

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】令和3年5月20日(2021.5.20)

【公開番号】特開2019-196468(P2019-196468A)
【公開日】令和1年11月14日(2019.11.14)
【年通号数】公開・登録公報2019-046
【出願番号】特願2018-92443(P2018-92443)
【国際特許分類】

C 0 9 J 7/38 (2018.01)
C 0 9 J 201/00 (2006.01)
C 0 9 J 11/04 (2006.01)
G 0 2 B 5/30 (2006.01)
C 0 9 J 7/20 (2018.01)

【F I】

C 0 9 J 7/38
C 0 9 J 201/00
C 0 9 J 11/04
G 0 2 B 5/30
C 0 9 J 7/20

【手続補正書】

【提出日】令和3年4月6日(2021.4.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

前記第1面の第1屈折率と第2面の第2屈折率の差が0.02~0.45であることを特徴とする請求項1記載の粘着剤層。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

前記第2面の第2屈折率が1.45以下であることを特徴とする請求項1または2記載の粘着剤層。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項6】

前記ベースポリマーの屈折率が1.40~1.55であり、前記低屈折率材料の屈折率が1.10~1.45であることを特徴とする請求項4または5記載の粘着剤層。

【手続補正4】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 7】

前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈折率材料の屈折率の差が $0.07 \sim 0.45$ であることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の粘着剤層。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 8】

前記低屈折率材料が、平均粒子径が $10 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ の粒子であることを特徴と請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の粘着剤層。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 9】

前記低屈折率材料は、 MgF_2 、 CaF_2 及び Na_3AlF_6 からなる群から選択された少なくとも 1 つの無機粒子、多孔質シリカ粒子、中空ナノシリカ粒子、並びに中空ポリマー粒子からなる群から選択された少なくとも 1 つの粒子であることを特徴とする請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の粘着剤層。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の粘着剤層、請求項 1 8 もしくは 1 9 記載の粘着剤層付光学フィルム、または請求項 2 0 記載の光学積層体を有することを特徴とする画像表示装置。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 5】

前記粘着剤層において、前記ベースポリマーの屈折率が $1.40 \sim 1.55$ であり、前記低屈折率材料の屈折率が $1.10 \sim 1.45$ であることが好ましい。また前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈折率材料の屈折率の差が $0.07 \sim 0.45$ であることが好ましい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 6】

前記低屈折率材料としては、平均粒子径が $10 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ の粒子が挙げられる。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

前記低屈折率材料としては、 MgF_2 、 CaF_2 及び Na_3AlF_6 からなる群から選択された少なくとも1つの無機粒子、多孔質シリカ粒子、中空ナノシリカ粒子、並びに中空ポリマー粒子からなる群から選択された少なくとも1つの粒子が挙げられる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

また前記粘着剤層1において、図1に示すように、前記第2面f2側に低屈折率材料2が分散している場合には、基盤1aを形成する粘着剤組成物中のベースポリマーの屈折率が1.40~1.55であり、前記基盤1aにおいて、前記第2面f2の側で分散している低屈折率材料2の屈折率は1.10~1.45であることが好ましい。前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈折率材料2の屈折率の差は0.07~0.45であることが好ましい。前記ベースポリマーの屈折率は、さらには1.40~1.52が好ましく、さらには1.40~1.50が好ましい。前記低屈折率材料2の屈折率は、さらには1.14~1.42が好ましく、さらには1.18~1.40が好ましい。前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈折率材料2の屈折率の差はさらには0.07~0.35が好ましく、さらには0.10~0.30が好ましい。前記低屈折率材料2は屈折率が低い方が低添加量で屈折率を下げられるが、一方、ベースポリマー（粘着剤層1a）の屈折率と前記低屈折率材料2の屈折率の差が大きくなって、散乱（ヘイズ）が生じやすい傾向にあるため、前記屈折率差は大きくなりすぎないように調整することが好ましい。前記屈折率は、材料を単層膜とした場合について、分光エリプソメトリ法により23の環境下で測定したD線の屈折率値として示すことができる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

前記低屈折率材料2としては、平均粒子径が10nm~150nmの粒子を用いることができる。前記範囲の平均粒子径の粒子は、粘着剤層1の第2面f2側に分散している場合にも、粘着剤層1のヘイズを低く抑え、全光線透過率を高く維持するうえで好ましい。前記平均粒子径は20nm~100nmであることが好ましく、さらには20nm~90nmであることが好ましい。前記粒子の平均粒子径は、動的光散乱法による粒度分布径測定装置によって測定された値である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

前記低屈折率材料2としては、例えば、 MgF_2 （屈折率1.38）、 CaF_2 （屈折率1.43；蛍石）、 Na_3AlF_6 （屈折率1.34；ヘキサフルオロアルミン酸ナトリウム（氷晶石））等が挙げられる。これら材料（例えば粒子）は、1種を単独でまたは2

種以上を合わせて用いることができる。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

また、前記低屈折率材料2としては、例えば、中空粒子を用いることができる。中空粒子は、無機粒子、ポリマー粒子のいずれでもよい。中空粒子は、粒子内に屈折率の低い空隙空間を有しているため、中空粒子の屈折率は中空粒子を形成する成分の屈折率よりも低くなる。例えば、シリカの屈折率は1.46であるが、中空ナノシリカ粒子（屈折率1.24、商品名：スルーリア5320、粒径75nm、日揮触媒化成株式会社製）、多孔質シリカ粒子を低屈折率材料として用いることができる。その他、中空ポリマー微粒子（屈折率1.32、商品名：テクポリマーNH 品番XX-255AA、粒径80nm、中空率39%、積水化成株式会社製）を例示することができる。なお、中空粒子を低屈折の表面処理層に設けた場合には、中空材料であるため強度、耐擦傷性に課題があったが、本発明における中空粒子（低屈折率材料2）は、粘着剤層1中に添加（含浸）する形態であるため、強度、耐擦傷性の課題を考慮することなく適用可能である。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

また、前記低屈折率材料2としては、フルオロアルキル基含有のオリゴマー、ポリシロキサン樹脂のオリゴマー等を用いることができる。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

なお、前記粘着剤層1における低屈折率材料2の割合は、前記第1面f1側の第1屈折率 n_1 と前記第2面f2の第2屈折率 n_2 が、 $n_1 > n_2$ の関係を満足していれば特に制限されはない。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

一方、工程(2)として、前記粘着剤組成物に用いたベースポリマーの屈折率よりも、低い屈折率を有する低屈折率材料2を分散させた分散液10を準備する（図示なし）。分散液に用いる分散媒としては、低屈折率材料2を分散させることができ、かつ、ベース粘着剤層1'に浸透することができるものが用いられ、低屈折率材料の種類、ベース粘着剤層を形成する粘着剤組成物の種類に応じて適時に選択される。分散媒中の低屈折率材料の濃度は、例えば、0.1～10重量%に調整するのが好ましい。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

次いで、工程(3)として、前記ベース粘着剤層1'における第2面f2'に、前記分散液10を塗布して、当該分散液10に含まれる前記低屈折率材料2を、前記ベース粘着剤層1'の前記第2面f2'から厚み方向に浸透させる。図3の(3)-1は分散液10をベース粘着剤層1'に塗布した直後、(3)-2は低屈折率材料2がベース粘着剤層1'に浸透した状態を示す。ベース粘着剤層1'の前記第2面f2'の側は、分散液10の分散媒により膨潤され、その過程で分散液10内の低屈折率材料2が、ベース粘着剤層1'内に浸透する。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0124】

(粘着剤層(C)の製造)

前記粘着剤組成物(C:溶液)を、離型フィルムの剥離処理面上に、上に、乾燥後の厚さが $23\mu\text{m}$ となるように塗布した後、100で3分間乾燥させて溶媒を除去して、粘着剤層(C)を得た。その後、50で48時間加熱して架橋処理を行った。得られた粘着剤層(C)の露出面には、別の離型フィルムを剥離処理面が前記露出面側になるようにして被覆して、粘着剤層(C)の両面に離型フィルムが設けられた粘着シート(基材レスタイプ、粘着剤層の厚み: $23\mu\text{m}$)を作製した。粘着剤層(C)のアップ屈折率計により23の環境下で測定したD線の屈折率(n_D)は1.47、ゲル分率は82%であった。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0125】

比較例4

(粘着剤組成物(D)の調製)

温度計、攪拌機、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに、モノマー成分として、ブチルアクリレート(BA)99重量部、4ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA)1重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.2重量部及び重合溶媒として酢酸エチルを固形分が30重量%になるように投入した後、窒素ガスを流し、攪拌しながら約1時間窒素置換を行った。その後60にフラスコを加熱し、7時間反応させて重量平均分子量(Mw)110万のアクリル系ポリマーを得た。このアクリル系ポリマーの溶液(固形分100部)に、イソシアネート系架橋剤としてトリメチロールプロパンキシリレンジイソシアネート(三井化学(株)製「タケネートD110N」)0.11部、シランカップリング剤(信越化学(株)製「KBM-403」)0.1部を加えて粘着剤組成物(D:溶液)を調製した。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

(粘着剤層(D)の製造)

前記粘着剤組成物（D：溶液）を、離型フィルムの剥離処理面上に、乾燥後の厚さが20 μm となるように塗布した後、120 で3分間乾燥させて溶媒を除去して、粘着剤層（D）を得た。その後、50 で48時間加熱して架橋処理を行った。得られた粘着剤層（D）の露出面には、別の離型フィルムを剥離処理面が前記露出面側になるようにして被覆して、粘着剤層（D）の両面に離型フィルムが設けられた粘着シート（基材レスタイプ、粘着剤層の厚み：23 μm ）を作製した。粘着剤層（D）のアップ屈折率計により23の環境下で測定したD線の屈折率（ n_D ）は1.47、ゲル分率は75%であった。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0131】

<平均表面屈折率の測定>

実施例で得られた粘着剤層（屈折率調整領域側：第2面）の平均表面屈折率を、分光エリプソメーター（EC-400、J.A. Woolam製）を用いてナトリウムD線（589nm）における屈折率を測定した。実施例及び比較例で得られた粘着シートから、両面の離型フィルムを剥離して、分散液を塗布しなかった面（第1面）に黑板を貼り合わせた状態で、分散液を塗布した面（第2面）の平均屈折率を測定した。比較例の粘着シートでは、両方の離型フィルムを剥離して、一方の面に黑板を貼り合わせた状態で、粘着剤層表面の平均屈折率を測定した。比較例の粘着シートの粘着剤層は、両面の屈折率が同じである。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

<接着性>

実施例及び比較例で得られた粘着シートから、長さ100mm、幅20mmのシート片を切り出した。次いで、実施例の粘着シートから得られたシート片からは、第1離型フィルム（粘着剤層において分散液が塗布されなかった側）を剥離した後、その粘着剤層面に、PETフィルム（商品名：ルミラーS-10、厚さ：25 μm 、東レ（株）製）を貼付（裏打ち）した。次に、第2離型フィルムを剥離して、試験板としてガラス板（商品名：ソーダライムガラス0050、松浪硝子工業（株）製）に、2kgローラー、1往復の圧着条件で圧着し、試験板/粘着剤層（第1面がPET側）/PETフィルムから構成されるサンプルを作製した。一方、比較例の粘着シートから得られたシート片は、一方の離型フィルムを剥離した後、その粘着剤層面に、上記同様のPETフィルムを貼付した後、他方の離型フィルムを剥離して、上記同様の試験板を用いてサンプルを作製した。得られたサンプルについて、オートクレーブ処理（50、0.5MPa、15分）し、その後、23、50%RHの雰囲気下で30分間放冷した。放冷後、引張試験機（装置名：オートグラフAG-IS、（株）島津製作所製）を用い、JIS Z0237に準拠して、23、50%RHの雰囲気下、引張速度300mm/分、剥離角度180°の条件で、試験板から粘着シート（粘着剤層/PETフィルム）を引きはがし、180°引き剥がし接着力（N/20mm）を測定した。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 3 5 】

< 表面反射率の測定 >

実施例で得られた粘着剤層の分散液が塗布された側の面（第2面）を反射率測定面とした。実施例で得られた粘着シートから第1離型フィルム（粘着剤層において分散液が塗布されなかった側）を剥離して、黒アクリル板（商品名「CLAREX」、日東樹脂工業製）を貼り合せた後、第2離型フィルム（粘着剤層において分散液が塗布された側）を剥離して、その剥離面を表面反射率測定用の試料とした。一方、比較例で得られた粘着剤層については、粘着シートから、一方の離型フィルムを剥離した後、上記同様の黒アクリル板に貼り合わせた後、他方の離型フィルムを剥離して、その剥離面を表面反射率測定用の試料とした。表面反射率（Y値）は反射型分光光度計（U4100、（株）日立ハイテクノロジーズ製）により測定した。

【 手続補正 2 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 3 6

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 3 6 】

< 内部反射抑制率（透過率の向上効果）の測定 >

実施例で得られた粘着シートから第2離型フィルム（粘着剤層において分散液が塗布された側）を剥離した後、その粘着剤層面に、トリアセチルセルロースフィルム上に屈折率1.36の低屈折率層が形成された積層フィルムの低屈折率層側を貼り合せて、粘着剤層の低屈折率調整領域が、前記積層フィルム上の低屈折率層に接するように積層した。次に、第1離型フィルムを剥離して、その粘着剤層面に、スライドガラス（商品名：白研磨 No. 1、厚さ：0.8～1.0 mm、全光線透過率：92%、ヘイズ：0.2%、松浪硝子工業（株）製）を貼り合わせた。こうして、トリアセチルセルロースフィルム / 低屈折率層 / 粘着剤層（第2面が低屈折率層側） / スライドガラスの層構成を有する試験片を作製した。一方、比較例で得られた粘着剤層については、粘着シートから、一方の離型フィルムを剥離した後、上記と同様にして、トリアセチルセルロースフィルム / 低屈折率層 / 粘着剤層 / スライドガラスの層構成を有する試験片を作製した。