

WO 2011/013663 A1

(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
2011年2月3日(03.02.2011)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/013663 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 4/00 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/062619

(22) 国際出願日:

2010年7月27日(27.07.2010)

(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 2009-175453 2009年7月28日(28.07.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東
亞合成株式会社 (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]; 〒4550027 愛知県名古屋
市港区船見町1番地の1 東亞合成株式会社
内 Aichi (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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, 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: ACTINIC-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: Provided is an adhesive composition curable with actinic energy rays which is for plastic films or the like and which has low viscosity and excellent curability, has excellent adhesion to various plastic films or the like, in particular, hydrophilic plastic films or the like, and has sufficient performance even in applications where extreme durability is required. The adhesive composition curable with actinic energy rays, which is for use in plastic films or sheets, is a composition comprising curable components and a polymerization initiator, wherein the curable components comprise component (A), which is a compound having two or more epoxy groups (10-80 wt.% of the curable components), and component (B), which is a compound having an ethylenically unsaturated group (20-90 wt.%), and contains substantially no cationically polymerizable compound containing a (meth)acryloyl group, and the polymerization initiator comprises component (C), which is a cationic photopolymerization initiator (0.1-20 wt.%), and component (D), which is a free-radical photopolymerization initiator (0.1-20 wt.%). Also provided is a process for producing the adhesive composition.

(57) 要約: 【課題】 本発明は、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力に優れ、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有するプラスチックフィルム等用の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】 硬化性成分及び重合開始剤を含む組成物であり、硬化性成分が、(A)成分: 2個以上のエポキシ基を有する化合物(硬化性成分中に10~80重量%)、及び(B)成分: エチレン性不飽和基含有化合物(20~90重量%)を含み、かつ(メタ)アクリロイル基含有カチオン重合性化合物を実質的に含まず、重合開始剤が、(C)成分: 光カチオン重合開始剤(0.1~20重量%)、及び(D)成分: 光ラジカル重合開始剤(0.1~20重量%)を含む、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、並びにその製造方法。

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を含む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これ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、溝を刻設する彫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彫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、自動車用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、塗工装置によつ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。
- [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も概念として含むものではあるが上位概念の発明が記載されているのみで、実施例においては光カチオン重合性モノマーのみで構成された組成物しか示されておらず、具体性に欠けるものである。
- [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力に優れ、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有するプラスチックフィルム等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、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物、及び分子内に1個のエチレン性不飽和基を有する化合物を含み、（メタ）アクリロイル基を有するカチオン重合性化合物を実質的に含まず、重合開始剤として、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、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、中でも親水性プラスチックフィルム等に対する接着力に

優れ、かつ低粘度であり、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有することを見出し、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明の効果

[0018] 本発明の組成物は、低粘度で塗工性に優れ、各種プラスチックフィルム等、特に親水性プラスチックフィルム等に対して高温及び高湿条件下においても高い接着力を維持することができ、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

[0019] 本発明は、下記の硬化性成分及び重合開始剤を含む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に関する。

硬化性成分が、（A）成分：分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物（硬化性成分中に10～80重量%）、及び（B）成分：分子内に1個のエチレン性不飽和基を有する化合物（硬化性成分中に20～90重量%）を含み、かつ（メタ）アクリロイル基を有するカチオン重合性化合物を実質的に含まない。

重合開始剤が、（C）成分：光カチオン重合開始剤（硬化性成分合計量に対して0.1～20重量%）、及び（D）成分：光ラジカル重合開始剤（硬化性成分合計量に対して0.1～20重量%）を含む。

以下、組成物の必須成分である（A）～（D）成分について説明する。

[0020] 1. （A）成分

（A）成分は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物であれば、種々の化合物が使用可能である。

（A）成分としては、例えば、分子内に2個以上のエポキシ基と芳香環骨格を有する化合物（以下、「芳香族エポキシ化合物」という）、分子内に2個以上のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個が脂環式エポキシ基

(ここで、脂環式エポキシ基とは、環を構成する隣り合う2個の炭素原子の間でエポキシドを形成する脂環式基を表す。) (以下、「脂環式エポキシ化合物」という)、分子内に2個以上のエポキシ基有し、芳香環を含まない、上記「脂環式エポキシ化合物」以外の化合物(以下、「脂肪族エポキシ化合物」という)等が挙げられる。

[0021] 芳香族エポキシ化合物の例としては、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ジルエーテル；フタル酸ジグリシジルエーテル；ステレンーブタジエン共重合体のエポキシ化物；ステ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' - テトラグリシジル-m-キシリジニ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－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、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。

[0022] これらの以外の芳香族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。

[0023] 脂環式エポキシ化合物の例としては、ジシクロペント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ことができる。

[0024] 脂肪族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-ヘキサン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ジ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シ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。

[0025] これら以外の脂肪族エポキシ化合物としては、デナレックスR-45EP-T [ナガセケムテックス(株)製]、エポフレンドAT501、CT310、エポリード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。

[0026] (A) 成分としては、耐熱性及び接着性を高くできるという理由で、エポキシ基を2~10個有する化合物が好ましい。又、(A) 成分としては、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、さらに分子量200~1,000の化合物が好ましい。

又、(A) 成分としては、組成物が低粘度で硬化性に優れるものとなり、硬化物が接着性に優れる点から、芳香族エポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物が好ましい。具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、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が挙げられる。

[0027] (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。

[0028] (A) 成分の割合は、硬化性成分中に10~80重量%であり、好ましくは30~70重量%である。(A) 成分の割合を10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、80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、硬化物の接着力に優れたものとなる。

[0029] 2. (B) 成分

(B) 成分は、分子内に1個のエチレン性不飽和基を有する化合物であり

、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、ビニル系化合物及びアリル化合物等が挙げられる。

[0030] ビニル系化合物としては、ビニル基を1個有する化合物が挙げられる。具体的には、ステレン、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、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、シクロヘキシリビニルエーテル、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-エチルヘキシリビニルエーテル等のビニルモノマー等が挙げられる。

アリル化合物としては、アリル基を1個有する化合物が挙げられる。具体的には、アリルアルコール等が挙げられる。

[0031] (メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(メタ)アクリルアミドとしては、(メタ)アクリルアミド基を1個有する化合物が挙げられる。具体的には、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。

[0032] (メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリロイル基を1個有する化合物(以下、単官能(メタ)アクリレートという)が挙げられる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、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)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート；
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、ジシクロペニタニル(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、ジシクロペニテニル(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、ジシクロペニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート、

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の芳香族（メタ）アクリレートの芳香族（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、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、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-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-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-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の水酸基含有（メタ）アクリレート；
(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；

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)等のイミド(メタ)アクリレート；
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のリン酸(メタ)アクリレート；
が挙げられる。

(B) 成分は、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。

[0033] (B) 成分としては、組成物が低粘度となるうえ、接着性に優れるものとなるため、1個のエチレン性不飽和基と芳香環骨格又は脂環式骨格を有する化合物〔以下、(b 1) 成分という〕が好ましい。

(b 1) 成分としては、前記した脂環式(メタ)アクリレート及び芳香族(メタ)アクリレートが好ましく、これらの中でも耐熱性及び接着性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。

[0034] 又、(B) 成分としては、1個のエチレン性不飽和基と水酸基を有する化合物〔以下、(b 2) 成分という〕が好ましい。

(b 2) 成分としては、水酸基を1個有する(メタ)アクリレートが好ましく、具体的な化合物は前述の通りであるが、それらの中でも、組成物が低粘度となるうえ、接着性に優れるものとなるため、分子量が200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）アクリレート及び4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0035] さらに、（B）成分としては、（b 1）成分及び（b 2）成分を併用したものが、より好ましい。併用する場合、（b 1）成分と（b 2）成分の重量比は、例えば、80：20～10：90であり、好ましくは30：70～70：30である。

[0036] （B）成分の割合は、硬化性成分中に20～90重量%であり、好ましくは20～89重量%であり、より好ましくは30～70重量%である。（B）成分の割合を20重量%以上にすることで、組成物を低粘度にすることで塗工性に優れるものとすることができます、又接着力に優れるものとすることができます、90重量%以下にすることで、硬化物を耐熱性や耐水性に優れたものとすることができます。

[0037] 3. (C) 成分

(C) 成分は、光カチオン重合開始剤である。即ち、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等が挙げられる。

[0038] 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) ポレート、
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 - t e r t - 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 - t e r t - 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) ポレート等のトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

[0039] 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) ポレート
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) ポレート
、
(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。

[0040] 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。

[0041] (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〔(株) ADEKA製〕、フォトイニシエーター2074(ローディア社製)、カヤラッドPCI-220、620〔日本化薬(株) 製〕、イルガキュア250〔BASF・ジャパン社製〕、CPI-100P、101A、200K、210S〔サンアプロ(株) 製〕、WPI-1113、1116〔和光純薬工業(株) 製〕、BBI-102、BBI-103、TPS-102、TPS-103、DTS-102、DTS-103〔みどり化学(株) 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(フォトイニシエーター2074；ローディア・ジャパン(株) 製)、ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、(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(イルガキュア250；BASF・ジャパン(株) 製)、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及びWPI-113(和光純薬工業(

株) 製) が好ましい。

[0042] (C) 成分としては、前記した化合物を単独で使用しても、又は二種以上を使用してもよい。

(C) 成分の割合は、硬化性成分合計量に対して 0.1 ~ 20 重量% であり、好ましくは 1 ~ 10 重量%、より好ましくは 2 ~ 7 重量% である。 (C) 成分の割合が 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一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ます、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ます。

[0043] 又、(C) 成分の使用に当たっては、(C) 成分の光カチオン硬化性を高めるため、増感剤を併用することもできる。

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、ピレン及び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-スルホネート及び 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、組成物への溶解性に優れ、(C) 成分の増感作用が高い点から、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及び 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、アントラキュア UV-S-1331、1221、1101、ET-2111 [川崎化成工業(株) 製] が挙げられる。

[0044] 増感剤の割合は、硬化性成分合計量に対して 0.1 ~ 20 重量% が好ましく、より好ましくは 1 ~ 10 重量% である。

(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。

[0045] 4. (D) 成分

(D) 成分は、光ラジカル重合開始剤である。即ち、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) 成分の光カチオン硬化性を高めるための増感剤としても機能するものもある。

[0046] (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-[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、アデカオプトマーニ-1414(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オニル) 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サイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、エチル-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルfosfinオキネート及びビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルfosfinオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物；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-9H-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-オクタンジオン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。

[0047] これらの中でも、チオキサントン系化合物が、(B)成分の重合開始のみならず、(C)成分の増感効果をも発現し、その効果が高い点で好ましい。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、硬化膜の着色がない点から、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。

[0048] (D)成分としては、前記した化合物を単独で使用しても、又は二種以上を使用してもよい。

[0049] (D)成分の割合は、硬化性成分合計量に対して0. 1～20重量%であり、好ましくは0. 2～10重量%、より好ましくは0. 5～5重量%である。(D)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ます、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ます。

[0050] 5. (E)成分及び／又は(F)成分

本発明の組成物は、上記(A)～(D)成分を必須成分とするものであるが、さらに目的に応じて種々の成分を配合することができる。

耐熱性、耐水性及び接着性等をより向上させるため、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(E)成分という〕及び／又はシランカップリング剤〔以下(F)成分という〕を配合することができる。以下、具体的に説明する。

[0051] (E)成分

(E)成分は、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であり、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、ビニル系化合物及びアリル化合物が挙げられる。

- [0052] ビニル系化合物としては、ビニル基を2個以上有する化合物が挙げられる。具体的には、ジビニルベンゼン、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、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル等が挙げられる。
- [0053] アリル化合物としては、アリル基を2個以上有する化合物が挙げられる。具体的には、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート等が挙げられる。
- [0054] (メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物(以下、「多官能(メタ)アクリレート」という)が挙げられる。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-ヘキサンジオールジ(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-ヘキサン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ニタニルジ（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成エステルジオールのジ（メタ）アクリレート；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E A-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）アクリレート等が挙げられる。

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。

- [0055] これら以外にも、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。
- [0056] オリゴマーとしては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（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。
- [0057] 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。
- [0058] 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。

[0059] ウレタン(メタ)アクリレートは、多価アルコールと多価イソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との三者の反応によって得られるものや、多価アルコールを使用せずに多価イソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との二者の反応によって得られるものが挙げられる。

[0060] 多価アルコールとしてはポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸との反応によって得られるポリエステルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸と ε -カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンポリオール、及びポリカーボネートポリオール(例えば、1,6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートポリオール等)等が挙げられる。

[0061] 多価イソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロ

ペンタニルジイソシアネート等が挙げられる。本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレートは、前記三者の反応によって得られるものや、あるいは二者の反応によって得られるものをそれぞれ単独で使用してもよく、又両者を併用してもよい。

- [0062] ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ、ジ又はモノ（メタ）アクリレート、及びトリメチロールプロパンジ又はモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0063] これらは、ジブチルスズジラウレート等の付加触媒存在下、使用的有機イソシアネートとポリオール成分を加熱攪拌し付加反応せしめ、さらにヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを添加し、加熱攪拌し付加反応せしめることにより得られる。
- [0064] これら以外のウレタンポリ（メタ）アクリレートの例としては、文献「UV・EB硬化材料」〔(株)シーエムシー、1992年発行〕の70～74頁に記載されているような化合物等が挙げられる。
- [0065] 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。
- [0066] 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ことができる。

[0067] 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-ヘキサン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、並びにペント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ジ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シ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。

[0068] 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TEPC[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。

[0069] ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマーポリエーテル(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。

[0070] 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。

[0071] (E)成分は、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。

[0072] 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、用途によつては不具合を生じることがある。例えば、本発明の組成物を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ったり、フィルムのうねりや打痕などの跡が付きやすいという問題があった。

この様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(E)成分の配合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。

(E)成分としては、前記した化合物の中でも、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、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く、かつ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)アクリレートが特に好ましい。

[0073] 組成物中に（E）成分を含む場合、（E）成分の割合は、硬化性成分中に1～20重量%が好ましく、より好ましくは1～15重量%である。

（E）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耐熱性を向上させることができ、20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。

[0074] （F）成分

（F）成分は、接着剤層と親水性プラスチックとの界面接着強度を改善できるシランカップリング剤である。本発明に用いられるシランカップリング剤としては、基材との接着性向上に寄与できるものであれば特に限定されるものではない。

[0075] 具体的には、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-グリシドキシプロピルトリエトキシラン、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。

[0076] これらシランカップリング剤の中でも、組成物の貯蔵安定性、接着力の点から、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-(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)アクリロキシプロピルトリメ

トキシシランが好ましい。

[0077] (F) 成分は、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。

組成物中に (F) 成分を含む場合、(F) 成分の割合は、組成物中に 0.1 ~ 20 重量%が好ましく、より好ましくは 1 ~ 10 重量%である。 (F) 成分の割合が 0.1 重量%以上にすることで、組成物の接着力を向上させる効果を十分なものとし、20 重量%以下にすることで、組成物の貯蔵安定性に優れるものとすることができる。

[0078] 6. その他の成分

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。

[0079] 具体的には、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。

これらは、組成物中に 20 重量%以下の量で配合することが好ましい。

[0080] 7. 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

組成物の製造方法としては、前記 (A) ~ (D) 成分を、必要に応じてさらにその他成分を、常法に従い攪拌及び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 °Cが好ましい。

又、本発明の組成物は、硬化性成分として、特許文献 7 に開示された (メタ) アクリロイル基を有するカチオン重合性化合物を実質的に含まない組成物である。これにより、硬化時の収縮応力を小さくして接着力を向上できる

。

ここで、「硬化性成分が、（メタ）アクリロイル基を有するカチオン重合性化合物を実質的に含まない」とは、硬化性成分中における（メタ）アクリロイル基を有するカチオン重合性化合物の含有量が15重量%未満を意味し、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、特に好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0重量%を意味する。

[0081] 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、10～1000mPa·sが好ましい。

[0082] 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。つまり、少なくとも一方がプラスチックフィルム等である2つの基材の接着に使用できる。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。

使用方法としては、常法に従えば良く、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。

[0083] 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、キャスター 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。

[0084] 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、ナイフベルトコーティング、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、スカイーズロール、リバースロール、エアブレード、カーテンフローコーター、コンマコーティング、グラビアコーティング、マイクログラビアコーティング、ダイコーティング及びカーテンコーティング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 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

[0085] 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、様々なものを使用することができます、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 $50 \sim 1000 \text{ eV}$ のエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ eV}$ である。

[0086] 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。

[0087] 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0.2mm以下である。

[0088] 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、トリアセチルセルロースに好適に用いることができる。

[0089] 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ティング処理、火炎処理等が挙げられ、これらを併用してもよい。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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

高温条件下における接着力に優れているため、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。

[0093] 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。

[0094] 8. 偏光板の製造方法

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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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を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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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社製のトーパス等が挙げられる。

- [0102] 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”〔富士写真フィルム（株）製〕、“LCフィルム”、“NHフィルム”〔いずれも新日本石油（株）製〕等が挙げられる。
- [0103] 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の製造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、及び位相差膜から選ばれる被着体（基材）に塗工する工程、
- [2]前記組成物を塗工した被着体（基材）に、偏光子、偏光板、保護フィルム、保護膜、位相差フィルム、及び位相差膜から選ばれるもう一方の被着体を貼り合わせる工程、並びに
- [3]貼り合わせた被着体（積層体）に活性エネルギー線を照射する工程、特に貼り合わせた被着体（積層体）越しに前記組成物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。

- [0104] 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、上記の製造方法を用いて、前記した様に、曲面状態で接着することもできる。

[0105] 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せることもできる。

具体的には、偏光フィルムに対して、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。

なお、本明細書で引用した文献は、参考として引用される。

実施例

[0106] 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。

[0107] 実施例 1～同 8、比較例 1～同 5

下記表 1 に示す (A) ~ (F) 成分を、60°C 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。表 1 における括弧内の数字は、重量部を意味する。

[0108]

[表1]

	(A)	(B)		(C)	(D)	(E)	(F)	その他
		(b1)	(b2)					
実施例 1	j E R (50)	B z A (50)		I r g (4)	DET X (1)		K B M (5)	
実施例 2	j E R (50)	B z A (30)	H P A (20)	I r g (4)	DET X (1)			
実施例 3	j E R (50)	I B X A (30)	H P A (20)	I r g (4)	DET X (1)			
実施例 4	C E L (50)	B z A (30)	H P A (20)	I r g (4)	DET X (1)			
実施例 5	j E R (50)	B z A (20)	H P A (20)	I r g (4)	DET X (1)	M203S (10)		
実施例 6	j E R (50)	B z A (20)	H P A (20)	I r g (4)	DET X (1)	M211B (10)		
実施例 7	j E R (50)	B z A (20)	H P A (20)	I r g (4)	DET X (1)	M315 (10)		
実施例 8	j E R (50)	B z A (20)	H P A (20)	I r g (4)	DET X (1)			
実施例 9	j E R (45)	I B X A (20)	H P A (30)	I r g (4)	DET X (1)	M-270 (5)		
実施例 10	j E R (45)	I B X A (20)	H P A (30)	C P I (10)	DET X (1)	M-270 (5)		D B A (2)
比較例 1	C E L (50)			I r g (4)				0X211 (50)
比較例 2			H B A (40)	I r g (4)	DET X (1)	M325 (20)		SM100 (40)
比較例 3		P E A (35) ACMO (30)	H E M (20)		T P O (1)			M1310 (15)
比較例 4		P E A (35) ACMO (30)	H E M (20)		T P O (1)			M1200 (15)
比較例 5		P E A (35) ACMO (30)	H E M (20)		T P O (1)			M1600 (15)

[0109] 表1における略号は、下記の通りである。

(A) 成分

- ・ j E R : 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ン（株）製、商品名j E R-828
- ・ C E L : 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、商品名セロキサイド2021P :

(B) 成分

- ・ BzA : ベンジルアクリレート、大阪有機化学（株）製ビスコート#160
- ・ 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
- ・ ACMO : アクリロイルモルホリン、（株）興人製
- ・ 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
- ・ M-145 : 2-(1,2-シクロヘキサ-1-エンジカルボキシミド)エチルアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-145
- ・ 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
- ・ HBA : 2-ヒドロキシブチルアクリレート、共栄社化学（株）製ライトアクリレートHOB-A
- ・ HEM : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、共栄社化学（株）製ライトエステルHOP

(C) 成分

- ・ Irg : イルガキュア250 : ヨードニウム塩系光カチオン開始剤（BASF・ジャパン製）
- ・ CPI : CPI-100P : 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）

(D) 成分

- ・ DETX : 2,4-ジエチルチオキサントン、日本化薬（株）製DET-X-S
- ・ TPO : 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド（BASF・ジャパン製ダロキュアTPO

(E) 成分

- ・ M203S : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-203S

- ・M211B：ビスフェノールA（EO変性=2）ジアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-211B
- ・M315：イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-315
- ・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、東亞合成（株）製アロニックスM-325
- ・M-270：ポリプロピレングリコール（n=12）ジアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-270

(F) 成分

- ・KBM：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、信越化学工業（株）製KBM-303

その他成分

- ・OX211：3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、東亞合成（株）製アロンオキセタンOX-T-211
- ・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、サイクロマーM-100：（ダイセル化学工業製）
- ・M1310：ウレタンアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-1310
- ・M1200：ウレタンアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-1200
- ・M1600：ウレタンアクリレート、東亞合成（株）製アロニックスM-1600
- ・DBA：アントラキュアUVS-1331：9, 10-ジブトキシアントラセン（川崎化成製）

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2に示す。

[0110] 試験例1（25°C粘度）

E型粘度計を用いて、25°Cにおける活性エネルギー線硬化型接着剤組成

物の粘度を測定した。コーティングでの薄膜塗工の際には、25°C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

[0111] 試験例2（偏光板製造のモデル実験）

偏光板製造のため、親水性プラスチックである偏光子及び保護層を接着することを想定し、接着試験の基材として親水性プラスチックであるトリアセチルセルロースを用いて、以下のモデル実験を行った。

[0112] (T剥離強度)

厚さ80 μm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「FTAC」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0.1 kW、処理速度1秒/cm）を実施した。

その後、フィルム上に前記で得られた組成物をバーコーターにより5 μmの厚みに塗布した。これに、同じコロナ処理を実施したFTACをラミネートした後、160W/cm集光型のメタルハライドランプ（焦点距離から30 cm）を用いて、コンベアスピード5 m/m inで硬化させ、試験体であるラミネートフィルムを製造した。紫外線強度は150 mW/cm²、積算光量は400 mJ/cm²であった（いずれも365 nmでの値）。

[0113] 得られた試験体を、室温で30分以上放置した後、下記の条件で剥離強度を引張試験機（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）により測定した（初期剥離強度）。結果を表2に示す。

- ・試験片：25 mm × 100 mm
- ・試験方法：T字剥離
- ・剥離速度：200 mm/m in

次に得られた試験体を、下記条件で高温試験及び高湿試験を行った後、上記と同様の方法及び条件で剥離強度を測定した。結果を表2に示す。

- ・高温試験後：85°Cで96時間
 - ・高湿試験後：60°C、90%RHで96時間
- 剥離強度の値が1N／25mm以上を良好と評価し、剥離せず試験体が材料破壊（表2では「材破」と記載）した場合がより優れていると評価した。

[0114] 試験例3（暗反応抑制性）

T剥離強度の試験と同様にフィルム積層からUV硬化まで実施した。フィルムを幅50mm×長さ100mmに裁断し、3インチの紙管にセロテープ（登録商標）を用いて貼り付けた。その後、室温で24時間放置した後でフィルムを外し、水平な机の上に置いてフィルム外観を観察した。暗反応が進行しやすいと、紙管に巻き取った際の形状が残ってしまうため、フィルム端部の反り高さが大きくなる。フィルム4隅の端部の反り高さを定規により測定し、その平均値（mm）を暗反応抑制性の指標とした。小さいほど良好である。

以上の結果を表2に示す。

[0115] [表2]

	試験例1		試験例2			試験例3 暗反応 抑制性 (mm)	
	25°C粘度		T剥離強度 (N/25mm)				
	(mPa·s)	判定	初期	85°C × 96 時間後	60°C / 90%RH × 96 時間後		
実施例1	2.6	○	1.25	材破	材破	2.6	
" 2	3.1	○	材破	材破	材破	2.5	
" 3	7.7	○	材破	材破	材破	2.3	
" 4	1.5	○	材破	材破	材破	0	
" 5	5.6	○	材破	材破	材破	0	
" 6	6.9	○	材破	材破	材破	0	
" 7	7.1	○	材破	材破	材破	0	
" 8	6.0	○	材破	材破	材破	2.4	
" 9	5.0	○	材破	材破	材破	0	
" 10	4.5	○	3.31	材破	材破	0	
比較例1	5.6	○	0.21	0.35	0.87	0	
" 2	1.8	○	0.13	0.54	0.76	0	
" 3	5.8	○	1.81	2.19	0.03	0	
" 4	3.0	○	0.50	0.89	0.02	0	
" 5	2.8	○	0.45	0.97	0.03	0	

[0116] 本発明の組成物は、低粘度であり、かつ初期剥離強度に優れ、高温試験後及び高湿試験後の剥離強度も優れるものであった。

これに対して、本願発明の（B）及び（D）成分を含まない光カチオン重合型組成物（比較例1）、ハイブリッド型組成物ではあるが、本願発明の（A）成分を含まない組成物（比較例2）、本願発明の（A）及び（C）成分を含まない光ラジカル型組成物（比較例2）は、初期剥離強度、高湿試験後の剥離強度のいずれも不十分なものであった。

産業上の利用可能性

[0117] 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を含む組成物であって、
硬化性成分が、(A) 成分：分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物（硬化性成分中に10～80重量%）、及び(B) 成分：分子内に1個のエチレン性不飽和基を有する化合物（硬化性成分中に20～90重量%）を含み、かつ(メタ)アクリロイル基を有するカチオン重合性化合物を実質的に含まず、
重合開始剤が、(C) 成分：光カチオン重合開始剤（硬化性成分合計量に対して0.1～20重量%）、及び(D) 成分：光ラジカル重合開始剤（硬化性成分合計量に対して0.1～20重量%）を含む、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。
- [請求項2] (A) 成分が、2個以上のエポキシ基と芳香環骨格又は脂環式骨格を有する化合物を含む請求項1に記載の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。
- [請求項3] (B) 成分が、1個のエチレン性不飽和基と芳香環骨格又は脂環式骨格を有する化合物を含む請求項1又は請求項2に記載の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。
- [請求項4] (B) 成分が、1個のエチレン性不飽和基と水酸基を有する化合物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の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。
- [請求項5] さらに、硬化性成分として(E) 分子内に2個以上のエチレン性不饱和基を有する化合物を含有し、硬化性成分中に(A)、(B) 及び(E) 成分を下記に示す割合で含有する請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の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：
(A) 成分：硬化性成分中に10～80重量%、
(B) 成分：硬化性成分中に20～89重量%、

(E) 成分：硬化性成分中に 1～20 重量%、

但し、(A)、(B) 及び (E) 成分の割合は、その合計量が 100 重量%となる割合を意味する。

[請求項6] (E) 成分が、ポリアルキレンジリコールジ(メタ)アクリレートを含む請求項5に記載のプラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー一線硬化型接着剤組成物。

[請求項7] さらに、組成物中に (F) シランカップリング剤を 0.1～20 重量%の割合で含有する請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のプラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー一線硬化型接着剤組成物。

[請求項8] プラスチック製フィルム又はシートのいずれか一方又は両方が親水性プラスチックである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のプラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー一線硬化型接着剤組成物。

[請求項9] プラスチック製フィルム又はシートがポリビニルアルコール系偏光フィルムである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の偏光板製造用活性エネルギー一線硬化型接着剤組成物。

[請求項10] プラスチック製フィルム若しくはシート、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の組成物の硬化物、及びその他基材又はプラスチック製フィルム若しくはシートから構成される積層体。

[請求項11] プラスチック製フィルム若しくはシート、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の組成物の硬化物、及びその他基材又はプラスチック製フィルム若しくはシートから構成される偏光板。

[請求項12] プラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー一線硬化型接着剤組成物の製造方法であつて、

(A) 成分：分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物（硬化性成分中に 10～80 重量%）、及び (B) 成分：分子内に 1 個のエチレン性不飽和基を有する化合物（硬化性成分中に 20～90 重量%

) を含み、かつ(メタ)アクリロイル基を有するカチオン重合性化合物を実質的に含まない硬化性成分、及び

(C) 成分：光カチオン重合開始剤（硬化性成分合計量に対して0.1～20重量%）、及び(D) 成分：光ラジカル重合開始剤（硬化性成分合計量に対して0.1～20重量%）を含む重合開始剤、を混合することを特徴とする製造方法。

[請求項13] 少なくとも一方がプラスチック製フィルム又はシートである2つの基材を、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の組成物を用いて貼着し、これに活性エネルギー線を照射することを特徴とする接着方法。

[請求項14] 少なくとも一方がプラスチック製フィルム又はシートである2つの基材を、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の組成物を用いて貼着し、これに活性エネルギー線を照射することを特徴とする積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J4/00(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i, *C09J163/00*(2006.01)i, *G02B5/30*
(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)

C09J1/00-201/10, G02B5/30

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y	JP 2008-007694 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; examples; paragraphs [0027], [0036], [0040], [0076] (Family: none)	1-7, 10, 12-14 8, 9, 11
X Y	JP 2009-513777 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; examples; paragraphs [0028], [0030], [0079] & US 2007/092733 A1 & WO 2007/050404 A1 & EP 1951834 A1 & CN 101297011 A & KR 2008-060258 A	1-6, 10-12 7-9, 13, 14

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
08 September, 2010 (08.09.10)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2010/062619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-119542 A (Sekisui Fuller Co., Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims; examples; paragraph [0013] (Family: none)	1-6, 10, 12 7-9, 11, 13, 14
Y	JP 2008-241945 A (JSR Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0036], [0064] & CN 101236269 A	7-9, 11, 13, 14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J4/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, G02B5/30(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. C09J1/00-201/10, G02B5/30

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-007694 A (三洋化成工業株式会社) 2008.01.17	1-7, 10, 12-14
Y	【特許請求の範囲】 , 【実施例】 , 【0027】 , 【0036】 , 【0040】 , 【0076】 (ファミリーなし)	8, 9, 11
X	JP 2009-513777 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 2009.04.02	1-6, 10-12
Y	【特許請求の範囲】 , 【実施例】 , 【0028】 , 【0030】 , 【0079】 & US 2007/092733 A1 & WO 2007/050404 A1 & EP 1951834 A1 & CN 101297011 A & KR 2008-060258 A	7-9, 13, 14

 C 欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

08.09.2010

国際調査報告の発送日

21.09.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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）

小石 真弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V 9727

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
X	JP 2007-119542 A (積水フーラー株式会社) 2007.05.17	1-6, 10, 12
Y	【特許請求の範囲】 , 【実施例】 , 【0 0 1 3】 (ファミリーなし)	7-9, 11, 13, 14
Y	JP 2008-241945 A (J S R 株式会社) 2008.10.09 【特許請求の範囲】 , 【0 0 3 6】 , 【0 0 6 4】 & CN 101236269 A	7-9, 11, 13, 14