

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7562946号
(P7562946)

(45)発行日 令和6年10月8日(2024.10.8)

(24)登録日 令和6年9月30日(2024.9.30)

(51)国際特許分類	F I
C 09 J 133/04 (2006.01)	C 09 J 133/04
C 09 J 4/02 (2006.01)	C 09 J 4/02
C 09 J 175/14 (2006.01)	C 09 J 175/14
C 09 J 7/10 (2018.01)	C 09 J 7/10
C 09 J 7/38 (2018.01)	C 09 J 7/38

請求項の数 14 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-225307(P2019-225307)
(22)出願日	令和1年12月13日(2019.12.13)
(65)公開番号	特開2020-97737(P2020-97737A)
(43)公開日	令和2年6月25日(2020.6.25)
審査請求日	令和4年6月29日(2022.6.29)
(31)優先権主張番号	特願2018-234366(P2018-234366)
(32)優先日	平成30年12月14日(2018.12.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(74)代理人	110000707 弁理士法人市澤・川田国際特許事務所
(72)発明者	石井 かほる 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
審査官	井上 明子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘着剤樹脂組成物、粘着剤樹脂硬化物、粘着シート及び画像表示装置積層体

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなるベースポリマー(A)と、光硬化性化合物(B)と、光開始剤(C)とを含む粘着剤樹脂組成物であって、

前記光硬化性化合物(B)は、グリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b-1)であり、

前記光硬化性化合物(B)の光硬化後のガラス転移温度(TgB)が-45以下であり、前記光硬化性化合物(B)の光硬化後のガラス転移温度(TgB)が、前記ベースポリマー(A)のガラス転移温度(TgA)より低いことを特徴とする、粘着剤樹脂組成物。

【請求項2】

前記光硬化性化合物(B)は、グリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b-1)であることを特徴とする、請求項1記載の粘着剤樹脂組成物。

【請求項3】

前記(メタ)アクリレート(b-1)は、質量平均分子量(Mw)が5,000以上のウレタン(メタ)アクリレートであることを特徴とする、請求項1又は2記載の粘着剤樹脂組成物。

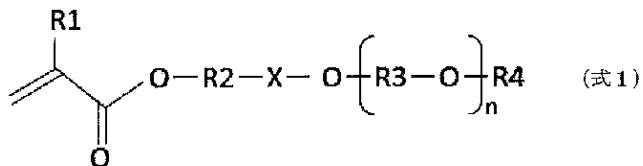
【請求項4】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、下記式1で表される単官能ウレタンアクリレートオリゴマーである、請求項3記載の粘着剤樹脂組成物。

10

20

【化1】



10

(ただし、式1中のR1は水素又はメチル基、Xはウレタン結合、R2、R3はアルキレン基をそれぞれ表し、R4はアルキル基を表し、nは2以上の整数である。)

【請求項5】

前記光硬化性化合物(B)は、前記ベースポリマー100質量部に対して15質量部を超える75質量部未満の割合で含有されることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項記載の粘着剤樹脂組成物。

【請求項6】

前記ベースポリマー(A)のガラス転移温度(TgA)は、-30以上である、請求項1～5の何れか一項記載の粘着剤樹脂組成物。

【請求項7】

前記ベースポリマー(A)は、少なくとも水酸基含有モノマー(a-1)に由来する構成単位を含み、かつ、カルボキシル基含有モノマー(a-2)に由来する構成単位を含まない共重合体であり、当該共重合体における、前記水酸基含有モノマー(a-1)に由来する構成単位の含有率が5～30質量%である、請求項1～6の何れか一項記載の粘着剤樹脂組成物。

20

【請求項8】

請求項1～7の何れか一項記載の粘着剤樹脂組成物を硬化してなる粘着剤樹脂硬化物。

【請求項9】

温度-40での損失正接(Tan)の値が0.1以上0.6未満であり、かつ、温度100での損失正接(Tan)の値が0.3以上1未満である、請求項8記載の粘着剤樹脂硬化物。

30

【請求項10】

請求項1～7の何れか一項記載の粘着剤樹脂組成物から形成される粘着剤層を有する粘着シート。

【請求項11】

温度-40での損失正接(Tan)の値が0.1以上0.6未満であり、かつ、温度100での損失正接(Tan)の値が0.3以上1未満である、請求項10記載の粘着シート。

40

【請求項12】

請求項8記載の粘着剤樹脂硬化物からなる粘着剤層又は該粘着剤層を有する請求項10記載の粘着シートを介して、2つの画像表示装置用構成部材が積層されてなる構成を有し、前記2つの画像表示装置用構成部材の少なくとも1つが、偏光板、偏光フィルム、位相差フィルム、画像表示パネル、有機EL表示パネル、プラズマ表示パネル、タッチパネル、保護パネル及びタッチセンサーからなる群より選択される何れかの部材であることを特徴とする、画像表示装置構成用積層体。

【請求項13】

前記粘着剤層又は前記粘着シートは、温度-40での損失正接(Tan)の値が0.1以上0.6未満であり、かつ、温度100での損失正接(Tan)の値が0.3以上1未満である、請求項12記載の画像表示装置構成用積層体。

【請求項14】

50

前記 2 つの画像表示装置用構成部材は、何れも屈曲又は湾曲可能なフレキシブル部材である、請求項 1 2 又は 1 3 記載の画像表示装置構成用積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、粘着剤樹脂組成物並びに該粘着剤樹脂組成物を用いて得られる、粘着剤樹脂硬化物、粘着シート及び画像表示装置積層体等に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、画像表示装置の視認性を向上させるために、LCD (Liquid Crystal Display)、PDP (Plasma Display Panel) 又はEL (Electro-Luminescence) などの画像表示パネルと、その前面側(視認側)に配置する保護パネルやタッチパネル部材との間の空隙を、粘着シートや粘着剤等で充填することにより、充填しない場合に生じる乱反射、すなわち入射光や表示画像からの出射光の空気層界面での乱反射を抑えることが行われている。10

【0 0 0 3】

この際、例えば、前記保護パネルがプラスチック製である場合には、保護パネルからガス(アウトガスと呼ばれる)が発生することがあるため、粘着剤乃至シートが、このガス圧に対して対抗できるだけの粘着力及び凝集力を有していないと、粘着剤乃至シート内にガスが残留して高温になると残留ガスが発泡して画面の視認性を低下させることになる。20

【0 0 0 4】

そこで、例えば特許文献 1 には、80 度程度の高温環境下において発泡することがないように貼着することができる、粘着シートが提案されている。

【0 0 0 5】

また、特許文献 2 及び 3 には、前記のような高温環境下における耐発泡性と、被着体に対する凹凸追従性を兼備する、粘着シートとして、被着体への貼合後に、該粘着シートを光硬化させて凝集力を向上させることができる、いわゆる後硬化性の粘着シートが提案されている。

【0 0 0 6】

最近では、次世代のディスプレイとして、自由自在に屈曲可能なフレキシブルディスプレイが注目を浴びている。フレキシブルディスプレイには、有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL)ディスプレイが主に使用されている。30

【0 0 0 7】

フレキシブルディスプレイには、柔軟な薄いガラス基板やプラスチック基板が用いられることから、これら画像表示装置構成用部材の貼合に用いられる両面粘着シートには、従来の平面状ディスプレイパネルで必要とされた光学特性や耐久性に加えて、屈曲試験をしても折れやはがれや浮きが発生しないことが要求される。

【0 0 0 8】

例えば、特許文献 4 には、貼合したフィルムを変形させた状態で長時間保持又は屈曲試験をしてもはがれや浮きが発生しない、光学フィルム用粘着剤として、(a 1) アルキル(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の構成単位 10 ~ 95 質量% と、(a 2) アルコキシアルキル基又はアルキレンオキサイド基を有する、(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の構成単位 5 ~ 90 質量% と、(a 3) ラジカル重合性官能基を複数個有しない(メタ)アクリル酸エステルモノマーである官能基含有モノマー由来の構成単位 0 ~ 20 質量% とを重合して得られる、ガラス転移温度が -70 ~ -55 度、かつ、質量平均分子量が 100 万超 ~ 250 万である、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)を含む、光学フィルム用粘着剤が提案されている。40

【0 0 0 9】

さらに、特許文献 5 には、フレキシブル光学表示装置に用いられる粘着シートとして、水酸基含有(メタ)アクリレート及びアルキル基含有(メタ)アクリレートを含む单量体

10

20

30

40

50

混合物から形成された、水酸基を有する(メタ)アクリル系共重合体を含み、ガラス転移温度が-35以下である、粘着シートが提案されている。

【0010】

加えて、特許文献6には、高温及び低温の両条件で屈曲操作をしても剥がれや浮きが発生することがない粘着剤組成物として、硬化性化合物からなる主剤(A)、架橋剤(B)及び光重合開始剤(C)を含み、前記主剤(A)は、(メタ)アクリル酸エステルモノマー-(a-1-a)及びヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー(a-1-b)を組み合わせたもの(a-1)、並びに、前記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1-a)に由来する構成単位(1)と、前記ヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー(a-1-b)に由来する構成単位(2)と、を含む共重合体(a-2)の少なくとも一つを含み、前記架橋剤(B)が、ウレタンアクリレートを側鎖に有するアクリル系高分子であり、硬化後のガラス転移温度が-57.5以下である、粘着剤組成物が提案されている。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】国際公開2010/044229号公報

【文献】国際公開2012/032995号公報

【文献】国際公開2013/108565号公報

【文献】特開2016-108555号公報

【文献】米国特許出願公開第2017/0306194号

【文献】国際公開2017/116079号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上述したとおり、特許文献4~6では、低温での粘着剤組成物の硬化物に対して十分な柔軟性を付与し、低温での折りたたみ耐性を得るために、ガラス転移温度の低いベースポリマーを使用することで、粘着シートに対して、高温及び低温での耐屈曲性を具備させている。20

【0013】

しかしながら、ガラス転移温度の低いベースポリマーは、接着力や凝集力が不足し、また、耐湿熱白化に劣る。30

【0014】

そこで、本発明は、硬化後の耐屈曲性に優れ、かつ、接着力が改善された粘着剤樹脂組成物並びに該粘着剤樹脂組成物を用いて得られる、粘着剤樹脂硬化物、粘着シート及び画像表示装置積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなるベースポリマー(A)と、光硬化性化合物(B)と、光開始剤(C)とを含む粘着剤樹脂組成物であって、40

前記光硬化性化合物(B)は、光硬化後のガラス転移温度(TgB)が、前記ベースポリマー(A)のガラス転移温度(TgA)より低いことを特徴とする、粘着剤樹脂組成物を提案する。

【0016】

本発明はまた、(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなるベースポリマー(A)と、光硬化性化合物(B)と、光開始剤(C)とを含む粘着剤樹脂組成物であって、

前記光硬化性化合物(B)が、グリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b-1)であることを特徴とする、粘着剤樹脂組成物を提案する。

【0017】

本発明はまた、上記粘着剤樹脂組成物を硬化してなる粘着剤樹脂硬化物と共に、上記粘

10

20

30

40

50

着剤樹脂組成物から形成される粘着剤層を有する粘着シートを提案する。

【0018】

本発明はまた、上記粘着剤樹脂組成物を硬化してなる粘着剤樹脂硬化物からなる粘着剤層又は該粘着剤層を有する粘着シートを介して、2つの画像表示装置用構成部材が積層されてなる構成を有し、

前記2つの画像表示装置用構成部材の少なくとも1つが、偏光板、偏光フィルム、位相差フィルム、画像表示パネル、有機EL表示パネル、プラズマ表示パネル、タッチパネル、保護パネル及びタッチセンサーからなる群より選択される何れかの部材であることを特徴とする、画像表示装置構成用積層体を提案する。

【発明の効果】

【0019】

本発明が提案する粘着剤樹脂組成物は、ベースポリマー(A)及び光硬化性化合物(B)を含み、かつ、光硬化性化合物(B)の光硬化後のガラス転移温度(TgB)が、前記ベースポリマー(A)のガラス転移温度(TgA)よりも低いものである。すなわち、凝集力の高いベースポリマー(A)に対して、ガラス転移温度の低い光硬化性化合物(B)が添加された設計であり、耐屈曲性と、剥がれや発泡に耐える接着性(凝集力)とを兼備することができる。この際、当該光硬化性化合物(B)がグリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b-1)である場合も、耐屈曲性と、剥がれや発泡に耐える接着性(凝集力)とを兼備することができる。

さらに、本発明が提案する粘着剤樹脂組成物は、ガラス転移温度の低い光硬化性化合物(B)により柔軟性をコントロールすることができるから、前記ベースポリマー(A)は柔軟性(耐屈曲性)を担保するための低Tg成分を相対的に減らすことができ、その分極性成分(親水性成分)を多く含有させることができるので、湿熱白化性も改善されるという利点がある。

さらに、前記ベースポリマー(A)は、酸成分以外の極性成分(親水性成分)で耐湿熱白化や接着性(凝集力)を発現させることができることから、腐食の原因となる酸成分を含有させなくてもよいので、耐腐食性を具備させることができるという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】後述する実施例で行った耐ITO腐食信頼性及び耐Cu腐食信頼性の評価試験方法を説明するための図であり、図1(A)は、ITOガラス基板のITOパターンの上面図、図1(B)は、耐ITO腐食信頼性評価用ITOガラス基板上に粘着シートを被覆した状態を示した上面図又は耐Cu腐食信頼性評価用銅ガラス基板上に粘着シートを被覆した状態を示した上面図、図1(C)は、耐ITO腐食信頼性評価用サンプルの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。

【0022】

<<本樹脂組成物>>

本発明の実施形態の一例に係る粘着剤樹脂組成物(以下「本樹脂組成物」と称する)は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなるベースポリマー(A)と、光硬化性化合物(B)と、光開始剤(C)とを含む。

【0023】

なお、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを、「(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を、「(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をそれぞれ包括する意味である。

また、「ベースポリマー」とは、本樹脂組成物に含まれる樹脂成分のうちの最も含有量の多い樹脂の意味であり、好ましくは本樹脂組成物に含まれる樹脂成分のうちの50質量

10

20

30

40

50

%を超えて含まれる樹脂をいう。

【0024】

さらに、本発明において、「耐屈曲性」とは、繰り返しの折り曲げ（折り畳み）試験に対する耐久性及び曲げ状態を保持する場合の耐久性を意味し、具体的には下述する実施例に記載の方法に準拠して評価される折り曲げ試験に対する耐久性をいう。

また、「フレキシブル」とは、屈曲又は湾曲可能であることを意味し、屈曲又は湾曲可能であるとは、屈曲又は湾曲している状態も含むものとする。

したがって、フレキシブル部材とは、具体的には、屈曲又は湾曲可能な曲率半径が10mm以下であるものが好ましく、曲率半径が3mm以下であるものが好ましい。

【0025】

<（メタ）アクリル酸エステル共重合体>

前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体としては、ガラス転移温度（TgA）が-30以上であるものが好ましい。

ベースポリマーのガラス転移温度（TgA）が-30以上であれば、本樹脂組成物及びそれから形成する粘着シートの接着力及び凝集力を高めることができる。

よって、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体のガラス転移温度（TgA）は-30以上であるが好ましく、中でも-20以上であるのがさらに好ましい。

なお、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体のガラス転移温度（TgA）の上限値としては、実用性を考慮すると、-10以下となる。

【0026】

なお、本発明において、ガラス転移温度（Tg）とは、動的粘弹性測定により得られる損失正接（Tanδ）がピーク値となる温度で定義されるガラス転移温度をいう。

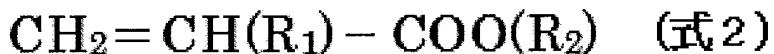
前記ガラス転移温度の測定方法は、下述する実施例に記載の方法に準拠する。

【0027】

前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体としては、下記式2（式中、R₁は水素原子又はメチル基を表し、R₂は炭素原子数4～18の直鎖又は分岐状のアルキル基を表す。）で示される構成単位、いわゆるモノマー成分（a）を50質量%以上含むものが好ましく、中でも55質量%以上或いは95質量%以下、その中でも60質量%以上或いは90質量%以下含むものがさらに好ましい。

【0028】

【化1】



【0029】

前記式2で表されるモノマー（a）としては、例えばn-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルEO変性（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレー

10

20

30

40

50

ト、イソステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、3,5-,5-トリメチルシクロヘキサン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上の組み合わせであってもよい。

【0030】

前記(メタ)アクリル系共重合体は、前記モノマー(a)以外の「他のモノマー」に由来する構成単位を含有するものであることが好ましい。

ここで、「モノマーに由来する構成単位」とは、該モノマーが共重合反応した結果物としての構成単位すなわち共重合体を構成する単位の意味である。

前記「他のモノマー」は、(メタ)アクリル系共重合体(A)中に、1~30質量%の割合で含まれることが好ましく、中でも5質量%以上或いは25質量%以下の割合で含まれることがより好ましい。

【0031】

当該「他のモノマー」としては、例えば(i)水酸基含有モノマー(以下「モノマー(a-1)」とも称する。)、(ii)カルボキシリ含有モノマー(以下「モノマー(a-2)」とも称する。)、(iii)アミノ基含有モノマー(以下「モノマー(a-3)」とも称する。)、(iv)エポキシ含有モノマー(以下「モノマー(a-4)」とも称する。)、(v)アミド基含有モノマー(以下「モノマー(a-5)」とも称する。)、(vi)ビニル基含有モノマー(以下「モノマー(a-6)」とも称する。)、(vii)側鎖の炭素数が1~3の(メタ)アクリレートモノマー(以下「モノマー(a-7)」とも称する。)、(viii)マクロモノマー(以下「モノマー(a-8)」とも称する。)、(ix)芳香族含有モノマー(以下「モノマー(a-9)」と称する)や、(x)その他官能基含有モノマー(以下「モノマー(a-10)」とも称する。)を挙げができる。これらは1種又は2種以上を併用して用いることができる。

【0032】

前記モノマー(a-1)としては、例えば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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類などの水酸基含有モノマーを挙げができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

【0033】

前記モノマー(a-2)としては、例えば(メタ)アクリル酸、カルボキシリ含有モノマー(メタ)アクリレート、カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、カルボキシブチル(メタ)アクリレート、-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシリ含有モノマーを挙げができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

【0034】

前記モノマー(a-3)としては、例えばアミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノイソプロピル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート、N-アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有モノマーを挙げができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

10

20

30

40

50

【0035】

前記モノマー(a-4)としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシリメチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマーを挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

【0036】

前記モノマー(a-5)としては、例えば(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどのアミド基含有モノマーを挙げができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

10

【0037】

前記モノマー(a-6)としては、ビニル基を分子内に有する化合物を挙げができる。このような化合物としては、アルキル基の炭素数が1~12である(メタ)アクリル酸アルキルエステル類並びに分子内にヒドロキシリル基、アミド基及びアルコキシリアルキル基等の官能基を有する官能性モノマー類並びにポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類並びに酢酸ビニル、N-ビニル-2-ピロリドン、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニル等のビニルエステルモノマー並びにスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、-メチルスチレン及びその他の置換スチレン等の芳香族ビニルモノマーなどのビニル基含有モノマーを例示することができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

20

【0038】

前記モノマー(a-7)としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート等のように側鎖の炭素数が1~3である(メタ)アクリレートモノマーを挙げができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

30

【0039】

前記モノマー(a-8)としてのマクロモノマーは、末端の官能基と高分子量骨格成分とを有する高分子单量体であり、重合により(メタ)アクリル酸エステル共重合体となつた際に側鎖の炭素数が20以上となるモノマーであるのが好ましい。

【0040】

モノマー(a-8)を用いることにより、グラフト共重合体の枝成分としてマクロモノマーを導入し、(メタ)アクリル酸エステル共重合体をグラフト共重合体とすることができる。例えば枝成分としてマクロモノマーを備えたグラフト共重合体からなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(a)とすることができます。

したがって、モノマー(a-8)と、それ以外のモノマーの選択や配合比率によって、グラフト共重合体の主鎖と側鎖の特性を変化させることができる。

40

【0041】

前記マクロモノマーの骨格成分は、アクリル酸エステル重合体又はビニル系重合体から構成されるのが好ましい。例えば前記側鎖の炭素数が4~18の直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレート、前記モノマー(a-1)、前記モノマー(a-2)、前記モノマー(a-7)等に例示されるものを挙げることができ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0042】

前記モノマー(a-9)としては、例えばベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ノニルフェノールEO変性(メタ)アクリレートなどの芳香族含有モノマーを挙げができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

【0043】

50

前記モノマー(a - 1 0)としては、例えば(メタ)アクリル変性シリコーンや、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1 H , 1 H , 5 H - オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - トリデカフルオロ - n - オクチル(メタ)アクリレート等の含フッ素モノマーなどの官能基含有モノマー等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせてもよい。

【 0 0 4 4 】

以上の中でも、(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、湿熱白化性向上の観点からは、モノマー(a - 1)に由来する構成単位を含むものが好ましい。

上述したように、「モノマー(a - 1)に由来する構成単位」とは、該モノマー(a - 1)が共重合反応した結果物としての構成単位すなわち共重合体を構成する単位の意味である。

【 0 0 4 5 】

他方、耐金属腐食性の観点からは、(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、モノマー(a - 2)すなわちカルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位を含まないことが好ましい。

この際、「モノマー(a - 2)に由来する構成単位を含まない」とは、「実質的に含まない」の意であり、完全に含まない場合のみならず、(メタ)アクリル酸エステル共重合体中にモノマー(a - 2)に由来する構成単位が僅か、すなわち0 . 5 質量%未満、好ましくは0 . 1 質量%未満含まれる場合も許容する意である。

【 0 0 4 6 】

以上から、(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、上記式2で表されるモノマー(a)に由来する構成単位と、モノマー(a - 1)に由来する構成単位とを含み、かつ、モノマー(a - 2)に由来する構成単位を含まないことが好ましい(「ベースポリマーの好ましい形態1」と称する)。

この際、(メタ)アクリル酸エステル共重合体における前記モノマー(a - 1)に由来する構成単位の含有率は5 ~ 30質量%であるのが好ましく、中でも7質量%以上或いは28質量%以下、その中でも10質量%以上或いは25質量%以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 4 7 】

とりわけ、(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、上記式2で表されるモノマー(a)に由来する構成単位と、モノマー(a - 1)に由来する構成単位と、モノマー(a - 5)に由来する構成単位とを含み、かつ、モノマー(a - 2)に由来する構成単位を含まないことが好ましい(「ベースポリマーの好ましい形態2」と称する)。

さらに、(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、上記式2で表されるモノマー(a)に由来する構成単位と、モノマー(a - 1)に由来する構成単位と、モノマー(a - 5)に由来する構成単位と、モノマー(a - 7)に由来する構成単位とを含み、かつ、モノマー(a - 2)に由来する構成単位を含まないことが好ましい(「ベースポリマーの好ましい形態3」と称する)。

【 0 0 4 8 】

また、前記のベースポリマーの好ましい形態1 ~ 3 のそれぞれにおいて、上記モノマー(a)としては、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレートからなる群より選択される何れか1つ以上を含むことが好ましい。

【 0 0 4 9 】

<光硬化性化合物(B)>

光硬化性化合物(B)は、光照射により硬化する性質を有する化合物であって、光硬化後のガラス転移温度(Tg B)が、前記ベースポリマー(A)のガラス転移温度(Tg A)より低い化合物であるのが好ましい。

10

20

30

40

50

前記ベースポリマー(A)よりもガラス転移温度($T_g A$)が低い化合物を配合することにより、本樹脂組成物のガラス転移温度を低下させることができ、低温(例えば - 30)での柔軟性を高めて、該温度における折りたたみ耐性を優れたものとすることができる。

【 0 0 5 0 】

さらに光硬化性化合物(B)は、光硬化後のガラス転移温度($T_g B$)が、 - 40 以下であることが好ましく、 - 45 以下であることがより好ましい。

光硬化性化合物(B)が、かかる範囲のガラス転移温度を有することにより、ベースポリマー(A)のガラス転移温度($T_g A$)を比較的高く設定することができるようになるから、接着性を担保しながら、かつ、曲げ変形時の座屈に耐える柔軟性を付与し、耐屈曲性を兼備する粘着シートを得ることができるようになる。

10

【 0 0 5 1 】

なお、本発明において、「光硬化性」とは、放射線一般に対する反応性(硬化性)を意味する。具体的には、波長 200 nm ~ 780 nm の波長領域の光により硬化する性質を有することを意味し、とりわけ、紫外線に対する反応性(硬化性)を有する意で用いることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

前記光硬化性化合物(B)の光硬化後のガラス転移温度($T_g B$)は、該化合物(B) 100 質量部に光開始剤を 1 質量部添加して本樹脂組成物を形成し、波長 365 nm の積算光量が 3000 mJ / cm² となるように紫外線を照射して該光硬化性化合物(B)を硬化させた後の光硬化性化合物(B)のガラス転移温度をいう。

20

【 0 0 5 3 】

前記光硬化性化合物(B)は、架橋構造を形成する観点から、分子内に 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であるのが好ましい。

【 0 0 5 4 】

上記の中でも、光硬化性化合物(B)としては、グリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b - 1)であることが好ましい。

当該グリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b - 1)は、光硬化後のガラス転移温度($T_g B$)を低くし易く、該骨格成分の分子量を調整することで柔軟性等を付与することができる。

30

【 0 0 5 5 】

前記グリコール骨格としては、例えばエチレングリコール骨格、プロピレングリコール骨格、ジエチレングリコール骨格、ブタンジオール骨格、ヘキサンジオール骨格、1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール骨格、グリコール酸骨格、ポリグリコール酸骨格などを挙げることができる。これらの中でもとりわけ、ポリエチレングリコール骨格及び / 又はポリプロピレングリコール骨格であることがさらに好ましい。

【 0 0 5 6 】

前記グリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b - 1)は、動的粘弾性測定により得られる損失正接($\tan \delta$)のピークを 2 本以上有するものであることがより好ましい。

40

より具体的には、末端の(メタ)アクリロイル基の重合に由来するピーク(b 1)と、グリコール骨格に由来するピーク(b 2)とを有する、光硬化性化合物を挙げができる。

この際、前記ピーク(b 1)のピーク温度は、 - 40 以下、中でも - 65 以上或いは - 45 以下、中でも - 60 以上或いは - 50 以下であることが好ましく、前記ピーク(b 2)のピーク温度は、 0 以下、中でも - 50 以上或いは - 5 以下、中でも - 45 以上或いは - 10 以下であることが好ましい。

このように、光硬化性化合物(B)が、動的粘弾性の損失正接($\tan \delta$)ピーク温度を、 2 つ有することにより、当該化合物(B)の $T_g B$ を低くすることができる。

【 0 0 5 7 】

50

さらに、グリコール骨格を有する(メタ)アクリレート(b - 1)は、質量平均分子量(Mw)が5,000以上、より好ましくは7,000以上、さらには9,000以上の(メタ)アクリレートであることが好ましく、とりわけ、質量平均分子量5,000以上、より好ましくは7,000以上、さらには9,000以上のグリコール骨格を有するウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。

光硬化性化合物(B)がこのようなグリコール骨格を有するウレタン(メタ)アクリレートであれば、直線構造が長く結合しているため、これらのグリコール骨格を有することにより、本樹脂組成物のガラス転移温度をより効果的に下げることができ、被着体への良好な濡れ性と、高い柔軟性とを付与することができる。

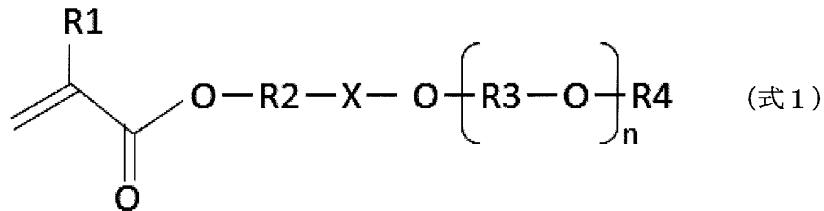
上記グリコール骨格を有するウレタン(メタ)アクリレートとして、例えばポリテトラメチレングリコール骨格含有ウレタンアクリレート、ポリプロピレングリコール骨格含有ウレタンアクリレート、ポリエチレングリコール骨格含有ウレタンアクリレートなどを挙げることができる。10

【 0 0 5 8 】

また、高い柔軟性を付与する観点から、光硬化性化合物(B)は、下記式1で表される単官能ウレタンアクリレートオリゴマーであるのが好ましい。その中でも、下記式1で表される、ポリプロピレングリコール骨格を有する単官能ウレタンアクリレートオリゴマーであるのが最も好ましい。

【 0 0 5 9 】

【 化 2 】



【 0 0 6 0 】

ただし、式1中のR1は水素又はメチル基、Xはウレタン結合、R2、R3はアルキレン基をそれぞれ表し、R4はアルキル基を表し、nは2以上の整数である。30

【 0 0 6 1 】

前記光硬化性化合物(B)は、前記ベースポリマー(A)100質量部に対して15質量部を超える75質量部未満の割合で含有されるのが好ましい。かかる割合で前記光硬化性化合物(B)を含有することで、本樹脂組成物から形成した粘着シートの接着力と耐屈曲性をバランスよく兼備することができる。

かかる観点から、前記光硬化性化合物(B)は、前記ベースポリマー(A)100質量部に対して15質量部を超える75質量部未満の割合で含有されるのが好ましく、中でも20質量部以上或いは70質量部以下、その中でも30質量部以上或いは65質量部以下の割合で含有されるのがさらに好ましい。40

【 0 0 6 2 】

<光開始剤(C)>

前記光開始剤(C)は、例えば紫外線や可視光線等の光、より具体的には、波長200nm～780nmの光を照射することにより活性なラジカル種を発生する化合物を好ましい例として挙げることができる。

前記光開始剤(C)としては、開裂型光開始剤(C - 1)及び水素引抜型開始剤(C - 2)のいずれも使用することができ、また、両者を併用することも可能である。

【 0 0 6 3 】

前記開裂型光開始剤(C - 1)としては、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニル

10

20

30

40

50

エタン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - { 4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) ベンジル } フェニル] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン、オリゴ(2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - (1 - メチルビニル) フェニル) プロパノン)、フェニルグリオキシリック酸メチル、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン、ビス(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルfosフィンオキサイド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosフィンオキサイド、(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルfosフィンオキサイド、又はこれらの誘導体などを挙げることができる。

前記開裂型光開始剤(C - 1)を使用すると、光反応終了後に光開始剤が構造変化して失活するため、硬化反応が終了した後の本樹脂組成物中に活性種として残存することができず、本樹脂組成物に予期せぬ光劣化等をもたらすおそれがないため、好ましい。

【 0 0 6 4 】

前記水素引抜型光開始剤(C - 2)としては、例えはベンゾフェノン、4 - メチル - ベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、3 , 3' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、4 - (メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノン、2 - ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイル蟻酸メチル、ビス(2 - フェニル - 2 - オキソ酢酸) オキシビスエチレン、4 - (1 , 3 - アクリロイル - 1 , 4 , 7 , 10 , 13 - ペンタオキソトリデシル) ベンゾフェノン、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、3 - メチルチオキサントン、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t e r t - プチルアントラキノン、2 - アミノアントラキノン、又はこれらの誘導体などを挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

前記水素引抜き型光開始剤(C - 2)を使用すると、光開始剤がベースポリマー(A)からも水素引き抜き反応をし得ることから、硬化後の本樹脂組成物において、光硬化性化合物(B)のみならずベースポリマー(A)も架橋構造にとりこまれたネットワーク構造を形成することができるため好ましい。

また、水素引抜き型光開始剤(C - 2)は、一度光硬化反応に用いた後であっても、再度光照射することで繰り返し活性種として機能し得ることから、後述する、いわゆる後硬化(ポストキュア)タイプとして本樹脂を使用する場合においては、後硬化時の光反応の起点となることができる点で好ましい。

【 0 0 6 6 】

前記開始剤(C)の含有量の下限値としては、前記ベースポリマー(A) 100 質量部に対して 0 . 01 質量部以上であることが好ましく、0 . 03 質量部以上であることがより好ましく、0 . 05 質量部以上であることが最も好ましい。

また、その上限値としては、前記ベースポリマー(A) 100 質量部に対して 5 質量部以下であることが好ましく、3 質量部以下であることがより好ましく、2 質量部以下であることが最も好ましい。

【 0 0 6 7 】

< その他の成分 >

本樹脂組成物は、ベースポリマー(A)、光硬化性化合物(B)及び光開始剤(C)以外にも、必要に応じて、架橋剤(D)、防錆剤(E)及びシランカップリング剤(F)の何れか 1 つ以上を含有してもよい。

また、前記以外にも、必要に応じて、例えば粘着付与樹脂や、酸化防止剤、光安定化剤、金属不活性化剤、老化防止剤、吸湿剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、無機粒子などの各

種の添加剤を適宜含有させることができある。

【 0 0 6 8 】

(架橋剤 (D))

本樹脂組成物において、架橋剤 (D) は必要に応じて含有すればよい任意の成分である。架橋剤 (D) を含有しない本樹脂組成物とすることができる一方で、硬化後の高い耐発泡信頼性を得る観点からは、架橋剤 (D) を含有する本樹脂組成物を使用して硬化させるのが好ましく、中でも、架橋剤 (D) として、後述する多官能 (メタ) アクリレート (d - 1) を用いることが特に好ましい。

【 0 0 6 9 】

前記架橋剤 (D) としては、多官能モノマーの他、2 , 4 - トリレンジイソシアネート、2 , 6 - トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、1 , 3 - キシリレンジイソシアネート、1 , 4 - キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4 , 4 - ディイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1 , 5 - ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート系化合物及びこれらのイソシアネート系化合物とトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、これらポリイソシアネート化合物のビウレット体やイソシアヌレート体等のイソシアネート系架橋剤や、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤、メラミン樹脂系架橋剤、アジリジン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、尿素系架橋剤、金属塩系架橋剤、金属キレート系架橋剤、アミノ樹脂系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、過酸化物系架橋剤を挙げることができる。これらの架橋剤 (D) は 1 種又は 2 種以上を併用して用いることができる。

10

【 0 0 7 0 】

また、グリシジル基、水酸基又はイソシアネート基等の有機官能基を有する (メタ) アクリレートモノマーを用いて、異なる架橋性反応基による架橋構造を併存させてよい。

【 0 0 7 1 】

前記の中でも多官能モノマー (d - 1) が好ましい。

該多官能モノマー (d - 1) としては、例えば 1 , 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリングリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、1 , 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1 , 9 - ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ポリエトキシジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ポリプロポキシジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F ポリエトキシジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、 - カブロラクトン変性トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、ペニタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、プロポキシ化ペニタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エトキシ化ペニタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペニタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、プロポキシ化ペニタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エトキシ化ペニタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペニタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリペニタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリペニタエリスリトールペニタ (メタ) アクリレート、トリペニタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンギリコールの - カブロラクトン付加物のジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパ

20

30

40

50

ンテトラ(メタ)アクリレート等の紫外線硬化型の多官能(メタ)アクリル系モノマーの他、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリル系オリゴマーを挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0072】

前記架橋剤(D)の含有量は、前記ベースポリマー(A)100質量部に対して10質量部以下であるのが好ましく、中でも0.05質量部以上或いは5質量部以下、その中でも0.1質量部以上或いは3質量部以下の割合であるのさらに好ましい。

【0073】

(防錆剤(E))

本樹脂組成物は、金属腐食を促進しない性質を高めるため、必要に応じて、防錆剤(E)を含有してもよい。

【0074】

前記防錆剤(E)としては、トリアゾール系化合物であることが好ましい。中でも、ベンゾトリアゾール、1,2,3-トリアゾール及び1,2,4-トリアゾールから選択される1種又は2種以上の混合物であるのが特に好ましい。

【0075】

前記ベンゾトリアゾールとしては、置換又は無置換のいずれのベンゾトリアゾールであってもよく、例えば1,2,3-ベンゾトリアゾール、メチル-1H-ベンゾトリアゾール等のアルキルベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5-アミノベンゾトリアゾール、5-フェニルチオールベンゾトリアゾール、5-メトキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、クロロベンゾトリアゾール、プロモベンゾトリアゾール、フルオロベンゾトリアゾール等のハロゲノベンゾトリアゾール、銅ベンゾトリアゾール、銀ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールシラン化合物等を挙げができる。これらの中でも、本樹脂組成物への分散性や添加しやすさ、金属腐食防止効果の観点から、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]メチルベンゾトリアゾール、2,2'-[[〔(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル〕イミノ]ビスエタノールからなる群より選択されるいずれか1種又は2種以上の混合物が好ましい。

さらに、1,2,4-トリアゾールは、融点が約120の固体である一方、1,2,3-トリアゾールは融点が約20と室温でほぼ液体状態である。よって、1,2,3-トリアゾールは、本樹脂組成物中に混合する際の分散性に優れ、均一に混合することができ、また、マスター バッチ化しやすい等の優れた利点がある。

【0076】

前記防錆剤(E)の含有量は、前記ベースポリマー(A)100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましく、中でも0.1質量部以上或いは1質量部以下であることがより好ましく、その中でも0.2質量部以上或いは0.5質量部以下であることがさらに好ましい。

【0077】

(シランカップリング剤(F))

本樹脂組成物は、耐久性の向上や、ガラスとの密着性向上の観点から、必要に応じて、シランカップリング剤(F)を含有してもよい。

当該シランカップリング剤(F)としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル

10

20

30

40

50

- - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基含有シランカップリング剤などを挙げることができる。

シランカップリング剤(F)の市販品としては、例えばKBM-303、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-573、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007(信越化学工業株式会社製)等を挙げができる。

これらは1種又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

10

【0078】

前記シランカップリング剤(F)の含有量は、ベースポリマー(A)100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下であるのが好ましく、中でも0.01質量部以上或いは1質量部以下であるのがより好ましく、その中でも0.02質量部以上或いは1質量部以下であるのがもっとも好ましい。

【0079】

<本樹脂組成物の調製方法>

本樹脂組成物は、前記ベースポリマー(A)、前記光硬化性化合物(B)及び光開始剤(C)、必要に応じて架橋剤(D)、必要に応じて防錆剤(E)、必要に応じてシランカップリング剤(F)、さらに必要に応じてその他の成分をそれぞれ所定量混合することにより得ることができる。

20

これらの混合方法としては、特に制限されず、各成分の混合順序も特に限定されない。

また、本樹脂組成物製造時に熱処理工程を追加してもよい。

この場合は、予め、本樹脂組成物の各成分を混合してから熱処理を行うことが望ましい。各種の混合成分を濃縮してマスター・バッチ化したものを使用してもよい。

【0080】

また、混合する際の装置も特に制限されず、例えば万能混練機、プラネタリミキサー、バンパリーミキサー、ニーダー、ゲートミキサー、加圧ニーダー、三本ロール、二本ロールを用いることができる。必要に応じて溶剤を用いて混合してもよい。

なお、本樹脂組成物は、溶剤を含まない無溶剤系として使用することできる。

30

無溶剤系として使用することで溶剤が残存せず、耐熱性及び耐光性が高まるという利点を備えることができる。

【0081】

<<本硬化物>>

本発明の実施形態の一例に係る粘着剤樹脂硬化物(以下「本硬化物」と称する)は、上述した本樹脂組成物を光硬化して得られるものである。

本硬化物は、被着部材の貼合後に、さらに光照射させて、本硬化物を本硬化させて使用する、いわゆる後硬化(ポストキュア)タイプとして使用することもできる。

また、部材貼合後に光照射をせずに使用する、いわゆるノンキュアタイプとして使用することができる。ノンキュアタイプとして使用することで、被着部材貼合後の後硬化の手間がないことや、光透過しない部材や、光劣化するため光照射ができない部材を積層した構成にも適用できる点で利点がある。

40

【0082】

本硬化物は、温度-40での損失正接(Tan)の値が0.1以上0.6未満であるのが好ましく、中でも0.11以上或いは0.55以下、その中でも0.15以上或いは0.5以下であるのがさらに好ましい。

同時に、本硬化物は、温度100での損失正接(Tan)の値が0.3以上1未満であることが好ましく、中でも0.35以上或いは0.95以下、その中でも0.38以上或いは0.92以下であるのがさらに好ましい。

本硬化物が、かかる性質を有することにより、優れた耐屈曲性が得られるなどの利点が

50

ある。

なお、本硬化物が、上記の性質を有するには、本樹脂組成物を使用して硬化させればよい。

【0083】

本硬化物を形成する、ベースポリマー（A）のガラス転移温度（Tg A）および光硬化性化合物（B）のガラス転移温度（Tg B）は、以下のFOXの式を用いて求めることができる。

$$\text{FOX の式} : 1 / Tg = W_1 / T_1 + W_2 / T_2 + \cdots + W_n / T_n$$

式中、Tg：理論ガラス転移温度（K）であり、W1、W2・・・Wnは各モノマーの質量分率であり、T1、T2・・・Tnは各モノマーの実測ガラス転移温度（K）である。

10

【0084】

また、本樹脂組成物及び本硬化物において、架橋剤（D）は任意の成分である。

本硬化物は、架橋剤（D）を含有しない本樹脂組成物を使用することができる一方で、硬化後の高い耐発泡信頼性を得る観点からは、架橋剤（D）を含有する本樹脂組成物を使用して硬化させるのが好ましく、中でも、架橋剤（D）として多官能（メタ）アクリレート（d-1）を用いることが特に好ましい。

【0085】

本硬化物の形態は、シート状、層状、膜状、塊状など任意である。

【0086】

<< 本粘着シート >>

本発明の実施形態の一例に係る粘着シート（以下「本粘着シート」と称する）は、上述した本樹脂組成物から形成される粘着剤層（「本粘着剤層」と称する）を有するものである。

20

【0087】

本粘着シートにおける本粘着剤層は、単層であっても多層であってもよく、また、多層の場合には、いわゆる基材層のような他の層が介在してもよい。

また、本粘着剤層が他の層を有する多層構成である場合は、本粘着シートの表面層が本樹脂組成物から形成される本粘着剤層であることが好ましい。

また、本粘着剤層は、被着部材の貼合後に、さらに光照射させて、本粘着剤層を本硬化させて使用する、いわゆる後硬化（ポストキュア）タイプとして使用することもできる。

また、部材貼合後に光照射をせずに使用する、いわゆるノンキュアタイプとして使用することができる。ノンキュアタイプとして使用することで、被着部材貼合後の後硬化が不要である等の利点がある。

30

【0088】

本粘着シートは、温度 -40 での損失正接（Tan）の値が 0.1 以上 0.6 未満であるのが好ましく、中でも 0.11 以上或いは 0.55 以下、その中でも 0.15 以上或いは 0.5 以下であるのがさらに好ましい。

同時に、本粘着シートは、温度 100 での損失正接（Tan）の値が 0.3 以上 1 未満であるのが好ましく、中でも 0.35 以上或いは 0.95 以下、その中でも 0.38 以上或いは 0.92 以下であるのがさらに好ましい。

40

本粘着シートが、かかる性質を有することにより、優れた耐屈曲性が得られるなどの利点がある。

なお、本粘着シートが、上記の性質を有するには、本樹脂組成物を使用して硬化させねばよい。

【0089】

また、本発明において、本粘着シートが、上記の性質を有するには、本樹脂組成物を使用して本粘着剤層を形成すればよい。

また、上述したように、本樹脂組成物において、架橋剤（D）は任意の成分であり、本硬化物は、架橋剤（D）を含有しない本樹脂組成物を使用することができる一方で、硬化後の高い耐発泡信頼性を得る観点からは、架橋剤（D）を含有する本樹脂組成物を使用し

50

て本粘着剤層を形成するのが好ましく、中でも、架橋剤（D）として多官能（メタ）アクリレート（d-1）を用いることが特に好ましい。

【0090】

本粘着シートの厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましく、中でも $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上或いは $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、その中でも特に $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上或いは $350\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0091】

<本粘着シートの使用形態>

本粘着シートは、粘着シート単体として用いることも可能である。例えば、被着体に本樹脂組成物を直接塗布してシート状に形成したり、本樹脂組成物を直接押出成形したり、型に注入したりして、本粘着シートを使用することができる。10

更には、導電部材等の部材間に本樹脂組成物を直接充填することによって、本粘着シートを使用することもできる。

【0092】

他方、本粘着シートは、本樹脂組成物から形成される粘着剤層を備えた粘着シートとして使用することも可能である。例えば、本樹脂組成物を、離型フィルム上に単層又は多層のシート状に成型した離型フィルム付き粘着シートの形態とすることもできる。

【0093】

前記離型フィルムの材質としては、例えばポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、アクリルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、フッ素樹脂フィルム等を挙げることができる。これらの中でも、ポリエステルフィルム及びポリオレフィンフィルムが特に好ましい。20

【0094】

離型フィルムの厚みは特に制限されない。例えば加工性及びハンドリング性の観点からは、離型フィルムの厚みは $25\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましく、その中でも $38\text{ }\mu\text{m}$ 以上或いは $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下、その中でも $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上或いは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

【0095】

<<本積層体>>

本発明の実施形態の一例に係る画像表示装置構成用積層体（以下、「本積層体」と称する）は、2つの画像表示装置用構成部材の間に、上述した本硬化物からなる粘着剤層又は本粘着シート（以下、これらを総括して「本粘着シート類」と称する）の何れかが介在してなる構成を備えるものである。30

この際、前記2つの画像表示装置構成部材とは、そのうちの少なくとも一つが、偏光板、偏光フィルム、位相差フィルム、画像表示パネル、有機EL表示パネル、プラズマ表示パネル、タッチパネル、保護パネル及びタッチセンサーからなる群のうちの何れかを挙げることができる。

【0096】

本積層体の具体例としては、例えば離型フィルム／本粘着シート類／タッチパネル、画像表示パネル／本粘着シート類／タッチパネル、画像表示パネル／本粘着シート類／タッチパネル／本粘着シート類／保護パネル、偏光フィルム／本粘着シート類／タッチパネル、偏光フィルム／本粘着シート類／タッチパネル／本粘着シート類／保護パネルなどの構成を備えたものを挙げることができる。40

【0097】

前記タッチパネルとしては、保護パネルにタッチパネル機能を内在させた構造体や、画像表示パネルにタッチパネル機能を内在させた構造体も含む。

よって、本積層体は、例えば離型フィルム／本粘着シート類／保護パネル、離型フィルム／本粘着シート類／画像表示パネル、画像表示パネル／本粘着シート類／保護パネルなどの構成であってもよい。

また、前記の構成において、本粘着シート類と、これと隣接するタッチパネル、保護パ

10

20

30

40

50

ネル、画像表示パネル、偏光フィルム等の部材との間に前記の導電層を介入する全ての構成を挙げることができる。但し、これらの積層例に限定されるものではない。

【 0 0 9 8 】

なお、前記タッチパネルとしては、抵抗膜方式、静電容量方式、電磁誘導方式等の方式のものを挙げることができる。中でも静電容量方式であることが好ましい。

【 0 0 9 9 】

前記保護パネルの材質としては、ガラスの他、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シクロオレフィンポリマー等の脂環式ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂等のプラスチックであってもよい。

10

【 0 1 0 0 】

画像表示パネルは、偏光フィルムその他位相差フィルム等の他の光学フィルム、液晶材料及びバックライトシステムから構成される（通常、粘着剤樹脂組成物又は粘着物品の画像表示パネルに対する被着面は光学フィルムとなる。）ものであり、液晶材料の制御方式によりSTN方式やVA方式やIPS方式等があり、何れの方式であってもよい。

【 0 1 0 1 】

本積層体は、例えば液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、電子ペーパー、プラズマディスプレイ及びマイクロエレクトロメカニカルシステム（MEMS）ディスプレイなどの画像表示装置の構成部材として使用することができる。

20

【 0 1 0 2 】

なお、本粘着シート類は、耐屈曲性を有することから、上述した、2つの画像表示装置用構成部材は、屈曲又は湾曲可能なフレキシブル部材であることが好ましい。

【 0 1 0 3 】

< 本積層体の製造方法 >

本積層体は、偏光板、偏光フィルム、位相差フィルム、画像表示パネル、有機EL表示パネル、プラズマ表示パネル、タッチパネル、保護パネル及びタッチセンサーからなる群より選択される何れかの画像表示装置構成部材と、本粘着シート類とを貼り合せて製造することができる。

【 0 1 0 4 】

本積層体における上記本粘着シート類は、さらなる光硬化性（後硬化（ポストキュア）性）を有していてもよい。

30

上記本粘着シート類が当該光硬化性（後硬化性）を備える場合、上記画像表示装置構成部材と該本粘着シート類とを貼り合せた後、当該画像表示装置構成部材の外側から当該画像表示装置構成部材を介して、光を照射し、本粘着シート類を本硬化させて、2つの画像表示装置構成部材を貼合させることにより、本積層体を製造することもでき、優れた耐発泡信頼性を兼備させることができる。

なお、上記本粘着シート類は、上述したとおり、被着部材貼合後に、さらなる光照射による後硬化を行わない、ノンキュアタイプの形態として使用することができ、当該形態として使用すれば、被着部材貼合後の硬化が不要である等の利点がある。

【 0 1 0 5 】

前記本積層体に使用される本粘着シート類は、優れた耐屈曲性を得る観点から、温度-40℃での損失正接（ $\tan \delta$ ）の値が0.1以上0.6未満であり、かつ、温度100℃での損失正接（ $\tan \delta$ ）の値が0.3以上1未満であることが好ましい。

40

【 0 1 0 6 】

<< 本表示装置 >>

本発明の実施形態の一例に係る画像表示装置（以下「本表示装置」と称する）は、上述した本積層体を備えるものである。

本画像表示装置の具体例としては、本積層体を備えた液晶ディスプレイ、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ、無機ELディスプレイ、電子ペーパー、プラズマディスプレイ及びマイクロエレクトロメカニカルシステム（MEMS）ディスプレイを

50

挙げることができる。

【0107】

<<語句の説明>>

本発明において、「X～Y」(X, Yは任意の数字)と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」(Xは任意の数字)或いは「Y以下」(Yは任意の数字)と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

【実施例】

【0108】

以下、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0109】

[実施例1]

2 - エチルヘキシリアクリレート64質量部、メチルアクリレート19質量部及びヒドロキシエチルアクリレート17質量部をランダム共重合してなる、(メタ)アクリル系共重合体としてのアクリル系グラフト共重合体(A-1、質量平均分子量:44万)1kgに対し、光硬化性化合物として、プロピレングリコール骨格含有単官能ウレタンアクリレート(B-1、AGC社製「PEM-X264」、質量平均分子量(Mw):10,000)300gと、光開始剤として、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン及び4-メチルベンゾフェノンの混合物(C-1、IGM社製「Esacure TZT」)10gと、を添加し、均一混合して、粘着剤樹脂組成物1を得た。

光硬化性化合物(B-1)は、硬化物の動的粘弾性測定により得られる損失正接(Tan δ)のピークを2本以上有する化合物であり、末端のアクリロイル基の重合に由来するピーク(b1)は-53であり、グリコール骨格に由来するピーク(b2)は-24であった。

【0110】

次に、前記粘着剤樹脂組成物1を、表面が剥離処理されている2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRV(V03)」、厚さ100μm、三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRQ」、厚さ75μm)すなわち2枚の離型フィルムの間に挟んで、厚さ100μmのシート状にホットメルト成形した後、高圧水銀ランプを用いて、該離型フィルム越しに、波長365nmの積算光量が3000mJ/cm²となるよう紫外線を照射して、該粘着剤樹脂組成物1を硬化させて、離型フィルム/粘着シート/離型フィルムからなる両面粘着シート積層体1を得た。

【0111】

[実施例2]

アクリル系グラフト共重合体(A-1)1kgに対し、光硬化性化合物として、プロピレングリコール骨格含有ウレタンアクリレート(B-1)300gと、光開始剤として、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン及び4-メチルベンゾフェノンの混合物(C-1、IGM社製「Esacure TZT」)10gと、を添加し、さらにシランカップリング剤(信越シリコーン社製「KBM-403」)5gを均一混合して、粘着剤樹脂組成物2を得た。

【0112】

次に、前記粘着剤樹脂組成物2を、表面が剥離処理されている2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRV(V03)」、厚さ100μm、三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRQ」、厚さ75μm)すなわち2枚の離型フィルムの間に挟んで、厚さ100μmのシート状にホットメルト成形した後、高圧水銀ランプを用いて、該離型フィルム越しに、波長365nmの積算光量が3000mJ/cm²となるよう紫外線を照射して粘着剤樹脂組成物2を硬化させて、離型フィルム/粘着シ

10

20

30

40

50

ート／離型フィルムからなる両面粘着シート積層体2を得た。

【0113】

[実施例3]

光硬化性化合物として、プロピレングリコール骨格含有ウレタンアクリレート(B-1)を500g添加した以外は、実施例1と同様にして粘着剤樹脂組成物3及び両面粘着シート積層体3を得た。

【0114】

[比較例1]

アクリル系グラフト共重合体(A-1)1kgに対し、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾフェノン及び4-メチルベンゾフェノンの混合物(C-1、IGM社製「Esacure TZT」)45gを添加し、均一混合して、粘着剤樹脂組成物4を得た。10

【0115】

次に、前記粘着剤樹脂組成物4を、表面が剥離処理されている2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRV(V03)」、厚さ100μm、三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRQ」、厚さ75μm)すなわち2枚の離型フィルムの間に挟んで、厚さ100μmのシート状にホットメルト成形した後、高圧水銀ランプを用いて、該離型フィルム越しに、波長365nmの積算光量が3000mJ/cm²となるよう紫外線を照射して粘着剤樹脂組成物5を硬化させ、離型フィルム／粘着シート／離型フィルムからなる両面粘着シート積層体4を得た。

【0116】

[比較例2]

ブチルアクリレート71質量部、2-エチルヘキシリアクリレート26.2質量部及びアクリルアミド2.8質量部をランダム共重合してなる、(メタ)アクリル系共重合体としてのアクリル系グラフト共重合体(A-2、質量平均分子量：47万)1kgに対し、光硬化性化合物として、ノナンジオールジアクリレート(B-2、大阪有機化学社製「ビスコート260」、質量平均分子量(Mw)：268)60gと、光開始剤として、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン及び4-メチルベンゾフェノンの混合物(C-1、IGM社製「Esacure TZT」)15gとを添加し、均一混合して、粘着剤樹脂組成物5を得た。20

【0117】

次に、前記粘着剤樹脂組成物5を、表面が剥離処理されている2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRV(V03)」、厚さ100μm、三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRQ」、厚さ75μm)すなわち2枚の離型フィルムの間に挟んで、厚さ100μmのシート状にホットメルト成形した後、高圧水銀ランプを用いて、該離型フィルム越しに、波長365nmの積算光量が1000mJ/cm²となるよう紫外線を照射して粘着剤樹脂組成物6を硬化させ、離型フィルム／粘着シート／離型フィルムからなる両面粘着シート積層体5を得た。30

【0118】

[比較例3]

ブチルアクリレート72質量部、2-エチルヘキシリアクリレート26質量部及びアクリル酸2質量部をランダム共重合してなる、(メタ)アクリル系共重合体としてのアクリル系グラフト共重合体(A-3、質量平均分子量：42万)を用いた以外は、比較例2と同様にして粘着剤樹脂組成物6及び両面粘着シート積層体6を得た。40

【0119】

[比較例4]

光硬化化合物としての、プロピレングリコール骨格含有ウレタンアクリレート(B-1)1kgに対し、光開始剤として、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン及び4-メチルベンゾフェノンの混合物(C-1、IGM社製「Esacure TZT」)10gを添加し、均一混合して、粘着剤樹脂組成物7を得た。

【0120】

10

20

30

40

50

次に、前記粘着剤樹脂組成物7を、表面が剥離処理されているポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRV（V03）」、厚さ100μm）すなわち離型フィルム上に、厚さ100μmのシート状になるよう塗布した後、塗布面に表面が剥離処理されているポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRQ」、厚さ75μm）すなわち離型フィルムを被覆した。高圧水銀ランプを用いて、該離型フィルム越しに、波長365nmの積算光量が3000mJ/cm²となるよう紫外線を照射して粘着剤樹脂組成物7を硬化させ、離型フィルム／粘着シート／離型フィルムからなる両面粘着シート積層体7を得た。

【0121】

[評価]

前記実施例・比較例で作製した両面粘着シート積層体について、以下の各種測定及び評価を行った。その評価結果は表1に纏めた。

【0122】

<粘弾性測定>

実施例及び比較例で作成した粘着シート積層体1～7の離型フィルムを剥がし、粘着シートを重ねて厚さを1mm以上とした。次に、レオメーター（英弘精機株式会社製「MARS」）を用いて、粘着治具：20mmパラレルプレート、歪み：0.5%、周波数1Hz、昇温速度：3 / min、測定温度：-70～130の条件で動的粘弾性測定を行った。

得られた粘弾性曲線から、T_{an} のピーク温度を読み取り、ガラス転移温度（T_g）とした。また、-40 及び100 におけるT_{an} の値を読み取った。結果を表に示す。

【0123】

なお、光硬化性化合物の光硬化後のガラス転移温度については以下のようにして測定した。

光硬化性化合物100gに対し、光開始剤として、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン及び4-メチルベンゾフェノンの混合物（IGM社製「Esacure TZT」）を1g添加し、均一混合したものを、表面が剥離処理されているポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRV（V03）」すなわち離型フィルム上に塗布した後、塗布面に表面が剥離処理されているポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱ケミカル社製「ダイアホイルMRQ」、厚さ75μm）を被覆した。

高圧水銀ランプを用いて、該離型フィルム越しに、波長365nmの積算光量が3000mJ/cm²となるよう紫外線を照射して光硬化性化合物を光硬化させた。

そして、硬化した光硬化性化合物を重ねて厚さを1mm以上とした。

次に、レオメーター（英弘精機株式会社製「MARS」）を用いて、粘着治具：20mmパラレルプレート、歪み：0.5%、周波数1Hz、昇温速度：3 / min、測定温度：-70～100の条件で動的粘弾性測定を行った。

得られた粘弾性曲線から、T_{an} のピーク温度を読み取り、光硬化性化合物のガラス転移温度とした。各光硬化性化合物の光硬化後ガラス転移温度を下記表に示した。

【0124】

<ガラス接着力>

実施例及び比較例で作製した粘着シート積層体1～7について、一方の離型フィルムを剥がし、裏打ちフィルムとしてポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績社製「コスモシャインA4300」、厚み100μm）をハンドローラーにてロール圧着した。これを、10mm幅×150mm長の短冊状に裁断し、残る離型フィルムを剥がして露出した粘着面を、ソーダライムガラスにハンドローラーを用いてロール貼着して、離型フィルム／粘着シート／裏打ちフィルムからなる積層体を作成し、この積層体にオートクレーブ処理（60、ゲージ圧0.2MPa、20分）を施して仕上げ貼着し、ガラス接着力測定サンプルを作製した。

180°をなす角度に剥離速度60mm/分にて引っ張りながら、ガラスから裏打ちフ

10

20

30

40

50

イルムを剥離し、ロードセルで引張強度を測定して、光硬化前における粘着シートのガラスに対する 180° 剥離強度 (N/cm) を測定した。

【0125】

<湿熱ヘイズ>

実施例及び比較例で作製した粘着シート積層体 1~7 について、一方の離型フィルムを剥がし、露出した粘着面に COP フィルム（日本ゼオン社製「ZF-14」、厚さ 100 μm）をハンドローラーにて圧着した。

残る離型フィルムを剥がして露出した粘着面に、82mm × 53mm、厚さ 0.55mm のソーダライムガラスをハンドローラーで貼り合せた後、60°、0.2MPa、20min の条件でオートクレーブ処理を施し、ガラス / 粘着シート / COP フィルムからなる湿熱ヘイズ評価用サンプルとした。10

湿熱ヘイズ評価用サンプルを 65~90%RH の環境下で 300 時間保管した後、ヘーネータ（日本電色工業社製「NDH5000」）を用いて、JIS K7136 に準拠して、湿熱ヘイズ評価用サンプルのヘイズ値を測定した。

【0126】

<耐腐食性>

(1) 耐ITO基板腐食性

ガラス基板 (60mm × 45mm) 上に、厚さ 150~200μm、線巾 70μm、線長さ 46mm、線間隔 30μm で 10.5 往復するように酸化インジウム (ITO) の往復線を形成すると共に、該往復線の両末端に ITO からなる 2mm 角の正方形を形成して ITO パターン（長さ約 97cm）を形成し、耐腐食性評価用 ITO ガラス基板を作製した（図 1 (A) を参照）。20

【0127】

上記実施例及び比較例で作製した粘着シート積層体 1~7 の片面の剥離フィルムを剥がし、その露出面に PET フィルム（東洋紡績社製、商品名「コスモシャイン A4100」、125μm）をハンドローラーにて圧着した。次に、前記 PET フィルム付き粘着シートを 52mm × 45mm に切り出した後、残る剥離フィルムを剥がして、図 1 (B) に示すように、ITO の往復線上を被覆するように、耐腐食性評価用 ITO ガラス基板に該粘着シートをハンドローラーにて貼着し、耐腐食性評価用サンプル（粘着シート付 ITO 配線）を作製した（図 1 (C) 参照）。30

【0128】

この耐腐食性評価用サンプル（粘着シート付 ITO 配線）における ITO 配線の室温での抵抗値 (Ω) を予め測定した。

他方、当該耐腐食性評価用サンプル（粘着シート付 ITO 配線）を、65~90%RH 環境下で 500 時間保管し、保管後、耐腐食性評価用サンプル（粘着シート付 ITO 配線）における ITO 配線の抵抗値 (Ω) を測定した。

そして、ITO 抵抗値すなわち線末端間抵抗値の変化率 (%) [((/) - 1) × 100] を算出し、表に「抵抗値変化」として示した。

【0129】

<折り曲げ試験>

(1) 動的折り曲げ試験

実施例及び比較例で作成した粘着シート積層体 1~7 の離型フィルムを剥がして露出した粘着面に、PET フィルム（三菱ケミカル社製「ダイアホイル S-100」、厚さ 38μm、東洋紡績社製「コスモシャイン A4300」、厚さ 100μm）をロール貼合して離型フィルム / 粘着シート / PET フィルムからなる積層体を作成した後、50mm × 100mm に裁断して動的折り曲げ試験用の評価用サンプルとした。40

作製した評価用サンプルを、38μm PET 貼合面が内側になるよう、折り曲げ試験機（ユアサシステム社製「DL DMLH-FS」）にセットし、24°（常温）及び -20°（低温）の試験環境下において、以下の試験条件で折り曲げ試験を行った。

- ・試験温度：24°（常温）、-20°（低温）

10

20

30

40

50

- ・曲率半径 r : 3 mm
- ・試験速度 : 60 rpm
- ・試験回数 : 30万回

【0130】

24 (常温) 及び -20 (低温) の試験環境下での試験後の評価用サンプルをそれぞれ目視観察し、粘着シートに折れ跡がついていたもの、及び、被着体と粘着シートとの界面で剥離がみられたものを「×(no good)」、目視観察で変化がなかったものを「○(good)」と判定した。

【0131】

(2) 静的折り曲げ試験

実施例及び比較例で作成した粘着シート積層体1~7の離型フィルムを剥がして露出した粘着面に、PETフィルム(三菱ケミカル社製「ダイアホイルS-100」、厚さ38 μ m、東洋紡績社製「コスモシャインA4300」、厚さ100 μ m)をロール貼合して離型フィルム/粘着シート/PETフィルムからなる積層体を作成した後、40mm×100mmに裁断して静的折り曲げ試験用の評価用サンプルとした。

作製した評価用サンプルを、38 μ m PET貼合面が内側になるよう、曲率半径 r : 3 mmにて折り曲げて固定し、65~90%RHの環境下で48時間保管した。

試験後の評価用サンプルを目視観察し、粘着シートに折れ跡がついていたもの、及び、被着体と粘着シートとの界面で剥離がみられたものを「×(no good)」、目視観察で変化がなかったものを「○(good)」と判定した。

【0132】

<総合評価>

次の基準で総合評価した。

ガラス接着力が2N/cm以上であり、かつ全ての折り曲げ試験(動的折り曲げ試験；24~30万回、-20~30万回、及び静的折り曲げ試験；65~90%48時間)において、目視観察で変化がみられなかったものを「very good」、ガラス接着力が2N/cm未満及び/又は常温での動的折り曲げ試験又は高温での静的折り曲げ試験で折れ跡や剥離があったものを「poor」と判定した。

【0133】

10

20

30

40

50

【表1】

		ガラス転移温度	実施例			比較例			
			1	2	3	1	2	3	4
(メタ)アクリル系 共重合体(A)	(A)-1	-17°C	100	100	100	100	-	-	-
	(A)-2	-27°C	-	-	-	-	-	-	-
	(A)-3	-14°C	-	-	-	-	-	-	-
	(A)-2	-23°C	-	-	-	-	100	-	-
	(A)-3	-28°C	-	-	-	-	-	100	-
光硬化材料(B)	(B)-1	-53°C	30	30	50	-	-	-	100
	(B)-2	-50°C	-	-	-	-	-	-	-
	(B)-2	67°C	-	-	-	-	0.6	0.6	-
光開始剤(C)	(C)-1	-	1	1	1	4.5	1.5	1.5	1
その他(D)	シランカップリング剤	-	-	0.5	-	-	-	-	-
評価	粘弾性	Tg(°C)	-24	-24	-30	-17	-20	-28	-53
		-40°C Tan δ	0.11	0.11	0.30	0.01	0.04	0.21	0.46
		100°C Tan δ	0.66	0.66	0.33	0.58	0.17	0.94	0.02
	ガラス接着力	対ガラス(N/cm)	4	4	2	8	1	4	<0.1
	湿熱ヘイズ	65°C 90% 300h	2%	2%	2%	5%	9%	8%	1%
	抵抗値変化	65°C 90% 500h	1%	1%	1%	1%	1%	6%	1%
	動的折り曲げ試験	24°C 30万回	○	○	○	×	○	○	×
		-20°C 30万回	○	○	○	×	×	○	×
	静的折り曲げ試験	65°C 90% 48h	○	○	○	×	×	×	×
	総合評価		very good	very good	very good	poor	poor	poor	poor

【0134】

(評価結果)

実施例1～3で得られた粘着シートは、ガラス転移温度(TgA)が-30以上である(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなるベースポリマー(A)と、光開始剤(C)と、ベースポリマー(A)よりガラス転移温度の低い光硬化性化合物(B)を含み、かつ、該組成物中に化合物(B)を所定量含む粘着剤樹脂組成物であり、接着特性、光学特性及び耐屈曲性に優れるものとなることが分かった。

【0135】

比較例1は、光硬化性化合物を含有していないため、静的折り曲げ試験及び低温での耐屈曲性が乏しいものとなることが分かった。

【0136】

比較例2及び比較例3は、ベースポリマー(A)よりガラス転移温度の高い光硬化性化合物を用いているため、静的折り曲げ試験での耐屈曲性が乏しいものとなることが分かった。

比較例4は、(メタ)アクリル酸エステルからなるベースポリマー(A)を含有していないため、被着体に接着せず、折り曲げ試験にて剥離が生じる結果となることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0137】

本発明の粘着剤樹脂組成物は、接着特性及び耐屈曲特性に優れるものであり、当該組成物から形成される粘着剤樹脂硬化物、粘着シート及び画像表示装置積層体は、画像表示装置の視認性を向上させるための空隙充填層としての用途に適用でき、とりわけ、フレキシブル部材を有する画像表示装置に好適に利用することができる。

10

20

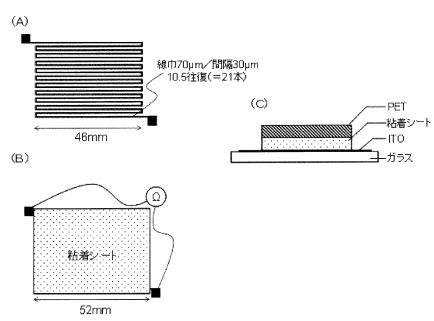
30

40

50

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
G 0 2 F	1/1333(2006.01)	G 0 2 F	1/1333
G 0 9 F	9/00 (2006.01)	G 0 9 F	9/00 3 1 3
		G 0 9 F	9/00 3 4 2
		G 0 9 F	9/00 3 6 6 A

(56)参考文献

特開2006-225443 (JP, A)
特表昭59-501972 (JP, A)
特開2009-024160 (JP, A)
特開2009-287016 (JP, A)
特開2008-013692 (JP, A)
特開2013-119604 (JP, A)
国際公開第2015/141381 (WO, A1)
国際公開第2016/063673 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 3 3 / 0 4
C 0 9 J 4 / 0 2
C 0 9 J 1 7 5 / 1 4
C 0 9 J 7 / 1 0
C 0 9 J 7 / 3 8
G 0 2 F 1 / 1 3 3 3
G 0 9 F 9 / 0 0