

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和6年10月30日(2024.10.30)

【国際公開番号】WO2024/117230

【出願番号】特願2024-540767(P2024-540767)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/44(2006.01)

C 0 8 F 220/10(2006.01)

C 0 8 F 2/48(2006.01)

C 0 8 F 255/00(2006.01)

C 0 9 J 11/06(2006.01)

C 0 9 J 11/08(2006.01)

C 0 9 J 4/02(2006.01)

C 0 9 J 7/30(2018.01)

B 3 2 B 27/30(2006.01)

B 3 2 B 27/00(2006.01)

10

【F I】

C 0 8 F 2/44 C

C 0 8 F 220/10

C 0 8 F 2/48

C 0 8 F 255/00

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 11/08

C 0 9 J 4/02

C 0 9 J 7/30

B 3 2 B 27/30 A

B 3 2 B 27/00 M

20

【手続補正書】

30

【提出日】令和6年7月4日(2024.7.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

単官能(メタ)アクリルモノマーと、多官能(メタ)アクリルモノマーと、光重合開始剤と、熱可塑性樹脂とを含有し、

40

前記熱可塑性樹脂は、ブロック構造又はグラフト構造を有し、

前記熱可塑性樹脂は、スチレンに由来する構造を有する熱可塑性樹脂を含み、

前記スチレンに由来する構造を有する熱可塑性樹脂は、(メタ)アクリル/スチレン系トリブロック共重合体であり、前記熱可塑性樹脂における前記(メタ)アクリル/スチレン系トリブロック共重合体の含有割合が50質量%以上であり、

25における粘度が0.001Pa・s以上500Pa・s以下であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

前記スチレンに由来する構造を有する熱可塑性樹脂中における前記スチレンに由来する構造の含有割合が3質量%以上である請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

50

## 【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂は、重量平均分子量が 10 万以上 50 万以下である請求項 1 又は 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記光硬化性樹脂組成物における前記熱可塑性樹脂の含有割合が 1 質量%以上 60 質量%以下である請求項 1 又は 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記光硬化性樹脂組成物における前記熱可塑性樹脂の含有割合が 10 質量%以上 40 質量%以下である請求項 4 記載の光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

前記光硬化性樹脂組成物における前記多官能（メタ）アクリルモノマーの含有割合が 0.3 質量%以上 40 質量%以下である請求項 1 又は 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 7】

前記光硬化性樹脂組成物に波長 395 nm、照度 500 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射量が 3000 mJ/cm<sup>2</sup> となるように照射することによって得られる硬化物のゲル分率が 25 質量%以上 60 質量%以下である請求項 1 又は 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 8】

請求項 1 又は 2 記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む粘着剤層を有する粘着シート。

## 【請求項 9】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面に前記光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む粘着剤層を有する請求項 8 記載の粘着シート。

## 【請求項 10】

請求項 1 又は 2 記載の光硬化性樹脂組成物を印刷する工程、及び、印刷した該光硬化性樹脂組成物を用いて被着体を貼り付ける工程を有する積層体の製造方法。

## 【請求項 11】

前記光硬化性樹脂組成物を印刷する方法は、スクリーン印刷、インクジェット印刷、又は、フレキソ印刷である請求項 10 記載の積層体の製造方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

(参考例 1 ~ 3、9、13、実施例 4 ~ 8、10 ~ 12、比較例 1 ~ 5)

表 1、2 に記載された配合比に従い、各材料を遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて混合して参考例、実施例、及び、比較例の各光硬化性樹脂組成物を得た。表中に略号で記載した材料の詳細は、以下の通りである。

(単官能（メタ）アクリルモノマー)

・CBA：エチルカルビトールアクリレート（大阪有機化学工業社製、「ビスコート # 190」）

・MEDOL-10：（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

・M-140：N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド（東亜合成社製、含窒素環化合物）

(多官能（メタ）アクリルモノマー)

・UA-160TM：ポリエーテル系多官能ウレタンアクリレート（新中村化学工業社製）

(含窒素環化合物)

・CHMI：N-シクロヘキシルマレイミド（日本触媒社製）

(光重合開始剤)

10

20

30

40

50

- ・ Omnipol TP : 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の重合体 ( IGM Resins 社製、ポリマー型光重合開始剤 )
- ・ Omnipol 910 : ポリエチレングリコールジ ( - 4 ( 4 - ( 2 - ジメチルアミノ - 2 - ベンジル ) ブタノイルフェニル ) ピペラジン ) プロピオネート ( IGM Resins 社製、ポリマー型光重合開始剤 )  
( 熱可塑性樹脂 )
- ・ アクリルポリマー A : アクリル系ランダム共重合体 ( サイデン化学社製、重量平均分子量 46 万、モノマー組成 ( ブチルアクリレート及び 2 - エチルヘキシルアクリレート ) )
- ・ LA2330 : アクリル系トリブロック共重合体 ( クラレ社製、重量平均分子量 12 万 )
- ・ アクリル / スチレンポリマー A : スチレン / ブチルアクリレート / スチレン系トリブロック共重合体 ( スチレンに由来する構造の含有割合 20 質量 %、重量平均分子量 30 万、トリブロック比率 90 % )
- ・ アクリル / スチレンポリマー B : スチレン / ブチルアクリレート / スチレン系トリブロック共重合体 ( スチレンに由来する構造の含有割合 2 . 8 質量 %、重量平均分子量 30 万、トリブロック比率 90 % )
- ・ アクリル / スチレンポリマー C : スチレン / ブチルアクリレート / スチレン系トリブロック共重合体 ( スチレンに由来する構造の含有割合 20 質量 %、重量平均分子量 30 万、トリブロック比率 50 % )
- ・ アクリル / スチレンポリマー D : スチレン / ブチルアクリレート / スチレン系トリブロック共重合体 ( スチレンに由来する構造の含有割合 20 質量 %、重量平均分子量 30 万、トリブロック比率 40 % )
- ・ アクリルグラフトポリマー A : 後述する「 ( アクリルグラフトポリマー A の合成 ) 」で得られたポリマー ( 重量平均分子量 48 万 )、ポリ ( メタ ) アクリレートに該当  
( 粘着付与剤 )
- ・ KE - 359 : ロジンエステル ( 荒川化学工業社製 )
- ・ D - 6011 : ロジンジオール ( 荒川化学工業社製 )  
( フィラー )
- ・ R805 : フュームドシリカ ( 日本アエロジル社製 )  
( 消泡剤 )
- ・ KS - 66 : シリコン系消泡剤 ( 信越化学工業社製 )

10

20

30

## 【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0077

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0077 】

&lt; 評価 &gt;

参考例、実施例、及び、比較例で得られた各光硬化性樹脂組成物について、以下の評価を行った。結果を表 1、2 に示した。

40

## 【 手続補正 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0080

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0080 】

( 印刷性 )

( 1 ) 印刷方式

( 1 - 1 ) フレキソ印刷 ( 参考例 1、比較例 4 )

得られた光硬化性樹脂組成物について、フレキソ印刷装置 ( エムティーテック社製、「小

50

型フレキシソ印刷試験機「FC11」を用いて、PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50 $\mu$ m）上に10 $\mu$ m厚みになるように塗工した。次いで、バッチ式UV LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長395nm、照度500mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、照射量が3000mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射することにより、厚み50 $\mu$ mの硬化物を得た。

（1-2）スクリーン印刷（参考例2、3、9、実施例4～8、10～12、比較例1～3、5）

得られた光硬化性樹脂組成物について、スクリーン印刷機（SERIA社製、「SSA-PC560E」）を用い、PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50 $\mu$ m）の内側処理面上にパターン塗工してスクリーン印刷を行った。スクリーン印刷版は、パターン処理された80メッシュの印刷版を用いた。次いで、バッチ式UV LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長395nm、照度500mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、照射量が3000mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射することにより、厚み50 $\mu$ mの硬化物を得た。

10

（1-3）インクジェット印刷（参考例13）

得られた光硬化性樹脂組成物について、インクジェット装置（富士フイルム社製、「マテリアルプリンタDMP-2831」）を用いて、PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50 $\mu$ m）上に厚みが約2 $\mu$ mとなるように塗工した。次いで、バッチ式UV LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長395nm、照度500mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、照射量が3000mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射することにより、硬化物を得た。

20

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

30

40

50

【表 1】

組成 (質量部)	参考例																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13					
単官能 (メタ)アクリルモノマー	窒素環なし	CBA	26.2	24.1	22.6	26.2	23.4	22.6	26.2	23.4	22.6	25.5	26.7	26.2	26.2	26.2	26.2	
		MEDOL-10	26.2	24.1	22.6	26.2	23.4	22.6	26.2	23.4	22.6	25.5	26.7	26.2	26.2	26.2	26.2	
多官能 (メタ)アクリルモノマー 含窒素環化合物	含窒素環化合物	M-140	13.1	12.0	11.3	13.1	11.7	11.3	13.1	11.7	11.3	12.7	13.4	13.1	13.1	13.1	13.1	
		UA-160TM	3.3	2.9	2.7	3.3	3.0	2.7	3.3	3.0	2.7	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
光重合開始剤	マレイミド誘導体	CHMI	1.3	1.2	1.1	1.3	1.3	1.1	1.3	1.1	1.1	1.3	-	1.3	1.3	1.3	1.3	
		Omniapol TP	1.9	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
熱可塑性樹脂	光重合開始剤	Omniapol 910	1.9	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
		アクリル系 ランダム共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アクリル系 トリプロック共重合体	13	20	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13
		アクリル/スチレン系 トリプロック共重合体	-	-	-	13	20	25	13	13	-	-	-	-	-	-	-	-
		アクリル/スチレン系 トリプロック共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アクリル/スチレン系 トリプロック共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アクリル/スチレン系 トリプロック共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アクリル/スチレン系 トリプロック共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アクリル系 グラフト共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		粘着付与剤	KE-359	4.1	3.8	3.5	4.1	3.7	3.5	4.0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
消泡剤	D-6011	8.3	7.6	7.1	8.3	7.4	7.1	8.1	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3		
	R805	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
硬化剤	KS-66	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7		
	粘度 (Pa·s)	1.1	7.1	12.6	4.4	12.4	19.9	5.1	4.4	6.3	4.1	4.0	4.2	1.1	30.6	39.2		
硬化物のガラス転移温度 (°C)	硬化物のゲル分率 (質量%)	39.2	34.1	30.3	39.1	35.6	32.1	37.8	35.5	33.6	39.0	31.1	30.6	39.2				
	硬化物のガラス転移温度 (°C)	-1.3	-2.8	-3.6	1.7	2.2	2.9	1.7	1.7	1.7	0.8	1.6	1.1	1.1	1.1	1.1		
評価	耐クリープ性	180° ビール接着力 (N/inch)	10.1	9.9	8.9	15.6	15.8	16.9	15.2	15.6	14.6	12.1	12.8	12.1	10.1			
		印刷方式	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	
印刷性	評価	印刷方式	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	スクリーン	
		評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

30

40

50