

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6199487号  
(P6199487)

(45) 発行日 平成29年9月20日 (2017. 9. 20)

(24) 登録日 平成29年9月1日 (2017. 9. 1)

(51) Int. Cl.

F I

|                |            |                |
|----------------|------------|----------------|
| C O 9 J 153/00 | (2006. 01) | C O 9 J 153/00 |
| C O 9 J 133/08 | (2006. 01) | C O 9 J 133/08 |
| C O 9 J 133/10 | (2006. 01) | C O 9 J 133/10 |
| C O 9 J 4/02   | (2006. 01) | C O 9 J 4/02   |
| C O 9 J 11/06  | (2006. 01) | C O 9 J 11/06  |

請求項の数 12 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-521204 (P2016-521204)  
 (86) (22) 出願日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)  
 (65) 公表番号 特表2016-529339 (P2016-529339A)  
 (43) 公表日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/005373  
 (87) 国際公開番号 W02014/204211  
 (87) 国際公開日 平成26年12月24日 (2014. 12. 24)  
 審査請求日 平成28年1月22日 (2016. 1. 22)  
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0070633  
 (32) 優先日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
 ンボーグ, ヨイーデロ 128  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100122161  
 弁理士 渡部 崇  
 (72) 発明者 ミン・キ・イ  
 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ  
 ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
 ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス転移温度が50 以上の第1ブロック5重量部～40重量部及びガラス転移温度が-10 以下の第2ブロック60重量部～95重量部を含むブロック共重合体と；

ラジカル重合性基を2個以上有する多官能性アクリレートと；を含む粘着剤組成物であって、

第1ブロックは、メタクリル酸エステル単量体を重合単位で含み、

第2ブロックは、熱硬化性官能基を含有し、

第1ブロックは、熱硬化性官能基を含有せず、

多官能性アクリレートは、ブロック共重合体100重量部に対して1～10重量部で含まれる、粘着剤組成物。

【請求項 2】

第2ブロックは、アクリル酸エステル単量体90重量部～99.9重量部及び熱硬化性官能基を有する共重合性単量体0.1重量部～10重量部を重合単位で含む、請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】

ブロック共重合体は、第1ブロック及び第2ブロックを有するジブロック共重合体である、請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】

熱硬化性官能基と反応することができる官能基を2個以上有する多官能性架橋剤をさら

10

20

に含む、請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】

多官能性架橋剤は、イソシアネート架橋剤、エポキシ架橋剤、アジリジン架橋剤または金属キレート架橋剤である、請求項 4 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 6】

多官能性架橋剤は、ブロック共重合体 100 重量部に対して 0.01 重量部～20 重量部で含まれる、請求項 4 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 7】

ラジカル重合開始剤をさらに含む、請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 8】

ラジカル重合開始剤は、ブロック共重合体 100 重量部に対して 0.01～10 重量部で含まれる、請求項 7 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 9】

架橋構造を具現した後のゲル分率が 80 重量%以下である、請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 10】

光学フィルムと；上記光学フィルムの一面または両面に存在し、架橋された請求項 1 に記載の粘着剤組成物を含む粘着剤層と；を備える粘着型光学積層体。

【請求項 11】

偏光フィルムと；上記偏光フィルムの一面または両面に存在し、架橋された請求項 1 に記載の粘着剤組成物を含む粘着剤層と；を備える粘着型偏光板。

【請求項 12】

液晶パネルの一面または両面に付着している請求項 10 に記載の粘着型光学積層体または請求項 11 に記載の粘着型偏光板を含む表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、粘着剤組成物、光学積層体、偏光板及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置（Liquid Crystal Display Device、以下、「LCD装置」という）は、通常、2枚の透明基板の間に注入された液晶成分を含む液晶パネルと、光学フィルムを含む。光学フィルムとしては、偏光フィルム、位相差フィルムまたは輝度向上フィルムなどが挙げられる。

【0003】

このような光学フィルム間の積層や、光学フィルムを液晶パネルなどの被着体に付着するために、光学フィルム用粘着剤が使用される場合が多い。粘着剤としては、アクリル重合体、ゴム、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂またはエチレンビニルアセテート（EVA）樹脂などを使用したものが挙げられる。

【0004】

上記光学フィルム用粘着剤のうち偏光板用粘着剤として、透明性に優れ、且つ酸化や黄変に対する抵抗性が良いアクリル共重合体を含む粘着剤が一般的に使用される。

【0005】

特許文献 1～3 には、光学フィルムに使用される粘着剤組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】韓国登録特許第 1023839 号公報

【特許文献 2】韓国登録特許第 1171976 号公報

【特許文献 3】韓国登録特許第 1171977 号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、粘着剤組成物、光学積層体、偏光板及び表示装置を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本出願は、粘着剤組成物に関する。

例示的な粘着剤組成物は、ブロック共重合体を含むことができる。本明細書で用語「ブロック共重合体」は、異なる重合された単量体のブロック (blocks of different polymerized monomers) を含む共重合体を指称することができる。

10

## 【0009】

1つの例示で、上記ブロック共重合体は、ガラス転移温度が50以上の第1ブロックと、ガラス転移温度が-10以下の第2ブロックとを含むことができる。本明細書でブロック共重合体の「所定ブロックのガラス転移温度」は、当該ブロックに含まれる単量体だけで形成された重合体から測定されるガラス転移温度を意味することができる。

## 【0010】

1つの例示で、上記第1ブロックのガラス転移温度は、60以上、65以上、70以上または75以上であることができる。また、上記第1ブロックのガラス転移温度の上限は、特に制限されないが、例えば、150、140、130または120

20

程度であることができる。

## 【0011】

また、上記で第2ブロックのガラス転移温度は、-20以下、-30以下、-35以下または-40以下であることができる。また、上記第2ブロックのガラス転移温度の下限は、特に制限されないが、例えば、-80、-70、-60または-55程度であることができる。

## 【0012】

上記2種のブロックを少なくとも含むブロック共重合体は、例えば粘着剤内で微細な相分離構造を形成することができる。このようなブロック共重合体は、温度変化によって適切な凝集力と応力緩和性を示し、耐久信頼性、光漏れ防止特性及び再作業性など光学フィルム用で要求される物性が優秀に維持される粘着剤を形成することができる。

30

## 【0013】

ブロック共重合体において第1ブロックは、例えば、数平均分子量 ( $M_n$ : Number Average Molecular Weight) が2,500~150,000の範囲内であることができる。上記第1ブロックの数平均分子量は、例えば、第1ブロックを形成している単量体のみを重合させて製造される重合体の数平均分子量を意味することができる。本明細書で言及する数平均分子量は、例えば、GPC (Gel Permeation Chromatography) を使用して実施例で提示された方法で測定することができる。第1ブロックの数平均分子量は、他の例示では、5,000~100,000または10,000~50,000程度であることができる。

40

## 【0014】

また、上記ブロック共重合体は、50,000~300,000の数平均分子量を有することができる。ブロック共重合体の数平均分子量は、他の例示では、5,000~250,000、50,000~200,000または50,000~150,000程度であることができる。

## 【0015】

上記ブロック共重合体は、分子量分布 (PDI;  $M_w / M_n$ )、すなわち重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比率 ( $M_w / M_n$ ) が1.0~2.5または1.5~2.0程度の範囲内にあり得る。分子量特性を上記のように調節し、優れた物性の粘着剤組成物または粘着剤を提供することができる。

50

## 【 0 0 1 6 】

1つの例示で、上記ブロック共重合体は、熱硬化性官能基を含むことができる。熱硬化性官能基は、ガラス転移温度が高い第1ブロックには、架橋性官能基が含まれず、第2ブロックにのみ含まれていてもよい。熱硬化性官能基を第2ブロックに含ませる場合、温度変化によって適切な凝集力と応力緩和性を示し、耐久信頼性、光漏れ防止特性及び再作業性など光学フィルム用で要求される物性が優秀に維持される粘着剤を形成することができる。

## 【 0 0 1 7 】

上記ブロック共重合体において第1ブロック及び第2ブロックを形成する単量体の種類は、含まれる単量体の組合によって前述したガラス転移温度が確保される限り、特に制限

10

## 【 0 0 1 8 】

1つの例示で、上記第1ブロックは、(メタ)アクリル酸エステル単量体を重合単位で含むことができる。本明細書で単量体が重合された単位で重合体またはブロックに含まれているというのは、当該単量体が重合反応を経て当該重合体またはブロックの骨格、例えば、主鎖または側鎖を形成していることを意味することができる。上記(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、アルキル(メタ)アクリレートを使用することができる。1つの例示で、凝集力、ガラス転移温度及び粘着性の調節などを考慮して、炭素数が1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8または炭素数1~4のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを使用することができる。このような単量体の例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルブチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート及びラウリル(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、上記のうち一種または二種以上を上記ガラス転移温度が確保されるように選択して使用することができる。特に制限するものではないが、ガラス転移温度調節の容易性などを考慮して第1ブロックを形成する単量体としては、上記単量体のうちメタクリル酸エステル単量体、例えば、炭素数が1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8または炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを使用することができる。

20

30

## 【 0 0 1 9 】

上記ブロック共重合体の第2ブロックは、アクリル酸エステル単量体及び熱硬化性官能基を含むことができる。この場合、上記熱硬化性官能基は、第2ブロックに含まれる共重合性単量体に含有されて含まれることができる。

## 【 0 0 2 0 】

1つの例示で、上記第2ブロックは、アクリル酸エステル単量体90重量部~99.9重量部及び熱硬化性官能基を有する共重合性単量体0.1重量部~10重量部を重合単位で含むことができる。本明細書で単位「重量部」は、各成分間の重量の比率を意味することができる。例えば、上記のように第2ブロックがアクリル酸エステル単量体90重量部~99.9重量部及び熱硬化性官能基を有する共重合性単量体0.1重量部~10重量部を重合単位で含むというのは、第2ブロックの重合単位を形成する上記アクリル酸エステル単量体(A)及び熱硬化性官能基を有する共重合性単量体(B)の重量を基準とする比率(A:B)が90~99.9:0.1~10の場合を意味することができる。上記熱硬化性官能基を有する共重合性単量体が0.1重量部未満の場合、凝集力が劣って、耐久性的問題が発生することができ、10重量部以上の場合、粘着力が低くなって、耐久性的問題が発生することができる。

40

## 【 0 0 2 1 】

第2ブロックを形成するアクリル酸エステル単量体としては、上記第1ブロックに含ま

50

ることができる単量体のうち上記共重合性単量体との共重合などを通じて最終的に上記記述した範囲のガラス転移温度を確保することができる種類の単量体を選択及び使用することができる。特に制限するものではないが、ガラス転移温度調節の容易性などを考慮して、第2ブロックを形成するアクリル酸エステル単量体としては、上記記述した単量体のうちアクリル酸エステル単量体、例えば、炭素数が1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8または炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルアクリレートを使用することができる。

#### 【0022】

本明細書で用語「熱硬化性官能基を有する共重合性単量体」は、熱硬化性官能基及び(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合され得る部位を同時に含む共重合性単量体を意味する。上記熱硬化性官能基は、乾燥または熟成(agining)工程などのように適切な熱が印加される条件で上記架橋剤と反応して架橋構造を具現することができる官能基を意味する。

#### 【0023】

上記熱硬化性官能基は、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基またはエポキシ基などを挙げることができる。上記(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合され得る部位は、一般的に炭素間の二重結合であることができるが、これに制限されない。

#### 【0024】

上記熱硬化性官能基を有する共重合性単量体は、熱硬化性官能基としてヒドロキシ基を有する共重合性単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチレングリコール(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどを例示することができ、熱硬化性官能基としてカルボキシル基を有する共重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ酢酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びマレイン酸無水物などを例示することができるが、これに制限されるものではない。

#### 【0025】

上記第1ブロック及び/または第2ブロックは、必要な場合、例えば、ガラス転移温度の調節などのために、必要な場合に、他の任意の共単量体をさらに含むことができ、上記単量体は、重合単位で含まれることができる。上記共単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドンまたはN-ビニルカプロラクタムなどのような窒素含有単量体；アルコキシアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシジアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシトリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシテトラアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、フェノキシアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、フェノキシジアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、フェノキシトリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、フェノキシテトラアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステルまたはフェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステルなどのようなアルキレンオキシド基含有単量体；スチレンまたはメチルスチレンのようなスチレン系単量体；グリシジル(メタ)アクリレートのようなグリシジル基含有単量体；またはビニルアセテートのようなカルボン酸ビニルエステルなどを挙げることができるが、これに制限されるものではない。このような共単量体は、必要に応じて適切な種類が一種または二種以上選択されて重合体に含まれることができる。このような共単量体は、例えば、それぞれのブロック内で他の単量体の重量に対して20重量部以下、または0.1重量部~15重量部の比率でブロック共重合体に含まれることができる。

## 【0026】

1つの例示で、上記ブロック共重合体は、上記第1ブロック及び第2ブロックを含むジブロック共重合体(diblock copolymer)、すなわち上記第1ブロック及び第2ブロックの2個のブロックのみを含むブロック共重合体であることができる。ジブロック共重合体を使用することによって、粘着剤の耐久信頼性、応力緩和性及び再作業性などをより優秀に維持することができる。

## 【0027】

ブロック共重合体は、例えば、上記第1ブロック5重量部～40重量部及び第2ブロック60重量部～95重量部を含むことができる。第1ブロックと第2ブロック間の重量の比率を上記のように調節し、優れた物性の粘着剤組成物及び粘着剤を提供することができる。上記ブロック共重合体は、他の例示で、上記第1ブロック5重量部～35重量部及び第2ブロック65重量部～95重量部または上記第1ブロック5重量部～30重量部及び第2ブロック70重量部～95重量部を含むことができる。

## 【0028】

上記ブロック共重合体を製造する方法は、特に制限されず、通常の方法で製造することができる。ブロック共重合体は、例えば、LRP(Living Radical Polymerization)方式で重合することができ、その例としては、有機希土類金属複合体を重合開始剤として使用するか、または有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として使用して、アルカリ金属またはアルカリ土金属の塩などの無機酸塩の存在の下に合成する陰イオン重合、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として使用して有機アルミニウム化合物の存在の下に合成する陰イオン重合方法、重合制御剤として原子移動ラジカル重合剤を利用する原子移動ラジカル重合法(ATRP)、重合制御剤として原子移動ラジカル重合剤を利用し、且つ電子を発生させる有機または無機還元剤の下で重合を行うARGET(Activators Regenerated by Electron Transfer)原子移動ラジカル重合法(ATRP)、ICAR(Initiators for continuous activator regeneration)原子移動ラジカル重合法(ATRP)、無機還元剤可逆付加-開裂連鎖移動剤を利用する可逆付加-開裂連鎖移動による重合法(RAFT)または有機テルル化合物を開始剤として利用する方法などがあり、このような方法のうち適切な方法を選択して適用することができる。

## 【0029】

上記粘着剤組成物は、ラジカル重合性基を2個以上有する多官能性化合物を含むことができる。上記ラジカル重合性基を2個以上有する多官能性化合物は、多官能性アクリレートであることができる。

## 【0030】

上記多官能性アクリレートは、ラジカル重合性基を2個以上有する限り、特に制限されないが、例えば2官能型アクリレート、3官能型アクリレート、4官能型アクリレート、5官能型アクリレート及び6官能型アクリレートよりなる群から選択された1つ以上であることができる。

## 【0031】

また、上記多官能性アクリレートは、分子内に環状構造を含むことができる。上記多官能性アクリレートの炭素数は、環状構造を形成して含むことができる限り、特に制限されるものではないが、例えば炭素数3～20、炭素数4～16、炭素数5～12または炭素数6～8であることができる。

## 【0032】

上記でアクリレートに含まれる環状構造は、炭素環式構造または複素環式構造；または単環式または多環構造のいずれでもよい。環構造としては、シクロペンタン、シクロヘキサンまたはシクロヘプタンなどのような、炭素数3～12、または炭素数3～8のシクロアルキル環状構造などが例示されることができ、上記環状構造は、アクリレート内に1つ以上、1～5または1～3個含まれていることができ、また、O、SまたはNのようなヘ

10

20

30

40

50

テロ原子が1つ以上含まれていてもよい。このようなアクリレートの選択は、粘着剤の弾性率や耐久性などの調節において有利であることができる。

【0033】

上記多官能性アクリレートは、例えば、1、4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1、6-ヘキサジオールジ(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペート(neopentylglycol adipate)ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバル酸(hydroxyl pivalic acid)ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(dicyclopentanylyl)ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロキシエチルイソシアヌレート、アリル(allyl)化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ヘキサヒドロフタル酸ジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチルプロパンジ(メタ)アクリレート、アダマンタン(adamantane)ジ(メタ)アクリレートまたは9、9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン(fluorene)などのような2官能性アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジ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トリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、3官能型ウレタン(メタ)アクリレートまたはトリス(メタ)アクリロキシエチルイソシアヌレートなどの3官能型アクリレート；ジグリセリンテトラ(メタ)アクリレートまたはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの4官能型アクリレート；プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどの5官能型アクリレート；及び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)アクリレートまたはウレタン(メタ)アクリレート(例えば、イソシアネート単量体及びト

リメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートの反応物)などの6官能型アクリレートなどを使用することができる。また、多官能性アクリレートとしては、当業界でいわゆる光硬化性オリゴマーと呼ばれる化合物であって、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートまたはポリエーテルアクリレートなどをも使用することができる。上記のような化合物のうち適切な種類を一種または二種以上選択して使用することができる。

【0034】

上記多官能性アクリレートは、例えば、上記ブロック共重合体100重量部に対して1重量部～20重量部、2.5重量部～17.5重量部または5重量部～15重量部の比率で粘着剤組成物に含まれることができる。上記多官能性アクリレートを前述した範囲内でブロック共重合体に含ませることによって、前述した多官能性アクリレートの適切な添加効果である高温条件、高温及び高湿条件及び/または高温、高湿と常温、低湿条件が繰り返される条件などのような苛酷条件でも、耐久性、特に高耐熱耐久性に優れているだけでなく、光漏れ防止能に優れた粘着剤が提供されることができる。

【0035】

粘着剤組成物は、上記ブロック共重合体を架橋させることができるように熱硬化性官能基と反応することができる多官能性架橋剤をさらに含むことができる。

【0036】

多官能性架橋剤としては、上記ブロック共重合体に含まれる熱硬化性官能基と反応することができる官能基を少なくとも2個以上有する架橋剤を使用することができる。このような多官能性架橋剤としては、イソシアネート架橋剤、エポキシ架橋剤、アジリジン架橋

剤または金属キレート架橋剤などが例示されることができ、例えばイソシアネート架橋剤が使用されることができる。

【 0 0 3 7 】

イソシアネート架橋剤としてでは、例えば、トリレンジイソシアネート、キシ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、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネートまたはナフタレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物や、または上記ジイソシアネート化合物をポリオールと反応させた化合物を使用することができ、上記でポリオールとしては、例えば、トリメチロールプロパンなどを使用することができる。

【 0 0 3 8 】

粘着剤組成物には、上記のうち一種または二種以上の架橋剤が使用されることができ、使用されることができ、架橋剤が上記に制限されるものではない。

【 0 0 3 9 】

多官能性架橋剤は、例えば、ブロック共重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 重量部 ~ 2 0 重量部または 0 . 0 1 重量部 ~ 1 0 重量部で粘着剤組成物に含まれることができ、このような範囲で粘着剤のゲル分率、凝集力、粘着力及び耐久性などを優秀に維持することができる。

【 0 0 4 0 】

また、本出願による粘着剤組成物は、上記多官能性アクリレートに含まれたラジカル重合性基のラジカル重合反応を効率的に誘導するために、ラジカル重合開始剤をさらに含むことができる。

【 0 0 4 1 】

上記ラジカル重合開始剤は、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン n - ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2、2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2、2 - ジエトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - [ 4 - (メチルチオ)フェニル ] - 2 - モルフォリノ - プロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル - 2 - (ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p - フェニルベンゾフェノン、4、4' - ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - アミノアントラキノン、2 - メチルチオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2、4 - ジメチルチオキサントン、2、4 - ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタル、アセトフェノンジメチルケタル、p - ジメチルアミノ安息香酸エステル、オリゴ[ 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - (1 - メチルビニル)フェニル ]プロパノン ] 及び 2、4、6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキサイドよりなる群から選択された 1 つ以上を挙げることができるが、これに制限されるものではない。

【 0 0 4 2 】

1 つの例示で、上記ラジカル重合開始剤は、ブロック共重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 重量部 ~ 1 0 重量部、0 . 0 5 重量部 ~ 5 重量部または 0 . 1 重量部 ~ 3 重量部で含まれることができる。上記ラジカル重合開始剤の含量を前述した範囲内で調節し、耐久信頼性や透明性などの物性を優秀にすることができる。

【 0 0 4 3 】

本出願による粘着剤組成物は、シランカップリング剤をさらに含むことができる。シランカップリング剤としては、例えば、ベータ - シアノ基またはアセトアセチル基を有するシランカップリング剤を使用することができる。このようなシランカップリング剤は、例えば、分子量が低い共重合体によって形成された粘着剤が、優れた密着性及び接着安定性を示すようにすることができ、また、耐熱及び耐湿熱条件での耐久信頼性などを優秀に維

10

20

30

40

50

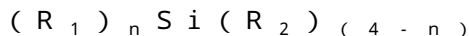
持することができる。

【 0 0 4 4 】

ベータ - シアノ基またはアセトアセチル基を有するシランカップリング剤としては、例えば、下記化学式 1 または 2 で表示される化合物を使用することができる。

【 0 0 4 5 】

[ 化学式 1 ]



【 0 0 4 6 】

[ 化学式 2 ]



10

【 0 0 4 7 】

上記化学式 1 または 2 で、 $R_1$  は、ベータ - シアノアセチル基またはベータ - シアノアセチルアルキル基であり、 $R_3$  は、アセトアセチル基またはアセトアセチルアルキル基であり、 $R_2$  は、アルコキシ基であり、 $n$  は、1 ~ 3 の数である。

【 0 0 4 8 】

化学式 1 または 2 で、アルキル基は、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることができ、このようなアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であることができる。

【 0 0 4 9 】

また、化学式 1 または 2 で、アルコキシ基は、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基であることができ、このようなアルコキシ基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であることができる。

20

【 0 0 5 0 】

また、上記化学式 1 または 2 で、 $n$  は、例えば、1 ~ 3、1 ~ 2 または 1 であることができる。

【 0 0 5 1 】

化学式 1 または 2 の化合物としては、例えば、アセトアセチルプロピルトリメトキシシラン、アセトアセチルプロピルトリエトキシシラン、ベータ - シアノアセチルプロピルトリメトキシシランまたはベータ - シアノアセチルプロピルトリエトキシシランなどを例示することができるが、これに制限されるものではない。

30

【 0 0 5 2 】

粘着剤組成物内でシランカップリング剤は、ブロック共重合体 100 重量部に対して 0.01 重量部 ~ 5 重量部または 0.01 重量部 ~ 1 重量部で含まれることができ、この範囲内で目的する物性を効果的に粘着剤に付与することができる。

【 0 0 5 3 】

粘着剤組成物は、必要に応じて、粘着性付与剤をさらに含むことができる。粘着性付与剤としては、例えば、ヒドロカーボン樹脂またはその水素添加物、ロジン樹脂またはその水素添加物、ロジンエステル樹脂またはその水素添加物、テルペン樹脂またはその水素添加物、テルペンフェノール樹脂またはその水素添加物、重合ロジン樹脂または重合ロジンエステル樹脂などの一種または二種以上の混合を使用することができるが、これに制限されるものではない。粘着性付与剤は、ブロック共重合体 100 重量部に対して、100 重量部以下の量で粘着剤組成物に含まれることができる。

40

【 0 0 5 4 】

粘着剤組成物は、また、必要な場合にエポキシ樹脂、硬化剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、調色剤、補強剤、充填剤、消泡剤、界面活性剤及び可塑剤よりなる群から選択された 1 つ以上の添加剤をさらに含むことができる。

【 0 0 5 5 】

上記粘着剤組成物は、架橋構造を具現した後のゲル (gel) 分率が 80 重量% 以下であることができる。上記ゲル分率は、下記一般式 1 で計算することができる。

【 0 0 5 6 】

50

【一般式 1】

ゲル分率 (%) =  $B / A \times 100$

【0057】

一般式 1 で、A は、架橋構造を具現している上記粘着剤組成物の質量であり、B は、上記質量 A の粘着剤組成物を 200 メッシュ (mesh) のサイズの網に入れた状態で常温でエチルアセレートに 72 時間沈積させた後に採取した不溶解分の乾燥質量を示す。

【0058】

ゲル分率を 80 重量% 以下に維持し、作業性、耐久信頼性及び再作業性を優秀に維持することができる。粘着剤組成物のゲル分率の下限は、特に制限されず、例えば、0 重量% であることができる。ただし、ゲル分率が 0 重量% であることが、粘着剤組成物に架橋が

10

全然進行されなかったことを意味するものではない。例えば、ゲル分率が 0 重量% である粘着剤組成物には、架橋が全然進行されない粘着剤組成物、または架橋がある程度進行されたが、その架橋の程度が低くて、上記 200 メッシュのサイズの網内でゲルが維持されずに漏出される場合をも含まれることができる。

【0059】

上記粘着剤組成物は、光学フィルム用粘着剤組成物であることができる。光学フィルム用粘着剤組成物は、例えば、偏光フィルム、位相差フィルム、眩しさ防止フィルム、広視野角補償フィルムまたは輝度向上フィルムなどの光学フィルムを互いに積層するか、上記光学フィルムまたは当該積層体を液晶パネルなどのような被着体に付着するための用途に使用することができる。1 つの例示で、上記粘着剤組成物は、偏光板用粘着剤組成物であ

20

って、偏光フィルムを液晶パネルに付着するための用途に使用される粘着剤組成物であることができる。

【0060】

本出願は、また、粘着型光学積層体 (pressure-sensitive adhesive optical laminate) に関する。例示的な光学積層体は、光学フィルムと、上記光学フィルムの一面または両面に形成されている粘着剤層とを含むことができる。上記粘着剤層は、例えば、上記光学フィルムを LCD 装置の液晶パネルなどや他の光学フィルムに付着するための粘着剤層であることができる。また、上記粘着剤層は、上記記述した本出願の粘着剤組成物を含むことができる。上記粘着剤組成物は、架橋構造を具現した状態で上記粘着剤層に含まれていてもよい。上記で光学フィルムとしては、偏光フィルム、位相差フィルムまたは輝度向上フィルムなどや、上記のうち 2 種以上が積層された積層体を例示することができる。

30

【0061】

本出願は、また、粘着型偏光板に関する。上記偏光板は、例えば、上記粘着型光学積層体において光学フィルムが偏光フィルムである構造を有することができる。

【0062】

上記偏光板に含まれる偏光フィルムの種類は、特に制限されず、例えば、ポリビニルアルコール系偏光フィルムなどのようにこの分野で公知されている一般的な種類を制限なく採用することができる。

【0063】

偏光フィルムは、様々な方向に振動しながら入射する光から一方の方向に振動する光のみを抽出することができる機能性フィルムである。このような偏光フィルムは、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素が吸着配向されている形態であることができる。偏光フィルムを構成するポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、ポリビニルアセレート系樹脂をゲル化して得ることができる。この場合、使用できるポリビニルアセレート系樹脂には、ビニルアセレートの単独重合体はもちろん、ビニルアセレート及び上記と共重合可能な他の単量体の共重合体をも含まれることができる。上記でビニルアセレートと共重合可能な単量体の例としては、不飽和カルボン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類及びアンモニウム基を有するアクリルアミド類などの一種または二種以上の混合が挙げられるが、これに制限されるものではない。ポリビニルアル

40

50

コール系樹脂のゲル化度は、通常、８５モル％～１００モル％程度、好ましくは、９８モル％以上であることができる。上記ポリビニルアルコール系樹脂は、さらに変性されていてもよく、例えば、アルデヒド類で変性されたポリビニルホルマールまたはポリビニルアセタールなどをも使用することができる。また、ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、通常、１，０００～１０，０００程度または１，５００～５，０００程度であることができる。

#### 【００６４】

偏光フィルムは、上記のようなポリビニルアルコール系樹脂フィルムを延伸（例えば、一軸延伸）する工程、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性色素で染色し、該二色性色素を吸着させる工程、二色性色素が吸着されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸（boric acid）水溶液で処理する工程及びホウ酸水溶液で処理後に水洗する工程などを通して製造することができる。上記で二色性色素としては、ヨード（iodine）や二色性の有機染料などを使用することができる。

10

#### 【００６５】

偏光板は、また、上記偏光フィルムの一面または両面に付着した保護フィルムをさらに含むことができ、この場合、上記粘着剤層は、上記保護フィルムの一面に形成されていてもよい。保護フィルムの種類は、特に制限されず、例えば、ＴＡＣ（Triacetyl cellulose）のようなセルロース系フィルム；ポリカーボネートフィルムまたはＰＥＴ（poly（ethylene terephthalate））のようなポリエステル系フィルム；ポルリエーテルスルホン系フィルム；またはポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムまたはシクロ系やノルボルネン構造を有する樹脂やエチレン-プロピレン共重合体などを使用して製造されるポリオレフィン系フィルムなどの一層または二層以上の積層構造のフィルムなどを使用することができる。

20

#### 【００６６】

上記偏光板は、また、保護層、反射層、防眩層、位相差板、広視野角補償フィルム及び輝度向上フィルムよりなる群から選択された１つ以上の機能性層をさらに含むことができる。

#### 【００６７】

本発明において上記のような偏光板または光学フィルムに粘着剤層を形成する方法は、特に制限されず、例えば、上記粘着剤組成物を偏光板または光学フィルムに直接コーティングし、硬化させて架橋構造を具現する方式を使用するか、あるいは離型フィルムの離型処理面に上記粘着剤組成物をコーティング及び硬化させて架橋構造を形成した後に、これを偏光板または光学フィルムに転写する方式などを使用することができる。

30

#### 【００６８】

上記で粘着剤組成物をコーティングする方法は、特に制限されず、例えば、バーコーター（bar coater）などの通常の手段で粘着剤組成物を塗布する方式を使用すればよい。

#### 【００６９】

コーティング過程で粘着剤組成物に含まれている多官能性架橋剤は、作用基の架橋反応が進行されないように制御されることが、均一なコーティング工程の実行の観点から好ましく、これを通じて、架橋剤がコーティング作業後の硬化及び熟成過程で架橋構造を形成し、粘着剤の凝集力を向上させ、粘着物性及び切断性（cuttability）などを向上させることができる。

40

#### 【００７０】

コーティング過程は、また、粘着剤組成物内部の揮発成分または反応残留物のような気泡誘発成分を十分に除去した後、行うことが好ましく、これによって、粘着剤の架橋密度または分子量などが過度に低くて、弾性率が劣り、高温状態でガラス板と粘着層との間に存在する気泡が大きくなって、内部で散乱体を形成する問題点などを防止することができる。

#### 【００７１】

上記コーティングに引き続いて粘着剤組成物を硬化させて架橋構造を具現する方法は、

50

特に限定されず、例えば、コーティング層内に含まれたブロック共重合体と多官能性架橋剤の架橋反応が誘発され得るように、上記コーティング層を適切な温度で維持する方式などで行うことができる。

#### 【0072】

本発明は、また、表示装置、例えば、LCD装置に関する。例示的な表示装置は、液晶パネル及び上記液晶パネルの一面または両面に付着した上記偏光板または光学積層体を含むことができる。上記偏光板または光学積層体は、前述した粘着剤によって液晶パネルに付着していてもよい。

#### 【0073】

上記装置において液晶パネルとしては、例えば、TN (twisted nematic) 型、STN (super twisted nematic) 型、F (ferroelectric) 型またはPD (polymer dispersed) 型のようなパッシブマトリクス方式のパネル；2端子型 (two terminal) または3端子型 (three terminal) のようなアクティブマトリクス方式のパネル；横電界型 (IPS; In Plane Switching) パネル及び垂直配向型 (VA; Vertical Alignment) パネルなどの公知のパネルをすべて適用することができる。

10

#### 【0074】

また、液晶表示装置のその他構成、例えば、カラーフィルター基板またはアレイ基板のような上下部基板などの種類は、特に制限されず、この分野に公知されている構成を制限なく採用することができる。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0075】

本出願の粘着剤組成物は、高温または高湿条件で優れた耐久信頼性を示し、偏光板などに適用される場合、応力緩和性及び再作業性に優れていて、曲がり現象を効果的に防止することができる、光学フィルム用に有用に適用されることができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0076】

以下、実施例及び比較例を通じて上記粘着剤組成物を詳しく説明するが、上記粘着剤組成物の範囲が下記実施例及び比較例により制限されるものではない。

30

#### 【実施例】

#### 【0077】

##### 1. 分子量評価

数平均分子量 (Mn) 及び分子量分布 (PDI) は、GPCを使用して以下の条件で測定し、検量線の製作には、Agilent systemの標準ポリスチレンを使用して測定結果を換算した。

##### 測定条件

測定器：Agilent GPC (Agilent 1200 series、U.S.)

カラム：PL Mixed B 2個連結

40

カラム温度：40

溶離液：THF (Tetrahydrofuran)

流速：1.0 mL/min

濃度：~1 mg/mL (100 µL injection)

#### 【0078】

##### 2. 貯蔵弾性率測定

離型フィルムのための粘着剤を紫外線の照射及び恒温/恒湿条件 (23, 50% RH) で7日間熟成 (aging) させた後、約25 µm厚さの粘着剤層を得た。離型フィルム間の粘着剤を横8 mm × 縦1 mmのサイズを有する円周状の試験片に製作した後、力学的レオロジー測定器 (ARES, RDA, TA Instruments社) を利用し

50

て周波数 1 Hz で平行板 ( p a r a l l e l p l a t e ) の間でせん断応力を与えながら測定した。

【 0 0 7 9 】

### 3 . 耐熱、高耐熱及び耐湿耐久性の評価

実施例及び比較例で製造した偏光板を、幅が 1 8 0 mm 程度であり、長さが 3 2 0 mm 程度になるように裁断して試験片を製造し、これを 1 9 インチの市販パネルに付着する。その後、パネルをオートクレーブ ( 5 0 、 5 気圧 ) で約 2 0 分間保管してサンプルを製造する。製造されたサンプルの耐熱耐久性は、サンプルを 8 0 で 5 0 0 時間維持した後、気泡及び剥離の発生を観察し、下記基準によって評価し、高耐熱耐久性は、サンプルを 1 0 0 で 5 0 0 時間維持した後、気泡及び剥離の発生を観察し、下記基準によって評価し、耐湿耐久性は、サンプルを 6 0 及び 9 0 % の相対湿度の条件で 5 0 0 時間放置した後、粘着界面での気泡及び剥離の発生を観察し、下記基準によって評価した。

10

#### 評価基準

A : 気泡及び剥離発生なし

B : 気泡及び / または剥離が若干発生

C : 気泡及び / または剥離が多量発生

【 0 0 8 0 】

### 4 . ガラス転移温度の算定

ブロック共重合体の各ブロックなどのガラス転移温度 ( T g ) は、下記数式によって算出した。

20

【 0 0 8 1 】

#### 数式

$$1 / T g = \sum W n / T n$$

【 0 0 8 2 】

上記数式で、W n は、各ブロックなどで使用された単量体の重量分率であり、T n は、使用された単量体が単独重合体を形成した場合に現われるガラス転移温度を示す。

【 0 0 8 3 】

すなわち、上記数式で、右辺は、使用された単量体の重量分率を、当該単量体が単独重合体を形成した場合に示すガラス転移温度で除した数値 ( W n / T n ) を単量体別にすべて計算した後、計算された数値を合算した結果である。

30

【 0 0 8 4 】

### 5 . 単量体の転換率及び組成比の測定

実施例及び比較例のブロック共重合体において第 1 ブロックを形成する主要単量体であるメチルメタクリレート ( M M A ) と第 2 ブロックを形成する主要単量体であるブチルアクリレート ( B A ) の重合過程における転換率及びブロック共重合体内での組成含量は、<sup>1</sup>H - N M R の結果によって以下の数式で算出した。

【 0 0 8 5 】

#### M M A の転換率

$$M M A \text{ 転換率 } ( \% ) = 1 0 0 \times B / ( A + B )$$

【 0 0 8 6 】

40

上記で A は、<sup>1</sup>H - N M R スペクトルで重合体に含まれている M M A から誘導されたメチル基から由来するピーク ( 3 . 4 p p m ~ 3 . 7 p p m 付近 ) の面積であり、B は、重合されない M M A のメチル基から由来するピーク ( 3 . 7 p p m 付近 ) の面積である。すなわち、M M A の構造においてメチル基ピークの移動位置を考慮して単量体の転換率を算出した。

【 0 0 8 7 】

#### B A の転換率

$$B A \text{ 転換率 } ( \% ) = 1 0 0 \times C / ( C + D )$$

【 0 0 8 8 】

上記で D は、<sup>1</sup>H - N M R スペクトルで B A の二重結合末端の = C H <sub>2</sub> から由来するビ

50

ーク ( 5 . 7 p p m ~ 6 . 4 p p m 付近 ) の面積であり、C は、B A の重合によって形成される重合体に存在する - O C H <sub>2</sub> - から由来するピーク ( 3 . 8 p p m ~ 4 . 2 p p m 付近 ) の面積である。すなわち、B A の = C H <sub>2</sub> ピークと重合体の - O C H <sub>2</sub> - ピークの相対値を計算し、B A の転換率を測定した。

【 0 0 8 9 】

組成比の算定

ブロック共重合体の第 1 及び第 2 ブロックの比率は、第 1 ブロック及び第 2 ブロックを形成することに使用した主要単量体であるメチルメタクリレート ( M M A ) 及びブチルアクリレート ( B A ) の比率に基づいて下記数式によって算定した。

【 0 0 9 0 】

数式

ブロック共重合体内の M M A の含量 ( % ) = 1 0 0 × M M A ピーク面積 / B A ピーク面積

【 0 0 9 1 】

上記で M M A ピーク面積は、<sup>1</sup>H - N M R 内で 3 . 4 ~ 3 . 7 p p m 付近ピーク ( M M A から由来する - C H <sub>3</sub> によって観察されるピーク ) の <sup>1</sup>H p r o t o n 当たり面積値であり、B A ピーク面積は、<sup>1</sup>H - N M R 内で 3 . 8 ~ 4 . 2 p p m 付近ピーク ( B A によって形成される重合体に存在する - O C H <sub>2</sub> - によって観察されるピーク ) の <sup>1</sup>H p r o t o n 当たり面積値である。

【 0 0 9 2 】

すなわち、第 1 及び第 2 ブロックの重量比は、M M A 構造の - C H <sub>3</sub> ピークと B A から形成された重合体の - O C H <sub>2</sub> - ピークの相対値を計算して算定した。

【 0 0 9 3 】

6 . 透明性評価

実施例及び比較例で製造された粘着剤組成物を、乾燥後の厚さが 4 0 μ m 程度になるように離型処理された厚さ 3 8 μ m の離型 P E T ( p o l y ( e t h y l e n e t e r e p h t h a l a t e ) ) ( M R F - 3 8 、三菱社製 ) の離型処理面にコーティングし、1 1 0 のオープンで約 3 分間維持した後、コーティングされた粘着剤層の透明度を目視で観察し、下記基準によって評価した。

評価基準

A : コーティング層が非常に透明

B : コーティング層が若干透明であるか、不透明または非常に不透明

【 0 0 9 4 】

製造例 1 . ブロック共重合体 ( A 1 ) の製造

E B i B ( e t h y l 2 - b r o m o i s o b u t y r a t e ) 0 . 1 2 g 及びメチルメタクリレート ( M M A ) 1 4 . 2 g をエチルアセテート ( E A c ) 6 . 2 g に混合した。上記混合物が収納されたフラスコをゴム膜で密封し、約 2 5 ° で約 3 0 分間窒素パージング及び攪拌を行い、バブリングを通じて溶存酸素を除去した。その後、C u B r <sub>2</sub> 0 . 0 0 2 5 g 、T P M A ( t r i s ( 2 - p y r i d y l m e t h y l ) a m i n e ) 0 . 0 0 6 g 及び V - 6 5 ( 2 , 2 ' - a z o b i s ( 2 , 4 - d i m e t h y l v a l e r o n i t r i l e ) ) 0 . 0 1 9 g を、酸素が除去された上記混合物に投入し、約 6 7 ° の反応槽に浸して反応を開始させた ( 第 1 ブロックの重合 ) 。メチルメタクリレートの転換率が約 7 5 % 程度である時点であらかじめ窒素でバブリングしておいたブチルアクリレート ( B A ) 1 1 5 g 、ヒドロキシブチルアクリレート ( H B A ) 0 . 8 g 及びエチルアセテート ( E A c ) 2 5 0 g の混合物を窒素の存在下で投入した。その後、反応フラスコに C u B r <sub>2</sub> 0 . 0 0 6 g 、T P M A 0 . 0 1 g 及び V - 6 5 0 . 0 5 g を入れ、鎖延長反応 ( c h a i n e x t e n t i o n r e a c t i o n ) を行った ( 第 2 ブロックの重合 ) 。単量体 ( B A ) の転換率が 8 0 % 以上に到達すれば、上記反応混合物を酸素に露出させ、適切な溶媒に希釈して反応を終決させることによって、ブロック共重合体を製造した ( 上記過程で V - 6 5 は、その半減期を考慮して反応終了時点まで適切に

10

20

30

40

50

分割して投入した。 )。

#### 【 0 0 9 5 】

製造例 2 . ブロック共重合体 ( B 1 ) の製造

第 1 ブロック及び第 2 ブロックの重量比率を下記表 1 のように調節したことを除いて、製造例 1 の場合と同様にブロック共重合体を製造した。

#### 【 0 0 9 6 】

##### 【 表 1 】

|                                                                                                                                                                                                                              |                    | ブロック共重合体  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|
|                                                                                                                                                                                                                              |                    | A1        | B1        |
| 第1ブロック                                                                                                                                                                                                                       | MMA比率              | 90        | 90        |
|                                                                                                                                                                                                                              | BMA比率              | 10        | 10        |
|                                                                                                                                                                                                                              | Tg(°C)             | 90        | 90        |
|                                                                                                                                                                                                                              | Mn(×10000)         | 3.5       | 3.5       |
|                                                                                                                                                                                                                              | PDI                | 1.34      | 1.34      |
| 第2ブロック                                                                                                                                                                                                                       | BA比率               | 97        | 97        |
|                                                                                                                                                                                                                              | HBA比率              | 1.5       | 1.5       |
|                                                                                                                                                                                                                              | Tg(°C)             | -45       | -45       |
| ブロック共重合体                                                                                                                                                                                                                     | Mn(×10000)         | 10.6      | 12.2      |
|                                                                                                                                                                                                                              | PDI                | 1.8       | 1.9       |
|                                                                                                                                                                                                                              | 第1ブロック:第2ブロック(重量比) | 10.1:89.9 | 40.5:59.5 |
| 単量体の比率単位:重量部<br>MMA:methyl methacrylate(単独重合体Tg:約110°C)<br>BMA:butyl methacrylate(単独重合体Tg:約27°C)<br>BA:butyl acrylate(単独重合体Tg:約-45°C)<br>HBA:4-hydroxybutyl acrylate(単独重合体Tg:約-80°C)<br>Tg:ガラス転移温度<br>Mn:数平均分子量<br>PDI:分子量分布 |                    |           |           |

#### 【 0 0 9 7 】

##### 実施例 1

##### コーティング液 ( 粘着剤組成物 ) の製造

製造例 1 で製造されたブロック共重合体 ( A 1 ) 1 0 0 重量部に対して多官能性化合物トリスメタアクリロキシエチルイソシアヌレート ( 7 重量部、光開始剤ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン ( I r g a c u r e 1 8 4 , ( 株 ) B A S F 社 ) を 0 . 2 重量部、架橋剤 ( C o r o n a t e L 、日本国 N P U 社製 ) 0 . 0 4 重量部、DBTDL ( D i b u t y l t i n d i l a u r a t e ) 0 . 1 重量部及びβシアノアセチル基を有するシランカップリング剤 0 . 2 重量部を混合し、溶剤としてエチルアセテートを配合し、コーティング液 ( 粘着剤組成物 ) を製造した。

#### 【 0 0 9 8 】

##### 粘着偏光板の製造

製造されたコーティング液を乾燥後の厚さが約 2 3 μm 程度になるように離型処理された厚さ 3 8 μm の離型 P E T ( p o l y ( e t h y l e n e t e r e p h t h a l a t e ) ) ( M R F - 3 8 、三菱社製 ) の離型処理面にコーティングし、1 1 0 ° のオープンで約 3 分間維持した。乾燥後に片面に W V ( W i d e V i e w ) 液晶層がコーティングされた偏光板 ( T A C / P V A / T A C の積層構造 : T A C = トリアセチルセルロース、P V A = ポリビニルアルコール系偏光フィルム ) の W V 液晶層に上記離型 P E T 上に形成されたコーティング層をラミネートし、粘着偏光板を製造した。

#### 【 0 0 9 9 】

## 実施例 2 及び比較例 1 ~ 4

粘着剤組成物（コーティング液）の製造時に各成分及び比率を下記表 2 のように調節したことを除いて、実施例 1 と同様に粘着剤組成物（コーティング液）及び粘着偏光板を製造した。

【 0 1 0 0 】

【表 2】

|                                                                                                                                                                                                 |    | 実施例  |      | 比較例  |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------|------|------|------|------|------|
|                                                                                                                                                                                                 |    | 1    | 2    | 1    | 2    | 3    | 4    |
| ブロック<br>共重合体                                                                                                                                                                                    | 種類 | A1   | A1   | A1   | A1   | A1   | A2   |
|                                                                                                                                                                                                 | 含量 | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| MFA含量                                                                                                                                                                                           |    | 7    | 10   | —    | 20   | 15   | —    |
| 光開始剤含量                                                                                                                                                                                          |    | 0.2  | 0.2  | —    | 0.2  | 1.0  | —    |
| 架橋剤含量                                                                                                                                                                                           |    | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| DBTDL含量                                                                                                                                                                                         |    | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| SCA含量                                                                                                                                                                                           |    | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| 含量単位：重量部<br>MFA：トリス（メタ）アクリロキシエチルイソシヌレート<br>光開始剤：ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Irgacure 184）、（株）BASF社<br>架橋剤：Coronate L、日本国NPU社製<br>DBTDL：dibutyltin dilaurate<br>SCA：βシアノアセチル基を有するシランカップリング剤（M812、LG化学社製） |    |      |      |      |      |      |      |

10

20

【 0 1 0 1 】

上記各実施例及び比較例に対する物性評価結果は、下記表 3 の通りである。

【 0 1 0 2 】

【表 3】

|                   |  | 実施例  |      | 比較例  |      |      |      |
|-------------------|--|------|------|------|------|------|------|
|                   |  | 1    | 2    | 1    | 2    | 3    | 4    |
| 貯蔵弾性率<br>（単位：MPa） |  | 0.07 | 0.09 | 0.04 | 0.21 | 0.17 | 0.10 |
| 耐熱耐久性             |  | A    | A    | A    | A    | A    | A    |
| 高耐湿耐久性            |  | A    | A    | C    | C    | C    | A    |
| 耐湿耐久性             |  | A    | A    | A    | C    | B    | C    |
| 透明性               |  | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |

30

## フロントページの続き

|                |               |                  |                                    |
|----------------|---------------|------------------|------------------------------------|
| (51)Int.Cl.    |               | F I              |                                    |
| <b>C 0 9 J</b> | <b>7/02</b>   | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 9 J</b> 7/02 <b>Z</b>       |
| <b>B 3 2 B</b> | <b>27/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>B 3 2 B</b> 27/00 <b>M</b>      |
| <b>G 0 2 B</b> | <b>5/30</b>   | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 2 B</b> 5/30                |
| <b>G 0 2 F</b> | <b>1/1335</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 2 F</b> 1/1335 <b>5 1 0</b> |

(72)発明者    ノ・マ・キム  
                   大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者    ジョン・エ・ユン  
                   大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者    ソン・スー・ユン  
                   大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者    ス・ジョン・キム  
                   大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官    澤村    茂実

(56)参考文献    国際公開第２０１３／０５７２６４（WO，A１）  
                   国際公開第２０１０／１２６１２３（WO，A１）  
                   特開２０１２－２３７９６５（JP，A）  
                   特表２０１６－５０５８７１（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)

|         |                       |
|---------|-----------------------|
| C 0 9 J | 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0 |
| B 3 2 B | 2 7 / 0 0             |
| G 0 2 B | 5 / 3 0               |
| G 0 2 F | 1 / 1 3 3 5           |