

(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2005-239805

(P2005-239805A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 220/10	C08F 220/10	2H049
B32B 27/30	B32B 27/30	4F100
C09J 7/02	C09J 7/02	4J004
C09J 133/00	C09J 133/00	4J040
C09J 139/04	C09J 139/04	4J100
	審査請求 未請求 請求項の数 9 O L	(全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-49201 (P2004-49201)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成16年2月25日 (2004.2.25)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471 弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	河村 晃 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	岩田 智 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
			最終頁に続く

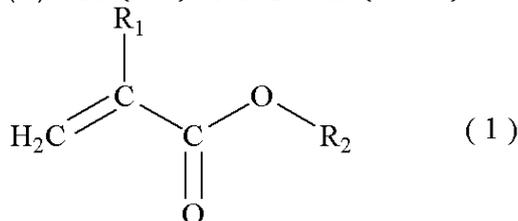
(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂、該樹脂を含有する粘着剤、及び該粘着剤を積層してなる光学積層体

(57) 【要約】

【課題】 光学フィルムの伸縮等により生じる応力集中を緩和し、光学積層体の白抜けや色ムラを抑制するとともに、光学積層体におけるガラス基板と粘着剤層と間の浮剥れや、粘着剤層内での発泡を抑制し得る、粘着剤に好適なアクリル樹脂を提供する。

【解決手段】 下記(a)、(b)、(c)及び(d)を共重合して得られるアクリル樹脂。

(a)：式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル



(式中、R₁ は水素原子またはメチル基を表し、R₂ は炭素数1～14のアルキル基またはアラルキル基を表す。)

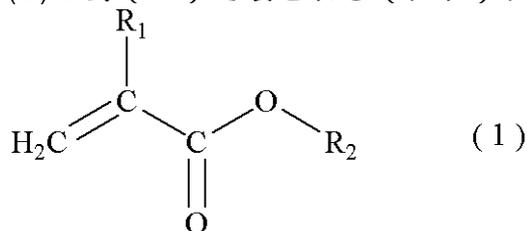
(b)：分子内に式(2)で表される基を少なくとも2個含有するモノマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a)、(b)、(c) 及び (d) を共重合して得られるアクリル樹脂。

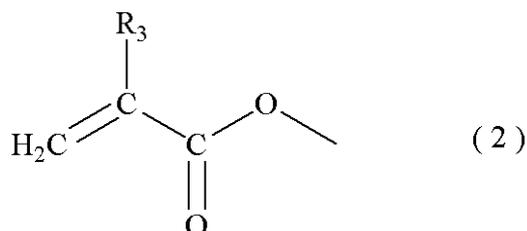
(a) : 式 (1) で表される (メタ) アクリル酸エステル



10

(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は炭素数 1 ~ 14 のアルキル基またはアラルキル基を表す。 R_2 のアルキル基の水素原子またはアラルキル基の水素原子は炭素数が 1 ~ 10 のアルコキシ基に置換されてもよい。)

(b) : 分子内に式 (2) で表される (メタ) アクリロイル基を少なくとも 2 個含有するモノマー



20

(式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を表す。)

(c) : 分子内に複素環と 1 つのオレフィン性二重結合とを含有するモノマー

(d) : (a)、(b) 及び (c) とは異なるモノマーであって、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基、アルデヒド基、イソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも一つの極性官能基と、一つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマー

【請求項 2】

(c) が N - ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン及びビニルカプロラクタムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のアクリル樹脂。

30

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のアクリル樹脂と、架橋剤及び / 又はシラン系化合物とを配合してなる粘着剤。

【請求項 4】

光学フィルムの両面または片面に請求項 3 に記載の粘着剤を積層してなる粘着剤付光学フィルム。

【請求項 5】

光学フィルムが、偏光フィルム及び / 又は位相差フィルムであることを特徴とする請求項 4 に記載の粘着剤付光学フィルム。

40

【請求項 6】

光学フィルムが、さらにアセチルセルロース系フィルムを保護フィルムとして貼着してなる光学フィルムであることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の粘着剤付光学フィルム。

【請求項 7】

粘着剤付光学フィルムの粘着剤層に、さらに、剥離フィルムを積層してなる請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の粘着剤付光学フィルム。

【請求項 8】

請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の粘着剤付光学フィルムの粘着剤層にガラス基材を積層

50

してなる光学積層体。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の粘着剤付光学フィルムから剥離フィルムを剥離したのち、剥離して得られた粘着剤層にガラス基材を積層してなる光学積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル樹脂、該樹脂を含有する粘着剤、及び該粘着剤を積層してなる光学積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

TFT、STNなどの液晶表示装置に一般に用いられている液晶セルは、液晶成分が二枚のガラス基材間に挟持された構造を有している。そして、該ガラス基材の表面には、アクリル樹脂を主成分とする粘着剤を介して、偏光フィルム、位相差フィルムなどの光学フィルムが積層されている。そして、ガラス基板、粘着剤及び光学フィルムを順次積層してなる光学積層体は、まず、光学フィルムに粘着剤を積層して得られる粘着剤付光学フィルムを製造し、続いて、粘着剤の面にガラス基材を積層する方法が、一般に用いられている。

【0003】

このような粘着剤付光学フィルムは、熱または湿熱条件下では伸縮による寸法変化が大きいためカール等を生じ易く、得られる光学積層体の粘着剤層内で発泡したり、粘着剤層とガラス基材との間の浮剥れ等が発生するという問題があった。さらに、熱または湿熱条件下では粘着剤付光学フィルムに作用する残留応力の分布が不均一となり、光学積層体の外周部に応力集中が生じる結果、TN液晶セル(TFT)では白抜け、STN液晶セルでは色ムラが起こるといった問題があった。かかる問題を解消するために、粘着剤として、分子内に複素環を有するモノマーの一種であるN-ビニルピロリドンに由来する構造単位を有するアクリル樹脂を主成分とする粘着剤(特許文献1)が提案されている。

【0004】

【特許文献1】特開平5-107410号公報([特許請求の範囲]参照)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者が、上記粘着剤について検討したところ、光学積層体における粘着剤層とガラス基板との間の浮剥れを十分に抑制することができない場合があることが明らかになった。本発明の目的は、光学フィルムの伸縮等により生じる応力集中を緩和し、光学積層体の白抜けや色ムラを抑制するとともに、光学積層体におけるガラス基板と粘着剤層と間の浮剥れや、粘着剤層内での発泡を抑制し得る、粘着剤に好適なアクリル樹脂；該アクリル樹脂を含有する粘着剤；該粘着剤と光学フィルムとからなる粘着剤付光学フィルム、該粘着剤付光学フィルムの粘着剤層を介して光学フィルムとガラス基板とが積層してなる光学積層体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のモノマーを共重合して得られるアクリル樹脂が、粘着剤として好適であることを見出すとともに、粘着剤付光学フィルムを貼り直すために光学積層体から該フィルムを剥離した後でも、粘着剤層と接していたガラス基板の表面に、曇りや糊残り等がほとんど発生しない、すなわち、リワーク性に優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、下記(a)、(b)、(c)及び(d)を共重合して得られるアクリル樹脂；該アクリル樹脂と、架橋剤及び/又はシラン系化合物とを配合してなる粘着剤；光学フィ

10

20

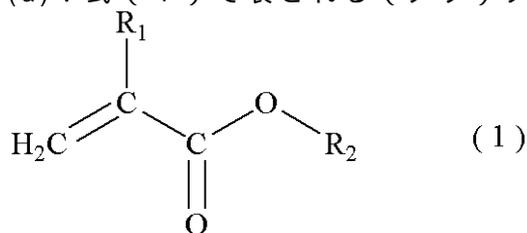
30

40

50

ルムの両面または片面に該粘着剤を積層してなる粘着剤付光学フィルム；該粘着剤付光学フィルムの粘着剤層にガラス基材を積層してなる光学積層体である。

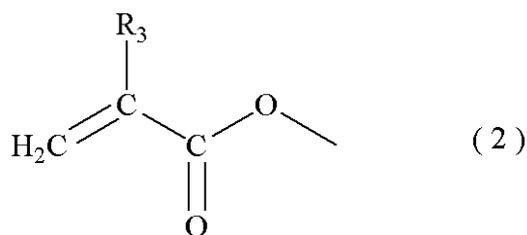
(a)：式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル



10

(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は炭素数1～14のアルキル基またはアラルキル基を表す。 R_2 のアルキル基の水素原子またはアラルキル基の水素原子は炭素数が1～10のアルコキシ基に置換されてもよい。)

(b)：分子内に式(2)で表される(メタ)アクリロイル基を少なくとも2個含有するモノマ



20

(式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を表す。)

(c)：分子内に複素環と1つのオレフィン性二重結合とを含有するモノマー

(d)：(a)、(b)及び(c)とは異なるモノマーであって、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基、アルデヒド基、イソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも一つの極性官能基と、一つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマー

【発明の効果】

【0008】

本発明のアクリル樹脂は、柔軟性に優れ、光学フィルムなどに優れた密着性を有する。また、該アクリル樹脂と硬化剤及び/又はシラン系化合物とを配合してなるものは粘着剤として好適である。光学フィルムと該粘着剤とを積層した粘着剤付光学フィルムは、例えば液晶セルのガラス基板に積層すると、本発明の光学積層体を与える。かかる光学積層体は、湿熱条件下、光学フィルムおよびガラス基板の寸法変化に起因する応力を粘着剤層が吸収・緩和するため、局部的な応力集中が軽減され、ガラス基板に対する粘着剤層の浮剥れが抑制される。また、不均一な応力分布に起因する光学的欠陥が防止されることから、ガラス基板がTN液晶セル(TFT)である場合、白ヌケが抑制され、ガラス基板がSTN液晶セルである場合、色ムラが抑制される。さらに、リワーク性に優れることから、一度積層した粘着剤付光学フィルムを光学積層体のガラス基板から剥離しても、剥離後のガラス基板の表面に糊残りや曇りが抑制され、再び、ガラス基板として用いることができる。

30

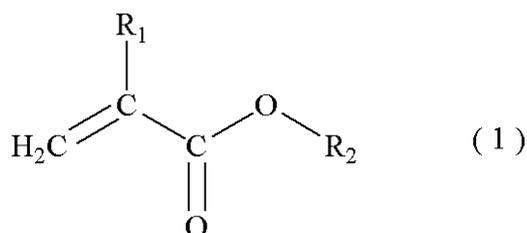
40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられる単量体(a)は、式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルである。



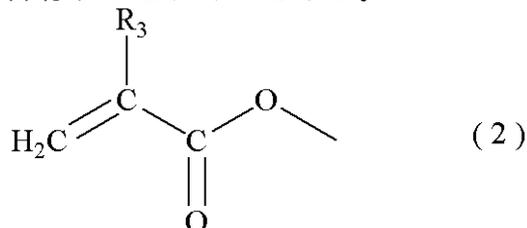
(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は炭素数 1 ~ 14 のアルキル基またはアラルキル基を表す。 R_2 のアルキル基の水素原子またはアラルキル基の水素原子は炭素数が 1 ~ 10 のアルコキシ基に置換されてもよい。)

【0010】

ここで、単量体(a)としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*iso*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシエチルアクリレート及びエトキシメチルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*iso*-オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート及びエトキシメチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0011】

単量体(b)とは、分子内に式(2)で表される(メタ)アクリロイル基を少なくとも2個含有するモノマーである。



(式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を表す。)

【0012】

具体的には、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)ジアクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等、分子内に2個の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の分子内に3個の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーが挙げられる。

単量体(b)として、2種以上の単量体(b)を使用してもよい。単量体(b)の中でも、分子内に2個の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーが好ましい。

【0013】

単量体(c)とは、通常、分子内に窒素原子、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を少なくとも1個含有する複素環と、1つのオレフィン性の二重結合とを分子内に含有するモノマーである。

複素環としては、好ましくは、ヘテロ原子を含む約5~12員環であり、例えば、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペラジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、モルホリン環、カプロラクタム環、キヌクリジン環などの窒素原子を含む複素環；ラクトン環、テト

10

20

30

40

50

ラハイドロフラン環、ジオキサン環などの酸素原子を含む複素環などが挙げられる。

【0014】

単量体(c)としては、アクリロイルモルホリン、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルカプロラクタム、カプロラクトン変性テトラハイドロフルフリルアクリレートなどの窒素原子を含む複素環と、1つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマー；テトラハイドロフルフリルアクリレート、テトラハイドロフルフリルメタクリレートなどの酸素原子を含む複素環と、1つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマー等を挙げることができる。単量体(c)として、異なる2種類以上の単量体(c)を用いてもよい。

単量体(c)の中でも、窒素原子を含む5~12員環と、1つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマーが好ましく、特にN-ビニル-2-ピロリドン、ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリンが好適である。

【0015】

単量体(d)とは、(a)、(b)及び(c)とは異なるモノマーであって、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、アルデヒド基、イソシアネート基などの極性官能基と、1つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマーである。

モノマー(d)の具体例としては、極性官能基がカルボキシル基であるモノマー(d)として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の、不飽和カルボン酸などが挙げられ、極性官能基が水酸基であるモノマー(d)として、例えば、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)アクリレート等の、不飽和カルボン酸ヒドロキシルキルエステルなどが挙げられる。また、極性官能基がアミド基であるモノマー(d)としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジアセトンジアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられ、極性官能基がエポキシ基であるモノマー(d)としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。さらに、極性官能基がアミノ基であるモノマー(d)としては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アリルアミン等が挙げられ、極性官能基がイソシアネート基であるモノマー(d)としては、例えば、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート等が挙げられ、極性官能基がアルデヒド基であるモノマー(d)としては、例えば、アクリルアルデヒド等が挙げられる。これらモノマー(d)としては、異なる2種以上のモノマー(d)を組み合わせ使用してもよい。

モノマー(d)としては、中でも、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸ヒドロキシルキルエステルが好ましく、とりわけ、アクリル酸、メタクリル酸、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)アクリレートが好ましく、中でもとりわけ、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)アクリレートが好適である。

【0016】

本発明のアクリル樹脂における単量体(a)に由来する構造単位の含有量としては、通常、アクリル樹脂(固形分)100重量部に対し、45~99.84重量部程度であり、好ましくは70~99重量部程度である。本発明のアクリル樹脂における単量体(b)に由来する構造単位の含有量としては、通常、アクリル樹脂(固形分)100重量部に対し、0.01~5重量部であり、好ましくは0.1~3重量部程度である。単量体(b)に由来する構造単位の含有量が0.01重量部以上であると得られる樹脂の凝集力が向上する傾向にあることから好ましく、5重量部以下であると、樹脂を製造する際のゲルの生成が抑制される傾向にあることから好ましい。単量体(c)に由来する構造単位の含有量としては、通常、アクリル樹脂(固形分)100重量部に対し、0.1~30重量部程度であり、好ましくは0.1~20重量部程度である。単量体(c)の含有量が0.1重量部以上であると、液晶パネル加工時に発生する白抜け現象を改良する効果が向上する傾向にあることか

10

20

30

40

50

ら好ましく、30重量部以下であると粘着剤層とガラス基板との間の浮き剥れが抑制される傾向にあることから好ましい。また、単量体(d)に由来する構造単位の含有量としては、通常、アクリル樹脂(固形分)100重量部に対し、0.05~20重量部程度であり、好ましくは0.1~15重量部程度である。構造単位(d)の含有量が0.05重量部以上であると、得られる樹脂の凝集力が向上する傾向にあることから好ましく、20重量部以下であると粘着剤層とガラス基板との間の浮き剥れが抑制される傾向にあることから好ましい。

【0017】

本発明のアクリル樹脂を製造する際には、単量体(a)~(d)のいずれとも異なるビニル系単量体とともに重合させてもよい。該ビニル系単量体としては、例えば、脂肪酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、芳香族ビニル、(メタ)アクリロニトリル、共役ジエン化合物などが挙げられる。

10

【0018】

ここで、脂肪酸ビニルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどが挙げられる。ハロゲン化ビニルとしては、塩化ビニルおよび臭化ビニル等が例示され、ハロゲン化ビニリデンとしては、塩化ビニリデン等が例示され、(メタ)アクリロニトリルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが例示される。共役ジエン化合物とは、分子内に共役二重結合を有するオレフィンであり、具体例としては、イソプレン、ブタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。芳香族ビニルとは、ビニル基と芳香族基を有する化合物であり、具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン系単量体；ビニルピリジン、ビニルカルバゾールなどの含窒素芳香族ビニルなどが挙げられる。

20

【0019】

本発明のアクリル樹脂を製造する方法としては、例えば、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法などが挙げられる。アクリル樹脂の製造において、通常、重合開始剤が用いられる。重合開始剤は単量体(a)~(d)の合計重量100部に対して0.001~5重量部程度使用される。重合開始剤としては、熱重合開始剤や光重合開始剤などが例示され、光重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)などが挙げられる。熱重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、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)などのアゾ系化合物；tert-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、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、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシドなどの有機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素など無機過酸化物等が挙げられる。また、熱重合開始剤と還元剤を併用したレドックス系開始剤なども重合開始剤として使用し得る。

30

40

【0020】

本発明の製造方法としては、中でも、溶液重合法が好ましい。溶液重合法の具体例としては、単量体(a)~(d)、及び、必要に応じて単量体(a)~(d)のいずれとも異なるビニル系単量体、並びに有機溶媒を混合し、窒素雰囲気下にて、熱重合開始剤を添加して、40~90程度、好ましくは60~70程度にて3~10時間程度攪拌する方法などが挙げ

50

られる。また、反応を制御するために、用いる単量体や熱重合開始剤を重合中に添加したり、有機溶媒に溶解したのち添加してもよい。ここで、有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などが挙げられる。

【0021】

かくして得られたアクリル樹脂の粘度としては、アクリル樹脂を30重量%含有する酢酸エチル溶液を調製し、該溶液の25における粘度が、通常、100 Pa・s以下、好ましくは50 Pa・s以下である。アクリル樹脂の粘度が100 Pa・s以下にすることにより、光学フィルムの寸法が変化しても、その寸法変化に得られる粘着剤層が追隨して変動するので、液晶セルの周縁部の明るさと中心部の明るさとの間に差がなくなり、白抜け、色ムラが抑制される傾向にあることから好ましい。アクリル樹脂の分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)の光散乱法による重量平均分子量が、通常、 5×10^5 以上、好ましくは 1×10^6 以上である。重量平均分子量が 5×10^5 より高い場合、高温高湿下での接着性が向上し、粘着剤層とガラス基板との間の浮き剥れが低下する傾向があり、しかもリワーク性が向上する傾向にあることから好ましい。

10

【0022】

本発明のアクリル樹脂は、例えば、粘着剤、接着剤、塗料、増粘剤等にそのまま使用してもよい。

中でも、本発明のアクリル樹脂に架橋剤及び/又はシラン系化合物を配合して得られる粘着剤が耐久性に優れ、光学フィルムなどに優れた密着性を有することから好ましく、とりわけ、本発明のアクリル樹脂に架橋剤及びシラン系化合物を配合して得られる粘着剤が好適である。

20

ここで、架橋剤とは、極性官能基と架橋し得る官能基を分子内に2個以上有するものであり、具体的にはイソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、金属キレート系化合物およびアジリジン系化合物などが例示される。

【0023】

ここで、イソシアネート系化合物とは、例えば、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が挙げられる。また、前記イソシアネート化合物にトリメチロールプロパンなどポリオールとを反応せしめたアダクト体についても本発明の架橋剤である。

30

【0024】

エポキシ系化合物としては、例えば、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂、エチレングリコール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、ジグリシジルアニン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミンおよび1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンなどが挙げられる。

40

【0025】

金属キレート化合物としては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロムおよびジルコニウムなどの多価金属に、アセチルアセトンやアセト酢酸エチルが配位した化合物などが挙げられる。

【0026】

アジリジン系化合物としては、例えば、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ド)、N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-アジリジンカルボキサミド)、トリエチレンメラミン、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ド)、トリ

50

メチロールプロパン-トリ- -アジリジニルプロピオネートおよび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などが挙げられる。

【0027】

本発明の粘着剤における架橋剤として、2種類以上の架橋剤を使用してもよい。粘着剤における架橋剤の使用量としては、アクリル樹脂（固形分）100重量部に対して、通常、0.005～5重量部程度であり、好ましくは0.01～3重量部程度である。架橋剤の量が0.005重量部以上であると、粘着剤層とガラス基板との間の浮き剥れ及びリワーク性が向上する傾向にあることから好ましく、5重量部以下であると、光学フィルムの寸法変化に対して粘着剤層の追従性が優れることから、白抜け、色ムラが低下する傾向にあり、好ましい。

10

【0028】

本発明の粘着剤に用いられるシラン系化合物としては、通常、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）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、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、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。本発明の粘着剤に、2種類以上のシラン系化合物を使用してもよい。

20

【0029】

粘着剤におけるシラン系化合物の使用量としては、樹脂100重量部に対して、通常、0.0001～10重量部程度であり、好ましくは0.01～5重量部の量で使用される。シラン系化合物の量が0.0001重量%以上であると粘着剤層とガラス基板との密着性が向上することから好ましい。またシラン系化合物の量が10重量部以下であると、粘着剤層からシラン系化合物がブリードアウトすることを抑制し、粘着剤層の凝集破壊を抑制させる傾向にあることから、好ましい。

【0030】

本発明の粘着剤は、上記のようにアクリル樹脂、架橋剤及び/又はシラン系化合物からなるが、さらに、架橋触媒、耐候安定剤、タッキファイヤー、可塑剤、軟化剤、染料、顔料、および無機フィラー等を粘着剤に配合させてもよい。

30

【0031】

中でも、粘着剤に架橋触媒と架橋剤とを配合すると、粘着剤付光学フィルムを短時間の熟成で調製することができ、該フィルムを含む光学積層体は、粘着剤層とガラス基板との間の浮き剥れや、粘着剤層内での発泡を抑制し、しかもリワーク性に優れることから好ましい。架橋触媒としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、トリエチレンジアミン、ポリアミノ樹脂およびメラミン樹脂などのアミン系化合物などが挙げられる。粘着剤に架橋触媒としてアミン化合物を用いる場合、架橋剤としてはイソシアネート系化合物が好適である。

40

【0032】

本発明の粘着剤付光学フィルムとは、光学フィルムの両面又は片面に上記粘着剤を積層してなるものであり、その製造方法としては、例えば、剥離フィルムの上に有機溶剤に希釈させた粘着剤を塗布し、60～120℃で0.5～10分間程度加熱して有機溶媒を留去して、粘着剤層を得る。次いで、粘着剤層に光学フィルムを貼付したのち、温度23℃、湿度50%の雰囲気下であれば、5～20日程度熟成させ、架橋剤が十分反応したのち、剥離フィルムを剥離して粘着剤付光学フィルムを得る方法；前記と同様に粘着剤層を得たのち、得られた剥離フィルムと粘着剤層との2層の積層体を、剥離フィルムと粘着剤層とが交互になるように多層に組み合わせたのち、温度23℃、湿度50%の雰囲気下であ

50

れば、5～20日程度熟成させ、架橋剤が十分反応したのち、剥離フィルムを剥離し、代わって光学フィルムを貼合して粘着剤付光学フィルムを得る方法などが挙げられる。ここで、剥離フィルムは、粘着剤層を形成する際の基材である。熟成中や粘着剤付光学フィルムとして保存する際に塵や埃などの異物から粘着剤層を保護する基材である場合もある。剥離フィルムの具体例としては、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からなるフィルムを基材とし、この基材の粘着剤層との接合面に、離型処理（シリコーン処理等）が施されたものなどが挙げられる。

【0033】

本発明の粘着剤付光学フィルムに用いられる光学フィルムとは、光学特性を有するフィルムであり、例えば、偏光フィルム、位相差フィルムなどが挙げられる。偏光フィルムとは、自然光などの入射光に対して、偏光を出射する機能を持つ光学フィルムである。偏光フィルムとしては、光学軸に対して平行である振動面の直線偏光を吸収し、垂直面である振動面を有する直線偏光を透過する性質を有する直線偏光フィルム、光学軸に対して平行である振動面の直線偏光を反射する偏光分離フィルム、偏光フィルムと後述する位相差フィルムを積層した楕円偏光フィルムなどが挙げられる。偏光フィルムの具体例としては、一軸延伸されたポリビニルアルコールフィルムにヨウ素、二色性染料などの二色性色素が吸着配向されているものなどが挙げられる。

10

【0034】

位相差フィルムとは、一軸または二軸などの光学異方性を有する光学フィルムであって、例えば、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリビニリデンフルオライド/ポリメチルメタアクリレート、液晶ポリエステル、アセチルセルロース、環状ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニルなどからなる高分子フィルムを1.01～6倍程度に延伸することにより得られる延伸フィルムなどが挙げられる。中でも、ポリカーボネートあるいはポリビニルアルコールを一軸延伸、二軸延伸した高分子フィルムが好ましい。

20

【0035】

位相差フィルムとしては、一軸性位相差フィルム、広視野角位相差フィルム、低光弾性率位相差フィルム、温度補償型位相差フィルム、LCフィルム（棒状液晶ねじれ配向）、WVフィルム（円盤状液晶傾斜配向）、NHフィルム（棒状液晶傾斜配向）、VACフィルム（完全二軸配向型位相差フィルム）、newVACフィルム（二軸配向型位相差フィルム）などが挙げられる。

30

【0036】

さらに、これら光学フィルムに保護フィルムをさらに貼着しているものも光学フィルムとして本発明の粘着剤に積層してもよい。保護フィルムとしては、例えば、本発明のアクリル樹脂とは異なるアクリル樹脂フィルム、三酢酸セルロースフィルム等のアセチルセルロース系フィルム、ポリエステル樹脂フィルム、オレフィン樹脂フィルム、ポリカーボネート樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルム、ポリサルホン樹脂フィルム等が挙げられる。保護フィルムには、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合されていてもよい。保護フィルムの中でも、アセチルセルロース系フィルムが好適である。

40

【0037】

本発明の光学積層体とは、粘着剤付光学フィルムとガラス基板とからなるものである。光学積層体は、通常、粘着剤付光学フィルムの粘着剤層とガラス基板とが貼合して製造することができる。ここで、ガラス基板としては、例えば、液晶セルのガラス基板、防眩用ガラス、サングラス用ガラスなどが挙げられる。中でも、液晶セルの上部のガラス基板に粘着剤付光学フィルム（上板偏光板）の粘着剤層を貼合し、液晶セルの下部のガラス基板に別の粘着剤付光学フィルム（下板偏光板）の粘着剤層を貼合してなる光学積層体は液晶

50

表示装置として使用し得ることから好ましい。ガラス基板の材料としては、例えば、ソーダライムガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスなどが挙げられる。

【0038】

本発明の光学積層体は、光学積層体から粘着剤付き光学フィルムを剥離した後でも、粘着剤層と接していたガラス基板の表面に、曇りや糊残り等がほとんど発生しないことから、剥離されたガラス基板に再び、粘着剤付光学フィルムを貼り直すことが容易に実施することができる、すなわち、リワーク性に優れている。

【実施例】

【0039】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。また固形分は、JIS K-5407に準じた測定方法で行った。具体的には粘着剤溶液を任意の重量、シャーレにとり防爆オープンにて115、2時間乾燥させた後の残留固形分重量を最初に測りとった溶液の重量に対して割合で表したものである。粘度は、25でブルックフィールド粘度計により測定した値である。GPCの光散乱法による重量平均分子量測定は、検出器として光散乱光度計と示差屈折計を備えたGPC装置を用い、試料濃度5mg/ml、試料導入量100μml、カラム温度40、流速1ml/minの条件で、溶出液としてテトラヒドロフランを用いた。

10

【0040】

<アクリル樹脂の製造例>

20

(重合例1)

単量体(a)としてアクリル酸ブチル120部、単量体(b)としてトリプロピレングリコールジアクリレート2.3部、単量体(c)としてN-ビニル-2-ピロリドン5.6部及び単量体(d)としてアクリル酸4-ヒドロキシブチル1.5部の混合溶液を調製した。別途、冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌機を備えた反応器に、酢酸エチル294部を仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換したあと、内温を70に昇温した。酢酸エチル10gにアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNという)0.84部を溶かした溶液を該反応器に添加したあと、内温を69~71に保ちながら、調製された混合溶液を3時間かけて該反応器内に滴下した。その後69~71で5時間保温し、反応を完結した。固形分29.9%、GPCの光散乱法による重量平均分子量約133万のアクリル樹脂の酢酸エチル溶液を得た。該溶液を固形分30%に調整した粘度は142mPa·sであった。

30

【0041】

(重合例2)

単量体(a)としてアクリル酸ブチル120部、単量体(b)としてトリプロピレングリコールジアクリレート2.3部、単量体(c)としてN-ビニル-2-ピロリドン5.6部及び単量体(d)としてアクリル酸0.7部の混合溶液を調製した。別途、重合例1と同様の反応器に、酢酸エチル292部を仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換したあと、内温を70に昇温した。酢酸エチル10gにAIBN0.84部を溶かした溶液を該反応器に添加したあと、内温を69~71に保ちながら、調製された混合溶液を3時間かけて該反応器内に滴下した。その後69~71で5時間保温し、反応を完結した。固形分29.2%、GPCの光散乱法による重量平均分子量約173万のアクリル樹脂の酢酸エチル溶液を得た。該溶液を固形分30%に調整した粘度は182mPa·sであった。

40

【0042】

(重合例3)

単量体(a)としてアクリル酸ブチル120部、単量体(b)としてトリプロピレングリコールジアクリレート2.3部、単量体(c)としてN-ビニル-2-ピロリドン5.6部及び単量体(d)としてN,N-ジメチルアミノエチルアクリレート1.4部の混合溶液を調製した。別途、重合例1と同様の反応器に、酢酸エチル294部を仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換したあと、内温を70に昇温した。酢酸エチル10gにAIBN

50

0.84部を溶かした溶液を該反応器に添加したあと、内温を69~71 に保ちながら、調製された混合溶液を3時間かけて該反応器内に滴下した。その後69~71 で5時間保温し、反応を完結した。固形分29.2%、GPCの光散乱法による重量平均分子量約160万のアクリル樹脂の酢酸エチル溶液を得た。該溶液を固形分30%に調整した粘度は98 mPa・sであった。

【0043】

(重合例4)

単量体(a)としてアクリル酸ブチル80部、単量体(c)としてN-ビニル-2-ピロリドン3.7部、単量体(d)としてアクリル酸4-ヒドロキシブチル0.97部、及びジビニルベンゼン0.7部の混合溶液を調製した。別途、重合例1と同様の反応容器に、酢酸エチル190部を仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換したあと、内温を70 に昇温した。酢酸エチル10gにAIBN0.55部を溶かした溶液を該反応器に添加したあと、内温を69~71 に保ちながら、調製された混合溶液を3時間かけて該反応器内に滴下した。その後69~71 で5時間保温し、反応を完結した。固形分31.2%、GPCの光散乱法による重量平均分子量約41万のアクリル樹脂の酢酸エチル溶液を得た。該溶液を固形分30%に調整した粘度は122 mPa・sであった。

10

【0044】

(重合例5)

単量体(a)としてアクリル酸ブチル72部、単量体(b)としてトリプロピレングリコールジアクリレート1.3部及び単量体(d)としてアクリル酸4-ヒドロキシブチル0.82部の混合溶液を調製した。別途、重合例1と同様の反応容器に、酢酸エチル164部を仕込み、窒素ガスで装置内の空気を置換したあと、内温を70 に昇温した。酢酸エチル10gにAIBN0.52部を溶かした溶液を該反応器に添加したあと、内温を69~71 に保ちながら、調製された混合溶液を3時間かけて該反応器内に滴下した。その後69~71 で5時間保温し、反応を完結した。固形分30.0%、GPCの光散乱法による重量平均分子量約80万のアクリル樹脂の酢酸エチル溶液を得た。

20

【0045】

(重合例6)

単量体(a)としてアクリル酸ブチル93.7部、単量体(c)としてN-ビニルピロリドン4.3部及び単量体(d)としてアクリル酸4-ヒドロキシブチル2.0部を用いる以外には、窒素ガスで装置内の空気を置換し、酸素不含としたあと、内温を55 に昇温した。2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.018部を酢酸エチル4部に溶かした溶液を全量添加したあと、内温を54~56 に保ちながら3時間保温した。このとき、未反応の単量体の濃度は50%であった。その後、仕込まれた単量体(a)及び(b)の合計濃度が5%ずつ低下するように、3時間おきに酢酸エチルを添加し、未反応の単量体濃度が15%になった時点からさらに3時間保温し、反応を完結した。得られたアクリル樹脂溶液の固形分は19.4%であり、粘度は51600 mPa・sであった。GPCの光散乱法による重量平均分子量は約377万であった。

30

【0046】

(実施例1)

<粘着剤の製造例>

上記重合例1で得られたアクリル樹脂の酢酸エチル溶液の固形分100部に、架橋剤であるポリイソシアネート系化合物(商品名:コロネートL、日本ポリウレタン(株)製、固形分0.5部)と、シラン系化合物であるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(0.2部)とを混合させた。

40

【0047】

<粘着剤付光学フィルムの製造例>

得られた粘着剤を、アプリケーションナーを用いて離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム(リンテック社製、商品名:PET3811)の離型処理面に乾燥後の厚さが25μmになるように塗布し、90 で1分間乾燥させ、シート状の粘着剤を得た。次い

50

で、光学フィルムとして偏光フィルム（ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させて延伸したものの両面にトリアセチルセルロース系基板フィルムで挟んだ3層構造にしたフィルム）を用い、該光学フィルム上に、前記で得られた粘着剤を有する面をラミネーターによって貼り合せたのち、温度40、湿度20%の条件で14日間熟成させて粘着剤層が設けられた粘着剤付光学フィルムを得た。

【0048】

<光学積層体の製造例>

液晶セル用ガラス基板（コーニング社製、1737）の両面に該粘着剤付光学フィルムの粘着剤層の面をクロスニコルになるように貼合した。これを80、Dryで96時間保管した場合（条件1）と、60、90%RHで96時間保管した場合（条件2）のそれぞれについて、保管後の光学積層体における耐久性および白ヌケの発現状態を目視で観察した。結果を下記要領に分類し、表1にまとめた。

10

【0049】

<耐久性>

耐久性の評価は、以下の4段階で行った。

：浮き、剥れ、発泡等の外観変化が全くみられない。

：浮き、剥れ、発泡等の外観変化がほとんどみられない。

：浮き、剥れ、発泡等の外観変化がやや目立つ。

x：浮き、剥れ、発泡等の外観変化が顕著にみとめられる。

【0050】

<白抜けの発現状態>

白抜けの発現状態の評価は、以下の4段階で行った。

：白抜けが全くみられない。

：白抜けがほとんど目立たない。

：白抜けがやや目立つ。

x：白抜けが顕著にみとめられる。

20

【0051】

<リワーク性>

リワーク性の評価は次のように行った。まず、前記粘着剤付光学フィルムを25mm×150mmの試験片に切断した。次に、この試験片を貼付装置（富士プラスチック機械（株）ラミパッカー）を用いて液晶セル用ガラス基板（日本板硝子（株）製ソーダライムガラス）に積層し、50、5kg/cm²（490.3kPa）で20分間オートクレーブ処理を行い、剥離試験用光学積層体を得た。続いて、該剥離試験用光学積層体を23、相对湿度50%RH雰囲気中にて720時間保管し、23、相对湿度50%RH雰囲気中にてこの貼着試験片を300mm/minの速度で180°方向に剥離し、得られたガラス板表面の状態を観察した。結果を下記要領に分類し、表1にまとめた。

30

【0052】

ガラス板表面の状態によりリワーク性の評価を以下の4段階で行った。

：ガラス板表面に曇りおよび糊残りが全くみられない。

：ガラス板表面に曇り等がほとんど認められない。

：ガラス板表面に曇り等が認められる。

x：ガラス板表面に糊残りが認められる。

40

【0053】

（実施例2～6、比較例1～3）

用いるアクリル樹脂や架橋剤の添加部数を変更する以外は、実施例1と同様にして粘着剤及び光学積層体を製造した。得られたアクリル樹脂及び光学積層体の評価結果を表1にまとめた。比較例1、2、3は、それぞれ、重合例4、5、6のアクリル樹脂を用いる以外は実施例1と同様にして粘着剤及び光学積層体を製造した。得られたアクリル樹脂及び光学積層体の評価結果を表1にまとめた。

【0054】

50

【表 1】

実施例1 重合例1	実施例2 重合例1	実施例3 重合例2	実施例4 重合例2	実施例5 重合例3	実施例6 重合例3	比較例1 重合例4	比較例2 重合例5	比較例3 重合例6
2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	0	1.3	0
5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	3.7	0	4.3
1.5	1.5	0.7	0.7	1.4	1.4	0.97	0.82	2.0
0	0	0	0	0	0	0.66	0	0
142	142	182	182	98	98	122	109	51600
142	142	173	173	160	160	41	80	377
0.5	0.8	4	6	0.5	0.8	0.8	0.8	0.13
○	◎	◎	◎	○	◎	×	△	△
◎	○	◎	○	◎	◎	△	×	△
○	◎	○	◎	○	○	×	○	△
◎	◎	○	◎	○	◎	×	△	△

10

20

30

40

* 1 : 25、樹脂濃度30wt%時の粘度

【産業上の利用可能性】

【0055】

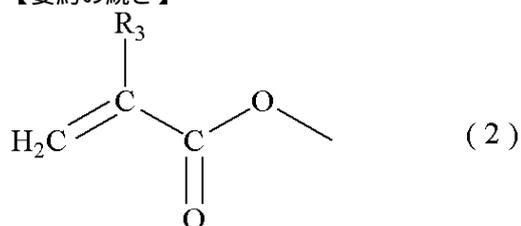
本発明のアクリル樹脂は、例えば、粘着剤、接着剤、塗料、増粘剤等に用いることができる。また、本発明の粘着剤は、例えば、液晶セルなどの光学積層体に好適な粘着剤として用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 139/06	C 0 9 J 139/06	
C 0 9 J 163/00	C 0 9 J 163/00	
C 0 9 J 175/04	C 0 9 J 175/04	
G 0 2 B 5/30	G 0 2 B 5/30	

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BB33 BB51 BB54 BC22
 4F100 AG00E AH06A AJ06C AK25A AK25K AL01A AR00B BA02 BA03 BA04
 BA05 BA10A BA10C BA10D BA10E CA02A GB41 JL00 JL14D JN00B
 JN10B
 4J004 AA07 AA10 AA13 AA14 AA15 AB01 CA03 CA04 CB03 CC02
 CC03 CD02 CE01 DA03 DA04 EA06 FA04 FA08
 4J040 DB02 DC01 DE01 DE02 DF01 DF02 DF07 DF09 DG00 DH03
 EC03 EC06 ED01 EF28 EF29 EF30 EK03 EK07 EK10 HC22
 HD32 HD41 JA09 JB09 KA16 LA11 MA10 MA11 MB03 NA17
 4J100 AB15R AJ02S AJ08S AJ09S AL03P AL04P AL08P AL08S AL09R AL10S
 AL62Q AL63Q AM15S AM17S AM19S AM21R AN03S AQ06R AQ08R BA02Q
 BA03S BA04P BA08Q BA31S BA32S BA42S BC04P BC43P BC58R BC73R
 BC74R BC79R CA05 CA06 DA01 DA04 DA09 FA03 FA19 JA05
 JA32

【要約の続き】



(式中、R₃ は水素原子またはメチル基を表す。)

(c) : 分子内に複素環と1つのオレフィン性二重結合とを含有するモノマー

(d) : 少なくとも一つの極性官能基と、一つのオレフィン性二重結合とを分子内に含有するモノマー

【選択図】 なし