

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6991860号

(P6991860)

(45)発行日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(24)登録日 令和3年12月10日(2021.12.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 133/06 (2006.01)

C 0 9 J 133/06

C 0 9 J 175/04 (2006.01)

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J 7/38

請求項の数 19 (全40頁)

(21)出願番号 特願2017-556263(P2017-556263)
 (86)(22)出願日 平成29年9月21日(2017.9.21)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/034139
 (87)国際公開番号 WO2018/056367
 (87)国際公開日 平成30年3月29日(2018.3.29)
 審査請求日 令和2年3月27日(2020.3.27)
 (31)優先権主張番号 特願2016-186152(P2016-186152)
 (32)優先日 平成28年9月23日(2016.9.23)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 前置審査

(73)特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (73)特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (74)代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (74)代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (72)発明者 浅津 悠司
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化
 学株式会社内
 (72)発明者 小橋 亜依
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化
 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】

(メタ)アクリル系樹脂(A)、架橋剤(B)及びシラン化合物(C)を含む粘着剤組成物であって、

前記(メタ)アクリル系樹脂(A)は、アセトアセチル基含有(メタ)アクリレート(a1)由来の構成単位、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(a2)由来の構成単位、ホモポリマーのガラス転移温度が0未満のアルキルアクリレート(a3)由来の構成単位、及びホモポリマーのガラス転移温度が0以上のアルキルアクリレート(a4)由来の構成単位を含み、前記構成単位の質量比(a2)/(a1)は0.7~5であり、前記構成単位の質量比(a3)/(a4)は0.1~3.5である、粘着剤組成物。

【請求項2】

(メタ)アクリル系樹脂(A)の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、100万以上である、請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項3】

(メタ)アクリル系樹脂(A)に含まれるカルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂(A)を構成する全構成単位100質量部に対して1.0質量部以下である、請求項1又は2に記載の粘着剤組成物。

【請求項4】

(メタ)アクリル系樹脂(A)は、(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位をさらに含む、請求項1~3のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】

架橋剤（B）は、イソシアネート系化合物である、請求項 1～4 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

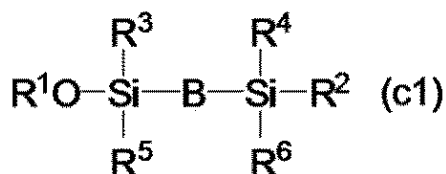
【請求項 6】

架橋剤（B）の割合は、（メタ）アクリル系樹脂（A）100 質量部に対して、0.01～10 質量部である、請求項 1～5 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 7】

シラン化合物（C）は、下記式（c1）

【化 1】



10

（式中、B は、炭素数 3～20 のアルカンジイル基又は炭素数 3～20 の二価の脂環式炭化水素基を示し、前記アルカンジイル基及び前記脂環式炭化水素基を構成する -CH₂- は、-O- 又は -CO- に置換されてもよく、R¹ は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、R²、R³、R⁴、R⁵ 及び R⁶ はそれぞれ独立して、炭素数 1～5 のアルキル基又は炭素数 1～5 のアルコキシ基を示す）

20

で表されるシラン化合物である、請求項 1～6 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 8】

シラン化合物（C）の割合は、（メタ）アクリル系樹脂（A）100 質量部に対して、0.01～10 質量部である、請求項 1～7 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 9】

光重合開始剤及びその分解物を実質的に含有しない、請求項 1～8 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 10】

さらに、イオン性化合物（D）を含む、請求項 1～9 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 11】

イオン性化合物（D）の割合は、（メタ）アクリル系樹脂（A）100 質量部に対して 0.01～10 質量部である、請求項 10 に記載の粘着剤組成物。

30

【請求項 12】

イオン性化合物（D）を構成するアニオンは、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン、及びテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 10 又は 11 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかに記載の粘着剤組成物からなる粘着剤層。

【請求項 14】

前記粘着剤層のゲル分率が 70～90 % である、請求項 13 に記載の粘着剤層。

40

【請求項 15】

光学フィルムと、該光学フィルムの少なくとも一方の面に積層された粘着剤層とを含む粘着剤層付光学フィルムであって、該粘着剤層は、請求項 13 又は 14 に記載の粘着剤層である、粘着剤層付光学フィルム。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の粘着剤層付光学フィルムと、該粘着剤層付光学フィルムの粘着剤層側に積層された基材とを含む、光学積層体。

【請求項 17】

アセトアセチル基含有（メタ）アクリレート（a1）由来の構成単位、ヒドロキシ基含有

50

(メタ)アクリレート(a2)由来の構成単位、ホモポリマーのガラス転移温度が0未満のアルキルアクリレート(a3)由来の構成単位、及びホモポリマーのガラス転移温度が0以上のアルキルアクリレート(a4)由来の構成単位を含み、前記構成単位の質量比(a2)/(a1)は0.7~5であり、前記構成単位の質量比(a3)/(a4)は0.1~3.5であり、かつ重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、100万以上である、粘着剤組成物用(メタ)アクリル系樹脂(A)。

【請求項18】

(メタ)アクリル系樹脂(A)に含まれるカルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂(A)を構成する全構成単位100質量部に対して1.0質量部以下である、請求項17に記載の粘着剤組成物用(メタ)アクリル系樹脂(A)。

10

【請求項19】

(メタ)アクリル系樹脂(A)は、(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位をさらに含む、請求項17又は18に記載の粘着剤組成物用(メタ)アクリル系樹脂(A)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は日本国特許出願第2016-186152号(出願日:2016年9月23日)についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

20

本発明は、液晶表示装置等に利用される光学部材として有用な粘着剤組成物、該粘着剤組成物からなる粘着剤層、該粘着剤層を含む粘着剤層付光学フィルム及び光学積層体、並びに粘着剤組成物用(メタ)アクリル系樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

偏光子の片面又は両面に透明樹脂フィルムを積層貼合してなる偏光板に代表される光学フィルムは、液晶表示装置や有機EL表示装置等の画像表示装置を構成する光学部材として広く用いられている。偏光板のような光学フィルムは、粘着剤層を介して他の部材(例えば液晶表示装置における液晶セル等)に貼合して用いられることが多い(特許文献1参照)。このため、光学フィルムとして、その一方の面に予め粘着剤層が設けられた粘着剤層付光学フィルムが知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2010-229321号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、液晶表示装置や有機EL表示装置等の画像表示装置は、スマートフォンやタブレット型端末に代表されるモバイル機器用途やカーナビゲーションシステムに代表される車載用機器用途に展開されている。このような用途においては、従来の屋内用TV用途に比べて苛酷な環境にさらされる可能性があることから、装置の耐久性向上が課題となっている。

40

【0005】

画像表示装置等を構成する粘着剤層付光学フィルムにおいても同様に耐久性が要求されている。すなわち、画像表示装置等に組み込まれた粘着剤層は、高温又は高温高湿環境下に置かれたり、高温と低温とが繰り返される環境下に置かれたりすることがあるが、粘着剤層付光学フィルムには、これらの環境下においても、粘着剤層とこれが貼合される光学部材との界面での浮きや剥れ、粘着剤層の発泡等の不具合を抑制できることが求められ、また、光学特性が劣化しないことも求められる。とりわけ、光学フィルムが偏光板である場合、高温環境下での強い収縮応力のために、粘着剤層には一般的な光学フィルムに比べて

50

高い耐久性能が要求される。上述の画像表示装置の耐久性向上の要求の高まりから、最近、粘着剤層に要求される耐久性は非常に厳しいものとなっている。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、このような苛酷な耐久条件においても、優れた耐久性を示す粘着剤層を形成可能な粘着剤組成物、該粘着剤組成物からなる粘着剤層、該粘着剤層を含む粘着剤層付光学フィルム及び光学積層体を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記苛酷な耐久条件においても、優れた耐久性を示す粘着剤層を形成可能な粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明には、以下のものが含まれる。

[1] (メタ)アクリル系樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及びシラン化合物 (C) を含む粘着剤組成物であって、前記 (メタ)アクリル系樹脂 (A) は、アセトアセチル基含有 (メタ)アクリレート (a 1) 由来の構成単位とヒドロキシ基含有 (メタ)アクリレート (a 2) 由来の構成単位とを含み、前記構成単位の質量比 (a 2) / (a 1) は 0 . 5 ~ 5 である、粘着剤組成物。

[2] (メタ)アクリル系樹脂 (A) の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、1 0 0 万以上である、[1] に記載の粘着剤組成物。

[3] (メタ)アクリル系樹脂 (A) は、ホモポリマーのガラス転移温度が 0 未満のアルキルアクリレート (a 3) 由来の構成単位と、ホモポリマーのガラス転移温度が 0 以上のアルキルアクリレート (a 4) 由来の構成単位とをさらに含む、[1] 又は [2] に記載の粘着剤組成物。

[4] ホモポリマーのガラス転移温度が 0 未満のアルキルアクリレート (a 3) 由来の構成単位と、ホモポリマーのガラス転移温度が 0 以上のアルキルアクリレート (a 4) 由来の構成単位との質量比 (a 3) / (a 4) は 0 . 1 ~ 4 である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[5] (メタ)アクリル系樹脂 (A) に含まれるカルボキシル基含有 (メタ)アクリレート由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂 (A) を構成する全構成単位 1 0 0 質量部に対して 1 . 0 質量部以下である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

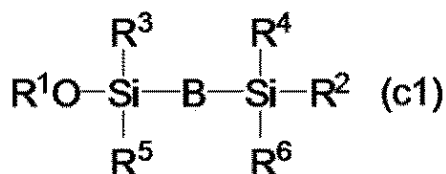
[6] (メタ)アクリル系樹脂 (A) は、(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位をさらに含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[7] 架橋剤 (B) は、イソシアネート系化合物である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[8] 架橋剤 (B) の割合は、(メタ)アクリル系樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 1 0 質量部である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[9] シラン化合物 (C) は、下記式 (c 1)

【化 1】



(式中、B は、炭素数 3 ~ 2 0 のアルカンジイル基又は炭素数 3 ~ 2 0 の二価の脂環式炭化水素基を示し、前記アルカンジイル基及び前記脂環式炭化水素基を構成する - C H 2 - は、- O - 又は - C O - に置換されてもよく、R¹ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、R²、R³、R⁴、R⁵ 及び R⁶ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基を示す)

で表されるシラン化合物である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[1 0] シラン化合物 (C) の割合は、(メタ) アクリル系樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 1 0 質量部である、[1] ~ [9] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[1 1] 光重合開始剤及びその分解物を実質的に含有しない、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[1 2] さらに、イオン性化合物 (D) を含む、[1] ~ [1 1] のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[1 3] イオン性化合物 (D) の割合は、(メタ) アクリル系樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 質量部である、[1 2] に記載の粘着剤組成物。

[1 4] イオン性化合物 (D) を構成するアニオンは、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドアニオン、ビス (フルオロスルホニル) イミドアニオン、及びテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートアニオンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、[1 2] 又は [1 3] に記載の粘着剤組成物。

[1 5] [1] ~ [1 4] のいずれかに記載の粘着剤組成物からなる粘着剤層。

[1 6] 前記粘着剤層のゲル分率が 7 0 ~ 9 0 % である、[1 5] に記載の粘着剤層。

[1 7] 光学フィルムと、該光学フィルムの少なくとも一方の面に積層された粘着剤層とを含む粘着剤層付光学フィルムであって、該粘着剤層は、[1 5] 又は [1 6] に記載の粘着剤層である、粘着剤層付光学フィルム。

[1 8] [1 7] に記載の粘着剤層付光学フィルムと、該粘着剤層付光学フィルムの粘着剤層側に積層された基材とを含む、光学積層体。

[1 9] アセトアセチル基含有 (メタ) アクリレート (a 1) 由来の構成単位とヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレート (a 2) 由来の構成単位とを含み、前記構成単位の質量比 (a 2) / (a 1) は 0 . 5 ~ 5 であり、かつ重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、1 0 0 万以上である、粘着剤組成物用 (メタ) アクリル系樹脂 (A) 。

[2 0] (メタ) アクリル系樹脂 (A) は、ホモポリマーのガラス転移温度が 0 未満のアルキルアクリレート (a 3) 由来の構成単位と、ホモポリマーのガラス転移温度が 0 以上のアルキルアクリレート (a 4) 由来の構成単位とをさらに含む、[1 9] に記載の粘着剤組成物用 (メタ) アクリル系樹脂 (A) 。

[2 1] ホモポリマーのガラス転移温度が 0 未満のアルキルアクリレート (a 3) 由来の構成単位と、ホモポリマーのガラス転移温度が 0 以上のアルキルアクリレート (a 4) 由来の構成単位との質量比 (a 3) / (a 4) は 0 . 1 ~ 4 である、[1 9] 又は [2 0] に記載の粘着剤組成物用 (メタ) アクリル系樹脂 (A) 。

[2 2] (メタ) アクリル系樹脂 (A) に含まれるカルボキシル基含有 (メタ) アクリレート由来の構成単位の割合は、(メタ) アクリル系樹脂 (A) を構成する全構成単位 1 0 0 質量部に対して 1 . 0 質量部以下である、[1 9] ~ [2 1] のいずれかに記載の粘着剤組成物用 (メタ) アクリル系樹脂 (A) 。

[2 3] (メタ) アクリル系樹脂 (A) は、(メタ) アクリルアミド系単量体由来の構成単位をさらに含む、[1 9] ~ [2 2] のいずれかに記載の粘着剤組成物用 (メタ) アクリル系樹脂 (A) 。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明の粘着剤組成物によれば、苛酷な耐久条件においても優れた耐久性を有する粘着剤層、該粘着剤層付光学フィルム及び光学積層体を形成できる。また、本発明の粘着剤組成物用 (メタ) アクリル系樹脂を含む粘着剤組成物によれば、苛酷な耐久条件においても優れた耐久性を有する粘着剤層を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】図 1 は、本発明に係る粘着剤層付光学フィルムの一例を示す概略断面図である。

【図 2】図 2 は、偏光板の層構成の一例を示す概略断面図である。

【図 3】図 3 は、偏光板の層構成の他の例を示す概略断面図である。

10

20

30

40

50

【図 4】図 4 は、本発明に係る光学積層体の一例を示す概略断面図である。

【図 5】図 5 は、本発明に係る光学積層体の他の例を示す概略断面図である。

【図 6】図 6 は、本発明に係る光学積層体のさらに他の例を示す概略断面図である。

【図 7】図 7 は、本発明に係る光学積層体の別の例を示す概略断面図である。

【図 8】図 8 は、本発明に係る光学積層体のさらに別の例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

[1] 粘着剤組成物

本発明の粘着剤組成物は、(メタ)アクリル系樹脂(A)、架橋剤(B)及びシラン化合物(C)を含む。

【0011】

[1-1] (メタ)アクリル系樹脂(A)

(メタ)アクリル系樹脂(A)は、(メタ)アクリル系樹脂(A)を構成する全構成単位100質量%に対して、(メタ)アクリル系単量体由来の構成単位を、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上含む重合体又は共重合体であって、アセトアセチル基含有(メタ)アクリレート(a1)由来の構成単位及びヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(a2)由来の構成単位を含み、前記構成単位の質量比(a2)/(a1)が0.5~5である。本発明の粘着剤組成物は、(メタ)アクリル系樹脂(A)が、特定の質量比の構成単位(a1)及び(a2)を含むため、高温環境下であっても、優れた耐久性を有する粘着剤層を形成できる。

【0012】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」や「(メタ)アクリロイル」などについても同様に、それぞれアクリレート又はメタクリレート、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。また、本明細書において、耐久性とは、例えば高温環境下、高温高湿環境下、高温と低温とが繰り返される環境下などにおいて、粘着剤層とこれに隣接する光学部材との界面での浮きや剥れを抑制できる特性(耐剥がれ性という場合がある)、及び粘着剤層の発泡等の不具合を抑制できる特性(耐発泡性という場合がある)をいう。さらに、本明細書において、耐凝集破壊性とは、粘着剤層の凝集破壊(又は破れ)を抑制できる特性をいう。

【0013】

アセトアセチル基含有(メタ)アクリレート(a1)は、アセトアセチル基以外の置換基を含有していてもよく、置換基としては例えば、シアノ基等が挙げられる。アセトアセチル基含有(メタ)アクリレート(a1)の具体例としては、例えばアセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレート、例えばアセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレート等のアセトアセトキシC₂~10アルキル(メタ)アクリレート；置換基を有するアセトアセチル基含有(メタ)アクリレート、例えば2-シアノアセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート等のシアノアセトアセトキシC₂~10アルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのうち、粘着剤層の耐久性、入手容易性の観点から、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレートが好ましく、特にこれらの中でも、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。これらのアセトアセチル基含有(メタ)アクリレート(a1)は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0014】

ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(a2)の具体例としては、例えば(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシペンチル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシヘプチルなどの(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシC₁~8アルキル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

ペンチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシヘキシルなどの(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ C₂ - 9 アルキル; (メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシペンチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシヘプチルなどの(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ C₃ - 10 アルキル; (メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシペンチル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシヘプチル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシオクチルなどの(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシ C₄ - 11 アルキル; (メタ)アクリル酸 2 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル、(メタ)アクリル酸 5 - ヒドロキシペンチル、(メタ)アクリル酸 5 - ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸 5 - ヒドロキシヘプチル、(メタ)アクリル酸 5 - ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸 5 - ヒドロキシノニルなどの(メタ)アクリル酸 5 - ヒドロキシ C₅ - 12 アルキル; (メタ)アクリル酸 6 - ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸 6 - ヒドロキシヘプチル、(メタ)アクリル酸 6 - ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸 6 - ヒドロキシノニル、(メタ)アクリル酸 6 - ヒドロキシデシルなどの(メタ)アクリル酸 6 - ヒドロキシ C₆ - 13 アルキル; (メタ)アクリル酸 7 - ヒドロキシヘプチル、(メタ)アクリル酸 7 - ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸 7 - ヒドロキシノニル、(メタ)アクリル酸 7 - ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸 7 - ヒドロキシウンデシルなどの(メタ)アクリル酸 7 - ヒドロキシ C₇ - 14 アルキル; (メタ)アクリル酸 8 - ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸 8 - ヒドロキシノニル、(メタ)アクリル酸 8 - ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸 8 - ヒドロキシウンデシル、(メタ)アクリル酸 8 - ヒドロキシドデシルなどの(メタ)アクリル酸 8 - ヒドロキシ C₈ - 15 アルキル; (メタ)アクリル酸 9 - ヒドロキシノニル、(メタ)アクリル酸 9 - ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸 9 - ヒドロキシウンデシル、(メタ)アクリル酸 9 - ヒドロキシドデシル、(メタ)アクリル酸 9 - ヒドロキシトリデシルなどの(メタ)アクリル酸 9 - ヒドロキシ C₉ - 16 アルキル; (メタ)アクリル酸 10 - ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸 10 - ヒドロキシウンデシル、(メタ)アクリル酸 10 - ヒドロキシドデシル、(メタ)アクリル酸 10 - ヒドロキシトリデシル、(メタ)アクリル酸 10 - ヒドロキシテトラデシルなどの(メタ)アクリル酸 10 - ヒドロキシ C₁₀ - 17 アルキル; (メタ)アクリル酸 11 - ヒドロキシウンデシル、(メタ)アクリル酸 11 - ヒドロキシドデシル、(メタ)アクリル酸 11 - ヒドロキシトリデシル、(メタ)アクリル酸 11 - ヒドロキシテトラデシル、(メタ)アクリル酸 11 - ヒドロキシペンタデシルなどの(メタ)アクリル酸 11 - ヒドロキシ C₁₁ - 18 アルキル; (メタ)アクリル酸 12 - ヒドロキシドデシル、(メタ)アクリル酸 12 - ヒドロキシトリデシル、(メタ)アクリル酸 12 - ヒドロキシテトラデシルなどの(メタ)アクリル酸 12 - ヒドロキシ C₁₂ - 19 アルキル; (メタ)アクリル酸 13 - ヒドロキシペンタデシル、(メタ)アクリル酸 13 - ヒドロキシテトラデシル、(メタ)アクリル酸 13 - ヒドロキシペンタデシルなどの(メタ)アクリル酸 13 - ヒドロキシ C₁₃ - 20 アルキル; (メタ)アクリル酸 14 - ヒドロキシテトラデシル、(メタ)アクリル酸 14 - ヒドロキシペンタデシルなどの(メタ)アクリル酸 14 - ヒドロキシ C₁₄ - 21 アルキル; (メタ)アクリル酸 15 - ヒドロキシペンタデシル、(メタ)アクリル酸 15 - ヒドロキシヘプタデシルなどの(メタ)アクリル酸 15 - ヒドロキシ C₁₅ - 22 アルキルなどが挙げられる。

【0015】

これらのうち、粘着剤層の耐久性、入手容易性の観点から、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ C₂ - 7 アルキル; (メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシペンチル等の(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ C₃ - 8 アルキル; (メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシペン

10

20

30

40

50

チル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシヘキシル等の(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシC₄-9アルキル；(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシペンチル、(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシヘプチル、(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシノニル等の(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシC₅-9アルキルなどが好ましく、特にこれらの中でも、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。これらのヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(a2)は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0016】

アセトアセチル基含有(メタ)アクリレート(a1)由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂を構成する全構成単位100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部、さらに好ましくは0.5~3質量部である。また、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(a2)由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂を構成する全構成単位100質量部に対して、好ましくは0.01~20質量部、より好ましくは1~10質量部、さらに好ましくは1.5~5質量部である。これらの構成単位の割合が上記範囲であると、粘着剤層の耐久性をさらに向上できる。

10

【0017】

アセトアセチル基含有(メタ)アクリレート(a1)由来の構成単位とヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(a2)由来の構成単位の質量比(a2)/(a1)は0.5~5であり、好ましくは0.7~4.5、より好ましくは1~4、さらに好ましくは1.2~3.7、特に好ましくは1.5~3.5である。これらの質量比が上記範囲であると、粘着剤層の耐久性をさらに向上できる。

20

【0018】

(メタ)アクリル系樹脂(A)は、ホモポリマーのガラス転移温度が0未満のアルキルアクリレート(a3)由来の構成単位と、ホモポリマーのガラス転移温度が0以上のアルキルアクリレート(a4)由来の構成単位とをさらに含んでよい。

【0019】

ホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が0未満のアルキルアクリレート(a3)としては、例えば、エチルアクリレート、n-及びi-プロピルアクリレート、n-及びi-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-及びi-ヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-及びi-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-及びi-ノニルアクリレート、n-及びi-デシルアクリレート、n-ドデシルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が2~12程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキルアクリレートなどが挙げられる。アルキルアクリレート(a3)は脂環式構造を有するアルキルアクリレート(シクロアルキルアクリレート)であってもよいが、光学フィルムに対する追従性、柔軟性又は粘着性などの観点から、炭素数が2~10のアルキルアクリレート、好ましくは炭素数が3~8のアルキルアクリレート、さらに好ましくは炭素数が4~6のアルキルアクリレート、特にn-ブチルアクリレートが好ましい。n-ブチルアクリレートを用いると、追従性を高くでき、例えば耐剥がれ性などに有利である。これらのアルキルアクリレート(a3)は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

30

【0020】

ホモポリマーのT_gが0以上であるアルキルアクリレート(a4)としては、メチルアクリレート、シクロアルキルアクリレート(例えばシクロヘキシルアクリレート、イソボロニルアクリレート等)、ステアリルアクリレート、t-ブチルアクリレートなどが挙げられ、特にメチルアクリレートが好ましい。メチルアクリレートを用いると、高温耐久時の粘着剤層の強度を高めることができ、例えば耐凝集破壊性を向上させることができる。これらのアルキルアクリレート(a4)は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、アルキルアクリレートのホモポリマーのT_gは、例えばPOLYMER HANDBOOK(Wiley-Interscience)などの文献値を参照できる。

40

【0021】

アルキルアクリレート由来の構成単位(a3)及び(a4)の合計割合は、(メタ)アク

50

リル系樹脂（Ａ）を構成する全構成単位１００質量部に対して、粘着剤層の耐久性及びリワーク性の観点から、例えば４０質量部以上であってよい。前記構成単位（ａ３）及び（ａ４）の合計割合の下限値は、好ましくは５０質量部、より好ましくは６０質量部、さらに好ましくは７０質量部、特に好ましくは７５質量部である。また、前記構成単位（ａ３）及び（ａ４）の合計割合の上限値は、好ましくは９８質量部、より好ましくは９５質量部、さらに好ましくは９０質量部である。構成単位（ａ３）及び（ａ４）の合計割合は、下限値と上限値の任意の組み合わせであってよく、例えば５０～９８質量部、好ましくは７０～９５質量部、より好ましくは７５～９５質量部であってよい。

【００２２】

ホモポリマーのＴｇが０未満であるアルキルアクリレート（ａ３）と、ホモポリマーのＴｇが０以上のアルキルアクリレート（ａ４）とを併用すると、耐凝集破壊性及び追従性（耐剥がれ性）を両立でき、光学フィルム（例えば偏光板）の寸法変化に対する耐久性を向上できる。

10

【００２３】

ホモポリマーのガラス転移温度が０未満のアルキルアクリレート（ａ３）由来の構成単位と、ガラス転移温度が０以上のアルキルアクリレート（ａ４）由来の構成単位との質量比（ａ３）／（ａ４）は、好ましくは０．１～４、より好ましくは０．１５～３．５、さらに好ましくは０．２～２．５である。これらの質量比が上記範囲であると、粘着剤層の耐久性をさらに向上できる。ガラス転移温度が０未満のアルキルアクリレート（ａ３）由来の構成単位の割合が大きくなるほど、追従性が向上し、ガラス転移温度が０以上のアルキルアクリレート（ａ４）由来の構成単位の割合が大きくなるほど、耐凝集破壊性が向上する。また、ホモポリマーのガラス転移温度が０以上のアルキルアクリレート（ａ４）をホモポリマーのガラス転移温度が０未満のアルキルアクリレート（ａ３）よりも多い割合で含有すると、さらに耐久性を向上することができ、さらに過酷な耐久条件下であっても、優れた耐久性を示す。

20

【００２４】

（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）は、置換基含有アルキルアクリレート由来の構成単位をさらに含んでよい。

【００２５】

置換基含有アルキルアクリレートとしては、例えば、前記アルキルアクリレート（ａ３）及び（ａ４）におけるアルキル基に置換基が導入された（換言すれば、アルキル基の水素原子が置換基で置換された）アルキルアクリレートが挙げられる。該置換基は、例えば、アリール基（例えばフェニル基など）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基など）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基など）などであってよい。置換基含有アルキルアクリレートとしては、例えば、アリールアルキルアクリレート（例えばベンジルアクリレート、フェネチルアクリレートなど）、アルコキシアルキルアクリレート（例えば２-メトキシエチルアクリレート、エトキシメチルアクリレートなど）、アリールオキシアルキルアクリレート（例えばフェノキシエチルアクリレートなど）、アリールオキシポリアルキレングリコールモノアクリレート、ポリアルキレングリコールモノアクリレートなどが挙げられる。アリールオキシポリアルキレングリコールモノアクリレート及びポリアルキレングリコールモノアクリレートのアルキレン基は、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基などのＣ₁～６アルキレン基、好ましくはエチレン基などであってもよく、オキシアルキレン基の繰り返し単位は適宜選択できる。アルキレン基の繰り返し単位は、例えば１～７、好ましくは１～５、特に１又は２であってよい。これらのアルキルアクリレートは単独又は二種以上組み合わせて使用できる。アリール基やアリールオキシ基などの芳香環を含有するアルキルアクリレートを含むことで、耐久試験時の偏光板の白抜けを改善することができる。またアルコキシ基やポリアルキレングリコール構造などのエーテル構造を含有するアルキルアクリレートを含むことで、帯電防止性能を高めることができる。白抜け性、帯電防止性、耐久性のバランスの観点から、アリールオキシアルキルアクリレート、アリールオキシポリアルキレングリコールアクリレートを含むことが望ま

30

40

50

しい。具体的には、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレートなどが挙げられる。特に、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレートを用いることが好ましい。

【0026】

置換基含有アルキルアクリレート由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂(A)を構成する全構成単位100質量部に対して、例えば0~40質量部、好ましくは3~30質量部、さらに好ましくは5~25質量部、特に7~21質量部であってよい。該割合が上記範囲であると、上述した白抜け性、帯電防止性、耐久性等の特性をさらに向上することができる。

10

【0027】

(メタ)アクリル系樹脂(A)は、上記の構成単位以外の他の単量体に由来する構成単位を含むことができる。他の単量体は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。他の単量体としては、ヒドロキシ基以外の極性官能基を有する単量体、(メタ)アクリルアミド系単量体、スチレン系単量体、ビニル系単量体、分子内に複数の(メタ)アクリロイル基を有する単量体などが挙げられる。

【0028】

ヒドロキシ基以外の極性官能基を有する単量体としては、エポキシ基等の複素環基、置換若しくは無置換アミノ基、カルボキシル基などの置換基を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。具体的には、アクリロイルモルホリン、ビニルカプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルピリジン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,5-ジヒドロフラン等の複素環基を有する単量体；アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の置換若しくは無置換アミノ基を有する単量体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、カルボキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、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)などのカルボキシル基を有する単量体が挙げられる。これらの単量体は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、粘着剤層に積層可能なセパレートフィルム of 剥離性の低下を防止する観点から、アミノ基を有する単量体由来の構成単位を実質的に含まないことが好ましい。なお、実質的に含まないとは、(メタ)アクリル系樹脂(A)を構成する全構成単位100質量部に対して、1.0質量部未満であることをいう。

20

30

【0029】

本発明では、ITO腐食性を増大させると考えられるカルボキシル基を有する単量体由来の構成単位(カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位という場合がある)を含有していなくても高い耐久性を示すため、耐久性と耐ITO腐食性とを両立できる。一方、カルボキシル基を有する単量体由来の構成単位[カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位]を含有すると耐久性をさらに向上できる。本発明では、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合が少なくても有効に耐久性を向上することができるため、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位を少量含有させることにより、ITOの腐食を抑制しつつ、耐久性をさらに向上させることが可能である。

40

【0030】

カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂を構成する全構成単位100質量部に対して、1.0質量部以下である。カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合の上限値は、好ましくは0.8質量部、より好ましくは0.5質量部、さらに好ましくは0.3質量部、特に好ましくは0.2質量部、とりわけ好ましくは0.15質量部である。カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合の下限値は、好ましくは0質量部、より好ましくは0.0

50

0.1質量部、さらに好ましくは0.005質量部、特に好ましくは0.01質量部、とりわけ0.05質量部である。カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合は、これらの上限値と下限値の任意の組み合わせであってよく、例えば0~1質量部、好ましくは0~0.8質量部、より好ましくは0.001~0.5質量部、さらに好ましくは0.005~0.3質量部、特に好ましくは0.01~0.2質量部、とりわけ0.05~0.15質量部であってよい。カルボキシル基含有(メタ)アクリレート由来の構成単位の割合が上限値以下であるとITO腐食性を抑制でき、下限値以上であると耐久性を向上できる。

【0031】

(メタ)アクリルアミド系単量体としては、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシブチル)アクリルアミド、N-(5-ヒドロキシペンチル)アクリルアミド、N-(6-ヒドロキシヘキシル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、N-[2-(2-オキソ-1-イミダゾリジニル)エチル]アクリルアミド、2-アクリロイルアミノ-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、N-(メトキシメチル)アクリルアミド、N-(エトキシメチル)アクリルアミド、N-(プロポキシメチル)アクリルアミド、N-(1-メチルエトキシメチル)アクリルアミド、N-(1-メチルプロポキシメチル)アクリルアミド、N-(2-メチルプロポキシメチル)アクリルアミド〔別名：N-(イソブトキシメチル)アクリルアミド〕、N-(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-(1,1-ジメチルエトキシメチル)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-エトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-プロポキシエチル)アクリルアミド、N-[2-(1-メチルエトキシ)エチル]アクリルアミド、N-[2-(1-メチルプロポキシ)エチル]アクリルアミド、N-[2-(2-メチルプロポキシ)エチル]アクリルアミド〔別名：N-(2-イソブトキシエチル)アクリルアミド〕、N-(2-ブトキシエチル)アクリルアミド、N-[2-(1,1-ジメチルエトキシ)エチル]アクリルアミドなどが挙げられる。

(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構造単位を含むことで粘着剤層の耐久性をさらに向上させることができる。特に、これらのうち、N-(メトキシメチル)アクリルアミド、N-(エトキシメチル)アクリルアミド、N-(プロポキシメチル)アクリルアミド、N-(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-(2-メチルプロポキシメチル)アクリルアミドなどが好ましい。

【0032】

(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位の割合は、(メタ)アクリル系樹脂を構成する全構成単位100質量部に対して、5質量部以下である。(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位の割合の上限値は、好ましくは3質量部、より好ましくは2質量部、さらに好ましくは1質量部である。(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位の割合の下限値は、好ましくは0質量部、より好ましくは0.001質量部、さらに好ましくは0.01質量部、特に好ましくは0.1質量部である。(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位の割合は、これらの上限値と下限値の任意の組み合わせであってよく、例えば0~5質量部、好ましくは0.001~3質量部、より好ましくは0.01~2質量部、さらに好ましくは0.1~1質量部であってよい。(メタ)アクリルアミド系単量体由来の構成単位の割合が上記範囲であると、粘着剤層の耐久性をさらに向上できる。

【0033】

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン；メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンなどのアルキルスチレン；フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン；ニトロスチレン；アセチルスチレ

ン；メトキシスチレン；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

ビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、2 - エチルヘキサン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル；塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル；塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン；ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなどの含窒素芳香族ビニル；ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの共役ジエン単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

分子内に複数の（メタ）アクリロイル基を有する単量体としては、例えば、1, 4 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9 - ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（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、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの分子内に2個の（メタ）アクリロイル基を有する単量体；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどの分子内に3個の（メタ）アクリロイル基を有する単量体などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

（メタ）アクリル系樹脂（A）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーGPCによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、粘着剤層の耐久性をより高めるために100万以上であることが好ましい。Mwの下限値はより好ましくは110万、さらに好ましくは120万、特に130万である。また、Mwの上限値については特に制限されないが、粘着剤組成物を例えばシート状に加工（基材に塗工する）際の塗工性の観点から、好ましくは250万、より好ましくは220万、さらに好ましくは200万である。Mwは、これらの上限値と下限値の任意の組み合わせであってよく、例えば100～250万、より好ましくは110万～220万、さらに好ましくは120～200万であってよい。また、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比（Mw/Mn）で表される分子量分布は、通常1～10、好ましくは2～8、さらに好ましくは3～6である。

【 0 0 3 7 】

また（メタ）アクリル系樹脂（A）は、GPCにおける排出曲線上のMwが1000～250万の範囲において単一のピークを有することが好ましい。該ピーク数が1である（メタ）アクリル系樹脂（A）を用いると、粘着剤層、粘着剤層付光学フィルム及びこれを含む光学積層体の耐久性向上に有利である。

【 0 0 3 8 】

得られた排出曲線の上記範囲において「単一のピークを有する」とは、Mw1000～250万の範囲において極大値を1つしか持たないことを意味する。本明細書では、GPC排出曲線において、S/N比が30以上のものをピークと定義する。なお、GPC排出曲線のピーク数及び（メタ）アクリル系樹脂（A）のMw及びMnは、実施例の項に記載のGPC測定条件により求めることができる。

【 0 0 3 9 】

（メタ）アクリル系樹脂（A）は、酢酸エチルに溶解させ、濃度20質量%の溶液としたとき、25℃における粘度が、3万mPa・s以下であることが好ましく、100～2万mPa・sであることがより好ましい。上記範囲の粘度であると、粘着剤組成物を基材に塗工する際の塗工性の観点から有利である。なお、粘度は、ブルックフィールド粘度計により測定できる。

【 0 0 4 0 】

（メタ）アクリル系樹脂（A）のガラス転移温度（Tg）は、例えば-60～20℃、好ましくは-50～10℃、さらに好ましくは-40～0℃であってよい。ガラス転移温度が上記範囲であると、粘着剤層の耐久性の向上に有利である。なお、ガラス転移温度は示差走査熱量計（DSC）により測定できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

(メタ)アクリル系樹脂(A)は、例えば、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法によって製造することができ、特に溶液重合法が好ましい。溶液重合法としては、例えば、単量体及び有機溶媒を混合し、窒素雰囲気下、熱重合開始剤を添加し、40～90℃、好ましくは50～80℃程度の温度条件下、3～15時間程度攪拌する方法が挙げられる。反応制御のため、重合中、連続的又は間歇的に単量体や熱重合開始剤を添加してもよい。該単量体や熱重合開始剤は有機溶媒に添加した状態であってもよい。

【 0 0 4 2 】

重合開始剤としては、熱重合開始剤や光重合開始剤等が用いられる。光重合開始剤として、例えば、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)ケトンなどが挙げられる。熱重合開始剤として、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)などのアゾ系化合物；ラウリルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジプロピ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-ブチルパーオキシピバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシドなどの有機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの無機過酸化物などが挙げられる。また、過酸化物と還元剤とを併用したレドックス系開始剤なども使用できる。

【 0 0 4 3 】

重合開始剤の割合は、(メタ)アクリル系樹脂(A)を構成する単量体の総量100質量部に対して、0.001～5質量部程度である。(メタ)アクリル系樹脂(A)の重合は、活性エネルギー線、例えば紫外線などによる重合法を使用してよい。

【 0 0 4 4 】

有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

[1 - 2] 架橋剤(B)

本発明の粘着剤組成物は、架橋剤(B)を含む。該架橋剤(B)は、(メタ)アクリル系樹脂(A)中のヒドロキシ基又はアセトアセチル基を含む極性官能基と反応可能なものであればよい。本発明では、(メタ)アクリル系樹脂(A)の側鎖に導入されたヒドロキシ基又はアセトアセチル基と架橋剤(B)とが反応し、耐久性(例えば粘着剤層の耐発泡性、耐剥がれ性及び耐凝集破壊性等)に有利な架橋構造を形成する。

【 0 0 4 6 】

架橋剤(B)としては、慣用の架橋剤、例えば、イソシアネート系化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、金属キレート化合物、過酸化物などが挙げられ、特に粘着剤組成物のポットライフや架橋速度の観点、及び粘着剤層付光学フィルムや光学積層体の耐久性等の観点から、イソシアネート系化合物であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

イソシアネート系化合物としては、分子内に少なくとも2個のイソシアナト基(-NCO)を有する化合物が好ましく、例えば、脂肪族イソシアネート系化合物(例えばヘキサメチレンジイソシアネート等)、脂環族イソシアネート系化合物(例えばイソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタレンジイソシアネート等)、芳香族イソシアネート系化合物(例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジ

10

20

30

40

50

イソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等)などが挙げられる。また架橋剤(B)は、前記イソシアネート系化合物の多価アルコール化合物による付加体(アダクト体)[例えば、グリセロール、トリメチロールプロパンなどによる付加体]、イソシアヌレート化物、ビュレット型化合物、ポリエーテルポリオール、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、ポリイソブレンポリオール等と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化合物などの誘導体であってもよい。架橋剤(B)は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、代表的には芳香族イソシアネート系化合物(例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)、脂肪族イソシアネート系化合物(例えばヘキサメチレンジイソシアネート等)又はこれらの多価アルコール化合物(例えばグリセロール、トリメチロールプロパン等)による付加体が挙げられる。架橋剤(B)が、芳香族イソシアネート系化合物及び/又はこれらの多価アルコール化合物による付加体であると、粘着剤層付光学フィルムの耐久性を向上できる。特に、トリレンジイソシアネート系化合物及び/又はこれらの多価アルコール化合物による付加体であると、耐久性をさらに向上することもできる。

10

【0048】

架橋剤(B)の割合は、(メタ)アクリル系樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部、さらに好ましくは0.15~1質量部、特に0.2~0.5質量部である。架橋剤(B)の割合が上記上限値以下であると、耐剥がれ性の向上に有利であり、上記下限値以上であると、耐発泡性やリワーク性の向上に有利である。

20

【0049】

[1-3] シラン化合物(C)

粘着剤組成物は、シラン化合物(C)を含む。該シラン化合物(C)を含むことにより、粘着剤層と、基材(例えば金属層、透明電極、ガラス基板等)などとの密着性(又は接着性)を向上できる。シラン化合物(C)としては、(メタ)アクリル系樹脂(A)の反応性基(例えばヒドロキシル基、アセトアセチル基)と結合可能なシラン化合物であればよく、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、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メトキシシラン、3-グリシドキシプロピルエトキシジメチルシラン、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、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシ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メトキシシラン、1,3-ビス(3'-トリメトキシプロピル)ウレアなどが挙げられる。

30

【0050】

また、シラン化合物(C)は、シリコーンオリゴマータイプの化合物であってもよく、該シリコーンオリゴマーをモノマー同士の組み合わせで表記すると、例えば、3-メルカプトプロピルジ又はトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-メルカプトメチルジ又はトリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、3-メルカプトプロピルジ又はトリエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-メルカプトメチルジ又はトリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマーなどのメルカプトアルキル基含有オリゴマー;該メルカプトアルキル基含有オリゴマーのメルカプトアルキル基を、他の置換基[例えば3-グリシドキシプロピル基、(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、ビニル基、アミノ基など]に置き換えたオリゴマーなどが挙げられる。

40

【0051】

シラン化合物(C)は、好ましくは下記式(c1)で表されるシラン化合物であってもよい。粘着剤組成物が下記式(c1)で表されるシラン化合物を含むと、密着性(又は接着性)をさらに向上することができるため、耐剥がれ性に優れた粘着剤層を形成できる。

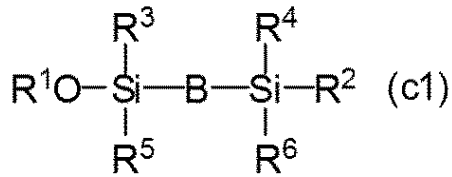
さらに該粘着剤層はリワーク性にも優れる。特に、高温環境下で、粘着剤層を透明電極(

50

例えばITO基板等)に適用(又は積層)した場合においても、密着性(又は接着性)を維持でき、高い耐久性を示すことができる。

【0052】

【化2】



10

(式中、Bは、炭素数1～20のアルカンジイル基又は炭素数3～20の二価の脂環式炭化水素基を示し、前記アルカンジイル基及び前記脂環式炭化水素基を構成する-CH₂-は、-O-又は-CO-に置換されてもよく、R¹は炭素数1～5のアルキル基を示し、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立して、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基を示す)

【0053】

式(c1)において、Bは、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基などの炭素数1～20のアルカンジイル基；シクロブチレン基(例えば1,2-シクロブチレン基)、シクロペンチレン基(例えば1,2-シクロペンチレン基)、シクロヘキシレン基(例えば1,2-シクロヘキシレン基)、シクロオクチレン基(例えば1,2-シクロオクチレン基)などの炭素数3～20の二価の脂環式炭化水素基；又はこれらのアルカンジイル基及び前記脂環式炭化水素基を構成する-CH₂-が、-O-又は-CO-に置換された基を示す。好ましいBは、炭素数1～10のアルカンジイル基である。R¹は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基などの炭素数1～5のアルキル基を示し、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立して、例えば前記R¹に例示の炭素数1～5のアルキル基；又は例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの炭素数1～5のアルコキシ基を示す。好ましいR²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は炭素数1～5のアルコキシ基である。これらのシラン化合物(C)は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

30

【0054】

具体的なシラン化合物(c1)としては、例えば、(トリメトキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)プロパン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ブタン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ブタン、1,5-ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、1,5-ビス(トリエトキシシリル)ペンタン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,6-ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1,6-ビス(トリプロポキシシリル)ヘキサン、1,8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1,8-ビス(トリプロポキシシリル)オクタンなどのビス(トリC₁-5アルコキシシリル)C₁-10アルカン；ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジメトキシエチルシリル)エタン、1,4-ビス(ジメトキシメチルシリル)ブタン、1,4-ビス(ジメトキシエチルシリル)ブタン、1,6-ビス(ジメトキシメチルシリル)ヘキサン、1,6-ビス(ジメトキシエチルシリル)ヘキサン、1,8-ビス(ジメトキシメチルシリル)オクタン、1,8-ビス(ジメトキシエチルシリル)オクタンなどのビス(ジC₁-5アルコキシC₁-5アルキルシリル)C₁-10アルカン；1,6-ビス(メトキシジメチルシリル)ヘキサン、1,8-ビス(メトキシジメチルシリル)オクタンなどのビス(モノC₁-5アルコキシ-ジC₁-5アルキルシリル)C₁-10アルカンなどが挙げられる。これらのうち

40

50

、耐剥がれ性等を有効に向上できることから、１，２－ビス（トリメトキシシリル）エタン、１，３－ビス（トリメトキシシリル）プロパン、１，４－ビス（トリメトキシシリル）ブタン、１，５－ビス（トリメトキシシリル）ペンタン、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、１，８－ビス（トリメトキシシリル）オクタンなどのビス（トリＣ_１－３アルコキシシリル）Ｃ_１－１０アルカンが好ましく、特に、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、１，８－ビス（トリメトキシシリル）オクタンが好ましい。これらのシラン化合物（ｃ１）は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【００５５】

シラン化合物（Ｃ）の割合は、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～１０質量部、より好ましくは０．０５～３質量部、さらに好ましくは０．１～１質量部、特に好ましくは０．２～０．５質量部である。シラン化合物（Ｃ）の割合が上記上限値以下であると、粘着剤層からのシラン化合物（Ｃ）のブリードアウトの抑制に有利であり、上記下限値以上であると、粘着剤層と、基材（例えば、金属層やガラス基板等）との密着性（又は接着性）を向上しやすくなり、耐剥がれ性等の向上に有利である。

10

【００５６】

[１－４] 帯電防止剤

本発明の粘着剤組成物は、帯電防止剤をさらに含んでよい。帯電防止剤を含むことで、粘着剤層の帯電防止性を向上でき、例えば、離形フィルム、保護フィルムなどを剥離した際に生じる静電気による不具合などを抑制することができる。帯電防止剤としては、慣用のものが挙げられ、イオン性帯電防止剤（イオン性化合物（Ｄ））が好適である。イオン性帯電防止剤（イオン性化合物（Ｄ））を構成するカチオンとしては、有機カチオン、無機カチオンなどが挙げられる。有機カチオンとしては、例えば、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。無機カチオンとしては、例えば、リチウムカチオン、カリウムカチオン、ナトリウムカチオン、セシウムカチオンなどのアルカリ金属カチオン、マグネシウムカチオン、カルシウムカチオンなどのアルカリ土類金属カチオンなどが挙げられる。イオン性帯電防止剤（イオン性化合物（Ｄ））を構成するアニオンとしては、無機アニオン及び有機アニオンのいずれでもよいが、帯電防止性能に優れるという点で、フッ素原子を含むアニオンが好ましい。フッ素原子を含むアニオンとしては、例えばヘキサフルオロホスフェートアニオン（ PF_6^- ）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン〔（ CF_3SO_2 ）₂ N^- 〕、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン〔（ FSO_2 ）₂ N^- 〕、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオン〔（ C_6F_5 ）₄ B^- 〕などが挙げられる。これらの帯電防止剤は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。特に、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン〔（ CF_3SO_2 ）₂ N^- 〕、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン〔（ FSO_2 ）₂ N^- 〕、及びテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオン〔（ C_6F_5 ）₄ B^- 〕からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。粘着剤組成物の帯電防止性能の経時安定性に優れるという点で、室温で固体であるイオン性帯電防止剤（イオン性化合物（Ｄ））が好ましい。また、イオン性化合物（Ｄ）は、フッ素原子を含むアニオンと有機カチオンとからなるイオン性化合物であることが好ましい。

20

30

40

【００５７】

イオン性帯電防止剤（イオン性化合物（Ｄ））の割合は、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）１００質量部に対して、例えば、０．０１～１０質量部、好ましくは０．１～５質量部、さらに好ましくは１～３質量部であってよい。

【００５８】

[１－５] その他の成分

本発明の粘着剤組成物は、溶剤、架橋触媒、紫外線吸収剤、耐候安定剤、タッキファイヤー、可塑剤、軟化剤、染料、顔料、無機フィラー、光散乱性微粒子等の添加剤を単独又は二種以上含むことができる。また、粘着剤組成物に紫外線硬化性化合物を配合し、粘着剤

50

層を形成した後に紫外線を照射して硬化させ、より硬い粘着剤層とすることもできる。架橋触媒としては、例えばヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、トリメチレンジアミン、ポリアミノ樹脂及びメラミン樹脂等のアミン系化合物などが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

本発明の粘着剤組成物は、粘着剤層、粘着剤層付光学フィルム、及びこれらを含む光学積層体の耐金属腐食性を高めるという観点から防錆剤を含むことができる。防錆剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物などのトリアゾール系化合物；ベンゾチアゾール系化合物などのチアゾール系化合物；ベンジルイミダゾール系化合物などのイミダゾール系化合物；イミダゾリン系化合物；キノリン系化合物；ピリジン系化合物；ピリミジン系化合物；インドール系化合物；アミン系化合物；ウレア系化合物；ナトリウムベンゾエート；ベンジルメルカプト系化合物；ジ - s e c - ブチルスルフィド；及びジフェニルスルホキサイドなどが挙げられる。

10

【 0 0 6 0 】

好ましい態様において、本発明の粘着剤組成物は、光重合開始剤及びその分解物を実質的に含有しない。これは、粘着剤組成物中の光重合開始剤及びその分解物が、耐久性に優れた粘着剤層の形成を阻害するおそれがあるからである。ここで、実質的に含有しないとは、粘着剤組成物 1 0 0 質量部に対して、1 . 0 質量部以下であることを意味し、好ましくは 0 . 1 質量部以下、より好ましくは 0 . 0 1 質量部以下、さらに好ましくは 0 . 0 0 1 質量部以下、特に 0 質量部であることが最も好ましい。

20

【 0 0 6 1 】

本発明の粘着剤組成物は、上述のように、特定の（メタ）アクリル系樹脂（A）、架橋剤（B）及びシラン化合物（C）を含むため、該粘着剤組成物からなる粘着剤層の耐久性を向上でき、高温環境であっても、界面の剥がれ（又は浮き）及び発泡を有効に抑制できる。しかも、強い収縮応力が生じて、粘着剤層が該応力を有効に緩和できるため、光学フィルム（例えば偏光板）の収縮に伴う白抜けを防止できる。これは、本発明の粘着剤組成物に含まれる（メタ）アクリル系樹脂（A）が、反応性の異なる二つの官能基、すなわち、ヒドロキシ基及びアセトアセチル基を側鎖に有し、それぞれの官能基を有する構成単位を特定の質量比で含有するため、粘着剤組成物が、優れた耐久性の発現に最適な架橋構造や架橋密度を有する粘着剤層を形成できるからであると推定される。

30

【 0 0 6 2 】

[2] 粘着剤層及び粘着剤層付光学フィルム並びにそれらの製造方法

本発明は、前記粘着剤組成物からなる粘着剤層を包含する。該粘着剤層は、例えば、前記粘着剤組成物を、溶剤に溶解又は分散して溶剤含有の粘着剤組成物とし、次いで、これを光学フィルム又は離形フィルムの表面に塗布・乾燥することにより形成できる。

【 0 0 6 3 】

また、本発明は、光学フィルムと、該光学フィルムの少なくとも一方の面に積層された前記粘着剤層とを含む粘着剤層付光学フィルムも包含する。

【 0 0 6 4 】

本発明の粘着剤層及び該粘着剤層付光学フィルムは、前記粘着剤組成物から形成されるため、苛酷な耐久条件（例えば、1 0 0 以上の耐久条件）においても優れた耐久性を有する。

40

【 0 0 6 5 】

図 1 は、本発明の粘着剤層付光学フィルムの一例を示す概略断面図である。図 1 に示される粘着剤層付光学フィルム 1 は、光学フィルム 1 0 と、該光学フィルムの片面に粘着剤層 2 0 とが積層された光学フィルムである。該粘着剤層 2 0 は、通常、光学フィルム 1 0 の表面に直接積層される。なお、粘着剤層 2 0 は、光学フィルム 1 0 の両面に積層されてもよい。

【 0 0 6 6 】

50

粘着剤層 20 を光学フィルム 10 の表面に積層する際には、光学フィルム 10 の貼合面及び／又は粘着剤層 20 の貼合面にプライマー層を形成させること、又は前記表面活性化処理（例えばプラズマ処理、コロナ処理など）を施すことが好ましく、特にコロナ処理を施すことが好ましい。

【0067】

光学フィルム 10 が図 2 に示されるような片面保護偏光板である場合、粘着剤層 20 は通常、偏光子面、すなわち、偏光子 2 における第 1 樹脂フィルム 3 とは反対側の面に、積層（好ましくは直接積層）される。光学フィルム 10 が図 3 に示されるような両面保護偏光板である場合、粘着剤層 20 を、第 1、第 2 樹脂フィルム 3、4 のいずれかの外面に積層してもよく、両方の外面に積層してもよい。

10

【0068】

光学フィルム 10 と粘着剤層 20 との間には別途帯電防止層を設けてもよい。帯電防止層として、ポリシロキサンなどのケイ素系材料、スズドープ酸化インジウム、スズドープ酸化アンチモンなどの無機金属系材料、ポリチオフェン、ポリスチレンスルホン酸、ポリアニリンなどの有機高分子系材料を用いることができる。

【0069】

粘着剤層付光学フィルム 1 は、粘着剤層 20 の外面に積層されるセパレートフィルム（剥離フィルム）を含んでいてもよい。このセパレートフィルムは通常、粘着剤層 20 の使用時（例えば透明電極やガラス基板への積層時）に剥離除去される。セパレートフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアレートなどの各種樹脂からなるフィルムの粘着剤層 20 が形成される面に、シリコーン処理等の離型処理が施されたものであってよい。

20

【0070】

粘着剤層付光学フィルム 1 は、上記粘着剤組成物を構成する各成分を溶剤に溶解又は分散して溶剤含有の粘着剤組成物とし、次いで、これを光学フィルム 10 の表面に塗布・乾燥して粘着剤層 20 を形成することによって得ることができる。また粘着剤層付光学フィルム 1 は、セパレートフィルムの離型処理面に上記と同様にして粘着剤層 20 を形成し、該粘着剤層 20 を光学フィルム 10 の表面に積層（転写）することによっても得ることができる。

【0071】

粘着剤層の厚みは、通常 2 ～ 40 μm であり、粘着剤層付光学フィルムの耐久性や粘着剤層付光学フィルムのリワーク性などの観点から、好ましくは 5 ～ 30 μm であり、さらに好ましくは 10 ～ 25 μm である。粘着剤層の厚みが上限値以下であると、リワーク性が良好になり、下限値以上であると、光学フィルムの寸法変化に対する粘着剤層の追従性（又は追従性）が良好となる。

30

【0072】

粘着剤層は、23 ～ 80 の温度範囲において 0.1 ～ 5 MPa の貯蔵弾性率を示すものであることが好ましい。これにより、粘着剤層付光学フィルムの耐久性をより効果的に高めることができる。「23 ～ 80 の温度範囲において 0.1 ～ 5 MPa の貯蔵弾性率を示す」とは、この範囲のいずれの温度においても、貯蔵弾性率が上記範囲内の値であることを意味する。貯蔵弾性率は通常、温度上昇に伴って漸減するので、23 及び 80 における貯蔵弾性率がいずれも上記範囲内であれば、この範囲の温度において、上記範囲内の貯蔵弾性率を示すと想定できる。粘着剤層の貯蔵弾性率は、市販の粘弾性測定装置、例えば、REOMETRIC 社製の粘弾性測定装置「DYNAMIC ANALYZER RDA II」を用いて測定することができる。

40

【0073】

架橋密度の一指標としてゲル分率を用いることができる。本発明の粘着剤層は、所定の架橋密度を有するため、所定のゲル分率を示す。すなわち、本発明の粘着剤層のゲル分率は、例えば、70 ～ 90 質量％、好ましくは 75 ～ 90 質量％、さらに好ましくは 75 ～ 85 質量％であってよい。ゲル分率が下限値以上であると、粘着剤層の耐発泡性やリワーク

50

性に有利であり、ゲル分率が上限値以下であると、耐剥がれ性に有利である。なお、ゲル分率は、実施例の項に記載の方法により測定できる。

【 0 0 7 4 】

本発明の粘着剤層は、所定の粘着力を有する。すなわち、ガラス基板に前記粘着剤層を貼合し、温度 23 、相対湿度 50 % の条件下、24 時間後の前記粘着剤層の粘着力は、剥離速度 300 mm / 分において、好ましくは 0.5 ~ 2.5 N、より好ましくは 0.5 ~ 2.0 N、さらに好ましくは 0.5 ~ 1.5 N、特に好ましくは 1 ~ 1.0 N、とりわけ 1.5 ~ 1.0 N である。粘着力が下限値以上であると、リワーク性に有利である。なお、粘着力は、実施例の項に記載の方法により測定できる。

【 0 0 7 5 】

[2 - 1] 光学フィルム

粘着剤層付光学フィルム 1 を構成する光学フィルム 10 は、液晶表示装置等の画像表示装置に組み込まれ得る各種の光学フィルム（光学特性を有するフィルム）であってよい。

該光学フィルム 10 は、単層構造（例えば偏光子、位相差フィルム、輝度向上フィルム、防眩フィルム、反射防止フィルム、拡散フィルム、集光フィルム等の光学機能性フィルムなど）であってもよく、多層構造（例えば偏光板、位相差板など）であってもよい。光学フィルム 10 は、偏光板、偏光子、位相差板又は位相差フィルムが好ましく、特に偏光板又は偏光子が好ましい。なお、本明細書において、光学フィルムとは、画像表示（表示画面等）のために機能するフィルム（例えば、画像の見やすさの向上のために機能するフィルム）を意味する。また、本明細書において偏光板とは、偏光子の少なくとも一方の面に樹脂フィルム又は樹脂層が積層されたものを意味し、位相差板とは、位相差フィルムの少なくとも一方の面に樹脂フィルム又は樹脂層が積層されたものを意味する。

【 0 0 7 6 】

[2 - 2] 偏光板

図 2 及び図 3 は、偏光板の層構成の例を示す概略断面図である。図 2 に示される偏光板 10 a は、偏光子 2 の一方の面に第 1 樹脂フィルム 3 が積層（又は積層貼合）された片面保護偏光板であり、図 3 に示される偏光板 10 b は、偏光子 2 の他方の面にさらに第 2 樹脂フィルム 4 が積層（又は積層貼合）された両面保護偏光板である。第 1 , 第 2 樹脂フィルム 3 , 4 は、図示しない接着剤層や粘着剤層を介して偏光子 2 に貼合することができる。なお、偏光板 10 a , 10 b は、第 1 , 第 2 樹脂フィルム 3 , 4 以外の他のフィルムや層を含んでいてよい。

【 0 0 7 7 】

偏光子 2 は、その吸収軸に平行な振動面をもつ直線偏光を吸収し、吸収軸に直交する（透過軸と平行な）振動面をもつ直線偏光を透過する性質を有するフィルムであり、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を吸着配向させたフィルムを用いることができる。二色性色素としては、例えば、ヨウ素や二色性有機染料などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

ポリビニルアルコール系樹脂は、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することにより得ることができる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、例えば、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルと共重合可能な単量体（例えば不飽和カルボン酸、オレフィン、ビニルエーテル、不飽和スルホン酸、アンモニウム基を有する（メタ）アクリルアミドなど）と酢酸ビニルとの共重合体などが挙げられる。

【 0 0 7 9 】

ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常 85 ~ 100 モル%、好ましくは 98 モル% 以上である。ポリビニルアルコール系樹脂は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又はポリビニルアセタールなどであってもよい。ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、通常、1000 ~ 10000、好ましくは 1500 ~ 5000 である。なお、ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、JIS K 6726 に準拠して求めることができる。

【 0 0 8 0 】

通常、ポリビニルアルコール系樹脂を製膜したものを偏光子 2 の原反フィルムとして用いる。ポリビニルアルコール系樹脂は、公知の方法で製膜することができる。原反フィルムの厚みは、通常 1 ~ 150 μm であり、延伸のしやすさなどを考慮すれば、好ましくは 10 μm 以上である。

【0081】

偏光子 2 は、例えば、原反フィルムに対して、一軸延伸する工程、二色性色素でフィルムを染色してその二色性色素を吸着させる工程、ホウ酸水溶液でフィルムを処理する工程、及び、フィルムを水洗する工程が施され、最後に乾燥されて製造される。偏光子 2 の厚みは、通常 1 ~ 30 μm であり、粘着剤層付光学フィルム 1 の薄膜化の観点から、好ましくは 20 μm 以下、さらに好ましくは 15 μm 以下、特に 10 μm 以下である。

10

【0082】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素を吸着配向させてなる偏光子 2 は、原反フィルムとしてポリビニルアルコール系樹脂フィルムの単独フィルムを用い、このフィルムに対して一軸延伸処理及び二色性色素の染色処理を施す方法（方法（1）とする）のほか、基材フィルムにポリビニルアルコール系樹脂を含有する塗工液（水溶液等）を塗工、乾燥させてポリビニルアルコール系樹脂層を有する基材フィルムを得た後、これを基材フィルムごとに一軸延伸し、延伸後のポリビニルアルコール系樹脂層に対して二色性色素の染色処理を施し、次いで基材フィルムを剥離除去する方法（方法（2）とする）によっても得ることができる。基材フィルムとしては、後述する第 1，第 2 樹脂フィルム 3，4 を構成し得る熱可塑性樹脂と同様の熱可塑性樹脂からなるフィルムを用いることができ、好ましくは、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、トリアセチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ノルボルネン系樹脂などの環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂などからなるフィルムである。上記方法（2）を利用すると、薄膜の偏光子 2 の作製が容易となり、例えば厚み 7 μm 以下の偏光子 2 の作製も容易となる。

20

【0083】

第 1，第 2 樹脂フィルム 3，4 はそれぞれ独立して、透光性を有する、好ましくは光学的に透明な熱可塑性樹脂、例えば、鎖状ポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等）、環状ポリオレフィン系樹脂（例えばノルボルネン系樹脂等）などのポリオレフィン系樹脂；セルロース系樹脂（例えばセルロースエステル系樹脂等）；ポリエステル系樹脂（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）；ポリカーボネート系樹脂（例えば、2，2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパンなどのビスフェノールから誘導されるポリカーボネートなど）；（メタ）アクリル系樹脂；ポリスチレン系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン系樹脂；ポリスルホン系樹脂、又はこれらの混合物、共重合体などからなるフィルムであってもよい。これらのうち、第 1，第 2 樹脂フィルム 3，4 はそれぞれ、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び（メタ）アクリル系樹脂などから構成されるフィルムであることが好ましく、特にセルロース系樹脂及び環状ポリオレフィン系樹脂などから構成されるフィルムであることが好ましい。

30

40

【0084】

鎖状ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の鎖状オレフィンの単独重合体、2 種以上の鎖状オレフィンからなる共重合体などが挙げられる。

【0085】

環状ポリオレフィン系樹脂は、ノルボルネンやテトラシクロドデセン（別名：ジメタノオクタヒドロナフタレン）又はそれらの誘導体を代表例とする環状オレフィンを重合単位として含む樹脂の総称である。環状ポリオレフィン系樹脂としては、環状オレフィンの開環（共）重合体及びその水素添加物、環状オレフィンの付加重合体、環状オレフィンとエチレン、プロピレンなどの鎖状オレフィン又はビニル基を有する芳香族化合物との共重合体

50

、並びにこれらを不飽和カルボン酸やその誘導体で変性した変性（共）重合体等が挙げられる。これらのうち、環状オレフィンとしてノルボルネン、多環ノルボルネン系単量体などのノルボルネン系単量体を用いたノルボルネン系樹脂が好ましい。

【 0 0 8 6 】

セルロース系樹脂は、好ましくはセルロースエステル系樹脂、すなわち、セルロースの部分又は完全エステル化物等であり、例えば、セルロースの酢酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステル、それらの混合エステル等が挙げられる。これらのうち、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等が好ましい。

【 0 0 8 7 】

ポリエステル系樹脂は、エステル結合を有する、上記セルロースエステル系樹脂以外の樹脂であり、多価カルボン酸又はその誘導体と多価アルコールとの重縮合体からなるものが一般的である。ポリエステル系樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチルナフタレートなどが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

ポリカーボネート系樹脂は、炭酸とグリコール又はビスフェノールから形成されるポリエステルである。これらのうち、耐熱性、耐候性及び耐酸性の観点から、分子鎖にジフェニルアルカンを有する芳香族ポリカーボネートが好ましい。ポリカーボネートとしては、例えば 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (別名ビスフェノール A)、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) イソブタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンなどのビスフェノールから誘導されるポリカーボネートなどが挙げられる。

【 0 0 8 9 】

第 1, 第 2 樹脂フィルム 3, 4 を構成し得る (メタ) アクリル系樹脂は、メタクリル酸エステル由来の構成単位を主体とする (例えばこれを 5 0 質量 % 以上含む) 重合体であることができ、これに他の共重合成分が共重合されている共重合体であることが好ましい。

(メタ) アクリル系樹脂は、メタクリル酸エステル由来の構成単位を二種以上含んでもよい。メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸の C₁ ~ C₄ アルキルエステルが挙げられる。

【 0 0 9 0 】

メタクリル酸エステルと共重合し得る共重合成分としては、アクリル酸エステルが挙げられる。アクリル酸エステルは、好ましくは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸の C₁ ~ C₈ アルキルエステルである。他の共重合成分の具体例としては、(メタ) アクリル酸等の不飽和酸類；スチレン、ハロゲン化スチレン、 α - メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；(メタ) アクリロニトリル等のビニルシアン化合物；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和酸無水物；フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミドなどの、分子内に重合性炭素 - 炭素二重結合を 1 個有する、アクリル酸エステル以外の化合物が挙げられる。分子内に重合性炭素 - 炭素二重結合を 2 個以上有する化合物を共重合成分として用いてもよい。共重合成分は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【 0 0 9 1 】

(メタ) アクリル系樹脂は、フィルムの耐久性を高め得る点で、高分子主鎖に環構造を有していてもよい。環構造は、環状酸無水物構造、環状イミド構造、ラクトン環構造等の複素環構造が好ましい。環状酸無水物構造の具体例としては、無水グルタル酸構造、無水コハク酸構造などが挙げられ、環状イミド構造の具体例としては、グルタルイミド構造、コハクイミド構造などが挙げられ、ラクトン環構造の具体例としては、ブチロラクトン環構

10

20

30

40

50

造、バレロラクトン環構造などが挙げられる。

【0092】

(メタ)アクリル系樹脂は、フィルムへの製膜性やフィルムの耐衝撃性等の観点から、アクリル系ゴム粒子を含有していてもよい。アクリル系ゴム粒子とは、アクリル酸エステルを主体とする弾性重合体を必須成分とする粒子であり、実質的にこの弾性重合体のみからなる単層構造のものや、弾性重合体を1つの層とする多層構造のものが挙げられる。弾性重合体の例としては、アルキルアクリレートを主成分とし、これに共重合可能な他のビニルモノマー及び架橋性モノマーを共重合させた架橋弾性共重合体が挙げられる。弾性重合体の主成分となるアルキルアクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸のC₁~C₈アルキルエステルが挙げられる。アルキル基の炭素数は、好ましくは4以上である。

10

【0093】

アルキルアクリレートに共重合可能な他のビニルモノマーとしては、分子内に重合性炭素-炭素二重結合を1個有する化合物を挙げることができ、より具体的には、メチルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル、スチレンのような芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリロニトリルのようなビニルシアン化合物等が挙げられる。架橋性モノマーとしては、分子内に重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する架橋性の化合物を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルケニルエステル、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

20

【0094】

アクリル系ゴム粒子の含有量は、(メタ)アクリル系樹脂100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。アクリル系ゴム粒子の含有量が多いと、フィルムの表面硬度が低下し、また、フィルムに表面処理を施す場合に表面処理剤中の有機溶剤に対する耐溶剤性が低下し得る。従って、アクリル系ゴム粒子の含有量は、(メタ)アクリル系樹脂100質量部に対して、通常80質量部以下であり、好ましくは60質量部以下である。

【0095】

第1, 第2樹脂フィルム3, 4は、本発明の技術分野における通常の添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、有機系染料、顔料、無機系色素、酸化防止剤、帯電防止剤、界面活性剤、滑剤、分散剤、熱安定剤等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、サリチル酸エステル化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、トリアジン化合物、シアノ(メタ)アクリレート化合物、ニッケル錯塩等が挙げられる。

30

【0096】

第1, 第2樹脂フィルム3, 4はそれぞれ、延伸されていないフィルム、又は一軸若しくは二軸延伸されたフィルムのいずれであってもよい。第1樹脂フィルム3及び/又は第2樹脂フィルム4は、偏光子2を保護する役割を担う保護フィルムであってもよく、後述する位相差フィルムのような光学機能を併せ持つ保護フィルムであってもよい。なお、第1樹脂フィルム3及び第2樹脂フィルム4は、同一又は異なるフィルムであってもよい。

40

【0097】

また、第1樹脂フィルム3及び/又は第2樹脂フィルム4は、その外面(偏光子2とは反対側の表面)にハードコート層、防眩層、反射防止層、光拡散層、帯電防止層、防汚層、導電層等の表面処理層(コーティング層)を備えていてもよい。該第1樹脂フィルム3及び第2樹脂フィルム4の厚みはそれぞれ、通常1~150μmであり、好ましくは5~100μm、より好ましくは5~60μm、さらに好ましくは50μm以下(例えば1~40μm)、特に30μm以下(例えば5~25μm)である。

【0098】

50

特にスマートフォンやタブレット型端末といった中小型向けの偏光板では、薄膜化の要求から、第1樹脂フィルム3及び/又は第2樹脂フィルム4として厚み30 μ m以下の薄いものが用いられることが多いが、このような偏光板は、偏光子2の収縮力を抑える力が弱く、耐久性が不十分となりやすい。このような偏光板を光学フィルム10として用いる場合であっても、本発明の粘着剤層付光学フィルム1は良好な耐久性を有する。

【0099】

第1、第2樹脂フィルム3、4は、接着剤層や粘着剤層を介して偏光子2に貼合することができる。接着剤層を形成する接着剤として、水系接着剤又は活性エネルギー線硬化性接着剤を用いることができる。

【0100】

水系接着剤としては、慣用の水系接着剤（例えば、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる接着剤、水系二液型ウレタン系エマルジョン接着剤、アルデヒド化合物、エポキシ化合物、メラミン系化合物、メチロール化合物、イソシアネート化合物、アミン化合物、多価金属塩等の架橋剤など）が挙げられる。これらのうち、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる水系接着剤を好適に用いることができる。なお、水系接着剤を使用する場合は、偏光子2と第1、第2樹脂フィルム3、4とを貼合した後、水系接着剤中に含まれる水を除去するために乾燥させる工程を実施することが好ましい。乾燥工程後、例えば20～45程度の温度で養生する養生工程を設けてもよい。

【0101】

上記活性エネルギー線硬化性接着剤とは、紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することで硬化する接着剤をいい、例えば、重合性化合物及び光重合開始剤を含む硬化性組成物、光反応性樹脂を含む硬化性組成物、バインダー樹脂及び光反応性架橋剤を含む硬化性組成物等が挙げられ、好ましくは紫外線硬化性接着剤である。

【0102】

活性エネルギー線硬化性接着剤を用いる場合は、偏光子2と第1、第2樹脂フィルム3、4とを貼合した後、必要に応じて乾燥工程を行い、次いで活性エネルギー線を照射することにより活性エネルギー線硬化性接着剤を硬化させる硬化工程を行う。活性エネルギー線の光源は特に限定されないが、波長400nm以下に発光分布を有する紫外線が好ましい。

【0103】

偏光子2と第1、第2樹脂フィルム3、4とを貼合する方法としては、これらの少なくともいずれか一方の貼合面にケン化処理、コロナ処理、プラズマ処理等の表面活性化処理を施す方法などが挙げられる。偏光子2の両面に樹脂フィルムが貼合される場合、これらの樹脂フィルムを貼合するための接着剤は、同種の接着剤であってもよいし異種の接着剤であってもよい。

【0104】

偏光板10a、10bは、その他のフィルム又は層をさらに含むことができる。その具体例は、後述する位相差フィルムのほか、輝度向上フィルム、防眩フィルム、反射防止フィルム、拡散フィルム、集光フィルム、粘着剤層20以外の粘着剤層、コーティング層、プロテクトフィルム等である。プロテクトフィルムは、偏光板等の光学フィルム10の表面を傷や汚れから保護する目的で用いられるフィルムであり、粘着剤層付光学フィルム1を例えば、金属層や基板上に貼合した後、剥離除去されるのが通例である。

【0105】

プロテクトフィルムは通常、基材フィルムと、その上に積層される粘着剤層とで構成される。基材フィルムは、熱可塑性樹脂、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；（メタ）アクリル系樹脂等で構成することができる。

【0106】

[2-3] 位相差板

位相差板に含まれる位相差フィルムは、上述のとおり、光学異方性を示す光学フィルムで

10

20

30

40

50

あり、第 1, 第 2 樹脂フィルム 3, 4 に用いることができるものとして上で例示した熱可塑性樹脂のほか、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリビニリデンフルオライド/ポリメチルメタクリレート系樹脂、液晶ポリエステル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニル系樹脂等からなる樹脂フィルムを 1.01 ~ 6 倍程度に延伸することにより得られる延伸フィルムであることができる。これらのうち、ポリカーボネート系樹脂フィルムや環状オレフィン系樹脂フィルム、(メタ)アクリル系樹脂フィルム又はセルロース系樹脂フィルムを一軸延伸又は二軸延伸した延伸フィルムが好ましい。また本明細書においては、ゼロレタデーションフィルムも位相差フィルムに含まれる。但し、ゼロレタデーションフィルムを保護フィルムとして用いることもできる。そのほか、一軸性位相差フィルム、広視野角位相差フィルム、低光弾性率位相差フィルム等と称されるフィルムも位相差フィルムとして適用可能である。

10

【0107】

ゼロレタデーションフィルムとは、面内位相差値 R_e 及び厚み方向位相差値 R_{th} がともに -15 ~ 15 nm であるフィルムをいう。この位相差フィルムは、IPS モードの液晶表示装置に好適に用いられる。面内位相差値 R_e 及び厚み方向位相差値 R_{th} は、好ましくはともに -10 ~ 10 nm であり、より好ましくはともに -5 ~ 5 nm である。ここでいう面内位相差値 R_e 及び厚み方向位相差値 R_{th} は、波長 590 nm における値である。

【0108】

面内位相差値 R_e 及び厚み方向位相差値 R_{th} は、それぞれ下記式：

20

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

で定義される。式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向 (x 軸方向) の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向 (面内で x 軸に直交する y 軸方向) の屈折率であり、 n_z はフィルム厚み方向 (フィルム面に垂直な z 軸方向) の屈折率であり、 d はフィルムの厚みである。

【0109】

ゼロレタデーションフィルムには、例えば、セルロース系樹脂、鎖状ポリオレフィン系樹脂及び環状ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂又は (メタ) アクリル系樹脂からなる樹脂フィルムを用いることができる。特に、位相差値の制御が容易で、入手も容易であることから、セルロース系樹脂、ポリオレフィン系樹脂又は (メタ) アクリル系樹脂が好ましく用いられる。

30

【0110】

また、液晶性化合物の塗布・配向によって光学異方性を発現させたフィルムや、無機層状化合物の塗布によって光学異方性を発現させたフィルムも、位相差フィルムとして用いることができる。このような位相差フィルムには、温度補償型位相差フィルムと称されるもの、また、JX 日鉱日石エネルギー (株) から「NH フィルム」の商品名で販売されている棒状液晶が傾斜配向したフィルム、富士フィルム (株) から「WV フィルム」の商品名で販売されている円盤状液晶が傾斜配向したフィルム、住友化学 (株) から「VAC フィルム」の商品名で販売されている完全二軸配向型のフィルム、同じく住友化学 (株) から「new VAC フィルム」の商品名で販売されている二軸配向型のフィルム等がある。なお、位相差フィルムの少なくとも一方の面に積層される樹脂フィルムは、例えば上述の保護フィルムであってよい。

40

【0111】

[3] 光学積層体

本発明は、前記粘着剤層付光学フィルムと、該粘着剤層付光学フィルムの粘着剤層側に積層された基材とを含む光学積層体を包含する。本発明の光学積層体は、粘着剤層が前記粘着剤組成物から形成されるため、苛酷な耐久条件 (例えば、100 以上の耐久条件) においても優れた耐久性を有する。

【0112】

50

基材としては、慣用の基材、例えばガラス基板、ITO（錫ドープ酸化インジウム）基板、プラスチックフィルム、有機導電膜、金属層、オーバーコート樹脂層等が挙げられる。

【0113】

図4～図8は、本発明に係る光学積層体の例を示す概略断面図である。

【0114】

図4に示される光学積層体5は、基板40上に積層された金属層30（又は金属配線層30）を、前記粘着剤層付光学フィルム1a（又は粘着剤層付偏光板1a）の粘着剤層側の面に積層した光学積層体である。前記粘着剤層付光学フィルム1aは、前記偏光板10aの偏光子2側の面に粘着剤層20を積層したものである。

【0115】

図5に示される光学積層体6は、基板40上に積層された金属層30を、粘着剤層付光学フィルム1b（又は粘着剤層付偏光板1b）の粘着剤層側の面に積層した光学積層体である。前記粘着剤層付光学フィルム1bは、前記偏光板10bの第2樹脂フィルム4側の面に粘着剤層20が積層された光学フィルムである。

【0116】

光学積層体5、6は、基板40上に積層された金属層30に、粘着剤層付光学フィルム（1a、1b）を、粘着剤層20を介して貼合することにより得ることができる。

【0117】

基板40上に金属層30を形成する方法としては、例えばスパッタリング法などが挙げられる。基板40は、タッチ入力素子に含まれる液晶セルを構成する透明基板であってもよく、好ましくはガラス基板である。該ガラス基板の材料として、ソーダライムガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等を用いることができる。金属層30は、基板40の全面に形成されていてもよいし、その一部に形成されていてもよい。

【0118】

金属層30は、例えば、アルミニウム、銅、銀、鉄、スズ、亜鉛、ニッケル、モリブデン、クロム、タンゲステン、鉛及びこれらの2種以上の金属を含む合金から選択される少なくとも1種の金属元素を含む層であってもよい。これらのうち、導電性の観点から、好ましくはアルミニウム、銅、銀及び金から選択される少なくとも1種の金属元素を含む層であってもよく、導電性及びコストの観点から、より好ましくはアルミニウム元素を含む層であってもよく、さらに好ましくはアルミニウム元素を主成分として（金属層30を構成する全金属成分の50質量%以上）含む層であってもよい。

【0119】

金属層30は、例えばITOなどの透明電極層であってもよく、金属層30とともに、ITO等の金属酸化物からなる透明電極層を有していてもよい。なお、細線の金属配線層を基板上に配置したメタルメッシュや金属ナノ粒子、金属ナノワイヤーをバインダー中に添加した層を用いてもよい。

【0120】

金属層30の調製方法は特に限定されず、金属箔であってもよく、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、インクジェット印刷法、グラビア印刷法により形成されたものであってもよいが、好ましくはスパッタリング法、インクジェット印刷法、グラビア印刷法により形成された金属層であり、より好ましくはスパッタリングにより形成された金属層である。金属層30の厚みは、特に限定されないが、通常3μm以下、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.8μm以下であり、通常0.01μm以上である。さらに、金属層30が金属配線層（例えばメタルメッシュ）の場合、該金属配線の線幅は通常10μm以下であり、好ましくは5μm以下であり、さらに好ましくは3μm以下であり、通常0.5μm以上である。

【0121】

図6に示される光学積層体7は、基板40上に、前記粘着剤層付光学フィルム1の粘着剤層20を積層した光学積層体である。

【0122】

10

20

30

40

50

図 7 に示される光学積層体 8 は、基板 40 上に積層された金属層 30 の面上（基板 40 と反対側の面上）に、さらに積層された樹脂層 50 を、前記粘着剤層付光学フィルム 1 の粘着剤層 20 側の面に積層した光学積層体である。樹脂層 50 を形成する樹脂としては、例えば、前記例示の第 1 又は第 2 樹脂フィルムを構成する樹脂などが挙げられる。

【0123】

図 8 に示される光学積層体 9 は、基板 40 上に、複数の金属層 30 が縦横方向に所定間隔おいて積層され、該複数の金属層 30 の間（又は隙間）かつ該金属層 30 の面上（基板 40 と反対側の面上）に樹脂層 50 が形成（又は積層）されたこと以外は光学積層体 7 と同様である。該光学積層体 9 の形態（金属層 30 が所定形状にパターンニングされた形態）である場合、金属層 30 は、例えば、タッチ入力式液晶表示装置が有するタッチ入力素子の金属配線層（すなわち電極層）であってもよい。

10

【0124】

光学積層体 9 において、複数の金属層 30 は、全体的又は部分的に粘着剤層 20 に接触していてもよく、接触していなくてもよい。また、金属層 30 は、上記金属又は合金を含む連続膜であってもよい。なお、樹脂層 50 は省略されてもよい。

【0125】

粘着剤層付光学フィルム（1、1a、1b）と、基板 40（ガラス基板、透明基板など）又は金属層 30（透明電極層）とを貼着して光学積層体を作製した後、何らかの不具合があった場合には、粘着剤層付光学フィルムを基板 40 又は金属層 30 から剥離し、別の粘着剤層付光学フィルム 1 を基板 40 又は金属層 30 に貼り直す、いわゆるリワーク作業が必要となることがある。本発明に係る粘着剤層付光学フィルム 1 は、剥離した後のガラス基板又は透明電極の表面に曇りや糊残りなどが発生しにくく、リワーク性に優れている。

20

【0126】

[4] 画像表示装置

本発明の粘着剤層、粘着剤層付光学フィルム及び光学積層体は、液晶表示装置や有機 EL 表示装置等の画像表示装置に用いることができ、該画像表示装置は優れた耐久性を有する。

【0127】

液晶表示装置は、タッチパネル機能を有するタッチ入力式液晶表示装置であってもよい。タッチ入力式液晶表示装置は、液晶セルを含むタッチ入力素子と、バックライトとを備える。タッチパネルの構成は、公知の方式（例えばアウトセル型、オンセル型、インセル型など）であってもよく、またタッチパネルの動作方式は、公知の方式、例えば抵抗膜方式、静電容量方式（表面型静電容量方式、投影型静電容量方式）などであってもよい。本発明に係る粘着剤層付光学フィルムは、タッチ入力素子（液晶セル）の視認側に配置されてもよく、バックライト側に配置されてもよく、両方に配置されてもよい。液晶セルの駆動方式は、TN 方式、VA 方式、IPS 方式、マルチドメイン方式、OCB 方式等、従来公知のいかなる方式であってもよい。なお、前記液晶表示装置において、光学積層体が有する基板 40 は、上記液晶セルに含まれる基板（典型的にはガラス基板）であってもよい。

30

【0128】

また、本発明に係る粘着剤層付光学フィルムは、有機 EL 表示装置の視認側に配置されてもよい。

40

有機 EL 表示装置は、例えば、基板上に形成された各画素内に、基板側から下部電極、光学効果を有する物質により作動する部位の有機 EL 層、及び上部電極が積層された構成を備えるものであることができ、有機 EL 層に電流を流すことによって発光する有機 EL からの光を、少なくとも電極のうち一方の電極（透光性の導電膜）を通して認識するようになっている。

【0129】

[5] 粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂（A）

本発明は、粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂（A）を包含する。該粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂（A）は、上述の（メタ）アクリル系樹脂（A）と同じものであり、（メタ）アクリル系樹脂（A）を構成する好ましい構成単位及び該構成単位の好まし

50

い割合等も同じである。また、該粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）は、好ましくは粘着剤層付光学フィルムに用いられる粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂である。また、粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）を適用する粘着剤組成物としては、特に限定されないが、好ましくは上記〔１〕に記載の粘着剤組成物が挙げられる。

【０１３０】

本発明の好ましい態様において、粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）は、アセトアセチル基含有（メタ）アクリレート（ａ１）由来の構成単位とヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（ａ２）由来の構成単位とを含み、前記構成単位の質量比（ａ２）／（ａ１）は０．５～５であり、かつ重量平均分子量（ M_w ）は、ポリスチレン換算で、１００万以上である。このような粘着剤組成物用（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）は、高温環境（例えば１００以上の高温環境）であっても優れた耐久性、及び良好なリワーク性を有する粘着剤層を形成できる。

10

【実施例】

【０１３１】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。以下、使用量、含有量を表す部及び％は、質量基準である。

【０１３２】

<製造例１：粘着剤層用（メタ）アクリル系樹脂（Ａ－１）の製造>

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、表１に示す組成（表１の数値は質量部である）の単量体を酢酸エチル８０部、アセトン４０部、アゾビスイソブチロニトリル０．０１２部と混合して得られた溶液を仕込んだ。反応容器内の空気を窒素ガスで置換した後、内温を上昇させて還流温度で３．５時間反応させた後、酢酸エチルを加えて重合体の濃度が２０％となるように調整し、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ－１）の酢酸エチル／アセトン溶液を得た。得られた（メタ）アクリル系樹脂（Ａ－１）の重量平均分子量 M_w は１３９万、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（ M_w / M_n ）は３．９であった。

20

【０１３３】

<製造例２－１４：粘着剤層用（メタ）アクリル系樹脂（Ａ－２～１４）の製造>

単量体の組成を、表１に示す組成にしたこと以外は、製造例１と同様にして、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ－２～１４）の酢酸エチル／アセトン溶液を得た（樹脂濃度：２０％）。得られた（メタ）アクリル系樹脂（Ａ－２～１４）の重量平均分子量 M_w はいずれも１３０万～１５０万の範囲であり、 M_w / M_n は３～６の範囲であった。

30

【０１３４】

上の製造例において、重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n は、高速液体クロマトグラフィー（日本Ｗａｔｅｒｓ社製、「Ｗａｔｅｒｓ ２６９５（本体）」と「Ｗａｔｅｒｓ ２４１４（検出器）」）に、カラム：Ｓｈｏｄｅｘ ＧＰＣ ＫＦ－８０６Ｌ（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲：１００～ 2×10^7 、理論段数：１０，０００段／本、充填剤材質：スチレン－ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径：１０ μ ｍ）３本を直列につないで配置し、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、試料濃度１ｍｇ／ｍＬ、試料導入量１００ μ Ｌ、温度３５、流速１ｍＬ／分の条件で、標準ポリスチレン換算により測定した。ＧＰＣの排出曲線を得る際の条件もこれと同様にした。

40

【０１３５】

ガラス転移温度 T_g は、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の示差走査熱量計（ＤＳＣ）「ＥＸＳＴＡＲ ＤＳＣ ６０００」を用い、窒素雰囲気下、測定温度範囲－８０～５０、昇温速度１０／分の条件で測定した。

【０１３６】

各製造例における単量体の組成（表１の数値は質量部である）、得られた（メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量及び分子量分布（ M_w / M_n ）を表１に示した。

【０１３７】

50

【表 1】

製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(メタ)アクリル系樹脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14
BA	56.0	55.9	55.5	56.0	55.5	55.0	54.5	56.3	56.5	47.0	59.0	55.0	56.0	55.5
MA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
HEA	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			4	3
AAEM	1	1	1	1	1.5	2	2.5	0.75	0.5	10	1	5		
BMAA			0.5											
AA		0.1												1.5
PEA	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
PEA2				10										
(a2)/(a1)	3	3	3	3	2	1.5	1.2	4	6	0.3	0	0	-	-
Mw	137	141	139	138	131	134	131	142	137	135	144	137	135	136
Mw/Mn	3.9	3.8	4.6	4.1	4.4	4.2	4.3	4.1	3.9	4.8	4.5	4.2	5.3	5.1

10

20

30

40

【 0 1 3 8 】

表 1 の「単量体組成」の欄にある略称は、次のモノマーを意味する。
BA：ノルマルブチルアクリレート（ホモポリマーのガラス転移温度： - 5 4 ）
MA：メチルアクリレート（ホモポリマーのガラス転移温度： 1 0 ）
AAEM：アセトアセトキシエチルメタクリレート（ a 1 ）
HEA：2 - ヒドロキシエチルアクリレート（ a 2 ）
PEA：フェノキシエチルアクリレート
PEA2：フェノキシジエチレングリコールアクリレート
BMAA：ブトキシメチルアクリルアミド

50

AA：アクリル酸

【0139】

<実施例1～9、比較例1～7>

(1) 粘着剤組成物の調製

上記製造例で得られた(メタ)アクリル系樹脂の酢酸エチル溶液(樹脂濃度：20%)に、該溶液の固形分100部に対して、表2に示す量(質量部)の架橋剤(B)及びシラン化合物(C)を混合し、さらに固形分濃度が14%となるように酢酸エチルを添加して粘着剤組成物を得た。表2に示す各配合成分の配合量は、使用した商品が溶剤等を含む場合は、そこに含まれる有効成分としての質量部数である。

【0140】

【表2】

No	粘着剤組成物						
	(メタ)アクリル樹脂(A)			架橋剤(B)		シラン化合物(C)	
	種類	(a2)/(a1)	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例1	A-1	3	100	B-1	0.3	C-1	0.28
実施例2	A-1	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例3	A-2	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例4	A-3	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例5	A-4	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例6	A-5	2	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例7	A-6	1.5	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例8	A-7	1.2	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例9	A-8	4	100	B-1	0.35	C-1	0.28
比較例1	A-9	6	100	B-1	0.35	C-1	0.28
比較例2	A-10	0.3	100	B-1	0.35	C-1	0.28
比較例3	A-11	0	100	B-1	0.35	C-1	0.28
比較例4	A-12	0	100	B-1	0.35	C-1	0.28
比較例5	A-13	—	100	B-1	0.35	C-1	0.28
比較例6	A-14	—	100	B-1	0.35	C-1	0.28
比較例7	A-1	3	100	B-1	0.35	C-1	—

【0141】

表2において略称で示される各配合成分の詳細は次のとおりである。

(架橋剤)

B-1：トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体の酢酸エチル溶液(固形分濃度75%)、東ソー(株)から入手した商品名「コロネートL」。

【0142】

(シラン化合物)

C-1：1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン。

【0143】

(2) 粘着剤層の作製

上記(1)で調製した各粘着剤組成物を、離型処理が施されたポリエチレンテレフタレートフィルムからなるセパレートフィルム〔リンテック(株)から入手した商品名「PLR-382051」〕の離型処理面に、アプリケーターを用いて乾燥後の厚みが20μmと

なるように塗布し、100 で1分間乾燥して粘着剤層（粘着剤シート）を作製した。

【0144】

（3）粘着剤層付光学フィルム（P-1）の作製

平均重合度約2400、ケン化度99.9モル%、厚み60 μ mのポリビニルアルコールフィルム〔（株）クラレ製の商品名「クラレビニロン VF-PE 6000」〕を、37 の純水に浸漬した後、ヨウ素とヨウ化カリウムとを含む水溶液（ヨウ素/ヨウ化カリウム/水（質量比）=0.04/1.5/100）に30 で浸漬した。その後、ヨウ化カリウムとホウ酸とを含む水溶液（ヨウ化カリウム/ホウ酸/水（質量比）=12/3.6/100）に56.5 で浸漬した。フィルムを10 の純水で洗浄した後、85 で乾燥して、ポリビニルアルコールにヨウ素が吸着配向された厚み約23 μ mの偏光子を得た。延伸は、主に、ヨウ素染色及びホウ酸処理の工程で行い、トータルの延伸倍率は5.3倍であった。

10

【0145】

得られた偏光子の片面に、厚み25 μ mのトリアセチルセルロースフィルムからなる透明保護フィルム〔コニカミノルタオプト（株）製の商品名「KC2UA」〕を、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液からなる接着剤を介して貼合した。次に上記偏光子におけるトリアセチルセルロースフィルムとは反対側の面に、厚み23 μ mの環状ポリオレフィン系樹脂からなるゼロ位相差フィルム〔日本ゼオン（株）製の商品名「ZEONOR」〕を、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液からなる接着剤を介して貼り合わせ偏光板を作製した。次いで、ゼロ位相差フィルムにおける偏光子が接する面とは反対側の面に、密着性向上のためのコロナ放電処理を施した後、上記（2）で作製した粘着剤層のセパレートフィルムとは反対側の面（粘着剤層面）をラミネーターにより貼り合わせた後、温度23 、相対湿度65%の条件で7日間養生し、粘着剤層付光学フィルム（P-1）を得た。

20

【0146】

（4）粘着剤層付光学フィルムの耐久性評価

上記（3）で作製した粘着剤層付光学フィルム（P-1）を、偏光板の延伸軸方向が長辺となるように300mm $\times$ 220mmの大きさに裁断してセパレートフィルムを剥離し、露出した粘着剤層面をガラス基板に貼合した。得られたガラス基板が貼り付けられた試験片（ガラス基板が貼り付けられた粘着剤層付光学フィルム）を、オートクレーブ中、温度50 、圧力5kg/cm²（490.3kPa）で、20分間加圧した。ガラス基板には、コーニング社製の無アルカリガラス 商品名「Eagle XG」を使用した。得られた光学積層体について、温度105 の乾燥条件下で250時間保持する耐熱試験を実施した。

30

【0147】

各試験後の光学積層体を目視観察し、粘着剤層の浮き、剥れ、発泡等の外観変化の有無を目視で観察し、下記の評価基準に従って耐久性を評価した。結果を表3に示す。

【0148】

- 5：浮き、剥れ、発泡等の外観変化が全くみられない、
- 4：浮き、剥れ、発泡等の外観変化がほとんどみられない、
- 3：浮き、剥れ、発泡等の外観変化がやや目立つ、
- 2：浮き、剥れ、発泡等の外観変化が目立つ、
- 1：浮き、剥れ、発泡等の外観変化が顕著に認められる。

40

【0149】

（5）粘着剤層付光学フィルムの粘着力評価

上記（3）で作製した粘着剤層付光学フィルム（P-1）を、25mm $\times$ 150mmの大きさの試験片に裁断した。試験片からセパレーターを剥がし、その粘着剤面をガラス基板に貼り付けた。得られたガラス基板が貼り付けられた試験片（ガラス基板が貼り付けられた粘着剤層付光学フィルム）を、オートクレーブ中、温度50 、圧力5kg/cm²（490.3kPa）で、20分間加圧した。温度23 、相対湿度50%の雰囲気中で24時間保管したのちに、試験片から光学フィルムを粘着剤層とともに300mm/分の速

50

度で180°方向に剥離した。剥離時の平均剥離力を粘着力として表3に示す。粘着力が15N以下である場合にはリワーク性に優れ、また0.5N以上である場合には、偏光板端部から衝撃を受けた際にも剥がれが生じにくい。

【0150】

〔光学積層体のITO腐食性評価〕

ITO層付きガラス基板のITO層の表面の表面抵抗（試験前表面抵抗値）を低抵抗率計〔三菱化学アナリテック（株）製の商品名「ロレスターAX」〕で測定した。次に、上記（3）で作製した粘着剤層が形成された偏光板を、20mm×40mmの大きさの試験片に裁断した。得られた試験片からセパレーターを剥がし、ガラス基板のITO層側に、粘着剤層を介して貼着した。得られた光学積層体を、温度60℃、相対湿度90%のオープン中で500時間保管した後、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、ITO層と粘着剤層との間で剥離した。剥離後のITO層の表面抵抗（試験後表面抵抗値）を測定した。試験前後の抵抗変化率を、下記式により算出し、以下の基準で評価した。抵抗変化率が小さいほど、ITO腐食性が低い。結果を表3に示す。

抵抗変化率（%）＝〔（試験後表面抵抗値）－（試験前表面抵抗値）〕／〔試験前表面抵抗値〕×100

【0151】

ITO腐食性の評価基準

○：抵抗変化率が50%未満であり、ITO腐食性が良好な光学積層体である。

×：抵抗変化率が50%以上であり、光学積層体のITO腐食性は不良である。

【0152】

〔粘着剤シートのゲル分率〕

本発明の粘着剤シートのゲル分率評価方法を示す。ゲル分率が大きいほど粘着剤中で多くの架橋反応が進行していることになり、架橋密度の目安とすることができる。ゲル分率は、以下の（a）～（d）に従って測定される値である。

【0153】

（a）約8cm×約8cmの面積の粘着剤シートと、約10cm×約10cmのSUS304からなる金属メッシュ（その質量を W_m とする）とを貼合する。

（b）上記（1）で得られた貼合物を秤量して、その質量を W_s とし、次に粘着剤シートを包み込むように4回折りたたんでホッチキス（ステープラー）で留めた後秤量し、その質量を W_b とする。

（c）上記（2）でホッチキス留めしたメッシュをガラス容器に入れ、酢酸エチル60mLを加えて浸漬した後、このガラス容器を室温で3日間保管する。

（d）ガラス容器からメッシュを取り出し、120℃で24時間乾燥した後秤量し、その質量を W_a とし、次式に基づいてゲル分率を計算する。

ゲル分率（質量%）＝〔{ $W_a - (W_b - W_s) - W_m$ } / ($W_s - W_m$)〕×100

【0154】

10

20

30

40

50

【表 3】

No	ゲル分率	耐久性	粘着力	ITO腐食
	%	105℃ 250hr	N/25mm	60℃ 90%500hr
実施例1	79	4	13.6	○
実施例2	80	4	7.1	○
実施例3	82	5	9.4	○
実施例4	83	5	5.1	○
実施例5	82	4	7.8	○
実施例6	83	4	2.3	○
実施例7	85	4	1.9	○
実施例8	86	4	1.9	○
実施例9	80	3	12.4	○
比較例1	82	1	14.0	○
比較例2	80	1	10.6	○
比較例3	13	1	11.7	○
比較例4	41	1	15.2	○
比較例5	82	1	6.6	○
比較例6	79	1	9.8	×
比較例7	82	1	10.5	○

【0155】

表3に示されるように、(メタ)アクリル系樹脂の成分のうち、AAEM(a1)とHEA(a2)の質量比(a2)/(a1)が0.5～5の範囲内である実施例1～9の光学積層体は、該質量比が0.5～5の範囲外である比較例1～7の光学積層体と比べ、優れた耐久性を示す。また、(メタ)アクリル系樹脂の成分のうち、AAを0.1質量部含む実施例4、及びBMAAを0.5質量部含む実施例5の光学積層体は、さらに優れた耐久性を示す。

【0156】

<製造例15-17：粘着剤層用(メタ)アクリル系樹脂(A-15)～(A-17)の製造>

単量体の組成を、表4に示す組成にしたこと以外は、製造例1と同様にして、(メタ)アクリル系樹脂(A-15)～(A-17)の酢酸エチル/アセトン溶液を得た(樹脂濃度：20%)。得られた(メタ)アクリル系樹脂(A-15)～(A-17)の重量平均分子量Mwはいずれも110万～150万の範囲であり、Mw/Mnは3～6の範囲であった。重量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnは、上記に記載の方法で測定した。

【0157】

10

20

30

40

50

【表 4】

製造例		15	16	17
(メタ)アクリル系樹脂		A-15	A-16	A-17
単量体 組成 (質量部)	BA	35.9	25.9	20.9
	MA	50	60	65
	HEA	3	3	3
	AAEM	1	1	1
	BMAA			
	AA	0.1	0.1	0.1
	PEA	10	10	10
	PEA2			
	(a2)/(a1)	3	3	3
	Mw	127	136	118
	Mw/Mn	3.7	4.2	3.9

10

20

【0158】

表4の「単量体組成」の欄にある略称は、次のモノマーを意味する。

BA：ノルマルブチルアクリレート（ホモポリマーのガラス転移温度：-54℃）

MA：メチルアクリレート（ホモポリマーのガラス転移温度：10℃）

AAEM：アセトアセトキシエチルメタクリレート（a1）

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート（a2）

PEA：フェノキシエチルアクリレート

PEA2：フェノキシジエチレングリコールアクリレート

BMAA：ブトキシメチルアクリルアミド

AA：アクリル酸

30

【0159】

<実施例10-12>

（6）粘着剤組成物の調製

上記製造例15-17で得られた（メタ）アクリル系樹脂の酢酸エチル溶液（樹脂濃度：20％）に、該溶液の固形分100部に対して、表5に示す量（質量部）の架橋剤（B）及びシラン化合物（C）を混合し、さらに固形分濃度が14％となるように酢酸エチルを添加して粘着剤組成物を得た。表5に示す各配合成分の配合量は、使用した商品が溶剤等を含む場合は、そこに含まれる有効成分としての質量部数である。

【0160】

【表 5】

40

No	粘着剤組成物						
	(メタ)アクリル樹脂(A)			架橋剤(B)		シラン化合物(C)	
	種類	(a2)/(a1)	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例10	A-15	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例11	A-16	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28
実施例12	A-17	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28

50

【 0 1 6 1 】

表 5 において略称で示される各配合成分の詳細は次のとおりである。

(架橋剤)

B - 1 : トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体の酢酸エチル溶液 (固形分濃度 7 5 %)、東ソー (株) から入手した商品名「コロネート L」。

(シラン化合物)

C - 1 : 1 , 6 - ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン。

【 0 1 6 2 】

(7) 粘着剤層の作製

粘着剤組成物を上記 (6) で調製した各粘着剤組成物に代えた以外、上記 “ (2) 粘着剤層の作製 ” と同様の方法で粘着剤層 (粘着剤シート) を作製した。

10

【 0 1 6 3 】

(8) 粘着剤層付光学フィルム (P - 2) の作製

粘着剤層を上記 (7) で作製した粘着剤層に代えた以外、上記 “ (3) 粘着剤層付光学フィルム (P - 1) の作製 ” と同様の方法で粘着剤層付光学フィルム (P - 2) を作製した。

【 0 1 6 4 】

(9) 粘着剤層付光学フィルムの耐久性評価

上記 (8) で作製した粘着剤層付光学フィルム (P - 2) を、偏光板の延伸軸方向が長辺となるように 3 0 0 m m × 2 2 0 m m の大きさに裁断してセパレートフィルムを剥離し、露出した粘着剤層面をガラス基板に貼合した。得られたガラス基板が貼り付けられた試験片 (ガラス基板が貼り付けられた粘着剤層付光学フィルム) を、オートクレーブ中、温度 5 0 、圧力 5 k g / c m ² (4 9 0 . 3 k P a) で、2 0 分間加圧した。ガラス基板には、コーニング社製の無アルカリガラス 商品名「E a g l e X G」を使用した。得られた光学積層体について、温度 1 0 5 の乾燥条件下で 5 0 0 時間保持する耐熱試験を実施した。

20

各試験後の光学積層体を目視観察し、粘着剤層の浮き、剥れ、発泡等の外観変化の有無を目視で観察し、評価基準に従って耐久性を評価した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 6 5 】

5 : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化が全くみられない、

4 : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化がほとんどみられない、

3 : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化がやや目立つ、

2 : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化が目立つ、

1 : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化が顕著に認められる。

30

【 0 1 6 6 】

(1 0) 粘着剤層付光学フィルムの粘着力評価

粘着剤層付光学フィルムを上記 (8) で作製した粘着剤層付光学フィルム (P - 2) に代えた以外は、上記 “ (5) 粘着剤層付光学フィルムの粘着力評価 ” と同様の方法で粘着剤層付光学フィルム (P - 2) の粘着力評価を行った。結果を表 6 に示す。

【 0 1 6 7 】

[光学積層体の I T O 腐食性評価]

40

粘着剤層付光学フィルムを上記 (8) で作製した粘着剤層付光学フィルム (P - 2) に代えた以外は、上記に記載の方法と同じ方法で I T O が積層された光学積層体を作製し、上記に記載の方法で得られた光学積層体の I T O 腐食性評価を行った。結果を表 6 に示す。なお、評価基準も上記と同じである。

【 0 1 6 8 】

[粘着剤シートのゲル分率]

上記 (7) で作製した粘着剤シートのゲル分率を上記に記載の方法で測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 6 9 】

50

【表 6】

No	ゲル分率	耐久性	粘着力	ITO 腐食
	%	105°C 500hr	N/25mm	60°C90% 500hr
実施例2	80	3	7.1	○
実施例10	79	4	18.2	○
実施例11	81	5	19.0	○
実施例12	81	5	18.8	○
比較例1	82	1	14.0	○

10

【0170】

表6に示されるように、(メタ)アクリル系樹脂の成分のうち、AAEM(a1)とHEA(a2)の質量比(a2)/(a1)が0.5~5の範囲内である実施例は、該質量比が0.5~5の範囲外である比較例の光学積層体と比べ、優れた耐久性を示す。また、(メタ)アクリル系樹脂の成分のうち、ホモポリマーのTgが0以上のアルキルアクリレート(a4)をホモポリマーのガラス転移温度が0未満のアルキルアクリレート(a3)より多い割合で含有すると、より過酷な耐久性試験であったとしても良好な耐久性を示す。

20

【0171】

<実施例13 - 15、比較例8>

(11) 粘着剤組成物の調製

上記製造例2 - 4、13で得られた(メタ)アクリル系樹脂の酢酸エチル溶液(樹脂濃度: 20%)に、該溶液の固形分100部に対して、表7に示す量(質量部)の架橋剤(B)、シラン化合物(C)及びイオン性化合物(D)を混合し、さらに固形分濃度が14%となるように酢酸エチルを添加して粘着剤組成物を得た。表7に示す各配合成分の配合量は、使用した商品が溶剤等を含む場合は、そこに含まれる有効成分としての質量部数である。

30

【0172】

【表 7】

No	粘着剤組成物								
	(メタ)アクリル樹脂(A)			架橋剤(B)		シラン化合物(C)		イオン性化合物(D)	
	種類	(a2)/(a1)	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例13	A-3	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28	D-1	1.5
実施例14	A-4	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28	D-1	1.5
実施例15	A-2	3	100	B-1	0.35	C-1	0.28	D-1	1.5
比較例8	A-13	-	100	B-1	0.35	C-1	0.25	D-1	1.5

40

【0173】

表7において略称で示される各配合成分の詳細は次のとおりである。

(架橋剤)

B-1: トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体の酢酸エチル溶液(固形分濃度75%)、東ソー(株)から入手した商品名「コロネートL」。

(シラン化合物)

50

C - 1 : 1 , 6 - ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン。

(イオン性化合物)

D - 1 : N - デシルピリジニウム ビス (フロオロスルホニル) イミド

【0174】

(12) 粘着剤層の作製

粘着剤組成物を上記 (11) で調製した各粘着剤組成物に代えた以外は、上記 “(2) 粘着剤層の作製” と同様の方法で粘着剤層を作製した。

【0175】

(13) 粘着剤層付光学フィルム (P - 3) の作製

平均重合度 2400、ケン化度 99.9 モル%、厚み 30 μm のポリビニルアルコールフィルム (株) クラレ製の商品名 [クラレポパールフィルム VF - PE 3000]) を、37 の純水に浸漬した後、ヨウ素とヨウ化カリウムとを含む水溶液 (ヨウ素 / ヨウ化カリウム / 水 (重量比) = 0.04 / 1.5 / 100) に 30 で浸漬した。その後、ヨウ化カリウムとホウ酸とを含む水溶液 (ヨウ化カリウム / ホウ酸 / 水 (重量比) = 12 / 3.6 / 100) に 56.5 で浸漬した。次いで、フィルムを 10 の純水で洗浄した後、85 で乾燥して、ポリビニルアルコールにヨウ素が吸着配向された厚さ約 12 μm の偏光子 A を得た。延伸は、主に、ヨウ素染色およびホウ酸処理の工程で行い、トータルの延伸倍率は 5.3 倍であった。

【0176】

得られた偏光フィルム A の片面に、厚さ 25 μm のトリアセチルセルロースフィルムに 7 μm のハードコート層を付与して得られた透明保護フィルム (凸版印刷 (株) 製の商品名 [25 KCHCN - TC]) を、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液からなる接着剤を介して貼合した。次に、偏光フィルム A の透明保護フィルムを貼合した面とは反対側の面に、厚さ 23 μm のシクロオレフィン系樹脂フィルム (日本ゼオン (株) 製の商品名 [ZF14 - 023]) をポリビニルアルコール系樹脂の水溶液からなる接着剤を介して貼合し、偏光板 A を得た。次いで、シクロオレフィン系樹脂フィルムにおける偏光子が接する面とは反対側の面に、密着性向上のためのコロナ放電処理を施した後、上記 (12) で作製した粘着剤層のセパレートフィルムとは反対側の面 (粘着剤層面) をラミネーターにより貼り合わせた後、温度 23、相対湿度 65% の条件で 7 日間養生し、粘着剤層付光学フィルム (P - 3) を得た。

【0177】

(14) 粘着剤層付光学フィルムの耐久性評価

粘着剤層付光学フィルムを上記 (13) で作製した粘着剤層付光学フィルム (P - 3) に代えた以外は、上記 “(4) 粘着剤層付光学フィルムの耐久性評価” と同様の方法で粘着剤層付光学フィルムの耐久性評価を行った。結果を表 8 に示す。なお、評価基準も上記と同じである。

【0178】

(15) 粘着剤層付光学フィルムの粘着力評価

粘着剤層付光学フィルムを上記 (13) で作製した粘着剤層付光学フィルム (P - 3) に代えた以外は、上記 “(5) 粘着剤層付光学フィルムの粘着力評価” と同様の方法で粘着剤層付光学フィルム (P - 3) の粘着力評価を行った。結果を表 8 に示す。

【0179】

[光学積層体の ITO 腐食性評価]

粘着剤層付光学フィルムを上記 (13) で作製した粘着剤層付光学フィルム (P - 3) に代えた以外は、上記に記載の方法と同じ方法で ITO が積層された光学積層体を作製し、上記に記載の方法で得られた光学積層体の ITO 腐食性評価を行った。結果を表 8 に示す。なお、評価基準も上記と同じである。

【0180】

[粘着剤シートのゲル分率]

上記 (12) で作製した粘着剤シートのゲル分率を上記に記載の方法で測定した。結果を

10

20

30

40

50

表 8 に示す。

【 0 1 8 1 】

上記 (1 3) で作製した粘着剤層付光学フィルム (P - 3) のセパレーターを剥離した後、粘着剤の表面抵抗値を表面固有抵抗測定装置〔三菱化学 (株) 製の「ハイレスタ-up MCP-HT450」(商品名) 〕により測定した。印加電圧 2 5 0 V、印加時間 1 0 秒の測定条件で実施した。表面抵抗値が $1.0 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以下であれば、良好な帯電防止性が得られる。

【 0 1 8 2 】

【表 8】

No	ゲル分率	耐久性	表面抵抗	粘着力	ITO腐食
	%	105°C 250hr	$\Omega / \square$	N/25mm	60°C90% 500hr
実施例13	80	4	8.17×10^{10}	3.2	○
実施例14	82	4	6.88×10^{10}	3.5	○
実施例15	81	5	5.14×10^{10}	4.0	○
比較例8	79	1	4.61×10^{10}	5.6	○

10

【符号の説明】

【 0 1 8 3 】

1 , 1 a , 1 b ... 粘着剤層付光学フィルム、2 ... 偏光子、3 ... 第 1 樹脂フィルム、4 ... 第 2 樹脂フィルム、5 , 6 , 7 , 8 , 9 ... 光学積層体、1 0 ... 光学フィルム、1 0 a , 1 0 b ... 偏光板、2 0 ... 粘着剤層、3 0 ... 金属層、4 0 ... 基板、5 0 ... 樹脂層。

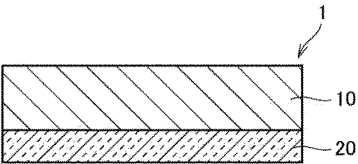
20

30

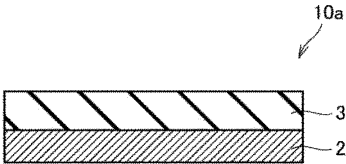
40

50

【図面】
【図 1】

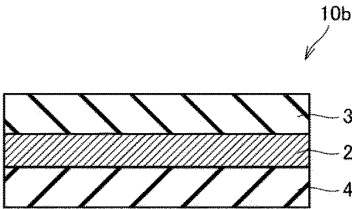


【図 2】

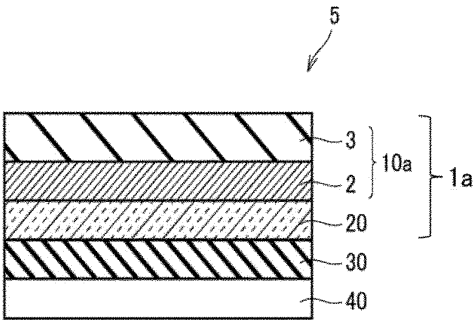


10

【図 3】

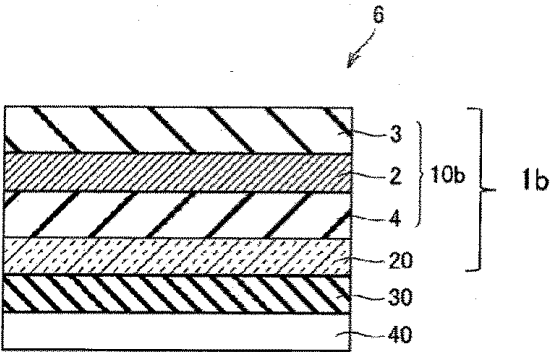


【図 4】

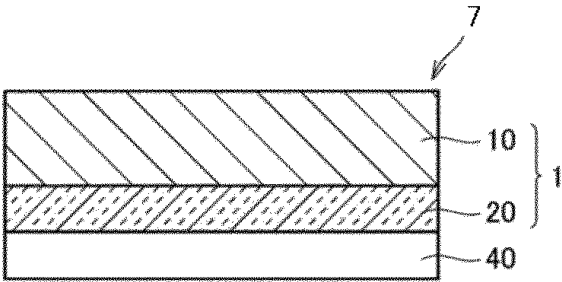


20

【図 5】



【図 6】

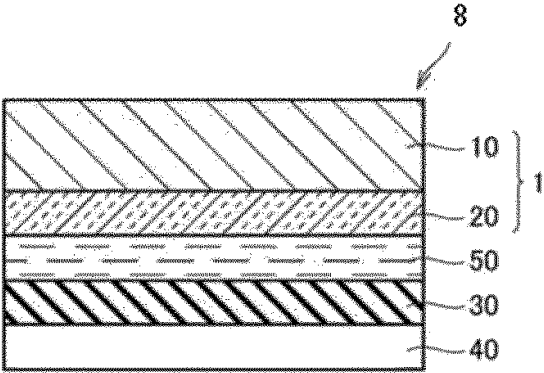


30

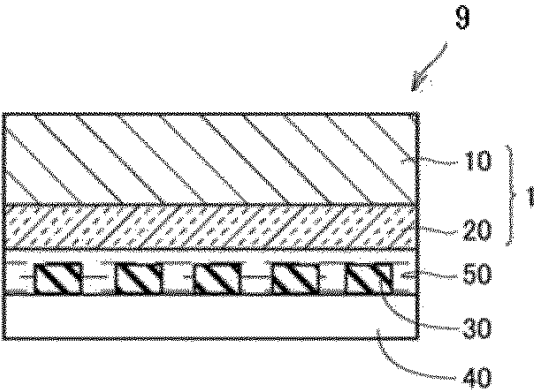
40

50

【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 学株式会社内
- (72)発明者 薛 明軒
愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号 住友化学株式会社内
- (72)発明者 竹田 俊之
大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内
- 審査官 松原 宜史
- (56)参考文献 特開平 0 4 - 1 7 1 4 0 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 3 1 0 3 3 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 7 8 2 5 2 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 9 4 0 7 1 (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