



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201009035 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098120920

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. :

C09J175/14 (2006.01)

C08F290/06 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J4/00 (2006.01)

C08K5/1575 (2006.01)

C08K5/134 (2006.01)

C08K5/527 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/30

日本

2008-171539

(71)申請人：東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐內康之 SANAI, YASUYUKI (JP)；橘美樹 TACHIBANA, MIKI (JP)；小副川幹英 OSOEGAWA, MIKIHIDE (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 45 頁

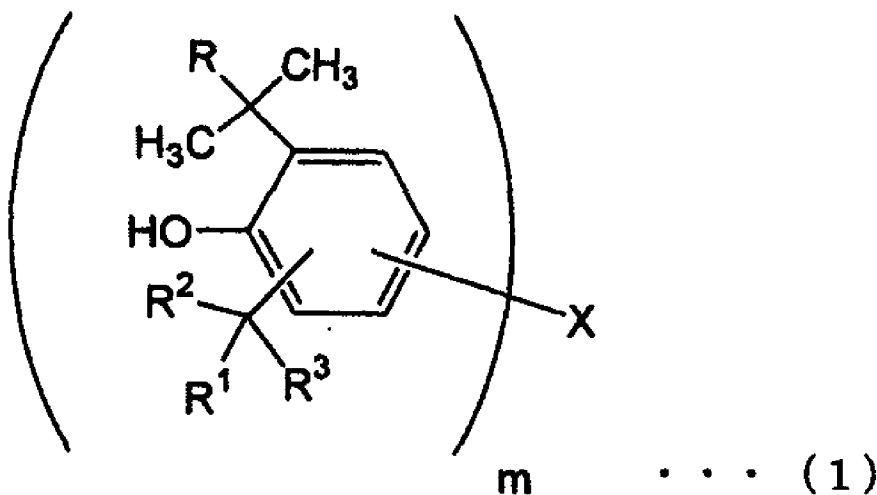
(54)名稱

活性能量線硬化型黏著劑組成物

ACTINIC RAY CURABLE ADHESIVE COMPOSITION

(57)摘要

本發明之課題係提供一種即使在高溫或高濕之任一條件下黏著力仍優良，且即使長時間使用亦著色少，而且組成物在寒冷場所中，構成成分亦不會析出之活性能量線硬化型黏著劑組成物。本發明之解決手段係提供一種活性能量線硬化型黏著劑組成物，其係含有(A)具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯；(B)在苯基中具有至少 1 個-C(CH₃)₂R 基(R 係表示烷基或苯基)之苯酚化合物；(C)亞磷酸酯化合物(但是係在組成物具有溶解性者)；及(D)前述(A)成分以外之具有乙烯性不飽和基之化合物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201009035 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098120920

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. :

C09J175/14 (2006.01)

C08F290/06 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J4/00 (2006.01)

C08K5/1575 (2006.01)

C08K5/134 (2006.01)

C08K5/527 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/30

日本

2008-171539

(71)申請人：東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐內康之 SANAI, YASUYUKI (JP)；橘美樹 TACHIBANA, MIKI (JP)；小副川幹英 OSOEGAWA, MIKIHIDE (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 45 頁

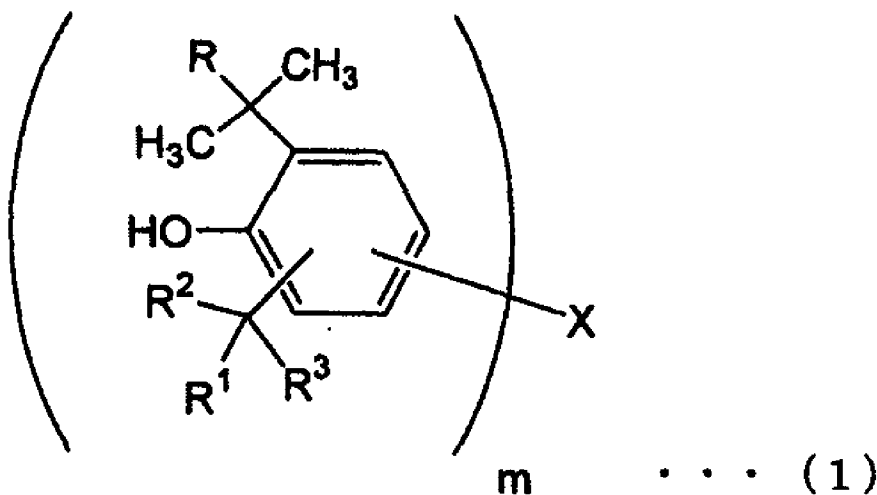
(54)名稱

活性能量線硬化型黏著劑組成物

ACTINIC RAY CURABLE ADHESIVE COMPOSITION

(57)摘要

本發明之課題係提供一種即使在高溫或高濕之任一條件下黏著力仍優良，且即使長時間使用亦著色少，而且組成物在寒冷場所中，構成成分亦不會析出之活性能量線硬化型黏著劑組成物。本發明之解決手段係提供一種活性能量線硬化型黏著劑組成物，其係含有(A)具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯；(B)在苯基中具有至少 1 個-C(CH₃)₂R 基(R 係表示烷基或苯基)之苯酚化合物；(C)亞磷酸酯化合物(但是係在組成物具有溶解性者)；及(D)前述(A)成分以外之具有乙烯性不飽和基之化合物。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種藉由照射電子射線或紫外線等的活性能量線，能夠黏著各種基材之活性能量線硬化型黏著劑組成物，本發明的組成物係適合使用於作為光學構件所使用的塑膠薄膜或塑膠薄片等的薄層被黏著物之層壓黏著，而且適合使用於製造在液晶顯示元件、EL(電致發光)顯示元件、投影顯示元件、FED(場致發光顯示器)顯示元件、電漿顯示元件等所使用各種光學薄膜或薄片，係在該等技術領域被愛用之物。

【先前技術】

先前，在貼合塑膠薄膜或薄片等的薄層被黏著物之間，或是由貼合塑膠薄膜或薄片等的薄層被黏著物與其他材料所構成的薄層被黏著物之層壓法，主要是進行將含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或聚胺基甲酸酯系聚合物之溶劑型黏著劑組成物塗布於第1薄層被黏著物並使其乾燥後，在此使用夾輥等壓貼第2薄層被黏著物之乾式層壓法。

在該方法所使用的黏著劑組成物，通常為了使組成物的塗布量均勻，係多半含有溶劑，因此，乾燥時有大量的溶劑蒸氣揮發，毒性、作業安全性及環境污染性成為問題。

作為解決該等問題之黏著劑組成物，正研討無溶劑系的黏著劑組成物。

作為無溶劑系黏著劑組成物，係廣泛地使用雙液型黏

著劑組成物及藉由紫外線或電子射線等活性能量線硬化之黏著劑組成物。

作為雙液型黏著劑組成物，係主要使用在末端具有羥基的聚合物作為主劑，且將在末端具有異氰酸酯基之聚異氰酸酯化合物作為硬化劑之所謂聚胺基甲酸酯系黏著劑組成物。但是該組成物有硬化費時之缺點。

對此，因為活性能量線硬化型黏著劑組成物係硬化速度快，生產性優良，最近受到注目。

另一方面，以液晶顯示裝置為首之薄型顯示裝置，在數位時鐘或各種電化製品之簡單的顯示裝置係當然不必說，亦逐漸被廣泛地使用作為電視、可攜式個人電腦、行動電話及文字處理機等的顯示元件。近年來，在該液晶顯示元件所使用的各種光學薄膜之貼合，亦逐漸使用活性能量線硬化型黏著劑。

在該光學薄膜所使用的黏著劑組成物，被要求在高溫及高濕條件下亦能夠維持其黏著力之性能。但是，先前的活性能量線硬化型黏著劑組成物之大部分，雖然初期的黏著強度優良，但是若在高溫或高濕條件下長時間持續使用時，會有成為黏著強度低落而剝落之原因，或因吸濕而白化之情形。

本發明者等先前已提案一種在組成物含有玻璃轉移溫度為 40℃ 以上的聚合物之黏著劑(特開 2000-072833 號公報)，或是提案揭示一種藉由使用具有醯亞胺基之化合物，

在高溫及高濕度下的黏著性優良之黏著劑（特開 2001-064594 號公報）。

又，本發明者等提案一種聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）與薄膜之黏著劑（特開 2005-272773 號公報）。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

但是近年來，被要求在更高溫或高濕度之嚴格條件下使用，或在太陽光照射的屋外使用，且被要求製品壽命更長，先前提案的黏著劑會有產生黏著強度低落、經時性著色等的問題，而逐漸變為無法滿足。

作為活性能量線硬化型黏著劑，雖然已知含有（甲基）丙烯酸胺基甲酸酯、及在 1 分子中具有亞磷酸基及酚性羥基的化合物之組成物，但是依照本發明者等的研討，其係經過長時間時無法發揮防止著色的效果者（特開 2005-272495 號公報）。

本發明者等為了找出即使在高溫或高濕的任一條件下，黏著力仍均優良，即使在長時間使用，著色亦少之活性能量線硬化型黏著劑組成物，專心研討的結果，發現由特定結構的（甲基）丙烯酸胺基甲酸酯、特定結構的苯酚化合物及硫系抗氧化劑所構成之組成物，即使在高溫或高濕的任一條件下，黏著力均優良且著色少（國際公開第 2008/056751 號小冊子）。

但是，國際公開第 2008/056751 號小冊子記載之發明，

雖然前述性能優良，但是在寒冷場所中保管時，會有硫系抗氧化劑析出之可能性。

本發明者等，爲了找出即使在高溫或高濕的任一條件下，黏著力仍均勻優良，即使長時間使用，著色亦少，且即使組成物在寒冷場所中，構成成分亦不會析出之活性能量線硬化型黏著劑組成物，而進行專心研討。

[解決課題之手段]

本發明者等進行專心研討的結果，發現由特定結構的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯、特定結構的苯酚化合物及特定結構的亞磷酸酯系抗氧化劑所構成之組成物，即使在高溫或高濕的任一條件下，黏著力均勻優良且著色少，其係具有實用性的水準，而完成了以下<1>所示之本發明。

<1> 一種活性能量線硬化型黏著劑組成物，其係含有：(A)具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯；(B)在苯基中具有至少1個 $-C(CH_3)_2R$ 基(R係表示烷基或苯基)，且未具有亞磷酸酯基之苯酚化合物；(C)在苯基中未具有至少1個 $-C(CH_3)_2R$ 基(R係表示烷基或苯基)之亞磷酸酯化合物(但是係在組成物具有溶解性者)；以及(D)前述(A)成分以外之具有乙烯性不飽和基之化合物。

[發明之效果]

依照本發明的活性能量線硬化型黏著劑組成物，即使在高溫或高濕的任一條件下，均能夠維持優良的黏著力，經時性著色亦少，且該等能夠長期間持續使用。而且，組

成物在寒冷場所中，構成成分亦不會析出。

因此，本發明的組成物可有效作為各種光學構件所使用的塑膠薄膜等的薄層被黏著物之黏著，特別是能夠適合使用於製造在液晶顯示裝置等所使用的光學薄膜。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

以下，詳細地說明本發明。

又，在本說明書，將丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯表示為(甲基)丙烯酸酯，且將丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基表示為(甲基)丙烯醯基，以及將丙烯酸及/或甲基丙烯酸表示為(甲基)丙烯酸。

本發明的活性能量線硬化型黏著劑組成物其特徵係含有(A)具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯[以下稱為(A)成分]；(B)在苯基中具有至少1個 $-C(CH_3)_2R$ 基(R係表示烷基或苯基)之苯酚化合物[以下稱為(B)成分]；(C)亞磷酸酯化合物(但是係在組成物具有溶解性者)[以下稱為(C)成分]；及(D)前述(A)成分以外之具有乙烯性不飽和基之化合物[以下稱為(D)成分]。

以下，說明各自的成分。

又，能夠單獨或並用2種以上之後述的各自化合物作為(A)~(D)的成分。

1. (A)成分

(A)成分係具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架之(甲基)丙

烯酸胺基甲酸酯。本發明藉由含有(A)成分，所得到的硬化性組成物係即使在高溫或高濕之任一條件下，黏著力均優良者。

另一方面，含有具有與(A)成分不同之聚酯骨架或聚碳酸酯骨架以外的骨架的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯之組成物時，所得到的硬化物在高溫條件及高濕條件下之黏著力低落。

作為(A)成分，係能夠使用低聚物及聚合物之任一者，以重量平均分子量為500~5萬者為佳，以3,000~4萬者為更佳。

又，在本發明，重量平均分子量係指將使用凝膠滲透色譜儀所測定的分子量換算成聚苯乙烯之值。

作為(A)成分，係能夠使用各種化合物，可舉出在具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架的多元醇與有機聚異氰酸酯之反應物，使含羥基的(甲基)丙烯酸酯反應而成之化合物等。

又，作為(A)成分，係以具有2個(甲基)丙烯醯基之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯[以下稱為2官能(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯]為佳，以在具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架的多元醇與有機二異氰酸酯之反應物，使含羥基的(甲基)丙烯酸酯反應而成之2官能(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯為更佳。

在此，作為具有聚酯骨架的多元醇，可舉出低分子量二醇或聚己內酯二醇等的二醇與二元酸或其酐等的酸成分之酯化反應物等。

作為低分子量二醇可舉出乙二醇、丙二醇、環己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、及1,6-己二醇等。

作為二元酸或其酐可舉出己二酸、琥珀酸、酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸及對酞酸等，以及該等的酐等。

作為聚碳酸酯，可舉出前述低分子量二醇或/及雙酚 A 等的雙酚與碳酸乙烯酯及碳酸二丁酯等的碳酸烷酯之反應物等。

作為有機聚異氰酸酯，可舉出甲苯二異氰酸酯、1,6-己烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、聚亞甲基聚異氰酸苯酯、1,6-己烷二異氰酸酯三聚物、氫化甲苯二異氰酸酯、氫化4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯二聚物、1,5-萘二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯相互加成物、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、三羥甲基丙烷參(甲苯二異氰酸酯)加成物及異佛爾酮二異氰酸等。又，作為有機聚異氰酸酯，以有機二異氰酸酯為佳。

含羥基的(甲基)丙烯酸酯可舉出(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、(甲基)丙烯酸羥基戊酯、(甲基)丙烯酸羥基己酯、(甲基)丙烯酸羥基辛酯、新戊四醇三、二或一(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷二或一(甲基)丙烯酸酯等的(甲基)丙烯酸羥基烷酯等。

作為(A)成分的合成方法係沒有特別限定，例如能夠藉

由在二月桂酸二丁基錫等加成觸媒的存在下，將所使用的有機異氰酸酯與多元醇成分加熱攪拌來進行加成反應，進而添加(甲基)丙烯酸羥基烷酯，並加熱攪拌來進行加成反應而得到。

作為(A)成分，就高濕度下的黏著強度特別優良且硬化後之黏著劑的經時性著色少而言，以使用非芳香族系的聚酯多元醇或非芳香族系的聚碳酸酯多元醇而成之丙烯酸胺基甲酸酯，亦即具有非芳香族系的聚酯骨架或非芳香族系的聚碳酸酯骨架之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯為佳。

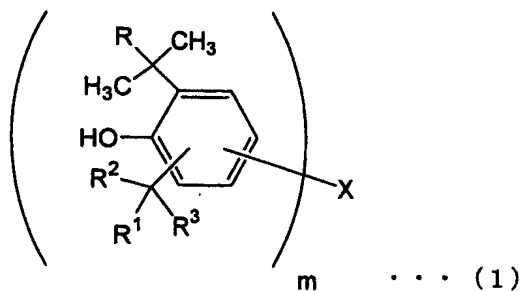
2. (B)成分

(B)成分係在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基)，且未具有亞磷酸酯基之苯酚化合物。本發明藉由含有 (B) 成分，能夠顯著地將經時的著色抑制為較低。在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基，而且具有亞磷酸酯基之化合物，係無法發揮防止如前述經過長期間的著色之效果。

作為 R 的烷基，可舉出碳數 1~10 者，以碳數 1~4 的烷基為佳，以甲基為更佳。

苯基中的 $-C(CH_3)_2R$ 基的數目係以 1 個或 2 個為佳。

作為 (B) 成分，係以含有下述式 (1) 所示之化合物為佳，以只有 1 種或 2 種以上的式 (1) 所示之化合物為更佳。

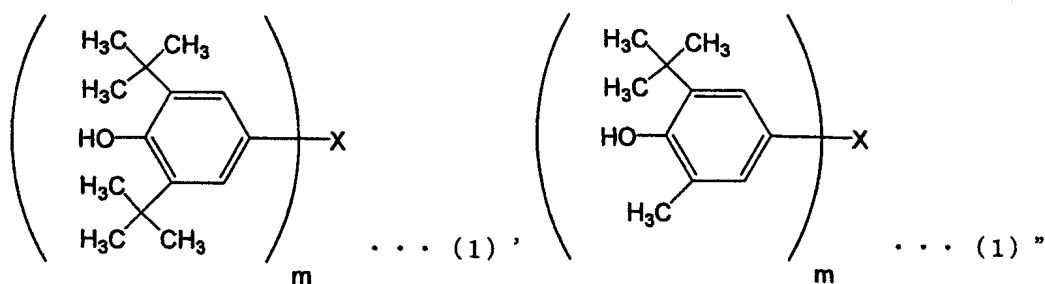


[在式(1)，R 係表示烷基或苯基，R¹ 係表示氫原子、烷基或苯基，R² 及 R³ 係表示氫原子或甲基，X 係表示 m 價的基，m 係表示 1~4 的整數]

在式(1)，以 X 為 1 價或 2 價的基且 m 為 1 或 2 的整數為佳。

又，作為在式(1)的 R¹ 之烷基，係以碳數 1~20 的烷基為佳。

作為式(1)的化合物，係以下述式(1)' 或 / 及式(1)'' 所示之化合物為佳。



在式(1)，作為 X 的具體例，可舉出以下所示之 1 價~4 價的基。

作為 1 價的基，可舉出烷基、具有 1 個以上的酯鍵 (-COO- 及 / 或 -OCO-) 之基、苯并三唑基及含有受阻胺骨架之

基等。

就防止硬化物的著色而言，作為烷基係以碳數 2 以上的烷基為佳。

作為具有 1 個以上的酯鍵之基，可例示烷氧基羰基烷基，以 $-R^A COOR^B$ 所示之基為佳。在此， R^A 係伸乙基等碳數 1~12 的伸烷基， R^B 係表示碳數 1~20 的烷基。作為 R^A 係以碳數 2~6 的伸烷基為佳。

作為 2 價的基，可舉出伸烷基及具有 1 個以上的酯鍵之基等。作為具有 1 個以上的酯鍵之基，可例示將選自由 1 價~4 價的烷基、酯鍵及醚鍵所組成群組之結構，連結 2 個以上且具有 1 個以上的酯鍵之 2 價的基，以具有螺鄰醚環及 1 個以上的酯鍵之 2 價的基為佳。

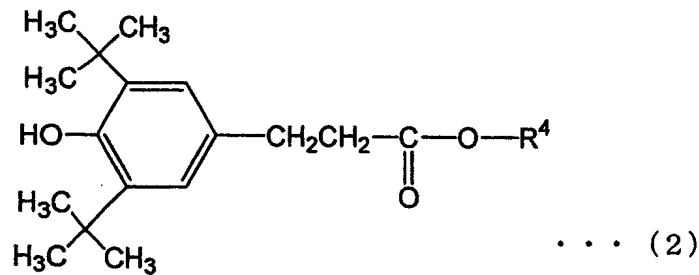
作為 3 價的基，可舉出異三聚氰酸基 (1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮-1,3,5-甲苯鹽基) 等。

作為 4 價的基，可舉出具有 1 個以上的酯鍵之基等，可適合舉出將選自由 1 價~4 價的烷基、酯鍵及醚鍵所組成群組之結構，連結 2 個以上且具有 1 個以上的酯鍵之 4 價的基。更具體地可舉出 $C(CH_2OCOR^A-)_4$ 等。 R^A 係與前述同樣地，係表示碳數 1~12 的伸烷基，以與前述同樣者為佳。

又，作為前述式 (1) 所示之化合物，係以 X 為具有 1 個以上的酯鍵之基之化合物 (B1) [以下稱為 (B1) 成分] 為更佳。

在 (B1) 成分，一苯酚化合物之較佳例子可舉出下述式

(2)所示之化合物等。

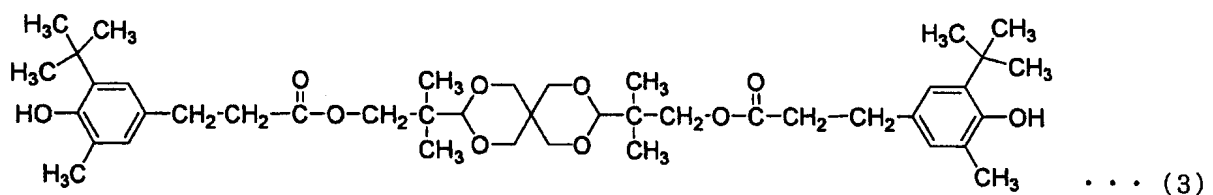


[其中，在式(2)， R^4 係表示碳數1~20的烷基]

在式(2)， R^4 的碳數為1以上時，對組成物之溶解性充分，又，碳數為20以下時，能夠藉由少量來得到希望的效果，且能夠得到均勻的組成物。

作為一苯酚化合物的具體例，因為 R^4 為 $-C_{18}H_{37}$ 之化合物係 ADEKA 股份公司以製品名 AO-50 銷售而容易取得，故為較佳。

在(B1)成分，作為二苯酚化合物之較佳例子，可舉出下述式(3)所示之化合物。

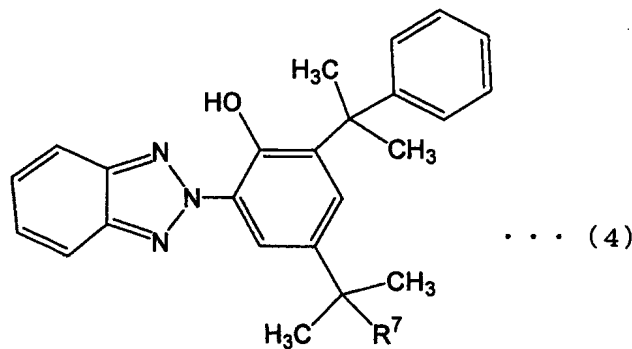


作為(B)成分係前述以外的化合物，亦可舉出已被知悉之在苯基中具有至少1個 $-C(CH_3)_2R$ 基(R係表示烷基或苯基)且具有苯并三唑基之化合物(B2)[以下稱為(B2)成分]作

為紫外線吸收劑，及已被知悉之在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基) 且具有受阻胺基之化合物 (B3) [以下稱為 (B3) 成分] 作為光安定劑。

作為 (B2) 成分，只要是在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基) 且具有苯并三唑基之化合物，即能夠使用各種化合物。市售的該化合物可舉出 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製的 TINUVIN 系列。

作為 (B2) 成分係以下述式 (4) 所示之化合物為更佳。

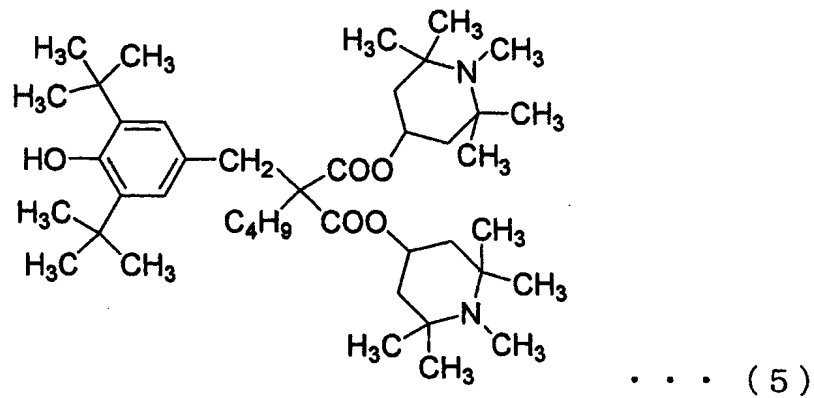


[其中， R^7 係表示碳數 1~10 的烷基或苯基]

在前述式 (4)，作為 R^7 係可適合使用市售之碳數為 4 的烷基或苯基者。

作為 (B3) 成分，係若是在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基) 且具有受阻胺基之化合物時可使用各種化合物。市售的該化合物可舉出 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製的 TINUVIN 系列。

作為 (B3) 成分係以下述式 (5) 所示之化合物為更佳。



作為 (B) 成分可使用前述 (B1) ~ (B3) 成分之任一種。

作為 (B) 成分之較佳使用形態，係將 (B1) 成分作為必要，進而並用 (B2) 成分及 / 或 (B3) 成分，因為能夠抑制光線透射黏著劑層而到達基材時之基材著色，乃是較佳。

3. (C) 成分

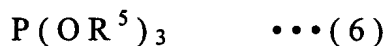
(C) 成分係在苯基中未具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基) 之亞磷酸酯化合物，且必須是在組成物具有溶解性。在本發明，「具有溶解性」係意味著在 100 重量份組成物，添加 0.1 重量份之前述亞磷酸酯化合物，並將其於 -10°C 靜置 7 天，藉由目視未觀察到析出。

「在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基)」係前述 (B) 成分所舉出之基。在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基之亞磷酸酯化合物係如前述，係無法發揮如前述之防止經過長期間的著色之效果。

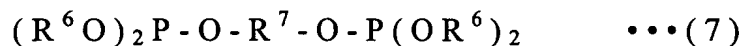
在本發明，藉由含有 (C) 成分，能夠達成抑制特別是對積層體同時施加光與熱時的著色之效果，並且即使在寒冷場所中亦不會有析出之問題。

作為(C)成分係能夠使用各種的化合物。

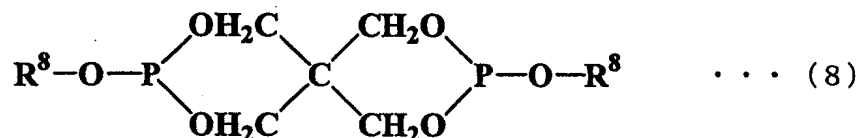
作為(C)成分可舉出下述式(6)~(8)所示之化合物等。



[其中，在式(6)， R^5 係表示烷基或芳香族基。複數個 R^5 係各自可以相同亦可以不同]



[其中，在式(7)， R^6 係表示烷基， R^7 係表示具有芳香環之2價的基。複數個 R^6 係各自可以相同亦可以不同]



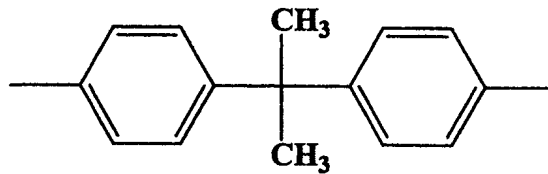
[其中，在式(8)， R^8 係表示烷基或芳香族基，複數個 R^8 係各自可以相同亦可以不同]。

在 R^5 、 R^6 及 R^8 之烷基或芳香族基係只有由碳原子及氫原子所構成之烴基。

作為 R^5 、 R^6 及 R^8 的烷基，係可以是直鏈狀亦可以是分枝狀。作為碳數可舉出1~20者，因為對組成物的溶解性優良，作為碳數係以6~14者為佳，以10~14者為更佳。

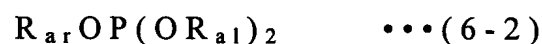
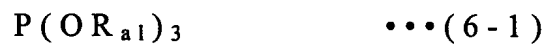
作為 R^5 及 R^8 的芳香族基可舉出苯基、烷基取代苯基等。在烷基取代苯基，作為烷基係可以是直鏈狀亦可以是分枝狀。作為碳數可舉出1~18者，因為對組成物的溶解性優良，作為碳數係以6~15者為佳，以10~15者為更佳。

作為具有 R^7 的芳香環之 2 價的基可舉出例如下述所示之基等。



因為對組成物之溶解性優良且抑制長期著色之效果優良，作為 (C) 成分係式 (6) 及式 (7) 的化合物比具有螺雙環鄰醚骨架之式 (8) 的化合物佳。而且因為少量添加而抑制對熱或光的著色之效果優良，以式 (6) 的化合物為更佳。

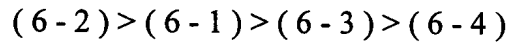
作為式 (6) 的化合物係 R 為烷基時 (以 R_{al} 表示) 及 R 為芳香族基時 (以 R_{ar} 表示)，具有下述式 (6-1) ~ (6-4) 所示之化合物。



在式 (6-1) ~ (6-4)，複數個 R_{al} 係各自可以相同亦可以不同，又，複數個 R_{ar} 係各自可以相同亦可以不同。

又，在式 (6-1) ~ (6-4)，複數個 R_{al} 係以相同為佳，又，複數個 R_{ar} 係以相同為佳。

在前述 (6-1) ~ (6-4) 所示之化合物，就對組成物之溶解性及抑制長期著色之效果而言，依照下述的順序為佳。



上述式(6-1)~(6-4)所示之化合物之中，以式(6-1)及(6-2)所示之化合物為更佳。

前述(6-1)~(6-4)所示之化合物之具體例，可舉出例如下述化合物等。

(6-1)：亞磷酸三辛酯、亞磷酸三癸酯、亞磷酸三異癸酯、亞磷酸三月桂酯

(6-2)：亞磷酸苯基二烷酯(作為烷基係碳數8~12者)

(6-3)：亞磷酸二苯基烷酯(作為烷基係碳數8~12者)

(6-4)：亞磷酸三苯酯、亞磷酸參(4-壬基苯基)酯、亞磷酸參(2,4-二-第三丁基)酯

4. (D)成分

為了調整組成物的黏度或調整目標的物性等之目的，在本發明的組成物，係調配具有乙烯性不飽和基之化合物。

作為(D)成分，只要是(A)成分以外之具有乙烯性不飽和基之化合物，可使用各種化合物。作為(D)成分有單體、低聚物及聚合物。

4-1. 單體

作為單體可舉出具有1個(甲基)丙烯醯基之化合物。

作為該化合物可舉出(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等的(甲基)丙烯酸烷酯；(甲基)丙烯酸經基乙酯及(甲基)丙烯酸

羥基丙酯等含羥基的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯基乙酯及(甲基)丙烯酸對異丙苯基苯基乙酯等含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯；以及(甲基)丙烯酸異莖酯等脂環族(甲基)丙烯酸酯等。

又，(甲基)丙烯酸酯以外，亦可舉出 N-甲基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺及丙烯醯基咪啉等的(甲基)丙烯醯胺衍生物；N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基-N-甲基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯基吡咯啉酮及 N-乙烯基己內醯胺等的 N-乙烯基化合物等。

該等之中，因為能夠提升與基材的黏附性，以含羥基的(甲基)丙烯酸酯為佳。又，將組成物應用於光學構件等時，就硬化劑係折射率變為優良者而言，以含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯為佳，以具有 2 個芳香族基之(甲基)丙烯酸酯為佳。

具有 2 個以上的(甲基)丙烯醯基之化合物可舉出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯及丙二醇二(甲基)丙烯酸酯及三伸丙二醇(甲基)丙烯酸酯等伸烷二醇二(甲基)丙烯酸酯；1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等的二醇二(甲基)丙烯酸酯；雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯或其鹵素芳香核取代物及雙酚 F 二(甲基)丙烯酸酯或其鹵素芳香核取代物等的雙酚型二(甲基)丙烯酸酯；二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙

烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等的多元醇聚(甲基)丙烯酸酯；前述多元醇的環氧烷加成物的聚(甲基)丙烯酸酯；異三聚氰酸環氧烷的二或三(甲基)丙烯酸酯等；該等以外亦可舉出如在文獻「最新 UV 硬化技術」(印刷資訊協會(股)、1991年發行)的第53~56頁所記載之化合物等。

4-2. 低聚物

作為低聚物可舉出聚酯型(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、及聚醚型(甲基)丙烯酸酯等。

4-2-1. 聚酯型(甲基)丙烯酸酯低聚物

作為聚酯型(甲基)丙烯酸酯低聚物可舉出聚酯型多元醇與(甲基)丙烯酸之脫水縮合物等。

在此，作為聚酯型多元醇可舉出多元醇與多元羧酸或其酐之反應物等。

多元醇可舉出乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二伸丙二醇、三伸丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、聚丁二醇、伸丁二醇、伸己二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇及二新戊四醇等的低分子量多元醇及該等的環氧烷加成物等。

作為多元羧酸或其酐之反應物可舉出鄰酞酸、異酞酸、對酞酸、己二酸、琥珀酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、

六氫酞酸、四氫酞酸及 1,2,4-苯三甲酸等的多元羧酸或其酐等。

作為該等以外的聚酯型聚(甲基)丙烯酸酯可舉出如在前述文獻「UV•EB 硬化材料」的第 74~76 頁所記載之化合物等。

4-2-2. 環氧(甲基)丙烯酸酯低聚物

環氧(甲基)丙烯酸酯低聚物係使(甲基)丙烯酸對環氧樹脂加成反應而成之化合物，可舉出如在前述文獻「UV•EB 硬化材料」的第 74~75 頁所記載之化合物等。

作為環氧樹脂可舉出芳香族環氧樹脂及脂肪族環氧樹脂等。

作為芳香族環氧樹脂係具體上可舉出間苯二酚二環氧丙基醚；雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚 B 或其環氧烷加成物的二或多環氧丙基醚；苯酚酚醛清漆型環氧樹脂及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等的酚醛清漆型環氧樹脂；環氧丙基酞醯亞胺；鄰酞酸二環氧丙酯等。

該等以外，亦可舉出如在文獻「環氧樹脂-最近的進步-」(昭晃堂、1990 年發行)第 2 章、或文獻「高分子加工」附冊 9、第 22 卷增刊號環氧樹脂(高分子發行會、昭和 48 年發行)的第 4~6 頁、9~16 頁所記載之化合物。

作為脂肪族環氧樹脂係具體上可舉出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇及 1,6-己二醇等伸烷基二醇的二環氧丙基醚；聚乙二醇及聚丙二醇的二環氧丙基醚等聚伸烷基二醇

的二環氧丙基醚；新戊二醇、二溴新戊二醇及其環氧烷加成物的二環氧丙基醚；三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油及其環氧烷加成物的二或三環氧丙基醚、以及新戊四醇及其環氧烷加成物的二、三或四環氧丙基醚等多元醇的多環氧丙基醚；加氫雙酚 A 及其環氧烷加成物的二或多環氧丙基醚；四氫酞酸二環氧丙基醚；氫醌二環氧丙基醚等。

該等以外，亦可舉出如在文獻「高分子加工」附冊環氧樹脂的第 3~6 頁所記載之化合物。該等芳香族環氧樹脂及脂肪族環氧樹脂以外，亦可舉出在骨架具有三吡核之環氧化合物、例如 TEPIC(日產化學工業(股))、DENACOL EX-310(NAGASE CHEMTEX(股))等，又，可舉出如在前述文獻「高分子加工」附冊環氧樹脂的第 289~296 頁所記載之化合物等。

在上述，作為環氧烷加成物的環氧烷係以環氧乙烷及環氧丙烷等為佳。

4-2-3. 聚醚型(甲基)丙烯酸酯低聚物

作為聚醚型(甲基)丙烯酸酯低聚物有聚伸烷基二醇(甲基)丙烯酸酯，可舉出聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯及聚伸丁二醇(甲基)丙烯酸酯等。

4-3. 聚合物

作為聚合物係具有(甲基)丙烯酸醯氧基之(甲基)丙烯酸系聚合物，係對具有官能基的(甲基)丙烯酸系聚合物，在側鏈導入(甲基)丙烯酸醯基而成者，可舉出如在前述文獻

「UV·EB 硬化材料」的第 78～79 頁所記載之化合物等。

5. 調配比率

在本發明，將 (A)、(B)、(C) 及 (D) 成分的合計量作為 100 重量 % 時，作為 (A)、(B)、(C) 及 (D) 成分的比率，係以 (A) 成分為 5～49 重量 %、(B) 成分為 0.01～5 重量 %、(C) 成分為 0.01～5 重量 %、(D) 成分為 50～94 重量 % 為佳。以 (A) 成分為 15～40 重量 %、(B) 成分為 0.05～1 重量 %、(C) 成分為 0.05～1 重量 %、(D) 成分為 50～84 重量 % 為更佳。(A) 成分比率為 5 重量 % 以上時，在高溫下的黏著力變為優良，另一方面，50 重量 % 以下時，初期黏著力或高濕度下的黏著力變為優良。(B) 及 (C) 成分係各自為 0.01 重量 % 以上時，在將組成物硬化而成的硬化物，因熱或光之著色少，在 5 重量 % 以下時，不會產生析出而能夠得到均勻的組成物，而且硬化性優良。(D) 成分為 94 重量 % 以下時，初期的黏著力或在高溫或高濕度下的黏著力優良。

又，為了防止貼合基材薄膜的皺紋或翹曲之外觀不良，本發明的組成物係以在 (A) 及 (D) 成分的合計量中含有 2～30 重量 % 的甲基丙烯酸酯化合物為佳。藉由在組成物中含有該等甲基丙烯酸酯化合物，能夠調節組成物的硬化速度。2 重量 % 以上時，黏著強度變為優良，30 重量 % 以下時，硬化性及生產性優良。

該甲基丙烯酸酯化合物可以從前述 (A) 及 (D) 中適當地選擇。

又，在被要求初期著色小之用途，在(A)及(D)成分的合計量中，使具有芳香族基及乙烯性不飽和基之化合物為0重量%以上、小於50重量%為佳，以0重量%以上、小於30重量%為更佳，以未含有該化合物者為最佳。

另一方面，在被要求硬化物的折射率等之用途，在(A)及(D)成分的合計量中，使具有芳香族基及乙烯性不飽和基之化合物為50重量%以上、80重量%以下為佳。

作為該具有芳香族基及乙烯性不飽和基之化合物，可從前述(D)成分中，適當地選擇。

6. 其他成分

藉由紫外線使本發明的組成物硬化時，亦可按照必要調配光聚合引發劑。

作為光聚合引發劑可舉出苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚及苯偶姻丙基醚等的苯偶姻及其烷基醚；乙醯苯、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯、2,2-二乙氧基-2-苯基乙醯苯、1,1-二氯乙醯苯、1-羥基乙醯苯、1-羥基環己基苯基酮及2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉丙烷-1-酮等的乙醯苯；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌及2-戊基蒽醌等的蒽醌；2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮及2,4-二異丙基噻噸酮等的噻噸酮；乙醯苯二甲基縮酮及苄基二甲基縮酮等的縮酮；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷等的單醯基氧化磷及雙醯基氧化磷等的氧化磷；二苯基酮等的二苯基酮；及咕噸酮等。該

等光聚合引發劑可單獨使用，亦可與苯甲酸系、胺系等的光聚合引發促進劑組合而使用。

光聚合引發劑的較佳調配量係相對於組成物 100 重量%，以 0.1 重量%以上、10 重量%以下，以 0.5 重量%以上、5 重量%以下為更佳。

基於經時性著色少之理由，以 α -羥基乙醯苯系或氧化膦系的光聚合引發劑為佳。

又，本發明的組成物係(A)~(D)成分及按照必要的光聚合引發劑之合計為每 100 重量%，能夠以 0 重量%至 5 重量%的量，添加其他的抗氧化劑、(B2)成分以外的紫外線吸收劑、(B3)成分以外的光安定劑(HALS(受阻胺系光安定劑)等)等的耐久性提升劑，以及用以將組成物均勻化之調平劑、用以抑制起泡之消泡劑。

7. 製造及使用方法

本發明的組成物之製造方法沒有特別限定，能夠藉由通常進行的方法，將本發明的必要成分，或是必要成分及按照必要的其他成分攪拌或混合來得到。

作為組成物之硬化後的玻璃轉移溫度(以下稱為 Tg)，係以 10°C 以上、70°C 以下為佳。Tg 為 10°C 以上時，能夠充分地得到耐熱試驗時的黏著強度，Tg 為 70°C 以下時，能夠充分地得到初期的剝離強度。

又，在本發明，Tg 係意味著在 1Hz 測定之硬化物的黏彈性頻譜的損失正切($\tan \delta$)的主尖峰為最大時之溫度。

本發明的組成物能夠使用於黏著各種基材，作為使用方法可依照常用方法，可舉出塗布於基材後，照射活性能量線之方法等。

作為活性能量線可舉出紫外線、X射線及電子射線等，因為能夠使用廉價的裝置，以紫外線為佳。作為藉由紫外線硬化時之光源能夠使用各式各樣者，可舉出例如加壓或高壓水銀燈、鹵化金屬燈、氙燈、無電極放電燈及碳弧燈等。藉由電子射線硬化時，作為能夠使用的EB照明裝置能夠使用各種裝置，可舉出例如科克羅夫特-瓦耳頓(Cockroft-Walton)型、范德格拉夫(Vande Graaff)型及共振變壓器型的裝置等。作為電子射線係以具有 $50\sim 1,000\text{eV}$ 的能量者為佳，以具有 $100\sim 300\text{eV}$ 的能量者為更佳。

本發明的組成物能夠使用於製造積層體，可依照在層壓製造時通常所進行之方法。可舉出例如將組成物塗布在第1基材，並在此貼合第2基材後，從任一基材的表面照射活性能量線之方法等。此時，係將第1基材或第2基材之至少一方使用透明性者。

本發明的組成物以使用作為光學材料用黏著劑組成物為佳，而且，以使用作為光學薄膜層壓用黏著劑組成物為更佳。

此時，作為前述基材係被使用作為光學構件之薄層被黏著物，且能夠依照與前述同樣地方法來製造積層體。

在此，被使用作為光學構件之薄層被黏著物係主要使

用塑膠薄膜，且必須能夠透射活性能量線，作為膜厚度可按照所使用的薄層被黏著物及用途來選擇，厚度以 0.1 微米以上、1 毫米以下為佳。

在塑膠薄膜，作為塑膠可舉出例如聚氯乙炔樹脂、聚偏二氯乙炔、纖維素系樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂 (ABS 樹脂)、聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及氯化聚丙烯等。按照使用用途，亦能夠使用表面經金屬蒸鍍等處理者。

作為對薄層被黏著物塗布之方法，可依照先前已知的方法，可舉出自然塗布機 (natural coater)、刮刀帶塗布機、浮動刮刀 (floating knife)、輥式刮刀、刮刀式毡塗布機、噴霧、浸漬、接觸上膠輥 (kiss roll)、擠壓輥、逆輥、空氣刮板、簾流塗布器及凹版塗布器等之方法。

又，本發明的組成物之塗布厚度可按照所使用的薄層被黏著物及用途來選擇，以 0.1~1,000 微米，以 1~50 微米為更佳。

因為由本發明的黏著劑組成物所得到的層壓薄膜或薄片，在高溫條件及高濕條件下之黏著力優良，可適合使用於液晶顯示裝置所使用的偏光膜、相位差膜、稜鏡薄片、亮度提升薄膜、導光板、擴散板等的光學薄膜或薄片。

本發明的組成物亦適合於製造附帶相位差膜之偏光板。

具體上，係在偏光膜或相位差膜塗布組成物，並在經塗布的偏光膜或相位差膜，各自貼合相位差膜或偏光膜後，從任一基材的表面照射活性能量線來製造。

偏光膜若是具有選擇性地將來自自然光的某一方向的直線偏光透射之功能時，可舉出各種物。

偏光膜的具體例可舉出使碘吸附、配向在聚乙烯醇系薄膜而成之碘系偏光膜；使雙色性染料吸附、配向在聚乙烯醇系薄膜而成之染料系偏光膜；及將(易溶)液晶狀態的色料塗布，並配向、固定化而成之塗布型偏光鏡等。

因為該等碘系偏光膜、染料系偏光膜、塗布型偏光鏡具有選擇性地將來自自然光的某一方向的直線偏光透射且吸收其他一方向的直線偏光之功能，所以稱吸收型偏光鏡。

上述碘系偏光膜及染料系偏光膜係通常亦可使用在其一面或兩面設置有保護層者。

只有在一面設置有保護層之偏光板，與相位差黏著的面可以是有保護層的面，亦可以是無保護層的面。

保護層可舉出例如貼合如三乙酸纖維素或二乙酸纖維素之乙酸纖維素樹脂薄膜、丙烯酸樹脂薄膜、聚酯樹脂薄膜、聚烯丙酯樹脂薄膜、聚醚砜樹脂薄膜、將如降萘烯的環狀烯烴作為單體之環狀聚烯烴樹脂薄膜等而成者。

保護層未限定於薄膜狀者。例如藉由塗布而形成的保護層亦無妨。

在本發明所使用的偏光膜不僅是前述的吸收型偏光

膜，具有選擇性地將來自自然光的某一方向的直線偏光透射且將其他一方向的直線偏光反射或散射的功能之被稱為反射型偏光鏡、散射型偏光鏡者亦無妨。又，在上述具體地舉出偏光鏡，未必限定於該等，若是具有選擇性地將來自自然光的某一方向的直線偏光透射之功能者即可。

該等偏光膜之中，以使用辨識性優良之吸收型偏光板為佳，其中，以使用偏光度、透射率優良之碘系偏光板為最佳。

作為相位差膜能夠使用各種物，可舉出施加單軸或雙軸拉伸等加工而成之光學用薄膜，或是在基材塗布液晶性的化合物等，並進行配向、固定化加工而成之光學用薄膜等，係配向使用條件而控制三維折射率的大小關係(折射率橢圓體)而成者。主要被使用於液晶顯示器的液晶層著色之補償或是補償因視角之相位差變化。

舉出相位差膜的具體例時，作為經施加拉伸等加工之光學薄膜之材料，可例示聚乙烯、聚丙烯、如環狀聚烯烴之聚烯烴、或聚碳酸酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯丙酯及聚醯胺等。

前述環狀聚烯烴係由降萘烯、四環十二烯、或該等的衍生物等的環狀烯烴所得到的樹脂之一般性總稱，可舉出例如特開平 3-14882 號公報、特開平 3-122137 號公報等所記載者。

具體上，可例示環狀烯烴的開環聚合物、環狀烯烴的

加成聚合物、環狀烯烴與乙烯、丙烯等的 α -烯烴之無規共聚物、或使用不飽和羧酸或其衍生物等將該等改性而成之接枝改性物等。而且，可舉出該等的氫化物。作為商品可舉出日本 ZEON(股)製之 ZEONEX、ZEONOR、JSR(股)製的 ARTON、TICONA 公司製的 TOPAS 等。

又，作為將液晶性的化合物等塗布在基材，並進行配向、固定化加工而成之光學用薄膜，可舉出“WV 薄膜”(富士軟片股份公司製)、“LC 薄膜”、“NH 薄膜”(任一者均是新日本石油股份公司製)等。

[實施例]

以下舉出實施例及比較例，更具體地說明本發明。又，在以下的各例之「份」係意味著重量%。

實施例 1~7

將下述表 1 所示之(A)~(D)成分及光聚合引發劑，在 60℃ 加熱攪拌 1 小時使其溶解，來製造活性能量線硬化型黏著劑組成物。又，在表 2，係整理在各組成物的(A)及(D)成分的合計份數中之甲基丙烯酸酯的比率(重量%)(以下亦稱為「MA 比率」)。又，在表 1 之各成分的使用量係將(A)及(D)成分的合計量作為 100 重量%而記載。

將所得到的組成物依照下述的試驗方法來評價。該等結果係如表 3 所示。

[表 1]

實 施 例	(A)		(B)					(C)		(D)				光引發劑	
	M- 1200 ¹⁾	UN- 9200 ²⁾	AO- 50 ³⁾	AO- 80 ⁴⁾	TV 900 ⁵⁾	TV 928 ⁶⁾	TV 144 ⁷⁾	135 A ⁸⁾	301 0 ⁹⁾	IB X ¹⁰⁾	IB XA ¹¹⁾	HE MA ¹²⁾	OP PA ¹³⁾	Irg 184 ¹⁴⁾	TPO ¹⁵⁾
1	30			0.5	1.0			0.1				10	60	2	1
2	30			0.5	1.0				0.1			10	60	2	1
3		20	0.3					0.2		10		15	55	2	1
4		20		0.2		1.0			0.2	10		15	55	2	1
5	30		0.3			1.0			0.2	5		10	55	2	1
6	30		0.5				0.3		0.1			10	60	2	1
7	25			0.3				0.1			45	30		2	1

在表 1，各數字係意味著份數，各略號的意思如下。

1)M-1200：具有非芳香族系的聚酯骨架之丙烯酸胺基甲酸酯、重量平均分子量為約 5,000[東亞合成(股)製 ARONIX M-1200]

2)UN-9200：具有非芳香族系的聚碳酸酯骨架之丙烯酸胺基甲酸酯、重量平均分子量為約 2 萬[根上工業(股)製 Art Resin UN-9200A]

3)AO-50：丙酸十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)酯 [ADEKA(股)製 AO-50、在式(3)，R¹為十八烷基之化合物]

4)AO-80：3,9-雙[2-{3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷 [ADEKA(股)製 AO-80、式(4)的化合物]

5)TV900：2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚[CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製 TINUVIN

900、在式(5)， R^4 為苯基之化合物]

6)TV928: 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1-二甲基-3,3-二甲基丁基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚 [CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製 TINUVIN928、在式(5)， R^4 為甲基之化合物]

7)TV144: 雙(1,2,2,6,6-五乙基-4-哌啶基)[3.5-雙(1,1-二甲基)-4-羥苯基]丁基丙二酸酯 [CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製 TINUVIN144、式(6)之化合物]

8)135A: 亞磷酸二苯基異癸酯 [ADEKA(股)製 ADK STAB 135A]

9)3010: 亞磷酸三異癸酯 [ADEKA(股)製 ADK STAB3010]

10)IBX: 甲基丙烯酸異茨酯 [共榮社化學(股)製 Lite Ester IB-X]

11)IBXA: 丙烯酸異茨酯 [共榮社化學(股)製 Lite Acrylate IB-XA]

12)HEMA: 甲基丙烯酸羥基乙酯 [共榮社化學(股)製 Lite Ester HO]

13)OPPA: 鄰苯基苯酚丙烯酸酯 [東亞合成(股)製 ARONIX TO-2344]

14)Irg184: 1-羥基環己基苯基酮 [CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製 IRGACURE184]

15)TPO: 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷 [BASF 公司製 Lucirin TPO]

[表 2]

實施例	MA 比率	低溫安定性
1	10	○
2	10	○
3	25	○
4	25	○
5	15	○
6	10	○
7	30	○

試驗方法

(1) 低溫安定性

將組成物在 -10°C 的冰箱靜置七天，目視確認有無析出且依照以下基準判定。

○：七天後未觀察到析出。△：七天後觀察到析出。x：1~2 天後觀察到析出。xx：調配組成物時，立刻觀察到析出。

(2) 試樣的製造

在厚度為 75 微米的三乙酸纖維素(以下簡稱 TAC)薄膜上，使用棒塗布器塗布所得到的組成物 10 微米的厚度。在此使用夾棍貼合厚度為 75 微米的 TAC 薄膜後，在從 $120\text{W}/\text{cm}$ 、聚光型的鹵化金屬燈下 10 公分的位置，使其以輸送帶速度為 5 公尺/分鐘的條件重複 2 次通過燈的下方，使其黏著薄膜之間，來製造層壓薄膜。將其稱為試樣 A。在上述，除了將 TAC 薄膜變更為厚度為 50 微米的聚對酞

酸乙二酯(以下簡稱 PET)薄膜，並將塗布厚度變更爲 50 微米以外，同樣地進行來製造層壓薄膜。將其稱爲試樣 B。使用所得到的試樣 A，在以下的條件放置後，評價剝離強度。

- 初期：在室溫放置 30 分鐘
- 高溫試驗後：在 90℃ 放置 500 小時
- 高濕試驗後：在 70℃、95%RH 的條件放置 500 小時

又，使用所得到的試樣 B，在以下的條件放置後，進行著色的評價。

- 高溫試驗後：在 120℃ 放置 1000 小時
- 高濕試驗後：在 70℃、95%RH 的條件放置 500 小時
- 耐熱/耐光性循環試驗：重複進行使用高壓水銀燈，對層壓薄膜進行 $250\text{J}/\text{cm}^2$ (UV-A)的 UV 照射後，在 120℃ 加熱 100 小時之步驟，並繼續試驗至加熱時間爲 1000 小時爲止。

(3)剝離強度

將試樣 A 在上述條件進行高溫試驗或高濕試驗後，以下述條件藉由拉伸試驗機測定剝離強度。

試片：25 毫米 x 100 毫米

剝離角度：180 度

剝離速度：200 毫米 / 分鐘

而且，黏著強度非常強，在剝離強度測定時基材破裂時，記載爲母材破壞。

又，剝離強度的測定單位：克重 / 英吋 (gf/inch) 係

$$1(\text{gf}/\text{inch})=3.86\times 10^{-3}(\text{N}/\text{cm})。$$

(4) 著色的測定

使用積分球式光譜透射率測定器(村上色材技術研究所公司製 DOT-3C)，測定試驗前的試樣 B 之 YI 值，及高溫試驗、高濕試驗及耐熱/耐光性循環試驗後之試樣 B 的 YI 值。又，在後述表，關於各試驗後的著色，係以 Δ YI(各試驗後的試樣 B 之 YI 值與各試驗前的試樣 B 之 YI 值之差異)表示。

[表 3]

實 施 例	剝離強度 (gf/inch)			著色			
	初期	高溫試 驗 後	高濕試 驗 後	初期 (YI)	高溫試 驗 後 (Δ YI)	高濕試 驗 後 (Δ YI)	耐熱/耐光性 循環試驗後 (Δ YI)
1	890	920	740	1.3	2.2	0.7	2.4
2	890	920	730	1.4	2.7	0.8	3.0
3	990	920	890	1.6	3.1	0.8	3.2
4	890	810	780	1.6	3.1	1.0	3.1
5	820	800	760	1.3	3.0	1.0	3.0
6	890	900	750	1.4	2.5	0.7	3.4
7	930	940	900	0.9	2.3	0.3	2.5

比較例 1~7

除了使用下述表 4 所示之成分以外，依照與實施例同樣的方法，來製造活性能量線硬化型黏著劑組成物。又，在表 5 係整理各成分的 MA 比率。

將所得到的組成物，與實施例 1 同樣地進行評價。該等結果係如表 6 所示。

[表 4]

比較例	(A)	(A)'	(B)				(C)	(C)'	(C)''	(D)				光引發劑	
	M-1200	M-1600 ¹⁶⁾	AO-50	AO-80	TV-900	TV-928	135-A	AO-412 ¹⁷⁾	GP ¹⁸⁾	IB-X	IB-XA	HE-MA	OP-PA	Irg-184	TPO
1	30											10	60	2	1
2	30			0.3								10	60	2	1
3	30			0.5	1.0			0.1				10	60	2	1
4		20								10		15	55	2	1
5		20		0.2		1.0	0.2			10		15	55	2	1
6	30			0.5	1.0				0.3			10	60	2	1
7	25										75			2	1

在表 4，各數字係意味著份數，且各略號除以下，係與表 1 同樣的意思。

16)M-1600：聚醚系丙烯酸胺基甲酸酯、重量平均分子量約 3,000[東亞合成(股)製 ARONIX M-1600]

17)AO-412S：新戊四醇-肆-(β-月桂基-硫代丙酸酯)[ADEKA(股)製 AO-412S]

18)6-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-第三丁基二苯并[d, f][1, 3, 2]-二氧雜弗斯菲潘(phosphopine)[住友化學股份公司製 SUMILIZER GP]

[表 5]

比較例	MA 比率	低溫安定性
1	10	○
2	10	○
3	10	×
4	25	○
5	25	○
6	10	○
7	0	○

[表 6]

比較例	剝離強度 (gf/inch)			著色			
	初期	高溫試驗後	高濕試驗後	初期 (YI)	高溫試驗後 (Δ YI)	高濕試驗後 (Δ YI)	耐熱/耐光性 循環試驗後 (Δ YI)
1	880	920	740	1.8	3.3	1.5	3.5
2	870	880	720	1.6	3.8	1.1	4.0
3	890	920	740	1.9	2.2	0.8	2.3
4	230	150	10	1.8	5.7	2.5	5.1
5	220	150	10	1.4	3.7	1.5	3.6
6	890	910	740	1.4	3.4	0.8	4.0
7	220	190	10	2.1	7.8	3.8	8.4

由實施例可以清楚明白，依照本發明時，組成物即使在低溫條件亦不會產生析出物，且即使在高濕度條件下亦能夠維持優良的黏著力，所得到的光學構件係經過長期間

亦能夠抑制因熱、濕度、光的著色，可適合使用於製造特別是液晶顯示裝置等之光學薄膜。

另一方面，由比較例可以清楚明白，未含有(B)、(C)成分之組成物時係無法將著色抑制為較低。又，未使用(A)成分的組成物(比較例 4 及 5)時，無法得到充分的黏著力。含有硫系化合物代替亞磷酸酯之組成物(比較例 3)時，雖然能夠得到充分的低著色性，但是在低溫儲藏時會有在二天後可以觀察到析出物之問題。在一分子中含有具有亞磷酸酯及酚羥基的化合物之組成物(比較例 6)時，雖然耐濕性充分，但是經過長時間曝露於熱或光時，無法得到充分的降低著色之效果。

[產業上之利用可能性]

本發明的黏著劑組成物能夠使用作為各種基材的黏著劑，特別是即是在高溫及高濕條件下亦能夠維持優良的黏著力，經時的著色又少，對於作為各種光學構件所使用的塑膠等的薄層被黏著物之黏著係有效的，特別是適合使用於製造液晶顯示裝置所使用的光學薄膜。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1095404(9)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98/20920 C09J 195/4 (2006.01)

※申請日： 98.6.23 ※IPC 分類： C08F 29/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C09J 1/06 (2006.01)

活性能量線硬化型黏著劑組成物 C09J 1/00 (2006.01)

ACTINIC RAY CURABLE ADHESIVE COMPOSITION

C08K 5/575 (2006.01)

C08K 5/34 (2006.01)

二、中文發明摘要：

C08K 7/27 (2006.01)

本發明之課題係提供一種即使在高溫或高濕之任一條件下黏著力仍優良，且即使長時間使用亦著色少，而且組成物在寒冷場所中，構成成分亦不會析出之活性能量線硬化型黏著劑組成物。

B32B 7/2 (2006.01)

本發明之解決手段係提供一種活性能量線硬化型黏著劑組成物，其係含有(A)具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯；(B)在苯基中具有至少1個-C(CH₃)₂R基(R係表示烷基或苯基)之苯酚化合物；(C)亞磷酸酯化合物(但是係在組成物具有溶解性者)；及(D)前述(A)成分以外之具有乙烯性不飽和基之化合物。

三、英文發明摘要：

An object of the present invention is to provide an actinic ray curable adhesive composition which has excellent adhesion even under the condition of high temperature or high humidity and has less coloring even being used after a long period; the components of the composition will not be deposited in cold place.

The solution is to provide an actinic ray curable adhesive composition comprising (A) an urethane (meth)acrylate having polyester structure or polycarbonate structure, (B) a phenol compound having at least one $-C(CH_3)_2R$ (R represents alkyl group or phenyl group) in a phenyl group, (C) a phosphite ester compound (which has solubility in the composition) and (D) a compound having ethylenic unsaturated group other than component (A).

七、申請專利範圍：

1. 一種活性能量線硬化型黏著劑組成物，其係含有：

(A) 具有聚酯骨架或聚碳酸酯骨架之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯；

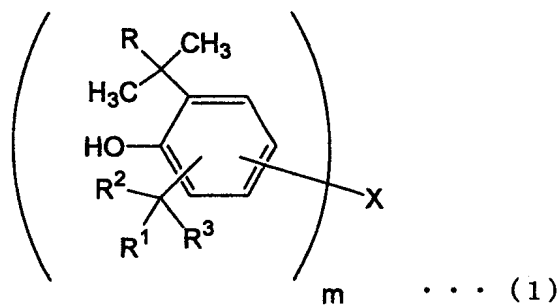
(B) 在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基)，且未具有亞磷酸酯基之苯酚化合物；

(C) 在苯基中未具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基) 之亞磷酸酯化合物 (但是係在組成物具有溶解性者)；以及

(D) 該 (A) 成分以外之具有乙烯性不飽和基之化合物。

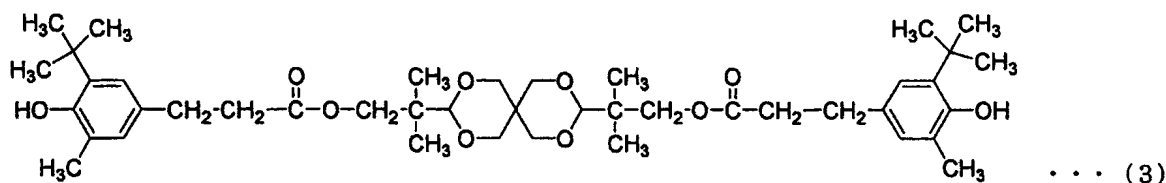
2. 如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中將 (A)、(B)、(C) 及 (D) 成分的合計量作為 100 重量%時，含有 5~49 重量%的 (A) 成分，0.01~5 重量%的 (B) 成分，0.01~5 重量%的 (C) 成分以及 50~94 重量%的 (D) 成分。

3. 如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中該 (B) 成分係含有下述式 (1) 所示之化合物，

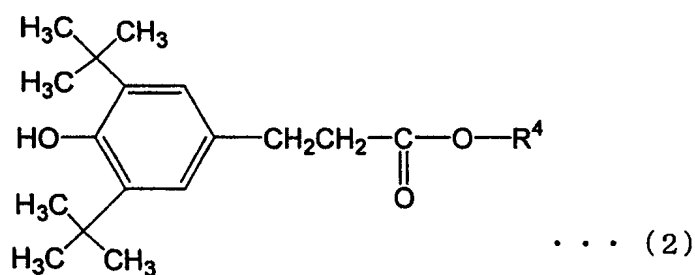


[在式(1)，R係表示烷基或苯基，R¹係表示氫原子、烷基或苯基，R²及R³係表示氫原子或甲基，X係表示m價的基，m係表示1~4的整數]。

- 4.如申請專利範圍第3項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中該(B)成分係含有在上述式(1)，X為具有1個以上的酯鍵之基之化合物(B1)。
- 5.如申請專利範圍第4項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中該(B1)係下述式(3)所示之化合物，



- 6.如申請專利範圍第4項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中該(B1)係下述式(2)所示之化合物，



[在式(2)，R⁴係表示碳數1~20的烷基]。

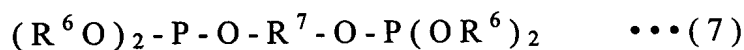
- 7.如申請專利範圍第4至6項中任一項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中該(B)成分係包括該(B1)；在苯基中具有至少1個-C(CH₃)₂R基(R係表示烷基或苯基)且具

有苯并三唑基之化合物(B2)；或/及在苯基中具有至少 1 個 $-C(CH_3)_2R$ 基 (R 係表示烷基或苯基)且進一步具有受阻胺基之化合物(B3)。

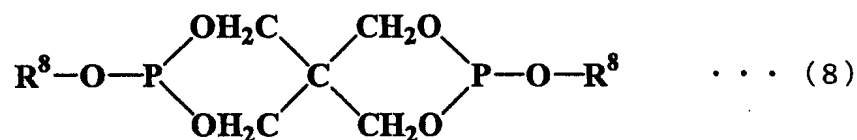
8.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中該(C)成分係下述式(6)~(8)之任一者所示之化合物，



[在式(6)， R^5 係表示烷基或芳香族基，複數個 R^5 係各自可以相同亦可以不同]



[在式(7)， R^6 係表示烷基， R^7 係表示具有芳香環之 2 價基，複數個 R^6 係各自可以相同亦可以不同]



[在式(8)， R^8 係表示烷基或芳香族基，複數個 R^8 係各自可以相同亦可以不同]。

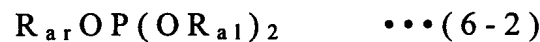
9.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中該(C)成分係表示下述式(6)所示之化合物，



[在式(6)， R^5 係表示烷基或芳香族基，複數個 R^5 係各自可以相同亦可以不同]。

10.如申請專利範圍第 1 項之活性能量線硬化型黏著劑組成

物，其中該(C)成分係下述式(6-1)或/及(6-2)所示之化合物，



[在式(6-1)或(6-2)， R_{a1} 係表示烷基，複數個 R^5 係各自可以相同亦可以不同，又， R_{ar} 係各自獨立地表示芳香族基，複數個 R^5 係各自可以相同亦可以不同]。

11. 如申請專利範圍第1項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中進而含有光聚合引發劑。
12. 如申請專利範圍第1項之活性能量線硬化型黏著劑組成物，其中在(A)成分及(D)成分的合計量中含有2~30重量%的甲基丙烯酸酯化合物。
13. 一種活性能量線硬化型光學薄膜層壓用黏著劑組成物，係由如申請專利範圍第1項之活性能量線硬化型黏著劑組成物所構成。
14. 一種積層體之製造方法，係包括：將如申請專利範圍第1至13項中任一項之活性能量線硬化型黏著劑組成物塗布在第1基材之步驟；
將第2基材貼合於塗布有該活性能量線硬化型黏著劑組成物的第1基材之步驟；以及
貼合第2基材後，從任一基材的表面照射活性能量線之步驟。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

