



(21)申請案號：106113039

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C09J4/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

B32B37/12 (2006.01)

G02B5/30 (2006.01)

G02F1/1335 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/22 日本

特願 2016-086189

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：下川佳世 SHIMOKAWA, KAYO (JP)；淺井量子 ASAI, RYOKO (JP)；下栗大器 SHIMOKURI, TAIKI (JP)；伊藤嘉章 ITO, YOSHIAKI (JP)；山崎達也 YAMASAKI, TATSUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 64 頁

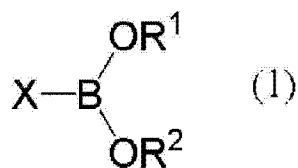
(54)名稱

硬化性樹脂組合物、偏光膜及其製造方法、光學膜與圖像顯示裝置

(57)摘要

本發明係一種硬化性樹脂組合物，其係用以於基材(C)之至少一面形成接著劑層者，且含有下述通式(1)：

[化1]



所表示之化合物(A)(式(1)中，X 為包含反應性基之官能基， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子、可具有取代基之脂肪族烴基、芳基或雜環基)及接著輔助化合物(B)，於將化合物(A)之 HSP 值設為 HSP(A)、將接著輔助化合物(B)之 HSP 值設為 HSP(B)、且將基材(C)之 HSP 值設為 HSP(C)時，滿足下述式(X)及(Y)： $-10 \leq \text{HSP(A)} - \text{HSP(B)} \leq 10$ (X)、 $-10 \leq \text{HSP(C)} - \text{HSP(B)} \leq 10$ (Y)。



201807122

【發明摘要】

申請日:106/04/19

IPC分類:

C09J 4/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 37/12 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)

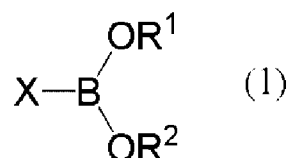
【中文發明名稱】

硬化性樹脂組合物、偏光膜及其製造方法、光學膜與圖像顯示裝置

【中文】

本發明係一種硬化性樹脂組合物，其係用以於基材(C)之至少一面形成接著劑層者，且含有下述通式(1)：

[化1]



所表示之化合物(A)(式(1)中，X為包含反應性基之官能基，R¹及R²各自獨立地表示氫原子、可具有取代基之脂肪族烴基、芳基或雜環基)及接著輔助化合物(B)，於將化合物(A)之HSP值設為HSP(A)、將接著輔助化合物(B)之HSP值設為HSP(B)、且將基材(C)之HSP值設為HSP(C)時，滿足下述式(X)及(Y)：

$$-10 \leq \text{HSP(A)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (X)}$$

$$-10 \leq \text{HSP(C)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (Y)}。$$

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硬化性樹脂組合物、偏光膜及其製造方法、光學膜與圖像顯示裝置

【技術領域】

本發明係關於一種於偏光元件之至少一面上具備將硬化性樹脂組合物硬化而獲得之接著劑層之偏光膜。該偏光膜可單獨形式、或者以積層有其之光學膜之形式形成液晶顯示裝置(LCD)、有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示裝置、CRT(Cathode-ray tube，陰極射線管)、PDP(Plasma Display Panel，電漿顯示器)等圖像顯示裝置。

【先前技術】

鐘錶、行動電話、PDA、筆記型電腦、個人電腦用顯示器、DVD播放器、TV等中，液晶顯示裝置正急劇地開展市場。液晶顯示裝置為使基於液晶之切換之偏光狀態可視化之裝置，其顯示原理上使用偏光元件。尤其是於TV等之用途中，越發要求高亮度、高對比度、廣闊之視角，對於偏光膜亦越發要求高透過率、高偏光度、較高之顏色再現性等。

作為偏光元件，就具有高透過率、高偏光度之方面而言，例如通常最廣泛使用的是使碘吸附於聚乙烯醇(以下，亦簡稱為「PVA」)並經過延伸之構造之碘系偏光元件。通常偏光膜使用於偏光元件之兩面利用將聚乙烯醇系材料溶解於水而成之所謂水系接著劑貼合有透明保護膜者(下述專利文獻1)。作為透明保護膜，可使用透濕度高之三乙醯纖維素等。於使用上述水系接著劑(所謂濕式層壓)時，在將偏光元件與透明保護膜貼合後，需要乾燥步驟。

另一方面，提出有活性能量線硬化性接著劑代替上述水系接著劑。於使用活性能量線硬化性接著劑製造偏光膜之情形時，由於無需乾燥步驟，故而能夠提高偏光膜之生產性。例如，本發明者等人提出有使用N-取代醯胺系單體作為硬化性成分之自由基聚合型活性能量線硬化性接著劑(下述專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利特開2001-296427號公報

專利文獻2：日本專利特開2012-052000號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

使用專利文獻2中記載之活性能量線硬化性接著劑所形成之接著劑層能夠充分耐受例如對在60℃溫水中浸漬6小時後有無褪色、剝離進行評價之耐水性試驗。但是近年來，對於偏光膜用接著劑，不斷要求能夠耐受例如對在水中浸漬(飽和)後進行端部爪剝離時有無剝離進行評價的更嚴酷之耐水性試驗之程度般耐水性進一步之提高。因此，現狀係包括專利文獻2中記載之活性能量線硬化性接著劑在內，迄今報告之偏光膜用接著劑於耐水性之方面有進一步改良之餘地。

本發明係鑒於上述實際情況而開發者，其目的在於提供一種硬化性樹脂組合物，其能夠形成與基材之接著性良好、並且即便於冷凝環境下或浸漬於水中般嚴酷之條件下耐水性亦優異之接著劑層。

進而，本發明之目的還在於提供一種偏光膜，其係藉由於偏光元件之至少一面經由該硬化性樹脂組合物所形成之接著劑層而設置透明保護

膜，從而使偏光元件與透明保護膜之接著性優異、並且接著劑層之耐水性優異。進而，本發明之目的在於提供一種使用上述偏光膜之光學膜、提供一種使用上述偏光膜或光學膜之圖像顯示裝置。

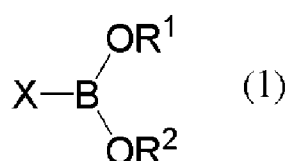
[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述問題而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由使用特定之硬化性樹脂組合物，於基材之至少一面形成接著劑層，能夠達成上述目的，從而解決了本發明。

即，本發明係關於一種硬化性樹脂組合物，其特徵在於；其係用以於基材(C)之至少一面形成接著劑層者，且

含有下述通式(1)所表示之化合物(A)及接著輔助化合物(B)，

[化1]



(式(1)中，X為包含反應性基之官能基， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子、可具有取代基之脂肪族烴基、芳基或雜環基)，於將上述化合物(A)之HSP值設為HSP(A)、將上述接著輔助化合物(B)之HSP值設為HSP(B)、且將上述基材(C)之HSP值設為HSP(C)時，滿足下述式(X)及(Y)：

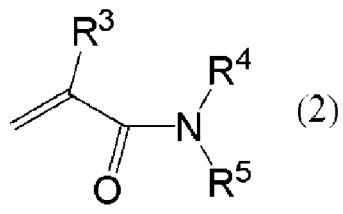
$$-10 \leq \text{HSP(A)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (X)}$$

$$-10 \leq \text{HSP(C)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (Y)}。$$

上述硬化性樹脂組合物中，上述接著輔助化合物(B)較佳為選自由下述通式(2)所表示之化合物(B)-1、下述通式(3)所表示之化合物(B)-2、下

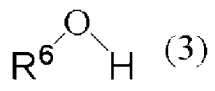
述通式(4)所表示之化合物(B)-3、及下述通式(5)所表示之化合物(B)-4所組成之群中之至少1種化合物，

[化2]



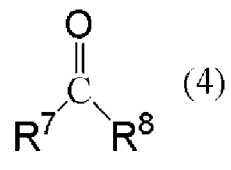
(式(2)中，R³為氫原子或甲基，R⁴及R⁵各自獨立為氫原子、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，R⁴及R⁵亦可形成環狀雜環)

[化3]



(式(3)中，R⁶為氫原子、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)

[化4]



(式(4)中，R⁷或R⁸為醯胺基、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)

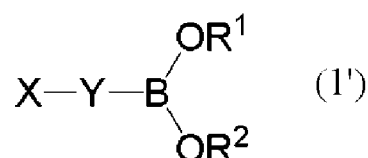
[化5]



(式(5)中， R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 為氫原子、羥基、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)。

上述硬化性樹脂組合物中，上述通式(1)所表示之化合物較佳為下述通式(1')所表示之化合物，

[化6]



(式(1')中， Y 為伸苯基或伸烷基， X 、 R^1 及 R^2 與上述相同)。

上述硬化性樹脂組合物中，上述化合物A所具有之反應性基較佳為選自由乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基醚基、環氧基、氧雜環丁基及巰基所組成之群中之至少1種反應性基。

又，本發明係關於一種積層體，其特徵在於：其係於基材(C)之至少一面積層有藉由將硬化性樹脂組合物硬化而形成之接著劑層者，且上述硬化性樹脂組合物為上述任一項中記載之硬化性樹脂組合物。

又，本發明係關於一種偏光膜，其特徵在於：其係上述基材(C)為聚乙烯醇系偏光元件，且於上述聚乙烯醇系偏光元件之至少一面經由硬化性樹脂組合物硬化形成之接著劑層而積層有透明保護膜者，且上述硬化性樹脂組合物為上述任一項中記載之硬化性樹脂組合物。

又，本發明係關於積層有至少1片上述記載之偏光膜之光學膜、進而

係關於使用上述記載之偏光膜或上述記載之光學膜之圖像顯示裝置。

進而，本發明係關於一種積層體之製造方法，其特徵在於：其係製造於基材(C)之至少一面積層有藉由將硬化性樹脂組合物硬化而形成之接著劑層的積層體之方法，且上述硬化性樹脂組合物為上述任一項中記載之硬化性樹脂組合物，該製造方法包括：塗佈步驟，其係於上述基材(C)之至少一面塗佈上述硬化性樹脂組合物；及硬化步驟，其係自上述基材(C)面側或上述硬化性樹脂組合物之塗佈面側照射活性能量線，使上述硬化性樹脂組合物硬化；或者本發明係關於一種偏光膜之製造方法，其係製造上述基材(C)為聚乙烯醇系偏光元件，且於上述聚乙烯醇系偏光元件之至少一面經由硬化性樹脂組合物硬化形成之接著劑層而積層有透明保護膜的偏光膜之方法，且上述硬化性樹脂組合物為上述任一項中記載之硬化性樹脂組合物，該製造方法包括：塗佈步驟，其係於上述偏光元件及上述透明保護膜之至少一面塗佈上述硬化性樹脂組合物；貼合步驟，其係將上述偏光元件及上述透明保護膜貼合；及接著步驟，其係經由藉由自上述偏光元件面側或上述透明保護膜面側照射活性能量線使上述硬化性樹脂組合物硬化而獲得之上述接著劑層，使上述偏光元件及上述透明保護膜接著。

[發明之效果]

本發明之硬化性樹脂組合物可適當地於形成偏光膜所具備之接著劑層時使用，該接著劑層即便於冷凝環境下或浸漬於水中般之嚴酷之條件下，耐水性亦優異。關於使用本發明之硬化性樹脂組合物形成之接著劑層發揮此種效果之原因，以下以偏光膜為例進行說明。

關於在聚乙烯醇系偏光元件(以下，亦簡稱為「偏光元件」)積層有接著劑層之偏光膜被暴露於冷凝環境下之情形時產生接著劑層與偏光元件之

間之接著剝離的機制，可推測為如下。首先，水分在接著劑層及偏光元件中擴散，該水分到達接著劑/偏光元件界面。此處，先前之偏光膜中氫鍵及/或離子鍵對接著劑層與偏光元件之間之接著力之貢獻度較大，但因擴散至偏光元件界面側之水分，而使界面處之氫鍵及離子鍵發生解離，其結果，接著劑層與偏光元件之接著力降低。因此，存在於冷凝環境下產生接著劑層與偏光元件之間之層間剝離之情況。

另一方面，本發明之硬化性樹脂組合物含有：具有硼酸基及/或硼酸酯基與反應性基之化合物(A)(上述通式(1)中記載之化合物)與接著輔助化合物(B)，於將化合物(A)之HSP值設為HSP(A)、將接著輔助化合物之HSP值設為HSP(B)、且將偏光元件等基材(C)之HSP值設為HSP(C)時，滿足下述式(X)及(Y)：

$$-10 \leq \text{HSP(A)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (X)}$$

$$-10 \leq \text{HSP(C)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (Y)}。$$

藉由滿足式(X)，而使化合物(A)與接著輔助化合物(B)之親和性提高，在接著輔助化合物(B)之存在下，化合物(A)於組合物中之分散性提高。其結果，經由化合物(A)所具有之反應性基，硬化性樹脂組合物中所含之其他硬化性成分與化合物(A)反應，藉此於構成接著劑層之聚合物中導入化合物(A)所具有之硼酸基及/或硼酸酯基。進而，藉由滿足式(Y)，而提高接著輔助化合物(B)與偏光元件之親和性，偏光元件表面被接著輔助化合物(B)塑化/改質化。藉由於偏光元件表面大量存在羥基等官能基，偏光元件表面被塑化/改質化，而提高表面上之羥基等之垂直配向性。其結果，導入至構成接著劑層之聚合物中之化合物(A)所具有之硼酸基及/或硼酸酯基容易與偏光元件所具有之羥基等反應，而形成大量之共價鍵，使

接著劑層與偏光元件牢固地接著。藉此，即便於偏光元件與接著劑層之界面存在水分，而該等不僅經由氫鍵及/或離子鍵、且亦經由共價鍵牢固地相互作用，因此偏光元件與接著劑層間之接著耐水性飛躍性地提高。

【實施方式】

本發明之硬化性樹脂組合物含有化合物(A)及接著輔助化合物(B)，於將化合物(A)之HSP值設為HSP(A)、將接著輔助化合物之HSP值設為HSP(B)、且將積層之基材(C)之HSP值設為HSP(C)時，滿足下述式(X)及(Y)：

$$-10 \leq \text{HSP(A)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (X)}$$

$$-10 \leq \text{HSP(C)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (Y)}。$$

以下對HSP值(溶解性參數)之計算方法進行說明。

(溶解度參數(HSP值)之計算方法)

於本發明中，化合物(A)及接著輔助化合物(B)、進而偏光元件等基材(C)之溶解度參數(HSP值)為Hansen之計算方法[使用HSPiP版本4.1.07計算軟體]、即

Hansen溶解度參數1967年由Chares M. Hansen發表之物質之溶解性預測中使用之值。

Hansen溶解度參數係由以下3個參數構成：

- δD ：基於分子間之分散力之能量
- δP ：基於分子間之偶極相互作用之能量
- δH ：基於分子間之氫鍵之能量

該等3個參數可視為三維空間中之座標。

此次用作指標之HSP算式為將上述Hansen之3種成分代入下式而算出

之值。

[數式1]

$$HSP = \sqrt{(\delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2)}$$

於本發明中，藉由使化合物(A)之HSP值(HSP(A))與接著輔助化合物之HSP值(HSP(B))滿足下述式(X)：

$-10 \leq HSP(A) - HSP(B) \leq 10$ (X)，而使化合物(A)與接著輔助化合物(B)之親和性提高，在接著輔助化合物(B)之存在下，化合物(A)於組合物中之分散性提高。其結果，經由化合物(A)所具有之反應性基，硬化性樹脂組合物中所含之其他硬化性成分與化合物(A)反應，藉此於構成接著劑層之聚合物中導入化合物(A)所具有之硼酸基及/或硼酸酯基。由於HSP(A)與HSP(B)越接近，偏光元件等基材(C)與接著劑層間之接著性越高，因此較佳為 $-8 \leq HSP(A) - HSP(B) \leq 8$ ，更佳為 $-6 \leq HSP(A) - HSP(B) \leq 6$ 。

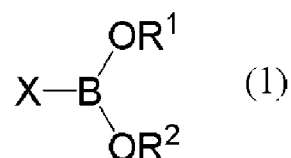
進而，本發明中，藉由使偏光元件等基材(C)之HSP值(HSP(C))與接著輔助化合物之HSP值(HSP(B))滿足下述式(Y)：

$-10 \leq HSP(C) - HSP(B) \leq 10$ (Y)，而提高接著輔助化合物(B)與偏光元件之親和性，偏光元件表面被接著輔助化合物(B)塑化/改質化。藉由於經塑化/改質化之偏光元件表面存在大量之羥基等官能基，偏光元件表面被塑化/改質化，而提高表面上之羥基等之垂直配向性。其結果，導入至構成接著劑層之聚合物中之化合物(A)所具有之硼酸基及/或硼酸酯基容易與偏光元件所具有之羥基等反應，形成大量之共價鍵。由於HSP(C)與HSP(B)越接近，偏光元件等基材(C)與接著劑層間之接著性越高，因此較佳為 $-8 \leq HSP(C) - HSP(B) \leq 8$ ，更佳為 $-6 \leq HSP(C) - HSP(B) \leq 6$ 。

<化合物(A)>

化合物(A)由下述通式(1)所表示，

[化7]



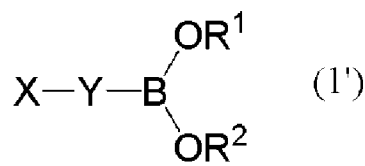
(式(1)中，X為包含反應性基之官能基， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子、可具有取代基之脂肪族烴基、芳基或雜環基)。作為上述脂肪族烴基，可列舉：碳數1～20之可具有取代基之直鏈或分支之烷基、碳數3～20之可具有取代基之環狀烷基、碳數2～20之烯基，作為芳基，可列舉：碳數6～20之可具有取代基之苯基、碳數10～20之可具有取代基之萘基等，作為雜環基，例如可列舉包含至少一個雜原子且可具有取代基之5員環或6員環之基。該等可彼此連結而形成環。通式(1)中，作為 R^1 及 R^2 ，較佳為氫原子、碳數1～3之直鏈或分支之烷基，最佳為氫原子。

化合物(A)所具有之X為包含反應性基之官能基，且為能夠與硬化性樹脂組合物中所含之其他硬化性成分反應之官能基，作為X所包含之反應性基，例如可列舉：羥基、胺基、醛基、羧基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基醚基、環氧基、氧雜環丁基等。於本發明中使用之硬化性樹脂組合物為活性能量線硬化性之情形時，X所包含之反應性基較佳為選自由乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基醚基、環氧基、氧雜環丁基及巰基所組成之群中之至少1種反應性基，尤其是硬化性樹脂組合物為自由基聚合性之情形時，X所包含之反應性基較佳為選自由(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基及(甲

基)丙烯醯胺基所組成之群中之至少1種反應性基，於化合物(A)具有(甲基)丙烯醯胺基之情形時，由於反應性高、與活性能量線硬化性樹脂組合物之共聚率較高，因此更佳。又，由於(甲基)丙烯醯胺基之極性較高、接著性優異，因此就有效地獲得本發明之效果之方面而言亦較佳。於本發明中使用之硬化性樹脂組合物為陽離子聚合性之情形時，X所包含之反應性基較佳為具有選自羥基、胺基、醛基、羧基、乙烯基醚基、環氧基、氧雜環丁基、巰基中之至少1種官能基，尤其是具有環氧基之情形時，所獲得之接著劑層與被接著體之密接性優異，因此較佳，於具有乙烯基醚基之情形時，硬化性樹脂組合物之硬化性優異，因此較佳。

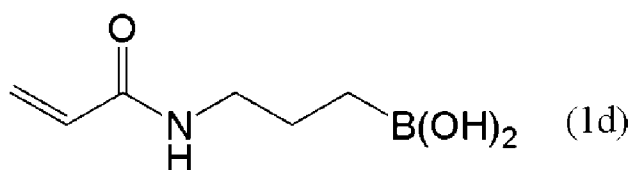
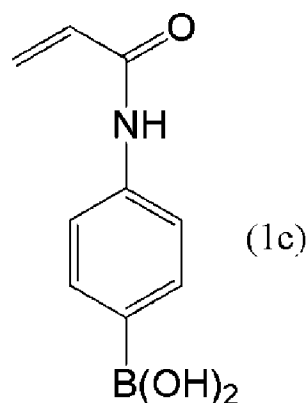
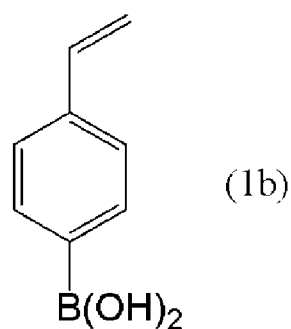
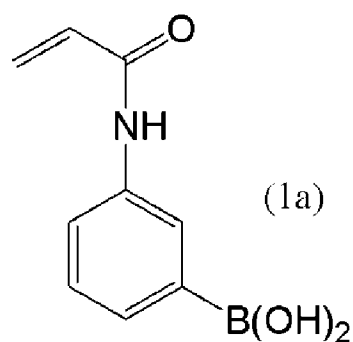
作為化合物(A)之較佳之具體例，可列舉下述通式(1')

[化8]



所表示之化合物(式(1'))中，Y為伸苯基或伸烷基，X、R¹及R²與上述相同)。進而可適宜列舉以下之化合物(1a)～(1d)。

[化9]



於本發明中，化合物(A)可為反應性基與硼原子直接鍵結者，如上述具體例中所示，化合物(A)較佳為反應性基與硼原子經由伸苯基或伸烷基鍵結而得者，即通式(1')所表示之化合物。於化合物(A)為例如經由鍵結於硼原子之氧原子與反應性基鍵結而得者之情形時，將含有其之硬化性樹脂組合物硬化而獲得之接著劑層有接著耐水性惡化之傾向。另一方面，於化合物(A)不具有硼-氧鍵，而係藉由硼原子與伸苯基或伸烷基鍵結從而具有硼-碳鍵且包含反應性基之情形(為通式(1')之情形)時，由於接著耐水性提高，因此較佳。進而，於本發明中，即便化合物(A)為反應性基與硼原子經由可具有取代基之碳數1~20之有機基進行鍵結而得者，硬化後獲得之接著劑層之接著耐水性仍會提高，因此較佳。可具有取代基之碳數1~20之有機基例如可列舉：碳數1~20之可具有取代基之直鏈或分支之伸烷基、碳數3~20之可具有取代基之環狀伸烷基、碳數6~20之可具有取代

基之伸苯基、碳數10~20之可具有取代基之伸萘基等。

作為化合物(A)，除上述例示之化合物以外，亦可例示：羥乙基丙烯酸醯胺與硼酸之酯、羥甲基丙烯酸醯胺與硼酸之酯、丙烯酸羥基乙酯與硼酸之酯、及丙烯酸羥基丁酯與硼酸之酯等(甲基)丙烯酸酯與硼酸之酯。

化合物(A)之HSP值(HSP(A))之較佳範圍較佳為接近供接著劑層積層之基材(C)之HSP值(HSP(C))，因此根據積層之基材(C)之種類而不同，例如於使用聚乙烯醇系偏光元件(HSP值；36.0)作為基材(C)之情形時，化合物(A)之HSP值(HSP(A))較佳為25~45，更佳為28~40。又，於使用無鹼玻璃(HSP值；28.4)作為基材(C)之情形時，HSP(A)較佳為20~40，更佳為23~35。

就提高偏光元件與接著劑層之接著性及耐水性、尤其是提高經由接著劑層使偏光元件與透明保護膜接著之情形時之接著性及耐水性之觀點而言，硬化性樹脂組合物中，化合物(A)之含量較佳為0.1~10重量%，更佳為0.2~8重量%，最佳為0.5~5重量%。

<接著輔助化合物(B)>

關於本發明中使用之接著輔助化合物(B)，於將HSP值設為HSP(B)時，與化合物(A)之HSP值(HSP(A))及偏光元件等基材(C)之HSP值(HSP(C))之間滿足下述式(X)及(Y)：

$$-10 \leq \text{HSP(A)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (X)}$$

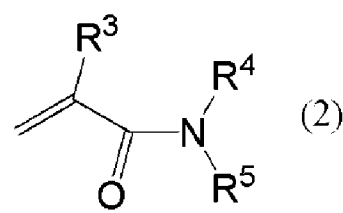
$$-10 \leq \text{HSP(C)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \text{ (Y)}。$$

接著輔助化合物(B)之HSP值(HSP(B))之較佳範圍較佳為接近供接著劑層積層之基材(C)之HSP值(HSP(C))，因此根據積層之基材(C)之種類而不同，例如於使用聚乙烯醇系偏光元件(HSP值；36.0)作為基材(C)之情形

時，接著輔助化合物(B)之HSP值(HSP(B))較佳為25～45，更佳為28～40。又，於使用無鹼玻璃(HSP值；(28.4))作為基材(C)之情形時，HSP(B)較佳為20～40，更佳為23～35。

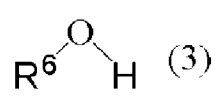
接著輔助化合物(B)較佳為選自由下述通式(2)所表示之化合物(B)-1、下述通式(3)所表示之化合物(B)-2、下述通式(4)所表示之化合物(B)-3、及下述通式(5)所表示之化合物(B)-4所組成之群中之至少1種化合物，

[化10]



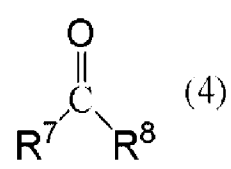
(式(2)中，R³為氫原子或甲基，R⁴及R⁵各自獨立為氫原子、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，R⁴及R⁵亦可形成環狀雜環)

[化11]



(式(3)中，R⁶為氫原子、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)

[化12]



(式(4)中， R^7 及 R^8 為醯胺基、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)

[化13]



(式(5)中， R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 為氫原子、羥基、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)。

作為化合物(B)-1，例如可列舉羥乙基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺。作為化合物(B)-2，例如可列舉水。作為化合物(B)-3，例如可列舉脲。作為化合物(B)-4，例如可列舉羥甲基三聚氰胺。該等化合物之中，作為接著輔助化合物(B)，尤佳為使用羥甲基三聚氰胺。

就提高偏光元件與接著劑層之接著性及耐水性、尤其是提高經由接著劑層使偏光元件與透明保護膜接著之情形時之接著性及耐水性之觀點而言，硬化性樹脂組合物中，接著輔助化合物(B)之含量較佳為0.1～50重量%，更佳為0.5～30重量%，最佳為1～20重量%。

<其他硬化性成分>

本發明之接著劑層係將至少包含化合物(A)及接著輔助化合物(B)、進而包含其他硬化性成分之硬化性樹脂組合物硬化而形成。作為使硬化性樹脂組合物硬化之形態，可大致分為熱硬化與活性能量線硬化。作為熱硬化性樹脂，可列舉：聚乙烯醇樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂等，視需要併用硬

化劑。作為熱硬化性樹脂，可更佳地使用聚乙烯醇樹脂、環氧樹脂。作為活性能量線硬化性樹脂，對於基於活性能量線之分類，可大致分為電子束硬化性、紫外線硬化性、可見光硬化性。又，作為硬化之形態，可分為自由基聚合硬化性樹脂組合物與陽離子聚合性樹脂組合物。本發明中，將波長範圍10 nm～未達380 nm之活性能量線記作紫外線、將波長範圍380 nm～800 nm之活性能量線記作可見光。

於本發明之偏光膜之製造中，如上所述，較佳為活性能量線硬化性。進而，尤佳為利用380 nm～450 nm之可見光之可見光硬化性。

<1：自由基聚合硬化性樹脂組合物>

作為除化合物(A)及接著輔助化合物(B)以外之其他硬化性成分，例如可列舉自由基聚合硬化性樹脂組合物所使用之自由基聚合性化合物。自由基聚合性化合物可列舉具有(甲基)丙烯醯基、乙烯基等碳-碳雙鍵之自由基聚合性官能基之化合物。該等硬化性成分使用單官能自由基聚合性化合物或二官能以上之多官能自由基聚合性化合物均可。又，該等自由基聚合性化合物可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。作為該等自由基聚合性化合物，例如較佳為具有(甲基)丙烯醯基之化合物。再者，本發明中，(甲基)丙烯醯基係指丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基，「(甲基)」以下為同樣之含義。

《單官能自由基聚合性化合物》

作為單官能自由基聚合性化合物，可適當地使用含氮(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-己基(甲基)丙烯醯胺等含N-烷基(甲基)丙烯醯胺衍生物；N-羥

甲基-N-丙烷(甲基)丙烯醯胺等含N-羥基烷基(甲基)丙烯醯胺衍生物；N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-乙氧基甲基丙烯醯胺等含N-烷氧基(甲基)丙烯醯胺衍生物等。又，作為含環狀醚基(甲基)丙烯醯胺衍生物，可列舉(甲基)丙烯醯胺基之氮原子形成雜環之含雜環(甲基)丙烯醯胺衍生物，例如可列舉：N-丙烯醯基嗎啉、N-丙烯醯基哌啶、N-甲基丙烯醯基哌啶、N-丙烯醯基吡咯啶等。該等之中，就反應性優異之方面、可獲得高彈性模數之硬化物之方面、對偏光元件之接著性優異之方面而言，可適當地使用N-羥乙基丙烯醯胺、N-丙烯醯基嗎啉。

就提高偏光元件與接著劑層之接著性及耐水性、尤其是提高經由接著劑層使偏光元件與透明保護膜接著之情形時之接著性及耐水性之觀點而言，硬化性樹脂組合物中，含氮(甲基)丙烯酸酯之含量較佳為0.1～50重量%，更佳為1～20重量%。

又，本發明中使用之硬化性樹脂組合物除含氮(甲基)丙烯酸酯以外，亦可含有其他單官能自由基聚合性化合物作為硬化性成分。作為單官能自由基聚合性化合物，例如可列舉具有(甲基)丙烯醯氧基之各種(甲基)丙烯酸衍生物。具體而言，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-硝基丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸第三戊酯、(甲基)丙烯酸3-戊酯、(甲基)丙烯酸2,2-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-丙基戊酯、(甲基)丙烯酸正十八烷基酯等(甲基)丙烯酸(碳數1-20)烷基酯類。

又，作為上述(甲基)丙烯酸衍生物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯等(甲基)丙烯酸環烷基酯；(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸芳烷基酯；(甲基)丙烯酸2-異苄基酯、(甲基)丙烯酸2-降苄基甲酯、(甲基)丙烯酸5-降苄基-2-基-甲酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-2-降苄基甲酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯等多環式(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、烷基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等含烷氧基或苯氧基之(甲基)丙烯酸酯等。該等之中，就與各種保護膜之接著性優異之方面而言，較佳為丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯。

又，作為上述(甲基)丙烯酸衍生物，可列舉：(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3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸10-羥基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羥基月桂酯等(甲基)丙烯酸羥基烷基酯；丙烯酸[4-(羥基甲基)環己基]甲酯、環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯等含羥基(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯縮水甘油醚等含環氧基(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸十七氟癸酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯等含鹵素(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯等(甲基)丙烯酸烷基胺基烷基酯；(甲基)丙烯酸3-氧雜環丁基甲酯、

(甲基)丙烯酸3-甲基-氧雜環丁基甲酯、(甲基)丙烯酸3-乙基-氧雜環丁基甲酯、(甲基)丙烯酸3-丁基-氧雜環丁基甲酯、(甲基)丙烯酸3-己基-氧雜環丁基甲酯等含氧雜環丁基(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸四氫糠酯、丁內酯(甲基)丙烯酸酯等具有雜環之(甲基)丙烯酸酯、羥基新戊酸新戊二醇(甲基)丙烯酸酯加成物、對苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯等。該等之中，丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯由於與各種保護膜之接著性優異，因此較佳。

又，作為單官能自由基聚合性化合物，可列舉：(甲基)丙烯酸、丙烯酸羧基乙酯、丙烯酸羧基戊酯、伊康酸、馬來酸、富馬酸、丁烯酸、異丁烯酸等含羧基單體。

又，作為單官能自由基聚合性化合物，例如可列舉：N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基- ϵ -己內醯胺、甲基乙烯基吡咯啉酮等內醯胺系乙烯基單體；乙烯基吡啶、乙烯基哌啶酮、乙烯基嘧啶、乙烯基哌咻、乙烯基吡咻、乙烯基吡咯、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑、乙烯基嗎啉等具有含氮雜環之乙烯基系單體等。

於本發明中使用之硬化性樹脂組合物中，若單官能自由基聚合性化合物之中含有具有高極性之含羥基(甲基)丙烯酸酯、含羧基(甲基)丙烯酸酯、含磷酸基(甲基)丙烯酸酯等，則對各種基材之密接力提高。作為含羥基(甲基)丙烯酸酯之含量，相對於樹脂組合物，較佳為1重量%～30重量%。於含量過多之情形時，存在硬化物之吸水率變高、耐水性惡化之情況。作為含羧基(甲基)丙烯酸酯之含量，相對於樹脂組合物，較佳為1重量%～20重量%。於含量過多之情形時，偏光膜之光學耐久性降低，因此欠佳。作為含磷酸基(甲基)丙烯酸酯，可列舉酸式磷酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯，作為含量，相對於樹脂組合物，較佳為0.1重量%～10重量%。於

含量過多之情形時，偏光膜之光學耐久性降低，因此欠佳。

又，作為單官能自由基聚合性化合物，可使用具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物。具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物為末端或分子中具有(甲基)丙烯醯基等活性雙鍵基、並且具有活性亞甲基之化合物。作為活性亞甲基，例如可列舉：乙醯乙醯基、烷氧基丙二醯基、或氰基乙醯基等。上述活性亞甲基較佳為乙醯乙醯基。作為具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物之具體例，例如可列舉：(甲基)丙烯酸2-乙醯乙醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙醯乙醯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙醯乙醯氧基-1-甲基乙酯等(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基烷基酯；(甲基)丙烯酸2-乙氧基丙二醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-氰基乙醯氧基乙酯、N-(2-氰基乙醯氧基乙基)丙烯醯胺、N-(2-丙醯基乙醯氧基丁基)丙烯醯胺、N-(4-乙醯乙醯氧基甲基苄基)丙烯醯胺、N-(2-乙醯乙醯基胺基乙基)丙烯醯胺等。具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物較佳為(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基烷基酯。

《多官能自由基聚合性化合物》

又，作為二官能以上之多官能自由基聚合性化合物，例如可列舉：作為多官能(甲基)丙烯醯胺衍生物之N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(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、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A環氧乙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A環氧丙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二縮水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯、二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸

酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、EO改質二甘油四(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸與多元醇之酯化物；9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]蒽。作為具體例，較佳為ARONIX M-220(東亞合成公司製造)、LIGHT ACRYLATE 1,9ND-A(共榮社化學公司製造)、LIGHT ACRYLATE DGE-4A(共榮社化學公司製造)、LIGHT ACRYLATE DCP-A(共榮社化學公司製造)、SR-531(Sartomer公司製造)、CD-536(Sartomer公司製造)等。又，視需要，可列舉：各種環氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、各種(甲基)丙烯酸酯系單體等。再者，多官能(甲基)丙烯醯胺衍生物不僅聚合速度快、生產性優異，而且將樹脂組合物製成硬化物之情形時之交聯性優異，因此較佳為含有於硬化性樹脂組合物中。

關於自由基聚合性化合物，就使與偏光元件或各種透明保護膜之接著性、及在嚴酷之環境下之光學耐久性同時實現之觀點而言，較佳為併用單官能自由基聚合性化合物與多官能自由基聚合性化合物。通常，相對於自由基聚合性化合物100重量%，較佳為以單官能自由基聚合性化合物3～80重量%與多官能自由基聚合性化合物20～97重量%之比率併用。

<自由基聚合硬化性樹脂組合物之態樣>

關於本發明中使用之硬化性樹脂組合物，於使用硬化性成分作為活性能量線硬化性成分之情形時，可作為活性能量線硬化性樹脂組合物使用。對於上述活性能量線硬化性樹脂組合物，於活性能量線使用電子束等之情形時，該活性能量線硬化性樹脂組合物無需含有光聚合起始劑，於活性能量線使用紫外線或可見光之情形時，較佳為含有光聚合起始劑。

《光聚合起始劑》

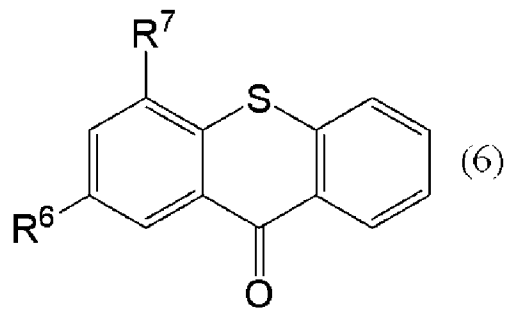
於使用自由基聚合性化合物之情形時之光聚合起始劑可根據活性能量線而適當選擇。於藉由紫外線或可見光進行硬化之情形時，可使用紫外線或可見光裂解之光聚合起始劑。作為上述光聚合起始劑，例如可列舉：苯偶醯、二苯甲酮、苯甲醯苯甲酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物；4-(2-羥基乙氧基)苯基(2-羥基-2-丙基)酮、 α -羥基- α,α' -二甲基苯乙酮、2-甲基-2-羥基苯丙酮、 α -羥基環己基苯基酮等芳香族酮化合物；甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)-苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮等苯乙酮系化合物；安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香丁醚、大茴香偶姻甲醚等安息香醚系化合物；苯偶醯二甲基縮酮等芳香族縮酮系化合物；2-萘磺醯氯等芳香族磺醯氯系化合物；1-苯基-1,1-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟等光活性肟系化合物；9-氧硫𠄎、2-氯9-氧硫𠄎、2-甲基9-氧硫𠄎、2,4-二甲基9-氧硫𠄎、異丙基9-氧硫𠄎、2,4-二氯9-氧硫𠄎、2,4-二乙基9-氧硫𠄎、2,4-二異丙基9-氧硫𠄎、十二烷基9-氧硫𠄎等9-氧硫𠄎系化合物；樟腦醯；鹵代酮；醯基氧化膦；醯基膦酸酯等。

上述光聚合起始劑之調配量相對於硬化性樹脂組合物之總量為20重量%以下。光聚合起始劑之調配量較佳為0.01～20重量%，進而較佳為0.05～10重量%，進而較佳為0.1～5重量%。

又，於以含有自由基聚合性化合物作為硬化性成分之可見光硬化性使用本發明中使用之硬化性樹脂組合物之情形時，尤佳為使用對380 nm以上之光為高感度之光聚合起始劑。關於對380 nm以上之光為高感度之光聚合起始劑於下文中進行敘述。

作為上述光聚合起始劑，較佳為單獨使用下述通式(6)所表示之化合物，

[化14]



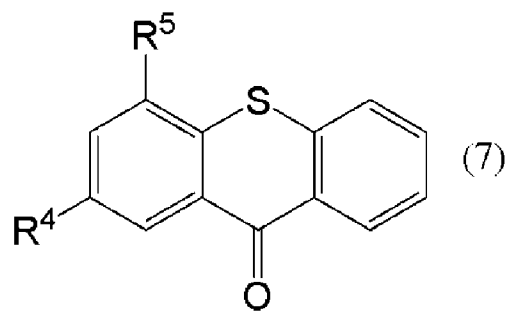
(式中， R^6 及 R^7 表示-H、 $-CH_2CH_3$ 、-iPr或Cl， R^6 及 R^7 可相同或不同)，或者併用通式(6)所表示之化合物與下述對380 nm以上之光為高感度之光聚合起始劑。與單獨使用對380 nm以上之光為高感度之光聚合起始劑之情形相比，使用通式(6)所表示之化合物之情形時接著性更優異。通式(6)所表示之化合物之中，尤佳為 R^6 及 R^7 為 $-CH_2CH_3$ 之二乙基9-氧硫嚨。關於硬化性樹脂組合物中之通式(6)所表示之化合物之組成比率，相對於硬化性樹脂組合物之總量，較佳為0.1~5重量%，更佳為0.5~4重量%，進而較佳為0.9~3重量%。

又，較佳為視需要添加聚合起始助劑。作為聚合起始助劑，可列舉：三乙胺、二乙胺、N-甲基二乙醇胺、乙醇胺、4-二甲基胺基苯甲酸、4-二甲基胺基苯甲酸甲酯、4-二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸異戊酯等，尤佳為4-二甲基胺基苯甲酸乙酯。於使用聚合起始助劑之情形時，其添加量相對於硬化性樹脂組合物之總量通常為0~5重量%，較佳為0~4重量%，最佳為0~3重量%。

又，視需要可併用公知之光聚合起始劑。具有UV吸收能力之透明保護膜由於不使380 nm以下之光透過，因此作為光聚合起始劑，較佳為使用對380 nm以上之光為高感度之光聚合起始劑。具體而言，可列舉：2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦等。

尤其是，作為光聚合起始劑，較佳為除通式(6)之光聚合起始劑以外，進而使用下述通式(7)所表示之化合物；

[化15]



(式中， R^8 、 R^9 及 R^{10} 表示-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-iPr或Cl， R^8 、 R^9 及 R^{10} 可相同或不同)。作為通式(7)所表示之化合物，可適宜使用作為市售品之2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮(商品名：IRGACURE 907 製造商：BASF)。此外，由於2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮(商品名：IRGACURE 369 製造商：BASF)、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮(商品名：IRGACURE

379 製造商：BASF)之感度較高，因此較佳。

＜具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物、以及具有奪氫作用之自由基聚合起始劑＞

於上述活性能量線硬化性樹脂組合物中，使用具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物作為自由基聚合性化合物之情形時，較佳為與具有奪氫作用之自由基聚合起始劑組合使用。根據該構成，尤其是於剛自高濕度環境或水中取出後(非乾燥狀態)，偏光膜所具有之接著劑層之接著性亦會顯著提高。雖然該原因尚未明確，但可認為係以下之原因。即，可推測：具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物與構成接著劑層之其他自由基聚合性化合物一起聚合，並且被組入至接著劑層中之基礎聚合物之主鏈及/或側鏈中，而形成接著劑層。於該聚合過程中，若存在具有奪氫作用之自由基聚合起始劑，則於形成構成接著劑層之基礎聚合物之同時自具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物奪取氫，從而於亞甲基上產生自由基。然後，產生自由基之亞甲基與PVA等偏光元件之羥基發生反應，而於接著劑層與偏光元件之間形成共價鍵。其結果，尤其是即便為非乾燥狀態，偏光膜所具有之接著劑層之接著性亦會顯著提高。

於本發明中，作為具有奪氫作用之自由基聚合起始劑，例如可列舉9-氧硫𠄎系自由基聚合起始劑、二苯甲酮系自由基聚合起始劑等。上述自由基聚合起始劑較佳為9-氧硫𠄎系自由基聚合起始劑。作為9-氧硫𠄎系自由基聚合起始劑，例如可列舉上述通式(6)所表示之化合物。作為通式(6)所表示之化合物之具體例，例如可列舉：9-氧硫𠄎、二甲基9-氧硫𠄎、二乙基9-氧硫𠄎、異丙基9-氧硫𠄎、氯9-氧硫𠄎等。通式(6)所表示之化合物中，尤佳為 R^6 及 R^7 為 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 之二乙基9-氧硫𠄎。

於上述活性能量線硬化性樹脂組合物中，含有具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物與具有奪氫作用之自由基聚合起始劑之情形時，較佳為於將硬化性成分之總量設為100重量%時，含有上述具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物1～50重量%、以及相對於硬化性樹脂組合物之總量含有自由基聚合起始劑0.1～10重量%。

如上所述，於本發明中，在具有奪氫作用之自由基聚合起始劑之存在下，使具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物之亞甲基產生自由基，該亞甲基與PVA等偏光元件之羥基反應，而形成共價鍵。因此，為了使具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物之亞甲基產生自由基而充分形成該共價鍵，較佳為於將硬化性成分之總量設為100重量%時，含有具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物1～50重量%，進而更佳為含有3～30重量%。為了充分提高耐水性從而提高在非乾燥狀態下之接著性，具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物較佳為設為1重量%以上。另一方面，若超過50重量%，則有發生接著劑層之硬化不良之情況。又，具有奪氫作用之自由基聚合起始劑相對於硬化性樹脂組合物之總量較佳為含有0.1～10重量%，進而更佳為含有0.3～9重量%。為了使奪氫反應充分進行，較佳為使用0.1重量%以上之自由基聚合起始劑。另一方面，若超過10重量%，則有於組合物中不完全溶解之情況。

<2：陽離子聚合硬化性樹脂組合物>

作為陽離子聚合硬化性樹脂組合物所使用之陽離子聚合性化合物，分為分子內具有1個陽離子聚合性官能基之單官能陽離子聚合性化合物、及分子內具有2個以上陽離子聚合性官能基之多官能陽離子聚合性化合物。單官能陽離子聚合性化合物由於液體黏度相對較低，故而藉由含有於

樹脂組合物中，能夠降低樹脂組合物之液體黏度。又，單官能陽離子聚合性化合物大多情況下具有表現出各種功能之官能基，藉由含有於樹脂組合物中，能夠使樹脂組合物及/或樹脂組合物之硬化物表現出各種功能。多官能陽離子聚合性化合物由於能夠使樹脂組合物之硬化物進行三維交聯，故而較佳為含有於樹脂組合物中。關於單官能陽離子聚合性化合物與多官能陽離子聚合性化合物之比，較佳為相對於單官能陽離子聚合性化合物100重量份，以10重量份到1000重量份之範圍混合多官能陽離子聚合性化合物。作為陽離子聚合性官能基，可列舉：環氧基、氧雜環丁基、乙烯基醚基。作為具有環氧基之化合物，可列舉：脂肪族環氧化合物、脂環式環氧化合物、芳香族環氧化合物，作為本發明之陽離子聚合硬化性樹脂組合物，就硬化性或接著性優異之方面而言，尤佳為含有脂環式環氧化合物。作為脂環式環氧化合物，可列舉：3,4-環氧環己烷羧酸3,4-環氧環己基甲酯、3,4-環氧環己烷羧酸3,4-環氧環己基甲酯之己內酯改質物、三甲基己內酯改質物或戊內酯改質物等，具體而言，可列舉：CELLOXIDE 2021、CELLOXIDE 2021A、CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085(以上，Daicel Chemical Industries股份有限公司製造)、CYRACURE UVR-6105、CYRACURE UVR-6107、CYRACURE 30、R-6110(以上，日本Dow Chemical股份有限公司製造)等。具有氧雜環丁基之化合物由於具有改善本發明之陽離子聚合硬化性樹脂組合物之硬化性、或降低該組合物之液體黏度之效果，因此較佳為含有。作為具有氧雜環丁基之化合物，可列舉：3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基甲基]苯、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧雜環丁烷、二[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]醚、3-乙基-

3-(2-乙基己氧基甲基)氧雜環丁烷、苯酚酚醛清漆氧雜環丁烷等，市售有 ARON OXETANE OXT-101、ARON OXETANE OXT-121、ARON OXETANE OXT-211、ARON OXETANE OXT-221、ARON OXETANE OXT-212(以上，東亞合成公司製造)等。具有乙烯基醚基之化合物由於具有改善本發明之陽離子聚合硬化性樹脂組合物之硬化性、或降低該組合物之液體黏度之效果，因此較佳為含有。作為具有乙烯基醚基之化合物，可列舉：2-羥基乙基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、環己烷二甲醇二乙烯基醚、環己烷二甲醇單乙烯基醚、三環癸烷乙烯基醚、環己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、季戊四醇型四乙烯基醚等。

<光陽離子聚合起始劑>

陽離子聚合硬化性樹脂組合物係含有選自以上說明之具有環氧基之化合物、具有氧雜環丁基之化合物、具有乙烯基醚基化合物中之至少1種化合物作為硬化性成分，且該等均藉由陽離子聚合進行硬化者，因此調配光陽離子聚合起始劑。該光陽離子聚合起始劑藉由可見光、紫外線、X射線、電子束等活性能量線之照射而產生陽離子種或路易斯酸，使環氧基或氧雜環丁基之聚合反應開始。作為光陽離子聚合起始劑，適宜使用下述光酸產生劑。又，以可見光硬化性使用本發明中使用之硬化性樹脂組合物之情形時，尤佳為使用對380 nm以上之光為高感度之光陽離子聚合起始劑，光陽離子聚合起始劑為通常在300 nm附近或較其更短之波長範圍顯示出極大吸收之化合物，因此藉由調配在較其更長之波長範圍、具體而言較380 nm長之波長之光下顯示出極大吸收之光增感劑，能夠感應該附近之波長之光，促進陽離子種或酸自光陽離子聚合起始劑之產生。作為光增

感劑，例如可列舉：蒽化合物、芘化合物、羰基化合物、有機硫化合物、過氧化物、氧化還原系化合物、偶氮及重氮化合物、鹵素化合物、光還原性色素等，該等可混合使用2種以上。尤其是蒽化合物由於光增感效果優異，故而較佳，具體而言可列舉 ANTHRACURE UVS-1331、ANTHRACURE UVS-1221(川崎化成公司製造)。光增感劑之含量較佳為0.1重量%～5重量%，更佳為0.5重量%～3重量%。

<其他成分>

本發明中使用之硬化性樹脂組合物較佳為含有下述成分。

<丙烯酸系低聚物>

本發明中使用之活性能量線硬化性樹脂組合物除上述自由基聚合性化合物相關之硬化性成分以外，亦可含有將(甲基)丙烯酸單體聚合而成之丙烯酸系低聚物。藉由使活性能量線硬化性樹脂組合物中含有上述成分，能夠降低對該組合物照射活性能量線使其硬化時之硬化收縮，降低接著劑與偏光元件及透明保護膜等被接著體之界面應力。其結果，能夠抑制接著劑層與被接著體之接著性之降低。為了充分抑制硬化物層(接著劑層)之硬化收縮，相對於硬化性樹脂組合物之總量，丙烯酸系低聚物之含量較佳為20重量%以下，更佳為15重量%以下。若硬化性樹脂組合物中之丙烯酸系低聚物之含量過多，則有對該組合物照射活性能量線時之反應速度急劇降低，變得硬化不良之情況。另一方面，相對於硬化性樹脂組合物之總量，較佳為含有3重量%以上之丙烯酸系低聚物，更較佳為含有5重量%以上。

關於活性能量線硬化性樹脂組合物，於考慮到塗佈時之作業性或均勻性之情形時，較佳為低黏度，因此將(甲基)丙烯酸單體聚合而成之丙烯酸系低聚物亦較佳為低黏度。作為低黏度且能夠防止接著劑層之硬化收縮

之丙烯酸系低聚物，重量平均分子量(Mw)較佳為15000以下，更佳為10000以下，尤佳為5000以下。另一方面，為了充分抑制硬化物層(接著劑層)之硬化收縮，丙烯酸系低聚物之重量平均分子量(Mw)較佳為500以上，更佳為1000以上，尤佳為1500以上。作為構成丙烯酸系低聚物之(甲基)丙烯酸系單體，具體而言，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-硝基丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸第三戊酯、(甲基)丙烯酸3-戊酯、(甲基)丙烯酸2,2-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-丙基戊酯、(甲基)丙烯酸N-十八烷基酯等(甲基)丙烯酸(碳數1-20)烷基酯類，進而例如可列舉：(甲基)丙烯酸環烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯等)、(甲基)丙烯酸芳烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸苄酯等)、多環式(甲基)丙烯酸酯(例如，(甲基)丙烯酸2-異苈基酯、(甲基)丙烯酸2-降苈基甲酯、(甲基)丙烯酸5-降苈烯-2-基-甲酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-2-降苈基甲酯等)、含羥基(甲基)丙烯酸酯類(例如，(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2,3-二羥基丙基甲基丁酯等)、含烷氧基或苯氧基(甲基)丙烯酸酯類((甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸乙基卡必醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等)、含環氧基(甲基)丙烯酸酯類(例如，(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等)、含鹵素(甲基)丙烯酸酯類(例如，(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙基乙酯、(甲

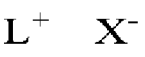
基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸十七氟癸酯等)、(甲基)丙烯酸烷基胺基烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯等)等。該等(甲基)丙烯酸酯可單獨使用或併用2種以上。作為丙烯酸系低聚物之具體例，可列舉：東亞合成公司製造之「ARUFON」、綜研化學公司製造之「ACTFLOW」、BASF Japan公司製造之「JONCRYL」等。

<光酸產生劑>

上述活性能量線硬化性樹脂組合物中可含有光酸產生劑。與不含光酸產生劑之情形相比，於上述活性能量線硬化性樹脂組合物中含有光酸產生劑之情形時能夠飛躍性地提高接著劑層之耐水性及耐久性。光酸產生劑可由下述通式(8)表示。

通式(8)

[化16]



(其中， L^{+} 表示任意之鎢陽離子。又， X^{-} 表示選自由 PF_6^{-} 、 SbF_6^{-} 、 AsF_6^{-} 、 $SbCl_6^{-}$ 、 $BiCl_5^{-}$ 、 $SnCl_6^{-}$ 、 ClO_4^{-} 、二硫代胺基甲酸鹽陰離子、 SCN^{-} 所組成之群中之抗衡陰離子)

繼而，對通式(8)中之抗衡陰離子 X^{-} 進行說明。

通式(8)中之抗衡陰離子 X^{-} 原理上並無特別限定，較佳為非親核性陰離子。於抗衡陰離子 X^{-} 為非親核性陰離子之情形時，由於不易引起分子內共存之陽離子或併用之各種材料之親核反應，故而結果能夠提高通式(7)

所表示之光酸產生劑本身或使用其之組合物之經時穩定性。此處所述之非親核性陰離子係指引起親核反應之能力較低之陰離子。作為此種陰離子，可列舉： PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbCl_6^- 、 BiCl_5^- 、 SnCl_6^- 、 ClO_4^- 、二硫代胺基甲酸鹽陰離子、 SCN^- 等。

具體而言，作為本發明之光酸產生劑之較佳之具體例，可列舉：「CYRACURE UVI-6992」、「CYRACURE UVI-6974」(以上，日本Dow Chemical股份有限公司製造)、「Adekaoptomer SP150」、「Adekaoptomer SP152」、「Adekaoptomer SP170」、「Adekaoptomer SP172」(以上，ADEKA股份有限公司製造)、「IRGACURE 250」(Ciba Specialty Chemicals公司製造)、「CI-5102」、「CI-2855」(以上，Nippon Soda公司製造)、「San-Aid SI-60L」、「San-Aid SI-80L」、「San-Aid SI-100L」、「San-Aid SI-110L」、「San-Aid SI-180L」(以上，三新化學公司製造)、「CPI-100P」、「CPI-100A」(以上，San-Apro股份有限公司製造)、「WPI-069」、「WPI-113」、「WPI-116」、「WPI-041」、「WPI-044」、「WPI-054」、「WPI-055」、「WPAG-281」、「WPAG-567」、「WPAG-596」(以上，和光純藥公司製造)。

光酸產生劑之含量相對於硬化性樹脂組合物之總量為10重量%以下，較佳為0.01～10重量%，更佳為0.05～5重量%，尤佳為0.1～3重量%。

<含烷氧基、環氧基中任一者之化合物>

於上述活性能量線硬化性樹脂組合物中，可在活性能量線硬化性樹脂組合物中併用光酸產生劑與含烷氧基、環氧基中任一者之化合物。

(具有環氧基之化合物及高分子)

於使用分子內具有1個以上環氧基之化合物或分子內具有2個以上環氧基之高分子(環氧樹脂)之情形時，可將分子內具有兩個以上之具有與環氧基之反應性之官能基的化合物併用。此處，具有與環氧基之反應性之官能基例如可列舉：羧基、酚性羥基、巰基、一級或二級芳香族胺基等。考慮到三維硬化性，該等官能基尤佳為一分子中具有2個以上。

作為分子內具有1個以上環氧基之高分子，例如可列舉環氧樹脂，且有由雙酚A與表氯醇衍生之雙酚A型環氧樹脂、由雙酚F與表氯醇衍生之雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚F酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、二苯醚型環氧樹脂、對苯二酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、三官能型環氧樹脂或四官能型環氧樹脂等多官能型環氧樹脂；縮水甘油酯型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、乙內醯脲型環氧樹脂、異氰尿酸酯型環氧樹脂、脂肪族鏈狀環氧樹脂等，該等環氧樹脂可被鹵化、亦可被氫化。作為市售之環氧樹脂製品，例如可列舉：Japan Epoxy Resin股份有限公司製造之JER Code 828、1001、801N、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、DIC股份有限公司製造之EPICLON 830、EXA835LV、HP4032D、HP820、ADEKA股份有限公司製造之EP4100系列、EP4000系列、EPU系列、Daicel Chemical Industries股份有限公司製造之CELLOXIDE 系列(2021、2021P、2083、2085、3000等)、Epolead系列、EHPE系列、新日鐵化學公司製造之YD系列、YDF系列、YDCN系列、YDB系列、苯氧基樹脂(由雙酚類與表氯醇合成之多羥基聚醚、且在兩末端具有環氧基；YP系列等)、Nagase ChemteX公司製造之

Denacol系列、共榮社化學公司製造之Epolight系列等，但不限定於該等。該等環氧樹脂亦可併用2種以上。

(具有烷氧基之化合物及高分子)

作為分子內具有烷氧基之化合物，只要為分子內具有1個以上烷氧基者，則並無特別限制，可使用公知者。作為此種化合物，可列舉三聚氰胺化合物、胺基樹脂、矽烷偶合劑等作為代表。

含烷氧基、環氧基中任一者之化合物之調配量相對於硬化性樹脂組合物之總量，通常為30重量%以下，若組合物中之化合物之含量過多，則有接著性降低，對下落試驗之耐衝擊性惡化之情況。組合物中之化合物之含量更佳為20重量%以下。另一方面，就耐水性之方面而言，組合物中較佳為含有2重量%以上、更佳為含有5重量%以上之化合物。

<矽烷偶合劑>

於本發明中使用之硬化性樹脂組合物為活性能量線硬化性之情形時，矽烷偶合劑較佳為使用活性能量線硬化性化合物，但即便不為活性能量線硬化性，亦可賦予同樣之耐水性。

作為矽烷偶合劑之具體例，可列舉作為活性能量線硬化性化合物的乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等。

較佳為3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。

作為不為活性能量線硬化性之矽烷偶合劑之具體例，較佳為具有胺基之矽烷偶合劑。作為具有胺基之矽烷偶合劑之具體例，可列舉： γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三異丙氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三異丙氧基矽烷、 γ -(2-(2-胺基乙基)胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(6-胺基己基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(N-乙基胺基)-2-甲基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷、N-苄基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苄基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-乙烯基苄基- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-環己基胺基甲基三乙氧基矽烷、N-環己基胺基甲基二乙氧基甲基矽烷、N-苄基胺基甲基三甲氧基矽烷、(2-胺基乙基)胺基甲基三甲氧基矽烷、N,N'-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺等含胺基矽烷類；N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙胺等酮亞胺型矽烷類。

具有胺基之矽烷偶合劑可僅使用1種，亦可組合使用複數種。該等之中，為了確保良好之接著性，較佳為 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙胺。

矽烷偶合劑之調配量相對於硬化性樹脂組合物之總量較佳為0.01～

20重量%之範圍，較佳為0.05～15重量%，進而較佳為0.1～10重量%。其原因在於：於超過20重量%之調配量之情形時，硬化性樹脂組合物之保存穩定性惡化，又，於未達0.1重量%之情形時，未充分發揮接著耐水性之效果。

作為上述以外之不為活性能量線硬化性之矽烷偶合劑之具體例，可列舉：3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、咪唑矽烷等。

<具有乙烯基醚基之化合物>

於本發明中使用之硬化性樹脂組合物含有具有乙烯基醚基之化合物之情形時，偏光元件與接著劑層之接著耐水性提高，因此較佳。可獲得該效果之原因雖尚未明確，但推測其原因之一係藉由化合物所具有之乙烯基醚基與偏光元件發生相互作用從而提高偏光元件與接著劑層之接著力。為了進一步提高偏光元件與接著劑層之接著耐水性，化合物較佳為具有乙烯基醚基之自由基聚合性化合物。又，關於化合物之含量，較佳為相對於硬化性樹脂組合物之總量含有0.1～19重量%。

<有機金屬化合物>

於本發明中使用之硬化性樹脂組合物中可含有有機金屬化合物。藉由含有有機金屬化合物，能夠進一步提高本發明之效果、即於嚴酷條件下之偏光膜之耐水性。

作為有機金屬化合物，較佳為選自由金屬烷氧化物及金屬螯合物所組成之群中之至少1種有機金屬化合物。金屬烷氧化物係在金屬上鍵結有至少一個作為有機基之烷氧基之化合物，金屬螯合物係於金屬上介隔氧原

子而鍵結或配位有有機基之化合物。作為金屬，較佳為鈦、鋁、鋅。其中，與鈦相比，鋁及鋅存在反應性快、接著劑組合物之適用期縮短、並且接著耐水性之提高效果降低之情況。因此，就提高接著劑層之接著耐水性之觀點而言，作為有機金屬化合物之金屬，更佳為鈦。

於本發明之硬化性樹脂組合物含有金屬烷氧化物作為有機金屬化合物時，較佳為使用金屬烷氧化物所具有之有機基之碳數為4以上者，更佳為含有碳數為6以上者。若碳數為3以下，則有硬化性樹脂組合物之適用期縮短，並且接著耐水性之提高效果降低之情況。作為碳數為6以上之有機基，例如可列舉辛氧基，可適當地使用。作為適當之金屬烷氧化物之例，例如可列舉：鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丁酯、鈦酸丁酯二聚物、鈦酸四辛酯、鈦酸第三戊酯、鈦酸四第三丁酯、鈦酸四硬脂酯、四異丙醇鋅、四正丁醇鋅、四辛醇鋅、四第三丁醇鋅、四丙醇鋅、第二丁醇鋁、乙醇鋁、異丙醇鋁、丁醇鋁、二異丙醇單第二丁醇鋁、單第二丁氧基二異丙醇鋁等。其中，較佳為鈦酸四辛酯。

於本發明之硬化性樹脂組合物含有金屬螯合物作為有機金屬化合物之情形時，較佳為含有金屬螯合物所具有之有機基之碳數為4以上者。若碳數為3以下，則有硬化性樹脂組合物之適用期縮短，並且接著耐水性之提高效果降低之情況。作為碳數為4以上之有機基，例如可列舉：乙醯丙酮基、乙醯乙酸乙酯基、異硬脂酸酯基、辛二醇酯基等。該等之中，就提高接著劑層之接著耐水性之觀點而言，作為有機基，較佳為乙醯丙酮基或乙醯乙酸乙酯基。作為適當之金屬螯合物之例，例如可列舉：乙醯丙酮鈦、辛二醇鈦、四乙醯丙酮鈦、乙醯乙酸乙酯鈦、多羥基硬脂酸鈦、二丙氧基雙(乙醯丙酮)鈦、雙(辛二醇酯)二丁醇鈦、雙(乙醯乙酸乙酯)二丙醇

鈦、乳酸鈦、二乙醇胺鈦、三乙醇胺鈦、雙(乳酸酯)二丙醇鈦、雙(三乙醇胺)二丙醇鈦、雙(三乙醇胺)二正丁醇鈦、單硬脂酸三正丁醇鈦、雙(乙醯乙酸乙酯)二異丙醇鈦、雙(乙醯乙酸酯)二異丙醇鈦、雙(乙醯丙酮)二異丙醇鈦、磷酸鈦化合物、乳酸鈦銨鹽、鈦-1,3-丙烷二氧基雙(乙醯乙酸乙酯)、十二烷基苯磺酸鈦化合物、胺基乙基胺基乙醇鈦、四乙醯丙酮鋅、單乙醯丙酮鋅、雙乙醯丙酮鋅、乙醯丙酮鋅雙乙醯乙酸乙酯、乙酸鋅、乙醯乙酸乙酯三正丁醇鋅、雙(乙醯乙酸乙酯)二正丁醇鋅、三(乙醯乙酸乙酯)正丁醇鋅、四(乙醯乙酸正丙酯)鋅、四(乙醯基乙醯乙酸酯)鋅、四(乙醯乙酸乙酯)鋅、乙醯乙酸乙酯鋁、乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鋁雙乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸乙酯二異丙醇鋁、二異丙氧基乙醯丙酮鋁、雙(乙醯乙酸乙酯)異丙醇鋁、雙(乙醯丙酮)異丙醇鋁、三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮)鋁、單乙醯丙酮·雙(乙醯乙酸乙酯)鋁。其中，較佳為乙醯丙酮鈦、乙醯乙酸乙酯鈦。

作為本發明中可使用之有機金屬化合物，除上述以外，亦可列舉：辛酸鋅、月桂酸鋅、硬脂酸鋅、辛酸錫等有機羧酸金屬鹽；乙醯丙酮鋅螯合物、苯甲醯丙酮鋅螯合物、二苯甲醯基甲烷鋅螯合物、乙醯乙酸乙酯鋅螯合物等鋅螯合物化合物等。

本發明中，有機金屬化合物之含有比率相對於活性能量線硬化性成分之總量100重量份，較佳為0.05～9重量份之範圍，較佳為0.1～8重量份，進而較佳為0.15～5重量份。於超過9重量份之調配量之情形時，有著劑組合物之保存穩定性惡化，或用於偏光元件、保護膜接著之成分之比率相對不足，接著性降低之虞。又，於未達0.05重量份之情形時，未充分發揮接著耐水性之效果。

＜產生酮-烯醇互變異構之化合物＞

於本發明中使用之硬化性樹脂組合物中可含有產生酮-烯醇互變異構之化合物。例如，可較佳地採用如下態樣，即，於包含交聯劑之硬化性樹脂組合物或能夠調配交聯劑而使用之硬化性樹脂組合物中包含上述產生酮-烯醇互變異構之化合物。藉此，能夠抑制有機金屬化合物調配後之硬化性樹脂組合物之黏度過度上升或凝膠化、以及微凝膠物之生成，能夠實現延長該組合物之適用期之效果。

作為上述產生酮-烯醇互變異構之化合物，可使用各種 β -二羰基化合物。作為具體例，可列舉：乙醯丙酮、2,4-己二酮、3,5-庚二酮、2-甲基己烷-3,5-二酮、6-甲基庚烷-2,4-二酮、2,6-二甲基庚烷-3,5-二酮等 β -二酮類；乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸異丙酯、乙醯乙酸第三丁酯等乙醯乙酸酯類；丙醯基乙酸乙酯、丙醯基乙酸異丙酯、丙醯基乙酸第三丁酯等丙醯基乙酸酯類；異丁醯基乙酸乙酯、異丁醯基乙酸乙酯、異丁醯基乙酸異丙酯、異丁醯基乙酸第三丁酯等異丁醯基乙酸酯類；丙二酸甲酯、丙二酸乙酯等丙二酸酯類等。其中作為適當之化合物，可列舉乙醯丙酮及乙醯乙酸酯類。該產生酮-烯醇互變異構之化合物可單獨使用，亦可組合使用2種以上。

產生酮-烯醇互變異構之化合物之使用量例如相對於有機金屬化合物1重量份可設為0.05重量份～10重量份，較佳為設為0.2重量份～3重量份(例如0.3重量份～2重量份)。若上述化合物之使用量相對於有機金屬化合物1重量份未達0.05重量份，則有難以發揮充分之使用效果之情況。另一方面，若該化合物之使用量相對於有機金屬化合物1重量份超過10重量份，則有與有機金屬化合物過度地相互作用而變得難以表現出目標耐水性

之情況。

<上述以外之添加劑>

又，於本發明中使用之硬化性樹脂組合物中，在無損本發明之目的、效果之範圍內，可調配各種添加劑作為其他任意成分。作為該添加劑，可列舉：環氧樹脂、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚胺基甲酸酯、聚丁二烯、聚氯丁二烯、聚醚、聚酯、乙烯-丁二烯嵌段共聚物、石油樹脂、二甲苯樹脂、酮樹脂、纖維素樹脂、氟系低聚物、矽酮系低聚物、聚硫醚系低聚物等聚合物或者低聚物；吩噻吡、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚等聚合抑制劑；聚合起始助劑；調平劑；潤濕性改良劑；界面活性劑；塑化劑；紫外線吸收劑；無機填充劑；顏料；染料等。

上述添加劑相對於硬化性樹脂組合物之總量通常為0～10重量%，較佳為0～5重量%，最佳為0～3重量%。

又，就安全性之觀點而言，本發明中使用之硬化性樹脂組合物較佳為使用皮膚刺激低之材料作為上述硬化性成分。皮膚刺激性可以P.I.I這種指標來判斷。P.I.I被廣泛用作表示皮膚損害程度之指標，藉由崔氏(Draize)法進行測定。測定值以0～8之範圍來表示，值越小判斷為刺激性越低，但由於測定值之誤差較大，因此宜作為參考值來把握。P.I.I較佳為4以下，更佳為3以下，最佳為2以下。

<偏光膜>

本發明之偏光膜於偏光元件之至少一面具備將硬化性樹脂組合物硬化而獲得之接著劑層，尤佳為接著劑層為接著劑層，且經由接著劑層在偏光元件之至少一面設置有透明保護膜者。以下列舉於偏光元件之至少一面經由接著劑層設置有透明保護膜之偏光膜為例進行說明。

<接著劑層>

由上述硬化性樹脂組合物形成之接著劑層、尤其是接著劑層之厚度較佳為 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。於接著劑層之厚度過薄之情形時，接著劑層之凝集力不足，剝離力會降低，因此欠佳。於接著劑層之厚度過厚之情形時，於對偏光膜之剖面施加應力時容易引起剝離，產生因衝擊導致之剝離不良，因此欠佳。接著劑層之厚度更佳為 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ，最佳為 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 。

又，硬化性樹脂組合物較佳為以由其形成之接著劑層、尤其是接著劑層之 T_g 成為 60°C 以上之方式進行選擇，進而較佳為 70°C 、進而 75°C 以上、進而 100°C 以上、進而 120°C 以上。另一方面，若接著劑層之 T_g 過高，則偏光膜之彎曲性降低，因此接著劑層之 T_g 較佳為 300°C 以下、進而 240°C 以下、進而 180°C 以下。關於 T_g < 玻璃轉移溫度 >，使用TA Instruments公司製造之動態黏彈性測定裝置RSAIII，於以下之測定條件下進行測定。

進行如下動態黏彈性之測定，採用 $\tan\delta$ 之峰頂溫度作為 T_g ；

樣品尺寸：寬度10 mm、長度30 mm、

夾具距離20 mm、

測定模式：拉伸、頻率：1Hz、升溫速度： $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。

又，關於硬化性樹脂組合物，由其形成之接著劑層、尤其是接著劑層之儲存模數較佳為在 25°C 下為 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以上，更佳為 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上。再者，黏著劑層之儲存模數為 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，與接著劑層之儲存模數不同。接著劑層之儲存模數會影響對偏光膜施加熱循環($-40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 等)時之偏光元件裂紋，於儲存模數較低之情形時，容易發生偏光元件裂紋之不良情況。具有高儲存模數之溫度區域更佳為 80°C 以下，最佳

為90℃以下。儲存模數係與 T_g ＜玻璃轉移溫度＞同時使用TA Instruments公司製造之動態黏彈性測定裝置RSAIII，並在同樣之測定條件下進行測定。進行動態黏彈性之測定，採用儲存模數(E')之值。

本發明之積層體可藉由下述製造方法製造：

一種積層體之製造方法，其係製造於基材(C)之至少一面積層有藉由將硬化性樹脂組合物硬化而形成之接著劑層的積層體之方法，該製造方法包括：塗佈步驟，其係於基材(C)之至少一面塗佈硬化性樹脂組合物；及硬化步驟，其係自基材(C)面側或硬化性樹脂組合物之塗佈面側照射活性能量線，使硬化性樹脂組合物硬化。對於基材(C)於下文中進行敘述。尤其是對於基材(C)為聚乙烯醇系偏光元件的偏光膜，可藉由下述製造方法製造：

一種偏光膜之製造方法，其係製造基材(C)為聚乙烯醇系偏光元件，且於聚乙烯醇系偏光元件之至少一面經由藉由將硬化性樹脂組合物硬化而形成之接著劑層積層有透明保護膜的偏光膜之方法，該製造方法包括：塗佈步驟，其係於偏光元件及透明保護膜之至少一面塗佈硬化性樹脂組合物；貼合步驟，其係將偏光元件及透明保護膜貼合；及接著步驟，其係經由藉由自偏光元件面側或透明保護膜面側照射活性能量線而使硬化性樹脂組合物硬化而獲得之接著劑層，使偏光元件及透明保護膜接著。

作為基材(C)之偏光元件、透明保護膜可於塗佈上述硬化性樹脂組合物前進行表面改質處理。偏光元件尤佳為於塗佈硬化性樹脂組合物或進行貼合前對偏光元件之表面進行表面改質處理。作為表面改質處理，可列舉：電暈處理、電漿處理、ITRO處理等處理，尤佳為電暈處理。藉由進行電暈處理，而於偏光元件表面生成羰基或胺基等極性官能基，與接著劑

層之密接性提高。又，藉由灰化效果去除表面之異物、或者減輕表面之凹凸，從而可製成外觀特性優異之偏光膜。

作為塗佈硬化性樹脂組合物之方法，根據硬化性樹脂組合物之黏度或目標厚度進行適當選擇，例如可列舉：反向塗佈機、凹版塗佈機(直接、反向、膠版)、棒式反向塗佈機、輥塗機、模嘴塗佈機、棒塗機、桿式塗佈機等。本發明中使用之硬化性樹脂組合物之黏度較佳為 $3 \sim 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $5 \sim 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，最佳為 $10 \sim 30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。於硬化性樹脂組合物之黏度較高之情形時，塗佈後之表面平滑性欠缺而產生外觀不良，因此欠佳。對於本發明中使用之硬化性樹脂組合物，可對該組合物進行加熱或冷卻而調整至較佳範圍之黏度後再進行塗佈。

經由如上述般塗佈之硬化性樹脂組合物，將偏光元件與透明保護膜貼合。偏光元件與透明保護膜之貼合可利用滾筒貼合機等進行。

<硬化性樹脂組合物之硬化>

本發明之硬化性樹脂組合物較佳為作為活性能量線硬化性樹脂組合物使用。活性能量線硬化性樹脂組合物可以電子束硬化性、紫外線硬化性、可見光硬化性之態樣使用。就生產性之觀點而言，上述硬化性樹脂組合物之態樣較佳為可見光硬化性樹脂組合物。

《活性能量線硬化性》

關於活性能量線硬化性樹脂組合物，於將偏光元件與透明保護膜貼合後，照射活性能量線(電子束、紫外線、可見光等)，將活性能量線硬化性樹脂組合物硬化而形成接著劑層。活性能量線(電子束、紫外線、可見光等)之照射方向可自任意適當之方向進行照射。較佳為自透明保護膜側進行照射。若自偏光元件側進行照射，則有偏光元件因活性能量線(電子

束、紫外線、可見光等)而劣化之虞。

《電子束硬化性》

關於電子束硬化性，電子束之照射條件只要為能使上述活性能量線硬化性樹脂組合物硬化之條件，則可採用任意適當之條件。例如，電子束照射之加速電壓較佳為5 kV～300 kV，進而較佳為10 kV～250 kV。於加速電壓未達5 kV之情形時，有電子束未到達接著劑而變得硬化不足之虞，若加速電壓超過300 kV，則有通過試樣之滲透力過強，而對透明保護膜或偏光元件帶來損傷之虞。作為照射線量，為5～100 kGy，進而較佳為10～75 kGy。於照射線量未達5 kGy之情形時，接著劑變得硬化不足，若超過100 kGy，則對透明保護膜或偏光元件帶來損傷，產生機械強度之降低或黃變，無法獲得特定之光學特性。

電子束照射通常係於惰性氣體中進行照射，亦可視需要在大氣中或導入有少量氧氣之條件下進行。視透明保護膜之材料而異，但藉由適宜導入氧氣，與最初電子束照射到之透明保護膜面硬要產生氧阻礙，能夠防止對透明保護膜之損傷，可僅對接著劑有效地照射電子束。

《紫外線硬化性、可見光硬化性》

於本發明之偏光膜之製造方法中，作為活性能量線，較佳為使用包含波長範圍380 nm～450 nm之可見光者、尤其是波長範圍380 nm～450 nm之可見光之照射量最多之活性能量線。關於紫外線硬化性、可見光硬化性，於使用賦予有紫外線吸收能力之透明保護膜(紫外線不透過型透明保護膜)之情形時，吸收大致波長較380 nm短之短波長之光，因此波長較380 nm短之短波長之光未到達活性能量線硬化性樹脂組合物，對該聚合反應不起到助益。進而，由透明保護膜吸收之波長較380 nm短之短波長

之光轉換為熱，透明保護膜本身發熱，成為導致偏光膜之捲曲·褶皺等不良之原因。因此，於本發明中採用紫外線硬化性、可見光硬化性之情形時，作為活性能量線產生裝置，較佳為使用不發出波長較380 nm短之短波長之光之裝置，更具體而言，較佳為波長範圍380～440 nm之累計照度與波長範圍250～370 nm之累計照度之比為100：0～100：50，更佳為100：0～100：40。作為本發明之活性能量線，較佳為封入有鎂之金屬鹵素燈、發出波長範圍380～440 nm之光之LED光源。或者可使用低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、白熾燈、氙氣燈、鹵素燈、碳弧燈、金屬鹵素燈、螢光燈、鎢燈、鎂燈、鎂燈、準分子雷射或太陽光等含有紫外線與可見光之光源，亦可使用帶通濾波器將波長較380 nm短之短波長之紫外線阻斷後使用。為了提高偏光元件與透明保護膜之間之接著劑層之接著性能、並且防止偏光膜之捲曲，較佳為使用利用封入有鎂之金屬鹵素燈、並且經由能夠阻斷波長較380 nm短之短波長之光之帶通濾波器而獲得之活性能量線、或利用LED光源所獲得之波長405 nm之活性能量線。

關於紫外線硬化性或可見光硬化性，較佳為於照射紫外線或可見光前對活性能量線硬化性樹脂組合物進行加熱(照射前加熱)，於該情形時，較佳為加熱至40℃以上，更佳為加熱至50℃以上。又，亦較佳為在照射紫外線或可見光後對活性能量線硬化性樹脂組合物進行加熱(照射後加熱)，於該情形下，較佳為加熱至40℃以上，更佳為加熱至50℃以上。

本發明之活性能量線硬化性樹脂組合物尤其可適當地用於形成將偏光元件與波長365 nm之光線透過率未達5%之透明保護膜接著的接著劑層之情形。此處，本發明之活性能量線硬化性樹脂組合物藉由含有上述通式

(3)之光聚合起始劑，能夠隔著具有UV吸收能力之透明保護膜照射紫外線而硬化形成接著劑層。因此，即便對於在偏光元件之兩面積層有具有UV吸收能力之透明保護膜之偏光膜，亦可使接著劑層硬化。但是，當然，對於積層有不具有UV吸收能力之透明保護膜之偏光膜，亦可使接著劑層硬化。再者，所謂具有UV吸收能力之透明保護膜係指對380 nm之光之透過率未達10%之透明保護膜。

作為對透明保護膜賦予UV吸收能力之方法，可列舉：使透明保護膜中含有紫外線吸收劑之方法、於透明保護膜表面積層含有紫外線吸收劑之表面處理層之方法。

作為紫外線吸收劑之具體例，例如可列舉：先前公知之氧基二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、水楊酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、鎳錯合鹽系化合物、三吡系化合物等。

將偏光元件與透明保護膜貼合後照射活性能量線(電子束、紫外線、可見光等)，將活性能量線硬化性樹脂組合物硬化，從而形成接著劑層。活性能量線(電子束、紫外線、可見光等)之照射方向可自任意適當之方向進行照射。較佳為自透明保護膜側進行照射。若自偏光元件側進行照射，則有偏光元件因活性能量線(電子束、紫外線、可見光等)而劣化之虞。

於以連續生產線製造本發明之偏光膜之情形時，線速度因硬化性樹脂組合物之硬化時間而異，較佳為1～500 m/分鐘，更佳為5～300 m/分鐘，進而較佳為10～100 m/分鐘。於線速度過小之情形時，生產性不足，或者對透明保護膜之損傷過大，而無法製作能耐受耐久性試驗等之偏光膜。於線速度過大之情形時，有硬化性樹脂組合物之硬化變得不充分，而無法獲得目標接著性之情形。

再者，關於本發明之偏光膜，適宜的是偏光元件與透明保護膜經由利用上述活性能量線硬化性樹脂組合物之硬化物層形成之接著劑層而貼合，於透明保護膜與接著劑層之間可設置易接著層。易接著層例如可由具有聚酯骨架、聚醚骨架、聚碳酸酯骨架、聚胺基甲酸酯骨架、矽酮系、聚醯胺骨架、聚醯亞胺骨架、聚乙烯醇骨架等之各種樹脂形成。該等聚合物樹脂可單獨使用1種，或組合使用2種以上。又，易接著層之形成時亦可添加其他添加劑。具體而言，進而亦可使用黏著賦予劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、耐熱穩定劑等穩定劑等。

易接著層通常預先設置於透明保護膜，藉由接著劑層將該透明保護膜之易接著層側與偏光元件貼合。易接著層之形成係藉由利用公知之技術將易接著層之形成材料塗佈於透明保護膜上並乾燥而進行。關於易接著層之形成材料，考慮乾燥後之厚度、塗佈之順利性等，通常調整為稀釋至適當濃度之溶液。易接著層之乾燥後之厚度較佳為 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 。再者，易接著層可設置複數層，於該情形時亦較佳為使易接著層之總厚度成為上述範圍。

< 基材(C) >

作為基材(C)，例如可列舉：偏光元件、透明保護膜、相位差板、玻璃板等，可適宜列舉：聚乙烯醇系偏光元件(HSP值；36.0)、作為透明保護膜之三乙醯纖維素(TAC)(HSP值；19.1)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(HSP值；22.3)、作為玻璃板之無鹼玻璃(HSP值；28.4)。

< 偏光元件 >

對偏光元件並無特別限制，可使用各種偏光元件。作為偏光元件，例如可列舉：使聚乙烯醇系膜、部分縮甲醛化聚乙烯醇系膜、乙烯-乙酸

乙烯酯共聚物系部分皂化膜等親水性高分子膜吸附碘或二色性染料等二色性材料且經單軸延伸而成者、聚乙烯醇之脫水處理物或聚氯乙烯之脫氯化氫處理物等多烯系配向膜等。該等之中，較佳為包含聚乙烯醇系膜與碘等二色性物質之偏光元件。該等偏光元件之厚度較佳為 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $4\sim 20\ \mu\text{m}$ ，最佳為 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 。於偏光元件之厚度較薄之情形時，光學耐久性降低，因此欠佳。於偏光元件之厚度較厚之情形時，在高溫高濕下之尺寸變化變大，會產生顯示不均之不良情況，因此欠佳。

利用碘將聚乙烯醇系膜染色且經單軸延伸而成之偏光元件例如可藉由如下方式製作：藉由將聚乙烯醇浸漬於碘之水溶液而進行染色，並延伸至原本長度之 $3\sim 7$ 倍。亦可視需要浸漬於硼酸或碘化鉀等之水溶液中。進而，亦可視需要在染色前將聚乙烯醇系膜浸漬於水中進行水洗。藉由對聚乙烯醇系膜進行水洗，不僅能夠洗淨聚乙烯醇系膜表面之污垢或抗黏連劑，此外亦具有藉由使聚乙烯醇系膜膨潤而防止染色不均等不均匀之效果。延伸可於利用碘進行染色之後進行，亦可一面進行染色一面進行延伸，又，亦可先進行延伸後再利用碘進行染色。亦可於硼酸、碘化鉀等之水溶液中或水浴中進行延伸。

又，本發明中使用之活性能量線硬化性樹脂組合物於使用厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下之薄型偏光元件作為偏光元件之情形時，能夠顯著表現出其效果(滿足高溫高濕下之嚴酷環境下之光學耐久性)。對於上述厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下之偏光元件，與厚度超過 $10\ \mu\text{m}$ 之偏光元件相比，水分之影響相對較大，在高溫高濕下之環境中光學耐久性不充分，容易引起透過率上升或偏光度降低。即，於利用本發明之整體吸水率為10重量%以下之接著劑層積層上述 $10\ \mu\text{m}$ 以下之偏光元件之情形時，藉由抑制在嚴酷之高溫高濕下之

環境中水向偏光元件之移動，從而能夠顯著抑制偏光膜之透過率上升、偏光度降低等光學耐久性之惡化。就薄型化之觀點而言，偏光元件之厚度較佳為1~7 μm 。此種薄型偏光元件於實現厚度不均較少、視認性優異、另外尺寸變化較少、進而作為偏光膜之厚度亦薄型化之方面而言較佳。

作為薄型偏光元件，具代表性可列舉：日本專利特開昭51-069644號公報、日本專利特開2000-338329號公報、WO2010/100917號說明書、PCT/JP2010/001460之說明書、或日本專利特願2010-269002號說明書、日本專利特願2010-263692號說明書中記載之薄型偏光膜。該等薄型偏光膜可藉由包括將聚乙烯醇系樹脂(以下，亦稱為PVA系樹脂)層與延伸用樹脂基材亦積層體之狀態進行延伸之步驟與進行染色之步驟之製法而獲得。若為該製法，則即便PVA系樹脂層較薄，藉由被延伸用樹脂基材支持，亦能夠於不發生因延伸導致之斷裂等異常之情況下進行延伸。

作為上述薄型偏光膜，於包括以積層體之狀態進行延伸之步驟與進行染色之步驟之製法中，就能夠以高倍率進行延伸且可提高偏光性能之方面而言，較佳為藉由WO2010/100917號說明書、PCT/JP2010/001460之說明書、或日本專利特願2010-269002號說明書、日本專利特願2010-263692號說明書中所記載般包括在硼酸水溶液中進行延伸之步驟之製法而獲得者，尤佳為藉由日本專利特願2010-269002號說明書、日本專利特願2010-263692號說明書中記載之包括在硼酸水溶液中進行延伸之前輔助地進行空中延伸之步驟之製法而獲得者。

< 透明保護膜 >

作為透明保護膜，較佳為透明性、機械強度、熱穩定性、水分阻斷性、各向同性等優異者。例如可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸

乙二酯等聚酯系聚合物、二乙醯纖維素、三乙醯纖維素等纖維素系聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系聚合物、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS樹脂)等苯乙烯系聚合物、聚碳酸酯系聚合物等。又，亦可列舉聚乙烯、聚丙烯、具有環系或降萘烯結構之聚烯烴、乙烯-丙烯共聚物之類的聚烯烴系聚合物、氯乙烯系聚合物、尼龍、芳香族聚醯胺等醯胺系聚合物、醯亞胺系聚合物、礬系聚合物、聚醚礬系聚合物、聚醚醯酮系聚合物、聚苯硫醚系聚合物、乙烯醇系聚合物、偏二氯乙烯系聚合物、乙烯醇縮丁醛系聚合物、芳酯系聚合物、聚甲醛系聚合物、環氧系聚合物、或上述聚合物之混合物等作為形成上述透明保護膜之聚合物之例。透明保護膜中亦可含有1種以上之任意適當之添加劑。作為添加劑，例如可列舉：紫外線吸收劑、抗氧化劑、潤滑劑、塑化劑、脫模劑、防著色劑、阻燃劑、成核劑、抗靜電劑、顏料、著色劑等。透明保護膜中之上述熱塑性樹脂之含量較佳為50～100重量%，更佳為50～99重量%，進而較佳為60～98重量%，尤佳為70～97重量%。於透明保護膜中之上述熱塑性樹脂之含量為50重量%以下之情形時，有無法充分表現出熱塑性樹脂原本具有之高透明性等之虞。

又，作為透明保護膜，可列舉日本專利特開2001-343529號公報(WO01/37007)中記載之聚合物膜，例如(A)含有側鏈具有經取代及/或未經取代之醯亞胺基之熱塑性樹脂、及側鏈具有經取代及/或未經取代之苯基與腈基之熱塑性樹脂的樹脂組合物。作為具體例，可列舉含有包含異丁烯與N-甲基馬來醯亞胺之交替共聚物與丙烯腈-苯乙烯共聚物之樹脂組合物之膜。膜可使用包含樹脂組合物之混合擠出品等之膜。該等膜之相位差較小且光彈性係數較小，因此能夠消除因偏光膜之應變導致之不均等不良

情況，另外透濕度較小，因此加濕耐久性優異。

於上述偏光膜中，上述透明保護膜之透濕度較佳為 $150\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ 以下。根據該構成，空氣中之水分不易進入偏光膜中，能夠抑制偏光膜自身之水分率變化。其結果，能夠抑制因保存環境產生之偏光膜之捲曲或尺寸變化。

作為設置於上述偏光元件之單面或兩面之透明保護膜，較佳為透明性、機械強度、熱穩定性、水分阻斷性、各向同性等優異者，尤其是透濕度為 $150\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ 以下者更佳，尤佳為 $140\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ 以下者，進而較佳為 $120\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ 以下者。透濕度可藉由實施例中記載之方法求出。

作為滿足上述低透濕度之透明保護膜之形成材料，例如可使用聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯樹脂；聚碳酸酯樹脂；芳酯系樹脂；尼龍、芳香族聚醯胺等醯胺系樹脂；聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物之類的聚烯烴系聚合物、具有環系或者降萘烯結構之環狀烯烴系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、或該等之混合體。上述樹脂之中，較佳為聚碳酸酯系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂，尤佳為環狀聚烯烴系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂。

透明保護膜之厚度可適當地決定，通常就強度或處理性等作業性、薄層性等方面而言，較佳為 $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 。尤佳為 $10\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ ，且更佳為 $20\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 。

作為將偏光元件與保護膜貼合之方法，可利用滾筒貼合機進行。於偏光元件之兩面積層保護膜之方法可選自如下方法：將偏光元件與1片保護膜貼合後進而再貼合另1片保護膜之方法；及將偏光元件與2片保護膜同時貼合之方法。貼合時產生之咬入氣泡藉由採用前者之方法、即將偏光元

件與1片保護膜貼合後進而再貼合1片保護膜之方法，能夠顯著地減少，因此較佳。

作為使硬化性樹脂組合物硬化之方法，可根據硬化性樹脂組合物之硬化形態而適當選擇。於硬化性樹脂組合物為熱硬化性之情形時，可藉由進行加熱處理使其硬化。作為加熱處理之方法，可採用熱風烘箱、IR烘箱等先前公知之方法。於硬化性樹脂組合物為活性能量線硬化性之情形時，可藉由照射電子束、紫外線、可見光等活性能量線使其硬化。於硬化性樹脂組合物具有熱硬化性與活性能量線硬化性兩者之情形時，亦可適宜組合採用該方法。本發明之硬化性樹脂組合物較佳為活性能量線硬化性。藉由使用活性能量線硬化性樹脂組合物，不僅生產性優異，而且能夠抑制因熱導致之偏光元件之光學特性降低，因此較佳。進而，本發明之硬化性樹脂組合物較佳為實質上不含有揮發性溶劑。藉由實質上不含有揮發性溶劑，從而無需加熱處理，不僅生產性優異，而且能夠抑制因熱導致之偏光元件之光學特性降低，因此較佳。

<光學膜>

本發明之偏光膜於實際使用時可作為與其他光學層積層而成之光學膜使用。對該光學層並無特別限定，例如可使用1層或2層以上之反射板、半透過板、相位差板(包括1/2、1/4等之波長板)、視角補償膜等有時使用於液晶顯示裝置等之形成的光學層。尤佳為於本發明之偏光膜上進而積層反射板或半透過反射板而成之反射型偏光膜或半透過型偏光膜、於偏光膜上進而積層相位差板而成之橢圓偏光膜或圓偏光膜、於偏光膜上進而積層視角補償膜而成之廣視角偏光膜、或者於偏光膜上進而積層亮度提高膜而成之偏光膜。

於偏光膜上積層有上述光學層之光學膜亦可藉由在液晶顯示裝置等之製造過程中依序逐個積層之方式形成，但預先積層而製成光學膜時具有品質之穩定性、組裝操作等優異從而能夠提高液晶顯示裝置等之製造步驟的優點。積層中可使用黏著層等適宜之接著構件。於進行上述偏光膜或其他光學膜之接著時，該等之光軸可根據目標相位差特性等設為適宜之配置角度。

於上述偏光膜或積層有至少1層偏光膜之光學膜上亦可設置用以與液晶單元等其他構件接著之黏著層。形成黏著層之黏著劑並無特別限制，可適當地選擇使用將例如丙烯酸系聚合物、矽酮系聚合物、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚醚、氟系或橡膠系等聚合物作為基礎聚合物者。可尤佳地使用如丙烯酸系黏著劑般光學透明性優異、顯示出適度之潤濕性、凝集性及接著性之黏著特性，且耐候性、耐熱性等優異者。

黏著層可以不同之組成或種類等者之重疊層之形式設置於偏光膜或光學膜之單面或兩面。又，於設置於兩面之情形時，亦可於偏光膜或光學膜之正面與背面形成組成、種類、厚度等不同之黏著層。黏著層之厚度可根據使用目的或接著力等進行適宜決定，通常為1～500 μm ，較佳為1～200 μm ，尤佳為1～100 μm 。

於供於實際使用之前之期間，為了防止其污染等，對黏著層之露出面暫時接著隔離件將其覆蓋。藉此，能夠防止在通常之處理狀態下與黏著層接觸。作為隔離件，可使用除上述厚度條件以外，視需要利用矽酮系、長鏈烷基系、氟系、硫化鋁等適宜之剝離劑對例如塑膠膜、橡膠片、紙、布、不織布、網、發泡片或金屬箔、該等之層壓體等適宜之薄片體進行塗佈處理而成者等先前規定之適宜之隔離件。

< 圖像顯示裝置 >

本發明之偏光膜或光學膜可較佳地用於液晶顯示裝置等各種裝置之形成等。液晶顯示裝置之形成可根據先前條件進行。即，液晶顯示裝置通常係藉由將液晶單元與偏光膜或光學膜、及視需要使用之照明系統等構成零件適宜組裝並組入驅動電路等而形成，於本發明中，使用本發明之偏光膜或光學膜，此外並無特別限定，可根據先前條件進行。關於液晶單元，例如亦可使用TN型、STN型、 π 型等任意類型者。

可形成於液晶單元之單側或兩側配置有偏光膜或光學膜之液晶顯示裝置、或於照明系統中使用有背光裝置或反射板者等適宜之液晶顯示裝置。於該情形時，本發明之偏光膜或光學膜可設置於液晶單元之單側或兩側。於在兩側設置有偏光膜或光學膜之情形時，該等可相同，亦可不同。進而，於液晶顯示裝置之形成時，可在適宜之位置配置1層或2層以上之例如擴散板、防眩層、抗反射膜、保護板、稜鏡陣列、透鏡陣列板、光擴散板、背光裝置等適宜之零件。

[實施例]

以下記載本發明之實施例，但本發明之實施形態不限定於該等。

< 偏光元件之製作 >

將平均聚合度2400、皂化度99.9莫耳%之厚度45 μm 之聚乙烯醇膜於30℃之溫水中浸漬60秒鐘使其膨潤。繼而，浸漬於碘/碘化鉀(重量比=0.5/8)之濃度0.3%之水溶液中，一面延伸至3.5倍，一面對膜進行染色。然後，於65℃之硼酸水溶液中進行延伸以使總延伸倍率成為6倍。延伸後，利用40℃之烘箱乾燥3分鐘，獲得作為基材(C)之聚乙烯醇系偏光元件(厚度18 μm)。該聚乙烯醇系偏光元件之HSP值(HSP(C))為

$36.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。

<活性能量線>

作為活性能量線，使用可見光(封入有鎘之金屬鹵素燈)照射裝置：Fusion UV Systems，Inc公司製造之Light HAMMER10、閥：V閥、峰值照度： $1000 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、累計照射量 $1000/\text{mJ}/\text{cm}^2$ (波長380～440 nm)。再者，可見光之照度係使用Solatell公司製造之Sola-Check系統進行測定。

實施例1～5及比較例1～3

(硬化性樹脂組合物之製備)

根據表1中記載之調配表，將各成分進行混合並攪拌1小時，獲得實施例1～5及比較例1～3之活性能量線硬化性樹脂組合物。

(評價樣品之製作)

將上述獲得之活性能量線硬化性樹脂組合物利用THF稀釋至10 wt%，於作為被接著體之基材(C)上滴加0.5 ml，藉由旋轉塗佈機塗佈成薄膜狀，以 $40^\circ\text{C} \times 2$ 分鐘進行乾燥，獲得約1 μm 之薄膜(接著劑層)。旋轉塗佈機條件採用1st：250 rpm×5秒+2nd：1000 rpm×10秒。使用獲得之評價樣品，進行下述評價。將評價結果示於表1。

<接著性>

根據JIS K-5600之十字切割法(基板目數：25個)測定接著劑層對被接著體之接著性，根據以下之基準評價破壞個數與破壞界面。

A：測試帶/硬化性樹脂界面

B：硬化性樹脂凝集破壞

C：偏光元件/硬化性樹脂界面破壞

於上述基準中，A及B係指與偏光元件之接著力非常優異。另一方

面，C係指偏光元件/接著劑層界面之接著力較差。鑒於此，將為A或B之情形之接著力記為○、將為C之情形之接著力記為×。

<接著耐水性試驗>

對各例中獲得之偏光膜與上述接著力測定同樣地進行樣品製作，於25℃/98%RH下保存3天後，與上述要領同樣地進行接著性評價。再者，加濕後之接著性(接著耐水性)係自25℃/98%RH之環境下取出後立即進行評價。

[表I]

	化合物(A)		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	比較例1	比較例2	比較例3
硬化性樹脂組合物	化合物(B)	3-丙烯醯胺苯基硼酸	1	1	1	1	1	1	-	1	1
		HEAA	10	-	-	-	-	-	10	-	-
	化合物(B)	經甲基三聚氰胺	-	10	-	-	-	-	-	-	-
		N-經甲基丙烯醯胺	-	-	10	-	-	-	-	-	-
		水	-	-	-	10	-	-	-	-	-
		甘油	-	-	-	-	10	-	-	-	-
		脲	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	其他硬化性成分	ACMO	-	-	-	-	-	-	-	10	-
		HEMA	-	-	-	-	-	-	-	-	10
		1,9-壬二醇二丙烯醯酯	53	53	53	53	53	53	53	53	53
		三環癸烷二甲醇二丙烯醯酯	30	30	30	30	30	30	30	30	30
評價	聚合起始劑	IRGACURE 907	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		KAYACURE DETX-S	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	基材(C)	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件	PVA系偏光元件
		剝離界面	剝離界面	剝離界面	剝離界面	剝離界面	剝離界面	剝離界面	剝離界面	剝離界面	剝離界面
	初始接著力										
	十字切割法(25個中)	剝離個數	0	0	0	0	0	0	0	25	25
		剝離界面	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	×(C)	×(C)
	接著耐水性評價										
	十字切割法(25個中)	剝離個數	0	0	0	10	8	12	25	25	25
		剝離界面	○(A)	○(A)	○(A)	○(B)	○(B)	○(B)	×(C)	×(C)	×(C)

表1中，表示：

化合物(A)：3-丙烯醯胺苯基硼酸(JUNSEI CHEMICAL公司製造)、
HSP值 $33.3(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

化合物(B)：羥乙基丙烯醯胺(Kohjin公司製造之「HEAA」)、HSP
值 $33.5(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

：羥甲基三聚氰胺(DIC公司製造之「WATERSOL S-695」)、HSP值
 $37.0(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

：N-羥甲基丙烯醯胺(東京化成工業公司製造)、HSP 值
 $39.2(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

：水(離子交換水)、HSP值 $30.1(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

：甘油(東京化成工業公司製造)、HSP值 $35.7(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

其他硬化性成分：丙烯醯基嗎啉(Kohjin公司製造之「ACMO」)、
HSP值 $24.5(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

：甲基丙烯酸羥基乙酯(東京化成工業公司製造之「HEMA」)、HSP
值 $21.9(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ ；

：1,9-壬二醇二丙烯酸酯(共榮社化學公司製造之「LIGHT
ACRYLATE 1、9ND-A」)；

：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(共榮社化學公司製造之「LIGHT
ACRYLATE DCP-A」)

聚合起始劑：IRGACURE 907(BASF公司製造)；

：KAYACURE DETX-S(日本化藥公司製造)。

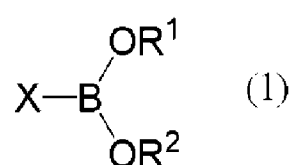
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種硬化性樹脂組合物，其特徵在於：其係用以於基材(C)之至少一面形成接著劑層者，且

含有下述通式(1)所表示之化合物(A)及接著輔助化合物(B)，

[化1]



(式(1)中，X為包含反應性基之官能基， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子、可具有取代基之脂肪族烴基、芳基或雜環基)，

於將上述化合物(A)之HSP值設為HSP(A)、將上述接著輔助化合物(B)之HSP值設為HSP(B)、且將上述基材(C)之HSP值設為HSP(C)時，滿足下述式(X)及(Y)：

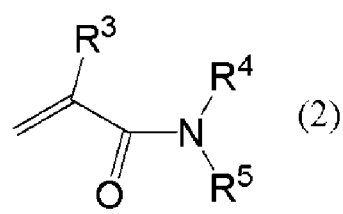
$$-10 \leq \text{HSP(A)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \quad (\text{X})$$

$$-10 \leq \text{HSP(C)} - \text{HSP(B)} \leq 10 \quad (\text{Y})。$$

【第2項】

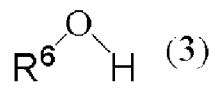
如請求項1之硬化性樹脂組合物，其中上述接著輔助化合物(B)為選自由下述通式(2)所表示之化合物(B)-1、下述通式(3)所表示之化合物(B)-2、下述通式(4)所表示之化合物(B)-3、及下述通式(5)所表示之化合物(B)-4所組成之群中之至少1種化合物，

[化2]



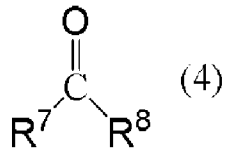
(式(2)中，R³為氫原子或甲基，R⁴及R⁵各自獨立為氫原子、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，R⁴及R⁵亦可形成環狀雜環)，

[化3]



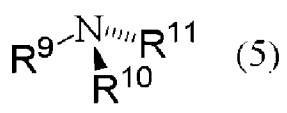
(式(3)中，R⁶為氫原子、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)，

[化4]



(式(4)中，R⁷或R⁸為醯胺基、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)，

[化5]

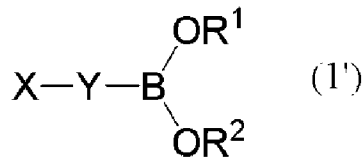


(式(5)中， R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 為氫原子、羥基、烷基、羥基烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，亦可形成環狀雜環)。

【第3項】

如請求項1或2之硬化性樹脂組合物，其中上述通式(1)所表示之化合物為下述通式(1')所表示之化合物，

[化6]



(式(1')中，Y為伸苯基或伸烷基，X、 R^1 及 R^2 與上述相同)。

【第4項】

如請求項1或2之硬化性樹脂組合物，其中上述化合物A所具有之反應性基為選自由乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基醚基、環氧基、氧雜環丁基及巰基所組成之群中之至少1種反應性基。

【第5項】

一種積層體，其特徵在於：其係於基材(C)之至少一面積層有藉由將硬化性樹脂組合物硬化而形成之接著劑層者，且

上述硬化性樹脂組合物為如請求項1至4中任一項之硬化性樹脂組合物。

【第6項】

一種偏光膜，其特徵在於：其係上述基材(C)為聚乙烯醇系偏光元件，且於上述聚乙烯醇系偏光元件之至少一面經由硬化性樹脂組合物硬化形成之接著劑層而積層有透明保護膜者，且

上述硬化性樹脂組合物為如請求項1至4中任一項之硬化性樹脂組合物。

【第7項】

一種光學膜，其特徵在於：積層有至少1片如請求項6之偏光膜。

【第8項】

一種圖像顯示裝置，其特徵在於：使用如請求項6之偏光膜或如請求項7之光學膜。

【第9項】

一種積層體之製造方法，其特徵在於：其係製造於基材(C)之至少一面積層有藉由將硬化性樹脂組合物硬化而形成之接著劑層的積層體之方法，且

上述硬化性樹脂組合物為如請求項1至4中任一項之硬化性樹脂組合物，

該製造方法包括：塗佈步驟，其係於上述基材(C)之至少一面塗佈上述硬化性樹脂組合物；及

硬化步驟，其係自上述基材(C)面側或上述硬化性樹脂組合物之塗佈面側照射活性能量線，而使上述硬化性樹脂組合物硬化。

【第10項】

一種偏光膜之製造方法，其係製造上述基材(C)為聚乙烯醇系偏光元件，且於上述聚乙烯醇系偏光元件之至少一面經由硬化性樹脂組合物硬化

形成之接著劑層而積層有透明保護膜的偏光膜之方法，且

上述硬化性樹脂組合物為如請求項1至4中任一項之硬化性樹脂組合物，

該製造方法包括：塗佈步驟，其係於上述偏光元件及上述透明保護膜之至少一面塗佈上述硬化性樹脂組合物；

貼合步驟，其係將上述偏光元件及上述透明保護膜貼合；及

接著步驟，其係經由藉由自上述偏光元件面側或上述透明保護膜面側照射活性能量線使上述硬化性樹脂組合物硬化而獲得之上述接著劑層，使上述偏光元件及上述透明保護膜接著。