



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104395420 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201380030163.8

品川雅 姜太艳 冈田康彰

(22)申请日 2013.06.05

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104395420 A

代理人 葛凡

(43)申请公布日 2015.03.04

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2012-130930 2012.06.08 JP

C09J 4/00(2006.01)

2013-117047 2013.06.03 JP

C09J 4/02(2006.01)

C09J 5/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 11/06(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

2014.12.08

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/065614 2013.06.05

CN 101978014 A, 2011.02.16,

JP 特开2008-174667 A, 2008.07.31,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/183682 JA 2013.12.12

JP 特开2010-78700 A, 2010.04.08,

JP 特开2012-68593 A, 2012.04.09,

CN 1164253 A, 1997.11.05,

(73)专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

审查员 蔡文倩

(72)发明人 乾州弘 齐藤武士 冈本美纪

权利要求书4页 说明书34页

(54)发明名称

活性能量射线固化型胶粘剂组合物、偏振膜
及其制造方法、光学膜和图像显示装置

(57)摘要

一种活性能量射线固化型胶粘剂组合物,含有自由基聚合性化合物(A)、自由基聚合性化合物(B)和自由基聚合性化合物(C)作为固化性成分,所述胶粘剂组合物的特征在于,在将组合物总量设为100重量%时,含有:1.0~30.0重量%的SP值为 $29.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 32.0 以下 $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(A)、 $35.0\sim 98.0$ 重量%的SP值为 $18.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(B)、和 $1.0\sim 30.0$ 重量%的SP值为 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 $23.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以下的自由基聚合性化合物(C)。

1. 一种活性能量射线固化型粘接剂组合物, 含有自由基聚合性化合物(A)、自由基聚合性化合物(B)和自由基聚合性化合物(C)作为固化性成分, 所述粘接剂组合物的特征在于, 在将组合物总量设为100重量%时, 含有:

1.0~30.0重量%的具有(甲基)丙烯酸酯基且SP值为 $29.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 32.0 以下 $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(A)、

35.0~98.0重量%的具有(甲基)丙烯酸酯基且SP值为 $18.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $21.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(B)、和

1.0~30.0重量%的具有(甲基)丙烯酸酯基且SP值为 $21.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 $23.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以下的自由基聚合性化合物(C),

所述SP值通过Fedors的计算方法进行计算来求出。

2. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

在将活性能量射线固化型粘接剂组合物中的自由基聚合性化合物的总量设为100重量份时,

含有合计为85~100重量份的所述自由基聚合性化合物(A)、自由基聚合性化合物(B)和自由基聚合性化合物(C), 并且含有0~15重量份的SP值大于 $23.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 且小于 $29.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(D), 其中, 所述自由基聚合性化合物(D)选自丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟乙酯、N-乙基己内酰胺、丙烯酸2-羟基丙酯。

3. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

含有具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)和具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F)。

4. 如权利要求3所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

所述活性亚甲基为乙酰乙酰基。

5. 如权利要求3所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

所述具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)为乙酰乙酰氧基烷基(甲基)丙烯酸酯。

6. 如权利要求3所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

所述自由基聚合引发剂(F)为噻吨酮系自由基聚合引发剂。

7. 如权利要求3所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

在将组合物总量设为100重量%时, 含有1~50重量%的所述具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)和0.1~10重量%的自由基聚合引发剂(F)。

8. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其特征在于,

含有光产酸剂(G)。

9. 如权利要求8所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

光产酸剂(G)含有具有选自 PF_6^- 、 SbF_6^- 和 AsF_6^- 组成的组中的至少一种作为抗衡阴离子的光产酸剂。

10. 如权利要求8或9所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其特征在于,

在活性能量射线固化型粘接剂组合物中组合使用光产酸剂(G)和具有烷氧基、环氧基中的任意一种的化合物(H)。

11. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物, 其中,

含有具有氨基的硅烷偶联剂(I)。

12. 如权利要求11所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物,其中,
在将组合物总量设为100重量%时,含有0.01~20重量%的具有氨基的硅烷偶联剂(I)。

13. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物,其中,
所述自由基聚合性化合物(A)、自由基聚合性化合物(B)和自由基聚合性化合物(C)各自的均聚物的玻璃化转变温度 T_g 均为60℃以上,

其中, T_g 使用TA INSTRUMENTS制造的动态粘弹性测定装置RSAIII在以下的测定条件下进行测定,

样品尺寸:宽度10mm、长度30mm、

夹头距离:20mm、

测定模式:拉伸、频率:1Hz、升温速度:5℃/分钟,

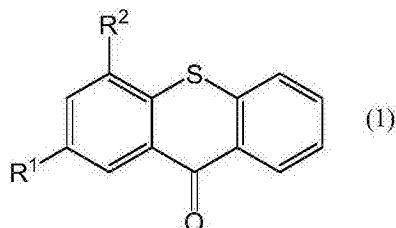
进行动态粘弹性的测定,作为 $\tan\delta$ 的峰顶温度 T_g 采用。

14. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物,其中,
所述自由基聚合性化合物(A)为羟乙基丙烯酰胺和/或N-羟甲基丙烯酰胺。

15. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物,其中,
所述自由基聚合性化合物(B)为三丙二醇二丙烯酸酯。

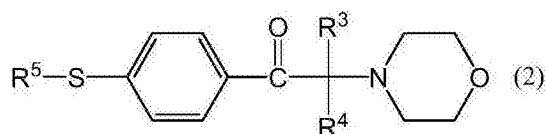
16. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物,其中,
所述自由基聚合性化合物(C)为丙烯酰基吗啉和/或N-甲氧基甲基丙烯酰胺。

17. 如权利要求1所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物,其中,
含有下述通式(1)所示的化合物作为光聚合引发剂,



式中, R^1 和 R^2 表示-H、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{iPr}$ 或Cl, R^1 和 R^2 可以相同或不同。

18. 如权利要求17所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物,其中,还含有下述通式(2)所示的化合物作为光聚合引发剂,



式中, R^3 、 R^4 和 R^5 表示-H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{iPr}$ 或Cl, R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同。

19. 一种偏振膜,在偏振片的至少一个面上通过粘接剂层设置有波长365nm的光线透射率小于5%的透明保护膜,其特征在于,

所述粘接剂层利用对权利要求1~18中任一项所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物照射活性能量射线而得到的固化物层形成。

20. 如权利要求19所述的偏振膜,其中,
所述粘接剂层的玻璃化转变温度 T_g 为60℃以上,

其中, T_g 使用 TAINSTRUMENTS 制造的动态粘弹性测定装置 RSAIII 在以下的测定条件下进行测定,

样品尺寸: 宽度 10mm、长度 30mm、

夹头距离: 20mm、

测定模式: 拉伸、频率: 1Hz、升温速度: 5℃/分钟,

进行动态粘弹性的测定, 作为 $\tan\delta$ 的峰顶温度 T_g 采用。

21. 如权利要求 19 所述的偏振膜, 其中,

所述透明保护膜的透湿度为 $150\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ 以下,

所述透湿度基于 JIS Z0208 的透湿度试验即杯法来测定。

22. 如权利要求 19 所述的偏振膜, 其中,

所述透明保护膜的 SP 值为 $29.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $33.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。

23. 如权利要求 19 所述的偏振膜, 其中,

所述透明保护膜的 SP 值为 $18.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $24.0 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。

24. 一种偏振膜的制造方法, 其为在偏振片的至少一个面上通过粘接剂层设置有波长 365nm 的光线透射率小于 5% 的透明保护膜的偏振膜的制造方法, 其特征在于, 包括:

在所述偏振片和所述透明保护膜的至少一个面上涂布权利要求 1~18 中任一项所述的活性能量射线固化型粘接剂组合物的涂布工序;

将所述偏振片与所述透明保护膜贴合的贴合工序; 和

从所述偏振片面侧或所述透明保护膜面侧照射活性能量射线而使所述活性能量射线固化型粘接剂组合物固化, 通过由此得到的粘接剂层使所述偏振片和所述透明保护膜粘接的粘接工序。

25. 如权利要求 24 所述的偏振膜的制造方法, 其中,

在所述涂布工序前, 对作为所述偏振片和所述透明保护膜的至少一个面且为贴合侧的面进行电晕处理、等离子体处理、准分子处理或火焰处理。

26. 如权利要求 24 所述的偏振膜的制造方法, 其中,

所述偏振膜在偏振片的两面上通过粘接剂层设置有波长 365nm 的光线透射率小于 5% 的透明保护膜,

所述制造方法包括如下的粘接工序: 首先从一个透明保护膜侧照射活性能量射线, 接着从另一个透明保护膜侧照射活性能量射线而使所述活性能量射线固化型粘接剂组合物固化, 通过由此得到的粘接剂层使所述偏振片和所述透明保护膜粘接。

27. 如权利要求 24 所述的偏振膜的制造方法, 其中,

所述活性能量射线包含波长范围 380~450nm 的可见光。

28. 如权利要求 24 所述的偏振膜的制造方法, 其中,

所述活性能量射线的波长范围 380~440nm 的累计照度与波长范围 250~370nm 的累计照度之比为 100:0~100:50。

29. 如权利要求 24 所述的偏振膜的制造方法, 其中,

所述贴合工序时的所述偏振片的水分率小于 15%。

30. 一种光学膜, 其特征在于,

层叠有至少一片权利要求 19~23 中任一项所述的偏振膜。

31. 一种图像显示装置, 其特征在于,
使用权利要求19~23中任一项所述的偏振膜和/或权利要求30所述的光学膜。

活性能量射线固化型胶粘剂组合物、偏振膜及其制造方法、光学膜和图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成将2个以上的构件粘接的胶粘剂层的活性能量射线固化型胶粘剂组合物,特别是涉及用于形成偏振片与透明保护膜的胶粘剂层的活性能量射线固化型胶粘剂组合物、偏振膜及其制造方法。该偏振膜可以单独或者以层叠有该偏振膜的光学膜的形式形成液晶显示装置(LCD)、有机EL显示装置、CRT、PDP等图像显示装置。

背景技术

[0002] 对于钟表、手机、PDA、笔记本电脑、个人电脑用监视器、DVD播放器、TV等而言,液晶显示装置在市场上急剧发展。液晶显示装置是使由液晶的开关引起的偏振状态可见的装置,根据其显示原理,使用偏振片。特别是,在TV等用途中,越来越要高亮度、高对比度、广视角,对于偏振膜而言,也越来越要求高透射率、高偏振度、高颜色再现性等。

[0003] 作为偏振片,从具有高透射率、高偏振度的观点考虑,最普遍地广泛使用使碘吸附于例如聚乙烯醇(以下,也仅称为“PVA”)并进行拉伸而得到的结构的含碘偏振片。一般而言,偏振膜使用利用将聚乙烯醇类材料溶于水的所谓含水胶粘剂将透明保护膜贴合在偏振片的两面上而得到的偏振膜(下述专利文献1和专利文献2)。作为透明保护膜,使用透湿度高的三醋酸纤维素等。

[0004] 在制造偏振膜时,在使用聚乙烯醇类胶粘剂这样的含水胶粘剂的情况(所谓的湿式层压)下,需要在将偏振片与透明保护膜贴合后进行干燥工序。为了提高偏振膜的生产率,优选缩短干燥工序或者采用不需要干燥工序的其他粘接方法。

[0005] 另外,在使用含水胶粘剂的情况下,为了提高与偏振片的粘接性,如果不预先使偏振片的水分率也相对增高(通常偏振片的水分率为约30%),则无法得到粘接性良好的偏振膜。但是,对于这样得到的偏振膜而言,存在高温、高温高湿度下的尺寸变化大、光学特性差等问题。另一方面,为了抑制尺寸变化,可以降低偏振片的水分率或者使用透湿度低的透明保护膜。但是,将这样的偏振片与透明保护膜使用含水胶粘剂进行贴合时,干燥效率降低、或者偏振特性下降、或者产生外观不良而实质上无法得到有用的偏振膜。

[0006] 另外,特别是,以TV所代表的那样,随着近年来图像显示装置的大屏幕化发展,偏振膜的大型化从生产率、成本的方面(成品率、成品数提高)考虑也是非常重要的。但是,对于前述的使用含水胶粘剂的偏振膜而言,存在如下问题:由于背光的热而使偏振膜发生尺寸变化,偏振膜变得不均匀,在屏幕整体中的一部分中黑色显示看起来发白的所谓漏光(不均)变得显著。

[0007] 为了解决上述湿式层压中的问题,提出了不含有水、有机溶剂的活性能量射线固化型胶粘剂。例如,在下述专利文献3中公开了一种活性能量射线固化型胶粘剂,其中,含有(A)具有极性基团的分子量1000以下的自由基聚合性化合物、(B)不具有极性基团的分子量1000以下的自由基聚合性化合物和(D)光聚合引发剂。但是,构成所述胶粘剂的自由基聚合性化合物(单体)的组合特别是为了提高对降冰片烯类树脂膜的粘接性而设计的,因此存在

与偏振膜的粘接性差的倾向。

[0008] 在下述专利文献4中公开了一种活性能量射线固化型胶粘剂,其中,以360~450nm的波长下的摩尔吸光系数为400以上的光聚合引发剂和紫外线固化性化合物作为必要成分。但是,构成所述胶粘剂的单体的组合主要是为了防止在粘接光盘等时的翘曲、变形而设计的,因此,在用于偏振膜时,存在与偏振膜的粘接性差的倾向。

[0009] 在下述专利文献5中公开了一种活性能量射线固化型胶粘剂,其中,在(甲基)丙烯酸系化合物的合计量100重量份中含有(a)在分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸系化合物、(b)在分子中具有羟基且仅具有1个聚合性双键的(甲基)丙烯酸系化合物和(c)苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯或壬基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯。但是,构成所述胶粘剂的单体的组合中,各单体之间的相容性相对较低,与此相伴 发生相分离,胶粘剂层的透明性可能会降低等。另外,所述胶粘剂通过使固化物(胶粘剂层)变软(使T_g降低)来提高粘接性,耐裂纹性等耐久性可能会变差。耐裂纹性可以通过冷热冲击试验(热冲击试验)来评价。

[0010] 本发明人开发了使用N-取代酰胺类单体作为固化性成分的自由基聚合型的活性能量射线固化型胶粘剂(下述专利文献6和专利文献7)。所述胶粘剂在高湿度下和高温下的严苛环境下发挥优良的耐久性,但在市场上,实际情况是正在日趋要求能够进一步提高粘接性和/或耐水性的胶粘剂。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2006-220732号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2001-296427号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2008-009329号公报

[0016] 专利文献4:日本特开平09-31416号公报

[0017] 专利文献5:日本特开2008-174667号公报

[0018] 专利文献6:日本特开2008-287207号公报

[0019] 专利文献7:日本特开2010-78700号公报

发明内容

[0020] 发明所要解决的问题

[0021] 一般而言,作为提高胶粘剂层对偏振片的粘接性的方法,有提高作为原料的胶粘剂组合物中的亲水性成分比率的方法。但是,近年来,对于偏振膜等要求即使在严苛的湿热环境下(例如,在60℃-95%湿度环境下放置1000小时)也能够确保耐久性,并且,对于通过上述方法提高了粘接性的胶粘剂层而言,在严苛的湿热环境下耐久性有时也不充分。即,难以在严苛的湿热环境下兼顾粘接性和耐久性,它们存在二律背反的倾向。

[0022] 本发明是鉴于上述实际情况而完成,其目的在于提供能够形成2个以上的构件、特别是偏振片与透明保护膜层的粘接性良好并且能提高耐久性和耐水性的胶粘剂层、特别是即使在湿热环境下也能够兼顾耐久性(湿热 耐久性)和粘接性的胶粘剂层的活性能量射线固化型胶粘剂组合物。

[0023] 近年来,在市场上要求进一步改善生产率,特别是在将偏振片与透明保护膜贴合

(层压)的情况下,尝试了通过降低偏振片的水分率来减轻层压后得到的偏振膜的干燥负荷。但是,对于现有的活性能量射线固化型胶粘剂组合物而言,水分率低的偏振片的粘接性有时不充分,实际情况是要求进一步提高粘接性。

[0024] 因此,本发明的目的在于提供具备即使在使用水分率低的偏振片时偏振片与透明保护膜的粘接性也优良并且胶粘剂层的耐久性和耐水性优良的胶粘剂层的偏振膜及其制造方法、光学膜以及图像显示装置。

[0025] 用于解决问题的方法

[0026] 为了解决上述问题,本发明人着眼于活性能量射线固化型胶粘剂组合物中的固化性成分的SP值(溶解性参数)。一般而言,SP值接近的物质之间可以说彼此的亲和性高。因此,例如自由基聚合性化合物之间的SP值接近时,它们的相容性提高,另外,活性能量射线固化型胶粘剂组合物中的自由基聚合性化合物与偏振片的SP值接近时,胶粘剂层与偏振片的粘接性提高。同样地,活性能量射线固化型胶粘剂组合物中的自由基聚合性化合物与保护膜(例如三醋酸纤维素膜(TAC)、丙烯酸系膜、环烯烃膜)的SP值接近时,胶粘剂层与保护膜的粘接性提高。基于这些倾向,本发明人进行了深入研究,结果发现,在活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,将至少三种自由基聚合性化合物的各SP值设计在特定的范围内并且形成最佳的组成比率,由此能够解决上述问题。本发明是上述研究的结果,利用如下所述的构成来达到上述目的。

[0027] 即,本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物含有自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C)作为固化性成分,其特征在于,在将组合物总量设为100重量%时,含有1.0~30.0重量%的SP值为 $29.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 $32.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以下的自由基聚合性化合物(A)、35.0~98.0重量%的SP值为 $18.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(B)、和1.0~30.0重量%的SP值为 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 $23.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以下的自由基聚合性化合物(C)。

[0028] 本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,自由基聚合性化合物(A)的SP值为 $29.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 $32.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$,在将组合物总量设为100重量%时,其组成比率为1.0~30.0重量%。所述自由基聚合性化合物(A)的SP值高,大大有助于提高例如PVA类偏振片(例如SP值32.8)和作为透明保护膜的皂化三醋酸纤维素(例如SP值32.7)与胶粘剂层的粘接性。另一方面,自由基聚合性化合物(A)的SP值与水(SP值47.9)的SP值相对接近,因此,组合物中的自由基聚合性化合物(A)的组成比率过多时,胶粘剂层的耐水性可能会变差。因此,在考虑与偏振片、皂化三醋酸纤维素等的粘接性和耐水性的情况下,使自由基聚合性化合物(A)的组成比率为1.0~30.0重量%是重要的。在考虑粘接性的情况下,自由基聚合性化合物(A)的组成比率优选为3.0重量%以上,更优选为5.0重量%以上。另外,在考虑耐水性的情况下,自由基聚合性化合物(A)的组成比率优选为25.0重量%以下,更优选为20.0重量%以下。

[0029] 自由基聚合性化合物(B)的SP值为 $18.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上低于且 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$,其组成比率为35.0~98.0重量%。所述自由基聚合性化合物(B)的SP值低,与水(SP值47.9)的SP值相差较大,大大有助于提高胶粘剂层的耐水性。上述自由基聚合性化合物(A)和后述的自由基聚合性化合物(C)具有亲水性并且有助于提高与偏振片的粘接性,但它们的配合量过多时,特别是湿热耐久性有变差的倾向。因此,为了提高胶粘剂层的耐水性并且提高湿热耐

久性,使自由基聚合性化合物(B)的组成比率为至少35.0重量%以上是重要的。另外,自由基聚合性化合物(B)的SP值与例如作为透明保护膜中环状聚烯烃树脂(例如,日本瑞翁株式会社制造的商品名“ゼオノア”)的SP值(例如SP值18.6)接近,因此,也有助于提高与上述透明保护膜的粘接性。为了进一步提高胶粘剂层的耐水性,优选使自由基聚合性化合物(B)的SP值低于 $20.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。另一方面,自由基聚合性化合物(B)的SP值与自由基聚合性化合物(A)的SP值相差较大,因此,其组成比率过大时,自由基聚合性化合物之间的相容性失去平衡,伴随着相分离的进行,胶粘剂层的透明性可能会变差。因此,在考虑耐水性和胶粘剂层的透明性的情况下,使自由基聚合性化合物(B)的组成比率最多为98.0重量%以下是重要的。在考虑耐水性的情况下,自由基聚合性化合物(B)的组成比率优选为40.0重量%以上,更优选为50.0重量%以上。另外,在考虑胶粘剂层的透明性的情况下,自由基聚合性化合物(B)的组成比率优选为90.0重量%以下,更优选为80.0重量%以下,其SP值优选为 $19.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上。

[0030] 自由基聚合性化合物(C)的SP值为 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $23.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$,其组成比率为1.0~30.0重量%。如上所述,自由基聚合性化合物(A)的SP值与自由基聚合性化合物(B)的SP值相差较大,它们之间的相容性差。但是,自由基聚合性化合物(C)的SP值处于自由基聚合性化合物(A)的SP值与自由基聚合性化合物(B)的SP值之间,因此,通过在自由基聚合性化合物(A)和自由基聚合性化合物(B)的基础上组合使用自由基聚合性化合物(C),可均衡地提高作为组合物整体的相容性。此外,自由基聚合性化合物(C)的SP值与例如作为透明保护膜的未皂化三醋酸纤维素的SP值(例如23.3)和丙烯酸系膜的SP值(例如22.2)接近,因此,也有助于提高与这些透明保护膜的粘接性。因此,为了均衡地提高耐水性和粘接性,使自由基聚合性化合物(C)的组成比率为1.0~30.0重量%是重要的。在考虑作为组合物整体的相容性和与透明保护膜的粘接性的情况下,自由基聚合性化合物(C)的组成比率优选为3.0重量%以上,更优选为5.0重量%以上。另外,在考虑耐水性的情况下,自由基聚合性化合物(C)的组成比率优选为25.0重量%以下,更优选为20.0重量%以下。

[0031] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,优选含有具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)和具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F)。根据所述构成,特别是,即使在刚从高湿度环境或水中取出后(非干燥状态下),偏振膜所具有的胶粘剂层的粘接性也能显著提高。其理由尚未明确,但认为其原因如下。即,具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)与构成胶粘剂层的其他自由基聚合性化合物一起进行聚合,并且进入胶粘剂层中的基础聚合物的主链和/或侧链中,形成胶粘剂层。在所述聚合过程中,如果存在具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F),则会形成构成胶粘剂层的基础聚合物,并且氢从具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)中脱出,使亚甲基产生自由基。而且,产生了自由基的亚甲基与PVA等偏振片的羟基发生反应,在胶粘剂层与偏振片之间形成共价键。结果推测,特别是,即使在非干燥状态下,偏振膜所具有的胶粘剂层的粘接性也能显著提高。

[0032] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,上述活性亚甲基优选为乙酰乙酰基。

[0033] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,上述具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)优选为乙酰乙酰氧基烷基(甲基)丙烯酸酯。

[0034] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,上述自由基聚合引发剂(F)优选为噻吨酮系自由基聚合引发剂。

[0035] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合中,在将组合物总量设为100重量%时,优选含有1~50重量%的上述具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)和0.1~10重量%的自由基聚合引发剂(F)。

[0036] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合中,优选含有光产酸剂(G)。

[0037] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合中,光产酸剂(G)优选含有具有选自自由PF₆⁻、SbF₆⁻和AsF₆⁻组成的组中的至少一种作为抗衡阴离子的光产酸剂。

[0038] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合中,优选在活性能量射线固化型胶粘剂组合中组合使用光产酸剂(G)和具有烷氧基、环氧基中的任意一种的化合物(H)。

[0039] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合中,优选含有具有氨基的硅烷偶联剂(I)。根据所述构成,所得到的胶粘剂层的温水粘接性进一步提高。上述活性能量射线固化型胶粘剂组合中,优选在将组合物总量设为100重量%时,含有0.01~20重量%的具有氨基的硅烷偶联剂(I)。

[0040] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合中,自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C)各自的均聚物的玻璃化转变温度(T_g)均为60℃以上时,耐久性特别优良,能够防止热冲击裂纹的产生,因此优选。在此,“热冲击裂纹”是指在例如偏振片收缩时沿拉伸方向开裂的现象,为了防止该现象,重要的是在热冲击温度范围(-40℃~60℃)内抑制偏振片的膨胀、收缩。如上所述,自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C)各自的均聚物的玻璃化转变温度(T_g)均为60℃以上时,在形成胶粘剂层时,其T_g也变高。由此,能够抑制在热冲击温度范围内胶粘剂层发生急剧的弹性模量变化,能够降低作用于偏振片的膨胀力、收缩力,因此,能够防止热冲击裂纹的产生。

[0041] 在此,以下对本发明中的SP值(溶解性参数)的计算方法进行说明。

[0042] (溶解度参数(SP值)的计算方法)

[0043] 本发明中,自由基聚合性化合物、偏振片、各种透明保护膜等的溶解度参数(SP值)通过Fedors的计算方法[参考“聚合物工程和科学(POLYMER ENG.&SCI.)”,第14卷,第2期(1974),第148~154页]、即算式1进行计算来求出,

$$[0044] \quad \delta = \left[\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i} \right]^{1/3}$$

[0045] (其中,Δe_i为归属于原子或基团的25℃下的蒸发能,Δv_i为25℃下的摩尔体积)。

[0046] 上述算式中的Δe_i和Δv_i示出了对主要分子中的I个原子或基团提供的一定的数值。另外,将对原子或基团提供的Δe和Δv的数值的代表例示于以下的表1。

[0047] [表1]

[0048]

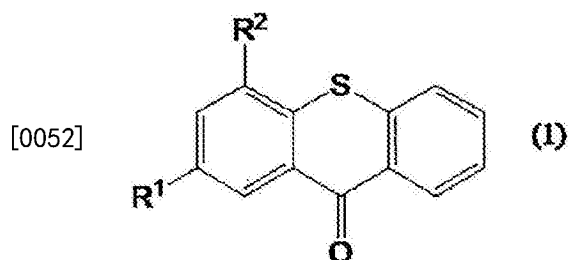
原子或基团	Δe(J/mol)	Δv(cm ³ /mol)
CH ₃	4086	33.5
C	1465	-19.2
苯基	31940	71.4
亚苯基	31940	52.4
COOH	27628	28.5

CONH ₂	41861	17.5
NH ₂	12558	19.2
-N=	11721	5.0
CN	25535	24.0
NO ₂ (脂肪酸)	29302	24.0
NO ₃ (芳香族)	15363	32.0
O	3349	3.8
OH	29805	10.0
S	14149	12.0
F	4186	18.0
Cl	11553	24.0
Br	15488	30.0

[0049] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,在将活性能量射线固化型胶粘剂组合物中的自由基聚合性化合物的总量设为100重量份时,优选含有合计为85~100重量份的上述自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C),并且含有0~15重量份的SP值超过 $23.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 且低于 $29.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(D)。根据所述构成,能够充分确保胶粘剂组合物中的自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C)的比例,因此,能够提高胶粘剂层的粘接性,并且能够进一步提高耐久性和耐水性。为了进一步均衡地提高粘接性、耐久性和耐水性,优选含有合计为90~100重量份的自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C),更优选含有95~100重量份。

[0050] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,上述自由基聚合性化合物(A)优选为羟乙基丙烯酰胺和/或N-羟甲基丙烯酰胺。另外,上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,上述自由基聚合性化合物(B)优选为三丙二醇二丙烯酸酯。此外,上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,上述自由基聚合性化合物(C)优选为丙烯酰基吗啉和/或N-甲氧基甲基丙烯酰胺。根据这些构成,能够进一步均衡地提高胶粘剂层的粘接性、耐久性和耐水性。

[0051] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,优选含有下述通式(1)所示的化合物作为光聚合引发剂,

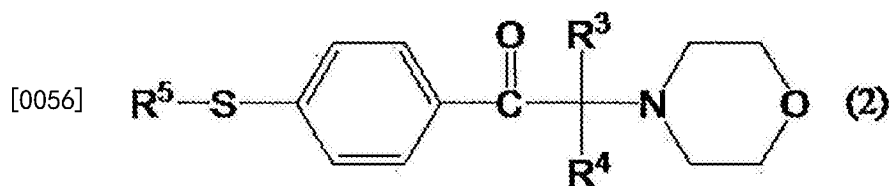


[0053] (式中, R^1 和 R^2 表示-H、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{iPr}$ 或Cl, R^1 和 R^2 可以相同或不同)。

[0054] 通式(1)的光聚合引发剂能够利用从具有UV吸收能的透明保护膜透射的长波长的光引发聚合,因此,即使隔着UV吸收性膜也能够使胶粘剂固化。具体而言,例如,即使在像三醋酸纤维素-偏振片-三醋酸纤维素那样在两面层叠具有UV吸收能力的透明保护膜的情况下,含有通式(1)的光聚合引发剂时,也能够进行胶粘剂组合物的固化。

[0055] 另外,上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,除通式(1)的光聚合引发剂以

外,优选还含有下述通式(2)所示的化合物作为光聚合引发剂,



[0057] (式中, R^3 、 R^4 和 R^5 表示-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-iPr或Cl, R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同)。通过组合使用上述通式(1)和通式(2)的光聚合引发剂,能够利用它们的光敏化反应而使反应高效率化,特别是能够提高胶粘剂层的粘接性。

[0058] 另外,本发明的偏振膜中,在偏振片的至少一个面上通过胶粘剂层设置有波长365nm的光线透射率小于5%的透明保护膜,其特征在于,上述胶粘剂层利用对上述中任一项所述的活性能量射线固化型胶粘剂组合物照射活性能量射线而得到的固化物层形成。

[0059] 如前所述,偏振片的SP值高(PVA类偏振片的SP值例如为32.8),另一方面,透明保护膜的SP值一般较低(SP值为约18~约24)。本发明的偏振膜以对在用于形成将SP值高的偏振片与SP值低的透明保护膜粘接的胶粘剂层的活性能量射线固化型胶粘剂组合物中使自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C)的SP值和配合量进行优化的方式设计。结果,所述偏振板中,偏振片与透明保护膜通过胶粘剂层牢固地粘接,并且胶粘剂层的耐久性和耐水性优良。特别是,胶粘剂层的T_g为60℃以上、更优选为70℃以上、特别优选为90℃以上时,耐久性特别优良,能够防止热冲击裂纹的产生。

[0060] 上述偏振膜中,上述透明保护膜的透湿度优选为150g/m²/24h以下。根据所述构成,空气中的水分不易进行偏振膜中,能够抑制偏振膜自身的水分率变化。结果,能够抑制由于保存环境而产生的偏振膜的卷曲、尺寸变化。

[0061] 上述偏振膜中,上述透明保护膜的SP值优选为29.0 (MJ/m³)^{1/2}以上且低于33.0 (MJ/m³)^{1/2}。透明保护膜的SP值为上述范围内时,与活性能量射线固化型胶粘剂组合物中的自由基聚合性化合物(A)的SP值非常接近,因此,透明保护膜与胶粘剂层的粘接性大幅提高。作为SP值为29.0 (MJ/m³)^{1/2}以上且低于33.0 (MJ/m³)^{1/2}的透明保护膜,可以列举例如皂化三醋酸纤维素(例如,SP值32.7)。

[0062] 上述偏振膜中,上述透明保护膜的SP值优选为18.0 (MJ/m³)^{1/2}以上且低于24.0 (MJ/m³)^{1/2}。透明保护膜的SP值为上述范围内时,与活性能量射线固化型胶粘剂组合物中的自由基聚合性化合物(B)和自由基聚合性化合物(C)的SP值非常接近,因此,透明保护膜与胶粘剂层的粘接性大幅提高。作为SP值为18.0 (MJ/m³)^{1/2}以上且低于24.0 (MJ/m³)^{1/2}的透明保护膜,可以列举例如未皂化三醋酸纤维素(例如,SP值为23.3)。

[0063] 本发明的偏振膜的制造方法为在偏振片的至少一个面上通过胶粘剂层设置有波长365nm的光线透射率小于5%的透明保护膜的偏振膜的制造方法,其特征在于,优选包括:在上述偏振片和上述透明保护膜的至少一个面上涂布上述中任一项所述的活性能量射线固化型胶粘剂组合物的涂布工序;将上述偏振片与上述透明保护膜贴合的贴合工序;和从上述偏振片面侧或上述透明保护膜面侧照射活性能量射线而使上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化,通过由此得到的胶粘剂层使上述偏振片和上述透明保护膜粘接的粘接工序。根据所述制造方法,能够制造偏振片与透明保护膜的粘接性优良并且胶粘剂层的耐久性和耐水性优良的具有胶粘剂层的偏振膜。

[0064] 上述偏振膜的制造方法中,优选在上述涂布工序前,对作为上述偏振片和上述透明保护膜的至少一个面且为贴合侧的面进行电晕处理、等离子体处理、准分子处理或火焰处理。

[0065] 上述偏振膜的制造方法中,优选上述偏振膜在偏振片的两面上通过胶粘剂层设置有波长365nm的光线透射率小于5%的透明保护膜,所述制造方法包括如下的粘接工序:首先从一个透明保护膜侧照射活性能量射线,接着从另一个透明保护膜侧照射活性能量射线而使上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化,通过由此得到的胶粘剂层使上述偏振片和上述透明保护膜粘接。

[0066] 上述偏振膜的制造方法中,上述活性能量射线优选包含波长范围380~450nm的可见光。

[0067] 上述偏振膜的制造方法中,上述活性能量射线的波长范围380~440nm 的累计照度与波长范围250~370nm的累计照度之比优选为100:0~100:50。

[0068] 上述偏振膜的制造方法中,上述贴合工序时的上述偏振片的水分率优选小于15%。根据所述制造方法,能够减轻贴合工序(层压)后得到的偏振膜的干燥负荷,并且能够制造偏振片与透明保护膜的粘接性优良且胶粘剂层的耐久性和耐水性优良的具有胶粘剂层的偏振膜。

[0069] 本发明的光学膜的特征在于,层叠有至少一片上述记载的偏振膜。

[0070] 此外,本发明的图像显示装置的特征在于,使用上述记载的偏振膜和/或上述记载的光学膜。所述光学膜和图像显示装置中,偏振膜的偏振片与透明保护膜通过胶粘剂层而牢固地粘接,胶粘剂层的耐久性和耐水性优良。

[0071] 发明效果

[0072] 在利用本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物的固化物形成胶粘剂层的情况下,能够提高2个以上的构件、特别是偏振片与透明保护膜层的粘接性,并且能够形成使耐久性和耐水性提高的胶粘剂层,特别是,即使在湿热环境下也能够兼顾耐久性(湿热耐久性)和粘接性的胶粘剂层。此外,本发明的偏振膜,即使在使用水分率低的偏振片时偏振片与透明保护膜的粘接性也优良,并且具备胶粘剂层的耐久性和耐水性也优良的胶粘剂层。

[0073] 在具备本发明的胶粘剂层的情况下,能够制作尺寸变化小的偏振膜,因此,也能够容易地应对偏振膜的大型化,从成品率、成品数的观点考虑,能够抑制生产成本。另外,本发明的偏振膜的尺寸稳定性良好,因此,能够抑制由于背光的外部热而使图像显示装置产生不均。

具体实施方式

[0074] 本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物含有SP值为 $29.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以上且 32.0 以下 $\text{(MJ/m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(A)、SP值为 $18.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $21.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 的自由基聚合性化合物(B)、和SP值为 $21.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以上且 $23.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以下的自由基聚合性化合物(C)作为固化性成分。需要说明的是,在本发明中,“组合物总量”是指除自由基聚合性化合物以外还包含各种引发剂、添加剂的总量。

[0075] 自由基聚合性化合物(A)只要是具有(甲基)丙烯酸酯基等自由基聚合性基团且SP值为 $29.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以上且 32.0 以下 $\text{(MJ/m}^3)^{1/2}$ 的化合物则可以没有限定地使用。作为自由

基聚合性化合物(A)的具体例,可以列举例如羟乙基丙烯酸酰胺(SP值29.6)、N-羟甲基丙烯酸酰胺(SP值31.5)等。另外,本发明中,(甲基)丙烯酸酯基是指丙烯酸酯基和/或甲基丙烯酸酯基。

[0076] 自由基聚合性化合物(B)只要是具有(甲基)丙烯酸酯基等自由基聚合性基团且SP值为 $18.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且低于 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 的化合物则可以没有限定地使用。作为自由基聚合性化合物(B)的具体例,可以列举例如:三丙二醇二丙烯酸酯(SP值19.0)、1,9-壬二醇二丙烯酸酯(SP值19.2)、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(SP值20.3)、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯(SP值19.1)、二氧杂环己烷二醇二丙烯酸酯(SP值19.4)、EO改性二甘油四丙烯酸酯(SP值20.9)等。另外,作为自由基聚合性化合物(B),也可以优选使用市售品,可以列举例如アロニックスM-220(东亚合成公司制造,SP值19.0)、ライトアクリレート1,9ND-A(共荣社化学公司制造,SP值19.2)、ライトアクリレートDGE-4A(共荣社化学公司制造,SP值20.9)、ライトアクリレートDCP-A(共荣社化学公司制造,SP值20.3)、SR-531(Sartomer公司制造,SP值19.1)、CD-536(Sartomer公司制造,SP值19.4)等。

[0077] 自由基聚合性化合物(C)只要是具有(甲基)丙烯酸酯基等自由基聚合性基团且SP值为 $21.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以上且 $23.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 以下的化合物则可以没有限定地使用。作为自由基聚合性化合物(C)的具体例,可以列举例如丙烯酰基吗啉(SP值22.9)、N-甲氧基甲基丙烯酸酰胺(SP值22.9)、N-乙氧基甲基丙烯酸酰胺(SP值22.3)等。另外,作为自由基聚合性化合物(C),也可以优选使用市售品,可以列举例如ACMO(兴人公司制造,SP值22.9)、ワスマー2MA(笠野兴产公司制造,SP值22.9)、ワスマーEMA(笠野兴产公司制造,SP值22.3)、ワスマー3MA(笠野兴产公司制造,SP值22.4)等。

[0078] 自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C)各自的均聚物的玻璃化转变温度(T_g)均为60℃以上时,胶粘剂层的 T_g 也变高,耐久性特别优良。结果,在形成例如偏振片与透明保护膜的胶粘剂层时,能够防止偏振片的热冲击裂纹的产生。在此,自由基聚合性化合物的均聚物的 T_g 是指使自由基聚合性化合物单独固化(聚合)时的 T_g 。关于 T_g 的测定方法,在下文中进行说明。

[0079] 上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,优选还含有具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)和具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F)。

[0080] 具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)为在末端或分子中具有(甲基)丙烯基等活性双键基且具有活性亚甲基的化合物。作为活性亚甲基,可以列举例如乙酰乙酰基、烷氧基丙二酰基或氰基乙酰基等。作为具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)的具体例,可以列举例如:2-乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙酰乙酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙酰乙酰氧基-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯等乙酰乙酰氧基烷基(甲基)丙烯酸酯;2-乙氧基丙二酰基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-氰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-(2-氰基乙酰氧基乙基)丙烯酰胺、N-(2-丙酰基乙酰氧基丁基)丙烯酰胺、N-(4-乙酰乙酰氧基甲基苄基)丙烯酰胺、N-(2-乙酰乙酰基氨基乙基)丙烯酰胺等。需要说明的是,具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)的SP值没有特别限定,可以使用任意值的化合物。

[0081] 本发明中,作为具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F),可以列举例如噻吨酮系自由基聚合引发剂、二苯甲酮类自由基聚合引发剂等。作为噻吨酮系自由基聚合引发剂,可以列举例如上述通式(1)所示的化合物。作为通式(1)所示的化合物的具体例,可以列举例如

噻吨酮、二甲基噻吨酮、二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、氯噻吨酮等。通式(1)所示的化合物中,特别优选 R^1 和 R^2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的二乙基噻吨酮。

[0082] 如上所述,本发明中,在具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F)的存在下,使具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)的亚甲基产生自由基,所述亚甲基与PVA等偏振片的羟基发生反应而形成共价键。因此,为了使具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)的亚甲基产生自由基并充分形成所述共价键,优选在将组合物总量设为100重量%时,含有1~50重量%的具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)和0.1~10重量%的自由基聚合引发剂(F),更优选含有3~30重量%的具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)和0.3~9重量%的自由基聚合引发剂(F)。具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)低于1重量%时,提高非干燥状态下的粘接性的效果低,有时不会充分提高耐水性,超过50重量%时,有时会产生胶粘剂层的固化不良。另外,具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F)低于0.1重量%时,有时不能充分进行脱氢反应,超过10重量%时,有时在组合物中不完全溶解。

[0083] 本发明中,在活性能量射线固化型树脂组合物中含有光产酸剂的情况下,与不含有光产酸剂的情况相比,能够飞跃性地提高胶粘剂层的耐水性和耐久性。光产酸剂(G)可以由下述通式(3)表示。

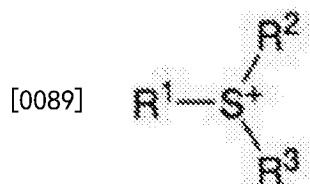
[0084] 通式(3)



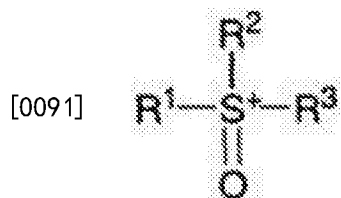
[0086] (其中, L^+ 表示任意的镧阳离子。另外, X^- 表示选自 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbCl_6^- 、 BiCl_5^- 、 SnCl_6^- 、 ClO_4^- 、二硫代氨基甲酸盐阴离子、 SCN^- 组成的组中的抗衡阴离子)

[0087] 作为构成通式(3)的镧阳离子 L^+ 而优选的镧阳离子的结构可以列举选自下述通式(4)~通式(12)中的镧阳离子。

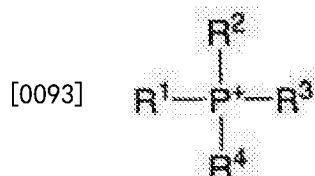
[0088] 通式(4)



[0090] 通式(5)

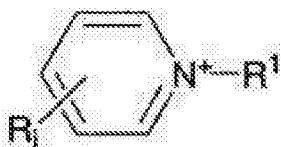


[0092] 通式(6)



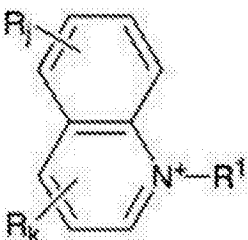
[0094] 通式(7)

[0095]



[0096]

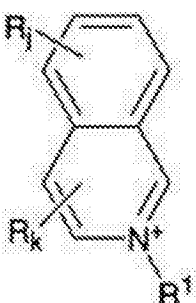
通式 (8)



[0097]

[0098]

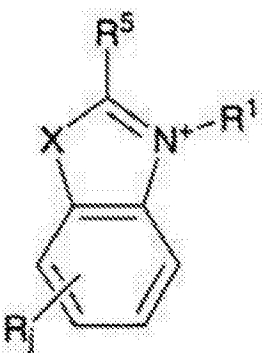
通式 (9)



[0099]

[0100]

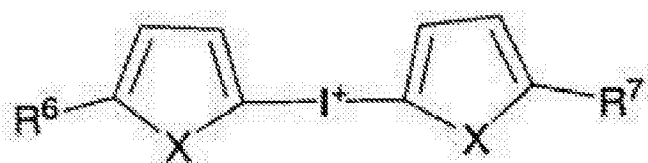
通式 (10)



[0101]

[0102]

通式 (11)



[0103]

[0104]

通式 (12)

[0105]

 $\text{Ar}^4-\text{I}^+-\text{Ar}^5$

[0106] (上述通式 (4) - (12) 中, 其中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示选自氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基氧基、取代或未取代的杂环氧基、取代或未取代的酰基、取代或未取代的羰基氧基、取代或未取代的氧基羰基或卤素原子中的基团。 R^4 表示与 R^1 、 R^2 和 R^3 中记载的基团相同的基团。 R^5 表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷基硫基。 R^6 和 R^7 各自独立地表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基。 R 表示卤素原子、羟

基、羧基、巯基、氰基、硝基、取代或未取代的氨基甲酰基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的杂环氧基、取代或未取代的烷基硫基、取代或未取代的芳基硫基、取代或未取代的杂环硫基、取代或未取代的酰基、取代或未取代的羰基氧基、取代或未取代的氧基羰基中的任意一种。 Ar^4 、 Ar^5 表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基中的任意一种。 X 表示氧或硫原子。 i 表示0~5的整数。 j 表示0~4的整数。 k 表示0~3的整数。另外,可以为相邻的 R 之间、 Ar^4 与 Ar^5 、 R^2 与 R^3 、 R^2 与 R^4 、 R^3 与 R^4 、 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 、 R^1 与 R^4 、 R^1 与 R 、或 R^1 与 R^5 相互键合而成的环状结构)

[0107] 符合通式(4)的𬺍阳离子(𬺍阳离子):

[0108] 可以列举:二甲基苯基𬺍、二甲基(邻氟苯基)𬺍、二甲基(间氯苯基)𬺍、二甲基(对溴苯基)𬺍、二甲基(对氰基苯基)𬺍、二甲基(间硝基苯基)𬺍、二甲基(2,4,6-三溴苯基)𬺍、二甲基(五氟苯基)𬺍、二甲基(对(三氟甲基)苯基)𬺍、二甲基(对羟基苯基)𬺍、二甲基(对巯基苯基)𬺍、二甲基(对甲基亚磺酰基苯基)𬺍、二甲基(对甲基磺酰基苯基)𬺍、二甲基(邻乙酰基苯基)𬺍、二甲基(邻苯甲酰基苯基)𬺍、二甲基(对甲基苯基)𬺍、二甲基(对异丙基苯基)𬺍、二甲基(对十八烷基苯基)𬺍、二甲基(对环己基苯基)𬺍、二甲基(对甲氧基苯基)𬺍、二甲基(邻甲氧基羰基苯基)𬺍、二甲基(对苯基硫基苯基)𬺍、(7-甲氧基-2-氧代-2H-苯并吡喃-4-基)二甲基𬺍、(4-甲氧基萘-1-基)二甲基𬺍、二甲基(对异丙氧基羰基苯基)𬺍、二甲基(2-萘基)𬺍、二甲基(9-蒎基)𬺍、二乙基苯基𬺍、甲基乙基苯基𬺍、甲基二苯基𬺍、三苯基𬺍、二异丙基苯基𬺍、二苯基(4-苯基硫基-苯基)-𬺍、4,4'-双(二苯基𬺍)二苯基硫化物、4,4'-双[二[(4-(2-羟基-乙氧基)-苯基)]𬺍]二苯基硫化物、4,4'-双(二苯基𬺍)亚联苯、二苯基(邻氟苯基)𬺍、二苯基(间氯苯基)𬺍、二苯基(对溴苯基)𬺍、二苯基(对氰基苯基)𬺍、二苯基(间硝基苯基)𬺍、二苯基(2,4,6-三溴苯基)𬺍、二苯基(五氟苯基)𬺍、二苯基(对(三氟甲基)苯基)𬺍、二苯基(对羟基苯基)𬺍、二苯基(对巯基苯基)𬺍、二苯基(对甲基亚磺酰基苯基)𬺍、二苯基(对甲基磺酰基苯基)𬺍、二苯基(邻乙酰基苯基)𬺍、二苯基(邻苯甲酰基苯基)𬺍、二苯基(对甲基苯基)𬺍、二苯基(对异丙基苯基)𬺍、二苯基(对十八烷基苯基)𬺍、二苯基(对环己基苯基)𬺍、二苯基(对甲氧基苯基)𬺍、二苯基(邻甲氧基羰基苯基)𬺍、二苯基(对苯基硫基苯基)𬺍、(7-甲氧基-2-氧代-2H-苯并吡喃-4-基)二苯基𬺍、(4-甲氧基萘-1-基)二苯基𬺍、二苯基(对异丙氧基羰基苯基)𬺍、二苯基(2-萘基)𬺍、二苯基(9-蒎基)𬺍、乙基二苯基𬺍、甲基乙基(邻甲苯基)𬺍、甲基二(对甲苯基)𬺍、三(对甲苯基)𬺍、二异丙基(4-苯基硫基苯基)𬺍、二苯基(2-噻吩基)𬺍、二苯基(2-呋喃基)𬺍、二苯基(9-乙基-9H-咔唑-3-基)𬺍等,但不限于此。

[0109] 符合通式(5)的𬺍阳离子(氧化𬺍阳离子):

[0110] 可以列举:二甲基苯基氧化𬺍、二甲基(邻氟苯基)氧化𬺍、二甲基(间氯苯基)氧化𬺍、二甲基(对溴苯基)氧化𬺍、二甲基(对氰基苯基)氧化𬺍、二甲基(间硝基苯基)氧化𬺍、二甲基(2,4,6-三溴苯基)氧化𬺍、二甲基(五氟苯基)氧化𬺍、二甲基(对(三氟甲基)苯基)氧化𬺍、二甲基(对羟基苯基)氧化𬺍、二甲基(对巯基苯基)氧化𬺍、二甲基(对甲基亚磺酰基苯基)氧化𬺍、二甲基(对甲基磺酰基苯基)氧化𬺍、二甲基(邻乙酰基苯基)氧化𬺍、二甲基(邻苯甲酰基苯基)氧化𬺍、二甲基(对甲基苯基)氧化𬺍、二甲基(对异丙基苯基)氧化𬺍、二甲基(对十八烷基苯基)氧化𬺍、二甲基(对环己基苯基)氧化𬺍、二甲基(对甲氧基苯基)

氧化铈、二甲基(邻甲氧基羰基苯基)氧化铈、二甲基(对苯基硫基苯基)氧化铈、(7-甲氧基-2-氧代-2H-苯并吡喃-4-基)二甲基氧化铈、(4-甲氧基萘-1-基)二甲基氧化铈、二甲基(对异丙氧基羰基苯基)氧化铈、二甲基(2-萘基)氧化铈、二甲基(9-蒎基)氧化铈、二乙基苯基氧化铈、甲基乙基苯基氧化铈、甲基二苯基氧化铈、三苯基氧化铈、二异丙基苯基氧化铈、二苯基(4-苯基硫基-苯基)-氧化铈、4,4'-双(二苯基氧化铈)二苯基硫化物、4,4'-双[二[(4-(2-羟基-乙氧基)-苯基)]氧化铈]二苯基硫化物、4,4'-双(二苯基氧化铈)亚联苯、二苯基(邻氟苯基)氧化铈、二苯基(间氯苯基)氧化铈、二苯基(对溴苯基)氧化铈、二苯基(对氰基苯基)氧化铈、二苯基(间硝基苯基)氧化铈、二苯基(2,4,6-三溴苯基)氧化铈、二苯基(五氟苯基)氧化铈、二苯基(对(三氟甲基)苯基)氧化铈、二苯基(对羟基苯基)氧化铈、二苯基(对硫基苯基)氧化铈、二苯基(对甲基亚磺酰基苯基)氧化铈、二苯基(对甲基磺酰基苯基)氧化铈、二苯基(邻乙酰基苯基)氧化铈、二苯基(邻苯甲酰基苯基)氧化铈、二苯基(对甲基苯基)氧化铈、二苯基(对异丙基苯基)氧化铈、二苯基(对十八烷基苯基)氧化铈、二苯基(对环己基苯基)氧化铈、二苯基(对甲氧基苯基)氧化铈、二苯基(邻甲氧基羰基苯基)氧化铈、二苯基(对苯基硫基苯基)氧化铈、(7-甲氧基-2-氧代-2H-苯并吡喃-4-基)二苯基氧化铈、(4-甲氧基萘-1-基)二苯基氧化铈、二苯基(对异丙氧基羰基苯基)氧化铈、二苯基(2-萘基)氧化铈、二苯基(9-蒎基)氧化铈、乙基二苯基氧化铈、甲基乙基(邻甲苯基)氧化铈、甲基二(对甲苯基)氧化铈、三(对甲苯基)氧化铈、二异丙基(4-苯基硫基苯基)氧化铈、二苯基(2-噻吩基)氧化铈、二苯基(2-呋喃基)氧化铈、二苯基(9-乙基-9H-吡啶-3-基)氧化铈等,但不限于此。

[0111] 符合通式(6)的𐄂阳离子(𐄂阳离子):

[0112] 𐄂阳离子的例子:

[0113] 可以列举:三甲基苯基𐄂、三乙基苯基𐄂、四苯基𐄂、三苯基(对氟苯基)𐄂、三苯基(邻氯苯基)𐄂、三苯基(间溴苯基)𐄂、三苯基(对氰基苯基)𐄂、三苯基(间硝基苯基)𐄂、三苯基(对苯基硫基苯基)𐄂、(7-甲氧基-2-氧代-2H-苯并吡喃-4-基)三苯基𐄂、三苯基(邻羟基苯基)𐄂、三苯基(邻乙酰基苯基)𐄂、三苯基(间苯甲酰基苯基)𐄂、三苯基(对甲基苯基)𐄂、三苯基(对异丙氧基苯基)𐄂、三苯基(邻甲氧基羰基苯基)𐄂、三苯基(1-萘基)𐄂、三苯基(9-蒎基)𐄂、三苯基(2-噻吩基)𐄂、三苯基(2-呋喃基)𐄂、三苯基(9-乙基-9H-吡啶-3-基)𐄂等,但不限于此。

[0114] 符合通式(7)的𐄂阳离子(吡啶𐄂阳离子):

[0115] 吡啶𐄂阳离子的例子:

[0116] 可以列举:N-苯基吡啶𐄂、N-(邻氯苯基)吡啶𐄂、N-(间氯苯基)吡啶𐄂、N-(对氰基苯基)吡啶𐄂、N-(邻硝基苯基)吡啶𐄂、N-(对乙酰基苯基)吡啶𐄂、N-(对异丙基苯基)吡啶𐄂、N-(对十八烷基氧基苯基)吡啶𐄂、N-(对甲氧基羰基苯基)吡啶𐄂、N-(9-蒎基)吡啶𐄂、2-氯-1-苯基吡啶𐄂、2-氰基-1-苯基吡啶𐄂、2-甲基-1-苯基吡啶𐄂、2-乙基-1-苯基吡啶𐄂、2-苯基-1-苯基吡啶𐄂、1,2-二苯基吡啶𐄂、2-甲氧基-1-苯基吡啶𐄂、2-苯氧基-1-苯基吡啶𐄂、2-乙酰基-1-(对甲苯基)吡啶𐄂、2-甲氧基羰基-1-(对甲苯基)吡啶𐄂、3-氟-1-

萘基吡啶鎓、4-甲基-1-(2-呋喃基)吡啶鎓、N-甲基吡啶鎓、N-乙基吡啶鎓等,但不限于此。

[0117] 符合通式(8)的鎓阳离子(喹啉鎓阳离子):

[0118] 喹啉鎓阳离子的例子:

[0119] 可以列举:N-甲基喹啉鎓、N-乙基喹啉鎓、N-苯基喹啉鎓、N-萘基喹啉鎓、N-(邻氯苯基)喹啉鎓、N-(间氯苯基)喹啉鎓、N-(对氰基苯基)喹啉鎓、N-(邻硝基苯基)喹啉鎓、N-(对乙酰基苯基)喹啉鎓、N-(对异丙基苯基)喹啉鎓、N-(对十八烷基氧基苯基)喹啉鎓、N-(对甲氧基羰基苯基)喹啉鎓、N-(9-蒎基)喹啉鎓、2-氯-1-苯基喹啉鎓、2-氰基-1-苯基喹啉鎓、2-甲基-1-苯基喹啉鎓、2-乙烯基-1-苯基喹啉鎓、2-苯基-1-苯基喹啉鎓、1,2-二苯基喹啉鎓、2-甲氧基-1-苯基喹啉鎓、2-苯氧基-1-苯基喹啉鎓、2-乙酰基-1-苯基喹啉鎓、2-甲氧基羰基-1-苯基喹啉鎓、3-氟-1-苯基喹啉鎓、4-甲基-1-苯基喹啉鎓、2-甲氧基-1-(对甲苯基)喹啉鎓、2-苯氧基-1-(2-呋喃基)喹啉鎓、2-乙酰基-1-(2-噻吩基)喹啉鎓、2-甲氧基羰基-1-甲基喹啉鎓、3-氟-1-乙基喹啉鎓、4-甲基-1-异丙基喹啉鎓等,但不限于此。

[0120] 符合通式(9)的鎓阳离子(异喹啉鎓阳离子):

[0121] 异喹啉鎓阳离子的例子:

[0122] 可以列举:N-苯基异喹啉鎓、N-甲基异喹啉鎓、N-乙基异喹啉鎓、N-(邻氯苯基)异喹啉鎓、N-(间氯苯基)异喹啉鎓、N-(对氰基苯基)异喹啉鎓、N-(邻硝基苯基)异喹啉鎓、N-(对乙酰基苯基)异喹啉鎓、N-(对异丙基苯基)异喹啉鎓、N-(对十八烷基氧基苯基)异喹啉鎓、N-(对甲氧基羰基苯基)异喹啉鎓、N-(9-蒎基)异喹啉鎓、1,2-二苯基异喹啉鎓、N-(2-呋喃基)异喹啉鎓、N-(2-噻吩基)异喹啉鎓、N-萘基异喹啉鎓等,但不限于此。

[0123] 符合通式(10)的鎓阳离子(苯并噁唑鎓阳离子、苯并噻唑鎓阳离子):

[0124] 苯并噁唑鎓阳离子的例子:

[0125] 可以列举:N-甲基苯并噁唑鎓、N-乙基苯并噁唑鎓、N-萘基苯并噁唑鎓、N-苯基苯并噁唑鎓、N-(对氟苯基)苯并噁唑鎓、N-(对氯苯基)苯并噁唑鎓、N-(对氰基苯基)苯并噁唑鎓、N-(邻甲氧基羰基苯基)苯并噁唑鎓、N-(2-呋喃基)苯并噁唑鎓、N-(邻氟苯基)苯并噁唑鎓、N-(对氰基苯基)苯并噁唑鎓、N-(间硝基苯基)苯并噁唑鎓、N-(对异丙基氧基羰基苯基)苯并噁唑鎓、N-(2-噻吩基)苯并噁唑鎓、N-(间羧基苯基)苯并噁唑鎓、2-巯基-3-苯基苯并噁唑鎓、2-甲基-3-苯基苯并噁唑鎓、2-甲基巯基-3-(4-苯基巯基苯基)苯并噁唑鎓、6-羟基-3-(对甲苯基)苯并噁唑鎓、7-巯基-3-苯基苯并噁唑鎓、4,5-二氟-3-乙基苯并噁唑鎓等,但不限于此。

[0126] 苯并噻唑鎓阳离子的例子:

[0127] 可以列举:N-甲基苯并噻唑鎓、N-乙基苯并噻唑鎓、N-苯基苯并噻唑鎓、N-(1-萘基)苯并噻唑鎓、N-(对氟苯基)苯并噻唑鎓、N-(对氯苯基)苯并噻唑鎓、N-(对氰基苯基)苯并噻唑鎓、N-(邻甲氧基羰基苯基)苯并噻唑鎓、N-(对甲苯基)苯并噻唑鎓、N-(邻氟苯基)

苯并噻唑𬰐、N-(间硝基苯基)苯并噻唑𬰐、N-(对异丙氧基羰基苯基)苯并噻唑𬰐、N-(2-呋喃基)苯并噻唑𬰐、N-(4-甲基硫苯基)苯并噻唑𬰐、N-(4-苯基硫基苯基)苯并噻唑𬰐、N-(2-萘基)苯并噻唑𬰐、N-(间羧基苯基)苯并噻唑𬰐、2-巯基-3-苯基苯并噻唑𬰐、2-甲基-3-苯基苯并噻唑𬰐、2-甲基巯基-3-苯基苯并噻唑𬰐、6-羟基-3-苯基苯并噻唑𬰐、7-巯基-3-苯基苯并噻唑𬰐、4,5-二氟-3-苯基苯并噻唑𬰐等,但不限于此。

[0128] 符合通式(11)的𬰐阳离子(呋喃基或噻吩基碘𬰐阳离子):

[0129] 可以列举:二呋喃基碘𬰐、二噻吩基碘𬰐、双(4,5-二甲基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-氯-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-氰基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-硝基-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-乙酰基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-羧基-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-甲氧基羰基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-苯基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-(对甲氧基苯基)-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-乙烯基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-乙炔基-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-环己基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-羟基-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-苯氧基-2-呋喃基)碘𬰐、双(5-巯基-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-丁基硫基-2-噻吩基)碘𬰐、双(5-苯基硫基-2-噻吩基)碘𬰐等,但不限于此。

[0130] 符合通式(12)的𬰐阳离子(二芳基碘𬰐阳离子):

[0131] 可以列举:二苯基碘𬰐、双(对甲苯基)碘𬰐、双(对辛基苯基)碘𬰐、双(对十八烷基苯基)碘𬰐、双(对辛基氧基苯基)碘𬰐、双(对十八烷基氧基苯基)碘𬰐、苯基(对十八烷基氧基苯基)碘𬰐、4-异丙基-4'-甲基二苯基碘𬰐、(4-异丁基苯基)-对甲苯基碘𬰐、双(1-萘基)碘𬰐、双(4-苯基硫基苯基)碘𬰐、苯基(6-苯甲酰基-9-乙基-9H-咔唑-3-基)碘𬰐、(7-甲氧基-2-氧代-2H-苯并吡喃-3-基)-4'-异丙基苯基碘𬰐等,但不限于此。

[0132] 接着,对通式(3)中的抗衡阴离子 X^- 进行说明。

[0133] 通式(3)中的抗衡阴离子 X^- 在原则上没有特别限定,但优选非亲核性阴离子。在抗衡阴离子 X^- 为非亲核性阴离子的情况下,不易引起在分子内共存的阳离子、组合使用的各种材料的亲核反应,因此,结果能够提高通式(2)所示的光产酸剂自身、使用该光产酸剂的组合物的经时稳定性。在此所述的非亲核性阴离子是指引起亲核反应的能力低的阴离子。作为这样的阴离子,可以列举 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $SbCl_6^-$ 、 $BiCl_5^-$ 、 $SnCl_6^-$ 、 ClO_4^- 、二硫代氨基甲酸盐阴离子、 SCN^- 等。

[0134] 上述的例示阴离子中,作为通式(3)中的抗衡阴离子 X^- ,特别优选列举 PF_6^- 、 SbF_6^- 、和 AsF_6^- ,特别优选列举 PF_6^- 、 SbF_6^- 。

[0135] 因此,作为构成本发明的光产酸剂(G)的优选的𬰐盐的具体例,为由上述例示的通式(3)~通式(12)所示的𬰐阳离子的结构的具体例和选自 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $SbCl_6^-$ 、 $BiCl_5^-$ 、 $SnCl_6^-$ 、 ClO_4^- 、二硫代氨基甲酸盐阴离子、 SCN^- 中的阴离子构成的𬰐盐。

[0136] 具体而言,作为本发明的光产酸剂(G)的优选的具体例,可以列举:“サイラキュアーUVI-6992”、“サイラキュアーUVI-6974”(以上为陶氏化学日本株式会社制造)、“アデカオプトマーSP150”、“アデカオプトマーSP152”、“アデカオプトマーSP170”、“アデカオプトマーSP172”(以上为株式会社ADEKA制造)、“IRGACURE250”(汽巴精化公司制造)、“CI-5102”、

“CI-2855” (以上为日本曹达公司制造)、“サンエイド SI-60L”、“サンエイド SI-80L”、“サンエイド SI-100L”、“サンエイド SI-110L”、“サンエイド SI-180L” (以上为三新化学公司制造)、“CPI-100P”、“CPI-100A” (以上为San-Apro株式会社制造)、“WPI-069”、“WPI-113”、“WPI-116”、“WPI-041”、“WPI-044”、“WPI-054”、“WPI-055”、“WPAG-281”、“WPAG-567”、“WPAG-596” (以上为和光纯药公司制造)。

[0137] 光产酸剂(G)的含量相对于活性能量射线固化型树脂组合物的合计量优选为0.01~10质量份,更优选为0.05~5质量份,特别优选为0.1~3质量份。

[0138] (具有环氧基的化合物和高分子)(H)

[0139] 在使用分子内具有1个以上的环氧基的化合物或分子内具有2个以上的环氧基的高分子(环氧树脂)的情况下,可以组合使用在分子内具有2个以上的与环氧基具有反应性的官能团的化合物。在此,与环氧基具有反应性的官能团可以列举例如羧基、酚性羟基、巯基、芳香族伯氨基或芳香族仲氨基等。考虑到三维固化性,特别优选在一分子中具有2个以上的这些官能团。

[0140] 作为分子内具有1个以上的环氧基的高分子,可以列举例如环氧树脂,有:由双酚A和表氯醇衍生的双酚A型环氧树脂、由双酚F和表氯醇衍生的双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、甲酚线型酚醛型环氧树脂、双酚A线型酚醛型环氧树脂、双酚F线型酚醛型环氧树脂、脂环式环氧树脂、二苯基醚型环氧树脂、氢醌型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、茛型环氧树脂、三官能型环氧树脂、四官能型环氧树脂等多官能型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、乙内酰脲型环氧树脂、异氰脲酸酯型环氧树脂、脂肪族链状环氧树脂等,这些环氧树脂可以进行卤化,也可以进行加氢。作为市售的环氧树脂制品,可以列举例如:日本环氧树脂株式会社制造的JERコート828、1001、801N、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、DIC株式会社制造的エピクロン830、EXA835LV、HP4032D、HP820、株式会社ADEKA制造的EP4100系列、EP4000系列、EPU系列、大赛璐化学株式会社制造的セロキサイド系列(2021、2021P、2083、2085、3000等)、エポリード系列、EHPE系列、新日铁化学社制造的YD系列、YDF系列、YDCN系列、YDB系列、苯氧基树脂(由双酚类和表氯醇合成的聚羟基聚醚,在两末端具有环氧基;YP系列等)、长濑化成公司制造的デナコール系列、共荣社化学社制造のエポライト系列等,但不限于此。这些环氧树脂可以组合使用两种以上。需要说明的是,在计算胶粘剂层的玻璃化转变温度T_g时,在计算中不使用具有环氧基的化合物和高分子(H)。

[0141] (具有烷氧基的化合物和高分子)(H)

[0142] 作为分子内具有烷氧基的化合物,只要是分子内具有1个以上的烷氧基的化合物则没有特别限制,可以使用公知的化合物。作为这样的化合物,可以列举三聚氰胺化合物、氨基树脂、硅烷偶联剂等作为代表。需要说明的是,在计算胶粘剂层的玻璃化转变温度T_g时,在计算中不使用具有烷氧基的化合物和高分子(H)。

[0143] 作为具有氨基的硅烷偶联剂(I)的具体例,可以列举:γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三异丙氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三异丙氧基硅烷、γ-(2-(2-

氨基乙基)氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(6-氨基己基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-乙基氨基)-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、 γ -脲丙基三甲氧基硅烷、 γ -脲丙基三乙氧基硅烷、N-苄基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙烯基苄基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基三乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、N-苄基氨基甲基三甲氧基硅烷、(2-氨基乙基)氨基甲基三甲氧基硅烷、N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺等含氨基的硅烷类;N-(1,3-二甲基丁叉基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙烷胺等酮亚胺型硅烷类。

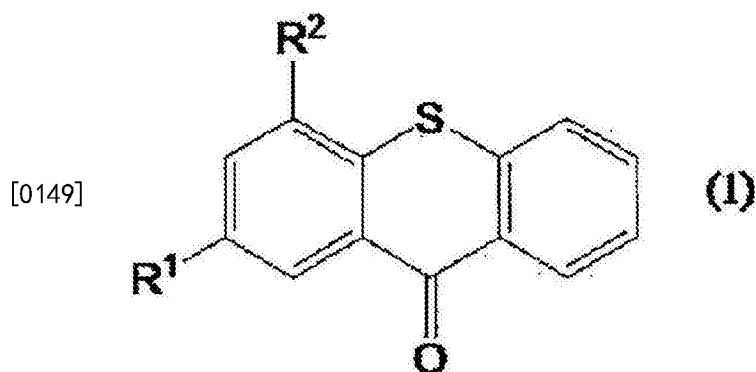
[0144] 具有氨基的硅烷偶联剂(I)可以仅使用一种,也可以组合使用多种。其中,为了确保良好的粘接性,优选 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(1,3-二甲基丁叉基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙烷胺。

[0145] 关于具有氨基的硅烷偶联剂(I)的配合量,在将组合物总量设为100重量%时,优选为0.01~20重量%的范围,更优选为0.05~15重量份,进一步优选为0.1~10重量份。这是因为,在超过20重量份的配合量的情况下,胶粘剂的保存稳定性变差,另外,在低于0.1重量份时,不能充分发挥耐水粘接性的效果。需要说明的是,在计算胶粘剂层的玻璃化转变温度 T_g 时,在计算中不使用具有氨基的硅烷偶联剂(I)。

[0146] 本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物可以含有合计为85~100重量份的自由基聚合性化合物(A)、(B)和(C),并且含有0~15重量份的SP值大于23.0(MJ/m³)^{1/2}且小于29.0(MJ/m³)^{1/2}的自由基聚合性化合物(D)。作为自由基聚合性化合物(D)的具体例,可以列举例如:丙烯酸4-羟基丁酯(SP值23.8)、丙烯酸2-羟乙酯(SP值25.5)、N-乙烯基己内酰胺(商品名V-CAP,ISP公司制造,SP值23.4)、丙烯酸2-羟基丙酯(SP值24.5)等。

[0147] 在将本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物以电子射线固化型使用的情况下,不需要在组合物中特别含有光聚合引发剂,但在以紫外线固化型使用的情况下,优选使用光聚合引发剂,特别优选使用对380nm以上的光具有高灵敏度的光聚合引发剂。关于对380nm以上的光具有高灵敏度的光聚合引发剂,在下文中进行说明。

[0148] 本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,作为光聚合引发剂,优选将下述通式(1)所示的化合物单独使用或者将通式(1)所示的化合物与后述的对380nm以上的光具有高灵敏度的光聚合引发剂组合使用。



[0150] (式中, R^1 和 R^2 表示-H、-CH₂CH₃、-iPr或Cl, R^1 和 R^2 可以相同或不同)

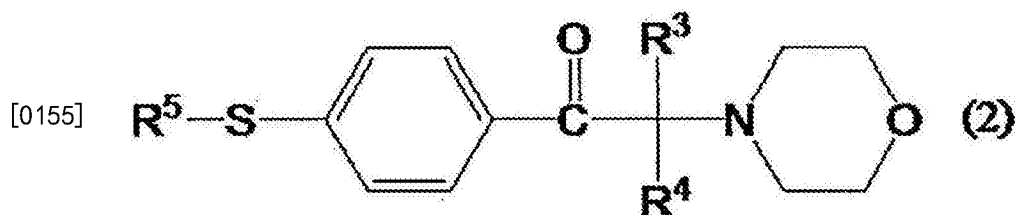
[0151] 在使用通式(1)所示的化合物的情况下,与将对380nm以上的光具有高灵敏度的光

聚合引发剂单独使用的情况相比,粘接性更优良。通式(1)所示的化合物中,特别优选 R^1 和 R^2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的二乙基噻吨酮。关于组合物中的通式(1)所示的化合物的组成比率,在将组合物总量设为100重量%时,优选为0.1~5.0重量%,更优选为0.5~4.0重量%,进一步优选为0.9~3.0重量%。

[0152] 另外,优选根据需要添加聚合引发助剂。作为聚合引发助剂,可以列举:三乙胺、二乙胺、N-甲基二乙醇胺、乙醇胺、4-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯等,特别优选4-二甲基氨基苯甲酸乙酯。在使用聚合引发助剂时,关于其添加量,在将组合物总量设为100重量%时,通常为0~5重量%,优选为0~4重量%,最优选为0~3重量%。

[0153] 另外,可以根据需要组合使用公知的光聚合引发剂。具有UV吸收能力的透明保护膜不透射380nm以下的光,因此,优选使用对380nm以上的光具有高灵敏度的光聚合引发剂作为光聚合引发剂。具体而言,可以列举:2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基) 甲基]-1-[4-(4-吗啉基) 苯基]-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双(H5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛等。

[0154] 特别是,作为光聚合引发剂,除通式(1)的光聚合引发剂以外,还优选使用下述通式(2)所示的化合物。



[0156] (式中、 R^3 、 R^4 和 R^5 表示 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{iPr}$ 或 Cl , R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同)

[0157] 作为通式(2)所示的化合物,可以优选使用作为市售品的2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮(商品名:IRGACURE907,制造商:BASF)。此外,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1(商品名:IRGACURE369,制造商:BASF)、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基) 甲基]-1-[4-(4-吗啉基) 苯基]-1-丁酮(商品名:IRGACURE379,制造商:BASF)的灵敏度高,因此优选。

[0158] 另外,本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物中,在不损害本发明的目的、效果的范围内,可以配合各种添加剂作为其他任意成分。作为所述添加剂,可以列举:环氧树脂、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯、聚醚、聚酯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、石油树脂、二甲苯树脂、酮醛树脂、纤维素树脂、含氟低聚物、有机硅类低聚物、聚硫化物类低聚物等聚合物或低聚物;吩噻嗪、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等阻聚剂;聚合引发助剂;流平剂;润湿性改良剂;表面活性剂;增塑剂;紫外线吸收剂;硅烷偶联剂;无机填充剂;颜料;染料等。

[0159] 上述添加剂中,不具有氨基的硅烷偶联剂也能够作用于偏振片表面而进一步赋予耐水性。在使用硅烷偶联剂的情况下,关于其添加量,在将组合物总量设为100重量%时,通常为0~10重量%,优选为0~5重量%,最优选为0~3重量%。

[0160] 硅烷偶联剂优选使用活性能量射线固化性的化合物,但即使不具有活性能量射线固化性也能够赋予同样的耐水性。

[0161] 作为硅烷偶联剂的具体例,作为活性能量射线固化性的化合物,可以列举:乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。

[0162] 作为不具有活性能量射线固化性、不具有氨基的硅烷偶联剂的具体例,可以列举:3-脲丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、咪唑硅烷等。

[0163] 优选为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0164] 本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物通过照射活性能量射线而固化,形成胶粘剂层。

[0165] 作为活性能量射线,可以使用包含电子射线、波长范围380nm~450nm 的可见光的活性能量射线。需要说明的是,可见光的长波长界限为约780nm,但超过450nm的可见光对聚合引发剂的吸收没有贡献,另一方面,可能会导致透明保护膜和偏振片发热。因此,在本发明中,优选使用带通滤波器阻断超过450nm的长波长侧的可见光。

[0166] 关于电子射线的照射条件,只要是能够使上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化的条件,则可以采用任意的适当条件。例如,电子射线照射中,加速电压优选为5kV~300kV,进一步优选为10kV~250kV。加速电压低于5kV时,电子射线不会到达胶粘剂,可能会固化不足,加速电压超过300kV时,从试样通过的渗透力过强,可能会对透明保护膜、偏振片带来损伤。作为照射线量,为5~100kGy,进一步优选为10~75kGy。照射线量低于5kGy时,胶粘剂会固化不足,超过100kGy时,对透明保护膜、偏振片带来损伤,产生机械强度的降低、黄变,无法得到预定的光学特性。

[0167] 电子射线照射中,通常在惰性气体中进行照射,但若需要则也可以在大气中或在导入有少量氧气的条件下进行。虽然取决于透明保护膜的材料,但通过适当导入氧气,在首先照射电子射线的透明保护膜面产生氧抑制,能够防止对透明保护膜的损伤,能够仅对胶粘剂有效地照射电子射线。

[0168] 但是,本发明的偏振膜的制造方法中,为了提高偏振片与透明保护膜之间的胶粘剂层的粘接性能并且防止偏振膜的卷曲,优选使用包含波长范围380nm~450nm的可见光的活性能量射线作为活性能量射线,特别优选使用波长范围380nm~450nm的可见光的照射量最多的活性能量射线。在使用赋予了紫外线吸收能力的透明保护膜(紫外线不透射型透明保护膜)的情况下,吸收短于约380nm的短波长的光,因此,波长短于380nm的光不会到达活性能量射线固化型胶粘剂组合物,因此对其聚合反应没有贡献。此外,由透明保护膜吸收的波长短于380nm的光转变为热,使透明保护膜自身发热,导致偏振膜的卷曲、褶皱等不良。因此,在本发明中,作为活性能量射线产生装置,优选使用不发出波长短于380nm的光的装置,更具体而言,波长范围380~440nm的累计照度与波长范围250~370nm的累计照度之比优选

为100:0~100:50,更优选为100:0~100:40。作为满足这样的累计照度的关系的活性能量射线,优选封入镓的金属卤化物灯、发出波长范围380~440nm的光的LED光源。或者,也可以使用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、白炽灯、氙灯、卤素灯、碳弧灯、金属卤化物灯、荧光灯、钨灯、镓灯、准分子激光器或太阳光作为光源,使用带通滤波器来阻断波长短于380nm的光。为了提高偏振片与透明保护膜之间的胶粘剂层的粘接性能并且防止偏振膜的卷曲,优选使用利用能够阻断波长短于400nm的光的带通滤波器得到的活性能量射线、或利用LED光源得到的波长405nm的活性能量射线。

[0169] 对于可见光固化型而言,优选在照射可见光之前对活性能量射线固化型胶粘剂组合物进行加热(照射前加热),此时,优选加热至40℃以上,更优选加热至50℃以上。另外,还优选在照射可见光后对活性能量射线固化型胶粘剂组合物进行加热(照射后加热),此时,优选加热至40℃以上,更优选加热至50℃以上。

[0170] 本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物可以特别优选在用于形成将偏振片与波长365nm的光线透射率小于5%的透明保护膜粘接的胶粘剂层的情况下优选使用。在此,本发明的活性能量射线固化型胶粘剂组合物含有上述的通式(1)的光聚合引发剂,由此,能够隔着具有UV吸收能力的透明保护膜照射紫外线而固化形成胶粘剂层。因此,即使对于在偏振片的两面上层叠有具有UV吸收能力的透明保护膜的偏振膜而言,也能够使胶粘剂层固化。但是,对于层叠有不具有UV吸收能力的透明保护膜的偏振膜而言,当然也能够使胶粘剂层固化。需要说明的是,具有UV吸收能力的透明保护膜是指对380nm的光的透射率小于10%的透明保护膜。

[0171] 作为对透明保护膜赋予UV吸收能力的方法,可以列举:在透明保护膜中含有紫外线吸收剂的方法、在透明保护膜表面上层叠含有紫外线吸收剂的表面处理层的方法。

[0172] 作为紫外线吸收剂的具体例,可以列举例如:现有公知的氧基二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸酯类化合物、二苯甲酮类化合物、氰基丙烯酸酯类化合物、镍络合物类化合物、三嗪类化合物等。

[0173] 利用活性能量射线固化型胶粘剂组合物形成的胶粘剂层与水系胶粘剂层相比,耐久性更高。在本发明中,作为胶粘剂层,优选使用T_g为60℃以上的胶粘剂层。另外,胶粘剂层的厚度优选控制为0.01~7μm。这样,对于本发明的偏振膜而言,在使用使胶粘剂层达到60℃以上的高T_g的活性能量射线固化型胶粘剂组合物并且将胶粘剂层的厚度控制为上述范围的情况下,能够满足高湿和高温的严苛环境下的耐久性。在考虑偏振膜的耐久性的情况下,在本发明中,特别是在将胶粘剂层的T_g(℃)定义为A、将胶粘剂层的厚度(μm)定义为B时,优选满足算式(1): $A-12 \times B > 58$ 。

[0174] 如上所述,活性能量射线固化型胶粘剂组合物优选以使由此形成的胶粘剂层的T_g达到60℃以上的方式进行选择,更优选为70℃以上,更优选为75℃以上,进一步优选为100℃以上,进一步优选为120℃以上。另一方面,胶粘剂层的T_g过高时,偏振膜的弯曲性降低,因此,胶粘剂层的T_g优选为300℃以下,更优选为240℃以下,进一步优选为180℃以下。

[0175] 另外,如上所述,胶粘剂层的厚度优选为0.01~7μm,更优选为0.01~5μm,进一步优选为0.01~2μm,最优选为0.01~1μm。胶粘剂层的厚度比0.01μm薄时,无法得到粘接力自身的凝聚力,可能无法得到粘接强度。另一方面,胶粘剂层的厚度大于7μm时,偏振膜无法满足耐久性。

[0176] 本发明的偏振膜的制造方法为在偏振片的至少一个面上通过胶粘剂层设置有波长365nm的光线透射率小于5%的透明保护膜的偏振膜的制造方法,其特征在于,优选包括:在上述偏振片和上述透明保护膜的至少一个面上涂布上述中任一项所述的活性能量射线固化型胶粘剂组合物的涂布工序;将上述偏振片与上述透明保护膜贴合的贴合工序;和从上述偏振片面侧或上述透明保护膜面侧照射活性能量射线而使上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化,通过由此得到的胶粘剂层使上述偏振片和上述透明保护膜粘接的粘接工序。上述贴合工序时的上述偏振片的水分率小于15%时,能够减轻贴合工序(层压)后得到的偏振膜的干燥负荷,因此优选。作为所述水分率低的偏振片,可以列举能够在加热干燥时容易降低水分率的薄型偏振片。关于薄型偏振片,在下文中进行说明。

[0177] 对于偏振片、透明保护膜,可以在涂布上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物之前进行表面改质处理。作为具体的处理,可以列举利用电晕处理、等离子体处理、皂化处理、准分子处理或火焰处理的处理等。

[0178] 活性能量射线固化型胶粘剂组合物的涂布方式根据组合物的粘度、目标厚度适当选择。作为涂布方式的例子,可以列举例如:反转涂布机、凹版涂布机(直接型、反转型、胶版印刷型)、刮棒反转式涂布机、辊式涂布机、模涂机、刮棒式涂布机、棒涂机等。此外,涂布可以适当使用浸涂方式等方式。

[0179] 如上所述,通过涂布的胶粘剂将偏振片与透明保护膜贴合。偏振片与透明保护膜的贴合通过辊式层压机等进行。

[0180] 在将偏振片与透明保护膜贴合后,照射活性能量射线(电子射线、紫外线和可见光等),使活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化而形成胶粘剂层。关于活性能量射线(电子射线、紫外线和可见光等)的照射方向,可以从任意的适当方向照射。优选从透明保护膜侧照射。从偏振片侧照射时,偏振片可能会由于活性能量射线(电子射线、紫外线和可见光等)而发生劣化。

[0181] 需要说明的是,在制造在偏振片的两面上通过胶粘剂层设置有波长365nm的光线透射率小于5%的透明保护膜的偏振膜的情况下,可以包括如下的粘接工序:首先从一个透明保护膜侧照射活性能量射线,接着从另一个透明保护膜侧照射活性能量射线而使上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化,通过由此得到的胶粘剂层使上述偏振片和上述透明保护膜粘接。

[0182] 在首先从一个透明保护膜侧照射活性能量射线,接着从另一个透明保护膜侧照射活性能量射线的情况(两阶段照射)下,与仅从一个透明保护膜侧照射活性能量射线的一阶段照射相比,能够防止透明保护膜的卷曲,并且能够提高胶粘剂层的反应率,从而提高偏振片与透明保护膜的粘接性。

[0183] 在利用连续生产线制造本发明的偏振膜的情况下,线速度取决于胶粘剂的固化时间,但优选为1~500m/分钟,更优选为5~300m/分钟,进一步优选为10~100m/分钟。线速度过小时,生产率不足,或者对透明保护膜的损伤过大,无法制作能够耐受耐久性试验等的偏振膜。线速度过大时,胶粘剂的固化变得不充分,有时无法得到目标粘接性。

[0184] 需要说明的是,本发明的偏振膜中,偏振片和透明保护膜通过利用上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物的固化物层形成的胶粘剂层而贴合,但可以在透明保护膜与胶粘剂层之间设置易粘接层。易粘接层可以利用例如具有聚酯骨架、聚醚骨架、聚碳酸酯骨

架、聚氨酯骨架、有机硅类、聚酰胺骨架、聚酰亚胺骨架、聚乙烯醇骨架等的各种树脂形成。这些聚合物树脂可以单独使用一种或者组合使用两种以上。另外,在易粘接层的形成中可以添加其他添加剂。具体而言,还可以使用增粘剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、耐热稳定剂等稳定剂等。

[0185] 易粘接层通常预先设置在透明保护膜上,将该透明保护膜的易粘接层侧与偏振片利用胶粘剂层贴合。易粘接层的形成通过利用公知技术在透明保护膜上涂布易粘接层的形成材料并将其干燥来进行。易粘接层的形成材料通常考虑干燥后的厚度、涂布的顺利性等而以稀释至适当浓度的溶液的形式进行调节。易粘接层的干燥后的厚度优选为 $0.01\sim 5\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.02\sim 2\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 。需要说明的是,易粘接层可以设置多层,但在该情况下,也优选易粘接层的总厚度为上述范围。

[0186] 本发明的偏振膜中,在偏振片的至少单面上通过利用上述活性能量射线固化型胶粘剂组合物的固化物层形成的胶粘剂层贴合有透明保护膜。

[0187] 偏振片没有特别限制,可以使用各种偏振片。作为偏振片,可以列举例如在聚乙烯醇类膜、部分甲醛化聚乙烯醇类膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物类部分皂化膜等亲水性高分子膜上吸附碘、二色性染料等二色性材料并进行单轴拉伸而得到的膜、聚乙烯醇的脱水处理物、聚氯乙烯的脱盐酸处理物等聚烯类取向膜等。其中,优选包含聚乙烯醇类膜和碘等二色性物质的偏振片。这些偏振片的厚度没有特别限制,通常为约 $80\mu\text{m}$ 以下。

[0188] 将聚乙烯醇类膜用碘染色并进行单轴拉伸而得到的偏振片例如可以通过将聚乙烯醇浸渍到碘的水溶液中而拉伸至原长的 $3\sim 7$ 倍来制作。也可以根据需要浸渍到硼酸、碘化钾等的水溶液。此外,还可以根据需要在染色前将聚乙烯醇类膜浸渍到水中进行水洗。通过对聚乙烯醇类膜进行水洗,能够清洗聚乙烯醇类膜表面的污垢、防堵塞剂,除此以外,还具有通过使聚乙烯醇类膜溶胀而防止染色的不均等不均匀的效果。拉伸可以在用碘染色后进行,也可以在染色的同时进行拉伸,另外,还可以在拉伸后用碘进行染色。也可以在硼酸、碘化钾等的水溶液中、水浴中进行拉伸。

[0189] 另外,作为偏振片,可以使用厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下的薄型偏振片。从薄型化的观点而言,该厚度优选为 $1\sim 7\mu\text{m}$ 。厚度不均少,可视性优良,并且尺寸变化少,因此耐久性优良,并且作为偏振膜的厚度也实现了薄型化,从上述方面考虑优选这样的薄型偏振片。另外,薄型偏振片在加热干燥时的水分率容易降低,因此,可以适合作为水分率为 15% 以下的偏振片。

[0190] 作为薄型偏振片,可以代表性地列举:日本特开昭51-069644号公报、日本特开2000-338329号公报、W02010/100917号小册子、PCT/JP2010/001460的说明书或日本特愿2010-269002号说明书、日本特愿2010-263692号说明书中记载的薄型偏振膜。这些薄型偏振膜可以通过包括将聚乙烯醇类树脂(以下也称为PVA类树脂)层和拉伸用树脂基材在层叠体的状态进行拉伸的工序和进行染色的工序的制法来得到。如果是该制法,则即使PVA类树脂层较薄,也能够通过由拉伸用树脂基材支撑而在不会由于拉伸产生断裂等不良的情况下进行拉伸。

[0191] 作为上述薄型偏振膜,包括在层叠体的状态进行拉伸的工序和进行染色的工序的制法中,从能够拉伸至高倍率而提高偏振性能的观点考虑,优选通过W02010/100917号小册子、PCT/JP2010/001460的说明书、或日本特愿2010-269002号说明书、日本特愿2010-263692号说明书记载的包括在硼酸水溶液中进行拉伸的工序的制法得到,特别优选通过日

本特愿2010-269002号说明书、日本特愿2010-263692号说明书记载的包括在硼酸水溶液中进行拉伸前辅助地进行空中拉伸的工序的制法得到。

[0192] 上述的PCT/JP2010/001460的说明书记载的薄型高性能偏振膜为一体成膜在树脂基材上、由使二色性物质进行了取向的PVA类树脂构成且厚度为7 μ m以下的薄型高性能偏振膜,具有单体透射率为42.0%以上且偏振度为99.95%以上的光学特性。

[0193] 上述薄型高性能偏振膜可以通过如下方法制造:在具有至少20 μ m的厚度的树脂基材上涂布PVA类树脂并使其干燥,由此生成PVA类树脂层,将生成的PVA类树脂层浸渍到二色性物质的染色液中,使二色性物质吸附在PVA类树脂层中,将吸附了二色性物质的PVA类树脂层在硼酸水溶液中与树脂基材一体地进行拉伸,使得总拉伸倍率达到原长的5倍以上。

[0194] 另外,在制造包含使二色性物质进行了取向的薄型高性能偏振膜的层叠体膜的方法中,通过包含下述工序,可以制造上述薄型高性能偏振膜,所述工序为:生成层叠体膜,所述层叠体膜包含具有至少20 μ m的厚度的树脂基材以及通过在树脂基材的单面上涂布含有PVA类树脂的水溶液并使其干燥而形成的PVA类树脂层;将包含树脂基材和形成在树脂基材的单面的PVA类树脂层的上述层叠体膜浸渍到含有二色性物质的染色液中,由此使二色性物质吸附到层叠体膜中含有的PVA类树脂层中;将包含吸附了二色性物质的PVA类树脂层的上述层叠体膜在硼酸水溶液中进行拉伸,使得总拉伸倍率达到原长的5倍以上;将吸附了二色性物质的PVA类树脂层与树脂基材一体地进行拉伸,由此制造在树脂基材的单面上形成有包含使二色性物质进行了取向的PVA类树脂层、厚度为7 μ m以下并且具有单体透射率为42.0%以上且偏振度为99.95%以上的光学特性的薄型高性能偏振膜的层叠体膜。

[0195] 上述的日本特愿2010-269002号说明书、日本特愿2010-263692号说明书的薄型偏振膜为包含使二色性物质进行了取向的PVA类树脂的连续网状(連続ウェブ)的偏振膜,其通过将包含形成在非晶性酯类热塑性树脂基材的PVA类树脂层的层叠体在由空中辅助拉伸和硼酸水中拉伸构成的两阶段拉伸工序中进行拉伸而形成10 μ m以下的厚度。所述薄型偏振膜优选具有如下光学特性,在将单体透射率设为T、将偏振度设为P时,满足 $P > -(100.929T - 42.4 - 1) \times 100$ (其中, $T < 42.3$) 和 $P \geq 99.9$ (其中, $T \geq 42.3$) 的条件。

[0196] 具体而言,上述薄型偏振膜可以通过包括如下工序的薄型偏振膜的制造方法来制造:对形成在连续网状的非晶性酯类热塑性树脂基材的PVA类树脂层进行空中高温拉伸,由此生成包含取向后的PVA类树脂层的拉伸中间产物;对拉伸中间产物进行二色性物质的吸附,由此生成包含使二色性物质(优选碘或碘与有机染料的混合物)进行了取向的PVA类树脂层的着色中间产物;和对着色中间产物进行硼酸水中拉伸,由此生成包含使二色性物质进行了取向的PVA类树脂层的厚度为10 μ m以下的偏振膜。

[0197] 该制造方法中,优选利用空中高温拉伸和硼酸水中拉伸的形成在非晶性酯类热塑性树脂基材的PVA类树脂层的总拉伸倍率为5倍以上。用于硼酸水中拉伸的硼酸水溶液的液温可以设定为60℃以上。优选在硼酸水溶液中对着色中间产物进行拉伸之前,对着色中间产物进行不溶化处理,该情况下,优选通过在液温不超过40℃的硼酸水溶液中浸渍上述着色中间产物来进行。上述非晶性酯类热塑性树脂基材优选为能够形成包含使邻苯二甲酸共聚而得到的共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯、使环己烷二甲醇共聚而得到的共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯或其他共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯的非晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯且包含透明树脂的基材,其厚度可以设定为所形成的PVA类树脂层的厚度的7倍以上。另外,空中高温拉

伸的拉伸倍率优选为3.5倍以下,空中高温拉伸的拉伸温度优选为PVA类树脂的玻璃化转变温度以上,具体而言,优选为95℃~150℃的范围。在通过自由端单轴拉伸进行空中高温拉伸的情况下,形成在非晶性酯类热塑性树脂基材的PVA类树脂层的总拉伸倍率优选为5倍以上且7.5倍以下。另外,在通过固定端单轴拉伸进行空中高温拉伸的情况下,形成在非晶性酯类热塑性树脂基材的PVA类树脂层的总拉伸倍率优选为5倍以上且8.5倍以下。

[0198] 更具体而言,可以通过如下所述的方法来制造薄型偏振膜。

[0199] 使6摩尔%邻苯二甲酸共聚而制作邻苯二甲酸共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯(非晶性PET)的连续网状的基材。非晶性PET的玻璃化转变温度为75℃。由连续网状的非晶性PET基材和聚乙烯醇(PVA)层构成的层叠体以下述方式制作。顺便提一下,PVA的玻璃化转变温度为80℃。

[0200] 准备200μm厚的非晶性PET基材和使聚合度1000以上、皂化度99%以上的PVA粉末溶于水而得到的浓度为4~5%的PVA水溶液。接着,在200μm厚的非晶性PET基材上涂布PVA水溶液,在50~60℃的温度下干燥,得到在非晶性PET基材上形成有7μm厚的PVA层的层叠体。

[0201] 将包含7μm厚的PVA层的层叠体经过包含空中辅助拉伸和硼酸水中拉伸的两阶段拉伸工序的下述工序来制造3μm厚的薄型高功能偏振膜。通过第一阶段的空中辅助拉伸工序,将包含7μm厚的PVA层的层叠体与非晶性PET基材一体地拉伸,生成包含5μm厚的PVA层的拉伸层叠体。具体而言,该拉伸层叠体为通过将包含7μm厚的PVA层的层叠体置于配置在设定于130℃的拉伸温度环境的烘箱中的拉伸装置中并以使拉伸倍率为1.8倍的方式进行自由端单轴拉伸而得到的层叠体。通过该拉伸处理,使拉伸层叠体中含有的PVA层变化为PVA分子进行了取向的5μm厚的PVA层。

[0202] 接着,通过染色工序,生成在PVA分子进行了取向的5μm厚的PVA层中吸附了碘的着色层叠体。具体而言,该着色层叠体通过将拉伸层叠体在液温30℃的含有碘和碘化钾的染色液中浸渍任意的时间使得构成最终生成的高功能偏振膜的PVA层的单体透射率为40~44%从而在拉伸层叠体中含有的PVA层吸附了碘的层叠体。本工序中,染色液以水作为溶剂,碘浓度在0.12~0.30重量%的范围内,碘化钾浓度在0.7~2.1重量%的范围内。碘与碘化钾的浓度比为1比7。顺便提一下,在将碘溶于水时,需要碘化钾。更详细而言,通过将拉伸层叠体在碘浓度为0.30重量%、碘化钾浓度为2.1重量%的染色液中浸渍60秒,生成在PVA分子进行了取向的5μm厚的PVA层中吸附了碘的着色层叠体。

[0203] 然后,通过第二阶段的硼酸水中拉伸工序,进一步将着色层叠体与非晶性PET基材一体地进行拉伸,生成包含3μm厚的构成高功能偏振膜的PVA层的光学膜层叠体。具体而言,该光学膜层叠体为通过将着色层叠体置于配置在含有硼酸和碘化钾且设定于液温范围60~85℃的硼酸水溶液的处理装置中的拉伸装置中并以使拉伸倍率为3.3倍的方式进行自由端单轴拉伸而得到的层叠体。更详细而言,硼酸水溶液的液温为65℃。另外,将硼酸含量相对于水100重量份设定为4重量份,将碘化钾含量相对于水100重量份设定为5重量份。本工序中,首先将调节了碘吸附量的着色层叠体在硼酸水溶液中浸渍5~10秒。然后,将该着色层叠体直接从配置在处理装置中的拉伸装置即周速不同的多组辊之间通过,用30~90秒以使拉伸倍率为3.3倍的方式进行自由端单轴拉伸。通过该拉伸处理,使着色层叠体中含有的PVA层变化为吸附的碘以多碘离子络合物的形式沿一个方向进行了高次取向的3μm厚的PVA

层。该PVA层构成光学膜层叠体的高功能偏振膜。

[0204] 虽然不是光学膜层叠体的制造中必需的工序,但优选通过清洗工序将光学膜层叠体从硼酸水溶液中取出,对形成在非晶性PET基材上的3 μ m厚的PVA层的表面上附着的硼酸用碘化钾水溶液进行清洗。然后,将清洗后的光学膜层叠体通过利用60℃的温风的干燥工序进行干燥。另外,清洗工序为用于消除硼酸析出等外观不良的工序。

[0205] 同样,虽然不是光学膜层叠体的制造中必需的工序,但也可以通过贴合和/或转印工序在形成在非晶性PET基材上的3 μ m厚的PVA层的表面上涂布胶粘剂,并且贴合80 μ m厚的三醋酸纤维素膜,然后,将非晶性PET基材剥离,将3 μ m厚的PVA层转印到80 μ m厚的三醋酸纤维素膜上。

[0206] [其他工序]

[0207] 上述的薄型偏振膜的制造方法中,在上述工序以外,可以还包含其他工序。作为其他工序,可以列举例如不溶化工序、交联工序、干燥(水分率的调节)工序等。其他工序可以在任意的适当时机来进行。

[0208] 代表性地,上述不溶化工序可以通过将PVA类树脂层浸渍到硼酸水溶液中进行。通过实施不溶化处理,能够对PVA类树脂层赋予耐水性。该硼酸水溶液的浓度相对于水100重量份优选为1重量份~4重量份。不溶化浴(硼酸水溶液)的液温优选为20℃~50℃。不溶化工序优选在层叠体制作后、染色工序或水中拉伸工序前进行。

[0209] 代表性地,上述交联工序通过将PVA类树脂层浸渍到硼酸水溶液中进行。通过实施交联处理,能够对PVA类树脂层赋予耐水性。该硼酸水溶液的浓度相对于水100重量份优选为1重量份~4重量份。另外,在上述染色工序后进行交联工序的情况下,优选进一步配合碘化物。通过配合碘化物,能够抑制PVA类树脂层中吸附的碘的溶出。碘化物的配合量相对于水100重量份优选为1重量份~5重量份。碘化物的具体例如上所述。交联浴(硼酸水溶液)的液温优选为20℃~50℃。交联工序优选在上述第二硼酸水中拉伸工序前进行。优选的实施方式中,依次进行染色工序、交联工序和第二硼酸水中拉伸工序。

[0210] 作为用于形成设置在上述偏振片的单面或两面的透明保护膜的材料,优选透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、各向同性等优良的材料,特别是,更优选透湿度为150g/m²/24h以下的材料,特别优选透湿度为140g/m²/24h以下的材料,进一步优选透湿度为120g/m²/24h以下的材料。透湿度通过实施例所述的方法求出。

[0211] 透明保护膜的厚度可以适当决定,一般而言,从强度、处理性等操作性、薄层性等观点考虑,为约1 μ m~约500 μ m,优选为1~300 μ m,更优选为5~200 μ m。进一步优选为20~200 μ m,进一步优选为30~80 μ m。

[0212] 作为满足上述低透湿度的透明保护膜的形成材料,可以使用例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂;聚碳酸酯树脂;芳酯类树脂;尼龙、芳香族聚酰胺等酰胺类树脂;聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃类聚合物、环类或具有降冰片烯结构的环烯烃类树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、或它们的混合物。上述树脂中,优选聚碳酸酯类树脂、环状聚烯烃类树脂、(甲基)丙烯酸系树脂,特别优选环状聚烯烃类树脂、(甲基)丙烯酸系树脂。

[0213] 作为环状聚烯烃树脂的具体例,优选为降冰片烯类树脂。环烯烃类树脂是以环烯烃作为聚合单元进行聚合的树脂的总称,可以列举例如日本特开平1-240517号公报、日本

特开平3-14882号公报、日本特开平3-122137号公报等记载的树脂。作为具体例,可以列举:环烯烃的开环(共)聚合物、环烯烃的加成聚合物、环烯烃与乙烯、丙烯等A-烯烃的共聚物(代表性地为无规共聚物)、和将它们用不饱和羧酸或其衍生物改性而得到的接枝聚合物、以及、它们的氢化物等。作为环烯烃的具体例,可以列举降冰片烯类单体。

[0214] 作为环状聚烯烃树脂,市售有各种制品。作为具体例,可以列举日本瑞翁株式会社制造的商品名“ゼオネックス”、“ゼオノア”、JSR株式会社制造的商品名“アートン”、TICONA社制造的商品名“トーパス”、三井化学株式会社制造的商品名“APEL”。

[0215] 作为(甲基)丙烯酸系树脂,Tg(玻璃化转变温度)优选为115℃以上,更优选为120℃以上,进一步优选为125℃以上,特别优选为130℃以上。通过使Tg为115℃以上,能够使偏振膜的耐久性优良。上述(甲基)丙烯酸系树脂的Tg的上限值没有特别限定,从成形性等观点考虑,优选为170℃以下。可以由(甲基)丙烯酸系树脂得到面内相位差(Re)、厚度方向相位差(Rth)大致为零的膜。

[0216] 作为(甲基)丙烯酸系树脂,可以在不损害本发明的效果的范围内采用任意的适当的(甲基)丙烯酸系树脂。可以列举例如:聚甲基丙烯酸甲酯等聚(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(MS树脂等)、具有脂环族烃基的聚合物(例如,甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸环己酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸降冰片酯共聚物等)。优选列举聚(甲基)丙烯酸甲酯等聚(甲基)丙烯酸C1-6烷基酯。更优选以甲基丙烯酸甲酯作为主要成分(50~100重量%,优选为70~100重量%)的甲基丙烯酸甲酯类树脂。

[0217] 作为(甲基)丙烯酸系树脂的具体例,可以列举例如:三菱丽阳株式会社制造的アクリペットVH、アクリペットVRL20A、日本特开2004-70296号公报记载的分子内具有环结构的(甲基)丙烯酸系树脂、通过分子内交联、分子内环化反应得到的高Tg(甲基)丙烯酸系树脂。

[0218] 作为(甲基)丙烯酸系树脂,也可以使用具有内酯环结构的(甲基)丙烯酸系树脂。这是因为,具有高耐热性、高透明性并且通过双轴拉伸而具有高机械强度。

[0219] 作为具有内酯环结构的(甲基)丙烯酸系树脂,可以列举日本特开2000-230016号公报、日本特开2001-151814号公报、日本特开2002-120326号公报、日本特开2002-254544号公报、日本特开2005-146084号公报等记载的具有内酯环结构的(甲基)丙烯酸系树脂。

[0220] 需要说明的是,设置在偏振片的两面的上述低透湿度的透明保护膜可以使用在其表背面由相同的聚合物材料构成的透明保护膜,也可以使用由不同的聚合物材料等构成的透明保护膜。

[0221] 作为上述透明保护膜,可以使用正面相位差为40nm以上和/或、厚度方向相位差为80nm以上的具有相位差的相位差板。正面相位差通常控制为40~200nm的范围,厚度方向相位差通常控制为80~300nm的范围。在使用相位差板作为透明保护膜的情况下,该相位差板也作为透明保护膜发挥作用,因此能够实现薄型化。

[0222] 作为相位差板,可以列举将高分子材料进行单轴或双轴拉伸处理而得到的双折射性膜、液晶聚合物的取向膜、将液晶聚合物的取向层用膜支撑而得到的膜等。相位差板的厚度也没有特别限制,通常为约20μm~约150μm。

[0223] 需要说明的是,上述具有相位差的膜可以另外贴合在不具有相位差的透明保护

膜上而赋予上述功能。

[0224] 在上述透明保护膜的不粘接偏振片的表面上可以设置硬涂层、防反射层、防粘连层、扩散层或防眩层等功能层。需要说明的是,上述硬涂层、防反射层、防粘连层、扩散层、防眩层等功能层除了可以设置在透明保护膜本身上,也可以另外与透明保护膜分开地设置。

[0225] 本发明的偏振膜在实际使用时可以以与其他光学层层叠的光学膜的形式使用。关于该光学层,没有特别限定,可以使用1层或2层以上的例如有时在反射板、半透射板、相位差板(包含1/2、1/4等波长板)、视觉补偿膜等液晶显示装置等的形成中使用的光学层。特别优选在本发明的偏振膜上进一步层叠有反射板或半透射反射板的反射型偏振膜或半透射型偏振膜、在偏振膜上进一步层叠有相位差板的椭圆偏振膜或圆偏振膜、在偏振膜进一步层叠有视觉补偿膜的广视角偏振膜或者在偏振膜上进一步层叠有增亮膜的偏振膜。

[0226] 在偏振膜上层叠有上述光学层的光学膜也可以通过在液晶显示装置等的制造过程中依次个别进行层叠的方式来形成,但预先层叠而制成光学膜具有品质的稳定性、组装操作等优良并且能够改善液晶显示装置等的制造工序的优点。层叠可以使用粘合层等适当的粘接手段。上述的偏振膜、其他光学膜的粘接时,它们的光学轴可以根据目标相位差特性等而形成适当的配置角度。

[0227] 在前述的偏振膜、层叠有至少1层偏振膜的光学膜上也可以设置用于与液晶单元等其他构件粘接的粘合层。形成粘合层的粘合剂没有特别限制,可以适当选择使用以例如丙烯酸系聚合物、有机硅类聚合物、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚醚、含氟或橡胶类等的聚合物作为基础聚合物的粘合剂。特别是,可以优选使用像丙烯酸系粘合剂这样光学透明性优良、显示出适度的润湿性、凝聚性和粘接性的粘合特性并且耐候性和耐热性等优良的粘合剂。

[0228] 粘合层也可以作为组成或种类等不同的层的重叠层而设置在偏振膜、光学膜的单面或两面。另外,在设置于两面的情况下,也可以在偏振膜、光学膜的表面上形成组成、种类、厚度等不同的粘合层。粘合层的厚度可以根据使用目的、粘接力等适当决定,通常为1~500 μm ,优选为1~200 μm ,特别优选为1~100 μm 。

[0229] 对于粘合层的露出面,在直到供于实用为止的期间,为了防止其污染等暂时粘着隔片而进行保护。由此,能够在通常的处理状态下与粘合层接触。作为隔片,除上述厚度条件以外,可以使用例如将塑料膜、橡胶片、纸、布、无纺布、网状物、发泡片、金属箔以及它们的层压体等适当的薄片状物等根据需要用有机硅类、长链烷基类、含氟型、硫化钼等适当的剥离剂进行了包覆处理的隔片等。

[0230] 本发明的偏振膜或光学膜可以优选在液晶显示装置等各种装置的形成等中使用。液晶显示装置的形成可以根据以往方式进行。即,液晶显示装置一般通过将液晶单元与偏振膜或光学膜、和根据需要的照明系统等构成部件适当地组装后设置驱动电路等来形成,本发明中,除了使用本发明的偏振膜或光学膜以外,没有特别限定,可以根据现有方式进行。对于液晶单元,可以使用例如TN型、STN型、 Π 型等任意的类型。

[0231] 在液晶单元的单侧或两侧配置有偏振膜或光学膜的液晶显示装置可以形成使用背光、反射板作为照明系统等的适当的液晶显示装置。在这种情况下,本发明的偏振膜或光学膜可以设置在液晶单元的单侧或两侧。在两侧设置偏振膜或光学膜时,它们可以相同也可以不同。此外,在形成液晶显示装置时,可以在适当的位置配置一层或两层以上的扩散板、防眩层、防反射膜、保护板、棱镜阵列、透镜阵列、光扩散板、背光等适当的部件。

[0232] 实施例

[0233] 以下记载本发明的实施例,但本发明的实施方式不限于这些实施例。

[0234] <T_g:玻璃化转变温度>

[0235] T_g使用TA INSTRUMENTS制造的动态粘弹性测定装置RSAIII在以下的测定条件下进行测定。

[0236] 样品样品:宽度10mm、长度30mm、

[0237] 夹头距离:20mm、

[0238] 测定模式:以拉伸、频率:1Hz、升温速度:5℃/分钟进行动态粘弹性的测定,作为tanδ的峰顶温度T_g采用。

[0239] <透明保护膜的透湿度>

[0240] 透湿度的测定中,基于JIS Z0208的透湿度试验(杯法)进行测定。将切割为直径60mm的样品设置于放入有约15g的氯化钙的透湿杯中,放入温度40℃、湿度90%R.H.的恒温机中,测定在放置24小时前后氯化钙的重量增加,由此求出透湿度(g/m²/24h)。

[0241] <透明保护膜>

[0242] 作为透明保护膜,将厚度80μm的三醋酸纤维素膜(TAC)(SP值23.3、透湿度560g/m²/24h)在不进行皂化、电晕处理等的情况下使用(以下,将未进行皂化、电晕处理等的TAC也称为“未处理TAC”)。此外,作为透明保护膜,将厚度40μm的丙烯酸系膜(SP值22.2、透湿度70g/m²/24h)在不进行皂化、电晕处理等的情况下使用(以下将未进行皂化、电晕处理等的丙烯酸系膜也称为“未处理丙烯酸系膜”)。

[0243] <活性能量射线>

[0244] 作为活性能量射线,使用紫外线(封入镓的金属卤化物灯)照射装置:Fusion UV Systems, Inc公司制造Light HAMMER10、灯泡:V形灯泡、峰值照度:1600mW/cm²、累计照射量1000/mJ/cm²(波长380~440nm)。需要说明的是,紫外线的照度使用Solatell公司制造的Sola-Check系统来测定。

[0245] (活性能量射线固化型胶粘剂组合物的制备)

[0246] 实施例1~9、比较例1~2

[0247] 根据表2记载的配合表,将各成分混合,在50℃下搅拌1小时,得到实施例1~9、比较例1~2的活性能量射线固化型胶粘剂组合物。表中的数值表示将组合物总量设为100重量%时的重量%。需要说明的是,在实施例4中,如果将组合物总量换算为100重量%,则自由基聚合性化合物(A)为20.10重量%、自由基聚合性化合物(B)为58.29重量%、自由基聚合性化合物(C)为20.10重量%、光自由基聚合性引发剂(通式(2))为1.51重量%。

[0248] 基于下述条件对该胶粘剂组合物的相容性进行评价。使用的各成分如下所述。

[0249] (1) 自由基聚合性化合物(A)

[0250] HEAA(羟乙基丙烯酰胺)、SP值29.6、均聚物的T_g 123℃、兴人公司制造

[0251] N-MAM-PC(N-羟甲基丙烯酰胺)、SP值31.5、均聚物的T_g 150℃、笠野兴产公司制造

[0252] (2) 自由基聚合性化合物(B)

[0253] ARONIX M-220(三丙二醇二丙烯酸酯)、SP值19.0、均聚物的T_g69℃、东亚合成公司制造

[0254] (3) 自由基聚合性化合物(C)

- [0255] ACMO (丙烯酸基吗啉)、SP值22.9、均聚物的Tg 150℃、兴人公司制造
- [0256] ワスマー2MA (N-甲氧基甲基丙烯酸胺)、SP值22.9、均聚物的Tg99℃、笠野兴产公司制造
- [0257] (4) 自由基聚合性化合物(D)
- [0258] 2HEA (2-羟乙基丙烯酸酯)、SP值25.5、均聚物的Tg-15℃、三菱丽阳公司制造
- [0259] (5) 具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)
- [0260] AAEM (2-乙酰乙酰氧基乙基甲基丙烯酸酯)、SP值 $20.23 (\text{MJ}/\text{M}^3)^{1/2}$ 、均聚物的Tg 9℃、日本合成化学公司制造
- [0261] (6) 具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F)
- [0262] KAYACURE DETX-S (DETX-S) (二乙基噻吨酮)、日本化药公司制造
- [0263] (7) 光聚合引发剂(通式(2)所示的化合物)(J)
- [0264] IRGACURE907 (IRG907) (2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮)、BASF公司制造
- [0265] (8) 光产酸剂(G)
- [0266] CPI-100P (以三芳基铈六氟磷酸盐作为主要成分的有效成分50%的碳酸亚丙酯溶液)、San-Apro公司制造
- [0267] (9) 含有烷氧基、环氧基中的任意一种的化合物(H)
- [0268] デナコールEX-611 (山梨醇聚缩水甘油基醚)、长濑化成公司制造
- [0269] ニカレジンS-260 (羟甲基化三聚氰胺)、日本Carbide (カーバイト) 工业公司制造
- [0270] KBM-5103 (3-丙烯酸氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制造
- [0271] (10) 具有氨基的硅烷偶联剂(I)
- [0272] KBM-603 (γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制造
- [0273] KBM-602 (γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制造
- [0274] KBE-9103 (3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基丁叉基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙烷胺)、信越化学工业公司制造
- [0275] (薄型偏振膜X的制作及使用该薄型偏振膜X的偏振膜1的制作)
- [0276] 为了制作薄型偏振膜X,首先,将在非晶性PET基材上形成有24 μm 厚的PVA层的层叠体通过拉伸温度为130℃的空中辅助拉伸生成拉伸层叠体,接着,将拉伸层叠体通过染色生成着色层叠体,进一步将着色层叠体通过拉伸温度为65度的硼酸水中拉伸而使总拉伸倍率为5.94倍的方式与非晶性PET基材一体地拉伸而生成包含10 μm 厚的PVA层的光学膜层叠体。可以使通过这样的两阶段拉伸而形成在非晶性PET基材上的PVA层的PVA分子进行高次取向,通过染色而吸附的碘以多碘离子络合物的形式沿一个方向进行高次取向而生成构成高功能偏振膜Y、包含厚度10 μm 的PVA层的光学膜层叠体。然后,在该光学膜层叠体的薄型偏振膜X(水分率2.0%)的表面上,使用MCD涂布机(富士机械公司制造)(单元形状:蜂窝状、凹版辊线数:1000根/英寸、旋转速度140%/对生产线速),涂布实施例1~9、比较例1~2的活性能量射线固化型胶粘剂组合物使得厚度达到0.5 μm ,将作为透明保护膜的上述未处理TAC从胶粘剂涂布面贴合到单面上,照射上述紫外线而使实施例1~9、比较例1~2的活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化,然后,将非晶性PET基材剥离,在剥离后的表面上同样地涂布活性能量射线固化型胶粘剂组合物,从胶粘剂涂布面贴合未处理丙烯酸系膜。然后,照射

上述紫外线而使实施例1~9、比较例1~2的活性能量射线固化型胶粘剂组合物固化后,从贴合的透明保护膜侧,使用IR加热器加热至50℃,在70℃下进行3分钟的热风干燥,制作使用薄型偏振膜X的偏振膜。在线速度为25m/分钟的条件下进行贴合。基于下述条件对得到的各偏振膜的粘接力(对TAC和对丙烯酸系膜)、耐水性(温水浸渍试验)、耐久性(热冲击试验)和湿热耐久性进行评价。

[0277] (薄型偏振膜X的制作及使用该薄型偏振膜X的偏振膜2的制作)

[0278] 除了在偏振片的两面上使用未处理丙烯酸系膜作为保护膜以外,与偏振膜1同样地操作,得到偏振膜2。

[0279] <粘接力>

[0280] 将偏振膜切割为与偏振片的拉伸方向平行的方向为200mm、正交方向为20mm的大小,在透明保护膜(未处理TAC;SP值23.3、未处理丙烯酸系膜;SP值22.2)与偏振片(SP值32.8)之间,用割刀划出切口,将偏振膜贴合到玻璃板上。利用Tensilon拉伸试验仪以500mm/分钟的剥离速度沿90度方向将保护膜和偏振片剥离,测定其剥离强度。另外,通过ATR法测定剥离后的剥离面的红外吸收光谱,基于下述基准对剥离界面进行评价。

[0281] A:保护膜的內聚断裂

[0282] B:保护膜/胶粘剂层间的界面剥离

[0283] C:胶粘剂层/偏振片间的界面剥离

[0284] D:偏振片的內聚断裂

[0285] 上述基准中,A和D的粘接力在膜的凝聚力以上,因此表示粘接力非常优良。另一方面,B和C的保护膜/胶粘剂层(胶粘剂层/偏振片)界面的粘接力不足(粘接力差)。鉴于此,将为A或D时的粘接力记作○,将为A和B(同时产生“保护膜的內聚断裂”和“保护膜/胶粘剂层间的界面剥离”)或者A和C(同时产生“保护膜的內聚断裂”和“胶粘剂层/偏振片间的界面剥离”)时的粘接力记作△,将为B或C时的粘接力记作×。

[0286] <耐水性(温水浸渍试验)>

[0287] 将偏振膜切割为偏振片的拉伸方向为50mm、垂直方向为25mm的长方形。对将所述偏振膜在60℃的温水中浸渍6小时后的偏振片/透明保护膜间的剥离进行目视观察,基于下述基准进行评价。

[0288] ○:未确认到剥离

[0289] △:从端部产生了剥离,但未确认到中心部的剥离

[0290] ×:在前面产生了剥离

[0291] <耐久性(热冲击试验)>

[0292] 在偏振膜的偏振膜面上层叠粘合剂层,切割为偏振片的拉伸方向为200mm、垂直方向为400mm的长方形。在玻璃板上层压上述偏振膜,进行-40℃⇔85℃的热循环试验,对50次循环后的偏振膜进行目视观察,基于下述基准进行评价。

[0293] ○:未观察到裂纹的产生

[0294] △:产生了未贯穿偏振片的拉伸方向的裂纹(裂纹长度为200mm以下)

[0295] ×:产生了贯穿偏振片的拉伸方向的裂纹(裂纹长度为200mm)

[0296] <湿热耐久性>

[0297] 在偏振膜的丙烯酸系膜面上层叠粘合剂层,切割为偏振片的拉伸方向为200mm、垂

直方向为400mm的长方形,对偏振膜的端部实施强力端面处理。将该带有粘合剂层的偏振膜层压到无碱玻璃板上,在60℃、95%R.H的环境下处理1000小时后,对所得到的偏振膜进行目视观察,基于下述基准进行评价。

[0298] ○:未产生剥落

[0299] △:从偏振膜端部产生小于1mm的剥落

[0300] ×:从偏振膜端部产生1mm以上的剥落

[0301]

[表2]

	均聚物Tg	SP值	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1	比较例2
(A) HEAA	123℃	29.6	10.0	20.0	30.0	20.0	30.0	5.0	15.0	—	20.0	45.0	10.0
(A) N-MAM-PC	150℃	31.5	—	—	—	—	—	—	—	20.0	—	—	—
(B) アロニックスM-220	69℃	19	78.0	58.0	38.0	58.0	63.0	63.0	58.0	58.0	58.0	8.0	18.0
(C) ACMO	150℃	22.9	10.0	20.0	30.0	20.0	5.0	30.0	15.0	20.0	—	45.0	10.0
(C) デスマ-2MA	99℃	22.9	—	—	—	—	—	—	—	—	20.0	—	—
(D) 2HEA	-15℃	23.8	—	—	—	—	—	—	10.0	—	—	—	60.0
(F) KAVACURE DETX-S			0.5	0.5	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(I) IRGACURE 907			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
胶粘剂固化物的Tg													
TAC粘接力													
丙烯酸类树脂粘接力													
偏振膜1 温水浸漬試験			△ (A・B)	○ (A)	○ (A)	△ (A・B)	○ (A)	○ (A)	○ (A)	△ (A・B)	△ (A・B)	○ (A)	○ (A)
偏振膜2 温水浸漬試験			○ (A・B)	○ (A)	○ (A)	○ (A・B)	○ (A)	○ (A)	○ (A・B)	○ (A・C)	○ (A・C)	○ (A)	○ (A)
偏振膜1 湿热耐久性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
偏振膜2 湿热耐久性			○	○	△	○	○	○	△	○	○	×	×
偏振膜1 热冲击試験			○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×
偏振膜2 热冲击試験			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0302] 实施例10～24

[0303] 根据表3记载的配合表,将各成分混合,在50℃下搅拌1小时,通过与实施例1～9同

样的方法,得到实施例10~24的活性能量射线固化型胶粘剂组合物。表中的数值表示将组合物总量设为100重量%时的重量%。在与上述测定条件相同的条件下对得到的各偏振膜的粘接力、耐水性(温水浸渍试验)、耐久性(热冲击试验)进行评价。关于温水浸渍后的粘接力(耐水性评价),在下述测定条件进行测定。

[0304] 实施例10A和11A

[0305] 在涂布工序前对偏振片的两面(与透明保护膜贴合的面)进行电晕处理,除此以外,使用与实施例10和11同样的活性能量射线固化型胶粘剂组合物来制造偏振膜,进行与实施例10和11同样的评价。

[0306] <温水浸渍后的粘接力(耐水性评价)>

[0307] 将偏振膜切割为与偏振片的拉伸方向平行的方向为200mm、正交方向为15mm的大小,在透明保护膜(丙烯酸系树脂膜)与偏振片之间,用割刀划出切口,将偏振膜贴合到玻璃板上。将所述偏振膜在40℃的温水中浸渍2小时后,在取出后30分钟以内(非干燥状态下),利用Tensilon拉伸试验仪以300mm/分钟的剥离速度沿90度方向将保护膜和偏振片剥离,测定其剥离强度(N/15mm)。

[0308] 将剥离强度为0.5N/15mm以上的情况记作○,将剥离强度为0.3N/15mm以上且低于0.5N/15mm的情况记作△,将剥离强度低于0.3N/15mm的情况记作×。

[0309]

[3 卷]

[illegible]

[0310] 由表3的结果可知,在(A)~(D)成分的基础上在具有脱氢作用的自由基聚合引发剂(F)的存在下含有具有活性亚甲基的自由基聚合性化合物(E)的胶粘剂组合物的固化物在温水浸渍后的粘接力非常高,耐水性优良。