

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-124528
(P2006-124528A)

(43) 公開日 平成18年5月18日(2006.5.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/00 (2006.01)	C09J 7/00	4F100
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00 M	4J004
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 A	4J040
B32B 27/40 (2006.01)	B32B 27/40	
C09J 133/00 (2006.01)	C09J 133/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-315287 (P2004-315287)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成16年10月29日 (2004.10.29)	(72) 発明者	春田 一成 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東 洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	中村 尚稔 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東 洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	小島 登 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東 洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着積層体およびそれを用いた液晶セル用部材

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、液晶セル用ガラス部材に貼着する際に貼着界面に生じるエアを用意に除去でき、貼着した後、高温高湿条件下に置いても、浮きや剥がれがなく、光の透過率や位相差（リタレーション値：複屈折の屈折率とフィルム厚の積）等の光学特性が低下しない、粘着積層体、及びそれを用いた液晶セル用部材を提供することを目的とする。

【解決手段】 剥離性シート、特定のアクリル系粘着剤層、特定のウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなる粘着積層体、並びに液晶セル用ガラス部材、特定のアクリル系粘着剤層、特定のウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなる液晶セル用部材。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル系粘着剤層とウレタン系粘着剤層とを必須の構成層とする粘着積層体。

【請求項 2】

アクリル系粘着剤層及びウレタン系粘着剤層の両粘着剤層の少なくとも一方の面に剥離性シートがさらに積層されてなる請求項 1 記載の粘着積層体。

【請求項 3】

剥離性シート、アクリル系粘着剤層、ウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなる請求項 2 記載の粘着積層体。

【請求項 4】

アクリル系粘着剤層が、下記単量体 (a) および (b) をラジカル共重合してなる重量平均分子量 100 万以上 200 万以下の共重合体 (A) 100 重量部、下記単量体 (c) および (d) をラジカル共重合してなる重量平均分子量 1 万以上 10 万以下の共重合体 (B) 20 ~ 100 重量部、および上記共重合体 (A) および / または上記共重合体 (B) と反応可能な反応性官能基を少なくとも 2 個有する多官能性化合物 (C) 0.003 ~ 3 重量部を含有するアクリル系粘着剤から形成されることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか記載の粘着積層体。

(a) 反応性官能基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

(b) 上記 (a) と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

(c) カルボキシル基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

(d) 上記 (c) と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

【請求項 5】

アクリル系粘着剤が、共重合体 (A) の存在下に単量体 (c) および (d) をラジカル共重合してなる共重合体 (B)、多官能性化合物 (C) を含有することを特徴とする請求項 4 記載の粘着積層体。

【請求項 6】

ウレタン系粘着剤層が、水酸基を有するポリウレタン (D) とポリイソシアネート化合物 (E) とを含有するウレタン系粘着剤から形成されることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか記載の粘着積層体。

【請求項 7】

水酸基を有するポリウレタン (D) の水酸基量が、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ (モル / g) であることを特徴とする請求項 5 記載の粘着積層体。

【請求項 8】

水酸基を有するポリウレタン (D) が、ポリオール (d1) とポリイソシアネート (d2) とをイソシアネート過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (D1) を、水酸基を有するポリアミノ化合物 (D2) とイソシアネート過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基含有ポリウレタンポリウレア (D3) と、アミノ基及び水酸基を有する化合物 (D4) とを反応させてなる、水酸基を有するポリウレタンポリウレアであることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の粘着積層体。

【請求項 9】

水酸基を有するポリアミノ化合物 (D2) が、ポリアミン (d3) と不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物 (d4) とをマイケル付加反応させてなる化合物であることを特徴とする請求項 8 記載の粘着積層体。

【請求項 10】

液晶セル用ガラス部材、アクリル系粘着剤層、ウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなる液晶セル用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル系粘着剤層とウレタン系粘着剤層とを必須の構成層とする粘着積層

10

20

30

40

50

体に関し、更に詳細には高温多湿の条件下においても優れた粘着性を維持し、さらに液晶セル用部材に使用されたときに光学特性の低下を生じにくい粘着積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、電極の配置された2枚の基板間に液晶が封入されている。そして、2枚の基板のうち、表示装置の外側に位置する基板の外側に位置する面には、さらに偏光板が粘着剤によって積層されたり、偏光板と位相差板とが粘着剤によって積層されたりする。

【0003】

液晶表示素子に使用されている偏光板は、その材料特性から寸法安定性が乏しく、熱あるいは湿熱条件下で伸縮して寸法が大きく変化する。そのため、このような条件下で粘着剤層が発泡したり、偏光板が液晶セルから浮いたり、ハガレたりするなどの問題があった。

【0004】

光学フィルムを液晶表示素子の基板に貼着するための粘着剤が、特許文献1～3に開示されている。

例えば、特許文献1には、カルボキシル基、水酸基等の特定官能基の濃度が 5×10^{-4} モル/g以下のアクリル系重合体をベースポリマーとして使用し、イソシアネート系化合物やエポキシ系化合物等を架橋剤として用いてなる粘着剤が開示されている。

しかし、液晶表示装置は近年益々高性能化、大型化しつつあり、従来のアクリル粘着剤では、耐湿熱性に対する厳しい要求（光学特性の維持、浮き・剥がれの無いこと）に十分応えることはできなかった（特許文献：特開平10-044291号公報）。

【0005】

また、特許文献2：特開2003-292928号公報には、特定ウレタン樹脂を含む粘着剤を用いた場合、高温高湿条件下においてもプリスターや浮き、剥がれを生じることなく、高温高湿雰囲気においても光学機能を維持できることが開示されている。

しかし、ウレタン樹脂を含む粘着剤は、アクリル系の粘着剤に比べ光学機能維持特性は高いものの、その弾性率が高いために、貼り合わせ工程で粘着剤と被着体との間に入った気泡がアクリル粘着剤に比べて抜けにくい、いわゆるエア抜けの悪さという問題がある。

【0006】

さらに特許文献3：特開2001-311062号公報には、偏光板、緩和弾性率が高いアクリル粘着剤層、緩和弾性率が低いアクリル粘着剤層及び離型シートを順次積層してなる粘着シートが開示されている。即ち、特許文献3には、偏光板に収縮が生じた場合、緩和弾性率の高い粘着剤層によって偏光板との密着性を確保し、剥がれを防止すると共に、緩和弾性率の低いアクリル粘着剤層によって偏光板の収縮に伴って生じた応力を緩和し、残留応力の局所的集中を防止し得る旨記載されている。

しかし、これらの粘着剤層はいずれもアクリル粘着剤で構成されており、液晶表示装置が益々高性能化、大型化されつつある今日、耐湿熱性に対する厳しい要求（光学特性の維持、浮き・剥がれの無いこと）に十分応えることはできなかった。

【特許文献1】特開平10-44291号公報

【特許文献2】特開2003-292928号公報

【特許文献3】特開2001-311062号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、液晶セル用ガラス部材に貼着する際に貼着界面に生じるエアを用意に除去でき、貼着した後、高温高湿条件下に置いても、浮きや剥がれがなく、光の透過率や位相差（リタレーション値：複屈折の屈折率とフィルム厚の積）等の光学特性が低下しない、粘着積層体、及びそれを用いた液晶セル用部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0008】

本発明者らは、鋭意検討の結果、アクリル系粘着剤層とウレタン系粘着剤層とを必須の構成層とする粘着積層体を用いることにより、高温高湿条件下においてもプリスターや浮き、剥がれを生じることなく、高温高湿雰囲気においても優れた光学機能維持特性を持ち、さらにウレタン系粘着剤のもつ貼り合わせ時のエア抜けの悪さを克服できることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

即ち、本発明は、アクリル系粘着剤層とウレタン系粘着剤層とを必須の構成層とする粘着積層体に関する。

【0010】

また、本発明は、アクリル系粘着剤層及びウレタン系粘着剤層の両粘着剤層の少なくとも一方の面に剥離性シートがさらに積層されてなる、上記発明に記載の粘着積層体に関する。

10

【0011】

さらに、本発明は、剥離性シート、アクリル系粘着剤層、ウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなる上記発明に記載の粘着積層体に関する。

【0012】

また、アクリル系粘着剤層が、下記単量体(a)および(b)をラジカル共重合してなる重量平均分子量100万以上200万以下の共重合体(A)100重量部、下記単量体(c)および(d)をラジカル共重合してなる重量平均分子量1万以上10万以下の共重合体(B)20~100重量部、および上記共重合体(A)および/または上記共重合体(B)と反応可能な反応性官能基を少なくとも2個有する多官能性化合物(C)0.003~3重量部を含有するアクリル系粘着剤から形成されることを特徴とする上記発明のいずれか記載の粘着積層体に関する。

20

(a) 反応性官能基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

(b) 上記(a)と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

(c) カルボキシル基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

(d) 上記(c)と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

【0013】

さらに、アクリル系粘着剤が、共重合体(A)の存在下に単量体(c)および(d)をラジカル共重合してなる共重合体(B)、多官能性化合物(C)を含有することを特徴とする上記発明に記載の粘着積層体に関する。

30

【0014】

ウレタン系粘着剤層が、水酸基を有するポリウレタン(D)とポリイソシアネート化合物(E)とを含有するウレタン系粘着剤から形成されることを特徴とする上記発明のいずれか記載の粘着積層体に関する。

【0015】

また、水酸基を有するポリウレタン(D)の水酸基量が、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ (モル/g)であることを特徴とする上記発明に記載の粘着積層体に関する。

【0016】

また、水酸基を有するポリウレタン(D)が、ポリオール(d1)とポリイソシアネート(d2)とをイソシアネート過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)を、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)とイソシアネート過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基含有ポリウレタンポリウレア(D3)と、アミノ基及び水酸基を有する化合物(D4)とを反応させてなる、水酸基を有するポリウレタンポリウレアであることを特徴とする上記発明のいずれかに記載の粘着積層体に関する。

40

【0017】

さらに、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)が、ポリアミン(d3)と不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物(d4)とをマイケル付加反応させてなる化合物である

50

ことを特徴とする上記発明に記載の粘着積層体に関する。

【0018】

また、液晶セル用ガラス部材、アクリル系粘着剤層、ウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなる液晶セル用部材に関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明により、貼り合わせ時に巻き込んだエアの抜けも良好な粘着積層体であって、高温高湿雰囲気においても優れた粘着性を有し、光学特性も維持できる粘着積層体が得られるようになった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

[粘着積層体]

本発明の粘着積層体について説明する。

本発明の粘着積層体は、アクリル系粘着剤層とウレタン系粘着剤層の2層を必須としているものであって、両層の少なくとも一方の面に剥離性シートが積層されてなるものが好ましい。

<剥離性シート>

本発明の粘着積層体に使用される剥離性シートは、セパレーターとも呼ばれ、従来から公知のものを使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等の各種樹脂よりなるプラスチックフィルムや紙を基材とし、この基材上に剥離性コート層（シリコーン層）が形成されたものを用いることができる。

【0021】

第1の剥離性シートを積層していない方の面には、第2の剥離性シートが積層されてなる、いわゆる「両面粘着積層体」とすることもできる。あるいは、第1の剥離性シートを積層していない方の粘着剤層上に非剥離性の基材が積層されてなる、いわゆる「片面粘着積層体」とすることもできる。

【0022】

<非剥離性の基材>

本発明の粘着積層体に用いられる非剥離性の基材としては、紙、金属板、合成樹脂フィルム、ガラス板等のいわゆる板状やフィルム状の物の他、棒状物、その他種々の形状のものが挙げられる。また、各種基材は単独でも用いることもできるし、複数のものを積層してなる多層状態にあるものも用いることができる。

金属板としては、ステンレス板、アルミニウム板、鋼板、銅板等が挙げられる。

合成樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等の合成樹脂フィルムが挙げられる。

本発明の粘着積層体に用いられる非剥離性の基材としては、偏光フィルム、位相差フィルム、楕円偏光フィルム、反射防止フィルム、輝度向上フィルム等の光学特性を持つ、いわゆる光学フィルムが好ましい。

尚、本発明の粘着積層体のうち、片面に剥離性シート、他方の面に光学フィルムを積層してなるものを、以下「光学フィルム粘着シート」ともいう。

【0023】

<光学フィルム粘着シート>

このような光学フィルム粘着シートの場合、ウレタン系粘着剤層が光学フィルム側に位置し、アクリル系粘着剤層が剥離性シート側に位置することが好ましい。

偏光フィルムのように寸法安定性が乏しく、湿熱条件下で伸縮して、寸法が大きく変化する光学フィルムの場合に、ウレタン系粘着剤層がその伸縮を抑制し、光学特性の低下を防止する効果があるためである。

ところで、剥離性シートを剥がし、現れた粘着剤層を被着体に貼着し、使用する片面粘着積層体は、一般に貼着界面に空気が巻き込まれる。アクリル系粘着剤層に比してウレタ

10

20

30

40

50

ン系粘着剤層は、時間が経っても巻き込まれた空気が消えずに残ってしまう。従って、光学フィルム粘着シートを被着体に貼着する側、即ち、剥離性シート側にアクリル系粘着剤層が位置することが好ましい。

【0024】

このような光学フィルム粘着シートは、以下に示すように種々の方法で得ることができる。

(1) 光学フィルムにウレタン系粘着剤を塗工し、ウレタン系粘着剤層を形成し、該ウレタン系粘着剤層上にアクリル系樹脂粘着剤を塗工し、アクリル系粘着剤層を形成し、該アクリル系粘着剤層上に剥離性シートを積層する。

(2) 剥離性シートにアクリル系粘着剤を塗工し、アクリル系粘着剤層を形成し、別途剥離性シートにウレタン系粘着剤を塗工し、ウレタン系粘着剤層を形成し、両粘着剤層を積層し、両面粘着積層体を得る。次いで、得られた両面粘着積層体のいずれか一方の剥離性シート、好ましくはウレタン系粘着剤層側の剥離性シートを剥がし、ウレタン系粘着剤層上に光学フィルムを積層する。

(3) 剥離性シート上にアクリル系樹脂粘着剤を塗工し、アクリル系粘着剤層を形成し、該アクリル系粘着剤層上にウレタン系粘着剤を塗工し、ウレタン系粘着剤層を形成し、該ウレタン系粘着剤層上に光学フィルムを積層する。

各粘着剤は、パーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、エアナイフコート法等の任意の方法で塗工される。

【0025】

本発明の粘着積層体全体の厚さについては特に限定はされないが、後述するように液晶セル用ガラス基材に貼着する場合には、2~300 μm 程度とするのが好ましく、5 μm ~100 μm とするのがより好ましく、7 μm ~60 μm とするのがさらに好ましい。

【0026】

各粘着剤層の厚さは、それぞれ特に限定はされないが、アクリル系粘着剤層は1 μm ~150 μm 程度とするのが好ましく、3 μm ~50 μm とするのがより好ましく、7 μm ~30 μm とするのがさらに好ましい。また、ウレタン系粘着剤層は1 μm ~150 μm 程度とするのが好ましく、3 μm ~50 μm とするのがより好ましく、7 μm ~30 μm とするのがさらに好ましい。この様な範囲において、上記効果がより有効に発揮される。

また、各々の粘着剤層の厚さ比は、ウレタン粘着剤層/アクリル粘着剤層=1/10~10/1とするのが好ましく、1/5~5/1がより好ましく、1/3~3/1がさらに好ましい。すなわち、ウレタン粘着剤層/アクリル粘着剤層が1/10未満であるとウレタン粘着剤層が相対的に薄すぎるため、ウレタン系粘着剤層の持つ物性が十分に発揮されず、また、ウレタン粘着剤層/アクリル粘着剤層が10/1を超えると、アクリル粘着剤層が相対的に薄すぎるためアクリル粘着剤の持つ物性が十分に発揮されない。

【0027】

<アクリル粘着剤層>

本発明に用いられるアクリル系粘着剤層の形成に使用される粘着剤は、特に制限されないが、主として粘着力発現成分である(メタ)アクリル酸エステルと、凝集力(保持力)発現成分であるモノマーと、分子間架橋を担う官能基を有するモノマー等とを共重合してなる共重合体を主成分とし、前記官能基と反応し得る官能基を有する化合物を架橋剤として使用することが好ましい。

アクリル系粘着剤の主剤としては、例えば、各々のホモポリマーのガラス転移温度(以下、 T_g という)が-20以下となるブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレートなどのモノマー成分を主体に、 T_g が20以上のホモポリマーを形成し得る凝集力(保持力)の発現を担うモノマー成分と、水酸基、三級アミノ基、カルボキシル基、アミド基、ニトリル基などの官能基を有するモノマー成分とを共重合させてなる共重合体が好ましい。

そして、これらの共重合体は、一般的に知られているように架橋剤、例えばイソシアネート架橋剤、キレート架橋剤、エポキシ架橋剤等により架橋される。

10

20

30

40

50

【0028】

具体例に基づいて説明する。例えば、高温高湿雰囲気酸化など、より過酷な条件下において優れた粘着性が要求される用途の場合は、下記単量体 (a) および (b) をラジカル共重合してなる重量平均分子量 100 万以上 200 万以下の共重合体 (A) 100 重量部、下記単量体 (c) および (d) をラジカル共重合してなる重量平均分子量 1 万以上 10 万以下の共重合体 (B) 20 ~ 100 重量部、および上記共重合体 (A) および / または上記共重合体 (B) と反応可能な反応性官能基を少なくとも 2 個有する多官能性化合物 (C) 0.003 ~ 3 重量部を含有するアクリル系粘着剤を用いることが好ましく、さらに、共重合体 (A) の存在下に単量体 (c) および (d) をラジカル共重合してなる共重合体 (B)、多官能性化合物 (C) を含有するアクリル系粘着剤を用いることがより好ましい。

- (a) 反応性官能基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体
- (b) 上記 (a) と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体
- (c) カルボキシル基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体
- (d) 上記 (c) と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

【0029】

上記アクリル系粘着剤に含まれる重合体 (A) は、反応性官能基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (a) と、(a) と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (b) をラジカル共重合して得られる共重合体である。反応性官能基としては、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基、マレイミド基、イタコンイミド基、スクシンイミド基、エポキシ基等があげられる。また、単量体 (a) および単量体 (b) としては、(メタ)アクリル系単量体、ビニル系単量体が好適に用いられる。

【0030】

カルボキシル基を有する単量体 (a) の具体例としては、(メタ)アクリル酸、 α -カルボキシエチルアクリレート、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸ブチル等があげられる。水酸基を有する単量体 (a) の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、12-ヒドロキシラウリル(メタ)アクリレート、(4-ヒドロキシメチルヘキシル)-メチルアクリレート、クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

【0031】

アミノ基を有する単量体 (a) の具体例としては、アミノメチル(メタ)、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。アミド基を有する単量体 (a) の具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、N-置換(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。

【0032】

マレイミド基を有する単量体 (a) の具体例としては、N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

【0033】

イタコンイミド基を有する単量体 (a) の具体例としては、N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミド等が挙げられる。

【0034】

10

20

30

40

50

スクシンイミド基を有する単量体 (a) の具体例としては、N - (メタ) アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N - (メタ) アクリロイル - 6 - オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N - (メタ) アクリロイル - 8 - オキシオクタメチレンスクシンイミド等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

エポキシ基を有する単量体 (a) の具体例としては、グリシジル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

これらの単量体は、単独であるいは複数組み合わせで使用することができる。共重合体 (A) を構成する単量体 (a) の共重合比率は、単量体の全量を基準として 0 . 1 ~ 1 5 重量 % であることが好ましい。その共重合比率が 0 . 1 重量 % より少ない場合には、粘着剤の凝集力が低下し、加熱環境下で粘着剤の発泡や浮きハガレが起こることがある。また、1 5 重量 % より多い場合には、粘着剤の粘着力が低下することがある。

10

【 0 0 3 7 】

また、単量体 (b) の具体例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、i s o - ブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n - オクチル (メタ) アクリレート、i s o - オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、i s o - ノニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。また、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニル、(メタ) アクリロニトリル等も挙げられる。

20

【 0 0 3 8 】

共重合体 (A) を構成する単量体 (b) の共重合比率は、単量体の全量を基準として 8 5 ~ 9 9 . 9 重量 % であることが好ましい。その共重合比率が 8 5 重量 % より少ない場合には、光学フィルムや液晶セル用ガラス部材への密着性が低下する。また、9 9 . 9 重量 % より多い場合には、反応性官能基を有する単量体 (a) の含有量が少なくなり、粘着剤の凝集力が低下し、加熱環境下で粘着剤の発泡や浮きハガレが起こることがある。

【 0 0 3 9 】

共重合体 (A) は、公知の任意の方法で製造することができる。

例えば、共重合体 (A) は、単量体の合計 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 0 1 ~ 1 重量部の重合開始剤を用いて、塊状重合、溶液重合などの方法、好ましくは溶液重合法により合成される。重合開始剤としては、アゾ系化合物、有機過酸化物が用いられ、重合開始剤は 2 種類以上を併用しても良い。また、溶液重合の場合、重合溶媒としては、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン等が用いられる。重合溶媒は 2 種類以上混合して用いても良い。

30

【 0 0 4 0 】

重合開始剤のうちアゾ系化合物としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル)、ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)、4, 4' - アゾビス (4 - シアノバレリック酸)、2, 2' - アゾビス (2 - ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 等が挙げられる。

40

【 0 0 4 1 】

また、有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、t - ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ (2 - エトキシエチル) パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシビバレート、(3, 5,

50

5 - トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等があげられる。

【0042】

共重合体(A)の重量平均分子量は、100万以上200万以下であることが必要であり、更に120万以上180万以下であることが好ましい。重量平均分子量が100万よりも小さい共重合体(A)は、架橋して使用しても粘着剤の凝集力が不足して、発泡や浮きハガレが生じる。また、重量平均分子量が200万より大きいと、粘着剤の粘度が高くなり塗工等の作業性が劣る。なお、共重合体(A)の重量平均分子量は、共重合体(B)の重合を開始する前に反応溶液の一部をサンプリングして、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定を実施して算出する。

10

【0043】

アクリル系粘着剤に含まれる共重合体(B)は、カルボキシル基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体(c)および(c)と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体(d)をラジカル共重合してなる重量平均分子量1万以上10万以下の共重合体である。共重合体(A)の存在下で単量体(c)および単量体(d)をラジカル共重合してなる共重合体(A)よりも低分子量の共重合体(B)が粘着剤中に含まれると、熱あるいは湿熱条件下でも粘着剤の発泡やハガレ等が発生しない

【0044】

単量体(c)および単量体(d)としては、(メタ)アクリル系単量体、ビニル系単量体が好適に用いられる。単量体(c)の具体例としては、(メタ)アクリル酸、 α -カルボキシエチルアクリレート、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸ブチル等が挙げられる。これらの単量体は、単独であるいは複数組み合わせで使用することができる。共重合体(B)を構成する単量体(c)の共重合比率は、単量体(c)と単量体(d)との合計量を基準として0.1~50重量%であることが好ましく、0.5~30重量%であることがより好ましい。

20

【0045】

さらに、共重合体(A)存在下で単量体(c)および(d)をラジカル共重合する場合、単量体(d)としては、共重合体(A)を構成する単量体(a)のうち、カルボキシル基以外の反応性官能基を有する単量体(a)、および単量体(b)も使用することができる。共重合体(B)は、カルボキシル基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体(c)および(c)と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体(d)とを、共重合体(A)と同様な方法でラジカル共重合することにより製造することができる。また、共重合体(B)は単量体(a)と単量体(b)を転化率50~90%でラジカル共重合して共重合体(A)を重合した後に、残留する単量体と単量体(c)を共重合体(A)の存在下でラジカル共重合して製造することが好ましい。

30

【0046】

また、共重合体(A)の重合時に残留する単量体と単量体(c)とは、転化率70~100%でラジカル共重合することが好ましい。ここで転化率とは、単量体を重合して得られる共重合体の重量を、原料として用いた単量体の総重量で除した値である。

上記の転化率で共重合体(A)および共重合体(B)を重合することにより、共重合体(A)100重量部に対して共重合体(B)を20~100重量部の範囲に収めることが容易となる。

40

【0047】

共重合体(B)は、溶液重合法で合成することが好ましく、重合体(A)合成時の5~50重量倍程度の重合開始剤、すなわち単量体の合計100重量部に対して、0.005~50重量部の重合開始剤を使用することが好ましい。また、共重合体(B)の合成時には、ラウリルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、 α -メチルスチレンダイマー、リモネン等の連鎖移動剤を使用しても良い。

【0048】

共重合体(B)の重量平均分子量は、1万以上10万以下であることが必要であり、更

50

に2万以上5万以下であることが好ましい。重量平均分子量が1万より小さい共重合体(B)を用いる場合には、凝集力が不足して発泡や浮き八ガレが生じやすい。また、重量平均分子量が10万を超える共重合体(B)を用いる場合には、被着体との密着性が十分ではなくなる。ここで共重合体(B)の重量平均分子量は、共重合体(A)と共重合体(B)の混合物をGPC測定し、得られたGPCスペクトルと前述の方法で測定した共重合体(A)のGPCスペクトルとの差スペクトルから算出する。

【0049】

粘着剤に含まれる共重合体(B)の含有量は、共重合体(A)100重量部に対して20~100重量部であり、好ましくは20~50重量部である。共重合体(B)の含有量が20重量部より少ない場合には、被着体との密着性が発現しにくい。また、共重合体(B)の含有量が100重量部を超える場合には、粘着剤の凝集力が不足して発泡や浮き八ガレが生じやすい。

10

【0050】

共重合体(A)と共重合体(B)の重量比は、以下の方法で求められる。すなわち、まず、重合体(B)の重合を開始する前にサンプリングした溶液の一定量を重量既知の容器に入れて精秤し、この精秤した溶液を加熱乾燥して、共重合体以外の成分を揮散させ、共重合体(A)のみが残った容器を精秤し、一定量の溶液に含まれる共重合体(A)の重量を算出する。次に共重合体(B)の重合完了後に、共重合体(A)と共重合体(B)が含まれる溶液をサンプリングし、共重合体(A)の重量を算出したときと同様の方法で、一定量の溶液に含まれる共重合体(A)と共重合体(B)の重量を算出する。そして一定量の溶液に含まれる共重合体(A)および共重合体(A)と共重合体(B)の混合物の重量を、同量の溶液に含まれる共重合体(A)および共重合体(A)と共重合体(B)の混合物の重量に換算し、共重合体(A)と共重合体(B)の混合物の重量から共重合体(A)を差し引くことにより、共重合体(B)の重量を算出する。

20

【0051】

アクリル系粘着剤に含まれる共重合体(A)および/または共重合体(B)と反応可能な反応性官能基を少なくとも2個有する多官能性化合物(C)は、共重合体(A)が有する反応性官能基および/または共重合体(B)が有するカルボキシル基やカルボキシル基以外の反応性官能基と反応可能な反応性官能基を少なくとも2個、好ましくは2~4個有する化合物である。このような多官能性化合物の例としては、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物、金属キレート系化合物、アジリジン系化合物などが挙げられる。特に、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アジリジン系化合物が好ましい。多官能性化合物は、単独であるいは複数組み合わせ使用することができる。

30

【0052】

イソシアネート系化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、およびこれらポリイソシアネート化合物とトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、これらポリイソシアネート化合物のピュレット体やイソシアヌレート体、更にはこれらポリイソシアネート化合物と公知のポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール等とのアダクト体等が挙げられる。

40

【0053】

また、エポキシ系化合物の例としては、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N,N',N'-テトラグリシジル-m-キ

50

シリレンジアミン、1、3 - ビス (N , N ' - ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン、N , N , N ' , N ' - テトラグリシジルアミノフェニルメタン、トリグルシジル等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

また、アジリジン化合物の例としては、N , N ' - ジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ビス (1 - アジリジンカルボキサイト)、N , N ' - トルエン - 2 , 4 - ビス (1 - アジリジンカルボキサイト)、ビスイソフタロイル - 1 - (2 - メチルアジリジン)、トリ - 1 - アジリジニルホスフィンオキサイド、N , N ' - ヘキサメチレン - 1 , 6 - ビス (1 - アジリジンカルボキサイト)、トリメチロールプロパントリ - - アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリ - - アジリジニルプロピオネート、トリス - 2 , 4 , 6 - (1 - アジリジニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン等が挙げられる。

10

【 0 0 5 5 】

多官能性化合物 (C) の含有量は、上記共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 0 3 ~ 3 重量部である。多官能化合物 (C) の含有量が 0 . 0 0 3 重量部未満では、粘着剤の凝集力が不足して、発泡や浮きハガレが生じやすい。また、3 重量部より多い場合には、凝集力が強くなり過ぎて、被着体との密着性が低下する。

【 0 0 5 6 】

アクリル系粘着剤には、シランカップリング剤を配合することがより好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルメチルメトキシシラン N - (2 - アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトブチルトリメトキシシラン - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

20

【 0 0 5 7 】

アクリル系粘着剤中のシランカップリング剤の含有量は共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 ~ 2 重量部が好ましい。0 . 0 1 重量部より少ないと、その物性の改善効果が乏しく、2 重量部を越えると、粘着剤が高価になるのみならず、浮きハガレの原因となる。また、粘着剤には、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘着付与樹脂、可塑剤、消泡剤、レベリング調整剤を配合しても良い。

30

【 0 0 5 8 】

アクリル系粘着剤は、下記の工程 (1) ~ (3) を経ることにより製造することができる。

(1) 反応性官能基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (a) および (a) と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (b) を転化率 5 0 ~ 9 0 % でラジカル共重合して共重合体 (A) を重合する工程。

40

(2) カルボキシル基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (c) 及び (c) と共重合可能な他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (d) をラジカル共重合してなる重量平均分子量 1 万以上 1 0 万以下の共重合体 (B) を合成する工程、または共重合体 (A) の重合時に残留する単量体とカルボキシル基およびエチレン性不飽和二重結合を有する単量体 (c) を共重合体 (A) の存在下、転化率 7 0 % ~ 1 0 0 % でラジカル共重合して共重合体 (B) を重合する工程。

(3) 共重合体 (A) および / または共重合体 (B) と反応可能な反応性官能基を少なくとも 2 個有する多官能性化合物 (C) を添加する工程。

【 0 0 5 9 】

[[ウレタン系粘着剤]]

50

次に本発明用いられるウレタン系粘着剤について説明する。

本発明におけるウレタン系粘着剤は、水酸基を有するポリウレタン(D)とポリイソシアネート化合物(E)とを含有するものであり、両成分の反応によってウレタン系粘着剤層が形成される。

【0060】

[水酸基を有するポリウレタン(D)]

水酸基を有するポリウレタン(D)は、水酸基の量が $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ (モル/g)の範囲にあるとき、特に凝集力が適当になり光学フィルム用粘着剤としての機能が発揮される。

このような水酸基を有するポリウレタン(D)は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)を、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)とイソシアネート過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基含有ポリウレタンポリウレア(D3)と、アミノ基及び水酸基を有する化合物(D4)とを反応させてなる、水酸基を有するポリウレタンウレアであることが好ましい。

10

【0061】

<イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)>

ポリウレタン(D)を構成する原料の1つであるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)は、ポリオール(d1)とポリイソシアネート(d2)とをイソシアネート過剰の条件下に反応させてなる化合物である。

【0062】

ここで用いられるポリオール(d1)としては、高分子量ポリオール類の1種または2種以上、あるいはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類、ビスフェノール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたグリコール類、その他のポリオール類等も用いることができる。さらに、これらの中の1種または2種以上とオレフィン類、芳香族炭化水素類等他の化合物との反応によって得られる2個以上の活性水素基を有する化合物も使用することができる。

20

【0063】

高分子量ポリオール類は、重合度2以上の繰り返し単位を有し且つ2個の水酸基を有する化合物であり、ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類が挙げられる。

30

【0064】

本発明に用いるポリエステルポリオール類としては、公知のポリエステルポリオールを用いることができる。

例えば、ポリオール成分と二塩基酸成分とが縮合反応したポリエステルポリオールがある。

ポリオールのうちジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ビスフェノールAが挙げられ、3個以上の水酸基を有するポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

40

二塩基酸成分としてテレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等の脂肪族あるいは芳香族二塩基酸または芳香族二塩基酸が挙げられる。

また、 ϵ -カプロラクトンポリ(ϵ -メチル- ϵ -バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類等の環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、シリコンポリオール等が使用できる。

50

ポリエステルポリオール類の重量平均分子量は、好ましくは500～5,000、更に好ましくは1,000～3,500である。

【0065】

本発明に用いるポリエーテルポリオール類としては、公知のポリエーテルポリオールを用いることができる。

例えば、テトラヒドロフラン、あるいはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの重合体、共重合体あるいはグラフト共重合体、またはヘキサジオール、メチルヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオールあるいはこれらの混合物の縮合によるポリエーテルポリオール類、プロポキシ化またはエトキシ化されたポリエーテルポリオール類等の水酸基が2個以上のものを用いることができる。

10

ポリエーテルポリオール類の重量平均分子量は、側鎖効果が引き出されやすくするためには、好ましくは100～100,000、更に好ましくは500～25,000、また更に好ましくは1,000～10,000である。

【0066】

アルキレンオキサイドを重合する際の重合開始剤としては、例えば、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の3価以上のアルコールであるポリエーテルポリオールも好適に用いられる。部分エステル化した多価アルコールとポリエーテルポリオールの付加物も利用できる。この場合、ポリエーテル部分はブロックポリマーであってもランダムポリマーであってもよい。ポリエーテルポリオールを付加した末端は水酸基であるが、部分的にアルキルオキシ基や芳香族炭化水素オキシ基であってもよい。

20

【0067】

本発明に用いられるポリカーボネートポリオールとは、下記式(1)で示される基を有するものであり、公知のポリカーボネートポリオールを使用することができる。

式(1)

- [- O - R¹ - O - CO -]_m - (式中、R¹は、2価の有機残基、mは、1以上の整数を表す。)

【0068】

ポリカーボネートポリオールは、例えば、1)グリコールまたはビスフェノールと炭酸エステルとの反応。2)グリコールまたはビスフェノールにアルカリの存在下でホスゲンを作用させる反応で得られる。

30

【0069】

1)の製法で用いられる炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0070】

1)の製法で用いられるグリコール成分またはビスフェノールとして具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、2,2,8,10-テトラオキソスピロ〔5.5〕ウンデカン、あるいはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類、ビスフェノール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたビスフェノール類等も用いることができ

40

50

る。これらの化合物は一種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0071】

2)の製法であるグリコールまたはビスフェノールにアルカリの存在下でホスゲンを使用させる方法でも、上記グリコールを使用することができる。

【0072】

ポリカーボネートポリオールにおいて具体的には、クラレ株式会社のクラレポリオールCシリーズを挙げることができる。

【0073】

そのなかでもPMHC-1050, PMHC-2050, C-1090, C-2090, C-1065N, C-2065N, C-1015N, C-2015Nは柔軟性があり、10

粘着剤の原料として優れており好ましい。

【0074】

ポリカーボネートポリオール類の重量平均分子量は、好ましくは500~5,000、更に好ましくは1,000~3,500である。重量平均分子量が500よりも小さいとウレタン樹脂を合成した際に樹脂が硬くなりすぎて、もろくなってしまう。重量平均分子量が5,000を超えるとウレタン樹脂の凝集力が不足する。

【0075】

ポリオール(d1)は、上記ポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールおよび/またはポリカーボネートポリオールと当モル当量未満の下記ポリイソシアネートとを反応させて末端が水酸基のウレタンポリオールであってもよい。20

【0076】

その他のポリオール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)2,2,8,10-テトラオキソスピロ[5.5]ウンデカン等の2個の水酸基を有する化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチルグルコシド、等の3個以上の水酸基を有する化合物等が挙げられる。

【0077】

<ポリイソシアネート(d2)>

本発明に用いられるポリイソシアネート(d2)は、上記したポリオール(d1)とイソシアネート基過剰の条件下に反応させて、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)を得るためのものである。30

このようなポリイソシアネート(d2)としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0078】

芳香族ポリイソシアネートとしては、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。40

【0079】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。50

バルト系、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0089】

上記触媒の中で、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、2-エチルヘキサン酸錫等が反応性や衛生性の点で好ましい。

【0090】

上記3級アミン系化合物、有機金属系化合物等の触媒は、場合によっては単独でも使用できるが、併用することもでき、特にポリオール成分としてポリエステルジオール類とポリエーテルジオール類を併用する場合には、ジブチル錫ジラウレートと2-エチルヘキサン酸錫を併用することにより安定に均一なウレタンプレポリマー(D1)が得られるので好ましい。

10

【0091】

ウレタンプレポリマー(D1)を合成するとき用いる有機金属化合物触媒は、後述のアミンとさらに反応するとき、反応を著しく促進する。イソシアナト基とアミノ基の反応は、元来、非常に早いですが、有機金属化合物触媒の存在下では、さらに反応が促進され、制御が困難になる場合がある。このとき、キレート化合物が存在していると、この有機金属化合物触媒とキレートを形成し、触媒能を調整することにより、アミンとの反応を制御しやすくする。

【0092】

当該キレート化合物としては、アセチルアセトン、ジメチルグリオキシム、オキシム、ジチゾン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)のようなポリアミノオキシ酸、クエン酸のようなオキシカルボン酸、縮合リン酸等が挙げられる。キレート化合物の中では、アセチルアセトンが有機溶媒に可溶であり、揮発性を有して必要であれば除去することが容易であり好ましい。

20

【0093】

また、当該キレート化合物は、反応後も水酸基を有するポリウレタン(D)中に残留する。本発明において用いるウレタン系粘着剤は、水酸基を有するポリウレタン(D)とポリイソシアネート化合物(E)とを含有する。上記キレート化合物は、水酸基を有するポリウレタン(D)とポリイソシアネート化合物(E)との反応速度をも調整し、結果的に保存安定性の優れた粘着剤を与えることができる。

30

【0094】

本発明において用いるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)の合成時には、公知の溶剤が好適に使用される。

溶剤の使用は反応制御を容易にする役割を果たす。斯かる目的で使用される溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン、ベンゼン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジグライム、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)の溶解性、溶剤の沸点等、また後述する水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)の溶解性の点から特に酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトンまたはこれらの混合溶剤が好ましい。また、溶剤を使用した場合のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)を合成する際の反応系内の濃度は樹脂固形分が好ましくは50~95%さらに好ましくは60~90%であり、濃度が低すぎると反応性が低下しすぎることから好ましくない。

40

【0095】

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)の合成方法についてさらに具体的に説明する。

ポリオール(d1)とポリイソシアネート(d2)を反応させてウレタンプレポリマー(D1)をつくるウレタン化反応は、種々の方法が可能である。1)全量仕込みで反応する場合と、2)ポリオール(d1)および必要に応じて、少なくとも1個のイオン性官能基とイソシアナト基と反応しうる基とを有する化合物(f)、(f)もしくは溶剤をフラスコに仕込み、ポリイソシアネート(d2)を滴下した後必要に応じて触媒を添加する方法

50

に大別されるが、反応を精密に制御する場合は2)が好ましい。ウレタンプレポリマー(D1)を得る反応の温度は120以下が好ましい。更に好ましくは50~110である。110より高くなると反応速度の制御が困難になり、所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマーが得られなくなる。ウレタン化反応は、触媒の存在下、50~110で1~20時間行うのが好ましい。

【0096】

ポリオール(d1)とポリイソシアネート(d2)の配合比は、末端にイソシアナト基が残るように、ポリオール(d1)、化合物(f)および(f')のイソシアナト基と反応可能な活性水素のモル当量1に対して、ポリイソシアネート(d2)のイソシアナト基モル当量が1より大きくなる必要がある。適切な配合比は、化合物の反応性、3価以上の化合物の存在比、得られた樹脂の用途などで大きく左右される。両末端がイソシアネートであるウレタンプレポリマー合成時における、イソシアナト基の水酸基またはイソシアナト基と反応可能な官能基が有する活性水素基に対する当量比は1.01~4.00、好ましくは1.40~3.00の範囲内が適当である。

10

【0097】

[水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)]

水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)は、上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)のウレア変性を目的する原料として使用される。

すなわち、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)は、少なくとも2個の一級または二級のアミノ基と、水酸基とを有するものである。反応性制御の観点から二級のアミノ基を有するものが好ましい。水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)は、後述するように、 $-NH_2$ と $-C=C-$ とのマイケル付加生成物であることが好ましい。従って、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)の有するアミノ基は、二級のアミノ基、 $-NH-$ であることが好ましい。この二級のアミノ基は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)のイソシアネート基と反応し、イソシアネート基含有ウレタンウレアポリマー(D3)を形成する。そして、このウレア変性によって、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)由来の水酸基をイソシアネート基含有ウレタンウレアポリマー(D3)の側鎖に導入することができる。この側鎖の水酸基は、ウレタン系粘着剤のいわゆる主剤たる水酸基を有するポリウレタン(D)の水酸基の一部となり、後述するポリイソシアネート化合物(E)との反応点となる。

20

30

【0098】

<ポリアミン(d3)>

本発明において水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)の原料として用いられるポリアミン(d3)は、少なくとも2個の一級または二級アミノ基を有する化合物である。不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物(d4)とのマイケル付加反応の反応性に富むという点でポリアミン(d3)のアミノ基は一級のアミノ基であることが好ましい。

【0099】

本発明に用いるポリアミン(d3)は、公知のものを使用することができ、具体的には

エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、トリアミノプロパン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン等の脂肪族ポリアミン、

40

イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミン等の脂環式ポリアミンを含む脂肪族ポリアミン、及び

フェニレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

さらには、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、(2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミ

50

ン等の分子内に水酸基を有するジアミン類及びダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン、両末端にプロポキシアミンを有し、下記式(2)で示されるポリオキシアリキレングリコールジアミン等も使用することができる。 $H_2-NCH_2-CH_2-CH_2-O(C_nH_{2n}-O)_o-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (2) (式(2)中、nは2~4の任意の整数、oは2~50の任意の整数を示す。)

上記ポリアミン(d3)の中でもイソホロンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンは、反応の制御が容易で衛生性に優れていることから好ましい。

【0100】

<不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物(d4)>

10

本発明において水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)の原料の1つとして用いられる不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物(d4)は、その不飽和二重結合に上述のポリアミン(d3)のアミノ基をマイケル付加させるために用いられる。マイケル付加の結果、ポリアミン(d3)が有していた-NH₂(一級のアミノ基)は-NH-(二級のアミノ基)となり、生成されるポリアミノ化合物(D2)は、不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物(d4)由来の水酸基を有することとなる。

【0101】

また、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)を得る際には、不飽和二重結合の他に水酸基を有する化合物(d4)の他にさらに、不飽和二重結合を有し、水酸基は有しない化合物を併用することが好ましい。

20

上記構造を有する不飽和化合物(d4)としては、例えば、(メタ)アクリレート系化合物、脂肪酸ビニル化合物、アルキルビニルエーテル化合物、 α -オレフィン化合物、ビニル化合物、エチニル化合物などが挙げられる。不飽和化合物(d4)は、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミド基、シラノール基などの官能基を有してもよい。

【0102】

(メタ)アクリレート系化合物としては、アルキル系(メタ)アクリレート、アルキレングリコール系(メタ)アクリレートがある。

【0103】

更に具体的に例示すると、アルキル系(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、イコシル(メタ)アクリレート、ヘンイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート等の炭素数1~22のアルキル(メタ)アクリレートがあり、極性の調節を目的とする場合には好ましくは炭素数2~10、さらに好ましくは炭素数2~8のアルキル基を有するアルキル基含有アクリレートまたは対応するメタクリレートが挙げられる。炭素数が23以上になるとマイケル付加反応が進みにくくなる。

30

40

【0104】

また、アルキレングリコール系(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリ

50

ル) アクリルアミド、N - ブトキシメチル - N - (メトキシメチル) メタアクリルアミド、N, N - ジ (ペントキシメチル) アクリルアミド、N - メトキシメチル - N - (ペントキシメチル) メタアクリルアミドなどのジアルキロール (メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド系不飽和化合物、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートメチルエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等のジアルキルアミノ基を有する不飽和化合物を例示できる。

【0109】

更にその他の不飽和化合物としては、パーフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、パーフルオロエチルメチル (メタ) アクリレート、2 - パーフルオロブチルエチル (メタ) アクリレート、2 - パーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、2 - パーフルオロオクチルエチル (メタ) アクリレート、2 - パーフルオロイソノニルエチル (メタ) アクリレート、2 - パーフルオロノニルエチル (メタ) アクリレート、2 - パーフルオロデシルエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルアミル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル (メタ) アクリレート等の炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキルアルキル (メタ) アクリレート類；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル、アルキレン類等のパーフルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス (メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリエトキシシラン、- (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラノール基含有ビニル化合物及びその誘導体などを挙げることができ、これらの群から複数用いることができる。

【0110】

脂肪酸ビニル化合物としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサ酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられる。

【0111】

アルキルビニルエーテル化合物としては、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等が挙げられる。- オレフィン化合物としては、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン等が挙げられる。

【0112】

ビニル化合物としては、酢酸アリル、アリルアルコール、アリルベンゼン、シアン化アリル等のアリル化合物、シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサン、ビニルメチルケトン、スチレン、-メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロロスチレン、などが挙げられる。

【0113】

エチニル化合物としては、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール等が挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0114】

<マイケル付加反応> 水酸基を有するポリアミノ化合物 (D2) の生成

上記ポリアミン (d3) と、不飽和二重結合と水酸基を有する化合物 (d4) を必須と不飽和二重結合を有する化合物とのマイケル付加反応について詳述する。

ポリアミン (d3) のアミノ基、-NH₂ の活性水素 1 モル当量と、不飽和化合物 (d4) の不飽和基 1 モル当量とが反応する。ポリアミン (d3) は、電子吸引性の基を持つ不飽和化合物 (d4) のビニル基またはエチニル基に容易にマイケル付加をするため、(メタ) アクリル系化合物特にアクリレート系化合物が化合物 (d4) として好ましい。また、アクリレート系化合物と対応するメタアクリレート系化合物を比較するとアクリレート系化合物の方がマイケル付加反応の効率がよく好ましい。

10

20

30

40

50

【0115】

水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)の合成方法としては、マイケル付加反応に関する公知方法をそのまま利用できる。

例えば、不飽和化合物が、(メタ)アクリル系化合物特にアクリレート系化合物等である場合、必要に応じてアルコール等触媒下に10~100で反応が進行する。使用する不飽和化合物の種類にも因るが好ましくは40~80の反応温度が好ましい。反応温度が高すぎるとエステルアミド交換反応が生じるため好ましくない。また、不飽和化合物が電子吸引性基を持たない場合には金属触媒の存在で反応が可能になり、この場合、触媒存在下で加熱しながら60~100で反応させると適度な反応速度になり好ましい。また、合成溶剤は使用してもしなくても良く、その種類は特に限定しないが、メチルエチルケトン、トルエン、アセトン、ベンゼン等の公知の溶剤を使用できる。

また、反応時間としては、使用する不飽和化合物の種類により異なるが、30分~5時間で終了する。

【0116】

ポリアミン(d3)と、不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物(d4)を必須とすると不飽和二重結合を有する化合物とは、ポリアミン(d3)が有する1級アミノ基1モルに対して、不飽和二重結合を0.1~1.0モルの割合で反応させることが好ましくは、さらに0.2~0.98モルの割合で反応させることが好ましい。

【0117】

<イソシアネート基含有ポリウレタンポリウレア(D3)>

イソシアネート基含有ポリウレタンウレア(D3)は、末端がイソシアネート基であるウレタンプレポリマー(D1)中のイソシアネート基と、水酸基を有するポリアミン化合物(D2)中の二級のアミノ基とを、イソシアネート基過剰の条件下に反応させてなるものである。水酸基を有するポリアミン化合物(D2)中の水酸基もウレタンプレポリマー(D1)中のイソシアネート基と反応し得るが、水酸基に比してアミノ基の方が反応性に富むので、アミノ基が優先的にイソシアネート基と反応してウレア結合を生成する。この反応によって、イソシアネート基含有ポリウレタンウレア(D3)は、主鎖の末端にイソシアネート基を有し、側鎖に水酸基を有するポリアミン化合物(D2)由来の水酸基を有することとなる。

【0118】

<アミノ基及び水酸基を有する化合物(D4)>

アミノ基及び水酸基を有する化合物(D4)は、該化合物中のアミノ基を、イソシアネート基含有ポリウレタンウレア(D3)中の主鎖末端のイソシアネート基と反応させ、水酸基を有するポリウレタン(D)を得るための、いわゆる反応停止剤として使用されるものである。この場合も、アミノ基は水酸基に比してイソシアネート基との反応性に富むので、優先的にイソシアネート基含有ポリウレタンウレア(D3)中の主鎖末端のイソシアネート基と反応する。イソシアネート基に比して、アミノ基をほぼ当量程度反応させることによって、イソシアネート基は消失し、反応の結果、水酸基を有するポリウレタン(D)は、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)由来の水酸基を側鎖に有し、アミノ基及び水酸基を有する化合物(D4)由来の水酸基を主鎖末端に有することとなる。水酸基を有するポリウレタン(D)は、ウレタン系粘着剤のいわゆる主剤となる。

尚、アミノ基及び水酸基を有する化合物(D4)は、いわゆる反応停止剤として使用されるものであるから、アミノ基は一分子中に1つであることが重要であり、水酸基も一分子中に1つであることが好ましい。

【0119】

(D4)としては、例えば、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソノニルアミン等のジアルキルアミン類の他、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリ(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール等の水酸基を有するモノア

10

20

30

40

50

ミン、モノメチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジン、ベンジルヒドラジン等のアルキルヒドラジン類、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド等のヒドラジド類、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,Nジエチル1,3-プロパンジアミン等の片側が3級アミノ基と1級アミノ基を有するモノアミン化合物を用いることができる。

【0120】

上記反応停止剤(D4)の中でも2-アミノ-2-メチル-プロパノールなどのように水酸基を有するモノアミンは、末端が水酸基であるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を得る事ができ、保存安定性に優れ、さらにマイケル付加型ウレタンウレア樹脂にポリイソシアネート系の硬化剤を添加して架橋させる際に架橋部位としての役割も果たすことから好ましい。水酸基を有するモノアミンの場合、アミノ基と水酸基両方が、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂の末端イソシアナト基と反応可能であるが、アミノ基の反応性の方が高く、優先的にイソシアナト基と反応する。

10

【0121】

ウレタン系粘着剤の主剤となる水酸基を有するポリウレタン(D)を得る方法についてより具体的に説明する。

水酸基を有するポリウレタン(D)は、上記したようにイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(D1)、水酸基を有するポリアミノ化合物(D2)、およびアミノ基と水酸基とを有する化合物(D4)から生成されるポリウレタンポリウレアであり、

1)ウレタンプレポリマー(D1)溶液を反応容器に仕込み、ポリアミノ化合物(D2)やアミノ基と水酸基とを有する化合物(D4)を含有する溶液を滴下する方法、

20

2)ポリアミノ化合物(D2)やアミノ基と水酸基とを有する化合物(D4)を含有する溶液を反応容器に仕込み、ウレタンプレポリマー(D1)溶液を滴下する方法、

に大別される。安定した反応になる方法が好ましく、反応に問題がなければ、操作が容易な1)の方法が好ましい。1)の方法も上記したようにウレタンプレポリマー(D1)とポリアミノ化合物(D2)とイソシアネート基が残るように反応させポリウレタンポリウレア(D3)を得、ポリウレタンポリウレア(D3)中のイソシアネート基と、アミノ基と水酸基とを有する化合物(D4)中のアミノ基とを反応させることが好ましい。

【0122】

ウレア反応の温度は、100以下が好ましい。更に好ましくは70以下である。70でも反応速度は大きく、制御できない場合は、50以下が更に好ましい。100より高くなると反応速度の制御が困難となる。

30

また、アミン化合物(D2)の合成溶剤としてアルコール系溶剤を用いた場合には、アミン化合物(D2)を滴下する際に反応系内の温度を好ましくは50以下、さらに好ましくは40以下にしておくことが好ましい。

反応の終点は、滴定に因るイソシアネート%測定、IR測定によるイソシアネートピークの消失等により確認することができる。

【0123】

本発明において用いられる水酸基を有するポリウレタン(D)の重量平均分子量は、GPCによる標準ポリスチレン換算分子量で1万以上が好ましい。更に好ましくは、3万以上である。重量平均分子量が1万より小さくなると粘着特性、特に保持力の低下が著しく、好ましくない。

40

また、本発明において用いられる水酸基を有するポリウレタン(D)の溶液粘度は、好ましくは固形分50%で1000~10000cps(25)であり、さらに好ましくは固形分50%で1000~5000cps(25)である。粘度が高すぎると粘着積層体を得る際の塗工加工が困難になる可能性があり、また低すぎると十分な分子量の樹脂が出来ていない場合がある。

【0124】

<ポリイソシアネート化合物(E)>について

主剤である上記ポリウレタン(D)と硬化剤であるポリイソシアネート化合物(E)と

50

を配合することによって、ウレタン系粘着剤を得ることができる。ポリウレタン(D)中の主鎖及び側鎖の水酸基とポリイソシアネート化合物(E)とを反応させることによって、本発明の粘着積層体を構成するウレタン系粘着剤層を形成する。

本発明に用いられる硬化剤(E)としては、前述のポリイソシアネート化合物(d2)として例示したものを使用することができる。中でも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、キシリレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(水添MDI)等の無黄変型または難黄変型のポリイソシアネート化合物が耐候性の点から好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)が反応の制御が容易でより好ましく、上記ポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体がさらに好ましい。

10

【0125】

本発明に用いられる水酸基を有するポリウレタン(D)とポリイソシアネート化合物(E)の配合比は、ポリウレタン(D)に対して硬化剤(E)0.5~10重量部である。硬化剤(E)が0.5重量部より少ない場合は凝集力が低下し、10重量部より多い場合は粘着力が低下する。好ましくは1~5重量部である。

【0126】

[液晶セル用部材]

詳述した上記のアクリル系粘着剤とウレタン系粘着剤とを用いてなる本発明の粘着積層体のうち、光学フィルム粘着シートは、剥離性シート、アクリル系粘着剤層、ウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなるものであり、既に述べたように種々の方法で得ることができる。

20

そして、光学フィルム粘着シートから剥離性シートを剥がし、露出したアクリル系粘着剤層を液晶セル用ガラス部材に貼着することによって、液晶セル用ガラス部材、アクリル系粘着剤層、ウレタン系粘着剤層及び光学フィルムが順次積層されてなる液晶セル用部材を得ることができる。

【実施例】

【0127】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、以下の説明において、部および%とあるのは、重量部および重量%をそれぞれ意味するものとする。

30

【0128】

合成例1

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、n-ブチルアクリレート99.0部、4-ヒドロキシブチルアクリレート1.0部、アセトン150.0部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.06部を仕込み、この反応容器内の空気を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら窒素雰囲気下中で、この反応溶液を60に昇温させ、5時間反応させた。反応終了後、トルエンを190部とアクリル酸0.25部および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.50部を添加して、70に昇温し、6時間反応させた。反応後、トルエン55部を添加して室温まで冷却し、固形分20.0%の重合体を得た。得られた重合体溶液について、共重合体(A)の重量平均分子量は160万、共重合体(A)合成時の転化率は75.0%、共重合体(B)の重量平均分子量は25000、共重合体(B)合成時の転化率は95%、および共重合体(A)100部に対する共重合体(B)は32.0部であった。

40

【0129】

合成例2

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、n-ブチルアクリレート98.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.0部、アセトン150.0部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.06部を仕込み、この反応容器内の空気を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら窒素雰囲気下中で、この反応溶液を60に

50

昇温させ、5時間反応させた。反応終了後、トルエンを190部とメタアクリル酸0.52部および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.50部を添加して、70に昇温し、6時間反応させた。反応後、トルエン55部を添加して室温まで冷却し、固形分20.0%の重合体を得た。得られた重合体溶液について、共重合体(A)の重量平均分子量は129万、共重合体(A)合成時の転化率は74.0%、共重合体(B)の重量平均分子量は24000、共重合体(B)合成時の転化率は91%、および共重合体(A)100部に対する共重合体(B)は32.6部であった。

【0130】

合成例3

還流冷却器、窒素導入管、温度計、攪拌羽根を備えた500ml4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート95部、アクリル酸5部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.53部及び酢酸エチル230部を仕込み、内部を窒素で置換したのた。次に60に昇温してそのまま24時間反応させることにより重合平均分子量は65万のアクリル酸エステル系重合体を得た。

10

【0131】

合成例4

合成例3と同組成の重合体100重量部に対して、アジピン酸ジ2-エステル(可塑剤)を5部添加した。

【0132】

合成例5(水酸基を有するポリアミン(D2)の合成)

20

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4つ口フラスコにイソホロンジアミン(IPDA)400g、トルエン400gを仕込み、4-ヒドロキシブチルアクリレート339g、ブチルアクリレート301gを室温で滴下した。滴下終了後、80で1時間反応させた後、トルエン640gを加え、1つの水酸基及び二級のアミノ基2つを有する化合物(1)の溶液を得た。

【0133】

合成例6

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにクラレポリオールC-1090(2官能ポリカーボネートジオール、OH価112、株式会社クラレ製)675g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)225g、トルエン225g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.075gを仕込み、100まで徐々に昇温し2時間反応を行い、滴定でイソシアナト基残量を確認した後、40まで冷却した。

30

次いで、酢酸エチル1857g、アセチルアセトン8.1gを加えた後、酢酸エチル180gに溶解させた化合物(1)262gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成し、主鎖の末端にイソシアネート基を有し、側鎖に化合物(1)由来の水酸基を有するポリウレタンポリウレア(D3)を得た後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製)5.5gを加えて、IRチャートのNCO特性吸収(2270cm⁻¹)が消失していることを確認し、主鎖及び側鎖に水酸基を有するポリウレタンポリウレアを得た。

得られたポリウレタンポリウレア溶液は無色透明で固形分30%、粘度13,400cps、数平均分子量MN63,300、重量平均分子量MW185,700であった。

40

【0134】

合成例7

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにクラレポリオールC-1090(2官能ポリカーボネートジオール、OH価112、株式会社クラレ製)675g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)225g、トルエン225g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.075gを仕込み、100まで徐々に昇温し2時間反応を行い、滴定でイソシアナト基残量を確認した後、40まで冷却した。

次いで、酢酸エチル1859g、アセチルアセトン8.1gを加えた後、酢酸エチル1

50

80 gに溶解させた化合物(1) 259 gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成し、主鎖の末端にイソシアネート基を有し、側鎖に化合物(1)由来の水酸基を有するポリウレタンポリウレア(D3)を得た後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー株式会社製) 0.9 gを加えて10分間熟成した、その後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製) 3.6 gを加えて、IRチャートのNCO特性吸収(2270 cm⁻¹)が消失していることを確認し、主鎖及び側鎖に水酸基を有するポリウレタンポリウレアを得た。

得られたポリウレタンポリウレア溶液は無色透明で固形分30%、粘度4,400 cps、数平均分子量MN56,300、重量平均分子量MW143,900であった。

【0135】

なお、共重合体の重量平均分子量は、GPC測定で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量であり、GPC測定条件は以下のとおりである。

装置：Shodex GPC System-21(昭和電工(株)製)

カラム：Shodex KF-602.5を1本、Shodex KF-606

Mを2本(昭和電工(株)製)の合計3本を連結して使用。

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.5 ml/min

温度：40

試料濃度：0.1 wt%

試料注入量：50 µl

【0136】

実施例1

(アクリル系粘着剤)

合成例1で得られた重合体溶液100重量部に対して、XDI/TMP(キシリレンジイソシアネートのトリメチロプロパンアダクト体) 0.05部を添加してよく攪拌してアクリル系粘着剤を得た。

このアクリル系粘着剤を剥離処理されたポリエステルフィルムにアプリケーションで乾燥時膜厚が7 µmの厚さになるように塗工し、100、2分乾燥し、アクリル粘着剤層を設けた。

【0137】

(ウレタン系粘着剤)

合成例6で合成したウレタン樹脂溶液100 gに対して、硬化剤として、ヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体75重量%酢酸エチル溶液を0.64 g配合し、ウレタン系粘着剤を得た。換算すると合成例6で合成したウレタン樹脂32 gに対して、その1.5重量%に当たる0.48 gのヘキサメチレンジイソシアネートが配合された。

このウレタン系粘着剤を剥離処理されたポリエステルフィルムにアプリケーションで乾燥時膜厚が20 µmの厚さになるように塗工し、100、2分乾燥し、ウレタン粘着剤層を設けた。

【0138】

次に、得られたアクリル粘着剤層とウレタン粘着剤層とを互いに貼り合せ、両面が剥離性ポリエステルフィルムで覆われた両面粘着積層体を得た。

次いで、ウレタン粘着剤層側の剥離性ポリエステルフィルムを剥がし、ウレタン粘着剤層に偏光フィルムの片面を貼着し、光学フィルム(偏光フィルム)粘着シートを得た。

【0139】

800 mm x 1500 mmサイズの偏光フィルム粘着シートを2枚用意し、それぞれアクリル系粘着剤層側の剥離性ポリエステルフィルムを剥がし、厚さ1.1 mmのガラス板の両面に、表裏で偏光フィルムの吸収軸が直交するようにアクリル系粘着剤層をそれぞれ貼着し、50、5気圧のオートクレーブ中に30分間放置し、オートクレーブから取り出し、貼着時に巻き込んだ気泡の有無を視認によって評価した。

10

20

30

40

50

気泡の有無を評価した後、その試料を60～90%RHの雰囲気中で500時間保持し、浮き・剥がれの有無、光学特性維持性を評価した。

【0140】

<エア抜け性評価>

：貼着時に巻き込んだ気泡がない。

：貼着時に巻き込んだ気泡の一部が残っている。

×：貼着時に巻き込んだ気泡がほとんど残っている。

【0141】

<耐湿熱性試験（浮き・剥がれ）>

：浮き、剥がれ、発泡が認められない場合

：端部に浮き、剥がれがごく僅かに認められた場合

×：浮き、剥がれ、発泡が認められた場合

10

【0142】

<光学特性維持性試験>

：視認性に影響する偏光度の低下がまったく認められない場合

：全体に視認性に影響する偏光度の低下が認められない場合

：端部に視認性に影響する偏光度の低下が僅かに認められた場合

×：視認性に影響する偏光度の低下が認められた場合

【0143】

実施例2～8、比較例1～2

20

アクリル系粘着剤層、ウレタン系粘着剤層、各層の膜厚、積層順序を表1に示すようにした以外は実施例1と同様にして、偏光フィルム粘着シートを得、同様に評価した。

【0144】

【表 1】

表1

実施例	アクリル系粘着剤層			ウレタン系粘着剤層			積層順序	厚さ(μm)		光学特性維持性
	樹脂	硬化剤		樹脂	硬化剤			アクリル/ウレタン	エア抜け性	
		約主剤溶液100重量部	約主剤溶液100重量部		約主剤溶液100重量部	約主剤溶液100重量部				
1	合成例1	XDI/TMP	0.05部	合成例6	HMDI/TMP	0.64部	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	7/20	○	◎
2	合成例1	XDI/TMP	0.05	合成例6	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	17/10	○	◎
3	合成例1	XDI/TMP	0.05	合成例6	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	10/17	○	◎
4	合成例1	XDI/TMP	0.05	合成例6	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	20/7	○	◎
5	合成例2	XDI/TMP	0.05	合成例6	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	10/17	○	◎
6	合成例1	XDI/TMP	0.05	合成例7	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	10/17	○	◎
7	合成例2	XDI/TMP	0.05	合成例7	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	10/17	○	◎
8	合成例1	XDI/TMP	0.05	合成例7	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/アクリル系粘着剤層/ウレタン系粘着剤層/ガラス	10/17	△	○
1				合成例7	HMDI/TMP	0.64	偏光フィルム/ウレタン系粘着剤層/ガラス	27	×	◎
2	合成例4	TDI/TMP	0.1	合成例3	TDI/TMP	0.1	偏光フィルム/アクリル系粘着剤層/アクリル系粘着剤層/ガラス	25/5	○	○

HMD/TMP : ヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体
 TDI/TMP : トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート
 XDI/TMP : キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体
 TAZM : トリメチロールプロパントリβ-アジリジニルプロピオネート
 ATAA : アルミニウムトリシアセチルアセトネート

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 151/00	(2006.01)	C 0 9 J 151/00	
C 0 9 J 175/04	(2006.01)	C 0 9 J 175/04	

Fターム(参考) 4F100 AH02B AH03B AK04A AK25A AK41 AK51B AL01A AR00C AR00D BA02
BA03 BA04 CB00A CB00B GB41 JA07A JL14C JN00D YY00A
4J004 AA10 AA14 AB01 AB04 BA03 FA01 FA05
4J040 DF001 DF041 EF001 EF061 EF111 EF121 EF131 EF281 EF291 EF301
GA05 GA07 GA15 GA21 GA22 JA09 JB09 KA16 MA05 MA10
NA17 NA20