



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104422979 B

(45)授权公告日 2019.07.16

(21)申请号 201410353013.7

(22)申请日 2014.07.23

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104422979 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据  
2013-186763 2013.09.09 JP

(73)专利权人 日东电工株式会社  
地址 日本大阪府

(72)发明人 山崎润枝 保井淳 外山雄祐

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.

G02B 5/30(2006.01)

G02B 1/16(2015.01)

G02F 1/1335(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

G06F 3/041(2006.01)

审查员 张凯华

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜、层叠体  
及图像显示装置

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其即使在被层叠在透明导电膜上的情况下,也可抑制所述透明导电膜的劣化。另外,本发明的目的还在于提供将具有透明导电膜的基材与所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜贴合而成的层叠体、使用了所述层叠体的图像显示装置。一种带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其特征在于,其是粘合剂层层叠于碘系偏振膜的至少单面的带粘合剂层的偏振膜,所述碘系偏振膜是在含有1~14重量%的碘和/或碘离子、且厚度为2~40 μm的碘系偏振片的至少单面具有在60℃、90%R.H.的条件下透湿度为1000g/(m<sup>2</sup>·24h)以下的透明保护膜的碘系偏振膜,所述粘合剂层在60℃、90%R.H.的条件下的饱和水分率为3.5重量%以下。

1. 一种带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其特征在於,其是粘合剂层层叠于碘系偏振膜的至少单面的带粘合剂层的偏振膜,其中,

所述碘系偏振膜是仅在所述碘系偏振片的单侧具有透明保护膜的单面保护偏振膜,且所述粘合剂层与所述单面保护偏振膜的不具有透明保护膜的面接触,

所述碘系偏振膜是在含有1重量%~14重量%的碘和/或碘离子、且厚度为 $2\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 的碘系偏振片的单面具有在 $60^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下透湿度为 $1000\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$ 以下的透明保护膜的碘系偏振膜,

所述粘合剂层在 $60^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下的饱和水分率为3.5重量%以下,且所述粘合剂层的基础聚合物为溶液聚合所得的丙烯酸系聚合物。

2. 根据权利要求1所述的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其特征在於,

所述碘系偏振片的偏振片厚度乘以碘含量的值为 $10\text{重量}\% \cdot \mu\text{m}\sim 80\text{重量}\% \cdot \mu\text{m}$ ,所述偏振片厚度的单位为 $\mu\text{m}$ ,所述碘含量的单位为重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其特征在於,

所述透明导电膜由氧化铟锡形成。

4. 根据权利要求3所述的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其特征在於,

所述氧化铟锡为非晶性的氧化铟锡。

5. 一种层叠体,其特征在於,

将权利要求1~4中任一项所述的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜与具有透明导电膜的透明导电性构件以使所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层与所述构件的透明导电膜接触的方式贴合而成。

6. 一种图像显示装置,其特征在於,

使用了权利要求5所述的层叠体。

7. 根据权利要求6所述的图像显示装置,其特征在於,

所述具有透明导电膜的透明导电性构件是包含透明导电膜及液晶单元的构件。

8. 根据权利要求6所述的图像显示装置,其特征在於,

所述具有透明导电膜的透明导电性构件是具有透明导电膜的透明导电性膜,所述图像显示装置使用所述层叠体作为触控面板。

## 带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜、层叠体及图像显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜。另外,本发明涉及将所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜与具有透明导电膜的构件贴合而成的层叠体、使用了所述层叠体的图像显示装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,氧化铟锡(ITO)薄膜等透明导电膜被广泛用于各种用途中。例如,已知:所述透明导电膜形成于使用了板内切换(IPS)式等的液晶单元的液晶显示装置的与构成液晶单元的透明基板的液晶层相接触侧的相反一侧,制成抗静电层。另外,在透明树脂膜上形成了所述透明导电膜的透明导电性膜被用于触控面板的电极基板,例如,下述输入装置广泛普及起来了,其将在手机、便携式音乐播放器等中使用的液晶显示装置、图像显示装置和该触控面板组合使用。

[0003] 对于这些使用了透明导电膜的液晶显示装置、图像显示装置,近年来,轻质化、薄型化的要求强烈,也期望在该液晶显示装置等中使用的偏振膜薄型化、轻质化,因而研究了多种薄型偏振膜的制造方法。

[0004] 作为薄型偏振膜的制法,例如,已知:将形成于具有某种程度的厚度的树脂基材的薄的聚乙烯醇(PVA)系聚合物层与树脂基材一体化,在该状态下进行单轴拉伸,由此在树脂基材上将薄型偏振膜制膜的方法(例如,参照专利文献1)、或者以特定的拉伸倍率将在基材膜的一个面形成了包含PVA树脂的树脂层而得的层叠膜进行自由端纵向单轴拉伸,得到拉伸膜,用二色性色素将该拉伸膜染色而形成薄型偏振片的方法等(例如,参照专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第4691205号说明书

[0008] 专利文献2:日本专利第5048120号说明书

### 发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 以抗静电层用途使用透明导电膜时,在具有该抗静电层的液晶单元上层叠带粘合剂层的偏振膜,将包含透明导电膜的抗静电层和偏振膜通过粘合剂层贴合。另外,以触控面板的电极用途使用透明导电膜时,有时将所述电极用透明导电膜和带粘合剂层的偏振膜贴合。

[0011] 由专利文献1、2得到的薄型化偏振膜都是用透明保护膜保护偏振片的单面后的单面保护的偏振膜,使该偏振膜贴合于带透明导电膜的液晶单元等时,偏振片与透明导电膜通过粘合剂被贴合。已知:若在单面保护的碘系偏振片的偏振片面通过粘合剂层贴合透明导电膜,则微量的碘从碘系偏振片向粘合剂层中渗出,其到达透明导电膜,使透明导电膜劣化(腐蚀)。若透明导电膜劣化,则例如在以抗静电层用途使用透明导电膜时,在液晶面板中

发生静电不均,抗静电性能降低。另外,在以触控面板的电极用途使用透明导电膜时,由电极的劣化导致电阻值增大,发生感知不良等故障、或发生触控面板的灵敏度的降低等各种问题。

[0012] 作为偏振膜的薄型化的方法,除了像专利文献1、2中记载的那样的将偏振片本身薄型化的方法、仅在偏振片的单面层叠透明保护膜的方法以外,还有使透明保护膜的厚度变薄的方法。即使是在偏振片的双面具有透明保护膜的双面保护偏振膜,使用所述薄膜化后的透明保护膜作为透明保护膜时,也有时发生碘从碘系偏振片向粘合剂中渗出而使透明导电膜劣化的现象。已知特别是在具有高透湿度的薄膜化透明保护膜中,容易发生上述现象。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其即使在被层叠在透明导电膜上的情况下,也可抑制所述透明导电膜的劣化。另外,本发明的目的也在于提供使所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜和具有透明导电膜的构件贴合而成的层叠体、使用了所述层叠体的图像显示装置。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 本发明人为了解决所述课题而潜心研究,结果发现,通过控制粘合剂层的水分率、透明保护膜的透湿度,能够达成所述目的,从而能完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及一种带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜,其特征在于,其是粘合剂层层叠于碘系偏振膜的至少单面的带粘合剂层的偏振膜,其中,

[0017] 所述碘系偏振膜是在含有1~14重量%的碘和/或碘离子、且厚度为2~40 $\mu\text{m}$ 的碘系偏振片的至少单面具有在60 $^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下透湿度为1000g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下的透明保护膜的碘系偏振膜,

[0018] 所述粘合剂层在60 $^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下的饱和水分率为3.5重量%以下。此处,“含有碘和/或碘离子的碘系偏振片”是指含有碘的碘系偏振片、含有碘离子的碘系偏振片、含有碘及碘离子两者的碘系偏振片,在本发明中无论哪种都能适宜地使用。

[0019] 所述碘系偏振片的偏振片厚度( $\mu\text{m}$ )乘以碘含量(重量%)的值优选为10~80重量% $\cdot \mu\text{m}$ 。

[0020] 所述碘系偏振膜是仅在所述碘系偏振片的单侧具有透明保护膜的单面保护偏振膜,且所述粘合剂层可以与所述单面保护偏振膜的不具有透明保护膜的面接触。

[0021] 所述透明导电膜优选由氧化铟锡形成,所述氧化铟锡优选为非晶性的氧化铟锡。

[0022] 另外,本发明涉及一种层叠体,其特征在于,将所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜与具有透明导电膜的透明导电性构件以使所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层与所述构件的透明导电膜接触的方式贴合而成。

[0023] 本发明还涉及一种图像显示装置,其特征在于,其使用了所述层叠体。在所述图像显示装置中,所述具有透明导电膜的透明导电性构件可以是包含透明导电膜及液晶单元的构件,或者所述具有透明导电膜的透明导电性构件是具有透明导电膜的透明导电性膜,所述图像显示装置可以使用所述层叠体作为触控面板。

[0024] 发明效果

[0025] 已知:与该透明导电膜接触的粘合剂层中的水分率越多则由碘导致的透明导电膜的劣化越容易进行。因此,本发明通过控制作为与粘合剂层水分率相关的因素的粘合剂层

本身的水分率(组成起因)、保护膜的透湿度,由此即使在将透明导电膜层叠于带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层的情况下,也能够抑制透明导电膜的劣化。

### 具体实施方式

[0026] 1. 带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜

[0027] 本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜在碘系偏振膜的至少单面层叠有粘合剂层,其特征在于,

[0028] 所述碘系偏振膜是在含有1~14重量%的碘和/或碘离子、且厚度为2~40 $\mu\text{m}$ 的碘系偏振片的至少单面具有在60 $^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下透湿度为1000g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下的透明保护膜的碘系偏振膜,

[0029] 所述粘合剂层在60 $^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下的饱和水分率为3.5重量%以下。

[0030] (1) 碘系偏振膜

[0031] 在本发明中使用的碘系偏振膜是在含有1~14重量%的碘和/或碘离子、且厚度为2~40 $\mu\text{m}$ 的碘系偏振片的至少单面具有在60 $^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下透湿度为600g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下的透明保护膜。在本发明中,可以是在碘系偏振片的单面具有透明保护膜的单面保护偏振膜,也可以是在碘系偏振片的双面具有透明保护膜的双面保护偏振膜,在使用单面保护偏振膜的情况下,本发明的效果显著。另外,即使为双面保护偏振膜,在与粘合剂层接触侧的透明保护膜的厚度薄(例如,25 $\mu\text{m}$ 以下)的情况下,本发明的效果也显著。需要说明的是,偏振膜为单面保护偏振膜时,可以将粘合剂层直接设置在不具有所述透明保护膜侧的偏振片表面。

[0032] 另外,本发明中使用的碘系偏振片的碘和/或碘离子的含量(以下,有时也称为碘含量。)在偏振片中为1~14重量%,可以为2~12重量%,可以为4~11重量%。碘含量低于1重量%时,虽然从碘系偏振片向透明导电膜转移的碘量少,因此不发生透明导电膜的劣化,但作为偏振片的偏振特性不充分。另外,碘含量超过14重量%时,透明导电膜的劣化大,产生静电不均、或屏蔽(シールド)性能恶化。另外,碘系偏振片为后述的薄型偏振片时,碘含量优选为4~12重量%,更优选为4~11重量%。

[0033] 就本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜而言,在碘系偏振片的碘含量高时,也能抑制在该带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层上层叠了透明导电膜时的透明导电膜的由碘导致的劣化。其结果是,将该偏振膜装入液晶面板后,能够不产生静电不均,使屏蔽性能有效地发挥。由于碘系偏振片中的碘从粘合剂中通过并到达透明导电膜而导致产生透明导电膜的劣化,但已知粘合剂层中的水分率越多则该由碘导致的劣化越容易进行。在本发明中,如后所述,通过控制作为与粘合剂层的水分率有关的因素的粘合剂本身的水分率(组成起因)、保护膜的透湿度,可以抑制透明导电膜的由碘导致的劣化。

[0034] 碘系偏振片的厚度为2~40 $\mu\text{m}$ ,优选为2~25 $\mu\text{m}$ ,更优选为3~10 $\mu\text{m}$ 。若碘系偏振片的厚度大于40 $\mu\text{m}$ ,则碘系偏振片中所含的碘的量相应地变多,透明导电膜的劣化变重。另外,厚度为10 $\mu\text{m}$ 以下的薄型的碘系偏振片,其厚度不均少,可视性优异,另外尺寸变化少,因此耐久性优异,而且作为偏振膜的厚度也可实现薄型化,从这些方面考虑是优选的。

[0035] 作为碘系偏振片,若是含有1~14重量%的碘和/或碘离子的偏振片且具有2~40 $\mu\text{m}$ 的厚度,则任何碘系偏振片皆可使用,但可举出例如使碘吸附于聚乙烯醇(PVA)系膜、部分

甲醛化PVA系膜、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物系部分皂化膜等亲水性高分子膜并进行单轴拉伸而成的碘系偏振片等。它们之中,优选包含PVA系膜和碘的偏振片。

[0036] 例如,可以通过将PVA浸渍于碘的水溶液来进行染色,拉伸至原始长度的3~7倍,由此来制作用碘将PVA系膜染色并进行单轴拉伸后的偏振片。也可根据需要浸渍于可含有硼酸或硫酸锌、氯化锌等的碘化钾等的水溶液。还可以根据需要在染色前将PVA系膜浸渍于水来进行水洗。通过对PVA系膜进行水洗可以清洗PVA系膜表面的污垢、抗粘连剂,而且通过使PVA系膜溶胀还具有防止染色的不均等不均匀的效果。可以在用碘染色后进行拉伸,也可以边进行染色边拉伸,还可以在拉伸后用碘染色。也可以在硼酸、碘化钾等的水溶液、水浴中进行拉伸。

[0037] 另外,作为厚度为10 $\mu\text{m}$ 以下的薄型碘系偏振片,可代表性地举出在日本特开昭51-069644号公报、日本特开2000-338329号公报、国际公开第2010/100917号小册子、国际公开第2010/100917号小册子、或日本专利4751481号说明书、日本特开2012-073563号公报中记载的薄型偏振膜。可以通过包括将PVA系树脂层和拉伸用树脂基材在层叠体的状态下拉伸的工序和染色的工序的制法来制得这些薄型偏振膜。若为该制法,则即使PVA系树脂层薄,通过被支承于拉伸用树脂基材,也能不出现拉伸导致的断裂等不良状况而进行拉伸。

[0038] 作为所述薄型偏振膜,从即使在包括在层叠体的状态下拉伸的工序和染色的工序的制法中也能够高倍率地拉伸从而能够使偏振性能提高的观点出发,优选在国际公开第2010/100917号小册子、国际公开第2010/100917号小册子、或日本专利4751481号说明书、日本特开2012-073563号公报中记载的那样的通过包括在硼酸水溶液中拉伸的工序的制法得到的薄型偏振膜,特别优选在日本专利4751481号说明书、日本特开2012-073563号公报中记载的通过包括在硼酸水溶液中拉伸前辅助地进行空中拉伸的工序的制法得到的薄型偏振膜。

[0039] 另外,所述碘系偏振片的碘浓度乘以厚度的值优选为10~80重量%· $\mu\text{m}$ ,更优选为15~70重量%· $\mu\text{m}$ ,进一步优选为18~50重量%· $\mu\text{m}$ 。若该数值为10重量%· $\mu\text{m}$ 以下,则从碘系偏振片向透明导电膜转移的碘量少,因此不发生透明导电膜的劣化,但有时作为偏振片的偏振特性不充分,若该数值超过80重量%· $\mu\text{m}$ ,则透明导电膜的劣化有变大倾向。

[0040] 在所述碘系偏振片的单面或双面设置的透明保护膜在60 $^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H.的条件下的透湿度为1000g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下,优选为700g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下,更优选为500g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下,进一步优选为300g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下,最优选为150g/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )以下。若透明保护膜的透湿度比所述范围大,则从透明保护膜通过而浸入的水分量变多,粘合剂层中的水分率上升,因此使具有该粘合剂层的粘成型光学膜贴合于透明导电膜时,易发生透明导电膜的由碘导致的劣化。另外,将该偏振膜装入具有透明导电膜的液晶面板时,发生静电不均、或屏蔽性能恶化,因而不优选。另外,透明保护膜的透湿度越低则越有效,下限值没有特别限定。就透明保护膜的透湿度的测定方法而言,可以通过实施例记载的方法进行。

[0041] 作为形成在所述碘系偏振片的单面或双面设置的透明保护膜的材料,优选透明性、机械强度、热稳定性、隔水性、各向同性等优异的材料。例如,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系聚合物;二乙酰纤维素、三乙酰纤维素等纤维素系聚合物;聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系聚合物;聚苯乙烯、丙烯腈·苯乙烯共聚物(AS树脂)等苯乙烯系聚合物;聚碳酸酯系聚合物等。另外,作为形成所述透明保护膜的聚合物的例子,也

可举出聚乙烯、聚丙烯、具有环系或降冰片烯结构的聚烯烃、乙烯·丙烯共聚物等聚烯烃系聚合物；氯乙烯系聚合物；尼龙、芳香族聚酰胺等酰胺系聚合物；酰亚胺系聚合物、砜系聚合物、聚醚砜系聚合物、聚醚醚酮系聚合物、聚苯硫醚系聚合物、乙烯醇系聚合物、偏二氯乙烯系聚合物、乙烯基缩丁醛系聚合物、丙烯酸酯系聚合物、聚甲醛系聚合物、环氧系聚合物或所述聚合物的共混物等。透明保护膜也可以作为丙烯酸系、氨基甲酸酯系、丙烯酸氨基甲酸酯系、环氧系、硅酮系等热固型、紫外线固化型的树脂的固化层来形成。

[0042] 透明保护膜的厚度能够适当决定，但一般从强度、操作性等作业性；薄膜性等方面考虑优选为1~500 $\mu\text{m}$ 左右，更优选为1~300 $\mu\text{m}$ 左右，进一步优选为5~200 $\mu\text{m}$ 左右，更进一步优选为5~200 $\mu\text{m}$ 左右，特别优选为10~80 $\mu\text{m}$ 左右。

[0043] 透明保护膜的透湿度不仅受透明保护膜的材质的影响，而且还在很大程度上受到厚度的影响，因此其由材质和厚度的平衡决定。透明保护膜的厚度越薄则透湿度变得越高，越厚则透湿度变得越低。另外，也可以在透明保护膜表面涂布透湿度低的材料来调整透湿度。例如，通过涂覆透湿度低的丙烯酸系的涂层材料可以得到具有规定的透湿度的透明保护膜。需要说明的是，涂布透湿度低的材料时，其厚度没有特别限定，但可举出例如5~30 $\mu\text{m}$ 左右。

[0044] 所述碘系偏振片与透明保护膜通常通过水系胶粘剂等密合。作为水系胶粘剂，可例示出异氰酸酯系胶粘剂、聚乙烯醇系胶粘剂、明胶系胶粘剂、乙烯基系胶乳系、水系聚氨酯、水系聚酯等。除上述以外，作为偏振片与透明保护膜的胶粘剂，可举出紫外线固化型胶粘剂、电子束固化型胶粘剂等。电子束固化型偏振膜用胶粘剂对上述各种透明保护膜显示出适宜的胶粘性。另外，可以使本发明中使用的胶粘剂中含有金属化合物填料。

[0045] 可以对所述透明保护膜的不与碘系偏振片粘接的面实施硬质涂层或防反射处理、以抗粘连、扩散或防眩光为目的的处理。

[0046] (2) 粘合剂层

[0047] 本发明中使用的粘合剂层只要在60 $^{\circ}\text{C}$ 、90%R.H的条件下的饱和水分率为3.5重量%以下即可，其组成没有特别限定。粘合剂层的饱和水分率优选为0~2重量%，更优选为0~1.5重量%，进一步优选为0~1.0重量%，特别优选为0~0.5重量%以下。若粘合剂层的饱和水分率超过3.5重量%，则该粘合剂层中所含的水分量多，使具有该粘合剂层的偏振膜与透明导电膜贴合时，容易发生透明导电膜的由碘导致的劣化。

[0048] 本发明中的粘合剂层优选由包含基础聚合物及交联剂的粘合剂组合物形成。可将该粘合剂组合物设置为丙烯酸系、合成橡胶系、橡胶系、硅酮系等的粘合剂等，但从透明性、耐热性等的观点考虑，优选以(甲基)丙烯酸系聚合物为基础聚合物的丙烯酸系粘合剂。

[0049] 成为丙烯酸系粘合剂的基础聚合物的(甲基)丙烯酸系聚合物优选通过将包含具有碳原子数2~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯的单体成分聚合而得，更优选通过将包含具有碳原子数2~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯作为主要单体的单体成分聚合而得。此处，相对于构成(甲基)丙烯酸系聚合物的全部单体成分，主要单体优选为60重量%以上，更优选为70重量%以上。需要说明的是，(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯，本发明的(甲基)表示同样的意思。

[0050] 作为所述具有碳原子数2~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯，可举出例如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸

己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正十四烷基酯等,它们可以一种单独使用或两种以上混合使用。它们之中,具有碳原子数4~14的烷基的(甲基)丙烯酸酯的疏水性的性质更强,因而优选。

[0051] 在所述单体成分中,可以含有除了具有碳原子数2~14的烷基的(甲基)丙烯酸系酸酯以外的其他聚合性单体。作为所述其他聚合性单体,只要具有(甲基)丙烯酰基或乙烯基等不饱和双键所涉及的聚合性的官能团就没有特别限制,可举出例如含羟基的单体、含羧基的单体等。

[0052] 作为含羟基的单体,可以没有特别限制地使用带有具有(甲基)丙烯酰基或乙烯基等不饱和双键的聚合性的官能团、且具有羟基的单体。作为含羟基的单体,可举出例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸8-羟辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂基酯、(甲基)丙烯酸(4-羟甲基环己基)甲酯等,它们可以1种单独使用或两种以上混合使用。含羟基的单体具有提高与透明导电膜(特别是ITO)的密合性的效果,因而优选。它们之中,侧链的碳原子数为4以上的含羟基的丙烯酸系单体提高与透明导电膜的密合力的效果高,疏水性的性质更强,因而优选。

[0053] 含羟基的单体的含量在单体成分中优选为10重量%以下,更优选为0~5重量%,进一步优选为0.1~2重量%。另外,在本发明中,特别是通过使用含量在所述范围内的侧链的碳原子数为4以上的含羟基的丙烯酸系单体,可以调整粘合剂组合物的亲水性,其结果是,可以调整由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的饱和水分率,因而优选。

[0054] 作为含羧基的单体,可以没有特别限制地使用带有具有(甲基)丙烯酰基或乙烯基等不饱和双键的聚合性的官能团、且具有羧基的单体。作为含羧基的单体,可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧乙酯、(甲基)丙烯酸羧戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等,它们可以单独或组合使用。

[0055] 含羧基的单体的含量在单体成分中优选为5重量%以下。含羧基的单体在单体成分中超过5重量%时,有粘合剂组合物的亲水性上升,由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的水分率提高的倾向,因而不优选。

[0056] 作为其他共聚单体,只要具有(甲基)丙烯酰基或乙烯基等不饱和双键所涉及的聚合性的官能团就没有特别限制,可举出例如(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸脂环式烃酯;例如,(甲基)丙烯酸苯酯等(甲基)丙烯酸芳基酯;例如,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类;例如,苯乙烯等苯乙烯系单体;例如,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯等含环氧基的单体;例如,丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺、丙烯酰吗啉(ACMO)、N-乙基吡咯烷酮(NVP)等含酰胺基的单体;例如,(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯等含氨基的单体;例如,N-乙基吡咯烷酮、N-乙基-ε-己内酰胺、甲基乙基吡咯烷酮等环状含氮单体;例如,(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等含烷氧基的单体;例如,丙烯腈、甲基丙烯腈等含氰基的单体;例如,异氰酸2-甲基丙烯酰氧乙酯等官能性单体;例如,乙烯、丙烯、异戊二烯、丁二烯、异丁烯等烯烃系单体;例如,乙烯基醚等乙烯基醚系单



体;例如,氯乙烯等含卤原子的单体;N-乙烯基酰胺类等。

[0057] 另外,作为共聚性单体,可举出例如N-环己基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体;例如,N-甲基衣康酰亚胺、N-乙基衣康酰亚胺、N-丁基衣康酰亚胺、N-辛基衣康酰亚胺、N-2-乙基己基衣康酰亚胺、N-环己基衣康酰亚胺、N-月桂基衣康酰亚胺等衣康酰亚胺系单体;例如,N-(甲基)丙烯酰氧亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-6-氧六亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰-8-氧八亚甲基琥珀酰亚胺等琥珀酰亚胺系单体;例如,苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺丙酯、(甲基)丙烯酰氧萘磺酸等含磺酸基的单体。

[0058] 另外,作为共聚性单体,可举出例如(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯等二醇系丙烯酸酯单体;除此以外,例如,(甲基)丙烯酸四氢糠酯、含氟(甲基)丙烯酸酯等含有杂环、卤原子的丙烯酸酯系单体等。

[0059] 进一步,作为共聚性单体,可以使用多官能性单体。作为多官能性单体,可举出具有2个以上(甲基)丙烯酰基、乙烯基等不饱和双键的化合物等。可举出例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等(单或多)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等(单或多)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等(单或多)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯,除此以外,新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸与多元醇的酯化物;二乙烯基苯等多官能乙烯基化合物;(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯基酯等具有反应性的不饱和双键的化合物等。另外,作为多官能性单体,也可以使用在聚酯、环氧、氨基甲酸酯等的骨架中加成了2个以上作为与单体成分同样的官能团的(甲基)丙烯酰基、乙烯基等不饱和双键后的聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0060] 除了含羟基的单体、含羧基的单体以外的共聚单体的比例在单体成分中优选为40重量%以下,更优选为0~30重量%,进一步优选为0~10重量%。不过,含酰胺基的单体、含氨基的单体有时会提高粘合剂组合物的亲水性,因此它们分别在单体成分中优选为10重量%以下,更优选为8重量%以下。

[0061] 本发明中使用的(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量优选为120万~300万的范围,更优选为120万~270万,进一步优选为120万~250万。若重均分子量小于120万,则有在耐热性方面不优选的情况。另外,若重均分子量小于120万,则存在粘合剂组合中低分子量成分变多,该低分子量成分从粘合剂层渗出从而损害透明性的情况。另外使用重均分子量小于120万的(甲基)丙烯酸系聚合物而得的粘合剂层存在耐溶剂性、力学特性差的情况。另外,若重均分子量变得大于300万,则为了调整至用于涂敷的粘度而需要大量的稀释溶剂,从成本的观点考虑不优选。另外,通过重均分子量在所述范围内,从耐腐蚀性、耐久性的观点考虑也优选。所述重均分子量是指通过GPC(凝胶渗透色谱法)测定,由聚苯乙烯换算算出的值。

[0062] 这样的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造可以适当选择溶液聚合、本体聚合、乳液聚

合、各种自由基聚合等公知的制造方法,没有特别限定,但在本发明中,从粘合剂层的水分率的观点考虑优选为溶液聚合。另外,所得的(甲基)丙烯酸系聚合物可以是无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等的任一种。

[0063] 在溶液聚合中,作为聚合溶剂,可以使用例如乙酸乙酯、甲苯等。作为具体的溶液聚合例,在氮气等惰性气体气流下,加入聚合引发剂,通常在50~70℃左右进行5~30小时左右,在该反应条件下进行反应。

[0064] 自由基聚合中所用的聚合引发剂、链转移剂、乳化剂等可以没有特别限定地适当选择使用。需要说明的是,能根据聚合引发剂、链转移剂的用量、反应条件来控制(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量,可根据它们的种类调整其适宜的用量。

[0065] 作为聚合引发剂,可举出例如:2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物(商品名:VA-057,和光纯药工业(株)制造)等偶氮系引发剂;过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二月桂酰、过氧化二正辛酰、过氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、过氧化二苯甲酰、过氧化异丁酸叔丁酯、1,1-二(叔己基过氧化)环己烷、叔丁基过氧化氢、过氧化氢等过氧化物系引发剂;过硫酸盐和亚硫酸氢钠的组合、过氧化物和抗坏血酸钠的组合等过氧化物和还原剂组合而成的氧化还原系引发剂等,但并不限定于这些。

[0066] 所述聚合引发剂可以单独使用,也可以混合使用两种以上,相对于形成所述(甲基)丙烯酸系聚合物的单体成分100重量份,其作为整体的含量优选为0.005~1重量份左右。

[0067] 作为链转移剂,可举出例如:月桂基硫醇、缩水甘油基硫醇、巯基乙酸、2-巯基乙醇、巯基乙酸、巯基乙酸2-乙基己酯、2,3-二巯基-1-丙醇等。链转移剂可以单独使用,也可以混合使用两种以上,相对于单体成分的总量100重量份,其作为整体的含量为0.1重量份左右以下。

[0068] 在本发明中使用的粘合剂组合物中,为了使在高温多湿条件下的密合性提高,可以添加各种硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可以使用具有任意的适当的官能团的硅烷偶联剂。作为官能团,可举出例如乙烯基、环氧基、氨基、巯基、(甲基)丙烯酰氧基、乙酰乙酰基、异氰酸酯基、苯乙烯基、聚硫醚基等。具体地,可举出例如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷等含乙烯基的硅烷偶联剂;γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等含环氧基的硅烷偶联剂;γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基丁叉基)丙基胺、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等含氨基的硅烷偶联剂;γ-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等含巯基的硅烷偶联剂;对苯乙烯基三甲氧基硅烷等含苯乙烯基的硅烷偶联剂;γ-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等含(甲基)丙烯酸基的硅烷偶联

剂;3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等含异氰酸酯基的硅烷偶联剂;双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物等含多硫基的硅烷偶联剂等。

[0069] 所述硅烷偶联剂可以单独使用,也可以两种以上混合使用,但相对于所述基础聚合物(固体成分)100重量份,其作为整体的含量优选为1重量份以下,更优选为0.01~1重量份,进一步优选为0.02~0.8重量份。若硅烷偶联剂的配合量超过1重量份,则产生未反应的偶联剂成分,在耐久性方面不优选。

[0070] 需要说明的是,所述硅烷偶联剂能通过自由基聚合与所述单体成分共聚时,可以将该硅烷偶联剂作为所述单体成分使用。相对于所述基础聚合物(固体成分)100重量份,其比例优选0.005~0.7重量份。

[0071] 进一步,通过在本发明中使用的粘合剂组合物中添加交联剂,可以赋予与粘合剂的耐久性有关的凝聚力,因此优选。

[0072] 作为交联剂,使用多官能性的化合物,可举出有机系交联剂、多官能性金属螯合物。作为有机系交联剂,可举出环氧系交联剂、异氰酸酯系交联剂、碳二亚胺系交联剂、亚胺系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、过氧化物系交联剂等。多官能性金属螯合物是多价金属原子与有机化合物通过共价键合或配位键合而成的化合物。作为多价金属原子,可举出Al、Cr、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti等。作为进行共价键合或者配位键合的有机化合物中的原子,可举出氧原子等,作为有机化合物,可举出烷基酯、醇化合物、羧酸化合物、醚化合物、酮化合物等。这些交联剂可以1种单独使用或2种以上组合使用。它们之中,优选过氧化物系交联剂、异氰酸酯系交联剂,更优选将它们组合使用。

[0073] 异氰酸酯系交联剂是指在1分子中具有2个以上异氰酸酯基(包括对异氰酸酯基用封端剂或多聚体化等暂时保护了的异氰酸酯再生型官能团)的化合物。

[0074] 作为异氰酸酯系交联剂,可举出甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯等。

[0075] 更具体地,可举出例如丁烯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等低级脂肪族多异氰酸酯类;环戊烯二异氰酸酯、环己烯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族异氰酸酯类;2,4-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯类;三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯3聚体加成物(商品名:CORONATE L,日本聚氨酯工业(株)制)、三羟甲基丙烷/六亚甲基二异氰酸酯3聚体加成物(商品名:CORONATE HL,日本聚氨酯工业(株)制)、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(商品名:CORONATE HX,日本聚氨酯工业(株)制)等异氰酸酯加成物;苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物(商品名:D110N,三井化学(株)制)、六亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物(商品名:D160N,三井化学(株)制);聚醚多异氰酸酯、聚酯多异氰酸酯、以及它们与各种多元醇的加成物、用异氰脲酸酯键、缩二脲键、脲基甲酸酯键等多官能化后的多异氰酸酯等。它们之中,使用脂肪族异氰酸酯的反应速度快,因而优选。

[0076] 作为过氧化物系交联剂,可以使用各种过氧化物。作为过氧化物,可举出过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二月桂酰、过氧化

二正辛酰、过氧化异丁酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、过氧化二苯甲酰、过氧化异丁酸叔丁酯等。它们之中,特别优选使用交联反应效率优异的过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰。

[0077] 粘合剂组合物中的交联剂的配合比例没有特别限定,但通常相对于所述基础聚合物(固体成分)100重量份以10重量份左右以下的比例配合交联剂(固体成分)。所述交联剂的配合比例优选0.01~10重量份,更优选0.01~5重量份左右。另外,特别是在使用过氧化物系交联剂的情况下,相对于基础聚合物(固体成分)100重量份,优选0.05~1重量份左右,更优选0.06~0.5重量份。

[0078] 进一步,在本发明中使用的粘合剂组合物中也可以在不脱离本发明的目的的范围内根据需要适当使用包含粘度调节剂、剥离调节剂、增粘剂、增塑剂、软化剂、玻璃纤维、玻璃珠、金属粉、其他无机粉末等的填充剂、颜料、着色剂(颜料、染料等)、pH调节剂(酸或碱)、抗氧化剂、紫外线吸收剂等各种添加剂。

[0079] (3)带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜

[0080] 本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜可以通过在所述碘系偏振膜的至少一个面形成粘合剂层而得。

[0081] 所述粘合剂层的形成方法没有特别限定,但可以是下述方法:在各种基材上涂布所述粘合剂组合物,通过热烘箱等干燥器干燥,使溶剂等挥散而形成粘合剂层,在所述碘系偏振膜上转印该粘合剂层的方法,也可以在所述碘系偏振膜上直接涂布所述粘合剂组合物,形成粘合剂层。

[0082] 作为所述基材,没有特别限定,可举出例如脱模膜、透明树脂膜基材等各种基材。

[0083] 作为向所述基材、偏振膜的涂布方法,可以使用各种方法。具体地,可举出例如喷注式涂布、辊式涂布、辊舔式涂布、凹版涂布、反转涂布、辊刷、喷涂、浸渍辊涂布、棒涂、刮刀涂布、气刀涂布、淋涂、模唇涂布、利用模缝涂布机等挤出涂布法等方法。

[0084] 干燥条件(温度、时间)没有特别限定,可以根据粘合剂组合物的组成、浓度等适当设定,但例如在80~170℃左右,优选在90~200℃,进行1~60分钟,优选进行2~30分钟。

[0085] 粘合剂层的厚度(干燥后)例如优选为5~100μm,更优选为7~70μm,进一步优选为10~50μm。粘合剂层的厚度低于7μm的话,有变得缺乏对被粘物的密合性、在高温、高温多湿下的耐久性不充分的倾向。另一方面,粘合剂层的厚度超过70μm时,在形成粘合剂层时的粘合剂组合物的涂布、干燥时不能充分彻底地干燥、残留气泡,或者有在粘合剂层的面产生厚度不均从而外观上的问题变得易于显现的倾向。

[0086] 作为所述脱模膜的构成材料,可举出例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯膜等树脂膜、纸、布、无纺布等多孔质材料、网状物、发泡片、金属箔及它们的层压体等适当的纸张状物等,但从表面平滑性优异的方面考虑优选使用树脂膜。

[0087] 作为该树脂膜,可举出例如聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚氨酯膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜等。

[0088] 所述脱模膜的厚度通常为5~200μm,优选5~100μm左右。可以根据需要对所述脱模膜实施利用硅酮系、氟系、长链烷基系或脂肪酸酰胺系的脱模剂、二氧化硅粉等的脱模及

防污处理、或实施涂布型、内加型、蒸镀型等抗静电处理。特别是可以通过适当地对所述脱模膜的表面进行硅酮处理、长链烷基处理、氟处理等剥离处理,进一步提高从所述粘合剂层的剥离性。

[0089] 作为所述透明树脂膜基材,没有特别限制,可以使用具有透明性的各种树脂膜。该树脂膜由1层的膜形成。例如,作为其材料,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂、乙酸酯系树脂、聚醚砜系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚烯烃系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚偏二氯乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚丙烯酸酯系树脂、聚苯硫醚系树脂等。它们之中特别优选聚酯系树脂、聚酰亚胺系树脂及聚醚砜系树脂。

[0090] 所述膜基材的厚度优选为15~200 $\mu\text{m}$ 。

[0091] 另外,在碘系偏振膜与粘合剂层之间可以具有锚固层。形成锚固层的材料没有特别限定,但可举出例如各种聚合物类、金属氧化物的溶胶、二氧化硅溶胶等。它们之中,特别优选使用聚合物类。所述聚合物类的使用形态可以为溶剂可溶型、水分散型、水溶解型的任一种。

[0092] 作为所述聚合物类,可举出例如聚氨酯系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚醚系树脂、纤维素系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯系树脂等。它们之中,特别优选聚氨酯系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸系树脂。可以在这些树脂中适当地配合交联剂。可以根据其用途适当地使用1种或两种以上这些其他的粘结剂成分。锚固层的厚度没有特别限定,但优选为5~300nm。

[0093] 作为所述锚固层的形成方法,没有特别限定,可以通过通常公知的方法进行。另外,在形成锚固层时,可以对所述碘系偏振膜实施活性化处理。活性化处理可以采用各种方法,可以采用例如电晕处理、低压UV处理、等离子体处理等。

[0094] 向碘系偏振膜上的锚固层上形成粘合剂层的方法如前所述。

[0095] 另外,本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层露出时,在供于实用前可以用脱模膜(隔膜)保护粘合剂层。作为脱模膜,可举出前述脱模膜。在制作上述粘合剂层时使用脱模膜作为基材的情况下,通过使脱模膜上的粘合剂层与碘系偏振膜贴合,该脱模膜可以作为带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层的脱模膜使用,在工序方面可以简化。

[0096] 2.层叠体

[0097] 本发明的层叠体的特征在于,将所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜与具有透明导电膜的构件以使所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层与所述具有透明导电膜的构件的透明导电膜接触的方式贴合而成。

[0098] 所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜可以使用前述的偏振膜。

[0099] 作为具有透明导电膜的构件,没有特别限定,可以使用公知的构件,但可举出在透明膜等透明基材上具有透明导电膜的构件、具有透明导电膜和液晶单元的构件。

[0100] 作为透明基材,只要具有透明性即可,可举出例如包含树脂膜、玻璃等的基材(例如,片状、膜状、板状的基材等)等,特别优选树脂膜。透明基材的厚度没有特别限定,但优选10~200 $\mu\text{m}$ 左右,更优选15~150 $\mu\text{m}$ 左右。

[0101] 作为所述树脂膜的材料,没有特别限制,但可举出具有透明性的各种塑料材料。例

如,作为其材料,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂、乙酸酯系树脂、聚醚砜系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚烯烃系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚偏二氯乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚丙烯酸酯系树脂、聚苯硫醚系树脂等。它们之中特别优选聚酯系树脂、聚酰亚胺系树脂及聚醚砜系树脂。

[0102] 另外,可以对所述透明基材的表面预先实施溅射、电晕放电、火焰、紫外线照射、电子束照射、化成、氧化等蚀刻处理或底涂处理,使在其上设置的透明导电膜对所述透明基材的密合性提高。另外,在设置透明导电膜前,可以根据需要通过溶剂清洗、超声波清洗等进行除尘、清洁化。

[0103] 作为所述透明导电膜的构成材料没有特别限定,可以使用选自铟、锡、锌、镓、锑、钛、硅、锆、镁、铝、金、银、铜、钨、钼中的至少1种金属的金属氧化物。该金属氧化物中还可以根据需要含有上述组中所示的金属原子。例如,优选使用含有氧化锡的氧化铟(ITO)、含有锑的氧化锡等,特别优选使用ITO。作为ITO,优选含有氧化铟80~99重量%及氧化锡1~20重量%。

[0104] 另外,作为所述ITO,可举出结晶性的ITO、非晶性(无定形)的ITO。可以通过在溅射时置于高温,或对非晶性ITO进一步加热来得到结晶性ITO。在非晶性ITO中显著发生所述由碘导致的劣化,因此本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜在非晶性的ITO中特别有效。

[0105] 所述透明导电膜的厚度没有特别限制,但优选设为7nm以上,更优选设为12~60nm,进一步优选设为18~45nm。透明导电膜的厚度低于7nm的话具有容易引起由碘导致的透明导电膜的劣化、透明导电膜的电阻值的变化变大的倾向。另一方面,超过60nm时,有透明导电膜的生产率降低,成本也上升,以及光学特性也降低的倾向。

[0106] 作为所述透明导电膜的形成方法没有特别限定,可以采用以往公知的方法。具体地,可以例示出例如真空蒸镀法、溅射法、离子镀法。另外,也可以根据所需膜厚采用适当的方法。

[0107] 作为所述具有透明导电膜的基材的厚度,可举出15~200 $\mu\text{m}$ 。进一步,从薄膜化的观点考虑优选15~150 $\mu\text{m}$ ,更优选15~50 $\mu\text{m}$ 。所述具有透明导电膜的基材以电阻膜式使用时,可举出例如100~200 $\mu\text{m}$ 的厚度。另外以静容量式使用时,例如优选15~100 $\mu\text{m}$ 的厚度,特别是伴随着近年的进一步薄膜化要求,更优选15~50 $\mu\text{m}$ 的厚度,进一步优选20~50 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0108] 另外,可以在透明导电膜与透明基材之间根据需要设置下涂层、防低聚物层等。

[0109] 另外,作为具有透明导电膜和液晶单元的构件,可举出在各种液晶显示装置等的图像显示装置中所用的包括基板(例如,玻璃基板等)/液晶层/基板的构成的液晶单元的该基板的不与液晶层接触的一侧具有透明导电膜的构件。另外,在液晶单元上设置滤色器基板时,在该滤色器上可以具有透明导电膜。在液晶单元的基板上形成透明导电膜的方法与上述相同。

[0110] 使本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜与透明导电膜贴合时的透明导电膜的电阻值变化率优选低于400%,更优选为200%以下,进一步优选为150%以下,更进一步优选为120%以下。从应对静电不均、或屏蔽功能的观点考虑,电阻值变化率优选低于

400%，传感器用途的情况下，优选为10~20%。关于透明导电膜的电阻值变化率，可以通过实施例中记载的方法测定。

### [0111] 3. 图像显示装置

[0112] 能在构成具备输入装置(触控面板等)的图像显示装置(液晶显示装置、有机EL(电致发光)显示装置、PDP(等离子体显示面板)、电子纸等)、输入装置(触控面板等)等设备的基材(构件)或这些设备中所用的基材(构件)的制造中优选使用本发明的层叠体，但特别是能在触控面板用的光学基材的制造中优选使用本发明的层叠体。

[0113] 对本发明的层叠体实施裁切、抗蚀剂印刷、蚀刻、银墨印刷等处理而得到的透明导电性膜可以作为光学器件用基材(光学构件)使用。作为光学器件用基材，只要是具有光学特性的基材就没有特别限定，可举出例如构成图像显示装置(液晶显示装置、有机EL(电致发光)显示装置、PDP(等离子体显示器面板)、电子纸等)、输入装置(触控面板等)等设备的基材(构件)或这些设备中所用的基材(构件)。

[0114] 另外，本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜如前所述，即使在透明导电膜层叠于该带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层时也能抑制透明导电膜的劣化，能抑制透明导电膜的表面电阻上升。因此，若是具有带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层与透明导电膜接触的构成的图像显示装置，则优选使用本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜。例如，以所述带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜的粘合剂层与所述液晶面板的透明导电膜接触的方式使本发明的带透明导电膜用粘合剂层的偏振膜与具有透明导电膜的液晶面板贴合，制成图像显示装置。

[0115] 另外，关于触控面板，无论电阻膜式、静电容量式之类的触控面板等类型、在液晶单元的上玻璃基板上形成包含透明导电膜的电极的On-Cell型触控面板、在液晶单元内部置入包含透明导电膜的电极的形式的In-Cell型触控面板等的构成等皆可使用。

### [0116] 实施例

[0117] 以下，利用实施例对本发明加以详细说明，但本发明只要不超出其要点就不限于以下的实施例。另外，各例中，份、%均为重量基准，以下没有特殊规定的室温放置条件皆为23℃、65%R.H.。

#### [0118] <偏振片中的碘含量>

[0119] 按照以下的步骤测定偏振片中的碘含量(碘和/或碘离子的含量)。

[0120] 1) 对多个含有规定量的碘化钾的偏振片测定荧光X射线强度，推导出碘含量与荧光X射线强度的关系式。

[0121] 2) 就碘含量而言，测定未知的碘系偏振片的荧光X射线，利用所述关系式由其数值计算出碘量。

#### [0122] <透明保护膜的透湿度的测定>

[0123] 基于JISZ0208的透湿度试验(透湿杯法)进行测定。将切断为直径60mm的透明保护膜置于投入了约15g的氯化钙的透湿杯中，放入60℃、90%R.H.的恒温机中，放置24小时后，测定氯化钙的重量增加，由此求出透湿度( $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ )。

#### [0124] <丙烯酸系聚合物的重均分子量(Mw)的测定>

[0125] 通过GPC(凝胶渗透色谱法)测定制作的丙烯酸系聚合物的重均分子量。

[0126] 装置：东曹公司制，HLC-8220GPC

[0127] 柱:

[0128] 样品柱;东曹公司制,TSKguardcolumn Super HZ-H

[0129] (1根)+TSKgel Super HZM-H(2根)

[0130] 参比柱;东曹公司制,TSKgel Super H-RC(1根)

[0131] 流量:0.6mL/min

[0132] 注入量:10 $\mu$ L

[0133] 柱温:40 $^{\circ}$ C

[0134] 洗脱液:THF

[0135] 注入试样浓度:0.2重量%

[0136] 检测器:差示折光计

[0137] 需要说明的是,通过聚苯乙烯换算算出重均分子量。

[0138] 制造例1(偏振膜(1)的制作)

[0139] 在速度比不同的辊之间,在30 $^{\circ}$ C、0.3%浓度的碘溶液中将厚度80 $\mu$ m的聚乙烯醇膜染色1分钟,同时拉伸至3倍。之后,在60 $^{\circ}$ C、包含4%浓度的硼酸、10%浓度的碘化钾的水溶液中浸渍0.5分钟,同时拉伸至总拉伸倍率6倍。接着,通过在30 $^{\circ}$ C、包含1.5%浓度的碘化钾的水溶液中浸渍10秒钟而清洗后,在50 $^{\circ}$ C干燥4分钟,得到厚度25 $\mu$ m、碘含量2.3重量%的偏振片(A-1)。对该偏振片(A-1)的单面涂布PVA系树脂水溶液,贴合厚度40 $\mu$ m的丙烯酸系膜(透湿度:250g/(m<sup>2</sup>·24h))而制作了偏振膜(1)。得到的偏振膜(1)的透射率为43%。

[0140] 制造例2(偏振膜(2)的制作)

[0141] 以偏振膜的透射率为40%的方式调节制造例1的各种溶液的浓度、浸渍时间等,除此以外与制造例1同样地,得到厚度25 $\mu$ m、碘含量3.1重量%的偏振片(A-2)。对该偏振片(A-2)的单面涂布PVA系树脂水溶液,贴合厚度40 $\mu$ m的丙烯酸系膜(透湿度:250g/(m<sup>2</sup>·24h))而制作了偏振膜(2)。得到的偏振膜(2)的透射率为40%。

[0142] 制造例3(偏振膜(3)的制作)

[0143] 对热塑性树脂基材(长尺寸状的非晶质聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,厚度:100 $\mu$ m,吸水率:0.60重量%,Tg:80 $^{\circ}$ C)的单面实施电晕处理,在60 $^{\circ}$ C对该电晕处理面涂布聚合度4200、皂化度99.2摩尔%的聚乙烯醇的水溶液并使其干燥,形成厚度10 $\mu$ m的PVA系树脂层,制作了层叠体。

[0144] 将得到的层叠体在120 $^{\circ}$ C的烘箱内在周速不同的辊之间在纵方向(长度方向)进行自由端单轴拉伸(空中辅助拉伸)至2.0倍,接着,使层叠体浸渍于液温30 $^{\circ}$ C的不溶化浴(相对于水100重量份,配合4重量份硼酸而得的硼酸水溶液)30秒钟(不溶化处理)。

[0145] 使不溶化处理后的层叠体浸渍于液温30 $^{\circ}$ C的染色浴(相对于水100重量份,配合0.2重量份碘,配合1.0重量份碘化钾而得的碘水溶液)60秒钟(染色处理),接着,使其浸渍于液温30 $^{\circ}$ C的交联浴(相对于水100重量份,配合3重量份碘化钾、配合3重量份硼酸而得的硼酸水溶液)30秒钟(交联处理)。

[0146] 之后,使层叠体浸渍于液温70 $^{\circ}$ C的硼酸水溶液(相对于水100重量份,配合4重量份硼酸、配合5重量份碘化钾而得的水溶液),同时以在周速不同的辊之间在纵方向(长度方向)总拉伸倍率达到5.5倍的方式进行单轴拉伸(水中拉伸),接着,使层叠体浸渍于液温30 $^{\circ}$ C的清洗浴(相对于水100重量份,配合4重量份碘化钾而得的水溶液)(清洗处理)。



[0147] 通过上述一系列的处理,得到在树脂基材上包含厚度 $5\mu\text{m}$ 、碘含量8重量%的偏振片(B-1)的光学膜层叠体。

[0148] 接着,对得到的光学膜层叠体的偏振片(B-1)的单面涂布PVA系树脂水溶液,层叠厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ),在维持在 $60^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热5分钟,剥离热塑性树脂基材,制作了偏振膜(3)。得到的偏振膜(3)的透射率为43%。

[0149] 制造例4(偏振膜(4)的制作)

[0150] 以偏振膜的透射率为40%的方式调节制造例3的各种溶液的浓度、浸渍时间等,除此以外与制造例3同样地,得到厚度 $5\mu\text{m}$ 、碘含量11重量%的偏振片(B-2)。对该偏振片(B-2)的单面涂布PVA系树脂水溶液,层叠厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ),在维持在 $60^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热5分钟,剥离热塑性树脂基材,制作了偏振膜(4)。得到的偏振膜(4)的透射率为40%。

[0151] 制造例5(偏振膜(5)的制作)

[0152] 以偏振膜的透射率为45%的方式调节制造例3的各种溶液的浓度、浸渍时间等,除此以外与制造例3同样地,得到厚度 $5\mu\text{m}$ 、碘含量5重量%的偏振片(B-3)。对该偏振片(B-3)的单面涂布PVA系树脂水溶液,层叠厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ),在维持在 $60^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热5分钟,剥离热塑性树脂基材,制作了偏振膜(5)。得到的偏振膜(5)的透射率为45%。

[0153] 制造例6(偏振膜(6)的制作)

[0154] 将制造例3的透明保护膜从厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ )变更为厚度 $40\mu\text{m}$ 的环烯烃聚合物(COP)系膜(透湿度: $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ),除此以外与制造例3同样地,得到偏振膜(6)。得到的偏振膜(6)的透射率为43%。

[0155] 制造例7(偏振膜(7)的制作)

[0156] 将制造例3的透明保护膜从厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ )变更为对厚度 $40\mu\text{m}$ 的皂化处理过的三乙酰纤维素膜薄层涂敷了丙烯酸系聚合物而成的膜(TAC-HC,丙烯酸系涂敷膜的厚度: $10\mu\text{m}$ ,透湿度: $700\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ),除此以外与制造例3同样地,得到偏振膜(7)。得到的偏振膜(7)的透射率为43%。

[0157] 制造例8(偏振膜(8)的制作)

[0158] 将制造例3的透明保护膜从厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ )变更为厚度 $20\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $470\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ),除此以外与制造例3同样地,得到偏振膜(8)。得到的偏振膜(8)的透射率为43%。

[0159] 制造例9(偏振膜(9)的制作)

[0160] 将制造例4的透明保护膜从厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ )变更为厚度 $40\mu\text{m}$ 的皂化处理过的三乙酰纤维素膜(透湿度: $1200\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ),除此以外与制造例4同样地,得到偏振膜(9)。得到的偏振膜(9)的透射率为40%。

[0161] 制造例10(偏振膜(10)的制作)

[0162] 以偏振膜的透射率为38%的方式调节制造例3的各种溶液的浓度、浸渍时间等,除此以外与制造例3同样地,得到厚度 $5\mu\text{m}$ 、碘含量15重量%的偏振片(B-4)。对该偏振片(B-4)的单面贴合厚度 $40\mu\text{m}$ 的丙烯酸系膜(透湿度: $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ )而制作了偏振膜(10)。得到的偏振膜(10)的透射率为38%。

[0163] 制造例1~10中得到的偏振膜(1)~(10)如下所述。

[0164] [表1]

[0165]

	透明保护膜			偏振片			透射率 (%)	
	种类	厚度 (μm)	透湿度 (g/(m <sup>2</sup> ·24h))	种类	碘含量 (重量%)	厚度 (μm)		
制造例 1	偏振膜 (1)	丙烯酸系树脂	40	250	偏振片 (A-1)	2.3	25	43
制造例 2	偏振膜 (2)	丙烯酸系树脂	40	250	偏振片 (A-2)	3.1	25	40
制造例 3	偏振膜 (3)	丙烯酸系树脂	40	250	偏振片 (B-1)	8	5	43
制造例 4	偏振膜 (4)	丙烯酸系树脂	40	250	偏振片 (B-2)	11	5	40
制造例 5	偏振膜 (5)	丙烯酸系树脂	40	250	偏振片 (B-3)	5	5	45
制造例 6	偏振膜 (6)	COP	40	10	偏振片 (B-1)	8	5	43
制造例 7	偏振膜 (7)	TAC-HC	40	700	偏振片 (B-1)	8	5	43
制造例 8	偏振膜 (8)	丙烯酸系树脂	20	470	偏振片 (B-1)	8	5	43
制造例 9	偏振膜 (9)	TAC	40	1200	偏振片 (B-2)	11	5	40
制造例 10	偏振膜 (10)	丙烯酸系树脂	40	250	偏振片 (B-4)	15	5	38

[0166] 实施例1

[0167] (丙烯酸系粘合剂组合物的制备)

[0168] 在具备冷凝管、氮引入管、温度计及搅拌装置的反应容器中,与乙酸乙酯一起加入丙烯酸丁酯84.95重量份、丙烯酸0.05重量份、丙烯酸4-羟丁酯5重量份、N-乙基-2-吡咯烷酮10重量份及相对于单体(固体成分)100份为0.1份的作为引发剂的AIBN,在氮气气流下,在55℃使其反应7小时后,在其反应液中加入乙酸乙酯,得到含有重均分子量160万的丙烯酸系聚合物的溶液(固体成分浓度30重量%)。作为交联剂,相对于所述丙烯酸系聚合物溶液的固体成分100份配合过氧化二苯甲酰(商品名:Nyper BMT,日本油脂(株)制)0.2重量份作为过氧化物,三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯(商品名:Takenate D110N,三井化学(株)制)0.1份作为异氰酸酯系交联剂,硅烷偶联剂(商品名:KBM403,信越化学工业(株)制)0.08份,得到丙烯酸系粘合剂组合物(1)。

[0169] (带粘合剂层的偏振膜的制作)

[0170] 用喷注式涂布机将所述丙烯酸系粘合剂组合物(1)均匀涂敷于用硅酮系剥离剂处理过的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(基材)的表面,用155℃的空气循环式恒温烘箱干燥2分钟,在基材的表面形成了厚度20 $\mu$ m的粘合剂层。接着,使形成了粘合剂层的隔膜转移粘合于制造例1中得到的偏振膜(1)的不具有透明保护膜的面(偏振片面),制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为1.3重量%。

[0171] 实施例2

[0172] (丙烯酸系粘合剂组合物的制备)

[0173] 在具备冷凝管、氮引入管、温度计及搅拌装置的反应容器中,与乙酸乙酯一起加入丙烯酸丁酯99份、丙烯酸4-羟丁酯1份及相对于单体(固体成分)100份为0.1份的作为引发剂的AIBN,在氮气气流下,在60℃使其反应7小时后,在其反应液中加入乙酸乙酯,得到含有重均分子量160万的丙烯酸系聚合物的溶液(固体成分浓度30重量%)。作为交联剂,相对于所述丙烯酸系聚合物溶液的固体成分100份配合三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯(商品名:Takenate D110N,三井化学(株)制)0.1份、过氧化二苯甲酰0.3份、作为硅烷偶联剂的 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-403,信越化学工业(株)制)0.075份、作为酚系抗氧化剂的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(IRGANOX 1010,BASF日本(株)制)0.3份,得到丙烯酸系粘合剂组合物(2)。

[0174] (带粘合剂层的偏振膜的制作)

[0175] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将所述丙烯酸系粘合剂组合物(1)变更为丙烯酸系粘合剂组合物(2),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为0.7重量%。

[0176] 实施例3

[0177] (丙烯酸系粘合剂组合物的制备)

[0178] 在具备冷凝管、氮引入管、温度计及搅拌装置的反应容器中,与乙酸乙酯一起加入丙烯酸2-乙基己酯99.9份、丙烯酸6-羟己酯0.1份及相对于单体(固体成分)100份为0.1份的作为引发剂的AIBN,在氮气气流下,在60℃使其反应7小时后,在其反应液中加入乙酸乙酯,得到含有重均分子量180万的丙烯酸系聚合物的溶液(固体成分浓度30重量%)。作为交联剂,相对于所述丙烯酸系聚合物溶液的固体成分100份,配合三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯的加合物(商品名:CORONATE L,日本聚氨酯工业(株)制)0.1份、二辛基锡二月桂酸酯系交联促进剂(商品名:EMBILIZER 0L-1,东京精细化工(Tokyo Fine Chemical)(株)制)

0.03份、作为硅烷偶联剂的 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-403,信越化学工业(株)制)0.01份,得到丙烯酸系粘合剂组合物(3)。

[0179] (带粘合剂层的偏振膜的制作)

[0180] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将所述丙烯酸系粘合剂组合物(1)变更为丙烯酸系粘合剂组合物(3),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为0.3重量%。

[0181] 实施例4~7

[0182] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将偏振膜(1)变更为制造例2~5中得到的偏振膜(2)~(5),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率皆为1.3重量%。

[0183] 实施例8

[0184] (丙烯酸系粘合剂组合物的制备)

[0185] 在具备冷凝管、氮引入管、温度计及搅拌装置的反应容器中,与乙酸乙酯一起加入丙烯酸丁酯84.95重量份、丙烯酸0.05重量份、丙烯酸羟乙酯5重量份、N-乙基-2-吡咯烷酮10重量份及相对于单体(固体成分)100份为0.1份的作为引发剂的AIBN,在氮气气流下,在55℃使其反应7小时后,在其反应液中加入乙酸乙酯,得到含有重均分子量160万的丙烯酸系聚合物的溶液(固体成分浓度30重量%)。作为交联剂,相对于所述丙烯酸系聚合物溶液的固体成分100份,配合作为过氧化物的过氧化二苯甲酰(商品名:Nyper BMT,日本油脂(株)制)0.2重量份、作为异氰酸酯系交联剂的三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯(商品名:Takenate D110N,三井化学(株)制)0.1份、硅烷偶联剂(商品名:KBM403,信越化学工业(株)制)0.08份,得到丙烯酸系粘合剂组合物(4)。

[0186] (带粘合剂层的偏振膜的制作)

[0187] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将所述丙烯酸系粘合剂组合物(1)变更为丙烯酸系粘合剂组合物(4),将偏振膜(1)变更为制造例3中得到的偏振膜(3),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为1.3重量%。

[0188] 实施例9

[0189] 在实施例2的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将偏振膜(1)变更为制造例3中得到的偏振膜(3),除此以外,与实施例2同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为0.7重量%。

[0190] 实施例10

[0191] 在实施例3的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将偏振膜(1)变更为制造例3中得到的偏振膜(3),除此以外,与实施例3同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为0.3重量%。

[0192] 实施例11

[0193] 在实施例2的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将偏振膜(1)变更为制造例4中得到的偏振膜(4),除此以外,与实施例2同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为0.7重量%。

[0194] 实施例12~14

[0195] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将偏振膜(1)变更为制造例6~8中得到的偏振膜(6)~(8),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率皆为1.3重量%。

[0196] 实施例15

[0197] (在UV聚合中使用的单体成分的制备)

[0198] 将丙烯酸2-乙基己酯61重量份、N-乙烯基-2-吡咯烷酮14重量份、两种光聚合引发剂(商品名:Irgacure 184,BASF公司制)0.05重量份及光聚合引发剂(商品名:Irgacure 651,BASF公司制)0.05重量份投入4颈烧瓶而制备了单体混合物。接着,通过将所述单体混合物在氮气气氛下暴露于紫外线而使其部分光聚合,得到了聚合率约10重量%的部分聚合物(丙烯酸系聚合物浆料)。

[0199] 在得到的丙烯酸系聚合物浆料总量(75.1重量份)中添加丙烯酸2-羟乙酯(2HEA)3重量份、丙烯酸4-羟丁酯(HBA)22重量份、二季戊四醇五丙烯酸酯(商品名:KAYARAD DPHA,日本化药(株)制)0.12重量份后,将它们均匀混合而制备了单体成分。

[0200] (基于UV聚合的粘合剂层的制作)

[0201] 接着,在对单面用硅酮进行了剥离处理后的厚度38 $\mu$ m的聚酯膜(商品名:Diafoil MRF,三菱树脂(株)制)的剥离处理面以最终厚度为20 $\mu$ m的方式涂布上述中制备的单体成分而形成了涂布层。接着,在涂布后的单体成分的表面以膜的剥离处理面为涂布层侧的方式覆盖对单面用硅酮剥离处理后的厚度38 $\mu$ m的聚酯膜(商品名:Diafoil MRE,三菱树脂(株)制)。由此,将单体成分的涂布层与氧气隔绝。使用化学发光灯(Cheical light lamp)((株)东芝制)对具有由此得到的涂布层的片照射照度5mW/cm<sup>2</sup>(用在约350nm具有最大灵敏度的拓普康UVR-T1测定)的紫外线360秒钟,使涂布层固化而形成粘合剂层,制作了粘合片。在粘合剂层的双面覆盖的聚酯膜作为剥离衬垫(隔膜)起作用。

[0202] (带粘合剂层的偏振膜的制作)

[0203] 仅单面剥离上述粘合剂层的隔膜,使形成了粘合剂层的隔膜转移粘合于制造例3中得到的偏振膜(3)的不具有透明保护膜的面(偏振片面),制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为3.1重量%。

[0204] 比较例1

[0205] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将偏振膜(1)变更为制造例9中得到的偏振膜(9),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为1.3重量%。

[0206] 比较例2

[0207] (乳液型丙烯酸系粘合剂组合物的制备)

[0208] 在容器中加入丙烯酸丁酯780份、甲基丙烯酸甲酯200份及丙烯酸20份并混合,得到单体混合物。接着,相对于以上述比例制备的单体混合物1000份,加入作为反应性表面活性剂的aqualon HS-10(第一工业制药(株)制)30份、离子交换水635份,使用高速搅拌机(特殊机化工业(株)制),在5分钟、6000(rpm)下搅拌,制备了单体乳液。

[0209] 接着,在具备冷凝管、氮引入管、温度计、滴液漏斗及搅拌桨的反应在容器中,投入通过上述制备的单体乳液中的200份及离子交换水515.9份,接着,将反应容器用氮气充分置换后,添加过硫酸铵0.6份,边搅拌边在60 $^{\circ}$ C聚合1小时。接着,将反应容器保持于60 $^{\circ}$ C,用

3小时在其中滴入剩下的单体乳液,之后,聚合3小时,得到固体成分浓度46.2%的聚合物乳液。接着,将上述聚合物乳液冷却至室温后,在其中添加浓度10%的氨水而将pH调至8,且调节至固体成分45.6%,得到如上乳液型丙烯酸系粘合剂。

[0210] (带粘合剂层的偏振膜的制作)

[0211] 通过模缝涂布机以干燥后的厚度为20 $\mu$ m的方式在脱模膜(商品名:Diafoil MRF-38,聚对苯二甲酸乙二醇酯基材,三菱化学聚酯(三菱化学ポリエステル)(株)制)上涂布上述乳液型丙烯酸系粘合剂后,在120 $^{\circ}$ C干燥5分钟,形成了粘合剂层。接着,使形成了粘合剂层的隔膜转移粘合于制造例4中得到的偏振膜(4)的不具有透明保护膜的面(偏振片面),制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为5.0重量%。

[0212] (带粘合剂层的偏振膜的制作)

[0213] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将所述丙烯酸系粘合剂组合物(1)变更为丙烯酸系粘合剂组合物(5),将偏振膜(1)变更为制造例4中得到的偏振膜(4),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为3.2重量%。

[0214] 比较例3

[0215] 在实施例1的(带粘合剂层的偏振膜的制作)中,将偏振膜(1)变更为制造例10中得到的偏振膜(10),除此以外,与实施例1同样地,制作了带粘合剂层的偏振膜。得到的粘合剂层的水分率为1.3重量%。

[0216] 关于实施例及比较例中得到的带粘合剂层的偏振膜,进行了以下的ITO玻璃劣化试验。将其结果示于表2。

[0217] <粘合剂层的饱和水分率的测定方法>

[0218] 从在实施例及比较例中制作的带粘合剂层的偏振膜的粘合剂层采集约50mg的样品。使用水分吸脱附测定装置(IGA-Sorp, Hiden公司制),测定将该样品在100 $^{\circ}$ C、1小时的条件下完全除去了水分的状态的重量(W1),接着,在23 $^{\circ}$ C、0%R.H.放置2小时,在23 $^{\circ}$ C、55%R.H.放置5小时,在60 $^{\circ}$ C、90%R.H.放置5小时,在23 $^{\circ}$ C、55%R.H.放置5小时,观察重量变化。在无样品的重量变化的时间点(饱和的状态),测定其重量(W2)。通过下式,测定了饱和水分率。

[0219] [数学式1]

$$[0220] \quad \text{饱和水分率(重量\%)} = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

[0221] <ITO玻璃劣化试验>

[0222] (具有结晶性ITO层及非晶性ITO的被粘物的制作)

[0223] 在无碱玻璃的一个面通过溅射法形成ITO膜,制作了具有结晶化ITO薄膜的被粘物及具有非晶化ITO膜的被粘物。在使各被粘物与带粘合剂层的偏振膜贴合前进行140 $^{\circ}$ C、30分钟的加热处理。结晶性ITO薄膜的Sn比率为10重量%。非晶性ITO薄膜的Sn比率为3重量%。需要说明的是,ITO薄膜的Sn比率的算出方法与前述相同。

[0224] (电阻值的变化率的测定)

[0225] 将具有上述ITO薄膜的被粘物切断为25mm $\times$ 25mm,以粘合剂层与ITO薄膜接触的方

式使将实施例及比较例中得到的带粘合剂层的偏振膜切断为15mm×15mm后的偏振膜贴合于该ITO薄膜上的中央部后,在50℃、5atm的条件下置于热压罐15分钟后,将所得物作为耐腐蚀性的测定样品。使用后述的测定装置测定得到的测定用样品,将其作为“初始电阻值”。之后,将测定用样品投入温度60℃、90%R.H.的环境中500小时后测定的值作为“湿热后的电阻值”。需要说明的是,使用Accent Optical Technologies公司制HL5500PC进行了上述电阻值的测定。由如上测定的“初始电阻值”及“湿热后的电阻值”根据下式算出电阻值变化率,按以下的评价基准进行了评价。

[0226] 1:电阻变化率为120%以下

[0227] 2:电阻变化率超过120%且为150%以下

[0228] 3:电阻变化率超过150%且为200%以下

[0229] 4:电阻变化率超过200%且为300%以下

[0230] 5:电阻变化率超过300%且为400%以下

[0231] 6:电阻变化率为400%以上

[0232] [数学式2]

$$[0233] \quad \text{电阻值变化率 (\%)} = \frac{(\text{湿热后的电阻值} - \text{初始电阻值})}{(\text{初始电阻值})} \times 100$$

[0234] 需要说明的是,在表2中示出在测定中使用的ITO的种类。

[0235] <耐久性试验>

[0236] 剥离在实施例、比较例中得到的带粘合剂层的偏振膜样品的隔膜,使其贴合于形成了非晶ITO的玻璃的ITO面,在50℃、5atm进行15分钟的热压罐处理后,投入80℃的加热烘箱及60℃/90%R.H.的恒温恒湿机。目视观察500小时后的偏振膜的剥离及发泡,通过以下的评价基准进行评价。

[0237] ○:完全未观察到剥离或发泡。

[0238] △:观察到目视无法确认到的轻微剥离或发泡。

[0239] ×:观察到明显的剥离或发泡。

[0240] [表2]

[0241]

	偏振板										ITO	电阻值 变化率	耐久性	
	透明保护膜					碘含量 × 厚度 (重量%·μm)								粘剂层 水分率 (重量%)
	种类	厚度 (μm)	透湿度 (g/(m <sup>2</sup> ·24h))	碘含量 (重量%)	厚度 (μm)	透射率 (%)	碘含量 × 厚度 (重量%·μm)	粘剂层 水分率 (重量%)	种类					
实施例 1	丙烯酸系树脂	40	250	2.3	25	43	58	1.3	非晶性 ITO	4	○			
实施例 2	丙烯酸系树脂	40	250	2.3	25	43	58	0.7	非晶性 ITO	3	○			
实施例 3	丙烯酸系树脂	40	250	2.3	25	43	58	0.3	非晶性 ITO	2	○			
实施例 4	丙烯酸系树脂	40	250	3.1	25	40	78	1.3	非晶性 ITO	4	○			
实施例 5	丙烯酸系树脂	40	250	8	5	43	40	1.3	非晶性 ITO	3	○			
实施例 6	丙烯酸系树脂	40	250	11	5	40	55	1.3	非晶性 ITO	4	○			
实施例 7	丙烯酸系树脂	40	250	5	5	45	25	1.3	非晶性 ITO	2	○			
实施例 8	丙烯酸系树脂	40	250	8	5	43	40	1.3	非晶性 ITO	3	△			
实施例 9	丙烯酸系树脂	40	250	8	5	43	40	0.7	非晶性 ITO	2	○			
实施例 10	丙烯酸系树脂	40	250	8	5	43	40	0.3	非晶性 ITO	1	○			
实施例 11	丙烯酸系树脂	40	250	11	5	40	55	0.7	非晶性 ITO	3	○			
实施例 12	COP	40	10	8	5	43	40	1.3	非晶性 ITO	1	○			
实施例 13	TAC-HC	40	700	8	5	43	40	1.3	非晶性 ITO	5	○			
实施例 14	丙烯酸系树脂	20	470	8	5	43	40	1.3	结晶性 ITO	1	○			
实施例 15	丙烯酸系树脂	40	250	8	5	43	40	3.1	非晶性 ITO	4	○			
比较例 1	TAC	40	1200	11	5	40	55	1.3	非晶性 ITO	5	○			
比较例 2	丙烯酸系树脂	40	250	11	5	40	55	5.0	非晶性 ITO	6	○			
比较例 3	丙烯酸系树脂	40	250	15	5	38	75	1.3	非晶性 ITO	6	○			

[0242] 表2中的碘含量为偏振片中的碘和/或碘离子的含量(重量%)。