(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167626
(43) 공개일자 2024년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/06 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01) *C09J 7/10* (2018.01)
C09J 7/38 (2018.01) *G09F 9/30* (2006.01)
H10K 102/00 (2023.01) *H10K 59/80* (2023.01)
H10K 77/10 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C09J 133/06 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7025936
(22) 출원일자(국제) 2023년03월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009981
(87) 국제공개번호 WO 2023/189573
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-056418 2022년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
미네모토 마사야
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-1-1 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **점착 시트, 이형 필름을 갖는 점착 시트, 및 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트**

(57) 요 약

플렉시블성 및 내유성이 우수한 점착 시트로서, (메타)아크릴계 공중합체(A), 광경화성 화합물(B), 및 광중합 개시제(C)를 포함하는 점착제 조성물로 형성되는 점착제층을 구비하며, 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)가, 탄소수가 3~6인 직쇄 및/또는 분기 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위와, 유리 전이 온도가, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 낮은 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위를 포함하고, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위의 비율이 20질량% 이상 60질량% 이하이고, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위에 대한 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위의 함유 질량비(W(a2)/W(a1))가 0.3~3.0이고, -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 800kPa 이하인, 점착 시트로 한다.

(52) CPC특허분류
C09J 4/06 (2013.01)
C09J 7/10 (2021.08)
C09J 7/38 (2018.01)
G09F 9/301 (2013.01)
H10K 59/8722 (2023.02)
H10K 77/111 (2023.02)
C09J 2203/318 (2020.08)
C09J 2301/312 (2020.08)
C09J 2301/408 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(메타)아크릴계 공중합체(A), 광경화성 화합물(B), 및 광중합 개시제(C)를 포함하는 점착제 조성물로 형성되는 점착제층을 구비하는 점착 시트로서,

상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)가, 탄소수가 3~6인 직쇄 및/또는 분기 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위와, 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도가, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 낮은 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위를 포함하며,

상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 구성하는 모든 구성 단위 100질량%에 대한, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위의 비율이 20질량% 이상 60질량% 이하이고,

상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위에 대한 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위의 함유 질량비(W(a2)/W(a1))가 0.3~3.0이고,

상기 점착 시트의 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 800kPa 이하인, 점착 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)가, 극성기 함유 모노머(a3) 유래의 구성 단위를 더 포함하는, 점착 시트.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)의 중량 평균 분자량이 60만~150만인, 점착 시트.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광경화성 화합물(B)이, 폴리알킬렌옥사이드 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트인, 점착 시트.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 점착제 조성물이, 실란 커플링제(D)를 더 포함하는, 점착 시트.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 점착 시트의 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 500kPa 이하인, 점착 시트.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 점착 시트의 겔분율이 30~95질량%인, 점착 시트.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식으로부터 구해지는 내유 점착률(X)이 84% 이상인, 점착 시트.

$X(\%)=(B/A)\times 100$

A : 점착 시트를 폭 10㎜×길이 150㎜로 재단하여 폴리이미드 필름에 첩합하고, 23℃, 50% RH, 박리각 180°, 박리 속도 300㎜/분으로 박리했을 때에 있어서의 상기 폴리이미드 필름 표면에 대한 점착력.

B : 점착 시트를 폭 10㎜×길이 150㎜로 재단하여 폴리이미드 필름에 첩합하고, 점착 시트의 길이 방향의 양단부분에 올레산:스쿠알렌=1:1의 혼합액(인공 피지액)을 1㎕/㎝가 되도록 적하하여, 23℃, 50% RH에서 5일간 보관한 후의, 박리각 180°, 박리 속도 300㎜/분으로 박리했을 때에 있어서의 상기 폴리이미드 필름 표면에 대한 점착력.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

투명인, 점착 시트.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

전광선 투과율이 80% 이상이고, 헤이즈가 5% 이하인, 점착 시트.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용으로서 사용하는, 점착 시트.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 점착 시트와, 이형 필름이 적층하여 이루어지는 구성을 구비한 이형 필름을 갖는 점착 시트.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 점착 시트 또는 제 12 항에 기재된 이형 필름을 갖는 점착 시트로 이루어지는 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재가, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 아라미드 필름, 및 유리판으로부터 선택되는 어느 부재를 포함하는, 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 점착 시트, 이형 필름을 갖는 점착 시트, 및 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트에 관한 것으로서, 더 상세하게는, 충분한 점착성, 플렉시블성을 가짐과 함께, 내유성(耐油性)이 우수한, 점착 시트, 이형 필름을 갖는 점착 시트, 및 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근래, 유기 발광 다이오드(OLED)나 양자점(QD)을 이용한, 플렉시블 화상 표시 장치가 개발되어, 널리 상용화되고 있다.

[0003] 플렉시블 화상 표시 장치로서는, 화상 표시면이 곡면 형상을 갖는 벤더블, 반복 절곡이 가능한 폴더블, 권취(卷取)할 수 있는 롤러블, 신축되는 스트레처블 등을 들 수 있다.

[0004] 이와 같은 플렉시블 화상 표시 장치에 있어서는, 광학 특성은 물론이고, 플렉시블성, 특히 절곡에 대한 고도의 내구성이 필요하게 된다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 반복 절곡한 후에 접는 부분에서 표시되는 화상에 흐트러짐을 발생시킬 우려가 없는, 점착층을 갖는 적층 필름이 개시되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는, 실사용 환경 하에 가까운 굴곡 시험에 의해서도, 꺾어짐이나 박리가 발생하는 경우가 없는, 소정 범위의 유리 전이 온도 및 저장 탄성률을 갖는 양면 점착 시트와 화상 표시 장치용 플렉시블 부재를 갖는 적층체가 개시되어 있다.

[0007] 그런데, 상기와 같은 플렉시블 화상 표시 장치에 이용하는 표시 화면의 커버 윈도 부재는 고가여서, 상처 방지 등을 위해 커버 윈도의 표면에, 추가로 표면 보호 필름을 적층하여 사용하는 경우가 있다.

[0008] 상기 표시 화면용의 표면 보호 필름은, 표면 보호 특성뿐만 아니라, 절곡에 대한 고도의 내구성도 필요하게 된다.

[0009] 또한, 근래에는, 노트북이나 태블릿, 스마트폰을 사용할 때에 있어서, 하우징이나 화상 표시 화면에, 사람의 손가락 등의 피부가 접촉할 기회가 많아지고 있다. 통상, 피부의 표면에는 땀 외에 피지나 화장품류 등의 유상(油狀) 성분이 존재하기 때문에, 장기간 사용하고 있는 동안에, 예를 들면, 보호 패널과 하우징의 접합부 단부로부터 점차 상기 유상 성분 등이 침입하여, 점착 시트의 점착층에까지 침투하는 경우가 있다. 점착층에 유상 성분 등이 침투한 경우, 점착 시트의 점착제가 피착체의 끝으로부터 밀려나오거나, 상기 표면 보호 필름의 접착력이 저하하여 벗겨지는 등의 문제가 생기기 때문에, 내유성의 개선 요망이 높아지고 있다.

[0010] 예를 들면, 특허문헌 3에는, 히드록시기 함유 (메타)아크릴 수지와 이소시아네이트 경화제를 함유하는 점착제에 있어서, 특정 구조의 아크릴계 수지와 특정 구조의 이소시아네이트 경화제를 병용하는 것에 의해, 절곡 적성, 내피지성 등의 향상을 도모한 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2020-196255호 공보

(특허문헌 0002) 국제공개 제2018/173896호

(특허문헌 0003) 일본공개특허 특개2020-45443호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그러나, 상기 특허문헌 1 및 2에 개시된 기술은, 절곡 시의 내구성은 고려하고 있지만, 내유성까지는 고려한 것이 아니었다.

[0013] 또한, 특허문헌 3에서는, 내유성은 검토되어 있지만, 응집력을 높이는 아크릴산 메틸(Tg:8℃)이나 메타크릴산 메틸(Tg:105℃) 및 이소시아네이트 가교제 등을 포함하기 때문에, 점착제의 유리 전이 온도가 높아, 근래 요구되고 있는 플렉시블성, 특히 저온에서의 플렉시블성의 점에서 아직 충분한 것이 아니며, 플렉시블성과 내유성의 양립에 있어서 가일층의 개량이 요구된다.

[0014] 그래서, 본 발명에서는 이와 같은 배경 하에 있어서, 플렉시블성이 양호함과 함께 내유성이 우수한, 점착 시트, 이형 필름을 갖는 점착 시트, 및 플렉시블 화상 표시 장치용 점착 시트를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0015] 그런데, 본 발명자는 이러한 사정을 감안하여, 특정한 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위와, 상기 알킬(메타)아크릴레이트보다 유리 전이 온도가 낮은 (메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하며, 또한, 상기 알킬(메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위의 비율, 및 상기 알킬(메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위에 대한, 상기 알킬(메타)아크릴레이트보다 유리 전이 온도가 낮은 (메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위의 함유 질량비가 특정 범위인 (메타)아크릴계 공중합체와, 광경화성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는 점착제 조성물로 형성되는 점착제층을 구비하는 점착 시트의 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률을 특정

범위로 하는 것에 의해, 플렉시블성이 양호함과 함께 내유성도 우수함을 발견하였다.

[0016] 즉, 본 발명은, 이하의 양태를 갖는다.

[0017] [1] (메타)아크릴계 공중합체(A), 광경화성 화합물(B), 및 광중합 개시제(C)를 포함하는 점착제 조성물로 형성되는 점착제층을 구비하는 점착 시트로서,

[0018] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)가, 탄소수가 3~6인 직쇄 및/또는 분기 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위와, 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도가, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 낮은 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위를 포함하며,

[0019] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 구성하는 모든 구성 단위 100질량%에 대한, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위의 비율이 20질량% 이상 60질량% 이하이고,

[0020] 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위에 대한 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위의 함유 질량비(W(a2)/W(a1))가 0.3~3.0이고,

[0021] 상기 점착 시트의 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 800kPa 이하인, 점착 시트.

[0022] [2] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)가, 극성기 함유 모노머(a3) 유래의 구성 단위를 더 포함하는, [1]에 기재된 점착 시트.

[0023] [3] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)의 중량 평균 분자량이 60만~150만인, [1] 또는 [2]에 기재된 점착 시트.

[0024] [4] 상기 광경화성 화합물(B)이, 폴리알킬렌옥사이드 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트인, [1]~[3] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0025] [5] 상기 점착제 조성물이, 실란 커플링제(D)를 더 포함하는, [1]~[4] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0026] [6] 상기 점착 시트의 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 500kPa 이하인, [1]~[5] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0027] [7] 상기 점착 시트의 겔분율이 30~95질량%인, [1]~[6] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0028] [8] 하기 식으로부터 구해지는 내유 점착률(X)이 84% 이상인, [1]~[7] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0029] $X(\%)=(B/A)\times 100$

[0030] A : 점착 시트를 폭 10㎜×길이 150㎜로 재단하여 폴리이미드 필름에 첩합(貼合)하고, 23℃, 50% RH, 박리각 180°, 박리 속도 300㎜/분으로 박리했을 때에 있어서의 상기 폴리이미드 필름 표면에 대한 점착력.

[0031] B : 점착 시트를 폭 10㎜×길이 150㎜로 재단하여 폴리이미드 필름에 첩합하고, 점착 시트의 길이 방향의 양단부분에 올레산:스쿠알렌=1:1의 혼합액(인공 피지액)을 1μL/㎝가 되도록 적하하여, 23℃, 50% RH에서 5일간 보관한 후의, 박리각 180°, 박리 속도 300㎜/분으로 박리했을 때에 있어서의 상기 폴리이미드 필름 표면에 대한 점착력.

[0032] [9] 투명인, [1]~[8] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0033] [10] 전광선 투과율이 80% 이상이고, 헤이즈가 5% 이하인, [1]~[9] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0034] [11] 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용으로서 사용하는, [1]~[10] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.

[0035] [12] [1]~[11] 중 어느 것에 기재된 점착 시트와, 이형 필름이 적층하여 이루어지는 구성을 구비한 이형 필름을 갖는 점착 시트.

[0036] [13] [1]~[11] 중 어느 것에 기재된 점착 시트 또는 [12]에 기재된 이형 필름을 갖는 점착 시트로 이루어지는 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트.

[0037] [14] 상기 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재가, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 아라미드 필름, 및 유리판으로부터 선택되는 어느 부재를 포함하는, [13]에 기재된 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 점착 시트는, 예를 들면 플렉시블 화상 표시 장치에 첩합하여 사용하고 있는 동안은, 표면 보호 기능과, 절곡성, 유연성, 복원성 등의 플렉시블성을 가지며, 추가로 내유성도 우수한 표면 보호 필름용 점착 시트가 되는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 실시형태의 일례에 관하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명이 다음에 설명하는 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 또한, 본 발명에 있어서 「필름」이란, 시트, 필름, 테이프를 개념적으로 포함하는 것이다.

[0041] 또한, 화상 표시 패널, 보호 패널 등과 같이 「패널」이라고 표현하는 경우, 판체, 시트 및 필름을 포함하는 것이다.

[0042] 본 발명에 있어서, 「x~y」(x, y는 임의의 숫자)라고 기재한 경우, 특별히 언급하지 않는 한 「x 이상 y 이하」의 뜻과 함께, 「바람직하게는 x보다 크다」 또는 「바람직하게는 y보다 작다」의 뜻도 포함하는 것이다.

[0043] 또한, 「x 이상」(x는 임의의 숫자)이라고 기재한 경우, 특별히 언급하지 않는 한 「바람직하게는 x보다 크다」의 뜻을 포함하고, 「y 이하」(y는 임의의 숫자)라고 기재한 경우, 특별히 언급하지 않는 한 「바람직하게는 y보다 작다」의 뜻도 포함하는 것이다.

[0044] 또한, 「x 및/또는 y(x, y는 임의의 구성)」란, x 및 y의 적어도 일방을 의미하는 것으로서, x만, y만, x 및 y의 3가지를 의미하는 것이다.

[0045] 본 발명에 있어서 「주성분」이란, 대상물의 특성에 큰 영향을 주는 성분의 의미이며, 그 성분의 함유량은, 통상, 대상물 중의 30질량% 이상이고, 바람직하게는 35질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량% 이상이다.

[0046] 또한, 본 발명에 있어서, 「(메타)아크릴」이란, 아크릴 및 메타크릴을 포괄하는 의미이며, 「(메타)아크릴레이트」란 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포괄하는 의미이고, 「(메타)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및 메타크릴로일을 포괄하는 의미이다.

[0047] <점착제 조성물>

[0048] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 점착 시트(이하, 「본 시트」라고 함)는, (메타)아크릴계 공중합체(A)를 주성분으로서 포함하고, 추가로 광경화성 화합물(B), 및 광중합 개시제(C)를 포함하는 점착제 조성물로 형성된다.

[0049] 상기 점착제 조성물은, 활성 에너지선에 의해 경화하는 것이 가교 밀도나 경화도를 조정하기 쉬워, 기재(基材) 등에의 데미지가 적은 것 등의 점에서 바람직하다. 또한, 상기 점착제 조성물은, 후술하는 바와 같이, 다단계로 경화시킬 수 있는 것이어도 된다.

[0050] 이하, 상기 점착제 조성물에 포함되는 각 성분에 관하여 설명한다.

[0051] 〔(메타)아크릴계 공중합체(A)〕

[0052] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)는, 탄소수가 3~6인 직쇄 및/또는 분기 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위와, 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도가, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 낮은 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위를 포함하는 것이다.

[0053] [알킬(메타)아크릴레이트(a1)]

[0054] 상기 탄소수가 3~6인 직쇄 및/또는 분기 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트(a1)를 호모폴리머로 했을 때 유리 전이 온도는, 통상 -10~-80℃이고, 바람직하게는 -15~-70℃, 특히 바람직하게는 -40~-60℃이다. 알킬(메타)아크릴레이트(a1)의 유리 전이 온도를 상기 범위로 함으로써, 내유성이 우수한 경향이 있다.

[0055] 또한, 상기 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도는, 예를 들면, 폴리머 핸드북에 기재되어 있는 값을 이용할 수 있다.

[0056] 구체적인 상기 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트(a1)로서는, 예를 들면 n-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, n-펜틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트 등의 직쇄 알킬(메타)아크릴레이트, s-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 이소펜틸(메타)아크릴레이트, 네오펜틸(메타)아크릴레이트 등의 분기 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트 등의 지환식 (메타)아크릴레이트 등

을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 (메타)아크릴계 공중합체(A)에 구성 단위로서 포함되어 있어도 된다. 그 중에서도, 내유성의 점에서 직쇄 알킬(메타)아크릴레이트가 바람직하고, n-부틸(메타)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0057] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 구성하는 모든 구성 단위 100질량%에 대한, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위의 비율은, 20~60질량%이고, 바람직하게는 24~56질량%이며, 특히 바람직하게는 28~52질량%이다. 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위의 비율을 상기 범위로 함으로써, 내유성이 우수하다.

[0058] [(메타)아크릴레이트(a2)]

[0059] 상기 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도가, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 낮은 (메타)아크릴레이트(a2)로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 알킬(메타)아크릴레이트〔단, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)를 제외함〕, 수산기 함유 (메타)아크릴레이트, 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트, 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트, 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트, 아세토아세틸기 함유 (메타)아크릴레이트, 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 이들 중에서, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 유리 전이 온도가 낮은 (메타)아크릴레이트를 이용하면 된다. 상기 (메타)아크릴레이트(a2)는, 단독으로 또는 2종 이상이 (메타)아크릴계 공중합체(A)에 구성 단위로서 포함되어 있어도 된다.

[0060] 또한, (메타)아크릴계 공중합체(A)에 2종 이상의 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위가 포함되어 있는 경우는, 포함되는 모든 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 유리 전이 온도가 낮은 (메타)아크릴레이트(a2)를 이용하는 것이 필요하다.

[0061] 상기 알킬(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-헵틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, n-노닐(메타)아크릴레이트, n-데실(메타)아크릴레이트, 운데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 세틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트 등의 직쇄 알킬(메타)아크릴레이트; 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 이소스테아릴(메타)아크릴레이트 등의 분기 알킬(메타)아크릴레이트; t-부틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸시클로헥산(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트 등의 지환식 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 수산기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 5-히드록시펜틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메타)아크릴레이트 등의 히드록시(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성 히드록시(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 옥시알킬렌 변성 (메타)아크릴레이트, 2-아크릴로일옥시에틸-2-히드록시에틸프탈산 등의 1급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트; 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 2급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트; 2,2-디메틸 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 3급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 아미노메틸(메타)아크릴레이트, 아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 제1급 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트; t-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, t-부틸아미노프로필(메타)아크릴레이트 등의 제2급 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트; 에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드 등의 제3급 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0064] 상기 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 2-(메타)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트나 그들의 알킬렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 이소시아네이트기는 메틸에틸케톤옥심, 3,5-디메틸피라졸, 1,2,4-트리아졸, 말론산 디에틸 등의 블록화제로 보호되어 있어도 된다.

[0065] 상기 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산, 카르복시에틸(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시프로필헥사히드로프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시프로필프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸말레산, 2-(메타)아크릴

로일옥시프로필말레산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메타)아크릴로일옥시프로필숙신산 등을 들 수 있다.

[0066] 상기 아세토아세틸기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 2-(아세토아세톡시)에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0067] 상기 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 글리시딜, (메타)아크릴산 알릴글리시딜 등을 들 수 있다.

[0068] 상기 (메타)아크릴레이트(a2)를 호모폴리머로 했을 때 유리 전이 온도는, 통상 -20～-90℃이고, 바람직하게는 -40～-85℃, 특히 바람직하게는 -60～-80℃이다. (메타)아크릴레이트(a2)의 유리 전이 온도를 상기 범위로 함으로써, 플렉시블성이 우수한 경향이 있다.

[0069] 또한, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)와 상기 (메타)아크릴레이트(a2)의 유리 전이 온도의 차는, 통상 1～40℃이고, 바람직하게는 5～30℃이며, 특히 바람직하게는 10～20℃이다. 또한, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1), (메타)아크릴레이트(a2)가 복수 포함되는 경우는, 가장 유리 전이 온도가 낮은 알킬(메타)아크릴레이트(a1)와 가장 유리 전이 온도가 높은 (메타)아크릴레이트(a2)의 차가 상기 범위 내이면 된다.

[0070] 그 중에서도, (메타)아크릴레이트(a2)는, 플렉시블성의 점에서 알킬(메타)아크릴레이트인 것이 바람직하고, 분기 알킬(메타)아크릴레이트인 것이 보다 바람직하다.

[0071] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)의 적합한 구체예로서는, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)가 n-부틸(메타)아크릴레이트이고, 상기 (메타)아크릴레이트(a2)가 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트이다.

[0072] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 구성하는 모든 구성 단위 100질량%에 대한, 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위의 비율은, 통상 10～60질량%이고, 바람직하게는 14～50질량%이며, 특히 바람직하게는 18～45질량%이다. 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위의 비율을 상기 범위로 함으로써, 플렉시블성이 우수한 경향이 있다.

[0073] 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위에 대한 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위의 함유 질량비 [W(a2)/W(a1)] 는, 0.3～3.0이고, 바람직하게는 0.4～1.5이다.

[0074] 알킬(메타)아크릴레이트(a1)와 (메타)아크릴레이트(a2)의 함유 질량비를 상기 범위로 함으로써, 플렉시블성, 내유성이 우수하다.

[0075] 본 발명에 있어서는, (메타)아크릴계 공중합체(A)가, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위를 포함함으로써 높은 내유성을, 또한, 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위를 포함함으로써 우수한 플렉시블성을 얻을 수 있다.

[0076] 상기 (메타)아크릴레이트(a1)와 상기 (메타)아크릴레이트(a2)는, 알킬쇄의 탄소수나 관능기 구조가 상이한 점에서, 상용성이 불충분해지기 쉬워, 중합 시에 상분리 구조를 발생시켜 중합체가 백탁하는 문제가 생길 수 있다. 그러나 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위에 대한 상기 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위의 함유 질량비 [W(a2)/W(a1)] 를 소정의 범위로 한 경우에 있어서는, 양호한 내유성과 플렉시블성을 겸비함과 함께, 광학적으로 균질한 투명 점착 시트를 얻을 수 있다.

[0077] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)는, 추가로 극성기 함유 모노머(a3) 유래의 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 극성기 함유 모노머(a3) 유래의 구성 단위를 포함하는 것에 의해, 응집력이나 가교 촉진 작용을 부여할 수 있는 경향이 있다.

[0078] 상기 극성기 함유 모노머(a3)로서는, 예를 들면 수산기 함유 모노머, 카르복시기 함유 모노머, 질소 원자 함유 모노머 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 (메타)아크릴계 공중합체(A)에 구성 단위로서 포함되어 있어도 된다. 그 중에서도, 후술하는 광경화성 화합물(B)과의 반응성이 우수한 점에서 수산기 함유 모노머, 카르복시기 함유 모노머가 보다 바람직하고, 수산기 함유 모노머가 더 바람직하다.

[0079] 상기 수산기 함유 모노머로서는, 예를 들면 상기 수산기 함유 (메타)아크릴레이트에서 설명한 모노머를 들 수 있다.

[0080] 상기 카르복시기 함유 모노머로서는, 예를 들면 상기 카르복시기 함유 (메타)아크릴레이트에서 설명한 모노머나, 크로톤산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 말레산 모노메틸, 이타콘산 모노메틸 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 질소 원자 함유 모노머로서는, 예를 들면 아미노기 함유 모노머, 아미드기 함유 모노머, 이소시아네이트기 함유 모노머 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 아미노기 함유 모노머로서는, 예를 들면 상기 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트에서 설명한 모노머를 들 수 있다.

[0083] 상기 아미드기 함유 모노머로서는, 예를 들면 (메타)아크릴아미드; N-메틸(메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드, N-프로필(메타)아크릴아미드, N-n-부틸(메타)아크릴아미드, 다이아세톤(메타)아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴아미드 등의 N-알킬(메타)아크릴아미드; N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N,N-디프로필(메타)아크릴아미드, N,N-에틸메틸아크릴아미드, N,N-디알릴(메타)아크릴아미드 등의 N,N-디알킬(메타)아크릴아미드; N-히드록시메틸(메타)아크릴아미드, N-히드록시에틸(메타)아크릴아미드 등의 히드록시알킬(메타)아크릴아미드; N-메톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-(n-부톡시메틸)(메타)아크릴아미드 등의 알콕시알킬(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 이소시아네이트기 함유 모노머로서는, 예를 들면 상기 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트에서 설명한 모노머를 들 수 있다.

[0085] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)는, 극성기 함유 모노머(a3) 유래의 구성 단위 중에서도, 응집력의 점에서, 수산기 함유 모노머 유래의 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하는 것이며, 특히 바람직하게는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 및/또는 4-히드록시부틸아크릴레이트 유래의 구성 단위를 포함하는 것이다.

[0086] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 구성하는 모든 구성 단위 100질량%에 대한, 상기 극성기 모노머(a3) 유래의 구성 단위의 비율은, 통상 45질량% 이하, 바람직하게는 1~40질량%, 보다 바람직하게는 5~37질량%, 특히 바람직하게는 15~35질량%이다.

[0087] 또한, 상기 극성기 함유 모노머(a3)가 상기 (메타)아크릴레이트(a2)에도 해당하는 경우는, 극성기 함유 모노머(a3)는, (메타)아크릴레이트(a2)로부터 제외하는 것으로 한다. 단, (메타)아크릴계 공중합체(A)에 포함되는 (메타)아크릴레이트(a2) 유래의 구성 단위가, 상기 극성기 함유 모노머(a3) 유래의 구성 단위뿐인 경우, 상기 극성기 함유 모노머(a3)는 (메타)아크릴레이트(a2)로 한다.

[0088] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)는, 상기 (메타)아크릴레이트(a2)에서 설명한 모노머 중, (메타)아크릴레이트(a2)에 해당하지 않는 모노머나, 그 밖의 공중합성 모노머(이하, 이들을 일괄하여 「그 밖의 모노머」라고 함) 유래의 구성 단위를 포함하고 있어도 된다. 또한, 이들은, 단독으로 또는 2종 이상이 (메타)아크릴계 공중합체(A)에 구성 단위로서 포함되어 있어도 된다.

[0089] 상기 그 밖의 공중합성 모노머로서는, 예를 들면 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-(메타)아크릴레이트, 노닐페놀에틸렌옥사이드 부가물 (메타)아크릴레이트 등의 방향족계 (메타)아크릴레이트나, 4-아크릴로일옥시벤조페논, 4-아크릴로일옥시에톡시벤조페논, 4-아크릴로일옥시-4'-메톡시벤조페논, 4-아크릴로일옥시에톡시-4'-메톡시벤조페논, 4-아크릴로일옥시-4'-브로모벤조페논, 4-아크릴로일옥시에톡시-4'-브로모벤조페논, 4-메타크릴로일옥시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시에톡시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시-4'-메톡시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시에톡시-4'-메톡시벤조페논, 4-메타크릴로일옥시-4'-브로모벤조페논, 4-메타크릴로일옥시에톡시-4'-브로모벤조페논 및 이들의 혼합물 등의 벤조페논 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 스테아르산 비닐, 프로피온산 비닐, 아세트산 비닐, 염화비닐, 염화비닐리덴, 알킬비닐에테르, 비닐톨루엔, 비닐피리딘, 비닐피롤리돈, 이타콘산 디알킬에스테르, 푸마르산 디알킬에스테르, 알릴아세토아세테이트, 알릴알코올, 아크릴클로라이드, 메틸비닐케톤, N-아크릴아미드메틸트리메틸암모늄클로라이드, 알릴트리메틸암모늄클로라이드, 디메틸알릴비닐케톤 등의 비닐기 함유 모노머 등을 들 수 있다.

[0090] 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 구성하는 모든 구성 단위 100질량%에 대한, 그 밖의 모노머 유래의 구성 단위의 비율은, 통상 30질량% 이하, 바람직하게는 25질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하이다. 또한, 하한값은 통상 0질량%이다.

[0091] 상기 (메타)아크릴레이트계 공중합체(A)는, 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1), (메타)아크릴레이트(a2), 바람직하게는 극성기 함유 모노머(a3), 필요에 따라 그 밖의 모노머를, 상기에서 설명한 구성 단위의 비율이 되도록

공중합시키는 것에 의해 얻어진다. 상기 중합 방법으로서는, 예를 들면 용액 중합, 현탁 중합, 괴상(塊狀) 중합, 유화 중합 등의 종래 공지의 중합 방법을 이용할 수 있지만, 용액 중합으로 제조하는 것이, 안전하게, 안정적으로, 임의의 구성 단위의 비율로 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 제조할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0092] 또한, (메타)아크릴계 공중합체(A)는, 측쇄에 광 활성 부위, 예를 들면 중합성 탄소 이중 결합기가 도입되어 있어도 된다. 이에 의해, 점착제 조성물의 가교 효율을 높일 수 있고, 보다 단시간의 활성 에너지선 조사에 의해 점착제 조성물이 가교하여, 생산성을 올릴 수 있다.

[0093] (메타)아크릴계 공중합체(A)의 측쇄에 중합성 탄소 이중 결합기를 도입하는 방법으로서는, 예를 들면 상술한 극성기 함유 모노머(a3)나 글리시딜기 함유 (메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 갖는 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 제조하고, 그 후, 이들 관능기와 반응할 수 있는 관능기와 중합성 탄소 이중 결합기를 갖는 화합물을, 중합성 탄소 이중 결합기의 활성을 유지한 채 축합 또는 부가 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0094] 이들 관능기의 조합으로서는, 에폭시기(글리시딜기)와 카르복시기, 아미노기와 카르복시기, 아미노기와 이소시아네이트기, 에폭시기(글리시딜기)와 아미노기, 수산기와 에폭시기, 수산기와 이소시아네이트기 등을 들 수 있다. 이들 관능기의 조합 중에서도, 반응 제어의 용이성에서 수산기와 이소시아네이트기의 조합이 바람직하다. 그 중에서도 (메타)아크릴계 공중합체(A)가 히드록시기를 가지고, 상기 화합물이 이소시아네이트기를 갖는 조합이 적합하다.

[0095] 중합성 탄소 이중 결합기를 갖는 이소시아네이트 화합물로서는, 상술한 2-(메타)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트나 그들의 알킬렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0096] 상기 관능기와 반응할 수 있는 관능기와 중합성 탄소 이중 결합기를 갖는 화합물의 함유량은, 점착성이나 응력완화성을 향상시키는 관점에서, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8질량부 이하, 더 바람직하게는 5질량부 이하, 특히 바람직하게는 3질량부 이하이다. 또한, 반응 효율의 점에서 1질량부 이상인 것이 바람직하다.

[0097] (메타)아크릴계 공중합체(A)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 응집력이 높은 점착제 조성물이 얻어지는 관점에서, 60만～150만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70만～120만이며, 더 바람직하게는 80만～110만이다.

[0098] (메타)아크릴계 공중합체(A)의 중량 평균 분자량이, 상기 범위 내이면, 응집력이 높은 점착제 조성물이 얻어지는 경향이 있고, 또한, 취급성이나 균일 교반성이 우수한 경향이 있다.

[0099] 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw)은, 예를 들면 이하와 같이 하여 구할 수 있다.

[0100] (중량 평균 분자량의 측정 방법)

[0101] 4mg의 (메타)아크릴계 공중합체(A)에 대하여, 테트라히드로푸란(THF) 12mL를 이용하여 용해시킨 것을 측정 시료로 하고, 겔 침투 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography:GPC) 분석 장치(도소사제, HLC-8320GPC)를 이용하여, 하기의 조건에서 분자량 분포 곡선을 측정함으로써, 중량 평균 분자량(Mw)을 구할 수 있다.

[0102] · 가드 칼럼 : TSK guard column HXL

[0103] · 분리 칼럼 : TSK gel GMHXL(4개)

[0104] · 온도 : 40℃

[0105] · 주입량 : 100μL

[0106] · 폴리스티렌 환산

[0107] · 용매 : THF

[0108] · 유속 : 1.0mL/분

[0109] (메타)아크릴계 공중합체(A)의 유리 전이 온도(Tg)는, 저온에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')의 증가를 억제하는 점에서 -20℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -23℃ 이하, 더 바람직하게는 -25℃ 이하, 특히 바람직하게는 -30℃ 이하이다. 또한, 유리 전이 온도(Tg)의 하한값은 통상 -50℃이다.

[0110] 본 발명에 있어서, (메타)아크릴계 공중합체(A)의 유리 전이 온도(Tg)는, 동적 점탄성 측정 장치를 이용하여, 동적 점탄성을 주파수 1Hz의 전단 모드에서 측정했을 때의 손실 정접(손실 탄성률(G")/저장 탄성률(G')=tanδ)이 최대가 된 온도를 판독하는 것에 의해 구해진다.

[0111] 예를 들면, (메타)아크릴계 공중합체(A)를, 직경 8㎜의 원기둥체(높이 1.0㎜)로 성형하고, 이것을 점탄성 측정 장치(T.A.Instruments사제, DHR 2)를 이용하여, 이하의 측정 조건 하에서, 손실 정접(tanδ)을 측정할 수 있다.

[0112] (측정 조건)

[0113] · 측정 지그 : Φ8㎜ 패럴렐 플레이트

[0114] · 변형 : 0.1%

[0115] · 주파수 : 1Hz

[0116] · 측정 온도 : -60～100℃

[0117] · 승온 속도 : 5℃/분

[0118] 〔광경화성 화합물(B)〕

[0119] 광경화성 화합물(B)은, 광 조사에 의해 경화하는 성질을 갖는 화합물이다.

[0120] 상기 광경화성 화합물(B)이 점착제 조성물에 포함되는 것에 의해, 점착제 조성물의 리올로지 특성이나 피착 부재에의 밀착성을 조정할 수 있다.

[0121] 상기 광경화성 화합물(B)로서는, 예를 들면 (메타)아크릴계 모노머나 (메타)아크릴계 올리고머 등을 들 수 있고, 이들을 이용하면, 점착제 조성물의 저장 전단 탄성률(G')이나 유리 전이 온도(Tg)의 조정이 용이해지기 때문에 바람직하다.

[0122] 예를 들면, 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도(Tg)가 (메타)아크릴계 공중합체(A)의 유리 전이 온도(Tg)보다 낮은 단관능 (메타)아크릴계 모노머나, 단관능 (메타)아크릴계 올리고머를 배합한 경우, 점착제 조성물의 유리 전이 온도(Tg)를 저하시킬 수 있어, 저온(예를 들면 -20℃)에서의 유연성을 높여, 당해 온도에 있어서의 굴곡 내구성을 우수한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0123] 또한, 2 이상의 관능기를 갖는 다관능 (메타)아크릴계 모노머나, 다관능 (메타)아크릴계 올리고머 등을 이용한 경우는, 가교 구조를 형성하여, 점착층(점착 시트)에 응집력이나 적당한 인성(靭性)을 부여할 수 있는 경향이 있다. 또한, 점착층이 적당한 인성을 갖음으로써, 재단 시에 점착층이 변형되어 무너지거나 하는 것을 방지할 수 있다. 그뿐만 아니라, 부재 첩합 후에 응력이 가해진 경우라도 화상 표시 장치 구성 부재의 표면이 울퉁불퉁하지 않고, 복원성이 우수한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0124] 광경화성 화합물(B)은, 단독 또는 2종 이상 아울러 이용할 수 있다. 그 중에서도, (메타)아크릴계 올리고머가 바람직하고, 단관능 (메타)아크릴계 올리고머를 주성분으로서 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0125] 상기 단관능 (메타)아크릴계 모노머로서는, 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)의 구성 단위로서 이용되는 (메타)아크릴레이트 모노머로서 예시한 화합물을 적절히 이용할 수 있다.

[0126] 그 중에서도, 점착 시트에 유연성을 부여하는 관점에서는, 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도(Tg)가 -20℃ 이하, 바람직하게는 -30℃ 이하, 보다 바람직하게는 -40℃ 이하인 (메타)아크릴레이트 모노머가 바람직하다. 유리 전이 온도(Tg)의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 -100℃이다.

[0127] 또한, 피착체에의 밀착성을 부여하는 관점에서는, 극성기 및/또는 알킬렌옥사이드 골격을 함유하는 (메타)아크릴계 모노머가 바람직하다.

[0128] 상기 단관능 (메타)아크릴계 올리고머로서는, 예를 들면 단관능 폴리에스테르(메타)아크릴레이트계 올리고머, 단관능 에폭시(메타)아크릴레이트계 올리고머, 단관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머, 단관능 폴리에테르(메타)아크릴레이트계 올리고머 등을 들 수 있다.

[0129] 그 중에서도, 경화물에 적당한 인성 및 유연성이 얻어져, 피착체에의 밀착성이 우수한 관점에서, 단관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머가 바람직하다.

[0130] 상기 단관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머는, 예를 들면 폴리올, 폴리이소시아네이트, 및 수산기 함유 모노(메타)아크릴레이트 또는 이소시아네이트기 함유 모노(메타)아크릴레이트를 반응시키는 것에 의해 얻어진다.

[0131] 상기 폴리올로서는, 일반적으로 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머에 사용되는 폴리올을 사용할 수 있고, 예

를 들면 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리에테르폴리올, 프탈산, 아디프산, 말레산 등의 다가 카르본산과, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨 등의 다가 알코올과의 축합 중합물이나, 환상(環狀) 에스테르(락톤)의 개환 중합물 등의 폴리에스테르계 폴리올, 1,6-헥산디올카보네이트폴리올 등의 폴리카보네이트 폴리올 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 아울러 이용해도 된다. 그 중에서도 폴리에테르폴리올이 바람직하고, 폴리프로필렌글리콜이 특히 바람직하다.

[0132] 상기 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들면 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 리신트리이소시아네이트 등의 지방족계 다가 이소시아네이트, 수첨화(水添化) 크실릴렌디이소시아네이트, 수첨화 디페닐메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 등의 지환식계 다가 이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 폴리페닐메탄폴리이소시아네이트, 변성 디페닐메탄디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트, 페닐렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트 등의 방향족계 다가 이소시아네이트 등의 다가 이소시아네이트, 및, 상기 다가 이소시아네이트의 삼량체 화합물, 상기 다가 이소시아네이트의 다량체 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들면 알로파네이트형 폴리이소시아네이트, 뷰렛형 폴리이소시아네이트 등도 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 아울러 이용해도 된다.

[0133] 상기 수산기 함유 모노(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 5-히드록시펜틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메타)아크릴레이트 등의 히드록시(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성 히드록시(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 옥시알킬렌 변성 (메타)아크릴레이트, 2-아크릴로일옥시에틸-2-히드록시에틸프탈산 등의 1급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트; 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 2급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트; 2,2-디메틸 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 3급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0134] 이들 중에서도 반응성의 점에서 1급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 내구성 및 저온 유연성의 점에서, 특히 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트가 바람직하다.

[0135] 이소시아네이트기 함유 모노(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 2-이소시아나토에틸(메타)아크릴레이트, 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트, 메타크릴산 2-(0-[1'메틸프로필리덴아미노]카르복시아미노)에틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2-이소시아나토에틸(메타)아크릴레이트가 바람직하다.

[0136] 상기 단관능 (메타)아크릴계 올리고머는, 중량 평균 분자량(Mw)이 통상 5000 이상, 보다 바람직하게는 7000 이상, 더 바람직하게는 9000 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 10만이다.

[0137] 단관능 (메타)아크릴계 올리고머가 이와 같은 중량 평균 분자량을 갖는 화합물이면, (메타)아크릴계 공중합체(A)와의 상용성을 유지하면서, 블리드 아웃 등의 경시(經時) 변화를 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0138] 또한, 광경화성 화합물(B)의 중량 평균 분자량의 측정은, 필요에 따라, 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)의 중량 평균 분자량의 측정 방법을 준용한다.

[0139] 상기 단관능 (메타)아크릴계 올리고머는, 후술하는 다관능 (메타)아크릴계 올리고머와 병용해도 된다. 이 경우 (메타)아크릴계 올리고머 성분 중의 (메타)아크릴로일기의 평균 개수는 특별히 제한되지 않으나, 통상 1.1~4 정도, 바람직하게는 1.2~3 정도이다. (메타)아크릴로일기의 평균 개수가 이와 같은 범위임으로써, 유연성이나 피착 부재에의 밀착성을 유지하면서, 점착제에 적당한 가교 구조를 형성할 수 있는 경향이 있다.

[0140] 또한, (메타)아크릴로일기의 평균 개수란, (메타)아크릴계 올리고머의 1분자 중에 존재하는 (메타)아크릴로일기의 평균 개수를 의미한다.

[0141] 상기 단관능 (메타)아크릴계 올리고머는, 광경화 후의 유리 전이 온도(Tg)가 통상 -20℃ 이하, 바람직하게는 -30℃ 이하, 보다 바람직하게는 -40℃ 이하이다. 유리 전이 온도(Tg)의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 -100℃이다.

[0142] 단관능 (메타)아크릴계 올리고머가 이러한 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 것에 의해, 굽힘 변형 시의 좌굴에 견디는 유연성을 부여하여, 복원성을 겸비하는 점착 시트를 얻을 수 있게 된다.

[0143] 상기 단관능 (메타)아크릴계 올리고머의 광경화 후의 유리 전이 온도(Tg)는, 상기 단관능 (메타)아크릴계 올리고머 100질량부에 광중합 개시제를 3질량부 첨가하여 수지 조성물을 형성하고, 파장 365㎚의 적산 광량이 1000mJ/㎠가 되도록 자외선을 조사하여 경화시킨 후의 유리 전이 온도(Tg)를 말한다.

[0144] 또한, 본 발명에 있어서, 「광경화성」이란, 방사선 일반적에 대한 반응성(경화성)을 의미한다. 구체적으로는, 파장 200㎚~780㎚의 파장 영역의 광에 의해 경화하는 성질을 갖는 것을 의미하고, 특히, 자외선에 대한 반응성(경화성)을 갖는 뜻으로 이용하는 것이 바람직하다.

[0145] 상기 다관능 (메타)아크릴계 모노머로서는, 예를 들면 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 글리세린글리시딜에테르디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메타크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A 폴리에톡시디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A 폴리프로폭시디(메타)아크릴레이트, 비스페놀F 폴리에톡시디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시에틸(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로폭시화 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 프로폭시화 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산 네오펜틸글리콜의 ε-카프로락톤 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판폴리에톡시트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0146] 그 중에서도, 경화물에 적당한 인성을 부여하는 관점에서, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 폴리알킬렌옥사이드 골격을 갖는 다관능 (메타)아크릴계 모노머가 바람직하다.

[0147] 상기 다관능 (메타)아크릴계 모노머의 중량 평균 분자량은, 경화물에 적당한 유연성을 부여하는 관점에서, 통상 100 이상이고, 200 이상이 바람직하며, 250 이상이 더 바람직하다. 또한, 상한은 통상 1000이다.

[0148] 또한, 점착제 조성물을 가시광에 의해 경화시켰을 때에는, 인성이 높은 경화물을 얻을 수 있는 점, 환언하면, 적당한 유연성을 갖는 경화물을 얻을 수 있는 점에서, 광경화성 화합물(B)로서는, 다관능 (메타)아크릴계 올리고머가 바람직하다.

[0149] 상기 다관능 (메타)아크릴계 올리고머로서는, 예를 들면 다관능 폴리에스테르(메타)아크릴레이트계 올리고머, 다관능 에폭시(메타)아크릴레이트계 올리고머, 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머, 다관능 폴리에테르(메타)아크릴레이트계 올리고머 등의 다관능 (메타)아크릴계 올리고머를 들 수 있다.

[0150] 그 중에서도, 경화물에 적당한 인성을 부여하는 관점에서, 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머가 바람직하다.

[0151] 상기 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머는, 예를 들면 폴리올과 폴리이소시아네이트와 반응시켜 얻어지는 양 말단 이소시아네이트기 함유 화합물에, 수산기 함유 (메타)아크릴레이트를 반응시켜 얻을 수 있다.

[0152] 상기 폴리올로서는, 전술의 폴리올을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 아울러 이용해도 된다. 그 중에서도 폴리에테르폴리올이 바람직하고, 폴리프로필렌글리콜이 특히 바람직하다.

[0153] 상기 폴리이소시아네이트로서는, 전술의 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 아울러 이용해도 된다.

[0154] 상기 수산기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 상기 (메타)아크릴계 공중합체(A)에서 설명한 수산기 함유 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 아울러 이용해도 된다. 그 중에서도, 1급 수산기 함유 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0155] 상기 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머로서는, 폴리알킬렌옥사이드 골격을 갖는 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머가 바람직하고, 프로필렌글리콜 골격을 갖는 다관능 우레탄(메타)아크릴레

이트계 올리고머가 특히 바람직하다.

[0156] 상기 다관능 (메타)아크릴계 올리고머의 중량 평균 분자량은, 통상 3000 이상이고, 바람직하게는 5000 이상, 더 바람직하게는 8000 이상, 특히 바람직하게는 10000 이상이다. 중량 평균 분자량의 상한값은 통상 10만이다.

[0157] 광경화성 화합물(B)의 함유량은, 점착 시트의 형상 안정성이나, 적층체로 했을 때의 내구성을 부여할 수 있는 관점에서, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 1질량부 이상이 바람직하고, 2질량부 이상이 보다 바람직하며, 4질량부 이상이 더 바람직하고, 10질량부 이상이 특히 바람직하다.

[0158] 광경화성 화합물(B)의 함유량의 상한값에 관해서는, 점착성을 담보하는 관점에서, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 100질량부 이하가 바람직하고, 60질량부 이하가 보다 바람직하며, 40질량부 이하가 더 바람직하고, 30질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0159] 또한, 상기 광경화성 화합물(B)에 더하여, 가교 밀도를 보다 향상하여 장기 신뢰성을 개선하는 점에서 열 가교제를 병용할 수도 있다.

[0160] 이러한 열 가교제로서는, 예를 들면 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아지리딘계 가교제, 멜라민계 가교제, 알데히드계 가교제, 아민계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 (메타)아크릴계 공중합체(A)와의 반응성이 우수한 점에서, 이소시아네이트계 가교제를 이용하는 것이 바람직하다.

[0161] 〔광중합 개시제(C)〕

[0162] 광중합 개시제(C)는, 활성 에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 화합물이면 된다.

[0163] 광중합 개시제(C)는, 라디칼 발생 기구에 의해 크게 2개로 분류되며, 개시제 자신의 단결합을 개열 분해하여 라디칼을 발생시킬 수 있는 개열형 광중합 개시제와, 여기(勵起)한 개시제와 계(系) 중의 수소 공여체가 여기 착체를 형성하여, 수소 공여체의 수소를 전이시킬 수 있는 수소 인발형 광중합 개시제로 대별된다.

[0164] 광중합 개시제(C)로서는, 개열형 광중합 개시제 및 수소 인발형 광중합 개시제의 어느 것이어도 되고, 각각 단독으로 사용해도 양자를 혼합하여 사용해도 되며, 또한, 각각에 관하여 1종 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0165] 본 발명에 있어서는, (메타)아크릴계 공중합체(A) 자체에 탄소간 이중 결합과 같은 관능기를 필요로 하지 않아, 효율적으로 가교할 수 있는 점에서, 수소 인발형 광중합 개시제를 이용하는 것이 바람직하다.

[0166] 상기 개열형 광중합 개시제로서는, 예를 들면 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-1-[4-{4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)벤질}페닐]-2-메틸-프로판-1-온, 올리고(2-히드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판온), 페닐글리옥실산 메틸, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴린일)페닐]-1-부탄온, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, (2,4,6-트리메틸벤조일)에톡시페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드나, 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0167] 상기 수소 인발형 광중합 개시제로서는, 예를 들면 벤조페논, 4-메틸-벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4-(메타)아크릴로일옥시벤조페논, 2-벤조일벤조산 메틸, 벤조일포름산 메틸, 비스(2-페닐-2-옥소아세트산)옥시비스에틸렌, 4-(1,3-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥소트리데실)벤조페논, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 3-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논이나 그 유도체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논이 바람직하다.

[0168] 상기 광중합 개시제(C)의 함유량은, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 통상 0.1~10질량부, 바람직하게는 0.5~5질량부, 보다 바람직하게는 1~3질량부이다. 이러한 함유량이 상기 하한값 이상이면 경화 불량을 방지할 수 있는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면 점착제 조성물로부터 석출하는 등의 용액 안정성의 저하를 억제하기 쉬워, 취화(脆化)나 착색의 문제를 억제하기 쉬운 경향이 있다.

[0169] 상기 점착제 조성물은, (메타)아크릴계 공중합체(A), 광경화성 화합물(B), 광중합 개시제(C)를 포함하는 것이지만, 추가로 실란 커플링제(D)를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 점착제 조성물은, 후술하는 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0170] [실란 커플링제(D)]

[0171] 실란 커플링제(D)는, 구조 중에 반응성 관능기와, 규소 원자와 결합한 알콕시기를 각각 1개 이상 함유하는 유기 규소 화합물이다. 상기 반응성 관능기로서는, 예를 들면 에폭시기, (메타)아크릴로일기, 메르캅토기, 수산기, 카르복시기, 아미노기, 아미드기, 이소시아네이트기를 들 수 있고, 이들 중에서도, 내구성의 밸런스의 점에서 에폭시기, 메르캅토기가 바람직하다.

[0172] 상기 규소 원자와 결합한 알콕시기로서는, 내구성과 보존 안정성의 점에서 탄소수 1~8의 알콕시기를 함유하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기이다.

[0173] 또한, 실란 커플링제(D)는, 반응성 관능기 및 규소 원자와 결합한 알콕시기 이외의 유기 치환기, 예를 들면 알킬기, 페닐기 등을 가지고 있어도 된다.

[0174] 상기 실란 커플링제(D)로서는, 예를 들면 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 실란 화합물인 모노머형의 에폭시기 함유 실란 커플링제나, 상기 실란 화합물의 일부가 가수분해 축중합하거나, 상기 실란 화합물과 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란 등의 알킬기 함유 실란 화합물이 공축합한 실란 화합물인 올리고머형 에폭시기 함유 실란 커플링제;

[0175] 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, γ-메르캅토프로필디메톡시메틸실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란 등의 실란 화합물인 모노머형의 메르캅토기 함유 실란 커플링제나, 상기 실란 화합물의 일부가 가수분해 축중합하거나, 상기 실란 화합물과 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란 등의 알킬기 함유 실란 화합물이 공축합한 실란 화합물인 올리고머형 메르캅토기 함유 실란 커플링제;

[0176] 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 (메타)아크릴로일기 함유 실란 커플링제;

[0177] N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노기 함유 실란 커플링제;

[0178] 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트기 함유 실란 커플링제;

[0179] 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등의 비닐기 함유 실란 커플링제 등을 들 수 있다.

[0180] 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0181] 이들 중에서도, 내구성이 우수한 점에서, 에폭시기 함유 실란 커플링제, 메르캅토기 함유 실란 커플링제가 바람직하게 이용되고, 그 중에서도 에폭시기 함유 실란 커플링제가 바람직하며, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란이 특히 바람직하다.

[0182] 실란 커플링제(D)의 함유량으로서는, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 0.005~10질량부인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.01~5질량부, 더 바람직하게는 0.05~1질량부이다. 이러한 함유량이 상기 하한값 이상이면 내구성이 향상하는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면 내구성이 향상하는 경향이 있다.

[0183] [그 밖의 성분]

[0184] 점착제 조성물은, 「그 밖의 성분」으로서, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 한도에서 필요에 따라, 예를 들면 가소제, 자외선 흡수제, 방청제, 점착 부여 수지나, 산화 방지제, 광 안정화제, 금속 불활성화제, 노화 방지제, 흡습제, 무기 입자 등의 각종의 첨가제를 적절히 함유시키는 것이 가능하다.

[0185] 또한, 필요에 따라, 3급 아민계 화합물, 4급 암모늄계 화합물, 라우르산 주석 화합물 등의 반응 촉매를 적절히 함유해도 된다.

[0186] 이들은 단독 또는 2종 이상 아울러 이용할 수 있다.

[0187] (가소제)

[0188] 가소제는, 탄성률이 높은 수지를 연화시킴으로써, 가공성, 플렉시블성을 향상하기 위한 재료이다. 상기 가소제

로서는, 예를 들면 폴리에스테르(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리에테르(메타)아크릴레이트 등의 단관능 (메타)아크릴계 올리고머를 들 수 있다. 그 중에서도, 경화물에 적당한 인성을 부여하는 관점에서, 우레탄(메타)아크릴레이트계 올리고머가 바람직하다.

[0189] (자외선 흡수제)

[0190] 자외선 흡수제로서는, 예를 들면 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 트리아진계 자외선 흡수제, 살리실산계 자외선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제, 벤조옥사진계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다. 이들 자외선 흡수제는, 단독 또는 2종 이상 아울러 이용할 수 있다.

[0191] 자외선 흡수제의 함유량으로서는, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.1~15질량부, 더 바람직하게는 0.5~10질량부이다. 이러한 함유량이 상기 하한값 이상이면 내광(耐光) 신뢰성이 향상하는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면 내황변성이 향상하는 경향이 있다.

[0192] (방청제)

[0193] 방청제로서는, 예를 들면 트리아졸류, 벤조트리아졸류 등이 바람직하며, 광학 부재가 부식하는 것을 방지할 수 있다.

[0194] 방청제의 함유량은, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여 0.01~5질량부인 것이 바람직하고, 그 중에서도 0.1~3질량부인 것이 바람직하다.

[0195] 상기 그 밖의 성분의 함유량은, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여 5질량부 이하인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 1질량부 이하, 더 바람직하게는 0.5질량부 이하이며, 하한값은 통상 0질량부이다. 이러한 함유량이 너무 많으면 (메타)아크릴계 공중합체(A)와의 상용성이 저하하여, 투명성이나 내구성이 저하하는 경향이 있다.

[0196] 점착제 조성물은, (메타)아크릴계 공중합체(A), 광경화성 화합물(B), 및 광중합 개시제(C), 바람직하게는 실란 커플링제(D), 필요에 따라 그 밖의 성분을 각각 소정량 혼합하는 것에 의해 조제된다.

[0197] 이렇게 하여 얻어진 점착제 조성물은, 점착 시트, 특히, 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트에 제공할 수 있다.

[0198] <점착 시트>

[0199] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 점착 시트 및 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 점착 시트(이하, 총칭하여 「본 점착 시트」라고 간단히 하는 경우가 있음)는, 예를 들면 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 단, 이 방법에 한정하는 것은 아니다.

[0200] 본 점착 시트의 제조에 있어서는, (메타)아크릴계 공중합체(A), 광경화성 화합물(B), 광중합 개시제(C), 바람직하게는 실란 커플링제(D), 필요에 따라 그 밖의 성분 등을 함유하는 점착제 조성물을 조제하고, 당해 점착제 조성물을 시트 형상으로 성형하고, 가교 즉 중합 반응시켜 경화시키고, 필요에 따라 적절히 가공을 실시하는 것에 의해, 본 점착 시트를 제조하면 된다.

[0201] 본 점착 시트 형성용의 점착제 조성물을 조제할 때, 상기 원료를, 온도 조절 가능한 혼련기(예를 들면 1축 압출기, 2축 압출기, 플래너터리 믹서, 2축 믹서, 가압 니더 등)를 이용하여 혼련하면 된다.

[0202] 또한, 다양한 원료를 혼합할 때, 실란 커플링제(D), 산화 방지제 등의 각종 첨가제는, 미리 수지와 함께 블렌드하고 나서 혼련기에 공급해도 되고, 미리 모든 재료를 용융 혼합하고 나서 공급해도 되며, 첨가제만을 미리 수지에 농축한 마스터 배치를 제작하여 공급해도 된다.

[0203] 다음에 얻어진 점착제 조성물을 적절한 용제에 용해시키고, 각종 코팅 방법을 이용하여 점착제 조성물을 시트 형상으로 성형한다.

[0204] 이러한 용제로서는, 점착제 조성물을 용해시키는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸 등의 에스테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용제, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올 등의 알코올계 용제를 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 아울러 이용할 수 있다. 그 중에서도, 용해성, 건조성, 가격 등의 점에서 아세트산 에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 톨루엔이 보다 바람직하고, 특히 아세트산 에틸이 적합하게

이용된다.

[0205] 용제의 함유량으로서는, 건조성에서, (메타)아크릴계 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 600질량부 이하가 바람직하고, 500질량부 이하가 보다 바람직하며, 400질량부 이하가 더 바람직하고, 350질량부 이하가 특히 바람직하다. 한편, 1질량부 이상이 바람직하고, 50질량부 이상이 보다 바람직하며, 100질량부 이상이 더 바람직하고, 150질량부 이상이 특히 바람직하다.

[0206] 점착제 조성물을 용제에 용해시킨 후, 이것을 이형 필름 상에 코팅하여 건조시키고, 활성 에너지선 조사에 의해 경화를 행함으로써, 본 점착 시트를 형성할 수 있다. 즉, 본 점착 시트는, 본 점착 시트와, 이형 필름이 적층하여 이루어지는 구성을 구비한 이형 필름을 갖는 점착 시트인 것이 바람직하다.

[0207] 이러한 이형 필름으로서는, 공지의 이형 필름을 적절히 이용할 수 있다.

[0208] 이형 필름의 재질로서는, 예를 들면 폴리에스테르 필름, 폴리올레핀 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리스티렌 필름, 아크릴 필름, 트리아세틸셀룰로오스 필름, 불소 수지 필름 등의 필름에, 실리콘 수지를 도포하여 이형 처리한 것이나, 이형지 등을 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0209] 이형 필름의 두께는, 특별히 제한되지 않는다. 그 중에서도, 예를 들면 가공성 및 핸들링성의 관점에서는, 10~250㎛인 것이 바람직하고, 그 중에서도 25~200㎛, 그 중에서도 35~190㎛인 것이 더 바람직하다.

[0210] 또한, 이형 필름은, 필요에 따라 엠보싱 가공이나 다양한 요철(원뿔이나 각뿔 형상이나 반구 형상 등) 가공을 행해도 된다.

[0211] 또한, 이형 필름은, 각종 부재 시트에의 접착성을 향상시키는 목적으로, 표면에 코로나 처리, 플라즈마 처리 및 프라이머 처리 등의 각종 표면 처리를 행해도 된다.

[0212] 상기 코팅 방법으로서는, 예를 들면 롤 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅, 콤마 코팅, 스크린 인쇄, 바 코팅 등의 관용의 방법에 의해 행할 수 있다.

[0213] 또한, 코팅은, 건조 후의 점착제 조성물의 두께가, 1~200㎛가 되도록 도공하는 것이, 본 발명의 효과를 효과적으로 발휘할 수 있는 점에서 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~100㎛, 더 바람직하게는 10~50㎛가 되도록 코팅한다.

[0214] 건조 방법으로서는, 예를 들면 건조기, 열 롤에 의한 건조, 필름에 열풍을 분사하는 건조 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 건조기를 이용하는 것이 균일하게 또한 용이하게 건조할 수 있는 점에서 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 아울러 이용할 수 있다.

[0215] 건조 온도로서는, 통상 40~150℃이고, 보다 바람직하게는 45~140℃, 더 바람직하게는 50~130℃, 특히 바람직하게는 55~120℃이다. 상기 온도 범위이면, 이형 필름의 열 변형을 억제하면서, 효율적으로 또한 비교적 안전하게 용제를 제거할 수 있다.

[0216] 건조 시간으로서는, 통상 1~30분간이고, 보다 바람직하게는 3~25분간, 더 바람직하게는 5~20분간이다. 상기 시간 범위이면, 효율적으로 또한 충분히 용제를 제거할 수 있다.

[0217] 상기 건조에 있어서는, 건조 후의 용제 함유량이, 1질량% 이하가 되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이하, 특히 바람직하게는 0.1질량% 이하이며, 가장 바람직하게는 0질량%이다.

[0218] 상기 활성 에너지선 조사의 조사 에너지, 조사 시간, 조사 방법 등에 관해서는 특별히 한정되지 않고, 광중합 개시제(C)를 활성화시켜 모노머 성분을 중합할 수 있으면 된다.

[0219] 광중합 개시제(C)로서 수소 인발형 광중합 개시제를 이용한 경우, (메타)아크릴계 공중합체(A)로부터도 수소 인발 반응을 일으켜, (메타)아크릴계 공중합체(A)가 가교 구조에 포함되어, 가교점이 많은 가교 구조를 형성할 수 있다.

[0220] 따라서, 본 점착 시트는 수소 인발형 광중합 개시제를 이용하여 경화하여 이루어지는 것인 것이 바람직하다.

[0221] 상기 활성 에너지선 조사에 있어서의 활성 에너지선으로서는, 예를 들면 원자외선, 자외선, 근자외선, 적외선, 가시광선 등의 광선, X선, α선, β선, γ선, 전자선, 프로톤선, 중성자선 등의 전리성 방사선을 들 수 있다. 그 중에서도, 광학 장치 구성 부재에의 데미지 억제나 반응 제어의 관점에서 자외선이 적합하다.

[0222] 또한, 경화 속도, 조사 장치의 입수의 용이성, 가격 등에서도, 자외선 조사에 의한 경화가 유리하다.

[0223] 자외선 조사의 광원으로서는, 150～450㎚ 파장 영역의 광을 발하는 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 카본 아크 램프, 메탈할라이드 램프, 크세논 램프, 케미컬 램프, 무전극 방전 램프, LED 등을 이용하는 것을 들 수 있고, 그 중에서도 바람직하게는 고압 수은 램프를 이용하는 것이 바람직하다.

[0224] 활성 에너지선 조사량(적산 광량)으로서는, 경화의 점에서, 30～3000mJ/㎠가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100～2000mJ/㎠, 더 바람직하게는 300～1500mJ/㎠의 조건에서 행하여진다.

[0225] 활성 에너지선 조사 후에는, 필요에 따라 가열을 행하여 경화도를 올릴 수도 있다.

[0226] 활성 에너지선의 조사에 의해, 점착제 조성물이 경화되어 본 점착 시트가 형성된다. 형성된 본 점착 시트의 두께는, 1～200㎛가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5～100㎛, 더 바람직하게는 10～50㎛이다. 상기 하한값 이상이면, 점착 물성이 안정되기 쉬운 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 효율적으로 건조하기 쉬워, 롤 형상으로 했을 때의 풀 밀려나옴 등의 우려를 저감할 수 있다. 본 점착 시트의 두께는 도공 두께와 도공액의 고형분 농도에 의해 조정할 수 있다.

[0227] 얻어진 본 점착 시트는, 잠재적인 활성 에너지선 반응성을 갖도록, 환언하면 활성 에너지선 반응성을 남기도록, 활성 에너지선 가교하여 예비 경화시켜도 된다. 예비 경화시키는 경우는, 상기 이형 필름을 개재하여 활성 에너지선을 조사하여 각 층을 활성 에너지선 가교시키면 된다. 이 때, 활성 에너지선의 조사량을 제어함으로써, 활성 에너지선 가교의 정도(겔분율)를 조정하는 것도 가능하지만, 상술과 같이, 이형 필름을 개재하여 자외선을 조사함으로써, 활성 에너지선을 일부 차단하도록 하여 활성 에너지선 가교의 정도(겔분율)를 조정하는 것도 가능하다.

[0228] 본 점착 시트는, 필요에 따라 추가로 이형 필름을 적층해도 된다. 이 경우, 이형 필름에 점착제 조성물을 코팅하여 건조 후, 활성 에너지선 조사에 의해 경화시키고, 그 위에 이형 필름을 적층해도 되고, 또한, 이형 필름에 점착제 조성물을 코팅하여 건조시켜, 이형 필름을 적층한 후, 활성 에너지선 조사에 의해 경화하여 본 점착 시트를 형성해도 된다.

[0229] 상기 코팅 방법을 이용하여 본 점착 시트를 제조하는 경우, 상기 활성 에너지선 조사에 의한 경화 외에, 열경화시키는 것에 의해, 본 점착 시트를 얻을 수도 있다.

[0230] 또한, 점착제 조성물을 시트 형상으로 성형하여 본 점착 시트를 제조하는 다른 실시양태로서는, 공지의 방법, 예를 들면 웨트 라미네이션법, 드라이 라미네이트법, T다이를 이용하는 압출 캐스트법, 압출 라미네이트법, 캘린더법이나 인플레이션법, 사출 성형, 주액 경화법 등도 채용할 수 있다. 그 중에서도, 시트를 제조하는 경우는, 웨트 라미네이션법, 압출 캐스트법, 압출 라미네이트법이 적합하다.

[0231] 나아가서는, 상기 점착제 조성물을 조제하고, 이것을 후술하는 표면 보호 필름이나 화상 표시 장치 구성 부재상에 코팅하여, 당해 점착제 조성물을 경화시키는 것에 의해, 본 점착 시트를 형성해도 된다.

[0232] 본 점착 시트의 겔분율은, 30～95질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 35～90질량%, 더 바람직하게는 40～85질량%이다. 상기 하한값 이상이면, 경시에 의한 풀 밀려나옴의 리스크를 저감할 수 있는 경향이 있어 바람직하다.

[0233] 상기 겔분율은, 가교도(경화 정도)의 기준이 되는 것이며, 후술의 실시예에 기재된 측정 조건에서 측정할 수 있다.

[0234] 본 점착 시트의 폴리이미드 필름 표면에 대한 점착력 (A)〔23℃, 50% RH, 박리 각도:180°, 박리 속도 300㎜/분〕는, 4～30N/㎝가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4.5～20N/㎝, 더 바람직하게는 5～15N/㎝이다. 이러한 범위이면, 충분한 점착성이 있어, 플렉시블 화상 표시 장치 표면 보호 필름용의 점착 시트로서 적합하게 이용되는 경향이 있다.

[0235] 상기 점착력 (A)는, 후술의 실시예에 기재된 측정 조건에서 측정할 수 있다.

[0236] 또한, 본 점착 시트에 올레산:스쿠알렌=1:1의 혼합액(인공 피지액)을 적하하여, 23℃, 50% RH에서 5일간 보관한 후의 폴리이미드 필름 표면에 대한 점착력 (B)〔23℃, 50% RH, 박리 각도:180°, 박리 속도 300㎜/분〕는, 3～20N/㎝가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4～15N/㎝, 더 바람직하게는 4.5～10N/㎝이다. 이러한 범위이면, 오일에 대한 충분한 내성이 있어, 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용의 점착 시트로서 적합하게 이용되는 경향이 있다.

[0237] 상기 점착력 (B)는, 후술의 실시예에 기재된 측정 조건에서 측정할 수 있다.

[0238] 본 점착 시트의 내유 점착률(X)은, 84% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85% 이상이다. 상기 내유 점착률(X)은, 하기의 식으로부터 구해진다.

[0239] 내유 점착률(X)=[점착력 (B)/점착력 (A)]×100

[0240] 본 점착 시트의 유리 전이 온도(Tg)는, 저온에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')의 증가를 억제하는 점에서 -20℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -23℃ 이하, 더 바람직하게는 -25℃ 이하, 특히 바람직하게는 -30℃ 이하이다. 또한, 유리 전이 온도(Tg)의 하한값은 통상 -50℃이다.

[0241] 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위를 소정량 함유하는 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 포함함으로써, 점착 시트는, 내유성이 우수한 반면, 플렉시블성이 불충분해지기 쉬운 경향이 있다. 그러나, 본 발명에 있어서는, 점착 시트의 유리 전이 온도를 상기 범위로 하는 것에 의해, 내유성을 가지게 하면서, 우수한 플렉시블성을 얻을 수 있었던 것이다.

[0242] 상기 유리 전이 온도(Tg)는, 후술의 실시예에 기재된 측정 조건에서 측정할 수 있다.

[0243] 본 점착 시트는, -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 800kPa 이하이다. -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 800kPa 이하인 것에 의해, 저온(예를 들면 -20℃)에 있어서의 내굴곡성을 얻을 수 있다. 이러한 관점에서, 700kPa 이하인 것이 바람직하고, 600kPa 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0244] 또한, 본 점착 시트의 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')은, 특히 고속의 경우나 저온의 경우에 있어서의 절곡 시의 디라미네이션을 방지하는 점에서, 500kPa 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 400kPa 이하이다. 또한, 하한값은, 풀 밀려나옴 방지, 점착 시트의 형상 유지의 관점에서, 50kPa 이상인 것이 바람직하다.

[0245] 상기 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')은, 후술의 실시예에 기재된 측정 조건에서 측정할 수 있다.

[0246] 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위를 소정량 함유하는 (메타)아크릴계 공중합체(A)를 함유함으로써, 점착 시트는, 내유성이 우수한 반면, 플렉시블성이 불충분해지기 쉬운 경향이 있다. 그러나, 본 발명에 있어서는, 점착 시트의 -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')을 상기 범위로 하는 것에 의해, 내유성을 가지게 하면서, 우수한 플렉시블성을 얻을 수 있었던 것이다.

[0247] 본 점착 시트의 25℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')은, 높은 밀착성을 유지하는 점에서, 200kPa 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100kPa 이하, 더 바람직하게는 50kPa 이하이다. 하한값은, 풀 밀려나옴 방지, 점착 시트의 형상 유지의 관점에서, 1kPa 이상인 것이 바람직하다.

[0248] 상기 25℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')은, 후술의 실시예에 기재된 측정 조건에서 측정할 수 있다.

[0249] 본 점착 시트의 복원성은, 30% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 35% 이상, 더 바람직하게는 40% 이상이다. 복원성은 높은 편이 바람직하기 때문에, 상한은 100%이다.

[0250] 상기 복원성은, 후술의 실시예에 기재된 측정 조건에서 측정할 수 있다.

[0251] 본 점착 시트는 투명한 것이 바람직하다. 투명인 것에 의해, 화상 표시면의 시인성을 손상시키지 않고, 우수한 외관을 얻을 수 있다. 본 점착 시트가 투명이다란, 본 점착 시트의 JIS K7361-1(ISO-13468-1)에 준거하여 측정되는 전광선 투과율 50% 이상이고, 또한, JIS K7136(ISO-14782)에 준거하여 측정되는 헤이즈값이 10% 이하인 것을 의미한다.

[0252] 본 점착 시트의 JIS K7361-1(ISO-13468-1)에 준거하여 측정되는 전광선 투과율은, 화상 표시 장치 등, 투명성이 요구되는 용도에 유용하다는 점에서 80% 이상이 바람직하고, 85% 이상이 보다 바람직하며, 90% 이상이 더 바람직하다. 또한 상한은 높을수록 바람직하여, 특별히 한정되지 않는다.

[0253] 본 점착 시트의 JIS K7136(ISO-14782)에 준거하여 측정되는 헤이즈는, 화상 표시 장치 등, 투명성이 요구되는 용도에 유용하다는 점에서 5% 이하가 바람직하고, 3% 이하가 보다 바람직하며, 2% 이하가 더 바람직하고, 1% 이하가 특히 바람직하다. 또한, 하한은 낮을수록 바람직하여, 특별히 한정되지 않는다.

[0254] 전광선 투과율이나 헤이즈를 조정하는 방법으로서는, 예를 들면, (메타)아크릴계 공중합체(A)나 광경화성 화합물(B)의 조성을 조정하거나, 착색이 없는 광중합 개시제(C)를 이용하거나, 착색제나 입자 등을 함유하지 않도록 하면 된다. 또한, 산화 방지제를 이용하여 가열이나 경시 열화에 따른 착색을 억제해도 된다. 단, 이러한 방

법에 한정하는 것은 아니다.

[0255] 이렇게 하여 얻어지는 본 점착 시트는, 화상 표시 장치 구성 부재와 적층되어, 플렉시블 화상 표시 장치용 적층체(이하, 「본 적층체」라고도 기재함)를 구성할 수 있다.

[0256] 이 때, 「화상 표시 장치 구성 부재」란, 예를 들면 반사 시트, 도광판과 광원, 확산 필름, 프리즘 시트, 액정 패널, 위상차판, 유리 기판, 편광판, 유기 EL 패널, 전극, 반사 방지 필름, 컬러 필터, 터치 센서, 커버 유리, 커버 플라스틱, 또는, 이들 중의 2종류 이상의 부재가 복합 일체화된 것이나, 표면 보호 필름을 들 수 있다.

[0257] 또한, 상기 부재 이외에도, 대전 방지층이나 하드 코트층, 앵커층, 이형층, 이접착층(易接着層), 보호층, 블리딩 방지층 및 평탄화층 등, 필요에 따라 다른 층을 개재하고 있어도 된다.

[0258] 상기 표면 보호 필름은, 나노인덴터에 의해 측정되는 접촉 깊이 200～400㎚에 있어서의 표면 경도가 400MPa 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 450MPa 이상, 특히 바람직하게는 500MPa 이상이다. 상한값은 통상 9GPa이다. 이러한 범위 내이면, 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 적층체로 했을 때의 충분한 내스크래치성이나 내충격성이 얻어진다.

[0259] 또한, 상기 표면 보호 필름은, -20℃에 있어서의 20만회의 절곡 시험을 곡률 반경(R)=1.5㎜의 조건에서 행했을 때에, 외관 변화가 없는 부재인 것이 바람직하며, 이 경우에는 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 적층체로 했을 때에, 굴곡부에서 접힌 자국이나 디라미네이션이 일어나기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0260] 또한, 본 발명에 있어서, 표면 보호 필름의 표면 경도는 나노인덴테이션에 의해 평가한다.

[0261] 일반적으로 나노인덴테이션법은, 압자를 일정 하중으로 시료에 소정의 깊이(접촉 깊이)까지 압입하고(부하), 그 후, 시료로부터 압자가 이간할 때까지 압자를 끌어올려(제하(除荷)), 그 때의 변위와 하중의 관계(하중-변위 곡선)로부터, 시료의 표면의 기계 특성을 해석하는 방법이다.

[0262] 본 발명에 있어서의 표면 경도는, 이하의 식으로부터, 이하의 측정 조건 하에서 산출한다.

[0263] $H_{IT}=F_{MAX}/A_p$

[0264] (H_{IT}:표면 경도, F_{MAX}:최대 시험 하중, A_p:접촉 투영 면적)

[0265] (측정 조건)

[0266] · 측정 장치 : Bruker사제, TI980

[0267] · 최대 하중 : 1000uN

[0268] · 압자 재질 : 다이아몬드

[0269] · 압자 형상 : 베르코비치

[0270] · 인가 하중 : 1mN

[0271] · 접촉 깊이 : 300㎚

[0272] 상기 표면 보호 필름으로서는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 아라미드 필름, 유리판 등의 부재를 들 수 있다. 그 중에서도, 범용성의 점에서 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 절곡 각도를 작게 할 수 있는 점에서 폴리이미드 필름, 높은 표면 강도가 얻어지는 점에서 유리판이 적합하고, 특히 표면 경도가 높은 점에서 폴리이미드 필름 및 유리판이 유효하다.

[0273] 상기 부재는, 표면에 코팅층이 마련되어도 된다.

[0274] 코팅층으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 이접착 코트층, 이형층, 하드 코트층, 대전 방지 코트층, 내지문층 등을 들 수 있다.

[0275] 상기 표면 보호 필름과 본 점착 시트와의 적층체의 층 구성으로서는, 예를 들면 하기의 구성을 들 수 있다. 단 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0276] · (시인측) 하드 코트/폴리이미드 필름/점착 시트 (유기 EL측) (표면 경도:906MPa)

[0277] · (시인측) 하드 코트/PET 필름/점착 시트 (유기 EL측) (표면 경도:418MPa)

[0278] · (시인측) 하드 코트/PET 필름/점착 시트/유리 (유기 EL측) (표면 경도:376MPa)

[0279] · (시인측) 하드 코트/PET 필름/점착 시트 (유기 EL측) (표면 경도:484MPa)

[0280] 상기 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 적층체는, 동적 절곡의 신뢰성 시험으로서, 곡률 반경(R)=1.5㎜, 60rpm(1Hz), 20℃의 설정에서, U자 굽힘의 사이클 평가를 행했을 때, 굴곡부의 문제(디라미네이션, 파단, 좌굴, 유동)가 발생하지 않는 절곡 횟수가 4만회 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 절곡 횟수가 10만회 이상이다.

[0281] 또한, 상기 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 적층체는, 동적 절곡의 신뢰성 시험으로서, 곡률 반경(R)=1.5㎜, 60rpm(1Hz), -20℃의 설정에서, U자 굽힘의 사이클 평가를 행했을 때, 굴곡부의 문제(디라미네이션, 파단, 좌굴, 유동)가 발생하지 않는 절곡 횟수가 4만회 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 절곡 횟수가 10만회 이상이다.

[0282] 또한, 플렉시블 화상 표시 장치 구성 부재용 적층체의 정적 절곡의 신뢰성 시험으로서, 곡률 반경(R)=1.5㎜, 85℃, 85% RH에서 굴곡 상태를 보지(保持)하여, 굴곡부의 문제(디라미네이션, 파단, 좌굴, 유동)가 발생하지 않는 보관 시간이 24시간 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 보관 시간이 120시간 이상이다.

[0283] <플렉시블 화상 표시 장치>

[0284] 플렉시블 화상 표시 장치의 일례로서, 본 적층체가 플렉시블 화상 표시 장치의 하우징 내에 장착된 구성이나, 화상 표시 장치의 시인측 표면에, 본 점착 시트와 상기 표면 보호 필름의 적층 구성으로 이루어지는 본 적층체를 적층하여 이루어지는 구조를 구비한 화상 표시 장치를 들 수 있다.

[0285] 이와 같은 플렉시블 화상 표시 장치로서는, 예를 들면 화상 표시면이 곡면 형상을 갖는 벤더블, 반복 절곡이 가능한 폴더블, 권취할 수 있는 롤러블, 신축되는 스트레처블 등을 들 수 있고, 그 화상 표시 장치로서는, 예를 들면 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 무기 EL 디스플레이, 전자 페이퍼, 플라즈마 디스플레이 및 마이크로 일렉트로메커니컬 시스템(MEMS) 디스플레이 등을 들 수 있다.

[0286] **실시예**

[0287] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은, 이하의 실시예에 의해 전혀 한정되는 것이 아니다.

[0288] <실시예 1>

[0289] 알킬(메타)아크릴레이트(a1)로서 n-부틸아크릴레이트(호모폴리머 Tg:-55℃) 40질량부, 호모폴리머로 했을 때의 유리 전이 온도가 상기 알킬(메타)아크릴레이트(a1)보다 낮은 (메타)아크릴레이트(a2)로서 2-에틸헥실아크릴레이트(호모폴리머 Tg:-70℃) 40질량부, 극성기 함유 모노머(a3)로서 히드록시에틸아크릴레이트(Tg:-15℃) 17.5질량부 및, 메틸아크릴레이트(Tg:10℃) 2.5질량부를 랜덤 공중합시켜 (메타)아크릴계 공중합체 (A-1)을 얻었다.

[0290] 얻어진 (메타)아크릴레이트계 공중합체 (A-1) 100질량부에 대하여, 광경화성 화합물(B)로서 프로필렌글리콜 골격을 갖는 단관능 우레탄아크릴레이트를 주성분으로 하는 우레탄아크릴레이트계 올리고머(AGC사제, LD301, 중량평균 분자량:약 10000, Tg:-63℃) 25질량부, 광중합 개시제(C)로서 4-메틸벤조페논과 2,4,6-트리메틸벤조페논의 혼합물(IGM사제, 에자큐어 TZT) 3질량부 및, 실란 커플링제(D)(신에츠실리콘사제, KBM403) 0.3질량부, 용제로서 아세트산 에틸 200질량부를 균일 혼합하여, 점착제 조성물의 용액을 제작하였다.

[0291] 상기 점착제 조성물의 용액을, 이형 필름(미츠비시케미컬사제, 실리콘 박리 처리 폴리에스테르 필름, 두께 100㎛) 상에, 건조 후의 두께가 25㎛가 되도록 코팅하였다. 코팅 후, 온도 90℃로 가열한 건조기 내에 넣어 10분간 보지하고, 점착제 조성물이 함유하는 용제를 휘발 건조시켰다.

[0292] 또한, 용제를 건조시킨 당해 점착제 조성물의 표면에, 이형 필름(미츠비시케미컬사제, 실리콘 박리 처리 폴리에스테르 필름, 두께 75㎛)을 적층한 적층체를 형성하였다. 상기 적층체에 대하여, 고압 수은 램프를 이용하여, 파장 365㎚의 적산 광량이 500mJ/㎠가 되도록 상기 이형 필름을 개재하여 자외선 조사를 행하고, 점착 시트(이형 필름을 갖는 점착 시트)를 얻었다.

[0293] <실시예 2~4, 비교예 1~2>

[0294] (메타)아크릴계 공중합체 (A-1)의 대신에, 후기의 표 1에 나타내는 대로의 구성 단위를 갖는 (메타)아크릴계 공중합체 (A-2)~(A-6)을 이용하는 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 점착 시트를 제작하였다.

[0295] <비교예 3>

[0296] 후기의 표 1에 나타내는 대로의 구성 단위를 갖는 (메타)아크릴계 공중합체 (A-7)을 이용하고, 광경화성 화합물 (B)을 10질량부로 하는 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 점착 시트를 제작하였다.

[0297] 〔점착 시트의 평가〕

[0298] 실시예 및 비교예에서 얻은 점착 시트의 측정·평가를 다음과 같이 행하였다. 결과를 실시예 1~4, 비교예 1~3에서 이용한 점착제 조성물의 조성과 더불어, 후기의 표 1에 나타낸다.

[0299] [겔분율]

[0300] 실시예 및 비교예에서 제작한 각 점착 시트로부터 이형 필름을 제거하고, 점착 시트를 복수 적층하여 두께 1㎜로 한 후, 직경 8㎜의 원기둥체를 타발하고, 이것을 샘플로 하여, 200메시의 SUS제 철망으로 감싸고, 23℃로 조정한 아세트산 에틸 중에 72시간 침지하였다. 그 후 75℃에서 4.5시간 건조시키고, 아세트산 에틸 침지의 전후에 있어서의 점착제의 질량을 각각 측정하여, 양 질량의 차를 철망 중에 잔존한 불용해(不溶解)의 점착제의 질량으로 하였다. 아세트산 에틸 침지 전에 있어서의 점착제의 질량에 대한, 철망 중에 잔존한 불용해의 점착제의 질량 백분율을 겔분율로서 산출하였다.

[0301] [유리 전이 온도(Tg), 저장 탄성률(G')]

[0302] 실시예 및 비교예에서 제작한 각 점착 시트로부터 이형 필름을 제거하고, 점착 시트를 복수층 적층함으로써 두께 1.0㎜의 적층체로 하였다.

[0303] 얻어진 점착 시트의 적층체로부터, 직경 8㎜의 원기둥체(높이 1.0㎜)를 타발하고, 이것을 샘플로 하였다.

[0304] 이러한 샘플에 관하여, 점탄성 측정 장치(T.A.Instruments사제, DHR 2)를 이용하여, 이하의 측정 조건 하에서, 동적 점탄성의 온도 분산을 측정하였다.

[0305] 얻어진 동적 점탄성의 온도 분산 데이터로부터, 유리 전이 온도(Tg)로서, 손실 정접(tanδ)의 피크 온도를 판독하였다.

[0306] 또한, -20℃ 및 25℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')을 판독하였다.

[0307] (측정 조건)

[0308] · 측정 지그 : Φ8㎜ 패럴렐 플레이트

[0309] · 변형 : 0.1%

[0310] · 주파수 : 1Hz

[0311] · 측정 온도 : -60~100℃

[0312] · 승온 속도 : 5℃/분

[0313] [점착력]

[0314] 실시예 및 비교예에서 제작한 각 점착 시트로부터, 일방의 이형 필름을 제거한 점착 시트의 점착면에, 라이닝 필름으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(미츠비시케미컬사제, S100, 두께 50㎛)을 핸드 롤러로 롤 첩합하였다. 이것을, 10㎜ 폭×150㎜ 길이의 직사각 형상으로 재단하고, 남는 이형 필름을 벗겨 노출된 점착면을, 미리 유리판에 첩합한 투명 폴리이미드 필름(주성분:투명 폴리이미드, KOLON사제, C50, 이하 「CPI 필름」이라고 함)에 핸드 롤러를 이용하여 롤 첩합하여, CPI 필름/점착 시트/라이닝 필름으로 이루어지는 적층체를 제작하였다.

[0315] 상기 적층체를, 실온(23℃, 50% RH) 환경 하에서 5일간 정치하여 양생한 후, 라이닝 필름을, CPI 필름과 180°를 이루는 각도로 박리 속도 300㎜/분으로 잡아당기면서 박리하고, 로드셀로 인장 강도를 측정하여, 점착 시트의 CPI 필름에 대한 180° 박리 강도(N/cm)를 측정하여, 점착력 (A)로 하였다.

[0316] 상기 점착력 측정용 샘플의 작성 방법과 동일한 순서로, CPI 필름/점착 시트/라이닝 필름으로 이루어지는 적층체를 제작하였다.

[0317] 상기 적층체에 있어서의 점착 시트의 길이 방향 양단부에, 올레산:스쿠알렌=1:1의 혼합액(「인공 피지액」이라

고 함)을, 1㎕/㎝가 되도록 적하하고, 실온(23℃, 50% RH) 환경 하에서 5일간 정치하여 양생하였다. 그 후, 라이닝 필름을, CPI 필름과 180° 를 이루는 각도로 박리 속도 300㎜/분으로 잡아당기면서 박리하고, 로드셀로 인장 강도를 측정하여, 점착 시트의 CPI 필름에 대한 180° 박리 강도(N/㎝)를 측정하여, 점착력 (B)로 하였다.

[0318] [내유 점착률]

[0319] 상기 점착력 시험에서 측정한 점착력 (A)와 점착력 (B)의 값을 이용하여, 이하 식으로부터 내유 점착률(X)을 구하였다.

[0320] 내유 점착률(X)[%]=(B/A)×100

[0321] [복원율(응력 일정)]

[0322] 실시예 및 비교예에서 제작한 각 점착 시트로부터 이형 필름을 제거하고, 점착 시트를 복수층 적층함으로써 두께 1.0㎜의 적층체로 하였다.

[0323] 얻어진 점착 시트의 적층체로부터, 직경 8㎜의 원기둥체(높이 1.0㎜)를 타발하고, 이것을 샘플로 하였다.

[0324] 이러한 샘플에 관하여, 점탄성 측정 장치(T.A.Instruments사제, DHR 2)를 이용하여, 25℃에서 20kPa의 응력을 10분간 가한 후의 최대 변형값(ε_{max})으로부터, 응력을 제거한 10분 후의 잔류 변형값을 판독함으로써 복원율을 측정하였다.

[0325] 복원율의 계산은 하기 식으로부터 구해진다.

[0326] 복원율(%)=〔(ε_{max}-잔류 변형값)/ε_{max}〕×100

[0327] [굴곡 내구성]

[0328] 실시예 및 비교예에서 제작한 각 점착 시트로부터 이형 필름을 제거하고, 점착 시트의 표면에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(미츠비시케미컬사제, S100, 두께 50㎛)과 CPI 필름(주성분:투명 폴리이미드, KOLON사제, C50, 두께 50㎛)을 핸드 롤에 의해 첩합하여, 굴곡 내구성용의 적층 시트(샘플)를 얻었다.

[0329] 적층 시트(샘플)를, 항온 항습기 내 내구 시스템과 면 형상체 무부하 U자 신축 시험기(유아사시스템기기사제)를 이용하여, 곡률 반경(R)=3㎜, 60rpm(1Hz)의 설정으로, 25℃ 또는 -20℃의 조건 하에서, 각각 U자 굽힘의 사이클 평가를 행하였다. 사이클수는 각각 4만회로 평가하였다. 또한, 하기의 평가 기준으로 평가하였다.

[0330] ○(Very good) : 굴곡부의 디라미네이션, 파단, 좌굴, 유동의 어느 것도 발생하지 않았다.

[0331] ×(Poor) : 굴곡부의 디라미네이션, 파단, 좌굴, 유동 중 어느 것이 발생하였다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
알킬(메타)아크릴레이트(a1)		BA	40	30.1	39.9	49.7	—	15.2	35
(메타)아크릴레이트(a2)		2-EHA	40	39.9	30.1	20.3	67	64.8	35
극성기 함유 모노머(a3)		HEA	17.5	30	30	30	14	17.5	20
		HBA	—	—	—	—	4	—	—
(메타)아크릴계 공중합체(A)	그 밖의 모노머	MA	2.5	—	—	—	5	2.5	5
		EA	—	—	—	—	10	—	—
		EMA	—	—	—	—	—	—	5
	W(a2)/W(a1)		1.00	1.33	0.75	0.41	—	4.26	1.00
	중량 평균 분자량		106만	95만	100만	120만	70만	104만	90만
	겔분율	%	72	66	67	71	67	74	74
	유리 전이 온도(Tg)	℃	-40	-39	-37	-32	-37	-40	-27
	G'(-20℃)	kPa	214	232	257	328	256	192	833
	G'(25℃)	kPa	54	44	47	57	32	43	77
점착 시트	점착력 A	N/cm	6.3	7.0	6.6	6.4	12.8	8.0	7.5
	점착력 B	N/cm	5.4	6.3	6.3	6.1	10.1	6.6	6.3
	내유점착률(X)	%	86	90	95	95	79	83	85
	최대 변형값	%	224	329	294	203	393	278	176
	복원율	%	88	85	81	72	90	90	70
	굴곡 내구성(25℃)	-	○	○	○	○	○	○	○
	굴곡 내구성(-20℃)	-	○	○	○	○	○	○	×

BA : n-부틸아크릴레이트, 2-EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트, HEA : 히드록시에틸아크릴레이트
HBA : 히드록시부틸아크릴레이트, MA : 메틸아크릴레이트, EA : 에틸아크릴레이트, EMA : 에틸메타크릴레이트

[0332]

[0333] 상기 표 1로부터, 실시예 1~4의 점착 시트는, 플렉시블성과 내유성이 우수한 것이었다. 한편, 알킬(메타)아크릴레이트(a1)를 포함하지 않는 비교예 1의 점착 시트, 알킬(메타)아크릴레이트(a1) 유래의 구성 단위의 비율이 너무 많은 비교예 2의 점착 시트는, 플렉시블성은 우수하지만, 내유성이 뒤떨어지는 것이었다.

[0334] 비교예 3의 점착 시트는, 내유성이 우수하지만, -20℃에 있어서의 저장 전단 탄성률(G')이 높아, 저온에서의 굴곡 내구성이 뒤떨어지는 것이었다.

[0335] 또한, 상기 실시예에 있어서는, 본 발명에 있어서의 구체적인 형태에 관하여 나타내었으나, 상기 실시예는 단순한 예시에 불과하며, 한정적으로 해석되는 것이 아니다. 당업자에게 명백한 여러 가지의 변형은, 모두 본 발명의 범위 내인 것이 기도(企圖)되어 있다.

[0336] **산업상의 이용 가능성**

[0337] 본 발명의 점착 시트, 특히 플렉시블 화상 표시 장치용 점착 시트는, 화상 표시 장치에 첩합하여 사용하고 있는 동안은 표면 보호 기능과 절곡에 대한 신뢰성(절곡 내구성) 등의 플렉시블성을 가지며, 추가로 내유성도 우수한 표면 보호 필름용 적층체를 얻을 수 있다. 이 때문에, 얻어진 표면 보호 필름용 적층체는, 벤더블, 폴더블, 롤

러블, 스트레처블 등의 여러 가지 플렉시블 화상 표시 장치의 표면 보호 필름용 적층체로서 유용하고, 특히, 반복 절곡이 발생하는 폴더블 화상 표시 장치의 표면 보호 필름용 적층체에 적합하다.