



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105885705 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201610087183.4

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.02.16

G09J 4/02(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105885705 A

审查员 刘宇雄

(43)申请公布日 2016.08.24

(30)优先权数据

2015-027495 2015.02.16 JP

2015-208931 2015.10.23 JP

(73)专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 阪上智惠 中川弘也

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张涛

权利要求书1页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

固化性粘接剂组合物及使用其的偏振片

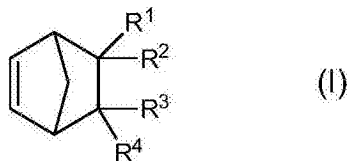
(57)摘要

本发明提供一种偏振片,其含有自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物和规定的降冰片烯类化合物的固化性粘接剂组合物及含有偏振膜和在其至少一个表面隔着粘接剂层叠层的热塑性树脂膜,该粘接剂层为上述固化性粘接剂组合物的固化物层。



1. 一种固化性粘接剂组合物, 其含有自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物和下述式(I)所示的降冰片烯类化合物,

[化学式1]



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为H原子或含有选自O原子及N原子中的至少1个杂原子的取代基,

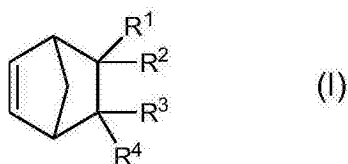
R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任意1个或任意2个为所述取代基,

所述取代基为选自 $-C(=O)-O-$ 烷基、 $-C(=O)-NH-$ 烷基、 $-C(=O)-$ 烷基、 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-OH$ 、 $-C(=O)-NH_2$ 、 $-O-C(=O)-$ 烷基、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-$ 亚烷基 $-OH$ 、及 $-$ 亚烷基 $-NH_2$ 中的基团, 所述烷基及亚烷基的至少1个氢原子任选被选自 $-OH$ 及 $-NH_2$ 中的基团取代,

相对于自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物及降冰片烯类化合物的总量100重量份, 降冰片烯类化合物的含量为20重量份以下。

2. 一种固化性粘接剂组合物, 其含有自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物和下述式(I)所示的降冰片烯类化合物,

[化学式2]



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为H原子或含有选自O原子及N原子中的至少1个杂原子的取代基,

所述自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物包含(甲基)丙烯酰胺单体,

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任意1个或任意2个为所述取代基,

所述取代基为选自 $-C(=O)-NH-$ 烷基、 $-NH_2$ 、及 $-$ 亚烷基 $-NH_2$ 中的基团, 所述烷基及亚烷基的至少1个氢原子任选被选自 $-OH$ 及 $-NH_2$ 中的基团取代。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性粘接剂组合物, 其还含有自由基聚合引发剂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性粘接剂组合物, 其为用于粘接偏振膜和热塑性树脂膜的固化性粘接剂组合物。

5. 一种偏振片, 其包含偏振膜和热塑性树脂膜,

所述热塑性树脂膜隔着粘接剂层叠层在所述偏振膜的至少一个表面上,

所述粘接剂层为权利要求1~4中任一项所述的固化性粘接剂组合物的固化物层。

6. 根据权利要求5所述的偏振片, 其中, 所述热塑性树脂膜由选自聚酯类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚烯烃类树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、及纤维素酯类树脂中的树脂构成。

固化性粘接剂组合物及使用其的偏振片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于粘接偏振膜和热塑性树脂膜的固化性粘接剂组合物及使用其的偏振片。

背景技术

[0002] 被广泛用于液晶显示装置所代表的图像显示装置等的偏振片通常具有在偏振膜的单面或双面上叠层贴合保护膜这样的热塑性树脂膜而形成的构成。偏振膜和热塑性树脂膜的贴合通常使用粘接剂,作为该粘接剂的一个例子,现有公知的是自由基聚合性粘接剂[例如日本特开2010-286737号公报]。

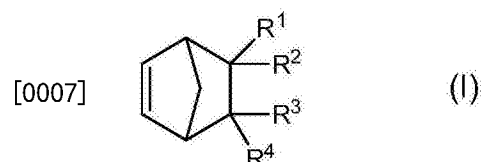
发明内容

[0003] 另外,对应用有偏振片的图像显示装置要求其在放置环境下的耐久性,对偏振片也要求更进一步的耐久性。因此,本发明的目的在于,提供一种用于粘接偏振膜和热塑性树脂膜的固化性粘接剂组合物的固化性粘接剂组合物、及使用其的耐久性良好的偏振片,所述固化性粘接剂组合物可赋予偏振片良好的耐久性。

[0004] 本发明提供一种以下所示的固化性粘接剂组合物及偏振片。

[0005] [1] 一种固化性粘接剂组合物,其含有自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物和下述式(I)所示的降冰片烯类化合物。

[0006] [化学式1]



[0008] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为H原子或含有选自O原子及N原子中的至少1个杂原子的取代基。 R^1 及 R^3 为H原子、 R^2 及 R^4 为所述取代基时, R^2 及 R^4 可任选与它们所键合的降冰片烯环的2个C原子一起形成环结构。)

[0009] [2] 根据[1]所述的固化性粘接剂组合物,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的至少1个为所述取代基,

[0010] 所述取代基包含选自 $-C(=O)-$ 、 $-OH$ 、及 $-NH_2$ 中的至少1个结构。

[0011] [3] 根据[2]所述的固化性粘接剂组合物,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任意1个或任意2个为所述取代基,

[0012] 所述取代基为选自 $-C(=O)-O$ -烷基、 $-C(=O)-NH$ -烷基、 $-C(=O)-$ 烷基、 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-OH$ 、 $-C(=O)-NH_2$ 、 $-O-C(=O)-$ 烷基、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、-亚烷基-OH、及-亚烷基- NH_2 中的基团,所述烷基及亚烷基的至少1个氢原子任选被选自 $-OH$ 及 $-NH_2$ 中的基团取代。

[0013] [4] 根据[2]所述的固化性粘接剂组合物,其中,所述自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物包含(甲基)丙烯酰胺单体,

[0014] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任意1个或任意2个为所述取代基，

[0015] 所述取代基为选自 $-C(=O)-NH-$ 烷基、 $-NH_2$ 、及 $-$ 亚烷基 $-NH_2$ 中的基团，所述烷基及亚烷基的至少1个氢原子任选被选自 $-OH$ 及 $-NH_2$ 中的基团取代。

[0016] [5] 根据[1]～[4]中任一项所述的固化性粘接剂组合物，其还含有自由基聚合引发剂。

[0017] [6] 根据[1]～[5]中任一项所述的固化性粘接剂组合物，其为用于粘接偏振膜和热塑性树脂膜的固化性粘接剂组合物。

[0018] [7] 一种偏振片，其包含偏振膜和热塑性树脂膜，

[0019] 所述热塑性树脂膜隔着粘接剂层叠层在所述偏振膜的至少一个表面上，

[0020] 所述粘接剂层为[1]～[6]中任一项所述的固化性粘接剂组合物的固化物层。

[0021] [8] 根据[7]所述的偏振片，其中，所述热塑性树脂膜由选自聚酯类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚烯烃类树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、及纤维素酯类树脂中的树脂构成。

[0022] 根据本发明的固化性粘接剂组合物，可提供一种耐久性良好的偏振片。

附图说明

[0023] 图1为表示本发明的偏振片的层构成的一个例子的概略剖面图。

[0024] 图2为表示本发明的偏振片的层构成的其它的例子的概略剖面图。

[0025] [符号说明]

[0026] 10 第1热塑性树脂膜、15 第1粘接剂层、20 第2热塑性树脂膜、25 第2粘接剂层、30 偏振膜。

具体实施方式

[0027] <固化性粘接剂组合物>

[0028] 本发明的固化性粘接剂组合物为用于对偏振膜和保护膜这样的热塑性树脂膜进行粘接的固化性粘接剂组合物，其含有自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物和上述式(I)所示的降冰片烯类化合物(以下，也称为“降冰片烯类化合物(I)”)。关于 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的详细情况，在后文描述。通过含有降冰片烯类化合物(I)，就偏振膜的单面或双面上隔着作为固化性粘接剂组合物的固化物层的粘接剂层贴合热塑性树脂膜而形成的偏振片而言，可改善偏振膜和热塑性树脂膜的密合力(粘接力)，并且可改善该偏振片的耐久性。另外，由于可以提高上述粘接剂层在80℃下的储存弹性模量，因此，也可改善在重复高温条件和低温条件这样的环境下放置时的偏振片的耐久性(以下，也称为“耐冷热冲击性”)。

[0029] 本发明的固化性粘接剂组合物可以为通过加热而固化的热固化性粘接剂组合物，也可以为通过紫外线、可见光、电子束、X射线等活性能量线的照射而固化的活性能量线固化性粘接剂组合物，优选为活性能量线固化性粘接剂组合物，更优选为紫外线固化性粘接剂组合物。

[0030] (1) 自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物

[0031] 本发明的固化性粘接剂组合物含有通过活性能量线的照射或加热引起自由基聚合反应而固化的单体或低聚物即自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物作为固化性(聚合性)化合物。在本说明书中，“自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物”是指分子内具有1个以

上的(甲基)丙烯酰基的化合物。“(甲基)丙烯酰基”是指选自丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少一种。在称为“(甲基)丙烯酰氧基”或“(甲基)丙烯酸”、“(甲基)丙烯酸酯”等时也同样。固化性粘接剂组合物可含有1种或2种以上自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物。

[0032] 作为自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物,可以举出:分子内具有至少1个(甲基)丙烯酰氧基的(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酰胺单体、及使2种以上含官能团的化合物反应而得到的分子内具有至少2个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸低聚物等。(甲基)丙烯酸低聚物优选为分子内具有至少2个(甲基)丙烯酰氧基的(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0033] 作为(甲基)丙烯酸酯单体,可以举出:分子内具有1个(甲基)丙烯酰氧基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体、分子内具有2个(甲基)丙烯酰氧基的2官能(甲基)丙烯酸酯单体、分子内具有3个以上(甲基)丙烯酰氧基的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0034] 单官能(甲基)丙烯酸酯单体的一个例子为(甲基)丙烯酸烷基酯。若举出(甲基)丙烯酸烷基酯的具体例,则可以举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。另外,(甲基)丙烯酸苄酯这样的(甲基)丙烯酸芳烷基酯;(甲基)丙烯酸异冰片基酯这样的萜烯醇的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸四氢糠基酯这样的具有四氢糠基结构的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环己基甲酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、1,4-环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯这样的在烷基部位具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯这样的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯;(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯这样的在烷基部位具有醚键的(甲基)丙烯酸酯也可用作单官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0035] 并且,也可以使用在烷基部位具有羟基的单官能烷基(甲基)丙烯酸酯或在烷基部位具有羧基的单官能烷基(甲基)丙烯酸酯。在烷基部位具有羟基的单官能烷基(甲基)丙烯酸酯的具体例包含(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-或3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯。在烷基部位具有羧基的单官能烷基(甲基)丙烯酸酯的具体例包含(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯、 ω -羧基-聚己内酯($n \approx 2$)单(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸1-[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、六氢邻苯二甲酸1-[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、琥珀酸1-[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、偏苯三酸4-[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、N-(甲基)丙烯酰氧基-N',N'-二羧基甲基对苯二胺。

[0036] 作为2官能(甲基)丙烯酸酯单体,可以举出:亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚氧亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、卤素取代亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、脂肪族多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、氢化双环戊二烯或三环癸烷二链烷醇的二(甲基)丙烯酸酯、二噁烷二醇或二噁烷二链烷醇的二(甲基)丙烯酸酯、双酚A或双酚F的环氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、双酚A或双酚F的环氧二(甲基)丙烯酸酯等。

[0037] 作为2官能(甲基)丙烯酸酯单体的更具体的例子,可以举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)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、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚硅氧烷二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇酯的二(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基乙氧基苯基]丙烷、2,2-双[4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基乙氧基环己基]丙烷、氢化双环戊二烯基二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-二噁烷-2,5-二基二(甲基)丙烯酸酯[别名:二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯]、羟基新戊醛和三羟甲基丙烷的缩醛化合物[化学名:2-(2-羟基-1,1-二甲ethyl基)-5-乙基-5-羟基甲基-1,3-二噁烷]的二(甲基)丙烯酸酯、三(羟基乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯等。

[0038] 作为3官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯单体,可以举出:三(甲基)丙烯酸甘油酯、烷氧基化三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、二(三羟甲基丙烷)三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等3官能以上的脂肪族多元醇的聚(甲基)丙烯酸酯;3官能以上的卤素取代多元醇的聚(甲基)丙烯酸酯;甘油的氧化烯加成物的三(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷的氧化烯加成物的三(甲基)丙烯酸酯;1,1,1-三[(甲基)丙烯酰氧基乙氧基乙氧基]丙烷;三(羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯等。

[0039] (甲基)丙烯酰胺单体优选为在N-位具有取代基的(甲基)丙烯酰胺,其N-位的取代基的典型例子为烷基,可以与(甲基)丙烯酰胺的氮原子一起形成环,该环除碳原子及(甲基)丙烯酰胺的氮原子以外,可以具有氧原子作为环成员。并且,构成该环的碳原子上可以键合有烷基或氧代基(=O)这样的取代基。

[0040] N-取代(甲基)丙烯酰胺的具体例包含N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺这样的N-烷基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺这样的N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺。另外,N-位的取代基也可以为具有羟基的烷基,作为其例子,有N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺等。另外,作为上述的N-位的取代基形成环的情况,可以举出形成五元环或六元环的N-取代(甲基)丙烯酰胺,作为其具体例,有N-丙烯酰基吡咯烷、3-(甲基)丙烯酰基-2-噁唑烷酮、4-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-(甲基)丙烯酰基哌啶等。

[0041] 在热塑性树脂膜为聚烯烃类树脂膜、(甲基)丙烯酸类树脂膜的情况下,从与偏振膜的密合性的方面考虑,自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物优选包含(甲基)丙烯酰胺单体。

[0042] 分子内具有至少2个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸低聚物有聚氨酯(甲基)丙烯酸低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸低聚物、环氧(甲基)丙烯酸低聚物等。

[0043] 聚氨酯(甲基)丙烯酸低聚物为分子内具有氨基键(-NHCOO-)及至少2个(甲基)丙烯酰基的化合物。具体而言,可以为分子内分别具有至少1个(甲基)丙烯酰基及具有至少1个羟基的含羟基(甲基)丙烯酸类单体与聚异氰酸酯的氨基化反应生成物、或者与多元醇聚异氰酸酯反应而得到的、具有含有末端异氰酸酯基的聚氨酯化合物和分子内分别具有至少

1个(甲基)丙烯酰基及至少1个羟基的(甲基)丙烯酸单体的氨酯化反应生成物等。

[0044] 上述聚氨酯化反应中所使用的含羟基的(甲基)丙烯酸单体可以为例如含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体,其具体例包含(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2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体以外的具体例包含N-羟基乙基的(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺单体。

[0045] 作为供给于与含羟基的(甲基)丙烯酸单体的聚氨酯化反应的聚异氰酸酯,可以举出:六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、亚苄基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、将这些二异氰酸酯中的芳香族的异氰酸酯类氢化而得到的二异氰酸酯(例如氢化亚苄基二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯等)、三苯基甲烷三异氰酸酯、二苄基苯三异氰酸酯等二异氰酸酯或三异氰酸酯、及使上述的二异氰酸酯多聚化而得到的聚异氰酸酯等。

[0046] 另外,作为为了通过与聚异氰酸酯进行反应而形成含有末端异氰酸酯基的聚酯化合物而使用的多元醇,除芳香族、脂肪族或脂环式的多元醇以外,可以使用聚酯多元醇、聚醚多元醇等。作为脂肪族及脂环式的多元醇,可以举出:1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、二羟甲基庚烷、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、甘油、氢化双酚A等。

[0047] 聚酯多元醇通过上述的多元醇与多元羧酸或其酸酐进行脱水缩合反应而得到。对于多元羧酸或其酸酐的例子,在能够成为酸酐的多元羧酸附加“(酐)”来表示时,有琥珀酸(酐)、己二酸、马来酸(酐)、衣康酸(酐)、偏苯三酸(酐)、均苯四甲酸(酐)、邻苯二甲酸(酐)、间苯二甲酸(酐)、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸(酐)等。

[0048] 另外,作为聚醚多元醇,除聚亚烷基二醇以外,还可以为通过上述的多元醇或二羟基苯类与氧化烯反应而得到的聚氧亚烷基改性多元醇。

[0049] 聚酯(甲基)丙烯酸低聚物为分子内具有酯键和至少2个(甲基)丙烯酰基(典型而言为(甲基)丙烯酰氧基)的化合物。具体而言,可以通过使用了(甲基)丙烯酸、多元羧酸或其酸酐、及多元醇的脱水缩合反应而得到。对于脱水缩合反应中所使用的多元羧酸或其酸酐的例子,在能够成为酸酐的多元羧酸附加“(酐)”来表示时,有琥珀酸(酐)、己二酸、马来酸(酐)、衣康酸(酐)、偏苯三酸(酐)、均苯四甲酸(酐)、六氢邻苯二甲酸(酐)、邻苯二甲酸(酐)、间氢邻苯二甲酸(酐)、对苯二甲酸等。另外,作为脱水缩合反应中所使用的多元醇,可以举出:1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二季戊四醇、二羟甲基庚烷、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、甘油、氢化双酚A等。

[0050] 环氧(甲基)丙烯酸低聚物例如可通过聚缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸的加成反应而得到,在分子内具有至少2个(甲基)丙烯酰氧基。作为加成反应中所使用的聚缩水甘油醚,可以举出:乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚等。

[0051] (2) 其它的固化性化合物

[0052] 本发明的固化性粘接剂组合物可以含有自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物及

降冰片烯类化合物(I)以外的其它的自由基聚合性化合物。作为其它的自由基聚合性化合物,可以举出以苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮这样的乙烯基化合物为代表例的在分子内具有1个以上烯属不饱和键的化合物。固化性粘接剂组合可含有1种或2种以上其它的自由基聚合性化合物。

[0053] 其中,从在偏振膜的单面或双面隔着作为固化性粘接剂组合物的固化物层的粘接剂层贴合热塑性树脂膜而形成的偏振片的耐久性的观点考虑,其它的自由基聚合性化合物的含量优选相对于自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物100重量份为50重量份以下,更优选为30重量份以下,进一步优选为10重量份以下。

[0054] 另外,本发明的固化性粘接剂组合除自由基聚合性化合物以外,也可以含有通过活性能量线的照射或加热引起阳离子聚合反应而固化的单体或低聚物即阳离子聚合性化合物作为固化性(聚合性)化合物。作为阳离子聚合性化合物,可以举出:分子内具有1个以上、优选具有2个以上环氧基的环氧化合物(例如脂环式环氧化合物、芳香族环氧化合物、氢化环氧化合物、脂肪族环氧化合物等)、分子内具有1个以上氧杂环丁烷环(氧杂环丁基)的氧杂环丁烷化合物、脂肪族或脂环式乙烯酯化合物、环状内酯化合物、环状缩醛化合物、环状硫醚化合物、螺环原酸酯化合物等。固化性粘接剂组合可含有1种或2种以上阳离子聚合性化合物。

[0055] 其中,从在偏振膜的单面或两面隔着作为固化性粘接剂组合物的固化物层的粘接剂层贴合热塑性树脂膜而形成的偏振片的耐久性的观点考虑,阳离子聚合性化合物的含量优选相对于自由基聚合性化合物100重量份为100重量份以下,更优选为50重量份以下,进一步优选为30重量份以下,特别优选为10重量份以下。

[0056] (3) 自由基聚合引发剂

[0057] 在本发明的固化性粘接剂组合为活性能量线固化性的情况下,可以含有光自由基聚合引发剂,在为热固化性的情况下,可以含有热自由基聚合引发剂。在为电子束固化性的情况下,光自由基聚合引发剂不是必须的,但在为紫外线固化性等等的情况下,本发明的固化性粘接剂组合优选含有光自由基聚合引发剂。在为活性能量线固化性的情况下,尤其是在为紫外线固化性的情况下,可以组合使用光自由基聚合引发剂和热自由基聚合引发剂。光自由基聚合引发剂通过可见光线、紫外线、X射线、或电子束这样的活性能量线的照射引发自由基固化性化合物的聚合反应。固化性粘接剂组合可含有1种或2种以上自由基聚合引发剂。

[0058] 作为光自由基聚合引发剂及热自由基聚合引发剂,可以使用现有公知的光自由基聚合引发剂及热自由基聚合引发剂。光自由基聚合引发剂的具体例包含苯乙酮、3-甲基苯乙酮、苄基二甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮等苯乙酮类引发剂;二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮等二苯甲酮类引发剂;苯偶姻丙醚、苯偶姻乙醚等苯偶姻醚类引发剂;4-异丙基噻吨酮等噻吨酮类引发剂;此外,还包含咕吨酮、茛酮、樟脑醌、苯甲醛、蒽醌等。

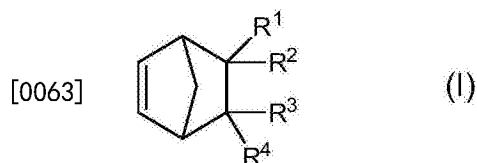
[0059] 相对于自由基聚合性化合物100重量份,自由基聚合引发剂的含量通常为0.5~20重量份,优选为1~6重量份。通过含有0.5重量份以上的自由基聚合引发剂,可以使自由基聚合性化合物充分地固化,可对得到的偏振片赋予高机械强度和粘接强度。另一方面,若其

量变得过多,则偏振片的耐久性反而有可能降低。

[0060] (4) 降冰片烯类化合物 (I)

[0061] 本发明的固化性粘接剂组合物含有下述式 (I) 所示的降冰片烯类化合物:

[0062] [化学式2]



[0064] 式 (I) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为 H 原子或含有选自 O 原子及 N 原子中的至少 1 个杂原子的取代基。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 均为 H 原子时, 降冰片烯类化合物 (I) 为 2-降冰片烯。

[0065] 降冰片烯类化合物 (I) 优选为 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的至少 1 个为上述取代基, 更优选为 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任意 1 个或任意 2 个为上述取代基。在降冰片烯类化合物 (I) 含有至少 1 个上述取代基的情况下, 对该取代基而言, 其立体构型分别可以为 endo, 也可以为 exo, 还可以为它们的混合。

[0066] 从在偏振膜的单面或双面隔着作为固化性粘接剂组合物的固化物层的粘接剂层贴合热塑性树脂膜而形成的偏振片的耐久性的观点考虑, 上述取代基优选含有选自 $-C(=O)-$ 、 $-OH$ 、及 $-NH_2$ 中的至少 1 个结构。含有 $-C(=O)-$ [羰基] 的结构的取代基的具体例为 $-C(=O)-O$ -烷基、 $-C(=O)-NH$ -烷基、 $-C(=O)-$ 烷基、 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-OH$ 、 $-C(=O)-NH_2$ 、 $-O-C(=O)-$ 烷基。这些取代基中的“烷基”可以分别独立地为例如碳原子数 1~8 的直链状、支链状或环状的烷基, 优选为碳原子数 1~4 的直链状或支链状的烷基。上述取代基中的“烷基”中的至少 1 个氢原子可以选自 $-OH$ 及 $-NH_2$ 中的基团取代。

[0067] 另外, 含有 $-OH$ 的结构的取代基的具体例为直接键合于降冰片烯环的 $-OH$ 基、-亚烷基 $-OH$ 。含有 $-NH_2$ 的结构的取代基的具体例为直接键合于降冰片烯环的 $-NH_2$ 基、-亚烷基 $-NH_2$ 。取代基-亚烷基 $-OH$ 及-亚烷基 $-NH_2$ 中的“亚烷基”可以分别独立地为例如碳原子数 1~8 的直链状、支链状或环状的亚烷基, 优选为碳原子数 1~4 的直链状或支链状的亚烷基。上述取代基中的“亚烷基”中的至少 1 个氢原子也可以被选自 $-OH$ 及 $-NH_2$ 中的基团取代。

[0068] 将具有上述取代基的降冰片烯类化合物 (I) 的例子与其化学式一起示于以下。

[0069] [a] 具有取代基 $-C(=O)-O$ -烷基的降冰片烯类化合物 (I)

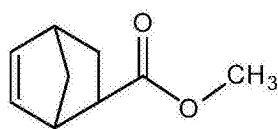
[0070] a-1:5-降冰片烯-2-羧酸甲酯、

[0071] a-2:5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯、

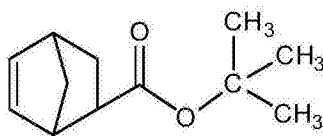
[0072] a-3:5-降冰片烯-2-羧酸 (2-氨基乙基) 酯、

[0073] a-4:5-降冰片烯-2,3-羧酸单甲酯。

[0074] [化学式3]

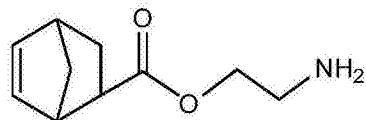


(a-1)

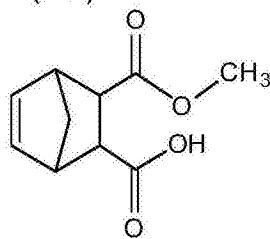


(a-2)

[0075]



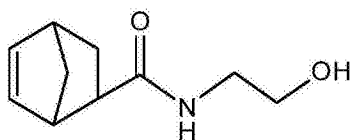
(a-3)



(a-4)

[0076] [b] 具有取代基-C(=O)-NH-烷基的降冰片烯类化合物(I) b-1:5-降冰片烯-(N-2-羟基乙基)-2-甲酰胺。

[0077] [化学式4]



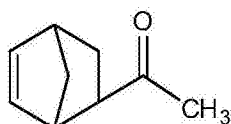
[0078]

(b-1)

[0079] [c] 具有取代基-C(=O)-烷基的降冰片烯类化合物(I)

[0080] c-1:5-乙酰基-2-降冰片烯。

[0081] [化学式5]



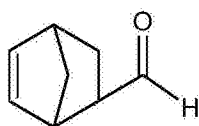
[0082]

(c-1)

[0083] [d] 具有取代基-C(=O)-H的降冰片烯类化合物(I)

[0084] d-1:5-降冰片烯-2-羧基醛。

[0085] [化学式6]



[0086]

(d-1)

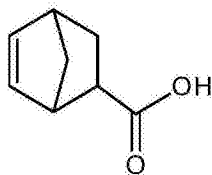
[0087] [e] 具有取代基-C(=O)-OH的降冰片烯类化合物(I)

[0088] e-1:5-降冰片烯-2-羧酸、

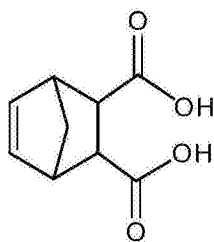
[0089] e-2:5-降冰片烯-2,3-二羧酸。

[0090] [化学式7]

[0091]



(e-1)



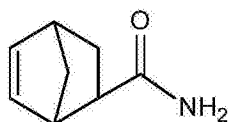
(e-2)

[0092] [f] 具有取代基-C(=O)-NH₂的降冰片烯类化合物(I)

[0093] f-1:5-降冰片烯-2-甲酰胺。

[0094] [化学式8]

[0095]



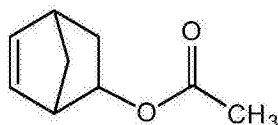
(f-1)

[0096] [g] 具有取代基-O-C(=O)-烷基的降冰片烯类化合物(I)

[0097] g-1:5-降冰片烯-2-基乙酸酯。

[0098] [化学式9]

[0099]



(g-1)

[0100] [h] 具有取代基-OH的降冰片烯类化合物(I)

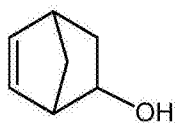
[0101] h-1:5-降冰片烯-2-醇、

[0102] h-2:5-降冰片烯-2-甲醇、

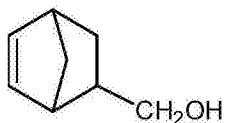
[0103] h-3:5-降冰片烯-2,2-二甲醇、

[0104] h-4:5-降冰片烯-2,3-二甲醇(endo,endo体、或exo,exo体等)、

[0105] [化学式10]

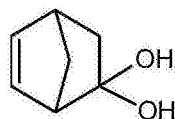


(h-1)

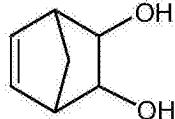


(h-2)

[0106]



(h-3)



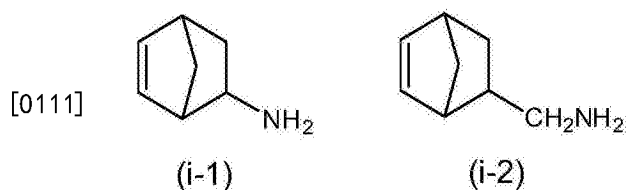
(h-4)

[0107] [i] 具有取代基-NH₂的降冰片烯类化合物(I)

[0108] i-1:5-氨基-2-降冰片烯、

[0109] i-2:5-降冰片烯-2-甲胺。

[0110] [化学式11]



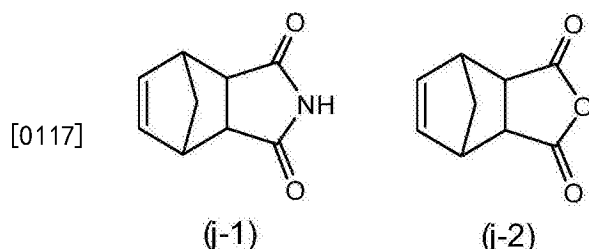
[0112] 如上所述, R^1 及 R^3 为H原子、 R^2 及 R^4 为所述取代基时, R^2 及 R^4 可以与它们所键合的降冰片烯环的2个C原子一起形成环结构。作为环结构,可以举出:环状酰亚胺结构或环状酸酐结构。将具有形成环结构的取代基的降冰片烯类化合物(I)的例子与其化学式一起示于以下。

[0113] [j] 具有形成环结构的取代基的降冰片烯类化合物(I)

[0114] j-1:5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺、

[0115] j-2:5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐。

[0116] [化学式12]



[0118] 本发明的固化性粘接剂组合物可以含有1种或2种以上降冰片烯类化合物(I)。在含有2种以上降冰片烯类化合物(I)的情况下,例如化学组成可以互相相同,但也包含组合使用某取代基为endo的立体构型的化合物和为exo的立体构型的化合物的情况。其中,从偏振膜与热塑性树脂膜的粘接强度、并且偏振片的耐久性的观点考虑,优选使用具有含有-C(=O)-O-烷基、-C(=O)-NH-烷基、-亚烷基-NH₂、-OH、及-NH₂的任意1个以上(优选任意1个或任意2个)的取代基的降冰片烯类化合物,更优选使用化合物(a-1)、(a-3)、(b-1)等,特别优选使用化合物(a-3)、(b-1)等。

[0119] 从在偏振膜的单面或两面双面隔着作为固化性粘接剂组合物的固化物层的粘接剂层贴合热塑性树脂膜而成的偏振片的耐久性的观点考虑,降冰片烯类化合物(I)的含量优选相对于自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物及降冰片烯类化合物(I)的总量100重量份为0.001重量份以上,更优选为0.01重量份以上,进一步优选为0.05重量份以上。相对于自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物及降冰片烯类化合物(I)的总量100重量份,降冰片烯类化合物(I)的含量通常为20重量份以下,优选为10重量份以下,更优选为6重量份以下,进一步优选为5重量份以下。

[0120] (5) 添加剂

[0121] 本发明的固化性粘接剂组合物可根据需要含有添加剂。添加剂的具体例包含离子捕获剂、抗氧化剂、链转移剂、聚合促进剂、敏化剂、敏化助剂、光稳定剂、增粘剂、热塑性树脂、填充剂、流动调整剂、增塑剂、消泡剂、流平剂、硅烷偶联剂、色素、抗静电剂、紫外线吸收剂、光或热阳离子聚合引发剂。光或热阳离子聚合引发剂在组合使用阳离子聚合性化合物

作为固化性化合物时添加。作为离子捕获剂,可以举出:粉末状的铋类、锑类、镁类、铝类、钙类、钛类及它们的混合体系无机化合物,作为抗氧化剂,可以举出:受阻酚类抗氧化剂等。

[0122] <偏振片>

[0123] 上述本发明的固化性粘接剂组合物可优选用作将构成偏振片的偏振膜与其上所叠层的保护膜这样的热塑性树脂膜粘接起来的粘接剂。即,本发明的偏振片包含对偏振膜和在其至少一面隔着由上述本发明的固化性粘接剂组合物形成的粘接剂层进行叠层而成的热塑性树脂膜。该粘接剂层为上述本发明的固化性粘接剂组合物固化而形成的固化物的层。本发明的偏振片由于使用上述本发明的固化性粘接剂组合物对偏振膜和热塑性树脂膜进行粘结,因此,显示良好的耐久性(两膜间的粘接强度、耐冷热冲击性)。

[0124] (1) 偏振片的构成

[0125] 将本发明的偏振片的层构成的例子示于图1及图2。如图1所示,本发明的偏振片可以包含偏振膜30和在其一个表面上隔着第1粘接剂层15叠层贴合的第1热塑性树脂膜10。另外,如图2所示,本发明的偏振片可以包含偏振膜30、在其一面上隔着第1粘接剂层15叠层贴合的第1热塑性树脂膜10和在偏振膜30的另一个表面隔着第2粘接剂层25叠层贴合的第2热塑性树脂膜20。在偏振片具有第1粘接剂层15及第2粘接剂层25的情况下,任一者由本发明的固化性粘接剂组合物形成,也可以两粘接剂层由本发明的固化性粘接剂组合物形成,但从耐久性的观点考虑,优选为后者。

[0126] 并不限于图1及图2的例子,本发明的偏振片可以含有上述以外的其它的层(或膜)。若举出其它的层的具体例,则例如为叠层于第1热塑性树脂膜10、第2热塑性树脂膜20和/或偏振膜30的外表面的粘合剂层;该粘合剂层的外表面所叠层的隔离膜(也称为“剥离膜”);叠层于第1热塑性树脂膜10、第2热塑性树脂膜20和/或偏振膜30的外表面上的保护膜(也称为“表面保护膜”);在第1热塑性树脂膜10、第2热塑性树脂膜20和/或偏振膜30的外表面隔着粘接剂层或粘合剂层叠层的光学功能性膜(或层)等。

[0127] (2) 偏振膜

[0128] 偏振膜30为具有选择性地透过来自自然光的某一方向的直线偏振光的功能的膜。例如可以举出:使作为二色性色素的碘在聚乙烯醇类树脂膜上吸附・取向的碘系偏振膜、使作为二色性色素的二色性染料在聚乙烯醇类树脂膜上吸附、取向而成的染料类偏振膜;以及涂布溶致液晶状态的二色性染料并取向、固定化而成的涂布型偏振膜等。这些偏振膜由于选择性地透过来自自然光的某一方向的直线偏振光,且吸收一个方向的直线偏振光,因此,被称为吸收型偏振膜。偏振膜30并不限定于吸收型偏振膜,可以为选择性地透过来自自然光的某一方向的直线偏振光,且反射另一方向的直线偏振光的反射型偏振膜,或者散射另一方向的直线偏振光的散射型偏振膜,但从可视性优异的方面考虑,优选吸收型偏振膜。其中,更优选由聚乙烯醇类树脂构成的聚乙烯醇类偏振膜,进一步优选使碘或二色性染料等二色性色素在聚乙烯醇类树脂膜上吸附、取向而成的聚乙烯醇类偏振膜,特别优选使碘在聚乙烯醇类树脂膜上吸附、取向而成的聚乙烯醇类偏振膜。

[0129] 作为构成聚乙烯醇类偏振膜的聚乙烯醇类树脂,可以使用将聚乙酸乙烯酯类树脂皂化而成的聚乙烯醇类树脂。作为聚乙酸乙烯酯类树脂,除作为乙酸乙烯酯的均聚物的聚乙酸乙烯酯以外,还可以举出与可与乙酸乙烯酯共聚的其它单体的共聚物等。可与乙酸乙烯酯共聚的其它单体的例子包含不饱和羧酸类、烯烃类、乙烯基醚类、不饱和磺酸类及具有

铵基的(甲基)丙烯酸胺类等。

[0130] 聚乙烯醇类树脂的皂化度通常为85~100mol%左右,优选98mol%以上。聚乙烯醇类树脂可以进行改性,例如可使用用醛类进行了改性的聚乙烯醇缩甲醛或聚乙烯醇缩乙醛等。聚乙烯醇类树脂的平均聚合度通常为1000~10000左右,优选1500~5000左右。聚乙烯醇类树脂的平均聚合度可依据JIS K 6726求出。

[0131] 将这样的聚乙烯醇类树脂制膜而成的膜作为偏振膜30的卷料膜使用。对聚乙烯醇类树脂进行制膜的方法没有特别限定,可采用公知的方法。聚乙烯醇类卷料膜的厚度例如为150 μm 以下,优选为100 μm 以下(例如50 μm 以下)。

[0132] 偏振膜30可通过包括如下工序的方法来制造:对聚乙烯醇类树脂膜进行单轴拉伸的工序;用二色性色素对聚乙烯醇类树脂膜进行染色,由此使二色性色素吸附的工序;将吸附有二色性色素的聚乙烯醇类树脂膜用硼酸水溶液进行处理(交联处理)的工序;及在利用硼酸水溶液进行处理后水洗的工序。

[0133] 聚乙烯醇类树脂膜的单轴拉伸可以在二色性色素的染色前、染色的同时或染色之后进行。在染色之后进行单轴拉伸的情况下,该单轴拉伸也可以在硼酸处理之前或硼酸处理中进行。另外,可以在这些多个阶段中进行单轴拉伸。

[0134] 在单轴拉伸中,可以在圆周速度不同的辊间单轴拉伸,也可以使用热辊进行单轴拉伸。另外,单轴拉伸可以为在大气中进行拉伸的干式拉伸,还可以为在使用溶剂或水使聚乙烯醇类树脂膜溶胀的状态下进行拉伸的湿式拉伸。拉伸倍率通常为3~8倍左右。

[0135] 作为用二色性色素对聚乙烯醇类树脂膜进行染色的方法,例如可采用将该膜浸渍于含有二色性色素的水溶液的方法。作为二色性色素,可以使用碘或二色性有机染料。另外,聚乙烯醇类树脂膜优选预先在染色处理之前实施在水中的浸渍处理。

[0136] 作为利用碘的染色处理,通常可采用将聚乙烯醇类树脂膜浸渍于含有碘及碘化钾的水溶液的方法。该水溶液中的碘的含量可相对于水100重量份为0.01~1重量份左右。碘化钾的含量可相对于水100重量份为0.5~20重量份左右。另外,该水溶液的温度可以为20~40℃左右。另一方面,作为利用二色性有机染料进行的染色处理,通常可采用将聚乙烯醇类树脂膜浸渍于含有二色性有机染料的水溶液的方法。含有二色性有机染料的水溶液可以含有硫酸钠等无机盐作为染色助剂。该水溶液中的二色性有机染料含量可相对于水100重量份为 1×10^{-4} ~10重量份左右。该水溶液的温度可以为20~80℃左右。

[0137] 作为利用二色性色素染色后的硼酸处理,可采用将经过染色的聚乙烯醇类树脂膜浸渍于含有硼酸的水溶液的方法。在使用碘作为二色性色素的情况下,该含有硼酸的水溶液优选含有碘化钾。含有硼酸的水溶液中的硼酸的量可相对于水100重量份为2~15重量份左右。该水溶液中的碘化钾的量可相对于水100重量份为0.1~20重量份左右。该水溶液的温度可以为50℃以上,例如为50~85℃。

[0138] 硼酸处理后的聚乙烯醇类树脂膜通常进行水洗处理。水洗处理例如可通过经过硼酸处理的聚乙烯醇类树脂膜浸渍于水来进行。水洗处理中的水的温度通常为5~40℃左右。在水洗后实施干燥处理,可得到偏振膜30。干燥处理可使用热风干燥机或远红外线加热器来进行。通过在偏振膜30的单面或双面使用固化性粘接剂组合物等对作为保护膜等的热塑性树脂膜进行贴合,可得到偏振片。

[0139] 另外,作为偏振膜30的制造方法的其它例子,例如可以举出:日本特开2000-

338329号公报和日本特开2012-159778号公报中记载的方法。在该方法中,在基材膜的表面涂布含有聚乙烯醇类树脂的溶液来设置树脂层后,拉伸由基材膜和树脂层构成的叠层膜,接着实施染色处理、交联处理等,由树脂层形成起偏镜层(偏振膜层)。由基材膜和起偏镜层构成的该偏光性叠层膜可以在起偏镜层表面上贴合作为保护膜等的热塑性树脂膜后,剥离除去基材膜,从而可形成图1所示构成的偏振片。若在通过基材膜的剥离而露出的起偏镜层表面上进一步贴合热塑性树脂膜,则成为图2所示构成的偏振片。

[0140] 偏振膜30的厚度可以设为40 μm 以下,优选为30 μm 以下(例如20 μm 以下,进一步为15 μm 以下,另外进一步为10 μm 以下)。通过日本特开2000-338329号公报或日本特开2012-159778号公报中记载的方法,可以更容易地制造薄膜的偏振膜30,可以更容易地使偏振膜30的厚度为例如20 μm 以下,进一步为15 μm 以下,另外,进一步为10 μm 以下。偏振膜30的厚度通常为2 μm 以上。减小偏振膜30的厚度在偏振片、并且图像显示装置的薄型化方面有利。

[0141] (3) 热塑性树脂膜

[0142] 第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20分别可以为由下列具有透光性的(优选光学上透明的)热塑性树脂形成的膜:例如链状聚烯烃类树脂(聚丙烯类树脂等)、环状聚烯烃类树脂(降冰片烯类树脂等)这样的聚烯烃类树脂;三乙酰纤维素、二乙酰纤维素这样的纤维素酯类树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯这样的聚酯类树脂;聚碳酸酯类树脂;(甲基)丙烯酸类树脂;或它们的混合物、共聚物等。其中,第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20优选分别由选自聚酯类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚烯烃类树脂、(甲基)丙烯酸类树脂及纤维素酯类树脂中的树脂构成。

[0143] 第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20分别可以为未拉伸的膜、或进行了单轴或者双轴拉伸的膜中的任一种。双轴拉伸可以为沿2个拉伸方向同时进行拉伸的同时双轴拉伸,也可以为在指定方向上进行拉伸后沿其它方向进行拉伸的逐次双轴拉伸。第1热塑性树脂膜10和/或第2热塑性树脂膜20可以为起到保护偏振膜30的作用的保护膜,可以为兼具相位差膜这样的光学功能的保护膜。相位差膜为在补偿作为基于图像显示元件的液晶单元产生的相位差等的目的下而使用的光学功能性膜。例如通过对由上述热塑性树脂形成的膜进行拉伸(单轴拉伸或双轴拉伸等)或在热塑性树脂膜上形成液晶层等,可制成赋予了任意的相位差值的相位差膜。

[0144] 作为链状聚烯烃类树脂,除聚乙烯树脂、聚丙烯树脂这样的链状烯烃的均聚物以外,还可以举出由2种以上的链状烯烃形成的共聚物。

[0145] 环状聚烯烃类树脂为含有以降冰片烯或四环十二碳烯(别名:二甲桥八氢萘)或它们的衍生物为代表例的环状烯烃作为聚合单元的树脂的总称。若举出环状聚烯烃类树脂的具体例,则为环状烯烃的开环(共)聚合物及其氢化物、环状烯烃的加成聚合物、环状烯烃与乙烯、丙烯这样的链状烯烃或具有乙烯基的芳香族化合物的共聚物、以及用不饱和羧酸或其衍生物对它们进行改性而成的改性(共)聚合物等。其中,作为环状烯烃,可以优选使用利用了降冰片烯或多环降冰片烯类单体等降冰片烯类单体的降冰片烯类树脂。

[0146] 纤维素酯类树脂为纤维素中的羟基的至少一部分被乙酸酯化的树脂,也可以为一部分被乙酸酯化、一部分被其它的酸酯化的混合酯。纤维素酯类树脂优选为乙酰纤维素类树脂。作为乙酰纤维素类树脂的具体例,可以举出:三乙酰纤维素、二乙酰纤维素、乙酸丙酸纤维素酯、乙酸丁酸纤维素酯等。

[0147] 聚酯类树脂为具有酯键的上述纤维素酯类树脂以外的树脂,一般由多元羧酸或其衍生物体与多元醇形成的缩聚物形成。聚酯类树脂的具体例包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸三亚甲基二醇酯、聚萘二甲酸三亚甲基二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲酯、聚萘二甲酸环己烷二甲酯。其中,从机械性质、耐溶剂性、耐刮擦性、成本等观点考虑,可以优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯。聚对苯二甲酸乙二醇酯是指重复单元的80摩尔%以上由对苯二甲酸乙二醇酯构成的树脂,也可以含有源自其它的共聚成分的构成单元。

[0148] 作为其它的共聚成分,可以举出:二羧酸成分或二醇成分。作为二羧酸成分,可以举出:间苯二甲酸、4,4'-二羧基二苯基醚、4,4'-二羧基二苯甲酮、双(4-羧基苯基)乙烷、己二酸、癸二酸、5-钠磺基间苯二甲酸、1,4-二羧基环己烷等。作为二醇成分,可以举出:丙二醇、丁二醇、新戊二醇、二乙二醇、环己二醇、双酚A的环氧乙烷加成物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等。二羧酸成分和二醇成分可以根据需要分别组合使用2种以上。另外,可以与上述二羧酸成分和二醇成分一起组合使用对羟基苯甲酸、对β-羟基乙氧基苯甲酸这样的羟基羧酸。作为其它的共聚成分,可以少量使用具有酰胺键、尿烷键、醚键、碳酸酯键等二羧酸成分和/或二醇成分。

[0149] 聚碳酸酯类树脂为由碳酸与二醇或双酚形成的聚酯。其中,从耐热性、耐候性及耐酸性的观点考虑,可以优选使用分子链具有二苯基烷烃的芳香族聚碳酸酯。作为聚碳酸酯,可例示:由2-双(4-羟基苯基)丙烷(别名双酚A)、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷这样的双酚衍生的聚碳酸酯。

[0150] (甲基)丙烯酸类树脂可以为以甲基丙烯酸酯为主要单体的(含有50重量%以上的)聚合物,优选为在其中共聚有少量的其它共聚成分的共聚物。(甲基)丙烯酸类树脂更优选为甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯的共聚物,可以进一步共聚第三官能单体。

[0151] 作为第三官能单体,例如可以举出:甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯这样的甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯类;丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟基乙酯这样的丙烯酸酯类;2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯、2-(1-羟基乙基)丙烯酸甲酯、2-(羟基甲基)丙烯酸乙酯、2-(羟基甲基)丙烯酸正丁酯、2-(羟基甲基)丙烯酸异丁酯或2-(羟基甲基)丙烯酸叔丁酯这样的羟基烷基丙烯酸酯类;甲基丙烯酸、丙烯酸这样的不饱和酸类;氯苯乙烯、溴苯乙烯这样的卤代苯乙烯类;乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯这样的取代苯乙烯类;丙烯腈、甲基丙烯腈这样的不饱和腈类;马来酸酐、柠康酸酐这样的不饱和酸酐类;苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺这样的不饱和酰亚胺类等。第三官能单体可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0152] 可以使多官能单体进一步与(甲基)丙烯酸类树脂共聚。作为多官能单体,例如可以举出: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、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、九乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、十四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯这样的将乙二醇或其低聚物的两末端羟基用(甲基)丙烯酸进行酯化而成的物质;将丙二醇或其低聚物的两末端羟基用(甲基)丙烯酸进行酯化而成的物质;新戊二醇二(甲基)丙烯

酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯这样的将二元醇的羟基用(甲基)丙烯酸酯化而成的物质;将双酚A、双酚A的氧化烯加成物、或它们的卤素取代物的两末端羟基用(甲基)丙烯酸进行酯化而成的物质;将三羟甲基丙烷、季戊四醇这样的多元醇用(甲基)丙烯酸进行酯化而成的物质、以及对这些末端羟基开环加成(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的环氧基而成的物质;对琥珀酸、己二酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、它们的卤素取代体等二元酸、及它们的氧化烯加成物等开环加成(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的环氧基而成的物质;(甲基)丙烯酸芳基酯;二乙烯基苯这样的芳香族二乙烯基化合物等。其中,优选使用乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯。

[0153] (甲基)丙烯酸类树脂也可以为进一步进行共聚物所具有的官能团间的反应而改性的物质。作为该反应,例如可以举出:(甲基)丙烯酸甲酯的甲基酯基与2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯的羟基进行的高分子链内脱甲醇缩合反应、(甲基)丙烯酸的羧基与2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯的羟基的高分子链内脱水缩合反应等。

[0154] (甲基)丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度优选为80~160℃。玻璃化转变温度可以通过甲基丙烯酸酯类单体与丙烯酸酯类单体的聚合比、各自的酯基的碳链长及它们所具有的官能团的种类、以及相对于单体整体的多官能单体的聚合比的调整来控制。

[0155] 另外,作为用于提高(甲基)丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度的方法,向高分子的主链导入环结构是有效的。环结构优选为环状酸酐结构、环状酰亚胺结构及内酯结构等杂环结构。具体而言,可以举出:戊二酸酸酐结构、琥珀酸酐结构等环状酸酐结构、戊二酰亚胺结构、琥珀酰亚胺结构等环状酰亚胺结构、丁内酯及戊内酯等内酯环结构。越增大主链中的环结构的含量,越可提高(甲基)丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度。环状酸酐结构及环状酰亚胺结构可以通过如下方法导入:通过将马来酸酐及马来酰亚胺等具有环状结构的单体共聚来导入的方法;通过聚合后脱水/脱甲醇缩合反应来导入环状酸酐结构的方法;使氨基化合物反应而导入环状酰亚胺结构的方法等。具有内酯环结构的树脂(聚合物)可以通过如下方法得到:制备高分子链具有羟基和酯基的聚合物后,通过加热,根据需要在有机磷化合物这样的催化剂的存在下使得到的聚合物中的羟基和酯基进行环化缩合而形成内酯环结构。

[0156] (甲基)丙烯酸类树脂也可以根据需要含有添加剂。作为添加剂,例如可以举出:润滑剂、防粘连剂、热稳定剂、抗氧化剂、防静电剂、耐光剂、耐冲击性改良剂、表面活性剂等。这些添加剂可以在使用(甲基)丙烯酸类树脂以外的其它的热塑性树脂作为构成热塑性树脂膜的热塑性树脂时使用。

[0157] 从膜的制膜性和膜的耐冲击性等观点考虑,(甲基)丙烯酸类树脂也可以含有作为冲击性改良剂的丙烯酸类橡胶粒子。丙烯酸类橡胶粒子是指以将丙烯酸酯为主体的弹性聚合物作为必需成分的粒子,可以举出实质上仅由该弹性聚合物构成的单层结构的粒子或将该弹性聚合物制成一层的多层结构的粒子。作为该弹性聚合物的例子,可以举出:以丙烯酸烷基酯为主要成分,并使可与其共聚的其它的乙烯基类单体及交联性单体共聚而成的交联弹性共聚物。作为弹性聚合物的主要成分的丙烯酸烷基酯,例如可以举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等烷基的碳原子数为1~8左右的丙烯酸烷基酯,优选使用具有碳原子数4以上的烷基的丙烯酸烷基酯。作为可与该丙烯酸烷基酯共聚的其它的乙烯基类单体,可以举出分子内具有1个聚合性碳-碳双键的化合物,更具体而言,可以举出:甲基丙烯酸甲酯这样的甲基丙烯酸酯、苯乙烯这样的芳香族乙烯基化合物、丙烯腈

这样的乙烯基氰化合物等。作为交联性单体,可以举出分子内具有至少2个聚合性碳-碳双键的交联性的化合物,更具体而言,可以举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯这样的多元醇的(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酸烯丙基酯这样的(甲基)丙烯酸的烯基酯、二乙烯基苯等。

[0158] 可以将由不含橡胶粒子的(甲基)丙烯酸类树脂形成的膜和由含有橡胶粒子的(甲基)丙烯酸类树脂形成的膜的叠层物作为保护膜。另外,可以将由与(甲基)丙烯酸树脂不同的树脂构成的相位差显现层的单面或双面上形成(甲基)丙烯酸类树脂层而显现相位差的膜作为保护膜。

[0159] 第1热塑性树脂膜10和/或第2热塑性树脂膜20可以含有紫外线吸收剂。在将偏振片应用于夜景显示装置这样的图像显示装置的情况下,通过将含有紫外线吸收剂的保护膜配置于图像显示装置(例如液晶单元)的可视侧,可以抑制图像显示装置因紫外线所致的劣化。作为紫外线吸收剂,可以举出:水杨酸酯类化合物、二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、氰基丙烯酸酯类化合物、镍络盐类化合物等。

[0160] 第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20可以由相同的热塑性树脂构成的膜,也可以为由相互不同的热塑性树脂构成的膜。第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20在厚度、有无添加剂或其种类、相位差特性等方面可以相同,也可以不同。

[0161] 第1热塑性树脂膜10和/或第2热塑性树脂膜20可以在其外表面(与偏振膜30相反侧的表面)具备硬涂层、防眩层、防反射层、光扩散层、防静电层、防污层、导电层这样的表面处理层(涂敷层)。

[0162] 第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20的厚度分别通常为5~200 μm ,优选为10~120 μm ,更优选为10~85 μm 。减小第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20的厚度对于偏振片、以及液晶显示装置的薄型化有利。

[0163] (4) 偏振片的制造

[0164] 通过在偏振膜30的一个表面隔着第1粘接剂层15叠层粘接第1热塑性树脂膜10,可得到图1所示构成的偏振片,通过在偏振膜30的另一表面隔着第2粘接剂层25进一步叠层粘接第2热塑性树脂膜20,可得到图2所示构成的偏振片。在制造具有第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜20(以下,也将它们总称简称为“热塑性树脂膜”。)两者的偏振片的情况下,这些热塑性树脂膜可以阶段性地对各单面进行叠层粘接,也可以同时叠层粘接双面的热塑性树脂膜。

[0165] 在图1所示构成的偏振片中,第1粘接剂层15为本发明的固化性粘接剂组合物的固化物层。在图2所示构成的偏振片中,对第1粘接剂层15及第2粘接剂层25而言,它们的至少任一者为本发明的固化性粘接剂组合物的固化物层,但从耐久性的观点考虑,优选两层粘接剂层为本发明的固化性粘接剂组合物的固化物层。另外,从耐久性、特别是冷热冲击性的观点考虑,偏振片所具有的粘接剂层(在具有第1粘接剂层15及第2粘接剂层25的情况下为至少任一者,优选为两粘接剂层)在80℃下的储存弹性模量优选为800MPa以上。

[0166] 具体而言,偏振膜30与热塑性树脂膜的粘接可通过在偏振膜30的贴合面和/或热塑性树脂膜的贴合面涂敷粘接剂组合物,隔着粘接剂组合物的涂敷层叠合两个膜,使用例如贴合辊等从上下按压而贴合后,照射活性能量线使其固化(活性能量线固化性粘接剂组合物的情况)、或加热使其固化(热固化性粘接剂组合物的情况)来进行。在使用活性能量线

固化性粘接剂组合物的情况下,可在活性能量线的照射的同时或活性能量线的照射后进行加热处理。在形成粘接剂组合物的涂敷层之前,可以对偏振膜30及热塑性树脂膜的贴合面的一个贴合面或两个贴合面实施皂化处理、电晕放电处理、等离子体处理、火焰处理、底漆处理、锚涂处理这样的易粘接处理。

[0167] 粘接剂组合物的涂敷层的形成例如可以利用刮板、线棒、模涂机、逗号涂布机、凹版涂布机等各种涂布方式。另外,也可以采用如下的方式:一边连续地供给偏振膜30及热塑性树脂膜并使两者的贴合面为内侧,一边在其间流延粘接剂组合物。

[0168] 从涂敷性的观点考虑,本发明的固化性粘接剂组合物优选其粘度低。具体而言,25℃下的粘度优选为1000mPa·s以下,更优选为500mPa·s以下,进一步优选为100mPa·s以下。本发明的固化性粘接剂组合物可以为无溶剂型,但为了调整至适于采用的涂敷方式的粘度,也可以含有有机溶剂。

[0169] 另外,在形成粘接剂组合物的涂敷层的工序、或叠合偏振膜30和热塑性树脂膜而贴合的工序中,可以对热塑性树脂膜及粘接剂组合物的至少一者进行加热。由此,偏振膜30与热塑性树脂膜的密合性、特别是热塑性树脂膜与粘接剂层的密合性提高。作为加热的方式,热塑性树脂膜的加热、粘接剂组合物的加热、偏振膜30与热塑性树脂膜隔着未固化的粘接剂层叠层的叠层体的加热等。作为加热热塑性树脂膜或叠层体的方法,例如可以举出:将长条热塑性树脂膜或叠层体依次通过红外线加热器等辐射热的装置的方法、对长条热塑性树脂膜或叠层体喷吹使用送风机等加热了的气体的方法等。另外,作为加热粘接剂组合物的方法,例如可以举出:预先在贮藏槽内加热粘接剂组合物并保温,将经过加热的粘接剂组合物供给于涂敷装置的方法。加热热塑性树脂膜、粘接剂组合物或叠层体的温度优选为30~80℃,更优选为40~60℃。若加热温度超过80℃,则热塑性树脂膜、粘接剂组合物或叠层体有可能因热而劣化。另外,若加热温度低于30℃,则存在热塑性树脂膜与偏振膜30的密合性的提高效果变得不充分的倾向。

[0170] 活性能量线的光源例如只要产生紫外线、电子束、X射线等即可。活性能量线优选为紫外线。作为紫外线光源,优选在波长400nm以下具有发光分布的光源,例如可以举出:低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、化学灯、黑光灯、微波激发水银灯、金属卤化物灯等。

[0171] 根据每个粘接剂组合物来确定粘接剂层的活性能量线照射强度,但优选使对光聚合引发剂的活化有效的波长区域的光照射强度为0.1~1000mW/cm²。若光照射强度过小,则反应时间变得过长,另一方面,若其光照射强度过大,则有可能因由灯辐射的热及粘接剂组合物进行聚合时的发热而产生粘接剂层的黄变或偏振膜30的劣化、或热塑性树脂膜的表面不良。另外,对粘接剂层的光照射时间受到每个粘接剂组合物控制,但优选对作为光照射强度与光照射时间的乘积表示的累积光量进行设定使其为10~5000mJ/cm²。若累积光量过小,则源自光聚合引发剂的活性种的产生不充分,得到的粘接剂层的固化有可能变得不充分,另一方面,若其累积光量过大,则光照射时间变得非常长而容易在生产率提高方面变得不利。

[0172] 在图2所示构成的偏振片的情况下,将热塑性树脂膜隔着粘接剂组合物的涂敷层叠层于偏振膜30的时机和使涂敷层固化的时机没有特别限制。例如可以在叠层一个热塑性树脂膜后,接着使涂敷层固化,然后叠层另一热塑性树脂膜,使涂敷层固化。或者也可以在

逐次或同时叠层两者的热塑性树脂膜后,使两面的涂敷层同时固化。另外,活性能量线的照射可以从任何热塑性树脂膜侧进行。例如,在一个热塑性树脂膜含有紫外线吸收剂、另一热塑性树脂膜不含紫外线吸收剂的情况下,优选从不含紫外线吸收剂的热塑性树脂膜侧照射活性能量线。通过如上进行照射,可有效地利用所照射的活性能量线,提高固化速度。

[0173] 活性能量线可以一边对偏振膜30与热塑性树脂膜隔着未固化的粘接剂层叠层的叠层体施加张力一边使其抱持于辊一边进行照射。另外,为了提高粘接剂组合物的反应性,可以与活性能量线照射的同时或在活性能量线照射后加热偏振片。加热温度没有特别限制,通常为热塑性树脂膜的玻璃化转变温度以下。

[0174] 固化后的第1粘接剂层15及第2粘接剂层25的厚度通常为20 μm 以下,优选为10 μm 以下,进一步优选为5 μm 以下,特别优选为3 μm 以下。若第1粘接剂层15及第2粘接剂层25的厚度过大,则存在粘接剂组合物的反应率降低且偏振片的耐湿热性变差的倾向。第1粘接剂层15及第2粘接剂层25的厚度通常为0.01 μm 以上,优选为0.1 μm 以上。第1粘接剂层15与第2粘接剂层25的厚度可以相同,也可以不同。

[0175] (5) 偏振片的其它构成要素

[0176] (5-1) 光学功能性膜

[0177] 偏振片可以具备用于赋予期望的光学功能的偏振膜30以外的其它光学功能性膜,其优选的一个例子为相位差膜。如上所述,第1热塑性树脂膜10和/或第2热塑性树脂膜20也可以兼作相位差膜,但热塑性树脂膜也可以另行叠层相位差膜。在后者的情况下,相位差膜可以隔着粘合剂层或粘接剂层叠层于第1热塑性树脂膜10和/或第2热塑性树脂膜20的外表面。另外,也可以叠层相位差膜代替热塑性树脂膜。若举出其具体例,则例如为在于图1所示的构成:偏振膜30的一个表面贴合有第1热塑性树脂膜10的单面保护偏振片中的偏振膜30的另一个表面贴合了相位差膜。此时,相位差膜可隔着粘合剂层或粘接剂层叠层于偏振膜30的表面。

[0178] 相位差膜的具体例包含由具有透光性的热塑性树脂的拉伸膜构成的双折射性膜、经过取向固定的盘状液晶或向列液晶的膜、在基材膜上形成上述的液晶层的相位差膜。基材膜通常为由热塑性树脂构成的膜,作为热塑性树脂,优选使用三乙酰纤维素等纤维素酯类树脂。

[0179] 作为形成双折射性膜的热塑性树脂,可以使用描述的第1热塑性树脂膜10及第2热塑性树脂膜2的热塑性树脂。例如,若例举使用纤维素酯类树脂的情况,则可以通过形成双折射性膜:由纤维素酯类树脂中含有具有相位差调整功能的化合物的物质形成膜的方法;在纤维素酯类树脂膜的表面上涂布具有相位差调整功能的化合物的方法;对纤维素酯类树脂进行单轴或双轴拉伸的方法。作为形成双折射性膜的热塑性树脂,可以使用聚乙烯醇类树脂、聚苯乙烯系类树脂、聚芳酯类树脂、聚酰胺类树脂这样的其它热塑性树脂。

[0180] 相位差膜也可以出于宽波段化等控制光学特性的目的而组合使用2张以上。另外,并不限定于具有光学各向异性的膜,作为相位差膜,可以使用实质上光学各向同性的零延迟膜。零延迟膜是指面内相位差值 R_e 及厚度方向相位差值 R_{th} 均为 $-15\sim 15\text{nm}$ 的膜。在此所谓的面内相位差值 R_e 及厚度方向相位差值 R_{th} 为波长590nm下的值。

[0181] 面内相位差值 R_e 及厚度方向相位差值 R_{th} 分别由下述式定义:

[0182] $R_e = (n_x - n_y) \times d$

[0183] $R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$

[0184] 式中, n_x 为膜面内的滞相轴方向 (x 轴方向) 的折射率, n_y 为膜面内的进相轴方向 (在面内与 x 轴正交的 y 轴方向) 的折射率, n_z 为膜厚度方向 (与膜面垂直的 z 轴方向) 的折射率, d 为膜的厚度。

[0185] 零延迟膜可以使用有关描述的第 1 热塑性树脂膜 10 及第 2 热塑性树脂膜 20 或双折射性膜的热塑性树脂, 例如可以使用由纤维素酯类树脂、链状聚烯烃类树脂及环状聚烯烃类树脂这样的聚烯烃类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯这样的聚酯类树脂构成的热塑性树脂膜。其中, 从相位差值的控制容易、获得也容易的方面考虑, 优选使用纤维素酯类树脂、聚烯烃类树脂。

[0186] 偏振片中可以含有的其它光学功能性膜 (光学部件) 的例子为聚光板、亮度提高膜、反射层 (反射膜)、半透过反射层 (半透过反射膜)、光扩散层 (光扩散膜) 等。这些一般而言在偏振片为配置于液晶单元的背面侧 (背光源侧) 的偏振片时设置。

[0187] 聚光板出于控制光程等目的而使用, 可以为棱镜阵列片或透镜阵列片、附设有点的片等。

[0188] 亮度提高膜出于提高应用了偏振片的液晶显示装置中的亮度的目的而使用。具体而言, 可以举出: 对反射型偏振光分离片进行设计使多片折射率的各向异性互不相同的薄膜进行叠层而使反射率产生各向异性、胆固醇型液晶聚合物的取向薄膜或将该取向液晶层支承于基材膜上形成的圆偏振光分离片等。

[0189] 分别设置反射层、半透过反射层、光扩散层用于使偏振片为反射型、半透过型、扩散型的光学部件。反射型的偏振片用于反射来自可视侧的入射光而进行显示类型的液晶显示装置, 可省略背光源等光源, 因此, 容易将液晶显示装置薄型化。半透过型的偏振片用于在亮处作为反射型、在暗处以来自背光源的光进行显示类型的液晶显示装置。另外, 扩散型的偏振片用于赋予光扩散性而抑制云纹等显示不良的液晶显示装置。反射层、半透过反射层及光扩散层可通过公知的方法形成。

[0190] (5-2) 粘合剂层

[0191] 本发明的偏振片可以包含用于将其贴合于液晶单元等图像显示元件、或其它的光学部件的粘合剂层。粘合剂层可在图 1 所示构成的偏振片中叠层于偏振膜 30 的外表面、在图 2 所示构成的偏振片中叠层于第 1 热塑性树脂膜 10 或第 2 热塑性树脂膜 20 的外表面。

[0192] 作为粘合剂层中使用的粘合剂, 可以使用以 (甲基) 丙烯酸类树脂或聚硅氧烷树脂、聚酯类树脂、聚氨酯类树脂、聚醚类树脂等为基础聚合物的粘合剂。其中, 从透明性、粘合力、可靠性、耐候性、耐热性、再加工性等观点考虑, 优选使用 (甲基) 丙烯酸类粘合剂。在 (甲基) 丙烯酸类粘合剂中, 配合具有甲基、乙基或正丁基、异丁基或叔丁基等碳原子数为 20 以下的烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯与 (甲基) 丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸羟基乙酯等含官能团 (甲基) 丙烯酸类单体, 使玻璃化转变温度优选为 25℃ 以下、更优选为 0℃ 以下, 从而形成重均分子量为 10 万以上的 (甲基) 丙烯酸类树脂, 所述 (甲基) 丙烯酸类树脂作为基础聚合物有用。

[0193] 偏振片的粘合剂层的形成例如可通过如下方法等来进行: 使粘合剂组合物溶解或分散于甲苯或乙酸乙酯等有机溶剂而制备 10~40 重量% 的溶液, 将其直接涂布于偏振片的对象面而形成粘合剂层; 或预先在实施有脱模处理的隔离膜上片状地形成粘合剂层并将其

转移到偏振片的对象面等。粘合剂层的厚度可根据其粘接力等而确定,1~50 μm 左右的范围是适当的,优选为2~40 μm 。

[0194] 偏振片可以包含上述的隔离膜。隔离膜可以由聚乙烯等聚乙烯类树脂、聚丙烯等聚丙烯类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂等构成的膜。其中,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯的拉伸膜。

[0195] 在粘合剂层中可以根据需要配合由玻璃纤维、玻璃珠、树脂珠、金属粉或其它的无机粉末构成的填充剂、颜料、着色剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、防静电剂等。

[0196] 作为防静电剂,例如可以举出:离子性化合物、导电性微粒、导电性高分子等,优选使用离子性化合物。构成离子性化合物的阳离子成分可以为无机阳离子,也可以为有机阳离子。作为有机阳离子,可以举出:吡啶鎓阳离子、咪唑鎓阳离子、铵阳离子、铯阳离子、磷阳离子、哌啶鎓阳离子、吡咯烷鎓阳离子等,作为无机阳离子可列举:锂离子、钾离子等。另一方面,作为构成离子性化合物的阴离子成分,可以为无机阴离子,也可以为有机阴离子,但从赋予抗静电性能优异的离子性化合物的方面考虑,优选含有氟原子的阴离子成分。作为含有氟原子的阴离子成分,可以举出:六氟磷酸盐阴离子 $[(\text{PF}_6)^-]$ 、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ 、双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-]$ 等。

[0197] (5-3) 保护膜

[0198] 本发明的偏振片可以包含用于在其表面(典型而言为热塑性树脂膜表面)上临时粘接保护的保护膜。保护膜例如可以在将偏振片偏振片贴合于图像显示装置或其它的光学部件后,与其所具有的粘合剂层一起剥离除去。

[0199] 保护膜由基材膜和在其上叠层的粘合剂层构成。关于粘合剂层,引用上述的描述。构成基材膜的树脂例如可以为聚乙烯这样的聚乙烯类树脂、聚丙烯这样的聚丙烯类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯这样的聚酯类树脂、聚碳酸酯类树脂等热塑性树脂。优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂。

[0200] [实施例]

[0201] 以下,示出实施例及比较例对本发明进一步具体地进行说明,但本发明并不受这些例子限定。例中,表示含量或者使用量的%及份只要没有特别说明,则为重量基准。

[0202] [(制造例1:保护膜的制作)]

[0203] 将颗粒状的下述树脂[A]和颗粒状的下述树脂[B]以75:25的重量比添加至挤出机,得到(甲基)丙烯酸类树脂组合物。将得到的组合物通过加热进行熔融混炼,得到液状的熔融混炼物。将得到的熔融混炼物一边从T模中连续地挤出为膜状一边使用冷却辊使其固化,制作厚度为120 μm 的长条的(甲基)丙烯酸类树脂膜。

[0204] [A] ARKEMA(アルケマ)公司制造的甲基丙烯酸甲酯类树脂即“ALTUGLAS(アルツグラス)HT121”(玻璃化转变温度 T_g :124 $^\circ\text{C}$ 、重均分子量 M_w :78200、数均分子量 M_n :41200、分子量分散 M_w/M_n :1.9)、

[0205] [B] 甲基丙烯酸甲酯类树脂(玻璃化转变温度 T_g :110 $^\circ\text{C}$ 、重均分子量 M_w :162000、数均分子量 M_n :84500、分子量分散 M_w/M_n :1.9)。

[0206] 对得到的(甲基)丙烯酸类树脂膜实施纵向拉伸处理后,实施横向拉伸处理(逐次双轴拉伸处理),得到厚度为40 μm 的拉伸后的保护膜。另外,对拉伸温度而言,纵向拉伸及横向拉伸均为(甲基)丙烯酸类树脂膜的玻璃化转变温度+10 $^\circ\text{C}$,纵向拉伸及横向拉伸的拉伸

倍率分别设为(甲基)丙烯酸类树脂膜的2.2倍、2.0倍。

[0207] <实施例1~3、比较例1>

[0208] (1) 固化性粘接剂组合物的制备

[0209] 将表1所示的成分分别以表1所示的重量份混合,制备固化性粘接剂组合物。表1所示的成分的详细情况如下所述。表1中记载的“自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物”为下述中记载的“DMAA”、“DCPA”、“A-DPH”及“UV3700B”的混合物,其混合比以重量比计为DMAA/DCPA/A-DPH/UV3700B=65/14/1/20。

[0210] DMAA:N,N-二甲基丙烯酰胺(从KJ化学(株)获得)、

[0211] DCPA:丙烯酸二环戊基酯(从日立化成工业(株)获得)、

[0212] A-DPH:二季戊四醇六丙烯酸酯(从新中村化学工业(株)获得)、

[0213] UV3700B:2官能的聚氨酯丙烯酸酯(从日本合成化学工业(株)获得)、

[0214] 光自由基聚合引发剂:2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(从BASF日本(株)获得的“DAROCUR 1173”)、

[0215] 降冰片烯类化合物(I):5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(从东京化成工业(株)获得)。

[0216] (2) 固化性粘接剂组合物的固化物在80℃下的储存弹性模量的测定

[0217] 在厚度为50μm的环状聚烯烃类树脂膜的单面使用涂敷机[棒涂机、第一理化(株)制造]涂敷固化性粘接剂组合物,使固化后的膜厚为约30μm,在其上进一步叠层厚度50μm的环状聚烯烃类树脂膜。接着,利用Fusion UV Systems公司制造的“D灯泡”从环状聚烯烃类树脂膜的一侧照射紫外线使累积光量为3000mJ/cm²,使固化性粘接剂组合物固化,得到如下构成的叠层膜:环状聚烯烃类树脂膜叠层在固化性粘接剂组合物固化成膜状而形成的固化膜的两个表面上。将该叠层膜裁切成5mm×30mm的大小,剥离环状聚烯烃类树脂膜而得到固化性粘接剂组合物的固化膜。使用IT计测控制(株)制造的动态粘弹性测定装置“DVA-220”对得到的固化膜以夹具的间隔2cm进行把持,使其长边为拉伸方向,将拉伸和收缩的频率设定为10Hz、将升温速度设定为3℃/分钟,求出温度为80℃下的储存弹性模量。将结果示于表1。温度为80℃下的储存弹性模量的值高的为良好,具有温度为80℃下的储存弹性模量的值越高越能够在冷热冲击试验时抑制偏振膜的开裂的倾向。

[0218] (3) 偏振片的制作

[0219] 对制造例1中制作的保护膜的表面实施电晕放电处理,在其电晕放电处理面上使用棒涂机涂敷上述(1)中制备的固化性粘接剂组合物,使固化后的膜厚约为2.5μm。在其涂敷面上贴合厚度为25μm的聚乙烯醇-碘类偏振膜。接着,对由环状聚烯烃类树脂构成的厚度为50μm的相位差膜[商品名“ZEONOR”、日本Zeon(株)制造]的表面实施电晕放电处理,在其电晕放电处理面上使用棒涂机涂敷上述(1)中制备的固化性粘接剂组合物(与上述保护膜贴合用的粘接剂相同的组合物),使固化后的膜厚约为2.5μm。在其涂敷面上,将上述得到的带有保护膜的偏振膜以其偏振膜侧贴合而得到叠层体。使用带有输送机的紫外线照射装置[灯使用Fusion UV Systems公司制的“D灯泡”]从该叠层体中的保护膜侧照射紫外线,使累积光量为250mJ/cm²(UVB),使固化性粘接剂组合物固化,制作偏振片。

[0220] (4) 剥离力(密合力)的评价

[0221] 对得到的偏振片中的由(甲基)丙烯酸类树脂构成的保护膜表面实施电晕放电处理,接着,在其电晕放电处理面贴合(甲基)丙烯酸类粘合剂片材而形成带有粘合剂层的偏

振片。由得到的带有粘合剂层的偏振片裁切宽度25mm、长度约200mm的试验片,将其粘合剂层面贴合于钠钙玻璃。接着,在偏振膜和保护膜之间放入切割机的刀片,沿长度方向从端部开始剥离30mm,将其剥离部分用万能拉伸试验机[(株)岛津制作所制造的“AG-1”]的夹具部夹住。将该状态的试验片在温度23℃及相对湿度55%的气氛中依据JIS K 6854-2:1999“粘接剂-剥离粘接强度试验方法-第2部:180度剥离”以夹具移动速度为300mm/分钟进行180度剥离试验,求出除夹具部的30mm以外的170mm长度整体的平均剥离力。将结果示于表1。

[0222] [表1]

[0223]

		实施例			比较例
		1	2	3	1
固化性粘接剂组合物的组成	自由基聚合性 (甲基)丙烯酸类化合物	99.50	98.96	95.01	100
	降冰片烯类化合物(I)	0.50	1.04	4.99	0
	光自由基聚合引发剂	3	3	3	3
80℃下的储存弹性模量(MPa)		837	882	879	781
平均剥离力(N/25mm) [(甲基)丙烯酸类树脂膜-偏振膜间]		1.31	1.36	1.50	1.28

[0224] <实施例4~13、比较例2>

[0225] (5) 固化性粘接剂组合物的制备

[0226] 将表2或表3所示的成分分别以表2或表3示出的重量份混合,制备固化性粘接剂组合物。表2及表3中示出的成分的详细情况如下所述。表2中记载的“自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物(I)”为下述中记载的“DMAA”、“DCPA”、“A-DPH”及“UV3700B”的混合物,其混合比以重量比计为DMAA/DCPA/A-DPH/UV3700B=65/14/1/20,表3中记载的“自由基聚合性(甲基)丙烯酸类化合物(II)”为下述记载的“HEAA”。

[0227] DMAA:N,N-二甲基丙烯酰胺(从KJ化学(株)获得)、

[0228] DCPA:丙烯酸二环戊基酯(从日立化成工业(株)获得)、

[0229] A-DPH:二季戊四醇六丙烯酸酯(从新中村化学工业(株)获得)、

[0230] UV3700B:2官能的氨酯丙烯酸酯(从日本合成化学工业(株)获得)、

[0231] HEAA:N-(2-羟基乙基)丙烯酰胺(从KJ化学(株)获得)、

[0232] 光自由基聚合引发剂:2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(从BASF日本(株)获得的“DAROCUR 1173”)、

[0233] 降冰片烯类化合物(I):5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(从东京化成工业(株)获得)、

[0234] 降冰片烯类化合物(II):5-降冰片烯-(N-2-羟基乙基)-2-甲酰胺(从ENAMINE公司获得)、

[0235] 降冰片烯类化合物(III):5-降冰片烯-2-甲酰胺(异构体混合物)(从东京化成工业(株)获得)。

[0236] (6) 固化性粘接剂组合物的固化物在80℃下的储存弹性模量的测定

[0237] 与上述(1)同样地对实施例4~6中得到的固化性粘接剂组合物测定其固化物在80℃下的储存弹性模量。将结果示于表2。

[0238] (7) 偏振片的制作(实施例4~6)

[0239] 对制造例1中制作的保护膜的表面实施电晕放电处理,在其电晕放电处理面上使用棒涂机涂敷上述(5)中制备的固化性粘接剂组合物,使固化后的膜厚约为2.5μm。在其涂敷面上贴合厚度25μm的聚乙烯醇-碘类偏振膜。接着,对由环状聚烯烃类树脂构成的厚度为50μm的相位差膜[商品名“ZEONOR”、日本Zeon(株)制造]的表面实施电晕放电处理,在其电晕放电处理面上使用棒涂机涂敷上述(5)中制备的固化性粘接剂组合物(与上述保护膜贴合用的粘接剂相同的组合物),使固化后的膜厚约为2.5μm。在其涂敷面上将上述得到的带有保护膜的偏振膜以其偏振膜侧贴合而得到叠层体。使用带输送机的紫外线照射装置[灯使用Fusion UV Systems公司制的“D灯泡”]从该叠层体中的保护膜侧照射紫外线使累积光量为250mJ/cm²(UVB),使固化性粘接剂组合物固化,制作偏振片。

[0240] (8) 偏振片的制作(实施例7~13、比较例2)

[0241] 对由环状聚烯烃类树脂构成的厚度为50μm的相位差膜[商品名“ZEONOR”、日本Zeon(株)制造]的表面实施电晕处理,在其电晕放电处理面上使用棒涂机以固化后的膜厚约为2.5μm的方式涂敷上述(5)中制备的固化性粘接剂组合物。在其涂敷面上贴合厚度为25μm的聚乙烯醇-碘类偏振膜。接着,对由纤维素酯类树脂构成的厚度80μm的保护膜[商品名“Konicatack KC8UX2MW”、Konica Minolta Opto(株)制造]的表面实施电晕放电处理,在其电晕放电处理面上使用棒涂机以固化后的膜厚约为2.5μm的方式涂敷上述(5)中制备的固化性粘接剂组合物(与上述相位差膜贴合用的粘接剂相同的组合物)。在其涂敷面上将上述得到的带有相位差膜的偏振膜以其偏振膜侧贴合而得到叠层体。使用带输送机的紫外线照射装置[灯使用Fusion UV Systems公司制的“D灯泡”]从该叠层体中的相位差膜侧照射紫外线,使累积光量为250mJ/cm²(UVB),使固化性粘接剂组合物固化,制作偏振片。

[0242] (9) 剥离力(密合力)的评价(实施例4~6)

[0243] 对得到的偏振片中的由(甲基)丙烯酸类树脂构成的保护膜表面实施电晕放电处理,接着,在其电晕放电处理面贴合(甲基)丙烯酸类粘合剂片材而形成带粘合剂层的偏振片。由得到的带粘合剂层的偏振片裁切宽度25mm、长度约200mm的试验片,将其粘合剂层面贴合于钠钙玻璃。将该样品在温度80℃相对湿度90%的环境下保管24小时后,在温度23℃相对湿度55%的环境下保管一夜。接着,在偏振膜和保护膜之间放入切割机的刀片,沿长度方向从端部剥离30mm,将其剥离部分用万能拉伸试验机[(株)岛津制作所制造的“AG-1”]的夹具部夹住。将该状态的试验片在温度23℃及相对湿度55%的气氛中依据JIS K 6854-2:1999“粘接剂-剥离粘接强度试验方法-第2部:180度剥离”以夹具移动速度300mm/分钟进行180度剥离试验,求出除夹具部的30mm以外的170mm长度整体的平均剥离力。将结果示于表2。在温度80℃相对湿度90%的环境下保管后的剥离力的值高的为良好,具有温度80℃相对湿度90%的环境下保管后的剥离力的值越高越能够在湿热环境下的耐久试验时抑制偏振膜与热塑性树脂膜之间的浮动或剥离的倾向。

[0244] (10) 剥离力(密合力)的评价(实施例7~13、比较例2)

[0245] 对得到的偏振片中的相位差膜表面实施电晕放电处理,接着,在其电晕放电处理

面贴合(甲基)丙烯酸类粘合剂片材而形成带有粘合剂层的偏振片。由得到的带粘合剂层的偏振片裁切宽度25mm、长度约200mm的试验片,将其粘合剂层面贴合于钠钙玻璃。将该样品在温度80℃相对湿度90%的环境下保管24小时后,在温度23℃相对湿度55%的环境下保管一夜。接着,在偏振膜和相位差膜之间放入切割机的刀片,沿长度方向从端部剥离30mm,将其剥离部分用万能拉伸试验机[(株)岛津制作所制造的“AG-1”]的夹具部夹住。将该状态的试验片在温度23℃及相对湿度55%的气氛中依据JIS K 6854-2:1999“粘接剂-剥离粘接强度试验方法-第2部:180度剥离”以夹具移动速度300mm/分钟进行180度剥离试验,求出除夹具部的30mm以外的170mm长度整体的平均剥离力。将结果示于表3。在温度80℃相对湿度90%的环境下保管后的剥离力的值高的为良好,具温度80℃相对湿度90%的环境下保管后的剥离力的值有越高越能够在湿热环境下的耐久试验时抑制偏振膜与热塑性树脂膜之间的浮动或剥离的倾向。

[0246] [表2]

[0247]

		实施例		
		4	5	6
固化性粘接剂组合物的组成	自由基聚合性 (甲基)丙烯酸类化合物 (I)	98.96	99.47	98.98
	降冰片烯类化合物 (I)	1.08	—	—
	降冰片烯类化合物 (II)	—	0.53	1.02
	光自由基聚合引发剂	3	3	3
80℃下的储存弹性模量(MPa)		882	920	979
平均剥离力(N/25mm) 80℃90%RH×24hr 保管后 [(甲基)丙烯酸树脂膜-偏振膜间]		1.48	1.79	1.45

[0248] [表3]

[0249]

		实施例							比较例
		7	8	9	10	11	12	13	2
固化性粘接剂组合物的组成	自由基聚合性 (甲基)丙烯酸类化合物 (II)	99.45	98.98	99.64	99.00	95.07	99.50	98.98	100
	降冰片烯类化合物 (I)	0.55	1.02	—	—	—	—	—	—
	降冰片烯类化合物 (II)	—	—	0.36	1.00	4.93	—	—	—
	降冰片烯类化合物 (III)	—	—	—	—	—	0.50	1.02	—
	光自由基聚合引发剂	3	3	3	3	3	3	3	3
平均剥离力 (N/25mm) 80°C 90%RH×24hr 保管后 [环状聚烯烃类树脂膜—偏振膜间]		1.55	1.66	1.76	1.88	1.92	2.27	2.76	1.41

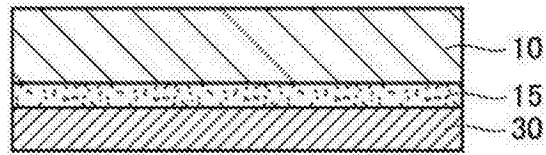


图1

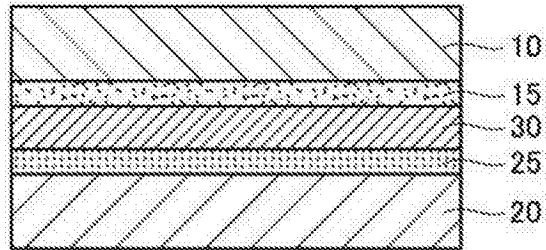


图2