

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5187973号  
(P5187973)

(45) 発行日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(24) 登録日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 183/12 (2006. 01)

C O 9 J 183/12

G O 2 B 5/30 (2006. 01)

G O 2 B 5/30

C O 9 J 7/02 (2006. 01)

C O 9 J 7/02

Z

C O 9 J 133/00 (2006. 01)

C O 9 J 133/00

C O 9 J 171/00 (2006. 01)

C O 9 J 171/00

請求項の数 18 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-198457 (P2009-198457)  
 (22) 出願日 平成21年8月28日 (2009. 8. 28)  
 (65) 公開番号 特開2010-275522 (P2010-275522A)  
 (43) 公開日 平成22年12月9日 (2010. 12. 9)  
 審査請求日 平成23年12月2日 (2011. 12. 2)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-110917 (P2009-110917)  
 (32) 優先日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000003964  
 日東電工株式会社  
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号  
 (74) 代理人 110000729  
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所  
 (72) 発明者 外山 雄祐  
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東  
 電工株式会社内  
 (72) 発明者 藤原 新  
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東  
 電工株式会社内  
 (72) 発明者 杉野 晶子  
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東  
 電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルム用粘着剤組成物、光学フィルム用粘着剤層、粘着型光学フィルムおよび画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

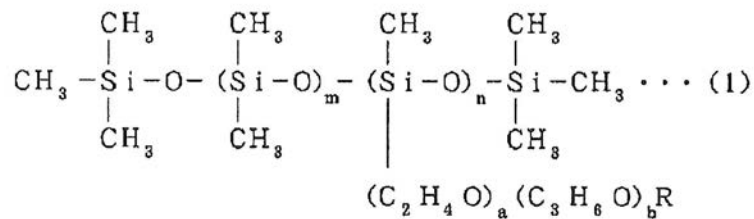
モノマー単位として、アルキル（メタ）アクリレートおよびヒドロキシシル基含有モノマーを含有する（メタ）アクリル系ポリマー（A）100重量部に対して、

ポリエーテル骨格を有し、かつ少なくとも1つの末端に、

一般式（1）： $-SiR_aM_3-a$

（式中、Rは、置換基を有していてもよい、炭素数1～20の1価の有機基であり、Mは水酸基又は加水分解性基であり、aは0～2の整数である。但し、Rが複数存在するとき複数のRは互いに同一であっても異なってもよく、Mが複数存在するとき複数のMは互いに同一であっても異なってもよい。）で表される反応性シリル基を有するポリエーテル化合物（B）0.001～3重量部およびシランカップリング剤（D）を含有する（但し、前記（メタ）アクリル系ポリマー（A）100重量部に対して、ガラス転移温度が10以下でかつ平均粒径が0.3～300μmの重合体20～1000重量部を含有する場合を含まず、かつ、前記（メタ）アクリル系ポリマー（A）100重量部に対して、2級または3級アミン化合物0.1～3重量部を含有する場合を含まず、かつ、前記（メタ）アクリル系ポリマー（A）100重量部に対して、下記の一般式（1：下記の化1A）

## 【化 1 A】



(式中、 $m$ 、 $n$ は1～100の整数、 $a$ 、 $b$ は0または1～200の範囲の整数であり、何れか一方が1以上であり、 $R$ は水素または炭素数1～8のアルキル基を示す。)で表されるポリエーテル変性シリコンオイル0.01～5重量部を含有する場合を含まない)ことを特徴とする光学フィルム用粘着剤組成物。

10

## 【請求項 2】

ポリエーテル化合物(B)が有するポリエーテル骨格は、炭素数1～10の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位とすることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

## 【請求項 3】

ポリエーテル化合物(B)が、

一般式(2):  $\text{R}_a \text{M}_{3-a} \text{Si} - \text{X} - \text{Y} - (\text{AO})_n - \text{Z}$

20

(式中、 $R$ は、置換基を有していてもよい、炭素数1～20の1価の有機基であり、 $M$ は水酸基又は加水分解性基であり、 $a$ は0～2の整数である。但し、 $R$ が複数存在するとき複数の $R$ は互いに同一であっても異なってもよく、 $M$ が複数存在するとき複数の $M$ は互いに同一であっても異なってもよい。 $AO$ は、直鎖または分岐鎖の炭素数1～10のオキシアルキレン基を示し、 $n$ は1～1700であり、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。 $X$ は、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示す。 $Y$ は、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、またはカーボネート結合を示す。

$Z$ は、水素原子、1価の炭素数1～10の炭化水素基、

一般式(2A):  $-\text{Y}^1 - \text{X} - \text{SiR}_a \text{M}_{3-a}$

(式中、 $R$ 、 $M$ 、 $X$ は、前記と同じ。 $Y^1$ は単結合、 $-\text{CO}-$ 結合、 $-\text{CONH}-$ 結合、または $-\text{COO}-$ 結合を示す。)、または、

30

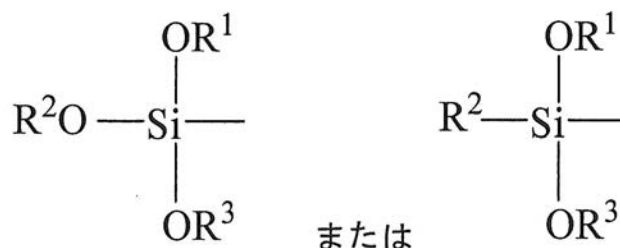
一般式(2B):  $-\text{Q}\{- (\text{OA})_n - \text{Y} - \text{X} - \text{SiR}_a \text{M}_{3-a}\}_m$

(式中、 $R$ 、 $M$ 、 $X$ 、 $Y$ は、前記と同じ。 $OA$ は前記の $AO$ に同じで、 $n$ は前記と同じ。 $Q$ は、2価以上の炭素数1～10の炭化水素基であり、 $m$ は当該炭化水素基の「価数-1」と同じ。)で表される基である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項2記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

## 【請求項 4】

ポリエーテル化合物(B)における反応性シリル基が、下記一般式(3):

## 【化 1】



40

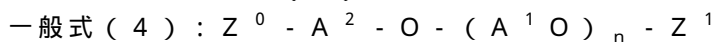
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。)で表されるアルコキシシリル基であることを特

50

徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 5】

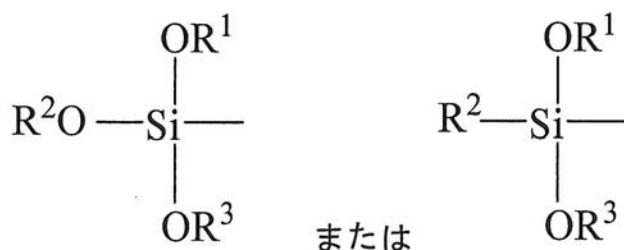
ポリエーテル化合物 (B) が、



(式中、 $A^1 O$  は炭素数 2 ～ 6 のオキシアルキレン基であり、 $n$  は 1 ～ 1700 であり、 $A^1 O$  の平均付加モル数を示す。 $Z^1$  は、水素原子、または  $-A^2 - Z^0$  である。 $A^2$  は炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。

$Z^0$  は、一般式 (3) :

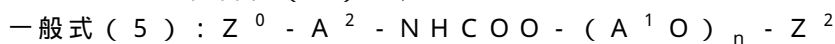
【化 2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、炭素数 1 ～ 6 の 1 価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。) で表されるアルコキシシリル基である。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 6】

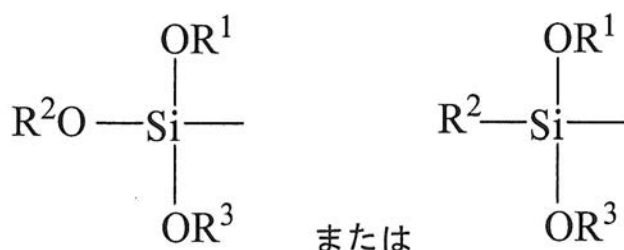
ポリエーテル化合物 (B) が、



(式中、 $A^1 O$  は炭素数 2 ～ 6 のオキシアルキレン基であり、 $n$  は 1 ～ 1700 であり、 $A^1 O$  の平均付加モル数を示す。 $Z^2$  は、水素原子、または  $-\text{CONH} - A^2 - Z^0$  である。 $A^2$  は炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。

$Z^0$  は、一般式 (3) :

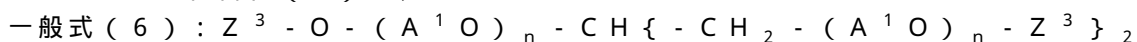
【化 3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、炭素数 1 ～ 6 の 1 価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。) で表されるアルコキシシリル基である。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

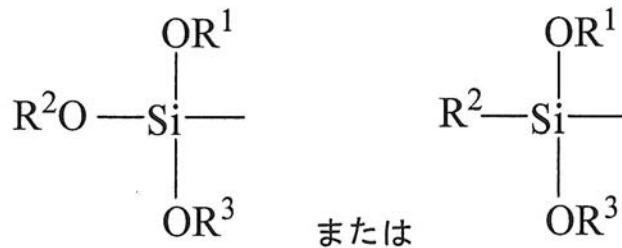
【請求項 7】

ポリエーテル化合物 (B) が、



(式中、 $A^1 O$  は炭素数 2 ～ 6 のオキシアルキレン基であり、 $n$  は 1 ～ 1700 であり、 $A^1 O$  の平均付加モル数を示す。 $Z^3$  は、水素原子、または  $-A^2 - Z^0$  であり、いずれか少なくとも 1 つの  $Z^3$  は  $-A^2 - Z^0$  である。 $A^2$  は炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。

Z<sup>0</sup> は、一般式 ( 3 ) :  
【化 4】



10

( 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。 ) で表されるアルコキシシリル基である。 ) で表される化合物であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 8】

ポリエーテル化合物 ( B ) の数平均分子量が、300 ~ 10000 であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 9】

( メタ ) アクリル系ポリマー ( A ) が、モノマー単位として、さらに、カルボキシ基含有モノマーを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

20

【請求項 10】

さらに、架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 11】

架橋剤 ( C ) は、( メタ ) アクリル系ポリマー ( A ) 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部含有することを特徴とする請求項 10 記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 12】

架橋剤 ( C ) が、イソシアネート系化合物および過酸化物から選ばれるいずれか少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 10 または 11 記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

30

【請求項 13】

( メタ ) アクリル系ポリマー ( A ) 100 重量部に対して、シランカップリング剤 ( D ) を 0.001 ~ 5 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 14】

( メタ ) アクリル系ポリマー ( A ) の重量平均分子量が、50 万 ~ 400 万であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物。

【請求項 15】

40

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の光学フィルム用粘着剤組成物により形成されていることを特徴とする光学フィルム用粘着剤層。

【請求項 16】

光学フィルムの少なくとも片側に、請求項 15 に記載の光学フィルム用粘着剤層が形成されていることを特徴とする粘着型光学フィルム。

【請求項 17】

光学フィルムと、光学フィルム用粘着剤層の間に、易接着層を有することを特徴とする請求項 16 記載の粘着型光学フィルム。

【請求項 18】

請求項 16 または 17 記載の粘着型光学フィルムを少なくとも 1 つ用いたことを特徴と

50

する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、再剥離性（リワーク性）に優れ、かつ接着状態での耐久性に優れる光学フィルム用粘着剤組成物および当該粘着剤組成物により光学フィルムの少なくとも片面に粘着剤層が形成されている粘着型光学フィルムに関する。さらには、本発明は、前記粘着型光学フィルムを用いた液晶表示装置、有機EL表示装置、PDP等の画像表示装置に関する。前記光学フィルムとしては、偏光板、位相差板、光学補償フィルム、輝度向上フィルム、さらにはこれらが積層されているものを用いることができる。

10

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置等は、その画像形成方式から液晶セルの両側に偏光素子を配置することが必要不可欠であり、一般的には偏光板が貼着されている。また液晶パネルには偏光板の他に、ディスプレイの表示品位を向上させるために様々な光学素子が用いられるようになってきている。例えば、着色防止としての位相差板、液晶ディスプレイの視野角を改善するための視野角拡大フィルム、さらにはディスプレイのコントラストを高めるための輝度向上フィルム等が用いられる。これらのフィルムは総称して光学フィルムと呼ばれる。

【0003】

20

前記光学フィルムなどの光学部材を液晶セルに貼着する際には、通常、粘着剤が使用される。また、光学フィルムと液晶セル、または光学フィルム間の接着は、通常、光の損失を低減するため、それぞれの材料は粘着剤を用いて密着されている。このような場合に、光学フィルムを固着させるのに乾燥工程を必要としないこと等のメリットを有することから、粘着剤は、光学フィルムの片側に予め粘着剤層として設けられた粘着型光学フィルムが一般的に用いられる。

【0004】

前記粘着剤に要求される必要特性としては、光学フィルムを液晶セルに貼り合わせる際、貼り合わせ位置を誤ったり、貼合せ面に異物が噛み込んだりしたような場合にも光学フィルムを液晶パネルから剥離し、液晶セルを再利用する場合がある。かかる剥離工程において、液晶パネルから糊残りなく光学フィルムを容易に剥がすことができる再剥離性（リワーク性）が求められる。特に、近年では、従来のパネル作成工程に加え、ケミカルエッチング処理されたガラスを用いた薄型の液晶パネルの使用が増え、当該薄型の液晶パネルからの光学フィルムのリワーク性、加工性の維持が困難になっている。また、前記粘着剤には、光学フィルムに粘着剤層を形成した後に、粘着剤の汚れや欠落などを生じることなく加工できる加工性、さらには、環境促進試験として通常行われる加熱および加湿等による耐久試験に対して粘着剤に起因する剥がれや浮きなどの不具合が発生しないことが求められる。

30

【0005】

また、光学フィルム用粘着剤には、リワーク性に加えて、白ヌケ（周辺ムラ）を改善すること等が求められる。かかる光学フィルム用粘着剤として、例えば、重量平均分子量が1,000,000～2,000,000であるアクリル樹脂（1）、重量平均分子量が50,000～500,000アクリル樹脂（2）、シリコンオリゴマー（3）及び架橋剤（4）を配合してなる粘着剤が提案されている（特許文献1）。また、反応性官能基を有する単量体（a）、単量体（a）と共重合可能な単量体（b）を重合してなる重量平均分子量100万～200万の共重合体（A）100部、前記共重合体（A）の存在下で単量体（c）、（d）を重合してなる重量平均分子量1万～10万の共重合体（B）20～150部、重合度が3以上で25で液体のポリオール（C）0.1～10部、多官能性化合物（D）0.003～3部を含む粘着組成物が提案されている（特許文献2）。

40

【0006】

50

また、光学フィルム用粘着剤には、リワーク性に加えて、接着状態での耐久性が求められる。かかる光学フィルム用粘着剤として、例えば、a) ヒドロキシ基を含有するが、カルボキシル基を含有しないアクリル系共重合体 100 重量部と、b) 架橋剤 0.01 ~ 10 重量部と、c) HLB 値が 4 ~ 13 であるポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン共重合体 0.01 ~ 5.0 重量部とを含むアクリル系感圧粘着剤組成物が提案されている（特許文献 3）。また、重合性二重結合基およびアルコキシ基を有するシラン化合物（a）と、官能基含有モノマー（b）と、非官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマー（c）とを共重合してなるアクリル系オリゴマー型シランカップリング剤（A）、該シランカップリング剤（A）以外のアクリル系共重合体（B）および架橋剤（C）を含有してなる粘着剤組成物が提案されている（特許文献 4）。 10

#### 【0007】

上記のように、光学フィルム用粘着剤には、リワーク性の他に、白ヌケ（周辺ムラ）を改善や、耐久性向上等が求められており、前記特性を向上できる粘着剤組成物が求められている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献 1】特開 2006 - 316256 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 044984 号公報

【特許文献 3】特表 2008 - 503638 号公報 20

【特許文献 4】特開 2008 - 101168 号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明は、液晶パネル等から糊残りなく光学フィルムを容易に剥がすことができるリワーク性、および、光学フィルムを貼り合せた状態では、剥がれや浮きなどを発生しない耐久性を満足できる粘着剤層を形成することができる光学フィルム用粘着剤組成物を提供することを目的とする。

#### 【0010】

また本発明は、前記光学フィルム用粘着剤組成物により形成された粘着剤層を有する粘着型光学フィルムを提供すること、さらには前記粘着型光学フィルムを用いた画像表示装置を提供することを目的とする。 30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記光学フィルム用粘着剤組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0012】

即ち本発明は、（メタ）アクリル系ポリマー（A）；および

ポリエーテル骨格を有し、かつ少なくとも 1 つの末端に、

一般式（1）： $-SiR_aM_3-a$  40

（式中、R は、置換基を有していてもよい、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基であり、M は水酸基又は加水分解性基であり、a は 0 ~ 2 の整数である。但し、R が複数存在するとき複数の R は互いに同一であっても異なってもよく、M が複数存在するとき複数の M は互いに同一であっても異なってもよい。）で表される反応性シリル基を有するポリエーテル化合物（B）、を含有することを特徴とする光学フィルム用粘着剤組成物、に関する。

#### 【0013】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、ポリエーテル化合物（B）が有するポリエーテル骨格は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造 50

単位とするものであることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、ポリエーテル化合物（B）としては、

一般式（2）： $R_a M_{3-a} Si - X - Y - (AO)_n - Z$

（式中、Rは、置換基を有していてもよい、炭素数1～20の1価の有機基であり、Mは水酸基又は加水分解性基であり、aは0～2の整数である。但し、Rが複数存在するとき複数のRは互いに同一であっても異なってもよく、Mが複数存在するとき複数のMは互いに同一であっても異なってもよい。AOは、直鎖または分岐鎖の炭素数1～10のオキシアルキレン基を示し、nは1～1700であり、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。Xは、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示す。Yは、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、またはカーボネート結合を示す。

Zは、水素原子、1価の炭素数1～10の炭化水素基、

一般式（2A）： $-Y^1 - X - Si R_a M_{3-a}$

（式中、R、M、Xは、前記と同じ。Y<sup>1</sup>は単結合、-CO-結合、-CONH-結合、または-COO-結合を示す。）

一般式（2B）： $-Q\{- (OA)_n - Y - X - Si R_a M_{3-a}\}_m$

（式中、R、M、X、Yは、前記と同じ。OAは前記のAOに同じで、nは前記と同じ。Qは、2価以上の炭素数1～10の炭化水素基であり、mは当該炭化水素基の「価数-1」と同じ。）で表される基である。）で表される化合物が好ましい。

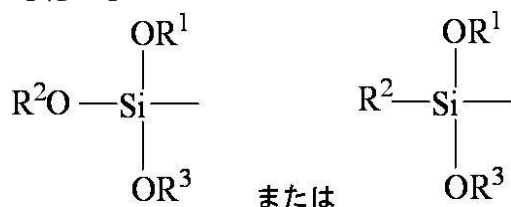
10

20

【 0 0 1 5 】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、ポリエーテル化合物（B）における反応性シリル基は、下記一般式（3）：

【化1】



30

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。）で表されるアルコキシシリル基であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

上記ポリエーテル化合物（B）は、一般式（2）で表される化合物のなかでも、

一般式（4）： $Z^0 - A^2 - O - (A^1O)_n - Z^1$

（式中、A<sup>1</sup>Oは炭素数2～6のオキシアルキレン基であり、nは1～1700であり、A<sup>1</sup>Oの平均付加モル数を示す。Z<sup>1</sup>は、水素原子、または-A<sup>2</sup>-Z<sup>0</sup>である。A<sup>2</sup>は炭素数2～6のアルキレン基である。

Z<sup>0</sup>は、一般式（3）：

【化2】



40

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、同一分子中

50

で同一であっても異なってもよい。)で表されるアルコキシシリル基である。)で表される化合物が好ましい。

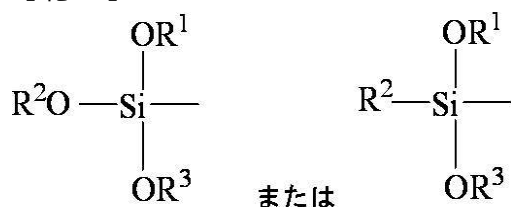
【0017】

また、上記ポリエーテル化合物(B)は、一般式(2)で表される化合物のなかでも、一般式(5):  $Z^0 - A^2 - NHCOO - (A^1O)_n - Z^2$

(式中、 $A^1O$ は炭素数2~6のオキシアルキレン基であり、 $n$ は1~1700であり、 $A^1O$ の平均付加モル数を示す。 $Z^2$ は、水素原子、または  $-CONH - A^2 - Z^0$  である。 $A^2$ は炭素数2~6のアルキレン基である。

$Z^0$ は、一般式(3):

【化3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。)で表されるアルコキシシリル基である。)で表される化合物がより好ましい。

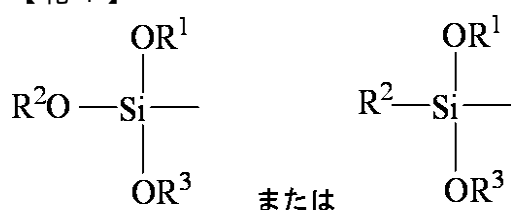
【0018】

また、上記ポリエーテル化合物(B)は、一般式(2)で表される化合物のなかでも、一般式(6):  $Z^3 - O - (A^1O)_n - CH\{-CH_2 - (A^1O)_n - Z^3\}_2$

(式中、 $A^1O$ は炭素数2~6のオキシアルキレン基であり、 $n$ は1~1700であり、 $A^1O$ の平均付加モル数を示す。 $Z^3$ は、水素原子、または  $-A^2 - Z^0$  であり、いずれか少なくとも1つの $Z^3$ は  $-A^2 - Z^0$  である。 $A^2$ は炭素数2~6のアルキレン基である。

$Z^0$ は、一般式(3):

【化4】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。)で表されるアルコキシシリル基である。)で表される化合物がより好ましい。

【0019】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、ポリエーテル化合物(B)の数平均分子量が、300~100000であることが好ましい。

【0020】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対して、ポリエーテル化合物(B)を0.001~20重量部含有することが好ましい。

【0021】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、(メタ)アクリル系ポリマー(A)として、モノマー単位として、アルキル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシル基含有モノマ

10

20

30

40

50



ーを含有するものを好ましく用いることができる。

【0022】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、(メタ)アクリル系ポリマー(A)として、モノマー単位として、アルキル(メタ)アクリレートおよびカルボキシ基含有モノマーを含有するものを好ましく用いることができる。

【0023】

上記光学フィルム用粘着剤組成物は、さらに、架橋剤を含有することができる。当該光学フィルム用粘着剤組成物において、架橋剤(C)は、(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対して、0.01~20重量部含有することが好ましい。架橋剤(C)としては、イソシアネート系化合物および過酸化物から選ばれるいずれか少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0024】

上記光学フィルム用粘着剤組成物は、(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対して、さらに、シランカップリング剤(D)を0.001~5重量部含有することができる。

【0025】

上記光学フィルム用粘着剤組成物において、(メタ)アクリル系ポリマー(A)の重量平均分子量が、50万~400万であることが好ましい。

【0026】

また本発明は、前記光学フィルム用粘着剤組成物により形成されていることを特徴とする光学フィルム用粘着剤層、に関する。

20

【0027】

また本発明は、光学フィルムの少なくとも片側に、前記光学フィルム用粘着剤層が形成されていることを特徴とする粘着型光学フィルム、に関する。当該粘着型光学フィルムは、光学フィルムと、光学フィルム用粘着剤層の間に、易接着層を有することができる。

【0028】

また本発明は、前記粘着型光学フィルムを少なくとも1つ用いたことを特徴とする画像表示装置、に関する。

【発明の効果】

【0029】

30

本発明の光学フィルム用粘着剤組成物は、ベースポリマーである(メタ)アクリル系ポリマー(A)に加えて、ポリエーテル骨格を有し、かつ少なくとも1つの末端に反応性シリル基を有するポリエーテル化合物(B)を含有する。本発明の光学フィルム用粘着剤組成物から得られる粘着剤層を有する粘着型光学フィルムは、当該粘着剤層がポリエーテル化合物(B)を含有することによって、粘着型光学フィルムを液晶セル等に貼り付けた後、各種の工程を経ることなどによって長時間を経過したり、高温で保存されたりしても、液晶セル等に対する接着力の増大がなく、液晶セル等から粘着型光学フィルムを容易には剥離することができ、リワーク性に優れており、液晶セルを損傷したり、汚染したりすることなく、再利用することができる。特に、大型の液晶セルでは、粘着型光学フィルムの剥離が困難であったが、本発明によれば、大型の液晶セルからも、粘着型光学フィルムを容易に剥離することができる。また本発明の粘着型光学フィルムは、耐久性が良好であり、液晶セル等に貼り付けた状態において剥がれや、浮き等の発生を抑えることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の光学フィルム用粘着剤組成物は、ベースポリマーとして(メタ)アクリル系ポリマー(A)を含む。(メタ)アクリル系ポリマー(A)は、通常、モノマー単位として、アルキル(メタ)アクリレートを主成分として含有する。なお、(メタ)アクリレートはアクリレートおよび/またはメタクリレートをいい、本発明の(メタ)とは同様の意味である。

【0031】

50

(メタ)アクリル系ポリマー(A)の主骨格を構成する、アルキル(メタ)アクリレートとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の炭素数1~18のものを例示できる。例えば、前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、イソデシル基、ドデシル基、イソミリスチル基、ラウリル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、等を例示できる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらアルキル基の平均炭素数は3~9であるのが好ましい。

【0032】

また、フェノキシエチル(メタ)アクリレートのような芳香族環を含有するアルキル(メタ)アクリレートを用いることができる。芳香族環を含有するアルキル(メタ)アクリレートは、これを重合したポリマーを前記例示の(メタ)アクリル系ポリマーに混合して用いることができるが、透明性の観点から、芳香族環を含有するアルキル(メタ)アクリレートは、前記アルキル(メタ)アクリレートと共重合して用いるのが好ましい。

【0033】

前記(メタ)アクリル系ポリマー(A)中には、接着性や耐熱性の改善を目的に、(メタ)アクリロイル基またはビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有する、1種類以上の共重合モノマーを共重合により導入することができる。そのような共重合モノマーの具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリルや(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メチルアクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー；(メタ)アクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有モノマー；アクリル酸のカプロラクトン付加物；スチレンスルホン酸やアリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどの燐酸基含有モノマーなどがあげられる。

【0034】

また、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミドやN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミドなどの(N-置換)アミド系モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキル系モノマー；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；N-(メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミドやN-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミド、N-アクリロイルモルホリンなどのスクシンイミド系モノマー；N-シクロヘキシルマレイミドやN-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミドやN-フェニルマレイミドなどのマレイミド系モノマー；N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミドなどのイタコンイミド系モノマー、なども改質目的のモノマー例としてあげられる。

【0035】

さらに改質モノマーとして、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N-ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビ

10

20

30

40

50

ニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、N - ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、 - メチルスチレン、N - ビニルカプロラクタムなどのビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノアクリレート系モノマー；（メタ）アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有アクリル系モノマー；（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどのグリコール系アクリルエステルモノマー；（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレートや2 - メトキシエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル系モノマーなども使用することができる。さらには、イソプレン、ブタジエン、イソブチレン、ビニルエーテル等があげられる。

10

**【 0 0 3 6 】**

さらに、上記以外の共重合可能なモノマーとして、ケイ素原子を含有するシラン系モノマーなどがあげられる。シラン系モノマーとしては、例えば、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4 - ビニルブチルトリエトキシシラン、4 - ビニルブチルトリエトキシシラン、8 - ビニルオクチルトリエトキシシラン、8 - ビニルオクチルトリエトキシシラン、10 - メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10 - アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10 - メタクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン、10 - アクリロイルオキシデシルトリエトキシシランなどがあげられる。

20

**【 0 0 3 7 】**

また、共重合モノマーとしては、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と多価アルコールとのエステル化物等の（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を2個以上有する多官能性モノマーや、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどの骨格にモノマー成分と同様の官能基として（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を2個以上付加したポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどを用いることもできる。

30

**【 0 0 3 8 】**

（メタ）アクリル系ポリマー（A）は、全構成モノマーの重量比率において、アルキル（メタ）アクリレートを主成分とし、（メタ）アクリル系ポリマー（A）中の前記共重合モノマーの割合は、特に制限されないが、前記共重合モノマーの割合は、全構成モノマーの重量比率において、0 ~ 20 % 程度、0 . 1 ~ 15 % 程度、さらには0 . 1 ~ 10 % 程度であるのが好ましい。

40

**【 0 0 3 9 】**

これら共重合モノマーの中でも、接着性、耐久性の点から、ヒドロキシル基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマーが好ましく用いられる。ヒドロキシル基含有モノマーおよびカルボキシル基含有モノマーは併用することができる。これら共重合モノマーは、粘着剤組成物が架橋剤を含有する場合に、架橋剤との反応点になる。ヒドロキシル基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマーなどは分子間架橋剤との反応性に富むため、得られる粘着剤層の凝集性や耐熱性の向上のために好ましく用いられる。ヒドロキシル基含有モノマーはリワーク性の点で好ましく、またカルボキシル基含有モノマーは耐久性とリワーク性を両立させる点で好ましい。

**【 0 0 4 0 】**

50

共重合モノマーとして、ヒドロキシル基含有モノマーを含有する場合、その割合は、0.01～2重量%が好ましく、0.03～1.5重量%がより好ましく、さらには0.05～1重量%が好ましい。共重合モノマーとして、カルボキシル基含有モノマーを含有する場合、その割合は、0.1～10重量%が好ましく、0.2～8重量%がより好ましく、さらには0.6～6重量%が好ましい。

【0041】

本発明の(メタ)アクリル系ポリマー(A)は、通常、重量平均分子量が50万～400万の範囲のものが用いられる。耐久性、特に耐熱性を考慮すれば、重量平均分子量は80万～300万であるものをを用いることが好ましい。さらには140万～270万であることが好ましく、さらには170万～250万であることがより好ましく、180万～240万であることがさらに好ましい。重量平均分子量が50万よりも小さいと、耐熱性の点で好ましくない。また、重量平均分子量が400万よりも大きくなると貼り合せ性、接着力が低下する点でも好ましくない。なお、重量平均分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)により測定し、ポリスチレン換算により算出された値をいう。

【0042】

このような(メタ)アクリル系ポリマー(A)の製造は、溶液重合、塊状重合、乳化重合、各種ラジカル重合などの公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られる(メタ)アクリル系ポリマー(A)は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などいずれでもよい。

【0043】

なお、溶液重合においては、重合溶媒として、例えば、酢酸エチル、トルエンなどが用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素などの不活性ガス気流下で、重合開始剤を加え、通常、50～70程度で、5～30時間程度の反応条件で行われる。

【0044】

ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤などは特に限定されず適宜選択して使用することができる。なお、(メタ)アクリル系ポリマー(A)の重量平均分子量は、重合開始剤、連鎖移動剤の使用量、反応条件により制御可能であり、これらの種類に応じて適宜のその使用量が調整される。

【0045】

重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート(和光純薬社製、VA-057)などのアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジ-n-オクタノイルパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせなどの過酸化物と還元剤とを組み合わせたレッドックス系開始剤などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

前記重合開始剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.005～1重量部程度であ

10

20

30

40

50

ることが好ましく、0.02～0.5重量部程度であることがより好ましい。

【0047】

なお、重合開始剤として、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いて、前記重量平均分子量の(メタ)アクリル系ポリマー(A)を製造するには、重合開始剤の使用量は、モノマー成分の全量100重量部に対して、0.06～0.2重量部程度とするのが好ましく、さらには0.08～0.175重量部程度とするのが好ましい。

【0048】

連鎖移動剤としては、例えば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグルコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールなどがあげられる。連鎖移動剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー成分の全量100重量部に対して、0.1重量部程度以下である。

【0049】

また、乳化重合する場合に用いる乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などがあげられる。これらの乳化剤は、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0050】

さらに、反応性乳化剤として、プロペニル基、アリルエーテル基などのラジカル重合性官能基が導入された乳化剤として、具体的には、例えば、アクアロンHS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20(以上、いずれも第一工業製薬社製)、アデカリアソープSE10N(旭電化工社製)などがある。反応性乳化剤は、重合後にポリマー鎖に取り込まれるため、耐水性がよくなり好ましい。乳化剤の使用量は、モノマー成分の全量100重量部に対して、0.3～5重量部、重合安定性や機械的安定性から0.5～1重量部がより好ましい。

【0051】

本発明の粘着剤組成物は、前記(メタ)アクリル系ポリマー(A)に加えて、ポリエーテル化合物(B)を含有する。

【0052】

ポリエーテル化合物(B)は、ポリエーテル骨格を有し、かつ少なくとも1つの末端に、下記一般式(1)： $-SiR_aM_3-a$

(式中、Rは、置換基を有していてもよい、炭素数1～20の1価の有機基であり、Mは水酸基又は加水分解性基であり、aは0～2の整数である。但し、Rが複数存在するとき複数のRは互いに同一であっても異なってもよく、Mが複数存在するとき複数のMは互いに同一であっても異なってもよい。)で表される反応性シリル基を有する。

【0053】

前記ポリエーテル化合物(B)における、前記反応性シリル基は、1分子あたり、末端に少なくとも1個を有する。ポリエーテル化合物(B)が直鎖状の化合物の場合には、末端には前記反応性シリル基を1個または2個を有するが、末端に2個有するものが好ましい。ポリエーテル化合物(B)が分岐鎖状の化合物の場合には、末端には主鎖末端の他に側鎖末端が含まれ、これら末端に前記反応性シリル基を少なくとも1個有するが、末端の数に応じて前記反応性シリル基は2個以上、さらには3個以上のものが好ましい。

【0054】

反応性シリル基を有するポリエーテル化合物(B)はその分子末端の少なくとも一部に上記反応性シリル基を有し、かつその分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1～5個、さらに好ましくは1.1～3個の反応性シリル基を有することが好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

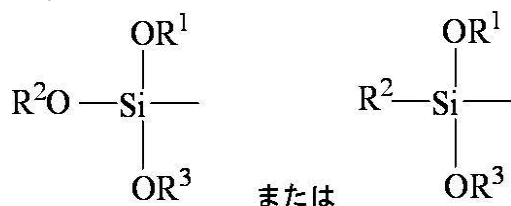
前記一般式 ( 1 ) で表される反応性シリル基における、R は、置換基を有していてもよい、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。R は、直鎖または分岐鎖の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のフルオロアルキル基又はフェニル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。R が同一分子中に複数存在するとき複数の R は互いに同一であっても異なってもよい。M は水酸基又は加水分解性基である。加水分解性基はケイ素原子に直結し、加水分解反応及び / 又は縮合反応によってシロキサン結合を生じるものである。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基等があげられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合には、その炭素数は 6 以下であることが好ましく、4 以下であることがより好ましい。特に、炭素数 4 以下のアルコキシ基又はアルケニルオキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基であることが特に好ましい。M が同一分子中に複数存在するとき複数の M は互いに同一であっても異なってもよい。

10

## 【 0 0 5 6 】

前記一般式 ( 1 ) で表される反応性シリル基は、下記一般式 ( 3 ) :

## 【 化 5 】



20

( 式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。 ) で表されるアルコキシシリル基が好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

前記一般式 ( 3 ) で表されるアルコキシシリル基における、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  としては、例えば、直鎖または分岐鎖の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、直鎖または分岐鎖の炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 5 ~ 6 のシクロアルキル基、フェニル基等があげられる。式中の  $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OR}^2$  および  $-\text{OR}^3$  の具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基、フェノキシ基等があげられる。なかでもメトキシ基、エトキシ基が好ましく、特にメトキシ基が好ましい。

30

## 【 0 0 5 8 】

前記ポリエーテル化合物 ( B ) が有するポリエーテル骨格は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を有するものが好ましい。オキシアルキレン基の構造単位は、炭素数 2 ~ 6 であることが好ましく、さらには 3 であるのが好ましい。また、オキシアルキレン基の繰り返し構造単位は、1 種のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位であってもよく、2 種以上のオキシアルキレン基のブロック単位またはランダム単位の繰り返し構造単位であってもよい。オキシアルキレン基としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等があげられる。これらオキシアルキレン基のなかでも、オキシプロピレン基 ( 特に、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$  ) の構造単位を有するものが、その材料の製造の容易さ、材料安定性等の点から好ましい。

40

## 【 0 0 5 9 】

前記ポリエーテル化合物 ( B ) は、前記反応性シリル基の他は、主鎖が実質的にポリエーテル骨格からなることが好ましい。ここで、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン鎖からなることは、他の化学構造を少量含んでもよいことを意味する。他の化学構造としては、例えば、ポリエーテル骨格に係るオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を製造する場合の開始剤の化学構造および反応性シリル基との連結基等を含んでもよいことを示す。ポリエーテル骨格に係るオキシアルキレン基の繰り返し構造単位は、ポリエーテル化合物 ( B

50

）の全重量の 50 重量%以上であることが好ましく、80 重量%以上であることがさらに好ましい。

#### 【0060】

前記ポリエーテル化合物（B）としては、

一般式（2）： $R_a M_{3-a} Si - X - Y - (AO)_n - Z$

（式中、Rは、置換基を有していてもよい、炭素数1～20の1価の有機基であり、Mは水酸基又は加水分解性基であり、aは0～2の整数である。但し、Rが複数存在するとき複数のRは互いに同一であっても異なってもよく、Mが複数存在するとき複数のMは互いに同一であっても異なってもよい。AOは、直鎖または分岐鎖の炭素数1～10のオキシアルキレン基を示し、nは1～1700であり、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。Xは、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示す。Yは、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、またはカーボネート結合を示す。

Zは、水素原子、1価の炭素数1～10の炭化水素基、

一般式（2A）： $-Y^1 - X - Si R_a M_{3-a}$

（式中、R、M、Xは、前記と同じ。Y<sup>1</sup>は単結合、-CO-結合、-CONH-結合、または-COO-結合を示す。）または、

一般式（2B）： $-Q\{- (OA)_n - Y - X - Si R_a M_{3-a}\}_m$

（式中、R、M、X、Yは、前記と同じ。OAは前記のAOに同じで、nは前記と同じ。Qは、2価以上の炭素数1～10の炭化水素基であり、mは当該炭化水素基の「価数-1」と同じ。）で表される基である。）で表される化合物があげられる。

#### 【0061】

前記一般式（2）中のXは、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、好ましくは炭素数2～10であり、さらに好ましくは3である。

#### 【0062】

前記一般式（2）中のYは、ポリエーテル骨格に係るオキシアルキレン基の末端のヒドロキシル基と反応して形成される結合基であり、好ましくは、エーテル結合またはウレタン結合であり、さらに好ましくはウレタン結合である。

#### 【0063】

前記Zは、一般式（2）で表される化合物の製造に係わるオキシアルキレン重合体の開始剤である水酸基を有するヒドロキシ化合物に対応している。前記一般式（2）において、片末端に反応性シリル基を1個有する場合には、もう一方の片末端のZは、水素原子、または、1価の炭素数1～10の炭化水素基である。Zが、水素原子の場合は、前記ヒドロキシ化合物として、オキシアルキレン重合体と同様の構成単位を用いた場合であり、Zが1価の炭素数1～10の炭化水素基の場合には、前記ヒドロキシ化合物として、1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物を用いた場合である。

#### 【0064】

一方、前記一般式（2）において、末端に複数の反応性シリル基を有する場合は、Zが一般式（2A）または（2B）の場合に係わる。Zが一般式（2A）の場合は、前記ヒドロキシ化合物として、オキシアルキレン重合体と同様の構成単位を用いた場合であり、Zが一般式（2B）の場合は、前記ヒドロキシ化合物として、オキシアルキレン重合体の構成単位とは異なり、かつ2個の水酸基を有するヒドロキシ化合物を用いた場合である。なお、Zが一般式（2A）の場合は、Y<sup>1</sup>は、Y同様に、ポリエーテル骨格に係るオキシアルキレン基の末端のヒドロキシル基と反応して形成される結合基である。

#### 【0065】

上記一般式（2）で表されるポリエーテル化合物（B）のなかでも、リワーク性の点から、

一般式（4）： $Z^0 - A^2 - O - (A^1 O)_n - Z^1$

（式中、A<sup>1</sup>Oは炭素数2～6のオキシアルキレン基であり、nは1～1700であり、A<sup>1</sup>Oの平均付加モル数を示す。Z<sup>1</sup>は、水素原子、または-A<sup>2</sup>-Z<sup>0</sup>である。A<sup>2</sup>は

炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。) ;

一般式 ( 5 ) :  $Z^0 - A^2 - \text{NHCOO} - (A^1\text{O})_n - Z^2$

( 式中、 $A^1\text{O}$  は炭素数 2 ～ 6 のオキシアルキレン基であり、 $n$  は 1 ～ 1700 であり、 $A^1\text{O}$  の平均付加モル数を示す。 $Z^2$  は、水素原子、または  $-\text{CONH} - A^2 - Z^0$  である。 $A^2$  は炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。) ;

一般式 ( 6 ) :  $Z^3 - \text{O} - (A^1\text{O})_n - \text{CH} \{ - \text{CH}_2 - (A^1\text{O})_n - Z^3 \}_2$

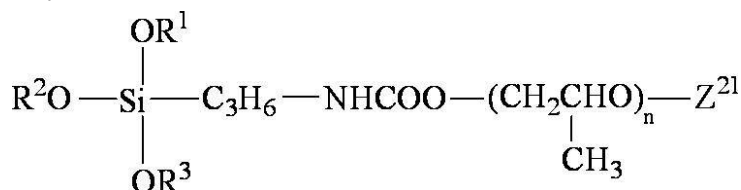
( 式中、 $A^1\text{O}$  は炭素数 2 ～ 6 のオキシアルキレン基であり、 $n$  は 1 ～ 1700 であり、 $A^1\text{O}$  の平均付加モル数を示す。 $Z^3$  は、水素原子、または  $-A^2 - Z^0$  であり、いずれか少なくとも 1 つの  $Z^3$  は  $-A^2 - Z^0$  である。 $A^2$  は炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。) で表される化合物が好ましい。 $Z^0$  は、いずれも前記一般式 ( 3 ) で表されるアルコキシシリル基である。 $A^1\text{O}$  のオキシアルキレン基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、特にオキシプロピレン基が好ましい。 $A^2$  のアルキレン基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、特にプロピレン基が好ましい。

10

#### 【 0 0 6 6 】

なお、上記一般式 ( 5 ) で表される化合物としては、下記一般式 ( 5 A )

#### 【 化 6 】

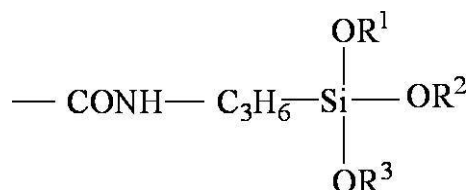


20

( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、炭素数 1 ～ 6 の 1 価の炭化水素基であり、同一分子中で同一であっても異なってもよい。 $n$  は 1 ～ 1700 であり、オキシプロピレン基の平均付加モル数を示す。

$Z^{21}$  は、水素原子、または一般式 ( 5 B ) :

#### 【 化 7 】



30

( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は前記と同じ。) で表されるトリアルコキシシリル基である。) で表される化合物が好適に用いられる。

#### 【 0 0 6 7 】

ポリエーテル化合物 ( B ) は、数平均分子量がリワーク性の点から、300 ～ 100000 であることが好ましい。前記数平均分子量の下限は、500 以上、さらには 1000 以上、さらには 2000 以上、さらには 3000 以上、さらには 4000 以上、さらには 5000 以上であることが好ましく、一方、上限は 50000 以下、さらには 40000 以下、さらには 30000 以下、さらには 20000 以下、さらには 10000 以下であるのが好ましい。前記数平均分子量は、前記上限値または下限値を採用して好ましい範囲を設定できる。前記一般式 ( 2 )、( 4 )、( 5 ) または ( 6 ) で表されるポリエーテル化合物 ( B ) 中の  $n$  は、ポリエーテル骨格に係る、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、前記ポリエーテル化合物 ( B ) は、数平均分子量が前記範囲になるように制御されたものが好ましい。前記  $n$  は、ポリエーテル化合物 ( B ) の数平均分子量が 1000 以上の場合には、通常、10 ～ 1700 である。

40

#### 【 0 0 6 8 】

また、重合体の  $M_w$  ( 重量平均分子量 ) /  $M_n$  ( 数平均分子量 ) は、3.0 以下が好ま

50



しく、1.6以下がより好ましく、1.5以下が特に好ましい。Mw/Mnが小さな反応性シリル基を有するポリエーテル化合物(B)を得るためには、特に下記複合金属シアン化物錯体を触媒に用い、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られるオキシアルキレン重合体を用いることが特に好ましく、そのような原料オキシアルキレン重合体の末端を変性して反応性シリル基とする方法が最も好ましい。

【0069】

前記一般式(2)、(4)、(5)または(6)で表されるポリエーテル化合物(B)は、例えば、分子末端に官能基を有するオキシアルキレン重合体を原料に用い、その分子末端にアルキレン基等の有機基を介して反応性シリル基を結合させて製造することができる。原料として用いるオキシアルキレン重合体としては、触媒および開始剤の存在下に環状エーテルを開環重合反応させて得られる水酸基末端の重合体が好ましい。

10

【0070】

上記開始剤としては1分子あたり1個以上の活性水素原子を有する化合物、例えば1分子あたり1個以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。開始剤としては例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等、ならびにこれらの化合物のアルキレンオキシド付加物等の水酸基含有化合物などを挙げることができる。開始剤は1種のみを用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0071】

開始剤存在下に環状エーテルを開環重合させる際には、重合触媒を用いることができる。重合触媒としては、例えば水酸化カリウムおよびカリウムメトキシド等のカリウム化合物、ならびに水酸化セシウム等のセシウム化合物などのアルカリ金属化合物；複合金属シアン化物錯体；金属ポルフィリン錯体；ならびに、P=N結合を有する化合物などが例示できる。

【0072】

前記一般式(2)、(4)、(5)または(6)で表されるポリエーテル化合物(B)におけるポリオキシアルキレン鎖は、炭素数2~6のアルキレンオキシドの開環重合により形成されたオキシアルキレンの重合単位からなるのが好ましく、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドからなる群から選ばれる1種以上のアルキレンオキシドの開環重合により形成されたオキシアルキレン基の繰り返し構造単位からなるのがより好ましく、プロピレンオキシドの開環重合により形成されたオキシアルキレンの繰り返し構造単位からなるのが特に好ましい。ポリオキシアルキレン鎖が2種以上のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位からなる場合、2種以上のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位の並び方は、ブロック状であってもよくランダム状であってもよい。

30

【0073】

また、前記一般式(5)で表されるポリエーテル化合物(B)は、例えば、ポリオキシアルキレン鎖とヒドロキシ基を有する重合体、および一般式(1)で表される反応性シリル基とイソシアネート基を有する化合物をウレタン化反応させることにより得ることができる。その他、不飽和基を有するオキシアルキレン重合体、例えば、アリルアルコールを開始剤としてアルキレンオキシドを重合して得られるアリル末端ポリオキシプロピレンモノオールを、不飽和基へのヒドロシランまたはメルカプトシランの付加反応を用いて分子末端に一般式(1)で表される反応性シリル基を導入する方法を用いることもできる。

40

【0074】

開始剤存在下に環状エーテルを開環重合させて得られる水酸基末端のオキシアルキレン重合体(原料オキシアルキレン重合体とも記す)の末端基に一般式(1)で表される反応性シリル基を導入する方法は特に限定されないが、通常は前記末端基にさらに有機基を介して反応性シリル基を連結させる下記(a)乃至(c)の方法が好ましい。

50

## 【 0 0 7 5 】

( a ) 水酸基を有する原料オキシアルキレン重合体の末端に、不飽和基を導入した後、この不飽和基に反応性シリル基を結合させる方法。この方法としてはさらに以下の 2 つの方法 ( a - 1 ) および ( a - 2 ) が例示できる。( a - 1 ) 上記不飽和基に白金化合物などの触媒の存在下に、ヒドロシリル化合物を反応させる、いわゆるヒドロシリル化反応を用いる方法。( a - 2 ) 不飽和基にメルカプトシラン化合物を反応させる方法。メルカプトシラン化合物としては、例えば 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルジメチルモノメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 6 】

不飽和基とメルカプト基とを反応させる際には、ラジカル重合開始剤として用いられるラジカル発生剤などの化合物を用いてもよく、所望によりラジカル重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応を行ってもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えばパーオキシド系、アゾ系、およびレドックス系の重合開始剤、ならびに金属化合物触媒などが挙げられ、具体的には、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、tert - アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、およびジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。ラジカル重合開始剤を用いて不飽和基とメルカプト基を反応させる場合は、前記重合開始剤の分解温度 ( 半減期温度 ) によって異なるが、一般に 20 ~ 200 、好ましくは 50 ~ 150 の反応温度で、数時間 ~ 数十時間反応を行うことが好ましい。

20

## 【 0 0 7 7 】

原料オキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入する方法としては、原料オキシアルキレン重合体の末端水酸基と、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、またはカーボネート結合などにより連結しうる官能基および不飽和基を併有する反応剤を、原料オキシアルキレン重合体と反応させる方法が挙げられる。また、開始剤存在下に環状エーテルを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を共重合させることにより原料オキシアルキレン重合体の末端の少なくとも一部に不飽和基を導入する方法も使用できる。好ましくは 60 ~ 120 の温度で行い、一般に数時間以内の反応時間でヒドロシリル化反応が十分に進行する。

30

## 【 0 0 7 8 】

( b ) 末端に水酸基を有する原料オキシアルキレン重合体を、反応性シリル基を有するイソシアネートシラン化合物と反応させる方法。当該化合物としては、1 - イソシアネートメチルトリメトキシシラン、1 - イソシアネートメチルトリエトキシシラン、1 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、1 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、1 - イソシアネートメチルメチルジメトキシシラン、1 - イソシアネートメチルジメチルモノメトキシシラン、1 - イソシアネートメチルメチルジエトキシシラン、1 - イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、1 - イソシアネートプロピルジメチルモノメトキシシラン、1 - イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルジメチルモノメトキシシラン、および 3 - イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどのイソシアネートシラン系化合物が例示できる。この中で、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、1 - イソシアネートメチルメチルジメトキシシランがさらに好ましく、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

40

## 【 0 0 7 9 】

原料オキシアルキレン重合体の水酸基 ( OH ) に対し、イソシアネートシラン系化合物のイソシアネート基 ( NCO ) が、モル比で  $NCO / OH = 0.80 \sim 1.05$  となるようにして反応を行うことが好ましい。この方法は製造工程数が少ないために工程時間を大

50

幅に短縮でき、製造工程途中で副生する不純物もなく、精製等の煩雑な操作も不要である。さらに好ましいNCO基とOH基の比率は、 $NCO/OH$  (モル比) = 0.85 ~ 1.00である。NCO比率が少ない場合には、残ったOH基と反応性シリル基との反応等が起こり、貯蔵安定性が好ましくない。そのような場合には、新たにイソシアネートシラン化合物かもしくはモノイソシアネート化合物を反応させ、過剰のOH基を消費し、所定のシリル化率に調整することが好ましい。

#### 【0080】

原料オキシアルキレン重合体の水酸基を上記イソシアネートシラン化合物と反応させる際には、公知のウレタン化反応触媒を用いてもよい。ウレタン化反応触媒の使用の有無および使用量によって反応温度および反応が完結するまでに要する反応時間は異なるが、一般に20 ~ 200、好ましくは50 ~ 150の温度で数時間反応を行うことが好ましい。

10

#### 【0081】

(c) 分子末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体にイソシアネート基過剰の条件でポリイソシアネート化合物を反応させて末端の少なくとも一部にイソシアネート基を有するオキシアルキレン重合体を製造し、さらに前記イソシアネート基に官能基を有するケイ素化合物を反応させる方法。当該ケイ素化合物の官能基は、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、1級アミノ基、および2級アミノ基からなる群から選ばれる活性水素含有基である。当該ケイ素化合物としては、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、および3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノシラン系化合物；ならびに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトシラン系化合物を例示できる。原料オキシアルキレン重合体の水酸基と上記イソシアネート基に官能基を有するケイ素化合物とを反応させる際には、公知のウレタン化反応触媒を用いてもよい。ウレタン化反応触媒の使用の有無および使用量によって反応温度および反応が完結するまでに要する反応時間は異なるが、一般に20 ~ 200、好ましくは50 ~ 150の温度で数時間反応を行うことが好ましい。

20

#### 【0082】

ポリエーテル化合物(B)の具体例としては、例えば、カネカ社製のMSポリマー S203、S303、S810；SILYL EST250、EST280；SAT10、SAT200、SAT220、SAT350、SAT400、旭硝子社製のEXCESTAR S2410、S2420又はS3430等があげられる。

30

#### 【0083】

本発明の粘着剤組成物におけるポリエーテル化合物(B)の割合は、(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対して、ポリエーテル化合物(B)を0.001 ~ 20重量部が好ましい。ポリエーテル化合物(B)が0.001重量部未満では、リワーク性の向上効果が十分ではない場合がある。ポリエーテル化合物(B)は、0.01重量部以上が好ましく、さらには0.02重量部以上、さらには0.1重量部以上、さらには0.5重量部以上であるのが好ましい。一方、ポリエーテル化合物(B)は20重量部より多いと、耐湿性が十分ではなく、信頼性試験等で剥がれが生じやすくなる。ポリエーテル化合物(B)は、10重量部以下が好ましく、さらには5重量部以下、さらには3重量部以下であるのが好ましい。前記ポリエーテル化合物(B)の割合は、前記上限値または下限値を採用して好ましい範囲を設定できる。なお、前記ポリエーテル化合物(B)の割合は好ましい範囲を記載したものであり、ポリエーテル化合物(B)は、1重量部以下、さらには0.5重量部以下においても好適に用いることができる。

40

#### 【0084】

さらに、本発明の粘着剤組成物には、架橋剤(C)を含有することができる。架橋剤(C)としては、有機系架橋剤や多官能性金属キレートを用いることができる。有機系架橋剤

50

としては、イソシアネート系架橋剤、過酸化物系架橋剤、エポキシ系架橋剤、イミン系架橋剤などがあげられる。多官能性金属キレートは、多価金属が有機化合物と共有結合または配位結合しているものである。多価金属原子としては、Al、Cr、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti等があげられる。共有結合または配位結合する有機化合物中の原子としては酸素原子等があげられ、有機化合物としてはアルキルエステル、アルコール化合物、カルボン酸化合物、エーテル化合物、ケトン化合物等があげられる。

#### 【0085】

架橋剤(C)としては、イソシアネート系架橋剤および/または過酸化物系架橋剤が好ましい。イソシアネート系架橋剤に係る化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、クロルフェニレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添されたジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネートモノマー及びこれらイソシアネートモノマーをトリメチロールプロパンなどと付加したイソシアネート化合物やイソシアヌレート化合物、ビュレット型化合物、さらにはポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールなど付加反応させたウレタンプレポリマー型のイソシアネートなどを挙げることができる。特に好ましくは、ポリイソシアネート化合物であり、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートからなる群より選択される1種またはそれに由来するポリイソシアネート化合物である。ここで、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートからなる群より選択される1種またはそれに由来するポリイソシアネート化合物には、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリオール変性ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリオール変性水添キシリレンジイソシアネート、トリマー型水添キシリレンジイソシアネート、およびポリオール変性イソホロンジイソシアネートなどが含まれる。例示したポリイソシアネート化合物は、水酸基との反応が、特にポリマーに含まれる酸、塩基を触媒のようにして、迅速に進む為、特に架橋の早さに寄与し、好ましい。

#### 【0086】

過酸化物としては、加熱または光照射によりラジカル活性種を発生して粘着剤組成物のベースポリマーの架橋を進行させるものであれば適宜使用可能であるが、作業性や安定性を勘案して、1分間半減期温度が80 ~ 160 である過酸化物を使用することが好ましく、90 ~ 140 である過酸化物を使用することがより好ましい。

#### 【0087】

用いることができる過酸化物としては、たとえば、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート(1分間半減期温度: 90.6)、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(1分間半減期温度: 92.1)、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート(1分間半減期温度: 92.4)、t-ブチルパーオキシネオデカノエート(1分間半減期温度: 103.5)、t-ヘキシルパーオキシピバレート(1分間半減期温度: 109.1)、t-ブチルパーオキシピバレート(1分間半減期温度: 110.3)、ジラウロイルパーオキシド(1分間半減期温度: 116.4)、ジ-n-オクタノイルパーオキシド(1分間半減期温度: 117.4)、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(1分間半減期温度: 124.3)、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド(1分間半減期温度: 128.2)、ジベンゾイルパーオキシド(1分間半減期温度: 130.0)、t-ブチルパーオキシイソブチレート(1分間半減期温度: 136.1)、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン(1分間半減期温度: 149.2)などがあげられる。なかでも特に架橋反応効率が優れることから、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(1分間半減期温度: 92.1)、ジラウロイルパーオキシド(1分間半減期温度: 116.4)、ジベンゾイルパーオキシド(1分間半減期温度: 130.0)などが好ましい。

: 130.0 )などが好ましく用いられる。

【0088】

なお、過酸化物の半減期とは、過酸化物の分解速度を表す指標であり、過酸化物の残存量が半分になるまでの時間をいう。任意の時間で半減期を得るための分解温度や、任意の温度での半減期時間に関しては、メーカーカタログなどに記載されており、たとえば、日本油脂株式会社の「有機過酸化物カタログ第9版(2003年5月)」などに記載されている。

【0089】

架橋剤(C)の使用量は、(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対して、0.01~20重量部が好ましく、さらには0.03~10重量部が好ましい。なお、架橋剤(C)が0.01重量部未満では、粘着剤の凝集力が不足する傾向があり、加熱時に発泡が生じるおそれがあり、一方、20重量部より多いと、耐湿性が十分ではなく、信頼性試験等で剥がれが生じやすくなる。

【0090】

上記イソシアネート系架橋剤は1種を単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対し、前記ポリイソシアネート化合物架橋剤を0.01~2重量部含有してなることが好ましく、0.02~2重量部含有してなることがより好ましく、0.05~1.5重量部含有してなることがさらに好ましい。凝集力、耐久性試験での剥離の阻止などを考慮して適宜含有させることが可能である。

【0091】

前記過酸化物は1種を単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対し、前記過酸化物0.01~2重量部であり、0.04~1.5重量部含有してなることが好ましく、0.05~1重量部含有してなることがより好ましい。加工性、リワーク性、架橋安定性、剥離性などの調整の為に、この範囲内で適宜選択される。

【0092】

なお、反応処理後の残存した過酸化物分解量の測定方法としては、たとえば、HPLC(高速液体クロマトグラフィー)により測定することができる。

【0093】

より具体的には、たとえば、反応処理後の粘着剤組成物を約0.2gずつ取り出し、酢酸エチル10mlに浸漬し、振とう機で25℃下、120rpmで3時間振とう抽出した後、室温で3日間静置する。次いで、アセトニトリル10ml加えて、25℃下、120rpmで30分振とうし、メンブランフィルター(0.45μm)によりろ過して得られた抽出液約10μlをHPLCに注入して分析し、反応処理後の過酸化物量とすることができる。

【0094】

さらに、本発明の粘着剤組成物には、シランカップリング剤(D)を含有することができる。シランカップリング剤(D)を用いることにより、耐久性を向上させることができる。シランカップリング剤としては、具体的には、たとえば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基含有シランカップリング剤などがあげられる。

## 【0095】

前記シランカップリング剤(D)は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は前記(メタ)アクリル系ポリマー(A)100重量部に対し、前記シランカップリング剤0.001~5重量部が好ましく、さらには0.01~1重量部が好ましく、さらには0.02~1重量部がより好ましく、さらには0.05~0.6重量部が好ましい。耐久性を向上させ、液晶セル等の光学部材への接着力を適度に保持する量である。

## 【0096】

さらに本発明の粘着剤組成物には、その他の公知の添加剤を含有していてもよく、たとえば、着色剤、顔料などの粉体、染料、界面活性剤、可塑剤、粘着性付与剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状、箔状物などを使用する用途に応じて適宜添加することができる。また、制御できる範囲内で、還元剤を加えてのレドックス系を採用してもよい。

10

## 【0097】

前記粘着剤組成物により、粘着剤層を形成するが、粘着剤層の形成にあたっては、架橋剤全体の添加量を調整することとともに、架橋処理温度や架橋処理時間の影響を十分考慮することが好ましい。

## 【0098】

使用する架橋剤によって架橋処理温度や架橋処理時間は、調整が可能である。架橋処理温度は170以下であることが好ましい。

20

## 【0099】

また、かかる架橋処理は、粘着剤層の乾燥工程時の温度で行ってもよいし、乾燥工程後に別途架橋処理工程を設けて行ってもよい。

## 【0100】

また、架橋処理時間に関しては、生産性や作業性を考慮して設定することができるが、通常0.2~20分間程度であり、0.5~10分間程度であることが好ましい。

## 【0101】

本発明の粘着型光学フィルムなどの粘着型光学部材は、光学フィルムの少なくとも片面に、前記粘着剤により粘着剤層を形成したものである。

30

## 【0102】

粘着剤層を形成する方法としては、例えば、前記粘着剤組成物を剥離処理したセパレーターなどに塗布し、重合溶剤などを乾燥除去して粘着剤層を形成した後に光学フィルムに転写する方法、または光学フィルムに前記粘着剤組成物を塗布し、重合溶剤などを乾燥除去して粘着剤層を光学フィルムに形成する方法などにより作製される。なお、粘着剤の塗布にあたっては、適宜に、重合溶剤以外の一種以上の溶剤を新たに加えてもよい。

## 【0103】

剥離処理したセパレーターとしては、シリコーン剥離ライナーが好ましく用いられる。このようなライナー上に本発明の接着剤組成物を塗布、乾燥させて粘着剤層を形成する工程において、粘着剤を乾燥させる方法としては、目的に応じて、適宜、適切な方法が採用され得る。好ましくは、上記塗布膜を過熱乾燥する方法が用いられる。加熱乾燥温度は、好ましくは40~200であり、さらに好ましくは、50~180であり、特に好ましくは70~170である。加熱温度を上記の範囲とすることによって、優れた粘着特性を有する粘着剤を得ることができる。

40

## 【0104】

乾燥時間は、適宜、適切な時間が採用され得る。上記乾燥時間は、好ましくは5秒~20分、さらに好ましくは5秒~10分、特に好ましくは、10秒~5分である。

## 【0105】

また、光学フィルムの表面に、アンカー層を形成したり、コロナ処理、プラズマ処理などの各種易接着処理を施した後に粘着剤層を形成することができる。また、粘着剤層の表

50

面には易接着処理をおこなってもよい。

【0106】

粘着剤層の形成方法としては、各種方法が用いられる。具体的には、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアーナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などの方法があげられる。

【0107】

粘着剤層の厚さは、特に制限されず、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。好ましくは、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ である。

10

【0108】

前記粘着剤層が露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート（セパレーター）で粘着剤層を保護してもよい。

【0109】

セパレーターの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルム、紙、布、不織布などの多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体などをあげることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

20

【0110】

そのプラスチックフィルムとしては、前記粘着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体フィルムなどがあげられる。

【0111】

前記セパレーターの厚みは、通常 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。前記セパレーターには、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉などによる離型および防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型などの帯電防止処理もすることもできる。特に、前記セパレーターの表面にシリコーン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理などの剥離処理を適宜おこなうことにより、前記粘着剤層からの剥離性をより高めることができる。

30

【0112】

なお、上記の粘着型光学フィルムの作製にあたって用いた、剥離処理したシートは、そのまま粘着型光学フィルムのセパレーターとして用いることができ、工程面における簡略化ができる。

【0113】

光学フィルムとしては、液晶表示装置等の画像表示装置の形成に用いられるものが使用され、その種類は特に制限されない。例えば、光学フィルムとしては偏光板があげられる。偏光板は偏光子の片面または両面には透明保護フィルムを有するものが一般に用いられる。

40

【0114】

偏光子は、特に限定されず、各種のものを使用できる。偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等ポリエン系配向フィルム等があげられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール系フィルムとヨウ素などの二色性物質からなる偏光子が

50

好適である。これらの偏光子の厚さは特に制限されないが、一般的に5～80 μm程度である。

【0115】

ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の3～7倍に延伸することで作成することができる。必要に応じてホウ酸や硫酸亜鉛、塩化亜鉛等を含んでも良いヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸しても良いし、また延伸してからヨウ素で染色しても良い。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液や水浴中でも延伸することができる。

10

【0116】

透明保護フィルムを構成する材料としては、例えば透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れる熱可塑性樹脂が用いられる。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、トリアセチルセルロース等のセルロース樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、環状ポリオレフィン樹脂(ノルボルネン系樹脂)、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、およびこれらの混合物があげられる。なお、偏光子の片側には、透明保護フィルムが接着剤層により貼り合わされるが、他の片側には、透明保護フィルムとして、(メタ)アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の熱硬化性樹脂または紫外線硬化型樹脂を用いることができる。透明保護フィルム中には任意の適切な添加剤が1種類以上含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、離型剤、着色防止剤、難燃剤、核剤、帯電防止剤、顔料、着色剤などがあげられる。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは50～100重量%、より好ましくは50～99重量%、さらに好ましくは60～98重量%、特に好ましくは70～97重量%である。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量が50重量%以下の場合、熱可塑性樹脂が本来有する高透明性等が十分に発現できないおそれがある。

20

30

【0117】

また光学フィルムとしては、例えば反射板や反透過板、位相差板(1/2や1/4等の波長板を含む)、視覚補償フィルム、輝度向上フィルムなどの液晶表示装置等の形成に用いられることのある光学層となるものがあげられる。これらは単独で光学フィルムとして用いることができる他、前記偏光板に、実用に際して積層して、1層または2層以上用いることができる。

【0118】

偏光板に前記光学層を積層した光学フィルムは、液晶表示装置等の製造過程で順次別個に積層する方式にても形成することができるが、予め積層して光学フィルムとしたものは、品質の安定性や組立作業等に優れていて液晶表示装置などの製造工程を向上させる利点がある。積層には粘着層等の適宜な接着手段を用いる。前記の偏光板と他の光学層の接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて適宜な配置角度とすることができる。

40

【0119】

本発明の粘着型光学フィルムは液晶表示装置等の各種画像表示装置の形成などに好ましく用いることができる。液晶表示装置の形成は、従来に準じて行いうる。すなわち液晶表示装置は一般に、液晶セル等の表示パネルと粘着型光学フィルム、及び必要に応じての照明システム等の構成部品を適宜に組み立てて駆動回路を組み込むことなどにより形成されるが、本発明においては本発明による粘着型光学フィルムを用いる点を除いて特に限定は

50



無く、従来に準じうる。液晶セルについても、例えばＴＮ型やＳＴＮ型、型、ＶＡ型、ＩＰＳ型などの任意なタイプなどの任意なタイプのものを用いうる。

#### 【０１２０】

液晶セル等の表示パネルの片側又は両側に粘着型光学フィルムを配置した液晶表示装置や、照明システムにバックライトあるいは反射板を用いたものなどの適宜な液晶表示装置を形成することができる。その場合、本発明による光学フィルムは液晶セル等の表示パネルの片側又は両側に設置することができる。両側に光学フィルムを設ける場合、それらは同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に１層又は２層以上配置することができる。

10

#### 【実施例】

#### 【０１２１】

以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、各例中の部および％はいずれも重量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て２３　６５％ＲＨである。

#### 【０１２２】

<（メタ）アクリル系ポリマー（Ａ）の重量平均分子量の測定>

（メタ）アクリル系ポリマー（Ａ）の重量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により測定した。

20

- ・分析装置：東ソー社製、ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ
- ・カラム：東ソー社製、 $G7000H_{XL} + GMH_{XL} + GMH_{XL}$
- ・カラムサイズ：各  $7.8\text{ mm} \times 30\text{ cm}$  計  $90\text{ cm}$
- ・カラム温度：４０
- ・流量： $0.8\text{ ml/min}$
- ・注入量： $100\text{ }\mu\text{l}$
- ・溶離液：テトラヒドロフラン
- ・検出器：示差屈折計（ＲＩ）
- ・標準試料：ポリスチレン

#### 【０１２３】

30

<ポリエーテル化合物（Ｂ）の数平均分子量の測定>

ポリエーテル化合物（Ｂ）の数平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により測定した。

- ・分析装置：東ソー社製、ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ
- ・カラム：ＴＳＫｇｅｌ，ＳｕｐｅｒＨＺＭ　Ｈ／ＨＺ４０００／ＨＺ２０００
- ・カラムサイズ： $6.0\text{ mm I.D.} \times 150\text{ mm}$
- ・カラム温度：４０
- ・流量： $0.6\text{ ml/min}$
- ・注入量： $20\text{ }\mu\text{l}$
- ・溶離液：テトラヒドロフラン
- ・検出器：示差屈折計（ＲＩ）
- ・標準試料：ポリスチレン

40

#### 【０１２４】

（偏光板の作成）

厚さ  $80\text{ }\mu\text{m}$  のポリビニルアルコールフィルムを、速度比の異なるロール間において、 $30$ 、 $0.3\%$  濃度のヨウ素溶液中で１分間染色しながら、３倍まで延伸した。その後、 $60$ 、 $4\%$  濃度のホウ酸、 $10\%$  濃度のヨウ化カリウムを含む水溶液中に  $0.5$  分間浸漬しながら総合延伸倍率が６倍まで延伸した。次いで、 $30$ 、 $1.5\%$  濃度のヨウ化カリウムを含む水溶液中に  $10$  秒間浸漬することで洗浄した後、 $50$  で４分間乾燥を行い偏光子を得た。当該偏光子の両面に、けん化处理した厚さ  $80\text{ }\mu\text{m}$  のトリアセチルセル

50

ロスフィルムをポリビニルアルコール系接着剤により貼り合せて偏光板を作成した。

【 0 1 2 5 】

製造例 1

< アクリル系ポリマー ( A 1 ) の調製 >

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた 4 つ口フラスコに、ブチルアクリレート 100 部、アクリル酸 5 部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 1 部、重合開始剤として 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.1 部を酢酸エチル 100 g と共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素置換した後、フラスコ内の液温を 55 付近に保って 8 時間重合反応を行い、重量平均分子量 220 万のアクリル系ポリマー ( A 1 ) の溶液を調製した。

10

【 0 1 2 6 】

製造例 2

< アクリル系ポリマー ( A 2 ) の調製 >

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた 4 つ口フラスコに、ブチルアクリレート 99 部、4 - ヒドロキシブチルアクリレート 1 部、重合開始剤として 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.1 部を酢酸エチル 100 g と共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素置換した後、フラスコ内の液温を 55 付近に保って 8 時間重合反応を行い、重量平均分子量 160 万のアクリル系ポリマー ( A 2 ) の溶液を調製した。

【 0 1 2 7 】

20

製造例 3

< ポリエーテル化合物 ( B 1 ) の調製 >

亜鉛ヘキサシアノコバルテート - グライム錯体触媒の存在下、ポリオキシプロピレンジオール ( 数平均分子量 1000 ) にプロピレンオキシドを開環重合させて得られるポリオキシプロピレンジオール ( 数平均分子量 16000, 水酸基価 7.7 ) を重合体 ( 3000 g ) を、耐圧反応器 ( 内容積 5 L ) に入れ、内温を 110 に保持しながら減圧脱水し、次いで、反応器内雰囲気窒素ガスを置換し、内温を 50 に保持しながら、 $\text{NCO/OH}$  が 0.97 となるように、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン ( 純度 95% ) の 86.1 g を投入し、つづいて、内温を 80 に 8 時間保持して、重合体 1 と 3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシランをウレタン化反応させて得られる、両末端にトリメトキシシリル基を有するポリエーテル化合物 ( B 1 ) を用いた。当該ポリエーテル化合物 ( B 1 ) の粘度は  $20.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( 25 )、数平均分子量は 15000 であり、 $M_w/M_n$  は 1.38 であった。なお、得られたポリエーテル化合物 ( B 1 ) は、一般式 ( 5 A ) において、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はいずれもメチル基であり、 $Z^{21}$  は一般式 ( 5 B ) で表される基である。

30

【 0 1 2 8 】

実施例 1

( 粘着剤組成物の調製 )

製造例 1 で得られたアクリル系ポリマー ( A 1 ) 溶液の固形分 100 部に対して、製造例 3 で調製したポリエーテル化合物 ( B 1 ) 0.02 部、およびイソシアネート架橋剤 ( 日本ポリウレタン工業社製のコロネート L, トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートのアダクト体 ) 0.30 部を配合して、アクリル系粘着剤組成物の溶液 ( 固形分 11% ) を調製した。

40

【 0 1 2 9 】

( 粘着剤層付偏光板の作製 )

次いで、上記アクリル系粘着剤溶液を、シリコーン処理を施した、 $38 \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート ( PET ) フィルム ( 三菱化学ポリエステルフィルム ( 株 ) 製, MRF 38 ) の片面に、乾燥後の粘着剤層の厚さが  $23 \mu\text{m}$  になるように塗布し、155 で 1 分間乾燥を行い、偏光板 ( 日東電工製, SEG ) に転写し、粘着剤層付偏光板を作製した。

50

## 【 0 1 3 0 】

## 実施例 2 ~ 6

実施例 1 において、ポリエーテル化合物 ( B 1 ) の使用量を表 1 に示すように変えたこと、シランカップリング剤を表 1 に示す割合で用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤層付偏光板を作製した。

## 【 0 1 3 1 】

## 実施例 7、8

実施例 1 において、表 1 に示すように、ポリエーテル化合物 ( B 1 ) を、旭ガラスウレタン社製の E x c e s t a r 2 4 2 0 または 3 4 3 0 に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして、粘着剤層付偏光板を作製した。

10

## 【 0 1 3 2 】

## 実施例 9

## ( 粘着剤組成物の調製 )

製造例 2 で得られたアクリル系ポリマー ( A 2 ) 溶液の固形分 1 0 0 部に対して、製造例 3 で調製したポリエーテル化合物 ( B 1 ) 0 . 0 2 部、イソシアネート架橋剤 ( 三井武田ケミカル社製のタケネート D 1 1 0 N , トリメチロールプロパンキシリレンジイソシアネート ) 0 . 0 2 部、およびベンゾイルパーオキサイド ( 日本油脂社製 , ナイパー B M T ) 0 . 3 部を配合して、アクリル系粘着剤組成物の溶液 ( 固形分 1 5 % ) を調製した。

## 【 0 1 3 3 】

## ( 粘着剤層付偏光板の作製 )

次いで、上記アクリル系粘着剤溶液を、シリコン処理を施した、38 μm のポリエチレンテレフタレート ( P E T ) フィルム ( 三菱化学ポリエステルフィルム ( 株 ) 製 , M R F 3 8 ) の片面に、乾燥後の粘着剤層の厚さが 2 3 μm になるように塗布し、155 で 1 分間乾燥を行い、偏光板 ( 日東電工製、S E G ) に転写し、粘着剤層付偏光板を作製した。

20

## 【 0 1 3 4 】

## 比較例 1

実施例 1 において、ポリエーテル化合物 ( B 1 ) を用いないこと、または、アクリル系ポリマーの種類、架橋剤の種類もしくは使用量を表 1 に示すように変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤層付偏光板を作製した。

30

## 【 0 1 3 5 】

## 実施例 1 0 ~ 2 5 および比較例 2 ~ 4

実施例 1 において、ポリエーテル化合物 ( B ) の種類またはその使用量を変えたこと、架橋剤、シランカップリング剤を表 2 に示す割合で用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、粘着剤層付偏光板を作製した。

## 【 0 1 3 6 】

## 実施例 2 6 ~ 3 3 および比較例 5 ~ 7

実施例 9 において、ポリエーテル化合物 ( B ) の種類またはその使用量を変えたこと、架橋剤、シランカップリング剤を表 3 に示す割合で用いたこと以外は、実施例 9 と同様にして、粘着剤層付偏光板を作製した。

40

## 【 0 1 3 7 】

上記実施例 1 ~ 9 および比較例 1 で得られた、粘着剤層付偏光板 ( サンプル ) について以下の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 8 】

## &lt; リワーク性 &gt;

サンプルを、幅 2 5 m m × 長さ 1 0 0 m m に裁断し、厚さ 0 . 5 m m の無アルカリガラス板 ( コーニング社製 , 1 7 3 7 ) に、ラミネーターを用いて貼り付け、次いで 5 0 、 5 a t m で 1 5 分間オートクレーブ処理して完全に密着させた ( 初期 ) 。その後、6 0 乾燥条件下で 1 2 0 時間加熱処理を施した ( 加熱後 ) 。かかるサンプルの接着力を測定した。

50

## 【 0 1 3 9 】

ここで、接着力は、かかるサンプルを、引張り試験機（オートグラフSHIMAZU AG-1 10 KN）にて、剥離角度90°、剥離速度300mm/minで引き剥がす際の接着力（N/25mm、測定時80mm長）を測定することにより求めた。測定は、1回/0.5sの間隔でサンプリングし、その平均値を測定値とした。

## 【 0 1 4 0 】

## &lt; 耐久性 &gt;

サンプルを、37インチサイズとし、厚さ0.7mmの無アルカリガラス（コーニング社製，1737）にラミネーターを用いて貼着した。次いで、50、0.5MPaで15分間オートクレーブ処理して、上記サンプルを完全に無アクリルガラスに密着させた。かかる処理の施されたサンプルに、60/90%RHの雰囲気下で500時間処理を施した後（加湿試験）、85と-40の環境を1サイクル1時間で300サイクル施した後（ヒートショック試験）、偏光板とガラスの間の外観を下記基準で目視にて評価した。

10

○：発泡、剥がれ、浮きなしなどの外観上の変化が全くなし。

△：わずかながら端部に剥がれ、または発泡があるが、実用上問題なし。

△：端部に剥がれ、または発泡があるが、特別な用途でなければ、実用上問題なし。

×：端部に著しい剥がれあり、実用上問題あり。

## 【 0 1 4 1 】

【表 1】

	粘着剤組成物										評価		
	ポリエーテル化合物 (B)			架橋剤 (C)				シランカップリング剤 (D)		リワーク性		耐久性	
	種類	数平均分子 量	配合量 (部)	イソシアネート		過酸化合物		種類	配合量 (部)	初期 (N/25mm)	加熱後 (N/25mm)	加湿 試験	ヒート ショック 試験
				種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)						
実施例 1	ポリマー A1	* 1	15000	0.005	C/L	0.6	-	-	-	5.2	9.1	○	◎
実施例 2	ポリマー A1	* 1	15000	0.02	C/L	0.6	-	-	-	3.5	6.8	○	◎
実施例 3	ポリマー A1	* 1	15000	0.05	C/L	0.6	-	-	-	3.1	4.2	○	◎
実施例 4	ポリマー A1	* 1	15000	0.5	C/L	0.6	-	-	-	2.5	3.1	○	○
実施例 5	ポリマー A1	* 1	15000	5	C/L	0.6	-	-	-	0.4	1.2	△	△
実施例 6	ポリマー A1	* 1	15000	0.02	C/L	0.6	-	KBM-403	0.1	3.9	7.3	◎	◎
実施例 7	ポリマー A1	* 2	19900	0.05	C/L	0.6	-	-	-	4.5	8.3	○	◎
実施例 8	ポリマー A1	* 3	18100	0.05	C/L	0.6	-	-	-	5.8	10.3	○	◎
実施例 9	ポリマー A2	* 1	15000	0.02	D110N	0.02	BPO	0.3	-	3.3	6.0	○	◎
比較例 1	ポリマー A1	-	-	-	C/L	0.6	-	-	-	8.4	16.6	○	○

## 【0142】

上記実施例 10～33 および比較例 2～7 で得られた、粘着剤層付偏光板（サンプル）について以下の評価を行った。評価結果を表 2、3 に示す。

## 【0143】

10

20

30

40

50

## &lt;リワーク性&gt;

サンプルを、縦420mm×横320mmに裁断し、厚さ0.7mmの無アルカリガラス板（コーニング社製，1737）に、ラミネーターを用いて貼り付け、次いで50℃、5atmで15分間オートクレーブ処理して完全に密着させた（初期）。その後、60℃乾燥条件下で48時間加熱処理を施した（加熱後）。かかるサンプルの接着力を測定した。接着力は、上記同様の方法により測定した。

## 【0144】

また、上記接着力を測定した対象と同様のサンプルについて、人の手によって無アルカリガラス板からサンプルを剥がし、下記基準でリワーク性を評価した。リワーク性の評価は上記手順にて3枚作製し、3回繰り返し実施した。

：3枚とも糊残りやフィルムの破断がなく良好に剥離可能。

：3枚中一部はフィルムが破断したが、再度の剥離によって剥がせた。

：3枚ともフィルム破断したが、再度の剥離によって剥がせた。

×：3枚とも糊残りが生じるか、または何度は剥離してもフィルムが破断して剥がせなかった。

## 【0145】

## &lt;耐久性&gt;

サンプルを、37インチサイズとし、厚さ0.7mmの無アルカリガラス（コーニング社製，1737）にラミネーターを用いて貼着した。次いで、50℃、0.5MPaで15分間オートクレーブ処理して、上記サンプルを完全に無アクリルガラスに密着させた。かかる処理の施されたサンプルに、80℃、100℃、110℃の各雰囲気下で500時間処理を施した後（加熱試験）、60℃/90%RH、65℃/95%RHの各雰囲気下で500時間処理を施した後（加湿試験）、85℃と-40℃の環境を1サイクル1時間で300サイクル施した後（ヒートショック試験）、偏光板とガラスの間の外観を下記基準で目視にて評価した。

：発泡、剥がれ、浮きなしなどの外観上の変化が全くなし。

：わずかながら端部に剥がれ、または発泡があるが、実用上問題なし。

：端部に剥がれ、または発泡があるが、特別な用途でなければ、実用上問題なし。

×：端部に著しい剥がれあり、実用上問題あり。

## 【0146】

10

20

30

【表 2】

粘着剤組成物										評価									
実施例	ポリマー (A)の種類	ポリエーテル化合物(B)			架橋剤(C)			シランカップリング 剤(D)		リワーク性				耐久性					
		種類	数平均分子 量	配合量 (部)	イソシアネート		過酸化物		配合量 (部)	初期 接着力 (N/25mm)	評価 結果	加熱後 接着力 (N/25mm)	評価 結果	加熱試験(500H)			加湿試験(500H)		ヒート ショック 試験
					種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)						80℃	100℃	110℃	60℃ /90%RH	65℃ /95%RH	
実施例10	ポリマー-A1	*4	5000	0.02	C/L	0.45	BPO	0.1	-	6.0	◎	15.0	○	◎	◎	○	◎	○	◎
実施例11	ポリマー-A1	*4	5000	0.1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	5.9	◎	14.1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	ポリマー-A1	*4	5000	0.5	C/L	0.45	BPO	0.1	-	5.5	◎	10.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例13	ポリマー-A1	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	5.0	◎	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	ポリマー-A1	*4	5000	3	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.9	◎	11.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例15	ポリマー-A1	*4	5000	5	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.6	◎	12.5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例16	ポリマー-A1	*4	5000	10	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.3	◎	13.2	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例17	ポリマー-A1	*5	14400	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	7.2	○	14.8	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	ポリマー-A1	*6	28300	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.9	○	17.8	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例19	ポリマー-A1	*2	19900	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.5	○	15.8	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例20	ポリマー-A1	*3	18100	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.6	○	15.9	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例21	ポリマー-A1	*1	15000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	6.9	◎	14.5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例22	ポリマー-A1	*7	26700	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	6.5	◎	13.5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例23	ポリマー-A1	*4	5000	1	C/L	0.45	BPO	0.1	KBM-403	5.5	◎	9.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例24	ポリマー-A1	*4	5000	1	C/L	0.45	-	-	-	4.3	◎	16.2	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例25	ポリマー-A1	*4	5000	25	C/L	0.45	BPO	0.1	-	4.0	◎	13.0	○	○	△	△	△	△	△
比較例2	ポリマー-A1	-	-	-	C/L	0.45	BPO	0.1	-	12.4	△	23.5	x	○	△	x	x	x	x
比較例3	ポリマー-A1	*8	27400	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	8.4	○	18.9	○	○	△	x	x	x	x
比較例4	ポリマー-A1	-	-	-	C/L	0.45	BPO	0.1	KBM-403	13.1	x	26.1	x	○	○	○	○	○	○

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

【表 3】

接着剤組成物																								
架橋剤(C)										シリランカップリング剤(D)				リワーク性				耐久性						
ポリエーテル化合物(B)				イソシアネート				過酸化物		種類		配合量(部)		初期		加熱後		加熱試験(500H)				加湿試験(500H)		ヒートショック試験
種類	数平均分子量	配合量(部)		種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	接着力(N/25mm)	評価結果	接着力(N/25mm)	評価結果	80℃	100℃	110℃	60℃/90%RH	65℃/95%RH						
実施例26	ポリマーA2	*4	5000	0.1	C/L	0.1	BPO	0.1	-	-	4.2	◎	8.9	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎		
実施例27	ポリマーA2	*4	5000	0.1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	3.9	◎	9.0	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎		
実施例28	ポリマーA2	*4	5000	0.1	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	3.8	◎	9.5	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎		
実施例29	ポリマーA2	*4	5000	1	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	3.6	◎	7.0	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎		
実施例30	ポリマーA2	*4	5000	10	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	3.5	◎	6.5	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎		
実施例31	ポリマーA2	*6	28300	1	D110N	0.1	BPO	0.3	-	-	5.1	◎	10.8	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎		
実施例32	ポリマーA2	*4	5000	1	D110N	0.1	BPO	0.3	KBM-403	0.2	3.6	◎	7.0	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎		
実施例33	ポリマーA2	*4	5000	25	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	3.1	◎	6.0	◎	◎	◎	x	◎	△	◎	x	△		
比較例5	ポリマーA2	-	-	-	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	6.1	◎	12.4	◎	◎	x	x	x	x	x	x	x		
比較例6	ポリマーA2	*8	27400	1	C/L	0.45	BPO	0.1	-	-	4.0	◎	8.6	◎	◎	x	x	x	x	x	x	x		
比較例7	ポリマーA2	-	-	-	D110N	0.1	BPO	0.1	-	-	6.2	◎	13.3	◎	◎	x	x	x	x	x	x	x		

【0148】

表1～3において、ポリエーテル化合物(B)における「\*1」は、製造例3で調製したポリエーテル化合物(B1)を、

「\*2」は旭硝子社製のExcestar S2420を、

10

20

30

40

50



「\*3」は旭硝子社製のExcestar S3430を、  
「\*4」は、カネカ社製のサイリルSAT10を、  
「\*5」は、カネカ社製のサイリルSAT350を、  
「\*6」は、カネカ社製のサイリルSAX220を、を示し、いずれも、反応性シリル基を有するポリエーテル化合物(B)である。

なお、\*2、\*4乃至\*6のポリエーテル化合物(B)は、いずれも一般式(4)で表される化合物であり、 $A^2$ は $-C_3H_6-$ 、 $Z^1$ は $-C_3H_6-Z^0$ であり、反応性シリル基( $Z^0$ )は、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がいずれもメチル基のジメトキシメチルシリル基である。\*3のポリエーテル化合物(B)は一般式(6)で表される化合物であり、 $Z^3$ は、全て、 $-C_3H_6-Z^0$ であり、反応性シリル基( $Z^0$ )はジメトキシメチルシリル基である。

10

\*7は、製造例3で調製したポリエーテル化合物(B1)と、数平均分子量が異なること以外は同様の構造を有する化合物である。

「\*8」は、カネカ社製のACX022を示し、一般式(4)において、 $-C_3H_6-Z^0$ の代わりに、両末端にアリル基を有する化合物である。

架橋剤(C)における、「C/L」は、イソシアネート架橋剤(日本ポリウレタン工業社製のコロネットL、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートのアダクト体)を、「D110N」はイソシアネート架橋剤(三井武田ケミカル社製のタケネットD110N、トリメチロールプロパンキシリレンジイソシアネート)を示す。

架橋剤(C)における、「BPO」は、ベンゾイルパーオキシド(日本油脂社製、ナイパーBMT)を示す。

20

シランカップリング剤における「KBM 403」は、信越化学工業(株)製のKBM 403を示す。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335

(72)発明者 保井 淳  
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

(72)発明者 佐竹 正之  
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

審査官 木村 拓哉

(56)参考文献 特開平 0 8 - 1 2 2 5 2 4 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 3 0 2 3 2 1 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 2 6 1 3 8 3 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 8 / 1 2 3 5 5 2 ( W O , A 1 )  
特開平 0 6 - 3 4 0 8 1 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 J 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0