

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09J133/08

C09J 7/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01111361.8

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1180045C

[22] 申请日 2001.3.14 [21] 申请号 01111361.8

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 14 [33] JP [31] 069715/2000

[32] 2000. 5. 30 [33] JP [31] 160135/2000

[71] 专利权人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 大类知生 杉崎俊夫 佐藤健司

铃木贵志

审查员 王珍仙

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称 粘合剂组合物以及使用该组合物的  
粘合剂片材和粘合剂光学元件

[57] 摘要

一种粘合剂组合物，包含：(A)(甲基)丙烯酸酯共聚物和(B)包含聚异氰酸酯化合物的加成物的交联剂；一种粘合剂组合物，包含：(C)分子量  $M_w$  为 1000000 或更高的(甲基)丙烯酸酯共聚物，(D)分子量  $M_w$  为 1000 - 10000 的(甲基)丙烯酸酯低聚物，和(E)包含双官能交联剂的交联组分；包含一层粘合剂组合物的片材和光学元件。该粘合剂组合物具有与粘附体的优异粘附性和应力松弛，因此可追随基材的尺寸变化。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种粘合剂组合物，包含：(A)(甲基)丙烯酸酯共聚物和(B)交联剂，包含聚异氰酸酯化合物的加成物，包括重量数比率为 100:0-10:90 的双官能加成物和具有 3 个或更高官能度的加成物。

2. 根据权利要求 1 的粘合剂组合物，它每 100 重量份的组分(A)包含 0.001-50 重量份的组分(B)。

3. 根据权利要求 1 的粘合剂组合物，它用于光学元件。

4. 一种粘合剂片材，包括基材片材以及包含权利要求 1 所述粘合剂组合物且放置在所述基材片材的至少一个面上的层。

5. 一种粘合剂光学元件，包括片材形式的光学元件和包含权利要求 1 所述粘合剂组合物且放置在所述片材形式光学元件的至少一个面上的层。

6. 根据权利要求 5 的粘合剂光学元件，其中所述片材形式的光学元件为偏振板。

## 粘合剂组合物以及使用该组合物的 粘合剂片材和粘合剂光学元件

本发明涉及一种粘合剂组合物以及使用该组合物的粘合剂片材和粘合剂光学元件。更具体地说，本发明涉及一种具有与粘附体的优异粘附性和优异的应力松弛并可追随基材尺寸变化的粘合剂组合物，并涉及使用该组合物的粘合剂片材和粘合剂光学元件如偏振板。

如果利用粘合剂将有机材料片材粘附到具有硬表面的粘附体，如玻璃、陶瓷和金属上，往往随着时间发生非所需的现象，例如片材端部从粘附体上剥离和脱离。为了克服该问题，一般使用一种通过提高构成粘合剂的树脂组分的分子量或交联度而极大增强粘附能力的粘合剂。但如果基材在温度或湿度变化时发生收缩或膨胀，该粘合剂不能追随该基材的尺寸变化，因为这种粘合剂硬且弹性低。因此，尽管可以增强固定能力，这种粘合剂在使用时存在各种问题。

某些光学元件在偏振板粘附到表面上之后使用。这些光学元件的例子通常包括液晶显示器(LCD)中的液晶单元。一般来说，在液晶单元的结构中，具有取向层的两个透明电极基材放置使得，它们之间形成特定的间隙且取向层在内部相互面对，将圆周部分密封，将液晶材料放入透明电极基材之间的间隙内，然后利用粘合剂将偏振板放在两个透明电极基材的每个外表面上。

图1给出了一个透视图，显示出上述偏振板的一个例子的结构。如图1所示，偏振板10具有一个三层结构的基材，其中三乙酰基纤维素(TAC)膜I 2和TAC膜II 2'被层压到由聚乙烯醇制成的偏振板1的面上。在该基材的一个面上，形成了用于将基材与光学元件如液晶单元粘附的粘合剂层3。脱离片材4粘附到粘合剂层3上。一般来说，将用于保护表面5的膜放在与具有粘合剂层3的那面相对的偏振板上。

如果将上述偏振板粘附到上述液晶单元上，首先去除脱离片材 4，然后利用已暴露的粘合剂层将偏振板粘附到液晶单元上并去除用于保护表面 5 的膜。

利用粘合剂层粘附到液晶单元上的偏振板具有上述的三层结构。由于材料的性能原因，偏振板的尺寸稳定性不好，尤其是在高温或高温高湿环境下，收缩或膨胀时尺寸变化大。

但由于一般在上述偏振板中使用具有强粘附能力的粘合剂，因此偏振板尺寸变化所产生的应力不能被粘合剂层吸收和松弛，尽管可以抑制因偏振板尺寸变化而产生的脱离和剥离。更具体地说，前面上的 TAC 膜 II 2' 往往由于湿度和温度的变化而收缩或膨胀。另一方面，TAC 膜 I 2 不容易收缩或膨胀，因为 TAC 膜 I 2 通过粘合剂层 3 牢固粘附到液晶单元上且该粘合剂层不能柔软地追随尺寸变化。结果，经过 TAC 膜 I 至 TAC 膜 II 的光线不能直行。这造成非所需的现象，例如形成空白点。

为了克服上述问题，迄今将增塑剂加入粘合剂中，这样粘合剂就柔软至合适程度并发生应力松弛。但包含增塑剂的粘合剂的缺陷在于，增塑剂会渗出，因此当偏振板因渗出而剥离时，粘附体会被增塑剂污染。作为克服上述问题的另一方法，通过使用具有三个或更多官能度的多官能交联剂来降低粘合剂中的交联数。但这时固定能力，即，与粘附体的粘附不可避免地下降，而且偏振板脱离和剥离之类的问题往往随着时间的流逝而出现。

本发明的第一目的是提供一种粘合剂组合物，它具有与粘附体的优异粘附性，能够抑制脱离和剥离，无需使用增塑剂就产生优异的应力松弛，可追随粘附体中基材的尺寸变化，可防止粘附体污染，并因此有利地用于光学元件。

本发明的第二目的是提供一种粘合剂片材，包含具有上述粘合剂组合物的层，且第三目的是提供一种粘合剂光学元件，包含具有上述粘合剂组合物的层。

本发明人为实现上述目的进行深入研究，结果发现，第一目的可通

过一种包含(甲基)丙烯酸酯共聚物和特定交联剂的粘合剂组合物、或一种包含分别特定量的具有大分子量的(甲基)丙烯酸酯共聚物、具有低分子量的(甲基)丙烯酸酯低聚物、和包含双官能交联剂的交联组分的粘合剂组合物而实现。

还已发现,第二目的可通过将包含上述粘合剂组合物的层放置在基材片材的至少一个面上而实现,且第三目的可通过将包含上述粘合剂组合物的层放置在片材形式的光学元件的至少一个面上而实现。

本发明已根据以上认识而完成。

本发明提供了:

(1)一种粘合剂组合物,包含:(A)(甲基)丙烯酸酯共聚物和(B)交联剂,包含聚异氰酸酯化合物的加成物,包括重量数比率为100:0-10:90的双官能加成物和具有3个或更高官能度的加成物(该粘合剂组合物以下称作粘合剂组合物 I);

(2)一种粘合剂片材,包括基材片材和包含(1)中所述粘合剂组合物 I 且放置在所述基材片材的至少一个面上的层(该粘合剂片材以下称作粘合剂片材 I);

(3)一种粘合剂光学元件,包括片材形式的光学元件和包含(1)中所述粘合剂组合物 I 且放置在所述片材形式光学元件的至少一个面上的层(该粘合剂光学元件以下称作粘合剂光学元件 I);

(4)一种粘合剂组合物,包含:(C)重均分子量为1000000或更高的(甲基)丙烯酸酯共聚物;和每100重量份组分(C), (D)5-100重量份的重均分子量为1000-10000的(甲基)丙烯酸酯低聚物;和(E)0.001-50重量份的包含双官能交联剂的交联组分(该粘合剂组合物以下称作粘合剂组合物 II);

(5)一种粘合剂片材,包括基材片材和包含(4)中所述粘合剂组合物 II 且放置在所述基材片材的至少一个面上的层(该粘合剂片材以下称作粘合剂片材 II); 和

(6)一种粘合剂光学元件,包括片材形式的光学元件和包含(4)中所述粘合剂组合物 II 且放置在所述片材形式光学元件的至少一个面上

的层(该粘合剂光学元件以下称作粘合剂光学元件 II)。

图 1 给出了一个透视图, 显示出偏振板的一个例子的结构。

在该图中, 1 表示由聚乙烯醇制成的偏振板, 2 表示 TAC 膜 I, 2' 表示 TAC 膜 II, 3 表示粘合剂层, 4 表示脱离片材, 5 表示用于保护表面的膜, 且 10 表示偏振板。

以下描述本发明的粘合剂组合物 I。

本发明的粘合剂组合物 I 包含作为组分(A)的(甲基)丙烯酸酯共聚物、和作为组分(B)的包含聚异氰酸酯化合物的加成物的交联剂。

作为组分(A)的(甲基)丙烯酸酯共聚物, 可以使用具有可与组分(B)交联剂交联的交联部分的共聚物。具有这种交联部分的(甲基)丙烯酸酯共聚物并不特别限定。可以使用适当选自常用作粘合剂树脂组分的(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

具有这种交联部分的(甲基)丙烯酸酯共聚物的例子包括, 其中所述酯部分中的烷基具有 1-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯、具有含活性氢的官能团的单体、和可根据需要使用的其它单体的共聚物。

其中所述酯部分中的烷基具有 1-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯共聚物的例子包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛基酯、(甲基)丙烯酸癸基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻基酯、(甲基)丙烯酸棕榈基酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯。(甲基)丙烯酸酯共聚物可单独或以两种或多种的混合物来使用。

具有含活性氢的官能团的单体的例子包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丁基酯、和(甲基)丙烯酸 4-羟丁基酯; 丙烯酰胺类, 例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺; (甲基)丙烯酸单烷基氨基烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸单甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸单乙基氨基乙酯、

(甲基)丙烯酸单甲基氨基丙基酯、和(甲基)丙烯酸单乙基氨基丙基酯；以及烯属不饱和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸和柠康酸。上述单体可单独或以两种或多种的混合物来使用。

可根据需要使用的其它单体的例子包括乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯基酯；烯烃，例如乙烯、丙烯和异丁烯；卤代烯烃，例如氯乙烯和偏二氯乙烯；苯乙烯系单体，例如苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯；二烯单体，例如丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯；腈单体，例如丙烯腈和甲基丙烯腈；N,N-二烷基取代的丙烯酰胺，例如N,N-二甲基丙烯酰胺和N,N-二甲基甲基丙烯酰胺。上述单体可单独或以两种或多种的混合物来使用。

在本发明的粘合剂组合物 I 中，组分(A)的(甲基)丙烯酸酯共聚物的结构并不特别限定，因此可以使用任何的无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。至于分子量，优选重均分子量在 500000-2000000 的范围内。如果重均分子量小于 500000，与粘附体的粘附性和耐久性可能不足。如果重均分子量超过 2000000，追随基材尺寸变化的性能可能损害。考虑到粘附性、粘附耐久性、和追随基材尺寸变化的性能，重均分子量优选为 800000-1800000，更优选 1200000-1600000。

上述重均分子量是按照凝胶渗透色谱(GPC)得到的相应聚苯乙烯的重均分子量。

在本发明中，组分(A)的(甲基)丙烯酸酯共聚物可单独或以两种或多种的混合物来使用。

在本发明的粘合剂组合物 I 中，用作组分(B)，使用聚异氰酸酯化合物的加成物。用于形成加成物的聚异氰酸酯化合物并不特别限定，因此可以使用各种常规的化合物。聚异氰酸酯化合物的例子包括芳族聚异氰酸酯，例如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和二甲苯二异氰酸酯；脂族聚异氰酸酯，例如六亚甲基二异氰酸酯；和脂环族聚异氰酸酯，例如异佛尔酮二异氰酸酯和氢化二苯甲烷二异氰酸酯。

作为聚异氰酸酯化合物的加成物，本发明所用的加成物包括双官能

加成物和具有三个或更高官能度的加成物，前者加成物的重量数与后者加成物的重量数的比率为 100:0-10:90。换句话说，所用的加成物包括单独的双官能加成物、或双官能加成物与具有三个或更高官能度的加成物的混合物。如果使用混合物，具有三个或更高官能度的加成物的含量必需为双官能加成物与具有三个或更高官能度的加成物的总量的 90% 重量或更小。如果该含量超过 90% 重量，不能向粘合剂组合物提供足够的应力松弛作用，因此不能实现本发明的目的。具有三个或更高官能度的加成物能够提高与粘附体的粘附性和粘附耐久性。如果使用混合物，考虑到粘附性、粘附耐久性、以及提供应力松弛的效果，双官能加成物的重量数与具有三个或更高官能度的加成物的重量数的比率优选为 95:5-30:70，更优选 90:10-50:50。

双官能加成物和具有三个或更高官能度的加成物可按照常规方法而制成。例如，双官能加成物可通过将上述聚异氰酸酯与二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基二醇进行反应而制成，其中聚异氰酸酯的用量稍微超过化学计量。

具有三个或更高官能度的加成物可通过将上述聚异氰酸酯化合物与分子中具有三个或更多羟基的多元醇，如甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇以及这些化合物的二聚体进行反应而制成，其中聚异氰酸酯的用量稍微超过化学计量。

考虑到提供应力松弛的效果，加成物的重均分子量一般为 100-100000，优选 500-10000。

在本发明中，考虑到与粘附体的粘附性和追随基材尺寸变化的性能（应力松弛），有利的是，组分(B)交联剂的用量一般为每 100 重量份组分(A)的(甲基)丙烯酸酯共聚物，0.001-50 重量份，优选 0.01-10 重量份。

本发明的粘合剂组合物 II 描述如下。

本发明的粘合剂组合物 II 是一种交联型粘合剂组合物，包含(C) (甲基)丙烯酸酯共聚物、(D) (甲基)丙烯酸酯低聚物、和(E)交联组分。



作为组分(C)的(甲基)丙烯酸酯共聚物,使用具有可按照各种交联工艺交联的交联部分的(甲基)丙烯酸酯共聚物。具有交联部分的(甲基)丙烯酸酯共聚物并不特别限定。所用的共聚物适当选自常用作粘合剂组合物的树脂组分的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

具有交联部分的(甲基)丙烯酸酯共聚物的例子包括,其中酯部分中的烷基具有1-20个碳原子的(甲基)丙烯酸酯、分子中具有交联官能团的单体、和根据需要使用的其它单体的共聚物。

其中酯部分中的烷基具有1-20个碳原子的(甲基)丙烯酸酯、分子中具有交联官能团的单体、和根据需要使用的其它单体的例子分别包括,其中酯部分中的烷基具有1-20个碳原子的(甲基)丙烯酸酯、分子中具有含活性氢的官能团(交联官能团)的单体、和根据需要使用的其它单体,与用于粘合剂组合物I的组分(A)(甲基)丙烯酸酯共聚物的组分子描述相同。

在本发明的粘合剂组合物II中,用作组分(C)的(甲基)丙烯酸酯共聚物的结构并不特别限定,因此可以使用任何的无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。至于分子量,所用共聚物的重均分子量大于1000000。如果重均分子量小于1000000,与粘附体的粘附性和耐久性可能不足并发生脱离和剥离。如果重均分子量过大,追随基材尺寸变化的性能(应力松弛)可能损害。考虑到粘附性、粘附耐久性、和追随基材尺寸变化的性能,重均分子量优选为1200000-2200000,更优选1500000-2000000。

上述重均分子量是按照凝胶渗透色谱(GPC)得到的相应聚苯乙烯的重均分子量。

优选的是,分子中具有交联官能团的单体单元在(甲基)丙烯酸酯共聚物中的含量为0.01-10%重量。如果该含量小于0.01%重量,交联数太小,因此交联不足。因此,与粘附体的粘附性可能损害。如果含量超过10%重量,交联度过大,因此追随基材尺寸变化的性能(应力松弛)可能损害。考虑到与粘附体的粘附性和追随基材尺寸变化的性能,具有交联官能团的单体单元的含量优选为0.05-6.0%,更优选

0.2-3.0%。

在本发明中，组分(C)的(甲基)丙烯酸酯共聚物可单独或以两种或多种的混合物来使用。

作为组分(D)的(甲基)丙烯酸酯低聚物，可以使用任何的通过将一种选自其中酯部分中的烷基具有 1-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯的化合物进行均聚而得到的低聚物、通过将选自上述(甲基)丙烯酸酯的至少两种化合物进行共聚而得到的低聚物、以及通过将选自上述(甲基)丙烯酸酯的至少一种化合物与其它单体进行共聚而得到的低聚物。

其中酯部分中的烷基具有 1-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯和其它单体的例子分别包括，其中酯部分中的烷基具有 1-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯和其它单体，与用于粘合剂组合物 I 的组分(A)(甲基)丙烯酸酯共聚物的组分例子描述相同。

组分(D)的(甲基)丙烯酸酯低聚物的重均分子量在 1000-10000 的范围内选择。如果重均分子量小于 1000，该低聚物渗出，因此在去除利用该粘合剂组合物粘附到粘附体上的基材时，粘附体可能被污染。如果分子量超过 10000，粘合剂组合物追随基材尺寸变化的性能(应力松弛)变差，因此不能实现本发明的目的。考虑到防止粘附体污染和追随基材尺寸变化的性能，(甲基)丙烯酸酯低聚物的重均分子量优选为 4000-10000。

优选的是，(甲基)丙烯酸酯低聚物的重均分子量( $M_w$ )与数均分子量( $M_n$ )的比率(表示分子量分布)为 2.0 或更低。如果比率  $M_w/M_n$  超过 2.0，该低聚物可能包含具有过小分子量的组分。这些组分会引起低聚物的渗出，而且在去除利用该粘合剂组合物粘附到粘附体上的基材时污染粘附体。比率  $M_w/M_n$  优选为 1.7 或更低。

上述的重均分子量和数均分子量分别为按照凝胶渗透色谱(GPC)得到的相应聚苯乙烯的重均分子量和重均分子量。

在本发明中，组分(D)的(甲基)丙烯酸酯低聚物可单独或以两种或多种的混合物来使用。

在本发明的粘合剂组合物 II 中，组分(D)(甲基)丙烯酸酯低聚物的

用量必需为每 100 重量份组分 (C) (甲基)丙烯酸酯共聚物, 5-100 重量份。如果组分 (D) 的量小于 5 重量份, 追随基材尺寸变化的性能(应力松弛)变得不足。如果组分 (D) 的量超过 100 重量份, 与粘附体的粘附性变差。考虑到追随基材尺寸变化的性能和与粘附体的粘附性, 组分 (D) 的量优选为 10-70 重量份, 更优选 15-50 重量份。

在本发明的粘合剂组合物 II 中, 用作组分 (E) 的交联组分包含至少一种双官能交联剂。双官能交联剂并不特别限定。可以使用常用作交联剂的化合物。根据组分 (C) 共聚物中的交联官能团的种类, 双官能交联剂适当选自聚异氰酸酯化合物、环氧化合物、金属螯合物、金属醇盐、和金属盐之类的交联剂。

在本发明中, 作为组分 (E) 交联剂, 优选使用包含双官能交联剂和具有三个或更高官能度的交联剂, 其中前者试剂的重量数与后者试剂的重量数的比率为 100:0-10:90。换句话说, 使用单独双官能交联剂、或双官能交联剂与具有三个或更高官能度的交联剂的混合物。如果使用混合物, 具有三个或更高官能度的交联剂的含量必需为双官能交联剂与具有三个或更高官能度的交联剂的总量的 90% 重量或更小。如果该含量超过 90% 重量, 不能向粘合剂组合物提供足够的应力松弛作用。具有三个或更高官能度的交联剂能够提高与粘附体的粘附性和粘附耐久性。如果使用混合物, 考虑到粘附性、粘附耐久性、以及提供应力松弛的效果, 双官能交联剂的重量数与具有三个或更高官能度的交联剂的重量数的比率优选为 95:5-30:70, 更优选 90:10-50:50。

在本发明中, 交联优选使用环氧化合物或聚异氰酸酯化合物作为包含双官能交联剂的交联组分来进行。环氧化合物的例子包括山梨醇聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、氢化双酚 A 二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚。聚异氰酸酯化合物的例子包括芳族聚异氰酸酯, 例如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和二甲苯二异氰酸酯; 脂族

聚异氰酸酯，例如六亚甲基二异氰酸酯；脂环族聚异氰酸酯，例如异佛尔酮二异氰酸酯和氢化二苯甲烷二异氰酸酯；上述聚异氰酸酯的缩二脲化合物和异氰尿酸酯；以及是上述聚异氰酸酯与具有活性氢的低分子量化合物的反应产物的加成物。

在本发明中，作为包含双官能交联剂的交联组分，聚异氰酸酯化合物的加成物是优选的，且以上述相对量包含聚异氰酸酯化合物的双官能加成物、以及具有三个或更高官能度的聚异氰酸酯化合物的加成物的混合物是更优选的。

聚异氰酸酯化合物的双官能加成物以及具有三个或更高官能度的聚异氰酸酯化合物的加成物与以上对粘合剂组合物 I 的组分 (B) 交联剂的描述相同。

在本发明中，考虑到与粘附体的粘附性以及追随基材尺寸变化的性能(应力松弛)，组分 (E) 交联组分的用量优选为每 100 重量份的组分 (C) (甲基)丙烯酸酯共聚物，0.001-50 重量份，更优选 0.01-10 重量份。尤其是，上述聚异氰酸酯化合物的加成物的用量优选为 0.01-10 重量份，更优选 0.1-5 重量份。

如果需要，本发明的粘合剂组合物 I 和 II 还可包含常用于粘合剂组合物的各种添加剂，例如增塑剂、硅烷偶联剂、紫外线吸收剂和抗氧化剂，只要本发明的目的不受不利影响。

如果将以上添加剂中的硅烷偶联剂加入粘合剂组合物中，在热湿条件下与液晶单元(玻璃)的粘附性得到提高，因此抑制了偏振板的脱离和剥离。作为硅烷偶联剂，优选使用分子中具有至少一个烷氧基甲基烷基、可与粘合剂组合物的各组分相容、且能够传送光的有机硅化合物。例如，使用具有这些性能的基本上透明的有机硅化合物。优选的是，硅烷偶联剂的量为每 100 重量份粘合剂组合物，0.001-10 重量份，更优选 0.005-5 重量份。

在本发明的粘合剂组合物 I 和 II 中，在基材上形成的厚度 30 $\mu$ m 的粘合剂组合物层的剪切模量优选为 4.0-20 牛顿/厘米<sup>2</sup>，更优选 5.0-10 牛顿/厘米<sup>2</sup>。如果剪切模量低于 4.0 牛顿/厘米<sup>2</sup>，往往由于基材尺

寸变化产生的剪切应力而发生粘结破坏和界面破坏。如果剪切模量超过 20 牛顿/厘米<sup>2</sup>，松弛因基材尺寸变化而产生的应力的效果以及防止残余应力局部集中的作用明显不足。

该粘合剂组合物层在 100 秒之后的松弛模量  $G(100)$  优选为 1.0–6.0 牛顿/厘米<sup>2</sup>，更优选 2.0–5.0 牛顿/厘米<sup>2</sup>。该松弛模量  $G(100)$  如下得到。如果施加特定应变  $\gamma_0$  且应力松弛时间为  $t$ ，那么在该时间下的应力  $\sigma(t)$  被认为与  $\gamma_0$  和  $G(t)$  成比例，表示为等式  $\sigma(t) = G(t)\gamma_0$ 。该等式中的  $G(t)$  定义为松弛模量。在本发明中，时间  $t$  为 100 秒。

如果松弛模量低于 1.0 牛顿/厘米<sup>2</sup>，往往发生粘结破坏和界面破坏。如果松弛模量超过 6.0 牛顿/厘米<sup>2</sup>，松弛因基材尺寸变化而产生的应力的效果以及防止残余应力局部集中的作用明显不足。

具有上述性能的本发明粘合剂组合物 I 和 II 具有与粘附体的优异粘附性抑制了脱离和剥离，具有优异的应力松弛，且可追随基材的尺寸变化。因此，如果将该粘合剂组合物施用到液晶单元上，可以防止形成空白点和不匀颜色。即，该粘合剂组合物可有利地用于光学元件。

如果将本发明粘合剂组合物 I 和 II 用于光学元件，有利地使用能够传送光的粘合剂组合物。

本发明的粘合剂片材 I 和 II 包括基材片材、以及放置在所述基材片材至少一个面上的分别包含上述粘合剂组合物 I 和 II 的层（以下有时称作粘合剂层）。基材片材的例子包括纸基材片材，例如玻璃纸、涂布纸和铸塑纸；层压纸，通过将热塑性树脂如聚乙烯层压到纸基材上而得到；聚酯膜，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯的膜；聚烯烃膜，例如聚丙烯和聚甲基戊烯的膜；塑料膜，例如聚碳酸酯和乙酸纤维素的膜；以及包含这些片材的层压片材。基材片材根据粘合剂片材的用途而适当选择。

本发明的粘合剂片材 I 和 II 可用作将粘合剂层传送到粘附体上的元件或用作将粘合剂片材粘附到所需粘附体上的元件。如果在前者场合中使用粘合剂片材，一般用脱离剂，如硅氧烷树脂来涂覆该基材片材。这时，基材片材的厚度并不特别限定。该厚度一般为 20–150 $\mu\text{m}$ 。

如果在后者场合中使用粘合剂片材，基材片材的种类和厚度适当地根据用途进行选择。可根据需要将常规的脱离片材放置在粘合剂层上。

在本发明的粘合剂片材 I 和 II 中，粘合剂层的厚度一般为约 5-150 $\mu\text{m}$ ，优选约 10-90 $\mu\text{m}$ 。

本发明的粘合剂光学元件 I 和 II 包括以下描述的片材形式的光学元件、以及分别放置在片材形式光学元件的至少一个面上的上述粘合剂组合物 I 和 II。

片材形式的光学元件并不特别限定。片材形式光学元件的例子包括偏振板、用于分相的板、用于防止反射的板、和用于扩大视角的膜。偏振板是这些光学元件中优选的。偏振板的例子包括用于液晶显示设备、用于调节光量、用于利用偏振光干涉的设备、和用于缺陷的光学检测器的偏振板。在这些偏振板中，具有粘合剂层的偏振板有利地在液晶显示设备中用于液晶显示单元。

本发明的粘合剂组合物 I 和 II 具有与粘附体的优异粘附性，无需使用增塑剂就具有优异的应力松弛，可追随基材的尺寸变化，而且可防止粘附体的污染。如果将粘合剂组合物施用到用于液晶单元的偏振板上，可以抑制脱离和剥离，而且可防止形成空白点和不匀颜色。

本发明根据以下实施例进行更详细的描述。但本发明并不局限于这些实施例。

这些实施例中的性能按照以下方法来评估。

(1) 粘合剂光学元件中的粘合剂层的剪切模量和松弛模量

剪切模量和松弛模量使用一种由 RHEOMETRICS 公司制造的用于测量模量的设备“RHEOMETRICS RDS-II”来测定。

(2) 粘合剂光学元件的耐久性

在 100 $^{\circ}\text{C}$ 、干燥和 1000 小时的条件下以及 60 $^{\circ}\text{C}$ 、90% RH 和 1000 小时的条件下评估耐久性。所得结果按照以下标准来评估：

关于脱离、剥离和起泡的外观变化

优异

根本没有变化

良好	几乎没有变化
中等	有些变化
差	明显变化

### (3)在粘合剂光学元件中的空白点形成

在 100℃、干燥和 1000 小时的条件下以及 60℃、90% RH 和 1000 小时的条件下评估空白点形成。所得结果按照以下标准来评估：

优异	没有视觉观察到任何空白点
良好	几乎没有视觉观察到任何空白点
	点
中等	可见的空白点
差	明显的空白点

### (3)玻璃的污染

将粘合剂光学元件粘附到玻璃板上。1 天之后，去除粘合剂光学元件，然后视觉观察该玻璃的状态。结果按照以下标准来评估：

良好	没有污染
差	污染

### 实施例 1

向 200 重量份甲苯中加入 100 重量份的重均分子量为 1500000 的丙烯酸酯共聚物(包含 84% 重量的丙烯酸丁酯单元、15% 重量的丙烯酸甲酯单元和 1% 重量的丙烯酸 2-羟乙基酯单元)、0.5 重量份的异佛尔酮二异氰酸酯的双官能加成物(由 MITSUBISHI KAGAKU Co., Ltd. 制造；商品名：NY-T-35C；重均分子量：3000)和 0.2 重量份硅烷偶联剂(3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)，制备出一种粘合剂溶液。

将在一面上涂有硅氧烷树脂的厚度为 38 $\mu$ m 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的基材片材(由 LINTEC Corporation 制造；商品名：SP PET38)在涂有硅氧烷树脂的那面上涂以制备如上的粘合剂溶液。将涂有粘合剂溶液的基材片材在 100℃ 下干燥 1 分钟，制备出具有 30 $\mu$ m 厚粘合剂层的粘合剂片材。

将所得粘合剂片材层压到由三乙酰基纤维素膜、聚乙烯醇膜、和三

乙酰基纤维素膜组成的具有三层层压结构的偏振板的一个面上,使得该粘合剂层连接到偏振板上。将所得层压品在普通温度下老化1周,制备出长80毫米且宽150毫米的粘合剂光学元件。

然后,通过使用制备如上的两种粘合剂光学元件,去除粘合剂光学元件中的基材片材,然后利用粘合剂的暴露层将剩余的粘合剂光学元件层压到用于液晶单元的玻璃板的两面上,这样形成正交 Nicol。

性能评估的结果在表1中给出。

#### 实施例2

向200重量份甲苯中加入100重量份的用于实施例1的丙烯酸酯共聚物、0.1重量份的用于实施例1的异佛尔酮二异氰酸酯双官能加成物、0.1重量份的二甲苯二异氰酸酯三官能加成物(由 TAKEDA YAKUHIN KOGYO Co., Ltd.; 商品名: TAKENATE D-110N; 重均分子量: 1100)和0.2重量份的用于实施例1的硅烷偶联剂,制备出一种粘合剂溶液。

随后,进行与实施例1相同的工艺步骤。性能评估的结果在表1中给出。

#### 实施例3

向400重量份甲苯中加入100重量份的用于实施例1的丙烯酸酯共聚物和0.5重量份的用于实施例1的异佛尔酮二异氰酸酯双官能加成物,制备出一种粘合剂溶液。

随后,进行与实施例1相同的工艺步骤。性能评估的结果在表1中给出。

#### 对比例1

向200重量份甲苯中加入100重量份的用于实施例1的丙烯酸酯共聚物、0.2重量份的三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯的加成物(三官能交联剂)、和0.2重量份的用于实施例1的硅烷偶联剂,制备出一种粘合剂溶液。

随后,进行与实施例1相同的工艺步骤。性能评估的结果在表1中给出。

#### 对比例2



向 200 重量份甲苯中加入 100 重量份的用于实施例 1 的丙烯酸酯共聚物、0.2 重量份的三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯的加成物(三官能交联剂)、10 重量份的作为增塑剂的 1,2,4-苯三酸三辛酯、和 0.2 重量份的用于实施例 1 的硅烷偶联剂, 制备出一种粘合剂溶液。

随后, 进行与实施例 1 相同的工艺步骤。性能评估的结果在表 1 中给出。

### 对比例 3

向 400 重量份甲苯中加入 100 重量份的用于实施例 1 的丙烯酸酯共聚物以及 0.2 重量份的三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯的加成物(三官能交联剂), 制备出一种粘合剂溶液。

随后, 进行与实施例 1 相同的工艺步骤。性能评估的结果在表 1 中给出。

表 1

实施例	1	2	3			
对比例				1	2	3
粘合剂层						
剪切模量(牛顿/厘米 <sup>2</sup> )	5.4	6.3	5.3	7.9	5.6	8.0
松弛模量(牛顿/厘米 <sup>2</sup> )	2.2	3.5	2.1	9.7	3.1	9.7
100℃、干燥、1000 小时						
耐久性	优异	优异	良好	优异	中等	良好
空白点的形成	优异	良好	良好	差	良好	差
60℃、90% 湿度、1000 小时						
耐久性	优异	优异	良好	优异	中等	良好
空白点的形成	优异	良好	良好	差	良好	差
玻璃污染	良好	良好	良好	良好	差	良好

如表 1 所示, 耐久性和形成空白点的防止作用在所有实施例 1、2 和 3 中都优异或良好。相反, 在对比例 1 和 3 中, 形成空白点的防止作用差, 而在对比例 2 中, 尽管防止了空白点的形成, 但在耐久性测试中发现脱离和剥离。在实施例 1-3 中, 玻璃未被污染。相反, 玻璃

在对比例 2 中被污染。

#### 实施例 4

向 240 重量份甲苯中加入 100 重量份的重均分子量为 1700000 的丙烯酸酯共聚物(包含 84% 重量的丙烯酸丁酯单元、15% 重量的丙烯酸甲酯单元和 1% 重量的丙烯酸 2-羟乙基酯单元)、20 重量份的重均分子量为 8000 的丙烯酸酯低聚物(包含 100% 重量的丙烯酸丁酯单元; Mw/Mn 比率: 1.5)、和 0.5 重量份的异佛尔酮二异氰酸酯的双官能加成物(由 MITSUBISHI KAGAKU Co., Ltd. 制造; 商品名: NY-T-35C; 重均分子量: 3000), 制备出一种粘合剂溶液(a)。

将在一面上涂有硅氧烷树脂的厚度为 38 $\mu$ m 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的基材片材(由 LINTEC Corporation 制造; 商品名: SP PET38)在涂有硅氧烷树脂的那面上涂以制备如上的粘合剂溶液(a)。将涂有粘合剂溶液(a)的基材片材在 100 $^{\circ}$ C 下干燥 1 分钟, 制备出具有 30 $\mu$ m 厚粘合剂层的粘合剂片材。

将所得粘合剂片材层压到由三乙酰基纤维素膜、聚乙烯醇膜、和三乙酰基纤维素膜组成的具有三层层压结构的偏振板的一个面上, 使得该粘合剂层连接到偏振板上。将所得层压品在普通温度下老化 1 周, 制备出长 80 毫米且宽 150 毫米的粘合剂光学元件(a)。

然后, 通过使用制备如上的两种粘合剂光学元件(a), 去除粘合剂光学元件中的基材片材, 然后利用粘合剂的暴露层将剩余的粘合剂光学元件层压到用于液晶单元的玻璃板的两面上, 这样形成正交 Nicol。

性能评估的结果在表 2 中给出。

另外, 按照上述的相同工艺步骤, 制备出粘合剂溶液(b)和粘合剂光学元件(b), 只是丙烯酸酯低聚物的量由 20 重量份增加至 120 重量份, 且甲苯的量由 240 重量份增加至 440 重量份。评估粘合剂光学元件(b)的性能, 然后将结果与粘合剂光学元件(a)的结果进行比较。在两种粘合剂光学元件中, 相同程度地防止了空白点的形成和玻璃的污染。粘合剂光学元件(a)的粘合剂层的剪切模量和松弛模量大于粘合剂光学元件(b)。粘合剂光学元件(a)的耐久性比粘合剂光学元件(b)更优

异。

另外，按照上述的相同工艺步骤，制备出粘合剂溶液(c)和粘合剂光学元件(c)，只是使用20重量份的重均分子量为800的丙烯酸酯低聚物(包含100%重量的丙烯酸丁酯单元；Mw/Mn比率：4.0)。评估粘合剂光学元件(c)的性能，然后将结果与粘合剂光学元件(a)的结果进行比较。在两种粘合剂光学元件中，相同程度地防止了空白点的形成。粘合剂光学元件(a)的粘合剂层的剪切模量和松弛模量稍大于粘合剂光学元件(c)。粘合剂光学元件(a)的耐久性比粘合剂光学元件(c)更优异。

#### 实施例5

按照实施例4的相同工艺步骤，制备出一种粘合剂溶液，只是另外加入0.2重量份的一种硅烷偶联剂(3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)。

随后，进行与实施例4相同的工艺步骤。性能评估的结果在表2中给出。

#### 实施例6

向240重量份甲苯中加入100重量份的用于制备实施例4中粘合剂溶液(a)的丙烯酸酯共聚物、20重量份的丙烯酸酯共聚物(包含100%重量的丙烯酸丁酯单元；Mw/Mn比率：1.5)、0.1重量份的以上使用的异佛尔酮二异氰酸酯双官能加成物、和0.1重量份的二甲苯二异氰酸酯三官能加成物(由TAKEDA YAKUHIN KOGYO Co., Ltd.; 商品名：TAKENATE D-110N; 重均分子量：1100)，制备出一种粘合剂溶液。

随后，进行与实施例4相同的工艺步骤。性能评估的结果在表2中给出。

表 2

实施例	4	5	6
粘合剂层			
剪切模量(牛顿/厘米 <sup>2</sup> )	5.0	5.1	6.0
松弛模量(牛顿/厘米 <sup>2</sup> )	2.0	2.0	2.3
100℃、干燥、1000 小时			
耐久性	优异	优异	优异
空白点的形成	优异	优异	良好
60℃、90%湿度、1000 小时			
耐久性	良好	优异	优异
空白点的形成	优异	优异	良好
玻璃污染	良好	良好	良好

如表 2 所示，耐久性和形成空白点的防止作用以及防止玻璃污染在实施例 4、5 和 6 中优异。

图 1

