

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月29日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/163224 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061666
- (22) 国際出願日: 2015年4月16日(16.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-090769 2014年4月25日(25.04.2014) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KAKUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP). 株式会社ポラテクノ(POLATECHNO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9440101 新潟県上越市板倉区稲増字下川原192番地6 Niigata (JP).
- (72) 発明者: 望月 典明(MOCHIZUKI Noriaki); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 誠, 外(ONO Makoto et al.); 〒1070051 東京都港区元赤坂一丁目2番7号 赤坂Kタワー アンダーソン・毛利・友常法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))



WO 2015/163224 A1

(54) Title: HIGHLY DURABLE IODINE POLARIZING ELEMENT

(54) 発明の名称: 高耐久ヨウ素系偏光素子

(57) Abstract: [Problem] To provide a polarizing element having greatly improved moist heat durability and being good even in dry heat tests. [Solution] The present invention provides a polarizing element that comprises a polyvinyl alcohol resin oriented film having iodine adsorbed thereon, said polarizing element containing 10-30 wt% of boric acid, 10000-60000 ppm of iodine ions, and 200-20000 ppm of chlorine ions.

(57) 要約: 【課題】 大いに湿熱耐久性を向上させ、乾熱試験においても良好な偏光素子を提供する 【解決手段】 ヨウ素を吸着させたポリビニルアルコール系樹脂配向フィルムからなる偏光素子であって、10乃至30重量%の硼酸と、10000乃至60000ppmのヨウ素イオンと、200乃至20000ppmの塩素イオンを含有する。

明 細 書

発明の名称：高耐久ヨウ素系偏光素子

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性および湿熱耐久性が高い偏光素子に関するものである。

背景技術

[0002] 透過率及び偏光度が高く、高コントラストで、かつ、耐久性にも優れる偏光板が求められている。この要望に対する発明として、特許文献1に記載されているようにヨウ素系偏光板に塩素イオンを含有させる改善方法や、また、特許文献2のように偏光素子を保護する方法を変えることによって方法によって耐熱性、湿熱耐久性を向上させることが記載されている。しかしながら、これらの耐久性は未だ充分ではなく、また、安価で簡易的な偏光板の湿熱耐久性の向上が切望されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許4355317号
特許文献2：特許4947699号

非特許文献

[0004] 非特許文献1：紫外線硬化システム 総合技術センター発行，加藤清視著，P
259～303

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特に、特許文献1の方法では、偏光性能が従来の偏光板より劣るという問題点があり、かつ、耐熱性、および湿熱耐久性の向上がさらに切望されていた。また、同文献の請求項2の方法のように、重合性樹脂組成物によって得られる層を設ける偏光板においては、耐久性は確かに向上するものの、耐久性試験後の色変化が大きいという問題があった。また、偏光素子の含有イオンの量が異なると、偏光素子を保護する保護フィルム層、例えば、重合性樹脂

組成物よりなる層の接着性が低下するなどの問題点が生じており、耐久性試験後の色変化と、偏光素子との密着性の改善が求められていた。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、ヨウ素が吸着、配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムからなる偏光素子であって、10乃至30重量%の硼酸と、10000乃至60000ppmのヨウ素イオンと、200乃至20000ppmの塩素イオンを含有することを特徴とする偏光素子を用いることで、光学特性が良好で、耐熱性も高く、かつ、保護フィルム層との密着性が良い高耐久性のヨウ素系偏光板を提供するに至った。

[0007] すなわち、本発明は、

「(1) ヨウ素を吸着させたポリビニルアルコール系樹脂配向フィルムからなる偏光素子であって、10乃至30重量%の硼酸と、10000乃至60000ppmのヨウ素イオンと、200乃至20000ppmの塩素イオンを含有することを特徴とする偏光素子、

(2) 4000乃至12000ppmのカリウムイオンをさらに含有している(1)に記載の偏光素子、

(3) 300乃至3000ppmのリチウムイオンをさらに含有している(1)または(2)に記載の偏光素子、

(4) (1)乃至(3)に記載の偏光素子に、片面または両面に保護フィルムが貼合されてなることを特徴とする偏光板、

(5) 前記保護フィルムが、1種類以上の重合性樹脂組成物を硬化させた層を少なくとも1層以上有しており、その層の厚みが0.1 μ m乃至10 μ mであることを特徴とする(4)に記載の偏光板、

(6) 前記保護フィルムがセルロースアセテート系樹脂フィルムである(4)または(5)の偏光板、

(7) 前記重合性樹脂組成物を硬化させた層が、分子内に少なくとも水酸基を1つ以上有し、かつ、(メタ)アクリロイル基を1つ以上有する(メタ)アクリレート化合物を、前記重合性樹脂組成物100重量中に30乃至99,

5重量部含有することを特徴とする（5）または（6）に記載の偏光板、
（8）前記重合性樹脂組成物を硬化させた層が、セルロースアセテート系樹脂フィルムと前記偏光素子との間に設けられていることを特徴とする（5）乃至（7）に記載の偏光板、
（9）（1）乃至（8）に記載の偏光素子または偏光板を用いた表示装置、
（10）（1）乃至（3）に記載の偏光素子の製造方法であって、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素による染色処理及び硼酸溶液中での延伸処理を行い延伸フィルムを得る工程、次いで前記延伸フィルムを、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の塩化物と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のヨウ化物とを含有する水溶液で処理する工程を含むことを特徴とする、該製造方法」、に関する。

発明の効果

[0008] 本発明の偏光素子は、光学特性が良好で、耐熱性も高く、かつ、保護フィルム層との密着性が良い。また、本発明の偏光素子を使用したヨウ素系偏光板は高耐久性を示す。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。本発明の偏光素子は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素が吸着させ、配向したものであり、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素により染色処理を施した後に又はこれと同時に、延伸処理、硼酸処理を行い、さらに塩素化合物とヨウ化化合物を含有した水溶液中に浸漬する処理を施すことにより製造されるものである。さらに、重合性樹脂組成物を硬化させた層を設けることによって、さらに耐久性が向上する。

[0010] ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの原料としては、通常、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール変性体が使用され、その重合度は1000乃至10,000程度の範囲、好ましくは1500乃至6000の範囲である。ポリビニルアルコール系樹脂は通常、ケン化されたものが使用され、そのケン化度は通常85乃至100モル%程度、好ましくは98乃至100

0モル%の範囲である。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、かかるポリビニルアルコール系樹脂を製膜することにより製造される。製膜は公知の方法により行うことができる。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの厚みは通常10 μ m乃至150 μ m程度である。

[0011] ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを膨潤させた後、ヨウ素による染色処理が施される。ヨウ素による染色処理は、例えばヨウ素およびヨウ化カリウムを含有する水溶液などに、更に、硼酸を含有させた染色溶液に上述したポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬することにより行われる。水溶液を用いる場合、該水溶液におけるヨウ素及びヨウ化カリウムの使用量は、水100重量部に対してヨウ素が0.01乃至0.3重量部、ヨウ化カリウムが0.01乃至3.0重量部程度である。染色溶液の温度は20乃至50 $^{\circ}$ C程度である。浸漬時間は10乃至300秒程度の範囲である。かかるヨウ素による染色処理によって、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素を吸着させる。

[0012] 次に、ヨウ素が吸着されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムを所定の倍率に一軸延伸する延伸処理が施される。延伸処理は、硼酸水溶液中にポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬させながら行われることが好ましい。硼酸水溶液における硼酸の使用量は、水100重量部に対して、硼酸1.0乃至6.0重量部が良く、好ましくは硼酸2.0乃至4.0重量部程度である。硼酸水溶液の温度は例えば、30乃至60 $^{\circ}$ C程度である。延伸方法としては、熱ロールによる方法でもよいし、周速の異なる二つのロールの間で一軸延伸する方法でもよい。延伸倍率は通常4.0乃至7.0倍程度である。

[0013] 硼酸処理は、硼酸水溶液中に、上記染色処理及び延伸処理が施されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬することにより行われる。硼酸処理における硼酸水溶液としては、水100重量部に対して、硼酸3.0乃至7.0重量部、好ましくは4.0乃至6.0重量部を溶解したものが用いられる。硼酸水溶液の温度は例えば40 $^{\circ}$ C以上であり、好ましくは50乃至85 $^{\circ}$ C

である。浸漬時間は、前記の温度で、例えば10乃至600秒、好ましくは30乃至300秒である。

[0014] 上述した、硼酸水溶液中での延伸処理、及び硼酸処理により、本発明における偏光フィルムは硼酸を含有することとなる。偏光素子の硼酸含有量は、10乃至30重量%である。より好ましくは、15乃至25重量%である。延伸処理、硼酸処理における硼酸濃度・浸漬時間・溶液温度をそれぞれ調整することにより、得られる偏光素子の硼酸含有量が調整される。

[0015] 本発明では、塩化物及びヨウ化物を含有する水溶液による処理は、例えば、上記染色処理、延伸処理、硼酸処理の施されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムに対して行うことによって好適に処理できる。この処理は、塩化物とヨウ化物を含有する水溶液へポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬することにより行われるのが好ましい。塩化物とヨウ化物の水溶液の調製濃度としては、延伸処理の態様や、ホウ酸の含有濃度、塩化物及びヨウ化物を含有する水溶液による処理時の温度によっても異なるが、水100重量部に対して、ヨウ化物0.1乃至8重量部、好ましくは1.0乃至5.0重量部、さらに好ましくは1.5乃至3.0重量部を溶解したものが用いるのが良い。塩化物を含有する水溶液としては、水100重量部に対して、塩化物0.1乃至10重量部、好ましくは1.0乃至8.0重量部、さらに好ましくは3.0乃至6.0重量部を溶解したものをを用いるのが良い。処理時の温度としては、水溶液の温度は例えば30乃至70℃。浸漬時間は、前記温度で例えば10乃至300秒である。

[0016] 塩化物水溶液における塩素化合物としては、例えば塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化リチウム等のアルカリ金属の塩化物、または例えば塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等のアルカリ土類金属の塩化物、または例えば塩化コバルト、塩化亜鉛等の金属の塩化物等が挙げられる。中でも、塩化カリウムと塩化リチウムの併用が最も好ましく、塩化リチウムを用いると、塩化カリウムだけの使用時に比べて、さらに多くの塩化物を含有させることができるため好ましい。またヨウ化物水溶液におけるヨウ化物と

しては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化コバルト、ヨウ化亜鉛が挙げられる。中でも、ヨウ化カリウムが最も好ましい。

[0017] 上述のように、塩化物及びヨウ化物を含有する水溶液による処理をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに対して行うことによって、偏光素子中に塩素イオン及びヨウ素イオンを所定量含有させることができる。偏光素子中の塩素イオン含有量は、200乃至20000ppm、好ましくは1000乃至10000ppm、さらに好ましくは2000乃至6000ppmである。さらに偏光素子中のヨウ素イオン含有量は、10000乃至60000ppm、好ましくは15000乃至40000ppmである。このような、特定の濃度の塩素イオン及びヨウ素イオンを含有させることにより、高耐久、かつ、高偏光度を有する偏光素子を得ることができる。

[0018] 本発明の偏光素子においては、塩素イオンとヨウ素イオンに加えて、さらに、4000乃至12000ppmのカリウムイオンを含有していることができ、これによって光学特性及び耐久性をより向上させることができる。なお、塩素イオン、ヨウ素イオン及びカリウムイオンは、それらの含有バランスが重要であり、単純にカリウムイオンの量が増えれば耐久性が向上するというものではない。

[0019] より耐熱性を向上させるには、塩素イオン、ヨウ素イオン、カリウムイオンに加えて、リチウムイオンを含有することが好ましい。その含有量は、偏光素子中に300乃至3000ppm程度が好ましい。リチウムイオンを含有することによって、例えば塩化カリウムだけで処理するよりも、より多くの塩素イオンを偏光素子中に含有させることができ、さらに耐熱性を向上させることもできる。

[0020] 典型的には、塩化物及びヨウ化物を含有した溶液による処理後、偏光素子を乾燥させる。乾燥処理における乾燥温度は40乃至50℃程度、乾燥時間は30乃至700秒程度である。

[0021] 偏光素子中の硼酸濃度は、得られた偏光素子を純水中で加熱して完全に溶解

させ、フェノールフタレン指示薬を添加し、NaOH水溶液で中和滴定するなど公知の方法で測定することができる。また、塩素イオン濃度、ヨウ素イオン濃度、カリウムイオン濃度、リチウムイオン濃度は、イオンクロマト法やICP分析法などの公知の方法で求めることができる。

[0022] 以上のようにして得られた本発明の偏光素子は、特定量の硼酸、塩素イオン、及びヨウ素イオンを含むことにより、高温条件下及び高温高湿条件下における高い耐久性を実現し、高偏光度を有する偏光板を得るに至る。

[0023] なお、本発明は、上記実施の形態に限定されるものではなく、種々の変形実施が可能である。例えば上記実施の形態においては、延伸処理をヨウ素による染色処理後に行うこととしたが、ヨウ素による染色処理の前、またはヨウ素による染色処理中に行うこととしても良い。また、硼酸処理中に延伸処理を行うこととしても良い。また、例えば大気中で延伸を行う乾式延伸であっても良い。ヨウ素による染色処理中に延伸処理を行う場合や、硼酸処理中に延伸処理を行う場合、乾式延伸を行う場合には、得られる偏光素子の硼酸含有量は、硼酸処理のみにより5乃至40重量%の範囲になるように調整されることとなる。延伸処理が、ヨウ素による染色処理または硼酸処理と同時に行う場合、あるいは乾式延伸を行う場合には、硼酸処理の硼酸水溶液の硼酸濃度を上記実施の形態における範囲よりも高くしても良いし、浸漬時間を上記実施の形態における範囲よりも長くしても良い。

[0024] 本発明の偏光板は前記のようにして得られた本発明の偏光素子の片面または両面に保護フィルムを貼り合せたものである。ここで、保護フィルムは、偏光素子の耐水性や取扱性の向上などを目的として付加されるものであり、その形成には適宜な透明物質を用いることができる。保護フィルムは、保護できる層形状を有するフィルムであり、とくに、透明性や機械的強度、熱安定性や水分遮蔽性等に優れるプラスチックなどが好ましく用いられるが、それと同等な層を形成することで同等な機能を設けることでも良い。その一例としては、ポリエステル系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポ

リオレフィン系樹脂及びアクリル系樹脂等の熱可塑性樹脂、アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系及びシリコン系等の熱硬化性樹脂または紫外線硬化性樹脂などから得られるフィルムがあげられ、これらのうちポリオレフィン系樹脂としては、非晶性ポリオレフィン系樹脂でノルボルネン又は多環状ノルボルネン系モノマーのような環状ポリオレフィンの重合単位を有する樹脂が挙げられる。好ましい保護フィルムはセルロースアセテート系樹脂よりなるトリアセチルセルローズ（TAC）が挙げられる。また、保護フィルムに用いられる透明保護フィルムは、本発明の目的を損なわない限り、ハードコート処理や反射防止処理、スティッキングの防止や拡散ないしアンチグレア等を目的とした処理などを施したものであっても良い。

[0025] そのような保護フィルムにおいて、1種類以上の重合性樹脂組成物を硬化させた層が少なくとも1層以上設けられており、その層の厚みが0.1 μm 乃至10 μm であるものを設けることによって、耐久性は、さらに飛躍的に向上する。特に、それはセルロースアセテート系樹脂フィルムに、かかる重合性樹脂組成物を硬化させた層を設けられている時、顕著に耐久性が改善される。

[0026] 重合性樹脂組成物としては、例えば熱硬化型樹脂組成物、紫外線硬化型樹脂組成物を用いることができる。好ましくは安価であり、装置が簡易的、短時間で処理できる紫外線重合性硬化型樹脂であることが好ましい。その際の樹脂としては、非特許文献1に例示される重合性樹脂、および、その開始剤を用いることができ、これに限定されるものではなく公知の樹脂、またはその開始剤を用いることができる。

[0027] 特に耐久性を向上させるためには、重合性樹脂組成物を硬化させた層において、分子内に少なくとも水酸基を1つ以上有し、かつ、(メタ)アクリロイル基を1つ以上有する(メタ)アクリレート化合物が、重合性樹脂組成物100重量中に、30乃至99.5重量部含有することが良い。より好ましくは50乃至99.5重量部、さらに好ましくは70乃至99.5重量部である。

ことが良く、もっと好ましくは90乃至99.5重量部であることが良い。偏光素子中の含有イオンにより、偏光素子の密着性や寸法変化が変わるため、樹脂の選択も高耐久性を目指すのであれば重要である。特に分子内に少なくとも水酸基を1つ以上有する(メタ)アクリレート化合物よりは、さらに(メタ)アクリロイル基を2つ以上有していることが特に好ましく、その様な樹脂としては、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬社製 Kayarad PET-30)、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート(サートマー社製-399)、ECH変性1,6-ヘキサジオールジアクリレート(日本化薬社製 Kayarad R-167)が例示され、その中でも特に、ペンタエリスリトール骨格を有する樹脂であるペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬社製 Kayarad PET-30)、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート(サートマー社製SR-399)は特に好ましい。このような樹脂を、非特許文献1に記載の重合性樹脂と混合し、組成物を作製し、それをフィルム上に層として設けることによって耐久性は向上する。

[0028] 本発明の偏光素子において用いられる樹脂組成物が、紫外線によって重合可能な樹脂組成物の場合には、紫外線重合開始剤を用いることで重合反応をさせることができる。かかる紫外線重合開始剤としては例えば、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1(チバスペシャリティーカーミカルズ製イルガキュア-907)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャリティーカーミカルズ製イルガキュア-184)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(チバスペシャリティーカーミカルズ製イルガキュア-2959)、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク製ダロキュア-953)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク製ダロキュア-1116)、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オン(チバスペシャリティーカーミカルズ製イルガキュア

ー1173)、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバスペシャルティーケミカルズ製イルガキュアー651)等のベンゾイン系化合物、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン(日本化薬製カヤキュアーMBP)等のベンゾフェノン系化合物、チオキサソソ、2-クロルチオキサソソ(日本化薬製カヤキュアーCTX)、2-メチルチオキサソソ、2,4-ジメチルチオキサソソ(カヤキュアーRTX)、イソプロピルチオキサソソ、2,4-ジクロオチオキサソソ(日本化薬製カヤキュアーCTX)、2,4-ジエチルチオキサソソ(日本化薬製カヤキュアーDETX)、2,4-ジイソプロピルチオキサソソ(日本化薬製カヤキュアーDITX)等のチオキサソソ系化合物等が挙げられる。より好ましくは、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1(チバスペシャルティーケミカルズ製イルガキュアー907)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャルティーケミカルズ製イルガキュアー184)、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバスペシャルティーケミカルズ製イルガキュアー651)が良い。これらの光重合開始剤は1種類でも複数でも任意の配合割合で混合して使用することができる。

[0029] 紫外線重合開始剤として、ベンゾフェノン系化合物やチオキサソソ系化合物を用いる場合には、光重合反応を促進させるために、助剤を併用することも可能である。そのような助剤としては例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ

安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（nブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等のアミン系化合物が挙げられる。

[0030] 前記紫外線重合開始剤および助剤の添加量は、偏光性能の低下が起こらない範囲で使用することが好ましく、その量は、重合性樹脂組成物中の（メタ）アクリレート化合物100重量部に対して、好ましくは0.5重量部以上12重量部以下、より好ましくは2重量部以上10重量部以下程度がよい。また、助剤は紫外線重合開始剤に対して、0.5倍から2倍量程度がよい。

[0031] 本発明の偏光素子において用いられる樹脂組成物が、熱重合性樹脂組成物の場合には、重合開始剤、架橋剤または／および開始触媒を用いることができる。架橋剤の種類としては、イソシアネート系、ホウ素系、チタネート系等の種々の公知の化合物を用いることができる。その添加量は、重合性樹脂組成物100重量部中に0.1重量部以上20重量部以下、より好ましくは該組成物100重量部中に1重量部以上10重量部以下程度がよい。

[0032] 重合性樹脂組成物の層を偏光板へ形成させる方法としては、例えば、該組成物を直接または適当な溶剤を用いて希釈し、保護フィルムまたはヨウ素を吸着配向させたポリビニルアルコール系フィルムに塗布する。その後加熱等により溶剤を除去し、加熱、または紫外線を照射することにより本発明の重合性樹脂組成物を硬化させた層を得ることができる。塗布する際に用いられる該組成物の溶液の溶剤としては、該組成物の溶解性、塗布時の基板上へのぬれ性に優れ表面性の低下を起こさないものであれば特に制限はない。そのような溶剤としては、例えば水、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン等のケトン類、n-ブタノール、2-ブタノール、シクロヘキサノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ等のセロソルブ類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチ

ル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、酢酸メトキシエチル、サクサンエトキシエチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N，N-ジメチルアセトホルムアミドが挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、トルエン、シクロペンタノン、酢酸エチルが良い。また、溶剤は単一でも混合物でもよい。該組成物を溶解する際の該組成物の濃度は溶剤溶解性、基板上へのぬれ性、塗布後の厚みなどによって異なるが、好ましくは5乃至95重量%、より好ましくは10乃至80重量%程度がよい。

[0033] また、基板上へ塗布する際、該基板上へのぬれ性が乏しい場合や、形成された該組成物層の表面性が悪い場合は、それらを改善するために該組成物中に種々のレベリング剤を添加することも可能である。レベリング剤の種類としては、シリコン系、フッ素系、ポリエーテル系、アクリル酸共重合体系、チタネート系等の種々の化合物を用いることができる。その添加量は、重合性樹脂組成物100重量部中に0.0001重量部以上10重量部以下、より好ましくは該組成物100重量部中に0.1重量部以上5重量部以下程度がよい。

[0034] 基板上へ形成された該組成物層を硬化したした後、硬化した層と保護フィルムとの密着性をさらに向上させるために、該組成物中に種々の架橋剤を添加することも可能である。かかる架橋剤の種類としては、イソシアネート系、ホウ素系、チタネート系等の種々の化合物を用いることができる。その添加量は、重合性樹脂組成物100重量部中に0.0001重量部以上20重量部以下、より好ましくは該組成物100重量部中に0.1重量部以上10重量部以下程度がよい。

[0035] 重合性樹脂組成物を偏光板へ層を形成させる方法として、保護層または保護フィルムへコーティングすることで樹脂層を設けても良いし、二ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに直接コーティングするなどの方法で層を設けても良い。または、保護フィルムまたはポリビニルアルコール系樹脂フィルムに塗布するだけでなく、あらかじめ別のフィルムに塗布し、硬化した層を

保護フィルムまたはポリビニルアルコール系樹脂フィルムに転写、または積層させる方法でも良い。さらには、接着層を設けると同時に層を設ける方法も効率が良い、さらには接着層となる樹脂組成物が重合性樹脂組成物であることが最も簡易的に偏光板を作製できる。塗布する方法は特に限定されず、例えば、スピコート方式、ワイヤーバーコート方式、グラビアコート方式、マイクログラビアコート方式、カレンダーコート方式、スプレーコート方式、メニスカスコート方式などによる方法が挙げられる。

[0036] 本発明の重合性樹脂組成物よりなる硬化層は加熱または紫外線照射により十分に重合し、未反応分が極力少ないことが好ましい。その程度は、硬化後の樹脂組成物100重量部中の未反応のアクリレート化合物が0重量部以上5重量部以下、より好ましくは0重量部以上3重量部以下、さらに好ましくは0重量部以上1重量部以下になるようにするのがよい。そのような層を得る方法としては、例えば塗布後の樹脂組成物の層の厚さを最適化する方法、添加する紫外線重合開始剤の種類や量を最適化する方法、十分な加熱または紫外線を照射する方法、窒素等の不活性ガス中で行うなどの紫外線照射時の雰囲気を変えて硬化させる方法などが挙げられる。簡易的な方法は、樹脂の層の厚さを最適化する方法が、樹脂濃度を変えたり、樹脂塗布量を変えるだけで最適化できるので、最も簡易的である。重合性樹脂組成物を硬化させた層の厚みは0.5 μm 乃至10 μm が良く、より好ましくは1 μm 乃至8 μm 、さらに好ましくは2 μm 乃至6 μm が良い。10 μm より厚いと、残留未反応モノマーが増えて、湿熱耐久性が不十分であり、かつ、耐熱性試験において偏光板が赤変するため不適である。0.5 μm より薄い層では逆に湿熱耐久性の向上には至らない。紫外線の照射量は、アクリレート化合物種類、紫外線重合開始剤の種類と添加量、膜厚によって異なるが、例えば100乃至1500 mJ/cm^2 程度がよい。

[0037] また、重合性樹脂組成物を硬化させた層は、アルカリ性溶液によって処理されても透明であることが好ましい。具体的にはpH11以上のアルカリ水溶液によって40°Cで10分以上処理された後、白濁がないことが一つの指標

となる。その基準としては、ポリエチレンテレフタレートに5 μm の厚みに紫外線硬化型樹脂組成物を塗工し、硬化した層を設けたフィルムを、pH 11の水溶液で40 $^{\circ}\text{C}$ 、10分以上処理されても、波長550nmにおける光線透過率が85%以上であることが良く、好ましくは90%以上であることが好ましい。一方で、より好ましくは重合性樹脂組成物を硬化させた層をアルカリ水溶液で処理することによって、重合性樹脂組成物を硬化させた層を親水性になることがポリビニルアルコール系フィルムとの密着性が向上するため好ましい。その際の親水性であることの指標として、10 $\mu\text{リットル}$ の水を滴下した時の接触角が60 $^{\circ}$ 以下、より好ましくは、50 $^{\circ}$ 以下、さらに好ましくは40 $^{\circ}$ 以下であることが好ましい。偏光素膜へ貼り合わせる場合には、アルカリ水溶液で処理した後に、水もしくは酸性水溶液で中和処理を行い、その後、乾燥処理を適用したものをを用いることが好ましい処方である。

[0038] また、さらに好ましくは、重合性樹脂組成物中のアクリロイル基を有する化合物は、2つ以上のアクリロイル基を有する化合物であって、膜厚が5 μm となるように層を形成して硬化した後の樹脂層をJIS-Z0208に基づく透湿度が24時間で1500 $\text{g} \cdot \text{m}^2$ 以下となる化合物であることが良い。透湿度において、より好ましくは24時間で1100 g / m^2 以下であることが良く、さらに好ましくは24時間で900 g / m^2 以下の樹脂、もっと好ましくは24時間で800 g / m^2 以下の樹脂を用いることが好ましい。

[0039] そういった透湿度を評価する方法は、半晒クラフト紙（（株）トーツヤ・エコーより入手）に固形分濃度5%のポリビニルアルコールを1 μm の厚みにアンカー塗工したものにアクリロイル基を有する化合物を塗工する。アクリロイル基を有する化合物は、アクリロイル基を有する樹脂 10重量部、トルエン5重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバスペシャリティーケミカルズ製イルガキュア-184） 0.6重量部を混合し、組成物とした。その組成物を溶剤揮発後の樹脂固形分が5 μm の厚みになるようにポリビニルアルコールをアンカー塗工した該半晒クラフト紙に塗

工した。その紙をJIS-Z0208に基づき透湿度を確認することによって、アクリロイル基を有する化合物の透湿度を評価することができる。

[0040] その方法で、透湿度を確認すると、アクリロイル基を有する化合物の樹脂層の持つ透湿度がより明確化される。その方法で得られたアクリロイル基を有する化合物を示すと表1のようになる。

[0041] [表1]

製品名	モノマー名称	
カヤラッド D-310	アルキル変性時ペンタエリスリトールペンタアクリレート	771
カヤラッド D-330	アルキル変性時ペンタエリスリトールトリアクリレート	312
カヤラッド DEGDA	ジエチレングリコールジアクリレート	2023
カヤラッド DPCA-30	カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1212
カヤラッド DPCA-40	カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1360
カヤラッド DPCA-50	カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1506
カヤラッド DPHA	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	972
カヤラッド GPO-303		1008
カヤラッド HDDA	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	1005
カヤラッド HX-220	カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート	1081
カヤラッド HX-620	カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート	1043
カヤラッド MANDA	ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート	631
カヤラッド NPGDA	ネオペンチルグリコールジアクリレート	790
カヤラッド PEG-400DA	ポリエチレングリコール400ジアクリレート	2307
カヤラッド PET-30	ペンタエリスリトールトリアクリレート	780
カヤラッド PET-40	ペンタエリスリトールテトラアクリレート	941
カヤラッド R-128		327
カヤラッド R-167	ECH変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	152
カヤラッド R-551	EO変性ビスフェノールAジアクリレート	598
カヤラッド R-564		1458
カヤラッド R-604	ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート	184
カヤラッド R-684	ジシクロペンタニルジアクリレート	715
カヤラッド R-712	EO変性ビスフェノールFジアクリレート	1012
カヤラッド THE-330		1327
カヤラッド TMPTA	トリメチロールプロパントリアクリレート	578
カヤラッド TPA-320	PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート	1128
カヤラッド TPA-330	PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート	1129

この結果から、ジエチレングリコールジアクリレート、ならびにポリエチレングリコール400ジアクリレートなどは本発明においては、耐久性向上としては乏しいことが分かる。

[0042] さらに耐久性を向上させるには、重合性樹脂組成物を硬化させた層は、保護フィルム／接着層／ヨウ素を吸着配向させたポリビニルアルコール系フィルム／接着層／保護フィルムにより構成される偏光板のいずれかの層の間、もしくは表面に1層以上設けることが良い。具体的には、接着層と面していない保護フィルムの表面、保護フィルムと接着層の間、接着層とヨウ素を吸着配

向させたポリビニルアルコール系フィルムの間、のいずれかに一層以上設けることを言う。湿熱耐久性をより向上させるには、表示装置に貼り合わせ後に露出面となる表面側に重合性樹脂を硬化させた層を設けることが効果的であり、さらに湿熱耐久性を向上させるには、露出面となる表面側の保護フィルム／接着層／ヨウ素を吸着配向させたポリビニルアルコール系フィルムの保護フィルムと接着層の間、または接着層とヨウ素を吸着配向させたポリビニルアルコール系フィルムの中に重合性樹脂組成物を硬化させた層を設けることが良い。よりさらに湿熱耐久性向上効果を高めるには樹脂組成物を硬化させた層を、二色性色素を吸着配向させたポリビニルアルコール系フィルムを介して両面に、1層ずつ、または2層以上設けることが、より好ましい。保護フィルム／接着層／二色性色素を吸着配向させたポリビニルアルコール系フィルム／接着層／保護フィルムにより構成される偏光板の接着層が樹脂組成物によって得られる層であっても同様に湿熱耐久性が向上する効果が得られる。

[0043] 以上の工程によって重合性樹脂組成物を硬化した層を、少なくとも1層以上を設けたことを特徴とする本発明の偏光板が得られる。

[0044] 本発明の偏光素子と保護フィルムとの接着処理は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂よりなるポリマーよりなる接着剤、ビニルアルコール系ポリマーからなる接着剤、或いは、硼酸やホウ砂、グルタルアルデヒドやメラミン、シュウ酸などの、ビニルアルコール系ポリマーの水溶性架橋剤からなる接着剤、透明性の良好なエポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、酢酸ビニルなどの溶剤型接着剤、またはアクリル系樹脂、ウレタン樹脂などの重合反応により硬化し得る接着性樹脂などにより行うことができる。特に、アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコールを用いることが好ましく、さらにはその架橋剤として、多価アルデヒドを用いることが好ましい。

[0045] 本発明の偏光板は他の光学材料の光学層に積層した光学部材として用いることもできる。例えば反射板や半透過反射板、位相差板（1／2波長板、1／

4波長板などのλ板も含む)、視角補償フィルムや輝度向上フィルムなどの、液晶表示装置等の形成に用いられることのある適宜な光学材料を1層または2層以上積層して用いることができる。その具体例としては、本発明の偏光板に、更に反射板または半透過反射板が積層されてなる反射型偏光板または半透過反射型偏光板、同じく本発明の偏光板に、更に位相差板が積層されている楕円偏光板または円偏光板、本発明の偏光板に、視角補償フィルムが積層されている偏光板、あるいは、本発明の偏光板に、更に輝度向上フィルムが積層されている偏光板等が挙げられる。

[0046] また、本発明の偏光板を用いた種々の光学部材は、液晶表示装置等の各種装置の形成などに好ましく用いることができる。例えば、本発明の偏光板を液晶セルの片側又は両側に配置してなる反射型、透過型、あるいは透過・反射両用型等の液晶表示装置に用いることができる。この場合、液晶表示装置を形成する液晶セルは任意であり、例えば薄膜トランジスタ型に代表されるアクティブマトリクス駆動型のもの、ツイストネマチック型やスーパーツイストネマチック型に代表される単純マトリクス駆動型のものなどの適宜なタイプの液晶セルを用いたものであって良い。

[0047] また、液晶セルの両側に偏光板や光学部材を設ける場合、それらは同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。更に、液晶表示装置の形成に際しては、例えばプリズムアレイシートやレンズアレイシート、光拡散板やバックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層又は2層以上配置することもできる。

[0048] 偏光板を液晶表示装置の部材として使用する場合には、その片側又は両側に液晶セル等の他部材と接着するための粘着層を有するものとすることもできる。その粘着層の形成には、適宜な粘着性物質や粘着剤を用いることができ、特に限定はない。その例としては、アクリル系重合体やシリコン系ポリマー、ポリエステルやポリウレタン、ポリアミドやポリエーテル、フッ素系やゴム系などの適宜なポリマーをベースポリマーとするものなどが挙げられる。

[0049] 本発明の偏光板は、ツイストネマチック方式（TN）Mスーパーツイストネマチック方式（STN）、薄膜トランジスタ方式（TFT）、バーチカルアライメント方式（VA）、インプレーンスイッチング方式（IPS）等の液晶表示装置全般で使用することができる。

実施例

[0050] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。さらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例に示す透過率の評価は以下のようにして行った。

[0051] 偏光素子、または、偏光板を1枚で測定した際の各波長の透過率を透過率 T_s とし、2枚の偏光素子、または、偏光板を、その吸収軸方向が同一となるように重ねた場合の透過率を平行位透過率 T_p とし、2枚の偏光板をその吸収軸が直交するように重ねた場合の透過率を直交位透過率 T_c とした。

[0052] 400乃至700nmの波長領域で、所定波長間隔 $d\lambda$ （ここでは5nm）おきに分光透過率 $\tau\lambda$ を求め、下式（1）により算出した。式中、 $P\lambda$ は標準光（C光源）の分光分布を表し、 $y\lambda$ は2度視野での $y(\lambda)$ 等色関数を表す。視感度に補正された単体透過率 Y_s は、 $\tau\lambda$ に T_s を、視感度に補正された平行位透過率 Y_p は $\tau\lambda$ に T_p を、視感度に補正された直交位透過率 Y_c は $\tau\lambda$ に T_c を用いて算出した。

[0053]

$$Y_s = \frac{\int_{400}^{700} P\lambda \cdot y\lambda \cdot \tau\lambda \cdot d\lambda}{\int_{400}^{700} P\lambda \cdot y\lambda \cdot d\lambda} \quad \text{式(1)}$$

[0054] 分光透過率 $\tau\lambda$ は、分光光度計（日立製作所社製“U-4100”）を用いて測定した。

[0055] 偏光度 ρ_y は、平行透過率 Y_p 及び直交透過率 Y_c から、式（2）により求めた。

[0056] $\rho_y = \{(Y_p - Y_c) / (Y_p + Y_c)\}^{1/2} \times 100$ 式(2)

[0057] さらに、偏光板の色相について J I S Z 8 7 2 9 (色の表示方法 L*、a*、b*表示系および L*、u*、v*表色系) により示される表色系にて、直交色相の a* および b* を測定した。ここでいう直交色相とは、2枚の偏光板をそれぞれ吸収軸が直交するように重ねた状態で測定されたことを意味する。L*、a*、b*表色系では a*、b*のそれぞれがゼロに近いほど色相がニュートラル色を示すことを表している。

[0058] 実施例 1

厚みが 75 μm 、重合度 2400、けん化度 99%以上のポリビニルアルコール系フィルム (クラレ社製 VF-XS) を 40°C の温水にて膨潤させた後、ヨウ素、ヨウ化カリウムおよびホウ酸が含有した水溶液で染色を行った。染色されたフィルムをホウ酸 3 重量%が含有している 50°C の水溶液中で 5 倍延伸し、延伸の後、ヨウ化カリウムが 2.5 重量%、塩化カリウム 5.0 重量%の水溶液に浸漬した。ヨウ化カリウム水溶液を浸漬したフィルムは、70°C の乾燥機にて 9 分間乾燥し、偏光素子とした。得られた偏光素子は、保護フィルムとしてトリアセチルセルロースフィルム (富士写真フィルム社製 TD-80U、以下 TAC と省略する) にて両面ラミネートし、偏光板とした。

[0059] 実施例 2

実施例 1 において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが 1.5 重量%、塩化カリウムが 5.0 重量%の水溶液にした以外は同様にし、本発明の偏光板とした。

[0060] 実施例 3

実施例 1 において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが 2.5 重量%、塩化カリウムが 3.0 重量%の水溶液にした以外は同様にし、本発明の偏光板とした。

[0061] 実施例 4

実施例 1 において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウ

ムが2.5重量%、塩化カリウムが1.5重量%の水溶液にした以外は同様にし、本発明の偏光板とした。

[0062] 実施例5

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが5.0重量%、塩化カリウムが5.0重量%の水溶液にした以外は同様にし、本発明の偏光板とした。

[0063] 実施例6

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが5.0重量%、塩化カリウムが8.0重量%の水溶液にした以外は同様にし、本発明の偏光板とした。

[0064] 実施例7

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが2.5重量%、塩化カリウムが5.0重量%、塩化リチウムが1.0重量%の水溶液にした以外は同様にし、本発明の偏光板とした。

[0065] 実施例8

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが2.5重量%、塩化カリウムが5.0重量%、塩化リチウムが5.0重量%の水溶液にした以外は同様にし、本発明の偏光板とした。

[0066] 実施例9

ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬社製 PET-30）
95重量部、イルガキュアー184（チバスペシャリティケミカルズ製）
5重量部を攪拌混合し、本発明で用いる重合性樹脂組成物を得た。この組成物をメチルエチルケトン（純正化学社製）にて希釈し、固形分濃度が50重量%の溶液を調製した。この溶液を、TAC表面にスピンコータを用いて塗布し、加熱により溶剤を除去後の膜厚が3 μ mとなるようにした。溶剤を50 $^{\circ}$ Cで2分乾燥後、空気中で高圧水銀灯（積算光量400mJ/cm²）を照射させて硬化させて本発明の重合性樹脂組成物を硬化させた層を得た。その層表面にpH11のアルカリ水溶液を10分間接触させ、層表面の水との

接触角は 80° から 52.5° へ低下させた。その重合性樹脂組成物を硬化させた層を、ポリビニルアルコール系樹脂（日本合成工業社製 ゴーセファイマーZ200）が8重量部、ジアルデヒド 0.8重量部、水100重量部の組成である接着剤を用いて実施例1で用いた偏光素子と接着させ、構成がTAC／重合性樹脂組成物を硬化させた層／接着剤層／偏光素子／接着剤層／重合性樹脂組成物を硬化させた層／TACとなる偏光板を得た。

[0067] 実施例10

ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬社製 PET-30）55重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬社製 DPHA）40重量部、イルガキュアー184（チバスペシャルティークミカルズ製）5重量部を攪拌混合し、本発明で用いる重合性樹脂組成物を得た。この組成物をメチルエチルケトン（純正化学社製）にて希釈し、固形分濃度が50重量%の溶液を調製した。この溶液を、TAC表面にスピコータを用いて塗布し、加熱により溶剤を除去後の膜厚が $3\mu\text{m}$ となるようにした。溶剤を 50°C で2分乾燥後、空气中で高圧水銀灯（積算光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を照射させて硬化させて本発明の重合性樹脂組成物を硬化させた層を得た。その層表面にpH11のアルカリ水溶液を10分間接触させ、層表面の水との接触角は 80° から 55.1° へ低下させた。その重合性樹脂組成物を硬化させた層を、ポリビニルアルコール系樹脂（日本合成工業社製 ゴーセファイマーZ200）が8重量部、ジアルデヒド 0.8重量部、水100重量部の組成である接着剤を用いて実施例5で用いた偏光素子と接着させ、構成がTAC／重合性樹脂組成物を硬化させた層／接着剤層／偏光素子／接着剤層／重合性樹脂組成物を硬化させた層／TACとなる偏光板を得た。

[0068] 実施例11

ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬社製 PET-30）70重量部、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート（サートマー社製SR-399）25重量部、イルガキュアー184（チバ

スペシャリティーケミカルズ製) 5重量部を攪拌混合し、本発明で用いる重合性樹脂組成物を得た。この組成物をメチルエチルケトン(純正化学社製)にて希釈し、固形分濃度が50重量%の溶液を調製した。この溶液を、TAC表面にスピンコータを用いて塗布し、加熱により溶剤を除去後の膜厚が $3\mu\text{m}$ となるようにした。溶剤を 50°C で2分乾燥後、空气中で高圧水銀灯(積算光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$)を照射させて硬化させて本発明の重合性樹脂組成物を硬化させた層を得た。その層表面にpH11のアルカリ水溶液を10分間接触させ、層表面の水との接触角は 80° から 51.7° へ低下させた。その重合性樹脂組成物を硬化させた層を、ポリビニルアルコール系樹脂(日本合成工業社製 ゴーセファイマーZ200)が8重量部、ジアルデヒド0.8重量部、水100重量部の組成である接着剤を用いて実施例8で用いた偏光素子と接着させ、構成がTAC/重合性樹脂組成物を硬化させた層/接着剤層/偏光素子/接着剤層/重合性樹脂組成物を硬化させた層/TACとなる偏光板を得た。

[0069] 比較例1

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、塩化カリウムが3.0重量%の水溶液にした以外は同様にして偏光板とした。

[0070] 比較例2

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、特許第4355317号と同様に塩化カリウムが5.0重量%の水溶液にした以外は同様にして偏光板とした。

[0071] 比較例3

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが2.5重量%の水溶液にした以外は同様にして偏光板とした。

[0072] 比較例4

実施例1において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが5.0重量%の水溶液にした以外は同様にして偏光板とした。

[0073] 比較例5

実施例 1 において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、塩化リチウムが 3.0 重量%の水溶液にした以外は同様にして偏光板とした。

[0074] 比較例 6

実施例 1 において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、臭化カリウムが 3.0 重量%の水溶液にした以外は同様にして偏光板とした。

[0075] 比較例 7

実施例 1 において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、ヨウ化カリウムが 10 重量%、塩化リチウムが 5.0 重量%の水溶液にした以外は同様にして偏光板とした。

[0076] 比較例 8

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬社製 DPHA）50 重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬社製 PET-30）30 重量部、ジシクロペンタニルアクリレート（日立化成社製 FA-513A）20 重量部、イルガキュア-184（チバスペシャルティケミカルズ製）5 重量部を攪拌混合し、特許 4947699 号 実施例 4 および 5 に記載の重合性樹脂組成物を得た。この組成物をメチルエチルケトン（純正化学社製）にて希釈し、固形分濃度が 50 重量%の溶液を調製した。この溶液を、TAC 表面にスピンコータを用いて塗布し、加熱により溶剤を除去後の膜厚が 3 μm となるようにした。溶剤を 50°C で 2 分乾燥後、空气中で高圧水銀灯（積算光量 400 mJ/cm^2 ）を照射させて硬化させて本発明の重合性樹脂組成物を硬化させた層を得た。その層表面に pH 11 のアルカリ水溶液を 10 分間接触させ、層表面の水との接触角は 80° から 57.2° へ低下させた。その重合性樹脂組成物を硬化させた層を、ポリビニルアルコール系樹脂（日本合成工業社製 ゴーセファイマー Z200）が 8 重量部、ジアルデヒド 0.8 重量部、水 100 重量部の組成である接着剤を用いて、実施例 1 において、延伸の後のフィルムを浸漬する水溶液を、塩化リチウムが 5.0 重量%の水溶液で作製された偏光素子を接着させ、構成が TAC / 重合性樹脂組成物を硬化させた層 / 接着剤層 / 偏光素子 / 接着

剤層／重合性樹脂組成物を硬化させた層／TACとなる偏光板を得た。

[0077] 表2には実施例1乃至11、比較例1乃至8における偏光板中に含まれるカリウム、ヨウ素、塩素、リチウム、臭素の各イオン、含有ホウ酸濃度、および、 Y_{s0} は耐久性試験前の初期透過率、 ρ_0 は初期偏光度を示す。カリウム、ヨウ素、塩素、リチウム、臭素の各イオンは、得られた偏光素子を精密計量し、水に溶解後にダイオネクス社製 DX-320で測定した。

[0078] [表2]

	カリウム イオン濃度 (ppm)	ヨウ素 イオン濃度 (ppm)	塩素 イオン濃度 (ppm)	リチウム イオン濃度 (ppm)	臭素 イオン濃度 (ppm)	含有ホウ酸 濃度	Y_{s0}	ρ_0
実施例1	8430	16900	5900			18.5	42.44	99.98
実施例2	5600	16400	5500			19.2	42.56	99.97
実施例3	8300	19000	2330			21.2	42.62	99.98
実施例4	7770	17700	1280			21.4	42.36	99.98
実施例5	9410	31800	4890			20.7	42.58	99.99
実施例6	11500	29400	5230			19.6	42.71	99.98
実施例7	11300	17800	7670	320		19.8	42.39	99.99
実施例8	10800	20800	11800	2410		23.4	42.44	99.99
実施例9	7810	19100	5420			18.3	42.60	99.98
実施例10	9860	32100	4230			20.3	42.51	99.99
実施例11	10980	28900	12800	2220		18.9	42.37	99.99
比較例1	5900	3700	4200			20.1	42.78	98.01
比較例2	7200	4100	5230			22.0	42.56	97.85
比較例3	6080	15600				19.5	42.42	99.98
比較例4	7900	36700				18.8	42.35	99.99
比較例5	検出以下	3650	11000	1860		19.7	42.61	98.11
比較例6	6860	4220			1610	20.8	42.50	99.23
比較例7	12970	61800	4270			20.2	42.46	99.99
比較例8	検出以下	3980	12300	2310		17.8	42.43	97.69

[0079] 次に、実施例1乃至11、比較例1乃至8における乾熱試験105℃、1000時間後の透過率、偏光度変化の測定結果を表3に示す。表の Y_{s0} は初期透過率、 ρ_0 は初期偏光度、 $a^* - c_0$ は初期 $a^* - c$ 値、 Y_{s1000} は105℃×1000時間後の透過率、 ρ_{1000} は105℃×1000時間後の偏光度、 $a^* - c_{1000}$ は105℃×1000後の $a^* - c$ を示す。 $a^* - c$ 値は高いほど赤色を示している。

[0080]

[表3]

	Ys 0	$\rho 0$	a*-c0	Ys 1000	$\rho 1000$	a*-c 1000
実施例1	42.44	99.98	-0.18	42.56	99.88	0.12
実施例2	42.56	99.97	-0.78	42.68	99.91	-0.21
実施例3	42.62	99.98	-0.31	43.41	99.90	0.31
実施例4	42.36	99.98	-0.34	42.33	99.91	0.25
実施例5	42.58	99.99	-0.11	41.88	99.73	0.45
実施例6	42.71	99.98	-0.19	44.32	99.87	0.23
実施例7	42.39	99.99	-0.37	42.74	99.90	0.13
実施例8	42.44	99.99	-0.31	43.10	99.92	-0.08
実施例9	42.60	99.98	-0.36	42.69	99.83	0.11
実施例10	42.51	99.99	-0.02	43.48	99.85	0.13
実施例11	42.37	99.99	-0.27	43.07	99.89	0.07
比較例1	42.78	98.01	19.25	39.83	99.09	3.21
比較例2	42.56	97.85	18.92	42.10	98.35	17.58
比較例3	42.42	99.98	-0.38	23.43	99.98	0.87
比較例4	42.35	99.99	-0.21	43.20	98.20	16.93
比較例5	42.61	98.11	19.56	40.11	98.46	5.69
比較例6	42.50	99.23	18.98	6.31	99.99	0.00
比較例7	42.46	99.99	0.98	45.01	92.12	31.06
比較例8	42.43	97.69	18.98	41.25	98.55	4.89

[0081] 次に、実施例1乃至11、比較例1乃至8における湿熱試験65℃、相対湿度93%、1000時間後の透過率、偏光度変化の測定結果を表4に示す。表のYs0は初期透過率、 $\rho 0$ は初期偏光度、Ys-We tは65℃×93%RH×1000時間後の透過率、 ρ -We tは65℃×93%RH×1000時間後の透過率、 $\Delta Y s$ は初期から65℃×93%RH×1000時間後での透過率変化量、 $\Delta \rho$ は初期から65℃×93%RH×1000時間後での偏光度変化量を示す。また、65℃×93%RH×1000時間経過後のそれぞれの層間の密着性を確認した結果を示す。密着性の結果は、○は互いの層は密着性良好、×は剥離する層間があることを示す。

[0082]

[表4]

	Ys 0	$\rho 0$	Ys-wet	ρ -wet	ΔYs	$\Delta \rho$	試験後の 密着性
実施例1	42.44	99.98	48.80	68.98	6.36	31.00	○
実施例2	42.56	99.97	52.14	65.63	9.58	34.34	○
実施例3	42.62	99.98	49.12	69.17	6.50	30.81	○
実施例4	42.36	99.98	49.23	70.64	6.87	29.34	○
実施例5	42.58	99.99	48.11	72.19	5.53	27.80	○
実施例6	42.71	99.98	48.71	70.98	6.00	29.00	○
実施例7	42.39	99.99	49.10	69.96	6.71	30.03	○
実施例8	42.44	99.99	48.11	68.75	5.67	31.24	○
実施例9	42.60	99.98	43.08	99.20	0.48	0.78	○
実施例10	42.51	99.99	43.58	98.78	1.07	1.21	○
実施例11	42.37	99.99	42.41	99.01	0.04	0.98	○
比較例1	42.78	98.01	73.10	25.61	30.32	72.40	○
比較例2	42.56	97.85	72.89	23.78	30.33	74.07	○
比較例3	42.42	99.98	50.89	66.33	8.47	33.65	○
比較例4	42.35	99.99	49.36	71.77	7.01	28.22	○
比較例5	42.61	98.11	75.63	18.93	33.02	79.18	×
比較例6	42.50	99.23	72.24	20.34	29.74	78.89	○
比較例7	42.46	99.99	48.47	71.77	6.01	28.22	○
比較例8	42.43	97.69	54.21	89.61	11.78	8.08	×

[0083] 以上の実施例、比較例から明らかなように、本発明の偏光板性能は高く、例えば比較例2に記載の特許第4355317号と同等の条件（塩化カリウムが5.0重量%）で処理された時よりも偏光性能が高いことが分かる。また、表2の実験結果から、本願の偏光板の耐熱性は非常に高く、透過率の低下、偏光度の低下、および、色変化が少なく、非常に耐久性の高い偏光板が得られている。それは比較例3、比較例5や比較例6から、それぞれのイオンが含有していれば良い結果が出るということはないことが分かる。また、さらに表3から本願の発明は耐久性試験後も密着性が高く、かつ、耐久性に問題がない。特に実施例9乃至11においては、耐久性が非常に高い偏光板が得られており、比較例5および比較例8の結果と比較して分かるように、偏光素子中の含有イオンが変化すると、偏光素子の密着性が低下してしまい、かつ、耐久性も低下してしまうことが分かる。

[0084] 以上の結果から、本発明のヨウ素を吸着させたポリビニルアルコール系樹脂配向フィルムからなる偏光素子であって、10乃至30重量%の硼酸と、1

0000乃至60000ppmのヨウ素イオンと、200乃至20000ppmの塩素イオンを含有することを特徴とする偏光素子は、湿熱耐久性、例えば65℃、相対湿度93%における耐久性を向上させ、透過率の変化、偏光度の低下、およびホウ酸含有量の低下が抑えられ、かつ、乾熱試験、例えば105℃において、透過率変化が少なく、偏光度の低下が少なく、かつ、色変化も少ない偏光板となり得ることが実証された。また、当該偏光板は、湿熱耐久性が大いに向上し、乾熱試験においても良好であることが示された。本発明の偏光素子または偏光板を用いた表示装置は、高コントラスト、高耐久性を有する表示装置になる。

請求の範囲

- [請求項1] ヨウ素を吸着させたポリビニルアルコール系樹脂配向フィルムからなる偏光素子であって、10乃至30重量%の硼酸と、10000乃至60000ppmのヨウ素イオンと、200乃至20000ppmの塩素イオンを含有することを特徴とする偏光素子。
- [請求項2] 4000乃至12000ppmのカリウムイオンをさらに含有している請求項1に記載の偏光素子。
- [請求項3] 300乃至3000ppmのリチウムイオンをさらに含有している請求項1または2に記載の偏光素子。
- [請求項4] 請求項1乃至3に記載の偏光素子に、片面または両面に保護フィルムが貼合されてなることを特徴とする偏光板。
- [請求項5] 前記保護フィルムが、1種類以上の重合性樹脂組成物を硬化させた層を少なくとも1層以上有しており、その層の厚みが0.1 μ m乃至10 μ mであることを特徴とする請求項4に記載の偏光板。
- [請求項6] 前記保護フィルムがセルロースアセテート系樹脂フィルムである請求項4または5に記載の偏光板。
- [請求項7] 前記重合性樹脂組成物を硬化させた層が、分子内に少なくとも水酸基を1つ以上有し、かつ、(メタ)アクリロイル基を1つ以上有する(メタ)アクリレート化合物を、前記重合性樹脂組成物100重量中に30乃至99.5重量部含有することを特徴とする請求項5または6に記載の偏光板。
- [請求項8] 前記重合性樹脂組成物を硬化させた層が、セルロースアセテート系樹脂フィルムと前記偏光素子との間に設けられていることを特徴とする請求項5乃至7に記載の偏光板。
- [請求項9] 請求項1乃至8に記載の偏光素子または偏光板を用いた表示装置。
- [請求項10] 請求項1乃至3に記載の偏光素子の製造方法であって、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素による染色処理及び硼酸溶液中での延伸処理を行い延伸フィルムを得る工程、次いで前記延伸フィルムを

、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の塩化物と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のヨウ化物とを含有する水溶液で処理する工程を含むことを特徴とする、該製造方法。

補正された請求の範囲
[2015年9月7日(07.09.2015)国際事務局受理]

- [請求項1] ヨウ素を吸着させたポリビニルアルコール系樹脂配向フィルムからなる偏光素子であって、10乃至30重量%の硼酸と、10000乃至60000ppmのヨウ素イオンと、200乃至20000ppmの塩素イオンを含有することを特徴とする偏光素子。
- [請求項2] 4000乃至12000ppmのカリウムイオンをさらに含有している請求項1に記載の偏光素子。
- [請求項3] 300乃至3000ppmのリチウムイオンをさらに含有している請求項1または2に記載の偏光素子。
- [請求項4] 請求項1乃至3に記載の偏光素子に、片面または両面に保護フィルムが貼合されてなることを特徴とする偏光板。
- [請求項5] 前記保護フィルムが、1種類以上の重合性樹脂組成物を硬化させた層を少なくとも1層以上有しており、その層の厚みが0.1 μ m乃至10 μ mであることを特徴とする請求項4に記載の偏光板。
- [請求項6] (補正後) 前記保護フィルムがセルロースアセテート系樹脂フィルムである請求項5に記載の偏光板。
- [請求項7] 前記重合性樹脂組成物を硬化させた層が、分子内に少なくとも水酸基を1つ以上有し、かつ、(メタ)アクリロイル基を1つ以上有する(メタ)アクリレート化合物を、前記重合性樹脂組成物100重量中に30乃至99.5重量部含有することを特徴とする請求項5または6に記載の偏光板。
- [請求項8] (補正後) 前記重合性樹脂組成物を硬化させた層が、前記保護フィルムと前記偏光素子との間に設けられていることを特徴とする請求項5乃至7に記載の偏光板。
- [請求項9] 請求項1乃至8に記載の偏光素子または偏光板を用いた表示装置。
- [請求項10] 請求項1乃至3に記載の偏光素子の製造方法であって、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素による染色処理及び硼酸溶液中での延伸処理を行い延伸フィルムを得る工程、次いで前記延伸フィルムを

、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の塩化物と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のヨウ化物とを含有する水溶液で処理する工程を含むことを特徴とする、該製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01) i, G02F1/1335(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, G02F1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4355317 B2 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 October 2009 (28.10.2009), claims 1 to 6; paragraphs [0015] to [0017], [0023] & US 2007/0035681 A1 & WO 2005/029143 A1 & EP 1666932 A1 & TW 200521470 A & KR 10-2006-0080189 A & CN 1853121 A	1-10
Y	JP 2006-293188 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraph [0020] (Family: none)	1-10
Y	JP 2012-189818 A (Fujifilm Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0044], [0045] & US 2012/0229738 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 May 2015 (20.05.15)

Date of mailing of the international search report
07 July 2015 (07.07.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-341503 A (Nitto Denko Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), paragraph [0028] & US 2006/0227423 A1 & WO 2004/095091 A1 & KR 10-2006-0009837 A & CN 1826542 A	1-10
Y	JP 4947699 B2 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 June 2012 (06.06.2012), claims 1, 3 (Family: none)	5,7-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02B5/30, G02F1/1335		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 4355317 B2（日本化薬株式会社）2009.10.28, [請求項1]～[請求項6]、[0015]～[0017]、[0023] & US 2007/0035681 A1 & WO 2005/029143 A1 & EP 1666932 A1 & TW 200521470 A & KR 10-2006-0080189 A & CN 1853121 A	1-10
Y	JP 2006-293188 A（日本化薬株式会社）2006.10.26, [0020] (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.05.2015	国際調査報告の発送日 07.07.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 渡▲辺▼ 純也 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3606

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-189818 A (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 04, [0044]、[0045] & US 2012/0229738 A1	1-10
Y	JP 2004-341503 A (日東電工株式会社) 2004. 12. 02, [0028] & US 2006/0227423 A1 & WO 2004/095091 A1 & KR 10-2006-0009837 A & CN 1826542 A	1-10
Y	JP 4947699 B2 (日本化薬株式会社) 2012. 06. 06, [請求項1]、[請求項3] (ファミリーなし)	5, 7-8