



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102033355 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201010298793. 1

(22) 申请日 2010. 09. 29

(30) 优先权数据

2009-233156 2009. 10. 07 JP

2010-104117 2010. 04. 28 JP

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 太田阳介 竹厚流 永安智

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335(2006. 01)

G02B 5/30(2006. 01)

C09J 133/08(2006. 01)

C09J 133/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101508875 A, 2009. 08. 19,

CN 1740256 A, 2006. 03. 01,

CN 1490372 A, 2004. 04. 21,

CN 101313043 A, 2008. 11. 26,

US 6630975 B1, 2003. 10. 07,

CN 101046572 A, 2007. 10. 03,

审查员 申红胜

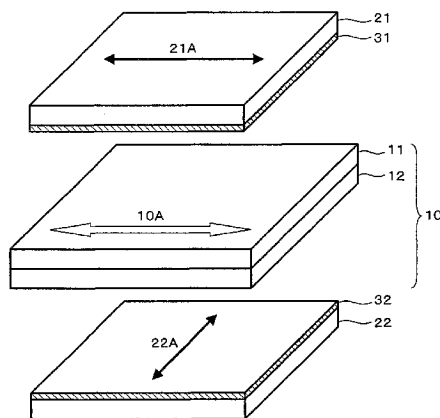
权利要求书2页 说明书26页 附图2页

(54) 发明名称

液晶面板

(57) 摘要

本发明提供在液晶单元 (10) 的一面经由第一粘合剂层 (31) 以吸收轴 (21A) 与液晶单元的长边 (10A) 平行的方式粘贴第一偏振片 (21)、在液晶单元 (10) 的另一面经由第二粘合剂层 (32) 以吸收轴 (22A) 与第一偏振片的吸收轴 (21A) 正交的方式粘贴第二偏振片 (22) 而成的液晶面板。粘合剂层 (31、32) 的至少一层由粘合剂组合物形成, 所述粘合剂组合物在将 (甲基) 丙烯酸烷基酯 80 ~ 96 重量%、含芳香环单体 3 ~ 15 重量% 及含极性官能团 0. 1 ~ 5 重量% 共聚且重均分子量为 100 万 ~ 200 万、分子量分布为 3 ~ 7 的丙烯酸树脂 (A) 100 重量份中含有交联剂 (B) 0. 01 ~ 5 重量份, 该粘合剂层的凝胶分率设定为 60 ~ 99 重量%。本发明的液晶面板是在液晶单元的两面分别经由粘合剂层贴合有一对偏振片, 即使进行大型化也可以抑制拔白。



1. 一种液晶面板,其具备:

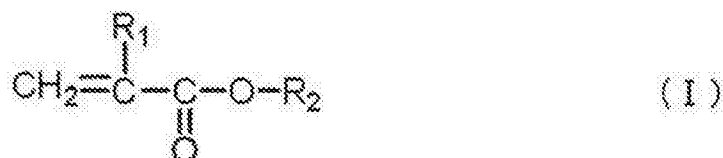
长方形的液晶显示用玻璃单元、

在所述玻璃单元的一面经由第一粘合剂层、以吸收轴与所述玻璃单元的长边平行的方式粘贴的第一偏振片、和

在所述玻璃单元的另一面经由第二粘合剂层、以吸收轴与所述第一偏振片的吸收轴正交的方式粘贴的第二偏振片,

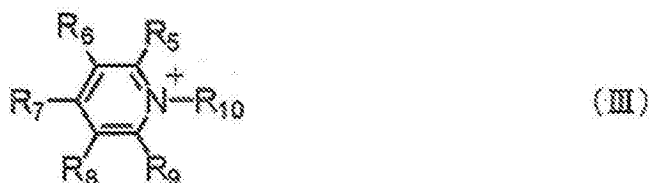
所述第一粘合剂层及所述第二粘合剂层中的至少一方由含有 (A) 丙烯酸树脂 100 重量份、(B) 交联剂 0.01 ~ 5 重量份以及 (D) 离子性化合物的粘合剂组合物形成,该粘合剂层具有 60 ~ 99 重量%的凝胶分率,

所述 (A) 丙烯酸树脂通过将含有 (A-1) 下式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸烷基酯 80 ~ 96 重量%、(A-2) 分子内具有 1 个烯性双键和至少 1 个芳香环的不饱和单体 3 ~ 15 重量%及 (A-3) 具有极性官能团的不饱和单体 0.1 ~ 5 重量%的单体混合物进行共聚来得到,重均分子量 M_w 在 100 万 ~ 200 万的范围,用重均分子量 M_w 相对于数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 表示的分子量分布在 3 ~ 7 的范围,



式中, R_1 表示氢原子或甲基, R_2 表示可以用碳数 1 ~ 10 的烷氧基取代的碳数 1 ~ 14 的烷基,

所述 (D) 离子性化合物包含下式 (III) 表示的吡啶鎓系阳离子,



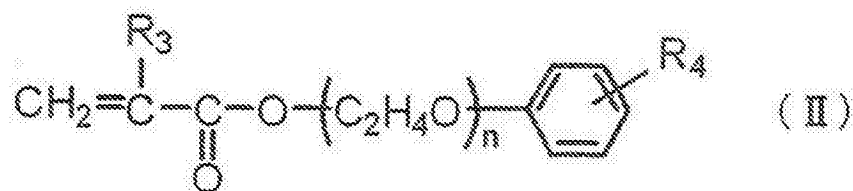
式中, $\text{R}_5 \sim \text{R}_9$ 分别独立地表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基, R_{10} 表示碳数 1 ~ 16 的烷基。

2. 如权利要求 1 所述的液晶面板,其中,

所述第一粘合剂层及所述第二粘合剂层均由含有所述丙烯酸树脂 (A) 100 重量份、所述交联剂 (B) 0.01 ~ 5 重量份以及 (D) 离子性化合物的粘合剂组合物形成,该粘合剂层具有 60 ~ 99 重量%的凝胶分率。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶面板,其中,

所述不饱和单体 (A-2) 为下式 (II) 表示的含芳香环 (甲基) 丙烯酸化合物,



式中, R_3 表示氢原子或甲基, n 表示 1 ~ 8 的整数, R_4 表示氢原子、烷基、芳烷基或芳基。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶面板, 其中,
所述不饱和单体 (A-3) 具有从游离羧基、羟基、氨基及环氧环所构成的组中选择的至少 1 种极性官能团。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶面板, 其中,
所述交联剂 (B) 含有异氰酸酯系化合物。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶面板, 其中,
所述粘合剂组合物还含有 (C) 硅烷系化合物 0.03 ~ 1 重量份。

7. 如权利要求 1 所述的液晶面板, 其中,
所述不饱和单体 (A-2) 为权利要求 3 所述的式 (II) 表示的含芳香环 (甲基) 丙烯酸化合物, 式中的 n 为 2 以上。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶面板, 其中,
所述第一偏振片及所述第二偏振片中的至少一方的构成为保护膜 / 偏光膜 / 保护膜。

9. 如权利要求 8 所述的液晶面板, 其中,
夹持所述偏光膜的 2 张保护膜中位于远离液晶显示用玻璃单元的一侧的膜, 面内相位差值为 0 ~ 20nm 且厚度方向相位差值为 20 ~ 80nm, 由乙酸钠纤维素系树脂构成, 位于液晶显示用玻璃单元侧的膜, 面内相位差值为 30 ~ 80nm 且厚度方向相位差值为 80 ~ 250nm, 由乙酸钠纤维素系树脂构成。

10. 如权利要求 8 所述的液晶面板, 其中,
夹持所述偏光膜的 2 张保护膜中位于远离液晶显示用玻璃单元的一侧的膜, 面内相位差值为 0 ~ 20nm 且厚度方向相位差值为 20 ~ 80nm, 由乙酸钠纤维素系树脂构成, 位于液晶显示用玻璃单元侧的膜, 面内相位差值为 0 ~ 10nm 且厚度方向相位差值为 -25 ~ 25nm, 由乙酸钠纤维素系树脂构成。

11. 如权利要求 8 所述的液晶面板, 其中,
夹持所述偏光膜的 2 张保护膜中位于远离液晶显示用玻璃单元的一侧的膜由乙酸钠纤维素系树脂构成, 位于液晶显示用玻璃单元侧的膜由环烯烃系树脂构成。

液晶面板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶面板,所述液晶单元在液晶显示用玻璃单元的两面分别经由粘合剂层粘贴有偏振片。

背景技术

[0002] 偏振片安装于液晶显示装置并被广泛使用,在偏光膜的两面层压透明保护膜,在至少一张保护膜的表面形成粘合剂层,在该粘合剂层上粘贴有剥离膜的状态下流通。另外,在偏光膜的两面贴合有保护膜的状态的偏振片上层压相位差膜,也会在该相位差膜侧粘贴粘合剂层/剥离膜。在对液晶单元的贴合前,从这些偏振片剥下剥离膜,经由露出的粘合剂层与液晶显示用玻璃单元贴合,做成液晶面板,进一步组装入背光等,做成液晶显示装置。这样在液晶显示用玻璃单元上贴合有偏振片的状态的液晶面板被暴露于高温时,作用于偏振片的残留应力的分布变得不均匀,在偏振片的外周部发生应力集中,其结果,会产生在黑显示时外周部变白的被称为拔白的现象(也被称为“漏光”)或产生色斑。因此,要求抑制这种拔白或色斑。

[0003] 作为其对策之一,在 JP-2007-138056-A 中公开有通过使含芳香环单体与丙烯酸烷基酯共聚、将得到的树脂的重均分子量 M_w 相对于数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 所表示的分子量分布扩展为 10~50、从而抑制漏光的技术。通过使用这种粘合剂层,虽然漏光减少,但是不一定可以说充分,另外,分子量分布广,由此,在高温条件下产生起泡。

[0004] 另一方面,液晶面板在置于高温或高温高湿条件下或重复加热和冷却时,有时随着偏振片的尺寸变化在粘合剂层中产生起泡、或偏振片和粘合剂层之间或粘合剂层和液晶单元之间产生浮起或剥落等。因此,也要求不产生这种不良、耐久性优异。另外,在将带粘合剂的偏振片贴合于液晶显示用玻璃单元而做成液晶面板时,存在任何不良时,一旦剥下该偏振片后会再次重新贴合新的膜,也要求在该剥离时粘合剂层随着偏振片而剥下,在玻璃单元上不残留粘合剂、不产生模糊等的所谓的再加工性优异。

[0005] 另外,在 JP-2010-66756-A 中公开有使以丙烯酸 2-甲氧基乙酯为代表例的(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯与以丙烯酸丁酯为代表例的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚而成丙烯酸树脂,将所得的丙烯酸树脂与离子性化合物、特别是在室温下为固体的离子性化合物组合而做成粘合剂层、将其设置于光学膜,由此,对该粘合剂层赋予抗静电性、特别是经时稳定性优异的抗静电性。

发明内容

[0006] 本发明的课题在于,提供一种液晶面板,所述液晶面板在液晶显示用玻璃单元的两面分别经由粘合剂层贴合有一对偏振片,即使进行大型化,也可以抑制拔白。

[0007] 本发明人等为了解决所述的课题,进行了潜心研究,结果发现,在显示画面为长方形的液晶显示用玻璃单元的两面,分别经由粘合剂层贴合第一偏振片及第二偏振片,在第一偏振片的吸收轴与所述玻璃单元的长边平行、第二偏振片的吸收轴与所述第一偏振片的

吸收轴正交的用于大型液晶显示装置的液晶面板中,通过对所述粘合剂层施以改良,可以有效地抑制拔白,得到耐久性也优异的液晶面板,而且,该粘合剂层为偏振片的再加工性也优异的粘合剂层,直至完成了本发明。具体发现,由在丙烯酸树脂中配合有规定量的交联剂得到的物质构成该粘合剂层是有效的,所述丙烯酸树脂以(甲基)丙烯酸烷基酯为主要成分,含有来自具有极性官能团的不饱和单体的结构单元,同时含有规定量的来自分子内具有芳香环的不饱和单体的结构单元,分子量分布窄。

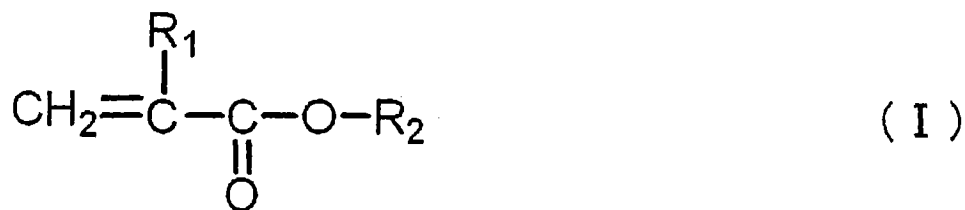
[0008] 即,本发明涉及的液晶面板具备:作为长方形的液晶显示用玻璃单元、在该玻璃单元的一面经由第一粘合剂层并按照吸收轴与所述玻璃单元的长边平行的方式粘贴的第一偏振片、和在所述玻璃单元的另一面经由第二粘合剂层并按照吸收轴与所述第一偏振片的吸收轴正交的方式粘贴的第二偏振片,其中,所述第一粘合剂层及所述第二粘合剂层中的至少一层由含有以下所示的(A)丙烯酸树脂及(B)交联剂的粘合剂组合物形成,该粘合剂层具有60~99重量%的凝胶分率。

[0009] (A)通过使含有下述(A-1)、(A-2)以及(A-3)的单体混合物进行共聚而得到且重均分子量Mw在100万~200万的范围、由重均分子量Mw相对于数均分子量Mn之比的Mw/Mn表示的分子量分布在3~7的范围的丙烯酸树脂100重量份、以及

[0010] (B)交联剂0.01~5重量份。

[0011] 所述(A-1):下式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯80~96重量%,

[0012]



[0013] (式中,R₁表示氢原子或甲基,R₂表示可以用碳数1~10的烷氧基取代的碳数1~14的烷基。);

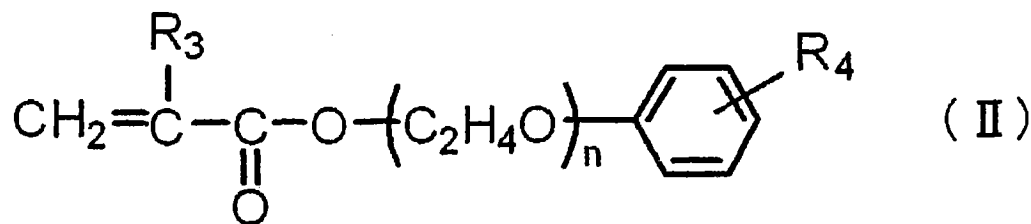
[0014] 所述(A-2):分子内具有1个烯性双键和至少1个芳香环的不饱和单体(以下有时称为“含芳香环单体”)3~15重量%;

[0015] 所述(A-3):具有极性官能团的不饱和单体(以下有时称为“含极性官能团单体”)0.1~5重量%。

[0016] 这样,在本发明中,通过由含有丙烯酸树脂(A)以及交联剂(B)的粘合剂组合物形成用于将配置于液晶显示用玻璃单元的两面的第一偏振片及第二偏振片分别粘贴于玻璃单元的第一粘合剂层及第二粘合剂层中的至少一层,且将其凝胶分率设定为规定范围,可以有效地抑制拔白,所述丙烯酸树脂(A)由含有上述式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯(A-1)、含芳香环单体(A-2)及含极性官能团单体(A-3)的单体混合物通过共聚来得到,但在抑制拔白方面,进一步优选由满足上述要件的粘合剂组合物形成上述第一粘合剂层及第二粘合剂层双方、且满足上述的凝胶分率。

[0017] 在这些液晶面板中,所述含芳香环单体(A-2)优选为下式(II)表示的含芳香环(甲基)丙烯酸化合物。

[0018]



[0019] 式中, R_3 表示氢原子或甲基, n 表示 1 ~ 8 的整数, R_4 表示氢原子、烷基、芳烷基或芳基。

[0020] 另外, 在这些各液晶面板中, 所述含极性官能团单体 (A-3) 优选具有游离羧基、羟基、氨基或环氧基作为极性官能团。

[0021] 而且, 在这些各液晶面板中, 构成粘合剂组合物的交联剂 (B) 优选含有异氰酸酯系化合物。特别是在含极性官能团单体 (A-3) 具有从由上述的游离羧基、羟基、氨基及环氧基构成的组中选择的至少 1 种极性官能团时, 作为交联剂 (B), 优选至少使用异氰酸酯系化合物。

[0022] 而且, 用于形成本发明中规定的粘合剂层的含有所述丙烯酸树脂 (A) 及交联剂 (B) 的粘合剂组合物, 可以含有 (C) 硅烷系化合物 0.03 ~ 1 重量份。在含有所述丙烯酸树脂 (A) 及交联剂 (B) 或进一步含有 (C) 硅烷系化合物的粘合剂组合物中, 也可以含有 (D) 离子性化合物, 赋予抗静电性。特别是同时发现: 所述含芳香环单体 (A-2) 为上述式 (II) 表示的含芳香环 (甲基) 丙烯酸化合物、式中的 n 为 2 以上时, 对拔白的抑制更有效, 如果在含有共聚有该单体的丙烯酸树脂的粘合剂组合物中配合离子性化合物, 则可以在维持高的拔白防止效果的情况赋予抗静电性。

[0023] 在这些各液晶面板中, 第一偏振片及第二偏振片的构成可以分别为保护膜 / 偏光膜 / 保护膜, 特别优选至少一个偏振片为该层构成。

[0024] 在这样的具有保护膜 / 偏光膜 / 保护膜的层构成的偏振片中, 在一个优选的方式中, 关于在夹持偏光膜的 2 张保护膜中位于远离液晶显示用玻璃单元的一侧的膜, 面内相位差值为 0 ~ 20nm 且厚度方向相位差值为 20 ~ 80nm, 且由乙酸纤维素系树脂构成; 关于位于液晶显示用玻璃单元侧的膜, 面内相位差值为 30 ~ 80nm 且厚度方向相位差值为 80 ~ 250nm, 其由乙酸纤维素系树脂构成。在其它优选的方式中, 关于在夹持偏光膜的 2 张保护膜中位于远离液晶显示用玻璃单元的一侧的膜, 面内相位差值为 0 ~ 20nm 且厚度方向相位差值为 20 ~ 80nm, 且由乙酸纤维素系树脂构成; 关于位于液晶显示用玻璃单元侧的膜, 面内相位差值为 0 ~ 10nm 且厚度方向相位差值为 -25 ~ 25nm, 且由乙酸纤维素系树脂构成。另外, 在另一个优选的方式中, 关于在夹持偏光膜的 2 张保护膜中位于远离液晶显示用玻璃单元的一侧的膜, 由乙酸纤维素系树脂构成, 关于位于液晶显示用玻璃单元侧的膜, 由环烯烃系树脂构成。

[0025] 在本发明中, 在液晶显示用玻璃单元的两面分别经由粘合剂层贴合一对偏振片、该一对偏振片以交叉尼科尔状态即以各自的吸收轴正交的方式进行粘贴、且一个偏振片以其吸收轴与所述玻璃单元的长边平行的方式配置的液晶面板中, 通过将用于形成粘合剂层的丙烯酸树脂 (A) 设定为含有规定量的由含芳香环单体 (A-2) 导入的单元的共聚物, 且将其重均分子量 M_w 及分子量分布 (M_w/M_n) 设定为特定范围, 可以防止不均匀的应力分布引起的光学缺陷, 抑制拔白。

[0026] 另外,通过将粘合剂层的凝胶分率设定为 60 ~ 99 重量%的范围,可以改良粘合剂层的耐久性,该液晶面板抑制进行了耐热、耐湿热、耐热冲击等试验时的外观变化。而且,就该液晶面板而言,在将偏振片经由上述粘合剂层贴合于液晶显示用玻璃单元后,在存在任何不良时,即使将偏振片与粘合剂层一起从玻璃单元剥离,在剥离后的玻璃单元的表面也很少产生糊残留或模糊,再加工性优异。

[0027] 该液晶面板在耐热条件下,粘合剂层吸收、缓和偏振片及玻璃单元的尺寸变化引起的应力,因此,减少局部的应力集中,抑制来自玻璃单元的粘合剂层的浮起或剥落等。

附图说明

[0028] 图 1 是表示本发明所述的液晶面板的层构成和轴角度的关系的分解立体图;

[0029] 图 2 是表示设有用于粘贴于液晶显示用玻璃单元的粘合剂层的偏振片的层构成的实例的剖面示意图。

[0030] [符号的说明]

[0031] 10.....液晶显示用玻璃单元(液晶单元)、

[0032] 11、12.....透明玻璃基板、

[0033] 10A...液晶显示用玻璃单元的长边、

[0034] 20...偏振片(与第一、第二无关)、

[0035] 21...第一偏振片、

[0036] 21A...第一偏振片的吸收轴、

[0037] 22...第二偏振片

[0038] 22A...第二偏振片的吸收轴、

[0039] 25...偏光膜、

[0040] 26、27...透明保护层、

[0041] 28...光学补偿膜(相位差膜)、

[0042] 29...层间粘合剂、

[0043] 30...对液晶单元的粘贴用粘合剂层(与第一、第二无关)、

[0044] 31...第一粘合剂层、

[0045] 32...第二粘合剂层。

具体实施方式

[0046] 下面,一边也适当参照添加的附图,一边对本发明进行详细说明。图 1 以分解立体图表示本发明所述的液晶面板的层构成和轴角度的关系。参照图 1,应用本发明的液晶面板是在显示面为长方形的液晶显示用玻璃单元 10(以下,有时简称为“液晶单元”或简称为“玻璃单元”)的一面经由第一粘合剂层 31 粘贴第一偏振片 21,在液晶单元 10 的另一面经由第二粘合剂层 32 粘贴第二偏振片 22。这些一对偏振片 21、22 以成为交叉尼科尔状态的方式、即以两者的吸收轴 21A、22A 正交的方式进行配置,且第一偏振片 21 以其吸收轴 21A 与液晶单元 10 的长边 10A 平行的方式配置。因此,第二偏振片 22 以其吸收轴 22A 与液晶单元 10 的长边 10A 垂直(与液晶单元 10 的短边平行)的方式配置。

[0047] 用于将第一偏振片 21 粘贴于液晶单元 10 的第一粘合剂层 31 及用于将第二偏振

片 22 粘贴于液晶单元 10 的第二粘合剂层 32 中的至少一方,由相对于特定的丙烯酸树脂 (A) 100 重量份含有交联剂 (B) 0.01 ~ 5 重量份的粘合剂组合物形成,且使粘合剂层的凝胶分率为 60 ~ 99 重量%。

[0048] 已发现:对这样的、第一偏振片 21 以其吸收轴 21A 与液晶单元 10 的长边 10A 平行 (0°) 的方式配置、第二偏振片 22 以其吸收轴 22A 与液晶单元 10 的长边 10A 垂直 (90°) 的方式配置的液晶面板,应用由本发明中规定的粘合剂组合物形成的粘合剂层是特别有效的。通过由上述特定的粘合剂组合物形成配置在液晶单元 10 的两面的粘合剂层 31、32 中的至少一方,且使凝胶分率为特定范围,显现出所期望的效果,但如前所述,从抑制拔白的观点考虑,优选以这样的物质构成配置在液晶单元 10 的两面的粘合剂层 31、32 双方。

[0049] 下面,对构成本发明的液晶面板的各构件,从液晶显示用玻璃单元 10 起依次进行说明。

[0050] [液晶显示用玻璃单元]

[0051] 液晶显示用玻璃单元 10 由 2 张透明玻璃基板 11、12 构成,其间夹持有液晶 (图示省略)。密封于在 2 张玻璃基板 11、12 之间的液晶根据其取向方式,有扭曲向列 (Twisted Nematic:TN)、垂直取向 (Vertical Alignment:VA)、横电场 (In-Plane Switching:IPS) 等各种方式。本发明中如果一对偏振片在液晶单元的上下配置为交叉尼科尔状态、且一个偏振片的吸收轴与玻璃单元的长边平行地配置,则可以用于任一方式的液晶单元。虽图示省略,但在透明玻璃基板 11、12 的液晶层侧,还配置用于使液晶取向的取向膜、为了控制该取向而用于接通 - 断开电压的透明电极,如果是彩色显示,则也配置彩色滤光片等。

[0052] 构成液晶单元 10 的基板 11、12 可以应用钠钙玻璃、低碱玻璃、无碱玻璃等,特别优选使用无碱玻璃或低碱玻璃。

[0053] [粘合剂层 (粘合剂组合物)]

[0054] 下面,对用于形成粘合剂层 31、32 的粘合剂组合物进行说明。该粘合剂组合物基本上含有丙烯酸树脂及交联剂而构成。在本发明中,在液晶单元 10 的两面,由在前述特定的共聚物且重均分子量 M_w 及分子量分布 (M_w/M_n) 在规定范围的丙烯酸树脂 (A) 中配合有规定量交联剂 (B) 的粘合剂组合物,分别形成用于粘贴第一偏振片的第一粘合剂层 31 及用于粘贴第二偏振片的第二粘合剂层 32 中的至少一方,且使粘合剂层的凝胶分率为 60 ~ 99 重量%。下面对构成该粘合剂组合物的各成分进行说明。

[0055] <丙烯酸树脂 (A)>

[0056] 在本发明的液晶面板中,用于形成粘合剂层 31、32 的粘合剂组合物中所使用的丙烯酸树脂 (A),以来自上述式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的结构单元为主要成分,除所述的来自 (甲基) 丙烯酸烷基酯的结构单元之外,还含有来自含芳香环单体的结构单元及来自含极性官能团单体的结构单元。在此, (甲基) 丙烯酸是指可以为丙烯酸或甲基丙烯酸的任一种,此外, (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酰基等中的“ (甲基) ”也为同样的意思。

[0057] 在成为丙烯酸树脂 (A) 的主要结构单元的上述式 (I) 中, R_1 为氢原子或甲基, R_2 为碳数 1 ~ 14 的烷基。 R_2 表示的烷基中,各基团中的氢原子可以被碳数 1 ~ 10 的烷氧基取代。

[0058] 在式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (A-1) 中,作为 R_2 为非取代烷基的 (甲基)

丙烯酸烷基酯,具体例示:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正辛酯及丙烯酸月桂酯之类的直链状的丙烯酸烷基酯;丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸异辛酯之类的支链状的丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正辛酯及甲基丙烯酸月桂酯之类的直链状的甲基丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯及甲基丙烯酸异辛酯之类的支链状的甲基丙烯酸烷基酯等。

[0059] 其中,优选丙烯酸正丁酯,具体而言,在构成丙烯酸树脂(A)的所有单体中,优选丙烯酸正丁酯为 50 重量%以上且满足与上述的(甲基)丙烯酸烷基酯(A-1)有关的规定。

[0060] 作为 R_2 为被烷氧基取代的烷基、即烷氧基烷基时的式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯,具体例示:丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基甲酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯等。

[0061] 这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用,此外,可以使用不同的多个(甲基)丙烯酸烷基酯进行共聚。

[0062] 分子内具有 1 个烯性双键和至少 1 个芳香环的不饱和单体(含芳香环单体)(A-2),优选具有(甲基)丙烯酰基作为含有烯性双键的基团的不饱和单体。作为其实例,可以列举:(甲基)丙烯酸苄酯、新戊二醇苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等,优选为上述式(II)表示的含芳香环(甲基)丙烯酸化合物。

[0063] 在表示含芳香环(甲基)丙烯酸化合物的上述式(II)中, R_4 为烷基时,其碳数可以为 1~9 左右, R_4 为芳烷基时,其碳数为 7~11 左右,另外, R_4 为芳基时,其碳数可以为 6~10 左右。作为碳数 1~9 的烷基,可列举:甲基、丁基、壬基等,作为碳数为 7~11 的芳烷基,可列举:苄基、苯乙基、萘甲基等,另外,作为碳数 6~10 的芳基,可列举:苯基、甲苯基、萘基等。

[0064] 作为具体的式(II)的含芳香环(甲基)丙烯酸化合物,可以列举:(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-苯氧基乙氧基)乙酯、环氧乙烷改性壬基苯酚的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-(邻苯基苯氧基)乙酯等。这些含芳香环单体既可以分别单独使用,也可以组合使用不同的多个含芳香环单体。其中,(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯[在上述式(II)中, $R_4 = H$ 、 $n = 1$ 的化合物 1]、(甲基)丙烯酸 2-(邻苯基苯氧基)乙酯[在上述式(II)中, $R_4 = \text{邻苯基}$ 、 $n = 1$ 的化合物]或(甲基)丙烯酸 2-(2-苯氧基乙氧基)乙酯[在上述式(II)中, $R_4 = H$ 、 $n = 2$ 的化合物],优选用作构成丙烯酸树脂(A)的含芳香环单体(A-2)之一。

[0065] 在含极性官能团单体(A-3)中,极性官能团可以为游离羧基、羟基、氨基、以环氧环为主的杂环基等。含极性官能团单体优选为具有极性官能团的(甲基)丙烯酸系化合物。作为其实例,可以列举:丙烯酸、甲基丙烯酸及 β -羧乙基丙烯酸酯之类的具有游离羧基的不饱和单体;(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-或 3-氯-2-羟基丙酯及二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯之类的具有羟基的不饱和单体;丙烯酰基吗啉、乙烯基己内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、己内酯改性丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸 3,4-环氧基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯及 2,5-二氢呋喃之类的具有杂环基的不饱和单体;N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯之类的具有与杂环不同的氨基的不饱和单体等。

[0066] 极性官能团优选为游离羧基、羟基、氨基或环氧环。这些含极性官能团单体既可以分别单独使用,也可以使用不同的多个含极性官能团单体。

[0067] 其中,优选将具有羟基的不饱和单体用作构成丙烯酸树脂(A)的含极性官能团单体(A-3)之一。另外,除具有羟基的不饱和单体之外,并用具有其它极性官能团的不饱和单体、例如具有游离羧基的不饱和单体也是有效的。

[0068] 在丙烯酸树脂(A)中,来自上述式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯(A-1)的结构单元设定为80~96重量%,但优选为82重量%以上,另外优选为94重量%以下。来自含芳香环单体(A-2)的结构单元设定为3~15重量%,但优选为5重量%以上,进一步优选为7重量%以上,尤其优选为8重量%以上,另外优选为13重量%以下,进一步优选为11重量%以下,尤其优选为10重量%以下。来自含极性官能团单体(A-3)的结构单元设定为0.1~5重量%,优选为0.5重量%以上,另外优选为3重量%以下。

[0069] 本发明中所使用的丙烯酸树脂(A),可以含有来自与上面说明的式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯(A-1)、含芳香环单体(A-2)及含极性官能团单体(A-3)不同的单体的结构单元。作为它们的实例,可以列举:来自分子内具有脂环式结构的(甲基)丙烯酸酯的结构单元、来自苯乙烯系单体的结构单元、来自乙烯基系单体的结构单元、来自分子内具有多个(甲基)丙烯酰基的单体的结构单元等。

[0070] 所谓脂环式结构,是指形成环的碳数通常为5以上、优选为5~7左右的环烯烃结构。作为具有脂环式结构的丙烯酸酯的具体例,可以列举:丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸四氢双环戊二烯酯、丙烯酸环十二烷基酯、丙烯酸甲基环己酯、丙烯酸三甲基环己酯、丙烯酸叔丁基环己酯、 α -乙氧基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己基苯酯等,作为具有脂环式结构的甲基丙烯酸酯的具体例,可以列举:甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢双环戊二烯酯、甲基丙烯酸环十二烷基酯、甲基丙烯酸甲基环己酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、甲基丙烯酸环己基苯酯等。

[0071] 作为苯乙烯系单体的具体例,除苯乙烯之外,可以列举:甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、三乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、庚基苯乙烯及辛基苯乙烯之类的烷基苯乙烯;氟苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯及碘苯乙烯之类的卤代苯乙烯;进而可以举出硝基苯乙烯、乙酰基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、二乙氧基苯等。

[0072] 作为乙烯基单体的具体例,可以列举:乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯及月桂酸乙烯酯之类的脂肪酸乙烯酯;氯乙烯或溴乙烯之类的卤乙烯;偏氯乙烯之类的偏卤乙烯;乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮及乙烯基呋唑之类的含氮芳香族乙烯基化合物;丁二烯、异戊二烯及氯丁烯之类的共轭二烯单体;进而可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0073] 作为分子内具有多个(甲基)丙烯酰基的单体的具体例,可以列举:1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯及三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯之类的分子内具有2个(甲基)丙烯酰基的单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯之类的分子内具有3个(甲基)丙烯酰基的单体等。

[0074] 如上所述的与式(I)表示的(甲基)丙烯酸烷基酯(A-1)、含芳香环单体(A-2)及

含极性官能团单体 (A-3) 不同的单体可以分别单独使用或 2 种以上组合使用。在粘合剂所使用的丙烯酸树脂 (A) 中, 来自与 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (A-1)、含芳香环单体 (A-2) 及含极性官能团单体 (A-3) 不同的单体的结构单元, 其含量相对于该树脂的不挥发成分 100 重量份, 通常为 0 ~ 10 重量份的比例。

[0075] 构成粘合剂组合物的树脂成分可以含有 2 种以上如上所述的含有来自式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (A-1)、含芳香环单体 (A-2) 及含极性官能团单体 (A-3) 的结构单元的丙烯酸树脂。另外, 在本发明中规定的丙烯酸树脂 (A) 中, 可以混合使用与其不同的丙烯酸树脂、例如具有来自式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯的结构单元且不含有极性官能团的丙烯酸树脂等。含有来自式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (A-1)、含芳香环单体 (A-2) 及含极性官能团单体 (A-3) 的结构单元的丙烯酸树脂 (A), 优选在所有丙烯酸树脂中为 80 重量%以上, 进一步优选为 90 重量%以上。

[0076] 将含有式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (A-1)、含芳香环单体 (A-2) 及含极性官能团单体 (A-3) 的单体混合物进行共聚而得到的丙烯酸树脂 (A), 采用利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 的标准聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 在 100 万 ~ 200 万的范围的丙烯酸树脂。标准聚苯乙烯换算的重均分子量为 100 万以上时, 高温高湿下的胶粘性提高, 在液晶单元和粘合剂层之间产生浮起或剥离的可能性倾向于降低, 而且, 再加工性倾向于提高, 因此优选。另外, 该重均分子量为 200 万以下时, 即使粘贴于该粘合剂层的偏振片的尺寸变化, 粘合剂层也追随于该尺寸变化进行变动, 因此, 在液晶单元的边缘部的明亮度和中心部的明亮度之间没有差异, 存在抑制拔白或色斑的倾向, 因此优选。

[0077] 重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 所表示的分子量分布, 设定为 3 ~ 7 的范围。通过将分子量分布 M_w/M_n 设定为 3 ~ 7 的范围, 即使在液晶面板或液晶显示装置暴露于高温的情况下, 也可以防止产生拔白等不良情况。

[0078] 另外, 上述丙烯酸树脂 (A) 为了显现粘合性, 优选其玻璃化转变温度在 -10°C ~ -60°C 的范围。树脂的玻璃化转变温度一般可以利用差示扫描热量计进行测定。

[0079] 构成粘合剂组合物的丙烯酸树脂 (A), 可以利用例如溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法等公知的各种方法来制造。在该丙烯酸树脂的制造中, 通常使用聚合引发剂。聚合引发剂相对于用于制造丙烯酸树脂的全部单体的总计 100 重量份, 使用 0.01 ~ 5 重量份左右。

[0080] 作为聚合引发剂, 可以使用热聚合引发剂或光聚合引发剂。作为光聚合引发剂, 可以列举例如: 4-(2-羟基乙氧基) 苯基 (2-羟基-2-丙基) 酮等。作为热聚合引发剂, 可以列举例如: 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双 (2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双 (2-环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮双 (2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双 (2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮双 (2-甲基丙酸酯) 及 2,2'-偶氮双 (2-羟甲基丙腈) 之类的偶氮系化合物; 月桂基过氧化物、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、异丙苯过氧化氢、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二丙酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯及 (3,5,5-三甲基己酰基) 过氧化物之类的有机过氧化物; 过硫酸钾、过硫酸铵及过氧化氢之类的无机过氧化物等。另外, 并用过氧化物和还原剂的氧化还原系引发剂等也可以用作聚合引发剂。

[0081] 作为丙烯酸树脂的制造方法, 在上面所示的方法中, 优选溶液聚合法。

[0082] 在举出溶液聚合法的具体例进行说明时,可以举出将目标单体及有机溶剂混合,在氮气气氛下添加热聚合引发剂,在 40 ~ 90℃左右、优选 60 ~ 80℃左右下搅拌 3 ~ 10 小时左右的方法。另外,为了控制反应,可以将单体或热聚合引发剂连续或间歇地添加于聚合中,或在溶解于有机溶剂的状态下添加。在此,作为有机溶剂,例如可以使用甲苯或二甲苯之类的芳香族烃类;乙酸乙酯或乙酸丁酯之类的酯类;丙醇或异丙醇之类的脂肪族醇类;丙酮、甲基乙基酮及甲基异丁酮之类的酮类等。

[0083] < 交联剂 (B) >

[0084] 在如上所述的丙烯酸树脂 (A) 中配合交联剂 (B),做成粘合剂组合物。交联剂 (B) 为与丙烯酸树脂 (A) 中的特别是来自含极性官能团单体 (A-3) 的结构单元反应、使丙烯酸树脂交联的化合物。具体例示:异氰酸酯系化合物、环氧系化合物、氮丙啶系化合物、金属螯合剂系化合物等。其中,异氰酸酯系化合物、环氧系化合物及氮丙啶系化合物在分子内具有至少 2 个可以与丙烯酸树脂 (A) 中的极性官能团反应的官能团。

[0085] 异氰酸酯系化合物为分子内具有至少 2 个异氰酸酯基 (-NCO) 的化合物,可以列举例如:甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯等。另外,使这些异氰酸酯系化合物与甘油或三羟甲基丙烷之类的多元醇反应得到的加成物及异氰酸酯化合物的二聚物、三聚物等也可以成为用于粘合剂的交联剂。也可以混合使用 2 种以上的异氰酸酯系化合物。

[0086] 环氧系化合物为分子内具有至少 2 个环氧基的化合物,可列举例如:双酚 A 型环氧树脂、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺、1,3-二(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷等。也可以混合使用 2 种以上的环氧系化合物。

[0087] 氮丙啶系化合物为分子内具有至少 2 个也称为吡丙啶的由 1 个氮原子和 2 个碳原子构成的 3 元环的骨架的化合物,可列举例如:二苯基甲烷-4,4'-双(1-氮丙啶甲酰胺)、甲苯-2,4-双(1-氮丙啶甲酰胺)、三亚乙基三聚氰胺、间苯二甲酰基双-1-(2-甲基氮丙啶)、三-1-氮丙啶基膦氧化物、六亚甲基-1,6-双(1-氮丙啶甲酰胺)、三羟甲基丙烷三-β-氮丙啶基丙酸酯、四羟甲基甲烷三-β-氮丙啶基丙酸酯等。

[0088] 作为金属螯合物化合物,可列举在例如铝、铁、铜、锌、锡、钛、镍、锑、镁、钒、铬及锆之类的多元金属中配位有乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯的化合物等。

[0089] 在这些交联剂中,优选使用使异氰酸酯系化合物、尤其是苯二甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯或它们的异氰酸酯系化合物与甘油或三羟甲基丙烷之类的多元醇反应生成的加成物或这些异氰酸酯化合物的二聚物或三聚物等、将这些异氰酸酯系化合物混合成的物质等。含极性官能团单体 (A-3) 具有从游离羧基、羟基、氨基及环氧环中选择的极性官能团时,作为交联剂 (B) 的至少一个,特别优选使用异氰酸酯系化合物。作为在上述中优选的异氰酸酯系化合物,可列举:甲苯二异氰酸酯、使甲苯二异氰酸酯与多元醇反应生成的加成物、甲苯二异氰酸酯的二聚物及甲苯二异氰酸酯的三聚物;以及六亚甲基二异氰酸酯、使六亚甲基二异氰酸酯与多元醇反应生成的加成物、六亚甲基二异氰酸酯的二聚物及六亚甲基二异氰酸酯的三聚物。

[0090] 关于交联剂 (B) 的含量,相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份为 0.01 ~ 5 重量份的比例。交联剂 (B) 的配合量优选相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份为 0.1 ~ 5 重量份左右,进一步优选为 0.2 ~ 3 重量份左右。相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份的交联剂 (B) 的量为 0.01 重量份以上、特别为 0.1 重量份以上时,粘合剂层的耐久性倾向于提高,因此优选,另外,当其为 5 重量份以下时,液晶面板的拔白变得不显著,因此优选。

[0091] < 构成粘合剂组合物的其它成分 >

[0092] 为了使粘合剂层和玻璃单元的密合性提高,优选在用于形成本发明中的粘合剂层的粘合剂组合物中含有硅烷系化合物 (C),尤其优选在配合交联剂之前的丙烯酸树脂中含有硅烷系化合物 (C)。

[0093] 作为硅烷系化合物 (C),可列举例如:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、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甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-环氧丙氧基丙基乙氧基二甲基硅烷等。可以使用 2 种以上的硅烷系化合物 (C)。

[0094] 硅烷系化合物 (C) 可以是有机硅低聚物型的物质。将有机硅低聚物以(单体)-(单体)共聚物的形式表示时,可列举例如如下的物质。

[0095] 3-巯基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-巯基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、及 3-巯基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物之类的含巯基丙基的共聚物;

[0096] 巯基甲基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、巯基甲基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、巯基甲基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物及巯基甲基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物之类的含巯基甲基的共聚物;

[0097] 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、及 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、及 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物之类的含甲基丙烯酰氧基丙基的共聚物;

[0098] 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、及 3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物之类的含丙烯酰氧基丙基的共聚物;

[0099] 乙烯基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、乙烯基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅

烷共聚物、乙烯基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、乙烯基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、乙烯基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、乙烯基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、乙烯基甲基二乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、及乙烯基甲基二乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物之类的含乙烯基的共聚物；

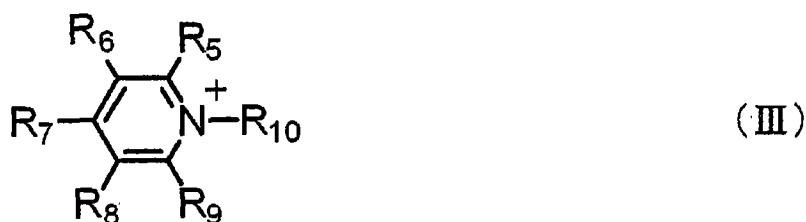
[0100] 3-氨基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、及3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物之类的含氨基的共聚物等。

[0101] 这些硅烷系化合物 (C) 多数情况下为液体。关于粘合剂组合物中的硅烷系化合物 (C) 的配合量,相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份 (使用 2 种以上时为其总计量),通常以 0.01 ~ 10 重量份左右、优选 0.03 ~ 1 重量份的比例使用。相对于丙烯酸树脂 (A) 的不挥发成分 100 重量份的硅烷系化合物的量为 0.01 重量份以上、特别为 0.03 重量份以上时,粘合剂层和玻璃单元的密合性提高,因此优选。另外,其量为 10 重量份以下、特别为 1 重量份以下时,存在抑制从粘合剂层渗出硅烷系化合物的倾向,因此优选。

[0102] 在用于形成本发明中的粘合剂层的粘合剂组合物中也可以含有作为抗静电剂的离子性化合物 (D)。特别是在构成丙烯酸树脂 (A) 的含芳香环单体 (A-2),为上述式 (II) 表示的含芳香环 (甲基) 丙烯酸化合物、在式 (II) 中的 n 为 2 以上时,对拔白的抑制更有效,通过在含有该单体共聚而成的丙烯酸树脂的粘合剂组合物中配合离子性化合物 (D),可以在维持高的拔白防止效果的同时赋予良好的抗静电性。在此所说的离子性化合物,为以阳离子和阴离子的组合存在的化合物,阳离子及阴离子可以分别为无机离子,也可以为有机离子,但从与丙烯酸树脂 (A) 的相溶性的观点考虑,优选阳离子及阴离子的至少一方为含有有机基团的离子性化合物。

[0103] 如果举出构成离子性化合物的阳离子的例子,有锂离子、下式 (III) 表示的吡啶鎓系阳离子、下式 (IV) 表示的季铵阳离子等。

[0104]



[0105] 式 (III) 中, $\text{R}_5 \sim \text{R}_9$ 分别独立地表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基, R_{10} 表示碳数 1 ~ 16 的烷基；

[0106] 式 (IV) 中, R_{11} 表示碳数 1 ~ 12 的烷基, R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 分别独立地表示碳数 6 ~

12 的烷基。

[0107] 上述式 (III) 表示的吡啶鎓系阳离子的总碳数为 6 以上,但从与丙烯酸树脂 (A) 的相溶性的观点考虑,其中优选总碳数为 8 以上,尤其优选为 10 以上。另外,优选该总碳数为 36 以下、进一步优选为 30 以下。在式 (III) 表示的吡啶鎓系阳离子中,与吡啶环的 4- 位的碳原子键合的 R_7 为烷基、与吡啶环的其它碳原子键合的 R_5 、 R_6 、 R_8 及 R_9 分别为氢原子的阳离子,为优选的阳离子之一。作为式 (III) 表示的吡啶鎓系阳离子的具体例,可以列举如下的阳离子。

- [0108] N- 甲基 -4- 己基吡啶鎓阳离子、
- [0109] N- 丁基 -4- 甲基吡啶鎓阳离子、
- [0110] N- 丁基 -2,4- 二乙基吡啶鎓阳离子、
- [0111] N- 丁基 -2- 己基吡啶鎓阳离子、
- [0112] N- 己基 -2- 丁基吡啶鎓阳离子、
- [0113] N- 己基 -4- 甲基吡啶鎓阳离子、
- [0114] N- 己基 -4- 乙基吡啶鎓阳离子、
- [0115] N- 己基 -4- 丁基吡啶鎓阳离子、
- [0116] N- 辛基 -4- 甲基吡啶鎓阳离子、
- [0117] N- 辛基 -4- 乙基吡啶鎓阳离子、
- [0118] N- 辛基吡啶鎓阳离子等。

[0119] 上述式 (IV) 表示的铵阳离子为四烷基铵阳离子,从与丙烯酸树脂 (A) 的相溶性的观点考虑,该四烷基铵阳离子优选总碳数为 20 以上,进一步优选为 22 以上。另外,优选该总碳数为 36 以下,进一步优选为 30 以下。作为式 (IV) 表示的四烷基铵阳离子的具体例,可列举如下的阳离子。

- [0120] 四己基铵阳离子、
- [0121] 四辛基铵阳离子、
- [0122] 三丁基甲基铵阳离子、
- [0123] 三己基甲基铵阳离子、
- [0124] 三辛基甲基铵阳离子、
- [0125] 三癸基甲基铵阳离子、
- [0126] 三己基乙基铵阳离子、
- [0127] 三辛基乙基铵阳离子等。

[0128] 另一方面,举出构成离子性化合物的阴离子的实例时,有如下的阴离子。

- [0129] 氯阴离子 $[Cl^-]$ 、
- [0130] 溴阴离子 $[Br^-]$ 、
- [0131] 碘阴离子 $[I^-]$ 、
- [0132] 四氯铝酸根阴离子 $[AlCl_4^-]$ 、
- [0133] 七氯二铝酸根阴离子 $[Al_2Cl_7^-]$ 、
- [0134] 四氟硼酸根阴离子 $[BF_4^-]$ 、
- [0135] 六氟磷酸根阴离子 $[PF_6^-]$ 、
- [0136] 高氯酸根阴离子 $[ClO_4^-]$ 、

- [0137] 硝酸根阴离子 $[\text{NO}_3^-]$ 、
- [0138] 乙酸根阴离子 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、
- [0139] 三氟乙酸根阴离子 $[\text{CF}_3\text{COO}^-]$ 、
- [0140] 甲烷磺酸根阴离子 $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ 、
- [0141] 三氟甲烷磺酸根阴离子 $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ 、
- [0142] 双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 、
- [0143] 双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、
- [0144] 三(三氟甲烷磺酰基)甲烷化物阴离子 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、
- [0145] 六氟砷酸根阴离子 $[\text{AsF}_6^-]$ 、
- [0146] 六氟锑酸根阴离子 $[\text{SbF}_6^-]$ 、
- [0147] 六氟铌酸根阴离子 $[\text{NbF}_6^-]$ 、
- [0148] 六氟钽酸根阴离子 $[\text{TaF}_6^-]$ 、
- [0149] (多)氢氟氟酸根阴离子 $[\text{F}(\text{HF})_n]^-$ (n 为 1 ~ 3 左右)、
- [0150] 硫氰酸根阴离子 $[\text{SCN}]^-$ 、
- [0151] 双氰胺阴离子 $[(\text{CN})_2\text{N}]^-$ 、
- [0152] 全氟丁烷磺酸根阴离子 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-]$ 、
- [0153] 双(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺阴离子 $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、
- [0154] 全氟丁酸根阴离子 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-]$ 、
- [0155] (三氟甲烷磺酰基)(三氟甲烷羰基)酰亚胺阴离子 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}]^-$ 等。
- [0156] 离子性化合物的具体例可以从上述的阳离子和阴离子的组合中适当选择。作为具体的阳离子和阴离子的组合的离子性化合物,可列举如下的化合物。
- [0157] 锂双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0158] 锂双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0159] 锂六氟磷酸盐、
- [0160] 锂碘化物(碘化钾)、
- [0161] N-甲基-4-己基吡啶鎓双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0162] N-丁基-2-甲基吡啶鎓双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0163] N-己基-4-甲基吡啶鎓双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0164] N-辛基-4-甲基吡啶鎓双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0165] N-甲基-4-己基吡啶鎓双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0166] N-丁基-2-甲基吡啶鎓双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0167] N-己基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0168] N-辛基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0169] N-甲基-4-己基吡啶鎓六氟磷酸盐、
- [0170] N-丁基-2-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐、
- [0171] N-己基-4-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐、
- [0172] N-辛基-4-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐、
- [0173] N-甲基-4-己基吡啶鎓高氯酸盐、
- [0174] N-丁基-2-甲基吡啶鎓高氯酸盐、

- [0175] N-己基-4-甲基吡啶鎓高氯酸盐、
- [0176] N-辛基-4-甲基吡啶鎓高氯酸盐、
- [0177] 四己基铵双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0178] 三丁基甲基铵双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0179] 三己基甲基铵双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0180] 三辛基甲基铵双(氟磺酰基)酰亚胺、
- [0181] 四己基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0182] 三丁基甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0183] 三己基甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0184] 三辛基甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、
- [0185] 四己基铵六氟磷酸盐、
- [0186] 三丁基甲基铵六氟磷酸盐、
- [0187] 三己基甲基铵六氟磷酸盐、
- [0188] 三辛基甲基铵六氟磷酸盐、
- [0189] 四己基铵高氯酸盐、
- [0190] 三丁基甲基铵高氯酸盐、
- [0191] 三己基甲基铵高氯酸盐、
- [0192] 三辛基甲基铵高氯酸盐等。

[0193] 这些离子性化合物可以分别单独使用或与其它 1 种以上组合使用。在配合离子性化合物 (D) 时,关于其量,相对于丙烯酸树脂 (A) 100 重量份通常为 0.5 ~ 8 重量份,优选为 0.8 ~ 4 重量份。

[0194] 在以上说明的粘合剂组合物中,可以进一步配合交联催化剂、耐气候稳定剂、增粘剂 (tackifier)、增塑剂、软化剂、染料、颜料、无机填料、丙烯酸树脂以外的树脂等。在粘合剂中配合紫外线固化性化合物,在粘合剂层形成后照射紫外线而使其固化,由此形成更硬的粘合剂层也是有用的。另外,如果在粘合剂中与交联剂一起配合交联催化剂,则可以通过短时间的熟化制备粘合剂层,有时在得到的带粘合剂的偏振片中可以抑制在偏振片和粘合剂层之间产生浮起或剥落、或抑制粘合剂层内起泡,再加工性也更良好。作为交联催化剂,可以列举例如:六亚甲基二胺、乙二胺、聚吡丙啶、六亚甲基四胺、二乙亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、三亚甲基二胺、聚胺树脂及三聚氰胺之类的胺系化合物等。在粘合剂中配合胺系化合物作为交联催化剂时,作为交联剂,优选异氰酸酯系化合物。

[0195] 构成粘合剂的这些各成分,可以根据需要在溶解于溶剂的状态下与作为必需成分的丙烯酸树脂 (A) 及交联剂 (B) 混合,做成粘合剂组合物。

[0196] 通过将粘合剂组合物交联化来形成粘合剂层。作为形成粘合剂层的具体方法,可以举出在适当的基材上涂敷粘合剂组合物、将其干燥的方法。

[0197] (粘合剂层的凝胶分率)

[0198] 在本发明中,如前所说,使粘合剂层的凝胶分率为 60 ~ 99 重量%。粘合剂层的凝胶分率为 60 重量%以上时,粘合剂层的耐久性提高,因此优选,另外,该凝胶分率为 99 重量%以下时,容易制造,因此优选。在此,凝胶分率为按照以下的 (1) ~ (4) 测定的值。

[0199] (1) 将约 8cm × 约 8cm 的面积 of 的粘合剂层和约 10cm × 约 10cm 的由 SUS304 构成的

金属网（将其重量设定为 W_m ）进行贴合。

[0200] (2) 称量由上述 (1) 得到的贴合物的重量, 将该重量设定为 W_s , 接着, 以包入粘合剂层的方式折叠 4 次, 并用订书机 (stapler) 钉在一起后进行称量, 并将该重量设定为 W_b 。

[0201] (3) 将上述 (2) 中由订书机钉在一起的网放入玻璃容器, 并加入乙酸乙酯 60mL 进行浸渍后, 将该玻璃容器在室温下保管 3 天。

[0202] (4) 从玻璃容器中取出网, 在 120℃ 下干燥 24 小时后进行称量, 将该重量设定为 W_a , 并基于下式计算凝胶分率。

[0203] 凝胶分率 (重量%) = $[\{W_a - (W_b - W_s) - W_m\} / (W_s - W_m)] \times 100$

[0204] 粘合剂层的凝胶分率例如可以通过作为粘合剂组合物的有效成分的丙烯酸树脂 (A) 的种类或交联剂 (B) 的量进行调整。具体而言, 如果增多丙烯酸树脂 (A) 中的含极性官能团单体 (A-3) 的量或增多粘合剂组合物中的交联剂 (B) 的量, 则凝胶分率升高, 因此, 通过含极性官能团单体和 / 或交联剂的量调整凝胶分率即可。就含极性官能团单体 (A-3) 而言, 关于丙烯酸树脂 (A) 中的来自该含极性官能团单体 (A-3) 的结构单元的量, 通过与构成丙烯酸树脂 (A) 的其它成分的组合、进一步通过与交联剂的种类及量组合, 以凝胶分率为上述范围的方式从 0.1 ~ 5 重量% 的范围选择并调整即可。另一方面, 就交联剂 (C) 的量而言, 优选从 0.1 ~ 5 重量% 左右的范围, 结合丙烯酸树脂的种类, 选择交联剂的相对于构成粘合剂层的丙烯酸树脂的不挥发成分 100 重量份 (使用 2 种以上时为其总计量) 的配合量。

[0205] 偏振片 21、22 上的粘合剂层 31、32 可以利用以下方法设置, 即, 所述方法例如为: 在剥离膜上涂敷上述粘合剂组合物而形成粘合剂层, 使得到的粘合剂层贴合于偏振片 21、22 的表面的方法; 在偏振片 21、22 上涂敷粘合剂组合物而形成粘合剂层, 在该粘合剂面上贴合剥离膜而进行保护的方法等。在此使用的剥离膜可以由以含有例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚芳酯等各种透明树脂构成的膜为基材、在该基材的与粘合剂层的接合面上实施如有机硅处理之类的脱模处理的膜构成。

[0206] 对粘合剂层 31、32 的厚度没有特别限定, 通常优选为 30 μm 以下, 另外, 优选为 10 μm 以上, 进一步优选为 15 ~ 25 μm 。

[0207] 在粘合剂层的厚度为 30 μm 以下时, 高温高湿下的胶粘性提高, 在玻璃单元和粘合剂层之间发生浮起或剥落的可能性倾向于降低, 而且, 再加工性倾向于提高, 因此优选, 另外, 该厚度为 10 μm 以上时, 即使贴合于此的偏振片的尺寸发生变化, 粘合剂层也追随于该尺寸变化而变动, 因此, 在液晶单元的边缘部的明亮度和中心部的明亮度之间没有差异, 存在抑制拔白或色斑的倾向, 因此优选。目前使用的粘贴于液晶显示用玻璃单元的粘合剂层的厚度将 25 μm 作为标准, 但在本发明中, 即便将该厚度设定为 20 μm 以下, 也发挥足以作为粘合剂层的性能。

[0208] 设有本发明中规定的粘合剂层的偏振片, 在粘贴于液晶单元并做成液晶面板后, 在存在某些不良情况而将该偏振片从液晶单元剥离时, 粘合剂层随着偏振片而剥离, 在与粘合剂层相接的液晶单元的表面几乎不产生模糊或糊残留等, 因此, 容易在剥离后的液晶单元上再次重新贴合带粘合剂层的偏振片。即, 所谓的再加工性优异。

[0209] [偏振片]

[0210] 图 1 所示的第一偏振片 21 及第二偏振片 22 分别含有: 透过在垂直地入射于其表

面的光中具有某种振动面的直线偏振光、吸收具有与其正交的振动面的直线偏振光的偏光膜而构成。所述的偏光膜通常使聚乙烯醇系树脂膜吸附由碘或二色性有机染料构成的二色性色素并使其取向而制造。偏光膜其本身为了使二色性色素取向而高度地拉伸,因此容易断裂。因此,通常在如上所述的偏光膜的至少一面设置透明保护层而成为偏振片。

[0211] 图 2 以剖面模式图示出适合用于本发明的设有用于在液晶单元粘贴的粘合剂层的偏振片的层构成的实例。在图 2 中,为了表示图 1 所示的第一偏振片 21 及第二偏振片 22 双方,对偏振片附加参照符号 20。另外,为了表示图 1 所示的第一粘合剂层 31 及第二粘合剂层 32 双方,对用于向液晶单元的贴合的粘合剂层附加参照符号 30。第一偏振片 21 及第二偏振片 22 既可以相同的层构成,也可以不同的层构成。

[0212] 偏振片 20 的一个方式如图 2(A) 所示,在偏光膜 25 的两面设有透明保护层 26、27,在粘贴于其液晶单元的面(在图示的实例中为透明保护层 27 的外面)设有液晶单元粘贴用的粘合剂层 30。其它的方式如图 2(B) 所示,在偏光膜 25 的两面设有透明保护层 26、27,在其成为液晶单元侧的面(在图示的实例中为透明保护层 27 的外面)层压有以相位差膜为代表例的光学补偿膜 28,在该光学补偿膜 28 的外侧设有向液晶单元的粘贴用粘合剂层 30。此时,透明保护层 27 和光学补偿膜 28 的贴合通常使用层间粘合剂 29。

[0213] 偏振片 20 的另一个方式如图 2(C) 所示,在偏光膜 25 的一面设有透明保护层 26,在该状态下直接贴合于液晶单元时,在偏光膜 25 的另一面设有向液晶单元的粘贴用粘合剂层 30。另一个其它方式如图 2(D) 所示,在偏光膜 25 的一面设有透明保护层 26,在另一面经由层间粘合剂 29 层压有以相位差膜为代表例的光学补偿膜 28,在该光学补偿膜 28 的外侧设有向液晶单元的粘贴用粘合剂层 30。

[0214] 透明保护层 26、27 例如也可以利用树脂的涂敷来形成,但一般而言,大多通过经由胶粘剂贴合保护膜来构成。作为保护膜,可以使用例如:纤维素系树脂膜、烯烃系树脂膜、环烯烃系树脂膜、丙烯酸系树脂膜、聚酯系树脂膜等各种树脂膜。

[0215] 在使用纤维素系树脂膜作为保护膜时,优选将纤维素的至少一部分进行了乙酸酯化的乙酸纤维素系树脂。可列举例如:三乙酸纤维素、二乙酸纤维素、乙酸丙酸纤维素等。这种乙酸纤维素系树脂可以使用适当的市售品。作为优选的树脂膜,可列举例如:由富士胶片株式会社销售的“FUJITAC TD80”、“FUJITAC TD80UF”及“FUJITAC TD80UZ”、由柯尼卡美能达 Opto 株式会社销售的“KC8UX2M”及“KC8UY”(均为商品名)。

[0216] 环烯烃系树脂可以为例如以降冰片烯或四环十二碳烯(别名为二甲桥八氢萘)或它们的衍生物为代表的具有环烯烃的单体单元的热塑性的树脂,除了可以为上述环烯烃的开环聚合物或使用了 2 种以上的环烯烃的开环聚合物的氢化物之外,还可以为环烯烃和链状烯烃或具有乙烯基的芳香族化合物的加成共聚物。另外,可以导入极性基团。

[0217] 作为市售的热塑性环烯烃系树脂,例如有:由 JSR 株式会社销售的“ARTON(アトロン)”、由日本 zeon 株式会社销售的“ZEONEX(ゼオネックス)”及“ZEONOR(ゼオノア)”、由德国的 TOPAS ADVANCEDPOLYMERS GmbH 生产、在日本由聚塑料株式会社销售的“TOPAS”、由三井化学株式会社销售的“APEL”等(均为商品名)。

[0218] 在将这种环烯烃系树脂进行制膜而做成膜时,制膜适当使用溶剂浇铸法或熔融挤压法等公知的制膜方法。制膜成的环烯烃系树脂膜或经进一步进行拉伸并赋予相位差的环烯烃系树脂膜也被市售。例如有由 JSR 株式会社销售的“ARTON FILM”、由日本 zeon 株式

会社销售的“Zeonor film”、由积水化学工业株式会社销售的“エスシーナ”及“SCA40”等（均为商品名），可以优选使用这些树脂膜。

[0219] 如前所述，在偏光膜的至少一面，通常在参照图 1 至少成为远离液晶单元 10 的一侧的表面，层压如上所述的保护膜。

[0220] 如图 2(A) 所示，在偏光膜 25 的成为液晶单元侧的面上，可以经由胶粘剂层压透明保护层 27，而且，如图 2(B) 所示，也可以在其外侧经由层间粘合剂 29 贴合光学补偿膜 28。另外，如图 2(C) 所示，可以在该面直接形成向液晶单元的粘贴用粘合剂层 30，或如图 2(D) 所示，经由层间粘合剂 29 贴合光学补偿膜 28。在此，直接贴合于液晶单元 10 的粘合剂层 30 优选由前面说明的本发明中规定的粘合剂组合物形成，用于在保护膜 27 上贴合光学补偿膜 28 或在偏光膜 25 上贴合光学补偿膜 28 的层间粘合剂 29，可以由其以外的粘合剂组合物形成。为了在保护膜 27 或偏光膜 25 上粘贴光学补偿膜 28 而使用的层间粘合剂 29，例如可以由除了没有共聚含芳香环单体 (A-2) 之外在按照上面说明的丙烯酸树脂中配合有交联剂的丙烯酸系粘合剂组合物形成。

[0221] 在图 1 所示的液晶面板中，第一偏振片 21 及第二偏振片 22 中的至少一方的构成优选设定为如图 2(A) 所示的保护膜 26/ 偏光膜 25/ 保护膜 27。

[0222] 从设置表面处理层的容易性及光学特性的观点考虑，配置在偏光膜 25 的远离液晶单元的一侧的保护膜 26，优选由以三乙酸纤维素膜为代表的乙酸纤维素系树脂膜构成。尤其是面内相位差值 R_o 在 $0 \sim 20\text{nm}$ 的范围、厚度方向相位差值 R_{th} 在 $20 \sim 80\text{nm}$ 的范围的乙酸纤维素系树脂膜，可以利用溶剂浇铸法直接制造，因此，为配置在远离液晶单元的一侧的优选的保护膜之一。

[0223] 在此，关于示出光学各向异性的膜，在将面内的滞相轴方向的折射率设定为 n_x 、面内与滞相轴方向正交的方向（进相轴方向）的折射率设定为 n_y 、厚度方向的折射率设定为 n_z 、而且将厚度设定为 d 时，面内相位差值 R_o 及厚度方向相位差值 R_{th} 用以下的式 (5) 及 (6) 定义。

$$[0224] \quad R_o = (n_x - n_y) \times d \quad (5)$$

$$[0225] \quad R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d \quad (6)$$

[0226] 另外，在一般的液晶显示装置中，为了得到优异的显示性能，如图 2 的 (B) 及 (D) 所示，优选在偏振片 20 的液晶单元侧配置光学补偿膜 28，或使图 2(A) 所示的实例中的偏振片 20 的成为液晶单元侧的保护膜 27 自身具有相位差等，而赋予补偿功能。光学补偿膜、被赋予了相位差的保护膜中的相位差值，可以根据液晶的模式或作为目的的画质等任意选择适当的值。

[0227] 例如，在对偏振片赋予相对于垂直取向 (VA) 方式的液晶显示装置的补偿功能时，光入射侧偏振片的配置在液晶单元侧的保护膜及光出射侧偏振片的配置在液晶单元侧的保护膜中的至少一方优选兼备相位差膜的功能。此时，兼备相位差膜的功能的保护膜在面内存在滞相轴及进相轴。滞相轴和进相轴为分别在面内正交的关系。

[0228] 对 VA 模式的液晶单元赋予有效的补偿功能时，光入射侧偏振片及光出射侧偏振片各自的位于液晶单元侧的保护膜 27 中的至少一方，优选面内相位差值 R_o 在 $30 \sim 80\text{nm}$ 、而且厚度方向相位差值 R_{th} 在 $80 \sim 250\text{nm}$ 的范围。另外，此时优选配置成具有相位差的保护膜 27 的滞相轴方向与所贴合的偏光膜 25 的吸收轴方向实质上为正交关系。进一步优选

由具有这种相位差值的膜构成在液晶单元的两面配置的偏振片各自的位于液晶单元侧的保护膜 27 双方。

[0229] 在用于粘贴在 VA 模式的液晶单元上的偏振片中,成为液晶单元侧的保护膜的面内相位差值 R_o 低于 30nm 时,偏光轴的视角补偿不充分,黑显示中的来自斜角的拔光(光抜け)增大,视场角倾向于变窄。另一方面,该值超过 80nm 时,相反,过度补偿视角,对拔光产生不良影响。另外,厚度方向相位差值 R_{th} 也与面内相位差值同样,当其过小时,对液晶层的视角补偿变得不充分,相反,当其过大时,存在成为过度补偿的状态的倾向。

[0230] 乙酸纤维素系树脂膜可以通过拉伸来赋予任意的相位差值。作为使适于 VA 模式的液晶单元的光学补偿的相位差显现的乙酸纤维素系树脂膜,市售有通过拉伸使双轴取向性的相位差显现的树脂膜。

[0231] 例如有由柯尼卡美能达 Opto 株式会社销售的“KC8UCR-5”、“KC4FR-T”、“KC4HR-T”等(均为商品名)。这种被赋予了相位差的乙酸纤维素系树脂膜,可以作为成为液晶单元侧的保护膜[图 2(A) 中的保护膜 27] 优选使用。

[0232] 另外,环烯烃系树脂也可以通过拉伸来赋予任意的相位差值。拉伸通常一边将膜从卷筒释放一边连续地进行,在加热炉中向卷筒的行进方向或向与行进方向正交的方向拉伸。加热炉的温度通常采用环烯烃系树脂的玻璃化转变温度附近至玻璃化转变温度 +100℃ 的范围。优选以与卷筒的行进方向正交的方向为主要拉伸轴的方式、即以横拉伸为主体进行拉伸。拉伸倍数在主要拉伸方向上通常为 1.1 ~ 6 倍左右,优选 1.1 ~ 3.5 倍。这种被赋予了相位差的环烯烃系树脂也可以作为成为液晶单元侧的保护膜[(图 2A) 中的保护膜 27] 优选应用。

[0233] 在 VA 模式的液晶面板中,在一个优选的方式中,图 1 所示的第一偏振片 21 及第二偏振片 22 中的至少一方为图 2A 所示的保护膜 26/ 偏光膜 25/ 保护膜 27 的构成。而且,在此时的进一步优选的一个方式中,夹持偏光膜 25 的 2 张保护膜中成为远离液晶单元的一侧的保护膜 26,面内相位差值 R_o 为 0 ~ 20nm,厚度方向相位差值 R_{th} 为 20 ~ 80nm,由乙酸纤维素系树脂构成,成为液晶单元侧的保护膜 27,面内相位差值 R_o 为 30 ~ 80nm,厚度方向相位差值 R_{th} 为 80 ~ 250nm,由乙酸纤维素系树脂构成。

[0234] 另一方面,在对偏振片赋予相对于横电场(IPS)模式的液晶单元有效的补偿功能时,光入射侧偏振片及光出射侧偏振片各自的位于液晶单元侧的保护膜中的至少一方,优选面内相位差值 R_o 在 0 ~ 10nm、厚度方向相位差值 R_{th} 在 -25 ~ 25nm 的范围,进一步更优选使用 R_{th} 几乎为零的实质上无取向的膜。进一步优选由具有这种相位差值的膜构成在液晶单元的两面配置的偏振片各自的位于液晶单元侧的保护膜双方。通过将面内相位差值 R_o 及厚度方向相位差值 R_{th} 设定为上述范围,可以进行倾斜方向的漏光量小且鲜明的显示。

[0235] 作为适于如上所述的 IPS 模式的补偿的膜,可以优选使用乙酸纤维素系树脂膜或环烯烃系树脂膜。市售有通过在乙酸纤维素系树脂中添加阻滞减轻剂而将厚度方向相位差值 R_{th} 设定为基本上为零的膜,例如有柯尼卡美能达 Opto 株式会社销售的“KC4UEW”、“KC4UESW”等(均为商品名)。控制这种相位差的乙酸纤维素系树脂膜,可以作为成为液晶单元侧的保护膜[图 2(A) 中的保护膜 27] 优选使用。

[0236] 另外,作为使面内相位差值 R_o 及厚度方向相位差值 R_{th} 极力降低的环烯烃系树脂膜,可以使用利用下述等方法制作的膜,即对于上述市售的环烯烃系树脂膜,利用热处理使

残留于膜的面内及厚度方向的变形得以缓和等方法。

[0237] 在 IPS 模式的液晶面板中,在一个优选的方式中,图 1 所示的第一偏振片 21 及第二偏振片 22 中的至少一方为图 2A 所示的保护膜 26/ 偏光膜 25/ 保护膜 27 的构成。在此时的进一步优选的一方式中,夹持偏光膜 25 的 2 张保护膜中成为远离液晶单元的一侧的保护膜 26,面内相位差值 R_o 为 $0 \sim 20\text{nm}$,厚度方向相位差值 R_{th} 为 $20 \sim 80\text{nm}$,由乙酸纤维素系树脂构成,成为液晶单元侧的保护膜 27,面内相位差值 R_o 为 $0 \sim 10\text{nm}$,厚度方向相位差值 R_{th} 为 $-25 \sim 25\text{nm}$,由乙酸纤维素系树脂构成。

[0238] 在将图 1 所示的第一偏振片 21 及第二偏振片 22 中至少一方的构成设定为图 2(A) 所示的保护膜 26/ 偏光膜 25/ 保护膜 27 时,在其它优选的方式中,成为远离液晶单元的一侧的保护膜 26 由乙酸纤维素系树脂构成,成为液晶单元侧的保护膜 27 由环烯烃系树脂构成。

[0239] 在光入射侧偏振片的液晶单元侧保护膜具有相位差时,另外在光出射侧偏振片的液晶单元侧保护膜具有相位差时,构成光入射侧偏振片的偏光膜和液晶单元侧保护膜、此外构成光出射侧偏振片的偏光膜和液晶单元侧保护膜,以偏光膜的吸收轴和保护膜的面内滞相轴成为大致平行关系或大致正交关系的方式配置即可。从生产率的方面考虑,特别优选以两者大致为正交关系的方式配置。即,由具有相位差的折射率各向异性膜构成光入射侧偏振片的液晶单元侧保护膜和 / 或光出射侧偏振片的液晶单元侧保护膜时,优选以横拉伸为主体的拉伸操作来制造,此时的滞相轴为卷筒状膜的宽度方向,因此,通过与卷筒状膜的长度方向(流动方向)为吸收轴的偏光膜进行卷筒对卷筒式贴合,偏光膜的吸收轴和保护膜的滞相轴成为正交关系。

[0240] 为了提高与偏光膜的胶粘性,乙酸纤维素系树脂膜通常被实施皂化处理。作为皂化处理,可以采用浸渍于氢氧化钠或氢氧化钾那样的碱的水溶液的方法。

[0241] 在用于偏振片的保护膜中,优选其厚度小,但当其过薄时,存在强度降低而加工性差的倾向,另外,当其过厚时,存在透明性降低或偏振片的重量变大的倾向。从这种观点考虑,就保护膜的厚度而言,在由环烯烃系树脂构成的保护膜的情况下,通常为 $5 \sim 200 \mu\text{m}$,优选为 $10 \sim 150 \mu\text{m}$,更优选为 $20 \sim 100 \mu\text{m}$,另外,在由乙酸纤维素系树脂构成的保护膜的情况下,通常为 $20 \sim 200 \mu\text{m}$,优选为 $30 \sim 150 \mu\text{m}$,更优选为 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[0242] 关于构成偏振片的保护膜,可以在与粘贴于偏光膜的面相反侧的面上实施防眩处理、硬涂层处理、抗静电处理、抗反射处理等表面处理。另外,可以在保护膜的与粘贴于偏光膜的面相反侧的面上形成由液晶性化合物、其高分子量化合物等构成的涂层。

[0243] [液晶显示装置]

[0244] 图 1 所示的液晶面板,可以在第一偏振片 21 及第二偏振片 22 中的任一个的外侧配置背光灯,做成液晶显示装置。在背光灯和偏振片之间根据该液晶显示装置所要求的显示特性,可以配置聚光层、光散射层、亮度提高层等公知的各种光学层。

[0245] 使用了本发明的液晶面板的液晶显示装置,可以用于含有例如笔记本式、台式、便携信息末端(PDA:Personal Digital Assistance)等的笔记本电脑用液晶显示器、电视机、车载用显示器、电子辞典、数码相机、数字摄像机、电子台式计算机、钟表等。特别是对近年来存在大型化的倾向的液晶电视机是有效的。

[0246] [实施例]

[0247] 下面,列举实施例进一步具体说明本发明,但本发明并不受这些实例限定。例中,关于表示使用量或含量的“份”及“%”,只要没有特别说明,为重量基准。

[0248] 在以下的实例中,重均分子量及数均分子量为在 GPC 装置中串联连接 4 根作为色谱柱的东曹株式会社制的“TSKgel XL”和 1 根昭和电工株式会社制并由昭光通商株式会社出售的“Shodex GPC KF-802”总计 5 根而配置,使用四氢呋喃作为洗脱液,在试样浓度 5mg/mL、试样导入量 100 μ L、温度 40℃、流速 1mL/分钟 的条件下,利用标准聚苯乙烯换算测定得到的值。

[0249] 首先,例示成为粘合剂组合物的主要成分的丙烯酸树脂的制造例。

[0250] [聚合例 1]

[0251] 在备有冷却管、氮气导入管、温度计及搅拌机的反应容器中加入乙酸乙酯 81.8 份、作为 (A-1) 的丙烯酸丁酯 93.4 份、作为 (A-2) 的丙烯酸 2-苯氧基乙酯 5.0 份、作为 (A-3) 的丙烯酸 2-羟基乙酯 1.0 份及丙烯酸 0.6 份,一边用氮气取代装置内的空气使其不含氧,一边将内部温度提高至 55℃。其后,全量添加将作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈 0.14 份溶解于乙酸乙酯 10 份而形成的溶液。添加引发剂后,在该温度下保持 1 小时,接着,一边将内部温度保持在 54 ~ 56℃,一边以添加速度 17.3 份/hr 向反应容器内连续地加入乙酸乙酯,在丙烯酸树脂的浓度为 35% 的时刻停止乙酸乙酯的添加,进而从开始添加乙酸乙酯至经过 12 小时期间在该温度下保温。最后加入乙酸乙酯,调节成丙烯酸树脂的浓度为 20%。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1,650,000, M_w/M_n 为 4.3。将其作为丙烯酸树脂 A。丙烯酸树脂 A 中的来自作为含芳香环单体的丙烯酸 2-苯氧基乙酯的结构单元为 5%,另外,来自作为含羟基单体的丙烯酸 2-羟基乙酯的结构单元为 1%,来自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.6%。

[0252] [聚合例 2]

[0253] 将单体组成变更为作为 (A-1) 的丙烯酸丁酯 72.4 份及丙烯酸甲酯 20 份、作为 (A-2) 的丙烯酸 2-苯氧基乙酯 6.0 份以及作为 (A-3) 的丙烯酸 2-羟基乙酯 1.0 份及丙烯酸 0.6 份,而且将保温时间从 12 小时变更为 18 小时,除此之外,与聚合例 1 同样地操作,得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1,470,000, M_w/M_n 为 5.3。将其作为丙烯酸树脂 B。

[0254] 丙烯酸树脂 B 中的来自作为含芳香环单体的丙烯酸 2-苯氧基乙酯的结构单元为 6%,另外,来自作为含羟基单体的丙烯酸 2-羟基乙酯的结构单元为 1%,来自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.6%。

[0255] [聚合例 3 ~ 10]

[0256] 如表 1 所示变更单体组成,此外,与聚合例 1 同样地操作,得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 及 M_w/M_n 分别如表 1 所述,将各丙烯酸树脂如表 1 所示作为丙烯酸树脂 C ~ J。需要说明的是,聚合例 7 ~ 10 为制造含芳香环单体的量不满足本发明中规定的丙烯酸树脂 (A) 的要件的物质的实例。

[0257] [聚合例 11]

[0258] 使单体组成如表 1 所示,在与聚合例 1 中使用的反应容器相同的反应容器中加入它们的混合溶液,一边用氮气取代装置内的空气使其不含氧,一边将内部温度提高至 55℃。

其后,全量添加将作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈 0.14 份溶解于乙酸乙酯 10 份而形成的溶液。添加引发剂后,在该温度下保持 1 小时,接着,一边将内部温度保持在 54 ~ 56℃,一边以添加速度 17.3 份 /hr 向反应容器内连续地加入乙酸乙酯,在丙烯酸树脂的浓度为 35% 的时刻停止乙酸乙酯的添加,进而从开始添加乙酸乙酯至经过 4 小时期间在该温度下保温。其后,全量添加将偶氮二异丁腈 0.2 份溶解于乙酸乙酯 10 份而形成的溶液,在同温度下保持 8 小时,最后加入乙酸乙酯,调节成丙烯酸树脂的浓度为 20%。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1,070,000, M_w/M_n 为 8.2。将其作为丙烯酸树脂 K。丙烯酸树脂 K 中的来自作为含芳香环单体的丙烯酸 2- 苯氧基乙酯的结构单元为 8%,另外,来自作为含羟基单体的丙烯酸 2- 羟基乙酯的结构单元为 1%,来自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.4%。该聚合例 1 为制造 M_w/M_n 不满足本发明中规定的丙烯酸树脂 (A) 的要件的物质的实例。

[0259] 【表 1】

[0260]

聚合例	单体组成 (份) *						分子量 (Mw)	Mw/Mn	丙烯酸树脂
	(A-1)		(A-2)		(A-3)				
	BA	MA	PEA	BPEA	HEA	AA			
1	93.4		5.0		1.0	0.6	165万	4.3	A
2	72.4	20.0	6.0		1.0	0.6	147万	5.3	B
3	80.4	10.0	8.0		1.0	0.6	147万	4.4	C
4	88.4		10.0		1.0	0.6	135万	4.1	D
5	83.6		15.0		1.0	0.4	159万	4.2	E
6	79.6	16.0		3.0	1.0	0.4	173万	5.1	F
7	78.6		20.0		1.0	0.4	137万	4.4	G
8	58.6		40.0		1.0	0.4	127万	4.4	H
9	38.6		60.0		1.0	0.4	127万	5.0	I
10	68.6	30.0			1.0	0.4	154万	4.1	J
11	90.6		8.0		1.0	0.4	107万	8.2	K

[0261] *BA : 丙烯酸丁酯

[0262] MA : 丙烯酸甲酯

[0263] PEA : 丙烯酸 2- 苯氧基乙酯

[0264] BPEA : 丙烯酸 2- (邻苯基苯氧基) 乙酯

[0265] HEA : 丙烯酸 2- 羟基乙酯

[0266] [聚合例 12]

[0267] 将单体组成变更为作为 (A-1) 的丙烯酸丁酯 70.8 份及丙烯酸甲酯 20 份、作为 (A-2) 的丙烯酸 2- (2- 苯氧基乙氧基) 乙酯 8.0 份以及作为 (A-3) 的丙烯酸 4- 羟基乙酯 1.0 份及丙烯酸 0.2 份,此外,与聚合例 1 同样地操作,得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1,670,000, M_w/M_n 为 3.9。将其作为丙烯酸树脂 L。丙烯酸树脂 L 中的来自作为含芳香环单体的丙烯酸 2- (2- 苯氧基乙氧基) 乙酯的结构单元为 8%,另外,来自作为含羟基单体的丙烯酸 4- 羟基乙酯的结构单元为 1%,来自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.2%。

[0268] [聚合例 13 ~ 16]

[0269] 如表 2 所示变更单体组成,此外,与聚合例 12 同样地操作,得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 、 M_w/M_n 分别如表 2 所述,将各丙烯酸树脂如表 2 所述作为丙烯酸树脂 M ~ P。

[0270] [聚合例 17]

[0271] 将单体组成变更为作为 (A-1) 的丙烯酸丁酯 88.6 份及丙烯酸 2-甲氧基乙酯 10 份以及作为 (A-3) 的丙烯酸 4-羟基乙酯 1.0 份及丙烯酸 0.2 份,不使用 (A-2),此外,与聚合例 1 同样地操作,得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 为 1,750,000, M_w/M_n 为 4.9。将其作为丙烯酸树脂 Q。在丙烯酸树脂 Q 中不存在来自含芳香环单体的结构单元,来自作为含羟基单体的丙烯酸 2-羟基乙酯的结构单元为 1%,来自作为含羧基单体的丙烯酸的结构单元为 0.4%。

[0272] [聚合例 18 及 19]

[0273] 在聚合例 18 中,将单体组成中的 (A-1) 设定为丙烯酸丁酯 78.6 份及丙烯酸 2-甲氧基乙酯 20 份;在聚合例 19 中,将单体组成中的 (A-1) 设定为丙烯酸丁酯 98.6 份,此外,与聚合例 17 同样地操作,得到丙烯酸树脂的乙酸乙酯溶液。关于得到的丙烯酸树脂,利用 GPC 的聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 、 M_w/M_n 分别如表 1 所示,将各丙烯酸树脂如表 1 所示作为丙烯酸树脂 R 及 S。

[0274] 聚合例 17 及 18 为代替含芳香环单体而使用对抗静电性能的提高有效的使丙烯酸 2-甲氧基乙酯 10%或 20%共聚而制造丙烯酸树脂的实例,聚合例 19 也不使用该丙烯酸 2-甲氧基乙酯,仅使丙烯酸丁酯和作为含极性官能团单体的丙烯酸 2-羟基乙酯及丙烯酸共聚来制造丙烯酸树脂的实例。

[0275] 【表 2】

[0276]

聚合例	单体组成 (份)*								分子量 (Mw)	Mw/Mn	丙烯酸树脂
	(A - 1)			(A - 2)		(A - 3)					
	BA	MA	MEA	PEA	PEA2	4HBA	HEA	AA			
12	70.8	20.0			8.0	1.0		0.2	167万	3.9	L
13	70.4	20.0			8.0	1.0		0.6	146万	3.9	M
14	70.4	20.0			8.0		1.0	0.6	142万	3.9	N
15	70.4	20.0		8.0		1.0		0.6	147万	4.0	O
16	70.9	20.0		8.0		0.5		0.6	150万	4.4	P
17	88.6		10.0				1.0	0.4	175万	4.9	Q
18	78.6		20.0				1.0	0.4	166万	4.4	R
19	98.6						1.0	0.4	147万	4.4	S

[0277] *BA:丙烯酸丁酯

[0278] MA:丙烯酸甲酯

[0279] MEA:丙烯酸 2-甲氧基乙酯

[0280] PEA:丙烯酸 2-苯氧基乙酯

[0281] BPEA2:丙烯酸 2-(苯基乙氧基)乙酯

[0282] 4HBA:丙烯酸 4-羟基丁酯

[0283] HEA:丙烯酸 2-羟基乙酯

[0284] 从:丙烯酸

[0285] 接着,示出使用由聚合例 1~11 制造的丙烯酸树脂 A~K 制备粘合剂组合物、将其应用于偏振片、进而制作了液晶面板对应品的实施例及比较例。在这些实施例及比较例中,作为交联剂及硅烷系化合物,分别使用以下的物质(均为商品名)。

[0286] <交联剂>

[0287] Coronate L: 甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物的乙酸乙酯溶液(固体成分浓度 75%)、从日本聚氨酯株式会社得到。

[0288] < 硅烷系化合物 >

[0289] KBM-403: 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(液体)、从信越化学工业株式会社得到。

[0290] [实施例 1 ~ 6 及比较例 1 ~ 5]

[0291] (a) 粘合剂组合物的制备

[0292] 相对于由聚合例 1 ~ 11 得到的丙烯酸树脂 A ~ K (20% 乙酸乙酯溶液) 各自的固体成分 100 份, 将上述硅烷系化合物 (KBM-403) 0.5 份及交联剂 (Coronate L) 混合表 3 所示的各量, 进一步以固体成分浓度为 13% 的方式添加乙酸乙酯, 制备粘合剂组合物。

[0293] (b) 带粘合剂层的偏振片的制作

[0294] 使用涂抹器, 按照使干燥后的厚度为 20 μm 的方式, 将由上述 (a) 制备的各粘合剂组合物, 涂布在被实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(商品名“PET 3811”、从 Lintec 株式会社得到, 称为隔离物)的脱模处理面上, 在 90℃ 下干燥 1 分钟, 制作片状的粘合剂层。接着, 在用由三乙酸纤维素构成的保护膜夹持聚乙烯醇中吸附有碘且使碘取向的偏光膜的两面而成的 3 层结构的偏振片的一面, 利用层叠机贴合上面得到的片状粘合剂层的与隔离物相反侧的面(粘合剂面)后, 在温度 23℃、相对湿度 65% 的条件下养生 7 天, 制作带粘合剂层的偏振片。对养生后的各粘合剂层用前面叙述的方法测定凝胶分率, 将其结果汇总于表 2。

[0295] (c) 对玻璃基板的贴合及评价

[0296] 在液晶单元用玻璃基板 [Corning 公司制的“Eagle 2000”(商品名)] 的两面, 将从由上述 (b) 制作的带粘合剂层偏振片剥下隔离物后的构件用该粘合剂层面贴合。此时, 在玻璃基板的一面, 以第一偏振片的吸收轴与玻璃基板的长边平行的方式进行粘贴, 在玻璃基板的另一面, 以第二偏振片的吸收轴与第一偏振片的吸收轴正交的方式进行粘贴。对得到的层压体, 进行在温度 80℃ 的干燥下保管 96 小时的耐热试验。其后, 目视观察从一个偏振片侧使光入射时的拔白的显现状态。将结果用以下的基准进行分类, 示于表 3 的“拔白(80℃干燥)”栏。

[0297] (拔白的显现状态)

[0298] ◎ : 完全没有看到拔白。

[0299] ○ : 拔白几乎不显著。

[0300] △ : 拔白稍微显著。

[0301] × : 显著看到拔白。

[0302] 另外, 对于和上述一样在玻璃基板的两面粘贴有偏振片的层压体, 进行如下的试验, 即在温度 80℃ 的干燥下保管 300 小时的耐热试验(表 3 中记为“耐热”); 在温度 60℃、相对湿度 90% 下保管 300 小时的耐湿热试验(表 3 中记为“耐湿热”); 及将从已加热为 70℃ 的状态降温至 -30℃、接着升温至 70℃ 的过程作为 1 个循环(1 小时), 将其重复 100 个循环的耐热冲击试验(表 3 中记为“耐 HS”)。此外, 目视观察各试验后的层压体, 将结果用以下的基准进行分类, 汇总于表 3 的“耐久性”的栏。

[0303] < 耐热试验、耐湿热试验及耐热冲击试验的评价基准 >

[0304] ◎ : 完全没有看到浮起、剥落、起泡等外观变化。

[0305] ○:几乎没有看到浮起、剥落、起泡等外观变化。

[0306] △:浮起、剥落、起泡等外观变化稍微显著。

[0307] ×:显著看到浮起、剥落、起泡等外观变化。

[0308] (d) 带粘合剂层的偏振片的再加工性评价

[0309] 对上述 (b) 制作的带粘合剂层偏振片的再加工性如下进行评价。首先,将带粘合剂层的偏振片切成 25mm×150mm 大小的试验片。接着,将该试验片通过其粘合剂层侧并使用粘贴装置 [Fujipla 株式会社制的“Lamipacker(商品名)”] 粘贴于液晶单元用玻璃基板上,在 50℃、5kg/cm²(490.3kPa) 下进行 20 分钟压热处理。进一步在 70℃ 下加热处理 2 小时,继续在 50℃ 的烘箱中保管 48 小时后,在温度 23℃、相对湿度 50% 的气氛下从该粘贴试验片以 300mm/分钟的速度沿 180° 方向剥离偏振片,观察玻璃板表面的状态,用以下的基准进行分类。将结果示于表 3。

[0310] <再加工性的评价基准>

[0311] ◎:在玻璃板表面完全没有看到模糊。

[0312] ○:在玻璃板表面几乎没有看到模糊。

[0313] △:在玻璃板表面看到模糊等。

[0314] ×:在玻璃板表面看到粘合剂的残留。

[0315] 【表 3】

[0316]

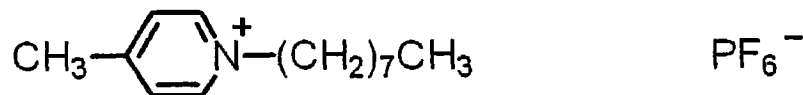
	丙烯酸树脂			交联剂 添加量 (份)	凝胶 分率 (%)	拔白 (80℃ 干燥)	耐久性			再加工性
	种类	PEA (%)	BPEA (%)				耐热	耐 湿热	耐 HS	
实施例 1	A	5		0.5	83	○	◎	◎	◎	◎
实施例 2	B	6		0.5	79	○	○	○	◎	◎
实施例 3	C	8		0.5	78	◎	○	◎	○	◎
实施例 4	D	10		0.4	79	◎	○	○	○	◎
实施例 5	E	15		0.6	82	○	○	○	○	○
实施例 6	F		3	0.5	77	○	○	○	○	○
比较例 1	G	20		0.5	76	△	△	○	○	◎
比较例 2	H	40		0.5	73	×	○	○	○	◎
比较例 3	I	60		0.5	72	×	△	○	△	◎
比较例 4	J			0.4	79	△	○	◎	○	○
比较例 5	K	8		0.5	74	△	◎	○	○	○

[0317] 由表 1 及表 3 得知,在本发明中规定的特定的丙烯酸树脂中配合规定量交联剂而构成粘合剂组合物并将其作为偏振片的粘合剂层、且在玻璃单元基板(相当于液晶单元或液晶显示画面)的两面,一个偏振片以其吸收轴与玻璃基板的长边平行的方式进行粘贴、另一个偏振片以与上述的一个偏振片形成交叉尼科尔状态的方式粘贴的实施例 1~6,可得到拔白防止性、耐久性、再加工性优异的结果。特别是在丙烯酸树脂中具有来自含芳香环单体的结构单元 8% 或 10% 的实施例 3 及 4,在拔白防止性方面具有优异的性能。

[0318] 与此相对,来自含芳香环单体的结构单元的含在丙烯酸树脂中为 20% 以上的比较例 1~3、在丙烯酸树脂中不含来自含芳香环单体的结构单元的比较例 4 及丙烯酸树脂的 Mw/Mn 超过 7 的比较例 5,其拔白防止性都不足。

[0319] 接着,示出的例子是使用由聚合例 12 ~ 19 制造的丙烯酸树脂 L ~ S,将它们与离子性化合物组合或不组合而制备粘合剂组合物并将其应用于偏振片,进而制作液晶面板的对应品。在以下的实例中,交联剂及硅烷系化合物使用与前面的实施例 1 ~ 6 及比较例 1 ~ 5 同样的化合物。另外,作为离子性化合物,使用 N-辛基 4-甲基吡啶鎓六氟磷酸酯(具有下式的结构)。

[0320]



[0321] [实施例 7 ~ 11 及比较例 6 ~ 9]

[0322] (a) 粘合剂组合物的制备

[0323] 相对于由聚合例 12 ~ 19 得到的丙烯酸树脂 L ~ S (20% 乙酸乙酯溶液) 各自的固体成分 100 份,将上述的硅烷系化合物 (KBM-403) 0.5 份、交联剂 (Coronate L) 混合表 4 所示的各量,及混合离子性化合物合表 4 所示的量(其中,实施例 7 及比较例 8 不使用离子性化合物),进而以固体成分浓度为 13% 的方式添加乙酸乙酯,制备粘合剂组合物。

[0324] (b) 带粘合剂层的偏振片的制作

[0325] 使用涂抹器,按照使干燥后的厚度为 20 μm 的方式,将由上述 (a) 制备的各粘合剂组合物,涂布在被实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(商品名“PET 3811”、从 Lintec 株式会社得到,称为隔离物)的脱模处理面上,在 90℃ 下干燥 1 分钟,制作片状的粘合剂层。接着,在用由三乙酸纤维素构成的保护膜夹持聚乙烯醇中吸附有碘且使碘取向的偏光膜的两面而成的 3 层结构的偏振片的一面,利用层叠机贴合上面得到的片状粘合剂层的与隔离物相反侧的面(粘合剂面)后,在温度 23℃、相对湿度 65% 的条件下养生 7 天,制作带粘合剂层的偏振片。

[0326] (c) 带粘合剂偏振片的评价

[0327] 对得到的各带粘合剂偏振片,在剥离隔离物时,用表面固有电阻测定装置[三菱化学株式会社的 Hirest-up MCP-HT450 (商品名)]测定粘合剂层的表面电阻值,评价抗静电性。如果表面电阻值为 $10^{11} \Omega / \square$ 级或其以下,则可得到良好的抗静电性。抗静电性的评价是在带粘合剂层的偏光膜的养生结束后马上进行。将结果汇总于表 4。另外,用与前面的实施例 1 ~ 6 及比较例 1 ~ 5 同样的方法评价拔白的显现状态、耐久性及再加工性,这些结果也效仿表 3 的记载,同时汇总于表 4。

[0328] 【表 4】

[0329]

	丙烯酸树脂			添加量 (份)		凝胶分率 (%)	表面电阻 ($\Omega/\square$)	拔白 (80℃干燥)	耐久性			再加工性
	种类	MEA (%)	PEA (%)	PEA2 (%)	交联剂	离子性化合物			耐热	耐湿热	耐HS	
实施例 7	L			8	0.2		78	—	◎	○	◎	◎
实施例 8	M			8	0.4	3	79	9.3×10^9	◎	○	○	◎
实施例 9	N			8	0.5	3	78	1.1×10^{10}	◎	○	○	○
实施例 10	O		8		0.3	3	77	2.6×10^{10}	◎	○	○	◎
实施例 11	P		8		0.2	3	78	2.5×10^{10}	◎	◎	○	◎
比较例 6	Q	10			0.5	3	82	2.9×10^{10}	△	○	○	◎
比较例 7	R	20			0.5	3	81	1.3×10^{10}	△	○	○	◎
比较例 8	S				0.5		80	—	△	○	◎	△
比较例 9	S				0.5	3	80	6.8×10^{10}	△	○	○	◎

[0330] 由表 2 及表 4 得知,使用式 (II) 表示的含芳香族 (甲基) 丙烯酸化合物且式中的 n 为 2 的化合物作为构成粘合剂组合物的丙烯酸树脂 (A) 中的含芳香环单体 (A-2) 的实施例 7,可得到拔白防止性、耐久性、再加工性全部优异的结果。特别是在拔白防止性方面,看到高效果。

[0331] 另外,使用了大致相当于在实施例 7 的粘合剂组合物中进一步配合有离子性化合物的组合物的实施例 8 及 9,除了拔白防止性、耐久性、再加工性优异之外,也被赋予良好的抗静电性能。另一方面,使用式 (II) 表示的含芳香环 (甲基) 丙烯酸化合物且式中的 n 为 1 的化合物作为构成粘合剂组合物的丙烯酸树脂 (A) 中的含芳香环单体 (A-2) 的实施例 10 及 11,也通过配合离子性化合物而显示良好的抗静电性能。

[0332] 与此相对,使用在构成粘合剂组合物的丙烯酸树脂 (A) 中不具有来自含芳香环单体的结构单元而代之以已知通过与离子性化合物的组合在抗静电性能的提高上显现效果的使丙烯酸 2- 甲氧基乙酯 10% 或 20% 共聚成的丙烯酸树脂,在其中配合离子性化合物而做成粘合剂组合物的比较例 6 及 7,虽然给予良好的抗静电性能,但拔白防止性不足。另一方面,使用在丙烯酸丁酯中仅共聚有含极性官能团单体的丙烯酸树脂的比较例 8 及 9,不管有无配合离子性化合物,拔白防止性仍然不足。

[0333] 在以上的实施例及比较例中,在没有夹持液晶的玻璃基板的表背贴合偏振片而进行实验,但拔白通过伴随热的偏振片的伸缩而发生,因此,液晶单元中的液晶层的有无不怎么受影响。另外,耐热、耐湿热及耐热冲击各试验看到粘贴于玻璃基板的粘合剂层的状态,因此,液晶单元中的液晶层的有无仍然不受影响。

[0334] [工业上的可利用性]

[0335] 本发明的液晶面板发挥优异的拔白防止性及耐久性,另外,再加工性也优异。因此,使用了该液晶面板的液晶显示装置给予良好的显示品质,且可以长时间维持该良好的显示品质。

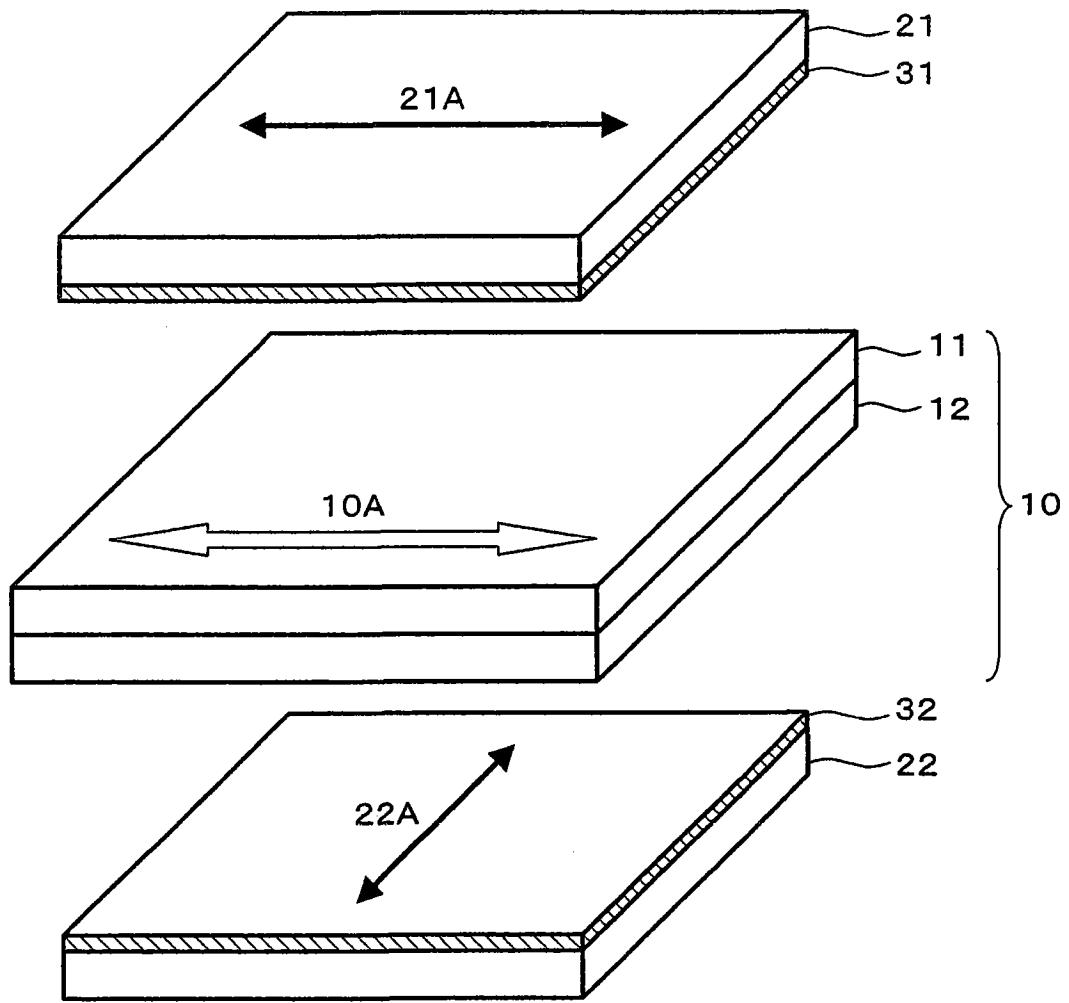


图 1

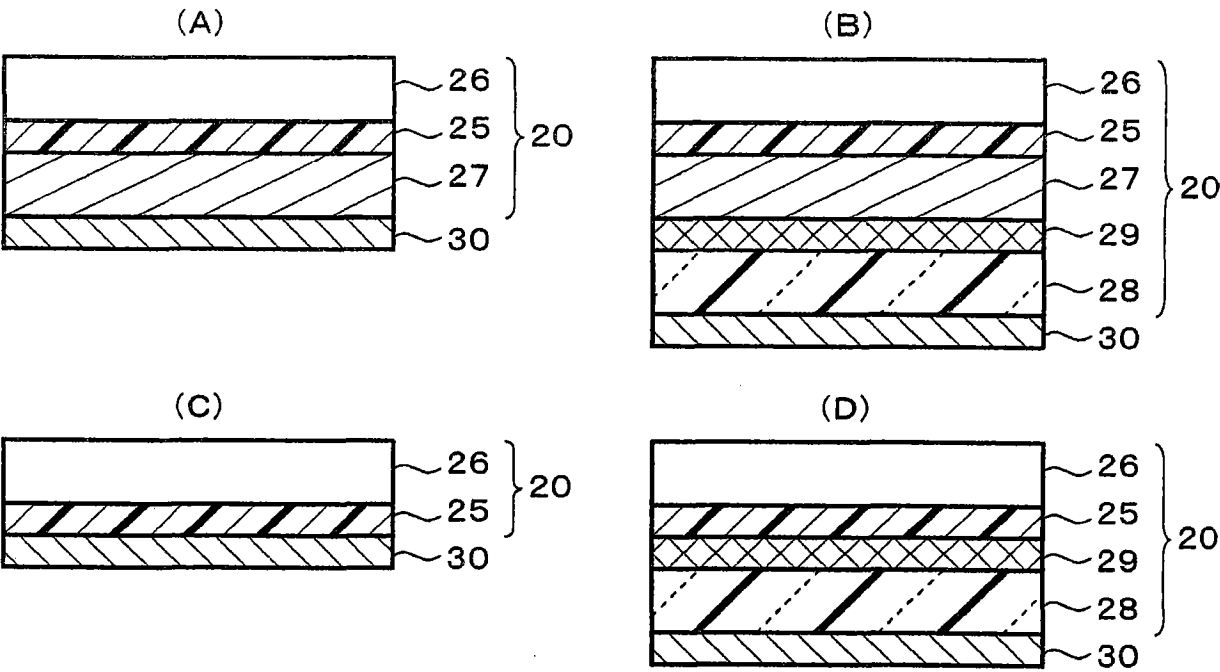


图 2

专利名称(译)	液晶面板		
公开(公告)号	CN102033355B	公开(公告)日	2016-01-20
申请号	CN201010298793.1	申请日	2010-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	太田阳介 竹厚流 永安智		
发明人	太田阳介 竹厚流 永安智		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 C09J133/08 C09J133/10		
CPC分类号	C09J7/385 C09J133/08 G02F1/133528 G02F1/13363 G02F2202/28		
代理人(译)	朱丹		
优先权	2009233156 2009-10-07 JP 2010104117 2010-04-28 JP		
其他公开文献	CN102033355A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供在液晶单元(10)的一面经由第一粘合剂层(31)以吸收轴(21A)与液晶单元的长边(10A)平行的方式粘贴第一偏振片(21)、在液晶单元(10)的另一面经由第二粘合剂层(32)以吸收轴(22A)与第一偏振片的吸收轴(21A)正交的方式粘贴第二偏振片(22)而成的液晶面板。粘合剂层(31、32)的至少一层由粘合剂组合物形成，所述粘合剂组合物在将(甲基)丙烯酸烷基酯80~96重量%、含芳香环单体3~15重量%及含极性官能团0.1~5重量%共聚且重均分子量为100万~200万、分子量分布为3~7的丙烯酸树脂(A)100重量份中含有交联剂(B)0.01~5重量份，该粘合剂层的凝胶分率设定为60~99重量%。本发明的液晶面板是在液晶单元的两面分别经由粘合剂层贴合有一对偏振片，即使进行大型化也可以抑制拔白。

