

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月16日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/092972 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/14 (2006.01) C08F 299/06 (2006.01)
B32B 27/26 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080556
- (22) 国際出願日: 2015年10月29日(29.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-248895 2014年12月9日(09.12.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 綱島 まり子(TSUNASHIMA Mariko); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 岩窪 昌幸(IWAKUBO Masayuki); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 大地 尉夫(OOJI Yasuo); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 綱島 啓次(TSUNASHIMA Keiji); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ULTRAVIOLET-CURABLE ADHESIVE AGENT COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING ULTRAVIOLET-CURABLE ADHESIVE SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE

(54) 発明の名称: 紫外線硬化型粘着剤組成物、紫外線硬化型粘着シートの製造方法、及び、積層体の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an ultraviolet-curable adhesive agent composition with which an ultraviolet-curable adhesive sheet having excellent step followability and shape retention is obtained and which is capable of imparting excellent resistance to whitening under heat and humidity to a cured product layer of the ultraviolet-curable adhesive sheet. Provided is an ultraviolet-curable adhesive agent composition which is characterised by: being obtained by reacting a polyol (a1), a polyisocyanate (a2), and a (meth)acrylic compound (a3) that has two or more hydroxyl groups; and containing a urethane resin (A) that has a hydroxyl group at a terminal thereof and further containing a polyisocyanate crosslinking agent (B), an organic solvent (C), and a photopolymerisation initiator (D). Further provided is an adhesive sheet which is characterised by being obtained by: obtaining an ultraviolet-curable adhesive sheet by drying the organic solvent (D) after coating a base material with the ultraviolet-curable adhesive agent composition; subsequently affixing an adhesive layer of the ultraviolet-curable adhesive sheet to the base material and heating; and thereafter exposing to ultraviolet radiation.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、段差追従性、及び、保型性に優れる紫外線硬化型粘着シートが得られ、かつ、前記紫外線硬化型粘着シートの硬化物層に優れた耐湿熱白化性を付与できる紫外線硬化型粘着剤組成物を提供することである。本発明は、ポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)と水酸基を2個以上有する(メタ)アクリル化合物(a3)とを反応させて得られる末端に水酸基を有するウレタン樹脂(A)、ポリイソシアネート架橋剤(B)、有機溶剤(C)、及び、光重合開始剤(D)を含有することを特徴とする紫外線硬化型粘着剤組成物を提供するものである。また、前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材に塗工した後に、有機溶剤(D)を乾燥して紫外線硬化型粘着シートを得、次いで、該紫外線硬化型粘着シートの粘着層を基材に貼り付けて加温し、その後紫外線照射することにより得られることを特徴とする粘着シートを提供する。

WO 2016/092972 A1

明 細 書

発明の名称：

紫外線硬化型粘着剤組成物、紫外線硬化型粘着シートの製造方法、及び、
積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ＩＴ関連製品の製造に好適に使用することができる紫外線硬化型粘着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] スマートフォンやタブレット等のモバイル端末にはタッチパネルが設置されており、該タッチパネルの構成としては、カバーガラス、電極ガラス／フィルム、及び、液晶パネルの積層体からなり、これらは粘着シート（Optical Clear Adhesive、以下「OCA」と略記する。）により固定されている。スマートフォンでは、カバーガラス上加飾層が設けられており、20 μ m程度の段差が形成されているため、OCAはその段差に追従しながらカバーガラスに接着する必要がある。

[0003] 近年、スマートフォンのデザイン性が高まると共に加飾層が約60 μ mと厚膜化している。また、タブレットは大画面ゆえに歪みが大きく、OCAはより厚い段差や歪みに追従できる性能が求められている。特に、デザインの点から、OCAを厚膜化せずに、大きな段差に追従することが必要である。

[0004] 前記OCAに使用可能な紫外線硬化型粘着剤組成物としては、例えば、ウレタンアクリレート、アクリル単量体及び光重合開始剤を含有する無溶剤型粘着剤組成物を用いて得られた粘着剤が知られている（例えば、特許文献1を参照。）。

[0005] しかしながら、前記粘着剤のように樹脂の架橋密度を低下させ、柔軟性を付与する方法では、段差追従性は良好となるものの、粘着剤が過度に柔らかすぎると加温時に流動して気泡の巻き込みや粘着剤のはみ出し、膜厚の不均一性等が起こる問題があった。このように、段差追従性と保型性との相反す

る性能を両立することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-104296号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、段差追従性、及び、保型性に優れる紫外線硬化型粘着シートが得られ、かつ、前記紫外線硬化型粘着シートを紫外線照射して得られる硬化物層に優れた耐湿熱白化性を付与できる紫外線硬化型粘着剤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

[0008] 本発明は、ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）と水酸基を2個以上有する（メタ）アクリル化合物（a3）との反応物であり、末端に水酸基を有するウレタン樹脂（A）、ポリイソシアネート架橋剤（B）、有機溶剤（C）、及び、光重合開始剤（D）を含有することを特徴とする紫外線硬化型粘着剤組成物を提供するものである。

[0009] また、本発明は、前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材に塗工した後に、有機溶剤（D）を乾燥して得られることを特徴とする紫外線硬化型粘着シートの製造方法を提供するものである。

[0010] 更に、本発明は、少なくとも2つの被着体を前記紫外線硬化型粘着シートにより貼り合せ、次いで紫外線照射することにより得られることを特徴とする積層体の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、熱架橋及び紫外線硬化を併用し得るものであり、段差追従性、及び保型性に優れる紫外線硬化型粘着シートが得られる。また、前記紫外線硬化型粘着シートを紫外線照射して得られる硬化物層は、耐湿熱白化性に優れるものである。

[0012] 従って、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、光学部材に使用される紫外線硬化型粘着剤組成物として好適に使用することができ、特に、タッチパネル、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機EL、パソコン、携帯電話等のIT関連製品の製造に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）と水酸基を2個以上有する（メタ）アクリル化合物（a3）との反応物であり、末端に水酸基を有するウレタン樹脂（A）、ポリイソシアネート架橋剤（B）、有機溶剤（C）、及び、光重合開始剤（D）を含有するものである。

[0014] 前記ウレタン樹脂（A）は、末端に水酸基を有するものであり、有機溶剤（C）の乾燥時に、前記水酸基がポリイソシアネート架橋剤（B）と熱架橋し、優れた保型性を発現でき、かつ紫外線硬化前は適度な柔軟性も有していることから、段差を有する基材に貼り合せても気泡等を巻き込まずに良好に追従することができる。更に、前記ウレタン樹脂（A）は、その製造中に、前記（a3）が有する2個以上の水酸基がポリイソシアネート（a2）と反応し分子鎖中に取り込まれるため、ウレタン樹脂（A）の分子内に（メタ）アクリロイル基が存在することとなる。よって、この（メタ）アクリロイル基は紫外線照射時にウレタン樹脂（A）間で架橋するため、架橋密度の向上により優れた耐湿熱白化性を発現することができる。

[0015] 前記ポリオール（a1）としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリアクリルポリオール、ダイマージオール、ポリイソプレンポリオール等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、その骨格により非常に優れた耐湿熱白化性が得られる点から、ポリエーテルポリオール及び／又はポリカーボネートポリオールを含有することが好ましい。

- [0016] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレンポリオール等を用いることができる。これらのポリエーテルポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐湿熱白化性、及び柔軟性をより一層向上できる点から、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール及びポリオキシテトラメチレンポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。
- [0017] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステル及び／又はホスゲンと、2個以上の水酸基を有する化合物とを反応させて得られるものを用いることができる。
- [0018] 前記炭酸エステルとしては、例えば、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を用いることができる。これらの炭酸エステルは単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0019] また、前記2個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペ

ンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ポリオール；1, 2-シクロブタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール等の脂環式ポリオール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ビフェノール等の芳香族ポリオールなどを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カッティング性（裁断時に糊残りが無い）をより一層向上できる点から、脂肪族ポリオール及び／又は脂環式ポリオールを用いることが好ましく、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、1, 4-シクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれる1種以上の化合物を用いることがより好ましい。

[0020] 前記ポリオール（a 1）の数平均分子量としては、耐湿熱白化性、柔軟性、及び、機械的強度をより一層向上し、かつ、段差追従性と保型性とのバランスをより一層向上できる点から、400～7,000の範囲であることが好ましく、700～4,000の範囲がより好ましく、800～3,000の範囲が更に好ましい。なお、前記ポリオール（a 1）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、下記条件で測定した値を示す。

[0021] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G3000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G2000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0 mL／分

注入量：100 μ L（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0022]（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-1000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-20」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-40」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-80」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-128」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-288」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-550」

[0023] 前記ポリオール（a1）には、必要に応じて水酸基を有する数平均分子量50～400の範囲の鎖伸長剤を併用してもよい。

[0024] 前記鎖伸長剤としては、例えば、前記ポリカーボネートポリオールの原料に用いる2個以上の水酸基を有する化合物と同様のものを用いることができる。中でも、適度な鎖長のハードセグメントをウレタン樹脂（A）に導入でき、非常に優れた保型性、及び耐湿熱白化性が得られる点から、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、及び1,4-シクロヘキサジメタノールからなる群より選ばれる1種以上の化合物を用いることがより好ましい。

- [0025] 前記鎖伸長剤を用いる場合には、ポリオール（a 1）中3～50質量%の範囲であることが好ましく、2～40質量%の範囲であることがより好ましい。
- [0026] 前記ポリイソシアネート（a 2）としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロ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、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジイソシアナートメチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、機械的強度、粘着物性及び透明性をより一層向上できる点から、脂環式ポリイソシアネートを用いることが好ましく、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート及びジイソシアナートメチルシクロヘキサンからなる群より選ばれる1種以上のポリイソシアネートを用いることがより好ましい。
- [0027] 前記水酸基を2個以上有する（メタ）アクリル化合物（a 3）は、ウレタン樹脂（A）の分子内に（メタ）アクリロイル基を導入する目的で用いるものである。ウレタン樹脂に（メタ）アクリロイル基を導入する方法としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を1個有する（メタ）アクリル化合物を用いる方法や、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を1個有する（メタ）アクリル化合物を用いる方法などがあるが、この場合にはウレタン樹脂の末端にしか（メタ）アクリロイル基を導入することができないため、紫外線硬化による架橋密度をそれ以上増加させることができず、所望の耐湿熱白化性が得られない。さらに、ウレタン樹脂（A）の末端に水酸基を有さないため、熱架橋による保型性も得られない。一方、本発明のように前記（メタ）アクリル化合物

(a 3) を用いた場合には、紫外線照射によりウレタン樹脂 (A) 間の架橋密度を向上させることができるため、湿気や水分の浸入を防ぎ優れた耐湿熱白化性を得ることができる。

[0028] 前記 (メタ) アクリル化合物 (a 3) としては、例えば、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、3, 4-ジヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、良好な紫外線硬化性を有し、優れた耐湿熱白化性が得られる点から、水酸基を2個及び (メタ) アクリロイル基を1個有する (メタ) アクリル化合物を用いることが好ましく、グリセリンモノ (メタ) アクリレート及び/又は3, 4-ジヒドロキシブチル (メタ) アクリレートを用いることがより好ましい。

[0029] 前記 (メタ) アクリル化合物 (a 3) の使用量としては、紫外線硬化性、及び耐湿熱白化性の点から、前記ポリオール (a 1) 100質量部に対して、0.1~30質量部の範囲であることが好ましく、0.5~10質量部の範囲がより好ましい。

[0030] 前記ウレタン樹脂 (A) の製造方法としては、例えば、無溶剤下で、前記ポリオール (a 1) と前記 (メタ) アクリル化合物 (a 3) とを仕込み、次いで前記ポリイソシアネート (a 2) を供給し、混合、反応させることによって製造する方法等を用いることができる。前記反応は、例えば20~120℃の条件下で30分~24時間行うことが好ましい。

[0031] 前記ウレタン樹脂 (A) は末端に好ましくは2個以上の水酸基を有するものであり、後述するポリイソシアネート架橋剤 (B) と熱架橋するため、優れた保型性を発現することができる。前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際の、前記ポリオール (a 1) と前記ポリイソシアネート (a 2) と前記 (メタ) アクリル化合物 (a 3) との反応は、前記ポリオール (a 1) が有する水酸基及び前記 (メタ) アクリル化合物 (a 3) が有する水酸基の合計量と

、ポリイソシアネート（a 2）の有するイソシアネート基とのモル比〔水酸基の合計量／イソシアネート基〕＝1.01～3の範囲で行うことが、ウレタン樹脂（A）の分子量と制御でき、かつ良好な保型性が得られる上で好ましく、1.1～2の範囲であることがより好ましい。

[0032] 前記ウレタン樹脂（A）の製造は、後述する有機溶剤（C）の存在下で行っても良い。

[0033] ウレタン樹脂（A）を製造する際には、必要に応じて重合禁止剤、ウレタン化触媒等を用いてもよい。

[0034] 前記重合禁止剤としては、例えば、3,5-ビスターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル（メトキノン）、パラターシャリーブチルカテコールメトキシフェノール、2,6-ジターシャリーブチルクレゾール、フェノチアジン、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジフェニルアミン、ジニトロベンゼン等を用いることができる。これらの重合禁止剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0035] 前記ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等の含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫等の金属塩；ジブチルチンラウレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等の有機金属化合物などを用いることができる。これらのウレタン化触媒は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0036] 前記ウレタン樹脂（A）中における（メタ）アクリロイル基の含有量としては、良好な紫外線硬化による耐湿熱白化性が得られ、保型性及び段差追従性を高いレベルで維持できる点から、0.01～2mol/kgの範囲であることが好ましく、0.03～0.5mol/kgの範囲であることがより好ましい。

[0037] 前記ウレタン樹脂（A）中のウレタン結合の質量割合としては、水素結合により良好なカッティング性、粘着物性及び耐湿熱白化性が得られる点から

、ウレタン樹脂（A）中4～20質量%の範囲であることが好ましく、5～15質量%の範囲であることがより好ましい。なお、前記ウレタン樹脂（A）のウレタン結合量は、前記ウレタン樹脂（A）の原料の合計質量に対する、前記原料中に占めるウレタン結合構造の質量割合を示す。

[0038] 前記ウレタン樹脂（A）の重量平均分子量としては、粘着物性、保型性及び段差追従性の点から、5,000～100,000の範囲であることが好ましく、15,000～70,000の範囲がより好ましい。なお、前記ウレタン樹脂（A）の重量平均分子量は、前記ポリオール（a1）の数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0039] 前記ポリイソシアネート架橋剤（B）は、前記ウレタン樹脂（A）が有する水酸基と熱架橋し、優れた保型性を有する紫外線硬化型粘着シートを得るための必須成分であり、例えば、トルエンジイソシアネート、クロロフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタ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等のポリイソシアネート；これらのトリメチロールプロパン付加物；これらのイソシアヌレート体；これらのビュレット体などを用いることができる。これらの中でも、3次元架橋による優れた保型性を発現し、かつ段差追従性を高いレベルで維持できる点から、ポリイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物及び／又はポリイソシアネートのイソシアヌレート体を用いることが好ましく、適度な鎖長を有することからそのポリイソシアネートがトルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、及び水添ジフェニルメタンジイソシアネートからなる群より選ばれる1種のものであることが好ましい。

[0040] 前記ポリイソシアネート架橋剤（B）の使用量としては、前記ウレタン樹脂（A）との架橋性の点から、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲であることが好ましく、0.2～5質量部の範

囲がより好ましい。

[0041] 前記有機溶剤（C）としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ヘキサン、アセトン、シクロヘキサノン、3-ペンタノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0042] 前記有機溶剤（C）の使用量としては、乾燥性及び塗工性をより一層向上できる点から、紫外線硬化型粘着剤組成物中60質量%以下であることが好ましく、5～50質量%の範囲がより好ましい。

[0043] 前記光重合開始剤（D）は、光照射や加熱等によってラジカルを発生し、前記ウレタン樹脂（A）のラジカル重合を開始させるものである。

[0044] 前記光重合開始剤（D）としては、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-（4-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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノー-1-プロパノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン

化合物；4，4'-ジメチルアミノチオキサントン（別名＝ミネラズケトン）、4，4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、 α -アシロキシムエステル、ベンジル、メチルベンゾイルホルメート（「バイアキュア55」）、2-エチルアンスラキノン等のアンスラキノン化合物；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシサイド等のアシルフォスフィンオキシサイド化合物；3，3'，4，4'-テトラ（*tert*-ブチルオパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン等を用いることができる。これらの光重合開始剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0045] 前記光重合開始剤（D）としては、粘着物性、紫外線硬化性及び耐湿熱白化性をより一層向上できる点から、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド及びビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシサイドからなる群より選ばれる1種以上の光重合開始剤を用いることが好ましく、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイドがより好ましい。

[0046] 前記光重合開始剤（D）の使用量としては、粘着物性、紫外線硬化性及び耐湿熱白化性をより一層向上できる点から、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲であることが好ましく、0.1～15質量部の範囲がより好ましい。

[0047] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0048] 前記その他の添加剤としては、例えば、ポリオール化合物、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル化合物、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定剤、防錆剤、チキソ性付与剤、増感剤、重合禁止剤、レベリング剤、粘着付与剤、帯電防止剤、難燃剤等を用いることができ

る。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記ポリイソシアネート架橋剤（B）との架橋性の向上により保型性をより一層向上できる点から、ポリオール化合物を用いることが好ましく、また、前記ウレタン樹脂（A）との架橋性の向上により保型性、耐湿熱白化性及び粘着物性をより一層向上できる点から、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル化合物を用いることが好ましい。また、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物が耐湿熱後に高い粘着物性を要求される用途に使用される場合には、シランカップリング剤を含有することが好ましい。また、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物が高い耐湿熱黄変性を要求される用途に使用される場合には、酸化防止剤及び光安定剤を含有することが好ましい。

[0049] 前記ポリオール化合物としては、例えば、前記ポリオール（a1）と同様のものを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐湿熱白化性、柔軟性、機械的強度、及び、熱架橋による保型性をより一層向上できる点から、水酸基を有する鎖伸長剤、ポリエーテルポリオール、及び、ポリカーボネートポリオールからなる1種以上を含有することが好ましい。

[0050] 前記ポリオール化合物を用いる場合の使用量としては、保型性の点から、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、0.1～10質量部の範囲であることが好ましい。

[0051] 前記2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル化合物としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメ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ジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジ（トリメチロールプロパン）ジ（メタ）アクリレート、ジ（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）テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジ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テトラ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の脂肪族多官能（メタ）アクリレート、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等のイソシアヌレート骨格を有する多官能（メタ）アクリレートなどを用いることができる。これらの（メタ）アクリル化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐湿熱白化性、及び、段差追従性と保型性とのバランスをより一層向上できる点から、脂肪族多官能（メタ）アクリレート及び／又はイソシアヌレート骨格を有する多官能（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、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、及び、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートからなる群より選ばれる1種以上の（メタ）アクリル化合物を用いることがより好ましい。

[0052] 前記（メタ）アクリル化合物を用いる場合の使用量としては、耐湿熱白化性、及び、段差追従性と保型性とのバランスをより一層向上できる点から、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、1～30質量部の範囲であることが好ましい。

[0053] 前記シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のエポキシ基を有するシランカップリング剤；2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3，

4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジエトキシシラン等の脂環エポキシ基を有するシランカップリング剤；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、シリコーンアルコキシオリゴマーなどを用いることができる。これらのシランカップリング剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐湿熱後の粘着力をより一層向上できる点から、エポキシ基を有するシランカップリング剤及び／又は脂環エポキシ基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましく、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランからなる群より選ばれる1種以上のシランカップリング剤を用いることがより好ましい。

[0054] 前記シランカップリング剤を用いる場合の使用量としては、耐湿熱後の粘着力をより一層向上できる点から、前記ウレタン樹脂(A)100質量部に対して、0.01~10質量部の範囲であることが好ましく、0.05~5質量部の範囲がより好ましく、0.05~1質量部の範囲が更に好ましい。

[0055] 前記酸化防止剤としては、熱劣化で発生するラジカルの捕捉するヒンダードフェノール化合物(一次酸化防止剤)、及び、熱劣化で発生する過酸化物

を分解するリン化合物、イオウ化合物（二次酸化防止剤）等を用いることができる。

[0056] 前記ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、トリエチレングリコールービスー〔3ー（3ー*t*ーブチルー5ーメチルー4ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3ー（3, 5ージー*t e r t*ーブチルー4ーヒドロキシフェニル）プロピオネート、オクタデシル〔3ー（3, 5ージー*t e r t*ーブチルー4ーヒドロキシフェニル）プロピオネート、チオジエチレンビス〔3ー（3, 5ージー*t e r t*ーブチルー4ーヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ベンゼンプロパン酸ー3, 5ービス（1, 1ージメチルエチル）ー4ーヒドロキシーC₇ーC₉側鎖アルキルエステル、4, 6ービス（ドデシルチオメチル）ー α ークレゾール、*N*ーフェニルベンゼンアミンと2, 4, 4ートリメチルペンテンとの反応生成物、2ー*t*ーブチルー6ー（3ー*t*ーブチルー2ーヒドロキシー5ーメチルベンジル）ー4ーメチルフェニルアクリレート、3, 9ービス〔2ー〔3ー（*t*ーブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル）プロピオニルオキシ〕ー1, 1ージメチルエチル〕2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ〔5・5〕ウンデカン、2, 6ージー*t e r t*ーブチルー4ーメチルフェノール、2, 2'ーメチレンビス（4ーメチルー6ー*t e r t*ーブチルフェノール）、2, 5ージー*t e r t*ーアミルハイドロキノン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0057] 前記リン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、ビス（2, 4ージー*t e r t*ーブチルー6ーメチルフェニル）＝エチル＝ホスフィット、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2, 4ージブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4ージブチルー5ーメチルフェニル）ホスファイト、トリス〔2ー第三ブチルー4ー（3ーブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニルチオ）ー5ーメチルフェニル〕ホスファイト、トリス（2, 4ージー*t e r t*ーブチルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ（

デシル) モノフェニルホスファイト、ジ (トリデシル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4, 6-トリブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ (トリデシル) -4, 4'-n-ブチリデンビス (2-ブチル-5-メチルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ (トリデシル) -1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス (2, 4-ジブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ブチルフェニル) -2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ブチルフェニル) -オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジブチルフェニル) フルオロホスファイト、トリス (2-[(2, 4, 8, 10-テトラキスブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イル) オキシ]エチル) アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリブチルフェノールのホスファイト等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0058] 前記イオウ化合物としては、例えば、ジドデシル-3, 3'-チオプロピオネート、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ラウジリルチオジチオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、テトラキス-メチレン-3-ラウリルチオプロピオネートメタン、ジステアリル-3, 3'-メチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ビス[2-メ

チルー 4 - (3 - n - アルキルチオプロピオニルオキシ) - 5 - t - ブチルフェニル] スルフィド、 β - ラウリルチオプロピオネート、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプト - 5 - メチルベンゾイミダゾール、ジオクタデシル - 3, 3' - チオジプロチオネート等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

[0059] これらの中でも、粘着力及び耐湿熱黄変性をより一層向上できる点から、リン化合物を用いることが好ましく、トリフェニルホスフィン、ビス(2, 4 - ジー t e r t - ブチルー 6 - メチルフェニル) = エチル = ホスフィット及びトリス(2, 4 - ジー t e r t - ブチルフェニル) ホスファイトからなる群より選ばれる 1 種以上の酸化防止剤を用いることがより好ましく、トリフェニルホスフィン、ビス(2, 4 - ジー t e r t - ブチルー 6 - メチルフェニル) = エチル = ホスフィットを用いることがより好ましい。

[0060] 前記酸化防止剤を用いる場合の使用量としては、耐湿熱黄変性をより一層向上できる点から、前記ウレタン樹脂(A) 100 質量部に対して、0.01 ~ 10 質量部の範囲であることが好ましい。

[0061] 前記光安定剤は、光劣化で発生するラジカルを捕捉するものであり、例えば、チオール化合物、チオエーテル化合物、ヒンダードアミン化合物等のラジカル捕捉剤；ベンゾフェノン化合物、ベンゾエート化合物等の紫外線吸収剤などを用いることができる。これらの光安定剤は単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐湿熱黄変性をより一層向上できる点から、ヒンダードアミン化合物を用いることが好ましい。

[0062] 前記ヒンダードアミン化合物としては、例えば、シクロヘキサンと過酸化 N - ブチル 2, 2, 6, 6 - テトラメチルー 4 - ピペリジンアミン - 2, 4, 6 - トリクロロ 1, 3, 5 - トリアジンとの反応生成物と 2 - アミノエタノールとの反応生成物、デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルー 1 - (オクチルオキシ) - 4 - ピペリジニル) エステル、1, 1 - ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物等のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン化合物；N - アセチルー 3 - ドデシル - 1 - (2,

2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) ピロリジン-2, 5-ジオン等のN-アセチル系ヒンダードアミン化合物; ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) = デカンジオアート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) { [3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル] メチル} ブチルマロネート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、プロバンジオイックアシッド [{4-メトキシフェニル} メチレン] -ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) エステルのN-アルキルヒンダードアミン化合物等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0063] 前記光安定剤を用いる場合の使用量としては、耐湿熱黄変性をより一層向上できる点から、前記ウレタン樹脂(A) 100質量部に対して、0.01～10質量部の範囲であることが好ましい。

[0064] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物の粘度としては、塗工性及び作業性の点から、500～30,000 mPa・sの範囲であることが好ましく、1,000～20,000 mPa・sの範囲がより好ましい。なお、前記粘度は、25℃でB型粘度計にて測定した値を示す。

[0065] 次に、本発明の紫外線硬化型粘着シートの製造方法について説明する。

[0066] 前記紫外線硬化型粘着シートは、前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材に塗工した後に、有機溶剤(C)を乾燥し、その後必要に応じてエージングすることにより得られる。本発明においては、前記有機溶剤(C)の乾燥工程、及びエージング工程において、前記ウレタン樹脂(A)、及び、前記ポリイソシアネート架橋剤(B)が熱架橋するため、優れた保型性を有する紫外線硬化型粘着シートが得られる。

[0067] 前記紫外線硬化型粘着剤組成物を基材に塗工する方法としては、例えば、アプリケーション、ロールコーター、ナイフコーター、グラビアコーター等を使用して塗布する方法が挙げられる。

- [0068] 前記基材としては、例えば、プラスチック基材、フレキシブルプリント基材、ガラス基材、これらの基材に離型処理を施した基材やITO（酸化インジウム錫）を蒸着した基材等を用いることができる。
- [0069] 前記プラスチック基材としては、例えば、アクリル樹脂、PC（ポリカーボネート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PPS（ポリフェニレンサルファイド）、変性PPE（ポリフェニレンエーテル）、PET（ポリエチレンテレフタレート）、COP（シクロオレフィンポリマー）、TACC（トリアセチルセルロース）等を原料として得られるプラスチックフィルム、反射防止フィルム、防汚フィルム、タッチパネルを構成する透明導電膜のフィルム等を用いることができる。
- [0070] 前記有機溶剤（C）の乾燥としては、例えば、温度60～120℃で1分～1時間行う方法が挙げられる。
- [0071] 前記乾燥後は、前記ウレタン樹脂（A）、及び、前記ポリイソシアネート架橋剤（B）の熱架橋を更に促進させ、保型性をより一層向上させる目的で、例えば温度10～40℃で1～7日間のエージングを行ってもよい。
- [0072] 前記紫外線硬化型粘着シートの厚さとしては、使用される用途に応じて適宜決定されるが、例えば10～500μmの範囲である。
- [0073] 次に、本発明の積層体の製造方法について説明する。
- [0074] 前記積層体は、少なくとも2つの被着体を前記紫外線硬化型粘着シートにより貼り合せ、次いで紫外線照射することにより得られるものである。
- [0075] 前記被着体としては、前記した基材の他に、特に本発明の積層体がIT関連製品の製造に使用される場合には、例えば、タッチパネル、液晶モジュール、カバーガラス、カバーガラスータッチパネル一体型パネル（OGS）等を用いることができる。
- [0076] なお、前記被着体は端部に黒色印刷層等により段差を有する場合もあるが、本発明の紫外線硬化型粘着シートは優れた段差追従性を有するため、前記被着体の該段差部分に空隙を残さずに貼り付けることができる。
- [0077] 本発明の積層体がIT関連製品の製造に使用される場合の構成としては、

例えば、液晶モジュール／紫外線硬化型粘着シートの硬化物層／タッチパネル、液晶モジュール／紫外線硬化型粘着シートの硬化物層／タッチパネル／紫外線硬化型粘着シートの硬化物層／カバーガラス、液晶モジュール／紫外線硬化型粘着シートの硬化物層／OGS等が挙げられる。

[0078] 前記紫外線照射する方法としては、例えば、キセノンランプ、キセノン水銀ランプ、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ等の公知の紫外線光照射装置を用いる方法が挙げられる。

[0079] 前記紫外線の照射量としては、好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 、より好ましくは $0.1 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 1.5 \text{ J/cm}^2$ の範囲であることがよい。なお、紫外線の照射量は、GSユアサ株式会社製UVチェッカー「UVR-N1」を用いて $300 \sim 390 \text{ nm}$ の波長域において測定した値を基準とする。

[0080] 前記紫外線照射後は、前記ウレタン樹脂（A）が完全に硬化し、架橋密度が向上するため、優れた耐湿熱白化性が発現する。

[0081] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、熱架橋及び紫外線硬化を併用し得るものであり、段差追従性、保型性、及び、カッティング性に優れる紫外線硬化型粘着シートが得られる。また、前記紫外線硬化型粘着シートを紫外線照射して得られる硬化物層は、耐湿熱白化性、耐久性に優れるものである。

[0082] 従って、本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物は、光学部材に使用される紫外線硬化型粘着剤組成物として好適に使用することができ、特に、タッチパネル、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機EL、パソコン、携帯電話等のIT関連製品の製造に好適に使用することができる。

実施例

[0083] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0084] [合成例1]

<ウレタン樹脂（A-1）の合成>

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器に、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；1,000、以下「PPG」と略記する

。)を194質量部、1,4-シクロヘキサジメタノール（以下「CHDM」と略記する。）を39.4質量部、グリセリンモノメタクリレート（日油株式会社「ブレンマーGLM」、以下「GLM」と略記する。）を5.5質量部、2,6-ジターシャリーブチルクレゾールを1質量部、p-メトキシフェノールを0.5質量部添加した。反応容器内温度が40℃になるまで昇温した後、イソホロンジイソシアネート（以下「IPDI」と略記する。）を109質量部添加した。そこで、ジオクチルスズジネオデカネート0.1質量部添加し、1時間かけて80℃まで昇温した。その後、80℃で12時間ホールドし、全てのイソシアネート基が消失していることを確認後、冷却しウレタン樹脂（A-1）を得た。得られたウレタン樹脂（A-1）は、重量平均分子量が40,400、アクリロイル基の含有量が0.0952 mol/kgであった。

[0085] [合成例2]

＜ウレタン樹脂（A-2）の合成＞

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器に、ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量；1,000、以下「PTMG」と略記する。）を259質量部、1,4-ブタンジオール（以下、「1,4BG」と略記する。）を19質量部、GLMを6.2質量部、2,6-ジターシャリーブチルクレゾールを1質量部、p-メトキシフェノールを0.5質量部添加した。反応容器内温度が40℃になるまで昇温した後、IPDIを110質量部添加した。そこで、ジオクチルスズジネオデカネート0.1質量部添加し、1時間かけて80℃まで昇温した。その後、80℃で12時間ホールドし、全てのイソシアネート基が消失していることを確認後、冷却しウレタン樹脂（A-2）を得た。得られたウレタン樹脂（A-2）は、重量平均分子量が56,000、アクリロイル基の含有量が0.0952 mol/kgであった。

[0086] [合成例3]

＜ウレタン樹脂（A-3）の合成＞

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器に、ポリカーボネートポリオール（旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラネート T5651」、数平均分子量；1,000、以下「PC」と略記する。）を256質量部、CHDMを33質量部、GLMを3.2質量部、2,6-ジターシャリーブチルクレゾールを1質量部、p-メトキシフェノールを0.5質量部添加した。反応容器内温度が40℃になるまで昇温した後、IPDIを109質量部添加した。そこで、ジオクチルスズジネオデカネート0.1質量部添加し、1時間かけて80℃まで昇温した。その後、80℃で12時間ホールドし、全てのイソシアネート基が消失していることを確認後、冷却しウレタン樹脂（A-3）を得た。得られたウレタン樹脂（A-3）は、重量平均分子量が39,500、アクリロイル基の含有量が0.0476 mol/kgであった。

[0087] [合成例4]

＜ウレタン樹脂（A-4）の合成＞

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器に、PPGを217質量部、CHDMを27.5質量部、GLMを15.3質量部、2,6-ジターシャリーブチルクレゾールを1質量部、p-メトキシフェノールを0.5質量部添加した。反応容器内温度が40℃になるまで昇温した後、IPDIを110質量部添加した。そこで、ジオクチルスズジネオデカネート0.1質量部添加し、1時間かけて80℃まで昇温した。その後、80℃で12時間ホールドし、全てのイソシアネート基が消失していることを確認後、冷却しウレタン樹脂（A-4）を得た。得られたウレタン樹脂（A-4）は、重量平均分子量が42,000、アクリロイル基の含有量が0.25 mol/kgであった。

[0088] [実施例1]

＜紫外線硬化型粘着剤組成物の調製＞

攪拌機、還流冷却管、温度計を備えた反応容器に、前記ウレタン樹脂（A-1）100質量部、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（以下「（D-1）」と略記する。）0.5質量部、デカン二酸ビス（2,2,6,6-テトラメチル-1-（オクチルオキシ）-4-ピペリジニル）エステル0.5質量部、トリフェニルフォスフィン0.5質量部、酢酸エチル100質量部を入れ均一になるまで攪拌した。その後、室温まで冷却し、攪拌下でヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）のイソシアヌレート体を0.8質量部、を添加し、均一になるまで攪拌した。その後、200メッシュ金網で濾過し、紫外線硬化型粘着剤組成物を得た。

[0089] [実施例2～7]

用いるウレタン樹脂（A）の種類、並びに、ポリイソシアネート架橋剤（B）の種類及び量を表1～2に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして紫外線硬化型粘着剤組成物を得た。

[0090] [比較合成例1]

＜ウレタン樹脂（A'-1）の合成＞

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器に、PPGを205質量部、CHDMを42質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート（以下「HEA」と略記する。）1.3質量部、2,6-ジターシャリーブチルクレゾールを0.5質量部、p-メトキシフェノール0.1質量部を添加した。反応容器内温度が40℃になるまで昇温した後、IPDIを110質量部添加した。そこで、ジオクチルスズジネオデカネート0.1質量部添加し、1時間かけて80℃まで昇温した。その後、80℃で12時間ホールドし、全てのイソシアネート基が消失していることを確認後、冷却しウレタン樹脂（A'-1）を得た。得られたウレタン樹脂（A'-1）は、重量平均分子量が29,000、アクリロイル基の含有量が0.0317mol/kgであった。

[0091] [比較例1]

ウレタン樹脂（A-1）の代わりに、比較合成例1で得られたウレタン樹脂（A'-1）を用いた以外は、実施例1と同様にして紫外線硬化型組成物を得た。

[0092] [紫外線硬化型粘着シートの作製方法]

表面に離型処理された厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（離型PET50）の表面に、有機溶剤乾燥後の膜厚が $100\mu\text{m}$ となるように実施例及び比較例で得られた紫外線硬化型粘着剤脂組成物を塗布し、 80°C 乾燥機中で3分間乾燥させて紫外線硬化型粘着シートを得た。

[0093] [耐湿熱白化性の評価方法]

前記紫外線硬化型粘着シートを、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（PET100）に貼り合せ、PET100が貼り合わされた積層体を作製した。これを縦 50mm 、横 40mm に裁断した。その後、ガラス板側からガラス板透過後のUV-A領域の波長の積算光量が $1\text{J}/\text{cm}^2$ となるように紫外線照射し、粘着シートを有する積層体を得、試験片とした。該試験片のヘイズ（%）を濁度計「NDH5000」（日本電色工業（株）製）にて、JISK7361-1-1997に準じて測定した。次いで、得られた試験片を 85°C 、 $85\%\text{RH}$ の条件下で100時間放置した後（以下、「耐湿熱試験後」と略記する。）、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ の雰囲気下で取り出した。取り出し後、10分以内にヘイズ（%）を濁度計「NDH5000」（日本電色工業（株）製）にて、JISK7361-1-1997に準じて測定し、耐湿熱白化性を以下のように評価した。

「T」：耐湿熱試験前後のヘイズ（%）値の差が1%未満である。

「F」：耐湿熱試験前後のヘイズ（%）値の差が1%以上である。

[0094] [段差追従性の評価方法]

前記紫外線硬化型粘着シートを、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（PET100）に貼り合せ、片面にPET100が貼り合わされた積層体を作製した。これを縦 50mm 、横 40mm に裁断したものを試験片とした。これとは別に、PET50から縦 40mm 、横 30mm 、幅 5mm の枠を裁断した。この厚さ $50\mu\text{m}$ の枠をガラス板上に置き、その上から前記試験片を 2kg ロール×2往復して、PET100と試験片とで前記厚さ $50\mu\text{m}$ の枠を挟むように貼り付けた。これを、 50°C 、 0.5M

P a の条件下で 2 0 分間オートフレーブ処理した。その後、ガラス板側からガラス板透過後の UV - A 領域の波長の積算光量が $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ となるように紫外線照射し、粘着シートを有する積層体を得た。得られた積層体の厚さ $50 \mu\text{m}$ の枠の内側部分を目視にて観察し、 $50 \mu\text{m}$ の段差に対する追従性を以下のように評価した。

「T」：段差からの浮きがなく、かつ、気泡の混入がない。

「F」：段差からの浮きはないが、気泡の混入が一部でも確認される。

[0095] [保型性の評価方法]

前記 [耐湿熱白化性の評価方法] にて作製した積層体を $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ に裁断し、両面の PET フィルムを $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ に裁断した離型処理された PET フィルムに貼り替え試験片とした。得られた試験片をガラス板で挟み、 5 kg の錘をのせ、 40°C 雰囲気下で 1 時間放置した。次に、放置前の粘着シートの面積 ($25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} = 625 \text{ mm}^2$) に対する、放置後の粘着シートの面積の倍率を算出し、保型性の評価を以下のように評価した。

「T」：放置後の粘着シートの面積倍率が 103% 未満である。

「F」：放置後の粘着シートの面積倍率が 103% 以上である。

[0096] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
ワレタン樹脂 (A)	ポリオール (a1)	PPG	PTMG	PC	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG
		C-DM	1,4BG	C-DM	C-DM	C-DM	C-DM	C-DM	C-DM
	ポリイソシアネート (a2)	PD	PD	PD	PD	PD	PD	PD	PD
	(メタ)アクリル化合物 (a3)	G_M	G_M	G_M	G_M	G_M	G_M	G_M	-EA
	(a1) ~ (a3) 以外								
	重量平均分子量	40,400	66,000	38,500	42,000	40,400	40,400	40,400	28,000
	アクリロイル基の含有量 (wt% / <g)	0.0952	0.0952	0.0476	0.25	0.0952	0.0952	0.0952	0.0317
ヘタネソボ B 構造シリ ン系トアイ	使用量 (質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100
	-D' のガラスシート体 (質量%)	0.8	0.39	0.6	0.4				0.76
	TD のトリメチロールプロパン付加物 (質量%)						0.83		
	XD のトリメチロールプロパン付加物 (質量%)					1.39		0.6	
有機溶剤 (C)		酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル
光重合開始剤 (D)		(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)
耐湿熱白化性		T	T	T	T	T	T	T	F
段差追従性		T	T	T	T	T	T	T	T
保型性		T	T	T	T	T	T	T	F

[0097] 表 1 中の略語について説明する。

「TDI のトリメチロールプロパン付加物」；トルエンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物

「X D I のトリメチロールプロパン付加物」；キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物

- [0098] 本発明の紫外線硬化型粘着剤組成物である実施例 1 ～ 8 は、耐湿熱白化性、段差追従性及び保型性に優れることが分かった。
- [0099] 一方、比較例 1 は、（メタ）アクリル化合物（a 3）の代わりに H E A を用いて、末端にアクリロイル基を導入したウレタン樹脂を用いた態様であるが、耐湿熱白化性及び保型性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール（a 1）とポリイソシアネート（a 2）と水酸基を2個以上有する（メタ）アクリル化合物（a 3）との反応物であり、末端に水酸基を有するウレタン樹脂（A）、ポリイソシアネート架橋剤（B）、有機溶剤（C）、及び、光重合開始剤（D）を含有することを特徴とする紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリオール（a 1）が、ポリエーテルポリオール及び／又はポリカーボネートポリオールを含有するものである請求項1記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記（メタ）アクリル化合物（a 3）が、グリセリンモノ（メタ）アクリレート及び／又は3，4－ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレートである請求項1記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記ウレタン樹脂（A）中における（メタ）アクリロイル基の含有量が、0.01～2mol/kgの範囲である請求項1記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記ポリイソシアネート架橋剤（B）が、ポリイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物及び／又はポリイソシアネートのイソシアヌレート体である請求項1記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項6] 前記ポリイソシアネート架橋剤（B）の使用量が、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲である請求項1記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載の紫外線硬化型粘着剤組成物を基材に塗工した後に、有機溶剤（C）を乾燥して得られることを特徴とする紫外線硬化型粘着シートの製造方法。
- [請求項8] 少なくとも2つの被着体を請求項7記載の紫外線硬化型粘着シートにより貼り合せ、次いで紫外線照射することにより得られることを特徴とする積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J175/14(2006.01)i, B32B27/26(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i,
C08F299/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, B32B27/26, B32B27/40, C08F299/06, C08G18/67

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-166877 A (Nitto Denko Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; examples (Family: none)	1-7 8
X A	JP 2012-111852 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0001], [0006], [0020], [0044], [0051], [0054], [0076]; examples (Family: none)	1-2, 4, 6-8 3, 5

☒ 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
14 December 2015 (14.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080556

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/081243 A1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraphs [0001], [0008], [0011], [0037], [0050] to [0051], [0070]; examples & CN 103314070 A & KR 10-2014-0014091 A	1-2, 4, 6-8 3, 5
A	JP 2009-280776 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), paragraph [0207] (Family: none)	1-8
A	JP 2008-111105 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraph [0159] (Family: none)	1-8
A	JP 2014-128920 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 10 July 2014 (10.07.2014), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2012-067278 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2008-169319 A (DIC Corp.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J175/14(2006.01)i, B32B27/26(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08F299/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B27/26, B32B27/40, C08F299/06, C08G18/67

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2013-166877 A（日東電工株式会社） 2013.08.29, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-7 8
X A	JP 2012-111852 A（東洋インキ S C ホールディングス株式会社） 2012.06.14, 特許請求の範囲、段落[0001]、[0006]、[0020]、[0044]、 [0051]、[0054]、[0076]、実施例 （ファミリーなし）	1-2, 4, 6-8 3, 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 4 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

松原 宜史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

5 8 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2012/081243 A1 (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2012.06.21, 請求の範囲、[0001]、[0008]、[0011]、[0037]、 [0050]-[0051]、[0070]、実施例 & CN 103314070 A & KR 10-2014-0014091 A	1-2, 4, 6-8 3, 5
A	JP 2009-280776 A (東洋インキ製造株式会社) 2009.12.03, 段落[0207] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-111105 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2008.05.15, 段落[0159] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-128920 A (大日精化工業株式会社) 2014.07.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-067278 A (三洋化成工業株式会社) 2012.04.05, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-169319 A (D I C株式会社) 2008.07.24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8