



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102933677 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201180024042. 3

(22) 申请日 2011. 05. 16

(30) 优先权数据

2010-114542 2010. 05. 18 JP

2010-262690 2010. 11. 25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/061170 2011. 05. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/145552 JA 2011. 11. 24

(73) 专利权人 日电电子株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 乾州弘 细川敏嗣 石井孝证

佐竹正之 冈田研一 高桥俊贵

卷幡阳介 下栗大器 后藤周作

喜多川丈治 宫武稔 森智博

上条卓史

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C09J 151/06(2006. 01)

C09J 133/06(2006. 01)

G02F 1/1335(2006. 01)

G02B 5/30(2006. 01)

(56) 对比文件

JP H07102232 A, 1995. 04. 18, 说明书第
[0018]-[0020] 段.

JP H07102232 A, 1995. 04. 18, 说明书第
[0018]-[0020] 段.

CN 1827725 A, 2006. 09. 06, 说明书第 3 页倒
数第 3-4 段;第 8 页第 2 段至第 9 页第 5 段;第 10
页最后一段至第 12 页第 2 段.

CN 101298542 A, 2008. 11. 05, 说明书第 3 页
第 3 段,第 4 页倒数第 2 段至第 9 页第 1 段.

CN 1730592 A, 2006. 02. 08, 说明书第 2 页第
2 段至最后一段.

CN 1962793 A, 2007. 05. 16, 说明书第 1 页倒
数第 8 行至第 3 页第 11 行.

JP H06158012 A, 1994. 06. 07, 全文.

审查员 潘科明

权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

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水分散型粘合剂组合物
含有核壳结构的乳液颗粒,在同一乳液颗粒内,玻
璃化转变温度为 -55°C 以上且 0°C 以下的(甲基)
丙烯酸系共聚物(A)和玻璃化转变温度为 0°C 以
上且 180°C 以下的(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中
的任一种共聚物以核层的形式存在、另一种共聚
物以壳层的形式存在,且所述共聚物(A)及共聚
物(B)的至少任一种含有含羧基单体作为单体单
元,所述共聚物(A)和共聚物(B)的玻璃化转变
温度之差为 50°C 以上,且它们的比例为(A)/(B)
=50~90/10~50(重量比率)的范围。本发明的光学
薄膜用水分散型粘合剂组合物可以抑制加湿环境

下的剥离及从高温加湿环境下取出至常温下并长
时间保存时产生的经时剥离,且可以形成粘合剂
层。

1. 一种光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其特征在于,其含有核壳结构的乳液颗粒,其中,

在同一乳液颗粒内,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的任一种共聚物以核层的形式存在、另一种共聚物以壳层的形式存在,

所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元,且玻璃化转变温度为 -55°C 以上且 0°C 以下,其中,玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的,

所述(甲基)丙烯酸系共聚物(B)含有占总单体单元的 $60 \sim 99.9$ 重量%的甲基丙烯酸烷基酯,且玻璃化转变温度为 0°C 以上且 180°C 以下,其中,玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的,并且,

所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含羧基单体作为单体单元,

所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度与(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度之差为 50°C 以上,且

所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的比例以重量比计在 $(A)/(B) = 50 \sim 90/10 \sim 50$ 的范围内。

2. 根据权利要求1所述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其特征在于,所述核层为(甲基)丙烯酸系共聚物(B),壳层为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)。

3. 根据权利要求1所述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其特征在于,所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含烷氧基甲硅烷基单体作为单体单元,其中,计算玻璃化转变温度的单官能单体中不包括含烷氧基甲硅烷基单体,且该含烷氧基甲硅烷基单体的比例为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的总单体单元的 $0.001 \sim 1$ 重量%。

4. 根据权利要求1所述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其特征在于,所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含磷酸基单体作为单体单元。

5. 根据权利要求4所述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其特征在于,含磷酸基单体的比例为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的总单体单元的 $0.1 \sim 20$ 重量%。

6. 根据权利要求1所述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其特征在于,所述核壳结构的乳液颗粒是通过如下方式得到的:将核层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成核层的共聚物,然后将壳层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成壳层的共聚物。

7. 一种光学薄膜用水分散型粘合剂组合物的制造方法,其特征在于,

其是制造在同一乳液颗粒内存在核层的共聚物和壳层的共聚物的核壳结构的乳液颗粒的权利要求1~6中的任一项所述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物的制造方法,该方法包括如下工序:

将核层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成核层的共聚物的工序;

接下来,将壳层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成壳层的共聚物的工

序；

核层的共聚物及壳层的共聚物中，

其中一种为含有（甲基）丙烯酸烷基酯作为单体单元、且玻璃化转变温度为 -55°C 以上且 0°C 以下的（甲基）丙烯酸系共聚物（A），其中，玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的，

另一种为含有占总单体单元的 $60 \sim 99.9$ 重量%的甲基丙烯酸烷基酯、且玻璃化转变温度为 0°C 以上且 180°C 以下的（甲基）丙烯酸系共聚物（B），其中，玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的，且

所述（甲基）丙烯酸系共聚物（A）及（甲基）丙烯酸系共聚物（B）中的至少任一种含有含羧基单体作为单体单元，

所述（甲基）丙烯酸系共聚物（A）的玻璃化转变温度和（甲基）丙烯酸系共聚物（B）的玻璃化转变温度之差为 50°C 以上，且

所述（甲基）丙烯酸系共聚物（A）和（甲基）丙烯酸系共聚物（B）的比例以重量比计在 $(A)/(B) = 50 \sim 90/10 \sim 50$ 的范围内。

8. 一种光学薄膜用粘合剂层，其特征在于，其通过将权利要求 1～6 中的任一项所述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物涂布后进行干燥而形成。

9. 根据权利要求 8 所述的光学薄膜用粘合剂层，其特征在于，所述粘合剂层在粘合剂层的厚度为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时的雾度值（H20）为 $0 \sim 1\%$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的光学薄膜用粘合剂层，其特征在于，所述雾度值（H20）与粘合剂层的厚度为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 时的雾度值（H200）之比 $(H200)/(H20)$ 为 2 以下。

11. 一种粘合型光学薄膜，其特征在于，在光学薄膜的至少单侧层叠有权利要求 8～10 中的任一项所述的光学薄膜用粘合剂层。

12. 根据权利要求 11 所述的粘合型光学薄膜，其特征在于，所述光学薄膜是在偏振片的单侧或两侧具有透明保护薄膜的偏光板。

13. 根据权利要求 12 所述的粘合型光学薄膜，其特征在于，所述偏振片的厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

14. 一种图像显示装置，其特征在于，其使用至少一张权利要求 11～13 中的任一项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

技术领域

[0001] 本发明涉及光学薄膜用水分散型粘合剂组合物及由该粘合剂组合物形成的光学薄膜用粘合剂层。另外本发明涉及光学薄膜上设有该粘合剂层的粘合型光学薄膜。进而，本发明涉及使用前述粘合型光学薄膜的液晶显示装置、有机 EL 显示装置、CRT、PDP 等图像显示装置。作为所述光学薄膜，可以使用偏光板、相位差板、光学补偿薄膜、亮度提高薄膜、防反射薄膜等表面处理薄膜、以及由它们层叠而得到的光学薄膜。

背景技术

[0002] 对于液晶显示装置及有机 EL 显示装置等而言，出于其图像形成方式，例如液晶显示装置中必须在液晶单元的双侧配置偏光元件，一般粘贴有偏光板。另外在液晶面板及有机 EL 面板等显示面板上，除了偏光板之外，为了提高显示器的显示品质而开始使用各种光学元件。另外，为了保护液晶显示装置、有机 EL 显示装置、CRT、PDP 等图像显示装置、或赋予高档感、或在设计上加以区别，通常使用前面板。在这些液晶显示装置及有机 EL 显示装置等图像显示装置或前面板等与图像显示装置一起使用的构件中，例如，会使用用于防止着色的相位差板、用于改善液晶显示器的可视角的可视角扩大薄膜、以及用于提高显示器的对比度的亮度提高薄膜、为了赋予表面耐擦伤性而使用的硬质涂层薄膜、用于防止对图像显示装置映射的防炫目处理薄膜、防反射薄膜、低反射薄膜等防反射薄膜等表面处理薄膜。这些薄膜统称为光学薄膜。

[0003] 将前述光学薄膜粘贴于液晶单元及有机 EL 面板等显示面板、或前面板时，通常使用粘合剂。另外，对于光学薄膜与液晶单元及有机 EL 面板等显示面板、或前面板、或光学薄膜间的粘接而言，通常为了减少光的损失，各种材料使用粘合剂进行密合。在这样的情况下，具有在使光学薄膜固定时不需要干燥工序等优点，因此，一般使用预先在光学薄膜的单侧设置有粘合剂层的粘合型光学薄膜。

[0004] 所述粘合型光学薄膜所使用的光学薄膜由于在加热、加湿的条件下容易收缩、膨胀，因此在将所述粘合型光学薄膜贴合于液晶单元及有机 EL 面板等显示面板、或前面板后，容易产生浮起、剥离。因此，要求所述粘合剂层对加热及加湿等具有耐久性。一直以来，作为用于形成上述粘合型光学薄膜的粘合剂层的粘合剂，主要使用有机溶剂型粘合剂。

[0005] 近年来，从降低地球环境负荷、提高作业稳定性的观点出发，不使用有机溶剂的无溶剂型粘合剂的开发正在盛行起来。作为无溶剂型粘合剂，例如，已知有使用水作为分散介质、使粘合剂聚合物成分分散在水中而得到的水分散型粘合剂。但是，由于水分散型粘合剂通常包含乳化剂、分散剂等表面活性剂作为水溶性的分散稳定化成分，因此，由水分散型粘合剂形成的粘合剂层受所述水溶性成分的影响，具有在加热条件下容易发泡、另外在加湿条件下容易产生剥离的耐久性问题。

[0006] 为了提高其耐久性，在光学薄膜领域提出了几种方案。例如，作为可以提高对液晶面板的玻璃基板的密合性的光学薄膜用水分散型粘合剂，提出了使用同时使用了(甲基)丙

烯酸烷基酯与硅烷系单体的丙烯酸系聚合物的乳液的方案(专利文献 1)。另外,作为可以提高加热、加湿条件下对液晶面板的玻璃基板的密合性的光学薄膜用水分散型粘合剂,提出了使用同时使用了(甲基)丙烯酸烷基酯与含磷酸基单体的丙烯酸系聚合物乳液的方案(专利文献 2)。

[0007] 另一方面,作为在光学薄膜用以外的用途上使用的丙烯酸类乳液,例如,作为可以提高耐热水性、耐煮沸性的木质粘接剂用丙烯酸类乳液组合物,提出了在由玻璃化转变温度(T_g)为 -10°C ~ $+90^{\circ}\text{C}$ 、芳香族乙烯基系单体、不饱和羧酸酯单体、具有酰胺基的丙烯酸类单体及不饱和羧酸的共聚物的核层和玻璃化转变温度(T_g)为 -50°C ~ $+20^{\circ}\text{C}$ 、芳香族乙烯基系单体、不饱和羧酸酯单体及不饱和羧酸的共聚物的壳层的二层结构构成的核壳型丙烯酸类乳液中配混碳酸锌铵的方案(专利文献 3, 4)。

[0008] 另外,作为即使对聚乙烯、聚丙烯等难粘接性被粘物也显示出良好的粘接性、且在高温下看不出内聚力降低的耐回弹性优异的水分散型压敏性粘接剂组合物,提出了在由包含苯乙烯等的单体得到的玻璃化转变温度为 273°K 以上的改性用聚合物的水分散液中、使玻璃化转变温度为 250°K 以下的共聚物乳液聚合而得到的粘接剂组合物(专利文献 5)。另外,作为适合铝蒸镀片等的粘合剂的水性乳液型粘合剂,提出了如下粘合剂,其是构成核的树脂的 T_g 为 15°C 以上、构成壳的树脂的 T_g 为 -30°C 以下的树脂颗粒,构成核及壳的树脂均使用了由至少含有(甲基)丙烯酸酯、 α , β -烯属不饱和羧酸及具有芳香环或饱和烃环的乙烯基单体的单体混合物得到的聚合物,记载了该水性乳液型粘合剂具有耐水性优异、形成于基材上的粘合剂层浸渍于水中或在高湿度下长时间放置后也维持优异的粘合力的特性(专利文献 6)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1:日本特开 2002-309212 号公报

[0012] 专利文献 2:日本特开 2007-186661 号公报

[0013] 专利文献 3:日本特开平 7-278517 号公报

[0014] 专利文献 4:日本特开平 8-104858 号公报

[0015] 专利文献 5:日本特开昭 57-102957 号公报

[0016] 专利文献 6:日本特开 2003-292922 号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 上述专利文献 1、2 的水分散型粘合剂可满足加热、加湿条件下的密合性(耐久性)。然而,最新的发现显示,上述专利文献 1、2 的水分散型粘合剂不能充分抑制将粘合型光学薄膜从高温加湿环境下取出至常温下、然后长时间保存时产生的剥离(以下将该剥离称为经时剥离)。

[0019] 另外,专利文献 3、4 的丙烯酸类乳液用于木质粘接剂,不能设想如粘合型光学薄膜那样形成粘合剂层,且由于为了提高耐热水性、耐煮沸性而配混了碳酸锌铵,因此,由丙烯酸类乳液形成的粘接剂层显示不出粘合性。因此,不能如粘合型光学薄膜那样形成粘合剂层后进行贴合,无法应用于光学薄膜用途。另外,专利文献 3 至 6 的丙烯酸类乳液由于使

用芳香族乙烯基系单体作为主要成分,因此,透明性不充分,不适于光学薄膜用途。

[0020] 本发明的目的在于,提供光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其是可应用于光学薄膜的水分散型粘合剂,由该水分散型粘合剂形成的粘合剂层可以抑制加湿环境下的剥离及从高温加湿环境下取出至常温下并长时间保存时产生的经时剥离。另外,本发明的目的在于,提供由该光学薄膜用水分散型粘合剂组合物形成的光学薄膜用粘合剂层。

[0021] 另外,本发明的目的在于,提供在光学薄膜的至少单侧层叠有所述光学薄膜用粘合剂层的粘合型光学薄膜。进而本发明的目的在于,提供使用所述粘合型光学薄膜的图像显示装置。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人等为了解决上述问题进行了反复深入的研究,结果发现,通过下述的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物等能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0024] 即,本发明涉及一种光学薄膜用水分散型粘合剂组合物,其特征在于,其含有核壳结构的乳液颗粒,

[0025] 在同一乳液颗粒内,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的任一种共聚物以核层的形式存在、另一种共聚物以壳层的形式存在,

[0026] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元,且玻璃化转变温度(其中,玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的)为 -55°C 以上且 0°C 以下,

[0027] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(B)含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元,且玻璃化转变温度(其中,玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的)为 0°C 以上且 180°C 以下,并且,

[0028] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含羧基单体作为单体单元,

[0029] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度与(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度之差为 50°C 以上,且

[0030] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的比例在(A)/(B)= $50\sim 90/10\sim 50$ (重量比)的范围内。

[0031] 在所述光学薄膜用水分散型粘合剂组合物中,优选所述核层为(甲基)丙烯酸系共聚物(B)、壳层为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)。

[0032] 在所述光学薄膜用水分散型粘合剂组合物中,优选所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含烷氧基甲硅烷基单体(其中,计算玻璃化转变温度的单官能单体中不包括含烷氧基甲硅烷基单体)作为单体单元,且该含烷氧基甲硅烷基单体的比例为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的总单体单元的 $0.001\sim 1$ 重量%。

[0033] 在所述光学薄膜用水分散型粘合剂组合物中,优选所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含磷酸基单体作为单体单元。该含磷酸基单体的比例优选为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的总单体单元的 $0.1\sim 20$ 重量%。

[0034] 在所述光学薄膜用水分散型粘合剂组合物中,优选所述核壳结构的乳液颗粒是通

过将核层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成核层的共聚物、然后将壳层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成壳层的共聚物而得到的。

[0035] 另外本发明涉及一种光学薄膜用水分散型粘合剂组合物的制造方法,其特征在于,

[0036] 其是制造在同一乳液颗粒内存在核层的共聚物和壳层的共聚物的核壳结构的乳液颗粒的前述光学薄膜用水分散型粘合剂组合物的制造方法,

[0037] 该方法包括如下工序:

[0038] 将核层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成核层的共聚物的工序;

[0039] 接下来,将壳层的共聚物的单体单元的单体成分乳液聚合以形成壳层的共聚物的工序;

[0040] 核层的共聚物及壳层的共聚物中,

[0041] 其中一种为含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元、且玻璃化转变温度(其中,玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的)为 -55°C 以上且 0°C 以下的(甲基)丙烯酸系共聚物(A),

[0042] 另一种为含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元、且玻璃化转变温度(其中,玻璃化转变温度是基于单体单元中的单官能单体算出的)为 0°C 以上且 180°C 以下的(甲基)丙烯酸系共聚物(B),且

[0043] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含羧基单体作为单体单元,

[0044] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度之差为 50°C 以上,且

[0045] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的比例在(A)/(B)= $50\sim 90/10\sim 50$ (重量比)的范围内。

[0046] 另外本发明涉及一种通过将所述光学薄膜用水分散型粘合剂组合物涂布后进行干燥而形成的光学薄膜用粘合剂层。

[0047] 关于所述粘合剂层,优选在粘合剂层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 时的雾度值(H20)为 $0\sim 1\%$ 。另外,优选所述雾度值(H20)与粘合剂层的厚度为 $200\mu\text{m}$ 时的雾度值(H200)之比(H200)/(H20)为2以下。

[0048] 另外本发明涉及一种粘合型光学薄膜,其特征在于,在光学薄膜的至少单侧层叠有所述光学薄膜用粘合剂层。

[0049] 作为所述光学薄膜,可以使用在偏振片的单侧或双侧具有透明保护薄膜的偏光板。可以使用所述偏振片的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下的偏光板。

[0050] 另外本发明涉及一种图像显示装置,其特征在于,使用有至少一张所述粘合型光学薄膜。

[0051] 发明的效果

[0052] 粘合型光学薄膜的加湿耐久性以通过保存在加湿环境下(例如, 60°C 、 $90\%\text{RH}$)而产生的剥离的形式来认识。总之,该剥离是由于粘合型光学薄膜放置在加湿环境下而导致粘合剂层对被粘物的粘接力不足,从而在粘合剂层和被粘物(例如玻璃)的界面产生的剥离(以下将其称为加湿剥离)。

[0053] 另一方面,最新的发现显示,将粘合型光学薄膜从高温加湿环境下(例如,85℃、85%RH)取出至常温下并长期保存时也存在剥离(经时剥离)的问题。然而,已知经时剥离的产生机理与加湿剥离不同。即,已知经时剥离是如下进行的:在高温加湿环境下膨胀的光学薄膜、以及追随其膨胀的粘合剂层在从高温加湿环境下取出至常温下并长期保存(放置约100小时以上)时,光学薄膜与膨胀前的状态相比会越发的收缩,结果在光学薄膜的端部会发生朝向玻璃面侧相反方向(收缩方向)的翘曲,由该光学薄膜的收缩和翘曲而导致粘合剂层与被粘物上牵引应力发挥作用,无法耐受该牵引应力的粘合剂层因内聚破坏而产生剥离。亦即,本发明人等发现,从高温加湿环境下取出至常温下并长期保存时产生的经时剥离的问题不是由粘合剂的粘接不足引起的,而是粘合剂层的内聚力不足,根据该新发现完成了本发明。

[0054] 如上所述,在本发明中,从加湿环境下取出至常温下并长期保存时产生的经时剥离的问题是粘合剂层的内聚力不足,因此,为了赋予粘合剂层内聚力,作为形成粘合剂层的水分散型粘合剂组合物,使用通常的所谓的核壳结构的乳液颗粒,其在同一乳液颗粒内含有具有低玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和具有规定的高玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(B)作为核层和壳层。所述由含有本发明的核壳结构的乳液颗粒的水分散型粘合剂组合物形成的粘合剂层能够维持对被粘物的粘接力并具有优异的内聚力,可以抑制所述加湿剥离及经时剥离。

[0055] 如上所述,作为水分散型粘合剂组合物,通过使用含有具有低玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和具有高玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的核壳结构的乳液颗粒,具有低玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)可确保粘合剂层的粘接力,可以防止加湿剥离,利用具有高玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(B)可提高粘合剂层的内聚力,可以防止经时剥离。

[0056] 另外,具有高玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(B)不仅可有效防止经时剥离,还可以抑制将粘合型光学薄膜保存于加湿环境下时的初期阶段中光学薄膜的膨胀,在可抑制加湿剥离方面也优选。

[0057] 需要说明的是,对于本发明的水分散型粘合剂组合物中的核壳结构的乳液颗粒而言,可以认为,由于同一乳液颗粒内含有具有低玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和具有高玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸系共聚物(B),因此,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、(B)在独立地显示特性的同时存在,由此可以抑制加湿耐久性的加湿剥离及经时剥离。因而,不是如本发明那样将(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、(B)以核壳结构的乳液颗粒的形式使用、而是将形成(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、(B)的单体混合并均匀聚合而得到的丙烯酸系聚合物的水分散液无法得到本发明的效果。

附图说明

[0058] 图1是表示本发明的实施例6的核壳结构的乳液颗粒的3D-TEM图像。

具体实施方式

[0059] 本发明的光学薄膜用水分散型粘合剂组合物含有核壳结构的乳液颗粒,在同一乳液颗粒内,玻璃化转变温度为-55℃以上且0℃以下的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)与玻璃化

转变温度为 0℃ 以上且 180℃ 以下的(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的任一种共聚物以核层的形式存在、另一种共聚物以壳层的形式存在。

[0060] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度如上所述为 -55℃ 以上且 0℃ 以下,在该范围内,可以确保粘合剂的粘接性,并且可以抑制内聚力的降低。所述玻璃化转变温度优选为 -20℃ 以下、进一步优选为 -30℃ 以下、更进一步优选为 -35℃ 以下、再进一步优选为 -40℃ 以下。(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度超过 0℃ 时,作为粘合剂的粘接性降低,容易产生加湿剥离。另一方面,所述玻璃化转变温度优选为 -50℃ 以上、进一步优选为 -45℃ 以上(优选超过 -45℃)。(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度低于 -55℃ 时,粘合剂的内聚力降低而容易产生经时剥离。

[0061] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度如上所述为 0℃ 以上且 180℃ 以下,在该范围内,可以确保粘合剂的粘接性,并且可以抑制内聚力降低。所述玻璃化转变温度优选为 50℃ 以上、更优选为 60℃ 以上、进一步优选为 70℃ 以上、更进一步优选为 80℃ 以上、再进一步优选为 85℃ 以上。(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度低于 50℃ 时,粘合剂的内聚力降低而容易产生经时剥离。另一方面,从抑制加湿剥离的观点出发,所述玻璃化转变温度优选为 110℃ 以下、进一步优选为 100℃ 以下、更进一步优选为 90℃ 以下(优选低于 90℃)。

[0062] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度和所述(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度之差为 50℃ 以上。从确保粘合剂的粘接性并抑制内聚力的降低的观点出发,所述玻璃化转变温度之差进一步优选为 70℃ 以上、更进一步优选为 80℃ 以上、再进一步优选为 90℃ 以上、再进一步优选为 100℃ 以上、再进一步优选为 110℃ 以上、再进一步优选为 120℃ 以上。

[0063] 需要说明的是,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度是由构成各聚合物的单体单元和其比例、利用 FOX 式计算出的理论值。

[0064] FOX 式: $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}$

[0065] (T_g : 聚合物的玻璃化转变温度(K)、 T_{g1} , T_{g2} , $\dots$, T_{gn} : 各单体的均聚物的玻璃化转变温度(K)、 w_1 , w_2 , $\dots$, w_n : 各单体的重量分率)

[0066] 其中,(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的玻璃化转变温度和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的玻璃化转变温度的计算是基于单官能单体来计算的。即,即使在所述各聚合物含有多官能单体作为构成单体单元的情况下,多官能单体也由于其用量少、对共聚物的玻璃化转变温度的影响小而不包括在玻璃化转变温度的计算中。另外,关于含烷氧基甲硅烷基单体,由于其被认作多官能性单体,因此不包括在玻璃化转变温度的计算中。需要说明的是,利用上述 FOX 式求出的理论玻璃化转变温度与利用 DSC、动态粘弹性等求出的实测玻璃化转变温度高度一致。

[0067] 对于所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B),只要含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体单元、且满足所述玻璃化转变温度就对单体单元的种类、成分组成没有特别限制。需要说明的是,(甲基)丙烯酸烷基酯是指丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯,本发明的(甲基)是同样的意思。

[0068] 作为在所述(甲基)丙烯酸系聚合物(A)中使用的(甲基)丙烯酸烷基酯,从乳液聚

合的反应性的观点出发,优选对水的溶解度为一定的范围,另外,从容易控制玻璃化转变温度出发,优选烷基的碳数为 1~18 的丙烯酸烷基酯作为主要成分。作为丙烯酸烷基酯的具体例,可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸硬脂酰酯等丙烯酸烷基酯。这些丙烯酸烷基酯可以单独使用或者组合两种以上使用。在这些丙烯酸烷基酯中,优选丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯等烷基的碳数为 3~9 的丙烯酸烷基酯。优选的是,含有为总单体单元的 60~99.9 重量%、进一步优选为 70~99.9 重量%、更进一步优选为 80~99.9 重量%、再进一步优选为 80~99 重量%、再进一步优选为 80~95 重量%的丙烯酸烷基酯。

[0069] 另外,对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A),从乳液聚合的反应性的观点出发,优选对水的溶解度为一定范围的(甲基)丙烯酸烷基酯,另外,从容易控制玻璃化转变温度出发,可以使用烷基的碳数为 1~18 的甲基丙烯酸烷基酯。作为甲基丙烯酸烷基酯的具体例,可列举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酰酯、甲基丙烯酸异冰片酯等甲基丙烯酸烷基酯。这些甲基丙烯酸烷基酯可以单独使用或者组合两种以上使用。在这些甲基丙烯酸烷基酯中,优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸环己酯等。甲基丙烯酸烷基酯优选为总单体单元的 39.9 重量%以下、进一步优选为 30 重量%以下、更进一步优选为 20 重量%以下、再进一步优选为 15 重量%以下、再进一步优选为 10 重量%以下。

[0070] 另一方面,作为在(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中使用的(甲基)丙烯酸烷基酯,从乳液聚合的反应性的观点出发,优选对水的溶解度为一定的范围的(甲基)丙烯酸烷基酯,从容易控制玻璃化转变温度出发,优选上述烷基的碳数为 1~18 的甲基丙烯酸烷基酯作为主要成分。该甲基丙烯酸烷基酯可以单独使用或者组合两种以上使用。作为该甲基丙烯酸烷基酯的具体例,可以例示出与上述同样的甲基丙烯酸烷基酯。在所述例示中,优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯等。优选的是,含有为总单体单元的 60~99.9 重量%、进一步优选为 70~99.9 重量%、更进一步优选为 80~99.9 重量%、再进一步优选为 80~99 重量%、再进一步优选为 80~95 重量%的甲基丙烯酸烷基酯。

[0071] 另外,对于(甲基)丙烯酸系共聚物(B),从乳液聚合的反应性的观点出发,优选对水的溶解度为一定范围的(甲基)丙烯酸烷基酯,从容易控制玻璃化转变温度出发,可以使用上述烷基的碳数为 1~18 的丙烯酸烷基酯。该丙烯酸烷基酯可以单独使用或者组合两种以上使用。作为该丙烯酸烷基酯的具体例,可以例示出与上述同样的丙烯酸烷基酯。在所述例示中,优选丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯等烷基的碳数为 3~9 的丙烯酸烷基酯。丙烯酸烷基酯优选为总单体单元的 39.9 重量%以下、进一步优选为 5~30 重量%、更进一步优选为 5~20 重量%。

[0072] 另外,为了提高粘合剂的粘接性以及赋予其对乳液的稳定性,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种可使用含羧基单体。作为含羧基单体,可以例示出具有羧基及(甲基)丙烯酰基、乙烯基等自由基聚合性不饱和双键的单体,例如,可列举出(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、丙烯酸羧乙酯、丙烯酸羧戊酯

等。含羧基单体可以在所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的任一种中以单体单元的形式含有,可以仅在一者中含有,但优选在二者中含有。优选的是,含有为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的总单体单元的0.1~10重量%、进一步优选为0.5~7重量%、更进一步优选为1~5重量%的含羧基单体。

[0073] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中,除了所述(甲基)丙烯酸烷基酯及含羧基单体以外,为了水分散液的稳定化、提高粘合剂层对光学薄膜等基材的密合性、进而提高对被粘物的初期粘接性等,还可以通过共聚导入(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一种以上共聚单体。

[0074] 作为所述共聚单体,可列举出含烷氧基甲硅烷基单体。含烷氧基甲硅烷基单体是具有1个以上(甲基)丙烯酰基、乙烯基等不饱和双键、且具有烷氧基甲硅烷基的硅烷偶联剂系不饱和单体。含烷氧基甲硅烷基单体在赋予(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)交联结构、以及提高对玻璃的密合性方面是优选的。

[0075] 作为所述含烷氧基甲硅烷基单体,包含含烷氧基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯单体、含烷氧基甲硅烷基乙烯基单体等。作为含烷氧基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯单体,可列举出:例如(甲基)丙烯酰氧基甲基-三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基甲基-三乙氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-三甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-三乙氧基硅烷、3-(甲基)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、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-三丙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-三异丙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-三丁氧基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基烷基-三烷氧基硅烷;例如(甲基)丙烯酰氧基甲基-甲基二甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基甲基-甲基二乙氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-甲基二甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-甲基二丙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-甲基二异丙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-甲基二丁氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-乙基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-乙基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-乙基二丙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-乙基二异丙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-乙基二丁氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-丙基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基-丙基二乙氧基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基烷基-烷基二烷氧基硅烷、与它们对应的(甲基)丙烯酰氧基烷基-二烷基(单)烷氧基硅烷等。另外,作为含烷氧基甲硅烷基乙烯基单体,可列举出:例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷等乙烯基三烷氧基硅烷、此外与它们对应的乙烯基烷基二烷氧基硅烷、乙烯基二烷基烷氧基硅烷、例如乙烯基甲基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基三乙氧基硅烷、 β -乙烯基乙基三甲氧基硅烷、 β -乙烯基乙基三乙氧基硅烷、 γ -乙烯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -乙烯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -乙烯基丙基三丙氧基硅烷、 γ -乙烯基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -乙烯基丙基三丁氧基硅烷等乙烯基烷基三烷氧基硅烷、此外与它们对应的(乙烯基烷基)烷基二烷氧基硅烷、(乙烯基烷基)二烷基(单)烷氧基硅烷等。

[0076] 所述含烷氧基甲硅烷基单体可以被所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的任一种含有,也可以仅被一种含有。含烷氧基甲硅烷基单体的比率优

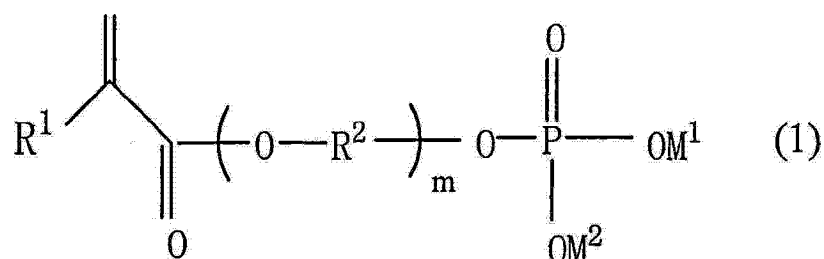
选为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的总单体单元的 0.001~1 重量%、进一步优选为 0.01~0.5 重量%、更进一步优选为 0.03~0.1 重量%。低于 0.001 重量%时,不能充分得到使用含烷氧基甲硅烷基单体的效果(赋予交联结构、对玻璃的密合性),另一方面,超过 1 重量%时,有粘合剂层的交联度过高、发生经时的粘合剂层破裂等之虞。

[0077] 另外,作为共聚单体,可列举出含磷酸基单体。含磷酸基单体具有提高对玻璃的密合性的效果。

[0078] 作为含磷酸基单体,可列举出例如具有由下述通式(1)表示的磷酸基或其盐的含磷酸基单体。

[0079] [化学式 1]

[0080]



[0081] (通式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示碳数 1~4 的亚烷基, m 表示 2 以上的整数, M^1 及 M^2 分别独立地表示氢原子或阳离子。)

[0082] 需要说明的是,通式(1)中, m 为 2 以上,优选为 4 以上,且通常为 40 以下, m 表示氧亚烷基的聚合度。另外,作为聚氧亚烷基,可列举出例如聚氧亚乙基、聚氧亚丙基等,这些聚氧亚烷基可以是它们的无规、嵌段或接枝单元等。另外,对磷酸基的盐的阳离子没有特别限制,可列举出例如钠、钾等碱金属、例如钙、镁等碱土金属等无机阳离子、例如季铵类等有机阳离子等。

[0083] 所述含磷酸基单体可以被所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的任一种含有,也可以仅被一种含有。含磷酸基单体的比率优选为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的总单体单元的 0.1~20 重量%。低于 0.1 重量%时,不能充分得到使用含磷酸基单体的效果(抑制线状气泡产生),另一方面,超过 20 重量%时,在聚合稳定性方面不优选。

[0084] 作为所述含烷氧基甲硅烷基单体、含磷酸基单体以外的共聚单体的具体例,可列举出:例如马来酸酐、衣康酸酐等含酸酐基单体;例如(甲基)丙烯酸苯酯等(甲基)丙烯酸芳基酯;例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯类;例如苯乙烯等苯乙烯系单体;例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯等含环氧基单体;例如丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯等含羟基单体;例如(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、N-异丙基(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、(甲基)丙烯酰基吗啉、(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含氮原子单体;例如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等含烷氧基单体;例如丙烯腈、甲基丙烯腈等含氰基单体;例如 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯等官能性单体;例如乙烯、丙烯、异戊二烯、丁二烯、异丁烯等烯烃系单体;例如乙烯基醚等乙烯基醚系单体;例如氯乙烯等含卤素原子单体;此外例如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-(1-甲基乙烯基)吡咯烷

酮、N- 乙烯基吡啶、N- 乙烯基哌啶酮、N- 乙烯基嘧啶、N- 乙烯基哌嗪、N- 乙烯基吡嗪、N- 乙烯基吡咯、N- 乙烯基咪唑、N- 乙烯基噁唑、N- 乙烯基吗啉等含乙烯基杂环化合物；N- 乙烯基羧酸酰胺类等。

[0085] 另外，作为共聚性单体，可列举出：例如 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；例如 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；例如 N- (甲基) 丙烯酰氧基亚甲基琥珀酰亚胺、N- (甲基) 丙烯酰基 -6- 氧六亚甲基琥珀酰亚胺、N- (甲基) 丙烯酰基 -8- 氧八亚甲基琥珀酰亚胺等琥珀酰亚胺系单体；例如苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2- (甲基) 丙烯酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸、(甲基) 丙烯酰胺丙烷磺酸、(甲基) 丙烯酸磺酸丙酯、(甲基) 丙烯酰氧基萘磺酸等含磺酸基单体。

[0086] 另外，作为共聚性单体，可列举出：例如(甲基) 丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基) 丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基) 丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基) 丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯等二醇系丙烯酸酯单体；此外例如(甲基) 丙烯酸四氢糠酯、氟代(甲基) 丙烯酸酯等含杂环、卤素原子的丙烯酸酯系单体等。

[0087] 进而，作为共聚性单体，为了调节水分散型粘合剂的凝胶率等，可以使用所述含烷氧基甲硅烷基单体以外的多官能性单体。作为多官能单体，可列举出具有 2 个以上(甲基) 丙烯酰基、乙烯基等不饱和双键的化合物等。可列举出：例如乙二醇二(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、三羟甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基) 丙烯酸酯等(单或多) 乙二醇二(甲基) 丙烯酸酯、丙二醇二(甲基) 丙烯酸酯等(单或多) 丙二醇二(甲基) 丙烯酸酯等(单或多) 亚烷基二醇二(甲基) 丙烯酸酯、此外新戊二醇二(甲基) 丙烯酸酯、1,6- 己二醇二(甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇二(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、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；二乙烯基苯等多官能乙烯基化合物；二丙酮丙酮酰胺；(甲基) 丙烯酸烯丙酯、(甲基) 丙烯酸乙烯酯等具有反应性不同的不饱和双键的化合物等。另外，作为多官能性单体，还可以使用在聚酯、环氧、氨基甲酸酯等骨架上加成有 2 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的聚酯(甲基) 丙烯酸酯、环氧(甲基) 丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基) 丙烯酸酯等。

[0088] 所述含烷氧基甲硅烷基单体、含磷酸基单体以外的共聚性单体可以被所述(甲基) 丙烯酸系共聚物(A) 及(甲基) 丙烯酸系共聚物(B) 中的任一种含有作为单体单元，也可以仅被一种含有。在这些共聚性单体为单官能单体的情况下，从乳液的粘度不会过高、且从乳液的稳定性的观点出发，其比率优选为(甲基) 丙烯酸系共聚物(A) 或(甲基) 丙烯酸系共聚物(B) 的总单体单元的 20 重量 % 以下、进一步优选为 10 重量 % 以下、更进一步优选为 5 重量 % 以下。在共聚性单体为多官能单体的情况下，从乳液的稳定性的观点出发，其比率优选为(甲基) 丙烯酸系共聚物(A) 或(甲基) 丙烯酸系共聚物(B) 的总单体单元的 5 重量 % 以下、进一步优选为 3 重量 % 以下、更进一步优选为 1 重量 % 以下。

[0089] 本发明的核壳结构的乳液颗粒是在同一乳液颗粒内具有所述(甲基) 丙烯酸系共聚物(A) 和(甲基) 丙烯酸系共聚物(B) 中的任一种共聚物作为核层、另一种共聚物作为壳层的乳液颗粒。即，存在(1) 核层为(甲基) 丙烯酸系共聚物(A)、壳层为(甲基) 丙烯酸系共

聚物(B)的情况,以及(2)核层为(甲基)丙烯酸系共聚物(B)、壳层为(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的情况。本发明的核壳结构的乳液颗粒可以采用所述(1)及(2)中的任一种结构,为了有效抑制经时剥离,优选为所述(2)的结构。

[0090] 本发明的核壳结构的乳液颗粒在同一乳液颗粒内以(A)/(B)=50~90/10~50(重量比率)的范围含有所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)。所述比例为以(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的各共聚物的合计为100(重量%)时的比例。通过以该范围含有所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)和(甲基)丙烯酸系共聚物(B),可以确保粘合剂的粘接性,并且抑制内聚力的降低。即,为了使各共聚物的合计为100重量%,使其含有50~90重量%的作为核层或壳层的(甲基)丙烯酸系共聚物(A),相对于此,使其含有10~50重量%的作为核层或壳层的(甲基)丙烯酸系共聚物(B)。(甲基)丙烯酸系共聚物(A)优选为60重量%以上、进一步优选为70重量%以上。(甲基)丙烯酸系共聚物(A)低于50重量%时,容易使粘合剂的粘接性降低而产生加湿剥离。另一方面,优选的是,以90重量%以下、进一步为85重量%以下、更进一步为低于85重量%的方式使用(甲基)丙烯酸系共聚物(A)。如果(甲基)丙烯酸系共聚物(A)低于85重量%,则即使不含(甲基)丙烯酸烷基酯及含羧基单体以外的单体单元效果也良好。(甲基)丙烯酸系共聚物(A)超过90重量%时,容易使粘合剂的内聚力降低而产生经时剥离。

[0091] 本发明的核壳结构的乳液颗粒可以通过多段乳液聚合而得到,所述多段乳液聚合在通过乳液聚合形成核层共聚物后,在核层共聚物的存在下,对壳层共聚物进行乳液聚合。即,在各乳液聚合中,在表面活性剂(乳化剂)及自由基聚合引发剂的存在下,在水中使作为核层共聚物或壳层共聚物的单体单元的单体成分的含有(甲基)丙烯酸烷基酯的单体成分聚合,由此形成核层共聚物或壳层共聚物。

[0092] 所述单体成分的乳液聚合通过常用方法来进行。在乳液聚合中,例如,与上述的单体成分一起,适当地配混表面活性剂(乳化剂)、自由基聚合引发剂、根据需要而添加的链转移剂等。需要说明的是,在各乳液聚合中,更具体而言,可以采用例如一次性投料法(一次性聚合法)、单体滴加法、单体乳液滴加法等公知的乳液聚合法。需要说明的是,在单体滴加法中,可适当地选择连续滴加或分步滴加。可以适当地组合这些方法。反应条件等可适当地选择,聚合温度例如优选为40~95℃左右,聚合时间优选为30分钟~24小时左右。

[0093] 对乳液聚合所使用的表面活性剂(乳化剂)没有特别限制,可使用在乳液聚合中通常使用的各种表面活性剂。作为表面活性剂,可使用例如阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂。作为阴离子系表面活性剂的具体例,可以例示出:油酸钠等高级脂肪酸盐类;十二烷基苯磺酸钠等烷基芳基磺酸盐类;月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵等烷基硫酸酯盐类;月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠等烷基聚氧乙烯醚硫酸酯盐类;壬基苯基聚氧乙烯醚硫酸钠等烷基芳基聚氧乙烯醚硫酸酯盐类;单辛基磺基琥珀酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠、月桂基聚氧乙烯醚磺基琥珀酸钠等烷基磺基琥珀酸盐及其衍生物类;聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚硫酸酯盐类等。作为非离子系表面活性剂的具体例,可以例示出:聚氧亚乙基月桂醚、聚氧亚乙基硬脂醚等聚氧亚乙基烷基醚类;聚氧亚乙基辛基苯基醚、聚氧亚乙基壬基苯基醚等聚氧亚乙基烷基苯基醚类;山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯等山梨糖醇酐高级脂肪酸酯类;聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐高级脂肪酸酯类;聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯等聚氧乙烯高级脂肪酸酯类;

单油酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯等高档脂肪酸甘油酯类；聚氧乙烯·聚氧丙烯·嵌段共聚物、聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚等。

[0094] 另外,除了上述非反应性表面活性剂以外,作为表面活性剂,可以使用具有烯属不饱和和双键的自由基聚合性官能团的反应性表面活性剂。作为反应性表面活性剂,可列举出在所述阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂中导入有丙烯基或烯丙基醚基等自由基聚合性官能团(自由基反应性基团)的自由基聚合性表面活性剂等。这些表面活性剂可以适当地单独使用或组合使用。在这些表面活性剂中,从水分散液的稳定性、粘合剂层的耐久性的观点出发,可优选使用具有自由基聚合性官能团的自由基聚合性表面活性剂。

[0095] 作为阴离子系反应性表面活性剂的具体例,可列举出:烷基醚系(作为市售品,例如,第一工业制药株式会社制造的 AQUARON KH-05、KH-10、KH-20;旭电化工业株式会社制造的 ADEKA REASOAP SR10N、SR-20N;花王株式会社制造的 LATEMUL PD-104 等);磺基琥珀酸酯系(作为市售品,例如,花王株式会社制造的 LATEMUL S-120、S-120A、S-180P、S-180A;三洋化成株式会社制造的 ELEMNOL JS-2 等);烷基苯基醚系或烷基苯基酯系(作为市售品,例如,第一工业制药株式会社制造的 AQUARON H-2855A、H-3855B、H-3855C、H-3856、HS-05、HS-10、HS-20、HS-30、BC-05、BC-10、BC-20;旭电化工业株式会社制造的 ADEKA REASOAP SDX-222、SDX-223、SDX-232、SDX-233、SDX-259、SE-10N、SE-20N);(甲基)丙烯酸酯硫酸酯系(作为市售品,例如,日本乳化剂株式会社制造的 Antox MS-60、MS-2N;三洋化成工业株式会社制造的 ELEMNOL RS-30 等);磷酸酯系(作为市售品,例如,第一工业制药株式会社制造的 H-3330PL;旭电化工业株式会社制造的 ADEKA REASOAP PP-70 等)。作为非离子系反应性表面活性剂,可列举出例如:烷基醚系(作为市售品,例如,旭电化工业株式会社制造的 ADEKA REASOAP ER-10、ER-20、ER-30、ER-40;花王株式会社制造的 LATEMUL PD-420、PD-430、PD-450 等);烷基苯基醚系或烷基苯基酯系(作为市售品,例如,第一工业制药株式会社制造的 AQUARON RN-10、RN-20、RN-30、RN-50;旭电化工业株式会社制造的 ADEKA REASOAPNE-10、NE-20、NE-30、NE-40 等);(甲基)丙烯酸酯硫酸酯系(作为市售品,例如,日本乳化剂株式会社制造的 RMA-564、RMA-568、RMA-1114 等)。

[0096] 所述表面活性剂的配混比例相对于所述含有(甲基)丙烯酸烷基酯的单体成分 100 重量份,优选为 0.3~5 重量份。通过表面活性剂的配混比例能够谋求提高粘合特性、以及聚合稳定性、机械稳定性等。所述表面活性剂的配混比例更优选为 0.3~3 重量份。

[0097] 作为自由基聚合引发剂,没有特别限制,可使用乳液聚合中通常使用的公知的自由基聚合引发剂。可列举出:例如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)二硫酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐等偶氮系引发剂;例如过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐系引发剂;例如过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、过氧化氢等过氧化物系引发剂;例如苯基取代乙烷等取代乙烷系引发剂;例如芳香族羰基化合物等羰基系引发剂等。这些聚合引发剂可以适当地单独使用或组合使用。另外,在进行乳液聚合时,可以根据期望与聚合引发剂一起组合使用还原剂而制成氧化还原系引发剂。由此,易于促进乳液聚合速度、或在低温下进行乳液聚合。作为这种还原剂,可以例示出:例如抗坏血酸、异抗坏血酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖、甲醛次硫酸盐等金属盐等还原性有机化合物;硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢钠等还原性无机化合物;氯化亚铁、雕白粉(Rongalite)、

二氧化硫脲等。

[0098] 另外, 自由基聚合引发剂的配混比例可适当地选择, 相对于 100 重量份单体成分, 例如为 0.02~1 重量份左右、优选为 0.02~0.5 重量份、更优选为 0.08~0.3 重量份。低于 0.02 重量份时, 作为自由基聚合引发剂的效果有时会降低, 超过 1 重量份时, 有时水分散液(聚合物乳液)的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的分子量降低, 水分散型粘合剂的耐久性降低。需要说明的是, 氧化还原系引发剂的情况下, 优选以相对于 100 重量份单体成分的总量为 0.01~1 重量份的范围使用还原剂。

[0099] 链转移剂为根据需要调节水分散型的(甲基)丙烯酸系聚合物的分子量的物质, 通常可使用乳液聚合中通常使用的链转移剂。可列举出: 例如 1-十二烷硫醇、巯基乙酸、2-巯基乙醇、巯基乙酸 2-乙基己酯、2,3-二巯基-1-丙醇、巯基丙酸酯类等硫醇类等。这些链转移剂可以适当地单独使用或组合使用。另外, 链转移剂的配混比例相对于 100 重量份单体成分例如为 0.001~0.3 重量份。

[0100] 通过这样的乳液聚合, 能够以水分散液(乳液)的形式制备(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)。关于这样的水分散型的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B), 其平均粒径被调节至例如 0.05~3 μm 、优选为 0.05~1 μm 。平均粒径小于 0.05 μm 时, 有时水分散型粘合剂的粘度会上升, 大于 1 μm 时, 有时颗粒间的融合性降低、内聚力降低。

[0101] 另外, 为了保持所述水分散液的分散稳定性, 所述水分散液的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(甲基)丙烯酸系共聚物(B)中的至少任一种含有含羧基单体作为单体单元, 优选对该含羧基单体等进行中和。中和可以通过例如氨、碱金属氢氧化物等进行。

[0102] 对本发明的水分散型的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或(甲基)丙烯酸系共聚物(B)而言, 通常重均分子量为 100 万以上为优选的。尤其以重均分子量计为 100 万~400 万的共聚物, 从耐热性、耐湿性的观点出发是优选的。重均分子量小于 100 万时, 耐热性、耐湿性降低, 不优选。另外通过乳液聚合得到的粘合剂根据其聚合机理其分子量会变得非常高, 故优选。然而, 通过乳液聚合得到的粘合剂一般凝胶成分多, 无法用 GPC(凝胶渗透色谱)测定, 因此大多情况下难以支持分子量相关的实际测定。

[0103] 本发明的水分散型粘合剂组合物含有核壳结构的乳液颗粒作为主要成分。需要说明的是, 本发明的水分散型粘合剂组合物虽含有核壳结构的乳液颗粒作为主要成分, 但在制备该核壳结构的乳液颗粒时, 有时会生成不参与核壳结构的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的乳液和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的乳液。因而, 本发明的水分散型粘合剂组合物除了核壳结构的乳液颗粒以外, 还可以含有(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的乳液和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的乳液。

[0104] 另外本发明的水分散型粘合剂组合物中, 除了核壳结构的乳液颗粒、(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的乳液颗粒、(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的乳液颗粒以外, 还可以使用其他成分。关于其他成分的比率, 从抑制粘合剂层的雾度劣化的观点出发, 优选以 10 重量%以下的比率使用。

[0105] 作为所述其他成分, 除了含有所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的水分散液和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的水分散液以外, 可以根据需要含有交联剂。作为水分散型粘合剂为水分散型丙烯酸系粘合剂的情况下所使用的交联剂, 可以使用异氰酸酯系交联剂、环氧

系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂、金属螯合物系交联剂等通常使用的交联剂。这些交联剂具有通过使用含官能团的单体而与导入聚合物中的官能团反应、交联的效果。

[0106] 对所述交联剂的配混比例没有特别限制,通常相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的水分散液和(甲基)丙烯酸系共聚物(B)的水分散液各固体成分重量的总量 100 重量份,以交联剂(固体成分)为约 10 重量份以下的比例进行配混。所述交联剂的配混比例优选为 0.001~10 重量份、进一步优选为 0.01~5 重量份、更进一步优选为 0.01~2 重量份左右。需要说明的是,利用交联剂虽然可以赋予粘合剂层内聚力,但是如果使用交联剂,则有可能会使密合性劣化而容易产生加湿剥离,在本发明中,交联剂并非特别必要。

[0107] 进而,在本发明的水分散型粘合剂中,根据需要还可以在不脱离本发明的目的范围内适当地使用粘度调节剂、剥离调节剂、赋粘剂、增塑剂、软化剂、玻璃纤维、玻璃珠、金属粉、其他无机粉末等形成的填充剂、颜料、着色剂(颜料、染料等)、pH 调节剂(酸或碱)、抗氧化剂、紫外线吸收剂、硅烷偶联剂等各种添加剂。另外也可以作为含有微粒而显示光扩散性的粘合剂层等。这些添加剂也可以以乳液的形式配混。

[0108] 本发明的光学薄膜用粘合剂层通过上述水分散型粘合剂形成。粘合剂层的形成可以通过在支撑基材(光学薄膜或脱模薄膜)上涂布上述水分散型粘合剂后进行干燥来形成。

[0109] 本发明的粘合剂型光学薄膜为在光学薄膜单面或双面层叠有所述粘合剂层的光学薄膜。本发明的粘合剂型光学薄膜可以通过在光学薄膜或脱模薄膜上涂布上述水分散型粘合剂组合物并进行干燥来形成。在脱模薄膜上形成粘合剂层的情况下,该粘合剂层贴合并转印在光学薄膜上。

[0110] 在上述水分散型粘合剂组合物的涂布工序中,可使用各种方法。具体而言,可列举出例如辊式涂布、辊舐涂布、凹版涂布、逆转式涂布、辊刷法、喷涂、浸渍辊涂布、棒涂布、刮刀涂布、气刀涂布、帘式涂布、唇口涂布、基于模涂布等的挤出涂布等方法。

[0111] 另外,在所述涂布工序中,以所形成的粘合剂层成为规定的厚度(干燥后厚度)的方式控制其涂布量。粘合剂层的厚度(干燥后厚度)通常设定在 1~100 μm 左右,优选设定在 5~50 μm ,进一步优选设定在 10~40 μm 的范围。

[0112] 接着,在形成粘合剂层时,对所涂布的水分散型粘合剂实施干燥。干燥温度通常为 80~170℃左右、优选为 80~160℃,干燥时间为 0.5~30 分钟左右、优选为 1~10 分钟。

[0113] 优选所述粘合剂层在粘合剂层的厚度为 20 μm 的情况下的雾度值(H20)可以满足 0~1%,具有粘合剂型光学薄膜所要求的透明性。雾度值(H20)优选为 0~0.8%、进一步优选为 0~0.5%。

[0114] 另外所述雾度值(H20)和粘合剂层的厚度为 200 μm 的情况下的雾度值(H200)之比(H200)/(H20)为 2 以下时,具有粘合剂型光学薄膜所要求的透明性,是优选的。(H200)/(H20)之比优选为 1.5 以下。

[0115] 作为脱模薄膜的构成材料,可列举出例如: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、无纺布等多孔质材料;网、发泡片、金属箔、以及它们的层压体等合适的薄片体等,从表面平滑性优异的观点出发,优选适用塑料薄膜。

[0116] 作为该塑料薄膜,只要是可保护所述粘合剂层的薄膜就没有特别限制,可列举出例如聚乙烯薄膜、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。

[0117] 所述脱模薄膜的厚度通常为 $5\sim 200\ \mu\text{m}$ 、优选为 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ 左右。对于所述脱模薄膜,根据需要还可以进行基于有机硅系、氟系、长链烷基系或者脂肪酸酰胺系脱模剂、硅石粉等的脱模和防污处理;涂布型、混炼型、蒸镀型等的抗静电处理。尤其,通过对所述脱模薄膜的表面适当地进行有机硅处理、长链烷基处理、氟处理等剥离处理,能够进一步提高从所述粘合剂层的剥离性。

[0118] 所述粘合剂层露出的情况下,可以用脱模薄膜保护粘合剂层到供实际使用为止。需要说明的是,上述的剥离薄膜可以直接作为粘合型光学薄膜的隔离膜使用,能够在工序方面进行简化。

[0119] 另外,在光学薄膜的表面,为了提高与粘合剂层之间的密合性,可以形成锚固层,或者可以在实施电晕处理、等离子体处理等各种易粘接处理后形成粘合剂层。另外,可以在粘合剂层的表面进行易粘接处理。

[0120] 作为上述锚固层的形成材料,优选使用选自聚氨酯、聚酯、分子中含氨基的聚合物类、含噁唑啉基的聚合物类中的锚固剂,特别优选分子中含氨基的聚合物类、含噁唑啉基的聚合物类。分子中含氨基的聚合物类、含噁唑啉基的聚合物类由于分子中的氨基、噁唑啉基会与粘合剂中的羧基等反应或显示出离子性相互作用等相互作用,因此可确保良好的密合性。

[0121] 作为分子中含氨基的聚合物类,可列举出例如聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺、聚乙烯基胺、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷、二甲基氨基乙基丙烯酸酯等含氨基单体的聚合物等。

[0122] 作为光学薄膜,可以使用在液晶显示装置等图像显示装置的形成中使用的光学薄膜,对其种类没有特别限制。例如作为光学薄膜可列举出偏光板。偏光板一般使用在偏振片的单面或双面具有透明保护薄膜的偏光板。

[0123] 对偏振片没有特别限制,可以使用各种偏振片。作为偏振片,可列举出:例如在聚乙烯醇系薄膜、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中吸附碘、二色性染料二色性物质并进行单轴拉伸而得到的薄膜;聚乙烯醇的脱水处理物、聚氯乙烯的脱盐酸处理物等多烯系取向薄膜等。其中,优选由聚乙烯醇系薄膜和碘等二色性物质形成的偏振片。对这些偏振片的厚度没有特别限制,一般为约 $80\ \mu\text{m}$ 以下。

[0124] 对于用碘染色聚乙烯醇系薄膜并进行单轴拉伸而得到的偏振片,例如可以通过将聚乙烯醇系薄膜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。进而,根据需要,还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,可以清洗聚乙烯醇系薄膜表面的污垢、防粘连剂,此外,通过使聚乙烯醇系薄膜溶胀,还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,也可以边染色边进行拉伸,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。

[0125] 另外,作为偏振片,可以使用厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 以下的薄的偏振片。就薄型化的观点而言,该厚度优选为 $1\sim 7\ \mu\text{m}$ 。这种薄的偏振片因厚度不均少、可视性优异、且尺寸变化少而耐

久性优异,进而从作为偏光板的厚度也可实现薄型化的观点出发是优选的。

[0126] 作为薄型的偏振片,可代表性地列举出日本特开昭 51-069644 号公报、日本特开 2000-338329 号公报、W02010/100917 号小册子、PCT/JP2010/001460 的说明书、或日本特愿 2010-269002 号说明书、日本特愿 2010-263692 号说明书中记载的薄型偏光膜。这些薄型偏光膜可通过包括如下工序的制法获得:将聚乙烯醇系树脂(以下也称为 PVA 系树脂)层和拉伸用树脂基材以层叠体的状态拉伸的工序、和进行染色的工序。根据该制法,即使 PVA 系树脂层薄,也可以通过被拉伸用树脂基材支撑来进行拉伸而不会有拉伸导致的破裂等不良情况。

[0127] 作为所述薄型偏光膜,从可以高倍率拉伸、且可以使偏振性能提高的观点出发,优选由在包括以层叠体的状态进行拉伸的工序和染色工序的制法中,还包括 W02010/100917 号小册子、PCT/JP2010/001460 的说明书、或日本特愿 2010-269002 号说明书、日本特愿 2010-263692 号说明书中所记载那样的在硼酸水溶液中进行拉伸的工序的制法得到的偏光膜,特别优选由在包括以层叠体的状态进行拉伸的工序和染色工序的制法中,还包括在日本特愿 2010-269002 号说明书、日本特愿 2010-263692 号说明书中所记载的在硼酸水溶液中进行拉伸之前进行辅助性的空中拉伸的工序的制法得到的偏光膜。

[0128] 上述 PCT/JP2010/001460 的说明书所记载的薄型高功能偏光膜是由在树脂基材上一体地制膜、并使二色性物质取向了的 PVA 系树脂形成的厚度 $7\mu\text{m}$ 以下的薄型高功能偏光膜,具有单片透过率为 42.0% 以上且偏振度为 99.95% 以上的光学特性。

[0129] 上述薄型高功能偏光膜可以如下来制造,即,在具有至少 $20\mu\text{m}$ 的厚度的树脂基材上通过 PVA 系树脂的涂布和干燥生成 PVA 系树脂层,将生成的 PVA 系树脂层浸渍在二色性物质的染色液中,使 PVA 系树脂层吸附二色性物质,在硼酸水溶液中,将吸附有二色性物质的 PVA 系树脂层与树脂基材一体地拉伸至总拉伸倍率为原长度的 5 倍以上,从而制造。

[0130] 另外,对于制造包括使二色性物质取向了的薄型高功能偏光膜的层叠体薄膜的方法而言,可以通过包括如下工序来制造上述薄型高功能偏光膜:生成包含具有至少 $20\mu\text{m}$ 的厚度的树脂基材、和通过在树脂基材的单面涂布含有 PVA 系树脂的水溶液并干燥而形成的 PVA 系树脂层的层叠体薄膜的工序;和通过将包含树脂基材和在树脂基材的单面上形成的 PVA 系树脂层的所述层叠体薄膜浸渍在包含二色性物质的染色液中,使层叠体薄膜所含的 PVA 系树脂层吸附二色性物质的工序;和在硼酸水溶液中,将包含吸附有二色性物质的 PVA 系树脂层的所述层叠体薄膜拉伸至总拉伸倍率为原长度的 5 倍以上的工序;和通过吸附有二色性物质的 PVA 系树脂层与树脂基材的一体拉伸,制造在树脂基材的单面制膜有由使二色性物质取向了的 PVA 系树脂层形成的、厚度 $7\mu\text{m}$ 以下、具有单片透过率为 42.0% 以上且偏振度为 99.95% 以上的光学特性的薄型高功能偏光膜的层叠体薄膜的工序。

[0131] 上述日本特愿 2010-269002 号说明书、日本特愿 2010-263692 号说明书中的薄型偏光膜是由使二色性物质取向了的 PVA 系树脂形成的连续网状的偏光膜,是含有在非晶性酯系热塑性树脂基材上制膜了的 PVA 系树脂层的层叠体通过包含空中辅助拉伸和硼酸水中拉伸的 2 阶段拉伸工序进行拉伸而形成成为 $10\mu\text{m}$ 以下的厚度的膜。所述薄型偏光膜优选为具有如下光学特性的膜,即,在将单片透过率设为 T 、偏振度设为 P 时,满足 $P > -(10^{0.929T-42.4}-1) \times 100$ (其中, $T < 42.3$)、以及 $P \geq 99.9$ (其中, $T \geq 42.3$) 的条件。

[0132] 具体而言,所述薄型偏光膜可以通过包括如下工序的薄型偏光膜的制造方法来制

造:通过对在连续网状的非晶性酯系热塑性树脂基材上制膜了的 PVA 系树脂层进行空中高温拉伸,生成由取向了的 PVA 系树脂层形成的拉伸中间产物的工序;和通过相对于拉伸中间产物的二色性物质的吸附,生成由使二色性物质(优选碘或碘与有机染料的混合物)取向了的 PVA 系树脂层形成的着色中间产物的工序;和通过对着色中间产物的硼酸水中拉伸,生成由使二色性物质取向了的 PVA 系树脂层形成的厚度 $10\mu\text{m}$ 以下的偏光膜的工序。

[0133] 在该制造方法中,理想的是,基于空中高温拉伸和硼酸水中拉伸的、在非晶性酯系热塑性树脂基材上制膜了的 PVA 系树脂层的总拉伸倍率达到 5 倍以上。用于硼酸水中拉伸的硼酸水溶液的液温可以设定为 60°C 以上。理想的是,在硼酸水溶液中,在将着色中间产物拉伸之前,对着色中间产物实施不溶化处理,此时,理想的是,通过在液温不超过 40°C 的硼酸水溶液中浸渍所述着色中间产物来进行。上述非晶性酯系热塑性树脂基材可以为包含使间苯二甲酸共聚而得到的共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯、使环己烷二甲醇共聚而得到的共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯或其他的共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯的非晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯,优选为由透明树脂形成的基材,其厚度可以设定为被制膜的 PVA 系树脂层厚度的 7 倍以上。另外,空中高温拉伸的拉伸倍率优选为 3.5 倍以下,空中高温拉伸的拉伸温度优选为 PVA 系树脂的玻璃化转变温度以上,具体而言在 $95^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围。通过自由端单轴拉伸的方式来进行空中高温拉伸时,在非晶性酯系热塑性树脂基材上制膜了的 PVA 系树脂层的总拉伸倍率优选为 5 倍以上且 7.5 倍以下。另外,通过固定端单轴拉伸的方式来进行空中高温拉伸时,在非晶性酯系热塑性树脂基材上制膜了的 PVA 系树脂层的总拉伸倍率优选为 5 倍以上且 8.5 倍以下。

[0134] 更具体而言,可以通过如下的方法来制造薄型偏光膜。

[0135] 制作使 6mol% 的间苯二甲酸共聚而得到的间苯二甲酸共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯(非晶性 PET)的连续网状基材。非晶性 PET 的玻璃化转变温度为 75°C 。如下制作由连续网状的非晶性 PET 基材与聚乙烯醇(PVA)层形成的层叠体。其中,PVA 的玻璃化转变温度为 80°C 。

[0136] 准备 $200\mu\text{m}$ 厚的非晶性 PET 基材、和将聚合度 1000 以上、皂化度 99% 以上的 PVA 粉末溶解在水中而得到的 4~5% 浓度的 PVA 水溶液。接着,在 $200\mu\text{m}$ 厚的非晶性 PET 基材上涂布 PVA 水溶液,在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥,得到在非晶性 PET 基材上制膜有 $7\mu\text{m}$ 厚的 PVA 层的层叠体。

[0137] 经过包括空中辅助拉伸和硼酸水中拉伸的 2 阶段拉伸工序的以下工序,将包含 $7\mu\text{m}$ 厚的 PVA 层的层叠体制造成 $3\mu\text{m}$ 厚的薄型高功能偏光膜。通过第 1 阶段的空中辅助拉伸工序,将包含 $7\mu\text{m}$ 厚的 PVA 层的层叠体与非晶性 PET 基材一体拉伸,生成包含 $5\mu\text{m}$ 厚的 PVA 层的拉伸层叠体。具体而言,该拉伸层叠体是将包含 $7\mu\text{m}$ 厚的 PVA 层的层叠体安装在拉伸装置上,自由端单轴拉伸至拉伸倍率为 1.8 倍而得到的层叠体,所述拉伸装置配备在设定为 130°C 的拉伸温度环境的烘箱中。通过该拉伸处理,使拉伸层叠体所含的 PVA 层转变为 PVA 分子取向了的 $5\mu\text{m}$ 厚的 PVA 层。

[0138] 接着,通过染色工序,生成在 PVA 分子取向了的 $5\mu\text{m}$ 厚的 PVA 层上吸附有碘的着色层叠体。具体而言,该着色层叠体是在液温 30°C 的包含碘和碘化钾的染色液中,以最终生成的构成高功能偏光膜的 PVA 层的单片透过率达到 40~44% 的方式将拉伸层叠体浸渍任意的时间,由此使碘吸附在拉伸层叠体所含的 PVA 层上而得到的层叠体。在本工序中,染色液

以水作为溶剂,将碘浓度设定在 0.12~0.30 重量 % 的范围内、将碘化钾浓度设定在 0.7~2.1 重量 % 的范围内。碘与碘化钾的浓度之比为 1 比 7。并且,为了将碘溶解在水中,碘化钾是必须的。更详细而言,通过将拉伸层叠体在碘浓度 0.30 重量 %、碘化钾浓度 2.1 重量 % 的染色液中浸渍 60 秒钟,生成在 PVA 分子取向了的 5 μm 厚的 PVA 层上吸附有碘的着色层叠体。

[0139] 进而,通过第 2 阶段的硼酸水中拉伸工序,使着色层叠体与非晶性 PET 基材进一步一体地拉伸,生成包含 3 μm 厚的构成高功能偏光膜的 PVA 层的光学薄膜层叠体。具体而言,该光学薄膜层叠体是将着色层叠体安装在拉伸装置上,自由端单轴拉伸至拉伸倍率为 3.3 倍而得到的层叠体,所述拉伸装置配备于设定在包含硼酸与碘化钾的液温范围 60~85℃ 的硼酸水溶液中的处理装置中。更详细而言,硼酸水溶液的液温为 65℃。另外,将硼酸含量设定为相对于 100 重量份水为 4 重量份、将碘化钾含量设定为相对于 100 重量份水为 5 重量份。在本工序中,首先将调整了碘吸附量的着色层叠体浸渍在硼酸水溶液中 5~10 秒钟。然后,使该着色层叠体原样通过作为配备在处理装置中的拉伸装置的圆周速度不同的多组辊之间,自由端单轴拉伸 30~90 秒钟至拉伸倍率为 3.3 倍。通过该拉伸处理,使着色层叠体所含的 PVA 层转变为所吸附的碘以多碘离子络合物的形式向单方向高阶取向的 3 μm 厚的 PVA 层。该 PVA 层构成光学薄膜层叠体的高功能偏光膜。

[0140] 虽然不是光学薄膜层叠体的制造中所必需的工序,但优选的是,通过清洗工序,将光学薄膜层叠体从硼酸水溶液中取出,用碘化钾水溶液来清洗在非晶性 PET 基材上制膜了的 3 μm 厚的 PVA 层表面所附着的硼酸。然后,通过基于 60℃ 的暖风的干燥工序对经清洗的光学薄膜层叠体进行干燥。需要说明的是,清洗工序是用于消除硼酸析出等外观不良的工序。

[0141] 虽然同样不是光学薄膜层叠体的制造中所必需的工序,但可以通过贴合和 / 或转印工序,一边将粘接剂涂布在于非晶性 PET 基材上制膜了的 3 μm 厚的 PVA 层的表面,一边贴合 80 μm 厚的三乙酰纤维素薄膜,然后将非晶性 PET 基材剥离,从而将 3 μm 厚的 PVA 层转印到 80 μm 厚的三乙酰纤维素薄膜上。

[0142] [其他工序]

[0143] 上述薄型偏光膜的制造方法除了上述工序以外还可以包括其他工序。作为其他工序,例如可列举出不溶化工序、交联工序、干燥(水分率的调节)工序等。其他工序可以在任意合适的时机进行。

[0144] 对上述不溶化工序而言,具代表性的是通过使 PVA 系树脂层浸渍在硼酸水溶液中进行。通过实施不溶化处理,可以赋予 PVA 系树脂层耐水性。该硼酸水溶液的浓度相对于 100 重量份水优选为 1 重量份~4 重量份。不溶化浴(硼酸水溶液)的液温优选为 20℃~50℃。优选的是,在层叠体制作之后、且染色工序或水中拉伸工序之前进行不溶化工序。

[0145] 对上述交联工序而言,具代表性的是通过使 PVA 系树脂层浸渍在硼酸水溶液中进行。通过实施交联处理,可以赋予 PVA 系树脂层耐水性。该硼酸水溶液的浓度相对于 100 重量份水优选为 1 重量份~4 重量份。另外,在上述染色工序之后进行交联工序时,还优选配混碘化物。通过配混碘化物,可以抑制吸附在 PVA 系树脂层上的碘溶出。碘化物的配混量相对于 100 重量份水优选为 1 重量份~5 重量份。碘化物的具体例如上所述。交联浴(硼酸水溶液)的液温优选为 20℃~50℃。优选的是,在上述第 2 阶段的硼酸水中拉伸工序之前进行交联工序。在优选的实施方式中,依次进行染色工序、交联工序以及第 2 阶段的硼酸

水中拉伸工序。

[0146] 作为构成透明保护薄膜的材料,例如可使用透明性、机械强度、热稳定性、水分阻隔性、各向同性等优异的热塑性树脂。作为这样的热塑性树脂的具体例,可列举出三乙酰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。需要说明的是,在偏振片的单侧,透明保护薄膜通过粘接剂层贴合,而在另一单侧,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、有机硅系等热固性树脂或紫外线固化型树脂作为透明保护薄膜。在透明保护薄膜中可以含有一种以上任意且适当的添加剂。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 50~100 重量%、更优选为 50~99 重量%,进一步优选为 60~98 重量%、特别优选为 70~97 重量%。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,有不能充分显现热塑性树脂固有的高透明性等之虞。

[0147] 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、1/4 等波长板)、视觉补偿薄膜、亮度提高薄膜、表面处理薄膜等用于液晶显示装置等的形成的成为光学层的薄膜。它们可以单独作为光学薄膜使用,另外也可以在所述偏光板上在实际使用时层叠使用 1 层或 2 层以上。

[0148] 表面处理薄膜被设计成贴合于前面板。作为表面处理薄膜,可列举出:为了赋予表面耐擦伤性而使用的硬质涂层薄膜、用于防止对图像显示装置映射的防炫目处理薄膜、防反射薄膜、低反射薄膜等防反射薄膜等。为了保护液晶显示装置或有机 EL 显示装置、CRT、PDP 等图像显示装置、或赋予高档感、或在设计上加以区别,前面板被设计成贴合于所述图像显示装置的表面。另外前面板可作为 3D-TV 中的 $\lambda/4$ 板的支撑体使用。例如,在液晶显示装置中,被设置于可视侧的偏光板的上侧。在使用本发明的粘合剂层的情况下,作为前面板,除了玻璃基材以外,在聚碳酸酯基材、聚甲基丙烯酸甲酯基材等塑料基材中也可发挥与玻璃基材相同的效果。

[0149] 在偏光板上层叠有所述光学层的光学薄膜也可以通过在液晶显示装置等的制造过程中依次各自层叠的方式来形成,但预先层叠而形成光学薄膜的方法具有品质的稳定性、组装作业等优异且可改善液晶显示装置等的制造工序的优点。层叠时可使用粘合层等适当的粘接方式。在所述偏光板与其他光学层粘接时,它们的光轴可以根据目标相位差特性等来形成适当的配置角度。

[0150] 本发明的粘合型光学薄膜可以在液晶显示装置等各种图像显示装置的形成等中优选使用。液晶显示装置的形成可依照现有技术进行。即,液晶显示装置通常通过适当地组装液晶单元等显示面板和粘合型光学薄膜、以及根据需要的照明系统等构成部件并安装驱动电路等来形成,在本发明中除了使用基于本发明的粘合型光学薄膜这一点以外,没有特别限制,可依据现有技术。关于液晶单元,可使用例如 TN 型、STN 型、 π 型、VA 型、IPS 型等任意类型的液晶单元。

[0151] 可以形成在液晶单元等显示面板的单侧或双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或者反射板的装置等适当的液晶显示装置。该情况下,

基于本发明的光学薄膜可以设置在液晶单元等显示面板的单侧或双侧。在双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。进而,在形成液晶显示装置时,可以在适当的位置配置 1 层或 2 层以上例如漫射板、防炫目层、防反射膜、保护板、棱镜阵列、透镜阵列片、光漫射板、背光等适当的部件。

[0152] 接下来对有机电致发光装置(有机 EL 显示装置:OLED)进行说明。通常情况下,有机 EL 显示装置是在透明基板上依次层叠透明电极、有机发光层和金属电极来形成发光体(有机电致发光发光体)。这里,有机发光层是各种有机薄膜的层叠体,已知有例如由三苯基胺衍生物等形成的空穴注入层和由蒽等荧光性有机固体形成的发光层的层叠体、或这样的发光层与由茈衍生物等形成的电子注入层的层叠体、或者这些空穴注入层、发光层、及电子注入层的层叠体等具有各种组合的构成。

[0153] 有机 EL 显示装置的发光原理是,通过对透明电极和金属电极施加电压,在有机发光层注入空穴和电子,通过这些空穴和电子再结合而产生的能量激发荧光物质,被激发的荧光物质回到基态时发出光。中途再结合的机理与一般的二极管相同,由此还可以推测,电流和发光强度对施加电压显示出伴随整流性的强非线性。

[0154] 在有机 EL 显示装置中,为了放出有机发光层所发出的光,至少一个电极必须是透明的,通常使用由氧化铟锡(ITO)等透明导体形成的透明电极作为阳极。另一方面,为了使电子注入容易以提高发光效率,阴极使用功函数小的物质很重要,通常使用 Mg-Ag、Al-Li 等金属电极。

[0155] 在上述构成的有机 EL 显示装置中,有机发光层通过厚度 10nm 左右非常薄的膜形成。因此,有机发光层也与透明电极同样,使光几乎完全透过。其结果,在非发光时从透明基板的表面入射、透过透明电极和有机发光层并在金属电极反射的光再次在透明基板的表面侧射出,因此,从外部看时,可看到有机 EL 显示装置的显示面如镜面。

[0156] 在包含通过施加电压而发光的有机发光层的表面侧备有透明电极、并且有机发光层的背面侧备有金属电极而成的有机电致发光发光体的有机 EL 显示装置中,可以在透明电极的表面侧设置偏光板、并且在这些透明电极和偏光板之间设置相位差板。

[0157] 相位差板及偏光板对从外部入射并在金属电极反射的光具有偏振作用,因此,有通过该偏振作用而从外部看不到金属电极的镜面的效果。尤其,如果用 $1/4$ 波长板构成相位差板,且将偏光板和相位差板的偏振方向形成的角调节为 $\pi/4$,则可以完全遮掩金属电极的镜面。

[0158] 即,入射至该有机 EL 显示装置的外部光通过偏光板而仅透过直线偏振光成分。该直线偏振光通过相位差板一般成为椭圆偏振光,尤其在相位差板为 $1/4$ 波长板、且偏光板和相位差板的偏振方向形成的角为 $\pi/4$ 时成为圆偏振光。

[0159] 该圆偏振光透过透明基板、透明电极、有机薄膜,并在金属电极处反射,从而再次透过有机薄膜、透明电极、透明基板,并在相位差板再次成为直线偏振光。而且,由于该直线偏振光与偏光板的偏振光方向正交,因此,不能透过偏光板。其结果,可以完全遮掩金属电极的镜面。

[0160] 实施例

[0161] 以下通过实施例具体说明本发明,但本发明不受这些实施例的限定。需要说明的是,各例中的份和 % 均为重量标准。

[0162] 制造例 1

[0163] (单体乳液的制备)

[0164] 在容器中以原料的形式加入 949.5 份丙烯酸丁酯、50 份丙烯酸及 0.5 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503) 并混合, 得到单体混合物。接着, 相对于以上述比例制备的单体混合物 600 份, 加入 24 份作为反应性表面活性剂(阴离子性)的 AQUARON HS-10 (第一工业制药株式会社制造)、382 份离子交换水, 使用均质混合器(特殊机化工业株式会社制造), 以 6000 (rpm) 搅拌 5 分钟, 制备单体乳液(1)。

[0165] 制造例 2

[0166] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 649.5 份丙烯酸 2-乙基己酯、300 份甲基丙烯酸甲酯、50 份丙烯酸及 0.5 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503) 的单体混合物, 除此以外, 与制造例 1 同样操作, 得到单体乳液(2)。

[0167] 制造例 3

[0168] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 949.5 份丙烯酸乙酯、50 份丙烯酸及 0.5 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503) 的单体混合物, 除此以外, 与制造例 1 同样操作, 得到单体乳液(3)。

[0169] 制造例 4

[0170] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 799.5 份丙烯酸丁酯、150 份丙烯酸甲酯、50 份丙烯酸及 0.5 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503) 的单体混合物, 除此以外, 与制造例 1 同样操作, 得到单体乳液(4)。

[0171] 制造例 5

[0172] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 879.5 份丙烯酸丁酯、50 份甲基丙烯酸环己酯、50 份丙烯酸、20 份单[聚(亚丙基氧基)甲基丙烯酸酯]磷酸酯(Rhodia Nicca Ltd. 制造: 商品名“SipomerPAM-200”)及 0.5 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503) 的单体混合物, 除此以外, 与制造例 1 同样操作, 得到单体乳液(5)。

[0173] 制造例 6

[0174] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 62.95 份丙烯酸丁酯、30 份甲基丙烯酸甲酯、50 份丙烯酸、20 份单[聚(亚丙基氧基)甲基丙烯酸酯]磷酸酯(Rhodia Nicca Ltd. 制造: 商品名“SipomerPAM-200”)及 0.5 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503) 的单体混合物, 除此以外, 与制造例 1 同样操作, 得到单体乳液(6)。

[0175] 制造例 7

[0176] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 950 份丙烯酸丁酯及 50 份丙烯酸的单体混合物, 除此以外, 与制造例 1 同样操作, 得到单体乳液(7)。

[0177] 制造例 8

[0178] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 950 份丙烯酸 2-乙基己酯及 50 份丙烯酸的单体混合物, 除此以外, 与制造例 1 同样操作, 得到单体乳液(8)。

[0179] 制造例 9

[0180] 在制造例 1 中, 作为单体混合物, 使用 530 份丙烯酸丁酯、420 重量份甲基丙烯酸甲

酯及 50 份丙烯酸的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(9)。

[0181] 制造例 10

[0182] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 950 份甲基丙烯酸月桂酯及 50 份丙烯酸的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(10)。

[0183] 制造例 11

[0184] 在制造例 1 中,使用 900 份甲基丙烯酸甲酯、80 份丙烯酸丁酯及 20 份丙烯酸作为单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(11)。

[0185] 制造例 12

[0186] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 900 份甲基丙烯酸甲酯、80 份丙烯酸 2-乙基己酯及 20 份丙烯酸的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(12)。

[0187] 制造例 13

[0188] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 900 份甲基丙烯酸甲酯、80 份丙烯酸乙酯及 20 份丙烯酸的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(13)。

[0189] 制造例 14

[0190] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 900 份甲基丙烯酸甲酯、79 份丙烯酸丁酯、20 份丙烯酸及 1 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503)的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(14)。

[0191] 制造例 15

[0192] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 979 份甲基丙烯酸叔丁酯、20 份丙烯酸及 1 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503)的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(15)。

[0193] 制造例 16

[0194] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 979 份甲基丙烯酸异冰片酯、20 份丙烯酸及 1 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503)的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(16)。

[0195] 制造例 17

[0196] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 650 份甲基丙烯酸甲酯、329 份丙烯酸丁酯、20 份丙烯酸及 1 份 3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503)的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(17)。

[0197] 制造例 18

[0198] 在制造例 1 中,作为单体混合物,使用 970 份苯乙烯、20 份丙烯酸及 1 份二乙烯基苯的单体混合物,除此以外,与制造例 1 同样操作,得到单体乳液(18)。

[0199] 实施例 1

[0200] (水分散型粘合剂组合物的制备)

[0201] 在具备冷凝管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗和搅拌叶片的反应容器中,投入 200 份通过上述制备而成的单体乳液(9)及 330 份离子交换水,接着,将反应容器用氮气充分置换后,添加 0.6 份过硫酸铵,边搅拌边在 60℃下进行 1 小时聚合,得到形成核层的共聚物。接着,在将反应容器保持在 60℃的情况下,经 3 小时向其中滴加 800 份单体乳液(1),然后,聚合 3 小时,形成壳层,得到固体成分浓度 46.2%的含有核壳结构的聚合物乳液颗粒的水分

散液。接着,将上述含有聚合物乳液颗粒的水分散液冷却至室温,然后向其中添加 30 份浓度 10% 的氨水以使 pH 为 7.5,且调节至固体成分 45.4%。得到含有核壳结构的乳液颗粒的水分散型粘合剂组合物。

[0202] (粘合剂层的形成以及粘合型偏光板的制成)

[0203] 在脱模薄膜(三菱化学聚酯株式会社制造, DiafoilMRF-38, 聚对苯二甲酸乙二醇酯基材)上通过模涂布机涂布上述含有核壳结构的乳液颗粒的水分散型粘合剂组合物,使得干燥后的厚度为 20 μm ,然后在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 5 分钟,形成粘合剂层。将该粘合剂层与偏光板(日东电工株式会社制造,产品名 SEG-DU)贴合,制成粘合型偏光板。所述偏光板所使用的偏振片的厚度为 28 μm ,作为设置在偏振片的两侧的透明保护薄膜的三乙酰纤维素薄膜的厚度各为 80 μm 。

[0204] 实施例 2 至 15 及比较例 1 至 5

[0205] 在实施例 1 中,将形成核层、壳层的单体乳液的种类及其比率如表 1 所示进行变更,除此以外,与实施例 1 同样操作,得到含有核壳结构的乳液颗粒的水分散型粘合剂组合物。另外,使用该含有核壳结构的乳液颗粒的水分散型粘合剂组合物,与实施例 1 同样操作,进行粘合剂层的形成及粘合型偏光板的制成。

[0206] 将由通过上述制造例 1 至 17 制备而成的单体乳液(1)至(17)得到的(甲基)丙烯酸系共聚物乳液、由通过制造例 18 制备而成的单体乳液(18)得到的苯乙烯系共聚物乳液的玻璃化转变温度(基于上述 FOX 式的理论值)示于表 1。表 1 中,示出各(甲基)丙烯酸系共聚物的单体成分、其比率(重量%)、及含有核壳结构的乳液颗粒的水分散型粘合剂组合物的固体成分(重量%)。

[0207] 需要说明的是,表 1 中,除比较例 6 以外,由 Tg 不同的(甲基)丙烯酸系共聚物制备含有核壳结构的乳液颗粒的水分散型粘合剂组合物,将 Tg 低的(甲基)丙烯酸系共聚物作为低 Tg (甲基)丙烯酸系共聚物(A)、将 Tg 高的(甲基)丙烯酸系共聚物作为高 Tg (甲基)丙烯酸系共聚物(B)。另外,表 1 中的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)/(B)的重量比记载的是将(甲基)丙烯酸系共聚物(A)及(B)的总重量设为 100 (重量份)时的固体成分重量比率。

[0208] <薄型偏光膜的制作和使用其的偏光板的制作>

[0209] 为了制作薄型偏光膜,首先,通过对在非晶性 PET 基材上制膜有 24 μm 厚的 PVA 层的层叠体进行拉伸温度 130 $^{\circ}\text{C}$ 的空中辅助拉伸生成拉伸层叠体,接着,通过对拉伸层叠体进行染色生成着色层叠体,进而通过拉伸温度 65 度的硼酸水中拉伸以使总拉伸倍率为 5.94 倍的方式使着色层叠体与非晶性 PET 基材一体地拉伸,生成包含厚度 10 μm 的 PVA 层的光学薄膜层叠体。通过这样的 2 阶段拉伸,可以生成构成在非晶性 PET 基材上制膜的 PVA 层的 PVA 分子高阶取向、通过染色吸附的碘以多碘离子络合物的形式沿单方向高阶取向的高功能偏光膜的包含厚度 10 μm 的 PVA 层的光学薄膜层叠体。进而,一边在该光学薄膜层叠体的偏光膜的表面涂布聚乙烯醇系粘接剂,一边贴合皂化处理后的 80 μm 厚的三乙酰纤维素薄膜,然后将非晶性 PET 基材剥离,制作使用了薄型偏光膜的偏光板。

[0210] 实施例 16

[0211] 在实施例 1 中,在(粘合剂层的形成以及粘合型偏光板的制成)时,作为偏光板,使用上述使用了薄型偏光膜的偏光板,除此以外,与实施例 1 同样操作,制成粘合型偏光板。

[0212] 比较例 6

[0213] 在具备冷凝管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗和搅拌叶片的反应容器中,投入通过制造例 5 制备而成的单体乳液(5)中的 200 份及 330 份离子交换水,接着,对反应容器进行充分的氮气置换后,添加 0.6 份过硫酸铵,边搅拌边在 60℃下进行 1 小时聚合。接着,在将反应容器保持在 60℃的情况下,经 3 小时向其中滴加剩余的单体乳液,然后,聚合 3 小时,得到固体成分浓度 46.2%的聚合物乳液。接着,将上述聚合物乳液冷却至室温,然后向其中添加 30 份浓度 10%的氨水以使 pH 为 7.5,并调节至固体成分 45.1%,得到(甲基)丙烯酸系共聚物乳液。另外,使用该(甲基)丙烯酸系共聚物乳液并与实施例 1 同样操作,进行粘合剂层的形成以及粘合型偏光板的制成。

[0214] 对通过上述实施例及比较例得到的粘合型偏光板进行以下评价。评价结果示于表 2。

[0215] [加湿耐久性<加湿剥离>]

[0216] 将各实施例以及各比较例的粘合型偏光板裁切为 15 英寸的大小,并将其粘贴到厚度 0.7mm 的无碱玻璃板(CORNING#1737,CORNING 公司制造)上,在 50℃、0.5MPa 的高压釜中放置 15 分钟。然后,在 60℃、90%R. H. 的气氛下处理 500 小时,然后,在取出至室温条件(23℃、55%R. H.)下后立即目测确认处理后的粘合型偏光板和无碱玻璃之间的剥离情况,用下述标准进行评价。

[0217] 5:没有产生剥离。

[0218] 4:在自粘合型偏光板的端部起 0.5mm 以内的位置产生剥离。

[0219] 3:在自粘合型偏光板的端部起 1.0mm 以内的位置产生剥离。

[0220] 2:在自粘合型偏光板的端部起 3.0mm 以内的位置产生剥离。

[0221] 1:在自粘合型偏光板的端部起 3.0mm 以上的位置产生剥离。

[0222] [高温加湿耐久性<经时剥离>]

[0223] 将各实施例以及各比较例的粘合型偏光板裁切为 15 英寸的大小,并将其粘贴到厚度 0.7mm 的无碱玻璃板(CORNING#1737,CORNING 公司制造)上,在 50℃、0.5MPa 的高压釜中放置 15 分钟。然后,在 85℃、85%R. H. 的气氛下处理 100 小时,然后,在取出至室温条件(23℃、55%R. H.)下后立即目测确认处理后的粘合型偏光板和无碱玻璃之间的剥离情况,用下述标准进行评价。不管是哪个例子,在该阶段的评价均为“5”,没有确认到剥离的产生。接着,在取出至室温条件(23℃、55%R. H.)下后保存 240 小时,然后目测确认处理后的粘合型偏光板和无碱玻璃之间的剥离情况,用下述标准进行评价。

[0224] 5:没有产生剥离。

[0225] 4:在自粘合型偏光板的端部起 0.5mm 以内的位置产生剥离。

[0226] 3:在自粘合型偏光板的端部起 1.0mm 以内的位置产生剥离。

[0227] 2:在自粘合型偏光板的端部起 3.0mm 以内的位置产生剥离。

[0228] 1:在自粘合型偏光板的端部起 3.0mm 以上的位置产生剥离。

[0229] [雾度]

[0230] 将通过各例得到的设置于脱模薄膜上的厚度 20 μm 的粘合剂层裁切为 50mm×50mm。另外将除了在上述各例中将厚度变更为 200 μm 来形成粘合剂层以外与上述同样地制造的粘合剂层裁切为 50mm×50mm。然后,将各粘合剂层从脱模薄膜剥离,在 25℃的气氛下,使用株式会社村上色彩技术研究所制造的“HAZEMETER HM-150 型”,按

照 JISK-7136 测定雾度值(%)。将粘合剂层的厚度为 20 μm、200 μm 时的雾度值(H20) 及 (H200)、比(H200)/(H20)示于表 1。

[0231] [表 1]

[0232]

	低 T _g 的 (甲基) 丙烯酸系共聚物 (A)				高 T _g 的 (甲基) 丙烯酸系共聚物 (B)				(甲基) 丙烯酸系共聚物 (A) / (B) 的重量比	核 / 壳结构		水分散型粘合剂组合物的固体成分 (%)
	种类	组成	重量比 (%)	T _g (°C)	种类	组成	重量比 (%)	T _g (°C)		核层	壳层	
实施例1	制造例1	BA/AA/KBM503	94.95/5/0.05	-40	制造例11	MMA/BA/AA	90/8/2	86	B	A	45.4	
实施例2	制造例2	2EHA/MMA/AA/KBM503	64.95/30/5/0.05	-17	制造例12	MMA/2EHA/AA	90/8/2	84	B	A	45.2	
实施例3	制造例3	EA/AA/KBM503	94.95/5/0.05	-16	制造例13	MMA/EA/AA	90/8/2	91	B	A	45.5	
实施例4	制造例4	BA/MA/AA/KBM503	79.95/15/5/0.05	-12	制造例11	MMA/BA/AA	90/8/2	88	B	A	45.6	
实施例5	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例11	MMA/BA/AA	90/8/2	86	B	A	45.5	
实施例6	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	86	B	A	45.6	
实施例7	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例15	t-BMA/AA/KBM503	97.9/2/0.1	107	B	A	45.4	
实施例8	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例16	IBXMA/AA/KBM503	97.9/2/0.1	178	B	A	45.4	
实施例9	制造例6	BA/MMA/AA/PAM200/KBM503	62.95/30/5/2/0.05	-7	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	86	B	A	45.5	
实施例10	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例17	MMA/BA/AA/KBM503	65/32.9/2/0.1	38	B	A	45.6	
实施例11	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	88	B	A	45.5	
实施例12	制造例7	BA/AA	95/5	-40	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	86	B	A	45.3	
实施例13	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	85	A	B	45.5	
实施例14	制造例7	BA/AA	95/5	-40	制造例11	MMA/BA/AA	90/8/2	86	B	A	45.5	
实施例15	制造例8	2EHA/AA	95/5	-50	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	88	B	A	45.2	
比较例1	制造例9	BA/MMA/AA	53/42/5	7	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	86	B	A	45.5	
比较例2	制造例10	LMA/AA	95/5	-80	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	88	B	A	45.0	
比较例3	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	88	B	A	45.6	
比较例4	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例14	MMA/BA/AA/KBM503	90/7.9/2/0.1	86	B	A	45.5	
比较例5	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	制造例1B	St/AA/DVB	97/2/1	100	B	A	45.2	
比较例6	制造例5	BA/CHMA/AA/PAM200/KBM503	87.95/5/5/2/0.05	-36	-	-	-	-	B	A	45.6	

[0233] [表 2]

[0234]

	加湿耐久性		雾度值		
	加湿剥离	经时剥离	厚度20 μ m 雾度值(H20): (%)	厚度200 μ m 雾度值(H200): (%)	比(H200) /(H20)
实施例1	5	5	0.4	0.5	1.25
实施例2	4	5	0.8	1.1	1.38
实施例3	4	5	0.8	1.0	1.25
实施例4	3	5	0.5	0.6	1.20
实施例5	5	5	0.4	0.4	1.00
实施例6	5	5	0.4	0.4	1.00
实施例7	4	5	0.7	1.0	1.43
实施例8	3	5	0.8	1.3	1.63
实施例9	3	5	0.6	0.8	1.33
实施例10	4	4	0.7	1.0	1.43
实施例11	5	3	0.4	0.4	1.00
实施例12	3	5	0.7	1.4	2.00
实施例13	3	5	0.4	0.6	1.50
实施例14	4	4	0.4	0.5	1.25
实施例15	5	3	0.8	1.2	1.50
比较例1	2	5	0.8	1.5	1.88
比较例2	5	2	1.1	2.4	2.18
比较例3	5	2	0.2	0.2	1.00
比较例4	1	5	1.0	1.9	1.90
比较例5	5	5	1.3	3.2	2.46
比较例6	5	1	0.2	0.2	1.00

[0235] 由表 1、表 2 可知, 实施例的粘合型光学薄膜(粘合型偏光板)的透明性好, 加湿剥离、经时剥离均令人满意, 加湿耐久性良好。需要说明的是, 对于实施例 16, 除了偏光膜为薄型以外显示出与实施例 1 同样的加湿耐久性。另一方面, 比较例 1 至 5 不满足本申请的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、(B)的玻璃化转变温度、混合比例中的任一条件, 因此, 加湿剥离、经时剥离这两个指标均不能令人满意。另外, 对于比较例 6, 使用以苯乙烯为主要单体单元的苯乙烯系共聚物代替具有较高的玻璃化转变温度的 Tg (甲基)丙烯酸系共聚物(B), 粘合剂层的雾度值高。

[0236] 表中, BA 表示丙烯酸丁酯(228. 15K)、AA 表示丙烯酸(379. 15K)、2EHA 表示丙烯酸 2- 乙基己酯(218. 15K)、EA 表示丙烯酸乙酯(253. 15K)、CHMA 表示甲基丙烯酸环己酯(339. 15K)、KBM503 表示 3- 甲基丙烯酰氧基丙基 - 三甲氧基硅 烷(信越化学工业株式会社制造, KBM-503)、PAM200 表示单[多(亚丙基氧基)甲基丙烯酸酯]磷酸酯(Rhodia Nicca Ltd. 制造; 商品名“Sipomer PAM-200”)(273. 15K)、MMA 表示甲基丙烯酸甲酯(378. 15K)、t-BMA 表示甲基丙烯酸叔丁酯(380. 15K)、IBXMA 表示甲基丙烯酸异冰片酯(453. 15K)、LMA 表示甲基丙烯酸月桂酯(208. 15K)、St 表示苯乙烯(373. 15K)。需要说明的是, 括号内的温度是玻璃化转变温度的计算所使用的各单体的均聚物的玻璃化转变温度(K)。

[0237] 图 1 是表示实施例 6 的核壳结构的乳液颗粒的 3D-TEM 图像。图像尺寸为 355nm $\times$ 355nm。核层以 MMA 的形式表示, 壳层以 BA 的形式表示。

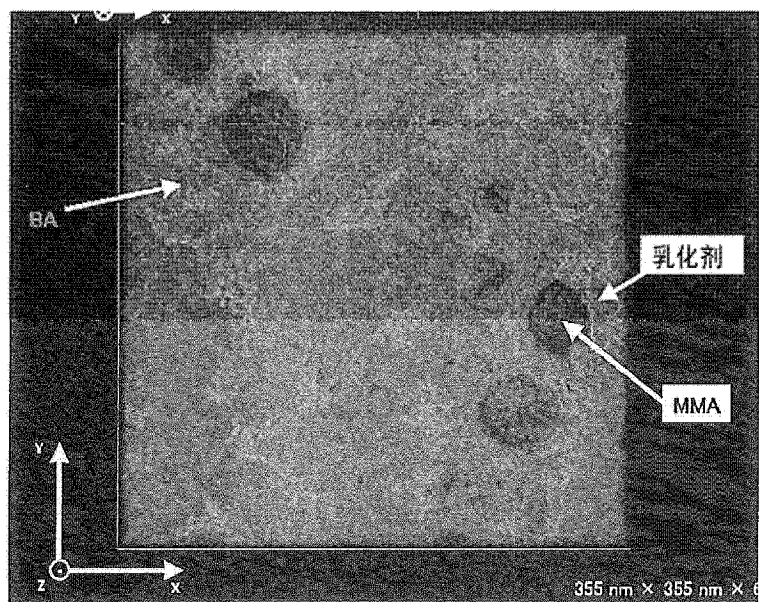


图 1