

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6252624号
(P6252624)

(45) 発行日 平成29年12月27日 (2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日 (2017.12.8)

(51) Int. Cl. F I
C 0 9 J 7/00 (2006.01) C 0 9 J 7/00
C 0 9 J 151/00 (2006.01) C 0 9 J 151/00
C 0 9 J 133/00 (2006.01) C 0 9 J 133/00
C 0 9 J 4/02 (2006.01) C 0 9 J 4/02
C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06

請求項の数 10 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-109889 (P2016-109889)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成28年6月1日 (2016.6.1)		三菱ケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2016-222914 (P2016-222914A)		東京都千代田区丸の内1-1-1
(43) 公開日	平成28年12月28日 (2016.12.28)	(74) 代理人	110000707
審査請求日	平成29年8月2日 (2017.8.2)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2015-111939 (P2015-111939)	(72) 発明者	新美 かほる
(32) 優先日	平成27年6月2日 (2015.6.2)		滋賀県長浜市三ツ矢町5-8 三菱樹脂株
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		式会社長浜工場内
早期審査対象出願		(72) 発明者	山本 亮太
			滋賀県長浜市三ツ矢町5-8 三菱樹脂株
			式会社長浜工場内
		(72) 発明者	内田 貴久
			滋賀県長浜市三ツ矢町5-8 三菱樹脂株
			式会社長浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化型粘着シート、粘着シート及び画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ) アクリル系共重合体 (A)、架橋剤 (B) 及び、光重合開始剤 (C) を含有する樹脂組成物から形成された光硬化前の粘着シートであって、光硬化性を有し、且つ、次の (1) 及び (2) の特性を備えており、

前記 (メタ) アクリル系共重合体 (A) は、枝成分としてマクロモノマーを備えたグラフト共重合体であり、当該グラフト共重合体の枝成分としてのマクロモノマーのガラス転移温度が、当該グラフト共重合体の幹成分を構成する共重合成分のガラス転移温度よりも高いことを特徴とする (メタ) アクリル系共重合体である、光硬化型粘着シート。

(1) 0 ~ 40 において、形状保持することができ、且つ自己粘着性を示す。

(2) 70 ~ 100 において、粘度が 100 ~ 3000 Pa・s を示す。

【請求項 2】

前記グラフト共重合体の幹成分が、疎水性の (メタ) アクリレートモノマーと、親水性の (メタ) アクリレートモノマーとを構成単位として含むことを特徴とする請求項 1 に記載の光硬化型粘着シート。

【請求項 3】

光硬化後に次の (4) 及び (5) の特性をさらに有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光硬化型粘着シート。

(4) 粘着シートをソーダライムガラスに圧着し、光照射して硬化させた光硬化後の粘着シートを、23 40 % RH にて、剥離角 180°、剥離速度 60 mm / 分で、前記ソ

10

20

ーダライムガラスから粘着シートを引き剥がした時のガラスに対する 180° 剥離力が 3 N/cm 以上。

(5) 粘着シートをソーダライムガラスに圧着し、光照射して硬化させた光硬化後の粘着シートを、 $80 \sim 10\% \text{ RH}$ にて、剥離角 180° 、剥離速度 60 mm/分 で、前記ソーダライムガラスから粘着シートを引き剥がした時のガラスに対する 180° 剥離力が 3 N/cm 以上。

【請求項4】

次の(6)及び(7)の特性をさらに有することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光硬化型粘着シート。

(6) 粘着シートをソーダライムガラスに圧着し、 $23 \sim 40\% \text{ RH}$ にて、剥離角 180° 、剥離速度 60 mm/分 で、前記ソーダライムガラスから粘着シートを引き剥がした時のガラスに対する 180° 剥離力が 3 N/cm 以上。

(7) 粘着シートをソーダライムガラスに圧着し、 $80 \sim 10\% \text{ RH}$ にて、剥離角 180° 、剥離速度 60 mm/分 で、前記ソーダライムガラスから粘着シートを引き剥がした時の剥離モードが凝集破壊であって、ガラスに対する 180° 剥離力が 1 N/cm 以下。

【請求項5】

光硬化後、JIS K7350-2 (ISO 4892-2) 規定のキセノンアーク灯式耐光性試験機で24時間光照射した後のアウトガス発生量が、ヘキサデカン換算で 40000 ppm 以上であることを特徴とする、請求項1～4の何れかに記載の光硬化型粘着シート。

【請求項6】

光硬化後、以下の耐発泡性試験において、気泡の直径が 5 mm 以下となる耐発泡性を示すことを特徴とする、請求項1～5の何れかに記載の光硬化型粘着シート。

耐発泡性試験：対角線の長さが5インチ以上で厚さが 1 mm 以下の2枚のガラス板の間に粘着シートを挟持して積層体を作製し、JIS K7350-2 (ISO 4892-2) に準じて、キセノンアーク灯式耐光性試験機で24時間光照射した際、粘着シート内に発生した気泡の直径を測定する。

【請求項7】

請求項1～6の何れかに記載の光硬化型粘着シートと、離型フィルムとを積層してなる構成を備えた光硬化型粘着シート積層体。

【請求項8】

請求項1～6の何れかに記載の光硬化型粘着シートの両面にそれぞれ画像表示装置構成部材を積層し、少なくとも一方の画像表示装置構成部材を介して前記光硬化型粘着シートに光照射して、当該光硬化型粘着シートを部分的に光硬化させてなる構成を備えた画像表示装置構成用積層体。

【請求項9】

前記画像表示装置構成部材が、タッチパネル、画像表示パネル、表面保護パネル及び偏光フィルムからなる群のうちの何れか1種或いは2種類以上の組み合わせからなる積層体であることを特徴とする請求項8に記載の画像表示装置構成用積層体。

【請求項10】

請求項8又は9に記載の画像表示装置構成用積層体を用いて構成された画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化前の光硬化型粘着シート及びこれを光硬化してなる粘着シートに関する。詳しくは、パソコン、モバイル端末(PDA)、ゲーム機、テレビ(TV)、カーナビ、タッチパネル、ペンタブレットなどのような画像表示装置及びその構成部材として好適に使用することができる光硬化型粘着シート及びこれを光硬化してなる粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、画像表示装置の視認性を向上させるために、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）又はエレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）等の画像表示パネルと、その前面側（視認側）に配置する保護パネルやタッチパネル部材との間の空隙を、粘着シートや液状の接着剤等で充填し、入射光や表示画像からの出射光の空気層界面での反射を抑えることが行われている。

【0003】

このような画像表示装置用構成部材間の空隙に粘着剤を用いて充填する方法として、紫外線硬化性樹脂を含む液状の接着樹脂組成物を該空隙に充填した後、紫外線を照射し硬化せしめる方法が知られている（特許文献1）。

10

【0004】

また、画像表示装置用構成部材間の空隙を、粘着シートを用いて充填する方法も知られている。例えば特許文献2には、粘着シートの少なくとも片側に、画像表示装置構成部材が積層してなる構成を備えた画像表示装置構成用積層体の製造方法として、紫外線によって1次架橋した粘着シートを画像表示装置構成部材に貼合後、画像表示装置構成部材を介して粘着シートに紫外線照射し2次硬化させる方法が開示されている。

【0005】

また、特許文献3には重量平均分子量が2万から10万であるウレタン（メタ）アクリレートの主成分とした、25における損失正接が1未満であるホットメルトタイプの接着組成物をもちいたシートが開示されている。

20

【0006】

さらに特許文献4には、架橋性官能基を有する（メタ）アクリル系モノマーおよび特定のマクロマーを含むモノマーを共重合させて得られる、（メタ）アクリル系ポリマーと、架橋剤とを含む、タッチパネルの貼合に好適な粘着剤層が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開2010/027041号公報

【特許文献2】国際公開2012/032995号公報

【特許文献3】国際公開2010/038366号公報

30

【特許文献4】特開2013-18227号公報

【特許文献5】特開2012-184423号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

携帯電話や携帯端末などを中心に画像表示装置の分野では、薄肉化、高精密化に加えて、デザインの多様化が進んでおり、それに伴って新たな課題が生じてきている。例えば、表面保護パネルの周縁部には、枠状に黒色の隠蔽部を印刷するのが一般的である。よって、このような印刷部を備えた構成部材を貼り合わせるための粘着シートには、印刷段差に追従して隅々まで充填することができる印刷段差追従性が求められる。

40

【0009】

また、タッチパネルなどの画像表示装置は広範囲で使用されるようになってきており、それに伴い、画像表示装置構成用積層体に用いる粘着シートには、照明や太陽光などの光に長時間曝されても性能が低下しない接着信頼性が求められている。

【0010】

そこで本発明は、光硬化前の状態で貼合面の段差部に追従して隅々まで充填することができ、しかも光硬化後の状態では長時間光照射されても接着信頼性が低下しない光硬化型粘着シートであって、それでいて貼り合せ作業を容易に行うことができる、新たな光硬化型粘着シートを提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 1 】

本発明は、(メタ)アクリル系共重合体(A)と、架橋剤(B)と、光重合開始剤(C)とを含有する樹脂組成物から形成してなる、光硬化前の粘着シートであって、次の(1)及び(2)の特性を備えたものであることを特徴とする光硬化型粘着シートを提案する。

(1) 0 ~ 40 の室温状態において、シート形状を保持することができ、且つ自着性を示す。

(2) 70 ~ 100 に加熱すると、粘度が100 ~ 3000 Pa・sとなり、流動性を示す。

【発明の効果】

10

【 0 0 1 2 】

本発明が提案する光硬化型粘着シートは、室温状態すなわち常態において、シート形状を保持することができ、且つ自着性を示すことができるから、取扱いが容易である上、例えば貼着する際の位置決めが行い易いなど、貼り合せ作業を効率良く行うことができる。また、70 ~ 100 に加熱すると、粘度が100 ~ 3000 Pa・sとなり、ホットメルト性を示すから、例えば印刷段差などの凹凸部に追従して粘着剤を充填することができる。さらに、光硬化後は高い凝集力を発現して、例えば長時間光照射後にも優れた耐発泡性を発揮し、長時間光照射されても接着信頼性が低下することがない。よって、本発明が提案する光硬化型粘着シートは、パソコン、モバイル端末(PDA)、ゲーム機、テレビ(TV)、カーナビ、タッチパネル、ペンタブレットなどのような画像表示装置の構成部材として好適に使用することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の実施形態の一例について詳細に説明する。但し、本願発明が、下記実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 4 】

<本粘着シート>

本発明の実施形態の一例に係る光硬化型粘着シート(「本粘着シート」と称する)は、(メタ)アクリル系共重合体(A)と、架橋剤(B)と、光重合開始剤(C)とを含有する樹脂組成物(「本粘着剤組成物」と称する)から形成される光硬化前の粘着シートであって、次の(1)および(2)の特性を備えたものであることを特徴とする光硬化型粘着シートである。

30

(1) 0 ~ 40 の室温状態において、シート形状を保持することができ、且つ自着性を示す。

(2) 70 ~ 100 に加熱すると、粘度が100 ~ 3000 Pa・sとなり、流動性を示す。

ここで、「光硬化前の粘着シート」とは、光硬化性を有する粘着シートであれば足り、全く光硬化過程を経ていない粘着シートのみを意味するものではない。すなわち、例えば光硬化工程を経た粘着シートであって、更に光硬化が可能なものであって、本発明の効果を奏するものであれば、本発明に包含される。

40

【 0 0 1 5 】

本粘着シートは、光硬化前の状態において、上記(1)及び(2)の特性を備えているから、0 ~ 40 の室温状態、言い換えれば常態においてシート状を保持することができ、しかも自着性すなわちそのままの状態で粘着力を発揮する性質を備えている。さらには、加熱すると熔融乃至流動するホットメルト性を示し、光硬化後は優れた凝集力を発揮して、例えば長時間光照射された後に耐発泡性を示すことができる。

【 0 0 1 6 】

<室温状態での特性>

本粘着シートは、(1)光硬化前の状態において、0 ~ 40 の室温状態でシート形状を保持することができ、且つ自着性を示すという特徴を有している。

50

このように室温状態、すなわち常態においてシート状を保持することができれば、取扱いが容易である上、貼合部材の生産性に特に優れている。さらに、常態において、自着性を示せば、例えば貼着する際の位置決めを行いやすく、貼り合わせ作業がとても便利である。

このような特性を得るためには、例えば後述する粘着剤組成物(Ⅰ)又は(Ⅱ)から本粘着シートを製造すればよい。但し、それに限定するものではない。

【0017】

(23・40%RHでの180°剥離力)

本粘着シートは、次の(6)の特徴を有することができる。すなわち(6)ソーダライムガラスに圧着し、23・40%RHにて、剥離角180°、剥離速度60mm/分で、前記ソーダライムガラスから本粘着シートを引き剥がした時のガラスに対する180°剥離力を3N/cm以上とすることができる。23での180°剥離力が3N/cm以上であることによって、常温での被着体への適度な付着性をもち、貼合作業性に優れるため好ましい。

10

かかる観点から、本粘着シートの23・40%RHにおける180°剥離力は、3N/cm以上であるのが好ましく、中でも20N/cm以下、その中でも4N/cm以上或いは15N/cm以下であるのが特に好ましい。

本粘着シートにおいて、23・40%RHでの180°剥離力を調整するには、例えば後述する粘着剤組成物(Ⅰ)又は(Ⅱ)から本粘着シートを製造し、さらに架橋剤や光重合開始剤の種類や組成比を調整したり、貼合時の加熱・加圧条件や貼合後の光照射条件を調整したりすればよい。但し、このような方法に限定するものではない。

20

【0018】

<70~100 加熱時の特性>

本粘着シートは、(2)光硬化前において、70~100に加熱すると、粘度が100~3000Pa・sとなり、流動性を示すという特徴を有している。

本粘着シートがこのようなホットメルト性を備えていれば、加熱して軟化乃至流動化させることにより、印刷段差などの凹凸部に追従して粘着剤を充填することができるから、発泡などを生じることなく充填することができる。

このような特性を得るためには、例えば後述する粘着剤組成物(Ⅰ)又は(Ⅱ)から本粘着シートを製造すればよい。但し、それに限定するものではない。

30

【0019】

本粘着シートは、70~100に加熱すると、粘度が100~3000Pa・sとなり、中でも150Pa・s以上或いは2700Pa・s以下、その中でも200Pa・s以上或いは2500Pa・s以下となるのが好ましい。

【0020】

(80・10%RHでの180°剥離力)

本粘着シートは、次の(7)の特徴を有することができる。すなわち(7)ソーダライムガラスに圧着し、80・10%RHにて、剥離角180°、剥離速度60mm/分で、前記ソーダライムガラスから本粘着シートを引き剥がした時の剥離モードが凝集破壊であって、ガラスに対する180°剥離力を1N/cm以下とすることができる。

40

80での180°剥離力が1N/cm以下であれば、被着体への高い濡れ性が得られるから好ましい。

かかる観点から、本粘着シートの80・10%RHにおける180°剥離力は、1N/cm以下であるのが好ましく、中でも0.8N/cm以下、その中でも0.5N/cm以下であるのが特に好ましい。

本粘着シートにおいて、80・10%RHでの180°剥離力を調整するには、例えば後述する粘着剤組成物(Ⅰ)又は(Ⅱ)から本粘着シートを製造し、さらに架橋剤や光重合開始剤の種類や組成比を調整したり、貼合時の加熱・加圧条件や貼合後の光照射条件を調整したりすればよい。但し、このような方法に限定するものではない。

【0021】

50

< 光硬化後の特性 >

本粘着シートは、光硬化させることができ、(3) 光硬化後は、70 ~ 100 における粘度が3000 ~ 5000 Pa・s となるという特徴を有している。

【0022】

本粘着シートは、光硬化後は、高い凝集力を得る観点から70 ~ 100 における粘度が3000 ~ 5000 Pa・s となるのが好ましく、中でも3500 Pa・s 以上或いは4800 Pa・s 以下、その中でも4000 Pa・s 以上或いは4500 Pa・s 以下となるのがさらに好ましい。

【0023】

(光硬化後の23 ・ 40 % RHでの180 ° 剥離力)

本粘着シートは、光硬化後に次の(4) の特徴を有することができる。すなわち(4) ソーダライムガラスに圧着し、光照射して硬化させた光硬化後の粘着シートを、23 ・ 40 % RHにて、剥離角180 °、剥離速度60 mm / 分で、前記ソーダライムガラスから粘着シートを引き剥がした時のガラスへの180 ° 剥離力を3 N / cm以上とすることができる。

光硬化後の23 での180 ° 剥離力が3 N / cm以上であれば、被着体同士を強固に接着できるから好ましい。

かかる観点から、本粘着シートの光硬化後の23 での180 ° 剥離力は、3 N / cm以上であるのが好ましく、中でも、4 N / cm以上、その中でも5 N / cm以上或いは30 N / cm以下であるのが特に好ましい。

【0024】

(光硬化後の80 ・ 10 % RHでの180 ° 剥離力)

本粘着シートは、光硬化後に次の(5) の特徴を有することができる。すなわち(5) ソーダライムガラスに圧着し、光照射して硬化させた光硬化後の粘着シートを、80 ・ 10 % RHにて、剥離角180 °、剥離速度60 mm / 分で、前記ソーダライムガラスから粘着シートを引き剥がした時のガラスに対する180 ° 剥離力を3 N / cm以上とすることができる。

光硬化後の80 での180 ° 剥離力が3 N / cm以上であれば、高温環境下での耐発泡性に優れることから好ましい。

かかる観点から、本粘着シートの光硬化後の80 での180 ° 剥離力は、3 N / cm以上であるのが好ましく、中でも、4 N / cm以上、その中でも5 N / cm以上或いは20 N / cm以下であるのが特に好ましい。

【0025】

本粘着シートにおいて、光硬化後の23 又は80 での180 ° 剥離力を調整するには、例えば後述する粘着剤組成物(I) 又は(II) から本粘着シートを製造し、さらに架橋剤や光重合開始剤の種類や組成比を調整したり、貼合時の加熱・加圧条件や貼合後の光照射条件を調整したりすればよい。但し、このような方法に限定するものではない。

【0026】

< アウトガス発生量 >

光硬化後の本粘着シートは、JIS K7350 - 2 (ISO4892 - 2) 規定のキセノンアーク灯式耐光性試験機で24時間光照射した後のアウトガス発生量が、ヘキサデカン換算で4000 ppm以上であるのが好ましい。

アウトガス発生量が、ヘキサデカン換算で4000 ppm以上であれば、粘着シートのタック性や被着体への濡れ性が向上するから、好ましい。

よって、かかる観点から、本粘着シートにおいて上記アウトガス発生量は、ヘキサデカン換算で4000 ppm以上であるのが好ましく、中でも4500 ppm以上、その中でも特に5000 ppm以上であるのが好ましい。

なお、本粘着シートにおいて上記アウトガス発生量を上記範囲とするためには、例えば後述する粘着剤組成物(I) 又は(II) から本粘着シートを製造すればよい。但し、それに限定するものではない。

10

20

30

40

50

【0027】

<耐発泡信頼性>

光硬化後の本粘着シートは、次の耐発泡性試験において、気泡の直径が5 mm以下となる耐発泡性を示すのが好ましい。

耐発泡性試験：対角線の長さが5インチ以上で厚さが1 mm以下の2枚のガラス板の間に粘着シートを挟持して積層体を作製し、JIS K 7350-2 (ISO 4892-2) に準じて、キセノンアーク灯式耐光性試験機で24時間光照射した際、粘着シート内に発生した気泡の直径を測定する。

【0028】

本粘着シートは、光硬化後に70～100における粘度が3000～5000 Pa・sとなるという特徴を有しているため、光硬化後にこのような耐発泡性を示すことができる。よって、長時間光照射されても信頼性が低下しない性質を発揮するから、例えば各種画像表示装置に用いて照明や太陽光などの光に長時間曝されても性能が低下しない接着信頼性を得ることができる。

このような特性を得るためには、例えば後述する粘着剤組成物(I)又は(II)から本粘着シートを製造すればよい。但し、それに限定するものではない。

【0029】

<本粘着剤組成物>

本粘着シートの作製に用いる本粘着剤組成物の好適な一例として、枝成分としてマクロモノマーを備えたグラフト共重合体からなるアクリル系共重合体(A1)と、架橋剤(B1)と、光重合開始剤(C1)とを含有する粘着剤組成物(I)を挙げることができる。

また、本粘着剤組成物の別の一例として、ガラス転移温度(Tg)が0未満のモノマーa1と、ガラス転移温度(Tg)が0以上80未満のモノマーa2と、ガラス転移温度(Tg)が80以上のモノマーa3とが、a1:a2:a3=10～40:90～35:0～25のモル比率で共重合してなるものであり、かつ、重量平均分子量が50000～400000である(メタ)アクリル系共重合体(A2)と、架橋剤(B2)と、光重合開始剤(C2)とを含有する粘着剤組成物(II)を挙げることができる。

但し、本粘着シートを形成するための粘着剤組成物が、粘着剤組成物(I)又は(II)に限定されるものではない。

なお、数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を使用し、標準物質としてポリスチレンを用いた換算値を採用する。

【0030】

公知の方法にて調整した粘着剤組成物(I)又は(II)から本粘着シートを作製すれば、室温状態でシート状を保持しつつ自着性を示すことができ、未架橋状態において加熱すると熔融乃至流動するホットメルト性を有し、さらには光硬化することができ、光硬化後は優れた凝集力を発揮する。

【0031】

<粘着剤組成物(I)>

粘着剤組成物(I)として、枝成分としてマクロモノマーを備えたグラフト共重合体からなるアクリル系共重合体(A1)と、架橋剤(B1)と、光重合開始剤(C1)とを含有する粘着剤組成物を挙げることができる。

【0032】

(アクリル系共重合体(A1))

ベースポリマーとしてのアクリル系共重合体(A1)は、枝成分としてマクロモノマーを備えたグラフト共重合体であればよい。

【0033】

(幹成分)

前記アクリル系共重合体(A1)の幹成分は、(メタ)アクリル酸エステル由来の繰り返し単位を含有する共重合体成分から構成されるのが好ましい。

【0034】

10

20

30

40

50

前記アクリル系共重合体 (A1) の幹成分を構成する共重合体のガラス転移温度は - 70 ~ 0 であるのが好ましい。

この際、幹成分を構成する共重合体成分のガラス転移温度とは、アクリル系共重合体 (A1) の幹成分を組成するモノマー成分のみを共重合して得られるポリマーのガラス転移温度をさす。具体的には、当該共重合体各成分のホモポリマーから得られるポリマーのガラス転移温度と構成比率から、Foxの計算式によって算出される値を意味する。

なお、Foxの計算式とは、以下の式により求められる計算値であり、ポリマーハンドブック [Polymer Handbook, J. Brandrup, Interscience, 1989] に記載されている値を用いて求めることができる。

$$1 / (273 + T_g) = (W_i / (273 + T_{g_i}))$$

10

[式中、 W_i はモノマー i の重量分率、 T_{g_i} はモノマー i のホモポリマーの T_g () を示す。]

【0035】

前記アクリル系共重合体 (A1) の幹成分を構成する共重合体成分のガラス転移温度は、室温状態での粘着剤組成物 (I) の柔軟性や、被着体への粘着剤組成物 (I) の濡れ性、すなわち接着性に影響するため、粘着剤組成物 (I) が室温状態で適度な接着性 (タック性) を得るためには、当該ガラス転移温度は、- 80 ~ 0 であるのが好ましく、中でも - 75 以上或いは - 5 以下、その中でも - 70 以上或いは - 10 以下であるのが特に好ましい。

但し、当該共重合体成分のガラス転移温度が同じ温度であったとしても、分子量を調整することにより粘弾性を調整することができる。例えば共重合体成分の分子量を小さくすることにより、より柔軟化させることができる。

20

【0036】

前記アクリル系共重合体 (A1) の幹成分が含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、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、イソプロピル(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、 sec -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、イソペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、 t -ブチルシクロヘキシル(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、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(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、ベヘニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(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、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサノール変性(メタ)アクリレート、 p -クミルフェノールEO変性(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、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらに、親水基や有機官能基などをもつヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートや、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有モノ

30

40

50

マー、(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシブチル等のエポキシ基含有モノマー、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)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するモノマー、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環系塩基性モノマー、等を用いることもできる。

また、上記アクリルモノマーやメタクリルモノマーと共重合可能な、スチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルキルビニルモノマー等の各種ビニルモノマーも適宜用いることができる。

【0037】

また、アクリル系共重合体(A1)の幹成分は、疎水性の(メタ)アクリレートモノマーと、親水性の(メタ)アクリレートモノマーとを構成単位として含有するのが好ましい。

アクリル系共重合体(A1)の幹成分が、疎水性モノマーのみから構成されると、湿熱白化する傾向が認められるため、親水性モノマーも幹成分に導入して湿熱白化を防止するのが好ましい。

具体的には、上記アクリル系共重合体(A1)の幹成分として、疎水性の(メタ)アクリレートモノマーと、親水性の(メタ)アクリレートモノマーと、マクロモノマーの末端の重合性官能基とがランダム共重合してなる共重合体成分を挙げることができる。

【0038】

ここで、上記の疎水性の(メタ)アクリレートモノマーとしては、極性基を有さないアルキルエステル(但し、メチルアクリレートを除く)が好ましく、例えば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、sec-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、イソペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(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、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(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、ベヘニル(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、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、メチルメタクリレートを挙げることができる。

また、疎水性のビニルモノマーとしては、例えば酢酸ビニル、スチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アルキルビニルモノマーなどを挙げることができる。

【0039】

上記の親水性の(メタ)アクリレートモノマーとしては、メチルアクリレートや極性基を有するエステルが好ましく、例えばメチルアクリレート、(メタ)アクリル酸、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートや、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートや、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル

10

20

30

40

50

フタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジル、 γ -エチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシブチル等のエポキシ基含有モノマー、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミドなどを挙げることができる。

10

【0040】

(枝成分：マクロモノマー)

アクリル系共重合体(A1)は、グラフト共重合体の枝成分として、マクロモノマーを導入し、マクロモノマー由来の繰り返し単位を含有することが好ましい。

マクロモノマーとは、末端の重合性官能基と高分子量骨格成分とを有する高分子単量体である。

【0041】

マクロモノマーのガラス転移温度(T_g)は、上記アクリル系共重合体(A1)を構成する共重合体成分のガラス転移温度よりも高いことが好ましい。

具体的には、マクロモノマーのガラス転移温度(T_g)は、粘着剤組成物(I)の加熱溶解温度(ホットメルト温度)に影響するため、マクロモノマーのガラス転移温度(T_g)は30 ~ 120 であるのが好ましく、中でも40 以上或いは110 以下、その中でも50 以上或いは100 以下であるのがさらに好ましい。

20

このようなガラス転移温度(T_g)であれば、分子量を調整することにより、優れた加工性や保管安定性を保持できると共に、80 付近でホットメルトするように調整することができる。

マクロモノマーのガラス転移温度とは、当該マクロモノマー自体のガラス転移温度をさし、示差走査熱量計(DSC)で測定することができる(昇温速度:5 /分、ベースラインシフトの変曲点より T_g を測定)。

【0042】

30

また、室温状態では、枝成分同士が引き寄せ合って粘着剤組成物として物理的架橋をしたような状態を維持することができ、しかも、適度な温度に加熱することで前記物理的架橋が解れて流動性を得ることができるようにするためには、マクロモノマーの分子量や含有量を調整することも好ましいことである。

かかる観点から、マクロモノマーは、アクリル系共重合体(A1)中に5質量%~30質量%の割合で含有することが好ましく、中でも6質量%以上或いは25質量%以下、その中でも8質量%以上或いは20質量%以下であるのが好ましい。

また、マクロモノマーの数平均分子量は500以上8000未満であることが好ましく、中でも800以上或いは7500未満、その中でも1000以上或いは7000未満であるのが好ましい。

40

マクロモノマーは、一般に製造されているもの(例えば、東亜合成社製マクロモノマーなど)を適宜使用することができる。

【0043】

マクロモノマーの高分子量骨格成分は、アクリル系重合体またはビニル系重合体から構成されるのが好ましい。

前記マクロモノマーの高分子量骨格成分としては、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、イソプロピル(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、sec-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、イソペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレー

50

ト、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(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、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(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、ベヘニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(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、3,5,5-トリメチルシクロヘキサノール(メタ)アクリレート、p-クミルフェノールEO変性(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、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルニトリル、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートモノマーや、スチレン、t-ブチルスチレン、i-メチルスチレン、ビニルトルエン、アルキルビニルモノマー、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアシルビニルエーテル等の各種ビニルモノマーを挙げることができ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0044】

20

前記マクロモノマーの末端重合性官能基としては、例えば、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基などを挙げることができる。

【0045】

(架橋剤(B1))

架橋剤(B1)としては、例えばエポキシ基やイソシアネート基、オキシタン基、シラノール基、(メタ)アクリロイル基などの架橋性基を2個以上有する架橋剤を適宜選択可能である。中でも、反応性や得られる硬化物の強度の点で、(メタ)アクリロイル基を2個以上、中でも3個以上有する多官能(メタ)アクリレートや、エポキシ基やイソシアネート基などを有する(メタ)アクリレートが好ましい。

【0046】

30

画像表示装置構成部材を貼合一体化させた後、架橋剤(B1)を粘着材中で架橋することで、当該シートはホットメルト性を失う代わりに、高温環境下における高い凝集力を発現し、優れた耐発泡信頼性を得ることができる。

【0047】

このような(メタ)アクリレートとしては、例えば1,4-ブタンジオールジ(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、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリングリシジエーテルジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、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ポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリアルコキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリアルコキシジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(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、ε-カプロラクトン変性トリス(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化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、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化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ヘキサ(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、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、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ヘキサ(メ

40

50

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、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの - カプロラクトン付加物のジ(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、アルコキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート等の紫外線硬化型の多官能モノマー類のほか、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等の多官能アクリルオリゴマー類や、イソシアネート(メタ)アクリレート、1, 1 - (ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、2 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルオキシ)エチルイソシアネート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル等を挙げることができる。

10

【0048】

上記に挙げた中でも、被着体への密着性や湿熱白化抑制の効果を向上させる観点から、水酸基等の極性官能基を含有する多官能モノマーもしくはオリゴマーが、好ましい。

その中でも、水酸基もしくはカルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

よって、湿熱白化を防止する観点からは、前記アクリル系共重合体(A1)、すなわちグラフト共重合体の幹成分として、疎水性のアクリレートモノマーと、親水性のアクリレートモノマーとを含有するのが好ましく、さらには、架橋剤(B)として、水酸基を有する多官能(メタ)アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

20

【0049】

架橋剤(B1)の含有量は、特に制限されるものではない。目安としては、アクリル系共重合体(A1)100質量部に対して0.5~20質量部、中でも1質量部以上或いは15質量部以下、その中でも2質量部以上或いは10質量部以下の割合であるのが好ましい。

架橋剤(B1)を上記範囲で含有することで、未架橋状態における本粘着シートの形状安定性と、架橋後の粘着材における耐発泡信頼性とを両立させることができる。但し、他の要素とのバランスでこの範囲を超えてもよい。

30

【0050】

(光重合開始剤(C1))

光重合開始剤(C1)は、前述の架橋剤(B1)の架橋反応における反応開始助剤としての機能を果たすものである。

光重合開始剤は、現在公知のものを適宜使用することができる。中でも、波長380nm以下の紫外線に感応する光重合開始剤が、架橋反応の制御のしやすさの観点から好ましい。

一方、波長380nmより長波長の光に感応する光重合開始剤は、感応する光が本粘着シートの深部まで到達しやすい点で好ましい。

40

【0051】

光重合開始剤は、ラジカル発生機構によって大きく2つに分類され、光重合性開始剤自身の単結合を開裂分解してラジカルを発生させることができる開裂型光重合開始剤と、励起した開始剤と系中の水素供与体とが励起錯体を形成し、水素供与体の水素を転移させることができる水素引抜型光重合開始剤と、に大別される。

【0052】

これらのうちの開裂型光重合開始剤は、光照射によってラジカルを発生する際に分解して別の化合物となり、一度励起されると反応開始剤としての機能をもたなくなる。このため、架橋反応が終了した後の粘着材中に活性種として残存することがなく、粘着材に予期せぬ光劣化等をもたらす可能性がないため、好ましい。

50

他方、水素引抜型の光重合開始剤は、紫外線などの活性エネルギー線照射によるラジカル発生反応時に、開裂型光重合開始剤のような分解物を生じないので、反応終了後に揮発成分となりにくく、被着体へのダメージを低減させることができる点で有用である。

【0053】

前記開裂型光開始剤としては、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、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、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)、フェニルグリオキシリク酸メチル、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、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や、それらの誘導体などを挙げることができる。

【0054】

前記水素引抜型光開始剤としては、例えばベンゾフェノン、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、4-フェニルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、ビス(2-フェニル-2-オキソ酢酸)オキシビスエチレン、4-(1,3-アクリロイル-1,4,7,10,13-ペンタオキソトリデシル)ベンゾフェノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、3-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノンやその誘導体などを挙げることができる。

但し、光重合開始剤として前記に挙げた物質に限定するものではない。上記に挙げた開裂型光重合開始剤及び水素引抜型光重合開始剤のうちのいずれか一種を使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0055】

光重合開始剤(C1)の含有量は特に制限されるものではない。目安としては、アクリル系共重合体(A1)100質量部に対して0.1~10質量部、中でも0.5質量部以上或いは5質量部以下、その中でも1質量部以上或いは3質量部以下の割合で含有するのが好ましい。

光重合開始剤(C1)の含有量を上記範囲とすることで、活性エネルギー線に対する適度な反応感度を得ることができる。

【0056】

(その他の成分)

粘着剤組成物(I)は、上記以外の成分として、通常の粘着剤組成物に配合されている公知の成分を含有してもよい。例えば、必要に応じて、粘着付与樹脂や、酸化防止剤、光安定化剤、金属不活性化剤、老化防止剤、吸湿剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、防錆剤、シランカップリング剤、無機粒子などの各種の添加剤を適宜含有させることが可能である。

また、必要に応じて反応触媒(三級アミン系化合物、四級アンモニウム系化合物、ラウリル酸スズ化合物など)を適宜含有してもよい。

【0057】

<粘着剤組成物(II)>

粘着剤組成物(II)として、ガラス転移温度(Tg)が0未満のモノマーa1と、ガラス転移温度(Tg)が0以上80未満のモノマーa2と、ガラス転移温度(Tg)が80以上のモノマーa3とが、a1:a2:a3=10~40:90~35:0~25

のモル比率で共重合してなり、重量平均分子量 50000 ~ 400000 の(メタ)アクリル酸エステル共重合体もしくはビニル共重合体を含有する(メタ)アクリル系共重合体(A2)と、架橋剤(B2)と、光重合開始剤(C2)とを含有する粘着剤組成物を挙げることができる。

【0058】

((メタ)アクリル系共重合体(A2))

ベースポリマーとしての(メタ)アクリル系共重合体(A2)は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体もしくはビニル共重合体であるのが好ましい。

【0059】

上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体もしくはビニル共重合体は、室温状態での形状保持性とホットメルト性とを両立させる観点から、重量平均分子量は50000 ~ 500000であるのが好ましく、中でも60000以上或いは450000以下、その中でも70000以上或いは400000以下であるのがさらに好ましい。

【0060】

アクリル酸エステル系共重合体は、これを調整するために用いるアクリルモノマーやメタクリルモノマーの種類、組成比率、さらには重合条件等を適宜選択することによって、ガラス転移温度(Tg)や分子量等の物性を適宜調整することが可能である。

この際、アクリル酸エステル共重合体を構成するアクリルモノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、エチルアクリレート等を主原料として挙げることができる。

これらの他に、凝集力付与や極性付与等の目的に応じて、さまざまな官能基を有する(メタ)アクリルモノマーを上記アクリルモノマーと共重合させてもよい。

当該官能基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、グリシジルアクリレート、N-置換アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、含フッ素アルキルアクリレート、オルガノシロキシ基含有アクリレートなどを挙げることができる。

【0061】

他方、ビニル共重合体としては、上記アクリルモノマーやメタクリルモノマーと共重合可能な酢酸ビニルや、アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル等の各種ビニルモノマーも適宜重合してなるビニル共重合体を挙げることができる。

【0062】

本粘着シートの(メタ)アクリル系共重合体(A2)としては、ガラス転移温度(Tg)が0未満のモノマーa1と、ガラス転移温度(Tg)が0以上80未満のモノマーa2と、ガラス転移温度(Tg)が80以上のモノマーa3とが、a1:a2:a3=10~40:90~35:0~25のモル比率で共重合してなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体もしくはビニル共重合体であるのが好ましい。

この際、モノマーa1、a2及びa3の各ガラス転移温度(Tg)は、当該モノマーからポリマーを作製した際(ホモポリマー化)の各ガラス転移温度(Tg)の意味である。

【0063】

前記モノマーa1は、例えば炭素数4以上の側鎖を有するアルキル基構造をもつ(メタ)アクリル酸エステルモノマーであるのが好ましい。

この際、炭素数4以上の側鎖は、直鎖からなるものであっても、分岐した炭素鎖からなるものであってもよい。

より具体的には、前記モノマーa1は、炭素数4~10の直鎖アルキル基構造をもつ(メタ)アクリル酸エステルモノマーであるか、或いは、炭素数6~18の分岐アルキル基構造をもつ(メタ)アクリル酸エステルモノマーであるのが好ましい。

【0064】

ここで、「炭素数4~10の直鎖アルキル基構造をもつ(メタ)アクリル酸エステルモノマー」としては、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、n-デシルアクリレートなどを挙げることがで

10

20

30

40

50

きる。

他方、「炭素数 6 ~ 18 の分岐アルキル基構造をもつ (メタ) アクリル酸エステルモノマー」としては、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、2 - メチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0065】

前記モノマー a 2 は、炭素数 4 以下の (メタ) アクリル酸エステルモノマー、側鎖に環状骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマー、炭素数 4 以下のビニルモノマー、又は、側鎖に環状骨格を有するビニルモノマーであるのが好ましい。

中でも、上記モノマー a 2 は、側鎖の炭素数が 4 以下のビニルモノマーであるのが特に好ましい。

【0066】

ここで、「炭素数 4 以下の (メタ) アクリル酸エステルモノマー」としては、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルアクリレート、n - プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、t - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレートなどを挙げることができる。

「側鎖に環状骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマー」としては、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノールアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、4 - エトキシ化クミルフェノールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレートなどを挙げることができる。

「炭素数 4 以下のビニルモノマー」としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどを挙げることができる。

「側鎖に環状骨格を有するビニルモノマー」としては、スチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、ノルボルニルビニルエーテル、ノルボルネニルビニルエーテルなどを挙げることができる。中でも、側鎖の炭素数が 4 以下であるビニルモノマー、または側鎖の炭素数が 4 以下であるアクリル酸エステルモノマーが特に好適である。

【0067】

前記モノマー a 3 は、側鎖の炭素数が 1 以下である (メタ) アクリル酸エステルモノマー、又は、側鎖に環状骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマーであるのが好ましい。

ここで、「側鎖の炭素数が 1 以下である (メタ) アクリル酸エステルモノマー」としては、メチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。

「側鎖に環状骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマー」としては、イソボルニルメタクリレート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0068】

(メタ) アクリル系共重合体 (A 2) が、モノマー a 1 と、モノマー a 2 と、モノマー a 3 とが、 $a 1 : a 2 : a 3 = 10 \sim 40 : 90 \sim 35 : 0 \sim 25$ のモル比率で共重合してなる (メタ) アクリル酸エステル共重合体もしくはビニル共重合体を含んでいれば、 T_{an} のピークを $0 \sim 20$ に調整することができ、通常状態、すなわち、室温状態において、シート状の形状を保持することができる。しかも、軽い力で短時間に被着体に接着する性質 (“タック性” と称する) を発現させることができる。また、ホットメルト可能

10

20

30

40

50

な温度に加熱すると、流動性を発現するようになり、貼合面の段差部に追従して隅々まで充填することができる。

よって、かかる観点から、(メタ)アクリル系共重合体(A2)を構成する(メタ)アクリル酸エステル共重合体もしくはビニル共重合体におけるモノマーa1と、モノマーa2と、モノマーa3とのモル比率は、 $a1 : a2 : a3 = 10 \sim 40 : 90 \sim 35 : 0 \sim 25$ であるのが好ましく、中でも $13 \sim 40 : 87 \sim 35 : 0 \sim 23$ 、その中でも $15 \sim 40 : 85 \sim 38 : 2 \sim 20$ であるのが好ましい。

また、上記と同様の観点から、(メタ)アクリル系共重合体(A2)を構成する(メタ)アクリル酸エステル共重合体もしくはビニル共重合体におけるモノマーa1と、モノマーa2と、モノマーa3とのモル比率は、 $a2 > a1 > a3$ であるのが好ましい。

10

【0069】

(架橋剤(B2))

本粘着シート中で架橋剤(B2)が架橋することで、本粘着シートは、高温環境下における高い凝集力を発現し、優れた耐発泡信頼性を得ることができる。

【0070】

このような架橋剤(B2)としては、例えばエポキシ基やイソシアネート基、オキセタン基、シラノール基、(メタ)アクリロイル基などの架橋性基を2個以上有する架橋剤を適宜選択可能である。中でも、反応性や得られる硬化物の強度の点で、(メタ)アクリロイル基を2個以上、中でも3個以上有する多官能(メタ)アクリレートや、エポキシ基やイソシアネート基などを有する(メタ)アクリレートが好ましい。

20

【0071】

このような(メタ)アクリレートとしては、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(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、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ポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(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、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、 γ -カプロラクトン変性トリス(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化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、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化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ヘキサ(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、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、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ヘキサ(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、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの γ -カプロラクトン付加物のジ(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、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等の紫外線硬化型の多官能モノマー類のほか、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等の多官能アクリルオリゴマー類や、イソシアネート(メタ)アクリレート、1,1-(ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、2-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシ)エチルイソシアネート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル等を挙げることができる。

30

40

50

【0072】

上記に挙げた中でも、被着体への密着性や耐熱性、湿熱白化抑制の効果を向上させる観点から、極性官能基を含有する多官能モノマーもしくはオリゴマーが、好ましい。その中でも、イソシアヌル環骨格を有する多官能（メタ）アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0073】

架橋剤（B2）の含有量は、特に制限されるものではない。目安としては、（メタ）アクリル系共重合体（A2）100質量部に対して0.5～20質量部、中でも1質量部以上或いは15質量部以下、その中でも2質量部以上或いは10質量部以下の割合であるのが好ましい。

10

架橋剤（B2）を上記範囲で含有することで、未架橋状態における本粘着シートの形状安定性と、架橋後の粘着シートにおける耐発泡信頼性とを両立させることができる。但し、他の要素とのバランスでこの範囲を超えてもよい。

【0074】

（光重合開始剤（C2））

光重合開始剤（C2）は、前述の架橋剤（B2）の架橋反応における反応開始助剤としての機能を果たすものであって、前述の光重合開始剤（C1）に係る記載のものを適宜使用することができる。

【0075】

光重合開始剤（C2）の含有量は特に制限されるものではない。目安としては、（メタ）アクリル系共重合体（A2）100質量部に対して0.1～10質量部、中でも0.5質量部以上或いは5質量部以下、その中でも1質量部以上或いは3質量部以下の割合で含有するのが好ましい。

20

光重合開始剤（C2）の含有量を上記範囲とすることで、活性エネルギー線に対する適度な反応感度を得ることができる。

【0076】

（他の成分）

粘着剤組成物(II)は、上記以外の成分として、通常の粘着剤組成物に配合されている公知の成分を含有してもよい。例えば、必要に応じて、粘着付与樹脂や、酸化防止剤、光安定化剤、金属不活性化剤、老化防止剤、吸湿剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、防錆剤、シランカップリング剤、無機粒子などの各種の添加剤を適宜含有させることが可能である。

30

また、必要に応じて反応触媒（三級アミン系化合物、四級アンモニウム系化合物、ラウリル酸スズ化合物など）を適宜含有してもよい。

【0077】

<積層構成>

本粘着シートは、単一層からなるシートであっても、2層以上が積層してなる多層シートであってもよい。

本粘着シートを多層の粘着シートとする場合には、本粘着剤組成物から形成された粘着層（「本粘着層」と称する）を備えていればよく、例えば中間層と最外層とを備えた積層構成の粘着シートを形成する場合には、その最外層を、本粘着剤組成物、その中でも粘着剤組成物（I）(II)から形成することが好ましい。

40

【0078】

また、本粘着シートは、本粘着剤組成物から形成された本粘着層を離型フィルム上に形成してなる構成を備えたものであってもよいし、また、被着体例えば後述するような画像表示装置用構成部材に上記本粘着層を形成してなる構成を備えたものであってもよい。また、例えば、基材に上記本粘着層を形成してなる構成を備えた基材付粘着シートであっても、基材を有さない基材レス粘着シートであってもよい。さらには、上下両側に本粘着層を有する両面粘着シートであってもよいし、上下片面側のみに本粘着層を有する片面粘着シートであってもよい。

【0079】

50

< 厚み >

本粘着シートの厚みは、画像表示装置の薄肉化を妨げないという観点から、最大厚み部分の厚みが250 μm 以下であるのが好ましい。言い換えれば、本粘着シートは、厚さが均一なシートであっても、部分的に厚さが異なる不均一なシートであってもよく、厚さが不均一なシートの場合には、最も厚さの大きな部分の厚さが250 μm 以下であるのが好ましい。

また、被着体との密着力や衝撃吸収性を妨げないという観点から、最大厚み部分の厚さは5 μm 以上であるのが好ましく、10 μm 以上がより好ましく、15 μm 以上であるのがさらに好ましい。

【0080】

10

< 用途 >

本粘着シートは、そのままの形態でも使用可能であるが、次のようにしても使用可能である。但し、本粘着シートの利用方法を限定するものではない。

【0081】

本粘着シートは、例えば、本粘着シートの一面又は両面に離型フィルムを積層してなる構成を備えた粘着シート積層体として提供することができる。

【0082】

(本画像表示装置構成用積層体)

また、本粘着シートを介して2つの画像表示装置用構成部材間を積層してなる構成を備えた画像表示装置構成用積層体(以下、「本画像表示装置構成用積層体」と称する。)を作製し、提供することができる。

20

【0083】

本画像表示装置構成用積層体は、例えば、画像表示装置用構成部材と、他の画像表示装置用構成部材とを、上記本粘着シートを介して積層し、前者の画像表示装置構成部材を介して前記本粘着シートに光照射して、当該粘着シートを光硬化させて作製することができる。

【0084】

本画像表示装置構成用積層体の一例として、保護パネル/本粘着シート/偏光フィルムの構成から成る積層体のほか、例えば画像表示パネル/本粘着シート/タッチパネル、画像表示パネル/本粘着シート/保護パネル、画像表示パネル/本粘着シート/タッチパネル/本粘着シート/保護パネル、偏光フィルム/本粘着シート/タッチパネル、偏光フィルム/本粘着シート/タッチパネル/本粘着シート/保護パネルなどの構成例を挙げることができる。

30

保護パネル及び画像表示パネルは、タッチパネルセンサーを保護パネル若しくは画像表示パネル自体に組み込んだものであってもよい。

【0085】

(本画像表示装置)

本粘着シート或いは本画像表示装置構成用積層体を用いて画像表示装置(以下、「本画像表示装置」と称する。)を構成することもできる。

【0086】

40

本画像表示装置の好ましい製法の一例について説明する。

まず、上記本粘着シートを加熱してホットメルトさせ、画像表示装置用構成部材と、別の画像表示装置用構成部材とを、上記本粘着シートを介して積層する。この段階では、本粘着シートは適度に柔らかいから、保管安定性を維持しながら段差に十分に追従することができる。

そして次に、画像表示装置用構成部材の外側から紫外線などの光を照射する。すると、架橋反応が進行して光硬化させることができ、優れた耐剥離性及び耐発泡性を実現することができる。

【0087】

前記2つの画像表示装置用構成部材としては、例えばパソコン、モバイル端末(PDA

50

)、ゲーム機、テレビ(TV)、カーナビ、タッチパネル、ペンタブレットなど、LCD、PDP又はELなどの画像表示装置の構成部材を挙げることができる。より具体的には、例えばタッチパネル、画像表示パネル、表面保護パネル及び偏光フィルムからなる群のうちの何れか、或いは2種類以上の組み合わせからなる積層体を挙げることができる。

【0088】

(語句の説明など)

一般的に「シート」とは、JISにおける定義上、薄く、その厚さが長さや幅のわりには小さく平らな製品をいい、一般的に「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供給されるものをいう(日本工業規格JISK6900)。しかし、シートとフィルムの境界は定かではなく、本発明において文言上両者を区別する必要がないので、本発明においては、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。

10

また、画像表示パネル、保護パネル等のように「パネル」と表現する場合、板体、シートおよびフィルム、又はこれらの積層体を包含するものである。

【0089】

本明細書において、「X~Y」(X,Yは任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含するものである。

また、「X以上」(Xは任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「好ましくはXより大きい」の意を包含し、「Y以下」(Yは任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「好ましくはYより小さい」の意を包含する。

20

【実施例】

【0090】

以下、実施例でさらに詳しく説明する。但し、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

【0091】

[実施例1]

(メタ)アクリル系共重合体(A)として、数平均分子量2400のポリメタクリル酸メチルマクロモノマー(Tg:105)15質量部(18mol%)とブチルアクリレート(Tg:-55)81質量部(75mol%)とアクリル酸(Tg:106)4質量部(7mol%)とがランダム共重合してなるアクリル系共重合体(A-1)(重量平均分子量:23万)1kgと、架橋剤(B)として、グリセリンジメタクリレート(日油社製、製品名:GMR)(B-1)75gと、光重合開始剤(C)としての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の混合物(Lamberti社製、製品名:エザキュアTZT)(C-1)15gを均一混合し、粘着剤組成物1を作製した。

30

前記組成物1を、2枚の離型フィルムすなわち剥離処理された2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱樹脂社製「ダイアホイルMRV-V06」、厚さ100μm/三菱樹脂社製「ダイアホイルMRQ」、厚さ75μm)で挟み、ラミネータを用いて厚さ150μmとなるようシート状に賦形し、粘着シート1(厚さ150μm)を作製した。

40

【0092】

238mm×182mm×厚さ0.8mmのガラスの周縁部(長辺側20mm、短辺側17mm)に厚さ60μmの紫外光を透過しない印刷を施し、非印刷部が198mm×148mmである印刷段差付きガラス板を準備した。

粘着シート1の一方の離型フィルムを剥がし、150mm×200mm厚さ1mmのソーダライムガラスにロール貼合した。

次いで、残る離型フィルムを剥がし、印刷段差付きガラス板の印刷面に、粘着面の4辺が印刷段差にかかるようにして真空プレスを用いてプレス圧着した後(絶対圧5kPa、温度80、プレス圧0.04MPa)、オートクレーブ処理(80、ゲージ圧0.2

50

M P a、20分)を施して仕上げ貼着した。印刷を施したガラス側から、波長365nmの紫外線が粘着シートに2000mJ/cm²到達するよう高圧水銀ランプにて紫外線を照射し、粘着シートを硬化させて、積層体1を作製した。

【0093】

[実施例2]

(メタ)アクリル系共重合体(A)として、2-エチルヘキシルアクリレート(Tg:-70)55質量部(36mol%)と、酢酸ビニル(Tg:32)40質量部(56mol%)と、アクリル酸(Tg:106)5質量部(8mol%)とがランダム共重合してなるアクリル系共重合体(A-2)(重量平均分子量:17万)1kgに対して、架橋剤(B)として、カプロラクトン変性イソシアヌル酸トリアクリレート(B-2)10

(新中村化学社製、製品名:A9300-1CL)75gと、光重合開始剤(C)として、エザキュアKTO46(C-2)(Lamberti社製)5gとを均一混合し、粘着剤組成物2を作製した。

前記組成物2を、実施例1と同様にしてシート状に賦形し、粘着シート2(厚さ150μm)を作製した。

粘着シート2を用いた以外は実施例1と同様にして、積層体2を作製した。

【0094】

[実施例3]

(メタ)アクリル系共重合体(A)として、数平均分子量1400のポリメタクリル酸メチルマクロモノマー(Tg:105)10質量部(17mol%)と2-エチルヘキシルアクリレート(Tg:-70)90質量部(83mol%)とがランダム共重合してなるアクリル系共重合体(A-3)(重量平均分子量:23万)1kgと、架橋剤(B)として、プロポキシ化ペンタエリスリトールトリアクリレート(新中村化学社製、製品名:ATM-4PL)(B-3)50gと、光重合開始剤(C)としての4-メチルベンゾフェノン(C-3)15gを均一混合し、粘着剤組成物3を作製した。

前記組成物3を、実施例1と同様にしてシート状に賦形し、粘着シート3(厚さ150μm)を作製した。

粘着シート3を用いた以外は実施例1と同様にして、積層体3を作製した。

【0095】

[実施例4]

(メタ)アクリル系共重合体(A)として、数平均分子量2400のポリメタクリル酸メチルマクロモノマー(Tg:105)12質量部(19mol%)と2-エチルヘキシルアクリレート(Tg:-70)85質量部(74mol%)とアクリル酸(Tg:106)3質量部(7mol%)とがランダム共重合してなるアクリル系共重合体(A-4)(重量平均分子量:8万)1kgと、架橋剤(B)として、グリセリンジメタクリレート(日油社製、製品名:GMR)(B-1)90gと、光重合開始剤(C)としてエザキュアKTO46(C-2)(Lamberti社製)5gを均一混合し、粘着剤組成物4を作製した。

前記組成物4を、実施例1と同様にしてシート状に賦形し、粘着シート4(厚さ150μm)を作製した。

粘着シート4を用いた以外は実施例1と同様にして、積層体4を作製した。

【0096】

[比較例1]

国際公開2012/032995号公報の実施例に相当するように、次のように積層体5を作製した。

(メタ)アクリル系共重合体(A)として、2-エチルヘキシルアクリレート(Tg:-70)75質量部(57mol%)と酢酸ビニル(Tg:32)20質量部(33mol%)とアクリル酸(Tg:106)5質量部(10mol%)とをランダム共重合してなるアクリル系共重合体(A-5)1kgに、架橋剤(B)として、トリメチロールプロパントリアクリレート(B-4)200g及び光重合開始剤(C)として、4-メ

10

20

30

40

50

チルベンゾフェノン (C - 3) 10 g を混合添加して中間層用樹脂組成物を調製した。前記中間層用樹脂組成物を、剥離処理した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム (パナック社製、NP75Z01、厚さ75 μm / 東洋紡績社製、E7006、厚さ38 μm) で挟み、厚さ80 μm となるようシート状に賦形し、中間層用シート () を作製した。

【0097】

続いて、前記アクリル系共重合体 (A - 5) 1 kg に対し、光重合開始剤 (C) として、4 - メチルベンゾフェノン (C - 3) 20 g を添加混合し、接着層用樹脂組成物を調整した。

前記接着層用樹脂組成物を、2枚の離型フィルムすなわち剥離処理された2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム (三菱樹脂社製「ダイアホイルMRA」、厚さ75 μm / 東洋紡績社製「E7006」、厚さ38 μm) で挟み、厚さ35 μm となるようシート状に賦形し、接着層用樹脂シート () を作製した。

さらに接着層用樹脂組成物を、剥離処理した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム (三菱樹脂社製、ダイアホイルMRF、厚さ75 μm / 東洋紡績社製、E7006、厚さ38 μm) で挟み、厚さ35 μm となるようシート状に賦形し、接着層用樹脂シート (') を作製した。

【0098】

中間層用シート () の両側のPETフィルムを順次剥離除去すると共に、接着層用樹脂シート () 及び (') の一側のPETフィルムを剥がして、露出した粘着面を中間層用シート () の両表面に順次貼合し、() / () / (') からなる3層粘着シートを作製した。

() 及び (') の表面に残るPETフィルムを介して、波長365 nmの積算光量が1000 mJ / cm^2 となるよう高圧水銀ランプにて紫外線を照射し、()、() 及び (') を紫外線架橋させて、粘着シート5 (厚さ150 μm) を作製した。

粘着シート5を用いた以外は実施例1と同様にして、積層体5を作製した。

【0099】

[比較例2]

(メタ)アクリル系共重合体 (A) として、市販のアクリル系粘着剤 (A - 6) (綜研化学社製、商品名「SKダイン1882」) 1 kg に対して、イソシアネート系硬化剤 (綜研化学社製、商品名「L - 45」) 1.85 g 及びエポキシ系硬化剤 (綜研化学社製、商品名「E - 5XM」) 0.5 g を均一混合して粘着剤組成物6を調製した。

前記組成物6を、厚さ50 μm の離型フィルムすなわち剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム (三菱樹脂社製「MRF75」: 厚さ75 μm) の離型面に、乾燥後の厚さが75 μm となるように塗布し、加熱により溶剤を乾燥させ、厚さ75 μm の粘着シートを作製した。

さらに、前記組成物6を離型フィルムすなわち剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム (三菱樹脂社製「ダイアホイルMRV - V06」、厚さ100 μm) の離型面に、乾燥後の厚さが75 μm となるように塗布し、加熱により溶剤を乾燥させ、厚さ75 μm の粘着シートを作製した。

作製した2枚の粘着シートは、それぞれの粘着面を貼着して1週間養生させることで、粘着シート6 (厚さ150 μm) を作製した。

【0100】

238 mm \times 182 mm \times 厚さ0.8 mm のガラスの周縁部 (長辺側20 mm、短辺側17 mm) に厚さ60 μm の紫外光を透過しない印刷を施し、非印刷部が198 mm \times 148 mm である印刷段差付きガラス板を準備した。

粘着シート6の一方の離型フィルムを剥がし、150 mm \times 200 mm 厚さ1 mm のソーダライムガラスにロール貼合した。

次いで、残る離型フィルムを剥がし、印刷段差付きガラス板の印刷面に、粘着面の4辺が印刷段差にかかるようにして真空プレスを用いてプレス圧着した後 (絶対圧5 kPa、

10

20

30

40

50

温度 80、プレス圧 0.04 MPa)、オートクレーブ処理(80、ゲージ圧 0.2 MPa、20 分)を施して仕上げ貼着し、積層体 6 を作製した。

【0101】

[比較例 3]

WO2010038366 号の実施例に相当するように、次のように積層体 7 を作製した。

(メタ)アクリル系共重合体(A)の代替として、フェノキシ樹脂(A-7)(InChem社製、PKHH、重量平均分子量 5.2 万)650 g と、架橋剤(B)の代替として、カーボネート骨格を有するポリウレタンアクリレート(B-4)(根上工業社製、UN5500、重量平均分子量 6.7 万)1 kg、光重合開始剤(C)として、1-シクロヘキシルフェニルケトン(C-4)(BAS F社製、Irgacure 184)43 g を均一混合してなる粘着剤組成物 7 を作製した。

前記組成物 7 を、実施例 1 と同様にしてシート状に賦形し、粘着シート 7 (厚さ 150 μm) を作製した。

【0102】

238 mm \times 182 mm \times 厚さ 0.8 mm のガラスの周縁部(長辺側 20 mm、短辺側 17 mm)に厚さ 60 μm の紫外光を透過しない印刷を施し、非印刷部が 198 mm \times 148 mm である印刷段差付きガラス板を準備した。

粘着シート 7 の一方の離型フィルムを剥がし、150 mm \times 200 mm 厚さ 1 mm のソーダライムガラスに 80 加熱しながらロール貼合した。

次いで、残る離型フィルムを剥がし、印刷段差付きガラス板の印刷面に、粘着面の 4 辺が印刷段差にかかるようにして真空プレスを用いてプレス圧着した後(絶対圧 5 kPa、温度 80、プレス圧 0.04 MPa)、オートクレーブ処理(80、ゲージ圧 0.2 MPa、20 分)を施して仕上げ貼着した。印刷を施したガラス側から、波長 365 nm の紫外線が粘着シートに 2000 mJ / cm^2 到達するよう高圧水銀ランプにて紫外線を照射し、粘着シートを硬化させて、積層体 7 を作製した。

【0103】

[評価]

実施例及び比較例で作成した粘着シート及び積層体について、次のように評価した。

【0104】

(粘度測定)

実施例及び比較例で作成した粘着シート 1 ~ 7 をそれぞれ複数枚使用して、1 mm ~ 2 mm の厚みになるように積層し、直径 20 mm の円状に打ち抜いたものを作製した。

レオメータ(英弘精機株式会社製「MARSS」)を用いて、粘着治具: 25 mm パラレルプレート、歪み: 0.5%、周波数: 1 Hz、昇温速度: 3 / min にて、70 から 120 における光硬化前における粘着シートの複素粘度を測定した。

粘着シート 1 ~ 5 及び 7 については、高圧水銀ランプを用いて、365 nm の積算光量が 2000 mJ / cm^2 となるよう、ポリエチレンテレフタレートフィルムを介して粘着シートに紫外線を照射し、粘着シートを硬化させた。硬化後の粘着シートを 1 mm ~ 2 mm の厚みになるように積層し、直径 20 mm の円状に打ち抜いたものを作製した。

レオメータ(英弘精機株式会社製「MARSS」)を用いて、粘着治具: 25 mm パラレルプレート、歪み: 0.5%、周波数: 1 Hz、昇温速度: 3 / min にて、70 から 120 における光硬化後における粘着シートの複素粘度を測定した。

【0105】

(硬化後接着力)

実施例及び比較例で作製した粘着シート 1 ~ 7 の一方の離型フィルムを剥がし、裏打ちフィルムとして 50 μm の PET フィルム(三菱樹脂社製、ダイアホイル T100、厚さ 50 μm) を貼合して積層品を準備した。

上記積層品を長さ 150 mm、巾 10 mm に裁断した後、残る離型フィルムを剥がして露出した粘着面を、2 kg のロールを 1 往復してソーダライムガラスにロール圧着した。

貼合品にオートクレーブ処理（80℃、ゲージ圧0.2MPa、20分）を施して仕上げ貼着した後、紫外線を365nmの積算光量が2000mJ/cm²となるよう照射して粘着シートを硬化し、15時間養生して、剥離力測定試料とした。

上記剥離力測定サンプルを、23～40%RH及び80～100%RHの環境下にて、剥離角180°、剥離速度60mm/分で引き剥がした時のガラスに対する剥離力（N/cm）を測定し、硬化後の接着力を求めた。

【0106】

（硬化前接着力）

実施例及び比較例で作製した粘着シート1～7の一方の離型フィルムを剥がし、裏打ちフィルムとして50μmのPETフィルム（三菱樹脂社製、ダイアホイルT100、厚さ50μm）を貼合して積層品を準備した。

上記積層品を長さ150mm、巾10mmに裁断した後、残る離型フィルムを剥がして露出した粘着面を、ソーダライムガラスに2kgのロールを1往復させて前記粘着シートをロール圧着した。

この接着力測定サンプルを、23～40%RH及び80～100%RHの環境下にて、剥離角180°、剥離速度60mm/分で引き剥がした時のガラスに対する剥離力（N/cm）を測定し、硬化前の接着力を求めた。

なお、80～100%RH環境下で剥離した際の剥離モードについて、凝集破壊であったものを「CF」、界面剥離であったものを「AF」と表中に記載した。

【0107】

（透明性）

実施例及び比較例で作製した粘着シート1～7の一方の離型フィルムを剥がし、露出した粘着面を、2枚のソーダライムガラス（82mm×53mm×0.5mm厚）にロール貼合した後、オートクレーブ処理（80℃、ゲージ圧0.2MPa、20分）を施して仕上げ貼着し、光学評価用積層体を作製した。

前記積層体について、ヘイズメーター（日本電色工業社製、NDH5000）を用いて、JIS K7136に準じたヘイズ値並びにJIS K7361-1に準じた全光線透過率（%）を求めた。

【0108】

（貼合作業性）

上記光学評価用積層体の作成において、ソーダライムガラスに実施例及び比較例で作製したシートを貼合するに際し、23～40%の環境下でロール貼合してガラス板に密着固定可能であったものを「○（good）」、ガラス板とシートが23～40%の環境下で密着せず、ロール貼合時に加熱が必要であったものを「×（poor）」と判定した。

【0109】

（アウトガス分析）

本発明による光照射した後のアウトガスとは、下記の分析方法によって検出されるものである。

【0110】

（アウトガス発生方法）

実施例及び比較例で作製した粘着シート1～5及び7を、高圧水銀ランプを用いて、365nmの積算光量が2000mJ/cm²となるよう、ポリエチレンテレフタレートフィルムを介して粘着シートに紫外線を照射し、光硬化後に相当する粘着シートを作成した。光硬化後の粘着シートを1cm×3cmに裁断し、20mlのバイアル瓶に入れて密閉した。このバイアル瓶をキセノンUV照射装置（サンテストCPS：東洋精機製）に入れ、照度765W/m²、温度60℃で24時間UV照射処理を施した。

比較例2の粘着シート6を1cm×3cmに裁断し、20mlのバイアル瓶に入れて密閉した。このバイアル瓶をキセノンUV照射装置（サンテストCPS：東洋精機製）に入れ、照度765W/m²、温度60℃で24時間UV照射処理を施した。

【0111】

(アウトガス分析方法)

上記のようにUV処理した樹脂組成物からの発生ガスは、ヘッドスペースサンプラーを取り付けたガスクロマトグラフィー分析法(HS-GC)で測定することができる。

【0112】

(1) 分析ガスの捕集

上記粘着シートの発生ガスを、以下の条件で捕集した。

1. HSサンプラー: TuboMatrix 40 (Perkin Elmer社製)
2. 加熱温度: 80
3. 加熱時間: 30分
4. ニードル温度: 110
5. トランスファー温度: 170
6. 注入時間: 0.1分
7. カラム圧力: 16.0 psi

10

【0113】

(2) GC分析

発生させたガスをGC(PerkinElmer社製: Clarus 580)にて分析し、検出されたアウトガス発生量を、ヘキサデカン換算にて定量した。

【0114】

(凹凸吸水性)

実施例及び比較例で作成した積層体1~7を目視観察し、印刷段差近傍で粘着材が追従せず気泡が残ったものを「×(poor)」、段差近傍で粘着シートの残留歪みに由来するムラが見えたものを「」、気泡なく平滑に貼合されたものを「(good)」と判定した。

20

【0115】

(対発泡信頼性)

実施例及び比較例で作成した積層体1~7を、キセノンUV照射装置(サンテストCPS: 東洋精機製)に入れ、照度765 W/m²、温度60で24時間UV照射処理を施した後の外観を観察した。

粘着シートに直径5mm以上の気泡が発生したものを「×(poor)」、直径5mm以下の気泡がみられたものを「(usual)」、発泡なく、外観変化がなかったものを「(good)」と判定した。

30

【0116】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1		比較例2
						中間層	接着層	
(A) (メタ)アクリル系 共重合体	A-1	100						
	A-2		100					
	A-3			100				
	A-4				100			
	A-5					100	100	
	A-6							100
(B) 架橋剤	B-1	7.5			9			
	B-2		7.5					
	B-3			9		20		
(C) 光重合開始剤	C-1	1.5				1	2	
	C-2		0.5		0.5			
	C-3			1.5				
その他	L-45							0.18
	E-5XM							0.5

10

20

【 0 1 1 7 】

【表 2】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
硬化前粘度	70℃	Pa・s	1600	2600	1100	850	2500	13000	12000
	100℃	Pa・s	220	650	200	140	1400	11000	2800
硬化後粘度	70℃	Pa・s	29000	9000	18000	14000	2900	13000	27000
	100℃	Pa・s	9700	3500	9000	6100	1900	11000	12000
アウガス発生量	ヘキサデカン換算	ppm	110000	97000	68000	45000	52000	21000	35000
硬化前接着力	23℃40%RH	N/cm	5	10	3	4	9	6	<0.1
	80℃10%RH	N/cm	0.2(CF)	0.5(CF)	0.1(CF)	0.1(CF)	0.2(CF)	7(AF)	0.1(CF)
硬化後接着力	23℃40%RH	N/cm	6	9	4	5	8	6	12
	80℃10%RH	N/cm	7	5	3	4	0.3	7	7
光学特性	全光線透過率	%	92	92	92	92	92	92	92
	ヘイズ	%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
貼合品質	貼合作業性	—	○	○	○	○	○	○	×
	凹凸吸収性	—	○	○	○	○	△	×	○
	耐発泡信頼性	—	○	○	○	○	×	△	○
総合評価		—	○	○	○	○	×	×	×

【0118】

(考察)

実施例1～4で作製した粘着シートは、光硬化前の高温での剥離モードが凝集破壊であることから分かるように、被着面への濡れ性に優れ、凹凸面への追従性に優れるばかりか、光硬化後の接着力が高いものであった。よって、実施例1～4で作製した粘着シートを用いて、高温下での長時間紫外線照射のような苛酷な環境試験下においても剥離や発泡、変形を生じず、高い信頼性をもつ積層体を得ることができた。

また、実施例1～4で作製した粘着シートは、0～40において、形状保持することができ、且つ自己粘着性を示した。

【0119】

比較例1の粘着シートは、紫外線照射によって粘着剤樹脂組成物が一部架橋している、すなわち光硬化後の状態のため印刷段差付きガラスと積層する際、印刷段差近傍に粘着シートの残留歪みによるムラがみられ、貼合外観に劣るものであった。また、これを再度光硬化させた後は接着力が低く、凝集力に劣ることから、紫外線照射試験で発泡がみられ、貼合信頼性にも劣るものであった。

比較例2は、粘着剤樹脂組成物の架橋反応が、部材へ貼合する前段階で既に完了しているため、紫外線を照射しても粘度や接着力に変化は現れなかった。また印刷段差付きガラスと積層する際、印刷段差が交差する角部付近では一部粘着剤が充填しきれず気泡が残る結果となった。また、段差近傍の粘着材の歪みをきっかけに、紫外線照射試験において気泡の成長がみられた。

比較例3は、主成分として(メタ)アクリル系共重合体を用いておらず、室温域においてある程度の剛性を備えた接着性樹脂組成物を用いた、ホットメルトタイプの接着シートである。

比較例3のシートは、光硬化前における接着力が低いことからもうかがえるように、実

施例の粘着シートと比較して、室温付近でのタック性が非常に低く、0～40における自己粘着性が不十分であった。比較例3の粘着シートは貼合する際に位置決めの段階から被着体を予熱する必要があり、圧着のみで常温貼付可能な粘着シートと比べて、作業が煩雑である不具合があった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 3 2 B 27/30 A
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B 27/00 M
G 0 2 F	1/1333	(2006.01)	G 0 2 F 1/1333
G 0 6 F	3/041	(2006.01)	G 0 6 F 3/041 4 0 0

(72)発明者 稲永 誠
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 - 8 三菱樹脂株式会社長浜工場内

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 0 8 8 5 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 4 9 2 0 0 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 9 6 9 5 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 2 8 2 9 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 0 5 3 9 7 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J	7 / 0 0
B 3 2 B	2 7 / 0 0
B 3 2 B	2 7 / 3 0
C 0 9 J	4 / 0 2
C 0 9 J	1 1 / 0 6
C 0 9 J	1 3 3 / 0 0
C 0 9 J	1 5 1 / 0 0
G 0 2 F	1 / 1 3 3 3
G 0 6 F	3 / 0 4 1