

(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
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/135121 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/38 (2006.01) *C09J 4/00* (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002529
- (22) 国際出願日: 2017年1月25日(25.01.2017)
- (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 2016-018657 2016年2月3日(03.02.2016) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山崎 達也(YAMASAKI, Tatsuya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 斉藤 武士(SAITO, Takeshi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 菅野 亮(KANNO, Ryo); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒

5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).

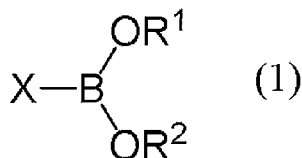
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物



(57) Abstract: A resin composition that can form an adhesive layer that adheres favorably to a polarizer and has excellent water resistance, even under extreme conditions such as exposure to condensation and immersion in water. The resin composition contains: a compound A represented by general formula (1) (wherein X represents a functional group that includes a hydrogen-donating group and R¹ and R² each independently represent a hydrogen atom, an optionally substituted aliphatic hydrocarbon group, an optionally substituted aryl group, or an optionally substituted heterocyclic group); a radical polymerization initiator B that has hydrogen abstraction activity; and a radically polymerizable compound C.

(57) 要約: 偏光子との接着性が良好であり、かつ結露環境下や水に浸漬したような過酷な条件であっても耐水性に優れた接着剤層を形成可能な樹脂組成物であり、下記一般式(1): で表される化合物A(ただし、Xは水素供与体基を含む官能基であり、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい、脂肪族炭化水素基、アリール基、またはヘテロ環基を表す)、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤B、およびラジカル重合性化合物Cを含有する樹脂組成物。



WO 2017/135121 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は硬化性樹脂組成物に関し、特に偏光子と基材とを接着させるための接着剤樹脂組成物として有用な硬化性樹脂組成物に関する。かかる硬化性樹脂組成物を材料として製造される偏光フィルムはこれ単独で、またはこれを積層した光学フィルムとして液晶表示装置（LCD）、有機EL表示装置、CRT、PDPなどの画像表示装置を形成しうる。

背景技術

[0002] 時計、携帯電話、PDA、ノートパソコン、パソコン用モニタ、DVDプレーヤー、TVなどでは液晶表示装置が急激に市場展開している。液晶表示装置は、液晶のスイッチングによる偏光状態を可視化させたものであり、その表示原理から、偏光子が用いられる。特に、TVなどの用途では、ますます高輝度、高コントラスト、広い視野角が求められ、偏光フィルムにおいてもますます高透過率、高偏光度、高い色再現性などが求められている。

[0003] 偏光子としては、高透過率、高偏光度を有することから、例えばポリビニルアルコール（以下、単に「PVA」ともいう）にヨウ素を吸着させ、延伸した構造のヨウ素系偏光子が最も一般的に広く使用されている。一般的に偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系の材料を水に溶かしたいわゆる水系接着剤によって、偏光子の両面に透明保護フィルムを貼り合わせたものが用いられている（下記特許文献1）。透明保護フィルムとしては、透湿度の高いトリアセチルセルロースなどが用いられる。前記水系接着剤を用いた場合（いわゆるウェットラミネーション）には、偏光子と透明保護フィルムとを貼り合わせた後に、乾燥工程が必要となる。

一方、前記水系接着剤の代わりに、活性エネルギー線硬化性接着剤が提案されている。活性エネルギー線硬化性接着剤を用いて偏光フィルムを製造する場合には、乾燥工程を必要としないため、偏光フィルムの生産性を向上さ

せることができる。例えば、本発明者らにより、N-置換アミド系モノマーを硬化性成分として使用した、ラジカル重合型の活性エネルギー線硬化性接着剤が提案されている（下記特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-296427号公報

特許文献2：特開2012-052000号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献2に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤を用いて形成された接着剤層は、例えば60℃温水に6時間浸漬後の色抜け、ハガレの有無を評価する耐水性試験に関しては、十分クリア可能である。しかしながら近年では、偏光フィルム用接着剤に対し、例えば水に浸漬（飽和）させた後の端部爪剥がしを行った場合のハガレの有無を評価する、より過酷な耐水性試験をクリアできる程の、さらなる耐水性の向上が求められつつある。したがって、特許文献2に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤も含めて、現在まで報告されている偏光フィルム用接着剤については、耐水性の点でさらなる改良の余地があるのが実情であった。

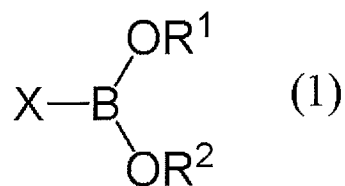
[0006] 本発明は上記実情に鑑みて開発されたものであり、偏光子との接着性が良好であり、かつ結露環境下や水に浸漬したような過酷な条件であっても耐水性に優れた接着剤層を形成可能な接着剤樹脂組成物および該接着剤層を備える偏光フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の硬化性樹脂組成物を使用し、偏光子の少なくとも一方の面に接着剤層を形成することで上記目的を達成できることを見出し、本発明を解決するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、下記一般式（1）：

[化1]



で表される化合物A（ただし、Xは水素供与体基を含む官能基であり、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい、脂肪族炭化水素基、アリール基、またはヘテロ環基を表す）、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤B、およびラジカル重合性化合物Cを含有する硬化性樹脂組成物に関する。

[0009] 前記硬化性誦組成物において、前記化合物Aが有するXが、メルカプト基、アミノ基、活性メチレン基、ベンジル基、水酸基、およびエーテル結合を有する有機基からなる群より選択される少なくとも1種の水素供与体基を有する官能基であることが好ましい。

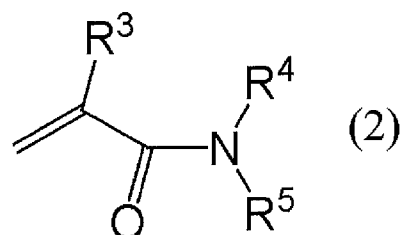
[0010] 前記硬化性誦組成物において、前記化合物Aが有するR¹およびR²がいずれも水素原子であることが好ましい。

[0011] 前記硬化性誦組成物において、前記ラジカル重合開始剤Bが、チオキサントン系光重合開始剤およびベンゾフェノン系光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0012] 前記硬化性誦組成物において、前記ラジカル重合性化合物Cが、エチレン性不飽和二重結合基を含有する化合物であることが好ましい。

[0013] 前記硬化性誦組成物において、前記ラジカル重合性化合物Cが、下記一般式（2）：

[化2]



で表される化合物（ただし、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基または環状エーテル基であって、 R^4 および R^5 は環状複素環を形成してもよい）を含有することが好ましい。

[0014] また、本発明は、偏光子と基材とを接着させるための接着剤樹脂組成物であって、前記記載の硬化性樹脂組成物を含有する接着剤樹脂組成物に関する。

[0015] また、本発明は、偏光子の少なくとも一方の面に、前記記載の接着剤樹脂組成物を硬化して得られた接着剤層を備える偏光フィルムに関する。特に、前記接着剤層を介して、前記偏光子の少なくとも一方の面に透明保護フィルムが設けられた偏光フィルムが好ましい。

[0016] さらに、本発明は、前記記載の偏光フィルムが、少なくとも1枚積層されていることを特徴とする光学フィルム、もしくは前記記載の偏光フィルム、または前記記載の光学フィルムが用いられていることを特徴とする画像表示装置に関する。

発明の効果

[0017] 本発明に係る硬化性樹脂組成物の硬化性樹脂層は、耐水性に特に優れるものであり、偏光子と基材とを接着させるための接着剤樹脂組成物として特に有用である。以下では、一例として、偏光子の少なくとも一方の面に、本発明に係る接着剤樹脂組成物を硬化して得られた硬化性樹脂層（接着剤層）を備える偏光フィルムを挙げて、耐水性発現のメカニズムについて説明する。

[0018] 偏光子に硬化性樹脂層が積層された偏光フィルムが結露環境下に曝された場合に、硬化性樹脂層と偏光子との間の接着剥離が発生するメカニズムは以下のように推定可能である。まず、水分が硬化性樹脂層中に拡散し、偏光子界面側に該水分が拡散する。ここで、従来の偏光フィルムでは、硬化性樹脂層と偏光子との間の接着力に対し、水素結合および／またはイオン結合の寄与度が大きい。偏光子界面側に拡散した水分により、界面での水素結合およびイオン結合が解離し、その結果、硬化性樹脂層と偏光子との接着力が低

下する。これにより、結露環境下では硬化性樹脂層と偏光子との間の層間剥離が発生する場合があった。

[0019] 一方、本発明に係る硬化性樹脂組成物の硬化性樹脂層を備える偏光フィルムでは、該組成物が、ホウ酸基および／またはホウ酸エステル基を有する化合物（前記一般式（１）に記載の化合物）を有する。そして、ホウ酸基および／またはホウ酸エステル基は、特にポリビニルアルコール系偏光子が有する水酸基と容易にエステル結合を形成する。つまり、硬化性樹脂層が有するホウ酸基および／またはホウ酸エステル基が、偏光子が有する水酸基と共有結合を介して強固に接着する。これにより、偏光子と硬化性樹脂層との界面に水分が存在しても、これらが水素結合および／またはイオン結合のみならず、共有結合を介して強固に相互作用しているため、偏光子と硬化性樹脂層との間の接着耐水性が飛躍的に向上する。

[0020] なお、本発明に係る硬化性樹脂組成物は、化合物Ａが有するＸが水素供与体基を有する官能基であり、ラジカル重合開始剤Ｂが水素引き抜き作用を有し、さらにラジカル重合性化合物Ｃを含有するため、硬化後に得られる硬化性樹脂層（接着剤層）の接着性および耐水性は飛躍的に向上する。この原因については以下のように推定可能である。まず、化合物Ａが有する水素供与体基を有する官能基Ｘから、ラジカル重合性開始剤Ｂが水素を引き抜くと共に、化合物Ａ中にラジカルを発生させ、これを起点として、ラジカル重合性化合物Ｃが重合しつつ、接着剤層を形成する。これにより、接着剤層を構成するポリマーの末端に、重合開始端となった化合物Ａのホウ酸基および／またはホウ酸エステル基が残存する。接着剤層を構成するポリマーの末端にホウ酸基および／またはホウ酸エステル基が残存することにより、偏光子が有する水酸基とホウ酸基および／またはホウ酸エステル基とが極めて効率的に反応可能となるため、偏光子と硬化性樹脂層との間の接着耐水性が飛躍的に向上する。

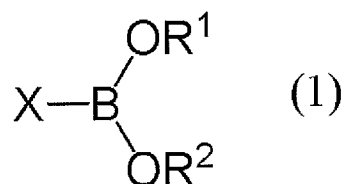
[0021] さらに前記硬化性樹脂組成物を用いて形成された硬化性樹脂層が接着剤層であって、前記接着剤層を介して偏光子の少なくとも一方の面に透明保護フ

フィルムが設けられた偏光フィルムは、過酷な加湿環境下（例えば 85℃×85%RH）においても光学耐久性（加湿耐久性試験）が良好である。そのため、本発明の偏光フィルムは、前記過酷な加湿環境下におかれた場合においても、偏光フィルムの透過率、偏光度の低下（変化）を小さく抑えることができる。また、本発明の偏光フィルムは、水に浸漬させるような過酷な環境下においても接着力の低下を抑制することができ、水との接触環境が厳しい条件下においても、偏光子と透明保護フィルム間（偏光子と接着剤層間）の接着力の低下を小さく抑えることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明に係る硬化性樹脂組成物は、下記一般式（1）：

[化3]



で表される化合物 A（ただし、X は水素供与体基を有する官能基であり、R¹ および R² はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい、脂肪族炭化水素基、アリール基、またはヘテロ環基を表す）を含有する。前記脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1～20 の置換基を有してもよい直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 3～20 の置換基を有してもよい環状アルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基が挙げられ、アリール基としては、炭素数 6～20 の置換基を有してもよいフェニル基、炭素数 10～20 の置換基を有してもよいナフチル基等が挙げられ、ヘテロ環基としては例えば、少なくとも一つのヘテロ原子を含む、置換基を有してもよい 5 員環または 6 員環の基が挙げられる。これらは互いに連結して環を形成してもよい。一般式（1）中、R¹ および R² として好ましくは、水素原子、炭素数 1～3 の直鎖または分岐のアルキル基であり、最も好ましくは、水素原子である。

[0023] 一般式（1）で表される化合物 A が有する水素供与体基を有する官能基 X

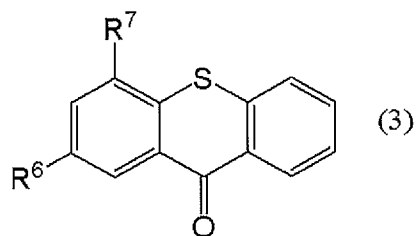
は、水素引き抜き作用を有する重合開始剤の働きにより、分子中の水素が引き抜かれ、フリーラジカルを生成する構造であれば限定されないが、具体例としてはメルカプト基、アミノ基、活性メチレン基、ベンジル基、水酸基、エーテル結合を有する有機基などが挙げられる。

[0024] 硬化性樹脂組成物中の化合物Aの含有量は、形成される硬化性樹脂層の接着性および耐水性向上の見地から、0.001～50重量%であることが好ましく、0.1～30重量%であることがより好ましく、1～10重量%であることが最も好ましい。

[0025] 一般式(1)で表される化合物Aの好ましい具体例としては、例えば、4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)ボロン酸、4-イソプロピルフェニルボロン酸、3-(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸、4-メルカプトフェニルボロン酸、4-(メトキシメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。

[0026] また、本発明に係る硬化性樹脂組成物は、水素引き抜き作用のあるラジカル重合性開始剤Bを含有する。水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤Bとして、例えばチオキサントン系ラジカル重合開始剤、ベンゾフェノン系ラジカル重合開始剤などが挙げられる。チオキサントン系ラジカル重合開始剤としては、例えば下記一般式(3)で表される化合物；

[化4]



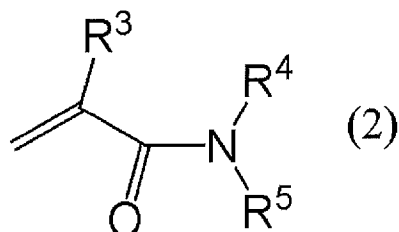
(式中、 R^6 および R^7 は $-H$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-iPr$ 、 $-SH$ 、または $-Cl$ を示し、 R^6 および R^7 は同一または異なっても良い)が挙げられる。一般式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば、チオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサ

ントン、クロロチオキサントン、メルカプトチオキサントンなどが挙げられる。一般式（１）で表される化合物の中でも、 R^6 および R^7 が $-CH_2CH_3$ であるジエチルチオキサントンが特に好ましい。

[0027] 硬化性樹脂組成物中のラジカル重合性開始剤Ｂの含有量は、形成される硬化性樹脂層の接着性および耐水性向上の見地から、０．１～２０重量％であることが好ましく、１～１０重量％であることがより好ましい。

[0028] さらに、本発明に係る硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物Ｃを含有し、該ラジカル重合性化合物Ｃが、エチレン性不飽和二重結合基を含有する化合物であることが好ましい。特に、ラジカル重合性化合物Ｃとして、下記一般式（２）：

[化５]



で表される化合物（ただし、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基または環状エーテル基であって、 R^4 および R^5 は環状複素環を形成してもよい）を含有することが好ましい。アルキル基、ヒドロキシアルキル基、および／またはアルコキシアルキル基のアルキル部分の炭素数は特に限定されないが、例えば１～４個のものが例示される。また、 R^4 および R^5 が形成してもよい環状複素環は、例えばＮ－アクリロイルモルフォリンなどが挙げられる。

[0029] 一般式（２）で表される化合物の具体例としては、例えば、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヘキシル（メタ）アクリル

アミド等のN-アルキル基含有（メタ）アクリルアミド誘導体；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール-N-プロパン（メタ）アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル基含有（メタ）アクリルアミド誘導体；N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド等のN-アルコキシ基含有（メタ）アクリルアミド誘導体などが挙げられる。また、環状エーテル基含有（メタ）アクリルアミド誘導体としては、（メタ）アクリルアミド基の窒素原子が複素環を形成している複素環含有（メタ）アクリルアミド誘導体が挙げられ、例えば、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等があげられる。これらのなかでも、反応性に優れる点、高弾性率の硬化物を得られる点、偏光子への接着性に優れる点から、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリンを好適に使用することができる。なお、本発明において「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を意味し、「（メタ）」は以下同様の意味である。

[0030] 偏光子と硬化性樹脂層との接着性および耐水性向上、特に偏光子と透明保護フィルムとを接着剤層を介して接着させる場合の接着性および耐水性向上の見地から、硬化性樹脂組成物中、ラジカル重合性化合物Cとして一般式（2）で表される化合物を含有することが好ましく、さらにその含有量は、0.01～80重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがより好ましい。

[0031] 本発明に係る硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物Cとして、一般式（2）で表される化合物以外のラジカル重合性化合物を含有しても良い。例えば、単官能ラジカル重合性化合物を含有しても良く、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する各種の（メタ）アクリル酸誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレー

ト、2-メチル-2-ニトロプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、s-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、t-ペンチル（メタ）アクリレート、3-ペンチル（メタ）アクリレート、2,2-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチル（メタ）アクリレート、n-オクタデシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸（炭素数1-20）アルキルエステル類が挙げられる。

[0032] また、前記（メタ）アクリル酸誘導体としては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレートなどのアラルキル（メタ）アクリレート；2-イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ノルボルニルメチル（メタ）アクリレート、5-ノルボルネン-2-イル-メチル（メタ）アクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、などの多環式（メタ）アクリレート；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシメトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどのアルコキシ基またはフェノキシ基含有（メタ）アクリレート；などが挙げられる。本発明の樹脂組成物を偏光フィルムの接着剤として使用する場合、保護フィルムへの密着性の観点から、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルコキシ基またはフェノキシ基含有（メタ）アクリレ

ートを含有することが好ましい。含有量としては、樹脂組成物に対して1重量%～30重量%であることが好ましい。

[0033] また、前記(メタ)アクリル酸誘導体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、12-ヒドロキシラウリル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートや、[4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキシル]メチルアクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有(メタ)アクリレート；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのハロゲン含有(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；3-オキシタニルメチル(メタ)アクリレート、3-メチルーオキシタニルメチル(メタ)アクリレート、3-エチルーオキシタニルメチル(メタ)アクリレート、3-ブチルーオキシタニルメチル(メタ)アクリレート、3-ヘキシルーオキシタニルメチル(メタ)アクリレートなどのオキシタン基含有(メタ)アクリレート；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブチロラクトン(メタ)アクリレート、などの複素環を有する(メタ)アクリレートや、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコール(メタ)

アクリル酸付加物、p-フェニルフェノール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。中でも、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートは各種保護フィルムとの接着性に優れるため好ましい。

[0034] また、単官能ラジカル重合性化合物としては、（メタ）アクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのカルボキシル基含有モノマーが挙げられる。

[0035] また、単官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム、メチルビニルピロリドンなどのラクタム系ビニルモノマー；ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリンなどの窒素含有複素環を有するビニル系モノマーなどが挙げられる。

[0036] また、本発明に係る硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物Cとして、二官能以上の多官能ラジカル重合性化合物を含有しても良く、例えば、多官能（メタ）アクリルアミド誘導体であるN,N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）

アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、EO変性ジグリセリンテトラ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸と多価アルコールとのエステル化物、9,9-ビス[4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレンがあげられる。具体例としては、アロニックスM-220（東亜合成社製）、ライトアクリレート1,9ND-A（共栄社化学社製）、ライトアクリレートDGE-4A（共栄社化学社製）、ライトアクリレートDCP-A（共栄社化学社製）、SR-531（Sartomer社製）、CD-536（Sartomer社製）などが好ましい。また必要に応じて、各種のエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートや、各種の（メタ）アクリレート系モノマーなどが挙げられる。なお、多官能（メタ）アクリルアミド誘導体は、重合速度が速く生産性に優れる上、樹脂組成物を硬化物とした場合の架橋性に優れるため、硬化性樹脂組成物に含有させることが好ましい。

[0037] ラジカル重合性化合物としては、活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物を用いることができる。活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物は、末端または分子中に（メタ）アクリル基などの活性二重結合基を有し、かつ活性メチレン基を有する化合物である。活性メチレン基としては、例えばアセトアセチル基、アルコキシマロニル基、またはシアノアセチル基などが挙げられる。前記活性メチレン基がアセトアセチル基であることが好ましい。活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、2-アセトアセトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-アセトアセトキシ-1-メチルエチル（メタ）アクリレートなどのアセトアセトキシアルキル（メタ）アクリレート；2-エトキシマロニルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-シアノアセトキシエチル（メタ）アクリレート、N-（2-シアノアセトキシエチル）アクリルアミド、N-（2-プロピオニルアセトキシブチル）アク

リルアミド、N－（４－アセトアセトキシメチルベンジル）アクリルアミド、N－（２－アセトアセチルアミノエチル）アクリルアミドなどが挙げられる。活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物は、アセトアセトキシアルキル（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0038] 偏光子と硬化性樹脂層との接着性および耐水性向上、特に偏光子と透明保護フィルムとを接着剤層を介して接着させる場合の接着性および耐水性向上の見地から、硬化性樹脂組成物中、ラジカル重合性化合物Cの含有量は、0.01～80重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがより好ましい。

[0039] 本発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化性樹脂層は、化合物A、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤B、およびラジカル重合性化合物Cを少なくとも含み、さらに必要に応じて他の硬化性成分を含む。硬化性樹脂組成物を硬化する形態としては、熱硬化と活性エネルギー線硬化に大別することができる。熱硬化性樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、必要に応じて硬化剤を併用して使用する。熱硬化性樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂がより好ましく使用できる。活性エネルギー線硬化性樹脂としては、活性エネルギー線による分類として、電子線硬化性、紫外線硬化性、可視光線硬化性に大別することができる。また、硬化の形態としては、ラジカル重合硬化性樹脂組成物とカチオン重合性樹脂組成物に区分出来る。本発明において、波長範囲10nm～380nm未満の活性エネルギー線を紫外線、波長範囲380nm～800nmの活性エネルギー線を可視光線として表記する。

[0040] 本発明に係る偏光フィルムの製造においては、先述の通り活性エネルギー線硬化性であることが好ましい。更に、380nm～450nmの可視光線を利用する可視光線硬化性であることが特に好ましい。

[0041] <ラジカル重合硬化性樹脂組成物の態様>

本発明で使用する硬化性樹脂組成物は、硬化性成分を活性エネルギー線硬化性成分として用いる場合には活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として用いることができる。前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線に電子線などを用いる場合には、当該活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は光重合開始剤を含有することは必要ではないが、活性エネルギー線に紫外線または可視光線を用いる場合には、光重合開始剤を含有するのが好ましい。

[0042] 《光重合開始剤》

ラジカル重合性化合物を用いる場合の光重合開始剤は、活性エネルギー線によって適宜に選択される。紫外線または可視光線により硬化させる場合には紫外線または可視光線開裂の光重合開始剤が用いられる。前記光重合開始剤としては、例えば、ベンジル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物；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、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの芳香族ケトン化合物；メトシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトシアセトフェノン、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などのアセトフェノン系化合物；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、ベンゾインブチルエーテル、アニソインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタールなどの芳香族ケタール系化合物；2-ナフタレンスルホンクロリドなどの芳香族スルホンクロリド系化合物；1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性オキシム系化合物；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2

、 4-ジエチルチオキサントン、 2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、
ドデシルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物；カンファーキノ
ン；ハロゲン化ケトン；アシルホスフィノキシド；アシルホスフォナートなど
があげられる。

[0043] 前記光重合開始剤の配合量は、硬化性樹脂組成物の全量に対して、20重
量%以下である。光重合開始剤の配合量は、0.01～20重量%であるの
が好ましく、さらには、0.05～10重量%、さらには0.1～5重量%
であるのが好ましい。

[0044] また本発明で使用する硬化性樹脂組成物を、硬化性成分としてラジカル重
合性化合物を含有する可視光線硬化性で用いる場合には、特に380nm以
上の光に対して高感度な光重合開始剤を用いることが好ましい。380nm
以上の光に対して高感度な光重合開始剤については後述する。

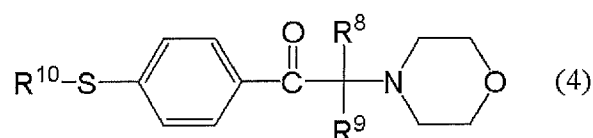
[0045] 前記光重合開始剤としては、前記一般式(3)で表される化合物以外に、
必要に応じて重合開始助剤を添加することが好ましい。重合開始助剤として
は、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、
エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息
香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息
香酸イソアミルなどが挙げられ、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルが特に
好ましい。重合開始助剤を使用する場合、その添加量は、硬化性樹脂組成物
の全量に対して、通常0～5重量%、好ましくは0～4重量%、最も好まし
くは0～3重量%である。

[0046] また、必要に応じて公知の光重合開始剤を併用することができる。UV吸
収能を有する透明保護フィルムは、380nm以下の光を透過しないため、
光重合開始剤としては、380nm以上の光に対して高感度な光重合開始剤
を使用することが好ましい。具体的には、2-メチルー1-(4-メチルチ
オフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-
ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-
(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-

(4-モルホリニル)フェニル] - 1-ブタノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムなどが挙げられる。

[0047] 特に、光重合開始剤として、一般式(3)の光重合開始剤に加えて、さらに下記一般式(4)で表される化合物；

[化6]



(式中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は-H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{iPr}$ または Cl を示し、 R^8 、 R^9 および R^{10} は同一または異なっても良い)を使用することが好ましい。一般式(4)で表される化合物としては、市販品でもある2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン(商品名: IRGACURE 907 メーカー: BASF)が好適に使用可能である。その他、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(商品名: IRGACURE 369 メーカー: BASF)、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン(商品名: IRGACURE 379 メーカー: BASF)が感度が高いため好ましい。

[0048] <その他の成分>

本発明で使用する硬化性樹脂組成物は、下記成分を含有することが好ましい。

[0049] <アクリル系オリゴマー>

本発明で使用する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、前記ラジカル重合性化合物に係る硬化性成分に加えて、(メタ)アクリルモノマーを重合し

てなるアクリル系オリゴマーを含有することができる。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中に成分を含有することで、該組成物に活性エネルギー線を照射・硬化させる際の硬化収縮を低減し、接着剤と、偏光子および透明保護フィルムなどの被着体との界面応力を低減することができる。その結果、接着剤層と被着体との接着性の低下を抑制することができる。硬化物層（接着剤層）の硬化収縮を十分に抑制するためには、硬化性樹脂組成物の全量に対して、アクリル系オリゴマーの含有量は、20重量%以下であることが好ましく、15重量%以下であることがより好ましい。硬化性樹脂組成物中のアクリル系オリゴマーの含有量が多すぎると、該組成物に活性エネルギー線を照射した際の反応速度の低下が激しく、硬化不良となる場合がある。一方、硬化性樹脂組成物の全量に対して、アクリル系オリゴマーを3重量%以上含有することが好ましく、5重量%以上含有することがより好ましい。

[0050] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、塗工時の作業性や均一性を考慮した場合、低粘度であることが好ましいため、（メタ）アクリルモノマーを重合してなるアクリル系オリゴマーも低粘度であることが好ましい。低粘度であって、かつ接着剤層の硬化収縮を防止できるアクリル系オリゴマーとしては、重量平均分子量（Mw）が15000以下のものが好ましく、10000以下のものがより好ましく、5000以下のものが特に好ましい。一方、硬化物層（接着剤層）の硬化収縮を十分に抑制するためには、アクリル系オリゴマーの重量平均分子量（Mw）が500以上であることが好ましく、1000以上であることがより好ましく、1500以上であることが特に好ましい。アクリル系オリゴマーを構成する（メタ）アクリルモノマーとしては、具体的には例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、S-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、t-ペンチル（メタ）アクリレート、3-ペンチル（メ

タ) アクリレート、2, 2-ジメチルブチル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチル (メタ) アクリレート、N-オクタデシル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸 (炭素数 1-20) アルキルエステル類、さらに、例えば、シクロアルキル (メタ) アクリレート (例えば、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロペンチル (メタ) アクリレートなど)、アラルキル (メタ) アクリレート (例えば、ベンジル (メタ) アクリレートなど)、多環式 (メタ) アクリレート (例えば、2-イソボルニル (メタ) アクリレート、2-ノルボルニルメチル (メタ) アクリレート、5-ノルボルネン-2-イル-メチル (メタ) アクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチル (メタ) アクリレートなど)、ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリル酸エステル類 (例えば、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルメチル-ブチル (メタ) メタクリレートなど)、アルコキシ基またはフェノキシ基含有 (メタ) アクリル酸エステル類 (2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-メトキシメトキシエチル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレートなど)、エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸エステル類 (例えば、グリシジル (メタ) アクリレートなど)、ハロゲン含有 (メタ) アクリル酸エステル類 (例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、ヘキサフルオロプロピル (メタ) アクリレート、オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル (メタ) アクリレートなど)、アルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート (例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートなど) などが挙げられる。これら (メタ) アクリレートは

、単独使用または2種類以上併用することができる。アクリル系オリゴマーの具体例としては、東亜合成社製「ARUFON」、綜研化学社製「アクトフロー」、BASFジャパン社製「JONCRYL」などが挙げられる。

[0051] <光酸発生剤>

上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、光酸発生剤を含有することができる。上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に、光酸発生剤を含有する場合、光酸発生剤を含有しない場合に比べて、接着剤層の耐水性および耐久性を飛躍的に向上することができる。光酸発生剤は、下記一般式（5）で表すことができる。

[0052] 一般式（5）

[化7]



（ただし、 L^{+} は、任意のオニウムカチオンを表す。また、 X^{-} は、 PF_6^{-} 、 SbF_6^{-} 、 AsF_6^{-} 、 $SbCl_6^{-}$ 、 $BiCl_5^{-}$ 、 $SnCl_6^{-}$ 、 ClO_4^{-} 、ジチオカルバメートアニオン、 SCN^{-} よりからなる群より選択されるカウンターアニオンを表す。）

[0053] 次に、一般式（5）中のカウンターアニオン X^{-} について説明する。

[0054] 一般式（5）中のカウンターアニオン X^{-} は原理的に特に限定されるものではないが、非求核性アニオンが好ましい。カウンターアニオン X^{-} が非求核性アニオンの場合、分子内に共存するカチオンや併用される各種材料における求核反応が起こりにくいため、結果として一般式（4）で表記される光酸発生剤自身やそれを用いた組成物の経時安定性を向上させることが可能である。ここでいう非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が低いアニオンを指す。このようなアニオンとしては、 PF_6^{-} 、 SbF_6^{-} 、 AsF_6^{-} 、 $SbCl_6^{-}$ 、 $BiCl_5^{-}$ 、 $SnCl_6^{-}$ 、 ClO_4^{-} 、ジチオカルバメートアニオン、 SCN^{-} などが挙げられる。

[0055] 具体的には、「サイラキュアーUVI-6992」、「サイラキュアーUVI-6974」（以上、ダウ・ケミカル日本株式会社製）、「アデカオプトマーSP150」、「アデカオプトマーSP152」、「アデカオプトマーSP170」、「アデカオプトマーSP172」（以上、株式会社ADEKA製）、「IRGACURE250」（チバスペシャルティーケミカルズ社製）、「CI-5102」、「CI-2855」（以上、日本曹達社製）、「サンエイドSI-60L」、「サンエイドSI-80L」、「サンエイドSI-100L」、「サンエイドSI-110L」、「サンエイドSI-180L」（以上、三新化学社製）、「CPI-100P」、「CPI-100A」（以上、サンアプロ株式会社製）、「WPI-069」、「WPI-113」、「WPI-116」、「WPI-041」、「WPI-044」、「WPI-054」、「WPI-055」、「WPAG-281」、「WPAG-567」、「WPAG-596」（以上、和光純薬社製）が本発明の光酸発生剤の好ましい具体例として挙げられる。

[0056] 光酸発生剤の含有量は、硬化性樹脂組成物の全量に対して、10重量%以下であり、0.01～10重量%であることが好ましく、0.05～5重量%であることがより好ましく、0.1～3重量%であることが特に好ましい。

[0057] <アルコキシ基、エポキシ基いずれかを含む化合物>

上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中に光酸発生剤とアルコキシ基、エポキシ基いずれかを含む化合物を併用することができる。

[0058] （エポキシ基を有する化合物及び高分子）

分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物又は分子内に2個以上のエポキシ基を有する高分子（エポキシ樹脂）を用いる場合は、エポキシ基との反応性を有する官能基を分子内に二つ以上有する化合物を併用してもよい。ここでエポキシ基との反応性を有する官能基とは、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、メルカプト基、1級又は2級の芳香族アミノ基など

が挙げられる。これらの官能基は、3次元硬化性を考慮して、一分子中に2つ以上有することが特に好ましい。

[0059] 分子内に1個以上のエポキシ基を有する高分子としては、例えば、エポキシ樹脂が挙げられ、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから誘導されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンから誘導されるビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂や4官能型エポキシ樹脂などの多官能型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂などがあり、これらのエポキシ樹脂はハロゲン化されていてもよく、水素添加されていてもよい。市販されているエポキシ樹脂製品としては、例えばジャパンエポキシレジン株式会社製のJERコート828、1001、801N、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、DIC株式会社製のエピクロン830、EXA835LV、HP4032D、HP820、株式会社ADEKA製のEP4100シリーズ、EP4000シリーズ、EPUシリーズ、ダイセル化学株式会社製のセロキサイドシリーズ（2021、2021P、2083、2085、3000など）、エポリードシリーズ、EHPEシリーズ、新日鐵化学社製のYDシリーズ、YDFシリーズ、YDCNシリーズ、YDBシリーズ、フェノキシ樹脂（ビスフェノール類とエピクロルヒドリンより合成されるポリヒドロキシポリエーテルで両末端にエポキシ基を有する；YPシリーズなど）、ナガセケムテックス社製のデナコールシリーズ、共栄社化学社製のエポライトシリーズなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

い。これらのエポキシ樹脂は、2種以上を併用してもよい。

[0060] (アルコキシル基を有する化合物及び高分子) 分子内にアルコキシル基を有する化合物としては、分子内に1個以上のアルコキシル基を有するものであれば特に制限なく、公知のものを使用できる。このような化合物としては、メラミン化合物、アミノ樹脂、シランカップリング剤などが代表として挙げられる。

[0061] アルコキシ基、エポキシ基いずれかを含有化合物の配合量は、硬化性樹脂組成物の全量に対して、通常、30重量%以下であり、組成物中の化合物の含有量が多すぎると、接着性が低下し、落下試験に対する耐衝撃性が悪化する場合がある。組成物中の化合物の含有量は、20重量%以下であることがより好ましい。一方、耐水性の点から、組成物中、化合物を2重量%以上含有することが好ましく、5重量%以上含有することがより好ましい。

[0062] <シランカップリング剤>

本発明で使用する硬化性樹脂組成物が活性エネルギー線硬化性硬化性の場合には、シランカップリング剤は、活性エネルギー線硬化性の化合物を使用することが好ましいが、活性エネルギー線硬化性でなくても同様の耐水性を付与することができる。

[0063] シランカップリング剤の具体例としては、活性エネルギー線硬化性の化合物としてビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0064] 好ましくは、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アク

リロキシプロピルトリメトキシシランである。

[0065] 活性エネルギー線硬化性ではないシランカップリング剤の具体例としては、アミノ基を有するシランカップリング剤が好ましい。アミノ基を有するシランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -(2-(2-アミノエチル)アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンなどのアミノ基含有シラン類；N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンなどのケチミン型シラン類を挙げることができる。

[0066] アミノ基を有するシランカップリング剤は、1種のみを用いてもよく、複数種を組み合わせ用いても良い。これらのうち、良好な接着性を確保するためには、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノ

プロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが好ましい。

[0067] シランカップリング剤の配合量は、硬化性樹脂組成物の全量に対して、0.01～20重量%の範囲が好ましく、0.05～15重量%であることが好ましく、0.1～10重量%であることがさらに好ましい。20重量%を超える配合量の場合、硬化性樹脂組成物の保存安定性が悪化し、また0.1重量%未満の場合は接着耐水性の効果が十分発揮されないためである。

[0068] 上記以外の活性エネルギー線硬化性ではないシランカップリング剤の具体例としては、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イミダゾールシランなどが挙げられる。

[0069] <有機金属化合物>

本発明で使用する硬化性樹脂組成物には、有機金属化合物を含有させることができる。有機金属化合物を含有させることで、本発明の効果、すなわち過酷な条件下での偏光フィルムの耐水性を更に向上させることができる。

[0070] 有機金属化合物としては、金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも1種の有機金属化合物であることが好ましい。金属アルコキシドは、金属に有機基であるアルコキシ基が少なくとも一つ以上結合した化合物であり、金属キレートは、金属に酸素原子を介して有機基が結合または配位した化合物である。金属としてはチタン、アルミニウム、ジルコニウムが好ましい。この中でも、チタンに比べてアルミニウムおよびジルコニウムは反応性が速く、接着剤組成物のポットライフが短くなるとともに、接着耐水性の向上効果が低くなる場合がある。したがって、接着剤層の接着耐水性向上の観点から、有機金属化合物の金属としてチタンがより好

ましい。

[0071] 本発明に係る硬化性樹脂組成物が、有機金属化合物として金属アルコキシドを含有する場合、金属アルコキシドが有する有機基の炭素数が4以上のものを使用することが好ましく、6以上のものを含有することがより好ましい。炭素数が3以下であると、接着剤組成物のポットライフが短くなるとともに、接着耐水性の向上効果が低くなる場合がある。炭素数が6以上の有機基としては例えば、オクトキシ基が挙げられ、好適に使用可能である。好適な金属アルコキシドの例としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、ターシャリーアミルチタネート、テトラターシャリーブチルチタネート、テトラステアシルチタネート、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラオクトキシド、ジルコニウムテトラターシャリーブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、アルミニウム*sec*ブチレート、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプレピレート、アルミニウムブチレート、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリブチレート、モノ*sec*ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、などが挙げられる。なかでも、テトラオクチルチタネートが好ましい。

[0072] 本発明に係る硬化性樹脂組成物が、有機金属化合物として金属キレートを含む場合、金属キレートが有する有機基の炭素数が4以上のものを含有することが好ましい。炭素数が3以下であると、接着剤組成物のポットライフが短くなるとともに、接着耐水性の向上効果が低くなる場合がある。炭素数が4以上の有機基としては例えば、アセチルアセトナート基、エチルアセトアセテート基、イソステアレート基、オクチレングリコレート基などが挙げられる。これらの中でも、接着剤層の接着耐水性向上の観点から、有機基としてアセチルアセトナート基またはエチルアセトアセテート基が好ましい。好適な金属キレートの例としては、例えば、チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンテトラアセチルアセトナート、チ

タンエチルアセトアセテート、ポリヒドロキシチタンステアレート、ジプロポキシビス（アセチルアセトナート）チタン、ジブトキシチタンービス（オクチレングリコレート）、ジプロポキシチタンービス（エチルアセトアセテート）、チタンラクテート、チタンジエタノールアミネート、チタントリエタノールアミネート、ジプロポキシチタンービス（ラクテート）、ジプロポキシチタンービス（トリエタノールアミナート）、ジー n ーブトキシチタンービス（トリエタノールアミナート）、トリー n ーブトキシチタンモノステアレート、ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトン）チタニウム、りん酸チタン化合物、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンー1, 3ープロパンジオキシビス（エチルアセトアセテート）、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンアミノエチルアミノエタノレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムモノアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセテート、トリー n ーブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジー n ーブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、 n ーブトキシトリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（ n ープロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムが挙げられる。なかで

も、チタンアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテートが好ましい。

[0073] 本発明で使用可能な有機金属化合物として、上記以外にオクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫などの有機カルボン酸金属塩、アセチルアセトン亜鉛キレート、ベンゾイルアセトン亜鉛キレート、ジベンゾイルメタン亜鉛キレート、アセト酢酸エチル亜鉛キレートなどの亜鉛キレート化合物などが挙げられる。

[0074] 本発明において、有機金属化合物の含有割合は、活性エネルギー線硬化性成分の全量100重量部に対して、0.05～9重量部の範囲が好ましく、0.1～8重量部であることが好ましく、0.15～5重量部であることがさらに好ましい。

[0075] <ビニルエーテル基を有する化合物>

本発明で使用する硬化性樹脂組成物がビニルエーテル基を有する化合物を含有する場合、偏光子と接着剤層との接着耐水性が向上するため好ましい。かかる効果が得られる理由は明らかではないが、化合物が有するビニルエーテル基が偏光子と相互作用することにより、偏光子と接着剤層との接着力が高まることが理由の一つであると推測される。偏光子と接着剤層との接着耐水性をさらに高めるためには、化合物はビニルエーテル基を有するラジカル重合性化合物であることが好ましい。また、化合物の含有量は、硬化性樹脂組成物の全量に対して0.1～19重量%含有することが好ましい。

[0076] <ケトーエノール互変異性を生じる化合物>

本発明で使用する硬化性樹脂組成物には、ケトーエノール互変異性を生じる化合物を含有させることができる。例えば、架橋剤を含む硬化性樹脂組成物または架橋剤を配合して使用され得る硬化性樹脂組成物において、上記ケトーエノール互変異性を生じる化合物を含む態様を好ましく採用することができる。これにより、有機金属化合物配合後における硬化性樹脂組成物の過剰な粘度上昇やゲル化、ならびにミクロゲル物の生成を抑制し、該組成物のポットライフを延長する効果が実現され得る。

[0077] 上記ケト-エノール互変異性を生じる化合物としては、各種の β -ジカルボニル化合物を用いることができる。具体例としては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2-メチルヘキサ-3, 5-ジオン、6-メチルヘプタン-2, 4-ジオン、2, 6-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオンなどの β -ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸tert-ブチルなどのアセト酢酸エステル類；プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸イソプロピル、プロピオニル酢酸tert-ブチルなどのプロピオニル酢酸エステル類；イソブチリル酢酸エチル、イソブチリル酢酸エチル、イソブチリル酢酸イソプロピル、イソブチリル酢酸tert-ブチルなどのイソブチリル酢酸エステル類；マロン酸メチル、マロン酸エチルなどのマロン酸エステル類；などが挙げられる。なかでも好適な化合物として、アセチルアセトンおよびアセト酢酸エステル類が挙げられる。かかるケト-エノール互変異性を生じる化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0078] ケト-エノール互変異性を生じる化合物の使用量は、例えば有機金属化合物1重量部に対して0.05重量部～10重量部、好ましくは0.2重量部～3重量部（例えば0.3重量部～2重量部）とすることができる。上記化合物の使用量が有機金属化合物1重量部に対して0.05重量部未満であると、十分な使用効果が発揮され難くなる場合がある。一方、該化合物の使用量が有機金属化合物1重量部に対して10重量部を超えると、有機金属化合物に過剰に相互作用しすぎて目的とする耐水性を発現しにくくなる場合がある。

[0079] <上記以外の添加剤>

また、本発明で使用する硬化性樹脂組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、その他の任意成分として各種の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリエーテ

ル、ポリエステル、スチレンーブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーあるいはオリゴマー；フェノチアジン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの重合禁止剤；重合開始助剤；レベリング剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；無機充填剤；顔料；染料などを挙げることができる。

[0080] 上記の添加剤は、硬化性樹脂組成物の全量に対して、通常0～10重量%、好ましくは0～5重量%、最も好ましくは0～3重量%である。

[0081] また本発明で使用する硬化性樹脂組成物は、安全性の観点から、前記硬化性成分として皮膚刺激の低い材料を使用することが好ましい。皮膚刺激性は、P. I. Iという指標で判断することができる。P. I. Iは皮膚障害の度合いを示すものとして広く用いられ、ドレーズ法により測定される。測定値は0～8の範囲で表示され、値が小さいほど刺激性は低いと判断されるが、測定値の誤差が大きいため参考値として捉えるのが良い。P. I. Iは、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、最も好ましくは2以下である。

[0082] <偏光フィルム>

本発明の偏光フィルムは、偏光子の少なくとも一方の面に、硬化性樹脂組成物を硬化して得られた硬化性樹脂層を備えるものであり、特に好適には、硬化性樹脂層が接着剤層であって、接着剤層を介して、偏光子の少なくとも一方の面に透明保護フィルムが設けられたものである。以下に、偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが設けられた偏光フィルムを例に挙げて説明する。

[0083] <硬化性樹脂層>

上記硬化性樹脂組成物により形成された硬化性樹脂層、特に接着剤層の厚みは、0.01～3.0 μm であることが好ましい。硬化性樹脂層の厚みが薄過ぎる場合、硬化性樹脂層の凝集力が不足し、剥離力が低下するため好ましくない。硬化性樹脂層の厚みが厚すぎる場合、偏光フィルムの断面に応

力をかけた際の剥離が起こりやすくなり、衝撃による剥がれ不良が発生するため好ましくない。硬化性樹脂層の厚みは、より好ましくは0.1～2.5 μm 、最も好ましくは0.5～1.5 μm である。

[0084] また、硬化性樹脂組成物は、これにより形成される硬化性樹脂層、特に接着剤層の T_g が60℃以上になるように選択されることが好ましく、さらには70℃以上であることが好ましく、さらには75℃以上、さらには100℃以上、さらには120℃以上であることが好ましい。一方、接着剤層の T_g が高くなりすぎると偏光フィルムの屈曲性が低下することから、接着剤層の T_g は300℃以下、さらには240℃以下、さらには180℃以下にすることが好ましい。 T_g <ガラス転移温度>は、TAインスツルメンツ製の動的粘弾性測定装置RSAIIIを用い以下の測定条件で測定される。

サンプルサイズ：幅10mm、長さ30mm、

クランプ距離20mm、

測定モード：引っ張り、周波数：1Hz、昇温速度：5℃/分動的粘弾性の測定を行い、 $\tan \delta$ のピークトップの温度 T_g として採用した。

[0085] また、硬化性樹脂組成物は、これにより形成される硬化性樹脂層、特に接着剤層の貯蔵弾性率が25℃で $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 以上であることがより好ましい。なお、粘着剤層の貯蔵弾性率は $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^6 \text{Pa}$ であり、接着剤層の貯蔵弾性率とは異なる。接着剤層の貯蔵弾性率は、偏光フィルムにヒートサイクル（-40℃から80℃など）をかけた際の偏光子クラックに影響し、貯蔵弾性率が低い場合、偏光子クラックの不具合が発生しやすい。高い貯蔵弾性率を有する温度領域は、80℃以下がより好ましく、90℃以下が最も好ましい。貯蔵弾性率は T_g <ガラス転移温度>と同時に、TAインスツルメンツ製の動的粘弾性測定装置RSAIIIを用い同様の測定条件で測定される。動的粘弾性の測定を行い、貯蔵弾性率（ E' ）の値を採用した。

[0086] 本発明に係る偏光フィルムは、下記製造方法；

偏光子の少なくとも一方の面に、本発明に係る硬化性樹脂組成物を塗工す

る塗工工程と、偏光子面側または硬化性樹脂組成物の塗工面側から活性エネルギー線を照射して、硬化性樹脂組成物を硬化させる硬化工程を含む製造方法、により好適に製造可能である。かかる製造方法において、貼合工程における偏光子の水分率が20%以下であることが好ましい。さらに、偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが設けられた偏光フィルムは、下記製造方法；

偏光子および透明保護フィルムの少なくとも一方の面に、本発明に係る硬化性樹脂組成物を塗工する塗工工程と、

偏光子および透明保護フィルムを貼り合わせる貼合工程と、

偏光子面側または透明保護フィルム面側から活性エネルギー線を照射して、硬化性樹脂組成物を硬化させることにより得られた接着剤層を介して、偏光子および透明保護フィルムを接着させる接着工程とを含む製造方法、により製造可能である。前記塗工工程において、偏光子および透明保護フィルムの両方の貼合面に、本発明に係る硬化性樹脂組成物をそれぞれ塗工した場合、両方の貼合面上から異物および／または気泡を除去することが可能となり、外観特性に優れた偏光フィルムを製造することができるため好ましい。

[0087] 偏光子、透明保護フィルムは、上記硬化性樹脂組成物を塗工する前に、表面改質処理を行ってもよい。特に偏光子は、硬化性樹脂組成物を塗布、または貼り合わせる前に、偏光子の表面に表面改質処理を行うことが好ましい。表面改質処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、イトロ処理などの処理が挙げられ、特にコロナ処理であることが好ましい。コロナ処理を行うことで偏光子表面にカルボニル基やアミノ基などの極性官能基が生成し、硬化性樹脂層との密着性が向上する。また、アッシング効果により表面の異物が除去されたり、表面の凹凸が軽減されたりして、外観特性に優れる偏光フィルムを作成することができる。

[0088] 硬化性樹脂組成物を塗布する方法としては、硬化性樹脂組成物の粘度や目的とする厚みによって適宜選択され、例えば、リバースコーター、グラビアコーター（ダイレクト、リバースやオフセット）、バーリバースコーター、

ロールコーター、ダイコーター、バーコーター、ロッドコーターなどが挙げられる。本発明において使用する硬化性樹脂組成物の粘度は3～100 mPa・sであることが好ましく、より好ましくは5～50 mPa・sであり、最も好ましくは10～30 mPa・sである。硬化性樹脂組成物の粘度が高い場合、塗布後の表面平滑性が乏しく外観不良が発生するため好ましくない。本発明において使用する硬化性樹脂組成物は、該組成物を加熱または冷却して好ましい範囲の粘度に調整して塗布することができる。

[0089] 上記のように塗工した硬化性樹脂組成物を介して、偏光子と透明保護フィルムとを貼り合わせる。偏光子と透明保護フィルムの貼り合わせは、ロールラミネーターなどにより行う事ができる。

[0090] <硬化性樹脂組成物の硬化>

本発明で使用する硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として用いられることが好ましい。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物では、電子線硬化性、紫外線硬化性、可視光線硬化性の態様で用いることができる。前記硬化性樹脂組成物の態様は生産性の観点から、可視光線硬化性樹脂組成物が好ましい。

[0091] <<活性エネルギー線硬化性>>

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物では、偏光子と透明保護フィルムを貼り合わせた後に、活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）を照射し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化して接着剤層を形成する。活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）の照射方向は、任意の適切な方向から照射することができる。好ましくは、透明保護フィルム側から照射する。偏光子側から照射すると、偏光子が活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）によって劣化するおそれがある。

[0092] <<電子線硬化性>>

電子線硬化性において、電子線の照射条件は、上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。例えば、電子線照射は、加速電圧が好ましくは5 kV～300 kVであり、

さらに好ましくは10kV～250kVである。加速電圧が5kV未満の場合、電子線が接着剤まで届かず硬化不足となるおそれがあり、加速電圧が300kVを超えると、試料を通る浸透力が強すぎて、透明保護フィルムや偏光子にダメージを与えるおそれがある。照射線量としては、5～100kGy、さらに好ましくは10～75kGyである。照射線量が5kGy未満の場合は、接着剤が硬化不足となり、100kGyを超えると、透明保護フィルムや偏光子にダメージを与え、機械的強度の低下や黄変を生じ、所定の光学特性を得ることができない。

[0093] 電子線照射は、通常、不活性ガス中で照射を行うが、必要であれば大気中や酸素を少し導入した条件で行ってもよい。透明保護フィルムの材料によるが、酸素を適宜導入することによって、最初に電子線があたる透明保護フィルム面にあえて酸素阻害を生じさせ、透明保護フィルムへのダメージを防ぐことができ、接着剤にのみ効率的に電子線を照射させることができる。

[0094] <<紫外線硬化性、可視光線硬化性>>

本発明に係る偏光フィルムの製造方法では、活性エネルギー線として、波長範囲380nm～450nmの可視光線を含むもの、特に波長範囲380nm～450nmの可視光線の照射量が最も多い活性エネルギー線を使用することが好ましい。紫外線硬化性、可視光線硬化性において、紫外線吸収能を付与した透明保護フィルム（紫外線不透過型透明保護フィルム）を使用する場合、およそ380nmより短波長の光を吸収するため、380nmより短波長の光は活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に到達せず、その重合反応に寄与しない。さらに、透明保護フィルムによって吸収された380nmより短波長の光は熱に変換され、透明保護フィルム自体が発熱し、偏光フィルムのカール・シワなど不良の原因となる。そのため、本発明において紫外線硬化性、可視光線硬化性を採用する場合、活性エネルギー線発生装置として380nmより短波長の光を発光しない装置を使用することが好ましく、より具体的には、波長範囲380～440nmの積算照度と波長範囲250～370nmの積算照度との比が100：0～100：50であることが好

ましく、100:0~100:40であることがより好ましい。本発明に係る活性エネルギー線としては、ガリウム封入メタルハライドランプ、波長範囲380~440nmを発光するLED光源が好ましい。あるいは、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、白熱電球、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、ガリウムランプ、エキシマレーザーまたは太陽光などの紫外線と可視光線を含む光源を使用することができ、バンドパスフィルターを用いて380nmより短波長の紫外線を遮断して用いることもできる。偏光子と透明保護フィルムとの間の接着剤層の接着性能を高めつつ、偏光フィルムのカールを防止するためには、ガリウム封入メタルハライドランプを使用し、かつ380nmより短波長の光を遮断可能なバンドパスフィルターを介して得られた活性エネルギー線、またはLED光源を使用して得られる波長405nmの活性エネルギー線を使用することが好ましい。

[0095] 紫外線硬化性または可視光線硬化性において、紫外線または可視光線を照射する前に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を加温すること（照射前加温）が好ましく、その場合40℃以上に加温することが好ましく、50℃以上に加温することがより好ましい。また、紫外線または可視光線を照射後に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を加温すること（照射後加温）も好ましく、その場合40℃以上に加温することが好ましく、50℃以上に加温することがより好ましい。

[0096] 本発明に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、特に偏光子と波長365nmの光線透過率が5%未満である透明保護フィルムとを接着する接着剤層を形成する場合に好適に使用可能である。ここで、本発明に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上述した一般式（3）の光重合開始剤を含有することによって、UV吸収能を有する透明保護フィルム越しに紫外線を照射して、接着剤層を硬化形成することができる。よって、偏光子の両面にUV吸収能を有する透明保護フィルムを積層した偏光フィルムにおいても、接着剤層を硬化させることができる。ただし、当然ながら、UV吸収能を有

さない透明保護フィルムを積層した偏光フィルムにおいても、接着剤層を硬化させることができる。なお、UV吸収能を有する透明保護フィルムとは、380nmの光に対する透過率が10%未満である透明保護フィルムを意味する。

[0097] 透明保護フィルムへのUV吸収能の付与方法としては、透明保護フィルム中に紫外線吸収剤を含有させる方法や、透明保護フィルム表面に紫外線吸収剤を含有する表面処理層を積層させる方法が挙げられる。

[0098] 紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、従来公知のオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物、トリアジン系化合物などが挙げられる。

[0099] 偏光子と透明保護フィルムを貼り合わせた後に、活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）を照射し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化して接着剤層を形成する。活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）の照射方向は、任意の適切な方向から照射することができる。好ましくは、透明保護フィルム側から照射する。偏光子側から照射すると、偏光子が活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）によって劣化するおそれがある。

[0100] 本発明に係る偏光フィルムを連続ラインで製造する場合、ライン速度は、硬化性樹脂組成物の硬化時間によるが、好ましくは1～500m/min、より好ましくは5～300m/min、さらに好ましくは10～100m/minである。ライン速度が小さすぎる場合は、生産性が乏しい、または透明保護フィルムへのダメージが大きすぎ、耐久性試験などに耐えうる偏光フィルムが作製できない。ライン速度が大きすぎる場合は、硬化性樹脂組成物の硬化が不十分となり、目的とする接着性が得られない場合がある。

[0101] なお、本発明の偏光フィルムは、好適には、偏光子と透明保護フィルムが、上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物層により形成された接着剤層を介して貼り合されるが、透明保護フィルムと接着剤層の間には、易接

着層を設けることができる。易接着層は、例えば、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリウレタン骨格、シリコン系、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリビニルアルコール骨格などを有する各種樹脂により形成することができる。これらポリマー樹脂は1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。また易接着層の形成には他の添加剤を加えてもよい。具体的にはさらには粘着付与剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤や無機粒子などの滑材などを用いてもよい。

[0102] 易接着層は、通常、透明保護フィルムに予め設けておき、当該透明保護フィルムの易接着層側と偏光子とを接着剤層により貼り合わせる。易接着層の形成は、易接着層の形成材を透明保護フィルム上に、公知の技術により塗工、乾燥することにより行われる。易接着層の形成材は、乾燥後の厚み、塗工の円滑性などを考慮して適当な濃度に希釈した溶液として、通常調整される。易接着層は乾燥後の厚みは、好ましくは0.01～5 μm 、さらに好ましくは0.02～2 μm 、さらに好ましくは0.05～1 μm である。なお、易接着層は複数層設けることができるが、この場合にも、易接着層の総厚みは上記範囲になるようにするのが好ましい。

[0103] <偏光子>

偏光子は、特に制限されず、各種のものを使用できる。偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルムなどの親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料などの二色性材料を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物などポリエーテル系配向フィルムなどが挙げられる。これらのなかでもポリビニルアルコール系フィルムとヨウ素などの二色性物質からなる偏光子が好適である。これら偏光子の厚みは、2～30 μm であることが好ましく、より好ましくは4～20 μm 、最も好ましくは5～15 μm である。偏光子の厚みが薄い場合、光学耐久性が低下するため好ましくない。

。偏光子の厚みが厚い場合、高温高湿下での寸法変化が大きくなり、表示ムラの不具合が発生するため好ましくない。

[0104] ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の3～7倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色の前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸してもよし、また延伸してからヨウ素で染色してもよい。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液中や水浴中でも延伸することができる。

[0105] また本発明で使用する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、偏光子としては厚みが10 μm 以下の薄型の偏光子を用いた場合、その効果（高温高湿下の過酷な環境における光学耐久性を満足する）を顕著に発現することができる。上記厚みが10 μm 以下の偏光子は、厚みが10 μm を超える偏光子に比べて相対的に水分の影響が大きく、高温高湿下の環境において光学耐久性が十分でなく、透過率上昇や偏光度低下が起こりやすい。即ち、上記10 μm 以下の偏光子を本発明のバルク吸水率が10重量%以下の接着剤層で積層した場合、過酷な高温高湿下の環境において偏光子への水の移動が抑制されることによって、偏光フィルムの透過率上昇、偏光度低下などの光学耐久性の悪化を顕著に抑制することができる。偏光子の厚みは薄型化の観点から言えば1～7 μm であるのが好ましい。このような薄型の偏光子は、厚みムラが少なく、視認性が優れており、また寸法変化が少なく、さらには偏光フィルムとしての厚みも薄型化が図れる点が好ましい。

[0106] 薄型の偏光子としては、代表的には、特開昭51-069644号公報や

特開2000-338329号公報や、WO2010/100917号パンフレット、PCT/JP2010/001460の明細書、または特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載されている薄型偏光膜を挙げることができる。これら薄型偏光膜は、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、PVA系樹脂ともいう）層と延伸用樹脂基材を積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法による得ることができる。この製法であれば、PVA系樹脂層が薄くても、延伸用樹脂基材に支持されていることにより延伸による破断などの不具合なく延伸することが可能となる。

[0107] 前記薄型偏光膜としては、積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法の中でも、高倍率に延伸できて偏光性能を向上させることのできる点で、WO2010/100917号パンフレット、PCT/JP2010/001460の明細書、または特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載のあるようなホウ酸水溶液中で延伸する工程を含む製法で得られるものが好ましく、特に特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載のあるホウ酸水溶液中で延伸する前に補助的に空中延伸する工程を含む製法により得られるものが好ましい。

[0108] <透明保護フィルム>

透明保護フィルムとしては、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロースやトリアセチルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系ポリマー、ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）などのスチレン系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマーなどが挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロ系ないしはノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポ

リマー、ナイロンや芳香族ポリアミドなどのアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、または上記ポリマーのブレンド物なども上記透明保護フィルムを形成するポリマーの例として挙げられる。透明保護フィルム中には任意の適切な添加剤が1種類以上含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、離型剤、着色防止剤、難燃剤、核剤、帯電防止剤、顔料、着色剤などが挙げられる。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは50～100重量%、より好ましくは50～99重量%、さらに好ましくは60～98重量%、特に好ましくは70～97重量%である。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量が50重量%以下の場合、熱可塑性樹脂が本来有する高透明性などが十分に発現できないおそれがある。

[0109] また、透明保護フィルムとしては、特開2001-343529号公報（WO01/37007）に記載のポリマーフィルム、例えば、（A）側鎖に置換および／または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換および／または非置換フェニルならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が挙げられる。具体例としてはイソブチレンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体とを含有する樹脂組成物のフィルムが挙げられる。フィルムは樹脂組成物の混合押出品などからなるフィルムを用いることができる。これらのフィルムは位相差が小さく、光弾性係数が小さいため偏光フィルムの歪みによるムラなどの不具合を解消することができ、また透湿度が小さいため、加湿耐久性に優れる。

[0110] 上記偏光フィルムにおいて、前記透明保護フィルムの透湿度が150 g/m²/24 h以下であることが好ましい。かかる構成によれば、偏光フィルム

中に空気中の水分が入り難く、偏光フィルム自体の水分率変化を抑制することができる。その結果、保存環境により生じる偏光フィルムのカールや寸法変化を抑えることができる。

[0111] 上記偏光子の片面または両面に設けられる透明保護フィルムとしては、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましく、特に透湿度が $150 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ 以下であるものがより好ましく、 $140 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ 以下のものが特に好ましく、 $120 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ 以下のものさらに好ましい。透湿度は、実施例に記載の方法により求められる。

[0112] 前記低透湿度を満足する透明保護フィルムの形成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；アリレート系樹脂；ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ポリマー、シクロ系ないしはノルボルネン構造を有する環状オレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、またはこれらの混合体を用いることができる。前記樹脂のなかでも、ポリカーボネート系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂が好ましく、特に、環状ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂が好ましい。

[0113] 透明保護フィルムの厚みは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性などの作業性、薄層性などの点より $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。特に $10 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0114] 前記透明保護フィルムは、正面位相差が 40 nm 未満、かつ、厚み方向位相差が 80 nm 未満であるものが、通常、用いられる。正面位相差 R_e は、 $R_e = (n_x - n_y) \times d$ 、で表わされる。厚み方向位相差 R_{th} は、 $R_{th} = (n_x - n_z) \times d$ 、で表される。また、 N_z 係数は、 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 、で表される。〔ただし、フィルムの遅相軸方向、進相軸方向および厚さ方向の屈折率をそれぞれ n_x 、 n_y 、 n_z とし、 d (

n m) はフィルムの厚みとする。遅相軸方向は、フィルム面内の屈折率の最大となる方向とする。]。なお、透明保護フィルムは、できるだけ色付きがないことが好ましい。厚み方向の位相差値が $-90\text{ nm} \sim +75\text{ nm}$ である保護フィルムが好ましく用いられる。かかる厚み方向の位相差値 (R_{th}) が $-90\text{ nm} \sim +75\text{ nm}$ のものを使用することにより、透明保護フィルムに起因する偏光フィルムの着色 (光学的な着色) をほぼ解消することができる。厚み方向位相差値 (R_{th}) は、さらに好ましくは $-80\text{ nm} \sim +60\text{ nm}$ 、特に $-70\text{ nm} \sim +45\text{ nm}$ が好ましい。

[0115] 一方、前記透明保護フィルムとして、正面位相差が 40 nm 以上および／または、厚み方向位相差が 80 nm 以上の位相差を有する位相差板を用いることができる。正面位相差は、通常、 $40 \sim 200\text{ nm}$ の範囲に、厚み方向位相差は、通常、 $80 \sim 300\text{ nm}$ の範囲に制御される。透明保護フィルムとして位相差板を用いる場合には、当該位相差板が透明保護フィルムとしても機能するため、薄型化を図ることができる。

[0116] 位相差板としては、高分子素材を一軸または二軸延伸処理してなる複屈折性フィルム、液晶ポリマーの配向フィルム、液晶ポリマーの配向層をフィルムにて支持したものなどが挙げられる。位相差板の厚さも特に制限されないが、 $20 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 程度が一般的である。

高分子素材としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルビニルエーテル、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアリルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロース樹脂、環状ポリオレフィン樹脂 (ノルボルネン系樹脂)、またはこれらの二元系、三元系各種共重合体、グラフト共重合体、ブレンド物などが挙げられる。これらの高分子素材は延伸などにより配向物 (延伸フィルム) となる。

[0117] 液晶ポリマーとしては、例えば、液晶配向性を付与する共役性の直線状原子団（メソゲン）がポリマーの主鎖や側鎖に導入された主鎖型や側鎖型の各種のものなどを挙げられる。主鎖型の液晶ポリマーの具体例としては、屈曲性を付与するスペーサー部でメソゲン基を結合した構造の、例えばネマチック配向性のポリエステル系液晶性ポリマー、ディスコティックポリマーやコレステリックポリマーなどが挙げられる。側鎖型の液晶ポリマーの具体例としては、ポリシロキサン、ポリアクリレート、ポリメタクリレートまたはポリマロネートを主鎖骨格とし、側鎖として共役性の原子団からなるスペーサー部を介してネマチック配向付与性のパラ置換環状化合物単位からなるメソゲン部を有するものなどが挙げられる。これらの液晶ポリマーは、例えば、ガラス板上に形成したポリイミドやポリビニルアルコールなどの薄膜の表面をラビング処理したもの、酸化ケイ素を斜方蒸着したものなどの配向処理面上に液晶性ポリマーの溶液を展開して熱処理することにより行われる。

[0118] 位相差板は、例えば各種波長板や液晶層の複屈折による着色や視角などの補償を目的としたものなどの使用目的に応じた適宜な位相差を有するものであって良く、2種以上の位相差板を積層して位相差などの光学特性を制御したものなどであっても良い。

[0119] 位相差板は、 $n_x = n_y > n_z$ 、 $n_x > n_y > n_z$ 、 $n_x > n_y = n_z$ 、 $n_x > n_z > n_y$ 、 $n_z = n_x > n_y$ 、 $n_z > n_x > n_y$ 、 $n_z > n_x = n_y$ 、の関係を満足するものが、各種用途に応じて選択して用いられる。なお、 $n_y = n_z$ とは、 n_y と n_z が完全に同一である場合だけでなく、実質的に n_y と n_z が同じ場合も含む。

[0120] 例えば、 $n_x > n_y > n_z$ 、を満足する位相差板では、正面位相差は40～100nm、厚み方向位相差は100～320nm、 N_z 係数は1.8～4.5を満足するものを用いるのが好ましい。例えば、 $n_x > n_y = n_z$ 、を満足する位相差板（ポジティブAプレート）では、正面位相差は100～200nmを満足するものを用いるのが好ましい。例えば、 $n_z = n_x > n$

y、を満足する位相差板（ネガティブAプレート）では、正面位相差は100～200nmを満足するものを用いるのが好ましい。例えば、 $n_x > n_z > n_y$ 、を満足する位相差板では、正面位相差は150～300nm、 N_z 係数は0を超え～0.7を満足するものを用いるのが好ましい。また、前記の通り、例えば、 $n_x = n_y > n_z$ 、 $n_z > n_x > n_y$ 、または $n_z > n_x = n_y$ 、を満足するものを用いることができる。

[0121] 透明保護フィルムは、適用される液晶表示装置に応じて適宜に選択できる。例えば、VA（Vertical Alignment, MVA, PVA含む）の場合は、偏光フィルムの少なくとも片方（セル側）の透明保護フィルムが位相差を有している方が望ましい。具体的な位相差として、 $R_e = 0 \sim 240 \text{ nm}$ 、 $R_{th} = 0 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲である事が望ましい。三次元屈折率で言うと、 $n_x > n_y = n_z$ 、 $n_x > n_y > n_z$ 、 $n_x > n_z > n_y$ 、 $n_x = n_y > n_z$ （ポジティブAプレート、二軸、ネガティブCプレート）の場合が望ましい。VA型では、ポジティブAプレートとネガティブCプレートの組み合わせ、または二軸フィルム1枚で用いるのが好ましい。液晶セルの上下に偏光フィルムを使用する際、液晶セルの上下共に、位相差を有している、または上下いずれかの透明保護フィルムが位相差を有していてもよい。

[0122] 例えば、IPS（In-Plane Switching, FFS含む）の場合、偏光フィルムの片方の透明保護フィルムが位相差を有している場合、有していない場合のいずれも使用できる。例えば、位相差を有していない場合は、液晶セルの上下（セル側）ともに位相差を有していない場合が望ましい。位相差を有している場合は、液晶セルの上下ともに位相差を有している場合、上下のいずれかが位相差を有している場合が望ましい（例えば、上側に $n_x > n_z > n_y$ の関係を満足する二軸フィルム、下側に位相差なしの場合や、上側にポジティブAプレート、下側にポジティブCプレートの場合）。位相差を有している場合、 $R_e = -500 \sim 500 \text{ nm}$ 、 $R_{th} = -500 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲が望ましい。三次元屈折率で言うと、 $n_x > n_y =$

n_z 、 $n_x > n_z > n_y$ 、 $n_z > n_x = n_y$ 、 $n_z > n_x > n_y$ （ポジティブAプレート、二軸、ポジティブCプレート）が望ましい。

[0123] 透明保護フィルムは、その機械的強度や取扱性を補うため、剥離性基材をさらに積層していてもよい。剥離性基材は透明保護フィルムと偏光子を貼り合わせる前もしくは後に、工程中もしくは別工程にて、透明保護フィルムと偏光子を含む積層体から剥離することができる。

[0124] 偏光子と保護フィルムとを貼り合わせる方法としては、ロールラミネータにより行うことができる。偏光子の両面に保護フィルムを積層する方法は、偏光子と1枚の保護フィルムを貼り合せた後に更にもう1枚の保護フィルムを貼り合わせる方法と、偏光子と2枚の保護フィルムを同時に貼り合わせる方法から選択される。貼り合わせる際に発生する噛みこみ気泡は、前者の方法、すなわち偏光子と1枚の保護フィルムを貼り合せた後に更にもう1枚の保護フィルムを貼り合わせる方法を採用することで顕著に低減することができるため好ましい。

[0125] 硬化性樹脂組成物を硬化させる方法としては、硬化性樹脂組成物の硬化形態によって適宜選択することができる。硬化性樹脂組成物が熱硬化性の場合、加熱処理を行うことで硬化させることができる。加熱処理の方法としては、熱風オーブン、IRオーブンなど従来公知の方法を採用することができる。硬化性樹脂組成物が活性エネルギー線硬化性の場合、電子線、紫外線、可視光線などの活性エネルギー線を照射することで硬化させることができる。硬化性樹脂組成物が熱硬化性と活性エネルギー線硬化性を両方有している場合は、該方法を適宜組み合わせることもできる。本発明に係る硬化性樹脂組成物は活性エネルギー線硬化性であることが好ましい。活性エネルギー線硬化性の樹脂組成物を使用することで、生産性に優れるだけでなく、熱による偏光子の光学特性低下を抑制できるため好ましい。更に、本発明の硬化性樹脂組成物は揮発性溶剤を実質的に含まないことが好ましい。揮発性溶剤を実質的に含まないことで、加熱処理が不要になり、生産性に優れるだけでなく、熱による偏光子の光学特性低下を抑制できるため好ましい。

[0126] <光学フィルム>

本発明の偏光フィルムは、実用に際して他の光学層と積層した光学フィルムとして用いることができる。その光学層については特に限定はないが、例えば反射板や半透過板、位相差板（ $1/2$ や $1/4$ などの波長板を含む）、視角補償フィルムなどの液晶表示装置などの形成に用いられることのある光学層を1層または2層以上用いることができる。特に、本発明の偏光フィルム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フィルムまたは半透過型偏光フィルム、偏光フィルムに更に位相差板が積層されてなる楕円偏光フィルムまたは円偏光フィルム、偏光フィルムに更に視角補償フィルムが積層されてなる広視野角偏光フィルム、あるいは偏光フィルムに更に輝度向上フィルムが積層されてなる偏光フィルムが好ましい。

[0127] 偏光フィルムに上記光学層を積層した光学フィルムは、液晶表示装置などの製造過程で順次別個に積層する方式にても形成することができるが、予め積層して光学フィルムとしたものは、品質の安定性や組立作業などに優れていて液晶表示装置などの製造工程を向上させうる利点がある。積層には粘着層などの適宜な接着手段を用いうる。上記の偏光フィルムやその他の光学フィルムの接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて適宜な配置角度とすることができる。

[0128] 前述した偏光フィルムや、偏光フィルムを少なくとも1層積層されている光学フィルムには、液晶セルなどの他部材と接着するための粘着層を設けることもできる。粘着層を形成する粘着剤は特に制限されないが、例えばアクリル系重合体、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエーテル、フッ素系やゴム系などのポリマーをベースポリマーとするものを適宜に選択して用いることができる。特に、アクリル系粘着剤の如く光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性などに優れるものが好ましく用いうる。

[0129] 粘着層は、異なる組成または種類などのものの重畳層として偏光フィルムや光学フィルムの片面または両面に設けることもできる。また両面に設ける

場合に、偏光フィルムや光学フィルムの表裏において異なる組成や種類や厚みなどの粘着層とすることもできる。粘着層の厚みは、使用目的や接着力などに応じて適宜に決定でき、一般には1～500 μ mであり、1～200 μ mが好ましく、特に1～100 μ mが好ましい。

[0130] 粘着層の露出面に対しては、実用に供するまでの間、その汚染防止などを目的にセパレータが仮着されてカバーされる。これにより、通例の取扱状態で粘着層に接触することを防止できる。セパレータとしては、上記厚み条件を除き、例えばプラスチックフィルム、ゴムシート、紙、布、不織布、ネット、発泡シートや金属箔、それらのラミネート体などの適宜な薄葉体を、必要に応じシリコン系や長鎖アルキル系、フッ素系や硫化モリブデンなどの適宜な剥離剤でコート処理したものなどの、従来に準じた適宜なものを用いる。

[0131] <画像表示装置>

本発明の偏光フィルムまたは光学フィルムは液晶表示装置などの各種装置の形成などに好ましく用いることができる。液晶表示装置の形成は、従来に準じて行いうる。すなわち液晶表示装置は一般に、液晶セルと偏光フィルムまたは光学フィルム、および必要に応じての照明システムなどの構成部品を適宜に組立てて駆動回路を組込むことなどにより形成されるが、本発明においては本発明による偏光フィルムまたは光学フィルムを用いる点を除いて特に限定はなく、従来に準じうる。液晶セルについても、例えばTN型やSTN型、 π 型などの任意なタイプのものを用いうる。

[0132] 液晶セルの片側または両側に偏光フィルムまたは光学フィルムを配置した液晶表示装置や、照明システムにバックライトあるいは反射板を用いたものなどの適宜な液晶表示装置を形成することができる。その場合、本発明による偏光フィルムまたは光学フィルムは液晶セルの片側または両側に設置することができる。両側に偏光フィルムまたは光学フィルムを設ける場合、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。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、

保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層または2層以上配置することができる。

実施例

[0133] 以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明の実施形態はこれらに限定されない。

[0134] <偏光子の作製>

平均重合度2400、ケン化度99.9モル%の厚み45 μm のポリビニルアルコールフィルムを、30℃の温水中に60秒間浸漬し膨潤させた。次いで、ヨウ素／ヨウ化カリウム（重量比＝0.5／8）の濃度0.3%の水溶液に浸漬し、3.5倍まで延伸させながらフィルムを染色した。その後、65℃のホウ酸エステル水溶液中で、トータルの延伸倍率が6倍となるように延伸を行った。延伸後に、40℃のオーブンにて3分間乾燥を行い、ポリビニルアルコール系偏光子（厚み18 μm ）を得た。

[0135] <透明保護フィルム>

保護フィルムA：特開2010-284840号公報の製造例1に記載のイミド化MS樹脂100重量部およびトリアジン系紫外線吸収剤（アデカ社製、商品名：T-712）0.62重量部を、2軸混練機にて220℃にて混合し、樹脂ペレットを作製した。得られた樹脂ペレットを、100.5kPa、100℃で12時間乾燥させ、単軸の押出機にてダイス温度270℃でTダイから押出してフィルム状に成形した（厚み160 μm ）。さらに当該フィルムを、その搬送方向に150℃の雰囲気下に延伸し（厚み80 μm ）、次いで水性ウレタン樹脂を含む易接着剤を塗布した後フィルム搬送方向と直交する方向に150℃の雰囲気下に延伸して、厚み40 μm （透湿度58g/m²/24h）の透明保護フィルムAを得た。

保護フィルムB：厚み55 μm の環状ポリオレフィンフィルム（日本ゼオン社製：ZEONOR，透湿度11g/m²/24h）にコロナ処理を施したものを使用した。

[0136] <透明保護フィルムの透湿度>

透湿度の測定は、J I S Z 0 2 0 8の透湿度試験（カップ法）に準じて測定した。直径60mmに切断したサンプルを約15gの塩化カルシウムを入れた透湿カップにセットし、温度40℃、湿度90% R. H. の恒温機に入れ、24時間放置した前後の塩化カルシウムの重量増加を測定することで透湿度（ $\text{g} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ ）を求めた。

[0137] <活性エネルギー線>

活性エネルギー線として、可視光線（ガリウム封入メタルハライドランプ）照射装置：Fusion UV Systems, Inc社製Light HAMMER10 バルブ：Vバルブ ピーク照度：1600mW/cm²、積算照射量1000/mJ/cm²（波長380～440nm）を使用した。なお、可視光線の照度は、Solatell社製Solar-Checkシステムを使用して測定した。

[0138] 実施例1～5および比較例1

（硬化性樹脂組成物の調製）

表1に記載の配合表に従い、各成分を混合して1時間攪拌し、実施例1～5および比較例1に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0139] （偏光フィルムの作製）

上記保護フィルムAと保護フィルムBの貼合面に、実施例1～5または比較例1に係る硬化性樹脂組成物を、MCDコーター（富士機械社製）（セル形状：ハニカム、グラビアロール線数：1000本/inch、回転速度140%/対ライン速）を用いて、0.7μmの厚みになるように塗布し、偏光子の両面にロール機で貼り合わせた。その後、上記可視光線を両面に照射して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させた後、70℃で3分間熱風乾燥して、偏光子の両側に保護フィルムを有する偏光フィルムを得た。貼り合わせのライン速度は25m/minで行った。

[0140] 上記実施例および比較例で得られた、偏光フィルムについて以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0141] <接着力>

各例で得られた偏光フィルムを偏光子の延伸方向と平行に200mm、直行方向に20mmの大きさに切り出し、透明保護フィルムと偏光子との間にカッターナイフで切り込みを入れ、偏光フィルムをガラス板に貼り合わせた。テンシロンにより、90度方向に透明保護フィルムと偏光子とを剥離速度10m/minで剥離し、その剥離強度を測定した。また、剥離後の剥離面の赤外吸収スペクトルをATR法によって測定し、剥離界面を下記の基準に基づき評価した。

A：透明保護フィルムの凝集破壊

B：透明保護フィルム／接着剤層間の界面剥離

C：接着剤層／偏光子間の界面剥離

D：偏光子の凝集破壊

上記基準において、AおよびDは、接着力がフィルムの凝集力以上であるため、接着力が非常に優れることを意味する。一方、BおよびCは、透明保護フィルム／接着剤層（接着剤層／偏光子）界面の接着力が不足している（接着力が劣る）ことを意味する。これらを勘案して、AまたはDである場合の接着力を○、A・B（「透明保護フィルムの凝集破壊」と「透明保護フィルム／接着剤層間の界面剥離」とが同時に発生）あるいはA・C（「透明保護フィルムの凝集破壊」と「接着剤層／偏光子間の界面剥離」とが同時に発生）である場合の接着力を△、BまたはCである場合の接着力を×とする。

[0142] <温水浸漬剥離試験>

各例で得られた偏光フィルムを偏光子の延伸方向と平行に200mm、直行方向に20mmの大きさに切り出した。当該偏光フィルムを60℃の温水に6時間浸漬した後に取り出し乾いた布で拭き取った後、保護フィルムと偏光子との間にカッターナイフで切り込みを入れ、偏光フィルムをガラス板に貼り合わせた。純水中から取り出してから評価までを1分以内に行った。以後は、上記<接着力>と同様の評価を行った。

[0143]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
硬化性樹脂組成物	化合物A	ジメチルアミノフェニルボロン酸	3	0	0	0	0
		インプロポキシフェニルボロン酸	0	3	0	0	0
		ヒドロキシメチルフェニルボロン酸	0	0	3	0	0
		メチルカプトフェニルボロン酸	0	0	0	3	0
		メキシメチルフェニルボロン酸	0	0	0	0	3
		KAYACURE DETX-S	2	2	2	2	2
	ラジカル重合開始剤B	ヒドロキシエチルアクリルアミド	10	10	10	10	10
		アクリロイルモルフォリン	30	30	30	30	30
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	52	52	52	52	55
	重合開始剤	IRGACURE 907	3	3	3	3	3
評価	粘度 [mPa/s]		16	16	16	16	16
	接着力 (保護フィルムA)	剥離力	4.5N	4.1N	4.4N	4.5N	4.4N
		剥離界面	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)
	接着力 (保護フィルムB)	剥離力	4.0N	3.6N	4.6N	3.8N	3.5N
		剥離界面	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)
	温水浸漬剥離試験 (保護フィルムA)	剥離力	3.1N	2.8N	3.0N	2.7N	2.5N
		剥離界面	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	×(C)
	温水浸漬剥離試験 (保護フィルムB)	剥離力	3.0N	2.9N	2.6N	2.4N	2.3N
		剥離界面	○(A)	○(A)	○(A)	○(A)	×(C)

[0144] 表1中、使用した化合物を以下に示す。

(化合物A)

ジメチルアミノフェニルボロン酸 (純正化学社製)

イソプロポキシフェニルボロン酸（純正化学社製）

ヒドロキシメチルフェニルボロン酸（純正化学社製）

メルカプトフェニルボロン酸（純正化学社製）

メトキシメチルフェニルボロン酸（純正化学社製）

（ラジカル重合開始剤B）

KAYACURE DETX-S（日本化薬社製）

（ラジカル重合性化合物C）

ヒドロキシエチルアクリルアミド（興人社製「HEAA」）（一般式（2）記載の化合物）

アクリロイルモルフォリン（興人社製「ACMO」）（一般式（2）記載の化合物）

1, 9-ノナンジオールジアクリレート（共栄社化学社製「ライトアクリレート1、9ND-A」）

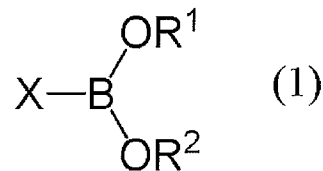
（重合開始剤）

IRGACURE 907（BASF社製）

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：

[化1]



で表される化合物 A（ただし、X は水素供与体基を含む官能基であり、R¹ および R² はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい、脂肪族炭化水素基、アリール基、またはヘテロ環基を表す）、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤 B、およびラジカル重合性化合物 C を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記化合物 A が有する X が、メルカプト基、アミノ基、活性メチレン基、ベンジル基、水酸基、およびエーテル結合を有する有機基からなる群より選択される少なくとも 1 種の水素供与体基を有する官能基である請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

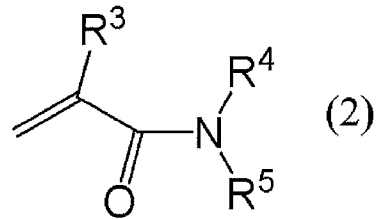
[請求項3] 前記化合物 A が有する R¹ および R² がいずれも水素原子である請求項 1 または 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記ラジカル重合開始剤 B が、チオキサントン系光重合開始剤およびベンゾフェノン系光重合開始剤からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記ラジカル重合性化合物 C が、エチレン性不飽和二重結合基を含有する化合物である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記ラジカル重合性化合物 C が、下記一般式（２）：

[化2]



で表される化合物（ただし、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基または環状エーテル基であって、 R^4 および R^5 は環状複素環を形成してもよい）を含有する請求項1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 偏光子と基材とを接着させるための接着剤樹脂組成物であって、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含有する接着剤樹脂組成物。

[請求項8] 偏光子の少なくとも一方の面に、請求項7に記載の接着剤樹脂組成物を硬化して得られた接着剤層を備える偏光フィルム。

[請求項9] 前記接着剤層を介して、前記偏光子の少なくとも一方の面に透明保護フィルムが設けられた請求項8に記載の偏光フィルム。

[請求項10] 請求項8または9に記載の偏光フィルムが、少なくとも1枚積層されていることを特徴とする光学フィルム。

[請求項11] 請求項8または9に記載の偏光フィルム、または請求項9に記載の光学フィルムが用いられていることを特徴とする画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/38(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F20/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, 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)

C08F2/38-2/50, C08F20/00, C09J4/00-4/06, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X A	WO 2015/182704 A1 (Fujifilm Corp.), 03 December 2015 (03.12.2015), claims; paragraphs [0029], [0036], [0101] to [0103] & JP 2015-227947 A & KR 10-2016-0148653 A & CN 106461845 A	1-5 6-11
X	JP 7-25918 A (Kuraray Co., Ltd.), 27 January 1995 (27.01.1995), claims; paragraphs [0003], [0026], [0030], [0032] & US 5571871 A claims; column 1, lines 25 to 37; column 6, line 38 to column 7, line 29 & EP 616010 A2	1-3, 5-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April 2017 (07.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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/JP2017/002529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2016/143885 A1 (Nitto Denko Corp.), 15 September 2016 (15.09.2016), claims; paragraphs [0025], [0046] to [0056]; examples & JP 2016-170412 A & TW 201641633 A	1-11
A	WO 2015/053359 A1 (Fujifilm Corp.), 16 April 2015 (16.04.2015), claims; paragraphs [0024] to [0028]; examples & US 2016/0223719 A1 claims; paragraph [0062]; examples & CN 105612442 A & KR 10-2016-0056911 A & TW 201520043 A	1-11
A	JP 2008-225281 A (Fujifilm Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; paragraphs [0023] to [0032], [0068]; examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/38(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F20/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, 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. C08F2/38-2/50, C08F20/00, C09J4/00-4/06, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X A	WO 2015/182704 A1 (富士フイルム株式会社) 2015. 12. 03, 請求の範囲, [0029], [0036], [0101]-[0103] & JP 2015-227947 A & KR 10-2016-0148653 A & CN 106461845 A	1-5 6-11
X	JP 7-25918 A (株式会社クラレ) 1995. 01. 27, 特許請求の範囲, [0003], [0026], [0030], [0032] & US 5571871 A, 特許請求の範囲, 第1欄 25-37行, 第6欄 38行-第7欄 29行 & EP 616010 A2	1-3, 5-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

07. 04. 2017

国際調査報告の発送日

18. 04. 2017

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)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
PX	WO 2016/143885 A1 (日東電工株式会社) 2016. 09. 15, 請求の範囲, [0025], [0046]-[0056], 実施例 & JP 2016-170412 A & TW 201641633 A	1-11
A	WO 2015/053359 A1 (富士フイルム株式会社) 2015. 04. 16, 請求の範囲, [0024]-[0028], 実施例 & US 2016/0223719 A1, 特許請求の範囲, [0062], 実施例 & CN 105612442 A & KR 10-2016-0056911 A & TW 201520043 A	1-11
A	JP 2008-225281 A (富士フイルム株式会社) 2008. 09. 25, 特許請求の範囲, [0023]-[0032], [0068], 実施例 (ファミリーなし)	1-11