



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105229099 A

(43) 申请公布日 2016.01.06

(21) 申请号 201480028065.5

(22) 申请日 2014.07.08

(30) 优先权数据

2013-167249 2013.08.12 JP

2014-118699 2014.06.09 JP

2014-118700 2014.06.09 JP

2014-118701 2014.06.09 JP

2014-118702 2014.06.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/068108 2014.07.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/022825 JA 2015.02.19

(71) 申请人 日本合成化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 小川照彦 御手洗宏志

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C09J 4/00(2006.01)

B32B 27/16(2006.01)

C09J 4/02(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

G02F 1/1335(2006.01)

权利要求书1页 说明书35页

(54) 发明名称

粘接剂组合物、偏振板用粘接剂组合物、偏振板用粘接剂及使用其的偏振板

(57) 摘要

为了得到粘接力优异的粘接剂,适于各种偏振板用保护薄膜与起偏器、特别是 TAC 以外的保护薄膜与起偏器的贴合,生产效率也优异,进而耐脱色性也优异的粘接剂组合物,提供一种粘接剂组合物,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)。另外,提供一种粘接剂组合物,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)形成。

1. 一种粘接剂组合物,其特征在于,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)。

2. 一种粘接剂组合物,其特征在于,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)形成。

3. 根据权利要求1或2所述的粘接剂组合物,其特征在于,能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)为选自硼化合物、铝化合物、钛化合物、锆化合物、锌化合物和硅化合物组成的组中的至少一种。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)为含有乙酰乙酰基的烯属不饱和化合物(b1)。

5. 根据权利要求4所述的粘接剂组合物,其特征在于,含有乙酰乙酰基的烯属不饱和化合物(b1)为具有碳数1~10的亚烷基的脂肪族系含有乙酰乙酰基的(甲基)丙烯酸烷基酯系化合物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,其还含有除了光聚合性化合物(B)之外的光聚合性化合物(C)。

7. 根据权利要求6所述的粘接剂组合物,其特征在于,光聚合性化合物(C)为选自具有一个烯属不饱和基团的烯属不饱和化合物(c1)和具有两个以上烯属不饱和基团的烯属不饱和化合物(c2)组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,其还含有聚合引发剂(D)。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,其还含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,其还含有聚合物(F)。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,其还包含含有酸基的单体(G)。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,其还含有光产碱剂(H)。

13. 一种偏振板用粘接剂组合物,其特征在于,其使用权利要求1~12中任一项所述的粘接剂组合物而成。

14. 一种偏振板用粘接剂,其特征在于,其将权利要求13所述的偏振板用粘接剂组合物固化而成。

15. 一种偏振板用粘接剂,其特征在于,其通过活性能量射线照射将权利要求13所述的偏振板用粘接剂组合物固化而成。

16. 一种偏振板,其特征在于,其介由权利要求14或15所述的偏振板用粘接剂将起偏器与保护薄膜贴合而成。

粘接剂组合物、偏振板用粘接剂组合物、偏振板用粘接剂及使用其的偏振板

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物、偏振板用粘接剂组合物、偏振板用粘接剂、以及使用其的偏振板,更具体而言涉及适于贴合构成液晶显示装置等中使用的偏振板的起偏器与保护薄膜的活性能量射线固化型的丙烯酸系粘接剂中使用的粘接剂组合物。

背景技术

[0002] 液晶显示装置被广泛用作液晶电视、计算机显示器、便携式电话、数字照相机等图像显示装置。上述液晶显示装置形成在封入有液晶的玻璃基板的两侧层叠偏振板的结构,根据需要将相位差板等各种光学功能薄膜层叠于此。

[0003] 迄今,偏振板以在由聚乙烯醇系薄膜形成的起偏器的至少一面、优选两面贴合保护薄膜的结构使用。在此,作为起偏器,广泛使用在使用高皂化度的聚乙烯醇系树脂(以下将聚乙烯醇简称为“PVA”)制膜而成的PVA系薄膜中分散、吸附碘等二色性材料,优选进而利用硼酸等交联剂交联而成的单轴拉伸PVA系薄膜。这种起偏器由于为单轴拉伸PVA系薄膜,高湿度下容易收缩,因此为了补充耐湿性、强度,在起偏器贴合保护薄膜。

[0004] 作为上述保护薄膜,纤维素树脂、聚碳酸酯树脂、环状聚烯烃树脂、(甲基)丙烯酸系树脂和聚酯树脂等热塑性树脂由于透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、各向同性等优异而得到使用,特别是由三乙酰纤维素(TAC)树脂形成的保护薄膜被广泛使用。

[0005] 而且,这些保护薄膜通过粘接剂与起偏器贴合,作为上述粘接剂,从对于具有亲水性表面的起偏器的粘接性的观点考虑,优选使用PVA系树脂水溶液、特别优选使用以与起偏器相同的高皂化度PVA系树脂为主体的PVA系树脂水溶液。

[0006] 但是近年谋求偏振板的薄膜化,替代以往作为保护薄膜最通常使用的TAC薄膜,开始逐步使用丙烯酸系薄膜、环状聚烯烃系树脂薄膜,但是对于这些替代TAC薄膜的保护薄膜而言,不能使用以往的PVA系粘接剂来与起偏器牢固地贴合。因此,作为PVA系粘接剂的替代物,对适于贴合丙烯酸系薄膜、环状聚烯烃系树脂薄膜等保护薄膜的各种粘接剂进行了开发。

[0007] 另外,PVA系粘接剂由于使用水以溶液或分散液形式使用,因此粘接剂的固化时需要干燥水,上述水的干燥需要长时间,干燥适性差,在偏振板的生产效率降低的方面也要求改善。

[0008] 例如专利文献1中提出了一种粘接剂,其包含以不含有芳香环的环氧树脂作为主要成分且含有光阳离子聚合引发剂的组合物,记载了上述粘接剂由于通过利用活性能量射线照射的阳离子聚合而固化,因此即使将透湿度低的树脂薄膜作为保护膜的情况下,也可以提供以充分的粘接强度、不产生外观不良等问题地在起偏器的单面或两面贴合有保护膜的偏振板。

[0009] 另外,专利文献2中,作为起偏器与保护薄膜的粘接性优异并且耐久性、耐水性优异的粘接剂,提出了含有SP值不同的三种自由基聚合性化合物作为固化成分的活性能量

射线固化型粘接剂组合物。

[0010] 进而,专利文献 3 中提出了一种偏振板形成用自由基聚合性粘接剂组合物,其含有 4-丁基羟基丙烯酸酯:20~90 重量%、 ω -羧基-聚己内酯丙烯酸酯:1~70 重量%、其它自由基聚合性化合物:0~15 重量%、光聚合引发剂:0.01~20 重量%、硅烷偶联剂:0~10 重量%,固化后的玻璃化转变温度为-80~0℃,通过使用该粘接剂组合物,能够得到将 PVA 系起偏器和以丙烯酸系薄膜、环烯烃系薄膜为代表的难粘接性的保护薄膜作为构成层,能够形成粘接力大、耐久性优异的偏振板小片的偏振板,冲裁加工性也优异的偏振板。

[0011] 另外,专利文献 4 中提出了一种紫外线固化型组合物,其特征在于,其含有不具有羟基的(甲基)丙烯酰胺化合物、具有羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯化合物、硼酸和光聚合引发剂,通过使用该粘接剂组合物,得到不仅对于各种保护薄膜,而且特别是对于丙烯酸系树脂薄膜具有优异的粘接强度的紫外线固化型组合物。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献 1:日本特开 2004-245925 号公报

[0015] 专利文献 2:日本特开 2012-144690 号公报

[0016] 专利文献 3:日本特开 2010-282161 号公报

[0017] 专利文献 4:日本特开 2013-194082 号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 但是,对于上述专利文献 1 的粘接剂而言,替代水系粘接剂,使用阳离子聚合性紫外线固化型粘接剂,阳离子聚合性紫外线固化型粘接剂在紫外线照射后存在暗反应,因此将长条的固化物形成卷取卷状的情况下,存在保管时容易产生特殊绕组(peculiar winding)的问题。并且阳离子聚合性紫外线固化型粘接剂容易受到固化时的湿度的影响,还存在固化状态容易产生偏差的问题。

[0020] 对于上述专利文献 2 的自由基聚合性紫外线固化型粘接剂而言,粘接剂层相对硬,因此产生经时的粘接力的降低,在耐冲裁加工性、耐久性方面不能令人满意。

[0021] 对于上述专利文献 3 的自由基聚合性粘接剂组合物而言,在(甲基)丙烯酸单体的固化时伴随有固化收缩,因此初期粘接的稳定性降低,粘接力不充分。

[0022] 对于上述专利文献 4 的紫外线固化型组合物而言,对于丙烯酸系树脂薄膜示出粘接力,但是对起偏器的粘接力不充分,耐脱色性也弱。

[0023] 因此,对于上述活性能量射线固化型的粘接剂而言,虽然无需干燥工序,与以水溶液形式使用的 PVA 系粘接剂相比,生产效率升高,但是各种偏振板用保护薄膜与起偏器难以充分粘接,谋求进一步改良。

[0024] 另外,近年,将偏振板长时间放置于高温高湿度下时,也产生脱色(褪色)的问题,谋求例如进行更苛刻的评价,即使是浸渍于热水中的状态下,也不会脱色或者脱色降低的偏振板。作为用于得到这种耐脱色性优异的偏振板的方法,还谋求改良将起偏器与保护薄膜贴合的粘接剂,在该情况下,利用上述专利文献 1~4 的粘接剂时,得不到上述耐脱色性。

[0025] 因此,本发明在这种背景下,其目的在于,提供粘接力优异的粘接剂,适于各种偏振板用保护薄膜与起偏器、特别是 TAC 以外的保护薄膜与起偏器的贴合,生产效率也优异,进而耐脱色性也优异的粘接剂组合物、特别是偏振板用粘接剂组合物。

[0026] 用于解决问题的方案

[0027] 而本发明人等鉴于上述问题进行深入研究,结果发现通过在活性能量射线固化型的偏振板用的粘接剂组合物中,在形成粘接剂时存在金属或半金属的螯合化合物,由此起偏器与保护薄膜的粘接优异、进而偏振板的耐脱色性也优异,从而完成了本发明。

[0028] 即,本发明的主旨涉及一种粘接剂组合物,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B),另外,涉及一种粘接剂组合物,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)形成。

[0029] 进而本发明也提供使用前述粘接剂组合物而成的偏振板用粘接剂组合物、将其固化而成的偏振板用粘接剂、以及介由上述偏振板用粘接剂将起偏器与保护薄膜贴合而成的偏振板。

[0030] 在此,本发明中,重要的是存在金属或半金属的螯合化合物,这推测是,形成起偏器的 PVA 表面的羟基与粘接剂中的能够形成螯合物的官能团形成化学键合,提高起偏器与保护薄膜的粘接强度,并且由于防止起偏器中碘的扩散而提高偏振板的耐脱色性。

[0031] 发明的效果

[0032] 对于本发明的粘接剂组合物、特别是偏振板用粘接剂组合物而言,偏振板的生产效率高,并且可以将各种偏振板用保护薄膜与起偏器、特别是将丙烯酸系薄膜、环状聚烯烃系树脂薄膜等 TAC 以外的保护薄膜与起偏器充分地粘接,进而,可以得到即使将偏振板浸渍于高温高湿下、热水中的状态下,脱色也得到抑制的耐脱色性也优异的偏振板。

具体实施方式

[0033] 以下对本发明进行详细说明,在此示出优选的实施方式的一例。

[0034] 需要说明的是,本发明中,(甲基)丙烯酸指的是丙烯酸或甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酰基指的是丙烯酰基或甲基丙烯酰基、(甲基)丙烯酸酯指的是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0035] 另外,丙烯酸系单体指的是具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的至少一者的单体,丙烯酸系树脂指的是将含有至少一种丙烯酸系单体的聚合成分聚合得到的树脂。

[0036] (粘接剂组合物)

[0037] 对于本发明的粘接剂组合物而言,

[0038] [I] 特征在于,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B);

[0039] 或

[0040] [II] 特征在于,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)形成。

[0041] <能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)>

[0042] 作为本发明中使用的能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A),若能够与后述的光聚合性化合物(B)形成螯合物即可,例如优选为选自自由金属或半金属的醇盐、该醇盐的水解物、该醇盐的缩合物、醇盐的螯合化合物、该螯合化合物的部分醇盐化物、和金属或半金属的酰化物组成的组中的至少一种,特别优选为金属或半金属的醇盐、该醇盐的螯合化合物,尤其是优选使用下述通式(1)所示的金属或半金属的醇盐、该醇盐的螯合化合物。

[0043] 需要说明的是,作为能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A),可以仅使用上述化合物中的一种或组合使用任意两种以上。

[0044] $R^1_m M(OR^2)_n \cdots (1)$

[0045] (式中,M表示金属或半金属原子, R^1 表示可以相同或不同的碳数1~10的一价有机基团, R^2 表示可以相同或不同的氢、碳数1~5的烷基、碳数1~6的酰基或苯基,m和n分别表示0以上的整数,m+n表示M的原子价。)

[0046] 上述通式(1)中,作为M所示的金属或半金属原子,可列举出例如过渡元素金属、2族、12族、13族、14族的金属或半金属元素,进一步优选为硼、硅、铝、镓、钛、镁、铬、钴、铜、铁、镍、钒、锌、镉、钙、锰、锡,特别优选为硼、硅、铝、钛、铬、铜、铁、镍、锌、镉。另外通常使用2~4价的金属或半金属,尤其是优选使用硼、硅、铝、钛、镓。进而从醇盐、酰化物的状态为液体,操作的方便性的观点考虑,最优选为硼、硅。另外,即使是固体的状态,若对于光聚合性化合物(C)为易溶性即可。

[0047] 上述通式(1)中,作为 R^1 所示的碳数1~10的一价有机基团,在通式(1)为金属或半金属的醇盐的情况下,可列举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基等烷基;乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基、甲苯酰基等酰基;乙烯基、烯丙基、环己基、苯基、缩水甘油基、(甲基)丙烯酰氧基、酰脲基、酰胺基、氟乙酰胺基、异氰酸酯基等,以及这些基团的取代衍生物等。作为上述取代衍生物中的取代基,可列举出例如卤原子、取代或未取代的氨基、羟基、巯基、异氰酸酯基、环氧丙氧基、3,4-环氧环己基、(甲基)丙烯酰氧基、酰脲基、铵盐基等。但是,包含这些取代衍生物的 R^1 的碳数,包含取代基中的碳原子在内为10以下。

[0048] 另外,作为上述通式(1)为金属或半金属的酰化物时的 R^1 ,可列举出例如乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、苯甲酰氧基、甲苯酰氧基等酰氧基。

[0049] 需要说明的是,上述通式(1)中, R^1 存在两个以上时,可以相互相同或不同,但是优选相同。

[0050] 上述通式(1)中,作为 R^2 所示的碳数1~5的烷基,可列举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基等,作为碳数1~6的酰基,可列举出例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基等。另外, R^2 所示的基团也可以为氢。

[0051] 需要说明的是,上述通式(1)中, R^2 存在多个时,可以相互相同或不同,但是优选相同。

[0052] 本发明中的金属或半金属的醇盐的水解物指的是上述金属或半金属醇盐中含有的 OR^2 基被水解而成的水解物,但是金属或半金属醇盐中含有的 OR^2 无需全部被水解,例如可以为仅其一个被水解而成的水解物、两个以上被水解而成的水解物、或它们的混合物。

[0053] 本发明中的金属或半金属的醇盐的缩合物指的是上述金属或半金属醇盐的水解

物缩合而具有 M-O-M 的结构缩合物,但是本发明中,上述水解物的羟基无需全部缩合,为也包含仅一部分的羟基缩合而成的缩合物、缩合程度不同的缩合物的混合物等的概念。

[0054] 本发明中的金属或半金属的醇盐的螯合化合物指的是具有金属或半金属醇盐的配体中至少一个配体被螯合键合而成的结构的化合物。上述金属或半金属醇盐的螯合化合物,优选为金属或半金属醇盐,与选自 β -二酮类、 β -酮酯类、羟基羧酸、羟基羧酸盐、羟基羧酸酯、酮醇和氨基醇中的至少一种化合物的反应得到的螯合物。

[0055] 这些化合物之中,优选使用 β -二酮类或 β -酮酯类,作为它们的具体例,可列举出乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸正丙酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸正丁酯、乙酰乙酸仲丁酯、乙酰乙酸叔丁酯、2,4-己烷-二酮、2,4-庚烷-二酮、3,5-庚烷-二酮、2,4-辛烷-二酮、2,4-壬烷-二酮、5-甲基-己烷-二酮等。它们之中,特别优选使用乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯。

[0056] 对于本发明中的螯合化合物的水解物而言,与上述金属或半金属醇盐的水解物同样地,螯合化合物中含有的 OR^2 基无需全部被水解,例如可以为仅其一个被水解而成的水解物、两个以上被水解而成的水解物、或它们的混合物。

[0057] 本发明中的金属或半金属的酰化物指的是上述金属或半金属醇盐的配体中的至少一个为酰氧基的酰化物。

[0058] 这些能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)中,作为金属或半金属醇盐和金属或半金属醇盐的螯合化合物的具体例,可列举出

[0059] [1] 硼酸、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丁酯(包括正、异、叔、仲)、硼酸三丙酯、硼酸三异丙酯、三甲基卡必醇硼酸酯等硼化合物;

[0060] [2] 氢氧化铝、三乙氧基铝、二乙氧基·乙酰丙酮铝、乙氧基·双(乙酰丙酮)铝、三(乙酰丙酮)铝、三丙氧基铝、二丙氧基·乙酰丙酮铝、丙氧基·双(乙酰丙酮)铝、三丁氧基铝、二丁氧基·乙酰丙酮铝、丁氧基·双(乙酰丙酮)铝、二乙氧基·乙基乙酰乙酸铝、乙氧基·双(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、二丙氧基·乙基乙酰乙酸铝、丙氧基·双(乙基乙酰乙酸)铝、二丁氧基·乙基乙酰乙酸铝、丁氧基·双(乙基乙酰乙酸)铝等铝化合物;

[0061] [3] 氢氧化钛、四乙氧基钛、三乙氧基·乙酰丙酮钛、二乙氧基·双(乙酰丙酮)钛、乙氧基·三(乙酰丙酮)钛、四(乙酰丙酮)钛、四丙氧基钛、三丙氧基·乙酰丙酮钛、二丙氧基·双(乙酰丙酮)钛、丙氧基·三(乙酰丙酮)钛、四丁氧基钛、三丁氧基·乙酰丙酮钛、二丁氧基·双(乙酰丙酮)钛、丁氧基·三(乙酰丙酮)钛、三乙氧基·乙基乙酰乙酸钛、二乙氧基·双(乙基乙酰乙酸)钛、乙氧基·三(乙基乙酰乙酸)钛、四(乙基乙酰乙酸)钛、三丙氧基·乙基乙酰乙酸钛、二丙氧基·双(乙基乙酰乙酸)钛、丙氧基·三(乙基乙酰乙酸)钛、三丁氧基·乙基乙酰乙酸钛、二丁氧基·双(乙基乙酰乙酸)钛、丁氧基·三(乙基乙酰乙酸)钛等钛化合物;

[0062] [4] 四(甲氧基)锆、四(乙氧基)锆、四(丙氧基)锆、四(异丙氧基)锆、四(丁氧基)锆、四(异丁氧基)锆、四(仲丁氧基)锆、四(叔丁氧基)锆、四(戊氧基)锆、四(叔戊氧基)锆、四[2-(2-甲氧基)乙氧基]锆、四[2-(1-甲基-2-甲氧基)丙氧基]锆、四[2-(2-甲氧基)丙氧基]锆、四[2-(二甲基氨基)乙氧基]锆、四[2-(2-二甲基氨基-1-甲基)丙氧基]锆、四[2-(2-二甲基氨基)丙氧基]锆、双(2-丙氧基)双[2-(2-二

甲基氨基-1-甲基)丙氧基]锆、双(叔丁氧基)双[2-(2-二甲基氨基-1-甲基)丙氧基]锆、双(叔丁氧基)双[2-(2-二甲基氨基)丙氧基]锆、(叔丁氧基)三[2-(2-二甲基氨基-1-甲基)丙氧基]锆、三(叔丁氧基)[2-(2-二甲基氨基-1-甲基)丙氧基]锆等烷氧基锆化合物；四(二甲基氨基)锆、四(二乙基氨基)锆、四(乙基甲基氨基)锆、四(二丙基)锆、四(二丁基氨基)锆、双(二甲基氨基)双(二乙基氨基)锆、双(二乙基氨基)双(乙基甲基氨基)锆、(二乙基氨基)三(乙基甲基氨基)锆等，双(甲氧基)双(二甲基氨基)锆、双(甲氧基)双(二乙基氨基)锆、双(甲氧基)双(乙基甲基氨基)锆、双(乙氧基)双(二甲基氨基)锆、双(乙氧基)双(二乙基氨基)锆、双(乙氧基)双(乙基甲基氨基)锆、双(2-丙氧基)双(二乙基氨基)锆、双(叔丁基)双(二乙基氨基)锆、双(叔丁基)双(乙基甲基氨基)锆、(叔丁基)三(乙基甲基)锆等氨基锆化合物，四乙酰丙酮化物、四乙基乙酰丙酮化物、四己烷-2,4-二酮化物、四-5-甲基己烷-2,4-二酮化物、四庚烷-2,4-二酮化物、四-2-甲基庚烷-3,5-二酮化物、四-5-甲基庚烷-2,4-二酮化物、四-6-甲基庚烷-2,4-二酮化物、四-2,2-二甲基庚烷-3,5-二酮化物、四-2,2,6-三甲基庚烷-3,5-二酮化物、四-2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮化物、四-辛烷-2,4-二酮化物、四-2,2,6-三甲基辛烷-3,5-二酮化物、四-2,6-二甲基辛烷-3,5-二酮化物、四-2-甲基-6-乙基癸烷-3,5-二酮化物、四-2,2-二甲基-6-乙基癸烷-3,5-二酮化物等烷基取代 β -二酮类，四-1,1,1-三氟戊烷-2,4-二酮化物、四-1,1,1-三氟-5,5-二甲基己烷-2,4-二酮化物、四-1,1,1,5,5,5-六氟戊烷-2,4-二酮化物、四-1,3-二全氟己基丙烷-1,3-二酮化物等氟取代烷基 β -二酮类，四-1,1,5,5-四甲基-1-甲氧基己烷-2,4-二酮化物、四-2,2,6,6-四甲基-1-甲氧基庚烷-3,5-二酮化物、四-2,2,6,6-四甲基-1-(2-甲氧基乙氧基)庚烷-3,5-二酮化物等醚取代 β -二酮类等锆 β -二酮化合物；

[0063] [5] 氢氧化锌、二乙氧基锌、乙氧基·乙酰丙酮锌、双(乙酰丙酮)锌、二丙氧基锌、丙氧基·乙酰丙酮锌、二丁氧基锌、丁氧基·乙酰丙酮锌、乙氧基·乙基乙酰乙酸锌、双(乙基乙酰乙酸)锌、丙氧基·乙基乙酰乙酸锌、丁氧基·乙基乙酰乙酸锌、二(乙酰丙酮)锌、二(乙基乙酰乙酸)锌等锌化合物；

[0064] [6] 四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四-正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四-正丁氧基硅烷、四异丁氧基硅烷、四-仲丁氧基硅烷、四-叔丁氧基硅烷等四烷氧基硅烷，以及通过将它们水解(缩合)而得到的化合物等硅化合物。

[0065] 作为这些金属或半金属的醇盐和该螯合化合物中优选的例子，可列举出硼酸、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、氢氧化铝、三乙氧基铝、三丙氧基铝、三丁氧基铝、二丙氧基·乙基乙酰乙酸铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙酰丙酮)铝、氢氧化钛、二丁氧基·双(乙酰丙酮)钛、二丙氧基·双(乙酰丙酮)钛、二乙氧基·双(乙酰丙酮)钛、二丁氧基·双(乙基乙酰乙酸)钛、二丙氧基·双(乙基乙酰乙酸)钛、二乙氧基·双(乙基乙酰乙酸)钛、氢氧化锌、二(乙酰丙酮)锌、二(乙基乙酰乙酸)锌，特别优选的化合物为硼酸、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、氢氧化铝、三丙氧基铝、三(乙酰丙酮)铝、二丁氧基·双(乙酰丙酮)钛、二(乙酰丙酮)锌等。进而，从常温液态时的操作的方便性、对光聚合性化合物(C)的溶解性、与形成起偏器的PVA系树脂的羟基的反应性的观点考虑，最优选为硼酸、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯等具有

碳数 1 ~ 5 的烷基的硼酸三烷基酯,特别是硼酸三丁酯。

[0066] 另外,作为金属或半金属的酰化物的具体例,可列举出二羟基·二丁酸钛、二异丙氧基·二乙酸钛、二异丙氧基·二丙酸钛、二异丙氧基·二丙二酸钛、二异丙氧基·二苯甲酸钛、二正丁氧基·二乙酸铅、二异丙基单丙二酸铝等,特别优选的化合物为二羟基·二丁酸钛、二异丙氧基·二乙酸钛等钛化合物。

[0067] <含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)>

[0068] 另外,作为本发明中使用的含有能够与上述金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B),若为具有该官能团和烯属不饱和基团的化合物即可。

[0069] 作为上述的能够与金属或半金属形成螯合物的官能团,可列举出例如具有 β -二酮结构的乙酰乙酰基、丙二酸酯类等具有 β -二酮结构的官能团,但是从通用性、方便性、与羟基的反应性的观点考虑,优选为乙酰乙酰基。

[0070] 本发明中,含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)为含有乙酰乙酰基的烯属不饱和化合物(b1)的情况下,例如可以通过以下的方法制造。

[0071] (I) 使得含有官能团的烯属不饱和化合物(i)与双烯酮进行反应。作为该官能团,可列举出羟基、酰胺基、氨基甲酸酯基、氨基、羧基等,作为含有官能团的烯属不饱和化合物(i),优选为具有碳数 1 ~ 10 的亚烷基的脂肪族系含有乙酰乙酰基的(甲基)丙烯酸烷基酯系化合物,特别优选为(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-氯丙酯等具有碳数 1 ~ 5 的羟基烷基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0072] (II) 使得上述含有官能团的烯属不饱和化合物(i)与乙酰乙酸酯进行酯交换反应。

[0073] 上述的(I)的情况的双烯酮的反应,除了无催化剂之外,还可以在叔胺、酸(硫酸等)、碱性盐(乙酸钠等)、有机金属化合物(二丁基月桂酸锡等)的催化剂存在下进行。

[0074] 上述的(II)乙酰乙酸酯的反应,优选在乙酸钙、乙酸锌、氧化铅等酯交换催化剂的存在下进行。

[0075] 上述含有官能团的烯属不饱和化合物(i)中,从通用性、方便性、制造上或保存时的稳定性等观点考虑,优选为具有羟基烷基的(甲基)丙烯酸酯。

[0076] <光聚合性化合物(C)>

[0077] 本发明中,从涂布性、固化性、粘接性等观点考虑,优选还含有光聚合性化合物(C)(但是上述光聚合性化合物(B)除外)。

[0078] 作为本发明中使用的光聚合性化合物(C),为除了上述光聚合性化合物(B)之外的光聚合性化合物,优选为选自由具有一个烯属不饱和基团的烯属不饱和化合物(c1)和具有两个以上烯属不饱和基团的烯属不饱和化合物(c2)组成的组中的至少一种。

[0079] 作为具有一个烯属不饱和基团的烯属不饱和化合物(以下有时简称为“单官能单体”)(c1),可列举出例如苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯

酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸双环戊基酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸苜酯、苯酚环氧乙烷改性(n=2)(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚环氧丙烷改性(n=2.5)(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基酞酸酯等酞酸衍生物的(甲基)丙烯酸半酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸卡必醇酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、丙烯酰基吗啉、二甲基丙烯酰胺、2-羟基乙基丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、2-乙基吡啶、聚氧亚乙基仲烷基醚丙烯酸酯等。

[0080] 进而,除此之外,还能够组合使用丙烯酸的迈克尔加成物或2-丙烯酰氧基乙基二羧酸单酯,作为丙烯酸的迈克尔加成物,可列举出丙烯酸二聚物、甲基丙烯酸二聚物、丙烯酸三聚物、甲基丙烯酸三聚物、丙烯酸四聚物、甲基丙烯酸四聚物等。另外,作为2-丙烯酰氧基乙基二羧酸单酯,为具有特定取代基的羧酸,可列举出例如2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸单酯、2-丙烯酰氧基乙基酞酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基酞酸单酯、2-丙烯酰氧基乙基六氢酞酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢酞酸单酯等。进而还可列举出其它低聚酯丙烯酸酯。

[0081] 另外,作为具有两个以上烯属不饱和基团的烯属不饱和化合物(以下有时简称为“多官能单体”)(c2),可列举出二官能单体、三官能以上的单体。

[0082] 作为二官能单体,可列举出例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、酞酸二缩水甘油酯二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性二丙烯酸酯等。

[0083] 作为三官能以上的单体,可列举出例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙氧基三羟甲基丙烷、甘油聚缩水甘油基醚聚(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性三丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三丙烯酸酯

酯等。

[0084] 光聚合性化合物 (C) 可以由上述之中使用一种或组合使用两种以上。

[0085] 如此,本发明中,[I]一种粘接剂组合物,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B),优选还含有其它的光聚合性化合物(C)(但是光聚合性化合物(B)除外),另外[II]一种粘接剂组合物,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)形成,优选还含有其它的光聚合性化合物(C)(但是光聚合性化合物(B)除外)。

[0086] 对于(A)与(B)的配混比率,优选(A)/(B)按重量比计为1/99~50/50,进一步优选为5/95~40/60,特别优选为10/90~30/70。若上述(A)/(B)的值过小则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向,若过大则存在导致耐热水试验时的耐久性降低的倾向。

[0087] 上述[I]的情况下,可以适当配混(A)~(C)来形成粘接剂组合物。对于(A)~(C)的各含有比率,相对于(A)~(C)的总计,优选(A)为0.1~30重量%、(B)为0.9~40重量%、(C)为30~99重量%,进一步优选(A)为0.5~20重量%、(B)为1.5~30重量%、(C)为50~98重量%,特别优选(A)为1~15重量%、(B)为5~20重量%、(C)为65~94重量%。若上述(A)的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向,若过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述(B)的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向,若过多则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向。若上述(C)的含量过少则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向,若过多则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。

[0088] 本发明中,作为含有(A)和(B)、优选还含有(C)的粘接剂组合物,可以涂布于起偏器等基材,通常在50~200℃、特别优选60~150℃下进行干燥,由此形成螯合化合物(A-B)。另外,可以形成含有(A)和(B)、优选还含有(C)的粘接剂组合物之后,通常在50~120℃、特别优选60~90℃下使得(A)与(B)反应来形成螯合化合物(A-B)。

[0089] 另外,[II]的情况下,含有由(A)和(B)形成的螯合化合物(A-B)、优选还含有(C),但是进而也可以含有(A)、(B)、由(A)和(B)形成的螯合化合物(A-B)、优选还含有(C)。

[0090] 上述螯合化合物(A-B)的含量优选为0.5~50重量%,进一步优选为1~40重量%,特别优选为5~30重量%。

[0091] 若上述含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向,若过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。

[0092] 形成上述螯合化合物(A-B)时,通常在20~120℃、特别是在30~80℃下混合即可。

[0093] 本发明中,通过存在上述金属或半金属的螯合化合物,发挥偏振板的耐脱色性优异的效果。

[0094] 本发明的粘接剂组合物中,在不损害本发明效果的范围内,还可以配混聚合引发剂、硅烷偶联剂、抗静电剂、其它的丙烯酸系粘接剂、其它的粘接剂、聚氨酯树脂、松香、松香酯、氢化松香酯、酚醛树脂、芳香族改性萘烯树脂、脂肪族系石油树脂、脂环族系石油树脂、

苯乙烯系树脂、二甲苯系树脂等增粘剂、多元醇等增塑剂、着色剂、填充剂、抗老剂、紫外线吸收剂、功能性色素等以往公知的添加剂、通过紫外线或辐射线照射而产生呈色或变色的化合物,这些添加剂的配混量优选为全部组合物的 30 重量%以下,特别优选为 20 重量%以下。

[0095] 另外,除了上述添加剂之外,还可以含有少量的粘接剂组合物的构成成分的制造原料等中含有的杂质等。

[0096] < 聚合引发剂 (D) >

[0097] 本发明中,优选还含有上述聚合引发剂 (D)、使得粘接剂组合物固化。

[0098] 作为上述聚合引发剂 (D),例如能够使用光聚合引发剂 (d1)、热聚合引发剂 (d2) 等各种聚合引发剂,特别是使用光聚合引发剂 (d1),在能够通过极短时间的紫外线等活性能量射线照射进行固化方面优选。

[0099] 另外,使用上述光聚合引发剂 (d1) 时,利用活性能量射线照射使得粘接剂组合物固化,使用热聚合引发剂 (d2) 时,利用加热使得粘接剂组合物固化,但是根据需要也优选组合使用两者。

[0100] 作为上述光聚合引发剂 (d1),可列举出例如二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-2-吗啉代(4-硫基甲基苯基)丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮低聚物等苯乙酮类;苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚等苯偶姻类;二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫醚、3,3',4,4'-四(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯氧基)乙基]苯溴化甲铵、(4-苯甲酰基苄基)三甲基氯化铵等二苯甲酮类;2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、2-(3-二甲基氨基-2-羟基)-3,4-二甲基-9H-噻吨酮-9-酮内消旋(meso)氯化物等噻吨酮类;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等酰基氧化膦类等。

[0101] 需要说明的是,这些光聚合引发剂 (d1) 可以单独使用仅一种或组合使用两种以上。

[0102] 另外,作为它们的助剂,也能够组合使用三乙醇胺、三异丙醇胺、4,4'-二甲基氨基二苯甲酮(米希勒酮)、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、2-二甲基氨基乙基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸(正丁氧基)乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己酯、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等。

[0103] 它们之中,优选使用苯偶酰二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、苯甲酰基异丙基醚、4-(2-羟基乙氧基)-苯基(2-羟基-2-丙基)酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮。

[0104] 另外,作为上述热聚合引发剂 (d2),可列举出例如过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化甲基环己酮、过氧化甲基乙酰乙酸酯、过氧化乙酰丙酮、1,1-双(过氧化叔己基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(过氧化叔己基)-环己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)-2-甲基环己烷、1,1-双(过氧化

叔丁基)-环己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)环十二烷、1,1-双(过氧化叔丁基)丁烷、2,2-双(过氧化4,4-二叔丁基环己基)丙烷、对薄荷烷过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、叔己基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、 α, α' -双(过氧化叔丁基)二异丙基苯、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷、过氧化叔丁基异丙苯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己炔-3、异丁酰基过氧化物、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、辛酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、硬脂酰基过氧化物、过氧化琥珀酸、间甲苯酰基苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、二-正丙基过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基己基过氧化二碳酸酯、二-3-甲氧基丁基过氧化二碳酸酯、二-仲丁基过氧化二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)过氧化二碳酸酯、 α, α' -双(过氧化新癸酰基)二异丙基苯、异丙苯过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化2-乙基己酰基)己酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化-2-乙基己酸酯、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔丁基过氧化马来酸酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化月桂酸酯、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、叔丁基过氧化乙酸酯、叔丁基过氧化-间甲苯酰基苯甲酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、双(过氧化叔丁基)间苯二甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化间甲苯酰基)己烷、叔己基过氧化苯甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰基)己烷、叔丁基过氧化烯丙基单碳酸酯、叔丁基三甲基甲硅烷基过氧化物、3,3',4,4'-四(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等有机过氧化物系引发剂;2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氢苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(苯基甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羟基乙基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂草(diazepine)-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、二甲基-2,2-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊烷酸)、2,2'-偶氮双[2-(羟基甲基)丙腈]等偶氮系引发

剂等。需要说明的是,这些热聚合引发剂(d2)可以单独使用仅一种或组合使用两种以上。

[0105] 对于上述聚合引发剂(D)的含量,相对于上述(A)和(B)的总计(含有(C)的情况下为(A)~(C)的总计)100重量份,优选为0.5~20重量份,进一步优选为0.8~15重量份,特别优选为1~10重量份。若上述聚合引发剂(D)的含量过少则存在固化性缺乏、物性变得不稳定的倾向,若过多则低分子量成分增多,交联密度降低,存在耐水性、耐热性等降低的倾向。

[0106] 本发明中,除了上述成分之外,还分别适当含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)、聚合物(F)、含有酸基的单体(G)、光产碱剂(H)作为配混剂,从涂布性、固化性、粘接性等观点考虑优选。它们单独使用或组合使用两种以上。上述化合物之中,优选配混氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E),特别是进一步优选为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)和聚合物(F)的组合使用体系。

[0107] <氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)>

[0108] 作为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E),可列举出使得含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)、多异氰酸酯系化合物(e2)和多元醇系化合物(e3)反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E1),使得含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)、多异氰酸酯系化合物(e2)反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E2)。其中特别优选为使得含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)、多异氰酸酯系化合物(e2)和多元醇系化合物(e3)反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E1)。

[0109] 本发明中使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)的重均分子量优选为500~50000,进一步优选为1000~30000。若上述重均分子量过小则存在固化收缩增大而粘接性降低的倾向,若过大则存在耐水性降低的倾向。

[0110] 需要说明的是,上述重均分子量为利用标准聚苯乙烯分子量换算得到的重均分子量,通过高效液相色谱仪(昭和电工株式会社制、“Shodex GPC system-11型”)使用色谱柱:Shodex GPC KF-806L(排阻极限分子量: 2×10^7 、分离范围: $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理论塔板数:10000塔板/根、填充剂材质:苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、填充剂粒径: $10 \mu\text{m}$)的三根串联来测定。

[0111] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)的60℃时的粘度优选为500~15万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,进一步优选为500~12万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,特别优选为1000~10万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。上述粘度处于上述范围外时,存在涂布性降低的倾向。

[0112] 需要说明的是,粘度的测定法利用E型粘度计进行。

[0113] 作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1),可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,2-羟基乙基丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酸酞氧基乙基-2-羟基丙基酞酸酯、己内酯改性2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、一缩二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、脂肪酸改性-缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酸酞氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酸酞基-氧基丙基酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸

酯、环氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。

[0114] 它们之中,具有一个烯属不饱和基团的羟基(甲基)丙烯酸酯系化合物由于可以松弛涂膜形成时的固化收缩而优选,进一步优选为(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,特别是使用(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯在反应性和通用性优异方面优选。

[0115] 另外,它们可以使用一种或组合使用两种以上。

[0116] 作为多异氰酸酯系化合物(e2),可列举出例如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚苯基甲烷多异氰酸酯、改性二苯基甲烷二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族系多异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、赖氨酸三异氰酸酯等脂肪族系多异氰酸酯,氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷等脂环式系多异氰酸酯、或这些多异氰酸酯的三聚物化合物或多聚物化合物、脲基甲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、水分散型多异氰酸酯(例如 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd. 制的“AQUANATE 100”、“AQUANATE 110”、“AQUANATE 200”、“AQUANATE 210”等)等。

[0117] 它们之中,从黄变少的观点考虑,优选使用六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族系二异氰酸酯,氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷等脂环式系二异氰酸酯,从固化收缩小的观点考虑,进一步优选使用异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯,从反应性和通用性优异的观点考虑,特别优选使用异佛尔酮二异氰酸酯。

[0118] 作为多元醇系化合物(e3),可列举出例如聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚碳酸酯系多元醇、聚烯烃系多元醇、聚丁二烯系多元醇、(甲基)丙烯酸系多元醇、聚硅氧烷系多元醇等。

[0119] 作为上述聚醚系多元醇,可列举出例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚丁二醇、聚六亚甲基二醇等含有亚烷基结构的聚醚系多元醇,这些聚亚烷基二醇的无规或嵌段共聚物。

[0120] 作为上述聚酯系多元醇,可列举出例如多元醇与多元羧酸的缩聚物;环状酯(内酯)的开环聚合物;利用多元醇、多元羧酸和环状酯这三种成分的反应物等。

[0121] 作为前述多元醇,可列举出例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、三亚甲基二醇、1,4-四亚甲基二醇、1,3-四亚甲基二醇、2-甲基-1,3-三亚甲基二醇、1,5-五亚甲基二醇、新戊二醇、1,6-六亚甲基二醇、3-甲基-1,5-五亚甲基二醇、2,4-二乙基-1,5-五亚甲基二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、环己烷二醇类(1,4-环己烷二醇等)、双酚类(双酚 A 等)、糖醇类(木糖醇、山梨醇等)等。

[0122] 作为前述多元羧酸,可列举出例如丙二酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸;1,4-环己烷二羧酸等脂环式二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、对亚苯基二羧酸、偏苯三酸等

芳香族二羧酸等。

[0123] 作为前述环状酯,可列举出例如丙内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、 ϵ -己内酯等。

[0124] 作为上述聚碳酸酯系多元醇,可列举出例如多元醇与光气的反应物;环状碳酸酯(碳酸亚烷基酯等)的开环聚合物等。

[0125] 作为前述多元醇,可列举出前述聚酯系多元醇的说明中例示的多元醇等,作为上述碳酸亚烷基酯,可列举出例如碳酸亚乙酯、碳酸三亚甲基酯、碳酸四亚甲基酯、碳酸六亚甲基酯等。

[0126] 需要说明的是,聚碳酸酯系多元醇若为在分子内具有碳酸酯键、末端为羟基的化合物即可,具有碳酸酯键的同时,可以具有酯键。

[0127] 作为上述聚烯烃系多元醇,可列举出作为饱和烃骨架,具有乙烯、丙烯、丁烯等的均聚物或共聚物,在其分子末端具有羟基的聚烯烃系多元醇。

[0128] 作为上述聚丁二烯系多元醇,可列举出作为烃骨架,具有丁二烯的共聚物,在其分子末端具有羟基的聚丁二烯系多元醇。

[0129] 对于聚丁二烯系多元醇,可以为其结构中含有的烯属不饱和基团的全部或一部分氢化而成的氢化聚丁二烯多元醇。

[0130] 作为上述(甲基)丙烯酸系多元醇,可列举出使(甲基)丙烯酸酯中聚合物或共聚物的分子内具有至少两个羟基的(甲基)丙烯酸系多元醇,作为上述(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯等。

[0131] 作为上述聚硅氧烷系多元醇,可列举出例如二甲基聚硅氧烷多元醇、甲基苯基聚硅氧烷多元醇等。

[0132] 它们之中,优选为聚酯系多元醇、聚醚系多元醇,从固化时柔软性等机械物性优异的观点考虑,特别优选为聚酯系多元醇。

[0133] 作为上述多元醇系化合物(e3)的重均分子量,优选为500~8000,进一步优选为550~5000,特别优选为600~3000。若多元醇系化合物(e3)的分子量过大则存在粘接力降低的倾向,若过小则存在耐水性降低的倾向。

[0134] 本发明中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)可以如下制造。下述说明为对于含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)、多异氰酸酯系化合物(e2)和多元醇系化合物(e3)反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E1)的说明,通过根据上述方法进行,也可以制造含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)、多异氰酸酯系化合物(e2)反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E2)。

[0135] 对于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E1)的制造方法,通常将上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)、多异氰酸酯系化合物(e2)、多元醇系化合物(e3)一起或分别加入到反应器进行反应即可,但是在反应的稳定性、降低副产物等方面,有用的是使多元醇系化合物(e3)与多异氰酸酯系化合物(e2)预先反应得到的反应产物、与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)进行反应。

[0136] 对于多元醇系化合物(e3)与多异氰酸酯系化合物(e2)的反应,可以使用公知的

反应手段。此时,可以通过例如使得多异氰酸酯系化合物(e2)中的异氰酸酯基:多元醇系化合物(e3)中的羟基的摩尔比通常为 $2n:(2n-2)$ (n 为2以上的整数)左右,得到残留有异氰酸酯基的含有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物之后,进行与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的加成反应。

[0137] 对于使上述多元醇系化合物(e3)与多异氰酸酯系化合物(e2)预先反应得到的反应产物、与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的加成反应,也可以使用公知的反应手段。

[0138] 对于反应产物与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的反应摩尔比而言,例如在多异氰酸酯系化合物(e2)的异氰酸酯基为两个、含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的羟基为一个的情况下,反应产物:含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)为1:2左右,在多异氰酸酯系化合物(e2)的异氰酸酯基为三个、含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的羟基为一个的情况下,反应产物:含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)为1:3左右。

[0139] 该反应产物与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的加成反应中,在反应体系的残留异氰酸酯基含有率为0.5重量%以下的时刻结束反应,由此得到氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)。

[0140] 在上述多元醇系化合物(e3)与多异氰酸酯系化合物(e2)的反应、进而其反应产物与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的反应中,为了促进反应,也优选使用催化剂,作为上述催化剂,可列举出例如二丁基二月桂酸锡、三甲基氢氧化锡、四正丁基锡等有机金属化合物,辛酸锌、辛酸锡、环烷酸钴、氯化亚锡、氯化锡等金属盐,三乙胺、苄基二乙基胺、1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一烯、N,N',N'-四甲基-1,3-丁烷二胺、N-乙基吗啉等胺系催化剂,硝酸铋、溴化铋、碘化铋、硫化铋等,以及二丁基二月桂酸铋、二辛基二月桂酸铋等有机铋化合物,2-乙基己酸铋盐、环烷酸铋盐、异癸酸铋盐、新癸酸铋盐、月桂酸铋盐、马来酸铋盐、硬脂酸铋盐、油酸铋盐、亚油酸铋盐、乙酸铋盐、双新癸酸铋盐、二水杨酸铋盐、二没食子酸铋盐等有机酸铋盐等铋系催化剂等,其中,优选为二丁基二月桂酸锡、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一烯。

[0141] 另外,在多元醇系化合物(e3)与多异氰酸酯系化合物(e2)的反应、进而其反应产物与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯系化合物(e1)的反应中,可以使用不具有与异氰酸酯基发生反应的官能团的有机溶剂,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类,甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类,甲苯、二甲苯等芳香族类等有机溶剂。

[0142] 另外,反应温度通常为 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$,优选为 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$,反应时间通常为 $2\sim 10$ 小时,优选为 $3\sim 8$ 小时。

[0143] 本发明中使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)的不饱和基团数,从固化收缩的观点考虑,优选为 $2\sim 6$ 个,进一步优选为 $2\sim 4$ 个,特别优选为2个。

[0144] 使用氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)的情况下,[I']一种粘接剂组合物,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)、和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E),优选还含有其它的光聚合性化合物(C)(但是光聚合性化合物(B)除外),另外[II']一种粘接剂组合物,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或

半金属化合物 (A) 和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 形成、和氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯系化合物 (E), 优选还含有其它的光聚合性化合物 (C) (但是光聚合性化合物 (B) 除外)。

[0145] 上述的 [I'] 的情况下, 可以适当配混 (A) ~ (C) 和 (E) 来形成粘接剂组合物。对于 (A) ~ (C) 和 (E) 的各含有比率, 相对于 (A) ~ (C) 和 (E) 的总计, 优选 (A) 为 0.1 ~ 30 重量%、(B) 为 0.01 ~ 30 重量%、(C) 为 30 ~ 99 重量%、(E) 为 0.5 ~ 50 重量%, 进一步优选 (A) 为 0.5 ~ 20 重量%、(B) 为 0.05 ~ 20 重量%、(C) 为 50 ~ 98 重量%、(E) 为 1 ~ 40 重量%, 特别优选 (A) 为 1 ~ 15 重量%、(B) 为 0.1 ~ 10 重量%、(C) 为 65 ~ 94 重量%、(E) 为 4 ~ 30 重量%。

[0146] 若上述 (A) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向, 若 (A) 的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述 (B) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向, 若 (B) 的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向。若上述 (C) 的含量过少则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向, 若 (C) 的含量过多则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述 (E) 的含量过少则存在耐水性、粘接力降低的倾向, 若 (E) 的含量过多则存在粘接力降低的倾向。

[0147] 上述中, 作为含有 (A) 和 (B)、优选还含有 (C)、(E) 的粘接剂组合物, 可以涂布于起偏器, 通常在 50 ~ 200°C、特别优选 60 ~ 150°C 下进行干燥, 由此形成螯合化合物 (A-B)。另外, 可以形成含有 (A) 和 (B)、优选还含有 (C)、(E) 的粘接剂组合物之后, 通常在 50 ~ 120°C、特别优选 60 ~ 90°C 下使得 (A) 与 (B) 反应来形成螯合化合物 (A-B)。

[0148] 另外, [II'] 的情况下, 含有由 (A) 和 (B) 形成的螯合化合物 (A-B) 和 (E), 优选还含有 (C), 但是进而含有 (A)、(B)、(E) 和由 (A) 和 (B) 形成的螯合化合物 (A-B)、优选还含有 (C)。

[0149] 上述螯合化合物 (A-B) 的含量优选为 0.1 ~ 40 重量%, 进一步优选为 0.5 ~ 30 重量%, 特别优选为 1 ~ 20 重量%。

[0150] 若上述螯合化合物 (A-B) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向, 若螯合化合物 (A-B) 的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。

[0151] 推测通过如上所述含有氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯系化合物 (E), 可以松弛固化收缩, 另外, 通过为多官能, 提高交联度, 进而提高粘接强度, 实现耐水性的提高。如此推测是由于, 认为上述氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯系化合物 (E) 为多官能, 同时具有聚合物部位 (通过多元醇部分的重复结构, 具有某种程度的分子量), 因此可以提高交联度, 同时减小固化收缩。

[0152] < 聚合物 (F) >

[0153] 接着对作为前述配混剂的聚合物 (F) 进行说明。

[0154] 进而, 对于本发明中使用的上述的聚合物 (F) 而言, 聚合物的溶解性参数 (SP 值) 为 8 ~ 25, 优选为 9 ~ 20。若 SP 值过低则存在相容性降低的倾向, 过高也会存在相容性降低的倾向。

[0155] 上述溶解性参数 (SP 值), 通过 Fedors 的算出法 [参照“ポリマー・エンジニアリ

ング・アンド・サイエンス (Polymer Eng. & Sci.)”，第 14 卷，第 2 号 (1974)，第 148 ～ 154 页] 的方法测定。

[0156] 对于聚合物 (F) 的重均分子量而言，通常为 1 万～150 万，优选为 3 万～100 万，特别优选为 4 万～50 万。若上述重均分子量过低则存在粘接力降低的倾向，若过高则存在相容性降低、作为粘接剂组合物的稳定性降低的倾向。

[0157] 上述重均分子量为利用标准聚苯乙烯分子量换算得到的重均分子量，通过在高效液相色谱仪 (日本 Waters 公司制、“Waters 2695 (主体)”和“Waters2414 (检测器)”) 中使用色谱柱 :Shodex GPC KF-806L (排阻极限分子量 : 2×10^7 、分离范围 : $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理论塔板数 :10000 塔板 / 根、填充剂材质 :苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物、填充剂粒径 : $10 \mu\text{m}$) 的三根串联来测定。

[0158] 聚合物 (F) 的玻璃化转变温度 (T_g) 通常为 $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ ，优选为 $-10 \sim 110^\circ\text{C}$ ，特别优选为 $-5 \sim 100^\circ\text{C}$ 。若上述玻璃化转变温度过低则存在耐水性降低的倾向，若过高则存在粘接力降低的倾向。

[0159] 需要说明的是，上述聚合物 (F) 中的 T_g ，为通过使用 DSC、检测测定试样产生伴随有相变・熔解等热平衡的变化时的与标准试样的热量之差而测得的值。

[0160] 另外，聚合物 (F) 具有不饱和基团，从有助于光反应的观点考虑优选。

[0161] 对于本发明中的聚合物 (F)，可列举出例如聚乙烯系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚偏二氯乙烯系树脂、聚乳酸系树脂、聚丙烯系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚四氟乙烯系树脂、聚氨酯系树脂、聚苯乙烯系树脂、ABS 系树脂、丙烯酸系树脂、聚缩醛系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚氧化烯系树脂等，其中，优选使用丙烯酸系树脂 (f1)、和含有聚氧亚烷基链的聚合物 (f2) 中的至少一者。它们单独使用或组合使用两种以上。

[0162] 本发明中的丙烯酸系树脂 (f1) 为将含有 (甲基) 丙烯酸系单体的单体成分聚合而成的。丙烯酸系树脂 (f1) 可以单独使用仅一种或组合使用两种以上。

[0163] 丙烯酸系树脂 (f1) 优选的是，作为聚合成分，含有 (甲基) 丙烯酸酯系单体 (f1-1) 作为主要成分，根据需要也可以将含有官能团的单体 (f1-2)、其它的共聚性单体 (f1-3) 作为共聚成分。

[0164] 作为上述 (甲基) 丙烯酸酯系单体 (f1-1)，可列举出例如 (甲基) 丙烯酸烷基酯等脂肪族系 (甲基) 丙烯酸酯系单体、(甲基) 丙烯酸苯酯等芳香族系 (甲基) 丙烯酸酯系单体。

[0165] 对于上述 (甲基) 丙烯酸烷基酯而言，烷基的碳数通常为 1～12，进一步优选为 1～8，特别优选为 4～8，具体而言，可列举出 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(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) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸正辛酯、(甲基) 丙烯酸异癸酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸鲸蜡酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯等。另外，作为 (甲基) 丙烯酸苯酯，可列举出 (甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸苯氧基乙酯等。

[0166] 作为其它的 (甲基) 丙烯酸酯系单体，可列举出 (甲基) 丙烯酸四氢糠酯等。它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0167] 上述 (甲基) 丙烯酸酯系单体 (f1-1) 之中，从共聚性、粘合物性、操作容易程度和

原料获得容易程度的观点考虑,优选使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯。

[0168] 作为含有官能团的单体(f1-2),可列举出例如含有羟基的单体、含有羧基的单体、含有烷氧基或苯氧基的单体、含有酰胺基的单体、含有氨基的单体、含有氮的单体、含有缩水甘油基的单体、含有磷酸基的单体、含有磺酸基的单体等,可以单独使用或组合使用两种以上。

[0169] 作为上述含有羟基的单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸 8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸 10-羟基癸酯、(4-羟基甲基环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,己内酯改性 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯等己内酯改性单体,2-丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基酞酸、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺等含有伯羟基的单体;(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯等含有仲羟基的单体;(甲基)丙烯酸 2,2-二甲基-2-羟基乙酯等含有叔羟基的单体。

[0170] 另外,也可以使用二甘醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等聚乙二醇衍生物,聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等聚丙二醇衍生物,聚乙二醇-聚丙二醇-单(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇-四亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇-四亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯等氧化烯改性单体。

[0171] 作为上述含有羧基的单体,可列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、富马酸、丙烯酰胺 N-乙醇酸、肉桂酸、(甲基)丙烯酸的迈克尔加成物(例如丙烯酸二聚物、甲基丙烯酸二聚物、丙烯酸三聚物、甲基丙烯酸三聚物、丙烯酸四聚物、甲基丙烯酸四聚物等)、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基二羧酸单酯(例如 2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸单酯、2-丙烯酰氧基乙基酞酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基酞酸单酯、2-丙烯酰氧基乙基六氢酞酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢酞酸单酯等)等。需要说明的是,上述含有羧基的单体可以直接以酸形式使用,也可以以用碱中和而成的盐形式使用。

[0172] 作为上述含有烷氧基的单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-丁氧基乙酯、2-丁氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三甘醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基一缩二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇-单(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等脂肪族系的(甲基)丙烯酸酯等,作为含有苯氧基的单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇-聚丙二醇-(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚环氧乙烷加成物(甲基)丙烯酸酯等芳香族(甲基)丙烯酸酯的丙烯酸酯等。

[0173] 作为上述含有酰胺基的单体,可列举出例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(正丁氧基烷基)丙烯酰胺、N-(正丁氧基烷基)甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰胺-3-甲

基丁基甲基胺、二甲基氨基烷基丙烯酰胺、二甲基氨基烷基甲基丙烯酰胺等。

[0174] 作为上述含有氨基的单体,可列举出例如二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、其季化物等。

[0175] 作为上述含有氮的单体,可列举出例如丙烯酰基吗啉等。

[0176] 作为上述含有缩水甘油基的单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、烯丙基缩水甘油基醚等。

[0177] 作为上述含有磷酸基的单体,可列举出例如 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯、双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酸式磷酸酯等。

[0178] 作为上述含有磺酸基的单体,可列举出例如乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烴磺酸,2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸或其盐等。

[0179] 这些含有官能团的单体(f1-2)可以使用一种或组合使用两种以上。

[0180] 作为其它的共聚性单体(f1-3),可列举出例如丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、氯化乙烯、偏二氯乙烯、烷基乙烯基醚、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、衣康酸二烷基酯、富马酸二烷基酯、烯丙醇、丙烯酰氯、甲基乙烯基酮、N-丙烯酰胺甲基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基氯化铵、二甲基烯丙基乙烯基酮等单体。

[0181] 另外,为了实现高分子量化,也可以组合使用乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯等具有两个以上烯属不饱和基团的化合物等。

[0182] 对于丙烯酸系树脂(f1)中,(甲基)丙烯酸酯系单体(f1-1)、含有官能团的单体(f1-2)、和其它的共聚性单体(f1-3)的含有比率而言,(甲基)丙烯酸酯系单体(f1-1)优选为 10~100 重量%、特别优选为 20~95 重量%,含有官能团的单体(f1-2)优选为 0~90 重量%、特别优选为 5~80 重量%,其它的共聚性单体(f1-3)优选为 0~50 重量%,特别优选为 5~40 重量%即可。

[0183] 作为本发明中的丙烯酸系树脂(f1),从耐水性、粘接性的观点考虑,优选为以(甲基)丙烯酸甲酯作为聚合成分的聚合物,进一步优选为以甲基丙烯酸甲酯作为聚合成分的聚合物,特别优选为聚甲基丙烯酸甲酯。

[0184] 本发明中,通过将上述(f1-1)~(f1-3)的单体成分聚合来制造丙烯酸系树脂(f1),上述聚合时,可以通过溶液自由基聚合、悬浮聚合、本体聚合、乳液聚合等以往公知的方法进行。例如在有机溶剂中混合或滴加上述(甲基)丙烯酸酯系单体(f1-1)、含有官能团的单体(f1-2)、其它的共聚性单体(f1-3)等聚合单体、聚合引发剂(偶氮双异丁腈、偶氮双异戊腈、过氧化苯甲酰等),在回流状态或 50~90℃下聚合 2~20 小时。

[0185] 另外,作为含有聚氧亚烷基链的聚合物(f2),优选为含有聚氧亚烷基链的烯丙基缩水甘油基醚共聚物,进一步优选为环氧乙烷·环氧丙烷·烯丙基缩水甘油基醚共聚物,特别优选为无规共聚物、嵌段共聚物。

[0186] 使用聚合物(F)的情况下,[I"]一种粘接剂组合物,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)、和聚合物(F),优选还含有其它的光聚合性化合物(C)(但是光聚合性化合物(B)除外),另外[II"]一种粘接剂组合物,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由

能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A) 和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 形成、和聚合物 (F), 优选还含有其它的光聚合性化合物 (C) (但是光聚合性化合物 (B) 除外)。

[0187] 对于 (A) 与 (F) 的配混比率而言, (A)/(F) 按照重量比计优选为 50/50 ~ 95/5, 进一步优选为 55/45 ~ 90/10, 特别优选为 60/40 ~ 80/20。若上述 (A)/(F) 的值过小则存在粘接力降低的倾向, 过大也会存在粘接力降低的倾向。

[0188] 上述的 [I"] 的情况下, 可以适当配混 (A) ~ (C) 和 (F) 来形成粘接剂组合物。对于 (A) ~ (C) 和 (F) 的各含有比率, 相对于 (A) ~ (C) 和 (F) 的总计, 优选 (A) 为 0.1 ~ 30 重量%、(B) 为 0.5 ~ 40 重量%、(C) 为 30 ~ 99 重量%、(F) 为 0.01 ~ 20 重量%, 进一步优选 (A) 为 0.5 ~ 20 重量%、(B) 为 1 ~ 30 重量%、(C) 为 50 ~ 98 重量%、(F) 为 0.05 ~ 10 重量%, 特别优选 (A) 为 1 ~ 15 重量%、(B) 为 4 ~ 20 重量%、(C) 为 65 ~ 94 重量%、(F) 为 0.1 ~ 8 重量%。若上述 (A) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向, 若 (A) 的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述 (B) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向, 若 (B) 的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向。若上述 (C) 的含量过少则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向, 若 (C) 的含量过多则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述 (F) 的含量过少则存在粘接力降低的倾向, (F) 的含量过多时, 存在相容性降低、粘接力降低的倾向。

[0189] 上述中, 作为含有 (A) 和 (B)、优选还含有 (C)、(F) 的粘接剂组合物, 可以涂布于起偏器, 通常在 50 ~ 200°C、特别优选 60 ~ 150°C 下进行干燥, 由此形成螯合化合物 (A-B)。另外, 可以形成含有 (A) 和 (B)、优选还含有 (C)、(F) 的粘接剂组合物之后, 通常在 50 ~ 120°C、特别优选 60 ~ 90°C 下使得 (A) 与 (B) 反应来形成螯合化合物 (A-B)。

[0190] 另外, [II"] 的情况下, 含有由 (A) 和 (B) 形成的螯合化合物 (A-B)、和聚合物 (F), 优选还含有 (C), 但是进而含有 (A)、(B)、(F)、和由 (A) 和 (B) 形成的螯合化合物 (A-B)、优选还含有 (C)。

[0191] 上述螯合化合物 (A-B) 的含量优选为 0.1 ~ 40 重量%, 进一步优选为 0.5 ~ 30 重量%, 特别优选为 1 ~ 20 重量%。

[0192] 若上述螯合化合物 (A-B) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向, 若过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。

[0193] 推测通过如上所述具有聚合物 (F), 高分子链在紫外线固化时进入到高分子网眼结构内, 由此可以松弛固化收缩, 因此进一步提高粘接强度, 实现耐水性的提高。

[0194] < 含有酸基的单体 (G) >

[0195] 接着对作为前述配混剂的含有酸基的单体 (G) 进行说明。

[0196] 作为本发明中的含有酸基的单体 (G), 可列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、富马酸、丙烯酰胺 N-乙醇酸、肉桂酸、(甲基)丙烯酸的迈克尔加成物 (例如丙烯酸二聚物、甲基丙烯酸二聚物、丙烯酸三聚物、甲基丙烯酸三聚物、丙烯酸四聚物、甲基丙烯酸四聚物等)、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基二羧酸单酯 (例如 2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸单酯、2-丙烯酰氧基乙基酞酸单酯、

2-甲基丙烯酰氧基乙基酞酸单酯、2-丙烯酰氧基乙基六氢酞酸单酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢酞酸单酯等)、羧基乙基丙烯酸酯等,其中,优选为(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸等含有羧基的烯属不饱和化合物,特别优选使用(甲基)丙烯酸、羧基乙基丙烯酸酯等。它们单独使用或组合使用两种以上。

[0197] 使用含有酸基的单体(G)的情况下,[I'']一种粘接剂组合物,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)、和含有酸基的单体(G),优选还含有其它的光聚合性化合物(C)(但是光聚合性化合物(B)除外),另外[II'']一种粘接剂组合物,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)形成、和含有酸基的单体(G),优选还含有其它的光聚合性化合物(C)(但是光聚合性化合物(B)除外)。

[0198] 对于(A)与(G)的配混比率而言,(A)/(G)按照重量比计优选为50/50~95/5,进一步优选为55/45~90/10,特别优选为60/40~80/20。若上述(A)/(G)的值过小则存在耐水性降低的倾向,若过大则存在粘接力降低的倾向。

[0199] 上述的[I'']的情况下,可以适当配混(A)~(C)和(G)来形成粘接剂组合物。对于(A)~(C)和(G)的各含有比率,相对于(A)~(C)和(G)的总计,优选(A)为0.1~30重量%、(B)为0.5~40重量%、(C)为30~99重量%、(G)为0.01~20重量%,进一步优选(A)为0.5~20重量%、(B)为1~30重量%、(C)为50~98重量%、(G)为0.05~10重量%,特别优选(A)为1~15重量%、(B)为4~20重量%、(C)为65~94重量%、(G)为0.1~8重量%。若上述(A)的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向,若(A)的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述(B)的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向,若(B)的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向。若上述(C)的含量过少则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向,若(C)的含量过多则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述(G)的含量过少则存在粘接力降低的倾向,若(G)的含量过多则存在耐水性降低的倾向。

[0200] 上述中,作为含有(A)、(B)和(G),优选还含有(C)的粘接剂组合物,可以涂布于起偏器,通常在50~200℃、特别优选60~150℃下进行干燥,由此形成螯合化合物(A-B)。另外,可以形成含有(A)、(B)和(G)、优选还含有(C)的粘接剂组合物之后,通常在50~120℃、特别优选60~90℃下使得(A)与(B)反应来形成螯合化合物(A-B)。

[0201] 另外,[II'']的情况下,含有由(A)和(B)形成的螯合化合物(A-B)、和含有酸基的单体(G),优选还含有(C),但是进而含有(A)、(B)、(G)、和由(A)和(B)形成的螯合化合物(A-B)、优选还含有(C)。

[0202] 上述螯合化合物(A-B)的含量优选为0.1~40重量%,进一步优选为0.5~30重量%,特别优选为1~20重量%。

[0203] 若上述螯合化合物(A-B)的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向,若过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。

[0204] 推测通过如上所述具有含有酸基的单体(G),可促进含有能够与该金属或半金属

形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 的互变异构性(酮 \leftrightarrow 烯醇)的烯醇化,粘接力提高。特别是上述 (B) 成分为含有乙酰乙酰基的烯属不饱和化合物 (b1) 的情况下,认为通过配混含有酸基的单体,可以出现很多对于粘接力有效的羟基。

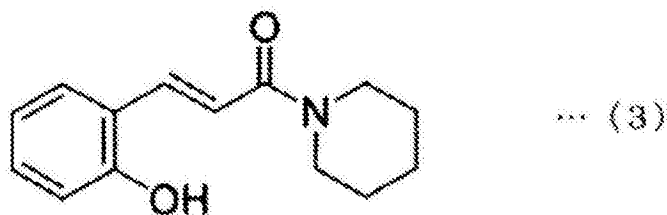
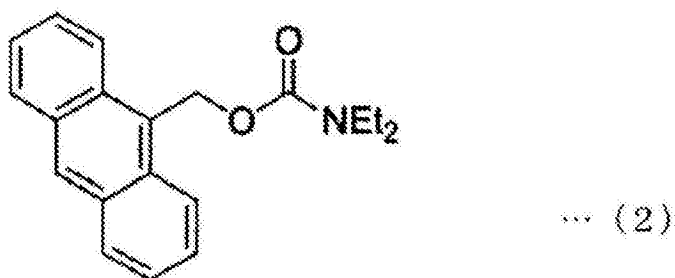
[0205] <光产碱剂 (H)>

[0206] 接着对作为前述配混剂的光产碱剂 (H) 进行说明。

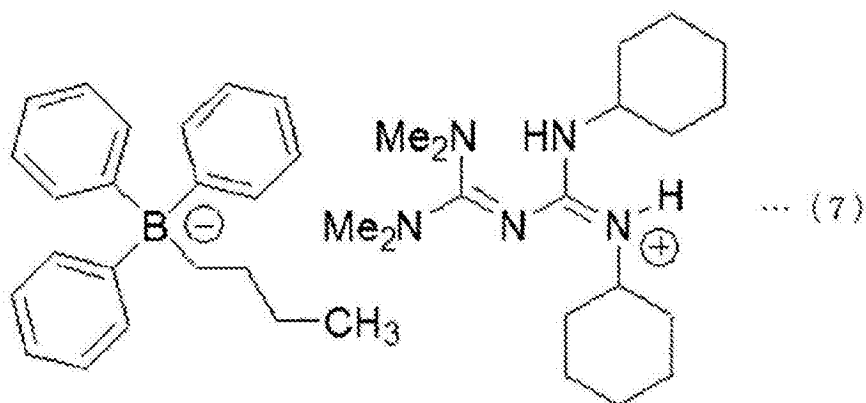
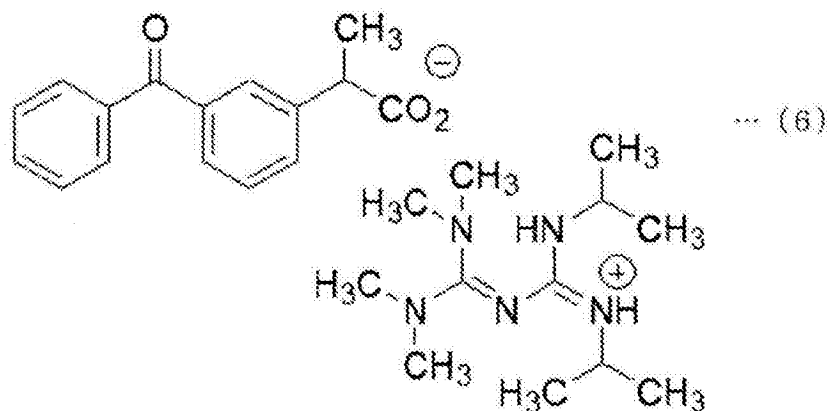
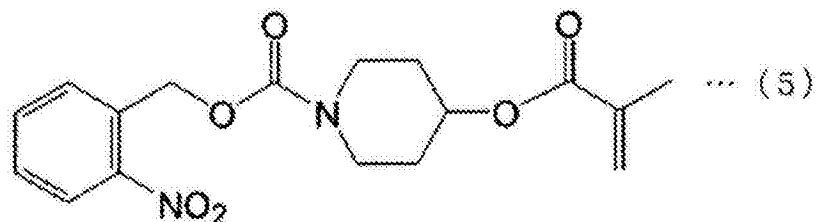
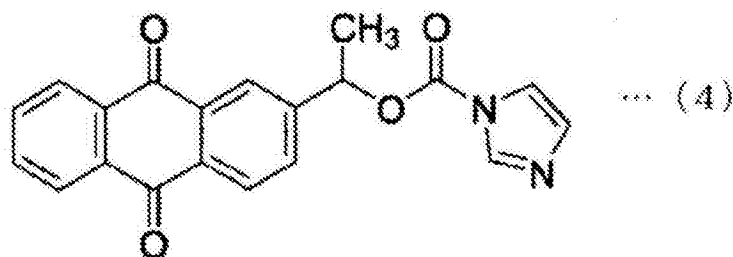
[0207] 本发明中的光产碱剂 (H),为通过紫外线、可见光等的光照射,分子结构变化或分子断裂,由此生成能够作为固化催化剂发挥功能的一种以上碱性物质的化合物。作为碱性物质,可列举出例如仲胺、叔胺。

[0208] 作为光产碱剂,可以使用迄今已知的光产碱剂,但是作为优选的光产碱剂,可列举出可以用下述式 (2) ~ (7) 表示的化合物。它们单独使用或组合使用两种以上。

[0209]



[0210]



[0211] 上述之中,特别优选使用上述式(2)和(3)所示的化合物。

[0212] 上述的光产碱剂(H)优选通常在405nm以下具有最大摩尔吸光系数。

[0213] 使用光产碱剂(H)的情况下,[I"]一种粘接剂组合物,其含有:能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)、和光产碱剂(H),优选还含有其它的光聚合性化合物(C)(但是光聚合性化合物(B)除外),另外[II"]一种粘接剂组合物,其含有螯合化合物(A-B),该螯合化合物(A-B)由能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)和含有能够与该金属或半金属形成螯合物

的官能团的光聚合性化合物 (B) 形成、和光产碱剂 (H), 优选还含有其它的光聚合性化合物 (C) (但是光聚合性化合物 (B) 除外)。

[0214] 对于 (A) 与 (H) 的配混比率而言, (A)/(H) 按照重量比计优选为 99.1/0.1 ~ 70/30, 进一步优选为 99/1 ~ 80/20, 特别优选为 95/5 ~ 85/15。若上述 (A)/(H) 的值过小则存在耐水性降低的倾向, 过大也会存在耐水性降低的倾向。

[0215] 上述的 [I"] 的情况下, 可以适当配混 (A) ~ (C) 和 (H) 来形成粘接剂组合物。对于 (A) ~ (C) 和 (H) 的各含有比率, 相对于 (A) ~ (C) 和 (H) 的总计, 优选 (A) 为 0.1 ~ 30 重量%、(B) 为 0.5 ~ 40 重量%、(C) 为 30 ~ 99 重量%、(H) 为 0.1 ~ 20 重量%, 进一步优选 (A) 为 0.5 ~ 20 重量%、(B) 为 1 ~ 30 重量%、(C) 为 50 ~ 98 重量%、(H) 为 0.5 ~ 15 重量%, 特别优选 (A) 为 1 ~ 15 重量%、(B) 为 4 ~ 20 重量%、(C) 为 65 ~ 94 重量%、(H) 为 1 ~ 10 重量%。若上述 (A) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向, 若 (A) 的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述 (B) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向, 若 (B) 的含量过多则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向。若上述 (C) 的含量过少则存在耐热水试验时的耐久性降低的倾向, 若 (C) 的含量过多则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。若上述 (H) 的含量过少则存在耐水性降低的倾向, (H) 的含量过多也会存在耐水性降低的倾向。

[0216] 上述中, 作为含有 (A)、(B) 和 (H), 优选还含有 (C) 的粘接剂组合物, 可以涂布于起偏器, 通常在 50 ~ 200°C、特别优选 60 ~ 150°C 下进行干燥, 由此形成螯合化合物 (A-B)。另外, 可以形成含有 (A)、(B) 和 (H)、优选还含有 (C) 的粘接剂组合物之后, 通常在 50 ~ 120°C、特别优选 60 ~ 90°C 下使得 (A) 与 (B) 反应来形成螯合化合物 (A-B)。

[0217] 另外, [II"] 的情况下, 含有由 (A) 和 (B) 形成的螯合化合物 (A-B)、和光产碱剂 (H), 优选还含有 (C), 但是进而含有 (A)、(B)、(H)、和由 (A) 和 (B) 形成的螯合化合物 (A-B)、优选还含有 (C)。

[0218] 上述螯合化合物 (A-B) 的含量优选为 0.5 ~ 50 重量%, 进一步优选为 1 ~ 40 重量%, 特别优选为 5 ~ 30 重量%。

[0219] 若上述螯合化合物 (A-B) 的含量过少则存在起偏器与保护薄膜的粘接力降低、耐脱色性降低的倾向, 若过多则存在耐热水试验时的耐久性降低、起偏器与保护薄膜的粘接力降低的倾向。

[0220] 推测通过如上所述具有光产碱剂 (H), 可中和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 的、特别是含有乙酰乙酰基的烯属不饱和化合物 (b1) 的酸度, 上述 (B) 成分的反应性提高, 耐水性也提高。特别是光产碱剂, 通过紫外线等的照射而产生碱成分, 进行双键的阴离子固化, 上述 (B) 成分的弱酸性对耐水性造成不良影响, 因此认为通过配混光产碱剂, 也可以具有中和的意义。

[0221] 如此得到本发明的粘接剂组合物。本发明的粘接剂组合物优选利用活性能量射线照射进行固化, 由此作为粘接剂发挥功能, 可以合适地作用于将起偏器与保护薄膜粘接的偏振板用粘接剂。

[0222] 另外, 本发明的粘接剂组合物可以含有溶剂, 也可以以无溶剂型的组合物形式使用, 但是从粘接性能优异的观点考虑, 优选以无溶剂型的组合物形式使用。

[0223] (起偏器)

[0224] 作为上述起偏器,没有特别限制,可以使用公知的起偏器。

[0225] 可列举出例如(i)在PVA系薄膜、部分甲缩醛化PVA系薄膜、乙烯-乙烯醇系树脂薄膜等乙烯醇系树脂薄膜吸附碘、二色性色素等二色性材料并且进行单轴拉伸得到的起偏器(例如参照日本特开2001-296427号公报、日本特开平7-333426号公报);(ii)上述(i)中,在乙烯醇系树脂薄膜中包含二色性材料的同时包含具有液晶性的双折射材料而成的起偏器(例如参照日本特开2007-72203号公报);(iii)将含有二色性材料的热塑性降冰片烯系树脂薄膜单轴拉伸而成的起偏器(例如参照日本特开2001-356213号公报);(iv)将PVA系树脂、乙烯-乙烯醇系树脂脱水或脱乙酸,导入连续的多烯结构,并将其拉伸得到的多烯系薄膜(例如参照日本特开2007-17845号公报)等。

[0226] 其中,从偏振光特性优异的观点考虑,优选为在PVA系薄膜吸附碘而成的单轴拉伸薄膜。

[0227] 上述起偏器的厚度通常为 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$,进一步优选 $0.5 \sim 80 \mu\text{m}$,特别优选使用 $1 \sim 60 \mu\text{m}$ 的起偏器。

[0228] (保护薄膜)

[0229] 对于上述保护薄膜,通过贴合于起偏器的至少一面优选两面,可以弥补起偏器的问题即高湿度下的耐久性不足。

[0230] 进而,作为本发明中使用的保护薄膜所要求的特性,可列举出透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、光学的各向同性等。

[0231] 作为上述保护薄膜的材料,从光学特性、耐久性等观点考虑,优选使用纤维素酯系树脂、环状烯烃系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂。

[0232] 另外,作为其它的材料,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂,聚苯乙烯、丙烯腈·苯乙烯共聚物等聚苯乙烯系树脂,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系树脂,聚芳酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、氯化乙烯系树脂、尼龙、芳香族聚酰胺等酰胺系树脂,(含氟)聚酰亚胺系树脂、聚醚醚酮系树脂、聚苯硫醚系树脂、偏二氯乙烯系树脂、聚乙烯醇缩丁醛等聚乙烯醇缩醛系树脂、聚氧亚甲基系树脂、环氧树脂等。它们单独使用或组合使用两种以上。

[0233] 作为上述纤维素酯系树脂薄膜中使用的纤维素酯系树脂,代表性的有三乙酰纤维素、二乙酰纤维素,除此之外也可以使用纤维素的低级脂肪酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯等混合脂肪酸酯。

[0234] 作为上述环状烯烃系树脂薄膜中使用的环状烯烃系树脂,可列举出降冰片烯系树脂。上述降冰片烯系树脂中,例如包含降冰片烯系单体的开环(共聚物)聚合物、将降冰片烯单体加聚而成的树脂、将降冰片烯系单体与乙烯、 α -烯烃等烯烃系单体加聚而成的树脂等。

[0235] 作为降冰片烯系单体的具体例,可列举出降冰片烯、降冰片二烯等二聚物;双环戊二烯、二羟基戊二烯等三环体;四环戊二烯等七环体;它们的甲基、乙基、丙基、丁基等烷基,乙烯基等烯基,乙叉基等烷叉基,苯基、甲苯基、萘基等芳基等的取代物;进而它们的具有酯基、醚基、氰基、卤素、烷氧基羰基、吡啶基、羟基、羧酸基、氨基、酸酐基、甲硅烷基、环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等含有碳、氢以外的元素的基团的取代物等。

[0236] 作为环状烯烃系树脂薄膜的市售品,可列举出 JSR 公司制造的“ARTON”, Zeon Corporation 制造的“ZEONOR”、“ZEONEX”, 日立化成株式会社制造的“OPTOREZ”, 三井化学株式会社制造的“APEL”等。

[0237] 作为上述(甲基)丙烯酸系树脂薄膜中使用的(甲基)丙烯酸系树脂,可列举出聚甲基丙烯酸甲酯等聚(甲基)丙烯酸酯,甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、具有脂环族烃基的聚合物[例如甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸环己酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸降冰片烷酯共聚物等]、通过分子内交联、分子内环化反应得到的高玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系树脂、橡胶-丙烯酸系接枝型核壳聚合物等。

[0238] 作为上述(甲基)丙烯酸系树脂薄膜的市售品,可列举出 MITSUBISHI RAYON CO., LTD. 制造的“ACRYPET VRL20A”、“ACRYPET IRD-70”、UMGABS 公司制造的“MUX-60”等。

[0239] 需要说明的是,上述保护薄膜根据需要可以实施对于由纤维素酯系树脂形成的薄膜的利用碱液进行的皂化处理,对于由环状烯烃系树脂形成的薄膜的电晕放电处理、等离子体处理等表面亲水化处理。

[0240] 另外,为了提高保护薄膜表面与粘接剂的亲和性,也能够进行亲水化以外的各种表面处理,可列举出在保护薄膜的表面设置含有(甲基)丙烯酸酯系胶乳、苯乙烯系胶乳、聚乙烯亚胺、聚氨酯/聚酯共聚物等的易粘接层、锚涂层(anchor coat),或者利用硅烷偶联剂、钛偶联剂等偶联剂进行的表面处理方法等。需要说明的是,也能够组合使用上述的各种表面处理法。

[0241] 另外,优选使用抗静电剂涂布于保护薄膜表面或含有于薄膜中的保护薄膜。

[0242] 对上述保护薄膜的厚度没有特别限定,通常使用比起偏器厚的保护薄膜,作为起偏器的基材,为具有赋予强度的功能的基材,通常为 10 ~ 100 μm , 优选为 20 ~ 80 μm 。

[0243] 另外,上述保护薄膜也能够没有层叠起偏器的面设置硬涂层或者实施防止粘贴、防止反射、防炫等各种处理。进而,也能够层叠相位差板、视场角放大薄膜等各种光学功能薄膜。

[0244] (偏振板)

[0245] 本发明的偏振板为介由偏振板用粘接剂将上述的起偏器与保护薄膜贴合而成。具体而言,在起偏器的至少一面优选两面,使用本发明的偏振板用粘接剂贴合保护薄膜而成,通常将形成液态的粘接剂组合物均匀涂布于起偏器或保护薄膜、或者这两者之后贴合两者,进行压接,进行活性能量射线照射,由此形成偏振板。

[0246] 将上述粘接剂组合物涂布于起偏器或保护薄膜上时,例如可以使用逆转涂布机、凹版涂布机(直接、逆转、胶版)、棒逆转涂布机、辊涂机、模涂机、棒涂机、棒式涂布机等或者利用浸渍方式进行涂布。

[0247] 上述贴合以及压接例如可以使用辊层压装置等,该压力从 0.1 ~ 10MPa 的范围选择。

[0248] 上述活性能量射线照射中,除了远紫外线、紫外线、近紫外线、红外线等光线, X 射线、 γ 射线等电磁波之外,还可以利用电子束、质子射线、中子射线等,但是从固化速度、照射装置的获得容易程度、价格等观点考虑,利用紫外线照射进行固化是有利的。需要说明的

是,进行电子束照射的情况下,即使不使用上述光聚合引发剂(d1),也能够进行固化。

[0249] 作为进行上述紫外线照射时的光源,使用高压汞灯、无电极灯、超高压汞灯、碳弧灯、氙灯、卤化金属灯、化学灯、黑光、LED等。

[0250] 上述紫外线照射,在 $2 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、优选 $10 \sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下进行。

[0251] 特别是,在上述高压汞灯的情况下,例如在 $5 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、优选 $50 \sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下进行。

[0252] 另外,在上述无电极灯的情况下,例如在 $2 \sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、优选 $10 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下进行。

[0253] 而照射时间根据光源的种类、光源与涂布面的距离、涂布厚度、其它条件不同而不同,但是通常为数秒~数十秒,根据需要为数分之一秒即可。另一方面,上述电子束照射的情况下,例如可以使用具有 $50 \sim 1000\text{keV}$ 的范围的能量的电子束,形成 $2 \sim 50\text{Mrad}$ 的照射量。

[0254] 上述活性能量射线(电子束、紫外线等)的照射方向,可以由任意的适当方向照射,但是从防止起偏器的劣化的观点考虑,优选由透明保护薄膜侧进行照射。

[0255] 通过上述得到的本发明的偏振板中的粘接剂层的厚度通常为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$,优选为 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$,进一步优选为 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$,特别优选为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。若上述厚度过薄则得不到粘接力自身的内聚力,存在得不到粘接强度的倾向,若过厚则存在由于冲裁加工时的破裂等而偏振板的加工性降低的倾向。

[0256] 本发明的粘接剂组合物为初期以及经时的粘接力优异的粘接剂,能够利用于各种用途,其中特别是可以合适地用于各种偏振板用保护薄膜与起偏器、特别是TAC以外的保护薄膜与起偏器的贴合,进而无需干燥工序,偏振板的生产效率也优异,另外,偏振板的耐脱色性也优异。

[0257] 实施例

[0258] 以下列举出实施例对本发明进行更具体说明,但是本发明只要不超过其主旨则不被以下的实施例所限定。需要说明的是,例中“份”、“%”指的是重量基准。

[0259] 准备以下的各成分。

[0260] [能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)]

[0261] • (A-1) 硼酸三丁酯(关东化学株式会社制“硼酸三正丁酯”)

[0262] • (A-2) 四异丙醇钛(Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.制“Orgatix TA-10”)

[0263] • (A-3) 四正丁酸钛(Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.制“Orgatix TA-25”)

[0264] • (A-4) 三乙酰丙酮铝(日本化学产业株式会社制“NACEM Aluminum”)

[0265] • (A-5) 硼酸(和光纯药工业株式会社制)

[0266] [含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)]

[0267] • (B-1) 甲基丙烯酸2-乙酰乙酰氧基乙基酯(日本合成化学工业株式会社制“AAEM”)

[0268] [光聚合性化合物(C)]

[0269] • (C-1) 丙烯酰基吗啉(兴人株式会社制“ACMO”)

[0270] • (C-2) 二甲基丙烯酰胺(兴人株式会社制“DMAA”)

[0271] • (C-3) 乙二醇二丙烯酸酯(日立化成株式会社制“FA-222A”)

- [0272] [聚合引发剂(D)]
- [0273] • (D-1) 1-羟基环己基苯基酮 (BASF 公司制“Irgacure184”)
- [0274] • (D-2) 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦 (BASF 公司制“Lucirin TPO”)
- [0275] [氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物(E)]
- [0276] 根据下述合成例 1 合成双官能聚醚系氨基甲酸酯丙烯酸酯 (E-1)。
- [0277] • (E-1) 双官能聚醚系氨基甲酸酯丙烯酸酯
- [0278] [合成例 1]
- [0279] 向具备搅拌机的 500ml 反应容器加入二丁基二月桂酸锡 0.3g、作为阻聚剂的 4-甲氧基苯酚 0.2g、聚四亚甲基二醇 (分子量 650) 230g, 将它们搅拌的同时将液温加热至 40℃。
- [0280] 向反应溶液中缓慢添加氢化二苯基甲烷二异氰酸酯 185g, 用 1 小时升温至 60℃。60℃ 下继续反应的同时继续反应直至游离 NCO% 为 7.0% 之后, 添加丙烯酸 2-羟基乙酯 85g, 继续反应直至游离 NCO% 为 0.5% 以下, 得到双官能聚醚系氨基甲酸酯丙烯酸酯 (E-1)。
- [0281] 需要说明的是, 所得到的双官能聚醚系氨基甲酸酯丙烯酸酯 (E-1) 的重均分子量为 3200, 60℃ 时的粘度为 14000mPa·s。
- [0282] [聚合物(F)]
- [0283] • (F-1) 聚甲基丙烯酸甲酯 (Sigma-Aldrich Corporation 制、SP 值为 9.1~9.5、重均分子量约 100 万、玻璃化转变温度 100℃)
- [0284] • (F-2) 环氧乙烷·环氧丙烷·烯丙基缩水甘油基醚无规共聚物 (明成化学工业株式会社制“ALKOX CP-A2H”、SP 值为 19.1、重均分子量约 6 万、玻璃化转变温度 -6℃)
- [0285] [含有酸基的单体(G)]
- [0286] • (G-1) 丙烯酸 (Sigma-Aldrich Corporation 制)
- [0287] • (G-2) 丙烯酸 β-羧基乙基酯 (DAICEL-ALLNEX LTD. 制“β CEA”)
- [0288] [光产碱剂(H)]
- [0289] • (H-1) (E)-1-[3-(2-羟基苯基)-2-丙烯酰基] 哌啶 (和光纯药工业株式会社制“WPBG-027”)
- [0290] • (H-2) 9-蒎基甲基-N,N-二乙基氨基甲酸酯 (和光纯药工业株式会社制“WPBG-018”)
- [0291] [实施例 1]
- [0292] <粘接剂组合物的制作>
- [0293] 向制造用烧瓶中同时加入硼酸三丁酯 (A-1) 5 份 (固体成分)、甲基丙烯酸 2-乙酰乙酰氧基乙基酯 (B-1) 15 份、二甲基丙烯酰胺 (C-2) 50 份、乙二醇二丙烯酸酯 (C-3) 30 份、Irgacure 184 (D-1) 1.5 份、Lucirin TPO (D-2) 1.5 份, 进行混合, 由此得到粘接剂组合物。
- [0294] [实施例 2~8、比较例 1~2]
- [0295] 上述准备的各配混成分以后述的表 1 所示的比率配混, 除此之外与实施例 1 同样地制造粘接剂组合物。
- [0296] <偏振板试验片的制作>
- [0297] 首先将 60 μm 的 PVA 薄膜浸渍于水温 30℃ 的水槽的同时, 拉伸到 1.5 倍。接着, 在包含碘 0.2g/L、碘化钾 15g/L 的染色槽 (30℃) 中, 浸渍 240 秒的同时拉伸到 1.3 倍, 进

而浸渍于硼酸 50g/L、碘化钾 30g/L 的组成的硼酸处理槽 (50℃) 的同时,单轴拉伸到 3.08 倍,并且进行硼酸处理 5 分钟。然后,进行干燥,制造总拉伸倍率 6 倍的起偏器。

[0298] 接着,在尺寸 200mm×50mm、厚度 75 μm 丙烯酸系薄膜 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD. 制、商品名“ACRYPLEN”),用棒涂机 (No. 10) 以膜厚 5 μm 涂布上述得到的粘接剂组合物,制作两块带粘接剂组合物层的丙烯酸系薄膜后,重叠于尺寸 150mm×30mm 的上述起偏器的两面,使用辊机以咬合压力 2MPa 进行贴合,得到层叠薄膜。

[0299] 接着由层叠薄膜的丙烯酸系薄膜侧的两侧,利用安装有高压汞灯的紫外线照射装置,在峰照度:130mW/cm²、累计曝光量:900mJ/cm² (365nm) 下进行紫外线照射,使得粘接剂组合物固化,实施例 1~7 在 80℃ 下干燥 3 分钟,实施例 8、比较例 1、比较例 2 不干燥,将所得到的层叠薄膜作为偏振板试验片。

[0300] 使用上述所得到的偏振板试验片,如下所述进行性能评价。

[0301] [粘接性]

[0302] 将偏振板试验片切为 120mm×25mm,对两块丙烯酸系薄膜施加 90° 方向的应力时丙烯酸系薄膜与起偏器的粘接情况按照下述基准进行评价。

[0303] (评价基准)

[0304] ◎…牢固地粘接

[0305] ○…粘接

[0306] ×…没有粘接

[0307] [耐脱色性]

[0308] 将偏振板试验片切为 5cm×5cm,浸渍于 60℃ 的热水,观察 48 小时后的偏振板试验片的色调,按照下述基准进行评价。

[0309] ○…与试验前的状况相比没有色调变化

[0310] △…稍微脱色(褪色)

[0311] ×…完全脱色(褪色)

[0312] [耐水性]

[0313] 将偏振板试验片切为 5cm×5cm,浸渍于 60℃ 的热水,观察 48 小时后的偏振板试验片的密合性,按照下述基准进行评价。

[0314] ○…不会由试验片端部剥离

[0315] △…在不足 5mm 的范围内由试验片端部剥离

[0316] ×…在 5mm 以上的范围内由试验片端部剥离

[0317] [表 1]

[0318]

	能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A)	含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)	光聚合性化合物 (C)	聚合引发剂 (D)	粘接性	耐脱色性	耐水性
实施例 1	A-1 (5)	B-1 (15)	C-2 (50) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	◎	○	○
实施例 2	A-2 (5)	B-1 (15)	C-1 (50) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	○	○	○
实施例 3	A-2 (5)	B-1 (15)	C-2 (50) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	○	○	○
实施例 4	A-2 (10)	B-1 (10)	C-1 (50) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	○	○	○
实施例 5	A-3 (10)	B-1 (10)	C-2 (50) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	○	○	○
实施例 6	A-3 (10)	B-1 (10)	C-1 (50) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	○	○	○
实施例 7	A-4 (5)	B-1 (15)	C-2 (50) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	○	△	○
实施例 8	A-5 (5)	B-1 (5)	C-2 (85) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	○	○	○
比较例 1	—	B-1 (20)	C-2 (30) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	×	×	×
比较例 2	A-1 (5)	—	C-2 (65) C-3 (30)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	×	×	△

[0319] ※ 表中 () 内的数字表示重量份。

[0320] 另外, - 表示没有配混。

[0321] 对于包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A) 和含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 的实施例 1 ~ 8 的粘接剂组合物, 可以将起偏器与保护薄膜充分地贴合, 并且具有耐脱色性、耐水性也优异的效果。与此相对, 对于不包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A) 的比较例 1、不包含含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 的比较例 2 的粘接剂组合物而言, 不用说粘接性, 就是在耐脱色性、耐水性方面也差, 不能作为粘接剂组合物供于实用等。由此可知本发明的粘接剂组合物非常优异。

[0322] [实施例 9]

[0323] < 粘接剂组合物的制作 : (E) 成分追加系 >

[0324] 向制造用烧瓶中加入硼酸 (A-5) 5 份、甲基丙烯酸 2- 乙酰乙酰氧基乙基酯 (B-1) 5 份、二甲基丙烯酰胺 (C-2) 65 份, 加热到 60℃, 溶解硼酸。接着加入乙二醇二丙烯酸酯

(C-3)5 份、双官能聚醚系氨基甲酸酯丙烯酸酯 (E-1) 20 份,进行充分混合。冷却至室温后,加入 Irgacure 184(D-1)1.5 份、Lucirin TP0(D-2)1.5 份,进行混合、溶解,由此得到粘接剂组合物。

[0325] [实施例 10、比较例 3 及 4]

[0326] 上述准备的各配混成分以后述的表 2 所示的比率配混,除此之外与实施例 9 同样地制造粘接剂组合物。

[0327] 接着与上述实施例 1 同样地制作偏振板试验片,使用该偏振板试验片与实施例 1 同样地进行粘接性、耐脱色性和耐水性的性能评价。其评价结果如下述表 2 所示。

[0328] [表 2]

[0329]

	能够形成螯合物的金属或半金属 (A)	含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)	光聚合性化合物 (C)	聚合引发剂 (D)	氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物 (E)	粘接性	耐脱色性	耐水性
实施例 9	A-5 (5)	B-1 (5)	C-3 (65) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	E-1 (20)	◎	○	○
实施例 10	A-5 (5)	B-1 (5)	C-1 (5) C-2 (60) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	E-1 (20)	○	○	○
比较例 3	-----	B-1 (5)	C-2 (70) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	E-1 (20)	×	×	×
比较例 4	A-1 (5)	-----	C-2 (70) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	E-1 (20)	×	×	△

[0330] ※ 表中 () 内的数字表示重量份。

[0331] 另外, - 表示没有配混。

[0332] 对于包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)、和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系化合物 (E) 的实施例 9 及 10 的粘接剂组合物,可以将起偏器与保护薄膜充分地贴合,并且具有耐脱色性、耐水性也优异的效果。与此相对,对于不包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A) 的比较例 3、不包含含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 的比较例 4 的粘接剂组合物而言,不用说粘接性,就是在耐脱色性、耐水性方面也差,不能作为粘接剂组合物供于实用等。由此可知本发明的粘接剂组合物非常优异。

[0333] [实施例 11]

[0334] <粘接剂组合物的制作:(F) 成分追加系>

[0335] 向制造用烧瓶中加入硼酸 (A-5) 5 份、甲基丙烯酸 2- 乙酰乙酰氧基乙基酯 (B-1) 5

份、聚甲基丙烯酸甲酯 (F-1) 2 份、二甲基丙烯酰胺 (C-2) 83 份, 加热到 60℃, 溶解固体成分。接着加入乙二醇二丙烯酸酯 (C-3) 5 份, 进行充分混合。冷却至室温后, 加入 Irgacure 184(D-1) 1.5 份、Lucirin TPO(D-2) 1.5 份, 进行混合、溶解, 由此得到粘接剂组合物。

[0336] [实施例 12 及 13、比较例 5 及 6]

[0337] 上述准备的各配混成分以后述的表 3 所示的比率配混, 除此之外与实施例 11 同样地制造粘接剂组合物。

[0338] 接着与上述实施例 1 同样地制作偏振板试验片, 使用该偏振板试验片与实施例 1 同样地进行粘接性、耐脱色性和耐水性的性能评价。其评价结果如下述表 3 所示。

[0339] [表 3]

[0340]

	能够形成螯合物的金属或半金属 (A)	含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)	光聚合性化合物 (C)	聚合引发剂 (D)	聚合物 (F)	粘接性	耐脱色性	耐水性
实施例 11	A-5 (5)	B-1 (5)	C-2 (83) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	F-1 (2)	◎	○	○
实施例 12	A-5 (5)	B-1 (5)	C-2 (83) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	F-2 (2)	◎	○	○
实施例 13	A-3 (5)	B-1 (5)	C-1 (5) C-2 (78) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	F-2 (2)	○	○	○
比较例 5	—	B-1 (5)	C-2 (88) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	F-1 (2)	×	×	×
比较例 6	A-1 (5)	—	C-2 (88) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	F-2 (2)	×	×	△

[0341] ※ 表中 () 内的数字表示重量份。

[0342] 另外, - 表示没有配混。

[0343] 对于包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)、和聚合物 (F) 的实施例 11 ~ 13 的粘接剂组合物, 可以将起偏器与保护薄膜充分地贴合, 并且具有耐脱色性、耐水性也优异的效果。与此相对, 对于不包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A) 的比较例 5、不包含含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 的比较例 6 的粘接剂组合物而言, 不用说粘接性, 就是在耐脱色性、耐水性方面也差, 不能作为粘接剂组合物供于实用等。由此可知本发明的粘接剂组合物非常优异。

[0344] [实施例 14]

[0345] <粘接剂组合物的制作：(G) 成分追加系>

[0346] 向制造用烧瓶中加入硼酸 (A-5) 5 份、甲基丙烯酸 2- 乙酰乙酰氧基乙基酯 (B-1) 5 份、二甲基丙烯酰胺 (C-2) 84 份，加热到 60℃，溶解硼酸。接着加入乙二醇二丙烯酸酯 (C-3) 5 份、丙烯酸 (G-1) 1 份，进行充分混合。冷却至室温后，加入 Irgacure 184(D-1) 1.5 份、Lucirin TPO(D-2) 1.5 份，进行混合、溶解，由此得到粘接剂组合物。

[0347] [实施例 15 及 16、比较例 7 及 8]

[0348] 上述准备的各配混成分以后述的表 4 所示的比率配混，除此之外与实施例 14 同样地制造粘接剂组合物。

[0349] 接着与上述实施例 1 同样地制作偏振板试验片，使用该偏振板试验片与实施例 1 同样地进行粘接性、耐脱色性、和耐水性的性能评价。其评价结果如下述表 4 所示。

[0350] [表 4]

[0351]

	能够形成螯合物的金属或半金属 (A)	含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)	光聚合性化合物 (C)	聚合引发剂 (D)	含有酸基的单体 (G)	粘接性	耐脱色性	耐水性
实施例 14	A-5 (5)	B-1 (5)	C-2 (84) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	G-1 (1)	◎	○	○
实施例 15	A-5 (5)	B-1 (5)	C-2 (83) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	G-2 (2)	◎	○	○
实施例 16	A-5 (5)	B-1 (5)	C-1 (5) C-2 (78) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	G-2 (2)	○	○	○
比较例 7	—	B-1 (5)	C-2 (88) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	G-1 (2)	×	×	×
比较例 8	A-1 (5)	—	C-2 (88) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	G-2 (2)	×	×	△

[0352] ※ 表中 () 内的数字表示重量份。

[0353] 另外，— 表示没有配混。

[0354] 对于包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)、和含有酸基的单体 (G) 的实施例 14 ~ 16 的粘接剂组合物，可以将起偏器与保护薄膜充分地贴合，并且具有耐脱色性、耐水性也优异的效果。与此相对，对于不包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A) 的比较例 7、不包含含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B) 的比较例 8 的粘接剂组合物而言，不用说粘接性，就是在耐脱色性、耐水性方面也差，不能作为偏振板用粘接

剂组合物供于实用等。由此可知本发明的粘接剂组合物非常优异。

[0355] [实施例 17]

[0356] <粘接剂组合物的制作 : (H) 成分追加系>

[0357] 向制造用烧瓶中加入硼酸 (A-5) 5 份、甲基丙烯酸 2- 乙酰乙酰氧基乙基酯 (B-1) 5 份、二甲基丙烯酰胺 (C-2) 85 份, 加热到 60℃, 溶解硼酸。接着加入乙二醇二丙烯酸酯 (C-3) 5 份, 进行充分混合。冷却至室温后, 加入 Irgacure184(D-1) 1.5 份、Lucirin TPO(D-2) 1.5 份和 (E)-1-[3-(2- 羟基苯基)-2- 丙烯酰基] 哌啶 (H-1) 0.5 份, 进行混合、溶解, 由此得到粘接剂组合物。

[0358] [实施例 18 及 19、比较例 9 及 10]

[0359] 上述准备的各配混成分以后述的表 5 所示的比率配混, 除此之外与实施例 17 同样地制造粘接剂组合物。

[0360] 接着与上述实施例 1 同样地制作偏振板试验片, 使用该偏振板试验片与实施例 1 同样地进行粘接性、耐脱色性、和耐水性的性能评价。其评价结果如下述表 5 所示。

[0361] [表 5]

[0362]

	能够形成螯合物的金属或半金属 (A)	含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)	光聚合性化合物 (C)	聚合引发剂 (D)	光产碱剂 (H)	粘接性	耐脱色性	耐水性
实施例 17	A-5 (5)	B-1 (5)	C-2 (85) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	H-1 (0.5)	◎	○	○
实施例 18	A-5 (5)	B-1 (5)	C-2 (85) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	H-2 (0.5)	◎	○	○
实施例 19	A-5 (5)	B-1 (5)	C-1 (5) C-2 (80) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	H-2 (0.5)	○	○	○
比较例 9	—	B-1 (5)	C-2 (90) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	H-1 (0.5)	×	×	×
比较例 10	A-1 (5)	—	C-2 (90) C-3 (5)	D-1 (1.5) D-2 (1.5)	H-2 (0.5)	×	×	△

[0363] ※ 表中 () 内的数字表示重量份。

[0364] 另外, - 表示没有配混。

[0365] 对于包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物 (A)、含有能够与该金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物 (B)、和光产碱剂 (H) 的实施例 17 ~ 19 的粘接剂组合物, 可以将起偏器与保护薄膜充分地贴合, 并且具有耐脱色性、耐水性也优异的效果。

与此相对,对于不包含能够形成螯合物的金属或半金属化合物(A)的比较例9、不包含含有能够与金属或半金属形成螯合物的官能团的光聚合性化合物(B)的比较例10的粘接剂组合物而言,不用说粘接性,就是在耐脱色性、耐水性方面也差,不能作为粘接剂组合物供于实用等。由此可知本发明的粘接剂组合物非常优异。

[0366] 上述实施例中,示出了本发明中的具体方式,但是上述实施例不过是单纯的例示,并不进行限定性地解释。对于本领域技术人员而言显而易见的各种变形处于本发明的范围内。

[0367] 产业上的可利用性

[0368] 本发明的粘接剂组合物、进而包含上述粘接剂组合物的偏振板用粘接剂组合物,不仅对于起偏器与保护薄膜的粘接性优异,而且无需干燥工序,生产效率也优异,进而偏振板的耐脱色性也优异,特别是不限于TAC薄膜,对于贴合丙烯酸系薄膜、环状聚烯烃系树脂薄膜等保护薄膜与起偏器而言也是有用的。另外,本发明的粘接剂组合物除了上述偏振板用粘接剂用途之外,例如还可以用于各种光学薄膜或片材的贴合、电子元件、精密仪器、包装材料、显示材料等的贴合。