(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4590893号
(P4590893)

(45)発行日　平成22年12月1日(2010.12.1)　(24)登録日　平成22年9月24日(2010.9.24)

(51)Int.Cl.		F I
C09J 175/14	(2006.01)	C09J 175/14
C09J 4/02	(2006.01)	C09J 4/02
C09J 4/00	(2006.01)	C09J 4/00
C08F 290/06	(2006.01)	C08F 290/06
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06

請求項の数 6　(全 22 頁)

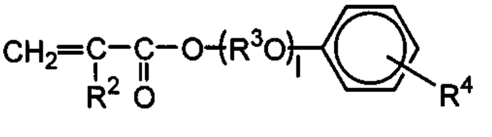
(21)出願番号　特願2004-84007(P2004-84007)
(22)出願日　平成16年3月23日(2004.3.23)
(65)公開番号　特開2005-272495(P2005-272495A)
(43)公開日　平成17年10月6日(2005.10.6)
審査請求日　平成18年8月25日(2006.8.25)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(74)代理人　100086759
弁理士　渡辺　喜平
(72)発明者　山本　圭一
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　頓所　真司
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　小宮　全
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

最終頁に続く

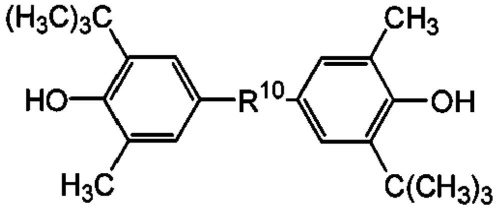
(54)【発明の名称】接着剤用液状硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次の成分（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）および(Ｄ)：
（Ａ）ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、１，２－ブチレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体およびプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種のジオール成分、ジイソシアネート、及び水酸基含有（メタ）アクリレートから得られるウレタン（メタ）アクリレート
（Ｂ）ビニル基含有ラクタム、脂環式構造含有（メタ）アクリレート、ラウリルアクリレート、アクリロイルモルホリン、及び式（２）で表わされる化合物
【化１】



(2)

（式中、Ｒ^{2}は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ^{3}は炭素数２～６のアルキレン基を示し、Ｒ^{4}は水素原子または炭素数１～１２のアルキル基を示し、ｌは０～１２の数を示す）
（Ｃ）式（４）で表わされる化合物
$(R^8O)_nP(OR^9)_{3-n}$　（４）
（式中、ｎは１～３の整数を示し、Ｒ^{8}はフェノール性水酸基を有する有機基を示し、Ｒ

９はリン原子を含んでいてもよい有機基を示す。）
　（Ｄ）式（１６）で表わされる化合物
を含有する接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
【化２】

(16)
（式（１６）中の２価の有機基（－Ｒ１０－）は、炭素数２以上の炭化水素鎖、エステル構造を含む、炭素原子、水素原子および酸素原子からなる。）

【請求項２】
　さらに、光重合開始剤（Ｅ）を含む請求項１記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
【請求項３】
　前記成分Ａに用いるジオール成分の数平均分子量が２，０００～１２，０００である請求項１又は２記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
【請求項４】
　前記成分Ａに用いるジイソシアネートが、脂肪族系化合物である請求項１～３のいずれか一項記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
【請求項５】
　さらに、シランカップリング剤（Ｆ）を含む請求項１～４のいずれか一項記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
【請求項６】
　前記成分Ａの１種のジオール成分を１分子中に２分子以上の繰り返し単位として含まれるように、ジイソシアネートと反応させる請求項１～５のいずれか一項記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
　本発明は、高分子材料等の接着剤に適した液状硬化性樹脂組成物に関する。詳細には、各種建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野における接着剤用液状硬化性組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
　情報通信機器の発展に伴って、種々の表示装置が提案されている。例えば、ＣＲＴによるもの、液晶パネルによるもの、スクリーンへの投光により映写をおこなうもの、ＰＤＰパネルによるもの、等が上げられる。これらの表示装置では、種々の光学的特性を持つ高分子フィルム、高分子レンズ等を張り合わせて表示性能を確保することが必要である。また、レンズでは表面の光学的処理を高分子フィルムで行う方法が提案されており、レンズ基材と高分子フィルムの接着が必要となってきている。
【０００３】
　高分子材料の接着には種々の接着剤を用いることが可能であり、例えば、（ａ）数平均分子量の小さい（５０００～１５０００）ウレタン（メタ）アクリレート、（ｂ）アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミドおよびジイソプロピルアクリルアミドから選ばれる化合物および（ｃ）フェノキシポリエチレングリコール（ＰＥＧ＝１～５）アクリレートを含有する液状硬化性粘・接着剤組成物がＰＶＣやＰ

ＥＴに対して優れた接着性を有することが報告されている（特許文献１参照）。このような高分子材料の接着には、生産性の向上や、溶媒を使用しない環境保護に優れた無溶媒系接着剤を望む傾向が、近年は強まってきている。放射線、特にＵＶ光を照射して接着させることができる無溶媒系の接着剤はこのような要望を満たす材料として期待されている。

【０００４】

光学的特性を持つ材料を張り合わせる場合、その接着剤は加熱や紫外線暴露などで色相が変化しないことが必要であるが、この要望を十分に満たす材料は得られていない。

【０００５】

一方、（１）ウレタン（メタ）アクリレート、（２）メルカプト基を有するシラン化合物、（３）光重合開始剤、（４）アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマーおよび（５）（メタ）アクリレート化合物を含有する光硬化性樹脂組成物が、光ファイバユニットのテンションメンバとして用いられる銅被覆された銅線に対する被覆層として有用であることが報告されている（特許文献２参照）。

【０００６】

さらに、特許文献３には、多層被覆において特定のフェノール性化合物を使用すると蛍光灯黄変が改善されることが記載されているが、接着剤での使用は記載されていない。

【０００７】

【特許文献１】特開平７－３１００６７号公報

【特許文献２】特開２０００－１９８８２４号公報

【特許文献３】特開２００２－２６４２７６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかしながら、特許文献１，２の組成物は接着力が十分でない等の問題があった。

本発明の目的は、接着性に優れ黄変の少ない接着剤用液状硬化性樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明によれば、以下の接着剤用液状硬化性樹脂組成物が得られる。

１．次の成分（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）および(Ｄ)：

（Ａ）ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、１，２－ブチレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体およびプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種のジオール成分、ジイソシアネート、及び水酸基含有（メタ）アクリレートから得られるウレタン（メタ）アクリレート

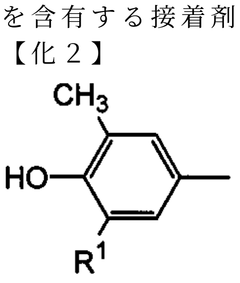
（Ｂ）ラジカル重合性化合物

（Ｃ）亜リン酸エステル基とフェノール性水酸基を有する化合物

（Ｄ）式（１）に示される部分構造を持つフェノール性化合物

を含有する接着剤用液状硬化性樹脂組成物。

【化２】



(1)

（式中、Ｒ ^{1} は炭素数１～８の炭化水素基を示す）

２．さらに、光重合開始剤（Ｅ）を含む１記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。

３．前記成分Ａに用いるジオール成分の数平均分子量が２，０００～１２，０００である１又は２記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。

４．前記成分Ａに用いるジイソシアネートが、脂肪族系化合物である１～３のいずれか一

記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
５．さらに、シランカップリング剤（Ｆ）を含む１～４のいずれか一記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
６．前記成分Ａの１種のジオール成分を１分子中に３分子以上の繰り返し単位として含まれるように、ジイソシアネートと反応させる１～５のいずれか一記載の接着剤用液状硬化性樹脂組成物。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、無溶媒で塗布に適度な粘度を持ち、高分子材料に対して十分な接着性を持ち、加熱や紫外線暴露に対して色相変化が少ない接着剤用液状硬化性樹脂組成物が得られる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
本発明で用いられる成分Ａであるウレタン（メタ）アクリレートは、（ａ）ジイソシアネート、（ｂ）水酸基含有（メタ）アクリレートおよび（ｃ）ジオール成分を反応させることにより製造される。すなわち、ジイソシアネートのイソシアネート基を、ジオールの水酸基および水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基と、それぞれ反応させることにより製造される。
【００１２】
この反応としては、例えばジオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ジオールおよびジイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法；ジイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでジオールを反応させる方法；ジイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでジオールを反応させ、最後にまた水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法等が挙げられる。
【００１３】
成分Ａは、ジオールが1分子中に好ましくは２分子以上の繰り返し単位、より好ましくは1分子中に３分子以上の繰り返し単位として含まれるように、ジオールとジイソシアネートとを反応割合等を調整して反応させる。具体的には、ジイソシアネートのモル比は、ジオール１モルに対して、ジイソシアネートは１．５モル以下になるように調整する。水酸基含有（メタ）アクリレートはジオールとジイソシアネートのモル比から計算される過剰のイソシアネート当量に対して１．０～１．５当量となるように調整することが好ましい。
【００１４】
これらの化合物の反応においては、通常ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジｎ－ブチルスズ、酢酸ジｎ－ブチルスズ、マレイン酸ジｎ－ブチルスズ、ラウリル酸ジｎ－オクチルスズ、酢酸ジｎ－オクチルスズ、マレイン酸ジｎ－オクチルスズ、トリエチルアミン、１，４－ジアザビシクロ〔２．２．２〕オクタン、２，６，７－トリメチル－１，４－ジアザビシクロ〔２．２．２〕オクタン、４価のジルコニウム塩、例えばネオデカン酸ジｎ－オクチルスズ、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート等のウレタン化触媒を、反応物の総量１００重量部に対して０．０１～１重量部用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常１０～９０℃、特に３０～８０℃で行うのが好ましい。
【００１５】
（ａ）成分のジイソシアネートとしては、例えば、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、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメチルフェニレンジイソシアネート、４，４’－ビフェニレンジイソシアネート

、１，６－ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス（２－イソシアネートエチル）フマレート、６－イソプロピル－１，３－フェニルジイソシアネート、４－ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、２，５（または６）－ビス（イソシアネートメチル）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン等が挙げられる。これらのうち、特に、脂肪族系化合物である２，４－トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）が好ましい。ジイソシアネート成分に脂肪族系化合物を用いることで、加熱時の黄変が抑制される。より良好な加熱時の低黄変性を求める場合は、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）が好ましい。

【００１６】

これらのジイソシアネートは、単独であるいは二種類以上を組み合わせて用いることができる。

【００１７】

（ｂ）成分の水酸基含有（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、２－ヒドロキシ－３－フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルフォスフェート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの如きグリシジル基含有化合物と、（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物等を挙げることができる。これら水酸基含有（メタ）アクリレートのうち、特に、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）アクリレート等が好ましい。

【００１８】

これらの、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物は、単独であるいは、二種類以上組み合わせて用いることができる。

【００１９】

本発明において（ｃ）成分ジオールは、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、１，２－ブチレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体およびプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種のジオールである。また、これらのジオールとは異なる他のポリオールまたはポリオールの混合物を（ｃ）成分に加えて用いることができる。

【００２０】

（ｃ）ジオールの数平均分子量は、好ましくは３００～１５，０００であり、さらに好ましくは１，０００～１２，０００、特に好ましくは２，０００～１２，０００である。

【００２１】

（ｃ）成分の市販品としては以下を例示することができる。ポリプロピレングリコールは、例えばＰＰＧ－４００、ＰＰＧ１０００、ＰＰＧ２０００、ＰＰＧ３０００、ＥＸＣＥＮＯＬ７２０、１０２０、２０２０、ＰＲＥＭＩＮＯＬ　ＰＭＬ　Ｓ－Ｘ４００１、ＰＭＬ　Ｓ－４００３、ＰＭＬ　Ｓ－Ｘ４００４、ＰＭＬ　Ｓ－Ｘ４００８、ＰＭＬ　Ｓ－Ｘ４０１１、ＰＭＬ　Ｓ－Ｘ４０１６、ＮＰＭＬ－４００２Ａ（以上、旭硝子ウレタン（株））等の市販品として入手できる。また、１，２－ブチレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体であるジオールは、例えばＥＯ／ＢＯ５００、ＥＯ／ＢＯ１０００、ＥＯ

ＢＯ／２０００、ＥＯ／ＢＯ３０００、ＥＯ／ＢＯ４０００（以上、第一工業製薬製）等の市販品として入手することができる。

【００２２】

これらのジオール成分（ｃ）は１種または２種以上組合せて用いることができる。また、（ｃ）以外の他のポリオールまたはポリオールの混合物としては、例えば、脂肪族または環式ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。これらのポリオールとしては各構造単位の重合様式には特に制限がなく、例えばランダム重合体、ブロック重合体、グラフト重合体のいずれであってもよい。脂肪族ポリエーテルジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールあるいは二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオール等が挙げられる。上記イオン重合性環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、ブテン－１－オキシド、イソブテンオキシド、３，３－ビスクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、３－メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、β－プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。上記二種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えばテトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと３－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン－１－オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブテン－１－オキシド、エチレンオキシドの３元重合体等を挙げることができる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【００２３】

上記の如きポリエーテルジオールは、例えばＰＴＭＧ６５０、ＰＴＭＧ１０００、ＰＴＭＧ２０００（以上、三菱化学（株）製）、ＰＥＧ１０００、ユニセーフＤＣ１１００、ＤＣ１８００（以上、日本油脂（株）製）、ＰＰＴＧ２０００、ＰＰＴＧ１０００、ＰＴＧ４００、ＰＴＧＬ２０００（以上、保土谷化学（株）製）、Ｚ－３００１－４、Ｚ－３００１－５、ＰＢＧ２０００Ａ、ＰＢＧ２０００Ｂ（以上、第一工業製薬（株）製）等の市販品としても入手することができる。

【００２４】

環式ポリエーテルジオールとしては、例えばビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールＦのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＦ、水添ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールＦのアルキレンオキサイド付加ジオール、ハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、ナフトハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、アントラハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、１，４－シクロヘキサンジオールおよびそのアルキレンオキサイド付加ジオール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジオール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール等が挙げられる。これらの中で、ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加ジオール、トリシクロデカンジメタノールが好ましい。これらのポリオールは、例えばユニオー

ルＤＡ４００、ＤＡ７００、ＤＡ１０００、ＤＢ４００（以上、日本油脂（株）製）、Ｎ１１６２（第一工業製薬（株）製）、トリシクロデカンジメタノール（三菱化学（株）製）等の市販品として入手することもできる。

【００２５】

ポリエステルジオールとしては、ジオールと二酸塩基とを反応して得られるポリエステルジオール等が挙げられる。上記ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール等が挙げられる。また二塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマール酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができる。市販品としてはクラポールＰ－２０１０、ＰＭＩＰＡ、ＰＫＡ－Ａ、ＰＫＡ－Ａ２、ＰＮＡ－２０００（以上、（株）クラレ製）等が入手できる。

【００２６】

また、ポリカーボネートジオールとしては、例えばポリテトラヒドロフランのポリカーボネート、１，６－ヘキサンジオールのポリカーボネート等が挙げられ、市販品としてはＤＮ－９８０、９８１、９８２、９８３（以上、日本ポリウレタン（株）製）、ＰＣ－８０００（米国ＰＰＧ製）、ＰＣ－ＴＨＦ－ＣＤ（ＢＡＳＦ製）等が挙げられる。

【００２７】

さらにポリカプロラクトンジオールとしては、ε－カプロラクトンと、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、１，２－ポリブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，４－ブタンジオール等のジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオールが挙げられる。これらのジオールは、プラクセル２０５、２０５ＡＬ、２１２、２１２ＡＬ、２２０、２２０ＡＬ（以上、ダイセル（株）製）等が市販品として入手することができる。

【００２８】

上記以外のジオールも数多く使用することができる。このようなジオールとしては、例えばエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール、β－メチル－δ－バレロラクトン、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ヒマシ油変性ポリオール、ポリジメチルシロキサンの末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ジオール等が挙げられる。

【００２９】

また上記したようなジオールを併用する以外にも、ジオールとともにジアミンを併用することも可能である。このようなジアミンとしては、例えばエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、４，４'－ジアミノジフェニルメタン等のジアミンやヘテロ原子を含むジアミン、ポリエーテルジアミン等が挙げられる。

【００３０】

上記ジオールのうち、ポリエーテルジオール、ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加ジオールおよび水添ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加ジオールが好ましい。市販品ではＰＴＭＧ６５０、ＰＴＭＧ１０００、ＰＴＭＧ２０００（以上三菱化学（株）社製）、ユニオールＤＡ４００、ＤＡ７００、ＤＡ１０００、ＤＢ４００（以上日本油脂（株）製）、Ｎ１１６２（第一工業製薬（株）製）として入手できる。

【００３１】

これら他のジオール成分の数平均分子量は、３００～５，０００、好ましくは３００～

２，０００、さらに好ましくは３００～１，０００である。

【００３２】

成分Ａのウレタン（メタ）アクリレートは、本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物全量に対して１～９５重量％配合されることが好ましく、５～８０重量％配合されることがさらに好ましい。１重量％未満や９５重量％を越えると塗工性を損ねる可能性がある。成分Ａを用いることで粘着性の高い硬化物（接着剤）が得られる。

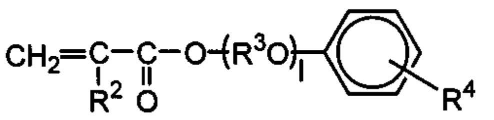
【００３３】

本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物には、さらに、ジイソシアネート１モルに対して水酸基含有（メタ）アクリレート化合物２モルを反応させたウレタン（メタ）アクリレートを配合することもできる。かかるウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと２，４－トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと２，５（または６）－ビス（イソシアネートメチル）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタンの反応物、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとイソホロンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートと２，４－トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとイソホロンジイソシアネートの反応物が挙げられる。

【００３４】

本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物には、成分Ｂのラジカル重合性化合物を配合する。当該ラジカル重合性化合物のうち単官能性化合物としては、例えばＮ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムの如きビニル基含有ラクタム、イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートの如き脂環式構造含有（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、４－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、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、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、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（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、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（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、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（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、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、ｔ－オクチル（メタ）アクリルアミド、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、７－アミノ－３，７－ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチル（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、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテルおよび下記式（２），（３）で表される化合物を挙げることができる。

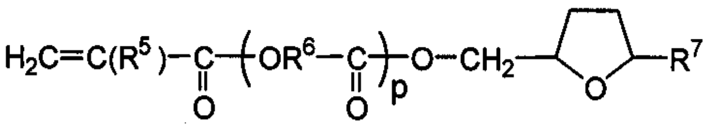
【化３】



(2)

（式中、Ｒ^{2}は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ^{3}は炭素数２～６、好ましくは２～４のアルキレン基を示し、Ｒ^{4}は水素原子または炭素数１～１２、好ましくは１～９のアルキル基を示し、ｌは０～１２、好ましくは１～８の数を示す）

【化４】



(3)

（式中、Ｒ^{5}は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ^{6}は炭素数２～８、好ましくは２～５のアルキレン基を示し、Ｒ^{7}は水素原子またはメチル基を示し、ｐは好ましくは１～４の数を示す。）

【００３５】

これら単官能性化合物のうちＮ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムの如きビニル基含有ラクタム、イソボルニル（メタ）アクリレート、ラウリルアクリレート、アクリロイルモルホリン、および上記式（３）の化合物が好ましい。

【００３６】

これら単官能性化合物は、市販品ＩＢＸＡ（大阪有機化学工業（株）社製）、アロニックスＭ－１１１、Ｍ－１１３、Ｍ１１４、Ｍ－１１７、ＴＯ－１２１０、アロニックスＭ－１１０（以上、東亜合成（株）社製）等として入手することができる。

【００３７】

これら重合性化合物のうち単官能性化合物の含量は、接着性を発現させるため、本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物全体の２０～９９重量％が好ましく、さらに好ましくは２５～９５重量％である。

【００３８】

上記のごとく調製された接着剤用液状硬化性樹脂組成物の硬化物の高分子製材料に対する接着力は、たとえば、ＰＥＴフィルムでは、１０Ｎ／ｍ以上のピール強度が得られる。

【００３９】

本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物には、さらに成分Ｂとして、重合性多官能化合物を配合することができる。重合性多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（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、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメタノールジ（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、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、ネオペンチルグリコールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルの両末端（メタ）アクリル酸付加、ペンタエリスリトールトリ（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、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（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、ビスフェノールＡのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールＡのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付

加させたエポキシ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【００４０】

成分Ｂに含まれる重合性多官能化合物のうち、トリシクロデカンジイルジメタノールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイドを付加させたビスフェノールＡのジ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

【００４１】

成分Ｂに含まれる重合性多官能性化合物の市販品としては、例えばユピマーＵＶ、ＳＡ－１００２（以上、三菱化学（株）社製）、アロニックスＭ－２１５、Ｍ－３１５、Ｍ－３２５、ＴＯ－１２１０（以上東亞合成（株）製）、ＧＸ－８３４５（第一工業製薬（株）製）を使用することができる。

【００４２】

これらの成分Ｂに含まれる重合性多官能化合物は、本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物に０～９０重量％、特に０～８０重量％で配合することが好ましい。９０重量％を超えると、硬化物の弾性率が高くなりすぎて十分な接着力が得られないことがある。

【００４３】

本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物に配合する成分Ｃの亜リン酸エステル基とフェノール性水酸基を有する化合物は例えば下記式（４）で表わすことができる。

$(R^{8}O)_{n}P(OR^{9})_{3-n}$　　　（４）

（式中、ｎは１～３の整数を示し、R^{8}はフェノール性水酸基を有する有機基を示し、R^{9}はリン原子を含んでいてもよい有機基を示す。）

【００４４】

R^{8}およびR^{9}は炭素以外の元素を有しても良く、当該炭素以外の元素としては例えば、窒素、硫黄、酸素、ハロゲン、リンが挙げられる。また、二以上のR^{8}およびR^{9}が連結して環状の有機基になっても良い。

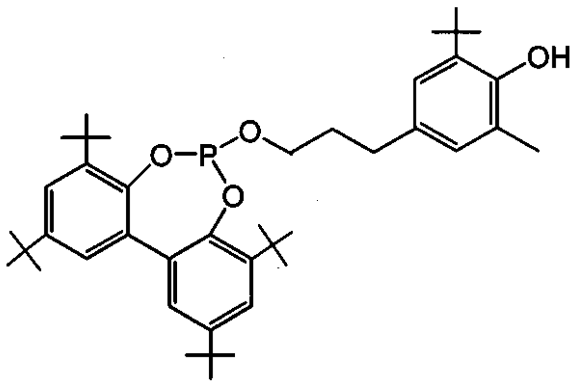
【００４５】

R^{8}で示されるフェノール性水酸基を有する有機基の例としては、ベンゼン又はナフタレン環上に１～３個のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子が置換していてもよいヒドロキシフェニル、ヒドロキシナフチル又はヒドロキシフェニルアルキル基が挙げられる。またR^{9}で示される有機基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。ここでアリール基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が置換していてもよいフェニル又はナフチル基が挙げられる。アリールアルキル基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が置換していてもよいフェニルアルキル基が挙げられる。また、R^{8}およびR^{9}は連結していてもよい。R^{9}がリン原子を含む場合としては、２～４価のアルカン残基又は２～４価の芳香族炭化水素残基等にフェノール性水酸基を有する亜リン酸エステルが２～４個結合している場合が挙げられる。

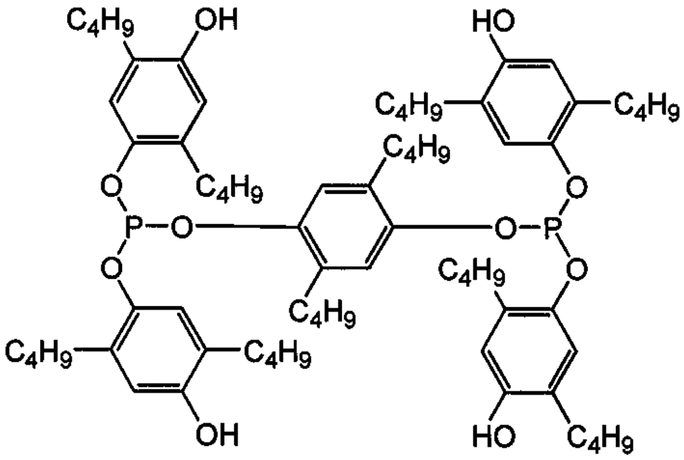
【００４６】

（Ｃ）亜リン酸エステル基とフェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、２－メチル－４－ヒドロキシフェニルジエチルホスファイト、２－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニルジエチルホスファイト、２，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニルジエチルホスファイト、ビス（２，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）エチルホスファイト、トリス（２，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）ホスファイト、テトラキス（２，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－２，５－ジ－ｔ－ブチル－ヒドロキシキノンジイル－ホスファイトや下記構造式（５）～（１２）で示される化合物等が挙げられる。

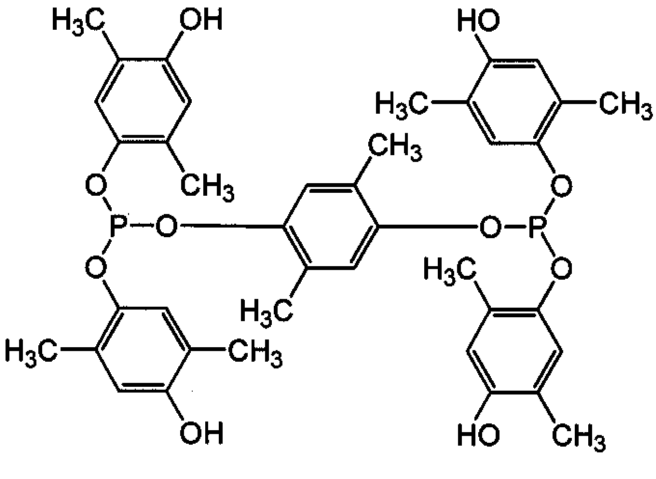
【化５】


OH
O
O-P
O

(5)

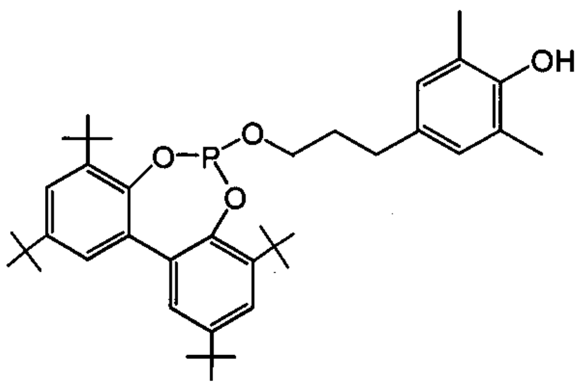

C4H9
OH
HO
C4H9
C4H9
C4H9
C4H9
O
O
P-O
O-P
O
O
C4H9
C4H9
C4H9
C4H9
C4H9
OH
HO
C4H9

(6)

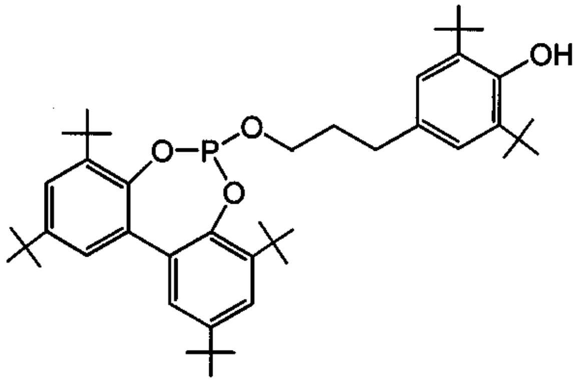

H3C
OH
HO
H3C
CH3
CH3
CH3
O
O
P-O
O-P
O
O
H3C
H3C
H3C
CH3
OH
HO
CH3

(7)

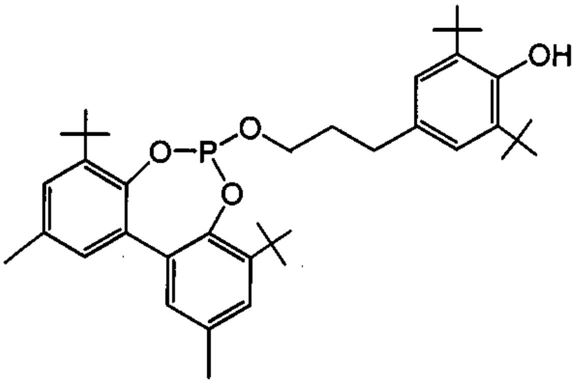
【化6】



(8)

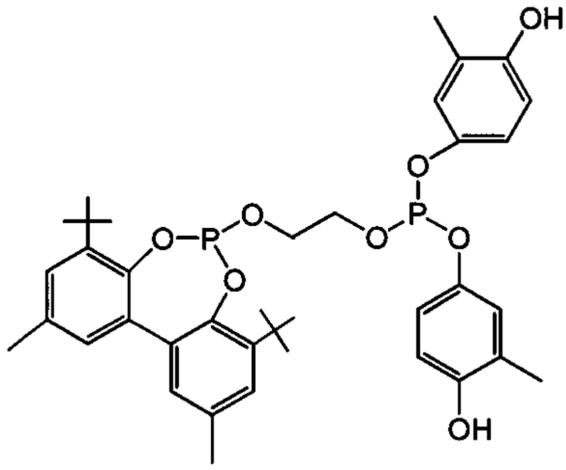


(9)

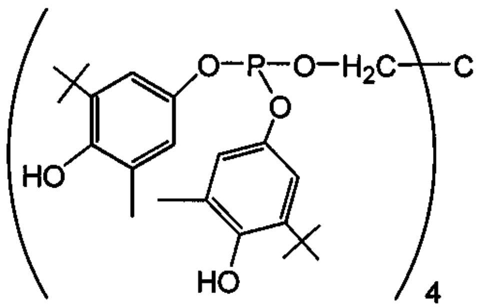


(10)

【化７】



(11)



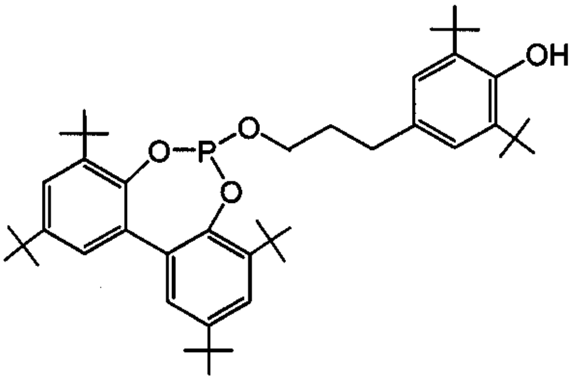
(12)

これら（Ｃ）亜リン酸エステル基とフェノール性水酸基を有する化合物は、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｄｅｇｒａｄａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｓｔａｂｉｌｉｔｙ ７７ （２００２） ｐ２９に記載されている方法で合成することが出来る。これら亜リン酸エステル基とフェノール性水酸基を有する化合物の市販品としてはスミライザーＧＰ（住友化学）が挙げられる。

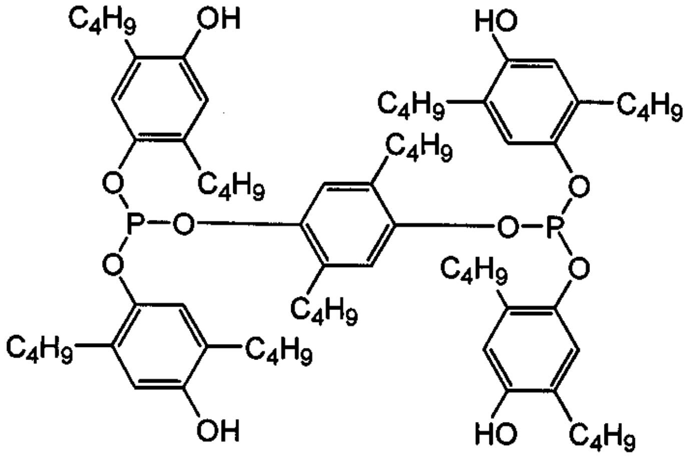
【００４７】

特に好ましい亜リン酸エステル基とフェノール性水酸基を有する化合物としては、下記構造式（１３）又は（１４）で表される化合物が挙げられる。

【化８】



(13)



(14)

【００４８】

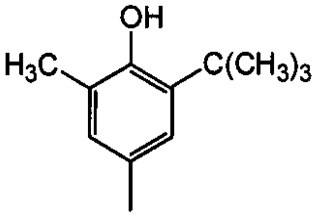
上記成分Ｃは、前記安定性、耐久性および樹脂液保存安定性向上の点から、本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物中に０．１～１０重量％含有することが好ましく、０．１～５重量％がさらに好ましく、０．１～３重量％が特に好ましい。成分Ｃを用いることで、紫外線と加熱による黄変が抑制される。

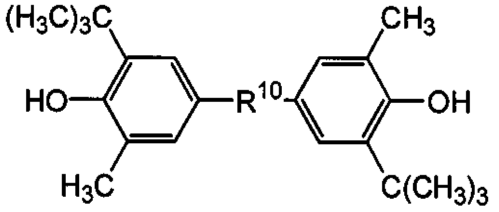
【００４９】

本発明で使用される成分Ｄである、フェノール性化合物は、フェノールのヒドロキシ基が結合した炭素原子の両側の炭素原子に、メチル基および炭素数が１～８の炭化水素基が結合した構造を有するヒンダードフェノール基を有する化合物であり、好ましくはこのヒンダードフェノール基を１～６個有する。炭素数が１～８の炭化水素基は、好ましくは炭素数が１～６のアルキル基であり、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔｒｅｔ－ブチル基等が挙げられる。好ましくはメチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基であり、さらに好ましくは、ｔｅｒｔ－ブチル基である。

【００５０】

ヒンダードフェノール性化合物としては、例えば、ベンゼンプロパン酸－３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシ、エチレンビス（オキシエチレン）ビス［３－（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ｍ－トリル）プロピオネート］（イルガノックス　２４５）、３，９－ビス［２－｛３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニロキシ｝－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン（スミライザー　ＧＡ－８０）、トリエチレングリコール－ビス｛３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝等が挙げられる。（上記において、イルガノックスは、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）の登録商標、スミライザーは、住友化学工業(株)の登録商標である。）

【００５１】
本発明で用いる成分Ｄは、下記の式（１５）のヒンダードフェノール基を有するフェノール性化合物が好ましい。
【化９】

(15)

【００５２】
また、本発明で用いる成分Ｄは、２価の有機基の両端に、上記式（１５）のヒンダードフェノール基をそれぞれ１つ結合した、下記の式（１６）で表される化合物であることが特に好ましい。
【化１０】

(16)

【００５３】
式（１６）中の２価の有機基（－R^{10}－）は、炭素数２以上の炭化水素鎖、エステル構造を含む、炭素原子、水素原子および酸素原子からなる。
【００５４】
上記の化合物の好ましい例として、３，９－ビス［２－｛３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニロキシ｝－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、トリエチレングリコール－ビス｛３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝、２，２－チオ－ジエチレンビス｛３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝が挙げられるが、中でも特に好ましい化合物は、３，９－ビス［２－｛３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニロキシ｝－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカンである。
【００５５】
ヒンダードフェノール性化合物は、熱的安定性および蛍光灯下での色安定性の点から光硬化性樹脂組成物中に、好ましくは０．０１～３重量%、さらに好ましくは０．０３～１重量%、特に好ましくは０．０５～０．５重量%配合する。
【００５６】
また、本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物を光硬化させる場合には、成分Ｅである光重合開始剤を用い、必要に応じて、さらに光増感剤を添加するのが好ましい。ここで、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、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、３－メチルアセトフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、２－イソプロピル

チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノープロパン－１－オン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォフフィンオキシド；イルガキュアー１８４、３６９、６５１、５００、９０７、ＣＧＩ１７００、ＣＧＩ１７５０、ＣＧＩ１８５０、ＣＧ２４－６１（以上、チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）；ルシリンＬＲ８７２８（ＢＡＳＦ製）；Ｄａｒｏｃｕｒｅ１１１６、１１７３（以上、メルク製）；ユベクリルＰ３６（ＵＣＢ製）等が挙げられる。また、光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、４－ジメチルアミノ安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸メチル、４－ジメチルアミノ安息香酸エチル、４－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル；ユベクリルＰ１０２、１０３、１０４、１０５（以上、ＵＣＢ製）等が挙げられる。

上記成分Ｅは、本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物中に０．１～１０重量％、好ましくは０．３～５重量％、さらに好ましくは０．５～３重量％配合する。

【００５７】

本発明の組成物には、さらに接着力を上げることを目的として成分Ｆであるシランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤の例としては、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、γ－クロロプロピルトリアルコキシシラン等が上げられる。これらの中では、炭素数１～２のアルコキシシリル基を有するシランカップリング剤が好ましい。とくにγ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリアルコキシシランが高い接着性を発現する上で好ましい。

上記成分Ｆは、本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物中に０～１０重量％、好ましくは０～５重量％、さらに好ましくは０～３重量％配合する。

【実施例】

【００５８】

実施例１

撹拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート３２．９ｇ、分子量４０００のポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）ジオール（ＮＰＭＬ－４００２Ａ、旭硝子ウレタン（株）製）４４４．０ｇ、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．１２ｇを仕込み、これらを撹拌しながら１０℃になるまで氷冷した。この仕込み量比で反応させると、ウレタン（メタ）アクリレート１分子中に３分子のＰＰＧの繰り返し単位が含まれることになる。ジブチル錫ジラウレート０．３９ｇを添加して、反応容器を４０～５５℃に加熱して９０分撹拌した。残留イソシアネート量が０．６５％以下になっていることを確認した後、メタノール０．３ｇ添加した。さらに４５～５５℃で４０分撹拌した。続いて２－ヒドロキシエチルアクリレート７．６ｇを添加して、５５～７０℃で９０分撹拌した。残留イソシアネート量が０．０５％以下になっていることを確認して反応終了とした。４８５．３ｇのウレタンアクリレート（ＵＡ－１）が得られた。

【００５９】

液温度を５０～６０℃に保ちながらイソボニルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製ＩＢＸＡ）２１８．１ｇ、アクリロイルモルホリン（興人（株）製ＡＣＭＯ）１６０．０ｇ、Ｎ－ビニルカプロラクタム（ＢＡＳＦジャパン（株）製、）４８．５ｇ、アロニックスＭ１１３（東亞合成（株）製）６３．０ｇ、ルシリンＴＰＯ（ＢＡＳＦ（株）製）を９．７ｇ、スミライザーＧＡ－８０（住友化学（株）製）２．９ｇ、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＳＨ６０６２、東レダウ（株）製）９．７ｇ、スミライザーＧＰ（住友化学（株）製）２．９ｇを加え均一な樹脂液になるまで撹拌し本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物を得た。

【００６０】

実施例２
　撹拌機を備えた反応容器に、２，４－トリレンジイソシアネート２５．６ｇ、分子量４０００のＰＰＧジオール（ＮＰＭＬ－４００２Ａ、旭硝子ウレタン（株）製）４４２．０ｇ、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．１１ｇを仕込み、これらを撹拌しながら液温度が１０℃以下になるまで氷冷した。この仕込量比で反応させると、ウレタン（メタ）アクリレート１分子中に３分子のＰＰＧの繰り返し単位が含まれることになる。ジブチル錫ジラウレート０．３８ｇを添加した後、反応容器を４０～５０℃に加熱して９０分間反応させた。残留イソシアネートが０．６５ｗｔ％以下に低下していることを確認した後、メタノール０．２８ｇを添加して、４０分間反応を行った。続いて２－ヒドロキシエチルアクリレート７．５ｇを添加して、９０分間反応させた。残留イソシアネートが０．０５重量％以下になったことを確認して、反応終了とした。４７５．９ｇのウレタンアクリレート（ＵＡ－２）が得られた。
【００６１】
　液温度を５０～６０℃に加熱し、イソボニルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製ＩＢＸＡ）２１８．０ｇ、アクリロイルモルホリン（興人（株）製ＡＣＭＯ）１６０．０ｇ、Ｎ－ビニルカプロラクタム４８．５ｇ、アロニックスＭ１１３（東亞合成（株）製）６３．０ｇ、ルシリンＴＰＯ（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）を９．７ｇ、スミライザーＧＡ－８０（住友化学（株）製）２．９ｇ、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＳＨ６０６２、東レダウ（株）製）９．７ｇ、スミライザーＧＰ（住友化学（株）製）２．９ｇを加え均一な樹脂液になるまで撹拌し本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物を得た。
【００６２】
実施例３
　撹拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート３２．９ｇ、分子量４０００のＰＰＧジオール（ＮＰＭＬ－４００２Ａ、旭硝子ウレタン（株）製）４４４．０ｇ、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．１２ｇを仕込み、これらを撹拌しながら１０℃になるまで氷冷した。この仕込み量比で反応させると、ウレタン（メタ）アクリレート１分子中に３分子のＰＰＧの繰り返し単位が含まれることになる。ジブチル錫ジラウレート０．３９ｇを添加して、反応容器を４０～５５℃に加熱して９０分撹拌した。残留イソシアネート量が０．６５％以下になっていることを確認した後、メタノール０．３ｇ添加した。さらに４５～５５℃で４０分撹拌した。続いて２－ヒドロキシエチルアクリレート７．６ｇを添加して、５５～７０℃で９０分撹拌した。残留イソシアネート量が０．０５％以下になっていることを確認して反応終了とした。４８５．３ｇのウレタンアクリレート（ＵＡ－１）が得られた。
【００６３】
　液温度を５０～６０℃に保ちながらイソボニルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製ＩＢＸＡ）２１８．１ｇ、アクリロイルモルホリン（興人（株）製ＡＣＭＯ）１６０．０ｇ、Ｎ－ビニルカプロラクタム４８．５ｇ、アロニックスＭ１１３（東亞合成（株）製）６３．０ｇ、イルガキュアー１８４（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）を２８．５ｇ、スミライザーＧＡ－８０（住友化学（株）製）２．９ｇ、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＳＨ６０６２、東レダウ（株）製）９．７ｇ、スミライザーＧＰ（住友化学（株）製）２．９ｇを加え均一な樹脂液になるまで撹拌し本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物を得た。
【００６４】
実施例４
　撹拌機を備えた反応容器に、２，４－トリレンジイソシアネート２５．６ｇ、分子量４０００のＰＰＧジオール（ＮＰＭＬ－４００２Ａ、旭硝子ウレタン（株）製）４４２．０ｇ、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．１１ｇを仕込み、これらを撹拌しながら液温度が１０℃以下になるまで氷冷した。この仕込量比で反応させると、ウレタン（メタ）アクリレート１分子中に３分子のＰＰＧの繰り返し単位が含まれることになる。ジブ

チル錫ジラウレート０．３８ｇを添加した後、反応容器を４０～５０℃に加熱して９０分間反応させた。残留イソシアネートが０．６５ｗｔ％以下に低下していることを確認した後、メタノール０．２８ｇを添加して、４０分間反応を行った。続いて２－ヒドロキシエチルアクリレート７．５ｇを添加して、９０分間反応させた。残留イソシアネートが０．０５重量％以下になったことを確認して、反応終了とした。４７５．９ｇのウレタンアクリレート（ＵＡ－２）が得られた。

【００６５】

液温度を５０～６０℃に加熱し、イソボニルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製ＩＢＸＡ）２１８．０ｇ、アクリロイルモルホリン（興人（株）製ＡＣＭＯ）１６０．０ｇ、Ｎ－ビニルカプロラクタム４８．５ｇ、アロニックスＭ１１３（東亞合成（株）製）６３．０ｇ、イルガキュアー１８４（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）を２８．５ｇ、スミライザーＧＡ－８０（住友化学（株）製）２．９ｇ、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＳＨ６０６２、東レダウ（株）製）９．７ｇ、スミライザーＧＰ（住友化学（株）製）２．９ｇを加え均一な樹脂液になるまで攪拌し本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物を得た。

【００６６】

比較例１

使用する原料と製造手順は実施例１と同じであるが、スミライザーＧＡ－８０のかわりにイルガノックス１０３５（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）２．９ｇを使用した。

【００６７】

比較例２

使用する原料と製造手順は実施例１と同じであるがスミライザーＧＰを添加しなかった。

【００６８】

比較例３

使用する原料と製造手順は実施例１と同じであるが、スミライザーＧＡ－８０のかわりにイルガノックス１０３５を２．９ｇ使用し、スミライザーＧＰを添加しなかった。

【００６９】

比較例４

使用する原料と製造手順は実施例２と同じであるが、スミライザーＧＡ－８０のかわりにイルガノックス１０３５を２．９ｇ使用し、スミライザーＧＰを添加した。

【００７０】

比較例５

使用する原料と製造手順は実施例３と同じであるが、スミライザーＧＡ－８０のかわりにイルガノックス１０３５を２．９ｇ使用し、スミライザーＧＰを添加した。

【００７１】

比較例６

使用する原料と製造手順は実施例４と同じであるが、スミライザーＧＡ－８０のかわりにイルガノックス１０３５を２．９ｇ使用し、スミライザーＧＰを添加した。

【００７２】

試験例

樹脂液粘度の安定性：樹脂液５０ｇを１００ｍＬのプラスチックボトルに入れ、密栓した。このボトルを６０℃のオーブンに入れ、７日間放置した。樹脂液の２５℃における粘度をＢ型粘度計を用いて測定した。

【００７３】

蛍光灯光による色相変化：スライドガラス上に２５３μｍ厚のアプリケーターを用いて樹脂液を塗布し、メタルハライドランプを用いて０．１Ｊ／ｃｍ２の紫外線を照射して、厚さ約１３０μｍの硬化フィルムを得た。スライドガラス上の硬化フィルムを温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下において、蛍光灯光を７日間照射した。蛍光灯管は東芝製ＦＬ

２０ＳＳＮ／１８を使用し、硬化フィルム上での照度は１２００ｌｕｘであった。蛍光灯光照射前後に色相変化を、色差計（日本電色工業（株）製ＳＺ－Σ８０分光色差計）を用いてＹＩ（イエローネクスインデックス）で評価した。ＹＩ値が小さいほど黄色度が低く、色相の変化が小さいことを示す。

【００７４】

加熱による色相変化：上記の蛍光灯光による色相変化と同様にスライドガラス上に硬化フィルムを作製した。このサンプルを１２０℃のオーブン中に入れ、７日後の色相変化を上記と同様にしてＹＩ値で評価した。

【００７５】

接着力の測定：２５４μｍ厚のアプリケータバーを用いて１００μｍ厚のポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムまたは３ｍｍ厚のスチレン－メタクリル酸メチル共重合体（ＭＳ）板上に樹脂液を塗布し、その上に１００μｍ厚の透明なＰＥＴフィルムを気泡が入らぬように張り合わせた。透明フィルム側からメタルハライドランプを用いて１．０Ｊ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して硬化した。硬化後試験片を２３℃、湿度５０％ＲＨで２４時間状態調整し、接着力評価用試験片とした。２３℃、湿度５０％ＲＨの環境中で、引っ張り試験機にて上記試験片の接着力をＪＩＳＫ６８５４に準拠し、引っ張り速度５０ｍｍ／分の条件下、ＰＥＴフィルムどうしの接着力はＴピール法で、ＰＥＴフィルムとＭＳ板の接着力は１８０度ピール法でそれぞれ測定した。

実施例と比較例の組成物の評価結果を表１に示す。

【００７６】

【表１】

表１

		実施例				比較例					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
成分A	UA-1	485.3		485.3		485.3	485.3	485.3		485.3	
	UA-2		475.9		475.9				475.9		475.9
成分B	ｲｿﾎﾞﾆﾙｱｸﾘﾚｰﾄ	218.1	218.0	218.1	218.0	218.1	218.1	218.1	218.0	218.1	218.0
	ACMO	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0
	N-ﾋﾞﾆﾙｶﾌﾟﾛﾗｸﾀﾑ	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5
	ｱﾛﾆｯｸｽM113	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0
成分C	ｽﾐﾗｲｻﾞｰGP	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9			2.9	2.9	2.9
成分D	ｽﾐﾗｲｻﾞｰGA-80	2.9	2.9	2.9	2.9		2.9				
成分E	ﾙｼﾘﾝTPO	9.7	9.7			9.7	9.7	9.7	9.7		
	ｲﾙｶﾞｷｭｱｰ184			28.5	28.5					28.5	28.5
成分F	SH6062	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
その他	ｲﾙｶﾞﾉｯｸｽ1035					2.9		2.9	2.9	2.9	2.9
粘度(Pa・s)	初期値	4.0	3.8	4.0	3.8	4.1	4.2	4.1	3.9	4.0	3.7
	60℃×７日後	4.1	3.8	4.0	3.8	4.1	8.6	8.9	3.9	4.1	3.8
色相変化(YI)	初期値	2	2	3	3	2	2	2	3	2	3
	蛍光灯照射	3	2	5	5	9	3	10	11	19	21
	加熱後	4	6	4	6	4	8	8	7	4	8
接着力(N/m)	PET/PET	2400	2500	2200	2100	2300	2400	2300	2400	2100	2000
	PET/MS	5600	5600	5400	5000	5700	5700	5500	5700	5300	5100

【産業上の利用可能性】

【００７７】
　本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物は、高分子フィルム、樹脂板等の接着剤で、特に光学特性が要求されるフィルム、樹脂板の接着に適している。また本発明の接着剤用液状硬化性樹脂組成物は、優れた接着性を有し、耐熱性、耐水性に優れかつ成形加工性にも優れ、接着剤用組成物として有用である。特にガラス、プラスチック基板、特にＭＳフィルムやＰＥＴフィルムに対し優れた接着性を有するので塩ビシートにＭＳフィルムやＰＥＴフィルムをラミネートするのに適しているが、この他各種、建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野においても有用なものである。

フロントページの続き

審査官　松原　宜史

(56)参考文献　特開平０７－３１００６７（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２６４２７６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２３９５１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２９２７６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｊ　　１／００－２０１／１０