

(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
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/003173 A1

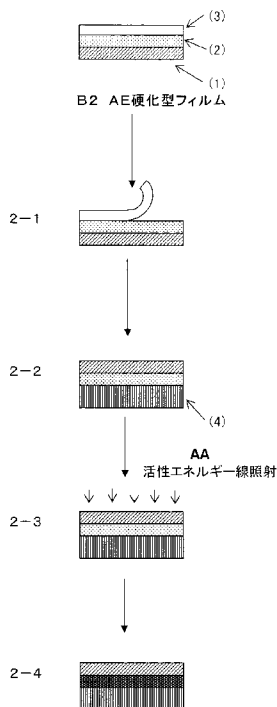
- (51) 国際特許分類:
C09J 155/00 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067841
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-147520 2012 年 6 月 29 日(29.06.2012) JP
特願 2012-271551 2012 年 12 月 12 日(12.12.2012) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲高▼木 晃(TAKAGI Akira); 〒4550026
愛知県名古屋市中区昭和町 8 番地 東亜合成株
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, 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,
IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY CURING-TYPE ADHESIVE AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物

【図2】



B2 AE CURING-TYPE FILM
AA ACTIVE ENERGY RAY IRRADIATION

(57) Abstract: [Problem] To provide an active energy ray curing-type adhesive agent composition which is reliable and exhibits excellent gap filling properties. Moreover, when the composition is adhered to an article such as the surface protection layer of an image display device or the display screen or touch panel of an image display unit, air bubbles do not form on the interface, air bubbles do not form or peeling does not occur even when left standing for a long period of time in high temperature and high humidity conditions, and the composition does not become white. [Solution] An active energy ray curing-type adhesive agent composition containing the following components (A) and (B). Component (A) is a hydroxyl group-containing polymer in which a macromonomer having an ethylene unsaturated group at a terminal serves as a monomer (a1) of an essential structural monomer unit, the glass transition temperature of a homopolymer of the macromonomer being -100°C or higher and lower than 30°C . Component (B) is a compound having an ethylene unsaturated group.

(57) 要約: 【課題】空隙充填性と信頼性に優れ、物品に、特に画像表示装置の表面保護層、画像表示ユニットの表示面又はタッチパネル等に貼付した際、界面で気泡が発生せず、さらに、高温・高湿度下で長時間置かれても気泡や剥がれが発生せず、更に白化することがない活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物の提供。【解決手段】下記(A)及び(B)成分を含む活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。(A)成分: 単量体(a1)として、末端にエチレン性不飽和基を有するマクロモノマーであって、当該マクロモノマーの単独重合体のガラス転移温度が -100°C 以上 30°C 未満であるマクロモノマーを必須構成単量体単位とする水酸基含有重合体 (B)成分: エチレン性不飽和基を有する化合物



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物、それから得られる活性エネルギー線硬化型空隙充填用フィルム又はシート、及びそれを含む画像表示装置に関し、これら技術分野に属する。

背景技術

[0002] 粘着剤は、感圧接着剤ともいい、常温で粘着性（タック性とも呼称される）を有する接着剤の一種であり、J I S K 6800においては「常温で粘着性を有し、軽い圧力で被着体に接着する物質」と定義されている。

粘着剤は、被着体同士を短時間で接着できることから、粘着テープ、粘着ラベル及び粘着フィルム等に広く使用されている。

粘着剤は一般的にガラス転移温度の低い高分子を主成分とし、凝集力を向上させるため少量の架橋剤を用いることが多い。

[0003] 粘着剤を、自動車用やディスプレイ用等といった、被着体が高温に晒される可能性のある用途へ展開しようとする場合は、高温における凝集力を高める必要があるため、高架橋密度化やガラス転移点の向上、高分子量化等の対策が必要となる。しかし、接着力と耐熱性は一般的にトレードオフの関係であり、高温での凝集力を向上させようとする、剥離強度が犠牲となるため、両者が高いレベルでバランスする粘着剤を得ることは極めて困難であった。

[0004] このような技術的背景から、従来の粘着剤の欠点を補うため、接合時には粘着剤の簡便性を有し、接合後に熱又は活性エネルギー線の照射により反応・固化して凝集力を向上させる、いわゆる「粘接着剤」が提案されている。

[0005] 一方、携帯電話やスマートフォン、携帯ゲーム機等のモバイル機器に用いられる画像表示装置として、液晶ディスプレイ（以下、「LCD」という）や有機EL（OLED）が広く用いられている。

近年、これらのモバイル機器用の画像表示装置において、表面保護層又は

タッチパネルと画像表示ユニットの表示面との間や、表面保護層とタッチパネルとの間に存在する空隙を、屈折率がこれらの部材に近い透明材料を充填することにより、光の反射を抑制して透過性を向上させ、画像表示装置の輝度やコントラストを向上させる方法が提案されている。透明材料としては、透明樹脂シート、反応硬化性液状樹脂、粘着剤等が挙げられる。

[0006] 特許文献1には、可塑剤含有のアクリル系ポリマーからなる透明樹脂シートを介し、その透明樹脂シートと液晶表示パネル又は透明保護板の一方又は双方との間に当該シートを膨潤・溶解させない粘度が10cP以下の揮発性液体を配備した状態で、液晶表示パネルの視認側と透明保護板とを密着させたのち、加温押加圧下に乾燥処理するLCDの製造方法が開示されている。

[0007] 特許文献2には、液晶表示素子とガラス板との間に、無色透明弾性樹脂である反応硬化性シリコンゲルを液体状態で注入したのち、硬化させることにより、液晶表示素子とガラス板とを固定するLCDの製造方法が開示されている。

[0008] 特許文献3には、液晶表示素子と保護板との間に、透明物質を充填したLCDが開示されている。透明物質としては、不飽和ポリエステルを重合性単量体に溶解したものが使用され、それを液晶表示素子と保護板との間の空隙に注入後、固化している。

[0009] 特許文献4には、アルキル（メタ）アクリレートと水酸基含有（メタ）アクリレートを特定割合で共重合した（メタ）アクリル系ポリマーと、過酸化物を含む光学部材用粘着剤組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平09-197387号公報

特許文献2：特開平06-59253号公報

特許文献3：特開平03-204616号公報

特許文献4：特開2007-31506号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 以上のように、画像表示装置に用いられる空隙充填用の透明材料としては、透明樹脂シート、反応硬化性液状樹脂及び粘着剤等が提案されている。

しかし、透明樹脂シートは液状樹脂や粘着剤よりも弾性率が高いので空隙充填性が悪いという問題がある。

又、反応硬化性液状樹脂は、液体を扱うプロセスとなり製造工程が複雑になり、さらにシリコーンゲルでは接着力が低く信頼性に問題がある。

[0012] これらに対し、粘着剤は取扱いが容易で歩留りが高く、信頼性も高いことから、画像表示装置と表面保護層を直接貼り合わせる構造には好適である。

しかし、画像表示装置における表面保護層が遮光層等の凹凸形状を有し、かかる凹凸形状面に粘着剤を貼り合わせる場合や、凹凸形状を有する層が設けられた画像表示ユニットの表示面に粘着剤を貼り合わせる場合は、それらの凹凸形状も隙間なく充填し、かつ高温や高湿度条件下に長時間置かれても表面保護層、画像表示ユニットの表示面、又はタッチパネルモジュールとの界面で気泡や剥がれが発生せず、更に白化することがないことが必要である。近年、意匠性の点から凹凸形状の膜厚が大きくなる傾向があり、空隙充填性と信頼性に対する要求はますます高まっており、この課題を解決する空隙充填用樹脂が求められている。

[0013] 本発明者は、空隙充填性と信頼性に優れ、物品に、特に画像表示装置の表面保護層、画像表示ユニットの表示面又はタッチパネル等に貼付した際、界面で気泡が発生せず、さらに、高温・高湿度下で長時間置かれても気泡や剥がれが発生せず、更に白化することがない活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物を見出すため、鋭意検討を行ったのである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のマクロモノマーを構成単量体単位とする重合体とエチレン性不飽和基を有する化合物を含む組成物が、粘接着剤として優れ、さらに画像表示装置に用いられる空隙充填用樹脂として好適であることを見出し、本発明に至った。

[0015] 本発明は、下記（Ａ）及び（Ｂ）成分を含む活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物に関する。

（Ａ）成分：単量体（a 1）として、末端にエチレン性不飽和基を有するマクロモノマーであって、当該マクロモノマーの単独重合体のガラス転移温度が－１００℃以上３０℃未満であるマクロモノマーを必須構成単量体単位とする水酸基含有重合体

（Ｂ）成分：エチレン性不飽和基を有する化合物

さらに、本発明は、本発明の組成物から得られる活性エネルギー線硬化型粘接着フィルム又はシート、及びそれを用いて得られる画像表示装置も含む。

[0016] 尚、本明細書では、組成物に活性エネルギー線照射して得られる架橋又は硬化物を、まとめて「硬化物」と表す。又、アクリレート又はメタクリレートを（メタ）アクリレートと表す。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明の効果

[0017] 本発明の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物、それから得られる活性エネルギー線硬化型粘接着フィルム又はシートは、空隙充填性に優れ、高温・高湿度下で長時間置かれても気泡、剥がれ及び白化等が生じないという信頼性に優れるため、画像表示装置の表面保護層、画像表示ユニットの表示面又はタッチパネルの製造した際、前記した気泡、剥がれ及び白化等の問題が発生しないという、高品位の画像表示装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、本発明の組成物を使用した活性エネルギー線硬化型粘接着フィルム又はシート（以下、「ＡＥ硬化型フィルム」という）の製造の１例を示す。

[図2]図２は、本発明のＡＥ硬化型フィルムを使用した、積層体製造の１例を示す。

[図3]図３は、本発明のＡＥ硬化型フィルムを使用した、積層体製造の１例を

示す。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明は、前記した（Ａ）及び（Ｂ）成分を含む活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物である。

以下、（Ａ）及び（Ｂ）成分について説明する。

[0020] 1. （Ａ）成分

本発明の（Ａ）成分は、
単量体（a 1）として、末端にエチレン性不飽和基を有するマクロモノマーであって、当該マクロモノマーの単独重合体のガラス転移温度（以下、「 T_g 」という）が -100°C 以上 30°C 未満であるマクロモノマーを必須構成単量体単位とする水酸基含有重合体である。

[0021] （Ａ）成分の分子量としては、重量平均分子量（以下、「 M_w 」という）で $10,000\sim 2,000,000$ が好ましく、より好ましくは $50,000\sim 1,500,000$ である。（Ａ）成分を当該分子量とすることで、接着強度を高くことができる。

尚、本発明において、数平均分子量及び M_w とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ（以下、「GPC」と略す）により測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値を意味する。

以下、単量体（a 1）、その他単量体及び（Ａ）成分の製造方法について説明する。

[0022] 1-1. 単量体（a 1）

単量体（a 1）は、末端にエチレン性不飽和基を有するマクロモノマーであって、当該マクロモノマーの単独重合体の T_g が -100°C 以上 30°C 未満であるマクロモノマー（以下、単に「マクロモノマー」ということもある）である。

単独重合体の T_g が -100°C に満たないマクロモノマーは、凝集力が低いため、接着強度が低下するという問題があり、一方、単独重合体の T_g が

30℃以上のマクロモノマーは、弾性率が高いため接着強度が低下するという問題がある。単量体(a1)としては、単独重合体のT_gが-60℃以上0℃以下であるマクロモノマーが好ましい。

尚、本発明において、T_g（ガラス転移温度）は、示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry)から求めた値を意味する。

[0023] 単量体(a1)の分子量としては、M_wで2,000~200,000が好ましく、より好ましくは20,000~60,000である。単量体(a1)のM_wを上記範囲とすることで、被着体との接着力を高くすることができる。

[0024] 単量体(a1)としては、単独重合体のT_gが-100℃以上30℃未満である末端にエチレン性不飽和基を有するマクロモノマーであれば種々の化合物が使用でき、例えば、下記に示すポリマーを挙げることができる。

1) 単量体(a1-1): 末端にカルボキシル基を含有する重合体（以下、「末端カルボキシル基含有プレポリマー」という）に、イソシアネート基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（以下、「イソシアネート系不飽和化合物」という）を付加して得られたマクロモノマー

2) 単量体(a1-2): 末端に水酸基を含有する重合体（以下、「末端水酸基含有プレポリマー」という）に、イソシアネート系不飽和化合物を付加して得られたマクロモノマー

3) 単量体(a1-3): 末端カルボキシル基含有プレポリマーに、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（以下「エポキシ系不飽和化合物」という）を付加して得られたマクロモノマー

以下、単量体(a1-1)~(a1-3)について説明する。

[0025] 1-1-1. プレポリマーの製造方法

単量体(a1-1)~(a1-3)において、プレポリマーを構成するモノマーとしては、得られるプレポリマーのT_gが-100℃以上30℃未満となるモノマーを適宜選択すれば良い。

以下、末端カルボキシル基含有プレポリマー及び末端水酸基含有プレポリ

マーについて説明する。

[0026] 1) 末端カルボキシル基含有プレポリマー

単量体(a1-1)及び(a1-3)の製造で使用する、末端カルボキシル基含有プレポリマーとしては、カルボキシル基を有する連鎖移動剤の存在下に、エチレン性不飽和基を有する化合物（以下、「不飽和化合物」という）を重合した末端にカルボキシル基を含有する重合体等が挙げられる。

[0027] 不飽和化合物としては、得られる単量体（a1）のT_gが-100℃以上30℃未満となれば特に限定されないが、製造上の簡便さに優れることから（メタ）アクリロイル基有する化合物が好ましく、1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「単官能（メタ）アクリレート」という）が好ましい。

単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、i-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、n-ノニル（メタ）アクリレート、i-ノニル（メタ）アクリレート、i-ミリスチル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、i-デシル（メタ）アクリレート、n-ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート及びn-ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（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、アダマンチル（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、ジシクロペンタニル（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）アクリレート及びトリシクロデカン（メタ）アクリレート等の脂環式アルキル（メタ）アクリレート；

2-メトキシエチル（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、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート及びメトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルコキシ基含有（メタ）アクリレート；

ベンジル（メタ）アクリレート、フェノールアルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、アルキルフェノールアルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、p-クミルフェノールアルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート及びo-フェニルフェノールアルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート等の芳香環を有する（メタ）アクリレート（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挙げられる）；

ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート及び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等の複素環を有する（メタ）アクリレート；並びに

モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕ホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジフェニルホスフェート、モノ〔3-クロロ-2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕ホスフェート、モノ〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ホスフェートモノエタノールアミン塩、モノ〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート、〔モノ（ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート）塩、モノ〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート及び〔モノ（ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート）塩等のリン酸（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0028] これらの中でも、得られる（A）成分の相溶性が良くなることから、炭素数が4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

さらに、炭素数が4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリ

レートと、アルコキシ基含有（メタ）アクリレート又は／及び脂環式アルキル（メタ）アクリレートを併用することが、組成物の接着性がより優れるものとなるため好ましい。

この場合の共重合体割合としては、炭素数が4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが30～70重量%と、アルコキシ基含有（メタ）アクリレート又は／及び脂環式アルキル（メタ）アクリレートを70～30重量%が好ましく、より好ましくは前者が40～80重量%、後者が60～20重量%である。

[0029] カルボキシル基を有する連鎖移動剤としては、3-メルカプトプロピオン酸及びメルカプト酢酸等が挙げられる。

カルボキシル基を有する連鎖移動剤の割合としては、最終的に導入するエチレン性不飽和基の割合に応じて適宜設定すれば良く、使用する全モノマーの合計100重量部に対して、0.01～7重量部が好ましい。

[0030] 末端カルボキシル基含有プレポリマーの製造方法としては、特に制限は無く、前記した単量体を使用して、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合等の公知の方法を用いることが出来る。

これらの中でも、重合体の製造が容易、かつ乳化剤等の余計な不純物を含まない点で溶液重合法が好ましい。

[0031] 溶液重合法でラジカル重合により合成する場合は、使用する原料単量体を有機溶剤に溶解し、連鎖移動剤及び熱ラジカル重合開始剤を添加し、加熱攪拌することにより得られる。

[0032] 溶液重合法に用いられる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；並びにヘキサン、ヘプタン及びミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。

[0033] 使用される熱重合開始剤の例としては、熱によりラジカル種を発生する過酸化化物、アゾ化合物及びレドックス開始剤等が挙げられる。

アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル及びアゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ*t*-ブチルパーオキシド及びジクミルペルオキシド等が挙げられる。レドックス開始剤の例としては、過酸化水素-鉄(II)塩、ペルオキシ二硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム及びクメンヒドロペルオキシド-鉄(II)塩等が挙げられる。

熱重合開始剤の使用割合は、目標とする分子量に応じて適宜設定すれば良い。熱重合開始剤の使用割合は、使用する全モノマーの合計100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。

[0034] 以上のようにして得られた重合体は、末端にカルボキシル基を有する重合体である。

末端カルボキシル基含有重合体のM_wとしては、目的に応じて適宜設定すれば良く、10,000~100,000であることが好ましく、20,000~60,000であることがより好ましい。

[0035] 2) 末端水酸基含有プレポリマー

単量体(a1-2)で使用する末端水酸基含有プレポリマーとしては、水酸基を有する連鎖移動剤の存在下に不飽和化合物を重合した末端に水酸基を含有する重合体等が挙げられる。

[0036] 不飽和化合物としては、前記と同様の化合物を挙げることができ、前記と同様の化合物が好ましい。

[0037] 水酸基を有する連鎖移動剤としては、2-メルカプトエタノール等が挙げられる。

水酸基を有する連鎖移動剤の割合としては、最終的に導入するエチレン性不飽和基の割合に応じて適宜設定すれば良く、使用する全モノマーの合計1

00重量部に対して、0.01～7重量部が好ましい。

重合方法としては、前記と同様の方法が採用できる。

[0038] 以上のようにして得られた重合体は、末端に水酸基を有する重合体である。

末端水酸基含有重合体のMwとしては、目的に応じて適宜設定良く、10,000～100,000であることが好ましく、2,000～60,000であることがより好ましい。

[0039] 1-1-2. 単量体 (a1) の製造方法

単量体 (a1) は、カルボキシル基含有プレポリマー、水酸基含有プレポリマーに対し、これらプレポリマーと反応しうる官能基とエチレン性不飽和基を有する化合物を付加反応することによって導入される。

この付加反応は、公知の技術を利用することができる。

例えば、いずれの場合においても、有機溶媒中、水媒体中又は無溶剤で、プレポリマーに各化合物を付加することにより製造することができる。各付加反応の条件としては、各反応に応じて反応温度、反応時間及び触媒を選択すれば良い。

以下、付加反応について説明する。

[0040] 単量体(a1-1)及び(a1-2)は、それぞれ末端カルボキシル基含有プレポリマー及び末端水酸基含有プレポリマーに、イソシアネート系不飽和化合物をウレタン化反応で付加して製造する。

[0041] イソシアネート系不飽和化合物としては、1個のエチレン性不飽和基と1個のイソシアネート基を有する化合物が好ましい。

具体的には、アルキレン骨格を有するものの例として、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート等が挙げられ、オキシアルキレン骨格を有するものの例として、2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシエチルイソシアネート等の（メタ）アクリロイルオキシアルコキシアルキルイソシアネート、並びに芳香族骨格を有するものの例として2-（メタ）アクリロイルオキシフェニ

ルイソシアネート等が挙げられる。又、イソフォロンジイソシアネートとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの反応物等も挙げられる。

好ましくは、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの反応物等を挙げることができる。

[0042] ウレタン化反応の触媒としては、例えば有機金属化合物を挙げることができる。

有機金属化合物としては、ジ-*n*-ブチルスズオキシド、ジ-*n*-ブチルスズジラウレート、ジ-*n*-ブチルスズ、ジ-*n*-ブチルスズジアセテート、ジ-*n*-オクチルスズオキシド、ジ-*n*-オクチルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロリド、ジ-*n*-ブチルスズジアルキルメルカプタン及びジ-*n*-オクチルスズジアルキルメルカプタン等の有機スズ化合物；オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛及びオクテン酸鉛等の有機鉛化合物；オクチル酸ビスマス等の有機ビスマス化合物等が挙げられる。

[0043] ウレタン化反応における触媒使用の割合としては、カルボキシル基含有プレポリマー及びイソシアネート系不飽和化合物の合計量100重量部に対して、0.001～0.5重量部が好ましく、0.001～0.1重量部がより好ましい。

[0044] 末端カルボキシル基含有プレポリマーに対する、イソシアネート系不飽和化合物の反応割合としては、カルボキシル基含有プレポリマー中のカルボキシル基合計1モルに対して、イソシアネート系不飽和化合物0.8～1.0モルが好ましい。

末端水酸基含有プレポリマーに対する、イソシアネート系不飽和化合物の反応割合としては、水酸基含有プレポリマー中の水酸基合計1モルに対して、イソシアネート系不飽和化合物0.8～1.0モルが好ましい。

プレポリマー中のカルボキシル基又は／及び水酸基1モルに対して、イソシアネート系不飽和化合物の反応割合を1モル未満にすることにより、（B）成分を、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する重合体とすることがで

きる。

[0045] 単量体(a1-3)では、末端カルボキシル基含有プレポリマーに、エポキシ系不飽和化合物を付加して製造する。

[0046] エポキシ系不飽和化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート及びシクロヘキセンオキサイド含有（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0047] カルボキシル基とエポキシ基の付加反応の触媒としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジメチルラウリルアミン、トリエチレンジアミン及びテトラメチルエチレンジアミン等の3級アミン；トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリメチルセチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩、トリフェニルブチルホスホニウムブロミド及びテトラブチルホスホニウムブロミド等の4級ホスホニウム塩；並びにトリフェニルホスフィン及びトリブチルホスフィン等のホスフィン化合物が挙げられる。これらの中でも、樹脂の着色が少ない点から、トリフェニルホスフィンを用いることが好ましい。

[0048] 反応における触媒の割合としては、カルボキシル基含有プレポリマー及びにエポキシ系不飽和化合物の合計量を100重量部、又はエポキシ基含有プレポリマー及びにカルボキシル系不飽和化合物の合計量を100重量部に対して、0.1～5.0重量部が好ましく、0.1～3.0重量部がより好ましい。

[0049] カルボキシル基含有プレポリマーに対する、エポキシ系不飽和化合物の反応割合としては、カルボキシル基含有プレポリマー中のカルボキシル基合計1モルに対して、エポキシ系不飽和化合物0.8～1.2モルが好ましい。

[0050] 上記付加反応においては、いずれの場合も前記したプレポリマーの製造に引き続いて、好ましくは溶液重合に引き続いて実施することが出来る。

その際には重合禁止剤を用いて、付加反応時の重合を抑制する。重合禁止剤としては、ジブチルヒドロキシトルエン、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられ、反応溶液に対して、50～1000p

p m 添加することが好ましい。

[0051] 1-2. その他の単量体

本発明の（A）成分は、単量体（a 1）を必須構成単量体単位とする水酸基含有重合体である。

本発明の（A）成分としては、単量体（a 1）、水酸基及びエチレン性不飽和基を有する単量体（a 1）以外の化合物〔以下、「単量体（a 2）」という〕、単量体（a 1）及び（a 2）以外のエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下、「単量体（a 3）」という〕を構成単量体単位とする重合体が好ましい。

以下、単量体（a 2）及び（a 3）について説明する。

[0052] 1-2-1. 単量体（a 2）

単量体（a 2）は、水酸基及びエチレン性不飽和基を有する単量体（a 1）以外の化合物である。単量体（a 2）を共重合することで（A）成分に水酸基を導入でき、得られる組成物の基材への密着性を向上させることができる。

単量体（a 2）としては、単量体（a 1）と共重合性を有し水酸基を有していれば種々の化合物を使用でき、1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物〔以下、単官能（メタ）アクリレートという〕、ビニル化合物、ビニルエステル、共役ジエン等を挙げることができる。

[0053] 単量体（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-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（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；グリセロールモノ（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）アクリレート及びポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体等のポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；ヒドロ

キシエチル（メタ）アクリルアミド；並びにアリルアルコール等を挙げることができる。

[0054] これらの中でも、水酸基を有する単官能（メタ）アクリレートが、その共重合体を含む組成物と光学フィルムとの接着力が高いという理由で好ましい。

[0055] 1-2-2. 単量体（a 3）

（A）成分のT_gや粘着力、接着力等の物性を調整する目的で、単量体（a 3）を共重合することが好ましい。

単量体（a 3）としては、単量体（a 1）及び（a 2）と共重合性を有し、単量体（a 1）及び（a 2）以外のエチレン性不飽和基を有する化合物であれば種々の化合物を使用でき、単官能（メタ）アクリレート、ビニル化合物、ビニルエステル、共役ジエン及び（メタ）アクリルアミド等を挙げることができる。

[0056] 単官能（メタ）アクリレートとしては、前記の不飽和化合物で例示した化合物と同様の化合物が挙げられる。

[0057] ビニル化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルホルムアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクトン等が挙げられる。

ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、塩化ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びバーサチック酸ビニル等が挙げられる。

共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン及びイソブチレン等挙げられる。

（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシブチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、2-

(メタ) アクリルアミドー 2-メチルプロパンスルホン酸及び N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

[0058] 単量体 (c) としては、エチレン性不飽和基以外の官能基を含むものであっても良く、1 個以上のカルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する化合物が具体的に挙げられる。

[0059] カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する化合物としては、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ケイヒ酸及び無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル及びマレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル； ω -カルボキシポリカプロラクトン (メタ) アクリレート、(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等のカルボキシル基含有 (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

[0060] これらの単量体 (a 3) は、1 種又は 2 種以上用いることができる。

[0061] 単量体 (a 3) としては、前記した中でもアルキル (メタ) アクリレートが重合性に優れ良好であり、それらの中でも、炭素数 1~20 のアルキル基を有する (メタ) アクリレートは、得られる組成物の粘着力又は接着力が大きく、かつ工業的に入手が容易で安価なため好ましい。

さらに、単量体 (a 3) としては、炭素数 1~20 のアルキル基を有する (メタ) アクリレート及び脂環式アルキル基を有する (メタ) アクリレートを併用することが、得られる組成物の粘着力又は接着力がより大きくなるため、より好ましい。

[0062] 1-3. (A) 成分の製造方法

(A) 成分の製造方法は特に制限されるものではなく、前記した単量体 (a 1) ~ (a 3) を使用して、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等の常法に従い製造すれば良い。

[0063] 溶液重合法でラジカル重合により製造する方法としては、使用する原料単

量体を有機溶剤に溶解させ、熱重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法等が挙げられる。

又、必要に応じて、重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することができる。

[0064] 使用される熱重合開始剤の例としては、熱によりラジカル種を発生する過酸化化物、アゾ化合物及びレドックス開始剤等が挙げられ、前記と同様の化合物を使用することができる。

[0065] 有機溶剤としては、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びシクロヘキサン等の炭化水素系溶剤；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール及び1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶剤；

テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス(2-エトキシエチル)エーテル及びビス(2-ブトキシエチル)エーテル等のエーテル系溶剤；

アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、ジエチルケトン、ブチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン及びメチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤；

蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻

酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸ペンチル及び酢酸イソペンチル等のエステル系溶剤；

ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドン及び ϵ -カプロラクタム等の窒素化合物系溶剤；並びに

ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の硫黄化合物系溶剤が挙げられる。

[0066] 連鎖移動剤としては、シアノ酢酸；シアノ酢酸の炭素数1～8アルキルエステル類；ブromo酢酸；ブromo酢酸の炭素数1～8アルキルエステル類；アントラセン、フェナントレン、フルオレン、9-フェニルフルオレン等の芳香族化合物類；*p*-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物類；ベンゾキノン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-*p*-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体類；トリブチルボラン等のボラン誘導体；四臭化炭素、1, 1, 2, 2-テトラブromoエタン、トリブromoエチレントリクロロエチレン、ブromotriクロロメタン、トリブromoメタン、3-クロロ-1-プロペン等のハロゲン化炭化水素類；クロラール、フラルデヒド等のアルデヒド類；炭素数1～18のアルキルメルカプタン類；チオフェノール、トルエンメルカプタン等の芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸；メルカプト酢酸の炭素数1～10アルキルエステル類；炭素数1～12のヒドロキシルアルキルメルカプタン類；並びにビネン及びターピノレン等のテルペン類等が挙げられる。

[0067] (A) 成分が単量体(a1)～(a3)の共重合体である場合、各構成単量体単位の好ましい共重合割合は、使用単量体合計量中に対して以下の通りである。

単量体(a1)は、5～60重量%が好ましく、より好ましくは20～4

0重量%である。

単量体 (a 2) は、5～50重量%が好ましく、より好ましくは10～30重量%である。

単量体 (a 3) は、20～85重量%が好ましく、より好ましくは40～80重量%である。

単量体 (a 1) の共重合割合を5重量%以上とすることで、組成物と被着体との接着力を高くすることができ、60重量%以下とすることで、組成物の透明性を維持することができる。

単量体 (a 2) の共重合割合を5重量%以上とすることで、組成物と被着体との接着力を高くすることができ、50重量%以下とすることで、組成物の耐湿性を維持することができる。

単量体 (a 3) の共重合割合を20重量%以上にするすることで、組成物と被着体との接着力が高くすることができ、85重量%以下とすることで、組成物の密着性、光硬化性を維持することができる。

[0068] 1-4. エチレン性不飽和基及び水酸基を有する重合体

本発明の (A) 成分としては、さらにエチレン性不飽和基を有する水酸基含有重合体〔以下、「(A 2) 成分」という〕が組成物と被着体との接着力を高くすることができるという理由で好ましい。

(A 2) 成分のエチレン性不飽和基としては、ビニル基、(メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリルアミド基及びマレイミド基等が挙げられ、活性エネルギー線による硬化性に優れる点からマレイミド基及び(メタ) アクリロイル基が好ましい。

[0069] (A 2) 成分の分子量としては、Mwで10,000～2,000,000が好ましく、より好ましくは50,000～1,500,000である。

[0070] (A 2) 成分としては、単量体 (a 1) を必須構成単量体単位とし、エチレン性不飽和基及び水酸基を有する重合体であれば種々の重合体が使用でき、それらの中でも、マレイミド基と水酸基を有する重合体 (A 2-1) 〔以下、「(A 2-1)」という〕及び(メタ) アクリロイル基と水酸基を有す

る重合体（A 2－2）〔以下、「（A 2－2）」という〕が好ましい。

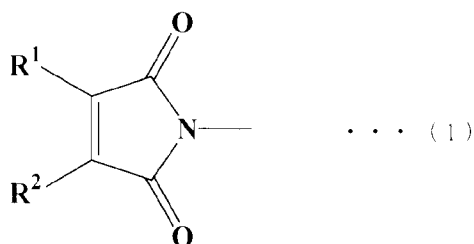
以下、（A 2－1）及び（A 2－2）成分について詳述する。

[0071] 1-4-1. （A 2－1）成分

（A 2－1）成分は、単量体（a 1）を必須構成単量体単位とし、マレイミド基及び水酸基を有する重合体である。

ここでマレイミド基としては、下記一般式（1）で表される基が好ましい。

[0072] [化1]



[0073] 〔但し、一般式（1）において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基若しくはアリール基を表すか、又は R^1 及び R^2 は一つとなって5員環若しくは6員環を形成する炭化水素基を表す。〕

[0074] アルキル基としては、炭素数4以下のアルキル基が好ましい。

アルケニル基としては、炭素数4以下のアルケニル基が好ましい。

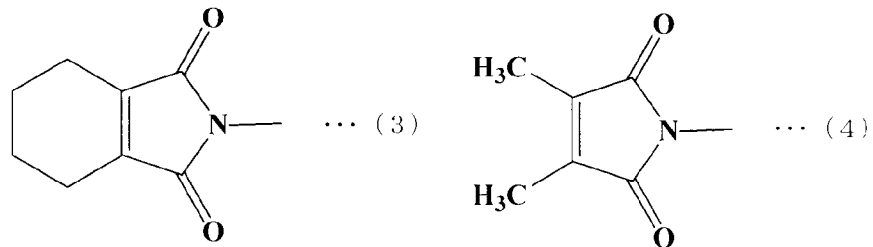
アリール基としてはフェニル基等を挙げることができる。

一つとなって5員環若しくは6員環を形成する炭化水素基としては、飽和の炭化水素基としては、基 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、基 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ が挙げられ、不飽和の炭化水素基としては、基 $-CH=CHCH_2-$ 、基 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 等が挙げられる。尚、不飽和の炭化水素基において、マレイミド基が2量化反応するためには、最終的に得られる5員環又は6員環が芳香族性を有しないものを選択する必要がある。当該炭化水素基としては、飽和の炭化水素基が好ましい。

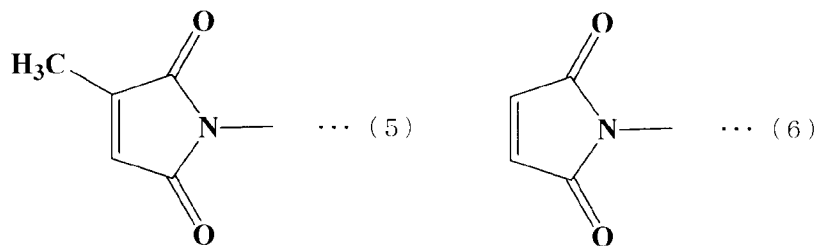
[0075] 一般式（1）におけるマレイミド基の好ましい具体例を、以下の式（3）～式（8）に示す。尚、式（7）において、Xは塩素原子又は臭素原子を表

す。又、式（８）におけるPhは、フェニル基を表す。

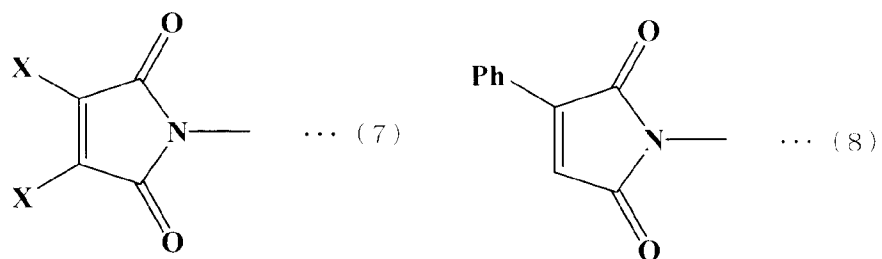
[0076] [化2]



[0077] [化3]



[0078] [化4]



[0079] R^1 及び R^2 としては、一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、 R^1 及び R^2 の両方が炭素数4以下のアルキル基、並びにそれぞれが一つとなって炭素環を形成する飽和炭化水素基が、接着性に優れる点で好ましい。

[0080] さらに、これらの中でも、それぞれが一つとなって炭素環を形成する飽和炭化水素基が、接着性が特に優れ、マレイミド基の光二量化の制御が容易な点でより好ましい。

[0081] (A2-1) 成分の分子量としては、 M_w で10,000~2,000,000,000が好ましく、より好ましくは50,000~1,500,000である。

[0082] (A 2 - 1) 成分の具体例としては、下記重合体を挙げることができる。

1-1) マレイミド基を含有するエチレン性不飽和化合物及び水酸基を含有するエチレン性不飽和化合物（以下、「水酸基含有不飽和化合物」という）を必須構成単量体単位とする共重合体。

1-2) 水酸基含有不飽和化合物を必須構成単量体単位とする水酸基含有重合体に、マレイミド基とイソシアネート基を有する化合物を付加させた重合体。

1-3) 水酸基含有不飽和化合物とカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和化合物（以下、「カルボキシル基含有不飽和化合物」という）を必須構成単量体単位とする水酸基及びカルボキシル基含有重合体に、マレイミド基とエポキシ基を有する化合物を付加させた重合体。

1-4) 水酸基含有不飽和化合物とエポキシ基を含有するエチレン性不飽和化合物（以下、「エポキシ基含有不飽和化合物」という）を必須構成単量体単位とする水酸基及びエポキシ基含有重合体に、マレイミド基とカルボキシル基を有する化合物を付加させた重合体。

1-5) 水酸基含有不飽和化合物と酸無水物基を含有するエチレン性不飽和化合物（以下、「酸無水物基含有不飽和化合物」という）必須構成単量体単位とする水酸基及び酸無水物基含有重合体に、マレイミド基と水酸基を有する化合物を付加させた重合体。

1-6) 水酸基及びエポキシ基含有重合体に、マレイミド基とカルボキシル基を有する化合物を付加させた重合体。

[0083] (A 2 - 1) 成分としては、前記1-1) の重合体が好ましい。

さらに、前記1-1) の重合体としては、単量体 (a 1) ~ (a 3) の共重合体であって、単量体 (a 3) として前記一般式 (1) で表されるマレイミド基及び当該マレイミド基以外のエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下、「単量体(a3-1)」という〕を含む重合体（以下、「マレイミド重合体」という）がより好ましい。

以下、単量体(a3-1) について説明する。

[0084] 1) 単量体(a3-1)

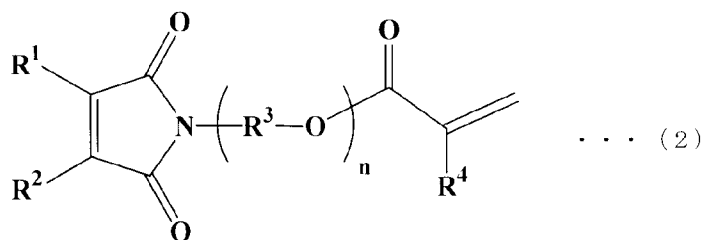
単量体(a3-1)は、前記マレイミド基及び当該マレイミド基以外のエチレン性不飽和基を有する化合物である。単量体(a3-1)を共重合することで(A2-1)成分に感光性基であるマレイミド基を導入でき、得られる組成物の光硬化性、密着性、硬化後の弾性率を向上させることができる。

[0085] マレイミド基としては、前記式一般式(1)で表される基が好ましく、好ましい具体例も前記と同様である。

マレイミド基以外のエチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びビニルエーテル基等が挙げられ、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0086] 単量体(a3-1)としては、前記したマレイミド基とマレイミド基以外のエチレン性不飽和基を有する化合物であれば種々の化合物を使用することができるが、下記一般式(2)で表される化合物が、製造が容易で、硬化性に優れるため好ましい。

[0087] [化5]



[0088] [但し、式(2)において、R¹及びR²は前記と同義である。又、R³はアルキレン基を表し、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、nは1から6の整数を表す。]

[0089] R¹及びR²としては、一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基R¹及びR²の両方が炭素数4以下のアルキル基、並びにそれぞれが一つとなって炭素環を形成する飽和炭化水素基である化合物が、共重合性に優れるため好ましく、さらにそれぞれが一つとなって炭素環を形成する飽和炭化水素基である化合物が重合におけるゲル化等の問題がないためより好ましい。

R³のアルキレン基としては、直鎖状であっても又は分岐状を有していても

良い。より好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基である。

[0090] 2) マレイミド重合体の製造方法

マレイミド重合体の製造方法は特に制限されるものではなく、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等の常法に従い製造すれば良く、前記した方法と同様の方法が挙げられる。

[0091] マレイミド重合体における各構成単量体単位の好ましい共重合割合は、使用単量体合計量中に対して以下の通りである。

単量体 (a 1) は、5 ～ 60 重量%が好ましく、より好ましくは 20 ～ 40 重量%である。

単量体 (a 2) は、5 ～ 50 重量%が好ましく、より好ましくは 10 ～ 30 重量%である。

単量体 (a 3) は、20 ～ 85 重量%が好ましく、より好ましくは 40 ～ 80 重量%である。

但し、単量体 (a 3) として、単量体(a3-1) を使用単量体合計量中に対して 1 ～ 50 重量%を好ましく含むもので、より好ましくは 5 ～ 30 重量%である。

(A) 成分が単量体 (a 1) ～ (a 3) の共重合体である場合、各構成単量体単位の好ましい共重合割合は、以下の通りである。

単量体 (a 1) の共重合割合を 5 重量%以上とすることで、組成物と被着体との接着力を高くすることができ、60 重量%以下とすることで、組成物の透明性を維持することができる。

単量体 (a 2) の共重合割合を 5 重量%以上とすることで、組成物と被着体との接着力が高くすることができ、50 重量%以下とすることで、組成物の耐湿性を維持することができる。

単量体 (a 3) の共重合割合を 20 重量%以上にすることで、組成物と被着体との接着力が高くすることができ、85 重量%以下とすることで、組成物の密着性、光硬化性を維持することができる。

単量体(a3-1) の共重合割合を 1 重量%以上とすることで、得られる組成物

の光硬化性を十分なものとすることができ、50重量%以下とすることで、
(A-1)成分の製造を容易にすることができるうえ、得られる組成物の接着力に優れ、かつ着色を少なくすることができる。

[0092] 1-4-2. (A2-2)成分

(A2-2)成分は、単量体(a1)を必須構成単量体単位とし、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する重合体である。

(A2-2)成分としては、単量体(a1)を必須構成単量体単位とし、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する重合体であれば種々の重合体を使用することができる。

(A2-2)成分としては、
単量体(a1)～(a3)を構成単量体単位する水酸基含有重合体に、水酸基と反応する官能基及びエチレン性不飽和基を有する化合物(以下、「単量体(b')」)という)を反応させて得られる重合体、及び
単量体(a1)～(a3)及び水酸基以外の官能基及びエチレン性不飽和基を有する化合物(以下、「単量体(b)」)という)の共重合体である官能基含有重合体に、水酸基又は／及び単量体(b)の官能基と反応する官能基及びエチレン性不飽和基を有する化合物(以下、「単量体(b'')」)という)を反応させて得られる重合体が、製造が容易である点で好ましい。

(A2-2)成分の分子量としては、Mwで10,000～2,000,000が好ましく、より好ましくは50,000～1,500,000である。

[0093] 1) 単量体(b)

単量体(b)において、官能基としては、カルボキシル基、エポキシ基及びイソシアネート基が挙げられる。

即ち、カルボキシル系不飽和化合物、エポキシ系不飽和化合物及びイソシアネート基及びエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下、「イソシアネート基含有不飽和化合物」という〕等が挙げられる。

エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びビ

ニルエーテル基等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

単量体（b）の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0094] エポキシ系不飽和化合物としては、前記と同様の化合物が挙げられる。

[0095] カルボキシル基含有不飽和化合物としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ケイヒ酸及び無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル及びマレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル； ω -カルボキシポリカプロラクトン（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー及び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等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0096] イソシアネート基含有不飽和化合物としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアナート、（メタ）アクリロイルイソシアナート、1,1-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート及びアリルイソシアナート等が挙げられる。

[0097] 2）単量体（b'）及び（b''）

単量体（b'）は、水酸基と反応する官能基及びエチレン性不飽和基を有する化合物であり、単量体（b''）は、水酸基又は／及び単量体（b）の官能基と反応する官能基及びエチレン性不飽和基を有する化合物である。

単量体（b'）において、官能基としては、カルボキシル基及びイソシアネート基が挙げられる。

単量体（b''）において、官能基としては、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基及びイソシアネート基が挙げられる。

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

[0098] 単量体（b'）としては、イソシアネート基含有不飽和化合物又はカルボキシル基含有不飽和化合物が選択される。

単量体（b''）は、使用する単量体（b）の官能基に応じて選択される

。

例えば、単量体（b）がカルボキシル基含有不飽和化合物の場合、単量体（b' '）としてはイソシアネート基含有不飽和化合物又はエポキシ基含有不飽和基化合物が選択され、

単量体（b）がエポキシ基含有不飽和化合物の場合、単量体（b' '）としてはカルボキシル基含有不飽和化合物が選択され、

単量体（b）がイソシアネート基含有不飽和化合物の場合、単量体（b' '）としては水酸基含有不飽和化合物又はカルボキシル基含有不飽和化合物が選択される。

[0099] 単量体（b'）及び（b' '）の具体例としては、単量体（b）と同様の化合物を使用することができる。

[0100] 3）重合体（A2-2）の製造方法

重合体（A2-2）の製造方法は、
単量体（a1）～（a3）を常法により共重合して得られる水酸基含有アクリル系重合体に、単量体（b'）を反応させることにより、又は
単量体（a1）～（a3）と単量体（b）とを、常法により共重合して得られる官能基含有アクリル系重合体に、その官能基と反応する別の単量体（b' '）を反応させることにより得られる。

水酸基含有アクリル系重合体及び官能基含有アクリル系重合体は、重合体（A-1）の製造方法と同様の方法で製造することができる。

得られた水酸基含有アクリル系重合体又は官能基含有アクリル系重合体と、その官能基と反応する単量体（b'）又は単量体（b' '）による反応は、通常は常圧にて、必要に応じて何らかの触媒を用い、50～100℃の温度にて1～24時間程度行なわれる。

[0101] 反応時間の短縮のため、必要に応じて公知の触媒を用いることができる。
例えば水酸基やカルボキシル基とイソシアネート基との反応であれば、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルベンジルアミン、トリオクチルアミン、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－７、１，５－ジアザビシクロ（４，３，０）ノネン－５等の３級アミン系化合物、酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩等の４級アミン化合物、ナーセム鉄、ナーセム亜鉛等のアセチルアセトン金属塩、ナフテン酸鉛、酢酸カリウム等の金属有機弱酸塩、トリエチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン化合物等が挙げられる。

又、カルボキシ基とエポキシ基の反応であれば、上述の３級アミン化合物、テトラ－*n*－ブチルアンモニウムブロマイド等の４級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0102] 重合体（Ａ２－２）における各構成単量体単位の好ましい共重合割合及び変性割合は、以下の通りである。

まず、単量体（*a*１）～（*a*３）を構成単量体単位する水酸基含有重合体に、単量体（*b*’）を反応させて得られる重合体の場合、単量体（*b*’）の割合は、単量体（*a*２）の共重合割合によって変化するが、水酸基共重合体中の水酸基に対して等モル未満が好ましい。

次に、単量体（*a*１）～（*a*３）及び単量体（*b*）の共重合体である官能基含有重合体に、単量体（*b*’ ’）を反応させて得られる重合体得られる重合体の場合は以下の通りである。

単量体（*a*１）は、１０～６０重量％が好ましく、より好ましくは２０～４０重量％である。

単量体（*a*２）は、５～５０重量％が好ましく、より好ましくは１０～３０重量％である。

単量体（*a*３）は、２０～８５重量％が好ましく、より好ましくは４０～８０重量％である。

単量体（*b*）は、２～４０重量％が好ましく、より好ましくは１０～２０重量％である。

単量体（*b*’ ’）は、単量体（*b*）の共重合量によって変化するが、単量体（*b*）及び（*a*３）の合計量を１００重量％とすると、１～３０重量％が

好ましく、より好ましくは5～20重量%である。単量体（b）の共重合量を超えて単量体（b' '）を反応させることは、単量体（b' '）の未反応成分を残存させるため好ましくない。

単量体（a 1）の共重合割合を10重量%以上とすることで、組成物と被着体との接着力が高くすることができ、60重量%以下とすることで、組成物の透明性を維持することができる。

単量体（a 2）の共重合割合を5重量%以上とすることで、組成物と被着体との接着力が高くすることができ、50重量%以下とすることで、組成物の耐湿性を維持することができる。

単量体（a 3）の共重合割合を20重量%以上とすることで、組成物と被着体との接着力が高くすることができ、85重量%以下とすることで、組成物の光硬化性を十分なものとすることができる。

単量体（b）の共重合割合を2重量%以上とすることで、得られる組成物の光硬化性を十分なものとすることができ、40重量%以下とすることで、（A 2－2）成分の製造を容易にすることができるうえ、得られる組成物の接着力に優れるものとすることができる。

単量体（b' '）の変性割合を1重量%以上とすることで、組成物の光硬化性を十分なものとすることができ、20重量%以下とすることで、組成物の密着性を維持することができる。

[0103] 2. (B) 成分

本発明の組成物には、より優れた接着力、耐熱性を示す組成物を得る目的で、必要に応じて分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（B）〔以下、（B）成分〕という〕を配合することができる。

（B）成分におけるエチレン性不飽和基としては、ビニル基、ビニルエーテル基、（メタ）アクリロイル基及び（メタ）アクリルアミド基が挙げられる。

（B）成分としては、特に限定はなく、種々の化合物が使用可能である。

[0104] （B）成分の具体例としては、前記単量体（a 1）～（a 3）と同様のもの

のが使用できる。

即ち、マクロモノマー、単官能（メタ）アクリレート、ビニル化合物、ビニルエステル、共役ジエン及び（メタ）アクリルアミド等を挙げることができ、その具体例としては、前記と同様の化合物を挙げることができ、又、1個以上の水酸基を有するエチレン性不飽和化合物及び1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物等を挙げることができ、その具体例としては、前記と同様の化合物を挙げることができる。

[0105] 前記以外の（B）成分の例としては、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物〔以下、多官能（メタ）アクリレートという〕が挙げられる。

具体例としては、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナジオール（ジ）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、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、アルキレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性1, 6-ヘキサジオールジ（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、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、グリセリンジ（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、ジシクロペンタニルジ（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、グリセリンアルキレンオキサイド変性ポリ（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、炭素数2～5の脂肪族変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、炭素数2～5の脂肪族変性ジ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、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、ペンタエリスリトールテトラ（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変性ジ（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変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸カプロラクトン変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸カプロラクトン変性トリ（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）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレートや、ジ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチル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。

[0106] さらに、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等の、分子中に1個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーが挙げられる。

[0107] ウレタン（メタ）アクリレートは、多価アルコール、多価イソシアネート及びヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物の反応物や、多価アルコールを使用せずに多価イソシアネート及びヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物との反応物が挙げられる。

[0108] 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。

[0109] 有機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。

[0110] エポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸と

の反応物である。

エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂やビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂としては、例えばジャパネポキシレジン社製エピコート 827（商品名、以下同じ）、エピコート 828、エピコート 1001、エピコート 1004 等が挙げられ、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂としては、エピコート 806、エピコート 4004 P 等が挙げられる。又、ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート 152、エピコート 154 等が挙げられる。

[0111] ポリエステル（メタ）アクリレートは、ポリエステルポリオールと（メタ）アクリル酸との反応物である。

ポリエステルポリオールは、多価アルコールと多塩基酸との反応によって得られる。

多価アルコールとしては、例えばネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール及びビス-〔ヒドロキシメチル〕-シクロヘキサン等が挙げられる。

多塩基酸としては、例えばコハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸及びテトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0112] （B）成分としては、前記した化合物の 1 種又は 2 種以上用いることができる。

（B）成分としては、前記した化合物の中でも、接着力や耐熱性に優れる点で、多官能（メタ）アクリレートを含むものが好ましい。さらに、多官能（メタ）アクリレートとしては、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジ又はトリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート及びエポキシ（メタ）アクリレートが好ましい。

さらに、ウレタン（メタ）アクリレートとしては、原料ポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオールから製造されたものが、耐候性や透明性、接着性に優れる点で好ましい。又、原料有機ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートから製造されたものが、耐候性に優れる点で好ましい。

[0113] (A) 及び (B) 成分の割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良いが、(A) 及び (B) 成分の合計量を基準として、(A) 成分を 30～99 重量% 及び (B) 成分を 1～70 重量% が好ましく、より好ましくは (A) 成分を 60～99 重量% 及び (B) 成分を 1～40 重量% である。

(A) 成分の割合を 99 重量% 以下又は (B) 成分の割合を 1 重量% 以上とすることで、
被着体との接着力が高くすることができ、(A) 成分の割合を 30 重量% 以上又は (B) 成分を 70 重量% 以下とすることで、組成物の光硬化性を十分なものとすることができる。

[0114] 3. その他の成分

本発明は、前記した (A) 及び (B) 成分を必須とするものであるが、必要に応じて (A) 及び (B) 成分以外の種々のその他の成分を含むものであっても良い。

その他の成分としては、光重合開始剤及び／又は増感剤〔以下、「(C) 成分」という〕、有機溶剤〔以下、「(D) 成分」という〕、熱硬化型架橋剤〔以下、「(E) 成分」という〕及び粘着性付与剤〔以下、「(F) 成分」という〕が好ましい。

以下、その他の成分について説明する。

[0115] 3-1. (C) 成分

本発明の組成物には、組成物の硬化性を改善し、さらに硬化物を接着力及び耐熱性に優れたものとする目的で、(C) 成分（光重合開始剤及び／又は増感剤）を配合することが好ましい。

通常、(A)成分のエチレン性不飽和基がビニル基や(メタ)アクリロイル基等である場合、これらの基の光重合を開始するものを光重合開始剤と定義し、(A)成分のエチレン性不飽和基がマレイミド基の場合、この光二量化を促進するものを増感剤と定義するが、両方の機能を有する化合物もあり区別が困難であるため、本発明では「光重合開始剤及び／又は増感剤」と定義する。

(C)成分としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-1-(メチルビニル)フェニル]プロパノン、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)]フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル)-フェニル)-ブタン-1-オン、アデカオプトマーN-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、フェナントレンキノ等の芳香族ケトン化合物；ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-(メチルフェニルチオ)フェニルフェニルメタン、メチル-2-ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルフォニル)プロパン-1-オン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N,N'-テ

トラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン及び4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、エチル-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィネート及びビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4'-トリメチルペンチルフォスフィンオキ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、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)]及びエタノン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類；

2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体及び2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；並びに

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

これらの化合物は、1種又は2種以上を併用することもできる。

これらの中でも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、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、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が、光反応性、接着力、耐熱性、着色の点から好ましい。

[0116] (C)成分の配合割合としては、組成物中の(C)成分を除いた合計量100重量部に対して、0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは0.5～5重量%である。

(C)成分の配合割合を0.1重量%以上とすることにより、適量の紫外線光量で組成物を硬化させることができ生産性を向上させることができ、一方10重量%以下とすることで、硬化物を耐候性や透明性に優れたものとすることができる。

[0117] 3-2. (D)成分

本発明の組成物は、基材への塗工性を改善する等の目的で、(D)成分として有機溶剤を含むものが好ましい。有機溶剤としては、(A)成分の製造で使用了有機溶媒をそのまま使用しても良く、別途添加しても良い。(D)成分の具体例としては、前記した(A)成分の製造で使用了有機溶媒を挙げることができる。

(D)成分の割合としては、適宜設定すれば良いが、好ましくは組成物中に10～90重量%が好ましく、より好ましくは30～80重量%である。

[0118] 3-3. (E)成分

本発明の組成物において、硬化前の被膜に優れた貯蔵安定性、剥離性を付与できるため、(E)成分の熱硬化型架橋剤を配合するが好ましい。

[0119] (E)成分としては、多価イソシアネート化合物、多価エポキシ化合物、

アミノ系樹脂、金属キレート等の架橋剤が挙げられる。

[0120] 多価イソシアネート化合物としては、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の2官能イソシアネート化合物、これら2官能イソシアネート化合物の三量体、2官能イソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマー、2官能イソシアネート化合物、2官能イソシアネート化合物の三量体、末端イソシアネートウレタンプレポリマーをフェノール、オキシム類等で封鎖した多価イソシアネート化合物のブロック体等が挙げられる。

[0121] 多価エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂等のビスフェノール型のエポキシ樹脂を例示することができる。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂は市販されており、例えばジャパンエポキシレジン社製エピコート827（商品名、以下同じ）、エピコート828、エピコート1001、エピコート1004等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート806、エピコート4004P等が挙げられる。

[0122] 又これらの他に、フェノールノボラック樹脂、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、ポリアルキレンポリオール（ネオペンチルグリコール、グリセロール等）ポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、トリグリシジルー-m-アミノフェノール、テトラグリシジルー-m-キシレンジアミン等のグリシジリアルアミン系エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート等のグリシジリアルエステル系エポキシ、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシ

ルメチル（３，４－エポキシシクロヘキサン）カルボキシレート、（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキルメチル）アジペート等の環状脂肪族型、トリグリシジルイソシヌレート、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等の複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。さらに、これらエポキシ樹脂のハロゲン化合物、これらエポキシ樹脂の多塩基酸又はポリエステルポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、ポリエステルポリオールのポリグリシジルーエーテル、が挙げられる。

[0123] アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、ユリア樹脂、メラミン－ユリア共縮合樹脂、メラミン－フェノール共縮合樹脂等が挙げられる。

[0124] 金属架橋剤としては、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリ－*i*－プロピオネート、アルミニウムトリ－*s*－ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジ－*i*－プロピレート等の有機アルミニウム化合物、チタニウムテトラ－*i*－プロピレート、チタニウムテトラ－２－エチルヘキシレート、トリエタノールアミンチタニウムジ－*i*－プロピレート、チタニウムラクテートのアンモニウム塩、テトラオクチレングリコールチタネート、ポリアルキルチタネート、ポリチタニウムアシレート（チタニウムテトラブチレートの重合物、チタニウムオレエートの重合物）等の有機チタン化合物、ジルコニウム－*s*－ブチレート、ジルコニウムジエトキシー－*t*－ブチレート等の有機ジルコニウム化合物、ハフニウム－*t*－ブチレート、アンチモンブチレート等のその他の有機金属化合物、等が挙げられる。

[0125] （Ｅ）成分の配合割合としては、組成物の固形分１００重量部に対して、０．０１～３重量部が好ましく、より好ましくは０．０１～１重量部である。

（Ｅ）成分の配合割合をこの範囲とすることにより、組成物の接着剤層の初期接着力が低くなり過ぎることがなく、貯蔵安定性に優れるものとすることができる。

[0126] ３－４．（Ｆ）成分

本発明の組成物には、基材に対する密着性をさらに向上させる目的で、（F）成分である粘着性付与剤（タッキファイヤー）を添加することもできる。

これらの種類は特に限定されず、例えば、ロジン系樹脂、ロジンフェノール系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、フェノール系樹脂、ケトン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。具体的には、ロジン系樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の原料ロジン類の他、これらに対応するロジン誘導体が挙げられる。ロジンフェノール系樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油等のロジンとフェノールとを共重合したロジンフェノール樹脂の他、これらに対応するロジンフェノール系樹脂をエステル化、水素添加、不均化、二量化したロジンフェノール樹脂等が挙げられる。テルペン系樹脂としては、例えば、 α -ピネン、 β -ピネン等のテルペンを重合したテルペン樹脂等が挙げられる。石油樹脂としては、例えば、脂肪族炭化水素系石油樹脂、例えば、芳香族炭化水素系石油樹脂、例えば、ノルボルネン樹脂等の脂環式炭化水素系石油樹脂等が挙げられる。フェノール系樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール等のフェノール類と、アルデヒドとを重縮合したフェノール樹脂等が挙げられる。ケトン系樹脂としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトンと、ホルムアルデヒドとを重縮合したケトン樹脂等が挙げられる。アミド系樹脂としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 3-又は1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（p-アミノシクロヘキシルメタン）、m-又はp-キシリレンジアミン等のジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とを重縮合したポリアミド、例えば、 ϵ -アミノカプロン酸、11-アミノウンデカンカルボン酸等のアミノカルボン酸が重縮合したポリ

アミド、例えば、 ε -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム等のラクタムが重縮合したポリアミド等が挙げられる。エポキシ系樹脂としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリコールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

(F) 成分としては、前記した中でもテルペン系樹脂が好ましい。

[0127] (F) 成分の配合割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、組成物の固形分合計 100 重量部に対して 3～50 重量部が好ましく、より好ましくは 5～20 重量部である。(F) 成分の配合割合を 3 重量部以上とすることにより高温時の接着強度を向上させることができ、50 重量部以下とすることにより反応率を維持したまま接着強度を向上させることができる。

(F) 成分は、組成物中に均一に存在していてもよいし、偏在していてもよい。

[0128] 3-5. その他の成分

本発明の組成物には、前記以外にも必要に応じて後記するその他の成分を配合することもできる。具体的には、無機材料、レベリング剤、シランカップリング剤、重合禁止剤又は／及び酸化防止剤、耐光性向上剤、並びに有機溶剤及び／又は水等を挙げることができる。

以下これらの成分について説明する。

[0129] ●光重合開始助剤

本発明の組成物には、さらに反応性を高めるために、光重合開始助剤として添加することもできる。

光重合開始助剤としては、脂肪族アミンあるいはジエチルアミノフェノン、ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノ安息香酸イソアシル等の芳香族アミン等が挙げられる。

光重合開始助剤の配合割合は、組成物の固形分 100 重量部に対して、0～10 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0～5 重量%である。

[0130] **●無機材料**

無機材料は、組成物の硬化時のひずみを緩和させたり、接着力を向上させる目的で配合することもできる。

無機材料としては、コロイダルシリカ、シリカ、アルミナ、タルク及び粘土等が挙げられる。

無機材料の配合割合は、組成物の固形分 100 重量部に対して、0～50 重量%であることが好ましく、より好ましくは 0～30 重量%、さらに好ましくは 0～10 重量%である。

[0131] **●レベリング剤**

レベリング剤としては、シリコン系化合物及びフッ素系化合物等が挙げられる。

レベリング剤の配合割合は、組成物の固形分 100 重量部に対して、0.5 重量%以下であることが、接着性能への悪影響が小さいため好ましい。

[0132] **●シランカップリング剤**

シランカップリング剤は、ガラス、金属、金属酸化物等の無機物への接着性能を高める目的等で添加することもできる。

シランカップリング剤は、1 分子中に 1 個以上のアルコキシシリル基と 1 個以上の有機官能基を有する化合物であり、有機官能基としては、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、チオール基が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリロイル基である。

シランカップリング剤の配合割合は、組成物の固形分 100 重量部に対して、5 重量%以下であることが、アウトガス低減の点から好ましい。

[0133] **●重合禁止剤又は／及び酸化防止剤**

本発明の組成物には、重合禁止剤又は／及び酸化防止剤を添加することが、本発明の組成物及び光硬化型充填樹脂シートの保存安定性を向上させることができ、好ましい。

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、並びに種々の

フェノール系酸化防止剤が好ましいが、イオウ系二次酸化防止剤、リン系二次酸化防止剤、クロペン系酸化防止剤等を添加することもできる。

これら重合禁止剤又は／及び酸化防止剤の総配合割合は、組成物の固形分 100 重量部に対して、0.001～3 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0.01～0.5 重量%である。

[0134] **●耐光性向上剤**

本発明の組成物には、用途に応じて、紫外線吸収剤や光安定剤を添加することができる。

耐光性向上剤の配合割合は、組成物の固形分 100 重量部に対して、0～10 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0～5 重量%である。

[0135] **4. 活性エネルギー線硬化型粘接着組成物**

本発明の組成物は、前記 (A) 及び (B) 成分を必須とするものである。

本発明の組成物の製造方法は常法に従えばよく、前記 (A) 及び (B) 成分、必要に応じてその他の成分を攪拌・混合して得ることができる。必要に応じて、加熱することにより混合時間を短くすることができる。

[0136] さらに、この組成物は、

組成物の被膜又は乾燥被膜の 85℃貯蔵弾性率 G' (周波数 1 Hz) (以下、単に「 G' 」という) が 0.001～0.05 MPa であり、かつ
組成物のエネルギー線照射後における硬化物の 85℃貯蔵弾性率 E' (周波数 1 Hz) (以下、単に「 E' 」という) が 0.1～5000 MPa であるものが好ましい。

ここで、「25℃貯蔵弾性率 G' 」とは、剪断モードで動的粘弾性測定を行った際の周波数 1 Hz における貯蔵弾性率を意味し、「85℃貯蔵弾性率 E' 」とは、引張モードで動的粘弾性測定を行った際の周波数 1 Hz における貯蔵弾性率を意味する。

[0137] 活性エネルギー線照射前における G' を 0.001 MPa 以上とすることにより、被着体に貼り付ける際に、充填樹脂層が漏出することなく、使用上の不都合を生ずることもない。又、 G' を 0.05 MPa 以下とすること

により、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度の凹凸形状面を有する被着体に組成物層を含むフィルムを貼り合わせた場合でも、表示欠陥を抑制でき、表示ムラの低減が可能となる。この貯蔵弾性率 G' としては、 $0.001 \sim 0.05 \text{ MPa}$ が好ましく、より好ましくは $0.001 \sim 0.01 \text{ MPa}$ である。

尚、硬化前の組成物の貯蔵弾性率は、各成分の種類、分子量、組成比を適宜変更することによって調整することができる。

[0138] 活性エネルギー線照射前における G' は、組成物の被膜又は乾燥被膜を積層し、所定の厚さのサンプルを作製した後、JIS K 7244-6に準じて、ずりモードにおける動的粘弾性を測定することで求めたものである。サンプルの厚さは、サンプルの弾性率や与える歪み量等によって適切に選択される。

本発明において G' とは、厚さ $1000 \mu\text{m}$ 、歪み 3.0% 、測定周波数 1 Hz 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定を行い、 85°C で測定した値をいう。

[0139] 又、活性エネルギー線照射後における硬化物の E' を 0.1 MPa 以上とすることにより、耐水性や耐熱性を向上させることができ、 5000 MPa 以下とすることにより、接着力の低下を防止することができる。この E' としては、 $0.1 \sim 5000 \text{ MPa}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ である。

硬化後の組成物の E' は、各成分の種類、分子量、組成比を適宜変更することによって調整することができる。

[0140] 活性エネルギー線照射後における硬化物の E' は、組成物の硬化膜層を積層し、所定の厚さのサンプルを作製した後、活性エネルギー線を照射することによりサンプルを硬化させ、得られた硬化物をJIS K 7244-4に準じて、引張モードにおける動的粘弾性を測定することで求めたものである。サンプルの厚さは、サンプルの弾性率やサンプルの幅、与える歪み量等によって適切に選択される。

本発明において E' とは、厚さ $100 \mu\text{m}$ 、紫外線積算光量 $36 \text{ J}/\text{cm}^2$ (365 nm 光)で硬化させたサンプルを、歪み 0.5% 、周波数 1 Hz 、昇

温速度 2℃／分で測定を行い、85℃で測定した値をいう。

[0141] 5. 活性エネルギー線硬化型粘接着フィルム又はシート

又、本発明の組成物は、目的に応じて種々の使用方法を採用することができる。

具体的には、基材に本発明の組成物を塗工して被膜を形成するか、又は組成物が（D）成分（有機溶剤）を含む場合には乾燥して乾燥被膜を形成した後に、さらに別の基材を貼り合わせて製造する活性エネルギー硬化型粘接着フィルム又はシート（A E 硬化型フィルム）の製造に好ましく用いられる。

この場合、基材の少なくとも一方は離型処理された基材を使用することが好ましい。

尚、被膜とは、（D）成分を含まない無溶剤型組成物を基材に塗工して得られる被膜を意味し、乾燥被膜とは、（D）成分を含む組成物を基材に塗工した後、加熱・乾燥して得られる被膜を意味する。

以下、A E 硬化型フィルムの製造方法、及びこれを使用した積層体の製造について説明する。尚、以下においては、図 1～図 3 に基づき一部説明する。

[0142] 5-1. A E 硬化型フィルムの製造方法

A E 硬化型フィルムの製造方法としては常法に従えば良く、例えば、組成物を基材に塗布して製造することができる。

図 1 は、基材／活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物の被膜又は乾燥被膜層（以下、「樹脂層」という）／離型処理された保護フィルム（以下、「離型フィルム」という）から構成される A E 硬化型フィルムの好ましい製造方法の一例を示す。

図 1 において、(1)は基材を意味し、(3)は離型フィルムを意味する。

組成物が無溶剤型の場合（図 1：A 1）は、組成物を基材〔図 1：(1)〕に塗工する。組成物が有機溶剤等を含む場合（図 1：A 2）は、組成物を基材〔図 1：(1)〕に塗工した後に、加熱・乾燥させて有機溶剤等を蒸発させる（図 1：1-1）。

これらの方法により、基材上に樹脂層が形成された〔図１：(2)〕、ＡＥ硬化型フィルムが製造される（図１：Ｂ１）。

このＡＥ硬化型フィルムＢ１には、必要に応じて樹脂層に、離型材(3)を保護フィルムとしてラミネートしておくことが好ましい（図１：Ｂ２）。

上記において、基材(1)としても離型材を使用すれば、離型材／樹脂層／離型材から構成されるＡＥ硬化型フィルムを製造することができる。

[0143] 基材としては、接着を目的とする材料（以下、被着体という）であってもよく、被着体とは無関係の離型可能な離型材であっても良い。

当該基材の材質としては、具体的にはガラス、アルミ等の金属、金属や金属酸化物の蒸着膜、シリコン及びポリマー等が挙げられる。

ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、メタクリル／スチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエーテルサルホン、上記ポリマーの共重合体、液晶ポリマー及びフッ素樹脂等が挙げられる。

ポリマーとしては、シート又はフィルム状のものが好ましい。

基材が被着体である場合は、前記した材料から構成される部材等が挙げられ、好ましくは画像表示装置で使用される部材等が挙げられる。

離型フィルムとしては、シリコーン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理等の離形処理されたＰＥＴフィルム、ＯＰＰフィルム等が挙げられる。

ポリマーを接着する場合、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、エッチング処理及び火炎処理等が挙げられ、これらを併用しても良い。

[0144] 本発明の組成物の塗工量としては、使用する用途に応じて適宜選択すれば

よいが、有機溶剤等を乾燥した後の被膜膜厚が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ となるよう塗工するのが好ましく、より好ましくは $15 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

塗工方法としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、従来公知のバーコート、ドクターブレード、ナイフコーター、コンマコーター、リバーロールコーター、ダイコーター、グラビアコーター及びマイクログラビアコーター等で塗工する方法が挙げられる。

[0145] 組成物が(D)成分(有機溶剤)等を含む場合は、塗布後に乾燥させ、(D)成分等を蒸発させる。

乾燥条件は、使用する有機溶剤等に応じて適宜設定すれば良く、 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度に加熱する方法等が挙げられる。

[0146] AE硬化型フィルム製造後は、前記した通り、樹脂層に離型フィルム〔図1:(3)〕を保護フィルムとしてラミネートしておくことが好ましく(図1:B2)、基材として離型フィルムを使用し、さらに樹脂層にも離型フィルムをラミネートした形態でも使用できる。

[0147] 得られるAE硬化型フィルムは、硬化前には、貼付時に十分な粘着性、さらには十分な空隙充填性を達成でき、硬化後には十分な接着性、信頼性を有する。

このような十分な粘着性及び空隙充填性を有するAE硬化型フィルムを用いることで、凹凸形状を有している表面保護層、又は凹凸形状を有する層(例えば、偏光板)が設けられた画像表示ユニット表示面に適用する場合でも、凹凸を吸収して空隙を充填することができ、その結果、画像表示装置における表示欠陥の発生を防止できる。又、フィルム自体の厚さにバラツキが存在する場合も、十分な柔軟性を有することから、被着体表面と隙間なく貼り合わせることができ、画像表示装置における表示ムラの発生を防ぐことができる。

[0148] ここで、樹脂の空隙充填性は、硬化前の組成物の被膜又は乾燥被膜の貯蔵弾性率で表すことができる。当該被膜の G' を 0.05 MPa 以下とすることで、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の凹凸形状面を有する被着体にAE硬化型フィル

ムを貼り合わせた場合でも、表示欠陥を抑制でき、表示ムラの低減が可能となる。又、 0.001 MPa 以上とすることで、貼り付け時に樹脂層が漏出することもなく、使用上の不都合を生ずることもない。

又、活性エネルギー線照射後における硬化物の E' を 0.1 MPa 以上とすることで、耐水性や耐熱性を向上させることができ、 5000 MPa 以下とすることで、接着力の低下を防止することができ、結果として信頼性に優れた画像表示装置を得ることができる。

[0149] 5-2. 組成物の用途及びA E硬化型フィルムの使用方法

本発明の組成物によれば、被着体との接合時には粘着性を有して仮接着させることができ、活性エネルギー線の照射により反応して被着体を強固に接着できる、高温・高湿下においても気泡や剥がれがない活性エネルギー線硬化型粘接着シートを製造することができる。

本発明の組成物によれば、特に軽量・薄型かつ耐久性も良好な光学フィルム積層体を、生産性良く製造することが可能となる。

以上の特長から、本発明の活性エネルギー線硬化型粘接着シートは、繊維、複合材料、セラミック、ガラス、ゴム、コンクリート、紙、金属、プラスチック等の同種あるいは異種材料間の接着剤として有用であり、具体的には、壁紙、積層合板、防犯ガラス等の建築材料の製造、自動車等のUVカットフィルター付き窓ガラスの製造、飲料用の瓶、缶、ボトル等へのラベルの接着、ショーウィンドー等への展示物等の接着、光ディスク基板の接着、非接触ICカードの接着、ICチップの接着、有機EL照明のカバーガラスの接着、プロジェクションテレビ及び封止構造が完全固体構造である有機ELディスプレイ等のディスプレイ用部材の接着、タッチパネルと液晶パネルの接着及びタッチパネルとフロントウィンドウ等のタッチパネルの接着、フラットパネルディスプレイに用いられる各種光学フィルム（輝度向上フィルム、プリズムシート、光拡散シート、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、偏光フィルム、位相差フィルム、カラーフィルター、導光板、防眩フィルム、反射防止フィルム、反射シート、導電性フィルム、近赤外カットフィルタ

一、電磁波遮蔽フィルム、視野角コントロールフィルム、視野角補償フィルム、熱線反射フィルム、ガスバリアフィルム、薄膜トランジスタ等）の接着、電気回路に使用される積層板の接着等といった様々な材料や部材を接着や積層体の製造に好適に使用することができる。

[0150] 本発明のA E硬化型フィルムは、前記した種々の物品の粘接着に使用することができ、さらに種々の空隙を有する物品（以下、単に「物品」）の空隙の充填にも使用することができる。本発明のA E硬化型フィルムは、画像表示装置、ブルーレイ等の記録メディア、ナノインプリント材料の製造に好ましく使用でき、画像表示装置の製造により好ましく使用することができる。

物品の粘接着方法及び空隙充填方法としては、A E硬化型フィルムの基材又は被着体の少なくともいずれか一方を透明性材料とし、これらを貼り合せ、透明性材料側から活性エネルギー線を照射して硬化させる方法等が挙げられる。

[0151] 活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線又は／及び可視光線を使用することが好ましい。紫外線又は／及び可視光線により硬化させる場合の光源としては、種々のものが使用可能である。好適な光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、UV無電極ランプ及び紫外線又は／及び可視光を放射するLED等が挙げられる。

活性エネルギー線照射における、照射強度等の照射条件は、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。

[0152] 図2は、離型フィルムでラミネートされたA E硬化型フィルムを使用し、基材シート側から活性エネルギー線を照射して硬化させる例を示している。図2のA E硬化型フィルムB2において、(1)は基材シート、(2)は樹脂層、(3)は離型フィルムを意味する。

図2では、使用直前にA E硬化型フィルムから離型フィルムを離型し（図2：2-1）、樹脂層と被着体(4)を密着させた後（図2：2-2）、基材シ

ート側から活性エネルギー線を照射し（図2：2-3）、積層体である物品（図2：2-4）が製造される。

[0153] 図3は、離型シート2枚でラミネートされたAE硬化型フィルムを使用し、2枚の被着体を接着して積層体を製造する例を示している。図3のAE硬化型フィルムB3において、(2)は樹脂層、(3)は離型材を意味する。

図3では、使用直前にAE硬化型フィルムから離型シートを離型し（図：3-1）、樹脂層と被着体〔図2：(5)〕を密着させた後（図3：3-2）、もう一方の離型シートを離型し（図：3-3）、樹脂層と別の被着体〔図2：(4)〕を密着させた後（図3：3-4）、被着体(1)側から活性エネルギー線を照射し（図3：3-5）、積層体である物品（図3：3-6）が製造される。

[0154] 6. タッチパネルを含む画像表示装置

本発明のAE硬化型フィルムから製造される物品としては、前記した通り、画像表示装置、記録メディア及びナノインプリント材料等が挙げられ、画像表示装置が好ましく、より好ましくは、タッチパネルを含む画像表示装置（以下、「タッチパネル型画像表示装置」という）である。

以下、タッチパネル型画像表示装置について説明する。

[0155] タッチパネル型画像表示装置は、前面板（カバー）、タッチパネル及び画像表示ユニットの3つの部材から主に構成される。又、最近では、前面板とタッチパネルが一体化されたものと（以下、「前面板一体化ユニット」という）及び画像表示ユニットからの2つの部材から構成される表示装置もある。

本発明のAE硬化型フィルムは、前面板とタッチパネルとの接着、タッチパネルと画像表示ユニットの接着、前面板一体化ユニットと画像表示ユニットの接着のいずれにも使用することができる。

さらに、当該表示装置の各部材には空隙を有することがあり、本発明の組成物は、これら空隙を埋めることもできる。具体的には、前面板又はタッチパネルと画像表示ユニットとの空隙、前面板とタッチパネルとの空隙等が

挙げられる。

[0156] 前面板は、画像表示装置上に配置された際に、最表面に配置される部材である。

前面板は、高分子フィルム、又はガラス等のみから構成されていても、他の層とともに複数の層から構成されていても良い。具体的には、前面板とタッチパネルが一体化されたものも使用することができる。

前面板は、画像表示装置の前面板等として従来から使用されているものであれば良く、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、又はガラスであることができる。前面板の厚さは、通常、0.1～2mmである。

[0157] 前面板が複数の層から構成される積層体である場合、画像表示装置の観測者側には、耐磨耗性、耐擦傷性、防汚性、反射防止性、帯電防止性等の機能・特性を付与するための層を設けることができる。

例えば、耐磨耗性及び耐擦傷性は、ハードコート層を形成することで得られる。さらに、該ハードコート層に帯電防止性、防汚性等を付与することも可能である。

[0158] 又、前面板が複数の層から構成される積層体である場合、観測者側の反対面に、印刷層、ハードコート層、蒸着層等の追加の層が前面板の全面もしくは一部の領域に含まれていてもよい。

このような追加の層が、前面板の一部の領域に形成されている場合には、前面板は凹凸形状を有する表面となる。この場合の前面板の厚さは、全体として、通常、0.1～3mmである。

[0159] 端部に凹凸形状を有する前面板に充填樹脂を貼り合わせる場合や、端部に凹凸形状を有する層が設けられた画像表示ユニットの表示面に充填樹脂を貼り合わせる場合は、それらの凹凸形状も隙間なく充填し、かつ高温や高湿度条件下に長時間置かれても前面板、画像表示ユニットの表示面、又はタッチパネルモジュールとの界面で気泡や剥がれが発生せず、更に白化することが必要である。本発明の組成物を用いて貼り合わせを行うことによ

り、界面で気泡が発生せず、高温・高湿度下で長時間置かれても気泡や剥がれが発生せず、更に白化することもなく、高品位の画像表示装置を得ることができる。

[0160] タッチパネルとしては、抵抗膜方式、表面型静電容量方式及び投影型静電容量方式等の静電容量方式等の種々の方式等が挙げられる。

[0161] 画像表示ユニットとしては、透過型又は反射型の液晶表示ユニット、プラズマディスプレイユニット、有機EL（OLED）ユニット及び電子ペーパー等の画像表示ユニット等が挙げられる。

画像表示ユニットの表示面には、追加の機能層（一層又は多層）、例えば、偏光板等を設けることができる。又、タッチパネルが画像表示ユニットの表示面に存在していてもよい。

[0162] タッチパネル型画像表示装置は、種々の電子装置に使用することができる。

当該電子装置の具体例としては、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末、携帯ゲーム機、電子書籍、カーナビゲーションシステム、携帯音楽プレーヤー、時計、タブレット型コンピューター、ビデオカメラ、ビデオプレーヤー、デジタルカメラ、グローバル・ポジショニング・システム（GPS）装置及びパーソナルコンピュータ（PC）等が挙げられる。

実施例

[0163] 以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の記載において、「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

製造例で使用した略号の意味は、以下のとおりである。

BA : ブチルアクリレート

C1 : メトキシエチルアクリレート〔東亜合成(株)製アクリックスC-1〕

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

CHA : シクロヘキシルアクリレート

IBXA : イソボルニルアクリレート

MMA : メチルメタクリレート

V-65 : 2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル〔和光純薬工業（株）製V-65〕

MTG : モノチオグリコール

AOI : 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート〔昭和電工（株）製カレンズAOI〕

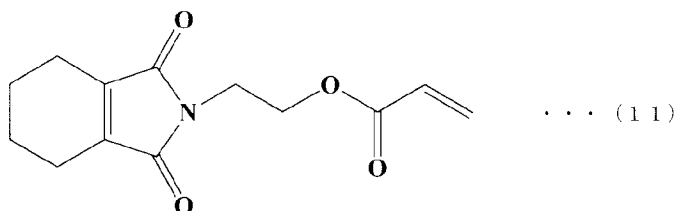
DBTDL : ジブチルスズジラウレート

BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

THPI : 下記式（11）で表される化合物〔単量体（a）〕

[0164] [化6]



[0165] EtAc : 酢酸エチル

[0166] ○製造例（a1）-1〔単量体（a1）の製造〕

攪拌機、温度計、冷却器を備えた2 L反応容器に、EtAc : 400 gを入れ、フラスコの内容物を攪拌しながら、窒素雰囲気下で内温を76℃まで昇温し、内温が一定になった後、BA : 400 g、C1 : 400 g、MTG : 5.6 gを2時間かけて添加し、他方でV-65 : 0.16 gとEtAc : 80 gからなる重合開始剤溶液（1）を3時間、V-65 : 0.64 gとEtAc : 320 gからなる重合開始剤溶液（2）を2時間かけて、それぞれ連続的に添加した。

連続添加終了後、内温を80℃に保って熟成を2時間行い、末端カルボキシル基含有重合体（以下、「Pr(a1)-1」という）の溶液（固形分51%）を得た。

P r (a1)-1のM_w（ポリスチレン換算重量平均分子量）を、GPC（東ソー社製：HLC-8120、カラム：Waters製HSP gel HR MB-L、溶離液：テトラヒドロフラン（以下、「THF」という）1 mL / min、検出器：RI）を使用し測定した。その結果、P r (a1)-1のM_wは、21.6万であった。

[0167] 上記と同様の反応容器に、P r (a1)-1：1600 g（固形分51%）を仕込み、78℃に昇温後、5%酸素窒素混合気を吹き込みながら180 rpmで1時間攪拌した。その後、重合禁止剤としてBHT：0.40 g、触媒としてDBTDL：0.20 g、AOI：10.1 gを一括で仕込み、4時間攪拌した。

このウレタン化反応の終了は溶液中のイソシアネート基の消失を赤外分光法で確認した。このようにして末端にアクリロイル基を有する重合体である単量体（a1）（以下、「単量体(a1)-1」という）の溶液（固形分52%）を得た。

得られた単量体(a1)-1のM_wを上記と同様に測定した結果を表1に示す。

尚、表2における数字は、プレポリマー製造で使用したモノマー全体の割合100重量%に換算した場合の割合として記載し、使用した溶媒及びその割合を省略して記載している。

[0168] ○製造例（a1）-2～同（a1）-7〔単量体（a1）の製造〕

使用するモノマーを下記表1の通りに変更する以外は、製造例（a1）-1と同様の方法で単量体（a1）を製造した。

[0169]

[表1]

製造例			(a1)-1	(a1)-2	(a1)-3	(a1)-4	(a1)-5	(a1)-6	(a1)-7
単量体 (a1) 名称			(a1)-1	(a1)-2	(a1)-3	(a1)-4	(a1)-5	(a1)-6	(a1)'
プレポリマー製造	モノマー	BA	50	50	70	100	50	50	
		C1	50	45	30				
		HEA		5					
		CHA					50		
		IBXA						50	
		MMA							100
	開始剤	V-65	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	連鎖移動剤	MTG	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	
付加反応		AOI	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
	触媒	DBTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	重合禁止剤	BHT	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
固形分 (%)			52	52	52	52	52	52	52
Mw * 10 ⁻³			21.6	25.6	55.0	34.7	22.7	19.8	15.2
Tg (°C)			-52	-49	-54	-55	-25	-30	105

[0170] ○製造例1 [(A2-2)成分の重合体の製造]

攪拌機、温度計、冷却器を備えた1Lフラスコに、室温で下記化合物を下記の量で仕込み、窒素を流量50mL/分で吹き込みながら均一に溶解させた。

単量体 (a1) - 1 : 64 g、HEA : 8 g、EHMA : 6 g、EtAc : 14 g、V-65 : 0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA : 8 g、EHMA : 18 g、EtAc : 24 g、V-65 : 0.4 g

一旦室温まで冷却した後、5%酸素/95%窒素混合ガスを流量50mL/分で吹き込みながら、BHT : 0.05 g、DBTDL : 0.05 gを追加し、均一に溶解させた。その後80℃まで昇温して1時間保持した後、AOI : 8 gを一括仕込みし、80℃で2時間反応させて、エチレン性不飽和基含有共重合体溶液を得た。

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.1%、Mw 14.4万であった。

[0171] ○製造例2 [(A2-2)成分の重合体の製造]

製造例1と同様の方法及び条件で、攪拌した後、下記混合液を滴下し、その後攪拌した。

単量体(a1)-1:64g、HEA:8g、EHMA:6g、EtAc:14g、V-65:0.1g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA:8g、EHMA:22g、EtAc:24g、V-65:0.4g

一旦室温まで冷却した後、製造例1と同様に窒素混合ガスを吹き込みながら、BHT:0.05g、DBTDL:0.05gを追加し、均一に溶解させた。その後80℃まで昇温して1時間保持した後、AOI:4gを一括仕込みし、80℃で2時間反応させて、エチレン性不飽和基含有共重合体溶液を得た。

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.1%、Mw12.4万であった。

[0172] ○製造例3 [(A2-1)成分の製造]

攪拌機、温度計、冷却器を備えた1Lフラスコに、室温で下記化合物を下記の量で仕込み、窒素を流量50mL/分で吹き込みながら均一に溶解させた。

単量体(a1)-1:64g、HEA:8g、EHMA:6g、THPI:4g、EtAc:18g、V-65:0.1g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA:8g、EHMA:18g、THPI:4g、EtAc:30g、V-65:0.4g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.2%、Mw18.4万であった。

[0173] ○製造例4 [(A2-1)成分の製造]

製造例3と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

単量体 (a1) - 1 : 80 g、HEA : 8 g、EHMA : 6 g、THPI : 4 g、EtAc : 18 g、V-65 : 0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分撹拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間撹拌した。

HEA : 8 g、EHMA : 13 g、THPI : 4 g、EtAc : 25 g、V-65 : 0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.3%、Mw 23.4万であった。

[0174] ○製造例5 [(A2-1)成分の製造]

製造例3と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

単量体 (a1) - 2 : 64 g、HEA : 8 g、EHMA : 6 g、THPI : 4 g、EtAc : 18 g、V-65 : 0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分撹拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間撹拌した。

HEA : 8 g、EHMA : 18 g、THPI : 4 g、EtAc : 30 g、V-65 : 0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.1%、Mw 30.5万であった。

[0175] ○製造例6 [(A2-1)成分の製造]

製造例3と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

単量体 (a1) - 3 : 64 g、HEA : 8 g、EHMA : 6 g、THPI : 4 g、EtAc : 18 g、V-65 : 0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分撹拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間撹拌した。

HEA : 8 g、EHMA : 18 g、THPI : 4 g、EtAc : 30 g、V-65 : 0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.2%、Mw 22.3万であった

。

[0176] ○製造例 7 [(A 2 - 1) 成分の製造]

製造例 3 と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

単量体 (a 1) - 4 : 64 g、HEA : 8 g、EHMA : 6 g、THPI : 4 g、EtAc : 18 g、V-65 : 0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA : 8 g、EHMA : 18 g、THPI : 4 g、EtAc : 30 g、V-65 : 0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.2%、Mw 29.6万であった。

。

[0177] ○製造例 8 [(A 2 - 1) 成分の製造]

製造例 3 と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

単量体 (a 1) - 5 : 64 g、HEA : 8 g、EHMA : 6 g、THPI : 4 g、EtAc : 18 g、V-65 : 0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA : 8 g、EHMA : 18 g、THPI : 4 g、EtAc : 30 g、V-65 : 0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.2%、Mw 32.4万であった。

。

[0178] ○製造例 9 [(A 2 - 1) 成分の製造]

製造例 3 と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

単量体 (a 1) - 6 : 64 g、HEA : 8 g、EHMA : 6 g、THPI : 4 g、EtAc : 18 g、V-65 : 0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA : 8 g、EHMA : 18 g、THPI : 4 g、EtAc : 30 g、V

－65：0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50.2%、Mw 29.7万であった。

[0179] ○比較製造例1〔(A)成分以外の重合体の製造〕

製造例3と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

HEA：8 g、EHMA：6 g、THPI：4 g、BA：20 g、EtAc：
：70 g、V－65：0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA：8 g、EHMA：18 g、THPI：4 g、BA：12 g、EtAc：
：82 g、V－65：0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は35.2%、Mw 21.3万であった。

[0180] ○比較製造例2〔(A)成分以外の重合体の製造〕

製造例3と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

HEA：8 g、EHMA：6 g、THPI：4 g、BA：20 g、EtAc：
：70 g、V－65：0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

HEA：8 g、EHMA：10 g、THPI：4 g、BA：20 g、EtAc：
：78 g、V－65：0.4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は35.4%、Mw 23.6万であった。

[0181] ○比較製造例3〔(A)成分以外の重合体の製造〕

製造例3と同様の方法で下記化合物を仕込み、均一に溶解させた。

単量体(a1)' 64 g、HEA：8 g、EHMA：6 g、THPI：4 g、
BA：6 g、EtAc：24 g、V－65：0.1 g

窒素吹き込みを続けながら、この後昇温して、78℃で30分攪拌した後

、下記の混合液を3時間かけて滴下し、その後5時間攪拌した。

H E A : 8 g、E H M A : 1 0 g、T H P I : 4 g、B A : 2 g、E t A c
: 2 4 g、V - 6 5 : 0. 4 g

得られた共重合体溶液の不揮発分は50. 2%、Mw 20. 6万であった。
。

[0182] 製造例1～7で得られた(A)成分、及び比較製造例1～3で得られた(A)成分以外の重合体について、使用した単量体及びその他の成分を、それぞれ表1及び表2にまとめて記載した。尚、表1においては、使用した単量体(a1)、(a2)、(a3)、(a3-1)及び(b)'の合計量が100部となるように部数で表示している。

又、これら重合体について、次の方法に従い不揮発分及び分子量を測定した。それらの結果を表1に示す。

[0183] (1) 不揮発分(%)

得られた共重合体溶液を150℃×1時間の条件で乾燥し、サンプルの乾燥前と後の重量から不揮発分を算出した。

[0184] (2) 分子量

G P C (東ソー社製: H L C - 8 1 2 0、カラム: T S K g e l - G M H
× 1 × 2 本、溶離液: T H F 1 m L / m i n、検出器: R I) を使用し、
ポリスチレン換算の分子量を測定した。

[0185]

[表2]

製 造 例	(a1)							(a2)	(a3)	(a3-1)	(b)'	Et Ac	V-65	共重合体溶液	
	(a1) -1	(a1) -2	(a1) -3	(a1) -4	(a1) -5	(a1) -6	(a1)	HEA	EHMA	TH PI	A0I			不揮 発分 (%)	Mw *10 ³
1	32.0							16.0	24.0		8.0	48	0.5	50.1	144.5
2	32.0							16.0	28.0		4.0	48	0.5	50.1	124.2
3	32.0							16.0	24.0	8.0		48	0.5	50.2	184.5
4	40.0							16.0	16.0	8.0		43	0.5	50.3	234.4
5		32.0						16.0	24.0	8.0		48	0.5	50.1	305.4
6			32.0					16.0	24.0	8.0		48	0.5	50.2	223.1
7				32.0				16.0	24.0	8.0		48	0.5	50.2	296.8
8					32.0			16.0	24.0	8.0		48	0.5	50.2	324.1
9						32.0		16.0	24.0	8.0		48	0.5	50.2	296.8

[表3]

比較製造例	(a1)'	(a2)	(a3)		(a3-1)	Et Ac	V-65	共重合体溶液	
		HEA	EHMA	BA	TH PI			不揮 発分 (%)	Mw *10 ³
1		16.0	24.0	32.0	8.0	152	0.5	35.3	213.6
2		16.0	16.0	40.0	8.0	148	0.5	35.4	236.5
3	32.0	16.0	16.0	40.0	8.0	48	0.5	50.2	206.5

[0187] ○実施例1～同9、比較例1～同4

後記表4に示す化合物を表4に示す割合でステンレス製容器に投入し、室温にてマグネチックスターラーで均一になるまで攪拌し、活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物を得た。

[0188] 幅300mm×長さ300mmの東レフィルム加工（株）製離型フィルム「セラピールB×8」（シリコーン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ38μm）に、得られた組成物を乾燥後の膜厚が100μmになるようアプリケーションで塗工し、熱風乾燥機で100℃×20分乾燥した。その後、樹脂層に、幅300mm×長さ300mmの東レフィルム加工株式会社離型フィルム「セラピールBK」（シリコーン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ38μm）をラミネートし、AE硬化型フィルムを得た。

得られたAE硬化型フィルムについて、下記の方法で評価した。それらの結果を表5に示す。

[0189] （1）樹脂層はみ出し

実施例及び比較例で得られたAE硬化型フィルムを100mm×50mmのサイズに裁断し、100mm×100mmのサイズのガラス板で上下をサンドイッチした。その後、1kg荷重の重りを載せた状態で50℃×24時間熱風乾燥機で加熱し、シート端部からの樹脂層のはみ出し度合いを目視で観察した。

樹脂のはみ出しがないものは○、わずかにガラスに樹脂が転写するものの

、のり残りはなかったものは△、はみ出した樹脂がガラスに転写してしまったものは×とした。

[0190] (2) 離型性

実施例及び比較例で得られたA E硬化型フィルムの、片側の離型フィルムを剥がしたとき、剥離した側の離型フィルムが糊残りするかどうか目視観察した。

糊残りがなかった場合は○、糊残りが認められ、その面積が5 %未満だった場合は△、糊残りの面積が5 %以上のものは×とした。

[0191] (3) 硬化前貯蔵弾性率G' (25℃)

実施例及び比較例で得られたA E硬化型フィルムを積層し、厚さ500 μm のサンプルを作製した。

このA E硬化型フィルムの動的粘弾性をJ I S K 7 2 4 4 - 4 に準じて測定（周波数0.0159 Hz、昇温速度2℃/分）し、ずりモードにおける25℃での貯蔵弾性率G'を算出した。

[0192] (4) 硬化後貯蔵弾性率E' (85℃)

実施例及び比較例で得られたA E硬化型フィルムを積層し、幅5 mm×長さ50 mm×厚さ100 μm の短冊状サンプルを作製した。

その後、メタルハライドランプによる紫外線照射（365 nm光の照度100 mW/cm²、積算光量36 J/cm²）にて硬化物を作製した。この接着剤硬化物の機械特性をJ I S K 7 2 4 4 - 4 に準じて測定（周波数1 Hz、昇温速度2℃/分）し、引張モードにおける85℃での貯蔵弾性率E'を算出した。

[0193] (5) 剥離強度

A E硬化型フィルムの片側の離型フィルムを剥がし、易接着処理された膜厚50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名「コスモシャインA-4300」東洋紡製）に貼り合せた。もう一方の離型フィルムを剥がし、偏光板に貼り合わせた（あらかじめ偏光板とスライドガラスを貼り合せておく）。

上記積層体を、剥離幅 25 mm、23℃、50%RH の条件において J I S K-6854-1 に準じて 90 度剥離試験を実施し、剥離強度とした。

[0194] (6) 信頼性試験（発泡、はがれ、白化）

評価する A E 硬化型フィルム、粘着シートの離形フィルムを片面剥がし、1 mm 厚のアクリル板に貼合ローラーで空気が入らないように貼合した。その後、もう片方の離形フィルムを剥がして、1 mm 厚フロートガラスにゴムローラーを用いて圧着した。得られた（アクリル板／充填樹脂層／ガラス）の積層体を、〔実施例 1～7〕〔比較例 1～4〕に関しては、ガラス板側から集光型高圧水銀灯（120W／cm、1 灯、ランプ高さ 30 cm）下を 5 m/min のコンベアスピードで 4 パス通過することにより紫外線を照射した（365 nm 光の照度 200 mW／cm²、1 パス当たりの積算光量 500 mJ／cm²）。

室温で 12 時間状態調整した後、（a）100℃×100 時間と（b）60℃／90%RH×100 時間の環境試験を実施し、積層体の外観変化を目視で確認した。発泡、はがれ、白化等の異常が見られたら×：不合格とし、異常がなければ○：合格とした。

[0195] (7) 空隙充填性

平滑なガラス板（100 mm×100 mm）に、ソルダーレジストフィルム（東亜合成株式会社「SRF-8000」、30 μm）を用いて、フォトリソグラフィー法により長さ 50 mm、幅 5 mm、厚さ 20 μm の長方形の凹凸形状を作製した。その凹凸全面に A E 硬化型フィルムないしは粘着フィルムを貼付した。その際、凹凸形状の縁の空気溜り（エアー）の有無を光学顕微鏡（倍率 100 倍）にて確認した。エアーがなく貼合できていれば○：合格、そうでなければ×：不合格とした。

[0196]

[表4]

	組成物					
	(A) + (D)		(B)		(C)	(E)
実施例 1	製造例 1 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 2	製造例 2 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 3	製造例 3 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 4	製造例 4 (190)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 5	製造例 5 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 6	製造例 6 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 7	製造例 7 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 8	製造例 8 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
実施例 9	製造例 9 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
比較例 1	比較製造例 1 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
比較例 2	比較製造例 2 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
比較例 3	比較製造例 3 (160)		M1200	OT-2501	PBZ	C0-L
	固形分 (80)	EtAc (80)	(10)	(10)	(1)	(1)
比較例 4	S-1511 (250)					C0-L (2.0)

[0197] 表4における略号は、下記を意味する。

- ・M1200：ポリエステル系ウレタンアクリレート、東亜合成(株)製アロニックスM-1200
- ・OT-2501：ビスフェノールA型エポキシアクリレート、東亜合成(株)製アロニックスOT-2501
- ・PBZ：4-フェニルベンゾフェノン
- ・CO-L：3官能イソシアネート化合物、日本ポリウレタン(株)製コロネートL
- ・S-1511：アクリル系粘着剤、東亜合成(株)製アロンタックS-1

5 1 1 (X)、

固形分 40 wt % (酢酸エチル、トルエン溶液)

又、(A) + (D) の欄において、上段は共重合体溶液として配合割合、
下段は各成分の配合割合を意味する。

[0198] [表5]

	樹脂層 はみ出し	離型性	硬化前 G' (MPa)	硬化後 E' (MPa)	剥離強度 (N/25mm)	信頼性 試験	空隙 充填性
実施例 1	○	○	0.02	2.7	6.8	○	○
実施例 2	○	○	0.02	2.9	8.2	○	○
実施例 3	○	○	0.03	3.2	8.6	○	○
実施例 4	○	○	0.03	2.5	8.9	○	○
実施例 5	○	○	0.02	2.7	9.1	○	○
実施例 6	○	○	0.04	2.1	8.3	○	○
実施例 7	○	○	0.02	1.8	8.2	○	○
実施例 8	○	○	0.02	1.9	10.2	○	○
実施例 9	○	○	0.02	2.0	10.1	○	○
比較例 1	×	○	0.12	2.4	3.2	○	×
比較例 2	○	×	0.13	2.8	2.9	×	×
比較例 3	○	○	0.54	9.3	2.5	×	×
比較例 4	○	○	0.15	0.1未満	11.2	×	×

[0199] 本発明の組成物である実施例 1 ～同 9 の組成物では、活性エネルギー線照射前の保管状態での樹脂層はみ出しがなく、離形フィルムの離型性も良好であり、段差を充填する空隙充填性、活性エネルギー線照射後の剥離強度や信頼性も優れるものであった。特に、単量体 (a 1) として脂環式アクリレート共重合単位とする単量体から得られた (A) 成分を含む実施例 8 及び同 9 の組成物は、剥離強度がより優れるものであった。

これに対して比較例 1 及び同 2 の組成物は、単量体 (a 1) を構成単量体単位として含まない水酸基含有重合体を含有する組成物である。比較例 1 の組成物では、樹脂層にはみ出しがあり、剥離強度及び空隙充填性が不十分なものであり、比較例 2 の組成物では、離型性、剥離強度、信頼性試験及び空隙充填性が不十分なものであった。

又、比較例 3 の組成物は、単量体 (a 1) とは異なるマクロモノマー、即ち単独重合体の T_g が本発明の上限 30℃を超える 105℃であるマクロモノ

ノマーを構成単量体単位として含む水酸基含有重合体を含有する組成物である。比較例 3 の組成物では、剥離強度、信頼性試験及び空隙充填性が不十分なものであった。

又、比較例 4 は市販のアクリル系粘着剤を使用したものであるが、樹脂層はみ出し、離型性及び剥離強度には問題なかったが、信頼性試験及び空隙充填性が不十分なものであった。

[0200] ○実施例 T 1 ～同 T 9

実施例 1 ～同 9 の組成物において、さらに粘着性付与剤として〔ヤスハラケミカル(株) 製 Y S ポリスター G 1 5 0、以下 G 1 5 0 という〕の 1 0 部をさらに配合した。

以下、粘着性付与剤を含む組成物を、実施例 1 ～同 9 に対応してそれぞれ実施例 T 1 ～同 T 9 という。

実施例 T 1 ～同 T 9 の組成物について、前記と同様の方法で評価した。剥離強度のみの評価結果を表 6 に示す。表 6 には、実施例 1 ～ 9 の組成物の剥離強度も合せて記載している。尚、実施例 T 1 ～同 T 9 の組成物について、剥離強度以外の評価結果は、対応する実施例 1 ～同 9 の組成物の評価結果と同等であった。

表 6 の結果から明らかな通り、粘着性付与剤をさらに含む組成物は、含まない組成物と比較して剥離強度が一桁上昇するという接着性により優れる組成物であった。

[0201]

[表6]

	剥離強度 (N/25mm)		剥離強度 (N/25mm)
実施例 T 1	2 5 . 3	実施例 1	6 . 8
実施例 T 2	2 4 . 8	実施例 2	8 . 2
実施例 T 3	2 7 . 5	実施例 3	8 . 6
実施例 T 4	3 0 . 1	実施例 4	8 . 9
実施例 T 5	2 9 . 3	実施例 5	9 . 1
実施例 T 6	2 7 . 5	実施例 6	8 . 3
実施例 T 7	2 6 . 7	実施例 7	8 . 2
実施例 T 8	3 1 . 1	実施例 8	1 0 . 2
実施例 T 9	3 0 . 8	実施例 9	1 0 . 1

産業上の利用可能性

[0202] 本発明の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物は、活性エネルギー線硬化型空隙充填用フィルム又はシートの製造に好適に使用することができ、さらにこれを使用した積層体の製造に好適に使用することができる。積層体としては、より具体的には、タッチパネルモジュール、表面保護層、画像表示ユニットのいずれかあるいはすべてが固定されてなることを特徴とする画像表示装置の製造に好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）及び（Ｂ）成分を含む活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

（Ａ）成分：単量体（a 1）として、末端にエチレン性不飽和基を有するマクロモノマーであって、当該マクロモノマーの単独重合体のガラス転移温度が -100°C 以上 30°C 未満であるマクロモノマーを必須構成単量体単位とする水酸基含有重合体

（Ｂ）成分：エチレン性不飽和基を有する化合物

[請求項2] （Ａ）成分において、単量体（a 1）が、重量平均分子量 $2,000 \sim 200,000$ のマクロモノマーである請求項1記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項3] （Ａ）成分において、単量体（a 1）が、炭素数が $4 \sim 12$ 個のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを構成単量体単位とするマクロモノマーである請求項1又は2記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項4] （Ａ）成分において、単量体（a 1）が、炭素数が $4 \sim 12$ 個のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと、アルコキシ基含有（メタ）アクリレート又は／及び脂環式アルキル基を有する（メタ）アクリレートを構成単量体単位とするマクロモノマーである請求項3に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項5] （Ａ）成分において、単量体（a 1）が、
単量体(a1-1)：末端にカルボキシル基を含有する重合体に、イソシアネート基及びエチレン性不飽和基を有する化合物を付加して得られたマクロモノマー、

単量体(a1-2)：末端に水酸基を含有する重合体に、イソシアネート基及びエチレン性不飽和基を有する化合物を付加して得られたマクロモノマー及び

単量体(a1-3)：末端にカルボキシル基を含有する重合体に、エポキシ

基及びエチレン性不飽和基を有する化合物を付加して得られたマクロモノマー

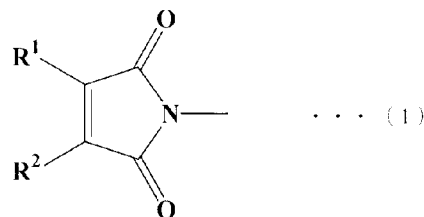
からなる群から選ばれる１種以上である請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項６] (Ａ)成分が、重量平均分子量１０，０００～２，０００，０００の水酸基含有重合体である請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項７] (Ａ)成分が、エチレン性不飽和基を有する水酸基含有重合体である請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項８] (Ａ)成分が有するエチレン性不飽和基が、下記一般式（１）で表されるマレイミド基である請求項７に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[化１]



〔但し、一般式（１）において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基若しくはアリール基を表すか、又は R^1 及び R^2 は一つとなって５員環若しくは６員環を形成する炭化水素基を表す。〕

[請求項９] (Ａ)成分が、下記単量体（ａ１）～（ａ３）を使用単量体合計量中に下記割合で共重合した共重合体である請求項８に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

単量体（ａ１）：５～６０重量％

単量体（ａ２）：水酸基及びエチレン性不飽和基を有する単量体（ａ

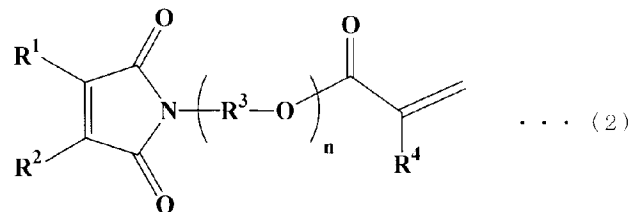
1) 以外の化合物；5～50重量%

単量体 (a 3)：単量体 (a 1) 及び (a 2) 以外のエチレン性不飽和基を有する化合物：20～85重量%

但し、単量体 (a 3) として、単量体 (a3-1)：上記一般式 (1) で表されるマレイミド基及び当該マレイミド基以外のエチレン性不飽和基を有する化合物を使用単量体合計量中に1～50重量%含む。

[請求項10] 単量体 (a3-1) が、下記一般式 (2) で表される化合物である請求項9に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[化2]



[但し、式 (2) において、R¹及びR²は前記と同義である。又、R³はアルキレン基を表し、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、nは1から6の整数を表す。]

[請求項11] 単量体 (a 3) が、炭素数が1～14のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートを含み請求項9又は請求項10に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項12] 単量体 (a 3) が、炭素数が4～12個のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート及び脂環式アルキル基を有する (メタ) アクリレートを含み請求項11に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項13] (A) 成分が、エチレン性不飽和基として (メタ) アクリロイル基を有する重合体である請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項14] (B) 成分が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含

む請求項 1 ～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型粘接着剤組成物。

[請求項15] (A) 及び (B) 成分の合計量を基準として、(A) 成分を 3 0 ～ 9 9 重量% 及び (B) 成分を 1 ～ 7 0 重量% 含む請求項 1 ～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型粘接着剤組成物。

[請求項16] 組成物の被膜又は乾燥被膜の 8 5 °C 貯蔵弾性率 G' (周波数 1 H z) が 0 . 0 0 1 ～ 0 . 0 5 M P a であり、かつ
組成物のエネルギー線照射後における硬化物の 8 5 °C 貯蔵弾性率 E' (周波数 1 H z) が 0 . 1 ～ 5 0 0 0 M P a である
請求項 1 ～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型粘接着剤組成物。

[請求項17] さらに、(C) 成分として光重合開始剤及び／又は光増感剤を含む
請求項 1 ～請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項18] さらに、(D) 成分として有機溶剤を含む請求項 1 ～請求項 1 7 の
いずれか 1 項に記載の活活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項19] さらに、(E) 成分として熱硬化型架橋剤を含む請求項 1 ～請求項 1 8 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。
。

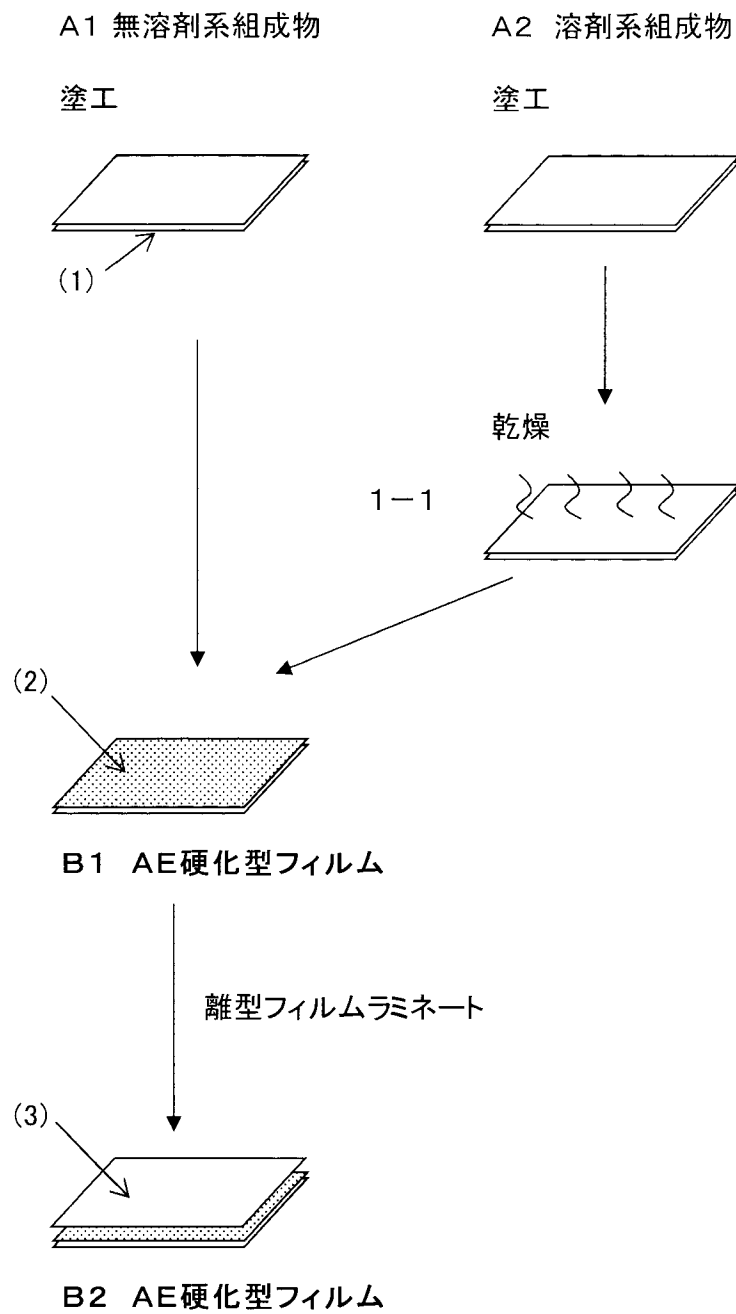
[請求項20] さらに、粘着性付与剤を含む請求項 1 ～請求項 1 9 のいずれか 1 項
に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物。

[請求項21] 請求項 1 ～請求項 2 0 のいずれか 1 項に記載の組成物のフィルム又は
シート状被膜又は乾燥被膜からなる活性エネルギー線硬化型粘接着フ
ィルム又はシート。

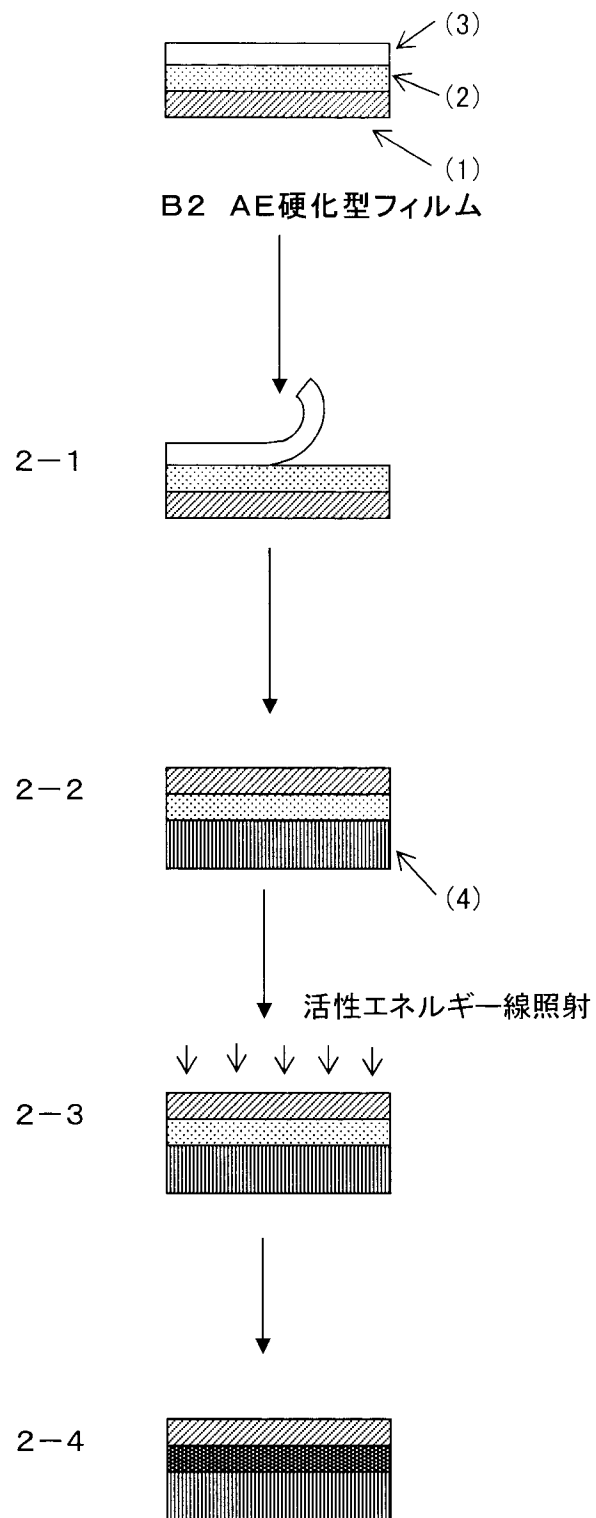
[請求項22] 離型処理された基材、請求項 1 ～請求項 2 1 のいずれか 1 項に記載
の組成物から得られる被膜又は乾燥被膜層及び離型処理された基材が
、この順に形成されてなる活性エネルギー硬化型粘接着フィルム又は
シート。

- [請求項23] 請求項1～請求項21のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型粘接着剤組成物の硬化物により、タッチパネルモジュール、表面保護層、画像表示ユニットのいずれか又は全て固定されてなることを特徴とする画像表示装置。

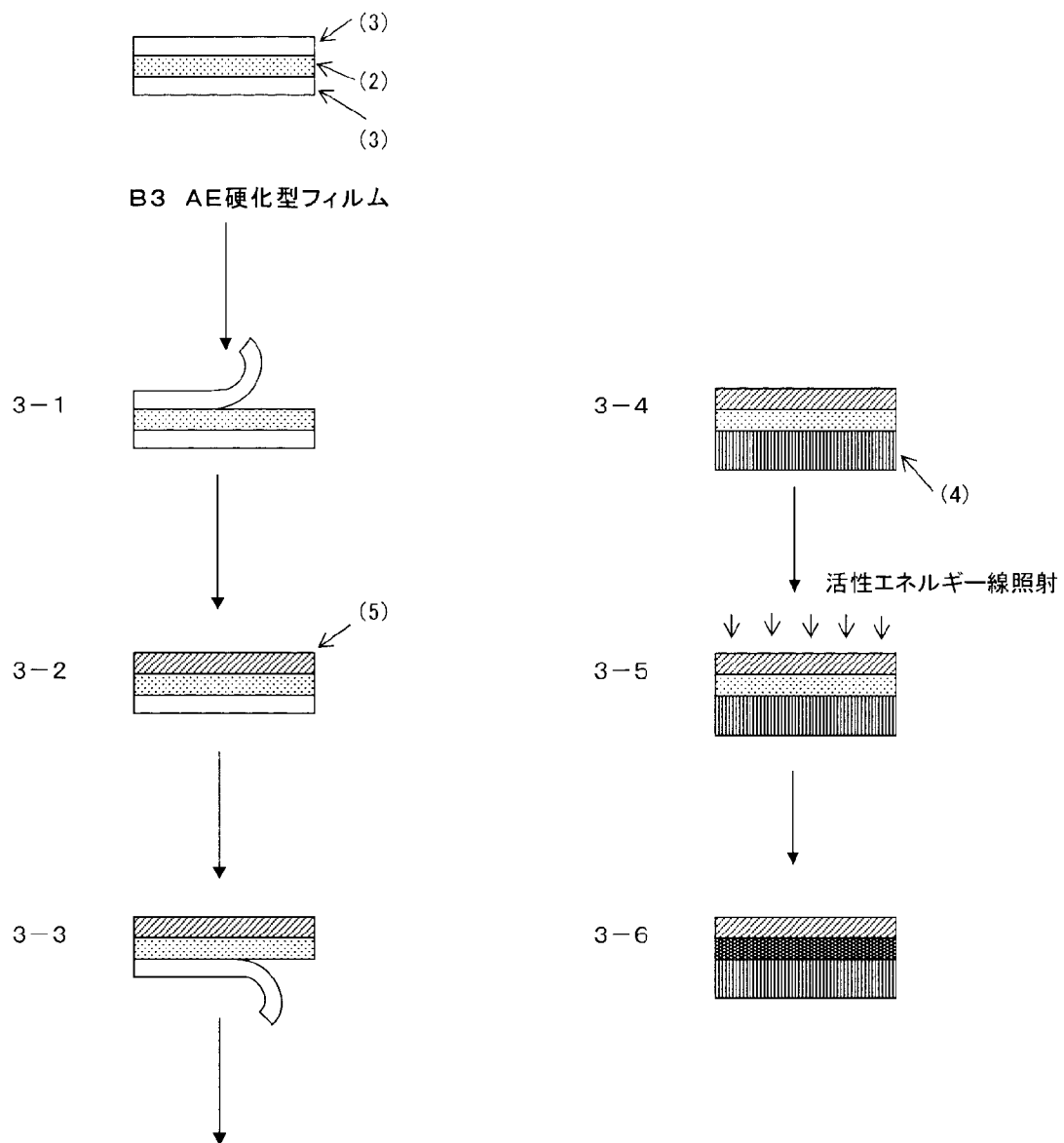
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J155/00(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(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)

C09J155/00, C08F299/00, C09J4/00, C09J7/00, C09J7/02, C09J11/06, C09J133/06

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2001-240628 A (Toagosei Co., Ltd.), 04 September 2001 (04.09.2001), claims; examples (Family: none)	1-23
A	JP 63-196676 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August 1988 (15.08.1988), claims; examples (Family: none)	1-23
A	JP 2011-52131 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), examples 1 to 3 (Family: none)	1-23

☒ 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
24 September, 2013 (24.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-209099 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 August 1996 (13.08.1996), claims; examples (Family: none)	1-23
A	JP 7-173436 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 11 July 1995 (11.07.1995), preparation example 29 & US 5384341 A & EP 604949 A2	1-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J155/00(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(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. C09J155/00, C08F299/00, C09J4/00, C09J7/00, C09J7/02, C09J11/06, C09J133/06

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2001-240628 A（東亜合成株式会社）2001.09.04, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-23
A	JP 63-196676 A（日東電気工業株式会社）1988.08.15, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-23
A	JP 2011-52131 A（株式会社日本触媒）2011.03.17, 実施例 1-3（ファミリーなし）	1-23

☒ 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 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

木村 拓哉

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

4 V

4 4 3 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-209099 A (積水化学工業株式会社) 1996. 08. 13, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 7-173436 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 07. 11, 製造例 29 & US 5384341 A & EP 604949 A2	1-23