

WO 2021/060449 A1

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関

国際事務局

(43) 国際公開日

2021年4月1日(01.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/060449 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 279/02 (2006.01) C09J 109/00 (2006.01)  
C09J 4/06 (2006.01) C09J 109/06 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01) C09J 7/30 (2018.01)  
C08L 9/00 (2006.01) C08J 7/043 (2020.01)

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2020/036211

(22) 国際出願日 :

2020年9月25日(25.09.2020)

(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 2019-177650 2019年9月27日(27.09.2019) JP

(71) 出願人: ソマール株式会社 (SOMAR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048109 東京都中央区銀座四丁目11番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 島口 龍介 (SHIMAGUCHI Ryusuke); 〒1048109 東京都中央区銀座四丁目11番2号 ソマール株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 有馬百子 (ARIMA Momoko); 〒3620073 埼玉県上尾市浅間台3-17-49 Saitama (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(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 :

— 國際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: UV-CURABLE RESIN COMPOSITION AND UV-CURABLE SHEET

(54) 発明の名称 : UV硬化型樹脂組成物およびUV硬化型シート

(57) Abstract: Provided are a UV-curable resin composition that has excellent adhesion (adhesive force) and that can be cured without undergoing a high-temperature heating step, and a sheet in which the UV-curable resin composition is used. A UV-curable resin composition including a rubber component having a diene skeleton, a photopolymerization initiator, a crosslinking agent, and a tackifying agent, wherein a rubber component that is solid at 25 °C and a liquid rubber component are contained as the rubber component having a diene skeleton. The UV-curable resin composition can be cured by UV irradiation in a short time, and can therefore be applied not only to an adherend having high heat resistance, but also to a wide range of members.

(57) 要約: 高温の加熱工程を経ることなく硬化可能で、且つ優れた接着性（粘着力）を有するUV硬化型樹脂組成物およびそれを用いたシートを提供する。ジエン骨格を有するゴム成分と、光重合開始剤と、架橋剤と、粘着付与剤と、を含むUV硬化型樹脂組成物において、ジエン骨格を有するゴム成分として、25°Cにおいて固体状のゴム成分と液状のゴム成分を含有する。上記UV硬化型樹脂組成物は、短時間のUV照射により硬化させることができため、耐熱性の高い被着体のみならず幅広い部材に適用することが可能である。

## 明 細 書

### 発明の名称：UV硬化型樹脂組成物およびUV硬化型シート

#### 技術分野

[0001] 本発明はUV（紫外線、ultraviolet）硬化型組成物およびUV硬化型シートに関し、さらに詳しくは、接着シート、ストレッチャブルシート等に好適に用いることができるUV硬化型樹脂組成物およびUV硬化型シートに関する。

#### 背景技術

[0002] 材料と材料とを接合した場合、その接合界面は熱収縮・変形・振動等によって常に応力を受けている。その応力は接合界面に徐々に蓄積され、いずれは接合界面の破壊を引き起こす。特にその材料が異種材である場合には、材料の組み合わせによって反りや皺の発生やそれに起因する材料の破壊が問題となる場合があった。

これらの応力を緩和させる方法としては、接着剤に可塑剤等の柔軟成分を用いる方法が挙げられる。接着材層を柔軟化させることは、塑性変形を誘起することを意味し、材料の変形に追従するように接着材層を塑性変形させることで材料と接着材層の破壊を抑制することになる。ところが、一旦変形した材料が元に戻ろうとすると、接着材層の変形によって生じた歪みは接着材層や接合界面に内部応力として蓄積され、ひいては凝集力低下による材料破壊のリスクにつながる。

特許文献1には、(A)ジエン骨格を有するゴム成分と、(B)エチレン性不飽和基の数が6以上であるモノマーおよび／またはオリゴマーと、(C)有機過酸化物からなるラジカル開始剤と、を含むことを特徴とする接着剤組成物が開示されている。特許文献1には、ゴムを含み優れた接着力を有し、かつ、反りや皺を十分に抑制低減することのできる接着剤組成物およびこれを用いた接着シートが得られることが記載されている。

しかしながら、特許文献1の接着剤組成物は、ラジカル源として熱ラジカ

ル開始剤である有機過酸化物を用いているため、その熱硬化には180°C程度の加熱工程を要しており、耐熱性の低い被着体への適用が難しい点で改善する余地があった。

[0003] 特許文献2には、不飽和結合を有する共役ジエン系未架橋ゴムを、光重合開始剤の存在下で、活性光線の照射により架橋反応させることを特徴とする架橋ゴムの製造方法が開示されている。そして、この製造方法では、均一な薄膜が得られやすく、生産効率もよく、得られた架橋ゴムは、未架橋ゴムに比べて耐熱性等が優れ、粘着剤等として有用であることが記載されている。

特許文献2の方法により、低温且つ短時間で硬化物を得ることが可能となる。このため、加熱工程が不要なことで、耐熱性の低い被着体にも適用可能と考えられる。しかしながら、この方法により得られる架橋ゴムでは、被着体との十分な接着性が得られないという問題点があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-193658号公報

特許文献2：特開2010-180370号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、高温の加熱工程を経ることなく硬化可能で、且つ優れた接着性（粘着力）を有するUV硬化型樹脂組成物およびそれを用いたUV硬化型シートを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、ジエン骨格を有するゴム成分と、光重合開始剤と、架橋剤と、粘着付与剤と、を含むUV硬化型樹脂組成物において、上記ゴム成分として、25°Cにおいて固体状のゴム成分と液状のゴム成分を併用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に想到した。すなわち、本発明の接着剤組成物は、UV硬化型樹脂組

成物であって、ジエン骨格を有するゴム成分と、光重合開始剤と、架橋剤と、粘着付与剤を含み、上記ジエン骨格を有するゴム成分は、25°Cにおいて固体状のゴム成分と液状のゴム成分を含有することを特徴とする。

[0007] 上記固体状のゴム成分または上記液状のゴム成分の少なくとも一方は、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴムから選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

また、上記固体状のゴム成分および上記液状のゴム成分は、官能基が導入されたゴム成分を実質的に含まないことが好ましい。

さらに、上記液状のゴム成分の配合量は、ゴム成分の総量に対して質量比で3～40%の範囲であることが好ましい。

[0008] 本発明のUV硬化型シートは、上記何れかのUV硬化型樹脂組成物から形成された接着剤層を有する。

上記接着剤層の厚みは5～200μmであることが好ましい。

また、上記UV硬化型シートは、室温で高圧水銀灯により、積算光量1600mJ/cm<sup>2</sup>のUVを照射した後の、JIS K 6854に基づく90度剥離力が7N/inch以上であることが好ましい。

[0009] 上記UV硬化型樹脂組成物またはUV硬化型シートの硬化物は好適に用いることができる。上記硬化物のゲル分率は40%以上であることが好ましい。

## 発明の効果

[0010] 本発明のUV硬化型樹脂組成物は、短時間のUV照射により硬化させることができるために、耐熱性の高い被着体のみならず幅広い部材に適用することができる。本発明のUV硬化型樹脂組成物から得られる硬化物は、優れた接着性を有するとともに、薄膜化しても均一で、高い機械強度を有する。このため、接着シートのみならず、ストレッチャブルシートとしても好適に利用することができる。

さらに本発明のUV硬化型樹脂組成物は粘着性が高く、硬化前に容易に仮貼りできることから作業性が向上する。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

なお、本明細書中、数値範囲を表す「～」は、その上限値および下限値としてそれぞれ記載されている数値を含む範囲を表す。また、数値範囲において上限値のみ単位が記載されている場合は、下限値も上限値と同じ単位であることを意味する。

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値または下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値または下限値に置き換えてよい。

また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値または下限値は、実施例に示されている値に置き換えてよい。

本明細書において組成物中の各成分の含有率または含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率または含有量を意味する。

[0012] 本発明のUV硬化型樹脂組成物は、ジエン骨格を有するゴム成分と、光重合開始剤と、架橋剤と、粘着付与剤と、を含み、上記ジエン骨格を有するゴム成分は、25°Cにおいて固体状のゴム成分と液状のゴム成分を含有する。

一般にラジカル重合型の接着剤組成物では、ラジカル源として熱ラジカル開始剤を用いているために加熱工程が必須であり、その加熱工程によって軟化した接着剤組成物が被着体表面の凹凸部に入り込み、アンカー効果により、優れた接着性が得られていた。

これに対して、UV硬化型樹脂組成物は、ラジカル源として光ラジカル開始剤を使用し、UV照射によって硬化させるため、加熱工程を経ることなく短時間で硬化物を得ることができる。しかしながら、従来のUV硬化型樹脂組成物では、加熱工程を経ないことから、アンカー効果を得にくく、十分な接着性が得られなかった。

本発明は、ジエン骨格を有するゴム成分として、25°Cにおいて固体状の

ゴム成分と液状のゴム成分を併用することにより、加熱工程を経ることなく、被着体との接着性を向上させることができることを見出し、完成されたものである。さらに、本発明のUV硬化型樹脂組成物では、薄膜化しても均一で、高い機械強度を有するシートが得られる。

[0013] 本発明のUV硬化型樹脂組成物が含有する成分を以下に説明する。

[0014] (A) ジエン骨格を有するゴム成分

本発明のUV硬化型樹脂組成物はジエン骨格を有するゴム成分（以下「(A) 成分」ともいう。）を含む。このため、UV照射による硬化後、この(A) 成分が架橋しゴム弾性を有する。その結果、硬化後の樹脂組成物は、熱収縮や熱衝撃により発生する外部応力を緩和し、反りや皺を十分に抑制低減することができる。

なお、本発明においては、(A) 成分として、(A-1) 25°Cにおいて固体状のゴム成分（以下、「固体状ゴム成分」という。）および(A-2) 25°Cにおいて液状のゴム成分（以下、「液状ゴム成分」という。）を含有する。以下にそれぞれの成分について説明する。

[0015] (A-1) 固体状ゴム成分

固体状ゴム成分として、例えば、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、イソプレンゴム(IR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、天然ゴム(NR)等またはこれらに官能基が導入された変性BR、変性SBR、変性IR、変性NBR、変性CR、変性IIR、変性NR等の変性ゴムが挙げられる。これらの中でも、溶剤溶解性等の観点から、BR、SBR、IR、変性BR、変性SBR、変性IRが好ましい。変性ゴムの官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基等が挙げられる。

官能基が導入される位置は特に限定されず、官能基を有する単量体を直接共重合してポリマー鎖に導入する場合、変性剤により変性させて重合体の末端に導入する場合、または重合体の側鎖に導入する場合の何れであってもよ

い。

なお、SBR、変性SBRはブロックコポリマー、ランダムコポリマーの何れを用いることもできる。SBR、変性SBRのスチレン含量の下限は、15質量%であることが好ましく、18質量%であることがより好ましい。SBR、変性SBRのスチレン含量の上限は60質量%であることが好ましく、50質量%であることがより好ましい。SBR、変性SBRのビニル含量の下限は、10質量%であることが好ましい。SBR、変性SBRのビニル含量の上限は、50質量%であることが好ましい。なお、ビニル含量とはポリマー鎖のブタジエンモノマー単位における1, 2結合体の含有比率を言う。

固体状ゴム成分は、1種類を用いることもできるし、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

[0016] 固体状ゴム成分は、25°Cで固体であれば特に限定されない。ムーニー粘度が10～90の範囲であることが好ましく、20～60の範囲であることがより好ましい。ムーニー粘度を10以上とすることにより、機械強度が向上し、シート化した際の沁み出しありや液垂れを抑制する効果が期待できる。一方、ムーニー粘度を90以下とすることにより、溶剤への溶解性を満たすことができる。

なお、本明細書において、ムーニー粘度は、100°Cで測定したムーニー粘度（ムーニー粘度ML1+4（100°C））を意味し、JIS K 6300-1：2013に準じて測定される。

ムーニー粘度とは、回転可塑度計の1種であるムーニー粘度計で測定される工業的な粘度の指標である。ML1+4（100°C）とは、Mはムーニー粘度、Lは大ローター（L型）、1+4は予備加熱時間が1分間、ローターの回転時間が4分間であり、100°Cの条件下にて測定した値であることを意味する。固体ゴム成分の分子量や分子量分布あるいはスチレン含量、ミクロ構造等を調整することにより、ムーニー粘度を上記範囲に制御することができる。

[0017] 変性ゴムの製造方法は特に限定されるものではないが、例えば以下の方法により製造することができる。アニオン重合で合成されたBR、SBR、IR、NBR、CR、IIRまたは天然物であるNRのそれぞれを変性剤で変性することにより上記官能基を導入する方法、または上記官能基を有する単量体を、ベースポリマーを構成する単量体とともに共重合することによりポリマー鎖に上記官能基を導入する方法等を挙げることができる。

[0018] (A-2) 液状ゴム成分

本発明のUV硬化型樹脂組成物は、固体状ゴム成分に加えて、液状ゴム成分を含有することを特徴とする。

液状ゴム成分を加えることにより、流動性が向上し、被着体表面の凹部にも入り込み、被着体表面の凹凸形状と密着しやすくなる。このため、加熱工程を経ることなく、硬化物の接着性を向上させることができる。さらに、薄膜化した場合にもより均一で、高い機械強度を有するシートを得ることができる。

ここで液状とは、常温常圧(1 atm、25°C)において流動性を有することをいう。より具体的には、容器に入れたゴム成分を45°傾けた場合、その形状を5分以上保持できず、形状の変化を生じることを意味する。

液状ゴム成分としては、BR、SBR、IR、NBR、CR、IIR、NR等を用いることができる。また、上記のゴム成分に官能基が導入された変性BR、変性SBR、変性IR、変性NBR、変性CR、変性IIR、変性NR等の変性ゴムを用いることもできる。官能基を導入することにより、液状ゴム成分の極性が向上し、被着体との密着性が向上する効果が期待できる。

なお、官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基等が挙げられる。

官能基が導入される位置については特に限定されず、官能基を有する単量体を直接共重合する場合、変性剤により変性させて重合体の末端に導入する場合、または重合体の側鎖に導入する場合の何れであってもよい。また、S

B R、変性S B Rはブロックコポリマー、ランダムコポリマーの何れを用いることができる。液状ゴム成分は、1種類を用いることもできるし、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

変性B R、変性S B R、変性I R、変性N B R、変性C R、変性I I R、変性N Rの製造方法は特に限定されるものではないが、(A-1)固体状ゴム成分で記載した製造方法と同様の方法で調製することができる。

[0019] 液状ゴム成分の分子量は、25°Cで流動性を有していれば特に制限はされないが、数平均分子量で80,000以下であることが好ましく、数平均分子量で1,000～50,000であることがより好ましく、2,000～40,000であることが特に好ましい。

[0020] 液状ゴム成分の含有量の下限は、ゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、3質量%であることが好ましく、8質量%であることがさらに好ましい。一方、液状ゴム成分の含有量の上限は、ゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、40質量%であることが好ましく、35質量%であることがさらに好ましい。

液状ゴム成分の含有量をゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、3質量%以上とすることにより、樹脂のフロー性が向上し、基材密着性向上の効果が期待できる。

一方、液状ゴム成分の含有量をゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、40質量%以下とすることにより、高い機械強度を保持する効果が期待できる。

なお、UV硬化型樹脂組成物が液状ゴム成分を含有することは、公知の方法を適宜組み合わせることにより確認することができる。例えば、UV硬化型樹脂組成物を溶媒で抽出した後、その抽出物をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定、赤外分光(IR)測定、核磁気共鳴(NMR)測定等の手段を用いて確認することができる。

[0021] (B) 光重合開始剤

本発明のUV硬化型樹脂組成物は、光重合開始剤を含有するため、UV照

射により短時間で硬化させることができる。このため、熱ラジカル開始剤として有機過酸化物を含有する従来の接着剤組成物のように、180°C程度の高温で加熱する必要がなくなり、より多くの被着体材料に適用することが可能となる。

本発明のUV硬化型樹脂組成物に用いる光重合開始剤としては、アルキルフェノン系重合開始剤、アシルfosfinオキサイド系光重合開始剤、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、 $\alpha$ -アシロキシムエステル系化合物、フェニルグリオキシレート系化合物、ベンジル系化合物、アゾ系化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、有機色素系化合物、鉄-フタロシアニン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、アントラキノン系化合物等が挙げられる。

光重合開始剤は、1種類を用いることもできるし、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

これらのうち、反応性等の観点から、アルキルフェノン系化合物、アシルfosfinオキサイド系化合物が好ましい。

[0022] アルキルフェノン系重合開始剤としては、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系またはベンジルメチルケタール系が挙げられ、具体的には、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メトキシチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-2-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。アルキルフェノン系重合開始剤は、1種類を用いることもできるし、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

[0023] アシルfosfinオキサイド系光重合開始剤としては、例えば、2,4-,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfinオキサイド等

が挙げられる。アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤は、1種類を用いることもできるし、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

[0024] 光重合開始剤の含有量は、ゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.1質量%～5質量%であることがさらに好ましく、0.5質量%～3質量%であることが特に好ましい。

光重合開始剤の含有量をゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、0.01質量%以上とすることにより、低い積算光量で架橋させることができる。

一方、光重合開始剤の含有量をゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、10質量%以下とすることにより、膜厚方向で均一に架橋させることができる。

光重合開始剤の含有量を上記範囲とすることにより、UV硬化型樹脂組成物の硬化がより効果的に進行し、得られる硬化物の接着性および機械強度をさらに向上させることができる。

#### [0025] (C) 架橋剤

本発明のUV硬化型樹脂組成物は、(C)架橋剤を含有するため、硬化物の凝集力が向上し、硬化後のシートの機械強度と接着性を向上させることができる。

架橋剤としては、例えば、エチレン性不飽和基の数が2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは6以上の多官能(メタ)アクリレートを用いることができる。具体的には、エチレン性不飽和基の数が2以上である公知のポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらエチレン性不飽和基の数が2以上の多官能(メタ)アクリレートは、1種類を用いることもできるし、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。なお、(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のことを示す。

熱ラジカル開始剤を用いた従来技術では、180°C程度の加熱工程が必要となる。このため、エチレン性不飽和基の数が5以下の架橋剤を用いた場合、加熱時に当該架橋剤が揮発するため、機械強度と接着性を満足するUV硬化型シートが得られない場合がある。これに対し、UV硬化を用いた本発明では、加熱硬化工程が必要ないため、エチレン性不飽和基の数が5以下の架橋剤は揮発することがなく、優れた機械強度と接着性を有するUV硬化型シートを得ることができるものと推測される。

なお、架橋剤のエチレン性不飽和基は、15以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。エチレン性不飽和基の数が15以下であれば、紫外線照射時に官能基が十分反応し、使用時に経時反応が生じることを抑制できるため、耐候性のより優れたUV硬化型シートを得ることができる。

架橋剤の含有量は、ゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分に対して、0.1質量%～100質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%であることがより好ましい。架橋剤の含有量を上記範囲にすることにより、より優れた接着性を有するUV硬化型樹脂組成物およびUV硬化型シートを得ることができる。

#### [0026] (D) 粘着付与剤

本発明のUV硬化型樹脂組成物は、(D)粘着付与剤を含有するため、被着体に対する濡れ性が増し、硬化後の接着力をさらに向上させることができる。このため(A)成分に官能基が導入されたものを実質的に含まない場合であっても、硬化後の接着力を満足することができる。また、粘着付与剤を含有させることにより、UV硬化型樹脂組成物にタック性を付与することもできる。

#### [0027] 粘着付与剤としては、スチレン樹脂、キシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン、重合ロジン、不均化ロジンおよびその誘導体、ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール、ロジンフェノール等のフェノール変性樹脂、アルキルフェノール樹脂、クマロン－インデン樹脂、キシレン樹脂、脂

肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂およびその水添物等を用いることができる。

粘着付与剤は、1種類を用いることもできるし、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

粘着付与剤の含有量は、ゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対して、5質量%～100質量%であることが好ましく、10質量%～50質量%であることがより好ましい。粘着付与剤を上記範囲とすることにより、UV硬化型樹脂組成物の未硬化時の作業性と硬化後の接着性をさらに向上させることができる。

なお、本発明では、粘着付与剤を含有した効果は、官能基が導入されているゴム成分を用いた場合よりも官能基が導入されていないゴム成分のみを用いた場合により顕著に発揮され、十分な接着力を実現できることが確認されている。すなわち、本発明においては、官能基が導入されたゴム成分を実質的に含まなくとも優れた接着力が実現できる。

[0028] 本発明のUV硬化型樹脂組成物は、さらに、成膜助剤、各種充填剤、機能性充填剤、酸化防止剤、光安定剤、着色剤、難燃剤、消泡剤、レベリング剤、滑剤、分散剤、加工助剤、可塑剤、カップリング剤等の従来公知の各種添加剤を適宜配合することもできる。

[0029] 次に、本発明のUV硬化型シートについて説明する。

本発明のUV硬化型シートは、上記UV硬化型樹脂組成物から形成された接着剤層を有する。本発明のUV硬化型シートは、離型フィルムの表面に上記UV硬化型樹脂組成物を塗布して接着剤層を形成した後、離型フィルムから接着剤層を剥離して接着剤層のみを得ることもできる。また、基材の少なくとも一面に上記UV硬化型樹脂組成物を塗布することにより1または複数の接着剤層を積層させることもできる。以下、離型フィルム、基材および接着剤層について説明する。

[0030] 離型フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテン(TPX)フィルム、シリコーン離型剤付きポリエチ

レンフィルム、シリコーン離型剤付きポリプロピレンフィルムおよびシリコーン離型剤付きポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム、ポリエチレン樹脂コート紙、ポリプロピレン樹脂コート紙およびT P X樹脂コート紙等を用いることができる。離型フィルムの厚みは、必要に応じて適宜選択することができるが、フィルムベースでは、 $12\sim250\mu\text{m}$ が好ましく、紙ベースでは、 $50\sim300\mu\text{m}$ が好ましい。

[0031] 基材は、特に限定されずUV硬化型シートの用途に応じて適宜選択することができる。具体的には、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、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、アラミド、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、芳香族ポリアミド、ポリスルホン等の合成樹脂からなるフィルム、不織布、紙等を用いることができる。基材の厚みは、特に限定されず、用途に応じて適宜選択することができる。

[0032] 接着剤層の厚みは、UV硬化型シートの用途に応じて適宜設定することができる。下限は $5\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。上限は $200\mu\text{m}$ が好ましく、 $150\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。接着剤層の厚みを上記範囲とすることにより、被着体表面の凹凸に追従することができ優れた接着性能を維持することができ、且つ薄膜化が要求される用途にも好適に用いることができる。

本発明のUV硬化型樹脂組成物を用いることにより、熱硬化の場合と比較して薄くて均一な構造を有するシートを生産性よく製造することができる。得られるUV硬化型シートは、薄くしても機械強度が高く、伸縮性が高いため、接着シート、ストレッチャブルシート等として好適に用いることができる。

本発明において薄くしても優れた機械強度を有する硬化物を得られる理由は、以下のように考えられる。熱硬化型の場合には、シートの厚みが薄くな

ると固体状ゴム成分と液状ゴム成分の熱対流の影響が顕著になる。その結果、例えば、液状ゴム成分が集まって結晶化する等、局所的に不均一な箇所が発生し、そこを起点として破断が生じやすくなる。一方、UV硬化型の場合には、UV照射時の熱量が少ないため、シート内での固体状ゴム成分と液状ゴム成分の熱対流が生じにくく、局所的な不均一箇所が生じにくいため、薄くても優れた機械強度を有する硬化物が得られるものと考えられる。

[0033] 次に、本発明のUV硬化型シートの製造方法について説明する。

本発明のUV硬化型樹脂組成物を溶剤に溶解または分散して、接着剤層形成用塗工液（以下、「塗工液」という。）を調製する。塗工液の固形分濃度は、10質量%～90質量%とすることが好ましく、20質量%～60質量%とすることがより好ましい。離型フィルムを用いる場合には、離型フィルム表面に塗工液を塗布した後、乾燥し、フィルム状またはシート状に形成して、離型フィルムから剥離して接着剤層のみからなるUV硬化型シートを得る。また、基材を用いる場合には、基材の片側または両側の表面に塗工液を塗布した後、乾燥してUV硬化型シートとする。

[0034] 塗工液の塗布方法は特に限定されず、ワイヤーバー、アプリケータ、刷毛、スプレー、ローラー、グラビアコーティング、ダイコーティング、リップコーティング、コンマコーティング、ナイフコーティング、リバースコーティング、スピンドルコーティング等を用いた公知の方法を用いることができる。なお、必要に応じて、塗工液を塗布する離型フィルムや基材の表面は、予め表面処理しておくこともできる。

[0035] 塗工液の乾燥方法は特に限定されず、熱風乾燥、減圧乾燥等公知の方法を利用することができる。乾燥条件は、UV硬化型樹脂組成物の種類や塗工液調整に用いた溶剤の種類、接着剤層の膜厚等に応じて適宜設定することができる。通常、60°C～130°Cで、1分～10分間乾燥を行う。

[0036] 本発明のUV硬化型シートは、UV照射が可能であれば、通常の接着シートとして用いることができる。具体的には、線膨脹係数（CTE）の異なる素材間の接着、リワーク性を付与した接着シート、異方導電性接着シート、

放熱性接着シート、素材の伸縮に追従可能な接着シート、シリコーン系やウレタン系粘接着シートの代替、振動耐久性を付与した接着シート等として好適に用いることができる。

[0037] 上述のようにして得られたUV硬化型シートにUVを照射して、ジエン骨格を有するゴム成分を架橋させ、硬化物を得ることができる。UVは、高圧水銀ランプ、フュージョン製Hランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、UV-L EDランプ等により照射することができる。積算光量で300～3,000mJ/cm<sup>2</sup>程度であることが好ましい。

基材の表面に接着剤層が設けられているUV硬化型シートの場合、接着剤層側からUVを照射してもよいし、基材側から照射してもよい。ただし、基材側から照射する場合には、基材が紫外線透過性でなければならない。

[0038] (硬化物のゲル分率)

得られた硬化物のゲル分率の下限は、40%であることが好ましい。ゲル分率が40%以上であることにより、高い機械強度を得ることができる。得られた硬化物のゲル分率の上限は、95%であることが好ましい。ゲル分率が95%以下であることにより、より高い伸縮性を得ることができる。なお、ゲル分率は、90%、さらには95%を超えてよいが、この場合、硬くなりすぎ、用途によっては、適さない可能性もある。ゲル分率は、以下の方法に従って測定した。

所定の厚みの接着剤層のみからなるUV硬化型シートに、高圧水銀灯により、室温で積算光量1600mJ/cm<sup>2</sup>のUVを照射して硬化させた後、サイズ30mm×30mmのテストピースを作製した。このテストピースを、ポリエステル製メッシュ〔質量(Ag)〕で包み込んだ状態で、質量(Bg)を測定した。次いで、100mlのトルエン中に浸漬し、室温にて96時間以上放置した。その後、メッシュ付きテストピースを取り出し、トルエンで洗浄し、120℃で、3時間乾燥した。乾燥後の質量(Cg)を測定し、以下の式によりゲル分率を算出した。

$$\text{ゲル分率(質量\%)} = [(C - A) / (B - A)] \times 100$$

### [0039] (UV硬化型シートの剥離力)

本発明のUV硬化型シートの90度剥離力は、7 N/inch以上であることが好ましく、10 N/inch以上であることがさらに好ましい。UV硬化型シートの90度剥離力は、以下の方法に従って測定した。

被着体として厚み50 μmのPET基材と光輝焼鈍されたステンレス鋼（SUS304、厚み1.5 mm）とを用いた。所定の厚みの接着剤層のみからなるUV硬化型シートを上記被着体の間に挟んでハンドローラにより貼合し、高圧水銀灯により、室温で積算光量1600 mJ/cm<sup>2</sup>のUVをPET基材側から照射して硬化させ、試験片とした。この試験片を用いてJIS K 6854に準拠し、引張速度50 mm/minでステンレス鋼に対する90度剥離力の測定を行った。測定には、インストロン社製万能試験機#5982を用いた。

### [0040] (UV硬化型シートの機械強度)

本発明においては、以下の方法によって機械強度の評価を行った。

所定の厚みの接着剤層のみからなるUV硬化型シートに、室温で積算光量1600 mJ/cm<sup>2</sup>のUVを照射して硬化させた後、試験片を10 mm × 150 mmに変更した以外は、JIS K 6251に準拠して、切断時引張強さ(MPa)および切断時伸び(%)を測定した。なお、引張速度は500 mm/minとした。

本発明のUV硬化型シートの硬化後の切断時引張強さは、2 MPa以上であることが好ましく、3 MPa以上であることがさらに好ましい。

本発明のUV硬化型シートの硬化後の切断時伸びは、200%以上であることが好ましく、300%以上であることがさらに好ましい。

## 実施例

[0041] 以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中、特に記載がない場合には、「%」および「部」は質量%および質量部を示す。

### [0042] (UV硬化型樹脂組成物の構成成分)

## (A) ジエン骨格を有するゴム成分

## (A-1) 固体状ゴム成分

(A-1-1) スチレンブタジエンゴム：(スチレン含量：25%、ムニーニー粘度ML 1+4 (100°C) : 47)

(A-1-2) スチレンブタジエンゴム：(スチレン含量：46%、ムニーニー粘度ML 1+4 (100°C) : 45)

(A-1-3) ブタジエンゴム：(ムニーニー粘度ML 1+4 (100°C) : 45)

## (A-2) 液状ゴム成分

(A-2-1) ブタジエンホモポリマー ( $M_n$  : 4.5 × 1000、1,2ビニル28%)

(A-2-2) ブタジエンホモポリマー ( $M_n$  : 8.0 × 1000、1,2ビニル28%)

(A-2-3) ブタジエンホモポリマー ( $M_n$  : 4.7 × 1000、1,2ビニル85%)

(A-2-4) ブタジエン・スチレンランダムコポリマー：(1,2ビニル(ブタジエン) : 70%、スチレン含量：25%、 $M_n$  : 4.5 × 1000)

(A-2-5) 無水マレイン酸変性スチレンブタジエンゴム：( $M_n$  : 9.1 × 1000、酸価：34 mg KOH/g)

## (B) 光重合開始剤

(B-1) 1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン

(B-2) 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン

(B') 有機過酸化物からなるラジカル開始剤

(B'-1) ジクミルパーオキサイド

## (C) 架橋剤

(C-1) ポリエステルアクリレートの一種であるジペンタエリスリトルヘキサアクリレート、エチレン性不飽和基の数：6

(C-2) 芳香族ポリエステルアクリレート、エチレン性不飽和基の数：

2

(C-3) ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレン性不飽和基の数：4

(C-4) ウレタンアクリレート、エチレン性不飽和基の数：10

(D) 粘着付与剤

(D-1) 芳香族変性テルペン樹脂：YSレジンTO115（ヤスハラケミカル社製）

(D-2) エチレン酢酸ビニルコポリマー：エバフレックス（登録商標）EV-45LX（三井・デュポンポリケミカル社製）

(D-3) 変性ロジンエステル樹脂：ネオトール（登録商標）NT-15（ハリマ化成社製）

(D-4) ロジンフェノール樹脂：ネオトール（登録商標）125P（ハリマ化成社製）

(D-5) アルキルフェノール変性キシレン樹脂：ニカノールGHP-150（フドー社製）

(D-6) スチレン樹脂：YSレジンSX-100（ヤスハラケミカル社製）

[0043] （実施例1～12、比較例1～6および参考例1）

表1～表3に示す質量比で各構成成分を配合し、トルエン中に入れて混合攪拌した後、減圧下で脱泡して塗工液を得た。得られた塗工液を、アプリケータを用いて、離型フィルム（シリコーン離型剤付きPETフィルム）上に塗布した。ここで、乾燥後の接着剤層の厚みが表1～表3に記載の厚みになるように調製した。120°Cで3分乾燥した後、離型フィルムを剥離して、UV硬化型シートを得た。

その後、実施例1～12および比較例1～6のUV硬化型シートでは、室温で高圧水銀灯により、積算光量1600mJ/cm<sup>2</sup>のUVを照射して、硬化物を得た。得られた硬化物のゲル分率、90度剥離力、切断時引張強さお

および切断時伸びを上述した方法で測定した結果を表1～表3に示す。

なお、参考として、ラジカル源として熱ラジカル開始剤(発生剤)である有機過酸化物を用いた参考例1の組成物も調整した。参考例では、180°Cで1時間加熱することにより、硬化物を得た。

[0044] 表1に示すように、ジエン骨格を有するゴム成分として固体状のスチレンブタジエンゴムのみを含有する比較例1では、得られた硬化物のゲル分率は、72.8%であったが、90度剥離力は、1.1N/inchと低かった。比較例1の組成に粘着付与剤として芳香族変性テルペン樹脂を添加した比較例2では、90度剥離力が3.9N/inchに上昇したが、十分な値とはいえない。

一方、ジエン骨格を有するゴム成分として液状のブタジエンホモポリマーのみを含有する比較例3では、得られた硬化物のゲル分率は5%で、シートとすることはできなかった。比較例3に粘着付与剤として芳香族変性テルペン樹脂を添加した比較例4では、得られた硬化物のゲル分率は、3.9%に低下して、比較例3と同様、シートとすることはできなかった。

[0045]

[表1]

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	参考例1
U V 硬化型組成物	(A-1)固体ゴム成分	(A-1-1)スチレンブタジエンゴム	90	100	100	-	-	90 100
	(A-2)液状ゴム成分	(A-2-1)ブタジエンホモポリマー	10	-	-	100	100	10 -
	(B)光重合開始剤	(B-1)ヒドロキシシクロヘキサンルーフェニルケトン	1	1	1	1	1	-
	(B')有機過酸化物からなる ラジカル発生剤	(B'-1)ジクミルノバーオキサイド	-	-	-	-	-	0.05
	(C)架橋剤	(C-1)ジベンタエリスクロールボリアクリルート	5	5	5	5	5	5 5
	(D)接着付与剤	(D-1)芳香族変性テルペン樹脂	30	-	30	-	30	-
測定・評価 結果	接着剤層厚み(μm)		100	100	100	100	100	100
	アル分率(%)		51.4	72.8	55.6	5.0	3.9	64.2 74.4
	90度剥離力(N/inch 基材: PET(50 μm))		10.3	1.1	3.9	-	-	3.3 -
	切断時引張強さ(MPa)		3.0	4.6	5.3	-	-	3.4 6.0
	機械強度 切断時伸び(%)		910	700	900	-	-	620 440

[0046] また、ジエン骨格を有するゴム成分として固体状のスチレンブタジエンゴムと液状のブタジエンホモポリマーを含有する比較例5では、90度剥離力が3.3 N/inchであった。この値は、固体状のスチレンブタジエンゴムのみを含有する比較例1より上昇しているが、十分な値とはいえない。

これに対して、比較例5の組成に粘着付与剤として芳香族変性テルペン樹脂を添加した実施例1では、90度剥離力は、10.3 N/inchと大幅に向上した。このことから、ジエン骨格を有するゴム成分として固体状ゴム成分および液状ゴム成分を含有し、さらに粘着付与剤を含む本発明のUV硬化型樹脂組成物の効果が確認された。

[0047] 参考例1は、比較例1の組成において光重合開始剤の代わりに有機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤を添加した例である。比較例1も参考例1も同程度のゲル分率を示しているため、紫外線照射により硬化反応が進行していることが認められた。

実施例1では、熱硬化により得られた参考例1と比較して、切断時引張強さおよび切断時伸びとも十分な値であることが確認された。なお、参考例1では180°Cでの加熱を要するが、被着体としてPETを使用しているため、90度剥離力を測定することができなかった。一方、実施例1では、加熱を要しないため被着体としてPETを使用しているにも関わらず、90度剥離力を測定することができた。そして、得られた値から接着シートとして通常求められる接着力を有することが確認された。このことから、本発明により、高温の加熱工程を経ることなく硬化可能で、且つ優れた接着性（粘着力）を有し、耐熱性に劣る被着体に対しても使用可能なUV硬化型樹脂組成物が得られることがわかった。

[0048] 表2に、実施例1の液状ゴム成分である（A-2-1）ブタジエンホモポリマー（Mn : 4.5 × 1000、1,2ビニル28%）に変えて、（A-2-2）ブタジエンホモポリマー（Mn : 8.0 × 1000、1,2ビニル28%）（実施例2）、（A-2-3）ブタジエンホモポリマー（Mn : 4.7 × 1000、1,2ビニル85%）（実施例3）、（A-2-4）ブタ

ジエン・スチレンランダムコポリマー（実施例4）および（A-2-5）無水マレイン酸変性スチレンブタジエンゴム（実施例5）を用いた試料で測定および評価した結果を示す。

（A-2-2）ブタジエンホモポリマーを用いた実施例2では、90度剥離力が13.7 N/inchであった。粘着付与剤を含有しない比較例6の90度剥離力は、3.0 N/inchであり、実施例1と同様、粘着付与材の添加により剥離力が大幅に上昇することが確認された。

また、実施例3、実施例4および実施例5のいずれにおいても90度剥離力は、10 N/inchを超え、切断時伸びも十分な値を示すことが確認された。このことから、液状ゴム成分の種類を変えても、ジエン骨格を有するゴム成分として固体状ゴム成分と液状ゴム成分を含有し、かつ粘着付与剤を含む本発明の構成では、ゴムでありながら優れた接着性を有するUV硬化型樹脂組成物およびUV硬化型シートが実現できることが確認された。

[0049]

[表2]

		実施例1	比較例15	実施例15	比較例6	実施例3	実施例4	実施例15
U V 硬化型組成物	(A-1)固体ゴム成分	(A-1-1)スチレンブタジエンゴム (A-2-1)ブタジエノホモポリマー	90 10	90 10	90 10	90 10	90 10	90 90
	(A-2-2)ブタジエノホモポリマー	-	-	10	10	-	-	-
	(A-2-3)ブタジエノホモポリマー	-	-	-	-	10	-	-
	(A-2-4)ブタジエノ・スチレンランダムコポリマー	-	-	-	-	-	10	-
	(A-2-5)無水マレイン酸変性スチレンブタジエンゴム	-	-	-	-	-	-	10
	(B)光重合開始剤	(B-1)1ヒドロキシケロヘキシル-フェニルケトン	1	1	1	1	1	1
	(C)架橋剤	(C-1)ジベンタリスリトルボアクリルート	5	5	5	5	5	5
	(D)接着剤	(D-1)芳香族変性テリベンジ脂質	30	-	30	-	30	30
	接着剤層厚み(μm)		100	100	100	100	100	100
	ゲル分率(%)		51.4	64.2	53.7	65.6	54.7	59.3
測定・評価結果	90度剥離力(N/inch 基材: PET(50 μm))		10.3	3.3	13.7	3.0	10.6	10.8
	機械強度 切削耐久強度 切断耐久(伸び)(%)	切削耐久強度(MPa) 切断耐久(伸び)(%)	3.0 910	3.4 620	3.4 >1000	3.5 520	3.9 980	3.2 >1000 790

- [0050] 実施例 1 の固体状ゴム成分である (A-1-1) スチレンブタジエンゴムに変えて、(A-1-2) スチレンブタジエンゴムまたは (A-1-3) ブタジエンゴムを用いた他は、実施例 1 と同様に、UV 硬化型シートおよび硬化物を調製した。表中には記載していないが、上記 UV 硬化型シートおよび硬化物の評価結果より、上記固体状ゴム成分を用いても本発明の効果が得られることが確認された。
- [0051] 実施例 1 の粘着付与剤である芳香族変性テルペン樹脂に変えて、エチレン酢酸ビニルコポリマー、変性ロジンエステル樹脂、ロジンフェノール樹脂、アルキルフェノール変性キシレン樹脂およびスチレン樹脂を用いた他は、実施例 1 と同様に、UV 硬化型シートおよび硬化物を調製した。表中には記載していないが、上記 UV 硬化型シートおよび硬化物の評価結果より、上記粘着付与剤を用いても優れた接着力を示し本発明の効果が得られることが確認された。
- [0052] 粘着付与剤の添加量を変えた他は、実施例 1 と同様の方法で UV 硬化型樹脂組成物および UV 硬化型シートを調製して評価を行った。粘着付与剤量を増やすと 90 度剥離力は上昇するが、機械強度が低下する傾向が認められた。90 度剥離力を考慮すると、ゴム成分全体、すなわち固体状ゴム成分と液状ゴム成分の総量に対する粘着付与剤の含有量は、5 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましい。一方、機械強度を考慮すると、粘着付与剤の含有量は 100 質量%以下であることが好ましく、50 質量%以下であることがより好ましい。
- [0053] 実施例 2 の光重合開始剤を、(B-1) 1-ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトンから (B-2) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンに変え、実施例 1 と同様の方法で UV 硬化型組成物および UV 硬化型シートを調製して評価した結果を表 3 に示す (実施例 6)。上記結果より、光重合開始剤として、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンを用いても優れた接着性と機械強度を示し、本発明の効果が得られることが確認された。

架橋剤を（C－1）ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（エチレン性不飽和基の数：6）に変えて、（C－2）芳香族ポリエステルアクリレート（エチレン性不飽和基の数：2）（実施例7）、（C－3）ペンタエリスリトールテトラアクリレート（エチレン性不飽和基の数：4）（実施例8）および（C－4）ウレタンアクリレート（エチレン性不飽和基の数：10）（実施例9）に変えた他は、実施例6と同様の方法でUV硬化型組成物およびUV硬化型シートを調製して評価した結果についても表3に示す。上記結果より、エチレン性不飽和基の数が2～10のいずれの（メタ）アクリレートを架橋剤として用いても、接着性が向上し、かつ優れた機械強度が得られることが確認された。

また、液状ゴム成分をブタジエン・ステレンランダムコポリマーに変えて、架橋剤として、（C－2）芳香族ポリエステルアクリレート（実施例10）、（C－3）ペンタエリスリトールテトラアクリレート（実施例11）または（C－4）ウレタンアクリレート（実施例12）を用いて、同様の方法でUV硬化型組成物およびUV硬化型シートを調製して評価した。いずれの実施例においても優れた接着性と機械強度が得られた。

[0054]

[表3]

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	
U V 硬化型組成物	(A-1) 固体状ゴム成分	(A-1-1)スチレンゴム	90	90	90	90	90	90	
	(A-2) 液状ゴム成分	(A-2-1)ブタジエンホモポリマー	10	10	10	10	-	-	
		(A-2-2)ブタジエン・スチレンランダムコポリマー	-	-	-	-	10	10	
		(A-2-4)ブタジエン・スチレンランダムコポリマー	-	-	-	-	10	10	
		(B)光重合開始剤	(B-2)2,2-ジブトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オゾン	1	1	1	1	1	1
		(C-1)ジベンタエリスリトールポリアクリレート(エチレン性不飽和基の数:6)	5	-	-	-	-	-	
		(C-2)芳香族ポリエスチラクリレート(エチレン性不飽和基の数:2)	-	5	-	-	5	-	
		(C-3)ベンタエリスリトールテラアクリレート(エチレン性不飽和基の数:4)	-	-	5	-	-	5	
		(C-4)ウレタンアクリレート(エチレン性不飽和基の数:10)	-	-	-	5	-	-	
		(D)粘着付与剤	(D-1)芳香族要性テルペノ樹脂	30	30	30	30	30	30
		接着剤層厚み(μm)	100	100	100	100	100	100	100
		クル分率(%)	50.3	61.5	69.8	45.8	52.1	64.6	43.8
測定評価結果	900度剥離力(N/inch 基材: PET(30 μm))	10.9	10.3	7.1	8.5	12.1	9.1	9.4	
	切斷時引張強さ(MPa)	3.1	4.0	4.1	2.7	3.9	4.8	3.4	
	機械強度	900	740	520	>1000	950	710	>1000	

## 請求の範囲

- [請求項1] ジエン骨格を有するゴム成分と、光重合開始剤と、架橋剤と、粘着付与剤と、を含むUV硬化型樹脂組成物であって、前記ジエン骨格を有するゴム成分が25°Cにおいて固体状のゴム成分と液状のゴム成分とを含有するUV硬化型樹脂組成物。
- [請求項2] 前記固体状のゴム成分または前記液状のゴム成分の少なくとも一方は、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴムから選択される少なくとも1種を含有する請求項1に記載のUV硬化型樹脂組成物。
- [請求項3] 前記固体状のゴム成分および前記液状のゴム成分は、官能基が導入されたゴム成分を実質的に含まない請求項1または2に記載のUV硬化型樹脂組成物。
- [請求項4] 前記液状のゴム成分の配合量が、ゴム成分の総量に対して質量比で3～40%の範囲である請求項1～3の何れか1項に記載のUV硬化型樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4の何れか1項に記載のUV硬化型樹脂組成物から形成された接着剤層を有するUV硬化型シート。
- [請求項6] 前記接着剤層の厚みが5～200μmである請求項5に記載のUV硬化型シート。
- [請求項7] 請求項1～4の何れか1項に記載のUV硬化型樹脂組成物の硬化物。  
。
- [請求項8] 請求項5または6に記載のUV硬化型シートの硬化物。
- [請求項9] ゲル分率が40%以上である請求項7または8に記載の硬化物。
- [請求項10] 室温で高圧水銀灯により、積算光量1600mJ/cm<sup>2</sup>のUVを照射した後の、JIS K 6854に基づく90度剥離力が7N/inch以上である請求項5または6に記載のUV硬化型シート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/036211

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 279/02(2006.01)i; C09J 4/06(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i; C09J 109/00(2006.01)i; C09J 109/06(2006.01)i; C09J 7/30(2018.01)i; C08J 7/043(2020.01)i  
FI: C09J109/00; C09J11/06; C09J7/30; C09J4/06; C09J109/06;  
C08F279/02; C08J7/043 Z CEZ; C08L9/00

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)

C08F279/02; C09J4/06; C09J11/06; C08L9/00; C09J109/00; C09J109/06;  
C09J7/30; C08J7/043

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922–1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971–2020
Registered utility model specifications of Japan	1996–2020
Published registered utility model applications of Japan	1994–2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-099622 A (NITTO DENKO CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24) examples 1-6, paragraphs [0008], [0029], [0031], [0034], [0038], [0068] examples 1-6	1, 2, 4-10
Y	JP 2010-150432 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 08 July 2010 (2010-07-08) claims 1, 2, paragraphs [0008], [0016]–[0018], [0020], [0024], [0025], [0033], [0035], [0036]	1, 2, 4-10
X	JP 62-187744 A (CANON INC.) 17 August 1987 (1987-08-17) claims 1-3, examples, page 1, lower right column, line 13 to page 2, upper left column, line 3, page 3, upper left column, lines 3-12, page 3, lower left column, line 4 to page 4, upper left column, line 4, page 5, upper right column, line 6 to lower left column, line 11	1-9
Y	JP 62-187744 A (CANON INC.) 17 August 1987 (1987-08-17) claims 1-3, examples, page 1, lower right column, line 13 to page 2, upper left column, line 3, page 3, upper left column, lines 3-12, page 3, lower left column, line 4 to page 4, upper left column, line 4, page 5, upper right column, line 6 to lower left column, line 11	1-10



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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 October 2020 (30.10.2020)

Date of mailing of the international search report  
10 November 2020 (10.11.2020)

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/JP2020/036211

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/084351 A1 (LINTEC CORP.) 05 June 2014 (2014-06-05) claims 1, 5-7, paragraphs [0018], [0019], [0031], [0035]-[0037], [0056]	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/036211

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-099622 A	24 Jun. 2019	(Family: none)	
JP 2010-150432 A	08 Jul. 2010	(Family: none)	
JP 62-187744 A	17 Aug. 1987	US 5536621 A claims 1-3, examples, column 1, lines 16- 27, column 2, lines 40-49, column 3, lines 10-41, column 4, line 61 to column 5, line 13 EP 234470 A1 claims 1-3, examples, column 1, lines 4-17, column 3, lines 3-13, column 3, line 45 to column 4, line 8, column 6, lines 12-35	
WO 2014/084351 A1	05 Jun. 2014	US 2015/0307750 A1 claims 1, 5-7, paragraphs [0018]- [0022], [0037], [0042]-[0046], [0084] EP 292795 A1 claims 1, 5-7, paragraphs [0017]- [0021], [0036]- [0041]-[0045], [0083] CN 104797669 A claims 1, 5-7, paragraphs [0017]- [0021], [0035], [0040]-[0044], [0083] KR 10-2015-0092092 A claims 1, 5-7, paragraphs [0037]- [0042], [0062]- [0067]-[0072], [0120]	

## 国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2020/036211

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 279/02(2006.01)i; C09J 4/06(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i;  
 C09J 109/00(2006.01)i; C09J 109/06(2006.01)i; C09J 7/30(2018.01)i; C08J 7/043(2020.01)i  
 FI: C09J109/00; C09J11/06; C09J7/30; C09J4/06; C09J109/06; C08F279/02; C08J7/043 Z CEZ; C08L9/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08F279/02; C09J4/06; C09J11/06; C08L9/00; C09J109/00; C09J109/06; C09J7/30; C08J7/043

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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）

JSTplus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-099622 A (日東電工株式会社) 24.06.2019 (2019-06-24) 実施例1-6、[0008]、[0029]、[0031]、[0034]、 [0038]、[0068]	1、2、4-10
	実施例1-6	1、2、4-10
X	JP 2010-150432 A (古河電気工業株式会社) 08.07.2010 (2010-07-08) 請求項1、2、[0008]、[0016]-[0018]、[0020]、 [0024]、[0025]、[0033]、[0035]、[0036]	1-9
Y	JP 62-187744 A (キヤノン株式会社) 17.08.1987 (1987-08-17) 請求項1-3、実施例、1ページ右下欄13行-2ページ左上欄3行、3ページ 左上欄3-12行、3ページ左下欄4行-4ページ左上欄4行、5ページ右上欄 6行-同左下欄11行	1-10
Y	WO 2014/084351 A1 (リンテック株式会社) 05.06.2014 (2014-06-05) 請求項1、5-7、[0018]、[0019]、[0031]、[0035] -[0037]、[0056]	1-10

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）

“0” 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抵触するものではなく、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  30.10.2020	国際調査報告の発送日  10.11.2020
名称及びあて先  日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  北田 祐介 4J 4868  電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/036211

引用文献		公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-099622	A	24.06.2019	(ファミリーなし)
JP	2010-150432	A	08.07.2010	(ファミリーなし)
JP	62-187744	A	17.08.1987	US 5536621 A 請求項 1 – 3、実施例、カラム 1 16 – 27 行、カラム 2 40 – 49 行、カラム 3 10 – 41 行、カラム 4 61 行 – カラム 5 13 行 EP 234470 A1 請求項 1 – 3、実施例、カラム 1 4 – 17 行、カラム 3 3 – 13 行、カラム 3 45 行 – カラム 4 8 行、カラム 6 12 – 35 行
WO	2014/084351	A1	05.06.2014	US 2015/0307750 A1 請求項 1、5 – 7、[0018] – [0022]、[0037]、[0042] – [0046]、[0084] EP 2927295 A1 請求項 1、5 – 7、[0017] – [0021]、[0036]、[0041] – [0045]、[0083] CN 104797669 A 請求項 1、5 – 7、[0017] – [0021]、[0035]、[0040] – [0044]、[0083] KR 10-2015-0092092 A 請求項 1、5 – 7、[0037] – [0042]、[0062]、[0067] – [0072]、[0120]