



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103443236 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201280015670.X

(22) 申请日 2012.03.23

(30) 优先权数据

2011-072906 2011.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/057475 2012.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/133161 JA 2012.10.04

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

专利权人 株式会社 ADEKA

(72) 发明人 久米悦夫 岩田智

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孙秀武 李进

(51) Int. Cl.

C09J 163/00(2006.01)

B32B 27/08(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101937112 A, 2011.01.05, 说明书第
[0013]-[0019]、[0056]-[0065]、[0144]-[0164]
段, 实施例 4-6, 10-12.

CN 101301805 A, 2008.11.12, 全文.

JP 2004155954 A, 2004.06.03, 全文.

审查员 江笑丹

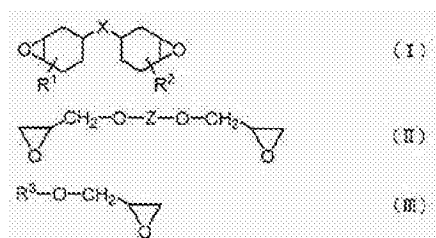
权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

光固化性粘合剂、偏振片和层叠光学构件

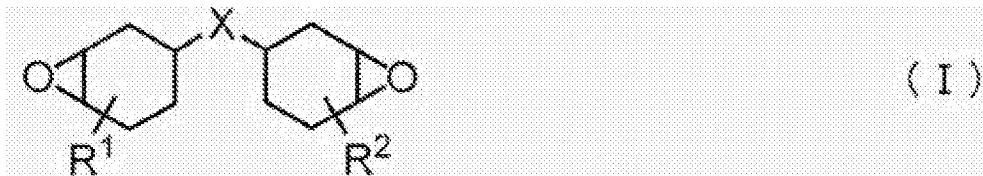
(57) 摘要

本发明提供光固化性粘合剂, 该光固化性粘合剂用于在由聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器上贴合由透明树脂制成的保护膜, 其含有 100 重量份光阳离子固化性成分 (A) 和 1-10 重量份光阳离子聚合引发剂 (B), 光阳离子固化性成分 (A) 其总量为基准, 含有下述量的以下的 (A1)-(A3)。60-75 重量% 下式 (I) 所示的脂环式二环氧化合物 (A1); 5-35 重量% 下式 (II) 所示的二缩水甘油基化合物 (A2); 以及 2-15 重量% 下式 (III) 所示的单官能环氧化合物 (A3)。



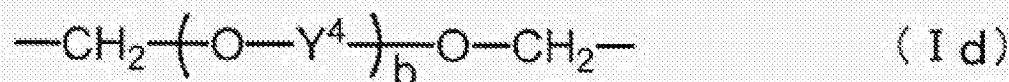
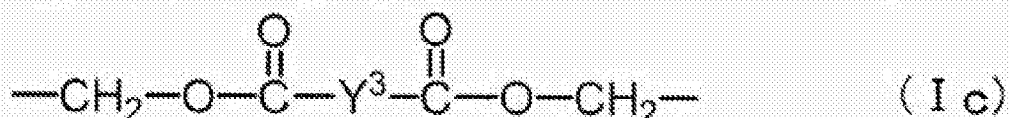
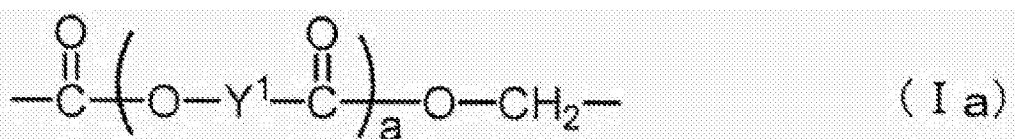
1. 光固化性粘合剂, 该光固化性粘合剂用于在由二色性染料被吸附并取向着的聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器的至少一个面上贴合由透明树脂制成的保护膜, 其含有100重量份光阳离子固化性成分(A)和1-10重量份光阳离子聚合引发剂(B), 上述光阳离子固化性成分(A)以其总量为基准, 含有下述量的以下的(A1)、(A2)和(A3):

60-75重量%下式(I)所示的脂环式二环氧化合物(A1):



式中, R^1 和 R^2 各自独立, 表示氢原子或碳原子数1-6的烷基, 烷基的碳原子数为3以上时, 可具有脂环结构,

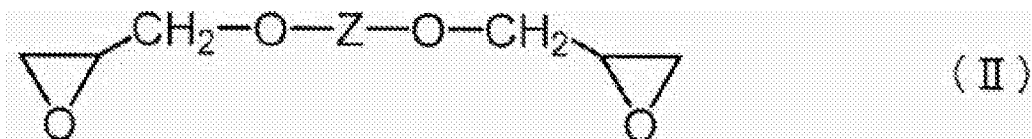
X表示氧原子、碳原子数1-6的烷烃二基或下式(1a)-(1d)中任一项所示的2价基团:



其中, Y^1 - Y^4 分别表示碳原子数为1-20的烷烃二基, 碳原子数为3以上时, 可具有脂环结构,

a和b分别表示0-20的整数;

5-35重量%下式(II)所示的二缩水甘油基化合物(A2):



式中, Z表示碳原子数1-9的烷撑基、碳原子数3或4的烷叉基、2价脂环式烃基、或式- $\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{Z}^1-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ 所示的2价基团, 这里, $-\text{Z}^1-$ 表示-0-、-CO-0-、-0-CO-、-SO₂-、-SO-或-CO-, m和n各自独立, 表示1以上的整数, 两者合计为9以下; 以及

2-15重量%下式(III)所示的单官能环氧化合物(A3):



式中, R^3 表示碳原子数3-15的支链烷基。

2. 权利要求1的光固化性粘合剂, 其中, 在表示单官能环氧化合物(A3)的式(III)中, R^3

为碳原子数6-10的支链烷基。

3. 权利要求1的光固化性粘合剂,其中,25℃下的粘度为100mPa·秒以下。

4. 权利要求1的光固化性粘合剂,其中,其固化物在80℃下显示1,000MPa以上的储能模量。

5. 偏振片,该偏振片由偏振器和保护膜构成,所述偏振器由二色性染料被吸附并取向着的聚乙烯醇系树脂膜制成,所述保护膜经由粘合剂贴合在该偏振器的至少一个面上,由透明树脂制成,上述粘合剂是权利要求1的光固化性粘合剂的固化物。

6. 权利要求5的偏振片,其中,贴合于偏振器的至少一个面上的保护膜由配合了紫外线吸收剂的乙酰纤维素系树脂制成。

7. 权利要求5的偏振片,其中,贴合于偏振器的至少一个面上的保护膜由选自非晶性聚烯烃系树脂、聚酯系树脂和链状聚烯烃系树脂的透明树脂制成。

8. 权利要求5的偏振片,其中,偏振器与保护膜之间的180度剥离试验得到的粘合强度为0.6N/25mm以上。

9. 层叠光学构件,该层叠光学构件包括权利要求5的偏振片与其它的光学层的层叠体。

10. 权利要求9的层叠光学构件,其中,上述光学层含有相位差膜。

光固化性粘合剂、偏振片和层叠光学构件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于将由二色性染料被吸附并取向着的聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器与由透明树脂制成的保护膜贴合的光固化性粘合剂；使用该光固化性粘合剂在偏振器上贴合保护膜而成的偏振片；以及在该偏振片上层叠相位差膜等其它光学层而成的层叠光学构件。

背景技术

[0002] 偏振片可用作构成液晶显示装置的光学部件之一。通常，偏振片具有在偏振器的两面层叠保护膜的结构，将其组装到液晶显示装置中。还已知有只在偏振器的单面设置保护膜的偏振片，但大多情形下还在另一面贴合不单是保护膜，而是兼做保护膜的具有其它的光学功能的层。另外，偏振器的制造方法广泛采用将用二色性染料染色的单轴拉伸聚乙烯醇系树脂膜进行硼酸处理，水洗后干燥的方法。

[0003] 通常是在上述水洗和干燥后立即在偏振器上贴合保护膜。这是由于，干燥后的偏振器的物理强度弱，一旦将其卷曲则发生容易沿加工方向开裂等问题。因此，通常是在干燥后的偏振器上立即涂布作为水系粘合剂的聚乙烯醇系树脂的水溶液，经由该粘合剂，在偏振器的两面同时贴合保护膜。通常保护膜使用厚度30-100 μ m的三乙酰纤维素膜。

[0004] 三乙酰纤维素作为保护膜具有优异的优点：透明性优异，容易形成各种表面处理层或光学功能层，另外透湿度也高，使用上述水系粘合剂贴合在偏振器上之后的干燥可以顺利进行，但相反存在以下问题：由于透湿度高，将其作保护膜贴合得到的偏振片在湿热下、例如温度70 $^{\circ}$ C、相对湿度90%这样的条件下容易引起劣化等。因此，还已知将比三乙酰纤维素的透湿度低的、例如以降冰片烯系树脂为代表例的非晶性聚烯烃系树脂作为保护膜。

[0005] 将由透湿度低的树脂制成的保护膜贴合于聚乙烯醇系偏振器上时，如果将以往在聚乙烯醇系偏振器与三乙酰纤维素膜贴合中常用的聚乙烯醇系树脂的水溶液作为粘合剂，则存在粘合强度不足，或者所得偏振片的外观不良的问题。这是由于，透湿度低的树脂膜通常为疏水性，或由于透湿度低，无法将作为溶剂的水充分干燥等。另一方面还已知可在偏振器的两面贴合不同种类的保护膜。例如有的方案提出：在偏振器的一个面贴合由非晶性聚烯烃系树脂等的透湿度低的树脂制成的保护膜，在偏振器的另一个面贴合由以三乙酰纤维素为代表的纤维素系树脂等的透湿度高的树脂制成的保护膜。

[0006] 因此，作为对由透湿度低的树脂制成的保护膜和聚乙烯醇系偏振器之间赋予高粘合力、同时对纤维素系树脂等透湿度高的树脂与聚乙烯醇系偏振器之间也赋予高粘合力的粘合剂，可尝试使用光固化性粘合剂。例如日本特开2004-245925号公报(专利文献1)中公开了以不含有芳环的环氧化合物为主成分的粘合剂，提出：通过活性能量射线的照射、具体来说是利用紫外线的照射进行的阳离子聚合，使该粘合剂固化，使偏振器与保护膜粘合。另外，日本特开2008-257199号公报(专利文献2)中公开了将一种光固化性粘合剂用于偏振器与保护膜的粘合的技术，该光固化性粘合剂是将脂环式环氧化合物与不具有脂环式环氧基的环氧化合物组合、进一步配合光阳离子聚合引发剂而成的。

[0007] 专利文献1:日本特开2004-245925号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2008-257199号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 但是,专利文献1或专利文献2中具体公开的组成的粘合剂的粘度并不足够低,涂布于偏振器或与其贴合的保护膜上、再以薄膜的形式形成均匀的粘合剂层也并不容易。另外,这些粘合剂固化后的粘合剂层并未显示足够的储能模量,结果,在所得偏振片经受剧烈的温度历程时,例如经受反复进行低温下保持和高温下保持的冷热冲击试验时,偏振器可能发生破裂。

[0011] 并且,虽然这些公知的光固化性粘合剂以适度的粘合力将偏振器与保护膜粘合,但是其粘合力并不足够,例如使用该光固化性粘合剂将偏振器与保护膜粘合所得的偏振片在为了适用于液晶显示装置而切裁成规定尺寸的状态下,如果抛光其端部,则保护膜在其端部可能从偏振器上剥离。

[0012] 本发明的课题是在偏振器上贴合保护膜时,提供一种光固化性粘合剂,其具有可在室温下涂布的足够低的粘度,固化后表现充分的储能模量,可获得即使在经受剧烈的温度历程时偏振器也难以产生破裂、并且偏振器/保护膜之间的粘合力也得到提高的偏振片。本发明的另一个课题在于提供一种偏振片,该偏振片是使用该光固化性粘合剂将偏振器与保护膜贴合,两者的粘合力优异,同时即使在经受剧烈的温度历程时,偏振器也难以发生破裂。本发明的又一个课题在于提供一种层叠光学构件,该层叠光学构件是在该偏振片上层叠相位差膜等的其它光学层,适合用于液晶显示装置。

[0013] 本发明人为解决所述课题进行了深入的研究,结果完成了本发明。具体来说,发现了:对于在光阳离子固化性成分中以规定量配合光阳离子聚合引发剂而成的光固化性粘合剂,使用以下的组合物作为光阳离子固化性成分是有用的,该组合物是以特定的脂环式二环氧化合物为主体,其中配合分子内具有2个不与脂环式环结合的环氧基、不具有芳环的二缩水甘油基化合物,同时进一步少量配合分子内具有1个不与脂环式环结合的环氧基的单官能环氧化合物。即发现了:所述特定组成的光固化性粘合剂在室温下显示低粘度,赋予良好的涂布适用性,同时固化后表现高储能模量,将偏振器与保护膜牢固粘合。本发明包含以下内容。

[0014] [1]光固化性粘合剂,该光固化性粘合剂用于在由二色性染料被吸附并取向着的聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器的至少一个面上贴合由透明树脂制成的保护膜,其含有100重量份光阳离子固化性成分(A)和1-10重量份光阳离子聚合引发剂(B),上述光阳离子固化性成分(A)以其总量为基准,含有下述量的以下的(A1)、(A2)和(A3):

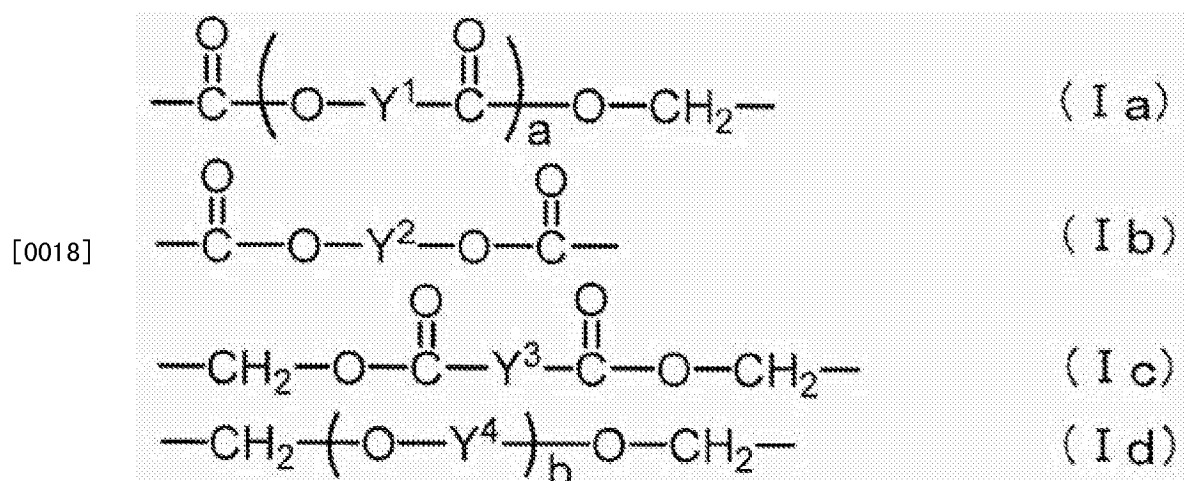
[0015] 60-75重量%下式(I)所示的脂环式二环氧化合物(A1):

[0016]



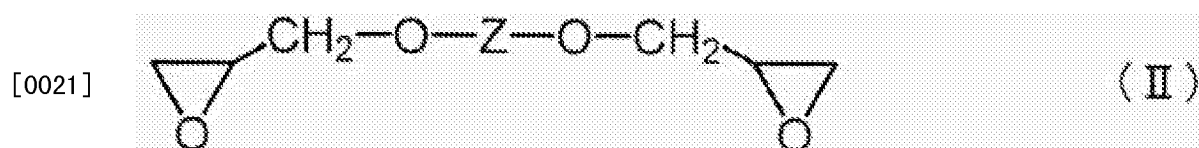
[0017] 式中, R^1 和 R^2 各自独立,表示氢原子或碳原子数1-6的烷基,烷基的碳原子数为3以

上时,可具有脂环结构,X表示氧原子、碳原子数1-6的烷烃二基或下式(1a)-(1d)中任一项所示的2价基团:



[0019] 这里,Y¹-Y⁴分别表示碳原子数1-20的烷烃二基,碳原子数为3以上时,可具有脂环结构,a和b分别表示0-20的整数;

[0020] 5-35重量%下式(II)所示的二缩水甘油基化合物(A2):



[0022] 式中,Z表示碳原子数1-9的烷撑基、碳原子数3或4的烷叉基、2价脂环式烃基、或式—C_mH_{2m}—Z¹—C_nH_{2n}—所示的2价基团,这里,—Z¹—表示—O—、—CO—O—、—O—CO—、—SO₂—、—SO—或—CO—,m和n各自独立,表示1以上的整数,两者合计为9以下;

[0023] 2-15重量%下式(III)所示的单官能环氧化合物(A3):



[0025] 式中,R³表示碳原子数1-15的烷基。

[0026] [2][1]的光固化性粘合剂,其中,在表示单官能环氧化合物(A3)的式(III)中,R³为碳原子数6-10的烷基。

[0027] [3][1]或[2]的光固化性粘合剂,其中,25℃下的粘度为100mPa·秒以下。

[0028] [4][1]-[3]中任一项的光固化性粘合剂,其中,其固化物在80℃下显示1,000mPa以上的储能模量。

[0029] [5]偏振片,该偏振片由偏振器和保护膜构成,所述偏振器由二色性染料被吸附并取向着的聚乙烯醇系树脂膜制成,所述保护膜经由粘合剂贴合在该偏振器的至少一个面上,由透明树脂制成,该粘合剂是[1]-[4]中任一项的光固化性粘合剂的固化物。

[0030] [6][5]的偏振片,其中,贴合于偏振器的至少一个面上的保护膜由配合了紫外线吸收剂的乙酰纤维素系树脂制成。

[0031] [7][5]的偏振片,其中,贴合于偏振器的至少一个面上的保护膜由选自非晶性聚烯烃系树脂、聚酯系树脂和链状聚烯烃系树脂的透明树脂制成。

[0032] [8][5]-[7]中任一项的偏振片,其中,偏振器与保护膜之间的180度剥离试验得到的粘合强度为0.6N/25mm以上。

[0033] [9]层叠光学构件,该层叠光学构件包括[5]-[8]中任一项的偏振片与其它的光学层的层叠体。

[0034] [10][9]的层叠光学构件,其中,上述光学层含有相位差膜。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明的光固化性粘合剂是分别以规定量配合脂环式二环氧化合物(A1)、二缩水甘油基化合物(A2)和单官能环氧化合物(A3)作为光阳离子固化性成分(A),由此达到低粘度,且使固化后的粘合剂层的储能模量提高,同时可提高偏振器与保护膜之间的粘合强度。因此,经由该粘合剂,在偏振器的至少一个面上贴合由透明树脂制成的保护膜得到的偏振片即使经受如冷热冲击试验这样的剧烈的温度历程,偏振器也难以发生破裂,耐热冲击性优异。在该偏振片上层叠其它的光学层得到的层叠光学构件也可充分表现偏振片的功能,同时耐热冲击性优异。

具体实施方式

[0037] 以下详细说明本发明的实施方案。本发明提供用于在由聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器上粘合由透明树脂制成的保护膜的光固化性粘合剂。本发明还提供使用该光固化性粘合剂,在上述偏振器上贴合由透明树脂制成的保护膜而得的偏振片,进一步提供在该偏振片上层叠其它的光学层而得的层叠光学构件。对这些光固化性粘合剂、偏振片和层叠光学构件依次进行说明。

[0038] [光固化性粘合剂]

[0039] 本发明中,用于在由聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器上粘合由透明树脂制成的保护膜的光固化性粘合剂含有以下(A)和(B)两种成分。

[0040] (A)光阳离子固化性成分、和

[0041] (B)光阳离子聚合引发剂。

[0042] (光阳离子固化性成分)

[0043] 是光固化性粘合剂的主成分,通过聚合固化而赋予粘合力光阳离子固化性成分(A)含有以下三种化合物。

[0044] (A1)上式(I)所示的脂环式二环氧化合物、

[0045] (A2)上式(II)所示的二缩水甘油基化合物、以及

[0046] (A3)上式(III)所示的单官能环氧化合物。

[0047] 光阳离子固化性成分(A)中的脂环式二环氧化合物(A1)的量是以光阳离子固化性成分(A)的总量为基准,为60-75重量%。通过在光阳离子固化性成分(A)中含有60重量%以上的脂环式二环氧化合物(A1),可以使含有其的光固化性粘合剂固化后的储能模量提高,例如可以使80℃下的储能模量为1,000MPa以上,经由该粘合剂将偏振器与保护膜贴合而成的偏振片即使受到剧烈的温度历程,也可以防止偏振器的破裂。而若该量超过75重量%,则以下所述的二缩水甘油基化合物(A2)和单官能环氧化合物(A3)的量相对减少,难以同时实现本发明所期望的光固化性粘合剂的低粘度以及偏振器/保护膜之间的密合力提高。更优选以光阳离子固化性成分(A)的总量为基准,脂环式二环氧化合物(A1)含有70重量%以上。

[0048] 光阳离子固化性成分(A)中的二缩水甘油基化合物(A2)的量为5-35重量%。通过在光阳离子固化性成分(A)中配合5重量%以上的二缩水甘油基化合物(A2),可使含有其的光固化性粘合剂固化后的储能模量保持高值,同时可以提高偏振器与保护膜之间的密合力。而若该量超过35重量%,则偏振器与保护膜之间的密合力不足,同时,光固化性粘合剂固化后的储能模量也有降低倾向。为了使偏振器与保护膜之间的密合力或光固化性粘合剂固化后的储能模量为更优选的值,则更为优选使光阳离子固化性成分(A)中的二缩水甘油基化合物(A2)的量为25重量%以下。

[0049] 并且,光阳离子固化性成分(A)中的单官能环氧化合物(A3)的量为2-15重量%。通过在光阳离子固化性成分(A)中配合2重量%以上的单官能环氧化合物(A3),可以使光固化性粘合剂的粘度降低,显示良好的涂布性,同时表现出提高偏振器与保护膜之间的密合力的效果。而若该量超过15重量%,则光固化性粘合剂固化后的储能模量未充分提高,经由该粘合剂将偏振器与保护膜贴合得到的偏振片在受到剧烈温度历程时偏振器容易产生破裂。

[0050] 表示脂环式二环氧化合物(A1)的上式(I)中, R^1 和 R^2 各自独立,为氢原子或碳原子数1-6的烷基,烷基的碳原子数为3以上时,可以具有脂环结构。以式(I)中与X结合环己烷环的位置为1-位(由此,两个环己烷环中的环氧基的位置均为3,4-位),则该烷基可以在1-位~6-位的任意位置结合。该烷基当然可以是直链,碳原子数为3以上时,可以是支链。如上所述,碳原子数为3以上时,可以具有脂环结构。具有脂环结构的烷基的典型例子是环戊基或环己基。

[0051] 同样在式(I)中,连接两个3,4-环氧基环己烷环的X是氧原子、碳原子数为1-6的烷烃二基或上式(Ia)-(Id)中任意一个所示的2价基团。这里,烷烃二基是包含烷撑基或烷叉基的概念,烷撑基可以是直链,碳原子数为3以上时,可以是支链。

[0052] X为上式(Ia)-(Id)中任一个所示的2价基团时,各式中的连接基团 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 和 Y^4 分别为碳原子数1-20烷烃二基,该烷烃二基的碳原子数为3以上时,可以具有脂环结构。这些烷烃二基当然可以是直链,碳原子数为3以上时,可以是支链。如上所述,碳原子数为3以上时可以具有脂环结构。具有脂环结构的烷烃二基的典型例子是亚环戊基或亚环己基。

[0053] 对式(I)所示的脂环式二环氧化合物(A1)具体说明,式(I)中的X为上式(Ia)所示的2价基团,该式中的a为0的化合物是3,4-环氧基环己基甲醇(可在该环己烷环上结合碳原子数1-6的烷基)与3,4-环氧基环己烷甲酸(可在该环己烷环上结合碳原子数1-6的烷基)的酯化物。例举其具体例子,是3,4-环氧基环己烷甲酸3,4-环氧基环己基甲酯[式(I)(X为a=0的式(Ia)所示的2价基团)中, $R^1=R^2=H$ 的化合物]、3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸3,4-环氧基-6-甲基环己基甲酯[具有与上述相同的X的式(I)中, $R^1=6\text{-甲基}$ 、 $R^2=6\text{-甲基}$ 的化合物]、3,4-环氧基-1-甲基环己烷甲酸3,4-环氧基-1-甲基环己基甲酯[具有与上述相同的X的式(I)中, $R^1=1\text{-甲基}$ 、 $R^2=1\text{-甲基}$ 的化合物]、3,4-环氧基-3-甲基环己烷甲酸3,4-环氧基-3-甲基环己基甲酯[具有与上述相同的X的式(I)中, $R^1=3\text{-甲基}$ 、 $R^2=3\text{-甲基}$ 的化合物]等。

[0054] 式(I)中的X为式(Ib)所示的2价基团的化合物是烷撑基二醇类与3,4-环氧基环己烷甲酸(可在其环己烷环上结合碳原子数1-6的烷基)的酯化物。式(I)中的X为式(Ic)所示的2价基团的化合物是脂族二羧酸类与3,4-环氧基环己基甲醇(可在其环己烷环上结合碳原子数1-6的烷基)的酯化物。式(I)中的X为式(Id)所示的2价基团的化合物是3,4-环氧基环己基甲醇(可在其环己烷环上结合碳原子数1-6的烷基)的醚体(b=0时),或烷撑基二醇类

或聚烷撑基二醇类与3,4-环氧基环己基甲醇(可在其环己烷环上结合碳原子数1-6的烷基)的醚化物(b>0时)。

[0055] 表示二缩水甘油基化合物(A2)的上式(II)中,Z为碳原子数1-9的烷撑基、碳原子数3或4的烷叉基、2价脂环式烃基或式 $-C_mH_{2m}-Z^1-C_nH_{2n}-$ 所示的2价基团,这里, $-Z^1-$ 为 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 或 $-CO-$,m和n各自独立,为1以上的整数,两者合计为9以下。2价脂环式烃基的典型例子是亚环戊基或亚环己基。

[0056] 式(II)中,Z为烷撑基的化合物是烷撑基二醇的二缩水甘油基醚。给出其具体例子,则是乙二醇二缩水甘油基醚、1,3-丙烷二醇二缩水甘油基醚、1,4-丁烷二醇二缩水甘油基醚、1,6-己烷二醇二缩水甘油基醚等。

[0057] 式(II)中,Z为式 $-C_mH_{2m}-Z^1-C_nH_{2n}-$ 所示的2价基团的情形相当于:Z为碳原子数2以上的烷撑基,该烷撑基的C-C键被 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 或 $-CO-$ 切断。

[0058] 表示单官能环氧化合物的上式(III)中, R^3 为碳原子数1-15的烷基。该烷基当然可以是直链,碳原子数为3以上时,也可以是支链。该烷基的碳原子数比较多,例如优选为6个以上,进一步优选在碳原子数6-10的范围。其中优选支链的烷基。式(III)所示的单官能环氧化合物的典型例子可举出2-乙基己基缩水甘油基醚。

[0059] 构成光固化性粘合剂的光阳离子固化性成分(A)分别按照以上所说明的比例含有以上说明的脂环式二环氧化物(A1)、二缩水甘油基化合物(A2)和单官能环氧化合物(A3)。为了更有效地实现固化前的光固化性粘合剂的低粘度化、其固化物的储能模量的提高、以及偏振器与保护膜之间的密合力的提高,以光固化性粘合剂的总量为基准,优选二缩水甘油基化合物(A2)和单官能环氧化合物(A3)的合计量为25重量%以上。

[0060] 脂环式二环氧化合物(A1)、二缩水甘油基化合物(A2)和单官能环氧化合物(A3)在以上所说明的量的范围的条件下,光阳离子固化性成分(A)可以含有其它阳离子聚合性化合物。

[0061] (光阳离子聚合引发剂)

[0062] 本发明中,通过活性能量射线的照射进行的阳离子聚合使上述光阳离子固化性成分固化,形成粘合剂层,因此要在光固化性粘合剂组合物中配合光阳离子聚合引发剂(B)。光阳离子聚合引发剂是通过如可见光、紫外线、X射线或电子射线的活性能量射线的照射产生阳离子或路易斯酸,引发光阳离子固化性成分(A)的聚合反应的物质。光阳离子聚合引发剂是通过光发挥催化作用,因此,即使与光阳离子固化性成分(A)混合,其保存稳定性、操作性也优异。通过活性能量射线的照射产生阳离子或路易斯酸的化合物例如可举出:芳族重氮盐;如芳族碘鎓盐或芳族铈盐之类的鎓盐;铁-芳烃络合物等。

[0063] 芳族重氮盐例如可举出以下化合物。

[0064] 六氟锑酸重氮苯、

[0065] 六氟磷酸重氮苯、

[0066] 六氟硼酸重氮苯等。

[0067] 芳族碘鎓盐例如可举出以下化合物。

[0068] 二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、

[0069] 二苯基碘鎓六氟磷酸盐、

[0070] 二苯基碘鎓六氟锑酸盐、

- [0071] 二(4-壬基苯基)碘鎓六氟磷酸盐等。
- [0072] 芳族铈盐例如可举出下述化合物。
- [0073] 三苯基铈六氟磷酸盐、
- [0074] 三苯基铈六氟锑酸盐、
- [0075] 三苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、
- [0076] 4,4'-双[二苯基铈]苯硫醚双六氟磷酸盐、
- [0077] 4,4'-双[二(β-羟基乙氧基)苯基铈]苯硫醚双六氟锑酸盐、
- [0078] 4,4'-双[二(β-羟基乙氧基)苯基铈]苯硫醚双六氟磷酸盐、
- [0079] 7-[二(对甲苯基)铈]-2-异丙基噻吨酮六氟锑酸盐、
- [0080] 7-[二(对甲苯基)铈]-2-异丙基噻吨酮四(五氟苯基)硼酸盐、
- [0081] 4-苯基羰基-4'-二苯基铈-苯硫醚六氟磷酸盐、
- [0082] 4-(对叔丁基苯基羰基)-4'-二苯基铈-苯硫醚六氟锑酸盐、
- [0083] 4-(对叔丁基苯基羰基)-4'-二(对甲苯基)铈-苯硫醚四(五氟苯基)硼酸盐等。
- [0084] 铁-芳烃络合物例如可举出下述化合物。
- [0085] 二甲苯-环戊二烯基铁(II)六氟锑酸盐、
- [0086] 枯烯-环戊二烯基铁(II)六氟磷酸盐、
- [0087] 二甲苯-环戊二烯基铁(II)三(三氟甲基磺酰基)间亚胺等。
- [0088] 这些光阳离子聚合引发剂可分别单独使用,也可以将2种以上混合使用。其中,特别是芳族铈盐在300nm附近的波长区域也具有紫外线吸收特性,因此可以获得固化性优异、具有良好的机械强度和粘合强度的固化物,因此优选使用。
- [0089] 光阳离子聚合引发剂(B)的配合量是相对于100重量份光阳离子固化性成分(A)全体,为1-10重量份。每100重量份光阳离子固化性成分(A)配合1重量份以上的光阳离子聚合引发剂,由此可以使光阳离子固化性成分(A)充分固化,使所得偏振片具有高机械强度和粘合强度。另一方面,若其量增多,则固化物中的离子性物质增加,由此,固化物的吸湿性提高,可能使偏振片的耐久性能降低,因此,光阳离子聚合引发剂(B)的量是相对于每100重量份光阳离子固化性成分(A)为10重量份以下。光阳离子聚合引发剂(B)的配合量优选相对于每100重量份光阳离子固化性成分(A)为2重量份以上,还优选为6重量份以下。
- [0090] (可配合于光固化性粘合剂中的其它成分)
- [0091] 本发明的光固化性粘合剂除以上所述的含有环氧化合物的光阳离子固化性成分(A)和光阳离子聚合引发剂(B)之外,还可以含有公知配合于常规光固化性树脂或粘合剂中的其它成分。其它成分的适合的例子可举出光敏剂和光敏助剂。光敏剂是在比光阳离子聚合引发剂(B)所显示的最大吸收波长更长的波长处显示最大吸收、促进光阳离子聚合引发剂(B)产生的聚合引发反应的化合物。光敏助剂是进一步促进光敏剂的作用的化合物。优选根据保护膜的种类,配合这样的光敏剂、进一步配合光敏助剂。
- [0092] 光敏剂优选为对比380nm长的波长的光显示最大吸收的化合物。上述光阳离子聚合引发剂(B)在300nm附近或比其短的波长处显示最大吸收,感应其附近的波长的光,生成阳离子或路易斯酸,引发光阳离子固化性成分(A)的阳离子聚合,但如果配合上述光敏剂,则也可感应比其更长的波长、特别是比380nm更长的波长的光。所述光敏剂可有效利用蒽系化合物。蒽系光敏剂的具体例子如以下化合物。

- [0093] 9,10-二甲氧基蒽、
- [0094] 9,10-二乙氧基蒽、
- [0095] 9,10-二丙氧基蒽、
- [0096] 9,10-二异丙氧基蒽、
- [0097] 9,10-二丁氧基蒽、
- [0098] 9,10-二戊氧基蒽、
- [0099] 9,10-二己氧基蒽、
- [0100] 9,10-二(2-甲氧基乙氧基)蒽、
- [0101] 9,10-二(2-乙氧基乙氧基)蒽、
- [0102] 9,10-二(2-丁氧基乙氧基)蒽、
- [0103] 9,10-二(3-丁氧基丙氧基)蒽、
- [0104] 2-甲基-或2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、
- [0105] 2-甲基-或2-乙基-9,10-二乙氧基蒽、
- [0106] 2-甲基-或2-乙基-9,10-二丙氧基蒽、
- [0107] 2-甲基-或2-乙基-9,10-二异丙氧基蒽、
- [0108] 2-甲基-或2-乙基-9,10-二丁氧基蒽、
- [0109] 2-甲基-或2-乙基-9,10-二戊氧基蒽、
- [0110] 2-甲基-或2-乙基-9,10-二己氧基蒽等。

[0111] 通过在光固化性粘合剂中配合上述光敏剂,与不配合的情形相比,粘合剂的固化性提高。相对于100重量份光阳离子固化性成分(A),通过配合0.1重量份以上的光敏剂,则可表现上述效果。另一方面,若光敏剂的配合量增多,则存在低温保管时发生析出等问题,因此其量优选相对于100重量份光阳离子固化性成分(A),为2重量份以下。从保持偏振片的中性灰色的观点考虑,在偏振器与保护膜的粘合力保持适度的范围内,减少光敏剂的配合量较为有利,例如,相对于100重量份光阳离子固化性成分(A),可以使光敏剂的量为0.1-0.5重量份,进一步优选0.1-0.3重量份的范围。

[0112] 下面对光敏助剂进行说明。光敏助剂也有各种,可有效利用蒽系化合物。蒽系光敏助剂的具体例子有以下所述化合物。

- [0113] 4-甲氧基-1-萘酚、
- [0114] 4-乙氧基-1-萘酚、
- [0115] 4-丙氧基-1-萘酚、
- [0116] 4-丁氧基-1-萘酚、
- [0117] 4-己氧基-1-萘酚、
- [0118] 1,4-二甲氧基萘、
- [0119] 1-乙氧基-4-甲氧基萘、
- [0120] 1,4-二乙氧基萘、
- [0121] 1,4-二丙氧基萘、
- [0122] 1,4-二丁氧基萘等。

[0123] 通过在光固化性粘合剂中配合蒽系光敏助剂,与不配合的情形相比,粘合剂的固化性提高。相对于100重量份光阳离子固化性成分(A),通过配合0.1重量份以上蒽系光敏助

剂,由此可表现上述效果。另一方面,若蔡系光敏助剂的配合量增多,则出现低温保管时发生析出等问题,因此其量优选相对于100重量份光阳离子固化性成分(A),为5重量份以下,更进一步优选3重量份以下。

[0124] (光固化性粘合剂的物性)

[0125] 本发明的光固化性粘合剂如之前所述,用于将保护膜贴合于由聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器上。在这些偏振器和保护膜中的至少一个贴合面上涂布该粘合剂,然后经由该粘合剂层使两者叠合,使粘合剂固化。为了提高对偏振器和/或保护膜的涂布适用性,优选该粘合剂的粘度低。本发明中,通过以规定比例配合上述说明的特定的3种化合物作为光阳离子固化性成分(A),光固化性粘合剂的粘度降低,涂布适用性得到改善。具体来说,该光固化性粘合剂在25℃下的粘度可以为100MPa·秒以下。

[0126] 另外,在提高偏振器与保护膜之间的密合性方面,使该粘合剂固化得到的粘合剂层的储能模量越高越优选。本发明中,仍然是通过以规定比例配合上述说明的特定的3种化合物作为光阳离子固化性成分(A),如上所述,使固化前的粘度保持较低值,保持涂布适用性,同时可提高固化物的储能模量。具体来说,该光固化性粘合剂的固化物在80℃下可显示1,000MPa以上的储能模量。

[0127] [偏振片]

[0128] 本发明中,经由以上说明的光固化性粘合剂,在由聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器的至少一个面上贴合由透明树脂制成的保护膜,使该光固化性粘合剂固化,制成偏振片。本发明中如上所述,可以提高作为光固化性粘合剂的固化物的粘合剂层的储能模量,提高偏振器与保护膜之间的密合性。因此,偏振器与保护膜之间的180度剥离试验得到粘合强度可以是0.6N/25mm以上。这里,180度剥离试验是按照JIS K 6854-2:1999“粘合剂-剥离粘合强度试验方法-第2部:180度剥离”进行的。

[0129] 以下对构成本发明的偏振片的偏振器和保护膜进行说明,进一步对偏振片的制造方法简单说明。

[0130] (偏振器)

[0131] 偏振器由吸附了二色性染料并取向的聚乙烯醇系树脂膜构成。构成偏振器的聚乙烯醇系树脂通过使聚乙酸乙烯基酯系树脂皂化获得。聚乙酸乙烯基酯系树脂除乙酸乙烯基酯的均聚物—聚乙酸乙烯基酯之外,也可以是乙酸乙烯基酯以及可与其共聚的其它单体的共聚物。与乙酸乙烯基酯共聚的其它单体例如可举出:不饱和羧酸类、烯烃类、乙烯基醚类、不饱和磺酸类等。聚乙烯醇系树脂的皂化度通常为85-100摩尔%、优选98-100摩尔%的范围。聚乙烯醇系树脂可以进一步被改性,例如可以使用用醛类改性的聚乙烯醇缩甲醛或聚乙烯醇缩醛等。聚乙烯醇系树脂的聚合度通常为1,000-10,000,优选1,500-5,000的范围。

[0132] 偏振器经由以下工序制造:将上述聚乙烯醇系树脂膜单轴拉伸的工序;将聚乙烯醇系树脂膜用二色性染料染色,使该二色性染料吸附的工序;将吸附了二色性染料的聚乙烯醇系树脂膜用硼酸水溶液处理的工序。

[0133] 单轴拉伸可以在利用二色性染料染色之前进行,也可以与利用二色性染料染色同时进行,还可以在利用二色性染料染色之后进行。在利用二色性染料染色之后进行单轴拉伸时,该单轴拉伸可以在硼酸处理之前进行,也可以在硼酸处理期间进行。当然,也可以在这些多个阶段中进行单轴拉伸。为了单轴拉伸,可以是在周速不同的辊之间沿单轴拉伸,也

可以使用热辊沿单轴拉伸。还可以是在大气中进行拉伸的干式拉伸,也可以是在用溶剂溶胀的状态下进行拉伸的湿式拉伸。拉伸倍率通常为4-8倍左右。

[0134] 为了将聚乙烯醇系树脂膜用二色性染料染色,例如可以将聚乙烯醇系树脂膜浸泡于含有二色性染料的水溶液中。二色性染料具体可使用碘或二色性有机染料。

[0135] 使用碘作为二色性染料时,通常采用在含有碘和碘化钾的水溶液中浸泡聚乙烯醇系树脂膜进行染色的方法。该水溶液中碘的含量通常是相对于100重量份水为0.01-0.5重量份左右,碘化钾的含量通常是相对于100重量份水为0.5-10重量份左右。该水溶液的温度通常为20-40℃左右,另外,在该水溶液中的浸泡时间(染色时间)通常为30-300秒左右。

[0136] 而使用二色性有机染料作为二色性染料时,通常采用将聚乙烯醇系树脂膜浸泡于含有水溶性的二色性有机染料的水溶液中进行染色的方法。该水溶液中的二色性有机染料的含量通常是相对于100重量份水为 1×10^{-3} - 1×10^{-2} 重量份左右。该水溶液可以含有硫酸钠等的无机盐。该水溶液的温度通常为20-80℃左右,另外,在该水溶液中的浸泡时间(染色时间)通常为30-300秒左右。

[0137] 利用二色性染料染色后的硼酸处理是通过将染色了的聚乙烯醇系树脂膜浸泡于硼酸水溶液中进行的。硼酸水溶液中的硼酸的含量通常是相对于100重量份水为2-15重量份左右,优选5-12重量份左右。使用碘作为二色性染料时,优选该硼酸水溶液含有碘化钾。硼酸水溶液中的碘化钾的含量通常是相对于100重量份水为2-20重量份左右,优选5-15重量份。在硼酸水溶液中的浸泡时间通常为100-1,200秒左右,优选150-600秒左右,进一步优选200-400秒左右。硼酸水溶液的温度通常为50℃以上,优选50-85℃。

[0138] 硼酸处理后的聚乙烯醇系树脂膜通常进行水洗处理。水洗处理例如可通过将硼酸处理后的聚乙烯醇系树脂膜浸泡于水中进行。水洗后实施干燥处理,得到偏振器。水洗处理时的水的温度通常为5-40℃左右,浸泡时间通常为2-120秒左右。之后进行的干燥处理通常使用热风干燥机或远红外线加热器进行。干燥温度通常为40-100℃。干燥处理的时间通常为120-600秒左右。

[0139] 上述得到的由聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器的厚度可以为10-50μm左右。

[0140] (保护膜)

[0141] 经由之前说明的光固化性粘合剂,在以上说明的由聚乙烯醇系树脂膜制成的偏振器上贴合保护膜,使光固化性粘合剂固化,制成偏振片。保护膜可以由以目前作为偏振片的保护膜最广泛使用的三乙酰纤维素为代表的乙酰纤维素系树脂膜、或比三乙酰纤维素透湿度低的树脂膜构成。三乙酰纤维素的透湿度大约为400g/m²/24小时左右。

[0142] 在一个优选的方案中,与偏振器的至少一个面贴合的保护膜由乙酰纤维素系树脂构成。特别是与偏振器的一个面贴合的保护膜可以由配合有紫外线吸收剂的乙酰纤维素系树脂构成。在另一个优选方案中,与偏振器的至少一个面贴合的保护膜由比三乙酰纤维素的透湿度低的树脂膜、例如透湿度为300g/m²/24小时以下的树脂膜构成。构成上述透湿度低的树脂膜的树脂可举出:非晶性聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、链状聚烯烃系树脂等。其中,优选使用非晶性聚烯烃系树脂、聚酯系树脂和链状聚烯烃系树脂。在进一步优选的一个方案中,经由上述粘合剂层在偏振器的一个面贴合由乙酰纤维素系树脂制成的保护膜,同样地,经由上述粘合剂层在偏振器的另一面贴合由上述的透湿度低的透明树脂制成的保护膜。

[0143] 乙酰纤维素系树脂是纤维素中的羟基的至少一部分被乙酸酯化得到的树脂,可以是使一部分被乙酸酯化、另一部分被其它的酸酯化的混合酯。乙酰纤维素系树脂的具体例子可举出:三乙酰纤维素、二乙酰纤维素、纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯等。

[0144] 非晶性聚烯烃系树脂是具有如降冰片烯或四环十二碳烯(别名二甲基桥八氢萘)、或在它们上结合有取代基的化合物这样的、环状烯烃的聚合单元的聚合物,可以是使链状烯烃和/或芳族乙烯基化合物与环状烯烃共聚得到的共聚物。为环状烯烃的均聚物、或2种以上环状烯烃的共聚物时,由于开环聚合而残留有双键,因此,对其加氢的产物通常用作非晶性聚烯烃系树脂。其中代表性的为热塑性降冰片烯系树脂。

[0145] 聚酯系树脂是通过二元酸与二元醇的缩聚得到的聚合物,代表性的为聚对苯二甲酸乙二醇酯。丙烯酸系树脂是以甲基丙烯酸甲酯为主要单体的聚合物,除甲基丙烯酸甲酯的均聚物之外,还可以是甲基丙烯酸甲酯与如丙烯酸甲酯这样的丙烯酸酯或芳族乙烯基化合物等的共聚物。聚碳酸酯系树脂是主链具有碳酸酯键($-O-CO-O-$)的聚合物,其代表性的是双酚A与光气缩聚得到的树脂。链状聚烯烃系树脂是以如乙烯或丙烯的链状烯烃为主要单体的聚合物,可以是均聚物或共聚物。其中,代表性的是丙烯的均聚物、或在丙烯中共聚少量的乙烯得到的共聚物。

[0146] 上述保护膜在与偏振器贴合的面的相对面上可具有如硬质涂层、防反射层、防眩层或抗静电层这样的各种表面处理层。保护膜包含形成了这样的表面处理层的情形,其厚度可以为5-150 μm 左右。其厚度优选10 μm 以上,还优选120 μm 以下,进一步优选100 μm 以下。

[0147] (偏振片的制造方法)

[0148] 在偏振片制造时,将上述说明的光固化性粘合剂的涂布层形成于偏振器与保护膜的贴合面的一方或两方,经由该涂布层,将偏振器与保护膜贴合,通过活性能量射线的照射使这样形成的未固化的光固化性粘合剂的涂布层固化,使保护膜牢固贴合于偏振器上。光固化性粘合剂的涂布层可以在偏振器的贴合面上形成,也可以在保护膜的贴合面上形成。涂布层的形成例如可利用刮漆刀、绕线棒刮涂器、模涂机、缺角轮涂布机、凹版涂布机等各种涂布方式。还可以采用将偏振器和保护膜以两者的贴合面为内侧的形式连续供给,同时使粘合剂在其之间流延的方式。各涂布方式均有各自最佳的粘度范围,因此,使用溶剂进行粘度调节也是有效的技术。为此,溶剂要采用不会使偏振器的光学性能降低、可良好溶解光固化性粘合剂的溶剂,其种类没有特别限定,例如可以使用以甲苯为代表的烃类、以乙酸乙酯为代表的酯类等有机溶剂。粘合剂层的厚度通常为20 μm 以下,优选10 μm 以下,进一步优选5 μm 以下。若粘合剂层变厚,则粘合剂的反应率降低,偏振片的耐湿热性有变差的倾向。

[0149] 在将偏振器与保护膜粘合时,在形成粘合剂的涂布层之前,可以对两者的贴合面的一方或两方实施如电晕放电处理、等离子体处理、火焰处理、底漆处理或锚固涂布处理这样的易粘合处理。

[0150] 对光固化性粘合剂的涂布层照射活性能量射线用的光源只要是产生紫外线、电子射线、X射线等的光源即可。特别适合使用在波长400nm以下具有发光分布的、例如低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、化学灯、黑光灯、微波激发汞灯、金属卤素灯等。活性能量射线对光固化性粘合剂的照射强度根据每种目标组合物而确定,没有特别限定,优选对光阳离子聚合引发剂的活化有效的波长区域的照射强度为0.1-100mW/cm²。若对光固化性粘合剂的光照射强度过小,则反应时间过长,而若该光照射强度过大,则由灯辐射的热和

光固化性粘合剂聚合时的发热可能导致光固化性粘合剂的黄变或偏振器的劣化。对光固化性粘合剂的光照射时间受每种所要固化的组合物的控制,也是没有特别限定,优选设定为:以照射强度与照射时间的乘积表示的累积光量为 $10\sim 5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。若对光固化性粘合剂的累积光量过小,则来自光阳离子聚合引发剂的活性种的产生不足,所得粘合剂层的固化可能不充分,而如果增大其累积光量,则照射时间非常长,生产性提高方面不利。

[0151] 在偏振器的两面贴合保护膜时,活性能量射线的照射可以由任意的保护膜侧进行,例如,在一侧的保护膜含有紫外线吸收剂、另一侧的保护膜不含有紫外线吸收剂时,由不含有紫外线吸收剂的保护膜侧照射活性能量射线,这可以有效利用所照射的活性能量射线,提高固化速度,优选。

[0152] [层叠光学构件]

[0153] 本发明的偏振片可以层叠偏振片以外的具有光学功能的光学层,制成层叠光学构件。典型的是经由粘合剂或胶粘剂,在偏振片的保护膜上层叠贴合光学层,由此制成层叠光学构件,除此之外,例如可经由光固化性粘合剂,在偏振器的一个面上贴合保护膜,经由粘合剂或胶粘剂,在偏振器的另一面上层叠贴合光学层。后者的情况下,如果用于贴合偏振器与光学层的粘合剂使用本发明所规定的光固化性粘合剂,则该光学层同时也成为本发明所规定的保护膜。

[0154] 层叠于偏振片上的光学层的例子可举出:相对于配置于液晶元件背面一侧的偏振片,层叠于该偏振片的与面向液晶元件一侧相反的一侧的反射层、半透射反射层、光扩散层、集光板、提高亮度膜等。而对于配置于液晶元件前面一侧的偏振片和配置于液晶元件背面一侧的偏振片的任意偏振片,还有层叠于该偏振片面向于液晶元件一侧的相位差膜等。

[0155] 反射层、半透射反射层或光扩散层分别是为了制作反射型的偏振片(光学构件)、半透射反射型的偏振片(光学构件)或扩散型的偏振片(光学构件)而设的。反射型的偏振片用于通过反射来自视认侧的入射光而进行显示的类型的液晶显示装置,可以省略背光等光源,因此容易使液晶显示装置薄型化。而半透射型的偏振片用于在亮处作为反射型、在暗处用来自背光的光进行显示的类型的液晶显示装置。作为反射型偏振片的光学构件例如可以是在偏振器的保护膜上附设由铝等金属形成的箔或蒸镀膜,形成反射层。作为半透射型偏振片的光学构件,是将上述反射层制成半透明反射镜,或者将含有珠光颜料、显示半透射性的反射板与偏振片粘合而形成的。另一方面,作为扩散型偏振片的光学构件,例如是采用对偏振片上的保护膜实施消光处理的方法;涂布含微粒的树脂的方法;粘合含微粒的膜的方法等各种方法,在表面形成微细凹凸结构。

[0156] 还可进一步形成发挥反射扩散两用偏振片的作用的光学构件,这种情况下,例如可采用在扩散型偏振片的微细凹凸结构面上设置反映了该凹凸结构的反射层等的方法。微细凹凸结构的反射层具有通过散射来使入射光扩散、防止方向性或眩光、可抑制明暗不均等的优点。另外,含有微粒的树脂层或膜在入射光及其反射光透过含微粒的层时发生扩散,也具有可抑制明暗不均等的优点。反映表面微细凹凸结构的反射层例如可通过真空蒸镀、离子镀敷、或者如溅射这样的蒸镀或镀层等方法,直接将金属设于微细凹凸结构的表面来形成。为了形成表面微细凹凸结构而配合的微粒例如可以是如平均粒径为 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ 的二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化铟、氧化镉、氧化铋等的无机系微粒,如交联或非交联的聚合物的有机系微粒等。

[0157] 集光板是以光路控制等为目的而使用的,因此可以制成棱镜阵列板或透镜阵列板或附设点的板等的形式。

[0158] 提高亮度膜的目的是用于液晶显示装置的亮度的提高,因此其例子可举出:设计成将折射率的各向异性互相不同的膜多片层叠、产生反射率的各向异性的反射型偏振光分离片;在膜基材上支撑胆甾相液晶聚合物的取向膜或该取向液晶层而成的圆偏振光分离片等。

[0159] 另一方面,发挥光学层作用的上述相位差膜的目的是用于液晶元件的相位差补偿等。其例子可以举出:由各种塑料的拉伸膜等形成的双折射性膜、取向并固定盘状液晶或向列相液晶的膜、在膜基材上形成了上述液晶层的材料等。在膜基材上形成液晶层时,优选使用三乙酰纤维素等纤维素系树脂膜作为膜基材。

[0160] 形成双折射性膜的塑料例如可举出:如非晶性聚烯烃系树脂、聚碳酸酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚丙烯之类的链状聚烯烃系树脂,聚乙烯醇、聚苯乙烯、多芳基化合物、聚酰胺等。应予说明,拉伸膜可以通过单轴或双轴等适当的方式处理得到。相位差膜的目的是进行宽带化等光学特性的控制,可以将2片以上组合使用。

[0161] 在层叠光学构件中,含有相位差膜作为偏振片以外的光学层,这在应用于液晶显示装置时可有效地进行光学保障,因此优选使用。相位差膜的相位差值(面内和厚度方向)可根据所应用的液晶元件选择最佳值。

[0162] 层叠光学构件可以是将偏振片、与根据使用目的从上述各种光学层中选择的1层或2层以上组合,制成2层或3层以上的层叠体。这种情况下,形成层叠光学构件的各种光学层使用粘合剂或胶粘剂,与偏振片形成一体,为此而使用的粘合剂或胶粘剂只要可良好形成粘合剂层或胶粘剂层即可,没有特别限定。从粘合操作的简便性或防止光学偏差的发生等考虑,优选使用胶粘剂(也称为压敏粘合剂)。胶粘剂可使用以丙烯酸系聚合物、或有机硅系聚合物、聚酯、聚氨酯、聚醚等作为原料聚合物的材料。其中,如丙烯酸系胶粘剂,优选选择光学透明性优异、保持适度的浸润性或聚集力、与基材的粘合性也优异、并且具有耐候性或耐热性等、在加热或加湿的条件下不发生翘起或剥落等剥离问题而使用。丙烯酸系胶粘剂中,丙烯酸系共聚物可用作原料聚合物,该丙烯酸系共聚物配合了具有甲基或乙基或丁基等碳原子数为20以下的烷基的(甲基)丙烯酸的烷基酯、以及由(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸羟基乙酯等制成的含官能基团的丙烯酸系单体,其玻璃化转变温度优选为25℃以下,进一步优选0℃以下,重均分子量为10万以上。

[0163] 在偏振片上形成粘合剂层,例如可通过以下方式进行:在甲苯或乙酸乙酯等有机溶剂中溶解或分散胶粘剂组合物,制备10-40重量%的溶液,将其直接涂布于偏振片上的方式;或者预先在保护膜上形成胶粘剂层,将其转移贴合至偏振片上的方式等。胶粘剂层的厚度根据其粘合力等决定,1-50μm左右的范围较为适当。

[0164] 还可根据需要,在胶粘剂层中配合由玻璃纤维或玻璃珠、树脂珠、金属粉或其它无机粉末等制成的填充剂,颜料或着色剂,抗氧化剂,紫外线吸收剂等。紫外线吸收剂有:水杨酸酯系化合物或二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、镍络合盐系化合物等。

[0165] 层叠光学构件可配置在液晶元件的一侧或两侧。所使用的液晶元件是任意的,例如为以薄膜晶体管型为代表的有源矩阵驱动型的、以超扭曲向列型为代表的单纯矩阵驱动

型的等,可使用各种液晶元件形成液晶显示装置。层叠光学构件与液晶元件的粘合通常使用与上述同样的胶粘剂。

实施例

[0166] 以下给出实施例,进一步具体说明本发明,但本发明并不受这些实施例的限定。例中,如无特别限定,表示含量以及使用量的%和份均为重量基准。在以下例子中使用的光阳离子固化性成分和光阳离子聚合引发剂如下所示,分别以以下符号表示。

[0167] (A)光阳离子固化性成分

[0168] (a1)3,4-环氧基环己烷甲酸3,4-环氧基环己基甲酯[上式(I)中, $R^1=R^2=H$ 、 $X=-COOCH_2-$ 的化合物]

[0169] (a2)1,4-丁烷二醇二缩水甘油基醚[上式(II)中, $Z=-(CH_2)_4-$ 的化合物]

[0170] (a3) 2-乙基己基缩水甘油基醚[上式(III)中, $R^3=CH_3(CH_2)_3-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$ 的化合物]。

[0171] (B)光阳离子聚合引发剂(表中简称为“引发剂”)

[0172] (b1)三芳基铈六氟磷酸盐。

[0173] [实施例1和2以及比较例1-9]

[0174] (1)光固化性粘合剂的制备

[0175] 按照表1所示配比(单位为份)将各成分混合,然后脱泡,制备光固化性粘合剂液。应予说明,光阳离子聚合引发剂(b1)以50%碳酸亚丙酯溶液的形式配合,表1以其固形物量表示。

[0176] [表1]

例 No.	光阳离子固化性成分			引发剂
	(a 1)	(a 2)	(a 3)	(b 1)
实施例 1	75	20	5	2.25
# 2	70	20	10	2.25
比较例 1	80	20		2.25
# 2	70	30		2.25
# 3	50	50		2.25
# 4	80		20	2.25
# 5	70		30	2.25
# 6	85	10	5	2.25
# 7	80	10	10	2.25
# 8	70	10	20	2.25
# 9	60	20	20	2.25

[0178] (2)粘合剂液在25℃下的粘度测定

[0179] 对于上述制备的各粘合剂液,使用Anton Paar社制造的旋转式粘弹性测定装置“Physica MCR 301”,测定温度25℃下的粘度。结果如表2所示。

[0180] (3)固化物在80℃下的储能模量的测定

[0181] 使用涂布机[刮棒涂布机,第一理化(株)制造],在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜[商品名“东洋纺エステルフィルム E7002E7002”,东洋纺织(株)制造]的一个面上涂布上述(1)中

制备的各粘合剂液,使固化后的膜厚约为30 μm 。接着,用フュージョンUVシステムズ社制造的“Dバルブ”照射紫外线,累积光量为3,000 mJ/cm^2 ,使粘合剂固化。将其切裁成5mm $\times$ 30mm大小,剥离聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,得到粘合剂的固化膜。使用アイテール计测控制(株)制造的动态粘弹性测定装置“DVA-220”,以夹具间隔2cm夹持该固化膜,使其长边为拉伸方向,拉伸与收缩的频率为1Hz,将升温速度设定为3 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$,求出温度80 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量。结果如表2所示。

[0182] (4)偏振片的制造

[0183] 对含有紫外线吸收剂的厚度80 μm 的三乙酰纤维素膜[商品名“コニカタック KC8UX2MV”, コニカミノルタオプト(株)制造]的表面实施电晕放电处理,用绕线棒涂布机,在该电晕放电处理面上涂布上述制备的各粘合剂液,使固化后的膜厚约2 μm 。在该粘合剂层上贴合厚度28 μm 的聚乙烯醇-碘系偏振器。还对由乙酰纤维素系树脂制成的厚度40 μm 的相位差膜[商品名“N-TAC KC4FR-1”, コニカミノルタオプト(株)制造]的表面实施电晕放电处理,使用刮棒涂布机,与上述同样地在该电晕放电处理面上涂布粘合剂液,使固化后的膜厚约2 μm 。将上述制备的三乙酰纤维素膜贴合在一个面上的偏振器的偏振器一侧贴合在该粘合剂层上,制作层叠物。使用带有传送带的紫外线照射装置(灯使用フュージョンUVシステムズ社制造的“Dバルブ”),由该层叠物的乙酰纤维素系相位差膜一侧照射紫外线,累积光量为250 mJ/cm^2 ,使粘合剂固化。这样,制作了偏振器两面贴合了保护膜的偏振片。

[0184] (5)180度剥离试验

[0185] 将上述(4)中制作的偏振片切裁成长200mm $\times$ 宽25mm的大小。在乙酰纤维素系相位差膜一侧设置丙烯酸系的胶粘剂层,作为用于测定该乙酰纤维素系相位差膜与偏振器之间的剥离强度的试验片,与此相独立的,在厚度80 μm 的三乙酰纤维素膜一侧设置丙烯酸系的胶粘剂层,作为用于测定厚度80 μm 的三乙酰纤维素膜与偏振器之间的剥离强度的试验片。将各试验片的胶粘剂层粘贴于玻璃板上,在偏振器和胶粘剂一侧的保护膜(乙酰纤维素系相位差膜或厚度80 μm 的三乙酰纤维素膜)之间插入裁刀的刀刃,由端部沿长度方向剥开30mm,将该剥开的部分用试验机的夹具部夹持。将该状态的试验片在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度55%的气氛中、按照JIS K6854-2:1999“粘合剂-剥离粘合强度试验方法-第2部:180度剥离”,以夹具移动速度300mm/分钟进行180度剥离试验,求出除去夹具部的30mm之外的170mm长度的平均剥离力。结果如表2所示。表2的180度剥离强度项中,“N-TAC/PVA”一行表示上述乙酰纤维素系相位差膜与聚乙烯醇-碘系偏振器之间的剥离强度,“TAC/PVA”一行表示上述厚度80 μm 的三乙酰纤维素膜与聚乙烯醇-碘系偏振器之间的剥离强度。

[0186] (6)通过冷热冲击试验评价偏振片的耐久性

[0187] 将上述(4)中制作的偏振片切裁成170mm $\times$ 110mm的大小,在乙酰纤维素系相位差膜一侧设置丙烯酸系的胶粘剂层,将该胶粘剂层粘贴于玻璃板上,进行冷热冲击试验(热冲击试验)。冷热冲击试验是将贴合于上述玻璃板上的偏振片样品在-35 $^{\circ}\text{C}$ 下保持1小时,接着升温至70 $^{\circ}\text{C}$,保持1小时,将该操作作为1个周期,将其反复进行合计300个周期。分别对各6片偏振片样品进行该试验,以试验后观察到偏振器有破裂的数目相对于全体样品数目(6)的比例进行评价。结果如表2所示。

[0188] [表2]

[0189]

例 No.	粘合剂液的 粘度 (mPa·sec)	固化物的 储能模量 (MPa)	180度剥离强度		冷热冲击试验后的 偏振器的破裂数目
			N-TAC/PVA (N/25mm)	TAC/PVA (N/25mm)	
实施例 1	60	1,790	0.75	1.18	0/6
" 2	47	1,440	1.05	1.38	0/6
比较例 1	103	1,950	0.38	0.38	0/6
" 2	75	1,590	0.55	0.41	0/6
" 3	54	920	0.61	0.46	2/6
" 4	52	253	0.38	0.17	6/6
" 5	28	66	0.63	0.09	6/6
" 6	94	2,150	0.39	0.35	0/6
" 7	66	1,590	0.35	0.40	0/6
" 8	36	550	1.69	0.97	5/6
" 9	28	110	1.58	0.42	6/6

[0190] 由表1和表2可知,在光阳离子固化性成分(A)为(a1)和(a2)的二元系的比较例1-2中,对于保护膜与偏振器之间的剥离强度,在N-TAC/PVA之间以及TAC/PVA之间均不超过0.6N/25mm。比较例3中,粘合剂固化物的弹性模量低,冷热冲击试验中偏振器有破裂。在光阳离子固化性成分(A)为(a1)和(a3)的二元系的比较例4和5中,粘合剂固化物的弹性模量低,在冷热冲击试验中偏振器破裂。在光阳离子固化性成分(A)为(a1)和(a2)和(a3)的三元系的情况下,配合了20份[在光阳离子固化性成分(A)中为20%](a3)的比较例8和9也是粘合剂固化物的弹性模量低,因此在冷热冲击试验中偏振器破裂。而(a1)的配合量为80份以上[在光阳离子固化性成分(A)中为80%以上]的比较例6和7中,保护膜与PVA之间的剥离强度未达到0.6N/25mm以上。与此相对,如实施例1和2,以规定比例配合(a1)和(a2)和(a3)的粘合剂是低粘度的,该固化物具有高弹性模量,因此偏振器难以破裂,可获得密合性高的偏振片。