

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 8 月 24 日 (24.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/088099 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/00 (2006.01) C09J 183/04 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/302744
- (22) 国際出願日: 2006 年 2 月 16 日 (16.02.2006)
- (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 2005-038508 2005 年 2 月 16 日 (16.02.2005) JP
特願 2005-365141
2005 年 12 月 19 日 (19.12.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号 梅田スカイビルタワーイースト Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡部 年孝 (OKABE, Toshitaka). 五十川 慶 (ISOKAWA, Kei). 鈴木 秀昭 (SUZUKI, Hideaki).
- (74) 代理人: 内藤 照雄, 外 (NAITO, Teruo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE FOR OPTICAL MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING ADHESIVE FOR OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 光学部材用粘着剤、光学部材用粘着剤の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is an adhesive for optical members which enables to obtain a liquid crystal display panel having excellent durability and good releasability wherein excellent adhesion between an optical member and a glass substrate is achieved in high temperature, high humidity environments or in such environments wherein temperature changes between a low temperature range and a high temperature range are repeated, no bubble or separation is produced between the adhesive and the glass substrate, and white spots caused by shrinkage of the optical member is suppressed. Specifically disclosed is an adhesive for optical members which is obtained by irradiating an acrylic resin (A) containing no unsaturated group or a resin composition mainly containing the acrylic resin (A) containing no unsaturated group with an active energy ray.

(57) 要約: 本発明は、高温、高湿の条件下、及び、低温～高温域の範囲での温度変化の繰り返される環境下においても、光学部材とガラス基板との接着性に優れ、粘着剤とガラス基板との間に発泡や剥離が生じないうえに、光学部材の収縮により生じる白抜け現象を抑制することができ、耐久性に優れ、更に剥離性も良好な液晶表示板を得るための光学部材用粘着剤を提供することを課題とする。本発明は、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂 (A)、または、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂 (A) を主体としてなる樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射してなる光学部材用粘着剤に関する。

明 細 書

光学部材用粘着剤、光学部材用粘着剤の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、光学部材とガラスなどの基板とを接着させるための粘着剤、特に、三酢酸セルロース系フィルム等の保護フィルムで偏光フィルムが被覆された偏光板と液晶セルのガラス基板とを接着させるために有用な偏光板用粘着剤に関する。更に詳しくは、偏光板用粘着剤として用いた場合に、高温、高湿の条件下においても、偏光板とガラス基板との接着性に優れ、粘着剤とガラス基板との間に発泡や剥離が生じないうえに、偏光フィルムなどの光学部材の収縮により生じる白抜け現象を抑制することができ、耐久性に優れた液晶表示板の提供を可能とする粘着剤に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来より、光学部材、例えば偏光性が付与されたポリビニルアルコール系フィルム等の両面が、セルロース系フィルム、例えば三酢酸セルロースフィルムで被覆された偏光板を、2枚のガラス板の間に配向した液晶成分を挟持させた液晶セルの表面に積層し、液晶表示板とすることが行われており、この液晶セル面への積層は、偏光板表面に設けた粘着剤層を該セル面に当接し、押し付けることにより行われるのが通常である。
- [0003] このようにして得られる液晶表示板は、パソコンや液晶テレビ、カーナビゲーション等の表示装置として広範囲に使用されており、それに伴って使用環境も非常に過酷になっており、かかる過酷な環境下での使用においても耐えられることが要求されている。

例えば、高温、高湿といった過酷な環境下においては、粘着剤とガラス板との間に生じる発泡や剥がれといった現象が問題となる。更に、高温、高湿の環境下では、偏光フィルムが収縮してしまうのに対して、粘着剤層がこの偏光フィルムの収縮に追従することができず、液晶表示板の周縁部から光が漏れるという、いわゆる白抜け現象が問題となる。

[0004] また、光学部材の貼り付け時に、貼り合せ面に異物が噛み込んだり、貼り合せ位置を誤って位置ズレを起こした場合には、光学部材を液晶セルから剥がして再度貼り合わせる必要がある。このような光学部材を液晶セルから剥離する際には、液晶セルのギャップを変化させず、破断させないように剥離することが必要であり、即ち、光学部材をガラス基板から容易に剥離できる剥離性が必要とされる。

しかしながら、光学部材用粘着剤の耐久性を重視して、単に接着強度を上げる手法を採用すると、剥離性に劣ることとなり、耐久性と剥離性の両立は容易なものではなかった。

[0005] かかる対策として、偏光板に用いる粘着剤の検討が種々行われており、例えば、アルキル(メタ)アクリレート57～98.8重量部と、官能基含有モノマー1～20重量部と、(メタ)アクリロイル基を有すると共にガラス転移温度が40℃以上であり、かつ数平均分子量が2000～20000の範囲内にあるマクロモノマー0.2～3重量部と、少なくとも該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な他のモノマー0～20重量部との共重合体を主成分とし、かつ該共重合体の重量平均分子量が50万～200万の範囲内にある液晶素子用感圧接着剤(例えば、特許文献1参照。)や、(A)重量平均分子量50万～250万の(メタ)アクリル酸エステル単独重合体又は共重合体と、(B)重量平均分子量5000以上50万未満の(メタ)アクリル酸エステル単独重合体又は共重合体とを、重量比100:1～100:50の割合で含み、かつ(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一方が、分子中に窒素含有官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体である粘着剤組成物(例えば、特許文献2参照。)、(A)(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と、(B)ポリイソシアネート化合物のアダクト体であって、2官能性のアダクト体と3官能性以上のアダクト体の含有割合が、重量比で100:0ないし10:90である架橋剤を含む粘着剤組成物(例えば、特許文献3参照。)、(A)重量平均分子量が100万以上の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と、その100重量部当たり、(B)重量平均分子量が1,000～10,000の(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマー5～100重量部及び(C)2官能性架橋剤を含む架橋剤成分0.001～50重量部を含む粘着剤組成物(例えば、特許文献4参照。)などが提案されている。

[0006] 特許文献1:特開平8-209095号公報

特許文献2:特開2001－89731号公報

特許文献3:特開2001－262103号公報

特許文献4:特開2001－335767号公報

- [0007] しかしながら、上記特許文献1の開示技術では、発泡や剥がれについてはある程度改善されているものの、近年特に重要視されている白抜け現象については考慮されておらず、偏光板用粘着剤としてはまだまだ満足 of いくものではなかった。
- [0008] また、特許文献2の開示技術では、剥がれについては改善されており、更に白抜け現象についても効果は認められるものの、65℃、95%RH、100時間の環境下での耐久評価であり、まだまだ満足 of いくものではなく更なる耐久性の改善が求められるものである。
- [0009] 更に、特許文献3及び4の開示技術においては、100℃、1000時間及び60℃、90%RH、1000時間の環境下での耐久評価において、発泡や剥がれ、更に白抜け現象が改善されているが、液晶表示板の実際の使用状況を考慮すると、室温～高温域の範囲で温度変化が繰り返される環境下においても、発泡や剥がれ、白抜け現象のないものが求められており、かかる環境下ではまだまだ満足 of いくものではなかった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] そこで、本発明ではこのような背景下において、高温、高湿の条件下においても、光学部材、特に偏光板とガラス基板との接着性に優れ、粘着剤とガラス基板との間に発泡や剥離が生じないうえに、偏光フィルムの収縮により生じる白抜け現象を抑制することができ、耐久性に優れ、更に剥離性にも優れた液晶表示板などを得るための光学部材用粘着剤、及び光学部材用粘着剤の製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記光学部材用粘着剤の形成に好適なアクリル系樹脂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

- [0011] しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、不飽和基を含有

しないアクリル系樹脂(A)、または、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなるアクリル系樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射することにより、高温、高湿の条件下においても、光学部材、特に偏光板とガラス基板との接着性に優れ、粘着剤とガラス基板との間に発泡や剥離が生じないうえに、偏光フィルムの収縮により生じる白抜け現象を抑制することができ、耐久性に優れ、更に剥離性にも優れた粘着物性を得ることを見出し、本発明を完成した。

[0012] 即ち、本発明の要旨は、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に、活性エネルギー線を照射してなる光学部材用粘着剤、更に、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなるアクリル系樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射してなる光学部材用粘着剤に関するものである。

[0013] 尚、本発明のアクリル系樹脂組成物は、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に反応性架橋剤を配合してなる組成物であることが好ましい。アクリル系樹脂組成物が反応性架橋剤を含有する場合は、活性エネルギー線照射により、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)が架橋され、反応性架橋剤により不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)中の官能基が反応し、架橋される。

[0014] 本発明では、アクリル系樹脂組成物が光重合開始剤を含有してなることより、活性エネルギー線照射時の反応を安定化させることができる点で好ましい。

[0015] 更に、前記光重合開始剤としては、表面では酸素障害により硬化に不利であるが、内部での架橋に有利な自己開裂型の光重合開始剤と、酸素障害の影響が少なく表面での硬化に有利な水素引抜型の光重合開始剤の両方を用いることが塗膜全体としてバランスの良い架橋が行えるという点で好ましい。

[0016] 本発明においては、アクリル系樹脂組成物がシラン系化合物を含有することにより、粘着剤のガラスに対する密着性が向上し、耐久性向上が得られる点で好ましい。

[0017] 本発明はまた、離型フィルム又は光学部材に塗布された不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に、活性エネルギー線を照射する光学部材用粘着剤の製造方法、離型フィルム又は光学部材に塗布された不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなる樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射する光学部材用粘着剤の製造方法を提供する。

発明の効果

- [0018] 本発明の光学部材用粘着剤は、高温、高湿の条件下においても、光学部材とガラス基板との接着性に優れ、粘着剤とガラス基板との間に発泡や剥離が生じないうえに、光学部材、特に偏光フィルムの収縮により生じる白抜け現象を抑制することができ、耐久性に優れた液晶表示板を得ることができ、しかも、剥離性にも優れるため貼り替え作業性も良好である。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の光学部材用粘着剤は、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、または不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなる樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射してなるものである。

- [0020] 本発明で用いられるアクリル系樹脂(A)は、不飽和基を含有しないものであれば特に限定されないが、中でも(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)を主成分とし、必要に応じて、官能基含有モノマー(a2)を共重合成分として共重合してなるものである。また、必要に応じて更に、その他の共重合性モノマー(a3)を共重合成分とすることもできる。

なお、後述の反応性架橋剤を含有するアクリル系樹脂組成物の場合においては、官能基含有モノマー(a2)を用いることが反応性架橋剤を効果的に反応させる点で好ましい。

- [0021] 上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の脂肪族系(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でもアルキル基の炭素数が1~12の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、更にはメチル(メタ)アクリレート、エ

チル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数が1~4の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが耐熱やヒートサイクル耐性といった耐久性の点でより好ましい。これらは1種又は2種以上併用して用いられる。

[0022] なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)として、アルキル基の炭素数が1~4の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主として用いる場合であっても、アルキル基の炭素数が5以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを適宜併用することもできる。

[0023] 又、官能基含有モノマー(a2)としては、例えば、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、アセトアセチル基含有モノマー等が挙げられ、特にカルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマーが好適である。

[0024] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ダイマー、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アクリルアミドN-グリコール酸、ケイ皮酸等が挙げられ、中でも(メタ)アクリル酸が好ましく用いられる。

[0025] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、エチルカルビトールアクリレート、トリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルフォスフェート、4-ブチルヒドロキシアクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アリルアルコール等が挙げられ、中でも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

[0026] アミノ基含有モノマーとしては、第1級又は第2級のアミノ基含有モノマーが好ましく、例えば、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレ

ート等が挙げられる。

- [0027] アセトアセチル基含有モノマーとしては、例えば、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレート、アリルアセトアセテート等が挙げられる。

これらの官能基含有モノマー(a2)は、1種又は2種以上併用して用いられる。

- [0028] 更に、その他の共重合性モノマー(a3)としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ダイアセトンアクリルアミド、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、イタコン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、アリルアルコール、アクリルクロライド、メチルビニルケトン等のモノマー等が挙げられる。

- [0029] また、高分子量化を目的とする場合には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等の多官能性モノマー等を併用することもできる。

- [0030] 不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)において、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)、官能基含有モノマー(a2)、及びその他共重合性モノマー(a3)の共重合性モノマー全体に対する含有割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)が50～100重量%、官能基含有モノマー(a2)が0～20重量%、その他共重合性モノマー(a3)が0～30重量%であることが好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)が70～99重量%、官能基含有モノマー(a2)が1～15重量%、その他共重合性モノマー(a3)が0～20重量%である。

- [0031] (メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)が下限値未満では、粘着力が不足する傾向にある。官能基含有モノマー(a2)が上限値を超えると粘度が高くなったり、樹脂の安定性が悪くなる傾向がある。その他共重合性モノマー(a3)が30重量%を超えると本発明の効果が得難くなり好ましくない。

- [0032] 尚、反応性架橋剤を併用する場合においては、特に官能基含有モノマー(a2)の共重合性モノマー全体に対する含有割合が1～20重量%であることが好ましく、より好ましくは1～15重量%である。かかる含有割合とすることで、樹脂の安定性や粘度、さらには反応性架橋剤と不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)との効率的な反応が行われる点で好ましく、また、架橋後の粘着剤に適度な架橋構造が形成される点で好ましい。
- [0033] 上記のアクリル系樹脂(A)を製造するにあたっては、特に制限されないが、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)、官能基含有モノマー(a2)、その他共重合性モノマー(a3)を有機溶剤中でラジカル共重合させる如き、当業者周知の方法によって製造される。
- [0034] また、特に、仕込みモノマーを分割仕込みすることや有機溶剤を追加仕込みすること等により、低分子量成分を作ることができる。かかる低分子量成分を導入することにより、応力緩和能を持たせて、白抜け現象の抑制を図ることもできる。また、応力緩和能を持たせるために、必要に応じて、別途調製した低分子量成分をブレンドすることも可能である。
- [0035] かかる重合に用いられる有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等が挙げられる。
- [0036] かかるラジカル共重合に使用する重合触媒としては、通常のアクリル系重合触媒であるアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が具体例として挙げられる。
- [0037] かくして得られる不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)の重量平均分子量は、特定されないが、100万以上、特に100万～300万、更には120万～250万が好ましく、重量平均分子量が下限値未満では偏光板に貼り合わせて使用する際に耐久性が不足する傾向にあり好ましくない。尚、300万を超えると希釈溶剤を大量に使用する必要があるため塗工性やコストの面で問題となるおそれがある。

- [0038] また、アクリル系樹脂(A)のガラス転移温度も特定されないが、 -20°C 以下、特に $-25\sim-70^{\circ}\text{C}$ 、更には $-40\sim-60^{\circ}\text{C}$ が好ましく、ガラス転移温度が -20°C を超えるとタックが不足する傾向にある。
- [0039] 尚、上記の重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー(日本Waters社製、「Waters 2695(本体)」と「Waters 2414(検出器)」)に、カラム:Shodex GPC KF-806L(排除限界分子量: 2×10^7 、分離範囲: $100\sim 2\times 10^7$ 、理論段数:10,000段/本、充填剤材質:スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径: $10\mu\text{m}$)の3本直列を用いることにより測定されるもので、また分散度は重量平均分子量と数平均分子量より求められる。またガラス転移温度はFoxの式より算出されるものである。
- [0040] 本発明は、上記で得られる不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体となるアクリル系樹脂組成物も提供する。ここで、「主体となる」とは、アクリル系樹脂(A)が樹脂組成物の主成分であることを意味し、好ましくは樹脂組成物中のアクリル系樹脂(A)成分の含有量が60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。本発明のアクリル系樹脂組成物の樹脂成分は実質的に、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなることが好ましい。ここで、「樹脂成分が実質的に、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなる」とは樹脂成分の95重量%以上が不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)であることを意味し、97~100重量%が不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)であることが好ましい。また、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)以外の樹脂成分も不飽和基を含有しないことが好ましい。更に、本発明のアクリル系樹脂組成物は重合性モノマーや重合性オリゴマーを含有しないことを特徴とする。
- また、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に反応性架橋剤を配合し、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)と反応性架橋剤を含有してなる樹脂組成物とすることも好ましい。
- [0041] かかる反応性架橋剤としては、アクリル系樹脂(A)と反応可能であれば特に限定されず、例えば、
- [0042] ビスフェノールA・エピクロルヒドリン型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジ

ルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエリスリトール、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物、

[0043] テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、トリメチロールプロパン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)等のアジリジン系化合物、

[0044] ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサプトキシメチルメラミン、ヘキサペンチルオキシメチルメラミン、ヘキサヘキシルオキシメチルメラミン等のメラミン系化合物、

[0045] 2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加物、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリエイソシアネート等のイソシアネート系化合物

[0046] 等が挙げられる。これらは1種または2種以上併用して用いることができる。

[0047] 本発明において、反応性架橋剤の含有量としては、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A) 100重量部に対して0.005~5重量部であることが好ましく、特には0.1~4重量部、更には0.5~3重量部であることが好ましい。かかる含有量が下限値未満では反応性架橋剤の添加効果が得られず、上限値を超えると接着力が低くなりすぎる傾向にある。

[0048] また、本発明のアクリル系樹脂組成物は、活性エネルギー線照射時の反応を安定化させるための光重合開始剤や、ガラス基板との接着性を向上させるためのシラン系

化合物を含有することが好ましい。

[0049] かかる光重合開始剤としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、分子内自己開裂型の光重合開始剤や水素引抜型の光重合開始剤が用いられる。

[0050] 分子内自己開裂型の光重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロアセトフェノン、4-*t*-ブチルジクロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -アシロキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等が挙げられ、中でも2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好適である。

[0051] また、水素引抜型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、チオキサノン、2-クロルチオキサノン、2-メチルチオキサノン、2, 4-ジメチルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ベンジル、9, 10-フェナンスレンキノン等が挙げられ、中でもベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンが好適である。

[0052] 本発明においては特に、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始

剤の両方を用いることが、粘着剤層の表面部分の光架橋と内部の光架橋のバランスが良くなり、白抜けに対してさらに有利になる。

[0053] 自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤の組み合わせとしては、自己開裂型の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと水素引抜型のベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、または2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンの組み合わせが好適である。

[0054] 光重合開始剤の含有量としては、特に限定されないが、アクリル系樹脂(A) 100重量部に対して0. 1~20重量部、特には0. 2~10重量部、更には0. 5~4重量部であることが好ましく、下限値未満では紫外線等の活性エネルギー線照射による硬化にばらつきができやすくなり好ましくなく、上限値を超えると、架橋密度が下がってしまい効果が得難くなる。

[0055] また、光重合開始剤として、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤を併用する場合は、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤の割合が70:30~1:99(重量比)であることが好ましく、特には55:45~5:95(重量比)、更には45:55~10:90(重量比)であることが好ましく、かかる範囲以外では耐白抜け性が若干劣る傾向がある。

[0056] また、必要に応じて、光重合開始剤の助剤として、更にトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジエチルチオキサソソ、2, 4-ジイソプロピルチオキサソソ等を併用することも可能である。これらは1種または2種以上併用して用いることができる。

[0057] 上記シラン系化合物としては特に限定されないが、エポキシ系シラン、アクリル系シラン、メルカプト系シラン、水酸基系シラン等が挙げられ、特にエポキシ系シランが好ましく用いられる。これらは1種または2種以上併用して用いることができる。

[0058] エポキシ系シランの具体例としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチル

ジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリ(グリシジル)シラン、 β -(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、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられるが、中でも好ましいのは γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(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である。

- [0059] 本発明において、シラン系化合物の含有量としては、特に限定されないが、アクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.01~10重量部、特には0.01~1重量部、更には0.03~0.5重量部が好ましい。かかる含有量が下限値未満ではシラン系化合物の添加効果が得られず、上限値を超えるとアクリル樹脂(A)との相溶性が悪く接着力や凝集力が得られなくなる傾向がある。
- [0060] かくして本発明では、上記で得られた不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、または、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなるアクリル系樹脂組成物(好ましくは、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に反応性架橋剤、光重合開始剤、シラン系化合物などを単独あるいは組み合わせて配合してなる樹脂組成物)に、活性エネルギー線を照射することにより、粘着性能が得られるのである。
- [0061] 活性エネルギー線を照射するに当たっては、活性エネルギー線として、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 γ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。
- [0062] 紫外線照射には、150~450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ等を用いることができる。
- [0063] 本発明において、活性エネルギー線の照射量としては、100~2000mJ/cm²であることが好ましく、更には150~1500mJ/cm²、特には180~1000mJ/cm²であることが好ましい。そして、最も好ましくは180~500mJ/cm²である。かかる照射量が下限値未満では架橋が充分ではなくなることに起因する凝集力不足となり、上限値を超えると基材や離型フィルムを劣化させる傾向にある。

- [0064] 本発明では、従来の重合性モノマーや重合性オリゴマーからなる活性エネルギー線硬化型の粘着剤組成物に対する活性エネルギー線の照射とは異なり、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、または不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなる樹脂組成物に、活性エネルギー線の照射を行うので、酸素による重合阻害を抑制するために不活性ガス雰囲気下で行ったり、粘着剤組成物からなる塗膜をカバーフィルムで被膜する必要がない。本発明における活性エネルギー線の照射はむしろ酸素存在下で行うことが好ましく、特には大気中で照射することが好ましい。また、活性エネルギー線の照射量についても、重合性モノマーや重合性オリゴマーを使用する場合と比較して、本発明のポリマーの架橋であれば反応点が少なくなるため、通常 $500\text{mj}/\text{cm}^2$ 以下の照射量でも十分である。
- [0065] 活性エネルギー線の照射により架橋された後の光学部材用粘着剤は、ゲル分率が40～100重量%であることが耐久性能と白抜け現象のバランスが良いといった点で好ましく、特に50～95重量%、更には65～90重量%が好ましく、下限値未満では凝集力が不足することに起因する耐久性不足となる傾向がある。
- [0066] なお、かかる粘着剤のゲル分率を上記範囲に調整するにあたっては、ゲル分率を上げるためには、活性エネルギー線の照射量や照射強度を上げること、光重合開始剤を自己開裂型と水素引抜型のタイプの異なる2種の光重合開始剤を併用すること、光重合開始剤の2種併用に際しては自己開裂型の光重合開始剤の含有割合を下げ、水素引抜型の含有割合を上げること、また、光重合開始剤の添加量を調整すること、さらに、反応性架橋剤を添加する場合には反応性架橋剤の添加量を増やすことなどを行えば良い。
- [0067] また、ゲル分率を下げるためには、活性エネルギー線の照射量を下げること、光重合開始剤の2種併用に際して水素引抜型の光重合開始剤の含有割合を下げることや自己開裂型の光重合開始剤のみを使用すること、また、光重合開始剤の添加量を減らしたり、必要以上に増やしたりすること、さらに反応性架橋剤を添加する場合には、その添加量を減らすことなどを行えば良い。
- [0068] なお、活性エネルギー線の照射量や照射強度、光重合開始剤の組成比、添加量、さらに反応性架橋剤を添加する場合には反応性架橋剤の添加量はそれぞれの相互

作用によりゲル分率は変化するので、それぞれバランスをとることが必要になる。

[0069] 本発明の光学用粘着剤を形成するアクリル系樹脂組成物は、一旦、離型フィルム等の基材に塗布され、活性エネルギー線照射されるが、塗布方法としては、例えば、該粘着剤溶液を有機溶剤、例えばトルエン、酢酸エチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の単独又は混合液に樹脂固形分として10～30重量%程度に溶解した溶液をアプリケーター等で塗工し乾燥する。乾燥後の膜厚は10～40 μm 、好ましくは20～30 μm が適当である。その他、光学部材の少なくとも片面に塗布され、活性エネルギー線照射される方法や、一旦、離型フィルム等の基材に粘着剤用樹脂組成物溶液を塗工して塗膜を形成させ、ついで偏光板に転写塗工し、活性エネルギー線照射する方法等も有用である。

[0070] 本発明で用いられる光学部材としては、光学用途に用いる部材であれば特に限定されないが、中でも偏光板に特に有用である。かかる偏光板は、偏光フィルムの少なくとも片面に保護フィルムが積層されたものであり、該偏光フィルムとしては、平均重合度が1500～10000、ケン化度が85～100モル%のポリビニルアルコール系樹脂からなるフィルムを原反フィルムとして、ヨウ素－ヨウ化カリの水溶液あるいは二色性染料により染色された一軸延伸フィルム(2～10倍、好ましくは3～7倍程度の延伸倍率)が用いられる。

[0071] ポリビニルアルコール系樹脂としては通常酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、少量の不飽和カルボン酸(塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む)、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有していても良い。又ポリビニルアルコールを酸の存在下でアルデヒド類と反応させた、例えばポリブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂等のいわゆるポリビニルアセタール樹脂及びポリビニルアルコール誘導体が挙げられる。

実施例

[0072] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

尚、例中「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0073] [アクリル系樹脂(A)の調製]

[アクリル系樹脂(A-1)]

4ツロ丸底フラスコに還流冷却器、攪拌器、滴下ロート及び温度計をとりつけ、n-ブチルアクリレート(a1)94部、メチルアクリレート(a1)5部、アクリル酸(a2)1部、及び酢酸エチル80部、アセトン45部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.03部を仕込み、反応容器内の温度を70℃に上昇させ、2時間反応した。その後、酢酸エチル80部にアゾビスイソブチロニトリル0.03部を溶解させたものを加え2時間反応させ、更に酢酸エチル80部にアゾビスイソブチロニトリル0.03部を溶解させたものを加え3時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及びトルエン(酢酸エチルとトルエンの重量混合比=50:50)にて希釈することにより、樹脂分19%、重量平均分子量165万(各指定分子量の割合は100万以上が55%、50万~100万が17%、10万~50万が15%、10万以下が13%)、分散度8、ガラス転移温度-50℃のアクリル系樹脂(A-1)を得た。

[0074] [アクリル系樹脂(A-2)]

4ツロ丸底フラスコに還流冷却器、攪拌器、滴下ロート及び温度計をとりつけ、n-ブチルアクリレート(a1)97部、アクリル酸(a2)3部、及び酢酸エチル70部、アセトン50部、重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリル0.015部を仕込み、反応容器内の温度を65℃に上昇させ、2時間反応した。その後、酢酸エチル80部にアゾビスジメチルバレロニトリル0.015部を溶解させたものを加え2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及びトルエン(酢酸エチルとトルエンの重量混合比=50:50)にて希釈することにより、樹脂分16.5%、重量平均分子量205万(各指定分子量の割合は100万以上が65%、50万~100万が12%、10万~50万が12%、10万以下が11%)、分散度5、ガラス転移温度-52℃のアクリル系樹脂(A-2)を得た。

[0075] [アクリル系樹脂(A-3)]

4ツロ丸底フラスコに還流冷却器、攪拌器、滴下ロート及び温度計をとりつけ、n-ブチルアクリレート(a1)91.9部、メチルアクリレート(a1)5部、アクリル酸(a2)3部、2-ヒドロキシエチルアクリレート(a2)0.1部、及び酢酸エチル75部、アセトン45部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.025部を仕込み、反応容器内の温度

を70℃に上昇させ、2時間反応した。その後、酢酸エチル80部にアゾビスイソブチロニトリル0.025部を溶解させたものを加え2時間反応させ、更に、酢酸エチル40部、アゾビスイソブチロニトリル0.0125部を加え3時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及びトルエン(酢酸エチルとトルエンの重量混合比=50:50)にて希釈することにより、樹脂分17.5%、重量平均分子量170万(各指定分子量の割合は100万以上が60%、50万~100万が15%、10万~50万が11%、10万以下が13%)、分散度8、ガラス転移温度-49℃のアクリル系樹脂(A-3)を得た。

[0076] [アクリル系樹脂(A-4)]

4ツ口丸底フラスコに還流冷却器、攪拌器、滴下ロート及び温度計をとりつけ、n-ブチルアクリレート(a1)92.9部、メチルアクリレート(a1)2.5部、2-エチルヘキシルアクリレート(a1)2.5部、アクリル酸(a2)2部、2-ヒドロキシエチルアクリレート(a2)0.1部、及び酢酸エチル75部、アセトン45部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.025部を仕込み、反応容器内の温度を70℃に上昇させ、2時間反応した。その後、トルエン80部にアゾビスイソブチロニトリル0.025部を溶解させたものを加え2時間反応させ、更に、トルエン40部、アゾビスイソブチロニトリル0.0125部を加え3時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及びトルエン(酢酸エチルとトルエンの重量混合比=50:50)にて希釈することにより、樹脂分20.0%、重量平均分子量130万(各指定分子量の割合は100万以上が40%、50万~100万が15%、10万~50万が20%、10万以下が25%)、分散度13、ガラス転移温度-53℃のアクリル系樹脂(A-4)を得た。

[0077] [反応性架橋剤]

アクリル系樹脂(A)と反応可能な架橋剤として、以下のものを用意した。

・トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物の55%酢酸エチル溶液(日本ポリウレタン社製、「コロネートL-55E」)

[0078] [光重合開始剤]

光重合開始剤として、以下のものを用意した。

<自己開裂型の光重合開始剤>

・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)

、「イルガキュア184」)

＜水素引抜型の光重合開始剤＞

・ベンゾフェノン(デーケーファイン社製)

・4-メチルベンゾフェノンと2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンの混合物(日本シイベルヘグナー社製「ESACURE T2T」)

[0079] [シラン系化合物]

シラン系化合物として、以下のものを用意した。

・ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、「KBM403」)

[0080] 実施例1～15、比較例1～2

表1及び表2に示す如き配合組成にて樹脂組成物溶液を調製した。得られた樹脂組成物溶液をポリエステル系離型フィルムに乾燥後の厚みが25 μ mとなるように塗布し、90℃で3分間乾燥した後、高圧水銀ランプにて紫外線照射(表1記載の照射量)を行い、かかる樹脂組成物からなる粘着剤層側を偏光板(厚み190 μ m)上に転写し、更に23℃、50%RHの条件下で7日間熟成させ、粘着剤層付き偏光板を得た。

[0081] 尚、偏光板には、膜厚30 μ mのポリビニルアルコール偏光フィルム(平均重合度1700、平均ケン化度99モル%、ヨウ素染色、4倍延伸)の両側を厚さ80 μ mの三酢酸セルロースフィルムで積層した偏光板(ポリビニルアルコール偏光フィルムの延伸軸方向を45度傾けて233mm×309mmに切断:15インチ相当)を用いた。

[0082] 次いで、上記得られた粘着剤層付き偏光板の離型フィルムを剥離して、粘着剤層側を無アルカリガラス板(コーニング社製、「コーニング1737」)に押圧して、偏光板とガラス板とを貼合した。その後、オートクレーブ処理(50℃、0.5MPa、20分)を行った後、下記の耐久試験における発泡、剥がれ、白抜け現象の評価を行った。評価基準は下記の通りである。評価結果を表3及び表4に示す。

[0083] [ゲル分率の測定]

表1及び表2に示す如き配合組成にて得られた粘着剤用樹脂組成物溶液をポリエステル系離型フィルムに乾燥後の厚みが25 μ mとなるように塗布し、90℃で3分間乾燥した後、高圧水銀ランプにて紫外線照射(表1記載の照射量)を行い、ポリエステ

ル系フィルムに貼り合わせ、更に23℃、50%RHの条件下で7日間熟成させ、ゲル分率測定用サンプルを得た。

得られたサンプルを40×40mmに切断した後、離型シートを剥がし粘着剤層側を50×100mmのSUSメッシュシート(200メッシュ)に貼合してから、SUSメッシュシートの長手方向に対して中央部より折り返してサンプルを包み込んだ後、トルエン250gの入った密封容器にて浸漬した際の重量変化にてゲル分率の測定を行った。

[0084] [耐久試験]

(1) 耐熱試験

80℃、1000時間の耐久試験

(2) 耐湿熱試験

65℃、95%RH、1000時間の耐久試験

(3) 温度変化繰り返し試験

−20℃で1時間放置した後60℃で1時間放置する操作を1サイクルとして、500サイクル行う耐久試験

[0085] [評価基準]

(発泡)

○…発泡が見られない

△…直径100 μ m未満の発泡が僅かに見られる

×…直径100 μ m以上の発泡が多く見られる

(剥がれ)

○…剥がれが見られない

△…1mm未満の剥がれ、もしくは浮きスジの発生

×…1mm以上の剥がれの発生

(白抜け)

○…白抜けが見られない

△…白抜けが僅かに発生

×…4辺に白抜けが大きく発生

[0086] [粘着力の測定]

実施例1～9及び比較例1、実施例10～15及び比較例2で調製した粘着剤層付き偏光板について、幅25mm幅に裁断し、離型フィルムを剥離して、粘着剤層側を無アルカリガラス板(コーニング社製、「コーニング1737」)に押圧して、偏光板とガラス板とを貼合した。その後、オートクレーブ処理(50℃、0.5MPa、20分)を行った後、180℃剥離試験を行った。剥離性においては粘着力が小さいことが望まれる。

[0087] [表1]

	アクリル系 樹脂 (A) (配合部)	自己開列型の 光重合開始剤 (配合部)	水素引抜型の 光重合開始剤 (配合部)	シラン系 化合物 (配合部)	紫外線 照射量 (mJ/cm ²)	ゲル 分率 (%)
実施例 1	A-1 (100)	—	—	KBM403 (0.1)	485	50
実施例 2	A-1 (100)	IRG184 (1.0)	—	KBM403 (0.1)	485	52
実施例 3	A-4 (100)	IRG184 (1.0)	—	KBM403 (0.1)	270	60
実施例 4	A-4 (100)	IRG184 (0.5)	BP (0.5)	KBM403 (0.1)	270	82
実施例 5	A-4 (100)	IRG184 (0.2)	BP (0.8)	KBM403 (0.1)	270	89
実施例 6	A-4 (100)	IRG184 (0.1)	BP (0.9)	KBM403 (0.1)	270	91
実施例 7	A-3 (100)	IRG184 (0.5)	BP (0.5)	KBM403 (0.1)	270	82
実施例 8	A-4 (100)	IRG184 (0.5)	ESATZT (0.6)	KBM403 (0.1)	270	79
実施例 9	A-4 (100)	IRG184 (0.2)	ESATZT (0.9)	KBM403 (0.1)	270	87
比較例 1	A-1 (100)	—	—	—	無し	0

[0088] 注) 表中の配合部とは、固形分としての重量部である。

・IRG184: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティー・ケミカ

ルズ社製、「イルガキュア184」)

・BP:ベンゾフェノン(デーケーファイン社製)

・ESATZT:ESACURE TZT(日本シイベルヘグナー社製、4-メチルベンゾフェノンと2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンの混合品)

・KBM403: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、「KBM403」)

[0089] [表2]

	アクリル 系樹脂 (A) (配合部)	反応性 架橋剤 (配合部)	自己開列型の 光重合開始剤 (配合部)	水素引抜型 の光重合開 始剤 (配合部)	シラン系 化合物 (配合部)	紫外線 照射量 (mJ/cm ²)	ゲル 分率 (%)
実施例 10	A-1 (100)	L-55E (0.5)	IRG184 (0.5)	—	KBM403 (0.1)	485	58
実施例 11	A-1 (100)	L-55E (1)	—	—	KBM403 (0.1)	485	55
実施例 12	A-1 (100)	L-55E (0.5)	IRG184 (0.5)	—	KBM403 (0.1)	970	68
実施例 13	A-2 (100)	L-55E (0.5)	IRG184 (0.5)	—	KBM403 (0.1)	485	63
実施例 14	A-3 (100)	L-55E (0.5)	IRG184 (0.5)	—	KBM403 (0.1)	485	59
実施例 15	A-4 (100)	L-55E (0.5)	IRG184 (0.5)	BP (0.5)	KBM403 (0.1)	270	91
比較例 2	A-1 (100)	L-55E (0.5)	IRG184 (0.5)	—	KBM403 (0.1)	無し	32

[0090] 注) 表中の配合部とは、固形分としての重量部である。

・L-55E:トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物の55%酢酸エチル溶液(日本ポリウレタン社製、「コロネートL-55E」)

・IRG184:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティイー・ケミカルズ社製、「イルガキュア184」)

・BP:ベンゾフェノン(デーケーファイン社製)

・KBM403: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、「KBM

M403])

[0091] [表3]

	耐久性									粘着力	
	耐熱試験			耐湿熱試験			温度変化 繰り返し試験			貼付 1日後	貼付 7日後
	発泡	剥がれ	白抜け	発泡	剥がれ	白抜け	発泡	剥がれ	白抜け	N/25mm	N/25mm
実施例 1	○	○	△	○	△	○	○	△	○	9.8	10.8
実施例 2	○	○	△	○	△	○	○	○	○	8.7	9.0
実施例 3	○	○	△	○	○	○	○	○	△	5.5	5.8
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	4.5	4.9
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	1.6	2.1
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	1.3	1.5
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	4.7	4.9
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	6.3	6.7
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	2.5	2.7
比較例 1	×	×	○	×	×	○	×	×	○	※	※

※凝集破壊

[0092] [表4]

	耐久性									粘着力	
	耐熱試験			耐湿熱試験			温度変化 繰り返し試験			貼付 1日後	貼付 7日後
	発泡	剥がれ	白抜け	発泡	剥がれ	白抜け	発泡	剥がれ	白抜け	N/25mm	N/25mm
実施例 10	○	○	△	○	○	○	○	○	○	10.2	18.6
実施例 11	○	○	△	○	○	○	○	○	△	9.5	17.6
実施例 12	○	○	△	○	○	△	○	○	△	8.1	13.8
実施例 13	○	○	△	○	○	○	○	○	△	11.3	20.1
実施例 14	○	○	△	○	○	○	○	○	○	6.3	9.3
実施例 15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	4.8	7.5
比較例 2	×	×	○	×	×	○	×	×	○	21.5 ※	37.5 ※

※凝集破壊

[0093] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2005年2月16日出願の日本特許出願(特願2005-038508)、2005年12月19日出願の日本特許出願(特願2005-365141)、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明の光学部材用粘着剤は、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)、または、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなる樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射してなるため、高温、高湿の条件下、及び、低温～高温域の範囲での温度変化の繰り返される環境下においても、光学部材とガラス基板との接着性に優れ、粘着剤とガラス基板との間に発泡や剥離が生じないうえに、光学部材の収縮により生じる白抜け現象を抑制することができ、耐久性に優れた液晶表示板を得ることができ、更にリワーク性も優れ、貼合作業の失敗時にも液晶セルが再利用で

きるため、非常に有用である。

請求の範囲

- [1] 重合性モノマーまたは重合性オリゴマーを含まず、樹脂成分と光重合開始剤を含有してなる樹脂組成物であつて、樹脂成分が実質的に、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)のみからなることを特徴とする活性エネルギー線により光学部材用粘着剤を形成する樹脂組成物。
- [2] 不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に、活性エネルギー線を照射してなることを特徴とする光学部材用粘着剤。
- [3] 不飽和基を含有しないアクリル樹脂(A)を主体としてなるアクリル系樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射してなることを特徴とする光学部材用粘着剤。
- [4] アクリル系樹脂組成物が更に、反応性架橋剤を含有してなることを特徴とする請求項3記載の光学部材用粘着剤。
- [5] 不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)50～100重量%、官能基含有モノマー(a2)0～20重量%、その他の共重合性モノマー(a3)0～30重量%を共重合してなる共重合体であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の光学部材用粘着剤。
- [6] アクリル系樹脂組成物が更に、光重合開始剤を含有してなることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の光学部材用粘着剤。
- [7] 光重合開始剤が、自己開裂型の光重合開始剤と水素引抜型の光重合開始剤からなることを特徴とする請求項6記載の光学部材用粘着剤。
- [8] アクリル系樹脂組成物が更に、シラン系化合物を含有してなることを特徴とする請求項3～7のいずれかに記載の光学部材用粘着剤。
- [9] 不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)の重量平均分子量が100万以上であることを特徴とする請求項2～8のいずれかに記載の光学部材用粘着剤。
- [10] 活性エネルギー線の照射量が $100 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ であることを特徴とする請求項2～9のいずれかに記載の光学部材用粘着剤。
- [11] ゲル分率が40～100重量%であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載の光学部材用粘着剤。
- [12] 光学部材が偏光板である請求項2～11のいずれかに記載の光学部材用粘着剤。

- [13] 離型フィルム又は光学部材に塗布された、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)に、活性エネルギー線を照射することを特徴とする光学部材用粘着剤の製造方法。
- [14] 離型フィルム又は光学部材に塗布された、不飽和基を含有しないアクリル系樹脂(A)を主体としてなるアクリル系樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射することを特徴とする光学部材用粘着剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J133/00 (2006.01), C09J133/06 (2006.01), C09J183/04 (2006.01), G02B5/30 (2006.01) 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) C09J133/00 (2006.01), C09J133/06 (2006.01), C09J183/04 (2006.01), G02B5/30 (2006.01) 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 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 2000-109771 A (Lintec Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Par. Nos. [0001] to [0005], [0016] to [0049], [0060] to [0071] (Family: none)	1-6, 9, 12-14 7, 8, 10, 11
Y	JP 2002-241708 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Par. Nos. [0002], [0009], [0024], [0031], [0032], [0054] to [0062] (Family: none)	7, 8, 10, 11
Y	JP 2000-109770 A (Lintec Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Par. Nos. [0019], [0035], [0064] (Family: none)	7, 8, 10, 11
☒ 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 01 May, 2006 (01.05.06)		Date of mailing of the international search report 16 May, 2006 (16.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-157795 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Par. Nos. [0001] to [0003], [0040] to [0042] (Family: none)	11
A	JP 2001-115115 A (Lintec Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Par. Nos. [0001] to [0007], [0016] to [0024], [0040] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09J133/00(2006. 01), C09J133/06(2006. 01), C09J183/04(2006. 01), G02B5/30(2006. 01)			
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. C09J133/00(2006. 01), C09J133/06(2006. 01), C09J183/04(2006. 01), G02B5/30(2006. 01)			
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 0 6年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 0 6年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 0 6年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2000-109771 A（リンテック株式会社）2000.04.18, [0001]－[0005], [0016]－[0049], [0060]－[0071]（ファミリーなし）	1-6, 9, 12-14	
Y		7, 8, 10, 11	
Y	JP 2002-241708 A（綜研化学株式会社）2002.08.28, [0002], [0009], [0024], [0031], [0032], [0054]－[0062]（ファミリーなし）	7, 8, 10, 11	
☒ 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 0 1 . 0 5 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 6 . 0 5 . 2 0 0 6	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 谷山 稔男 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 2 7 1	2 0 8 9 0 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-109770 A (リンテック株式会社) 2000.04.18, [0019], [0035], [0064] (ファミリーなし)	7, 8, 10, 11
Y	JP 8-157795 A (積水化学工業株式会社) 1996.06.18, [0001] – [0003], [0040] – [0042] (ファミリーなし)	11
A	JP 2001-115115 A (リンテック株式会社) 2001.04.24, [0001] – [0007], [0016] – [0024], [0040] (ファミリーなし)	1-11