



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0083205
(43) 공개일자 2020년07월08일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/08 (2006.01) C08F 283/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01) C09J 7/22 (2018.01)
C09J 7/30 (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09J 175/08 (2013.01)
C08F 283/006 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0142008
(22) 출원일자 2019년11월07일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2018-247841 2018년12월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자
토시유키 타카하시
일본국 카나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 스가사와
쥬우 2-7 가부시키가이샤 삼성요코하마켄큐우쇼나
이
스와 타츠히로
일본국 카나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 스가사와
쥬우 2-7 가부시키가이샤 삼성요코하마켄큐우쇼나
이</p> <p>(74) 대리인
특허법인아주</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

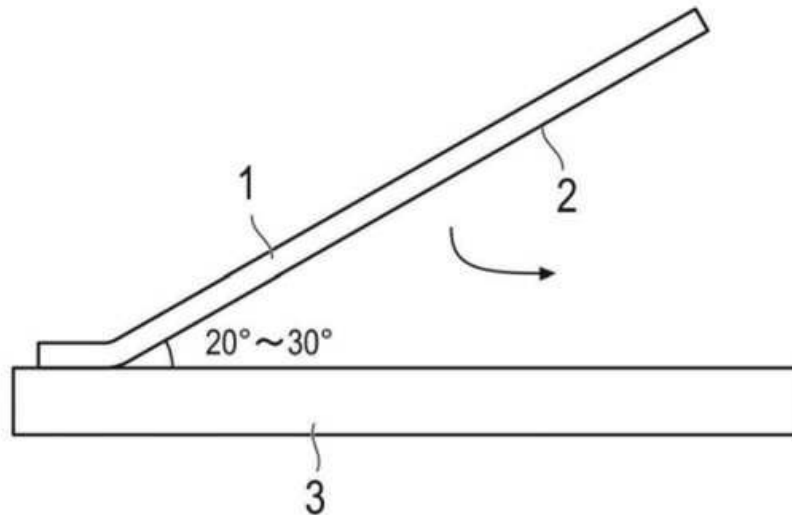
(54) 발명의 명칭 열경화형 점착제 조성물, 열경화물 및 표면 보호 필름

(57) 요약

<과제> 본 발명은 박리시의 점착력을 점착 상태의 점착력보다도 저감시키는 것에 의해 점착성과 리워크성을 높은 수준으로 양립한 점착제층의 형성을 가능하게 하는 수단을 제공한다. 또한, 본 발명은 점착제층의 피착체에 대한 젖음성을 향상시킬 수 있는 수단을 제공한다.

<해결 수단> 본 발명은 (A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머, (B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트, (C)성분: 가교제, (D)성분: 광 라디칼 개시제 및 (E)성분: 대전 방지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물에 관한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/10 (2013.01)

C08G 18/48 (2013.01)

C09J 11/00 (2013.01)

C09J 7/22 (2018.01)

C09J 7/30 (2018.01)

C09J 2201/622 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머,
 - (B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트,
 - (C)성분: 가교제,
 - (D)성분: 광 라디칼 개시제 및
 - (E)성분: 대전 방지제,
- 를 함유하는 것을 특징으로 하는, 열경화형 점착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 광 조사에 의해 상기 열경화형 점착제 조성물의 점착력이 저하하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (A)성분 100질량부에 대한 상기 (B)성분의 함유량은 10질량부 이상 150질량부 이하이며,

상기 (B)성분의 수산기값은 $100\text{mg} \cdot \text{KOH}/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (C)성분은 이소시아네이트기 함유 화합물을 포함하고,

상기 (A)성분의 수산기 총량에 대한 상기 이소시아네이트기 함유 화합물의 이소시아네이트기 총량의 당량비($\text{NCO}(\text{전체})(\text{몰})/\text{OH}(\text{몰})$)은 0.2 이상 10 이하인 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (C)성분은 이소시아네이트기 함유 화합물을 포함하고,

상기 이소시아네이트기 함유 화합물은 2관능 이소시아네이트를 포함하고,

상기 이소시아네이트기 함유 화합물의 이소시아네이트기 총량에 대한 상기 2관능 이소시아네이트의 이소시아네이트기량의 당량비($\text{NCO}(2\text{관능})(\text{몰})/\text{NCO}(\text{전체})(\text{몰})$)은 0 초과 1 미만인 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (C)성분은 3관능 이상의 이소시아네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (A)성분은 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 및 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (A)성분은 실록산 골격 및 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (A)성분 100질량부에 대한 상기 (D)성분의 함유량은 0.1질량부 이상 10질량부 이하인 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (A)성분 100질량부에 대한 상기 (E)성분의 함유량은 0.5질량부 이상 10질량부 이하인 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, (G)성분: 안정제를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 (A)성분 100질량부에 대하여 (G)성분: 안정제를 5질량부 초과로 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 열경화형 점착제 조성물의 열경화물.

청구항 14

수지 필름과 상기 수지 필름의 한 면 위에 배치된 제13항의 열경화물로 구성되는 점착제층을 갖는 것을 특징으로 하는 표면 보호 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열경화형 점착제 조성물, 열경화물 및 표면 보호 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 워드 프로세서, 컴퓨터, 휴대전화, 텔레비전 등의 각종 디스플레이, 편광판 또는 그것에 준하는 적층체 등의 각

종 광학 부품 또는 전자기관 등의 각종 기관 등의 표면에는 통상 표면 보호의 목적으로 점착제층을 갖는 표면 보호 필름이 접합된다.

- [0004] 점착제층으로서는 접합 상태에 있어서는 양호한 점착성을 갖는 것이 요구되고 있다. 점착성은 피착체에 대한 충분한 점착력을 가지고, 박리 또는 들뜸 등의 부적합이 발생하지 않는 성질을 말한다. 또한, 표면 보호 필름은 제조 공정 내에서 또는 사용시에 피착체로부터 박리되지만, 점착력이 과대인 경우 박리 시에 피착체의 균열이나 파열 등의 파괴가 발생하는 경우나 피착체 상에 점착제 잔사가 발생하는 경우가 있다. 따라서, 점착제층으로서는 박리 시의 양호한 리워크성(재박리성)을 갖는 것이 요구되고 있다. 리워크성은 피착체의 파괴나 피착체 상에 점착제 잔사가 없고, 용이하게 박리할 수 있는 성질을 말한다.
- [0005] 이러한 점착성과 리워크성의 양립의 관점에서, 점착제 조성물로서는 우레탄계 점착제 조성물이 검토되고 있다.
- [0006] 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는 수산기 함유 폴리우레탄과 이온성 화합물과 3관능 이소시아네이트 화합물을 함유하는 점착제 조성물로부터 형성된 점착제층에 의해 점착 필름의 점착력과 리워크성이 양립이 실현될 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0007] 특허문헌 3에는 말단에 수산기 함유 우레탄 우레아 수지와 이온성 화합물과 다관능 이소시아네이트를 함유하는 점착제 조성물로부터 형성된 점착제층에 의해 리워크성이 향상될 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0008] [선행 기술 문헌]
- [0009] [특허문헌]
- [0010] [특허문헌 1] 일본특허공개 2007-169377호 공보
- [0011] [특허문헌 2] 일본특허공개 2005-154492호 공보
- [0012] [특허문헌 3] 일본특허공개 2007-238766호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 특허문헌 1 내지 특허문헌 3의 우레탄계 점착제 조성물(점착제 조성물)로 형성되는 점착제층은 점착력의 조정에 의해 점착성과 리워크성의 양립을 시험해 보고 있다. 그러나, 이 방법에서는 점착성과 리워크성이 함께 점착제층의 점착력에 의존하여 트레이드-오프(trade-off)의 관계에 있다. 다시 말해서, 충분한 리워크성을 취득하려고 하면 점착성이 부족하고, 충분한 점착성을 취득하려고 하면 리워크성이 부족한 것이 문제가 된다. 또한, 우레탄계 점착제 조성물에 포함되는 우레탄계 화합물의 종류에 따라서는 점착제층의 피착체에 대한 젖음성이 불충분하게 될 경우도 있다. 이 때 피착체와 접합할 때에 공기가 역지로 들어가서 접합 불량인 문제가 발생하게 된다.
- [0015] 거기에서 본 발명은 박리 시의 점착력을 점착 상태의 점착력보다도 저감시키는 것에 의해 점착성과 리워크성을 높은 수준으로 양립한 점착제층의 형성을 가능하게 하는 수단을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 점착제층의 피착체에 대한 젖음성을 향상시킬 수 있는 수단을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명의 상기 과제는 이하의 수단에 의해 해결된다.
- [0018] (A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머,
- [0019] (B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트,
- [0020] (C)성분: 가교제,
- [0021] (D)성분: 광 라디칼 개시제, 및
- [0022] (E)성분: 대전 방지제

[0023] 를 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면 박리 시의 점착력을 점착 상태의 점착력보다도 저감시키는 것에 의해 점착성과 리워크성을 높은 수준으로 양립한 점착제층의 형성을 가능하게 하는 수단이 제공된다.

[0026] 또한, 본 발명에 따르면 점착제층의 피착체에 대한 젖음성을 향상시킬 수 있는 수단이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 실시예에 있어서의 점착제층의 피착체에 대한 젖음성의 측정 방법을 설명하는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 또한, 특별히 기술하지 않는 한, 조작 및 물성 등은 실온(20℃ 이상 25℃ 이하)/상대 습도 40% RH 이상 50% RH 이하의 조건에서 측정한다.

[0030] 한편, 본 명세서에 있어서 「(메타)아크릴레이트」는 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트의 총칭이다. (메타)아크릴산 등의 (메타)를 포함하는 화합물 등도 마찬가지로 명칭 중에 「메타」를 갖는 화합물과 「메타」를 갖지 않는 화합물의 총칭이다.

[0031] 또한, 본 명세서에 있어서 「(공)중합체」는 단독 중합체 및 공중합체의 총칭이다.

[0032] <점착제 조성물>

[0033] 본 발명의 일 형태는

[0034] (A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머,

[0035] (B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트,

[0036] (C)성분: 가교제,

[0037] (D)성분: 광 라디칼 개시제, 및

[0038] (E)성분: 대전 방지제

[0039] 를 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화형 점착제 조성물에 관한 것이다.

[0040] 본 발명자들은 상기 구성에 의해 과제가 해결되는 메커니즘을 아래와 같이 추정하고 있다.

[0041] 우레탄계 점착제 조성물은 일반적으로 조성물에 포함되는 우레탄계 화합물과 예를 들어 이소시아네이트 화합물 등의 가교제가 열 중합, 가교 반응에 의해 경화하여 점착제층을 형성한다.

[0042] 특허문헌 1 내지 특허문헌 3과 같은 종래의 우레탄계 점착제 조성물에서는 우레탄계 화합물 혹은 가교제의 종류, 이들의 함유량비 또는 반응 조건 등을 조절함으로써, 점착성 및 리워크성을 제어하는 것을 시험해 보고 있다. 그러나, 점착성과 리워크성은 함께 점착제층의 점착력에 의존하는 것에서 트레이드-오프의 관계를 이루면서, 높은 수준에서의 점착성 및 리워크성의 양립은 어렵다는 문제를 가지고 있었다.

[0043] 한편, 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 (A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머 및 (C)성분: 가교제를 함유한다. 그리고, 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 이들에 더해서 (B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트 및 (D)성분: 광 라디칼 개시제를 더욱 함유한다. 이 때문에 리워크시에 광 조사가 행해지는 것에 의해, (B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트나 이것으로부터 유래하는 (메타)아크릴 (공)중합체의 광중합, 가교 반응이 진행하고, 점착제의 점착력이 대폭 저하한다. 그 결과, 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물의 열경화물로 구성되는 점착제층은 광 조사 이전에는 양호한 점착력을 가지면서도, 매우 양호한 리워크성을 갖는 것이 된다. 이렇게, 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 종래의 우레탄계 점착제 조성물에 있어서의 점착성과 리워크성이 트레이드-오프의 관계에 있다라는 기술적 과제를 극복하게 된 것이다. 다시 말해서, 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화

형 점착제 조성물은 종래의 우레탄계 점착제 조성물과는 전혀 다른 설계 사상에 의해 점착 상태의 점착력과 리워크시의 점착력을 별도로 제어하는 것을 가능하게 하는 것이다.

- [0044] 또한, 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 우레탄계 화합물로서, (A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머를 함유한다. 여기에서, 폴리에테르 골격은 그 분자 구조로부터, 유리 등의 각종의 피착체에 대하여 높은 젖음성을 부여할 수 있는 것으로부터 점착제층의 피착체에 대한 젖음성이 향상된다.
- [0045] 한편, 상기 메커니즘은 추측에 근거하는 것이며, 그 맞고 틀림이 본 발명의 기술적 범위에 영향을 끼치는 것이 아니다.
- [0046] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 열경화되어서 점착제층을 형성한다.
- [0047] 다시 말해서, 해당 점착제층은 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물의 열경화 물로 구성된다. 한편, 본 명세서에 있어서, 열경화물은 열에 의해 가교 반응이 진행되는 것으로 형성되는 경화물이다. 열경화물은 반드시 가열을 필요로 하는 것은 아니고, 실온(20℃ 이상 25℃ 이하)에서 경화된 경화물도 포함하는 것으로 한다.
- [0048] 또한, 본 발명의 바람직한 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 광 조사에 의해 열경화형 점착제 조성물의 열경화물의 점착력이 저하하는 열경화형 점착제 조성물에 관한 것이다.
- [0049] 여기에서, 「광 조사에 의해 열경화형 점착제 조성물의 점착력이 저하한다」는 광 조사에 의해 열경화형 점착제 조성물 자체 및 그 열경화물의 점착력이 저하하는 것을 의미한다. 이 때문에, 해당 열경화형 점착제 조성물은 점착 상태에서는 극에 달해서 양호한 점착성을 나타내면서 리워크시에 광 조사 처리를 행하는 것에 의해 현저하게 뛰어난 리워크성을 나타낸다. 여기에서, 해당 열경화형 점착제 조성물의 열경화물의 광 조사 처리 전의 점착력에 대한 광 조사 후의 점착력의 비율이나 그 광 조사 전후의 점착력은 후술하는 점착제층이나 점착 필름과 동일한 범위인 것이 바람직하다.
- [0050] 이하, 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물을 구성하는 각 성분에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0051] [(A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머]
- [0052] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 (A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머를 함유한다. (A)성분은 열경화형 점착제 조성물의 열경화물로 구성되는 점착제층에 점착성을 부여하는 기능을 갖는다. 이러한 (A)성분은 열중합, 가교가 진행되는 것으로 점착제층의 형성에 기여할 수 있다. 또한, 폴리에테르 골격은 그 분자 구조로부터 유리 등의 각종의 피착체에 대한 높은 젖음성을 부여하는 기능을 갖는다. 따라서, (A)성분은 다른 우레탄 프리폴리머를 사용했을 경우와 비교하여 점착제층의 피착체에 대한 보다 높은 젖음성의 실현에 기여할 수 있다. 또한, (A)성분은 보다 낮은 박리 대 전압의 실현에도 기여할 수 있다.
- [0053] (A)성분은 보다 구체적으로는 폴리에테르 구조를 주 사슬의 일부로 가지며 1분자 중에 2개 이상의 수산기를 함유하는 우레탄 올리고머 또는 폴리우레탄이다. 폴리에테르 구조는 예를 들어 메틸렌 옥사이드 사슬, 에틸렌 옥사이드 사슬, 프로필렌 옥사이드 사슬, 부틸렌 옥사이드 사슬 등의 알킬렌 옥사이드 등의 반복 구조를 의미한다. 한편, (A)성분의 분자 내의 수산기의 위치로서는 특별히 제한되지 않지만, 적어도 양쪽 말단에 수산기를 갖는 것이 바람직하다. (A)성분은 이들을 충족시키는 우레탄 프리폴리머이면 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다.
- [0054] 우레탄 프리폴리머는 2개 이상의 수산기를 함유하는 성분(예를 들어, 폴리올 성분)과 다관능 이소시아네이트 성분을 반응시켜서 수득할 수 있는 것이 널리 알려져 있다. 여기에서, (A)성분으로서는 예를 들어 (a1)성분: 폴리에테르 폴리올과 (a2)성분: 다관능 이소시아네이트를 반응시켜서 얻을 수 있는 물질 등을 들 수 있다.
- [0055] (a1)성분으로서는 특별히 제한되지 않고 공지의 폴리에테르 폴리올을 사용할 수 있다. 폴리에테르 폴리올의 수산기 개수는 특별히 제한되지 않지만, 1 분자 중에 2개 이상 4개 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0056] (a1)성분으로서는 예를 들어 메틸렌 옥사이드 사슬, 에틸렌 옥사이드 사슬, 프로필렌 옥사이드 사슬, 부틸렌 옥사이드 사슬 등의 알킬렌 옥사이드 사슬의 반복 구조를 함유하는 폴리에테르 폴리올을 들 수 있다. 알킬렌 옥사이드 사슬은 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다. 이들 중에서도 이소시아네이트기와 반응성이 좋다는 점에서 제1급 탄소 원자에 결합하는 수산기를 갖는 것이 바람직하다. 구체예로서는, 폴리에

틸렌글라이콜, 폴리프로필렌글라이콜, 말단 폴리에틸렌글라이콜 캡핑의 폴리프로필렌글라이콜, 폴리테트라메틸렌글라이콜 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

- [0057] (a1)성분의 수 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만 700 이상 5,000 이하인 것이 바람직하다. 또한, (a1)성분의 수 평균 분자량은 1,000 이상 4,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위에서, 합성 시의 반응 제어가 보다 용이하게 된다. 한편, (a1)성분의 수 평균 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)법에 의한 폴리스타이렌 환산 값으로서 구할 수 있다.
- [0058] (a2)성분으로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 다관능 이소시아네이트를 사용할 수 있다. 예를 들면, 자일릴렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 사이클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 디이소시아네이트메틸 사이클로헥산, 테트라메틸 자일릴렌 디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지방환식 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 더욱이, 이들 디이소시아네이트의 어덕트체, 뷰렛체, 이소시아누레이드체 등을 들 수 있다. 다관능 이소시아네이트 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다. 이들 중에서도, 변색을 억제할 수 있는 점에서, 지방족 디이소시아네이트 또는 지방환 디이소시아네이트가 바람직하며, 합성시의 반응 제어가 보다 용이해지는 점에서 지방족 디이소시아네이트가 보다 바람직하다.
- [0059] (A)성분은 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 및 (메타)아크릴로일옥시기 함유 우레탄 프리폴리머를 함유하는 것이 바람직하다. 해당 우레탄 프리폴리머에 따르면, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 리워크성이 보다 향상된다. 후술하는 (D)성분에 의해 (A)성분 또는 (A)성분과 후술하는 (B)성분 혹은 그 (공)중합체와의 광중합, 가교 반응이 진행하기 때문이라고 추측하고 있다. 또한, 해당 우레탄 프리폴리머 분자 내의 (메타)아크릴로일옥시기의 위치로서는 특별히 제한되지 않지만, 측 사슬로서 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 것이 바람직하다. 해당 우레탄 프리폴리머에 따르면, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 리워크성의 향상 효과가 보다 높아진다.
- [0060] 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 및 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 우레탄 프리폴리머로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면, (a1)성분과 (a2)성분과 (a3)성분: 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물 ((메타)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물)을 반응시켜서 얻을 수 있는 물질 등을 들 수 있다. 여기에서, (a3)성분은 (A)성분 중에 (메타)아크릴로일옥시기를 도입할 목적으로 사용하는 것이다.
- [0061] (a3)성분으로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 원료 입수의 용이성, 경화성 및 점착 물성의 점에서 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물이 바람직하다.
- [0062] 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물로서는 예를 들어, 2-하이드록시 에틸 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 3-하이드록시 프로필 (메타)아크릴레이트, 3-하이드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실 (메타)아크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴아미드, 트리메틸올프로판 디 (메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜 모노아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜 모노아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0063] 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물로서는 예를 들어, 2- (메타)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-(2-(메타)아크릴로일옥시에틸옥시)에틸이소시아네이트, 1,1-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0064] 또한, 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 및 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 우레탄 프리폴리머로서는 그 외에도 이하의 물질을 사용해도 좋다. 예를 들면, (a1)성분에, 3관능 이상의 다관능 이소시아네이트와 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물의 반응 생성물인 2개 이상의 이소시아네이트기 함유 화합물을 반응시켜서 얻을 수 있는 것을 들 수 있다. 여기에서, 3관능 이상의 다관능 이소시아네이트는 특별히 제한되지 않고 예를 들어 후술하는 (C)성분으로 표시된 화합물과 동일한 것을 사용할 수 있다. 또한, 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 상기 (a3)성분과 동일한 것도 이용할 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 (a2)성분에, 3관능 이상의 폴리올과 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물의 반응 생성물인 2

개 이상의 수산기를 갖는 화합물을 반응시켜서 얻을 수 있는 것을 들 수 있다. 여기에서, 3관능 이상의 폴리올은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 상기 (a1)성분으로 표시된 화합물과 동일한 것을 사용할 수 있다. 또한, 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 상기 (a3)성분과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0065] 또한, (A)성분은 실록산 골격 및 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머를 함유하는 것이 바람직하다. 다시 말해서, 해당 우레탄 프리폴리머는 보다 구체적으로는 폴리에테르 구조에 더해 폴리실록산 구조를 주사슬의 일부로서 갖는, 1분자 중에 2개 이상의 수산기를 함유하는 우레탄 올리고머 또는 폴리우레탄이다. 여기에서, 폴리실록산 구조는 $-Si(R)_2-O-Si(R)_2-$ (여기에서, R는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 의미한다)에서 나타내지는 실록산 결합을 갖는 구조를 의미한다. 해당 우레탄 프리폴리머에 따르면, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 피착체에 대한 젖음성이 보다 향상된다. 폴리실록산 골격은 그 분자 구조로부터 유리 등의 각종의 피착체에 대하여 높은 젖음성을 부여하는 기능을 갖기 때문이다라고 추측하고 있다.

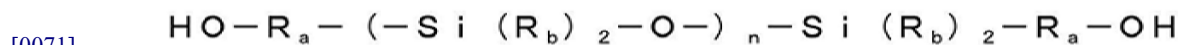
[0066] 해당 우레탄 프리폴리머로서는 예를 들어, (a1)성분과 (a2)성분과 (a4)성분: 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 폴리실록산 화합물(실록산 결합을 갖는 화합물)을 반응시켜서 얻을 수 있는 물질 등을 들 수 있다. 여기에서, (a4)성분은 (A)성분 중에 폴리실록산 골격을 도입할 목적으로 사용하는 것이다.

[0067] (a4)성분으로서 특별히 제한되지 않고, 공지의 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖는 폴리실록산 화합물을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 원료 입수의 용이성, 경화성 및 점착 물성의 관점에서, 수산기를 갖는 폴리실록산 화합물이 바람직하다.

[0068] 수산기를 갖는 폴리실록산 화합물로서는 예를 들어 신예츠화학공업(信越化學工業) 주식 회사제 KF-6000, KF-6001, KF-6002, KF-6003등의 카르비놀 변성 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

[0069] 또한, 예를 들어 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0070] [화학식 1]



[0071] 여기에서, R_a는 각각 독립적으로 2가의 유기기를 의미하고, R_b는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 의미하고, n은 1 이상의 정수를 의미한다.

[0072] 이소시아네이트기를 갖는 폴리실록산 화합물로서는 예를 들어, 상기 화학식 1중 수산기 위치에 수산기 대신해서 이소시아네이트기가 배치된 구조를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0073] 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기를 갖는 우레탄 프리폴리머가 폴리실록산 골격을 가질 경우, 폴리실록산 골격으로부터 이루어지는 부분 구조의 함유 비율은 폴리에테르 골격으로부터 이루어지는 부분 구조 및 실록산 골격으로부터 이루어지는 부분 구조의 총 질량에 대하여, 3질량% 이상 70질량% 이하인 것이 바람직하며, 5질량% 이상 60질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 8질량% 이상 50질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착성과 리워크성이 보다 높은 수준으로 양립된다. 열경화형 점착제 조성물 중 우레탄 화합물의 함량이 보다 적절하게 되고, 보다 적절한 점착력을 얻을 수 있기 때문이다라고 추측하고 있다. 또한, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 피착체에 대한 젖음성이 보다 향상된다. 각종의 피착체에 대한 높은 젖음성을 부여하는 기능을 갖는 실록산 골격의 함유량이 보다 충분하게 되기 때문이다라고 추측하고 있다. 한편, 폴리실록산 골격의 함유 비율은 폴리에테르 골격을 구성하는 폴리에테르 폴리올 및 실록산 골격을 구성하는 수산기를 갖는 폴리실록산 화합물의 총 질량에 대하여 해당 폴리실록산 화합물의 혼합 비율과 실질적으로 동일하다.

[0074] 이상에 의해, (A)성분은 실록산 골격 및 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기를 가지며 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 함유하는 것이 특히 바람직하다. 각 구조의 바람직한 태양은 상기 설명한 것과 동일하다.

[0075] 여기에서, 실록산 골격 및 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기를 가지며 그리고 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 바람직한 구체예로서는 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 폴리에테르, 폴리실록산 변성 양쪽 말단 수산기 폴리우레탄, 다시 말해서, 양쪽 말단이 수산기이며 측 사슬에 아크릴로일옥시기를 갖고, 동시

에 폴리에테르 골격을 갖는 우레탄 프리폴리머 등을 들 수 있다.

- [0077] 이러한 (A)성분으로서는 (a1)성분과 (a2)성분과 (a3)성분과 (a4)성분을 반응시켜서 얻을 수 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0078] 한편, (A)성분은 폴리에테르 골격, 폴리실록산 골격 이외의 다른 골격 구조를 갖고 있어도 좋다. 이러한 골격 구조는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, (A)성분의 제조에 있어서 원료로서 폴리에테르 폴리올에 더해, 저 분자 폴리올류, 폴리에테르 폴리올 이외의 올리고머·고분자 폴리올류 또는 다가 아민류 등을 더욱 첨가하는 것으로 수득할 수 있는 골격 구조 등을 들 수 있다.
- [0079] 저분자 폴리올류로서는 예를 들어 에틸렌 글라이콜, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-헵탄디올, 네오펜틸 글라이콜, 부틸에틸프로판디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 다이머 디올, 피마자유 폴리올 등을 들 수 있다.
- [0080] 올리고머·고분자 폴리올류로서는 예를 들어 폴리에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올, 폴리이소프렌 폴리올 등을 들 수 있다. 이들은 공지의 물질을 사용할 수 있다.
- [0081] 다가 아민류로서는 예를 들어, 에틸렌디아민, N-아미노에틸에탄올아민, 이소포론디아민, 자일릴렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0082] (A)성분의 수 평균 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 1,000 이상인 것이 바람직하다. 또한, (A)성분의 수 평균 분자량은 20,000 이상 500,000 이하인 것이 보다 바람직하며, 50,000 이상 200,000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 열경화형 점착제 조성물의 점도가 보다 적당한 범위가 되고, 보다 작업성이 향상된다.
- [0083] (A)성분의 수 평균 분자량은 예를 들어, 이하의 방법으로 산출할 수 있다. 샘플병에 (A)성분 10mg과 THF 10ml를 첨가하고, 1일 밤 정치하는 것으로 용해하고, PTFE 카트리지 필터(0.5 μ m)로 여과하는 것으로 샘플을 수득한다. 검출기로서 RI 검출기 RI8020(토소 주식 회사제), 측정용 컬럼으로서 TSKgel GMR-HHRL(토소 주식 회사제) \times 2개 직렬, HLC-8020GPC(토소 주식 회사제)를 사용한다. 측정 조건은 컬럼 온도 40 $^{\circ}$ C, 유속 1.0ml/min, 용매 THF의 조건으로 측정을 행하고, 토소 주식 회사제 표준 폴리스타이렌을 이용한 3차 추세선 검량선으로 수 평균 분자량의 분석을 실시한다.
- [0084] (A)성분의 수산기값은 특별히 제한되지 않지만, 1mg·KOH/g 이상 230mg·KOH/g 이하인 것이 바람직하다. 또한, (A)성분의 수산기값은 3mg·KOH/g 이상 150mg·KOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 4mg·KOH/g 이상 100mg·KOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착력이 보다 적절한 범위가 되고, 점착제층의 탈락의 발생의 저감 효과가 보다 향상된다. (A)성분과 후술하는 (C)성분과의 열중합, 가교 반응의 진행이 보다 적절하게 되기 때문이다라고 추측하고 있다. 한편, 수산기값은 JISK0070:1992에 준거한 측정에 의해 구할 수 있다. 여기에서, (A)성분의 수산기값은 수산기의 함유량의 하나의 지표가 될 수 있다.
- [0085] (A)성분의 이중 결합 당량(이중 결합 1mol 당의 폴리머 질량(g))은 특별히 제한되지 않지만, 30,000g/mol 이하인 것이 바람직하다. 또한, (A)성분의 이중 결합 당량은 20,000g/mol 이하인 것이 보다 바람직하며, 10,000g/mol 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, (A)성분의 이중 결합 당량은 특별히 제한되지 않지만, 1,000g/mol 이상인 것이 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착력이 보다 적절한 범위가 되고, 점착제층의 탈락의 발생이 보다 저감된다. 후술하는 (D)성분에 의한, (A)성분 또는 (A)성분과 (B)성분 혹은 그 (공)중합체와의 광중합, 가교 반응의 진행이 보다 적절하게 되기 때문이다라고 추측하고 있다. 여기에서, (A)성분이 (메타)아크릴로일옥시기를 가질 경우, (A)성분의 이중 결합 당량은 (메타)아크릴로일옥시기의 함유량의 하나의 지표가 될 수 있다.
- [0086] (A)성분은 합성 물질이어도 좋고 시판 물질이어도 좋다.
- [0087] (A)성분의 제조 방법으로서 특별히 제한되지 않고, 공지의 우레탄 화합물의 합성 방법을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 공지의 우레탄화 반응을 사용하고, 수산기가 과잉이 되는 조건을 적용하는 것이 바람직하다. (A)성분 및 그 제조 방법으로서 일본공개특허 2005-169377호 공보, 일본공개특허 2007-168377호 공보 등에 기재된 공지의 화합물 및 공지의 제조 방법을 사용해도 좋다. 또한, (A)성분을 제조하는 때는 필요에 따라서 공지의 중합 금지제, 공지의 우레탄화 촉매 등을 사용해도 좋다.
- [0088] 시판 물질로서는 예를 들어, 네가미공업(根上工業) 주식 회사제 아트 레진(ART RESIN)(등록상표) UN5500P,

UN5500PSi, UN5500PSi5 등을 이용할 수 있다.

- [0089] (A)성분을 구성하는 우레탄 프리폴리머는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0090] [(B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트]
- [0091] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 (B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트(B)을 포함한다. (B)성분은 광 조사에 의해 광중합하고, 가교 반응을 하는 기능을 갖는 것으로부터 광 조사 후의 점착력의 저하에 의한 리워크성의 향상에 기여할 수 있다.
- [0092] (B)성분을 함유하지 않을 경우, 광 조사에 의해 점착력이 저하하지 않고, 리워크성이 불충분하게 된다.
- [0093] 한편, 본 명세서에 있어서, (B)성분에는 후술하는 (F)성분: 반응성 표면 개질제는 포함되지 않는 것으로 한다. 다시 말해서, (B)성분에는 (메타)아크릴로일옥시기와, 각종의 피착체에 대한 미끄러짐성을 향상시키는 부분 구조를 갖는 화합물은 포함되지 않는 것으로 한다.
- [0094] 일 구체예에서는, (B) 성분은 우레탄기를 포함하지 않는, 비-우레탄계 다관능 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0095] (B)성분은 후술하는 (F)성분으로서의 기능을 갖고 있지 않는 것이며, 1분자 중에 2개 이상의 (메타)아크릴로일 옥시기를 함유하는 화합물이면 특별히 제한되지 않는다. 이들 중에서도 2관능 이상 10관능 이하의 (메타)아크릴 레이트 등이 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, (B)성분은 예를 들어, 11관능 이상의 폴리펜타에리트리톨 폴리 (메타)아크릴레이트 등의 11관능 이상의 (메타)아크릴레이트이어도 좋다.
- [0096] 2관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 디프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디 (메타)아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드 변성 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 아디페이트 디(메타)아크릴레이트, 히드록시피바린산 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐 디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디사이클로펜타닐 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴 레이트, 변성 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산 디(메타)아크릴레이트, 알릴화 시클로헥실 디(메타)아크릴레이트, 이소시아누레이트 디(메타)아크 릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 디(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0097] 3관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리 (메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이 트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨 트리 (메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌 옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레 이트, 프로필렌 옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 폴리에테르 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린프로폭시 트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0098] 4관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트 라(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 테트라(메타)아크 릴레이트, 펜타에리트리톨에톡시 테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트 등 을 들 수 있다.
- [0099] 5관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 펜 타(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨 펜타 (메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노히드록시 펜타(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0100] 6관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 헥 사(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨 헥사 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0101] 7관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 트리펜타에리트리톨 헵타(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 헵타(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0102] 8관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 트리펜타에리트리톨 옥타(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 옥타(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0103] 9관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 테트라펜타에리트리톨 노나(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0104] 10관능 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 테트라펜타에리트리톨 데카(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0105] 이들 중에서도 3관능 (메타)아크릴레이트가 바람직하며, 트리메틸올프로판 트리 (메타)아크릴레이트가 보다 바람직하며, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트가 더욱 바람직하다.
- [0106] 또한, 1분자 중에 2개 이상의 (메타)아크릴로일옥시기를 함유하는 화합물로서는 우레탄 (메타)아크릴레이트, 폴리에스터 (메타)아크릴레이트 등을 사용해도 좋다.
- [0107] 우레탄 (메타)아크릴레이트는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 디이소시아네이트와 폴리올과 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 얻을 수 있는 모노머, 올리고머 등을 들 수 있다. 또한, 우레탄 (메타)아크릴레이트로서는 예를 들어 일본공개특허 2002-265650 공보나 일본공개특허 2002-355936호 공보, 일본공개특허 2002-067238호 공보 등에 기재된 우레탄 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0108] 디이소시아네이트로서는 예를 들어 T D I , M D I , H D I , I P D I , H M D I 등을 들 수 있다.
- [0109] 폴리올로서는 예를 들어 폴리(프로필렌 옥사이드)디올, 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)디올, 에톡시화 비스페놀A, 에톡시화 비스페놀S, 스피로글라이콜, 카프로락톤 변성 디올, 카보네이트 디올 등을 들 수 있다.
- [0110] 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 화합물로서는 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 글리시돌 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0111] 구체적인 우레탄 (메타)아크릴레이트는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, T D I 와 히드록시에틸아크릴레이트와의 부가물, I P D I 와 히드록시에틸아크릴레이트와의 부가물, H D I 와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (P E T A)의 부가물, T D I 와 P E T A와의 부가물을 제조하고 남아있는 이소시아네이트와 도데실옥시히드록시프로필 아크릴레이트를 반응시킨 화합물, 6,6 나일론과 T D I 와의 부가물, 펜타에리트리톨과 T D I 와 히드록시에틸아크릴레이트와의 부가물 등을 들 수 있다.
- [0112] 폴리에스터 (메타)아크릴레이트는 폴리올과 이염기산에 의해 합성한 폴리에스터 골격에 남은 하이드록시기와 (메타)아크릴산을 축합해서 아크릴레이트로 한 것이다.
- [0113] 구체적인 폴리에스터 아크릴레이트는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 무수 프탈산/프로피온 옥사이드/아크릴산의 반응물, 아디프산/1,6-헥산디올/아크릴산의 반응물, 트리멜리트산/디에틸렌 글라이콜/아크릴산의 반응물 등을 들 수 있다.
- [0114] 또한, (B)성분은 수산기를 더욱 함유하는 것이 바람직하다. 해당 구조를 함유하는 것에 의해 점착제층의 탈락의 발생이 보다 저감된다. (A)성분과 (C)성분의 열중합, 가교 반응시에, (A)성분과 (B)성분 또는 그 (공)중합체와 (C)성분과의 열중합, 가교 반응이 진행하기 때문이다라고 추측하고 있다.
- [0115] (B)성분의 수산기값은 특별히 제한되지 않지만, 100mg · K O H / g 이하인 것이 바람직하다. 또한, (B)성분의 수산기값은 50mg · K O H / g 이하인 것이 보다 바람직하며, 30mg · K O H / g 이하인 것이 더욱 바람직하다(하한 0mg · K O H / g). 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착력이 보다 적절한 범위가 되고, 점착제층의 탈락의 발생이 보다 저감된다. (B)성분 또는 그 (공)중합체와 (C)성분과의 열 중합, 가교 반응의 진행이 적당한 범위가 되고, (A)성분과 (C)성분과의 열 중합, 가교 반응이 보다 양호하게 진행하기 때문이다라고 추측하고 있다. 한편, 수산기값은 J I S K0070:1992에 준거한 측정에 의해 구할 수 있다.
- [0116] (B)성분은 합성 물질이어도 좋고 시판 물질이어도 좋다. 시판 물질로서는 예를 들어 신나카무라화학공업(新中村化学工業) 주식 회사제의 A-T M P T , A-T M M -3 , A-T M M -3 L , A-T M M -3 L M -N , A T M -35E , A-T M M T , A-9550 , A-D P H , 동아합성 주식 회사제의 아로닉스(ARONICS) (등록상표) M-305, M-402, M-405, 오사카유기화학공업(大阪有機化学工業) 주식 회사제의 비스코트(VISCOAT)(등록상표) #295, T M P T A , #802, T r i P E A 등을 들 수 있다.
- [0117] 다관능 (메타)아크릴레이트는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0118] 열경화형 점착제 조성물에 있어서의 (B)성분의 함유량(2종 이상 포함할 경우는 그 합계량)은 특별히 제한되지 않지만, (A)성분 100질량부에 대하여 1질량부 이상 500질량부 이하인 것이 바람직하다. 또한, (B)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 5질량부 이상 250질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 그리고, (B)성분의 함유

량은 (A)성분 100질량부에 대하여 10질량부 이상 150질량부 이하, 30질량부 이상 250질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착력이 보다 적절한 범위가 된다. (A)성분과 (B)성분의 함유량비가 적절한 범위가 되는 것에 의해 점착력이 보다 양호한 범위가 되기 때문이다라고 추측하고 있다. 또한, 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 리워크성이 보다 향상된다. 리워크 시에 광 조사에 의한 (B)성분의 광중합, 가교 반응이 보다 진행하기 때문이다라고 추측하고 있다. 더욱이, 상기 범위에서, (B)성분이 더욱 수산기를 가질 경우, 점착제층의 탈락의 발생이 보다 저감된다. (A)성분과 (C)성분과의 열 중합, 가교 반응 시에, (A)성분, (B)성분 또는 그 (공)중합체와 (C)성분과의 열 중합, 가교 반응이 진행하기 때문이다라고 추측하고 있다.

- [0119] 이로부터, (B)성분에 관한 바람직한 하나의 예로서 (A)성분 100질량부에 대하여 (B)성분의 함유량은 10질량부 이상 150질량부 이하이며, (B)성분의 수산기값은 100mg · KOH/g 이하인 것을 들 수 있다.
- [0120] [(C)성분: 가교제]
- [0121] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 (C)성분: 가교제를 포함한다. (C)성분은 (A)성분과의 사이에서의 열 중합, 가교를 진행시키는 기능을 갖는다. 이 때문에, 열경화형 점착제 조성물의 점착력 및 광 조사 후의 점착력을 적절한 범위로 하여서 점착성 및 리워크성의 양립에 기여할 수 있다. (C)성분을 함유하지 않을 경우, 점착력이 과잉이 되고, 리워크성도 불충분하게 된다.
- [0122] 일 구체예에서, (C) 성분은 열경화형 가교제일 수 있다.
- [0123] (C)성분으로서는 (A)성분과의 사이에서의 열 중합, 가교 반응을 진행시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 이소시아네이트계 가교제, 카르보디이미드계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 에폭시계 가교제 및 아지리딘계 가교제, 과산화물 등을 들 수 있다. 여기에서, 과산화물은 분자 구조 내에 퍼옥사이드 구조 「-O-O-」을 함유하는 화합물을 의미한다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다. 2종 이상을 사용할 경우는 동일한 계열의 물질을 2종 이상 조합시켜도 좋고, 다른 계열의 물질을 각각 1종 이상 조합시켜도 좋다.
- [0124] 이소시아네이트계 가교제는 특별히 제한되지 않고 공지의 이소시아네이트기를 갖는 화합물(이소시아네이트 화합물)을 사용할 수 있다. 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서는 단관능 이소시아네이트, 다관능 이소시아네이트를 들 수 있다. 이들 중에서도 다관능 이소시아네이트가 바람직하다. 다관능 이소시아네이트로서는 2관능 이소시아네이트(2개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물), 3관능 이상의 이소시아네이트(3개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물)을 들 수 있다.
- [0125] 2관능 이소시아네이트로서는 예를 들어 지방족 디이소시아네이트류, 지방환식 디이소시아네이트류, 방향족 디이소시아네이트류, 이들 디이소시아네이트류의 카르보디이미드 변성 디이소시아네이트류 또는 이들 디이소시아네이트류를 주사슬 말단, 측사슬 혹은 측사슬 말단에 갖는 고분자 화합물 등을 들 수 있다.
- [0126] 지방족 디이소시아네이트류로서는 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHI), 리신 디이소시아네이트, 노르보르난 디이소시아네이트메틸(NBDI) 등을 들 수 있다.
- [0127] 지방환식 디이소시아네이트류로서는 예를 들어 트랜스 사이클로헥센-1,4-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), H6-XDI(수첨 XDI), H12-MDI(수첨 MDI) 등을 들 수 있다.
- [0128] 방향족 디이소시아네이트류로서는 예를 들어 다이머산 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(2,6-TDI), 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-MDI), 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(2,4'-MDI), 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 자일릴렌 디이소시아네이트(XDI), 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트(TMMDI), 톨루이딘 디이소시아네이트(TODI), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트(NDI) 등을 들 수 있다.
- [0129] 3관능 이상의 이소시아네이트로서는 상기 2관능 이소시아네이트를 중축합해서 이소시아누레이트 변성시킨 이소시아누레이트체, 상기 2관능 이소시아네이트를 어덕트 변성시킨 어덕트체, 상기 2관능 이소시아네이트와 글리세린이나 트리메틸올프로판 등의 3가 알코올을 뷰렛 반응시킨 뷰렛체, 상기 2관능 이소시아네이트 또는 그 어덕트체, 뷰렛체 혹은 이소시아누레이트체를 주사슬 말단, 측사슬 혹은 측사슬 말단에 갖는 고분자 화합물 등을 들 수 있다.
- [0130] 카르보디이미드계 가교제는 특별히 제한되지 않고, 공지의 카르보디이미드 화합물을 사용할 수 있다. 카르보디

이미드 화합물은 예를 들어 카르보디이미드화 촉매의 존재 하에서 디소시아네이트를 탈탄산 축합 반응시키는 것에 의해 생성된 고분자량 폴리카르보디이미드 등을 들 수 있다. 탈탄산 축합 반응에 제공되는 디소시아네이트로서는 예를 들어 4,4' -디페닐메탄 디소시아네이트, 3,3' -디메톡시-4,4' -디페닐메탄 디소시아네이트, 3,3' -디메틸-4,4' -디페닐메탄 디소시아네이트, 4,4' -디페닐에테르 디소시아네이트, 3,3' -디메틸-4,4' -디페닐에테르 디소시아네이트, 2,4-톨루엔 디소시아네이트, 2,6-톨루엔 디소시아네이트, 1-메톡시페닐-2,4-디소시아네이트, 이소포론 디소시아네이트, 4,4' -디사이클로헥실메탄 디소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌 디소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 탈탄산 축합 반응에 사용할 수 있는 카르보디이미드화 촉매로서는 예를 들어 1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드, 3-메틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 1-에틸-3-메틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 1-에틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 이들의 3-포스포렌 이성질체 등의 포스포렌 옥사이드 등을 들 수 있다.

[0131] 옥사졸린계 가교제는 특별히 제한되지 않고, 공지의 옥사졸린 화합물을 사용할 수 있다. 옥사졸린 화합물로서는 예를 들어 옥사졸린기 함유 폴리머를 들 수 있다. 옥사졸린 화합물로서는 구체적으로는 옥사졸린기 함유 아크릴계 폴리머, 옥사졸린기 함유 아크릴/스타이렌계 폴리머 등을 들 수 있다. 여기에서, 옥사졸린기 함유 아크릴계 폴리머로서는 예를 들어 아크릴 골격으로 이루어지는 주사슬을 포함하고, 그 주사슬의 측사슬에 옥사졸린기를 갖는 옥사졸린기 함유 아크릴계 폴리머 등을 들 수 있다. 또한, 옥사졸린기 함유 아크릴/스타이렌계 폴리머로서는 예를 들어 아크릴 골격 또는 스타이렌 골격으로 이루어지는 주사슬을 포함하고, 그 주사슬의 측사슬에 옥사졸린기를 갖는 옥사졸린기 함유 아크릴/스타이렌계 폴리머 등을 들 수 있다. 한편, 옥사졸린기로서는 예를 들어 2-옥사졸린기, 3-옥사졸린기, 4-옥사졸린기 등을 들 수 있다.

[0132] 에폭시계 가교제는 특별히 제한되지 않고, 공지의 에폭시 화합물을 사용할 수 있다. 에폭시 화합물로서는 예를 들어 액상 에폭시 화합물 등을 들 수 있다. 액상 에폭시 화합물은 점착제 조성물을 제조할 때의 혼합 조작이 용이해진다는 점에서 바람직하다.

[0133] 아지리딘계 가교제는 특별히 제한되지 않고, 공지의 아지리딘 화합물을 사용할 수 있다. 아지리딘 화합물로서는 예를 들어 아지리딘 환을 복수개 갖는 다관능 아지리딘 화합물을 들 수 있다. 다관능 아지리딘 화합물로서는 예를 들어, 미국 특허 제3,225,013호 명세서, 미국 특허 제4,490,505호 명세서 및 미국 특허 제5,534,391호 명세서, 일본공개특허 2003-104970호 공보에 개시된 화합물 등을 들 수 있다. 다관능 아지리딘 화합물로서는 3관능 아지리딘 화합물(아지리딘 환을 3개 갖는 화합물)을 바람직하게 사용할 수 있다. 3관능 아지리딘 화합물로서는 예를 들어 트리메틸올프로판 트리스[3-아지리디닐 프로피오네이트], 트리메틸올프로판 트리스[3-(2-메틸-아지리디닐)-프로피오네이트], 트리메틸올프로판 트리스[2-아지리디닐 부티레이트], 펜타에리트리톨 트리스-3-(1-아지리디닐 프로피오네이트) 및 펜타에리트리톨 테트라키스-3-(1-아지리디닐 프로피오네이트) 등을 들 수 있다.

[0134] 과산화물로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다. 과산화물은 예를 들어 디소프로필 퍼옥시디카보네이트, 비스(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, 비스(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트(별명: 퍼옥시 2 탄산 비스(4-t-부틸사이클로헥실)), 비스-sec-부틸퍼옥시 디카보네이트, t-부틸퍼옥시 네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시 피발레이트, t-부틸퍼옥시 피발레이트, 디라우로일 퍼옥시드, 비스-n-옥타노일 퍼옥시드, 1,1,3,3-테트라메틸 부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 비스(4-메틸벤조일) 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드(과산화벤조일), t-부틸퍼옥시 부티레이트 등을 들 수 있다.

[0135] 이들 중에서도 이소시아네이트계 가교제 또는 과산화물이 바람직하며, 이소시아네이트계 가교제가 보다 바람직하다. 그리고, 이소시아네이트계 가교제를 단독으로 사용하는 것 또는 이소시아네이트계 가교제와 과산화물을 병용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0136] 이소시아네이트계 가교제로서는 헥사메틸렌 디소시아네이트(HDI) 혹은 펜타메틸렌 디소시아네이트(PDI), 이들의 어덕트체, 뷰렛체 혹은 이소시아누레이트체 또는 이들을 주사슬 말단, 측사슬 혹은 측사슬 말단에 갖는 고분자 화합물이 바람직하다. 또한, 이소시아네이트계 가교제로서는 헥사메틸렌 디소시아네이트(HDI) 혹은 펜타메틸렌 디소시아네이트(PDI)의 어덕트체 혹은 이소시아누레이트체가 보다 바람직하다. 또는 헥사메틸렌 디소시아네이트(HDI) 혹은 펜타메틸렌 디소시아네이트(PDI)와 디올과의 축합 반응으로 얻을 수 있었던 고분자 화합물이 보다 바람직하다. 여기에서, 헥사메틸렌 디소시아네이트(HDI)의 바람직한 예로서는 1,6-헥사메틸렌 디소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 펜타메틸렌 디소시아네이트(PDI)의 바람직한 예로서는 1,5-펜타메틸렌 디소시아네이트 등을 들 수 있다. 이것들의 이소시아네이트가교제에 따르면, (A)성분과의 사이에서의 열 중합, 가교 반응의 진행을 보다 효율적으로 수행할 수 있다.

[0137] 과산화물로서는 비스(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트가 바람직하다. 해당 과산화물에 따르면 (A)성분

과의 사이에서 열 중합, 가교 반응의 진행을 보다 효율적으로 수행할 수 있다.

[0138] (C)성분은 합성 물질이어도 시판 물질이어도 좋다. 시판 물질로서는 이소시아네이트계 가교제에서는 예를 들어 토소 주식 회사제의 코로네이트(CORONATE) (등록상표) L (예를 들어, L-45E등), H L, H X, 2030, 2031, 미즈이(三井) 화학주식 회사제의 타케네이트(TAKENATE) (등록상표) D-102, D-110N, D-200, D-202, 아사히화성(旭化成) 케미컬 주식 회사제의 듀라네이트(DURANATE)(등록상표) 24A-100, T P A-100, T K A-100, P301-75E, E402-80B, E402-90T, E405-80T, T S E-100, D-101, D-201, 주거화 바이엘 우레탄 주식 회사의 스미듈(SMIDULE) (등록상표) N-75, N-3200, N-3300, 미즈이(三井) 화학주식 회사제의 스타비오(STARBIO) (등록상표) D-370N, D-376N, 니혼소다(日本曹達) 주식 회사제의 N I S S O-P B(등록상표) T P 1001등을 들 수 있다. 카르보다이미드계 가교제에서는 예를 들어, 닛신보(日清紡) 케미칼 주식 회사제의 카르보디라이트(CARBODILITE) (등록상표) V-01, V-03, V-05, V-07, V-09등을 들 수 있다. 옥사졸린계 가교제에서는 예를 들어, 주식 회사 니혼쇼쿠바이(日本觸媒)제의 에포크로스(EPOCROS) (등록상표) W S-300, W S-500, W S-700, K-1000시리즈, K-2000시리즈 등을 들 수 있다. 에폭시계 가교제에서는 예를 들어, 미쓰비시(三菱) 가스 화학 주식 회사제의 T E T R A D-C, T E T R A D-X, 주식 회사 A D E K A 제의 아데카 레진(ADEKA RESIN) E P U 시리즈, E P R 시리즈, 주식 회사 다이셀제의 셀록사이드 시리즈 등을 들 수 있다. 아지리딘계 가교제에서는 예를 들어, 주식 회사 니혼쇼쿠바이(日本觸媒)제의 케미타이트(CHEMITITE) (등록상표) P Z-33, D Z-22E등을 들 수 있다. 과산화물에서는 예를 들어, 일유주식 회사제의 파크밀(PARKMILL)(등록상표)N D, 파로일(PAROIL)(등록상표) I B, N P P, I P P, S B P, T C P, O P P, 355, L, S A, 퍼로타(PEROCTA)(등록상표)N D, O, 퍼헥실(PERHEXYL)(등록상표) N D, P V, O, I, 퍼부틸(PERBUTYL)(등록상표) N D, N H P, P V, O, L, I, A, 퍼헥사(PERHEXA) (등록상표) 250, M C, T M H, H C, C, 25Z, 22, 나이퍼(NYPER)(등록상표)P M B, B M T, B W, B M T-K40, B M T-M, 퍼테트라(PERTETRA)(등록상표) A 등을 들 수 있다.

[0139] 열경화형 점착제 조성물에 있어서의 (C)성분의 첨가량은 (A)성분과의 사이에서의 열 중합, 가교 반응을 진행시킬 수 있는 양이면 특별히 제한되지 않는다.

[0140] (C)성분이 이소시아네이트계 가교제(이소시아네이트기를 갖는 화합물)을 포함할 경우, 열경화형 점착제 조성물 중의 (A)성분의 수산기 총량에 대하여 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 이소시아네이트기 총량의 당량비($NCO(\text{전체})(\text{몰}(\text{mol}))/OH(\text{몰}(\text{mol}))$)은 0.2 이상 10 이하인 것이 바람직하다. 또한, 해당 당량비는 0.4 이상 10 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5 이상 6 이하인 것이 더욱 바람직하다. 그리고, 해당 당량비는 1 이상 3.5 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착력이 보다 적절한 범위가 되고, 점착제층의 탈락의 발생이 보다 저감된다. (A)성분과의 사이에서의 열 중합, 가교 반응의 진행이 보다 적절하게 되기 때문이다라고 추측하고 있다.

[0141] (C)성분은 2관능 이소시아네이트 또는 3관능 이상의 이소시아네이트를 함유하는 것이 바람직하다.

[0142] (C)성분이 이소시아네이트계 가교제(이소시아네이트기를 갖는 화합물)을 포함할 경우, 열경화형 점착제 조성물 중의 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 이소시아네이트기 총량에 대하여 2관능 이소시아네이트의 이소시아네이트기 량의 당량비($NCO(2\text{관능})(\text{몰}(\text{mol}))/NCO(\text{전체})(\text{몰}(\text{mol}))$)은 0 이상 1 이하인 것이 바람직하다. 또한, (C)성분이 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 2관능 이소시아네이트를 포함하는 것이 바람직한 것에 의해 해당 당량비는 0 초과 1 이하인 것이 보다 바람직하다. 그리고, 해당 당량비는 0 초과 1 미만인 것이 또한 바람직하며, 0.25 이상 1 미만인 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 해당 당량비는 0.5 이상 0.9 이하인 것이 특히 바람직하며, 0.7 이상 0.85 이하인 것이 또한 특히 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착력이 보다 적절한 범위가 된다. 특히, 상기 하한값 이상에서, 점착제층의 탈락의 발생이 보다 저감된다. (A)성분과의 사이에서의 열 중합, 가교 반응의 진행이 보다 적절하게 되기 때문이다라고 추측하고 있다. 또한, 상기 상한값 이하에서, 후술하는 (E)성분 등의 첨가 성분의 점착제층으로의 블리드 아웃(bleed out)을 보다 확실하게 억제할 수 있다. 가교 밀도가 보다 높아져, 점착제층 내에 있어서의 이들 성분의 확산이 보다 생기기 어려워지기 때문이다라고 추측하고 있다.

[0143] (C)성분은 3관능 이상의 이소시아네이트를 함유하는 것이 바람직하다. 해당 이소시아네이트에 따르면 후술하는 (E)성분 등의 첨가 성분의 점착제층으로의 블리드 아웃을 보다 확실하게 억제할 수 있고, 기재 오염성이 보다 개선한다. 점착제층 중의 (A)성분 간의 가교 밀도가 보다 높아져, 점착제층 내에 있어서의 이들 성분의 확산이 보다 생기기 어려워지기 때문이다라고 추측하고 있다.

[0144] (C)성분이 이소시아네이트계 가교제 이외의 가교제를 포함할 경우, 해당 가교제의 함유량(2종 이상 포함할 경우는 그 합계량)은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 20질량부 이하인 것이 바람직하다. 또한, 해당

가교제의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 10질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 그리고, 해당 가교제의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.5질량부 이상 5질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 점착력이 보다 적절한 범위가 되고, 점착제층의 탈락의 발생이 보다 저감된다. (A)성분 또는 (B)성분 혹은 그의 (공)중합체의 사이에서의 열 중합, 가교 반응의 진행이 보다 적절하게 되기 때문이다라고 추측하고 있다.

- [0145] [(D)성분: 광 라디칼 개시제]
- [0146] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 (D)성분: 광 라디칼 개시제를 포함한다. (D)성분은 광 조사에 의해 라디칼을 발생하는 기능을 갖고, (B)성분의 광중합, 가교를 진행시키는 것으로, 광 조사 후의 점착력의 저하에 의한 리워크성의 향상에 기여할 수 있다. 이것에 의해, (D)성분을 함유하지 않을 경우, 광 조사에 의해 점착력이 저하하지 않고 리워크성이 불충분하게 된다.
- [0147] (D)성분으로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면, 아세토페논 화합물, 벤조인 화합물, 벤조페논 화합물, 티오크산톤 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아실포스핀 옥사이드 화합물을 들 수 있다. 또한, 그외, 3,3', 4,4' -테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 아크릴화 벤조페논 등도 들 수 있다.
- [0148] 아세토페논 화합물로서는 예를 들어 4-페녹시디클로로아세토페논, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시사이클로헥시페닐케톤, 4-(2-하이드록시에톡시)-페닐(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 2-메틸-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판올, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0149] 벤조인 화합물로서는 예를 들어, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 이소에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르 등의 벤조인 화합물 등을 들 수 있다.
- [0150] 벤조페논 화합물로서는 예를 들어 벤조페논, 벤조일 벤조산, 벤조일 벤조산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 하이드록시 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0151] 티오크산톤 화합물로서는 예를 들어 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0152] 안트라퀴논 화합물로서는 예를 들어, 4,4'-디메틸아미노티오크산톤(별명=미네라즈케톤), 4,4'-디에틸아미노 벤조페논, α-아실옥심에스테르, 벤질, 메틸 벤조일포르메이트, 2-에틸안트라퀴논 등을 들 수 있다.
- [0153] 아실포스핀 옥사이드 화합물로서는 예를 들어, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0154] 아크릴화 벤조페논으로서는 예를 들어, 3,3', 4,4' -테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 아크릴화 벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0155] 이들 중에서도 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 리워크성을 보다 향상할 수 있다라는 관점에서, 아실포스핀 옥사이드 화합물이 바람직하며, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드가 보다 바람직하다.
- [0156] (D)성분은 합성 물질이어도 시판 물질이어도 좋다. 시판 물질로서는 예를 들어, I G M R E S I N S 사제의 O m n i r a d (등록상표) 184, 369, 651, 819, 907, 1173, T P O H, D K S H 저팬 주식 회사제의 에자큐어 (ESACURE)(등록상표) K I P 150, T Z T, 니혼카야쿠(日本化薬) 주식 회사제의 K A Y A C U R E (등록상표) B M S, D M B I 등을 들 수 있다.
- [0157] 광 라디칼 개시제는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0158] 열경화형 점착제 조성물에 있어서의 (D)성분의 함유량(2종 이상 포함할 경우는 그 합계량)은 특별히 제한되지 않지만, (A)성분 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 20질량부 이하인 것이 바람직하다. 또한, (D)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 10질량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이상 5질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 그리고, (D)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 1질량부 이상 2질량부 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 리워크성이 보다 향상된다. 리워크시의 광 조사에 의한 (B)성분의 광중합, 가교 반응이 보다 진행하기 때문이다라고 추측하고 있다.

- [0159] [(E)성분: 대전 방지제]
- [0160] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 (E)성분: 대전 방지제를 포함하는 것이 바람직하다. (E)성분은 전기 전도성을 향상시키는 기능을 가지고, 점착제층의 표면저항 값의 저하에 기여할 수 있다. 이 때문에, 특히 피착체인 액정 셀 등에 접합된 후, 접합 등에 의해 박리할(리워크할) 필요가 생겼을 때에, 정전기의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 그 결과, 편광판 등의 표면에 먼지가 부착되기 쉬워지거나, 액정 배향에 혼란이 생기기 쉬워지거나, 주변 회로 소자의 정전 파괴가 생기기 쉬워지거나 하는 것을, 안정적으로 방지할 수 있다. 이에 의해, (E)성분을 함유하지 않으면, 박리 대 전압이 과대하게 된다.
- [0161] (E)성분은 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면, 이온 액체나 비스(플루오로술포닐)이미드 염류 등의 이온 전기 전도제나 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0162] 이온 액체로서는 예를 들어 포스포늄 이온, 피리디니움 이온, 피롤리디니움 이온, 이미다졸리움 이온, 구아니디움 이온, 암모늄 이온, 이소우로니움 이온, 티오우로니움 이온, 피페리디니움 이온, 피라졸리움 이온, 솔포니움 이온, 제4급 암모늄, 제4급 포스포늄 등의 양이온 성분과, 할로겐 이온, 질산 이온, 황산 이온, 인산 이온, 과염소산 이온, 티오시안산 이온, 티오황산 이온, 아황산 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 포름산 이온, 옥살산 이온, 초산 이온, 트리플루오로 초산 이온, 알킬술포산 이온 등의 음이온 성분을 갖는 물질 등이 될 수 있다.
- [0163] 이온 액체의 구체예로서는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드, 1,3-디메틸이미다졸리움 클로라이드, 1,3-디메틸이미다졸리움 디메틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 요오다이드, 1-에틸-3-메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움-p-톨루엔술포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드, 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 클로라이드, 1-메틸-1-프로필-피롤리디니움 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-메틸-1-메틸피롤리디니움 브로마이드, 1-부틸-1-메틸피페리디니움 브로마이드, 1-에틸피리디니움 클로라이드, 1-에틸피리디니움 브로마이드, 1-부틸피리디니움 클로라이드, 1-부틸피리디니움 브로마이드, 1-부틸-3-메틸피리디니움 클로라이드, 1-에틸-3-메틸피리디니움 에틸술포에이트, 1-부틸-4-메틸피리디니움 클로라이드, 1-부틸-4-메틸피리디니움 헥사플루오로포스페이트, 트리메틸프로필암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 트리부틸메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (별명: 트리-n-부틸메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드), 테트라부틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 사이클로헥실트리메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드 등을 들 수 있다.
- [0164] 계면활성제로서는 비 이온성 계면활성제 또는 이온성 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0165] 비 이온성 계면활성제로서는 예를 들어 폴리에틸렌글라이콜알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르 등을 들 수 있다.
- [0166] 이온성 계면활성제로서는 탄소수 8개 이상 22개 이하의 알킬트리메틸암모늄 할라이드 등의 양 이온성 계면활성제, 알킬설페이트 등의 음 이온성 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0167] 이들 중에서도 이온 액체인 것이 바람직하며, 트리부틸메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드인 것이 보다 바람직하다.
- [0168] (E)성분은 합성 물질이어도 시판 물질이어도 좋다. 시판 물질로서는 예를 들어 이온 액체에서는 3M저팬 주식회사제 3M (상표) 이온 액체형 대전 방지제 FC-4400등을 들 수 있다.
- [0169] 대전 방지제는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0170] 열경화형 점착제 조성물에 있어서의 (E)성분의 함유량(2종 이상 포함할 경우는 그 합계량)은 특별히 제한되지 않지만, (A)성분 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 30질량부 이하인 것이 바람직하다. 또한, (E)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 20질량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이상 15질량부 이하가 더욱 바람직하다. 그리고, (E)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 2질량부 이상 5질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 박리 대 전압이 보다 저감된다. 또한, 상기 상한값 이하에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 기재 오염성이 보다 개선된다.

- [0171] [(F)성분: 반응성 표면 개질제]
- [0172] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 한, (F)성분: 반응성 표면 개질제를 더욱 함유하고 있어도 좋다. 본 명세서에 있어서 반응성 표면 개질제는 반응성을 갖는 관능기(반응성 관능기) 및 각종의 피착체에 대한 미끄러짐성을 향상시키는 부분 구조(저 극성 부위)를 갖는 화합물을 나타낸다. (F)성분은 그 분자 구조로부터 점착제층의 유리 등의 각종의 피착체에 대한 미끄러짐성을 향상시키는 기능을 갖는다. 이것에 의해 (F)성분은 그 미끄러짐성 향상 효과, 저 극성 효과 등에 의해 리워크시의 점착제층의 점착력을 저하시켜, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 리워크성의 향상에 기여할 수 있다. 또한 (F)성분은 반응성 관능기를 갖는다. 따라서, 열경화형 점착제 조성물을 구성하는 (A)성분, (B)성분 또는 이들의 (공)중합체와의 사이에서 반응을 생기게 하고, 이것들에 결합하고, 적어도 리워크때는 점착제층 중에 고정된다. 이것에 의해, 점착제층으로의 (F)성분의 블리드 아웃이 억제되어, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 기재 오염성의 개선에 기여할 수 있다.
- [0173] 한편, 본 명세서에 있어서, (F)성분에는 수산기를 갖는 우레탄 프리폴리머는 포함되지 않는 것으로 한다. 다시 말해, (F)성분에는 수산기와 각종의 피착체에 대한 미끄러짐성을 향상시키는 부분 구조를 갖는 우레탄 프리폴리머는 포함되지 않는 것으로 한다.
- [0174] 반응성 관능기로서는 특별히 제한되지 않고, 열반응성 관능기 또는 광반응성 관능기 어느 것이어도 좋다. 광반응성 관능기로서는 자외선 반응성 관능기가 바람직하다. 이들의 반응성 관능기로서는 예를 들어 수산기, 불포화 이중 결합을 갖는 기, 환상 에테르기, 산성기 또는 그의 염의 기, 염기성 기 또는 그 염의 기, 산 할라이드 기, 산 무수물 기, 알데히드 기 등을 들 수 있다.
- [0175] 불포화 이중 결합을 갖는 기로서는 예를 들어, 비닐기, (메타)아크릴로일기 ((메타)아크릴로일옥시기도 포함한다)), 알릴기 등을 들 수 있다.
- [0176] 환상 에테르 기로서는 예를 들어, 에폭시기, 글리시딜기, 옥세타닐기, 옥세탄기 등을 들 수 있다.
- [0177] 산성기로서는 예를 들어, 카복실기, 술폰기[-S O₃H], 인산기, 포스폰산기[-P O(OH)₂] 등을 들 수 있다.
- [0178] 산 할라이드 기로서는 예를 들어 상기 산성기의 할로겐화물 기를 들 수 있다.
- [0179] 산 무수물 기로서는 예를 들어 상기 산성기의 무수물기가 될 수 있다.
- [0180] 염기성 기로서는 예를 들어 제1급부터 제3급까지의 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0181] 이들 중에서도 (메타)아크릴로일기 또는 수산기가 바람직하다. 다시 말해, (F)성분은 (메타)아크릴로일기 또는 수산기를 갖는 반응성 표면 개질제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0182] 반응성 관능기는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다. 2종 이상을 사용할 경우는 동일 계열의 물질을 2종 이상 조합시켜도 좋고, 다른 계열의 물질을 각각 1종 이상 조합시켜도 개되지 않는다.
- [0183] 각종의 피착체에 대한 미끄러짐성을 향상시키는 부분 구조는 특별히 제한되지 않고, 해당 효과를 나타내는 공지의 구조를 사용할 수 있다. 예를 들면 폴리실록산 구조, 함 불소 기(플루오로기나 플루오로기로 치환된 유기기) 등을 들 수 있다.
- [0184] (F)성분은 저분자 화합물이어도 좋고 올리고머 또는 고분자 화합물이어도 좋다. (F)성분이 올리고머 또는 고분자 화합물일 경우, (F)성분의 골격 구조는 특별히 제한되지 않는다. 폴리실록산 구조로부터 이루어지는 골격을 갖고 있어도 좋다. 또한, 폴리실록산 구조로부터 이루어지는 골격 이외의 (공)중합체로부터 이루어지는 골격을 단독으로 갖고 있어도 좋고 또한 폴리실록산 골격에 더해져 추가로 갖고 있어도 좋다. (공)중합체로부터 이루어지는 골격으로서 폴리에스터 골격, 폴리카보네이트 골격, 폴리부타디엔 골격, 폴리이소프렌 골격, 폴리에테르 골격, 폴리(메타)아크릴레이트 골격 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 폴리에테르 골격 또는 폴리(메타)아크릴레이트 더욱 갖고 있는 것이 보다 바람직하다. (F)성분은 보다 구체적으로는 폴리에테르 구조를 주사슬의 일부로서 더욱 갖거나 또는 폴리(메타)아크릴레이트 구조를 주사슬의 일부로서 더욱 갖고 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0185] (F)성분으로서 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 함불소기, 친수성기, 친유성기 및 자외선 반응성기 함유 올리고머나, (메타)아크릴 관능기((메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기를 포함한다)를 갖는, 폴리에테르 변성 폴리메틸실록산, 수산기 함유 실리콘 변성 (메타)아크릴 폴리머((메타)아크릴로일기((메타)아크릴로일옥시기를 포함한다) 함유 폴리머) 등을 들 수 있다.

- [0186] (F)성분은 합성 물질이어도 시판 물질이어도 좋다. 시판 물질로서는 함불소기를 갖는 것을 예를 들어, D I C 주식 회사제 메가팍(MEGAFACE)(등록상표) R S-56, R S-56, R S-72-K, R S-75, R S-76-E, R S-76-NS, R S-78, R S-90 등을 들 수 있다. 또한, 폴리실록산 구조를 갖는 것을 예를 들어 빅케미·저팬(Japan) 주식 회사제 B Y K(등록상표)-U V3500, U V-3505, U V-3530, U V-3570, U V-3575, B Y K(등록상표)-S I L C L E A N3700, S I L C L E A N3701, S I L C L E A N3720 등을 들 수 있다.
- [0187] 반응성 표면 개질제는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.
- [0188] 열경화형 점착제 조성물에 있어서의 (F)성분의 함유량(2종 이상 포함할 경우는 그 합계량)은 특별히 제한되지 않지만, (A)성분 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 30질량부 이하인 것이 바람직하다. 또한 (F)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 20질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 그리고, (F)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.3질량부 이상 5질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 리워크성이 보다 향상된다. 점착제층 중에 있어서의 (F)성분의 함유량이 보다 충분하게 되는 것으로부터 미끄러짐성이 향상하기 때문이다라고 추측하고 있다. 또한, 상기 범위에서, 점착제층이나 이것을 갖는 점착 필름의 기재 오염성이 보다 개선된다. 점착제층중의 (F)성분의 함유량이 보다 적절한 범위로 조절할 수 있어, 미 반응의 (F)성분이 감소하고, 점착제층으로의 (F)성분의 블리드 아웃이 보다 생기기 어려워지기 때문이다라고 추측하고 있다.
- [0189] [(G)성분: 안정제]
- [0190] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 한, (G)성분: 안정제를 더욱 함유하고 있어도 좋다. (G)성분은 조명 정도의 미약한 빛(예를 들면 자외선)에 의해 발생하는 라디칼을 안정화시키는 것으로, 광 조사 처리 전의 열경화형 점착제 조성물이나 그 경화물, 점착제층의 광 경화 반응의 진행을 억제하는 기능을 갖는다. 이것에 의해, (G)성분을 첨가하는 것으로, 열경화형 점착제 조성물이나 그 경화물, 점착제층을 미약한 빛(예를 들어, 자외선)이 조사되는 환경 하, 예를 들면 LED 조명 하에서의 보관을 가능하게 하고, 보관성을 향상시킬 수 있다. 한편, 광 조사 시의 조사 광은 다량이기 때문에, 광 조사 시에는 라디칼이 다량으로 발생하게 되고, (G)성분에 의한 안정화 효과가 따라 붙지 않는다. 이것에 의해, (G)성분의 존재 하에서도 광 조사 시의 광 경화 반응이 진행되는 것이 되고, 점착제층의 점착력을 저하시킬 수 있다. 본원 명세서에 있어서 안정제는 산화 방지제, 광 안정제, 중합 금지제 또는 자외선 흡수제의 어느 것을 나타내는 것이라고 한다.
- [0191] (G)성분은 산화 방지제, 광 안정제, 중합 금지제 또는 자외선 흡수제이면 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 산화 방지제, 광 안정제인 것이 바람직하다.
- [0192] 산화 방지제로서는 예를 들어, 힌더드 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 등을 들 수 있다.
- [0193] 힌더드 페놀계 산화 방지제로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 입체 장애 하이드록시 페닐기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 여기에서 입체 장애 하이드록시 페닐기는 부피가 큰, 치환된 하이드록시 페닐기이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 하이드록시 페닐기의 2번 위치와 6번 위치에, 각각 치환된 또는 비 치환의 알킬기를 갖는 물질 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다. 힌더드 페놀계 산화 방지제로서는 트리 에틸레글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 티오디에틸렌-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 벤젠프로피온산 3,5-비스(1,1-디메틸)-4-히드록시-C7~C9분지 알킬 에스테르, 4,6-비스(도데실티오메틸)-o-크레졸, 3,3', 3'', 5,5', 5''-헥사-t-부틸-a, a' a''-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 2,6-디-t-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀, 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-t-부틸-4-히드록시-m-트릴)프로피오네이트], 헥사메틸렌-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 이소옥틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 3,9-비스[2-{3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5·5]운데칸, N, N' -헥세인-1,6-디일비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오나미드], N, N' -헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), N, N' -비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐]히드라진, 디에틸 [(3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)메틸] 포스페이트, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 3, 3', 3''

, 5, 5', 5' - 헥사-t-부틸-a, a', a' - (메틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부테인, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸)이소시아누레인산, 1,3,5-트리스(4-sec-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸) 이소시아누레인산, 1,3,5-트리스(4-네오펜틸-3-히드록시-2,6-디메틸)이소시아누레인산, 2,2' - 메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4' - 부틸리덴비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 트리스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤질)-이소시아누레이트, 트리스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트, p-클로로메틸스티렌과 p-크레졸의 중축합물, p-클로로메틸스티렌과 디비닐벤젠의 중축합물, p-크레졸과 디비닐벤젠 중축합물의 이소부틸렌 반응물 등을 들 수 있다.

[0195] 인계 산화 방지제로는 예를 들면 트리페닐포스페이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트, 디페닐옥틸포스페이트, 디페닐이소데실포스페이트, 페닐다이소데실포스페이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4' - 비페닐렌 포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디큐틸페닐)펜타에리트리톨-디포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)(1,1-비페닐)-4,4' - 디일비스포스포나이트, 디-t-부틸-m-크레실-포스포나이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 디(2,4-디-t-부틸페닐)-펜타에리트리톨디포스파이트, 디(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)-펜타에리트리톨디포스파이트, 4,4' - 부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디트리데실)포스파이트, 사이클릭 네오펜탄 테트라일 비스(옥타데실)포스파이트, 다이소데실펜타에리트리톨디포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 수첨 비스페놀 A 펜타에리트리톨포스파이트 폴리머, 수첨 비스페놀 A 포스파이트 폴리머, 테트라페닐테트라(트리데실)펜타에리트리톨테트라포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4' - 이소프로필렌디페닐디포스파이트, 테트라페닐디프로필렌글리콜디포스파이트 등을 들 수 있다.

[0196] 광 안정제로서는 예를 들어 힌더드 아민계 광 안정제(HALS) 등을 들 수 있다.

[0197] 힌더드 아민계 광 안정제(HALS)로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 입체 장애 피페리딘기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 여기에서, 입체 장애 피페리딘기는 부피가 큰, 치환된 피페리딘기이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 피페리딘기의 2번 위치와 6번 위치에 각각 1개 이상 2개 이하의 알킬기를 갖는 물질을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다. 힌더드 아민계 광 안정제(HALS)로서는 예를 들면 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 2,4-비스[N-부틸-N-(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-4-일]아미노]-6-(2-히드록시에틸아민)-1,3,5-트리아진, 데칸산 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리디닐)에스터, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-2-부틸-2-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸벤질)프로판디오네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 4-(메타)아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메타)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메타)아크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메타)아크릴로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-시아노-4-(메타)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-크로토노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-크로토노일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(메타)아크릴로일-4-(메타)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(메타)아크릴로일-4-시아노-4-(메타)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-크로토노일-4-크로토노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등을 들 수 있다.

[0198] 중합 금지제로서는 예를 들어 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, 벤조퀴논, p-t-부틸카테콜, 2,6-디부틸-4-메틸페놀 등을 들 수 있다.

[0199] 자외선 흡수제로서는 예를 들면 2,4-디히드록시-벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-벤조페논 등의 벤조페논계 자외선 흡수제를 들 수 있다. 또한, 예를 들면 2-(2' -히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2' -히드록시-3', 5' -디-t-부틸페닐)벤조트리아졸 등의 벤조트리아졸계 자외선 흡수제를 들 수 있다. 또한, 예를 들면 2,4-디페닐-6-(2-히드록시-4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-디페닐-6-(2-히드록시-4-에톡시페닐)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다.

[0200] 이들 중에서도 산화 방지제 또는 광 안정제가 바람직하며, 힌더드 페놀계 산화 방지제 또는 힌더드 아민계 광 안정제(HALS)가 보다 바람직하다. 그리고, 펜타에리트리톨-테트라키스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트가 더욱 바람직하다.

[0201] (G) 성분은 합성 물질이어도 시판 물질이어도 좋다. 시판 물질로서는 힌더드 페놀계 산화 방지제는 예를 들면 BASF 저팬 주식 회사제 Irganox(등록상표) 1010, 1010FF, 1035, 1035FF(W&C), 1076, 1076FD,

1098, 1135, 1330, 1530L, 1726, 245, 245 F F, 259, 3114, 565등을 들 수 있다. 또한, 힌더드 아민계 광 안정제(HALS)는 예를 들면 BASF저팬 주식 회사제 Tinuvin(등록상표) 111 FDL, 123, 144, 292, 5100, 123-DW, 622 SF, PA 144, 765, 770DE, XT 55 FB, 783 FDL, 791 FB, Chimassorb(등록상표) 2020 FDL, 944 FDL, 944 LD 등을 들 수 있다.

[0202] 산화 방지제, 광 안정제, 중합 금지제 또는 자외선 흡수제는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다. 2종 이상을 사용할 경우에는 동일 계열의 물질을 2종 이상 조합시켜도 좋고, 다른 계열의 물질을 각각 1종 이상 조합시켜도 개의치 않는다.

[0203] 다른 계열의 것으로 조합에 관련된 시판 제품으로서 예를 들면 자외선 흡수제와 힌더드 아민계 광 안정제(HALS)의 블렌드는 예를 들면 BASF 저팬 주식 회사제 Tinuvin(등록상표) 5050, 5060, 5151, 5333-DW 등을 들 수 있다.

[0204] 열경화형 점착제 조성물에 있어서의 (G)성분의 함유량(2종 이상 포함할 경우는 그 합계량)은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 상기의 (G)성분의 효과를 보다 양호하게 수득하기 위해서는 (G)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 5질량부 초과로서 함유하지 않는 것, 다시 말해 (G)성분의 함유량이 5질량부 이하인 것이 바람직하다. (G)성분의 함유량이 5질량부 초과가 되면, (G)성분에 의해 안정화되는 라디칼의 양이 많아지고, 광 조사 시의 광 경화 반응의 진행이 억제될 경우가 있기 때문이다. 또한, (G)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 3질량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 점착제 층의 광 조사 처리 후에 있어서의 점착력의 저하 효과에 영향을 주지 않는다. 또한, 열경화형 점착제 조성물은 (G)성분을 함유하는 것, 다시 말해, 열경화형 점착제 조성물에 있어서의 (G)성분의 함유량(2종 이상 포함할 경우는 그 합계량)은 (A)성분 100질량부에 대하여 0질량부 초과인 것이 바람직하다. 점착제층의 미약한 빛(예를 들어, 자외선)이 조사되는 환경 하, 예를 들면 LED 조명 하에서 발생하는 라디칼을 안정화시킬 수 있기 때문이다. 또한, (G)성분의 함유량은 (A)성분 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.05질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 미약한 광(예를 들어, 자외선)이 조사되는 환경 하, 예를 들면 LED 조명 하에서의 보관성이 보다 향상한다. 이것에 의해, 열경화형 점착제 조성물이 (G)성분을 함유할 경우, 그 함유량의 바람직한 범위의 하나의 예로서는 (A)성분 100질량부에 대하여, 0질량부 초과 5질량부 이하를 들 수 있다.

[0205] [그 밖의 성분]

[0206] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 한, 공지의 첨가제를 더욱 함유하고 있어도 좋다. 첨가제로서는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 경화 촉진제, 리튬염, 충전제, 연화제, 노화 방지제, 점착 부여 수지, 레벨링제, 소포제, 가소제, 염료, 안료, 처리제, 형광증백제, 분산제, 윤활제 등을 들 수 있다.

[0207] [열경화형 점착제 조성물의 제조 방법]

[0208] 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 열경화형 점착제 조성물의 조제 방법(제조 방법)은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물은 통상, 전술한 각각의 성분을 혼합하는 것에 따를 수 있다. 혼합 방법에도 특별히 제한은 없다. 혼합 방법으로서 성분은 일괄적으로 혼합하거나, 각각의 성분을 순차적으로 첨가해서 혼합할지 또는 임의인 복수의 성분을 혼합한 후에 나머지의 성분을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 혼합 후, 균일한 혼합물이 되도록 교반을 행하는 것이 바람직하다. 교반은 필요에 따라서는 특정 파장의 광을 차광한 장소에서 교반기 등에서 균일해질 때까지 교반을 하여도 좋다. 또한, 필요에 따라서는, 가온하고, 교반기 등에서 균일해질 때까지 교반하여도 좋다. 여기에서, 교반 시간은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 10분 이상 5시간 이하를 들 수 있다. 또한, 가온할 경우, 가온 후의 온도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 30℃ 이상 40℃ 이하를 들 수 있다.

[0209] 본 발명의 다른 일 형태는 상기의 열경화형 점착제 조성물과 용제를 포함하는 점착제 조성물 용액에 관한다. 본 명세서에서는 상기의 열경화형 점착제 조성물과 용제를 포함하는 용액 또는 분산액을 「점착제 조성물 용액」이라고 칭한다. 여기에서, 점착제 조성물 용액은 혼합에 의한 열경화형 점착제 조성물의 균일화의 향상에 이용해도 좋고, 후술하는 점착제층을 형성하기 위한 도포액으로서 이용해도 좋다.

[0210] 열경화형 점착제 조성물의 조제 시 또는 도포액의 조제 시에 용제(용매, 분산매)를 사용하는 것이 바람직하다. 용제는 특별히 제한되지 않지만, 유기 용제인 것이 바람직하다. 유기 용제로서는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 톨루엔, 초산 에틸, 초산 부틸, 메틸에틸케톤, 헥산, 아세톤, 시클로헥산, 3-펜타논, 아세토니트릴, 프

로피오니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 디메틸술폭시드, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 메틸에틸케톤 또는 초산 에틸이 바람직하다. 유기 용제는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.

- [0211] 점착제 조성물 용액 중에 있어서의 열경화형 점착제 조성물의 농도는 특별히 제한되지 않지만, 점착제 조성물 용액의 총 질량에 대하여 20질량% 이상 99질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 열경화형 점착제 조성물의 농도는 점착제 조성물 용액의 총 질량에 대하여 30질량% 이상 95질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위에서, 열경화형 점착제 조성물로 구성되는 점착제층의 건조성이 보다 향상하고, 또 도포액으로서 이용할 때의 도공성이 보다 향상된다.
- [0212] 한편, 열경화형 점착제 조성물 및 점착제 조성물 용액의 조제 및 이들의 보관은 차광 환경 하에서 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 자외선 조사에 의해 열경화형 점착제 조성물의 점착력이 저하할 경우, 자외선 차폐 환경 하, 예를 들면 옐로룸(Yellow room) 내에서 조제 및 보관을 행하는 것이 바람직하다. 열경화형 점착제 조성물의 광 경화 반응의 진행을 보다 억제하고, 광 조사 후에 있어서의 점착제층의 점착력의 저하 효과를 보다 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0213] <점착제층 및 그 제조 방법>
- [0214] 본 발명의 그 밖의 일 형태는 상기의 열경화형 점착제 조성물의 열경화물에 관한다. 본 발명의 더욱 다른 일 형태는 상기의 열경화형 점착제 조성물의 열경화물로 구성되는 점착제층에도 관한다.
- [0215] 한편, 전술한 것 같이, 열경화물은 열에 의해 가교 반응이 진행되는 것으로 형성되는 경화 물이다. 열경화물은 반드시 가열을 필요로 하는 것이 아니고, 실온(20℃ 이상 25℃ 이하)에서 경화된 경화물도 포함하는 것으로 한다.
- [0216] 본 발명의 일 형태에 관련되는 열경화형 점착제 조성물의 열경화물은 광 조사에 의해 점착력이 저하한다. 이것 때문에, 본 발명의 일 형태에 관련되는 점착제층은 점착 상태에서는 극에 달해서 양호한 점착성을 나타내면서, 광 조사 처리를 행하는 것에 의해 현저하게 뛰어난 리워크성을 나타낸다. 여기에서, 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름의 광 조사 처리 전의 점착력에 대하여, 광 조사 후의 점착력의 비율은 후술하는 점착 필름의 광 조사 처리 후의 점착력의 비율과 동일한 범위인 것이 바람직하다.
- [0217] 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착제층의 점착력은 점착성과 리워크성의 양립의 관점에서, 후술하는 점착 필름의 점착력과 동일한 범위인 것이 바람직하다. 한편, 점착력은 인장시험기를 사용해서 측정할 수 있고, 측정 방법의 상세한 것은 실시예에 기재한다.
- [0218] 또한, 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착제층의 광 조사 처리 후의 점착력은 리워크성의 관점에서 후술하는 점착 필름의 광 조사 처리 후의 점착력과 동일한 범위인 것이 바람직하다. 한편, 광 조사 처리 후의 점착력은 인장시험기를 사용해서 측정할 수 있고, 측정 방법의 상세한 것은 실시예에 기재한다. 점착제층의 광 조사 처리에 있어서의 바람직한 조사 광, 조사 에너지의 바람직한 범위에 대해서도 모두 각각 후술하는 점착 필름의 광 조사 처리의 바람직한 조건과 동일하다.
- [0219] 점착제층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지的方法을 사용할 수 있다. 열경화형 점착제 조성물 자체 또는 점착제 조성물 용액을 지지체 위에 도공하고, 형성되는 도막에 대하여 필요에 따라서 가열 건조 처리 또는 가열 처리를 행하는 방법인 것이 바람직하다.
- [0220] 또한, 열경화형 점착제 조성물의 도포 두께(건조 후의 두께, 점착제층의 두께)는 특별히 제한되지 않는다. 해당 두께는 점착제층의 용도나 점착 필름으로서 사용할 경우는 그 기재의 종류 등에 따라서 선택하면 좋다. 해당 두께는 1 μm 이상 500 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 해당 두께는 10 μm 이상 300 μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 20 μm 이상 200 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0221] 도공 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지的方法을 사용할 수 있다. 예를 들면, 내츄럴 코터, 나이프 벨트 코터, 플로팅 나이프, 나이프 오버롤, 나이프 온 오프셋, 스프레이, 딥, 키스 롤, 스퀴즈 롤, 리버스 롤, 에어 블레이드, 커튼 플로우 코터, 닥터 블레이드, 와이어 바, 다이 코터, 콤팩트 코터, 베이커 애플리케이션 및 그라비아 코터 등의 장치를 이용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0222] 점착제층의 형성에 열경화형 점착제 조성물 자체를 사용할 경우, 열경화형 점착제 조성물의 가열 처리 온도는 가교 반응의 진행이 충분히 할 수 있는 온도이면 특별히 제한되지 않는다. 가열 처리 온도는 20℃ 이상 150℃ 이하인 것이 바람직하며, 40℃ 이상 150℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 가열 처리 온도는 50℃ 이상

140℃ 이하인 것이 또한 바람직하며, 80℃ 이상 130℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이 경우 열경화형 점착제 조성물의 가열 처리 시간은 가교 반응의 진행이 충분히 할 수 있는 시간이면 특별히 제한되지 않는다. 가열 처리 시간은 5초 이상 20분 이하인 것이 바람직하며, 30초 이상 10분 이하인 것이 보다 바람직하며, 1분 이상 7분 이하인 것이 더욱 바람직하다. 가열 조건을 상기 범위로 하는 것에 의해, 열경화형 점착제 조성물의 가교 반응을 보다 적절하게 진행시킬 수 있고, 보다 양호한 점착력을 갖는 점착제층을 수득할 수 있다.

[0223] 또한, 점착제층의 형성에 점착제 조성물 용액을 사용할 경우, 점착제 조성물 용액의 가열 건조 처리 온도는 가교 반응의 진행이 충분히 할 수 있는 온도이면 특별히 제한되지 않는다. 가열 건조 처리 온도는 40℃ 이상 150℃ 이하인 것이 바람직하며, 50℃ 이상 140℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 80℃ 이상 130℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이 경우, 가열 건조 처리 시간은 가교 반응의 진행이 충분히 할 수 있는 시간이면 특별히 제한되지 않는다. 가열 건조 처리 시간은 5초 이상 20분 이하인 것이 바람직하며, 30초 이상 10분 이하인 것이 보다 바람직하며, 1분 이상 7분 이하인 것이 더욱 바람직하다. 가열 건조 처리 조건을 상기 범위로 하는 것에 의해, 용제를 충분히 제거할 수 있다. 또한, 열경화형 점착제 조성물의 가교 반응을 보다 적절하게 진행시켜, 보다 양호한 점착력을 갖는 점착제층을 수득할 수 있다.

[0224] 또한 점착제층의 형성 시에는 도포 및 가열 처리 또는 가열 건조 처리의 후, 에이징 처리를 더욱 행하는 것이 바람직하다. 에이징 처리를 행하는 것으로, 점착제 조성물의 가교 반응을 보다 적절하게 진행시켜 보다 양호한 점착력을 갖는 점착제층을 수득할 수 있다. 에이징 처리 조건은 특별히 제한되지 않고, 점착제층의 제조 방법에 있어서의 공지의 조건을 채용할 수 있다. 에이징 처리 온도는 10℃ 이상 40℃ 이하인 것이 바람직하며, 실온(20℃ 이상 25℃ 이하)인 것이 보다 바람직하다. 에이징 처리 습도는 상대습도 10% RH 이상 80% RH 이하인 것이 바람직하며, 40% RH 이상 50% RH 이하인 것이 바람직하다. 에이징 처리 시간은 1일 이상 7일 이하인 것이 바람직하다. 이에 의해, 바람직한 에이징 처리 조건의 하나의 예로서는 23℃ 50% RH의 환경 하 에이징 처리를 7일 행하는 것을 들 수 있다. 에이징 처리 조건을 상기 범위로 함으로써 점착제 조성물의 가교 반응을 보다 적절하게 진행시켜 보다 양호한 점착력을 갖는 점착제층을 수득할 수 있다.

[0225] 한편, 에이징 처리는 지지체, 가열 건조 및 가열 후의 도막 및 후술하는 박리 필름을 이 순서대로 적층시킨 상태로 행하는 것이 바람직하다.

[0226] 한편, 점착제층의 형성 및 보관은 차광 환경 하에서 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면 자외선 조사에 의해 열경화형 점착제 조성물 및 그 열경화물의 점착력이 저하할 경우, 자외선 차폐 환경 하 예를 들면 옐로우 룸 내에서 형성 및 보관을 행하는 것이 바람직하다. 열경화형 점착제 조성물 및 그 열경화물의 광 경화 반응의 진행을 보다 억제하고, 광 조사 후에 있어서의 점착제층의 점착력의 저하 효과를 보다 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0227] <점착 필름>

[0228] 본 발명의 다른 일 형태는 기재와 상기 열경화형 점착제 조성물의 열경화물로 구성되는 점착제층(즉, 전술한 점착제층)을 포함하는, 점착 필름에 관한다. 다시 말해, 해당 형태는 기재와 상기의 열경화형 점착제 조성물의 열경화물로 구성되는 점착제층을 포함하는, 점착 필름이라고도 할 수 있다. 한편, 점착제층의 상세한 내용은 상술한 바와 동일하다.

[0229] 점착 필름은 표면 보호 필름인 것이 바람직하다. 표면 보호 필름은 제품의 제조 과정 또는 최종 제품이 사용될 때까지 사이, 각종 광학 부품, 각종 기재 등의 부재 표면에 표면 보호의 목적으로 접합되는 필름이다.

[0230] 점착제층은 기재의 적어도 한 쪽의 표면 상에 직접 또는 다른 부재를 사이에 두고서 배치된다. 이들 중에서도, 점착제층은 기재의 한 쪽의 표면 상에 직접 또는 다른 부재를 사이에 두고서 배치되는 것이 바람직하다.

[0231] 기재는 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 수지 필름인 것이 바람직하다. 수지 필름은 높은 표면 보호성, 양호한 취급성 높은 투명성 등 점착 필름 용도, 특히 표면 보호 필름 용도에 있어서 필요로 되는 특성이 뛰어나기 때문이다. 수지 필름을 구성하는 수지는 특별히 제한되지 않고, 공지의 물질을 사용할 수 있다. 여기에서, 「수지를 주성분이라고 하는 필름」은 수지 필름의 총 질량에 대하여 주목하는 수지의 함유량이 50질량% 이상인 것을 나타낸다. 여기에서, 주목하는 수지의 함유량은 수지 필름의 총 질량에 대하여 70질량% 이상인 것이 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 주목하는 수지의 함유량은 수지 필름의 총 질량에 대하여 90질량% 이상인 것이 바람직하며, 95질량% 이상인 것이 특히 바람직하다(상한 100질량%).

[0232] 수지 필름을 구성하는 수지로서는 예를 들어 폴리에스터계 수지, 셀룰로스계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지, 스타이렌계 수지, 올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지 등의 수지를 주 성분으로 하는 필름 등을 들

수 있다. 폴리에스터계 수지로서는 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(P E T), 폴리에틸렌나프탈레이트(P E N), 폴리부틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 셀룰로오스계 수지로서는 예를 들어 디아세틸셀룰로스, 트리아세틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 아크릴계 수지로서는 예를 들어 폴리메틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 스타이렌계 수지로서는 예를 들어 폴리스타이렌, 아크릴로니트릴-스타이렌 공중합체 등을 들 수 있다. 올레핀계 수지로서는 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 환상 구조(바람직하게는 노르보르넨 구조)를 갖는 폴리올레핀, 에틸렌-프로필렌 공중합체를 들 수 있다. 폴리아미드계 수지로서는 예를 들어, 나일론 6, 나일론 6,6, 방향족 폴리아미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 폴리에스터계 수지를 주성분으로 하는 필름(폴리에스터계 수지 필름)인 것이 바람직하다. 또한, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 주성분으로 하는 필름(폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, P E T 필름)인 것이 보다 바람직하다. 수지 필름을 구성하는 수지 재료는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.

[0233] 기재의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 10 μm 이상 500 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 기재의 막 두께는 20 μm 이상 200 μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 40 μm 이상 100 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0234] 기재는 표면 처리를 하고 있어도 좋다. 표면 처리로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 사용할 수 있다.

[0235] 점착 필름은 기재 및 점착제층 이외에 다른 부재를 더욱 갖고 있어도 좋다. 다른 부재로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 점착제층이 갖는 각종 부재를 들 수 있다. 예를 들면, 기재와 점착제층의 사이에 설치되는 중간층이나 점착제층의 기재 측과는 반대측의 표면에 접합되는 박리 필름 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 박리 필름이 바람직하다. 한편, 중간층이나 박리 필름은 특별히 제한되지 않고, 점착 필름 분야에서 사용할 수 있는 공지의 물질을 이용할 수 있다.

[0236] 박리 필름으로서의 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 표면을 실리콘 박리제로 처리한 제품 등을 들 수 있다. 박리 필름의 시판 제품으로서의 예를 들어 미쓰비시 수지(三菱樹脂) 주식 회사제의 다이아 포일(DIA FOIL) (등록상표)MR F38 등을 들 수 있다.

[0237] 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 사용할 수 있다. 상기의 열경화형 점착제 조성물 자체 또는 상기의 점착제 조성물 용액을 기재 위에 도공하고, 형성되는 도막에 대하여 필요에 따라서 가열 건조 처리 또는 가열 처리를 행하는 방법인 것이 바람직하다.

[0238] 이것에 의해 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름의 바람직한 하나의 예는 수지 필름과 수지 필름의 한 면 위에 배치된, 상기의 열경화형 점착제 조성물의 열경화물로 구성되는 점착제층을 갖는 표면 보호 필름이다.

[0239] 한편, 점착 필름의 제조 및 보관은 차광 환경 하에서 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 자외선 조사에 의해 열경화형 점착제 조성물 및 그 경화물의 점착력이 저하할 경우, 자외선 차폐 환경 하 예를 들면 옐로 룸 내에서 제조 및 보관을 행하는 것이 바람직하다. 열경화형 점착제 조성물 및 그 경화물의 광 경화 반응의 진행을 보다 억제하고, 광 조사 후에 있어서의 점착제층의 점착력의 저하 효과를 보다 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0240] 또한, 본 발명의 일 형태에 관련되는 점착 필름의 점착제층은 광 조사 처리에 의해 점착력이 저하한다. 이것 때문에 본 발명의 일 형태에 관련되는 점착 필름은 점착 상태에서는 극에 달해서 양호한 점착성을 나타내면서 리워크시에 광 조사 처리를 행하는 것에 의해 현저하게 뛰어난 리워크성을 나타낸다. 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름의 광 조사 처리 전의 점착력에 대하여 광 조사 처리 후의 점착력의 비율은 100% 미만이면 특별히 제한되지 않는다. 해당 비율은 리워크성의 관점에서 값이 작을수록 바람직하다. 피착체를 유리라고 했을 경우, 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름, 특히 표면 보호 필름의 해당 비율은 0% 이상 75% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 해당 비율은 0% 이상 50% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0% 이상 30% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 해당 비율은 0% 이상 25% 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다. 그리고, 해당 비율은 0% 이상 20% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0241] 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름의 광 조사 처리 전의 점착력은 특별히 제한되지 않는다. 피착체를 유리라고 했을 경우, 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름, 특히 표면 보호 필름의 해당 점착력은 5g/25mm 이상 20g/25mm 이하인 것이 바람직하다. 또 해당 점착력은 6g/25mm 이상 15g/25mm 이하인 것이 보다 바람직하며, 8g/25mm 이상 14g/25mm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서, 점착 필름의 점착성과 리워크성이 보다 높은 수준으로 양립된다. 한편 점착력은 인장시험기를 사용해서 측정할 수 있고, 측정 방법의 상세한 것은 실시예에 기재한다.

[0242] 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름의 광 조사 처리 후의 점착력은 광 조사 처리 전보다 작은 값이면

특별히 제한되지 않는다. 해당 점착력은 리워크성의 관점에서 값이 작을수록 바람직하다. 피착체를 유리라고 했을 경우, 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름, 특히 표면 보호 필름의 해당 점착력은 상기 점착 필름의 광 조사 전의 점착력보다도 낮은 값이면 특별히 제한되지 않지만, 5g/25mm 미만인 것이 바람직하다. 또한, 해당 점착력은 3g/25mm 이하인 것이 보다 바람직하며, 2.5g/25mm 이하인 것이 더욱 바람직하다(하한0g/25mm). 한편, 광 조사 처리 후의 점착력은 인장시험기를 사용해서 측정할 수 있고, 측정 방법의 상세한 것은 실시예에 기재한다.

[0243] 본 발명의 점착 필름은 기재 오염성 관련하여 하기 식 1의 박리 강도의 비율이 70% 이상, 바람직하게는 70% 내지 100%가 될 수 있다. 상기 범위에서, 보호 필름의 기재를 오염시키지 않는 효과가 있을 수 있다:

[0244] [식 1]

[0245] 박리 강도의 비율 = $PS2/PS1 \times 100$

[0246] (상기 식 1에서, PS1은 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 23℃ × 50% RH, 300mm/분의 박리 속도로 180°의 방향으로 박리시 박리 강도(단위: g/25mm),

[0247] PS2는 무알칼리 유리에 본 발명의 점착 필름을 합지하고, 40℃에서 2주일동안 정치한 후 상기 무알칼리 유리로부터 상기 점착 필름을 2400mm/분의 박리 속도로 180°의 방향으로 박리한 후, 상기 점착 필름이 박리된 면에 상기 점착 시트를 합지한 후 상기 점착 시트를 23℃ × 50% RH, 300mm/분의 박리 속도로 180°의 방향으로 박리시 박리 강도(단위: g/25mm)).

[0248] 상기 점착 시트는 하기 실시예에서 제조된 것을 사용할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0249] 본 발명의 점착 필름은 젖음성이 5초 미만이 될 수 있다. 상기 범위에서, 피착체에 대한 합지 시간이 짧아서 공정성이 개선될 수 있다. 젖음성은 하기의 방법으로 측정될 수 있다: 점착 필름의 상부면에 PET 필름을 점착시켜 점착 시트를 제조하고, 상기 제조한 점착 시트를 폭 25mm, 길이 200mm으로서 상부면이 직사각형인 형태로 재단하여 시편을 제조하고, 상기 시편을 상기 점착 필름의 하부면 중 길이 5mm 폭 25mm만이 무알칼리 유리의 표면과 점착하도록 합지하고, 상기 무알칼리 유리면과 점착 필름이 이루는 각도가 20° 내지 30°가 되도록 시편을 일시적으로 고정시킨 다음, 상기 시편을 중력만에 의해 무알칼리 유리면과 접촉시켰을 때, 점착 필름이 무알칼리 유리 표면에 젖어 퍼지는 시간을 측정한다. 도 1에서 젖음성을 평가하는 모식도를 나타내었다. 도 1에 대한 상세 내용은 하기 젖음성 평가 부분을 참고한다.

[0250] 광 조사 처리에 있어서의 조사 광으로서는 (D)성분에 의한 (B)성분의 광중합, 가교를 진행시킬 수 있으면 특별히 제한되지 않는다. 해당 조사 광은 (D)성분 및 (B)성분의 종류 등에 의해 적당히 선택될 수 있다. 이들 중에서도, 제어성 및 취급성의 장점, 가격의 관점에서 자외선인 것이 바람직하며, 파장 200nm 이상 400nm 이하의 자외선인 것이 더욱 바람직하다.

[0251] 광 조사 장치는 특별히 제한되지 않고, 공지의 장치를 사용할 수 있다. 자외선 조사 처리의 경우, 예를 들어, 메탈 할라이드 램프, 고압 수은 램프, UV-LED 램프, 저압 수은 램프, 크세논 아크 램프, 카본 아크 램프, 엑시머 램프, UV 광 레이저 등의 광원을 예로서 들 수 있다.

[0252] 광 조사 에너지량은 특별히 제한되지 않는다. 자외선 조사 처리의 경우, 자외선 조사 에너지량은 50mJ/cm² 이상 5000mJ/cm² 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 경우, 자외선 조사 에너지량은 100mJ/cm² 이상 3000mJ/cm² 이하인 것이 보다 바람직하며, 300mJ/cm² 이상 1500mJ/cm² 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0253] 본 발명의 일 형태에 관련되는 점착 필름에 있어서, LED 안정성 시험 후의 자외선 조사 전의 점착력(LED 안정성 시험 후 점착력)은 자외선 차폐 환경 하에서 제조 및 보관했을 경우의 자외선 조사 전의 점착력으로부터 변화되지 않는 것이 바람직하다. 여기에서, LED 안정성 시험은 자외선 차폐 환경 하에서 제조 및 보관한 점착 필름을, 23℃×50% RH, LED 조명 하(500Lux)의 시험 환경 하에서 15일(360시간) 방치하는 것으로 행한다. LED 안정성 시험 후 점착력의 값을, 자외선 차폐 환경 하에서 제조 및 보관했을 경우의 자외선 조사 전의 점착력의 값으로 나눈 값을 점착력비라고 한다. 피착체를 유리라고 했을 경우, 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름, 특히 표면 보호 필름의 점착력비(유리 점착력비)는 특별히 제한되지 않지만, 0.8 이상 1.2 이하인 것이 바람직하다.

[0254] 본 발명의 일 형태에 관련되는 점착 필름에 있어서, LED 안정성 시험 후의 자외선 조사 후의 점착력(LED 안정성 시험 후의 UV 처리 후 점착력)은 자외선 차폐 환경 하에서 제조 및 보관한 후, 자외선 조사 처리를 행

했을 경우의 자외선 조사 후의 점착력으로부터 변화되지 않는 것이 바람직하다. 여기에서, LED 안정성 시험은 자외선 차폐 환경 하에서 제조 및 보관한 점착 필름을 23℃×50% RH, LED 조명 하(500Lux)의 시험 환경 하에서 15일(360시간) 방치하는 것으로 행한다. LED 안정성 시험 후의 UV 처리 후 점착력의 값을 자외선 차폐 환경 하에서 제조 및 보관한 후, 자외선 조사 처리를 행했을 경우의 자외선 조사 후의 점착력의 값으로 나눈 값을 자외선 조사 후의 점착력비라고 한다. 피착체를 유리라고 했을 경우, 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름, 특히 표면 보호 필름의 자외선 조사 후의 점착력 비(자외선 조사 후의 유리 점착력 비)는 특별히 제한되지 않지만, 1.2 이하인 것이 바람직하다(하한 0).

[0255] 본 발명의 일 형태에 관련되는 점착 필름의 박리 대 전압은 특별히 제한되지 않는다. 박리 대 전압의 절대치는 박리 후의 점착 필름이 대전하지 않고 작업성이 뛰어나다라는 관점에서 값이 작을수록 바람직하다. 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 점착 필름, 특히 표면 보호 필름의 박리 대 전압의 절대치는 10kV 이하인 것이 바람직하다. 또한, 해당 절대치는 2kV 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5kV 이하인 것이 더욱 바람직하다. 그리고, 해당 절대치는 0.3kV 이하인 것이 보다 또한 바람직하며, 0.2kV 이하인 것이 특히 바람직하다(하한 0kV). 한편, 박리 대 전압은 전위측정기를 사용해서 측정할 수 있고, 측정 방법의 상세한 것은 실시예에 기재한다.

[0256] 본 발명의 효과를 이하의 실시예 및 비교예를 사용해서 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0257] 이하의 순서를 따라 열경화형 점착제 조성물을 조제했다. 이하, 열경화형 점착제 조성물의 조제 및 보관 및 표면 보호 필름의 제조 및 평가는 모두 자외선을 차폐하는 옐로 룸 내에서 실시했다. 다시 말해, 열경화형 점착제 조성물 및 표면 보호 필름은 하기 평가에서 의도적으로 자외선하는 경우를 제외하고는 그 제조로부터 평가가 완료할 때까지의 사이에 자외선 차폐 환경 하에 존재하고 있었다.

[0258] <열경화형 점착제 조성물의 조제>

[0259] [열경화형 점착제 조성물 1의 조제]

[0260] (A)성분인 네가미공업(根上工業) 주식 회사제 상품명: 아트 레진(ART RESIN)(등록상표) UN5500P 100질량부에 대하여, (B)성분으로서 TMP TA 35질량부, (C)성분으로서 아사히화성(旭化成) 주식 회사제 상품명: 듀라네이트(DURANATE)(등록상표) D101 5.3질량부 및 아사히화성(旭化成) 주식 회사제 상품명: 듀라네이트(DURANATE)(등록상표) E402-80B 3.9질량부, (D)성분으로서 IGM Resins사제 상품명: Omnirad(등록상표) TPOH 1질량부, (E)성분으로서 3M 저팬 주식 회사제 상품명: 3M(상표) 이온 액체형 대전 방지제 FC4400 2질량부, (F)성분으로서 DIC 주식 회사제 상품명: 메가팩(MEGAFACE)(등록상표) RS 56 0.3질량부를 혼합해서 열경화형 점착제 조성물 1을 조제했다. 그리고, 해당 열경화형 점착제 조성물의 농도(각 성분의 합계량의 농도)이 50질량%가 되도록 초산 에틸을 더하고, 점착제 조성물 용액 1을 조제했다.

[0261] [열경화형 점착제 조성물 2 내지 27의 조제]

[0262] 상기 열경화형 점착제 조성물 1의 조제에 있어서 각 성분의 종류, 첨가량을 하기 표 1 내지 표 4에서 기재한 바와 같이 변경하고, 각 열경화형 점착제 조성물을 조제했다. 그리고, 상기 열경화형 점착제 조성물 1의 조제와 마찬가지로 하여 각 점착제 조성물 용액을 조제했다.

[0263] 각 열경화형 점착제 조성물의 처방을 하기 표 1 내지 표 4에 나타낸다. 표 중에 있어서, NCO 기는 이소시아네이트기를 나타낸다. 한편, 하기 표 1 내지 표 4에 있어서 각 성분의 상세를 이하에 나타낸다. 여기에서 실록산 골격 뒤에 기재한 괄호 안에는 폴리에테르 골격으로부터 이루어지는 부분 구조 및 실록산 골격으로부터 이루어지는 부분 구조의 총 질량에 대하여 실록산 골격으로부터 이루어지는 부분 구조의 함유 비율(질량%을 나타낸다. 또한, 표 4에서 기재가 없는 성분은 표 4에 기재의 각 열경화형 점착제 조성물의 조제에는 사용하지 않았다.

[0264] [(A)성분: 폴리에테르 골격 및 2개 이상의 수산기 함유 우레탄 프리폴리머]

[0265] A1: 아트 레진(ART RESIN)(등록상표) UN5500P(양쪽 말단이 수산기이며, 측사슬에 아크릴로일옥시기를 가지고, 동시에 폴리에테르 골격을 갖는 우레탄 프리폴리머), 네가미공업(根上工業) 주식 회사제;

[0266] A2: 아트 레진(ART RESIN)(등록상표) UN5500PSi(양쪽 말단이 수산기이며, 측사슬에 아크릴로일옥시기를 가지고 동시에 폴리에테르 골격 및 실록산 골격(10질량%)을 갖는 우레탄 프리폴리머), 네가미공업(根上工業) 주식 회사제;

- [0267] A3: 아트 레진(ART RESIN)(등록상표)UN5500 P S i 5 (양쪽 말단이 수산기이며, 측사슬에 아크릴로일옥시기를 가지고 동시에 폴리에테르 골격 및 실록산 골격(30질량%)을 갖는 우레탄 프리폴리머), 네가미공업(根上工業) 주식 회사제;
- [0268] [(A') 성분: 폴리에테르 골격을 갖지 않는 수산기 함유 우레탄 프리폴리머]
- [0269] A4: 아트 레진(ART RESIN)(등록상표)UN5500 (양쪽 말단이 수산기이며, 측사슬에 아크릴로일옥시기를 가지고 동시에 폴리카보네이트 골격을 갖는 우레탄 프리폴리머), 네가미공업(根上工業) 주식 회사제.
- [0270] [(B)성분: 다관능 (메타)아크릴레이트]
- [0271] B1: T M P T A(트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 수산기 값 0m g K O H/g).
- [0272] [(C)성분: 가교제]
- [0273] C1: 듀라네이트(DURANATE)(등록상표) D101(2관능 이소시아네이트(H D I)), 아사히화성(旭化成) 주식 회사제;
- [0274] C2: 듀라네이트(DURANATE)(등록상표)E402-80B(탄성형3관능 이소시아네이트), 아사히화성(旭化成) 주식 회사제;
- [0275] C3: 파로일(PAROIL)(등록상표)T C P(피옥시 2탄산 비스(4-t-부틸사이클로헥실)), 일유기름주식 회사제.
- [0276] [(D)성분: 광 라디칼 개시제]
- [0277] D1: O m n i r a d(등록상표)T P O H (2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드), I G M R e s i n s 사제.
- [0278] [(E)성분: 대전 방지제]
- [0279] E1: 3M (상표)이온 액체형 대전 방지제 F C 4400(트리-n-부틸메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술포)이미드), 3M 저팬 주식 회사제.
- [0280] [(F)성분: 반응성 표면 개질제]
- [0281] F1: 메가팩(MEGAFACE)(등록상표)R S 56(함불소기, 친수성기, 친유성기 및 자외선 반응성 기 함유 올리고머), D I C 주식 회사제;
- [0282] F2: B Y K(등록상표)-U V 3500(아크릴 관능기를 갖는, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산), 빅케미·저팬 주식 회사제.
- [0283] [(G)성분: 안정제]
- [0284] G1: I r g a n o x(등록상표) 1010(펜타에리트리톨-테트라 키스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 힌더드 페놀계 산화 방지제), B A S F 저팬 주식 회사제;
- [0285] G2: T i n u v i n(등록상표) 292(비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트와 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트와의 혼합물, 힌더드 아민계 광 안정제 (H A L S)), B A S F 저팬 주식 회사제.
- [0286] <표면 보호 필름(점착 필름)의 제조>
- [0287] [표면 보호 필름 1의 제조]
- [0288] 한 면에 A S 처리(대전 방지 처리)를 한 두께 75 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트(P E T) 필름을 준비했다. 해당 P E T 필름의 A S 처리면 측과는 반대측의 면에 상기 제작한 점착제 조성물 용액을 건조 후의 두께가 75 μ m가 되도록 도포하였다. 그 다음에 P E T 필름상의 도막을 120 $^{\circ}$ C의 열풍 순환식 오븐에서 5분간 건조시켜 P E T 필름 위에 점착제층을 형성했다. 계속해서 점착제층의 표면(P E T 필름측의 면과는 반대측의 면)에 박리 필름(다이아 포일(DIA FOIL)(등록상표) M R F 38(두께 38 μ m의 P E T 필름의 표면을 실리콘 박리제로 처리한 것), 미쓰비시수지(三菱樹脂) 주식 회사제)을 접합하였다. 그 후, P E T 필름과 점착제층과 박리 필름이 이 순서대로 적층 되어서 되는 적층체를 23 $^{\circ}$ C \times 50% R H의 시험 환경 하, 7일간 방치하고, 표면 보호 필름 1을 제조했다.
- [0289] [표면 보호 필름 2 내지 27의 제조]
- [0290] 상기 표면 보호 필름 1의 제조에 있어서, 점착제 조성물 용액 1을 점착제 조성물 용액 2 내지 27로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여 각 표면 보호 필름을 제조했다.

- [0291] <표면 보호 필름의 평가 1>
- [0292] 상기 제조한 표면 보호 필름 1 내지 20에 대해서 이하의 평가를 행했다. 각 평가 결과는 하기 표 1, 하기 표 2, 하기 표 3에 나타낸다.
- [0293] [유리 점착력(점착성)]
- [0294] 상기 얻을 수 있었던 표면 보호 필름을 폭 25mm, 길이 200mm으로 재단했다. 그 다음에, 박리 필름을 박리한 후의 표면 보호 필름의 점착제층 표면과 무알칼리 유리(EAGLE XG(등록상표), Corning사제)를 압착했다. 압착은 질량 2000g의 고무 롤(두께 6mm의 고무층으로 피복됨, 폭 45mm, 지름(고무층을 포함) 95mm의 롤, 롤 표면의 스프링 정도 80Hs)을 사용해서 하였다. 압착 후, 3시간 방치한 뒤, 무알칼리 유리로부터 표면 보호 필름을 박리했을 때의 강도를 측정했다. 강도 측정은 23℃×50% RH의 시험 환경 하, 인장시험기(TA.XT plus, Stable Micro systems)를 사용하고, 2400mm/분의 박리 속도로 180°의 방향으로 무알칼리 유리로부터 표면 보호 필름을 박리하는 조건으로 하였다. 그리고, 해당 측정에 의해 얻을 수 있었던 값을 표면 보호 필름의 유리 점착력(g/25mm)이라고 했다. 한편, 유리 점착력은 5g/25mm 이상 20g/25mm 이하일 경우에 양호하다고 했다.
- [0295] [자외선 조사 후의 유리 점착력(리워크성)]
- [0296] 상기 얻을 수 있었던 표면 보호 필름을 폭 25mm, 길이 200mm으로 재단했다. 그 다음에 박리 필름을 박리한 후의 표면 보호 필름의 점착제층 표면과 무알칼리 유리(EAGLE XG(등록상표), Corning사제)를 상기 유리 점착력의 평가로 동일한 방법으로 압착했다. 압착 후, 3시간 방치한 뒤, 표면 보호 필름에 대하여 PET 필름 측에서 PET 필름 통과하도록 자외선을 조사하고, 점착제층의 경화를 진행시켰다. 자외선 조사는 23℃×50% RH의 시험 환경 하, 메탈할라이드 램프를 사용하고, 300mJ/cm²의 조건으로 하였다. 그 후, 상기 유리 점착력의 측정과 마찬가지로 하여 유리 점착력을 측정했다. 이 값을 표면 보호 필름의 자외선 조사 후의 유리 점착력(g/25mm)이라고 했다. 자외선 조사 후의 유리 점착력은 유리 점착력의 값으로부터 저하하고 있으면 특별히 제한되지 않지만, 5g/25mm 미만일 경우에 특히 양호하다고 했다.
- [0297] [타발 가공성(점착제층의 탈락의 발생 빈도)]
- [0298] 상기 얻을 수 있었던 표면 보호 필름으로부터 박리 필름을 박리했다. 그 다음에, JIS K5600-5-4: 1999기재의 굽기 경도 시험법을 참조하고, 점착제 찌꺼기(잔사)의 발생 유무를 확인했다. 구체적으로는, 점착제층 표면에 SUS제의 뾰족한 끝이 1mmφ인 펜을 45°의 각도로 500g 및 1000g의 하중으로 누르고, 2cm 미끄러지게 했을 때의 점착제 찌꺼기(잔사)의 발생 유무를 확인했다. 한편, 해당 시험에 있어서의 점착제 찌꺼기(잔사)의 발생의 정도로서 타발시 점착제층의 탈락의 발생 빈도가 대응하는 경향을 확인하였다. 이것 때문에, 해당 시험 결과는 타발 가공성의 지표로서 이용할 수 있다. 이하의 기준을 따라 표면 보호 필름의 타발 가공성을 평가하고, 하기 △ 평가 이상이 양호한 결과라고 했다:
- [0299] (평가 기준)
- [0300] ◎: 1000g 하중에 있어서, 점착제 찌꺼기(잔사)가 발생하지 않았다,
- [0301] ○: 1000g 하중에 있어서, 점착제 찌꺼기(잔사)가 발생하지만, 500g 하중에 있어서, 점착제 찌꺼기(잔사)가 발생하지 않았다,
- [0302] △: 500g 하중에 있어서, 점착제층의 일부에서 점착제 찌꺼기(잔사)가 발생했다,
- [0303] ×: 500g 하중에 있어서, 점착제층의 전면에서 점착제 찌꺼기(잔사)가 발생했다.
- [0304] [박리 대 전압]
- [0305] 상기 유리 점착력의 측정과 마찬가지로 하고, 표면 보호 필름과 무알칼리 유리(EAGLE XG(등록상표), Corning사제)를 압착했다. 압착 후, 3시간 방치한 뒤, 상기 유리 점착력의 측정과 마찬가지로 하여, 무알칼리 유리로부터 표면 보호 필름을 박리했다. 이 때, 박리시에 발생하는 표면 보호 필름의 전위를 측정했다. 전위의 측정은 23℃, 50% RH의 시험 환경하, 필름의 중앙에서 높이 30mm의 위치에 고정된 전위측정기(STAIRON(등록상표) DZ4, 시세이도 정전기 주식 회사제)을 사용하였다. 해당 측정에 의해 얻을 수 있는 값을 표면 보호 필름의 박리 대 전압(kV)이라고 했다. 한편, 박리 대 전압은 값이 작을수록 바람직하다.
- [0306] [기계 오염성]
- [0307] 점착제인 소켄화학(綜研化學) 주식 회사제 상품명: SK다인(DYNE)(등록상표) 2137과 가교제인 소켄화학(綜研化

學) 주식 회사제 상품명: TD-75, 첨가제인 소켄화학(綜研化學) 주식 회사제 상품명: A-50를 고흡분비 100/0.1/0.1(질량비)로서 용제인 초산 에틸에 첨가하고, 용액을 조제했다. 그 다음에 얻을 수 있었던 용액을 사용하고, 기재인 동양주식 회사제 상품명: 코스모 샤인(shine)(등록상표) A4300(폴리에스테르 필름, 75 μm 두께) 위에, 건조 후의 막 두께가 25 μm가 되도록 점착제층을 형성했다. 계속해서, 점착제층의 기재 측과는 반대측의 면에 박리 필름인 후지모리공업(藤森工業) 주식 회사제 박리 PET 38E0010BG을 붙여 접합하였다. 그 후, 얻을 수 있었던 기재/점착제층/박리 필름의 적층체를 실온에서 1주일 숙성하고, 점착 시트를 제작했다.

[0308] 상기 유리 점착력의 측정과 마찬가지로 하여, 표면 보호 필름과 무알칼리 유리(EAGLE XG(등록상표), Corning사제)과를 압착했다. 그리고, 40℃의 환경 아래로 2주일 정지한 후, 상기 유리 점착력의 측정과 마찬가지로 하고, 무알칼리 유리로부터 표면 보호 필름을 박리했다.

[0309] 그 다음에, (i)새로운 무알칼리 유리의 표면과 (ii)표면 보호 필름을 박리한 후의 무알칼리 유리의 박리면에 각각 상기 제작한 점착 시트를 압착했다. 압착은 질량 2000g의 고무 롤(두께 6mm의 고무층으로 피복됨, 폭 45mm, 지름(고무층을 포함) 95mm)의 롤, 롤 표면의 스프링 경도 80Hs)을 사용해서 하였다. 계속해서, 이들에서 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리했을 때의 강도를 각각 측정했다. 강도 측정은 23℃×50% RH의 시험 환경 하, 인장시험기를 사용하고, 300mm/분의 박리 속도로 180°의 방향으로 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리하는 조건으로 하였다. 그리고, 새로운 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리했을 때의 강도(g/25mm)에 대하여, 표면 보호 필름을 박리한 후의 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리했을 때의 강도(g/25mm)의 비율(%)을 산출했다. 그리고, 이하의 기준을 따라서 표면 보호 필름의 유리 오염성을 평가하고, 하기 △ 평가 이상이 양호한 결과라고 했다:

[0310] (평가 기준)

[0311] ◎: 표면 보호 필름을 박리한 후의 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리했을 때의 강도(g/25mm)의 비율이 90% 이상,

[0312] ○: 표면 보호 필름을 박리한 후의 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리했을 때의 강도(g/25mm)의 비율이 80% 이상 90% 미만,

[0313] △: 표면 보호 필름을 박리한 후의 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리했을 때의 강도(g/25mm)의 비율이 70% 이상 80% 미만,

[0314] ×: 표면 보호 필름을 박리한 후의 무알칼리 유리로부터 점착 시트를 박리했을 때의 강도(g/25mm)의 비율이 70% 미만.

[0315] [젖음성 시험]

[0316] 젖음성은 25℃에서 측정하였다. 상기 얻을 수 있었던 표면 보호 필름을 폭 25mm, 길이 200mm으로 재단했다. 그 다음에, 박리 필름을 박리한 후의 표면 보호 필름(도 1의 1)의 점착제층 표면(도 1의 2)과 무알칼리 유리(EAGLE XG(등록상표), Corning사제)(도 1의 3)를 표면 보호 필름의 길이 방향과 무알칼리 유리의 표면이 이루는 각도가 20° 내지 30°가 되도록 표면 보호 필름의 한 방향의 가장자리 면(폭 25mm, 길이 5mm)과 무알칼리 유리를 접촉시킨 상태로 손으로 잡았다. 그 후, 표면 보호 필름으로부터 손을 떨어지게 하고, 표면 보호 필름과 무알칼리 유리를 표면 보호 필름의 자체 중력만으로 접합했다(도 1의 화살표). 이 때의 표면 보호 필름의 점착제층 표면이 무알칼리 유리의 표면에 대하여 젖어 퍼지는 시간을 목시에 의해 측정했다. 그리고, 이하의 기준을 따라서 표면 보호 필름의 젖음성을 평가하고, 하기 △ 평가 이상이 양호한 결과라고 했다:

[0317] (평가 기준)

[0318] ◎: 젖어 퍼지는 시간이 3초 미만,

[0319] ○: 젖어 퍼지는 시간이 3초 이상 5초 미만,

[0320] △: 젖어 퍼지는 시간이 5초 이상 10초 미만,

[0321] ×: 젖어 퍼지는 시간이 10초 이상.

[0322] (표 1과 표 2) 각각의 열경화형 점착제 조성물의 처방, 및 각 표면 보호 필름의 평가 결과

표 1

		표면 보호 필름 번호						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)성분	A1 (질량부)	100	0	0	100	100	0	0
	A2 (질량부)	0	100	0	0	0	100	0
	A3 (질량부)	0	0	100	0	0	0	100
(A')성분	A4 (질량부)	0	0	0	0	0	0	0
(C)성분	C1 (질량부)	5.3	5.3	5.3	8.8	3.5	3.5	12.4
	C2 (질량부)	3.9	2.3	2.3	2.3	3.9	2.3	3.9
	C3 (질량부)	0	0	0	0	0.7	0.5	0
(B)성분	B1 (질량부)	35	35	50	50	50	35	35
(D)성분	D1 (질량부)	1	1	1	1	1	1	1
(E)성분	E1 (질량부)	2	2	2	2	2	2	2
(F)성분	F1 (질량부)	0.3	0	0	0.8	1	0.5	0
	F2 (질량부)	0	0.3	0.5	0	0	0	3
(A)성분의 수산기 총량에 대한 (C)성분의 NCO기 총량의 당량비(NCO(전체)(몰)/OH(몰))		2.01	1.58	1.55	2.79	1.50	1.13	3.47
(C)성분의 NCO기 총량에 대한 2관능 이소시아네이트의 NCO기량의 당량비(NCO(2관능)(몰)/NCO(전체)(몰))		0.75	0.83	0.83	0.89	0.66	0.77	0.87
유리 접착력(g/25mm)		7.2	9.8	12.0	6.9	7.8	8.2	9.2
자외선 조사 후의 유리 접착력(g/25mm)		1.9	2.2	1.8	1.4	1.6	2.1	2.4
타발 가공성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
박리 대 전압(kV)		0.12	0.11	0.18	0.20	0.15	0.12	0.11
기재 오염성		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
젖음성		○	◎	◎	○	○	◎	◎
참고		실시예						

표 2

		표면 보호 필름 번호						
		8	9	10	11	12	13	14
(A)성분	A1 (질량부)	0	0	0	100	100	100	100
	A2 (질량부)	0	100	0	0	0	0	0
	A3 (질량부)	100	0	100	0	0	0	0
(A')성분	A4 (질량부)	0	0	0	0	0	0	0

[0323]

[0324]

(C)성분	C1 (질량부)	12.4	8.8	5.3	5.3	0	5.3	8.8
	C2 (질량부)	3.9	3.9	3.9	0	3.9	3.9	2.3
	C3 (질량부)	0	1	0.5	0	0	0	0
(B)성분	B1 (질량부)	50	50	35	35	35	35	50
(D)성분	D1 (질량부)	1	1	1	1	1	1	1
(E)성분	E1 (질량부)	2	2	2	2	2	2	2
(F)성분	F1 (질량부)	0	0	0	0.3	0.3	0	0
	F2 (질량부)	5	3	2	0	0	0	0
(A)성분의 수산기 총량에 대한 (C)성분의 NCO기 총량의 당량비(NCO(전체)(몰)/OH(몰))		3.47	2.63	1.73	1.50	0.51	2.01	2.79
(C)성분의 NCO기 총량에 대한 2관능 이소시아네이트의 NCO기량의 당량비(NCO(2관능)(몰)/NCO(전체)(몰))		0.87	0.83	0.75	1.00	0	0.75	0.83
유리 점착력(g/25mm)		8.5	12.5	13.2	9.4	8.4	15.3	18.3
자외선 조사 후의 유리 점착력(g/25mm)		2.1	2.2	2.5	2.3	2.5	4.9	4.7
타발 가공성		◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
박리 대 전압(kV)		0.13	0.10	0.12	0.09	0.19	0.18	0.19
기재 오염성		○	◎	◎	△	○	◎	◎
젖음성		◎	◎	◎	○	○	○	○
참고		실시예						

[0325] (표 3) 각각의 열경화형 접착제 조성물의 처방, 및 각 표면 보호 필름의 평가 결과

표 3

[0326]

		표면 보호 필름 번호					
		15	16	17	18	19	20
(A)성분	A1 (질량부)	0	0	0	0	0	0
	A2 (질량부)	0	0	0	0	0	0
	A3 (질량부)	0	0	0	0	0	0
(A')성분	A4 (질량부)	100	100	100	100	100	100
(C)성분	C1 (질량부)	5.3	3.9	8.8	12.4	3.9	0
	C2 (질량부)	3.9	3.9	0	3.9	3.9	19.2
	C3 (질량부)	0	0.5	0	0	0.7	0
(B)성분	B1 (질량부)	35	35	50	35	50	35
(D)성분	D1 (질량부)	1	1	1	1	1	1
(E)성분	E1 (질량부)	2	2	2	2	3	3

(F)성분	F1 (질량부)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	F2 (질량부)	0	0	0	0	0	0
(A)성분의 수산기 총량에 대한 (C)성분의 NCO기 총량의 당량비(NCO(전체)(물)/OH(물))		4.16	3.34	5.15	8.31	3.34	5.20
(C)성분의 NCO기 총량에 대한 2관능 이소시아네이트의 NCO기량의 당량비(NCO(2관능)(물)/NCO(전체)(물))		0.75	0.68	1.00	0.87	0.68	0
유리 점착력(g/25mm)		12.1	11.2	7.4	10.0	15.0	12.0
자외선 조사 후의 유리 점착력(g/25mm)		1.9	2.1	2.2	1.7	2.6	2.1
타발 가공성		○	○	○	○	○	x
박리 대 전압(kV)		4.5	1.3	2.1	3.3	2.3	3.2
기재 오염성		◎	◎	△	◎	◎	◎
젖음성		x	x	x	x	x	x
참고		비교예					

[0328] 상기 표 1, 상기 표 2, 상기 표 3에 나타내는 것과 같이, 표면 보호 필름 15 내지 20은 본 발명의 범위의인 비교예에 관계되는 열경화형 점착제 조성물 15 내지 20으로부터 형성된 점착제층을 갖는다. 이들 열경화형 점착제 조성물은 (A)성분을 함유하지 않는다. 그리고, 표면 보호 필름 15 내지 19는 박리 대 전압이 보다 높고, 젖음성이 떨어지는 것이 확인되었다. 또한, 표면 보호 필름 20은 박리 대 전압이 보다 높고, 타발 가공성 및 젖음성이 떨어지는 것이 확인되었다.

[0329] 한편, 표면 보호 필름 1 내지 14는 본 발명의 범위 내인 실시예에 관계되는 열경화형 점착제 조성물 1 내지 14로부터 형성된 점착제층을 갖는다. 이들 표면 보호 필름 1 내지 14는 점착성과 리워크성을 높은 수준으로 양립하는 것이 확인되었다. 또한, 이들의 표면 보호 필름은 점착제층의 탈락의 발생이 생기기 어렵고, 박리 대 전압이 작고, 기재 오염성이 저감되며, 젖음성도 양호한 것이 확인되었다.

[0330] <표면 보호 필름의 평가 2>

[0331] 상기 제조한 표면 보호 필름 21 내지 27에 대해서 상기 표면 보호 필름의 평가 1과 동일한 방법 및 평가 기준에 의해, 유리 점착력, 자외선 조사 후의 유리 점착력, 타발 가공성, 박리 대 전압, 기재 오염성 및 젖음성 시험의 평가를 하였다. 또한, 상기 제조한 표면 보호 필름 1 및 21 내지 27에 대해서, 이들에 대해서 이하의 평가를 하였다. 각 평가 결과는 하기 표 4에 나타낸다.

[0332] [유리 점착력 비]

[0333] 상기 얻을 수 있었던 표면 보호 필름을 폭 25mm, 길이 200mm으로 재단했다. 그 다음에 박리 필름을 박리한 후의 표면 보호 필름의 점착제층 표면과 무알칼리 유리(EAGLE XG(등록상표), Corning사제)를 상기 유리 점착력의 평가와 동일한 방법으로 압착했다. 계속해서, 표면 보호 필름이 압착된 무알칼리 유리를 23℃×50% RH, LED 조명 하(500Lux)의 시험 환경 하에서 15일(360시간) 방치했다. 그 후, 상기 유리 점착력의 평가와 동일한 방법으로 무알칼리 유리로부터 표면 보호 필름을 박리했을 때의 강도를 측정하고, 이 값을 LED 안정성 시험 후 유리 점착력(g/25mm)이라고 했다. LED 안정성 시험 후 유리 점착력의 값을 상기에서 평가한 유리 점착력의 값으로 나눈 값을 유리 점착력 비라고 했다. 유리 점착력 비는 특히 한정되지 않지만, 0.8 이상 1.2 이하일 경우에 특히 양호하다고 했다.

[0334] [자외선 조사 후의 유리 점착력 비]

[0335] 상기 얻을 수 있었던 표면 보호 필름을 폭 25mm, 길이 200mm으로 재단했다. 그 다음에, 박리 필름을 박리한 후의 표면 보호 필름의 점착제층 표면과 무알칼리 유리(EAGLE XG(등록상표), Corning사제)를 상기 유리 점착력의 평가와 동일한 방법으로 압착했다. 계속해서, 표면 보호 필름이 압착된 무알칼리 유리를 23℃×50% RH, LED 조명 하(500Lux)의 시험 환경 하에서 15일(360시간) 방치했다. 그리고, 방치 후의 표면 보호 필름에 대하여 상기 자외선 조사 후의 유리 점착력의 평가와 동일한 방법으로 자외선을 조사하고, 점착제층의 경화를 진행시켰다. 그 후, 상기 유리 점착력의 측정과 마찬가지로 해서 유리 점착력을 측정했다. 이 값을 LED 안정성 시험 후의 자외선 조사 후 유리 점착력(g/25mm)이라고 했다. LED 안정성 시험 후의 자외선 조사 후 유리 점착력의 값을 상기에서 평가한 자외선 조사 후의 유리 점착력의 값으로 나눈 값을 자외선 조사 후

의 유리 점착력 비라고 했다. 자외선 조사 후의 유리 점착력 비는 특히 한정되지 않지만, 1.2이하일 경우에 특히 양호하다고 했다.

[0336] [표 4]

		표면 보호 필름 번호							
		21	22	23	24	1	25	26	27
(A)성분	A1(질량부)	100	100	100	0	100	100	100	0
	A3(질량부)	0	0	0	100	0	0	0	100
(C)성분	C1(질량부)	5.3	5.3	5.3	12.4	5.3	5.3	5.3	12.4
	C2(질량부)	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
(B)성분	B1(질량부)	35	35	35	35	35	35	35	35
(D)성분	D1(질량부)	1	1	1	1	1	1	1	1
(E)성분	E1(질량부)	2	2	2	2	2	2	2	2
(F)성분	F1(질량부)	0.3	0.3	0.3	0	0.3	0.3	0.3	0
	F2(질량부)	0	0	0	3	0	0	0	3
(G)성분	G1(질량부)	0.05	0.5	0	0.1	0	5.3	0	5.3
	G2(질량부)	0	0	0.1	0	0	0	5.3	0
(A)성분의 수산화 총량에 대한 (C)성분의 NCO기 총량의 당량비(NCO(전체X몰)YOH(몰))		2.01	2.01	2.01	3.47	2.01	2.01	2.01	3.47
(C)성분의 NCO기 총량에 대한 2관능 이소시아네이트의 NCO기량의 당량비(NCO(2관능X몰)YNCO(전체X몰))		0.75	0.75	0.75	0.87	0.75	0.75	0.75	0.87
유리 점착력(g/25mm)		7.1	7.5	7.3	9.1	7.2	9.4	10.2	9.2
자외선 조사 후의 유리 점착력(g/25mm)		1.8	1.9	1.9	2.2	1.9	6.2	6.3	6.5
유리 점착력 비		1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0
자외선 조사 후의 유리 점착력 비		0.9	1.1	0.9	1.0	1.7	1.1	1.0	1.0
타발 가공성		◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
박리 대 전압(kV)		0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11
기재 오염성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
젖음성		○	○	○	◎	○	○	○	◎
참고		실시예							

[0337]

[0338]

상기 표 4의 결과에서 나타나는 것과 같이, 표면 보호 필름 21 내지 27은 본 발명의 범위 내인 실시예에 관계되는 열경화형 점착제 조성물 21 내지 27로부터 형성된 점착제층을 갖는다. 이들 열경화형 점착제 조성물은 (G)성분을 함유한다. 그리고, 표면 보호 필름 21 내지 27은 안정제를 포함하지 않는 표면 보호 필름1과 비교하여, 유리 점착력 비 및 자외선 조사 후의 유리 점착력 비가 보다 양호한 범위가 되었다. 이것에 의해, 표면 보호 필름 21 내지 27은 (G)성분을 함유하는 것으로서 LED 조명 하에 있어서의 점착제층의 광 경화 반응의 진행이 억제되는 것이 확인되었다.

[0339]

이 결과는 본 발명의 일 형태에 영향을 미치는 표면 보호 필름은 (G)성분을 더욱 함유하는 것으로 보관에 있어서 차광이 필수적인 것이 아니고, 보관성이 보다 향상하는 것을 나타내고 있다.

[0341]

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

부호의 설명

- [0343]
- 1: 박리 필름을 박리한 후의 표면 보호 필름
 - 2: 점착제층 표면
 - 3: 무알칼리 유리

도면

도면1

