

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-526470

(P2018-526470A)

(43) 公表日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(51) Int.Cl.

C09J	7/10	(2018.01)
C09J	133/06	(2006.01)
C09J	11/06	(2006.01)
C09J	11/08	(2006.01)
C09J	11/02	(2006.01)

F 1

C09J	7/10
C09J	133/06
C09J	11/06
C09J	11/08
C09J	11/02

テーマコード(参考)

4 J 0 0 4
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-562702 (P2017-562702)
(86) (22) 出願日	平成28年6月1日 (2016.6.1)
(85) 翻訳文提出日	平成29年12月1日 (2017.12.1)
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/035143
(87) 国際公開番号	W02016/196541
(87) 国際公開日	平成28年12月8日 (2016.12.8)
(31) 優先権主張番号	62/170,469
(32) 優先日	平成27年6月3日 (2015.6.3)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100157185 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アクリル系可撓性アセンブリ層

(57) 【要約】

本発明は、可撓性デバイス用のアセンブリ層である。アセンブリ層は、アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルと、フリーラジカル生成開始剤とを含む前駆体から誘導される。約-30～約90の温度範囲内で、アセンブリ層は、周波数1Hzで約2MPaを超えない剪断貯蔵弾性率と、約50kPa～約500kPaの剪断応力を与えて5秒で測定される少なくとも約 6×10^{-6} 1/Paの剪断クリープコンプライアンス(J)と、約5kPa～約500kPaの範囲内の少なくとも1点の負荷剪断応力において負荷剪断応力を取り除いてから約1分以内での少なくとも約50%の歪み回復とを有する。好ましい実施形態において、可撓性デバイスは、可撓性電子ディスプレイである。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルと、

フリーラジカル生成開始剤とを含む前駆体から誘導され、

約-30～約90の温度範囲内で、周波数1Hzで約2MPaを超えない剪断貯蔵弾性率と、約50kPa～約500kPaの剪断応力を与えて5秒で測定される少なくとも 6×10^{-6} 1/Paの剪断クリープコンプライアンス(J)と、約5kPa～約500kPaの範囲内の少なくとも1点の負荷剪断応力において前記負荷剪断応力を取り除いてから約1分以内での少なくとも約50%の歪み回復とを有する、可撓性デバイス用のアセンブリ層。10

【請求項 2】

光学的に透明である、請求項1に記載のアセンブリ層。

【請求項 3】

前記可撓性デバイスが、可撓性電子ディスプレイである、請求項1に記載のアセンブリ層。15

【請求項 4】

アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルを約60～約95重量%含む、請求項1に記載のアセンブリ層。20

【請求項 5】

約10以下ガラス転移温度を有する、請求項1に記載のアセンブリ層。

【請求項 6】

極性共重合性モノマーを更に含む、請求項1に記載のアセンブリ層。

【請求項 7】

粘着付与剤、分子量制御剤、可塑剤、安定剤、架橋剤、及びカップリング剤のうちの少なくとも1つを更に含む、請求項1に記載のアセンブリ層。25

【請求項 8】

第1の可撓性基材と、

第2の可撓性基材と、

前記第1の可撓性基材と前記第2の可撓性基材との間に配置され、前記第1の可撓性基材及び前記第2の可撓性基材と接触しているアセンブリ層とを含む積層体であって、前記アセンブリ層が、30

アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルと、35

フリーラジカル生成開始剤とを含む前駆体から誘導され、

約-30～約90の温度範囲内で、前記アセンブリ層が、周波数1Hzで約2MPaを超えない剪断貯蔵弾性率と、約50kPa～約500kPaの剪断応力を与えて5秒で測定される少なくとも 6×10^{-6} 1/Paの剪断クリープコンプライアンス(J)と、約5kPa～約500kPaの範囲内の少なくとも1点の負荷剪断応力において前記負荷剪断応力を取り除いてから約1分以内での少なくとも約50%の歪み回復とを有する、積層体。40

【請求項 9】

前記アセンブリ層が光学的に透明である、請求項8に記載の積層体。

【請求項 10】

前記第1の基材及び前記第2の基材のうちの少なくとも1つが光学的に透明である、請求項8に記載の積層体。45

【請求項 11】

前記アセンブリ層が、アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルを約60～約95重量%含む、請求項8に記載の積層体。50

【請求項 12】

前記アセンブリ層が、極性共重合性モノマーを更に含む、請求項 8 に記載の積層体。

【請求項 13】

前記アセンブリ層が、約 10 以下 のガラス転移温度を有する、請求項 8 に記載の積層体。

【請求項 14】

室温で 24 時間にわたって約 15 mm 未満の曲率半径を強制するチャネル内に置かれたとき、破壊を示さない、請求項 8 に記載の積層体。

【請求項 15】

室温で 24 時間経た後に前記チャネルから取り出された後、少なくとも約 130 度の夾角に戻る、請求項 14 に記載の積層体。

【請求項 16】

曲率半径が約 15 mm 未満の約 10,000 サイクルの折り畳みの動的折り畳み試験を室温で受けたとき、破壊を示さない、請求項 8 に記載の積層体。

【請求項 17】

第 1 の基材及び第 2 の基材を接着する方法であって、前記第 1 及び第 2 の基材が両方とも可撓性であり、前記方法が、

前記第 1 の可撓性基材と前記第 2 の可撓性基材との間にアセンブリ層を配置して積層体を形成することであって、前記アセンブリ層が、

アルキル基中に 1 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルと、

フリーラジカル生成開始剤とを含む前駆体から誘導され、

約 -30 ~ 約 90 の温度範囲内で、前記アセンブリ層が、周波数 1 Hz で約 2 MPa を超えない剪断貯蔵弾性率と、約 50 kPa ~ 約 500 kPa の剪断応力を与えて 5 秒で測定される少なくとも約 6×10^{-6} 1 / Pa の剪断クリープコンプライアンス(J)と、約 5 kPa ~ 約 500 kPa の範囲内の少なくとも 1 点の負荷剪断応力において前記負荷剪断応力を取り除いてから約 1 分以内での少なくとも約 50 % の歪み回復とを有する、形成することと、

圧力及び熱のうちの少なくとも 1 つを加えて積層体を形成することとを含む、方法。

【請求項 18】

前記アセンブリ層が光学的に透明である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記積層体が、室温で 24 時間にわたって約 15 mm 未満の曲率半径を強制するチャネル内に置かれたとき、破壊を示さない、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記積層体が、室温で 24 時間経た後に前記チャネルから取り出された後、少なくとも約 130 度の夾角に戻る、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記積層体が、曲率半径が約 15 mm 未満の約 10,000 超のサイクルの折り畳みの動的折り畳み試験を室温で受けたとき、破壊を示さない、請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に可撓性アセンブリ層の分野に関する。特に、本発明は、アクリル系可撓性アセンブリ層に関する。

【背景技術】

【0002】

最近の産業における感圧接着剤の一般的な用途は、コンピューター用モニター、テレビ、携帯電話及び小型ディスプレイ(車内用、機器用、装着品用、電子装置用等)等のさまざまなディスプレイの製造における用途である。亀裂又は損傷なしにディスプレイを自由に曲げることができる可撓性電子ディスプレイは、例えば可撓性プラスチック基材を使用

10

20

30

40

50

して電子デバイスを作製する、急速に台頭しつつある技術分野である。この技術は、非平面物体への電子機能の統合、所望の設計への適合、及び使用中の可携性を可能にし、多数の新規用途を生むことができる。

【0003】

可携性電子ディスプレイの出現により、電子ディスプレイヤセンブリの外側カバーレンズ又はシート（ガラス、P E T、P C、P M M A、ポリイミド、P E N、環状オレフィンコポリマー等をベースとする）と下層のディスプレイモジュールとの間のアセンブリ層又は隙間充填層として機能する接着剤、特に光学透明接着剤（O C A）に対する要望が増している。O C Aの存在は、明るさ及びコントラストを増加することによってディスプレイの性能を改善し、同時にアセンブリに構造支持も与える。可携性アセンブリにおいて、O C Aはまた、典型的なO C A機能に加えて、折り畳むことにより誘発される応力のほとんどを吸収してディスプレイパネルの壊れやすい部品の破損を防止し、折り畳みの応力下での損傷から電子部品を保護することもできるアセンブリ層として機能する。O C A層は、例えば有機発光ディスプレイ（O L E D）のバリア層、駆動電極、又は薄膜トランジスタ等、ディスプレイの壊れやすい部品に又は少なくともその近くに中立曲げ軸を配置し、保持するためにも使用し得る。

10

【0004】

ディスプレイの表示画面又は光起電性アセンブリの光活性領域の外側で使用する場合、可携性アセンブリ層が光学的に透明である必要はない。実際、このような材料は、例えば、デバイスをシールするために十分な接着性を維持しながら基材の動きを可能にする、アセンブリの周辺部でのシーラントとしても有用であり得る。

20

【0005】

典型的なO C Aは、性質上、粘弾性であり、さまざまな環境曝露条件及び高周波負荷下での耐久性をもたらすことが意図されている。そのような場合、O C Aにおいて優れた感圧拳動が実現し減衰特性が導入されるよう、高レベルの接着性及びいくらかの粘弾性バランスが維持される。しかし、これらの特性は、折り畳み可能な又は耐久性のディスプレイを可能とするのに完全に十分ではない。

30

【0006】

可携性ディスプレイヤセンブリに対する機械的要求が非常に異なるため、この新規の技術分野における適用のための新規な接着剤を開発する必要がある。光学的透明度、接着性、及び耐久性等の従来の性能属性の他に、これらのO C Aは、欠陥及び層間剥離を伴わない曲げ性及び回復性等の新たな難しい一連の必要条件を満たす必要がある。

40

【発明の概要】

【0007】

一実施形態において、本発明は、可携性デバイス用のアセンブリ層である。アセンブリ層は、アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル（メタ）アクリレートエステルと、フリーラジカル生成開始剤とを含む前駆体から誘導される。約-30～約90

の温度範囲内で、アセンブリ層は、周波数1 H zで約2 M P aを超えない剪断貯蔵弾性率と、約50 k P a～約500 k P aの剪断応力を与えて5秒で測定される少なくとも約 6×10^{-6} J / P aの剪断クリープコンプライアンス（J）と、約5 k P a～約500 k P aの範囲内の少なくとも1点の負荷剪断応力において負荷剪断応力を取り除いてから約1分以内での少なくとも約50%の歪み回復とを有する。

50

【0008】

別の実施形態では、本発明は、第1の基材と、第2の基材と、第1の基材と第2の基材との間に配置され、第1の基材及び第2の基材と接触しているアセンブリ層とを含む積層体である。アセンブリ層は、アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル（メタ）アクリレートエステルとフリーラジカル生成開始剤とを含む前駆体から誘導される。約-30～約90の温度範囲内で、アセンブリ層は、周波数1 H zで約2 M P aを超えない剪断貯蔵弾性率と、約50 k P a～約500 k P aの剪断応力を与えて5秒で測定される少なくとも約 6×10^{-6} J / P aの剪断クリープコンプライアンス（J）と、約

50

5 kPa～約500kPaの範囲内の少なくとも1点の負荷剪断応力において負荷剪断応力を取り除いてから約1分以内での少なくとも約50%の歪み回復とを有する。

【0009】

更なる別の実施形態では、本発明は、第1の基材及び第2の基材を接着する方法であつて、第1及び第2の基材が両方とも可撓性である、方法である。方法は、第1の基材と第2の基材との間にアセンブリ層を配置することと、圧力及び/又は熱を加えて積層体を形成することとを含む。アセンブリ層は、アルキル基中に1～24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルと、フリーラジカル生成開始剤とを含む前駆体から誘導される。約-30～約90の温度範囲内で、アセンブリ層は、周波数1Hzで約2MPaを超えない剪断貯蔵弾性率と、約50kPa～約500kPaの剪断応力を与えて5秒で測定される少なくとも約 6×10^{-6} 1/Paの剪断クリープコンプライアンス(J)と、約5kPa～約500kPaの範囲内の少なくとも1点の負荷剪断応力において負荷剪断応力を取り除いてから約1分以内での少なくとも約50%の歪み回復とを有する。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、例えば電子ディスプレイ、可撓性光電池又はソーラーパネル、及びウェアラブル電子機器等の可撓性デバイスにおいて使用可能なアクリル系アセンブリ層である。本明細書で使用する場合、用語「アセンブリ層」は、以下の特性：(1)少なくとも2つの可撓性基材への接着性と、(2)繰り返される屈曲中、被着物に付着していて、耐久性試験に合格するのに十分な能力と、を持つ層を意味する。本明細書で使用する場合、「可撓性デバイス」は、200mm、100mm、50mm、20mm、10mm、5mm、又は更には2mm未満の曲げ半径での繰り返される屈曲又は巻き取り動作に耐えることができるデバイスとして定義される。アクリル系アセンブリ層は、軟質であり、主に弹性で、プラスチックフィルム又はガラスのような他の可撓性基材に対して良好な接着性を有し、剪断負荷に対して高い耐性がある。更に、アクリル系アセンブリ層は、比較的低い弾性率、中程度の応力での高率コンプライアンス、低いガラス転移温度、折り畳み中の最低ピーク応力の発生、及び応力を加えて取り除いた後の良好な歪み回復を有し、その繰り返される折り畳み及び展開に耐える能力のために可撓性アセンブリにおける使用に適合させる。多層構造体の繰り返される屈曲又は回転の下、接着層への剪断負荷は非常に大きくなり、任意の形態の応力が、機械的欠陥(層間剥離、1つ以上の層の座屈、接着剤中のキャビテーション気泡等)だけでなく、光学的欠陥又はムラ(Mura)も生じさせ得る。主に粘弾性の特徴を持つ従来の接着剤とは異なり、本発明のアクリル系アセンブリ層は、使用条件下で主に弹性であるが、さまざまな耐久性必要条件に合格するのに十分な接着性も維持する。一実施形態では、アクリル系アセンブリ層は、光学的に透明であり、低ヘイズ、高い可視光透明性、抗白色化挙動(anti-whitening behavior)、及び環境耐久性を示す。

20

【0011】

本発明のアクリル系アセンブリ層は、選択されたアクリルモノマー組成物から調製され、異なるレベルで架橋されてさまざまな弹性特性が与えられ、同時にほぼ全ての光学的透明性の必要条件を満たす。例えば、5mm以下の折り畳み半径の積層体内で使用されるアクリル系アセンブリ層は、積層体の層間剥離若しくは座屈又は接着剤の気泡を生じさせることなく得ることができる。一実施形態では、アクリル系アセンブリ層組成物は、アルキル基中に約1～約24個の炭素原子を有する少なくとも1つのアルキル(メタ)アクリレートエステル及びフリーラジカル生成開始剤を含む前駆体から誘導される。

30

【0012】

好適なアルキルアクリレート(すなわち、アクリル酸アルキルエステルモノマー)の例としては、非三級アルキルアルコールの直鎖状又は分枝状の単官能性アクリレート又はメタクリレートであって、そのアルキル基が1～24個の炭素原子を有するものが挙げられるが、これらに限定されない。好適なモノマーの例には、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、n-プロピル

40

50

(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、n-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、イソノニル(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、ヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニルメタ(アクリレート)、ベンジルメタ(アクリレート)、イソステアリルアクリレート、及び2-メチルブチル(メタ)アクリレート、並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。他の好適なモノマーには、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第8,137,807号に記載のもの等の分枝状長鎖アクリレートが挙げられる。追加の好適なアルキルモノマーには、参照により本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2013/0260149号に記載のもの等の二級アルキルアクリレートが挙げられる。一実施形態において、アクリル系アセンブリ層は、任意選択のビニルエステル又はスチレンモノマーと共に、アルキル(メタ)アクリレートモノマーのみ含む。そのような場合、組成物の弾性率及びガラス転移温度(T_g)は、低及び高 T_g を生じさせるモノマーの組み合わせを選択することによって調節することができる。別の実施形態では、アクリル系アセンブリ層は、約60～約99重量部の、特に約65～約95重量部の、より特定すると約70～約95重量部の、アルキル基中に約1～約24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートエステルを含む。

【0013】

いくつかの実施形態においては、前駆体組成物は、極性共重合性モノマーを含む。好適な極性共重合性モノマーの例としては、これらに限定されないが、アクリル酸(AA)、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、メタクリルアミド、N-アルキル置換及びN,N-ジアルキル置換アクリルアミド又はメタクリルアミド(アルキル基は最高3個の炭素を有する)、並びにN-ビニルラクタムが挙げられる。好適なモノマーの例としては、これらに限定されないが、(メタ)アクリルアミド、N-モルホリノ(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、及びN-ビニルカプロラクタムが挙げられる。他の好適な極性モノマーには、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、及び4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル含有モノマー、並びに2-エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、及び2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等のエーテル含有モノマー等を挙げができる。一実施形態では、アクリル系アセンブリ層は、約1～約40重量部、特に約5～約35重量部、より特定すると約5～約30重量部の極性共重合性モノマーを含む。

【0014】

アクリル系アセンブリ層のモノマー組成物はまた、ビニルエステル、特にC₁～C₁₀ビニルエステルも含み得る。市販されている好適なビニルエステルの例には、New Smyrna Beach, FLにあるMomentive Specialty Chemicalsから入手可能なVeOVA 9又はVeOVA 10が挙げられるが、これに限定されない。ビニルエステルは、典型的には、約1重量部～約20重量部、特に約1～約15重量部、より特定すると約1～約10重量部の量でモノマー混合物に添加される。スチレンモノマー等の他のモノマーも使用してよい。

【0015】

フリーラジカル生成開始剤の例として、熱又は光開始剤が挙げられるが、これに限定されない。熱開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル及びその誘導体等の過酸化物又はアゾ化合物が挙げられるが、これらに限定されない。市販のアゾ化合物の例としては、Wilmington, DEにあるE.I.duPont de Nemours and Co.から入手可能なVAZO 67が挙げられ、これは2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)である。広い範囲の温度にて熱重合を開始するのに使用することができるさまざまな過酸化物又はアゾ化合物が入手可能である。また、光開始剤を熱開始剤の代わりに使用してもよく、又は熱開始剤と組み合わせて使用してもよい。特に有用な光

10

20

30

40

50

開始剤には、IRGACURE 651 及び Darocur 1173 が挙げられ、両方とも Tarrytown, NY にある BASF から入手可能である。開始剤は、典型的には、約 0.01 重量部～約 2 重量部、特に約 0.02～約 1 重量部、より特定すると約 0.02～約 0.5 重量部の量で前駆体混合物に添加される。

【0016】

一実施形態では、モノマー混合物は、多官能性架橋剤を含む。例えば、前駆体混合物としては、溶媒をコーティングした接着剤を調製する乾燥工程中に活性化される熱架橋剤、及び重合工程中に共重合する架橋剤を挙げることができる。このような熱架橋剤としては、多官能性イソシアネート、多官能性アジリジン、及びエポキシ化合物を挙げることができると、これらに限定されない。共重合可能な例示的な架橋剤としては、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート等の二官能性アクリレート又は当業者に既知のもの等の多官能アクリレートが挙げられる。有用なイソシアネート架橋剤として、例えば、DESMODUR N 3300 として、Cologne, Germany にある Bayer より入手可能な芳香族トリイソシアネートが挙げられる。紫外線、又は「UV」活性型架橋剤も、アセンブリ層の前駆体を架橋するのに使用することができる。そのような UV 架橋剤は、ベンゾフェノン等の非共重合性光架橋剤、及び 4-アクリルオキシベンゾフェノンのようなアクリル化又はメタクリル化ベンゾフェノン等の共重合性光架橋剤を含み得る。典型的には、架橋剤は、存在する場合、約 0.01 重量部～約 5 重量部、特に約 0.01～約 4 重量部、より特定すると約 0.01～約 3 重量部の量でモノマー混合物に添加される。イオン架橋、酸塩基架橋等の他の架橋方法、又は例えばポリメチルメタクリレートマクロマー若しくはポリスチレンマクロマー等の高 T_g マクロマーを共重合することによる物理架橋方法も使用してよい。マクロマーは、アセンブリ層組成物中の全モノマー成分の約 1～約 20 重量部の量で使用してよい。

10

20

30

30

【0017】

アクリル系アセンブリ層は、本質的に粘着性でよい。所望に応じて、粘着付与剤を、アクリル系アセンブリ層の形成前に前駆体混合物に加えることができる。有用な粘着付与剤としては、例えば、ロジンエステル樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン、及びテルペンフェノール性樹脂が挙げられる。一般に、水素化ロジンエステル、テルペン、又は芳香族炭化水素樹脂から選択される淡色系粘着付与剤が好ましい。粘着付与剤は、含まれる場合、約 1 重量部～約 50 重量部、より特定すると約 5～約 45 重量部、最も特定すると約 10～約 30 重量部の量で前駆体混合物に添加される。

【0018】

一実施形態では、アクリル系アセンブリ層は、さもなくば接触センサ及びその積分回路又はコネクタを損傷しかねないインジウムスズ酸化物 (ITO) 及び金属配線の腐食を防止するために、酸を実質的に含まなくてもよい。本明細書で使用するとき、「実質的に含まない」とは、約 2 重量部未満、特に約 1 重量部未満、より特定すると約 0.5 重量部未満を意味する。

【0019】

例えば、分子量制御剤、カップリング剤、油、可塑剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、顔料、硬化剤、重合体添加剤、ナノ粒子、及び他の添加剤を含めた他の材料を、特別の目的のためにモノマー混合物に添加してもよい。アクリル系アセンブリ層が、光学的に透明である必要があるケースでは、他の材料をモノマー混合物に添加してもよいが、但しそれらは、重合及びコーティング後、アセンブリ層の光学的透明性をあまり低減しない。本明細書で使用するとき、用語「光学的に透明」は、波長範囲 400～700 nm において、約 90 パーセントを超える光の透過率、約 2 パーセント未満のヘイズ及び約 1 パーセント未満の不透明度を有する材料を指す。光の透過率及びヘイズは両方とも、例えば、ASTM-D 1003-92 を使用して決定することができる。典型的に、光学的に透明なアセンブリ層は、気泡が目視で認められない。

40

【0020】

アクリル系アセンブリ層のモノマー成分は、前駆体混合物にブレンドしてよい。この前

50

駆体混合物を、熱又は化学線に曝して（混合物中の開始剤を分解することで）、前重合させることができる。これを行った後で、架橋剤及び他の成分を添加してコーティング可能なシロップを形成することができ、これに後続して、1種以上の架橋剤、他の添加剤、及び追加の開始剤を添加してもよい。次いで配合シロップをライナーに又は直接基材にコーティングし、更に不活性雰囲気下で紫外線に曝露することによって完全に重合する。あるいは、架橋剤、任意選択の添加剤、及び開始剤をモノマーに添加してもよく、一工程で混合物の重合及び硬化を両方とも行ってもよい（例えば、液体OCAとして）。所望のコーティング方法及び粘度により、どの手順を用いるかを決定する。

【0021】

別のプロセスでは、アセンブリ層のモノマー成分を溶媒とブレンドして混合物を形成することができる。混合物を、熱又は化学線に曝して（混合物中の開始剤を分解することで）、重合させることができる。架橋剤並びに粘着付与剤及び可塑剤等の追加の添加剤を溶媒和ポリマーに添加してよく、次いでこれをライナーにコーティングしてオーブンに通して溶媒を乾燥除去し、コーティングされた接着フィルムを得ることができる。無溶媒重合法、例えば、米国特許第4,619,979号及び同第4,843,134号（Kotnourら）に記載される連続フリーラジカル重合法；米国特許第5,637,646号（Elliott）に記載されるバッチ反応器を使用する本質的に断熱的な重合法；並びに、米国特許第5,804,610号（Hamerら）に記載のパッケージ化プレ接着剤組成物の重合に関して記載される方法も、ポリマーを調製するために用い得る。

【0022】

開示される組成物又は前駆体混合物は、ロールコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティング等の任意のさまざまな当業者に既知の技術によりコーティングされてよい。あるいは、前駆体組成物を液体として送達し、2つの基材間の隙間を満たし、続いて熱又は紫外線に曝して2つの基材間の組成物を重合及び硬化させてよい。

【0023】

本発明はまた、アクリル系アセンブリ層を含む積層体も提供する。積層体は、2つの可撓性基材層又はその倍数間に挟まれた少なくとも1つのアセンブリ層の多層複合体として定義される。例えば、複合体は、基材／アセンブリ層／基材の3層複合体；基材／アセンブリ層／基材／アセンブリ層／基材の5層複合体等であり得る。このような多層スタック中の可撓性アセンブリ層それぞれの厚さ、機械特性、電気特性（誘電率等）、及び光学特性は、同じであってもよいが、最終的な可撓性デバイスアセンブリのデザイン及び性能特性によりよく適合するために異なっていてもよい。積層体は、以下の特性：それを使用する物品の有用な耐用年数にわたる光学透過率、それを使用する物品の層間の十分な結合強度を維持する能力、層間剥離耐性又は回避、及び有用な耐用年数にわたる気泡に対する耐性のうちの少なくとも1つを有する。気泡形成に対する耐性及び光学透過率の保持は、促進老化試験を用いて評価することができる。促進老化試験において、アクリル系アセンブリ層は、2つの基材間に配置される。次いで、得られる積層体を、ある一定時間、多くの場合は高湿と組み合わせて、高温に曝露する。高温及び高湿に曝露した後でも、アクリル系アセンブリ層を含む積層体は、光学的透明性を保持する。例えば、アクリル系アセンブリ層及び積層体は、約72時間の間、70°及び相対湿度90%で老化し、続けて室温に冷却された後でも、光学的に透明なままである。老化後、400ナノメートル（nm）～700nmの接着剤の平均透過率は約90%超であり、ヘイズは約5%未満、特に約2%未満である。

【0024】

使用時、アクリル系アセンブリ層は、凍結点をはるかに下回る温度（すなわち、-30°、-20°又は-10°）から約70°、85°又は更には90°までの広範な温度範囲にわたる何千回もの折り畳みサイクルからの疲労に耐える。更に、アクリル系アセンブリ層を導入したディスプレイは、数時間、折り畳まれた状態で、静的に位置することができるため、アクリル系アセンブリ層は、クリープが軽度からゼロであって、ディスプレイ

10

20

30

40

50

の顕著な変形（仮にあったとしても部分的しか回復できない）を防止する。このアクリル系アセンブリ層又はそのパネルの永久変形は、光学的歪み又はムラを招き得、これはディスプレイ産業において許容されない。したがって、アクリル系アセンブリ層は、ディスプレイデバイスを折り畳むことによって誘発される大きな曲げ応力に耐えることができ、更に、高温、高湿（HTHH）試験条件に耐える。最も重要なことには、アクリル系アセンブリ層は、広範な温度範囲（凍結点を十分に下回る温度を含む；そのため低いガラス転移温度が好ましい）にわたって非常に低い貯蔵弾性率及び高い伸び率を有し、架橋されて、静荷重下で僅かなクリープを有する又はクリープが無いエラストマーを生成する。

【0025】

折り畳み又は展開事象の間、アクリル系アセンブリ層は、顕著な変形を経て、応力を生じることが予想される。これらの応力に耐性を示す力は、アクリル系アセンブリ層を含む折り畳みディスプレイの層の弾性率及び厚さによって部分的に決定される。折り畳みに対する低い耐性及び十分な性能、最小限の応力の発生及び屈曲事象に要する応力の良好な消散を確実にするために、アクリル系アセンブリ層は、貯蔵又は弾性率（多くの場合に剪断貯蔵弾性率（G'）として特徴付けられる）が十分に低い。この挙動が、このようなデバイスの予想される使用温度範囲にわたって一定を保つことを更に確実にするために、広範かつ関連の温度範囲にわたってG'の変化は最小限である。一実施形態では、関連温度範囲は、約-30～約90である。一実施形態では、剪断弾性率は、全体の関連温度範囲にわたって、約2MPa未満、特に約1MPa未満、より特定すると約0.5MPa未満、最も特定すると約0.3MPa未満である。したがって、材料がガラス状態に移行する温度であるガラス転移温度（Tg）を、この関連動作範囲外及びそれを下回って配置することが好ましく、対応するG'の変化は、典型的に約10⁷Pa超の値である。一実施形態では、可撓性ディスプレイ中のアクリル系アセンブリ層のTgは、約10未満、特に約-10未満、より特定すると約-30未満である。本明細書で使用するとき、用語「ガラス転移温度」又は「Tg」は、ポリマー材料が、ガラス状態（例えば、脆性、剛性、及び固さ）からゴム状態（例えば、可撓性及び弾性）に移行する温度を指す。Tgは、例えば、動的機械分析（DMA）のような技術を使用して、決定することができる。一実施形態では、可撓性ディスプレイ中のアクリル系アセンブリ層のTgは、約10未満、特に約-10未満、より特定すると約-30未満である。

【0026】

アセンブリ層は、典型的には、約300マイクロメートル未満、特に約50マイクロメートル未満、特に約20マイクロメートル未満、より特定すると約10マイクロメートル未満、最も特定すると約5マイクロメートル未満の乾燥厚さでコーティングされる。アセンブリ層の厚さは、可撓性ディスプレイデバイス中の配置に応じて最適化することができる。アセンブリ層の厚さの低減は、デバイスの全体の厚さを低減し、かつ複合構造の座屈、クリープ、又は層間剥離破壊を最小限に抑えるために好ましいことがある。

【0027】

曲げ応力を吸収し、急激に変化する屈曲又は折り畳みの形状に適合するアクリル系アセンブリ層の能力は、当該負荷応力下で多量の歪み又は伸びに耐えるそのような材料の能力によって特徴付けられ得る。このコンプライアント挙動は、従来の引張伸び試験及び剪断クリープ試験を含めた多数の方法を通して調べることができる。一実施形態では、剪断クリープ試験において、アクリル系アセンブリ層は、約5kPa～約500kPa、特に約20kPa～約300kPa、より特定すると約50kPa～約200kPaの負荷剪断応力下で、少なくとも約6×10⁻⁶1/Pa、特に少なくとも約20×10⁻⁶1/Pa、約50×10⁻⁶1/Pa、より特定すると少なくとも約90×10⁻⁶1/Paの剪断クリープコンプライアンス（J）を示す。試験は、通常、室温で実施するが、可撓性デバイスの使用に関連した任意の温度でも実施することが可能である。

【0028】

アクリル系アセンブリ層はまた、繰り返された折り畳み又は屈曲事象の後、比較的低いクリープを示して、ディスプレイの多層複合体における持続的な変形を回避する。材料の

10

20

30

40

50

クリープは、所与の時間をかけて一定の剪断応力を材料に加える簡易クリープ実験を通して測定することができる。応力が取り除かれると、誘発された歪みの回復が観察される。一実施形態では、室温で（約5 kPa～約500 kPaの範囲内の少なくとも1点の負荷剪断応力において）負荷応力を取り除いてから1分以内の剪断歪み回復は、剪断応力の印加で観察されるピーク歪みの少なくとも約50%、特に少なくとも約60%、約70%及び約80%、より特定すると少なくとも約90%である。試験は、通常、室温で実施するが、可撓性デバイスの使用に関連した任意の温度でも実施することが可能である。

【0029】

更に、折り畳み又は屈曲事象の間に発生する応力を最小限に抑え、応力を消散するアクリル系アセンブリ層の能力は、中間層の破壊を回避するアクリル系アセンブリ層の能力及び可撓性ディスプレイアセンブリのより壊れやすい部品を保護するその能力に極めて重要である。応力の発生及び消散は、材料に適切な剪断歪み量を強制的に与えてこれを保持する従来の応力緩和試験を用いて測定することができる。次いで、材料をこの標的歪みで保持しながら、剪断応力量を経時観察する。一実施形態では、約500%の剪断歪み、特に約600%、約700%、及び約800%、より特定すると約900%の歪みの後、約5分後に観察される残留応力量（測定される剪断応力をピーク剪断応力で除算したもの）は、ピーク応力の約50%未満、特に約40%未満、約30%未満、及び約20%未満、より特定すると約10%未満である。試験は、通常、室温で実施するが、可撓性デバイスの使用に関連した任意の温度でも実施することが可能である。

10

【0030】

アセンブリ層として、アクリル系アセンブリ層は、ディスプレイアセンブリ内の隣接層に十分にしっかりと接着して、繰り返される屈曲及び折り畳み動作を含むデバイスの使用中の層間剥離を防止しなければならない。複合体の厳密な層はデバイスに特有であるが、PET等の標準基材への接着性を用いて、従来の180度剥離試験モードにおいてアセンブリ層の一般的な接着性能を評価してよい。接着剤は、十分に高い結合力も必要とし得、これは、例えば、2つのPET基材間にアセンブリ層材料を有する積層体を従来のT剥離モードにおくことで測定することができる。

20

【0031】

アクリル系アセンブリ層を2つの基材間に置いて積層体を形成し、この積層体を折り畳むか又は曲げて、当該曲率半径で保持したとき、積層体は、全ての使用温度間（-30～90）で、可撓性ディスプレイデバイスにおける材料破壊を表すと考えられる座屈又は層間剥離をもたらさない。一実施形態では、アクリル系アセンブリ層を含有する多層積層体は、約24時間にわたって、約200mm未満、約100mm未満、約50mm未満、特に約20mm未満、約10mm未満、及び約5mm未満、より特定すると約2mm未満の曲率半径を強いるチャネル内に置かれたとき、破壊を示さない。更に、チャネルから取り出され、屈曲配置から最初の平らな配置に戻ることが許されたとき、本発明のアクリル系アセンブリ層を含む積層体は、持続的な変形を示さず、逆に平ら又はほぼ平らな配置に即座に戻る。一実施形態では、24時間保持され、次いで曲率半径が特に約50mm未満、特に約20mm未満、約10mm未満、及び約5mm未満、より特定すると約3mm未満の積層体を保持するチャネルから取り出されたとき、複合体は、ほぼ平らな配置に戻り、チャネルから積層体を取り出してから1時間以内の、積層体、積層体曲げ点及び戻り面の間の最終的な角度は、約50度未満、より特定すると約40度未満、約30度未満、及び約20度未満、より特定すると約10度未満である。言い換えれば、チャネルから積層体を取り出してから1時間以内の、折り畳んだ積層体の平らな部分の間の夾角は、チャネル中の0度から少なくとも約130度、特に約140度超、約150度超、及び約160度超、より特定すると約170度超の角度である。このリターンは、好ましくは、耐久性試験条件に曝した後を含めた通常の使用条件下で得られる。

30

【0032】

上記の静的折り畳み試験挙動に加えて、アクリル系アセンブリ層と結合された第1及び第2の基材を含む積層体は、動的折り畳みシミュレーション試験中、座屈又は層間剥離等

40

50

の破壊を示さない。一実施形態では、積層体は、約10000サイクル超、特に約2000サイクル超、約40000サイクル超、約60000サイクル超、及び約80000サイクル超、より特定すると約100000サイクル超の折り畳み（曲率半径：約50m未満、特に約20mm未満、約10mm未満、及び約5mm未満、より特定すると約3mm未満）の自由曲げモード（すなわち、マンドレルは使用しない）の動的折り畳み試験で、全ての使用温度（-30 ~ 90）間で破壊事象を示さない。

【0033】

可撓性積層体を形成するために、第1の基材と第2の基材との間に本発明のアセンブリ層を配置することによって、第1の基材を第2の基材に接着する。追加の層を含めて、多層スタックを作製してもよい。次いで、圧力及び/又は熱を加えて可撓性積層体を形成する。

10

【実施例】

【0034】

本発明は、例示のみを意図する以下の実施例で、より具体的に説明されるが、これは、本発明の範囲内の数多くの修正形態及び変形形態が当業者には明らかとなるためである。特に注記しない限り、以下の実施例で報告される全ての部、百分率及び比は、重量を基準とする。

【表1】

表1 材料

頭字語	名称	供給元
2-EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO
IBOA	イソボルニルアクリレート	Sartomer, Exton, PA
nBA	n-ブチルアクリレート	BASF Corporation, Florham Park, NJ
nHA	n-ヘキシルアクリレート	BASF Corporation, Florham Park, NJ
2ODA	2-オクチル-1-デシルアクリレート	米国特許第8, 137, 807号に従って調製した
DDA	ドデシルアクリレート	米国特許出願公開第2013-0260149号に従って調製した
HEA	ヒドロキシエチルアクリレート	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO
HBA	ヒドロキシブチルアクリレート	TCI America, Portland, OR
TDDM	tert-ドデシルメルカプタン	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO
VAZO 67	2, 2'-アズビス-(2-メチルブタニトリル)	DuPont Company, Wilmington, DE
D1173	Darocur 1173	BASF Corporation, Florham Park, NJ
EtAc	酢酸エチル	VWR International, LLC, Radnor, PA
TH130	テルペンフェノール性粘着付与剤	Yasuhara Chemical, Hiroshima, JP
B(2EH)S	セバシン酸ビス(2エチルヘキシル)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA

20

30

【0035】

試験方法1光学特性

Hunter Lab (Reston, VA) 製のUltrascan Pro分光光度計を透過モードで使用してヘイズ測定を行った。アセンブリ層を剥離キャリアライナー (RF02N 及び RF52N, SKC Haas, Korea) 間にコーティングし、およそ幅5cm × 長さ10cmに切って、その厚さを測定した。キャリアライナーのうちの1つを除去し、サンプルを、1mm厚の透明なガラス片に貼り合わせた。次いで、他方のライナーを除去し、2ミル厚の光学的に透明なポリエチレンテレフタレート層 (PET, SKC Haas (Korea) 製のSkyrol SH-81) をアセンブリ層に貼り合わせた。サンプルをUltrascan Pro分光光度計に入れ、PET/OCA/ガラスアセンブリを通して透過率及び色を測定した。追加のサンプルを準備し、65 及び相対湿度90%に設定したチャンバ内で800時間、老化させた。サンプルを湿度チャンバから取り出して冷却させた後、再度、ヘイズ測定を実施した。典型的には、光学用途に適したサンプルのヘイズ値は、約5%未満、特に約2%未満であり、 b^* 明度は約5未満である。

40

【0036】

試験方法2動的機械分析

50

動的機械分析を用いて、温度の関数としての弾性率を調べ、材料のガラス転移温度(T_g)を決定した。直径8mm×厚さ約1mmのアセンブリ層のディスクを、DHR平行板レオメーター(TA Instruments, New Castle, DE)のプローブ間に置いた。3 / 分で -45 から 50 に昇温することによって温度走査を実施した。この昇温の間、サンプルを、周波数1Hz及び約0.4%の歪みで振動させた。剪断貯蔵弾性率(G')を、選択された主要な温度で記録した。材料の T_g も、タンデルタ対温度プロフィールのピークとして決定した。典型的な使用温度の範囲にわたるアセンブリ材料の十分なコンプライアンスを確実にするために、上記の試験を用いて測定したとき、約 -20 ~ 約 40 の全体の温度範囲にわたって、約 2 MPa 未満の剪断貯蔵弾性率を有することが好ましい。

10

【0037】

試験方法3クリープ試験

直径8mm×厚さ0.25mmのディスクをDHR平行板レオメーターに入れ、95kPaの剪断応力を5秒間加え、この5秒で負荷応力を除去し、サンプルを固定具(fixture)中で60秒間回復させることによって、アセンブリ層サンプルをクリープ試験に付した。5秒でのピーク剪断歪み及び60秒後の歪み回復量を記録した。応力の印加後の任意の時間での剪断クリープコンプライアンス(J)は、その時間での剪断歪みを負荷応力で除算した比として定義される。アセンブリ層中の十分なコンプライアンスを確実にするために、上記の試験で荷重を加えた後のピーク剪断歪みが約200%超であることが好ましい。更に、可撓性アセンブリにおける材料のクリープを最小限に抑えるために、負荷応力が除去されてから60秒後に、材料が約50%超の歪みを回復することが好ましい。回復可能な歪みのパーセントは、 $((S_1 - S_2) / S_1) \times 100$ として定義され、式中、 S_1 は、応力を加えてから5秒後のピークで記録された剪断歪みであり、 S_2 は、負荷応力が除去されてから60秒後に測定された剪断歪みである。

20

【0038】

試験方法4応力緩和試験

直径8mm×厚さ0.25mmのディスクをDHR平行板レオメーターに入れ、900%の剪断歪みを加えることによって、アセンブリ層のサンプルを応力緩和試験に付した。この変形の結果のピーク応力及び5分間にわたる応力減衰を記録した。次式： $(1 - (S_f - S_p)) \times 100\%$ (式中、 S_p 及び S_f は、ピーク及び最終点(5分)で記録された剪断応力である)によって応力緩和を計算した。

30

【0039】

試験方法5T剥離試験

約0.05mm厚のアセンブリ層を、厚さ0.075mmの下塗りされたポリエステルの2層間に積層した。この積層体から幅1インチ×長さ6インチの細片を試験用に切った。各細片の端部をInstron(Instron, Norwood, MA)の引張グリップに設置した。次いで剥離接着性の力(グラム)を測定しながら、構造体を50mm/分の速度で剥がした。剥離試験は各実施例について3回実施し、得られた剥離力を平均した。

40

【0040】

試験方法6静的折り畳み試験

アセンブリ層の2ミル厚の部分を1.7ミルのポリイミド(PI)シート間に積層して、3層の構造体を作製し、次いで5インチの長さに切った。更に、PI/AS/PI/AS/PIで構成される5層の構造体も、2ミルのアセンブリ層及び1.7ミルのPIを用いて同様に調製した。積層構造体も、4ミル及び6ミル厚のアセンブリ層をPI層間に使用して同様に調製した。次いで、サンプルを曲率半径3mm辺りで曲げ、その位置で24時間保持した。24時間後、接着剤の座屈又は層間剥離がなければ、サンプルは静的保持試験(static hold test)に合格とした。更に、24時間後、サンプルを解放し、回復させ、面に対して90度及び45度(すなわち、それぞれ90度及び135度の夾角)に達成するためを要した時間を記録し、3分の終わりには最終角度になつた。一部の場合で

50

は、サンプルは、3分の試験時間内で、面に対して45度又は更には90度まで回復できなかった。これらのサンプルの場合、最終角度は、その時間帯で達した最低値で記録された。静的折り畳み試験はまた、24時間の間、-20°の温度でサンプルを保持して繰り返した。

【0041】

試験方法7 動的折り畳み試験

ライナーを2ミル厚のアセンブリ層から取り外し、1.7ミルのポリイミドのシート2枚の間に材料を積層して、3層の構造体を作製した。次いで、この積層体を長さ5"×幅1"に切った。PI/AS/PI/AS/PIで構成される5層の構造体も、2ミルのアセンブリ層及び1.7ミルのPIを用いて同様に調製した。サンプルを、180度（すなわち、サンプルは曲げられていない）から0度（すなわち、サンプルが折り畳まれている）まで回転する2つの折り畳みテーブルを有する動的折り畳みデバイスにマウントし、約6サイクル/分の試験速度で100000サイクルにかけた。5mmの曲げ半径は、閉じた状態（0度）にある2つの剛性板の間の隙間によって決定した。曲率を誘導するためにマンドレルは使用しなかった（すなわち、自由曲げ様式を用いた）。折り畳みは、室温で行った。

10

【0042】

試験方法8 分子量分布の決定

生成ポリマーの分子量分布は、従来のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて特性評価した。Waters Corporation (Milford, MA, USA) から入手したGPC装置は、高圧液体クロマトグラフィーポンプ（モデル1515HPLC）、オートサンプラー（モデル717）、UV検出機（モデル2487）、及び屈折率検出機（モデル2410）を備えていた。クロマトグラフは、2つの5マイクロメートルのPregel MIXED-Dカラム（Varian Inc. (Palo Alto, CA, USA) から入手可能）を備えていた。

20

【0043】

ポリマー又は乾燥ポリマー材料を0.5%（重量/体積）の濃度でテトラヒドロフランに溶解し、VWR International (West Chester, PA, USA) から入手可能である0.2マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して濾過することにより、ポリマー溶液のサンプルを調製した。得られたサンプルをGPCに注入し、35°で維持されたカラムに通して毎分1ミリリットルの速度で溶出させた。このシステムを、線形最小二乗法適合分析を用いてポリスチレン標準で較正して、検量線を確立した。重量平均分子量（M_w）及び多分散指数（重量平均分子量を数平均分子量で除算したもの）をこの標準検量線に対して各サンプルについて計算した。

30

【0044】

実施例1～6：溶媒ベースのアセンブリ層サンプルの調製

アセンブリ層フィルムを、下記の表2に記載した組成に従って調製した。実施例1において、40gの2EHA、10gのHBA、0.05gのVAZO 67、0.025gのTDDM、及び50gの酢酸エチルをガラス瓶に添加した。内容物を混合し、窒素で2分間パージした後、密封し、Laundrometer (SDL Atlas, Rock Hill, SC)に入れ、24時間、60°で水浴を回転した。24時間後、GPCを用いてサンプルを分析し、ポリマーが465kDaのM_w及び5.75の多分散指数を有していたことを決定した。次いで、0.037gのN3300架橋剤をこの溶液に添加し、2時間混合した後、溶液を、50マイクロメートル厚のRF02Nシリコーン処理ポリエステル剥離ライナー（SKC Haas, Korea）に、ナイフ塗布器を使用してコーティングし、5ミルの隙間を設けた。コーティングされたサンプルを70°のオーブンに24時間入れておいた後、上部キャリア層のT50シリコーン処理ポリエステル剥離ライナー（Solutia, USA）をアセンブリ層に積層した。この手順は、表2に列挙した配合物を使用して、実施例2～6及び比較例CE1及びCE2について繰り返した。

40

【表2】

表2 溶媒ベースのアセンブリ層サンプルの調製

実施例	2-EHA	DDA	2ODA	HBA	HEA	EtAc	V67	TDDM	N3300	M _w
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	kDa
CE1			42.5		7.5	50	0.05	0	0.075	550
CE2		42.5			7.5	50	0.05	0.055	0.075	409
1	40			10		50	0.05	0.055	0.025	465
2	40			10		50	0.05	0.055	0.075	465
3	40			10		50	0.05	0.055	0.125	465
4	40			10		50	0.05	0.055	0.21	465
5		40		10		50	0.05	0.055	0.125	432
6			40	10		50	0.05	0.055	0.125	455
7	42.5				7.5	50	0.05	0.055	0.15	449

【0045】

実施例7～20：無溶媒ベースのアセンブリ層サンプルの調製

アセンブリ層フィルムはまた、実施例7で詳述する以下の手順を用いて、表3に列挙する配合に従って調製した。透明なガラス瓶中、80gの2-EHA、20gのHBA及び0.02gのD1173光開始剤を混合した。サンプルを窒素で5分間バージし、コーティング可能な粘性（約2000cPs）を実現するまで360nmのLED光からの低強度（0.3mW/cm²）UVに曝した。LED光を遮断し、空気でバージすることによって重合を止めた。次いで、追加の0.18gのD1173光開始剤及び0.01gのDDA架橋剤を、表3に示す配合物に添加し、一晩混合した。次いで粘性ポリマー溶液を、ナイフ塗布器を使用して、シリコーン処理ポリエチル剥離ライナーRF02N及びT50間にコーティングし、別段の指定がない限り2ミル厚のOCAコーティングを得るように隙間を設定した。次いで、この構造体を、全量1500mJ/cm²のUV-Aのバックライトランプで照射した。比較例をCE3として列挙する。

【表3】

表3 無溶媒ベースのアセンブリ層サンプルの調製

実施例	コーティング可能なシロップの調製						シロップ添加後			
	2-EHA	DDA	ODA	HBA	IBOA	D1173	D1173	HDDA	TH130	B(2EH)S
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
CE3	53			14	33	0.02	0.18	0.01		
8	80			20		0.02	0.18	0.01		
9/9b	80			20		0.02	0.18	0.02		
10	80			20		0.02	0.18	0.04		
11	80			20		0.02	0.18	0.06		
12	80			20		0.02	0.18	0.08		
13/13b	80			20		0.02	0.18	0.20		
14	64			16	20	0.02	0.18	0.01		
15	72			18		0.02	0.16	0.018	10	
16	64			16		0.02	0.14	0.016	20	
17		80		20		0.02	0.18	0.06		
18	30		50	20		0.02	0.20	0.01		
19	25		55	20		0.02	0.18	0.06		
20			64	16		0.02	0.14	0.016	20	
21	80			20		0.04	0.20	0.10		8

【0046】

実施例1～19並びに比較例CE1、CE2及びCE3を、上記の試験方法2～4に記載のT_g、弾性率、剪断クリープ、及び応力緩和特性について試験した。データを以下の表4に記録する。

10

20

30

40

【表4】

表4 レオロジーデータ

実施例	T _g	剪断弾性率G'				剪断クリープ		剪断応力緩和		
		40°C	20°C	0°C	-20°C	95kPa 応力での歪み	60sでの 回復	900% 歪みでの 応力	10sでの 回復	300sでの 回復
		°C	kPa	kPa	kPa	kPa	%	kPa	%	%
CE1	-31	4.5	8.5	18.4	65.9	10300	0	NT	NT	NT
CE2	-27	9.7	21.0	55.5	348.9	6300	5	NT	NT	NT
CE3	-11.6	61.4	109. 5	490	5578.3	400	94	222.7	19	8
1	-35.8	20.0	35.1	69.7	233.1	2460	66	NT	NT	NT
2	-36.2	22.0	36.1	67.7	222.4	1400	86	NT	NT	NT
3	-35	22.8	34.3	61.4	204.2	780	85	NT	NT	NT
4	-36.4	30.1	42.9	72.1	228.1	620	98	NT	NT	NT
5	-30.8	11.7	20.7	45.6	203.0	1170	81	NT	NT	NT
6	-30.4	5.4	9.2	18.8	65.1	1990	81	NT	NT	NT
7	-32.9	20.8	35.4	65.9	248.2	1670	91	NT	NT	NT
8	-38.5	36.6	49.5	71.9	187.2	1180	92	152.8	22	12
9	-39.6	32.7	44.4	66.0	168.9	1340	82	229.4	26	15
10	-39.4	35.0	46.1	67.8	174.7	1350	73	240.6	32	19
11	-39.1	34.3	44.2	63.6	159.6	970	90	NT	NT	NT
12	-39.7	34.6	43.1	60.5	148.1	820	89	253.6	38	21
13	-39.9	55.2	60.6	75.9	166.4	270	99	311.5	42	11
14	-25	41	57.2	124	910.8	830	87	243.2	18	9
15	-33.5	24.8	41.1	82	350.3	1880	82	204.9	11	4
16	-21.3	19.3	34.2	129.2	1344.7	2006	78	NT	NT	NT
17	-35.5	22.8	30.2	48.9	163.1	1050	85	NT	NT	NT
18	-40.8	29.9	40.2	54.1	114.1	1920	82	161.1	16	9
19	-41.3	20.0	26.2	39.5	98.9	1290	85	NT	NT	NT
20	-27.8	10	22.8	68.2	511.9	1060	78	158.9	4	1
21	-49.4	27.2	32.4	42.2	71.7	668	93	192	39	19

NT: 試験せず

【0047】

30

実施例8～20及び比較例CE3を、試験方法1、5及び6による光学特性、引張伸び、及びT剥離接着性について試験し、結果を表5に記載した。T剥離破壊モードは、接着性(Ad)、凝集性(Co)、又は移動(Tr、軽い凝集破壊／ゴースティング)として記録する。

10

20

【表5】

表5 接着性及び光学特性

実施例	T型剥離		光学特性	
	g/cm	破壊	b *	ヘイス %
CE3	1320	Ad	0.45	0.75
8	576	Ad	0.42	0.7
9	245.3	Ad	0.39	0.6
10	198	Ad	NT	NT
11	183.5	Ad	NT	NT
12	147.5	Ad	0.4	0.6
13	147.7	Ad	0.43	0.8
14	838	Ad	0.43	0.75
15	733	Ad	0.45	0.70
16	1360	Tr	0.45	0.70
17	173	Ad	0.4	0.65
18	331	Ad	NT	NT
19	127.5	Ad	0.42	0.6
20	760	Tr	0.47	0.8

【0048】

全てのサンプルを、試験方法6によって指示される静的屈曲条件下で試験し、一部のサンプルを、試験方法7に記載の動的屈曲性能について試験した。結果を以下の表6に列挙する。

10

20

【表6】

表6 静的及び動的屈曲性能

実施例	OCA層の厚さ (ミル)	24時間の静的屈曲			静的屈曲回復				動的屈曲試験	
		曲げ半径3mm			半径	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 45^\circ$	3分での θ (度)	25°C	
		25°C	25°C	-20°C					100,000サイクル	
		3層	5層	5層	mm	s	s		3層	5層
CE1	2	NT	NT	NT	5	30	141	15.8	NT	NT
CE2	2	NT	NT	NT	5	NA	NA	93	NT	NT
CE3	2	合格	合格	不合格	5	NA	NA	100	NT	NT
1	2	合格	NT	NT	5	NA	NA	120	NT	NT
2	2	合格	NT	NT	5	5	100	31.3	NT	NT
3	2	合格	NT	NT	5	1	10	15.4	NT	NT
4	2	合格	NT	NT	5	0.2	1	6.3	NT	NT
5	2	合格	NT	NT	5	1	8	0	NT	NT
6	2	合格	NT	NT	5	1	8	0	NT	NT
7	2	NT	NT	NT	5	72	NA	75	NT	NT
8	2	合格	合格	合格	5	45	NA	80	合格	合格
9	2	合格	合格	合格	5	1	120	43.4	NT	NT
9b	4	不合格	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
10	2	合格	NT	NT	5	0.5	24	35.7	NT	NT
11	2	合格	NT	NT	5	0.1	0.7	15.5	NT	NT
12	2	合格	合格	合格	5	0	0.3	12.3	合格	合格
13	2	合格	NT	NT	5	0.1	18	30	NT	不合格
13b	6	不合格	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
14	2	合格	NT	NT	5	120	NA	85	NT	NT
15	2	合格	NT	NT	5	NA	NA	110	NT	NT
16	2	合格	合格	合格	5	NA	NA	120	合格	不合格
17	2	合格	合格	合格	5	0.1	4	23.6	NT	合格
18	2	合格	合格	合格	5	35	NA	60	合格	合格
19	2	合格	合格	合格	5	0.1	11	28.1	NT	合格
20	2	合格	NT	NT	5	180	NA	90	NT	NT
21	2	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
NT: 試験せず										

NA=実現せず: サンプルは、3分の試験中、示された角度(θ)に戻らなかった。

【表7】

表7 さまざまな負荷応力にわたるE×13及びE×18のクリープ試験

実施例13	応力 kPa	コンプライアンス 1/Pa		60sでの 回復
		60	4.53E-05	94.9%
		70	4.41E-05	97.0%
		80	4.46E-05	96.2%
		90	5.42E-05	86.7%
		95	6.80E-05	77.8%
		125	6.25E-05	85.4%
		150	6.71E-05	69.4%
		175	6.70E-05	66.8%
		190	6.38E-05	66.6%
		200	7.07E-05	60.0%
		250	超過速度エラー	
		500	超過速度エラー	
実施例18	95	3.37E-04	65.0%	
	100	3.73E-04	54.4%	
	125	3.57E-04	40.9%	
	175	2.82E-04	44.3%	

【0049】

本発明について、好ましい実施形態を参照して説明してきたが、当業者であれば、本発

10

20

30

40

50

明の趣旨及び範囲から逸脱することなく形態及び細部において変更がなされてもよいことを認めることになる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2016/035143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J7/00 C09J133/04 B32B7/12
ADD.

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)
C09J B32B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/091863 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 19 June 2014 (2014-06-19) abstract	1-7
X, P	-& US 2015/346408 A1 (MIZUTANI MASAKI [JP] ET AL) 3 December 2015 (2015-12-03) claim 1; examples 4-6; table 1 -----	1-7
X	WO 2015/053304 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 16 April 2015 (2015-04-16) abstract	1-7
E	-& EP 3 057 163 A1 (NITTO DENKO CORPORATION [JP]) 17 August 2016 (2016-08-17) abstract; examples 1,5 ----- -/-	1-7

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
- "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

Date of mailing of the international search report

19 August 2016

01/09/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meier, Stefan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2016/035143

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/112856 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; XIA JIANHUI [US]; EVERAERTS ALBERT I) 23 August 2012 (2012-08-23) abstract paragraphs [0001], [0012] - paragraph [0019] paragraph [0041] - paragraph [0048]; claims 1,3,4,9-20; example 1 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2016/035143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2014091863 A1	19-06-2014	CN	104854488 A	19-08-2015
		JP	2014115468 A	26-06-2014
		KR	20150048220 A	06-05-2015
		TW	201425051 A	01-07-2014
		US	2015346408 A1	03-12-2015
		WO	2014091863 A1	19-06-2014
US 2015346408 A1	03-12-2015	CN	104854488 A	19-08-2015
		JP	2014115468 A	26-06-2014
		KR	20150048220 A	06-05-2015
		TW	201425051 A	01-07-2014
		US	2015346408 A1	03-12-2015
		WO	2014091863 A1	19-06-2014
WO 2015053304 A1	16-04-2015	CN	105637050 A	01-06-2016
		EP	3057163 A1	17-08-2016
		JP	2015097195 A	21-05-2015
		KR	20160067852 A	14-06-2016
		WO	2015053304 A1	16-04-2015
EP 3057163 A1	17-08-2016	CN	105637050 A	01-06-2016
		EP	3057163 A1	17-08-2016
		JP	2015097195 A	21-05-2015
		KR	20160067852 A	14-06-2016
		WO	2015053304 A1	16-04-2015
WO 2012112856 A1	23-08-2012	CN	103370387 A	23-10-2013
		JP	2014510807 A	01-05-2014
		KR	20140012670 A	03-02-2014
		KR	20150119968 A	26-10-2015
		TW	201241130 A	16-10-2012
		US	2013323521 A1	05-12-2013
		WO	2012112856 A1	23-08-2012

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 5/06 (2006.01)	C 0 9 J 5/06	
C 0 9 J 7/35 (2018.01)	C 0 9 J 7/35	
C 0 9 J 7/38 (2018.01)	C 0 9 J 7/38	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72) 発明者 バーリング , ロス イー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72) 発明者 クラッパー , ジェイソン ディー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72) 発明者 エヴァーアーツ , アルバート アイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72) 発明者 エルドアン - ハウク , ベルマ

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

F ターム(参考) 4J004 AA10 AA17 AB01 AB05 BA02 FA08

4J040	FA131	GA02	JB02	JB07	JB09	KA11	KA16	KA26	KA31	LA06
LA10	MA05	MA10	MA11	MB03	MB05	MB09	NA17	PA30	PA33	