

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6767112号

(P6767112)

(45) 発行日 令和2年10月14日(2020. 10. 14)

(24) 登録日 令和2年9月23日(2020. 9. 23)

(51) Int.Cl. F I
C09J 4/02 (2006.01) C O 9 J 4/02
C09J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06
C09J 133/06 (2006.01) C O 9 J 133/06
C09J 7/00 (2018.01) C O 9 J 7/00
C08F 2/50 (2006.01) C O 8 F 2/50

請求項の数 6 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2015-257472 (P2015-257472)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成27年12月28日(2015. 12. 28)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2017-119795 (P2017-119795A)		S A M S U N G S D I C o . , L T D .
(43) 公開日	平成29年7月6日(2017. 7. 6)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
審査請求日	平成30年11月12日(2018. 11. 12)		150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
前置審査		(74) 代理人	110000671 八田国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物および粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性化合物からなる主剤(A)および光重合開始剤(B)を含み、
 前記主剤(A)が、

(i)(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)およびヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー(a-2)の組み合わせ、または

(ii)前記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)、前記ヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー(a-2)、および前記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)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-2)に由来する構成単位(2)とを含む共重合体(a-3)の組み合わせ、
 10

前記光重合開始剤(B)が、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)、および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-オンの少なくとも1種であり、

硬化後のガラス転移温度が-57.5以下であり、

硬化後の90kPaせん断応力下でのせん断ひずみが、800%以上である、粘着剤組成物。

【請求項 2】

前記光重合開始剤(B)の含有量が、前記主剤(A)100質量部に対して、0.05

20

質量部以上、1質量部以下の範囲である、請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項3】

硬化後の80における貯蔵弾性率が、 2.0×10^4 Pa以上である請求項1または2に記載の粘着剤組成物。

【請求項4】

硬化後の-20における貯蔵弾性率が、 3.5×10^5 Pa以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

【請求項5】

ゲル分率が、50%以上90%以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の粘着剤組成物。

10

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層を備えるディスプレイ用粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブルデバイスへの使用に適した粘着剤組成物、ならびに当該粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層を備えるディスプレイ用粘着シートに関する。詳しくは、本発明は、光学フィルム用粘着剤組成物、当該粘着剤組成物を硬化してなる光学フィルム用粘着剤層、該粘着剤層を備えたディスプレイ用粘着シート（粘着型光学フィルム）に関するものであり、得られる積層体を各耐久性試験条件で貼合した光学フィルムを変形させる屈曲操作をしても剥がれや浮きが発生することのない粘着剤組成物に関するものである。本発明の粘着剤組成物は、光学フィルム又はシートを含む薄層被着体の積層に好適に使用され、さらにフレキシブルディスプレイのような液晶表示素子及びエレクトロルミネッセンス素子等に使用される各種フィルム又はシートの製造に好適に使用されるものであり、これら技術分野で商用され得るものである。

20

【背景技術】

【0002】

現在、ディスプレイパネルとして、液晶ディスプレイパネル（LCD）及びプラズマディスプレイパネル（PDP）等の平面状ディスプレイパネルが主に使用されている。平面状ディスプレイパネル表面には、通常、複数のフィルムが積層された積層体が貼り合わされている。例えば、LCDは通常、液晶パネルの表面に、偏光板、位相差板、視野角拡大フィルム及び輝度改善フィルム等の光学フィルムが積層されている。そして、平面状ディスプレイパネルを構成する各層は、通常、各種粘着剤により形成される粘着剤層により貼り合わされている。

30

【0003】

一方、最近では、平面状ディスプレイに加えてデザイン性、使い方の多様性等の観点から、曲面ディスプレイを含むフレキシブルディスプレイの開発が進んでおり、ディスプレイパネルにフレキシビリティが求められるようになってきている。曲面ディスプレイ等の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パネル（OLED）が主に使用されている。

40

【0004】

この曲面ディスプレイ等のフレキシブルディスプレイに使用される光学フィルムおよび粘着剤層または接着剤層によって積層された光学フィルム積層体には、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、光学フィルムを変形させる屈曲操作をしても剥がれや浮きが発生することのないことが要求される。

【0005】

従来の平面状ディスプレイパネル用光学フィルム積層体に用いられる粘着剤層として、特許文献1には、アクリル酸エステル系重合体と、アクリル系架橋モノマーと、架橋開始剤とを含有する粘着剤組成物を架橋してなる粘着シートが提案されている。特許文献2に

50

は、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーを含むアクリルシロップ、重合性不飽和基を2つ以上有するモノマー、架橋剤および光重合開始剤を含有する光重合性粘着剤組成物が提案されている。特許文献3には、ベースポリマーとラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロキシアルキル〕イソシアヌレートとを含有する光学部材用粘着剤組成物が提案されている。特許文献4には、アクリル酸系誘導体、アクリル酸系誘導体ポリマーと架橋剤とを含有する光学用樹脂組成物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-025073号公報

10

【特許文献2】特開2007-161909号公報

【特許文献3】特開2011-225704号公報

【特許文献4】特開2010-1449号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

有機エレクトロルミネッセンスパネル（OLED）のようなフレキシブルディスプレイには様々な環境下での使用が想定されるため、広範な温度帯での使用における耐久性や、高温および低温の両条件での折りたたみ耐性（耐屈曲性）が要求される。しかしながら、特許文献1に記載の粘着剤では、アクリル系架橋モノマーによる架橋構造のために、当該粘着剤をフレキシブルディスプレイの粘着剤層に利用した場合、耐久性や、高温および低温の両条件での折りたたみ試験のうち高温での屈曲操作において剥がれが発生する。特許文献2に記載の粘着剤でも、高温および低温の両条件での折りたたみ試験を満足できず、剥がれ、浮きが発生してしまう。更に、特許文献1と2に記載の重合開始剤を用いた場合にはアウトガスの発生、臭気の問題が生じる。特許文献3、4に記載の粘着剤でも、高温および低温の両条件での折りたたみ試験を満足できず、剥がれ、浮きが発生し、更に折り曲げ時の耐久性をも満足できないという問題が生じる。

20

【0008】

したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、高温およ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く、異臭やアウトガスの発生を抑制し得る粘着剤組成物を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、所定のアクリル系化合物を含む硬化性化合物からなる主剤（A）及び所定の光重合開始剤（B）を含み、且つ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によって上記課題が解決されることを見出し、本発明の完成に至った。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、各種耐久性試験条件において、貼合したフィルムに対する高温およ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く、高温および低温の両条件での折りたたみ耐性に優れ、さらに異臭やアウトガスの発生を抑制し得る粘着剤組成物を提供することができる。本発明にかかる粘着剤組成物は、フレキシブルディスプレイ用途に特に適する。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されない。

【0012】

本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（ 20 以上 25

50

以下) / 相対湿度 40 % RH 以上 50 % RH 以下の条件で測定する。

【0013】

[粘着剤組成物]

本発明の一側面は、硬化性化合物からなる主剤 (A) および光重合開始剤 (B) を含み、前記主剤 (A) が、(i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー (a-1) およびヒドロキシ基含有 (メタ) アクリルモノマー (a-2) の組み合わせ、または (ii) 前記 (メタ) アクリル酸エステルモノマー (a-1)、前記ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリルモノマー (a-2)、および前記 (メタ) アクリル酸エステルモノマー (a-1) に由来する構成単位 (1) と前記ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリルモノマー (a-2) に由来する構成単位 (2) とを含む共重合体 (a-3) の組み合わせを含み、前記光重合開始剤 (B) が、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) および 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-オンの少なくとも1種であり、硬化後のガラス転移温度が -57.5 以下である、粘着剤組成物である。本発明によれば、各種耐久性試験条件において、貼合したフィルムに対する高温およ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く、高温および低温の両条件での折りたたみ耐性に優れ、さらに異臭やアウトガスの発生を抑制し得る粘着剤組成物を提供することができる。

10

【0014】

なぜ、本発明の粘着剤組成物により上記効果が得られるのか詳細は不明であるが、以下のように考えられる。すなわち、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度が高すぎる (-57.5 より高くなる) と、低温 (例えば、-20) で硬化物に十分な柔軟性が得られず、低温での折りたたみ耐性を得ることが困難となる (比較例3参照)。これに対して、本発明者らは、ホモポリマーのガラス転移温度が低い (メタ) アクリル酸エステルモノマー (a-1) (またはこれに由来する構成単位を含む共重合体 (a-3)) を含む硬化性化合物を主剤 (A) として用い、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度を -57.5 以下に調整、制御することで、高温 (例えば、80) および低温 (例えば、-20) の双方での折りたたみ耐性が改善されることを見出した。

20

【0015】

さらに、詳細な理由は不明ではあるものの、所定のアクリル系化合物を含む硬化性化合物からなる主剤 (A) を、所定の光重合開始剤 (B) と組み合わせ、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度を上記範囲のように低くすることにより、(折りたたみ耐性を向上でき、尚且つ) 高温下での粘着剤組成物の重量減少率を小さくでき、異臭やアウトガスの発生を効果的に抑制できることを本発明者らは見出した。これは、光重合開始剤の分子構成が、光重合開始剤 (B) よりも低分子量体のイルガキュア 184 (比較例1参照) 等を用いた場合、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度は上記範囲のように低くし得る所定のアクリル系化合物を含む硬化性化合物からなる主剤 (A) を組み合わせること、高温および低温での折りたたみ耐性は向上できるが、残留する光重合開始剤がガス化してしまい、異臭やアウトガスとなる問題が生じていた。また、光重合開始剤の分子構成が、光重合開始剤 (B) と類似の分子構造 (同程度の高分子量体) のエザキュア KIP 160 (比較例2参照) 等を用いた場合、異臭やアウトガスの発生は抑制できるものの、その分子構造に起因して、高温 (例えば、80) での折りたたみ耐性が十分に得られない問題が生じていた。本発明の粘着剤組成物では、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度は上記範囲のように低くし得る所定のアクリル系化合物を含む硬化性化合物からなる主剤 (A) を、所定の光重合開始剤 (B) と組み合わせることにより、所定の光重合開始剤 (B) が持つ分子構造によって、異臭やアウトガスの発生を抑制でき、尚且つ高温および低温での折りたたみ耐性も向上できるものと考えられる。また光重合開始剤の分子構造に起因して、高温 (例えば、80) での貯蔵弾性率を向上することができると考えられる。

30

40

【0016】

さらに、本発明の粘着剤組成物では、高極性のヒドロキシ基含有 (メタ) アクリルモ

50

ノマー（ $a-2$ ）（またはこれに由来する構成単位を含む共重合体（ $a-3$ ））を含む硬化性化合物を主剤として用いることを要件としている。かような構成を採用することにより、おそらくはヒドロキシル基含有（メタ）アクリルモノマー（ $a-2$ ）の高い極性によって、接着力や耐久性を確保し得ると考えられる。また、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリルモノマー（ $a-2$ ）（またはこれに由来する構成単位を含む共重合体（ $a-3$ ））であれば、折りたたみ耐性を向上でき、尚且つ高温下での粘着剤組成物の重量減少率を小さくでき、異臭やアウトガスの発生を効果的に抑制できると考えられる。

【0017】

なお、上記メカニズムは推測によるものであり、本発明は上記メカニズムに何ら制限されるものではない。

10

【0018】

本発明の粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度（ T_g ）は、 -57.5 以下であればよいが、低温での折りたたみ耐性の観点から、 -59.0 以下であることが好ましい。粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度（ T_g ）の下限は、特に制限されるものではなく、本発明の効果を有効に発現し得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。なお、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度は、実施例に記載の方法により求めることができる。粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度を上記の範囲とするためには、ホモポリマーのガラス転移温度を考慮して、主剤（ A ）の調製に用いるモノマーを適宜選択したりすればよい。あるいは、ホモポリマーのガラス転移温度が低い（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ $a-1$ ）と、ホモポリマーのガラス転移温度が比較的高いモノマー（例えば、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリルモノマー（ $a-2$ ）や、（ $a-1$ ）成分および（ $a-2$ ）成分と共重合可能なモノマー（ a' ））との組成比を適宜調整すればよい。

20

【0019】

本発明の粘着剤組成物は、高温での屈曲耐性の観点から、硬化後の粘着剤組成物の 80 における貯蔵弾性率 $G' (80)$ は 2.0×10^4 Pa 以上が好ましい。尚、貯蔵弾性率 $G' (80)$ の上限は、特に制限されるものではなく、本発明の効果を有効に発現し得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。

【0020】

本発明の粘着剤組成物は、低温での屈曲耐性の観点から、硬化後の粘着剤組成物の -20 における貯蔵弾性率 $G' (-20)$ は 3.5×10^5 Pa 以下が好ましく、 2.5×10^5 Pa 以下であることがより好ましい。尚、貯蔵弾性率 $G' (-20)$ の下限は、特に制限されるものではなく、本発明の効果を有効に発現し得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。

30

【0021】

なお、貯蔵弾性率 $G' (80)$ および $G' (-20)$ は、実施例に記載の方法によって測定した値を採用する。貯蔵弾性率 $G' (80)$ および $G' (-20)$ は、主剤（ A ）の組成等により制御することができる。

【0022】

本発明の粘着剤組成物において、硬化後の 90 kPa せん断応力下でのせん断ひずみは、ディスプレイを屈曲された際の表示素子のクラックと粘着層の剥がれの防止の観点から、 800% 以上であることが好ましく、 900% 以上であることがより好ましく、 1000% 以上であることがさらに好ましい。この範囲であれば、屈曲耐性に優れる。なお、該せん断ひずみは、実施例に記載の方法によって、測定した値を採用する。また、該せん断ひずみは、主剤（ A ）の組成、主剤（ A ）に含まれる共重合体（ $a-3$ ）の組成、光重合開始剤（ B ）の添加量、さらに必要に応じて添加される架橋剤やシランカップリング剤などの種類および添加量等により制御することができる。尚、せん断ひずみの上限は、特に制限されるものではなく、本発明の効果を有効に発現し得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。

40

【0023】

本発明の粘着剤組成物のゲル分率は、 50% 以上 90% 以下であることが好ましく、 5

50

0 % 以上 8 5 % 以下であることがより好ましく、5 0 % 以上 7 0 % 以下であることがさらに好ましい。かような範囲であれば、粘着剤層を備えた光学部材として打ち抜き加工やスリット加工を速やかに行うことができる。粘着剤組成物のゲル分率は、実施例に記載の方法によって測定した値を採用する。ゲル分率を上記のように設定するには、各成分の添加量を上記の範囲に調整するなど、条件を適宜選択すればよい。

【0024】

本発明の粘着剤組成物の重量減少率は、1 . 0 % 未満であることが好ましく、0 . 9 % 以下であることがより好ましく、0 . 8 % 以下であることが更に好ましく、0 . 6 % 以下であることが特に好ましい。かような範囲であれば、粘着剤組成物がディスプレイ等の製造過程で高温（加熱）環境に晒された際の異臭やアウトガスの発生を効果的に抑制することができる。粘着剤組成物の重量減少率は、実施例に記載の方法によって測定した値を採用する。重量減少率を上記のように設定するには、各成分の添加量を上記の範囲に調整するなど、条件を適宜選択すればよい。尚、重量減少率の下限は、特に制限されるものではなく、本発明の効果を有効に発現し得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。

10

【0025】

本発明の粘着剤組成物において、硬化後の粘着剤組成物（粘着剤層）の接着力は、3 5 0 g / 2 5 mm 以上であることが好ましく、5 5 0 g / 2 5 mm 以上であることがより好ましく、7 5 0 g / 2 5 mm 以上であることがさらに好ましく、8 0 0 g / 2 5 mm 以上であることが特に好ましい。かような範囲であれば、光学フィルム等に対して優れた接着力を発現することができる。硬化後の粘着剤組成物（粘着剤層）の接着力は、実施例に記載の方法によって測定した値を採用する。硬化後の粘着剤組成物（粘着剤層）の接着力を上記のように設定するには、各成分の添加量を上記の範囲に調整するなど、条件を適宜選択すればよい。尚、接着力の上限は、特に制限されるものではなく、本発明の効果を有効に発現し得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。

20

【0026】

以下、本発明の粘着剤組成物の各成分について詳細に説明する。

【0027】

なお、本明細書において「（メタ）アクリル酸エステルモノマー」とは、アクリル酸エステルモノマーおよびメタクリル酸エステルモノマーの総称である。（メタ）アクリル酸等の（メタ）を含む化合物等も同様に、名称中に「メタ」を有する化合物と「メタ」を有さない化合物の総称である。このため、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよびメタクリル双方を包含する。「（メタ）アクリル酸エステルモノマー」とは、アクリル酸エステルモノマーおよびメタクリル酸エステルモノマー双方を包含する。「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸およびメタクリル酸双方を包含する。

30

【0028】

本明細書では、「粘着剤組成物」を単に「粘着剤」とも称する。また、本明細書において、「（共）重合体」は、「重合体（ホモポリマー）」および「共重合体」の総称である。

【0029】

40

〔主剤（A）〕

本発明において用いられる主剤（A）は、硬化性化合物からなる。本発明においては、主剤（A）の構成成分として、（i）（メタ）アクリル酸エステルモノマー（a - 1）（以下、単に「（a - 1）成分」とも称する）およびヒドロキシル基含有（メタ）アクリルモノマー（a - 2）（以下、単に「（a - 2）成分」とも称する）の組み合わせ、または（ii）前記（a - 1）成分、前記（a - 2）成分、および前記（a - 1）成分に由来する構成単位（1）と前記（a - 2）成分に由来する構成単位（2）とを含む共重合体（a - 3）の組み合わせを含む。ホモポリマーのガラス転移温度が低い（a - 1）成分および／または（a - 1）成分に由来する構成単位（1）を含む共重合体（a - 3）を主剤（A）が含むことにより、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度を - 5 7 . 5 以下と低く

50

することができる。また、極性の高い(a-2)成分および/または(a-2)成分に由来する構成単位(2)を含む共重合体(a-3)を主剤(A)が含むことにより、高極性な偏光板等の光学フィルムに対する優れた接着性を確保することができる。主剤(A)が含む硬化性化合物としては、上記以外にも、(メタ)アクリル化合物等の活性エネルギー線硬化性モノマーおよびその(共)重合体や、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ジチオカルバメート基、ジアゾ基、シンナミリデン基および/またはシンナモイル基等の重合性官能基を含むポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂またはエポキシ樹脂等ならびにその組み合わせが例示できる。好ましくは、主剤(A)を構成する硬化性化合物は、上記重合性官能基を分子内に1つ含むものである。

【0030】

10

主剤(A)の粘度は、粘着剤組成物の塗布性や接着性の観点から、500 mPa・s以上5000 mPa・s未満であることが好ましく、1000 mPa・s以上4500 mPa・s以下がより好ましい。なお、上記の粘度は、実施例に記載の方法で測定される値である。

【0031】

本発明に係る硬化性化合物からなる主剤(A)の好ましい形態としては、

(1)(a-1)成分と(a-2)成分とを含む形態

(2)(a-1)成分、(a-2)成分、ならびに(a-1)成分由来の構成単位(1)および(a-2)成分由来の構成単位(2)を含む共重合体(a-3)(以下、単に共重合体(a-3)とも称する)を含む形態(硬化性化合物がモノマーおよびポリマーからなる形態であり、いわゆるポリマーシロップの形態)が挙げられる。

20

【0032】

ただし、(3)共重合体(a-3)からなる形態(硬化性化合物がポリマーのみからなる形態)は含まないものとする。

【0033】

かような主剤(A)が、本発明の粘着剤組成物に含まれることによって、硬化後に得られる粘着剤層の粘着性の確保や基本特性を確保する意義を有すると考えられる。

【0034】

中でも、本発明に係る粘着剤層の形成のしやすさ、本発明の所期の効果をより効率的に奏することができる等の観点から、硬化性化合物が共重合体(a-3)を含むことが好ましい。即ち、上記(2)の形態(いわゆるポリマーシロップの形態)が好ましい。

30

【0035】

<(a-1)(メタ)アクリル酸エステルモノマー>

(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)は、(メタ)アクリル酸エステルのエステル部位に、アルキル基または-(A-O)_p-Qで表される基が導入されている形態であれば、特に制限はない。ただし、上記「-(A-O)_p-Q」において、Aはアルキレン基であり、Qはアルキル基であり、pは1以上20以下の整数である。

【0036】

主剤(A)が(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)および/または(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)由来の構成単位(1)を含む共重合体(a-3)を含むことにより、硬化後のガラス転移温度を低くすることができる。これにより、接着性を低下させずに低温での屈曲耐性を向上することができる。

40

【0037】

アルキル基または-(A-O)_p-Qで表される基の炭素数も特に制限はない。相溶性の観点や、ガラス転移温度を低く抑える観点から、炭素数1以上40以下が好ましく、炭素数2以上30以下がより好ましく、炭素数3以上30以下であることがさらに好ましく、炭素数4以上28以下であることが特に好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステルのエステル部位は直鎖状、分枝鎖状、もしくは環状であってもよいが、ガラス転移温度を低くする観点から、直鎖状または分枝鎖状であることが好ましい。なお、環状の場合、炭素数は3以上である。

50

【 0 0 3 8 】

- (A - O)_p - Qで表される基において、Aは、接着性向上と耐久性向上、また本発明の所期の効果を効率よく発揮させる観点から、炭素数1以上4以下（すなわち、メチレン基、エチレン基、プロピレン基またはブチレン基）であることが好ましく、炭素数2以上3以下（すなわち、エチレン基またはプロピレン基）であることがより好ましい。このとき、pは、好ましくは1以上20以下の整数であり、より好ましくは1以上15以下の整数であり、更に好ましくは2以上10以下である。また、上記Qは、アルキル基である。かかるアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状であってもよく、本発明の所期の効果を効率よく発揮させる観点から炭素数としては、好ましくは1以上12以下であり、より好ましくは1以上10以下であり、さらに好ましくは1以上6以下である。かかるアルキル基の具体例としては、上記掲げたものが例示できる。

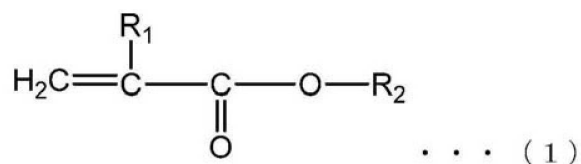
10

【 0 0 3 9 】

(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a - 1)は、典型的には、下記式(1)で示される：

【 0 0 4 0 】

【化1】



20

【 0 0 4 1 】

ここで、上記式(1)中、

R₁は、水素原子またはメチル基であり、R₂は、上記アルキル基または-(A - O)_p - Qで表される基である。

【 0 0 4 2 】

式(1)のR₂におけるアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、イソブチル基、n - ヘキシル基、2 - ヘキシル基、3 - ヘキシル基、シクロヘキシル基、1 - メチルシクロヘキシル基、n - ヘプチル基、2 - ヘプチル基、3 - ヘプチル基、イソヘプチル基、tert - ヘプチル基、n - オクチル基、イソオクチル基、tert - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、またはオクタデシル基等が挙げられる。特に、粘着性の確保や基本特性を確保する観点から、メチル基、ブチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ヘキシル基、ノニル基、イソノニル基が好ましい。

30

【 0 0 4 3 】

よって、式(1)のR₂がアルキル基である(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a - 1)の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、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、tert - ブチル(メタ)アクリレート、n - 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、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、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、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

【 0 0 4 4 】

式(1)のR₂における-(A - O)_p - Qで表される基は、アルコキシアリル基であってもよい。かようなアルコキシアリル基としては、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、メトキシプロピル

50

基、メトキシブチル基、2 - エチルヘキシルオキシアルキル基が好ましい。

【0045】

式(1)の R_2 が $-(A-O)_p-Q$ で表される基の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)の具体例としては、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシメチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ - トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル - ジグルコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0046】

上記の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)の具体例のうち、特に、硬化後のガラス転移温度と極性とを低くし、優れた柔軟性および接着性を確保できるという観点から、主剤(A)が含む(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)は、ホモポリマーのガラス転移温度が -60 未満のものを用いることが好ましく、より具体的には、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシル - ジグルコールアクリレートおよびエトキシ - ジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレートからなる群から選択される1つ以上であることが特に好ましい。

20

【0047】

これら(a-1)成分は、単独でもまたは2種以上混合しても用いることができる。また(a-1)成分は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

【0048】

(a-1)成分の市販品としては、AEH、AME、2EHA(以上、株式会社日本触媒製)、ライトアクリレート(登録商標)EC-A、ライトアクリレート(登録商標)MTG-A、ライトアクリレート(登録商標)EHDG-A、ライトアクリレート(登録商標)130A、ライトアクリレート(登録商標)DPM-A、ライトエステルL(以上、共栄社化学株式会社製)、ビスコート#190、2-MTA、MPE400A、MPE550A(以上、大阪有機化学工業株式会社製)、AM-90G、AM-130G(以上、新中村化学工業株式会社製)等が好適である。

30

【0049】

<(a-2)ヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー>

極性の高いヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー(a-2)および/またはヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマー(a-2)に由来する構成単位(2)を含む共重合体(a-3)を主剤(A)が含むことにより、光重合開始剤(B)の含有量を一定程度に抑えつつ、高極性な偏光板等の光学フィルムに対する優れた接着性を確保することができる。

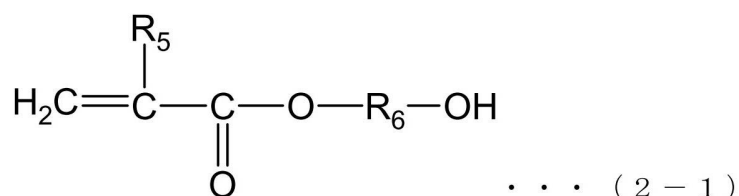
【0050】

ヒドロキシル基含有(メタ)アクリルモノマーは、典型的には、下記式(2-1)で示される：

40

【0051】

【化2】



【0052】

50

ここで、上記式(2-1)中、
 R_5 は、水素原子またはメチル基であり、
 R_6 は、二価の有機基である。

【0053】

ここで、二価の有機基としては特に制限はないが、炭素数1以上10以下のアルキレン基が、好適である。炭素数1以上10以下のアルキレン基としては、上述のものが同様に挙げられる。また、上記アルキレン基は、少なくとも1つの、炭素数1以上8以下のアルキル基、フェノキシアルキル基(アルキル基の炭素数：炭素数1以上8以下)、フェニル基またはシクロヘキシル基を置換基として有していてもよい。炭素数1以上8以下のアルキル基としても上記から適宜選択できる。

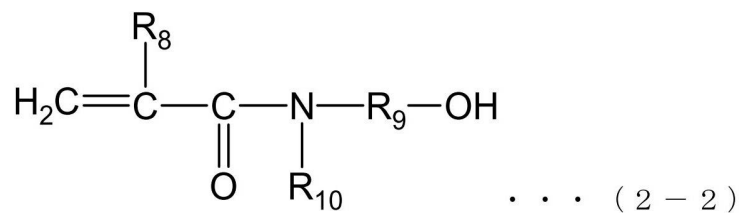
10

【0054】

ヒドロキシ基含有(メタ)アクリルモノマーは、下記式(2-2)で示される構造であってもよい。

【0055】

【化3】



20

【0056】

ここで、上記式(2-2)中、
 R_8 は、水素原子またはメチル基であり、
 R_9 は、単結合または二価の有機基であり、
 R_{10} は、水素原子または炭素数1以上10以下のアルキル基である。

【0057】

二価の有機基としても特に制限はないが、炭素数1以上10以下のアルキレン基が好適である。また、アルキレン基は、少なくとも1つの、炭素数1以上8以下のアルキル基、フェニル基またはシクロヘキシル基を置換基として有していてもよい。炭素数1以上10以下のアルキレン基としては、下記炭素数1以上10以下のアルキル基の一つの水素原子を取り除いた2価の置換基である。

30

【0058】

炭素数1以上10以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、n-ヘプチル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、イソヘプチル基、tert-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基などが好適である。

【0059】

以上より、(a-2)成分としては、4-ヒドロキシブチル(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、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシメチル(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-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(1-メチル-2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル-ヒドロキシ(メタ)アクリルアミドなどが好適である。中でも、ホモポリマーのガラス転移温度が比較的低いという観点から、4-ヒドロキシブチル(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、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが好ましい。

40

50

【 0 0 6 0 】

(a - 2) 成分の市販品としては、B H E A、H P A、H E M A、H P M A (以上、株式会社日本触媒製)、4 H B A、C H D M M A (以上、日本化成株式会社製)、H E A、H P A、4 - H B A (以上、大阪有機化学工業株式会社製)、ライトエステル H O A (N)、ライトエステル H O P - A (N)、ライトアクリレート (登録商標) H O B - A (以上、共栄社化学株式会社製)、H E A A (登録商標) (K J ケミカルズ株式会社製)、N - M A N (三木理研工業株式会社製) 等が例示できる。

【 0 0 6 1 】

これら (a - 2) 成分は、単独でもまたは 2 種以上混合しても用いることができる。また、(a - 2) 成分は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

10

【 0 0 6 2 】

< (a ') (a - 1) 成分および (a - 2) 成分と共重合可能なモノマー >

主剤 (A) は、本発明の目的効果が達成される限りにおいて、(a - 1) 成分および (a - 2) 成分と共重合可能なモノマー (a ') 成分を含んでもよい。(a ') 成分としては、アミド基を有する (メタ) アクリルモノマー (a ' - 1) (以下、' (a ' - 1) 成分' とも称する)、重合性官能基を有するマクロモノマー (a ' - 2) (以下、' (a ' - 2) 成分' とも称する)、その他の重合性モノマー (a ' - 3) (以下、' (a ' - 3) 成分' とも称する) が例示できる。

【 0 0 6 3 】

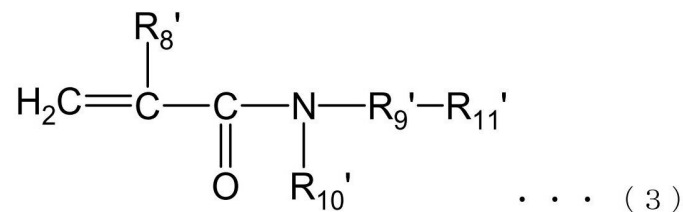
(a ' - 1) アミド基を有する (メタ) アクリルモノマー

20

(a ' - 1) 成分は、(メタ) アクリルモノマーにおいて、アミド基を有しているものであれば特に制限はない。(a ' - 1) 成分は、典型的には、下記式 (3) で示される：

【 0 0 6 4 】

【 化 4 】



30

【 0 0 6 5 】

ここで、上記式 (3) 中、

R₈' は、水素原子またはメチル基であり、

R₉' は、単結合または二価の有機基であり、

R₁₀' は、水素原子または炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基であり、

R₁₁' は、水素原子、炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基、アシル基、エポキシ基、炭素数 1 以上 6 以下のアルコキシ基またはジメチルアミノ基である。

【 0 0 6 6 】

二価の有機基としても特に制限はないが、炭素数 1 以上 10 以下のアルキレン基が好適である。また、アルキレン基またはアシル基が、少なくとも 1 つの、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基、フェニル基またはシクロヘキシル基を置換基として有していてもよい。

40

【 0 0 6 7 】

炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基としては、式 (2 - 2) について上記したとおりである。

【 0 0 6 8 】

アシル基の炭素数も特に制限はないが、好ましくは炭素数 1 以上 18 以下、より好ましくは炭素数 1 以上 6 以下である。なお、アシル基は、アセトアセトキシ基を含むものとする。

【 0 0 6 9 】

炭素数 1 以上 6 以下のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキ

50

シ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-ヘキシルオキシ基、3-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが好適である。

【0070】

また、 R_{10} と R_{11} とは、互いに環を形成してもよく、当該環において、酸素原子（すなわち、含酸素複素環基）または硫黄原子（すなわち、含硫黄複素環基）を有していてもよい。

【0071】

以上より、（メタ）アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミドなどが好適であり、中でも、接着性向上の観点から、（メタ）アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドなどが好ましい。

【0072】

（a'-1）成分の市販品としては、ACMO（登録商標）、DMA PAA（登録商標）、DMAA（登録商標）、NIPAM（登録商標）、DEAA（登録商標）（以上、KJケミカルズ株式会社製）、DAAm（以上、日本化成株式会社製）、NBMA、IBMA、NMAA、TBAA、MBAA（以上、MRCユニテック株式会社製）等が好適である。

【0073】

（a'-2）重合性官能基含有マクロモノマー

本発明に係る主剤（A）は、重合性官能基を有するマクロモノマー（a'-2）を含んでもよい。上記（a'-2）成分は、重合可能な官能基（不飽和基）を有する高分子量のモノマーであり、ポリマー鎖部分と、重合性官能基部分とからなる。

【0074】

かようなモノマーを用いて重合（硬化）したポリマーが粘着剤層に含まれることで、折り曲げ耐性（屈曲耐性）が向上する。そのメカニズムは、マクロモノマーのポリマー鎖部分のガラス転移温度によって異なると考えられる。具体的には、ポリマー鎖部分のガラス転移温度が高い場合、ポリマー鎖部分が粘着剤層中でハードなセグメントを形成することにより、粘着剤層に凝集力が生まれる。これにより、基材への接着力が高まり、折り曲げ耐性が向上すると考えられる。一方、マクロモノマーのポリマー鎖部分のガラス転移温度が低い場合、粘着剤層が柔軟になり、基材への追従性が高まることで、折り曲げ耐性が向上すると考えられる。なお、上記メカニズムは推測によるものであり、本発明は上記メカニズムには何ら制限されない。

【0075】

（a'-2）成分の重合性官能基としては、エチレン性不飽和二重結合を有する基（エチレン性不飽和基）が好ましい。具体的には、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、プロペニル基よりなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。重合性基はマクロモノマーの末端に存在することが好ましく、マクロモノマーの一方の末端にのみ存在することが重合時の安定性の面からより好ましい。ただし、重合性基は、マクロモノマーの側鎖として存在していてもよいし、マクロモノマーの鎖の両方の末端に存在していてもよい。

【0076】

（a'-2）成分のポリマー鎖部分は、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、スチレン、アクリロ

10

20

30

40

50

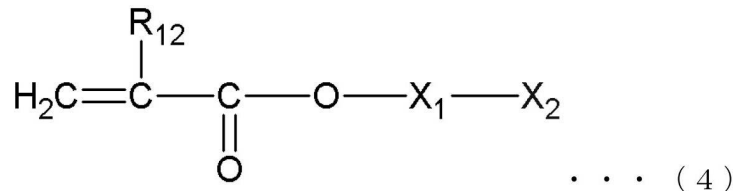
ニトリル、ヒドロキシ（メタ）アクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ジメチルシロキサン等から誘導される繰返し単位を主構成単位とする（共）重合体であることが好ましい。これらのポリマー鎖部分は単一の繰返し単位から構成されていてもよいし、複数の繰返し単位から構成されていてもよい。また、ポリマー鎖が複数の繰返し単位からなる共重合体である場合にその繰返し形態は制限されず、交互共重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

【0077】

（a' - 2）成分は、典型的には、下記式（4）で示される：

【0078】

【化5】



【0079】

ここで、上記式（4）において、 R_{12} は水素原子またはメチル基を表し、 X_1 は単結合または二価の結合基を表す。

【0080】

二価の結合基としては、例えば、直鎖、分岐または環状のアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基などが挙げられる。これらは、さらにヒドロキシル基、シアノ基などの置換基を有してもよい。前記アルキレン基の炭素数としては1以上10以下が好ましく、1以上4以下がより好ましい。該アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、などが挙げられる。これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、などが好ましい。前記アラルキレン基の炭素数としては、7以上13以下が好ましい。該アラルキレン基としては、例えば、ベンジリデン基、シンナミリデン基、などが挙げられる。前記アリーレン基の炭素数としては、6以上12以下が好ましい。該アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、クメニレン基、メシチレン基、トリレン基、キシリレン基、などが挙げられる。これらの中でも、フェニレン基が好ましい。

【0081】

二価の結合基中には、さらに、 $-\text{NR}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ または複素環から誘導される基、などが結合基として介在されていてもよい。前記 R_2 は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基である。

【0082】

また、上記式（4）において、 X_2 は、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、スチレン、アクリロニトリルから選択される1つまたは2以上のモノマーを単独重合もしくは共重合させてなるポリマー、または有機基がケイ素原子に結合したポリシロキサン（ポリオルガノシロキサン）を表す。中でも、 X_2 は、メチル（メタ）アクリレート、スチレン、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレートを単独重合させてなるポリマー、アクリロニトリルおよびスチレンを共重合させてなるポリマーまたはポリオルガノシロキサンであることが好ましい。さらに、高温下での耐久性の観点から、 X_2 は、メチル（メタ）アクリレート、スチレン、イソブチル（メタ）アクリレートを単独重合させてなるポリマーまたはアクリロニトリルおよびスチレンを共重合させてなるポリマーが特に好ましい。あるいは、低温下での折り曲げ耐性の観点から、 X_2 はポリオルガノシロキサンが好ましく、ポリジメチルシロキサンのメチル基の一部は、水素原子やメチル基以外の有機基（エチ

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

【 0 0 8 4 】

10

【 0 0 8 5 】

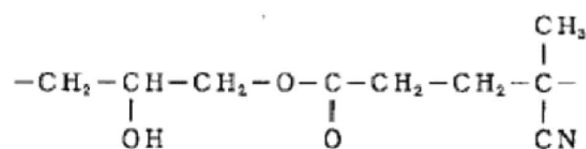
20

【 0 0 8 6 】

30

【 0 0 8 7 】

【化 6】



40

50

【 0 0 8 8 】

(a ' - 2) 成分の市販品としては、例えば、末端がメタクリル基であって、ポリマー鎖部分がポリメチルメタクリレート (P M M A) であるマクロモノマー (製品名 : 4 5 % A A - 6 (A A - 6 S) 、 A A - 6 ; 東亜合成株式会社製) 、ポリマー鎖部分がポリスチレンであるマクロモノマー (製品名 : A S - 6 S 、 A S - 6 ; 東亜合成株式会社製) 、ポリマー鎖部分がスチレン / アクリルニトリルの共重合体であるマクロモノマー (製品名 : A N - 6 S ; 東亜合成株式会社製) 、ポリマー鎖部分がポリブチルアクリレートのマクロモノマー (製品名 : A B - 6 ; 東亜合成株式会社製) 、ポリマー鎖部分がポリイソブチルメタクリレートであるマクロモノマー (製品名 : A W - 6 S ; 東亜合成株式会社製) 、ポリマー鎖部分がポリジメチルシロキサンであるマクロモノマー (製品名 : A K - 5 ; 東亜合成株式会社製) などを用いることができる。なお、これらのマクロモノマーは単独で用いてもよいし 2 種以上併用してもよい。

10

【 0 0 8 9 】

(a ' - 3) その他の重合性モノマー

(a - 1) 成分および (a - 2) 成分と共重合可能なその他の重合性モノマーの具体的な例としては、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) アクリレート等のエポキシ基を有するアクリルモノマー ; ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N - t e r t - ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2 - ((メタ) アクリルオキシ) エチルトリメチルアンモニウムクロライド等のアミノ基を有する (メタ) アクリルモノマー ; ウレタン (メタ) アクリレート等のウレタン基を有する (メタ) アクリルモノマー ; p - t e r t - ブチルフェニル (メタ) アクリレート、o - ビフェニル (メタ) アクリレート等のフェニル基を有する (メタ) アクリルビニルモノマー ; ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β - メトキシエチル) シラン、ビニルトリアセチルシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン基を有するビニルモノマー ; スチレン、クロロスチレン、α - メチルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、ビニルピリジン等が挙げられる。これらその他のモノマーは、単独で使用してもよいし 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

20

【 0 0 9 0 】

上記 (1) の形態における各成分の含有量

30

(a - 1) 成分の含有量は、硬化後のガラス転移温度を低くするという観点から、主剤 (A) の全量に対して、70 質量 % 以上であることが好ましい。(a - 1) 成分の含有量の上限は、99.9 質量 % 以下であれば、各種耐久性に優れ、また高温での屈曲耐性に優れ、高温での接着力が向上するため好ましい。また、(a - 1) 成分の含有量は、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度を低くしつつ優れた接着力を確保するという観点から、75 質量 % 以上 95 質量 % 以下がより好ましく、75 質量 % 以上 90 質量 % 以下がさらに好ましい。

【 0 0 9 1 】

(a - 2) 成分の含有量は、接着性向上および耐久性確保の観点から、主剤 (A) の全量に対して、0.1 質量 % 以上 30 質量 % 以下であることが好ましく、5 質量 % 以上 25 質量 % 以下であることがより好ましい。

40

【 0 0 9 2 】

(a ') 成分の含有量は、主剤 (A) の全量に対して、0 質量 % 以上 10 質量 % 以下であることが好ましい。(a - 1) 成分や (a - 2) 成分の量を十分に確保するという観点から、(a ') 成分の含有量は、より好ましくは 0 質量 % 以上 5 質量 % 以下である。

【 0 0 9 3 】

上記 (2) の形態

本発明に係る一形態として、主剤 (A) が (a - 1) 成分、(a - 2) 成分および (a - 1) 成分由来の構成単位 (1) と (a - 2) 成分由来の構成単位 (2) とを含む共重合体 (a - 3) (以下、単に共重合体 (a - 3) とも称する) を含む形態 (硬化性化合物が

50

モノマーおよびポリマーからなる形態)が挙げられる。本形態は、共重合体(a-3)の原料モノマーのうち、未反応の原料モノマーである(a-1)成分、(a-2)成分および必要によって添加される(a')成分が、共重合体(a-3)を溶解する溶媒となっている、いわゆるポリマーシロップの形態である。

【0094】

(2)の形態における、(a-1)成分、(a-2)成分および(a')成分の好適な含有量は、上記(1)の形態における各成分の含有量の項で説明した好適な含有量と同様であるので、ここでは説明を省略する。なお、ここでいう(a-1)成分、(a-2)成分および(a')成分の好適な含有量は、その一部を共重合体化する前の含有量を指す。その一部を共重合体化した後の未反応の(a-1)成分、(a-2)成分および(a')成分の好適な含有量は、共重合体化に用いられた量(下記の共重合体(a-3)の含有量の範囲と、核の共重合体(a-3)を構成する各構成単位の割合とから算出可能である)を除いた範囲が好ましいといえる。

10

【0095】

また、(2)の形態において含まれる共重合体(a-3)の各構成単位の好適な含有量は、上記(1)の形態における各成分の含有量の項で説明した各成分((a-1)成分、(a-2)成分、(a')成分)の好適な含有量が、そのまま適用される。

【0096】

すなわち、(2)の形態において含まれる共重合体(a-3)は、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)由来の構成単位 70質量%以上99.9質量%以下、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリルモノマー(a-2)由来の構成単位 0.1質量%以上30質量%以下、ならびに(a-1)成分および(a-2)成分と共重合可能なモノマー(a')由来の構成単位 0質量%以上10質量%以下(ただし、前記(a-1)成分、(a-2)成分、および(a')成分由来の構成単位の合計量は100質量%)を含むことが好ましい。(2)の形態において含まれる共重合体(a-3)は、より好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a-1)由来の構成単位 75質量%以上95質量%以下、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリルモノマー(a-2)由来の構成単位 5質量%以上25質量%以下、ならびに(a-1)成分および(a-2)成分と共重合可能なモノマー(a')由来の構成単位 0質量%以上5質量%以下(ただし、前記(a-1)成分、(a-2)成分、および(a')成分由来の構成単位の合計量は100質量%)を含む。

20

30

【0097】

(2)の形態において、主剤(A)の全量(総質量)に対する共重合体(a-3)の含有量は、粘着剤組成物の被着体への塗布性が良好であり、耐久性および折りたたみ耐性に優れるという観点から、4質量%以上20質量%以下であり、より好ましくは6質量%以上12質量%以下である。この共重合体(a-3)の含有量は、例えば、後述の光重合開始剤を用いた塊状重合法において、重合率を制御すること等により制御することができる。

【0098】

[共重合体(a-3)の製造]

上記(2)の形態において、主剤(A)に含まれ得る共重合体(a-3)を製造する方法は、特に限定されず、重合開始剤を使用する溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、薄膜重合法、噴霧重合法など従来公知の方法を用いることができる。重合制御の方法としては、断熱重合法、温度制御重合法、等温重合法などが挙げられる。重合開始剤は、熱重合開始剤、光重合開始剤のいずれを用いてもよい。また、重合開始剤により重合を開始させる方法の他にまたはそれに加えて、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射して重合を開始させる方法を採用することもできる。中でも、熱重合開始剤を用いた溶液重合法または光重合開始剤を用いた塊状重合法が、分子量の調節が容易であり、また不純物も少なくできるため、より好ましい。すなわち、実施例に示すように主剤(A)に含まれ得る共重合体(a-3)を製造する段階では、重合開始

40

50

剤として、所定の光重合開始剤（Ｂ）を用いなくてもよいが、用いてもよい。上記（２）の形態において、主剤（Ａ）に含まれ得る共重合体（ａ－３）を製造する方法により得られた主剤（Ａ）に、所定の光重合開始剤（Ｂ）を加えることで、粘着剤組成物を形成することができるものである。すなわち、光重合開始剤（Ｂ）は、粘着剤組成物を硬化させて粘着剤層を形成する段階で利用されるものであり、主剤（Ａ）に含まれ得る共重合体（ａ－３）を製造する段階では必ずしも利用しなくてもよい（実施例参照）。もちろん、主剤（Ａ）に含まれ得る共重合体（ａ－３）を製造する段階でも所定の光重合開始剤（Ｂ）を用いてもよい。

【００９９】

本発明の粘着剤組成物の一実施形態では、共重合体（ａ－３）が、前記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ａ－１）と前記ヒドロキシル基含有（メタ）アクリルモノマー（ａ－２）とを含む反応液の溶液重合により重合されてなる。熱重合開始剤を用いた溶液重合法としては、例えば、溶剤として酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン等を用い、共重合体（ａ－３）の原料モノマーの合計量１００質量部に対して、熱重合開始剤を好ましくは０．０１質量部以上１質量部以下を添加し、窒素雰囲気下で、例えば反応温度４０以上９０以下（あるいは６０以上９０以下）で、３時間以上１０時間以下反応させる方法が挙げられる。

【０１００】

前記熱重合開始剤としては、例えば、２，２－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、アゾビスシアノ吉草酸、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス〔Ｎ－（２－プロベニル）－２－メチルプロピオンアミド〕、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）、２，２’－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕ジヒドロクロライド、２，２’－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕ジサルフェイト、ジハイドレイト、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）ジヒドロクロライド、２，２’－アゾビス〔Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン〕ハイドレイト、２，２’－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕、２，２’－アゾビス（１－イミノ－１－ピロリジノ－２－メチルプロパン）ジヒドロクロライド、２，２’－アゾビス〔２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド〕等のアゾ化合物；tert－ブチルパーオキシピバレート、tert－ブチルパーオキシベンゾエート、tert－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－tert－ブチルパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、tert－ブチルハイドロパーオキシサイド等の有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物が挙げられる。これら熱重合開始剤は、単独でもまたは２種以上混合しても用いることができる。得られた共重合体（ａ－３）を、（ａ－１）成分および（ａ－２）成分に添加することで、（ａ－１）成分、（ａ－２）成分および共重合体（ａ－３）からなる主剤（Ａ）（ポリマーシロップ）を得ることもできる（上記（２）の形態）。

【０１０１】

光重合開始剤を用いた塊状重合法としては、特に制限されないが、例えば、共重合体（ａ－３）の原料モノマーと、光重合開始剤とを添加し、窒素雰囲気下で反応開始温度を通常２０以上３５以下として活性エネルギー線を照射する。反応系内の温度が、反応開始温度から５以上１５以下上昇した段階で、反応系内に空気を導入するなどして反応を停止させ、共重合体（ａ－３）を得る方法が挙げられる。この際、使用する原料モノマーをすべて反応させる必要はなく、所望の重合転化率（＝適当な粘度）になった段階で反応を停止させればよい。未反応の原料モノマーである（ａ－１）成分、（ａ－２）成分および必要によって添加される（ａ’）成分は、共重合体（ａ－３）を溶解する溶媒となる

10

20

30

40

50

ため、この方法によれば、(a - 1) 成分、(a - 2) 成分および共重合体 (a - 3) を含む主剤 (A) (ポリマーシロップ) を得ることができる (上記 (2) の形態)。

【0102】

塊状重合法で用いられる活性エネルギー線の例としては、例えば、紫外線 (UV)、可視光、レーザー線、 α 線、 β 線、 γ 線、X 線、電子線などが挙げられるが、制御性および取り扱い性の良さ、コストの点から紫外線が好適に用いられる。すなわち、本発明の粘着剤組成物の好ましい一実施形態では、共重合体 (a - 3) が、前記 (メタ) アクリル酸エステルモノマー (a - 1) と前記ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリルモノマー (a - 2) とを含む反応液の紫外線照射により重合されてなる。より好ましくは、波長 200 nm 以上 400 nm 以下の紫外線が用いられる。紫外線は、高圧水銀灯、マイクロ波励起型ランプ、ケミカルランプ、ブラックライトなどの光源を用いて照射することができる。照度は 0.1 mW/cm² 以上 20.0 mW/cm² 以下が好ましい。

10

【0103】

光重合開始剤の例としては、アセトフェノン、3 - メチルアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等のアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノンをはじめとするベンゾフェノン類；ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインエーテル類；4 - イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、キサントン、フルオレノン、カンファーキノン、ベンズアルデヒド、アントラキノンなどがある。これら光重合開始剤は、単独でもまたは 2 種以上混合しても用いることができる。

20

【0104】

光重合開始剤は市販品を用いてもよく、市販品の例としては、例えばイルガキュア (登録商標) 127、184、819、907、651、1700、1800、819、369、261、ダロキュア (登録商標) TPO、ダロキュア (登録商標) 1173 (以上、BAS Fジャパン株式会社製)、エザキュア (登録商標) KIP150、TZT (以上、DKSHジャパン株式会社製)、カヤキュア (登録商標) BMS、DMBI (以上、日本化薬株式会社製) 等が挙げられる。

30

【0105】

光重合開始剤の使用量は、共重合体 (a - 3) の原料モノマーの合計量 100 質量部に対して、好ましくは 0.0005 質量部以上 1 質量部以下、より好ましくは 0.002 質量部以上 0.5 質量部以下である。

【0106】

また、共重合体 (a - 3) の合成に際して、分子量を調節するために、連鎖移動剤を使用することもできる。例えば、メチルメルカプタン、t - ブチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ステアリルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸およびそのエステル、2 - エチルヘキシルチオグリコール、チオグリコール酸オクチルなどのメルカプタン類；メタノール、エタノール、プロパノール、n - ブタノール、イソプロパノール、t - ブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、アリルアルコールなどのアルコール類；クロロエタン、フルオロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n - ブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒドなどのカルボニル類；メチル - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、 α - メチルスチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし 2 種以上併用してもよい。

40

【0107】

50

本発明においては、共重合体（a - 3）の重量平均分子量（M_w）は、100万以上250万以下であることが好ましく、120万以上210万以下であることがより好ましい。重量平均分子量が100万以上であれば、耐久性や剥がれ・浮きの発生を抑制することに優れ、また、接着性が向上する。また、250万以下であれば、共重合体溶液の粘度が適度になり塗工性などの作業性が向上する。

【0108】

[光重合開始剤（B）]

本発明にかかる粘着剤組成物は、所定の光重合開始剤（B）を含むものである。具体的には、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）、および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 - オンの少なくとも1種である。光重合開始剤（B）は市販品を用いてもよく、市販品の例としては、例えばイルガキュア（登録商標）127（BASFジャパン株式会社製）、エザキュア（登録商標）KIP150、One（以上、DKSHジャパン株式会社製）等が挙げられる。本発明にかかる粘着剤組成物では、上記したアクリル系化合物を含む硬化性化合物からなる主剤（A）を、上記した特定の光重合開始剤（B）と組み合わせ、粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度を-57.5以下に調整、制御することにより、光重合開始剤（B）の含有量を一定程度に抑えつつ、折りたたみ耐性を向上でき、尚且つ高温下での粘着剤組成物の重量減少率を小さくでき、異臭やアウトガスの発生を効果的に抑制できる点で優れている。

【0109】

また、所定の光重合開始剤（B）の含有量を一定程度に抑えることにより、粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤組成物の硬度が過度に上昇して接着力や耐久性が低下することをも防止し得る。詳しくは、前記光重合開始剤（B）の含有量は、主剤（A）100質量部に対して、0.05質量部以上、1.0質量部以下の範囲とするのが好ましい。これにより、上記効果に加えて、更に主剤（A）がポリマーシロップの形態の場合、最終的な共重合反応を行って粘着剤層の形成が容易となる点で優れている。かような光重合開始剤（B）を追加する際の添加量は、主剤（A）100質量部に対して、0.1質量部以上、1.0質量部以下がより好ましい。

【0110】

また、光重合開始剤（B）の数平均分子量（M_n）は、300以上であることが好ましく、400以上であることがより好ましい。数平均分子量（M_n）が300以上であれば、主剤（A）への溶解性が優れるほか、耐久性や剥がれ・浮きの発生を抑制することに優れ、接着性が向上し、異臭やアウトガスの発生を抑制することができる。尚、光重合開始剤（B）の数平均分子量（M_n）の上限は、特に制限されるものではなく、本発明の効果を有効に発現し得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。また、光重合開始剤（B）の数平均分子量（M_n）は、質量分析法により測定することができる。

[架橋剤]

本発明の粘着剤組成物は、架橋剤をさらに含有することができる。架橋剤を添加する場合の含有量は、使用する架橋剤の種類により、広範囲に最適値が発生するものである。例えば、後述する実施例、比較例で用いた架橋剤は、最も少量で効果を発揮するものの一つであり、主剤（A）100質量部に対して、0.2質量部（実施例での添加量）でも、十分にその効果を発揮することができる。一方、実施例には挙げていないが、本発明者らの実験では、例えば、主剤（A）100質量部に対して、10質量部くらい入れなければ効果が得られない架橋剤もあるなど、一義的に規定し得ないものである。おおまかな目安としては、主剤（A）100質量部に対して、0.0001質量部以上15質量部以下の範囲である。上記の目安の範囲において、各架橋剤に適した最適な範囲を予備実験等を通じて確認して使用するのが望ましい。各架橋剤に適した最適な範囲で使用することで、ゲル化率を向上でき、さらに接着性と屈曲耐性との両立の技術的效果がある。

【0111】

本発明の粘着剤組成物に用いられうる架橋剤の種類は、特に限定されず、ビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）、イソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、多官能アクリル酸エステルモノマー、過酸化物、チタンカップリング剤、ジルコニウム化合物、アルミキレート化合物および熱酸発生剤からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。特に、前記架橋剤が、ビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）、イソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、および過酸化物からなる群から選択される少なくとも１種であることがより好ましく、また、接着性および耐久性の観点から、ビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）、イソシアネート化合物および過酸化物の少なくとも１種であることがさらに好ましい。

10

【 0 1 1 2 】

なお、本発明に係る架橋剤には、自ら架橋構造を形成するもの（硬化剤タイプ）のものも含まれるし、自らは架橋構造を形成しないが、架橋反応を促進するもの（硬化触媒タイプ）のものも含まれる。特に後者は、過酸化物、熱酸発生剤などである。

【 0 1 1 3 】

（ビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤））

架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）としては、重合性不飽和結合を分子内に２個以上有するアクリル酸又はメタクリル酸、これらの誘導体等が挙げられ、特に、アクリロイル基を分子内に２個以上有する化合物（以下、「アクリル酸系誘導体」ともいう）であることが好ましく、該アクリル酸系誘導体の濃度は、前記アクリロイル基の質量モル濃度で $0.001 \sim 0.2 \text{ mol/kg}$ の範囲とすることが好ましい。

20

【 0 1 1 4 】

また、分子量別には、アクリル酸系誘導体としては、（イ）分子量が $4,000$ 未満の低分子量のもの、（ロ）分子量が $4,000$ 以上の高分子量のもものが挙げられ、以下にそれぞれ分類して説明する。

【 0 1 1 5 】

低分子量のものとしての（イ）分子量が $4,000$ 未満のものは、ビスフェノール A ジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等のアクリレートモノマー；エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリルアクリレート等のアクリルオリゴマー；等が挙げられるが、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート等のアクリレートが好ましい。その他前記した重合性不飽和結合を分子内に２個以上有する化合物のなかからアクリロイル基を分子内に２個以上有するものを適宜選択して使用できる。上記（イ）分子量が $4,000$ 未満の市販品としては、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、ATM-35E、A-TMMT、A-9550、A-DPH（以上、新中村化学工業株式会社）、PETIA、PETRA、EBECRYL（登録商標）40、EBECRYL（登録商標）180、DPHA（以上、ダイセル・オルネクス株式会社）、ライトアクリレート（登録商標）PE-3A、ライトアクリレート（登録商標）PE-4A、ライトアクリレート（登録商標）DPE-6A（以上、共栄社化学株式会社）、Miramer M340、M

30

40

50

iramer M4004、Miramer M600（以上、東洋ケミカルズ株式会社）等が例示できる。

【0116】

高分子量のものとしての（ロ）分子量が4,000以上のものは、2つ以上の反応性不飽和結合を有する高分子量の化合物（以下、「高分子量架橋剤」という）であって、重量平均分子量が4,000～20,000であることが好ましく、8,000～16,000であることがより好ましい。高分子量架橋剤の分子量が20,000を超えると粘着剤組成物の粘度が高くなりすぎシート作製が困難になる。高分子量架橋剤としては、粘着剤組成物の硬化前の他の粘着剤組成物材料との相溶性の点からアルキレングリコールを原料に使用している下記（a）～（e）が好ましく挙げられる。

10

【0117】

アルキレングリコールを原料に使用している架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）としては、次のものが挙げられる。

【0118】

（a）ジアルコール化合物のジ（メタ）アクリレート；ジアルコール化合物のジ（メタ）アクリレートは、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸を反応させて得られる。

【0119】

（b）エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート；エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレートは、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等の分子内にエポキシ基を2個有するエポキシ樹脂とアクリル酸又はメタクリル酸を反応させて得られる。

20

【0120】

（c）両末端が水酸基であるポリエステルのジ（メタ）アクリレート；両末端が水酸基であるポリエステルのジ（メタ）アクリレートは、詳しくは、ポリエステルポリオールを、飽和酸と多価アルコールを反応させて製造する。飽和酸としては、アゼライン酸、アジピン酸、セバチン酸等の脂肪族ジカルボン酸があり、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等がある。このようなポリエステルポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸を反応させることによりポリエステルのジ（メタ）アクリレートを得ることができる。

30

【0121】

（d）ポリウレタンのジ（メタ）アクリレート；ポリウレタンのジ（メタ）アクリレートは、ポリウレタンは多価アルコール化合物と多価イソシアネート化合物を反応させて得られる。多価アルコールとしては、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ポリ1,2-ブチレングリコール、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、エチレングリコール-プロピレングリコール-ブロックコポリマー、エチレングリコール-テトラメチレングリコールコポリマー、メチルペンタンジオール変性ポリテトラメチレングリコール、プロピレングリコール変性ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキシド付加体、水添ビスフェノールFのプロピレンオキシド付加体等がある。多価イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加されたトリレンジイソシアネート、水素添加されたキシリレンジイソシアネート、水素添加されたジフェニルメタン

40

50

ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等のジイソシアネート、さらには上記したジイソシアネートの重合体又は、ジイソシアネートの尿素変性体、ビュレット変性体等がある。

【0122】

これら多価アルコール、多価イソシアネートは、それぞれ、1種で又は2種以上併用して使用することができる。

【0123】

このようなポリウレタンであって多価アルコール過剰で反応させて得られる末端に水酸基を有する化合物を、アクリル酸又はメタクリル酸と反応させることによりポリウレタンのジ(メタ)アクリレートを得ることができる。

10

【0124】

(e) ポリウレタンをヒドロキシル基と反応性二重結合を有する化合物と反応させて得られる化合物(以下、「反応性二重結合末端ポリウレタン」ともいう); 反応性二重結合末端ポリウレタンは、多価イソシアネートを過剰で反応させて得られる末端にイソシアネート基を有する化合物を、ヒドロキシル基と反応性二重結合を有する化合物と反応させることにより得ることができる。多価イソシアネートを過剰で反応させて得られる末端にイソシアネート基を有する化合物は、前記(d)で記載した、ポリウレタンの原料となる多価アルコール化合物と多価イソシアネート化合物と同じものを用いて得ることができる。

【0125】

ヒドロキシル基と反応性二重結合を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、エチレングリコール-プロピレングリコール・ブロックコポリマーモノアクリレート、エチレングリコール-テトラメチレングリコールコポリマーモノアクリレート、カプロラクトン変性モノアクリレート(商品名: プラクセルFAシリーズ、ダイセル化学社製)、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のアクリル酸誘導体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、エチレングリコール-プロピレングリコール・ブロックコポリマーモノメタクリレート、エチレングリコール-テトラメチレングリコールコポリマーモノメタクリレート、カプロラクトン変性モノメタクリレート(商品名: プラクセルFMシリーズ、ダイセル化学社製)、ペンタエリスリトールトリメタクリレート等のメタクリル酸誘導体等がある。これらの化合物は、1種で又は2種以上併用して使用される。

20

30

【0126】

(ロ) 分子量が4,000以上の架橋剤としての高分子量架橋剤は、上記(a)~(d)のうち、硬化物の強靱さの点から、(d)ポリウレタンのジ(メタ)アクリレート、(e)反応性二重結合末端ポリウレタン(特に、反応性二重結合がアクリロイル基に基づくもの)が好ましい。

【0127】

さらに、これらのうち、ポリウレタンのジオール成分がポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコールからなるものがより好ましく、ジオール成分がポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコールで、ジイソシアネート成分がイソホロンジイソシアネートであるポリウレタンを使用するものが特に好ましい。

40

【0128】

主剤(A)と上記高分子量架橋剤の相溶性が低い場合、高分子量架橋剤の量を多くすると硬化物が白濁するが、高分子量架橋剤の原料にアルキレングリコールを使用することにより主剤(A)との相溶性を向上させることができ、高分子量架橋剤の量によらず透明性を保つことができる。

【0129】

50

また、架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）として、高分子量架橋剤を使用することにより、比較的多量に使用した場合でも硬化物が脆くなったり、粘着力が低くなりすぎたりすることを防ぐことができる。これにより、架橋剤の使用量を増やすことが出来、配合時の誤差によって硬化物の特性が変化してしまうことを抑制することが出来る。

【0130】

高分子量架橋剤の合成方法は塊状重合、溶液重合、懸濁重合及び乳化重合等の既知の重合方法を使用することができる。

【0131】

以上の高分子量架橋剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0132】

架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）は、アクリロイル基の質量モル濃度で0.001～0.2mol/kgを含有することが好ましい。

【0133】

架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）の配合量としてはアクリロイル基の質量モル濃度で、0.001～0.2mol/kgであることがより好ましく、0.005～0.1mol/kgであることがさらに好ましく、0.01～0.08mol/kgであることが特に好ましい。

【0134】

架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）の濃度が、アクリロイル基の質量モル濃度で0.001mol/kg未満では、粘着剤組成物の硬化物が形状を保つことが困難となることがあり、逆に0.2mol/kgを超えると粘着力が小さくなる、又は、耐湿熱信頼性に問題が生じる事がある。また粘着剤組成物の硬化物が脆くなり機械的特性に問題が生じやすくなることもある。

20

【0135】

架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）として、アクリロイル基を分子内に2個以上有する化合物以外に、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン等の重合性不飽和結合を分子内に1個有する化合物を使用することができる。

【0136】

30

以上において、本発明の効果をj得るためには、架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）として使用する重合性化合物の全量の内、アクリロイル基を分子内に2個以上有する化合物以外のモノマー（上記重合性不飽和結合を分子内に1個有する化合物）の使用量は90質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。

【0137】

また、架橋剤として好適に用いられるビニル化合物（いわゆるアクリル系架橋剤）としてアクリロイル基を分子内に2個以上有する化合物と共にこれ以外の重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物を併用することができる。重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物が多すぎると、粘着力が小さくなりすぎ、また衝撃で粘着シートが裂け易くなる傾向がある。

40

【0138】

（イソシアネート化合物）

架橋剤として好適に用いられるイソシアネート化合物として、特に限定されず、例えば、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート、トリアリルイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（4,4'-MDI）、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（2,4'-MDI）、1,4-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリジンジイソシ

50

アネート (TODI)、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート (NDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMHDI)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル (NBDI)、トランスシクロヘキサナー 1, 4 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、H 6 - XDI (水添 XDI)、H 12 - MDI (水添 MDI)、上記ジイソシアネートのカルボジイミド変性ジイソシアネート類、またはこれらのイソシアヌレート変性ジイソシアネート類などが挙げられ、これらを 1 種または 2 種以上を用いることができる。また、後述する過酸化物と併用してもよい。上記イソシアネート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も好適に使用することができる。

10

【0139】

また、イソシアネート化合物は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。市販品としては、例えば、コロネート (登録商標) L、コロネート (登録商標) HL、コロネート (登録商標) HX、コロネート (登録商標) 2030、コロネート (登録商標) 2031 (以上、日本ポリウレタン工業株式会社製)、タケネート (登録商標) D - 102、タケネート (登録商標) D - 110N、タケネート (登録商標) D - 200、タケネート (登録商標) D - 202 (以上、三井化学株式会社製)、デュラネート (登録商標) 24A - 100、デュラネート (登録商標) TPA - 100、デュラネート (登録商標) TKA - 100、デュラネート (登録商標) P301 - 75E、デュラネート (登録商標) E402 - 90T、デュラネート (登録商標) E405 - 80T、デュラネート (登録商標) TSE - 100、デュラネート (登録商標) D - 101、デュラネート (登録商標) D - 201 (以上、旭化成ケミカルズ株式会社製)、スミジュール (登録商標) N - 75、N - 3200、N - 3300 (以上、住化バイエルウレタン株式会社) 等が挙げられる。これらの中で、コロネート (登録商標) L、コロネート (登録商標) HL、コロネート (登録商標) HX、タケネート (登録商標) D - 110N、デュラネート (登録商標) 24A - 100、デュラネート (登録商標) TPA - 100 が好ましく、コロネート (登録商標) L、コロネート (登録商標) HX、デュラネート (登録商標) 24A - 100 がより好ましい。

20

【0140】

(カルボジイミド化合物)

30

架橋剤として好適に用いられるカルボジイミド化合物として、特に限定されず、例えば、特開 2012 - 246444 号公報の段落「0039」～「0046」に記載のものまたはそれらを適宜修飾したものが挙げられる。

【0141】

(オキサゾリン化合物)

架橋剤として好適に用いられるオキサゾリン化合物としては、特に限定されず、例えば、特開 2015 - 087539 号公報の段落「0037」に記載のものまたはそれらを適宜修飾したものが挙げられる。

【0142】

(エポキシ化合物)

40

架橋剤として好適に用いられるエポキシ系架橋剤 (エポキシ化合物) としては、任意の適切なエポキシ系架橋剤を採用し得る。例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、テトラグリシジルキシレンジアミン、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等を使用することができる。

【0143】

市販品としては、例えば、三菱ガス化学株式会社製のテトラッド (登録商標) C、テト

50

ラッド（登録商標）X、株式会社ADEKA製のアデカレジ（登録商標）EPUシリーズやアデカレジ（登録商標）EPRシリーズ、株式会社ダイセル製のセロキサイド（登録商標）等が挙げられる。特に、これらのような液状エポキシ樹脂は、粘着剤層を製造する際の粘着剤混合操作が容易になる点で、好ましい。

【0144】

（過酸化物）

架橋剤として好適に用いられる過酸化物として、加熱によりラジカルを発生して粘着剤の架橋を達成できるものであれば使用可能であるが、作業性や安定性を勘案して、1分間半減期温度が好ましくは80以上160以下、より好ましくは90以上140以下の過酸化物を使用すると好ましい。なお、過酸化物の半減期とは、過酸化物の分解速度を表す指標であって、過酸化物の分解量が半分になる時間であり、任意の時間で半減期を得るための分解温度や、任意の温度での半減期に関しては、メーカーカタログ等に記載されており、例えば、日本油脂株式会社（日油株式会社）発行の有機過酸化物カタログ第9版（2003年5月）に記載されている。

【0145】

かような過酸化物としては、ビス（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート（1分間半減期温度90.6）、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（同92.1）、ビス-s-e-c-ブチルパーオキシジカーボネート（同92.4）、t-ブチルパーオキシネオデカノエート（同103.5）、t-ヘキシルパーオキシピバレート、（同109.1）、t-ブチルパーオキシピバレート（同110.3）、ジラウロイルパーオキシド（同116.4）、ビス-n-オクタノイルパーオキシド（同117.4）、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（同124.3）、ビス（4-メチルベンゾイル）パーオキシド（同128.2）、ジベンゾイルパーオキシド（同130.0）、t-ブチルパーオキシブチレート（同136.1）などが挙げられ、架橋反応効率に優れるビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネートやジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシドが好ましく用いられる。特に、分解温度の観点からビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネートが好ましい。これらを1種または2種以上を用いることができる。また、上述のイソシアネート化合物と併用してもよい。

【0146】

（チタンカップリング剤）

架橋剤として好適に用いられるチタンカップリング剤として、特に限定されず、例えば、特に限定されず、例えば、特開2014-085616号公報の段落「0072」に記載のものまたはそれらを適宜修飾したものが挙げられる。

【0147】

（ジルコニウム化合物）

架橋剤として好適に用いられるジルコニウム化合物として、特に限定されず、例えば、特開2014-085616号公報の段落「0073」に記載のものまたはそれらを適宜修飾したものが挙げられる。

【0148】

（アルミキレート化合物）

架橋剤として好適に用いられるアルミキレート化合物として、特に限定されず、例えば、特開2008-251089号公報の段落「0037」に記載のものまたはそれらを適宜修飾したものが挙げられる。

【0149】

（熱酸発生剤）

熱酸発生剤として、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート系スルホニウム塩が挙げられ、市販品としてSI-60、SI-60L、SI-80、SI-80L、SI-100、SI-100L（以上、三新化学工業株式会社製）、CI-2624（以上、日本曹達株式会社製）等が挙げられる。熱酸発生剤は、単独でもまたは2種以上を組み合わせ使用

用してもよい。

【0150】

[シランカップリング剤]

本発明の粘着剤組成物はまた、シランカップリング剤をさらに含有することができる。これは、ケイ素膜（フィルム）を用いる場合には、シランカップリング剤を含有させることで、ケイ素膜との密着性が向上するためである。

【0151】

シランカップリング剤とは、シロキサン結合を有さず、分子中に2個以上の異なった反応基を持っているものを指す。

【0152】

本発明の粘着剤組成物に用いられるシランカップリング剤は、特に限定されず、例えば、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス-（3-〔トリエトキシシリル〕プロピル）テトラスルフィド、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。さらには、エポキシ基（グリシドキシ基）、アミノ基、メルカプト基、（メタ）アクリロイル基等の官能基を有するシランカップリング剤と、これらの官能基と反応性を有する官能基とを含有するシランカップリング剤、他のカップリング剤、ポリイソシアネートなどを、各官能基について任意の割合で反応させて得られる加水分解性シリル基を有する化合物も使用できる。

【0153】

上記シランカップリング剤は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。シランカップリング剤の市販品としては、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（以上、信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。

【0154】

上記シランカップリング剤は、単独でもまたは2種以上組み合わせて使用されてもよい。

【0155】

本発明の粘着剤組成物がシランカップリング剤を含有する場合の含有量は、主剤（A）100質量部に対して、0.0001質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.001質量部以上5質量部以下であることがより好ましく、0.01質量部以上3質量部以下であることが特に好ましい。かような範囲であれば、耐久性を向上することができる。

【 0 1 5 6 】

〔 溶 剤 〕

本発明の粘着剤組成物には、溶剤が含まれていてもよい。該溶剤としては、特に限定されないが、酢酸エチル、酢酸 *n* - ブチル等のエステル類；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；*n* - ヘキサン、*n* - ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などの有機溶剤が挙げられる。これら溶剤は、単独でもまたは2種以上を組み合わせても使用することができる。

【 0 1 5 7 】

また、上述のように、共重合体 (a - 3) を、光重合開始剤を用いた塊状重合法により合成した場合、得られた共重合体 (a - 3) は、未反応の (a - 1) 成分、(a - 2) 成分および (a ') 成分のうち少なくとも一つを溶媒として含む形態、いわゆるポリマーシロップとすることができる。このポリマーシロップにおいて用いられる溶媒としては、上記で例示した (a - 1) 成分、(a - 2) 成分および (a ') 成分が挙げられる。よって、本発明の粘着剤組成物は、組成物中に溶媒として (a - 1) 成分、(a - 2) 成分および (a ') 成分のうち少なくとも一つを含んでいてもよい。

10

【 0 1 5 8 】

〔 その他の添加成分 〕

上記粘着剤組成物は、必要に応じて、架橋促進剤、老化防止剤、充填剤、着色剤（顔料や染料など）、紫外線吸収剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、可塑剤、軟化剤、界面活性剤、帯電防止剤などの公知の添加成分（その他の添加成分）を、本発明の効果を損なわない範囲内で含有してもよい。

20

【 0 1 5 9 】

〔 粘着剤組成物の製造方法 〕

上記粘着剤組成物の製造方法としては、特に限定されない。例えば、主剤 (A) 中の硬化性化合物がモノマーのみからなる上記 (1) の形態の場合、(a - 1) 成分、(a - 2) 成分、光重合開始剤 (B)、および必要に応じて加えられる (a ') 成分、架橋剤、シランカップリング剤、溶剤、その他の添加成分等を混合して製造する方法が挙げられる。

【 0 1 6 0 】

主剤 (A) 中の硬化性化合物がモノマーおよびポリマーからなる上記 (2) の形態の場合、(a - 1) 成分、(a - 2) 成分および共重合体 (a - 3) を含むポリマーシロップ、光重合開始剤 (B)、ならびに必要に応じて加えられる (a ') 成分、架橋剤、シランカップリング剤、溶剤、その他の添加成分等を混合して製造する方法が挙げられる。

30

【 0 1 6 1 】

本発明に係る光重合開始剤 (B) の添加方法は、特に制限されない。例えば、光重合開始剤 (B) は、(a - 1) 成分および (a - 2) 成分の少なくとも一方に光重合開始剤 (B) を溶解させて調製した (B) 溶液を、主剤 (A) を構成する硬化性化合物全量に対して所望の含有量となるように調整して添加してもよい。或いは、実施例に示すように、ポリマーシロップに、主剤 (A) を構成する硬化性化合物全量に対して所望の含有量となるように光重合開始剤 (B) を溶解させて調製してもよい。

40

【 0 1 6 2 】

〔 粘着剤層 〕

本発明の一形態では、本発明の粘着剤組成物を硬化してなる、粘着剤層を提供する。本発明の粘着剤層は、本発明の粘着剤組成物の硬化層であり、本発明の粘着剤組成物（溶液）を適当な基材（支持体）に付与（例えば、塗布）した後、硬化処理を適宜施すことにより形成され得る。2種以上の硬化処理（乾燥、架橋、重合等）を行う場合、これらは、同時にまたは多段階に行うことができる。本発明の粘着剤組成物では、典型的には、上記硬化処理として、最終的な共重合反応が行われる（(a - 1) 成分、(a - 2) 成分、および/または共重合体 (a - 3、ならびに必要に応じて添加される (a ') 成分）を共重合反応に供して完全重合物を形成する）。例えば、活性エネルギー線硬化性の粘着剤組成物

50

を用いる場合であれば、活性エネルギー線照射が実施される。必要に応じて、架橋、乾燥等の硬化処理が実施されてもよい。活性エネルギー線硬化性の粘着剤組成物で乾燥させる必要がある場合は、乾燥後に活性エネルギー線硬化を行うとよい。

【0163】

粘着剤組成物の塗布にあたっては、適宜に1種以上の溶剤を新たに加えてもよい。

【0164】

粘着剤層の基材としては、後述するセパレータを用いることができる。

【0165】

塗布方式としては、特に限定されず、各種公知方法が用いられる。例えば、ロールコート、ベーカー式アプリケータ、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などの方法が挙げられる。

10

【0166】

本発明の粘着剤組成物では、所定の光重合開始剤(B)を含有することから、本発明の粘着剤組成物を、被着体上に直接塗工するか、あるいは、基材、セパレータ等の所定の被塗布体に塗工した後に、または、支持体(基材)上の片面に塗工した後、活性エネルギー線を照射することにより粘着剤層を得ることができる。通常は、波長200nm以上400nm以下における照度が 1 mW/cm^2 以上 200 mW/cm^2 以下である紫外線を、積算光量で 200 mJ/cm^2 以上 10000 mJ/cm^2 以下程度を照射して光重合させることにより粘着剤層が得られる。

20

【0167】

本発明の粘着剤組成物が溶剤を含む場合、溶剤を乾燥させることが好ましい。溶剤の乾燥方法としては、目的に応じて、適切な方法が採用されうる。好ましくは、塗膜を加熱乾燥する方法が用いられる。加熱乾燥温度は、好ましくは40以上200以下であり、さらに好ましくは、50以上180以下であり、特に好ましくは70以上170以下である。加熱温度を上記の範囲とすることによって、優れた粘着特性を有する粘着剤層を得ることができる。

【0168】

また、乾燥時間は、適宜設定されうる。好ましくは5秒以上30分以下の間であり、さらに好ましくは5秒以上20分以下の間であり、特に好ましくは10秒以上15分以下の間である。加熱乾燥は、条件を変えて、2回以上行うことも可能である。例えば、40以上100未満で0.1分以上10分以下の間乾燥した後、100以上200以下で1分以上20分以下の間さらに追加の乾燥処理を行ってもよい。これにより、溶媒が急激に揮発することによる剥がれ、浮き、クラックの発生を予防し得る。

30

【0169】

本発明の粘着剤層の厚さ(乾燥膜厚)は、特に限定されず、使用用途によって適宜設定されうる。例えば、曲面ディスプレイ等のフレキシブルディスプレイに使用される光学フィルム等の粘着剤層においては、接着性および屈曲耐性の観点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。特に、本実施形態の粘着剤組成物を用いて粘着剤層を形成する場合、従来に比して大幅に薄膜化した場合でも、現在、提供されている曲面ディスプレイ等のフレキシブルディスプレイの厚膜(通常 $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度)と同レベルの高い接着性を有し、尚且つ厚膜よりも優れた屈曲耐性が得られることから、本発明の粘着剤層の厚さ(乾燥膜厚)は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

40

【0170】

また、本発明にかかる粘着剤層が露出する場合には、実用に供されるまで、剥離処理したシート(セパレータ)などで粘着剤層を保護することができる。

【0171】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ

50

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、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体フィルムなどのプラスチックフィルムが挙げられる。その他にも、紙、布、不織布などの多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体などを挙げることができる。しかしながら、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

【0172】

セパレータの厚さは、通常5 μm 以上200 μm 以下であり、好ましくは5 μm 以上100 μm 以下程度である。

10

【0173】

また、セパレータには、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉などによる離型処理および防汚処理、塗布型、練り込み型、蒸着型などの帯電防止処理を行うことができる。特に、セパレータの表面にシリコーン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理などの剥離処理を適宜行うことにより、前記粘着剤層からの剥離性をより高めることができる。

【0174】

[粘着シート]

本発明の一形態では、本発明の粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層を備える、粘着シートを提供する。粘着シートは、前記粘着剤層をシート状基材（支持体）の片面または両面に固定的に、すなわち前記基材から粘着剤層を分離する意図なく設けた、いわゆる基材付き粘着シート（片面または両面粘着シート）であってもよく、あるいは前記粘着剤層を剥離フィルム（剥離ライナー）（剥離紙、表面に剥離処理を施した樹脂シート等）のような剥離性を有する基材上に設け、貼付時に粘着剤層を支持する基材が除去される形態である、いわゆる基材レス（両面）粘着シートであってもよい。

20

【0175】

ここでいう粘着シートの概念には、粘着テープ、粘着ラベル、粘着フィルム等と称されるものが包含され得る。なお、前記粘着剤層は連続的に形成されたものに限定されず、例えば、点状、ストライプ状等の規則的またはランダムなパターンに形成された粘着剤層であってもよい。

30

【0176】

前記基材（支持体）としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステルフィルムなどのプラスチック基材や、紙、不織布などの多孔質材料、ならびに金属箔などがあげられる。

【0177】

前記プラスチック基材の構成材料としては、シート状やフィルム状に形成できるものであれば特に限定されるものでなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリアクリレート、ポリスチレン、ナイロン6、ナイロン6,6、部分芳香族ポリアミドなどのポリアミド；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネートなどがあげられる。

40

【0178】

基材の厚みは特に制限されないが、好ましくは4 μm 以上100 μm 以下、より好ましくは4 μm 以上50 μm 以下である。

【0179】

前記プラスチック基材には、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型および防汚処理や酸処理、アル

50

カリ処理、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの易接着処理、塗布型、練り込み型、蒸着型などの静電防止処理をすることもできる。

【0180】

また、前記剥離フィルム（剥離ライナー）としては、上記で例示したセパレータが挙げられる。

【0181】

〔用途〕

上述した本発明の粘着剤組成物、粘着剤層、および粘着シートは、様々な用途に適用され、例えば、光学フィルムのような光学部材に用いられる。かような光学フィルムとしては、特に限定されず、液晶表示装置などの画像表示装置の形成に用いられるものが挙げられる。例えば、少なくとも偏光板または位相差板を含み、さらに導電層および保護層の少なくとも一方を含むものや、カバーフィルム、透明導電フィルム、ウィンドフィルム、液晶ディスプレイの視野角を改善するための視野角拡大フィルム等の光学補償フィルム、ディスプレイのコントラストを高めるための輝度向上フィルム、さらにはこれらが積層されているものが挙げられる。すなわち、本発明の一実施形態では、本発明にかかる粘着剤組成物を硬化してなる粘着剤層を備える、光学部材が提供される。

【0182】

本発明の粘着剤組成物は、光学部材の片面あるいは両面に直接塗布して粘着剤層を形成して使用されてもよいし、剥離フィルム上に粘着剤層を予め形成し、これを光学部材の片面あるいは両面に転写することにより使用されてもよい。本発明の粘着剤組成物は優れた耐久性を有するため、加熱処理や高湿処理による粘着剤層の浮きや剥がれを防止し得る。

【0183】

本発明の粘着剤組成物、粘着剤層、および粘着シートは、画像表示装置に好適に用いられる。画像表示装置としては、液晶表示装置、有機EL表示装置、プラズマディスプレイ（PDP）、曲面ディスプレイまたはフレキシブルディスプレイ等が挙げられる。

【0184】

上記のように、本発明は、粘着剤組成物、粘着剤層、粘着シート、および画像表示装置に関するものであり、接着力と、高温条件および低温条件で屈曲を行ってもはがれや浮きが発生することがほとんどない屈曲耐性と、のバランスに優れた粘着剤組成物を提供することができる。また、本発明の粘着剤組成物は、フレキシブルディスプレイのような液晶表示素子およびエレクトロルミネッセンス素子等に使用される各種フィルムまたはシートの製造に好適に使用されるものであり、これら技術分野で商用され得るものである。

【実施例】

【0185】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、各例中の部および％はいずれも質量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て23（常温）、55％RHである。

【0186】

<粘度>

ガラス瓶に入れた主剤（A）を25に温調し、B型粘度計により測定した。

【0187】

<共重合体（a-3）の重量平均分子量の測定>

共重合体（a-3）の重量平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により測定した。

【0188】

- ・分析装置：東ソー社製、HLC-8120GPC
- ・カラム：東ソー社製、G7000H_xL + GMH_xL + GMH_xL
- ・カラムサイズ：各7.8mmφ×30cm 計90cm
- ・カラム温度：40

- ・流量：0.8 ml/min
- ・注入量：100 μ l
- ・溶離液：テトラヒドロフラン
- ・検出器：示差屈折計 (RI)
- ・標準試料：ポリスチレン。

【0189】

(製造例1)

<主剤(A-1)の調製>

主剤(A-1)は以下に示すように調製した。

【0190】

外部の紫外線をカットした環境下にUVランプであるブラックライトを4本(三共電気株式会社製 FL20SBL、放出波長315nm以上400nm以下)フラスコの四方に設置した反応ボックス内で反応を実施した。

【0191】

窒素ガス導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)(株式会社日本触媒製)81質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA)(日本化成株式会社製)15質量部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(AM-130G、新中村化学株式会社製)3質量部、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド(HEAA)(KJケミカルズ株式会社製)1質量部および重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュア(登録商標)651; BASF社製)を0.005質量部配合して溶解(重合開始剤をモノマー溶液中に溶解)後、窒素雰囲気下、常温でUV照射を行った。詳しくは、重合開始のために、ブラックライト(FL20SBL、三共電気株式会社製)を用いて、照度2.5 mW/cm²の紫外線(UV)(波長:365nm)を照射した。反応(照射)開始後、反応系の温度は上昇したが、反応(照射)開始からの反応温度の上昇が7 になった段階で、ブラックライトの照射を止め、反応容器内に空気ポンプにて空気を導入することにより反応を強制的に停止させた。即ち、UV照射は開始時からの温度上昇が7 に達するまで行い、これにより上記モノマー成分の一部が重合した共重合体(a-3-1)を含む、ポリマー溶液である主剤(A-1)(いわゆるポリマーシロップの形態)を調製した。

【0192】

上記主剤(A-1)中の共重合体(a-3-1)の重量平均分子量は192万(GPCポリスチレン換算)であり、重合率10.0%であった。主剤(A-1)の粘度は1400 mPa·sであった。また、主剤(A-1)中の共重合体(a-3-1)は10.0質量部であった。なお、上記の「重合率」は、仕込みのモノマーが全てポリマーとなった場合を100%として算出された反応率の値である(以下、同様とする)。

【0193】

(製造例2)

<比較用の主剤(A-2)の調製>

主剤(A-2)は以下に示すように調製した。

【0194】

外部の紫外線をカットした環境下にUVランプであるブラックライトを4本(三共電気株式会社製 FL20SBL、放出波長315nm以上400nm以下)フラスコの四方に設置した反応ボックス内で反応を実施した。

【0195】

上記ボックス内に窒素ガス導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、2-エチルヘキシルアクリレート(株式会社日本触媒製)70質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート(日本化成株式会社製)30質量部および重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュア(登録商標)651; BASF社製)を0.005質量部配合して溶解(重合開始剤をモノマー溶液中に溶解)後、窒素雰囲気下、常温でUV照射を行った。詳しくは、重合開始のために、ブラックライト(F

10

20

30

40

50

L 2 0 S B L、三共電気株式会社製)を用いて、照度 2.5 mW/cm^2 の紫外線(UV)(波長: 365 nm)を照射した。反応(照射)開始後、反応系の温度は上昇したが、反応(照射)開始からの反応温度の上昇が 7°C になった段階で、ブラックライトの照射を止め、反応容器内に空気ポンプにて空気を導入することにより反応を強制的に停止させた。即ち、UV照射は開始時からの温度上昇が 7°C に達するまで行い、これにより上記モノマー成分の一部が重合した共重合体(a-3-2)を含むポリマー溶液である主剤(A-2)(いわゆるポリマーシロップの形態)を調製した。

【0196】

上記主剤(A-2)中の共重合体(a-3-2)の重量平均分子量は220万(GPCポリスチレン換算)であり、重合率9.5%であった。主剤(A-2)の粘度は2500 mPa・sであった。また、主剤(A-2)中の共重合体(a-3-2)は9.5質量部であった。

【0197】

【表1】

主剤(A)の組成		主剤の調製例	
主剤(A)		A-1	A-2
共重合体		a-3-1	a-3-2
単 量 体 成 分 (質 量 部)	2EHA	81	70
	4HBA	15	30
	AM-130G	3	—
	HEAA	1	—
合計(質量部)		100	100
主剤(硬化後の粘着剤組成物)のT _g (°C)		-59.9	-57.0
主剤の粘度(mPa・s)		1400	2500
主剤(A)中の共重合体の重量平均分子量(GPC ポリスチレン換算)		192万	220万

【0198】

<ホモポリマーのガラス転移温度の測定>

下記表2に示すホモポリマーのT_gは、JIS K 7121(1987)に準じたDSC法によって求めた値である。また、各メーカーのカタログ値が上記測定方法によって求めた値であれば、各メーカーのカタログ値を適用してもよい。

【0199】

【表2】

2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート (株式会社日本触媒製 ホモポリマーT _g : -64.5°C)
4HBA	4-ヒドロキシブチルアクリレート (大阪有機化学工業株式会社製 ホモポリマーT _g : -37.2°C)
AM-130G	メトキシポリエチレングリコールアクリレート(EO=13mol) (新中村化学株式会社製 ホモポリマーT _g : -66.6°C)
HEAA	N-ヒドロキシエチルアクリルアミド (KJケミカルズ株式会社製 ホモポリマーT _g : 91.7°C)

【0200】

〔評価１〕

<主剤のガラス転移温度（＝硬化後の粘着剤組成物）の測定>

各主剤（共重合体）（＝硬化後の粘着剤組成物）のガラス転移温度（ T_g ）は、各主剤の共重合体（ $a-3-1$ 、 $a-3-2$ ）を構成するモノマー単位とその割合から、下記のFOXの式により算出される値である。各ホモポリマー T_g は、2-エチルヘキシルアクリレートは -64.5 、4-ヒドロキシブチルアクリレートは -37.2 、メトキシポリエチレングリコールアクリレートAM-130Gは -66.6 、N-ヒドロキシエチルアクリルアミドは 91.7 であり、主剤（ $A-1$ ）の T_g は -59.9 、主剤（ $A-2$ ）の T_g は -57.0 であった。

【0201】

10

【数１】

FOXの式： $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_m/T_{gm}$

T_g ：共重合体（ $a-3-1$ 、 $a-3-2$ ）のガラス転移温度（K）

T_{g1} 、 T_{g2} 、 $\dots$ 、 T_{gm} ：各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度（K）（ m は任意の整数）

w_1 、 w_2 、 $\dots$ 、 w_m ：各モノマーの重量分率

【0202】

なお、上記FOXの式より求められる理論ガラス転移温度は示差走査熱量測定（DSC）や動的粘弾性などにより求められる実測ガラス転移温度とよく一致する。

【0203】

20

（実施例１）

（粘着剤組成物の調製）

製造例１で得られた主剤（ $A-1$ ）100質量部に対し、光重合開始剤（B）としてオリゴ（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）（エザキュア（登録商標）One、DKSHジャパン株式会社製；数平均分子量424.57）を0.3質量部配合し、混合・脱泡処理して光重合性の粘着剤組成物を得た。

【0204】

（粘着剤層の形成）

次いで、この光重合性の粘着剤組成物（塗液）を、剥離フィルムとしてのシリコーン系離型剤による離型処理を施したPETフィルム（商品名：MRF50、三菱化学ポリエステルフィルム株式会社製、厚さ：50 μ m）の上にベーカー式アプリータを用いて50 μ mの塗布厚さになるように塗布し、塗膜を形成した。この塗膜上にもう一枚の上記と同様のシリコーン系離型剤による離型処理を施したPETフィルム（剥離フィルム）を重ねて貼着することによって、粘着剤組成物の塗膜の上下に剥離フィルムを配置してサンドイッチ状に積層（密閉）した。その後、常温で、ブラックライト（FL20SBL、三共電気株式会社製）を用いて、照度2.5mW/cm²の紫外線（波長：365nm）を10分間照射（積算光量：1500mJ/cm²）することで、粘着剤組成物の塗膜を硬化させた。これにより、厚さ50 μ mの無色透明の粘着剤層が2枚のPETフィルムに挟持された粘着シートを得た。

30

40

【0205】

（実施例２）

実施例１において、光重合開始剤（B）のオリゴ（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）（エザキュア（登録商標）One、DKSHジャパン株式会社製；数平均分子量424.57）に代えて、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）（エザキュア（登録商標）KIP150；DKSHジャパン株式会社製；2-ヒドロキシ-2-メチル〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノールオリゴマーとして販売）を用いた以外は、実施例１と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0206】

50

(実施例 3)

実施例 1 において、光重合開始剤 (B) のオリゴ (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) (エザキュア (登録商標) One、DKSH ジャパン株式会社製; 数平均分子量 424.57) に代えて、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 (イルガキュア (登録商標) 127)、BASF ジャパン株式会社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0207】

(実施例 4)

実施例 1 において、光重合開始剤 (B) を 0.3 質量部用いたのに代えて、0.1 質量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0208】

(実施例 5)

実施例 1 において、光重合開始剤 (B) を 0.3 質量部用いたのに代えて、1.0 質量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0209】

(実施例 6)

製造例 1 において、主剤 (A - 1) 100 質量部に対し、更に架橋剤 (C) としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (A - DPH、新中村化学工業株式会社製) を 0.2 質量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0210】

(実施例 7)

実施例 6 において、架橋剤 (C) を 0.2 質量部用いたのに代えて、0.3 質量部用いた以外は、実施例 6 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0211】

(比較例 1)

実施例 1 において、光重合開始剤 (B) のオリゴ (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) (エザキュア (登録商標) One、DKSH ジャパン株式会社製; 数平均分子量 424.57) に代えて、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (イルガキュア (登録商標) 184、BASF ジャパン株式会社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0212】

(比較例 2)

実施例 1 において、光重合開始剤 (B) のオリゴ (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) (エザキュア (登録商標) One、DKSH ジャパン株式会社製; 数平均分子量 424.57) に代えて、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) フェノキシ] フェニル} - 2 - メチルプロパノン (エザキュア (登録商標) KIP160; DKSH ジャパン株式会社製; 数平均分子量 342.39) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0213】

(比較例 3)

実施例 3 において、主剤 (A - 1) に代えて、主剤 (A - 2) を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、粘着剤組成物および粘着シートを作製した。

【0214】

< 貯蔵弾性率の測定 >

各実施例及び比較例で得られた粘着シートを、1.0 mm × 1.0 mm の大きさに切り

10

20

30

40

50

だし、2枚のPETフィルムを剥がし、粘着剤層を取り出し、3mmの厚さになるように積層加工した。積層後の粘着剤層（硬化後の粘着剤組成物）を、動的粘弾性測定装置（Exstar DMS7100、株式会社日立ハイテクサイエンス製）に取り付けた。ずりせん断モード、周波数1Hz、昇温速度5 /minで、-30～100の温度領域で測定を行い、-20での貯蔵弾性率G'（-20）および80での貯蔵弾性率G'（80）を測定した。得られた結果を下記表3に示す。

【0215】

<粘着剤組成物の硬化後のガラス転移温度の測定>

各実施例及び比較例で作製した粘着剤組成物を用いて、硬化後のガラス転移温度を測定した。すなわち、JIS K7121（1987）に準じたDSC法によって測定を行ったものであり、これらは上記主剤（共重合体）のガラス転移温度（Tg）の測定により求めた値と同じ結果となるので、ここでの説明は省略する。得られた結果を上記表2に示す。

10

【0216】

[評価]

<ゲル分率の測定>

各実施例及び比較例で作製した粘着剤組成物のゲル分率を測定した。ゲル分率は、以下の方法により行った。すなわち、粘着剤組成物約0.1gを秤量して、重量W₁（g）を測定した。これをサンプル瓶に採取し、酢酸エチルを約30g加えて24時間放置した。所定時間経過後のサンプル瓶の内容物を200メッシュのステンレス製金網（膜の重量をW₂（g））にてろ別し、金網および残留物を90で1時間乾燥させた全体の重量W₃（g）を測定した。ゲル分率は、これらの測定値から下記数式2により算出した。得られた結果を下記表3に示す。

20

【0217】

【数2】

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{W_3 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \text{数式2}$$

【0218】

<接着力の測定>

各実施例及び比較例で得られた粘着シートから2枚のPETフィルムを剥がし、粘着剤層を取り出した。

30

【0219】

厚さ50μmのPETフィルム（商品名：MRF50、三菱化学ポリエステルフィルム株式会社製）を2枚準備し、当該PETフィルムの剥離処理の施されていない面に対してコロナ処理を施した。コロナ処理をした面にラミネータを用いて上記の粘着剤層を貼り合わせ、幅25mm×長さ100mmに裁断した上で50、0.5MPaで15分間オートクレーブ処理して完全に密着させた。その後23、55%RH雰囲気下で1時間静置後、接着力を測定した。コロナ処理は、3DT corona treating system（Poly DYNE社製）を使用し、速度1.6m/分、電圧9.5kVに設定したコロナ照射部に2回PETフィルムを通すことによって行った。

40

【0220】

接着力は、23、55%RH雰囲気下で、サンプルを引張試験機（テンシロン万能材料試験機STA-1150、株式会社オリエンテック製）を用いて剥離角度180°、剥離速度0.3m/minでJIS Z0237（2009）の粘着テープおよび粘着シートの試験方法に準拠して、PETフィルムを引きはがす際の接着力（g/25mm）を測定することにより求めた。得られた結果を下記表3に示す。

【0221】

<せん断ひずみの測定>

厚さ50μmのPETフィルム（商品名：MRF50、三菱化学ポリエステルフィルム株式会社製）上に、ペーカー式アプリーケータを用いて各実施例及び比較例で得られた粘着

50

剤組成物を塗布し、塗膜を得た。得られた塗膜に、ブラックライトを用いて、照度 2.5 mW/cm^2 の紫外線（波長： 360 nm ）を 10 分間照射し（積算光量： 1500 mJ/cm^2 ）、塗膜を硬化させた。これにより、厚さ $100 \mu\text{m}$ の粘着剤層を得た。

【0222】

得られた粘着剤層付きPETフィルムを、PETフィルムと粘着剤層との接着面積が 4 cm^2 となるように継手形状の試験片を作製した。この試験片を、引張試験装置（商品名：テンシロン万能材料試験機 STA-1150、株式会社オリエンテック製）に取り付け、 23 、 55% RH 雰囲気下、チャック移動速度 30 mm/min でせん断変形させた際の荷重および伸びを測定した。測定で得られた荷重を接着面積で除した値をせん断強度とし、この値が 90 kPa になった際のひずみを測定することにより求めた。得られた結果を下記表3に示す。

10

【0223】

< 折りたたみ耐性の測定（屈曲試験） >

各実施例及び比較例で得られた粘着シートから2枚のPETフィルムを剥がし、厚さ $50 \mu\text{m}$ の粘着剤層を取り出し、厚さ $150 \mu\text{m}$ のPETフィルム（商品名：A4300、東洋紡株式会社製）上に、ハンドラミネータを用いて厚さ $50 \mu\text{m}$ の粘着剤層を貼り付けた後、さらに、厚さ $100 \mu\text{m}$ のPETフィルム（商品名：A4100、東洋紡株式会社製）を重ね、 50 、 0.5 MPa の条件で 15 分間オートクレープ処理して完全に密着させた。これにより、2枚のPETフィルムが厚さ $50 \mu\text{m}$ の粘着剤層により接着された粘着シートを得た。

20

【0224】

得られた粘着シートを、折り曲げ試験機（商品名：折り曲げ試験機、テスター産業株式会社製）を用いて、試験環境としては、 -20 の低温環境、および 60 の高温環境の条件下で、曲率 3 mm の繰り返し曲げ負荷を加え（1時間 300 サイクル = 300 サイクル / hr、繰り返し回数：3万回）、粘着剤層とPETフィルムとののはがれ、浮き、しわ等が生じているかを目視で確認した。評価結果を下記表3に示す。評価結果が「○」であれば実用可能である。

【0225】

（評価基準）

○：はがれ、浮き、しわ等がなかったことを示す

30

×：はがれ、浮があったことを示す。

【0226】

< 重量減少率 >

各実施例及び比較例で得られた粘着シート 0.3 g を 150 の温風オーブンで1時間乾燥し、取り出した後に室温で1分静置し、重量を測定し、その差分から下記式により重量減少率（%）を求めた。得られた結果を下記表3に示す。

【0227】

【数3】

重量減少率（%）＝〔（熱処理前の重量－熱処理後の重量）／熱処理前の重量〕× 100

【0228】

40

【表 3】

	主剤(A) 100質量 部	光重合開始剤(B)と その配合量(質量部)	架橋剤と その配合量 (質量部)	硬化後の 粘着剤組 成物の T _g [°C]	貯蔵弾性率 (-20°C) [Pa]	貯蔵弾性率 (80°C)[Pa]	接着力 [g/2 5mm]	せん断 ひずみ [%]	高温 屈曲 試験	低温 屈曲 試験	重量 減少率 [%]	ゲル 分率 [%]
実施例1	A-1	Esacure One ; 0.3	—	-59.9	2.33E+05	2.22E+04	801	1395	O	O	0.7	61
実施例2	A-1	Esacure KIP-150 ; 0.3	—	-59.9	2.20E+05	2.18E+04	858	1539	O	O	0.6	57
実施例3	A-1	Irg-127 ; 0.3	—	-59.9	2.35E+05	2.07E+04	814	1473	O	O	0.8	58
実施例4	A-1	Esacure One ; 0.1	—	-59.9	2.13E+05	3.18E+04	785	1112	O	O	0.9	71
実施例5	A-1	Esacure One ; 1.0	—	-59.9	2.10E+05	2.02E+04	849	1582	O	O	0.6	52
実施例6	A-1	Esacure One ; 0.3	A-DPH:0.2	-59.9	2.40E+05	3.32E+04	532	851	O	O	0.7	88
実施例7	A-1	Esacure One ; 0.3	A-DPH:0.3	-59.9	2.45E+05	4.02E+04	321	748	O	O	0.7	92
比較例1	A-1	Irg-184 ; 0.3	—	-59.9	2.23E+05	2.10E+04	807	1460	O	O	1.0	58
比較例2	A-1	Esacure KIP-160 ; 0.3	—	-59.9	2.40E+05	1.63E+04	854	1893	x	O	0.6	63
比較例3	A-2	Irg-127 ; 0.3	—	-57.0	4.60E+05	3.25E+04	1053	1003	O	x	0.7	62

【0229】

表3中の光重合開始剤(B)および架橋剤(C)の詳細を下記表4に示す。

【0230】

10

20

30

40

50

【表 4】

Esacure One	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) (エザキュア(登録商標)One、DKSHジャパン株式会社製)
Esacure KIP-150	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) (エザキュア(登録商標)KIP150、DKSHジャパン株式会社製)
Irg-127	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 (イルガキュア(登録商標)127)、BASFジャパン株式会社製)
Irg-184	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (イルガキュア(登録商標)184、BASFジャパン株式会社製)
Esacure KIP-160	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)フェノキシ] フェニル]-2-メチルプロパンノン (エザキュア(登録商標)KIP160、DKSHジャパン株式会社製)
A-DPH	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (NKエステルA-DPH、新中村化学工業株式会社製)

フロントページの続き

- (72)発明者 坂井 信支
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内
- (72)発明者 諏訪 達弘
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 4 9 1 2 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 4 9 9 3 9 (W O , A 1)
特開 2 0 1 1 - 2 2 5 7 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 3 2 9 6 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 1 8 6 0 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 1 5 7 5 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
C 0 8 F 2 / 5 0