

## (12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関

国際事務局

(43) 国際公開日

2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/117226 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2023/042957

(22) 国際出願日 :

2023年11月30日(30.11.2023)

(25) 国際出願の言語 :

日本語

(26) 国際公開の言語 :

日本語

(30) 優先権データ :

特願 2022-192749 2022年12月1日(01.12.2022) JP

特願 2022-192750 2022年12月1日(01.12.2022) JP

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

(72) 発明者: 河田晋治 (KAWADA, Shinji); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 奥原千春 (OKUHARA, Chiharu); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 戸田智基 (TODA, Tomoki); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 石立涼馬 (ISHIDATE, Ryoma); 〒6180021 大

阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 木田拓身 (KIDA, Takumi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 緒方雄大 (OGATA, Yudai); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

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

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: ULTRAVIOLET-CURABLE ADHESIVE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: 紫外線硬化型粘着剤組成物、及び、積層体の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention is an ultraviolet-curable adhesive composition comprising a maleimide derivative, an ultraviolet-polymerizable compound, a photopolymerization initiator, and an amine compound. When this maleimide derivative contains a maleimide derivative that does not have a structure in which hydrogen is bonded to a heteroatom, the maleimide derivative either does not contain a maleimide derivative that has a structure in which hydrogen is bonded to a heteroatom, or the content in the maleimide derivative of maleimide derivative having a structure in which hydrogen is bonded to a heteroatom is less than 50 mass%. When the maleimide derivative contains only maleimide derivative having a structure in which hydrogen is bonded to a heteroatom, the content of this maleimide derivative having a structure in which hydrogen is bonded to a heteroatom is not more than 9.8 parts by mass per 100 parts by mass of the ultraviolet-polymerizable compound. The ultraviolet-polymerizable compound contains at least 20 mass% of monomer that can be a hydrogen donor. The photopolymerization initiator contains at least one selection from the group consisting of hydrogen-abSTRACTING photopolymerization initiators and polymeric photopolymerization initiators. With regard to the amine compound, the content in this amine compound of amine compound that does not have a structure in which hydrogen is bonded to a heteroatom is at least 50 mass%. The content in the ultraviolet-curable adhesive composition of the amine compound, per 100 parts by mass of the total of the maleimide derivative and ultraviolet-polymerizable compound, is 0.1 parts by mass to 10 parts by mass.



ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 國際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤と、アミン化合物とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物であり、前記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体を含む場合は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体を含まないか、又は、前記マレイミド誘導体中における該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が50質量%未満であり、前記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体のみを含む場合は、前記紫外線重合性化合物100質量部に対する該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が9.8質量部以下であり、前記紫外線重合性化合物は、水素供与体となり得るモノマーを20質量%以上含み、前記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも1種を含み、前記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が50質量%以上であり、前記マレイミド誘導体と前記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する前記アミン化合物の含有量が0.1質量部以上10質量部以下である紫外線硬化型粘着剤組成物である。

## 明 細 書

### 発明の名称 :

### 紫外線硬化型粘着剤組成物、及び、積層体の製造方法

### 技術分野

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

### 背景技術

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

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

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

[0005] また、特許文献2には、酸素存在下で光照射した場合でも、酸素が存在しな

い場合と同等な接着強度を有する積層体を与える、光硬化型接着組成物を提供するための発明が開示されている。該特許文献2には、(A) (メタ) アクリレートオリゴマー、(B) 単官能の(メタ)アクリルモノマー、(C) 2～4官能の(メタ)アクリルモノマー、(D) 光反応開始剤、(E) 軟化点が70～150℃の粘着付与剤、及び(F) 液状可塑剤を含む、光硬化型接着組成物が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-216742号公報

特許文献2：国際公開第2016/163152号

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 上記したように、粘着シートを作製することなく、粘着剤組成物を所望の形状に印刷してから被着体との貼り合わせを行う方法によれば、廃棄物の発生を抑制し、貼り合わせ面に気泡が入ることも防止できる。一方で、粘着剤組成物を硬化する方法としては、被着体の加熱を避けるため紫外線硬化が望ましいが、酸素存在下で紫外線硬化により硬化性の高い硬化物を得ようとした場合、架橋密度が高くなることによって応力緩和性に劣るものとなり、その結果、硬化物が耐衝撃性に劣るものとなることがあった。また、硬化の際に粘着剤組成物がセパレータで被覆されずに酸素存在下に露出していると、最表面が硬化せず、粘着性が充分に得られないことがあった。更に、最表面の硬化性に劣ることでブリード物が生じ、該ブリード物の存在により、粘着剤組成物を用いて被着体を貼り合わせた際にせん断方向に滑ることがあった。

[0008] 本発明は、印刷性に優れ、硬化物が凝集破壊を起こし難く、かつ、耐衝撃性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物、及び、粘着性及び低ブリード性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法を提供するこ

とを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本開示 1 は、マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤と、アミン化合物とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物であり、上記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体を含む場合は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体を含まないか、又は、上記マレイミド誘導体中における該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が 50 質量%未満であり、上記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体のみを含む場合は、上記紫外線重合性化合物 100 質量部に対する該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が 9.8 質量部以下であり、上記紫外線重合性化合物は、水素供与体となり得るモノマーを 20 質量%以上含み、上記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、上記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が 50 質量%以上であり、上記マレイミド誘導体と上記紫外線重合性化合物との合計 100 質量部に対する上記アミン化合物の含有量が 0.1 質量部以上 10 質量部以下である紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 2 は、上記紫外線重合性化合物 100 質量部に対する上記マレイミド誘導体の含有量が 0.1 質量部以上 20 質量部以下である本開示 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 3 は、上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーである本開示 1 又は 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 4 は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、

及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することによって得られる厚み100 μm の硬化物の反応率が85%以上である本開示1、2又は3の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示5は、マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物であり、上記紫外線重合性化合物100質量部に対する上記マレイミド誘導体の含有量が8質量部以上であり、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365 nm、照度20 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することによって得られる厚み100 μmの硬化物の反応率が88%以上である紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示6は、更に、アミン化合物を含有する本開示5の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示7は、上記紫外線重合性化合物は、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーを50質量%以上含む本開示1、2、3、4、5又は6の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示8は、上記紫外線重合性化合物は、(メタ)アクリルモノマー及びビニルモノマーからなる群より選択される少なくとも1種を含む本開示1、2、3、4、5、6又は7の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示9は、上記紫外線重合性化合物は、多官能(メタ)アクリルモノマーを含む本開示8の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示10は、上記紫外線重合性化合物は、多官能(メタ)アクリルモノマーを含み、上記マレイミド誘導体と上記多官能(メタ)アクリルモノマーを除く上記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量が25質量部以下である本開示9の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 11 は、上記マレイミド誘導体と上記多官能（メタ）アクリルモノマーを除く上記紫外線重合性化合物との合計 100 質量部に対する上記多官能（メタ）アクリルモノマーの含有量が 20 質量部以下である本開示 10 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 12 は、上記光重合開始剤の含有量が、上記マレイミド誘導体と上記紫外線重合性化合物との合計 100 質量部に対して、1 質量部以上 10 質量部以下である本開示 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 13 は、更に、熱可塑性樹脂を含有する本開示 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

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

本開示 15 は、25°Cにおける粘度が 10 mPa · s 以上 75000 mPa · s 以下である本開示 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 又は 14 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 16 は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時照射することによって得られる厚み 100 μm の硬化物のガラス転移温度が -60°C 以上 20°C 以下である本開示 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 又は 15 の紫外線硬化型粘着剤組成物である。

本開示 17 は、第一の被着体上に、本開示 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 又は 16 の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工し、露光することにより粘着層を形成する工程、及び、上記粘着層上に第二の被着体を貼付する工程を有し、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工する方法は、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スプレーコート、スピンドルコート、グラビアオフセット、又は、反転オフセット印刷であり

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

以下に本発明を詳述する。

[0010] 以下、本開示1の紫外線硬化型粘着剤組成物を「本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物」ともいい、本開示5の紫外線硬化型粘着剤組成物を「本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物」ともいう。また、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物と本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物とに共通する事項については、「本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物」として記載する。

本発明者らは、紫外線硬化型粘着剤組成物に、特定のマレイミド誘導体と、特定の紫外線重合性化合物と、特定の光重合開始剤と、特定のアミン化合物とを、特定の含有割合となるように組み合わせて用いることを検討した。その結果、印刷性に優れ、硬化物が凝集破壊を起こし難く、かつ、耐衝撃性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を得ることができることを見出し、本発明1を完成させるに至った。また、本発明者らは、紫外線硬化型粘着剤組成物に、マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤とを組み合わせて用い、該光重合開始剤の含有量を特定の範囲となるようにした上で、特定の条件で硬化させた該紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物の反応率を特定値以上となるようにすることを検討した。その結果、粘着性及び低ブリード性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を得できることを見出し、本発明2を完成させるに至った。

[0011] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、マレイミド誘導体を含有する。

上記マレイミド誘導体の反応系は、基本的に水素引き抜き（Type II）反応で進行する。水素引き抜き反応による光ラジカル重合は、酸素阻害を受け難いため、表面硬化性を高くすることができる。また、水素引き抜き反応による光ラジカル重合では、開裂（Type I）反応のようにリニアなポリマーではなく、ブランチポリマーが得られ、凝集力も高くなる。そのため、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記マレイミド誘導体と、後述する紫外線重合性化合物とを組み合わせて含有することにより、表面硬化性

の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊が起き難い硬化物を得ることができるものとなる。

なお、本明細書において、上記「マレイミド誘導体」は、マレイミド基を有する化合物を意味する。また、上記マレイミド誘導体は紫外線重合性を有するが、後述する紫外線重合性化合物としては扱わない。

[0012] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体を含む場合は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体を含まないか、又は、上記マレイミド誘導体中における該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が50質量%未満であり、上記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体のみを含む場合は、上記紫外線重合性化合物100質量部に対する該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が9.8質量部以下である。これにより、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化物が耐衝撃性に優れるものとなる。上記マレイミド誘導体は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体のみを含むことが特に好ましい。

[0013] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、第一級アミノ基、第二級アミノ基等が挙げられる。

[0014] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体のうち单官能マレイミドとしては、例えば、N-シクロヘキシリルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルメチルマレイミド、N-オクタデセニルマレイミド、N-ドデセニルマレイミド、等が挙げられる。なかでも、N-シクロヘキシリルマレイミド及びN-ラウリルマレイミドからなる群より選択される少な

くとも1種が好ましい。

また、上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体のうち多官能マレイミドとしては、例えば、N, N' -メチレンビスマレイミド、N, N' -トリメチレンビスマレイミド、N, N' -ドデカメチレンビスマレイミド、N, N' - (4, 4' -ジフェニルメタン) ビスマレイミド、1, 4-ジマレイミドシクロヘキサン、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)、N, N' -P-フェニレンビスマレイミド、N, N' -m-フェニレンビスマレイミド、N, N' -m-トルイレンビスマレイミド、N, N' -4, 4' -ビフェニレンビスマレイミド、N, N' -4, 4' - (3, 3' -ジメチルビフェニレン) ビスマレイミド、N, N' -4, 4' - (3, 3' -ジメチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N' -4, 4' - (3, 3' -ジエチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N' -4, 4' -ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N' -4, 4' -ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N' -3, 3' -ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N' -4, 4' -ジフェニルスルホンビスマレイミド等が挙げられる。

反応率を上げる観点から、上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体として、上記単官能マレイミドとこれらの多官能マレイミドと併用してもよいが、ゲル分率が高くなるため、多量の多官能マレイミドを併用することは好ましくない。

[0015] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体としては、例えば、N- (4-カルボキシシクロヘキシルメチル) マレイミド、4-ヒドロキシフェニルマレイミド、N- (4-アニリノフェニル) マレイミド等が挙げられる。

[0016] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記マレイミド誘導体のうち单官能マレイミドとしては、例えば、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、4-ヒドロキシフェニルマレイミド、N- (4-カルボキシシクロヘキシルメチル) マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-

(2-メチルフェニル) マレイミド、N-(4-メチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、N-(2-クロロフェニル) マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルメチルマレイミド、N-(2, 4, 6-トリブロモフェニル) マレイミド、N-[3-(トリエトキシシリル) プロピル] マレイミド、N-オクタデセニルマレイミド、N-ドデセニルマレイミド、N-(2-メトキシフェニル) マレイミド、N-(2, 4, 6-トリクロロフェニル) マレイミド、N-(1-ヒドロキシフェニル) マレイミド等が挙げられる。なかでも、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体が反応率を上げる観点から選択されることが望ましい。また、接着力向上の観点からヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体が用いられてもよい。上記単官能マレイミドとしては、具体的には、N-シクロヘキシルマレイミド、4-ヒドロキシフェニルマレイミド、及び、N-(4-カルボキシシクロヘキシルメチル) マレイミドからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

また、上記マレイミド誘導体のうち多官能マレイミドとしては、例えば、N, N'-メチレンビスマレイミド、N, N'-トリメチレンビスマレイミド、N, N'-ドデカメチレンビスマレイミド、N, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン) ビスマレイミド、1, 4-ジマレイミドシクロヘキサン、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)、N, N'-P-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-トルイレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ビフェニレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-(3, 3'-ジメチルビフェニレン) ビスマレイミド、N, N'-4, 4'-(3, 3'-ジメチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N'-4, 4'-(3, 3'-ジエチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N'-4, 4'-(ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド

、N, N' - 3, 3' -ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' -ジフェニルスルホンビスマレイミド等が挙げられる。

反応率を上げる観点から、上記マレイミド誘導体として、上記単官能マレイミドとこれらの多官能マレイミドとを併用してもよいが、ゲル分率が高くなるため、多量の多官能マレイミドを併用することは好ましくない。

[0017] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体の含有量は、後述する紫外線重合性化合物100質量部に対して、好ましい下限が0.1質量部、好ましい上限が20質量部である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記マレイミド誘導体の含有量を上記範囲内とすることで、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化性により優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記マレイミド誘導体の含有量のより好ましい下限は0.5質量部であり、より好ましい上限は10質量部である。

本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体の含有量は、後述する紫外線重合性化合物100質量部に対して、下限が8質量部である。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記マレイミド誘導体の含有量が8質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物は、表面硬化性に優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記マレイミド誘導体の含有量の好ましい下限は10質量部、より好ましい下限は12質量部、更に好ましい下限は14質量部である。

また、反応率の観点から、後述する紫外線重合性化合物100質量部に対する本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記マレイミド誘導体の含有量の好ましい上限は70質量部、より好ましい上限は30質量部である。

[0018] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、紫外線重合性化合物を含有する。

上述したように、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線重合性化合物を上記マレイミド誘導体と組み合わせて含有することにより、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破

壞が起きにくい硬化物を得ることができるものとなる。

[0019] 本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記紫外線重合性化合物は、水素供与体となり得るモノマーを含む。また、本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記紫外線重合性化合物は、水素供与体となり得るモノマーを含むことが好ましい。

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

[0020] 上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーであることが好ましい。上記水素供与体となり得るモノマーが、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーであることにより、より容易に水素引き抜き反応に水素を供することができるものとなる。なかでも、上記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、フェノキシ基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーであることがより好ましい。

[0021] 本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記紫外線重合性化合物中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量の下限は 20 質量% である。上記紫外線重合性化合物中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量が 20 質量% 以上であることにより、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、硬化性に優れるものとなる。上記紫外線重合性化合物中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量の好ましい下限は 35 質量% である。

また、耐衝撃性の観点から、上記紫外線重合性化合物中における上記水素供与体となり得るモノマーの含有量の好ましい上限は 90 質量%、より好ましい上限は 70 質量% である。

特に、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記紫外線重合性化合物は、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミ

ド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーを 50 質量%以上含むことが好ましい。上記紫外線重合性化合物が、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーを 50 質量%以上含むことにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性及び硬化物の耐衝撃性により優れるものとなる。上記紫外線重合性化合物は、上記（メタ）アクリルモノマー 100 質量部中に、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーを 70 質量部以上含むことがより好ましい。

また、上記（メタ）アクリルモノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーのみを含むものであってもよい。

[0022] 上記紫外線重合性化合物は、（メタ）アクリルモノマー及びビニルモノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。上記紫外線重合性化合物が上記（メタ）アクリルモノマー及び上記ビニルモノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化性により優れるものとなる。

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

[0023] 上記（メタ）アクリルモノマーは、各種基材への密着性等の観点から、単官能（メタ）アクリルモノマーを含むことが好ましい。

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

[0024] 上記単官能（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、単官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物、単官能の（メタ）アクリルアミド化合物等が挙

げられる。

[0025] 上記単官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、n-ヘプチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ビシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイ

ロキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル(メタ)アクリレート、2-(((ブチルアミノ)カルボニル)オキシ)エチル(メタ)アクリレート、(3-プロピルオキセタン-3-イル)メチル(メタ)アクリレート、(3-ブチルオキセタン-3-イル)メチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)エチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)プロピル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)ブチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)ペンチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)ヘキシル(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン(メタ)アクリレート、(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-シクロヘキシル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート等が挙げられる。

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

[0026] 上記単官能の(メタ)アクリルアミド化合物としては、例えば、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0027] 上記紫外線重合性化合物は、上記(メタ)アクリルモノマーとして多官能(メタ)アクリルモノマーを含んでいてもよい。上記多官能(メタ)アクリルモノマーは、架橋成分としての役割を有する。

なお、本明細書において、上記「多官能(メタ)アクリルモノマー」は、1

分子中に（メタ）アクリロイル基を2つ以上有するモノマーを意味する。

[0028] 上記多官能（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、多官能のウレタン（メタ）アクリレート、多官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物、多官能のエポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

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

[0029] 上記多官能のウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、イソシアネート化合物に対して水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

[0030] 上記多官能のウレタン（メタ）アクリレートの原料となるイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

[0031] また、上記多官能のウレタン（メタ）アクリレートの原料となるイソシアネート化合物としては、ポリオールと過剰のイソシアネート化合物との反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。

[0032] 上記水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体としては、例えば、ヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレート、二価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート、三価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

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

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

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

[0033] 上記多官能の（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペニタジエニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ（メ

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

[0034] 上記多官能のエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールE型エポキシ(メタ)アクリレート、及び、これらのカプロラクトン変性体等が挙げられる。

[0035] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体と上記多官能(メタ)アクリルモノマーを除く上記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量の好ましい上限は25質量部である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量が25質量部以下であるこ

とにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が印刷性及び硬化物の耐衝撃性により優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量のより好ましい上限は20質量部である。

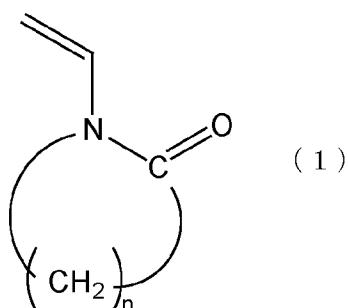
また、耐衝撃試験力と接着力の観点から、本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体と上記多官能(メタ)アクリルモノマーを除く上記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量の好ましい下限は5質量部である。

本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体と上記多官能(メタ)アクリルモノマーを除く上記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量の好ましい下限は1質量部、好ましい上限は30質量部である。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物からなる硬化物の密着性により優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量のより好ましい下限は3質量部、より好ましい上限は25質量部であり、更に好ましい上限は20質量部であり、特に好ましい上限は15質量部である。

[0036] 上記ビニルモノマーとしては、ビニル基を有するアミド化合物が好ましく、ビニル基を有する環状アミド化合物がより好ましい。

[0037] 上記ビニル基を有する環状アミド化合物は、ラクタム構造を有することが好ましく、下記式(1)で表される化合物であることがより好ましい。

[0038] [化1]



[0039] 式（1）中、nは、2～6の整数を表す。

[0040] 上記式（1）で表される化合物としては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム等が挙げられる。なかでも、N-ビニル-ε-カプロラクタムが好ましい。

[0041] 上記ビニル基を有するアミド化合物のうち、上記ビニル基を有する環状アミド化合物以外のものとしては、例えば、N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。

[0042] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記紫外線重合性化合物が上記（メタ）アクリルモノマー及び上記ビニルモノマーを含む場合、上記（メタ）アクリルモノマー100質量部に対する上記ビニルモノマーの含有量の好ましい下限は20質量部、好ましい上限は80質量部である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記ビニルモノマーの含有量が20質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化性により優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記ビニルモノマーの含有量が80質量部以下であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化性以外の特性についても優れるものとすることができる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記ビニルモノマーの含有量のより好ましい下限は40質量部であり、より好ましい上限は60質量部である。

また、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記紫外線重合性化合物が上記（メタ）アクリルモノマー及び上記ビニルモノマーを含む場合、上記（メタ）アクリルモノマー100質量部に対する上記ビニルモノマーの含有量の好ましい下限は8質量部、好ましい上限は80質量部である。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記ビニルモノマーの含有量が8質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が硬化性により優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記ビニルモノマーの含有量が80質量部以下であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化性以外の特性についても優れるものとするこ

とができる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記ビニルモノマーの含有量のより好ましい下限は15質量部であり、より好ましい上限は60質量部である。

[0043] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、光重合開始剤を含有する。

本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも1種を含む。このような光重合開始剤を後述するアミン化合物と組み合わせて用いることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊が起きにくい硬化物を得ることができるものとなる。

また、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤を含むことが好ましい。上記光重合開始剤として上記水素引き抜き型光重合開始剤を、後述するアミン化合物と組み合わせて用いることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊がより起きにくい硬化物を得ることができるものとなる。

[0044] 上記水素引き抜き型光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系光重合開始剤が好ましい。上記ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、オーベンゾイル安息香酸メチル、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4-モルフォリノベンゾフェノン、4, 4'-ジフェノキベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル)-フェニル)-2-メチル-プロパン-1-オン、1-(4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニル)-2-トシリ-2-メチル-1-プロパン、3-ケトクマリン等が挙げられる。

[0045] 上記水素引き抜き型光重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、Esacure TZT、Omnirad 4MBZ（いずれもIGM Resins社製）等が挙げられる。

[0046] 上記ポリマー型光重合開始剤としては、例えば、エチル（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルfosフィネートの重合体、ポリエチレングリコールジ（ $\beta$ -4（4-（2-ジメチルアミノ-2-ベンジル）ブタノイルフェニル）ピペラジン）プロピオネート、ビス（ベンゾフェノン-2-カルボン酸）ポリエチレングリコールエステル等が挙げられる。

[0047] 上記ポリマー型光重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、Omnipol TP、Omnipol 910、Omnipol 2702（いずれもIGM Resins社製）等が挙げられる。

[0048] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤としては、開裂型光重合開始剤を用いることもできる。

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

[0049] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤の含有量は、上記マレイミド誘導体と上記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対して、好ましい下限が0.5質量部、好ましい上限が15質量部である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記光重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が保存安定性、硬化性、及び、密着性により優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は1質量部、より好ましい上限は10質量部であり、更に好ましい下限は3質量部、更に好ましい上限は9質量部である。

本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記光重合開始剤の含有量は、上記マレイミド誘導体と上記紫外線重合性化合物との合計100質量部

に対して、好ましい下限が1質量部、好ましい上限が10質量部である。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記光重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が保存安定性、硬化性、及び、密着性により優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は3質量部であり、より好ましい上限は9質量部である。

[0050] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物は、アミン化合物を含有する。

また、本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、アミン化合物を含有することが好ましい。

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

[0051] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が50質量%以上である。上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が50質量%以上であるアミン化合物を用いることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が、表面硬化性の低下に伴うブリードの発生や、表面硬化性及び凝集力の低下に伴う凝集破壊がより起き難い硬化物を得ることができるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記アミン化合物は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が75質量%以上であることが好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

[0052] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物としては、例えば、(ビス-N, N-(4-ジメチルアミノベンゾイル)オキシエチレン-1-イル)-メチルアミン、ビス(2-モルホリノエチル)エーテル、デカニ二酸1-メチル10-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペ

リジル) ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート、セバシン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジル) 等が挙げられる。

[0053] 上記ヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物のうち市販されているものとしては、例えば、Esacure A198 (IGM Resins社製)、U-cat 660 (サンアプロ社製)、Everso rb 93 (Everlight Chemical社製)、アデカスタブルA-52、アデカスタブルA-72 (いずれもADEKA社製) 等が挙げられる。

[0054] 本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記アミン化合物としては、例えば、(ビス-N, N-(4-ジメチルアミノベンゾイル)オキシエチレン-1-イル)-メチルアミン、ビス(2-モルホリノエチル)エーテル、デカン二酸1-メチル10-(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジニル)、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジル)ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート、セバシン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジル) 等が挙げられる。

[0055] 本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体と上記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する上記アミン化合物の含有量の下限は0.1質量部、上限は10質量部である。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記アミン化合物の含有量が0.1質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化性に優れるものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記アミン化合物の含有量が10質量部以下であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物が凝集破壊を起こし難いものとなる。本発明1の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記アミン化合物の含有量の好ましい下限は1.5質量部、より好ましい下限は2.5質量部であり、好ましい上限は7質量部、より好ましい上限は5質量部である。

本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物において、上記マレイミド誘導体と上記紫外線重合性化合物との合計100質量部中における上記アミン化合物の含有量の好ましい下限は1.5質量部、好ましい上限は8質量部である。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記アミン化合物の含有量が1.5質量部以上であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が表面硬化性により優れるものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記アミン化合物の含有量が8質量部以下であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の硬化物が凝集破壊を起こし難いものとなる。本発明2の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記アミン化合物の含有量のより好ましい下限は2.5質量部であり、より好ましい上限は5質量部である。

[0056] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、熱可塑性樹脂を含有してもよい。

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

[0057] 上記熱可塑性樹脂としては、例えば、無溶剤系アクリルポリマーや、溶剤に溶解したポリマーを乾燥させることで得られるポリマー等が挙げられる。

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

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

[0058] 上記熱可塑性樹脂の含有量は、上記マレイミド誘導体と上記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対して、好ましい下限が5質量部、好ましい上

限が100質量部である。上記熱可塑性樹脂の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物の粘度が向上し、厚い塗膜を形成することができ、印刷性により優れるものとなり、高温での粘着性の低下も抑制することができる。上記熱可塑性樹脂の含有量のより好ましい下限は20質量部であり、より好ましい上限は60質量部である。

[0059] 上記紫外線硬化型粘着剤組成物は、熱硬化性樹脂や湿気硬化性樹脂を含有することにより、熱、湿気等のトリガーに対して反応性を示すものを含んでもよい。

[0060] 上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂が好ましい。上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、トリシクロデカン骨格を有するエポキシ樹脂、トリアジン核を骨格に有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0061] 上記熱硬化性樹脂を用いる場合は、熱硬化剤を紫外線硬化型粘着剤組成物に含有させることが好ましい。

上記熱硬化剤としては、例えば、シアネートエステル化合物（シアネートエステル硬化剤）、フェノール化合物（フェノール熱硬化剤）、アミン化合物（アミン熱硬化剤）、チオール化合物（チオール熱硬化剤）、イミダゾール化合物、ホスフィン化合物、酸無水物、活性エステル化合物、ジシアソニアミド等が挙げられる。

また、上記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を使用する場合は、光カチオン重合開始剤を紫外線硬化型粘着剤組成物に含有させてもよい。これにより、

1段階目で活性エネルギー線を照射した後でも、徐々に硬化が進行しやすくなる。その結果、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が初期接着力により一層優れたものとなる。

なお、上記エポキシ樹脂と上記光カチオン重合開始剤とを含有する場合も、上記エポキシ樹脂は、上記紫外線重合性化合物としては扱わない。

- [0062] 上記光カチオン重合開始剤は、光照射によりプロトン酸又はルイス酸を発生するものであれば特に限定されず、イオン性光酸発生型であってもよいし、非イオン性光酸発生型であってもよい。
- [0063] 上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、次のものが挙げられる。即ち、カチオン部分が芳香族スルホニウム、芳香族ヨードニウム、芳香族ジアゾニウム、芳香族アンモニウム、又は、(2, 4-シクロペントジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン)-F<sub>e</sub>カチオンであり、アニオン部分がBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、又は、(BX<sub>4</sub>)<sup>-</sup>で構成されるオニウム塩等が挙げられる。前記Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す。
- [0064] 上記芳香族スルホニウム塩としては、例えば、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレー

ト、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0065] 上記芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0066] 上記芳香族アンモニウム塩としては、例えば、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0067] 上記（2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe 塩としては、例えば、（2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）ヘキサフルオロホスフェート、（2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）ヘキサフルオロアンチモネート、（2, 4-

ーシクロペンタジエンー 1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe (II) テトラフルオロボレート、(2, 4-シクロペンタジエンー 1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe (II) テトラキス (ペニタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0068] 上記非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシミドスホナート等が挙げられる。

[0069] 上記光カチオン重合開始剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

上記光カチオン重合開始剤の含有量は、上記エポキシ樹脂 100 質量部に対して、好ましい下限が 0.1 質量部、好ましい上限が 10 質量部である。

[0070] 上記湿気硬化性樹脂としては、例えば、湿気硬化性ウレタン樹脂、架橋性シリル基を有する樹脂等が挙げられる。なかでも、湿気硬化性ウレタン樹脂が好ましい。湿気硬化性ウレタン樹脂は、ウレタン結合とイソシアネート基とを有し、分子内のイソシアネート基が、水分と反応して硬化する。イソシアネート基は分子の末端に有することが好ましい。

上記湿気硬化性ウレタン樹脂は、ラジカル反応性官能基を有してもよい。なお、上記湿気硬化性ウレタン樹脂がラジカル反応性官能基を有する場合も、上記湿気硬化性ウレタン樹脂は、上記紫外線重合性化合物としては扱わない。

上記湿気硬化性ウレタン樹脂は、1 分子中に 2 個以上の水酸基を有するポリオール化合物と、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物とを反応させることにより得ることができる。

[0071] 上記湿気硬化性樹脂を用いる場合は、湿気硬化時の硬化速度を向上させる観点から、湿気硬化促進剤を紫外線硬化型粘着剤組成物に含有させることが好ましい。

上記湿気硬化促進剤としては、例えば、モルホリン骨格を有する化合物、ピ

ペリジン骨格を有する化合物、ピペラジン骨格を有する化合物等が挙げられる。

[0072] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、更に、粘着付与剤を含有してもよい。

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

[0073] 上記ロジン系樹脂としては、例えば、ロジンジオール等が挙げられる。

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

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

[0074] 上記ロジン成分としては、例えば、アビエチン酸とその誘導体であるデヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、ジアビエチン酸、ネオアビエチン酸、レボピマル酸等のピマル酸型樹脂酸、これらを水素添加した水添ロジン、これらを不均化した不均化ロジン等が挙げられる。

[0075] 上記ロジン系樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、パインクリスタルD-6011、パインクリスタルKE-615-3、パインクリスタルKR-614、パインクリスタルKE-100、パインクリスタルKE-311、パインクリスタルKE-359、パインクリスタルKE-604、パインクリスタルD-6250（いずれも荒川化学工業社製）等が挙げられ

る。

[0076] 上記テルペン系樹脂としては、例えば、テルペンフェノール系樹脂等が挙げられる。

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

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

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

[0077] 上記粘着付与剤の含有量は、上記粘着付与剤を含まない紫外線硬化型粘着剤組成物の合計100質量部に対して、好ましい下限が5質量部、好ましい上限が50質量部である。上記粘着付与剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる紫外線硬化型粘着剤組成物が各種基材への密着性により優れるものとなる。上記粘着付与剤の含有量のより好ましい下限は10質量部であり、より好ましい上限は35質量部である。

[0078] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、可塑剤を含有してもよい。

上記可塑剤としては、例えば、有機酸エステル、有機リン酸エステル、有機

亜リン酸エステル等が挙げられる。

[0079] 上記有機酸エステルとしては、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等が挙げられる。

上記一塩基性有機酸エステルとしては、例えば、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸等の一塩基性有機酸と、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコールとの反応によって得られたグリコールエステル等が挙げられる。

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

[0080] 上記有機酸エステルは、具体的には例えば、トリエチレングリコールージー2-エチルブチレート（3GH）、トリエチレングリコールージー2-エチルヘキサノエート（3GO）、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジーn-オクタノエート、トリエチレングリコールージーn-ヘプタノエート（3G7）等が挙げられる。また、テトラエチレングリコールージーn-ヘプタノエート（4G7）、テトラエチレングリコールージー2-エチルヘキサノエート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルビトールアジペート、エチレングリコールジー2-エチルブチレート、1,3-プロピレングリコールジー2-エチルブチレート等が挙げられる。更に、1,4-ブチレングリコールジー2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジー2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジー2-エチルヘキサノエート、ジプロピレングリコールジー2-エチルブチレート等が挙げられる。また、トリエチレングリコールジー2-エチルペンタノエート、テトラエチレングリコールージー2-エチルブチレート（4GH）、ジエチレングリコールジカプリエート、ジヘキシルアジペート（DHA）、ジオクチルアジペート、ヘキシルシクロヘキシルアジペート

ト、ジイソノニルアジペート、ヘプチルノニルアジペート等が挙げられる。その他、油変性セバシン酸アルキド、リン酸エステルとアジピン酸エステルとの混合物、炭素数4～9のアルキルアルコール及び炭素数4～9の環状アルコールから作製された混合型アジピン酸エステル等が挙げられる。

[0081] 上記有機リン酸エステル又は有機亜リン酸エステルとしては、リン酸又は亜リン酸とアルコールとの縮合反応により得られる化合物が挙げられる。なかでも、炭素数1～12のアルコールと、リン酸又は亜リン酸との縮合反応により得られる化合物が好適である。

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

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

[0082] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、消泡剤を含有してもよい。

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

[0083] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、更に、架橋剤、粘度調整剤、シランカップリング剤、増感剤、熱硬化剤、硬化遮延剤、酸化防止剤、貯蔵安定化剤、分散剤、充填剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

また、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、紫外線反応性の低下を防止する観点から、有機溶剤を実質的に含まないことが好ましく、具体的には、紫

外線硬化型粘着剤組成物 100 質量%に対して、有機溶剤の含有量が 1.5 質量%以下であることが好ましい。

- [0084] 本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物を調製する方法としては、例えば、混合機を用いて、上記マレイミド誘導体と、上記紫外線重合性化合物と、上記光重合開始剤と、上記アミン化合物と、必要に応じて添加する添加剤等とを混合する方法等が挙げられる。また、本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物を調製する方法としては、例えば、混合機を用いて、上記マレイミド誘導体と、上記紫外線重合性化合物と、上記光重合開始剤と、必要に応じて添加する添加剤等とを混合する方法等が挙げられる。上記混合機としては、例えば、ホモディスパー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3 本ロール等が挙げられる。
- [0085] 本発明 2 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時照射することによって得られる厚み 100 μm の硬化物の反応率が 88% 以上である。また、本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時照射することによって得られる厚み 100 μm の硬化物の反応率が 85% 以上であることが好ましい。本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物の反応率が 85% 以上であることにより、酸素存在下での紫外線反応性が充分に高いと言え、紫外線硬化型粘着剤組成物を所望の形状に印刷してから被着体との貼り合わせを行う方式を適用することが可能になる。本発明 1 の紫外線硬化型粘着剤組成物における上記硬化物の反応率のより好ましい下限は 88 % である。

上記基材としては、表面に離型処理が施された PET フィルム（離型 PET

フィルム)が好適に用いられる。上記条件は、基材上に上記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工した後、塗工上面をセパレータで覆うことなく酸素存在下で紫外線照射を行うものである。従って、上記硬化物の反応率は、酸素存在下での紫外線反応性を反映したものとなる。即ち、上記硬化物の反応率が高いことにより、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、酸素存在下での粘着性、及び、低ブリード性に優れるものとなる。上記硬化物の反応率の好ましい下限は90%、より好ましい下限は92%である。

また、上記硬化物の反応率は高いほど好ましいが、実質的な上限は99%である。

[0086] 上記硬化物の反応率の測定は、具体的には例えば、以下の手順に従って行うことができる。

即ち、まず、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を、基材としての離型P E Tフィルム上に塗工する。その後、紫外線照射装置を用いて、波長365nm、照度20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405nm、照度40mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより、紫外線硬化型粘着剤組成物を硬化させて厚み100μmの硬化物を得る。

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

$$\text{反応率 [\%]} = (\text{乾燥後のアルミパンとサンプルの合計質量} - \text{乾燥前のアルミパンの質量}) / (\text{膨潤前のサンプルの質量}) \times 100$$

[0087] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、波長365nm、照度20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405nm、照度40mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900mJ/cm<sup>2</sup>

<sup>2</sup>となるように同時照射することによって得られる厚み100μmの硬化物のガラス転移温度が−60℃以上20℃以下であることが好ましい。上記硬化物のガラス転移温度がこの範囲であることにより、各種基材への密着性に優れるものとすることができる。ガラス転移温度は10℃以下であることがより好ましい。

[0088] 上記硬化物のガラス転移温度は、具体的には例えば、以下の手順に従って行うことができる。

即ち、まず、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を、基材としての離型P E Tフィルム上に塗工する。その後、波長365nm、照度20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405nm、照度40mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより、紫外線硬化型粘着剤組成物を硬化させて厚み100μmの硬化物を得る。

得られた硬化物について、動的粘弾性測定装置を用いて、以下の条件で動的粘弾性測定を行った際のtanδピーク温度をガラス転移温度として求めることができる。上記動的粘弾性測定装置としては、例えば、MCR-702e（アントンパール社製）等を用いることができる。

#### <条件>

せん断法：8mmパラレルプレートを用いて、ツインドライブにて測定  
測定温度－70～200℃

昇温速度：7℃/分

周波数：1Hz

50℃から−70℃まで10℃/分で降温中、8Nで予備圧着させ、下記(1)～(6)の通りに低温から測定。

(1) ノーマルフォース20Nにて歪0.005%で昇温、トルク値が1500μN·m未満となるまでこの条件で測定。

(2) (1)の後、ノーマルフォース8Nにて歪0.05%で昇温、トルク値が200μN·m未満となるまでこの条件で測定。

(3) (2)の後、ノーマルフォース3Nにて歪0.5%で昇温、トルク値

が $150 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ 未満となるまでこの条件で測定。（3）のトルクが $120^{\circ}\text{C}$ まで $150 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ 以上であった場合は、（4）に移行する。

（4）（3）の後、ノーマルフォース $1.5 \text{ N}$ にて歪 $2\%$ で昇温、トルク値が $100 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ 未満となるまでこの条件で測定。（4）のトルクが $170^{\circ}\text{C}$ まで $100 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ 以上だった場合は、（5）に移行する。

（5）（4）の後、ノーマルフォース $1 \text{ N}$ にて歪 $5\%$ で昇温、トルク値が $80 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ 未満となるまでこの条件で測定。（5）のトルクが $190^{\circ}\text{C}$ まで $80 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ 以上だった場合や厚みが $30 \mu\text{m}$ 未満になった場合は、（6）に移行する。

（6）（5）の後、ノーマルフォース $1 \text{ N}$ にて歪 $10\%$ で昇温、 $200^{\circ}\text{C}$ となるまでこの条件で測定。（6）の温度が $200^{\circ}\text{C}$ になる前に厚みが $20 \mu\text{m}$ 未満になった際、測定を終了する。

[0089] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、印刷用に好適である。印刷によって被着体（基材）上に所望のパターンで塗工して粘着層を形成すれば、シート状の粘着剤を貼り合わせ直前に裁断することによって所望の形状の粘着剤を得る場合と比べて、裁断作業を省略することができるという利点がある。その結果、廃棄物の発生を抑制し、環境負荷を低減することが可能である。本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物を印刷する方法としては、例えば、スクリーン印刷、インクジェット印刷、グラビア印刷等が挙げられる。なかでも、スクリーン印刷が好適に用いられる。

[0090] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物の $25^{\circ}\text{C}$ における粘度の好ましい下限は $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましい上限は $100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。上記粘度がこの範囲であることにより、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、印刷用により好適なものとなる。上記粘度のより好ましい下限は $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましい上限は $75000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

なお、上記粘度は、例えば、E型粘度計としてVISCOSIMETER TV-22（東機産業社製）を用い、各粘度における適切なコーンプレートを用い、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \text{ rpm}$ の条件にて測定することができる。

[0091] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、紫外線を照射して硬化させることにより粘着層を形成するものであり、その使用方法としては、基材（セパレータ）上に粘着層を形成して被着体に転写可能な粘着シートを作製するものであってもよいし、被着体上に直に粘着層を形成するものであってもよい。被着体上に直に粘着層を形成する方法では、貼り合わせの回数を最低限にすることことができ、かつ、貼り合わせ時に界面に気泡が入ることを防止できる。一方、基材（セパレータ）上に粘着層を形成する方法では、粘着層は転写によって被着体上に配置されるので、施工上の制約が少ないという利点がある。

[0092] 第一の被着体上に、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工し、露光することにより粘着層を形成する工程、及び、上記粘着層上に第二の被着体を貼付する工程を有し、上記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工する方法は、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スプレーコート、スピンドルコート、グラビアオフセット、又は、反転オフセット印刷であり、上記紫外線硬化型粘着剤組成物が上記第一の被着体上に部分的に塗工される積層体の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0093] 上記第一の被着体及び上記第二の被着体の材質としては、例えば、ステンレス、アルミニウム等の金属、樹脂等が挙げられる。

[0094] 上記粘着層の厚さは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上記粘着層の厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、充分な密着性が得られる。また、電子機器の薄型化に対応する観点から、上記粘着層の厚さは、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

## 発明の効果

[0095] 本発明によれば、印刷性に優れ、硬化物が凝集破壊を起こし難く、かつ、耐衝撃性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物、及び、粘着性及び低ブリード性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0096] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0097] (実施例 1-1～1-40、比較例 1-1～1-17)

表 1～6 に記載された配合比に従い、各材料を遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて混合して実施例 1-1～1-40 及び比較例 1-1～1-17 の各粘着剤組成物を得た。

表中に略号で記載した材料の詳細は、以下の通りである。

(マレイミド誘導体)

- ・ C H M I : N-シクロヘキシルマレイミド（日本触媒社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし）
- ・ L M I : N-ラウリルマレイミド（精工化学社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし）
- ・ H P M : 4-ヒドロキシフェニルマレイミド（精工化学社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造あり）

(紫外線重合性化合物)

- ・ C B A : エチルカルビトールアクリレート（大阪有機化学工業社製、「ビスコート #190」、エーテル結合含有）
- ・ M E D O L - 1 0 : (2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチルアクリレート（大阪有機化学工業社製、エーテル結合含有）
- ・ ビスコート #192 : フェノキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業社製、フェノキシ基含有）
- ・ ビスコート #216 : アクリル酸-2-ブチルカルバモイルオキシエチルエステル（大阪有機化学工業社製、アミド結合含有）
- ・ N O A A : n-オクチルアクリレート（大阪有機化学工業社製）
- ・ 4-H B A : 4-ヒドロキシブチルアクリレート（三菱ケミカル社製）
- ・ U A - 1 6 0 T M : ポリエーテル系多官能ウレタンアクリレート（新中村）

化学工業社製)

- ・ N V C : N-ビニル- $\varepsilon$ -カプロラクタム（東京化成工業社製）  
(光重合開始剤)
  - ・ Esacure TZT : 2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンとの混合物（IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤）
  - ・ Omnidrad 4MBZ : 4-メチルベンゾフェノン（IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤）
  - ・ Omnipol TP : エチル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィネートの重合体（IGM Resins社製、ポリマー型光重合開始剤）
  - ・ Omnipol 910 : ポリエチレングリコールジ( $\beta$ -4-(4-(2-ジメチルアミノ-2-ベンジル)ブタノイルフェニル)ピペラジン)プロピオネート（IGM Resins社製、ポリマー型光重合開始剤）
  - ・ Omnipol 2702 : ビス(ベンゾフェノン-2-カルボン酸)ポリエチレングリコールエステル（IGM Resins社製、ポリマー型光重合開始剤）
  - ・ Omnidrad 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン（IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤）
  - ・ Omnidrad TPO : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスфинオキサイド（IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤）
  - ・ Omnidrad 819 : ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスфинオキサイド（IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤）
- (アミン化合物)
- ・ Esacure A198 : (ビス-N, N-(4-ジメチルアミノベンゾイル)オキシエチレン-1-イル)-メチルアミン、ビス(2-モルホリノエチル)エーテル（IGM Resins社製、ヘテロ原子に水素が結合

された構造なし)

- U-c a t 660M : ビス(2-モルホリノエチル)エーテル(サンアプロ社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)
  - E v e r s o r b 93 : デカン二酸1-メチル10-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)(Everlight Chemical社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)
  - アデカスタブルA-72 : セバシン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)(ADEKA社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)
  - アデカスタブルA-52 : テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート(ADEKA社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造なし)
  - アデカスタブルA-77Y : セバシン酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)(ADEKA社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造あり)
  - アデカスタブルA-57 : テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート(ADEKA社製、ヘテロ原子に水素が結合された構造あり)
- (粘着付与剤)
- K E - 359 : ロジン系樹脂(荒川化学工業社製)  
(熱可塑性樹脂)
  - L A 2140 : アクリル系ブロック共重合体(クラレ社製)
  - L A 4285 : アクリル系ブロック共重合体(クラレ社製)  
(架橋剤)
  - コロネートL : トルエンジイソシアネート(東ソー社製)

#### [0098] (硬化物の反応率)

得られた粘着剤組成物について、以下に示した方法で離型P E Tフィルム(ニッパ社製、「1-E」、厚さ50μm)上に塗工し、厚み100μmの硬

化物を得た。

実施例 1-1～1-35、1-40、及び、比較例 1-1～1-12で得られた各粘着剤組成物については、各粘着剤組成物を離型PETフィルム上に0.5 mL滴下し、スピンドルコーター（ミカサ社製、「MSB-150」）を用いて5000 rpmにて10 s塗工することで、薄層を作製した。次いで、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式UV LED硬化装置（アイテック社製、「M UVBA」）を用いて、波長365 nm、照度20 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射した。これを、硬化物の厚みが100 μmになるまで重ねて行った。

実施例 1-36～1-39、及び、比較例 1-13、1-14で得られた各粘着剤組成物については、スクリーン印刷機（SERIA社製、「SSA-PC560E」）を用いて粘着剤組成物を離型PETフィルム上に厚み100 μmとなるように塗工した。その後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式UV LED硬化装置を用いて、波長365 nm、照度20 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより、粘着剤組成物を硬化させて厚み100 μmの硬化物を得た。上記バッチ式UV LED硬化装置としては、M UVBA（アイテック社製）を用いた。

比較例 1-15で得られた粘着剤組成物については、コーティングを用いて離型処理したPETフィルム上に乾燥後の厚みが100 μmとなるように塗布し、80°Cで1時間、110°Cで20分乾燥させ、硬化物を得た。

比較例 1-16、1-17で得られた各粘着剤組成物については、アプリケーターを用いて、粘着剤組成物を離型PETフィルム上に塗工し、塗工した上面を離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50 μm）にて封止することでUV Wetラミ塗工とした。得られたUV Wetラミ塗工物をバッチ式UV LED硬化装置を用いて、波長365 nm、照度20 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合

計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより、粘着剤組成物を硬化させて厚み 100 μm の硬化物を得た。上記バッチ式 UV LED 硬化装置としては、MUVBA（アイテック社製）を用いた。得られた硬化物をアルミパン上に約 0.3 g 取り、THF：アセトン：エタノールを 8 : 1 : 1 の質量比で含む混合溶媒を、硬化物のサンプルが飛び散らないように静かに添加し、2 時間ほど膨潤させた。その後、110°C で 30 分間、170°C で 1 時間、190°C で 30 分間の乾燥を行った。乾燥後のアルミパンと乾燥させたサンプルの質量を秤量し、以下の式により、硬化物の反応率を算出した。

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

なお、実施例 1-1～1-35、1-40、及び、比較例 1-1～1-12 で得られた各粘着剤組成物にかかる硬化物の反応率は、インクジェット印刷により塗工された粘着剤組成物の硬化物の反応率に対応する。

#### [0099] (硬化物のガラス転移温度)

上記「(硬化物の反応率)」と同様にして得られた硬化物について、動的粘弹性測定装置（アントンパール社製、「MCR-702e」）を用いて、以下の条件で動的粘弹性測定を行った際の tan δ ピーク温度をガラス転移温度として求めた。

#### <条件>

せん断法：8 mm パラレルプレートを用いて、ツインドライブにて測定  
測定温度 -70～200°C

昇温速度：7°C/分

周波数：1 Hz

50°C から -70°C まで 10°C/分で降温中、8 N で予備圧着させ、下記 (1)～(6) の通りに低温から測定。

(1) ノーマルフォース 20 N にて歪 0.005% で昇温、トルク値が 1500 μN·m 未満となるまでこの条件で測定。

(2) (1) の後、ノーマルフォース 8 N にて歪 0.05 % で昇温、トルク値が 200  $\mu$ N · m 未満となるまでこの条件で測定。

(3) (2) の後、ノーマルフォース 3 N にて歪 0.5 % で昇温、トルク値が 150  $\mu$ N · m 未満となるまでこの条件で測定。 (3) のトルクが 120 °C まで 150  $\mu$ N · m 以上であった場合は、(4) に移行する。

(4) (3) の後、ノーマルフォース 1.5 N にて歪 2 % で昇温、トルク値が 100  $\mu$ N · m 未満となるまでこの条件で測定。 (4) のトルクが 170 °C まで 100  $\mu$ N · m 以上だった場合は、(5) に移行する。

(5) (4) の後、ノーマルフォース 1 N にて歪 5 % で昇温、トルク値が 80  $\mu$ N · m 未満となるまでこの条件で測定。 (5) のトルクが 190 °C まで 80  $\mu$ N · m 以上だった場合や厚みが 30  $\mu$ m 未満になった場合は、(6) に移行する。

(6) (5) の後、ノーマルフォース 1 N にて歪 10 % で昇温、200 °C となるまでこの条件で測定。 (6) の温度が 200 °C になる前に厚みが 20  $\mu$ m 未満になった際、測定を終了する。

#### [0100] <評価>

実施例 1-1～1-40 及び比較例 1-1～1-17 で得られた各粘着剤組成物について、以下の評価を行った。結果を表 1～6 に示した。

#### [0101] (印刷性)

50 mm × 50 mm のアルミ基板上に、実施例 1-1～1-35、1-40 及び、比較例 1-1～1-12 で得られた各粘着剤組成物を 0.5 mL 滴下し、スピンドルコーター（ミカサ社製、「MSB-150」）を用いて 500 0 rpm にて 10 s 塗工することで、薄層を作製した。次いで、バッチ式 UV LED 硬化装置（アイテック社製、「MUVBA」）を用いて、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時に照射した。これを硬化物の厚みが 100  $\mu$ m になるまで重ねて行った。

また、実施例 1-36～1-39、及び、比較例 1-13、1-14 で得ら

れた各粘着剤組成物 100 質量部に、消泡材として K S - 6 6 (信越化学工業社製) 1 質量部添加してスクリーン印刷性組成物を得た。得られたスクリーン印刷性組成物について、スクリーン印刷機 (S E R I A 社製、「S S A - P C 5 6 0 E」) を用い、離型 P E T フィルム (ニッパ社製、「1-E」、厚さ 50 μm) 上にパターン塗工してスクリーン印刷を行った。スクリーン印刷版は、パターン処理された 70 メッシュの印刷版を用いた。次いで、バッチ式 U V L E D 硬化装置 (アイテック社製、「M UVBA」) を用いて、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時照射することにより、硬化物を得た。

得られた各硬化物を目視にて確認し、以下の基準により印刷性を評価した。なお、実施例 1-1～1-35、1-40、及び、比較例 1-1～1-12 については、インクジェット印刷の代替としてスピンドルによる塗工を行っており、実施例 1-1～1-35、1-40、及び、比較例 1-1～1-12 で得られた各粘着剤組成物にかかる印刷性は、インクジェット印刷における印刷性に対応する。

○：未硬化の部分がなく、にじみの発生が確認されなかった場合

×：未硬化の部分があった場合、又は、未硬化の部分はないものの、にじみの発生が確認された場合

## [0102] (粘着力及び剥離モード)

### (1) 試験片の作製

#### (1-1) 実施例 1-1～1-35、1-40、及び、比較例 1-1～1-12

実施例 1-1～1-35、1-40、及び、比較例 1-1～1-12 で得られた各粘着剤組成物については、各粘着剤組成物を離型 P E T フィルム (ニッパ社製、「1-E」、厚さ 50 μm) 上に 0.5 mL 滴下し、スピンドルを用いて 5000 rpm にて 10 s 塗工することで、幅 50 mm、長さ 50 mm となるように薄層を作製した。上記スピンドルとしては、MS

B-150（ミカサ社製）を用いた。その後、バッチ式UV LED硬化装置（アイテック社製、「M UVBA」）を用いて、波長365 nm、照度20 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより硬化させた。これを繰り返すことで、厚み100 μmの硬化物を得た。

次いで、幅50 mm、長さ200 mmの易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスマシャイン A4100」）にて硬化物の大気面を封止し、幅25 mm、長さ200 mm（被着面20 mm×50 mm）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型PETフィルムを剥離し、露出させた面をSUS基板に貼り合わせ、2 kgローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。

(1-2) 実施例1-36～1-39、及び、比較例1-13、1-14  
実施例1-36～1-39、及び、比較例1-13、1-14で得られた各粘着剤組成物については、スクリーン印刷機（SERIA社製、「SSA-PC560E」）を用いて、粘着剤組成物を易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスマシャイン A4100」）上に厚み100 μmとなるように塗工した。その後、バッチ式UV LED硬化装置（アイテック社製、「M UVBA」）を用いて、波長365 nm、照度20 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより、粘着剤組成物を硬化させて厚み100 μmの硬化物を得た。

次いで、離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50 μm）にて硬化物の大気面を封止し、幅25 mm、長さ200 mm（被着面25 mm×80 mm）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型PETフィルムを剥離し、露出させた面をSUS基板に貼り合わせ、2 kgローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。

(1-3) 比較例1-15

比較例 1-15 で得られた粘着剤組成物については、コーティングを用いて、粘着剤組成物を易接着性ポリエチルフィルム（東洋紡社製、「コスモシャイン A4100」）上に乾燥後の厚みが 100 μm となるように塗布し、80 °C で 1 時間、110 °C で 20 分乾燥させ、硬化物を得た。

次いで、離型 PET フィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ 50 μm）にて硬化物の大気面を封止し、幅 25 mm、長さ 200 mm（被着面 25 mm × 80 mm）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型 PET フィルムを剥離し、露出させた面を SUS 基板に貼り合わせ、2 kg ローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。

#### (1-4) 比較例 1-16、1-17

比較例 1-16、1-17 で得られた各粘着剤組成物については、アプリケーターを用いて、粘着剤組成物を易接着性ポリエチルフィルム（東洋紡社製、「コスモシャイン A4100」）上に塗工し、塗工した上面を離型 PET フィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ 50 μm）にて封止することで UV Wet ラミ塗工とした。得られた UV Wet ラミ塗工物をバッチ式 UV LED 硬化装置を用いて、波長 365 nm、照度 20 mW/cm² の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm² の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm² となるように同時照射することにより、粘着剤組成物を硬化させて厚み 100 μm の硬化物を得た。上記バッチ式 UV LED 硬化装置としては、M-UVBA（アイテック社製）を用いた。

次いで、幅 25 mm、長さ 200 mm（被着面 25 mm × 80 mm）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型 PET フィルムを剥離し、露出させた面を SUS 基板に貼り合わせ、2 kg ローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。

#### [0103] (2) 粘着力の測定及び剥離モードの確認

得られた試験片を 25 °C、50% RH の環境下で 1 日養生した後、万能試験機（エー・アンド・デイ社製、「テンシロン RTI-1310」）を用い

て300mm/minの速度で180°ピールを行うことにより、粘着力を測定した。

また、180°ピール時の剥離モードを以下の基準により評価した。

A F : 界面剥離

W L B : 界面近傍凝集剥離

Z i p : ジッピング剥離

C F : 凝集破壊

なお、A F、W L Bが好ましい結果であり、Z i pはこれらよりも劣る結果であり、C Fは更に劣る結果である。

#### [0104] (耐衝撃性)

上記「(硬化物の反応率)」と同様にして得られた硬化物について、以下の方法により、耐衝撃性試験を行った。

25mm×25mmに切り出した硬化物を介して、中央に20mm×20mm×3mmの穴が開いた40mm×40mm×3mmのSUS基板と、25mm×25mm×3mmのSUS基板とを貼り合わせ、積層体を得た。得られた積層体について、万能試験機（エー・アンド・デイ社製、「テンシロン RTI-1310」）を用いて62Nにて圧着を行い、試験片を作製した。落錐式衝撃試験機（IMATEK社製、「IM1C-15型」）を用いて、16Φ、総質量5kgの落錐子にて51mmの高さから、自然落下により試験片の中央部をインパクトした。ms v. s. Nのスペクトルから、一つ目の山の面積（エネルギー量）を衝撃吸収率ΔE [J] とし、ピークフォース（耐衝撃試験力[N]）を算出した。以下の基準により、耐衝撃性を評価した。

◎：ΔEが0.3Jを超えた場合、又は、ピークフォースが1.4Nを超えた場合

○：ΔEが0.15J以上0.3J以下であり、かつ、ピークフォースが0.8N以上1.4N以下であった場合

×：ΔEが0.15J未満であり、かつ、ピークフォースが0.8N以上1

. 4 N 以下であった場合

×× :  $\Delta E$  が 0. 15 J 未満であり、かつ、ピークフォースが 0. 8 N 未満  
であった場合

[0105]

[表1]

		実施例																		
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11								
紫外線重合性化合物 光重合開始剤 (質量部)	マレイミド誘導体	ヘテロ原子に水素が結合された構造なし	CHMI	2	2	—	—	0.6	10	10	10	—	20							
		ヘテロ原子に水素が結合された構造あり	LMI	—	—	2	—	—	—	—	5	15	—							
	単官能	水素供与体どなり得る	HPM	—	—	—	2	—	—	5	—	—	—							
	(メタ)アクリルモノマー	フジキン基含有	CBA	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49							
		アミド結合含有	MEDOL-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	ビスコート#192	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	ビスコート#216	49	49	—	49	49	49	49	49	49	49							
		—	NOAA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	4-HBA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	UA-160TM	3	—	3	3	3	3	3	3	3	3							
アミン化合物	(メタ)アクリルモノマー	水素供与体どなり得る	NVC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		水素引き抜き型	Esaure TZT	6	3	3	3	3	3	3	3	3	3							
		ポリマー型	Omnirad 4MBZ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		開裂型	Omnirad TP	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1							
		—	Omnirad 910	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1							
		—	Omnirad 2102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	Omnirad 184	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	Omnirad TPO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	Omnirad 819	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		—	Esaure A198	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3							
アミド誘導体	U-cat: 660M	ヘテロ原子に水素が結合された構造なし	Evversorb 93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		アデカスタフLA-72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		アデカスタフLA-52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		アデカスタフLA-77Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		アデカスタフLA-57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		KE-359	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		LA2140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		LA4285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		コロネートL	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
		アレイミド誘導体中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量(質量%)	0	0	0	0	0	100	0	0	0	33.3	0	0	0	0	0	0	0	0
評価	紫外線重合性化合物	100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量(質量%)	0	0	0	0	0	2.0	0	0	5.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		紫外線重合性化合物中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量(質量%)	97.0	100	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0
	アミン化合物	アミン化合物との合計100質量部に対するアミン化合物の含有量(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		紫外線重合性化合物100質量部に対するアミン化合物の含有量(質量部)	2.9	3.0	2.9	2.9	3.0	2.0	2.0	2.0	0.6	9.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9
		アレイミド誘導体と多官能(メタ)アクリルモノマーを除く紫外線重合性化合物との合計100質量部に対するアミド誘導体の含有量(質量部)	3.0	0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.8	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
		多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量(質量部)	89.3	92.3	88.2	94.6	93.2	90.6	89.4	86.3	92.6	89.2	85.2							
		硬化物の反応率(%)	-13.4	-11.5	-42.3	-11.2	-11.8	-9.6	-7.6	-16.6	-5.5	-6.3	-6.3							
		硬化物のカラス転移温度(℃)	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク							
		塗工方式	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット	ジェット							
		印刷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○							
評価	粘着力(N/inch)	剥離モード	10.6	12.6	4.6	11.4	12.3	10.5	9.8	5.6	11.6	8.6	6.7							
		耐衝撃性	AF	AF	AF	AF	WBL	AF	AF	WBL	AF	AF	WBL							

[表2]

実施例									
紫外線重合性化合物 (質量部)	(メタ)アクリルモノマー 多官能	ヘテロ原子に水素が結合された構造なし ヘテロ原子に水素が結合された構造あり		C-I[M]	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16
				LMI	3	3	3	3	3
				HPM	-	-	-	-	-
				CBA	-	24	29	29	40
		エーテル結合含有 フェノキシ基含有		MEDOL-10	-	-	-	-	40
	(メタ)アクリルモノマー 二官能	ビスコート#192 アミト結合含有		ビスコート#216	5	5	-	-	-
				NOAA	49	49	-	-	-
				4-HBA	25	35	10	20	49
		UA-160TM		UA-160TM	5	5	5	5	49
		NVC		-	-	-	-	-	-
光重合開始剤 (質量部)	ポリマー型 開裂型	水素引き抜き型		Esecure TZT	3	3	3	3	-
				Omnirad 4MzZ	-	-	-	-	-
				Omnipol TP	1	1	1	1	-
				Omnipol 910	0.5	0.5	0.5	0.5	1
				Omnipol 2702	0.5	0.5	0.5	0.5	1
	アミン化合物 接着剤	Omnirad 184		-	-	-	-	-	-
				Omnirad TPO	-	-	-	-	-
				Omnirad 819	-	-	-	-	-
		Esecure A198		3	3	3	3	3	-
		U-cat 660M		Eversorb 93	-	-	-	-	-
アミド誘導体 (質量部)	アデカスタブLA-72 アデカスタブLA-52 アデカスタブLA-77Y アデカスタブLA-57 KE-359	アデカスタブLA-72		アデカスタブLA-52	-	-	-	-	-
				アデカスタブLA-77Y	-	-	-	-	-
				アデカスタブLA-57	-	-	-	-	-
				KE-359	-	-	-	-	-
		LA2140		-	-	-	-	-	-
	熱可塑性樹脂 接着剤	LA4285		-	-	-	-	-	-
		コロネットL		-	-	-	-	-	-
		マレimid誘導体中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量(質量%)		0	0	0	0	0	-
		紫外線重合性化合物中のヘテロ原子に水素供与体となり得る王水の含有量(質量%)		0	0	0	0	0	0
		アミン化合物中のヘテロ原子に水素が結合されないアミン化合物の含有量(質量%)		48.6	73.6	64.5	84.5	30.6	84.0
液体状態 (質量部)	マレimid誘導体と紫外線重合性化合物との合計100質量部に対するマレイミド化合物の含有量(質量%) 紫外線重合性化合物100質量部に対するマレイミド化合物の含有量(質量%)	マレimid誘導体と紫外線重合性化合物との合計100質量部に対するマレイミド化合物の含有量(質量%)		2.6	2.8	2.4	2.5	3.0	2.9
				2.7	2.8	2.5	2.6	3.1	2.8
				2.7	2.8	2.5	2.6	3.1	2.8
		マレimid誘導体と多官能(メタ)アクリルモノマーを除く紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する 多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量(質量%)		2.7	2.8	2.5	2.6	3.1	2.8
		モノマーの含有量(質量%)		87.3	90.0	93.5	92.3	85.1	94.4
	液体状態 接着剤	液体状態の反応率(%)		87.3	90.0	93.5	92.3	85.1	94.4
		液体状態のガラス転移温度(℃)		-10.9	-14.8	-13.5	-11.5	-15.4	-16.1
		塗工方式		10.9	14.8	13.5	11.5	15.4	16.1
		印刷性		10.9	14.8	13.5	11.5	15.4	16.1
		粘着力(N/inch)		7.6	8.8	10.1	12.6	13.5	10.0
評価	剥離強度		A-F	A-F	W3L	A-F	A-F	A-F	A-F
	耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0107]

[表3]

		実施例											
		1-21 ヘテロ原子に水素が結合された構造なし						1-22 ヘテロ原子に水素が結合された構造あり					
紫外線重合性化合物 (質量部)	マレイミド誘導体 (メタ)アクリルモノマー	水素供与体となり得る			エーテル結合含有			フュージ基含有			ビスコート#192		
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	多官能 (メタ)アクリルモノマー ビニルモノマー	—	—	—	4-HBA	5	—	—	—	—	—	—	—
		水素供与体となり得る	—	—	UA-160TM	—	3	3	3	3	5	5	5
	光重合開始剤 ポリマー型	水素引き抜き型	NVC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ポリマー型	—	—	Esaure TZT	3	6	6	—	1	3	3	3
	アミン化合物	開裂型	—	—	Omnirad 4MBZ	—	—	6	—	—	—	—	—
		開裂型	—	—	Omnirad TP	1	—	—	—	1	1	1	1
	アミド誘導剤	—	—	—	Omnirad 910	1	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	Omnirad 2702	—	—	—	—	—	—	—	—
	アミド誘導剤	—	—	—	Omnirad 184	—	—	0.5	—	—	—	—	—
		—	—	—	Omnirad TPO	—	0.5	0.5	—	—	—	—	—
	アミド誘導剤	—	—	—	Omnirad 819	—	—	0.5	—	—	—	—	—
		—	—	—	Esaure A198	3	3	3	—	3	3	5	5
	アミド誘導剤	—	—	—	U-cat 660M	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	Eversorb 93	—	—	—	—	—	3	—	1.5
	アミド誘導剤	—	—	—	アテカスタラLA-72	—	—	—	—	—	—	3	—
		—	—	—	アテカスタラA-52	—	—	—	—	—	—	3	—
	アミド誘導剤	—	—	—	アテカスタラLA-77Y	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	KE-359	—	—	—	—	—	—	—	—
	アミド誘導剤	—	—	—	LA2140	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	LA2185	—	—	—	—	—	—	—	—
	アミド誘導剤	—	—	—	コロネートL	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アミド誘導剤	—	—	—	マレイミド誘導体中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量(質量部)	0	0	0	0	0	0	0	0
		—	—	—	紫外線重合性化合物中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有するモノマーの含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0
	アミド誘導剤	—	—	—	アミン化合物中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量(質量%)	94.7	97.0	97.0	97.0	89.9	89.9	89.9	89.9
		—	—	—	マレイミド誘導体中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有するアミン化合物の含有量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
	アミド誘導剤	—	—	—	紫外線重合性化合物の合計100質量部の含有量(質量部)	3.1	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
		—	—	—	マレイミド誘導体と多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量(質量部)	3.2	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	アミド誘導剤	—	—	—	マレイミド誘導体中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量(質量部)	0	3.0	3.0	3.0	5.2	5.2	5.2	5.2
		—	—	—	硬化物の反応率(%)	90.4	91.5	93.7	90.8	89.9	94.2	95.7	94.4
	アミド誘導剤	—	—	—	硬化物のガラス転移温度(℃)	-14.0	-12.5	-12.0	-12.8	-10.9	-10.6	-11.2	-12.6
		—	—	—	塗工方式	インク ジェット	インク ジェット	インク ジェット	インク ジェット	インク ジェット	インク ジェット	インク ジェット	インク ジェット
	評価	—	—	—	用削性	O	O	O	O	O	O	O	O
		—	—	—	粘着力(N/inch)	7.7	11.0	11.5	10.0	8.3	10.0	10.0	7.8
	評価	—	—	—	剥離モード	WBL	AF	AF	AF	AF	AF	AF	WBL
		—	—	—	耐衝撃性	◎	O	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0108]

[表4]

[0109] [表5]

		比較例									
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	2	-
紫外線重合性化合物 (質量部)	レイミド誘導体	ヘテロ原子に水素が結合された構造なし ヘテロ原子に水素が結合された構造あり	C-HMI LMI	-	-	-	-	-	-	-	-
	(メタ)アクリルモノマー	水素供与体どり得る フエノキシ基含有	HPM CBA	10 49	10 49	-	-	-	-	-	-
			MEDOL-10 ビスコート#192	-	-	5	-	-	-	-	-
		水素供与体どり得る アミド結合含有	ビスコート#216	49	49	20	10	49	49	49	30
			NOAA	-	-	98	98	-	-	-	-
			4-HBA	-	-	-	-	-	-	-	-
	光重合開始剤	UA-160TM	3	3	3	3	3	3	3	15	12
		NVC	-	-	-	-	-	-	-	-	30
		Easacure TZT	3	3	3	3	3	3	3	-	-
		Omnirad 4MISZ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Omnipol TP	1	1	1	1	1	1	1	-	-
アミン化合物	ポリマー型	Omnipol 910	1	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-
		Omnipol 2/02	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-
		Omnirad 184	-	-	-	0.5	2	2	2	-	-
		Omnirad TPO	-	-	-	0.5	2	2	2	-	-
		Omnirad 819	-	-	-	0.5	2	2	2	-	-
	開裂型	Easacure A198	3	3	3	3	3	3	3	-	-
		U-cat 660VI	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Eversorb 93	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アデカスタジアLA-72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アデカスタジアLA-52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価	アミド誘導体中のヘテロ原子に水素が結合された構造なし	アデカスタジアLA-77Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KE-359	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		LA2/140	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		LA4/285	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		コロネートL	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	紫外線重合性化合物中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有する(レイミド誘導体の含有量(質量部))	66.7	100	0	0	0	0	0	0	0	0
		紫外線重合性化合物100質量部に対するヘテロ原子に水素が結合された構造を有する(レイミド誘導体の含有量(質量部))	9.9	9.9	0	0	0	0	0	0	0
		紫外線重合性化合物中における水素供与体どり得るモノマーの含有量(質量%)	97.0	97.0	19.8	9.0	97.0	97.0	86.7	89.3	-
		アミン化合物中のヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	0
		マレイミド誘導体と紫外線重合性化合物との合計100質量部に対するアミン化合物の含有量(質量部)	2.6	2.7	2.3	2.7	2.9	2.9	2.6	0	-
評価	マレイミド誘導体と多官能(メタ)アクリルモノマーを除く紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する 多官能(メタ)アクリルモノマーの含有量(質量部) 硬化物の反応率(%)	14.9	9.9	2.4	1.8	2.0	2.0	1.8	0	-	-
		42.7	35.4	85.2	85.3	84.5	89.4	91.1	91.1	91.1	91.1
		-32.6	測定不能	-10.9	-10.9	-18.8	-11.9	-11.9	0.2	0.2	0.2
		インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット
		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
評価	印刷性	0.6	0.1	4.6	1.3	3.3	10.0	7.7	10.5	10.5	10.5
	接着性(N/inch)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
	剥離モード	xx	xx	x	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx

[0110]

[表6]

[0111] (実施例 2-1 ~ 2-2 0、比較例 2-1 ~ 2-3)

表7～9に記載された配合比に従い、各材料を遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて混合して実施例2-1～2-20及び比較例2-1～2-3の各粘着剤組成物を得た。

表中に略号で記載した材料の詳細は、以下の通りである。

(マレイミド誘導体)

- ・ C H M I : N-シクロヘキシルマレイミド（日本触媒社製）
- ・ H P M : 4-ヒドロキシフェニルマレイミド（精工化学社製）
- ・ N C C H M I : N-(4-カルボキシシクロヘキシルメチル)マレイミド（精工化学社製）

(紫外線重合性化合物)

- ・ C B A : エチルカルビトールアクリレート（大阪有機化学工業社製、「ビスコート#190」、エーテル結合含有）
  - ・ M E D O L - 1 0 : (2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチルアクリレート（大阪有機化学工業社製、エーテル結合含有）
  - ・ ビスコート#192 : フェノキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業社製、フェノキシ基含有）
  - ・ ビスコート#216 : アクリル酸-2-ブチルカルバモイルオキシエチルエステル（大阪有機化学工業社製、アミド結合含有）
  - ・ N O A A : n-オクチルアクリレート（大阪有機化学工業社製）
  - ・ 4-H B A : 4-ヒドロキシブチルアクリレート（三菱ケミカル社製）
  - ・ U A - 1 6 0 T M : ポリエーテル系多官能ウレタンアクリレート（新中村化学工業社製）
  - ・ N V C : N-ビニル-ε-カプロラクタム（東京化成工業社製）
- (光重合開始剤)
- ・ O m n i r a d 1 8 4 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤）
  - ・ O m n i r a d T P O : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニル

- ホスフィンオキサイド（IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤）  
 · Omnidrad 819：ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（IGM Resins社製、開裂型光重合開始剤）  
 · Esacure 1001M：1-(4-(4-ベンゾイルフェニル)オキシエチレン-1-イル)-2-トシリ-2-メチル-1-プロパノン（IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤）  
 · Esacure 3644：3-ケトクマリン（IGM Resins社製、水素引き抜き型光重合開始剤）  
 （アミン化合物）  
 · Esacure A198：（ビス-N, N-(4-ジメチルアミノベンゾイル)オキシエチレン-1-イル)-メチルアミン、ビス(2-モルホリノエチル)エーテル（IGM Resins社製）  
 · U-cat 660M：ビス(2-モルホリノエチル)エーテル（サンアプロ社製）  
 （粘着付与剤）  
 · KE-359：ロジン系樹脂（荒川化学工業社製）  
 （熱可塑性樹脂）  
 · LA2140：アクリル系ブロック共重合体（クラレ社製）

[0112] 実施例2-1～2-20及び比較例2-1～2-3で使用した熱可塑性樹脂としてのアクリルポリマーは、以下の方法で調製した。  
 温度計、攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた2L容のセパラブルフラスコにアクリル酸2-エチルヘキシル100質量部、アクリル酸3質量部、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル0.1質量部、及び、重合溶媒として酢酸エチル300質量部を加えた。次に、窒素ガスを30分間吹き込んで反応容器内を窒素置換した後、反応容器内を攪拌しながら80℃に加熱した。30分後、0.5質量部の重合開始剤としてのt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（1時間半減期温度：92.1℃、10時間半減期温度：7

2. 1 °C) を 5 質量部の酢酸エチルで希釈し、得られた重合開始剤溶液を反応容器内に 6 時間かけて滴下添加した。その後、更に 80 °C にて 6 時間反応させた後、反応液を冷却することによりアクリルポリマー溶液を得た。

得られたアクリルポリマー溶液を希釈溶剤（メタノールとトルエンとの混合溶剤、メタノールとトルエンとの質量比率は 1 : 2）により希釈し、固形分 20 質量% の溶液とした。次に、本溶液を、コーティング用いて離型処理した PET フィルム上に乾燥後の厚みが 100 μm となるように塗布し、80 °C で 1 時間、110 °C で 20 分乾燥させ、アクリルポリマーを得た。

#### [0113] (粘度)

得られた粘着剤組成物を 0.4 mL 採取し、E 型粘度計として VISCOTESTER TV-22（東機産業社製）を用い、各粘度における適切なコンプレートにて、25 °C、10 rpm の条件で粘度を測定した。

#### [0114] (硬化物の反応率)

得られた粘着剤組成物について、以下に示した方法で離型 PET フィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ 50 μm）上に塗工し、厚み 100 μm の硬化物を得た。

実施例 2-1～2-14、2-16～2-20、及び、比較例 2-1～2-3 で得られた各粘着剤組成物については、スクリーン印刷機（SERIA 社製、「SSA-PC560E」）を用いて粘着剤組成物を離型 PET フィルム上に厚み 100 μm となるように塗工した。その後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式 UV LED 硬化装置を用いて、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時照射することにより、粘着剤組成物を硬化させて厚み 100 μm の硬化物を得た。上記バッチ式 UV LED 硬化装置としては、M-UVBA（アイテック社製）を用いた。

実施例 2-15 で得られた粘着剤組成物については、粘着剤組成物を離型 PET フィルム上に 0.5 mL 滴下し、スピンドルコーター（ミカサ社製、「MS

B-150」)を用いて5000 rpmにて10s塗工することで、薄層を作製した。次いで、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式UV LED硬化装置(アイテック社製、「M-UVBA」)を用いて、波長365nm、照度20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405nm、照度40mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射した。これを、硬化物の厚みが100μmになるまで重ねて行った。

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

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

なお、実施例2-15については、インクジェット印刷の代替としてスピンドルによる塗工を行っており、実施例2-15で得られた粘着剤組成物にかかる硬化物の反応率は、インクジェット印刷により塗工された粘着剤組成物の硬化物の反応率に対応する。

#### [0115] (硬化物のガラス転移温度)

上記「(硬化物の反応率)」と同様にして得られた硬化物について、動的粘弹性測定装置(アントンパール社製、「MCR-702e」)を用いて、以下の条件で動的粘弹性測定を行った際のtanδピーク温度をガラス転移温度として求めた。

#### <条件>

せん断法：8mmパラレルプレートを用いて、ツインドライブにて測定

測定温度 - 70 ~ 200°C

昇温速度：7°C/分

周波数：1Hz

50°Cから-70°Cまで10°C／分で降温中、8Nで予備圧着させ、下記

(1)～(6)の通りに低温から測定。

(1) ノーマルフォース20Nにて歪0.005%で昇温、トルク値が1500μN・m未満となるまでこの条件で測定。

(2) (1)の後、ノーマルフォース8Nにて歪0.05%で昇温、トルク値が200μN・m未満となるまでこの条件で測定。

(3) (2)の後、ノーマルフォース3Nにて歪0.5%で昇温、トルク値が150μN・m未満となるまでこの条件で測定。(3)のトルク値が120°Cまで150μN・m以上であった場合は、(4)に移行する。

(4) (3)の後、ノーマルフォース1.5Nにて歪2%で昇温、トルク値が100μN・m未満となるまでこの条件で測定。(4)のトルク値が170°Cまで100μN・m以上だった場合は、(5)に移行する。

(5) (4)の後、ノーマルフォース1Nにて歪5%で昇温、トルク値が80μN・m未満となるまでこの条件で測定。(5)のトルク値が190°Cまで80μN・m以上だった場合や厚みが30μm未満になった場合は、(6)に移行する。

(6) (5)の後、ノーマルフォース1Nにて歪10%で昇温、200°Cとなるまでこの条件で測定。(6)の温度が200°Cになる前に厚みが20μm未満になった際、測定を終了する。

#### [0116] <評価>

実施例2-1～2-20及び比較例2-1～2-3で得られた各粘着剤組成物について、以下の評価を行った。結果を表7～9に示した。

#### [0117] (粘着力 (Ope n) 及び剥離モード)

(1) 試験片の作製

(1-1) 実施例2-1～2-14、2-16～2-20、及び、比較例2-1～2-3

実施例2-1～2-14、2-16～2-20、及び、比較例2-1～2-3で得られた各粘着剤組成物については、スクリーン印刷機を用いて、粘着

剤組成物を易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスマシャイン A4100」）に厚み100μm、幅25mm、長さ80mmとなるように塗工した。上記スクリーン印刷機としては、SSA-PC560E（SERIA社製）を用いた。その後、塗工上面を封止せずに大気環境下で、バッチ式UV LED硬化装置を用いて、波長365nm、照度20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405nm、照度40mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより、粘着剤組成物を硬化させて厚み100μmの硬化物を得た。上記バッチ式UV LED硬化装置としては、M UVBA（アイテック社製）を用いた。

次いで、離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50μm）にて硬化物の大気面を封止し、幅25mm、長さ200mmとなるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型PETフィルムを剥離し、露出させた面をSUS基板に貼り合わせ、2kgローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。

### (1-2) 実施例2-15

実施例2-15で得られた各粘着剤組成物については、各粘着剤組成物を離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50μm）上に0.5ml滴下し、スピンドルコーター（ミカサ社製、「MSB-150」）を用いて5000rpmにて10s塗工することで、幅50mm、長さ50mmとなるように薄層を作製した。その後、バッチ式UV LED硬化装置（アイテック社製、「M UVBA」）を用いて、波長365nm、照度20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405nm、照度40mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより硬化させた。これを繰り返すことで、厚み100μmの硬化物を得た。

次いで、幅50mm、長さ200mmの易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスマシャイン A4100」）にて硬化物の大気面を封止し、幅25mm、長さ200mm（被着面20mm×50mm）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型PET

フィルムを剥離し、露出させた面をSUS基板に貼り合わせ、2kgローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。

[0118] (2) 粘着力の測定及び剥離モードの確認

得られた試験片を25°C、50%RHの環境下で1日養生した後、万能試験機（エー・アンド・ディ社製、「テンシロン RTI-1310」）を用いて300mm/minの速度で180°ピールを行うことにより、粘着力（Open）を測定した。

また、180°ピール時の剥離モードを以下の基準により評価した。

A F：界面剥離

W L B：界面近傍凝集剥離

Z i p：ジッピング剥離

C F：凝集破壊

なお、A F、W L Bが好ましい結果であり、Z i pはこれらよりも劣る結果であり、C Fは更に劣る結果である。

[0119] (粘着力 (Close) 及び粘着力比)

上記粘着力（Open）との比較用の参考として粘着力（Close）を測定した。

光重合開始剤以外の成分を実施例2-1～2-20及び比較例2-1～2-3と同様とした組成物について、マレイミド誘導体と紫外線重合性化合物との合計100質量部に対して、Omni rad 184、Omni rad TPO、及び、Omni rad 819をそれぞれ0.5質量部添加し、遊星式攪拌機にて混合して粘着剤組成物を得た。上記遊星式攪拌機としては、あわとり練太郎（シンキー社製）を用いた。

得られた各粘着剤組成物について、スクリーン印刷機（SERIA社製、「SSA-PC560E」）を用いて粘着剤組成物を易接着性ポリエステルフィルム（東洋紡社製、「コスマシャイン A4100」）に厚み100μmとなるように塗工した。その後、塗工上面（大気面）を離型PETフィルム（ニッパ社製、「1-E」、厚さ50μm）にて封止した。次いで、バッチ

式UV LED硬化装置を用いて、波長365 nm、照度20 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40 mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900 mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することにより、粘着剤組成物を硬化させて厚み100 μmの硬化物を得た。上記バッチ式UV LED硬化装置としては、M UVBA（アイテック社製）を用いた。

次いで、得られた易接着性ポリエステルフィルムと硬化物と離型PETフィルムとの積層体を、幅25 mm、長さ200 mm（被着面25 mm×80 mm）となるようにカットして積層フィルムを作製した。その後、積層フィルムから離型PETフィルムを剥離し、露出させた面をSUS基板に貼り合わせ、2 kgローラーにて一往復させることで圧着し、試験片を得た。

得られた試験片を25°C、50%RHの環境下で1日養生した後、万能試験機（エー・アンド・デイ社製、「テンシロン RTI-1310」）を用いて300 mm/minの速度で180°ピールを行うことにより、粘着力（Close）を測定した。また、（粘着力（Open）／粘着力（Close））×100を粘着力比として算出した。

#### [0120] (低ブリード性)

上記「（硬化物の反応率）」と同様にして得られた硬化物について、表面に油性マジック（ゼブラ社製、「マッキー」）で約1 cmの長さの線を約2 mm間隔で5本引き、各線の状態を目視にて観察した。以下の基準により、低ブリード性を評価した。

○：5本全ての線がかすれなく引けた場合

△：5本全てで線は引けたものの、1本以上の線にかすれが確認された場合

×：1本以上の線が引けなかった場合

#### [0121]

[表7]

実施例												
		2-1		2-2		2-3		2-4		2-5		
組成 (質量部)	紫外線重合性化合物 (メタ)アクリルモナー	CHM1	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	16	16	
		H-PM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		NCCHM1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		CBA	-	69	69	69	69	69	66	66	33	
		MEDOL-10	-	-	-	-	-	-	5	5	5	
	单官能 フェノキシ基含有 アミド結合含有	ビスコート#192	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	-	-	
		ビスコート#216	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	-	-	
	多官能 (メタ)アクリルモナー	NOAA	69	-	-	-	-	-	-	-	33	
		4-HBA	-	-	-	-	-	-	5	5	46	
		UA-160TM	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8	8	8	
光重合開始剤	開裂型	NVC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Omnirad 184	2	2	0.5	-	-	-	1	-	-	
		Omnirad TFO	2	2	0.5	-	-	-	1	-	-	
		Omnirad 819	2	2	0.5	-	-	-	1	-	-	
		Esecure 1001M	-	-	2	1	1	1	-	1	1	
	アミン化合物	Esecure 3644	-	-	2	1	1	1	1	1	1	
		Esecure A198	-	-	-	3	-	3	3	3	3	
	粘着付与剤	U-cat 660M	-	-	-	-	3	-	-	-	-	
		KE-359	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
		LA2140	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
評価	紫外線重合性化合物(OO質量部に対するマレイミド誘導体の含有量(質量部))	アクリルポリマー	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		紫外線重合性化合物中における エーテル結合、アセチル基、フェニキシ基、ベンジル基、アミド結合 からなる性質上選択されたものも1種の構造を有するモノマーの含有量(質量部)	8.7	90.2	90.2	90.2	90.2	90.2	84.5	84.5	45.2	29.8
		マレイミド誘導体に紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する光重合開始剤の含有量(質量%)	6.0	6.0	1.5	4.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0
		粘度(mPa·s)	12000	10500	10350	10040	9850	10850	10440	11470	12280	9587
		硬化物の反応率(%)	88.7	92.7	89.3	88.7	91.8	90.9	91.3	93.6	89.9	88.5
	機械的性質	硬化物のガラス転移温度(℃)	-13.4	-11.5	-12.5	-12.7	-13.2	-12.7	-14.8	-11.5	-10.5	-25.2
		収工方式	スクリーン印刷									
		粘着力(Open)(N/inch)	6.3	6.7	5.1	4.3	6.1	4.9	5.8	6.3	4.6	4.3
		剥離モード	AF	WLB	AF	AF	WLB	WLB	WLB	WLB	WLB	WLB
		粘着力(Close)(N/inch)	5.4	5.2	5.2	5.0	5.2	5.2	5.2	4.1	6.3	4.1
評価	粘着力比	118.4	126.9	97.9	85.4	115.6	93.1	111.8	122.9	110.9	98.4	105.4
		低ブリード性	○	○	○	△	○	○	○	○	△	△

[0122]

[表8]

		実施例																	
		2-12				2-13		2-14		2-15		2-16		2-17		2-18		2-19	
組成 (質量部)	紫外線重合性化合物 (メタ)アクリルモノマー 单官能 (メタ)アクリルモノマー 多官能 (メタ)アクリルモノマー ビニルモノマー	マレイミド誘導体	CHM1	30	23	23	23	-	-	-	-	-	-	8	15.3	40	-	-	-
		エーテル結合含有	HPM	-	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		フェノキシ基含有	NCCHM1	-	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ビスコート#192	CBA	52	59	59	59	59	66	66	66	66	66	58	58	58	42	-	-
		ビスコート#216	MEDOL-10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光重合開始剤	NOA4	NOA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		4-HBA	UA-160TM	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
		NVC	NVC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Omniad 184	Omniad 184	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Omniad TPO	Omniad TPO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価	アミン化合物	Omniad 819	Omniad 819	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Esacure 1001M	Esacure 1001M	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Esacure 3644	Esacure 3644	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		Esecur A198	Esecur A198	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		U-cat 660M	U-cat 660M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	粘着付与剤	KE-359	KE-359	40	40	45	30	45	30	45	45	45	45	45	45	45	45	40	40
		LA2140	LA2140	33	33	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33	33
		アクリルポリマー	アクリルポリマー	-	-	40	-	40	-	40	-	40	-	40	-	40	-	-	-
		紫外線重合性化合物100質量部に対するアレイミド誘導体の含有量(質量部)	48.4	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9	19.0	19.0	19.0	19.0	8.7	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	66.7
		紫外線重合性化合物中における エーテル結合、アセチル基、カルボキシ基、ペングル基、及び、アミド結合 からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーの含有量(質量部)	91.9	83.1	83.1	83.1	83.1	83.1	83.1	83.1	83.1	83.1	84.5	84.5	85.9	85.9	79.1	79.1	78.3
評価	機械的性質	マレイミド誘導体と紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する光重合開始剤の含有量(質量%)	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		粘度(mPa·s)	15560	13580	14960	12.8	14690	12.8	14690	12.8	14690	12.8	14690	12.8	14690	12.8	14690	12.8	14690
		硬化物の反応率(%)	94.3	93.9	94.2	89.1	92.9	93.4	89.1	92.9	93.4	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1
		硬化物のガラス転移温度(℃)	18.7	5.6	2.4	-1.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5
		収工方式	スクリーン印刷	スクリーン印刷	インクジェット印刷	インクジェット印刷	スクリーン印刷												
評価	粘着力(Close)(N/inch)	剥離モード	AF	WLB	AF	WLB	AF	WLB	AF	WLB	AF	WLB	AF	ZiO	ZiO	ZiO	ZiO	ZiO	ZiO
		粘着力(Close)(N/inch)	13.0	9.2	8.2	5.3	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	4.2
		粘着力比	96.9	96.5	96.8	92.8	98.0	98.0	108.7	108.7	108.7	108.7	84.9	84.9	84.9	84.9	84.9	84.9	106.1
		低フレード性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○

[0123]

[表9]

			比較例			
			2-1	2-2	2-3	
組成 (質量部)	マレイミド誘導体			CHMI	—	
	HPM	—	—			
	NCCHMI	—	—			
	紫外線重合性化合物	单官能 (メタ)アクリルモノマー	エーテル結合含有	CBA	66	
				MEDOL-10	5	
			フェノキシ基含有	ビスコート#192	—	
			アミド結合含有	ビスコート#216	—	
			—	NOAA	—	
		多官能 (メタ)アクリルモノマー	—	4-HBA	5	
			—	UA-160TM	8	
		ビニルモノマー	アミド結合含有	NVC	—	
				Omnirad 184	0.5	
				Omnirad TPO	0.5	
	光重合開始剤	開裂型		Omnirad 819	0.5	
				Esacure 1001M	1	
				Esacure 3644	1	
		水素引き抜き型		Esacure A198	3	
				U-cat 660M	—	
		アミン化合物		KE-359	45	
		粘着付与剤		LA2140	—	
		熱可塑性樹脂		アクリルポリマー	40	
紫外線重合性化合物100質量部に対するマレイミド誘導体の含有量(質量部)			0	0	0	
紫外線重合性化合物中における エーテル結合、アセデル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合 からなる群より選択される少なくとも1種の構造を有するモノマーの含有量(質量部)			84.5	21.8	87.8	
マレイミド誘導体と紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する光重合開始剤の含有量(質量%)			2.4	1.5	6.0	
粘度(mPa·s)			30710	10580	10040	
硬化物の反応率(%)			65.8	87.6	87.6	
硬化物のガラス転移温度(°C)			-44.8	-10.3	-11.2	
評価	塗工方式		スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	スクリーン 印刷	
	粘着力(Open)(N/inch)		0.3	2.1	5.8	
	剥離モード		AF	WLB	CF	
	粘着力(Close)(N/inch)		4.7	3.7	3.5	
	粘着力比		6.7	55.8	166.3	
低ブリード性			×	×	×	

## 産業上の利用可能性

[0124] 本発明によれば、印刷性に優れ、硬化物が凝集破壊を起こし難く、かつ、耐衝撃性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物、及び、粘着性及び低ブリード性に優れる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該紫外線硬化型粘着剤組成物を用いてなる積層体の製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤と、アミン化合物とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物であり、  
前記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないマレイミド誘導体を含む場合は、ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体を含まないか、又は、前記マレイミド誘導体中における該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が50質量%未満であり、  
前記マレイミド誘導体がヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体のみを含む場合は、前記紫外線重合性化合物100質量部に対する該ヘテロ原子に水素が結合された構造を有するマレイミド誘導体の含有量が9.8質量部以下であり、  
前記紫外線重合性化合物は、水素供与体となり得るモノマーを20質量%以上含み、  
前記光重合開始剤は、水素引き抜き型光重合開始剤及びポリマー型光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも1種を含み、  
前記アミン化合物は、該アミン化合物中におけるヘテロ原子に水素が結合された構造を有さないアミン化合物の含有量が50質量%以上であり、  
前記マレイミド誘導体と前記紫外線重合性化合物との合計100質量部に対する前記アミン化合物の含有量が0.1質量部以上10質量部以下である  
ことを特徴とする紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記紫外線重合性化合物100質量部に対する前記マレイミド誘導体の含有量が0.1質量部以上20質量部以下である請求項1記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記水素供与体となり得るモノマーは、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択さ

れる少なくとも 1 種の構造を有するモノマーである請求項 1 又は 2 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

- [請求項4] 前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時照射することによって得られる厚み 100 μm の硬化物の反応率が 85% 以上である請求項 1、2 又は 3 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項5] マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物であり、  
前記紫外線重合性化合物 100 質量部に対する前記マレイミド誘導体の含有量が 8 質量部以上であり、  
前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長 365 nm、照度 20 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 mW/cm<sup>2</sup> の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm<sup>2</sup> となるように同時照射することによって得られる厚み 100 μm の硬化物の反応率が 88% 以上であることを特徴とする紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項6] 更に、アミン化合物を含有する請求項 5 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項7] 前記紫外線重合性化合物は、エーテル結合、アセチル基、フェノキシ基、ベンジル基、及び、アミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を有するモノマーを 50 質量% 以上含む請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項8] 前記紫外線重合性化合物は、(メタ) アクリルモノマー及びビニルモノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項9] 前記紫外線重合性化合物は、多官能(メタ) アクリルモノマーを含む

請求項 8 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。

- [請求項10] 前記紫外線重合性化合物は、多官能（メタ）アクリルモノマーを含み、  
前記マレイミド誘導体と前記多官能（メタ）アクリルモノマーを除く  
前記紫外線重合性化合物との合計 100 質量部に対する前記多官能（  
メタ）アクリルモノマーの含有量が 25 質量部以下である請求項 9 記  
載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項11] 前記マレイミド誘導体と前記多官能（メタ）アクリルモノマーを除く  
前記紫外線重合性化合物との合計 100 質量部に対する前記多官能（  
メタ）アクリルモノマーの含有量が 20 質量部以下である請求項 10  
記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項12] 前記光重合開始剤の含有量が、前記マレイミド誘導体と前記紫外線重  
合性化合物との合計 100 質量部に対して、1 質量部以上 10 質量部  
以下である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 1  
1 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項13] 更に、熱可塑性樹脂を含有する請求項 1、2、3、4、5、6、7、  
8、9、10、11 又は 12 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項14] 更に、粘着付与剤を含有する請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、  
9、10、11、12 又は 13 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項15] 25 °Cにおける粘度が 10 mPa · s 以上 75000 mPa · s 以下  
である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、1  
2、13 又は 14 記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項16] 前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、波長 365 nm、  
照度 20 mW/cm² の紫外線、及び、波長 405 nm、照度 40 m  
W/cm² の光を、合計の照射量が 900 mJ/cm² となるように  
同時照射することによって得られる厚み 100 μm の硬化物のガラス  
転移温度が -60 °C 以上 20 °C 以下である請求項 1、2、3、4、5  
、6、7、8、9、10、11、12、13、14 又は 15 記載の紫

外線硬化型粘着剤組成物。

- [請求項17] 第一の被着体上に、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16記載の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工し、露光することにより粘着層を形成する工程、及び、前記粘着層上に第二の被着体を貼付する工程を有し、前記紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工する方法は、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スプレーコート、スピンドルコート、グラビアオフセット、又は、反転オフセット印刷であり、前記紫外線硬化型粘着剤組成物が前記第一の被着体上に部分的に塗工される積層体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042957

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C09J 4/00**(2006.01)i; **C09J 4/02**(2006.01)i; **C09J 11/06**(2006.01)i; **C09J 11/08**(2006.01)i  
FI: C09J4/00; C09J4/02; C09J11/06; C09J11/08

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/132876 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 11 September 2015 (2015-09-11) claim 1, paragraphs [0111], [0117]-[0119], table 1, examples 1-3	5, 8-13, 16-17
Y		14-17
A		1-4, 6-7
X	JP 5510131 B2 (TOAGOSEI CO., LTD.) 04 June 2014 (2014-06-04) claims 1, 4-9, paragraphs [0047], [0076], [0084], [0085], [0092], [0101], tables 1, 3, reference example 2	5, 8-13, 16-17
Y		14-17
A		1-4, 6-7
Y	JP 2003-277695 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 02 October 2003 (2003-10-02) claim 1, paragraphs [0036], [0039], [0046]-[0048], example 1	14-17
A	JP 2016-204597 A (KJ CHEMICALS CORP.) 08 December 2016 (2016-12-08) claims 1, 3, 8, paragraphs [0032], [0047], [0055]-[0059], [0079]-[0085], table 4	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “D” document cited by the applicant in the international application
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
**09 February 2024**

Date of mailing of the international search report  
**20 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/JP2023/042957****Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

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

(Invention 1) Claims 1-4 and claims 7-17 dependent on claim 1

Claims 1-4 and claims 7-17 dependent on claim 1 have the special technical feature of an "ultraviolet-curable adhesive composition, comprising a maleimide derivative, an ultraviolet polymerizable compound, a photopolymerization initiator and an amine compound", and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 5-6 and claims 7-17 dependent on claim 2

Claims 5-6 and claims 7-17 dependent on claim 2 and claim 1 classified as invention 1 share the technical feature of an "ultraviolet-curable adhesive composition, comprising a maleimide derivative, an ultraviolet polymerizable compound and a photopolymerization initiator". However, this technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures in document 1: WO 2015/132876 A1, and thus is not considered to be a special technical feature. In addition, there are no other same or corresponding special technical features among these inventions.

Furthermore, claims 5-6 and claims 7-17 dependent on claim 2 are not dependent on claim 1. Moreover, claims 5-6 and claims 7-17 dependent on claim 2 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Accordingly, claims 5-6 and claims 7-17 dependent on claim 2 cannot be classified as invention 1.

Claims 5-6 and claims 7-17 dependent on claim 2 have the special technical feature wherein [the content of the maleimide derivative relative to 100 parts by mass of the ultraviolet polymerizable compound is 8 parts by mass or more, and the reactivity of a cured article with a thickness of 100 µm is 88% or more, the cured article being obtained by applying the ultraviolet-curable adhesive composition on a substrate and simultaneously irradiating, in an atmospheric environment without sealing the applied surface, with ultraviolet rays with a wavelength of 365 nm and an illuminance of 20 mW/cm<sup>2</sup> and light with a wavelength of 405 nm and an illuminance of 40 mW/cm<sup>2</sup> so that the total irradiance level is 900 mJ/cm<sup>2</sup>], and thus are classified as invention 2.

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

**Remark on Protest**

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

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

International application No.

**PCT/JP2023/042957**

Patent document cited in search report		Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/132876	A1	11 September 2015	(Family: none)	
JP	5510131	B2	04 June 2014	(Family: none)	
JP	2003-277695	A	02 October 2003	(Family: none)	
JP	2016-204597	A	08 December 2016	(Family: none)	

## 国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2023/042957

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09J 4/00(2006.01)i; C09J 4/02(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i  
 FI: C09J4/00; C09J4/02; C09J11/06; C09J11/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C09J1/00-201/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/132876 A1 (日立化成株式会社) 11.09.2015 (2015-09-11) 請求項1、[0111][0117]-[0119]、表1、実施例1-3	5, 8-13, 16-17
Y		14-17
A		1-4, 6-7
X	JP 5510131 B2 (東亜合成株式会社) 04.06.2014 (2014-06-04) 請求項1, 4-9、[0047][0076][0084]-[0085][0092][0101]、表1, 3、参考例2	5, 8-13, 16-17
Y		14-17
A		1-4, 6-7
Y	JP 2003-277695 A (大日本インキ化学工業株式会社) 02.10.2003 (2003-10-02) 請求項1、[0036][0039][0046]-[0048]、実施例1	14-17
A	JP 2016-204597 A (K J ケミカルズ株式会社) 08.12.2016 (2016-12-08) 請求項1, 3, 8、[0032][0047][0055]-[0059][0079]-[0085]、表4	1-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 "A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 "D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献  
 "E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 "L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 "O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 "P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 "X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 "Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 "&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  09.02.2024	国際調査報告の発送日  20.02.2024
名称及びあて先  日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許序審査官）  澤村 茂実 4Z 9158  電話番号 03-3581-1101 内線 3480

## 第III欄

## 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

（発明1）請求項1－4、請求項7－17の請求項1に係属するもの。

請求項1－4、請求項7－17の請求項1に係属するものは、

[マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤と、アミン化合物とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物]

という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項5－6、請求項7－17の請求項2に係属するもの。

請求項5－6、請求項7－17の請求項2に係属するものは、発明1に区分された請求項1と、[マレイミド誘導体と、紫外線重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型粘着剤組成物]という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1 WO 2015/132876 A1の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項5－6、請求項7－17の請求項2に係属するものは、請求項1の従属請求項ではない。また、請求項5－6、請求項7－17の請求項2に係属するものは、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係はない。

したがって、請求項5－6、請求項7－17の請求項2に係属するものは発明1に区分できない。

そして、請求項5－6、請求項7－17の請求項2に係属するものは、

[紫外線重合性化合物100質量部に対する前記マレイミド誘導体の含有量が8質量部以上であり、前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材上に塗工し、塗工上面を封止せずに大気環境下で、波長365 nm、照度20mW/cm<sup>2</sup>の紫外線、及び、波長405 nm、照度40mW/cm<sup>2</sup>の光を、合計の照射量が900mJ/cm<sup>2</sup>となるように同時照射することによって得られる厚み100μmの硬化物の反応率が88%以上である]

という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

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

- 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意
- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立て手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあつた。
  - 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつたが、異議申立て手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかつた。
  - 追加調査手数料の納付はあつたが、異議申立てはなかつた。

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
PCT/JP2023/042957

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/132876 A1	11.09.2015	(ファミリーなし)	
JP 5510131 B2	04.06.2014	(ファミリーなし)	
JP 2003-277695 A	02.10.2003	(ファミリーなし)	
JP 2016-204597 A	08.12.2016	(ファミリーなし)	