存安定性を向上させることができ、好ましい。

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、並びに種々のフェノール系酸化防止剤が好ましいが、イオウ系二次酸化防止剤、リン系二次酸化防止剤、クロペン系酸化防止剤等を添加することもできる。

これら重合禁止剤及び／又は酸化防止剤の総添加量は、(A)及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.001～3重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.01～0.5重量部である。

添加量が0.001重量部以上であると、保存安定性に優れるため好ましい。又、3重量部以下であるとブリードアウトによる外観不良が起こり難いので好ましい。

ここで、重合禁止剤及び／又は酸化防止剤は、(B)成分の製品中に添加されてい

るもので済ませても良く、(A)成分等と配合する際に追加して添加しても良い。

- [0037] 本発明の組成物には、高温高湿条件下での保持力を高める目的や、ガラス、金属、金属酸化物等の無機物への接着性能を高める目的で、シランカップリング剤を添加することもできる。

シランカップリング剤としては、1分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基と1個以上のアルコキシシリル基を有する化合物等が挙げられる。具体的には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが例示できる。

好ましい添加量は、(A)及び(B)成分の合計量100重量部に対して0重量部以上10重量部以下であり、さらに好ましくは0重量部以上3重量部以下である。添加量が上記範囲内であると、ガラス等の無機材料への接着力が向上するので好ましい。

- [0038] 本発明の組成物には、光硬化前の粘着塗膜の強靱性を高めたり、硬化時のひずみを緩和して接着性を向上させたりするために、重合性成分に溶解し、分子量が500～100,000であり、本発明の組成物と相溶性を有するポリマー、コロイダルシリカ等の透明均一に分散する無機超微粒子、シリカ、アルミナ、タルク、粘土等の本発明の組成物に不溶な充填剤を配合することもできる。

又、溶剤乾燥や加熱によって(A)成分をゲル化させる化合物を添加しておくこともでき、例えば、過硫酸アンモニウム等を添加することもできる。

- [0039] その他、前記以外にも、ヒンダードアミン系化合物などの光安定剤、ベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤、帯電防止剤、消泡剤、湿潤剤及びレベリング改良剤等の一般的な添加剤を併用することができる。紫外線吸収剤を使用する場合は、本発明の(C)成分として、可視光によりラジカルを発生する化合物を使用することが好ましい。

消泡剤、湿潤剤、レベリング剤としては、シリコーン系化合物、フッ素系化合物、炭化水素系化合物等、種々の物質を使用することができる。

- [0040] 5. 粘接着剤用光硬化型組成物

本発明は、(A)ビニルピロリドンを必須構成単量体単位とし、K値が20以上である重合体、(B)(メタ)アクリロイル基及び親水性基を有する化合物、並びに、(C)光ラジカル重合開始剤を含有し、(A)成分及び(B)成分の重量比((A)/(B))が90/1

0～25／75である組成物を粘着剤用光硬化型組成物として使用する。

すなわち、本発明の粘着剤用光硬化型組成物は、前記(A)、(B)及び(C)成分を必須成分として含む組成物であって、(A)成分と(B)成分を重量比((A)／(B))が90／10～25／75の割合で含むものである。(A)成分と(B)成分の割合としては、好ましくは(A)／(B)＝80／20～35／65の範囲である。

上記(A)成分の割合が90を超えると、貼り付け可能な軟らかい粘着塗膜を得ることができなくなってしまう、一方25に満たないと、粘着塗膜というよりも液体に近い状態になってしまう。

[0041] 本発明の組成物の製造方法としては、必須成分を高温で攪拌・混合して溶解させる方法等が挙げられ、有機溶剤及び／又は水(以下、有機溶剤等という)を含む組成物の場合は、有機溶剤等中に、各成分を攪拌下に溶解させる方法等が挙げられる。

本発明の組成物が有機溶剤等を含むと、各成分を容易に溶解・混合できるため製造上好ましい。

[0042] 6. 光硬化型粘接着シート

本発明の組成物は、光硬化型粘接着シートの製造に好ましく使用できる。

尚、この項目においては、図1及び図2に基づき一部説明する。又、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付することとし、重複する説明は省略する。また細部については様々な態様が可能である。

光硬化型粘接着シートの製造方法としては常法に従えば良く、例えば、粘着剤用光硬化型組成物を基材に塗布して製造することができる。

[0043] 図1は、本発明の粘着剤用光硬化型組成物を使用した、光硬化型粘接着シートの製造の1例を示す。

本発明の粘着剤用光硬化型組成物10が無溶剤系組成物の場合(図1:A1)は、該組成物10を加熱して基材(基材シート)1に塗工する。本発明の粘着剤用光硬化型組成物10が有機溶剤等を含む場合(図1:A2(溶剤系組成物)、A3(水系組成物))は、該組成物10を基材1に塗工した後に、乾燥して有機溶剤等を蒸発させる(図1:1-1、1-2)。

これらの方法により、基材1上に光硬化性の粘接着層2(以下、単に粘接着層という

)が形成された光硬化型粘接着シートB1が製造される。

- [0044] 基材としては、接着を目的とする材料(以下、被着体という)であっても良く、被着体とは無関係の離型可能な材料(以下、離型材という)であっても良い。

当該基材の材質としては、木、紙、布、皮革、ガラス、セラミックス、鋼板やアルミ等の金属、金属や金属酸化物の蒸着膜、シリコン及びポリマー等が挙げられる。

ポリマーとしては、セロハン、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ユリア・メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエーテルサルホン、上記ポリマーの共重合体、液晶ポリマー及びフッ素樹脂等が挙げられる。紙としては、表面をシリコーン処理したものも使用できる。

ポリマーとしては、フィルム状のものが好ましい。

離型材としては、表面未処理OPPフィルム(ポリプロピレン)、シリコーン処理PETフィルム及び表面をシリコーン処理した紙等が挙げられる。

- [0045] 本発明の組成物の塗工量としては、使用する用途に応じて適宜選択すれば良いが、有機溶剤等を乾燥した後の膜厚が0.5～500 μm となるよう塗工するのが好ましく、より好ましくは5～50 μm である。

- [0046] 本発明の組成物が有機溶剤等を含む場合は、塗布後に乾燥し、有機溶剤等を蒸発させる。

乾燥条件は、使用する有機溶剤等に応じて適宜設定すれば良く、40～120℃の温度に加熱する方法等が挙げられる。

- [0047] 光硬化型粘接着シートB1製造後は、粘接着層2に離型材3を保護フィルムとしてラミネートして、離型材をラミネートした光硬化型粘接着シートB2とすることが好ましい。又、基材1として離型材を使用し、さらに粘接着層にも離型材3をラミネートした形態でも使用できる。

- [0048] 本発明の光硬化型粘接着シートは、積層体の製造に好ましく使用できる。

積層体の製造方法としては、光硬化型粘接着シートと被着体を張り合せ、光硬化

型粘接着シートの基材又は被着体の少なくともいずれか一方を透明性材料とし、透明性材料側から光を照射して硬化させる方法等が挙げられる。

すなわち、本発明において、積層体の製造方法は、(A)ビニルピロリドンを必須構成単量体単位とし、K値が20以上である重合体、(B) (メタ)アクリロイル基及び親水性基を有する化合物、並びに(C)光ラジカル重合開始剤を含有し、(A)成分及び(B)成分の重量比((A)/(B))が90/10~25/75である組成物を基材に塗布する工程と、必要に応じて組成物を乾燥して粘接着層を形成する工程と、粘接着層と被着体を貼り合わせる工程と、基材及び／又は被着体を透明性材料とし、透明性材料側から光を照射して硬化させる工程とを有する。

[0049] 照射される光の光源としては、種々のものが使用可能である。好適な光源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、UV無電極ランプ及び紫外線及び／又は可視光を放射するLEDなどが挙げられる。

光照射における、照射強度等の照射条件は、使用する粘接着剤用光硬化型組成物、基材及び目的等に応じて適宜設定すれば良い。

[0050] 図2は、離型材(離型シート、離型フィルム)3でラミネートされた光硬化型粘接着シートB2を使用し、基材(基材シート)1側から光照射して積層体Cを製造する例を示している。

図2では、使用直前に光硬化型粘接着シートB2から離型材3を離型し(図2:2-1)、粘接着層2と被着体4を密着させた後(図2:2-2a)、基材(基材シート)1側から光照射し(図2:2-3a)、粘接着層2を硬化層20とし、積層体C(図2:2-4a)が製造される。

[0051] ここで、光硬化型粘接着シートと被着体を貼り合わせる際、光硬化型粘接着シートの粘接着層又は被着体を水で塗らして貼り合わせることもできる。この方法は、光硬化型粘接着シートを構成する基材(基材シート)1、又はこれを貼り付ける被着体4のいずれかが、吸水性及び／又は透湿性のある材料(以下吸水・透湿性基材という)の場合に好ましく適用できる。この方法の長所としては、光硬化型粘接着シートを貼り合わせる際の泡かみを簡単に防止することができ、吸水・透湿性基材を使用する場合に強固な接着力が得られる等が挙げられる。

[0052] 図2の図2-2b以降(図2-2b~2-4b)は、光硬化型粘接着シートと被着体とをラミネートさせる際、水の存在下にラミネートする例を示している。

図2では、まず光硬化型粘接着シート粘接着層2と被着体4を水5を介在させた状態でラミネートし(図2:2-2b)、基材(基材シート)1側から光照射し(図2:2-3b)、粘接着層2を水を含んだ硬化層30とし、積層体C'(図2:2-4b)が製造される。この場合、得られた積層体C'をさらに乾燥させることもできる。

[0053] 光硬化型粘接着シートの粘接着層又は被着体を水で濡らす方法としては、水を塗布する方法、気体中の微小な水滴に曝す方法及び水蒸気に曝す方法等がある。

[0054] 水を塗布する方法としては、水を塗布すると同時に光硬化型粘接着シートをラミネートする方法が好ましい。

この際に使用する水としては、水の他に水溶液を使用することもできる。

水溶液としては、(A)成分をゲル化させる化合物の水溶液、及び水を含む本発明の組成物等が好ましい。

(A)成分をゲル化させる化合物としては、過硫酸アンモニウム、ポリ(メタ)アクリル酸等が挙げられ、ポリアクリル酸が特に好ましい。ポリアクリル酸の分子量としては、重量平均分子量で500~10,000の範囲が好ましい。ポリアクリル酸水溶液の濃度は特に限定するものではないが、20~70重量%であることが好ましい。

水溶液としては、(A)成分をゲル化させる化合物の水溶液を使用することが、光硬化後の高温高湿環境下での保持力に特に優れたものとなる点で、より好ましい。

[0055] 気体中の微小な水滴に曝す方法としては、霧吹き等で発生させた霧に曝す方法や、沸騰水から発生する水蒸気が100℃以下の温度(例えば室温)で凝縮してできる微小な水滴(湯気)に曝す方法等が挙げられる。

水蒸気に曝す方法としては、被着体又は本発明の光硬化型粘接着シートを高温高湿槽に入れる方法や、加湿器から発生する高湿度の空気に曝す方法等が挙げられる。

[0056] 光硬化型粘接着シートの粘接着層又は被着体を水で濡らす方法においては、(A)成分をゲル化させる化合物の水溶液及び水蒸気を使用することが最も好ましい。

[0057] 7. 接着シート

本発明の光硬化型組成物及び前記した光硬化型粘接着シートは、接着シートの製造にも好ましく使用できる。

尚、この項目においては、図3に基づき一部説明する。

[0058] 光硬化型組成物を塗布する基材としては、被着体でも、離型材でも良い。基材の具体例としては、前記と同様のものが使用できる。

[0059] 離型材としては、水分の蒸発を防ぐ目的から、吸水性や透湿性の小さいものが好ましい。好ましい例としては、シリコーン処理PETフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。又、水の蒸発を防ぐ効果を高めるために、アルミ蒸着フィルム等の金属蒸着フィルムを使用しても良い。

[0060] 本発明の接着シートは、(B)成分等の重合性成分が重合した粘着性を有さない硬化膜を有するシートであるが、水又はアルコール等の有機溶剤で表面を濡らすか、又はこれらを内部に吸収させる事によって、接着性を示すものである。

ここで、接着性を発現させるものとしては水が好ましい。この接着シートは、硬化膜表面に水が存在するか又は内部に水が吸収されると、表面に微弱なヌメリを生じるか、或いは弱い粘着性を示すようになり、各種基材への貼り付けや剥離が可能となる。基材に貼り付けた後に乾燥して水が放出されると、硬くなって、せん断強度や保持力に優れた良好な接着性能を発現する。

[0061] 接着シートの好ましい製造方法の一例を、図3に基づき説明する。

まず、前記の方法で得られた光硬化型粘接着シートB1を使用し、粘接着層2側から光照射して(B)成分を硬化させ(図3:3-1c)、硬化層20を形成させ、本発明の接着シートD₁を製造することができる(図3:3-2c)。ここで、硬化層20の上に保護フィルム(図示せず)を貼り付けて製品としても良い。保護フィルムとしては、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン、並びにポリエチレンテレフタレート等を基材とし、弱粘着剤が表面に塗布されたもの等を挙げることができる。この接着シートを被着体に貼り付ける際は、被着体及び／又は硬化層20を水又はアルコール等の有機溶剤で濡らして使用する。この場合の液体としては、水が好ましい。この場合の硬化層20を水で濡らす方法としては、前記と同様の方法が挙げられる。この場合、硬化層20を水で濡らしても、被着体を水に濡らしても良い。

本発明の接着シートの別の形態は、硬化層20を水で濡らして(図3:3-3c)得られる接着シートD₂(図3:3-4c、以下、水乾燥型接着シートという。)がある。この水乾燥型接着シートを保存する必要がある場合には、水を吸収した硬化層30に、離型材3をラミネートして接着シートD₃することが好ましい(図3:3-5c)。

[0062] 次に、水乾燥型接着シートの好ましい製造方法の別の1例を、図3に基づき説明する。

まず、前記光硬化型接着シートの製造において、光硬化型組成物として水を含む組成物(A3)を使用し、完全に乾燥させず高粘度液体と粘着塗膜の中間的状态となる程度に乾燥させたものを使用するか(図3:3-1a)、又は前記の方法で得られた光硬化型粘接着シートB1の粘接着層2に水を吸収させたものを使用し(図3:3-1b)、離型材3をラミネートし(図3:3-2a)、離型材3側から光照射して(B)成分を硬化させて水を吸収した硬化層30を形成し(図3:3-3a)、接着シートD₃(図3:3-4a)が製造される。

この場合において、粘接着層2を水で濡らす方法としては、前記と同様の方法が挙げられる。

[0063] 前記した接着シートの製造例(図3-3a)では、離型材をラミネートした後で光を照射している。その長所としては、ラジカル重合の酸素阻害を抑制して残存モノマーを低減できること等が挙げられる。

[0064] 本発明の接着シートは、積層体の製造に好ましく使用できる。

本発明の接着シートは、基材(基材シート)又は被着体のいずれか一方が、吸水性基材の場合に好ましく適用できる。使用方法としては、離型材を剥離した後、被着体に貼り付け、水分を乾燥させることで接着させることができる。接着シートが離型材に挟まれた形態の場合、2枚の離型材を剥離して任意の2つの材料を貼り合せ、水分を乾燥させて接着させることができる。乾燥条件としては、室温で数日間放置しても良く、室温以上で乾燥させても良い。乾燥の温度と時間は、適宜調整することができる。

[0065] 8. 用途

本発明の組成物によれば、貼り付け易く、光照射後は優れたせん断強度と接着保

持力を有する光硬化型粘接着シートを製造することができる。又、本発明の組成物によれば、貼り付け易く、貼り付け乾燥後は優れたせん断強度と接着保持力を有する接着シートを製造することができる。尚、いずれの接着シートも、無色透明性に優れた外観を有している。

以上の特長から、本発明の光硬化型粘接着シート及び接着シートは、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、自動車運搬時に使用される保護フィルム等の各種保護フィルムの製造、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、プロジェクションテレビ等のディスプレイ用部材の接着、電気回路に使用される積層板の接着等、様々な材料や部材を接着するのに好適に使用することができる。

実施例

[0066] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

又、以下において「部」とは、重量部を意味する。

[0067] <実施例及び比較例における略号>

実施例及び比較例における略号の意味を、以下に記載する。

○(A)成分

- ・PVP-K90:ポリビニルピロリドン、ISP(株)製、PVP K-90(K値90)
- ・PVP-K30:ポリビニルピロリドン、ISP(株)製、PVP K-30(K値30)
- ・S-630:VPVA共重合体、ISP(株)製、S-630(ビニルピロリドン60モル%、K値36)

[0068] ○(A)'成分

- ・PVP-K15:ポリビニルピロリドン、ISP(株)製、PVP K-15(K値15)

[0069] ○(B)成分

- ・GLM:グリセリンモノメタクリレート、日本油脂(株)製、ブレンマーGLM
- ・PE-90:ポリエチレングリコールモノメタクリレート、日本油脂(株)製、ブレンマーPE-90(エチレングリコールの平均繰返し数2)
- ・400EA:ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸2モル付加物、

共栄社化学(株)製、エポキシエステル400EA(エチレングリコールの平均繰返し数9)

・80MFA:グリセリンジグリシジルエーテルのアクリル酸2モル付加物、共栄社化学(株)製、エポキシエステル80MFA

・M-5600:アクリル酸ダイマー、東亜合成(株)製、アロニックスM-5600

[0070] ○(C)成分

・Irg2959:1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、イルガキュア2959

[0071] ○その他の成分

・M245:ポリエチレングリコールジアクリレート、東亜合成(株)製、アロニックスM-245(エチレングリコールの平均繰返し数9)

・KBM503:3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業(株)製、KBM-503

・PGM:プロピレングリコールモノメチルエーテル

・セラック:岐阜セラック(株)製、白ラックGBN-D

[0072] <実施例1～実施例14、比較例1、比較例2>

○組成物の調製

表1～表3に示す成分を常法に従い攪拌・混合して光硬化型粘接着剤用組成物を調製した。

配合の手順としては、まずポリビニルピロリドンに有機溶剤に溶解させた後、その他の成分を加えて攪拌・混合した。尚、表中の配合組成の数値は、重量部数を表す。

得られた組成物を使用して、後記する方法に従い光硬化型粘接着シートを製造し、粘接着塗膜の評価を行った。さらに接着性の評価を行った。

[0073] [表1]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
組成物	(A)	PVP-K90	75	65	65	65	65	65	65
	(B)	GLM	20	30	—	—	—	—	—
		PE-90	—	—	30	30	—	30	35
		400EA	5	5	5	5	—	—	—
		80MFA	—	—	—	—	35	5	—
	(C)	Irg2959	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	その他	KBM503	—	—	—	1	—	—	—
		エタノール	675	585	585	585	585	585	585

[0074] [表2]

			実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
組成物	(A)	PVP-K90	55	—	45	—	—	—	—
		PVP-K30	—	55	—	60	50	30	—
		S-630	—	—	—	—	—	—	60
	(B)	PE-90	40	40	50	—	—	—	—
		400EA	—	—	—	5	—	5	5
		80MFA	5	5	5	—	5	—	—
		M5600	—	—	—	34	44	34	34
	(C)	Irg2959	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1
	その他	エタノール	495	495	405	150	150	150	150
		セラック	—	—	—	—	—	30	—

[0075] [表3]

			実施例 15	実施例 16	比較例 1	比較例 2
組成物	(A)	PVP-K90	65	65	65	—
		PVP-K30	—	—	—	—
	(A)'	PVP-K15	—	—	—	55
	(B)	PE-90	30	30	—	40
		80MFA	5	5	—	5
	(C)	Irg2959	0.5	0.5	0.5	0.5
	その他	M245	—	—	35	—
		エタノール	—	—	585	495
		PGM	260	—	—	—
		水	—	260	—	—

[0076] ○光硬化型粘接着シートの製造

易接着PETフィルム(東洋紡績(株)製、コスモシャインA4300、膜厚125 μ m、以下単に易接着PETという)に、得られた組成物を、溶剤乾燥後の膜厚が約15 μ mとなるようにアプリケーションで塗工した後、70℃で3分間乾燥させて粘接着塗膜(粘接

着層)を有する光硬化型粘接着シート得た。次いで、この粘接着塗膜の表面に、離型フィルム(シリコン処理PETフィルム)をラミネートした。

得られた光硬化型粘接着シートに対し、以下の方法に従い、貼り付け固定性、離型フィルム汚れ及び対ガラス剥離性の評価を行った。それらの結果を、表4に示す。

[0077] ●貼り付け固定性

得られた光硬化型粘接着シートを、使用直前に離型フィルムから剥離してガラスに貼り付けた。

この際、滑ることなく固定されたものを○とした。

逆に、液状であったり、又は液体が表面にブリードアウトしたりして、滑って固定することができなかったものを×と評価した。

[0078] ●離型フィルム汚れ

離型フィルムを剥離した際に、離型フィルム側に液体が付着する等の汚れが無かったものを○、このような汚れがあったものを×として評価した。

[0079] ●対ガラス剥離性

離型フィルムを剥離した光硬化型粘接着シートをガラスに一旦貼り付け、それを剥離した際、粘着塗膜が破れることなくガラスからきれいに剥離できたものを○、一部破れてガラスに残ったものを×と評価した。

[0080] ○積層体の製造(易接着PETとガラスの接着性評価)

得られた光硬化型粘接着シートを1cm×4cmの短冊状に切り取り、離型フィルム(離型材)を剥離し、この粘接着塗膜面を、接着部分が1cm×1cmになるように、スライドガラスに貼り付けた。

その後、アイグラフィックス社製の平行光コールドミラー付き60W/cm高圧水銀ランプ(ランプ高さ30cm、フュージョン(株)製の照度計「UV POWER PUCK」のUV-A領域の照度100mW/cm²)により、ガラス側より30秒間紫外線照射(照射エネルギーは3,000mJ/cm²)して硬化させることで接着させ、積層体を製造した。

得られた積層体に対し、以下の方法に従い、せん断接着力、並びに耐熱及び耐湿熱環境下での接着保持力の評価を行った。それらの結果を、表4に示す。

[0081] ●せん断接着力

得られた積層体のせん断接着力を、インストロン(株)製のインストロン5560を使用し、引張速度10mm/分で測定した。

[0082] ●耐熱及び耐湿熱環境下での接着保持力

得られた積層体に錘を吊り下げて保持させるために、積層体の両端に2.5cm幅の易接着PETを接着剤で貼り付け、この易接着PETに穴を開けた。次いで、フックにより、恒温恒湿槽中にセットした落下時間測定装置に吊り下げた。その後、耐熱試験の場合は85℃、耐湿熱試験の場合は60℃90%R. H. とし、この環境で30分間保持した後、1kgの錘を吊り下げ、落下時間を測定した。

[0083] <比較例3>

易接着PETを1cm×4cmの短冊状に切り出し、積水化学工業(株)製の一般用両面テープ(アクリル系粘着剤、品番W621P03)により、接着部分が1cm×1cmになるように剥離フィルムを貼り付け、実施例1と同様の方法で粘着塗膜としての評価(貼り付け固定性、離型フィルム汚れ及び対ガラス剥離性)を行った。

又、同様にして易接着PETに上記両面テープを貼り付けたものをスライドガラスに貼り付け、実施例1と同様の方法で接着性の評価を行った。

得られた結果を、表4に示す。

[0084] <比較例4>

両面テープを、住友スリーエム(株)製、スコッチ透明両面テープ(アクリル系粘着剤、品番665-1-18)に変えた以外は、比較例3と同様に評価を行った。

得られた結果を、表4に示す。

[0085] <比較例5>

○組成物の調製

2-エチルヘキシルアクリレートを45部、N-ビニルピロリドンを30部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、EP-828)を25部、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製光ラジカル重合開始剤イルガキュアー1700(ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルーペンチルフォスフィンオキサイドと2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニループロパン-1-オンの1:3の混合物、以下Irg-1700という)を0.4部、旭電化工業(株)製光カチオン重合開始剤アデカオ

プトマーSP-170(トリアリールスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、以下SP-170という)を0.5部配合して攪拌混合して、組成物を調製した。

[0086] ○光硬化型粘接着シートの製造

この組成物に窒素バブリングを行った後、易接着PETにバーコータで膜厚約15 μ mとなるように塗工し、離型フィルム(シリコン処理PET)をラミネートした。次いで、アイグラフィックス(株)製の80W/cm金属ハライドランプを、紫外線をカットするPETフィルム越しに、組成物が粘着状態となるまで照射し、光硬化型粘接着シートを得た。

この光硬化型粘接着シートに対して実施例1と同様の評価を行った。

[0087] ○積層体の製造

得られた光硬化型粘接着シートを使用して、実施例1と同様の方法で積層体を製造し、実施例1と同様の方法で接着性の評価を行った。

得られた結果を、表4に示す。

[0088] <比較例6>

水酸基含有単官能メタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレートのカプロラクトン付加物(平均付加モル数2)、ダイセル化学工業(株)製、プラクセルFM-2D)を20部、テトラヒドロフルフリルメタクリレートを30部、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、YX-8000、エポキシ当量205g/eq)を50部、Irg-1700を0.1部、SP-170を0.5部配合して攪拌混合して、組成物を調製した。

[0089] ○光硬化型粘接着シートの製造

この組成物に窒素バブリングを行った後、易接着PETにバーコータで膜厚約15 μ mとなるように塗工し、離型フィルム(シリコン処理PET)をラミネートした。

次いで、アイグラフィックス(株)製の平行光コールドミラー付き60W/cm高圧水銀ランプ(ランプ高さ30cm)を、紫外線をカットするPETフィルム越しに、組成物が粘着状態となるまで照射して光硬化型粘接着シートを得た。

この光硬化型粘接着シートに対して実施例1と同様の評価を行った。

[0090] ○積層体の製造

得られた光硬化型粘接着シートを使用して、実施例1と同様の方法で積層体を製

造し、実施例1と同様の方法で接着性の評価を行った。

得られた結果を、表4に示す。

[0091] <実施例15、実施例16>

表3に示した成分を使用し、実施例1と同様の方法で、実施例15及び実施例16の組成物を調製した。尚、実施例16においては、有機溶剤(エタノール)の代わりに水を使用した。

[0092] <実施例17>

○光硬化型粘接着シートの製造

実施例15の組成物を、易接着PETに、溶剤乾燥後の膜厚が約15 μ mとなるようにアプリケーションで塗工した後、70℃で10分間乾燥させて光硬化型粘接着シートを得た。

[0093] ○接着シートの製造

次いで、水溶液である実施例16の組成物を、得られた光硬化型粘接着シートの一端に垂らし、これを端から伸ばすようにして上からローラーで圧力をかけながら離型フィルムをラミネートした(図3の3-1b及び3-2aを同時に実施することに相当する。)

。次いで、アイグラフィックス社製の平行光コールドミラー付き60W/cm高圧水銀ランプ(ランプ高さ30cm)により、離型フィルム(約40 μ m厚のシリコン処理PET)越しに紫外線を1分間照射して硬化させ、接着シートを得た。この接着シートは、水を含んでいるため、粘着性のある塗膜状態であった。

得られた接着シートについて、実施例1と同様の方法に従い、粘着塗膜としての評価(貼り付け固定性、離型フィルム汚れ及び対ガラス剥離性)を行った。

[0094] ○積層体の製造

得られた接着シートから離型フィルムを剥離し、スライドガラスへの貼り付けを行った後、60℃で15時間乾燥して、積層体を製造した。得られた積層体について、実施例1と同様の方法で接着性の評価を行った。

得られた結果を、表4に示す。

[0095] <実施例18>

実施例17の接着シートの製造工程において、離型フィルムをラミネートする際に界面に介在させる水溶液を、実施例16の組成物からポリアクリル酸水溶液(重量平均分子量6,000、固形分40重量%)に変更した以外は、実施例17と同様の方法で接着シートを製造し、実施例17と同様の方法で評価した。

得られた接着シートを使用して実施例17と同様の方法で積層体を製造し、実施例1と同様の方法で評価した。

得られた結果を、表4に示す。

[0096] <実施例19>

実施例17で得られた光硬化型粘接着シートを使用した。

この光硬化型粘接着シートを、ウォーターバスで沸騰させた水からの湯気に1分間曝した後(図3の3-1bに相当)、離型フィルムをラミネートした(図3の3-2aに相当する。)

その後、実施例17と同様の方法で接着シートを製造し、実施例17と同様の方法で評価した。

得られた接着シートを使用して実施例17と同様の方法で積層体を製造し、実施例1と同様の方法で評価した。

得られた結果を、表4に示す。

[0097] <実施例20>

○光硬化型粘接着シートの製造

実施例3の組成物を、溶剤乾燥後の膜厚が約15 μ mとなるようにアプリケーターでOPP(延伸ポリプロピレン)フィルムの表面未処理面に塗工した後、70℃で3分間乾燥させ、表面に離型フィルム(シリコン処理PETフィルム)をラミネートして光硬化型粘接着シートを得た。

○積層体の製造

この光硬化型粘接着シートを1cm四方に切り取り、離型フィルムを剥離してスライドガラスに貼り付けた後OPPフィルムを剥離し、この面に別のスライドガラスを貼り付けた。23℃65%R. H. の環境下で1晩放置した後、アイグラフィックス社製の平行光コールドミラー付き60W/cm高圧水銀ランプ(ランプ高さ30cm)で紫外線を30秒間

照射して硬化させ接着し、積層体を製造した。

この積層体のせん断接着力を、インストロン5560により引張速度10mm／分で測定したところ、930N／cm²(95kgf／cm²)であった。

[0098] [表4]

	粘着塗膜の評価			易接着PET／ガラスの接着性評価		
	貼り付け 固定性	離型フィルム 汚れ	対ガラス 剥離性	せん断 接着力 (N/cm ²)	85℃ 保持力 落下時間 (分)	60℃ 90%R.H. 保持力 落下時間 (分)
実施例 1	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 2	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 3	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 4	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 5	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	496
実施例 6	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 7	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	256
実施例 8	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 9	○	○	×	140< ^{a)}	1,200<	376
実施例 10	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 11	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	182
実施例 12	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	618
実施例 13	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	451
実施例 14	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	636
実施例 17	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	758
実施例 18	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	1,200<
実施例 19	○	○	○	140< ^{a)}	1,200<	740
比較例 1	×	×	×	100	1,200<	153
比較例 2	×	×	×	140< ^{a)}	1,200<	168
比較例 3	○	○	○	110	1	1
比較例 4	○	○	○	111	<1	<1
比較例 5	○	○	×	11	<1	<1
比較例 6	○	○	×	9	<1	<1

a): PETフィルムが伸びて材料破壊したことを示す。

[0099] 実施例1～19の結果から、本発明の組成物から得られた光硬化型粘接着シート又は接着シートは、貼り付け性に優れ、光硬化又は水を乾燥させ得られた積層体は、せん断接着力、耐熱保持力、耐湿熱保持力に優れた接着性を示すものであった。

これに対して、(B)成分を含まない組成物(比較例1)や、本願発明の(A)成分とは異なるK値が20に満たないポリビニルピロリドンを使用した組成物(比較例2)から得られた光硬化型粘接着シート又は接着シートは、粘接着塗膜の各種性能が不十分なうえ、接着性評価の耐湿熱保持力も不十分なものであった。又、市販の粘着剤(比較例3～4)は、粘着塗膜の性能には優れるものの、接着性評価の全ての接着力が不十分なものであった。又、光カチオン重合性粘接着剤組成物(比較例5～6)は、粘接着塗膜の対ガラス剥離性が不十分なうえ、接着性評価の全ての接着力が不十分なものであった。

又、実施例5～実施例7の結果から、(B)成分として水酸基含有多官能(メタ)アクリレートを含む組成物(実施例5、6)が、耐湿熱保持力に優れる点で好ましく、さらに、水酸基含有単官能(メタ)アクリレートを含む組成物(実施例6)がより好ましいものであった。

さらに、実施例8及び実施例9から、(A)成分のK値が大きい組成物(実施例8)ほど、粘接着塗膜が破れ難く、接着後の耐湿熱保持力にも優れていた。

実施例17～実施例19は、乾燥後の塗膜に水を含ませて光硬化させ製造した接着シートであり、これらも粘接着剤として優れた性能を有していた。

これらの実施例のうち、(A)成分をゲル化させるポリアクリル酸水溶液を含ませた実施例18が、耐湿熱保持力に特に優れていた。又、水蒸気(湯気)から水を吸収させた実施例19では、工程上簡便であり、又水のはみ出しによる作業場の汚れも発生しないという長所があった。

最後に、実施例で得られた積層体及び接着シートは、いずれも、無色透明性に優れた外観を有していた。

[0100] <実施例21～33、比較例7>

○組成物の調製

表5及び表6に示す成分を使用し、前記実施例と同様の方法で組成物を調製した。

得られた組成物を使用して、後記する方法に従い接着シートを製造し、ガラス板への水による貼り付け性及び屋外暴露耐久性と除去性の評価を行った。

[0101] ○接着シートの製造

50 μ m厚の易接着処理PETフィルム(東洋紡(株)製、コスモシャインA4300)に、得られた組成物を、乾燥後の膜厚が約15 μ mになるようアプリケータで塗工し、70℃の乾燥機に5分間入れて乾燥させた後、室温に冷却した。

その後、80W/cm高圧水銀ランプ(平行光コールドミラー付き)、ランプ高さ30cm、コンベア速度3m/分、3パスの条件で紫外線照射して硬化させ、接着シートを作成した。

尚、上記の接着シートは、室温では粘着性を有さないものであった。

[0102] [表5]

			実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27
組成物	(A)	PVP-K90	—	—	—	—	—	—	—
		PVP-K30	60	50	30	25	60	60	60
		S-630	—	—	—	—	—	—	—
	(B)	GLM	—	—	—	—	20	15	34
		400EA	5	—	5	—	—	5	5
		80MFA	—	5	—	5	—	—	—
		M5600	34	44	34	44	19	19	—
	(C)	Irg2959	1	1	1	1	1	1	1
	その他	エタノール	150	150	150	150	150	150	150
		セラック	—	—	30	25	—	—	—

[0103] [表6]

			実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	比較例 7
組成物	(A)	PVP-K90	—	30	—	—	—	—	—
		PVP-K30	30	—	—	—	—	—	—
		S-630	—	—	60	60	30	30	—
	(B)	GLM	34	—	—	—	—	—	—
		400EA	5	5	5	20	5	20	5
		80MFA	—	—	—	—	—	—	—
		M5600	—	34	34	19	34	19	34
	(C)	Irg2959	1	1	1	1	1	1	1
	その他	エタノール	150	400	150	150	150	150	150
		セラック	30	30	—	—	30	30	60

[0104] ●ガラス板への水による貼り付け性の評価

実施例21～33及び比較例7の接着シートを5cm×10cmに切り出し試験体とした。ガラス板に霧吹きで水を掛けた後、これに試験体を貼り付けた(図3の3-4cに相当する。)。

このときの貼り付け性について、以下の方法に従い、接着面接触時の剥離性及び

接着スライド性の評価を行った。それらの結果を表7に示す。

その後、内部の余分な水を、フィルム上面をティッシュペーパーで擦りながら、フィルムの端部より追い出した。次いで、室内に2週間放置して乾燥させ、接着を完了させた。

[0105] ・接着面接触時の剥離性

接着シートの接着面同士が触れても、接着面に外観変化を全く与えることなく軽く剥離可能なものを○、接着面同士が貼りついて剥離時に外観変化を生じるものを×と評価した。

・接着スライド性

ガラスと接着面の間に水が存在する状態で、スライドさせながら貼り付け位置を微調整できるものを○、できないものを×とした。

[0106] ●屋外暴露耐久性と除去性の評価

下記のように評価して結果を表7に示す。

[0107] ・外観透明性

上述した接着物を、2ヶ月間、名古屋市市内の建物の屋上に、フィルム側を上面として45度の角度に保ちながら屋外暴露した。尚、試験初期の2週間のうち9日間は降雨があった。その後は、降雨のあった日は合計で7日間であった。この屋外暴露試験において、降雨時も透明性を維持していたものを○、白化したものを×と評価した。

・接着耐久性

屋外暴露2ヶ月後の端部の剥離が最大1cm以内であり、剥離部分の面積が全体の5%以下であったものを○、5～10%剥離したものを△、10%以上剥離したものを×と評価した。

・水浸漬による除去性の評価

屋外暴露2ヵ月後の接着物を一晩水に浸漬し、殆ど力を要することなく簡単に剥離し、剥離後の被着体がきれいであったものを○、多少力を必要としたが剥離後の被着体がきれいであったものを○△、剥離可能であったが被着体が汚れていたものを△、剥離不能であったものを×と評価した。

[0108] ●接着力の評価

下記のように評価して結果を表7に記載した。

実施例21～33及び比較例7の接着シートを1インチ幅の短冊状に切り出し、上述したように水を使用してガラスに貼り付け、室内で2週間乾燥させた。その後、180°剥離試験を実施した。

このとき、接着力が強すぎてPETが端から材料破壊し、剥離不能であったものを○a、一応剥離可能で最大10N以上の接着力が得られたものの途中でPETが破れたものを○b、材料破壊することなく剥離したが剥離強度が5N以上であったものを○c、剥離強度が1～5Nであったものを△、剥離強度が0.2～1Nであったものを×、剥離強度が0.2未満であったものを××と評価した。

[0109] [表7]

	貼り付け性		屋外暴露耐久性及除去性			接着力
	接着面 接触時の 剥離性	スライド性	外観 透明性	接着 耐久性	水一晚浸漬 除去性	
実施例 21	○	○	○	○	○	○a
実施例 22	○	○	○	○	○	○b
実施例 23	○	○	○	○	○	○b
実施例 24	○	○	○	○	○	○a
実施例 25	○	○	○	○	○	○a
実施例 26	○	○	○	○	○	○a
実施例 27	○	○	○	○	○	○a
実施例 28	○	○	○	○	○	○a
実施例 29	○	○	○	○	○	○b
実施例 30	○	○	○	○	○	○a
実施例 31	○	○	○	△	○	○a
実施例 32	○	○	○	○	○	○a
実施例 33	○	○	○	○	○	○c
比較例 7	○	○	×	○	○	××

[0110] 表7に示すように、本発明の接着シートは、貼り付ける際に接着面同士が触れた場合、接着面を汚すことなく剥離させることが可能であり、又貼り付けた状態でスライドさせて位置合わせすることも可能である。又、水が乾燥した後の接着力は非常に強力であり、梅雨時から屋外に2ヶ月間暴露しても殆ど剥離を生じない耐久性を有している。しかし、水に一晩浸漬すると、容易に剥離することが可能であり、その上被着体に接着層が全く残らないという特長も有している。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の組成物は、光硬化型粘接着シート及び接着シートの製造に使用することができる。又、本発明の光硬化型粘接着シートは、積層体及び接着シートの製造に使用することができる。さらに、本発明の接着シートは、積層体の製造に使用することができる。

本発明の光硬化型粘接着シート及び接着シートは、より具体的には、前記した種々の用途に使用することができる。

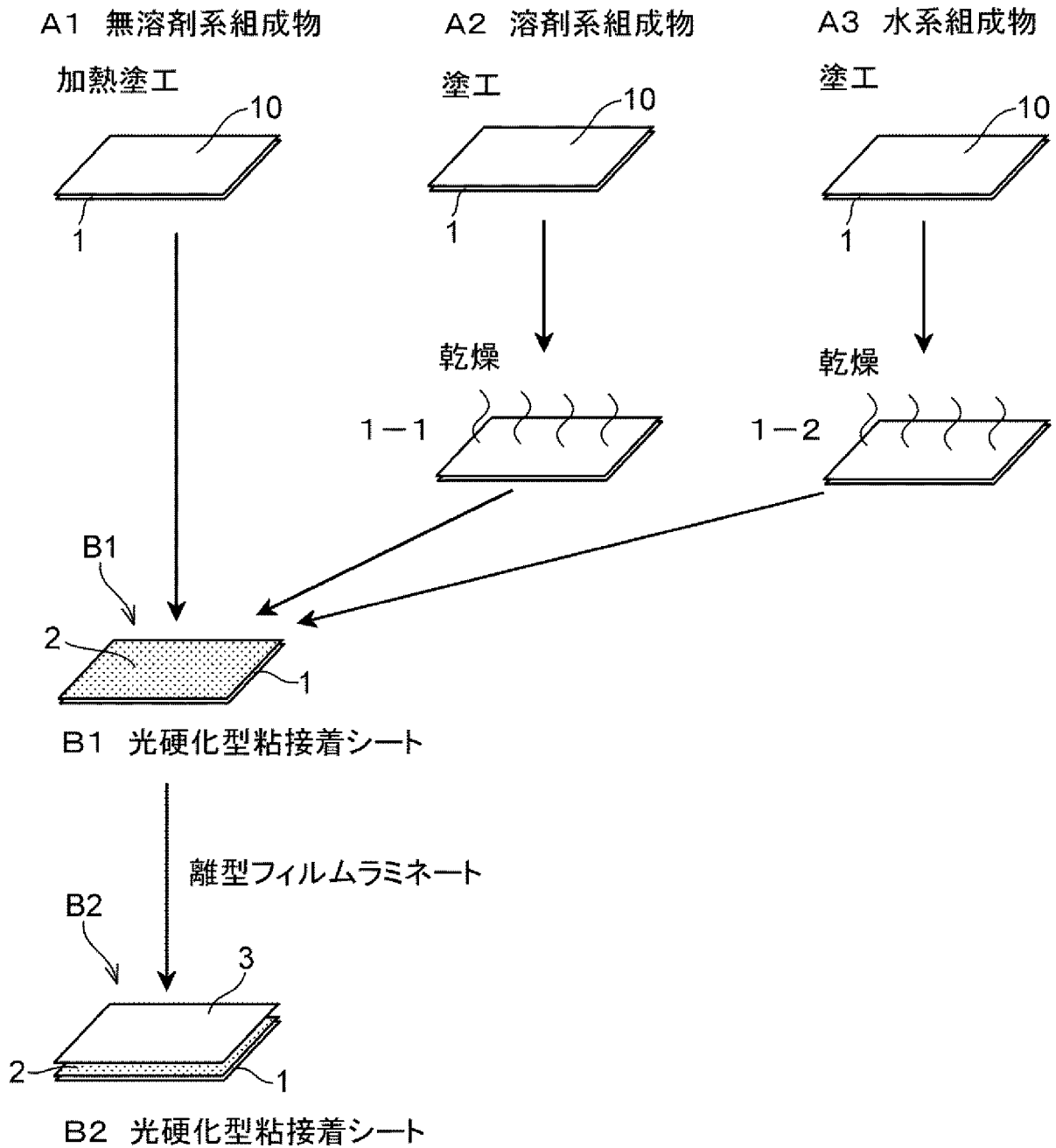
請求の範囲

- [1] (A)ビニルピロリドンを必須構成単量体単位とし、K値が20以上である重合体、
(B) (メタ)アクリロイル基及び親水性基を有する化合物、並びに、
(C) 光ラジカル重合開始剤を含有し、
(A)成分及び(B)成分の重量比((A)/(B))が90/10～25/75であることを特徴とする
粘接着剤用光硬化型組成物。
- [2] (A)成分が、ビニルピロリドンの単独重合体又はビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体である請求項1に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [3] (B)成分における親水性基が、水酸基及び／又はカルボキシル基である請求項1又は請求項2に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [4] (B)成分が、水酸基を有する(メタ)アクリレートを含む請求項3に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [5] (B)成分が、グリセリンモノ(メタ)アクリレート又はポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートを含む請求項4に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [6] (B)成分が1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基及び1個以上の水酸基を有する化合物を含み、その含有量が(A)成分及び(B)成分の総重量100重量部に対して、1重量部以上50重量部以下である請求項4に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [7] 前記1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基と1個以上の水酸基を有する化合物が、ジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸2モル付加物である請求項6に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [8] (B)成分が、カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートを含む請求項3に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [9] (B)成分が、(メタ)アクリル酸多量体、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン開環物及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの酸無水物付加物よりなる群から選ばれる少なくとも1つを含む請求項8に記載の粘接着剤用光硬化型組成物。
- [10] さらに有機溶剤及び／又は水を含む請求項1～請求項9のいずれか1つに記載の

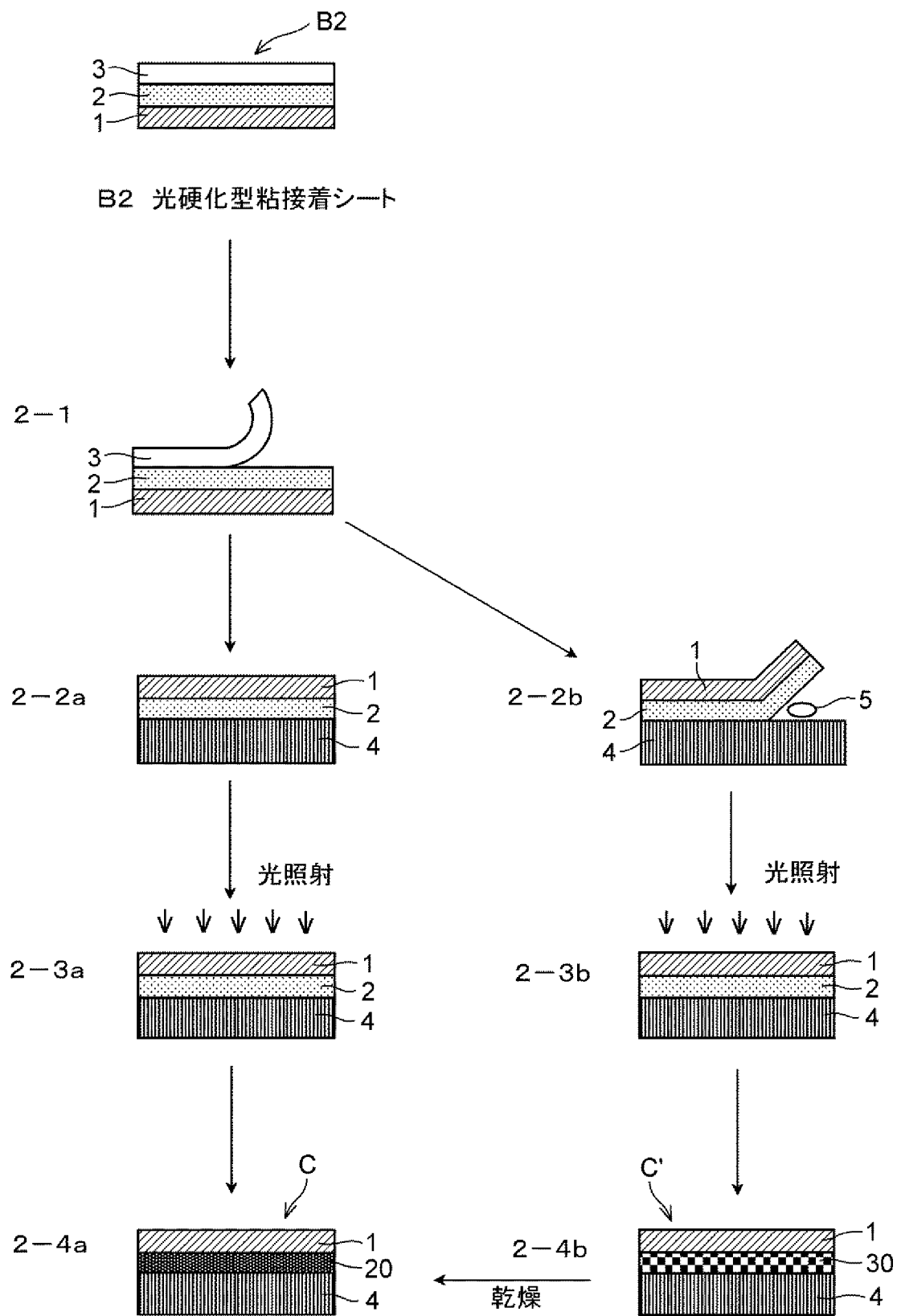
粘接着剤用光硬化型組成物。

- [11] 請求項1～10のいずれか1つに記載の組成物を基材に塗布し、必要に応じて乾燥させて粘接着層を形成させてなることを特徴とする光硬化型粘接着シート。
- [12] 基材及び／又は被着体を透明性材料とし、請求項11記載の光硬化型粘接着シートと被着体を貼り合せ、透明性材料側から光を照射して硬化させて得られることを特徴とする積層体。
- [13] 光硬化型粘接着シートと被着体を貼り合わせる際に、光硬化型粘接着シート及び／又は被着体を水で濡らす請求項12記載の積層体。
- [14] 請求項11記載の光硬化型粘接着シートと離型材から製造されるシートであって、粘接着層を水で濡らした後、離型材と密着させ光照射して硬化膜を形成してなる接着シート。
- [15] 請求項11記載の光硬化型粘接着シートの粘接着層に光照射して硬化膜を形成してなることを特徴とする接着シート。
- [16] 請求項11記載の光硬化型粘接着シートの粘接着層に光照射して硬化膜を形成した後、該硬化膜層を水で濡らしてなることを特徴とする接着シート。

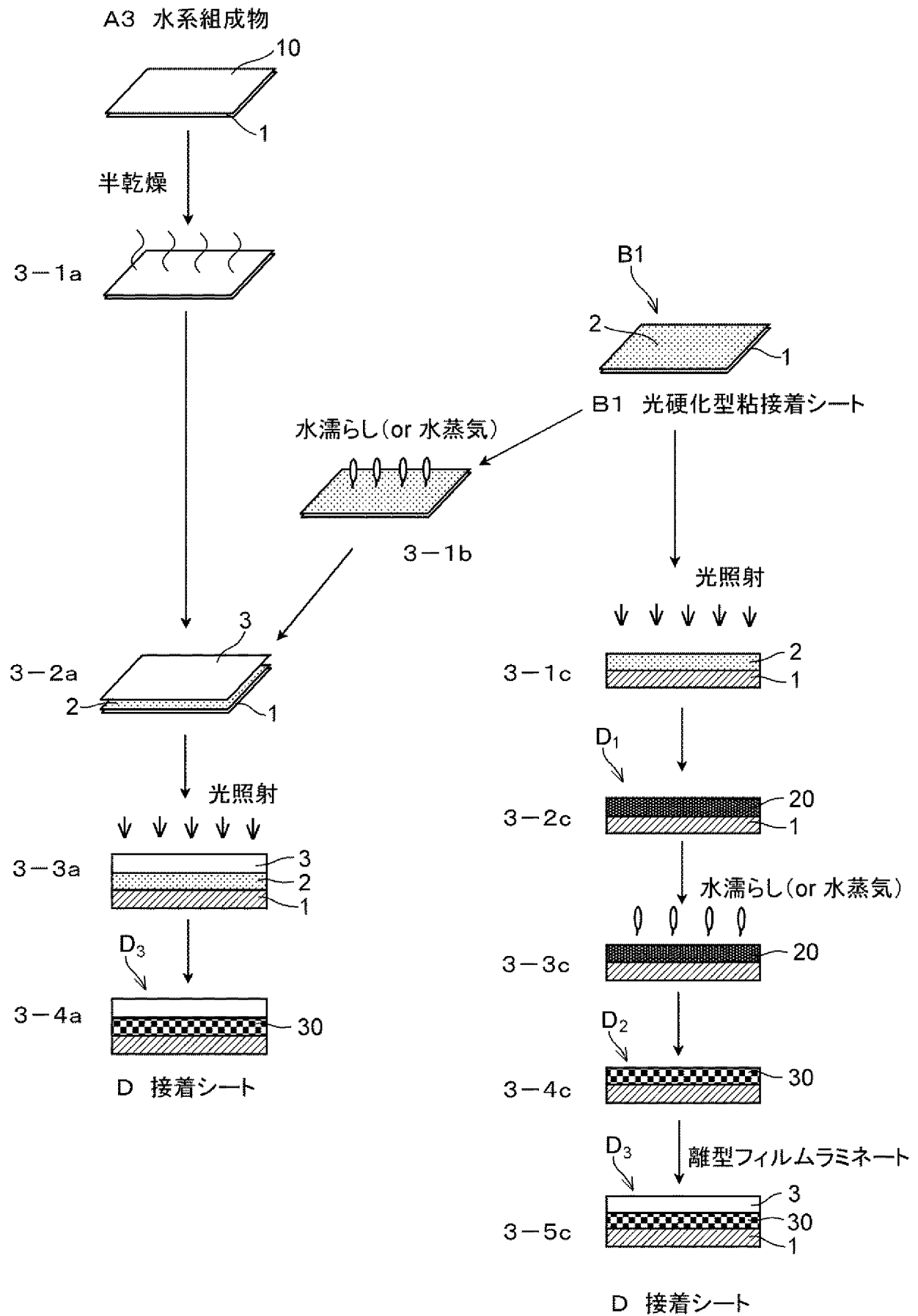
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J4/02(2006.01) i, B32B7/12(2006.01) i, C09J7/02(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)

C09J4/02-4/04, 7/02-7/04, B32B7/12-7/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-502857 A (A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis),	1-3, 8, 10-13, 15-16
Y	29 January, 2004 (29.01.04),	4-5
A	Claims 1, 12, 25, 43; Par. Nos. [0014] to [0016], [0051] to [0052], [0071], [0076], [0078] to [0079] & US 2002/0037977 A1 & WO 2002/004570 A2	6-7, 9, 14
Y	JP 2004-43554 A (Konishi Co., Ltd.),	4-5
A	12 February, 2004 (12.02.04), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0018] to [0019], [0113] to [0115], [0138]; examples 5 to 6, 8 (Family: none)	1-3, 6-16

☐ 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
04 December, 2006 (04.12.06)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2006 (12.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C09J4/02(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, C09J7/02(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（I P C））
Int.Cl. C09J4/02-4/04, 7/02-7/04, B32B7/12-7/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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）
CA (STN), REGISTRY (STN)

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 請求の範囲の番号
X	JP 2004-502857 A (エイ・ブイ・トップチーブ インスティテュート オブ ペトロケミカル シンセシス) 2004. 01. 29	1-3, 8, 10-13, 15-16
Y	【請求項 2】、【請求項 12】、【請求項 25】、【請求項 43】、【0014】-【0016】、	4-5
A	【0051】 - 【0052】、【0071】、【0076】、【0078】 - 【0079】 & US 2002/0037977 A1 & WO 2002/004570 A2	6-7, 9, 14
Y	JP 2004-43554 A (コニシ株式会社) 2004. 02. 12	4-5
A	【請求項 1】-【請求項 6】、【0018】-【0019】、【0113】-【0115】、【0138】、 実施例 5-6、8 (ファミリーなし)	1-3, 6-16

☐ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 0 4 . 1 2 . 2 0 0 6	国際調査報告の発送日 1 2 . 1 2 . 2 0 0 6
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 山本 昌広 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3