

(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
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/117224 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 4/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042955

(22) 国際出願日: 2023年11月30日(30.11.2023)

(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 2022-192755 2022年12月1日(01.12.2022) JP
特願 2022-192756 2022年12月1日(01.12.2022) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 奥原 千春 (OKUHARA, Chiharu); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 河田 晋治 (KAWADA, Shinji); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 木田 拓身 (KIDA, Takumi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 石立 涼馬 (ISHIDATE, Ryoma); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 緒方 雄大 (OGATA, Yudai); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) Title: ULTRAVIOLET CURABLE ADHESIVE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 紫外線硬化型粘着剤組成物、及び、積層体の製造方法

(57) Abstract: One purpose of the present invention is to provide: an ultraviolet curable adhesive composition which has excellent ultraviolet curability in the presence of oxygen, and excellent waterproof properties and dustproof properties, while exhibiting excellent shape stability after printing; and an ultraviolet curable adhesive composition which exhibits excellent curability when irradiated with ultraviolet light with high illuminance in the presence of oxygen, while achieving excellent adhesion and retention performance after curing. Another purpose of the present invention is to provide a method for producing a multilayer body which uses this ultraviolet curable adhesive composition. The present invention provides an ultraviolet curable adhesive composition which is used for printing and contains a radically polymerizable monomer, a photopolymerization initiator and a thickening agent, wherein: the radically polymerizable monomer contains a compound that has a cyclic structure containing a nitrogen atom; and the viscosity as determined using an E-type viscometer at 25 °C and 10 rpm is 3 Pa·s to 100 Pa·s (inclusive).

(57) 要約: 本発明は、酸素存在下における紫外線硬化性、防水・防塵性、及び、印刷後の形状安定性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物、並びに、酸素存在下において高照度の紫外線を照射した際の硬化性、硬化後の接着性及び保持性能に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、印刷に用いられる紫外線硬化型粘着剤組成物であって、ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、増粘剤とを含有し、前記ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含み、E型粘度計を用いて、25℃、10rpmの条件で測定した粘度が3Pa・s以上100Pa・s以下である紫外線硬化型粘着剤組成物である。

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

紫外線硬化型粘着剤組成物、及び、積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線硬化型粘着剤組成物に関する。また、本発明は、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、PC等の電子機器の内部で電子部品の貼り合わせに粘着剤が用いられている。粘着剤による貼り合わせの一般的な方法では、まず、粘着剤の両面にそれぞれセパレータが配置された粘着シートが作製され、次に、粘着シートを所望の形状に裁断する。その後、裁断された粘着シートから一方のセパレータを剥離して、露出した粘着剤の一方の面と第一の被着体との貼り合わせが行われ、続いて、他方のセパレータを剥離して、露出した粘着剤の他方の面と第二の被着体との貼り合わせが行われる。この方法の場合、裁断後に粘着シートの一部が廃棄されることから、廃棄物が発生していた。

[0003] これに対して、粘着シートを作製することなく、粘着剤組成物を所望の形状に印刷してから被着体との貼り合わせを行う方法が検討されている。この方法によれば、廃棄物の発生を抑制することができる。

[0004] 例えば、特許文献1には、放射線硬化型の粘着剤組成物で、微細なパターンングが可能であるとともに、金属やプラスチック等の種々の被着体に対する高い接着性を発揮する組成物を提供するための発明が開示されている。該特許文献1には、芳香環非含有エチレン性不飽和モノマー10～70重量%、光重合開始剤1～10重量%、及び架橋剤10～55重量%、を含有する放射線硬化性粘着組成物が記載されている。

[0005] また、特許文献2には、酸素存在下で光照射した場合でも、酸素が存在しない場合と同等な接着強度を有する積層体を与える、光硬化型接着組成物を提

供するための発明が開示されている。該特許文献2には、(A) (メタ) アクリレートオリゴマー、(B) 単官能の (メタ) アクリルモノマー、(C) 2～4 官能の (メタ) アクリルモノマー、(D) 光反応開始剤、(E) 軟化点が70～150℃の粘着付与剤、及び(F) 液状可塑剤を含む、光硬化型接着組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-216742号公報

特許文献2：国際公開第2016/163152号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 電子デバイスの筐体の固定にはテープが使用されており、デバイス内部への液体や塵の侵入を抑制するために、テープは隙間なく貼付されている必要がある。しかし、デバイスの外周に沿った口の字型をテープで形成するには内部の四角分の面積がそのまま廃棄物となる課題があった。これに対して、長方形又はL字型のテープを複数枚組み合わせて口の字型を形成する方法があるが、貼付時にテープ間の隙間を埋めることは困難であり、隙間から液体や塵が侵入するという課題があった。上記したように、粘着シートを作製することなく、粘着剤組成物を所望の形状に印刷してから被着体との貼り合わせを行う方法によれば、廃棄物の発生を抑制できる。一方、粘着剤組成物を硬化する方法としては、被着体の加熱を避けるため紫外線硬化が望ましいが、従来の粘着剤組成物では、紫外線に対する反応性と粘着物性とを両立させるために、窒素雰囲気下とすることや、フィルムをラミネートすること等により表面の酸素量を低下させた上で、低照度の紫外線を高積算光量となるように照射して硬化させていた。そのため、設備、生産速度において制約があった。また、未硬化の粘着剤組成物にフィルムが接することや、印刷後の乾燥工程で熱が加わることにより、印刷後に粘着剤組成物の寸法や形状が変化する

ることがあるという問題があった。

一方、大気下等の酸素存在下で紫外線を照射することにより硬化させた場合は、硬化物の表裏で反応率に差が発生するために、保持力が低下するという問題があった。また、近年、紫外線の照射装置は、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等の波長分布の広い光源から単一波長で省エネルギーのUV-LEDに代わりつつある。しかしながら、従来の粘着剤組成物では、酸素存在下においてUV-LEDを用いて高照度の紫外線を照射した際に十分に硬化させることが困難であったり、硬化後の接着性が十分に得られなかったりするという問題があった。

[0008] 本発明は、酸素存在下における紫外線硬化性、防水・防塵性、及び、印刷後の形状安定性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物、並びに、酸素存在下において高照度の紫外線を照射した際の硬化性、硬化後の接着性及び保持性能に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法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

[0009] 本開示1は、印刷に用いられる紫外線硬化型粘着剤組成物であって、ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、増粘剤とを含有し、上記ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含み、E型粘度計を用いて、25℃、10rpmの条件で測定した粘度が3Pa・s以上100Pa・s以下である紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示2は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物の反応率が90%以上である本開示1の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示3は、上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択

される少なくとも１種を含む本開示１又は２の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示４は、上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、上記マレイミド誘導体を含み、上記マレイミド誘導体は、少なくとも、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体の含有量が５０質量％以上であるか、又は、上記ラジカル重合性モノマー１００質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が１０質量部以下であり、上記ラジカル重合性モノマー１００質量部中における上記マレイミド誘導体の含有量が０．１質量部以上２０質量部以下である本開示３の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示５は、上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマーを含み、上記ラジカル重合性モノマー１００質量部中における上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマーの含有量が１０質量部以上６０質量部以下である本開示３の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示６は、上記ラジカル重合性モノマーは、水素供与体となり得るモノマーを２０質量％以上含み、上記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも１種を含み、上記紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、アミン化合物を含有し、上記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が５０質量％以上であり、上記光重合開始剤を除く上記紫外線硬化型粘着剤組成物の合計１００質量部中における上記アミン化合物の含有量が０．１質量部以上１０質量部以下である本開示１、２、３、４又は５の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示７は、上記ラジカル重合性モノマーは、多官能（メタ）アクリルモノマーを含む本開示１、２、３、４、５又は６の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示８は、上記増粘剤は、熱可塑性樹脂、高分子型チクソトロピー調整剤

、及び、固体状増粘剤からなる群より選択される少なくとも1種を含む本開示1、2、3、4、5、6又は7の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示9は、上記増粘剤は、上記熱可塑性樹脂を含み、上記熱可塑性樹脂は、（メタ）アクリル共重合体を含む本開示8の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示10は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物のガラス転移温度が−40℃以上20℃以下である本開示1、2、3、4、5、6、7、8又は9の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示11は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物のゲル分率が20質量%以上80質量%以下である本開示1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示12は、単官能ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、1分子中に反応性官能基を2以上有する架橋剤とを含有し、上記単官能ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含み、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物の反応率が90%以上であり、上記硬化物のゲル分率が20質量%以上80質量%以下であり、上記硬化物について、せん断法、測定温度−70℃から200℃、周波数1Hzの条件で動的粘弾性測定を行うことにより得られる粘弾性チャートにおいて、50℃以下の温度領域で損失正接が極大値となる温度が20℃以下である紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 13 は、上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む本開示 12 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 14 は、上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、上記マレイミド誘導体を含み、上記マレイミド誘導体は、少なくとも、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体の含有量が 50 質量%以上であるか、又は、上記単官能ラジカル重合性モノマー 100 質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が 10 質量部以下であり、上記単官能ラジカル重合性モノマー 100 質量部中における上記マレイミド誘導体の含有量が 0.1 質量部以上 20 質量部以下である本開示 13 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 15 は、上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーを含み、上記単官能ラジカル重合性モノマー 100 質量部中における上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーの含有量が 10 質量部以上 60 質量部以下である本開示 13 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 16 は、上記単官能ラジカル重合性モノマーは、水素供与体となり得るモノマーを 20 質量%以上含み、上記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、上記紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、アミン化合物を含有し、上記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が 50 質量%以上であり、上記光重合開始剤を除く上記紫外線硬化型粘着剤組成物の合計 100 質量部中における上記アミン化合物の含有量が 0.5 質量部以上 8.0 質量部以下である本開示 12、13、14 又は 15 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 17 は、上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、アセ

チル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも１種の構造を有するモノマーである本開示１６の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示１８は、上記単官能ラジカル重合性モノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも１種の構造を有するモノマーを３０質量％以上含む本開示１７の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示１９は、上記架橋剤は、上記反応性官能基として、イソシアネート基、エポキシ基、アルデヒド基、水酸基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、及び、ビニル基からなる群より選択される少なくとも１種を、１分子中に２以上有する本開示１２、１３、１４、１５、１６、１７又は１８の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示２０は、更に、増粘剤を含有する本開示１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８又は１９の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示２１は、上記増粘剤は、熱可塑性樹脂、高分子型チクソトロピー調整剤、及び、固体状増粘剤からなる群より選択される少なくとも１種である本開示２０の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示２２は、更に、粘着付与剤を含有する本開示１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０又は２１の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示２３は、更に、消泡剤を含有する本開示１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０、２１又は２２の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示２４は、第一の被着体上に、本開示１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０、２１、２２又は２３の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工し、露光することにより粘着層を形成する工程、及び、上記粘着層上に第二の被着体を貼付する工程を有し、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工する方法は、スクリ

ーン印刷、ステンシル印刷、又は、反転オフセット印刷であり、上記紫外線硬化型粘着剤組成物が上記第一の被着体上に全面的又は部分的に塗工される積層体の製造方法である。

本開示 25 は、上記第一の被着体及び上記第二の被着体は、離型処理された基材である本開示 24 の積層体の製造方法である。

本開示 26 は、上記第一の被着体及び上記第二の被着体は、離型処理され、かつ、帯電防止処理された基材である本開示 25 の積層体の製造方法である。

本開示 27 は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物が上記第一の被着体上に部分的に塗工される本開示 24、25 又は 26 の積層体の製造方法である。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 以下、本開示 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物を「本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物」ともいい、本開示 12 の紫外線硬化型粘着剤組成物を「本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物」ともいう。また、本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物と本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物とに共通する事項については、「本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物」として記載する。

本発明者らは、紫外線硬化型粘着剤組成物を、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含むラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、増粘剤とを含有するものとし、25℃における粘度が特定の範囲となるように調整することを検討した。その結果、酸素存在下における紫外線硬化性、防水・防塵性、及び、印刷後の形状安定性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を得ることができることを見出し、本発明 1 を完成させるに至った。本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物を用いれば、所定形状に印刷し、大気下で紫外線照射することによって、隙間のない形状を維持した口の字型の硬化物を、廃棄物を出さずに形成することができる。

また、本発明者らは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含む単官能ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、架橋剤とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物を特定の条件で紫外線硬化して得られる硬化物について、

反応率を特定値以上とし、ゲル分率を特定の範囲内とし、かつ、ガラス転移温度を特定の温度以下とすることを検討した。その結果、酸素存在下において高照度の紫外線を照射した際の硬化性、並びに、硬化後の接着性及び保持性能に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を得ることができることを見出し、本発明 2 を完成させるに至った。

[0011] 本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、E 型粘度計を用いて、25℃、10rpm の条件で測定した粘度の下限が3Pa・s、上限が100Pa・s である。上記粘度がこの範囲であることにより、本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、印刷性及び印刷後の形状安定性に優れるものとなる。本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記粘度の好ましい下限は5Pa・s、より好ましい下限は10Pa・s であり、好ましい上限は70Pa・s、より好ましい上限は40Pa・s である。

なお、本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記粘度は、例えば、E 型粘度計としてVISCOMETER TV-22（東機産業社製）を用い、適切なコーンプレートにて、25℃、10rpm の条件で測定することができる。

また、本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物の25℃における粘度の好ましい下限は5mPa・s、好ましい上限は25万mPa・s である。上記粘度がこの範囲であることにより、本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、印刷用に好適なものとなる。本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記粘度のより好ましい下限は100mPa・s、より好ましい上限は15万mPa・s である。

なお、本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記粘度は、例えば、E 型粘度計としてVISCOMETER TV-22（東機産業社製）を用い、適切なコーンプレートにて、25℃、10rpm の条件で測定することができる。

[0012] 本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、25℃におけるチクソトロピックインデックスの好ましい下限が1.05 であり、好ましい上限が2.5 であ

る。上記チクソトロピックインデックスがこの範囲であることにより、上記紫外線硬化型粘着剤組成物は、印刷性及び印刷後の形状安定性により優れるものとなる。上記チクソトロピックインデックスのより好ましい下限は1.1であり、より好ましい上限は2.0である。

なお、本明細書において上記「チクソトロピックインデックス」は、E型粘度計を用いて1rpmの条件で測定した粘度を、10rpmの条件で測定した粘度で除した値を意味する。

[0013] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、ラジカル重合性モノマーを含有する。上記ラジカル重合性モノマーを含有することにより、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化性及び硬化後の接着性に優れるものとなる。

[0014] 上記ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含む。上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含むことにより、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、酸素存在下における紫外線硬化性に優れるものとなる。

[0015] 上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、マレイミド誘導体を含むことがより好ましい。

上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマー及び上記マレイミド誘導体の反応系は、基本的に水素引き抜き（Type II）反応で進行する。水素引き抜き反応による光ラジカル重合は、酸素阻害を受け難いため、表面硬化性を高くすることができる。また、水素引き抜き反応による光ラジカル重合では、開裂（Type I）反応のようにリニアなポリマーではなく、ブランチポリマーが得られ、凝集力も高くなる。そのため、上記紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含有することにより、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊が起き難い硬化物を得ることができるものとなる。

なお、本明細書において、上記「マレイミド誘導体」は、マレイミド基を有する化合物を意味する。

[0016] 上記マレイミド誘導体は、少なくとも、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体の含有量が50質量%以上であるか、又は、上記ラジカル重合性モノマー100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が10質量部以下であることが好ましい。これにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物が耐衝撃性に優れるものとなる。上記ラジカル重合性モノマー100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量は、5質量部以下であることがより好ましい。

上記マレイミド誘導体は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体のみを含むことが特に好ましい。

[0017] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、第一級アミノ基、第二級アミノ基等が挙げられる。

[0018] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体としては、例えば、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルメチルマレイミド、N-オクタデセニルマレイミド、N-ドデセニルマレイミド等が挙げられる。なかでも、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。

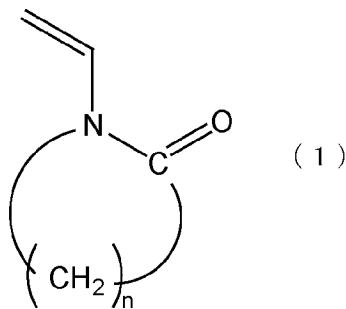
[0019] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体としては、例えば、N-(4-カルボキシシクロヘキシルメチル)マレイミド、4-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-(4-アニリノフェニル)マレイミド等が挙げられる。

[0020] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記ラジカル重合性モノマ

— 100質量部中における上記マレイミド誘導体の含有量の好ましい下限は0.1質量部であり、好ましい上限は20質量部である。上記マレイミド誘導体の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性及び接着性により優れるものとなる。上記マレイミド誘導体の含有量のより好ましい下限は0.5質量部であり、より好ましい上限は10質量部である。

[0021] 上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマーは、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[0022] [化1]



[0023] 式(1)中、nは、2～6の整数を表す。

[0024] 上記式(1)で表される化合物としては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム等が挙げられる。なかでも、N-ビニル-ε-カプロラクタムが好ましい。

[0025] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記ラジカル重合性モノマー100質量部中における上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマーの含有量の好ましい下限は10質量部であり、好ましい上限は60質量部である。上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性及び接着性により優れるものとなる。上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマーの含有量のより好ましい下限は15質量部であり、より好ましい上限は50質量部である。

[0026] 上記ラジカル重合性モノマーは、水素供与体となり得るモノマーを含むことが好ましい。上記ラジカル重合性モノマーとして、上記水素供与体となり得

るモノマーを、上記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも1種と組み合わせる含有することにより、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊が起きにくい硬化物を得ることができるものとなる。

なお、本明細書において上記「水素供与体となり得るモノマー」は、水素引き抜き反応に供することが可能な水素を有するモノマーを意味する。

[0027] 上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーであることが好ましい。上記水素供与体となり得るモノマーが、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーであることにより、より容易に水素引き抜き反応に水素を供することができるものとなる。なかでも、上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、フェノキシ基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーであることがより好ましい。

[0028] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量の好ましい下限は20質量%である。上記ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量が20質量%以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性により優れるものとなる。上記ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量のより好ましい下限は35質量%である。

また、耐衝撃性の観点から、上記ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量の好ましい上限は90質量%、より好ましい上限は70質量%である。

特に、上記ラジカル重合性モノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくと

も1種の構造を有するモノマーを50質量%以上含むことが好ましい。上記ラジカル重合性モノマーが、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーを50質量%以上含むことにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化性及び硬化物の耐衝撃性により優れるものとなる。上記ラジカル重合性モノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーを70質量%以上含むことがより好ましい。

[0029] 上記ラジカル重合性モノマーは、単官能（メタ）アクリルモノマーを含むことが好ましい。上記ラジカル重合性モノマーが上記単官能（メタ）アクリルモノマーを含むことにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が接着性により優れるものとなる。

なお、本明細書において上記「（メタ）アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味し、上記「（メタ）アクリルモノマー」は、（メタ）アクリロイル基を有するモノマーを意味し、上記「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。また、本明細書において、上記「単官能（メタ）アクリルモノマー」は、1分子中に（メタ）アクリロイル基を1つ有するモノマーを意味する。

[0030] 上記単官能（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、単官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物、単官能の（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

[0031] 上記単官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、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、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレー

ト、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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、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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ビスクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（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、テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、2-（（（ブチルアミノ）カルボニル）オキシ）エチル（メタ）アクリレート、（3-プロピルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-ブチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）エチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）プロピル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）ブチル（メタ）アクリレート、（

3-エチルオキシタン-3-イル)ペンチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキシタン-3-イル)ヘキシル(メタ)アクリレート、 γ -ブチロラクトン(メタ)アクリレート、(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-シクロヘキシル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、上記「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0032] 上記単官能の(メタ)アクリルアミド化合物としては、例えば、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0033] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記ラジカル重合性モノマー100質量部中における上記単官能(メタ)アクリルモノマーの含有量の好ましい下限は10質量部、好ましい上限は99質量部である。上記単官能(メタ)アクリルモノマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が印刷性及び各種基材への密着性により優れるものとなる。上記単官能(メタ)アクリルモノマーの含有量のより好ましい下限は20質量部であり、より好ましい上限は95質量部である。

[0034] 上記ラジカル重合性モノマーは、多官能(メタ)アクリルモノマーを含有することが好ましい。上記多官能(メタ)アクリルモノマーを含有することにより、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化後の接着性及び保持性能により優れるものとなる。

なお、本明細書において、上記「多官能(メタ)アクリルモノマー」は、1

分子中に（メタ）アクリロイル基を2つ以上有するモノマーを意味する。

[0035] 上記多官能（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、多官能のウレタン（メタ）アクリレート、多官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物、多官能のエポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、上記「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記「エポキシ（メタ）アクリレート」とは、エポキシ化合物中の全てのエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させた化合物のことを表す。

[0036] 上記多官能のウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、イソシアネート化合物に対して水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

[0037] 上記多官能のウレタン（メタ）アクリレートの原料となるイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2，4－トリレンジイソシアネート、2，6－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－4，4’－ジイソシアネート（MDI）、水添MDI、ポリメリックMDI、1，5－ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1，6，11－ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

[0038] また、上記多官能のウレタン（メタ）アクリレートの原料となるイソシアネート化合物としては、ポリオールと過剰のイソシアネート化合物との反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラク

トンジオール等が挙げられる。

[0039] 上記水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体としては、例えば、ヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレート、二価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート、三価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記ヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記二価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

上記三価のアルコールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。

[0040] 上記多官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエ

ニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、カーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエーテルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、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）アクリレート等が挙げられる。

[0041] 上記多官能のエポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールE型エポキシ（メタ）アクリレート、及び、これらのカプロラクトン変性体等が挙げられる。

[0042] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記ラジカル重合性モノマー100質量部中における上記多官能（メタ）アクリルモノマーの含有量の好ましい下限は0.5質量部、好ましい上限は20質量部である。上記多官能（メタ）アクリルモノマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化後の接着性及び保持性能により優れるも

のとなる。上記多官能（メタ）アクリルモノマーの含有量のより好ましい下限は1質量部であり、より好ましい上限は10質量部である。

[0043] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、単官能ラジカル重合性モノマーを含有する。上記単官能ラジカル重合性モノマーを含有することにより、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化後の接着性に優れるものとなる。なお、本明細書において、上記「単官能ラジカル重合性モノマー」は、1分子中にラジカル重合性基を1つ有するモノマーを意味する。

[0044] 上記単官能ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含む。上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含むことにより、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、酸素存在下における紫外線硬化性に優れるものとなる。

[0045] 上記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、マレイミド誘導体を含むことがより好ましい。

上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及び上記マレイミド誘導体の反応系は、基本的に水素引き抜き（Type II）反応で進行する。水素引き抜き反応による光ラジカル重合は、酸素阻害を受け難いため、表面硬化性を高くすることができる。また、水素引き抜き反応による光ラジカル重合では、開裂（Type I）反応のようにリニアなポリマーではなく、ブランチポリマーが得られ、凝集力も高くなる。そのため、上記紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含有することにより、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊が起き難い硬化物を得ることができるものとなる。

[0046] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体は、少なくとも、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導

体の含有量が50質量%以上であるか、又は、上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が10質量部以下であることが好ましい。これにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物が接着力、保持力に優れるものとなる。上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量は、5質量部以下であることがより好ましい。

上記マレイミド誘導体は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体のみを含むことが特に好ましい。

[0047] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、第一級アミノ基、第二級アミノ基等が挙げられる。

[0048] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体としては、例えば、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルメチルマレイミド、N-オクタデセニルマレイミド、N-ドデセニルマレイミド等が挙げられる。なかでも、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。

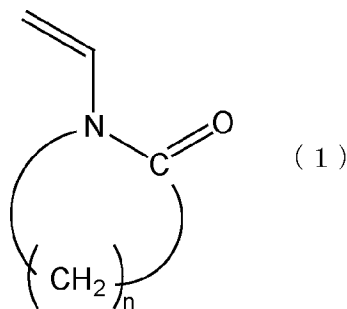
[0049] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体としては、例えば、N-(4-カルボキシシクロヘキシルメチル)マレイミド、4-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-(4-アニリノフェニル)マレイミド等が挙げられる。

[0050] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部中における上記マレイミド誘導体の含有量の好ましい下限は0.1質量部であり、好ましい上限は20質量部である。上記マレイミド誘導体の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘

着剤組成物が表面硬化性及び接着性により優れるものとなる。上記マレイミド誘導体の含有量のより好ましい下限は0.5質量部であり、より好ましい上限は10質量部である。

[0051] 上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーは、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[0052] [化2]



[0053] 式(1)中、nは、2～6の整数を表す。

[0054] 上記式(1)で表される化合物としては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム等が挙げられる。なかでも、N-ビニル-ε-カプロラクタムが好ましい。

[0055] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部中における上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーの含有量の好ましい下限は10質量部であり、好ましい上限は60質量部である。上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性及び接着性により優れるものとなる。上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーの含有量のより好ましい下限は15質量部であり、より好ましい上限は50質量部である。

[0056] 上記単官能ラジカル重合性モノマーは、水素供与体となり得るモノマーを含むことが好ましい。上記単官能ラジカル重合性モノマーとして、上記水素供与体となり得るモノマーを、上記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも1種と組み合わせて含有することにより、表面硬化性の低下に伴うブリードの発

生や、硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊が起きにくい硬化物を得ることができるものとなる。

[0057] 上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーであることが好ましい。上記水素供与体となり得るモノマーが、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーであることにより、より容易に水素引き抜き反応に水素を供することができるものとなる。なかでも、上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、フェノキシ基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーであることがより好ましい。

[0058] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記単官能ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量の好ましい下限は20質量%である。上記単官能ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量が20質量%以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性により優れるものとなる。上記単官能ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量のより好ましい下限は35質量%である。

また、接着性及び保持性能の観点から、上記単官能ラジカル重合性モノマー中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量の好ましい上限は90質量%、より好ましい上限は70質量%である。

特に、上記単官能ラジカル重合性モノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーを30質量%以上含むことが好ましい。上記単官能ラジカル重合性モノマーが、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーを30質量%以上含むことにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化性及び硬化物の接着性及び保持性能によ

り優れるものとなる。上記単官能ラジカル重合性モノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーを50質量%以上含むことがより好ましく、70質量%以上含むことが更に好ましい。

[0059] 上記単官能ラジカル重合性モノマーは、単官能（メタ）アクリルモノマーを含むことが好ましい。上記単官能ラジカル重合性モノマーが上記単官能（メタ）アクリルモノマーを含むことにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が接着性により優れるものとなる。

[0060] 上記単官能（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、単官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物、単官能の（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

[0061] 上記単官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、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、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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、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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ビスクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコー

ル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（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、テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、2-（（（ブチルアミノ）カルボニル）オキシ）エチル（メタ）アクリレート、（3-プロピルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-ブチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）エチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）プロピル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）ブチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）ペンチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）ヘキシル（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン（メタ）アクリレート、（2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキサラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-イソブチル-1, 3-ジオキサラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、（2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキサラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート等が挙げられる。

[0062] 上記単官能の（メタ）アクリルアミド化合物としては、例えば、N, N-ジ

メチル（メタ）アクリルアミド、N－（メタ）アクリロイルモルフォリン、N－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0063] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、光重合開始剤を含有する。

上記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。上記光重合開始剤として上記水素引き抜き型光重合開始剤及び上記ポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも1種を用いることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊がより起き難い硬化物を得ることができるものとなる。

[0064] 上記水素引き抜き型光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系光重合開始剤が好ましい。上記ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4－クロロベンゾフェノン、4，4’－ジ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、o－ベンゾイル安息香酸メチル、3，3’－ジメチル－4－メトキシベンゾフェノン、4－フェニルベンゾフェノン、4－ベンゾイル－4’－メチル－ジフェニルサルファイド、4－モルフォリノベンゾフェノン、4，4’－ジフェノキベンゾフェノン、4－ヒドロキシベンゾフェノン、2－カルボキシベンゾフェノン、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、1－（4－（4－ベンゾイルフェニルチオ）フェニル）－2－トシル－2－メチル－1－プロパノン、3－ケトクマリン等が挙げられる。

[0065] 上記水素引き抜き型光重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、Esacure T Z T、Omni rad 4 MB Z（いずれもIGM Resins社製）等が挙げられる。

[0066] 上記ポリマー型光重合開始剤としては、例えば、エチル（2，4，6－トリ

メチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィネートの重合体、ポリエチレングリコールジ(β-4(4-(2-ジメチルアミノ-2-ベンジル)ブタノイルフェニル)ピペラジン)プロピオネート、ビス(ベンゾフェノン-2-カルボン酸)ポリエチレングリコールエステル等が挙げられる。

[0067] 上記ポリマー型光重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、Omni pol TP、Omni pol 910、Omni pol 2702(いずれもIGM Resins社製)等が挙げられる。

[0068] 上記光重合開始剤としては、開裂型光重合開始剤を用いることもできる。
上記開裂型光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0069] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤の含有量は、上記ラジカル重合性モノマー100質量部に対して、好ましい下限が0.5質量部、好ましい上限が15質量部である。上記光重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、保存安定性、硬化性、及び、硬化後の接着性により優れるものとなる。上記光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は3質量部であり、より好ましい上限は9質量部である。

また、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤の含有量は、上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部に対して、好ましい下限が0.5質量部、好ましい上限が15質量部である。上記光重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、保存安定性、硬化性、及び、硬化後の接着性により優れるものとなる。上記光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は1質量部であり、より好ましい上限は9質量部である。

[0070] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、アミン化合物を含有することが好ましい。

上述したように、上記アミン化合物を上記水素引き抜き型光重合開始剤と組み合わせる用いることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊がより起き難い硬化物を得ることができるものとなる。

[0071] 上記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が50質量%以上であることが好ましい。上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が50質量%以上であるアミン化合物を用いることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊がより起き難い硬化物を得ることができるものとなる。上記アミン化合物は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が75質量%以上であることがより好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

[0072] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物としては、例えば、(ビス-N, N-(4-ジメチルアミノベンゾイル)オキシエチレン-1-イル)-メチルアミン、ビス(2-モルホリノエチル)エーテル、デカン二酸1-メチル10-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート、セバシン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)等が挙げられる。

[0073] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物のうち市販されているものとしては、例えば、Esacure A198 (IGM Resins社製)、U-cat 660 (サンアプロ社製)、Eversorb 93 (Everlight Chemical社製)、アデカスタブLA-52、アデカスタブLA-72 (いずれもADEKA社製)等が挙げられる。

[0074] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤を除く上

記紫外線硬化型粘着剤組成物の合計 100 質量部中における上記アミン化合物の含有量の好ましい下限は 0.1 質量部、好ましい上限は 10 質量部である。上記アミン化合物の含有量が 0.1 質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性により優れるものとなる。上記アミン化合物の含有量が 10 質量部以下であることにより、得られる粘着シートが凝集破壊を起こし難いものとなる。上記アミン化合物の含有量のより好ましい下限は 0.5 質量部であり、より好ましい上限は 8.0 質量部である。

本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤を除く上記紫外線硬化型粘着剤組成物の合計 100 質量部中における上記アミン化合物の含有量の好ましい下限は 0.5 質量部、好ましい上限は 8.0 質量部である。上記アミン化合物の含有量が 0.5 質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性により優れるものとなる。上記アミン化合物の含有量が 8.0 質量部以下であることにより、得られる粘着シートが凝集破壊を起こし難いものとなる。上記アミン化合物の含有量のより好ましい下限は 1.0 質量部であり、より好ましい上限は 5.0 質量部である。

[0075] 本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、増粘剤を含有する。上記増粘剤を含有することにより、本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、粘度及びチクソトロピックインデックスを上述した範囲に調整することが容易となる。また、本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、増粘剤を含有してもよい。

[0076] 上記増粘剤は、熱可塑性樹脂、高分子型チクソトロピー調整剤、及び、固体状増粘剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

[0077] 上記熱可塑性樹脂としては、反応性二重結合を化合物中に含まないか、又は、反応性二重結合を有していても実質的に光ラジカル重合反応性を示さない化合物が好ましい。

[0078] 上記熱可塑性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル共重合体、ポリオレ

フィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン等が挙げられる。なかでも、上記熱可塑性樹脂は、（メタ）アクリル共重合体を含むことが好ましい。

[0079] 上記（メタ）アクリル共重合体としては、例えば、無溶剤系アクリルポリマー等が挙げられる。

上記無溶剤系アクリルポリマーとしては、例えば、アルキル基の炭素数が1～20の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体の重合体、又は該単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体等が挙げられる。

上記無溶剤系アクリルポリマーのうち市販されているものとしては、例えば、ARUFON-UP1000シリーズ、UH2000シリーズ、UC3000シリーズ（いずれも東亜合成社製）、クラリティLAシリーズ、クラリティLKシリーズ（いずれもクラレ社製）等が挙げられる。

[0080] 上記熱可塑性樹脂の重量平均分子量の好ましい下限は5000であり、好ましい上限は80万である。上記熱可塑性樹脂の重量平均分子量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の粘度及びチクソトロピックインデックスを上述した範囲に調整することがより容易となる。上記熱可塑性樹脂の重量平均分子量のより好ましい下限は1万、より好ましい上限は50万である。

なお、本明細書において、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。GPCによってポリスチレン換算による重量平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、Shodex LF-804（昭和電工社製）等が挙げられる。

[0081] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記増粘剤として上記熱可塑性樹脂を含有する場合、上記熱可塑性樹脂の含有量は、上記ラジカル重合性モノマー100質量部に対して、好ましい下限が5質量部、好ましい上限が85質量部である。上記熱可塑性樹脂の含有量がこの範囲であることによ

り、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の粘度及びチクソトロピックインデックスを上述した範囲に調整することがより容易となり、高温での粘着性の低下も抑制することができる。上記熱可塑性樹脂の含有量のより好ましい下限は15質量部であり、より好ましい上限は65質量部である。

また、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記増粘剤として上記熱可塑性樹脂を含有する場合、上記熱可塑性樹脂の含有量は、上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部に対して、好ましい下限が1.0質量部、好ましい上限が70質量部である。上記熱可塑性樹脂の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の粘度が向上し、厚い塗膜を形成することができ、印刷性により優れるものとなり、高温での粘着性の低下も抑制することができる。上記熱可塑性樹脂の含有量のより好ましい下限は5.0質量部であり、より好ましい上限は60質量部である。

[0082] 上記高分子型チクソトロピー調整剤としては、例えば、アマイド、ひまし油、ポリエーテル燐酸エステル等が挙げられる。

[0083] 上記固体状増粘剤は、無機粒子であってもよいし、有機粒子であってもよい。

上記無機粒子としては、例えば、絶縁放熱性フィラー、導電性フィラー、高誘電率フィラー等が挙げられる。

上記絶縁放熱性フィラーとしては、例えば、タルク、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、ダイヤモンド等が挙げられる。

上記導電性フィラーとしては、例えば、カーボンフィラー、金属フィラー、金属酸化物フィラー、金属被覆フィラー等が挙げられる。

上記高誘電率フィラーとしては、例えば、チタン酸バリウム等が挙げられる。

上記有機粒子としては、例えば、(メタ)アクリル共重合体粒子、メラミン樹脂粒子、(メタ)アクリルースチレン共重合体粒子、有機-無機複合粒子等が挙げられる。

上記有機-無機複合粒子としては、例えば、シリコン-アクリル樹脂からな

る粒子等が挙げられる。

また、上記有機粒子は、中空粒子や熱発泡粒子であってもよい。

[0084] 上記固体状増粘剤の平均粒子径の好ましい下限は5 nmであり、好ましい上限は20 μ mである。上記固体状増粘剤の平均粒子径がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が印刷性により優れるものとなる。上記固体状増粘剤の平均粒子径のより好ましい下限は10 nmであり、より好ましい上限は10 μ mである。

なお、上記固体状増粘剤の平均粒子径は、NICOMP 380ZLS (PARTICLE SIZING SYSTEMS社製)等の粒度分布測定装置を用いて、上記固体状増粘剤を溶媒(水、有機溶媒等)に分散させて測定することができる。

[0085] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記増粘剤として上記固体状増粘剤を含有する場合、上記固体状増粘剤の含有量は、上記ラジカル重合性モノマー100質量部に対して、好ましい下限が1.0質量部、好ましい上限が70質量部である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記固体状増粘剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の粘度及びチクソトロピックインデックスを上述した範囲に調整することがより容易となる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記固体状増粘剤の含有量のより好ましい下限は2.0質量部であり、より好ましい上限は50質量部である。

本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記増粘剤として上記固体状増粘剤を含有する場合、上記固体状増粘剤の含有量は、上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部に対して、好ましい下限が1.0質量部、好ましい上限が70質量部である。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記固体状増粘剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が印刷性により優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記固体状増粘剤の含有量のより好ましい下限は2.0質量部であり、より好ましい上限は50質量部である。

[0086] 本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、1 分子中に反応性官能基を 2 以上有する架橋剤を含有する。また、本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、1 分子中に反応性官能基を 2 以上有する架橋剤を含有することが好ましい。上記架橋剤を含有することにより、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化物のゲル分率を後述する範囲に調整することが容易となり、硬化後の接着性及び保持性能に優れるものとなる。

[0087] 本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記架橋剤は、上記反応性官能基として、イソシアネート基、エポキシ基、アルデヒド基、水酸基、アミノ基、(メタ) アクリロイル基、及び、ビニル基からなる群より選択される少なくとも 1 種を、1 分子中に 2 以上有することが好ましく、イソシアネート基、エポキシ基、及び、(メタ) アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも 1 種を、1 分子中に 2 以上有することがより好ましい。

本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記架橋剤は、上記反応性官能基として、イソシアネート基、エポキシ基、アルデヒド基、水酸基、及び、アミノ基からなる群より選択される少なくとも 1 種を、1 分子中に 2 以上有することが好ましく、イソシアネート基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも 1 種を、1 分子中に 2 以上有することがより好ましい。

[0088] 本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記 (メタ) アクリロイル基を 1 分子中に 2 以上有する架橋剤としては、例えば、多官能のウレタン (メタ) アクリレート、多官能の (メタ) アクリル酸エステル化合物、多官能のエポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0089] 上記多官能のウレタン (メタ) アクリレートは、例えば、イソシアネート化合物に対して水酸基を有する (メタ) アクリル酸誘導体を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

[0090] 上記多官能のウレタン (メタ) アクリレートの原料となるイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイ

ソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI)、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス (イソシアネートフェニル) チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

[0091] また、上記多官能のウレタン (メタ) アクリレートの原料となるイソシアネート化合物としては、ポリオールと過剰のイソシアネート化合物との反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。

[0092] 上記水酸基を有する (メタ) アクリル酸誘導体としては、例えば、ヒドロキシアルキルモノ (メタ) アクリレート、二価のアルコールのモノ (メタ) アクリレート、三価のアルコールのモノ (メタ) アクリレート又はジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

上記ヒドロキシアルキルモノ (メタ) アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

上記二価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

上記三価のアルコールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。

[0093] 上記多官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、1，3－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2－n－ブチル－2－エチル－1，3－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシー3－（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、カーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエーテルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（メ

タ) アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、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モノヒドロキシペンタ (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) アクリレート等が挙げられる。

[0094] 上記多官能のエポキシ (メタ) アクリレートとしては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F 型エポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノール E 型エポキシ (メタ) アクリレート、及び、これらのカプロラクトン変性体等が挙げられる。

[0095] 上記イソシアネート基を有する架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート、ポリメリック MDI、ブロックイソシアネート等が挙げられる。

[0096] 上記エポキシ基を有する架橋剤としては、例えば、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン等が挙げられる。

[0097] 本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記単官能ラジカル重合性モノマー 100 質量部に対する上記架橋剤の含有量の好ましい下限は 0.5 質量部である。本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記架橋剤の含有量が 0.5 質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化後の保持性能により優れるものとなる。上記架橋剤の含有量のより好ましい下限は 1.0 質量部である。

また、接着力の観点から、本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記架橋剤の含有量の好ましい上限は 10 質量部、より好ましい上限は 5.0 質量部である。

本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記ラジカル重合性モノマー 100 質量部に対する上記架橋剤の含有量の好ましい下限は 0.5 質量部である。本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記架橋剤の含有量が 0.5 質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化後の接着性及び保持性能により優れるものとなる。本発明 1 の紫外線

硬化型粘着剤組成物における上記架橋剤の含有量のより好ましい下限は 1.0 質量部である。

また、印刷性や硬化物の耐衝撃性等の観点から、本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記架橋剤の含有量の好ましい上限は 10 質量部、より好ましい上限は 5.0 質量部である。

[0098] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、粘着付与剤を含有してもよい。

上記粘着付与剤としては、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂等が挙げられる。

[0099] 上記ロジン系樹脂としては、例えば、ロジンジオール等が挙げられる。

上記ロジンジオールは、分子内にロジン骨格と水酸基とを各々 2 個有するロジン変性ジオールであれば特に限定されない。分子内にロジン成分を有するジオールは、ロジンポリオールと称されるが、これにはロジン成分を除く骨格がポリプロピレングリコール（PPG）のようなポリエーテル型と、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールのようなポリエステル型とがある。

上記ロジンジオールとしては、例えば、ロジンと多価アルコールとを反応させて得られるロジンエステル、ロジンとエポキシ化合物とを反応させて得られるエポキシ変性ロジンエステル、ロジン骨格を有するポリエーテル等の水酸基を有する変性ロジン等が挙げられる。これらは従来公知の方法によって製造することができる。

[0100] 上記ロジン成分としては、例えば、アビエチン酸とその誘導体であるデヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、ジアビエチン酸、ネオアビエチン酸、レボピマル酸等のピマル酸型樹脂酸、これらを水素添加した水添ロジン、これらを不均化した不均化ロジン等が挙げられる。

[0101] 上記ロジン系樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、パインクリスタル D-6011、パインクリスタル KE-615-3、パインクリスタ

ルKR-614、パインクリスタルKE-100、パインクリスタルKE-311、パインクリスタルKE-359、パインクリスタルKE-604、パインクリスタルD-6250（いずれも荒川化学工業社製）等が挙げられる。

[0102] 上記テルペン系樹脂としては、例えば、テルペンフェノール系樹脂等が挙げられる。

上記テルペンフェノール系樹脂とは、松ヤニやオレンジの皮等の天然物から得られる精油成分であるテルペン系樹脂とフェノールとの共重合体であって、当該共重合体の少なくとも一部水素化した部分水添テルペンフェノール系樹脂又は完全に水素化した完全水添テルペンフェノール系樹脂も含まれる。

ここで、完全水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール系樹脂を、実質的に完全に水添することにより得られるテルペン系樹脂であり、部分水添テルペンフェノール系樹脂は、テルペンフェノール系樹脂を部分的に水添することにより得られるテルペン系樹脂である。そして、テルペンフェノール系樹脂は、テルペン由来の二重結合とフェノール類由来の芳香族環二重結合とを有している。従って、完全水添テルペンフェノール系樹脂とは、テルペン部位及びフェノール部位の両方の部位が、完全に、又は、ほとんど水添された樹脂を意味し、部分水添テルペンフェノール系樹脂とは、それらの部位の水添程度が完全でなく、部分的である樹脂を意味する。上記水添する方法や反応形式としては、特に限定されるものではない。

上記テルペンフェノール系樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ヤスハラケミカル社製のYSポリスターNH（完全水添テルペンフェノール系樹脂）等が挙げられる。

[0103] 上記粘着付与剤の含有量は、上記粘着付与剤を含まない紫外線硬化型粘着剤組成物の合計100質量部に対して、好ましい下限が5質量部、好ましい上限が50質量部である。上記粘着付与剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が各種基材への密着性により優れるものとなる。上記粘着付与剤の含有量のより好ましい下限は10質量部であ

り、より好ましい上限は3.5質量部である。

[0104] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、消泡剤を含有してもよい。

上記消泡剤としては、例えば、シリコン系消泡剤、アクリルポリマー系消泡剤、ビニルエーテルポリマー系消泡剤、オレフィンポリマー系消泡剤等が挙げられる。

[0105] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記ラジカル重合性モノマー100質量部に対する上記消泡剤の含有量の好ましい下限は0.1質量部であり、好ましい上限は5質量部である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記消泡剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が印刷性により優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記消泡剤の含有量のより好ましい下限は0.5質量部であり、より好ましい上限は3質量部である。

本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部に対する上記消泡剤の含有量の好ましい下限は0.1質量部であり、好ましい上限は5質量部である。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記消泡剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が印刷性により優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記消泡剤の含有量のより好ましい下限は0.5質量部であり、より好ましい上限は3質量部である。

[0106] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、可塑剤を含有してもよい。

上記可塑剤としては、例えば、有機酸エステル、有機リン酸エステル、有機亜リン酸エステル等が挙げられる。

[0107] 上記有機酸エステルとしては、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等が挙げられる。

上記一塩基性有機酸エステルとしては、例えば、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸等の一塩基性有機酸と、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール

等のグリコールとの反応によって得られたグリコールエステル等が挙げられる。

上記多塩基性有機酸エステルとしては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の多塩基性有機酸と、炭素数4～8の直鎖又は分岐構造を有するアルコールとの反応によって得られたエステル化合物等が挙げられる。

[0108] 上記有機酸エステルは、具体的には例えば、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート (3GH)、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート (3GO)、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジ-n-オクタノエート、トリエチレングリコールジ-n-ヘプタノエート (3G7) 等が挙げられる。また、テトラエチレングリコールジ-n-ヘプタノエート (4G7)、テトラエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルビトールアジペート、エチレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,3-プロピレングリコールジ-2-エチルブチレート等が挙げられる。更に、1,4-ブチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート、ジプロピレングリコールジ-2-エチルブチレート等が挙げられる。また、トリエチレングリコールジ-2-エチルペンタノエート、テトラエチレングリコールジ-2-エチルブチレート (4GH)、ジエチレングリコールジカプリエート、ジヘキシルアジペート (DHA)、ジオクチルアジペート、ヘキシルシクロヘキシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ヘプチルノニルアジペート等が挙げられる。その他、油変性セバシン酸アルキド、リン酸エステルとアジピン酸エステルとの混合物、炭素数4～9のアルキルアルコール及び炭素数4～9の環状アルコールから作製された混合型アジピン酸エステル等が挙げられる。

[0109] 上記有機リン酸エステル又は有機亜リン酸エステルとしては、リン酸又は亜リン酸とアルコールとの縮合反応により得られる化合物が挙げられる。なかでも、炭素数1～12のアルコールと、リン酸又は亜リン酸との縮合反応に

より得られる化合物が好適である。

上記炭素数 1 ～ 12 のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルブタノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、ブトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

上記有機リン酸エステル又は有機亜リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)、リン酸トリ(ブトキシエチル)、亜リン酸トリ(2-エチルヘキシル)、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が挙げられる。

[0110] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、更に、シランカップリング剤、増感剤、熱硬化剤、硬化遅延剤、酸化防止剤、貯蔵安定化剤、分散剤、紫外線吸収剤、ラジカル重合禁止剤、光安定剤、熱安定剤、脱水剤、着色剤、防菌・防カビ剤、難燃剤、レベリング剤、湿潤・分散剤、沈降防止剤、タレ防止剤、乳化剤、防曇剤、滑剤、防汚剤、帯電防止剤、導電剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

また、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、紫外線反応性の低下を防止する観点から、有機溶剤を実質的に含まないことが好ましく、具体的には、紫外線硬化型粘着剤組成物 100 質量%に対して、有機溶剤の含有量が 1.5 質量%以下であることが好ましい。

[0111] 本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物を調製する方法としては、例えば、混合機を用いて、上記ラジカル重合性モノマーと、上記光重合開始剤と、上記増粘剤と、上記アミン化合物や必要に応じて添加する添加剤等とを混合する方法等が挙げられる。上記混合機としては、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等が挙げられる。

本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物を調製する方法としては、例えば、混

合機を用いて、上記単官能ラジカル重合性モノマーと、上記光重合開始剤と、上記架橋剤と、上記アミン化合物や必要に応じて添加する添加剤等とを混合する方法等が挙げられる。上記混合機としては、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等が挙げられる。

[0112] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物の反応率の下限が90%である。また、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物の反応率の好ましい下限が90%である。

上記基材としては、表面に離型処理が施されたPETフィルム（離型PETフィルム）が好適に用いられる。上記条件は、基材上に上記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工した後、塗工上面をセパレータで覆うことなく酸素存在下で紫外線照射を行うものである。従って、上記硬化物の反応率は、酸素存在下での紫外線反応性を反映したものとなる。

上記硬化物の反応率が90%以上であることにより、酸素存在下での紫外線反応性が十分に高いと言え、紫外線硬化型粘着剤組成物を所望の形状に印刷してから被着体との貼り合わせを行う方式を適用することが可能になる。

本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物の反応率の好ましい下限は92%、より好ましい下限は94%である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物の反応率のより好ましい下限は91%、更に好ましい下限は93%である。

また、上記硬化物の反応率は高いほど好ましいが、実質的な上限は99%である。

[0113] 上記硬化物の反応率の測定は、具体的には例えば、以下の手順に従って行うことができる。

即ち、まず、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を、基材としての離型PETフィルム上に塗工する。その後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、紫外線照射装置を用いて、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように同時照射することにより、紫外線硬化型粘着剤組成物を硬化させて厚み50μmの硬化物を得る。

得られた硬化物をアルミパン上に約0.3g取り、THF：アセトン：エタノールを8：1：1の質量比で含む混合溶媒を、硬化物のサンプルが飛び散らないように静かに添加し、2時間ほど膨潤させる。その後、110℃で30分間、170℃で1時間、190℃で30分間の乾燥を行う。そして、乾燥後のアルミパンと乾燥させたサンプルの質量を秤量し、以下の式により、硬化物の反応率を算出する。

反応率(%) = (乾燥後のアルミパンとサンプルの合計質量 - 乾燥前のアルミパンの質量) / (膨潤前のサンプルの質量) × 100

[0114] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記硬化物について、せん断法、測定温度-70℃から200℃、周波数1Hzの条件で動的粘弾性測定を行うことにより得られる粘弾性チャートにおいて、50℃以下の温度領域で損失正接が極大値となる温度（以下、「硬化物のガラス転移温度」ともいう）の上限が20℃である。上記硬化物のガラス転移温度が20℃以下であることにより、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化後の接着性及び保持性能に優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物のガラス転移温度の好ましい上限は15℃、より好ましい上限は10℃である。

また、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物のガラス転移

温度の好ましい下限が -40°C であり、好ましい上限が 20°C である。上記硬化物のガラス転移温度がこの範囲であることにより、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化後の接着性及び保持性能により優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物のガラス転移温度のより好ましい下限は -20°C であり、より好ましい上限は 15°C である。

[0115] 上記硬化物のガラス転移温度の測定は、具体的には例えば、以下の手順に従って行うことができる。

即ち、まず、上記反応率の測定と同様にして得られた硬化物について、動的粘弾性測定装置を用いて、以下の条件で動的粘弾性測定を行い、粘弾性チャートを得る。得られた粘弾性チャートにおいて、 50°C 以下の温度領域での $\tan \delta$ ピーク温度を上記ガラス転移温度として求めることができる。上記動的粘弾性測定装置としては、例えば、DVA-200（アイティー計測制御社製）等を用いることができる。

<条件>

せん断法

測定温度： $-70^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$

昇温速度： $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$

歪み量： 0.1%

周波数： 1 Hz

[0116] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記硬化物のゲル分率の下限が20質量%、上限が80質量%である。上記硬化物のゲル分率が上記範囲内であることで、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化後の接着性及び保持性能に優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物のゲル分率の好ましい下限は30質量%、より好ましい下限は40質量%であり、好ましい上限は75質量%、より好ましい上限は70質量%である。

本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を

基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物のゲル分率の好ましい下限が20質量%であり、好ましい上限が80質量%である。上記硬化物のゲル分率が上記範囲内であることで、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化後の接着性及び保持性能により優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物のゲル分率のより好ましい下限は30質量%であり、より好ましい上限は70質量%である。

[0117] 上記硬化物のゲル分率の測定は、具体的には例えば、以下の手順に従って行うことができる。

即ち、まず、上記反応率の測定と同様にして得られた硬化物0.15gをガラス瓶に計量した後、テトラヒドロフラン30gに浸漬し、23℃で36時間振盪浸漬する。次いで、200メッシュのフィルターを介して硬化物を取り出した後、110℃で1時間加熱し乾燥する。その後、硬化物の質量を測定し、下記式によりゲル分率を算出することができる。

$$\text{ゲル分率 (質量\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

W_1 : 23℃のテトラヒドロフランに浸漬する前の硬化物の質量

W_2 : 23℃のテトラヒドロフランに浸漬した後に取り出し、乾燥した後の硬化物の質量

[0118] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、印刷に用いられる。また、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、印刷に用いられることが好ましい。印刷によって被着体（基材）上に所望のパターンで塗工して粘着層を形成すれば、シート状の粘着剤を貼り合わせ直前に裁断することによって所望の形状の粘着剤を得る場合と比べて、裁断作業を省略することができるという利点がある。その結果、廃棄物の発生を抑制し、環境負荷を低減することが可能である。また、印刷によって隙間なく貼り合わせすることが可能となるため、防水、防塵性に優れる。

[0119] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物を印刷する方法としては、例えば、ス

クリーン印刷、ステンシル印刷、反転オフセット印刷等が挙げられる。なかでも、スクリーン印刷が好適に用いられる。

本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工する方法としては、例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、スロットダイコート、ナイフコート、インクジェット印刷、スプレーコート、スピコート、スクリーン印刷、ステンシル印刷、反転オフセット印刷等が挙げられる。なかでも、スクリーン印刷、ステンシル印刷、反転オフセット印刷が好適に用いられ、スクリーン印刷がより好適に用いられる。

[0120] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、紫外線を照射して硬化させることにより粘着層を形成するものであり、その使用方法としては、基材（セパレータ）上に粘着層を形成して被着体に転写可能な粘着シートを作製するものであってもよいし、被着体上に直に粘着層を形成するものであってもよい。被着体上に直に粘着層を形成する方法では、貼り合わせの回数を最低限にすることができ、かつ、貼り合わせ時に界面に気泡が入ることを防止できる。一方、基材（セパレータ）上に粘着層を形成する方法では、粘着層は転写によって被着体上に配置されるので、施工上の制約が少ないという利点がある。

[0121] 第一の被着体上に、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工し、露光することにより粘着層を形成する工程、及び、上記粘着層上に第二の被着体を貼付する工程を有し、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工する方法は、スクリーン印刷、ステンシル印刷、又は、反転オフセット印刷であり、上記紫外線硬化型粘着剤組成物が上記第一の被着体上に全体的又は部分的に塗工される積層体の製造方法もまた、本発明の 1 つである。

[0122] 上記第一の被着体及び上記第二の被着体の材質としては、例えば、ステンレス、アルミニウム等の金属、樹脂等が挙げられる。なかでも、上記第一の被着体及び上記第二の被着体は、離型処理された基材であることが好ましく、離型処理され、かつ、帯電防止処理された基材であることが好ましい。

[0123] 廃棄物の発生を抑制し、環境負荷を低減する観点から、本発明の積層体の製造方法において、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記第一の被着体

上に部分的に塗工されることが好ましい。

[0124] 上記粘着層の厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。上記粘着層の厚さが $30\mu\text{m}$ 以上であることにより、十分な密着性が得られる。上記粘着層の厚さは、 $50\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

また、電子機器の薄型化に対応する観点から、上記粘着層の厚さは、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

発明の効果

[0125] 本発明によれば、酸素存在下における紫外線硬化性、防水・防塵性、及び、印刷後の形状安定性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物、並びに、酸素存在下において高照度の紫外線を照射した際の硬化性、硬化後の接着性及び保持性能に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0126] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0127] (実施例1-1～1-35、比較例1-1～1-4)

表1～4に記載された配合比に従い、各材料を遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて混合して実施例1-1～1-35及び比較例1-1～1-4の各紫外線硬化型粘着剤組成物を得た。

表1～4中に略号で記載した材料の詳細は、以下の通りである。

(ラジカル重合性モノマー)

・CHMI：N-シクロヘキシルマレイミド（日本触媒社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし）

・CHCMA：N-（4-カルボキシシクロヘキシルメチル）マレイミド（精工化学社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造あり）

・HPM：4-ヒドロキシフェニルマレイミド（精工化学社製、ヘテロ原子

に水素が結合された構造あり)

- ・ NVC : N-ビニル- ϵ -カプロラクタム (東京化成工業社製)
- ・ M-140 : N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド (東亜合成社製)
- ・ NOAA : n-オクチルアクリレート (大阪有機化学工業社製)
- ・ CBA : エチルカルビトールアクリレート (大阪有機化学工業社製、「ビスコート # 190」、エーテル結合含有)
- ・ 4-HBA : 4-ヒドロキシブチルアクリレート (三菱ケミカル社製)
- ・ ビスコート # 200 : 環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート (大阪有機化学工業社製)
- ・ MEDOL-10 : (2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチルアクリレート (大阪有機化学工業社製、エーテル結合含有)
- ・ ビスコート # 216 : アクリル酸-2-ブチルカルバモイルオキシエチルエステル (大阪有機化学工業社製、アミド結合含有)
- ・ UA-160TM : ポリエーテル系多官能ウレタンアクリレート (新中村化学工業社製)
(光重合開始剤)
- ・ Omnirad 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤)
- ・ Omnirad TPO : 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤)
- ・ Omnirad 819 : 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 (IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤)
- ・ Esacure TZT : 2,4,6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンとの混合物 (IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤)

- ・Omni rad 4MBZ : 4-メチルベンゾフェノン (IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤)
- ・Omni pol TP : 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の重合体 (IGM Resins社製、ポリマー型光重合開始剤)
- ・Omni pol 910 : ポリエチレングリコールジ (β -4 (4-(2-ジメチルアミノ-2-ベンジル) ブタノイルフェニル) ピペラジン) プロピオネート (IGM Resins社製、ポリマー型光重合開始剤)
(アミン化合物)
- ・Eversorb 93 : デカン二酸 1-メチル 10-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) (Everlight Chemical社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)
- ・アデカスタブ LA-72 : セバシン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) (ADEKA社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)
(粘着付与剤)
- ・KE-359 : ロジン系樹脂 (荒川化学工業社製)
- ・D-6011 : ロジン系樹脂 (荒川化学工業社製)
(増粘剤)
- ・LA2140 : アクリル系ブロック共重合体 (クラレ社製、熱可塑性樹脂)
- ・FBP-009 : スチレン-アクリル系ブロック共重合体 (藤倉化成社製、熱可塑性樹脂)
- ・アクリルポリマー A : 後述する方法により合成 (熱可塑性樹脂)
- ・ディスパロン 3500 : ポリエーテルリン酸エステル (楠本化成社製、高分子型チクソトロピー調整剤)
- ・アエロジル R805 : フュームドシリカ (日本アエロジル社製、固体状増粘剤)

(架橋剤)

・コロネートL：トルエンジイソシアネート（東ソー社製）

[0128] (アクリルポリマーA)

温度計、攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた2 L容のセパラブルフラスコにブチルアクリレート75質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル25質量部、アクリル酸3質量部、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル0.1質量部、及び、重合溶媒として酢酸エチル300質量部を加えた。次に、窒素ガスを30分間吹き込んで反応容器内を窒素置換した後、反応容器内を攪拌しながら80℃に加熱した。30分後、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（1時間半減期温度：92.1℃、10時間半減期温度：72.1℃）0.5質量部を酢酸エチル5質量部で希釈し、得られた重合開始剤溶液を反応容器内に6時間かけて滴下添加した。その後、更に80℃にて6時間反応させた後、反応液を冷却することによりアクリルポリマー溶液を得た。

得られたアクリルポリマー溶液を酢酸エチルにより希釈し、固形分20質量%の溶液とした。次に、得られた溶液を、コーターを用いて乾燥後の厚みが100μmとなるように離型PETフィルム上に塗工し、80℃で1時間、110℃で1時間乾燥させ、アクリルポリマーAを得た。

[0129] (比較例1-5)

得られたアクリルポリマーA100質量部を50質量部のトルエンで溶解した。得られた溶液に粘着付与剤としてロジン系樹脂（荒川化学工業社製、「KE-359」）を20質量部添加し、攪拌して溶解させた。その後、架橋剤としてトルエンジイソシアネート（東ソー社製、「コロネートL」）を2質量部添加して攪拌し、紫外線硬化型粘着剤組成物を得た。

[0130] (25℃における粘度及びチクソトロピックインデックス)

得られた紫外線硬化型粘着剤組成物について、E型粘度計（東機産業社製、「TV-22」）を用いて、組成物に合わせて適切なコーンプレートを使用して、25℃、10rpmの条件における粘度を測定した。また、得られた

紫外線硬化型粘着剤組成物について、25℃、1rpmの条件でも粘度を測定し、1rpmの条件で測定した粘度を、10rpmの条件で測定した粘度で除した値をチクソトロピックインデックス（Ti値）として導出した。結果を表1～4に示した。

[0131]（硬化物の反応率）

得られた紫外線硬化型粘着剤組成物を、離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50μm）上にアプリケーションャーを用いて塗工した。次いで、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式UV-LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することにより、厚み50μmの硬化物を得た。その後、離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-C」、厚さ38μm）にて大気面を封止し、積層体を得た。

その後、積層体から両方の離型フィルムを剥離し、紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物を直径10cm、高さ1cmのアルミパン上に約0.3g取り、THF：アセトン：エタノールを8：1：1の質量比で含む混合溶媒を、硬化物のサンプルが飛び散らないように静かに添加し、2時間ほど膨潤させた。その後、110℃で30分間、170℃で1時間、190℃で30分間の乾燥を行った。乾燥後のアルミパンと乾燥させたサンプルの質量を秤量し、以下の式により、硬化物の反応率を算出した。結果を表1～4に示した。

反応率（％）＝（乾燥後のアルミパンとサンプルの合計質量－乾燥前のアルミパンの質量）／（膨潤前のサンプルの質量）×100

[0132]（硬化物のゲル分率）

上記「（硬化物の反応率）」と同様にして得られた積層体から両方の離型フィルムを剥離し、紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物0.15gをガラス瓶に計量した後、テトラヒドロフラン30gに浸漬し、23℃で36時間振盪浸漬した。次いで、200メッシュのフィルターを介して硬化物を取り出した後、110℃で1時間加熱し乾燥した。その後、硬化物の質量を測定し、

下記式によりゲル分率を算出した。結果を表 1 ～ 4 に示した。

$$\text{ゲル分率 (質量\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

W_1 : 23℃のテトラヒドロフランに浸漬する前の硬化物の質量

W_2 : 23℃のテトラヒドロフランに浸漬した後に取り出し、乾燥した後の硬化物の質量

[0133] (硬化物のガラス転移温度)

上記「(硬化物の反応率)」と同様にして得られた積層体から両方の離型フィルムを剥離し、紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物を積層して厚さ 1 mm とした後、治具に貼付し、動的粘弾性測定装置 (アイティー計測制御社製、「DVA-200」) を用いて以下の条件で動的粘弾性測定を行い、粘弾性チャートを得た。得られた粘弾性チャートにおける $\tan \delta$ ピーク温度を上記ガラス転移温度として求めた。結果を表 1 ～ 4 に示した。

<条件>

せん断法

測定温度 : -70 ～ 200℃

昇温速度 : 1℃/分

歪み量 : 0.1%

周波数 : 1 Hz

[0134] <評価>

実施例 1-1 ～ 1-35 及び比較例 1-1 ～ 1-5 で得られた各紫外線硬化型粘着剤組成物について、以下の評価を行った。結果を表 1 ～ 4 に示した。

[0135] (180°ピール接着力)

得られた各紫外線硬化型粘着剤組成物を、易接着性ポリエステルフィルム (東洋紡社製、「コスモシャイン A4100」) の内側処理面上にアプリケーションにて塗布した。その後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式 UV LED 硬化装置 (CSS 社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」) を用いて、波長 365 nm、照度 500 mW/cm² の紫外線を、照射量が 3000 mJ/cm² となるように照射することにより、

厚み $50\mu\text{m}$ の硬化物を得た。照度及び積算光量は、紫外線照射計UVR-T2、受光部UD-T36T2（TOPCON社製）を用いて測定した。次いで、離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-C」、厚さ $38\mu\text{m}$ ）にて大気面を封止し、幅 25mm 、長さ 200mm （被着面 $20\text{mm}\times 125\text{mm}$ ）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型PETフィルムを剥離し、露出させた面をSUS基板に貼り合わせ、 2kg ローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。試験片を 25°C 環境下にて24時間保管し、万能試験機（エー・アンド・デイ社製、「テンシロン RT1-1310」）を用いて $300\text{mm}/\text{min}$ の速度で 180° ピールを行うことにより、 180° ピール接着力を測定した。

[0136]（印刷性（印刷後の形状安定性））

（スクリーン印刷）

得られた紫外線硬化型粘着剤組成物100質量部に、消泡剤としてKS-66（信越化学工業社製）1質量部を添加してスクリーン印刷性組成物を得た。実施例1-34で得られた紫外線硬化型粘着剤組成物については、消泡剤を添加せずにそのままスクリーン印刷性組成物とした。得られたスクリーン印刷性組成物について、スクリーン印刷機（SERIA社製、「SSA-PC560E」）を用い、易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスモシャイン A4100」）の内側処理面上にパターン塗工してスクリーン印刷を行った。スクリーン印刷版は、パターン処理された80メッシュの印刷版を用いた。スクリーン印刷版の開口部の形状は、線幅 1.5mm の口の字であり、線内部の寸法は一辺が 21.5mm の正方形とした。印刷から1分後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式UV-LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長 365nm 、照度 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を、照射量が $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射することにより、厚み $50\mu\text{m}$ の硬化物を得た。

得られた硬化物について、マイクロ스코プ（KEYENCE社製）にて4

辺の線幅を計測し平均値とした。下記式により、計測した線幅の平均値の設計線幅（1.5 mm）に対する変化率を算出した。

$$\text{線幅変化率（\%）} = \left(1 - \frac{\text{線幅の平均値}}{\text{設計線幅}} \right) \times 100$$

以下の基準により、印刷性（印刷後の形状安定性）を評価した。

◎：線幅変化率の絶対値が5%未満であった場合

○：線幅変化率の絶対値が5%以上15%未満であった場合

△：線幅変化率の絶対値が15%以上であった場合

×：メッシュ透過が不可であった場合又は線を分断する穴があった場合

[0137]（耐水試験）

一辺が40 mmの正方形のSUS304板の中央部を、一辺が20 mmの正形状にレーザーカットしてくりぬき、得られた枠状のSUS板の表面を鏡面研磨した。その後、研磨面をエタノールで洗浄し、乾燥させたものをSUS被着体とした。

上記「（印刷性）」の評価と同様にて作製した硬化物をSUS被着体の表面研磨面に貼り合わせた後、該硬化物におけるSUS被着体と反対側の面に厚み0.05 mmのPETフィルムを貼り合わせ、積層体を得た。得られた積層体を、万能試験機（エー・アンド・デイ社製、「テンシロン RT1-1310」）を用いて45 Nにて圧着し、48時間、25℃環境にて静置した。その後、両側にパッキンのついた内径30 mm高さ20 mmの円筒を、SUS被着体における硬化物が貼付された面と反対側に設置した。円筒を設置した積層体を、空気導入部のついたアクリル板Aと、一辺が28 mmの正形状の穴が開いたアクリル板Bに挟み、ネジで固定した。この時、硬化物が貼付されたPETフィルムがアクリル板Bの穴の内部に収まるようにした。アクリル板Aの空気導入部から水を10 mL入れ、空気導入管を接続した。7 kPa/minの速度で圧力を加えて空気を導入し、硬化物が剥離して水が漏れだす直前の最高圧力（破壊圧力）を計測した。

[0138]

[表1]

実施例																
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11			
組成 (質量部)	ラジカル重合性 モノマー	窒素原子を含む環式構造 を有する化合物	CHMT	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	2.0	—			
			CHCMA	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—			
			HPM	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—			
			NVC	—	—	—	—	—	—	—	—	27.2	27.2			
		M-140	—	—	—	—	47.5	40.0	20.0	55.8	57.4	—				
		NOAA	—	—	—	—	—	—	—	—	40.5	72.8				
		CBA	50.0	50.0	50.0	25.0	47.5	60.0	40.0	39.4	—	72.8				
		4-HBA	—	—	—	—	5.0	—	—	4.8	2.0	—				
		単官能 (メタ)アクリルモノマー	ビスコート#200	—	—	—	75.0	—	—	—	—	—	—	—		
			MEDOL-10	—	—	—	—	—	—	40.0	—	—	—	—		
	ビスコート#216		50.0	50.0	50.0	—	—	—	—	—	—	—	—			
	多官能 (メタ)アクリルモノマー		UA-160TM	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	3.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
			開裂型	Omnirad 184	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Omnirad TPO			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Omnirad 819	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	水素引き抜き型	Esacure IZT		3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.1	3.1	3.1		
		Omnirad 4MBZ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
		ポリマー型	Omnipol TP	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0		
			Omnipol 910	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0		
	アミン化合物		Eversorb 93	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.1	3.1	3.1		
アデカスタブLA-72			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
粘着付与剤		KE-359	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
		D-6011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	熱可塑性樹脂	LA2140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
		FBP-009	29.2	29.2	29.2	22.0	20.3	26.3	29.7	18.4	18.7	50	35			
増粘剤		アクリルポリマーA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
		高分子型	デンスバロン3500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	チクソトロピー調整剤		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
		固体状増粘剤	アエロジルR805	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
コロネートL			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
架橋剤		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
溶剤		トルエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
粘度 (Pa・s)			3.5	3.5	3.5	8.8	4.2	6.4	5.3	3.3	6.1	3.3	3.4			
Ti値			1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1			
硬化物の反応率 (%)			94.1	91.8	93.2	92.8	94.0	95.4	93.0	93.0	94.5	93.3	94.2			
硬化物のゲル分率 (質量%)			59.0	58.5	59.4	65.7	70.2	59.8	35.2	57.4	40.9	31.2	59.7			
硬化物のガラス転移温度 (°C)			-15.5	-19.3	-19.5	-19.5	1.0	-5.8	-7.1	5.0	9.2	-2.1	8.0			
180° ビール接着力 (N/inch)			4.5	4.4	4.5	5.7	4.0	5.7	5.6	6.1	7.8	5.0	3.1			
評価	印刷性	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷			
	印刷方式	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷			
	耐水試験	△	△	△	△	○	△	○	○	△	○	△	△			
			6.6	6.6	6.7	16.9	10.2	6.5	8.2	12.6	18.3	7.6	10			

[表2]

実施例														
	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22			
組成 (質量部)	ラジカル重合性 モノマー	窒素原子を含む環式構造 を有する化合物	GHMT	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0			
			OHOMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
			HPM	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
			NVC	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		M-140	55.8	55.8	55.8	55.8	55.8	—	—	55.8	47.5	40.0		
		NOAA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		CBA	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	25.0	39.4	47.5	60.0		
		4-HBA	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	5.0	—	4.8	5.0		
		ビスコート#200	—	—	—	—	—	—	75.0	—	—	—		
		MEDOL-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
ビスコート#216	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
組成 (質量部)	光重合開始剤	多官能 (メタ)アクリルモノマー	UA-160TM	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	4.9	3.0	5.0	5.0	
			Omnirad 184	—	—	—	0.78	—	—	—	—	—	—	—
			Omnirad TPO	—	—	—	0.78	—	—	—	—	—	—	—
			Omnirad 819	—	—	—	0.78	—	—	—	—	—	—	—
		Esacure TZT	3.1	—	3.1	—	—	3.1	3.3	3.2	3.1	3.2	3.2	
		Omnirad 4MBZ	—	3.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		Omnipol TP	1.0	1.0	1.0	—	1.56	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	
		Omnipol 910	1.0	1.0	1.0	—	1.56	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	
		Eversorb 93	3.1	3.1	—	—	—	3.1	3.3	3.2	3.1	3.2	3.2	
		アデカスタブLA-72	—	—	3.1	—	—	—	—	—	—	—	—	
組成 (質量部)	増粘剤	粘着付与剤	KE-359	—	—	—	—	—	—	6.9	6.6	6.8	7.1	
			D-6011	—	—	—	—	—	—	13.8	13.2	13.6	14.2	
			LA2140	—	—	—	—	—	—	55.0	—	—	—	
			FBP-009	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	—	—	22.0	18.9	20.3	
		アクリルポリマーA	—	—	—	—	—	20.8	—	—	—	—		
		高分子型 チクナロビ-調整剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		固体状増粘剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		実溶剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		溶剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		トルエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
評価	硬化物のガラス転移温度(°C)	熱可塑性樹脂	粘度(Pa・s)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2	3.8	3.5	11.6	5.4	6.1	
			Ti値	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
			硬化物の反応率(%)	91.4	90.2	93.5	93.5	95.4	93.2	93.9	91.5	94.2	95.1	
			硬化物のゲル分率(質量%)	58.1	56.2	60.1	55.1	54.0	47.7	53.1	47.2	41.8	53.4	
		硬化物のガラス転移温度(°C)	5.2	4.8	5.5	5.2	5.3	3.3	-11.0	15.1	12.1	5.2		
		180°ピール接着力(N/inch)	6.2	6.0	6.4	6.0	8.0	6.1	4.9	3.9	7.3	6.0		
		印刷性	印刷方式	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	
			評価	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	
		耐水試験	13.0	12.4	13.5	12.0	14.2	12.3	6.9	32.0	24.5	22.3	15.7	

[0140]

[0141] [表4]

				比較例				
				1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
組成 (質量部)	ラジカル重合性 モノマー	窒素原子を含む環式構造 を有する化合物	CHMI	—	2.0	2.0	2.0	—
			CHCMA	—	—	—	—	—
			HPM	—	—	—	—	—
			NVC	—	—	—	—	—
			M-140	—	55.8	55.8	55.8	—
		単官能 (メタ)アクリルモノマー	NOAA	—	—	—	—	—
			CBA	25.0	39.4	39.4	39.4	—
			4-HBA	—	4.8	4.8	4.8	—
			ビスコート#200	75.0	—	—	—	—
			MEDOL-10	—	—	—	—	—
		ビスコート#216	—	—	—	—	—	
		多官能 (メタ)アクリルモノマー	UA-160TM	5.0	2.0	2.0	5.0	—
		光重合開始剤	開裂型	Omnirad 184	—	—	—	—
	Omnirad TPO			—	—	—	—	—
	Omnirad 819			—	—	—	—	—
	水素引き抜き型		Esacure T2T	3.2	3.1	3.1	3.1	—
			Omnirad 4MBZ	—	—	—	—	—
	ポリマー型		Omnipol TP	1.1	1.0	1.0	1.0	—
			Omnipol 910	1.1	1.0	1.0	1.0	—
	アミン化合物		Eversorb 93	3.2	3.1	3.1	3.1	—
			アデカスタブLA-72	—	—	—	—	—
	粘着付与剤	KE-359	—	—	—	—	20	
		D-6011	—	—	—	—	—	
		LA2140	—	—	—	—	—	
	増粘剤	熱可塑性樹脂	FBP-009	21.6	—	5.0	85	—
			アクリルポリマーA	—	—	—	—	100
			デイスパロン3500	—	—	—	0.26	—
		高分子型 テクトロビー調整剤	アエロジルR805	—	—	—	2.0	—
		固体状増粘剤	コロネートL	—	—	—	—	2
	架橋剤	トルエン	—	—	—	—	50	
	溶剤							
粘度(Pa・s)				8.8	0.1	0.5	107	0.7
Ti値				1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
硬化物の反応率(%)				85.0	91.4	92.6	86.2	98.0
硬化物のゲル分率(質量%)				55.0	58.1	60.1	30.4	55.0
硬化物のガラス転移温度(℃)				7.9	5.2	5.5	10.8	-4.2
評価	180°ピール接着力(N/inch)			4.5	6.2	6.4	2.1	4.5
	印刷性	印刷方式	スクリーン印刷	スクリーン印刷	スクリーン印刷	スクリーン印刷	スクリーン印刷	
		評価	○	×	×	×	×	
	耐水試験	破壊圧力(kPa)	4.5	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	

[0142] (印刷基材変更での印刷性(印刷後の形状安定性)評価)

実施例1-20、1-26、1-29～1-33、比較例1-2、1-5で得られた紫外線硬化型粘着剤組成物について、表5に記載した各印刷基材に対して、上記「(印刷性(印刷後の形状安定性))」の評価と同様のスクリーン印刷、並びに、下記ステンシル印刷を行った。スクリーン印刷については、上記「(印刷性(印刷後の形状安定性))」の評価と同様の評価基準により印刷性(印刷後の形状安定性)を評価し、ステンシル印刷については、下記評価基準により印刷性(印刷後の形状安定性)を評価した。結果を表5に示した。

なお、表5に記載した各印刷基材の詳細は、以下の通りである。

- ・PETフィルム：易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスモシャイン A4100」）
- ・離型PETフィルム：片面離型処理されたPETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50 μ m）
- ・SUS-B A板：SUS304-B A板

[0143] （ステンシル印刷）

得られた紫外線硬化型粘着剤組成物について、スクリーン印刷機（マイクロテック社製、「LABTOP-38」）を用いて、表5に記載した各印刷基材に対してステンシル印刷を行った。ステンシル板は厚み55 μ m厚のSUS板であり、開口部の形状は、線幅1.5mmの口の字であり、線内部の寸法は一辺が21.5mmの正方形とした。また、パターン内部のSUS板部を支えるため、0.3mm幅のブリッジをハーフエッチングにて残した。印刷から1分後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式UV-LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することにより、厚み50 μ mの硬化物を得た。

得られた硬化物について、マイクロスコプ（KEYENCE社製）にて4辺の線幅を計測し平均値とした。下記式により、計測した線幅の平均値の設計線幅（1.5mm）に対する変化率を算出した。

$$\text{線幅変化率} = (1 - \text{線幅の平均値} / \text{設計線幅}) \times 100$$

以下の基準により、印刷性（印刷後の形状安定性）を評価した。

- ◎：線幅変化率の絶対値が5%未満であった場合
- ：線幅変化率の絶対値が5%以上15%未満であった場合
- △：線幅変化率の絶対値が15%以上であった場合
- ×：開口部からの液吐出が不可であった場合

[0144]

[表5]

	印刷基材	印刷性	
		スクリーン印刷	ステンシル印刷
実施例1-20	PETフィルム	○	△
	離型PETフィルム	○	×
	SUS-BA板	○	△
実施例1-26	PETフィルム	◎	○
	離型PETフィルム	◎	○
	SUS-BA板	◎	○
実施例1-29	PETフィルム	◎	◎
	離型PETフィルム	◎	○
	SUS-BA板	◎	◎
実施例1-30	PETフィルム	◎	◎
	離型PETフィルム	◎	◎
	SUS-BA板	◎	◎
実施例1-31	PETフィルム	◎	◎
	離型PETフィルム	◎	◎
	SUS-BA板	◎	◎
実施例1-32	PETフィルム	◎	◎
	離型PETフィルム	◎	◎
	SUS-BA板	◎	◎
実施例1-33	PETフィルム	○	◎
	離型PETフィルム	○	◎
	SUS-BA板	○	◎
比較例1-2	PETフィルム	×	×
	離型PETフィルム	×	×
	SUS-BA板	×	×
比較例1-5	PETフィルム	△	△
	離型PETフィルム	△	△
	SUS-BA板	△	△

[0145] (実施例2-1～2-28、比較例2-1～2-4)

表6～8に記載された配合比に従い、各材料を遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて混合して実施例2-1～2-28及び比較例2-1～2-4の各紫外線硬化型粘着剤組成物を得た。

表中に略号で記載した材料の詳細は、以下の通りである。

(単官能ラジカル重合性モノマー)

- ・CHMI : N-シクロヘキシルマレイミド (日本触媒社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)
 - ・CHCMA : N-(4-カルボキシシクロヘキシルメチル) マレイミド (精工化学社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造あり)
 - ・HPM : 4-ヒドロキシフェニルマレイミド (精工化学社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造あり)
 - ・NVC : N-ビニル- ϵ -カプロラクタム (東京化成工業社製)
 - ・M-140 : N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド (東亜合成社製)
 - ・NOAA : n-オクチルアクリレート (大阪有機化学工業社製)
 - ・CBA : エチルカルビトールアクリレート (大阪有機化学工業社製、「ビスコート#190」、エーテル結合含有)
 - ・4-HBA : 4-ヒドロキシブチルアクリレート (三菱ケミカル社製)
 - ・ビスコート#200 : 環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート (大阪有機化学工業社製)
 - ・ビスコート#216 : アクリル酸-2-ブチルカルバモイルオキシエチルエステル (大阪有機化学工業社製、アミド結合含有)
 - ・IBOA : イソボルニルアクリレート (日本触媒社製)
 - ・M-5300 : ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート (東亜合成社製)
- (光重合開始剤)
- ・Omni rad 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤)
 - ・Omni rad TPO : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤)
 - ・Omni rad 819 : 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 (IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤)

・Esacure T Z T : 2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンとの混合物 (IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤)

・Omni rad 4MBZ : 4-メチルベンゾフェノン (IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤)

・Omni pol TP : 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の重合体 (IGM Resins社製、ポリマー型光重合開始剤)

・Omni pol 910 : ポリエチレングリコールジ (β -4 (4- (2-ジメチルアミノ-2-ベンジル) ブタノイルフェニル) ピペラジン) プロピオネート (IGM Resins社製、ポリマー型光重合開始剤)
(架橋剤)

・UA-160TM : ポリエーテル系多官能ウレタンアクリレート (新中村化学工業社製)

・ミリオネートMR200 : ポリメリックMDI (東ソー社製)

・TETRAD-X : N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン (三菱ケミカル社製)
(アミン化合物)

・Eversorb 93 : デカン二酸1-メチル10- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) (Everlight Chemical社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)

・アデカスタブLA-72 : セバシン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) (ADEKA社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)

(粘着付与剤)

・KE-359 : ロジン系樹脂 (荒川化学工業社製)

・D-6011 : ロジン系樹脂 (荒川化学工業社製)

(増粘剤)

- ・ L A 2 1 4 0 : アクリル系ブロック共重合体 (クラレ社製、熱可塑性樹脂)
- ・ F B P - 0 0 9 : スチレン-アクリル系ブロック共重合体 (藤倉化成社製、熱可塑性樹脂)
- ・ アクリルポリマー A : 後述する方法により合成 (熱可塑性樹脂)
- ・ ディスパロン 3 5 0 0 : ポリエーテルリン酸エステル (楠本化成社製、高分子型チクソトロピー調整剤)
- ・ アエロジル R 8 0 5 : フュームドシリカ (日本アエロジル社製、固体状増粘剤)

[0146] (アクリルポリマー A)

温度計、攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた 2 L 容のセパラブルフラスコにブチルアクリレート 7 5 質量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 2 5 質量部、アクリル酸 3 質量部、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル 0. 1 質量部、及び、重合溶媒として酢酸エチル 3 0 0 質量部を加えた。次に、窒素ガスを 3 0 分間吹き込んで反応容器内を窒素置換した後、反応容器内を攪拌しながら 8 0 °C に加熱した。3 0 分後、重合開始剤として t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート (1 時間半減期温度 : 9 2. 1 °C、1 0 時間半減期温度 : 7 2. 1 °C) 0. 5 質量部を酢酸エチル 5 質量部で希釈し、得られた重合開始剤溶液を反応容器内に 6 時間かけて滴下添加した。その後、更に 8 0 °C にて 6 時間反応させた後、反応液を冷却することによりアクリルポリマー溶液を得た。

得られたアクリルポリマー溶液を酢酸エチルにより希釈し、固形分 2 0 質量 % の溶液とした。次に、得られた溶液を、コーターを用いて乾燥後の厚みが 1 0 0 μ m となるように離型 P E T フィルム上に塗工し、8 0 °C で 1 時間、1 1 0 °C で 1 時間乾燥させ、アクリルポリマー A を得た。

[0147] (硬化物の反応率)

得られた紫外線硬化型粘着剤組成物を、離型 P E T フィルム (ニッパ社製、「1-E」、厚さ 5 0 μ m) 上にアプリケーションャーを用いて塗工した。次いで

、バッチ式UV LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することにより、厚み50μmの硬化物を得た。その後、離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-C」、厚さ38μm）にて大気面を封止し、積層体を得た。実施例2-16で得られた紫外線硬化型粘着剤組成物については、積層体を得た後、40℃で48時間養生した。また、実施例2-17で得られた紫外線硬化型粘着剤組成物については、積層体を得た後、40℃で48時間養生した。

その後、積層体から両方の離型フィルムを剥離し、紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物を直径10cm、高さ1cmのアルミパン上に約0.3g取り、THF：アセトン：エタノールを8：1：1の質量比で含む混合溶媒を、硬化物のサンプルが飛び散らないように静かに添加し、2時間ほど膨潤させた。その後、110℃で30分間、170℃で1時間、190℃で30分間の乾燥を行った。乾燥後のアルミパンと乾燥させたサンプルの質量を秤量し、以下の式により、硬化物の反応率を算出した。結果を表6～8に示した。

反応率（％）＝（乾燥後のアルミパンとサンプルの合計質量－乾燥前のアルミパンの質量）／（膨潤前のサンプルの質量）×100

[0148]（硬化物のゲル分率）

上記「（硬化物の反応率）」と同様にして得られた積層体から両方の離型フィルムを剥離し、紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物0.15gをガラス瓶に計量した後、テトラヒドロフラン30gに浸漬し、23℃で36時間振盪浸漬した。次いで、200メッシュのフィルターを介して硬化物を取り出した後、110℃で1時間加熱し乾燥した。その後、硬化物の質量を測定し、下記式によりゲル分率を算出した。結果を表6～8に示した。

ゲル分率（質量％）＝（W₂／W₁）×100

W₁：23℃のテトラヒドロフランに浸漬する前の硬化物の質量

W₂：23℃のテトラヒドロフランに浸漬した後に取り出し、乾燥した後の

硬化物の質量

[0149] (硬化物のガラス転移温度)

上記「(硬化物の反応率)」と同様にして得られた積層体から両方の離型フィルムを剥離し、紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物を積層して厚さ 1 mm とした後、治具に貼付し、動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御社製、「DVA-200」）を用いて以下の条件で動的粘弾性測定を行い、粘弾性チャートを得た。得られた粘弾性チャートにおいて、50℃以下の温度領域での $\tan \delta$ ピーク温度を上記ガラス転移温度として求めた。結果を表 6～8 に示した。

<条件>

せん断法

測定温度：-70～200℃

昇温速度：1℃/分

歪み量：0.1%

周波数：1 Hz

[0150] <評価>

実施例 2-1～2-28 及び比較例 2-1～2-4 で得られた各紫外線硬化型粘着剤組成物について、以下の評価を行った。結果を表 6～8 に示した。

[0151] (180°ピール接着力)

得られた各紫外線硬化型粘着剤組成物を、易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスモシャイン A4100」）の内側処理面上にアプリケーションにて塗布した。その後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式 UV LED 硬化装置（CSS 社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長 365 nm、照度 500 mW/cm² の紫外線を、照射量が 3000 mJ/cm² となるように照射することにより、厚み 50 μm の硬化物を得た。照度及び積算光量は、紫外線照射計 UVR-T2、受光部 UD-T36T2（TOPCON 社製）を用いて測定した。次いで、離型 PET フィルム（ニッパ社製、「1-C」、厚さ 38 μm）にて

大気面を封止し、幅25mm、長さ200mm（被着面25mm×125mm）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型PETフィルムを剥離し、露出させた面をSUS基板に貼り合わせ、2kgローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。試験片を25℃環境下にて24時間保管し、万能試験機（エー・アンド・デイ社製、「テンシロン RT1-1310」）を用いて300mm/minの速度で180°ピールを行うことにより、180°ピール接着力を測定した。

[0152] （保持性能）

上記「（硬化物の反応率）」と同様にして得られた積層体を25mm×25mmにカットし、一方の離型PETフィルム（1-C）を剥離して、幅25mm、長さ100mm、厚さ2mm、長辺端部に5mm穴の空いた鏡面研磨されたSUS基板に硬化物を貼り合わせた。次いで、もう一方の離型PETフィルム（1-E）を剥離し、露出した硬化物面に同様のSUS基板の鏡面研磨面を貼り合わせた後、万能試験機（エー・アンド・デイ社製、「テンシロン RT1-1310」）を用いて215Nにて圧着し、25℃の環境下で48時間静置し、試験片を得た。

得られた試験片を、S字フックを使用して吊り下げ、更に、下側のSUS基板には500gの重りを吊り下げた。

これを25℃で放置し、重りが落下するまでの時間を測定し、以下の基準により保持性能を評価した。

◎：24時間経過しても重りが落下しなかった

○：重りが落下するまでの時間が12時間以上24時間未満であった

△：重りが落下するまでの時間が1時間以上12時間未満であった

×：重りが落下するまでの時間が1時間未満であった

[0153] （印刷性）

（1）塗工方式

（1-1）スピンコート（実施例2-1～2-19、及び、比較例2-1～2-4）

50 mm×50 mmのアルミ基板上に、得られた各紫外線硬化型粘着剤組成物を0.5 mL滴下し、スピンのコーター（ミカサ社製「MSB-150」）を用いて5000 rpmにて10 s塗工することで、薄層を作製した。次いで、バッチ式UV LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長365 nm、照度500 mW/cm²の紫外線を、照射量が3000 mJ/cm²となるように照射した。これを硬化物の厚みが50 μmになるまで重ねて行った。

（1-2）アプリーケーター（実施例2-20～2-26、2-28）

得られた紫外線硬化型粘着剤組成物を、離型PETフィルム（ニッパ社製「1-E」、厚さ50 μm）上にアプリーケーターにて塗布した。次いで、バッチ式UV LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長365 nm、照度500 mW/cm²の紫外線を、照射量が3000 mJ/cm²となるように照射することにより、厚み50 μmの硬化物を得た。

（1-3）スクリーン印刷（実施例2-27）

また、得られた紫外線硬化型粘着剤組成物100質量部に、消泡剤としてKS-66（信越化学工業社製）1質量部を添加してスクリーン印刷性組成物を得た。得られたスクリーン印刷性組成物について、スクリーン印刷機（SERIA社製、「SSA-PC560E」）を用い、易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスモシャイン A4100」）の内側処理面上にパターン塗工してスクリーン印刷を行った。スクリーン印刷版は、パターン処理された80メッシュの印刷版を用いた。次いで、バッチ式UV LED硬化装置（CSS社製、「UV-LED PROCESSOR LSS-61」）を用いて、波長365 nm、照度500 mW/cm²の紫外線を、照射量が3000 mJ/cm²となるように照射することにより、厚み50 μmの硬化物を得た。

[0154] （2）印刷性の評価

得られた各硬化物を目視にて確認し、以下の基準により印刷性を評価した。

○：均一な厚み、表面平滑性の硬化物が得られた場合

×：厚みが不均一、表面凹凸やハジキが発生した場合

[0155]

[0157] [表8]

				比較例			
				2-1	2-2	2-3	2-4
組成 (質量部)	単官能 ラジカル重合性 モノマー	窒素原子を含む環式構造 を有する化合物	CHMI	—	2.0	2.0	2.0
			CHCMA	—	—	—	—
			HPM	—	—	—	—
			NVC	—	—	—	—
		単官能 (メタ)アクリルモノマー	M-140	—	55.8	66.7	55.8
			NOAA	—	—	—	—
			CBA	25.0	39.4	28.5	39.4
			4-HBA	—	4.8	4.8	4.8
			ビスコート#200	75.0	—	—	—
			ビスコート#216	—	—	—	—
			IBOA	—	—	—	—
			M-5300	—	—	—	—
	光重合開始剤	開裂型	Omnirad 184	—	—	—	—
			Omnirad TPO	—	—	—	—
			Omnirad 819	—	—	—	—
		水素引き抜き型	Esacure T2T	3.2	3.1	3.1	3.1
			Omnirad 4MBZ	—	—	—	—
		ポリマー型	Omnipol TP	1.1	1.0	1.0	1.0
	架橋剤	(メタ)アクリロイル基含有 イソシアネート基含有 エポキシ基含有	UA-160TM	5.0	—	3.0	10
			ミリオネートMR200	—	—	—	—
			TETRAD-X	—	—	—	—
	アミン化合物	Eversorb 93	3.2	3.1	3.1	3.1	
		アデカスタブLA-72	—	—	—	—	
	粘着付与剤	KE-359	—	—	—	—	
		D-6011	—	—	—	—	
	増粘剤	熱可塑性樹脂	LA2140	—	—	—	—
			FBP-009	21.6	—	—	—
			アクリルポリマーA	—	—	—	—
		高分子型 チクソトロピー調整剤	ディスパロン3500	—	—	—	—
		固体状増粘剤	アエロジルR805	—	—	—	—
硬化物の反応率(%)				85.0	91.4	92.4	93.5
硬化物のゲル分率(質量%)				55.0	9.3	58.4	82.8
硬化物のガラス転移温度(℃)				7.9	5.2	20.5	8.2
評価	180°ピール接着力(N/inch)			4.5	測定不可	1.5	0.5
	保持性能			×	×	×	×
	印刷性	塗工方式	スピ ン コ ー ト	スピ ン コ ー ト	スピ ン コ ー ト	スピ ン コ ー ト	
		評価	○	○	○	○	

産業上の利用可能性

[0158] 本発明によれば、酸素存在下における紫外線硬化性、防水・防塵性、及び、印刷後の形状安定性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物、並びに、酸素存在下において高照度の紫外線を照射した際の硬化性、硬化後の接着性及び保持性能に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 印刷に用いられる紫外線硬化型粘着剤組成物であって、
ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、増粘剤とを含有し、
前記ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含み、
E型粘度計を用いて、25℃、10rpmの条件で測定した粘度が3Pa・s以上100Pa・s以下である
ことを特徴とする紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによって得られる厚み50μmの硬化物の反応率が90%以上である請求項1記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項1又は2記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、前記マレイミド誘導体を含み、
前記マレイミド誘導体は、少なくとも、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体の含有量が50質量%以上であるか、又は、前記ラジカル重合性モノマー100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が10質量部以下であり、
前記ラジカル重合性モノマー100質量部中における前記マレイミド誘導体の含有量が0.1質量部以上20質量部以下である請求項3記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、前記ラクタム構造を

有するラジカル重合性モノマーを含み、

前記ラジカル重合性モノマー 100 質量部中における前記ラクタム構造を有するラジカル重合性モノマーの含有量が 10 質量部以上 60 質量部以下である請求項 3 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項6]

前記ラジカル重合性モノマーは、水素供与体となり得るモノマーを 20 質量%以上含み、

前記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、

前記紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、アミン化合物を含有し、

前記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が 50 質量%以上であり、

前記光重合開始剤を除く前記紫外線硬化型粘着剤組成物の合計 100 質量部中における前記アミン化合物の含有量が 0.1 質量部以上 10 質量部以下である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項7]

前記ラジカル重合性モノマーは、多官能（メタ）アクリルモノマーを含む請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項8]

前記増粘剤は、熱可塑性樹脂、高分子型チクソトロピー調整剤、及び、固体状増粘剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項9]

前記増粘剤は、前記熱可塑性樹脂を含み、前記熱可塑性樹脂は、（メタ）アクリル共重合体を含む請求項 8 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項10]

前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm、照度 500 mW/cm²の紫外線を、照射量が 3000 mJ/cm²となるように照射することによ

って得られる厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化物のガラス転移温度が -40°C 以上 20°C 以下である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項11] 前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm 、照度 $500\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を、照射量が $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射することによって得られる厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化物のゲル分率が $20\text{ 質量}\%$ 以上 $80\text{ 質量}\%$ 以下である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項12] 単官能ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、1 分子中に反応性官能基を 2 以上有する架橋剤とを含有し、
前記単官能ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含み、
前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm 、照度 $500\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を、照射量が $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射することによって得られる厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化物の反応率が 90% 以上であり、
前記硬化物のゲル分率が $20\text{ 質量}\%$ 以上 $80\text{ 質量}\%$ 以下であり、
前記硬化物について、せん断法、測定温度 -70°C から 200°C 、周波数 1 Hz の条件で動的粘弾性測定を行うことにより得られる粘弾性チャートにおいて、 50°C 以下の温度領域で損失正接が極大値となる温度が 20°C 以下であることを特徴とする紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項13] 前記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及びマレイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む請求項 12 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項14] 前記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、前記マレイミド誘導

体を含み、

前記マレイミド誘導体は、少なくとも、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体の含有量が50質量%以上であるか、又は、前記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が10質量部以下であり、

前記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部中における前記マレイミド誘導体の含有量が0.1質量部以上20質量部以下である請求項13記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項15] 前記窒素原子を含む環式構造を有する化合物は、前記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーを含み、
前記単官能ラジカル重合性モノマー100質量部中における前記ラクタム構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーの含有量が10質量部以上60質量部以下である請求項13記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項16] 前記単官能ラジカル重合性モノマーは、水素供与体となり得るモノマーを20質量%以上含み、
前記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも1種を含み、
前記紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、アミン化合物を含有し、
前記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が50質量%以上であり、
前記光重合開始剤を除く前記紫外線硬化型粘着剤組成物の合計100質量部中における前記アミン化合物の含有量が0.5質量部以上8.0質量部以下である請求項12、13、14又は15記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項17] 前記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、アセチル基、

フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーである請求項16記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項18] 前記単官能ラジカル重合性モノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーを30質量%以上含む請求項17記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項19] 前記架橋剤は、前記反応性官能基として、イソシアネート基、エポキシ基、アルデヒド基、水酸基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、及び、ビニル基からなる群より選択される少なくとも1種を、1分子中に2以上有する請求項12、13、14、15、16、17又は18記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項20] 更に、増粘剤を含有する請求項12、13、14、15、16、17、18又は19記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項21] 前記増粘剤は、熱可塑性樹脂、高分子型チクソトロピー調整剤、及び、固体状増粘剤からなる群より選択される少なくとも1種である請求項20記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項22] 更に、粘着付与剤を含有する請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20又は21記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項23] 更に、消泡剤を含有する請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

[請求項24] 第一の被着体上に、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22又は23記載の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工し、露光することにより粘着層を形成する工程、及び、前記粘着層上に第二の被着体を貼付する工程を有し、

前記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工する方法は、スクリーン印刷、ステンシル印刷、又は、反転オフセット印刷であり、前記紫外線硬化型粘着剤組成物が前記第一の被着体上に全面的又は部分的に塗工される積層体の製造方法。

[請求項25] 前記第一の被着体及び前記第二の被着体は、離型処理された基材である請求項 2 4 記載の積層体の製造方法。

[請求項26] 前記第一の被着体及び前記第二の被着体は、離型処理され、かつ、帯電防止処理された基材である請求項 2 5 記載の積層体の製造方法。

[請求項27] 前記紫外線硬化型粘着剤組成物が前記第一の被着体上に部分的に塗工される請求項 2 4、2 5 又は 2 6 記載の積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09J 4/00**(2006.01)i; **C09J 4/02**(2006.01)i; **C09J 11/06**(2006.01)i; **C09J 11/08**(2006.01)i

FI: C09J4/00; C09J11/06; C09J4/02; C09J11/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

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.
Y A	JP 5510131 B2 (TOAGOSEI CO., LTD.) 04 June 2014 (2014-06-04) claims 1, 4-9, paragraphs [0047], [0076], [0084]-[0085], [0092], table 2, examples 1-3	1-5, 7-11, 20-27 6
X Y A	JP 2010-209263 A (NITTO DENKO CORPORATION) 24 September 2010 (2010-09-24) claims 1-2, paragraphs [0122], [0130], [0134], [0156]-[0157], table 1, example 1	12-15, 19, 22-23 20-21, 24-27 1-11, 16-18
X Y A	WO 2015/132876 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 11 September 2015 (2015-09-11) claim 1, paragraphs [0111], [0117]-[0119], table 1, examples 1-3	12-15, 19-21 22-27 1-11, 16-18

☒ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042955

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2016-204597 A (KJ CHEMICALS CORP) 08 December 2016 (2016-12-08) claims 1, 3, 8, paragraphs [0032], [0047], [0055]-[0059], [0079]-[0085], table 4	7-11, 22-27
		12-21
Y	JP 2003-277695 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 02 October 2003 (2003-10-02) claim 1, paragraphs [0036], [0039], [0046]-[0048], example 1	7-11, 20-27
Y	JP 2009-269934 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 19 November 2009 (2009-11-19) claim 1, paragraph [0016], table 1, examples 1-2	1-5, 7-11, 22-27
Y	JP 2019-52213 A (EMULSION TECH CO LTD) 04 April 2019 (2019-04-04) claim 1, paragraph [0046], table 2, examples	1-5, 7-11, 22-27
Y	JP 5-214299 A (HAYAKAWA RUBBER CO., LTD.) 24 August 1993 (1993-08-24) claim 1, paragraph [0012], tables 1-2, examples	23-27
P, X	WO 2022/255308 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) claims 1-11, paragraphs [0035]-[0038], table 1	1-5, 8-15, 19-27

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-11 and claims 22-27 depending on claim 1

Claims 1-11 and claims 22-27 depending on claim 1 have the special technical feature of a “ultraviolet-curable adhesive composition used in printing, the composition comprising a radical polymerizable monomer, a photopolymerization initiator, and a thickener, wherein the radical polymerizable monomer comprises a compound having a cyclic structure comprising nitrogen atoms, and has a viscosity of at least 3 Pa·s to 100 Pa·s as measured using a Type E claymeter at 25°C and 10 rpm.”

(Invention 2) Claims 12-21 and claims 22-27 depending on claim 12

Claims 12-21 and claims 22-27 depending on claim 12 shares, with claim 1 classified as invention 1, the common technical feature of “comprising a radical polymerizable monomer, a photopolymerization initiator, wherein the monofunctional radical-polymerizable monomer contains a compound having a cyclic structure comprising nitrogen atoms.” However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1 (JP 5510131 B2), and thus cannot be said to be a special technical feature. Also, there are no other the same as or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claims 12-21 and claims 22-27 depending on claim 12 are not dependent on claim 1. In addition, claims 12-21 and claims 22-27 depending on claim 12 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 12-21 and claims 22-27 depending on claim 12 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 12-21 and claims 22-27 belong to claim 12 have the special technical feature in which “the reaction rate of a cure of a thickness of 50 µm is 90% or more, the cure being obtained by coating the ultraviolet-curable adhesive composition on a substrate and irradiating the top surface of the coating with ultraviolet light having a wavelength of 365 nm, an irradiance of 500 mW/cm², and an irradiation dose of 3000 mJ/cm² under an atmospheric environment without sealing the top surface of the coating, the gel fraction of said cured product is 20 mass% to 80 mass%, and for the above cured product, in the shear method and viscoelasticity chart obtained by performing dynamic viscoelasticity measurement under the conditions of a measurement temperature of -70°C to 200°C and a frequency of 1 Hz, the temperature at which the loss tangent reaches its maximum value in the temperature range of 50°C or lower is 20°C or lower,” and are thus are classified as invention 2.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/042955

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	5510131	B2	04 June 2014	(Family: none)	
JP	2010-209263	A	24 September 2010	US 2010/0233467 A1 claims 1-2, paragraphs [0143], [0152], [0156], example 1, table 1	
				EP 2228418 A1	
				CN 101831252 A	
WO	2015/132876	A1	11 September 2015	(Family: none)	
JP	2016-204597	A	08 December 2016	(Family: none)	
JP	2003-277695	A	02 October 2003	(Family: none)	
JP	2009-269934	A	19 November 2009	(Family: none)	
JP	2019-52213	A	04 April 2019	(Family: none)	
JP	5-214299	A	24 August 1993	(Family: none)	
WO	2022/255308	A1	08 December 2022	CN 116940646 A	
				TW 202313879 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 4/00(2006.01)i; C09J 4/02(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i FI: C09J4/00; C09J11/06; C09J4/02; C09J11/08		
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）） C09J1/00-201/10		
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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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） CAplus/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
Y A	JP 5510131 B2（東亜合成株式会社）04.06.2014（2014-06-04） 請求項1, 4-9、[0047][0076][0084]-[0085][0092]、表2、実施例1-3	1-5, 7-11, 20-27 6
X Y A	JP 2010-209263 A（日東電工株式会社）24.09.2010（2010-09-24） 請求項1-2、[0122][0130][0134][0156]-[0157]、表1、実施例1	12-15, 19, 22-23 20-21, 24-27 1-11, 16-18
X Y A	WO 2015/132876 A1（日立化成株式会社）11.09.2015（2015-09-11） 請求項1、[0111][0117]-[0119]、表1、実施例1-3	12-15, 19-21 22-27 1-11, 16-18
Y A	JP 2016-204597 A（KJケミカルズ株式会社）08.12.2016（2016-12-08） 請求項1, 3, 8、[0032][0047][0055]-[0059][0079]-[0085]、表4	7-11, 22-27 12-21
☒ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 08.02.2024	国際調査報告の発送日 20.02.2024	
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） 澤村 茂実 4Z 9158 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

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
Y	JP 2003-277695 A (大日本インキ化学工業株式会社) 02.10.2003 (2003 - 10 - 02) 請求項1、[0036][0039][0046]-[0048]、実施例1	7-11, 20-27
Y	JP 2009-269934 A (積水化学工業株式会社) 19.11.2009 (2009 - 11 - 19) 請求項1、[0016]、表1、実施例1-2	1-5, 7-11, 22-27
Y	JP 2019-52213 A (株式会社イーテック) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) 請求項1、[0046]、表2、実施例	1-5, 7-11, 22-27
Y	JP 5-214299 A (早川ゴム株式会社) 24.08.1993 (1993 - 08 - 24) 請求項1、[0012]、表1-2、実施例	23-27
P, X	WO 2022/255308 A1 (積水化学工業株式会社) 08.12.2022 (2022 - 12 - 08) 請求項1-11、[0035]-[0038]、表1	1-5, 8-15, 19-27

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1-11、請求項22-27の請求項1に係属するもの
請求項1-11、請求項22-27の請求項1に係属するものは、
[印刷に用いられる紫外線硬化型粘着剤組成物であつて、
ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、増粘剤とを含有し、
前記ラジカル重合性モノマーは、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含み、
E型粘度計を用いて、25℃、10rpmの条件で測定した粘度が3Pa・s以上100Pa・s以下
である]という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項12-21、請求項22-27の請求項12に係属するもの
請求項12-21、請求項22-27の請求項12に係属するものは、発明1に区分された請求項
1と、[ラジカル重合性モノマーと、光重合開始剤と、を含有し、前記単官能ラジカル重合性モノマー
は、窒素原子を含む環式構造を有する化合物を含み]という共通の技術的特徴を有している。しかしなが
ら、当該技術的特徴は、文献1JP5510131B2の開示内容に照らして、先行技術に対する貢
献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、こ
れらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項12-21、請求項22-27の請求項12に係属するものは、請求項1の従属請求
項ではない。また、請求項12-21、請求項22-27の請求項12に係属するものは、発明1に区
分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項12-21、請求項22-27の請求項12に係属するものは発明1に区分でき
ない。

そして、請求項12-21、請求項22-27の請求項12に係属するものは、
[紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365nm、
照度500mW/cm²の紫外線を、照射量が3000mJ/cm²となるように照射することによつ
て得られる厚み50μmの硬化物の反応率が90%以上であり、
前記硬化物のゲル分率が20質量%以上80質量%以下であり、
前記硬化物について、せん断法、測定温度-70℃から200℃、周波数1Hzの条件で動的粘弾性測
定を行うことにより得られる粘弾性チャートにおいて、50℃以下の温度領域で損失正接が極大値とな
る温度が20℃以下である]
という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請
求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加
調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の
納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記
載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異
議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付
命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2023/042955

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	5510131	B2	04.06.2014	(ファミリーなし)	
JP	2010-209263	A	24.09.2010	US 2010/0233467 A1	
				Claims 1-2, [0143][0152]	
				[0156], Example 1, TABLE	
				1	
				EP 2228418 A1	
				CN 101831252 A	
WO	2015/132876	A1	11.09.2015	(ファミリーなし)	
JP	2016-204597	A	08.12.2016	(ファミリーなし)	
JP	2003-277695	A	02.10.2003	(ファミリーなし)	
JP	2009-269934	A	19.11.2009	(ファミリーなし)	
JP	2019-52213	A	04.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	5-214299	A	24.08.1993	(ファミリーなし)	
WO	2022/255308	A1	08.12.2022	CN 116940646 A	
				TW 202313879 A	