



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102533205 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201110439919. 7

(22) 申请日 2011. 12. 23

(30) 优先权数据

2010-287711 2010. 12. 24 JP

(73) 专利权人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 纲岛启次 小西真理子 大地尉夫

田中浩二郎

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶 於毓楨

(51) Int. Cl.

C09J 175/14(2006. 01)

B32B 7/12(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005019369 A1, 2005. 03. 03, 全文.

CN 1688623 A, 2005. 10. 26, 说明书第 2 页第 20-29 行, 第 3 页第 1-2 行和第 15-17 行, 第 6 页第 12-20 行, 第 7 页第 5-22 行, 第 8 页第 19-20 行, 第 9 页第一段.

审查员 徐晶

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

紫外线固化型粘着剂用树脂组合物、粘着剂和层叠体

(57) 摘要

本发明是紫外线固化型粘着剂用树脂组合物、粘着剂和层叠体。本发明提供兼有不对各种材质、形状的基材引起经时剥离的水平的优异的粘着力和保持力的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物。本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物含有使多元醇 (a)、多异氰酸酯 (b)、含有羟基的 (甲基) 丙烯酸系化合物 (c) 反应而得的聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯树脂 (A)、(甲基) 丙烯酸系单体 (B)、和光聚合引发剂 (C), (甲基) 丙烯酸系单体 (B) 含有玻璃化温度 50℃ 以上的能形成均聚物的含有氮的 (甲基) 丙烯酸系单体 (b-1)、玻璃化温度 -20℃ 以下的能形成均聚物的 (甲基) 丙烯酸系单体 (b-2), (b-1) 与 (b-2) 的质量比例为 (b-1)/(b-2) = 20/80 ~ 60/40。

1. 一种紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,是含有聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)、(甲基)丙烯酸系单体(B)和光聚合引发剂(C)的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)是使多元醇(a)、多异氰酸酯(b)和含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物(c)反应而获得的,

其特征在于,所述(甲基)丙烯酸系单体(B)含有玻璃化转变温度 50°C 以上的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体(b-1)、和玻璃化转变温度 -20°C 以下的能够形成均聚物的(甲基)丙烯酸系单体(b-2),所述(b-1)与所述(b-2)的质量比例为 $(b-1)/(b-2) = 20/80 \sim 60/40$ 。

2. 根据权利要求1所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述玻璃化转变温度 50°C 以上的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体(b-1)是玻璃化转变温度 $55 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体。

3. 根据权利要求2所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述玻璃化转变温度 $55 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体选自丙烯酰基吗啉、二甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺和N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺中的1种以上。

4. 根据权利要求1~3的任一项所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)所使用的所述多元醇(a)是聚醚多元醇。

5. 根据权利要求1~3的任一项所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述光聚合引发剂(C)选自2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦和双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦中的1种以上。

6. 根据权利要求1~3的任一项所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,其还含有耐光稳定剂(D)。

7. 根据权利要求1~3的任一项所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,其还含有抗氧化剂(E)。

8. 根据权利要求1~3的任一项所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,其还含有防锈剂(F)。

9. 根据权利要求6所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述耐光稳定剂(D)是受阻胺系化合物。

10. 根据权利要求7所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述抗氧化剂(E)是磷系化合物。

11. 根据权利要求8所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述防锈剂(F)是三唑系化合物。

12. 一种粘着剂,其包含权利要求1~11的任一项所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物。

13. 根据权利要求12所述的粘着剂,其在光学部件中使用。

14. 一种层叠体,其是如下得到的:至少在使用包含权利要求1~11所述的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂而形成的层(i)的两面上层叠由选自塑料基材、挠性印刷基材、玻璃基材和在这些基材上蒸镀锡氧化物而得的基材中的1种基材形成的层(ii)。

紫外线固化型粘着剂用树脂组合物、粘着剂和层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及粘着力、保持力优异的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物、粘着剂和层叠体。

背景技术

[0002] 以触摸屏、液晶显示器为代表的光学相关制品中,随着高功能化,大量使用具有各种材质、形状的光学部件。

[0003] 在上述那样的光学部件的贴合时,一直以来使用粘着剂,但是产业界要求无论部件的材质、形状如何均具有优异的粘着力的粘着剂。

[0004] 此外,上述光学相关制品的制造中,近年来,最终制品的生产性提高成为大课题。这是因为,一直以来使用的粘着剂通常包含溶剂、水等溶剂,因此将该粘着剂涂布在基材表面等之后,除去该粘着剂中所含的溶剂的工序需要很长时间,成为使最终制品的生产效率降低的一个原因。

[0005] 作为能够提高上述制品的生产效率的粘着剂,已知紫外线固化型粘着剂。上述紫外线固化型粘着剂通常不含溶剂、水等溶媒,因此具有在形成粘着剂层时不需要除去这些溶剂的工序这样的特征。

[0006] 作为具有能够在上述制品等的制造中使用的水平的粘着力、并且与以往相比能够提高最终制品的生产效率的粘着剂,已知例如一种粘着剂组合物,其特征在于,相对于具有不饱和双键的单体 100 份,包含 5 质量份以上 200 质量份以下的具有聚氨酯键并且在聚合物末端具有不饱和双键的重均分子量 2 万以上的高分子量体(例如,参照专利文献 1。)

[0007] 然而,上述粘着剂组合物根据基材的材质等不同而有时不能表现实用上充分的粘着力,此外,根据基材的材质、形状,有时会引起经时剥离、基材相对于与上述基材表面平行的横向的力的偏移。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本特开 2006-104296 号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明要解决的课题是提供兼有对各种材质、形状的基材均不引起经时剥离的水平的优异的粘着力和保持力的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,其中着眼于与聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂组合使用的(甲基)丙烯酸系单体,进行了研究。

[0015] 然而,在使用单一的(甲基)丙烯酸系成分作为(甲基)丙烯酸系单体的情况下,不能获得兼有粘着力和保持力的粘着剂。

[0016] 因此,本发明人等着眼于由(甲基)丙烯酸系单体的玻璃化转变温度引起的凝聚力的控制,进行了深入研究。

[0017] 结果发现,将具有特定的玻璃化转变温度的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体与具有特定的玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系单体组合使用的(甲基)丙烯酸系单体、与聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂组合使用的情况下,可得到兼有优异的粘着力和保持力的粘着剂,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明提供一种紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,其是含有聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)、(甲基)丙烯酸系单体(B)和光聚合引发剂(C)的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)是使多元醇(a)、多异氰酸酯(b)和含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物(c)反应而获得的,

[0019] 其特征在于,所述(甲基)丙烯酸系单体(B)含有玻璃化转变温度 50°C 以上的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体(b-1)、和玻璃化转变温度 -20°C 以下的能够形成均聚物的(甲基)丙烯酸系单体(b-2),所述(b-1)与所述(b-2)的质量比例为 $(b-1)/(b-2) = 20/80 \sim 60/40$ 。

[0020] 发明的效果

[0021] 本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物是含有聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)、(甲基)丙烯酸系单体(B)和光聚合引发剂(C)的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,所述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)是使多元醇(a)、多异氰酸酯(b)和含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物(c)反应而获得的,所述(甲基)丙烯酸系单体(B)含有玻璃化转变温度 50°C 以上的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体(b-1)、和玻璃化转变温度 -20°C 以下的能够形成均聚物的(甲基)丙烯酸系单体(b-2),上述(b-1)与上述(b-2)的质量比例为 $(b-1)/(b-2) = 20/80 \sim 60/40$,从而可以提供兼有优异的粘着力和保持力的粘着剂。包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂可以适合用作光学部件中使用的粘着剂。特别是,可以适合用于制造液晶触摸屏、液晶显示器、等离子体显示器、有机EL等。

具体实施方式

[0022] 本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物含有上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)、上述(甲基)丙烯酸系单体(B)、上述光聚合引发剂(C)和根据需要的其它添加剂。

[0023] 上述紫外线固化型粘着剂用树脂组合物可以是将上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)、上述(甲基)丙烯酸系单体(B)、上述光聚合引发剂(C)和添加剂等溶解或分散在有机溶剂、水系介质等溶媒中而得的,但是在上述(甲基)丙烯酸系单体(B)中溶解或分散上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)、上述光聚合引发剂(C)等而得的组合物,在使基材贴合而制造层叠体时,不需要除去粘着剂中所含的溶剂的工序,从而提高上述层叠体的生产效率,因此是优选的。

[0024] 接下来,对本发明中使用的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)进行说明。

[0025] 上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)是使多元醇(a)、多异氰酸酯(b)和含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物(c)反应而获得的。

[0026] 上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)具有通过光照射、加热等而进行自由基聚

合的(甲基)丙烯酰基。上述(甲基)丙烯酰基的当量重量为4000~9000的范围内,从可以兼有优异的粘着力和保持力,并且可以形成具备良好透明性的粘着剂层的观点出发是优选的,更优选为5000~8000。另外,上述(甲基)丙烯酰基的当量重量表示将上述多元醇(a)、多异氰酸酯(b)和含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物(c)的合计质量除以上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)中存在的(甲基)丙烯酰基的当量而得的值。

[0027] 作为上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A),从可以兼有优异的粘着力和保持力,并且可以赋予良好的涂覆操作性的观点出发,优选使用具有1000~50000的重均分子量的树脂,更优选使用具有10000~25000的重均分子量的树脂,12000~25000的范围是特别优选的。另外,上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)的重均分子量是使用凝胶渗透色谱(GPC)通过苯乙烯换算而求出的值。

[0028] 作为上述多元醇(a),没有特别的限制,可以使用聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸系多元醇等,这些多元醇可以单独使用或2种以上合并使用。其中,从可以兼有优异的粘着力和保持力,并且可以提高粘着剂被膜的耐久性,特别是耐水解性的观点出发,优选使用聚醚多元醇。

[0029] 作为上述多元醇(a)中能够使用的聚醚多元醇,可列举例如将氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯等氧化烯的1种或2种以上与具有2个以上活性氢的化合物加聚而成的生成物、将四氢呋喃开环聚合而得的聚丁二醇、使四氢呋喃与烷基取代四氢呋喃共聚而成的改性聚丁二醇、使新戊二醇与四氢呋喃共聚而成的改性聚丁二醇。

[0030] 作为上述具有2个以上活性氢的化合物,可以使用例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、甘油、双甘油、三羟甲基丙烷、双(三羟甲基)丙烷、三(三羟甲基)丙烷、1,2,6-己三醇、三乙醇胺、三异丙醇胺、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、乙二胺、N-乙基二亚乙基三胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、二亚乙基三胺、磷酸、酸式磷酸酯等。

[0031] 此外,除了这些化合物以外,也可以使用具有脂环结构的聚醚多元醇。

[0032] 其中,从可以赋予良好的粘着物性的观点考虑,更优选使用脂肪族聚醚多元醇,特别优选使用将四氢呋喃开环聚合而得的聚丁二醇。

[0033] 可以与作为上述多元醇(a)的上述聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸系多元醇等一起组合使用其它含有活性氢的增链剂。

[0034] 作为上述其它含有活性氢的增链剂,可以单独使用或2种以上合并使用例如,乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3,3'-二羟甲基庚烷、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、3,3-双(羟基甲基)庚烷、二甘醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、氢醌二羟乙基醚等多元醇、乙二胺、丙二胺、1,6-己二胺、三甲基六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲烷二胺、二氨基环己烷、甲基二氨基环己烷、降冰片烯二胺(norbornene diamine)等多元胺等。

[0035] 作为上述多元醇(a),从可以向粘着剂层赋予良好的凝聚力和柔软性的观点考虑,

优选使用具有 500 ~ 2000 的范围的重均分子量的多元醇,更优选使用具有 500 ~ 1500 的范围的重均分子量的多元醇。另外,上述多元醇 (a) 的重均分子量是使用凝胶渗透色谱 (GPC) 通过苯乙烯换算而求出的值。

[0036] 作为上述多异氰酸酯 (b),可以单独使用或 2 种以上合并使用例如苯二亚甲基二异氰酸酯、苯撑二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、二异氰酸酯基甲基环己烷、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等含有脂肪族或脂肪族环式结构的二异氰酸酯等。其中,从可以兼有优异的粘着力和保持力,并且提高耐热黄变性的观点考虑,优选使用含有脂肪族环式结构的二异氰酸酯,更优选使用 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、二异氰酸酯基甲基环己烷。

[0037] 作为上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物 (c),是为了在上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (A) 中导入(甲基)丙烯酰基而使用的,使用含有能够与异氰酸酯基反应的羟基的化合物。

[0038] 作为上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物,可以使用例如,(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯、丙烯酸 6-羟己酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的多官能(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯等。其中,从原料获得的容易性、固化性和可以赋予良好的粘着物性的观点考虑,更优选使用丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 4-羟丁酯。

[0039] 作为上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (A) 的制造方法,可列举例如下述方法:在无溶剂下在反应体系中加入上述多元醇 (a) 和上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物 (c) 后,供给上述多异氰酸酯 (b),进行混合,使其反应,从而制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (A) 的方法;在无溶剂下使上述多元醇 (a) 与上述多异氰酸酯 (b) 反应来得到分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物,接着供给上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物 (c),进行混合,使其反应,从而制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (A) 的方法等。上述反应均优选在 20 ~ 120℃ 的条件下进行大致 30 分钟 ~ 24 小时左右。

[0040] 上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (A) 的制造可以在有机溶剂、水系介质的存在下进行。此外,可以代替有机溶剂、水系介质,在后述的(甲基)丙烯酸系单体 (B) 存在下制造。其中,制造层叠体时,从不需要除去有机溶剂、水系介质,可简化制造工序方面考虑,优选在无溶剂下进行,或者,从抑制反应体系中的粘度的观点考虑,优选在(甲基)丙烯酸系单体 (B) 存在下进行。

[0041] 上述多元醇 (a) 与上述多异氰酸酯 (b) 与上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物 (c) 的反应,在上述多元醇 (a) 所具有的羟基与上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物 (c) 所具有的羟基的总量、与多异氰酸酯 (b) 所具有的异氰酸酯基的当量比例 [异氰酸酯基 / 羟基的总量] = 0.75 ~ 1.00 的范围内进行,这在控制所得的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (A) 的分子量方面是优选的,更优选在 0.79 ~ 0.95 的范围内进行。此外,虽然可以在上述当量比例大于 1 的情况下反应,但是该情况下,为了使聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树

脂(A)的末端异氰酸酯基失活,优选使用甲醇等醇。该情况下,优选将上述多元醇(a)所具有的羟基和上述含有羟基的(甲基)丙烯酸系化合物(c)所具有的羟基和醇所具有的羟基的总量、与上述多异氰酸酯基的当量比例[异氰酸酯基/羟基的总量]调整为上述范围内。

[0042] 此外,作为为了能够使上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)的末端异氰酸酯基失活而使用的醇,可以使用例如,甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等1官能醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇等包含伯羟基和仲羟基的2官能醇等。

[0043] 此外,在制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)时,根据需要可以使用阻聚剂、聚氨酯化催化剂等。

[0044] 作为上述阻聚剂,可以使用例如,3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯、氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲基醚(对甲氧基苯酚)、对叔丁基儿茶酚、甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基甲酚、吩噻嗪、二硫化四甲基秋兰姆、二苯胺、二硝基苯等。

[0045] 作为上述聚氨酯化催化剂,可以使用例如,三乙胺、三乙二胺、N-甲基吗啉等含氮化合物、乙酸钾、硬脂酸锌、辛酸锡等金属盐、二丁基月桂酸锡等有机金属化合物等。

[0046] 接下来,对本发明中使用的(甲基)丙烯酸系单体(B)进行说明。

[0047] 上述(甲基)丙烯酸系单体含有玻璃化转变温度50℃以上的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体(b-1)、和玻璃化转变温度-20℃以下的能够形成均聚物的(甲基)丙烯酸系单体(b-2)。

[0048] 作为上述玻璃化转变温度50℃以上的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体(b-1),从可以进一步提高优异的粘着力和保持力的观点考虑,优选玻璃化转变温度55~160℃的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体,更优选玻璃化转变温度140~160℃的能够形成均聚物的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体(b-1)。

[0049] 作为上述(b-1)中可以使用的含有氮的(甲基)丙烯酸系单体,可列举例如(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙基(甲基)丙烯酰胺甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰基吗啉、异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、羟基乙基(甲基)丙烯酰胺等,这些单体可以单独使用或2种以上合并使用。

[0050] 其中,从可以提高固化性的观点考虑,优选使用含有氮的丙烯酸系单体,从可以进一步提高兼有优异的粘着力和保持力的观点考虑,更优选使用丙烯酰基吗啉、二甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺,特别优选使用丙烯酰基吗啉。

[0051] 作为上述玻璃化转变温度-20℃以下的能够形成均聚物的(甲基)丙烯酸系单体(b-2),从可以进一步提高兼有优异的粘着力和保持力的观点考虑,更优选玻璃化转变温度-25~-80℃的能够形成均聚物的(甲基)丙烯酸系单体。

[0052] 作为上述(b-2)中可以使用的(甲基)丙烯酸系单体,可列举例如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸异庚酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸正月桂基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸异肉豆蔻基酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸3-甲基丁酯、丙烯酸2-甲基戊酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、

丙烯酸 3-甲氧基丙酯、丙烯酸 3-甲氧基丁酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸 2-乙氧基丙酯、丙烯酸 2-乙氧基丁酯等,这些单体可以单独使用或 2 种以上合并使用。

[0053] 其中,从可以提高固化性的观点考虑,优选使用丙烯酸系单体,从可以进一步提高兼有优异的粘着力和保持力的观点考虑,更优选使用丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯。

[0054] 通过使上述(甲基)丙烯酸系单体中的上述(b-1)与上述(b-2)的质量比例为 $(b-1)/(b-2) = 20/80 \sim 60/40$,可以获得兼有优异的粘着力和保持力的粘着剂。其中,从可以进一步提高优异的粘着力和保持力的观点考虑,上述(b-1)与上述(b-2)的质量比例更优选为 $(b-1)/(b-2) = 30/70 \sim 50/50$ 。如果上述(b-1)与上述(b-2)的质量比例中的上述(b-1)的质量比例小于 20,则粘着力特别不良,此外,如果大于 60,则具有由于高的凝聚力而硬度增高,得不到粘着剂的问题。

[0055] 此外,作为在本发明中使用的上述(甲基)丙烯酸系单体,在不破坏本发明的效果的范围内,除了上述(b-1)和(b-2)以外,可以合并使用其它乙烯基单体。

[0056] 作为上述其它乙烯基单体,可列举(甲基)丙烯酸、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、N-乙烯基甲酰胺、衣康酸(酐)、马来酸(酐)、富马酸、巴豆酸、羧基乙基(甲基)丙烯酸酯、羧基戊基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸异庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟十六烷基乙酯等(甲基)丙烯酸系单体、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸系单体、苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等苯乙烯系单体、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等乙烯基单体。

[0057] 从可以兼有优异的粘着力和保持力的观点考虑,上述(甲基)丙烯酸系单体(B)的使用量相对于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)100 质量份优选在 30 ~ 200 质量份的范围内使用,更优选在 40 ~ 150 质量份的范围内使用,特别优选在 50 ~ 100 质量份的范围内使用。

[0058] 接下来,对本发明中使用的光聚合引发剂(C)进行说明。

[0059] 上述光聚合引发剂(C)通过光照射、加热等而产生自由基,引发上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)、上述(甲基)丙烯酸系单体(B)的自由基聚合。

[0060] 作为上述光聚合引发剂,可以使用例如,4-苯氧基二氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基(2-羟基-2-丙基)酮、2-甲基-[4-(甲

硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等苯乙酮类;苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚等苯偶姻类;二苯甲酮、苯甲酰苯甲酸、苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、4-苯甲酰-4'-甲基二苯硫醚、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮类;噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类;4,4'-二甲基氨基噻吨酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、 α -酰基脲酯、偶苯酰、甲基苯甲酰甲酸酯(“Vicure 55”)、2-乙基蒽醌等蒽醌类;2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦(“Lucirin TPO”)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦(“IRGACURE819”)等酰基氧化膦类;3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮[日本油脂(株)制的“BTTB”]、丙烯酸化二苯甲酮等。

[0061] 作为上述光聚合引发剂,从可以兼有优异的粘着力和保持力,并且可以防止粘着剂层的经时变色、可以提高与本发明中使用的特定的(甲基)丙烯酸系单体的相容性、固化性的观点考虑,优选使用2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦。其中,优选使用上述2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮中的1种或组合使用2种、以及2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦中的1种或组合使用2种。

[0062] 此外,在使用上述2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮中的1种或组合使用2种、以及2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦中的1种或组合使用2种的情况下,从可以进一步提高与本发明中使用的特定的(甲基)丙烯酸系单体的相容性和固化性的观点考虑,更优选以20/80~80/20的质量比例使用2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮中的1种或组合使用2种、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦中的1种或组合使用2种,特别优选以45/55~65/35的比例使用。

[0063] 上述光聚合引发剂(C)的使用量相对于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)100质量份优选在0.1~20质量份的范围内使用,更优选在0.5~15质量份的范围内使用。

[0064] 此外,包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂在光学部件中使用的情况下,从可以提高耐光稳定性的观点考虑,优选本发明的紫外线固化型粘着剂组合物中还可以含有耐光稳定剂(D)。

[0065] 上述耐光稳定剂(D)是指捕捉由于光劣化而产生的自由基的物质,可以使用例如,硫醇系、硫醚系、受阻胺系化合物等自由基捕获剂、以及二苯甲酮系、苯甲酸酯系化合物等紫外线吸收剂等,这些耐光稳定剂可以单独使用或2种以上合并使用。其中,从维持兼有优异的粘着力和保持力,并且可以进一步提高与本发明中使用的特定的(甲基)丙烯酸系单体的相容性和耐光稳定性的观点考虑,优选使用受阻胺系化合物。

[0066] 作为上述受阻胺系化合物,可列举例如,环己烷与过氧化N-丁基2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺-2,4,6-三氯1,3,5-三嗪的反应生成物与2-氨基乙醇的反应生成物(商品名: Tinuvin(注册商标)152(巴斯夫日本(株)制))、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛基氧基)-4-哌啶基)酯(商品名: Tinuvin(注册商标)123(巴斯夫(株)制))、1,1-二甲基乙基氢过氧化物与辛烷的反应生成物等具有氨基醚基的受阻胺化合物、N-乙酰-3-十二

烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮(商品名:Hostavin(注册商标)3058(科莱恩日本(株)制))等N-乙酰基系受阻胺化合物、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名:Sanol LS765(巴斯夫日本(株)制))、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基){[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基}丁基丙二酸酯(商品名:Tinuvin(注册商标)144(巴斯夫日本(株)制))、琥珀酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物(商品名:Tinuvin(注册商标)622LD(巴斯夫日本(株)制))、丙二酸[{4-甲氧基苯基}亚甲基]-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(商品名:Hostavin(注册商标)PR-31(科莱恩日本(株)制))的N-烷基系受阻胺化合物等。其中,从维持兼有优异的粘着力和保持力,并且可以进一步提高与本发明中使用的特定的(甲基)丙烯酸系单体的相容性和耐光稳定性的观点考虑,特别优选使用具有氨基醚基的受阻胺化合物。

[0067] 从可以赋予粘着剂被膜的耐热黄变性的观点考虑,上述耐光稳定剂(D)的使用量相对于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)100质量份优选在0.01~10质量份的范围内使用,更优选在0.1~5质量份的范围内使用。

[0068] 此外,包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂在光学部件中使用的情况下,从可以提高耐热黄变性的观点考虑,优选本发明的紫外线固化型粘着剂组合物中还含有抗氧化剂(E)。

[0069] 上述抗氧化剂(E),可列举捕捉由于热劣化而产生的自由基的受阻酚系化合物(一次抗氧化剂)、和分解由于热劣化而产生的过氧化物的磷系、硫系化合物(二次抗氧化剂)等,这些抗氧化剂可以单独使用或合并使用。

[0070] 作为上述受阻酚系化合物,可列举例如,三甘醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名:IRGANOX(注册商标)245(巴斯夫日本(株)制))、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(商品名:IRGANOX(注册商标)1010(巴斯夫日本(株)制))、十八烷基[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(商品名:IRGANOX(注册商标)1076(巴斯夫日本(株)制))、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名:IRGANOX(注册商标)1035(巴斯夫日本(株)制))、苯丙酸-3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-C7-C9侧链烷基酯(商品名:IRGANOX(注册商标)1135(巴斯夫日本(株)制))、4,6-双(十二烷基硫甲基)邻甲酚(商品名:IRGANOX(注册商标)1726(巴斯夫日本(株)制))、N-苯基苯胺与2,4,4-三甲基戊烯的反应生成物(商品名:IRGANOX(注册商标)5057(巴斯夫日本(株)制))、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(商品名:Sumilizer(注册商标)GM(住友化学(株)制))、3,9-双[2-(3-(叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基]2,4,8,10-四噁螺(5·5)十一烷(商品名:Sumilizer(注册商标)GA-80(住友化学(株)制))、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(商品名:Nocrac200(大内新兴化学工业(株)制))、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(商品名:NocracNS-6(大内新兴化学工业(株)制))、2,5-二叔戊基氢醌(商品名:NocracDAH(大内新兴化学工业(株)制))等。

[0071] 作为上述磷系化合物,可列举例如,三苯基膦、双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯、三(2,4-二丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二丁基-5-甲基苯基)亚磷酸酯、三(2-叔丁基-4-(3-丁

基-4-羟基-5-甲基苯硫基)-5-甲基苯基)亚磷酸酯、十三烷基亚磷酸酯、辛基二苯基亚磷酸酯、二(癸基)单苯基亚磷酸酯、二(十三烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(十三烷基)异亚丙基联苯酚二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-正亚丁基双(2-丁基-5-甲基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、四(2,4-二丁基苯基)亚联苯基二亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物、2,2'-亚甲基双(4,6-丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-丁基苯基)-十八烷基亚磷酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二丁基苯基)氟亚磷酸酯、三(2-((2,4,8,10-四丁基二苯并(d,f)(1,3,2)二噁磷环庚烷-6-基)氧基)乙基)胺、2-乙基-2-丁基丙二醇和2,4,6-三丁基苯酚的亚磷酸酯等。

[0072] 作为上述硫系化合物,可列举例如,二(十二烷基)-3,3'-硫代丙酸酯、二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二月桂基连二硫酸酯、二(十三烷基)-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、四-亚甲基-3-月桂基硫代丙酸酯甲烷、二硬脂基-3,3'-甲基-3,3'-硫代二丙酸酯、月桂基硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、硫化双[2-甲基-4-(3-正烷硫基丙酰氧基)-5-叔丁基苯基]、 β -月桂基硫代丙酸酯、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-5-甲基苯并咪唑、二(十八烷基)-3,3'-硫代二丙酸酯等。

[0073] 其中,从可维持兼有优异的粘着力和保持力,并进一步提高与本发明中使用的特定的(甲基)丙烯酸系单体的相容性和耐热黄变性的观点考虑,优选使用磷系化合物,特别优选使用三苯基磷、双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙基亚磷酸酯、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。

[0074] 从可以向粘着剂被膜赋予良好的耐热黄变性的观点考虑,上述抗氧化剂(E)的使用量相对于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)100质量份优选在0.01~10质量份的范围内使用,更优选在0.1~5质量份的范围内使用。

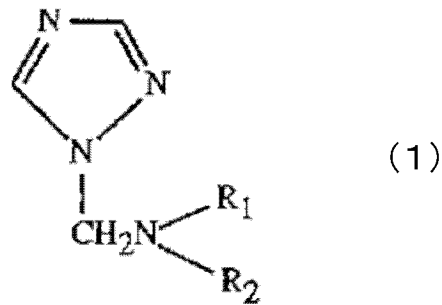
[0075] 此外,包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂在光学部件,特别是液晶触摸屏的制造中使用的情况下,从防止作为透明导电物质的铟锡氧化物(以下简称为ITO。)的金属腐蚀(防锈性)观点考虑,优选在本发明的紫外线固化型粘着剂组合物中还含有防锈剂(F)。

[0076] 作为上述防锈剂(F),可以使用例如,三唑系化合物、有机羧酸胺盐、亚硝酸胺盐、磷酸胺盐、碳酸胺、杂环式胺等,这些防锈剂可以单独使用或合并使用。从可以维持兼有优异的粘着力和保持力,并且在不破坏耐光稳定性、耐热黄变性的情况下进一步提高与本发明中使用的特定的(甲基)丙烯酸系单体的相容性和防锈性的观点考虑,优选使用三唑系化合物。

[0077] 作为上述三唑系化合物,可以使用例如,1-(双(2-乙基己基)氨基甲基)苯并三唑、甲基苯并三唑、二甲基苯并三唑、乙基苯并三唑、乙基甲基苯并三唑、二乙基苯并三唑、未取代苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、N,N-双(2-乙基己基)-(4或5)-甲基-1H-苯并三唑-1-甲基胺、下述通式(1)所示的三唑化合物等。

[0078] [化 1]

[0079]



[0080] (式中, R1 和 R2 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 3 ~ 20 的链烯基、碳原子数 5 ~ 12 的环烷基、碳原子数 7 ~ 13 的芳烷基、碳原子数 6 ~ 10 的芳基、羟基。)

[0081] 作为上述通式 (1) 所示的三唑化合物, 可以使用 N,N-双(2-乙基己基)-(1,2,4-三唑-1-基)甲基]胺等。

[0082] 作为上述三唑系化合物, 可以使用“IRGAMET(商标注册)30”、“IRGAMET(商标注册)38S”(以上, 巴斯夫日本(株)制)等市售品。

[0083] 从可以在不使粘着物性降低的情况下赋予良好防锈性的观点考虑, 上述防锈剂(F)的使用量相对于上述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)100质量份优选在0.001~5质量份的范围内使用, 更优选在0.01~2质量份的范围内使用。

[0084] 接下来, 对本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物进行说明。

[0085] 本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物可以通过下述方法来制造: 例如, 单独制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)后, 将(甲基)丙烯酸系单体(B)、光聚合引发剂(C)、和根据需要的耐光稳定剂(D)、抗氧化剂(E)、防锈剂(F)进行混合的方法; 或者, 在(甲基)丙烯酸系单体(B)的一部分或全部的存在下制造聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A), 再将聚合引发剂(C)和根据需要的耐光稳定剂(D)、抗氧化剂(E)、防锈剂(F)进行混合等方法。

[0086] 由上述方法得到的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物没有特别的限制, 从良好的涂覆性和涂覆时粘着剂溶液的操作良好的观点考虑, 粘度优选为500~20000mPa·s, 更优选为1000~10000mPa·s。另外, 上述粘度表示在25℃采用B型粘度计测定得到的值。

[0087] 此外, 本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物, 除了上述成分以外, 还可以含有其它添加剂。

[0088] 作为上述其它添加剂, 可以使用例如, 触变赋予剂、敏化剂、阻聚剂、固化剂、固化促进剂、流平剂、增粘剂、蜡、热稳定剂、荧光增白剂、发泡剂、热塑性树脂、热固性树脂、有机溶剂、导电性赋予剂、抗静电剂、透湿性改进剂、拒水剂、中空发泡体、含有结晶水的化合物、阻燃剂、吸水剂、吸湿剂、除臭剂、稳泡剂、消泡剂、防霉剂、防腐剂、防藻剂、防结块剂、水解防止剂、有机和无机水溶性化合物等。

[0089] 作为上述敏化剂, 可以使用例如, 联苯、1,4-二甲基萘、9-芴酮、芴、菲、苯并[9,10]菲、蒽、9,10-二苯基蒽、9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽、二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、苯甲醛等。

[0090] 作为上述固化剂, 可以使用由甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等衍生的加

成物、和以异氰脲酸酯体等为代表的多异氰酸酯化合物、多官能环氧化合物、三聚氰胺化合物、金属螯合物等。

[0091] 本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物可以通过紫外线等能量射线的照射而固化。

[0092] 作为使本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物固化的方法,例如,可以通过使用氙灯、汞-水银灯、金属卤化物灯、高压水银灯、低压水银灯等公知的紫外线光照射装置来照射规定紫外线而进行固化。

[0093] 上述紫外线的照射优选为 $50 \sim 5000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围,更优选为 $100 \sim 3000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围,特别优选为 $300 \sim 1500 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围。另外,紫外线照射量以使用 UVCheckerUVR-N1(GS 汤浅(株)制)在 $300 \sim 390 \text{nm}$ 的波长区域测定得到的值作为基准。

[0094] 此外,在本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物含有上述其它添加剂的情况下,根据需要可以在上述紫外线的照射后,在 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 左右进行加热,从而进一步促进固化。

[0095] 包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂兼有优异的粘着力和保持力,因此可以适合用作光学部件中使用的粘着剂。特别是,可以适合用于制造液晶触摸屏、液晶显示器、等离子体显示器、有机 EL 显示器等。

[0096] 作为包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂的优选使用方式,可列举例如,

[0097] 在液晶触摸屏中,使塑料基材、挠性印刷基材、玻璃基材、或在这些基材上蒸镀作为透明导电物质的石墨烯、ITO 而得的基材等贴合的粘着剂,

[0098] 在液晶显示器中,将由玻璃、塑料等制成的透明基材与构成液晶屏的最外部的偏振板贴合的粘着剂,

[0099] 在液晶显示器中,在由玻璃、塑料等制成的透明保护基材与液晶屏之间设置的被称为气隙的空隙中使用的粘着剂,

[0100] 等等。

[0101] 包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂,在上述液晶触摸屏中,用作使塑料基材、挠性印刷基材、玻璃基材、或在这些基材上蒸镀作为透明导电物质的石墨烯、ITO 而得的基材等贴合的粘着剂的情况下,采用下述方式:至少在使用包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂而形成的层(i)的两面上层叠由选自塑料基材、挠性印刷基材、玻璃基材、和在这些基材上蒸镀 ITO(铟锡氧化物)而得的基材中的 1 种基材形成的层(ii)。

[0102] 这里,上述层(i)可以使用包含本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的粘着剂来形成,其厚度虽然根据液晶触摸屏所使用的领域等而不同,但是为了实现液晶显示器的薄型化,因此优选为约 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 的厚度,更优选为 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 的厚度。

[0103] 上述层(ii)由选自塑料基材、挠性印刷基材、玻璃基材、和在这些基材上蒸镀 ITO 而得的基材中的 1 种基材形成,可以在上述层(i)的两面上使用相同或不同基材。

[0104] 作为上述塑料基材,可以使用一般使用的由丙烯酸系树脂等制成的基材、PC(聚碳酸酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PPS(聚苯硫醚)、改性 PPE(聚苯醚)、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、COP(环烯烃聚合物)、TAC(三乙酰纤维素)、防反射膜或片、防污膜或片、

构成触摸屏的透明导电膜的膜或片等。

[0105] 作为制造上述层叠体的方法,例如,可以在选自形成上述层(ii)的塑料基材、挠性印刷基材、玻璃基材、或在这些基材上蒸镀ITO的基材中的1种基材的表面上涂布本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,照射上述紫外线之后,立即在该涂布面上载置其它上述基材,放置后,得到本发明的层叠体。此外,在上述基材为透光性的情况下,在上述基材的表面上涂布本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,在该涂布面上载置其它上述基材后,从上述基材上照射上述紫外线,从而可以获得本发明的层叠体。

[0106] 此外,在本发明的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物含有上述其它添加剂的情况下,根据需要照射上述紫外线之后,根据需要可以在40~80℃左右进行加热。

[0107] [实施例]

[0108] 以下,通过实施例更具体地说明本发明,但是本发明的范围不仅限于这些实施例。

[0109] 此外,本发明中,只要没有特别说明,“份”是“质量份”,“%”是“质量%”。

[0110] [合成例1]

[0111] <聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂的合成(A-1)>

[0112] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计的反应容器中添加聚丁二醇(重均分子量1000)465.9质量份、丙烯酸2-羟乙酯9.6质量份、2,6-二叔丁基甲酚1.7质量份、对甲氧基苯酚0.3质量份。将反应容器内温度升温到40℃后,添加异佛尔酮二异氰酸酯101.5质量份。然后,添加二辛基二新癸酸锡0.06质量份,经1小时升温到80℃。然后,在80℃保持12小时,确认全部异氰酸酯基消失后,冷却,得到聚氨酯丙烯酸酯树脂作为(A-1)。所得的聚氨酯丙烯酸酯树脂(A-1)的丙烯酰基的当量重量为7000,重均分子量为18000。

[0113] [实施例1]

[0114] <紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的调制>

[0115] 在具备搅拌机、回流冷却管、温度计的容器在容器内温度80℃添加合成例1中得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A-1)100质量份、丙烯酸正丁酯30质量份、丙烯酰基吗啉30质量份,搅拌均匀。然后,冷却到室温,在搅拌下依次添加2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮4质量份、2,4,6-三甲氧基苯甲酰二苯基氧化膦3质量份,搅拌均匀。然后,用200目金属网过滤,得到紫外线固化型粘着剂用树脂组合物。

[0116] [实施例2~7、比较例1~4]

[0117] 将所使用的(b-1)成分的种类和量、(b-2)成分的量、和光聚合引发剂(C)的量如表1~3所示那样变更,除此以外,与实施例1同样地得到紫外线固化型粘着剂用树脂组合物。

[0118] [粘着膜的制作方法]

[0119] 在表面进行了脱模处理的厚度50μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(脱模PET50)的表面上涂布实施例和比较例中得到的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物,使得UV照射后的膜厚为175μm,在该涂布面上贴合另一脱模PET50。

[0120] 接下来,使用UV照射装置从上述脱模PET50的上侧照射紫外线,从而制作2片脱模PET50隔着粘着剂层而层叠成的粘着膜。上述紫外线的照射在透过了上述脱模PET50后的波长300~390nm的累积光量为1000mJ/cm²的条件下进行。

[0121] [粘着力测定方法]

[0122] 剥离构成上述粘着膜的一片脱模 PET50, 在该粘着剂层表面上贴合厚度 $75\ \mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET75), 从而制作粘着片。使上述粘着片裁剪成 25mm 宽度, 作为粘着力测定所使用的试验片。

[0123] 从上述试验片剥离另一片脱模 PET50, 在 SUS304 不锈钢板 (表面精加工 BA (冷轧后, 光亮热处理))、聚碳酸酯板、玻璃板上, 在 23°C 、50% RH 的气氛下用 2kg 辊往复压合 2 次, 将剥离另一片脱模 PET50 后的试验片粘贴在各粘附体上。粘贴 1 小时后在 23°C 、50% RH 的气氛下测定 180 度剥离强度, 作为粘接力。

[0124] 另外, 对于得不到粘着剂而成为粘接剂的物质, 不进行上述 180 度剥离强度的测定。

[0125] [保持力测定方法]

[0126] 将采用与上述粘着力测定方法中使用的试验片同样的方法制作成的试验片相对镜面精加工后的不锈钢板进行层叠, 使其粘接面积为 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$, 在 23°C 50% RH 气氛下用 2kg 辊往复压合 2 次, 从而将它们贴合。

[0127] 接下来, 在 40°C 气氛下, 对粘贴于上述不锈钢板的试验片沿相对于上述不锈钢板为 0° 方向 (剪切方向) 施加 1kg 的荷重, 测定上述试验片从不锈钢板剥落为止的时间, 将该保持时间作为保持力。此外, 24 小时后也得以保持的情况下, 将保持时间作为 24 小时以上, 测定从初始粘贴位置的偏离宽度, 一并记载。

[0128] 另外, 对于得不到粘着剂而成为粘接剂的物质, 不进行上述保持力的测定。

[0129] [表 1]

[0130]

表 1		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)	种类	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	质量份	100	100	100	100
(甲基)丙烯酸系单体(B)					
(b-1)	种类	ACMO	ACMO	ACMO	ACMO
	玻璃化转变温度(°C)	145	145	145	145
	质量份	30	30	30	15
(b-2)	种类	BA	BA	BA	BA
	玻璃化转变温度(°C)	-54	-54	-54	-54
	质量份	30	45	60	60
(b-1)与(b-2)的质量比例		50/50	40/60	33/67	20/80
光聚合引发剂(C)	(C-1)[质量份]	4	5	6	5
	(C-2)[质量份]	3	4	5	4
粘着力(N/25mm)	SUS	25	24	23	16
	PC	26	25	25	17
	玻璃	24	25	24	15
保持力	保持时间	1440 分钟 <	1440 分钟 <	1440 分钟 <	1440 分钟 <
	偏移距离	0mm	0mm	0mm	0mm

[0131] [表 2]

[0132]

表 2		实施例 5	实施例 6	实施例 7
聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (A)	种类	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	质量份	100	100	100
(甲基)丙烯酸系单体(B)				
(b-1)	种类	M-140	DMAA	DMPAA
	玻璃化转变温度 (°C)	56	119	134
	质量份	30	30	30
(b-2)	种类	BA	BA	BA
	玻璃化转变温度 (°C)	-54	-54	-54
	质量份	30	30	30
(b-1)与(b-2)的质量比例		50/50	50/50	50/50
光聚合引发剂(C)	(C-1)[质量份]	4	4	4
	(C-2)[质量份]	3	3	3
粘着力(N/25mm)	SUS	26	26	18
	PC	18	18	16
	玻璃	20	20	18
保持力	保持时间	1440 分钟 <	1440 分钟 <	1440 分钟 <
	偏移距离	0mm	0mm	0mm

[0133] [表 3]

[0134]

表 3		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A)	种类	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	质量份	100	100	100	100
(甲基)丙烯酸系单体(B)					
(b-1)	种类	ACMO	-	DMAEA	N-VP
	玻璃化转变温度(°C)	145	-	18	50
	质量份	60	-	30	30
(b-2)	种类	-	BA	BA	BA
	玻璃化转变温度(°C)	-	-54	-54	-54
	质量份	-	60	30	30
(b-1)与(b-2)的质量比例		100/0	0/100	50/50	50/50
光聚合引发剂(C)	(C-1)[质量份]	4	4	4	4
	(C-2)[质量份]	3	3	3	3
粘着力(N/25mm)	SUS	由于粘接剂化因而不可测定	11	7	10
	PC		12	8	10
	玻璃		4	6	7
保持力	保持时间		1440分钟 <	1440分钟 <	1440分钟 <
	偏移距离		0mm	0mm	0mm

[0135] 另外,对表 1~3 中的缩写进行说明。

[0136] “ACMO”;丙烯酰基吗啉

[0137] “BA”;丙烯酸正丁酯

[0138] “(C-1)”;2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮

[0139] “(C-2)”;2,4,6-三甲氧基苯甲酰二苯基氧化膦

[0140] “M-140”;N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺

[0141] “DMAA”;二甲基丙烯酰胺

[0142] “DMPAA”;二甲基氨基丙基丙烯酰胺

[0143] “DMAEA”;二甲基氨基乙基丙烯酸酯

[0144] “N-VP”;N-乙烯基吡咯烷酮

[0145] [实施例 8]

[0146] <紫外线固化型粘着剂用树脂组合物的调制>

[0147] 在具备搅拌机、回流冷却管、温度计的容器中在容器内温度 80°C 下添加合成例 1 中得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯树脂(A-1)100 质量份、丙烯酸正丁酯 60 质量份、丙烯酰基吗啉 30 质量份,搅拌均匀。然后,冷却到室温,在搅拌下依次添加 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮 3 质量份、2,4,6-三甲氧基苯甲酰二苯基氧化膦 2 质量份、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛基氧基)-4-哌啶基)酯(“Tinuvin(注册商标)123”、巴斯夫日

本(株)制)1质量份、三苯基膦1质量份、和1-双(2-乙基己基)氨基甲基-1,2,4-三唑(“IRGAMET(商标注册)30”,巴斯夫日本(株)制)0.1质量份,搅拌均匀。然后,用200目金属网过滤,得到紫外线固化型粘着剂用树脂组合物。

[0148] [实施例9~11]

[0149] 将所使用的抗氧化剂(E)的种类和量如表4所示那样变更,除此以外,与实施例5同样地得到紫外线固化型粘着剂用树脂组合物。

[0150] [耐光稳定性的评价方法]

[0151] 剥离构成由上述方法得到的粘着膜的一片脱模PET50,将该粘着剂层表面粘贴在玻璃板上,然后剥离另一片脱模PET50,作为试验片。对于该试验片,按照JIS A 1415,在紫外线碳弧灯、黑盘温度63℃、紫外线褪色计“U48”(Sugatest(株)制)内向粘着面直接照射紫外线,放置150小时。然后,将该试验片采用光源C、视场2°、“分光测色计”CM-5000d(KonicaMinolta(株)制)按照JIS K 7105测定由光引起的黄变度(b*(UV))。

[0152] [耐热黄变性的评价方法]

[0153] 采用与上述同样的方法得到试验片,将该试验片在85℃、85%RH的条件下暴露250小时。然后,将该试验片采用光源C、视场2°、“分光测色计”CM-5000d(KonicaMinolta(株)制)按照JIS K 7105测定由热引起的黄变度(b*)。

[0154] [防锈性的评价方法]

[0155] 剥离构成上述粘着膜的一片脱模PET50,在该粘着剂层表面上贴合厚度75μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET75),从而制作粘着片。将上述粘着片裁剪成40mm×50mm的大小,作为防锈性的评价所使用的试验片。

[0156] 将剥离了另一片脱模PET50的上述试验片贴合在铜箔上,在60℃×90%RH气氛下放置150小时。然后,目视观察铜箔表面,如下进行防锈性的评价。

[0157] “○”:不生锈。

[0158] “×”:生锈。

[0159] [表4]

[0160]

表 4		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
聚氨酯 (甲基)丙烯酸酯树脂 (A)	种类	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	质量份	100	100	100	100
(甲基)丙烯酸系单体 (B)					
(b-1)	种类	ACMO	ACMO	ACMO	ACMO
	玻璃化转变温度 (°C)	145	145	145	145
	质量份	30	30	30	30
(b-2)	种类	BA	BA	BA	BA
	玻璃化转变温度 (°C)	-54	-54	-54	-54
	质量份	60	60	60	60
(b-1) 与 (b-2) 的质量比例		33/67	33/67	33/67	33/67
光聚合引发剂 (C)	(C-1) [质量份]	3	3	3	1
	(C-2) [质量份]	2	2	2	1
耐光稳定剂 (D)	Tinuvin123 [质量份]	1	1	1	1
抗氧化剂 (E)	三苯基磷 [质量份]	1			
	Irgafos38 [质量份]		1		
	IrganoxPS800FD [质量份]			1	
	Irganox1010 [质量份]				0.2
防锈剂 (F)	Irgamet30 [质量份]	0.1	0.1	0.1	0.1
粘着力 (N/25mm)	SUS	26	15	16	27
	PC	26	28	25	27
	玻璃	30	26	27	27
保持力	保持时间	1440 分钟 <	1440 分钟 <	1440 分钟 <	1440 分钟 <
	偏移距离	0mm	0mm	0mm	0mm
耐光稳定剂	b* (UV)	0.4	0.5	0.8	0.4
耐热黄变性	b*	0.5	0.6	0.8	0.9
防锈性		○	○	○	○

[0161] 另外,对表 4 中的缩写进行说明。

[0162] “Irgafos38”:双 [2,4-双 (1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基] 乙基亚磷酸酯

[0163] “IrganoxPS800FD”:二 (十二烷基)-3,3'-硫代丙酸酯

[0164] “Irganox1010”:季戊四醇四 [3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯

[0165] [实施例 12]

[0166] (层叠体的制造)

[0167] 对实施例 5 中得到的紫外线固化型粘着剂用树脂组合物与上述方法同样地操作,得到膜厚 175 μm 的粘着膜。然后,剥离一片脱模 PET50 膜,贴合在聚碳酸酯膜上。

[0168] 然后,剥离另一片脱模 PET 膜,贴合在玻璃板上,得到层叠体。