



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103122227 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201310013141. 2

C08F 220/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 27

C08F 220/28 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 65/336 (2006. 01)

2009-110917 2009. 04. 30 JP

G02B 5/30 (2006. 01)

2009-198457 2009. 08. 28 JP

G02F 1/1335 (2006. 01)

2009-265543 2009. 11. 20 JP

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

201080001972. 2 2010. 04. 27

WO 2007029733 A1, 2007. 03. 15, 说明书第 0008-0186 段.

(73) 专利权人 日东电工株式会社

US 2005142357 A1, 2005. 06. 30, 说明书第 0010-0026 段.

地址 日本大阪府

JP 9302321 A, 1997. 11. 25, 说明书第

(72) 发明人 外山雄祐 藤原新 杉野晶子

0010-0032 段和实施例.

保井淳 佐竹正之 长田润枝

WO 2008123552 A1, 2008. 10. 16, 权利要求

木村智之

1.

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

JP 2001271057 A, 2001. 10. 02, 说明书第

务所 (普通合伙) 11277

0027 段.

代理人 刘新宇 李茂家

CN 101313043 A, 2008. 11. 26, 权利要求 1 和

4.

(51) Int. Cl.

WO 2007029733 A1, 2007. 03. 15, 说明书第

C09J 133/08 (2006. 01)

0008-0186 段.

C09J 171/02 (2006. 01)

CN 1800288 A, 2006. 07. 12, 权利要求 5-9.

C09J 11/06 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

审查员 张志良

权利要求书3页 说明书32页

(54) 发明名称

态下不发生剥离、浮起等的耐久性。

光学薄膜用粘合剂组合物、光学薄膜用粘合剂层、粘合型光学薄膜及图像显示装置

(57) 摘要

本发明的光学薄膜用粘合剂组合物, 其特征在于, 其含有(甲基)丙烯酸系聚合物(A)以及具有聚醚骨架且在至少一个末端具有通式(1): $-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}$ 所示的反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B), 式中, R 是可以具有取代基的、碳数 1 ~ 20 的一价有机基团, M 是羟基或水解性基团, a 是 1 ~ 3 的整数; 其中, R 存在多个时, 多个 R 彼此可以相同也可以不同, M 存在多个时, 多个 M 彼此可以相同也可以不同。本发明的光学薄膜用粘合剂组合物能够形成下述粘合剂层: 所述粘合剂层能够满足可容易地将光学薄膜从液晶面板等上没有残胶地剥离的再加工性、以及在贴合了光学薄膜的状

1. 一种光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,其相对于100重量份(甲基)丙烯酸系聚合物(A),含有0.001~3重量份具有聚醚骨架且在至少一个末端具有通式(1)所示的反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B),

通式(1): $-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}$

式中,R是可以具有取代基的、碳数1~20的一价有机基团,M是羟基或水解性基团,a是0~2的整数;其中,R存在多个时,多个R彼此可以相同也可以不同,M存在多个时,多个M彼此可以相同也可以不同,

所述(甲基)丙烯酸系聚合物(A)含有(甲基)丙烯酸烷基酯、含羟基的单体及(甲基)丙烯酸作为单体单元。

2. 根据权利要求1所述的光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,聚醚化合物(B)所具有的聚醚骨格是碳数1~10的直链或支链的氧亚烷基的重复结构单元。

3. 根据权利要求2所述的光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,聚醚化合物(B)为通式(2)所示的化合物,

通式(2): $\text{R}_a\text{M}_{3-a}\text{Si}-\text{X}-\text{Y}-(\text{AO})_n-\text{Z}$

式中,R是可以具有取代基的、碳数1~20的一价有机基团,M是羟基或水解性基团,a是0~2的整数;其中,R存在多个时,多个R彼此可以相同也可以不同,M存在多个时,多个M彼此可以相同也可以不同;AO表示直链或支链的碳数1~10的氧亚烷基,n是1~1700,表示氧亚烷基的平均加成摩尔数;X表示碳数1~20的直链或支链的亚烷基;Y表示醚键、酯键、氨基甲酸酯键或碳酸酯键;

Z表示氢原子、一价的碳数1~10的烃基、通式(2A)或通式(2B)所示的基团,

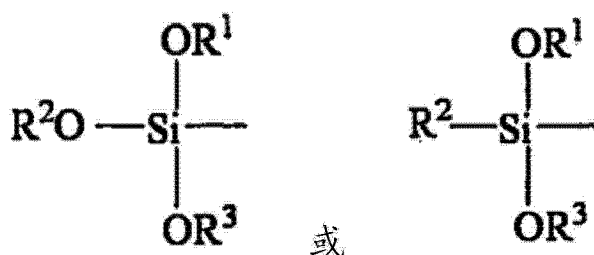
通式(2A): $-\text{Y}^1-\text{X}-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}$

式中,R、M、X与上述相同; Y^1 表示单键、 $-\text{CO}-$ 键、 $-\text{CONH}-$ 键或 $-\text{COO}-$ 键;

通式(2B): $-\text{Q}\{-(\text{OA})_n-\text{Y}-\text{X}-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}\}_m$

式中,R、M、X、Y与上述相同;OA与上述AO相同,n与上述相同;Q是2价以上的碳数1~10的烃基,m与该烃基的价数-1相同。

4. 根据权利要求1所述的光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,聚醚化合物(B)中的反应性甲硅烷基为下述通式(3)所示的烷氧基甲硅烷基,



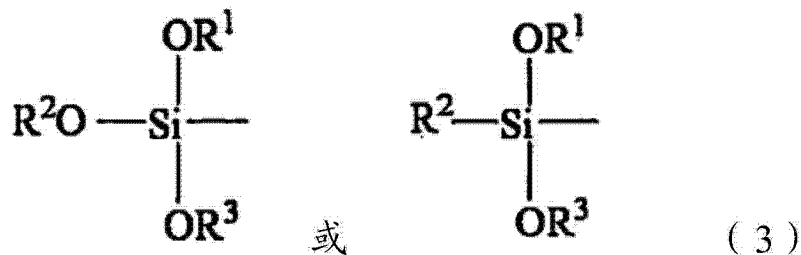
式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数1~6的一价烃基,在同一分子中可以相同也可以不同。

5. 根据权利要求3所述的光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,聚醚化合物(B)为通式(4)所示的化合物,

通式(4): $\text{Z}^0-\text{A}^2-\text{O}-(\text{A}^1\text{O})_n-\text{Z}^1$

式中, A^1O 是碳数2~6的氧亚烷基,n是1~1700,表示 A^1O 的平均加成摩尔数; Z^1 是氢原子或 $-\text{A}^2-\text{Z}^0$; A^2 是碳数2~6的亚烷基;

Z° 为通式 (3) 所示的烷氧基甲硅烷基,



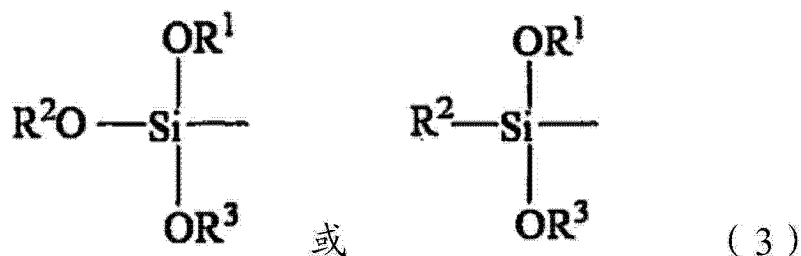
式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数 1 ~ 6 的一价烃基, 在同一分子中可以相同也可以不同。

6. 根据权利要求 3 所述的光学薄膜用粘合剂组合物, 其特征在于, 聚醚化合物 (B) 为通式 (5) 所示的化合物,

通式 (5): $Z^{\circ}-A^2-\text{NHC}(\text{O})-(A^1\text{O})_n-Z^2$

式中, $A^1\text{O}$ 是碳数 2 ~ 6 的氧亚烷基, n 是 1 ~ 1700, 表示 $A^1\text{O}$ 的平均加成摩尔数; Z^2 是氢原子或 $-\text{CONH}-A^2-Z^{\circ}$; A^2 是碳数 2 ~ 6 的亚烷基;

Z° 为通式 (3) 所示的烷氧基甲硅烷基,



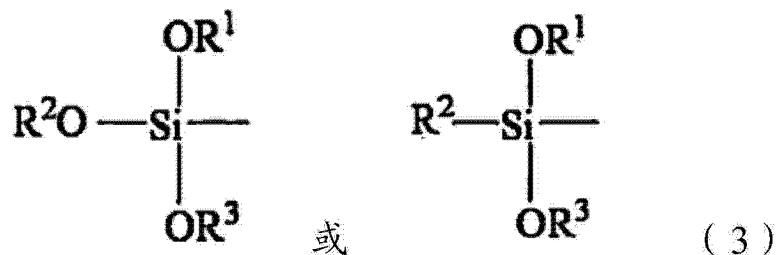
式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数 1 ~ 6 的一价烃基, 在同一分子中可以相同也可以不同。

7. 根据权利要求 3 所述的光学薄膜用粘合剂组合物, 其特征在于, 聚醚化合物 (B) 为通式 (6) 所示的化合物,

通式 (6): $Z^3-\text{O}-(A^1\text{O})_n-\text{CH}\{-\text{CH}_2-(A^1\text{O})_n-Z^3\}_2$

式中, $A^1\text{O}$ 是碳数 2 ~ 6 的氧亚烷基, n 是 1 ~ 1700, 表示 $A^1\text{O}$ 的平均加成摩尔数; Z^3 是氢原子或 $-A^2-Z^{\circ}$, 至少任一个 Z^3 是 $-A^2-Z^{\circ}$; A^2 是碳数 2 ~ 6 的亚烷基;

Z° 为通式 (3) 所示的烷氧基甲硅烷基,



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数 1 ~ 6 的一价烃基, 在同一分子中可以相同也可以不同。

8. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜用粘合剂组合物, 其特征在于, 聚醚化合物 (B) 的数均分子量为 300 ~ 100000。

9. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜用粘合剂组合物, 其特征在于, 还含有交联剂。

10. 根据权利要求 9 所述的光学薄膜用粘合剂组合物, 其特征在于, 相对于 100 重量份 (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A), 含有 0.01 ~ 20 重量份交联剂 (C)。

11. 根据权利要求 9 所述的光学薄膜用粘合剂组合物, 其特征在于, 交联剂 (C) 为选自

异氰酸酯系化合物及过氧化物中的至少任意 1 种。

12. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,还含有硅烷偶联剂(D)。

13. 根据权利要求 12 所述的光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,相对于 100 重量份(甲基)丙烯酸系聚合物(A),含有 0.001 ~ 5 重量份硅烷偶联剂(D)。

14. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的重均分子量为 50 万~ 400 万。

15. 一种光学薄膜用粘合剂层,其特征在于,其由权利要求 1 ~ 14 中任一项所述的光学薄膜用粘合剂组合物形成。

16. 一种粘合型光学薄膜,其特征在于,在光学薄膜的至少一个面上形成有权利要求 15 所述的光学薄膜用粘合剂层。

17. 根据权利要求 16 所述的粘合型光学薄膜,其特征在于,在光学薄膜与光学薄膜用粘合剂层之间具有易粘接层。

18. 一种图像显示装置,其特征在于,其使用了至少一片权利要求 16 或 17 所述的粘合型光学薄膜。

光学薄膜用粘合剂组合物、光学薄膜用粘合剂层、粘合型光学薄膜及图像显示装置

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 4 月 27 日、申请号为 201080001972.2、发明名称为“光学薄膜用粘合剂组合物、光学薄膜用粘合剂层、粘合型光学薄膜及图像显示装置”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的描述

[0003] 本申请以 2009 年 4 月 30 日申请的日本专利申请 2009-110917 号、2009 年 8 月 28 日申请的日本专利申请 2009-198457 号以及 2009 年 11 月 20 日申请的日本专利申请 2009-265543 号作为在先申请,要求优先权。

技术领域

[0004] 本发明涉及再剥离性(再加工性)优异、且粘接状态下耐久性优异的光学薄膜用粘合剂组合物以及由该粘合剂组合物在光学薄膜的至少一个面上形成了粘合剂层的粘合型光学薄膜。本发明还涉及使用了前述粘合型光学薄膜的液晶显示装置、有机 EL 显示装置、PDP 等图像显示装置。作为前述光学薄膜,可以使用偏振片、相位差板、光学补偿薄膜、增光膜以及由它们层叠而成的材料。

背景技术

[0005] 由于液晶显示装置等的图像形成方式,在液晶单元的两侧配置偏光元件是必不可少的,一般贴合有偏振片。另外,液晶面板上除了偏振片以外还使用用于提高显示器的显示质量的各 种光学元件。例如,可以使用用于防止着色的相位差板、用于改善液晶显示器的视场角的视场角扩大薄膜以及用于提高显示器的对比度的增光膜等。这些薄膜统称为光学薄膜。

[0006] 在将前述光学薄膜等光学部件贴合于液晶单元上时,通常使用粘合剂。另外,在光学薄膜与液晶单元的粘接或光学薄膜之间的粘接中,为了减低光的损失,各材料通常使用粘合剂密接。在这种情况下,粘合剂由于具有不需要用于固着光学薄膜的干燥工序等优点,因此,通常使用在光学薄膜的一个面预先设成粘合剂层的粘合型光学薄膜。

[0007] 作为对前述粘合剂所要求的必要特性,将光学薄膜贴合到液晶单元上时,在贴合位置有误、或者贴合面嵌入异物等情况下,有时也将光学薄膜从液晶面板上剥离,将液晶单元再利用。在所述剥离工序中,要求能够从液晶面板上无残胶地将光学薄膜容易地剥离的再剥离性(再加工性)。特别是近年来,在以往的面板制作工序的基础上,应用了经化学蚀刻处理的玻璃的薄型液晶面板的使用不断增加,从该薄型液晶面板剥离的光学薄膜的再加工性、加工性的维持变得困难。另外,要求前述粘合剂具有下述性质:在光学薄膜上形成粘合剂层之后能够不发生粘合剂污染或缺等地进行加工的加工性,此外对于通常作为环境促进试验进行的加热和加湿等的耐久试验,不会发生由粘合剂引起的剥离、浮起等不利。

[0008] 另外,要求光学薄膜用粘合剂在再加工性的基础上还改善由周边部的空白区域(blank area)引起的显示不匀(周边不匀、边角不匀)等。作为所述光学薄膜用粘合剂,例

如提出了配合重均分子量为 1000000 ~ 2000000 的丙烯酸树脂(1)、重均分子量为 50000 ~ 500000 的丙烯酸树脂(2)、硅酮低聚物(3)及交联剂(4)而得到的粘合剂(专利文献 1)。另外,提出了含有 100 份由具有反应性官能团的单体(a)和能够与单体(a)共聚的单体(b)聚合而成的重均分子量为 100 万 ~ 200 万的共聚物(A)、20 ~ 150 份在所述共聚物(A)的存在下将单体(c)、(d)聚合而成的重均分子量为 1 万 ~ 10 万的共聚物(B)、0.1 ~ 10 份聚合度为 3 以上且在 25℃下为液体的多元醇(C)、0.003 ~ 3 份多官能性化合物(D)的粘合组合物(专利文献 2)。

[0009] 另外,要求光学薄膜用粘合剂在再加工性的基础上还具有粘接状态下的耐久性。作为所述光学薄膜用粘合剂,例如提出了含有 100 重量份 a)含有羟基但不含羧基的丙烯酸系共聚物、0.01 ~ 10 重量份 b)交联剂、0.01 ~ 5.0 重量份 c)HLB 值为 4 ~ 13 的聚醚改性聚二甲基硅氧烷共聚物的丙烯酸系压敏粘合剂组合物(专利文献 3)。另外,提出了含有丙烯酸系低聚物型硅烷偶联剂(A)、该硅烷偶联剂(A)以外的丙烯酸系共聚物(B)及交联剂(C)而成的粘合剂组合物,所述硅烷偶联剂(A)是由具有聚合性双键基及烷氧基的硅烷化合物(a)、含官能团单体(b)和非官能性(甲基)丙烯酸烷基酯单体(c)共聚而成的。(专利文献 4)

[0010] 如上所述,要求光学薄膜用粘合剂在再加工性的基础上还改善由周边部的空白区域引起的显示不匀(周边不匀、边角不匀)、提高耐久性等,要求能够提高前述特性的粘合剂组合物。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1:日本特开 2006-316256 号公报

[0014] 专利文献 2:日本特开 2008-044984 号公报

[0015] 专利文献 3:日本特表 2008-503638 号公报

[0016] 专利文献 4:日本特开 2008-101168 号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 本发明的目的是提供能够形成下述粘合剂层的光学薄膜用粘合剂组合物:所述粘合剂层能够满足可容易地将光学薄膜从液晶面板等上没有残胶地剥离的再加工性、以及在贴合了光学薄膜的状态下不发生剥离、浮起等的耐久性。

[0019] 另外,本发明的目的是提供能够形成下述粘合剂层的光学薄膜用粘合剂组合物:所述粘合剂层能够满足可容易地将光学薄膜从液晶面板等上没有残胶地剥离的再加工性、以及在贴合了光学薄膜的状态下不发生剥离、浮起等的耐久性,且可以改善由周边部的空白区域引起的显示不匀。

[0020] 另外,本发明的目的是提供具有由前述光学薄膜用粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合型光学薄膜以及使用了前述粘合型光学薄膜的图像显示装置。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明人等为了解决前述问题反复深入研究,结果发现了下述光学薄膜用粘合剂组合物,从而完成了本发明。

[0023] 即,本发明涉及一种光学薄膜用粘合剂组合物,其特征在于,其含有(甲基)丙烯酸系聚合物(A)以及具有聚醚骨架且在至少一个末端具有通式(1)所示的反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B),

[0024] 通式(1): $-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}$

[0025] 式中,R是可以具有取代基的、碳数1~20的一价有机基团,M是羟基或水解性基团,a是0~2的整数。其中,R存在多个时,多个R彼此可以相同也可以不同,M存在多个时,多个M彼此可以相同也可以不同。

[0026] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中,聚醚化合物(B)所具有的聚醚骨格优选为碳数1~10的直链或支链的氧亚烷基(oxyalkylene group)的重复结构单元。

[0027] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中,作为聚醚化合物(B),优选通式(2)所示的化合物,

[0028] 通式(2): $\text{R}_a\text{M}_{3-a}\text{Si}-\text{X}-\text{Y}-(\text{AO})_n-\text{Z}$

[0029] 式中,R是可以具有取代基的、碳数1~20的一价有机基团,M是羟基或水解性基团,a是0~2的整数。其中,R存在多个时,多个R彼此可以相同也可以不同,M存在多个时,多个M彼此可以相同也可以不同。AO表示直链或支链的碳数1~10的氧亚烷基,n是1~1700,表示氧亚烷基的平均加成摩尔数。X表示碳数1~20的直链或支链的亚烷基。Y是醚键、酯键、氨基甲酸酯键或碳酸酯键。

[0030] Z表示氢原子、一价的碳数1~10的烃基、通式(2A)或通式(2B)所示的基团,

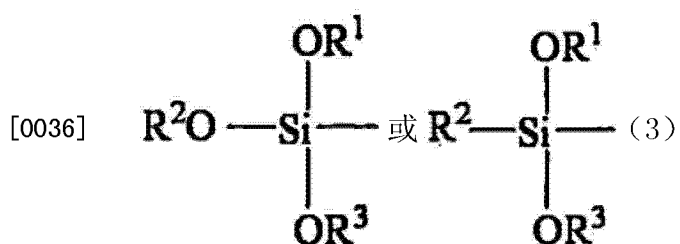
[0031] 通式(2A): $-\text{Y}^1-\text{X}-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}$

[0032] 式中,R、M、X与上述相同。 Y^1 表示单键、 $-\text{CO}-$ 键、 $-\text{CONH}-$ 键或 $-\text{COO}-$ 键;

[0033] 通式(2B): $-\text{Q}\{-(\text{OA})_n-\text{Y}-\text{X}-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}\}_m$

[0034] 式中,R、M、X、Y与上述相同。OA与上述AO相同,n与上述相同。Q是2价以上的碳数1~10的烃基,m与该烃基的价数-1相同。

[0035] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中,聚醚化合物(B)中的反应性甲硅烷基优选是下述通式(3)所示的烷氧基甲硅烷基,



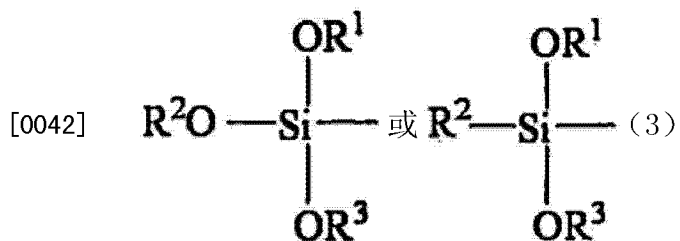
[0037] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数1~6的一价烃基,在同一分子中可以相同也可以不同。

[0038] 上述聚醚化合物(B)优选通式(2)所示的化合物中通式(4)所示的化合物,

[0039] 通式(4): $\text{Z}^\circ-\text{A}^2-\text{O}-(\text{A}^1\text{O})_n-\text{Z}^1$

[0040] 式中, A^1O 是碳数2~6的氧亚烷基,n是1~1700,表示 A^1O 的平均加成摩尔数。 Z^1 是氢原子或 $-\text{A}^2-\text{Z}^\circ$ 。 A^2 是碳数2~6的亚烷基;

[0041] Z° 为通式(3)所示的烷氧基甲硅烷基,



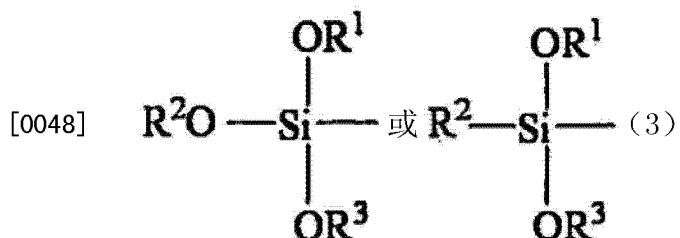
[0043] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数 1 ~ 6 的一价烃基, 在同一分子中可以相同也可以不同。

[0044] 另外, 上述聚醚化合物(B) 更优选通式(2) 所示的化合物中通式(5) 所示的化合物,

[0045] 通式(5): $\text{Z}^\circ-\text{A}^2-\text{NHCOO}-(\text{A}^1\text{O})_n-\text{Z}^2$

[0046] 式中, A^1O 是碳数 2 ~ 6 的氧亚烷基, n 是 1 ~ 1700, 表示 A^1O 的平均加成摩尔数。 Z^2 是氢原子或 $-\text{CONH}-\text{A}^2-\text{Z}^\circ$ 。 A^2 是碳数 2 ~ 6 的亚烷基;

[0047] Z° 为通式(3) 所示的烷氧基甲硅烷基,



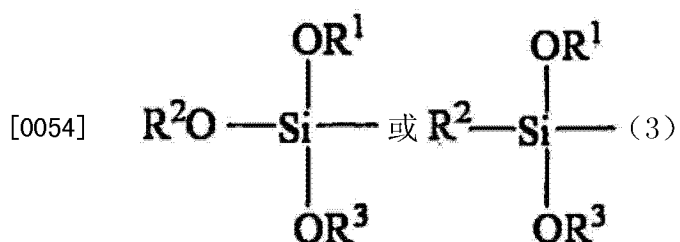
[0049] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数 1 ~ 6 的一价烃基, 在同一分子中可以相同也可以不同。

[0050] 另外, 上述聚醚化合物(B) 更优选通式(2) 所示的化合物中通式(6) 所示的化合物,

[0051] 通式(6): $\text{Z}^3-\text{O}-(\text{A}^1\text{O})_n-\text{CH}\{-\text{CH}_2-(\text{A}^1\text{O})_n-\text{Z}^3\}_2$

[0052] 式中, A^1O 是碳数 2 ~ 6 的氧亚烷基, n 是 1 ~ 1700, 表示 A^1O 的平均加成摩尔数。 Z^3 是氢原子或 $-\text{A}^2-\text{Z}^\circ$, 至少任意一个 Z^3 是 $-\text{A}^2-\text{Z}^\circ$ 。 A^2 是碳数 2 ~ 6 的亚烷基。

[0053] Z° 为通式(3) 所示的烷氧基甲硅烷基,



[0055] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数 1 ~ 6 的一价烃基, 在同一分子中可以相同也可以不同。

[0056] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中, 聚醚化合物(B) 的数均分子量优选为 300 ~ 100000。

[0057] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中, 相对于 100 重量份(甲基)丙烯酸系聚合物(A), 优选含有 0.001 ~ 20 重量份聚醚化合物(B)。

[0058] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中, (甲基)丙烯酸系聚合物(A) 可以优选使用含有(甲基)丙烯酸烷基酯及含羟基的单体作为单体单元的聚合物。

[0059] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中, (甲基)丙烯酸系聚合物(A) 可以优选使用含有(甲基)丙烯酸烷基酯及含羧基的单体作为单体单元的聚合物。

[0060] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中, (甲基) 丙烯酸系聚合物(A) 可以优选使用含有(甲基) 丙烯酸烷基酯及含芳香环的聚合性单体作为单体单元的(甲基) 丙烯酸系聚合物(A')。

[0061] 前述(甲基) 丙烯酸系聚合物(A') 优选含有 1 ~ 50 重量 % 的含芳香环的聚合性单体作为单体单元。

[0062] 上述(甲基) 丙烯酸系聚合物(A') 可以优选使用还含有含羟基的单体作为单体单元的聚合物。

[0063] 上述(甲基) 丙烯酸系聚合物(A') 可以优选使用还含有含羧基的单体作为单体单元的聚合物。

[0064] 上述光学薄膜用粘合剂组合物可以还含有交联剂。该光学薄膜用粘合剂组合物中, 相对于 100 重量份(甲基) 丙烯酸系聚合物(A), 优选含有 0.01 ~ 20 重量份交联剂(C)。作为交联剂(C), 优选为选自异氰酸酯系化合物及过氧化物中的至少任意 1 种。

[0065] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中, 相对于 100 重量份(甲基) 丙烯酸系聚合物(A), 还可以含有 0.001 ~ 5 重量份硅烷偶联剂(D)。

[0066] 上述光学薄膜用粘合剂组合物中, (甲基) 丙烯酸系聚合物(A) 的重均分子量优选为 50 万 ~ 400 万。

[0067] 另外, 本发明涉及一种光学薄膜用粘合剂层, 其特征在于, 其由前述光学薄膜用粘合剂组合物形成。

[0068] 另外, 本发明涉及一种粘合型光学薄膜, 其特征在于, 在光学薄膜的至少一个面上形成有前述光学薄膜用粘合剂层。该粘合型光学薄膜可以在光学薄膜与光学薄膜用粘合剂层之间具有易粘接层。

[0069] 另外, 本发明涉及一种图像显示装置, 其特征在于, 其使用至少一片前述粘合型光学薄膜。

[0070] 发明的效果

[0071] 本发明的光学薄膜用粘合剂组合物中, 在含有作为基础聚合物的(甲基) 丙烯酸系聚合物(A) 的基础上, 还含有具有聚醚骨格且至少 1 个末端具有反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B)。具有由本发明的光学薄膜用粘合剂组合物得到的粘合剂层的粘合型光学薄膜, 通过使该粘合剂层含有聚醚化合物(B), 从而将粘合型光学薄膜贴附到液晶单元等上后, 即使经由各种工序等而经过长时间, 或者在高温下保存, 对于液晶单元等的粘接力也不会增大, 能够将粘合型光学薄膜容易地从液晶单元等剥离, 再加工性优异, 不会损坏或者污染液晶单元, 能够进行再利用。特别是在大型的液晶单元中, 难以将粘合型光学薄膜剥离, 但根据本发明, 即使是大型的液晶单元, 也能够容易地将粘合型光学薄膜剥离。另外, 本发明的粘合型光学薄膜具有良好的耐久性, 在贴合于液晶单元等的状态下, 可以抑制剥离、浮起等的发生。

[0072] 另外, (甲基) 丙烯酸系聚合物(A) 为含有(甲基) 丙烯酸烷基酯及含芳香环的聚合性单体作为单体单元的(甲基) 丙烯酸系聚合物(A') 的情况下, 对于各种光学薄膜(例如三醋酸纤维素系树脂、(甲基) 丙烯酸系树脂或降冰片烯系树脂) 而言, 本发明的粘合型光学薄膜具有良好的耐久性, 在贴合于液晶单元等的状态下, 可以抑制剥离、浮起等的发生。

[0073] 另外, (甲基) 丙烯酸系聚合物(A) 为前述(甲基) 丙烯酸系聚合物(A') 的情况下

具有下述效果。即,在将使用了粘合型偏振片等粘合型光学薄膜的液晶显示装置等图像显示装置置于加热、加湿条件下时,在液晶面板等的周边部有时会产生称之为周边不匀、边角不匀的由于空白区域引起的显示不匀,引起显示不良,但本发明的粘合剂光学薄膜的粘合剂层由于使用了上述光学薄膜用粘合剂组合物,因此可以抑制显示屏幕的周边部分的显示不匀。本发明的光学薄膜用粘合剂组合物中,作为基础聚合物的(甲基)丙烯酸系聚合物(A)含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元以外,还含有含芳香环的聚合性单体作为单体单元,认为该含芳香环的聚合性单体可以抑制周边部的显示不匀。

具体实施方式

[0074] 本发明的光学薄膜用粘合剂组合物含有(甲基)丙烯酸系聚合物(A)作为基础聚合物。通常,作为单体单元,(甲基)丙烯酸系聚合物(A)含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为主成分。另外,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯,本发明的“(甲基)”具有同样的意义。

[0075] 作为构成(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的主骨架的(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举出直链状或支链状的烷基碳数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯。例如,作为前述烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、环己基、庚基、2-乙基己基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十二烷基、异肉豆蔻基、月桂基、十三烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等。这些可以单独或组合使用。这些烷基的平均碳数优选为3~9。

[0076] 另外,可以使用(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯这样的含有芳香族环的(甲基)丙烯酸烷基酯。可以将聚合含有芳香族环的(甲基)丙烯酸烷基酯而得到的聚合物混合到前述例示的(甲基)丙烯酸系聚合物中使用,但从透明性的观点来看,含有芳香族环的(甲基)丙烯酸烷基酯优选与前述(甲基)丙烯酸烷基酯共聚而使用。

[0077] 前述(甲基)丙烯酸系聚合物(A)中,为了改善粘接性、耐热性,可以通过共聚而引入1种以上的具有(甲基)丙烯酰基或乙烯基等具有不饱和双键的聚合性官能团的共聚单体。作为这样的共聚单体的具体例,例如可列举出(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸8-羟辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯、丙烯酸(4-羟甲基环己基)甲酯等含羟基的单体;(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等含羧基的单体;马来酸酐、衣康酸酐等含酸酐基团的单体;丙烯酸的己内酯加成物;苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺丙酯、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸等含磺酸基的单体;丙烯酰基磷酸2-羟乙酯等含磷酸基的单体等。

[0078] 另外,作为以改性为目的的单体的例子,可列举出(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺等(N-取代)酰胺系单体;(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯等(甲基)丙烯酸烷基氨基烷基酯系单体;(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯系单体;N-(甲基)丙烯酰氧基亚甲基丁二酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-6-氧六亚甲基丁二酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-8-氧八亚甲基丁二酰亚胺、N-丙烯酰基吗啉等丁二酰亚胺系单体;N-环己

基马来酰亚胺、N- 异丙基马来酰亚胺、N- 月桂基马来酰亚胺、N- 苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体；N- 甲基衣康酰亚胺、N- 乙基衣康酰亚胺、N- 丁基衣康酰亚胺、N- 辛基 衣康酰亚胺、N-2- 乙基己基衣康酰亚胺、N- 环己基衣康酰亚胺、N- 月桂基衣康酰亚胺等衣康酰亚胺系单体等。

[0079] 作为改性单体,还可以使用乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、N- 乙烯基吡咯烷酮、甲基乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、乙烯基哌啶酮、乙烯基嘧啶、乙烯基哌嗪、乙烯基吡嗪、乙烯基吡咯、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑、乙烯基吗啉、N- 乙烯基羧酸酰胺类、苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、N- 乙烯基己内酰胺等乙烯基系单体；丙烯腈、甲基丙烯腈等氰基丙烯酸酯系单体；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基的丙烯酸系单体；(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯等二醇系丙烯酸酯单体；(甲基)丙烯酸四氢糠酯、含氟(甲基)丙烯酸酯、硅酮(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸 2- 甲氧基乙酯等丙烯酸酯系单体等。此外,还可列举出异戊二烯、丁二烯、异丁烯、乙烯基醚等。

[0080] 此外,作为除了上述单体以外的可共聚的单体,可列举出含硅原子的硅烷系单体等。作为硅烷系单体,例如可列举出 3- 丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、4- 乙烯基丁基三甲氧基硅烷、4- 乙烯基丁基三乙氧基硅烷、8- 乙烯基辛基三甲氧基硅烷、8- 乙烯基辛基三乙氧基硅烷、10- 甲基丙烯酰氧基癸基三甲氧基硅烷、10- 丙烯酰氧基癸基三甲氧基硅烷、10- 甲基丙烯酰氧基癸基三乙氧基硅烷、10- 丙烯酰氧基癸基三乙氧基硅烷等。

[0081] 另外,作为共聚单体,还可以使用三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6- 己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、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、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸与多元醇的酯化物等具有两个以上(甲基)丙烯酰基、乙烯基等不饱和双键的多官能性单体,在聚酯、环氧、聚氨酯等骨架上加成两个以上作为与单体成分相同的官能团的(甲基)丙烯酰基、乙烯基等不饱和双键得到的聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0082] (甲基)丙烯酸系聚合物(A)中,以全部构成单体的重量比率计,以(甲基)丙烯酸烷基酯为主成分,(甲基)丙烯酸系聚合物(A)中的前述共聚单体的比例没有特别限定,以全部构成单体的重量比率计,前述共聚单体的比例优选为 0 ~ 20% 左右,更优选为 0.1 ~ 15% 左右,进一步优选为 0.1 ~ 10% 左右。

[0083] 这些共聚单体中,从粘接性、耐久性的观点来看,优选使用含羟基的单体、含羧基的单体。可以将含羟基的单体及含羧基的单体组合使用。这些共聚单体在粘合剂组合物含有交联剂时作为与交联剂反应的反应点。含羟基的单体、含羧基的单体等由于与分子间交联剂的反应性充分,且由于所得粘合剂层的凝聚性、耐热性提高而优选使用。含羟基的单体从再加工性的观点来看是优选的,另外含羧基的单体从兼顾耐久性和再加工性的观点来看是优选的。

[0084] 作为共聚单体,含有含羟基的单体时,其比例优选为 0.01 ~ 2 重量%,更优选为 0.03 ~ 1.5 重量%,进一步优选为 0.05 ~ 1 重量%。作为共聚单体,含有含羧基的单体时,

其比例优选为 0.1 ~ 10 重量 %, 更优选为 0.2 ~ 8 重量 %, 进一步优选为 0.6 ~ 6 重量 %。

[0085] (甲基)丙烯酸系聚合物(A)优选使用含有(甲基)丙烯酸烷基酯及含芳香环的聚合性单体作为单体单元的聚合物。以下,对于所述(甲基)丙烯酸系聚合物(A),特别地示出(甲基)丙烯酸系聚合物(A')。

[0086] 前述(甲基)丙烯酸烷基酯在(甲基)丙烯酸系聚合物(A')中的含有率为,以包含含芳香环的聚合性单体、以及下述共聚性单体的(甲基)丙烯酸系聚合物(A')的全部构成单体(100 重量 %)的重量比率计,从确保粘合性等的观点来看,前述(甲基)丙烯酸烷基酯的含有率优选为 40 重量 % 以上,进一步优选为 50 重量 % 以上,进一步优选为 60 重量 % 以上,进一步优选为 70 重量 % 以上,进一步优选为 80 重量 % 以上。

[0087] 含芳香环的聚合性单体是其结构中含有芳香族基、且含有(甲基)丙烯酰基、乙烯基等聚合性不饱和双键的化合物。作为芳香族基,可列举出苯环、萘环、联苯环、杂环等。作为杂环,可列举出吗啉环、哌啶环、吡咯烷环、哌嗪环等。作为前述化合物,例如可列举出含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯。

[0088] 作为含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯的具体例,例如可列举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基丙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、苯酚环氧乙烷改性(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基苄基(甲基)丙烯酸酯、氯苄基(甲基)丙烯酸酯、甲苯基(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯基(甲基)丙烯酸酯等具有苯环的含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯;羟乙基化 β -萘酚丙烯酸酯、2-萘乙基(甲基)丙烯酸酯、2-萘氧基乙基丙烯酸酯、2-(4-甲氧基-1-萘氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯等具有萘环的含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯;联苯(甲基)丙烯酸酯等具有联苯环的含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯。

[0089] 另外,作为含有杂环的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举出硫醇(甲基)丙烯酸酯、吡啶(甲基)丙烯酸酯、吡咯(甲基)丙烯酸酯等。此外,作为含有杂环的(甲基)丙烯酸系单体,可列举出N-丙烯酰基吗啉、N-丙烯酰基哌啶、N-甲基丙烯酰基哌啶、N-丙烯酰基吡咯烷等。

[0090] 作为含有芳香族基的乙烯基化合物的具体例,例如可列举出乙烯基吡啶、乙烯基哌啶酮、乙烯基嘧啶、乙烯基哌嗪、乙烯基吡嗪、乙烯基吡咯、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑、乙烯基吗啉、N-乙烯基羧酸酰胺类、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。

[0091] 另外,含芳香环的聚合性单体除了含有(甲基)丙烯酰基、乙烯基等聚合性不饱和双键以外,还可以含有磺酸等官能团。作为含有该官能团的含芳香环的聚合性单体,例如可列举出苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸等。

[0092] 作为前述含芳香环的聚合性单体,从粘合特性、耐久性的观点出发,优选含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯,其中,优选(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯,特别优选(甲基)丙烯酸苄酯。

[0093] (甲基)丙烯酸系聚合物(A')中的前述含芳香环的聚合性单体的比例为,以(甲基)丙烯酸系聚合物(A')的全部构成单体(100 重量 %)的重量比率计,优选以 1 ~ 50 重量 % 的比例含有前述含芳香环的聚合性单体。进而,含芳香环的聚合性单体的含有率优选为 1 ~ 35 重量 %,进一步优选为 1 ~ 20 重量 %,进一步优选为 7 ~ 18 重量 %,进一步优选为 10 ~

16 重量 %。

[0094] (甲基)丙烯酸系聚合物(A')中,可以使用(甲基)丙烯酸系聚合物(A)所示的共聚单体。

[0095] (甲基)丙烯酸系聚合物(A')中的前述共聚单体的比例,以含有前述(甲基)丙烯酸烷基酯及含芳香环的聚合性单体的(甲基)丙烯酸系聚合物(A')的全部构成单体(100 重量 %)的重量比率计,优选为 0 ~ 20% 左右,进一步优选为 0.1 ~ 15% 左右,进一步优选为 0.1 ~ 10% 左右。

[0096] 这些共聚单体中,从粘接性、耐久性的观点来看,优选使用含羟基的单体、含羧基的单体。可以将含羟基的单体及含羧基的单体组合使用。这些共聚单体在粘合剂组合物含有交联剂时作为与交联剂反应的反应点。含羟基的单体、含羧基的单体等由于与分子间交联剂的反应性充分,且由于所得粘合剂层的凝聚性、耐热性提高而优选使用。含羟基的单体从再加工性的观点来看是优选的,另外含羧基的单体从兼顾耐久性和再加工性的观点来看是优选的。

[0097] 作为共聚单体,含有含羟基的单体时,其比例优选为 0.01 ~ 2 重量 %,更优选为 0.03 ~ 1.5 重量 %,进一步优选为 0.05 ~ 1 重量 %。作为共聚单体,含有含羧基的单体时,其比例优选为 0.1 ~ 10 重量 %,更优选为 0.2 ~ 8 重量 %,进一步优选为 0.6 ~ 6 重量 %。

[0098] 本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物(A)通常使用重均分子量 50 万 ~ 400 万的范围的聚合物。考虑到耐久性、尤其是考虑到耐热性,优选使用重均分子量为 80 万 ~ 300 万的聚合物。重均分子量更优选为 140 万 ~ 270 万,进一步优选为 170 万 ~ 250 万,进一步优选为 180 万 ~ 240 万。重均分子量小于 50 万时,从耐热性的观点来看是不优选的。另外,重均分子量大于 400 万时,从贴合性、粘接力降低的观点来看是不优选的。另外,重均分子量是指根据 GPC (凝胶渗透色谱法) 来测定,根据聚苯乙烯换算所算出的值。

[0099] 这种(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的制备可以适当选择溶液聚合、本体聚合、乳液聚合、各种自由基聚合等公知的制备方法。另外,所得(甲基)丙烯酸系聚合物(A)可以是无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等的任一种。

[0100] 另外,在溶液聚合中,作为聚合溶剂,例如可以使用乙酸乙酯、甲苯等。作为具体的溶液聚合例子,在氮气等惰性气体气流下添加聚合引发剂,通常在 50 ~ 70℃ 左右、5 ~ 30 小时左右的反应条件下进行反应。

[0101] 对自由基聚合所用的聚合引发剂、链转移剂、乳化剂等没有特定限制,可以适当选择和使用。另外,(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的重均分子量可以通过聚合引发剂、链转移剂的用量、反应条件来控制,根据它们的种类,适当调整其用量。

[0102] 作为聚合引发剂,例如可列举出 2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁脒)、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物(和光纯药公司制造,VA-057)等偶氮系引发剂;过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二月桂酰、过氧化二正辛酰、过氧化-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二(4-甲基苯甲酰)、过氧化二苯甲酰、过氧化异丁酸叔丁酯、1,1-二(过氧

化叔己基)环己烷、叔丁基氢过氧化物、过氧化氢等过氧化物系引发剂;过硫酸盐与亚硫酸氢钠的组合、过氧化物与抗坏血酸钠的组合等过氧化物与还原剂组合的氧化还原系引发剂等,但不限于这些。

[0103] 前述聚合引发剂可以单独使用,也可以混合两种以上使用,相对于 100 重量份单体,其总体含量优选为 0.005 ~ 1 重量份左右,更优选为 0.02 ~ 0.5 重量份左右。

[0104] 另外,例如在使用 2,2'-偶氮双异丁腈作为聚合引发剂来制造前述重均分子量的(甲基)丙烯酸系聚合物(A)时,相对于总量为 100 重量份的单体成分,聚合引发剂的用量优选为 0.06 ~ 0.2 重量份左右,进一步优选为 0.08 ~ 0.175 重量份左右。

[0105] 作为链转移剂,例如可列举出月桂基硫醇、缩水甘油基硫醇、巯基乙酸(mercaptoacetic acid)、2-巯基乙醇、巯基乙酸(thioglycollic acid)、巯基乙酸 2-乙基己酯、2,3-二巯基-1-丙醇等。链转移剂可以单独使用也可以混合两种以上使用,相对于总量为 100 重量份的单体成分,总体含量为 0.1 重量份左右以下。

[0106] 另外,作为乳液聚合时使用的乳化剂,例如,可列举出月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、聚氧亚乙基烷基醚硫酸铵、聚氧亚乙基烷基苯基醚硫酸钠等阴离子系乳化剂,聚氧亚乙基烷基醚、聚氧亚乙基烷基苯基醚、聚氧亚乙基脂肪酸酯、聚氧亚乙基-聚氧亚丙基嵌段聚合物等非离子系乳化剂等。这些乳化剂可以单独使用也可以组合二种以上使用。

[0107] 此外,对于反应性乳化剂,作为引入了丙烯基、烯丙基醚基等自由基聚合性官能团的乳化剂,具体地说,例如有 AqualonHS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20(以上均为第一工业制药公司制造)、ADEKA REASOAP SE10N(旭电化工公司制造)等。反应性乳化剂由于在聚合后引入到聚合物链中,因而耐水性变好,因此是优选的。相对于总量为 100 重量份的单体成分,乳化剂的用量为 0.3 ~ 5 重量份,从聚合稳定性、机械稳定性来看,0.5 ~ 1 重量份是更优选的。

[0108] 本发明的粘合剂组合物除了含有前述(甲基)丙烯酸系聚合物(A)以外,还含有聚醚化合物(B)。

[0109] 聚醚化合物(B)具有聚醚骨架且在至少一个末端具有下述通式(1)所示的反应性甲硅烷基,

[0110] 通式(1): $-\text{SiR}_a\text{M}_{3-a}$

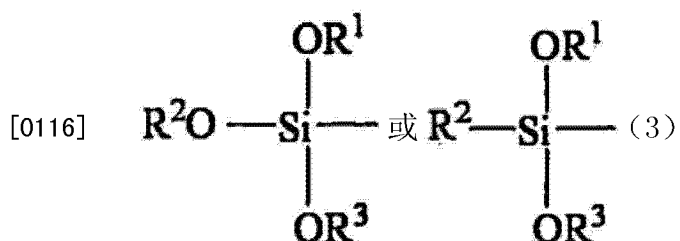
[0111] (式中,R是可以具有取代基的、碳数 1 ~ 20 的一价有机基团,M是羟基或水解性基团,a是 0 ~ 2 的整数。其中,R存在多个时,多个 R 彼此可以相同也可以不同,M存在多个时,多个 M 彼此可以相同也可以不同。)

[0112] 前述聚醚化合物(B)中,平均每一分子在末端具有至少一个前述反应性甲硅烷基。在聚醚化合物(B)为直链状化合物的情况下,末端具有一个或两个前述反应性甲硅烷基,末端具有两个是优选的。在聚醚化合物(B)为支链状的化合物的情况下,末端包括主链末端,此外也包括侧链末端,这些末端具有至少一个前述反应性甲硅烷基,但根据末端的数目,前述反应性甲硅烷基优选为 2 个以上,更优选为 3 个以上。

[0113] 优选的是,具有反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B)在其至少一部分分子末端上具有上述反应性甲硅烷基、而且其分子中具有至少一个、优选 1.1 ~ 5 个、更优选为 1.1 ~ 3 个反应性甲硅烷基。

[0114] 前述通式(1)所示的反应性甲硅烷基中的R是可以具有取代基的、碳数1~20的一价有机基团。R优选是直链或支链的碳数1~8的烷基、碳数1~8的氟烷基或苯基,更优选是碳数1~6的烷基,特别优选是甲基。R在同一分子中存在多个时,多个R彼此可以相同也可以不同。M是羟基或水解性基团。水解性基团是直接连接于硅原子、通过水解反应和/或缩合反应生成硅氧烷键的基团。作为水解性基团,例如可列举出卤素原子、烷氧基、酰氧基(acyloxy)、链烯氧基(alkenyloxy)、氨基甲酰基、氨基、氨氧基(aminooxy)、酮肟基(ketoximate)等。在水解性基团具有碳原子时,其碳数优选为6以下,更优选为4以下。尤其,碳数4以下的烷氧基或链烯氧基是优选的,甲氧基或乙氧基是特别优选的。在同一分子中存在多个M时,多个M彼此可以相同也可以不同。

[0115] 前述通式(1)所示的反应性甲硅烷基优选是下述通式(3)所示的烷氧基甲硅烷基:



[0117] (式中, R^1 、 R^2 和 R^3 是碳数1~6的一价烷基,在同一分子中可以相同也可以不同。)

[0118] 作为前述通式(3)中所示的烷氧基甲硅烷基中的 R^1 、 R^2 和 R^3 ,例如可列举出直链或支链的碳数1~6的烷基、直链或支链的碳数2~6的链烯基、碳数5~6的环烷基、苯基等。作为式中的 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 和 $-\text{OR}^3$ 的具体例子,例如可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丙烯氧基、苯氧基等。其中,甲氧基、乙氧基是优选的,甲氧基是特别优选的。

[0119] 前述聚醚化合物(B)所具有的聚醚骨架优选具有碳数1~10的直链或支链的氧亚烷基(oxyalkylene group)的重复结构单元。氧亚烷基的结构单元优选为碳数2~6,进一步优选为3。另外,氧亚烷基的重复结构单元可以是一种氧亚烷基的重复结构单元,也可以是两种以上的氧亚烷基的嵌段单元或无规单元的重复结构单元。作为氧亚烷基,例如可列举出氧亚乙基、氧亚丙基、氧亚丁基等。这些氧亚烷基当中,从材料制造的容易程度、材料稳定性等观点来看,优选具有氧亚丙基(尤其 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$)的结构单元。

[0120] 前述聚醚化合物(B)中,除了前述反应性甲硅烷基以外,主链优选基本上由聚醚骨架构成。在这里,主链基本上由聚氧亚烷基链构成是指,可以含有少量其他化学结构。作为其他化学结构,是指可以含有例如在制备聚醚骨架的氧亚烷基重复结构单元时的引发剂的化学结构和与反应性甲硅烷基连接的连接基等。聚醚骨架的氧亚烷基重复结构单元优选是聚醚化合物(B)的总重量的50重量%以上,进一步优选为80重量%以上。

[0121] 作为前述聚醚化合物(B),可列举出通式(2)所示的化合物,

[0122] 通式(2): $\text{R}_a\text{M}_{3-a}\text{Si}-\text{X}-\text{Y}-(\text{AO})_n-\text{Z}$

[0123] 式中,R是可以具有取代基的、碳数1~20的一价有机基团,M是羟基或水解性基团,a是0~2的整数。其中,R存在多个时,多个R彼此可以相同也可以不同,M存在多个时,多个M彼此可以相同也可以不同。AO表示直链或支链的碳数1~10的氧亚烷基,n是1~1700,表示氧亚烷基的平均加成摩尔数。X表示碳数1~20的直链或支链的亚烷基。Y是醚键、酯键、氨基甲酸酯键或碳酸酯键。

[0124] Z 表示氢原子、一价的碳数 1 ~ 10 的烃基、通式 (2A) 或通式 (2B) 所示的基团,

[0125] 通式 (2A) : $-Y^1-X-SiR_aM_{3-a}$

[0126] 式中, R、M、X 与上述相同。Y¹ 表示单键、-CO- 键、-CONH- 键或 -COO- 键;

[0127] 通式 (2B) : $-Q\{- (OA)_n-Y-X-SiR_aM_{3-a}\}_m$

[0128] 式中, R、M、X、Y 与上述相同。OA 与上述 A⁰ 相同, n 与上述相同。Q 是 2 价以上的碳数 1 ~ 10 的烃基, m 与该烃基的价数 -1 相同。

[0129] 前述通式 (2) 中的 X 是碳数 1 ~ 20 的直链或支链的亚烷基, 优选碳数为 2 ~ 10, 更优选为 3。

[0130] 前述通式 (2) 中的 Y 是与聚醚骨架中的氧亚烷基的末端的羟基反应而形成的连接基, 优选是醚键或氨基甲酸酯键, 进一步优选是氨基甲酸酯键。

[0131] 前述 Z 对应于在通式 (2) 所示的化合物的制造中作为氧亚烷基聚合物的引发剂的具有羟基的羟基化合物。前述通式 (2) 中, 在一个末端具有一个反应性甲硅烷基的情况下, 另一个末端的 Z 是氢或一价的碳数 1 ~ 10 的烃基。Z 为氢原子的情况是, 作为前述羟基化合物使用与氧亚烷基聚合物同样的构成单元的情况, Z 为一价的碳数 1 ~ 10 的烃基的情况是, 作为前述羟基化合物使用具有一个羟基的羟基化合物的情况。

[0132] 另一方面, 在前述通式 (2) 的末端具有多个反应性甲硅烷基的情况对应于 Z 为通式 (2A) 或 (2B) 的情况。Z 为通式 (2A) 的情况是, 作为前述羟基化合物使用与氧亚烷基聚合物同样的构成单元的情况, Z 为通式 (2B) 的情况是, 作为前述羟基化合物使用与氧亚烷基聚合物的构成单元不同、且具有两个羟基的羟基化合物的情况。另外, Z 为通式 (2A) 时, Y¹ 与 Y 一样, 是与聚醚骨架中的氧亚烷基的末端的羟基反应而形成的连接基。

[0133] 上述通式 (2) 所示的聚醚化合物 (B) 中, 从再加工性的观点来看, 通式 (4)、通式 (5)、通式 (6) 所示的化合物是优选的,

[0134] 通式 (4) : $Z^0-A^2-O-(A^1O)_n-Z^1$

[0135] 式中, A¹O 是碳数 2 ~ 6 的氧亚烷基, n 是 1 ~ 1700, 表示 A¹O 的平均加成摩尔数。Z¹ 是氢原子或 -A²-Z⁰。A² 是碳数 2 ~ 6 的亚烷基;

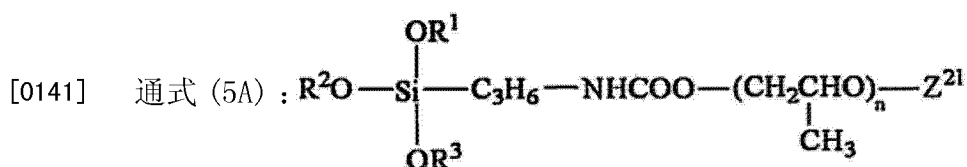
[0136] 通式 (5) : $Z^0-A^2-NHCOO-(A^1O)_n-Z^2$

[0137] 式中, A¹O 是碳数 2 ~ 6 的氧亚烷基, n 是 1 ~ 1700, 表示 A¹O 的平均加成摩尔数。Z² 是氢原子或 -CONH-A²-Z⁰。A² 是碳数 2 ~ 6 的亚烷基;

[0138] 通式 (6) : $Z^3-O-(A^1O)_n-CH\{-CH_2-(A^1O)_n-Z^3\}_2$

[0139] 式中, A¹O 是碳数 2 ~ 6 的氧亚烷基, n 是 1 ~ 1700, 表示 A¹O 的平均加成摩尔数。Z³ 是氢原子或 -A²-Z⁰, 至少任一个 Z³ 是 -A²-Z⁰。A² 是碳数 2 ~ 6 的亚烷基。Z⁰ 均为前述通式 (3) 所示的烷氧基甲硅烷基。A¹O 的氧亚烷基可以是直链或支链的任何一种, 氧亚丙基是特别优选的。A² 的亚烷基可以是直链或支链的任何一种, 尤其优选是亚丙基。

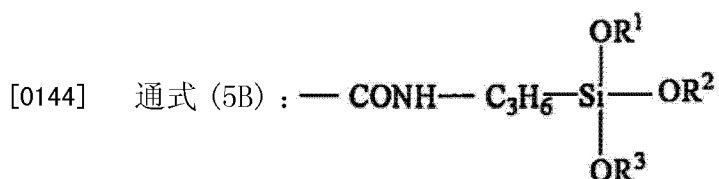
[0140] 另外, 作为上述通式 (5) 所示的化合物, 可优选使用下述通式 (5A) 所示的化合物,



[0142] 式中, R¹、R² 和 R³ 是碳数 1 ~ 6 的一价烃基, 在同一分子中可以相同也可以不同。

n 是 1 ~ 1700, 表示氧亚丙基的平均加成摩尔数。

[0143] Z^{21} 表示氢原子或通式 (5B) 所示的三烷氧基甲硅烷基,



[0145] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 与前述相同。

[0146] 从再加工性的观点来看, 聚醚化合物 (B) 的数均分子量优选为 300 ~ 100000。前述数均分子量的下限优选为 500 以上, 更优选为 1000 以上, 进一步优选为 2000 以上, 进一步优选为 3000 以上, 进一步优选为 4000 以上, 进一步优选为 5000 以上; 另一方面, 上限优选为 50000 以下, 更优选为 40000 以下, 进一步优选为 30000 以下, 进一步优选为 20000 以下, 进一步优选为 10000 以下。前述数均分子量可以采用前述上限值或下限值来设定优选的范围。前述通式 (2)、(4)、(5) 或 (6) 所示的聚醚化合物 (B) 中的 n 是聚醚骨架的氧亚烷基的平均加成摩尔数, 前述聚醚化合物 (B) 优选是数均分子量控制在前述范围内的化合物。在聚醚化合物 (B) 的数均分子量为 1000 以上的情况下, 前述 n 通常为 10 ~ 1700。

[0147] 另外, 聚合物的 M_w (重均分子量)/ M_n (数均分子量) 优选为 3.0 以下, 更优选为 1.6 以下, 特别优选为 1.5 以下。为了获得 M_w/M_n 小的具有反应性甲硅烷基的聚醚化合物 (B), 特别优选使用如下获得的氧亚烷基聚合物: 通过尤其使用下述复合金属氰化物络合物作为催化剂, 在引发剂的存在下使环状醚聚合来获得的氧亚烷基聚合物, 最优选将这种原料氧亚烷基聚合物的末端改性而形成反应性甲硅烷基的方法。

[0148] 前述通式 (2)、(4)、(5) 或 (6) 所示的聚醚化合物 (B) 例如可以如下制备: 通过使用分子末端具有官能团的氧亚烷基聚合物作为原料, 借助亚烷基等有机基团将反应性甲硅烷基键合于其分子末端来制备。作为用作原料的氧亚烷基聚合物, 在催化剂和引发剂的存在下对环状醚进行开环聚合反应而获得的羟基末端的聚合物是优选的。

[0149] 作为上述引发剂, 可以使用平均每一分子具有一个以上活性氢原子的化合物, 例如平均每一分子具有一个以上羟基的羟基化合物等。作为引发剂, 例如, 可列举出乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇、氢化双酚 A、新戊二醇、聚丁二烯二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、烯丙醇、甲代烯丙醇、甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等以及这些化合物的环氧烷加成物等含羟基的化合物等。引发剂可以使用仅一种, 也可以组合两种以上使用。

[0150] 在引发剂的存在下将环状醚开环聚合时, 可以使用聚合催化剂。作为聚合催化剂, 例如可以列举出氢氧化钾、甲醇钾等钾化合物以及氢氧化铯等铯化合物等碱金属化合物; 复合金属氰化物络合物; 金属卟啉络合物; 以及具有 P=N 键的化合物等。

[0151] 前述通式 (2)、(4)、(5) 或 (6) 所示的聚醚化合物 (B) 中的聚氧亚烷基链优选由碳数 2 ~ 6 的环氧烷的开环聚合所形成的氧亚烷基的聚合单元构成, 更优选由选自由环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷组成的组中的一种以上的环氧烷的开环聚合所形成的氧亚烷基的重复结构单元构成, 特别优选由环氧丙烷的开环聚合所形成的氧亚烷基的重复结构单元构成。聚氧亚烷基链由两种以上的氧亚烷基的重复结构单元构成时, 两种以上的氧亚烷基的重复结构单元的排列方式可以是嵌段状, 也可以是无规状。

[0152] 另外,前述通式(5)所示的聚醚化合物(B)例如可以如下获得:通过使具有聚氧亚烷基链和羟基的聚合物与通式(1)所示的具有反应性甲硅烷基和异氰酸酯基的化合物进行氨基甲酸酯化反应来获得。此外,还可以使用以下方法:利用具有不饱和基团的氧亚烷基聚合物,例如以烯丙醇为引发剂、将环氧烷聚合而获得的烯丙基末端聚氧亚丙基单醇,通过氢化硅烷或巯基硅烷对不饱和基团的加成反应,将通式(1)所示的反应性甲硅烷基引入到分子末端。

[0153] 对将通式(1)所示的反应性甲硅烷基引入到在引发剂存在下将环状醚开环聚合而获得的羟基末端的氧亚烷基聚合物(亦称为原料氧亚烷基聚合物)的末端基团上的方法没有特别限制,通常,进一步借助有机基团使反应性甲硅烷基连接于前述末端基团上的下述(a)~(c)的方法是优选的。

[0154] (a) 在具有羟基的原料氧亚烷基聚合物的末端上引入不饱和基团,然后使反应性甲硅烷基连接于该不饱和基团的方法。作为该方法,进一步可以列举出以下两种方法(a-1)和(a-2)。(a-1)采用在铂化合物等催化剂的存在下使氢化甲硅烷化合物与上述不饱和基团反应的、所谓的氢化甲硅烷化反应的方法。(a-2)使巯基硅烷化合物与不饱和基团反应的方法。作为巯基硅烷化合物,例如可列举出3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三异丙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基二甲基单甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0155] 在使不饱和基团与巯基反应时,可以使用用作自由基聚合引发剂的自由基产生剂等化合物,也可以根据需要,不使用自由基聚合引发剂,通过辐射线、热来进行反应。作为自由基聚合引发剂,例如可列举出过氧化物系、偶氮系和氧化还原系的聚合引发剂以及金属化合物催化剂等,具体地说,可列举出2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈、过氧化苯甲酰、叔烷基过氧酯、过氧化乙酰、以及过氧化二碳酸二异丙酯等。在使用自由基聚合引发剂使不饱和基团与巯基反应时,虽然根据前述聚合引发剂的分解温度(半衰期温度)而不同,但优选一般在20~200℃、优选50~150℃的反应温度下进行几小时~几十小时的反应。

[0156] 作为将不饱和基团引入到原料氧亚烷基聚合物的末端上的方法,可列举出下述方法:使兼有可通过醚键、酯键、氨基甲酸酯键或碳酸酯键等与原料氧亚烷基聚合物的末端羟基连接的官能团和不饱和基团的反应剂与原料氧亚烷基聚合物反应的方法。另外,还可以使用如下方法:在引发剂的存在下将环状醚聚合时,通过使烯丙基缩水甘油醚等含不饱和基团的环氧化合物共聚,从而将不饱和基团引入到原料氧亚烷基聚合物的至少一部分末端上的方法。优选在60~120℃的温度下进行,一般用几小时以内的反应时间可以充分地进行氢化甲硅烷化反应。

[0157] (b) 使末端具有羟基的原料氧亚烷基聚合物与具有反应性甲硅烷基的异氰酸酯基硅烷化合物反应的方法。作为该化合物,可列举出1-异氰酸酯基甲基三甲氧基硅烷、1-异氰酸酯基甲基三乙氧基硅烷、1-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、1-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、1-异氰酸酯基甲基二甲氧基硅烷、1-异氰酸酯基甲基二甲基单甲氧基硅烷、1-异氰酸酯基甲基二甲基二乙氧基硅烷、1-异氰酸酯基丙基二甲氧基硅烷、1-异氰酸酯基丙基二甲基单甲氧基硅烷、1-异氰酸酯基丙基二甲基二乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基二甲氧基硅烷、

3-异氰酸酯基丙基二甲基单甲氧基硅烷、以及 3-异氰酸酯基丙基甲基二乙氧基硅烷等异氰酸酯基硅烷系化合物。其中,3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、1-异氰酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷是更优选的,3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷是特别优选的。

[0158] 优选以异氰酸酯基硅烷系化合物的异氰酸酯基(NCO)相对于原料氧亚烷基聚合物的羟基(OH)以摩尔比计 $\text{NCO}/\text{OH}=0.80 \sim 1.05$ 进行反应。该方法由于制造工序数少而可以大幅缩短工序时间,没有制造工序途中副产的杂质,也不需要纯化等繁琐的操作。进一步优选的 NCO 基与 OH 基的比率是 NCO/OH (摩尔比) $=0.85 \sim 1.00$ 。NCO 比率少时,会发生残留的 OH 基与反应性甲硅烷基的反应等,贮藏稳定性不优选。在这种情况下,优选的是,使其与异氰酸酯基硅烷化合物或单异氰酸酯化合物重新反应,消耗过剩的 OH 基,调整至规定的甲硅烷化率。

[0159] 在使原料氧亚烷基聚合物的羟基与上述异氰酸酯基硅烷化合物反应时,可以使用公知的氨基甲酸酯化反应催化剂。根据是否使用氨基甲酸酯化反应催化剂和其用量,反应温度和到反应结束所需的反应时间不同,但优选的是,在通常 $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$, 优选 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行几小时反应。

[0160] (c) 在异氰酸酯基过剩的条件下使多异氰酸酯化合物与在分子末端具有羟基的氧亚烷基聚合物反应,制备至少一部分末端上具有异氰酸酯基的氧亚烷基聚合物,进一步使具有官能团的硅化合物与前述异氰酸酯基反应的方法。该硅化合物的官能团是选自羟基、羧基、巯基、伯氨基和仲氨基组成的组中的含活性氢的基团。作为该硅化合物,可列举出 N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、以及 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷等氨基硅烷系化合物;以及 3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等巯基硅烷系化合物。在使原料氧亚烷基聚合物的羟基和上述异氰酸酯基与具有官能团的硅化合物反应时,可以使用公知的氨基甲酸酯化反应催化剂。根据是否使用氨基甲酸酯化反应催化剂和其用量,反应温度和到反应结束所需的反应时间不同,但优选的是,通常在 $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$, 优选 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行几小时反应。

[0161] 作为聚醚化合物(B)的具体例子,例如可列举出 Kaneka Corporation 制造的 MS polymer S203、S303、S810;SILYLEST250、SET280;SAT10、SAT200、SAT220、SAT350、SAT400、旭硝子公司制造的 EXCESTAR S2410、EXCESTAR S2420 或 EXCESTAR S3430 等。

[0162] 本发明的粘合剂组合物中的聚醚化合物(B)的比例,相对于 100 重量份(甲基)丙烯酸系聚合物(A),聚醚化合物(B)优选为 0.001 ~ 20 重量份。聚醚化合物(B)小于 0.001 重量份时,再加工性的提高效果有时不充分。聚醚化合物(B)优选为 0.01 重量份以上,进一步优选为 0.02 重量份以上,进一步优选为 0.1 重量份以上,进一步优选为 0.5 重量份以上。另一方面,聚醚化合物(B)多于 20 重量份时,耐湿性不充分,在可靠性试验中容易产生剥离。聚醚化合物(B)优选为 10 重量份以下,进一步优选为 5 重量份以下,进一步优选为 3 重量份以下。前述聚醚化合物(B)的比例可以采用前述上限值或下限值来设定优选的范围。另外,前述聚醚化合物(B)的比例记载了优选的范围,聚醚化合物(B)在 1 重量份以下、进而 0.5 重量份以下也适合使用。

[0163] 此外,本发明的粘合剂组合物中可以含有交联剂(C)。作为交联剂(C),可以使用有机系交联剂、多官能性金属螯合物。作为有机系交联剂,可列举出异氰酸酯系交联剂、过

氧化物系交联剂、环氧系交联剂、亚胺系交联剂等。多官能性金属螯合物是多价金属与有机化合物共价键合或配位键合的螯合物。作为多价金属原子,可列举出 Al、Cr、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti 等。作为共价键合或配位键合的有机化合物中的原子,可列举出氧原子等。作为有机化合物,可列举出烷基酯、醇化合物、羧酸化合物、醚化合物、酮化合物等。

[0164] 作为交联剂(C),优选为异氰酸酯系交联剂和 / 或过氧化物系交联剂。作为与异氰酸酯系交联剂相关的化合物,例如可列举出甲苯二异氰酸酯、氯亚苯基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯等异氰酸酯单体以及将这些异氰酸酯单体与 三羟甲基丙烷等加成而获得的异氰酸酯化合物或异脲酸酯化合物、缩二脲型化合物,以及与聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇等加成反应而获得的聚氨酯预聚物型的异氰酸酯等。特别优选是多异氰酸酯化合物,例如选自自由六亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯组成的组中的一种或源于此的多异氰酸酯化合物。在这里,选自自由六亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯组成的组中的一种或源于此的多异氰酸酯化合物包括六亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、多元醇改性六亚甲基二异氰酸酯、多元醇改性氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、三聚体型氢化苯二亚甲基二异氰酸酯以及多元醇改性异佛尔酮二异氰酸酯等。由于所例示的多异氰酸酯化合物与羟基的反应迅速进行,特别是聚合物中所含有的酸、碱像催化剂那样起作用,因而促进了交联的速度,是优选的。

[0165] 作为过氧化物,只要是通过加热或光照射产生自由基活性种,从而使粘合剂组合物的基础聚合物进行交联的过氧化物,就可以适当使用,考虑到操作性、稳定性,优选使用 1 分钟半衰期温度为 80℃~160℃的过氧化物,更优选使用 1 分钟半衰期温度为 90℃~140℃的过氧化物。

[0166] 作为可使用的过氧化物,例如可列举出过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(1 分钟半衰期温度:90.6℃)、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(1 分钟半衰期温度:92.1℃)、过氧化二碳酸二仲丁酯(1 分钟半衰期温度:92.4℃)、过氧化新癸酸叔丁酯(1 分钟半衰期温度:103.5℃)、过氧化新戊酸叔己酯(1 分钟半衰期温度:109.1℃)、过氧化新戊酸叔丁酯(1 分钟半衰期温度:110.3℃)、过氧化二月桂酰(1 分钟半衰期温度:116.4℃)、过氧化二正辛酰(1 分钟半衰期温度:117.4℃)、过氧-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁酯(1 分钟半衰期温度:124.3℃)、过氧化二(4-甲基苯甲酰)(1 分钟半衰期温度:128.2℃)、过氧化二苯甲酰(1 分钟半衰期温度:130.0℃)、过氧化异丁酸叔丁酯(1 分钟半衰期温度:136.1℃)、1,1-二(过氧化叔己基)环己烷(1 分钟半衰期温度:149.2℃)等。其中,尤其从交联反应效率优异的观点来看,优选使用过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(1 分钟半衰期温度:92.1℃)、过氧化二月桂酰(1 分钟半衰期温度:116.4℃)、过氧化二苯甲酰(1 分钟半衰期温度:130.0℃)等。

[0167] 另外,过氧化物的半衰期是表示过氧化物分解速度的指标,是指过氧化物残留量达到一半所用的时间。关于用于以任意时间获得半衰期的分解温度和在任意温度下的半衰期时间,在制造商商品目录等中有记载,例如,在日本油脂株式会社的“有机过氧化物商品目录第 9 版(2003 年 5 月)”等中有记载。

[0168] 相对于 100 重量份(甲基)丙烯酸系聚合物(A),交联剂(C)的用量优选为 0.01 ~ 20 重量份,进一步优选为 0.03 ~ 10 重量份。其中,交联剂(C)低于 0.01 重量份时,存在粘合剂的内聚力不足的倾向,加热时有可能产生发泡;另一方面,多于 20 重量份时,耐湿性不充分,可靠性试验等中容易产生剥离。

[0169] 上述异氰酸酯系交联剂可以单独使用一种,还可以混合两种以上使用。相对于 100 重量份前述(甲基)丙烯酸系聚合物(A),作为总体含量,优选含有 0.01 ~ 2 重量份的上述多异氰酸酯化合物交联剂,更优选含有 0.02 ~ 2 重量份,进一步优选含有 0.05 ~ 1.5 重量份。考虑到在内聚力、耐久性试验中阻止剥离等,可以以适当的量含有。

[0170] 前述过氧化物可以单独使用一种,还可以混合两种以上使用,相对于 100 重量份前述(甲基)丙烯酸系聚合物(A),前述过氧化物的总体含量为 0.01 ~ 2 重量份,优选含有 0.04 ~ 1.5 重量份,更优选含有 0.05 ~ 1 重量份。为了调整加工性、再加工性、交联稳定性、剥离性等,可以在该范围内适宜选择。

[0171] 另外,作为反应处理后残留的过氧化物分解量的测定方法,例如可以通过 HPLC(高效液相色谱法)测定。

[0172] 更具体地说,例如,每次取出约 0.2g 的反应处理后的粘合剂组合物,浸渍在 10ml 乙酸乙酯中,用振荡机在 25℃和 120rpm 下振荡提取 3 小时,然后在室温下静置 3 天。接着,添加 10ml 乙腈,在 25℃、120rpm 下振荡 30 分钟,将约 10 μ l 的用膜滤器(0.45 μ m)过滤所获得的提取液注入 HPLC,进行分析,可以作为反应处理后的过氧化物量。

[0173] 进而,本发明的粘合剂组合物中可以含有硅烷偶联剂(D)。通过使用硅烷偶联剂(D),能够提高耐久性。作为硅烷偶联剂,具体地说,例如可列举出 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-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等含环氧基的硅烷偶联剂;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等含氨基的硅烷偶联剂;3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等含(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂;3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等含异氰酸酯基的硅烷偶联剂等。

[0174] 前述硅烷偶联剂(D)可以单独使用,也可以混合两种以上使用,相对于 100 重量份前述(甲基)丙烯酸系聚合物(A),前述硅烷偶联剂的总体含量优选为 0.001 ~ 5 重量份,进一步优选为 0.01 ~ 1 重量份,还更优选为 0.02 ~ 1 重量份,进一步优选为 0.05 ~ 0.6 重量份。其量为提高耐久性、适度保持对液晶单元等光学部件的粘接力的量。

[0175] 此外,本发明的粘合剂组合物中可以含有其他公知的添加剂,例如根据应用的用途可以适当添加着色剂、颜料等粉体、染料、表面活性剂、增塑剂、粘合性赋予剂、表面润滑剂、流平剂、软化剂、抗氧化剂、抗老化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻聚剂、无机或有机填充剂、金属粉末、颗粒状物、箔状物等。另外,在可控制的范围内,可以采用添加还原剂的氧化还原体系。

[0176] 通过前述粘合剂组合物形成粘合剂层,在形成粘合剂层时,优选调整交联剂总体的添加量,并充分考虑交联处理温度、交联处理时间的影响。

[0177] 根据所使用的交联剂,可以对交联处理温度、交联处理时间进行调整。交联处理温度优选为 170℃以下。

[0178] 另外,所述交联处理可以在粘合剂层的干燥工序时的温度下进行,也可以在干燥工序后另外设置交联处理工序。

[0179] 另外,关于交联处理时间,可以考虑生产率、操作性来设定,通常为 0.2 ~ 20 分钟左右,优选为 0.5 ~ 10 分钟左右。

[0180] 本发明的粘合型光学薄膜等粘合型光学部件是在光学薄膜的至少一个面上通过前述粘合剂形成有粘合剂层的光学部件。

[0181] 作为形成粘合剂层的方法,例如通过如下方法等来制作:在剥离处理过的分隔件上涂布前述粘合剂组合物,干燥除去聚合溶剂等,形成粘合剂层,然后转印到光学薄膜上的方法;或者在光学薄膜上涂布前述粘合剂组合物,干燥除去聚合溶剂等,在光学薄膜上形成粘合剂层的方法。另外,在粘合剂涂布时,也可以适宜地新添加除了聚合溶剂以外的一种以上的溶剂。

[0182] 作为剥离处理过的分隔件,优选使用硅酮剥离衬垫。在这种衬垫上涂布本发明的粘合剂组合物并干燥,从而形成粘合剂层的工序中,作为使粘合剂干燥的方法,根据目的,可适宜地采用适当的方法。优选使用加热干燥上述涂布膜的方法。加热干燥温度优选为 40℃ ~ 200℃,进一步优选为 50℃ ~ 180℃,特别优选为 70℃ ~ 170℃。通过将加热温度设定为上述范围,可以获得具有优异粘合特性的粘合剂。

[0183] 干燥时间可以适宜地采用适当时间。上述干燥时间优选为 5 秒 ~ 20 分钟,进一步优选为 5 秒 ~ 10 分钟,特别优选为 10 秒 ~ 5 分钟。

[0184] 另外,可以在光学薄膜的表面形成锚固层(anchor layer),或者进行电晕处理、等离子体处理等各种易粘接处理,然后形成粘合剂层。另外,也可以在粘合剂层的表面进行易粘接处理。

[0185] 作为粘合剂层的形成方法,使用各种方法,具体地说,例如可列举出辊涂法、辊舔式涂布法、照相凹版涂布法、逆向涂布法、辊刷法、喷涂法、浸渍辊涂法、绕线棒刮涂法、刮刀涂布法、气刀式涂布法、幕涂法、模唇涂布法(lip coat)、利用模头涂布机等的挤出涂布等方法。

[0186] 对粘合剂层的厚度没有特别限制,例如是 1 ~ 100 μm 左右,优选为 2 ~ 50 μm,更优选为 2 ~ 40 μm,进一步优选为 5 ~ 35 μm。

[0187] 在前述粘合剂层露出的情况下,实际使用之前可以用剥离处理的片材(分隔件)保护粘合剂层。

[0188] 作为分隔件的构成材料,例如可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯薄膜等塑料薄膜,纸、布、无纺布等多孔材料,网状物、发泡片材、金属箔、以及这些材料的层叠体等适当的薄片体等,而从表面平滑性优异的观点来看,优选使用塑料薄膜。

[0189] 对该塑料薄膜没有特别限制,只要是可保护前述粘合剂层的薄膜即可,例如可列举出聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚丁烯薄膜、聚丁二烯薄膜、聚甲基戊烯薄膜、聚氯乙烯薄膜、氯乙烯共聚物薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯薄膜、聚氨酯薄膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物薄膜等。

[0190] 前述分隔件的厚度通常为 5 ~ 200 μm,优选为 5 ~ 100 μm 左右。根据需要,可以对前述分隔件进行基于硅酮系、氟系、长链烷基系或脂肪酸酰胺系脱模剂、硅石粉等的脱模和防污处理,或者涂布型、混入型、蒸镀型等抗静电处理。尤其,通过在前述分隔件的表面上

适当地进行硅酮处理、长链烷基处理、氟处理等剥离处理,可以进一步提高从前述粘合剂层的剥离性。

[0191] 另外,在上述粘合型光学薄膜的制作时使用的、剥离处理过的片材,可以直接用作粘合型光学薄膜的分隔件,从而可以在工序方面简化。

[0192] 作为光学薄膜,采用用于形成液晶显示装置等图像显示装置的光学薄膜,对其种类没有特别限制。例如,作为光学薄膜,可列举出偏振片。偏振片一般使用在起偏振器的一面或两面具有透明保护薄膜的物质。对于光学薄膜,例如可以使用三醋酸纤维素系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂或降冰片烯系树脂等作为透明保护薄膜,尤其是在本发明的粘合型光学薄膜中的(甲基)丙烯酸系聚合物(A)为前述(甲基)丙烯酸系聚合物(A')的情况下,这些各种材料显示了良好的耐久性。

[0193] 对起偏振器没有特别限制,可以使用各种起偏振器。作为起偏振器,例如可列举出在聚乙烯醇系薄膜、部分甲缩醛化聚乙烯醇系薄膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系部分皂化薄膜等亲水性高分子薄膜上吸附了碘、二色性染料等二色性物质而后单轴拉伸的材料;聚乙烯醇的脱水处理物、聚氯乙烯的脱盐酸处理物等聚烯烃系取向薄膜等。在这些当中,优选的是由聚乙烯醇系薄膜与碘等二色性物质构成的起偏振器。对这些起偏振器的厚度没有特别限制,通常为 $5\sim 80\mu\text{m}$ 左右。

[0194] 用碘染色聚乙烯醇系薄膜并单轴拉伸得到的起偏振器例如可以通过将聚乙烯醇浸渍在碘的水溶液中进行染色,并拉伸至原长度的 $3\sim 7$ 倍来制作。根据需要,还可以在可含有硼酸、硫酸锌、氯化锌等的碘化钾等的水溶液中浸渍。此外,根据需要,可以在染色前将聚乙烯醇系薄膜浸渍在水中,进行水洗。通过将聚乙烯醇系薄膜水洗,可以洗去聚乙烯醇系薄膜表面的污渍、防粘连剂,此外通过使聚乙烯醇系薄膜溶胀,也具有可防止染色不均等不均匀的效果。拉伸可以在用碘染色之后进行,也可以在染色的同时进行拉伸,另外也可以在拉伸之后用碘染色。也可以在硼酸、碘化钾等的水溶液、水浴中进行拉伸。

[0195] 作为构成透明保护薄膜的材料,例如可以使用透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、各向同性等优异的热塑性树脂。作为这种热塑性树脂的具体例子,可列举出三醋酸纤维素等纤维素树脂、聚酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、环状聚烯烃树脂(降冰片烯系树脂)、聚芳酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂以及它们的混合物。另外,在起偏振器的一侧,通过粘合剂层贴合透明保护薄膜,在另一侧,作为透明保护薄膜,可以使用(甲基)丙烯酸系、氨基甲酸酯系、丙烯酸氨基甲酸酯系、环氧系、硅酮系等的热固化性树脂或紫外线固化型树脂。透明保护薄膜中可以含有一种以上的任意适当的添加剂。作为添加剂,例如可列举出紫外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、增塑剂、脱模剂、防着色剂、阻燃剂、成核剂、抗静电剂、颜料、着色剂等。透明保护薄膜中的上述热塑性树脂的含量优选为 $50\sim 100$ 重量%,更优选为 $50\sim 99$ 重量%,进一步优选为 $60\sim 98$ 重量%,特别优选为 $70\sim 97$ 重量%。在透明保护薄膜中的上述热塑性树脂的含量为 50 重量%以下时,有可能不能充分表现热塑性树脂固有的高透明性等。

[0196] 另外,作为光学薄膜,例如可列举出反射板、半透射板、相位差板(包括 $1/2$ 或 $1/4$ 等波长板)、视场角补偿薄膜、增光膜等用于形成液晶显示装置等的、构成光学层的薄膜。它们可以单独作为光学薄膜使用,此外,可以在实际使用时在前述偏振片上层叠一层或两层

以上来使用。

[0197] 在偏振片上层叠前述光学层而成的光学薄膜也可以在液晶显示装置等的制造过程中以依次各自层叠的方式来形成,但预先层叠形成光学薄膜的方法具有品质的稳定性、组作业等优良且可改善液晶显示装置等的制造工序的优点。层叠可以使用粘合层等适当的粘接手段。在将前述偏振片与其他光学层粘接时,它们的光学轴可以根据目标相位差特性等来形成适当的配置角度。

[0198] 本发明的粘合型光学薄膜可以优选用于形成液晶显示装置等各种图像显示装置等。液晶显示装置的形成可以按照现有方法进行。即,通常,液晶显示装置可通过适当地组装液晶单元等显示面板和粘合型光学薄膜以及视需要而定的照明系统等构成部件并装入驱动电路等来形成,在本发明中,除了使用本发明的粘合型光学薄膜的这一点以外,没有特别限定,可以根据现有方法来形成。对于液晶单元来说,例如可以使用 TN 型、STN 型、 π 型、VA 型、IPS 型等任意类型的液晶单元。

[0199] 可以形成在液晶单元等显示面板的一侧或两侧配置有粘合型光学薄膜的液晶显示装置、在照明系统中使用了背光灯或反射板的装置等适宜的液晶显示装置。在该情况下,本发明的光学薄膜可以在液晶单元等显示面板的一侧或两侧上设置。在两侧设置光学薄膜的情况下,它们可以是相同的,也可以是不同的。此外,在液晶显示装置形成时,可以在适当位置上配制一层或两层以上的例如漫射板、防眩层、防反射膜、保护板、棱镜阵列、透镜阵列片、光漫射板、背光灯等适当的部件。

[0200] 实施例

[0201] 以下通过实施例来具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的限制。另外,各例中的份和 % 均为重量基准。以下没有特别规定的室温放置条件全部为 23℃、65%RH。另外,(甲基)丙烯酸系聚合物(A)为前述(甲基)丙烯酸系聚合物(A')的情况下,另外记载为制造例'、实施例'、比较例'。

[0202] <(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的重均分子量的测定>

[0203] (甲基)丙烯酸系聚合物(A)的重均分子量通过 GPC (凝胶渗透色谱法)测定。

[0204] • 分析装置:TOSOH CORPORATION 制造,HLC-8120GPC

[0205] • 柱:TOSOH CORPORATION 制造,G7000H_{XL}+GMH_{XL}+GMH_{XL}

[0206] • 柱尺寸:各 7.8mm ϕ $\times$ 30cm,合计 90cm

[0207] • 柱温度:40℃

[0208] • 流量:0.8ml/min

[0209] • 注入量:100 μ l

[0210] • 洗脱剂:四氢呋喃

[0211] • 检测器:差示折射计(RI)

[0212] • 标准试样:聚苯乙烯

[0213] <聚醚化合物(B)的数均分子量的测定>

[0214] 聚醚化合物(B)的数均分子量通过 GPC (凝胶渗透色谱法)测定。

[0215] • 分析装置:TOSOH CORPORATION 制造,HLC-8120GPC

[0216] • 柱:TSKgel, SuperHSM-H/HZ4000/HZ2000

[0217] • 柱尺寸:6.0mm 内径 $\times$ 150mm

[0218] • 柱温度 :40℃

[0219] • 流量 :0.6ml/min

[0220] • 注入量 :20 μ l

[0221] • 洗脱剂 :四氢呋喃

[0222] • 检测器 :差示折射计(RI)

[0223] • 标准试样 :聚苯乙烯

[0224] (偏振片的制作)

[0225] 在速度比不同的辊间,将厚度 80 μ m 的聚乙烯醇薄膜在 30℃、0.3% 浓度的碘溶液中染色 1 分钟,并拉伸至 3 倍。此后,在 60℃、含有 4% 浓度的硼酸、10% 浓度的碘化钾的水溶液中浸渍 0.5 分钟,并拉伸至总拉伸倍率为 6 倍。接着,通过在 30℃、含有 1.5% 浓度的碘化钾的水溶液中浸渍 10 秒钟,进行洗涤,然后在 50℃下干燥 4 分钟,获得起偏振器。通过聚乙烯醇系粘接剂,将皂化处理过的厚度 80 μ m 的三醋酸纤维素薄膜贴合于该起偏振器的两面上,制作偏振片。

[0226] 另外,实施例'、比较例'中,使用厚度 30 μ m 的丙烯酸系薄膜(内酯改性丙烯酸系树脂薄膜)或厚度 60 μ m 的降冰片烯系薄膜(ZEONOR FILM ZB12,日本 Zeon Corporation 制造)代替厚度 80 μ m 的三醋酸纤维素薄膜,与前述同样地制作偏振片。实施例'、比较例'中,使用这样获得的、透明保护薄膜不同的三种偏振片。

[0227] 制造例 1

[0228] < 丙烯酸系聚合物(A1)的制备 >

[0229] 在设有搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四颈烧瓶中,将 100 份丙烯酸丁酯、5 份丙烯酸、1 份丙烯酸 2-羟乙酯和 0.1 份作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈与 100g 乙酸乙酯一起加入,一边缓慢搅拌,一边导入氮气,在氮气置换之后,将烧瓶内的液温保持在 55℃左右,进行 8 小时聚合反应,制备了重均分子量 220 万的丙烯酸系聚合物(A1)的溶液。

[0230] 制造例 2

[0231] < 丙烯酸系聚合物(A2)的制备 >

[0232] 在设有搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四颈烧瓶中,将 99 份丙烯酸丁酯、1 份丙烯酸 4-羟丁酯和 0.1 份作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双异丁腈与 100g 乙酸乙酯一起加入,一边缓慢搅拌,一边导入氮气,在氮气置换之后,将烧瓶内的液温保持在 55℃左右,进行 8 小时聚合反应,制备了重均分子量 160 万的丙烯酸系聚合物(A2)的溶液。

[0233] 制造例 3

[0234] < 聚醚化合物(B1)的制备 >

[0235] 在六氰钴酸锌-甘醇二甲醚(glyme)络合物催化剂的存在下,将环氧丙烷与聚氧丙二醇(数均分子量 1000)开环聚合而获得的聚氧丙二醇(数均分子量 16000,羟值 7.7)聚合物 1 (3000g)加入到耐压反应器(内容积 5L)中,一边将内温保持在 110℃一边进行减压脱水,接着,将反应器内气氛置换成氮气,一边将内温保持在 50℃,一边投入 86.1g3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷(纯度 95%)使 NCO/OH 达到 0.97,接着,将内温保持在 80℃8 小时,使聚合物 1 与 3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷发生氨基甲酸酯化反应,获得两末端具有三甲氧基甲硅烷基的聚醚化合物(B1)。该聚醚化合物(B1)的粘度为 20.0Pa·S (25℃),数均

分子量为 15000, M_w/M_n 为 1.38。另外, 所得到的聚醚化合物(B1)是, 在通式(5A)中, R^1 、 R^2 及 R^3 均为甲基, Z^{21} 为通式(5B)所示的基团的化合物。

[0236] 实施例 1

[0237] (粘合剂组合物的制备)

[0238] 相对于固体成分 100 份的制造例 1 中得到的丙烯酸系聚合物(A1)溶液, 配合 0.02 份制造例 3 中制备的聚醚化合物(B1)、及 0.30 份异氰酸酯交联剂(日本聚氨酯工业公司制造的 CORONATE L, 三羟甲基丙烷的甲苯二异氰酸酯加合物), 制备丙烯酸系粘合剂组合物的溶液(固体成分 11%)。

[0239] (带粘合剂层的偏振片的制作)

[0240] 接着, 将上述丙烯酸系粘合剂溶液涂布到实施了硅酮处理后的、 $38\mu m$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(MITSUBISHI POLYESTER FILM CORPORATION 制造, MRF38)的一个面上, 使得干燥后的粘合剂层的厚度为 $23\mu m$, 在 $155^\circ C$ 下进行 1 分钟干燥, 转印到偏振片(日东电工制造, SEG)上, 制作带粘合剂层的偏振片。

[0241] 实施例 2 ~ 6

[0242] 将实施例 1 中聚醚化合物(B1)的用量按表 1 所示改变, 以表 1 所示的比例使用硅烷偶联剂, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作带粘合剂层的偏振片。

[0243] 实施例 7、8

[0244] 在实施例 1 中, 如表 1 所示, 将聚醚化合物(B1)改变为旭ガラスウレタン公司制造的 Excestar2420 或 3430, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作带粘合剂层的偏振片。

[0245] 实施例 9

[0246] (粘合剂组合物的制备)

[0247] 相对于固体成分 100 份的制造例 2 中得到的丙烯酸系聚合物(A2)溶液, 配合 0.02 份制造例 3 中制备的聚醚化合物(B1)、0.02 份异氰酸酯交联剂(三井武田ケミカル公司制造的 TAKENATE D110N, 三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯)、及 0.3 份过氧化苯甲酰(日本油脂公司制造, NYPER BMT), 制备丙烯酸系粘合剂组合物的溶液(固体成分 15%)。

[0248] (带粘合剂层的偏振片的制作)

[0249] 接着, 将上述丙烯酸系粘合剂溶液涂布到实施了硅酮处理后的、 $38\mu m$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(MITSUBISHI POLYESTER FILM CORPORATION 制造, MRF38)的一个面上, 使得干燥后的粘合剂层的厚度为 $23\mu m$, 在 $155^\circ C$ 下进行 1 分钟干燥, 转印到偏振片(日东电工制造, SEG)上, 制作带粘合剂层的偏振片。

[0250] 比较例 1

[0251] 实施例 1 中, 不使用聚醚化合物(B1), 并且将丙烯酸系聚合物的种类、交联剂的种类或用量如表 1 所示改变, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作带粘合剂层的偏振片。

[0252] 实施例 10 ~ 25 及比较例 2 ~ 4

[0253] 实施例 1 中, 改变聚醚化合物(B)的种类或其用量, 并以表 2 所示的比例使用交联剂、硅烷偶联剂, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作带粘合剂层的偏振片。

[0254] 实施例 26 ~ 33 及比较例 5-7

[0255] 实施例 9 中, 改变聚醚化合物(B)的种类或其用量, 并以表 3 所示的比例使用交联剂、硅烷偶联剂, 除此以外, 与实施例 9 同样地制作带粘合剂层的偏振片。

[0256] 对于上述实施例 1～9 及比较例 1 中得到的带粘合剂层的偏振片(样品)进行以下的评价。评价结果如表 1 所示。

[0257] <再加工性>

[0258] 将样品裁断为宽度 25mm× 长度 100mm,使用层压机贴合到厚度 0.5mm 的无碱玻璃板(Corning Incorporated 制造,1737)上。接着,在 50℃、5atm 下进行 15 分钟高压釜处理,使之完全密接(初始)。此后,在 60℃干燥条件下进行 120 小时加热处理(加热后)。测定所述样品的粘接力。

[0259] 这里,粘接力通过用拉伸试验机(Autograph SHIMAZU AG-110KN)测定在剥离角度 90°、剥离速度 300mm/min 下剥离所述样品时的粘接力(N/25mm,测定时 80m 长)来求出。测定以 1 次/0.5s 的间隔取样,以其平均值为测定值。

[0260] <耐久性>

[0261] 形成 37 英寸尺寸的样品,使用层压机贴合到厚度 0.7mm 的无碱玻璃(Corning Incorporated 制造,1737)上。接着,在 50℃、0.5MPa 下进行 15 分钟高压釜处理,使上述样品完全地密接到无碱玻璃上。对实施过所述处理的样品在 60℃/90%RH 的气氛下实施 500 小时处理(加湿试验)后,按每次循环 1 小时进行 300 次 85℃与 -45℃的环境的循环(热冲击试验),然后按下述基准目测评价偏振片与玻璃之间的外观。

[0262] ◎:完全没有发泡、剥落、浮起等外观上的变化。

[0263] ○:端部有轻微剥落或发泡,但实用上没有问题。

[0264] △:端部有剥落或发泡,若不是特殊用途则实用上没有问题。

[0265] ×:端部具有显著剥落,实用上存在问题。

[0266] 表 1

[0267]

[表 1]

粘合剂组合物										评价			
丙烯酸系聚合物的种类	聚醚化合物(B)			交联剂(C)				硅烷偶联剂(D)		再加工性		耐久性	
	种类	数均分子量	配合量(份)	异氰酸酯		过氧化物		种类	配合量(份)	初始(N/25mm)	加热后(N/25mm)	加湿试验	热冲击试验
				种类	配合量(份)	种类	配合量(份)						
实施例 1	聚合物 A1	*1	15000	0.005	C/L	0.6	-	-	-	5.2	9.1	○	◎
实施例 2	聚合物 A1	*1	15000	0.02	C/L	0.6	-	-	-	3.5	6.8	○	◎
实施例 3	聚合物 A1	*1	15000	0.05	C/L	0.6	-	-	-	3.1	4.2	○	◎
实施例 4	聚合物 A1	*1	15000	0.5	C/L	0.6	-	-	-	2.5	3.1	○	○
实施例 5	聚合物 A1	*1	15000	5	C/L	0.6	-	-	-	0.4	1.2	△	△
实施例 6	聚合物 A1	*1	15000	0.02	C/L	0.6	-	-	KBM-403 0.1	3.9	7.3	◎	◎
实施例 7	聚合物 A1	*2	19900	0.05	C/L	0.6	-	-	-	4.5	8.3	○	◎
实施例 8	聚合物 A1	*3	18100	0.05	G/L	0.6	-	-	-	5.8	10.3	○	◎
实施例 9	聚合物 A2	*1	15000	0.02	D110N	0.02	BPO 0.3	-	-	3.3	6.0	○	◎
比较例 1	聚合物 A1	-	-	-	C/L	0.6	-	-	-	8.4	16.6	○	○

[0268] 对于上述实施例 10 ~ 33 及比较例 2 ~ 7 中得到的带粘合剂层的偏振片(样品)进行以下的评价。评价结果如表 2、3 所示。

[0269] <再加工性>

[0270] 将样品裁断为纵 420mm×横 320mm,使用层压机贴合到厚度 0.7mm 的无碱玻璃板(Corning Incorporated 制造,1737)上。接着,在 50℃、5atm 下进行 15 分钟高压釜处理,使之完全密接(初始)。此后,在 60℃干燥条件下进行 48 小时加热处理(加热后)。测定所述样品的粘接力。粘接力通过上述同样的方法进行测定。

[0271] 另外,对于与测定上述粘接力的对象同样的样品,用人的手将样品从无碱玻璃板

上剥离,根据下述基准评价再加工性。通过上述步骤制作 3 片样品,并重复实施 3 次再加工性的评价。

[0272] ◎ :3 片均能够良好地剥离,没有残胶和薄膜的破裂。

[0273] ○ :3 片中部分薄膜破裂,通过再次剥离而剥离。

[0274] △ :3 片均薄膜破裂,通过再次剥离而剥离。

[0275] × :3 片均产生残胶,或者剥离几次薄膜破裂也没有剥离。

[0276] < 耐久性 >

[0277] 形成 37 英寸尺寸的样品,使用层压机贴合到厚度 0.7mm 的无碱玻璃(Corning Incorporated 制造,1737)上。接着,在 50℃、0.5MPa 下进行 15 分钟高压釜处理,使上述样品完全地密接到无碱玻璃上。对实施过所述处理的样品在 80℃、100℃、110℃的各气氛下实施 500 小时处理(加热试验)后,在 60℃ /90%RH、65℃ /95%RH 的各气氛下实施 500 小时处理(加湿试验),然后按每次循环 1 小时进行 300 次 85℃ 与 -40℃ 的环境的循环(热冲击试验),然后按下述基准目测评价偏振片与玻璃之间的外观。

[0278] ◎ :完全没有发泡、剥落、浮起等外观上的变化。

[0279] ○ :端部有轻微剥落或发泡,但实用上没有问题。

[0280] △ :端部有剥落或发泡,若不是特殊用途则实用上没有问题。

[0281] × :端部具有显著剥落,实用上存在问题。

[0282] [表 2]

[0283]

[表 2]

粘合剂组合物										硅烷偶联剂 (D)		再加工性				耐久性				
丙烯酸系聚合物的种类		聚醚化合物 (B)		交联剂 (C)				种类	配合量 (份)	初始 粘接力 (N/25mm) 评价结果		加热后 粘接力 (N/25mm) 评价结果		加热试验 (500Hz)					热冲击 试验	
				异氰酸酯 种类	配合量 (份)	过氧化物 种类	配合量 (份)							80℃	100℃	110℃	60℃ /90%RH	65℃ /95%RH		
实施例 10	聚合物 A1	*4	5000					C/L	0.02	C/L	0.45	BPO	0.1						-	6.0
实施例 11	聚合物 A1	*4	5000	C/L	0.1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	5.9	14.1	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 12	聚合物 A1	*4	5000	C/L	0.5	C/L	0.45	BPO	0.1	-	5.5	10.0	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 13	聚合物 A1	*4	5000	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	5.0	9.0	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 14	聚合物 A1	*4	5000	C/L	3	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.9	11.5	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 15	聚合物 A1	*4	5000	C/L	5	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.6	12.5	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 16	聚合物 A1	*4	5000	C/L	10	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.3	13.2	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 17	聚合物 A1	*5	14400	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	7.2	14.8	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 18	聚合物 A1	*6	28300	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.9	17.8	△	○	○	○	○	○	○	
实施例 19	聚合物 A1	*2	19000	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.5	15.8	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 20	聚合物 A1	*3	18100	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.6	15.9	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 21	聚合物 A1	*1	15000	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	6.9	14.5	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 22	聚合物 A1	*7	26700	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	6.5	13.5	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 23	聚合物 A1	*4	5000	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	KBM-403	5.5	9.8	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 24	聚合物 A1	*4	5000	C/L	1	C/L	0.45	-	-	-	4.3	16.2	○	○	○	○	○	○	○	
实施例 25	聚合物 A1	*4	5000	C/L	25	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.0	13.0	○	△	△	△	△	△	△	
比较例 2	聚合物 A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.4	23.5	×	○	△	×	△	×	×	
比较例 3	聚合物 A1	*6	27400	C/L	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.4	18.9	○	○	△	×	△	×	×	
比较例 4	聚合物 A1	-	-	-	-	-	-	-	-	KBM-403	13.1	26.1	×	○	○	○	○	○	○	

[0284] [表 3]
[0285]

[表 3]

粘合剂组合物																	
丙烯酸系聚合物的种类	聚醚化合物 (B)			交联剂 (C)			硅烷偶联剂 (D)		再加工性				耐久性				
	种类	数均分子量	配合量 (份)	异氰酸酯		过氧化物		种类	配合量 (份)	初始粘接力 (N/25mm)	加热后		加热试验 (500H)				
				种类	配合量 (份)	评价结果	粘接力 (N/25mm)				评价结果	80℃	100℃	110℃	60℃ /90%RH	65℃ /95%RH	
																	种类
实施例 26 聚合物 A2	*4	5000	0.1	C/L	0.1	BPO	0.1	-	-	4.2	8.9	◎	◎	◎	△	△	◎
实施例 27 聚合物 A2	*4	5000	0.1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	3.9	9.0	◎	◎	◎	△	△	◎
实施例 28 聚合物 A2	*4	5000	0.1	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	3.8	9.5	◎	◎	◎	△	△	◎
实施例 29 聚合物 A2	*4	5000	1	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	3.5	7.0	◎	◎	◎	△	△	◎
实施例 30 聚合物 A2	*4	5000	10	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	3.5	6.5	◎	◎	◎	△	△	◎
实施例 31 聚合物 A2	*6	26300	1	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	5.1	10.8	◎	◎	◎	△	△	◎
实施例 32 聚合物 A2	*4	5000	1	D110N	0.1	BPO	0.3	KBM-403	0.2	3.6	7.0	◎	◎	◎	△	△	◎
实施例 33 聚合物 A2	*4	5000	25	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	3.1	6.0	◎	◎	◎	△	△	△
比较例 5 聚合物 A2	-	-	-	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	6.1	12.4	◎	◎	◎	△	△	△
比较例 6 聚合物 A2	*8	27400	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	4.0	8.6	◎	◎	◎	△	△	△
比较例 7 聚合物 A2	-	-	-	D110N	0.1	BPO	0.1	-	-	6.2	13.3	◎	◎	◎	△	△	△

- [0286] 表 1 ~ 3 中的聚醚化合物(B) 中, “*1” 表示制造例 3 中制备的聚醚化合物(B1),
- [0287] “*2” 表示旭硝子公司制造的 Excestar S2420,
- [0288] “*3” 表示旭硝子公司制造的 Excestar S3430,
- [0289] “*4” 表示 Kaneka Corporation 制造的 Silyl SAT10,
- [0290] “*5” 表示 Kaneka Corporation 制造的 Silyl SAT350,
- [0291] “*6” 表示 Kaneka Corporation 制造的 Silyl SAX220,

[0292] 均是具有反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B)。

[0293] 另外,*2、*4 ~ *6 的聚醚化合物(B)均为通式(4)所示的化合物, A^2 是 $-C_3H_6-$, Z^1 是 $-C_3H_6-Z^0$,反应性甲硅烷基(Z^0-)是 R^1 、 R^2 和 R^3 均为甲基的二甲氧基甲基甲硅烷基。*3 的聚醚化合物(B)为通式(6)所示的化合物, Z^3 全部为 $-C_3H_6-Z^0$,反应性甲硅烷基(Z^0-)为二甲氧基甲基甲硅烷基。

[0294] *7 是除数均分子量不同外、与制造例 3 中制备的聚醚化合物(B1)具有同样的结构的化合物。

[0295] “*8”表示 Kaneka Corporation 制造的 ACX022,为通式(4)中在两末端具有烯丙基代替 $-C_3H_6-Z^0$ 的化合物。

[0296] 交联剂(C)中的“C/L”表示异氰酸酯交联剂(日本聚氨酯工业公司制造的 CORONATE L,三羟甲基丙烷的甲苯二异氰酸酯的加成物),“D110N”表示异氰酸酯交联剂(三井武田ケミカル公司制造的 TAKENATE D110N,三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯)。

[0297] 交联剂(C)中的“BPO”表示过氧化苯甲酰(日本油脂公司制造,NYPER BMT)。

[0298] 硅烷偶联剂中的“KBM-403”表示信越化学工业(株)制造的 KBM403。

[0299] 制造例 1’

[0300] <丙烯酸系聚合物(A1’)的制备>

[0301] 在设有搅拌叶片、温度计、氮气导入管、冷却器的四颈烧瓶中,将 86 份丙烯酸丁酯、13 份丙烯酸苄酯、1 份丙烯酸 2-羟乙酯和 0.1 份作为聚合引发剂的 2,2’-偶氮双异丁腈与 100 份乙酸乙酯一起加入,一边缓慢搅拌,一边导入氮气,在氮气置换之后,将烧瓶内的液温保持在 55℃左右,进行 8 小时聚合反应,制备重均分子量 220 万的丙烯酸系聚合物(a1)的溶液。

[0302] 制造例 2’ ~ 13’ 及制造例 3

[0303] 在制造例 1’中,除了如表 4 所示改变形成丙烯酸系聚合物的单体的种类或其比例以外,与制造例 1’同样地制备丙烯酸系聚合物(A2’)~(A13’)、及丙烯酸系聚合物(A3)的溶液。丙烯酸系聚合物(A2’)~(A13’)、及丙烯酸系聚合物(A3)的重均分子量均为 220 万。

[0304] [表 4]

[0305]

		单体组成(重量份)					重均分子量
		BA	BzA	PEA	AA	HBA	
制造例1’	聚合物 A1’	86	13	-	-	1	220万
制造例2’	聚合物 A2’	82.1	13	-	4.8	0.1	220万
制造例3’	聚合物 A3’	82.1	-	13	4.8	0.1	220万
制造例4’	聚合物 A4’	35.1	60	-	4.8	0.1	220万
制造例5’	聚合物 A5’	45.1	50	-	4.8	0.1	220万
制造例6’	聚合物 A6’	60.1	35	-	4.8	0.1	220万
制造例7’	聚合物 A7’	75.1	20	-	4.8	0.1	220万
制造例8’	聚合物 A8’	77.1	18	-	4.8	0.1	220万
制造例9’	聚合物 A9’	79.1	16	-	4.8	0.1	220万
制造例10’	聚合物 A10’	85.1	10	-	4.8	0.1	220万
制造例11’	聚合物 A11’	88.1	7	-	4.8	0.1	220万
制造例12’	聚合物 A12’	91.1	4	-	4.8	0.1	220万
制造例13’	聚合物 A13’	94.1	1	-	4.8	0.1	220万
制造例 3	聚合物 A3	95.1	-	-	4.8	0.1	220万

[0306] 表 4 中,BA 表示丙烯酸丁酯,BzA 表示丙烯酸苄酯,PEA 表示丙烯酸苯氧基乙酯,

HBA 表示丙烯酸 4-羟丁酯, AA 表示丙烯酸。

[0307] 实施例 1'

[0308] (粘合剂组合物的制备)

[0309] 相对于固体成分 100 份的制造例 1' 中得到的丙烯酸系聚合物(A1') 溶液, 配合 1 份作为具有反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B)的 Kaneka Corporation 制造的 Silyl SAT10 (通式(4) 所示的化合物中, A^2 是 $-C_3H_6-$, Z^1 是 $-C_3H_6-Z^0$, 反应性甲硅烷基(Z^0-) 是 R^1 、 R^2 和 R^3 均为甲基的二甲氧基甲基甲硅烷基, 数均分子量为 5000)、0.1 份异氰酸酯交联剂(日本聚氨酯工业公司制造的 CORONATE L, 三羟甲基丙烷的甲苯二异氰酸酯的加成物) 及 0.1 份过氧化苯甲酰(日本油脂公司制造, NYPER BMT), 制备丙烯酸系粘合剂组合物的溶液(固体成分 11%)。

[0310] (粘合剂层的形成)

[0311] 接着, 将上述丙烯酸系粘合剂溶液涂布到实施了硅酮处理后的、厚度 $38\mu m$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 薄膜(MITSUBISHI POLYESTER FILM CORPORATION 制造, MRF38) 的一个面上, 使得干燥后的粘合剂层的厚度为 $23\mu m$, 在 $155^\circ C$ 下干燥处理 1 分钟, 形成粘合剂层。

[0312] (带粘合剂层的偏振片的制作)

[0313] 在上述三种偏振片的形成有粘合剂层的透明保护薄膜侧, 分别用绕线棒涂布底涂剂形成底涂层(厚度 100nm)。底涂剂使用将含有噻吩系聚合物的溶液(Nagase Chemtex Corporation 制造, 商品名“Denatron P521-AC”) 用水与异丙醇的混合溶液稀释、配制得到的固体分浓度为 0.6 重量% 的材料。接着, 将形成了上述粘合剂层的实施过硅酮处理的 PET 薄膜分别转印到底涂层上, 制作三种带粘合剂层的偏振片。

[0314] 实施例 2' ~ 26'、实施例 34 及比较例 1 ~ 5'

[0315] 在实施例 1 中, 如表 5 所示改变丙烯酸系聚合物(A') 的种类、聚醚化合物(B) 的种类或其用量(或不使用)、交联剂的种类或其用量, 另外, 以表 5 所示的比例使用硅烷偶联剂, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作带粘合剂层的偏振片。

[0316] 对于上述实施例及比较例中得到的 3 种带粘合剂层的偏振片(样品) 进行以下的评价。评价结果如表 5 所示。

[0317] < 边角不匀 >

[0318] 准备 2 片切割成纵 $420mm \times$ 横 $320mm$ 的尺寸的样品, 使用层压机将该样品贴合到厚度 $0.07mm$ 的无碱玻璃板的两面上, 使其形成交叉棱镜(crossed nicols) 状态。接着, 在 $50^\circ C$ 、 $5atm$ 下进行 15 分钟高压釜处理, 形成二次样品(初始)。接着, 将二次样品在 $90^\circ C$ 的条件下进行 24 小时处理(加热后)。将初始和加热后的二次样品置于 1 万坎德拉(candela) 的背光灯上, 根据下述基准目测评价漏光。

[0319] ◎ : 没有发生边角不匀, 实用上没有问题。

[0320] ○ : 虽然发生少许边角不匀, 但由于没有出现在显示区域, 因而实用上没有问题。

[0321] △ : 发生了边角不匀, 但由于在显示区域只出现少许, 实用上没有问题。

[0322] × : 发生了边角不匀, 在显示区域大量出现, 实用上存在问题。

[0323] < 耐久性 >

[0324] 形成 37 英寸尺寸的样品, 使用层压机贴合到厚度 $0.7mm$ 的无碱玻璃(Corning

Incorporated 制造,1737)上。接着,在 50℃、0.5MPa 下进行 15 分钟高压釜处理,使上述样品完全地密接到无碱玻璃上。对实施过所述处理的样品分别进行 80℃下 500 小时(加热试验 1)、100℃下 500 小时(加热试验 2)的处理,之后,在 60℃/90%RH 的环境下进行 500 小时处理(加湿试验),然后按每次循环 1 小时进行 300 次 85℃与 -40℃的环境的循环(热冲击试验),然后按下述基准目测评价偏振片与玻璃之间的外观。

[0325] ◎:完全没有发泡、剥落、浮起等外观上的变化。

[0326] ○:端部有轻微剥落或发泡,但实用上没有问题。

[0327] △:端部有剥落或发泡,若不是特殊用途则实用上没有问题。

[0328] ×:端部具有显著剥落,实用上存在问题。

[0329] <再加工性>

[0330] 将样品裁断为宽度 25mm×长度 100mm,使用层压机贴合到厚度 0.7mm 的无碱玻璃板(Corning Incorporated 制造,1737)上。接着,在 50℃、5atm 下进行 15 分钟高压釜处理,使之完全密接(初始)。此后,在 60℃干燥条件下进行 48 小时加热处理(加热后)。测定所述样品的粘接力。

[0331] 粘接力通过用拉伸试验机(Autograph SHIMAZU AG-110KN)测定在剥离角度 90°、剥离速度 300mm/min 下剥离样品时的粘接力(N/25mm,测定时 80mm 长)来求出。测定以 1 次/0.5s 的间隔取样,以其平均值为测定值。

[0332] 另外,对于与测定上述粘接力的对象同样的样品(但是,裁断为纵 420mm×横 320mm),用人的手将样品从无碱玻璃板上剥离,根据下述基准评价再加工性。通过上述步骤制作 3 片样品,重复实施 3 次再加工性的评价。

[0333] ◎:3 片均能够良好地剥离,没有残胶和薄膜的破裂。

[0334] ○:3 片中部分薄膜破裂,通过再次剥离而剥离。

[0335] △:3 片均薄膜破裂,通过再次剥离而剥离。

[0336] ×:3 片均产生残胶,或者剥离几次薄膜破裂也没有剥离。

[0337] [表 5]

[0338]

[表5]	粘合剂组合物						边角不均匀			耐久性						再加工性	
	丙烯酸系聚合物的种类	聚醚化合物(B)		交联剂(C)		硅烷偶联剂(D)	初始	加热后	TAC系	TAC系	丙烯酸系	丙烯酸系	降冰片烯系	降冰片烯系	热冲击试验	初始	加热后
		种类	数均分子量	配合量(份)	异氰酸酯配合量(份)	过氧化物配合量(份)	TAC系	降冰片烯系	加热试验1	加热试验2	加热试验1	加热试验2	加热试验1	加热试验2	热冲击试验	粘接强度(N/25mm)	评价
实施例1	聚合物A1	*4	5000	1	C/L	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	3.8	◎
实施例2	聚合物A1	*4	5000	1	D110N	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	3.7	◎
实施例3	聚合物A1	*4	5000	10	D110N	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	3.2	◎
实施例4	聚合物A1	*6	28300	1	C/L	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.5	◎
实施例5	聚合物A2	*4	5000	0.02	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5	◎
实施例6	聚合物A2	*4	5000	0.1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.9	◎
实施例7	聚合物A2	*4	5000	0.5	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.5	◎
实施例8	聚合物A2	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5	◎
实施例9	聚合物A2	*4	5000	3	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.9	◎
实施例10	聚合物A2	*4	5000	5	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.5	◎
实施例11	聚合物A2	*4	5000	10	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.3	◎
实施例12	聚合物A2	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.2	◎
实施例13	聚合物A2	*6	28300	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	3.9	◎
实施例14	聚合物A2	*4	5000	25	C/L	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	3	◎
实施例15	聚合物A1	*4	5000	25	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.1	◎
实施例16	聚合物A2	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.2	◎
实施例17	聚合物A3	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.7	◎
实施例18	聚合物A3	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	8.1	◎
实施例19	聚合物A5	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.7	◎
实施例20	聚合物A6	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.3	◎
实施例21	聚合物A7	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.5	◎
实施例22	聚合物A8	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.2	◎
实施例23	聚合物A9	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.4	◎
实施例24	聚合物A10	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.5	◎
实施例25	聚合物A11	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5	◎
实施例26	聚合物A12	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.3	◎
比较例1	聚合物A13	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.5	◎
比较例2	聚合物A1	-	-	-	C/L	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.5	◎
比较例3	聚合物A1	-	27400	1	C/L	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	4.8	◎
比较例4	聚合物A1	-	-	-	D110N	0.1	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5.4	◎
比较例5	聚合物A2	-	-	-	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	8.6	◎
比较例6	聚合物A2	*8	27400	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	8.6	◎
实施例34	聚合物A3	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	○	○	○	○	○	○	○	5	◎

[0339] 表5中,聚醚化合物(B)中的“*4”表示 Kaneka Corporation 制造的 Silyl SAT10,“*6”表示 Kaneka Corporation 制造的 SilylSAX220,均是具有反应性甲硅烷基的聚醚化合物(B)。

[0340] 另外,*4及*6的聚醚化合物(B)均是通式(4)所示的化合物,A²是-C₃H₆-,Z¹是-C₃H₆-Z⁰,反应性甲硅烷基(Z⁰-)是R¹、R²和R³均为甲基的二甲氧基甲基甲硅烷基。

[0341] “*8”表示 Kaneka Corporation 制造的 ACX022,为通式(4)中两末端具有烯丙基

以代替 $-C_3H_6-Z^o$ 的化合物。

[0342] 交联剂(C)中的“C/L”表示异氰酸酯交联剂(日本聚氨酯工业株式会社制造的 CORONATE L, 三羟甲基丙烷的甲苯二异氰酸酯的加成物), “D110N”表示异氰酸酯交联剂(三井武田ケミカル公司制造的 TAKENATE D110N, 三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯)。

[0343] 交联剂(C)中的“BPO”表示过氧化苯甲酰(日本油脂公司制造, NYPER BMT)。

[0344] 硅烷偶联剂中的“KBM-403”表示信越化学工业(株)制造的 KBM403。