

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6333241号
(P6333241)

(45) 発行日 平成30年5月30日(2018.5.30)

(24) 登録日 平成30年5月11日(2018.5.11)

(51) Int.Cl.		F I	
C09J 133/00	(2006.01)	C09J 133/00	
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06	
C09J 175/04	(2006.01)	C09J 175/04	
C09J 4/02	(2006.01)	C09J 4/02	
B32B 7/02	(2006.01)	B32B 7/02	103
請求項の数 16 (全 46 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2015-515047 (P2015-515047)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年5月22日 (2013.5.22)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(65) 公表番号	特表2015-526533 (P2015-526533A)		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
(43) 公表日	平成27年9月10日 (2015.9.10)	(74) 代理人	100110803
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/042140		弁理士 赤澤 太朗
(87) 国際公開番号	W02013/181030	(74) 代理人	100135909
(87) 国際公開日	平成25年12月5日 (2013.12.5)		弁理士 野村 和歌子
審査請求日	平成28年5月18日 (2016.5.18)	(74) 代理人	100133042
(31) 優先権主張番号	61/652, 386		弁理士 佃 誠玄
(32) 優先日	平成24年5月29日 (2012.5.29)	(74) 代理人	100157185
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 吉野 亮平
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 液体光学接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 5 ~ 30 k の Mw 及び < 20 の Tg を有する溶質 (メタ) アクリロイルオリゴマーであって、

- i . 50 重量部超の (メタ) アクリレートエステルモノマー単位、
- ii . 10 ~ 49 重量部のヒドロキシル官能性モノマー単位、
- iii . 1 ~ 10 重量部の、ペンダントアクリレート基を有するモノマー単位、
- iv . 0 ~ 20 重量部の極性モノマー単位、
- v . 0 ~ 10 重量部のシラン官能性モノマー単位、

を含み、前記モノマー単位の合計が100重量部である、溶質 (メタ) アクリロイルオリゴマーと、

b) 希釈剤モノマー成分と、

c) 光開始剤と、

d) 硬化性接着剤組成物の重量に対して 0.01 ~ 10 重量% のチキソトロップ剤と、
を含み、架橋剤を含まない、硬化性接着剤組成物。

【請求項2】

50 重量% 未満の前記希釈剤モノマー成分と、50 重量% 超の前記溶質オリゴマーと、
を含む、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

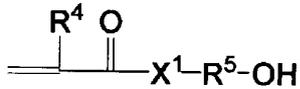
前記オリゴマーの前記 (メタ) アクリレートエステルモノマー単位のアルカノールが、

C₁₀ ~ C₁₄ の平均炭素数を有する、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 4】

前記ヒドロキシル官能性モノマーが、以下の一般式：

【化 1】



(式中、

R⁵ は、ヒドロカルビル基であり、

R⁴ は、-H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

X¹ は、-NR⁴- 又は -O- である) を有する、請求項 1 に記載の接着剤。

10

【請求項 5】

前記希釈剤モノマー成分が、

80 ~ 100 重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー、

0 ~ 20 重量部のヒドロキシ官能性モノマー、

0 ~ 5 重量部の極性モノマー、

0 ~ 2 重量部のシラン官能性モノマー、

を含み、前記希釈剤モノマー成分の前記モノマーの合計が、100 重量部である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 6】

前記オリゴマーが、以下の式：

~ [M^{エステル}] a - [M^{OH}] b* - [M^{極性}] c - [M^{シリル}] e - [M^{アクリル}] d - (式中、

- [M^{エステル}] - は、共重合体化(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を表し、

- [M^{OH}] - は、ペンダントヒドロキシ基を有する共重合体化(メタ)アクリロイルモノマー単位を表し、

- [M^{極性}] - は、共重合体化極性モノマー単位を表し、

[M^{アクリル}] は、ペンダント重合性(メタ)アクリロイル基を有する共重合体化(メタ)アクリロイルモノマー単位を表し、

[M^{シリル}] は、任意のシラン官能性モノマーを表し、

添字 a、b*、c、及び d は、各モノマー単位の重量部を表す) を有する、請求項 1 に記載の接着剤。

30

【請求項 7】

前記硬化性組成物の総重量に対して 1 ~ 10 重量% の量で、1 nm ~ 100 nm の平均粒径を有する金属酸化物粒子を更に含む、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記ヒドロキシル官能性モノマーが、前記硬化性組成物(オリゴマー + 希釈剤)が、6.5 × 10⁻⁴ mol OH/g 超のヒドロキシル含量を有するような量で用いられる、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

40

【請求項 9】

前記オリゴマーが、断熱的重合プロセスによって調製される、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

少なくとも 1 つの主表面を有する第 1 の基材と、

少なくとも 1 つの主表面を有する第 2 の基材と、

前記第 1 の基材の少なくとも 1 つの主表面と前記第 2 の基材の少なくとも 1 つの主表面との間に位置し、かつこれらと接触している、請求項 1 に記載の硬化性組成物と、

50

を含む、光学的に透明な積層体。

【請求項 1 1】

前記第 1 の基材、前記第 2 の基材、又は前記第 1 の基材と前記第 2 の基材との両方が、ディスプレイパネル、タッチパネル、光学フィルム、カバーレンズ、又は窓から選択される、請求項 1 0 に記載の光学的に透明な積層体。

【請求項 1 2】

前記光学フィルムが、反射器、偏光器、鏡、防眩若しくは反射防止フィルム、抗破片フィルム、拡散体、又は電磁干渉フィルタから選択される、請求項 1 1 に記載の光学的に透明な積層体。

【請求項 1 3】

前記硬化性組成物が、1 0 0 μm 超の厚さを有する、請求項 1 0 に記載の積層体。

【請求項 1 4】

前記基材のうちの少なくとも 1 つが、ポリカーボネート又はポリ(メチル)メタクリレートである、請求項 1 0 に記載の積層体。

【請求項 1 5】

少なくとも 1 つの主表面を有する第 1 の基材と、

少なくとも 1 つの主表面を有する第 2 の基材と、

前記第 1 の基材の少なくとも 1 つの主表面と前記第 2 の基材の少なくとも 1 つの主表面との間に位置し、かつこれらと接触している、請求項 1 に記載の光学的に透明な接着剤組成物と、

を含み、前記接着剤が、少なくとも 400 g/m^2 / 日の水蒸気透過速度を有する、光学的に透明な積層体。

【請求項 1 6】

(i) 請求項 1 に記載の本質的に硬化性の組成物を提供する工程と、

(i i) 前記組成物を部分的に重合させて、20 における Brookfield 粘度が $1,000 \sim 500,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、かつモノマーのポリマーへの変換率が、重合前の前記モノマーの質量に対して $85 \sim 99$ 重量%である、部分的に重合している混合物を提供する工程と、

(i i i) 前記オリゴマーの前記ヒドロキシル官能性モノマー単位の一部をペンダント重合性(メタ)アクリレート基に変換する工程と、

(i v) 1 つ以上の光開始剤及び溶媒希釈剤モノマーを前記部分的に重合している混合物に添加して、放射線硬化性組成物を提供する工程と、

(v) 次いで、基材に前記放射線硬化性組成物をコーティングする工程と、

(v i) 化学線に曝露することによって前記放射線硬化性組成物を更に重合させて、接着剤を提供する工程と、を含む、接着剤を調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、光学的に透明な接着剤及び接着剤を含む積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

光学的に透明な接着剤は、光学ディスプレイにおいて幅広く利用されている。このような用途としては、偏光器を液晶ディスプレイ(LCD)のモジュールに結合させること、及び様々な光学フィルムを、例えば、携帯ハンドヘルド(MHH)デバイスのガラスレンズに付着させることが挙げられる。使用中、ディスプレイは、高温及び/又は高湿等の様々な環境条件に曝される可能性がある。

【0003】

接着剤は、光学フィルム及び接着剤の光学積層体を高温/高湿促進老化試験に供し、続いて、その積層体を周囲条件まで冷却した後、曇点を呈する可能性があることが観察されている。積層体は、まだ熱い間は、水分で飽和したときでさえも、完全に透明であること

10

20

30

40

50

がある。しかし、冷却すると、積層体は、曇点を呈し、曇るか又は「白」くなる場合がある。多くの場合、その曇りは、周囲条件下で積層体を保存している間に経時的に消失する。曇りの消失は、多くの場合、光学積層体を徐々に加熱することにより促進することができる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は、a)複数のペンダントエチレン性不飽和フリーラジカル重合性官能基及びペンダントヒドロキシル基を有する溶質(メタ)アクリロイルオリゴマー(M_w : 5k~30k、 $T_g < 20$ (好ましくは、 $T_g < 0$))と; b)溶媒モノマー成分と; 光開始剤とを含む硬化性組成物を含む。

10

【0005】

この組成物は、硬化したとき、黄変せず、低収縮率、低複屈折率、及び低感湿性(曇点耐性)を示すので、液晶ディスプレイ(LCD)のモジュールに偏光器を結合させること、及び様々な光学フィルムを、例えば、携帯ハンドヘルド(MHH)デバイスのガラスレンズに付着させることを含むが、これらに限定されない多くの光学用途に好適である。この組成物は、低粘度であるので、分注可能な光学接着剤として用いることができ、連鎖成長付加プロセスによって分子量を徐々に増加させる。

【0006】

1つの態様では、少なくとも1つの主表面を有する第1の基材と、少なくとも1つの主表面を有する第2の基材と、2つの基材の間に配置される硬化光学接着剤組成物とを含む光学的に透明な積層体が提供される。本開示の物品は、約0.5ミリメートル超の厚さ、一般的に、 1×10^{-6} 未満の複屈折率(絶対)、約85%超、好ましくは90%超の光透過率、及び500マイクロメートルの厚さのサンプルについて約1.5単位未満、好ましくは約1.0単位未満のCIELAB b^* を有してよい。

20

【0007】

更なる態様では、少なくとも1つの主表面を有する第1の基材と、少なくとも1つの主表面を有する第2の基材と、第1の基材の少なくとも1つの主表面と第2の基材の少なくとも1つの主表面との間に位置し、かつこれらと接触している、曇点耐性の光学的に透明な接着剤組成物であって、この接着剤が、少なくとも 400 g/m^2 /日の透湿度を有する、光学的に透明な積層体を提供する。

30

【0008】

親水性部分を液体光学接着剤のマトリックスに組み込むことにより、高温/高湿促進老化試験後でさえも透明なままである、曇りのない、曇点耐性の接着剤を得ることができる。提供される接着剤は、例えば、偏光器を光学LCDに積層すること、様々な光学フィルムを携帯ハンドヘルドデバイスのガラスレンズに付着させること、並びに様々な温度及び湿度環境において光学的明澄度を要する他の接着剤用途における使用に好適である。

【0009】

理論に束縛されることを望むわけではないが、曇りは、接着剤が高温にて水で飽和した際に出現し、水分と接着剤のマトリックスとの相溶性が乏しいため、急速に冷却されたときに水の濃度が曇点を超えると考えられる。このため、微小水滴が相分離する可能性があり、接着剤のマトリックスとの屈折率のミスマッチにより、曇り又は「白い」外観を生じる。液滴が極微小なままである場合(例えば、数百ナノメートル以下)、又は水が周囲条件下で接着剤に十分に可溶化したままである場合、接着剤及び接着剤と基材とのポンドラインは、その含水量が環境と再均衡化する間は、透明のままであろう。水分と環境との再均衡化を促進するには、光散乱及び曇りをもたらし得る水の蓄積を避けるために、接着剤の透湿度は、十分に速い速度で水を移動させるのに十分に高い必要があることも予想される。

40

【0010】

本明細書で使用するとき、

50

「曇点」は、接着剤と水との混合物が連続接着剤相と分散水相とに分離する温度を指し、この温度では、分散相が光の波長よりも大きいので、接着剤が「白」又は曇りに見える。

【0011】

「アルキル」とは、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、ペンチル等の1~約32を有する、直鎖又は分枝状の、環式又は非環式の、飽和一価炭化水素を意味する。

【0012】

「アルキレン」とは、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン等の、1~約12個の炭素原子を有する直鎖状の飽和二価炭化水素、又は3~約12個の炭素原子を有する分枝状の飽和二価炭化水素ラジカルを意味する。

10

【0013】

「ヘテロアルキル」は、未置換及び置換アルキル基の両方と共に、独立してS、P、Si、O及びNから選択される1個以上のヘテロ原子を有する直鎖状、分枝状及び環状のアルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1~20個の炭素原子を含有する。「ヘテロアルキル」は、以下に記載の「1個以上のS、N、O、P又はSi原子を含有するヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用する時、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、3,6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、4-ジメチルアミノブチル等が挙げられるが、これらに限定されない。特に記載しない限り、ヘテロアルキル基は、一価であっても多価であってもよく、即ち、一価ヘテロアルキルであっても多価ヘテロアルキレンであってもよい。

20

【0014】

「アリール」は、6~18個の環原子を含有する芳香族基であり、任意の縮合環を含有してもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フェナントリル、及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄等の1~3個のヘテロ原子を含有するアリールであり、縮合環を含有してもよい。ヘテロアリール基の幾つかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンゾチアゾリルである。特に記載しない限り、アリール及びヘテロアリール基は、一価であっても多価であってもよく、即ち、一価アリールであっても多価アリーレンであってもよい。

30

【0015】

「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル又はアミノ基等の1個以上のカテナリー酸素ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、任意で、エステル、アミド、尿素、ウレタン、及びカーボネート官能基等の1つ以上のカテナリー(鎖内)官能基を含有してもよい。別途記載のない限り、非ポリマー(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的に、1~60個の炭素原子を含有する。このようなヘテロヒドロカルビルの幾つかの例としては、本明細書で使用する時、上記「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、4-ジフェニルアミノブチル、2-(2'-フェノキシエトキシ)エチル、3,6-ジオキサヘプチル、3,6-ジオキサヘキシル-6-フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0016】

「アクリロイル」は、エステル及びアミドの両方を含む。

【0017】

「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の両方、即ち、エステル及びアミドの両方を含む。

50

【発明を実施するための形態】

【0018】

オリゴマー

第1の成分として、接着剤組成物は、5～30k、好ましくは8～15kの M_w 、及び < 20 、好ましくは < 10 、より好ましくは < 0 の T_g を有する溶質(メタ)アクリロイルオリゴマーと、溶媒希釈剤モノマー成分と、光開始剤とを有する。幾つかの実施形態では、組成物は、オリゴマー及び希釈溶媒モノマー100重量部に基いて、

50重量部超、好ましくは80重量部超、最も好ましくは90重量部超の、複数のペンダントフリーラジカル重合性官能基を有し、かつ5～30Kの M_w 及び < 20 の T_g を有するオリゴマーと、

50重量部未満、好ましくは20重量部未満、最も好ましくは10重量部未満の、希釈溶媒モノマー成分と、

0.001～5重量部、好ましくは0.001～1重量部、最も好ましくは0.01～0.1重量部の光開始剤と、を含む。

【0019】

オリゴマーは、一般的に、

a) 50重量部超、好ましくは75重量部超、最も好ましくは80重量部超の(メタ)アクリレートエステルモノマー単位、

b) 10～49重量部、好ましくは10～35重量部、最も好ましくは15～25重量部の、ペンダントヒドロキシ官能基を有するモノマー単位、

c) 1～10重量部、好ましくは1～5重量部、最も好ましくは1～3重量部の、ペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位、

d) 0～20重量部の、他の極性モノマー単位、の重合モノマー単位を含み、モノマー単位の合計は、100重量部である。

【0020】

1つの態様では、オリゴマーは、(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を含む。(メタ)アクリレートエステルは、脂肪族、脂環式、又は芳香族のアルキル基を含んでよい。有用なアルキルアクリレート(即ち、アクリル酸アルキルエステルモノマー)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一官能性アクリレート又はメタクリレートが挙げられる。

【0021】

有用なモノマーとしては、例えば、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(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、ラウリル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニルメタ(アクリレート)、ベンジルメタ(アクリレート)、トリデシル(メタ)アクリレート、2-プロピルヘプチル(メタ)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。幾つかの実施形態では、(メタ)アクリレートのアルカノール部分の平均炭素数は、10～14である。

【0022】

オリゴマーは、 < 20 、好ましくは < 10 、より好ましくは < 0 の T_g を有する。様々なモノマーの特定の組み合わせについてインターポリマーの T_g の有用な予測値は、Fox等式： $1/T_g = \sum W_i/T_{g,i}$ の適用によって計算することができる。この等式において、 T_g は、混合物のガラス転移温度であり、 W_i は、混合物中の成分iの重量分率であり、 $T_{g,i}$ は、成分iのガラス転移温度であり、全てのガラス転移温度は、ケルビン(K)で表される。オリゴマーが < 20 の T_g を有するためには、低 T_g モノマー

10

20

30

40

50

を含むことが好都合である。

【0023】

本明細書で使用するとき、用語「低 T_g モノマー」は、ホモ重合したときに、 < 20 の T_g を有する(メタ)アクリロイルコポリマーを生成するモノマーを指す。低 T_g モノマーのオリゴマーへの組み込みは、Fox等式を用いて計算したとき、得られるコポリマーのガラス転移温度を < 20 に低下させるのに十分である。あるいは、ガラス転移温度は、例えば示差走査熱量計(DSC)含む様々な公知の方法で測定してもよい。

【0024】

好適な低 T_g モノマーは、1つのエチレン性不飽和基、及び 20 未満、好ましくは 10 未満(Fox等式によって推定したとき)のガラス転移温度を有するものであり、本開示において好適なものとして、例えば、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチル-ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシ-ポリエチレングリコール-モノメタクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフルル-アクリレート、エトキシ-エトキシエチルアクリレート、及びエトキシ化-ノニルアクリレートが挙げられる。特に好ましいのは、2-エチル-ヘキシルアクリレート、エトキシ-エトキシエチルアクリレート、トリデシルアクリレート、及びエトキシ化ノニルアクリレートである。

【0025】

幾つかの実施形態では、(メタ)アクリル酸エステルモノマー成分は、2-アルキルアルカノールの(メタ)アクリレートエステルであって、前記2-アルキルアルカノールのモル炭素数平均が $12 \sim 32$ である、(メタ)アクリレートエステルを含んでよい。Guerbetアルカノール由来(メタ)アクリルモノマーは、比較できる、一般的に使用されている接着性アクリレート(コ)ポリマーよりも独特かつ改善された特性を有する(コ)ポリマーを形成する能力を有する。これら特性としては、非常に低い T_g 、アクリルポリマーに関する低い溶解度パラメータ、及び非常に柔軟性のあるエラストマーを生成する低い貯蔵弾性率が挙げられる。Guerbetモノマーが含まれるとき、(メタ)アクリレートエステル成分は、 100 重量部以下、好ましくは 50 重量部以下の(メタ)アクリレートエステルモノマー成分を含み得る。このようなGuerbet(メタ)アクリレートエステルは、本出願人による米国特許第 $8,137,807$ 号(Lewandowski)に記載されており、これは、参照することにより本明細書に援用される。

【0026】

幾つかの好ましい実施形態では、(メタ)アクリレートエステルは、 $C_8 \sim C_{32}$ 、好ましくは $C_{10} \sim C_{14}$ の平均炭素数を有するアルカノールに由来する。この平均炭素数は、各(メタ)アクリレートエステルモノマーの重量パーセントに基づいて計算してよい。

【0027】

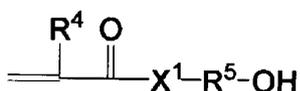
オリゴマーは、親水性ヒドロキシル官能性モノマーを更に含む。親水性ヒドロキシル官能性モノマー化合物は、典型的に、 400 未満のヒドロキシル当量を有する。ヒドロキシル当量分子量は、モノマー化合物中のヒドロキシル基の数で除したモノマー化合物の分子量として定義される。

【0028】

ヒドロキシル官能性モノマーは、一般式：

【0029】

【化1】



10

20

30

40

50

(式中、

R^5 は、アルキレン、アリーレン、及びこれらの組み合わせを含むヒドロカルビル基、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキレンであり、

R^4 は、 $-H$ 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

X^1 は、 $-NR^4$ - 又は $-O-$ である) を有する。

【0030】

この種の有用なモノマーとしては、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、2-ヒドロキシ-2-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、及びヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、及びN-ヒドロキシプロピルアクリルアミドが挙げられる。

10

【0031】

ヒドロキシル官能性モノマーは、一般的に、オリゴマーの全モノマー100部に基づいて、10~49重量部の量で用いられる。

【0032】

オリゴマーは、任意に、ヒドロキシル官能性モノマー以外の親水性極性モノマーを更に含む。親水性モノマーは、典型的に、約70超、又は約500超、又は更にはそれ以上の平均分子量(M_n)を有する。好適な親水性ポリマー化合物としては、ポリ(エチレンオキシド)セグメント、ヒドロキシル官能基、又はこれらの組み合わせが挙げられる。ポリマー中のポリ(エチレンオキシド)とヒドロキシル官能基との組み合わせは、得られるポリマーを親水性にするのに十分に高い必要がある。「親水性」とは、ポリマー化合物が、相分離なしに少なくとも25重量パーセントの水を組み込むことができることを意味する。

20

【0033】

通常、好適な親水性ポリマー化合物は、少なくとも10、少なくとも20、又は更には少なくとも30のエチレンオキシド単位を含む、ポリ(エチレンオキシド)セグメントを含有してよい。あるいは、好適な親水性ポリマー化合物は、ポリマーの炭化水素含有量に基づいて、少なくとも25重量パーセントの酸素を、ポリ(エチレンオキシド)からのエチレングリコール基又はヒドロキシル官能基の形態で含む。

【0034】

有用な親水性ポリマー化合物は、接着剤と相溶性のままであり、かつ光学的に透明な接着剤組成物が得られる限り、接着剤組成物と共重合可能であってもよいし又は非共重合可能であってもよい。共重合可能な親水性ポリマー化合物として、例えば、Sartomer Company, Exton, PAから入手可能な、一官能性メトキシル化ポリエチレングリコール(550)メタクリレートであるCD552、又は同じくSartomerから入手可能な、ビスフェノールA部分と各メタクリレート基との間に30の重合エチレンオキシド基を有するエトキシル化ビスフェノールAジメタクリレートであるSR9036が挙げられる。他の例としては、Jarchem Industries Inc., Newark, New Jerseyから入手可能なフェノキシポリエチレングリコールアクリレートが挙げられる。

30

【0035】

また、極性モノマー成分は、カルボン酸、アミド、ウレタン、又は尿素官能基を含有するアクリルモノマー等の弱極性モノマーを含んでよい。広くは、接着剤中の極性モノマー含有量としては、約5重量部未満、又は更には約3重量部未満の1つ以上の極性モノマーを挙げることができる。有用なカルボン酸としては、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。有用なアミドとしては、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタ(アクリルアミド)、及びN-オクチル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

40

【0036】

ヒドロキシル官能性モノマー及び極性モノマーは、オリゴマーが親水性になるような量

50

で用いられる。「親水性」とは、オリゴマー化合物が、相分離なしに少なくとも25重量パーセントの水を組み込むことができることを意味する。一般的に、極性モノマーは、オリゴマーの全モノマー100部に基づいて、0~20部の量で用いられる。一般的に、極性モノマーは、存在する場合、1~10部、好ましくは1~5部の量で用いられる。

【0037】

オリゴマーは、任意に、以下の式：



(式中、

Aは、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び(メタ)アクリロイルを含むエチレン性不飽和重合性基、好ましくは、(メタ)アクリレートであり、

R⁸は、共有結合、又は二価(ヘテロ)ヒドロカルビル基である)を有するものを含むシランモノマー[M^{シラン}]を含有する。

【0038】

1つの実施形態では、R⁸は、約1~20個の炭素原子の二価炭化水素架橋基であり、例えば、-O-、-C(O)-、-S-、-SO₂-及び-NR¹-基(並びに-C(O)-O-等のこれらの組み合わせ)(式中、R¹は、水素又はC₁~C₄のアルキル基である)からなる群から選択される1~5個の部分任意に主鎖に含む、アルキレン及びアリーレン並びにこれらの組み合わせを含む。別の実施形態では、R⁸は、以下の式：

- (OCH₂CH₂-)_f (OCH₂CH(R¹))_g - (式中、fは、少なくとも5であり、gは、0であってよく、好ましくは少なくとも1であり、f : gのモル比は、少なくとも2 : 1(好ましくは、少なくとも3 : 1)であり、R¹はH又はC₁~C₄アルキルである)のポリ(アルキレンオキシド)部分である。

【0039】

好ましくは、R⁸は、二価アルキレンであり、Yは、アルコキシ、アシルオキシ、及びハロを含む加水分解性基であり、R⁹は、一価アルキル又はアリール基であり、pは、1、2、又は3、好ましくは3である。

【0040】

有用なシランモノマーとしては、例えば、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジエチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ-t-ブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0041】

任意のシランモノマー[M^{Si}]¹は、全モノマー100重量部に対して、0~10、好ましくは1~5重量部の量で用いられる。このような任意のシランモノマーは、金属、シラン性(silaceous)表面、-OH基を有する表面に対する結合を改善するための接着促進剤として、又は硬化性組成物の自己架橋基として用いられる。

【0042】

オリゴマーは、ペンダントエチレン性不飽和重合性基を有する重合モノマー単位を更に含む。エチレン性不飽和基は、間接的な経路によってオリゴマーに提供され、それによって、オリゴマーのペンダントヒドロキシル基の一部は、エチレン性不飽和基を有する共反応性求電子性化合物(「共反応性モノマー」と)との反応によって更に官能化される。

【0043】

共反応性官能基は、好ましくは、カルボキシル、イソシアナト、エポキシ、無水物、又

10

20

30

40

50

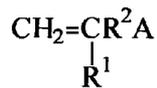
はオキサゾリニル基、オキサゾリニル化合物（例えば、2 - エテニル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン及び 2 - プロペニル - 4 , 4 - ジメチル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン）；カルボキシ置換化合物（例えば、（メタ）アクリル酸及び 4 - カルボキシベンジル（メタ）アクリレート）；イソシアナト置換化合物（例えば、イソシアナトエチル（メタ）アクリレート及び 4 - イソシアナトシクロヘキシル（メタ）アクリレート）；エポキシ置換化合物（例えば、グリシジル（メタ）アクリレート）；アジリジニル置換化合物（例えば、N - アクリロイルアジリジン及び 1 - （2 - プロペニル） - アジリジン）；及びアクリロイルハロゲン化物（例えば、（メタ）アクリロイルクロリド）を含む。

【0044】

好ましい共反応性モノマーは、以下の一般式：

【0045】

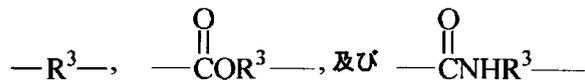
【化2】



（式中、 R^1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、又はフェニル基、好ましくは、水素又はメチル基であり； R^2 は、単結合、又は共反応性官能基 A にエチレン性不飽和基を結合させ、好ましくは 3 4 個以下、好ましくは 1 8 個以下、より好ましくは 1 0 個以下の炭素を含有し、任意に、酸素及び窒素原子を含有する（ヘテロ）ヒドロカルビル二価連結基であり、 R^2 が単結合ではない場合、好ましくは、

【0046】

【化3】



（各 R^3 は、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基、5 ~ 1 0 個の炭素原子を有する 5 又は 6 員シクロアルキレン基、あるいは各アルキレン基が 1 ~ 6 個の炭素原子を含むか又は 6 ~ 1 6 個の炭素原子を有する二価芳香族基であるアルキレン - オキシアルキレンである）から選択され、A は、フリーラジカル重合性官能基を組み込むための、オリゴマーのペンダントヒドロキシル基と反応することができる共反応性官能基である）を有する。

【0047】

ペンダントエチレン性不飽和基を組み込む別の直接的な方法は、モノマーミックス中にポリエチレン性不飽和モノマー（例えば、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、又は 1 , 6 - ヘキサメチレンジオールジアクリレート）を含むことである。しかし、このようなポリエチレン性不飽和モノマーの使用は、広範囲に及び分岐及びノ又は架橋を導くことが見出されているので、ペンダントヒドロキシル基の一部を官能化する間接的な方法を支持して除外する。好ましくは、硬化性組成物は、ポリエチレン性不飽和モノマーも他の架橋剤も含有しない。

【0048】

オリゴマーを調製し、次いで、ペンダントエチレン性不飽和基で官能化する。即ち、アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシル官能性モノマーと、任意の他の極性モノマーとを合わせ、重合させて、ヒドロキシル官能性オリゴマーを生成させる。

【0049】

10

20

30

40

50

オリゴマーは、連鎖移動剤の存在下で、反応開始剤とモノマーとを合わせることでラジカル重合技術を用いて調製してよい。この反応では、連鎖移動剤は、ある成長鎖における活性部位を、後に新たな鎖を開始させることができる別の分子に移動させるので、重合度を制御することができる。オリゴマーの M_w は、5 ~ 30 K、好ましくは8 ~ 15 Kである。重合度が高すぎる場合、組成物の粘度が高くなりすぎ、容易に加工できなくなることが見出されている。逆に、重合度が低すぎる場合、弾性率、接着力、及び他の機械的特性が低下する（一定の官能化度において）。

【0050】

連鎖移動剤は、本明細書に記載されているモノマーを重合させて、得られるオリゴマーの分子量を制御する際に使用してよい。好適な連鎖移動剤としては、ハロゲン化炭化水素（例えば、四臭化炭素）及び硫黄化合物（例えば、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エタンチオール、及び2-メルカプトエチルエーテル、チオグリコール酸イソオクタチル、t-ドデシルメルカプタン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール）、及びエチレングリコールビスチオグリコレートが挙げられる。有用な連鎖移動剤の量は、オリゴマーの所望の分子量及び連鎖移動剤の種類に依存する。連鎖移動剤は、典型的には、モノマーの総重量に基づいて、約0.1部~約10部、好ましくは0.1~約8部、より好ましくは約0.5部~約4部の量で用いられる。

10

【0051】

モノマーと任意の連鎖移動剤とを合わせ、連鎖移動剤の存在下でオリゴマー化させる。より具体的には、接着剤は、以下の工程によって調製される：

20

(i) 上記フリーラジカル重合性モノマー及び少なくとも1つのフリーラジカル重合反応開始剤を含む本質的に溶媒を含まない混合物を提供する工程と、

(ii) 前記混合物を部分的に重合させて、20で1,000~125,000 mPasのBrookfield粘度を示し、かつモノマーのポリマーへの変換率が、重合前のモノマーの質量に対して85~99重量%、好ましくは90~98重量%である、部分的に重合している混合物を提供する工程と、

(iii) ヒドロキシル官能性モノマー単位の一部をペンダント重合性(メタ)アクリレート基に変換する工程と、

(iv) 1つ以上の光開始剤及び溶媒希釈剤モノマーを部分的に重合している混合物に添加して、放射線硬化性前駆体を提供する工程と、

30

(iv) 次いで、放射線硬化性前駆体を基材に適用する工程と1/4、

(v) 化学線照射に供することによって放射線硬化性前駆体を更に重合させて、前記接着剤を提供する工程。

【0052】

本開示は、更に、本開示の方法の(i)~(v)の工程を実施することによって得ることができる放射線硬化性前駆体に関する。放射線硬化性前駆体に含まれる、85~99重量%の変換率でモノマーをポリマーに変換することによって得られるポリマーは、好ましくは、1.5~4の多分散性 $=M_w/M_n$ を有する。

【0053】

混合物は、有効な量の1つ以上のフリーラジカル重合反応開始剤を更に含む。フリーラジカル重合反応開始剤及びその量、並びに重合条件は、混合物の部分的重合により、重合前のモノマーの質量に対して必要とされる、モノマーのポリマーへの変換率が85~99重量%であり、かつ20における部分的に重合している混合物の粘度が1,000~500,000 mPasになるように選択される。用語「フリーラジカル重合反応開始剤」は、上記及び下記で使用するとき、熱によって活性化され得るか、又は特に紫外線等の化学線によって活性化され得る反応開始剤を含む。

40

【0054】

混合物は、好ましくは、本質的に断熱的な重合条件下で工程(ii)において部分的に重合されるので、混合物は、好ましくは、1つ以上の熱活性化性フリーラジカル重合反応開始剤を含む。好適な熱活性化性フリーラジカル重合反応開始剤としては、有機過酸化物

50

、有機ヒドロペルオキシド、及びフリーラジカルを発生させるアゾ基反応開始剤が挙げられる。有用な有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-アミル過酸化物、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、及びジ-クミル過酸化物等の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用な有機ヒドロペルオキシドとしては、*t*-アミルヒドロペルオキシド及び*t*-ブチルヒドロペルオキシド等の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用なアゾ基反応開始剤としては、V a z o (商標) (D u P o n tによって製造されている化合物、例えば、V a z o (商標) 5 2 (2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル))、V a z o (商標) 6 4 (2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル))、V a z o (商標) 6 7 (2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル))、及びV a z o (商標) 8 8 (2, 2'-アゾビス(シクロヘキサン-カルボニトリル))が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0055】

重合工程(i i)及び(i i i)は、単一の工程として、又は複数の工程として存在してよい。即ち、モノマー及び/又は反応開始剤の全て又は一部を、最初に装入し、部分的に重合させてよい。幾つかの実施形態では、モノマー及び部分的に重合している反応開始剤を最初に装入し、次いで、更なるモノマー及び/又は反応開始剤を添加し、更に重合させる。このような複数の重合工程は、1)反応物の多分散性を狭くするのを助け、具体的には、形成される低分子量鎖の量を減少させ、2)反応熱を最小化し、3)重合中に利用可能なモノマーの種類及び量を調整する。

【0056】

用語「本質的に断熱的な重合」とは、上記及び下記で使用するとき、混合物を30~60重量%の変換率で重合させて部分的に重合している混合物を提供する反応系に、又はこの反応系から交換される任意のエネルギーの絶対値の合計が、混合物の前記重合中に遊離する全エネルギーの約15%未満であることを意味する。

20

【0057】

本開示の好ましい方法では、混合物を、モノマーのポリマーへの変換率85~99重量%で断熱的に重合させて、部分的に硬化している混合物を提供する反応系は、好ましくは、バッチ反応器である。バッチ式で反応するとは、部分的に硬化している混合物が反応中に連続的に排出されるのではなく、重合の最後に容器から排出され得る、容器内で混合物の重合反応が生じることを意味する。モノマー及び反応開始剤、及び任意に添加剤を、反応前に1度に、反応している間段階的に、又は反応している間にわたって連続的に容器に装入してよく、重合反応は、前記1つ以上のモノマーを所望の変換率85~99重量%でポリマーに変換するのに必要な時間進行させる。

30

【0058】

変換率は、IR分光法及び重量分析を含む標準的な分析方法によって測定することができる。断熱的プロセスに関する更なる詳細は、参照することにより本明細書に援用される米国特許第7,691,437号(E l l i s ら)に見出すことができる。

【0059】

このようにして生成されるオリゴマーは、以下の一般式：

~ [M^{エステル}]_a - [M^{OH}]_b - [M^{極性}]_c - [M^{シリル}]_e ~ (式中、

- [M^{エステル}] - は、共重合体化(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を表し、

- [M^{OH}] - は、ペンダントヒドロキシ基を有する共重合体化(メタ)アクリロイルモノマー単位を表し、

[M^{極性}] は、任意の極性モノマー単位を表し、

[M^{シリル}] は、任意のシラン官能性モノマー単位を表す)を有する。

40

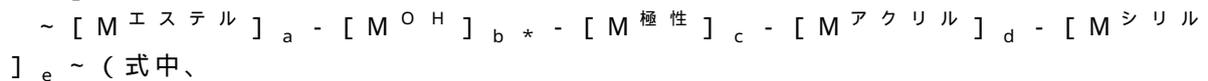
【0060】

添字a、b、c、及びeは、各モノマー単位の重量部を表す。断熱的プロセスのオリゴマー生成物は、部分的な変換により、未反応のモノマーを更に含むことが理解される。

【0061】

50

既に記載した通り、ヒドロキシル官能性モノマー単位 - [M^{OH}] - の一部は、ペンダント重合性(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリロイルモノマー単位 [M^{アクリル}] に変換されて、以下の式：



[M^{アクリル}] は、ペンダント重合性(メタ)アクリロイル基を有する共重合体化(メタ)アクリロイルモノマー単位を表し、 b^* は、[M^{アクリル}] を生成するための官能化後に残るヒドロキシル官能性モノマーの重量部を表し、 d は、ペンダントフリーラジカル重合性モノマー単位を有するモノマー単位の重量部を表す)のオリゴマーが得られる。 $b^* + d$ は、出発オリゴマーにおける b の値に等しいことが明らかであろう。ペンダントヒドロキシル基の一部は、後続の重合について1~10重量%の(メタ)アクリレート基を有するオリゴマーを提供するために、(メタ)アクリレート基で官能化される。官能化後、オリゴマーは、湿潤環境下における曇点の問題を回避するために、少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも15重量%、最も好ましくは少なくとも20重量%のヒドロキシル官能性モノマー単位を含むことが好ましい。

【0062】

上記の実存するオリゴマー混合物を光開始剤及び更なる希釈剤モノマーと合わせ、次いで、更に重合させる。希釈剤モノマーを用いて、組成物の粘度を調整することができる。50重量部以下、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の希釈剤モノマーを添加してよい。

【0063】

希釈剤モノマーは、上記量の、上記と同じモノマーであってよい。幾つかの実施形態では、希釈剤モノマー成分は、

80~100重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー、

0~20重量部のヒドロキシ官能性モノマー、

0~5重量部の極性モノマー、

0~2重量部のシリル官能性モノマーを含み、モノマーの合計は、100重量部である。幾つかの実施形態では、ヒドロキシル官能性モノマーは、硬化性組成物(オリゴマー+希釈剤)が $8.3 \times 10^{-4} \text{ mol OH/g}$ 超のヒドロキシル含量を有するような量で用いられる。

【0064】

硬化性組成物は、50重量%未満の希釈剤モノマーと、50重量%超の溶質オリゴマーと、モノマー100pbw当たり約0.001~約5.0pbw、好ましくは約0.001~約1.0pbw、より好ましくは約0.01~約0.5pbwの範囲の濃度の光開始剤とを含む。

【0065】

第4の工程(iv)では、1つ以上の光開始剤を部分的に重合している混合物に添加して、放射線硬化性前駆体を提供する。用語「光開始剤」とは、上記及び下記で使用する時、例えば、光源、特に紫外光源、又は電子ビーム源等のある種の化学線によって活性化され得るフリーラジカル重合反応開始剤を含む。光源、特に紫外光源による活性化が好ましい。光によって活性化され得るフリーラジカル重合反応開始剤は、多くの場合、フリーラジカル重合開始剤と呼ばれる。1つ以上の光開始剤を含む放射線硬化性前駆体が好ましい。好適なフリーラジカル重合開始剤は、好ましくは、I型及びII型の光開始剤を含む。

【0066】

I型光開始剤は、照射時に単分子結合開裂反応を本質的に受けて、フリーラジカルを生じさせると定義される。好適なI型光開始剤は、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、 α -ジアルコキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、及びアシルホスフィンオキシドからなる群より選択される。好適なI型光開始剤は、例えば、Esacure(商標)KIP 100(Lamberti Spa, Gallarate, Ita

10

20

30

40

50

ly製)又はIrgacure(商標)651(Ciba-Geigy, Lautertal, Germany)として市販されている。

【0067】

II型光開始剤は、励起状態の光開始剤と共開始剤として作用する第2の化合物とが相互作用する二分子反応を本質的に受けて、フリーラジカルを発生させると定義される。好適なII型光開始剤は、ベンゾフェノン、チオキサントン、及びチタノセンを含む群から選択される。好適な共開始剤は、好ましくは、アミン官能性モノマー、オリゴマー、又はポリマーを含む群から選択され、アミン官能性モノマー及びオリゴマーが好ましい。一級、二級、及び三級アミンを用いてよく、三級アミンが好ましい。好適なII型光開始剤は、例えば、Esacure(商標)TZT(Lamberti Spa., Gallarate, Italy)又は2-若しくは3-メチルベンゾフェノン(Aldrich Co., Milwaukee, Wis)として市販されている。好適なアミン共開始剤は、例えば、GENOMER(商標)5275(Rahn AG, Zurich, Switzerland)として市販されている。

10

【0068】

光開始剤は、紫外線を用いて硬化するとき、液体組成物で使用されてよい。フリーラジカル硬化用の光開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物、キニーネ、ニトロ化合物、アシルハロゲン化物、ヒドラゾン、メルカプト化合物、ピリリウム化合物、イミダゾール、クロロトリアジン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ケトン、フェノン等が挙げられる。例えば、接着剤組成物は、BASF Corp.からLUCIRIN(商標)TPO-Lとして入手可能なエチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、又はCiba Specialty ChemicalsからIRGACURE(商標)184として入手可能な1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンを含み得る。

20

【0069】

光開始剤、及び任意に1つ以上の共開始剤の総量は、典型的に、硬化性組成物の質量に対して、約0.001重量%~約5重量%の範囲、好ましくは約0.1重量%~約3重量%の範囲である。

【0070】

放射線硬化性前駆体(オリゴマー及び希釈剤)は、20で1,000~500,000mPa、好ましくは2,000~125,000mPa、より好ましくは2,000~75,000、特に好ましくは2,000~50,000mPaのBrookfield粘度を有する。放射線硬化性組成物を印刷によって基材に適用する場合、それは、好ましくは、20で1,000~30,000mPa、より好ましくは2,000~25,000mPaのBrookfield粘度を有する。

30

【0071】

オリゴマー、希釈剤モノマー、及び光開始剤を含む硬化性組成物を十分に混合し、次いで、第5の工程(v)で基材に適用する。組成物は、低粘度であるため、ナイフコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、エアナイフコーティング、及びロールコーティング等の従来のコーティング方法によって基材に適用してよい。幾つかの実施形態では、硬化性組成物は、結合領域全体に一定量の接着剤を分配することによって適用される。これは、ニードル、ニードルダイ、又はスロットダイを介して点及び/又は線を適用することによって適用され得る。スプレーコーティング、ダイコーティング、ドローバーコーティング、又はカーテンコーティングによって領域全体をコーティングしてもよい。結合領域の外辺部の周囲の光学的に透明な液体接着剤のダムを予硬化し、次いで、上記方法のいずれかを用いて結合領域を満たす「ダム及びフィル(damandfill)」法を用いてもよい。また、ダムは、テープ、又は発泡体及び/若しくはゴムガスケットの形態であってもよい。領域は、ダムの助けを借りることなくステンシル印刷又はスクリーン印刷を用いてコーティングしてもよい。これら沈着方法に関する更なる情報は、参照することにより本明細書に援用される国際公開第2011/119828号、同第2011/84

40

50

405号、米国特許出願公開第2010/0265444号及び同第2009/0283211号(Busmanら)に見出すことができる。

【0072】

基材への適用後、前駆体を化学線、好ましくは紫外線に曝露することによって、工程(v)で更に重合させる。任意の源及び任意の種類化学線を組成物の硬化に用いてよく、光源は、電子ビーム源よりも好ましい。光は、平行光線又は発散ビームの形態であってよい。フリーラジカルを発生させる多くの光開始剤は、紫外線(UV)域において最大の吸収を示すので、光源は、好ましくは、有効な量のこのような放射線を放射するように選択される。好適な光源としては、炭素アークランプ、水銀蒸気灯、紫外線発光燐光体を含む蛍光灯、紫外線発光ダイオード、アルゴングローランプ、及び写真用電球が挙げられる。少なくとも80mW/cm²、より好ましくは少なくとも120mW/cm²のランプ電力密度を有する高強度光源が好ましい。

10

【0073】

硬化性組成物を化学線、特に紫外線に曝露するとき、前駆体は、フリーラジカル重合機序を介して硬化される。組成物は、オリゴマー及び希釈剤モノマーのポリマーへの変換率が、少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、特に好ましくは少なくとも97.5%、最も好ましくは少なくとも99%であるときに、「完全に硬化した」と称される。

【0074】

印加されるエネルギー密度は、好ましくは、放射線硬化性組成物の250µmの厚さの層を硬化させる場合、100~5,000mJ/cm²、より好ましくは300~3000mJ/cm²である。

20

【0075】

硬化性組成物及び光開始剤に活性化紫外線を照射して、モノマー成分を重合することができる。紫外光源は、1)280~400ナノメートルの波長で一般的に10mW/cm²以下(例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc., Sterling, VAによって製造されたUVIMAP UM 365 L-S線量計により、米国標準技術局によって承認された手順で測定したとき)を提供するブラックライト等の比較的強度の低い光源、及び2)一般的に10mW/cm²より高く、好ましくは15~450mW/cm²の強度を提供する中圧水銀灯等の比較的強度の高い光源の2つのタイプであり得る。

30

【0076】

接着剤の光学特性がほとんど損なわれないような量で、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、静電気防止剤、増粘剤、充填剤、顔料、染料、着色剤、チキソトロップ剤、加工助剤、ナノ粒子、繊維、及びこれらの任意の組み合わせ等の更なる成分及び添加剤が、硬化性組成物に含まれてもよい。このような添加剤は、一般的に、硬化性組成物の質量に対して0.01~10重量%、より好ましくは0.05~5重量%の量である。幾つかの実施形態では、硬化性組成物及びその後得られる接着剤は、このような接着剤を含有しない。

【0077】

幾つかの実施形態では、硬化性組成物は、接着剤層の屈折率又は液体接着剤の粘度を調整するために金属酸化物粒子を更に含んでよい。実質的に透明な金属酸化物粒子を使用してよい。金属酸化物粒子は、所望の効果を生じさせるのに必要な量、例えば、硬化性組成物の総重量に基づいて、約1~約10重量パーセント、約3.5~約7重量パーセント、約10~約85重量パーセント、又は約40~約85重量パーセントの量で用いてよい。金属酸化物粒子は、望ましくない色、曇り、又は透過率特性を付加しない範囲まででのみ加えることができる。一般的に、粒子は約1nm~約100nmの平均粒径を有することができる。

40

【0078】

金属酸化物粒子は表面処理して、接着剤層内、及び層をコーティングする組成物の分配性を改善することができる。表面処理化学物質の例としては、シラン、シロキサン、カル

50

ボン酸、ホスホン酸、ジルコン酸塩、チタン酸塩等が挙げられる。こうした表面処理化学物質を適用する技術は既知である。

【0079】

幾つかの実施形態では、接着剤層は、ヒュームドシリカを含む。好適なヒュームドシリカとしては、AEROSIL (商標) 200; AEROSIL (商標) R805; 及びEVONIK (商標) VP NKC 130 (両方ともEvonik Industriesから入手可能); CAB-O-SIL (商標) TS 610; 及びCAB-O-SIL (商標) T 5720 (両方ともCabot Corp.から入手可能)、並びにHDK (商標) H20RH (Wacker Chemie AGから入手可能)が挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態では、接着剤層は、ヒュームドアルミニウムオキシド、例えば、AEROXIDE (商標) ALU 130 (Evonik, Parsippany, NJから入手可能)を含む。幾つかの実施形態では、接着剤層は、粘土、例えばGARAMITE (商標) 1958 (Southern Clay Productsから入手可能)を含む。

10

【0080】

幾つかの実施形態では、液体の光学的に透明である接着剤は、非反応性オリゴマーレオロジー調整剤を含む。理論に束縛されるものではないが、非反応性オリゴマーレオロジー調整剤は、水素結合又は他の自己会合機序を通じて、低い剪断速度において粘度を徐々に上昇させる。好適な非反応性オリゴマーレオロジー調整剤の例としては、ポリヒドロキシカルボン酸アミド (例えば、BYK 405 (Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germanyから入手可能))、ポリヒドロキシカルボン酸エステル (例えば、BYK R-606 (商標) (Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germanyから入手可能))、修飾尿素 (例えば、DISPARLON 6100 (商標)、DISPARLON 6200 (商標)若しくはDISPARLON 6500 (商標) (King Industries, Norwalk, CT製)又はBYK 410 (商標) (Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany製))、金属スルホネート (例えば、K-STAY (商標) 501 (King Industries, Norwalk, CT製)又はIRCOGEL 903 (商標) (Lubrizol Advanced Materials, Cleveland, OH製))、アクリレート化オリゴアミン (例えば、GENOMER 5275 (商標) (Rahn USA Corp, Aurora, IL製))、ポリアクリル酸 (例えば、CARBOPOL 1620 (商標) (Lubrizol Advanced Materials, Cleveland, OH製))、修飾ウレタン (例えば、K-STAY 740 (商標) (King Industries, Norwalk, CT製))、微粉化アミドワックス (例えば、CRAYVALLAC SLT (商標) (Arkema製))、微粉化アミド修飾ヒマシ油ワックス (例えば、CRAYVALLAC MT (商標) (Arkema製))、微粉化ヒマシ油由来ワックス (例えば、CRAYVALLAC ANTISETTLE CVP (商標) (Arkema製))、(メタ)アクリレートモノマーに分散している予活性化アミドワックス (例えば、CRAYVALLAC E00054)又はポリアミドが挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態では、非反応性オリゴマーレオロジー調整剤は、相分離を制限し、曇りを最小限にするために、光学的に透明である接着剤と混和性かつ相溶性であるように選択される。

20

30

40

【0081】

幾つかの実施形態では、接着剤層はチキソトロピー性溶液の光学的に透明である接着剤から形成され得る。本明細書で使用するとき、組成物が所定の期間に剪断応力に供されると組成物の剪断が薄まり、即ち、粘度が低下し、続いて剪断応力が減少し若しくは除去されると粘度が回復し又は部分的に回復するとき、組成物はチキソトロピー性であると考えられる。このような接着剤は、ゼロ、又はゼロ近くの応力条件でほとんど、又は全く流動しない。チキソトロピー特性の利点は、低い剪断速度の条件下での粘度が急速に減少するため、例えばニードル分配のプロセス等によって、接着剤を容易に分配することができる

50

ことである。単に粘度が高い場合に対するチキソトロピー性挙動の主な利点は、高粘度の接着剤は適用時の分配及び流動が困難であるということである。接着剤組成物は、組成物に粒子を追加することによってチキソトロピー性にもできる。幾つかの実施形態では、ヒュームドシリカは、液体接着剤にチキソトロピー性を付与するために、約2～約10重量%、又は約3.5～約7重量%の量で添加される。

【0082】

幾つかの実施形態では、硬化性組成物は、任意に、チキソトロブ剤を含む。本明細書で使用するとき、組成物が所定の期間に剪断応力に供されると組成物の剪断が薄まり、即ち、粘度が低下し、続いて剪断応力が減少し若しくは除去されると粘度が回復し又は部分的に回復するとき、組成物はチキソトロピー性であると考えられる。このような接着剤は、ゼロ、又はゼロ近くの応力条件でほとんど、又は全く流動しない。チキソトロピー特性の利点は、低い剪断速度の条件下での粘度が急速に減少するため、例えばニードル分配のプロセス等によって、接着剤を容易に分配することができることである。単に粘度が高い場合に対するチキソトロピー性挙動の主な利点は、高粘度の接着剤は適用時の分配及び流動が困難であるということである。接着剤組成物は、組成物に粒子を追加することによってチキソトロピー性にもできる。幾つかの実施形態では、ヒュームドシリカは、液体接着剤にチキソトロピー性を付与するために、約2～約10重量%、又は約3.5～約7重量%の量で添加される。チキソトロブ剤の効率及び光学特性は、光学的に透明である液体接着剤の組成、及びチキソトロブ剤との相互作用に依存する。例えば、会合性チキソトロブ剤又は親水性シリカの場合、高い極性モノマー（例えば、アクリル酸）、モノマー又はオリゴマーの存在は、チキソトロピー性又は光学特性を乱す場合がある。したがって、硬化性組成物は、酸官能性モノマー又はオリゴマーを含有しないことが好ましい。

【0083】

幾つかの実施形態では、1～10秒⁻¹の剪断速度において、30 Pa・s以下、約2～約30 Pa・s、特に約5～約20 Pa・sの粘度を有する任意の光学的に透明な接着剤は、ステンシル印刷又はスクリーン印刷に好適なチキソトロピー性の光学的に透明な液体接着剤を形成するために、チキソトロブ剤と組み合わせよう。チキソトロブ剤の効率及び光学特性は、光学的に透明である液体接着剤の組成、及びチキソトロブ剤との相互作用に依存する。例えば、会合性チキソトロブ剤又は親水性シリカの場合、高い極性モノマー（例えば、アクリル酸）、酸、又はヒドロキシル含有モノマー若しくはオリゴマーの存在は、チキソトロピー性又は光学特性を乱す場合がある。

【0084】

硬化性組成物は、任意に、得られる接着剤の柔軟性及び可撓性を上昇させる可塑剤を含む。可塑剤は、周知であり、典型的に、(メタ)アクリレート基の重合に関与しない。可塑剤は、2つ以上の可塑剤材料を含み得る。接着剤は、1超～約20重量パーセント、又は3超～約15重量パーセントの可塑剤を含んでよい。使用される具体的な可塑剤、並びに使用される量は、様々な要因に依存する場合がある。

【0085】

硬化性組成物は、粘着付与剤を含んでよい。粘着付与剤は、周知であり、接着剤の粘着性又は他の特性を上昇させるために使用される。多くの異なる種類の粘着付与剤が存在するが、ほとんど全ての粘着付与剤は、ウッドロジン、ガムロジン、若しくはトール油ロジン由来のロジン樹脂；石油系の原料から作製される炭化水素樹脂；又は木材若しくは特定の果物のテルペン原料由来のテルペン樹脂に分類することができる。接着剤層は、例えば、0.01～約20重量パーセント、0.01～約15重量パーセント、又は0.01～約10重量パーセントの粘着付与剤を含んでよい。接着剤層は、粘着付与剤を有しなくてもよい。

【0086】

硬化性組成物の光重合から得られる接着剤は、望ましくは、光学的に透明である。本明細書で使用するとき、用語「光学的に透明」は、波長範囲350～800 nmにおいて、

10

20

30

40

50

約90パーセントを超える視感透過率、約2パーセント未満の曇り度、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。視感透過率及び曇り度の両方は、例えば、ASTM-D 1003-95を使用して決定することができる。典型的に、光学的に透明な接着剤は、目視で気泡を含まなくてよい。

【0087】

接着剤層は、その層が使用される物品の寿命にわたって、光学的明澄度、結合強度、及び層間剥離に対する耐性を維持することが望ましい。接着剤がこれらの望ましい特性を有し得るかどうかは、促進老化試験を利用して求めることができる。接着剤層は、この試験用の2つの基材間に配置することができる。次いで、得られる積層体を、ある期間、任意に高湿条件と組み合わせ高温に曝露する。例えば、接着剤層は、湿度調整なしに（即ち、オープン内の相対湿度が、通常、約10パーセント未満又は約20パーセント未満）85で約500時間老化させた後、その光学的明澄度を維持できることが多い。あるいは、接着剤は、約90パーセントの相対湿度で65にて約72時間老化させた後、その光学的明澄度を維持できることが多い。最も重要なことに、曇点耐性接着剤は、約90パーセントの相対湿度で65にて約72時間老化させ、周囲条件に急速に（即ち、数分以内に）冷却した後、その光学的明澄度を維持できることが多い。老化後、350ナノメートル（nm）～800nmの接着剤の平均透過率は、約85パーセントを超えることができ、曇り度は約2パーセント未満であり得る。

10

【0088】

硬化性組成物の光重合から得られる接着剤は、望ましくは、5000～1,000,000、好ましくは5000～100,000、より好ましくは5000～50,000パスカルの剪断弾性率を有する。

20

【0089】

光学フィルム又は光学的に透明な基材と、光学フィルム又は基材のうちの少なくとも1つの主表面に隣接した光学的に透明な接着剤層とを含む積層体を提供する。物品は、別の基材（例えば、接着剤層に永続的又は一時的に付着しているもの）、別の接着剤層、又はこれらの組み合わせを更に含み得る。本明細書で使用するとき、用語「隣接した」は、直接接触している、又はプライマー若しくはハードコーティング等の1つ以上の薄層で分離されている2層を指すのに使用され得る。隣接する層は、直接接触することが多い。更に、基材のうちの少なくとも1つが光学フィルムである2枚の基材間に配置された接着剤層を含む積層体を提供する。光学フィルムは、フィルムの表面に突き当たる光を故意に強化、操作、制御、維持、透過、反射、屈折、吸収、遅延、又はその他の方法で変化させる。積層体に含まれるフィルムとしては、偏光器、干渉偏光器、反射偏光器、拡散体、有色の光学フィルム、鏡、ルーバ光学フィルム、光制御フィルム、透明シート、輝度向上フィルム、防眩フィルム、及び反射防止フィルム等の、光学的機能を有する多種の材料が挙げられる。また、提供される積層体用のフィルムは、四分の一波長及び半波長位相遅延光学素子等のリターダプレートを含んでよい。他の光学的に透明なフィルムとしては、抗破片フィルム及び電磁干渉フィルタが挙げられる。

30

【0090】

幾つかの実施形態では、得られる積層体は光学素子であってもよく、又は光学素子を調製するのに使用することもできる。本明細書で使用するとき、用語「光学素子」は、光学効果又は光学用途を有する物品を指す。光学素子は、例えば、電子ディスプレイ、建築用途、輸送用途、投影用途、フォトンクス用途、及びグラフィックス用途で用いることができる。好適な光学素子としては、グレージング（例えば、窓及びフロントガラス）、スクリーン又はディスプレイ、陰極線管、及び反射器が挙げられるが、それらに限定されない。

40

【0091】

代表的な光学的に透明な基材としては、ディスプレイパネル、例えば、液晶ディスプレイ、OEDディスプレイ、タッチパネル、エレクトロウエッティング方式ディスプレイ又は陰極線管、窓又はグレージング、光学部品、例えば反射器、偏光器、回折格子、鏡、

50

又はカバーレンズ、別のフィルム、例えば、装飾フィルム又は別の光学フィルムが挙げられるが、それらに限定されない。

【0092】

光学的に透明な基材の代表例としては、ポリカーボネート、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート）、ポリウレタン、ポリ（メタ）アクリレート（例えば、ポリメチルメタクリレート）、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びセルローストリアセテート）を含有するものを含む、ガラス及びポリマー基材が挙げられる。典型的に、カバーレンズは、ガラス、ポリメチルメタクリレート、又はポリカーボネートで作製することができる。

【0093】

積層体は、次の特性のうちの少なくとも1つを有する。即ち、接着剤層は、物品の有用寿命にわたって光学透過率を有する；接着剤は、物品の層間で十分な結合強度を維持することができる；接着剤は、層間剥離に抵抗するか又は層間剥離を避けることができる；及び接着剤は、有用寿命にわたって接着剤層の発泡に抵抗することができる。気泡形成への耐性及び光学透過率の維持は、促進老化試験を利用して評価することができる。

【0094】

本開示の接着剤組成物を、偏光器等の光学素子の片側又は両側に直接適用してよい。偏光器は、防眩層、保護層、反射層、位相遅延層、広角補償層、及び輝度向上層等の追加層を含んでよい。幾つかの実施形態では、本開示の接着剤を、液晶セルの片側又は両側に適用してよい。本開示の接着剤は、偏光器を液晶セルに接着するのに使用してもよい。光学積層体の更に別の代表的なセットとしては、カバーレンズのLCDパネルへの適用、タッチパネルのLCDパネルへの適用、カバーレンズのタッチパネルへの適用、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【実施例】

【0095】

10

20

【表 1】

略称又は商品名	材料	説明
10A	イソオクチルアクリレート	(Sartomer USA, LLC, Exton, Pennsylvaniaから商品名「SR440」として入手可能)
2-EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	(Sigma-Aldrich Co. LLC, St. Louis, Missouriから入手可能)
2-PHA	2-プロピルヘキシルアクリレート	(BASF Corporation, Florham Park, New Jerseyから商品名「2-PHA」として入手可能)
TDA	トリデシルアクリレート	(Sartomer USAから「SR489D」として入手可能)
C16	2-ヘキシルデシルアクリレート	(東邦化学工業株式会社, 神奈川, 日本から商品名「HEDA16」として入手可能)
LA	ラリルアクリレート	(Sartomer USAから商品名「SR335」として入手可能)
I BOA	イソボルニルアクリレート	(Sartomer USAから商品名「SR506D」として入手可能)
ODA	オクタデシルアクリレート	(Sigma-Aldrich Co. LLC, St. Louis, Missouriから入手可能)
4-HBA	4-ヒドロキシブチルアクリレート	(San Esters Corporation, New York, New Yorkから商品名「4-HBA」として入手可能)
2-HPMA	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	(Alfa Aesar, Heysham Englandから入手可能)
IEM	イソシアナトエチルメタクリレート	(昭和電工株式会社, 神奈川, 日本から入手可能)
EGBTG	エチレンジグリコールビスチオグリコレート	(Evans Chemitics LP, Teaneck, New Jerseyから入手可能)
PPA6	ポリプロピレンジグリコールモノアクリレート	(Cognis, Cincinnati, Ohioから商品名「Bisomer PPA6」として入手可能)
2EEEE	2-エトキシエチルアクリレート	(Polysciences, Inc., Warrington, Pennsylvaniaから入手可能)
VAZO 52	2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)	(E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delawareから商品名「VAZO52」として入手可能)
VAZO 88	1, 1'-アゾビス(シアノシクロヘキササン)	(E. I. du Pont de Nemours and Co. から商品名「VAZO88」として入手可能)
L130	2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3	(Pennwalt Corporation, Buffalo, New Yorkから商品名「Lupersol 130」として入手可能)
L101	2, 5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2, 5-ジメチルヘキササン	(Pennwalt Corporationから商品名「Lupersol 101」として入手可能)
TPO-L	エチル-2, 4, 6-トリメチルペンゾイルフェニルホスフィネート	(BASF Corporation, Florham Park, New Jerseyから商品名「Lucirin TPO-L」として入手可能)
A174	3-メタクリルオキシプロピルトリメチルシリラン	(Momentive, Columbus, Ohioから商品名「Silquest A-174」として入手可能)
2HD	2-ヘキシル-1-デカノール	(Sigma-Aldrich Co. LLCから入手可能)
TEA	トリエチルアミン	(Alpha Aesarから入手可能)
AC	アクリロイルクロリド	(Alpha Aesarから入手可能)
IRG 1010	ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)	(Ciba Specialty Chemicals, Inc., Basel, Switzerlandから「IRGANOX 1010」として入手可能)
IRG 1076	オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート	(Ciba Specialty Chemicals, Inc. から「IRGANOX 1076」として入手可能)
MEHQ	ヒドロキノノンモノメチルエーテル	(Alfa Aesar, Heysham Englandから入手可能)
VP NKC 130	疎水処理ヒュームドシリカ	(ヘキサデシルシランの表面処理(Evonik Industries, Parsippany, New Jerseyから商品名「AEROSIL VP NKC 130」として入手可能)
MPEG	ポリ(エチレンジグリコール)メチルエーテルアクリレート	(Sigma-Aldrich Co. LLCから入手可能)

10 20 30 40

【0096】

試験方法
粘度測定

TA Instruments (New Castle, Delaware) から入手可能な 40 mm の 1 ° のステンレス錐体及び平板を備える AR2000 レオメーターを使用することによって、粘度測定を行った。粘度は、28 μm のギャップを備える錐体と

平板との間で、 $0.001 \sim 100 \text{ 秒}^{-1}$ の周波数で、定常状態の流動手順を用いて25で測定した。粘度の値は、 1 秒^{-1} の剪断速度におけるセンチポアズ(cps)で報告する。

【0097】

分子量の決定

化合物の分子量分布は、従来のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて特性評価した。Waters Corporation(Milford, MA)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検出器(モデル2487)、及び屈折率検出器(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PLgel MIXED-Dカラム(Varian Inc.(Palo Alto, California)から入手可能)を備えていた。

10

【0098】

ポリマー又は乾燥ポリマーサンプルを0.5%(重量/体積)の濃度でテトラヒドロフランに溶解させ、VWR International(West Chester, Pennsylvania)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を通して毎分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校正して、検量線を確立した。重量平均分子量(Mw)及び多分散指数(重量平均分子量を数平均分子量で除したものを)、この標準検量線に対して各サンプルについて計算した。

20

【0099】

引っ張り接着力(Pluck Adhesion)

2枚のフロートガラススライド、 $2 \frac{1}{4}$ インチ(5.72cm)× $1 \frac{3}{16}$ インチ(4.60cm)× $\frac{1}{4}$ インチ(0.635cm)をイソプロピルアルコール(IPA)で洗浄した。いったんスライド上に置いたら、接着剤組成物の厚さを制御するために、2層のSCOTCH Filament Tape 898(3M Company, St. Paul, Minnesota)から入手可能)を、第1の基材の2つの長さ $1 \frac{3}{16}$ インチ(4.60cm)の縁部に沿って付着させた。テープにより、約340マイクロメートルのステップ高が生じた。接着剤組成物をピペットによってスライドの中心に分配し、第2のスライドを第1のスライドにゆっくりと接触させた。スライド間の接着剤組成物を、石英UV-D電球を用いて、Fusion UVランプ(Fusion UV Systems Inc., Gaithersburg, Maryland)から入手可能)下でUV-A及びUV-B域における合計エネルギー $3,000 \text{ mJ/cm}^2$ にて硬化させた(実施例9~19及び26~31)。残りのサンプル(実施例1~8及び20~25)は、UV-A域における合計エネルギー $3,000 \text{ mJ/cm}^2$ にて、Omnigcure 2000高圧Hgスポット硬化源(EXFO Photonic Solutions, Inc., Mississauga, Ontario, Canada)から入手可能)下で硬化させた。次いで、試験前に温度 74° F (23.3)及び相対湿度50%の温度-湿度が制御されている(CTH)室内で1日間サンプルを放置した。

30

40

【0100】

硬化した接着剤を備えるガラススライドを、MTS Systems Corporation, Eden Prairie, Minnesota)から入手可能な5kNのロードセルを備えるMTS INSIGHT Electromechanical Test Systemの摺動引っ張り付属品に入れた。サンプルを25mm/分で引き離し、破壊について試験した。次いで、最初に測定したピーク荷重を、引っ張りサンプルにおける接着剤組成物の測定領域で除して、引っ張り接着力を求めた(N/cm^2 で測定)。少なくとも3つのサンプルを各接着剤組成物について試験し、引っ張り接着力の平均値を報告する。

50

【0101】

収縮

体積収縮率は、Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia製のAccupyc II 1340ピクノメーターを使用して測定した。既知の質量の未硬化接着剤組成物サンプルをピクノメーターの銀バイアルに入れた。バイアルをピクノメーター内に配置し、サンプルの体積を測定し、サンプルの体積及び質量に基づいて接着剤組成物の密度を測定した。硬化した接着剤組成物の密度は、未硬化のものと同じ手順に従って測定した。11mil(0.28mm)の厚さのアジャスタを用いて2枚の剥離ライナ間に接着剤組成物のハンドスプレッドコーティングを流延し、石英UV-D電球を備えるFusion UVランプ(Fusion UV Systems Inc. から入手可能)下で、UV-A域における合計エネルギー4,000mJ/cm²で硬化させることによって、硬化接着剤組成物を調製した。

10

【0102】

次いで、以下の等式から体積収縮率を計算した：

$$\{ [(1/\text{平均液体密度}) - (1/\text{平均硬化密度})] / (1/\text{平均液体密度}) \} \times 100\%$$

【0103】

光学測定

2枚の2インチ(5.08cm)×3インチ(7.62cm)×200マイクロメートルのLCDガラスパネル、EAGLE 2000(Specialty Glass Products, Willow Grove, Pennsylvaniaから入手可能)間に接着剤組成物を挟むことによって、接着剤組成物の光学特性を測定した。接着剤組成物を、石英UV-D電球を備えるFusion UVランプ(Fusion UV Systems Inc. から入手可能)を用いて、UV-A域における合計エネルギー3,000mJ/cm²で硬化させた。パネルの一方の2つの2インチ(5.08cm)の縁部に沿って2層のSCOTCH Filament Tape 898(3M Company)を適用することによって、接着剤組成物の厚さを制御した。硬化したLOCAの曇り度、透過率、及び色は、HunterLab UltraScan PRO(Hunter Associates Laboratory, Inc, Reston, Virginiaから入手可能)を用いて、環境試験条件下で老化前後に測定した。

20

30

【0104】

溶質(メタ)アクリロイルオリゴマー(SMAO)の調製

SMAO-1の調製

この実施例は、溶質(メタ)アクリロイルオリゴマーを生成するためのプロセスについて説明する。初期ポリマー合成後、第3の官能化工程を任意で含む、2つの本質的に断熱的な反応サイクルを用いる。5Lのステンレス鋼反応容器に、1,880gのTDA、500gの4-HBA、40.0gのEGBTG、2.5gのIRG 1010、及び20.5gの、IOA中2.44重量% MEHQを添加した。混合物を60 に加熱し、全ての成分が溶解するまで機械的に攪拌し、その時点で、60.1gの、IOA中0.125重量%固形分VAZO 52を反応器に添加した。いったん重合が始まったら、断熱的な反応条件を促進するために、ジャケットの温度がバッチ温度よりも1.5 高い温度を追跡するように温度制御システムを設定した。120 で、ジャケットによる重合温度(ピーク:132)の追跡を停止し、減圧前に60 まで冷却した。反応混合物のサンプルを採取したところ、混合物の総重量に基づいて、未反応のモノマーは27.73%であった。

40

【0105】

以下の成分を4オンス(0.12L)のガラスジャーに充填した：1.0gのVAZO 52、0.45gのVAZO 88、0.45gのL101、及び48.10gの酢酸エチル。全ての固形分が溶解するまで、溶液を往復動ミキサーで振盪し、その時点で、2

50

5.0 gの酢酸エチル溶液及び13.33 gのEGBTGをステンレス鋼反応容器に添加し、60 で攪拌した。反応のピークは110 であり、その時点で50 gのIEMを添加した。反応器を100 に冷却し、4時間等温で保持し、次いで、排出し、SMAO-1を生成した。SMAOを32オンス(0.95 L)の茶色のジャーで保存した。反応混合物のサンプルを採取したところ、未反応モノマーは、混合物の総重量に基づいて4.38%であった。

【0106】

SMAO-2 ~ SMAO-17の調製

132.5 gのLA、220 gの4-HBA、192.5 gのIBOA、及び6.6 gのEGBTGを、還流凝縮器、熱電対、機械的攪拌機、及び窒素又は空気を溶液中に吹き込むためガス注入口を備える4つ口フラスコに添加した。熱開始剤VAZO 52(0.0248 g)、VAZO 88(0.0248 g)及びL130(0.0248 g)の第1の充填物もフラスコに添加した。混合物を攪拌し、窒素下で60 に加熱した。反応混合物の温度は、速やかに発熱し、重合中約160 でピークに達した。反応ピーク後、更なる5 gのLAに溶解しているVAZO(商標)88(0.0248 g)の第2の充填物をフラスコに添加した。反応容器を90分間160 で保持した後、100 に冷却し、空気でパージした。

10

【0107】

次いで、11 gのIEMをバッチに添加して、LA/4-HBA/IBOA/EGBTGオリゴマー鎖のペンダントヒドロキシル基と反応させて、メタクリレート官能基をオリゴマーに組み込んだ。反応容器を4時間100 で保持し、次いで、冷却し、排出して、SMAO-2を生成した。GPCによってオリゴマーの分子量を測定するために、この反応期間の最後にサンプルを採取した(表2)。

20

【0108】

同様の手順を用いてSMAO-3 ~ SMAO-17を生成した。これら更なるオリゴマーを調製するために用いたモノマー及び量に加えて、分子量のデータを以下の表1 ~ 表3に示す。VAZO(商標)88は2段階で添加し、各段階におけるVAZOの量は、表1 ~ 3に示す量の半分であることを留意すべきである。また、VAZO 88の第2の充填中、VAZO 88は、5 gのアクリレート(組成物の主なアクリレートエステル成分)に溶解していた。この5 gのアクリレートは、表1 ~ 3に報告する値に含まれている。

30

【0109】

【表 2】

表 1. SMAO-2~SMAO-8の配合

成分	SMAO-2	SMAO-3	SMAO-4	SMAO-5	SMAO-6	SMAO-7	SMAO-8
IOA	-	-	-	211.5	-	-	-
LA	137.5	-	-	-	-	-	-
TDA	-	246	-	-	271.2	258	241.5
C16	-	-	241.5	-	-	-	-
4-HBA	220	42	76.5	66.5	-	66	76.5
PPA6	-	-	-	-	-	-	-
2-HPMA	-	-	-	-	46.8	-	-
I BOA	192.5	-	-	-	-	-	-
EGBTG	6.6	4.2	4.29	4.06	5.61	4.62	4.62
VAZO 52	0.0248	0.0135	0.0264	0.0131	0.0149	0.0149	0.0149
VAZO 88	0.0496	0.0270	0.0528	0.0262	0.030	0.030	0.030
L130	0.0248	0.0135	0.0264	0.0131	0.0149	0.0149	0.0149
IEM	11	6	6.6	5.8	6.6	6.6	6.6
分子量(ダルトン)	25,810	16,700	12,300	11,000	12,400	15,100	17,000

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

【表 3】

表 2. SMAO-9~SMAO-11の配合

成分	SMAO-9	SMAO-10	SMAO-11
2-PHA	219	—	—
TDA	—	204	251.4
ODA	—	42	—
4-HBA	69	48	72.6
PPA6	—	—	—
2-HPMA	—	—	—
IBOA	—	—	—
EGBTG	4.35	4.2	4.62
VAZO 52	0.0135	0.0135	0.0149
VAZO 88	0.0270	0.027	0.03
L130	0.0135	0.0135	0.0149
IEM	6	6	6.6
分子量(ダルトン)	12,500	14,300	17,300

10

【0111】

20

【表 4】

表3. SMAO-12~SMAO-17の配合

成分	SMAO-12	SMAO-13	SMAO-14	SMAO-15	SMAO-16	SMAO-17
2-EHA	271.2	-	271.2	-	234	-
TDA	-	265.08	-	355.2	-	220.71
4-HBA	23.1	15.84	23.1	30.1	-	18.15
PPA6	-	-	-	-	54	-
MPEG	-	-	29.7	38.7	-	-
2EEEA	29.7	73.1	-	-	-	85.14
EGBTG	4.29	5.04	4.29	6.02	6	4.62
VZO 52	0.0149	0.0162	0.0149	0.0194	0.0135	0.0149
VZO 88	0.030	0.0324	0.030	0.0388	0.0270	0.030
L130	0.0149	0.0162	0.0149	0.0194	0.0135	0.0149
IEM	6.6	5.04	6.6	8.6	6	5.61
分子量(ダルトン)	11,200	14,900	12,300	19,000	9,100	10,500

10

20

30

40

【0112】

SMAO-18の調製

5 Lのステンレス鋼反応容器に、2,779 gのTDA、665 gの4-HBA、57.8 gのEGBTG、及び28.7 gの、TDA中2.44重量%のMEHQを添加した。混合物を60 に加熱し、全ての成分が溶解するまで機械的に攪拌し、その時点で、28.1 gの、TDA中0.5重量%固形分VZO 52を反応器に添加した。いったん重合が始まったら、断熱的な反応条件を促進するために、ジャケットの温度がバッチ温度

50

よりも1.5 高い温度を追跡するように温度制御システムを設定した。120 で、ジャケットによる重合温度（ピーク：134 ）の追跡を停止し、減圧前に60 まで冷却した。反応混合物のサンプルを採取したところ、混合物の総重量に基づいて、未反応のモノマーは43.68%であった。

【0113】

以下の成分を4オンス（0.12L）のガラスジャーに充填した：1.0gのVAZO 52、0.45gのVAZO 88、0.45gのL101、及び48.10gの酢酸エチル。全ての固形分が溶解するまで、溶液を往復動ミキサーで振盪し、その時点で、35.0gの酢酸エチル溶液及び19.25gのEGBTGをステンレス鋼反応容器に添加し、60 で撹拌した。反応は、110 でピークに達した。次いで、90/10窒素/酸素コントロールガスで30分間パージしながら、反応器を100 に冷却し、その時点で、70.0gのIEMを反応器に添加し、2時間100 にて等温で保持した。2時間後、1kgの材料を反応容器から茶色の色付きジャーに排出した。この工程から得られた反応混合物のサンプルを採取したところ、混合物の総重量に基づいて、未反応のモノマーは5.07%であった。

10

【0114】

接着剤組成物の調製：実施例1~31

表4~7に開示する成分材料を白色の混合容器（FlackTek Inc., Landrum, South Carolinaから入手可能）に充填し、6分間3540rpmで稼働するHauschild SPEEDMIXER DAC 150 FVZ（FlackTek Inc.から入手可能）を用いて混合することによって、接着剤組成物を調製した。この例外は実施例26~31であり、4分間2200rpmで稼働するHauschild SPEEDMIXER DAC 600 FV（FlackTek Inc.から入手可能）を用いて混合した。材料の特性；環境条件下における老化前後の収縮率、粘度、及び引っ張り接着力、及び光学特性を表8~17に記載する。

20

【0115】

【 表 5 】

表 4. 実施例 1～9 の接着剤組成物 (値は、グラムである)

材料	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	実施例 8	実施例 9
SMAO-3	22.225	-	-	-	-	-	-	-	-
SMAO-8	-	20.975	-	-	-	-	-	-	-
SMAO-5	-	-	22.225	22.225	-	-	-	-	-
SMAO-16	-	-	-	-	22.225	-	-	-	-
SMAO-9	-	-	-	-	-	20.975	-	-	-
SMAO-4	-	-	-	-	-	-	20.975	-	-
SMAO-10	-	-	-	-	-	-	-	22.225	-
SMAO-11	-	-	-	-	-	-	-	-	31.46
PPA6	2.24	-	6.53	-	12.39	-	-	3.0	-
TDA	-	4.35	-	-	-	-	-	-	4.5
IOA	-	-	0.063	0.063	-	-	-	-	-
4-HBA	-	-	-	2.223	-	-	-	-	-
2-PHA	-	-	-	-	-	4.525	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	4.5	-	-
TPO-L	0.251	0.250	0.251	0.251	0.251	0.250	0.250	0.270	0.375
A174	0.028	0.025	0.028	0.028	0.028	0.025	0.025	0.028	0.044

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

【 表 6 】

表 5. 実施例 10～19 の接着剤組成物(値は、グラムである)

材料	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
SMAO-1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	-	-	-	-	-
SMAO-7	-	-	-	-	-	20.0	20.0	20.0	20.0	-
SMAO-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0
TDA	2.93	3.93	5.0	6.165	7.44	3.56	4.70	5.94	7.30	2.41
TPO-L	0.233	0.240	0.253	0.264	0.277	0.233	0.249	0.262	0.276	0.226
A174	0.023	0.024	0.025	0.026	0.027	0.023	0.024	0.026	0.027	0.022

10

20

30

40

【 0 1 1 7 】

【表 7】

表 6. 実施例 20～25 の接着剤組成物 (値は、グラムである)

材料	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
SMAO-5	22.225	—	—	—	—	—
SMAO-12	—	22.225	—	—	—	—
SMAO-13	—	—	22.225	—	—	—
SMAO-17	—	—	—	22.225	—	—
SMAO-14	—	—	—	—	22.225	—
SMAO-15	—	—	—	—	—	22.225
TDA	—	—	1.0	—	—	—
IOA	0.063	—	—	—	—	—
4-HBA	—	—	—	—	—	—
PPA6	—	7.8	—	—	10.49	6.3
2-EHA	—	—	—	1.0	—	—
2-EEEA	2.942	—	—	—	—	—
TPO-L	0.250	0.251	0.234	0.251	0.251	0.250
A174	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028

10

20

【0118】

【表 8】

表 7. 実施例 26～31 の接着剤組成物 (値は、グラムである)

材料	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
SMAO-4	59.02	59.02	—	—	—	—
SMAO-8	—	—	59.02	59.02	—	—
SMAO-2	—	—	—	—	47.2	32.2
IBOA	—	8.0	16.0	—	—	—
PPA6	2.74	2.74	2.74	2.74	—	—
4-HBA	—	—	—	—	—	1.5
TDA	6.35	—	—	6.35	—	3.5
KE311	13.62	12.0	24	—	—	7.4
DOA	9.08	9.08	9.08	—	—	5.0
TPO-L	1	1	1	—	0.8	0.5
A174	0.5	0.5	0.5	—	0.4	0.3
IRG 1076	0.9	0.9	0.9	—	0.8	0.5
AO503	0.9	0.9	0.9	—	0.8	0.5

30

40

【0119】

【 表 9 】

表 8. 実施例 1 ~ 3 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り張力

	実施例 1				実施例 2				実施例 3			
	65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C	
	初期	170	初期	1154	初期	120	初期	504	初期	500	初期	140
時間(h)	96.8	96.8	96.8	96.6	96.8	96.7	96.8	96.7	96.7	96.7	96.7	96.8
a*	-0.1	-0.07	-0.06	-0.08	-0.06	-0.05	-0.07	-0.07	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06
b*	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
曇り度%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
% T	91.4	91.5	91.9	91.5	91.4	91.2	91.3	91.1	91.3	91.3	91.3	91.4
収縮率(%)	-				2.43				-			
粘度(cps)	-				3.670				4.150			
引っ張り張力(N/cm ²)	-				79.6				54.3			

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

【表 10】

表 9. 実施例 4 ~ 6 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り張力

	実施例 4				実施例 5				実施例 6			
	65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C	
	初期	1000	初期	1154	初期	170	初期	170	初期	120	初期	504
時間(h)	96.8	96.6	96.8	96.6	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.6	96.8	96.8
a*	-0.07	-0.07	-0.04	-0.07	-0.04	-0.06	-0.06	-0.08	-0.05	-0.04	-0.08	-0.04
b*	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.35	0.3	0.3	0.3	0.35
曇り度%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1
% T	91.3	90.8	91.4	90.9	91.5	91.5	91.4	91.4	91.4	91.0	91.4	91.3
収縮率 (%)	2.40				-				-			
粘度 (cps)	4,800				-				-			
引っ張り張力 (N/cm ²)	82.9				39.3				39.3			

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

【 表 1 1 】

表 10. 実施例 7 ~ 9 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 7			実施例 8			実施例 9		
	65°C/90% RH	85°C	85°C	65°C/90% RH	85°C	85°C	65°C/90% RH	85°C	85°C
時間 (h)	初期	初期	初期	初期	初期	初期	初期	初期	初期
L	96.8	96.8	96.6	96.8	96.6	96.8	96.6	96.6	96.6
a*	-0.05	-0.05	-0.07	-0.06	-0.07	-0.05	-0.04	-0.05	-0.11
b*	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.29	0.4	0.36
曇り度%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.6	0.1
% T	91.5	91.3	91.0	91.3	90.9	91.4	90.9	90.9	91.4
収縮率 (%)	2.45			2.0			2.18		
粘度 (cps)	3.771			3.893			4.627		
引っ張り接着力 (N/cm ²)	75.23			104			55.8		

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

【表 1 2】

表 1 1. 実施例 1 0 ~ 1 2 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 1 0				実施例 1 1				実施例 1 2			
	65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C	
	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432
時間(h)	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432
L	96.7	96.7	96.6	96.7	96.7	96.6	96.6	96.7	96.7	96.7	96.8	96.6
a*	-0.08	-0.09	-0.05	-0.1	-0.04	-0.09	-0.05	-0.09	-0.04	-0.09	-0.05	-0.08
b*	0.29	0.23	0.26	0.28	0.26	0.27	0.25	0.26	0.28	0.26	0.26	0.26
曇り度%	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
% T	91.2	91.1	91.1	91.0	91.1	90.7	91.0	91.0	91.0	91.1	91.4	90.8
収縮率(%)	-				2.23				-			
粘度(cps)	-				2.512				-			
引っ張り接着力(N/cm ²)	48.3				59.8				57.8			

【 0 1 2 3】

10

20

30

40

【表 1 3】

表 1 2. 実施例 1 3 ~ 1 5 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 1 3				実施例 1 4				実施例 1 5			
	65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C	
	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432
時間 (h)	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432	0	432
L	96.7	96.7	96.7	96.7	96.6	96.7	96.6	96.6	96.8	96.6	96.6	96.6
a *	-0.05	-0.08	-0.04	-0.08	-0.04	-0.08	-0.05	-0.1	-0.06	-0.05	-0.05	-0.05
b *	0.26	0.27	0.26	0.27	0.26	0.31	0.25	0.3	0.29	0.31	0.31	0.31
曇り度%	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.6	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
% T	91.1	91.1	91.5	91.1	91.1	91.0	91.1	90.8	91.3	91.0	91.0	91.0
収縮率 (%)	-				-				1.98			
粘度 (cps)	-				-				3.567			
引っ張り接着力 (N/cm ²)	47.7				51.9				69.8			

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【表 1 4】

表 13. 実施例 16 ~ 19 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 16			実施例 17			実施例 18			実施例 19		
	65°C/90% RH	85°C	216									
時間 (h)	0	96.7	0	0	96.7	0	0	96.6	0	0	96.7	0
L	96.7	96.7	96.7	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6	96.7	96.7	96.7
a*	-0.08	-0.11	-0.05	-0.11	-0.09	-0.06	-0.10	-0.07	-0.09	-0.12	-0.06	-0.06
b*	0.3	0.31	0.32	0.33	0.3	0.29	0.34	0.35	0.34	0.33	0.32	0.28
曇り度%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.5	0.3	0.1	0.1
% T	91.3	91.0	91.3	91.0	91.0	91.1	91.1	90.9	91.0	91.0	91.3	91.2
収縮率 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
粘度 (cps)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
引っ張り接着力 (N/cm ²)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
												1.62
												3.708
												57.4

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【表 15】

表 14. 実施例 20～22 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 20			実施例 21			実施例 22					
	65°C/90% RH	85°C	85°C	65°C/90% RH	85°C	85°C	65°C/90% RH	85°C	85°C			
時間(h)	0	140	0	140	0	648	0	648	0	240	0	240
L	96.8	96.8	-	-	96.8	96.6	-	-	97.0	-	97.0	-
a*	-0.06	-0.05	-	-	-0.06	-0.07	-	-	-0.06	-	-0.06	-
b*	0.2	0.3	-	-	0.3	0.4	-	-	0.3	-	0.3	-
曇り度%	0.0	0.0	-	-	0.2	0.4	-	-	0.1	**	0.1	-
% T	91.5	91.5	-	-	91.4	91.0	-	-	91.8	-	91.8	-
収縮率(%)	-			2.8			1.2					
粘度(cps)	-			1,668			27.84					
引っ張り接着力 (N/cm ²)	-			47.1			-					

**目視で曇っている

【0126】

10

20

30

40

【表 16】

表 15. 実施例 23 ~ 25 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 23						実施例 24						実施例 25					
	65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C		65°C/90% RH		85°C			
	0	240	0	240	0	170	0	170	0	170	0	170	0	170	0	170		
時間 (h)																		
L	97.0	-	97.0	-	96.8	-	96.8	-	96.7	-	96.8	-	96.8	-	96.8	-		
a*	-0.07	-	-0.07	-	-0.05	-	-0.04	-	-0.07	-	-0.07	-	-0.07	-	-0.07	-		
b*	0.3	-	0.3	-	0.2	-	0.25	-	0.3	-	0.3	-	0.3	-	0.3	-		
曇り度%	0.1	**	0.0	-	0.0	**	0.0	-	0.3	**	0.3	**	0.3	**	0.3	-		
% T	91.8	-	91.8	-	91.5	-	91.5	-	91.3	-	91.3	-	91.3	-	91.3	-		
収縮率 (%)	-																	
粘度 (c p s)	-																	
引っ張り接着力 (N/cm ²)	-																	

**目視で曇っている

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

【表 17】

表 16. 実施例 26~28 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 26			実施例 27			実施例 28		
	65°C/90% RH	85°C	800	65°C/90% RH	85°C	800	65°C/90% RH	85°C	800
時間(h)	0	800	0	800	0	800	0	800	0
L	96.7	96.7	96.7	96.8	96.6	96.5	96.7	96.6	96.7
a*	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
b*	0.6	0.3	0.6	0.2	0.7	0.3	0.3	0.5	0.3
曇り度%	0.1	0.4	0.1	0.4	0.2	0.7	0.3	0.1	0.2
% T	90.9	91.2	90.9	91.5	90.6	90.7	91.2	91.0	91.1
収縮率(%)	2.3			2.5			5.6		
粘度(cps)	3,100			3,600			4,800		
引っ張り接着力(N/cm ²)	32			27			36		

【0128】

10

20

30

40

【 表 1 8 】

表 1 7 . 実施例 2 9 ~ 3 1 の光学特性、収縮率、粘度、及び引っ張り接着力

	実施例 2 9			実施例 3 0			実施例 3 1			
	6 5 ° C / 9 0 % R H		8 5 ° C	6 5 ° C / 9 0 % R H		8 5 ° C	6 5 ° C / 9 0 % R H		8 5 ° C	
	0	5 0 0	0	5 0 0	0	5 0 0	0	1 0 0 0	0	1 0 0 0
時間 (h)	0	500	0	500	0	500	0	1000	0	1000
L	96.6	96.6	96.6	96.7	-	-	-	-	-	-
a *	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-	-	-	-	-	-
b *	0.6	0.3	0.6	0.3	-	-	-	-	-	-
曇り度 %	0.1	0.2	0.1	0.5	0.8	-	0.44	0.76	-	-
% T	90.9	91.0	90.9	91.2	92.1	-	92.3	92.3	-	-
収縮率 (%)	1.2			1.50			1.2			
粘度 (cps)	4,700			787,000			88,400			
引っ張り接着力 (N/cm ²)	19			-			-			

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

【表 19】

	実施例 32						実施例 33						実施例 34					
	65°C/90% RH		85°C		85°C		65°C/90% RH		85°C		85°C		65°C/90% RH		85°C		85°C	
	0	510	0	510	0	510	0	510	0	510	0	510	0	510	0	510	0	510
時間(h)	96.6	95.9	96.7	96.6	96.7	96.2	96.7	96.2	96.7	96.6	96.7	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6	96.8	96.6
a*	-0.04	-0.08	-0.03	-0.1	-0.03	-0.07	-0.07	-0.07	-0.06	-0.05	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.09
b*	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.6	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
% T	91.1	89.3	91.5	91.0	91.4	89.8	91.4	91.1	91.4	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.4	90.9

【0130】

チキソトロピック接着剤組成物の調製：実施例 35

上記 SMAO - 18 (試験のためにサンプル 1 kg を除去した) を収容している 5 L のステンレス鋼反応器に、275 g の TDA モノマー、50 g の HBA モノマー、25 g の TPO - L 光開始剤、25 g の IRG 1076、及び 12.5 g の A174 を反応容器に添加し、45 分間混合して、接着剤組成物を生成した。100 g のこの接着剤組成物を

10

20

30

40

50

、白色の混合容器 (Max 100 cup (23.7L)、FlackTek Inc., Landrum, South Carolina製) に入れ、4gのVP NKC 130を添加した。4分間2200rpmで稼働するHauschild SPEED MIXER DAC 600 FV (FlackTek Inc.製)を用いて成分を混合して、実施例32を生成した。様々な剪断速度における粘度及び光学特性を表1に示す。接着剤組成物の粘度は、チキソトロップ剤の添加なしで、剪断速度1秒⁻¹において834cpsであった。

【0131】

【表20】

10

表19. 実施例32の粘度及び光学特性

パラメータ	測定値
0.01 s ⁻¹ における粘度	101,900 cps
0.1 s ⁻¹ における粘度	34,100 cps
1 s ⁻¹ における粘度	7,500 cps
10 s ⁻¹ における粘度	2,600 cps
100 s ⁻¹ における粘度	1,600 cps
L	96.4
a*	-0.2
b*	1.06
曇り度%	0.93
透過率%	89.2

20

【0132】

本開示は、以下の実施形態を提供する：

1.

a) 5 ~ 30 kのM_w及び< 20 のT_gを有する溶質(メタ)アクリロイルオリゴマーであって、

i. 50重量部超の(メタ)アクリレートエステルモノマー単位、

ii. 10 ~ 49重量部のヒドロキシル官能性モノマー単位、

iii. 1 ~ 10重量部の、ペンダントアクリレート基を有するモノマー単位、

iv. 0 ~ 20重量部の極性モノマー単位、

v. 0 ~ 10重量部のシラン官能性モノマー単位、を含み、

前記モノマー単位の合計が100重量部である、溶質(メタ)アクリロイルオリゴマーと、

b) 希釈剤モノマー成分と、

c) 光開始剤と、

を含む硬化性組成物であって、架橋剤を含まない、硬化性組成物。

2. 50重量%未満の前記希釈剤モノマー成分と、50重量%超の前記溶質オリゴマーと、を含む、実施形態1に記載の接着剤組成物。

3. ペンダントアクリレート基を有する前記モノマー単位が、ペンダントヒドロキシル官能基を有する前記オリゴマーと共反応性官能基を有するアクリロイル化合物との反応によって調製される、実施形態1又は2に記載の接着剤。

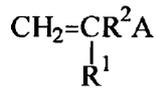
4. 共反応性官能基を有する前記アクリロイル化合物が、以下の式：

【0133】

30

40

【化4】



(式中、 R^1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、又はフェニル基であり、 R^2 は、単結合、又はエチレン性不飽和基を共反応性官能基 A に結合させる(ヘテロ)ヒドロカルビル二価連結基であり、A は、カルボキシル、イソシアナト、エポキシ、無水物、又はオキサゾリニル基である)を有する、実施形態3に記載の接着剤。

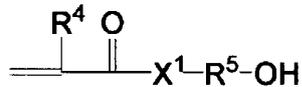
10

5. 前記オリゴマーの前記(メタ)アクリレートエステルモノマー単位のアルカノールが、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{14}$ の平均炭素数を有する、実施形態1~4のいずれか1つに記載の接着剤。

6. 前記ヒドロキシル官能性モノマーが、以下の一般式：

【0134】

【化5】



20

(式中、

R^5 は、ヒドロカルビル基であり、

R^4 は、-H又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、

X^1 は、-N R^4 -又は-O-である)を有する、実施形態1~5のいずれか1つに記載の接着剤。

7. 前記希釈剤モノマー成分が、アクリレートエステルモノマー単位、ヒドロキシル官能性モノマー単位、ペンダントアクリレート基を有するモノマー単位、極性モノマー単位、及びシラン官能性モノマー単位から選択される少なくとも1つのモノマーを含む、実施形態1~6のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

30

8. 前記希釈剤モノマー成分が、

80~100重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー、

0~20重量部のヒドロキシ官能性モノマー、

0~5重量部の極性モノマー、

0~2重量部のシラン官能性モノマー、

を含み、前記希釈剤モノマー成分の前記モノマーの合計が、100重量部である、実施形態1~7のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

9. 前記(メタ)アクリル酸エステルモノマー成分が、2-アルキルアルカノールの(メタ)アクリレートエステルであって、前記2-アルキルアルカノールのモル炭素数平均が、12~32である、(メタ)アクリレートエステルを含んでよい、実施形態1~8のいずれか1つに記載の接着剤。

40

10. 前記オリゴマーが、以下の式：

~ [M^{エステル}]_a - [M^{O^H}]_b * - [M^{極性}]_c - [M^{シリル}]_e - [M^{アクリル}]_d - (式中、

- [M^{エステル}]- は、共重合体化(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を表し、

- [M^{O^H}]- は、ペンダントヒドロキシ基を有する共重合体化(メタ)アクリロイルモノマー単位を表し、

50

- [M^{極性}] - は、共重合体化極性モノマー単位を表し、
 [M^{アクリル}] は、ペンダント重合性(メタ)アクリロイル基を有する共重合体化(メタ)アクリロイルモノマー単位を表し、
 [M^{シリル}] は、任意のシラン官能性モノマーを表し、
 添字 a、b^{*}、c、及び d は、各モノマー単位の重量部を表す)を有する、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の接着剤。

11. 熱安定剤、酸化防止剤、静電気防止剤、増粘剤、充填剤、顔料、染料、着色剤、チキソトロップ剤、加工助剤、ナノ粒子、繊維、及びこれらの任意の組み合わせから選択される添加剤を更に含む、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

12. 添加剤が、硬化性組成物の質量に対して 0.01 ~ 10 重量%の量である、実施形態 11 に記載の硬化性組成物。

13. 前記硬化性組成物の総重量に対して 1 ~ 10 重量%の量で、1 nm ~ 約 100 nm の平均粒径を有する金属酸化物粒子を更に含む、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

14. 前記ヒドロキシル官能性モノマーが、前記硬化性組成物(オリゴマー + 希釈剤)が、 $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol OH/g}$ 超のヒドロキシル含量を有するような量で用いられる、実施形態 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

15. 前記オリゴマーが、断熱的重合プロセスによって調製される、実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

16.

少なくとも 1 つの主表面を有する第 1 の基材と、

少なくとも 1 つの主表面を有する第 2 の基材と、

前記第 1 の基材の少なくとも 1 つの主表面と前記第 2 の基材の少なくとも 1 つの主表面との間に位置し、かつこれらと接触している、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物と、

を含む、光学的に透明な積層体。

17. 前記第 1 の基材、前記第 2 の基材、又は前記第 1 の基材と前記第 2 の基材との両方が、ディスプレイパネル、タッチパネル、光学フィルム、カバーレンズ、又は窓から選択される、実施形態 16 に記載の光学的に透明な積層体。

18. 前記カバーレンズが、ガラス、ポリメチルメタクリレート、又はポリカーボネートのうちの少なくとも 1 つを含む、実施形態 17 に記載の光学的に透明な積層体。

19. 前記ディスプレイパネルが、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、OLED ディスプレイ、エレクトロウエッチング方式ディスプレイ、及び陰極線管ディスプレイから選択される、実施形態 17 に記載の光学的に透明な積層体。

20. 前記光学フィルムが、反射器、偏光器、鏡、防眩若しくは反射防止フィルム、抗破片フィルム、拡散体、又は電磁干渉フィルタから選択される、実施形態 17 に記載の光学的に透明な積層体。

21. 前記硬化性組成物が、約 100 μm 超の厚さを有する、実施形態 16 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の積層体。

22. 前記基材のうちの少なくとも 1 つが、ポリカーボネート又はポリ(メチル)メタクリレートである、実施形態 16 に記載の積層体。

23.

少なくとも 1 つの主表面を有する第 1 の基材と、

少なくとも 1 つの主表面を有する第 2 の基材と、

前記第 1 の基材の少なくとも 1 つの主表面と前記第 2 の基材の少なくとも 1 つの主表面との間に位置し、かつこれらと接触している、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の光学的に透明な接着剤組成物と、

を含み、前記接着剤が、少なくとも 400 g/m^2 / 日の水蒸気透過速度を有する、光学的に透明な積層体。

24.

10

20

30

40

50

(i) 実施形態 1 ~ 1 5 のいずれか 1 つに記載の本質的に硬化性の組成物を提供する工程と、

(i i) 前記組成物を部分的に重合させて、20 における Brookfield 粘度が 1,000 ~ 500,000 mPa s であり、かつモノマーのポリマーへの変換率が、重合前のモノマーの質量に対して 85 ~ 99 重量%である、部分的に重合している混合物を提供する工程と、

(i i i) 前記オリゴマーの前記ヒドロキシル官能性モノマー単位の一部をペンダント重合性(メタ)アクリレート基に変換する工程と、

(i v) 1 つ以上の光開始剤及び溶媒希釈剤モノマーを前記部分的に重合している混合物に添加して、放射線硬化性組成物を提供する工程と、

(i v) 次いで、基材に前記放射線硬化性組成物をコーティングする工程と、

(v) 化学線に曝露することによって前記放射線硬化性組成物を更に重合させて、接着剤を提供する工程と、を含む、接着剤を調製する方法。

25 . 前記放射線硬化性組成物が、ナイフコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、エアナイフコーティング、スプレーコーティング、ダイコーティング、ドローバーコーティング、又はカーテンコーティング、又はロールコーティングによってコーティングされる、実施形態 24 に記載の方法。

26 . 前記放射線硬化性組成物が、ニードル、ニードルダイ、又はスロットダイを介して前記基材に点及び/又は線を適用することによってコーティングされる、実施形態 24 に記載の方法。

27 . 粘着付与剤を更に含む、実施形態 24 に記載の方法。

28 . 可塑剤を更に含む、実施形態 24 に記載の方法。

10

20

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

- (72)発明者 セルカン ユルト
 アメリカ合衆国, ミネソタ 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 ジェイソン ディー・クラッパー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 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 ロス イー・ベ어링
 アメリカ合衆国, ミネソタ 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 クリストファー ジェイ・キャンベル
 アメリカ合衆国, ミネソタ 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 マーク エフ・エリス
 アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 吉澤 英一

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0115976 (US, A1)
 国際公開第2011/119828 (WO, A1)
 特開2006-282805 (JP, A)
 特開2002-348546 (JP, A)
 特表2009-526877 (JP, A)
 国際公開第2011/119363 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 0 0
 B 3 2 B 7 / 0 2
 B 3 2 B 2 7 / 3 0