

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-100403

(P2018-100403A)

(43) 公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/14 (2006.01)	C09J 175/14	4J004
C09J 4/02 (2006.01)	C09J 4/02	4J040
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	
C09J 7/00 (2018.01)	C09J 7/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 22 頁)		

(21) 出願番号	特願2017-242289 (P2017-242289)	(71) 出願人	000168414
(22) 出願日	平成29年12月19日 (2017.12.19)		荒川化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-247141 (P2016-247141)		大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(32) 優先日	平成28年12月20日 (2016.12.20)	(72) 発明者	羅 聡
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
		Fターム(参考)	4J004 AB01
			4J040 BA202 EF281 EF291 FA142 FA291
			HB35 HD01 HD21 JB08 JB09
			KA13 KA26 KA29 LA01 LA08
			NA19

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型粘着剤、硬化物、及び粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 紫外線硬化型粘着剤、硬化物、及び粘着シートを提供すること。

【解決手段】 本開示は、(A) (a1) ポリエーテルポリオール、(a2) 脂肪族ポリイソシアネート、及び(a3-1) 水酸基含有モノ(メタ)アクリレート又は(a3-2) イソシアネート基含有モノ(メタ)アクリレートの反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、(B) アルキル基の炭素数が4~12のアルキルモノ(メタ)アクリレート、(C) シクロアルキル基の炭素数が6~10のシクロアルキルモノ(メタ)アクリレート、(D) 一級水酸基含有モノ(メタ)アクリレート、(E) α-ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤及びアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤からなる群から選択される1種以上の光重合開始剤、(F) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、並びに、(G) チオエーテル系酸化防止剤を含む、紫外線硬化型粘着剤、硬化物、粘着シートを提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (a 1) ポリエーテルポリオール、(a 2) 脂肪族ポリイソシアネート、及び(a 3-1) 水酸基含有モノ(メタ)アクリレート又は(a 3-2) イソシアネート基含有モノ(メタ)アクリレートの反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、

(B) アルキル基の炭素数が4~12のアルキルモノ(メタ)アクリレート、

(C) シクロアルキル基の炭素数が6~10のシクロアルキルモノ(メタ)アクリレート

、
(D) 一級水酸基含有モノ(メタ)アクリレート、

(E) α-ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤及びアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤からなる群から選択される1種以上の光重合開始剤、

(F) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、並びに、

(G) チオエーテル系酸化防止剤を含み、

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、及び(D) 成分の合計質量に対して、(E) 成分が0.1~2質量%、(F) 成分が0.1~2質量%、(G) 成分が、0.1~2質量%、(H) 粘着付与樹脂が、5質量%以下であり、

(F) 成分と(G) 成分との質量比((F)/(G))が0.7~2.0であり、

(I) 紫外線非反応性溶剤の含有量が1質量%未満である、

紫外線硬化型粘着剤。

【請求項 2】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計質量に対して、夫々の比率が順に20~60質量%、10~50質量%、10~50質量%、及び20~60質量%である、請求項1に記載の紫外線硬化型粘着剤。

【請求項 3】

(A) 成分の重量平均分子量が10,000~90,000である、請求項1又は2に記載の紫外線硬化型粘着剤。

【請求項 4】

(E) 成分が、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び/又は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ドである、請求項1~3のいずれか1項に記載の紫外線硬化型粘着剤。

【請求項 5】

(F) 成分が、セミヒンダードフェノール系酸化防止剤である、請求項1~4のいずれか1項に記載の紫外線硬化型粘着剤。

【請求項 6】

(H) 成分が、ロジン誘導体、ロジン及びロジン誘導体の水素添加樹脂、テルペンフェノール樹脂の水素添加樹脂、及び石油樹脂の水素添加樹脂からなる群から選択される1種以上である、請求項1~5のいずれか1項に記載の紫外線硬化型粘着剤。

【請求項 7】

請求項1~6のいずれか1項に記載の紫外線硬化型粘着剤の硬化物。

【請求項 8】

請求項7の硬化物を粘着層とする、粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線硬化型粘着剤、硬化物、及び粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、携帯ゲーム機、カーナビゲーション等のデジタル情報機器にはタッチパネル等の表示デバイスが使用されている。車載用タッチパネルは、主要用途であるカーナビゲーションに加え、ディスプレイオーディオやリアシートエンターテインメント等の車

10

20

30

40

50

載ディスプレイに搭載されている。車載用タッチパネルには、抵抗膜方式、静電容量方式、赤外線方式があり、現状、抵抗膜方式と静電容量方式の2つの方式が主流となっている。

【0003】

静電容量方式タッチパネルはマルチタッチやジェスチャー機能等による表示デバイスの操作性に優れているうえ、曲面や異形の形状への加工が可能で、デザインの自由度が高い。こうした特長が自動車のデザイン性向上に向けた取組みを強化する自動車メーカーや自動車部品メーカーに評価され、今後も採用が拡大すると考えられる。

【0004】

静電容量方式タッチパネルに搭載される表示装置の製造時には、表示装置と光学部材や、光学部材同士を貼り合わせる目的で、透明な両面粘着シート（OCA）が使用される。OCAの使用により、視認性、耐衝撃性及び信頼性を向上するメリットがある。一般の携帯機器に使用されるOCAは、透明性や耐候性、金属腐食防止性等の性能が求められる。車載用途では、より高い耐湿熱性及び耐熱性が求められている。また、デバイスの耐衝撃性及びデザイン性を向上するために、OCAの膜厚が厚くする傾向がある。

【0005】

特許文献1には、貯蔵安定性を向上するために、光硬化性樹脂組成物に酸化防止剤を添加することが記載されている。また特許文献1には、ポリフェノール系酸化防止剤の添加により、ポリエチンとポリチオールを含む光硬化性樹脂組成物は、室温保管で粘度が上昇せず、安定性が向上することも記載されている。

【0006】

特許文献2には、硬化した粘着層の透明性及び金属腐食性を向上するために、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物にヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することが記載されている。また特許文献2には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加により、硬化した粘着層に関して、耐久性試験後の透明性及びITOフィルムに対する耐腐食性が向上することも記載されている。

【0007】

特許文献3には、粘着シートの密着性を向上するために、ゴム、重合性モノマー、光重合開始剤、及び粘着付与剤を含有する粘着シート形成用組成物にリン系の酸化防止剤を添加することが記載されている。

【0008】

特許文献4には、光安定剤としてビス（1，2，2，6，6-ペンタメチルー4-ピペリジル）デカンジオアートと、酸化防止剤としてトリフェニルホスフィン又はビス（2，4-ジ-tert-butyl-6-メチルフェニル）エチルホスフィットを添加することが記載されている。

【0009】

特許文献5には、カルボキシル基を実質的に含有しないアクリル系樹脂からなる粘着層の耐熱黄変を向上するために、ベンゾトリアゾール系化合物及びヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することが記載されている。ベンゾトリアゾール系化合物及びヒンダードフェノール系酸化防止剤の両方と組み合わせて用いることによって、25 μmの粘着層は80℃耐熱試験後に変色が抑制されたことも記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特許第5869916号公報

【特許文献2】国際公開第2014/156199号

【特許文献3】特開2016-135832号公報

【特許文献4】特許第5994445号公報

【特許文献5】特開2012-201078号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし、特許文献1には、樹脂組成物の硬化物の安定性に関して記載はされておらず、また特許文献2及び3には、耐熱黄変性に関する効果に関して記載されていない。さらに特許文献4及び5には、100℃以上という高温の場合における光安定剤の耐熱安定性については何ら記載がなされていない。

【0012】

本発明の課題は、実質的に無溶剤タイプの透明な紫外線硬化型粘着剤であって、高温高湿により白濁化することがないため視認性や外観の保持性に優れ、なおかつ、高温時の耐黄変性が優れた粘着層を形成可能な粘着剤を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は鋭意検討の結果、特定の条件を満足する紫外線硬化型粘着剤により前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

本開示により以下の項目が提供される。

(項目1)

(A) (a1) ポリエーテルポリオール、(a2) 脂肪族ポリイソシアネート、及び(a3-1) 水酸基含有モノ(メタ)アクリレート又は(a3-2) イソシアネート基含有モノ(メタ)アクリレートの反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、

20

(B) アルキル基の炭素数が4～12のアルキルモノ(メタ)アクリレート、

(C) シクロアルキル基の炭素数が6～10のシクロアルキルモノ(メタ)アクリレート

(D) 一級水酸基含有モノ(メタ)アクリレート、

(E) α-ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤及びアシルホスフィンオキシサイド系光重合開始剤からなる群から選択される1種以上の光重合開始剤、

(F) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、並びに、

(G) チオエーテル系酸化防止剤を含み、

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、及び(D) 成分の合計質量に対して、(E) 成分が0.1～2質量%、(F) 成分が0.1～2質量%、(G) 成分が、0.1～2質量%

30

、(H) 粘着付与樹脂が、5質量%以下であり、

(F) 成分と(G) 成分との質量比((F)/(G))が0.7～2.0であり、

(I) 紫外線非反応性溶剤の含有量が1質量%未満である、

紫外線硬化型粘着剤。

(項目2)

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計質量に対して、夫々の比率が順に20～60質量%、10～50質量%、10～50質量%、及び20～60質量%である、上記項目に記載の紫外線硬化型粘着剤。

(項目3)

(A) 成分の重量平均分子量が10,000～90,000である、上記項目のいずれか1項に記載の紫外線硬化型粘着剤。

40

(項目4)

(E) 成分が、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び/又は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である、上記項目のいずれか1項に記載の紫外線硬化型粘着剤。

(項目5)

(F) 成分が、セミヒンダードフェノール系酸化防止剤である、上記項目のいずれか1項に記載の紫外線硬化型粘着剤。

(項目6)

(H) 成分が、ロジン誘導体、ロジン及びロジン誘導体の水素添加樹脂、テルペンフェノ

50

ール樹脂の水素添加樹脂、及び石油樹脂の水素添加樹脂からなる群から選択される１種以上である、上記項目のいずれか１項に記載の紫外線硬化型粘着剤。

(項目７)

上記項目のいずれか１項に記載の紫外線硬化型粘着剤の硬化物。

(項目８)

上記項目の硬化物を粘着層とする、粘着シート。

【発明の効果】

【００１５】

本発明の紫外線硬化型粘着剤は透明であり、かつ実質的に無溶剤であるため、粘着シート作製の際に溶剤除去工程を省略できる。また、該組成物からなる粘着層（硬化物）は高温高湿により白濁化することがないため、視認性や外観の保持性に優れ、かつ、高温時優れた耐黄変性を奏する。また、該粘着層は無色透明であり、再剥離性も良好であり、加熱処理後の保持力にも優れる。

10

【００１６】

本発明の紫外線硬化型粘着剤は光学用途（例えば、デジタル表示装置における多層構造の表示パネル）に好適である。また、上述したように高温高湿により白濁化することなく視認性や外観の保持性に優れ、かつ、高温時の耐黄変性も良好であるため、車載用ディスプレイ用途では優れた耐久性を発揮できる。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

20

(１．紫外線硬化型粘着剤)

(A) (a 1) ポリエーテルポリオール、(a 2) 脂肪族ポリイソシアネート、及び(a 3-1) 水酸基含有モノ(メタ)アクリレート又は(a 3-2) イソシアネート基含有モノ(メタ)アクリレートの反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、

(B) アルキル基の炭素数が４～１２のアルキルモノ(メタ)アクリレート、

(C) シクロアルキル基の炭素数が６～１０のシクロアルキルモノ(メタ)アクリレート

、(D) 一級水酸基含有モノ(メタ)アクリレート、

(E) α-ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤及びアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤からなる群から選択される１種以上の光重合開始剤、

30

(F) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、並びに、

(G) チオエーテル系酸化防止剤を含み、

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、及び(D) 成分の合計質量に対して、(E) 成分が０．１～２質量％、(F) 成分が０．１～２質量％、(G) 成分が、０．１～２質量％、(H) 粘着付与樹脂が、５質量％以下であり、

(F) 成分と(G) 成分との質量比((F)/(G))が０．７～２．０であり、

(I) 紫外線非反応性溶剤の含有量が１質量％未満である、

紫外線硬化型粘着剤を提供する。

【００１８】

(A) ポリウレタン(メタ)アクリレート((A) 成分ともいう)

40

(A) 成分は、(a 1) ポリエーテルポリオール、(a 2) 脂肪族ポリイソシアネート、及び(a 3-1) 水酸基含有モノ(メタ)アクリレート又は(a 3-2) イソシアネート基含有モノ(メタ)アクリレートを反応させることにより得られる。

【００１９】

(a 1) ポリエーテルポリオール((a 1) 成分ともいう)

(a 1) 成分は、各種公知のポリエーテルポリオールを特に制限なく使用できる。(a 1) 成分は二種以上併用できる。(a 1) 成分は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が例示される。(a 1) 成分の市販品は、アデカポリエーテルポリオール１０００、アデカポリエーテルポリオール２０００、アデカポリエーテルポリオール３０００（以上、ＡＤＥＫＡ（株）製）、並びにＰＴＭＧ

50

1000及びPTMG2000（以上、三菱ケミカル（株）製）等が例示される。（a1）成分は、粘着剤組成物の粘度の点で、ポリプロピレングリコールが好ましい。

【0020】

（a1）成分の物性は特に限定されないが、（a1）成分の数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算値。以下、同様。）の上限は4000、3500、3000、2500、2000、1500、1000、900、800等が例示され、下限は3500、3000、2500、2000、1500、1000、900、800、700等が例示される。上記数平均分子量の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。1つの実施形態において、高温保持力の観点から、（a1）成分の数平均分子量は700～4000が好ましい。

10

【0021】

（a1）成分の重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算値。以下、同様。）の上限は5000、4500、4000、3500、3000、2500、2000、1500等が例示され、下限は4500、4000、3500、3000、2500、2000、1500、1000等が例示される。上記重量平均分子量の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。1つの実施形態において、（a1）成分の重量平均分子量は、1000～5000が好ましい。

【0022】

また、（a1）成分の平均水酸基数も特に限定されないが、その上限は3、2.5、2個等が例示され、下限は2.5、2、1.5個等が例示される。（a1）成分の平均水酸基数の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。1つの実施形態において、粘着力の観点から（a1）成分の平均水酸基数は1.5～3個程度が好ましい。

20

【0023】

（a2）脂肪族ポリイソシアネート（（a2）成分ともいう）

（a2）成分は、各種公知の脂肪族ポリイソシアネートを特に制限なく使用できる。（a2）成分は二種以上を併用できる。（a2）成分は、非環式脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が例示される。

非環式脂肪族ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示される。

30

脂環族ポリイソシアネートは、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、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート及び水添トリレンジイソシアネート等が例示される。

【0024】

（a2）成分に含まれるイソシアネート基の数は、特に限定されないが、粘着力の観点から2～3個程度が好ましい。

【0025】

（a2）成分の脂肪族部分の炭素数も特に限定されないが、その上限は12、11、10、9、7個等が例示され、下限は11、10、9、7、6個等が例示される。（a2）成分の脂肪族部分の炭素数の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。1つの実施形態において、粘着力及び高温保持力の観点から、（a2）成分の脂肪族部分の炭素数は6～12個程度が好ましい。

40

【0026】

（a3-1）水酸基含有モノ（メタ）アクリレート（（a3-1）成分ともいう）

（a3-1）成分は、各種公知の水酸基含有モノ（メタ）アクリレートを特に制限なく使用できる。（a3-1）成分は二種以上を併用できる。

（a3-1）成分は、水酸基含有アルキルモノ（メタ）アクリレート等が例示される。

水酸基含有アルキルモノ（メタ）アクリレートは、水酸基含有直鎖アルキルモノ（メタ）アクリレート等が例示される。

50

水酸基含有直鎖アルキルモノ（メタ）アクリレートは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシルアクリレート等が例示される。

これらの中でも耐久性及び低温柔軟性の点で全炭素数５～１０の水酸基含有モノ（メタ）アクリレートが好ましく、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートとが特に好ましい。

【００２７】

本開示において「（メタ）アクリレート」とは「アクリレート及びメタクリレートからなる群より選択される少なくとも１つ」を意味する。「（メタ）アクリル」とは「アクリル及びメタクリルからなる群より選択される少なくとも１つ」を意味する。「（メタ）アクリロイル」とは「アクリロイル及びメタクリロイルからなる群より選択される少なくとも１つ」を意味する。

【００２８】

（ａ３－２）イソシアネート基含有モノ（メタ）アクリレート（（ａ３－２）成分ともいう）

（ａ３－２）成分は、各種公知のイソシアネート基含有モノ（メタ）アクリレートを特に制限なく使用できる。（ａ３－２）成分は二種以上を併用できる。（ａ３－２）成分は、２－イソシアナトエチル（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等が例示される。

【００２９】

（Ａ）成分の製造法は特に限定されず、各種公知のポリウレタン（メタ）アクリレートの製法を採用できる。以下、（ａ３－１）成分を用いた場合に得られる（Ａ）成分（以下、（Ａ１）成分）と、（ａ３－２）成分を用いた場合に得られる（Ａ）成分（以下、（Ａ２）成分）とについて説明する。なお、（Ａ）成分として（Ａ１）成分と（Ａ２）成分を併用できる。

【００３０】

（Ａ１）成分は、（ａ１）成分と（ａ２）成分とを反応させてイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（（Ａ１'）成分ともいう）を一旦製造し、次いで（Ａ１'）成分と（ａ３－１）成分を反応させることにより得られる。反応温度及び反応時間は特に限定されず、７０～８５℃程度が好ましく、１～５時間程度が好ましい。（Ａ１）成分と（Ａ２）成分の製造はいずれも無溶剤下で行ってもよいが、後述の（Ｂ）成分の存在下で行うこともできる。

【００３１】

また、（ａ１）成分と（ａ２）成分の使用比率は特に限定されないが、（ａ２）成分のイソシアネート基のモル数（ $\text{NCO}_{(a2)}$ ）と（ａ１）成分の水酸基のモル数（ $\text{OH}_{(a1)}$ ）との比（ $\text{NCO}_{(a2)} / \text{OH}_{(a1)}$ ）の上限は２、１．９、１．８、１．７、１．６、１．５、１．４、１．３、１．２、１．１、１．０５等が例示され、下限は１．９、１．８、１．７、１．６、１．５、１．４、１．３、１．２、１．１、１．０５、１．０１等が例示される。（ $\text{NCO}_{(a2)} / \text{OH}_{(a1)}$ ）の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。１つの実施形態において、分子量制御の観点から１．０１～２程度が好ましい。

【００３２】

また、（Ａ１'）成分と（ａ３－１）成分の比率も特に限定されないが、前者のイソシアネート基のモル数（ $\text{NCO}_{(A1')}$ ）と後者の水酸基のモル数（ $\text{OH}_{(a3-1)}$ ）との比（ $\text{NCO}_{(A1')} / \text{OH}_{(a3-1)}$ ）の上限は１、０．９、０．８、０．７、０．６、０．５、０．４、０．３等が例示され、下限は０．９、０．８、０．７、０．６、０．５、０．４、０．３、０．２５等が例示される。（ $\text{NCO}_{(A1')} / \text{OH}_{(a3-1)}$ ）の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。１つの実施形態において、紫外線硬化性の観点から０．２５～１程度が好ましい。

【0033】

(A2)成分は、(a1)成分と(a2)成分とを反応させて水酸基末端ポリウレタン(以下、(A2')成分)を得た後、(A2')成分と(a3-2)成分を反応させればよい。反応温度及び反応時間は(A1)成分の項目において記載したものと同様である。

【0034】

また、(a1)成分と(a2)成分の使用比率は特に限定されないが、 $(\text{NCO}_{(a2)} / \text{OH}_{(a1)})$ の上限は0.99、0.9、0.8、0.7、0.6、0.55等が例示され、下限は0.95、0.8、0.7、0.6、0.5等が例示される。 $(\text{NCO}_{(a2)} / \text{OH}_{(a1)})$ の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、分子量制御の観点から $(\text{NCO}_{(a2)} / \text{OH}_{(a1)})$ は0.50~0.99程度が好ましい。

10

【0035】

(A2')成分と(a3-2)成分の比率も特に限定されないが、(a3-2)成分のイソシアネート基のモル数 $(\text{NCO}_{(a3-2)})$ と(A2')成分の水酸基のモル数 $(\text{OH}_{(A2')})$ との比 $(\text{NCO}_{(a3-2)} / \text{OH}_{(A2')})$ の上限は1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.55等が例示され、下限は0.95、0.8、0.7、0.6、0.5等が例示される。 $(\text{NCO}_{(a3-2)} / \text{OH}_{(A2')})$ の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、紫外線硬化性の観点から $(\text{NCO}_{(a3-2)} / \text{OH}_{(A2')})$ は0.5~1程度が好ましい。

20

【0036】

(A)成分中の(メタ)アクリロイル基の平均個数は特に制限されないが、その上限は、4、3.5、3、2.5、2.2、2等が例示され、下限は、3.5、3、2.5、2.2、2、1.8、1.5等が例示される。(A)成分中の(メタ)アクリロイル基の平均個数の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、好ましくは1.5~4程度、より好ましくは2~4程度、さらに好ましくは1.8~2.2程度である。

【0037】

なお、本開示において、「(A)成分中の(メタ)アクリロイル基の平均個数」とは、(A)成分の1分子中に存在する(メタ)アクリロイル基についての平均個数であり、(A)成分中に存在する(メタ)アクリロイル基の個数の総和を(A)成分の全分子数で割ったものである。上記平均個数は各成分の物質質量等に基づいて計算することができる。

30

【0038】

(A)成分の物性は特に限定されないが、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算値。以下、同様。))の上限は90,000、80,000、70,000、60,000、58,000、55,000、50,000、40,000、30,000、20,000、15,000等が例示され、下限は85,000、80,000、70,000、60,000、58,000、55,000、50,000、40,000、30,000、20,000、10,000等が例示される。(A)成分の重量平均分子量の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、粘着力及び高温保持力の観点から(A)成分の重量平均分子量は、10,000~90,000が好ましい。

40

【0039】

また、(A)成分のガードナー色数は特に限定されないが1以下が好ましい。

【0040】

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(A)成分の含有量の上限は、60、50、49、45、40、35、25、21質量%等が例示され、下限は、49、45、40、35、25、21、20質量%等が例示される。上記含有量の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、硬化性及び粘着力並びに粘着剤のハンドリング性の観点から、(A)成分

50

、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(A)成分の比率は、20～60質量%が好ましく、20～50質量%がより好ましく、20～45質量%がより好ましい。

【0041】

(B)アルキル基の炭素数が4～12のアルキルモノ(メタ)アクリレート((B)成分ともいう)

(B)成分は、アルキル基の炭素数が4～12のアルキルモノ(メタ)アクリレートを特に制限なく使用できる。(B)成分は二種以上を併用できる。(B)成分は、直鎖アルキルモノ(メタ)アクリレート、分岐アルキルモノ(メタ)アクリレート等が例示される。

アルキル基の炭素数が4～12の直鎖アルキルモノ(メタ)アクリレートは、n-ブチルアクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等が例示される。

アルキル基の炭素数が4～12の分岐アルキルモノ(メタ)アクリレートは、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(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、イソデシル(メタ)アクリレート等が例示される。

【0042】

なお(B)成分のアルキル基の炭素数の上限は12、11、10、9個等が例示され、下限は11、10、9、8個等が例示される。(B)成分のアルキル基の炭素数の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、粘着力及び粘着組成物の粘度の観点から(B)成分のアルキル基の炭素数は8～12個が好ましい。

【0043】

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(B)成分の含有量の上限は、50、45、40、35、30、25、20、15質量%等が例示され、下限は、45、40、35、30、25、20、15、10質量%等が例示される。上記含有量の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、硬化物のハンドリング性及び粘着力の観点から、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(B)成分の含有量は、10～50質量%が好ましく、20～40質量%がより好ましい。

【0044】

(C)シクロアルキル基の炭素数が6～10のシクロアルキルモノ(メタ)アクリレート((C)成分ともいう)

(C)成分は、シクロアルキル基の炭素数が6～10のシクロアルキルモノ(メタ)アクリレートを特に制限なく使用できる。(C)成分は、単環アルキルモノ(メタ)アクリレート、架橋環アルキルモノ(メタ)アクリレート等が例示される。

単環アルキルモノ(メタ)アクリレートは、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が例示される。

架橋環アルキルモノ(メタ)アクリレートは、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等が例示される。本開示において「架橋環」とは、同じ環の互いに隣接しない2個以上の炭素を連結する構造を有している環を意味する。

【0045】

なお(C)成分のアルキル基の炭素数の上限は10、9、8、7個等が例示され、下限は9、8、7、6個等が例示される。(C)成分のアルキル基の炭素数の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、粘着力の観点から(C)成分のアルキル基の炭素数は6～10が好ましい。

【0046】

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(C)成分の

含有量の上限は、50、45、40、35、30、25、20、15質量%等が例示され、下限は、45、40、35、30、25、20、15、10質量%等が例示される。上記含有量の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。1つの実施形態において、粘着力及び高温保持力並びに及び粘着剤のハンドリング性の観点から、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(C)成分の含有量は、10～50質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましい。

【0047】

(D)一級水酸基含有モノ(メタ)アクリレート((D)成分ともいう)

(D)成分は、各種公知の一級水酸基含有モノ(メタ)アクリレートを特に制限なく使用できる。(D)成分は二種以上を併用できる。(D)成分は、一級水酸基含有非環式モノ(メタ)アクリレート、一級水酸基含有環式モノ(メタ)アクリレート等が例示される。

10

【0048】

本開示において「非環式モノ(メタ)アクリレート」とは分子内に環状構造を含まないモノ(メタ)アクリレートである。一級水酸基含有非環式モノ(メタ)アクリレートは、一級水酸基含有直鎖アルキルモノ(メタ)アクリレート、一級水酸基含有分岐アルキルモノ(メタ)アクリレート等が例示される。一級水酸基含有直鎖アルキルモノ(メタ)アクリレートは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が例示される。

【0049】

本開示において「環式モノ(メタ)アクリレート」とは分子内に環状構造を含むモノ(メタ)アクリレートである。「環式モノ(メタ)アクリレート」は、シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート等が例示される。

20

【0050】

(D)成分に含まれる一級水酸基の数は、特に限定されないが、耐湿熱性の観点から1～2個程度が好ましい。

【0051】

(D)成分の全炭素数は、特に限定されないが、粘着力の観点から5～10個程度が好ましい。

【0052】

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(D)成分の含有量の上限は、60、55、50、45、40、35、30、25、21質量%等が例示され、下限は、55、50、45、40、35、30、25、21、20質量%等が例示される。上記含有量の範囲は適宜（例えば上記上限及び下限の値から選択して）設定され得る。1つの実施形態において、硬化物の硬化性及び耐久性の観点から、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(D)成分の含有量は、20～60質量%が好ましく、21～60質量%がより好ましく、21～40質量%がさらに好ましい。

30

【0053】

(E)光重合開始剤((E)成分ともいう)

(E)成分は、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤((E1)成分ともいう)及びアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤((E2)成分ともいう)からなる群から選択される1種以上のものである。(E1)成分、(E2)成分ともに2種以上を併用してもよい。また(E1)成分、(E2)成分を併用して使用してもよい。

40

【0054】

(E1) α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤

(E1)成分は、各種公知のものを特に制限なく使用できる。本開示において「 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤」とは α -ヒドロキシアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤である。(E1)成分は、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-

50

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-オン等が例示される。

【0055】

(E2) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤

(E2) 成分は、各種公知のものを特に制限なく使用できる。本開示において「アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤」とはアシルホスフィンオキサイド構造を有する光重合開始剤である。(E2) 成分は、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サイド等が例示される。

10

【0056】

(E1) 成分及び(E2) 成分の中でも高温時の耐黄変性の点より1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと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サイドが好ましい。

【0057】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計質量に対する(E) 成分の含有量の上限は、2、1.5、1、0.5質量%等が例示され、下限は、1.5、1、0.5、0.1質量%等が例示される。上記含有量の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、粘着剤の硬化性及び高温時の耐熱黄変性の観点から、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の合計質量に対する(E) 成分の含有量は、0.1~2質量%が好ましく、0.1~1質量%がより好ましく、0.1~0.5質量%がさらに好ましい。

20

【0058】

(F) ヒンダードフェノール系酸化防止剤((F) 成分ともいう)

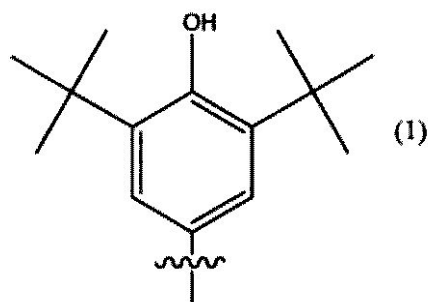
本開示において「ヒンダードフェノール系酸化防止剤」とは、下記ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤((F1) 成分ともいう)、下記セミヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤((F2) 成分ともいう)、下記レスヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤((F3) 成分ともいう)からなる群より選択される少なくとも1つを意味する。(F1)~(F3) 成分は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

30

【0059】

本開示において、ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤(F1)とは下記一般式(1)で表される

【化1】



40

構造を有する酸化防止剤を意味する。

【0060】

ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤は、テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸]ペンタエリトリール(BASF社製のIrganox 1010)、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル(BASF社製のIrganox 1076)、オクチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロ肉桂酸(BASF社製のI

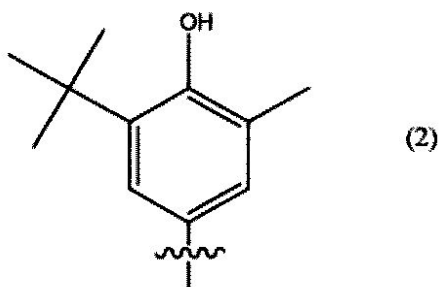
50

rganox 1135)、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)メシチレン(BASF社製のIrganox 1330)等が例示される。

【0061】

本開示において、セミヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤(F2)は下記一般式(2)で表される

【化2】



10

構造を有する酸化防止剤を意味する。

【0062】

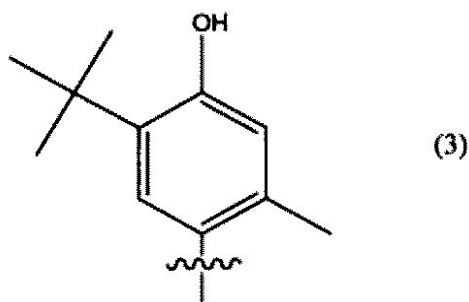
セミヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤は、3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン(アデカ社製のアデカスタブAO-80)、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート](BASF社製のIrganox 245)、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート](アデカ社製のアデカスタブAO-70)等が例示される。

20

【0063】

本開示において、レスヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤(F3)とは下記一般式(3)で表される

【化3】



30

構造を有する酸化防止剤を意味する。

40

【0064】

レスヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤は、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(アデカ社製のアデカスタブAO-30)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(アデカ社製のアデカスタブAO-40)等が例示される。

【0065】

従来、ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤を使用する場合、所望の効果を達成する為には、上記一般式(1)で表わされる成分を必須としなければならない場合があった。しかし驚くべきことに、本発明では上記一般式(1)で表わされる成分を必須としなくとも一般式(2)で表わされるセミヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤の

50

みを用いることにより所望の効果を達成できることが明らかとなった。さらに驚くべきことには一般式(3)で表わされるレスヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤のみを使用した場合であっても所望の効果を達成できることが明らかとなった。

【0066】

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(F)成分の含有量の上限は、2、1.5、1、0.5質量%等が例示され、下限は、1.5、1、0.5、0.1質量%等が例示される。上記含有量の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(F)成分の含有量は、耐熱黄変性の観点から、0.1~2質量%が好ましく、0.1~1質量%がより好ましい。

10

【0067】

(G)チオエーテル系酸化防止剤((G)成分ともいう)

本開示において「チオエーテル系酸化防止剤」とは、チオエーテル構造を有する酸化防止剤を意味し、特に制限なく使用できる。(G)成分は2種類以上を併用してもよい。

【0068】

チオエーテル系酸化防止剤は、3-アルキルチオプロピオン酸又はそのエステル、チオカルボン酸アルキルエステルの2量化チオエーテル、ジアルキルスルフィド等が例示される。

【0069】

3-アルキルチオプロピオン酸又はそのエステルは、3-ラウリルチオプロピオン酸、3-ラウリルチオプロピオン酸メチル、(3-オクチルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-デシルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ラウリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-オレイルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ステアリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ラウリルチオプロピオン酸)-4,4'-チオジ(3-メチル-5-tert-ブチル-4-フェノール)エステル等が例示される。

20

【0070】

チオカルボン酸アルキルエステルの2量化チオエーテルは、ジオクチルチオジプロピオネート、ジデシルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリル-β,β'-チオジブチレート等が例示される。

30

【0071】

ジアルキルスルフィドは、ジメチルスルフィド、メチルドデシルスルフィド、ジラウリルスルフィド、ジステアリルスルフィド等が例示される。

【0072】

その他のチオエーテル系酸化防止剤は、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、2,4-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール等が例示される。

【0073】

(G)成分の市販品は、ジオクタデシル-3,3'-チオジプロピオネート(三菱ケミカル社製の「DSTP「ヨシトミ」」)、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート(三菱ケミカル社製の「DLTP「ヨシトミ」」)、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート(アデカ社製の「アデカスタブAO-503」)、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、4,6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール(BASF社製の「Irganox 1726」)、2,2'-チオジエチルビス[3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](BASF社製の「Irganox 1035」)等が例示される。

40

【0074】

(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する(G)成分の含有量の上限は、2、1.5、1、0.5質量%等が例示され、下限は、1.5、1、0

50

． 5、0． 1 質量 % 等が例示される。(G) 成分の含有量の範囲は適宜 (例えば上記上限及び下限の値から選択して) 設定され得る。1 つの実施形態において、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分の合計質量に対する (G) 成分の含有量は、耐熱黄変性の観点から、0． 1 ～ 2 質量 % が好ましく、0． 1 ～ 1 質量 % がより好ましい。

【0075】

上記粘着剤における上記 (F) 成分の含有量と上記 (G) 成分の含有量との質量比 ((F) / (G)) は、上限は 2． 0、1． 5、1． 0、0． 8 等が例示され、下限は 1． 5、1． 0、0． 7 等が例示される。((F) / (G)) の範囲は適宜 (例えば上記上限及び下限の値から選択して) 設定され得る。1 つの実施形態において、質量比 ((F) / (G)) は、耐熱黄変性の観点から、0． 7 ～ 2． 0 が好ましく、1． 0 ～ 1． 5 がより好ましい。

10

【0076】

(H) 粘着付与樹脂 ((H) 成分ともいう)

(H) 成分は、粘着力及び柔軟性向上の目的で利用可能な任意成分であり、ロジン誘導体や水素添加樹脂等が挙げられる。水素添加樹脂はロジン及びロジン誘導体の水素添加樹脂、テルペンフェノール樹脂の水素添加樹脂、石油樹脂の水素添加樹脂等が例示される。

【0077】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分の合計質量に対する (H) 成分の含有量の上限は、5、4、3、2、1 質量 % 等が例示され、下限は 4、3、2、1、0 質量 % 等が例示される。上記含有量の範囲は適宜 (例えば上記上限及び下限の値から選択して) 設定され得る。1 つの実施形態において、高温保持力の観点から、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分の合計質量に対する (H) 成分の含有量は 5 質量 % 以下が好ましい。

20

【0078】

(I) 紫外線非反応性溶剤 ((I) 成分ともいう)

本開示において、「紫外線非反応性溶剤」とは、紫外線を照射しても反応 (重合) しない溶剤を意味する。

【0079】

紫外線非反応性溶剤は、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール等が例示される。

30

【0080】

上記粘着剤に含まれる紫外線非反応性溶剤の含有量が好ましくは 1 質量 % 未満、より好ましくは 0． 1 質量 % 未満、さらに好ましくは 0． 01 質量 % 未満、最も好ましくは 0 質量 % である。なお、粘着剤に含まれる紫外線非反応性溶剤は、上記粘着剤の各原料に由来する場合がある。

【0081】

1 つの実施形態において、本発明に係る粘着剤における (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分の比率は、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分の合計質量に対して、夫々の比率が順に 20 ～ 60 質量 %、10 ～ 50 質量 %、10 ～ 50 質量 %、及び 20 ～ 60 質量 % が好ましい。

40

【0082】

(添加剤)

上記粘着剤は、必要に応じて、上記 (A) ～ (I) 成分以外の剤を添加剤として含み得る。添加剤は 2 種以上を併用してもよい。添加剤は、表面調整剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、無機フィラー、シランカップリング剤、コロイダルシリカ、消泡剤、湿潤剤、防錆剤等が例示される。

【0083】

1 つの実施形態において、添加剤含有量は、粘着剤 100 質量部に対して、50、40

50

、25、10、5、1、0.1、0.01質量部未満、0質量部等が例示される。

【0084】

(粘着剤の製造方法)

本発明の粘着剤は、(A)成分、(B)成分、(D)成分、(E)成分、(F)成分及び(G)成分並びに必要に応じて(C)成分、(H)成分及び前記添加剤からなる群より選ばれる少なくとも一種を混合することによって得られる。混合手段及び混合順序は特に限定されない。また、(A)成分使用時に(B)成分を希釈溶剤として使用した場合は、(A)成分の(B)成分の溶液に、本発明の粘着剤の原料を混合すればよい。

【0085】

(粘着剤の物性等)

本発明の粘着剤は、ガードナー色数(JIS K5600)が好ましくは1以下、好ましくはハーゼン色数(JIS K5600)が250以下であり、透明性に優れる。

【0086】

本発明の粘着剤の粘度(mPa・s/25℃)の上限は、10000、9000、8000、7000、6000、5000、4000、3000、2000、1000、750、500、250、150等が例示され、下限は、9000、8000、7000、6000、5000、4000、3000、2000、1000、750、500、250、150、100等が例示される。上記粘度の範囲は適宜(例えば上記上限及び下限の値から選択して)設定され得る。1つの実施形態において、本発明の粘着剤の粘度(mPa・s/25℃)が好ましくは100~10000、より好ましくは500~7000である。上記粘度は、E型粘度計(TVE-10(東機産業(株)製)による測定値(5分)である。

【0087】

(2. 硬化物)

本開示は、上記紫外線硬化型粘着剤の硬化物を提供する。本発明の硬化物は、本発明の紫外線硬化型粘着剤を硬化させたものであり、粘着層として機能する。

【0088】

本発明の硬化物の形成方法は特に限定されず、本発明の粘着剤を各種プラスチックフィルム基材に塗工し、紫外線を照射することにより得られる。紫外線光源は、キセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプを有する紫外線照射装置が例示される。該装置における、紫外線光量及び光源、並びに搬送速度等の条件は特に限定されず、光量が80~160W/cm程度、搬送速度が3~50m/分程度が好ましい。

【0089】

プラスチックフィルム基材は、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等が例示される。また、これらの架橋フィルムも用いられる。さらに、これらの積層フィルムであってもよい。これらのフィルムは、軽~重剥離処理が施したものであったり、易接着層を備えたものであったりしてよい。

【0090】

本発明の硬化物の厚みも特に限定されず、好ましくは10~1000μm程度、より好ましくは25~500μm程度となる範囲であればよい。

【0091】

(3. 粘着シート)

本開示は、上記硬化物を粘着層とする、粘着シートを提供する。本発明の粘着シートは、前記プラスチックフィルムの少なくとも片面に本発明の硬化物(粘着層)を有する物品

である。該シートはテープ状に加工して使用することもできる。

【実施例】

【0092】

以下に、実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、各例中、部及び%は特記しない限りすべて質量基準である。

【0093】

各製造例中、ベース樹脂であるポリウレタン（メタ）アクリレートの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算値であり、該測定条件は以下のとおりである

測定装置本体：製品名「HLC-8220GPC」、東ソー（株）製

カラム：製品名「TSK Gel G1000H」、「TSK Gel G2000H」、いずれも東ソー（株）製

展開溶媒：テトラヒドロフラン

【0094】

各製造例中、ウレタンプレポリマーのNCO測定方法は、以下のとおりである

測定装置本体：電位差自動滴定装置「製品名AT-400」、KEM（株）製

測定手順：

1：専用秤量瓶にサンプル0.500～1.000g秤量する。

2：0.15mol/Lのジブチルアミン／トルエン溶液を10mL注入する。

3：サンプルを入れた秤量瓶を超音波洗浄機に入れ、サンプルを完全に溶解する。

4：サンプルが完全に溶解しているのを確認し、15分間放置する（直射日光、熱の掛らない所）。

5：15分後、秤量瓶にイソプロピルアルコールを100mL加える。

スターラーピースも静かに秤量瓶に入れる。

6：0.1mol/L塩酸溶液（f=1.00）を用いて滴定を行い、NCO価を求めます。

測定するサンプル量を自動滴定装置にインプット後、測定する。測定差が0.30以内であれば可とする。0.30以上であれば、再度1個測定し、0.30以内を確認する。

【0095】

製造例1

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を備える反応装置に、重量平均分子量2,000のポリプロピレングリコール（ADEKA（株）製、商品名「アデカポリエーテルP-2000」）（以下、PPG2000）869部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下、水添MDI）123部、2-エチルヘキシルアクリレート（以下、2-EHA）333部及びジオクチル錫ジラウレート0.4部を加え、80℃まで昇温して3時間保温した後、中間体であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの2-EHA溶液を得た。続いて、2-ヒドロキシエチルアクリレート（以下、HEA）を8部加え、80℃で2時間保温し、NCO測定にて反応完結を確認することにより、重量平均分子量58,000、1分子中の（メタ）アクリロイル基の平均個数2.0のポリウレタンアクリレート（以下、（A-1）成分）の2-EHA溶液を得た。

【0096】

製造例2

製造例1と同様の反応装置に、PPG2000 884部、イソホロンジイソシアネート（以下、IPDI）106部、2-EHA 333部及びオクチル酸スズ0.4部を加え、80℃まで昇温して3時間保温した後、中間体であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの2-EHA溶液を得た。続いて、4-ヒドロキシブチルアクリレート（以下、4HBA）を10部加え、80℃で2時間保温し、NCO測定にて反応完結を確認することにより、重量平均分子量55,000、1分子中の（メタ）アクリロイル基の平均個数2.0のポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、（A-2）成分）の2-EHA

溶液を得た。

【0097】

製造例 3

製造例 1 と同様の反応装置に、PPG1000 815 部、IPDI 172 部、2-EHA 333 部及びオクチル酸スズ 0.4 部を加え、80℃まで昇温して3時間保温した後、中間体である水酸基末端ポリウレタンの2-EHA溶液を得た。続いて、2-イソシアナトエチルメタアクリレート（昭和電気（株）製、商品名「カレンズMOI」）（以下、MOI）を13部加え、80℃で2時間保温し、NCO測定にて反応完結を確認することにより、重量平均分子量45,000、1分子中の（メタ）アクリロイル基の平均個数2.0のポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、（A-3）成分）の2-EHA溶液を得た。

10

【0098】

製造例 4

冷却管、攪拌機及び窒素導入管を備える反応装置に、重量平均分子量2,000のポリプロピレングリコール（ADEKA（株）製、商品名「アデカポリエーテルP-2000」）（以下、PPG2000）869部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下、水添MDI）123部、n-ブチルアクリレート（以下、BA）333部及びジオクチル錫ジラウレート0.4部を加え、80℃まで昇温して3時間保温した後、中間体であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーのBA溶液を得た。続いて、2-ヒドロキシエチルアクリレート（以下、HEA）を8部加え、80℃で2時間保温し、NCO測定にて反応完結を確認することにより、重量平均分子量58,000、1分子中の（メタ）アクリロイル基の平均個数2.0のポリウレタンアクリレート（以下、（A-4）成分）のBA溶液を得た。

20

【0099】

比較製造例 1

製造例 1 と同様の反応装置に、重量平均分子量4,000の水素添加ポリブタジエンポリオール（日本曹達（株）製、商品名「NISSO-PBGI-3000」）910部、イソホロンジイソシアネート81部及びオクチル酸スズ0.2部を加え、80℃まで昇温して2時間保温した後、NCO測定にて反応完結を確認し、中間体である水酸基末端ウレタンオリゴマーを得た。ついで、2-イソシアナトエチルメタアクリレートを19部加え、80℃で2時間保温し、NCO測定にて反応完結を確認することにより、重量平均分子量36,000、1分子中の（メタ）アクリロイル基の平均個数2.0のポリウレタンメタアクリレートオリゴマー（ア）（以下、（ア）成分という）を得た。

30

【0100】

比較製造例 2

製造例 1 と同様の反応装置に、水酸基含有アクリル系ポリマーの2-EHA溶液479部（根上工業（株）製、商品名「パラクロンSY-1062KY」；アクリル系ポリマー62wt%、重量平均分子量500,000、2-EHA 38wt%）、MOI 3部、オクチル酸スズ0.2部を加え、80℃まで昇温し、4時間保温した後、NCO測定にて反応が完結していることを確認し、重量平均分子量500,000のエチレン性不飽和結合含有アクリル系ポリマー（イ）（以下、（イ）成分）の2-EHA溶液を得た。

40

【0101】

実施例 1

（A）成分として製造例 1 で製造した（A-1）成分、（B）成分として2-EHA、（C）成分としてイソボルニルアクリレート（以下IBXA）、（D）成分としてHEA、（E）成分として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（DKSHジャパン社製、商品名「Luna200」）（以下、Luna200）、（F）成分として3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン（アデカ社製、商品名「アデカスタブAO-80」）（以下、AO

50

80)、並びに(G)成分としてジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート(アデカ社製、商品名「アデカスタブAO-503」)(以下、AO503)を表1で示す質量%となるよう混合することにより、紫外線硬化型粘着剤を得た。溶剤含有率、ガードナー色数及び粘度を表2に示す。なお、(I)成分の含有量は粘着剤の1質量%未満であった。

【0102】

実施例2～13及び比較例1～11

表1に記載するように成分を変更した以外は実施例1と同様にして実施した。なお、(I)成分の含有量はいずれも粘着剤の1質量%未満であった。

【0103】

【表1】

	(A)成分		(B)成分		(C)成分		(D)成分		(E)成分		(F)成分		(G)成分		(H)成分	
	成分名	含有量 (質量%)	成分名	含有量 (質量%)	成分名	含有量 (質量%)	成分名	含有量 (質量%)	成分名	含有量 (質量%)※1	成分名	含有量 (質量%)※2	成分名	含有量 (質量%)※3	成分名	含有量 (質量%)※4
実施例1	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例2	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	0.75	AO503	0.5	—	—
実施例3	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	0.25	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例4	(A-2)	35	2-EHA	20	IBXA	20	4HBA	25	LUNA200	0.25	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例5	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	0.25	AO30	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例6	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	TPO	0.25	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例7	(A-1)	25	2-EHA	20	IBXA	30	HEA	25	TPO	0.25	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例8	(A-2)	45	2-EHA	15	IBXA	15	HEA	25	TPO	0.25	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例9	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	TPO	0.25	AO80	1.5	AO503	1.5	—	—
実施例10	(A-3)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	0.25	AO80	1.5	AO503	1.5	—	—
実施例11	(A-4)	35	BA	20	IBXA	20	HEA	25	TPO	0.25	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
実施例12	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	TPO	0.25	AO80	0.25	Irganox1726	0.25	—	—
実施例13	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	TPO	0.25	AO80	0.5	AO503	0.5	KE311	5
比較例1	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA 2HBA	10 15	LUNA200	1	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
比較例2	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	—	—	—	—	—	—
比較例3	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	0.5	—	—	—	—
比較例4	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	—	—	AO503	0.5	—	—
比較例5	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	3	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
比較例6	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	3	AO503	3	—	—
比較例7	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	0.5	AO503	0.5	KE311	10
比較例8	ア	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
比較例9	イ	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
比較例10	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	Irg. 651	1	AO80	0.5	AO503	0.5	—	—
比較例11	(A-1)	35	2-EHA	20	IBXA	20	HEA	25	LUNA200	1	AO80	0.5	AO503	1	—	—

表中に記載の使用量(質量%)は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計質量に対する比率である。

2-EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート(三菱ケミカル(株)製、商品名「アクリル酸2-エチルヘキシル」)

BA: n-ブチルアクリレート(三菱ケミカル(株)製、商品名「アクリル酸ブチル」)

IBXA: イソボルニルアクリレート(大阪有機化学(株)製、商品名「IBXA」)

HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート(大阪有機化学(株)製、商品名「HEA」)

4HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート(大阪有機化学(株)製、商品名「4-HBA」)

2HBA: 2-ヒドロキシブチルアクリレート(共栄社化学(株)製、商品名「ライトアクリレートHOB-A」)

Luna200: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(DKSHジャパン(株)製、商品名「Luna200」)

TPO: 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サイド(DKSHジャパン(株)製、商品名「Speedcure TPO」)

Irg. 651: 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(BASF社製、商品名Irgacure 651)

AO30: 1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン((株)アデカ製、商品名「アデカスタブAO-30」)

AO80: 3, 9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン((株)アデカ製、商品名「アデカスタブAO-80」)

AO503: ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート((株)アデカ製、商品名「アデカスタブAO-503」)

10

20

30

40

50

I r g a n o x 1 7 2 6 : 4 , 6 - ビス (ドデシルチオメチル) - オークレゾール (B A S F 社製、商品名 I r g a n o x 1 7 2 6)

K E 3 1 1 : 水添ロジンエステル (荒川化学工業 (株) 製、商品名「パインクリスタル K E - 3 1 1」)

【0104】

実施例及び比較例の各粘着剤について、相溶性、ガードナー色数、溶剤含有率及び粘度を以下の基準及び条件で評価及び測定を行った。

<相溶性>

○：均一であり完全に透明

×：白濁、沈降物、不溶解物及び液相分離のいずれかを確認

10

【0105】

<ガードナー色数>

J I S K 5 6 0 0 に準拠した測定値。

【0106】

<溶剤含有率>

下記条件におけるガスクロマトグラフ装置の測定値。

(分析装置)

G C : A g i l e n t 6 8 5 0 (アジレント・テクノロジー (株) 製)

(G C 測定条件)

G C カラム : H P - 1 (アジレント・テクノロジー (株) 製)

20

カラム温度 : 5 0 ° C (1 0 m i n) → 1 0 ° C / m i n → 3 0 0 ° C (1 0 m i n)

カラム流量 : 2 . 0 m l / m i n

C a r r i e r g a s : ヘリウム

注入方法 : S p l i t (5 0 : 1)

検出温度 : 3 0 0 ° C

【0107】

<粘度 (m P a ・ s) >

E 型粘度計 (T V E - 1 0 (東機産業 (株) 製) による 2 5 ° C 及び 5 分の条件の測定値

。

【0108】

30

【表 2】

	色調ガードナー カラー	溶剤含有率	相溶性	粘度
実施例 1	1 以下	0.06%	○	2960
実施例 2	1 以下	0.06%	○	2970
実施例 3	1 以下	0.06%	○	2960
実施例 4	1 以下	0.06%	○	2040
実施例 5	1 以下	0.08%	○	2960
実施例 6	1 以下	0.08%	○	2960
実施例 7	1 以下	0.06%	○	750
実施例 8	1 以下	0.06%	○	4500
実施例 9	1 以下	0.06%	○	3020
実施例 10	1 以下	0.06%	○	1560
実施例 11	1 以下	0.06%	○	2110
実施例 12	1 以下	0.06%	○	2920
実施例 13	1 以下	0.06%	○	3080
比較例 1	1 以下	0.06%	○	3230
比較例 2	1 以下	0.06%	○	2950
比較例 3	1 以下	0.06%	○	2960
比較例 4	1 以下	0.06%	○	2960
比較例 5	1 以下	0.06%	○	2960
比較例 6	1 以下	0.08%	○	2990
比較例 7	1 以下	0.06%	○	3230
比較例 8	1 以下	0.06%	×	—
比較例 9	1 以下	0.06%	×	—
比較例 10	1 以下	0.06%	○	2960
比較例 11	1 以下	0.06%	○	2960

10

20

【0109】

実施例及び比較例の各紫外線硬化型粘着剤について以下の測定、試験及び評価を実施した。

【0110】

30

1. 粘着力試験

(1) 粘着剤を、75 μm 厚の重剥離処理ポリエステルフィルム（パナック（株）製、商品名「SP-PET-03-75BU」）上に、硬化後の膜厚が250 μm となるよう塗布し、粘着剤組成物塗布層に38 μm 厚の軽剥離処理ポリエステルフィルム（パナック（株）製、商品名「SP-PET-01-38BU」）の剥離処理面を貼り合わせる。次いで、得られた塗工フィルムを、大気中、高圧水銀灯（100 mW/cm^2 、900 mJ/cm^2 ）で紫外線を照射することで、粘着層を含む積層フィルム（軽剥離処理ポリエステルフィルム／粘着層／重剥離処理ポリエステルフィルム）を作製した。

(2) 次に、積層フィルムの重剥離処理ポリエステルフィルムを剥がし、50 μm のポリエステルフィルム（東洋紡績（株）製、コスモシャインA-4300）を2kgローラーで貼り合わせた後、軽剥離処理ポリエステルフィルムを剥がし、片面粘着シートをガラス板に2kgローラーで貼り合わせて粘着試験用積層体（コスモシャインA-4300／粘着層／ガラス板）を作製し、これを25℃及び50%RHの条件下で24時間放置した。

40

(3) 次いで、該片面粘着シートをガラス板から180°方向に300 mm/min の速度で剥離することによって、粘着力（N／25 mm ）を測定した。なお、測定は、市販の機械（AND（株）製、テンシロン万能材料試験機）を用いた。

【0111】

2. 粘着層の再剥離性試験

前記項目1.(3)の粘着力試験実施後のガラス板における糊残り状態を以下の基準で

50

目視評価した。

○：糊残りが無い

△：部分的にやや糊残りがある

×：ガラス表面全面に糊残りがある

【0112】

3. 透明性評価

前記項目1. (2)に係る粘着試験用積層体のヘイズ値と、これを温度85℃及び85%RHの恒温恒湿槽中に500時間静置した後のヘイズ値とを、村上色彩技術研究所製カラーヘイズメーターを用いて、JIS K 5400に準拠し測定した。なお、得られたヘイズ値は、基材（コスモシャインA-4300及びガラス板）のヘイズ値を含めた値である。

10

【0113】

4. 粘着層の耐久性評価

前記項目1. (2)に係る粘着試験用積層体を、温度85℃及び85%RHの恒温恒湿槽中に500時間静置した後、粘着層の耐久性を以下の基準で評価した。

○：基材の剥がれ、粘着層中の気泡、粘着層の破損のいずれもなし

×：基材の剥がれ、粘着層中の気泡、粘着層の破損の少なくとも一の欠陥が発生

【0114】

5. 耐熱黄変性評価

前記項目1. (2)に係る粘着試験用積層体を、分光色差計（日本電色工業社製、製品名「分光色差計SE6000」）で耐熱試験前黄変度（b*）を測定した。また、温度105℃の恒温槽中に250時間静置した後に、同様に黄変度（b*）を測定した。粘着層の黄変度の変化（Δb*）を評価した。粘着層の黄変度の変化（Δb*）数値が小さいほど耐熱黄変性が良好であることを示す。

20

【0115】

6. 保持力試験

前記項目1. (2)に係る片面粘着シートを、ステンレス板に2kgローラーで貼り合わせ、25℃及び50%RHの条件下で24時間放置した。次いで、JIS Z-1524に準じ、該片面粘着シートの一端に1kgの荷重を垂直方向に負荷し、恒温槽付き保持力試験機（テスター産業（株）製、クリープテスター（恒温槽付き））中で105℃の条件で、粘着テープがずれ落ちるまでの時間を測定した。

30

【0116】

【表3】

	1. 粘着力 (N/25mm)	2. 再剥離性	3. 透明性		4. 耐久性	5. 耐熱黄変性			6. 保持力 (時間)
			湿熱試験前	湿熱試験後		耐熱試験前b*	耐熱試験後b*	Δb*	
実施例1	21	○	0.3	0.3	○	0.6	2.4	1.8	>100
実施例2	21	○	0.3	0.3	○	0.7	2.2	1.5	>100
実施例3	16	○	0.3	0.3	○	0.8	1.5	0.7	>100
実施例4	19	○	0.3	0.3	○	0.8	1.1	0.3	>100
実施例5	16	○	0.3	0.3	○	0.8	1.6	0.8	>100
実施例6	20	○	0.3	0.3	○	0.7	1.2	0.5	>100
実施例7	30	○	0.3	0.3	○	0.4	0.8	0.4	>100
実施例8	40	○	0.3	0.3	○	0.8	1.4	0.6	>100
実施例9	25	○	0.3	0.3	○	0.7	1	0.3	>100
実施例10	20	○	0.3	0.3	○	0.7	1.3	0.6	>100
実施例11	35	○	0.3	0.3	○	0.4	0.7	0.3	>100
実施例12	24	○	0.3	0.3	○	0.7	1.3	0.6	>100
実施例13	28	○	0.3	0.3	○	0.8	1.7	0.9	>100
比較例1	22	○	0.3	1.3	×	0.5	2.6	2.1	>100
比較例2	23	○	0.3	0.3	○	0.8	3.5	2.7	>100
比較例3	23	○	0.3	0.3	○	0.8	3.3	2.5	>100
比較例4	19	○	0.3	0.3	○	0.9	3.1	2.2	>100
比較例5	25	○	0.4	0.4	○	0.7	4.1	3.4	>100
比較例6	19	○	0.3	0.3	○	0.8	2.5	1.7	50
比較例9	28	○	0.3	0.3	○	0.5	1.8	1.3	20
比較例10	23	○	0.3	0.3	○	0.8	3.2	2.4	>100
比較例11	23	○	0.3	0.3	○	0.8	3.4	2.6	>100

40

50

