

(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
2012年6月21日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/081542 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/14 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078672
- (22) 国際出願日: 2011年12月12日(12.12.2011)
- (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 2010-277229 2010年12月13日(13.12.2010) JP
特願 2011-119155 2011年5月27日(27.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東
電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1
番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 外山 雄祐
(TOYAMA, Yuusuke) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木
市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
Osaka (JP). 保井 淳(YASUI, Atsushi) [JP/JP]; 〒
5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
日東電工株式会社内 Osaka (JP). 木村 智之
(KIMURA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨
木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内 Osaka (JP). 佐竹 正之(SATAKE, Masayuki)
[JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1
番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 後藤
周作(GOTO, Shusaku) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨
木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内 Osaka (JP). 喜多川 文治(KITAGAWA, Take-
haru) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁
目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 宮
武 稔(MIYATAKE, Minoru) [JP/JP]; 〒5678680 大

阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株
式会社内 Osaka (JP). 森 智博(MORI, Tomohiro)
[JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1
番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 上条
卓史(KAMIJO, Takashi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府
茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会
社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 ユニアス国際特許事務
所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒
5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13
-9 新大阪MTビル1号館 Osaka (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, 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, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 COMPOSITION FOR OPTICAL FILMS, ADHESIVE LAYER FOR OPTICAL FILMS, ADHESIVE OP-
TICAL FILM, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学フィルム用粘着剤組成物、光学フィルム用粘着剤層、粘着型光学フィルム、および画
像表示装置

(57) Abstract: The adhesive composition for optical films containing a (meth)acrylic polymer of 300,000-1,200,000 weight average
molecular weight on gel permeation chromatography obtained by copolymerizing as monomer units 30-98.9 weight% of alkyl
(meth)acrylate, 1-50 weight% of polymerizable aromatic ring-containing monomer, and 0.1-20 weight% of hydroxyl group-contain-
ing monomer, is characterized in that the (meth)acrylic polymer does not contain carboxyl group-containing monomers as monomer
units, the content of solids is 20 weight% or more, and the solvent content is 80 weight% or less.

(57) 要約: モノマー単位として、アルキル(メタ)アクリレート30~98.9重量%、重合性芳香環含
有モノマー1~50重量%、ヒドロキシル基含有モノマー0.1~20重量%を共重合してなる、ゲル
パーミエーションクロマトグラフィーによる重量平均分子量が30万~120万の(メタ)アクリル系ポ
リマーを含有する光学フィルム用粘着剤組成物であって、(メタ)アクリル系ポリマーが、モノマー単位
としてカルボキシル基含有モノマーを含まず、かつ固形分含有量が20重量%以上であり、溶剤の含有量
が80重量%以下であることを特徴とする光学フィルム用粘着剤組成物。



WO 2012/081542 A1

明 細 書

発明の名称：

光学フィルム用粘着剤組成物、光学フィルム用粘着剤層、粘着型光学フィルム、および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、再剥離性（リワーク性）に優れ、かつ接着状態での耐久性に優れる光学フィルム用粘着剤組成物および当該粘着剤組成物により光学フィルムの少なくとも片面に粘着剤層が形成されている粘着型光学フィルムに関する。さらには、本発明は、前記粘着型光学フィルムを用いた液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、ＣＲＴ、ＰＤＰなどの画像表示装置および前面板などの画像表示装置と共に使用される部材、に関する。前記光学フィルムとしては、偏光板、位相差板、光学補償フィルム、輝度向上フィルムや、反射防止フィルムなどの表面処理フィルム、さらにはこれらが積層されているものを用いることができる。

背景技術

[0002] 液晶表示装置および有機ＥＬ表示装置などは、その画像形成方式から、例えば、液晶表示装置では、液晶セルの両側に偏光素子を配置することが必要不可欠であり、一般的には偏光板が貼着されている。また液晶パネルおよび有機ＥＬパネルなどの表示パネルには偏光板の他に、ディスプレイの表示品位を向上させるために様々な光学素子が用いられるようになってきている。また液晶表示装置や有機ＥＬ表示装置、ＣＲＴ、ＰＤＰなどの画像表示装置を保護したり、高級感を付与したり、デザインを差別化するために前面板が使用されている。これら液晶表示装置および有機ＥＬ表示装置などの画像表示装置や前面板などの画像表示装置と共に使用される部材には、例えば、着色防止としての位相差板、液晶ディスプレイの視野角を改善するための視野角拡大フィルム、さらにはディスプレイのコントラストを高めるための輝度向上フィルム、表面の耐擦傷性を付与するために用いられるハードコートフ

ィルム、画像表示装置に対する写り込みを防止するためのアンチグレア処理フィルム、アンチリフレクティブフィルム、ローリフレクティブフィルムなどの反射防止フィルムなどの表面処理フィルムが用いられている。これらのフィルムは総称して光学フィルムと呼ばれる。

[0003] 前記光学フィルムを液晶セルおよび有機ELパネルなどの表示パネル、または前面板に貼着する際には、通常、粘着剤が使用される。また、光学フィルムと液晶セルおよび有機ELパネルなどの表示パネル、または前面板、または光学フィルム間の接着は、通常、光の損失を低減するため、それぞれの材料は粘着剤を用いて密着されている。このような場合に、光学フィルムを固着させるのに乾燥工程を必要としないことなどのメリットを有することから、光学フィルムの片側に予め粘着剤層として設けられた粘着型光学フィルムが一般的に用いられる。

[0004] 粘着型光学フィルムを液晶セルに貼り合わせる際、貼り合わせ位置を誤ったり、貼合せ面に異物が噛み込んだりしたような場合にも粘着型光学フィルムを液晶パネルから剥離し、液晶セルを再利用する場合がある。粘着型光学フィルムを液晶パネルから剥離する際には、液晶セルのギャップを変化させたり、粘着型光学フィルムを破断させるような接着状態にならないこと、すなわち粘着型光学フィルムを容易に剥離できる再剥離性（リワーク性）が必要とされる。しかし、粘着型光学フィルムの耐久性を重視して、単に接着性を向上させると再剥離性が悪くなる。

[0005] 粘着型光学フィルム用粘着剤としては、その耐候性や透明性などの利点のためにアクリル系粘着剤が一般的に使用されている。アクリル系粘着剤を用いて粘着剤層を形成する際には、高分子量ポリマーを用いるのが通常である。

[0006] 例えば、アクリルポリマーの重量平均分子量が10万以下の成分が15重量%以下であり、100万以上の成分が10重量%以上の光学部材用の粘着剤（特許文献1）、重量平均分子量が50万以上で、 M_w/M_n が4以下のアクリルポリマーにエポキシ基含有シランカップリング剤の光学部材用の粘

着剤（特許文献２）、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミド基を必須成分とする重量平均分子量１００万～２００万の光学部材用粘着剤（特許文献３）が提案されている。さらにアクリルポリマーのゲル分率が５０～９０％で、その際の未架橋成分の重量平均分子量が１０万以上の光学部材用粘着剤（特許文献４）が開示されている。

[0007] しかしながら、アクリルポリマーの重量平均分子量が１００万以上になると、ポリマー溶液の粘度が高くなるために、各種支持体フィルムに塗工できる濃度は、１５重量％程度になり、それ以上に濃度を上げると塗工時に塗工面が荒れるという問題があり、使用溶剂量が多くなるという課題が生じる。一方、分子量が低いポリマーであれば、濃度４０重量％まで上げることができるが、耐久性が充分でなかった。特許文献１や特許文献４では、固形分濃度は各々４０重量％、２０重量％にもし得るが、ポリマー中の低分子量成分を除去する工程が煩雑であるという問題があった。

[0008] さらに、アクリルポリマーの分子量が高くなると、ポリマー重合時に副生物として異物（マイクロゲル）の発生が多くなるという問題がある。粘着剤組成物は通常、工程内で異物除去のためにメッシュろ過を繰り返し、最終選別工程でも光学フィルム上に異物があれば除外する。しかしながら、マイクロゲルの発生量が多いと、異物除去のための工程数が多くなり、塗工までの生産性を大きく下げることになる。また、最終選別工程においてマイクロゲル量の規格を厳しく設定すると、歩留まりが著しく低下する。さらに、マイクロゲル量の規格を厳しく設定しても、不良品を除外しきれず、市場に流通するリスクが高まることが問題となっていた。最近では、ＬＥＤバックライトの普及率が増加しており、それに伴い高輝度化が進んでいる。一般に、バックライト輝度やパネルコントラストの低い被着体用の従来の粘着剤組成物では、マイクロゲルが問題とならないレベルであっても、ＬＥＤバックライトなどの高輝度の被着体ではマイクロゲルに起因した欠点が問題となる場合がある。同時に、特にモバイル用途にて、タッチパネル化の普及率が増加しており、被着体として、従来のガラスに代えてタッチパネル（特に、最表面

にITO（酸化インジウム・スズ）面、またはHC／PET面が配置されたタッチパネル）が採用される場合が増えている。被着体の最表面にITO面などが配置されたタッチパネルでは、最表面にガラスやフィルム積層体を有する従来の被着体に比べて、さらに耐腐食性や再剥離性を向上することが要求されている。このように、表示品位に対する要求がますます厳しくなっており、工程歩留まり、品質管理の両面から、粘着剤の異物（マイクロゲル）を除去し、かつ耐腐食性や再剥離性の向上を図ることが強く要求されている。

[0009] 最近では、大型表示素子の薄膜化、表示ムラの解消、産廃量の低減などの観点から、厚みが10 μm 以下の薄型偏光子を備える偏光板に注目が集まっている。かかる薄型偏光子を備える偏光板では、表示品位性に関して、以下の点が問題となる場合がある。

（i）偏光子の厚みが薄いため、物理的にマイクロゲルが表面に析出する（表面凹凸が形成される）。

（ii）偏光子の厚みが薄いため、反射でマイクロゲルに起因する欠点が見え易くなる。

上記（i）、（ii）に由来する外観不良を解消するためにも、厚みが10 μm 以下の薄型偏光子を備える偏光板用として使用される粘着剤組成物では、特にマイクロゲルを除去することが要求されている。

[0010] 下記特許文献5では、カルボキシル基含有モノマーを1～8重量%含有するモノマー混合物を重合して得られる（メタ）アクリル系ポリマーを多量のイソシアネート系架橋剤で架橋する粘着剤組成物が記載されている。また、下記特許文献6では、（メタ）アクリル系ポリマーおよび架橋促進剤を含有する粘着剤組成物が記載されている。さらに、下記特許文献7では、アクリル酸を含むモノマーを重合してなる粘着シートが記載されている。しかしながら、これらの文献に記載の粘着剤層では、マイクロゲルの発生を低減できるものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開昭64－66283号公報
特許文献2：特開平7－20314号公報
特許文献3：特開平9－59580号公報
特許文献4：特開平10－46125号公報
特許文献5：特開2010－196003号公報
特許文献6：特開2009－522667号公報
特許文献7：特開2009－173746号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、再剥離性に優れ、耐久性と塗工面の平滑性と溶剤使用量の削減とをバランス良く達成できると共に、粘着剤層中のマイクロゲル発生を低減できる光学フィルム用粘着剤組成物を提供することを目的とする。
- [0013] さらに、本発明は、厚みが10 μ m以下の薄型偏光子を備える偏光板の少なくとも片側に形成された粘着剤層の原料となる粘着剤組成物であって、該粘着剤層中のマイクロゲル発生を低減できる粘着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、(i) 光学フィルム用粘着剤組成物中の(メタ)アクリル系ポリマーの分子量が大きくなるほど、その製法上、ポリマーがゲル化しやすく、溶液中のマイクロゲル含有率が高くなり、また大きなマイクロゲルが生じ易いこと、(ii) (メタ)アクリル系ポリマーの原料モノマーとして、アクリル酸などのカルボキシル基含有モノマーを含む場合、(メタ)アクリル系ポリマーの製造時あるいは保管時に、ポリマーがゲル化し易いことを見出した。かかる発見に基づき、さらに鋭意検討したところ、カルボキシル基含有モノマーを(メタ)ア

クリル系ポリマーの原料モノマーとして含まず、かつ（メタ）アクリル系ポリマーの分子量を特定の範囲内に設定することにより、上記課題の全てを解決できることを見出した。本発明は、上記の検討の結果なされたものであり、下記の如き構成により上述の目的を達成するものである。

[0015] すなわち、本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物は、（メタ）アクリル系ポリマーおよび溶剤を含有する光学フィルム用粘着剤組成物であって、前記（メタ）アクリル系ポリマーが、モノマー単位としてカルボキシル基含有モノマーを含まず、アルキル（メタ）アクリレート 30～98.9 重量%、重合性芳香環含有モノマー 1～50 重量%、ヒドロキシル基含有モノマー 0.1～20 重量%を共重合してなる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる重量平均分子量が 30 万～120 万の（メタ）アクリル系ポリマーであり、前記（メタ）アクリル系ポリマーを含む固形分含有量が 20 重量%以上であり、前記溶剤の含有量が 80 重量%以下であることを特徴とする。

[0016] 上記光学フィルム用粘着剤組成物において、前記重合性芳香環含有モノマーが、ベンジル（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0017] 上記光学フィルム用粘着剤組成物において、前記ヒドロキシル基含有モノマーが、4-ヒドロキシブチルアクリレートであることが好ましい。

[0018] 上記光学フィルム用粘着剤組成物において、前記（メタ）アクリル系ポリマー 100 重量部に対して、ラジカル発生剤を 0.02～2 重量部含有することが好ましい。

[0019] 上記光学フィルム用粘着剤組成物において、前記（メタ）アクリル系ポリマー 100 重量部に対して、イソシアネート系架橋剤を 0.01～5 重量部含有することが好ましい。

[0020] また、本発明に係る光学フィルム用粘着剤層は、前記いずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物により形成されていることを特徴とする。

[0021] さらに、本発明に係る粘着型光学フィルムは、光学フィルムの少なくとも片側に、前記記載の光学フィルム用粘着剤層が形成されていることを特徴と

する。

- [0022] 上記粘着型光学フィルムにおいて、前記光学フィルムが、偏光子の片側または両側に透明保護フィルムを有する偏光板であることが好ましく、前記偏光子の厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

発明の効果

- [0023] 本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物では、アルキル（メタ）アクリレート、重合性芳香環含有モノマー、およびヒドロキシル基含有モノマーを特定の比率で共重合してなり、特定の分子量を有する（メタ）アクリル系ポリマーを使用することにより、再剥離性に優れ、耐久性と塗工面の平滑性と溶剤使用量の削減とをバランス良く達成できる。また、（メタ）アクリル系ポリマーの分子量を特定の範囲内とし、かつ（メタ）アクリル系ポリマーの原料モノマーとして、アクリル酸などのカルボキシル基含有モノマーを含まないことにより、粘着剤層中のマイクロゲルの発生量を低減できる。このため、本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物は、LEDバックライト化に代表される高輝度化された被着体用、特にLEDバックライトを備えた画像表示装置用として、特に有用である。

- [0024] 上記のとおり、本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物を原料として得られる粘着剤層中では、マイクロゲルの発生量が低減されている。したがって、厚みが $10\mu\text{m}$ 以下の偏光子を備える偏光板の少なくとも片側に、かかる粘着剤組成物を原料とした粘着剤層を備える粘着型光学フィルムでは、マイクロゲルに起因した外観不良を防止することができる。

- [0025] また、タッチパネル機能を目的として、液晶や有機EL（OLED）パネルなどの画像表示装置のセル上に形成されたタッチパネル層の導電性金属薄膜層を被着体とする場合、ガラスなどを被着体とする場合に比べて、耐腐食性が問題となる他、被着体との接着力が高くなる傾向があることから、再剥離性を向上することも要求される。本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物では、（メタ）アクリル系ポリマーの重量平均分子量を120万以下に設定することにより、ポリマーの凝集力を低くし、再剥離性を向上しつつ、か

つ（メタ）アクリル系ポリマーの重量平均分子量を30万以上に設定することにより、そのブリードを抑制し、被着体とのなじみを向上することができる。加えて、（メタ）アクリル系ポリマーの原料モノマーとして、アクリル酸などのカルボキシル基含有モノマーを含まないため、金属薄膜（金属酸化物薄膜を含む）に対して腐食を生じさせず、かつ再剥離性が向上する。このため、ITOフィルムなどの金属薄膜を形成したフィルムを積層させるような部分にも好適に用いることができる。

[0026] さらに、粘着型偏光板などの粘着型光学フィルムを用いた液晶表示装置などの画像表示装置を、加熱や加湿条件下においた場合には、液晶パネルなどの周辺部に、周辺ムラやコーナームラといった白ヌケによる、表示ムラが生じ、表示不良が起きることがあるが、本発明の粘着剤光学フィルムの粘着剤層は、上記光学フィルム用粘着剤組成物を用いていることから、表示画面の周辺部分の表示ムラを抑えることができる。本発明の光学フィルム用粘着剤組成物は、ベースポリマーである（メタ）アクリル系ポリマーが、モノマー単位として、アルキル（メタ）アクリレート他に、重合性芳香環含有モノマーを含有しており、当該重合性芳香環含有モノマーにより、周辺部の表示ムラを抑えていると考えられる。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明の光学フィルム用粘着剤組成物は、ベースポリマーとして（メタ）アクリル系ポリマーを含有する。（メタ）アクリル系ポリマーは、モノマー単位として、アルキル（メタ）アクリレート、重合性芳香環含有モノマー、およびヒドロキシル基含有モノマーを含有する。なお、（メタ）アクリレートはアクリレートおよび／またはメタクリレートをいい、本発明の（メタ）とは同様の意味である。

[0028] （メタ）アクリル系ポリマーの主骨格を構成する、アルキル（メタ）アクリレートとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の炭素数1～18のものを例示できる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシル

基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、イソデシル基、ドデシル基、イソミリスチル基、ラウリル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、などを例示できる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらアルキル基の平均炭素数は3~9であるのが好ましい。本発明においては、特にアルキル(メタ)アクリレートとしてn-ブチル基を有するアクリル酸n-ブチルを使用することが好ましい。(メタ)アクリル系ポリマー中のアルキル(メタ)アクリレートの割合は、30~98.9重量%であり、50~98.9重量%であることが好ましく、67~98.9重量%であることがより好ましい。

[0029] 重合性芳香環含有モノマーは、その構造中に芳香族基を含み、かつ(メタ)アクリロイル基、ビニル基などの重合性不飽和二重結合を含む化合物である。(メタ)アクリル系ポリマー中の重合性芳香環含有モノマーの割合は、1~50重量%であり、1~30重量%であることが好ましい。芳香族基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、複素環などが挙げられる。複素環としては、モルホリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環などが挙げられる。前記化合物としては、例えば、芳香族基を含有する(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0030] 芳香族基を含有する(メタ)アクリレートの具体例としては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、o-フェニルフェノール(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性クレゾール(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシベンジル(メタ)アクリレート、クロロベンジル(メタ)アクリレート、クレジル(メタ)アクリレート、ポリスチリル(メタ)

）アクリレートなどのベンゼン環を有するもの；ヒドロキシエチル化 β -ナフトールアクリレート、2-ナフトエチル（メタ）アクリレート、2-ナフトキシエチルアクリレート、2-（4-メトキシ-1-ナフトキシ）エチル（メタ）アクリレートなどのナフタレン環を有するもの；ビフェニル（メタ）アクリレートなどのビフェニル環を有するもの挙げられる。

[0031] また、複素環を含有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、チオール（メタ）アクリレート、ピリジル（メタ）アクリレート、ピロール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。その他、複素環を含有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどが挙げられる。

[0032] 芳香族基を含有するビニル化合物の具体例としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、N-ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

[0033] 前記重合性芳香環含有モノマーとしては、粘着特性や耐久性の点から、芳香族基を含有する（メタ）アクリレートが好ましく、なかでも、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく、特にベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0034] 本発明の（メタ）アクリル系ポリマーには、この他に、ヒドロキシル基含有モノマーが含まれる。ヒドロキシル基含有モノマーは、好ましくは、炭素数4以上6以下のアルキル基と少なくとも1個のヒドロキシル基を含むヒドロキシル基含有モノマーが含まれる。すなわち、このモノマーは、炭素数4以上6以下およびヒドロキシル基1個以上のヒドロキシアルキル基を含むモノマーである。ここで、ヒドロキシル基は、アルキル基の末端に存在することが好ましい。アルキル基の炭素数は、好ましくは4～6である。この範囲であれば、好ましいゲル分率の達成が可能となり、加工性に優れた粘着剤層

が作製できる。

[0035] このようなモノマーとして、(メタ)アクリロイル基の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつヒドロキシル基を有するものを特に制限なく用いることができる。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(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、2-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、3-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、などなどのヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート；4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルなどが挙げられる。これらのうち、4-ヒドロキシブチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレートなどの、アクリル酸エステルを用いることが好ましく、4-ヒドロキシブチルアクリレートが特に好ましい。

[0036] (メタ)アクリル系ポリマー中の、ヒドロキシル基含有モノマーの割合は、0.1～20重量%であり、0.5～5重量%であることが好ましく、0.1～3重量%であることがより好ましい。なお、粘着剤層の耐久性向上のためには、3～5重量%であることが特に好ましい。本発明に係る(メタ)アクリル系ポリマーは、重量平均分子量が30万～120万であることが特徴であるが、このような低分子量ポリマーを粘着剤組成物中のベースポリマーとした場合、その架橋性を制御することが重要になる。特に、架橋剤としてイソシアネート系架橋剤を使用した場合、(メタ)アクリル系ポリマー中の、ヒドロキシル基含有モノマーの割合が多すぎると、イソシアネートとの反応でマイクロゲルが発生し易く、少なすぎると架橋し難くなって、耐久性に悪影響が生じる。

[0037] (メタ)アクリル系ポリマー中の、アルキル(メタ)アクリレート、重合性芳香環含有モノマー、およびヒドロキシル基含有モノマーの共重合比は、

アルキル（メタ）アクリレート 30～98.9 重量%、重合性芳香環含有モノマー 1～50 重量%、ヒドロキシル基含有モノマー 0.1～20 重量%とする。さらに、本発明においては、（メタ）アクリル系ポリマーが、モノマー単位としてカルボキシル基含有モノマーを含まない点が特徴である。（メタ）アクリル系ポリマー中の、アルキル（メタ）アクリレート、重合性芳香環含有モノマー、およびヒドロキシル基含有モノマーの共重合比を特定の範囲内とし、かつモノマー単位としてカルボキシル基含有モノマーを含まないことにより、上述した課題を解決することができる。

[0038] 本発明の（メタ）アクリル系ポリマーとしては、本発明の目的を損なわない範囲内で、アルキル（メタ）アクリレート、重合性芳香環含有モノマー、およびヒドロキシル基含有モノマー以外のモノマーであって、かつカルボキシル基含有モノマー以外のモノマー単位を含有してもよい。ただし、その含有量は、（メタ）アクリル系ポリマーのモノマー単位中、10 重量%未満であることが好ましく、5 重量%未満であることがより好ましく、実質的にアルキル（メタ）アクリレート、重合性芳香環含有モノマー、およびヒドロキシル基含有モノマーのみからなることが特に好ましい。

[0039] 本発明の（メタ）アクリル系ポリマーの重量平均分子量は 30 万以上であることが必要であり、好ましくは 50 万以上であり、より好ましくは 65 万以上である。重量平均分子量が 30 万よりも小さい場合には、粘着剤層の耐久性が乏しくなったり、粘着剤層の凝集力が小さくなって糊残りが生じやすくなる。一方、重量平均分子量は 120 万以下であることが必要であり、好ましくは 100 万以下、より好ましくは 95 万以下である。30 万以上 120 万以下の範囲をはずれると、貼り合せ性、粘着力が低下する。さらに、粘着剤組成物が溶液系において、粘度が高くなりすぎ、塗工が困難になる場合がある。なお、重量平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により測定し、ポリスチレン換算により算出された値をいう。

[0040] このような（メタ）アクリル系ポリマーの製造は、溶液重合、塊状重合、

乳化重合、各種ラジカル重合などの公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られる（メタ）アクリル系ポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などいずれでもよい。

[0041] なお、溶液重合においては、重合溶媒として、例えば、酢酸エチル、トルエンなどが用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素などの不活性ガス気流下で、重合開始剤を加え、通常、50～70℃程度で、5～30時間程度の反応条件で行われる。

[0042] ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤などは特に限定されず適宜選択して使用することができる。なお、（メタ）アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、重合開始剤、連鎖移動剤の使用量、反応条件により制御可能であり、これらの種類に応じて適宜のその使用量が調整される。

[0043] 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-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、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〔N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン〕ハイドレート（和光純薬社製、VA-057）などのアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジ-*n*-オクタノイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ（4-メチルベンゾイル）パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ジ（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、*t*-

ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせなどの過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0044] 前記重合開始剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.005～1重量部程度であることが好ましく、0.02～0.5重量部程度であることがより好ましい。

[0045] なお、重合開始剤として、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いて、前記重量平均分子量の(メタ)アクリル系ポリマーを製造するには、重合開始剤の使用量は、モノマー成分の全量100重量部に対して、0.06～0.2重量部程度とするのが好ましく、さらには0.08～0.175重量部程度とするのが好ましい。

[0046] 連鎖移動剤としては、例えば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグルコール酸2-エチルヘキシル、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノールなどが挙げられる。連鎖移動剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー成分の全量100重量部に対して、0.1重量部程度以下である。

[0047] また、乳化重合する場合に用いる乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などが挙げられる。これらの乳化剤は、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0048] さらに、反応性乳化剤として、プロペニル基、アリルエーテル基などのラジカル重合性官能基が導入された乳化剤として、具体的には、例えば、アクアロンHS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20（以上、いずれも第一工業製薬社製）、アデカリアソープSE10N（旭電化工社製）などがある。反応性乳化剤は、重合後にポリマー鎖に取り込まれるため、耐水性がよくなり好ましい。乳化剤の使用量は、モノマー成分の全量100重量部に対して、0.3～5重量部、重合安定性や機械的安定性から0.5～1重量部がより好ましい。

[0049] 本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物では、（メタ）アクリル系ポリマーに加えてラジカル発生剤を含有することが好ましい。（メタ）アクリル系ポリマーが低分子量である場合、ラジカル発生剤によるラジカル架橋では、ジイソシアネートなどのポリマー官能基との反応による架橋に比べて、架橋間分子量の大きな高分子量ポリマーに近い特性を示し易く、耐久性が優れる傾向がある。（メタ）アクリル系ポリマーのラジカル発生剤によるラジカル架橋により、その耐久性が優れる理由については明らかではないが、以下の理由が推定される。

[0050] 低分子量（メタ）アクリル系ポリマーを主成分とする粘着剤の耐久性を保持しようとする場合、一般的にはイソシアネート架橋などによって、粘着剤を硬くしていくことが考えられる。ここで、低分子量（メタ）アクリル系ポリマー中には、架橋点となるヒドロキシル基含有モノマーなどがポリマー鎖中にランダムに存在することから、架橋後のポリマー構造は、3次元網目構造となり易く、物性的には硬くはなっても、高分子量ポリマーに特有な柔軟性を発現しにくくなる。その結果、特に偏光板のような伸縮の大きい基材と粘着剤層とを積層する場合に、剥がれなどの不具合を起こし易くなることが問題であった。かかる問題を改善するためには、低分子量（メタ）アクリル系ポリマーの末端に、ヒドロキシル基などの架橋反応点（官能基）を選択的に配置し、粘着剤層中で、ポリマー鎖が鎖状に繋がっていく架橋形態を形成することが望ましいと考えられる。しかしながら、末端に官能基を有する

(メタ) アクリル系ポリマーを製造することは技術的な困難性を伴い、また生産性の面でも好ましくない場合がある。一方、(メタ) アクリル系ポリマーのラジカル発生剤によるラジカル架橋では、(メタ) アクリル系ポリマーの末端同士の架橋形成が進行し易く、架橋間分子量の大きな高分子量ポリマーに近い特性を示す傾向がある。その結果、ラジカル発生剤によるラジカル架橋を施した(メタ) アクリル系ポリマーでは、架橋間分子量の大きな高分子量ポリマーの如く、高弾性かつ柔軟性を示し、より耐久性に優れるものと推定される。

[0051] 本発明に用いられるラジカル発生剤は、加熱や活性エネルギー線照射によってラジカルを発生する化合物であれば、特に限定はされないが、例えば過酸化物が挙げられる。

[0052] 過酸化物としては、加熱によりラジカル活性種を発生して粘着剤組成物のベースポリマーの架橋を進行させるものであれば適宜使用可能であるが、作業性や安定性を勘案して、1分間半減期温度が80℃～160℃である過酸化物を使用することが好ましく、90℃～140℃である過酸化物を使用することがより好ましい。

[0053] 本発明において使用可能な過酸化物としては、例えば、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート(1分間半減期温度: 90.6℃)、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(1分間半減期温度: 92.1℃)、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート(1分間半減期温度: 92.4℃)、t-ブチルパーオキシネオデカノエート(1分間半減期温度: 103.5℃)、t-ヘキシルパーオキシピバレート(1分間半減期温度: 109.1℃)、t-ブチルパーオキシピバレート(1分間半減期温度: 110.3℃)、ジラウロイルパーオキシド(1分間半減期温度: 116.4℃)、ジn-オクタノイルパーオキシド(1分間半減期温度: 117.4℃)、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(1分間半減期温度: 124.3℃)、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド(1分間半減期温度: 128.2℃)、

ジベンゾイルパーオキシド（１分間半減期温度：１３０．０℃）、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート（１分間半減期温度：１３６．１℃）、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン（１分間半減期温度：１４９．２℃）などが挙げられる。なかでも特に架橋反応効率が優れることから、ジ（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（１分間半減期温度：９２．１℃）、ジラウロイルパーオキシド（１分間半減期温度：１１６．４℃）、ジベンゾイルパーオキシド（１分間半減期温度：１３０．０℃）などが好ましく用いられる。

[0054] なお、過酸化物の半減期とは、過酸化物の分解速度を表す指標であり、過酸化物の残存量が半分になるまでの時間をいう。任意の時間で半減期を得るための分解温度や、任意の温度での半減期時間に関しては、メーカーカタログなどに記載されており、例えば、日本油脂株式会社の「有機過酸化物カタログ第９版（２００３年５月）」などに記載されている。

[0055] 前記過酸化物は１種を単独で使用してもよく、また２種以上を混合して使用してもよい。過酸化物を用いて架橋処理する場合には、過酸化物が残存せずに有効にラジカルを発生して架橋反応するために、過酸化物の分解量が５０％以上、好ましくは７５％以上になるように架橋処理温度と時間の設定が目安である。過酸化物の分解量が小さいと残存する過酸化物が多くなり経時での架橋反応が起こるために好ましくない。具体的には、例えば架橋処理温度が１分間半減期温度では、１分で分解量は５０％、２分で７５％となり、１分以上の加熱処理することが必要となり、架橋処理温度での過酸化物の半減期時間が３０秒であれば、３０秒以上の架橋処理が必要となり、架橋処理温度での過酸化物半減期時間が５分であれば、５分以上の架橋処理が必要となる。このように、使用する過酸化物によって架橋処理温度や時間は、過酸化物が一時比例すると仮定して半減期時間から比例計算され、調整されるが、副反応の恐れから最高１７０℃までで加熱処理することが必要である。当然、この温度は乾燥時の温度をそのまま使用しても良いし、乾燥後に処理しても良い。処理時間に関しては生産性や作業性を考慮して設定されるが、０

、2～20分、好ましくは0.5～10分が用いられる。なお、反応処理後の残存した過酸化分解量の測定方法としては、例えば、HPLC（高速液体クロマトグラフィー）により測定することができる。

[0056] より具体的には、例えば、反応処理後の粘着剤組成物を約0.2gずつ取り出し、酢酸エチル10mlに浸漬し、振とう機で25℃下、120rpmで3時間振とう抽出した後、室温で3日間静置する。次いで、アセトニトリル10ml加えて、25℃下、120rpmで30分振とうし、メンブランフィルター（0.45μm）によりろ過して得られた抽出液約10μlをHPLCに注入して分析し、反応処理後の過酸化物量とすることができる。

[0057] 過酸化物を使用する場合は、ベースポリマー100重量部に対して、0.05重量部以上、好ましくは、0.07重量部以上使用され、2重量部以下、好ましくは1重量部以下使用される。この範囲であれば、架橋反応が十分となり耐久性に優れ、架橋過多になることもなく、接着性にも優れた組成物を得ることができ好ましい。

[0058] ラジカル発生剤として、光架橋剤を用いることも可能である。光架橋剤とは、太陽光；レーザー光；赤外線・可視光線・紫外線・X線などの放射光（電磁波）などの光による作用を受けて、架橋反応を進ませることのできる架橋剤であり、ヒドロキシケトン類、ベンジルジメチルケタール類、アミノケトン類、アシルフォスフィンオキサイド系、ベンゾフェノン系、トリクロロメチル基含有トリアジン誘導体などが使用できる。トリクロロメチル基含有トリアジン誘導体の例として、2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス-（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス-（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4'-メトキシ-1'-ナフチル）-4,6-ビス-（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-（4'-メトキシフェニル）-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-（4'-メトキシナフチル）-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-（ピペロニル）-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-（4'-メトキシスチリル）-6-トリアジンが挙げられ

る。また、2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノールオリゴマー、アクリル化ベンゾフェノン重合したオリゴマー、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、光開裂型の α -ヒドロキシフェニルケトン（例えば商品名 Irgacure 2959 (Ciba Speciality Chemicals) の一級水酸基と2-イソシアナートエチルメタクリレート反応物を重合したオリゴマーなどのオリゴマータイプも架橋性が高く好ましく用いられる。これらのオリゴマー型の光架橋剤の分子量は好ましくは5万程度までで、より好ましくは、1000以上5万以下である。分子量がこれを超えるとアクリル系ポリマーとの相溶性が悪くなる場合がある。

[0059] これらのうち、ラジカル発生点が分子中に複数個存在する多官能型光架橋剤を用いる場合は、単独で使うことができる。また、多官能型と単官能型とを併用することも可能である。

[0060] 上記光架橋剤とともに、アセトフェノン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、イミダゾール系化合物などの光増感剤を用いることが好ましい。光増感剤を用いることにより、効率よく架橋させることが可能である。

[0061] アセトフェノン系化合物としては、4-ジエチルアミノアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4'-モルフォリノブチロフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンなどが挙げられる。

[0062] フォスフィンオキサイド系化合物としては、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0063] イミダゾール系化合物としては、2-p-ジメチルフェニル-4-フェニル-イミダゾール、4,5-ビス-p-ピフェニル-イミダゾール、2,2

’-ビス（2-メチルフェニル）-4，4’，5，5’-テトラフェニル-1，2’-ビイミダゾール、2，2’-ビス（2-クロロフェニル）-4，4’，5，5’-テトラフェニル-1，2’-ビイミダゾール、2，2’-ビス（2，4-ジクロロフェニル）-4，4’，5，5’-テトラフェニル-1，2’-ビイミダゾールなどが挙げられる。

[0064] 本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物がラジカル発生剤を含有する場合、その含有量は、アルキル（メタ）アクリレート100重量部に対して、0.02重量部以上、好ましくは、0.05重量部以上であり、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。この範囲であれば、架橋反応が十分となり耐久性に優れ、架橋過多になることもなく、接着性にも優れた組成物を得ることができ好ましい。

[0065] 本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物では、（メタ）アクリル系ポリマーに加えてイソシアネート系架橋剤を含有することが好ましい。この場合、イソシアネート系架橋剤を介して、ポリマー中の水酸基による架橋が働き、架橋反応後の溶剤可溶分の重量平均分子量が10万以上となり、得られた粘着剤の耐久性が良好になると考えられる。

[0066] 架橋剤として用いられるイソシアネート系架橋剤とは、イソシアネート基（イソシアネート基をブロック剤または数量体化などにより一時的に保護したイソシアネート再生型官能基を含む）を1分子中に2つ以上有する化合物をいう。

[0067] イソシアネート系架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。

[0068] より具体的には、例えば、ブ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などの低級脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート類、2，4-トリレンジイソシアネ

ート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、トリメチロールプロパン／トリレンジイソシアネート3量体付加物（日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートL）、トリメチロールプロパン／ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物（日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートHL）、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートHX）などのイソシアネート付加物、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、ならびにこれらと各種のポリオールとの付加物、イソシアヌレート結合、ビュレット結合、アロファネート結合などで多官能化したポリイソシアネートなどをあげることができる。これらのうち、脂肪族イソシアネートを用いることが、反応速度が速い為に好ましい。透明性が要求される用途では、芳香族系のイソシアネート系化合物ではなく、脂肪族や脂環族系イソシアネートが好ましく用いられる。

[0069] 上記イソシアネート系架橋剤は1種を単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、（メタ）アクリル系ポリマー100重量部に対し、イソシアネート化合物架橋剤を0.01～5重量部含有してなることが好ましく、0.05～3重量部含有してなることがより好ましく、0.1～2重量部含有してなることが特に好ましい。イソシアネート化合物架橋剤の含有量が5重量部を超えると、マイクロゲルが発生し易く、塗工液または粘着剤層の白化の原因となる。一方、少なすぎると、（メタ）アクリレート系ポリマーの架橋性が乏しくなり、耐久性に悪影響がある。

[0070] さらに、本発明の粘着剤組成物には、架橋剤として、多官能性金属キレートを用いることができる。多官能性金属キレートは、多価金属が有機化合物と共有結合または配位結合しているものである。多価金属原子としては、Al、Cr、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Tiなどが挙げられる。

共有結合または配位結合する有機化合物中の原子としては酸素原子などが挙げられ、有機化合物としてはアルキルエステル、アルコール化合物、エーテル化合物、ケトン化合物などが挙げられる。

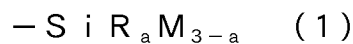
[0071] 本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物では、(メタ)アクリル系ポリマーに加えて、反応性シリル基を含有するシラン化合物を含有することが好ましい。シラン化合物を含有する場合、加湿耐久性を向上し、剥がれを抑制することができる。ここで、本発明において、シラン化合物は、ポリエーテル骨格を有する「ポリエーテル化合物」と、反応性シリル基に加えて、反応性シリル基以外の反応基を有する「シランカップリング剤」とに大別できる。シランカップリング剤を含有する粘着剤組成物から得られる粘着剤層では、耐久性が向上するが、ポリエーテル化合物を含有する場合、耐久性に加えて、再剥離性も向上する点が特徴である。

[0072] 前記シラン化合物は、ポリエーテル化合物またはシランカップリング剤をそれぞれ単独で使用してもよく、ポリエーテル化合物およびシランカップリング剤を併用してもよい。また、ポリエーテル化合物のうち、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。シランカップリング剤についても同様である。シラン化合物全体としての含有量は(メタ)アクリル系ポリマー100重量部に対して0.01～1重量部、好ましくは0.02～0.6重量部配合される。この範囲の使用であれば、組成物が接着力と再剥離性の両方を兼ね備えることになり、好ましい。

[0073] (メタ)アクリル系ポリマーに加えてポリエーテル化合物を含有する光学フィルム用粘着剤組成物から得られる粘着剤層を有する粘着型光学フィルムは、当該粘着剤層がポリエーテル化合物を含有することによって、以下の効果を奏する。つまり、粘着型光学フィルムを液晶セルなどに貼り付けた後、各種の工程を経ることなどによって長時間を経過したり、高温で保存されたりしても、液晶セルなどに対する接着力の増大がなく、液晶セルなどから粘着型光学フィルムを容易には剥離することができ、再剥離性に優れており、液晶セルを損傷したり、汚染したりすることなく、再利用することができる。

。特に、大型の液晶セルでは、粘着型光学フィルムの剥離が困難であったが、本発明によれば、大型の液晶セルからも、粘着型光学フィルムを容易に剥離することができる。また本発明の粘着型光学フィルムは、各種光学フィルム（例えば、トリアセチルセルロース系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂またはノルボルネン系樹脂）に対して耐久性が良好であり、液晶セルなどに貼り付けた状態において剥がれや、浮きなどの発生を抑えることができる。

[0074] ポリエーテル化合物は、ポリエーテル骨格を有し、かつ少なくとも１つの末端に、下記一般式（１）：



（式中、Rは、置換基を有していてもよい、炭素数１～２０の１価の有機基であり、Mは水酸基または加水分解性基であり、aは１～３の整数である。但し、Rが複数存在するとき複数のRは互いに同一であっても異なってもよく、Mが複数存在するとき複数のMは互いに同一であっても異なってもよい。）で表される反応性シリル基を有する。

[0075] 前記ポリエーテル化合物における、前記反応性シリル基は、１分子あたり、末端に少なくとも１個を有する。ポリエーテル化合物が直鎖状の化合物の場合には、末端には前記反応性シリル基を１個または２個を有するが、末端に２個有するものが好ましい。ポリエーテル化合物が分岐鎖状の化合物の場合には、末端には主鎖末端の他に側鎖末端が含まれ、これら末端に前記反応性シリル基を少なくとも１個有するが、末端の数に応じて前記反応性シリル基は２個以上、さらには３個以上のものが好ましい。

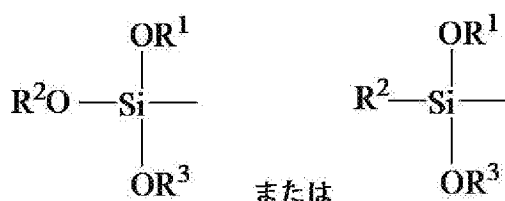
[0076] 反応性シリル基を有するポリエーテル化合物はその分子末端の少なくとも一部に上記反応性シリル基を有し、かつその分子中に少なくとも１個、好ましくは１．１～５個、さらに好ましくは１．１～３個の反応性シリル基を有することが好ましい。

[0077] 前記一般式（１）で表される反応性シリル基における、Rは、置換基を有していてもよい、炭素数１～２０の１価の有機基である。Rは、直鎖または分岐鎖の炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～８のフルオロアルキル基ま

たはフェニル基であることが好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。R が同一分子中に複数存在するとき複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。M は水酸基または加水分解性基である。加水分解性基はケイ素原子に直結し、加水分解反応および／または縮合反応によってシロキサン結合を生じるものである。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合には、その炭素数は 6 以下であることが好ましく、4 以下であることがより好ましい。特に、炭素数 4 以下のアルコキシ基またはアルケニルオキシ基が好ましく、メトキシ基またはエトキシ基であることが特に好ましい。M が同一分子中に複数存在するとき複数の M は互いに同一であっても異なってもよい。

[0078] 前記一般式 (1) で表される反応性シリル基は、下記一般式 (3) :

[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、炭素数 1～6 の 1 価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。) で表されるアルコキシシリル基が好ましい。

[0079] 前記一般式 (3) で表されるアルコキシシリル基における、 R^1 、 R^2 および R^3 としては、例えば、直鎖または分岐鎖の炭素数 1～6 のアルキル基、直鎖または分岐鎖の炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 5～6 のシクロアルキル基、フェニル基などが挙げられる。式中の $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ および $-\text{OR}^3$ の具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。なかでもメトキシ基、エトキシ基が好ましく、特にメトキシ基が好ましい。

[0080] 前記ポリエーテル化合物が有するポリエーテル骨格は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖または分岐鎖のオキシアリキレン基の繰返し構造単位を有するものが好ましい。オキシアリキレン基の構造単位は、炭素数 2 ～ 6 であることが好ましく、さらには 3 であるのが好ましい。また、オキシアリキレン基の繰返し構造単位は、1 種のオキシアリキレン基の繰返し構造単位であってもよく、2 種以上のオキシアリキレン基のブロック単位またはランダム単位の繰返し構造単位であってもよい。オキシアリキレン基としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基などが挙げられる。これらオキシアリキレン基のなかでも、オキシプロピレン基（特に、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ）の構造単位を有するものが、その材料の製造の容易さ、材料安定性などの点から好ましい。

[0081] 前記ポリエーテル化合物は、前記反応性シリル基の他は、主鎖が実質的にポリエーテル骨格からなることが好ましい。ここで、主鎖が実質的にポリオキシアリキレン鎖からなるとは、他の化学構造を少量含んでもよいことを意味する。他の化学構造としては、例えば、ポリエーテル骨格に係るオキシアリキレン基の繰返し構造単位を製造する場合の開始剤の化学構造および反応性シリル基との連結基などを含んでもよいことを示す。ポリエーテル骨格に係るオキシアリキレン基の繰返し構造単位は、ポリエーテル化合物の全重量の 50 重量%以上であることが好ましく、80 重量%以上であることがさらに好ましい。

[0082] 前記ポリエーテル化合物としては、



（式中、R は、置換基を有していてもよい、炭素数 1 ～ 20 の 1 価の有機基であり、M は水酸基または加水分解性基であり、a は 1 ～ 3 の整数である。但し、R が複数存在するとき複数の R は互いに同一であっても異なってもよく、M が複数存在するとき複数の M は互いに同一であっても異なってもよい。AO は、直鎖または分岐鎖の炭素数 1 ～ 10 のオキシアリキレン基を示し、n は 1 ～ 1700 であり、オキシアリキレン基の平均付加モル数

を示す。Xは、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示す。

Yは、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、またはカーボネート結合を示す。

[0083] Zは、水素原子、1価の炭素数1～10の炭化水素基、

一般式(2A) : $-Y_1-X-SiR_aM_{3-a}$

(式中、R、M、Xは、前記と同じ。Y¹は単結合、-CO-結合、-CONH-結合、または-COO-結合を示す。)、または、

一般式(2B) : $-Q\{- (OA)_n-Y-X-SiR_aM_{3-a}\}_m$

(式中、R、M、X、Yは、前記と同じ。OAは前記のAOに同じで、nは前記と同じ。Qは、2価以上の炭素数1～10の炭化水素基であり、mは当該炭化水素基の価数と同じ。)で表される基である。)で表される化合物が挙げられる。

[0084] 前記一般式(2)中のXは、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、好ましくは炭素数2～10であり、さらに好ましくは3である。

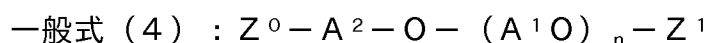
[0085] 前記一般式(2)中のYは、ポリエーテル骨格に係るオキシアルキレン基の末端のヒドロキシル基と反応して形成される結合基であり、好ましくは、エーテル結合またはウレタン結合であり、さらに好ましくはウレタン結合である。

[0086] 前記Zは、一般式(2)で表される化合物の製造に係わるオキシアルキレン重合体の開始剤である水酸基を有するヒドロキシ化合物に対応している。前記一般式(2)において、片末端に反応性シリル基を1個有する場合には、もう一方の片末端のZは、水素原子、または、1価の炭素数1～10の炭化水素基である。Zが、水素原子の場合は、前記ヒドロキシ化合物として、オキシアルキレン重合体と同様の構成単位を用いた場合であり、Zが1価の炭素数1～10の炭化水素基の場合には、前記ヒドロキシ化合物として、1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物を用いた場合である。

[0087] 一方、前記一般式(2)において、末端に複数の反応性シリル基を有する

場合は、Zが一般式(2A)または(2B)の場合に係わる。Zが一般式(2A)の場合は、前記ヒドロキシ化合物として、オキシアルキレン重合体と同様の構成単位を用いた場合であり、Zが一般式(2B)の場合は、前記ヒドロキシ化合物として、オキシアルキレン重合体の構成単位とは異なり、かつ2個の水酸基を有するヒドロキシ化合物を用いた場合である。なお、Zが一般式(2A)の場合は、Y¹は、Y同様に、ポリエーテル骨格に係るオキシアルキレン基の末端のヒドロキシル基と反応して形成される結合基である。

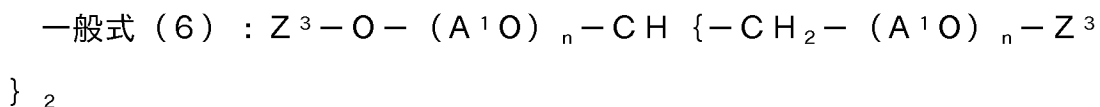
[0088] 上記一般式(2)で表されるポリエーテル化合物のなかでも、再剥離性の点から、



(式中、A¹Oは炭素数2～6のオキシアルキレン基であり、nは1～1700であり、A¹Oの平均付加モル数を示す。Z¹は、水素原子、または-A²-Z⁰である。A²は炭素数2～6のアルキレン基である。);



(式中、A¹Oは炭素数2～6のオキシアルキレン基であり、nは1～1700であり、A¹Oの平均付加モル数を示す。Z²は、水素原子、または-CO-NH-A²-Z⁰である。A²は炭素数2～6のアルキレン基である。);



(式中、A¹Oは炭素数2～6のオキシアルキレン基であり、nは1～1700であり、A¹Oの平均付加モル数を示す。Z³は、水素原子、または-A²-Z⁰であり、いずれか少なくとも1つのZ³は-A²-Z⁰である。A²は炭素数2～6のアルキレン基である。)で表される化合物が好ましい。Z⁰は、いずれも前記一般式(3)で表されるアルコキシシリル基である。A¹Oのオキシアルキレン基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、特にオキシプロピレン基が好ましい。A²のアルキレン基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、特にプロピレン基が好ましい。

[0089] なお、上記一般式(5)で表される化合物としては、下記一般式(5A)

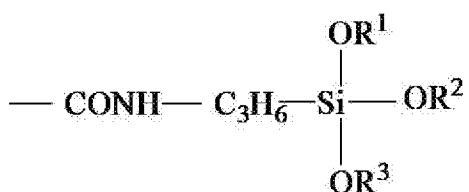
[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。 n は1～1700であり、オキシプロピレン基の平均付加モル数を示す。

[0090] Z^{21} は、水素原子、または一般式(5B)：

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記と同じ。)で表されるトリアルコキシシリル基である。)で表される化合物が好適に用いられる。

[0091] ポリエーテル化合物は、数平均分子量が再剥離性の点から、300～100000であることが好ましい。前記数平均分子量の下限は、500以上、さらには1000以上、さらには2000以上、さらには3000以上、さらには4000以上、さらには5000以上であることが好ましく、一方、上限は50000以下、さらには40000以下、さらには30000以下、さらには20000以下、さらには10000以下であるのが好ましい。前記数平均分子量は、前記上限値または下限値を採用して好ましい範囲を設定できる。前記一般式(2)、(4)、(5)または(6)で表されるポリエーテル化合物中の n は、ポリエーテル骨格に係る、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、前記ポリエーテル化合物は、数平均分子量が前記範囲になるように制御されたものが好ましい。前記 n は、ポリエーテル化合物の数平均分子量が1000以上の場合には、通常、10～1700である。

[0092] また、重合体の M_w (重量平均分子量)/ M_n (数平均分子量)は、3.

0以下が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.5以下が特に好ましい。Mw/Mnが小さな反応性シリル基を有するポリエーテル化合物を得るためには、特に下記複合金属シアン化物錯体を触媒に用い、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られるオキシアルキレン重合体を用いることが特に好ましく、そのような原料オキシアルキレン重合体の末端を変性して反応性シリル基とする方法が最も好ましい。

[0093] 前記一般式(2)、(4)、(5)または(6)で表されるポリエーテル化合物は、例えば、分子末端に官能基を有するオキシアルキレン重合体を原料に用い、その分子末端にアルキレン基などの有機基を介して反応性シリル基を結合させて製造することができる。原料として用いるオキシアルキレン重合体としては、触媒および開始剤の存在下に環状エーテルを開環重合反応させて得られる水酸基末端の重合体が好ましい。

[0094] 上記開始剤としては1分子あたり1個以上の活性水素原子を有する化合物、例えば1分子あたり1個以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。開始剤としては例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトールなど、ならびにこれらの化合物のアルキレンオキシド付加物などの水酸基含有化合物などを挙げることができる。開始剤は1種のみを用いることも2種以上を併用することもできる。

[0095] 開始剤存在下に環状エーテルを開環重合させる際には、重合触媒を用いることができる。重合触媒としては、例えば水酸化カリウムおよびカリウムメトキシドなどのカリウム化合物、ならびに水酸化セシウムなどのセシウム化合物などのアルカリ金属化合物；複合金属シアン化物錯体；金属ポルフィリン錯体；ならびに、P=N結合を有する化合物などが例示できる。

[0096] 前記一般式（２）、（４）、（５）または（６）で表されるポリエーテル化合物におけるポリオキシアルキレン鎖は、炭素数２～６のアルキレンオキシドの開環重合により形成されたオキシアルキレンの重合単位からなるのが好ましく、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドからなる群から選ばれる１種以上のアルキレンオキシドの開環重合により形成されたオキシアルキレン基の繰り返し構造単位からなるのがより好ましく、プロピレンオキシドの開環重合により形成されたオキシアルキレンの繰り返し構造単位からなるのが特に好ましい。ポリオキシアルキレン鎖が２種以上のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位からなる場合、２種以上のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位の並び方は、ブロック状であってもよくランダム状であってもよい。

[0097] また、前記一般式（５）で表されるポリエーテル化合物は、例えば、ポリオキシアルキレン鎖とヒドロキシ基を有する重合体、および一般式（１）で表される反応性シリル基とイソシアネート基を有する化合物をウレタン化反応させることにより得ることができる。その他、不飽和基を有するオキシアルキレン重合体、例えば、アリルアルコールを開始剤としてアルキレンオキシドを重合して得られるアリル末端ポリオキシプロピレンモノオールを、不飽和基へのヒドロシランまたはメルカプトシランの付加反応を用いて分子末端に一般式（１）で表される反応性シリル基を導入する方法を用いることもできる。

[0098] 開始剤存在下に環状エーテルを開環重合させて得られる水酸基末端のオキシアルキレン重合体（原料オキシアルキレン重合体とも記す）の末端基に一般式（１）で表される反応性シリル基を導入する方法は特に限定されないが、通常は前記末端基にさらに有機基を介して反応性シリル基を連結させる下記（ａ）乃至（ｃ）の方法が好ましい。

[0099] （ａ）水酸基を有する原料オキシアルキレン重合体の末端に、不飽和基を導入した後、この不飽和基に反応性シリル基を結合させる方法。この方法としてはさらに以下の２つの方法（ａ－１）および（ａ－２）が例示できる。

(a-1) 上記不飽和基に白金化合物などの触媒の存在下に、ヒドロシリル化合物を反応させる、いわゆるヒドロシリル化反応を用いる方法。(a-2) 不飽和基にメルカプトシラン化合物を反応させる方法。メルカプトシラン化合物としては、例えば3-メルカプト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エトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルモノメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0100] 不飽和基とメルカプト基とを反応させる際には、ラジカル重合開始剤として用いられるラジカル発生剤などの化合物を用いてもよく、所望によりラジカル重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応を行ってもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えばパーオキシド系、アゾ系、およびレドックス系の重合開始剤、ならびに金属化合物触媒などが挙げられ、具体的には、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、ベンゾイルパーオキシド、tert-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、およびジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。ラジカル重合開始剤を用いて不飽和基とメルカプト基を反応させる場合は、前記重合開始剤の分解温度（半減期温度）によって異なるが、一般に20～200℃、好ましくは50～150℃の反応温度で、数時間～数十時間反応を行うことが好ましい。

[0101] 原料オキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入する方法としては、原料オキシアルキレン重合体の末端水酸基と、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、またはカーボネート結合などにより連結しうる官能基および不飽和基を併有する反応剤を、原料オキシアルキレン重合体と反応させる方法が挙げられる。また、開始剤存在下に環状エーテルを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を共重合させることにより原料オキシアルキレン重合体の末端の少なくとも一部に不飽和基を導入する方法も使用できる。好ましくは60～120℃の温度で行い、一

般に数時間以内の反応時間でヒドロシリル化反応が充分に進行する。

[0102] (b) 末端に水酸基を有する原料オキシアルキレン重合体を、反応性シリル基を有するイソシアネートシラン化合物と反応させる方法。当該化合物としては、1-イソシアネートメチルトリメトキシシラン、1-イソシアネートメチルトリエトキシシラン、1-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、1-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、1-イソシアネートメチルメチルジメトキシシラン、1-イソシアネートメチルジメチルモノメトキシシラン、1-イソシアネートメチルメチルジエトキシシラン、1-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、1-イソシアネートプロピルジメチルモノメトキシシラン、1-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルジメチルモノメトキシシラン、および3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどのイソシアネートシラン系化合物が例示できる。この中で、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、1-イソシアネートメチルメチルジメトキシシランがさらに好ましく、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

[0103] 原料オキシアルキレン重合体の水酸基(OH)に対し、イソシアネートシラン系化合物のイソシアネート基(NCO)が、モル比で $NCO/OH = 0.80 \sim 1.05$ となるようにして反応を行うことが好ましい。この方法は製造工程数が少ないために工程時間を大幅に短縮でき、製造工程途中で副生する不純物もなく、精製などの煩雑な操作も不要である。さらに好ましいNCO基とOH基の比率は、 NCO/OH (モル比) $= 0.85 \sim 1.00$ である。NCO比率が少ない場合には、残ったOH基と反応性シリル基との反応などが起こり、貯蔵安定性が好ましくない。そのような場合には、新たにイソシアネートシラン化合物かもしくはモノイソシアネート化合物を反応させ、過剰のOH基を消費し、所定のシリル化率に調整することが好ましい。

[0104] 原料オキシアルキレン重合体の水酸基を上記イソシアネートシラン化合物と反応させる際には、公知のウレタン化反応触媒を用いてもよい。ウレタン化反応触媒の使用の有無および使用量によって反応温度および反応が完結するまでに要する反応時間は異なるが、一般に20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間反応を行うことが好ましい。

[0105] (c) 分子末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体にイソシアネート基過剰の条件でポリイソシアネート化合物を反応させて末端の少なくとも一部にイソシアネート基を有するオキシアルキレン重合体を製造し、さらに前記イソシアネート基に官能基を有するケイ素化合物を反応させる方法。当該ケイ素化合物の官能基は、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、1級アミノ基、および2級アミノ基からなる群から選ばれる活性水素含有基である。当該ケイ素化合物としては、N-フェニル-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メトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、および3-アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのアミノシラン系化合物；ならびに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのメルカプトシラン系化合物を例示できる。原料オキシアルキレン重合体の水酸基と上記イソシアネート基に官能基を有するケイ素化合物とを反応させる際には、公知のウレタン化反応触媒を用いてもよい。ウレタン化反応触媒の使用の有無および使用量によって反応温度および反応が完結するまでに要する反応時間は異なるが、一般に20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間反応を行うことが好ましい。

[0106] ポリエーテル化合物の具体例としては、例えば、カネカ社製のMSポリマー S203、S303、S810；SILYL EST250、EST280；SAT10、SAT200、SAT220、SAT350、SAT400、旭硝子社製のEXCESTAR S2410、S2420またはS3430などが挙げられる。

[0107] 特に、粘着剤層がポリエーテル化合物を含有する場合、粘着剤組成物におけるポリエーテル化合物の割合は、（メタ）アクリル系ポリマー（A）100重量部に対して、ポリエーテル化合物を0.001～20重量部が好ましい。ポリエーテル化合物が0.001重量部未満では、再剥離性の向上効果が十分ではない場合がある。ポリエーテル化合物は、0.01重量部以上が好ましく、さらには0.02重量部以上、さらには0.1重量部以上、さらには0.5重量部以上であるのが好ましい。一方、ポリエーテル化合物は20重量部より多いと、耐湿性が十分ではなく、信頼性試験などで剥がれが生じやすくなる。ポリエーテル化合物は、10重量部以下が好ましく、さらには5重量部以下、さらには3重量部以下であるのが好ましい。前記ポリエーテル化合物の割合は、前記上限値または下限値を採用して好ましい範囲を設定できる。なお、前記ポリエーテル化合物の割合は好ましい範囲を記載したものであり、ポリエーテル化合物は、1重量部以下、さらには0.5重量部以下においても好適に用いることができる。

[0108] 本発明に係る光学フィルム用粘着剤組成物では、（メタ）アクリル系ポリマーに加えてシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤は、反応基を有するシラン化合物を意味し、該シラン化合物としては、例えば、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など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-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤、3-アクリロキシ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エトキシシランなどの（メタ）アクリル基含有シランカップリング剤、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基含有シランカップリング剤、などが挙げられる。

[0109] このようにして配合された粘着剤組成物を、固形分含量20重量%以上、溶剤80重量%以下に調整する。好ましくは、固形分20～50重量%、溶剤50～80重量%、より好ましくは、固形分20～40重量%、溶剤60～80重量%、さらに好ましくは、固形分25～35重量%、溶剤65～75重量%である。この際の溶剤は限定はされないが、ベースポリマーの重合に用いられる酢酸エチル、トルエンなどが好ましく用いられる。さらに、粘度は、23℃でのB型粘度計100rpmでの粘度を、1～12Pa・sであることが好ましく、2～9Pa・sであることがより好ましく、4～7Pa・sであることが特に好ましい。つまり、本発明の組成物は溶液状である。粘着剤組成物の粘度が高すぎると、スジやムラが発生し易くなり、低すぎると、気泡を噛みやすくなり、いずれも塗工後に外観不良が発生する場合がある。さらに、粘着剤組成物の粘度をかか範囲内とすることで、通常使用されるロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアーナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法にて、安定に、かつ塗工面が荒れることなく、塗工が可能となり、かつ使用する溶媒量も少なくすることができる。本発明においては、粘着剤組成物を塗工する際、ダイコーターを使用することが好ましく、特にファウンテンダイ、スロットダイを用いるダイコーターを使用することがより好ましい。

[0110] 前記架橋剤により、粘着剤層を形成するが、粘着剤層の形成にあたっては、架橋剤全体の添加量を調整することとともに、架橋処理温度や架橋処理時間の影響を十分考慮する必要がある。

[0111] 粘着剤層の製造にあたり、架橋された粘着剤層のゲル分率は、40～90重量%となるように調整することが好ましく、より好ましくは47～85重量%であり、さらに好ましくは50～80重量%である。

[0112] 所定のゲル分率の調整は、イソシアネート系架橋剤や光架橋剤の添加量を調整することとともに、光照射量の影響を考慮することにより行うことがで

きる。

[0113] また、架橋反応後の溶剤可溶分の重量平均分子量 M_w は、10万以上、好ましくは12万以上、さらに好ましくは15万以上である。 M_w が10万以上であると粘着剤層の耐久性が良好となる。

[0114] さらに本発明の粘着剤組成物には、マイクロゲルを発生しないことを前提に、その他の公知の添加剤を含有していてもよく、例えば、着色剤、顔料などの粉体、染料、界面活性剤、可塑剤、粘着性付与剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状、箔状物などを使用する用途に応じて適宜添加することができる。

[0115] 本発明の粘着剤付光学部材は、光学部材の少なくとも片面に、前記粘着剤により粘着剤層を形成したものである。

[0116] 粘着剤層を形成する方法としては、例えば、前記粘着剤組成物を剥離処理したセパレーターなどに塗布し、重合溶剤などを乾燥除去し架橋処理して粘着剤層を形成した後に光学部材に転写する方法、または光学部材に前記粘着剤組成物を塗布し、重合溶剤などを乾燥除去し架橋処理して粘着剤層を光学部材に形成する方法などにより作製される。なお、粘着剤の塗布にあたっては、適宜に、重合溶剤以外的一种以上の溶剤を新たに加えてもよい。

[0117] 剥離処理したセパレーターとしては、シリコーン剥離ライナーが好ましく用いられる。このようなライナー上に本発明の接着剤組成物を塗布、乾燥させて粘着剤層を形成する工程において、粘着剤を乾燥させる方法としては、目的に応じて、適宜、適切な方法が採用され得る。好ましくは、上記塗布膜を過熱乾燥する方法が用いられる。加熱乾燥温度は、好ましくは40℃～200℃であり、さらに好ましくは、50℃～180℃であり、特に好ましくは70℃～170℃である。加熱温度を上記の範囲とすることによって、優れた粘着特性を有する粘着剤を得ることができる。

[0118] 乾燥時間は、適宜、適切な時間が採用され得る。上記乾燥時間は、好ましくは5秒～20分、さらに好ましくは5秒～10分、特に好ましくは、10

秒～5分である。

- [0119] また、光学部材の表面に、アンカー層を形成したり、コロナ処理、プラズマ処理などの各種易接着処理を施した後に粘着剤層を形成することができる。また、粘着剤層の表面には易接着処理をおこなってもよい。
- [0120] 粘着剤層の形成方法としては、各種方法が用いられる。具体的には、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアーナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などの方法が挙げられる。これらの中でも、ダイコーターを使用することが好ましく、特にファウンテンダイ、スロットダイを用いるダイコーターを使用することがより好ましい。
- [0121] 粘着剤層の厚さは、特に制限されず、例えば、 $2 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度である。好ましくは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。
- [0122] 本発明の架橋・硬化処理工程において使用される放射光は、特に限定されず、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、その他の電子線が挙げられる。このうち、特に紫外線が好ましい。本発明の粘着剤組成物を用いた場合には、放射光を照射する際に、不活性ガス雰囲気にしたリ、酸素を遮断するカバーフィルムを塗膜上に被覆したりする必要がなく、作業効率に優れる。
- [0123] 例えば紫外線を用いる場合、用いられるポリマーや光架橋剤の種類により適宜決定することができるが、一般的に $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 程度であり、好ましくは $1 \text{ J} / \text{cm}^2 \sim 5 \text{ J} / \text{cm}^2$ である。紫外線照射は、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、グラックライトランプ、水銀－キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光などを光照射用光源として用いることができるが、なかでも、低圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどを用いることが好ましい。
- [0124] また、紫外線の波長は、必要とされる架橋の程度に応じて適宜選択するこ

とができるが、200～500 nmであることが好ましく、250～480 nmであることがより好ましく、300～480 nmであることがさらに好ましい。これらの紫外線の照射量は、「UVパワーパック」（EIT社製）で測定したUVA（320～390 nm）、UVB（280～320 nm）、UVC（250～260 nm）、およびUVV（395～445 nm）のトータルの光量を指す。

[0125] 照射時の温度は、特に限定されるものではないが、支持体の耐熱性を考慮して140℃くらいまでが好ましい。

[0126] 前記粘着剤層が露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート（セパレーター）で粘着剤層を保護してもよい。

[0127] セパレーターの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルム、紙、布、不織布などの多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体などをあげることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

[0128] そのプラスチックフィルムとしては、前記粘着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムなどが挙げられる。

[0129] 前記セパレーターの厚みは、通常5～200 μm、好ましくは5～100 μm程度である。前記セパレーターには、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉などによる離型および防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型などの帯電防止処理もすることもできる。特に、前記セパレーターの表面にシリコーン処理、

長鎖アルキル処理、フッ素処理などの剥離処理を適宜おこなうことにより、前記粘着剤層からの剥離性をより高めることができる。

[0130] なお、上記の粘着型光学部材の作製にあたって用いた、剥離処理したシートは、そのまま粘着型光学部材のセパレーターとして用いることができ、工程面における簡略化ができる。

[0131] 光学部材としては、液晶表示装置などの画像表示装置の形成に用いられるものが使用され、その種類は特に制限されない。例えば、光学部材としては偏光板が挙げられる。偏光板は偏光子の片面または両面には透明保護フィルムを有するものが一般に用いられる。

[0132] 偏光子は、特に限定されず、各種のものを使用できる。偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルムなどの親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物などポリエー系配向フィルムなどが挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール系フィルムとヨウ素などの二色性物質からなる偏光子が好適である。これらの偏光子の厚さは特に制限されないが、一般的に80 μ m程度以下である。

[0133] ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の3～7倍に延伸することで作成することができる。必要に応じてホウ酸や硫酸亜鉛、塩化亜鉛などを含んでも良いヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸し

ても良いし、また延伸してからヨウ素で染色しても良い。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液や水浴中でも延伸することができる。

[0134] また偏光子としては厚みが $10\mu\text{m}$ 以下の薄型の偏光子を用いることができる。薄型化の観点から言えば当該厚みは $1\sim 7\mu\text{m}$ であるのが好ましい。このような薄型の偏光子は、厚みムラが少なく、視認性が優れており、また寸法変化が少ないため耐久性に優れ、さらには偏光板としての厚みも薄型化が図れる点が好ましい。

[0135] 薄型の偏光子としては、代表的には、特開昭51-069644号公報や特開2000-338329号公報や、WO2010/100917号パンフレット、PCT/JP2010/001460の明細書、または特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載されている薄型偏光膜を挙げることができる。これら薄型偏光膜は、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、PVA系樹脂ともいう）層と延伸用樹脂基材を積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法による得ることができる。この製法であれば、PVA系樹脂層が薄くても、延伸用樹脂基材に支持されていることにより延伸による破断などの不具合なく延伸することが可能となる。

[0136] 前記薄型偏光膜としては、積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法の中でも、高倍率に延伸できて偏光性能を向上させることのできる点で、WO2010/100917号パンフレット、PCT/JP2010/001460の明細書、または特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載のあるようなホウ酸水溶液中で延伸する工程を含む製法で得られるものが好ましく、特に特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載のあるホウ酸水溶液中で延伸する前に補助的に空中延伸する工程を含む製法により得られるものが好ましい。

[0137] 上記のPCT/JP2010/001460の明細書に記載の薄型高機能偏光膜は、樹脂基材に一体に製膜される、二色性物質を配向させたPVA系

樹脂からなる厚みが $7\mu\text{m}$ 以下の薄型高機能偏光膜であって、単体透過率が42.0%以上および偏光度が99.95%以上の光学特性を有する。

[0138] 上記薄型高機能偏光膜は、少なくとも $20\mu\text{m}$ の厚みを有する樹脂基材に、PVA系樹脂の塗布および乾燥によってPVA系樹脂層を生成し、生成されたPVA系樹脂層を二色性物質の染色液に浸漬して、PVA系樹脂層に二色性物質を吸着させ、二色性物質を吸着させたPVA系樹脂層を、ホウ酸水溶液中において、樹脂基材と一体に総延伸倍率を元長の5倍以上となるように延伸することによって、製造することができる。

[0139] また、二色性物質を配向させた薄型高機能偏光膜を含む積層体フィルムを製造する方法であって、少なくとも $20\mu\text{m}$ の厚みを有する樹脂基材と、樹脂基材の片面にPVA系樹脂を含む水溶液を塗布および乾燥することによって形成されたPVA系樹脂層とを含む積層体フィルムを生成する工程と、樹脂基材と樹脂基材の片面に形成されたPVA系樹脂層とを含む前記積層体フィルムを、二色性物質を含む染色液中に浸漬することによって、積層体フィルムに含まれるPVA系樹脂層に二色性物質を吸着させる工程と、二色性物質を吸着させたPVA系樹脂層を含む前記積層体フィルムを、ホウ酸水溶液中において、総延伸倍率が元長の5倍以上となるように延伸する工程と、二色性物質を吸着させたPVA系樹脂層が樹脂基材と一体に延伸されたことにより、樹脂基材の片面に、二色性物質を配向させたPVA系樹脂層からなる、厚みが $7\mu\text{m}$ 以下、単体透過率が42.0%以上かつ偏光度が99.95%以上の光学特性を有する薄型高機能偏光膜を製膜させた積層体フィルムを製造する工程を含むことで、上記薄型高機能偏光膜を製造することができる。

[0140] 上記の特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書

薄型偏光膜は、二色性物質を配向させたPVA系樹脂からなる連続ウェブの偏光膜であって、非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層を含む積層体が空中補助延伸とホウ酸水中延伸とからなる2段延伸工程で延伸されることにより、 $10\mu\text{m}$ 以下の厚みにされたものである。かか

る薄型偏光膜は、単体透過率を T 、偏光度を P としたとき、 $P > -(100.929T - 42.4 - 1) \times 100$ （ただし、 $T < 42.3$ ）、および $P \geq 99.9$ （ただし、 $T \geq 42.3$ ）の条件を満足する光学特性を有するようにされたものであることが好ましい。

[0141] 具体的には、前記薄型偏光膜は、連続ウェブの非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層に対する空中高温延伸によって、配向されたPVA系樹脂層からなる延伸中間生成物を生成する工程と、延伸中間生成物に対する二色性物質の吸着によって、二色性物質（ヨウ素またはヨウ素と有機染料の混合物が好ましい）を配向させたPVA系樹脂層からなる着色中間生成物を生成する工程と、着色中間生成物に対するホウ酸水中延伸によって、二色性物質を配向させたPVA系樹脂層からなる厚さが $10\mu\text{m}$ 以下の偏光膜を生成する工程とを含む薄型偏光膜の製造方法により製造することができる。

[0142] この製造方法において、空中高温延伸とホウ酸水中延伸とによる非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層の総延伸倍率が、5倍以上になるようにするのが望ましい。ホウ酸水中延伸のためのホウ酸水溶液の液温は、 60°C 以上とすることができる。ホウ酸水溶液中で着色中間生成物を延伸する前に、着色中間生成物に対して不溶化処理を施すのが望ましく、その場合、液温が 40°C を超えないホウ酸水溶液に前記着色中間生成物を浸漬することにより行うのが望ましい。上記非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材は、イソフタル酸を共重合させた共重合ポリエチレンテレフタレート、シクロヘキサジメタノールを共重合させた共重合ポリエチレンテレフタレートまたは他の共重合ポリエチレンテレフタレートを含む非晶性ポリエチレンテレフタレートとすることができ、透明樹脂からなるものであることが好ましく、その厚みは、製膜されるPVA系樹脂層の厚みの7倍以上とすることができる。また、空中高温延伸の延伸倍率は3.5倍以下が好ましく、空中高温延伸の延伸温度はPVA系樹脂のガラス転移温度以上、具体的には $95^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。空中高温延伸を自由端一軸延

伸で行う場合、非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層の総延伸倍率が、5倍以上7.5倍以下であるのが好ましい。また、空中高温延伸を固定端一軸延伸で行う場合、非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層の総延伸倍率が、5倍以上8.5倍以下であるのが好ましい。

更に具体的には、次のような方法により、薄型偏光膜を製造することができる。

[0143] イソフタル酸を6mol%共重合させたイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（非晶性PET）の連続ウェブの基材を作製する。非晶性PETのガラス転移温度は75℃である。連続ウェブの非晶性PET基材とポリビニルアルコール（PVA）層からなる積層体を、以下のように作製する。ちなみにPVAのガラス転移温度は80℃である。

[0144] 200μm厚の非晶性PET基材と、重合度1000以上、ケン化度99%以上のPVA粉末を水に溶解した4～5%濃度のPVA水溶液とを準備する。次に、200μm厚の非晶性PET基材にPVA水溶液を塗布し、50～60℃の温度で乾燥し、非晶性PET基材に7μm厚のPVA層が製膜された積層体を得る。

[0145] 7μm厚のPVA層を含む積層体を、空中補助延伸およびホウ酸水中延伸の2段延伸工程を含む以下の工程を経て、3μm厚の薄型高機能偏光膜を製造する。第1段の空中補助延伸工程によって、7μm厚のPVA層を含む積層体を非晶性PET基材と一体に延伸し、5μm厚のPVA層を含む延伸積層体を生成する。具体的には、この延伸積層体は、7μm厚のPVA層を含む積層体を130℃の延伸温度環境に設定されたオーブンに配備された延伸装置にかけ、延伸倍率が1.8倍になるように自由端一軸に延伸したものである。この延伸処理によって、延伸積層体に含まれるPVA層を、PVA分子が配向された5μm厚のPVA層へと変化させる。

[0146] 次に、染色工程によって、PVA分子が配向された5μm厚のPVA層にヨウ素を吸着させた着色積層体を生成する。具体的には、この着色積層体は

、延伸積層体を液温30℃のヨウ素およびヨウ化カリウムを含む染色液に、最終的に生成される高機能偏光膜を構成するPVA層の単体透過率が40～44%になるように任意の時間、浸漬することによって、延伸積層体に含まれるPVA層にヨウ素を吸着させたものである。本工程において、染色液は、水を溶媒として、ヨウ素濃度を0.12～0.30重量%の範囲内とし、ヨウ化カリウム濃度を0.7～2.1重量%の範囲内とする。ヨウ素とヨウ化カリウムの濃度の比は1対7である。ちなみに、ヨウ素を水に溶解するにはヨウ化カリウムを必要とする。より詳細には、ヨウ素濃度0.30重量%、ヨウ化カリウム濃度2.1重量%の染色液に延伸積層体を60秒間浸漬することによって、PVA分子が配向された5μm厚のPVA層にヨウ素を吸着させた着色積層体を生成する。

[0147] さらに、第2段のホウ酸水中延伸工程によって、着色積層体を非晶性PET基材と一体にさらに延伸し、3μm厚の高機能偏光膜を構成するPVA層を含む光学フィルム積層体を生成する。具体的には、この光学フィルム積層体は、着色積層体をホウ酸とヨウ化カリウムを含む液温範囲60～85℃のホウ酸水溶液に設定された処理装置に配備された延伸装置にかけ、延伸倍率が3.3倍になるように自由端一軸に延伸したものである。より詳細には、ホウ酸水溶液の液温は65℃である。それはまた、ホウ酸含有量を水100重量部に対して4重量部とし、ヨウ化カリウム含有量を水100重量部に対して5重量部とする。本工程においては、ヨウ素吸着量を調整した着色積層体をまず5～10秒間ホウ酸水溶液に浸漬する。しかる後に、その着色積層体をそのまま処理装置に配備された延伸装置である周速の異なる複数の組のロール間に通し、30～90秒かけて延伸倍率が3.3倍になるように自由端一軸に延伸する。この延伸処理によって、着色積層体に含まれるPVA層を、吸着されたヨウ素がポリヨウ素イオン錯体として一方向に高次に配向した3μm厚のPVA層へと変化させる。このPVA層が光学フィルム積層体の高機能偏光膜を構成する。

[0148] 光学フィルム積層体の製造に必須の工程ではないが、洗浄工程によって、

光学フィルム積層体をホウ酸水溶液から取り出し、非晶性PET基材に製膜された3 μ m厚のPVA層の表面に付着したホウ酸をヨウ化カリウム水溶液で洗浄するのが好ましい。しかる後に、洗浄された光学フィルム積層体を60℃の温風による乾燥工程によって乾燥する。なお洗浄工程は、ホウ酸析出などの外観不良を解消するための工程である。

[0149] 同じく光学フィルム積層体の製造に必須の工程というわけではないが、貼合せおよび／または転写工程によって、非晶性PET基材に製膜された3 μ m厚のPVA層の表面に接着剤を塗布しながら、80 μ m厚のトリアセチルセルロースフィルムを貼合せたのち、非晶性PET基材を剥離し、3 μ m厚のPVA層を80 μ m厚のトリアセチルセルロースフィルムに転写することもできる。

[0150] [その他の工程]

上記の薄型偏光膜の製造方法は、上記工程以外に、その他の工程を含み得る。その他の工程としては、例えば、不溶化工程、架橋工程、乾燥（水分率の調節）工程等が挙げられる。その他の工程は、任意の適切なタイミングで行い得る。

上記不溶化工程は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬させることにより行う。不溶化処理を施すことにより、PVA系樹脂層に耐水性を付与することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～4重量部である。不溶化浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは20℃～50℃である。好ましくは、不溶化工程は、積層体作製後、染色工程や水中延伸工程の前に行う。

上記架橋工程は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬させることにより行う。架橋処理を施すことにより、PVA系樹脂層に耐水性を付与することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～4重量部である。また、上記染色工程後に架橋工程を行う場合、さらに、ヨウ化物を配合することが好ましい。ヨウ化物を配合することにより、PVA系樹脂層に吸着させたヨウ素の溶出を抑制するこ

とができる。ヨウ化物の配合量は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～5重量部である。ヨウ化物の具体例は、上述のとおりである。架橋浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは20℃～50℃である。好ましくは、架橋工程は上記第2のホウ酸水中延伸工程の前に行う。好ましい実施形態においては、染色工程、架橋工程および第2のホウ酸水中延伸工程をこの順で行う。

[0151] 透明保護フィルムを構成する材料としては、例えば透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れる熱可塑性樹脂が用いられる。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、トリアセチルセルロースなどのセルロース樹脂、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、およびこれらの混合物が挙げられる。なお、偏光子の片側には、透明保護フィルムが接着剤層により貼り合わされるが、他の片側には、透明保護フィルムとして、（メタ）アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコーン系などの熱硬化性樹脂または紫外線硬化型樹脂を用いることができる。透明保護フィルム中には任意の適切な添加剤が1種類以上含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、離型剤、着色防止剤、難燃剤、核剤、帯電防止剤、顔料、着色剤などが挙げられる。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは50～100重量%、より好ましくは50～99重量%、さらに好ましくは60～98重量%、特に好ましくは70～97重量%である。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量が50重量%以下の場合、熱可塑性樹脂が本来有する高透明性などが十分に発現できないおそれがある。

[0152] また、透明保護フィルムとしては、特開2001-343529号公報（WO01/37007）に記載のポリマーフィルム、例えば、（A）側鎖に

置換および／または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、（Ｂ）側鎖に置換および／または非置換フェニルならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が挙げられる。具体例としてはイソブチレンとＮ－メチルマレイミドからなる交互共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体とを含有する樹脂組成物のフィルムが挙げられる。フィルムは樹脂組成物の混合押出品などからなるフィルムを用いることができる。これらのフィルムは位相差が小さく、光弾性係数が小さいため偏光板の歪みによるムラなどの不具合を解消することができ、また透湿度が小さいため、加湿耐久性に優れる。

[0153] 透明保護フィルムの厚さは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性などの作業性、薄層性などの点より１～５００μｍ程度である。特に１～３００μｍが好ましく、５～２００μｍがより好ましい。透明保護フィルムは、５～１５０μｍの場合に特に好適である。

[0154] なお、偏光子の両側に透明保護フィルムを設ける場合、その表裏で同じポリマー材料からなる保護フィルムを用いてもよく、異なるポリマー材料などからなる保護フィルムを用いてもよい。

[0155] 本発明の透明保護フィルムとしては、セルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状ポリオレフィン樹脂および（メタ）アクリル樹脂から選ばれるいずれか少なくとも１つを用いるのが好ましい。

[0156] セルロース樹脂は、セルロースと脂肪酸のエステルである。このようセルロースエステル系樹脂の具体例としては、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリプロピオニルセルロース、ジプロピオニルセルロースなどが挙げられる。これらのなかでも、トリアセチルセルロースが特に好ましい。トリアセチルセルロースは多くの製品が市販されており、入手容易性やコストの点でも有利である。トリアセチルセルロースの市販品の例としては、富士フィルム社製の商品名「UV－５０」、「UV－８０」、「SH－８０」、「TD－８０U」、「TD－TAC」、「UZ－TAC」や、コニカ社製の「KCシリーズ」などが挙げられる。一般的にこれらトリアセチル

セルロースは、面内位相差（ R_e ）はほぼゼロであるが、厚み方向位相差（ R_{th} ）は、 $\sim 60\text{ nm}$ 程度を有している。

[0157] なお、厚み方向位相差が小さいセルロース樹脂フィルムは、例えば、上記セルロース樹脂を処理することにより得られる。例えばシクロペンタノン、メチルエチルケトンなどの溶剤を塗工したポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ステンレスなどの基材フィルムを、一般的なセルロース系フィルムに貼り合わせ、加熱乾燥（例えば $80\sim 150^\circ\text{C}$ で $3\sim 10$ 分間程度）した後、基材フィルムを剥離する方法；ノルボルネン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂などをシクロペンタノン、メチルエチルケトンなどの溶剤に溶解した溶液を一般的なセルロース樹脂フィルムに塗工し加熱乾燥（例えば $80\sim 150^\circ\text{C}$ で $3\sim 10$ 分間程度）した後、塗工フィルムを剥離する方法などが挙げられる。

[0158] また、厚み方向位相差が小さいセルロース樹脂フィルムとしては、脂肪置換度を制御した脂肪酸セルロース系樹脂フィルムを用いることができる。一般的に用いられるトリアセチルセルロースでは酢酸置換度が 2.8 程度であるが、好ましくは酢酸置換度を $1.8\sim 2.7$ に制御することによって R_{th} を小さくすることができる。上記脂肪酸置換セルロース系樹脂に、ジブチルフタレート、p-トルエンスルホンアニリド、クエン酸アセチルトリエチルなどの可塑剤を添加することにより、 R_{th} を小さく制御することができる。可塑剤の添加量は、脂肪酸セルロース系樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 40 重量部以下、より好ましくは $1\sim 20$ 重量部、さらに好ましくは $1\sim 15$ 重量部である。

[0159] 環状ポリオレフィン樹脂の具体的としては、好ましくはノルボルネン系樹脂である。環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィンを重合単位として重合される樹脂の総称であり、例えば、特開平 $1-240517$ 号公報、特開平 $3-14882$ 号公報、特開平 $3-122137$ 号公報などに記載されている樹脂が挙げられる。具体例としては、環状オレフィンの開環（共）重合体、環状オレフィンの付加重合体、環状オレフィンとエチレン、プロピレンな

どの α -オレフィンとその共重合体（代表的にはランダム共重合体）、および、これらを不飽和カルボン酸やその誘導体で変性したグラフト重合体、ならびに、それらの水素化物などが挙げられる。環状オレフィンの具体例としては、ノルボルネン系モノマーが挙げられる。

[0160] 環状ポリオレフィン樹脂としては、種々の製品が市販されている。具体例としては、日本ゼオン株式会社製の商品名「ゼオネックス」、「ゼオノア」、J S R株式会社製の商品名「アートン」、T I C O N A社製の商品名「トーパス」、三井化学株式会社製の商品名「A P E L」が挙げられる。

[0161] (メタ) アクリル系樹脂としては、T g（ガラス転移温度）が好ましくは115℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは125℃以上、特に好ましくは130℃以上である。T gが115℃以上であることにより、偏光板の耐久性に優れたものとなりうる。上記(メタ) アクリル系樹脂のT gの上限値は特に限定されないが、成形性当の観点から、好ましくは170℃以下である。(メタ) アクリル系樹脂からは、面内位相差(R e)、厚み方向位相差(R t h)がほぼゼロもののフィルムを得ることができる。

[0162] (メタ) アクリル系樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲内で、任意の適切な(メタ) アクリル系樹脂を採用し得る。例えば、ポリメタクリル酸メチルなどのポリ(メタ) アクリル酸エステル、メタクリル酸メチルー(メタ) アクリル酸共重合、メタクリル酸メチルー(メタ) アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸エステルー(メタ) アクリル酸共重合体、(メタ) アクリル酸メチルースチレン共重合体(M S樹脂など)、脂環族炭化水素基を有する重合体(例えば、メタクリル酸メチルーマタクリル酸シクロヘキシル共重合体、メタクリル酸メチルー(メタ) アクリル酸ノルボルニル共重合体など)が挙げられる。好ましくは、ポリ(メタ) アクリル酸メチルなどのポリ(メタ) アクリル酸C 1-6アルキルが挙げられる。より好ましくはメタクリル酸メチルを主成分(50~100重量%、好ましくは70~100重量%)とするメタクリル酸メチル系樹脂が挙げられる。

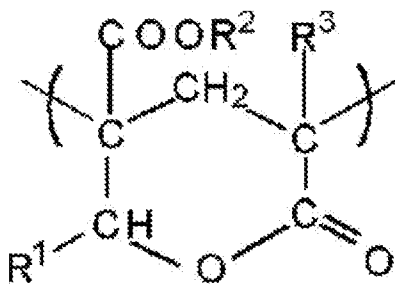
[0163] (メタ) アクリル系樹脂の具体例として、例えば、三菱レイヨン株式会社製のアクリペットVHやアクリペットVRL20A、特開2004-70296号公報に記載の分子内に環構造を有する(メタ)アクリル系樹脂、分子内架橋や分子内環化反応により得られる高T_g(メタ)アクリル樹脂系が挙げられる。

[0164] (メタ) アクリル系樹脂として、ラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系樹脂を用いることもできる。高い耐熱性、高い透明性、二軸延伸することにより高い機械的強度を有するからである。

[0165] ラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系樹脂としては、特開2000-230016号公報、特開2001-151814号公報、特開2002-120326号公報、特開2002-254544号公報、特開2005-146084号公報などに記載の、ラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系樹脂が挙げられる。

[0166] ラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系樹脂は、好ましくは下記一般式(化6)で表される環擬構造を有する。

[化4]



式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～20の有機残基を示す。なお、有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。

[0167] ラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系樹脂の構造中の一般式(化6)で表されるラクトン環構造の含有割合は、好ましくは5～90重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは10～60重量%、特に好ましくは10～50重量%である。ラクトン環構造を有する(メタ)アク

リル系樹脂の構造中の一般式（化6）で表されるラクトン環構造の含有割合が5重量%よりも少ないと、耐熱性、耐溶剤性、表面硬度が不十分になるおそれがある。ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂の構造中の一般式（化6）で表されるラクトン環構造の含有割合が90重量%より多いと、成形加工性に乏しくなるおそれがある。

[0168] ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂は、質量平均分子量（重量平均分子量と称することもある）が、好ましくは1000～2000000、より好ましくは5000～1000000、さらに好ましくは10000～500000、特に好ましくは50000～500000である。質量平均分子量が上記範囲から外れると、成型加工性の点から好ましくない。

[0169] ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂は、T_gが好ましくは115℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは125℃以上、特に好ましくは130℃以上である。T_gが115℃以上であることから、例えば、透明保護フィルムとして偏光板に組み入れた場合に、耐久性に優れたものとなる。上記ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂のT_gの上限値は特に限定されないが、成形性などの観点から、好ましくは170℃以下である。

[0170] ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂は、射出成形により得られる成形品の、ASTM-D-1003に準じた方法で測定される全光線透過率が、高ければ高いほど好ましく、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上、さらに好ましくは90%以上である。全光線透過率は透明性の目安であり、全光線透過率が85%未満であると、透明性が低下するおそれがある。

[0171] 前記透明保護フィルムは、接着剤を塗工する前に、偏光子との接着性を向上させるために、表面改質処理を行ってもよい。具体的な処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、ケン化処理、カップリング剤による処理などが挙げられる。また適宜に帯電防止層を形成することができる。

- [0172] 前記透明保護フィルムの偏光子を接着させない面には、ハードコート層や反射防止処理、スティッキング防止や、拡散ないしアンチグレアを目的とした処理を施したものであってもよい。
- [0173] 表面処理フィルムは、前面板に貼り合せても設けられる。表面処理フィルムとしては、表面の耐擦傷性を付与するために用いられるハードコートフィルム、画像表示装置に対する写り込みを防止するためのアンチグレア処理フィルム、アンチリフレクティブフィルム、ローリフレクティブフィルムなどの反射防止フィルムなどが挙げられる。前面板は、液晶表示装置や有機EL表示装置、CRT、PDPなどの画像表示装置を保護したり、高級感を付与したり、デザインにより差別化したりするために、前記画像表示装置の表面に貼り合せて設けられる。また前面板は、3D-TVにおける $\lambda/4$ 板の支持体として用いられる。例えば、液晶表示装置では、視認側の偏光板の上側に設けられる。本発明の粘着剤層を用いた場合には、前面板として、ガラス基材の他に、ポリカーボネート基材、ポリメチルメタクリレート基材などのプラスチック基材においてもガラス基材と同様の効果を発揮する。
- [0174] 偏光板に前記光学層を積層した光学フィルムは、液晶表示装置などの製造過程で順次別個に積層する方式にても形成することができるが、予め積層して光学フィルムとしたものは、品質の安定性や組立作業などに優れていて液晶表示装置などの製造工程を向上させうる利点がある。積層には粘着層などの適宜な接着手段を用いる。前記の偏光板と他の光学層の接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて適宜な配置角度とすることができる。
- [0175] 本発明の粘着型光学フィルムは液晶表示装置などの各種画像表示装置の形成などに好ましく用いることができる。液晶表示装置の形成は、従来に準じて行いうる。すなわち液晶表示装置は一般に、液晶セルなどの表示パネルと粘着型光学フィルム、および必要に応じての照明システムなどの構成部品を適宜に組み立てて駆動回路を組み込むことなどにより形成されるが、本発明においては本発明による粘着型光学フィルムを用いる点を除いて特に限定は

無く、従来に準じうる。液晶セルについても、例えばTN型やSTN型、 π 型、VA型、IPS型などの任意なタイプのものを用いうる。

[0176] 液晶セルなどの表示パネルの片側または両側に粘着型光学フィルムを配置した液晶表示装置や、照明システムにバックライトあるいは反射板を用いたものなどの適宜な液晶表示装置を形成することができる。その場合、本発明による光学フィルムは液晶セルなどの表示パネルの片側または両側に設置することができる。両側に光学フィルムを設ける場合、それらは同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層または2層以上配置することができる。

[0177] 次いで有機エレクトロルミネセンス装置（有機EL表示装置：OLED）について説明する。一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に透明電極と有機発光層と金属電極とを順に積層して発光体（有機エレクトロルミネセンス発光体）を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えばトリフェニルアミン誘導体などからなる正孔注入層と、アントラセンなどの蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体などからなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、および電子注入層の積層体など、種々の組み合わせをもった構成が知られている。

[0178] 有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子とが注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物資を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

[0179] 有機EL表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少

なくとも一方の電極が透明でなくてはならず、通常酸化インジウムスズ（ITO）などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

[0180] このような構成の有機EL表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度ときわめて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

[0181] 電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機エレクトロルミネセンス発光体を含む有機EL表示装置において、透明電極の表面側に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることができる。

[0182] 位相差板および偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差板を $1/4$ 波長板で構成し、かつ偏光板と位相差板との偏光方向のなす角を $\pi/4$ に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

[0183] すなわち、この有機EL表示装置に入射する外部光は、偏光板により直線偏光成分のみが透過する。この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、とくに位相差板が $1/4$ 波長板でしかも偏光板と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi/4$ のときには円偏光となる。

[0184] この円偏光は、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、位相差板に再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているの

で、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

[0185] 上記のように有機EL表示装置では、鏡面反射を遮るために、有機ELパネルに、位相差板および偏光板を組み合わせた楕円偏光板または円偏光板を粘着剤層を介して用いることができるが、その他に、楕円偏光板または円偏光板を有機ELパネルに直接貼り合わせずに、楕円偏光板または円偏光板をタッチパネルに粘着剤層を介して貼り合わせたものを、有機ELパネルに適用することができる。

[0186] 本発明において適用される、タッチパネルとしては、光学方式、超音波方式、静電容量方式、抵抗膜方式などの各種の方式を採用できる。抵抗膜方式のタッチパネルは、透明導電性薄膜を有するタッチ側のタッチパネル用電極板と透明導電性薄膜を有するディスプレイ側のタッチパネル用電極板を、透明導電性薄膜同士が対向するようにスペーサを介して対向配置してなるものである。他方、静電容量方式のタッチパネルは、通常、所定のパターン形状を有する透明導電性薄膜を備えた透明導電性フィルムがディスプレイ表示部の全面に形成されている。本発明の粘着型光学フィルムは、タッチ側、ディスプレイ側のいずれの側にも適用される。

実施例

[0187] 以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、各例中の部および%はいずれも重量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て23℃65%RHである。

[0188] [(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量の測定]

(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量および分散比(重量平均分子量/数平均分子量)は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)により測定した。

・分析装置:東ソー(株)製、HLC-8120GPC

・カラム:東ソー社製、G7000H_{XL}+GMH_{XL}+GMH_{XL}

- ・ カラムサイズ：各 7.8 mm ϕ $\times$ 30 cm 計 90 cm
- ・ カラム温度：40℃
- ・ 流量：0.8 ml/min
- ・ 注入量：100 μ l
- ・ 溶離液：テトラヒドロフラン
- ・ 検出器：示差屈折計 (RI)
- ・ 標準試料：ポリスチレン

[0189] (偏光板の作製)

厚さ 80 μ m のポリビニルアルコールフィルムを、速度比の異なるロール間において、30℃、0.3%濃度のヨウ素溶液中で1分間染色しながら、3倍まで延伸した。その後、60℃、4%濃度のホウ酸、10%濃度のヨウ化カリウムを含む水溶液中に0.5分間浸漬しながら総合延伸倍率が6倍まで延伸した。次いで、30℃、1.5%濃度のヨウ化カリウムを含む水溶液中に10秒間浸漬することで洗浄した後、50℃で4分間乾燥を行い偏光子（厚み 25 μ m）を得た。当該偏光子の視認側に、厚さ 40 μ m のトリアセチルセルロースフィルムをポリビニルアルコール系接着剤により貼り合わせ、粘着剤塗布面側に、厚さ 33 μ m のノルボルネン系樹脂フィルム（商品名「ゼオノアフィルム ZD12」、日本ゼオン社製）からなる位相差板を透明保護フィルムとして貼り合わせて偏光板 X（偏光度 99.995）を作製した。

[0190] 製造例 1

＜アクリル系ポリマー（A）の調製＞

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコに、ブチルアクリレート 85.8 重量%、ベンジルアクリレート 13.2 重量%、4-ヒドロキシブチルアクリレート 1 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.1 部を酢酸エチル 100 部と共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素置換した後、フラスコ内の液温を 55℃付近に保って8時間重合反応を行い、重量平均分子量 (Mw) 75

万、 $(\text{重量平均分子量 (Mw)}) / (\text{数平均分子量 (Mn)}) = 4.1$ のアクリル系ポリマー (A) の溶液を調製した。

[0191] 製造例 2-10

製造例 1 において、アクリル系ポリマーを形成するモノマーの種類またはその割合、さらにはアクリル系ポリマーの分子量を表 1 に示すように変えた他は製造例 1 と同様にして、アクリル系ポリマー (B) 乃至 (J) の溶液を調製した。

[0192]

[表1]

		モノマー組成(重量%)					Mw	Mw/Mn
		BA	BzA	HBA	HEA	AA		
製造例1	アクリル系ポリマーA	85.8	13.2	1	-	-	75万	4.1
製造例2	アクリル系ポリマーB	85.8	13.2	1	-	-	43万	3.6
製造例3	アクリル系ポリマーC	85.8	13.2	1	-	-	95万	3.7
製造例4	アクリル系ポリマーD	85.8	13.2	-	1	-	73万	3.6
製造例5	アクリル系ポリマーE	80.8	13.2	1	-	5	70万	3.2
製造例6	アクリル系ポリマーF	85.8	13.2	1	-	-	25万	2.9
製造例7	アクリル系ポリマーG	85.8	13.2	1	-	-	220万	3.5
製造例8	アクリル系ポリマーH	83.8	13.2	3	-	-	74万	4.0
製造例9	アクリル系ポリマーI	81.8	13.2	5	-	-	76万	3.8
製造例10	アクリル系ポリマーJ	76.8	13.2	10	-	-	80万	4.5

[0193] 表1中、

BA : ブチルアクリレート、BzA : ベンジルアクリレート、HBA : 4-ヒドロキシブチルアクリレート、HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート、AA : アクリル酸、を示す。

[0194] 実施例1

(粘着剤組成物の調製)

製造例 1 で得られたアクリル系ポリマー (A) 溶液の固形分 100 部に対して、0.3 部のジベンゾイルパーオキシド (日本油脂社製のナイパー BMT (SV))、1 部のイソシアネート架橋剤 (日本ポリウレタン工業社製のコロネート L, トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートのアダクト体)、0.5 部のポリエーテル化合物 (カネカ社製のサイリル SAT 10) を配合して、実施例 1 に係るアクリル系粘着剤組成物 (固形分 20 重量%) を調整した。

[0195] (粘着剤層の形成)

次いで、上記アクリル系粘着剤組成物 A を、シリコーン処理を施した、厚さ $38\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (三菱化学ポリエステルフィルム社製, MRF 38) の片面に、乾燥後の粘着剤層の厚さが $23\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、 155°C で 1 分間乾燥処理して粘着剤層を形成した。

[0196] (粘着型偏光板の作製)

上記偏光板の透明保護フィルム側 (位相差板側) に、上記粘着剤層を形成したシリコーン処理を施した PET フィルムを、それぞれ転写し粘着型偏光板を作製した。

[0197] 実施例 2 ~ 13、15 ~ 17、比較例 1 ~ 3

実施例 1 において、アクリル系ポリマーの種類、固形分含有量、添加剤の種類および配合量を表 2 に示すように変えた他は実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 13、15 ~ 17、比較例 1 ~ 3 に係るアクリル系粘着剤組成物を調整した。次いで、各アクリル系粘着剤組成物を、実施例 1 と同様にシリコーン処理を施した、厚さ $38\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (三菱化学ポリエステルフィルム社製, MRF 38) の片面に、乾燥後の粘着剤層の厚さが $23\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、 155°C で 1 分間乾燥処理して粘着剤層を形成した。さらに、各偏光板の透明保護フィルム側 (位相差板側) に、上記粘着剤層を形成したシリコーン処理を施した PET フ

ィルムを、それぞれ転写し、実施例 2 ～ 13、15 ～ 17、比較例 1 ～ 3 に係る粘着型偏光板を作製した。

[0198] 実施例 14

(粘着型偏光板の作製)

実施例 1 で使用した偏光板 X (偏光度 99.995) の粘着剤層を形成する透明保護フィルム側 (位相差板側) に、ワイヤーバーにて下塗り剤を塗布して、下塗り層 (厚さ 100 nm) を形成した。下塗り剤には、チオフェン系ポリマーを含む溶液 (ナガセケムテックス社製、商品名「デナトロン P521-AC」) を水とイソプロピルアルコールの混合溶液で希釈し、固形分濃度が 0.6 重量%となるように調製したものをを用いた。次いで、下塗り層に、実施例 1 と同様に粘着剤層を形成したシリコーン処理を施した PET フィルムを転写し、粘着型偏光板を作製した。

[0199] 実施例 18、比較例 4

(薄型偏光膜の作製とそれを用いた偏光板の作製)

薄型偏光膜を作製するため、まず、非晶性 PET 基材に 24 μm 厚の PVA 層が製膜された積層体を延伸温度 130°C の空中補助延伸によって延伸積層体を生成し、次に、延伸積層体を染色によって着色積層体を生成し、さらに着色積層体を延伸温度 65 度のホウ酸水中延伸によって総延伸倍率が 5.94 倍になるように非晶性 PET 基材と一体に延伸された 10 μm 厚の PVA 層を含む光学フィルム積層体を生成した。このような 2 段延伸によって非晶性 PET 基材に製膜された PVA 層の PVA 分子が高次に配向され、染色によって吸着されたヨウ素がポリヨウ素イオン錯体として一方向に高次に配向された高機能偏光膜を構成する、厚さ 10 μm の PVA 層を含む光学フィルム積層体を生成することができた。更に、当該光学フィルム積層体の偏光膜の表面にポリビニルアルコール系接着剤を塗布しながら、けん化処理した 80 μm 厚のトリアセチルセルロースフィルムを貼合せたのち、非晶性 PET 基材を剥離した。その後、非晶性 PET 基材を剥離した側の偏光膜の表面にポリビニルアルコール系接着剤を塗布しながら、厚さ 33 μm のノルボル

ネン系樹脂フィルム（商品名「ゼオノアフィルムZD12」、日本ゼオン社製）からなる位相差板を透明保護フィルムとして貼り合わせて、薄型偏光膜を用いた偏光板Iを作製した。

[0200] （粘着型偏光板の作製）

実施例1において、偏光板の種類、アクリル系ポリマーの種類、固形分含有量、添加剤の種類および配合量を表2に示すように変えた他は実施例1と同様にして、実施例18および比較例4に係る粘着型偏光板を作製した。

[0201] 実施例19

（偏光板の作製）

実施例18において、粘着剤塗布面側に、ノルボルネン系樹脂フィルムからなる位相差板を貼り合わせないこと以外は、実施例18と同様にして偏光板J（偏光度99.995）を作製した。

[0202] （粘着型偏光板の作製）

実施例18において、偏光板の種類、アクリル系ポリマーの種類、固形分含有量、添加剤の種類および配合量を表2に示すように変えた他は実施例18と同様にして、実施例19に係る粘着型偏光板を作製した。

[0203] 上記実施例および比較例で得られた粘着型偏光板（サンプル）について、以下の評価を行った。結果を表2に示す。

[0204] [固形分含有量の測定]

精秤したブリキシャーレ（A）に粘着剤組成物を1g程度入れ、合計重量を精秤した後（B）、100℃で4時間加熱した。その後、加熱後の合計重量を精秤した（C）。得られた重量値を用いて下記式から固形分含有量（ベース）を算出した。

$$(\text{ベース}(\%)) = 100 \times [(\text{加熱後重量}(\text{C} - \text{A})) / (\text{加熱前重量}(\text{B} - \text{A}))]$$

[0205] [粘着剤塗工液の粘度]

粘着剤塗工液の粘度（P）は、東機産業（株）製のVISCOMETER model BHを用いて下記の条件で測定した。

ローター：No. 4

回転数：20 rpm

測定温度：30℃

[0206] [ゲル評価]

(メタ) アクリル系ポリマー重合後の粘着剤組成物を粗さ 1 μm のろ過メッシュにてろ過し、ろ過メッシュ上に残ったゲルの量を目視で観察し、以下の基準に従って評価した。

○：ゲルが全く残ってなかった

△：微量のゲルが残存していた

×：多量のゲルが残存していた

[0207] [塗工外観評価]

シリコーン処理を施した、38 μm のPETフィルム（三菱化学ポリエステルフィルム社製、MRF38）の片面に、乾燥後の粘着剤層厚みが20 μm となるようにファウンテンダイコーターを用いて、粗さ 1 μm のろ過メッシュにてろ過した粘着剤溶液を塗工した。その塗工直後の外観を目視にて観察した。

◎：塗工スジ、気泡、白化など一切なく、実用上問題ない非常に良好な塗工外観

○：微弱な塗工スジ、気泡、白化などがあるが、実用上問題ない良好な塗工外観

△：塗工スジ、気泡、白化などが所々あるが、実用上問題ない塗工外観

×：塗工スジ、気泡、白化などが多発しており、実用上問題がある

[0208] [対ITO特性（腐食性評価）]

液晶パネルの片側にタッチパネル層が形成された、タッチパネル層付き液晶パネルにおいて、そのタッチパネル層の最表面（ITO処理面）に、10 mm × 150 mm に切りだした粘着型偏光板を粘着剤層を介して貼着した。次いで、長辺の両端部5 mm 幅に銀インクを印刷し電極を形成した。その後、室温で24時間静置し、銀印刷を乾燥させた。作製したサンプルの初期抵

抗値（ R_0 ）を測定した後、 $65^{\circ}\text{C} \cdot 95\% \text{RH}$ 条件下で150時間放置し、耐久性後の抵抗値（ R_1 ）を測定した。次いで、初期抵抗値（ R_0 ）に対する変化率（ R_1 / R_0 ）を求め、ITO劣化性を評価した。なお、抵抗値は、日置電機（株）製「デジタルミリオームハイテスター 品番3540」を用いて、両端の銀ペースト部分に電極をつけて測定した。抵抗値の変化率が20%未満であれば腐食性が良好と言える。

○：ほとんど劣化せず、実用上問題がない

△：多少の劣化が認められるが、実用上問題がない

×：劣化が激しく、実用上問題がある

[0209] [対ITO特性（耐久性評価）]

サンプルを縦420mm×横320mmに裁断し、表面にITO処理を施した液晶パネル上に、ラミネーターを用いて貼着した。次いで、 50°C 、5atmで15分間オートクレーブ処理して、上記サンプルを完全に無アルカリガラス板に密着させた。かかる処理の施されたサンプルに、 80°C で500時間処理（加熱試験）を施し、さらに、 $60^{\circ}\text{C} 90\% \text{RH}$ で500時間処理（加湿試験）を施した後、発泡、剥がれ、浮きの状態を下記基準で目視にて評価した。

◎：発泡、剥がれ、浮きなしなどの外観上の変化が全くない

○：わずかながら端部に剥がれ、または発泡があるが、実用上問題なし

△：端部に剥がれ、または発泡があるが、特別な用途でなければ、実用上問題なし

×：端部に著しい剥がれ、または発泡があり、実用上問題あり

[0210] [対ITO特性（再剥離性評価）]

サンプルを縦420mm×横320mmに裁断し、表面にITO処理を施した液晶パネル上に、ラミネーターを用いて貼り付け、次いで、 50°C 、5atmで15分間オートクレーブ処理して完全に密着させた。その後、人の手によって無アルカリガラス板からサンプルを剥がし、下記基準でリワーク性を評価した。

○：フィルムの破断がなく良好に剥離可能

△：フィルム破断したが、再度の剥離によって剥がせた

×：フィルム破断し、再度の剥離によっても剥がせなかった

[0211] [表示品位性評価（異物欠点）]

粘着型偏光板を、コントラスト5000：1の液晶パネルの上下にクロスニコルになるように貼り分け、LEDバックライトモジュールの輝度を10000カンデラとし、黒表示時の粘着剤ゲル起因の異物による表示不良について目視で観察した。なお、評価は、SONY社製BRAVIA 46インチTV（KDL-46HX900）を用いて実施した。

◎：異物欠点が全く見られず実用上問題がない

○：異物欠点がわずかに見られるものの実用上問題がない

△：異物欠点が多少あるが、実用上問題がない

×：多くの異物欠点が見られ実用上問題がある

[0212]

[表2]

	偏光板		粘着剤					対ITO特性							表示品位性					
	種類	下塗り	アクリル ポリマー 種類	ナイパー	C/L	OL-1	SAT10	固形分 [%]	粘度 [Pa・s]	ゲル 発生	塗工 外観	抵抗値 [kΩ]	変化率 [%]	腐食性	再剥離性	80℃ 耐久性	60℃ 90% RH	異物 欠点	コントラスト	B/L 輝度
実施例1	X	なし	A	0.3	1	-	0.5	20	3.5	○	◎	1.07	1.8	○	○	○	○	◎	5000:1	10000
実施例2	X	なし	A	0.3	1	-	0.5	24	5.7	○	◎	1.14	7.8	○	○	○	○	◎	5000:1	10000
実施例3	X	なし	A	0.3	1	-	0.5	30	10.6	○	△	0.98	7.3	○	○	○	○	◎	5000:1	10000
実施例4	X	なし	B	0.3	1	-	0.5	24	3.1	○	◎	1.13	6.7	○	○	△	△	◎	5000:1	10000
実施例5	X	なし	B	0.3	1	-	0.5	40	8.3	○	○	1.04	1.5	○	○	△	△	◎	5000:1	10000
実施例6	X	なし	C	0.3	1	-	0.5	20	6.1	○	◎	1.17	10.9	○	○	◎	◎	◎	5000:1	10000
実施例7	X	なし	C	0.3	1	-	0.5	24	8.5	○	◎	0.94	11.0	○	○	◎	◎	◎	5000:1	10000
実施例8	X	なし	D	0.3	1	-	0.5	24	5.5	○	◎	1.14	8.1	○	○	△	△	◎	5000:1	10000
実施例9	X	なし	A	0.3	3	-	0.5	24	5.7	○	○	1.15	8.5	○	○	○	○	○	5000:1	10000
実施例10	X	なし	A	0.3	5	-	0.5	24	5.7	○	△	1.15	8.5	○	○	○	○	○	5000:1	10000
実施例11	X	なし	A	0.3	7	-	0.5	24	5.7	△	△	1.18	11.4	○	○	○	○	△	5000:1	10000
実施例12	X	なし	A	0.3	1	0.1	0.5	24	5.7	△	○	1.18	11.5	○	○	○	○	△	5000:1	10000
実施例13	X	なし	A	0	2	-	0.5	20	3.5	○	◎	1.09	3.3	○	○	△	△	◎	5000:1	10000
実施例14	X	あり	A	0.3	1	-	0.5	20	3.5	○	◎	1.07	1.8	○	○	○	○	◎	5000:1	10000
実施例15	X	なし	H	0.3	0.8	-	0.5	25	6.2	○	◎	1.20	13.7	○	○	◎	◎	◎	5000:1	10000
実施例16	X	なし	I	0.3	0.6	-	0.5	25	6.5	○	○	1.13	7.1	○	○	◎	◎	○	5000:1	10000
実施例17	X	なし	J	0.3	0.4	-	0.5	25	6.6	△	△	0.99	6.2	○	○	◎	◎	△	5000:1	10000
実施例18	I	なし	H	0.3	0.8	-	0.5	25	6.2	○	◎	1.19	12.8	○	○	◎	◎	△	5000:1	10000
実施例19	J	なし	H	0.3	0.8	-	0.5	25	6.2	○	◎	1.19	12.8	○	○	◎	◎	△	5000:1	10000
比較例1	X	なし	E	0.3	1	-	0.5	25	5.2	×	○	7.39	600.5	×	×	◎	◎	×	5000:1	10000
比較例2	X	なし	F	0.3	1	-	0.5	25	2.1	○	○	0.90	15.1	○	△	×	△	○	5000:1	10000
比較例3	X	なし	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	○	1.11	5.6	○	△	◎	◎	×	5000:1	10000
比較例4	I	なし	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	○	1.11	5.6	○	×	◎	◎	×	5000:1	10000

[0213] 表2中、

「ナイパー」：ジベンゾイルパーオキシド（日本油脂社製のナイパーBM T（SV））、「C／L」：日本ポリウレタン工業社製のコロネートL（トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートのアダクト体）、「OL-1」：架橋促進剤（ジオクチルスズラウレート（東京ファインケミカル社製、商品名エンビライザーOL-1））、「SAT10」：ポリエーテル化合物（カネカ社製のサイリルSAT10）、「B／L輝度」：LEDバックライトの輝度を示す。

[0214] 表2の結果から、実施例1～19に係る粘着剤組成物から得られた粘着剤層では、マイクロゲルの発生が著しく低減されており、かつ（メタ）アクリル系ポリマーがカルボキシル基含有モノマーを含まないことから、ITO面に貼着しても腐食がなく、再剥離性および耐久性に優れ、かつ異物欠点が極めて少ないことから表示品位性に優れることがわかる。特に、実施例18および19に係る粘着剤組成物から得られた粘着剤層では、薄型偏光膜を用いた偏光板を使用しているにもかかわらず、異物欠点が殆ど見られなかった。一方、比較例1、3および4に係る粘着剤組成物から得られた粘着剤層では、マイクロゲルの含有量が多いことから、異物欠点が多く、表示品位性が悪化することがわかる。また、比較例2に係る粘着剤組成物から得られた粘着剤層では、表示品位性は良好であるが、含有する（メタ）アクリル系ポリマーの分子量が低いため、再剥離性および耐久性が悪化することがわかる。

[0215] なお、粘着剤組成物中に（メタ）アクリル系ポリマーAを含有し、かつ過酸化物を含有しない実施例13では、（メタ）アクリル系ポリマーAを含有する他の実施例1～3、9～12、14および15～19に比べて、耐久性がやや劣る傾向がある。この結果から、ラジカル発生剤による架橋が、耐久性向上の観点からはより好ましいことがわかる。

[0216] つぎに、比較例3に係る粘着剤組成物を使用して得られた粘着型偏光板を使用し、コントラストおよびLEDバックライトモジュールの輝度を変更して、黒表示の粘着剤ゲル起因の異物による表示不良について、実施例1と同

様の条件にて検討を行った。結果を表3に示す。なお、偏光板Xと偏光度の異なる偏光板は、偏光子を作製する際に、ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬する際の浸漬条件を変更することにより作製した。

[0217] [表3]

	偏光板	粘着剤						表示品位性				
	種類	アクリル ポリマー 種類	ナイパー	C/L	OL-1	SAT10	固形分 (%)	粘度 [Pa・s]	ゲル発生	異物欠点	コントラスト	B/L 輝度
比較例3	X	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	×	5000:1	10000
参考例1	X	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	△	3000:1	10000
参考例2	X	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	○	700:1	10000
参考例3	X	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	△	5000:1	5000
参考例4	X	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	○	5000:1	2000
参考例5	Y	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	△	5000:1	10000
参考例6	Z	G	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	○	5000:1	10000
参考例7	X	なし	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	◎	700:1	5000
参考例8	Y	なし	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	◎	700:1	10000
参考例9	Z	なし	0.3	1	-	0.5	12	5.6	×	◎	3000:1	10000

[0218] 表3中、偏光板X：実施例1に係る粘着型偏光板作製時に使用した偏光板（偏光度99.995）と同じ偏光板、偏光板Y：偏光度99.98の偏光板、偏光板Z：偏光度99.97の偏光板

[0219] 表3の結果から、比較例3と同じ粘着剤組成物から得られた粘着剤層であっても、パネルコントラストが低い場合（参考例2）、LEDバックライトモジュールの輝度が低い場合（参考例4）、あるいは偏光板の偏光度が低い場合（参考例6）、異物欠点が少なく、表示品位性に問題がないことがわかる。言い換えると、実施例1～19に係る粘着剤層から得られた粘着剤層では、従来品に比べて、パネルコントラスト、LEDバックライトモジュールの輝度および偏光板の偏光度が高い場合であっても、マイクロゲルの発生量が極めて少ないことから、表示品位性に優れることが理解できる。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル系ポリマーおよび溶剤を含有する光学フィルム用粘着剤組成物であって、
- 前記(メタ) アクリル系ポリマーが、モノマー単位としてカルボキシル基含有モノマーを含まず、アルキル(メタ) アクリレート30～98.9重量%、重合性芳香環含有モノマー1～50重量%、ヒドロキシル基含有モノマー0.1～20重量%を共重合してなる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる重量平均分子量が30万～120万の(メタ) アクリル系ポリマーであり、
- 前記(メタ) アクリル系ポリマーを含む固形分含有量が20重量%以上であり、前記溶剤の含有量が80重量%以下であることを特徴とする光学フィルム用粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記重合性芳香環含有モノマーが、ベンジル(メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項1に記載の光学フィルム用粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記ヒドロキシル基含有モノマーが、4-ヒドロキシブチルアクリレートであることを特徴とする請求項1または2に記載の光学フィルム用粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記(メタ) アクリル系ポリマー100重量部に対して、ラジカル発生剤を0.02～2重量部含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記(メタ) アクリル系ポリマー100重量部に対して、イソシアネート系架橋剤を0.01～5重量部含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物により形成されていることを特徴とする光学フィルム用粘着剤層。
- [請求項7] 光学フィルムの少なくとも片側に、請求項6に記載の光学フィルム用粘着剤層が形成されていることを特徴とする粘着型光学フィルム。

- [請求項8] 前記光学フィルムが、偏光子の片側または両側に透明保護フィルムを有する偏光板であることを特徴とする請求項7に記載の粘着型光学フィルム。
- [請求項9] 前記偏光子の厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項8に記載の粘着型光学フィルム。
- [請求項10] 請求項7～9のいずれかに記載の粘着型光学フィルムを少なくとも1つ用いたことを特徴とする画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/14(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, G02B5/30(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)

C09J1/00-201/10, G02B5/30

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 2006-342258 A (Nitto Denko Corp.), 21 December 2006 (21.12.2006), claims; paragraphs [0027], [0030], [0036], [0043] to [0047], [0049], [0057] to [0058] (Family: none)	1-10 4, 9
X Y	JP 2007-084762 A (Nitto Denko Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), claims; paragraphs [0031], [0033], [0047] to [0055], [0076] to [0077] (Family: none)	1-10 4, 9
X Y	JP 2009-276451 A (Nitto Denko Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; paragraphs [0059] to [0060], [0070] to [0074], [0086] to [0088]; comparative example 6 (Family: none)	1-10 4, 9



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
16 January, 2012 (16.01.12)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-173720 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraphs [0039], [0047]; examples (Family: none)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	JP 2005-053976 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims; paragraphs [0016], [0018]; examples (Family: none)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	JP 2007-138056 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0017] to [0018], [0023]; examples & US 2009/0270557 A1 & EP 1956064 A1 & WO 2007/058277 A1 & KR 10-2008-0070756 A & CN 101313043 A	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	WO 2005/111167 A1 (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims; paragraphs [0028] to [0029], [0050]; examples (Family: none)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	WO 2010/098182 A1 (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraphs [0021], [0025], [0033], [0058]; examples (Family: none)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	JP 2009-251281 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; paragraphs [0025], [0028], [0030] (Family: none)	1-3, 5-8, 10 4, 9
Y	WO 2010/100917 A1 (Nitto Denko Corp.), 10 September 2010 (10.09.2010), claims; examples (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J133/14(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i,
G02B5/30(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. C09J1/00-201/10, G02B5/30

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 2006-342258 A (日東電工株式会社) 2006.12.21, 特許請求の範囲、段落 [0027]、[0030]、[0036]、[0043] - [0047]、[0049]、[0057] - [0058] (ファミリーなし)	1-10 4, 9

☒ 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 6 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 2 . 2 0 1 2

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)

松原 宜史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 1 6 2

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
X Y	JP 2007-084762 A (日東電工株式会社) 2007. 04. 05, 特許請求の範囲、段落 [0031]、[0033]、[0047] - [0055]、[0076] - [0077] (ファミリーなし)	1-10 4, 9
X Y	JP 2009-276451 A (日東電工株式会社) 2009. 11. 26, 特許請求の範囲、段落 [0059] - [0060]、[0070] - [0074]、[0086] - [0088]、比較例6 (ファミリーなし)	1-10 4, 9
X Y	JP 2009-173720 A (東洋インキ製造株式会社) 2009. 08. 06, 特許請求の範囲、段落 [0039]、[0047]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	JP 2005-053976 A (綜研化学株式会社) 2005. 03. 03, 特許請求の範囲、段落 [0016]、[0018]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	JP 2007-138056 A (綜研化学株式会社) 2007. 06. 07, 特許請求の範囲、段落 [0017] - [0018]、[0023]、実施例 & US 2009/0270557 A1 & EP 1956064 A1 & WO 2007/058277 A1 & KR 10-2008-0070756 A & CN 101313043 A	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	WO 2005/111167 A1 (綜研化学株式会社) 2005. 11. 24, 請求の範囲、段落 [0028] - [0029]、[0050]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	WO 2010/098182 A1 (綜研化学株式会社) 2010. 09. 02, 請求の範囲、段落 [0021]、[0025]、[0033]、[0058]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 10 4, 9
X Y	JP 2009-251281 A (綜研化学株式会社) 2009. 10. 29, 特許請求の範囲、段落 [0025]、[0028]、[0030] (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 10 4, 9

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	WO 2010/100917 A1 (日東電工株式会社) 2010.09.10, 請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	9