

(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
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/013510 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 4/02 (2006.01) C09J 7/00 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) C09J 175/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070536
- (22) 国際出願日: 2015年7月17日(17.07.2015)
- (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 2014-149296 2014年7月22日(22.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 谷口 亮輔(TANIGUCHI Ryouusuke); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号
日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 米田 圭啓(YONEDA Yoshihiro); 〒5300043 大阪府大阪市北区天満二丁目12番3号
南末広ビル1階 天馬国際特許商標事務所内 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, AND PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE AND PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE SHEET USING SAME

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、これを用いてなる粘着剤、及び粘着シート

(57) Abstract: An active energy ray-curable pressure sensitive adhesive composition comprising: a urethane (meth)acrylate compound (A) which is obtained by reacting a polyvalent isocyanate compound (a1), a hydroxyl group-containing (meth)acrylate compound (a2) and a polyol compound (a3) and has a weight-average molecular weight of 20,000-120,000; and ethylenically unsaturated monomers (B) [provided that the urethane (meth)acrylate compound (A) is excluded], characterized in that the ethylenically unsaturated monomers (B) comprise a heterocycle-containing monomer (b1) and a hydroxyl group-containing monomer (b2) and the ratio (by weight) of the heterocycle-containing monomer (b1) content to the hydroxyl group-containing monomer (b2) content [(b1):(b2)] is 25:75-80:20.

(57) 要約: 多価イソシアネート系化合物(a1)、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)、ポリオール系化合物(a3)を反応させてなり、重量平均分子量が20,000~120,000のウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)、及びエチレン性不飽和モノマー(B)(但し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)を除く。)を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物であって、エチレン性不飽和モノマー(B)として、複素環含有モノマー(b1)及び水酸基含有モノマー(b2)を含有し、複素環含有モノマー(b1)と水酸基含有モノマー(b2)の含有比率(重量比)が(b1):(b2)=25:75~80:20であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

WO 2016/013510 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、これを用いてなる粘着剤、及び粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、これを用いてなる粘着剤、及び粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 粘着剤には、被着体を強固に長期間貼り合わせることを目的とする強粘性の粘着剤や、貼り付け後に被着体から剥離することを前提とする剥離タイプの粘着剤など様々なタイプが存在しており、各種分野ごとに最適の粘着剤が設計され使用されている。

[0003] 更に、例えば、タッチパネル等の光学機器や、光学的記録媒体などの光学部材に用いられる粘着剤においては、粘着力に加えて、透明性、特に高温・高湿度条件下においても優れた透明性を発揮することが求められている。

[0004] 光学部材に使用される粘着剤として、例えば特許文献1には、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を含有する紫外線硬化型粘着剤用樹脂組成物が基材に対する粘着力と保持力とのバランス性に優れることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-136557号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところが、特許文献1の粘着剤用樹脂組成物は、粘着力が十分とはいえないものであった。また、この粘着剤用樹脂組成物は、良好な耐熱黄変性を達

成しているものの、この効果は安定剤や酸化防止剤等の添加剤を加えることにより達成されるものであり、また、粘着剤用樹脂組成物自体により耐湿熱性といった性能が改善されるものではなかった。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、粘着力と耐湿熱性がバランスよく優れた粘着剤を得るための粘着剤組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、分子量が比較的高めのウレタン（メタ）アクリレート系化合物とエチレン性不飽和モノマーを含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物において、エチレン性不飽和モノマーとして、複素環含有モノマー（b 1）及び水酸基含有モノマー（b 2）を所定の含有比率で含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を用いることによって、粘着力と耐湿熱性がバランスよく優れた粘着剤が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0009] 即ち、本発明の要旨は、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）、ポリオール系化合物（a 3）を反応させてなり、重量平均分子量が20,000～120,000のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、及びエチレン性不飽和モノマー（B）（但し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を除く。）を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物であって、エチレン性不飽和モノマー（B）として、複素環含有モノマー（b 1）及び水酸基含有モノマー（b 2）を含有し、複素環含有モノマー（b 1）と水酸基含有モノマー（b 2）の含有比率（重量比）が（b 1）：（b 2）＝25：75～80：20であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物に関するものである。

[0010] また、本発明では、前記活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を硬化してなることを特徴とする粘着剤、及び前記活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層を有する粘着シートをも提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物によれば、粘着力と耐湿熱性がバランスよく優れた粘着剤、即ち、高い粘着力を示し、湿熱条件下に晒されても透明性が悪化しない粘着剤を得ることができ、この粘着剤は、例えば、タッチパネル等の光学機器や、光学的記録媒体などの光学部材に用いられる粘着剤として有用である。かかる効果が得られる理由は、明らかではないが、分子量の比較的高いウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を使用することで、粘着剤層の柔軟性が増すことにより粘着力が向上すると考えられる。更に、エチレン性不飽和モノマー（B）として複素環含有モノマー（b 1）及び水酸基含有モノマー（b 2）を特定の割合で組み合わせることにより、凝集力・親水性のバランスを制御することができ、粘着力と耐湿熱性がバランスよく優れた粘着剤が得られると考えられる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

なお、本発明において、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸またはメタクリル酸を、（メタ）アクリルとはアクリルまたはメタクリルを、（メタ）アクリロイルとはアクリロイルまたはメタクリロイルを、（メタ）アクリレートとはアクリレートまたはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。また、アクリル系樹脂とは、（メタ）アクリレート系モノマーを少なくとも1種含有する重合成分を重合して得られる樹脂である。

[0013] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、及びエチレン性不飽和モノマー（B）を含有するものである。

[0014] 〔ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）〕

本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）、ポリオール系化合物（a 3）を反応させてなるものである。

[0015] 上記多価イソシアネート系化合物（a 1）としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート；脂環式系ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等）等の脂環式系ポリイソシアネート、或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物又は多量体化合物；アロファネート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート等が挙げられる。

これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0016] これらの中でも、黄変が少ない点から、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート；水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式系ジイソシアネートが好ましく用いられ、特に好ましくは、硬化収縮が小さい点で、脂環式系ジイソシアネート（特に、イソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート）が用いられ、更に好ましくは、反応性及び汎用性に優れる点で、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが用いられる。

[0017] 上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒ

ドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（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；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（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、脂肪酸変性-グリシジル（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、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性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ペンタ（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ペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0018] これらの中でも、エチレン性不飽和基を1個有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物が、粘着剤層の柔軟性に優れる点で好ましく、更に好ましくは、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートであり、特に2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを用いることが、反応性及び汎用性に優れる点で好ましい。

[0019] 上記ポリオール系化合物（a3）としては、例えば、ポリエーテル系ポリ

オール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、（メタ）アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール等が挙げられる。

[0020] ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のアルキレン構造含有ポリエーテル系ポリオールや、これらポリアルキレングリコールのランダム或いはブロック共重合体が挙げられる。

[0021] ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物、環状エステル（ラクトン）の開環重合物、多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの３種類の成分による反応物などが挙げられる。

[0022] 前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，４－テトラメチレンジオール、１，３－テトラメチレンジオール、２－メチル－１，３－トリメチレンジオール、１，５－ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサメチレンジオール、３－メチル－１，５－ペンタメチレンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類（１，４－シクロヘキサンジオールなど）、ビスフェノール類（ビスフェノールＡなど）、糖アルコール類（キシリトールやソルビトールなど）などが挙げられる。

[0023] 前記多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

- [0024] 前記環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 ε -カプロラクトンなどが挙げられる。
- [0025] ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物、環状炭酸エステル（アルキレンカーボネートなど）の開環重合物などが挙げられる。
- [0026] 上記多価アルコールとしては、前記ポリエステル系ポリオールの説明中で例示の多価アルコール等が挙げられ、上記アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートなどが挙げられる。
- [0027] なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。
- [0028] ポリオレフィン系ポリオールとしては、飽和炭化水素骨格としてエチレン、プロピレン、ブテン等のホモポリマーまたはコポリマーを有し、その分子末端に水酸基を有するものが挙げられる。例えば、ポリイソプレン系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ニトリルブタジエン系ポリオール、スチレンブタジエン系ポリオール等が挙げられる。
- ポリオレフィン系ポリオールは、その構造中に含まれるエチレン性不飽和基の全部または一部が水素化された水添化ポリオレフィン系ポリオールであってもよい。
- [0029] （メタ）アクリル系ポリオールとしては、（メタ）アクリル酸エステルの重合体又は共重合体の分子内にヒドロキシル基を少なくとも2つ有しているものが挙げられ、かかる（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0030] ポリシロキサン系ポリオールとしては、例えば、ジメチルポリシロキサンポリオールやメチルフェニルポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

[0031] これらの中でも、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオールが好ましく、汎用性の点で、ポリエステル系ポリオールが特に好ましい。

[0032] また、ポリオール系化合物（a 3）の含有する水酸基の数は、好ましくは2～5個、特に好ましくは2～3個、更に好ましくは2個である。水酸基の数が多すぎると、反応中にゲル化が起こりやすくなる傾向がある。

[0033] 本発明においては、ポリオール系化合物（a 3）の重量平均分子量が好ましくは1,000～20,000であり、特に好ましくは2,000～18,000、更に好ましくは3,000～16,000である。かかる重量平均分子量が小さすぎると粘着剤層の粘着力が低下する傾向があり、大きすぎると多価イソシアネート系化合物（a 1）との反応性が低下する傾向にある。

[0034] なお、上記の重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（昭和電工社製、「Shodex GPC system-11型」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲：100～ 2×10^7 、理論段数：10,000段／本、充填剤材質：スチレンージビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径：10 μ m）の3本直列を用いることにより測定される。

[0035] 上記ポリオール系化合物（a 3）の水酸基価としては、10～300 mg KOH／gであることが好ましく、特に好ましくは15～150 mg KOH／g、更に好ましくは20～120 mg KOH／gである。かかる水酸基価が高すぎるとウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が低分子量化し粘着強度が低下する傾向があり、低すぎると高粘度化し作業性が低下する傾向がある。

[0036] 本発明において、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、次のようにして製造することができる。

例えば、(1) 上記の多価イソシアネート系化合物 (a 1)、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2)、ポリオール系化合物 (a 3) を、反応器に一括又は別々に仕込み反応させる方法、(2) 多価イソシアネート系化合物 (a 1) とポリオール系化合物 (a 3) とを予め反応させて得られる反応生成物に、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) を反応させる方法などが挙げられるが、反応の安定性や副生成物の低減等の点から (2) の方法が好ましい。

[0037] 多価イソシアネート系化合物 (a 1) とポリオール系化合物 (a 3) との反応には、公知の反応手段を用いることができる。その際、例えば、多価イソシアネート系化合物 (a 1) 中のイソシアネート基：ポリオール系化合物 (a 3) 中の水酸基とのモル比を通常 $2n : (2n - 2)$ (n は 2 以上の整数) 程度にすることにより、イソシアネート基を残存させた末端イソシアネート基含有ウレタン (メタ) アクリレート系化合物を得ることができ、該化合物を得た後、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) との付加反応を可能にする。

[0038] 上記多価イソシアネート系化合物 (a 1) とポリオール系化合物 (a 3) とを予め反応させて得られる反応生成物と、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) との付加反応にも、公知の反応手段を用いることができる。

[0039] 反応生成物と水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) との反応モル比は、例えば、多価イソシアネート系化合物 (a 1) のイソシアネート基が 2 個で、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) の水酸基が 1 個である場合は、反応生成物：水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) が 1 : 2 程度であり、多価イソシアネート系化合物 (a 1) のイソシアネート基が 3 個で、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) の水酸基が 1 個である場合は、反応生成物：水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) が 1 : 3 程度である。

[0040] この反応生成物と水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) との

付加反応においては、反応系の残存イソシアネート基含有率が0.2重量%以下になる時点で反応を終了させることにより、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が得られる。

[0041] かかる多価イソシアネート系化合物（a1）とポリオール系化合物（a3）との反応、更にその反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）との反応においては、反応を促進する目的で触媒を用いることも好ましい。

かかる触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、トリメチル錫ヒドロキシド、テトラ-n-ブチル錫、ビスアセチルアセトナート亜鉛、ジルコニウムトリス（アセチルアセトネート）エチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等の有機金属化合物；オクテン酸錫、ヘキサン酸亜鉛、オクテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、塩化第1錫、塩化第2錫、酢酸カリウム等の金属塩；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のアミン系触媒；硝酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、硫化ビスマス等の他、ジブチルビスマスジラウレート、ジオクチルビスマスジラウレート等の有機ビスマス化合物や、2-エチルヘキサン酸ビスマス塩、ナフテン酸ビスマス塩、イソデカン酸ビスマス塩、ネオデカン酸ビスマス塩、ラウリル酸ビスマス塩、マレイン酸ビスマス塩、ステアリン酸ビスマス塩、オレイン酸ビスマス塩、リノール酸ビスマス塩、酢酸ビスマス塩、ビスマスリビスネオデカノエート、ジサリチル酸ビスマス塩、ジ没食子酸ビスマス塩等の有機酸ビスマス塩等のビスマス系触媒等が挙げられ、中でも、ジブチル錫ジラウレート、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセンが好適である。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0042] また、多価イソシアネート系化合物（a 1）とポリオール系化合物（a 3）との反応、更にその反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）との反応においては、必要に応じてイソシアネート基に対して反応する官能基を有しない有機溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族類等の有機溶剤を用いてもよい。

[0043] また、反応温度は、通常30～90℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間は、通常2～10時間、好ましくは3～8時間である。

[0044] なお、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）、及びポリオール系化合物（a 3）を反応させてウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を製造するに際して、後述のエチレン性不飽和モノマー（B）を反応系に存在させてウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレン性不飽和モノマー（B）の混合物を調製してもよい。

例えば、多価イソシアネート系化合物（a 1）とポリオール系化合物（a 3）とを予め反応させて得られる反応生成物に、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）を反応させてウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を製造する方法において、多価イソシアネート系化合物（a 1）とポリオール系化合物（a 3）とを反応させるに際して、エチレン性不飽和モノマー（B）を反応系に存在させてもよい。

[0045] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の重量平均分子量は、20,000～120,000であり、21,000～100,000であることが好ましく、特に好ましくは22,000～90,000、更に好ましくは25,000～80,000である。かかる重量平均分子量が低すぎると粘着剤層の粘着力が低下する傾向があり、高すぎるとウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の粘度が高くなりすぎて取扱いが困難となる傾向がある。

[0046] なお、上記の重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量

平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（昭和電工社製、「Shodex GPC system-11型」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10,000段／本、充填剤材質：スチレンージビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $10 \mu\text{m}$ ）の3本直列を用いることにより測定される。

[0047] また、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の粘度については、 60°C における粘度で、 $1,000 \sim 1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、特に好ましくは $2,000 \sim 800,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは $3,000 \sim 600,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。かかる粘度が高すぎると取り扱いが困難になる傾向があり、低すぎると塗工の際に膜厚の制御が困難になる傾向がある。

なお、粘度の測定法はE型粘度計による。

[0048] [エチレン性不飽和モノマー（B）]

本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、エチレン性不飽和モノマー（B）（但し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を除く。）（以下、「エチレン性不飽和モノマー（B）」と記載することがある。）として、複素環含有モノマー（b1）及び水酸基含有モノマー（b2）を含有する。

[0049] 複素環含有モノマー（b1）としては、例えば、（メタ）アクリロイルモルホリン、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、マレイミド（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン等の窒素原子を有する複素環含有モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、3-エチルー3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、フルフリル（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-メチルー2-エチルー1,3-ジオキサソラ

ン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンスピロ-2-(1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、 γ -ブチロラクトン(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(フォルマル)(メタ)アクリレート等の酸素原子を有する複素環含有モノマー;オキサゾリドン(メタ)アクリレート等の2種以上のヘテロ原子を有する複素環含有モノマー等が挙げられる。これらの中でもエチレン性不飽和基を1個有する複素環含有モノマー(b1)が粘着剤層の柔軟性に優れる点で好ましく、更に好ましくは、エチレン性不飽和基を1個有し、かつ窒素原子を有する複素環含有モノマーが粘着剤層の凝集力に優れる点で好ましく、中でも(メタ)アクリロイルモルホリンが特に好ましい。

また、これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0050] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得るにあたり、複素環含有モノマー(b1)は、合成後のウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)に含有させてもよいし、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)の合成反応中の希釈剤として用いてもよい。粘度上昇を抑えるため、複素環含有モノマー(b1)はウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)の合成反応中の希釈剤として用いることが好ましい。

複素環含有モノマー(b1)をウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)の合成反応中の希釈剤として用いる場合、通常、(A):(b1)=50:50~95:5(重量比)であり、好ましくは(A):(b1)=60:40~90:10(重量比)、特に好ましくは(A):(b1)=70:30~90:10(重量比)である。

[0051] 水酸基含有モノマー(b2)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(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、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフ

エート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（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、脂肪酸変性-グリシジル（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、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールジ（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、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性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ペンタ（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ペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0052] これらの中でも、エチレン性不飽和基を1個有する水酸基（メタ）アクリレート系化合物が粘着剤層の柔軟性に優れる点で好ましく、更には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが汎用性に優れる点で好ましく、特に4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを用いることが、粘着剤層の粘着力が高く、皮膚刺激性が低い点で好ましい。

また、これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0053] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得るにあたり、水酸基含有モノマー（b 2）は、合成後のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）に含有させてもよいし、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の合成反応中の希釈剤も兼ねて、水酸基含有（メタ）アクリレート（a 3）として用いてもよい。

[0054] 本発明においては、複素環含有モノマー（b 1）と水酸基含有モノマー（b 2）の含有比率（重量比）が（b 1）：（b 2）＝25：75～80：20であり、好ましくは（b 1）：（b 2）＝25：75～75：25、特に好ましくは（b 1）：（b 2）＝30：70～70：30、更に好ましくは（b 1）：（b 2）＝30：70～60：40である。

水酸基含有モノマー（b 2）に対する複素環含有モノマー（b 1）の割合が多すぎると塗膜が硬くなり、粘着剤層の粘着力が低下する傾向があり、水酸基含有モノマー（b 2）に対する複素環含有モノマー（b 1）の割合が少なすぎると、凝集力不足により粘着剤層の粘着力が低下し、また製造時の粘度が高くなりすぎ、製造が困難となる傾向がある。

[0055] エチレン性不飽和モノマー（B）として、複素環含有モノマー（b 1）及び水酸基含有モノマー（b 2）以外に、単官能モノマー、2官能モノマー、3官能以上のモノマー等のその他のモノマー（b 3）が含まれていてもよい。

[0056] かかる単官能モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（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、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、n-ブチル（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、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、ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-ステアシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性（*n* = 2）（メタ）アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサイド変性（*n* = 2, 5）（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等のフタル酸誘導体のハーフ（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、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン第2級アルキルエーテルアクリレート等の（メタ）アクリレート系モノマー、酢酸ビニル等が挙げられる。

[0057] かかる2官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（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、テトラエチレングリコールジ（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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（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、ブチレングリコールジ（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、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0058] かかる3官能以上のモノマーとしては、例えば、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テトラ（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、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリ

シジルエーテルポリ（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、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0059] また、アクリル酸のミカエル付加物あるいは２－アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルも併用可能であり、かかるアクリル酸のミカエル付加物としては、例えば、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等が挙げられる。

上記２－アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、特定の置換基をもつカルボン酸であり、例えば、２－アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、２－アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、２－アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。更に、その他オリゴエステルアクリレートも挙げられる。

[0060] エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）として、複素環含有モノマー（ｂ１）及び水酸基含有モノマー（ｂ２）に加えて、その他のモノマー（ｂ３）を含有する場合、エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）中における他のモノマー（ｂ３）の割合は、特に限定されないが、通常３０重量％以下であり、好ましくは２５重量％以下、特に好ましくは２０重量％以下である。

[0061] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）とエチレン性不飽和モノマー（Ｂ）との含有比率（重量比）は、通常、（Ａ）：（Ｂ）＝８０：２０～２０：８０であり、好ましくは（Ａ）：（Ｂ）＝７５：２５～３０：７０、特に好ましくは（Ａ）：（Ｂ）＝７０：３０～４０：６０、更に好ましくは

(A) : (B) = 65 : 35 ~ 50 : 50である。ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) に対してエチレン性不飽和モノマー (B) が多すぎると粘着剤組成物の粘度が低くなりすぎて、厚塗りが困難となる傾向があり、少なすぎると粘着剤組成物の粘度が高くなりすぎて、取扱いが困難になる傾向がある。

[0062] かくして、本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物が得られる。

本発明では、上記活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物に、光重合開始剤を更に含有させることが好ましい。

該光重合開始剤としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンオリゴマー、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、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチ

ルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド類；等があげられる。なお、これら光重合開始剤は、単独で用いるか、又は2種以上を併用することができる。

[0063] また、これら光重合開始剤の助剤として、例えば、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（n-ブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等を併用することも可能である。これらの助剤も単独もしくは2種以上を併せて用いることができる。

[0064] かかる光重合開始剤の含有量については、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、エチレン性不飽和モノマー（B）との合計100重量部に対して、1～10重量部であることが好ましく、特に好ましくは2～5重量部である。かかる含有量が少なすぎると硬化速度が低下する傾向があり、多すぎても硬化性は向上せず経済性が低下する傾向がある。

[0065] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物には、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、エチレン性不飽和モノマー（B）、光重合開始剤以外にも、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、レベリング剤、安

定剤、補強剤、艶消し剤等を含有させることも可能である。更に、架橋剤として、熱により架橋を引き起す作用をもつ化合物、具体的にはエポキシ化合物、アジリシン化合物、メラミン化合物、イソシアネート化合物、キレート化合物等も使用できる。

[0066] さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、未反応成分の抑制、粘着力の向上の点からポリチオール化合物を含有することができる。

ポリチオール化合物としては、特に制限されないが、分子内にメルカプト基を2～6個有する化合物が好ましく、例えば、炭素数2～20程度のアルカンジチオール等の脂肪族ポリチオール類、キシリレンジチオール等の芳香族ポリチオール類、アルコール類のハロヒドリン付加物のハロゲン原子をメルカプト基で置換してなるポリチオール類、ポリエポキシド化合物の硫化水素反応生成物からなるポリチオール類、分子内に水酸基2～6個を有する多価アルコール類と、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸、又は β -メルカプトブタン酸とのエステル化物からなるポリチオール類等を挙げることができる。これらは1種を単独でまたは2種以上を併用することができる。

[0067] ポリチオール化合物の含有量は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレン性不飽和モノマー（B）の合計100重量部に対し、0.01～10重量部以下であることが好ましく、0.1～5重量部以下であることが特に好ましい。

[0068] また、本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、必要に応じて、塗工時の粘度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチルセロソルブ等のセロソルブ類；トルエン、キシレン等の芳香族類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジアセトンアルコール等の希釈溶剤を使用してもよいが、塗膜内への溶剤の残存や、乾燥時に硬化成分

が揮発する可能性があるので、実質的に溶剤を含有しないことが好ましい。

なお、実質的に溶剤を含有しないとは、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物全体に対して通常 1 重量%以下、好ましくは 0.5 重量%以下、更に好ましくは 0.1 重量%以下であることを指す。

[0069] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、通常、基材シート等に塗布されて粘着シート（粘着シートとは、特に断りの無い場合には粘着フィルム、粘着テープも含む意味である。）等として実用に供されることが多く、基材シートに塗布後、活性エネルギー線照射によって架橋され粘着剤となり、粘着性が発現させられる。

[0070] 基材シートとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）等の樹脂シートや、ガラス板が挙げられる。各種基材シートにはアンカー層やコロナ処理、プラズマ処理などの表面処理をしたものを用いてもよい。

上記活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物の塗工方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スプレー、シャワー、ディッピング、ロール、スピン、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ディスペンサー等のようなウェットコーティング法が挙げられる。

[0071] 溶剤が含有している場合には塗布後乾燥させることとなるが、乾燥条件は、溶剤を揮発させるに足る十分な乾燥温度、乾燥時間を設定すればよく、乾燥温度としては、通常 40～100℃であり、特には 50～90℃であることが好ましい。乾燥時間としては、乾燥時に塗膜中の溶剤を完全に揮発させることが可能な時間であればよいが、生産適正を鑑み 1～60分であることが好ましい。

- [0072] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を基材シートに塗布、乾燥した後は、活性エネルギー線を照射することにより硬化（架橋）され粘着剤、更には粘着シートとなる。
- [0073] また、本発明の粘着シートを被着体（部材）に貼り合わせるまで、その粘着剤を汚染から保護する目的で、粘着剤の表面にセパレータを積層することができる。セパレータとしては、上記で例示した樹脂シートや、紙、布、不織布等の基材を離型処理したものを使用することができる。
- [0074] 上記基材シート上に粘着剤組成物を設けるに当たっては、通常、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物の溶液として、必要に応じて溶剤により塗布に適した粘度に調整した後、基材シートに塗布し、乾燥することが行われる。塗布する方法としては、溶液状の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を基材シートに直接塗工する直接塗工法や、溶液状の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物をセパレータに塗工したのち基材シートと貼り合わせる転写塗工法などが挙げられる。
- [0075] 直接塗工法においては、基材シートに活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を塗工し加熱乾燥した後、活性エネルギー線を照射し、その後、セパレータを貼り合わせる方法や、基材シートに活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を塗工し加熱乾燥した後、セパレータを貼り合わせ、その後、活性エネルギー線を照射する方法などが挙げられる。塗工は、ロールコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング、スクリーン印刷、ディスペンサーによる印刷塗工等の方法により行われる。
- [0076] 一方、転写塗工法においては、セパレータに活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を塗工し加熱乾燥した後、活性エネルギー線を照射し、その後、基材シートを貼り合わせる方法や、セパレータに活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を塗工し加熱乾燥した後、基材シートを貼り合わせ、その後、活性エネルギー線を照射する方法などが挙げられる。塗工方法については、直接塗工と同様の方法が使用できる。
- [0077] 上記の活性エネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線

等の光線、X線、 γ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。なお、電子線照射を行う場合は、光重合開始剤を用いなくても硬化し得る。

[0078] 紫外線照射により硬化させる方法としては、150～450 nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、LED等を用いて、30～3000 mJ/cm²程度照射すればよい。

紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。

[0079] また、活性エネルギー線照射後に基材シート上に形成される上記粘着剤層の厚みは、用途に応じて適宜設定されるものであるが、通常5～300 μ mであり、好ましくは10～250 μ mである。粘着剤層の厚みが薄すぎると、粘着物性が安定しにくい傾向があり、厚すぎると糊残りを起こしやすくなる傾向がある。

実施例

[0080] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」は、重量基準を意味する。

以下のとおりに、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）としてウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-1）～（A-7）を製造した。

[0081] <ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-1）の製造>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート（a1）12.2 g（0.055 mol）、2官能ポリエステルポリオール（a3-1）（重量平均分子量（Mw）=7,000）85.2 g（0.044 mol）、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02 gを仕込み、60℃で8時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート（a2）2.6 g（0.022 mol）、重合

禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04 gを仕込み、60℃で6時間反応させた。残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-1)(Mw; 34,000)を得た。

[0082] <ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-2)の製造>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート(a1)8.5 g(0.038モル)、2官能ポリエステルポリオール(a3-1)(Mw=7,000)53.9 g(0.027モル)、2官能ポリエステルポリオール(a3-2)(Mw=12,000)15.7 g(0.004モル)、アクリロイルモルホリン(b1-1)20.0 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02 g、重合禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04 gを仕込み、60℃で8時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(a2)1.8 g(0.015モル)を仕込み、60℃で6時間反応させた。残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-2)(Mw; 35,000)とアクリロイルモルホリン(b1-1)の混合物(ウレタン(メタ)アクリレート系化合物濃度: 80%)を得た。

[0083] <ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-3)の製造>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート(a1)7.8 g(0.035モル)、2官能ポリエステルポリオール(a3-1)(Mw=7,000)42.0 g(0.021モル)、2官能ポリエステルポリオール(a3-2)(Mw=12,000)28.6 g(0.007モル)、アクリロイルモルホリン(b1-1)20.0 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02 gを仕込み、60℃で8時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(a2)1.7 g(0.015モル)、重合禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04 gを仕込み、60℃で6時間反

応させた。残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-3）（Mw；36,000）とアクリロイルモルホリン（b1-1）の混合物（ウレタン（メタ）アクリレート系化合物濃度：80%）を得た。

[0084] <ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-4）の製造>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート（a1）26.4g（0.119モル）、2官能ポリエステルポリオール（a3-3）（Mw=1,300）51.4g（0.109モル）、アクリロイルモルホリン（b1-1）20.0g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02gを仕込み、60℃で8時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート（a2）2.2g（0.019モル）、重合禁止剤として2,6-ジ-*tert*-ブチルクレゾール0.04gを仕込み、60℃で6時間反応させた。残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-4）（Mw；36,000）とアクリロイルモルホリン（b1-1）の混合物（ウレタン（メタ）アクリレート系化合物濃度：80%）を得た。

[0085] <ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-5）の製造>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート（a1）11.4g（0.051モル）、2官能ポリエーテルポリオール（a3-4）（Mw=7,000）86.5g（0.044モル）、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02gを仕込み、60℃で8時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート（a2）2.2g（0.019モル）、重合禁止剤として2,6-ジ-*tert*-ブチルクレゾール0.04gを仕込み、60℃で6時間反応させた。残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-5）（Mw；38,000）を得た。

[0086] <ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-6）の製造>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート（a1）14.0g（0.063モル）、2官能ポリエステルポリオール（a3）（Mw=7,000）81.0g（0.042モル）、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02gを仕込み、60℃で4時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート（a2）5.0g（0.043モル）、重合禁止剤として2,6-ジ-*tert*-ブチルクレゾール0.04gを仕込み、60℃で3時間反応させた。残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-6）（Mw；18,000）を得た。

[0087] <ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-7）の製造>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート（a1）16.4g（0.074モル）、2官能ポリエーテルポリオール（a3）（Mw=7,000）72.7g（0.037モル）、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02gを仕込み、60℃で4時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート（a2）10.9g（0.094モル）、重合禁止剤として2,6-ジ-*tert*-ブチルクレゾール0.04gを仕込み、60℃で3時間反応させた。残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-7）（Mw；13,000）を得た。

[0088] <エチレン性不飽和モノマー（B）>

エチレン性不飽和モノマー（B）として以下のものを用意した。

（b1-1）：アクリロイルモルホリン

（b2-1）：4-ヒドロキシブチルアクリレート

（b3-1）：ノルマルブチルアクリレート

[0089] [実施例1]

上記で製造したウレタン（メタ）アクリレート系樹脂（A-1）55.2部、エチレン性不飽和モノマー（b1-1）13.8部、（b2-1）31部（含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝31：69）、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン（BASFジャパン社製；「イルガキュア184」）4部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0090] 〔実施例2〕

実施例1において、エチレン性不飽和モノマー（b1-1）22.4部、（b2-1）22.4部（含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝50：50）に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0091] 〔実施例3〕

実施例1において、エチレン性不飽和モノマー（b1-1）31.4部、（b2-1）13.4部（含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝70：30）に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0092] 〔実施例4〕

上記で製造したウレタン（メタ）アクリレート系樹脂（A-2）とアクリロイルモルホリン（b1-1）の混合物69部（ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-2）55.2部、アクリロイルモルホリン（b1-1）13.8部）、エチレン性不飽和モノマー（b2-1）31部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン（BASFジャパン社製；「イルガキュア184」）4部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た（エチレン性不飽和モノマーの含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝31：69）。

[0093] 〔実施例5〕

上記で製造したウレタン（メタ）アクリレート系樹脂（A-3）とアクリロイルモルホリン（b1-1）の混合物69部（ウレタン（メタ）アクリレ

ート系化合物（A-3）55.2部、アクリロイルモルホリン（b1-1）13.8部）、エチレン性不飽和モノマー（b2-1）31部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（BASFジャパン社製；「イルガキュア184」）4部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た（エチレン性不飽和モノマーの含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝31：69）。

[0094] 〔実施例6〕

上記で製造したウレタン（メタ）アクリレート系樹脂（A-4）とアクリロイルモルホリン（b1-1）の混合物69部（ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-4）55.2部、アクリロイルモルホリン（b1-1）13.8部）、エチレン性不飽和モノマー（b2-1）31部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（BASFジャパン社製；「イルガキュア184」）4部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た（エチレン性不飽和モノマーの含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝31：69）。

[0095] 〔実施例7〕

実施例1において、ウレタン（メタ）アクリレート系樹脂（A-1）をウレタン（メタ）アクリレート系樹脂（A-5）に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0096] 〔比較例1〕

実施例1において、エチレン性不飽和モノマー（b1-1）2.2部、（b2-1）42.6部（含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝5：95）に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0097] 〔比較例2〕

実施例1において、エチレン性不飽和モノマー（b1-1）4.5部、（b2-1）40.3部（含有比率（重量比）は（b1-1）：（b2-1）＝10：90）に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤

組成物を得た。

[0098] 〔比較例 3〕

実施例 1 において、エチレン性不飽和モノマー (b 1 - 1) 9 部、(b 2 - 1) 35.9 部 (含有比率 (重量比) は (b 1 - 1) : (b 2 - 1) = 20 : 80) に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0099] 〔比較例 4〕

実施例 1 において、エチレン性不飽和モノマー (b 1 - 1) 40.3 部、(b 2 - 1) 4.5 部 (含有比率 (重量比) は (b 1 - 1) : (b 2 - 1) = 90 : 10) に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0100] 〔比較例 5〕

実施例 1 において、ウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 (A - 1) をウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 (A - 6) に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0101] 〔比較例 6〕

実施例 1 において、ウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 (A - 1) をウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 (A - 7) に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0102] 〔比較例 7〕

実施例 1 において、エチレン性不飽和モノマー (b 2 - 1) をエチレン性不飽和モノマー (b 3 - 1) に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を得た。

[0103] <粘着力測定用粘着シートの作製>

上記実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 7 で得られた活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を、硬化後の膜厚が 175 μm となるように易粘着処理ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (厚さ 125 μm) にアプリケーションナーを用いて塗布し、卓上 UV 照射装置 (岩崎電気社製、「コンベア式卓上照射

装置」)にて80W/cm(高圧水銀ランプ)×18cmH×2.04m/min×3Pass(積算2,400mJ/cm²)の条件下で紫外線を照射し、硬化させることにより粘着力測定用粘着シートを得た。

[0104] <試験方法>

得られた粘着力測定用粘着シートを25mm×100mmに切断した後、被着体としてのガラス板に、23℃、相対湿度50%の雰囲気下で2kgゴムローラーを用いて2往復させることにより圧着し、試験片を作製した。この試験片を同雰囲気下で30分放置した後、剥離速度0.3m/分により、180度剥離試験を行い、初期粘着力(N/25mm)を測定し、以下の基準により評価した。

(評価基準)

○・・・10N/25mm以上

×・・・10N/25mm未満

[0105] <耐湿熱試験用粘着シートの作製>

上記実施例1～7、比較例1～7で得られた活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を、硬化後の膜厚が175μmとなるように易粘着処理ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ125μm)にアプリケーションターを用いて塗布し、離型ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ50μm)でラミネート後、卓上UV照射装置(岩崎電気社製、「コンベア式卓上照射装置」)にて80W/cm(高圧水銀ランプ)×18cmH×2.04m/min×3Pass(積算2,400mJ/cm²)の条件下で紫外線を照射し、硬化させることにより耐湿熱試験用粘着シートを得た。

[0106] <試験方法>

得られた耐湿熱試験用粘着シートを25mm×40mmに切断した後、被着体としてのガラス板に圧着させ、試験片を作製した。

得られた試験片を80℃、90%RH環境下に100時間入れ、試験終了直後のb*を色差計で測定することにより、耐湿熱性(粘着剤層の透明性)の評価を行った。評価基準は以下の通りである。

(評価基準)

○・・・3以下

×・・・3より大きい

[0107] <ショアE測定用サンプルの作製>

上記実施例1～7、比較例1～7で得られた活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を、ポリエチレン製の容器に注ぎ、卓上UV照射装置（岩崎電気社製、「コンベア式卓上照射装置」）にて80W/cm（高圧水銀ランプ）×18cmH×2.04m/min×5Pass（積算4,000mJ/cm²）の条件下で紫外線を照射し硬化させることにより、約8mmの厚みを有するショアE測定用サンプルを得た。

[0108] <試験方法>

得られたショアE測定用サンプルの表面に、アスカーゴム硬度計C型（高分子計器株式会社製）の加圧面を押し付け、15秒経過後の値を測定することにより、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層の柔軟性を評価した。

(評価基準)

○・・・70以下

△・・・70より大きく、90以下

×・・・90より大きい

[0109] 上記実施例1～7、比較例1～7におけるウレタン（メタ）アクリレート系樹脂（A）の含有量とその重量平均分子量（Mw）、エチレン性不飽和モノマー（B）を表1にまとめ、以上の評価結果を表2にまとめた。なお、表中の「－」は成分が含まれていないことを指す。

[0110]

[表1]

	ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)										エチレン性不飽和モノマー(B)				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	Mw	b1-1	b2-1	b3-1	(b1-1):(b2-1)			
実施例1	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	13.8	31	-	31.69			
実施例2	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	22.4	22.4	-	50.50			
実施例3	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	31.4	13.4	-	70.30			
実施例4	-	55.2	-	-	-	-	-	35,000	13.8	31	-	31.69			
実施例5	-	-	55.2	-	-	-	-	36,000	13.8	31	-	31.69			
実施例6	-	-	-	55.2	-	-	-	36,000	13.8	31	-	31.69			
実施例7	-	-	-	-	55.2	-	-	38,000	13.8	31	-	31.69			
比較例1	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	2.2	42.6	-	5.95			
比較例2	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	4.5	40.3	-	10.90			
比較例3	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	9	35.9	-	20.80			
比較例4	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	40.3	4.5	-	90.10			
比較例5	-	-	-	-	-	55.2	-	18,000	13.8	31	-	31.69			
比較例6	-	-	-	-	-	-	55.2	13,000	13.8	31	-	31.69			
比較例7	55.2	-	-	-	-	-	-	34,000	13.8	-	31	-			

[0111] [表2]

	粘着力		耐湿熱性		柔軟性	
	測定値	評価	測定値	評価	測定値	評価
実施例1	10	○	2.1	○	57	○
実施例2	26	○	2.2	○	66	○
実施例3	24	○	2.1	○	87	△
実施例4	12	○	2.2	○	46	○
実施例5	22	○	2.3	○	40	○
実施例6	32	○	2.1	○	60	○
実施例7	15	○	2.4	○	19	○
比較例1	3	×	1.8	○	52	○
比較例2	5	×	2.0	○	53	○
比較例3	4	×	2.2	○	54	○
比較例4	3	×	2.1	○	>90	×
比較例5	6	×	2.0	○	65	○
比較例6	測定不能	×	2.2	○	77	△
比較例7	9	×	8.9	×	52	○

[0112] 上記評価結果より、本発明に係る実施例1～7の粘着シートは粘着力と耐湿熱性がバランスよく優れており、また実施例1～7から得られた粘着剤層が柔軟性に優れていることが分かる。

これに対して、複素環含有モノマー（b1）と水酸基含有モノマー（b2）の含有比率が本発明の規定範囲外である比較例1～4では、耐湿熱性が良好なものの、粘着力が不十分であることが分かる。また、比較例4では得られた粘着剤層が柔軟性に劣ることも分かる。

更に、重量平均分子量が本発明規定の下限値を下回るウレタン（メタ）アクリレート系化合物を用いた比較例5および比較例6では、耐湿熱性が良好なものの、比較例5は粘着力が不十分であり、比較例6では粘着力が低すぎて測定不能であったことが分かる。また、比較例6から得られた粘着剤層が柔軟性に劣ることも分かる。

また、水酸基含有モノマー（b2）に代えて他のエチレン性不飽和モノマー（b3）を用いた比較例7では、粘着力、耐湿熱性ともに不十分であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤は、粘着力と耐湿熱性にバランスよく優れているので、電子部品固定用シート（

テープ)や電子部品ラベル用シート(テープ)における粘着剤として、また光学表示体又はタッチセンサーにおける貼り合わせ用粘着剤として有用である。たとえば、光学表示パネルとタッチパネルとの貼り合せ、光学表示パネルと保護パネルとの貼り合せ、タッチパネルと保護パネルとの貼り合せ、光学表示パネルと光学表示パネルとの貼り合せ、光学表示パネルと視差バリアとの貼り合せに粘着剤として使用することができる。

また、本発明の粘着剤から得られる粘着剤層は柔軟性にも優れるため、部材間の段差追従性に優れる。したがって、かかる粘着剤層は、例えば、ITO透明電極の形成や印刷等によって段差を有する光学部材の貼り付け用途に対して好適に用いることができ、更に、これら光学部材を含んでなるタッチパネルに対しても好適に用いることができる。

更に、本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層を有する粘着シートは、上記の電子部品や光学部材に加えて、様々な分野に用いることができる。

[0114] 上記実施例を参照しながら本発明のより具体的な形態を示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形や修正は、本発明の範囲内であることが明らかである。

[0115] [関連出願]

本願は、2014年7月22日出願の日本国特許出願(特願2014-149296)に基づく優先権の利益を享受するものであり、それら全ての内容が参照によりここに組み込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）、ポリオール系化合物（a 3）を反応させてなり、重量平均分子量が20,000～120,000のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、及び
- エチレン性不飽和モノマー（B）（但し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を除く。）
- を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物であって、
- エチレン性不飽和モノマー（B）として、複素環含有モノマー（b 1）及び水酸基含有モノマー（b 2）を含有し、複素環含有モノマー（b 1）と水酸基含有モノマー（b 2）の含有比率（重量比）が（b 1）：（b 2）＝25：75～80：20であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。
- [請求項2] 多価イソシアネート系化合物（a 1）が脂環式系ポリイソシアネートであることを特徴とする請求項1に記載の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。
- [請求項3] 水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の不飽和基数が1つであることを特徴とする請求項1または2に記載の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。
- [請求項4] ポリオール系化合物（a 3）がポリエーテル系ポリオールまたはポリエステル系ポリオールであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。
- [請求項5] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレン性不飽和モノマー（B）との含有比率（重量比）が（A）：（B）＝80：20～20：80であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を硬化してなることを特徴とする粘着剤。

[請求項7] 請求項1～5いずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層を有する粘着シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J4/02(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J175/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J4/02, C08F2/48, C09J7/00, C09J175/16

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2012/077809 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0004] to [0006], [0018] to [0025]; examples & TW 201229183 A	1-7
X	JP 2013-035920 A (DIC Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; paragraphs [0009], [0023], [0042] to [0052]; examples & KR 10-2013-0016053 A & CN 103031104 A & TW 201311846 A	1-3, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 September 2015 (28.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-224433 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; paragraphs [0001], [0005], [0014] to [0017]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2007-182557 A (JSR Corp.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; paragraphs [0007], [0014] to [0019]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2002-309185 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 23 October 2002 (23.10.2002), claims; paragraphs [0004], [0015], [0020]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2012-224841 A (Dongwoo Fine-Chem Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraphs [0006], [0017] to [0023]; examples & US 2012/0270038 A1 & KR 10-2012-0119442 A & TW 201243007 A	1-7
A	WO 2013/161812 A1 (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), claims; paragraphs [0011], [0042]; examples & CN 104302720 A & KR 10-2015-0005552 A & TW 201402755 A	1-7
A	JP 5-043636 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 23 February 1993 (23.02.1993), claims; paragraphs [0003], [0009] to [0013]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 11-189762 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 July 1999 (13.07.1999), claims; paragraphs [0003], [0006], [0015] to [0018]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2000-038547 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims; paragraphs [0001], [0004], [0021] to [0024]; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J4/02(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J175/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J4/02, C08F2/48, C09J7/00, C09J175/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2012/077809 A1（日立化成工業株式会社）2012.06.14, 請求の範囲, 段落【0004】 - 【0006】, 【0018】 - 【0025】, 実施例 & TW 201229183 A	1-7
X	JP 2013-035920 A（D I C株式会社）2013.02.21, 特許請求の範囲, 段落【0009】, 【0023】, 【0042】 - 【0052】, 実施例 & KR 10-2013-0016053 A & CN 103031104 A & TW 201311846 A	1-3, 5-7

☒ 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

2 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

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 2010-224433 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2010. 10. 07, 特許請求の範囲, 段落 【0001】, 【0005】, 【0014】 - 【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-182557 A (J S R 株式会社) 2007. 07. 19, 特許請求の範囲, 段落 【0007】, 【0014】 - 【0019】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-309185 A (日本合成化学工業株式会社) 2002. 10. 23, 特許請求の範囲, 段落 【0004】, 【0015】, 【0020】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-224841 A (東友ファインケム株式会社) 2012. 11. 15, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0017】 - 【0023】, 実施例 & US 2012/0270038 A1 & KR 10-2012-0119442 A & TW 201243007 A	1-7
A	WO 2013/161812 A1 (荒川化学工業株式会社) 2013. 10. 31, 請求の範囲, 段落 【0011】, 【0042】, 実施例 & CN 104302720 A & KR 10-2015-0005552 A & TW 201402755 A	1-7
A	JP 5-043636 A (日本原子力研究所) 1993. 02. 23, 特許請求の範囲, 段落 【0003】, 【0009】 - 【0013】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-189762 A (日本化薬株式会社) 1999. 07. 13, 特許請求の範囲, 段落 【0003】, 【0006】, 【0015】 - 【0018】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-038547 A (三菱レイヨン株式会社) 2000. 02. 08, 特許請求の範囲, 段落 【0001】, 【0004】, 【0021】 - 【0024】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7