



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1958703 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200610142588.X

B32B 37/12(2006.01)

(22) 申请日 2006.10.30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1660916 A, 2005.08.31, 全文.

2005-315891 2005.10.31 JP

CN 1502637 A, 2004.06.09, 全文.

(73) 专利权人 住友化学株式会社

审查员 王进锋

地址 日本东京都

(72) 发明人 杉原昌子 竹厚流 河村晃

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孙秀武 吴娟

(51) Int. Cl.

C09J 133/00(2006.01)

C08K 5/29(2006.01)

G02B 1/00(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

胶粘剂

(57) 摘要

本发明涉及胶粘剂。本发明提供在高湿条件下和高热条件下以及重复加热・冷却时,不产生光学叠层体的外观变化的耐久性优异的胶粘剂,该胶粘剂是含有丙烯酸树脂(1)和(2)的胶粘剂,其中,胶粘剂的 THF 不溶成分 X(%) 和式(III)所示的 Y(%) 满足(I)和(II); $40 \leq X \leq 70$ (I); $-0.15X+41 < Y < 0.45X+24$ (II); $Y = B-(100-X) \times C/100$ (III)。式中,B表示(1)和(2)的混合物中的分子量大于或等于 300000 的成分的重量百分率,C表示胶粘剂的 THF 可溶成分中的分子量大于或等于 300000 的成分的重量百分率;(1):重均分子量为 50000~250000 的丙烯酸树脂;(2):含有(b)的丙烯酸树脂,该树脂的重均分子量为 1000000~1500000;(b):含有极性官能团和烯属双键的单体。

1. 胶粘剂,其是将丙烯酸树脂(1)和(2)用交联剂交联而成的胶粘剂,其中,胶粘剂的四氢呋喃不溶成分的重量百分率X(%)和式(III)所示的胶粘剂的四氢呋喃不溶成分中的高分子量成分的重量百分率Y(%)满足式(I)和(II);

$$40 \leq X \leq 70 \quad (\text{I})$$

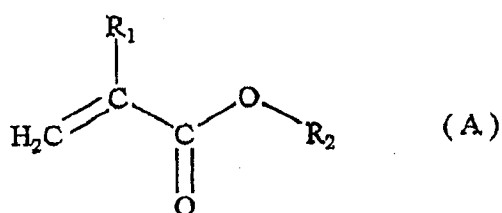
$$-0.15X + 41 < Y < 0.45X + 24 \quad (\text{II})$$

$$Y = B - (100 - X) \times C / 100 \quad (\text{III})$$

式中,X表示胶粘剂的四氢呋喃不溶成分的重量百分率(%),B表示丙烯酸树脂(1)和(2)的混合物中的分子量大于或等于300000的成分的重量百分率,C表示胶粘剂的四氢呋喃可溶成分中的分子量大于或等于300000的成分的重量百分率;

丙烯酸树脂(1):是以来源于下述单体(a)的结构单元(结构单元(a))为主要成分的重均分子量为50000~250000的丙烯酸树脂;

(a):通式(A)所示的(甲基)丙烯酸酯



式中,R₁表示氢原子或甲基,R₂表示碳原子数为1~14的烷基或芳烷基,R₂的烷基的氢原子或芳烷基的氢原子也能够被碳原子数为1~10的烷氧基取代;

丙烯酸树脂(2):是以结构单元(a)为主要成分,含有来源于下述单体(b)的结构单元(结构单元(b))的丙烯酸树脂,该树脂的重均分子量为1000000~1500000;

丙烯酸树脂(1)中,相对于100重量份的丙烯酸树脂(1),结构单元(a)的含量大于或等于60重量份,

丙烯酸树脂(2)中,相对于100重量份的丙烯酸树脂(2),结构单元(a)的含量为70重量份~99.9重量份,

(b):分子内含有选自羧基、羟基、酰胺基、氨基、环氧基、氧杂环丁烷基、醛基和异氰酸酯基中的至少1个极性官能团和1个烯属双键的单体。

2. 如权利要求1所述的胶粘剂,其中,所述丙烯酸树脂(1)中进一步含有结构单元(b)。

3. 如权利要求2所述的胶粘剂,其中,所述丙烯酸树脂(1)中含有的结构单元(b)是分子内含有至少1个羟基和1个烯属双键的单体。

4. 如权利要求1所述的胶粘剂,其中,所述交联剂是异氰酸酯类交联剂。

5. 如权利要求4所述的胶粘剂,其特征在于,所述交联剂是选自甲苯二异氰酸酯、使甲苯二异氰酸酯与多元醇反应而得到的加合物、甲苯二异氰酸酯的2聚物以及甲苯二异氰酸酯的3聚物的至少1种交联剂。

6. 如权利要求1~5任意一项所述的胶粘剂,其特征在于,其进一步含有硅烷化合物。

7. 带有胶粘剂的光学膜,其是在光学膜的两面或一面上叠层权利要求1所述的胶粘剂而形成的。

8. 如权利要求7所述的带有胶粘剂的光学膜,其中,所述光学膜是偏振光膜和/或相位

差膜。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的带有胶粘剂的光学膜,其中,所述光学膜是进一步粘贴固定乙酰基纤维素类膜作为保护膜而形成的光学膜。

10. 如权利要求 7 或 8 任意一项所述的带有胶粘剂的光学膜,其是在带有胶粘剂的光学膜的胶粘剂层上进一步叠层剥离膜而形成的。

11. 光学叠层体,其是在权利要求 7 或 8 任意一项所述的带有胶粘剂的光学膜的胶粘剂层上叠层玻璃基材而形成的。

12. 光学叠层体,其是从权利要求 11 所述的带有胶粘剂的光学膜剥离剥离膜后,在剥离得到的胶粘剂层上叠层玻璃基材来形成的。

13. 光学叠层体,其是从权利要求 11 所述的光学叠层体剥离带有胶粘剂的光学膜后,在剥离得到的玻璃基材上再次叠层带有胶粘剂的光学膜来形成的。

14. 光学叠层体,其是从权利要求 12 所述的光学叠层体剥离带有胶粘剂的光学膜后,在剥离得到的玻璃基材上再次叠层带有胶粘剂的光学膜来形成的。

15. 满足式 (I) 和式 (II) 的胶粘剂的制造方法,其特征在于,相对于丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 的不挥发成分的合计 100 重量份,混合 0.8 重量份~5 重量份的交联剂。

胶粘剂

技术领域

[0001] 本发明涉及胶粘剂以及含有该胶粘剂的光学叠层体。

背景技术

[0002] 一般在 TFT、STN 等液晶显示装置中所使用的液晶盒,具有液晶成分被夹持于两片玻璃基材之间的结构。而且,在该玻璃基材表面上,通过以丙烯酸树脂为主要成分的胶粘剂,叠层偏振光膜、相位差膜等光学膜。而且,依次叠层玻璃基板、胶粘剂和光学膜而形成的光学叠层体,一般使用首先制造在光学膜上叠层胶粘剂而得到的带有胶粘剂的光学膜,然后在胶粘剂的面上叠层玻璃基材的方法。

[0003] 该带有胶粘剂的光学膜,由于在热或湿热条件下,由伸缩所导致的尺寸变化较大,易产生卷曲等,存在在所得到的光学叠层体的胶粘剂层内发泡,或胶粘剂层和玻璃基材之间产生拱起、剥离等问题。进一步地,在热或湿热条件下作用于带有胶粘剂的光学膜的残留应力的分布不均一,应力集中产生于光学叠层体的外周部,从而存在在 TN 液晶盒 (TFT) 中产生发白;在 STN 液晶盒中产生颜色不均一的问题。

[0004] 为了解决所述问题,特开 2000-109771 号公报中提出了以重均分子量为 600000 ~ 2000000 的高分子量丙烯酸树脂和重均分子量小于或等于 500000 的低分子量丙烯酸树脂为主要成分的胶粘剂。

发明内容

[0005] 最近,虽然作为汽车导航系统等车载用,尝试使用液晶显示装置,但是用于车载时,必需即使在高温・高湿条件下也不产生发泡、拱起、剥离、白浊等外观变化的耐久性。

[0006] 本发明人,对在将充分地满足上述专利文献所述的条件的高分子量丙烯酸树脂和低分子量丙烯酸树脂的组合物用交联剂交联而成的胶粘剂上叠层光学膜来得到的光学叠层体进行研究后发现,有可能发白、不能充分地满足高湿条件下或高热条件下的耐久性。

[0007] 本发明的目的在于提供胶粘剂、带有胶粘剂的光学膜、光学叠层体;所述胶粘剂是抑制光学叠层体的发白的同时,在高湿条件下或高热条件下,抑制光学叠层体中的玻璃基材和胶粘剂层之间的拱起、剥离,或胶粘剂层内的发泡,而且即使重复加热・冷却,也几乎不产生发白、拱起、剥离、发泡、白浊等外观变化的耐久性优异的胶粘剂;所述带有胶粘剂的光学膜包含该胶粘剂和光学膜;所述光学叠层体是通过该带有胶粘剂的光学膜的胶粘剂层叠层光学膜和玻璃基板而形成的。

[0008] 这种情况下,本发明人对胶粘剂进行了精心研究结果发现,特定的胶粘剂可以解决所述问题,从而完成本发明。

[0009] 即,本发明的胶粘剂是将下述丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 用交联剂交联而成的胶粘剂,其中,胶粘剂的四氢呋喃不溶成分的重量百分率 X(%) 和式 (III) 所示的胶粘剂的四氢呋喃不溶成分中的高分子量成分的重量百分率 Y(%) 满足式 (I) 和 (II);本发明的带有胶粘剂的光学膜,其是在光学膜的两面或一面上叠层该胶粘剂而形成的;本发明的光学叠层体,

其是在该带有胶粘剂的光学膜的胶粘剂层上叠层玻璃基材而形成的；

$$[0010] \quad 40 \leq X \leq 70 \quad (I)$$

$$[0011] \quad -0.15X+41 < Y < 0.45X+24 \quad (\text{II})$$

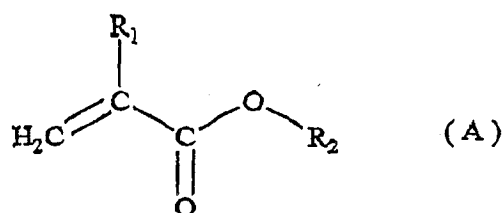
$$[0012] \quad Y = B - (100 - X) \times C / 100 \quad (\text{III})$$

[0013] 式中, X 表示胶粘剂的四氢呋喃不溶成分的重量百分率(%), B 表示丙烯酸树脂(1)和(2)的混合物中的分子量大于或等于 300000 的的成分的重量百分率, C 表示胶粘剂的四氢呋喃可溶成分中的分子量大于或等于 300000 的的成分的重量百分率。

[0014] 丙烯酸树脂(1):是以来源于下述单体(a)的结构单元(结构单元(a))为主要成分的重均分子量为50000~250000的丙烯酸树脂。

[0015] (a): 通式 (A) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯

[0016]



[0017] 式中, R_1 表示氢原子或甲基, R_2 表示碳原子数为 1 ~ 14 的烷基或芳烷基。 R_2 的烷基的氢原子或芳烷基的氢原子也可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基取代。

[0018] 丙烯酸树脂(2):是以结构单元(a)为主要成分,含有来源于下述单体(b)的结构单元(结构单元(b))的丙烯酸树脂,该树脂的重均分子量为1000000~1500000。

[0019] (b):分子内含有选自羧基、羟基、酰胺基、氨基、环氧基、氧杂环丁烷基、醛基和异氰酸酯基中的至少1个极性官能团和1个烯属双键的单体。

[0020] 发明效果

[0021] 本发明的胶粘剂,通过控制胶粘剂中的可溶于四氢呋喃(THF)的低分子量成分的量,即,胶粘剂中的未交联成分的量,在柔软性方面优异,并向光学叠层体赋予与光学膜等的优异的附着性。此外,叠层光学膜和该胶粘剂而得到的带有胶粘剂的光学膜,例如,若叠层于液晶盒的玻璃基板上,则提供本发明的光学叠层体。所述光学叠层体,由于胶粘剂层吸收·缓和了湿热条件下,由光学膜和玻璃基板的尺寸变化所导致的应力,可以减轻局部的应力集中,并抑制对于玻璃基板的胶粘剂层的拱起、剥离。此外,由于防止了由不均一的应力分布所导致的光学缺陷,玻璃基板为TN液晶盒(TFT)时,可以抑制发白。

[0022] 进一步地,为了重贴该带有胶粘剂的光学膜而即使由光学叠层体剥离该膜后,在与胶粘剂层相接的玻璃基材表面上,也几乎不产生白浊或胶粘剂残留等,即,再加工性优异。由此,即使将一度叠层的带有胶粘剂的光学膜从光学叠层体的玻璃基板剥离,也可以抑制剥离后的玻璃基板的表面上胶粘剂的残留或白浊,并可以再次用作玻璃基板。

附图说明

[0023] [图1]表示表4的X和Y的相关性。实施例用(○)、比较例用(▲)表示,右向下的直线表示 $Y = -0.15X + 41$,右向上的直线表示 $Y = 0.45X + 24$ 。

具体实施方式

[0024] 下文,对本发明进行详细的说明。

[0025] 用于本发明的丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 中的单体 (a) 为通式 (A) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0026] 式中, R_1 表示氢原子或甲基, R_2 表示碳原子数为 1 ~ 14 的烷基或芳烷基。 R_2 的芳烷基的氢原子或烷基的氢原子也可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基取代。

[0027] 其中,作为单体 (a),可以举出例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯和丙烯酸乙氧基甲酯等丙烯酸酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、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、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯和甲基丙烯酸乙氧基甲酯等甲基丙烯酸酯等。

[0028] 作为单体 (a),可以使用不同的至少 2 种单体 (a)。

[0029] 作为本发明的丙烯酸树脂 (1) 中的来源于单体 (a) 的结构单元 (结构单元 (a)) 的含量,相对于 100 重量份的丙烯酸树脂 (1),通常大于或等于 60 重量份,优选大于或等于 70 重量份。

[0030] 此外,作为丙烯酸树脂 (2) 中的结构单元 (a) 的含量,相对于 100 重量份的丙烯酸树脂 (2),通常为 70 重量份 ~ 99.9 重量份左右,优选为 90 重量份 ~ 99.6 重量份左右。

[0031] 来源于单体 (b) 的结构单元 (结构单元 (b)) 为丙烯酸树脂 (2) 的必须成分,也可以作为任意成分而存在于丙烯酸树脂 (1) 中。其中,单体 (b) 为分子内含有选自羧基、羟基、酰胺基、氨基、环氧基、氧杂环丁烷基、醛基和异氰酸酯基中的至少 1 个极性官能团和 1 个烯属双键的单体。

[0032] 作为单体 (b) 的具体例子,作为极性官能团为羧基的单体 (b),可以举出例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸等,作为极性官能团为羟基的单体 (b),可以举出例如,(甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸 4-羟基丁酯等。此外,作为极性官能团为酰胺基的单体 (b),可以举出例如,丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、双丙酮二酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等。

[0033] 作为极性官能团为环氧基的单体 (b),可以举出例如,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯等。其中,诸如丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯等氧原子构成 3 元环和 7 元环的单体由于具有反应性较高的环氧基,用作单体 (b)。

[0034] 作为极性官能团为氧杂环丁烷基的单体 (b),可以举出例如,(甲基) 丙烯酸氧杂环丁烷基酯、(甲基) 丙烯酸 3-氧杂环丁烷基甲酯、(甲基) 丙烯酸 (3-甲基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯、(甲基) 丙烯酸 (3-乙基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯等。进一步地,作为极性官能团为氨基的单体 (b),可以举出例如,丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、烯丙胺等,作为极性官能团为异氰酸酯基的单体 (b),可以举出例如,2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯等,作为极性官能团为醛基的单体 (b),可以举出例如,丙烯醛等。

[0035] 作为这些单体 (b), 虽然可以组合不同的至少 2 种单体 (b) 来使用, 但是由于在丙烯酸树脂的聚合中产生凝胶化, 不优选同时使用诸如含有选自羟基、氨基和环氧基中的至少 1 种极性官能团的单体 (b) 和含有异氰酸酯基的单体 (b) 的组合等含有能够反应的极性官能团的单体 (b),

[0036] 作为单体 (b), 其中, 优选为极性官能团是羟基的单体 (b) 和极性官能团是羧基的单体 (b), 特别优选为 (甲基) 丙烯酸 4- 羟基丁酯、丙烯酸、(甲基) 丙烯酸 2- 羟基乙酯。

[0037] 在丙烯酸树脂 (1) 中使用单体 (b) 时, 作为丙烯酸树脂 (1) 所含有的结构单元 (b) 的含量, 通常, 相对于 100 重量份的丙烯酸树脂 (1), 为 0.1 重量份 ~ 20 重量份左右。若结构单元 (b) 的含量小于或等于 20 重量份, 则由于存在抑制玻璃基板和胶粘剂层之间的拱起剥离的趋势而优选。

[0038] 作为丙烯酸树脂 (2) 所含有的结构单元 (b) 的含量, 通常, 相对于 100 重量份的丙烯酸树脂, 为 0.1 重量份 ~ 30 重量份左右, 优选为 0.5 重量份 ~ 10 重量份左右。若结构单元 (b) 的含量大于或等于 0.1 重量份, 则由于存在提高所得到的树脂的凝聚力的趋势而优选, 若小于或等于 30 重量份, 则由于即使光学膜的尺寸改变, 随着其尺寸变化, 胶粘剂层也改变, 液晶盒的周缘部的亮度和中心部的亮度之间的差消失, 存在抑制发白、颜色不均一的趋势, 所以优选。

[0039] 而且, 为了使后述的 Y 的值大于 $-0.15X+41$, 可以减少胶粘剂中未交联的成分, 即, 可以减少溶解于 THF 的低分子量成分。具体地说, 可以增加在作为低分子量成分的丙烯酸树脂 (1) 中能够与交联剂反应的结构单元 (b)。

[0040] 此外, 为了使 Y 的值小于 $0.45X+24$, 可以增加胶粘剂中未交联的成分, 即, 可以增加溶解于 THF 的低分子量成分。具体地说, 可以减少在作为低分子量成分的丙烯酸树脂 (1) 中能够与交联剂反应的结构单元 (b)。

[0041] 作为本发明的胶粘剂中所使用的丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 的重量比率 (不挥发成分), 相对于 100 重量份的胶粘剂树脂组合物, 丙烯酸树脂 (1) 通常为 10 重量份 ~ 50 重量份, 优选为 20 重量份 ~ 40 重量份左右。若丙烯酸树脂 (1) 大于或等于 10 重量份, 则由于即使光学膜的尺寸改变, 随着其尺寸变化, 胶粘剂层也改变, 液晶盒的周缘部的亮度和中心部的亮度之间的差消失, 存在抑制发白、颜色不均一的趋势, 所以优选, 若丙烯酸树脂 (1) 小于或等于 50 重量份, 则由于提高了高温高湿下的粘接性, 存在降低玻璃基板和胶粘剂层之间的拱起、剥离的趋势, 而且存在提高再加工性的趋势, 所以优选。

[0042] 制造本发明中所使用的丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 时, 进一步地, 可以和与单体 (a) 和 (b) 不同的、分子内含有 1 个烯属双键和 5 元环或更多元环的环状结构的单体 (c) 一起聚合。其中, 作为单体 (c), 可以举出例如, 分子内含有 1 个烯属双键和脂环结构的单体 (下文有时称为脂环单体); 分子内含有 1 个烯属双键和杂环结构的单体 (下文有时称为杂环单体) 等。

[0043] 脂环单体中的脂环结构通常指的是碳原子数大于或等于 5, 优选碳原子数为 5 ~ 7 左右的环烷烃结构或环烯烃结构。而且, 对于环烯烃结构, 脂环结构中含有烯属双键。

[0044] 具体地, 作为分子内含有 1 个烯属双键和脂环结构的单体, 可以举出, 丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸二环戊基酯、丙烯酸环十二烷基酯、丙烯酸甲基环己酯、丙烯酸三甲基环己酯、丙烯酸叔丁基环己酯、环己基 α 乙氧基丙烯酸酯、丙烯酸环己基苯酯等具有脂环结构的丙烯酸酯; 甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸二环戊基

酯、甲基丙烯酸环十二烷基酯、甲基丙烯酸甲基环己酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、环己基 α -乙氧基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸环己基苯酯等具有脂环结构的甲基丙烯酸酯等。

[0045] 作为脂环单体,其中,丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸二环戊基酯由于获得容易而优选。

[0046] 此外,作为含有多个脂环结构的丙烯酸酯,可以举出,衣康酸双环己基甲酯、衣康酸双环辛酯、琥珀酸双环十二烷基甲酯等,含有乙烯基的乙酸乙烯基环己酯等是单体(d)。

[0047] 杂环单体中的杂环结构指的是碳原子数大于或等于5,优选碳原子数为5~7的脂环烃基内的至少一个亚甲基被氮原子、氧原子或硫原子等杂原子取代而得到的杂环基团。

[0048] 具体地说,可以举出,丙烯酰基吗啉、乙烯基己内酰胺、N-乙烯基2-吡咯烷酮、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、己内酯改性丙烯酸四氢糠酯等。进一步地,如2,5-二氢呋喃等那样,可以在杂环基团中含有烯属双键。作为分子内含有1个烯属双键和杂环结构的单体,其中,优选为N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、丙烯酰基吗啉。

[0049] 作为单体(c),可以使用不同的单体(c)。

[0050] 作为本发明的丙烯酸树脂(1)或(2)中所含有的来源于单体(c)的结构单元(结构单元(c))的含量,相对于100重量份的丙烯酸树脂,通常小于或等于10重量份左右。若含有结构单元(c),则由于即使光学膜的尺寸改变,随着其尺寸变化,胶粘剂层也改变,液晶盒的周缘部的亮度和中心部的亮度之间的差消失,有可能抑制发白、颜色不均一。

[0051] 进一步地,制造本发明中所使用的丙烯酸树脂(1)和(2)时,也可以与乙烯基类单体(d)一起聚合。乙烯基类单体(d)指的是与单体(a)~(c)不同的、分子内具有至少1个乙烯基的单体,可以举出例如,乙酯、卤化乙烯、偏二卤乙烯、共轭二烯化合物、苯乙烯类单体、含氮芳香族乙烯基化合物、(甲基)丙烯腈等。

[0052] 其中,作为乙酯,可以举出例如,乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、2-乙基己酸乙酯、月桂酸乙酯等单乙酯;己二酸二乙酯、癸二酸二乙酯等二乙酯。

[0053] 作为卤化乙烯,可以举出氯乙烯和溴乙烯等,作为偏二卤乙烯,可以举出偏二氯乙烯等,作为(甲基)丙烯腈,可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈。

[0054] 作为共轭二烯化合物,是分子内具有共轭双键的烯烃,作为具体例子,可以举出,异戊二烯、丁二烯、氯丁二烯等。

[0055] 作为苯乙烯类单体,可以举出,苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、三乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、庚基苯乙烯、辛基苯乙烯、氟苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、硝基苯乙烯、乙酰基苯乙烯、甲氧基苯乙烯和二乙基苯等。作为含氮芳香族乙烯基化合物,可以举出例如,乙烯基吡啶、乙烯基咪唑等。

[0056] 作为单体(d),可以使用多种不同的单体(d)。

[0057] 丙烯酸树脂(1)或(2)中所含有的来源于单体(d)的结构单元(d),通常,相对于丙烯酸树脂100重量份,小于或等于5重量份,优选小于或等于0.05重量份,特别优选为实质上不含有。

[0058] 进一步地,制造本发明中所使用的丙烯酸树脂(1)和(2)时,也可以含有与单体(a)~(d)不同的、分子内具有多个烯属双键的单体(e)。作为单体(e),可以举出例如,乙

二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢-S-三嗪、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯类;亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、亚乙基双(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烯丙基丙烯酰胺等双(甲基)丙烯酰胺类;烯丙基(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基胺、四烯丙基均苯四甲酸酯、N,N',N'-四烯丙基-1,4-二氨基丁烷、四烯丙基铵盐等。

[0059] 作为单体(e),可以使用多种不同的单体(e)。

[0060] 丙烯酸树脂(1)或(2)所含有的来源于单体(e)的结构单元(e),通常,相对于100重量份的丙烯酸树脂,小于或等于5重量份,优选小于或等于0.05重量份,特别优选为实质上不含。

[0061] 作为本发明中所使用的丙烯酸树脂(1)的制造方法,可以举出例如,溶液聚合法,乳液聚合法,本体聚合法,悬浮聚合法等。

[0062] 此外,在丙烯酸树脂(1)的制造中,通常,使用聚合引发剂。相对于丙烯酸树脂(1)的制造中所使用的全部单体的合计100重量份,所使用的聚合引发剂为0.1重量份~5重量份左右。

[0063] 作为聚合引发剂,可以举出热聚合引发剂或光聚合引发剂等,作为光聚合引发剂,可以举出例如,4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮等。作为热聚合引发剂,可以举出例如,2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮二(2-羟基甲基丙腈)等偶氮类化合物;过氧化十二烷基、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯甲酸酯、枯烯过氧化氢、二异丙基过氧化二碳酸酯、二正丙基过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化三甲基乙酸酯、过氧化(3,5,5-三甲基己酰)等有机过氧化物;过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢等无机过氧化物等。此外,并用了热聚合引发剂和还原剂的氧化还原类引发剂也可以用作聚合引发剂。

[0064] 作为丙烯酸树脂(1)的制造方法,其中优选为溶液聚合法。作为溶液聚合法的具体例子,可以举出如下的方法等:混合所期望的单体和有机溶剂来制备单体的浓度大于或等于20重量%,优选为30重量%~60重量%的混合液后,在氮气氛围气下,添加聚合引发剂,在40℃~90℃左右,优选在60℃~80℃左右下搅拌3小时~10小时左右。此外,为了控制反应,可以在聚合中添加所使用的单体或聚合引发剂,或溶解于有机溶剂后添加。

[0065] 其中,作为有机溶剂,可以举出例如,甲苯、二甲苯等芳香族烃类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;正丙醇、异丙醇等脂肪族醇类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类。

[0066] 作为如此得到的丙烯酸树脂(1)的分子量,通过凝胶渗透色谱(GPC)的标准聚苯乙烯换算而得到的重均分子量通常为50000~250000。若重均分子量大于或等于50000,则由于存在提高高温高湿下的粘接性,降低玻璃基板和胶粘剂层之间的拱起、剥离的趋势,而且存在提高再加工性的趋势,所以优选,若重均分子量小于或等于250000,则由于即使光学膜的尺寸改变,随着其尺寸变化,胶粘剂层也改变,液晶盒的周缘部的亮度和中心部的亮度之间的差消失,存在抑制发白、颜色不均一的趋势,所以优选。

[0067] 作为本发明中所使用的丙烯酸树脂(2)的制造方法,可以举出例如,溶液聚合法,乳液聚合法,本体聚合法,悬浮聚合法等。其中,优选为溶液聚合法。

[0068] 作为溶液聚合法的具体例子,可以举出如下的方法等:混合所期望的单体和有机溶剂来制备单体的浓度大于或等于 40 重量%,优选为 50 重量%~60 重量%的混合液后,在氮气氛围气下,添加 0.001 重量份~0.2 重量份左右的聚合引发剂,在 40℃~90℃左右,优选在 50℃~70℃左右下搅拌 8 小时或更长的时间,优选搅拌 10 小时~12 小时左右。

[0069] 丙烯酸树脂 (2) 中所使用的聚合引发剂,使用与丙烯酸树脂 (1) 中所使用的聚合引发剂相同的聚合引发剂。此外,作为有机溶剂,使用与丙烯酸树脂 (1) 中所使用的有机溶剂相同的有机溶剂。

[0070] 作为如此得到的丙烯酸树脂 (2) 的分子量,通过凝胶渗透色谱 (GPC) 的标准聚苯乙烯换算而得到的重均分子量 (Mw) 为 1000000 ~ 1500000。若重均分子量大于或等于 1000000,则由于存在提高高温高湿下的粘接性,降低玻璃基板和胶粘剂层之间的拱起、剥离的趋势,而且存在提高再加工性的趋势,所以优选,若重均分子量小于或等于 1500000,则由于即使光学膜的尺寸改变,随着其尺寸变化,胶粘剂层也改变,液晶盒的周缘部的亮度和中心部的亮度之间的差消失,存在抑制发白、颜色不均一的趋势,所以优选。

[0071] 本发明的胶粘剂中所使用的交联剂在分子内具有至少 2 个能够与丙烯酸树脂 (2) 中所含有的极性官能团交联的官能团,具体地说,可以举出,异氰酸酯类化合物、环氧类化合物、金属螯合物类化合物和吡丙啶类化合物等。

[0072] 其中,作为异氰酸酯类化合物,可以举出例如,甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯等。此外,使上述异氰酸酯化合物与甘油、三羟甲基丙烷等多元醇反应而得到的加合物或异氰酸酯化合物的 2、3 聚物等也是本发明的交联剂。其中,特别优选为甲苯二异氰酸酯的加合物。

[0073] 作为环氧类化合物,可以举出例如,双酚 A 型的环氧树脂、乙二醇缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、甘油二缩水甘油基醚、甘油三缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、二缩水甘油基苯胺、N, N', N' - 四缩水甘油基间二甲苯二胺 和 1,3-二 (N, N' - 二缩水甘油基氨基甲基) 环己烷等。

[0074] 作为金属螯合化合物,可以举出例如,在铝、铁、铜、锌、锡、钛、镍、锑、镁、钒、铬和锆等多价金属上配位乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯而得到的化合物等。

[0075] 作为吡丙啶类化合物,可以举出例如, N, N' - 二苯基甲烷 -4,4' - 二 (1-吡丙啶羰基)、N, N' - 甲苯 -2,4- 二 (1-吡丙啶羰基)、三亚乙基三聚氰胺、二间苯二酰基 -1- (2- 甲基吡丙啶)、三 -1- 吡丙啶基氧化膦、N, N' - 六亚甲基 -1,6- 二 (1-吡丙啶羰基)、三羟甲基丙烷 - 三 -β - 吡丙啶基丙酸酯和四羟甲基甲烷 - 三 -β - 吡丙啶基丙酸酯等。

[0076] 作为交联剂,可以使用至少 2 种的交联剂。作为胶粘剂中的交联剂 (不挥发成分) 的用量,相对于丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 的合计 100 重量份 (不挥发成分),通常为 0.8 重量份~5 重量份左右,优选为 1 重量份~3 重量份左右。如特开 2000-109771 号公报所述,具体地说,相对于丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 的合计 100 重量份 (不挥发成分),虽然使用 0.1 重量份和 0.15 重量份的交联剂,但是由于若交联剂的量大于或等于 0.8 重量份,则胶粘剂中的未交联成分减少,后述 Y 的值有大于 -0.15X+41 的趋势,从而,玻璃基板和胶粘剂层之间

的拱起、剥离等的耐久性优异,所以优选。此外,由于若小于或等于 5 重量份,则胶粘剂中的未交联成分增加,后述 Y 的值有小于 $0.45X+24$ 的趋势,从而,对于光学膜的尺寸变化,胶粘剂层的追随性优异,存在降低发白、颜色不均一的趋势,所以优选。

[0077] 其中,若丙烯酸树脂 (1) 中所含有的极性官能团为羟基,交联剂为异氰酸酯类化合物,则由于该羟基和交联剂的反应性优异,仅通过控制丙烯酸树脂 (1) 中的该羟基的量和交联剂的量,就可以简便地控制后述 Y 的值。特别优选为选自甲苯二异氰酸酯、使甲苯二异氰酸酯与甘油或三羟甲基丙烷等多元醇反应而得到的加合物、甲苯二异氰酸酯的 2 聚物以及甲苯二异氰酸酯的 3 聚物的至少 1 种交联剂。

[0078] 本发明的胶粘剂是如此得到的丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 用交联剂交联而形成的胶粘剂,其中,对于胶粘剂的 THF 不溶成分的重量百分率 X(%) 和式 (III) 所示的胶粘剂的四氢呋喃不溶成分中的高分子量成分的重量百分率 Y(%) 充分地满足式 (I) 和 (II);

$$[0079] \quad 40 \leq X \leq 70 \quad (I)$$

$$[0080] \quad -0.15X+41 < Y < 0.45X+24 \quad (II)$$

$$[0081] \quad Y = B - (100 - X) \times C / 100 \quad (III)$$

[0082] 式中, X 表示胶粘剂的四氢呋喃不溶成分的重量百分率 (%)。具体地说,用下述方法测定。

[0083] (i) 贴合约 $8\text{cm} \times$ 约 8cm 的面积 of 的胶粘层 (厚度为 $25\text{ }\mu\text{m}$) 和 SUS304 筛网 (约 $10\text{cm} \times$ 约 10cm 、重量 (W_m)) 的金属筛网。

[0084] (ii) 称量由 (i) 得到的贴合物的重量 (W_s), 折叠 4 次以包入胶粘层, 用订书机固定后, 进行称量 (W_b)。

[0085] (iii) 将由 (ii) 得到的筛网放入 125ml 的玻璃容器中, 加入 10ml 的 THF 浸渍后, 室温下保存该玻璃容器 6 天。

[0086] (iv) 从玻璃容器中取出筛网, 120°C 下干燥 24 小时后, 进行称量 (W_a), 基于下式算出凝胶分率。

$$[0087] \quad X(\text{重量}\%) = [\{W_a - (W_b - W_s) - W_m\} / (W_s - W_m)] \times 100$$

[0088] 由于若 X 小于或等于 70%, 则存在交联密度降低, 柔软性优异, 抑制发白、颜色不均一现象的趋势, 所以优选, 由于若 X 大于或等于 40%, 则存在凝聚力增大, 耐久性提高的趋势, 所以优选。

[0089] 式 (III) 中的 B 表示丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 的混合物中的分子量大于或等于 300000 的高分子量成分的重量百分率, C 表示胶粘剂的 THF 可溶成分中的分子量大于或等于 300000 的高分子量成分的重量百分率。即, 由式 (III) 定义的 Y 表示胶粘剂中的 THF 不溶成分, 即, 表示被交联剂交联的成分的重均分子量大于或等于 300000 的高分子量成分的重量百分率。

[0090] 而且, 上述分子量及其重量百分率是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 的标准聚苯乙烯换算来测定的。

[0091] 由于若 Y 小于 $0.45X+24$, 则存在交联密度降低, 柔软性优异, 抑制发白、颜色不均一现象的趋势, 所以优选。若 Y 大于 $-0.15X+41$, 则存在凝聚力增大, 耐久性提高的趋势。

[0092] 本发明的胶粘剂中, 为了提高胶粘剂层和玻璃基板的附着性, 优选含有硅烷类化合物。硅烷化合物可以为单体和低聚物的任意一种。作为硅烷类化合物单体, 可以举出

例如, 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-环氧丙氧基丙基乙氧基二甲基硅烷等。作为硅烷化合物的低聚物, 可以举出, 3-巯基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷低聚物、巯基甲基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、巯基甲基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷低聚物、巯基甲基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、巯基甲基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷低聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、乙烯基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、3-氨基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷低聚物、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷低聚物、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷低聚物、四乙氧基硅烷低聚物等。

[0093] 本发明的胶粘剂中可以使用至少 2 种硅烷类化合物。

[0094] 作为胶粘剂中的硅烷类化合物的用量(溶液), 相对于丙烯酸树脂组合物 100 重量份(不挥发成分), 通常, 使用 0.0001 重量份~10 重量份左右, 优选使用 0.01 重量份~5 重量份的量。由于若硅烷类化合物的量大于或等于 0.0001 重量份, 则胶粘剂层和玻璃基板的附着性增大, 所以优选。此外, 由于若硅烷类化合物的量小于或等于 10 重量份, 则存在抑制硅烷类化合物从胶粘剂层渗出的趋势, 所以优选。

[0095] 如上所述, 本发明的胶粘剂含有上述丙烯酸树脂(1)、丙烯酸树脂(2)和交联剂, 优选还含有硅烷类化合物, 进一步地, 也可以配合交联催化剂、耐候稳定剂、增粘剂、增塑剂、软化剂、染料、颜料和无机填充剂等。

[0096] 其中, 若在胶粘剂中配合交联催化剂和交联剂, 则可以通过短时间的熟化来制备带有胶粘剂的光学膜, 对于含有该膜的光学叠层体, 可以抑制光学膜和胶粘剂层之间的拱起、剥离、或胶粘剂层内的发泡, 而且再加工性有可能优异。

[0097] 作为交联催化剂, 可以举出例如, 六亚甲基二胺、乙二胺、聚乙烯亚胺、六亚甲基四胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、三亚乙基二胺、聚氨酯树脂和三聚氰胺树脂等胺类化合物等。胶粘剂中使用胺化合物作为交联催化剂时, 优选使用异氰酸酯类化合物作为交联剂。

[0098] 本发明的带有胶粘剂的光学膜是由上述胶粘剂和光学膜形成的, 作为其制造方法, 可以举出例如下述方法: 在剥离膜上涂布稀释于有机溶剂中的胶粘剂, 在 60℃~120℃下加热 0.5 分钟~10 分钟左右来蒸馏除去有机溶剂, 得到胶粘剂层。然后, 在胶粘剂层上贴合光学膜后, 若在温度为 23℃、湿度为 65% 的氛围气下, 则熟化 5 天~20 天左右, 使交联剂充分反应后, 剥离剥离膜来得到带有胶粘剂的光学膜的方法; 与上述同样地得到胶粘剂层后, 使剥离膜和胶粘剂层交替来将所得到的剥离膜和胶粘剂层的 2 层叠层体组合为多层后, 若在温度为 23℃、湿度为 65% 的氛围气下, 则熟化 5 天~20 天左右, 使交联剂充分反应

后,不是剥离剥离膜而是贴合光学膜,进一步地剥离剥离膜来得到带有胶粘剂的光学膜的方法等。

[0099] 其中,剥离膜是形成胶粘剂层时的基材。也可能是在熟化中或作为带有胶粘剂的光学膜保存时保护胶粘剂层不受尘埃等杂质的影响的基材。作为剥离膜的具体例子,可以举出,以含有聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯等各种树脂的膜为基材,在该基材与胶粘剂层的粘合面上,实施脱模处理(硅氧烷处理等)而得到的剥离膜等。

[0100] 本发明的带有胶粘剂的光学膜中所使用的光学膜指的是具有光学特性的膜,可以举出例如偏振光膜、相位差膜等。偏振光膜是对于自然光等的入射光,具有出射偏振光的功能的光学膜。作为偏振光膜,可以举出,具有吸收平行于光学轴的振动面的直线偏振光,透过有垂直面的振动面的直线偏振光的性质的直线偏振光膜;反射平行于光学轴的振动面的直线偏振光的偏振光分离膜;叠层偏振光膜和后述的相位差膜而得到的椭圆偏振光膜等。作为偏振光膜的具体例子,可以举出,单轴拉伸的聚乙烯醇膜吸附取向碘、二色性染料等二色性色素而得到的膜等。

[0101] 相位差膜指的是具有单轴或双轴等光学各向异性的光学膜,可以举出例如,通过将含有聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚烯烃、聚苯乙烯、聚砒、聚醚砒、聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯、液晶聚酯、乙酰基纤维素、环状聚烯烃、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物、聚氯乙烯等的高分子膜拉伸至1.01倍~6倍左右而得到的拉伸膜等。其中,优选为将聚碳酸酯或聚乙烯醇单轴拉伸、双轴拉伸而得到的高分子膜。

[0102] 作为相位差膜,可以举出,单轴性相位差膜、广视场角相位差膜、低光弹性率相位差膜、温度补偿型相位差膜、LC膜(棒状液晶扭转取向)、WV膜(圆盘状液晶倾斜取向)、NH膜(棒状液晶倾斜取向)、VAC膜(完全双轴取向型相位差膜)、newVAC膜(双轴取向型相位差膜)等。

[0103] 进一步优选使用在这些光学膜的一面或两面上进一步贴合基膜(保护膜)而得到的光学膜作为光学膜。作为基膜,可以举出例如,与本发明的丙烯酸树脂不同的丙烯酸树脂膜、三乙酸纤维素膜等乙酰基纤维素类膜、聚酯树脂膜、烯烃树脂膜、聚碳酸酯树脂膜、聚醚醚酮树脂膜、聚砒树脂膜等。在基膜中也可以配合水杨酸酯类化合物、二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、三嗪类化合物、氰基丙烯酸酯类化合物、镍螯合盐类化合物等紫外线吸收剂。基膜中,优选为乙酰基纤维素类膜。

[0104] 本发明的光学叠层体是由带有胶粘剂的光学膜和玻璃基板形成的。光学叠层体通常可以贴合带有胶粘剂的光学膜的胶粘剂层和玻璃基板来制造。其中,作为玻璃基板,可以举出例如,液晶盒的玻璃基板、防眩用玻璃、太阳镜用玻璃等。其中,由于在液晶盒的上部的玻璃基板上贴合带有胶粘剂的光学膜(上部偏振片)的胶粘剂层,在液晶盒的下部的玻璃基板上贴合其它的带有胶粘剂的光学膜(下部偏振片)的胶粘剂层而形成的光学叠层体可以用作液晶显示装置而优选。作为玻璃基板的材料,可以举出例如,钠钙玻璃、低碱玻璃、无碱玻璃等。

[0105] 本发明的光学叠层体,由于即使从光学叠层体剥离带有胶粘剂的光学膜后,在与胶粘剂层相接的玻璃基板表面上,也几乎不发生白浊或胶粘剂的残留等,所以可以容易地在被剥离的玻璃基板上再次重贴带有胶粘剂的光学膜,即,再加工性优异。

[0106] 实施例

[0107] 下文,举出实施例对本发明进行更具体的说明。而且,实施例中“份”、“%”,只要不特别限定,指的是重量基准。此外,不挥发成分通过基于 JIS K-5407 的测定方法进行测定。具体地说,用皿取任意重量的胶粘剂溶液,以在防爆炉中 115℃ 下干燥 2 小时后的残留不挥发成分重量相对于最初测定的溶液的重量的比率来表示。重均分子量测定是使用装置通过标准聚苯乙烯换算,在样品浓度为 5mg/ml、样品导入量为 100 μ ml、使用东ソー(株)制:TSKgel G6000H_{XL}2 根、TSKgel G5000H_{XL}2 根依次串连而成的柱子作为色谱柱、在温度为 40℃、流速为 1ml/min 的条件下,使用四氢呋喃作为洗脱液来求得的。

[0108] < 丙烯酸树脂的制造例 >

[0109] (聚合例 1)

[0110] 在具有冷却管、氮气导入管、温度计、搅拌机的反应器中,加入 222 份乙酸乙酯,用氮气置换装置内的空气,不含氧气后,将内温升温至 75℃。全量添加将偶氮二异丁腈(下文称为 AIBN)0.5 份溶于 12.5 份乙酸乙酯而得到的溶液后,将内温保持于 74℃~76℃ 的同时,在 3 小时内将作为单体(a)的丙烯酸丁酯 36 份、甲基丙烯酸丁酯 44 份、丙烯酸甲酯 20 份的混合溶液滴于反应体系内。然后,在内温为 74℃~76℃ 下保温 5 小时,完成反应。GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量为 100000。

[0111] (聚合例 2~5)

[0112] 以表 1 所示的单体组成,基本上与聚合例 1 同样地操作来完成反应。

[0113] [表 1]

	单体组成(重量份)					Mw ($\times 10000$)
	BA	BMA	MA	2HEA	AA	
聚合例1	36	44	20	0	0	10
聚合例2	35.2	44	20	0.8	0	10
聚合例3	35	44	20	1	0	9
聚合例4	35	44	20	0	1	10
聚合例5	99.5	0	0	0.5	0	10

[0114] BA:丙烯酸丁酯, BMA:甲基丙烯酸丁酯

[0115] MA:丙烯酸甲酯, 2HEA:丙烯酸 2-羟基乙酯

[0116] AA:丙烯酸

[0117] (聚合例 6)

[0118] 在具有冷却管、氮气导入管、温度计、搅拌机的反应器中,加入丙酮 81.8 份、作为单体(a)的丙烯酸丁酯(下文称为 BA)98.9 份、作为单体(b)的丙烯酸(下文称为 AA)1.1 份的混合溶液,用氮气置换装置内的空气,不含氧气后,将内温升温至 55℃ 后,全量添加将偶氮二异丁腈(下文称为 AIBN)0.14 份溶于 10 份丙酮而得到的溶液。添加引发剂 1 小时后,使除了单体的丙烯酸树脂的浓度(下文有时称为反应浓度)为 35 重量%来以 17.3 重量份/小时的添加速度将丙酮溶剂连续地添加于反应器中的同时,在内温 54℃~56℃ 下保温 12 小时,最后添加乙酸乙酯溶剂来将反应浓度调节为 20%。重均分子量为 1200000, Mw/Mn 为 3.9。

[0119] (聚合例 7~8)

[0120] 以表 2 所示的单体组成,基本上与聚合例 6 同样地操作来完成反应。

[0121] 聚合例 6～8 的单体组成比、分子量和分子量分布如表 2 所示。

	单体组成(重量份)			Mw ($\times 10000$)	Mw/Mn
	BA	AA	HBA		
聚合例6	98.9	1.1	0	120	3.9
聚合例7	95	5	0	157	3.4
聚合例8	99	0	1	143	3.2

[0122] BA:丙烯酸丁酯、AA:丙烯酸

[0123] HBA:丙烯酸 4-羟基丁酯

[0124] (实施例 1)

[0125] < 胶粘剂的制造例 >

[0126] 以表 3 的重量比率混合丙烯酸树脂 (1) 和 (2), 得到丙烯酸树脂组合物的乙酸乙酯溶液。在所得溶液的不挥发成分 100 份中, 混合作为交联剂的甲苯二异氰酸酯的加合物 (商品名: コロネート L, 日本聚氨酯工业制) 2 份 (不挥发成分)、硅烷化合物 (商品名: Y11597, Dow CorningToray 制) 0.1 份, 得到本发明的胶粘剂。

[0127] < 带有胶粘剂的光学膜和光学叠层体的制造例 >

[0128] 使干燥后的厚度为 $25\mu\text{m}$ 的方式来使用涂布机将如此得到的胶粘剂涂布于经过脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (リンテック公司制, 商品名: PET3811) 的脱模处理面上, 90°C 下干燥 1 分钟, 得到片状的胶粘剂。然后, 使用偏振光膜 (具有用三乙酰基纤维素类保护膜夹着使碘吸附于聚乙烯醇后拉伸而得到的膜的两面的 3 层结构的膜) 作为光学膜, 在该光学膜上, 通过层合机贴合具有上述所得到的胶粘剂的面后, 在温度为 23°C 、湿度为 65% 的条件下熟化 10 天, 得到设置有胶粘剂层的带有胶粘剂的光学膜。然后, 将该带有胶粘剂的光学膜粘贴固定于液晶盒用玻璃基板 (Corning 公司制, 1737) 的两面上成正交偏光镜, 得到光学叠层体。分别对于将其在 80°C 、干燥下保存 96 小时的情况 (耐热性); 在 60°C 、90% RH 下保存 96 小时的情况 (耐湿热性); 以加热至 60°C 后, 降温至 -20°C , 进而升温至 60°C 的过程为 1 个循环 (1 小时), 循环 100 次来进行保存的情况 (耐热冲击性, 表 4 中的 HS), 肉眼观察保存后的光学叠层体的耐久性和耐热条件时的发白的出现状态。结果按下述要点分类, 如表 4 所示。

[0129] < 光学叠层体的发白性 >

[0130] 发白的出现状态的评价以下述 4 个等级进行。

[0131] ◎: 完全未见发白。

[0132] ○: 发白基本上不明显。

[0133] △: 发白稍微明显。

[0134] ×: 发白显著。

[0135] < 光学叠层体的耐久性 >

[0136] 耐久性的评价以下述 4 个等级进行。

[0137] ◎: 完全未见拱起、剥离、发泡等外观变化。

[0138] ○: 几乎未见拱起、剥离、发泡等外观变化。

[0139] △: 拱起、剥离、发泡等外观变化稍微明显。

[0140] ×: 拱起、剥离、发泡等外观变化显著。

[0141] <再加工性>

[0142] 首先,在 25mm×150mm 的试验片中制备上述光学叠层体。然后,使用粘贴装置(富士塑料机械(株)制“ラミパツカー”)将该试验片粘贴于液晶盒用玻璃基板(日本板硝子(株)钠钙玻璃)上,50℃下以 5kg/cm²(490.3kPa)进行 20 分钟高压器处理。然后,在 50℃下进行 2 小时加热处理后,在 50℃的烘箱中保存 48 小时后,在 23℃、相对湿度为 65% RH 氛围气中以 300mm/min 的速度在 180 度方向上剥离该粘贴固定的试验片,观察玻璃板表面的状态后发现,状态良好。

[0143] (实施例 2 ~ 16 比较例 1 ~ 8)

[0144] 按照实施例 1,以表 3 所示的重量比混合丙烯酸树脂 (1) 和 (2),得到丙烯酸树脂组合物的乙酸乙酯溶液。在所得到的溶液的不挥发成分 100 份中,混合交联剂和硅烷化合物,得到本发明的胶粘剂。

[0145] 丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 的混合比、交联剂种类和量、硅烷化合物种类和量、丙烯酸树脂 (1) 和 (2) 的混合物中的分子量大于或等于 300000 的组成的重量百分率 B 如表 3 所示。

[0146] [表 3]

	丙烯酸树脂 (1)		丙烯酸树脂 (2)		B (%)	交联剂		硅烷化合物	
	聚合例	不挥发成分 (份)	聚合例	不挥发成分 (份)		种类	用量 (份)	种类	用量 (份)
实施例 1	1	30	6	70	58.4	コロネート L	2.0	Y11597	0.1
实施例 2	1	30	6	70	58.4	コロネート L	2.3	X-41-1806	0.1
实施例 3	2	30	6	70	56.8	コロネート L	2.3	X-41-1805	0.1
实施例 4	2	30	6	70	56.8	コロネート L	3.0	X-41-1805	0.1
实施例 5	3	30	6	70	58.3	コロネート L	3.0	X-41-1806	0.1
实施例 6	3	30	6	70	58.3	コロネート L	2.3	X-41-1806	0.1
实施例 7	3	30	6	70	58.3	コロネート L	2.0	Y11597	0.1
实施例 8	3	30	6	70	58.3	FL-2	0.8	Y11597	0.1
实施例 9	3	30	6	70	58.3	コロネート L	1.8	X-41-1805	0.1
实施例 10	3	30	6	70	58.3	コロネート L	2.0	Y11597	0.1
实施例 11	3	40	6	60	48.1	コロネート L	2.0	X-41-1805	0.1
实施例 12	3	40	6	60	48.1	コロネート L	2.5	X-41-1805	0.1
实施例 13	4	30	6	70	57.3	コロネート L	2.5	X-41-1806	0.1
实施例 14	3	10	6	90	73.1	コロネート L	1.3	Y11597	0.1
实施例 15	3	40	6	60	48.1	コロネート L	3.0	X-41-1805	0.1
实施例 16	3	40	6	60	48.1	コロネート L	2.0	Y11597	0.1
比较例 1	3	10	6	90	73.1	コロネート L	2.0	Y11597	0.1
比较例 2	4	40	6	60	48.5	コロネート L	2.5	X-41-1805	0.1
比较例 3	3	40	6	60	48.1	コロネート L	1.5	X-41-1805	0.1
比较例 4	3	50	6	50	40.9	コロネート L	1.5	X-41-1805	0.1
比较例 5	5	10	7	100	80.5	コロネート L	1.3	Y11597	0.1
比较例 6	3	30	8	70	60.1	コロネート L	0.2	Y11597	0.1
比较例 7	3	30	6	70	58.3	D-140N	0.9	Y11597	0.1
比较例 8	3	30	8	70	60.1	コロネート L	0.1	Y11597	0.1

[0147] 表 3 中的交联剂和硅烷化合物的缩写如下所示。

[0148] コロネート L:日本聚氨酯工业(株)制甲苯二异氰酸酯的加合物コロネート L

[0149] D-140N:三井武田 chemical(株)制异佛尔酮二异氰酸酯加合物“タケネート D-140N”

[0150] FL-2:住化バイエルウレタン(株)制甲苯二异氰酸酯异氰脲酸酯体“スミジューール FL-2”

[0151] Y11597 :Dow Corning Toray(株)制硅烷剂“Y11597”

[0152] X-41-1805 :越信化学工业制硅氧烷烷氧基低聚物“X-41-1805”

[0153] 胶粘剂的四氢呋喃不溶成分的重量百分率(%)X、胶粘剂的四氢呋喃可溶成分中的分子量大于或等于 300000 的成分的重量百分率(%)C、 $Y(=B-(100-X) \times C/100)$ 以及发白、耐热、耐湿、HS 耐久性的结果如表 4 所示。

[0154] 表 4 的结果如图 1 所示。实施例用(○)、比较例用(▲)表示。

[0155] 再加工性都优异。

[0156] [表 4]

	X (%)	C (%)	Y (%)	-0.15X+41	0.45X+24	发白	耐湿热	耐热	HS
实施例 1	46.0	30.1	42.2	34.1	44.7	○	◎	◎	○
实施例 2	45.7	25.6	44.5	34.2	44.5	◎	◎	◎	○
实施例 3	55.4	34.2	41.6	32.7	48.9	◎	◎	◎	○
实施例 4	59.1	33.4	43.2	32.1	50.6	◎	◎	◎	◎
实施例 5	58.6	37.7	42.7	32.2	50.4	◎	◎	◎	○
实施例 6	55.6	38.6	41.1	32.7	49.0	◎	◎	◎	○
实施例 7	58.0	40.3	41.3	32.3	50.1	○	◎	◎	◎
实施例 8	44.2	32.3	40.2	34.4	43.9	○	◎	◎	◎
实施例 9	51.8	38.0	39.9	33.2	47.3	◎	◎	◎	◎
实施例 10	57.2	37.8	42.1	32.4	49.7	◎	◎	◎	◎
实施例 11	59.1	33.0	34.6	32.1	50.6	○	◎	○	◎
实施例 12	62.7	32.4	36.0	31.6	52.2	○	○	◎	◎
实施例 13	45.8	29.4	41.3	34.1	44.6	○	◎	◎	◎
实施例 14	49.7	54.3	45.7	33.6	46.3	◎	○	◎	○
实施例 15	65.1	32.8	36.6	31.2	53.3	○	◎	○	○
实施例 16	56.0	33.7	33.3	32.6	49.2	◎	○	◎	○
比较例 1	58.9	49.9	52.6	32.2	50.5	○	△	◎	◎
比较例 2	40.6	24.7	34.8	34.9	42.2	◎	△	◎	◎
比较例 3	52.0	35.1	31.2	33.2	47.4	◎	×	◎	△
比较例 4	49.9	27.3	27.2	33.5	46.5	◎	×	◎	○
比较例 5	56.8	51.7	58.2	32.5	49.6	△	×	○	◎
比较例 6	59.3	12.3	55.0	32.1	50.7	×	×	×	○
比较例 7	50.0	23.0	46.7	33.5	46.5	×	◎	◎	◎
比较例 8	56.3	16.2	53.0	32.6	49.3	△	◎	×	◎

[0157] 产业上的可利用性

[0158] 本发明的胶粘剂,例如可以用作适于 TN 液晶盒 (TFT) 等光学叠层体的胶粘剂。此外,若将本发明的组合物用于 STN 液晶盒的胶粘剂中,则可以抑制所得到的光学叠层体的颜色不均一。

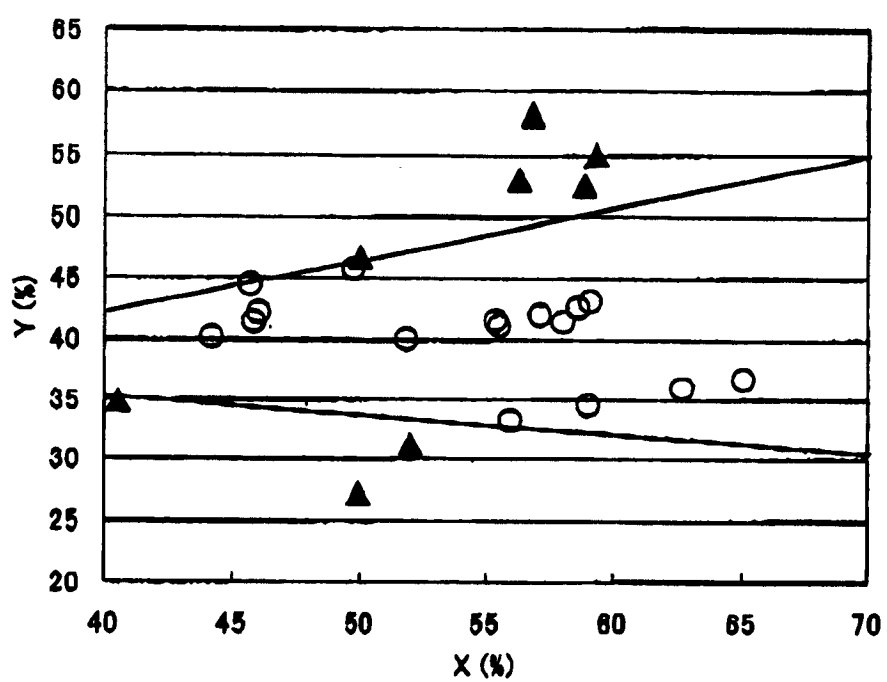


图 1