

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7082582号
(P7082582)

(45)発行日 令和4年6月8日(2022.6.8)

(24)登録日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 9 J	4/02 (2006.01)	C 0 9 J	4/02
C 0 9 J	11/04 (2006.01)	C 0 9 J	11/04
C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06
C 0 9 J	163/00 (2006.01)	C 0 9 J	163/00
C 0 8 G	59/68 (2006.01)	C 0 8 G	59/68

請求項の数 7 (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-9231(P2019-9231)	(73)特許権者	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成31年1月23日(2019.1.23)	(72)発明者	山口 惇 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(65)公開番号	特開2019-131798(P2019-131798 A)	(72)発明者	辻村 祐輔 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(43)公開日	令和1年8月8日(2019.8.8)	審査官	上坊寺 宏枝
審査請求日	令和3年7月5日(2021.7.5)		
(31)優先権主張番号	特願2018-13388(P2018-13388)		
(32)優先日	平成30年1月30日(2018.1.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

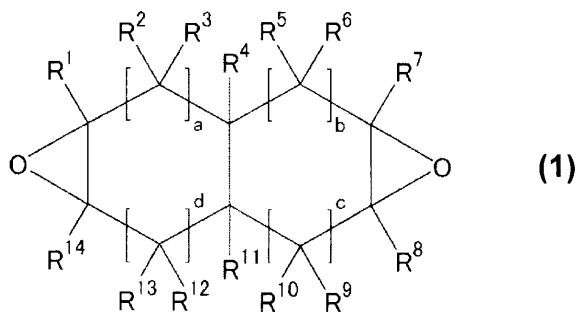
(54)【発明の名称】 粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物及び硬化物

(57)【特許請求の範囲】

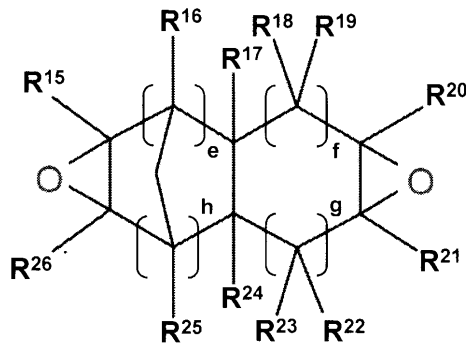
【請求項1】

光ラジカル開始剤(A)と、酸発生剤(B)と、ラジカル重合性モノマー(C1)と、カチオン重合性モノマー(C2)と、着色剤(D)及び/又は金属酸化物粉末(E)とを含有する粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物であって、前記ラジカル重合性モノマー(C1)が、単官能(メタ)アクリルモノマー(C11)と、多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)とを含有し、前記カチオン重合性モノマー(C2)が、一般式(1)で表されるモノマー(C21)及び/又は一般式(2)で表されるモノマー(C22)を含有する粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物(Z)。

【化1】



【化 2】



(2)

[一般式 (1) 及び (2) において、R¹ ~ R²⁶ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基であり；前記炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基中のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく；前記炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基中のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく；a ~ d、f 及び g はそれぞれ独立に、0 ~ 4 の整数であり；e 及び h は 1 ~ 4 の整数であり、かつ e = h である。]

【請求項 2】

前記酸発生剤 (B) が、カチオン成分及びアニオン成分からなる酸発生剤であり、前記カチオン成分がスルホニウム又はヨードニウムであり、前記アニオン成分が P F₆⁻ 又は P F₃ (C₂ F₅)₃⁻ である請求項 1 に記載の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】

前記カチオン重合性モノマー (C₂) が、更に、炭素数 5 ~ 30 のオキセタンモノマー (C₂₃) を含有する請求項 1 又は 2 に記載の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 4】

前記モノマー (C₁) 及び前記モノマー (C₂) の合計重量を基準として、前記モノマー (C₁₁) の重量割合が 45 ~ 95 重量% であり、前記モノマー (C₁₂) の重量割合が 0.1 ~ 5 重量% であり、前記モノマー (C₂₁) 及びモノマー (C₂₂) の合計重量の割合が 0.1 ~ 50 重量% である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 5】

前記モノマー (C₂) の重量を基準として、前記酸発生剤 (B) の重量割合が 0.1 ~ 50 重量% である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 6】

前記モノマー (C₁) の重量を基準として、前記光ラジカル開始剤 (A) の重量割合が 0.1 ~ 10 重量% である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物及び硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

従来、スマートフォン及びタブレット端末等の分野において、液晶ディスプレイ等の画像表示装置と、タッチパッド等の位置入力装置とを組み合わせたタッチパネルが広く用いられている。

また、前記のタッチパネルにおいては、光学部材を貼り合わせる目的で、活性エネルギー線硬化性組成物である粘着剤が用いられている（特許文献1参照）。

また、粘着剤への機能の付与及び/又は粘着剤の物性向上の目的で、粘着剤に、着色剤及び/又は金属酸化物粉末を添加することがある。

ここで、粘着剤として用いる活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化後の粘着力発現の観点から、活性エネルギー線硬化性組成物が含有するモノマーを、分子量が数万～数十万程度のポリマーとなるように重合させる必要があり、一般的には、ケミカルランプを用いて低照度・長時間UV照射する手法がとられている。このため、前記のように、粘着剤に、着色剤及び/又は金属酸化物粉末を添加した場合は、着色剤及び金属酸化物粉末が、活性エネルギー線を減衰又は遮蔽することにより、硬化を阻害し、硬化性が不足したり、硬化皺や縮みが発生したりするという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2016-199663号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、照射光を減衰又は遮蔽する着色剤及び/又は金属酸化物粉末を含有していても、低エネルギー量で硬化可能な粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物を提供することにある。

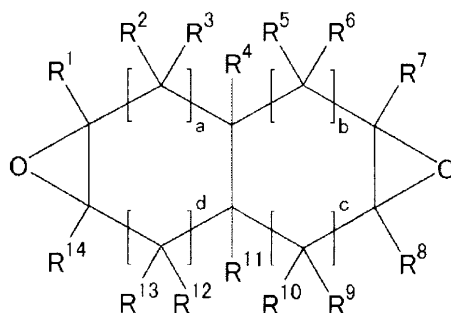
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、光ラジカル開始剤(A)と、酸発生剤(B)と、ラジカル重合性モノマー(C1)と、カチオン重合性モノマー(C2)と、着色剤(D)及び/又は金属酸化物粉末(E)とを含有する粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物であって、前記ラジカル重合性モノマー(C1)が、単官能(メタ)アクリルモノマー(C11)と、多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)とを含有し、前記カチオン重合性モノマー(C2)が、一般式(1)で表されるモノマー(C21)及び/又は一般式(2)で表されるモノマー(C22)を含有する粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物(Z)；前記粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物を硬化してなる硬化物である。

【化1】



(1)

10

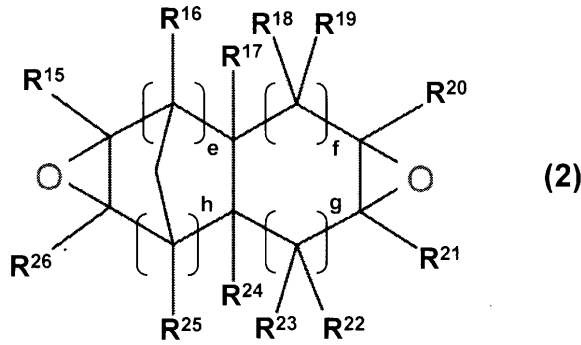
20

30

40

50

【化 2】



[一般式(1)及び(2)において、R1～R26は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数1～18のアルコキシ基であり；前記炭素数1～18の炭化水素基中のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく；前記炭素数1～18のアルコキシ基中のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく；a～d、f及びgはそれぞれ独立に、0～4の整数であり；e及びhは1～4の整数であり、かつe=hである。]

【発明の効果】

【0006】

本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物(Z)は、着色剤及び/又は金属酸化物粉末を含有しているが、優れた硬化性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明における粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物(Z)は、光ラジカル開始剤(A)と、酸発生剤(B)と、ラジカル重合性モノマー(C1)と、カチオン重合性モノマー(C2)と、着色剤(D)及び/又は金属酸化物粉末(E)とを含有する粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物である。

前記のラジカル重合性モノマー(C1)は、単官能(メタ)アクリルモノマー(C11)と、多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)とを含有する。

また、前記カチオン重合性モノマー(C2)は、上記の一般式(1)で表されるモノマー(C21)及び/又は上記の一般式(2)で表されるモノマー(C22)とを含有する。なお、本発明において、「(メタ)アクリル」の表記は、アクリル及び/又はメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」の表記は、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル」の表記は、アクリロイル及び/又はメタクリロイルを意味し、「(メタ)アクリロイロキシ」の表記は、アクリロイロキシ及び/又はメタクリロイロキシを意味する。

【0008】

本発明における光ラジカル開始剤(A)としては、ベンゾイン化合物(A-1)、アルキルフェノン化合物(A-2)、アントラキノン化合物(A-3)、チオキサントン化合物(A-4)、ケタール化合物(A-5)、ベンゾフェノン化合物(A-6)、ホスフィンオキシド化合物(A-7)及びオキシムエステル化合物(A-8)等が挙げられる。

【0009】

ベンゾイン化合物(A-1)としては、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が挙げられる。

【0010】

アルキルフェノン化合物(A-2)としては、アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1

10

20

30

40

50

- ジクロロアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - フェニルプロパン - 1 - オン、ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - 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 - オン及び2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

アントラキノン化合物 (A - 3) としては、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - クロロアントラキノン及び2 - アミルアントラキノン等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

チオキサントン化合物 (A - 4) としては、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン及び2 - クロロチオキサントン等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

ケタール化合物 (A - 5) としては、アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

ベンゾフェノン化合物 (A - 6) としては、ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルサルファイド及び4 , 4 ' - ビスメチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

ホスフィンオキサイド化合物 (A - 7) としては、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド及びビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

オキシムエステル化合物 (A - 8) としては、1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1 , 2 - オクタンジオン 2 - (O - ベンゾイルオキシム) 及びエタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) 等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

光ラジカル開始剤 (A) の内、硬化性の観点から好ましいのは、ホスフィンオキサイド化合物 (A - 7) であり、更に好ましいのは2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド及びビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイドである。

光ラジカル開始剤 (A) は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 8 】

前記の光ラジカル開始剤 (A) は、硬化性の観点から、塩基解離定数 (pK_b) が6 ~ 2.5であることが好ましい。

pK_b が、上記の好ましい範囲にある開始剤としては、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド [pK_b : 1.3] 及びビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド [pK_b : 2.4] 等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

前記の光ラジカル開始剤 (A) は、硬化性の観点から、アセトニトリル又はメタノール中で測定した波長405 nmにおけるモル吸光係数 () が5 ~ 1200 ml / g · cmであることが好ましい。

が、上記の好ましい範囲にある開始剤としては、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド [: 1.65] 及びビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド [: 8.99] 等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

本発明における酸発生剤 (B) とは、活性光線、ラジカル又は熱により酸を発生する化合

10

20

30

40

50

物を意味する。

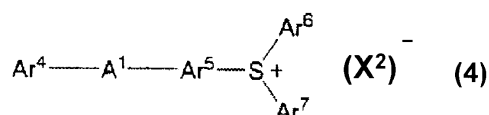
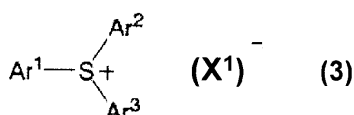
前記の酸発生剤 (B) として、硬化性の観点から好ましいものとしては、カチオン成分及びアニオン成分からなる酸発生剤であり、更に好ましいのは前記のカチオン成分がスルホニウムである酸発生剤 (B 1) 及び前記のカチオン成分がヨードニウムである酸発生剤 (B 2) であり、特に好ましいのは前記のカチオン成分がヨードニウムである酸発生剤 (B 2) である。

【 0 0 2 1 】

前記のカチオン成分がスルホニウムである酸発生剤 (B 1) としては、下記一般式 (3) 又は下記一般式 (4) で示される化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

【 化 3 】



【 0 0 2 3 】

一般式 (3) 又は (4) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^7$ はそれぞれ独立にベンゼン環骨格を少なくとも 1 個有し、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアシル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基及びフェニルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基 () で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、前記の基 () で置換されていてもよい複素環基である。

なお、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 、 Ar^6 及び Ar^7 は 1 価の基、 Ar^5 は 2 価の基である。

【 0 0 2 4 】

一般式 (3) 及び一般式 (4) における $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^7$ は、紫外 ~ 可視光領域に吸収をもつ基である。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^7$ におけるベンゼン環骨格の数は、好ましくは 1 ~ 5、更に好ましくは 1 ~ 4 である。

ベンゼン環骨格を 1 個有する場合の例としては、ベンゼン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン及びクマリン等の複素環化合物から水素原子を 1 個又は 2 個除いた残基等が挙げられる。

ベンゼン環骨格を 2 個有する場合の例としては、ナフタレン、ビフェニル、フルオレン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、キサントン、キサントレン、チオキサントン、アクリジン、フェノチアジン及びチアントレン等の複素環化合物から水素原子を 1 個又は 2 個除いた残基等が挙げられる。

ベンゼン環骨格 3 個有する場合の例としては、アントラセン、フェナントレン、ターフェニル、p - (チオキサントチルメルカプト) ベンゼン及びナフトベンゾチオフェン等の複素環化合物から水素原子を 1 個又は 2 個除いた残基等が挙げられる。

ベンゼン環骨格 4 個有する場合の例としては、ナフタセン、ピレン、ベンゾアントラセン及びトリフェニレン等から水素原子を 1 個又は 2 個除いた残基等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられ、フッ素及び塩素が好ましい。

【 0 0 2 6 】

前記の炭素数 1 ~ 20 のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリル基、パレリル基及びシクロヘキシルカルボニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

前記の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - 又は i s o - プ

10

20

30

40

50

ロピル基、*n*-、*sec*-又は*tert*-ブチル基、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基等が挙げられる。

【0028】

前記の炭素数1~20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-又は*iso*-プロポキシ基、*n*-、*sec*-又は*tert*-ブトキシ基、*n*-、*iso*-、又は*neo*-ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基及びオクチルオキシ基等が挙げられる。

【0029】

前記の炭素数1~20のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-又は*iso*-プロピルチオ基、*n*-、*sec*-又は*tert*-ブチルチオ基、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基及びオクチルチオ基等が挙げられる。

10

【0030】

前記の炭素数1~20のアルキルシリル基としては、トリアルキルシリル基(トリメチルシリル基及びトリイソプロピルシリル基等)等が挙げられる。

【0031】

前記のAr¹~Ar⁷に置換する基()として、酸発生効率の観点から好ましいのは、ハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、フェニルチオ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基及び炭素数1~20のアシル基であり、更に好ましいのは、ハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~15のアルコキシ基、炭素数1~15のアルキルチオ基及び炭素数1~15のアシル基であり、特に好ましいのは、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルキルチオ基及び炭素数1~10のアシル基である。尚、上記のアルキル部分は直鎖でも分岐でも環状でもよい。

20

【0032】

Ar¹~Ar⁴、Ar⁶及びAr⁷として、酸発生効率の観点から好ましいのは、フェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、*p*-(チオキサントルメルカプト)フェニル基及び*m*-クロロフェニル基である。

30

【0033】

Ar⁵として、酸発生効率の観点から好ましいのは、フェニレン基、2-又は3-メチルフェニレン基、2-又は3-メトキシフェニレン基、2-又は3-ブチルフェニレン基及び2-又は3-クロロフェニレン基である。

【0034】

一般式(3)又は(4)において、(X¹)-及び(X²)-は前記のアニオン成分を表す。

前記の(X¹)-及び(X²)-としては、ハロゲン化物アニオン、水酸化物アニオン、チオシアネートアニオン、炭素数1~4のジアルキルジチオカルバメートアニオン、炭酸アニオン、炭酸水素アニオン、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族又は芳香族カルボキシアニオン(安息香酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、パーフルオロアルキル酢酸アニオン及びフェニルグリオキシル酸アニオン等)、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族又は芳香族スルホキシアニオン(トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等)、6フッ化アンチモネートアニオン(SbF₆⁻)、ホスフィンアニオン[6フッ化ホスフィンアニオン(PF₆⁻)及び3フッ化トリス(パーフルオロエチル)ホスフィンアニオン(PF₃(C₂F₅)₃⁻)等]及びボレートアニオン(テトラフェニルボレート及びブチルトリフェニルボレートアニオン等)等が挙げられる。

40

これらの内、硬化性の観点から好ましいのは、ホスフィンアニオン、ハロゲンで置換された脂肪族スルホキシイオン及びボレートアニオンであり、更に好ましいのはホスフィンアニオンであり、特に好ましいのはPF₆⁻又はPF₃(C₂F₅)₃⁻である。

50

【 0 0 3 5 】

一般式 (4) において、A¹ は、酸素原子又は硫黄原子である。酸発生効率の観点から好ましいのは、硫黄原子である。

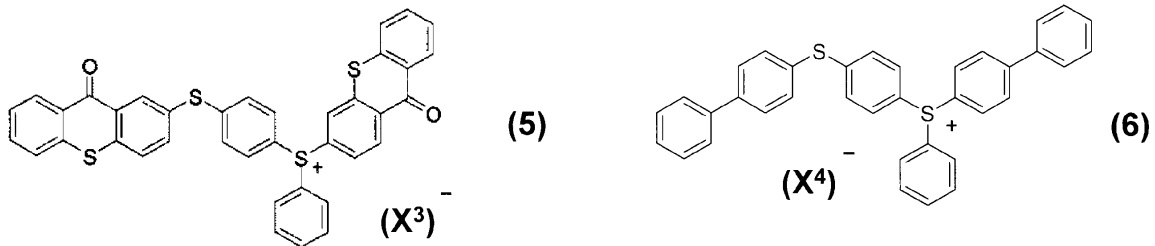
【 0 0 3 6 】

前記のカチオン成分がスルホニウムである酸発生剤 (B 1) として、酸発生効率の観点から好ましいのは、トリフェニルスルホニウム、トリ - p - トリルスルホニウム又は [p - (フェニルメルカプト)フェニル] ジフェニルスルホニウムをカチオン成分として有する化合物及び下記一般式 (5) 又は (6) で示される化合物であり、更に好ましいのは [p - (フェニルメルカプト)フェニル] ジフェニルスルホニウムをカチオン成分として有する化合物、及び、下記一般式 (5) 又は (6) で示される化合物である。

酸発生剤 (B 1) は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



【 0 0 3 8 】

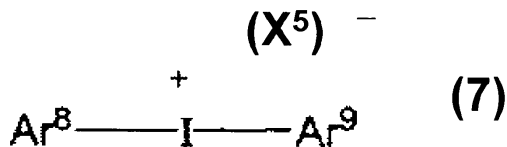
一般式 (5) 及び一般式 (6) における (X³)⁻ ~ (X⁴)⁻ は前記のアニオン成分を表し、一般式 (3) 又は (4) における (X¹)⁻ 又は (X²)⁻ として例示したものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【 0 0 3 9 】

前記のカチオン成分がヨードニウムである酸発生剤 (B 2) としては、下記一般式 (7) で示される化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

【 化 5 】



【 0 0 4 1 】

一般式 (7) において、Ar⁸ ~ Ar⁹ は、それぞれ独立にベンゼン環骨格を少なくとも 1 個有し、前記の基 () で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、前記の基 () で置換されていてもよい複素環基である。

なお、Ar⁸ ~ Ar⁹ は 1 価の基である。

一般式 (7) における Ar⁸ ~ Ar⁹ は、一般式 (7) で表される化合物が紫外 ~ 可視光領域に吸収をもつようになる基である。

Ar⁸ ~ Ar⁹ におけるベンゼン環骨格の数は、好ましくは 1 ~ 5、更に好ましくは 1 ~ 4 であり、Ar⁸ ~ Ar⁹ の具体例としては、一般式 (3) 又は一般式 (4) の Ar¹ ~ Ar⁷ として例示したものと同様のものが挙げられ、好ましいものは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基で置換された芳香族炭化水素基である。

【 0 0 4 2 】

一般式 (7) において、(X⁵)⁻ は、前記のアニオン成分を表し、一般式 (3) 又は (4) における (X¹)⁻ 又は (X²)⁻ として例示したものと同様のものが挙げられ、好

10

20

30

40

50

ましいものも同様である。

【 0 0 4 3 】

前記のカチオン成分がヨードニウムである酸発生剤 (B 2) として、酸発生効率の観点から好ましいのは、(4 - メチルフェニル) { 4 - (1 - メチルエチル) フェニル } 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 } ヨードニウム、[ビス (4 - t - ブチルフェニル)] ヨードニウム、[ビス (4 - t - ブチルフェニル)] トリフルオロ [トリス (パーフルオロエチル)] ヨードニウム、[ビス (4 - メトキシフェニル)] ヨードニウム又は [ビス (4 - メトキシフェニル)] ヨードニウムをカチオン成分として有する化合物であり、更に好ましいのは (4 - メチルフェニル) { 4 - (1 - メチルエチル) フェニル } 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 } ヨードニウム又は [ビス (4 - t - ブチルフェニル)] ヨードニウムをカチオン成分として有する化合物である。

10

酸発生剤 (B 2) は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 4 】

ラジカル重合性モノマー (C 1) は、上述の通り、単官能 (メタ) アクリルモノマー (C 1 1) と、多官能 (メタ) アクリルモノマー (C 1 2) とを含有する。

【 0 0 4 5 】

[単官能 (メタ) アクリルモノマー (C 1 1)]

前記のモノマー (C 1 1) としては、(メタ) アクリル酸、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコールと (メタ) アクリル酸とのモノエステル化物、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコールへのアルキレンオキサイド付加物と (メタ) アクリル酸とのモノエステル化物、

20

水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルと酸無水物との反応物、

(メタ) アクリロイル基を有するアルコキシシラン、及び (メタ) アクリル酸へのラクトン付加物等が挙げられる。

また、前記のモノマー (C 1 1) は、上記の化合物について、有する水素原子をハロゲン原子、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基及びノ又はアルキルアミノ基 (ジメチルアミノ基及びジエチルアミノ基等) で置換した化合物であってもよい。

【 0 0 4 6 】

前記の炭素数 1 ~ 2 0 のアルコールとしては、炭素数 1 ~ 2 0 の鎖状脂肪族アルコール、炭素数 3 ~ 2 0 の脂環式アルコール及び炭素数 6 ~ 1 5 の芳香族アルコール等が挙げられる。

30

【 0 0 4 7 】

前記の炭素数 1 ~ 2 0 の鎖状脂肪族アルコールとしては、炭素数 1 ~ 2 0 の鎖状脂肪族 1 価アルコール [メタノール、エタノール、1 - プロパノール、1 - ブタノール、t - ブチルアルコール、1 - ペンタノール、イソアミルアルコール、1 - ヘキサノール、2 - エチルヘキサノール、1 - ヘプタノール、1 - オクタノール、1 - ノナノール、1 - デカノール、ステアリルアルコール及びブトキシメタノール等] ; 炭素数 2 ~ 2 0 の鎖状脂肪族 2 価アルコール [エチレングリコール、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール及び 2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール等]、炭素数 3 ~ 2 0 の鎖状脂肪族 3 価アルコール [グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及び 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリオール等] ; 及び炭素数 5 ~ 2 0 の鎖状脂肪族 4 ~ 8 価アルコール [ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリン及びジペンタエリスリトール等] 等が挙げられる。

40

【 0 0 4 8 】

前記の炭素数 3 ~ 2 0 の脂環式アルコールとしては、ヒドロキシシクロヘキサン、4 - n - ブチルシクロヘキノール、ボルニルアルコール、イソボルニルアルコール、1, 3 - シ

50

クロペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘプタンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,3,5-シクロヘキサントリオール及びグリシドール等が挙げられる。

【0049】

前記の炭素数6~15の芳香族アルコールとしては、フェノール、4-ブチルフェノール、クレゾール、ピロガロール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノキシメタノール及びベンジルアルコール等が挙げられる。

【0050】

前記の炭素数1~20の鎖状脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、tert-オクチル(メタ)アクリレート、2,3-ジメチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソアミル(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、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、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(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)アクリレート及びブトキシメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、上記の炭素数1~20の鎖状脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物について、有する水素原子をハロゲン原子、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基及び/又はアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基及びジエチルアミノ基等)で置換した化合物としては、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、4-ブromoブチル(メタ)アクリレート、2,2,2-テトラフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(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、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート及び-カルボキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0051】

前記の炭素数3~20の脂環式アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-n-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0052】

前記の炭素数6~15の芳香族アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物の具体例としては、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2,4,5-テトラメチルフェニル(メタ)アクリレート及びフェノキシメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、上記の炭素数6~15の芳香族アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物について、有する水素原子をハロゲン原子、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基及び/又はアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基及びジエチルアミノ基等)で置換した化合物としては、4-クロロフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0053】

前記の炭素数1~20のアルコールへのアルキレンオキサイド付加物と(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物の原料となるアルキレンオキサイドとしては、炭素数2~4のアルキレンオキサイドが挙げられ、その具体例としては、エチレンオキサイド、1,2-又は1,3-プロピレンオキサイド及び1,2-,1,3-,1,4-又は2,3-ブチレ

10

20

30

40

50

ンオキサイド等が挙げられる。

また、炭素数 1 ~ 20 のアルコールに付加するアルキレンオキサイドの付加モル数としては、1 ~ 40 モルであることが好ましい。

前記の炭素数 1 ~ 20 のアルコールへのアルキレンオキサイド付加物と(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物としては、2 - エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート、3 - メトキシブチル(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、2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2 - (2 - ブトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキサイド(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキサイド(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキサイドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴプロピレンオキサイドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド〔以下、EOと略記することがある〕変性フェノール(メタ)アクリレート、EO変性クレゾール(メタ)アクリレート、EO変性ニルフェノール(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド〔以下、POと略記することがある〕変性ニルフェノール(メタ)アクリレート、EO変性 - 2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2 - (2 - ビニルオキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシプロピル(メタ)アクリレート及びグリシジロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0054】

前記の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、酸無水物との反応物の原料となる水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、前記の炭素数 1 ~ 20 のアルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物及び炭素数 1 ~ 20 のアルコールへのアルキレンオキサイド付加物と(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物の内、炭素数 1 ~ 20 のアルコールとして、2 価以上のアルコールを用いた化合物等が挙げられる。

前記の酸無水物としては、炭素数 4 ~ 10 の酸無水物が挙げられ、その具体例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸及びヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

前記の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、酸無水物との反応物としては、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ヘキサヒドロフタル酸、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートコハク酸付加物、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレートコハク酸付加物、1, 4 - ベンゼンジメタノールモノ(メタ)アクリレートコハク酸付加物、2 - (メタ)アクリロイロキシエチル - フタル酸及びポリオール(2 価 ~ 6 価、好ましくは2 価、炭素数 2 ~ 10、好ましくは炭素数 2 ~ 6)のアルキレンオキサイド(炭素数 2 ~ 4)付加物(付加数 1 ~ 30)モノ(メタ)アクリレートコハク酸エステル等が挙げられる。

【0055】

前記の(メタ)アクリロイル基を有するアルコキシシランとしては、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート及びトリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0056】

前記の(メタ)アクリル酸へのラクトン付加物の原料となるラクトンとしては、炭素数 2 ~ 12 のラクトンが挙げられ、その具体例としては、アセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン及びラウロラクトン等が挙げられる。また、炭素数 1 ~ 20 のアルコールに付加するラクトンの付加モル数としては、1 ~ 15 モルであることが好ましい。

前記の(メタ)アクリル酸へのラクトン付加物としては、 - カルボキシ - カプロラクト

10

20

30

40

50

ンモノ(メタ)アクリレート及び -カルボキシ-ジ-(カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0057】

前記の(メタ)アクリルモノマー(C11)の内、粘着性の観点から好ましいのは、炭素数1~20のアルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物であり、更に好ましいのはブチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートである。前記の単官能(メタ)アクリルモノマー(C11)は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0058】

[多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)]

前記の多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)としては、2官能(メタ)アクリルモノマー(C121)、3官能(メタ)アクリルモノマー(C122)及び4官能以上の(メタ)アクリルモノマー(C123)等が挙げられる。

【0059】

[2官能(メタ)アクリルモノマー(C121)]、

前記のモノマー(C121)としては、前記の炭素数1~20のアルコールの内の2価以上のアルコール1モルと、(メタ)アクリル酸2モルとのエステル化物；

前記の炭素数1~20のアルコールの内の2価以上のアルコールへのアルキレンオキサイド付加物1モルと、(メタ)アクリル酸2モルとのエステル化物；及び

前記の炭素数1~20のアルコールの内の2価以上のアルコールへのラクトン付加物1モルと、(メタ)アクリル酸2モルとのエステル化物等が挙げられる。

また、前記のモノマー(C121)は、上記のエステル化物について、(メタ)アクリル酸と反応していない水酸基と、炭素数2~10のカルボン酸(プロピオン酸等)とを反応させた化合物であっても良い。

前記のモノマー(C121)の具体例としては、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(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、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチルエチルプロパンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンメタノールジ(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(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、2-エチル-2-ブチル-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールF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、オリゴプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-エチル-2-ブチル-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート並びにPO変性及びEO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0060】

[3官能(メタ)アクリルモノマー(C122)]

前記のモノマー(C122)としては、

前記の炭素数1~20のアルコールの内の3価以上のアルコール1モルと、(メタ)アクリル酸3モルとのエステル化物；

前記の炭素数1~20のアルコールの内の3価以上のアルコールへのアルキレンオキサイド付加物1モルと、(メタ)アクリル酸3モルとのエステル化物；及び

前記の炭素数1~20のアルコールの内の3価以上のアルコールへのラクトン付加物1モルと、(メタ)アクリル酸3モルとのエステル化物等が挙げられる。

また、前記のモノマー(C121)は、上記のエステル化物について、(メタ)アクリル酸と反応していない水酸基と、炭素数2~10のカルボン酸(プロピオン酸等)とを反応させた化合物であっても良い。

前記のモノマー(C122)の具体例としては、トリメチロールエタントリ(メタ)アク

10

20

30

40

50

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、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ(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、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ[(メタ)アクリロイルオキシプロピル]エーテル、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールの炭素数2~3のアルキレンオキサイド1~30モル付加物のトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート及びエトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0061】

[4官能以上の(メタ)アクリルモノマー(C123)]

前記のモノマー(C123)としては、4官能以上の(メタ)アクリルモノマー(C1231)及び4官能以上のウレタン(メタ)アクリルモノマー(C1232)等が挙げられる。

なお、4官能以上の(メタ)アクリレートモノマー(C1231)は、4官能以上のウレタン(メタ)アクリレートモノマーを含有しないものとする。

【0062】

[4官能以上の(メタ)アクリルモノマー(C1231)]

前記のモノマー(C1231)としては、

前記の炭素数1~20のアルコールの内の4価以上のアルコール1モルと、(メタ)アクリル酸4モル以上とのエステル化物；

前記の炭素数1~20のアルコールの内の4価以上のアルコールへのアルキレンオキサイド付加物1モルと、(メタ)アクリル酸4モル以上とのエステル化物；及び前記の炭素数1~20のアルコールの内の4価以上のアルコールへのラクトン付加物1モルと、(メタ)アクリル酸4モル以上とのエステル化物等が挙げられる。

また、前記のモノマー(C1231)は、上記のエステル化物について、(メタ)アクリル酸と反応していない水酸基と、炭素数2~10のカルボン酸(プロピオン酸等)とを反応させた化合物であっても良い。

前記のモノマー(C1231)の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールの炭素数2~3のアルキレンオキサイド1~11モル付加物のテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(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、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート及び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)アクリレート等が挙げられる。

【0063】

[4官能以上のウレタン(メタ)アクリルモノマー(C1232)]

前記のモノマー(C1232)は、U-6LPA、UA-1100H、U-15HA、NK-オリゴ U-15HA [以上、新中村化学工業(株)製]；UN-3320HA、UN-3320HC、UN-3320HS、UN-904、UN-906S、UN-901T、UN-905、UN-952 [以上、根上工業(株)製]；UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H [以上、共栄社化学(株)製]等として、市場から入手することができる。

【0064】

前記の(メタ)アクリルモノマー(C12)の内、硬化性の観点から好ましいのは、(C122)及び(C1231)であり、更に好ましいのは(C1231)である。

前記の多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0065】

(C12)の架橋点間分子量[M_c](g/mol)は、硬化性の観点から好ましくは50~200g/mol、更に好ましくは50~150g/mol、特に好ましいのは、55~100g/molである。(C12)の架橋点間分子量[M_c](g/mol)は下記計算式(1)により算出できる。

$$[M_c] = 1 / \{ a_0 \times (1/M_{c0}) + a_1 \times (1/M_{c1}) + \dots + a_i \times (1/M_{ci}) + \dots + a_n \times (1/M_{cn}) \} \quad (1)$$

上記計算式(1)中、a₀、a₁、…、a_i、…、a_nは、(C12)を構成する(メタ)アクリルモノマー各成分(以下各成分と略記)の重量%を表す。

また、M_{c0}、M_{c1}、…、M_{ci}、…、M_{cn}は、各成分毎の架橋点間分子量を表す。

10

なお、[M_{ci}](g/mol)は下記計算式(2)により算出できる。

$$[M_{ci}] = M_n / \{ 2 \times (n - 1) \}$$

上記計算式(2)中、M_nは、各成分の数平均分子量(g/mol)であり、nは各成分が有する(メタ)アクリロイル基の数(nは2以上)を表す。

【0066】

本発明における多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)の重量平均分子量(以下、M_wと略記することがある)は、硬化性の観点から200~50,000であることが好ましい。

本発明におけるM_wは、THFを溶剤として用い、ポリオキシプロピレングリコールを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される。サンプル濃度は0.25重量%、カラム固定相はTSKgel SuperH2000、TSKgel SuperH3000、TSKgel SuperH4000(いずれも東ソー株式会社製)を各1本連結したものの、カラム温度は40とすればよい。

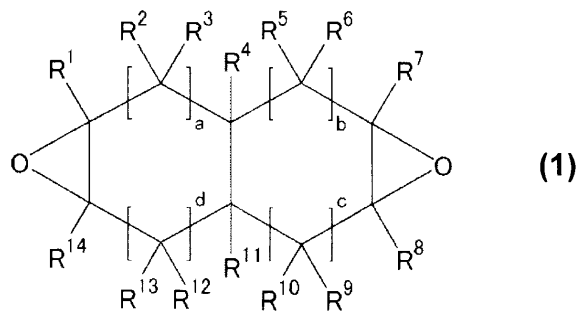
20

【0067】

前記のカチオン重合性モノマー(C2)は、上述の通り、下記一般式(1)で表されるモノマー(C21)及び/又は下記一般式(2)で表されるモノマー(C22)を含有する。

【0068】

【化6】

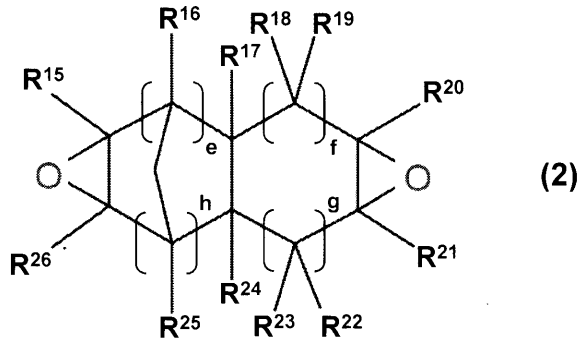


30

【0069】

40

【化 7】



10

【0070】

一般式(1)及び一般式(2)中、 $R^1 \sim R^{26}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~18の炭化水素基又は炭素数1~18のアルコキシ基である。

【0071】

前記の炭素数1~18の炭化水素基中のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

前記の炭素数1~18のアルコキシ基中のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

20

$R^1 \sim R^{28}$ の内、硬化性の観点から好ましいものとしては、水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~4の炭化水素基(メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等)が挙げられ、更に好ましいのは水素原子である。

【0072】

また、一般式(1)及び一般式(2)中、 $a \sim d$ 、 f 及び g は、それぞれ独立に、0~4の整数である。また、 e 及び h は1~4の整数であり、かつ $e = h$ である。

また、一般式(1)において、硬化性の観点から、好ましい a 、 b 、 c 及び d の組み合わせは($a = 1$ 、 $b = 0$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$)、($a = 1$ 、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$)、($a = 1$ 、 $b = 1$ 、 $c = 2$ 、 $d = 0$)、($a = 1$ 、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 1$)及び($a = 2$ 、 $b = 1$ 、 $c = 2$ 、 $d = 1$)であり、更に好ましくは($a = 1$ 、 $b = 0$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$)、

30

($a = 1$ 、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$)及び($a = 1$ 、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 1$)であり、特に好ましくは($a = 1$ 、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$)である。

また、一般式(2)において、硬化性の観点から、好ましい e 、 f 、 g 及び h の組み合わせは($e = 1$ 、 $f = 1$ 、 $g = 0$ 、 $h = 1$)、($e = 1$ 、 $f = 1$ 、 $g = 1$ 、 $h = 1$)及び($e = 1$ 、 $f = 2$ 、 $g = 1$ 、 $h = 1$)であり、更に好ましくは($e = 1$ 、 $f = 1$ 、 $g = 0$ 、 $h = 1$)である。

【0073】

一般式(1)で表されるモノマー(C21)及び一般式(2)で表されるモノマー(C22)は、国際公開第2014/175129号に記載の方法等で合成することができる。

【0074】

前記のエポキシモノマー(C2)の内、硬化性の観点から好ましいのは、一般式(1)で表される化合物で表される化合物であり、更に好ましいのは3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロインデンジオキシド及び1, 3a, 4, 6a-テトラヒドロペンタレンジオキシドである。

40

前記のエポキシモノマー(C2)は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0075】

前記のカチオン重合性モノマー(C2)は、前記のモノマー(C21)及びモノマー(C22)以外にも、炭素数5~30のオキセタンモノマー(C23)及びその他のカチオン重合性モノマー(C24)を含有していても良い。

【0076】

50

炭素数 5 ~ 30 のオキセタンモノマー (C 2 3) としては、単官能オキセタンモノマー (C 2 3 1)、2 官能オキセタンモノマー (C 2 3 2) 及び 3 官能以上のオキセタンモノマー (C 2 3 3) 等が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

[単官能オキセタンモノマー (C 2 3 1)]

前記のモノマー (C 2 3 1) としては、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン (商品名「OXT - 1 0 1」、東亜合成 (株) 製)、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル) オキセタン (商品名「OXT - 2 1 2」、東亜合成 (株) 製)、3 - エチル - 3 - フェノキシメチルオキセタン (商品名「OXT - 2 1 1」、東亜合成 (株) 製)、3 - エチル - 3 - アクリロキシメチルオキセタン (商品名「OXE - 1 0」、大阪有機化学工業 (株) 製) 及び 3 - エチル - 3 - メタクリロキシメチルオキセタン (商品名「ETERNACOLL OXMA」、宇部興産 (株) 製) 等が挙げられる。

10

【 0 0 7 8 】

[2 官能オキセタンモノマー (C 2 3 2)]

前記のモノマー (C 2 3 2) としては、ポリエチレングリコールビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、EO 変性ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、PO 変性ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、EO 変性水添ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、PO 変性水添ビスフェノール A ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、EO 変性ビスフェノール F ビス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、1, 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン (商品名「OXT - 1 2 1」、東亜合成 (株) 製)、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 (商品名「OXT - 2 2 1」、東亜合成 (株) 製)、4, 4' - ビス [3 - エチル - (3 - オキセタニル) メトキシメチル] ビフェニル (商品名「ETERNACOLL OXBP」、宇部興産 (株) 製)、ジ (3 - エチル - 3 - オキセタニル) メトキシエチルアジピン酸 (商品名「アジピン酸ビスオキセタン」、宇部興産 (株) 製)、ビス (3 - エチルオキセタン - 3 - イルメチル) カーボネート (商品名「ジオキセタンカーボネート」、宇部興産 (株) 製) 及びテレフタル酸ビス - (3 - エチル - オキセタン - 3 - イルメチル) エステル (商品名「OXT P」、宇部興産 (株) 製) 等が挙げられる。

20

30

【 0 0 7 9 】

[3 官能以上のオキセタンモノマー (C 2 3 3)]

前記のモノマー (C 2 3 3) としては、ペンタエリスリトールトリス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル及びジトリメチロールプロパンテトラキス (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル等が挙げられる。前記のオキセタンモノマー (C 2 3) の内、硬化性及び粘着性の観点から好ましいのは、(C 2 3 1) 及び (C 2 3 2) であり、更に好ましいのは (C 2 3 1) である。前記のオキセタンモノマー (C 2 3) は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 8 0 】

前記のその他のカチオン重合性モノマー (C 2 4) としては、ノルボルナジエンジオキシド、ジペンテンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシド及び 5, 6 - エポキシ - 4, 7 - メサノ - 1 - オキサスピロ - (2, 5) - オクタン等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

50

着色剤（D）としては、従来、塗料及びインキ等に使用されている顔料（無機顔料及び有機顔料等）及び染料等が挙げられる。

【0082】

無機顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、アルミナ、炭酸カルシウム、群青、カーボンブラック、グラファイト及びチタンブラック等が挙げられる。

【0083】

有機顔料としては、 β -ナフトール、 β -オキシナフトエ酸アニリド、アセト酢酸アニリド、ピラゾロン等の溶性アゾ顔料、 β -ナフトール、 β -オキシナフトエ酸、 β -オキシナフトエ酸アニリド、アセト酢酸アニリドモノアゾ、アセト酢酸アニリドジスアゾ、ピラゾロン等の不溶性アゾ顔料、銅フタロシニンプルー、ハロゲン化銅フタロシアニンプルー、スルホン化銅フタロシアニンプルー、金属フリーフタロシアニン等のフタロシアニン顔料、イソシンドリノン、キナクリドン、ジオキサジン、ペリノン及びペリレン等の多環式又は複素環式化合物が挙げられる。

【0084】

染料の具体例として、イエロー染料としては、カップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン、ピラゾロン、ピリドン若しくは開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール又はヘテリルアゾ染料、カップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物を有するアゾメチン染料、ベンジリデン染料及びモノメチンオキシノール染料等のメチン染料、ナフトキノ染料及びアントラキノ染料等のキノ染料等、キノフタロン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、アクリジン染料並びにアクリジノン染料等が挙げられる。

【0085】

マゼンタ染料としては、カップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン、ピラゾロン、ピリドン、ピラゾロトリアゾール、閉環型活性メチレン化合物若しくはヘテロ環（ピロール、イミダゾール、チオフェン及びチアゾール等）を有するアリール又はヘテリルアゾ染料、カップリング成分としてピラゾロン又はピラゾロトリアゾールを有するアゾメチン染料、アリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料及びオキシノール染料等のメチン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料及びキサントゲン染料等のカルボニウム染料、ナフトキノ、アントラキノ及びアントラピリドン等のキノ染料並びにジオキサジン染料等の縮合多環染料等を挙げられる。

【0086】

シアン染料としては、インドアニリン染料及びインドフェノール染料等のアゾメチン染料、シアニン染料、オキシノール染料及びメロシアニン染料等のポリメチン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料及びキサントゲン染料等のカルボニウム染料、フタロシアニン染料、アントラキノ染料、カップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン、ピロロピリミジノン若しくはピロロトリアジノンを有するアリール又はヘテリルアゾ染料（C.I.ダイレクトブルー14等）並びにインジゴ・チオインジゴ染料を挙げられる。

着色剤（D）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0087】

着色剤（D）の粒子径は、塗膜の鮮映性の観点から、体積平均粒子径として $0.01\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0088】

前記の金属酸化物粉末（E）としては、Si、Mg、Al、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn及びZnの酸化物を含む粒子が挙げられる。

具体的には、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、酸化ニオブ及びチタン酸ジルコン酸鉛等が挙げられる。

金属酸化物粉末（E）の形状としては、球状の粒子及び針状の粒子等が挙げられる。

金属酸化物粉末（E）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0089】

10

20

30

40

50

金属酸化物粉末 (E) の粒子径は、粘着力の観点から、体積平均粒子径として $0.01 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 9 0 】

本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) は、前記の (A)、(B)、(C 1)、(C 2)、(D) 及び (E) 以外に、その他の添加剤を含有していてもよい。

その他の添加剤としては、分散剤 (F)、増感剤 (G) 及び溶剤等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

分散剤 (F) としては、ビックケミー社製分散剤 (A n t i - T e r r a - U , D i s p e r b y k - 1 0 1、1 0 3、1 0 6、1 1 0、1 6 1、1 6 2、1 6 4、1 6 6、1 6 7、1 6 8、1 7 0、1 7 4、1 8 2、1 8 4 及び 2 0 2 0 等)、味の素ファインテクノ社製分散剤 (アジスパー P B 7 1 1、P B 8 2 1、P B 8 1 4、P N 4 1 1 及び P A 1 1 1 等)、ルーブリゾール社製分散剤 (ソルスパーズ 5 0 0 0、1 2 0 0 0、3 2 0 0 0、3 3 0 0 0、3 6 0 0 0 及び 3 9 0 0 0 等) 等が挙げられる。

分散剤 (F) は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 2 】

前記の増感剤 (G) としては、アントラセン、チオキサントン、ベンゾフェノンチオキサントン、フェノチアゼン及びペリレン等が挙げられる。

なかでも、アントラセンは、カチオン重合開始剤と併用することで、飛躍的に光感度を向上させることができることから好ましい。

アントラセンの増感剤としては、ジエキシアントラセン (商品名「 U V S - 1 1 0 1 」、川崎化成工業 (株) 製)、ジプロボキシアントラセン (商品名「 U V S - 1 2 2 1 」、川崎化成工業 (株) 製) 及びジプトキシアントラセン (商品名「 U V S - 1 3 3 1 」、川崎化成工業 (株) 製) 等が挙げられる。

増感剤 (G) の内、各種モノマーに対する溶解性及び硬化性の観点から好ましいのは、ジプトキシアントラセンである。

増感剤 (G) は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 3 】

前記のモノマー (C 1 1) の重量割合は、粘着性の観点から、前記のモノマー (C 1) 及びモノマー (C 2) の合計重量を基準として $45 \sim 95$ 重量 % であることが好ましい。

前記のモノマー (C 1 2) の重量割合は、硬化性の観点から、前記のモノマー (C 1) 及びモノマー (C 2) の合計重量を基準として $0.1 \sim 5$ 重量 % であることが好ましい。

前記のモノマー (C 2 1) 及び (C 2 2) の合計重量の割合は、硬化性の観点から、前記のモノマー (C 1) 及びモノマー (C 2) の合計重量を基準として $0.1 \sim 50$ 重量 % であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

前記のモノマー (C 2 3) の重量割合は、硬化性の観点から、前記のモノマー (C 1) 及びモノマー (C 2) の合計重量を基準として $3 \sim 50$ 重量 % であることが好ましい。

【 0 0 9 5 】

前記の光ラジカル開始剤 (A) の重量割合は、硬化性及び粘着性の観点から、前記のモノマー (C 1) の重量を基準として、 $0.1 \sim 10$ 重量 % であることが好ましく、更に好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量 % である。

【 0 0 9 6 】

前記の酸発生剤 (B) の重量割合は、硬化性の観点から、前記のモノマー (C 2) 重量を基準として、 $0.1 \sim 50$ 重量 % であることが好ましく、更に好ましくは $1 \sim 20$ 重量 % である。

【 0 0 9 7 】

ラジカル重合性モノマー (C 1) と、カチオン重合性モノマー (C 2) の合計重量は、粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) の重量を基準として $3 \sim 50$ 重量 % であることが好ましく、更に好ましくは $5 \sim 40$ 重量 % である。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

前記の着色剤 (D) 及び前記の金属酸化物粉末 (E) の合計重量の割合は、着色性及び硬化性の観点から、粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) の重量を基準として 1 ~ 60 重量%であることが好ましく、更に好ましくは 1 ~ 30 重量%である。

【0099】

前記の分散剤 (F) の重量割合は、前記の着色剤 (D) 及び金属酸化物粉末 (E) の分散性の観点から、前記の着色剤 (D) 及び金属酸化物粉末 (E) の合計重量を基準として 1 ~ 100 重量%であることが好ましく、更に好ましくは 5 ~ 90 重量%である。

【0100】

前記の増感剤 (G) の重量割合は、硬化性の観点から、前記のモノマー (C1) 及びモノマー (C2) の合計重量を基準として 0.1 ~ 10 重量%であることが好ましく、更に好ましくは 0.5 ~ 5 重量%である。

10

【0101】

本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) の製造方法は、特に限定はされない。

例えば、前記の光ラジカル開始剤 (A) と、前記の酸発生剤 (B) と、前記のモノマー (C1) と、前記のモノマー (C2) と、前記の着色剤 (D) 及び/又は前記の金属酸化物粉末 (E) と、必要に応じて前記の分散剤 (F) と、増感剤 (G) とを、20 ~ 40 の温度範囲で、公知の機械的混合方法 (メカニカルスターラー及びマグネティックスターラー等を用いる方法) を用いることによって均一混合することで、製造することができる。

【0102】

本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) は、活性エネルギー線 (360 nm ~ 830 nm の活性光線等) を照射することで、硬化物を得ることができる。

活性光線の照射時及び/又は照射後に酸発生剤から発生した酸を拡散させる目的で、加熱を行ってもよい。

加熱温度は、30 ~ 200 であることが好ましく、更に好ましくは 35 ~ 150、特に好ましくは 40 ~ 120 である。

20

【0103】

本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) の基材への塗布方法としては、特に限定されず、公知慣用のコーティング法を用いることができる。具体的には、例えば、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター、コンマコーター、ダイレクトコーター、ファウンテンダイコーター、Tダイコーター、ロールコーター及びグラビアコーター等の塗工装置 (コーター) を用いたコーティング法等が挙げられる。

これらの中でも、ロールコーター及びコンマコーターが好ましい。

30

【0104】

前記の活性エネルギー線としては、電離性放射線 (線、線、線、中性子線及び電子線等) 及び紫外線等が挙げられる。中でも、紫外線が好ましい。

また、前記の活性エネルギー線を照射するための装置 (活性エネルギー線照射装置) としては、特に限定されず、公知慣用の活性エネルギー線照射装置を使用できる。活性エネルギー線照射装置としては、紫外線発生用ランプ (UVランプ) 及びEB (電子線) 照射装置等が挙げられる。

40

上記UVランプとしては、高圧放電ランプ (メタルハライドランプ及び高圧水銀ランプ等) 及び低圧放電ランプ (ケミカルランプ、ブラックライトランプ及び捕虫用蛍光ランプ等) 等が好ましい。

【0105】

本発明の硬化物を形成するために照射する活性エネルギー線 (特に、紫外線) の照度は、特に限定されないが、1 ~ 20 mW/cm² が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 15 mW/cm² である。

前記の記活性エネルギー線照射の際には、特に限定されないが、酸素遮断の目的で、塗布した本発明の粘着剤表面にセパレータ (剥離ライナー) 等が貼付されていてもよい。

50

前記のセパレータとしては、公知慣用の剥離紙等を使用できる。なお、セパレータは公知慣用の方法により形成することができる。また、セパレータの厚さ等も特に限定されない。

【0106】

本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物（Z）は、少エネルギー量でも高着色剤濃度で厚膜硬化可能であるため、光学部材等を貼り合わせるための粘着剤として極めて有用である。

【実施例】

【0107】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の実施例において部は重量部、%は重量%を表す。

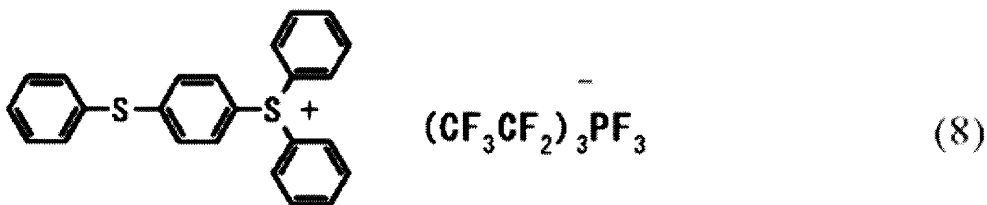
【0108】

製造例1：酸発生剤（B1-1）{化学式（8）で表される化合物}の製造

ジフェニルスルホキシド12.1部、ジフェニルスルフィド9.3部及びメタンスルホン酸43.0部を撈拌しながら、これに無水酢酸7.9部を滴下し、40～50℃で5時間反応させた後、室温（約25℃）まで冷却し、この反応溶液を20%トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロリン酸カリウム水溶液12.1部中に投入し、室温で1時間撈拌して、黄色の粘調な油状物が析出した。この油状物を酢酸エチルにて抽出し、有機層を水で数回洗浄した後、有機層から溶剤を留去し、得られた残渣にトルエンを加えて溶解した後、ヘキサンを加え、10℃で1時間撈拌した後に静置した。1時間後、溶液は2層に分離したため、上層を分液によって除去した。残渣にヘキサンを加え、室温でよく混合すると淡黄色の結晶が析出した。これを濾別し、減圧乾燥して、目的とする酸発生剤（B1-1）4.8部を得た。

【0109】

【化8】



【0110】

製造例2：酸発生剤（B2-1）{化学式（9）で表される化合物}の製造

【0111】

トルエン〔東京化成工業（株）製〕6.5部、イソプロピルベンゼン〔東京化成（株）製〕8.1部、ヨウ化カリウム〔東京化成工業（株）製〕5.4部及び無水酢酸2.0部を酢酸7.0部に溶解させ、10℃まで冷却し、温度を10±2℃に保ちながら、濃硫酸1.2部と酢酸1.5部の混合溶液を1時間かけて滴下した。25℃まで昇温し、2.4時間撈拌した。その後、反応溶液にジエチルエーテル5.0部を加え、水で3回洗浄し、ジエチルエーテルを減圧留去した。残渣にトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロリン酸カリウム1.18部を水10.0部に溶解させた水溶液を加え、25℃で2.0時間撈拌した。その後、反応溶液に酢酸エチル5.00部を加え、水で3回洗浄し、有機溶剤を減圧留去することで目的とする酸発生剤（B2-1）5.0部を得た。

【0112】

10

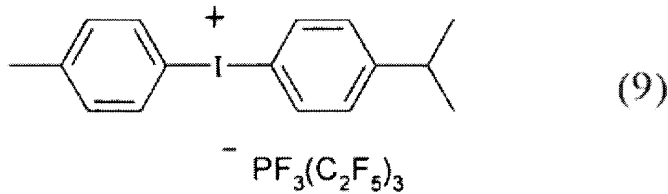
20

30

40

50

【化 9】



【0113】

製造例 3：3 a, 4, 7, 7 a - テトラヒドロインデンジオキシド (C 2 1 - 1) の製造
 冷却管、攪拌装置、温度計を備えた SUS 製反応容器に 3 a, 4, 7, 7 a - テトラヒドロインデン [東京化成工業 (株) 製] 1 2 0 部、酢酸エチル 4 8 0 部を仕込み、過酢酸濃度 3 0 % の酢酸エチル溶液 1, 2 7 0 部を 3 時間かけて滴下した。滴下中は反応温度が 3 0 を保つように調節した。滴下終了後、3 時間反応温度を 3 0 に保ち、エポキシ化反応を終了した。反応液を室温まで冷却後、2 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 2 0 0 g を加え、1 時間攪拌後、3 0 分静置し、分液することにより、未反応の過酢酸および複生成物の酢酸を除去した。蒸留装置を用いて酢酸エチルを留去した後、3 a, 4, 7, 7 a - テトラヒドロインデンジオキシド (C 2 1 - 1) 1 5 2 部を得た。

10

【0114】

製造例 4：ジシクロペンタジエンジオキシド (C 2 2 - 1) の製造
 冷却管、攪拌装置、温度計を備えたガラス製反応容器にジシクロペンタジエン [東京化成工業 (株) 製] 1 3 2 部、酢酸エチル 4 8 0 部を仕込み、過酢酸濃度 3 0 % の酢酸エチル溶液 1, 2 7 0 部を 3 時間かけて滴下した。滴下中は反応温度が 3 0 を保つように調節した。滴下終了後、3 時間反応温度を 3 0 に保ち、エポキシ化反応を終了した。反応液を室温まで冷却後、2 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 2 0 0 g を加え、1 時間攪拌後、3 0 分静置し、分液することにより、未反応の過酢酸および複生物の酢酸を除去した。蒸留装置を用いて酢酸エチルを留去した後、ジシクロペンタジエンジオキシド (C 2 2 - 1) 1 6 4 部を得た。

20

【0115】

< 実施例 1 ~ 6 1、比較例 1 ~ 4 >

表 1 ~ 3 に記載の (A) ~ (F) を、表 1 ~ 3 に記載の配合組成 (部) に従って、一括で配合し、ディスペンサーで均一に分散するまで攪拌し、実施例 1 ~ 6 1 の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) 及び比較例 1 ~ 4 の比較用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

30

【0116】

実施例 1 ~ 6 1 の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) 及び比較例 1 ~ 4 の比較用活性エネルギー線硬化性組成物について、以下の評価方法に従って、評価した。評価結果を表 1 ~ 3 に示す。

【0117】

(1) ゲル化分率の測定 [硬化性の評価]

[ゲル化分率の評価用硬化物の作製方法]

各活性エネルギー線硬化性組成物を、表面に離型処理された PET フィルム [商品名：MRF 5 0、三菱化学ポリエステルフィルム (株) 製、厚さ：5 0 μ m] の上にベーカー式アプリータを用いて 5 0 0 μ m の塗布厚さになるように塗布し、塗膜を形成した。この塗膜上にもう一枚の上記と同様の離型 PET フィルムを重ねて貼着することによって、活性エネルギー線硬化性組成物の塗膜の上下に剥離フィルムを配置してサンドイッチ状に積層 (密閉) した。その後、常温で、ブラックライト [商品名：FL 2 0 S B L、三共電気 (株) 製] を用いて、照度 5 m W / c m² の UV (波長：3 6 5 n m) を照射 (積算光量：5 0 0 m J / c m²) することで、評価用硬化物を得た。

40

【0118】

50

[評価方法]

各評価用硬化物を、50mm×25mmの平面長方形に切断して試験片を作製し、作製した試験片の重量 W_1 を測定した。試験片を酢酸エチル中に23にて24時間浸漬した後、200メッシュのステンレスメッシュを用いて試験片を酢酸エチルから取り出して、110の条件下で1時間乾燥させた。乾燥後の試験片の重量 W_2 を測定し、下記式によりゲル化分率を算出した。

【0119】

ゲル化分率(重量%) = $100 \times (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0)$

[式中、 W_0 は、評価用硬化物中のPETフィルムの重量(50mm×25mm×50 μ mのフィルム2枚分)を表し； W_1 は浸漬前の試験片の重量を表し； W_2 は浸漬し乾燥した後の試験片の重量を表す。]

10

上記の方法で測定したゲル化分率により硬化性を評価し、以下の基準で評価した。

< 評価基準 >

: 80%以上

: 50%以上80%未満

○: 20%以上50%未満

: 1%以上20%未満

×: 1%未満

【0120】

(2) 引きはがし粘着力の測定 [粘着性の評価]

20

[引きはがし粘着力の評価用硬化物の作製方法]

各活性エネルギー線硬化性組成物を、ステンレスSUS304製の鋼板に塗布し、幅25mmのPETフィルム[商品名: コスモシャインA4300、東洋紡(株)製、厚さ: 100 μ m]を上から圧着ローラーを用いて500 μ mの塗布厚さになるように塗布し、塗膜を形成した。その後、常温で、ブラックライト[商品名: FL20SBL、三共電気(株)製]を用いて、照度5mW/cm²のUV(波長: 365nm)を照射(積算光量: 500mJ/cm²)することで、評価用硬化物を得た。

上記の硬化物を、以下の評価方法に従って、評価した。

【0121】

[評価方法]

30

JIS Z 0237: 2009 10.4.1の方法に準じて、ステンレスSUS304製の鋼板を試験板と、PETフィルムをテープとしてみなして、試験した。

具体的には、評価用硬化物を23、湿度50%RHの環境下にて、24時間放置した後、万能引張圧縮試験機[製品名「TG-1kN」、ミネベア(株)製]を使用して、引張速度300mm/分、剥離角度180°の条件で、引きはがし粘着力[N/25mm]を測定した。

上記の方法で測定した剥離強度により粘着性を評価し、以下の基準で評価した。

< 評価基準 >

: 10以上

○: 5以上10未満

: 1以上5未満

×: 1未満

40

【0122】

50

【表 1】

		実施例																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
		Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-13	Z-14	Z-15	Z-16	Z-17	Z-18	Z-19	Z-20	Z-21	Z-22
活性エネルギー線硬化型樹脂組成物	光ラジカル開始剤(A)																						
組成 (重量部)	酸発生剤(B)																						
評価結果	硬化性																						
	粘性																						

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例																						
		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	
		Z-23	Z-24	Z-25	Z-26	Z-27	Z-28	Z-29	Z-30	Z-31	Z-32	Z-33	Z-34	Z-35	Z-36	Z-37	Z-38	Z-39	Z-40	Z-41	Z-42	Z-43	Z-44	
活性エネルギー線硬化型樹脂組成物	光ラジカル開始剤(A)	1.0		0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	0.1	0.1	5.0	5.0	1.0	1.0		
	酸発生剤(B)																							
ラジカル重合性モノマー(C1)	単官能(メタ)アクリルモノマー(C11)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
	多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
カチオン重合性モノマー(C2)	エポキシモノマー(C21)又は(C22)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	オキセタンモノマー(C23)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
着色剤(D)	[Special Black 250]																							
	[PF-726]																							
金属酸化物(E)	[E-1]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0									
	[E-2]																							
分散剤(F)	[F-1]																							
	[F-2]																							
評価結果	(C11)/(C1)+(C2)(重量割合)	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	89%	
	(C12)/(C1)+(C2)(重量割合)	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	
硬化性	(G21)+(G22)/(G1)+(G2)(重量割合)	10%	10%	10%	10%	10%	10%	2%	4%	0%	2%	3%	0.4%	1%	2%	10%	1%	2%	10%	1%	2%	10%	1%	
	(G23)/(G1)+(G2)(重量割合)	1%	1%	1%	1%	1%	1%	9%	8%	6%	10%	8%	7%	10%	9%	8%	9%	8%	9%	8%	9%	8%	9%	
粘着性	(A)/(C1)(重量割合)	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	0%	0%	0%	6%	6%	6%	1%	1%	
	(B)/(C2)(重量割合)	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	
評価結果	(D)+(E)/(Z)(重量割合)	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	
	硬化性	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	☆	
評価結果	粘着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	粘着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

50

【表 3】

組成 (重量部)	実施例														比較例						
	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	1	2	3	4
活性ホルギ一線硬化型樹脂組成物	Z-45	Z-46	Z-47	Z-48	Z-49	Z-50	Z-51	Z-52	Z-53	Z-54	Z-55	Z-56	Z-57	Z-58	Z-59	Z-60	Z-61	比Z-1	比Z-2	比Z-3	比Z-4
光ラジカル開始剤(A)	[IRGACURE 819] (A-1)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
	[IRGACURE TPO] (A-2)																				
酸発生剤(B)	[IRGACURE 184] (A-3)																				
	(B1-1)	0.1	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
ラジカル重合性モノマー(C1)	[IRGACURE 250] (B2-1)																				
	[BA] (B2-2)																				
ラジカル重合性モノマー(C2)	[C11-1] (C11)	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0	10.0	10.0	15.0	4.0	3.5	85.0	10.0	10.0	5.0	5.0	5.0	15.0	20.0	15.0	15.0
	[ZEH] (C12)	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	65.0	65.0	68.0	45.0	60.0	60.0	60.0	60.0	45.0	45.0	45.0	70.0	75.0	70.0	70.0
カチオン重合性モノマー(C2)	[AA] (C11-3)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	1.0	1.0	4.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	[TMP-A] (C12-1)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	0.1	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
着色剤(D)	[DPHA] (C12-2)																				
	[C21-1] (C21)	2.3	10.0	0.7	2.3	5.0	0.4	20.0	0.7	10.0	50.0	25.0	10.0	1.0	1.0	2.0	2.0				
オキセタンモノマー(C23)	[C22-1] (C22)																				
	[2021P] (比C2-1)																	10.0			
金属酸化物(E)	[DOX] (C23-1)	7.7		9.3	7.7	4.6															
	[XDO] (C23-2)																				
分散剤(F)	[EHOX] (C23-3)								19.3									26.5	26.5	46.5	46.5
	[Special Black 250] (D-1)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
評価結果	[PF-726] (E-1)																				
	[Solsperse 32000] (F-1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬化性	[Solsperse 36000] (F-2)																				
	(C11)/(C1)+(C2) (重量割合)	89%	89%	89%	89%	94%	94%	79%	79%	85%	50%	72%	89%	72%	51%	51%	51%	89%	99%	99%	90%
粘着性	(C12)/(C1)+(C2) (重量割合)	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	5%	0%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	50%
	[(C21)+(C22)]/(C1)+(C2) (重量割合)	2%	10%	1%	2%	5%	0%	20%	1%	10%	50%	28%	10%	1%	1%	2%	2%	2%	2%	2%	10%
評価結果	(C23)/(C1)+(C2) (重量割合)	8%	1%	9%	8%	5%	1%	19%	1%	1%	1%	2%	2%	2%	4%	4%	4%	2%	2%	2%	2%
	(A)/(C1) (重量割合)	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	1%	1%	1%	1%
評価結果	(B)/(C2) (重量割合)	1%	50%	50%	20%	20%	5%	5%	10%	2%	4%	10%	4%	4%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	10%
	[(D)+(E)]/(Z) (重量割合)	9%	8%	8%	8%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%
評価結果	硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	粘着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

表 1 ~ 3 中の略号は以下のとおり。

< 光ラジカル開始剤 (A) >

(A - 1) : 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 [商品名 「 IRGACURE 819 」 、 BASF ジャパン (株) 製、 p K b : 2 4 、 : 8 9 9]

(A - 2) : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド [商品名 「 IRGACURE TPO 」 、 BASF ジャパン (株) 製、 p K b : 1 3 、 : 1 6 5]

50

(A-3) : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン [商品名「IRGACURE 184」、BASFジャパン(株)製、 pK_b : 17、 : 0]

【0126】

<酸発生剤(B)>

(B2-2) : (4 - メチルフェニル) [4 - (2 - メチルプロピル) フェニル] ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート [商品名「IRGACURE 250」、BASFジャパン(株)製

【0127】

<単官能(メタ)アクリルモノマー(C11)>

(C11-1)、BA : n - ブチルアクリレート [商品名「アクリル酸ブチル」、三菱ケミカル(株)製、 M_w : 128]

10

(C11-2)、2EHA : 2 - エチルヘキシルアクリレート [商品名「アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル」、三菱ケミカル(株)製、 M_w : 184]

(C11-3)、AA : アクリル酸 [商品名「アクリル酸」、三菱ケミカル(株)製、 M_w : 72]

<多官能(メタ)アクリルモノマー(C12)>

(C12-1)、TMP - A : トリメチロールプロパントリアクリレート [商品名「ピスコート 295」、大阪有機化学工業(株)製、 M_w : 296]

(C12-2)、DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [商品名「ネオマー DA - 600」、三洋化成工業(株)製、 M_w : 524]

20

【0128】

<エポキシモノマー(C2)>

(比C2-1)、2021P : 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カルボキシレート [商品名「セロキサイド 2021P」、(株)ダイセル製]

<オキシタンモノマー(C23)>

(C23-1)、DOX : 3 - エチル - 3 { [(3 - エチルオキシタン - 3 - イル)メトキシ]メチル } オキシタン [商品名「OXT - 221」、東亜合成(株)製、炭素数 12]

(C23-2)、XDO : 1, 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン [商品名「OXT - 121」、東亜合成(株)製、炭素数 20]

30

(C23-3)、EHOX : 3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル) オキシタン [商品名「OXT - 212」、東亜合成(株)製、炭素数 14]

【0129】

<着色剤(D)>

(D-1)、[Special Black 250] : 平均一次粒子径 56 nm のカーボンブラック [商品「Special Black 250」、デグサ社製]

<金属酸化物粉末(E)>

(E-1)、[PF - 726] : 平均一次粒子径 240 nm の酸化チタン粒子 [商品名「PF - 736」、石原産業(株)製]

<分散剤(F)>

40

(F-1)、[Solsperser 32000] : 高分子分散剤 (酸価 : 15 mg KOH/g、重量平均分子量 : 3,900) [商品名「Solsperser 32000」、Lubrizol社製]

(F-2)、[Solsperser 36000] : 高分子分散剤 (酸価 : 45 mg KOH/g、アミン価 : 0 mg KOH/g、重量平均分子量約 50,000) [商品名「Solsperser 36000」、Lubrizol社製]

【0130】

表 1 ~ 3 の結果から、本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) は、比較例の比較用活性エネルギー線硬化性組成物と比較して、硬化性に優れていることが分かる。

また、本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物 (Z) の硬化物は、比較例の比較

50

用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物と比較して、粘着性に優れており、深部硬化性も十分であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の粘着剤用活性エネルギー線硬化性組成物（Z）は、着色剤及び/又は金属酸化物を含有しているが、厚膜の場合であっても、活性エネルギー線照射時の硬化性に優れ、硬化させてなる硬化物は、基材密着性に優れることから、光学部材等を貼り合わせるための粘着剤として極めて有用である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 59/24 (2006.01) C 0 8 G 59/24
C 0 8 G 65/18 (2006.01) C 0 8 G 65/18

(56)参考文献

特開 2 0 1 4 - 2 1 4 2 2 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 7 5 1 2 9 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 7 / 1 6 4 2 3 8 (W O , A 1)
特開平 1 1 - 1 9 9 6 8 1 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 2 0 5 8 3 8 (J P , A)
特表平 5 - 5 0 6 4 6 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 0 0 0 4 8 2 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 9 J 4 / 0 2
C 0 9 J 1 1 / 0 4
C 0 9 J 1 1 / 0 6
C 0 9 J 1 6 3 / 0 0
C 0 8 G 5 9 / 6 8
C 0 8 G 5 9 / 2 4
C 0 8 G 6 5 / 1 8