



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101796439 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200880105127. 2

(22) 申请日 2008. 08. 28

(30) 优先权数据

2007-227446 2007. 09. 03 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/065922 2008. 08. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/031598 JA 2009. 03. 12

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 竹厚流 张柱烈 柳廷昊

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

G02B 5/30(2006. 01)

B32B 7/02(2006. 01)

C08F 220/26(2006. 01)

C09J 133/06(2006. 01)

C09J 133/14(2006. 01)

C09J 175/04(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 03/011958 A1, 2003. 02. 13, 全文.

JP 特开 2004-114665 A, 2004. 04. 15, 全文.

JP 特许第 3012860 号 B2, 1999. 12. 17, 全

文.

JP 特开 2006-45475 A, 2006. 02. 16, 说明书第 2 段、24 段、31 段、32 段、47-49 段、59 段、105 段、110 段、158 段、第 163 段、第 168 段、第 175 段至第 177 段.

审查员 王毅

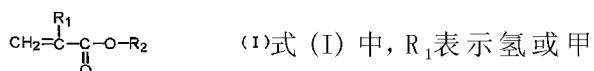
权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

带有粘合剂的光学膜及光学层叠体

(57) 摘要

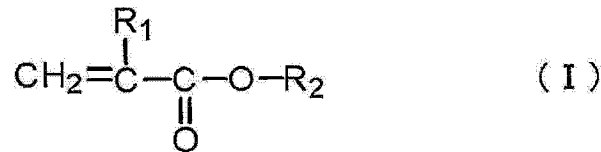
本发明提供一种将防静电性被提高且耐久性也出色的粘合剂层设置在光学膜的表面的带有粘合剂的光学膜。是在光学膜的表面形成粘合剂层而成为带有粘合剂的光学膜,该粘合剂层由含有下述成分(A)、(B)、(C)及(D)的组合物形成,即(A)以如下所述的含羟基丙烯酸树脂为主成分的丙烯酸树脂 100 重量份,所述含羟基丙烯酸树脂含有源自下式(I)所示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元、及源自含羟基单体的结构单元,且源自含羟基单体的结构单元的含量相对于树脂整体 100 重量份为 0.5~5 重量份,所述含羟基丙烯酸树脂的重均分子量为 500000~2000000,



基, R₂表示 C_{1~14}的烷基或芳烷基;(B)离子性化合物 0.01~5 重量份;(C)六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 0.05~5 重量份;及(D)硅烷系化合物 0.03~1 重量份。

1. 一种光学层叠体,其为如下的带有粘合剂的光学膜在其粘合剂层侧被贴合于玻璃基板而成,所述带有粘合剂的光学膜是在含有构成为乙酰纤维素系保护膜 / 聚乙烯醇系偏振片 / 乙酰纤维素系保护膜的偏光膜或含有构成为非晶性环状聚烯烃系树脂膜 / 聚乙烯醇系偏振片 / 保护膜的偏光膜的光学膜的外侧至少一面形成粘合剂层而成,该粘合剂层由含有下述成分 (A)、(B)、(C) 及 (D) 的组合物形成,

(A) 以如下所述的含羟基丙烯酸树脂为主成分的丙烯酸树脂 100 重量份,所述含羟基丙烯酸树脂含有源自下式 (I) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯的结构单元、及源自分子内具有 1 个烯烃性双键和至少 1 个羟基的不饱和单体的结构单元,所述含羟基丙烯酸树脂的重均分子量为 500000 ~ 2000000,该源自具有羟基的不饱和单体的结构单元的含量相对于树脂整体 100 重量份为 0.5 ~ 5 重量份,



式中, R_1 表示氢原子或甲基, R_2 表示可以分别被碳数 1 ~ 10 的烷氧基取代的碳数 1 ~ 14 的烷基或芳烷基;

(B) 离子性化合物 0.01 ~ 5 重量份;

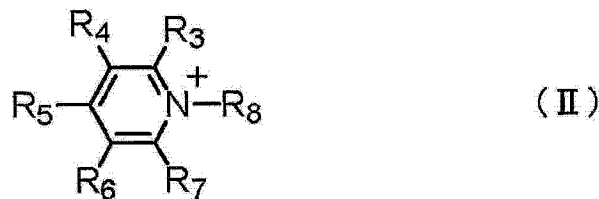
(C) 六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 0.05 ~ 5 重量份;及

(D) 硅烷系化合物 0.03 ~ 1 重量份,其中,

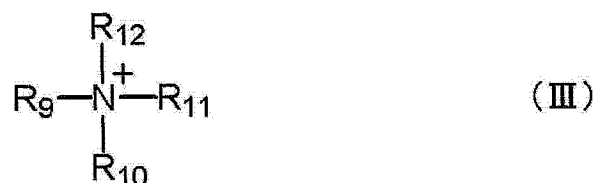
所述含羟基丙烯酸树脂还含有源自分子内具有 1 个烯烃性双键和至少 1 个羧基的不饱和羧酸的结构单元,该源自不饱和羧酸的结构单元的含量相对于树脂整体 100 重量份为 0.1 ~ 1 重量份,且源自不饱和羧酸的结构单元的重量基准含量与源自具有羟基的不饱和单体的结构单元的重量基准含量之比、即源自不饱和羧酸的结构单元的重量基准含量 / 源自具有羟基的不饱和单体的结构单元的重量基准含量为 0.6 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的光学层叠体,其中,

离子性化合物 (B) 中,其阳离子选自锂离子、下式 (II) 所示的吡啶鎓系阳离子或下式 (III) 所示的季铵阳离子,



式中, $\text{R}_3 \sim \text{R}_7$ 中之一表示碳数 1 ~ 6 的烷基,剩余的基团分别独立地表示氢或碳数 1 ~ 6 的烷基, R_8 表示碳数 1 ~ 12 的烷基,



式中, R_9 表示碳数 1 ~ 12 的烷基, R_{10} 、 R_{11} 及 R_{12} 分别独立地表示碳数 6 ~ 12 的烷基。

3. 根据权利要求 1 所述的光学层叠体,其中,

离子性化合物 (B) 中,其阴离子含有氟原子。

4. 根据权利要求 3 所述的光学层叠体,其中,
阴离子是双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子或六氟磷酸根阴离子。

5. 根据权利要求 1 所述的光学层叠体,其中,
粘合剂层具有 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 的厚度。

6. 根据权利要求 1 所述的光学层叠体,其中,
在粘合剂层的表面贴附有剥离膜。

带有粘合剂的光学膜及光学层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及带有粘合剂的光学膜。作为本发明中成为对象的光学膜,例如可以举出偏光膜、相位差膜。本发明还涉及使用了该带有粘合剂的光学膜的液晶显示用光学层叠体。

背景技术

[0002] 偏光膜被安装于液晶显示装置且被广泛使用,以在偏振片的双面层叠透明保护膜、在至少一方的保护膜的表面形成粘合剂层、在其粘合剂层上贴附剥离膜的状态流通。另外,在保护膜贴合于偏振片的两面的状态下的偏光膜上层叠相位差膜而成为椭圆偏光膜,在其相位差膜侧也贴附有粘合剂层/剥离膜。

[0003] 进而,也会在相位差膜的表面贴附粘合剂层/剥离膜。在贴合于液晶单元之前,将剥离膜从这些偏光膜、椭圆偏光膜、相位差膜等剥离,借助已露出的粘合剂层贴合在液晶单元上。这样的偏光膜、椭圆偏光膜或相位差膜在剥离剥离膜贴合于液晶单元上时发生静电,所以迫切期望开发出其防止对策。

[0004] 作为其对策之一,在专利第 3012860 号公报(专利文献 1)中提出了在偏振片膜的表面层叠保护膜且在保护膜的表面设置有粘合剂层的偏光膜,其中,作为粘合剂,使用由电解质盐和有机聚硅氧烷形成的离子导电性组合物及含有丙烯酸系共聚物的组合物。通过使用这样的粘合剂,尽管体现出防静电性,但其性能未必充分,另外,就粘合耐久性而言,也不具有足够的性能。

[0005] 另一方面,在日本专利特表 2004-536940 号公报(WO2003/011958 专利文献 2)公开了在压敏粘接剂(粘合剂)中配合有机盐系的防静电剂而对其粘合剂赋予防静电性。进而,在日本专利特开 2004-114665 号公报(专利文献 3)中记载有使粘接剂等中含有由总碳数为 4~20 的季铵阳离子和含氟原子阴离子形成的盐而赋予抗静电性。

[0006] 于是,上述的带有粘合剂的光学膜在其粘合剂层侧贴合在液晶单元上而成为液晶显示装置,但当在该状态下置于高温或高温高湿条件下、或高温环境和低温环境反复的情况下,随着光学膜的尺寸变化,粘合剂层发泡,或在光学膜和粘合剂层之间、或粘合剂层和液晶单元玻璃之间发生浮起、剥离等,所以要求不会发生这样的不良情况,耐久性出色。另外,在暴露于高温的情况下,作用于光学膜的残留应力的分布不均匀,在光学膜的外周部发生应力集中,其结果,在黑显示时会产生外周部发白的所谓拔白的现象,或产生颜色不均,所以也要求抑制这样的泛白、颜色不均。进而,在将带有粘合剂的光学膜贴合于液晶单元时,在不完备的情况下,将该光学膜暂时剥离,然后重新贴附新膜,但在其剥离时,粘合剂层伴随光学膜而剥离,也要求在单元玻璃上没有粘合剂残留、不会产生混浊等之类的所谓再加工性。

发明内容

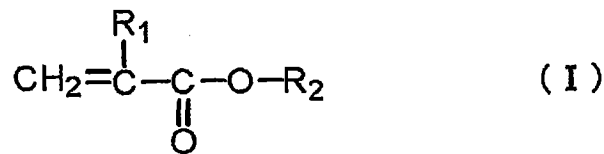
[0007] 本发明的课题在于,提供一种将防静电性被提高且耐久性也出色的粘合剂层设置

在光学膜的表面的带有粘合剂的光学膜。本发明人等为了解决该课题而进行了潜心研究，结果发现，相对于含有特定的丙烯酸树脂的粘合剂，分别配合特定量的离子性化合物、特定的交联剂、及硅烷化合物，将该组合物作为粘合剂层设置在光学膜的表面，由此可以得到防静电性及耐久性出色的带有粘合剂的光学膜，从而实现了本发明。

[0008] 即，根据本发明，提供一种带有粘合剂的光学膜，其是在光学膜的至少一面形成粘合剂层而成，该粘合剂层由含有下述成分 (A)、(B)、(C) 及 (D) 的组合物形成。

[0009] (A) 以如下所述的丙烯酸树脂（将其称为“含羟基丙烯酸树脂”）为主成分的丙烯酸树脂 100 重量份，所述丙烯酸树脂含有源自下式 (I) 所示的（甲基）丙烯酸酯的结构单元、及源自分子内具有 1 个烯炔性双键和至少一个羟基的不饱和单体的结构单元，且该源自具有羟基的不饱和单体的结构单元的含量相对于树脂整体 100 重量份为 0.5 ~ 5 重量份，重均分子量为 500000 ~ 2000000，

[0010]



[0011] （式中， R_1 表示氢原子或甲基， R_2 表示可以分别被碳数 1 ~ 10 的烷氧基取代的碳数 1 ~ 14 的烷基或芳烷基）；

[0012] (B) 离子性化合物 0.01 ~ 5 重量份；

[0013] (C) 六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 0.05 ~ 5 重量份；及

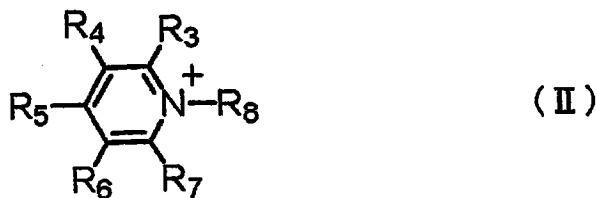
[0014] (D) 硅烷系化合物 0.03 ~ 1 重量份。

[0015] 如此可知在本发明中，当构成粘合剂的丙烯酸树脂 (A) 具有羟基作为极性官能团时，在由该粘合剂形成的粘合剂层中，连同用于赋予防静电性的离子性化合物 (B) 一起组合六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C)、及硅烷系化合物 (D)，且分别以特定的比例含有各化合物，由此得到防静电性能、置于高温或高温高湿条件下时或高温环境与低温环境反复时的耐久性出色的带有粘合剂的光学膜。特别是就具有羟基作为极性官能团的丙烯酸树脂 (A)、离子性化合物 (B)、交联剂 (C) 及硅烷系化合物 (D) 的组合而言，作为交联剂 (C)，在二异氰酸酯系交联剂中使用脂肪族系的六亚甲基二异氰酸酯系的化合物时，发现得到优异的结果。

[0016] 就本发明的带有粘合剂的光学膜而言，成为构成粘合剂层的丙烯酸树脂 (A) 的主成分的含羟基丙烯酸树脂，进而可以含有源自分子内具有 1 个离子性双键和至少 1 个羧基的不饱和羧酸的结构单元。此时，源自不饱和羧酸的结构单元的含量优选相对于树脂整体 100 重量份为 0.1 ~ 1 重量份。另外，优选（源自不饱和羧酸的结构单元的重量基准含量 / 源自具有羟基的不饱和单体的结构单元的重量基准含量）的比为 0.6 以下。

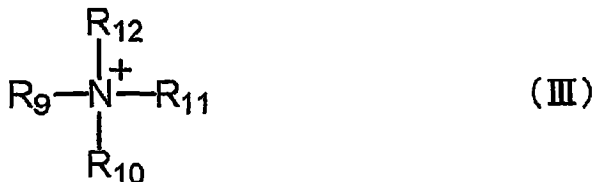
[0017] 在本发明的带有粘合剂的光学膜中，构成粘合剂层的离子性化合物 (B) 例如其阳离子可以是锂离子、下式 (II) 所示的吡啶鎓系阳离子或下式 (III) 所示的季铵阳离子。

[0018]



[0019] 式 (II) 中, $R_3 \sim R_7$ 中之一表示碳数 1 ~ 6 的烷基, 剩余的基团相互独立地表示氢或碳数 1 ~ 6 的烷基, R_8 表示碳数 1 ~ 12 的烷基。

[0020]



[0021] 式 (III) 中, R_9 表示碳数 1 ~ 12 的烷基, R_{10} 、 R_{11} 及 R_{12} 相互独立地表示碳数 6 ~ 12 的烷基。

[0022] 另一方面, 离子性化合物 (B) 中的阴离子优选含有氟原子, 作为其例子, 可以举出双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子、六氟磷酸根阴离子。

[0023] 另外, 根据本发明, 也提供上述带有粘合剂的光学膜在其粘合剂层侧层叠在玻璃基板上而成的光学层叠体。

具体实施方式

[0024] 以下详细说明本发明。本发明的带有粘合剂的光学膜中, 在光学膜的至少一面上形成了粘合剂层, 该粘合剂层由含有下述物质的组合物形成:

[0025] (A) 具有羟基的丙烯酸树脂、

[0026] (B) 离子性化合物、

[0027] (C) 六亚甲基二异氰酸酯系交联剂、及

[0028] (D) 硅烷系化合物、

[0029] 首先对构成粘合剂组合物的各成分进行说明。

[0030] [丙烯酸系树脂 (A)]

[0031] 在本发明的带有粘合剂的光学膜中, 形成粘合剂层所使用的丙烯酸树脂 (A) 以含羟基丙烯酸树脂为主成分, 所述含羟基丙烯酸树脂含有源自上述式 (I) 所示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元、及源自分子内具有 1 个烯烃性双键和至少一个羟基的不饱和单体(以下会称为“含羟基单体”)的结构单元, 且源自含羟基单体的结构单元的含量相对于树脂整体 100 重量份为 0.5 ~ 5 重量份, 该含羟基丙烯酸树脂的重均分子量为 500000 ~ 2000000。需要说明的是, (甲基)丙烯酸可以是丙烯酸或甲基丙烯酸的任意, 另外, 含义与称为(甲基)丙烯酸酯等时的“(甲基)”相同。丙烯酸系树脂 (A) 也可以仅由含羟基丙烯酸树脂构成, 除了该含羟基丙烯酸树脂之外, 还可以由含有与其不同的丙烯酸树脂(为“第二丙烯酸树脂”)的混合物构成。

[0032] 就成为含羟基丙烯酸树脂的主要构成单元的上述式 (I) 而言, R_1 是氢原子或甲基, R_2 是碳数 1 ~ 14 的烷基或芳烷基, 优选烷基。用 R_2 表示的烷基或芳烷基, 各基团中的氢原子可以被碳数 1 ~ 10 的烷氧基取代。

[0033] 作为式 (I) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯, 具体可以例示丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸月桂酯之类的直链状的丙烯酸烷基酯; 丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸异辛酯之类的支链状的丙烯酸烷基酯; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂酯之类的直链状的甲基丙烯酸烷基酯; 甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸异辛酯之类的支链状的丙烯酸烷基酯等。

[0034] 在 R_2 为被烷氧基取代的烷基时, 即, 作为 R_2 为烷氧基烷基时的式 (I) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯, 具体可以例示出丙烯酸 2- 甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基甲酯、甲基丙烯酸 2- 甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯等。作为 R_2 为芳烷基时的式 (I) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯, 具体可以例示出丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯等。

[0035] 在制造含羟基丙烯酸树脂时, 式 (I) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯可以使用某一种, 也可以混合使用 2 种以上。其中, 优选使用丙烯酸丁酯作为至少一个单体。因此, 源自构成含羟基丙烯酸树脂的 (甲基) 丙烯酸酯的结构单元含有源自丙烯酸丁酯的单元是优选的实施方式。

[0036] 成为含羟基丙烯酸树脂的另一结构单元的含羟基单体, 是在分子内具有 1 个烯炔性双键和至少 1 个羟基的混合物, 作为具体例, 可以举出 (甲基) 丙烯酸 2- 羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2- 羟丙酯、(甲基) 丙烯酸 4- 羟丁酯等。该含羟基单体优选 (甲基) 丙烯酸的羟基烷基酯, 这里的烷基优选碳数为 1 ~ 10 左右, 进一步优选碳数为 2 ~ 6 左右。

[0037] 就含羟基丙烯酸树脂而言, 以其不挥发成分的整体重量为基准, 源自式 (I) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯的结构单元的含量通常为 60 ~ 99.5 重量%, 优选 80 ~ 99.5 重量%。另外, 源自含羟基单体的结构单元的含量通常为 0.5 ~ 5 重量%, 优选为 0.8 ~ 3 重量%, 进一步优选为 1 ~ 2 重量%。

[0038] 关于源自含羟基单体的结构单元, 相对于丙烯酸树脂 (A) 整体 100 重量份, 即在丙烯酸系树脂 (A) 仅由含羟基丙烯酸树脂构成的情况下, 是相对于其 100 重量份, 在由含羟基丙烯酸树脂和与其不同的第二丙烯酸树脂构成的情况下, 是相对于它们的总计 100 重量份, 而含有 0.5 ~ 5 重量份的比例。如果相对于丙烯酸系树脂 (A) 100 重量份, 源自含羟基单体的结构单元的量 0.5 重量份以上, 在将含有其的粘合剂层侧贴合在玻璃基板上时, 存在玻璃基板和粘合剂层之间的浮起、剥离受到抑制的趋势, 所以优选。另外, 如果其量为 5 重量份以下, 即便光学膜的尺寸因温度变化等而变化, 粘合剂层追随其尺寸变化而变动, 所以液晶单元的周缘部的亮度和中心部的亮度之间没有差异, 存在拔白、颜色不均受到抑制的趋势, 所以优选。进而, 相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份, 源自含羟基单体的结构单元的量如果在 0.5 ~ 5 重量份的范围, 则从与后述的离子性化合物 (B) 的相溶性的观点出发, 也是优选的。

[0039] 另外, 含羟基丙烯酸树脂优选含有源自分子内具有 1 个烯炔性双键和至少 1 个羧基的不饱和羧酸的结构单元。作为不饱和羧酸, 例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸等。以含羟基丙烯酸树脂的不挥发成分的重量为基准, 源自不饱和羧酸的结构单元通常为 0.1 ~ 1 重量%, 优选为 0.2 ~ 0.8 重量%, 进一步优选为 0.3 ~ 0.6 重量%。

[0040] 关于源自不饱和羧酸的结构单元, 相对于丙烯酸树脂 (A) 整体 100 重量份, 即在丙烯酸系树脂 (A) 仅由含羟基丙烯酸树脂构成的情况下, 是相对于其 100 重量份, 或者, 在由

含羟基丙烯酸树脂和与其不同的第二丙烯酸树脂构成的情况下,是相对于它们的总计 100 重量份,优选含有 0.1 ~ 1 重量份的比例。如果相对于丙烯酸系树脂 (A) 100 重量份,源自不饱和羧酸的结构单元的量 0.1 重量份以上,在将含有其的粘合剂层侧贴合在玻璃基板上时,存在玻璃基板和粘合剂层之间的浮起、剥离受到抑制的趋势,所以优选。另外,如果其量为 1 重量份以下,从与离子性化合物 (B) 的相溶性的观点出发,存在防静电性能提高的趋势,所以优选。进而,只要(源自不饱和羧酸的结构单元的重量基准含量)/(源自含羟基单体的结构单元的重量基准含量)的比为 0.6 以下的范围,则从控制后述的六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 的反应性的观点出发,优选。关于(源自不饱和羧酸的结构单元的重量基准含量)/(源自含羟基单体的结构单元的重量基准含量)的比的下限,根据源自不饱和羧酸的结构单元相对于丙烯酸树脂 (A) 整体 100 重量份为 0.1 重量份的规定自行决定。

[0041] 含羟基丙烯酸树脂还可以含有源自具有羟基和羧基以外的极性官能团的单体的结构单元。作为羟基和羧基以外的极性官能团,例如可以举出酰胺基、环氧基、氧杂环丁烷基、氨基、异氰酸基、醛基等。

[0042] 作为极性官能团为酰胺基的单体,例如可以举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(N, N-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺、N, N-二乙基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等。

[0043] 作为极性官能团为环氧基的单体,例如可以举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯等。作为极性官能团为氧杂环丁烷基的单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸氧杂环丁烷基酯、(甲基)丙烯酸 3-氧杂环丁烷基甲酯、(甲基)丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯等。作为极性官能团为氨基的单体,例如可以举出丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯、烯丙基胺等。作为极性官能团为异氰酸基的单体,例如可以举出 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯等。另外,作为极性官能团为醛基的单体,例如可以举出丙烯醛等。关于这些具有羟基及羧基以外的极性官能团的单体的使用量,从与离子性化合物 (B) 的相溶性的观点出发,优选相对于含羟基单体 100 重量份优选为 30 重量份以下。

[0044] 关于含羟基丙烯酸树脂,除了分别源自上述式 (I) 所示的(甲基)丙烯酸酯及上述的含羟基单体的结构单元,进而根据需要含有的源自具有羧基之外极性官能团的单体的结构单元之外,还可以具有源自他们以外的单体的结构单元。作为这样的可以任意使用的单体,例如可以举出分子内具有 1 个烯炔性双键和至少 1 个 5 元环以上的杂环基的杂环系单体。在这里,5 元环以上的杂环基是指碳数 5 以上、优选碳数 5 ~ 7 的脂环式烃基中其中的至少一个亚甲基被亚氨基(-NH-)、氧原子、硫原子等杂原子取代的基团。

[0045] 作为杂环系单体的具体例,可以举出丙烯酰基吗啉、乙烯基己内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、己内酯改性丙烯酸四氢糠酯等。另外,像丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯等之类的杂原子构成 3 元环及 7 元环的单体,具有 7 元环的杂环基,所以可以作为杂环系单体处理。进而,像 2,5-二氢呋喃等那样可以在杂环基中含有烯炔性双键。作为杂环系单体,可以使用不同的 2 种以上的单体。作为杂环系单体,其中 N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、丙烯酰基吗啉或它们的混合物。

[0046] 在使含羟基丙烯酸树脂含有源自杂环系单体的结构单元的情况下,其量以含羟基

丙烯酸树脂总量为基准通常达 30 重量%左右,优选 20 重量%以下。需要说明的是,如果含羟基丙烯酸树脂中含有源自杂环系单体的结构单元 0.1 重量%以上,即便光学膜的尺寸发生变化,粘合剂层随着该尺寸变化而变动,所以液晶单元的周缘部的亮度和中心部的亮度之间没有差异,存在拔白、颜色不均受到抑制的趋势。

[0047] 另外,作为可以任意使用的单体,可以举出分子内具有 1 个烯炔性双键和至少 1 个脂环式结构的脂环式单体。脂环式结构通常为碳数 5 以上。优选碳数 5 ~ 7 左右的环烷烃结构或环烯炔结构,在环烯炔结构中,脂环式结构中具有烯炔性双键。具体而言,作为具有脂环式结构的丙烯酸酯,可以举出丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸双环戊烯酯、丙烯酸环十二烷基酯、丙烯酸甲基环己酯、丙烯酸三甲基环己酯、丙烯酸叔丁基环己酯、 α -乙氧基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己基苯酯等,作为具有脂环式结构的甲基丙烯酸酯,可以举出甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸双环戊烯酯、甲基丙烯酸环十二烷基酯、甲基丙烯酸甲基环己酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、甲基丙烯酸环己基苯酯等。另外,作为分子内具有多个脂环式结构的丙烯酸酯,可以举出衣康酸双(环己基甲酯)、衣康酸二环辛酯、琥珀酸二(环十二烷基甲酯)等。进而,具有乙烯基的乙烯基环己基乙酸酯等可以成为脂环式单体。其中,丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸双环戊烯酯容易获得,所以优选。作为脂环式单体,可以组合使用不同的 2 种以上的化合物。

[0048] 在使含羟基丙烯酸树脂含有源自脂环式单体的结构单元的情况下,其量以含羟基丙烯酸树脂总量为基准通常达 30 重量%左右,优选为 15 重量%以下。需要说明的是,如果含羟基丙烯酸树脂含有源自脂环式单体的结构单元 0.1 重量%以上、进而含有 1 重量%以上,存在玻璃基板和粘合剂层之间的浮起、剥离受到抑制的趋势。

[0049] 进而,作为其他单体,也可以使用式 (I) 所示的(甲基)丙烯酸酯、与杂环系单体及脂环式单体的任意都不同的乙烯基系单体。作为该乙烯基系单体,例如可以举出脂肪族乙烯酯、卤代乙烯基、卤代亚乙烯基、(甲基)丙烯腈、共轭二烯化合物、芳香族乙烯基等。

[0050] 在这里,作为脂肪酸乙烯酯,例如可以举出乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯等。作为卤代乙烯基,例示氯乙烯基、溴乙烯基等,作为卤代亚乙烯基,例如氯代亚乙烯基等,作为(甲基)丙烯腈,例示丙烯腈及甲基丙烯腈。共轭二烯化合物是分子内具有共轭双键的烯炔,作为具体例,可以举出异戊二烯、丁二烯、氯丁二烯等。芳香族乙烯基是具有芳香族环和乙烯基的化合物,作为具体例,可以举出苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、三乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、庚基苯乙烯、辛基苯乙烯、氟苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、硝基苯乙烯、乙酰基苯乙烯、甲氧基苯乙烯之类的苯乙烯系单体,乙烯基吡啶或乙烯基咪唑之类的含氮芳香族乙烯基等。这些乙烯基系单体可以组合使用不同的 2 种以上的化合物。

[0051] 在使含羟基丙烯酸树脂中含有如上所示的源自乙烯基系单体的结构单元的情况下,其量以含羟基丙烯酸树脂总量为基准通常为 5 重量%以下,优选为 0.05 重量%以下,但更优选实质上不含这些化合物。

[0052] 即便在导入源自杂环系单体的结构单元、源自脂环式单体的结构单元及源自乙烯基系单体的结构单元中的多个单元的情况下,关于它们的总量,以含羟基丙烯酸树脂总量

为基准优选为 30 重量%以下,进一步优选为 20 重量%以下。

[0053] 作为以上说明的含羟基丙烯酸树脂的制造方法,例如可以举出溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法等,其中优选溶液聚合法。作为溶液聚合法的具体例,可以举出如下所示的方法等,即混合需要的单体和有机溶剂,调节成单体的浓度为 50 重量%以上、优选 50 ~ 60 重量%的混合液,然后在氮气气氛下,相对于单体的总计 100 重量份添加聚合引发剂 0.001 ~ 5 重量份左右,在 40 ~ 90℃左右、优选 50 ~ 70℃左右下搅拌 8 小时以上、优选 8 ~ 12 小时左右。

[0054] 作为聚合引发剂,使用热聚合引发剂、光聚合引发剂等。作为光聚合引发剂,例如可以举出 4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮等。作为热聚合引发剂,例如可以举出 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2-羟基甲基丙腈)之类的偶氮系化合物;月桂基过氧化物、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、过二碳酸二异丙酯、过二碳酸二正丙酯、过新癸酸叔丁酯、过特戊酸叔丁酯、(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物之类的有机过氧化物;过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢之类的无机过氧化物等。另外,并用了过氧化物和还原剂的氧化还原系引发剂等也可以用作聚合引发剂。

[0055] 作为在聚合反应中使用的有机溶剂,例如可以举出甲苯、二甲苯之类的芳香族烃类;乙酸乙酯、乙酸丁酯之类的酯类;正丙醇、异丙醇酯类的脂肪族醇类;丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基酮之类的酮类等。

[0056] 含羟基丙烯酸树脂的分子量,以基于凝胶渗透色谱法(GPC)的标准苯乙烯换算的重均分子量(M_w)计为 500000 ~ 2000000 的范围。如果重均分子量为 500000 以上,则高温高湿下的粘接性增加,在玻璃基板和粘合剂层之间发生浮起、剥离的可能性有降低的趋势,而且存在再加工性提高的趋势,所以优选。另外,如果重均分子量为 2000000 以下,即便在该粘合剂层上贴合的光学膜的尺寸因温度变化等发生变化,粘合剂层会随着该尺寸变化而变动,所以液晶单元的周缘部的亮度和中心部的亮度之间没有差异,存在拔白、颜色不均受到抑制的趋势,所以优选。用重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)表示的分子量分布通常在 2 ~ 10 的范围。

[0057] 就本发明中使用的粘合剂而言,作为丙烯酸树脂(A),除了上述含羟基丙烯酸树脂之外,还可以含有与其不同的第二丙烯酸树脂。作为可以另外含有的第二丙烯酸树脂,例如可以举出源自以上述式(I)所示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元为主成分且基于GPC的标准聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)为 50000 ~ 300000 左右范围的低分子量化合物。第二丙烯酸树脂可以具有源自具有羟基等极性官能团的不饱和单体的结构单元。

[0058] 在使用低分子量的第二丙烯酸树脂的情况下,其量相对于丙烯酸树脂(A)的不挥发成分总计 100 重量份通常为 5 ~ 50 重量份,优选 10 ~ 40 重量份左右。换言之,本发明中使用的丙烯酸树脂(A)以上述的含羟基丙烯酸树脂为主成分,其量相对于丙烯酸树脂(A)的不挥发成分总计 100 重量份为 50 重量份以上。如果相对于全部丙烯酸树脂的不挥发成分 100 重量份的第二丙烯酸树脂的量为 5 重量份以上,则即便光学膜的尺寸发生变化,粘合层也随着该尺寸变化而变动,液晶单元的周缘部的亮度和中心部的亮度之间没有差异,拔白、颜色不均会受到抑制。另外,如果第二丙烯酸树脂的量为 50 重量份以下,换言之,上述高分

子量的含羟基丙烯酸树脂的量为 50 重量份以上时,高温高湿下的粘接性增加,存在在玻璃基板和粘合层之间发生浮起、剥离的可能性降低的趋势,而且存在再加工性增加的趋势,所以优选。

[0059] 粘合剂中使用的丙烯酸树脂 (A), 优选仅将该丙烯酸树脂 (仅使用含羟基丙烯酸树脂时为该丙烯酸树脂, 另外在混合使用含羟基丙烯酸树脂和第二丙烯酸树脂时为它们的混合物) 溶于乙酸乙酯并将不挥发成分浓度调节为 20 重量%而得到的溶液在温度 25°C 下示出 10Pa·s 以下、进而 0.1 ~ 7Pa·s 的粘度。如果该粘度为 10Pa·s 以下, 则高温高湿下的粘接性提高, 存在在玻璃基板和粘合剂层之间发生浮起、剥离的可能性降低的趋势, 而且存在再加工性提高的趋势, 所以优选。粘合可以通过布鲁克菲尔德粘度计来测定。

[0060] [离子性化合物 (B)]

[0061] 在本发明中,除了以上的丙烯酸树脂 (A) 之外,使用离子性化合物 (B)。在这里所说的离子性化合物 (B),是以阳离子和阴离子的组合存在的化合物,阳离子及阴离子可以分别为无机离子,也可以为有机离子,但从与丙烯酸树脂 (A) 的相溶性的观点出发,优选阳离子及阴离子的至少一方为含有有机基团的离子性化合物。

[0062] 作为构成离子性化合物 (B) 的阳离子,具体而言,可以举出锂阳离子、上述式 (II) 表示的吡啶鎓系阳离子、及上述 (III) 所示的铵阳离子。

[0063] 就上述式 (II) 的吡啶鎓系阳离子而言,在构成吡啶环的碳原子上结合的 $R_3 \sim R_7$ 相互独立地表示为氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基,但它们当中的至少一个是碳数 1 ~ 6 的烷基,另外,在吡啶环的氮原子上结合的 R_9 表示碳数 1 ~ 12 的烷基。从与丙烯酸树脂 (A) 的相溶性的观点出发,式 (II) 所示的吡啶鎓系阳离子的总碳数优选为 6 以上,进一步优选为 8 以上,尤其优选为 10 以上。另外,其总碳数优选为 36 以下,进一步优选为 30 以下。在上述式 (II) 所示的吡啶鎓系阳离子中,如下所示的化合物是优选的阳离子之一,即在吡啶环的 4-位碳原子上结合的 R_5 为烷基、在吡啶环的其他碳原子上结合的 R_3 、 R_4 、 R_6 及 R_7 分别为氢原子的化合物。作为式 (II) 所示的吡啶鎓系阳离子的具体例,可以举出如下所示的阳离子。

[0064] N-甲基-4-己基吡啶鎓阳离子、

[0065] N-丁基-4-甲基吡啶鎓阳离子、

[0066] N-丁基-2,4-二乙基吡啶鎓阳离子、

[0067] N-丁基-2-己基吡啶鎓阳离子、

[0068] N-己基-2-丁基吡啶鎓阳离子、

[0069] N-己基-4-甲基吡啶鎓阳离子、

[0070] N-己基-4-乙基吡啶鎓阳离子、

[0071] N-己基-4-丁基吡啶鎓阳离子、

[0072] N-辛基-4-甲基吡啶鎓阳离子、

[0073] N-辛基-4-乙基吡啶鎓阳离子等。

[0074] 就上述式 (III) 的铵阳离子而言, R_9 表示碳数 1 ~ 12 的烷基, R_{10} 、 R_{11} 及 R_{12} 相互独立地表示碳数 6 ~ 12 的烷基。因此,式 (III) 所示的阳离子是四烷基铵阳离子。

[0075] 对于式 (III) 所示的四烷基铵阳离子,从与丙烯酸树脂 (A) 的相溶性的观点出发,优选总碳数为 20 以上,进一步优选为 22 以上。另外,该总碳数优选为 36 以下,进一步优选

为 30 以下。作为式 (II) 所示的四烷基铵阳离子的具体例,可以举出如下所示的离子。

- [0076] 四己基铵阳离子、
- [0077] 四辛基铵阳离子、
- [0078] 三己基甲基铵阳离子、
- [0079] 三辛基甲基铵阳离子、
- [0080] 三癸基甲基铵阳离子、
- [0081] 三己基乙基铵阳离子、
- [0082] 三辛基乙基铵阳离子等。

[0083] 另一方面,构成离子性化合物 (B) 的阴离子成分优选为满足成为离子性液体的化合物,除此之外没有特别限制,但例如可以举出如下所示的阴离子。

- [0084] 氯阴离子 $[Cl^-]$ 、
- [0085] 溴阴离子 $[Br^-]$ 、
- [0086] 碘阴离子 $[I^-]$ 、
- [0087] 四氯铝酸根阴离子 $[AlCl_4^-]$ 、
- [0088] 七氯二铝酸根阴离子 $[Al_2Cl_7^-]$ 、
- [0089] 四氟硼酸根阴离子 $[BF_4^-]$ 、
- [0090] 六氟磷酸根阴离子 $[PF_6^-]$ 、
- [0091] 高氯酸根阴离子 $[ClO_4^-]$ 、
- [0092] 硝酸根阴离子 $[NO_3^-]$ 、
- [0093] 乙酸根阴离子 $[CH_3COO^-]$ 、
- [0094] 三氟乙酸根阴离子 $[CF_3COO^-]$ 、
- [0095] 甲烷磺酸根阴离子 $[CH_3SO_3^-]$ 、
- [0096] 三氟甲烷磺酸根阴离子 $[CF_3SO_3^-]$ 、
- [0097] 双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子 $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ 、
- [0098] 三(三氟甲烷磺酰基)甲烷化物阴离子 $[(CF_3SO_2)_3C^-]$ 、
- [0099] 六氟乙酸根阴离子 $[AsF_6^-]$ 、
- [0100] 六氟锑酸根阴离子 $[SbF_6^-]$ 、
- [0101] 六氟铌酸根阴离子 $[NbF_6^-]$ 、
- [0102] 六氟钽酸根阴离子 $[TaF_6^-]$ 、
- [0103] (聚)氢氟氟化物阴离子 $[F(HF)_n^-]$ (n 为 1 ~ 3 左右)、
- [0104] 硫氰酸根阴离子 $[SCN^-]$ 、
- [0105] 二氰胺阴离子 $[(CN)_2N^-]$ 、
- [0106] 全氟代丁烷磺酸根阴离子 $[C_4F_9SO_3^-]$ 、
- [0107] 双(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺阴离子 $[(C_2F_5SO_2)_2N^-]$ 、
- [0108] 全氟代丁酸根阴离子 $[C_3F_7COO^-]$ 、
- [0109] (三氟甲烷磺酰基)(三氟甲烷碳酰基)酰亚胺阴离子 $[(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-]$ 等。
- [0110] 其中,特别是含有氟原子的阴离子成分,由于可以得到低熔点的离子性化合物,所以优选使用,尤其优选双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子、六氟磷酸根阴离子。
- [0111] 本发明中使用的离子性化合物的具体例,可以从上述阳离子成分和阴离子成分的

组合中适当选择。作为具体的阳离子成分和阴离子成分的组合的离子性化合物,可以举出如下所示的化合物。

- [0112] 锂的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0113] 锂的六氟磷酸盐
- [0114] 锂的碘化物(碘化锂)
- [0115] N-甲基-4-己基吡啶鎓的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0116] N-丁基-2-甲基吡啶鎓的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0117] N-己基-4-甲基吡啶鎓的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0118] N-辛基-4-甲基吡啶鎓的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0119] N-甲基-4-己基吡啶鎓的六氟磷酸盐、
- [0120] N-丁基-2-甲基吡啶鎓的六氟磷酸盐、
- [0121] N-己基-4-甲基吡啶鎓的六氟磷酸盐、
- [0122] N-辛基-4-甲基吡啶鎓的六氟磷酸盐、
- [0123] N-甲基-4-己基吡啶鎓的高氯酸盐、
- [0124] N-丁基-2-甲基吡啶鎓的高氯酸盐、
- [0125] N-己基-4-甲基吡啶鎓的高氯酸盐、
- [0126] N-辛基-4-甲基吡啶鎓的高氯酸盐、
- [0127] 四己基铵的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0128] 三己基甲基铵的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0129] 三辛基甲基铵的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺盐、
- [0130] 四己基铵的六氟磷酸盐、
- [0131] 三己基甲基铵的六氟磷酸盐、
- [0132] 三辛基甲基铵的六氟磷酸盐、
- [0133] 四己基铵的高氯酸盐、
- [0134] 三己基甲基铵的高氯酸盐、
- [0135] 三辛基甲基铵的高氯酸盐等。

[0136] 关于离子性化合物(B),如前所述,对由含有作为极性官能团而具有羟基的丙烯酸树脂(A)的组合物形成的粘合剂层赋予防静电性,同时保持作为粘合剂的诸物性,在此基础上是有效的。

[0137] [交联剂(C)]

[0138] 除了以上的丙烯酸树脂(A)及离子性化合物(B)之外,作为交联剂(C),配合六亚甲基二异氰酸酯系的化合物。六亚甲基二异氰酸酯在分子内具有2个异氰酸酯基(-NCO),所述异氰酸酯基可以与丙烯酸树脂(A)中特别是含羟基丙烯酸树脂中的源自含羟基单体的结构单元交联。

[0139] 就本发明中使用的六亚甲基二异氰酸酯系交联剂(C)而言,除了六亚甲基二异氰酸酯自身之外,还指可以生成六亚甲基二异氰酸酯的化合物。作为可以生成六亚甲基二异氰酸酯的化合物,具体可以举出使甘油或三羟甲基丙烷之类的多元醇与六亚甲基二异氰酸酯发生反应而得到的加成物、使六亚甲基二异氰酸酯成为二聚体、三聚体等得到的化合物。三聚体有三分子的六亚甲基二异氰酸酯通过各自的单末端异氰酸酯基的部分发生水合、脱碳

酸之后形成缩二脲体、三分子的六亚甲基二异氰酸酯通过各自的单末端氰酸酯基的部分形成了三聚异氰酸酯环的三聚异氰酸酯体等。

[0140] 通过将这样的六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 与前述的具有羟基作为极性官能团的丙烯酸树脂 (A) 及离子性化合物 (B)、以及后述的硅烷系化合物 (D) 组合, 将应用了该粘合剂组合物的光学膜贴合在液晶单元玻璃上而得到光学层叠体, 得到如下所示的效果, 即该光学层叠体在包括置于高温条件下或高温高湿条件下的情况、置于高温环境和低温环境反复的情况的各种环境下的耐久性增加。另一方面, 在仅使用芳香族系的交联剂的情况下, 特别是在高温环境和低温环境反复时, 其耐久性不充分。

[0141] 如此在本发明中, 作为交联剂 (C), 必须使用六亚甲基二异氰酸酯系的化合物, 但也可以并用其他交联剂。作为可以并用的其他交联剂, 可以举出六亚甲基二异氰酸酯以外的异氰酸酯系化合物、环氧系化合物、金属螯合物、氮丙啶系化合物等。

[0142] 六亚甲基二异氰酸酯以外的异氰酸酯系化合物, 是在分子内具有至少 2 个异氰酸酯基 (-NCO) 的化合物, 例如可以举出亚苄基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯等。另外, 使这些异氰酸酯系化合物与甘油或三羟甲基丙烷等多元醇发生反应而得到的加成物、使异氰酸酯化合物成为二聚体、三聚体等得到的化合物, 也可以成为交联剂。

[0143] 环氧系化合物是在分子内具有至少 2 个环氧基的化合物, 例如可以举出双酚 A 型的环氧树脂、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、N, N'-二缩水甘油基苯胺、N, N', N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、1,3-双(N, N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷等。

[0144] 金属螯合物例如可以是铝、铁、铜、锌、锡、钛、镍、锑、镁、钒、铬、锆等多价金属有乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯配位而得到的化合物等。

[0145] 氮丙啶系化合物是分子内具有至少 2 个由 1 个氮原子和 2 个碳原子构成的也被称为乙抱亚胺的 3 元环骨架的化合物, 例如可以举出二苯基甲烷-4,4'-双(1-氮丙啶羧酰胺)、甲苯-2,4-双(1-氮丙啶羧酰胺)、三亚乙基密胺、间苯二酰双-1-(2-甲基氮丙啶)、三-1-氮丙啶基膦化氧、六亚甲基-1,6-双(1-氮丙啶羧酰胺)、三羟甲基丙烷-三-β-氮丙啶基丙酸酯、四羟甲基甲烷-β-氮丙啶基丙酸酯等。

[0146] [硅烷系化合物 (D)]

[0147] 除了以上的丙烯酸树脂 (A)、离子性化合物 (B) 及六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C), 在本发明中还配合硅烷系化合物 (D)。通过使其含有硅烷系化合物 (D), 可以提高粘合剂层和玻璃基板的密合性。尤其优选在配合交联剂 (C) 之前的丙烯酸树脂 (A) 中含有硅烷系化合物 (D)。

[0148] 硅烷系化合物 (D) 可以是在硅原子上结合有至少一个水解性的基团的化合物, 作为其具体例, 可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲

氧基硅烷、3- 氯丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基乙氧基二甲基硅烷等。可以组合使用 2 种以上的硅烷系化合物。

[0149] 硅烷系化合物可以是硅酮低聚物型的化合物。如果以（单体）低聚物的形式表示硅酮低聚物，则例如可以举出如下所示的化合物。

- [0150] 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0151] 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0152] 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0153] 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物之类的含巯基丙基的共聚物；
- [0154] 巯基甲基三甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0155] 巯基甲基三甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0156] 巯基甲基三乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0157] 巯基甲基三乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物之类的含巯基甲基的共聚物；
- [0158] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0159] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0160] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0161] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0162] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0163] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0164] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0165] 3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物之类的含甲基丙烯酰氧丙基的共聚物；
- [0166] 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0167] 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0168] 3- 丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0169] 3- 丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0170] 3- 丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0171] 3- 丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0172] 3- 丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0173] 3- 丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物之类的含丙烯酰氧丙基的共聚物；
- [0174] 乙烯基三甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0175] 乙烯基三甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0176] 乙烯基三乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0177] 乙烯基三乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0178] 乙烯基甲基二甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0179] 乙烯基甲基二甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0180] 乙烯基甲基二乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、

- [0181] 乙烯基甲基二乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物之类的含乙烯基的共聚物；
- [0182] 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0183] 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0184] 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0185] 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0186] 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0187] 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物、
- [0188] 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 - 四甲氧基硅烷共聚物、
- [0189] 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 - 四乙氧基硅烷共聚物之类的含氨基的共聚物等。
- [0190] 这些硅烷系化合物在大多数情况下是液体。

[0191] [粘合剂组合物]

[0192] 在本发明中,以上说明的在丙烯酸树脂 (A) 中分别以特定的比例配合离子性化合物 (B)、六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 及硅烷系化合物 (D),成为粘合剂组合物。

[0193] 关于离子性化合物 (B) 的配合量,相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份 (使用 2 种以上时为其总重量,以下同) 为 0.01 ~ 5 重量份的范围。在相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份含有离子性化合物 (B) 0.1 重量份以上时,防静电性能提高,所以优选,另外,在其量为 5 重量份以下时,离子性化合物 (B) 难以渗出,所以优选。

[0194] 关于离子性化合物 (B) 的配合量,相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份优选为 0.1 重量份以上,进一步优选为 0.2 重量份以上,特别优选为 0.3 重量份以上,另外,优选为 3 重量份以下,进一步优选为 1.5 重量份以下。

[0195] 关于六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 的配合量,相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份为 0.05 ~ 5 重量份的范围。如果相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份含有六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 0.05 重量份以上,则由于存在粘合剂层的耐久性提高的趋势,所以优选,另外,如果其量为 5 重量份以下,则将带有粘合剂的光学膜用于液晶显示装置时的拔白变得不明显,所以优选。关于六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 的配合量,相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份优选为 0.2 重量份以上,进一步优选为 0.3 重量份以上,另外,优选为 3 重量份以下,进一步优选为 1.5 重量份以下。

[0196] 除了六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 之外,在并用其以外的交联剂的情况下,其量在含有六亚甲基二异氰酸酯系交联剂的交联剂整体中限于 50 重量%以下。另外,此时,以交联剂的总量为六亚甲基二异氰酸酯系交联剂的量进行了说明,同样地,相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份,优选在 0.05 ~ 5 重量份的范围。

[0197] 关于硅烷系化合物 (D) 的配合量,相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份,优选在 0.03 ~ 1 重量份的范围。如果相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份含有硅烷系化合物 (D) 0.03 重量份以上,粘合剂层和玻璃基板的密合性提高,所以优选。另外,如果其量为 1 重量份以下,则存在抑制硅烷系化合物从粘合剂层渗出的趋势,所以优选。

[0198] 关于硅烷系化合物 (D) 的配合量,相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份优选为 0.05 重量份以上,进一步优选为 0.1 重量份以上,另外优选为 0.8 重量份以下,进一步优选为 0.5 重量份以下。

[0199] 在以上说明的粘合剂中,可以进一步配合交联催化剂、耐气候稳定剂、增粘剂、增塑剂、软化剂、染料、颜料、无机填料等。其中,如果在粘合剂中连同交联剂一起配合交联催化剂,则能以短时间的熟化制备粘合剂层,在得到的带有粘合剂的光学膜中,可以抑制在光学膜和粘合剂层之间发生浮起、剥离或在粘合剂层内发泡,另外,再加工性也变得更好。作为交联催化剂,例如可以举出六亚甲基二胺、乙二胺、聚乙脲亚胺、六亚甲基四胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异氟尔酮二胺、三亚甲基二胺、聚胺树脂、密胺树脂之类的胺系化合物等。

[0200] 构成粘合剂的这些各成分,以溶于溶剂的状态成为粘合剂组合物,涂布在适当的基材上,使其干燥而成为粘合剂层。

[0201] [带有粘合剂的光学膜]

[0202] 本发明的带有粘合剂的光学膜,是在光学膜的至少一个面上设置有由如上所述的粘合剂组合物形成的粘合剂层。这里使用的光学膜是具有光学特性的膜,例如可以举出偏光膜、相位差膜等。

[0203] 偏光膜是具有相对自然光等入射光而射出偏振光的功能的光学膜。作为偏光膜,有具有吸收有某方向的振动面的直线偏振光且透射有与上述振动面正交的振动面的直线偏振光的性质的直线偏光膜、具有反射有某方向的振动面的直线偏振光且透射有与上述振动面正交的振动面的直线偏振光的性质的偏振光分离膜、层叠有偏光膜和后述的相位差膜的椭圆偏光膜等。作为偏光膜、特别是直线偏光膜(也称为偏振片或偏振片膜)的优选具体例子,可以举出在经单向拉伸了的聚乙烯醇系树脂膜吸附碘或二色性染料等二色性色素并使其取向的膜。

[0204] 相位差膜是示出光学各向异性的光学膜,例如可以举出通过将聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚烯烃、环状聚烯烃、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯、液晶聚酯、乙酰纤维素、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物、聚氯乙烯等形成的高分子膜拉伸 1.01 ~ 6 倍左右而得到的拉伸膜等。其中,优选将聚碳酸酯膜、环状聚烯烃系膜进行单轴拉伸或双轴拉伸而得到的高分子膜。有被称为单轴性相位差膜、宽视角相位差膜、低光弹性模量相位差膜等的膜,但均可以使用。

[0205] 另外,通过液晶性化合物的涂布/取向而体现出光学各向异性的膜、通过无机层状化合物的涂布而体现出光学各向异性的膜,也可以用作相位差膜。作为这样的相位差膜,有被称为温度补偿型相位差膜的膜,另外还有由新日本石油(株)以“LC膜”的商品名销售的棒状液晶呈扭转取向的膜、同样由新日本石油(株)以“NH膜”的商品名销售的棒状液晶呈倾斜取向的膜、由富士胶片(株)以“WV膜”的商品名销售的圆盘状液晶呈倾斜取向的膜、由住友化学(株)以“VAC膜”的商品名销售的完全双向取向型的膜、同样由住友化学(株)以“新VAC膜”的商品名销售的双向取向型的膜等。

[0206] 进而,在这些光学膜上贴附有保护膜的膜,也可以用作光学膜。作为保护膜,使用透明的树脂膜,作为该透明树脂,例如可以举出以三乙酰纤维素或二乙酰纤维素为代表的乙酰纤维素系树脂、以聚甲基丙烯酸甲酯为代表的甲基丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚烯烃系树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚砜树脂等。在构成保护膜的树脂中,可以配合水杨酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、三嗪系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、镍络合物系化合物等紫外线吸收剂。作为保护膜,优选使用三乙酰纤维素膜等乙酰纤维素

系树脂膜。

[0207] 在以上说明的光学膜中,直线偏光膜多以在构成其的偏振片例如由聚乙烯醇系树脂形成的偏振片膜的单面或两面贴附有保护膜的状态被使用。另外,上述的椭圆偏光膜是层叠有直线偏光膜和相位差膜的膜,该偏光膜也多为在偏振片膜的单面或双面贴附有保护膜的状态。当在这样的椭圆偏光膜上形成基于本发明的粘合剂层时,通常在其相位差膜侧形成粘合剂层。

[0208] 作为通过本发明设置粘合剂层的光学膜的优选例子,可以举出含有构成为乙酰纤维素系保护膜/聚乙烯醇系偏振片/乙酰纤维素系保护膜的偏光膜的光学膜,另外还可以举出含有构成为非晶性环状聚烯烃系树脂膜/聚乙烯醇系偏振片/保护膜的偏光膜的光学膜。前者中,在其至少一方的外侧设置粘合剂层。另外,后者中,优选在其非晶性环状聚烯烃系树脂膜的外侧设置粘合剂层。

[0209] 在这里,非晶性环状聚烯烃系树脂是以降冰片烯或多环降冰片烯之类的环状烯烃为单体的树脂,可以是在这些环状烯烃的开环聚合物中加氢而使氢化度饱和的物质、环状烯烃和链状烯烃的共聚物等。其中,热塑性饱和降冰片烯系树脂的使用是有利的。另外,可以导入极性基团。作为市售的非晶性环状聚烯烃系树脂,有由 JSR(株)销售的“ARTON”、由日本 ZEON(株)销售的“ZEONEX”及“ZEONOR”、由三井化学(株)销售的“APO”及“アペル”(均为商品名)等。该非晶性环状聚烯烃系树脂的光弹性系数小,难以产生与温度变化等相伴随的相位差变化,所以对于抑制制成液晶显示装置时的拔白是有效的。

[0210] 带有粘合剂的光学膜,例如可以通过如下所示的方法来制造,即在剥离膜上涂布上述的粘合剂组合物而形成粘合剂层并在得到的粘合剂层上进一步层叠光学膜的方法;在光学膜上涂布粘合剂组合物而形成粘合剂层,并在其粘合剂面贴合剥离膜施以保护而制成带有粘合剂的光学膜的方法等。这里使用的剥离膜,可以是以由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯等各种树脂形成的膜为基材并对该基材的与粘合剂层的接合面实施硅酮处理之类的脱模处理而得到的膜等。

[0211] 对粘合剂层的厚度没有特别限定,但通常优选为 $30\mu\text{m}$ 以下,另外优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。如果粘合剂层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以下,则高温高湿下的粘接性升高,存在在玻璃基板和粘合层之间发生浮起、剥离的可能性降低的趋势,而且存在再加工性增强的趋势,所以优选。另外,如果其厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上,则即便在其上贴合的光学膜的尺寸发生变化,粘合层也随着该尺寸变化而发生变动,所以液晶单元的周缘部的亮度和中心部的亮度之间没有差异,拔白、颜色不均会受到抑制,所以优选。一直以来,通常贴附在液晶单元玻璃上的粘合剂层的厚度以 $25\mu\text{m}$ 为标准,但在本发明中,即便使其厚度为 $20\mu\text{m}$ 以下,也会作为粘合剂层发挥足够的性能。

[0212] 本发明的带有粘合剂的光学膜,在贴附于玻璃基板上而成为光学层叠体之后,在存在某种不良情形而将该光学膜从玻璃基板剥离时,粘合剂层跟随光学膜被剥离,在与粘合剂层接触的玻璃基板的表面几乎不会发生混浊、浆糊残留等,所以在剥离后的玻璃基板上重新贴附带有粘合剂的光学膜是容易的。即,所谓的再加工性出色。

[0213] [光学层叠体]

[0214] 本发明的带有粘合剂的光学膜,可以通过其粘合剂层层叠于玻璃基板上而成为光学层叠体。在将带有粘合剂的光学膜层叠在玻璃基板而制成光学层叠体时,从如上所示得

到的带有粘合剂的光学膜剥离膜,将已露出的粘合剂层贴合在玻璃基板的表面即可。在这里,作为玻璃基板,例如可以举出液晶单元的玻璃基板、防眩光用玻璃、太阳镜用玻璃等。其中,在液晶单元的前面侧(辨识侧)的玻璃基板上层叠带有粘合剂的光学膜(上偏光膜)、且在液晶单元的背面侧的玻璃基板上层叠其他带有粘合剂的光学膜(下偏光膜)而成的层叠体,可以用作液晶显示装置,所以优选。作为玻璃基板的材料,例如可以举出钠钙玻璃、低碱玻璃、无碱玻璃等。

[0215] 本发明的光学层叠体,可以用作液晶显示装置的液晶单元。由本发明的光学层叠体形成的液晶显示装置,例如可以用于包含笔记本型、桌上型、PDA(Personal Digital Assistance:掌上电脑)等的个人电脑用液晶显示器、电视、车载用显示器、电子词典、数码相机、数码摄像机、电子台式计算机、钟表等。

[0216] 以下,举出实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不限于这些例子。例中,表示使用量乃至含量的“份”及“%”在没有特别说明的情况下是重量基准。

[0217] 在以下的例子中,不挥发成分是以基于 JIS K 5407 的方法测定的值。具体而言,将任意重量的粘合剂溶液置于皿中,用防爆炉在 115°C 下干燥 2 小时,用相对于最初测得的溶液的重量的比例来表示上述干燥后的残留不挥发成分重量。另外,关于重均分子量的测定,在 GPC 装置上串联配置 2 根东曹(株)制的“TSK 凝胶 GMHHR-H(S)”作为柱,使用四氢呋喃作为洗脱液,在试样浓度 5mg/ml、试样导入量 100 μ l、温度 40°C、流速 1ml/分钟的条件利用标准聚苯乙烯换算进行的。

[0218] 首先,示出制造本发明中规定的高分子量含羟基丙烯酸树脂的例子。

[0219] [聚合例 1]

[0220] 在具备冷却管、氮气导入管、温度计及搅拌机的反应容器内放入乙酸乙酯 81.8 份、丙烯酸丁酯 98.8 份、丙烯酸 2-羟乙酯 1.0 份及丙烯酸 0.2 份的混合溶液,用氮气置换装置内的空气使其不含氧,同时将内温升至 55°C。随后,全量添加在乙酸乙酯 10 份中溶解有偶氮二异丁腈(聚合引发剂)0.14 份而得到的溶液。在添加引发剂 1 小时之后,以添加速度 17.3 份/hr 向反应器内连续地添加乙酸乙酯,以使除了单体之外的丙烯酸树脂的浓度为 35%,同时 12 小时保持内温为 54 ~ 56°C,最后添加乙酸乙酯,将丙烯酸树脂的浓度调节为 20%。得到的丙烯酸树脂,其基于 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1470000、 M_w/M_n 为 4.2。将其作为丙烯酸树脂 A1。丙烯酸树脂 A1 中源自作为含羟基单体的丙烯酸 2-羟乙酯的结构单元为 1%,另外源自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.2%。

[0221] [聚合例 2]

[0222] 将单体组成变更为丙烯酸丁酯 98.3 份、丙烯酸 2-羟乙酯 1.5 份及丙烯酸 0.2 份之外,与聚合例 1 一样得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。得到的丙烯酸树脂的基于 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1240000、 M_w/M_n 为 3.8。将其作为丙烯酸树脂 A2。丙烯酸树脂 A2 中源自作为含羟基单体的丙烯酸 2-羟乙酯的结构单元为 1.5%,另外源自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.2%。

[0223] [聚合例 3]

[0224] 将单体组成变更为丙烯酸丁酯 98.4 份、丙烯酸 2-羟乙酯 1.0 份及丙烯酸 0.6 份之外,与聚合例 1 一样得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。得到的丙烯酸树脂的基于 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1250000、 M_w/M_n 为 4.3。将其作为丙烯酸树脂 A3。丙烯

酸树脂 A3 中源自作为含羟基单体的丙烯酸 2-羟乙酯的结构单元为 1%，另外源自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.6%。

[0225] [聚合例 4]

[0226] 将单体组成变更为丙烯酸丁酯 99.0 份及丙烯酸 4-羟丁酯 1.0 份之外，与聚合例 1 一样得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。得到的丙烯酸树脂的基于 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1790000、 M_w/M_n 为 5.5。将其作为丙烯酸树脂 A4。丙烯酸树脂 A4 中源自作为含羟基单体的丙烯酸 4-羟丁酯的结构单元为 1%。

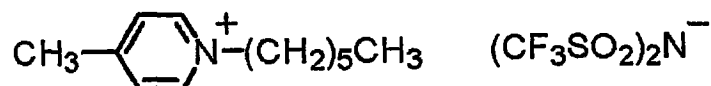
[0227] 接着，示出使用上述制造的丙烯酸树脂制备粘合剂并用于光学膜的实施例及比较例。在以下的例子中，使用下述的化合物作为离子性化合物。附上各化合物的符号以便在后面进行参考。所有化合物在常温下为液体。

[0228] 化合物 1：锂的双（三氟甲烷磺酰基）酰亚胺（具有下式的结构）

[0229] $\text{Li}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$

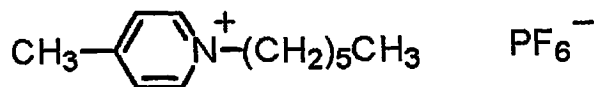
[0230] 化合物 2：N-己基-4-甲基吡啶鎓的双（三氟甲烷磺酰基）酰亚胺（具有下式的结构）

[0231]



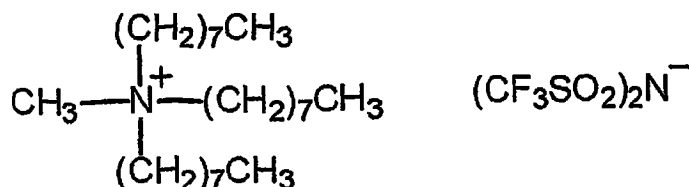
[0232] 化合物 3：N-己基-4-甲基吡啶鎓的六氟磷酸盐（具有下式的结构）

[0233]



[0234] 化合物 4：三辛基甲基铵的双（三氟甲烷磺酰基）酰亚胺（具有下式的结构）

[0235]



[0236] 另外，作为交联剂及硅烷系化合物，使用以下的物质（均为商品名）。

[0237] <交联剂>

[0238] タケネート D160N：六亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物的乙酸乙酯溶液（固体成分浓度 75%）、从三井化学聚氨酯（株）获得。在后述的表 1 及表 2 中，将该化合物简写为“HDI”。

[0239] タケネート D110N：苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物的乙酸乙酯溶液（固体成分浓度 75%）、从三井化学聚氨酯（株）获得。在后述的表 1 及表 2 中，将该化合物简写为“XDI”。

[0240] Coronate L：亚苄基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物的乙酸乙酯溶液（固体成分浓度 75%）、从日本聚氨酯工业（株）获得。在后述的表 1 及表 2 中，将该化合物简写为“TDI”。

[0241] <硅烷系化合物：均为液体>

[0242] KBE402 :3- 环氧丙氧基丙基二乙氧基甲基硅烷、从信越化学工业 (株) 获得。

[0243] X-41-1805 :具有巯基的硅烷低聚物、从信越化学工业 (株) 获得。

[0244] KBM303 :3- 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、从信越化学工业 (株) 获得。

[0245] [实施例 1 ~ 4 及比较例 1 ~ 3]

[0246] (a) 粘合剂的制造

[0247] 分别使用在聚合例 1 ~ 4 中得到的丙烯酸树脂 A1 ~ A4, 其使用量以不挥发成分换算分别为 100 份, 分别以表 1 所示的比例在其中混合上述所示的离子性化合物、交联剂及硅烷系化合物, 制备粘合剂组合物。不过, 表 1 中交联剂的配合量 (份) 为固体成分的量。

[0248] 表 1

[0249]

	丙烯酸树脂 种类 / 量 (单体组成*)	离子性化合物 种类 / 量	交联剂 种类 / 量	硅烷化合物 种类 / 量
实施例 1	A1 / 100 份 (BA/HEA1.0/AA0.2)	化合物1 / 0.5 份	HDI / 0.80 份	KBE402 / 0.5 份
" 2	A1 / 100 份 (BA/HEA1.0/AA0.2)	化合物2 / 0.5 份	HDI / 0.85 份	KBE402 / 0.5 份
" 3	A2 / 100 份 (BA/HEA1.5/AA0.2)	化合物3 / 2.0 份	HDI / 0.60 份	KBE402 / 0.5 份
" 4	A3 / 100 份 (BA/HEA1.0/AA0.6)	化合物3 / 1.5 份	HDI / 0.70 份	KBE402 / 0.5 份
比较例 1	A4 / 100 份 (BA/HBA1.0)	—	XDI / 0.13 份	X-41-1805 / 0.1 份
" 2	A4 / 100 份 (BA/HBA1.0)	化合物4 / 4.5 份	XDI / 0.30 份	X-41-1805 / 0.1 份
" 3	A1 / 100 份 (BA/HEA1.0/AA0.2)	化合物3 / 1.5 份	TDI / 0.30 份	KBM303 / 0.1 份

[0250] * 丙烯酸树脂的单体组成栏的符号的含义

[0251] BA : 丙烯酸丁酯

[0252] HEA : 丙烯酸 2- 羟乙酯

[0253] HBA : 丙烯酸 4- 羟丁酯

[0254] AA : 丙烯酸

[0255] “HEA”、“HBA”及“AA”后面的数字表示丙烯酸树脂中该单体单元的含量 (%)。

[0256] (b) 带有粘合剂的光学膜的制作

[0257] 使用涂抹器将上述的各粘合剂组合物涂布在经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (商品名“PET 3811”, 从 Lintec (株) 获得; 称为隔离物) 的脱模处理面, 并使干燥后的厚度为 20 μm, 在 100℃ 下干燥 1 分钟, 得到片状的粘合剂。接着, 在用由三乙酰纤维素形

成的保护膜夹持吸附有碘且使碘发生了取向的聚乙烯醇偏振片的双面的三层结构的偏光膜的一面,利用层叠机贴合上述得到的片状粘合剂的与隔离物相反侧的面(粘合剂面),然后在温度 23℃、相对湿度 65%的条件下使其熟化 7 天,得到带有粘合剂的偏光膜。

[0258] (c) 带有粘合剂的光学膜的防静电性能评价

[0259] 在剥离得到的带有粘合剂的偏光膜的隔离物时,用表面电阻率测定装置[三菱化学(株)制的“Hirest-up MCP-HT450”(商品名)]测定粘合剂的表面电阻值,评价防静电性能。如果表面电阻值为 $10^{11} \Omega / \square$ 数量级或其以下,得到良好的防静电性能。

[0260] (d) 光学层叠体的制作及评价

[0261] 从在上述(b)中制作的带有粘合剂的偏光膜剥离隔离物之后,按照成为正交尼科尔的方式将其粘合剂面贴附在液晶单元用玻璃基板[Corning公司制的“1737”(商品名)]的两面,从而制作光学层叠体。对于该光学层叠体,进行在温度 80℃的干燥条件下保管 96 小时的耐热试验,然后目视观察拔白的体现状态。另外,对于进行在温度 80℃的干燥条件下保管 300 小时的耐热试验的情况、进行在温度 60℃相对湿度 90%下保管 300 小时的耐湿热试验的情况、和将从加热至 70℃的状态降温至 -30℃接着升温至 70℃的过程作为 1 个循环(1 小时)而反复进行上述循环 100 个的耐热冲击试验的情况的各情况,目视观察试验后的光学层叠体。按照以下的基准对结果进行分类,汇总于表 2 中。

[0262] < 拔白的体现状态 >

[0263] 按照以下的 4 级评价使光从一个偏光膜侧入射时的拔白的体现状态。

[0264] ◎ :完全未见拔白。

[0265] ○ :拔白几乎不明显。

[0266] △ :拔白稍稍明显。

[0267] × :拔白明显可见。

[0268] (针对热、湿及热冲击的(表 2 中记为“HS”))的耐久性

[0269] 它们的评价分 4 级进行。

[0270] ◎ :完全未见浮起、剥离、发泡等外观变化。

[0271] ○ :几乎未见浮起、剥离、发泡等外观变化。

[0272] △ :浮起、剥离、发泡等外观变化稍稍明显。

[0273] × :浮起、剥离、发泡等外观变化明显可见。

[0274] (e) 带有粘合剂的光学膜的再加工性评价

[0275] 再加工性的评价如下进行。首先,将上述带有粘合剂的偏光膜裁成大小 25mm×150mm 的试验片。接着,从该试验片上剥离隔离物,在其粘合剂侧使用贴附装置[Fujipla(株)制的“ラミパツカー”(商品名)]贴附在液晶单元用玻璃基板上,在 50℃、5kg/cm²(490.3kPa)下进行 20 分钟的压热处理。接着在 23℃下保管 24 小时之后,在温度 23℃、相对湿度 50%的气氛中以 300mm/分钟的速度在 180° 的方向上从该贴附试验片剥离偏光膜,观察玻璃板表面的状态,以下述的基准进行分类。将结果一并示于表 2。

[0276] ◎ :在玻璃板表面完全未见混浊等。

[0277] ○ :在玻璃板表面几乎未见混浊等。

[0278] △ :在玻璃板表面见到混浊等。

[0279] × :在玻璃板表面有粘合剂的残留。

[0280] 表 2

[0281]

	丙烯酸树脂 的单体组成*	交联剂 种类/量**	表面电阻值	拔白	耐久性			再加工性
					热	湿热	HS	
实施例 1	BA/HEA1.0/AA0.2	HDI/0.80	$1.1 \times 10^{11} \Omega/\square$	○	◎	◎	◎	◎
" 2	BA/HEA1.0/AA0.2	HDI/0.85	$1.8 \times 10^{11} \Omega/\square$	○	○	◎	◎	◎
" 3	BA/HEA1.5/AA0.2	HDI/0.60	$7.4 \times 10^{10} \Omega/\square$	○	◎	◎	◎	◎
" 4	BA/HEA1.0/AA0.6	HDI/0.70	$9.6 \times 10^{10} \Omega/\square$	○	◎	◎	○	◎
比较例 1	BA/HBA1.0	XDI/0.13	$> 10^{14} \Omega/\square$	○	◎	◎	○	◎
" 2	BA/HBA1.0	XDI/0.30	$3.6 \times 10^{10} \Omega/\square$	○	◎	×	×	◎
" 3	BA/HEA1.0/AA0.2	TDI/0.30	$1.2 \times 10^{11} \Omega/\square$	○	○	◎	×	◎

[0282] * 丙烯酸树脂的单体组成的栏中的符号含义与表 1 的脚注相同。

[0283] ** 交联剂的量是相对于丙烯酸树脂 100 份的配合量 (份)。

[0284] 由表 1 及表 2 可知,就在本发明中规定的具有羟基的丙烯酸树脂 (A) 中配合有离子性化合物 (B)、六亚甲基二异氰酸酯系交联剂 (C) 及硅烷化合物 (D) 的实施例 1~4 而言,由于表面电阻值降低,所以得到如下结果,即防静电性出色,同时难以发生拔白,另外,耐热性、耐湿热性、耐热冲击性及再加工性均匀能大致满足。

[0285] 与此相对,就未配合离子性化合物的比较例 1 而言,表面电阻值高,所以不能期待其具有防静电性能。就虽在具有羟基的丙烯酸树脂中配合离子性化合物但配合了与本发明规定的六亚甲基二异氰酸酯不同的苯二甲基二异氰酸酯系或亚苄基二异氰酸酯系的交联剂的比较例 2 及 3 而言,尽管示出良好的防静电性,但耐湿热性及耐热冲击性的至少一方示出不充分的结果。

[0286] 工业上的可利用性

[0287] 本发明的带有粘合剂的光学膜可以有效抑制光学构件的带电。

[0288] 该带有粘合剂的光学膜例如通过层叠在液晶单元的玻璃基板上提供液晶显示用的光学层叠体。该光学层叠体在置于高温条件下或湿热条件下、或高温环境和低温环境反复的情况下,由于粘合剂层吸收/缓和由光学膜或玻璃基板的尺寸变化所致的应力,所以减轻局部的应力集中,粘合剂层相对于玻璃基板的浮起或剥离等受到抑制。另外,由于防止由不均匀的应力分布所致的光学缺陷,所以拔白受到抑制。进而,在将带有粘合剂的光学膜层叠在玻璃基板上之后,在有不良情形的情况下,即便将该光学膜连同粘合剂一起从玻璃基板上剥离,在剥离后的玻璃基板的表面也不会发生浆糊残留或混浊,可以再次用作玻璃基板,再加工性出色。

[0289] 本发明的带有粘合剂的光学膜,被赋予高防静电性,另外即便是大型化也不会发生拔白,耐久性也出色,所以适合用于液晶显示装置。