

(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
2012年12月20日(20.12.2012)

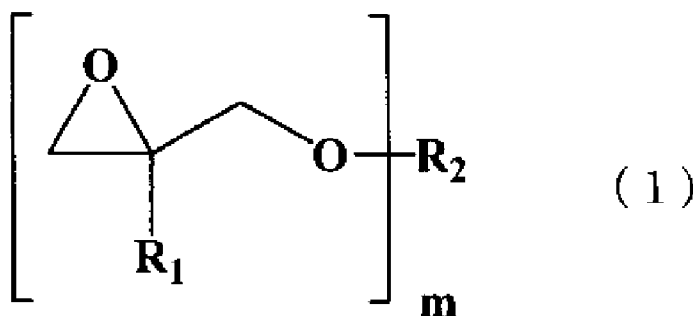


(10) 国際公開番号
WO 2012/173054 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 163/00 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01) C09J 171/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064786
- (22) 国際出願日: 2012年6月8日(08.06.2012)
- (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 2011-130755 2011年6月11日(11.06.2011) 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 東京都港区西新橋一丁目14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): 大房 一樹 (OFUSA Kazuki) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 井出正威, 外 (IDE Masatake et al.); 〒1020076 東京都千代田区五番町3-1五番町グランドビル9階井出国際特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

- (54) Title: ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE ADHESIVE COMPOSITION FOR PLASTIC FILM OR SHEET
- (54) 発明の名称: プラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー線硬化型接着剤組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide an active-energy-ray-curable adhesive composition that has low viscosity, excellent curability, and excellent adherability to various plastic films and the like, particularly to hydrophilic plastic films, and that exhibits sufficient performance even in applications that require extreme durability. [Solution] The active-energy-ray-curable adhesive composition contains components (A) and (B) as curable components, and a component (C) as a polymerization initiator. The component (A) is a compound represented by formula (1) (in formula (1), R₁ is a C₁₋₆ alkyl group, m is an integer from 1 to 20, and R₂ is an m-valent residue of a compound selected from the group consisting of aliphatic alcohols, polyalkylene oxides, polyester polyols, compounds including a phenolic hydroxyl group, and alkylene oxide-modified products thereof). The component (B) is an ethylenically unsaturated compound. The component (C) is a photo-cationic polymerization initiator.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/173054 A1

【課題】低粘度で硬化性に優れ、各種プラスチックフィルム等、特に親水性プラスチックフィルム等に対する接着性に優れ、厳しい耐久性が要求される用途においても十分な性能を発揮する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を提供する。【解決手段】硬化性成分として、下記(A)及び(B)成分を含有し、重合開始剤として、下記(C)成分を含有する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。(A)成分：下記式(1) (式(1)中、 R_1 は、炭素数1～6のアルキル基であり、 m は1～20の整数であり、 R_2 は、脂肪族アルコール、ポリアルキレンオキサイド、ポリエステルポリオール、並びにフェノール性水酸基を有する化合物及びそのアルキレンオキサイド変性物からなる群より選ばれる化合物の m 個の残基である。) で表される化合物。(B)成分：エチレン性不飽和化合物。(C)成分：光カチオン重合開始剤。

明 細 書

発明の名称：

プラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー線硬化型接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電子線又は紫外線等の活性エネルギー線の照射により、種々のプラスチック製フィルム又はシートを接着することが可能な活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に関するものであり、本発明の組成物は、プラスチック製フィルム又はシート等の薄層被着体の接着に好適に使用され、さらに液晶表示素子等に使用される各種光学フィルム又はシートの製造に好適に使用されるものであり、これら技術分野で賞用され得るものである。

尚、本明細書においては、アクリレート及び／又はメタクリレートを（メタ）アクリレートと、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を（メタ）アクリロイル基と、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を（メタ）アクリル酸と表す。

又、以下において、特に明示する必要がない場合は、プラスチック製フィルム又はシートをまとめて「プラスチックフィルム等」と表し、フィルム又はシートをまとめて「フィルム等」と表す。

背景技術

[0002] 従来、プラスチックフィルム等の薄層被着体同士、又はプラスチックフィルム等の薄層被着体と他の素材からなる薄層被着体とを貼り合わせるラミネート法においては、エチレン-酢酸ビニル共重合体やポリウレタン系重合体を含む溶剤型接着剤組成物を第1の薄層被着体に塗布して乾燥させた後、これに第2の薄層被着体をニップ・ローラー等にて圧着するドライラミネート法が主に行われている。

この方法で使用される接着剤組成物は、一般に組成物の塗布量を均一にするため溶剤を多く含むものであるが、このため乾燥時に多量の溶剤蒸気が揮

散してしまい、毒性、作業安全性及び環境汚染性が問題となっている。又、当該接着剤組成物は、薄層被着体を貼り合わせた直後に、得られたラミネートフィルムを接着するためのヒートシール、溝を刻設する罫線工程等の後加工工程において、薄層被着体同士が剥離してしまうという問題を有している。

これらの問題を解決する接着剤組成物として、無溶剤系の接着剤組成物が検討されている。

[0003] 無溶剤系接着剤組成物としては、2液型接着剤組成物及び紫外線又は電子線等の活性エネルギー線により硬化する接着剤組成物が広く用いられている。

2液型接着剤組成物としては、主に末端に水酸基を有するポリマーを主剤とし、末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を硬化剤とする、いわゆるポリウレタン系接着剤組成物が用いられている。しかしながら該組成物は、硬化に長時間を要するという欠点があり、このため薄層被着体の貼り合わせ直後に罫線工程等の後加工工程に入ることができない等の生産性上の問題がある。

これに対して、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、硬化速度が速いことから生産性に優れ、最近注目されている。

[0004] 一方、液晶表示装置は、薄型、軽量及び省消費電力等の特長から、自動車のナビゲーションシステム、携帯電話及びPDA等の小型電子機器から、ワープロやパソコンの画面、さらにはテレビ受像機にも普及している。

近年、当該液晶表示素子に使用される各種光学フィルム等の貼り合わせにも、活性エネルギー線硬化型接着剤が使用されてきている。

[0005] 光学フィルム等としては、偏光板、位相差フィルム、視野角補償フィルム、輝度向上フィルム、反射防止フィルム、防眩フィルム、レンズシート及び拡散シート等が挙げられ、これらには様々な種類のプラスチックが用いられている。

[0006] これらプラスチックの中でも、偏光板用として特に重用されているものと

してポリビニルアルコール及びトリアセチルセルロースが挙げられる。これらのプラスチックは水酸基を含有しており、通常のプラスチックと比較して非常に親水性が高いという特徴を持つ。

[0007] 偏光板用の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物としては、光ラジカル重合を利用した光ラジカル重合型組成物、光カチオン重合を利用した光カチオン重合型組成物、並びに光ラジカル重合及び光カチオン重合を併用したハイブリッド型組成物が知られている。

[0008] 光ラジカル重合型組成物としては、水酸基やカルボキシル基等の極性基を含有するラジカル重合性化合物及び極性基を含有しないラジカル重合性化合物を特定割合で含む組成物（特許文献1）等が知られている。

しかしながら、当該組成物は、硬化時の収縮が大きく、被着体の種類によっては界面での応力発生により十分な剥離強度を得ることが困難であった。

又、この問題を解決するため、分子量の大きなウレタン（メタ）アクリレートを含む組成物が検討されている（例えば、特許文献2等）。

しかしながら、当該組成物は、粘度が上昇してしまうため、塗工装置によっては薄膜塗工ができない等の問題を有するものであった。又、硬化時の収縮応力を、接着剤組成物の柔軟性を向上させることで緩和することも可能であるが、このような手段は接着剤の耐熱性や耐水性を低下させるため、厳しい耐久性が要求される用途においては、ハガレや発泡、クラックといった不具合が発生するという問題があった。

[0009] 光カチオン重合型組成物としては、芳香環を含まないエポキシ樹脂を主成分とする組成物（特許文献3）や脂肪族エポキシと、脂環式エポキシ及び／又はオキセタンを含む組成物（特許文献4）等が知られている。

当該組成物は、光ラジカル重合型組成物に対して、硬化時の収縮が比較的小さいため、界面での応力発生を抑制できるという利点がある。

しかしながら、光カチオン重合は、水分や塩基性物質による重合阻害が起こることが一般的に広く知られており、湿度の高い環境や、水分を多く含む基材、表面が塩基性の基材においては十分な剥離強度を得ることが困難であ

った。又、多官能エポキシ樹脂を主成分として含む組成物とすることで、重合阻害による硬化性低下の影響を小さくすることが可能であるが、このような組成物は、粘度が上昇してしまい、塗工装置によっては薄膜塗工ができない等の問題を有するものであった。

[0010] ハイブリッド型組成物としては、イソシアヌル環骨格を有する（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ化合物、水酸基を含有する化合物及び光酸発生剤を含む組成物（特許文献5）、2個以上のエポキシ基を有しこの基のうちの少なくとも1個が脂環式エポキシ基であるエポキシ樹脂、2個以上のエポキシ基を有しかつ脂環式エポキシ基を有さないエポキシ樹脂、光カチオン重合開始剤及び重合性モノマーを含む組成物（特許文献6）、（メタ）アクリル基を2以上有する化合物、水酸基と1個の（メタ）アクリル基を有する化合物、（メタ）アクリル基を有するカチオン重合性化合物、光ラジカル重合開始剤及び光カチオン重合開始剤を含む組成物（特許文献7）等が知られている。

[0011] これらの組成物は、硬化時の収縮と水分による重合阻害という問題をハイブリッド化で解決するというものであるが、本発明者の検討によると以下に示すような問題点があることが判明した。

[0012] 特許文献5で開示されている組成物は、イソシアヌル環骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を必須成分として含むものであるが、本発明者の検討によると、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する前記（メタ）アクリレートが組成物中に多く含まれると、硬化時の収縮が余り小さくならないため界面での応力発生を抑制できず、このため、基材によっては十分な剥離強度を得ることが困難であることが判明した。

[0013] 特許文献6で開示されている組成物は、ハイブリッド化された組成物を概念として含むものの、実施例で開示されている組成物は、光カチオン重合性モノマーのみで構成された組成物のみであり、ハイブリッド化された組成物については具体的に開示していない。

[0014] 特許文献7で開示されている組成物は、（メタ）アクリル基を有するカチ

オン重合性化合物を必須成分として特定割合で含有するが、本発明者の検討によると、当該化合物が組成物中に多く含まれると、硬化時の収縮は余り小さくならないため界面での応力発生を抑制できず、このため、基材によっては十分な剥離強度を得ることが困難であることが判明した。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2008-009329号公報（特許請求の範囲）
 特許文献2：特開2007-177169号公報（特許請求の範囲）
 特許文献3：特開2004-245925号公報（特許請求の範囲）
 特許文献4：特開2008-134384号公報（特許請求の範囲）
 特許文献5：特開2008-233279号公報（特許請求の範囲）
 特許文献6：特開2008-257199号公報（特許請求の範囲）
 特許文献7：特開2008-260879号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

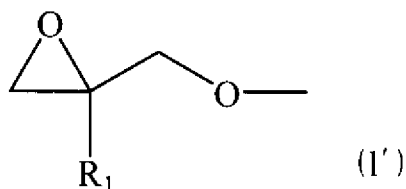
- [0016] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたもので、低粘度で硬化性に優れ、各種プラスチックフィルム等、特に親水性プラスチックフィルム等に対する接着性に優れ、厳しい耐久性が要求される用途においても十分な性能を発揮する、プラスチックフィルム又はシート用の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは、種々の研究の結果、硬化性成分として、

(A) 分子中に下記式(1')

- [0018] [化5]



[0019] (式中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基)で表わされる基を少なくとも1つ有する化合物、及び(B)エチレン性不飽和化合物を含み、

重合開始剤として、(C)光カチオン重合開始剤を少なくとも含む活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、各種プラスチックフィルム等、中でもポリビニルアルコール系偏光子フィルム等の親水性プラスチックフィルム等に対する接着性に優れ、かつ低粘度であり、高湿度下で硬化しても高い耐久性を発揮することを見出し、本発明を完成した。

[0020] なお、本発明の接着剤組成物によれば、基材、本発明の接着剤組成物の硬化物層及びプラスチック製フィルム又はシートがこの順に積層されてなる積層体、及び、ポリビニルアルコール系偏光子フィルム又はシート、本発明の接着剤組成物の硬化物層及びプラスチック製フィルム又はシートがこの順に積層されてなる偏光板等が得られる。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明の効果

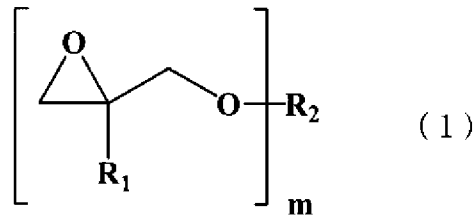
[0021] 本発明の組成物は、硬化性成分として上記式(1)で示される化合物及びエチレン性不飽和化合物を用い、これを少なくとも光カチオン重合開始剤で硬化できるようにしたことから、低粘度で塗工性に優れ、各種プラスチックフィルム等、特にポリビニルアルコール系偏光子フィルム等の親水性プラスチックフィルム等に対して、高湿度下で硬化しても高い耐久性を発揮することができ、各種プラスチックフィルム等の薄層被着体の接着に有効であり、特に液晶表示装置等に用いる、光学フィルムの製造に好適に使用できる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明は、硬化性成分及び重合開始剤から少なくとも構成され、硬化性成分が、下記(A)及び(B)成分から少なくとも構成され、前記重合開始剤が、下記(C)成分から少なくとも構成される、プラスチック製フィルム又はシート用に好適な活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に関する。

(A)：下記式(1)

[0023] [化6]



[0024] (式(1)中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 m は1～20の整数であり、 R_2 は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状の脂肪族アルコール及びそのアルキレンオキサイド変性物、直鎖状又は分岐状ポリアルキレンオキサイド、ポリエステルポリオール、芳香族アルコール及びそのアルキレンオキサイド変性物、並びにフェノール性水酸基を有する化合物及びそのアルキレンオキサイド変性物からなる群より選ばれる化合物の m 価の残基で、 $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{R}_1)\text{CH}_2\text{O}-$ 単位を含んでいても良い。)

[0025] で表される化合物〔以下、「(A)成分」という〕。

(B) : エチレン性不飽和化合物〔以下、「(B)成分」という〕。

(C) : 光カチオン重合開始剤〔以下、「(C)成分」という〕。

又、本発明の接着剤組成物は、所望により、(D) 光ラジカル重合開始剤〔以下、「(D)成分」という〕を含有してもよい。

以下、各成分について説明する。

[0026] 1. (A)成分

(A)成分は、前記式(1)で表されるように、オキシラン環のアルファ位にアルキル置換基を有するグリシジル基を分子中に1個以上エーテル結合を介して有する化合物である。

[0027] 式(1)の R_1 は、炭素数1～6のアルキル基であり、このアルキル基は直鎖でも分岐を有していてもよく、合成の簡便さを考慮すると、メチル基又はエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

m は、1～20の整数であり、1～5が好ましく、1～3が更に好ましい。

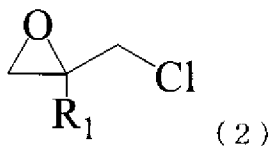
[0028] R_2 は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状の脂肪族アルコール、直鎖状又は分岐状ポリ(アルキレンオキシ)、ポリエステルポリオール、芳香族アルコール及びそのアルキレンオキサイド変性物、並びにフェノール性水酸基を有する化合物及びそのアルキレンオキサイド変性物からなる群より選ばれる化合物のm個の残基であり、 $-OCH_2C(OH)(R_1)CH_2O-$ 単位を含んでいても良い。

式(1)の化合物を製造する際において、得られたエポキシ化合物のエポキシ基同士が反応して多量体を形成する場合があるが、多量体を形成した場合、 R_2 が $-OCH_2C(OH)(R_1)CH_2O-$ 単位を含むものとなる。

R_2 としては、これらの中でもフェノール性水酸基を有する化合物及びそのアルキレンオキサイド変性物からなる群より選ばれる化合物のm個の残基が好ましい。この場合、 $-OCH_2C(OH)(R_1)CH_2O-$ 単位を含んでいても良い。

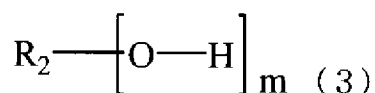
[0029] (A)成分は、例えば、下記式(2)で表されるアルキルエピクロルヒドリン(以下、化合物(2)という)を下記式(3)で表されるアルコール又はフェノール等の水酸基を分子中に1個以上有する化合物と公知の方法を用いて反応させることにより容易に製造することができる(例えば、特開平08-283379号公報参照)。

[0030] [化7]



[0031] (式(2)中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基である)

[0032] [化8]



[0033] (式(3)中、mは1～20の整数であり、 R_2 は、炭素数1～20の直鎖状

又は分岐状の脂肪族アルコール類、直鎖状又は分岐状ポリ（アルキレンオキシ）、ポリエステルポリオール、芳香族アルコール及びそのアルキレンオキサイド変性物、並びにフェノール性水酸基を有する化合物及びそのアルキレンオキサイド変性物からなる群より選ばれる化合物のm価の残基である。）

[0034] 式（3）で表される化合物（以下、化合物（3）という）の反応残基が、式（1）のR₂となる。

化合物（3）の具体例を下記に挙げる。

[0035] ○炭素数1～20の直鎖状又は分岐状の脂肪族アルコール

炭素数1～20の直鎖状又は分岐状の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール等の炭素数1～20の分岐を有しても良い脂肪族1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール；1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の脂肪族2価アルコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の脂肪族多価アルコール；ノルボルナンジメタノール等の脂環基を含む脂肪族多価アルコール；それらのアルキレンオキサイド変性物等が挙げられる。

[0036] ○直鎖状又は分岐状ポリアルキレンオキサイド

直鎖状又は分岐状ポリアルキレンオキサイドとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の直鎖状又は分岐状ポリアルキレンオキサイド等が挙げられる。

[0037] ○ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸とを反応させて得られたものが挙げられる。

[0038] ○芳香族アルコール

芳香族アルコールとしては、キシリレングリコール等が挙げられ、これら

のアルキレンオキサイド変性物等も挙げられる。

[0039] ○フェノール性水酸基を有する化合物

フェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール、ビスフェノール、ビフェノール及びフェノール樹脂等が挙げられ、このうち、フェノール、ビスフェノール及びフェノール樹脂からなる群から選ばれるものが好ましい。

フェノールとしては、フェノール等の1価のもの、カテコール類、ピロガロール類等の2価以上のもの等の他、クミルフェノール等の芳香環の水素原子が置換されたフェノール誘導体類や、芳香環の水素原子が炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基で置換されたフェノール誘導体類、及び、これらのアルキレンオキサイド変性物等が挙げられる。

ビスフェノールとしては、例えば、ビスフェノールA及びビスフェノールF等のビスフェノール誘導体、及びこれらのアルキレンオキサイド変性物等が挙げられる。

ビフェノールとしては、ビフェノール、1～6の鎖状又は分岐状アルキル基を有するビフェノール、及びこれらのアルキレンオキサイド変性物等が挙げられる。

フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂及びポリビニルフェノール等が挙げられる。

[0040] 前記でアルキレンオキサイド変性物を例示した化合物において、アルキレンオキサイド変性物としては、エチレンオキサイド変性物、プロピレンオキサイド変性物等が挙げられる。

[0041] 化合物(3)の好ましい例としては、分岐を有してもよい炭素数1～8個のアルキルアルコール、分岐を有してもよい炭素数1～8個のアルキルアルコールのエチレングリコール変性物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、フェノール、フェノールのエチレンオキサイド変性物、カテコール、カテコールのエチレンオキサイド変性物、*t*-ブチルカテコール、*t*-ブチルカテコールのエ

チレンオキサイド変性物、ピロガロール、ピロガロールのエチレンオキサイド変性物、ビフェニルフェノール、ビフェニルフェノールのエチレングリコール変性物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレングリコール変性物、ビスフェノールF、ビスフェノールFのエチレンオキサイド変性物、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂が挙げられる。

[0042] 式(3)における m は、1~20の整数であり、1~5が好ましく、1~3が更に好ましい。

[0043] 化合物(2)と化合物(3)から(A)成分を製造する方法は、エポキシ化合物を得る公知の製造方法を用いることができる。

例えば、化合物(2)と、化合物(3)として多価フェノールとから(A)成分を製造する場合は、アルカリ化合物を用いて反応させて得ることができる。

アルカリ化合物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩等を使用することができ、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられ、これらの混合物を使用することもできる。このときの反応温度としては、30~120℃が挙げられる。

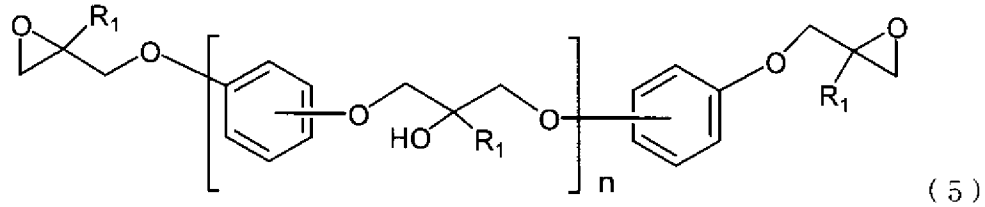
化合物(3)として1価アルコール又は多価アルコールを使用する場合も、上記の方法と同様にして得ることができる。

化合物(2)と m が2以上の化合物(3)とから、式(1)で表される(A)成分を得る際、製造方法によっては一部が重合して高分子量化し、この重合体の両末端に上記式(1)で表されるカチオン重合の促進基が結合したものが得られる。このような重合体も本発明の(A)成分として用いることができる。このような重合体が得られるものの例として、式(3)において m が2以上のものが挙げられ、実際の化合物としてはレゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂及びノルボルナンジメタノール等が例示できる。

[0044] (A)成分としては、上記式(1)で表される化合物であって、 m が1又

は2で、 R_2 がフェノール性水酸基を有する化合物及びそのアルキレンオキサイド変性物の m 個の残基で、 $-OCH_2C(OH)(R_1)CH_2O-$ 単位を含んでも良いものが好ましく、当該化合物の好ましい例を、下記式(5)～(9)に示す。

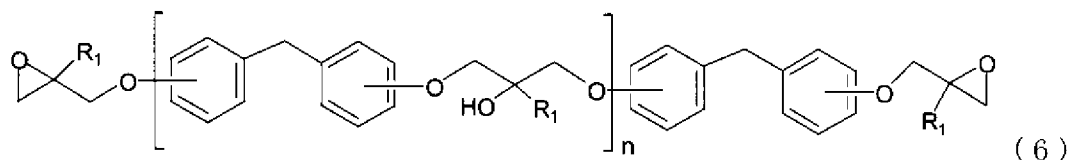
[0045] [化9]



[0046] (式(5)中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 n は0又は正数である)

式(5)では、式(2)の化合物が o 位、 m 位、又は p 位のいずれに結合していてもよく、好ましくは o 位又は m 位である。式(5)の R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、メチル基やエチル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。式(5)の n は0又は正数であり、0～10が好ましく、0～5が更に好ましく、特に好ましくは0～1である。

[0047] [化10]



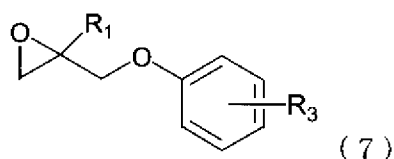
[0048] (式(6)中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 n は0又は正数である)

式(6)では、式(2)の化合物が o 位、 m 位、 p 位、 o' 位、 m' 位、又は p' 位のいずれに結合していてもよく、好ましくは o 位、 p 位、 o' 位、又は p' 位である(なお、 o 位、 m 位、及び p 位とは、式(6)の一方の末端のベンゼン環に式(2)の化合物が結合していることを示し、 o' 位、 m' 位、及び p' 位とは、反対側の末端ベンゼン環に結合していることを示

す)。式(6)の R_1 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、メチル基やエチル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

式(6)の n は、例えばビスフェノールFに対する式(2)の化合物の使用量により調節することができる。式(6)の n は0又は正数であり、0~10が好ましく、0~5が更に好ましく、特に好ましくは0~1である。そして、式(6)の n が正数のときのビスフェノールF間の結合位置はいずれでもよく、 p 、 p' 位、 o 、 p' 位、 o' 、 p 位又は o 、 o' 位が好ましい。

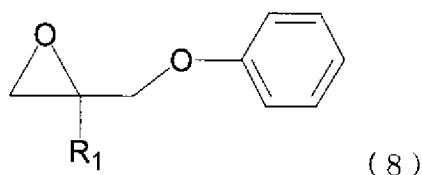
[0049] [化11]



[0050] (式(7)中、 R_1 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 R_3 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基である)

式(7)では、 R_3 は o 位、 m 位、又は p 位のいずれに結合していてもよく、好ましくは o 位又は p 位である。式(7)の R_1 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、メチル基やエチル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。式(7)の R_3 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、ブチル基、 t -ブチル基及びヘキシル基が好ましく、 t -ブチル基が更に好ましい。

[0051] [化12]

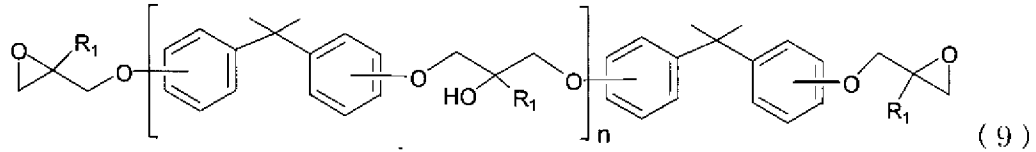


[0052] (式(8)中、 R_1 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基である)

式(8)の R_1 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、メ

チル基やエチル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0053] [化13]



[0054] (式(9)中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 n は0又は正数である)

式(9)で、式(1)はo位、m位、p位、o'位、m'位、又はp'位のいずれに結合していてもよく、好ましくはo位、p位、o'位、又はp'位である(なお、o位、m位、及びp位とは、式(9)の一方の末端のベンゼン環に式(2)の化合物が結合していることを示し、o'位、m'位、及びp'位とは、反対側の末端ベンゼン環に結合していることを示す)。式(9)の R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、メチル基やエチル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

式(9)の n は、例えばビスフェノールAに対する式(2)の化合物の使用量により調節することができる。式(9)の n は0又は正数であり、0～10が好ましく、0～5が更に好ましく、特に好ましくは0～1である。そして、式(9)の n が正数のときのビスフェノールA間の結合位置はいつでもよく、p、p'位、o、p'位、o'、p位又はo、o'位が好ましい。

[0055] (A)成分としては、上記式(5)～(9)の化合物の中でも、式(5)、(6)及び(8)の化合物が好ましく、さらに親水性プラスチック又はシートに接着に使用する場合は、溶解性、接着力及び耐熱性等に優れる点から、式(6)の化合物が好ましい。

[0056] (A)成分としては、前記した化合物の1種のみを使用することも、2種以上を併用することもできる。

[0057] (A)成分の配合割合は、硬化性成分全量100重量%中に20～70重

量%であり、好ましくは30～60重量%である。(A)成分の割合を20重量%以上にすることで、硬化物が耐熱性や耐水性に優れるものとなり、70重量%以下にすることで、組成物が低粘度となり塗工性に優れたものとなり、硬化物の接着性に優れたものとなる。

[0058] 2. (B)成分

(B)成分は、エチレン性不飽和化合物であり、エチレン性不飽和基を有する化合物であれば種々の化合物を使用することができる。

エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びビニルエーテル基が挙げられる。

(B)成分の割合は、硬化性成分全量100重量%中に30～80重量%が好ましく、より好ましくは40～70重量%である。

(B)成分の割合を30重量%以上にすることで、硬化性の向上と低粘度化が可能となり、80重量%以下にすることで、組成物の接着力と耐水性の低下を防止することができる。

[0059] (B)成分としては、(b1)水酸基を有するエチレン性不飽和化合物〔以下、「(b1)成分」という〕、分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下、(b2)成分という〕、及び分子内に1個のエチレン性不飽和基を有する、(b1)及び(b2)成分以外の化合物〔以下、その他単官能不飽和化合物という〕を挙げることができる。

[0060] (b1)成分は、水酸基を有するエチレン性不飽和化合物である。

(b1)成分としては、分子内に1個の水酸基と1個のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

かかる(メタ)アクリレートとしては、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、2-ヒドロキシブチル(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、シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、シクロヘキセンオキサイドの(メタ)アクリル酸付加物、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレ

ート、ポリテトラメ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ーポリプロピ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ーポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールーポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられる。

[0061] 上記（b1）成分の中でも、組成物を低粘度かつ接着性に優れるものとするためには、分子量が300未満の化合物が好ましい。当該分子量を満たす化合物としては、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、2-ヒドロキシブチル（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、シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、シクロヘキセンオキサイドの（メタ）アクリル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられ、それらの中でも耐水性の点から、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0062] （b1）成分の割合は、硬化性成分全量100重量%中に10～50重量%が好ましく、より好ましくは20～40重量%である。

（b1）成分の割合を10重量%以上にすることで、硬化性の向上と低粘度化が可能となり、50重量%以下にすることで、組成物の接着力と耐水性の低下を防止することができる。

[0063] 本発明の（A）成分は、活性エネルギー線照射が終了した後も反応が進行して硬化する、いわゆる暗反応といわれる現象が進行するため、用途によっては不具合を生じることがある。例えば、フィルム状基材の接着に使用して積層体を製造する場合において、活性エネルギー線照射した後にフィルム積層体を巻き取ると、暗反応が進行してそのまま巻き取った形状が残ってしまう

ったり、フィルムのうねりや打痕等の跡が付きやすいという問題がある。

このような問題を防止する場合には、活性エネルギー線照射直後から接着層の弾性率が高くなるように、(b2)成分を(B)成分中に含有させることが極めて効果的である。又、架橋密度が高くなることで耐熱性も向上する。

[0064] (b2)成分としては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(以下、「多官能(メタ)アクリレート」という)が好ましい。

多官能(メタ)アクリレートの具体例としては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-ノナンジオールジアクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート；

ネオペンチルグリコールアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、グリセリンのアルキレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアルキレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールアルキレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート等のポリオールのアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート；

ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等のグリコール変性ポリオールポリ(メタ)アクリレート；

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性ポリオールポリ（メタ）アクリレート；
エチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及びテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；
ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；
トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート及びジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート等の脂環式ジオールのジ（メタ）アクリレート；
ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート及びビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート等のビスフェノール系化合物アルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート；
水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート及び水添ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート等の水添ビスフェノール系化合物のジ（メタ）アクリレート；
イソシアヌル酸アルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸カプロラクトン付加物のトリ（メタ）アクリレート等のイソシアヌル酸のポリ（メタ）アクリレート；
ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸ジ（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のエステルジオールのジ（メタ）アクリレート；
カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸ジ（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性エステルジオールのジ（メタ）アクリレート；

リレート；

ポリオールと（メタ）アクリル酸及び炭素数2～4の脂肪酸とを反応させて得られる、脂肪酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及び脂肪酸変性ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；

トリアクリルホルマール；並びに

トリメチロールプロパン（メタ）アクリル酸安息香酸エステル、オグソールEA-0200、0500、1000（フルオレン系アクリレート、大阪ガスケミカル製）等の芳香族多官能（メタ）アクリレート；が挙げられる。

尚、前記したアルキレンオキサイド付加物としては、エチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0065] 又、（b2）成分として使用できるオリゴマーとしては、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート及びポリエーテル（メタ）アクリレート等が挙げられる。尚、これらオリゴマーは、（メタ）アクリロイル基を2個有する化合物であるが、慣用に従い、特に断りのない限り単に（メタ）アクリレートと記載する。

[0066] ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、ポリエステルポリオールと（メタ）アクリル酸との脱水縮合物等が挙げられる。

[0067] ここで、ポリエステルポリオールとしては、ポリオールとのカルボン酸又はその無水物との反応物等が挙げられる。

ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール等の低分子量ポリオール、並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

カルボン酸又はその無水物としては、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸及びトリメリット酸等の二塩基酸又はその無水物等が挙げられる。

これら以外のポリエステルポリ（メタ）アクリレートとしては、前記文献「UV・EB硬化材料」の74～76頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

[0068] エポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加反応させた化合物であり、前記文献「UV・EB硬化材料」の74～75頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

[0069] エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ樹脂及び脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

芳香族エポキシ樹脂としては、具体的には、レゾルシノールジグリシジルエーテル；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン又はそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル；フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；グリシジルフタルイミド；*o*-フタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

これら以外にも、文献「エポキシ樹脂—最近の進歩—」（昭晃堂、1990年発行）2章や、文献「高分子加工」別冊9・第22巻増刊号 エポキシ樹脂[高分子刊行会、昭和48年発行]の4～6頁、9～16頁に記載されている様な化合物を挙げる事ができる。

[0070] 脂肪族エポキシ樹脂としては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオール等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ネオペンチルグリコール、ジブロモネオペンチルグリコール及びそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジル

エーテル；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル、並びにペンタエリスリトール及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ、トリ又はテトラグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；水素添加ビスフェノールA及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル；ヒドロキノンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

これら以外にも、前記文献「高分子加工」別冊エポキシ樹脂の3～6頁に記載されている化合物を挙げるができる。

[0071] これら芳香族エポキシ樹脂及び脂肪族エポキシ樹脂以外にも、トリアジン核を骨格に持つエポキシ化合物、例えばTEPIC[日産化学(株)]、デナコールEX-310[ナガセ化成(株)]等が挙げられ、又前記文献「高分子加工」別冊エポキシ樹脂の289～296頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

上記において、アルキレンオキサイド付加物のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が好ましい。

[0072] ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリアルキレングリコール(メタ)ジアクリレートがあり、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート及びポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0073] (b2)成分の(メタ)アクリレート以外の化合物の例としては、2個以上のアシル基を有する化合物が挙げられ、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルシアヌレート等が挙げられる。

(b2)成分として使用できるポリマーとしては、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する(メタ)アクリル系ポリマー、官能基を有する(メタ)アクリル系ポリマーに、側鎖に(メタ)アクリロイル基を導入したものであり、前記文献「UV・EB硬化材料」の78～79頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

[0074] 暗反応による不具合の防止や耐熱性を向上させるという点で、(b2)成分としては、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド変性物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド変性物ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸のアルキレンオキサイド変性物トリアクリレートが好ましい。親水性プラスチックとの接着力を維持できるという点で、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸のアルキレンオキサイド変性物トリアクリレートが特に好ましい。

(b2)成分の配合割合は、硬化性成分全量100重量%中に1~50重量%が好ましく、より好ましくは1~30重量%である。

(b2)成分の割合を1重量%以上にすることで、暗反応による不具合の防止や硬化性の向上が可能となり、50重量%以下にすることで、組成物の硬化収縮を抑制して、接着力に優れるものとすることができる。

[0075] その他単官能不飽和化合物としては、ビニル系化合物及びアリル化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、分子内に1個のエチレン性不飽和基を含む芳香環骨格又は脂環式骨格を備えた化合物、脂肪族(メタ)アクリレート、カルボン酸基含有(メタ)アクリレート、リン酸基含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0076] 組成物を低粘度とし、かつ耐熱性・接着力に優れるものとするためには、1個のエチレン性不飽和基を有する芳香環骨格又は脂環式骨格を備えた化合物が好ましい。具体的には、脂環式(メタ)アクリレート、芳香族(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0077] 脂環式(メタ)アクリレートとしては、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリ

レート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカン（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0078] 芳香族（メタ）アクリレートとしては、フェニル（メタ）アクリレート、フェノール誘導体の（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、クレゾールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、p-クミルフェノールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、ノニルフェノールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、o-フェニルフェノールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、p-フェニルフェノールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、トリブロモフェノールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリル酸安息香酸エステル等が挙げられる。

[0079] イミド（メタ）アクリレートとしては、N-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、2-（1, 2-シクロヘキサ-1-エンジカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート、ファンクリルFA-502A（日立化成工業製）等が挙げられる。

[0080] これらの中でも耐熱性や接着力を高くできるという理由で、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノールのアルキレンオキサイド変性物の（メタ）アクリレート、N-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、2-（1, 2-シクロヘキサ-1-エンジカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート等が好ましい。

[0081] ビニル系化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリ

ドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等の単官能ビニル化合物、ジビニルベンゼン等のビニル化合物が挙げられる。

[0082] アリル化合物としては、アリルアルコール等の単官能アリル化合物等が挙げられる。

[0083] (メタ) アクリルアミド化合物としては、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、t-オクチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (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、(メタ) アクリロイルモルホリン、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

[0084] 脂肪族 (メタ) アクリレートの具体例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、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、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、炭素数12~13のアルキル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) ア

クリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0085] カルボン酸基含有（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、 ω -カルボキシポリカプロラクトン（メタ）アクリレート等のカルボン酸含有（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0086] リン酸基含有（メタ）アクリレートとしては、2-（メタ）アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート等が挙げられる。

[0087] これら以外にも、その他単官能不飽和化合物として使用できる（B）成分として、文献「最新UV硬化技術」[(株)印刷情報協会、1991年発行]の53～56頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

その他単官能不飽和化合物の割合は、硬化性成分全量100重量%中に好ましくは0～40重量%、より好ましくは0～30重量%である。この割合を40重量%以下にすることにより硬化物の耐熱性を高くすることができる。

[0088] 3. (C) 成分

(C) 成分は、光カチオン重合開始剤である。

(C) 成分は、活性エネルギー線の照射によって、カチオン又はルイス酸を発生し、光カチオン重合性化合物である（A）成分の重合を開始する化合物である。

(C) 成分の具体例としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩及びジア

ゾニウム塩が挙げられる。

[0089] スルホニウム塩の例として、例えば、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリ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

、

ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4, 4'-ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド ビスヘキサフルオロホスフェート、

4, 4'-ビス〔ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド ビスヘキサフルオロアンチモネート、

4, 4'-ビス〔ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド ビスヘキサフルオロホスフェート、

7-〔ジ（p-トルイル）スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、

7-〔ジ（p-トルイル）スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

4-フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド ヘキサフルオロホスフェート、

4-（p-tert-ブチルフェニルカルボニル）-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィド ヘキサフルオロアンチモネート、

4-（p-tert-ブチルフェニルカルボニル）-4'-ジ（p-トルイル）スルホニオ-ジフェニルスルフィド テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

[0090] ヨードニウム塩の例として、例えば、

ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、
ジ（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、
ジ（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート
、
トリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート
、
ヨードニウム（４－メチルフェニル）〔４－（２－メチルプロピル）フェニル〕
－ヘキサフルオロホスフェート、
ジ（４－ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、
ジ（４－アルキルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート
等のジアリールヨードニウム塩が挙げられる。

[0091] ジアゾニウム塩の例として、例えば
ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、
ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート
等が挙げられる。

[0092] (C) 成分の市販品としては、
アデカオプトマーSP-100、150、152、170、172（ADE
KA製）、
フォトイニシエーター2074（ローディア製）、
カヤラッドPCI-220、620〔日本化薬（株）製〕、イルガキュア2
50（チバ・ジャパン製）、CPI-100P、101A、200K、21
0S（サンアプロ製）、WPI-113、116（和光純薬工業製）、BB
I-102、BBI-103、TPS-102、TPS-103、DTS-
102、DTS-103（みどり化学製）等が挙げられる。

これらの中でも、活性エネルギー線硬化性に優れ、硬化膜が耐水性に優れ
着色がない等の理由で、トリアリールスルホニウム塩及びジアリールヨード

ニウム塩が好ましく、特に硬化性に優れる点で、ジアリールヨードニウム塩が好ましい。

トリアリールスルホニウム塩としては、前記したものの中でも、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート及びジフェニル-4- (フェニルチオ) フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートが好ましい。ジアリールヨードニウム塩としては、前記したものの中でもトリルクミルヨードニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ヨードニウム (4-メチルフェニル) [4- (2-メチルプロピル) フェニル] -ヘキサフルオロホスフェート、ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート及びWPI-113 (和光純薬工業製) が好ましい。

[0093] (C) 成分としては、前記した化合物を単独で使用しても、又は二種以上を併用してもよい。

(C) 成分の配合割合は、硬化性成分全量100重量部に対して0.1~20重量%であり、好ましくは1~10重量%である。(C) 成分の割合を0.1重量%以上にすることにより、組成物の活性エネルギー線硬化性を十分なものとし接着性に優れるものとすることができ、一方、20重量%以下にすることにより、接着層の内部硬化性を良好なものとし、接着性に優れるものとすることができる。

[0094] 又、本発明では光カチオン硬化性を高めるため、増感剤を用いることもでき、それらも(C)成分として含める。

増感剤としては、アントラセン化合物、4-メトキシ-1-ナフトール、フルオレン、ピレン、スチルベン等が挙げられる。

アントラセン化合物としては、例えばアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、4'-ニトロベンジル-9,10-ジメトキシアン

トラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9,10-ジプロポキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられる。

これらの中でも、溶解性、増感の効率等から、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセンが好ましい。

これら増感剤の市販品としては、アントラキユアUVS-1331、1221、1101、ET-2111（川崎化成工業製）が挙げられる。

[0095] 増感剤の配合割合は、硬化性成分全量100重量部に対して0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは1~10重量%である。

被着体であるプラスチックの紫外線吸収が大きく、(C)成分としてスルホニウム塩を使用する場合は、アントラセン化合物を増感剤として併用することが好ましい。

[0096] 4. (D)成分

(D)成分は、光ラジカル重合開始剤である。

(D)成分は、活性エネルギー線の照射によってラジカルを発生し、エチレン性不飽和基を有する化合物である(B)成分の重合を開始する化合物である。又、(D)成分の種類によっては、(C)成分の光分解を促進する増感剤として機能するものもある。

[0097] (D)成分の具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジル、ベンゾイン、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、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、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、オリゴ[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、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチ

ルチオ)] フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン、 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、 アデカオプトマー N - 1 4 1 4 (旭電化製)、 フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、 エチルアントラキノン及びフェナントレンキノン等の芳香族ケトン化合物 ;

ベンゾフェノン、 2 - メチルベンゾフェノン、 3 - メチルベンゾフェノン、 4 - メチルベンゾフェノン、 2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、 4 - フェニルベンゾフェノン、 4 - (メチルフェニルチオ) フェニルフェニルメタン、 メチル - 2 - ベンゾフェノン、 1 - [4 - (4 - ベンゾイルフェニルスルファニル) フェニル] - 2 - メチル - 2 - (4 - メチルフェニルスルフォニル) プロパン - 1 - オン、 4, 4 ' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、 4, 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、 N, N ' - テトラメチル - 4, 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、 N, N ' - テトラエチル - 4, 4 ' - ジアミノベンゾフェノン及び 4 - メトキシ - 4 ' - ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物 ;

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シド、 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、 エチル - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルフォスフィネート及びビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド化合物 ;

チオキサントン、 2 - クロロチオキサントン、 2, 4 - ジエチルチオキサントン、 イソプロピルチオキサントン、 1 - クロロ - 4 - プロピルチオキサントン、 3 - [3, 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 2 - イル] オキシ] - 2 - ヒドロキシプロピル - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロライド及びフロロチオキサントン等のチオキサントン系化合物 ;

アクリドン及び 10 - ブチル - 2 - クロロアクリドン等のアクリドン系化合

物；

1, 2-オクタジオン1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体及び2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；並びに

9-フェニルアクリジン及び1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体等が挙げられる。

[0098] これらの中でも、チオキサントン系化合物が、(C)成分の増感効果が高く好ましい。チオキサントン系化合物の中でも、活性エネルギー線硬化性に優れ、硬化膜の着色が小さい点から、2, 4-ジエチルチオキサントン及びイソプロピルチオキサントンがより好ましい。

[0099] (D)成分としては、前記した化合物を単独で使用しても、又は二種以上を併用してもよい。

[0100] (D)成分の割合は、硬化性成分全量100重量部に対して0.1~20重量%であり、好ましくは1~10重量%である。(D)成分の割合を0.1重量%以上により、組成物の活性エネルギー線硬化性を十分なものとし接着性に優れるものとすることができ、一方、20重量%以下により、接着層の内部硬化性を良好なものとし、接着性に優れるものとする事ができる。

[0101] 5. その他成分

本発明では、上記（A）（B）（C）（D）成分以外にも、必要に応じてその他の成分を配合することができる。

[0102] 本発明で使用できる好ましい成分としては、分子内に1個以上のカチオン重合性基を有する、（A）成分以外の化合物が挙げられる。該当する化合物としては、式（1）の R_1 が水素であるエポキシ化合物（以下、無置換エポキシ化合物という）、脂環式エポキシ、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物が挙げられる。

[0103] 無置換エポキシ化合物は、芳香族系と脂肪族系に分けられる。

芳香族系の例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSのジグリシジルエーテル、ゴム変性ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレン又はそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンーフェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アルキルジフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテル、スチレンーブタジエン共重合体のエポキシ化物、スチレンーイソプレン共重合体のエポキシ化物、末端カルボン酸ポリブタジエンとビスフェノールA型エポキシ樹脂の付加反応物、N，N，N'，N'ーテトラグリシジルーmーキシレンジアミン等が挙げられる。

又、これら以外にも、文献「エポキシ樹脂ー最近の進歩ー」（昭晃堂、1990年発行）2章や、文献「高分子加工」別冊9・第22巻増刊号エポキ

シ樹脂（高分子刊行会、昭和48年発行）の4～6頁、9～16頁、29～55頁に記載されている様な化合物を挙げることができる。

ここで、エポキシ樹脂とは、分子中に平均2個以上の無置換のエポキシ基を有し、反応により硬化する化合物又はポリマーをいう。この分野での慣例に従い、本明細書では、硬化性の無置換のエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物であれば、モノマーであってもエポキシ樹脂と称することがある。

[0104] これらの以外の芳香族系の無置換エポキシ化合物としては、エピコート5050、5051、1031S、1032H60、604、630、871、872、191P、YX310、545、YL6810、YX8800、YL980〔以上、ジャパンエポキシレジン（株）製〕等が挙げられる。

[0105] 脂肪族系の無置換エポキシ化合物の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオール等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ネオペンチルグリコール、ジブromoネオペンチルグリコール及びそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル、並びにペンタエリスリトール及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ、トリ又はテトラグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；水素添加ビスフェノールA及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル；ハイドロキノンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

これら以外にも、前記文献「高分子加工」別冊エポキシ樹脂の3～6頁に記載されている化合物を挙げることができる。

[0106] その他の脂肪族系の無置換エポキシ化合物としては、デナレックスR-45EPT〔ナガセケムテックス（株）製〕、エポフレンドAT501、CT

310、エポリドPB3600〔以上、ダイセル化学工業（株）製〕、KL-630〔クラレ（株）製〕、テトラッドC〔三菱ガス化学製〕、TEPIC〔日産化学工業（株）製〕等が挙げられる。

[0107] 脂環式エポキシ化合物の例としては、ジシクロペンタジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

又、これら以外にも、文献「エポキシ樹脂—最近の進歩—」（昭晃堂、1990年発行）2章や、文献「高分子加工」別冊9・第22巻増刊号エポキシ樹脂（高分子刊行会、昭和48年発行）の7頁、18～20頁に記載されている様な化合物を挙げる事ができる。

[0108] オキセタン化合物は、分子中に1個以上のオキセタン環を有する化合物である。具体的には、特開平8-85775号公報及び特開平8-134405号公報等に記載された各種のオキセタン化合物が挙げられ、これらの中でもオキセタニル基を1個又は複数個有する化合物が好ましい。単官能オキセタンの例としては、3-エチルー3-（ヒドロキシメチル）オキセタン、3-エチルー3-〔（フェノキシ）メチル〕オキセタン、3-エチルー3-（ヘキシロキシメチル）オキセタン、3-エチルー3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン、3-エチルー3-（クロロメチル）オキセタン等が挙げられる。2官能オキセタンの例としては、1,4-ビス〔（3-エチルー3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、ビス〔〔1-エチル（3-オキセタニル）〕メチル〕エーテル等が挙げられる。

[0109] ビニルエーテル化合物は、分子中に1個以上のビニルエーテル基を有する化合物である。具体的には、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリ

コールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル等の単官能ビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテルが挙げられる。

- [0110] 分子内に1個以上のカチオン重合性基を有する(A)成分以外の化合物としては、接着性を高くでき、かつ低粘度化が可能という理由で、低分子量の化合物が好ましく、具体的には分子量2,000以下の化合物が好ましい。特に好ましい例としては、リモネンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、3-エチルー3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、ビス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテルが挙げられる。
- [0111] 本発明の組成物には、前記以外にも、接着剤組成物で通常使用されるその他の成分を配合することができる。
- [0112] 具体的には、シランカップリング剤、無機充填剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、安定剤、粘着付与樹脂、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、染料、顔料、処理剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン酸、重合ロジン酸及びロジン酸エステル等のロジン類、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族飽和炭化水素樹脂並びに石油樹脂等が挙げられる。
- [0113] シランカップリング剤としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロ

ロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。シランカップリング剤は、前記した化合物の1種のみを使用することも、2種以上を併用することもできる。

[0114] 本発明の組成物の製造方法としては、前記(A)～(C)成分及び、必要に応じて(D)成分又はその他成分を、常法に従い攪拌・混合することにより製造することができる。

この場合、必要に応じて加熱することもできる。加熱温度としては、使用する組成物、基材及び目的等に応じて適宜設定すれば良いが、30～80℃が好ましい。

[0115] 組成物の粘度としては、基材に対する塗工性に優れる点で、10～1000 mPa・sが好ましい。

[0116] 本発明の組成物は、プラスチックフィルム等同士の接着、プラスチックフィルム等とこれ以外の種々の基材(以下、その他基材という)の接着に使用することができる。

尚、以下において、単に「基材」と表記した場合は、プラスチックフィルム等及びその他基材の総称を意味する。

その他基材としては、紙及び金属等が挙げられる。

本発明の組成物の使用方法は、常法に従えば良く、具体例としては、基材

に塗布した後、もう一方の基材と貼り合せ、活性エネルギー線を照射する方法等が挙げられる。

- [0117] プラスチックフィルム等における材質としては、例えばポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン、セルロース系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、シクロオレフィンポリマー、ポリメチルメタクリレート、アクリル／スチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。

紙としては、模造紙、上質紙、クラフト紙、アートコート紙、キャストコート紙、純白ロール紙、パーチメント紙、耐水紙、グラシン紙及び段ボール紙等が挙げられる。

金属箔としては、例えばアルミニウム箔等が挙げられる。

- [0118] 基材に対する塗工は、従来知られている方法に従えばよく、ナチュラルコーター、ナイフベルトコーター、フローティングナイフ、ナイフオーバーロール、ナイフオンブランケット、スプレー、ディップ、キスロール、スクイーズロール、リバーロール、エアブレード、カーテンフローコーター、コンマコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ダイコーター及びカーテンコーター等の方法が挙げられる。

又、本発明の組成物の塗布厚さは、使用する基材及び用途に応じて選択すればよいが、好ましくは0.1～100 μm であり、より好ましくは1～25 μm である。

- [0119] 活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線及び電子線等が挙げられるが、安価な装置を使用することができるため、紫外線が好ましい。

紫外線により硬化させる場合の光源としては、様々のものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、カーボンアーク灯及びLED等が挙げられる。

電子線により硬化させる場合には、使用できるEB照射装置としては種々

の装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型及び共振変圧器型の装置等が挙げられ、電子線としては50～1000 eVのエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは100～300 eVである。

[0120] 本発明の組成物は、基材として薄層被着体を接着する場合に好適である。薄層被着体を接着する場合の使用方法は、ラミネートの製造において通常行われている方法に従えばよい。

例えば、組成物を第1の薄層被着体に塗工し、必要に応じて乾燥させた後、これに第2の薄層被着体を貼り合わせ、活性エネルギー線の照射を行う方法等が挙げられる。

[0121] 薄層被着体としては、プラスチックフィルム等、紙又は金属箔等が挙げられる。

プラスチックフィルム等は、活性エネルギー線を透過できるものである必要があり、膜厚としては使用する薄層被着体及び用途に応じて選択すればよいが、好ましくは厚さが0.2 mm以下である。

[0122] 本発明の組成物は、これら薄層被着体の中でも、プラスチックフィルム等同士の接着に好適に用いられ、さらに親水性プラスチック、具体的にはポリビニルアルコール又はトリアセチルセルロース製のものに好適に用いることができる。

[0123] 又、被着体を接着する前に、層間接着力を大きくするために一方又は両方の表面に活性化処理を行うことができる。表面活性化処理としてはプラズマ処理、コロナ放電処理、薬液処理、粗面化処理及びエッチング処理、火炎処理等が挙げられ、これらを併用してもよい。

[0124] 薄層被着体に対する塗工は、従来知られている方法に従えばよく、前記と同様の方法が挙げられる。

又、本発明の組成物の塗布厚さは、使用する薄層被着体及び用途に応じて選択すればよいが、前記と同様の塗布厚さが好ましい。

[0125] 又、この場合においては、平面状態に限らず、曲面状態で接着を行うこと

もできる。

即ち、基材を、凹状態又は凸状態に折り曲げ、この状態で組成物を塗工後、もう一方の基材を貼り合せ、活性エネルギー線を照射する方法が挙げられる。

別の方法としては、基材を平面状態で本発明の組成物を塗工し、もう一方の基材を貼り合わせ、凹状態又は凸状態に折り曲げ、活性エネルギー線を照射して接着する方法が挙げられる。

この場合、平面状態で組成物を塗工する方法としては、前記した方法に従えば良い。曲面状態で組成物を塗工する方法としては、スプレー、ディップ、カーテンフローコーター、スクリーン印刷及びスロットダイコーター等を使用する方法が挙げられる。

[0126] 以上の方法で、プラスチックフィルム／本発明の組成物の硬化物／プラスチックフィルムから構成される積層体、プラスチックフィルム／本発明の組成物の硬化物／その他基材から構成される積層体が製造される。

本発明の組成物から得られたラミネートフィルム等の積層体は、高温及び高湿条件下における接着性に優れているため、液晶表示装置等に用いる偏光板及び保護フィルム、位相差フィルム等の光学フィルムに好適に使用できる。

本発明の組成物は、特に偏光板及び位相差フィルム付偏光板の製造に好ましく使用することができる。以下、偏光板の製造方法について説明する。

[0127] 尚、本明細書においては、偏光子とは後述する偏光機能を持つフィルム又は膜のことを表し、偏光板とは偏光子の片側あるいは両側をフィルム又は膜で保護した、保護層付き偏光子のことを表す。又、位相差フィルム付偏光板とは、偏光子又は偏光板に位相差フィルムを貼合するか、あるいはコーティングにより位相差機能を有する膜を形成したものを表す。

[0128] 前記した通り、本発明の組成物は、親水性プラスチックの接着に好ましく使用でき、偏光板の製造においては、偏光子として使用するポリビニルアルコール、偏光子の保護フィルムとして使用するトリアセチルセルロースが親

水性プラスチックに相当する。

[0129] 本発明の組成物は、偏光子と保護フィルムの接着や偏光板と位相差フィルムの接着に使用することができる。

[0130] 偏光子とは、自然光からある一方向の直線偏光を選択的に透過する機能を有するものである。

偏光子の具体例としては、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を吸着、配向させたヨウ素系偏光子、ポリビニルアルコール系フィルムに二色性の染料を吸着、配向させた染料系偏光子、（リオトロピック）液晶状態の色素をコーティングし、配向、固定化した塗布型偏光子等が挙げられる。

これら、ヨウ素系偏光子、染料系偏光子、塗布型偏光子は、自然光からある一方向の直線偏光を選択的に透過し、他の一方向の直線偏光を吸収する機能を有するもので、吸収型偏光子と呼ばれている。

[0131] 上記ヨウ素系偏光子及び染料系偏光子では、通常、その片面又は両面に保護層を設けるが、本発明の組成物は、偏光子と保護フィルムの接着に使用することができる。

[0132] 保護層で使用する保護フィルムとして、例えば、トリアセチルセルロースやジアセチルセルロースのようなセルロースアセテート樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム、ポリアリレート樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン樹脂フィルム、ノルボルネンのような環状オレフィンモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂フィルム等が挙げられる。

[0133] 次に、本発明の組成物は、偏光板と位相差フィルムの接着に使用することもできる。

この場合、偏光板としては、その片面又は両面に保護層を有するものを使用することができる。

この場合、保護層としては、前記保護フィルムを貼合したものでも、コーティングによって形成された保護膜であっても良い。

片面にのみ保護層を設けた偏光板は、位相差フィルムと接着する面が、保護層のある面であっても、保護層のない面であっても良い。

[0134] 位相差フィルムとしては、種々のものが使用でき、一軸又は二軸延伸等の加工が施された光学用フィルム、ないしは液晶性の化合物等を基材に塗布し、配向、固定化の加工をした光学用フィルム等が挙げられ、三次元屈折率の大小関係（屈折率楕円体）を使用条件に合わせて制御したものである。主に、液晶ディスプレイの液晶層の着色による補償や視野角による位相差の変化を補償するために用いられる。

[0135] 位相差フィルムの具体例を挙げると、延伸等の加工が施される光学フィルムの素材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィンのようなポリオレフィンや、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアリレート及びポリアミド等が例示できる。

前記した環状ポリオレフィンは、ノルボルネン、テトラシクロドデセンや、それらの誘導体等の環状オレフィンから得られる樹脂の一般的な総称であり、たとえば、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報等に記載されているものが挙げられる。

具体的には環状オレフィンの開環重合体、環状オレフィンの付加重合体、環状オレフィンとエチレン、プロピレン等の α -オレフィンとのランダム共重合体、又これらを不飽和カルボン酸やその誘導体等で変性したグラフト変性体等が例示できる。さらには、これらの水素化物があげられる。商品としては、日本ゼオン（株）製のゼオネックス、ゼオノア、JSR（株）製のアートン、TICONA社製のトープス等が挙げられる。

[0136] 又、液晶性の化合物等を基材に塗布し、配向、固定化の加工をした光学用フィルムとしては、“WVフィルム”〔富士フィルム（株）製〕、“LCフィルム”、“NHフィルム”〔いずれもJX日鉱日石エネルギー（株）製〕等が挙げられる。

[0137] 本発明の組成物を使用して、偏光板又は位相差フィルム付偏光板を製造する方法について説明する。

当該製造方法としては、下記工程[1]～[3]を含む方法が挙げられる。

[1]本発明の組成物を、被着体となる偏光子、偏光板、保護フィルム、保護膜、位相差フィルム、位相差膜のいずれかに塗工する工程、

[2]前記組成物を塗工したフィルムに、もう一方の被着体となる偏光子、偏光板、保護フィルム、保護膜、位相差フィルム、位相差膜のいずれかを貼り合わせる工程、

[3]フィルムを貼り合わせた後、本発明の組成物の塗布された基材越しに活性エネルギー線を照射する工程。

保護フィルム又は位相差フィルムを片側だけに貼合する場合は、上記手順により偏光板又は位相差フィルム付偏光板を製造可能であるが、両側に貼合する場合は、工程[1]及び[2]を2回繰り返した後に工程[3]を実施しても良いし、工程[1]、[2]及び[3]を2回繰り返しても良い。

[0138] 前記工程[1]における塗工方法、前記工程[3]における活性エネルギー線照射方法は、前記と同様の方法で行えば良い。

又、前記した様に、曲面状態で接着することもできる。

[0139] 位相差フィルム付偏光板を円偏光板として使用する場合、広帯域に渡り円偏光状態にするためには、位相差フィルム付偏光板の位相差フィルム側に、位相差の異なる位相差フィルムをさらに貼り合わせることもできる。

具体的には、偏光子フィルムに対して、各波長に対して1/2波長を有する位相差フィルムを貼り合せ、さらに各波長に対して1/4波長を有する位相差フィルムを貼り合わせる方法がある。この場合は、工程[1]及び[2]を3回繰り返した後に工程[3]を実施しても良いし、工程[1]、[2]及び[3]を3回繰り返しても良い。

実施例

[0140] 以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の各例における「部」は重量部を意味する。

[0141] ○製造例1

特許4251138号公報（以下、「特許文献8」という）の合成例1に記載された方法に従い、メチルエピクロロヒドリン（以下、「MECH」と

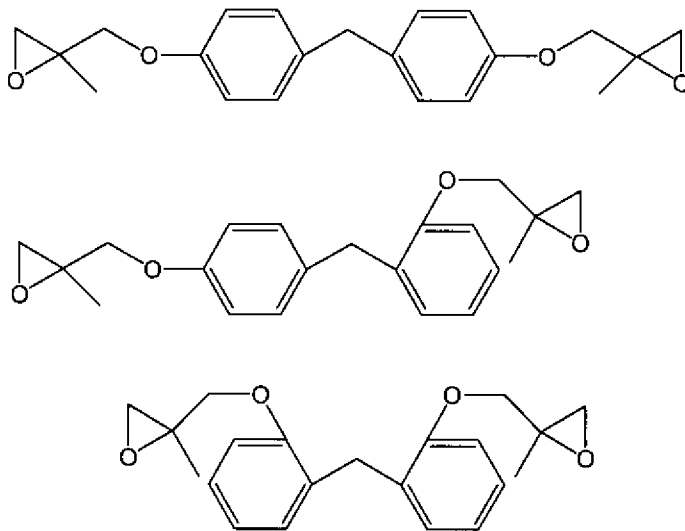
いう)を製造した。

[0142] ○製造例2 [(A)成分の製造]

製造例1で得られたMECHとビスフェノールFを使用し、特許文献8の実施例10に記載された方法に従いビスフェノールFジメチルグリシジルエーテル誘導体〔式(6)において、 R_1 がメチル基、 n が0の化合物。以下、「BFMGE」という)を製造した。

得られた化合物は、下記3種の化合物の混合物であった。

[0143] [化14]



[0144] ○製造例3 [(A)成分の製造]

製造例1で得られたMECHとレゾルシノールを使用し、特許文献8の実施例9に記載された方法に従い、レゾルシノールジメチルグリシジルエーテル誘導体〔式(5)において、 R_1 がメチル基、 n が0の化合物。以下、「RMGE」という)を製造した。

[0145] ○製造例4 [(A)成分の製造]

製造例1で得られたMECHとフェノールを使用し、特許文献8の実施例1に記載された方法に従い、フェニルメチルグリシジルエーテル〔式(8)において、 R_1 がメチル基の化合物。以下、「PMGE」という)を製造した。

[0146] ○実施例 1～同 6、比較例 1～同 6

下記表 1 及び表 2 に示す配合に従い、(A)～(D) 成分及びその他成分を、60℃で 1 時間加熱攪拌して溶解させ、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を製造した。

[0147] [表 1]

表 1

実施例	組成物								評価結果	
	(A)			(B)		(C)	(D)	粘度 ¹⁾	剥離強度	
	BFMGE	RMGE	PMGE	HBA	PEA	Irg250	DETX		剥離強度 (N/25mm)	剥離状態
1	50				50	4	1	56 [○]	13.42	凝集
2	30		20		50	4	1	20 [○]	3.28	凝集
3		30	20		50	4	1	14 [○]	1.94	ジッティング
4	50			30	20	4	1	80 [○]	1.78	ガラス界面
5	30		20	30	20	4	1	28 [○]	1.25	ガラス界面
6		30	20	30	20	4	1	20 [○]	3.55	ガラス界面

1) 単位：mPa・s。粘度の下の括弧は、判定結果を意味する。

[0148] [表 2]

表 2

比較例	組成物										評価結果		
	(A)		(B)	(C)	(D)	その他				粘度 ¹⁾	剥離強度		
	BFMGE	PMGE	PEA	Irg250	DETX	jER	EX-201	CEL2021	OXT211		剥離強度 (N/25mm)	剥離状態	
1				4	1			100			253 [×]	0.09	ガラス界面
2				4	1			50	50		55 [○]	0.06	ガラス界面
3			50	4	1			50			34 [○]	0.50	PET界面
4			50	4	1	50					55 [○]	0.20	PET界面
5			50	4	1		50				31 [○]	0.28	PET界面
6	50	50		4	1						153 [△]	0.41	凝集

1) 単位：mPa・s。粘度の下の括弧は、判定結果を意味する。

[0149] 表 1 及び表 2 において、組成物の各成分の数字は部数を意味する。又、表 1 及び表 2 における略号は、前記で定義されたもの以外は、下記を意味する

。

1) (B) 成分

・ H B A : 4-ヒドロキシブチルアクリレート、大阪有機化学工業(株)製
ビスコート4-H B A (商品名)

・ P E A : フェノキシエチルアクリレート、共栄社化学(株)製ライトアクリレート P O - A (商品名)

2) (C) 成分

・ I r g 2 5 0 : ヨードニウム塩系光カチオン開始剤、B A S F ジャパン製
イルガキュア250(商品名)

3) (D) 成分

・ D E T X : 2, 4-ジエチルチオキサントン、日本化薬(株)製 D E T X
- S (商品名)

4) その他成分

・ j E R : ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ジャパンエポキシレジン(株)製 j E R - 8 0 7 (商品名)

・ E X - 2 0 1 : レゾルシノールジグリシジルエーテル、ナガセケムテックス(株)製デナコール E X - 2 0 1 (商品名)

・ C E L 2 0 2 1 : 3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-
-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ダイセル化学工業(株)製セ
ロキサイド2021P(商品名)

・ O X T 2 1 1 : 3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、東亜合成
(株)製アロンオキセタン O X T - 2 1 1 (商品名)

[0150] ●評価

得られた組成物を、下記の試験方法に従い評価した。それらの結果を表1及び表2に示す。

[0151] (25℃粘度)

E型粘度計を用いて、25℃における組成物の粘度を測定した。

コーターでの薄膜塗工の際には、25℃粘度が低いほど好ましいため、下

記の基準で判定した。

○：100 mPa・s 未満、△：100～200 mPa・s、×：200 mPa・s を超過

[0152] (積層体の製造)

厚さ50 μm PETフィルム〔商品名コスモシャインA-4300、東洋紡績(株)製〕に、得られた組成物をバーコーターにより2 μmの厚みに塗布した。これに、ガラス板を貼り合せた。

その後、ガラス側から、80 W/cm集光型のメタルハライドランプを用いて、コンベアスピード30 m/minで紫外線を1パス照射して硬化させ積層体を製造した。

紫外線強度は233 mW/cm²、積算光量は114 mJ/cm²であった(いずれも365 nmでの値)。

[0153] (剥離強度)

得られた積層体の剥離強度を、下記条件で測定した。

- ・引張試験機：インストロンジャパンカンパニーリミテッド製インストロン5564
- ・試験片：25 mm×100 mm
- ・試験方法：180度剥離
- ・剥離速度：200 mm/min

[0154] 表1から明らかなように、本発明の組成物は、低粘度であり、かつ剥離強度に優れるものであった。これに対して、本願発明の(A)成分を含まない組成物(比較例1～5)、(B)成分を含まない組成物(比較例6)は、粘度及び剥離強度の少なくとも何れか一方が不十分なものであった。

[0155] ○実施例7～同16、比較例7～同15

下記表3及び表4に示す配合に従い、(A)～(D)成分及びその他成分を、60℃で1時間加熱攪拌して溶解させ、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を製造した。

[0156]

[表3]

表 3

実施例	組成物													
	(A)	(B)							(C)	(D)	その他			
		(b1)	(b2)			(b3)								
BFM GE	HBA	HPA	M313	M203	M270	PEA	IBXA	THFA	Irg 250	CPI	DBA	DETX	OXT 211	
7	50	30				20			4				1	
8	48	30			2	20			4				1	
9	40	30		10		20			4				1	
10	30	30		20		20			4				1	
11	40	30			10	20			4				1	
12	48	30			2		10	10	4				1	
13	48		30			2	20		4				1	
14	48	30				2			4				1	20
15	48	30				2	20			10	1			
16	48	30				2	20			6				

[0157] [表4]

表 4

比較例	組成物														
	(A)	(B)				(C)	(D)	その他							
		(b1)	(b2)		(b3)			Irg 250	DE TX	JER	CEL 2021	YX	100 MF	CEL 3000	OXT 211
7	50					4	1							50	
8						4	1		100						
9						4	1		50					50	
10		30			20	4	1		50						
11						4	1		30	70					
12		30			2	20	4	1	48						
13							4	1			87	7.5		7.5	
14		40	20				4	1							40
15		33	17				4	1		17					33

[0158] 表 3 及び表 4 において、組成物の各成分の数字は部数を意味する。又、表 3 及び表 4 における略号は、前記で定義されたもの以外は、下記を意味する。

1) (B) 成分

- ・ HPA : 2-ヒドロキシプロピルアクリレート、共栄社化学 (株) 製ライトエステル HOP-A (商品名)
- ・ M313 : イソシアヌル酸 EO 変性ジ/トリアクリレート、東亜合成 (株) 製アロニックス M-313 (商品名)
- ・ M203 : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、東亜合成 (株) 製アロニックス M-203S (商品名)

- ・ M325 : ϵ -カプロラクトン変性トリス (アクリロキシエチルイソシアヌレート)、東亜合成 (株) 製アロニックスM-325 (商品名)
- ・ M-270 : ポリプロピレングリコール ($n \approx 12$) ジアクリレート、東亜合成 (株) 製アロニックスM-270 (商品名)
- ・ PEA : フェノキシエチルアクリレート、共栄社化学 (株) 製ライトアクリレートPO-A (商品名)
- ・ IBXA : イソボルニルアクリレート、共栄社化学 (株) 製ライトアクリレートIB-XA (商品名)
- ・ THFA : テトラヒドロフルフリルアクリレート、大阪有機化学工業 (株) 製ビスコート#150 (商品名)

2) (C) 成分

- ・ CPI : スルホニウム塩系光カチオン開始剤の50重量%プロピレンカーボネート溶液、サンアプロ製CPI-100P (商品名)
- ・ DBA : 9, 10-ジブトキシアントラセン、川崎化成製アントラキユアUVS-1331 (商品名)

3) その他成分

- ・ YX : 水添ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ジャパンエポキシレジン (株) 製YX-8000 (商品名)
- ・ 100MF : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、共栄社化学 (株) 製エポライト100MF (商品名)
- ・ CEL3000 : リモネンジオキサイド、ダイセル化学工業 (株) 製セロキサイド3000 (商品名)
- ・ OXT221 : 3-エチル-3 { [(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル} オキセタン、東亜合成 (株) 製アロンオキセタンOXT-221 (商品名)
- ・ SM100 : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート、ダイセル化学工業製サイクロマーM-100 (商品名)

得られた組成物を、下記の試験方法に従い評価した。それらの結果を表5及び表6に示す。

[0160] (25℃粘度)

前記と同様の方法でE型粘度計を用いて粘度を測定した。

[0161] (偏光子の製造例1)

ヨウ素0.05質量部、ヨウ化カリウム0.5質量部を水100質量部に溶解させて染色液を調製した。この染色液を55℃に加熱し、PVAフィルム((株)クラレ製ビニロンフィルムVF-PS、75 μ m)を1分浸漬した後、フィルムを一方向に6倍に延伸した。さらに、染色後の洗浄をホウ酸4質量部、ヨウ化カリウム6質量部を水90質量部に溶解させた水溶液中で行い、その後乾燥させて、膜厚30 μ mの偏光子を作製した。

[0162] (偏光板の製造例1)

厚さ80 μ mのUV吸収剤入りトリアセチルセルロースフィルム〔商品名フジタック、富士フィルム(株)製、以下「UVA-TAC」という〕上に、易接着処理としてコロナ処理(ナビタス製ポリダイン1、出力0.1kW、処理速度1秒/cm)を実施した。

続いて、製造例1で得られた偏光子に、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物をバーコーターにより5 μ mの厚みに塗布した。これに、コロナ処理を実施したUVA-TACをラミネートした後、裏返し、同様に活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の塗工と、コロナ処理を実施したUVA-TACのラミネートを行った。その後、80W/cm集光型のメタルハライドランプを用いて、コンベアスピード5m/minで紫外線を表裏各1パスずつ照射して硬化させた。その後室温で12時間以上養生し、試験体であるTAC系偏光板を製造した。紫外線強度は250mW/cm²、積算光量は100mJ/cm²であった(いずれも365nmでの値)。

[0163] (偏光板の製造例2)

UVA-TACの代わりに、厚さ100 μ mのUV吸収剤の入っていないトリアセチルセルロースフィルム〔LOFO製、以下「TAC」という〕を

用いた他は、偏光板の製造例 1 と同様にして偏光板を作製した。

[0164] (剥離強度)

偏光板の製造例 1 で得られた試験体を長さ 100 mm × 幅 25 mm に裁断し、住友スリーエム製の基材なし両面テープ 465 を用いてガラスに貼り付けた。積層体の層構成は、上から (UVA-TAC(1)/接着剤/偏光子/接着剤/UVA-TAC(2)/両面テープ/ガラス) となる。得られた積層体の、偏光子と TAC(2) との剥離強度を、下記条件で測定した。又、同様にして偏光板の製造例 2 で得られた試験体の剥離強度も測定した。

- ・引張試験機：インストロンジャパンカンパニーリミテッド製インストロン 5564
- ・試験片：25 mm × 100 mm
- ・試験方法：90度剥離
- ・剥離速度：200 mm/min

[0165] (耐湿熱性)

偏光板の製造例 1 及び 2 で得られた試験体を 60℃/90%RH の恒温恒湿器に 500 ないしは 1000 時間投入し、外観変化を観察した。

- ：脱色なし
- △：脱色が一部見られる
- ×：ほぼ完全に脱色

[0166] (フィルムカール)

偏光板の製造例 1 及び 2 で、UV 硬化まで終了して未養生の状態の積層体を幅 50 mm × 長さ 100 mm に裁断し、3 インチの紙管にセロハンテープを用いて貼り付けた。その後、室温で 12 時間以上養生し、フィルムを外して水平な机の上に置き、フィルム外観を観察した。

- ：フィルム端部の反り高さが 1 cm 未満
- ×：フィルム端部の反り高さが 1 cm 以上

[0167]

[表5]

表5

	25°C 粘度 ¹⁾	剥離試験 剥離強度 (N/25mm)	偏光板製造例1			偏光板製造例2		
			耐湿熱性 60°C/90%RH 外観		フィルム カール	耐湿熱性 60°C/90%RH 外観		フィルム カール
			500hr	1000hr		500hr	1000hr	
実施例 7	40 [○]	8.57	○	○	×	○	○	×
実施例 8	41 [○]	7.97	○	○	○	○	○	○
実施例 9	40 [○]	材料破壊	○	○	○	○	○	○
実施例 10	38 [○]	材料破壊	○	○	○	○	○	○
実施例 11	37 [○]	5.24	○	○	○	○	○	○
実施例 12	32 [○]	7.88	○	○	○	○	○	○
実施例 13	42 [○]	9.21	○	△	○	○	△	○
実施例 14	51 [○]	3.14	○	△	○	○	△	○
実施例 15	38 [○]	8.65	○	△	○	○	△	○
実施例 16	40 [○]	9.17	○	○	○	○	○	○

1) 単位: mPa・s。粘度の下の括弧は、判定結果を意味する。

[0168] [表6]

表6

	25°C 粘度 ¹⁾	剥離試験 剥離強度 (N/25mm)	偏光板製造例1			偏光板製造例2		
			耐湿熱性 60°C/90%RH 外観		フィルム カール	耐湿熱性 60°C/90%RH 外観		フィルム カール
			500hr	1000hr		500hr	1000hr	
比較例 7	108 [△]	2.17	×	×	×	×	×	×
比較例 8	253 [x]	0.47	○	○	○	○	○	○
比較例 9	55 [○]	0.14	○	○	○	○	○	○
比較例 10	26 [○]	0.37	○	○	○	○	○	○
比較例 11	847 [x]	0.05	○	○	○	○	○	○
比較例 12	47 [○]	8.61	△	×	○	△	×	○
比較例 13	101 [△]	0.40	○	○	○	○	○	○
比較例 14	18 [○]	3.28	×	×	○	×	×	○
比較例 15	23 [○]	4.67	×	×	○	×	×	○

1) 単位: mPa・s。粘度の下の括弧は、判定結果を意味する。

[0169] 表5から明らかなように、本発明の組成物は、低粘度であり、かつ剥離強

度や高温試験後の外観に優れ、UV硬化後の暗反応に由来するフィルムのカラーも抑制されたものであった。

これに対して、表6から明らかのように、本願発明の(A)成分を含まない組成物(比較例8~15)、(B)成分を含まない組成物(比較例7)は、粘度、剥離強度、高温試験後の外観の少なくともいずれも一つが不十分なものであった。

産業上の利用可能性

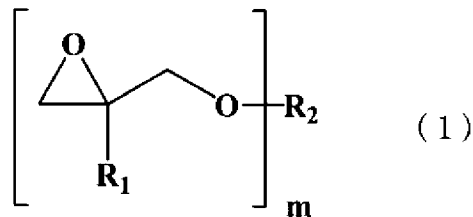
[0170] 本発明の組成物は、各種プラスチックフィルム等の接着剤として、中でも親水性プラスチック等の接着剤として使用することができ、特に液晶表示装置等の光学フィルムの製造、特に偏光板の製造に好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 硬化性成分及び重合開始剤から少なくとも構成され、前記硬化性成分が、下記（A）及び（B）成分から少なくとも構成され、前記重合開始剤が、下記（C）成分から少なくとも構成される、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。

（A）成分：下記式（1）

[化1]



（式（1）中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 m は1～20の整数であり、 R_2 は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状の脂肪族アルコール及びそのアルキレンオキシド変性物、直鎖状又は分岐状ポリアルキレンオキシド、ポリエステルポリオール、芳香族アルコール及びそのアルキレンオキシド変性物、並びにフェノール性水酸基を有する化合物及びそのアルキレンオキシド変性物からなる群より選ばれる化合物の m 個の残基で、 $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{R}_1)\text{CH}_2\text{O}-$ 単位を含んでも良い。）

で表される化合物。

（B）成分：エチレン性不飽和化合物。

（C）成分：光カチオン重合開始剤。

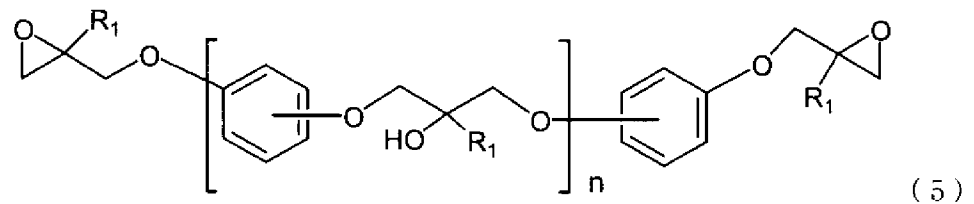
[請求項2] 前記硬化性成分全量100重量%中に、20～70重量%の前記（A）成分及び30～80重量%の前記（B）成分を含み、前記硬化性成分全量100重量部に対して0.1～20重量部の前記（C）成分を含む請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。

[請求項3] 前記(A)成分が、前記式(1)で表される化合物であって、 R_1 が、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 m は1又は2であり、 R_2 は、フェノール性水酸基を有する化合物又はそのアルキレンオキサイド変性物の m 価の残基で、 $-OCH_2C(OH)(R_1)CH_2O-$ 単位を含んでも良いものである請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。

[請求項4] 前記(A)成分における R_2 のフェノール性水酸基を有する化合物が、フェノール、ビフェノール、ビスフェノール及びフェノール樹脂からなる群から選ばれるものである請求項3に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。

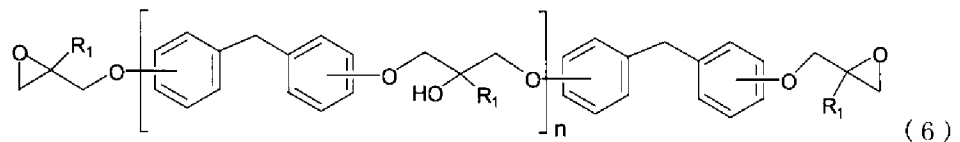
[請求項5] 前記(A)成分が、下記式(5)、(6)又は(8)で表される化合物である請求項4に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。

[化2]



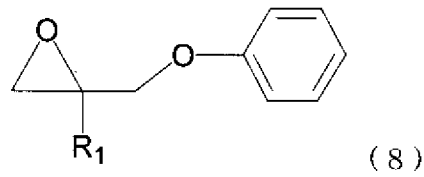
(式(5)中、 R_1 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 n は0又は正数である)

[化3]



(式(6)中、 R_1 は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、 n は0又は正数である)

[化4]



(式(8)中、 R_1 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基である)

- [請求項6] 前記(B)成分が、(b1)水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を含む請求項1～5のいずれか1に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。
- [請求項7] 前記硬化性成分全量100重量%中に、10～40重量%の前記(b1)成分を含む請求項6に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。
- [請求項8] 前記(B)成分が、(b2)分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 前記硬化性成分全量100重量%中に、1～50重量%の前記(b2)成分を含む請求項8に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。
- [請求項10] 前記重合開始剤は、さらに、(D)光ラジカル重合開始剤を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。
- [請求項11] 前記硬化性成分全量100重量部に対して0.1～20重量部の前記(D)成分を含む請求項10に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。
- [請求項12] 親水性プラスチックフィルム又はシートの接着に用いられる請求項6～11のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。

- [請求項13] 前記親水性プラスチックフィルム又はシートがポリビニルアルコール系偏光子フィルム又はシートである請求項12に記載の偏光板製造用活性エネルギー線硬化型接着剤組成物。
- [請求項14] 基材、請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物の硬化物層及びプラスチック製フィルム又はシートがこの順で積層されてなる積層体。
- [請求項15] 前記基材がプラスチック製フィルム又はシートである請求項14に記載の積層体。
- [請求項16] ポリビニルアルコール系偏光子フィルム又はシート、請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物の硬化物層及びプラスチック製フィルム又はシートがこの順で積層されてなる偏光板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J163/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J171/00(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)

C09J163/00, C09J4/00, C09J7/02, C09J171/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	WO 2005/085317 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), entire text; particularly, claims; examples; paragraphs [0080], [0086] to [0088] & KR 10-2007-0012386 A & CN 1926167 A	1-4, 6-16 5
A	JP 2008-257199 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text & WO 2008/111584 A1 & KR 10-2010-0014583 A & TW 200907002 A & CN 101636672 A	1-16
A	WO 2011/013663 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), entire text & TW 201109405 A	1-16

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
28 June, 2012 (28.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064786

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 2009-513777 A (3M Innovative Properties Co.), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text & US 2007/0092733 A1 & EP 1951834 A1 & WO 2007/050404 A1 & KR 10-2008-0060258 A & CN 101297011 A	1-16
A	WO 2004/029126 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), entire text & AU 2003275534 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09J163/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J171/00(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. C09J163/00, C09J4/00, C09J7/02, C09J171/00

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 A	WO 2005/085317 A1 (東亜合成株式会社) 2005.09.15, 全文、特に特許請求の範囲、実施例、[0080]、[0086]-[0088] & KR 10-2007-0012386 A & CN 1926167 A	1-4, 6-16 5
A	JP 2008-257199 A (住友化学株式会社) 2008.10.23, 全文 & WO 2008/111584 A1 & KR 10-2010-0014583 A & TW 200907002 A & CN 101636672 A	1-16

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 28.06.2012	国際調査報告の発送日 10.07.2012
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) 小出 輝 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 2011/013663 A1 (東亜合成株式会社) 2011. 02. 03, 全文 & TW 201109405 A	1-16
A	JP 2009-513777 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2009. 04. 02, 全文 & US 2007/0092733 A1 & EP 1951834 A1 & WO 2007/050404 A1 & KR 10-2008-0060258 A & CN 101297011 A	1-16
A	WO 2004/029126 A1 (東亜合成株式会社) 2004. 04. 08, 全文 & AU 2003275534 A	1-16