

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年2月23日(23.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/029959 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01) *C09J 133/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072147
- (22) 国際出願日: 2016年7月28日(28.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-160924 2015年8月18日(18.08.2015) JP
- (71) 出願人: 綜研化学株式会社(SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三角 忠史(MISUMI, Tadashi); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 室井 佐知(MUROI, Sachi); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 大久保 貴啓(OKUBO, Takahiro); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 近藤 恵子(KONDO, Keiko); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 黒澤 翔(KUR-OSAWA, Sho); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 田中 隆祐(TANAKA, Ryusuke); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 紺野 雄太(KONNO,

Yuta); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE LAYER FOR POLARIZING PLATES AND ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 偏光板用の粘着剤層および粘着剤組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide an adhesive layer which is applicable to a configuration wherein at least one of polarizer protective films conventionally formed on both surfaces of a polarizer is omitted, and which has excellent light leakage prevention properties and durability. [Solution] An adhesive layer for polarizing plates, which is characterized by being formed from an adhesive composition that contains: a (meth)acrylic copolymer which has a photoelastic coefficient of from -200×10^{-12} to $+200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) and comprises a constituent unit derived from an alkyl (meth)acrylate ester having a photoelastic coefficient of a homopolymer of from $-1,000 \times 10^{-12}$ to -100×10^{-12} (m^2/N) and a constituent unit derived from an aromatic ring-containing (meth)acrylate ester having a photoelastic coefficient of a homopolymer of from $+500 \times 10^{-12}$ to $+2,000 \times 10^{-12}$ (m^2/N); and an isocyanate crosslinking agent having no aromatic ring. This adhesive layer for polarizing plates is also characterized by having a photoelastic coefficient of from -200×10^{-12} to $+200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) and being arranged directly on a polarizer.

(57) 要約: [課題] 偏光子の両面に従来形成されていた偏光子保護膜の少なくとも一方が省略された構成に適用可能であり、光漏れ防止性および耐久性に優れた粘着剤層を提供する。[解決手段] ホモポリマーの光弾性係数が $-1000 \times 10^{-12} \sim -100 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の(メタ)アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位、およびホモポリマーの光弾性係数が $+500 \times 10^{-12} \sim +2000 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の芳香環含有(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を有する、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の(メタ)アクリル系共重合体と、芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤とを含有する粘着剤組成物より形成され、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) であり、偏光子に直接接して配置されることを特徴とする偏光板用粘着剤層。

WO 2017/029959 A1

明 細 書

発明の名称： 偏光板用の粘着剤層および粘着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、偏光板用の粘着剤層および粘着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 液晶セルは、液晶層が2枚の基板（例：ガラス板）に挟まれた構造を有する。液晶セルを構成する基板の表面には、粘着剤層を介して偏光板が貼付されている。一般的に偏光板としては、その力学的性質および光学的耐久性を向上させるため、偏光機能を有する偏光子の両面に、トリアセチルセルロースフィルム等の偏光子保護膜が積層された構造が採られてきた。

[0003] 近年、偏光板の軽量化・薄型化の要求に対して、偏光子の両面に形成された偏光子保護膜の一方または双方を省略することが試みられている（例えば特許文献1参照）。しかしながら、偏光子保護膜の一方または双方が省略された偏光板は、偏光子に粘着剤層が直接接触するため、高温・高湿熱環境下では、偏光子の熱収縮に伴い粘着剤層には大きな応力が加わり、粘着剤層の剥がれ等の不具合が生じやすい。加えて、偏光子の熱収縮により粘着剤層に加わる応力が大きくなり、複屈折が生じやすくなる問題がある。

[0004] したがって、偏光板用粘着剤には、光漏れ防止性および耐久性に優れることが要求される。光漏れの問題に対して、特許文献2には、イソシアネート化合物を多量に含む偏光板用粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有する偏光フィルムについて、特許文献3には、正の光弾性係数を有する成分を含む偏光板用感圧接着剤組成物について、記載されている。しかしながら、これらの文献には、偏光子上に粘着剤層を直接設けることについて記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-128099号公報

特許文献2：特開 2010-090354 号公報

特許文献3：特表 2004-516359 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 偏光子の両面に従来形成されていた偏光子保護膜の少なくとも一方が省略された偏光板では、光漏れ防止性および耐久性にさらに優れることが要求されている。本発明の課題は、偏光子の両面に従来形成されていた偏光子保護膜の少なくとも一方が省略された構成に適用可能であり、光漏れ防止性および耐久性に優れた粘着剤層を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、以下に説明する（メタ）アクリル系共重合体と架橋剤とを使用した場合に、上述の光漏れ防止性および耐久性に優れた粘着剤層を形成することができることを見出した。すなわち、本発明者らは、以下の特定の構成を有する偏光板用粘着剤層を用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0008] 本発明は、例えば以下の [1] ～ [10] である。

[1] ホモポリマーの光弾性係数が $-1000 \times 10^{-12} \sim -100 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（a 1 1）由来の構成単位、およびホモポリマーの光弾性係数が $+500 \times 10^{-12} \sim +2000 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の芳香環含有（メタ）アクリル酸エステル（a 1 2）由来の構成単位を有する、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の（メタ）アクリル系共重合体（A 1）と、芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤（B 1）とを含有する粘着剤組成物より形成され、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) であり、偏光子に直接接して配置されることを特徴とする偏光板用粘着剤層。

- [0009] [2] イソシアネート系架橋剤（B 1）が、ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤である、前記 [1] に記載の偏光板用粘着剤層。

- [0010] [3] 前記粘着剤組成物が、共重合体（A 1）100質量部に対して、イソシアネート系架橋剤（B 1）を0.05～10質量部含有する前記[1]または[2]に記載の偏光板用粘着剤層。
- [0011] [4] 光弾性係数が -200×10^{-12} （ m^2/N ）未満である（メタ）アクリル系共重合体（A 2）と、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤（B 2）とを含有する粘着剤組成物より形成され、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ （ m^2/N ）であり、偏光子に直接接して配置されることを特徴とする偏光板用粘着剤層。
- [0012] [5] イソシアネート系架橋剤（B 2）が、トリレンジイソシアネート系架橋剤およびキシリレンジイソシアネート系架橋剤から選択される少なくとも1種である、前記[4]に記載の偏光板用粘着剤層。
- [0013] [6] 前記粘着剤組成物が、共重合体（A 2）100質量部に対して、イソシアネート系架橋剤（B 2）を2質量部以上含有する前記[4]または[5]に記載の偏光板用粘着剤層。
- [0014] [7] 前記[1]～[6]のいずれか1項に記載の粘着剤層を有する偏光板用粘着シート。
- [0015] [8] 偏光子と、前記偏光子の少なくとも一方の面に直接積層された、前記[1]～[6]のいずれか1項に記載の粘着剤層とを有する粘着剤層付き偏光板。
- [0016] [9] ホモポリマーの光弾性係数が $-1000 \times 10^{-12} \sim -100 \times 10^{-12}$ （ m^2/N ）の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（a 1 1）由来の構成単位、およびホモポリマーの光弾性係数が $+500 \times 10^{-12} \sim +2000 \times 10^{-12}$ （ m^2/N ）の芳香環含有（メタ）アクリル酸エステル（a 1 2）由来の構成単位を有する、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ （ m^2/N ）の（メタ）アクリル系共重合体（A 1）と、芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤（B 1）とを含有し、前記[1]に記載の粘着剤層を形成するために用いられる偏光板用粘着剤組成物。
- [0017] [10] 光弾性係数が -200×10^{-12} （ m^2/N ）未満である（メタ）ア

クリル系共重合体（A 2）と、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤（B 2）とを含有し、前記〔4〕に記載の粘着剤層を形成するために用いられる偏光板用粘着剤組成物。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、偏光子の両面に従来形成されていた偏光子保護膜の少なくとも一方が省略された構成に適用可能であり、光漏れ防止性および耐久性に優れた粘着剤層を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の偏光板用粘着剤組成物、偏光板用粘着剤層、偏光板用粘着シートおよび粘着剤層付き偏光板を説明する。以下では、本発明の偏光板用粘着剤組成物、偏光板用粘着剤層および偏光板用粘着シートを、それぞれ「粘着剤組成物」、「粘着剤層」および「粘着シート」ともいう。

[0020] 〔偏光板用粘着剤組成物〕

本発明の第1の偏光板用粘着剤組成物は、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の（メタ）アクリル系共重合体（A 1）と、芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤（B 1）とを含有し、偏光子と直接接する粘着剤層を形成するために用いられる。

[0021] 光弾性係数が上記範囲にある（メタ）アクリル系共重合体を、粘着剤層の光弾性係数への寄与が小さい、芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤で架橋することにより、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) にある粘着剤層を形成することができる。

[0022] 本発明の第2の偏光板用粘着剤組成物は、光弾性係数が -200×10^{-12} (m^2/N) 未満である（メタ）アクリル系共重合体（A 2）と、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤（B 2）とを含有し、偏光子と直接接する粘着剤層を形成するために用いられる。

[0023] 光弾性係数がマイナスの（メタ）アクリル系共重合体を、粘着剤層の光弾性係数をプラス側にシフトさせる、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤で架橋することにより、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) にある粘着剤層を形成することができる。

m^2/N)にある粘着剤層を形成することができる。

[0024] 本明細書において、共重合体(A1)および(A2)を総称して「共重合体(A)」ともいい、また、本発明の第1および第2の偏光板用粘着剤組成物をそれぞれ「第1の粘着剤組成物」および「第2の粘着剤組成物」ともいい、これらを総称して「本発明の粘着剤組成物」ともいう。

[0025] 本明細書において、アクリルおよびメタクリルを総称して「(メタ)アクリル」とも記載する。また、重合体に含まれる、あるモノマーAに由来する構成単位を「モノマーA単位」とも記載する。また、あるエステル(a)を、便宜上「モノマー(a)」と記載することもある。

[0026] 本明細書において、特に言及しない限り、各モノマーから形成されたホモポリマー、(メタ)アクリル系共重合体および粘着剤層の光弾性係数の単位は、「 $\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 」である。また、例えば $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12} (\text{m}^2/\text{N})$ は、 $-200 \times 10^{-12} (\text{m}^2/\text{N})$ 以上、 $+200 \times 10^{-12} (\text{m}^2/\text{N})$ 以下を意味する。その他の数値範囲においても同様である。

[0027] 各モノマーから形成されたホモポリマーの光弾性係数は、以下の様にして決定する。

光弾性係数の測定に用いられるホモポリマーは、以下の手順で作製する。攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素導入管を備えた反応装置に、モノマー100質量部および酢酸エチル溶媒100質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら80℃に昇温する。次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1質量部を加え、窒素ガス雰囲気下、80℃で6時間重合反応を行う。反応終了後、酢酸エチルにて希釈し、固形分濃度30質量%の前記モノマーのホモポリマー溶液を調製する。

[0028] 前記ホモポリマー溶液を、剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム of 剥離処理面に塗布し、90℃で3分間乾燥して、乾燥膜厚20 μm の塗膜(ホモポリマー層)を形成する。乾燥膜厚20 μm のホモポリマー層同士を23℃/50%RH環境下で複数回貼り合わせ、50℃/5atmに調整されたオートクレーブで20分間処理して、厚さ1.0mmのホモポリ

マー層を作製する。

[0029] 厚さ 1.0 mm のホモポリマー層を 15 mm × 50 mm の大きさに裁断して、これを自動波長走査型エリプソメータ（型式「M-220」、日本分光（株）製）に治具を用いて取り付け、リタデーションを、応力を変えながら測定波長 633 nm で測定する。応力を横軸に、リタデーションを縦軸にとったときのプロットを直線近似し、その傾きを、上記モノマーから形成されたホモポリマーの光弾性係数とする。

[0030] 各モノマーから形成されたホモポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、例えば、Polymer Handbook Fourth Edition (Wiley-Interscience 2003) に記載された値を採用することができる。

なお、上記文献に T_g が記載されていないモノマーについては、例えば、以下の条件で合成したホモポリマーの T_g を、以下の条件で測定する。攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素導入管を備えた反応装置に、モノマー 100 質量部および酢酸エチル溶媒 100 質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 80℃ に昇温する。次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.1 質量部を加え、窒素ガス雰囲気下、80℃ で 6 時間重合反応を行う。得られたホモポリマーを簡易密閉パンに封入する。示差走査熱量計（DSC）を用いて、窒素気流下、10℃/分で昇温して熱変化を測定して、「吸発熱量」と「温度」とのグラフを描き、このとき観測される特徴的な変曲をガラス転移とする。なお、 T_g は、DSC 曲線からミッドポイント法によって得た値を使用する。

[0031] [(メタ)アクリル系共重合体 (A1)]

(メタ)アクリル系共重合体 (A1) は、ホモポリマーの光弾性係数が -1000 ~ -100 の (メタ)アクリル酸アルキルエステル (a11) 由来の構成単位と、ホモポリマーの光弾性係数が +500 ~ +2000 の芳香環含有 (メタ)アクリル酸エステル (a12) 由来の構成単位とを有する。共重合体 (A1) は、例えば、モノマー (a11) およびモノマー (a12)

を含むモノマー成分を共重合して得られた共重合体である。

[0032] 上記モノマー成分（すなわち、（A 1）の原料モノマー成分）は、重合性不飽和二重結合含有モノマーであることが好ましい。

（メタ）アクリル系共重合体（A 1）の光弾性係数は、 $-200 \sim +200$ であり、好ましくは $-100 \sim +100$ 、より好ましくは $-70 \sim +70$ である。

[0033] ホモポリマーの光弾性係数が負のモノマー（a 1 1）およびホモポリマーの光弾性係数が正のモノマー（a 1 2）を共重合させることで、光弾性係数が上記範囲にある共重合体（A 1）を得ることができる。共重合体（A 1）を用い、芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤（B 1）を用いることにより、粘着剤層の光弾性係数を後述する範囲、特に0に近づけることができ、これにより、偏光板における光漏れを抑制することができる。

[0034] 《（メタ）アクリル酸アルキルエステル（a 1 1）（モノマー（a 1 1））》

モノマー（a 1 1）は、ホモポリマーの光弾性係数が $-1000 \sim -100$ の（メタ）アクリル酸アルキルエステルである。ホモポリマーの光弾性係数が $-750 \sim -150$ にある前記モノマーが好ましく、 $-500 \sim -200$ にある前記モノマーがより好ましい。

[0035] ホモポリマーの光弾性係数が上記範囲のモノマー（a 1 1）を共重合して得られた共重合体（A 1）を用いることで、粘着剤層に軟らかさを付与し、光漏れ防止性を発現することができる。

[0036] モノマー（a 1 1）は、ホモポリマーのT_gが -30°C 以下の（メタ）アクリル酸アルキルエステルであることが好ましく、前記T_gはより好ましくは $-100 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-70 \sim -30^{\circ}\text{C}$ である。

[0037] モノマー（a 1 1）としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ で表される化合物のうち、ホモポリマーの光弾性係数が上記範囲にある化合物が挙げられる。式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は炭素数1～20のアルキル基である。前記アルキル基の炭素数は2～16が好ましく、4～12

がより好ましい。

[0038] モノマー (a 1 1) としては、例えば、n-ブチルアクリレート (-4 0 0 ; -5 0)、2-エチルヘキシルアクリレート (-7 0 0 ; -7 0)、イソデシルメタクリレート (-1 9 0 ; -4 1)、ラウリルメタクリレート (-4 6 0 ; -6 5) が挙げられる。括弧内の数値は、各モノマーから形成されたホモポリマーの、左側が光弾性係数 ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$)、右側が T_g ($^{\circ}\text{C}$) を示す。

[0039] モノマー (a 1 1) は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。モノマー (a 1 1) を2種以上用いる場合、それぞれのモノマーが、光弾性係数および T_g の要件を満たすことが好ましい。

[0040] 共重合体 (A 1) の原料モノマー成分100質量%中、モノマー (a 1 1) の使用量は、好ましくは50~90質量%であり、より好ましくは55~85質量%、さらに好ましくは60~80質量%である。モノマー (a 1 1) の使用量が前記範囲にあると、得られる共重合体 (A 1) の光弾性係数を上記範囲に調整可能である点で好ましい。

[0041] 《芳香環含有(メタ)アクリル酸エステル(a 1 2)(モノマー(a 1 2))》

モノマー (a 1 2) は、ホモポリマーの光弾性係数が+500~+2000の芳香環含有(メタ)アクリル酸エステルである。ホモポリマーの光弾性係数が+700~+1950にある前記モノマーが好ましく、+800~+1900にある前記モノマーがより好ましい。

[0042] ホモポリマーの光弾性係数が上記範囲のモノマー (a 1 2) を共重合して得られた共重合体 (A 1) を用いることで、粘着剤層に適切な耐久性を付与することができる。

モノマー (a 1 2) は、ホモポリマーの T_g が -50°C 以上の芳香環含有(メタ)アクリル酸エステルであることが好ましく、前記 T_g はより好ましくは $-40 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。

[0043] モノマー (a 1 2) としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{COOR}^4$ で表される

化合物のうち、ホモポリマーの光弾性係数が上記範囲にある化合物が挙げられる。式中、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 は芳香環含有基である。芳香環含有基としては、例えば、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアリールアルキル基、フェノキシエチル基等のアリーロキシアルキル基が挙げられる。 R^4 の炭素数は、好ましくは6～12、より好ましくは6～10、さらに好ましくは7～9である。

[0044] モノマー (a 1 2) としては、例えば、ベンジルアクリレート (1 8 4 0 ; 6)、ベンジルメタクリレート (1 5 3 0 ; 5 4)、フェノキシエチルアクリレート (1 8 3 0 ; - 2 2) が挙げられる。括弧内の数値は、各モノマーから形成されたホモポリマーの、左側が光弾性係数 ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$)、右側が T_g ($^{\circ}\text{C}$) を示す。その他、モノマー (a 1 2) としては、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレートを挙げることできる。

[0045] モノマー (a 1 2) は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。モノマー (a 1 2) を2種以上用いる場合、それぞれのモノマーが、光弾性係数および T_g の要件を満たすことが好ましい。

[0046] 共重合体 (A 1) の原料モノマー成分100質量%中、モノマー (a 1 2) の使用量は、好ましくは9～40質量%であり、より好ましくは12～35質量%、さらに好ましくは15～30質量%である。モノマー (a 1 2) の使用量が前記範囲にあると、得られる共重合体 (A 1) の光弾性係数を上記範囲に調整可能である点で好ましい。

[0047] 《架橋性官能基含有モノマー (a 1 3) 》

共重合体 (A 1) の原料モノマー成分は、イソシアネート系架橋剤 (B 1) と反応することが可能な架橋性官能基を有するモノマー、すなわち架橋性官能基含有モノマー (a 1 3) をさらに含むことが好ましい。すなわち、共重合体 (A 1) は、モノマー (a 1 3) 由来の構成単位をさらに有することが好ましい。

[0048] モノマー (a 1 3) は、重合性不飽和二重結合を有することが好ましい。

架橋性官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基が挙げられる。
モノマー（a 1 3）としては、例えば、水酸基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマーが挙げられる。

[0049] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、水酸基含有（メタ）アクリレートが挙げられ、具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシアクチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートでのヒドロキシアルキル基の炭素数は、通常は2～8、好ましくは2～6である。

[0050] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸 β -カルボキシエチル、（メタ）アクリル酸5-カルボキシペンチル、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられる。

[0051] モノマー（a 1 3）は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

共重合体（A 1）の原料モノマー成分100質量%中、モノマー（a 1 3）の使用量は、好ましくは0質量%を超えて10質量%以下であり、より好ましくは0.5～7質量%、さらに好ましくは1～5質量%である。モノマー（a 1 3）の使用量が前記上限値以下であると、共重合体（A 1）と架橋剤（B 1）とにより形成される架橋密度が高くなりすぎない。モノマー（a 1 3）の使用量が前記下限値以上であると、架橋構造が有効に形成され、適切な強度を有する粘着剤層が得られる。

[0052] 《その他のモノマー》

共重合体（A 1）の原料モノマー成分としては、共重合体（A 1）の物性を損なわない範囲で、例えば、上記モノマー（a 1 1）以外のアルキル（メ

タ) アクリレート、アルコシアルキル (メタ) アクリレート、アルコシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート、脂環式基含有 (メタ) アクリレート、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー等の、その他のモノマーを用いることもできる。すなわち、共重合体 (A 1) は、その他のモノマー由来の構成単位をさらに有してもよい。

[0053] 上記モノマー (a 1 1) 以外のアルキル (メタ) アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート (6 0 0 ; 8)、*t*-ブチルメタクリレート (1 3 0 ; 1 1 8)、*n*-ブチルメタクリレート (3 2 0 ; 2 0)、2-エチルヘキシルメタクリレート (4 2 0 ; - 1 0) が挙げられる。括弧内の数値は、各モノマーから形成されたホモポリマーの、左側が光弾性係数 ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)、右側が T_g ($^{\circ}\text{C}$) を示す。

[0054] アルコシアルキル (メタ) アクリレートとしては、例えば、メトキシメチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、3-メトキシプロピル (メタ) アクリレート、3-エトキシプロピル (メタ) アクリレート、4-メトキシブチル (メタ) アクリレート、4-エトキシブチル (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0055] アルコシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートとしては、例えば、メトキシジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシトリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0056] 脂環式基含有 (メタ) アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル (メタ) アクリレートが挙げられる。

アミノ基含有モノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノ基含有 (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0057] アミド基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-ヘキシル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

[0058] その他のモノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

共重合体（A1）の原料モノマー成分100質量%中、上記その他のモノマーの全使用量は、前記（A1）の光弾性係数が上記範囲にある限り特に限定されないが、0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%である。

[0059] [(メタ)アクリル系共重合体(A2)]

（メタ）アクリル系共重合体（A2）は、光弾性係数が-200未満、好ましくは-500以上-200未満、より好ましくは-300以上-200未満の共重合体である。このような共重合体は、例えば、ホモポリマーの光弾性係数が-200未満の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（a21）由来の構成単位を有し、例えば、前記モノマー（a21）を含むモノマー成分を共重合して得られる。

[0060] 上記モノマー成分（すなわち、（A2）の原料モノマー成分）は、重合性不飽和二重結合含有モノマーであることが好ましい。

共重合体（A2）を用い、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤（B2）を用いることにより、粘着剤層の光弾性係数を後述する範囲、特に0に近づけることができ、これにより、偏光板における光漏れを抑制することができる。

[0061] 《(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a21)(モノマー(a21))》

モノマー（a21）としては、上述した（メタ）アクリル酸アルキルエステル（a11）のうちホモポリマーの光弾性係数が-200未満のエステルを例示することができる。ホモポリマーの光弾性係数が-750以上-200未満にある前記モノマーが好ましく、-500以上-200未満にある前

記モノマーがより好ましい。

[0062] モノマー (a 2 1) は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。モノマー (a 2 1) を 2 種以上用いる場合、それぞれのモノマーが、光弾性係数の要件を満たすことが好ましい。

[0063] 共重合体 (A 2) の原料モノマー成分 1 0 0 質量%中、モノマー (a 2 1) の使用量は、好ましくは 5 9 ~ 9 9 質量%であり、より好ましくは 6 4 ~ 9 8 質量%、さらに好ましくは 6 9 ~ 9 7 質量%である。モノマー (a 2 1) の使用量が前記範囲にあると、得られる共重合体 (A 2) の光弾性係数を上記範囲に調整可能である点で好ましい。

[0064] 《架橋性官能基含有モノマー (a 2 2)》

共重合体 (A 2) の原料モノマー成分は、イソシアネート系架橋剤 (B 2) と反応することが可能な架橋性官能基を有するモノマー、すなわち架橋性官能基含有モノマー (a 2 2) をさらに含むことが好ましい。すなわち、共重合体 (A 2) は、モノマー (a 2 2) 由来の構成単位をさらに有することが好ましい。

[0065] モノマー (a 2 2) としては、上述した架橋性官能基含有モノマー (a 1 3) を例示することができ、好ましい例も同様である。モノマー (a 2 2) は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

[0066] 共重合体 (A 2) の原料モノマー成分 1 0 0 質量%中、モノマー (a 2 2) の使用量は、好ましくは 0 質量%を超えて 1 0 質量%以下であり、より好ましくは 0. 5 ~ 7 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 5 質量%である。モノマー (a 2 2) の使用量が前記上限値以下であると、共重合体 (A 2) と架橋剤 (B 2) とにより形成される架橋密度が高くなりすぎない。モノマー (a 2 2) の使用量が前記下限値以上であると、架橋構造が有効に形成され、適切な強度を有する粘着剤層が得られる。

[0067] 《その他のモノマー》

共重合体 (A 2) の原料モノマー成分としては、共重合体 (A 2) の物性を損なわない範囲で、例えば、上記モノマー (a 2 1) 以外のアルキル (メ

タ) アクリレート、アルコシアルキル (メタ) アクリレート、アルコシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート、脂環式基含有 (メタ) アクリレート、芳香環含有 (メタ) アクリレート、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー等の、その他のモノマーを用いることもできる。すなわち、共重合体 (A 2) は、その他のモノマー由来の構成単位をさらに有してもよい。

[0068] これらのモノマーとしては、共重合体 (A 1) の欄における《その他のモノマー》で記載したそれぞれの化合物を例示することができる。芳香環含有 (メタ) アクリレートとしては、例えば、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0069] ただし、ホモポリマーの光弾性係数が +100 ~ +1000 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル、およびホモポリマーの光弾性係数が +500 ~ +2000 の芳香環含有 (メタ) アクリル酸エステル (上述のモノマー (a 1 2)) の使用量は、共重合体 (A 2) の光弾性係数を上記範囲に調整する観点から、適宜調整することが好ましい。

[0070] ホモポリマーの光弾性係数が +100 ~ +1000 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート (600)、*t*-ブチルメタクリレート (130)、*n*-ブチルメタクリレート (320)、2-エチルヘキシルメタクリレート (420) が挙げられる。括弧内の数値は、各モノマーから形成されたホモポリマーの光弾性係数 ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$) を示す。

[0071] その他のモノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

共重合体 (A 2) の原料モノマー成分100質量%中、上記その他のモノマーの全使用量は、前記 (A 2) の光弾性係数が上記範囲にある限り特に限定されないが、0 ~ 35 質量%であることが好ましく、より好ましくは0 ~ 30 質量%、さらに好ましくは0 ~ 26 質量%である。

[0072] [(メタ) アクリル系共重合体 (A) の製造条件]

(メタ) アクリル系共重合体 (A) の製造条件は特に限定されないが、例えば、溶液重合法により製造することができる。具体的には、反応容器内に重合溶媒およびモノマー成分を仕込み、重合開始剤を添加し、反応開始温度を通常は40～100℃、好ましくは50～90℃に設定し、反応系を通常は50～90℃、好ましくは70～90℃の温度に維持して、2～20時間反応させる。重合反応は、例えば、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

[0073] 共重合体 (A) は、例えば上述したモノマー成分を共重合して得られるが、ランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。これらの中では、ランダム共重合体が好ましい。

[0074] 重合溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、フェニルエチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル類；クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセタミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類が挙げられる。これらの重合溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0075] 重合開始剤としては、例えば、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤が挙げられる。具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物が挙げられる。これらの

中でも、アゾ化合物が好ましい。アゾ化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、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-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-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジヒドレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]が挙げられる。これらの重合開始剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0076] 重合開始剤は、(メタ)アクリル系共重合体(A)の原料モノマー成分100質量部に対して、通常は0.01~5質量部、好ましくは0.1~3質量部の範囲内の量で使用される。また、上記重合反応中に、重合開始剤、連鎖移動剤、モノマー成分、重合溶媒を適宜追加添加してもよい。

[0077] [(メタ)アクリル系共重合体(A)の物性および含有量]

(メタ)アクリル系共重合体(A)の光弾性係数は、上述したとおりである。

(メタ)アクリル系共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)により測定される重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算値で、通常は30万~200万であり、好ましくは40万~180万、より好ましくは50万~150万である。Mwが前記範囲にあり、かつ上記モノマー単位を有する共重合体(A)を用いることで、粘着力のバランスを取りやすく、塗工に適した粘度の粘着剤組成物とすることが出来る。また、Mwが50万以上の共重合体(A)を用いることで、耐久性がより高

い粘着剤層を得ることが出来る。

[0078] (メタ)アクリル系共重合体(A)のGPC法により測定される分子量分布(M_w/M_n)は、通常は20以下であり、好ましくは2~15、より好ましくは2~9である。

(メタ)アクリル系共重合体(A)のガラス転移温度(T_g)は、例えば、当該共重合体を構成するモノマー単位およびその含有割合から、Foxの式により算定することができる。例えば、Foxの式により求めたガラス転移温度(T_g)が通常は $-70 \sim -10^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-60 \sim -20^\circ\text{C}$ となるように、(メタ)アクリル系共重合体(A)を合成することが好ましい。このようなガラス転移温度(T_g)を有する(メタ)アクリル系共重合体(A)を用いることにより、応力緩和特性および耐久性に優れ、かつ常温で粘着性に優れた粘着剤組成物を得ることができる。

Foxの式： $1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$

$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

式中、 T_g は(メタ)アクリル系共重合体(A)のガラス転移温度(K)であり、 T_{g1} , T_{g2} , ..., T_{gm} は各モノマーからなるホモポリマーのガラス転移温度(K)であり、 W_1 , W_2 , ..., W_m は各モノマー由来の構成単位の前記共重合体(A)における重量分率である。各モノマー由来の構成単位の重量分率としては、共重合体合成時の各モノマーの全モノマーに対する仕込み割合を用いることができる。

[0079] 前記Foxの式における各モノマーからなるホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、Polymer Handbook Fourth Edition (Wiley-Interscience 2003)記載の値を用いることができる。なお、上記文献に T_g が記載されていないモノマーについては、例えば、上述した方法により得られた値を用いる。

[0080] 第1の粘着剤組成物において、(メタ)アクリル系共重合体(A1)の含有量は、組成物中の有機溶媒を除く固形分100質量%中、通常は60~9

9.95質量%、好ましくは70～99.5質量%、特に好ましくは80～99.0質量%である。(メタ)アクリル系共重合体(A1)の含有量が前記範囲にあると、粘着剤としての性能のバランスがとれ、粘着特性に優れる。

[0081] 第2の粘着剤組成物において、(メタ)アクリル系共重合体(A2)の含有量は、組成物中の有機溶媒を除く固形分100質量%中、通常は60～98.0質量%、好ましくは70～96.2質量%、特に好ましくは80～92.6質量%である。(メタ)アクリル系共重合体(A2)の含有量が前記範囲にあると、粘着剤としての性能のバランスがとれ、粘着特性に優れる。

[0082] [架橋剤(B)]

第1の粘着剤組成物は、芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤(B1)をさらに含有する。第2の粘着剤組成物は、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤(B2)をさらに含有する。

[0083] 《イソシアネート系架橋剤(B1)》

イソシアネート系架橋剤(B1)としては、1分子中のイソシアネート基数が2以上の、芳香環を有さないイソシアネート化合物が通常用いられる。架橋剤(B1)により(メタ)アクリル系共重合体(A1)を架橋することで、耐久性に優れた架橋体(ネットワークポリマー)を形成することができる。また、芳香環を有さない架橋剤(B1)を光弾性係数が $-200 \sim +200$ の範囲にある共重合体(A1)とともに用いることにより、光弾性係数が $-200 \sim +200$ の範囲にある粘着剤層を形成することができる。

[0084] 架橋剤(B1)のイソシアネート基数は、通常は2以上であり、好ましくは2～8であり、より好ましくは3～6である。イソシアネート基数が前記範囲にあると、(メタ)アクリル系共重合体(A1)と架橋剤(B1)との架橋反応効率の点、および粘着剤層の柔軟性を保つ点で好ましい。

[0085] 1分子中のイソシアネート基数が2のジイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、テ

トラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の炭素数4～30の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロペンチルジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の炭素数7～30の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

[0086] 1分子中のイソシアネート基数が3以上のイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。

また、架橋剤（B1）としては、例えば、イソシアネート基数が2または3以上の上記イソシアネート化合物の、多量体（例えば2量体または3量体、ビウレット体、イソシアヌレート体）、誘導体（例えば、多価アルコールと2分子以上の上記ジイソシアネート化合物との付加反応生成物）、重合物が挙げられる。前記誘導体における多価アルコールとしては、低分子量多価アルコールとして、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリール等の3価以上のアルコールが挙げられ；高分子量多価アルコールとして、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールが挙げられる。

[0087] このようなイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体またはイソシアヌレート体、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物（例えばヘキサメチレンジイソシアネートの3分子付加物）、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネートが挙げられる。

[0088] 架橋剤（B 1）の中でも、エージング性および光漏れ防止性を向上させることができる点で、ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤が好ましい。ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびその誘導体、ビウレット体またはイソシアヌレート体が挙げられる。また、市販品としては、例えば、綜研化学（株）製「D-94」が挙げられる。

[0089] 架橋剤（B 1）は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

第1の粘着剤組成物において、架橋剤（B 1）の含有量は、（メタ）アクリル系共重合体（A 1）100質量部に対して、通常は0.05～10質量部、好ましくは0.5～8質量部、より好ましくは1～5質量部である。架橋剤（B 1）の含有量が前記範囲にあると、耐久性と光漏れ防止性のバランスが取りやすい点で好ましい。

[0090] 《イソシアネート系架橋剤（B 2）》

イソシアネート系架橋剤（B 2）としては、1分子中のイソシアネート基数が2以上の、芳香環を有するイソシアネート化合物が通常用いられる。架橋剤（B 2）により（メタ）アクリル系共重合体（A 2）を架橋することで、耐久性に優れた架橋体（ネットワークポリマー）を形成することができる。また、芳香環を有する架橋剤（B 2）を光弾性係数が-200未満の範囲にある共重合体（A 2）とともに用いることにより、光弾性係数が-200～+200の範囲にある粘着剤層を形成することができる。

[0091] 架橋剤（B 2）のイソシアネート基数は、通常は2以上であり、好ましくは2～8であり、より好ましくは3～6である。イソシアネート基数が前記範囲にあると、（メタ）アクリル系共重合体（A 2）と架橋剤（B 2）との架橋反応効率の点、および粘着剤層の柔軟性を保つ点で好ましい。

[0092] 1分子中のイソシアネート基数が2のジイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ジイソシアネートが挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニル

エーテルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルプロパンジイソシアネート等の炭素数8～30の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

[0093] 1分子中のイソシアネート基数が3以上のイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネートが挙げられる。具体的には、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネートが挙げられる。

[0094] また、架橋剤（B2）としては、例えば、イソシアネート基数が2または3以上の上記イソシアネート化合物の、多量体（例えば2量体または3量体、ビウレット体、イソシアヌレート体）、誘導体（例えば、多価アルコールと2分子以上の上記ジイソシアネート化合物との付加反応生成物）、重合物が挙げられる。前記誘導体における多価アルコールとしては、低分子量多価アルコールとして、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリール等の3価以上のアルコールが挙げられ；高分子量多価アルコールとして、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールが挙げられる。

[0095] このようなイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの3量体、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネートのビウレット体またはイソシアヌレート体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートまたはキシリレンジイソシアネートとの反応生成物（例えばトリレンジイソシアネートまたはキシリレンジイソシアネートの3分子付加物）、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネートが挙げられる。

[0096] 架橋剤（B2）の中でも、エージング性および光漏れ防止性を向上させることができる点で、トリレンジイソシアネート系架橋剤およびキシリレンジイソシアネート系架橋剤から選択される少なくとも1種が好ましく、トリレンジイソシアネート系架橋剤がより好ましい。トリレンジイソシアネート系

架橋剤としては、例えば、トリレンジイソシアネート、およびその誘導体、ビウレット体またはイソシアヌレート体が挙げられる。キシリレンジイソシアネート系架橋剤としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、およびその誘導体、ビウレット体またはイソシアヌレート体が挙げられる。また、市販品としては、例えば、綜研化学（株）製「L-45」が挙げられる。

[0097] 架橋剤（B2）は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

第2の粘着剤組成物において、架橋剤（B2）の含有量は、（メタ）アクリル系共重合体（A2）100質量部に対して、通常は2質量部以上、好ましくは4～30質量部、より好ましくは8～15質量部である。架橋剤（B2）の含有量が前記範囲にあると、光弾性係数が負の共重合体（A2）を含む組成物でも、光弾性係数が0近辺の層を形成することができ、したがって、耐久性と光漏れ防止性のバランスが取りやすい点で好ましい。

[0098] 《その他の架橋剤》

第1、第2の粘着剤組成物は、得られる粘着剤層の光弾性係数が上記範囲にある限り、それぞれ、上記架橋剤（B1）または上記架橋剤（B2）以外のその他の架橋剤をさらに含有してもよい。例えば、粘着剤層の光弾性係数をプラス側に大きくシフトさせることのない架橋剤を上記架橋剤とともに併用することで、光弾性係数を後述する範囲に維持しながら、耐久性をより向上させることもできる。

[0099] その他の架橋剤としては、架橋性官能基含有モノマー由来の架橋性官能基と架橋反応を起こすことができる成分であれば特に限定されないが、例えば、金属キレート化合物（B3）、エポキシ化合物（B4）が挙げられる。

[0100] 第1、第2の粘着剤組成物において、その他の架橋剤を用いる場合のその含有量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）100質量部に対して、好ましくは2質量部以下、より好ましくは0.01～1.5質量部、さらに好ましくは0.03～1質量部である。

[0101] ＜金属キレート化合物（B3）＞

金属キレート化合物（B3）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、ジルコニウム等の多価金属に、アルコキシド、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等が配位した化合物が挙げられる。

[0102] これらの中でも、特にアルミキレート化合物が好ましい。具体的には、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムセカンダリーブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネートが挙げられる。また、市販品としては、例えば、綜研化学（株）製「M-12AT」が挙げられる。

[0103] 金属キレート化合物（B3）は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

金属キレート化合物（B3）は、配位結合により（メタ）アクリル系共重合体（A）を架橋する（疑似架橋）。架橋剤として金属キレート化合物（B3）をさらに用いる場合、室温時には前記架橋が維持され、ポリマーが凝集性を発揮するのに対して、高温時には前記架橋が一部解かれ、粘着剤層がより優れた柔軟性を示す。

[0104] 《エポキシ化合物（B4）》

エポキシ化合物（B4）としては、1分子中のエポキシ基数が2以上のエポキシ化合物が通常用いられる。例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,3-ビス（N,N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジルアミノフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、m-N,N-ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルトルイジン、N,N-ジグリシジルアニリンが挙げられる。また、市販品としては、例えば、綜研化学（株）製「E-5C」が挙げられる。

[0105] 〔シランカップリング剤（C）〕

本発明の粘着剤組成物は、さらにシランカップリング剤（C）を含有することが好ましい。シランカップリング剤（C）は、粘着剤層をガラス板等の被着体に対して強固に接着させ、高温熱環境下で偏光板の剥がれを防止する点に寄与する。

[0106] シランカップリング剤（C）としては、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、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の重合性不飽和基含有シランカップリング剤；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トリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シランカップリング剤、3-オキソブタン酸-3-（トリメトキシシリル）プロピルが挙げられる。また、市販品としては、例えば、綜研化学（株）製「A-50」が挙げられる。

[0107] 本発明の粘着剤組成物において、シランカップリング剤（C）の含有量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）100質量部に対して、通常は1質量部以下、好ましくは0.01～1質量部、より好ましくは0.05～0.5質量部である。含有量が前記範囲にあると、高温熱環境下における偏光板の剥がれや、高温環境下におけるシランカップリング剤（C）のブリードが防止される傾向にある。

[0108] 〔帯電防止剤（D）〕

帯電防止剤（D）は、例えば、本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層の表面抵抗値を低下させるために使用することができる。帯電防止剤（D）としては、例えば、界面活性剤、イオン性化合物、導電性ポリマーが挙

げられる。

[0109] 界面活性剤としては、例えば、4級アンモニウム塩類、アミド4級アンモニウム塩類、ピリジウム塩類、第1級～第3級アミノ基等のカチオン性基を有するカチオン性界面活性剤；スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基等のアニオン性基を有するアニオン性界面活性剤；アルキルベタイン類、アルキルイミダゾリニウムベタイン類、アルキルアミノオキサイド類、アミノ酸硫酸エステル類等の両性界面活性剤、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸エステル類、N-ヒドロキシエチル-N-2-ヒドロキシアルキルアミン類、アルキルジエタノールアミド類等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

[0110] また、界面活性剤として重合性基を有する反応型乳化剤も挙げられ、上記の界面活性剤または反応性乳化剤を含むモノマー成分を高分子量化したポリマー系界面活性剤を用いることもできる。

[0111] イオン性化合物は、カチオン部とアニオン部とから構成され、室温下（23℃／50％RH）では、固体状および液体状のいずれであってもよい。

イオン性化合物を構成するカチオン部としては、無機系カチオンまたは有機系カチオンのいずれか一方であっても双方であってもよい。無機系カチオンとしては、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンが好ましく、帯電防止性が優れた Li^+ 、 Na^+ および K^+ がより好ましい。有機系カチオンとしては、例えば、ピリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピロリンカチオン、ピロールカチオン、イミダゾリウムカチオン、テトラヒドロピリミジニウムカチオン、ジヒドロピリミジニウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピラゾリニウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、トリアルキルスルホニウムカチオン、テトラアルキルホスホニウムカチオンおよびこれらの誘導体が挙げられる。

[0112] イオン性化合物を構成するアニオン部としては、カチオン部とイオン結合してイオン性化合物を形成し得るものであれば特に制限されない。具体的に

は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(F_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 NbF_6^- 、 TaF_6^- 、 $(CN)_2N^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $C_3F_7COO^-$ および $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ が挙げられる。これらの中では、フッ素原子を含むアニオンは、低融点のイオン性化合物を与えるので好ましく、 $(F_2SO_2)_2N^-$ および $(CF_3SO_2)_2N^-$ がとりわけ好ましい。

[0113] イオン性化合物としては、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（ジフルオロスルホニル）イミド、リチウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メタン、カリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、カリウムビス（ジフルオロスルホニル）イミド、1-エチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ヘキシル-4-メチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-オクチル-4-メチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-オクチル-4-メチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、1-オクチル-4-メチルピリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、トリブチルメチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、トリブチルメチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、（N，N-ジエチル-N-メチル-N-（2-メトキシエチル）アンモニウムテトラフルオロボレート、N，N-ジエチル-N-メチル-N-（2-メトキシエチル）アンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-オクチルピリジニウムフルオロスホニウムイミド、1-オクチル-3-メチルピリジニウムトリフルオロスルホニウムイミドが好ましい。

[0114] 導電性ポリマーとしては、例えば、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールおよびこれらの誘導体が挙げられる。

本発明の粘着剤組成物において、帯電防止剤（D）の含有量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）100質量部に対して、通常は3質量部以下、好

ましくは0.01～3質量部、より好ましくは0.05～2.5質量部である。

[0115] 〔有機溶媒（E）〕

本発明の粘着剤組成物は、その塗布性を調整するため、有機溶媒（E）を含有することが好ましい。有機溶媒としては、（メタ）アクリル系共重合体（A）の製造条件の欄で重合溶媒として例示した溶媒が挙げられる。例えば、上記共重合で得られた、（メタ）アクリル系共重合体（A）および重合溶媒を含むポリマー溶液と、架橋剤（B）とを混合して、粘着剤組成物を調製することができる。本発明の粘着剤組成物において、有機溶媒（E）の含有量は、通常は50～90質量%、好ましくは60～85質量%である。

[0116] なお、本明細書において「固形分」とは、粘着剤組成物中の含有成分のうち上記有機溶媒（E）を除いた全成分をいい、「固形分濃度」とは、粘着剤組成物100質量%に対する前記固形分の割合をいう。

[0117] 〔添加剤〕

本発明の粘着剤組成物は、上記成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、光安定剤、金属腐蝕防止剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋促進剤、前記（A）以外の（メタ）アクリル系重合体およびリワーク剤から選択される1種または2種以上を含有してもよい。

[0118] 〔偏光板用粘着剤組成物の調製〕

本発明の粘着剤組成物は、（メタ）アクリル系共重合体（A）と架橋剤（B）と、必要に応じて他の成分とを、従来公知の方法により混合することで調製することができる。例えば、（メタ）アクリル系共重合体（A）を合成する際に得られた、当該ポリマーを含むポリマー溶液に、架橋剤（B）と必要に応じて他の成分とを配合することが挙げられる。

[0119] 本発明の粘着剤組成物を用いて、偏光子の片面のみに偏光子保護膜を有する偏光板、および偏光子の両面に偏光子保護膜を有さない偏光板上に、粘着剤層を形成した際にも、光漏れ現象を抑制することができる。また、本発明では、偏光子に粘着剤層が直接接触する構成でも、高温・高湿熱環境下にお

いて、粘着剤層の断裂、偏光板の剥がれ等を抑制することができる。

上記組成物は、液晶セルを構成する基板と偏光子との貼り合わせ用途に好適である。

[0120] 〔偏光板用粘着剤層〕

本発明の第1の偏光板用粘着剤層は、上述の第1の粘着剤組成物より形成される。本発明の第2の偏光板用粘着剤層は、上述の第2の粘着剤組成物より形成される。第1および第2の粘着剤層を総称して「本発明の粘着剤層」ともいう。

[0121] 本発明の粘着剤組成物を用いることで、以下の光弾性特性を有する粘着剤層を形成することができる。本発明の粘着剤層の光弾性係数は、 $-200 \sim +200$ であり、好ましくは $-150 \sim +150$ 、より好ましくは $-100 \sim +100$ 、さらに好ましくは $-70 \sim +70$ である。光弾性係数の単位は、「 $\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 」である。

[0122] 上記光弾性係数は、例えば、上記粘着剤層同士を複数回貼り合わせ、厚さ約1.0mmの積層体を作製し、この積層体について、測定波長633nmで測定される。測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0123] 本発明の粘着剤層は、以上の特性を有することから、高温・高湿熱環境下において光漏れ防止性に優れている。また、本発明の粘着剤層は耐久性に優れているため、粘着剤層の断裂、偏光板からの粘着剤層の剥がれが発生しにくい。

[0124] 本発明の粘着剤層は、偏光板の歪み抑制、凝集力、接着力、再剥離性の観点から、ゲル分率が、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50～97質量%、さらに好ましくは60～95質量%である。ゲル分率が前記範囲にあると、粘着剤層は優れた耐久性を示す。測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0125] 本発明の粘着剤層は、例えば、上述の粘着剤組成物中の架橋反応を進めることにより、具体的には（メタ）アクリル系共重合体（A）を架橋剤（B）で架橋することにより得られる。

[0126] 粘着剤層の形成条件は、例えば以下のとおりである。本発明の粘着剤組成物を支持体上に塗布し、溶媒の種類によっても異なるが、通常は50～150℃、好ましくは60～100℃で、通常は1～10分間、好ましくは2～7分間乾燥して溶媒を除去し、塗膜を形成する。乾燥後の塗膜の膜厚は、通常は5～75μm、好ましくは10～50μmであり、最終的に得られる粘着剤層の膜厚も前記範囲が好ましい。膜厚は、例えば、ダイヤルシックネスゲージによって測定することができる。

[0127] 粘着剤層は、以下の条件で形成することが好ましい。本発明の粘着剤組成物を支持体上に塗布して上記条件で塗膜を形成し、必要に応じて前記塗膜上にカバーフィルムを貼付した後、通常は3日以上、好ましくは7～10日間、通常は5～60℃、好ましくは15～40℃、通常は30～70%RH、好ましくは40～70%RHの環境下で養生する。上記のような熟成条件で架橋を行うと、効率よく架橋体（ネットワークポリマー）の形成が可能である。

[0128] 粘着剤組成物の塗布方法としては、公知の方法、例えばスピンコート法、ナイフコート法、ロールコート法、バーコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などにより、所定の厚さになるように塗布する方法を用いることができる。

[0129] 支持体およびカバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィンフィルムなどのプラスチックフィルムが挙げられる。

[0130] 〔偏光板用粘着シート〕

本発明の偏光板用粘着シートは、本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する。粘着シートとしては、例えば、上記粘着剤層のみを有する両面粘着シート、基材と、基材の両面に形成された上記粘着剤層とを有する両面粘着シート、基材と、基材の一方の面に形成された上記粘着剤層を有する片面粘着シート、およびそれら粘着シートの粘着剤層の基材と接していな

い面に剥離処理されたカバーフィルムが貼付された粘着シートが挙げられる。

[0131] 基材およびカバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィンフィルムなどのプラスチックフィルムが挙げられる。

[0132] 粘着剤層の形成条件は、〔偏光板用粘着剤層〕の欄に記載した条件と同様である。

粘着剤層の膜厚は、粘着性能維持の観点から、通常は5～75 μm 、好ましくは10～50 μm である。基材およびカバーフィルムの膜厚は、特に限定されないが、通常は10～125 μm 、好ましくは25～75 μm である。

[0133] 〔粘着剤層付き偏光板〕

本発明の粘着剤層付き偏光板は、偏光子と、前記偏光子の少なくとも一方の面に直接積層された、本発明の粘着剤組成物より形成された粘着剤層とを有する。なお、本明細書では、「偏光板」は「偏光フィルム」を包含する意味で用いる。

[0134] 偏光板としては、従来公知の偏光フィルムを使用することができる。例えば、偏光子そのもの、偏光子と、偏光子上に配置された偏光子保護膜とを有する多層フィルムが挙げられる。本発明では、偏光子に上記粘着剤層が直接接して配置されることから、例えば、偏光子の片面のみに偏光子保護膜が配置され、他方の面に偏光子保護膜が配置されていない構成、偏光子の両面に偏光子保護膜が配置されていない構成が挙げられる。

[0135] 偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂からなるフィルムに偏光成分を含有させて、延伸することにより得られる延伸フィルムが挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、エチレン－酢酸ビニル共重合体の鹼化物が挙げられる。偏光成分としては、例えば、ヨウ素また

は二色性染料が挙げられる。

[0136] 偏光子保護膜としては、例えば、熱可塑性樹脂からなるフィルムが挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、トリアセチルセルロース等のセルロース樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、環状ポリオレフィン樹脂（ノルボルネン系樹脂）、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、およびこれらの樹脂から選択される２種以上の混合物が挙げられる。

[0137] 偏光板の厚さは、通常は $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。本発明では、偏光子上に形成される偏光子保護膜を省略することができるため、偏光板を薄型化することができる。

[0138] 本発明では、上記粘着剤層が、偏光子に直接接して形成される。本発明の粘着剤層付き偏光板としては、例えば、偏光子保護膜と偏光子と上記粘着剤層とがこの順で積層された構成、上記粘着剤層と偏光子保護膜と偏光子と上記粘着剤層とがこの順で積層された構成、上記粘着剤層と偏光子と上記粘着剤層とがこの順で積層された構成が挙げられる。これらの構成では、粘着剤層上には最外層として上述したカバーフィルムが配置されていてもよい。

[0139] 偏光子表面に粘着剤層を形成する方法に特に制限はなく、偏光子表面に上記粘着剤組成物を塗布し乾燥および熟成させる方法、本発明の偏光板用粘着シートが有する粘着剤層を偏光子表面に貼付または転写し熟成させる方法が挙げられる。乾燥および熟成の条件やゲル分率の範囲等は、〔偏光板用粘着剤層〕の欄に記載した条件と同様である。

[0140] 粘着剤層の厚さは、通常は $5 \sim 75 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。なお、粘着剤層は、偏光子の少なくとも一方の面上で偏光子と接して形成されていればよく、偏光子の片面のみに粘着剤層が形成される態様、偏光子の両面に粘着剤層が形成される態様が挙げられる。

[0141] また、上記偏光板には、例えば保護層、防眩層、位相差層、視野角向上層等の他の機能を有する層が積層されていてもよい。

上記のようにして得られる本発明の粘着剤層付き偏光板を液晶セルの基板表面に設けることにより液晶素子が製造される。ここで液晶セルは、液晶層が2枚の基板に挟まれた構造を有している。液晶セルが有する基板としては、例えばガラス板が挙げられる。基板の厚さとしては、通常は0.05～3 mm、好ましくは0.2～1 mmである。

実施例

[0142] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り、「部」は「質量部」を示す。

[0143] 〔GPC〕

(メタ) アクリル系共重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC法) により、下記条件で、重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) を求めた。

- ・測定装置：HLC-8320GPC (東ソー (株) 製)
- ・GPCカラム構成：以下の4連カラム (すべて東ソー (株) 製)
 - (1) TSKgel HxL-H (ガードカラム)
 - (2) TSKgel GMHxL
 - (3) TSKgel GMHxL
 - (4) TSKgel G2500HxL
- ・流速：1.0 mL/min
- ・カラム温度：40℃
- ・サンプル濃度：1.5% (w/v) (テトラヒドロフランで希釈)
- ・移動相溶媒：テトラヒドロフラン
- ・標準ポリスチレン換算

[0144] 〔光弾性係数〕

(メタ) アクリル系共重合体について、光弾性係数は以下の様にして測定した。

合成例で得られた、(メタ) アクリル系共重合体を含むホリマー溶液を、

剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離処理面に塗布し、90℃で3分間乾燥して、乾燥膜厚20μmの塗膜（ポリマー層）を形成した。乾燥膜厚20μmのポリマー層同士を23℃/50%RH環境下で複数回貼り合わせ、50℃/5atmに調整されたオートクレーブで20分間処理して、厚さ1.0mmのポリマー層を作製した。厚さ1.0mmのポリマー層を15mm×50mmの大きさに裁断して、これを自動波長走査型エリプソメータ（型式「M-220」、日本分光（株）製）に治具を用いて取り付け、リタデーションを、応力を変えながら測定波長633nmで測定した。応力を横軸に、リタデーションを縦軸にとったときの直線の傾きを、上記（メタ）アクリル系共重合体の光弾性係数とした。

[0145] 〔合成例1〕

攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素導入管を備えた反応装置に、n-ブチルアクリレート76.5部、フェノキシエチルアクリレート19.0部、アクリル酸1.5部、アクリルアミド3.0部および酢酸エチル溶媒100部を仕込み、窒素ガスを導入しながら80℃に昇温した。次いで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部を加え、窒素ガス雰囲気下、80℃で6時間重合反応を行った。反応終了後、酢酸エチルにて希釈し、固形分濃度30質量%のポリマー溶液を調製した。得られた（メタ）アクリル系共重合体1の重量平均分子量（Mw）は80万であり、分子量分布（Mw/Mn）は7.5であり、光弾性係数は $-58 \times 10^{-12} \text{ (m}^2/\text{N)}$ であった。

[0146] 〔合成例2～3〕

重合反応に用いたモノマー成分を表1に記載したとおりに変更したこと以外は合成例1と同様に行い、固形分濃度30質量%のポリマー溶液を調製した。結果を表1に示す。

[0147]

[表1]

表1

		合成例1	合成例2	合成例3
(メタ)アクリル系共重合体		1	2	3
モノマー成分	n-ブチルアクリレート	76.5	76.8	60.95
	メチルアクリレート		20.0	
	フェノキシエチルアクリレート	19.0		3.0
	ベンジルアクリレート			30.0
	アクリル酸	1.5	3.0	3.0
	2-ヒドロキシエチルアクリレート		0.2	0.05
	アクリルアミド	3.0		
	メトキシエチルアクリレート			3.0
Mw(万)		80	50	110
Mw/Mn		7.5	2.5	5.6
光弾性係数($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$)		-58	-252	271
共重合体(A1)および(A2)への分類		A1該当	A2該当	A1, A2のいずれにも該当せず

[0148] [実施例 A 1](1) 粘着剤組成物の調製

合成例1で得られたポリマー溶液（固形分濃度30質量%）と、当該溶液に含まれる（メタ）アクリル系共重合体1 100部（固形分量）に対して、イソシアネート化合物として綜研化学（株）製「D-94」2.0部（固形分量）および金属キレート化合物として綜研化学（株）製「M-12AT」0.2部（固形分量）と、シランカップリング剤として綜研化学（株）製「A-50」（固形分100質量%）0.2部とを混合して、粘着剤組成物を得た。

[0149] (2) 粘着シートの作製

剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上に、上記（1）で得られた粘着剤組成物を、泡抜け後、ドクターブレードを用いて塗布し、90℃で3分間乾燥して、乾燥膜厚20 μm の塗膜を形成した。塗膜の前記PETフィルムの貼付面とは反対面に、剥離処理されたPETフィルムをさらに貼り合わせ、23℃/50%RH環境下で7日間静置して熟成させて、2枚のPETフィルムに挟まれた厚さ20 μm の粘着剤層を有する粘着シートを得た。

[0150] (3) 粘着剤層付き偏光板の作製

剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上に、上記（１）で得られた粘着剤組成物を、泡抜け後、ドクターブレードを用いて塗布し、90℃で3分間乾燥して、乾燥膜厚20μmの塗膜を有するシートを得た。当該シートの塗膜面と、偏光子であるポリビニルアルコールフィルムと偏光子保護膜であるトリアセチルセルロースフィルムとからなる2層構成（厚さ60μm）の偏光板の、ポリビニルアルコールフィルム面とが接するように貼り合わせ、23℃／50％RHの条件で7日間静置して熟成させて、PETフィルムと厚さ20μmの粘着剤層と偏光子と偏光子保護膜とを有する粘着剤層付き偏光板を得た。

[0151] 〔実施例B1～B2、比較例A1～A2、B1～B3〕

実施例A1において、ポリマー溶液を各合成例で得られたポリマー溶液に変更し、および／または配合組成を表2に記載したとおりに変更したこと以外は実施例A1と同様にして、粘着剤組成物、粘着シートおよび粘着剤層付き偏光板を得た。

[0152] 〔評価〕

〔ゲル分率〕

実施例・比較例で得られた粘着シートの粘着剤層から、粘着剤約0.1gをサンプリング瓶に採取し、酢酸エチル30mLを加えて4時間振盪した後、このサンプル瓶の内容物を200メッシュのステンレス製金網で濾過し、金網上の残留物を100℃で2時間乾燥して乾燥重量を測定した。次式により、粘着剤のゲル分率を求めた。

$$\cdot \text{ゲル分率}(\%) = (\text{乾燥重量} / \text{粘着剤採取重量}) \times 100(\%)$$

[0153] 〔光弾性係数〕

実施例・比較例で得られた粘着シートにおいて、PETフィルムを剥離し、厚さ20μmの粘着剤層同士を23℃／50％RH環境下で複数回貼り合わせ、50℃／5atmに調整されたオートクレーブで20分間処理して、厚さ1.0mmの粘着剤層を作製した。厚さ1.0mmの粘着剤層を15mm×50mmの大きさに裁断して、これを自動波長走査型エリプソメータ（

型式「M-220」、日本分光（株）製）に治具を用いて取り付け、リタデーションを、応力を変えながら測定波長633nmで測定した。応力を横軸に、リタデーションを縦軸にとったときの直線の傾きを、粘着剤層の光弾性係数とした。

[0154] 〔光漏れ試験〕

実施例・比較例で得られた2枚の粘着剤付き偏光板（PETフィルム／粘着剤層／偏光子／偏光子保護膜からなる積層体）を310mm×385mmの大きさに裁断して、試験片を作成した。試験片からPETフィルムを剥離し、ラミネーターロールを用いて、粘着剤層／偏光子／偏光子保護膜からなる積層体を、厚さ0.5mmのガラス板の両側に互いに偏光軸が直交するように、かつ粘着剤層とガラス板とが接するように貼着した。得られた積層体を、50℃／5atmに調整されたオートクレーブに20分間保持して、試験板を作成した。この試験板を温度80℃／dryの条件下に500時間放置して、以下の基準で光漏れの観察を行った。

AA：光漏れは観察されなかった

BB：光漏れが僅かに観察された

CC：光漏れが明らかに観察された

[0155] 〔耐久性試験（耐熱性・耐湿熱性試験）〕

実施例・比較例で得られた粘着剤層付き偏光板（PETフィルム／粘着剤層／偏光子／偏光子保護膜からなる積層体）を150mm×250mmの大きさに裁断して、試験片を作成した。試験片からPETフィルムを剥離し、ラミネーターロールを用いて、粘着剤層／偏光子／偏光子保護膜からなる積層体を、厚さ0.5mmのガラス板の片面に、粘着剤層とガラス板とが接するように貼着した。得られた積層体を、50℃／5atmに調整されたオートクレーブ中に20分間保持して、試験板を作成した。同様の試験板を2枚作成した。前記試験板を、温度80℃／dryの条件下（耐熱性）または温度60℃／湿度90％RHの条件下（耐湿熱性）に500時間放置し、以下の基準で欠陥（発泡、浮き、剥がれ）を観察して評価した。

A A : 欠陥無し

B B : 欠陥面積が5 %以下であり、実用上問題無し

C C : 欠陥面積が5 %を超え、実用上問題有り

[0156]

[表2]

表2		実施例	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
粘着剤組成物	(メタ)アクリル系共重合体架橋剤	A1	1	3	4.0	A1	1	3	4.0	A1
		D-94	2.0			D-94	2.0			D-94
		L-45				L-45				L-45
		E-5C				E-5C				E-5C
		M-12AT	0.2			M-12AT	0.2			M-12AT
物性値	シランカップリング剤	A-50	0.2	0.2	0.2	A-50	0.2	0.2	0.2	A-50
		ゲル分率(質量%)	75	89	85	ゲル分率(質量%)	75	89	85	ゲル分率(質量%)
		光弾性係数(×10 ¹² m ² /N)	-60	268	359	光弾性係数(×10 ¹² m ² /N)	-60	268	359	光弾性係数(×10 ¹² m ² /N)
		光漏れ防止性	AA	CC	CC	光漏れ防止性	AA	CC	CC	光漏れ防止性
		耐熱性能(80℃×500h)	AA	BB	BB	耐熱性能(80℃×500h)	AA	BB	BB	耐熱性能(80℃×500h)
物性値	耐湿熱性能(60℃/90%×500h)	BB	BB	BB	BB	耐湿熱性能(60℃/90%×500h)	BB	BB	BB	耐湿熱性能(60℃/90%×500h)
		D-94:ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤				D-94:ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤				D-94:ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤
		L-45:トリレンジイソシアネート系架橋剤				L-45:トリレンジイソシアネート系架橋剤				L-45:トリレンジイソシアネート系架橋剤
		E-5C:エポキシ系架橋剤				E-5C:エポキシ系架橋剤				E-5C:エポキシ系架橋剤
		M-12AT:アルミキレート系架橋剤				M-12AT:アルミキレート系架橋剤				M-12AT:アルミキレート系架橋剤

[0157] ・ D - 9 4 : ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤
(綜研化学(株)製、固形分90質量%)

- ・ L-45 : トリレンジイソシアネート系架橋剤
(綜研化学(株)製、固形分45質量%、酢酸エチル／トルエン溶液)
- ・ E-5C : エポキシ系架橋剤
(綜研化学(株)製、固形分5質量%)
- ・ M-12AT : アルミキレート系架橋剤 (綜研化学(株)製、固形分10質量%、トルエン／アセチルアセトン溶液)
- ・ A-50 : シランカップリング剤
(綜研化学(株)製、固形分50質量%、トルエン溶液)

請求の範囲

- [請求項1] ホモポリマーの光弾性係数が $-1000 \times 10^{-12} \sim -100 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a11)由来の構成単位、およびホモポリマーの光弾性係数が $+500 \times 10^{-12} \sim +2000 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の芳香環含有(メタ)アクリル酸エステル(a12)由来の構成単位を有する、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の(メタ)アクリル系共重合体(A1)と、
- 芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤(B1)と
- を含有する粘着剤組成物より形成され、
- 光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) であり、
- 偏光子に直接接して配置される
- ことを特徴とする偏光板用粘着剤層。
- [請求項2] イソシアネート系架橋剤(B1)が、ヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤である、請求項1に記載の偏光板用粘着剤層。
- [請求項3] 前記粘着剤組成物が、共重合体(A1)100質量部に対して、イソシアネート系架橋剤(B1)を0.05～10質量部含有する請求項1または2に記載の偏光板用粘着剤層。
- [請求項4] 光弾性係数が -200×10^{-12} (m^2/N) 未満である(メタ)アクリル系共重合体(A2)と、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤(B2)とを含有する粘着剤組成物より形成され、
- 光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) であり、
- 偏光子に直接接して配置される
- ことを特徴とする偏光板用粘着剤層。
- [請求項5] イソシアネート系架橋剤(B2)が、トリレンジイソシアネート系架橋剤およびキシリレンジイソシアネート系架橋剤から選択される少

なくとも1種である、請求項4に記載の偏光板用粘着剤層。

[請求項6] 前記粘着剤組成物が、共重合体(A2)100質量部に対して、イソシアネート系架橋剤(B2)を2質量部以上含有する請求項4または5に記載の偏光板用粘着剤層。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の粘着剤層を有する偏光板用粘着シート。

[請求項8] 偏光子と、前記偏光子の少なくとも一方の面に直接積層された、請求項1～6のいずれか1項に記載の粘着剤層とを有する粘着剤層付き偏光板。

[請求項9] ホモポリマーの光弾性係数が $-1000 \times 10^{-12} \sim -100 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a11)由来の構成単位、およびホモポリマーの光弾性係数が $+500 \times 10^{-12} \sim +2000 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の芳香環含有(メタ)アクリル酸エステル(a12)由来の構成単位を有する、光弾性係数が $-200 \times 10^{-12} \sim +200 \times 10^{-12}$ (m^2/N) の(メタ)アクリル系共重合体(A1)と、

芳香環を有さないイソシアネート系架橋剤(B1)とを含有し、

請求項1に記載の粘着剤層を形成するために用いられる偏光板用粘着剤組成物。

[請求項10] 光弾性係数が -200×10^{-12} (m^2/N) 未満である(メタ)アクリル系共重合体(A2)と、芳香環を有するイソシアネート系架橋剤(B2)とを含有し、

請求項4に記載の粘着剤層を形成するために用いられる偏光板用粘着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, C09J7/00, C09J11/06, C09J133/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/098182 A1 (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), paragraphs [0012] to [0032], [0036] to [0037], [0055] to [0058], [0061] to [0074]; tables 1 to 2 & JP 2010-196000 A & CN 102333838 A & TW 201040237 A & KR 10-2011-0131173 A	1-3, 7-9 4-6, 10
Y	JP 2006-259664 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), paragraph [0019] & KR 10-2006-0072086 A	4-6, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October 2016 (14.10.16)

Date of mailing of the international search report
01 November 2016 (01.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-181105 A (Fujifilm Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0021], [0146] to [0156] & US 2008/0158485 A1 paragraphs [0050], [0224] to [0243] & TW 200841053 A & KR 10-2008-0063166 A	4-6, 10
A	JP 2009-191149 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), paragraph [0040]; table 1 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, C09J7/00, C09J11/06, C09J133/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2010/098182 A1（綜研化学株式会社）2010.09.02, [0012]-[0032], [0036]-[0037], [0055]-[0058], [0061]-[0074], [表1]-[表2] & JP 2010-196000 A & CN 102333838 A & TW 201040237 A & KR 10-2011-0131173 A	1-3, 7-9 4-6, 10
Y	JP 2006-259664 A（富士写真フイルム株式会社）2006.09.28, [0019] & KR 10-2006-0072086 A	4-6, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小西 隆

2 0

4 0 8 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-181105 A (富士フイルム株式会社) 2008. 08. 07, [0021], [0146]-[0156] & US 2008/0158485 A1 [0050], [0224]-[0243] & TW 200841053 A & KR 10-2008-0063166 A	4-6, 10
A	JP 2009-191149 A (綜研化学株式会社) 2009. 08. 27, [0040], [表 1] (ファミリーなし)	1-10