



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2008 001 404 T5** 2010.04.22

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2008/152956**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2008 001 404.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2008/060273**
(86) PCT-Anmeldetag: **04.06.2008**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **18.12.2008**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **22.04.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 163/00** (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2007-157826 **14.06.2007** **JP**
2008-126162 **13.05.2008** **JP**

(74) Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(71) Anmelder:
Sekisui Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:
Fukui, Hiroji, Osaka, JP

(54) Bezeichnung: **Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung, die eine Vernetzerverbindung (A), die durch Einwirkung einer Base vernetzbar ist, einen Photobasenbildner (B), der durch Bestrahlung mit Licht eine Base bildet, und eine klebrig machende Komponente (C) enthält.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung, die beispielsweise in Form von Produkten wie Klebstoffen und Dichtstoffen verwendbar ist. Genauer gesagt betrifft die vorliegende Erfindung eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung, die ausreichende Haftung vor der Bestrahlung mit Licht und Bindungskraft mit hervorragender Dauerhaftigkeit nach der Härtung durch Bestrahlung mit Licht aufweist.

Stand der Technik

[0002] Bisher sind verschiedene photokationisch polymerisierbare Zusammensetzungen konzipiert worden, die bei Bestrahlung mit Licht kationisch polymerisieren und härten. Photokationisch polymerisierbare Zusammensetzungen dieser Art enthalten einen Initiator für die photokationische Polymerisation, die durch Bestrahlung mit Licht aktiviert wird, und eine kationisch polymerisierbare Verbindung, wobei die kationische Polymerisation durch den aktivierten Initiator für die photokationische Polymerisation induziert wird.

[0003] Als der obige Initiator für die photokationische Polymerisation werden beispielsweise ein Oniumsalz und ein Eisen-Allen-Komplex verwendet. Des weiteren wird als die obige kationisch polymerisierbare Verbindung eine Epoxidverbindung, eine Vinyletherverbindung, eine Verbindung mit einer Oxetangruppe oder eine Verbindung mit einer Alkoxysilylgruppe verwendet.

[0004] Die photokationisch polymerisierbaren Zusammensetzungen werden zur Verwendung für ein Anstrichmittel, ein Überzugsmittel, einen Klarlack, eine Matrix eines Verbundwerkstoffs, ein Stereolithographiematerial, einen Klebstoff, einen Haftklebstoff oder dergleichen in Betracht gezogen. Die Verwendung einer Epoxidverbindung als photokationisch polymerisierbare Zusammensetzung ermöglicht insbesondere die Erhöhung der Klebkraft, Kriechfestigkeit, Witterungsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Wärmebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und dergleichen eines aus der Zusammensetzung hergestellten gehärteten Produkts.

[0005] Eine für die oben aufgeführten verschiedenen Produkte zu verwendende photokationisch polymerisierbare Zusammensetzung soll eine hohe Härtungsgeschwindigkeit sowie eine hohe Haftkraft gegenüber einem Klebesubstrat, eine hohe Witterungsbeständigkeit und dergleichen eines gehärteten Produkts aufweisen. Des weiteren soll eine für einen Klebstoff zu verwendende photokationisch polymerisierbare Zusammensetzung eine ausreichend lange Topfzeit, während der der Verbindungsarbeitsgang durchgeführt werden kann, sowie Schnellhärtungseigenschaften nach dem Verbindungsarbeitsgang aufweisen. Das heißt, der Klebstoff muß über einen bestimmten Zeitraum nach Bestrahlung mit Licht die Fließfähigkeit, Netzbarkeit und Haftung bis zu einem Grad behalten, bei dem der Verbindungsarbeitsgang durchgeführt werden kann.

[0006] Das nachstehend aufgeführte Patentdokument 1 offenbart als Beispiel für die obige photokationische polymerisierbare Zusammensetzung eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung, die eine kationisch polymerisierbare Verbindung mit einer kationisch polymerisierbaren Gruppe, einen Initiator für die photokationische Polymerisation und ein Polymer enthält. Hier wird als Polymer ein (Meth)acrylpolymer, ein Polyester oder dergleichen verwendet.

Patentdokument 1: JP 2000-144094 A

Darstellung der Erfindung

[0007] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung aus Patentdokument 1 weist vor der Bestrahlung mit Licht Haftung auf. Des weiteren behält die Zusammensetzung die Haftung nach der Bestrahlung mit Licht für eine Weile. Während die Haftung erhalten bleibt, d. h. während einer Topfzeit, kann ein Verbindungsarbeitsgang durchgeführt werden. Außerdem weist die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung eine hohe Klebkraft nach Durchhärtung auf.

[0008] Wenngleich die Haftung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung vor der Bestrahlung mit Licht um einen bestimmten Grad erhöht wird, ist eine weitere Erhöhung der Haftung stark erwünscht gewesen.

[0009] Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Haftung vor der Bestrahlung mit Licht besteht in der Zugabe einer klebrig machenden Komponente. Die klebrig machende Komponente konnte jedoch in der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung aus Patentdokument 1 nicht verwendet werden. Eine polare funktionelle Grup-

pe der klebrig machenden Komponente, die zu einer Erhöhung der Haftung beiträgt, wechselwirkt nämlich stark mit einem Kation der kationisch polymerisierbaren Verbindung, was es unmöglich macht, eine ausreichende Topfzeit nach der Bestrahlung mit Licht zu behalten. Des weiteren muß selbst dann, wenn die klebrig machende Komponente zu verwenden ist, deren zuzumischende Menge sehr klein sein.

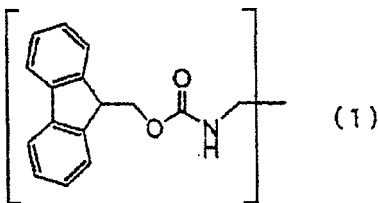
[0010] Des weiteren verleiht die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung aus Patentdokument 1 einem nach Durchhärtung hergestellten gehärteten Produkt zuweilen eine geringe Dauerhaftigkeit. Außerdem ist die Haftkraft gegenüber einigen Klebesubstrattypen unzureichend.

[0011] Angesichts der gegenwärtigen Bedingungen des Standes der Technik besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung einer photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung, die vor der Bestrahlung mit Licht und nach der Bestrahlung mit Licht eine ausreichende Haftung aufweist, eine ausreichende Topfzeit behält und eine kurze Durchhärtungszeit bei Raumtemperatur aufweist. Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines aus der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung hergestellten gehärteten Produkts, das eine hohe Klebkraft gegenüber schwierig anzubringenden Klebesubstraten und eine hervorragende Dauerhaftigkeit aufweist.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung bereit, die eine Vernetzerverbindung (A), die durch Einwirkung einer Base vernetzbar ist, einen Photobasenbildner (B), der durch Bestrahlung mit Licht eine Base bildet, und eine klebrig machende Komponente (C) enthält.

[0013] Bei der vorliegenden Erfindung weist die klebrig machende Komponente (C) vorzugsweise eine polare funktionelle Gruppe auf. Eine klebrig machende Komponente mit einer polaren funktionellen Gruppe kann zu einer weiteren Erhöhung der Haftung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung vor der Bestrahlung mit Licht beitragen.

[0014] In einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung ferner ein Basenproliferationsmittel (D) enthalten. In diesem Fall kann es möglich sein, durch Bestrahlung mit Licht effizient eine Base zu erzeugen. Daher kann die Durchhärtungszeit weiter verkürzt werden. Bei dem Basenproliferationsmittel (D) handelt es sich vorzugsweise um ein Basenproliferationsmittel (D1) mit einer Basenproliferationsgruppe der folgenden Formel (1). In diesem Fall kann es möglich sein, durch Bestrahlung mit Licht eine Base effizienter zu erzeugen.



[0015] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung enthält vorzugsweise ferner einen Photosensibilisator (E). Dies kann es ermöglichen, die Empfindlichkeit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gegenüber dem Licht zu erhöhen, wodurch die Lichtstrahlungsenergie bei der Belichtung verringert wird.

[0016] In einem anderen besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die Vernetzerverbindung (A) in einem Molekül davon zwei oder mehr vernetzbare funktionelle Gruppen aufweisen, wobei es sich bei der vernetzbaren funktionellen Gruppe um mindestens eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe bestehend aus einer (Meth)acryloylgruppe, einer Isocyanatgruppe, einer Epoxidgruppe, einer Säureanhydridgruppe und einer hydrolysierbaren Silylgruppe handelt. In diesem Fall kann es möglich sein, die Durchhärtungszeit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung weiter zu verkürzen und die Klebkraft nach der Härtung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung weiter zu erhöhen.

[0017] In noch einem weiteren besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann es sich bei dem Photobasenbildner (B) um einen Photobasenbildner vom ortho-Nitrobenzyl-Typ oder einen Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ handeln. In diesem Fall kann es möglich sein, die Empfindlichkeit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gegenüber dem Licht zu erhöhen.

[0018] In noch einem weiteren besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann es sich bei der klebrig machenden Komponente (C) um mindestens ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylpolymer, Polyester, Polyurethan, Polyolefin und Silikonpolymer handeln. In diesem Fall kann es möglich sein, die Haf-

tung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung leicht zu regulieren.

(Effekt der Erfindung)

[0019] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält eine vernetzende Verbindung (A), einen Photobasenbildner (B) und eine klebrig machende Komponente (C), wodurch ihre Haftung vor der Bestrahlung mit Licht ausreichend erhöht werden kann. Des Weiteren kann eine Topfzeit nach der Bestrahlung mit Licht ausreichend lang und die Durchhärtungszeit vergleichsweise kurz gemacht werden.

[0020] Daher ermöglicht die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung eine Erhöhung der Verarbeitbarkeit beim Verbinden und eine Verkürzung der Arbeitsgangszeit. Demgemäß kann die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung zweckmäßigerweise beispielsweise als Haftklebstoff, Dichtstoff, Klarlack oder dergleichen verwendet werden.

[0021] Des Weiteren weist die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung eine hohe Klebkraft nach der Härtung durch Bestrahlung mit Licht auf. Außerdem kann die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung ein gehärtetes Produkt mit hervorragender Dauerhaftigkeit bereitstellen. Das aus der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte gehärtete Produkt weist eine hervorragende Klebkraft gegenüber schwierig anzubringenden Klebesubstraten, wie Aluminiumplatten oder Kupferplatten, auf.

Beste Ausführungsform der Erfindung

[0022] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung ausführlich beschrieben.

[0023] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält eine Vernetzerverbindung (A), die durch Einwirkung einer Base vernetzbar ist, einen Photobasenbildner (B), der durch Bestrahlung mit Licht eine Base bildet, und eine klebrig machende Komponente (C).

(Vernetzerverbindung (A))

[0024] Die Vernetzerverbindung (A), die durch Einwirkung einer Base vernetzbar ist, unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, solange die Verbindung eine vernetzbare funktionelle Gruppe aufweist.

[0025] Die vernetzbare funktionelle Gruppe unterliegt keiner besonderen Einschränkung. Konkrete Beispiele für die vernetzbare funktionelle Gruppe sind eine (Meth)acrylgruppe, eine Isocyanatgruppe, eine Epoxidgruppe, eine Säureanhydridgruppe, eine hydrolysierbare Silylgruppe, eine Halogenmethylgruppe und eine Carboxylgruppe. Eine bevorzugte vernetzbare funktionelle Gruppe darunter ist eine (Meth)acrylgruppe, eine Isocyanatgruppe, eine Epoxidgruppe, eine Säureanhydridgruppe und eine hydrolysierbare Silylgruppe.

[0026] Die Vernetzerverbindung (A) weist vorzugsweise in einem Molekül davon zwei oder mehr vernetzbare funktionelle Gruppen auf, wobei es sich bei der vernetzbaren funktionellen Gruppe um mindestens eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe bestehend aus einer (Meth)acryloylgruppe, einer Isocyanatgruppe, einer Epoxidgruppe, einer Säureanhydridgruppe und einer hydrolysierbaren Silylgruppe handelt. Dies ermöglicht die Erhöhung der Härte der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung nach der Bestrahlung mit Licht. Des Weiteren kann die Kohäsion des gehärteten Produkts erhöht werden, was zu einer Erhöhung der Klebkraft des gehärteten Produkts führt.

[0027] Konkrete Beispiele für die Vernetzerverbindung (A) sind Epoxidverbindungen, (Meth)acrylat-Oligomere, Isocyanat-Oligomere, Verbindungen wie Alkoxysilane, die eine hydrolysierbare Silylgruppe aufweisen, und Verbindungen wie Tetracarbonsäureanhydrid, die eine Säureanhydridgruppe aufweisen.

[0028] Bevorzugt ist hierunter eine Epoxidverbindung oder ein Isocyanat-Oligomer, da die Einwirkung einer Base den effizienten Ablauf einer Vernetzungsreaktion bewirkt.

[0029] Bei der Vernetzerverbindung (A) kann es sich um eine monofunktionelle Verbindung oder eine multifunktionelle Verbindung handeln. Die multifunktionelle Verbindung kann effizient eine Vernetzungsstruktur zum Zeitpunkt der Härtung einführen. Des Weiteren kann die Vernetzerverbindung (A) alleine oder in Kombination von zwei oder mehr Arten davon verwendet werden. Die Vernetzerverbindung (A) kann eine Art von vernetz-

barer funktioneller Gruppe oder zwei oder mehr Arten von vernetzbaren funktionellen Gruppen aufweisen.

[0030] Die obige Epoxidverbindung unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Konkrete Beispiele für die Epoxidverbindung sind Epoxidharze vom Bisphenol-F-Typ, Epoxidharze vom Bisphenol-A-Typ, Novolac-Epoxid-Harze wie Epoxidoligomere vom Novolac-Typ, bromierte Epoxidharze und flexible Epoxidharze, die in einer Broschüre von Tohto Kasei Co., Ltd., aufgeführt sind; feste EPIKOTE-Epoxidharze und feste EPIKOTE-Bis-F-Epoxidharze, die in einer Broschüre von Yuka-Shell Epoxy Co., Ltd., aufgeführt sind; und alicyclische feste EHPE-Epoxidharze, Homopolymere von Glycidylmethacrylat und Copolymere von Glycidylmethacrylat, die in einer Broschüre von Daicel Chemical Industries, Ltd., aufgeführt sind.

[0031] Beispiele für die Epoxidverbindung sind ferner EX-611, EX-612, EX-614, EX-614B, EX-622, EX-512, EX-521, EX-411, EX-421, EX-313, EX-314, EX-321, EX-201, EX-211, EX-212, EX-252, EX-810, EX-811, EX-850, EX-851, EX-821, EX-830, EX-832, EX-841, EX-861, EX-911, EX-941, EX-920, EX-721, EX-221, EM-150, EM-101 und EM-103, die als Denacol-Serie in einer Broschüre von Nagase ChemteX Corporation, aufgeführt sind; YD-115, YD-115G, YD-115CA, YD-118T und YD-127, die in der Broschüre von Tohto Kasei Co., Ltd., aufgeführt sind; und flüssige Epoxidharze wie 40E, 100E, 200E, 400E, 70P, 200P, 400P, 1500NP, 1600, 80MF, 100MF, 4000, 3002 und 1500, die als EPOLIGHT-Serie in einer Broschüre von Kyoeisha Chemical Co., Ltd., aufgeführt sind.

[0032] Beispiele für die Epoxidverbindung sind ferner flüssige Epoxidharze wie Celloxide 2021, Celloxide 2080, Celloxide 3000, Epolead GT300, Epolead GT400, Epolead D-100ET, Epolead D-100OT, Epolead D-100DT, Epolead D-100ST, Epolead D-200HD, Epolead D-200E, Epolead D-204P, Epolead D-210P, Epolead PB3600 und Epolead PB4700, bei denen es sich um alicyclische Epoxidverbindungen handelt, die in einer Broschüre von Daicel Chemical Industries, Ltd., aufgeführt sind.

[0033] Beispiele für das (Meth)acrylat-Oligomer sind neopentylglykolmodifiziertes Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, ethylenoxidmodifiziertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, propylenoxidmodifiziertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, hydroxypropylacrylatmodifiziertes Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, stearinsäuremodifiziertes Pentaerythritdi(meth)acrylat, Dipentaerythrithexa(meth)acrylat, Dipentaerythritmonohydroxypenta(meth)acrylat, alkylmodifiziertes Dipentaerythritpoly(meth)acrylat, caprolactonmodifiziertes Dipentaerythritpoly(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, epichlorhydrinmodifiziertes Glycerintri(meth)acrylat, oxidmodifiziertes Glycerintri(meth)acrylat, Tris(acryloxyethyl)isocyanurat, Tris(methacryloxyethyl)isocyanurat, caprolactonmodifiziertes Tris(acryloxyethyl)isocyanurat, caprolactonmodifiziertes Tris(methacryloxyethyl)isocyanurat und oxidmodifiziertes Bisphenol(meth)acrylat.

[0034] Beispiele für das (Meth)acrylat-Oligomer sind ferner Polyester-Dendrimere mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe. Ein konkretes Beispiel für ein Polyester-Dendrimer mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe ist beispielsweise in der JP2005-76005 A beschrieben.

[0035] Beispiele für das Isocyanat-Oligomer sind Tolylendiisocyanat, meta-Xyloldiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und Verbindungen, die durch Umsetzung von Diisocyanat mit Polyol erhältlich sind und zwei oder mehr bekannte Isocyanatgruppen aufweisen.

[0036] Beispiele für die Verbindung mit einer hydrolysierbaren Silylgruppe sind Alkoxysilan, Bis(methyldimethoxysilyl)polypropylenglykol, Bis(methyldimethoxysilyl)polyisobutylen und (Meth)acrylat mit einer Alkoxysilylgruppe. Beispiele für das Alkoxysilan sind Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetraisopropoxysilan, Trimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Triethoxysilan und Ethyltriethoxysilan.

[0037] Beispiele für die Verbindung mit einer Säureanhydridgruppe sind Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid, Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid, Diethylentriaminpentaessigsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-(Hexafluorisopropyliden)diphthalsäureanhydrid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid, 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid, Tetracarbonsäuren wie Pyromellitsäureanhydrid und Copolymere von Maleinsäureanhydrid und einer Verbindung mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe wie (Meth)acrylester.

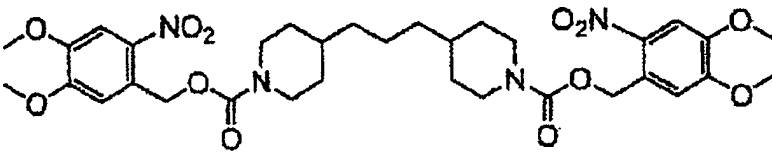
(Photobasenbildner (B))

[0038] Ein Photobasenbildner (B), der in der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten ist, wird bei Bestrahlung mit Licht aktiv, um eine Base zu bilden.

[0039] Der Photobasenbildner (B) unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, solange er bei Bestrahlung mit Licht eine Base bildet. Konkrete Beispiele für den Photobasenbildner (B) sind Photobasenbildner vom ortho-Nitrobenzyl-Typ, Photobasenbildner vom (3,5-Dimethoxybenzyloxy)carbonyl-Typ, Photobasenbildner vom Amyloxyiminogruppen-Typ, Photobasenbildner vom Dihydropyridin-Typ, Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ und Photobasenbildner vom Cumarinsäureamid-Typ. Hierunter sind Photobasenbildner vom ortho-Nitrobenzyl-Typ, Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ und Photobasenbildner vom Cumarinsäureamid-Typ bevorzugt und Photobasenbildner vom ortho-Nitrobenzyl-Typ und Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ besonders bevorzugt. Die Verwendung dieser bevorzugten Photobasenbildner ermöglicht eine Erhöhung der Basenbildungseffizienz. Daher kann die Empfindlichkeit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gegenüber dem Licht erhöht werden. Des Weiteren können diese Photobasenbildner leicht synthetisiert werden.

[0040] Beispiele für die Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ sind 1,3-Di-4-piperidylpropandi(α -(2-benzoyl)phenylpropionat), 1,6-Hexamethylendiamindi(α -(2-benzoyl)phenylpropionat) und 9-DBU(2-Benzoyl)phenylpropionat.

[0041] Bei dem Photobasenbildner (B) handelt es sich vorzugsweise um einen Photobasenbildner (PBG-2) der folgenden Formel, bei dem es sich um einen Photobasenbildner vom ortho-Nitrobenzyl-Typ handelt, oder einen Photobasenbildner vom Keptofenaminalsalt-Typ, bei dem es sich um einen Photobasenbildner vom Keptofen-Typ handelt. Diese Photobasenbildner können die Basenbildungseffizienz weiter erhöhen. Der Photobasenbildner (PBG-2) der folgenden Formel kann gemäß dem in der JP 2006-282657 A beschriebenen Verfahren hergestellt werden.



PBG-2

[0042] Das Mischungsverhältnis des Photobasenbildners (B), bezogen auf 100 Gewichtsteile Vernetzerverbindung (A), liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 Gewichtsteilen. Eine zu geringe Menge des Photobasenbildners (B) kann zu einer niedrigen Basenbildungsrate führen, was die Härtebarkeit der Vernetzerverbindung (A) herabsetzen kann. Andererseits kann eine zu große Menge des Photobasenbildners (B) zu unzureichender Härtebarkeit oder Ausfällung des Photobasenbildners (B) führen.

(Klebrig machende Komponente (C))

[0043] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält eine klebrig machende Komponente (C), die Haftung verleiht.

[0044] Die klebrig machende Komponente (C) unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, solange es sich um eine Komponente handelt, die Haftung verleiht. Bei der klebrig machenden Komponente (C) handelt es sich vorzugsweise um ein Harz, das Haftung aufweist, oder ein basisches Additiv.

[0045] Bei dem Haftung aufweisenden Harz handelt es sich vorzugsweise um ein Polymer. Bei dem Polymer handelt es sich vorzugsweise um ein (Meth)acrylpolymer, einen Polyester, ein Polyurethan, ein Silikon, einen Polyether, ein Polycarbonat, einen Polyvinylether, ein Polyvinylchlorid, ein Polyvinylacetat, ein Polyisobutylen, ein Polyolefin, ein Silikonpolymer oder ein Copolymer auf Basis dieser Polymere. Hierunter ist mindestens ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylpolymer, Polyester, Polyurethan, Polyolefin und Silikonpolymer besonders bevorzugt. Diese Haftung aufweisenden Harze ermöglichen eine leichte Regulierung der Haftung der Photobasen-Haftklebstoffzusammensetzung.

[0046] Wenn als Haftung aufweisendes Harz ein Polymer zu verwenden ist, unterliegt die Polymerstruktur keinen besonderen Einschränkungen. Konkrete Beispiele für die Polymerstruktur sind statistische Copolymer-

strukturen, Blockcopolymerstrukturen, alternierende Copolymerstrukturen, stereoreguläre Copolymerstrukturen, hyperverzweigte Copolymerstrukturen, Sterncopolymerstrukturen, dendritische Copolymerstrukturen, Leitercopolymerstrukturen, Kreiscopolymerstrukturen und Helixcopolymerstrukturen.

[0047] Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Molekulargewicht umgerechnet als Molekulargewicht von Polystyrol, das durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird) des obigen Polymers beträgt vorzugsweise 50 000 bis 5 000 000. Ein zahlenmittleres Molekulargewicht von weniger als 50 000 kann zu unzureichender Kohäsion, Fädenbildung zum Zeitpunkt des Anbringens oder Ablösung führen. Andererseits kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 5 000 000 zu hoher Viskosität führen und die Applikation und das Sheet Molding schwierig machen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des obigen Polymers beträgt vorzugsweise 100 000 bis 1 000 000 und besonders bevorzugt 200 000 bis 500 000.

[0048] Das obige (Meth)acrylpolymer ist durch Polymerisation von (Meth)acrylsäuren oder (Meth)acrylsäureestern erhältlich. Beispiele für eine Polymerisationsreaktion davon sind radikalische Polymerisationsreaktionen, lebende radikalische Polymerisationsreaktionen und lebende anionische Polymerisationsreaktionen. Diese Polymerisationsreaktionen können bei Zufuhr von Energie wie Wärme, ultravioletten Strahlen oder Elektronenstrahlen initiiert werden. Beispiele für ein Polymerisationsverfahren sind ferner Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, seifenfreie Polymerisation, Suspensionspolymerisation und Emulsionspolymerisation. Bei der Polymerisation kann ein Reaktionsinitiator verwendet werden.

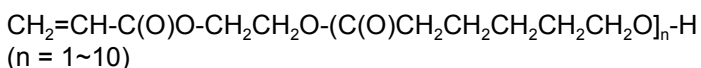
[0049] Beispiele für die (Meth)acrylsäureester sind Verbindungen, die in einem Molekül davon eine (Meth)acryloylgruppe aufweisen, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Isomyristyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-Phenoxyethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat und Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat. Man kann jeden dieser (Meth)acrylsäureester alleine oder zwei oder mehr Arten davon in Kombination verwenden.

[0050] Bei dem obigen Polymer handelt es sich vorzugsweise um ein Polymer, das aus einer Verbindung (C1), die in einem Molekül davon mindestens eine (Meth)acryloylgruppe und mindestens eine polare funktionelle Gruppe aufweist; und einer Verbindung (C2), die eine ungesättigte Bindung aufweist, die zur Copolymerisation mit der Verbindung (C1) reagiert, hergestellt wird. Ein derartiges Polymer kann zur Erhöhung der Klebkraft des gehärteten Produkts gegenüber verschiedenen Klebesubstraten beitragen. Beispiele für die polare funktionelle Gruppe sind eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Ethergruppe, eine Thioethergruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine Aminogruppe, eine Amidgruppe, eine Imidgruppe und eine Nitrilgruppe. Hier kann die Verbindung (C1) mit mehreren dieser polaren funktionellen Gruppen verwendet werden.

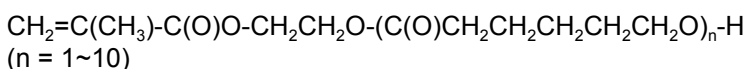
[0051] Die obige Verbindung (C1) unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Konkrete Beispiele für die obige Verbindung (C1) sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 5-Hydroxypentyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-3-methylbutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-phenoxypropyl(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, 2-[(Meth)acryloyloxy]ethyl-2-hydroxyethylphthalsäure und 2-[(Meth)acryloyloxy]ethyl-2-hydroxypropylphthalsäure.

[0052] Ferner können die folgenden Verbindungen 1 bis 10 als obige Verbindung (C1) verwendet werden:

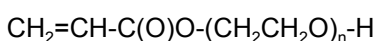
Verbindung 1



Verbindung 2

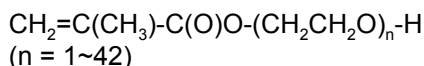


Verbindung 3

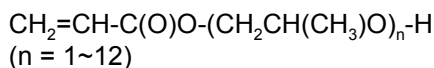


(n = 1~12)

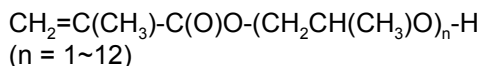
Verbindung 4



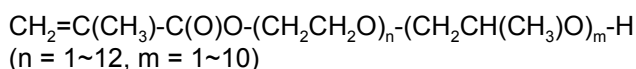
Verbindung 5



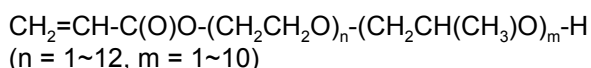
Verbindung 6



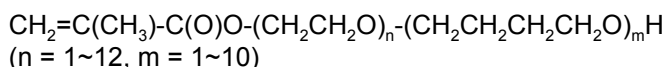
Verbindung 7



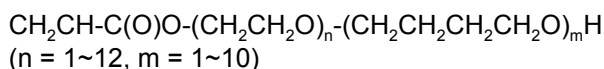
Verbindung 8



Verbindung 9



Verbindung 10



[0053] Beispiele für die obige Verbindung (C1) sind (Meth)acrylnitrilderivate, N-Vinylderivate, (Meth)acrylsäuren, Maleinsäureanhydride und Maleinimidsäurederivate.

[0054] Beispiele für das N-Vinylderivat sind N-Vinylpyrrolidon, N-Acryloylmorpholin, N-Vinylcaprolacton und N-Vinylpiperidin. Beispiele für das N-Vinylderivat sind ferner Epoxyacrylat, Polyesteracrylat und Urethanaacrylat.

[0055] Man kann jede der Verbindungen (C1) alleine oder zwei oder mehr Arten davon in Kombination verwenden.

[0056] Die obige Verbindung (C2) unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, solange sie eine ungesättigte Bindung aufweist, die unter Copolymerisation mit der Verbindung (C1) reagiert. Konkrete Beispiele für die obige Verbindung (C2) sind Styrol, Styrolerivate, Vinylesterderivate und (Meth)acrylatderivate, die sich von der Verbindung (C1) unterscheiden. Man kann jede der Verbindungen (C2) alleine oder zwei oder mehr Arten davon in Kombination verwenden.

[0057] Beispiele für die Styrolerivate sind Inden, p-Methylstyrol, α-Methylstyrol, p-Methoxystyrol, p-tert-Butoxystyrol, p-Chlormethylstyrol, p-Acetoxystyrol und Divinylbenzol.

[0058] Beispiele für das obige Vinylesterderivat sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylcaproat und Vinylcinnamat.

[0059] Beispiele für die (Meth)acrylatderivate, die sich von der obigen Verbindung (C1) unterscheiden, sind

Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Isomyristyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-Phenoxyethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Polypropylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat und Dipentaerythrithexa(meth)acrylat.

[0060] Wenn die Verbindung (C1) und die Verbindung (C2) zu verwenden sind, wird die Verbindung (C2) vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 1 bis 10 000 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Verbindung (C1), verwendet. Eine Menge der Verbindung (C2) von weniger als 1 Gewichtsteil kann die Härtungsrate der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung nach der Bestrahlung mit Licht erhöhen, wodurch die Topfzeit zu kurz gemacht wird. Eine Menge der Verbindung (C2) von mehr als 10 000 Gewichtsteilen kann die Härtungsgeschwindigkeit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung nach der Bestrahlung mit Licht übermäßig herabsetzen.

[0061] Das als klebrig machende Komponente (C) zu verwendende basische Additiv unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Konkrete Beispiele für das basische Additiv sind Aminosilan und Ureidosilan.

[0062] Die klebrig machende Komponente (C) weist vorzugsweise eine polare funktionelle Gruppe auf. Durch die Verwendung einer klebrig machenden Komponente (C) mit einer polaren funktionellen Gruppe kann die Haftung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung vor der Bestrahlung mit Licht weiter erhöht werden. Außerdem ist es möglich, die Klebkraft des gehärteten Produkts nach der Vernetzung weiter zu erhöhen.

[0063] Als obige klebrig machende Komponente mit einer polaren funktionellen Gruppe wird vorzugsweise eine klebrig machende Komponente mit einer basischen polaren funktionellen Gruppe wie einer Amidgruppe oder einer Aminogruppe verwendet.

[0064] Als klebrig machende Komponente (C) kann man ein Kolophoniumharz, ein modifiziertes Kolophoniumharz, ein Terpenharz, ein Terpen-Phenol-Harz, ein aromatisch modifiziertes Terpen-Phenol-Harz, ein C5- oder C9-Petroleumharz oder ein Cumaronharz verwenden. Insbesondere wenn es sich bei dem Klebesubstrat um ein Polyolefin handelt, ist ein Kolophoniumharz oder ein Petroleumharz bevorzugt, da das Harz die Klebkraft eines gehärteten Produkts gegenüber dem Polyolefin erhöhen kann.

[0065] Ein Mischverhältnis der klebrig machenden Komponente (C) liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 400 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Vernetzerverbindung (A). Eine zu geringe Menge der klebrig machenden Komponente (C) kann die Haftung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung vor der Bestrahlung mit Licht herabsetzen. Eine zu große Menge der klebrig machenden Komponente (C) kann die der Vernetzerverbindung (A) zugeschriebene Härtebarkeit unzureichend machen, was zu einer unzureichenden Klebkraft nach der Härtung führt.

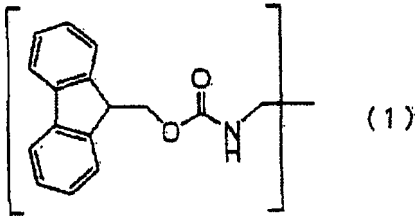
(Basenproliferationsmittel (D))

[0066] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise ferner ein Basenproliferationsmittel (D), das bei Einwirkung einer Base proliferierend eine Base erzeugt.

[0067] Beispiele für das Basenproliferationsmittel (D) sind 9-Fluorenylcarbamaterivate des bifunktionellen Typs, des sphärischen polyfunktionellen Oligomertyps, des Linearkettenpolymer-Typs oder des Siloxantyps.

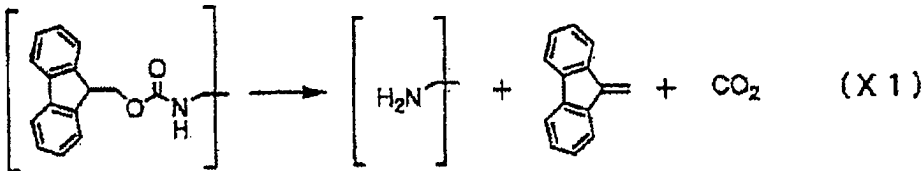
[0068] Als Basenproliferationsmittel (D) ist ein Basenproliferationsmittel (D1) bevorzugt, das eine Basenproliferationsgruppe der folgenden Formel (1) aufweist. Die durch die folgende Formel (1) widergegebene Basenproliferationsgruppe ist leicht durch eine Additionsreaktion zwischen 9-Fluorenmethanol und einer Isocyanatgruppe erhältlich.

Basenproliferationsmittel (D1)

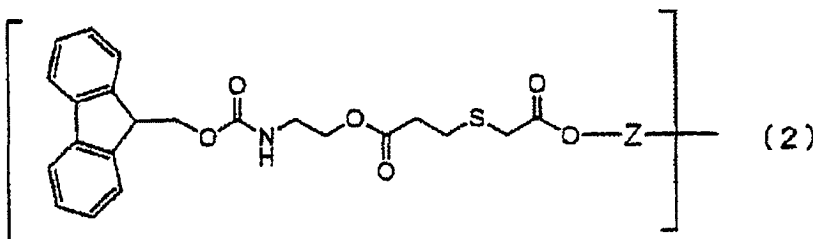


[0069] Ein Basenproliferationsmittel (D1) mit der Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (1) wird durch eine Basenmultiplikationsreaktion unter Neubildung eines Amins abgebaut. Das gebildete Amin fungiert dann als neuer Katalysator zur Erzeugung einer großen Menge von neuen Aminen in proliferierender Weise. Das bedeutet, daß die Effizienz der Basenmultiplikationsreaktion im Molekül um so besser ist, je größer die Zahl der Basenproliferationsgruppen der obigen Formel (1) in einem Molekül ist. Daher kann die Bildungseffizienz der Aminogruppe erhöht werden.

[0070] Bei einer Basenmultiplikationsreaktion, bei der das Basenproliferationsmittel (D1) mit der Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (1) verwendet wird, wird von einer Base ein aktiver Wasserstoff abstrahiert, was ein Carbanion ergibt. Danach wird eine Carbaminsäure eliminiert, und der Abbau geht unter Bildung einer Aminogruppe und von Kohlendioxid weiter. Die Aminogruppe dient als Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion. Die Reaktion wird durch die folgende Reaktionsgleichung (X1) wiedergegeben.



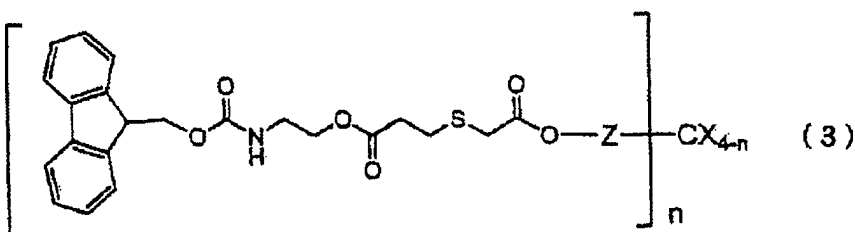
[0071] Bei der durch die obige Formel (1) wiedergegebenen Basenproliferationsgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Basenproliferationsgruppe der folgenden Formel (2).



[0072] In der obigen Formel (2) steht Z für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe.

[0073] Konkrete Beispiele für Z in der obigen Formel (2) sind eine Methylengruppe, eine Ethylengruppe und eine Propylengruppe. Hier steht Z vorzugsweise für eine unsubstituierte Alkylengruppe, da dies zu einer effektiven Basenmultiplikationsreaktion führt. Unter diesen Gruppen ist eine Methylengruppe als Z besonders bevorzugt, da die durch Z verursachte sterische Hinderung im allgemeinen klein ist und die Basenproliferationsreaktion im allgemeinen effektiver abläuft.

[0074] Bei dem Basenproliferationsmittel mit der Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (2) handelt es sich vorzugsweise um ein Basenproliferationsmittel der folgenden Formel (3).

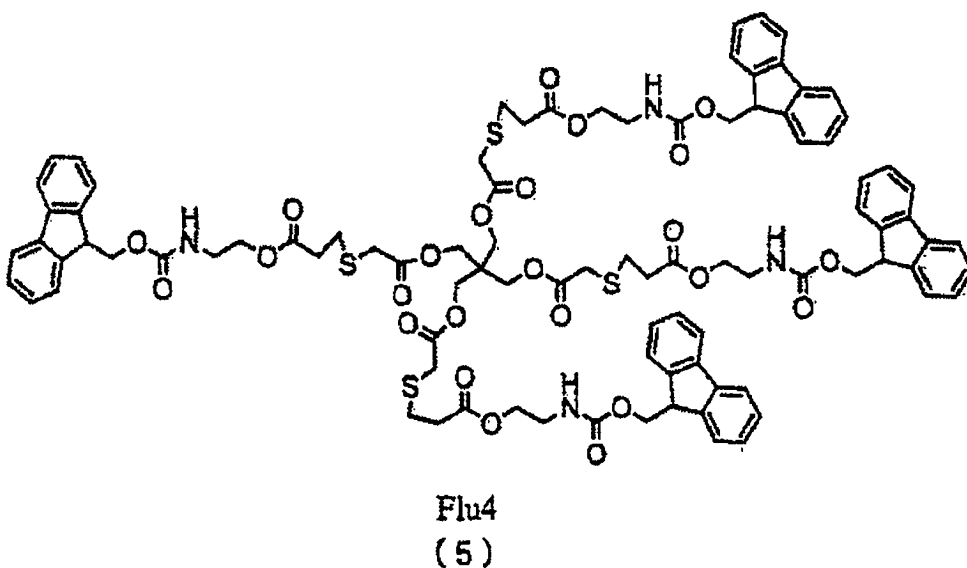
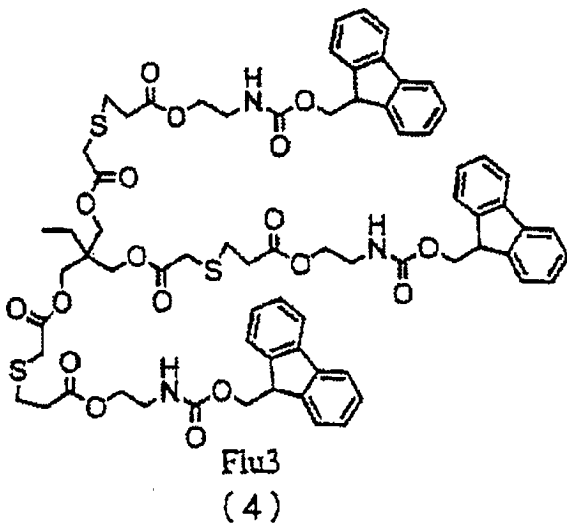


[0075] In der obigen Formel (3) steht X für Wasserstoff, eine substituierte Alkylgruppe oder eine unsubstituierte Alkylgruppe. Außerdem steht Z für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe und „n“ für eine ganze Zahl von 1 bis 4.

[0076] Konkrete Beispiele für X in der Formel (3) sind eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Propylgruppe. X steht vorzugsweise für eine unsubstituierte Alkylgruppe. Dies führt zu einer effizienten Basenproliferationsreaktion. Des weiteren steht X besonders bevorzugt für eine Ethylgruppe. Dies kann die durch X bedingte sterische Hinderung klein machen, was zu einer effektiven Basenmultiplikationsreaktion führt.

[0077] In der obigen Formel (3), steht „n“ für eine ganze Zahl von 1 bis 4. Wenn das Basenproliferationsmittel der obigen Formel (3) in einem Molekül mehrere 9-Fluorenylcarbamatgruppen aufweist, läuft die Basenmultiplikationsreaktion aufgrund der katalytischen Aktivität der gebildeten Base im allgemeinen noch effektiver ab. Daher steht „n“ in der obigen Formel (3) vorzugsweise für 3 oder 4.

[0078] Konkrete Beispiele für das Basenproliferationsmittel der obigen Formel (3) sind Basenproliferationsmittel (Flu3) der folgenden Formel (4) und Basenproliferationsmittel (Flu4) der folgenden Formel (5). Die durch die folgenden Formeln (4) bzw. (5) wiedergegebenen Basenproliferationsmittel sind gemäß dem in der JP 2006-282657 A beschriebenen Verfahren erhältlich.



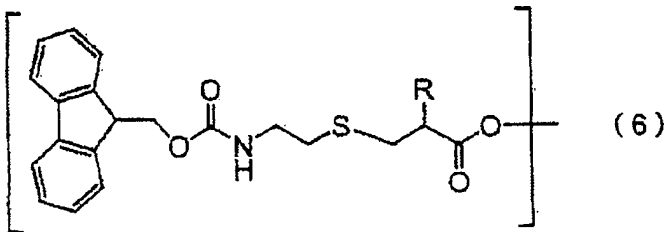
[0079] Die durch die Formeln (4) bzw. (5) wiedergegebenen Basenproliferationsmittel weisen jeweils mehrere 9-Fluorenylcarbamatgruppen in einem Molekül auf. Demgemäß läuft die Basenmultiplikationsreaktion im allgemeinen aufgrund der katalytischen Aktivität der gebildeten Base effizient ab. Bei dem Basenproliferationsmittel (D) handelt es sich besonders bevorzugt um ein Basenproliferationsmittel der obigen Formel (4) und

noch weiter bevorzugt um ein Basenproliferationsmittel der obigen Formel (5). In diesen Fällen kann die Bildungseffizienz der Base weiter erhöht werden.

[0080] Ein Verfahren zur Synthese eines Basenproliferationsmittels mit einer Basenproliferationsgruppe einer der obigen Formeln (1) bis (3) oder eines Basenproliferationsmittels einer der obigen Formeln (4) und (5) unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Diese Basenproliferationsmittel können beispielsweise durch eine Additionsreaktion zwischen Fluorenylmethanol und einem Isocyanatderivat oder durch eine Additionsreaktion zwischen einem Acrylatmonomer mit einer Fluorenylcarbamatgruppe und einem Polythiolderivat synthetisiert werden. Ein Basenproliferationsmittel ist durch zweckmäßige Verwendung eines Zinnkatalysators für die erstgenannte Additionsreaktion oder durch zweckmäßige Verwendung eines Basenkatalysators für die letztgenannte Additionsreaktion leicht erhältlich.

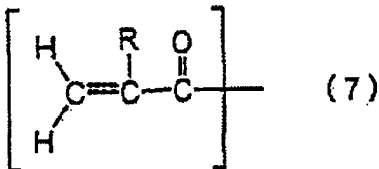
[0081] Beispiele für das zur Herstellung des Basenproliferationsmittels verwendete Isocyanatderivat sind Copolymer mit Metha-xyloldiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2-(Meth)acryloyloxyethylisocyanat oder 2-(Meth)acryloyloxyethylisocyanat. Man kann jedes dieser Isocyanatderivate alleine oder zwei oder mehr Arten davon in Kombination verwenden.

[0082] Bei der Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (1) handelt es sich außerdem vorzugsweise um eine Basenproliferationsgruppe der folgenden Formel (6).



[0083] In der obigen Formel (6) steht R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

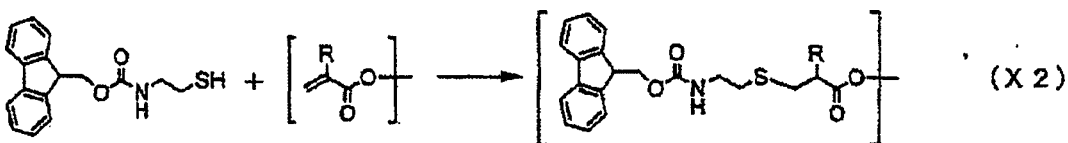
[0084] Bei dem Basenproliferationsmittel (D1) mit einer Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (1) handelt es sich besonders bevorzugt um ein Basenproliferationsmittel, das eine Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (6) und eine ungesättigte Gruppe der folgenden Formel (7) aufweist.



[0085] In der obigen Formel (7) steht R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

[0086] Das Basenproliferationsmittel mit einer Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (6) und einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) geht durch Vernetzung mit der Vernetzerverbindung (A) eine chemische Bindung ein. Dadurch wird das Basenproliferationsmittel in ein gehärtetes Produkt eingebaut, wodurch die Kontamination aufgrund des restlichen Basenproliferationsmittels unterdrückt wird.

[0087] Das Basenproliferationsmittel mit der Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (6) ist beispielsweise durch eine Additionsreaktion zwischen einer Verbindung mit einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) und 9-Fluorenylmethyl-N-(2-mercaptoethyl)carbamate erhältlich, wie durch folgende Reaktionsgleichung (X2) gezeigt. Bei dieser Additionsreaktion leitet sich R in der obigen Formel (6) von R einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) ab.



[0088] In der obigen Gleichung (X2) steht R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

[0089] Bei der Verbindung mit einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) handelt es sich um eine Verbindung mit einer Acrylatgruppe oder einer Methacrylatgruppe (im folgenden wird eine Kombination dieser Gruppen als (Meth)acrylatgruppe beschrieben).

[0090] Beispiele für die Verbindung mit einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) sind (Meth)acrylat-Monomere und -Oligomere. Diese sind in „Hikarikouka Gijutsu Handbook, Zairyou-hen (Photocuring Technology Handbook, Ingredient)“ (veröffentlicht von TECHNO-NET, 2000) aufgeführt.

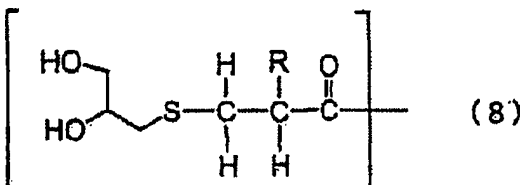
[0091] Wenn das Basenproliferationsmittel zahlreiche Basenproliferationsgruppen der obigen Formel (6) in einem Molekül aufweist, läuft die Basenmultiplikationsreaktion effizient ab. Dies führt im allgemeinen dazu, daß die Vernetzungsreaktion der Vernetzerverbindung (A) wie einer Epoxidverbindung abläuft. Daher handelt es sich bei dem Basenproliferationsmittel (D) vorzugsweise um ein Monomer oder ein Oligomer mit mindestens zwei (Meth)acrylatgruppen. Als obige Verbindung kann ein polyfunktionelles (Meth)acrylat-Monomer, das auf S. 20–42 und S. 60–68 von „Hikarikouka Gijutsu Handbook Zairyouhen“ beschrieben wird, oder ein (Meth)acrylat-Oligomer, das auf S. 84–118 desselben Handbuchs beschrieben wird, verwendet werden.

[0092] Konkrete Beispiele für das polyfunktionelle (Meth)acrylat-Monomer oder das (Meth)acrylat-Oligomer sind Ethylendi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Cyclohexandimethanoldi(meth)acrylat, alkoxyliertes Hexandioldi(meth)acrylat, alkoxyliertes Cyclohexandi(meth)methanoldiacrylat, propoxyliertes Neopentylglykoldi(meth)acrylat, di(meth)acryloyliertes Isocyanurat, EO-modifiziertes Bisphenol A-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, propoxyliertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, caprolactonmodifiziertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, EO-modifiziertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tris(acryloyloxyethyl)isocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythritethoxytetraacrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat, Dipentaerythrithexa(meth)acrylat, caprolactonmodifiziertes Dipentaerythrithexa(meth)acrylat, Polyesteracrylatoligomer, Epoxyacrylat, Urethan(meth)acrylat, und Analoge dieser Verbindungen.

[0093] Als obiges polyfunktionelles (Meth)acrylat-Monomer oder (Meth)acrylat-Oligomer kann eine Verbindung vom Novolac-Typ oder ein dendritisches polyfunktionelles (Meth)acrylat gemäß JP 11-193317 A verwendet werden. Man kann jedes davon allein oder zwei oder mehr Arten davon in Kombination verwenden.

[0094] Eine Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Gruppen der obigen Formel (7) kann zur Erhöhung der Zahl der Basenproliferationsgruppen der obigen Formel (6) in einem Molekül des Basenproliferationsmittels verwendet werden.

[0095] Zum Erhalt einer derartigen Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Gruppen der obigen Formel (7) gibt man beispielsweise α -Thioglycerin zu einer Verbindung mit einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7), um eine Michael-Additionsreaktion dazwischen zu verursachen. Dabei wird die ungesättigte Gruppe in eine diolsubstituierte Gruppe der folgenden Formel (8) umgewandelt. Danach wird die Hydroxylgruppe verestert oder urethanisiert. Durch diese Reaktion kann beispielsweise eine ungesättigte Gruppe in zwei oder vier ungesättigte Gruppen umgewandelt werden, wie nachstehend beschrieben.



[0096] In der obigen Formel (8) steht R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

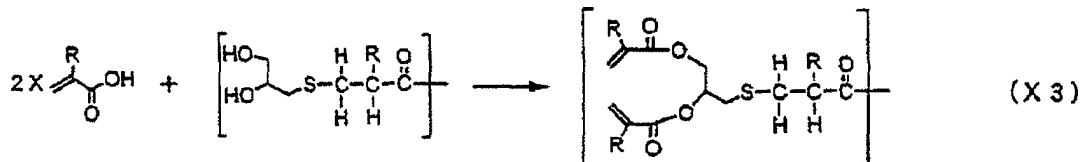
[0097] Wenn eine Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Gruppen der obigen Formel (7) mit α -Thioglycerin umgesetzt ist, beträgt die Menge an α -Thioglycerin vorzugsweise 0,5 bis 1,5 mol pro 1 mol der obigen ungesättigten Gruppe. Wenn alle ungesättigten Gruppen in eine Gruppe mit einer Diolstruktur der obigen Formel (8) umzuwandeln sind, beträgt die Menge an α -Thioglycerin vorzugsweise 1,0 bis 1,2 mol und besonders bevorzugt 1,0 mol pro 1 mol der obigen ungesättigten Gruppe. Zur Förderung der Reaktion wird vorzugsweise ein basischer Katalysator verwendet.

[0098] Als obiger basischer Katalysator ist ein tertiäres Amin bevorzugt. Beispiele für den basischen Katalysator sind Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyldiethanolamin, Pyridin, Picolin und Lutidin. Außerdem kann als obiger basischer Katalysator ein basisches Ionenaustauscherharz verwendet werden.

[0099] Eine Reaktionstemperatur bei der obigen Reaktion zum Erhalt einer Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Gruppen der obigen Formel (7) liegt vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur (23°C) bis 150°C und besonders bevorzugt im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C. Eine Reaktionszeit kann gemäß der Reaktionstemperatur entsprechend verändert werden. Die Reaktionszeit liegt vorzugsweise im Bereich von 10 Minuten bis 60 Stunden und besonders bevorzugt im Bereich von 1 Stunde bis 50 Stunden.

[0100] Als Verfahren zur Einführung einer (Meth)acrylatgruppe, bei der es sich um eine ungesättigte Gruppe handelt, in die Hydroxylgruppe einer Polyolverbindung mit einer Gruppe der obigen Formel (8) kann ein Veresterungsverfahren oder ein Urethanisierungsverfahren verwendet werden.

[0101] Bei dem Veresterungsverfahren kann eine (Meth)acrylatgruppe unter Verwendung von (Meth)acryloylchlorid oder (Meth)acrylsäureanhydrid gemäß einer üblichen Verfahrensweise eingeführt werden. Bei dem Veresterungsverfahren handelt es sich vorzugsweise um ein Verfahren, bei dem man eine Dehydratisierungs-Kondensations-Reaktion mit einer (Meth)acrylsäure in Gegenwart eines sauren Katalysators bewirkt, wie durch die folgende Reaktionsgleichung (X3) gezeigt. Bei dieser Reaktion anfallendes Wasser kann durch Azeotropieren oder dergleichen entfernt werden.



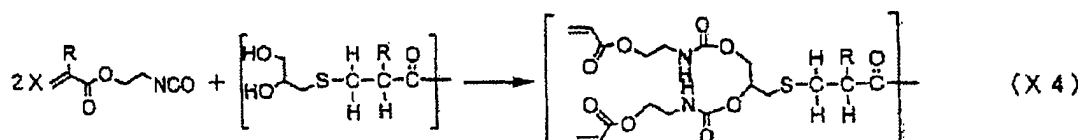
[0102] In der obigen Reaktionsgleichung (X3) steht R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

[0103] Bei dem Urethanisierungsverfahren wird eine Additionsreaktion mit einem (Meth)acrylatderivat mit einer Isocyanatgruppe verwendet. Beispiele für die für diese Reaktion verwendete Isocyanatverbindung sind 2-Isocyanatethylacrylat (Kareznz AOI von Showa Denko K. K.), 2-Isocyanatethylmethacrylat (Kareznz MOI von Showa Denko K. K.) und 1,3-Diacryloyloxy-2-isocyanat-2-methylpropan (Kareznz BEI von Showa Denko K. K.).

[0104] Die Menge der Isocyanatverbindung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 2,0 mol, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 mol und noch weiter bevorzugt 1,0 bis 1,2 mol pro 1 mol der Hydroxylgruppe der Polyolverbindung mit einer Gruppe der obigen Formel (8).

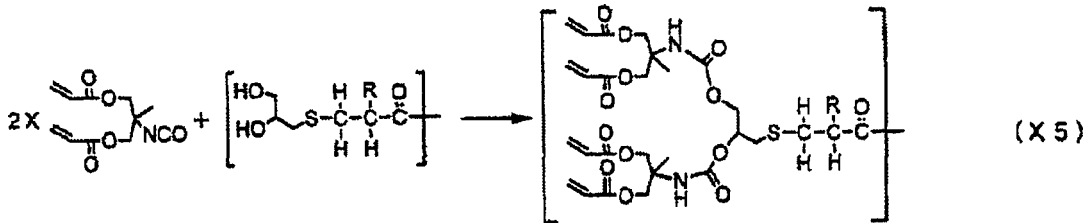
[0105] Zur Förderung der Additionsreaktion in einem Lösungsmittel, in dem die obige Polyolverbindung zumindest teilweise gelöst ist, kann der bei der Additionsreaktion für die Diolsubstitution verwendete basische Katalysator verwendet werden. Ferner kann ein Katalysator wie Di-N-Butylzinn-dilaurat verwendet werden. Ferner wird vorzugsweise ein Polymerisationsinhibitor verwendet, um eine Polymerisationsreaktion zu unterdrücken. Eine Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C und besonders bevorzugt im Bereich von 40°C bis 80°C. Eine Reaktionszeit kann gemäß der Reaktionstemperatur entsprechend geändert werden. Die Reaktionszeit liegt vorzugsweise im Bereich von 30 Minuten bis 20 Stunden und besonders bevorzugt im Bereich von 1 Stunde bis 15 Stunden.

[0106] Wenn nach Beendigung der Reaktion ein Überschuss der Isocyanatverbindung zu entfernen ist, wird der Reaktionslösung beispielsweise N,N-Dimethylethanolamin zur Reaktion mit dem Überschuss der Isocyanatverbindung zugesetzt. Danach kann eine Wäsche mit einer sauren wässrigen Lösung oder eine Adsorption mit einem sauren Ionenaustauscherharz durchgeführt werden. Bei der obigen Additionsreaktion reagiert die Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe in der Gruppe der obigen Formel (8) zu einer Urethanbindung. Demgemäß führt die Verwendung von 2-Isocyanatoethyl(meth)acrylat zur Einführung einer ungesättigten Gruppe an einer Hydroxylgruppe, wie in der folgenden Reaktionsgleichung (X4) gezeigt.



[0107] In der obigen Reaktionsgleichung (X4) steht R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

[0108] Die Verwendung von 1,3-Di(meth)acryloyloxy-2-isocyanat-2-methylpropan führt zur Einführung von zwei ungesättigten Gruppen an einer Hydroxylgruppe, wie in der folgenden Reaktionsgleichung (X5) gezeigt. In der Reaktionsgleichung (X4) ist die Struktur mit zwei Verzweigungen, die der Struktur der obigen Reaktionsgleichung (X3) ähnelt, erhältlich. In der folgenden Reaktionsgleichung (X5) ist eine Struktur mit vier Verzweigungen in einem Schritt erhältlich, da zwei Acrylatgruppen in eine Hydroxylgruppe eingeführt werden.



[0109] In der obigen Reaktionsgleichung (X5) steht R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

[0110] Wie in den obigen Reaktionsgleichungen (X3) bis (X5) gezeigt, werden durch Veresterung oder Urethanisierung der Hydroxylgruppe in einer Gruppe der Formel (8) mehrere ungesättigte Gruppen der obigen Formel (7) regeneriert. Durch eine weitere Additionsreaktion zwischen den regenerierten ungesättigten Gruppen und α -Thioglycerin können noch mehr Hydroxylgruppen eingeführt werden. Dies bedeutet, daß ein Dendrimer hergestellt wird, in dem die Wiederholung einer Michael-Additionsreaktion zwischen der ungesättigten Gruppe und α -Thioglycerin und einer Reaktion zur Einführung einer (Meth)acryloylgruppe an der Hydroxylgruppe nach der Michael-Additionsreaktion der Zahl der Generationen entspricht. Die jeweiligen Reaktionen ermöglichen die Herstellung eines Dendrimers, in dem an einem Ende einer Molekülkette eine (Meth)acryloylgruppe eingeführt ist. Daher ist eine Verbindung mit mehreren ungesättigten Gruppen der obigen Formel (7) an einem Ende einer Molekülkette erhältlich.

[0111] Zur Umwandlung der ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) in die Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (6) wird vorzugsweise eine Additionsreaktion zwischen der Verbindung mit einer ungesättigten Gruppe der Formel (7) und 9-Fluorenylmethyl-N-(2-mercaptoethyl)carbammat verwendet.

[0112] 9-Fluorenylmethyl-N-(2-mercaptoethyl)carbammat mit einer Mercaptogruppe reagiert leicht mit der Verbindung mit einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) im Rahmen einer Michael-Additionsreaktion. Daher kann eine Verbindung mit einer Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (6) leicht erhalten werden.

[0113] Wenn für eine Reaktion zwischen einer Verbindung mit einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) und 9-Fluorenylmethyl-N-(2-mercaptoethyl)carbammat eine Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Gruppen der obigen Formel (7) in einem Molekül zu verwenden ist, kann man alle ungesättigten Gruppen mit einer Mercaptoverbindung umsetzen oder einen Teil der ungesättigten Gruppen mit der Mercaptoverbindung umsetzen. In einer Verbindung mit einer Basenproliferationsgruppe der obigen Formel (6) und einer ungesättigten Gruppe der obigen Formel (7) in einem Molekül läuft eine Additionsreaktion zwischen einer aus der Basenproliferationsgruppe gebildeten Aminogruppe und der ungesättigten Gruppe ab. Demgemäß drückt die Verbindung selbst, die die Basenproliferationsgruppe und die ungesättigte Gruppe in einem Molekül enthält, eine Härtingsreaktion aus.

[0114] Das Verwendungsverhältnis der ungesättigten Gruppe der obigen Formel (2) und von 9-Fluorenylmethyl-N-(2-mercaptoethyl)carbammat kann gemäß der Umwandlungsrate der ungesättigten Gruppe entsprechend geändert werden. Bevorzugt ist die Verwendung von 1,0 bis 1,5 mol 9-Fluorenylmethyl-N-(2-mercaptoethyl)carbammat pro 1 mol der ungesättigten Gruppe der obigen Formel (2). Damit diese Reaktion effizient abläuft, wird vorzugsweise ein basischer Katalysator verwendet.

[0115] Bei dem basischen Katalysator zur Umwandlung der ungesättigten Gruppe in die Basenproliferationsgruppe handelt es sich vorzugsweise um ein tertiäres Amin. Beispiele für den basischen Katalysator sind Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N-Diisopropylmethylamin, N,N-Dicyclohexylmethylamin, N-Methyldiethanolamin, Pyridin, Picolin, Lutidin und basische Ionenaustauscherharze. Eine Reaktionstemperatur bei der Reaktion zur Umwandlung der ungesättigten Gruppe in die Basenproliferationsgruppe liegt vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur bis 150°C und besonders bevorzugt im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C. Eine Reaktionszeit kann gemäß der Reaktionstemperatur entsprechend geändert

werden. Die Reaktionszeit liegt vorzugsweise im Bereich von 10 Minuten bis 60 Stunden und besonders bevorzugt im Bereich von 1 Stunde bis 50 Stunden.

[0116] Das Mischungsverhältnis des Basenproliferationsmittels (D) liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 100 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Vernetzerverbindung (A). Eine zu kleine Menge des Basenproliferationsmittels (D) kann zu unzureichender Bildung einer Base bei der Basenmultiplikationsreaktion führen. Andererseits kann eine zu große Menge des Basenproliferationsmittels (D) zur Ausfällung des Basenproliferationsmittels führen.

(Andere Komponenten, die zugegeben werden können)

[0117] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein geeignetes Lösungsmittel enthalten. Eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung, die ein Lösungsmittel enthält, kann die Applikationseigenschaft verbessern.

[0118] Das obige Lösungsmittel unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, und konkrete Beispiele hierfür sind aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, Ether, Ketone und Ester. Man kann jedes dieser Lösungsmittel allein oder zwei oder mehr Arten davon in Kombination verwenden.

[0119] Beispiele für die aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen sind Benzol, Xylol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, Trimethylbenzol und Diethylbenzol. Beispiele für die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen sind Cyclohexan, Cyclohexen, Dipenten, n-Pentan, Isopentan, n-Hexan, Isohexan, n-Heptan, Isoheptan, N-Octan, Isooctan, n-Nonan, Isononan, n-Decan, Isodecan, Tetrahydronaphthalin und Squalan. Beispiele für die Ether sind Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Dibutylether, Ethylpropylether, Diphenylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldibutylether, Diethylenglykolmethylethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldiethylether, Dipropylenglykoldibutylether, Dipropylenglykolmethylethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldipropylether, Ethylenglykolmethylethylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Dipropylenglykolmethyletheracetat, Diethylenglykolmonoethyletheracetat, Ethylcyclohexan, Methylcyclohexan, p-Menthan, o-Menthan, m-Menthan, Dipropylether und Dibutylether. Beispiele für die Ketone sind Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diethylketon, Dipropylketon, Methylamylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon und Cycloheptanon. Beispiele für die Ester sind Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester, Essigsäurebutylester, Essigsäurepropylester, Essigsäurecyclohexylester, Methylcellosolveacetat, Ethylcellosolveacetat, Butylcellosolveacetat, Milchsäureethylester, Milchsäurepropylester, Milchsäurebutylester, Milchsäureisoamylester und Stearinsäurebutylester.

[0120] Des Weiteren kann die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verdickungsmittel, ein Thixotropiermittel, ein Beschwerungsmittel oder einen Regler zur Erhöhung der Applikationseigenschaft enthalten.

[0121] Beispiele für das Verdickungsmittel sind Acrylkautschuk, Epichlorhydrinkautschuk, Isoprenkautschuk und Butylkautschuk. Beispiele für das Thixotropiermittel sind colloidales Siliziumdioxid und Polyvinylpyrrolidon. Beispiele für das Beschwerungsmittel sind Calciumcarbonat, Titanoxid und Ton. Beispiele für den Regler sind Polyester, (Meth)acrylpolymer, Polyurethan, Silikon, Polyether, Polyvinylether, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyisobutylen und Wachs.

[0122] Des Weiteren kann bei Verwendung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung für einen Klebstoff ein anorganischer Hohlkörper, eine organische Kugel, ein organischer Hohlkörper, eine Einzelfaser oder eine Kohlenstoffnanoröhre zum Erhalt von hoher Scheradhäsion verwendet werden.

[0123] Beispiele für den anorganischen Hohlkörper sind Glashohlkugeln, Aluminiumoxidhohlkugeln und Keramikhohlkugeln. Beispiele für die organische Kugel sind Polyamidperlen, Acrylperlen und Silikonperlen. Beispiele für den organischen Hohlkörper sind Vinylidenchloridhohlkugeln und Acrylhohlkugeln. Beispiele für die Einzelfaser sind Glas, Polyester, Rayon, Polyamid, Zellulose und Acetat.

[0124] Bei Verwendung von Glas als Einzelfaser kann ein faserförmiger Chip aus einer Glasfaser zu der Zusammensetzung gegeben werden. Durch Imprägnieren eines Glasgewebes mit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung und Polymerisieren ist eine hohe Scheradhäsion erhältlich.

[0125] Des weiteren enthält die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung vorzugsweise ferner einen Photosensibilisator (E), da dieser die Photoempfindlichkeit erhöhen kann. Beispiele für den Photosensibilisator sind 9,10-Dibutoxyanthracen, Anthracen, Perylen, Coronen, Tetracen, Benzanthracen, Phenothiazin, Flavin, Acridin, Ketocumarin, Thioxanthonderivate, Benzophenon, Acetophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Diisopropylthioxanthon und Isopropylthioxanthon.

[0126] Das Herstellungsverfahren der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Konkrete Beispiele für das Herstellungsverfahren der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung sind Verfahren, bei denen die jeweiligen Komponenten der Vernetzerverbindung (A), des Photobasenbildners (B) und der klebrig machenden Komponente (C) in der Schmelze vermischt werden, und Verfahren, bei denen die jeweiligen Komponenten in einem Lösungsmittel gelöst werden.

[0127] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann in Form eines in eine flächige Form gebrachten doppelseitigen Haftklebebands bereitgestellt werden. Des weiteren kann die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung bei der Verwendung einseitig auf ein Substrat aufgebracht werden. Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung kann beidseitig auf das Substrat aufgebracht werden, wobei man ein doppelseitiges Haftklebeband erhält. Alternativ dazu kann die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung auf einen Teilbereich des Substrats aufgebracht werden.

[0128] Zum Bringen der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung in eine flächige Form kann man die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung gemäß einer bekannten Applikationsmethode wie Hotmelt-Beschichten oder Gießbeschichten aufbringen und formen.

[0129] Das obige Substrat unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Konkrete Beispiele für das Substrat sind Vließstoffe, Filme oder Folien aus Kunstharz, Schaumstoffe, Kunstharzplatten aus Kunstharz, Folien oder Platten aus Metall, Glas, Keramik, Bauholz, Papier und textile Flächengebilde. Die Form des Substrats ist nicht auf eine Folien- oder Plattenform mit geringer Dicke beschränkt. Die Grundlage kann eine prismatische Form, eine stabartige Form oder eine Form mit einer asphärischen Oberfläche aufweisen.

[0130] Beispiele für den Vließstoff sind Rayon-Vließstoff und Zellulose-Vließstoffe. Beispiele für die Filme oder Folien aus Kunstharz sind Filme oder Folien aus jeweiligen Kunstharzen wie Polyethylen, Polyester, Polystyrol, Zellophan, Polypropylen und Polyimid. Beispiele für die Schaumstoffe sind Polyethylenschaumstoffe, Urethanschaumstoffe und Vinylchloridschaumstoffe. Beispiele für die Kunstharzplatten aus Kunstharz sind Kunstharzplatten aus Kunstharz wie Polyethylen, Polyester, Polystyrol, Acrylharz, ABS, Polypropylen, hartem Vinylchlorid und Polycarbonat. Beispiele für die Folien oder Platten aus Metall sind Folien oder Platten aus Metall wie Stahl, nicht rostendem Stahl, Aluminium, Kupfer oder eine galvanisierte Stahlplatte.

[0131] Wenn Elemente mit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung zu verbinden sind, wird die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung auf mindestens eines der Elemente aufgebracht oder die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung in Bandform auf mindestens einem der Elemente angebracht. Vor dem Aufbringen oder Anbringen oder nach dem Aufbringen oder Anbringen wird die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung mit Licht mit einem Wellenbereich, der vorzugsweise im Bereich von 300 nm oder mehr bis weniger als 800 nm liegt, mit einer Lichtintensität von 5 mW/cm² oder mehr bestrahlt. Dann werden die beiden Elemente verbunden. Eine Lichtintensität von weniger als 5 mW/cm² macht die ausreichende Bildung einer Base aus dem Photobasenbildner (B) schwierig.

[0132] Beispiele für die Lichtquelle für die Härtung der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung sind Excimer-Laser, Excimer-Lampen, Niederdruck-Quecksilberdampflampen, Mitteldruck-Quecksilberdampflampen, Hochdruck-Quecksilberdampflampen, Höchstdruck-Quecksilberdampflampen, chemische Lampen, Schwarzlichtlampen, Quecksilberdampflampen mit Mikrowellenanregung, Metallhalogenidlampen, Fluoreszenzlampen und natürliches Licht wie Sonnenlicht.

[0133] Die vorliegende Erfindung wird nun im folgenden anhand von Beispielen näher beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

(Synthesebeispiel 1) Harz 1

[0134] In einem abnehmbaren 2-Liter-Kolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Stickstoffgaseinleitungsöffnung wurden 600 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.), 1 g Laurylmercaptan (von Wako Pure Che-

mical Industries, Ltd.) und 600 g Toluol eingetragen, was eine Monomerenmischungslösung ergab. Durch die erhaltene Monomerenmischungslösung wurde über einen Zeitraum von 20 Minuten Stickstoff geleitet, wodurch gelöster Sauerstoff entfernt wurde. Danach wurde die Atmosphäre in dem abnehmbaren Kolben durch Stickstoffgas ersetzt. Dann wurde die Temperatur in dem abnehmbaren Kolben mit einem Ölbad erhöht, wobei die Lösung gerührt wurde, bis die Lösung sich unter Rückfluß befand.

[0135] Als die Lösung sich unter Rückfluß befand, wurde die Polymerisationsmischung mit einer Lösung von 0,05 g Azobisisobutyronitril (AIBN) in 1 g Toluol als Polymerisationsinitiator versetzt. Eine Stunde später wurde eine weitere Lösung von 0,05 g AIBN in 1 g Toluol zugegeben. 2, 3 bzw. 4 Stunden nach dem Beginn der Polymerisation wurden nacheinander Lösungen von 0,3 g, 0,7 g und 2 g AIBN in 5 g Toluol zugegeben. 7 Stunden nach der ersten Zugabe des Polymerisationsinitiators wurde das Innere des abnehmbaren Kolbens auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch die Polymerisation beendet wurde. So wurde eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 1 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 50 000, Molekulargewicht umgewandelt als Molekulargewicht von Polystyrol, das durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird) bereitgestellt.

(Synthesebeispiel 2) Harz 2

[0136] In einem abnehmbaren 2-Liter-Kolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Stickstoffgaseinleitungsöffnung wurden 550 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.), 50 g Acrylamid (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 1 g Laurylmercaptan (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) und 600 g Toluol eingetragen, was eine Monomerenmischungslösung ergab. Durch die erhaltene Monomerenmischungslösung wurde über einen Zeitraum von 20 Minuten Stickstoff geleitet, wodurch gelöster Sauerstoff entfernt wurde. Danach wurde die Atmosphäre in dem abnehmbaren Kolben durch Stickstoffgas ersetzt. Dann wurde die Temperatur in dem abnehmbaren Kolben mit einem Ölbad erhöht, wobei die Lösung gerührt wurde, bis die Lösung sich unter Rückfluß befand.

[0137] Als die Lösung sich unter Rückfluß befand, wurde die Polymerisationsmischung mit einer Lösung von 0,05 g Azobisisobutyronitril (AIBN) in 1 g Toluol als Polymerisationsinitiator versetzt. Eine Stunde später wurde eine weitere Lösung von 0,05 g AIBN in 1 g Toluol zugegeben. 2, 3 bzw. 4 Stunden nach dem Beginn der Polymerisation wurden nacheinander Lösungen von 0,3 g, 0,7 g und 2 g AIBN in 5 g Toluol zugegeben. 7 Stunden nach der ersten Zugabe des Polymerisationsinitiators wurde das Innere des abnehmbaren Kolbens auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch die Polymerisation beendet wurde. So wurde eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 2 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 50 000, Molekulargewicht umgewandelt als Molekulargewicht von Polystyrol, das durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird) bereitgestellt.

(Beispiel 1)

[0138] In einem abnehmbaren 0,5-Liter-Kolben wurden 30 g Epoxidharz vom Eisphenol-A-Typ (EPIKOTE 834 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.), 30 g PBG-2 (dient als obiger Photobasenbildner) und 80 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Harz 1 in Toluol einheitlich gemischt, was eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung ergab.

(Evaluierungen)

[0139] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung wurde mit einem Applikator so auf eine Polyethylenterephthalatfolie mit antiadhäsiv ausgerüsteter Oberfläche (PET5011 von LINTEC Corp., im folgenden als PET-Folie bezeichnet) aufgebracht, daß die Dicke der aufgetragenen Zusammensetzung 150 µm betrug. Die Folie mit der aufgetragenen Zusammensetzung wurde zur Entfernung von Toluol aus der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung 30 Minuten in einen Trockenofen bei 100°C gestellt. So wurde auf der PET-Folie ein doppelseitiges Haftklebeband mit der photohärtbaren Haftklebstoffzusammensetzung gebildet. Das erhaltene doppelseitige Haftklebeband wurde auf (1) Scheradhäsion, (2) Wärmekriechfestigkeit, (3) Klebkraft gegenüber einer Aluminiumplatte, (4) Klebkraft gegenüber einer kaltgewalzten Platte aus unlegiertem Stahl (SPCC), (5) Klebkraft gegenüber einer Kupferplatte, (6) Ablösbarkeit einer antiadhäsiv ausgerüsteten PET-Folie und (7) Gießfilmbildungsvermögen evaluiert.

(1) Evaluierung der Scheradhäsion

[0140] Ein laminiertes Körper aus der PET-Folie und dem doppelseitigen Haftklebeband wurde auf eine quadratisch planare Form mit einer Größe von 25 mm × 25 mm zugeschnitten. Eine Platte aus rostfreiem Stahl (25 mm × 120 mm × 2 mm, im folgenden als Prüfplatte A bezeichnet) wurde bereitgestellt, und ihre Oberfläche

wurde zur Entfernung von Staub, Fetten und Ölen darauf mit Alkohol gewaschen. Der zugeschnittene laminierte Körper wurde so auf die Prüfplatte A aufgeklebt, daß sich das doppelseitige Haftklebeband in Kontakt mit der Prüfplatte A befand. Der laminierte Körper wurde unter Verwendung einer Hochdruck-Quecksilberdampflampe so mit Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt, daß die Bestrahlungsenergie 1500 mJ/cm² betrug. Dann wurde die PET-Folie abgezogen und das doppelseitige Haftklebeband freigelegt. Danach wurde eine weitere Prüfplatte A separat vorbereitet und auf die freigelegte Seite des doppelseitigen Klebebands, von der die PET-Folie abgezogen worden war, aufgeklebt, was einen Verbundkörper ergab. Der so erhaltene Verbundkörper wurde 24 Stunden bei 23°C gehärtet. Der Verbundkörper wurde 7 Tage bei 23°C weiter gehärtet.

[0141] Die maximalen Bruchfestigkeiten des Verbundkörpers vor und nach der Härtung wurden mit einer Zugprüfapparatur bei 23°C und einer Druckfingengeschwindigkeit von 10 mm/Minute gemessen. Die maximalen Bruchfestigkeiten wurden als Scheradhäsion evaluiert.

(2) Evaluierung der Wärmekriechfestigkeit

[0142] Der bei der Evaluierung der Scheradhäsion hergestellte Verbundkörper wurde hergestellt und 7 Tage bei 23°C gehärtet. Der Verbundkörper wurde bei 80°C an einem Ende aufgehängt und mit einer durch ein Gewicht am anderen Ende angebrachten Last von 1 kgf hängen gelassen. Dann wurde die beim Fallen des Gewichts verstrichene Zeit aufgezeichnet. Wenn das Gewicht auch nach 24 Stunden nicht fiel, wurde die Wärmekriechfestigkeit als „kein Fallen“ evaluiert.

(3) Evaluierung der Klebkraft gegenüber einer Aluminiumplatte

[0143] Ein Verbundkörper wurde auf die gleiche Art und Weise wie bei der Evaluierung der Scheradhäsion hergestellt, wobei jedoch anstelle der Prüfplatte A eine Aluminiumplatte verwendet wurde. Der Verbundkörper wurde 7 Tage bei 23°C gehärtet, wonach die maximale Bruchfestigkeit auf die gleiche Art und Weise wie bei der Evaluierung der Scheradhäsion gemessen wurde. Die maximale Bruchfestigkeit wurde als Klebkraft gegenüber einer Aluminiumplatte evaluiert.

(4) Evaluierung der Klebkraft gegenüber einer kaltgewalzten Platte aus unlegiertem Stahl (SPCC)

[0144] Ein Verbundkörper wurde auf die gleiche Art und Weise wie bei der Evaluierung der Scheradhäsion hergestellt, wobei jedoch anstelle der Prüfplatte A eine kaltgewalzte Platte aus unlegiertem Stahl (SPCC) verwendet wurde. Der Verbundkörper wurde 7 Tage bei 23°C gehärtet, wonach die maximale Bruchfestigkeit auf die gleiche Art und Weise wie bei der Evaluierung der Scheradhäsion gemessen wurde. Die maximale Bruchfestigkeit wurde als Klebkraft gegenüber einer kaltgewalzten Platte aus unlegiertem Stahl (SPCC) evaluiert.

(5) Evaluierung der Klebkraft gegenüber einer Kupferplatte

[0145] Ein Verbundkörper wurde auf die gleiche Art und Weise wie bei der Evaluierung der Scheradhäsion hergestellt, wobei jedoch anstelle der Prüfplatte A eine Kupferplatte verwendet wurde. Der Verbundkörper wurde 7 Tage bei 23°C gehärtet, wonach die maximale Bruchfestigkeit auf die gleiche Art und Weise wie bei der Evaluierung der Scheradhäsion gemessen wurde. Die maximale Bruchfestigkeit wurde als Klebkraft gegenüber einer Kupferplatte evaluiert.

(6) Evaluierung der Ablösbarkeit von einer antiadhäsiv ausgerüsteten PET-Folie

[0146] Ein laminiertes Körper aus der antiadhäsiv ausgerüsteten PET-Folie und dem doppelseitigen Haftklebeband wurde auf eine Größe von 25 mm Breite × 12 mm Länge zugeschnitten. Dann wurde eine Platte aus nichtrostendem Stahl auf das doppelseitige Haftklebeband auf der antiadhäsiv ausgerüsteten PET-Folie aufgeklebt. Das Ende der antiadhäsiv ausgerüsteten PET-Folie wurde aufgenommen, um mit der Ablösung der Folie zu beginnen. Wenn die antiadhäsiv ausgerüstete PET-Folie abgelöst wurde, wurde die Transferbedingung des doppelseitigen Klebebands auf die Platte aus nichtrostendem Stahl folgendermaßen evaluiert.

⊙: Die antiadhäsiv ausgerüstete PET-Folie wurde leicht abgelöst, und das doppelseitige Haftklebeband wurde mit sehr wenig kohäsivem Versagen auf die Platte aus nichtrostendem Stahl übertragen.

o: In dem auf die Platte aus nichtrostendem Stahl übertragenen doppelseitigen Haftklebeband wurde kohäsives Versagen in einem Verhältnis von 5% bis weniger als 20% der übertragenen Fläche beobachtet.

Δ: In dem auf die Platte aus nichtrostendem Stahl übertragenen doppelseitigen Haftklebeband wurde kohäsives Versagen in einem Verhältnis von 20% bis weniger als 40% der übertragenen Fläche beobachtet.

x: In dem auf die Platte aus nichtrostendem Stahl übertragenen doppelseitigen Haftklebeband wurde kohäsi-

ves Versagen in einem Verhältnis von 40% oder mehr der übertragenen Fläche beobachtet.

(7) Evaluierung des Gießfilmbildungsvermögens

[0147] Die Dicke des auf der PET-Folie gebildeten doppelseitigen Haftklebebands wurde mit einer Dickenlehre gemessen. Die Differenz zwischen dem Maximalwert und dem Minimalwert der Dicke wurde berechnet, und das Gießfilmbildungsvermögen wurde folgendermaßen evaluiert.

o: Die Dickendifferenz betrug weniger als 10 μm .

Δ : Die Dickendifferenz betrug mindestens 10 μm und weniger als 50 μm .

x: Die Dickendifferenz betrug 50 μm oder mehr.

(Beispiele 2 bis 5 und Vergleichsbeispiel 1)

[0148] Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung wurde auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen verwendet wurden. Die erhaltene photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung wurde auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 evaluiert.

[0149] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[Tabelle 1]

Bestandteile	Verbindungen (A)	Verbindungen (B)	Verbindungen (C)	Beispiele					Vergl.- Bsp.
				1	2	3	4	5	
Verbindungen (A)	Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPI-KOTE 834 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)	Gew.-teile	30	30	30	15	5	1	
	Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPI-KOTE 100 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)	Gew.-teile				15			
	Toluoldiisocyanat (TDI von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)	Gew.-teile					20		
Verbindung (B)	PBG-2	Gew.-teile	30	30	15	20	20		
Verbindungen (C)	Harz 1 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 50 000	Gew.-teile	40			60	60		
	Harz 2 (fest), Polyacrylamid-Copolymer, Mn: 50 000	Gew.-teile		40	40			40	

Evaluierungen		Gew.- teile										
Verbindung (D)	Flu3											
weiterer Bestandteil	Photokationischer Katalysator (Sp-170 von ADEKA Corp.)	Gew.-teile										1
(1) Scheradhäsion	Unmittelbar nach dem Aufkleben	kgf/cm ²	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1				0,3
	24 Stunden nach dem Aufkleben	kgf/cm ²	1,5	3,6	4,9	4,1	8,1					0,3
	7 Tage nach dem Aufkleben	kgf/cm ²	11	15	19	17	16					0,4
(2) Wärmekriechfestigkeit	7 Tage nach dem Aufkleben	*1	kein Fallen	kein Fallen	kein Fallen	kein Fallen	kein Fallen	kein Fallen	kein Fallen	kein Fallen	kein Fallen	1 Min.
(3) Klebkraft	gegenüber Aluminiumplatte	kgf/cm ²	10	16	14	19	25					0,5
(4) Klebkraft	gegenüber kaltgewalzter Platte aus unlegiertem Stahl (SPCC)	kgf/cm ²	12	21	15	18	21					0,3
(5) Klebkraft	gegenüber Kupferplatte	kgf/cm ²	11	20	13	16	19					0,4
(6) Ablösbarkeit	von Release-PET-Folie		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(7) Gießfilmbildungsvermögen			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*1: Verstrichene Zeit zum Fallen

(Synthesebeispiel 3) Harz 3

[0150] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 3 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 20 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 2 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 4) Harz 4

[0151] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 4 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 80 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,6 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 5) Harz 5

[0152] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 5 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 101 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 6) Harz 6

[0153] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 6 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 187 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,1 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 7) Harz 7

[0154] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 7 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 221 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,05 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 8) Harz 8

[0155] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 8 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 483 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,02 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 9) Harz 9

[0156] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 9 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 650 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,01 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 10) Harz 10

[0157] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 10 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 840 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch kein Laurylmercaptan verwendet wurde.

(Synthesebeispiel 11) Harz 11

[0158] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 11 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 120 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 400 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 200 g Acrylnitril (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 12) Harz 12

[0159] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 12 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 143 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 400 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 200 g N-Vinylpyrrolidon (von Wako Pure Chemical In-

dustries, Ltd.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 13) Harz 13

[0160] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 13 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 143 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 400 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 200 g 2-Hydroxyethylmethacrylat (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 0,3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 14) PBG-KA als Photobasenbildner (B)

[0161] 20 g Ketoprofen (von Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) und 8,2 g 1,3-Di-4-piperidylpropan (von Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) wurden in Methanol gemischt und dann unter Rühren 24 Stunden bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt. Nach Abziehen des Methanols am Verdampfer wurde das erhaltene Rohprodukt aus Ethanol/Hexan umkristallisiert, was eine Verbindung ergab, bei der es sich um einen Photobasenbildner vom Ketoprofenaminsalz-Typ handelt (als PBG-KA bezeichnet).

(Synthesebeispiel 15) Harz 14

[0162] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 14 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 7 000) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 550 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 50 g Glycidylmethacrylat (GMA, von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 16) Harz 15

[0163] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 15 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 6 500) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 550 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 50 g 2-Methacryloyloxyethylisocyanat (Karez MOI von Showa Denko K. K.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 17) Harz 16

[0164] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 16 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 6 800) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 550 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 50 g 3-Acryloyloxytrimethoxysilan (KBM-5103, von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 18) Harz 17

[0165] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 17 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 6 800) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 500 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 100 g 3-Acryloyloxytrimethoxysilan (KBM-5103, von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 3 g geändert wurde.

(Synthesebeispiel 19) Harz 18

[0166] Eine 50 gew.-%ige Toluollösung von Harz 18 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 7 100) wurde auf die gleiche Art und Weise wie im Synthesebeispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von 600 g Ethylacrylat 550 g Ethylacrylat (von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und 50 g Maleinsäureanhydrid (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) verwendet wurden und die Menge an Laurylmercaptan von 1 g auf 3 g geändert wurde.

(Beispiele 6 bis 35 und Vergleichsbeispiele 2 bis 4)

[0167] Eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung wurde auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 bereitgestellt, wobei jedoch die in den Tabellen 2 bis 4 aufgeführten Substanzen verwendet wurden. Die bereitgestellte photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung wurde auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 evaluiert.

[0168] Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 4 aufgeführt.

[Tabelle 2]

		Beispiele													
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Bestandteile	Verbindungen (A)	Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPIKOTE 834 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)	Gew.- Teile	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPIKOTE 100 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)	Gew.- Teile												
		Tolyldiisocyanat (TDI, von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)	Gew.- Teile												
		Harz 14 (fest), mit GMA-copolymerisiertes Acrylharz	Gew.- Teile												
		Harz 15 (fest), mit MOI-copolymerisiertes Acrylharz	Gew.- Teile												
		Dipentaerythrithexaacrylat (LIGHT-ACRYLATE DPE-6A, von Kyo-eisha Chemical Co., Ltd.)	Gew.- Teile												
		Harz 16 (fest), alkoxy-silyliertes Acrylharz 1	Gew.- Teile												
		Harz 17 (fest), alkoxy-silyliertes Acrylharz 2	Gew.- Teile												
		Harz 18 (fest), mit Maleinsäureanhydrid copolymerisiertes Acrylharz	Gew.- Teile												
			PBG-2	Gew.-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Verbin-															

		Beispiele												
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
dungen (B)	Teile													
	PBG-KA, Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ													
	Gew.-Teile													
	Harz 1 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 50 000													
	Gew.-Teile													
	Harz 2 (fest), Polyacrylamid-Copolymer, Mn: 50 000													
	Gew.-Teile													
	Harz 3 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 20 000	40												
	Gew.-Teile													
	Harz 4 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 80 000		40											
	Gew.-Teile													
Verbindungen (C)	Harz 5 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 101 000			40										
	Gew.-Teile													
	Harz 6 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 187 000				40									
	Gew.-Teile													
	Harz 7 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 221 000					40								
	Gew.-Teile													
	Harz 8 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 483 000						40							
	Gew.-Teile													
	Harz 9 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 650 000									40				
	Gew.-Teile													
	Harz 10 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 840 000										40			
Gew.-Teile														
Harz 11 (fest), Polyacrylnitril-Copolymer, Mn: 120 000											40			
Gew.-Teile												40		

Bestandteile

		Beispiele																
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
Bestandteile	Verbindungen (C)	Harz 12 (fest), Polyvinylpyrrolidon-Copolymer, Mn: 143 000												40				
		Harz 13 (fest), HEMA-Copolymer, Mn: 143 000													40			
		Polyester (NYLON GK780, von Toyobo Co., Ltd.)														40		
		Polyurethan (NIPPOLLAN 5199, von Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)																40
Verbindung (D)	Verbindungen (E)	Flu3																
		Photosensibilisator, 2,4-Diethylthioxanthon (DET-X-S, von Nippon Kayaku Co., Ltd.)																
weiterer Bestandteil		Photosensibilisator, Benzophenon (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)																
		Photokationischer Katalysator (SP-170, von ADEKA Corp.)																
		DICY (DICY15, von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)																
		3-Aminopropyltrimethoxysilan (KBM-903, von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)																

		Beispiele														
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
Evaluierung	(1) Scherhaftung	unmittelbar nach dem Aufkleben	0,1	0,2	0,5	0,7	0,8	0,8	0,8	1	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	
		24 Stunden nach dem Aufkleben	1,2	1,8	3,2	4,6	4,6	4,8	5,2	5,4	6,6	4,3	4,2	3,1	2,9	
		7 Tage nach dem Aufkleben	10	11	13	15	15	18	18	19	17	16	16	18	21	
	(2) *1	7 Tage nach dem Aufkleben	kein Fallen													
	(3)	Klebkraft gegenüber Aluminiumplatte	11	10	12	12	13	16	14	16	24	23	21	20	25	
	(4)	Klebkraft gegenüber kaltgewalzter Platte aus unlegiertem Stahl (SPCC)	12	14	15	15	14	19	21	21	21	22	21	29	26	
	(5)	Klebkraft gegenüber Kupferplatte	11	11	13	12	16	18	17	20	25	26	23	22	23	
(6)	Ablösbarkeit von Release-PET-Folie	Δ	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙		
(7)	Gießfilmbildungsvermögen	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

*1: Wärmekriechfestigkeit *2: Verstrichene Zeit zum Fallen

[Tabelle 3]

Bestandteile	Verbindungen (A)	Gew.- Teile	Beispiele										Vergl.-Bsp.				
			19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	2	3	4		
	Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPIKOTE 834 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)	Gew.- Teile	30	30	30	30	47	10	10	30	30	30	30	30	30	45	30
	Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPIKOTE 100 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)	Gew.- Teile															
	Tolylendiisocyanat (TDI, von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)	Gew.- Teile															
	Harz 14 (fest), mit GMA-copolymerisiertes Acrylharz	Gew.- Teile															
	Harz 15 (fest), mit MOI-copolymerisiertes Acrylharz	Gew.- Teile															
	Dipentaerythrit-hexaacrylat (LIGHT-ACRYLATE DPE-6A, von Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)	Gew.- Teile															

		Beispiele										Vergl.-Bsp.			
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	2	3	4	
	Gew.- Teile	Harz 16 (fest), alkoxysilyliertes Ac- rylharz 1													
		Harz 17 (fest), alkoxysilyliertes Ac- rylharz 2													
		Harz 18 (fest), mit Maleinsäureanhydrid copolymerisiertes Ac- rylharz													
Verbin- dungen (B)	Gew.- Teile	PBG-2	2	5	50	70	47	50	20	30	30				
		PBG-KA, Photobasen- bildner vom Ketopro- fen-Typ													
Verbin- dungen (C)	Gew.- Teile	Harz 1 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 50 000					8	40	70	40					
		Harz 2 (fest), Polyacrylamid- Copolymer, Mn: 50 000	68	65	10	10						70	50		
Verbin- dungen (C)	Gew.- Teile	Harz 3 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 20 000												60	
		Harz 4 (fest), Polyethylacrylat,													

	Beispiele										Vergl.-Bsp.			
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	2	3	4	
Mn: 80 000														
Harz 5 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 101 000									40	40				
Harz 6 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 187 000														
Harz 7 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 221 000														
Harz 8 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 483 000														
Harz 9 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 650 000														
Harz 10 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 840 000														
Harz 11 (fest), Polyacrylnitril- Copolymer, Mn: 120 000														
Harz 12 (fest), Poly- vinylpyrrolidon- Copolymer, Mn: 143 000														
Verbin- dungen (C)														
Be- stand- teile														

	Beispiele										Vergl.-Bsp.			
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	2	3	4	
	Harz 13 (fest), HEMA-Copolymer, Mn: 143 000	Gew.-Teile												
	Polyester (VYLON GK780, von Toyobo Co., Ltd.)	Gew.-Teile												
	Polyurethan (NIPPOLLAN 5199, von Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)	Gew.-Teile												
Verbindung (D)	Flu3	Gew.-Teile												
Verbindungen (E)	Photosensibilisator, 2,4-Diethylthioxanthon (DETX-S, von Nippon Kayaku Co., Ltd.)	Gew.-Teile							2					
	Photosensibilisator, Benzophenon (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)	Gew.-Teile								2				
weiterer Bestandteil	Photokationischer Katalysator (SP-170, von ADEKA Corp.)	Gew.-Teile									1		1	
	DICY (DICY15, von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)	Gew.-Teile										5		

[Tabelle 4]

		Beispiele											
		29	30	31	32	33	34	35					
Bestandteile	Verbindungen (A)	Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPIKOTE 834 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)										30	
		Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EPIKOTE 100 von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)											
		Tolyldiisocyanat (TDI, von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)											
		Harz 14 (fest), mit GMA-copolymerisiertes Acrylharz	30										
		Harz 15 (fest), mit MOI-copolymerisiertes Acrylharz		30									
		Dipentaerythrithexaacrylat (LIGHT-ACRYLATE DPE-6A, von Kyo-eisha Chemical Co., Ltd.)			30								
		Harz 16 (fest), alkoxy-silyliertes Acrylharz 1				30							
		Harz 17 (fest), alkoxy-silyliertes Acrylharz 2					30						
		Harz 18 (fest), mit Maleinsäureanhydrid copolymerisiertes Acrylharz										30	
		PBG-2		15	15	15	15	15	15	15	15	15	
Verbindungen (B)	PBG-KA, Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ											30	

		Beispiele											
		29	30	31	32	33	34	35					
Bestandteile Verbindungen (C)	Harz 1 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 50 000												
	Harz 2 (fest), Polyacrylamid-Copolymer, Mn: 50 000												40
	Harz 3 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 20 000												
	Harz 4 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 80 000												
	Harz 5 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 101 000	55	55	55	55	55	55						
	Harz 6 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 187 000												
	Harz 7 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 221 000												
	Harz 8 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 483 000												
	Harz 9 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 650 000												
	Harz 10 (fest), Polyethylacrylat, Mn: 840 000												
	Harz 11 (fest), Polyacrylnitril-Copolymer, Mn: 120 000												
	Harz 12 (fest), Polyvinylpyrrolidon-Copolymer, Mn: 143 000												
	Harz 13 (fest), HEMA-Copolymer, Mn: 143 000												
Polyester (NYLON GK780, von Toyobo Co., Ltd.)													
Polyurethan (NIPPOLLAN 5199, von Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)													
Verbindung (D)	Flu3												
Verbindungen (E)	Photosensibilisator, 2,4-Diethylthioxanthon (DETX-S, von Nippon Kayaku Co., Ltd.)												
	Photosensibilisator, Benzophenon (von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)												

		Beispiele									
		29	30	31	32	33	34	35			
weiterer Bestandteil	Photokationischer Katalysator (SP-170, von ADEKA Corp.)										
	DICY (DICY15, von Japan Epoxy Resins Co., Ltd.)										
	3-Aminopropyltrimethoxysilan (KBM-903, von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)										
	unmittelbar nach dem Aufkleben	0,5	0,5	0,2	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	24 Stunden nach dem Aufkleben	2,1	2,5	3,4	3,1	2,6	4,1	2,6	4,1	2,6	2,6
	7 Tage nach dem Aufkleben	13	15	11	12	10	16	10	16	12	12
	(2) *1	kein Fallen									
(3) Klebkraft gegenüber Aluminiumplatte	10	16	12	12	9,4	12	21	15	15	15	
(4) Klebkraft gegenüber kaltgewalzter Platte aus unlegiertem Stahl (SPCC)	12	17	16	16	13	13	18	16	16	16	
(5) Klebkraft gegenüber Kupferplatte	12	19	13	10	12	23	19	19	19	19	
(6) Ablösbarkeit von Release-PET-Folie	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	
(7) Gießfilmbildungsvermögen	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

Evaluierung

*1: Wärmekriechfestigkeit *2: Verstrichene Zeit zum Fallen

ZUSAMMENFASSUNG

[0169] Die vorliegende Erfindung stellt eine photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung bereit, die eine ausreichende Haftung vor der Bestrahlung mit Licht und nach der Bestrahlung mit Licht aufweist, eine ausreichende Topfzeit behält und eine kurze Durchhärtungszeit bei Raumtemperatur aufweist. Ein aus der Zusammensetzung hergestelltes gehärtetes Produkt hat eine hohe Klebkraft gegenüber schwierig anzubringenden Klebesubstraten und eine hervorragende Dauerhaftigkeit. Die photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung enthält eine Vernetzerverbindung (A), die durch Einwirkung einer Base vernetzbar ist, einen Photobasenbildner (B), der bei Bestrahlung mit Licht unter Bildung einer Base aktiv wird, und eine klebrig machende Komponente (C).

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2000-144094 A [[0006](#)]
- JP 2005-76005 A [[0034](#)]
- JP 2006-282657 A [[0041](#), [0078](#)]
- JP 11-193317 A [[0093](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Hikarikouka Gijutsu Handbook, Zairyu-hen (Photocuring Technology Handbook, Ingredient)” (veröffentlicht von TECHNO-NET, 2000) [[0090](#)]
- polyfunktionelles (Meth)acrylat-Monomer, das auf S. 20–42 und S. 60–68 von „Hikarikouka Gijutsu Handbook Zairyouhen” beschrieben wird, oder ein (Meth)acrylat-Oligomer, das auf S. 84–118 [[0091](#)]

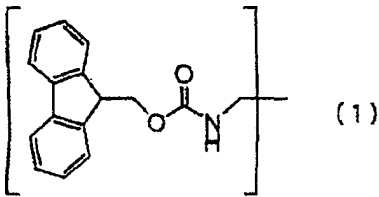
Patentansprüche

1. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung, die eine Vernetzerverbindung (A), die durch Einwirkung einer Base vernetzbar ist, einen Photobasenbildner (B), der durch Bestrahlung mit Licht eine Base bildet, und eine klebrig machende Komponente (C) enthält.

2. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die klebrig machende Komponente (C) eine polare funktionelle Gruppe aufweist.

3. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, die ferner ein Basenproliferationsmittel (D) enthält.

4. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem Basenproliferationsmittel (D) um ein Basenproliferationsmittel (D1) handelt, das eine Basenproliferationsgruppe der folgenden Formel (1) aufweist.



5. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die ferner einen Photosensibilisator (E) enthält.

6. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Vernetzerverbindung (A) in einem Molekül davon zwei oder mehr vernetzbare funktionelle Gruppen aufweist, wobei es sich bei der vernetzbaren funktionellen Gruppe um mindestens eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe bestehend aus einer (Meth)acryloylgruppe, einer Isocyanatogruppe, einer Epoxidgruppe, einer Säureanhydridgruppe und einer hydrolysierbaren Silylgruppe handelt.

7. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei dem Photobasenbildner (B) um einen Photobasenbildner vom ortho-Nitrobenzyl-Typ oder einen Photobasenbildner vom Ketoprofen-Typ handelt.

8. Photohärtbare Haftklebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich bei der klebrig machenden Komponente (C) um mindestens ein Polymer aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylpolymer, Polyester, Polyurethan, Polyolefin und Silikonpolymer handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen