(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5782722号
(P5782722)
(45)発行日　平成27年9月24日(2015.9.24)　(24)登録日　平成27年7月31日(2015.7.31)

(51)Int.Cl.　F I
G02B 5/30 (2006.01)　G02B 5/30

請求項の数 3　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願2011-14818(P2011-14818)
(22)出願日　平成23年1月27日(2011.1.27)
(65)公開番号　特開2012-155165(P2012-155165A)
(43)公開日　平成24年8月16日(2012.8.16)
審査請求日　平成25年12月24日(2013.12.24)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100113000
弁理士　中山　亨
(74)代理人　100151909
弁理士　坂元　徹
(72)発明者　藤長　将司
愛媛県新居浜市大江町１番１号　住友化学株式会社内

審査官　素川　慎司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】偏光板及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリビニルアルコール系樹脂に二色性色素が吸着配向している偏光フィルムに、接着剤を介してシクロオレフィン系樹脂フィルムを貼合し、偏光板を製造する方法であって、
前記シクロオレフィン系樹脂フィルムの表面に、前記シクロオレフィン系樹脂フィルムと同種の樹脂の溶剤溶液を塗工してプライマー層を形成し、次いでそのプライマー層が形成された面を、前記接着剤を介して前記偏光フィルムに貼合することを特徴とする偏光板の製造方法。
【請求項２】
前記プライマー層が形成されたシクロオレフィン系樹脂フィルムを前記偏光フィルムの一方の面に前記接着剤を介して貼合し、前記偏光フィルムの他方の面には、接着剤を介して熱可塑性樹脂からなる保護フィルムを貼合する請求項1に記載の製造方法。
【請求項３】
前記プライマー層が形成されたシクロオレフィン系樹脂フィルムを前記偏光フィルムの一方の面に貼合するための接着剤と、前記熱可塑性樹脂からなる保護フィルムを前記偏光フィルムの他方の面に貼合するための接着剤とが同種のものであり、
前記偏光フィルムの一方の面への前記シクロオレフィン系樹脂フィルムの貼合と、前記偏光フィルムの他方の面への前記熱可塑性樹脂からなる保護フィルムの貼合とが同時に行われる請求項2に記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂からなる偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとが接着剤を介して貼合されている偏光板、及びその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
偏光板は通常、二色性色素が吸着配向しているポリビニルアルコール系樹脂からなる偏光フィルムの片面又は両面に接着剤を介して、透明樹脂フィルム、例えば、トリアセチルセルロースに代表される酢酸セルロース系のフィルムを積層した構成となっている。これを、必要により光学補償フィルム、位相差フィルムなど、他の光学フィルムを介して、液晶セルに粘着剤で貼り合わせ、液晶表示装置の構成部品となる。
【０００３】
液晶表示装置は、液晶テレビ、液晶モニター、パーソナルコンピュータなど、薄型の表示画面として、用途が急拡大している。特に液晶テレビの市場拡大は著しく、また低コスト化の要求も非常に強い。液晶テレビ用の偏光板は従来から、ポリビニルアルコール系樹脂からなる偏光フィルムの両面にトリアセチルセルロースフィルムを水系接着剤で積層したものが主流であり、その偏光板の片面に粘着剤を介して位相差フィルムが積層されていた。偏光板に積層される位相差フィルムには、ポリカーボネート系樹脂フィルムの延伸加工品やシクロオレフィン系樹脂フィルムの延伸加工品などが使用されているが、液晶テレビ用には、高温における位相差ムラの非常に少ないシクロオレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムが多用されている。偏光板と延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムとの貼合品については、生産性の向上や製品コストの低減のため、構成する部品点数を減らしたり製造プロセスを簡略化したりする改良が進められている。例えば、特許第 3807511号公報（特許文献１）には、位相差機能を有するシクロオレフィン系（ノルボルネン系）樹脂フィルム／偏光フィルム／トリアセチルセルロースフィルムの積層構成が開示されている。
【０００４】
また、特開 2005-70140 号公報（特許文献２）、特許第 4432487号公報（特許文献３）及び特開 2005-208456号公報（特許文献４）には、ポリビニルアルコール系偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとをウレタン系の水系接着剤で接合することが記載されている。一方、特許第 4306270号公報（特許文献５）には、ポリビニルアルコール系偏光フィルムに、シクロオレフィン系樹脂フィルムをはじめとする透湿度の低い保護フィルムを貼合する際、エポキシ化合物を含む活性エネルギー線硬化性接着剤を用いることが記載されている。
【０００５】
しかしながら、ポリビニルアルコール系偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとの貼合に水系接着剤を用いた場合、両者の接着力が必ずしも十分でなく、例えば、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとの界面で剥離してしまうことがあった。そのため、偏光板を液晶セル上に配置した後、偏光板の不良などのために再取り付けする作業（リワークと呼ばれる）が必要となった場合に、偏光板と液晶セルとを接着する粘着剤の粘着力に比べ、偏光板の積層構造内における接着力（例えば、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとの間の接着力）が相対的に小さくなり、偏光板を取り外したガラスセル上に、シクロオレフィン系樹脂のみが残ってしまい、液晶セルを再利用できなくなることがあるという問題があった。
【０００６】
さらに、特開 2006-171707号公報（特許文献６）には、水系接着剤を用いた場合でも、ポリビニルアルコール系偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとを強固に接着できるようにするため、シクロオレフィン系樹脂フィルム上に、反応性官能基を有するシラン化合物を含む易接着層を形成し、そこに接着剤を介してポリビニルアルコール系偏光

フィルムを貼合することが記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特許第３８０７５１１号公報（特開平８－４３８１２号公報）
【特許文献２】特開２００５－７０１４０号公報
【特許文献３】特許第４４３２４８７号公報（特開２００５－１８１８１７号公報）
【特許文献４】特開２００５－２０８４５６号公報
【特許文献５】特許第４３０６２７０号公報（特開２００４－２４５９２５号公報）
【特許文献６】特開２００６－１７１７０７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明の目的は、ポリビニルアルコール系樹脂からなる偏光フィルムに、接着剤を介してシクロオレフィン系樹脂フィルムが貼合されている偏光板において、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとの間の接着力を高めることにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
すなわち本発明によれば、ポリビニルアルコール系樹脂に二色性色素が吸着配向している偏光フィルムと、その表面に積層されたシクロオレフィン系樹脂フィルムとを備え、両者の界面にはシクロオレフィン系樹脂フィルム側から順に、シクロオレフィン系樹脂からなるプライマー層、及び接着剤層が介在する偏光板が提供される。
【００１０】
この偏光板は、上記のシクロオレフィン系樹脂フィルムが、偏光フィルムの一方の面に上記のプライマー層及び接着剤層を介して積層されており、偏光フィルムの他方の面には接着剤層を介して熱可塑性樹脂からなる保護フィルムが積層されている構成とすることができる。これらの偏光板において、プライマー層は、その厚みが１μｍ以下であることが好ましい。
【００１１】
また本発明によれば、ポリビニルアルコール系樹脂に二色性色素が吸着配向している偏光フィルムに、接着剤を介してシクロオレフィン系樹脂フィルムを貼合し、偏光板を製造する方法であって、そのシクロオレフィン系樹脂フィルムの表面に、シクロオレフィン系樹脂の溶剤溶液を塗工してプライマー層を形成し、次いでそのプライマー層が形成された面を、接着剤を介して偏光フィルムに貼合する偏光板の製造方法も提供される。
【００１２】
この製造方法において、プライマー層が形成されたシクロオレフィン系樹脂フィルムを偏光フィルムの一方の面に接着剤を介して貼合し、偏光フィルムの他方の面には、接着剤を介して熱可塑性樹脂からなる保護フィルムを貼合することができる。また、上記のプライマー層が形成されたシクロオレフィン系樹脂フィルムを偏光フィルムの一方の面に貼合するための接着剤と、熱可塑性樹脂からなる保護フィルムを偏光フィルムの他方の面に貼合するための接着剤は、同種のものとすることができ、この場合は、偏光フィルムの一方の面へのシクロオレフィン系樹脂フィルムの貼合と、偏光フィルムの他方の面への熱可塑性樹脂からなる保護フィルムの貼合とを同時に行うことができる。
【発明の効果】
【００１３】
本発明の偏光板は、ポリビニルアルコール系樹脂に二色性色素が吸着配向している偏光フィルム／接着剤層／シクロオレフィン系樹脂からなるプライマー層／シクロオレフィン系樹脂フィルムの順に積層された層構成を有し、特にそのプライマー層の存在によって、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとの接着力が高められたものとなる。また本発明の製造方法によれば、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとの接着

力が高められた偏光板を有利に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】本発明に係る偏光板の基本的な層構成を示す断面模式図である。

【図２】本発明に係る偏光板の好ましい層構成の例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の偏光板は、図１を参照して、ポリビニルアルコール系樹脂に二色性色素が吸着配向している偏光フィルム１に、シクロオレフィン系樹脂フィルム３が積層されたものである。そして両者の界面には、シクロオレフィン系樹脂フィルム３側から順に、シクロオレフィン系樹脂からなるプライマー層４及び接着剤層８が介在する。シクロオレフィン系樹脂フィルム３は、偏光フィルム１の少なくとも一方の面に貼合すればよく、もちろん偏光フィルム１の両面に貼合してもよい。偏光フィルム１の片面にシクロオレフィン系樹脂フィルム３を貼合した場合は、図２に示すとおり、その反対面に、別の熱可塑性樹脂からなる保護フィルム６を、やはり接着剤層９を介して貼合するのが好ましい。まず、本発明に係る偏光板の各構成部材について説明する。

【００１６】

［偏光フィルム］

本発明に用いられる偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂に二色性色素が吸着配向しているものである。二色性色素の吸着前、吸着中、又は吸着後に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸することにより、その二色性色素を延伸方向に配向させることができる。ポリビニルアルコール系樹脂は、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することにより得られる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルの他、酢酸ビニルとこれに共重合可能な他の単量体との共重合体、例えばエチレン－酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。酢酸ビニルと共重合可能な他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、上記エチレンをはじめとするオレフィン類、ビニルエーテル類、アンモニウム基を有するアクリルアミド類などが挙げられる。

【００１７】

ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常８５モル％～１００モル％であり、好ましくは９８モル％以上である。ポリビニルアルコール系樹脂は変性されていてもよく、例えば、アルデヒド類で変性されたポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなども使用し得る。また、ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、通常１,０００～１０,０００の範囲内、好ましくは１,５００～５,０００の範囲内である。

【００１８】

かかるポリビニルアルコール系樹脂を製膜したものが、偏光フィルムの原反フィルムとして用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂を製膜する方法は、特に限定されるものでなく、従来公知の適宜の方法で製膜することができる。ポリビニルアルコール系樹脂からなる原反フィルムの膜厚は特に限定されないが、例えば１０μm～１５０μm程度である。

【００１９】

偏光フィルムは、通常、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性色素で染色してその二色性色素を吸着させる工程（染色処理工程）、二色性色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ホウ酸水溶液で処理する工程（ホウ酸処理工程）、及び、このホウ酸水溶液による処理後に水洗する工程（水洗処理工程）を経て、製造される。

【００２０】

また、偏光フィルムの製造に際し、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは一軸延伸されるが、この一軸延伸は、染色処理工程の前に行ってもよいし、染色処理工程中に行ってもよいし、染色処理工程の後で行ってもよい。一軸延伸を染色処理工程の後で行う場合には、この一軸延伸は、ホウ酸処理工程の前に行ってもよいし、ホウ酸処理工程中に行ってもよい。もちろん、これら複数の段階で一軸延伸を行うことも可能である。一軸延伸は、

周速の異なる離間したロール間を通すことにより行ってもよいし、熱ロールで挟む方式で行ってもよい。また、大気中で延伸を行う乾式延伸であってもよいし、溶剤にて膨潤させた状態で延伸を行う湿式延伸であってもよい。延伸倍率は、通常３倍～８倍程度である。

【００２１】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの二色性色素による染色は、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性色素を含有する水溶液に浸漬することによって行われる。二色性色素としては、例えば、ヨウ素や二色性有機染料などが用いられる。二色性有機染料には、例えば、 C.I. DIRECT RED 39 などのジスアゾ化合物からなる二色性直接染料、トリスアゾ、テトラキスアゾなどの化合物からなる二色性直接染料が包含される。なお、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、染色処理の前に水への浸漬処理を施しておくことが好ましい。

【００２２】

二色性色素としてヨウ素を用いる場合は、通常、ヨウ素及びヨウ化カリウムを含有する水溶液に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬して染色する方法が採用される。この水溶液におけるヨウ素の含有量は、水１００重量部あたり、通常 ０.０１重量部～１重量部であり、ヨウ化カリウムの含有量は、水１００重量部あたり、通常 ０.５重量部～２０重量部である。二色性色素としてヨウ素を用いる場合、染色に供される水溶液の温度は、通常２０℃～４０℃であり、またこの水溶液への浸漬時間（染色時間）は、通常２０秒間～１,８００秒間である。

【００２３】

一方、二色性色素として二色性有機染料を用いる場合は、通常、水溶性の二色性有機染料を含む水溶液に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬して染色する方法が採用される。この水溶液における二色性有機染料の含有量は、水１００重量部あたり、通常１×１０$^{-4}$重量部～１０重量部、好ましくは１×１０$^{-3}$重量部～１重量部であり、さらに好ましくは１×１０$^{-3}$重量部～１×１０$^{-2}$重量部である。この水溶液は、硫酸ナトリウムなどの無機塩を染色助剤として含有していてもよい。二色性色素として二色性有機染料を用いる場合、染色に供される染料水溶液の温度は、通常２０℃～８０℃であり、また、この水溶液への浸漬時間（染色時間）は、通常１０秒間～１,８００秒間である。

【００２４】

ホウ酸処理工程は、二色性色素により染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸含有水溶液に浸漬することにより行われる。ホウ酸含有水溶液におけるホウ酸の量は、水１００重量部あたり、通常２重量部～１５重量部、好ましくは５重量部～１２重量部である。上述した染色処理工程における二色性色素としてヨウ素を用いた場合には、このホウ酸処理工程で用いるホウ酸含有水溶液は、ヨウ化カリウムを含有することが好ましい。この場合、ホウ酸含有水溶液におけるヨウ化カリウムの含有量は、水１００重量部あたり、通常 ０.１重量部～１５重量部、好ましくは５重量部～１２重量部である。ホウ酸含有水溶液への浸漬時間は、通常 ６０秒間～１,２００秒間、好ましくは１５０秒間～６００秒間、さらに好ましくは２００秒間～４００秒間である。ホウ酸含有水溶液の温度は、通常５０℃以上であり、好ましくは５０℃～８５℃、より好ましくは６０℃～８０℃である。

【００２５】

続く水洗処理工程では、上述したホウ酸処理後のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、例えば水に浸漬することによって水洗処理する。水洗処理における水の温度は、通常５℃～４０℃であり、浸漬時間は、通常１秒間～１２０秒間である。水洗処理後は通常、乾燥処理が施されて、偏光フィルムが得られる。乾燥処理は、例えば熱風乾燥機や遠赤外線ヒータなどを用いて行うことができる。乾燥処理の温度は、通常３０℃～１００℃、好ましくは５０℃～８０℃である。乾燥処理の時間は、通常６０秒間～６００秒間、好ましくは１２０秒間～６００秒間である。

【００２６】

以上のようにして、一軸延伸されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素

が吸着配向している偏光フィルムを作製することができる。この偏光フィルムの厚みは、５μm～４０μm程度とすることができる。

【００２７】

［シクロオレフィン系樹脂フィルム］

本発明では、偏光フィルムの少なくとも一方の面に設ける保護フィルムをシクロオレフィン系樹脂フィルムで構成し、接着剤を介してそのシクロオレフィン系樹脂フィルムを偏光フィルムに貼合する。

【００２８】

シクロオレフィン系樹脂とは、例えば、ノルボルネンや多環ノルボルネン系モノマーのような環状オレフィン（シクロオレフィン）からなるモノマーのユニットを有する熱可塑性の樹脂であり、熱可塑性シクロオレフィン系樹脂とも呼ばれる。このシクロオレフィン系樹脂は、上記シクロオレフィンの開環重合体や２種以上のシクロオレフィンを用いた開環共重合体の水素添加物であってもよく、シクロオレフィンと、鎖状オレフィンや、ビニル基の如き重合性二重結合を有する芳香族化合物などとの付加重合体であってもよい。シクロオレフィン系樹脂には、極性基が導入されていてもよい。

【００２９】

シクロオレフィンと、鎖状オレフィン及び／又はビニル基を有する芳香族化合物との共重合体で保護フィルムを構成する場合、鎖状オレフィンとしては、エチレンやプロピレンなどが用いられ、またビニル基を有する芳香族化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、核アルキル置換スチレンなどが用いられる。このような共重合体においては、シクロオレフィンからなるモノマーのユニットが５０モル％以下であってもよいが、好ましくは１５～５０モル％程度とされる。特に、シクロオレフィンと鎖状オレフィンとビニル基を有する芳香族化合物との三元共重合体を保護フィルムとする場合、シクロオレフィンからなるモノマーのユニットは、上述のとおり比較的少ない量とすることができる。かかる三元共重合体において、鎖状オレフィンからなるモノマーのユニットは、通常５～８０モル％、ビニル基を有する芳香族化合物からなるモノマーのユニットは、通常５～８０モル％である。

【００３０】

シクロオレフィン系樹脂フィルムは、適宜の市販品を用いることができ、例えば、ドイツの TOPAS ADVANCED POLYMERS GmbH にて生産され、日本ではポリプラスチック（株）から販売されている“TOPAS ”、ＪＳＲ（株）から販売されている“アートン”、日本ゼオン（株）から販売されている“ゼオノア”（ZEONOR）及び“ゼオネックス”（ZEONEX）、三井化学（株）から販売されている“アペル”などを挙げることができる。このようなシクロオレフィン系樹脂を製膜してフィルムとするためには、溶剤キャスト法や溶融押出法など、公知の方法が適宜用いられる。また、例えば、積水化学工業（株）から販売されている“エスシーナ”及び“SCA40 ”、日本ゼオン（株）から販売されている“ゼオノアフィルム”、ＪＳＲ（株）から販売されている“アートンフィルム”（以上、いずれも商品名）など、予め製膜されたシクロオレフィン系樹脂製フィルムの市販品を用いてもよい。

【００３１】

シクロオレフィン系樹脂フィルムは、延伸されて位相差が付与されたものであってもよい。延伸は、一軸延伸又は二軸延伸によって行うことができる。この場合の延伸倍率は、通常１.１倍～５倍、好ましくは１.１倍～３倍である。延伸後のシクロオレフィン系樹脂フィルムは、薄いほうが好ましいものの、薄すぎると強度が低下し、加工性に劣る傾向にあり、一方で厚すぎると、透明性が低下したり、偏光板の重量が大きくなったりする傾向にある。このような観点からすると、シクロオレフィン系樹脂フィルムの厚みは、通常５μm～２００μm、好ましくは１０μm～１５０μm、より好ましくは２０μm～１００μmである。

【００３２】

［プライマー層］

偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３の界面には、シクロオレフィン系

樹脂フィルム３側から順に、シクロオレフィン系樹脂からなるプライマー層４及び接着剤層８が介在する。このように、シクロオレフィン系樹脂フィルム３と接着剤層８の間にプライマー層４を介在させることにより、偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３の接着性が向上する。

【００３３】

プライマー層４は、シクロオレフィン系樹脂を含有する樹脂組成物をシクロオレフィン系樹脂フィルム３上に塗工した後、乾燥処理を施すことにより形成することができる。プライマー層４を形成するために用いる樹脂組成物は、シクロオレフィン系樹脂の溶剤溶液であることができる。具体的には、シクロオレフィン系樹脂と、主溶媒としてシクロオレフィン系樹脂が可溶な有機溶剤を含有する樹脂組成物（以下、「プライマー用塗工液」とも称する）が好ましく用いられる。

【００３４】

プライマー用塗工液に含有されるシクロオレフィン系樹脂は、特に限定はされず、上述した各種のシクロオレフィン系樹脂を用いることができるが、一般には、プライマー層４が形成されるシクロオレフィン系樹脂フィルム３と同種の樹脂であることが好ましい。

【００３５】

主溶媒となる有機溶剤は、シクロオレフィン系樹脂を溶解することができるものであれば特に限定されず、例えば、ジクロロメタンやクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素系溶剤、トルエンやキシレンのような芳香族系溶剤、メチルイソブチルケトンやシクロヘキサノンのようなケトン系溶剤、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル系溶剤、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、及びシクロヘキサンのような炭化水素系溶剤、イソプロパノールやｎ－ブタノールのようなアルコール系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチルのようなエステル系溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３６】

プライマー用塗工液は、シクロオレフィン系樹脂を含有するほか、各種の添加物を含有してもよい。使用しうる添加物の例を挙げると、フェノール系安定剤、フォスファイト系安定剤、アミン系安定剤、アミド系安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、沈降防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、及び光安定剤のような各種安定剤；揺変剤、増粘剤、消泡剤、表面調整剤、耐候剤、顔料分散剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、難燃剤、油剤、及び染料のような各種性能調整剤；酸化チタン（ルチル型）及び酸化亜鉛のような遷移金属化合物やカーボンブラックなどからなる顔料；ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、ガラスフレーク、硫酸バリウム、クレー、カオリン、微粉末シリカ、マイカ、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、及び珪藻土のような充填剤などがある。

【００３７】

プライマー層４の厚みは、プライマー層が介在すればよく、その下限に特別な制限はないが、厚すぎると、シクロオレフィン系樹脂フィルム３によってもたらされるべき位相差に変化が生じてしまい、また偏光板の薄型軽量化の効果が小さくなる。そこで、プライマー層４の厚みは、５μm以下であることが好ましく、さらには２μm以下、とりわけ１μm以下であることが一層好ましい。プライマー用塗工液の塗工及びその後の乾燥によって得られるプライマー層４の厚みは、塗工法の選択、塗工に用いるコーターの選択、プライマー用塗工液の濃度の選択などにより、調整できる。

【００３８】

偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３を貼着するための接着剤層４は、以下に詳述されるような接着剤を用いて形成される。接着剤を用いてこれらのフィルムを貼着する際、接着性を向上させるために、偏光フィルム１の接着面及び／又はそれに貼合されるシクロオレフィン系樹脂フィルム３上に形成されたプライマー層４に、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、フレーム（火炎）処理、ケン化処理などの表面処理を

適宜施してもよい。以下、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムとの貼着に用いられる接着剤について説明する。

【００３９】

［接着剤］

偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３との貼着には、接着剤が用いられる。この際、シクロオレフィン系樹脂フィルム３側から順に、シクロオレフィン系樹脂からなるプライマー層４、接着剤層８、偏光フィルム１となるように積層する。このために用いる接着剤は、偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３又はその上に形成されたプライマー層４の両者に対して接着力を発現するものであればよく、例えば、接着剤成分を水に溶解又は分散させた水系の接着剤や、活性エネルギー線硬化性化合物を含有する硬化性接着剤が挙げられる。偏光フィルムの表面が親水性であることを考慮すると、接着剤成分を水に溶解又は分散させた水系の接着剤が好ましい。水系接着剤は、硬化後の接着剤層を薄くできる観点からも好ましい。水系接着剤の主成分となる接着剤成分には、ポリビニルアルコール系樹脂やウレタン樹脂などがある。

【００４０】

水系接着剤の主成分としてポリビニルアルコール系樹脂を用いる場合、そのポリビニルアルコール系樹脂は、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することにより得られる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルの他、酢酸ビニルとそれに共重合可能な他の単量体との共重合体などが例示される。酢酸ビニルに共重合される他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、アンモニウム基を有するアクリルアミド類などが挙げられる。接着剤に用いるポリビニルアルコール系樹脂は、適度の重合度を有していることが好ましい。例えば、４重量％濃度のポリビニルアルコール系樹脂水溶液としたとき、２５℃において、４mPa・sec～５０mPa・secの範囲内、さらには６mPa・sec～３０mPa・secの範囲内の粘度を示すようにすることが好ましい。

【００４１】

接着剤に用いるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、特に制限されないが、一般には８０モル％以上であることが好ましく、さらには９０モル％以上であることがより好ましい。接着剤に用いるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度が低いと、得られる接着剤層の耐水性が不十分になりやすい傾向にある。

【００４２】

接着剤には、変性されたポリビニルアルコール系樹脂が好ましく用いられる。好適な変性ポリビニルアルコール系樹脂として、アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコール系樹脂、アニオン変性されたポリビニルアルコール系樹脂、カチオン変性されたポリビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。このような変性されたポリビニルアルコール系樹脂を用いれば、接着剤層の耐水性を向上させる効果が得られやすい。

【００４３】

アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコール系樹脂は、ポリビニルアルコール骨格を構成する水酸基のほかに、アセトアセチル基（CH_3COCH_2CO-）を有するものであり、その他の基、例えばアセチル基などを有していてもよい。このアセトアセチル基は、典型的にはポリビニルアルコールを構成する水酸基の水素原子が置換された状態で存在する。アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、ポリビニルアルコールをジケテンと反応させる方法により、製造することができる。アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコール系樹脂は、反応性の高い官能基であるアセトアセチル基を有することから、接着剤層の耐久性を向上させるうえで好ましい。

【００４４】

アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコール系樹脂におけるアセトアセチル基の含有量は、０.１モル％以上であれば特に制限はない。ここでいうアセトアセチル基の含有量とは、ポリビニルアルコール系樹脂における水酸基、アセトアセチル基、及びその他のエステル基（アセチル基など）の合計量に対するアセトアセチル基のモル分率を％で表

示した値であり、「アセトアセチル化度」と呼ぶことがある。ポリビニルアルコール系樹脂におけるアセトアセチル化度が ０．１モル％を下回ると、接着剤層の耐水性を向上させる効果が必ずしも十分でなくなる。ポリビニルアルコール系樹脂におけるアセトアセチル化度は、 ０．１モル％～４０モル％程度、さらには１モル％～２０モル％、とりわけ２モル％～７モル％であることが好ましい。アセトアセチル化度が４０モル％を超えると、耐水性の向上効果が小さくなる。

【００４５】

アニオン変性されたポリビニルアルコール系樹脂は、ポリビニルアルコール骨格を構成する水酸基のほかに、アニオン性基、典型的にはカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）又はその塩を含有するものであり、そのほかの基、例えばアセチル基などを有していてもよい。アニオン変性されたポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、アニオン性基（典型的にはカルボキシル基）を有する不飽和単量体を酢酸ビニルに共重合させ、次いでケン化する方法により、製造することができる。一方、カチオン変性されたポリビニルアルコール系樹脂は、ポリビニルアルコール骨格を構成する水酸基のほかに、カチオン性基、典型的には３級アミノ基又は４級アンモニウム基を含有するものであり、そのほかの基、例えばアセチル基などを有していてもよい。カチオン変性されたポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、カチオン性基（典型的には３級アミノ基又は４級アンモニウム基）を有する不飽和単量体を酢酸ビニルに共重合させ、次いでケン化する方法により、製造することができる。

【００４６】

本発明に用いられる接着剤はもちろん、上述した変性ポリビニルアルコール系樹脂を２種以上含むものであってもよく、また、未変性のポリビニルアルコール系樹脂（具体的には、ポリ酢酸ビニルの完全又は部分ケン化物）及び上述した変性ポリビニルアルコール系樹脂の両方を含むものであってもよい。

【００４７】

接着剤を構成するポリビニルアルコール系樹脂は、市販品の中から適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、高いケン化度を有するポリビニルアルコールであって、（株）クラレから販売されている“PVA-117H”や、日本合成化学工業（株）から販売されている“ゴーセノール NH-20”、アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコールであって、日本合成化学工業（株）から販売されている“ゴーセファイマーＺ”シリーズ、アニオン変性されたポリビニルアルコールであって、（株）クラレから販売されている“KL-318”及び“KM-118”や、日本合成化学工業（株）から販売されている“ゴーセナール T-330”、カチオン変性されたポリビニルアルコールであって、（株）クラレから販売されている“CM-318”や、日本合成化学工業（株）から販売されている“ゴーセファイマー K-210”などを挙げることができる。

【００４８】

接着剤におけるポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、特に制限されないが、水溶液の形で用いるので、水１００重量部に対し、ポリビニルアルコール系樹脂が１重量部～２０重量部の範囲内となるようにするのが好ましく、なかでも１重量部～１５重量部、さらには１重量部～１０重量部、とりわけ２重量部～１０重量部の範囲内となるようにするのがより好ましい。水溶液におけるポリビニルアルコール系樹脂の濃度が小さすぎると、接着性が低下しやすい傾向にあり、一方でその濃度が大きすぎると、得られる偏光板の光学特性が低下しやすい傾向にある。この接着剤に用いられる水は、純水、超純水、水道水などであることができ、特に制限されないが、形成される接着剤層の均一性及び透明性を保持する観点からは、純水又は超純水が好ましい。また、メタノールやエタノール等のアルコールを接着剤水溶液に加えることもできる。

【００４９】

ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする水系接着剤には、架橋剤を含有させることができる。架橋剤は、ポリビニルアルコール系樹脂に対して反応性を有する官能基を有する化合物であればよく、従来からポリビニルアルコール系接着剤において用いられているものを特に制限なく使用できる。架橋剤となりうる化合物を官能基別に掲げると、イソシ

アナト基（－ＮＣＯ）を分子内に少なくとも２個有するイソシアネート化合物；エポキシ基（橋かけの－Ｏ－）を分子内に少なくとも２個有するエポキシ化合物；モノ－又はジ－アルデヒド類；有機チタン化合物；マグネシウム、カルシウム、鉄、ニッケル、亜鉛、及びアルミニウムの如き二価又は三価金属の無機塩；グリオキシル酸の金属塩；メチロールメラミンなどがある。

【００５０】

架橋剤となるイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとのアダクト体、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、これらのケトオキシムブロック物又はフェノールブロック物などが挙げられる。

【００５１】

架橋剤となるエポキシ化合物の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンのジ－又はトリ－グリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン、ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸との反応物であるポリアミドポリアミンにエピクロロヒドリンを反応させて得られる水溶性のポリアミドエポキシ樹脂などが挙げられる。

【００５２】

架橋剤となるモノアルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドなどが挙げられ、ジアルデヒド類の具体例としては、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、マレインジアルデヒド、フタルジアルデヒドなどが挙げられる。

【００５３】

架橋剤となる有機チタン化合物は、マツモトファインケミカル（株）から各種のものが販売されている。同社の有機チタン化合物に係るホームページ（インターネット <URL：http://www.m-chem.co.jp/products/products1.html>、平成２３年０１月２５日検索）から、本発明に好適に用いられる水溶性有機チタン化合物を、その示性式、同社がいう化学名、同社の商品名の順に掲げると、次のようなものがある。

【００５４】

$[(CH_3)_2CHO]_2Ti[OCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2]_2$ ：同社がいう化学名「チタンジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）」、同社の商品名“オルガチックス TC-400”、

$(HO)_2Ti[OCH(CH_3)COO^-]_2(NH_4^+)_2$：同社がいう化学名「チタンラクテートアンモニウム塩、同社の商品名“オルガチックス TC-300”、

$(HO)_2Ti[OCH(CH_3)COOH]_2$ ：同社がいう化学名「チタンラクテート」、同社の商品名“オルガチックス TC-310”及び“オルガチックス TC-315”。

【００５５】

また、グリオキシル酸の金属塩は、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であるのが好ましく、例えば、グリオキシル酸ナトリウム、グリオキシル酸カリウム、グリオキシル酸マグネシウム、グリオキシル酸カルシウムなどが挙げられる。

【００５６】

これらの架橋剤のなかでも、上述した水溶性のポリアミドエポキシ樹脂をはじめとするエポキシ化合物や、アルデヒド類、メチロールメラミン、グリオキシル酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩などが好適に用いられる。

【００５７】

架橋剤は、ポリビニルアルコール系樹脂とともに水に溶解して接着剤を形成していることが好ましい。ただ、以下に述べるとおり、水溶液中での架橋剤量はわずかでよいので、水に対して例えば、少なくとも ０．１重量％程度の溶解度を有するものであれば、架橋剤として使用できる。もちろん、一般に水溶性と呼ばれる程度の水に対する溶解度を有する

化合物のほうが、本発明に用いる架橋剤としては好適である。

【００５８】

架橋剤の配合量は、ポリビニルアルコール系樹脂の種類などに応じて適宜設計されるものであるが、ポリビニルアルコール系樹脂１００重量部に対して、通常５重量部～６０重量部程度、好ましくは１０重量部～５０重量部である。この範囲で架橋剤を配合することにより、良好な接着性が得られる。先述のとおり、接着剤層の耐久性を向上させるためには、アセトアセチル基変性されたポリビニルアルコール系樹脂が好ましく用いられるが、この場合にも、ポリビニルアルコール系樹脂１００重量部に対して、架橋剤を５重量部～６０重量部、さらには１０重量部～５０重量部の割合で配合することが好ましい。架橋剤の配合量が多くなりすぎると、架橋剤の反応が短時間で進行し、接着剤が早期にゲル化する傾向にあり、その結果、ポットライフが極端に短くなって工業的な使用が困難になる。

【００５９】

接着剤には、本発明の効果を阻害しない範囲で、例えば、シランカップリング剤、可塑剤、帯電防止剤、微粒子など、従来公知の適宜の添加剤を配合することもできる。

【００６０】

水系接着剤の主成分としてウレタン樹脂を用いる場合、適当な接着剤の例として、ポリエステル系アイオノマー型ウレタン樹脂とグリシジルオキシ基を有する化合物との混合物を挙げることができる。ここでいうポリエステル系アイオノマー型ウレタン樹脂は、ポリエステル骨格を有するウレタン樹脂であって、その中に少量のイオン性成分（親水成分）が導入されたものである。かかるアイオノマー型ウレタン樹脂は、乳化剤を使用せずに直接、水中で乳化してエマルジョンとなるため、水系接着剤に好適に用いられる。ポリエステル系アイオノマー型ウレタン樹脂を偏光フィルムと保護フィルムの接着剤に用いることは、例えば、先の特許文献２（特開 2005-070140号公報）、特許文献３（特許第 4432487号公報）及び特許文献４（特開 2005-208456号公報）に記載されて公知である。

【００６１】

偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３との貼着には、活性エネルギー線硬化性化合物を含有する硬化性接着剤を用いることもできる。「活性エネルギー線硬化性化合物」とは、活性エネルギー線の照射により硬化し得る化合物を意味する。活性エネルギー線硬化性化合物は、カチオン重合性のものであってもよいし、ラジカル重合性のものであってもよい。カチオン重合性化合物の例として、分子内に少なくとも１個のエポキシ基を有するエポキシ化合物、分子内に少なくとも１個のオキセタン環を有するオキセタン化合物などを挙げることができる。また、ラジカル重合性化合物の例として、分子内に少なくとも１個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する（メタ）アクリル系化合物などを挙げることができる。なお、「（メタ）アクリロイルオキシ基」とは、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を意味する。

【００６２】

この貼着に用いる活性エネルギー線硬化性化合物は、少なくともエポキシ化合物を含むことが好ましく、これにより、偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３との間で良好な密着性を示すようになる。

【００６３】

エポキシ化合物としては、耐候性や屈折率、カチオン重合性などの観点から、分子内に芳香環を含まないエポキシ化合物を主成分として用いることが好ましい。分子内に芳香環を含まないエポキシ化合物として、脂環式環を有するポリオールのグリシジルエーテル、脂肪族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物などが例示できる。このような硬化性接着剤に好適に用いられるエポキシ化合物は、例えば、先の特許文献５（特許第 4306270号公報）で詳細に説明されているが、ここでも概略を説明することとする。

【００６４】

脂環式環を有するポリオールのグリシジルエーテルは、芳香族ポリオールを触媒の存在下、加圧下で芳香環に選択的に水素化反応を行うことにより得られる核水添ポリヒドロキシ化合物を、グリシジルエーテル化したものであることができる。芳香族ポリオールとし

ては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェールＦ、及びビスフェノールＳのようなビスフェノール型化合物；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、及びヒドロキシベンズアルデヒドフェノールノボラック樹脂のようなノボラック型樹脂；テトラヒドロキシジフェニルメタン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、及びポリビニルフェノールのような多官能型の化合物などが挙げられる。これら芳香族ポリオールの芳香環に水素化反応を行って得られる脂環式ポリオールに、エピクロロヒドリンを反応させることにより、グリシジルエーテルとすることができる。このような脂環式環を有するポリオールのグリシジルエーテルのなかでも好ましいものとして、水素化されたビスフェノールＡのジグリシジルエーテルが挙げられる。

【００６５】

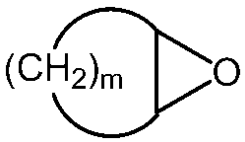
脂肪族エポキシ化合物は、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルであることができる。より具体的には、１，４－ブタンジオールのジグリシジルエーテル；１，６－ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル；グリセリンのトリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル；ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル；プロピレングリコールのジグリシジルエーテル；エチレングリコール、プロピレングリコール若しくはグリセリンのような脂肪族多価アルコールに１種又は２種以上のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド）を付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【００６６】

脂環式エポキシ化合物は、脂環式環に結合したエポキシ基を分子内に少なくとも１個有する化合物である。ここで、「脂環式環に結合したエポキシ基」とは、下式で示される構造における橋かけの酸素原子－Ｏ－を意味し、この式中、ｍは２～５の整数である。

【００６７】

【化１】



【００６８】

この式における（CH_2）$_m$ 中の１個又は複数個の水素原子を取り除いた形の基が他の化学構造に結合している化合物が、脂環式エポキシ化合物となり得る。また、脂環式環を形成する（CH_2）$_m$ 中の１個又は複数個の水素原子は、メチル基やエチル基のような直鎖状アルキル基で適宜置換されていてもよい。

【００６９】

以上のようなエポキシ化合物のなかでも、脂環式エポキシ化合物、すなわち、エポキシ基の少なくとも１個が脂環式環に結合している化合物が好ましく、とりわけ、オキサビシクロヘキサン環（上記式においてｍ＝３のもの）や、オキサビシクロヘプタン環（上記式においてｍ＝４のもの）を有するエポキシ化合物は、硬化物の弾性率が高く、偏光フィルムと保護フィルムの間で良好な接着性を与えることから、より好ましく用いられる。以下に、脂環式エポキシ化合物の具体的な例を掲げる。ここでは、まず化合物名を挙げ、その後、それぞれに対応する化学式を示すこととし、化合物名とそれに対応する化学式には同じ符号を付す。

【００７０】

Ａ：３，４－エポキシシクロヘキシルメチル　３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、

Ｂ：３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル　３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、

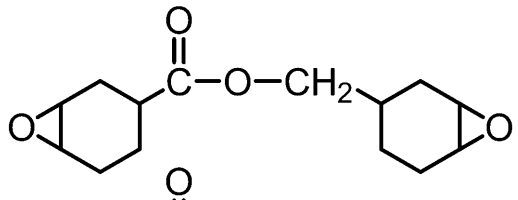
Ｃ：エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、

Ｄ：ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）　アジペート、

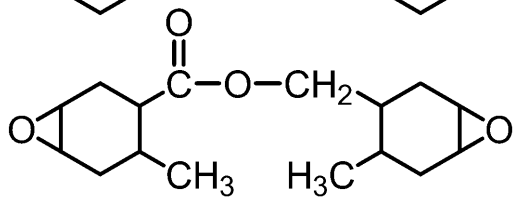
Ｅ：ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）　アジペート、
Ｆ：ジエチレングリコールビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルエーテル）、
Ｇ：エチレングリコールビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルエーテル）、
Ｈ：２，３，１４，１５－ジエポキシ－７，１１，１８，２１－テトラオキサトリスピロ［５．２．２．５．２．２］ヘンイコサン、
Ｉ：３－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－８，９－エポキシ－１，５－ジオキサスピロ［５．５］ウンデカン、
Ｊ：４－ビニルシクロヘキセンジオキサイド、
Ｋ：リモネンジオキサイド、
Ｌ：ビス（２，３－エポキシシクロペンチル）エーテル、
Ｍ：ジシクロペンタジエンジオキサイドなど。

【００７１】
【化２】

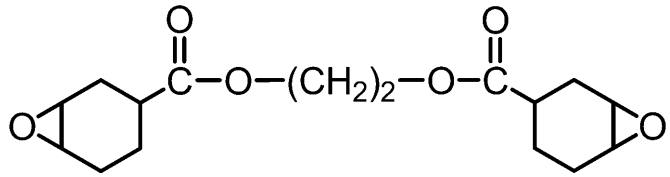
Ａ：



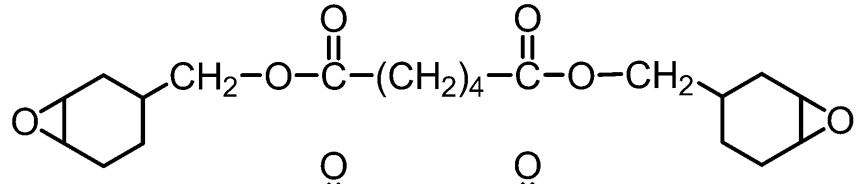
Ｂ：



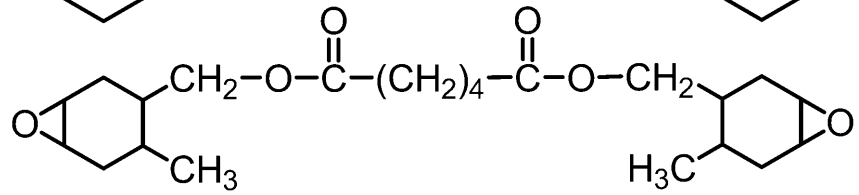
Ｃ：



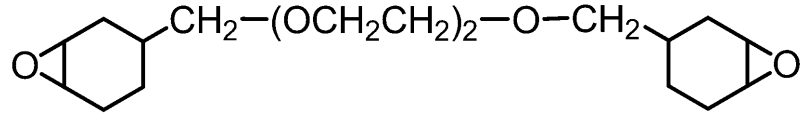
Ｄ：



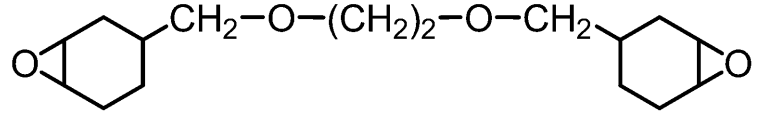
Ｅ：



Ｆ：

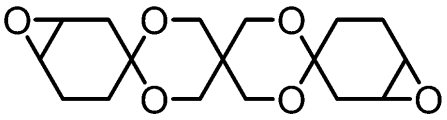


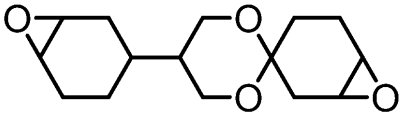
Ｇ：

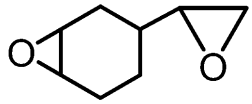


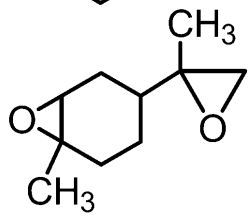
【００７２】

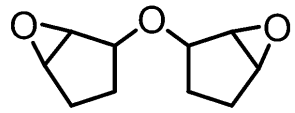
【化３】

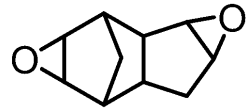
H：

I：

J：

K：

L：

M：

【００７３】

硬化性接着剤において、エポキシ化合物は、１種のみを単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００７４】

また、硬化性接着剤は、上記エポキシ化合物に加え、オキセタン化合物を含有してもよい。オキセタン化合物を添加することにより、硬化性接着剤の粘度を低くし、硬化速度を速めることができる。

【００７５】

オキセタン化合物は、分子内に少なくとも１個のオキセタン環（４員環エーテル）を有する化合物であって、例えば、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、１，４－ビス〔（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシメチル〕ベンゼン、３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキセタン、ジ〔（３－エチル－３－オキセタニル）メチル〕エーテル、３－エチル－３－（２－エチルヘキシロキシメチル）オキセタン、フェノールノボラックオキセタンなどが挙げられる。これらのオキセタン化合物は、市販品を容易に入手することが可能であり、例えば、いずれも東亞合成（株）から販売されている商品名で、“アロンオキセタン OXT-101”、“アロンオキセタン OXT-121”、“アロンオキセタン OXT-211”、“アロンオキセタン OXT-221”、“アロンオキセタン OXT-212” などを挙げることができる。オキセタン化合物の配合量は特に限定されないが、活性エネルギー線硬化性化合物全体を基準に、通常５０重量％以下、好ましくは１０～４０重量％である。

【００７６】

硬化性接着剤が、エポキシ化合物やオキセタン化合物などのカチオン重合性化合物を含む場合、その硬化性接着剤には通常、光カチオン重合開始剤が配合される。光カチオン重合開始剤を使用すると、常温での接着剤層の形成が可能となるため、偏光フィルムの耐熱性や膨張による歪を考慮する必要が減少し、密着性良く偏光フィルムと保護フィルムを貼合できる。また、光カチオン重合開始剤は、光で触媒的に作用するため、これを硬化性接着剤に混合しても、硬化性接着剤は保存安定性や作業性に優れる。

【００７７】

光カチオン重合開始剤は、可視光線、紫外線、Ｘ線、又は電子線のような活性エネルギ

ー線の照射によりカチオン種又はルイス酸を発生し、カチオン重合性化合物の重合反応を開始させるものである。光カチオン重合開始剤は、いずれのタイプのものであってもよいが、具体例を挙げれば、芳香族ジアゾニウム塩；芳香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩のようなオニウム塩；鉄－アレン錯体などがある。

【００７８】

芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば次のような化合物が挙げられる。

ベンゼンジアゾニウム　ヘキサフルオロアンチモネート、

ベンゼンジアゾニウム　ヘキサフルオロホスフェート、

ベンゼンジアゾニウム　ヘキサフルオロボレートなど。

【００７９】

芳香族ヨードニウム塩としては、例えば次のような化合物が挙げられる。

ジフェニルヨードニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

ジフェニルヨードニウム　ヘキサフルオロホスフェート、

ジフェニルヨードニウム　ヘキサフルオロアンチモネート、

ジ（４－ノニルフェニル）ヨードニウム　ヘキサフルオロホスフェートなど。

【００８０】

芳香族スルホニウム塩としては、例えば次のような化合物が挙げられる。

トリフェニルスルホニウム　ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム　ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

４，４′－ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド　ビスヘキサフルオロホスフェート、

４，４′－ビス〔ジ（β－ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド　ビスヘキサフルオロアンチモネート、

４，４′－ビス〔ジ（β－ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド　ビスヘキサフルオロホスフェート、

７－〔ジ（ｐ－トルイル）スルホニオ〕－２－イソプロピルチオキサントン　ヘキサフルオロアンチモネート、

７－〔ジ（ｐ－トルイル）スルホニオ〕－２－イソプロピルチオキサントン　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

４－フェニルカルボニル－４′－ジフェニルスルホニオ－ジフェニルスルフィド　ヘキサフルオロホスフェート、

４－（ｐ－tert－ブチルフェニルカルボニル）－４′－ジフェニルスルホニオ－ジフェニルスルフィド　ヘキサフルオロアンチモネート、

４－（ｐ－tert－ブチルフェニルカルボニル）－４′－ジ（ｐ－トルイル）スルホニオ－ジフェニルスルフィド　テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【００８１】

また、鉄－アレン錯体としては、例えば次のような化合物が挙げられる。

キシレン－シクロペンタジエニル鉄（II）　ヘキサフルオロアンチモネート、

クメン－シクロペンタジエニル鉄（II）　ヘキサフルオロホスフェート、

キシレン－シクロペンタジエニル鉄（II）　トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メタナイドなど。

【００８２】

これらの光カチオン重合開始剤は市販品を容易に入手することが可能であり、例えばそれぞれ商品名で、日本化薬（株）から販売されている“カヤラッド PCI-220”及び“カヤラッド PCI-620”、ユニオンカーバイド社から販売されている“UVI-6990”、ダイセル・サイテック（株）から販売されている“UVACURE 1590”、（株）ＡＤＥＫＡから販売されている“アデカオプトマー SP-150”及び“アデカオプトマー SP-170”、日本曹達（株）から販売されている“CI-5102”、“CIT-1370”、“CIT-1682”、“CIP-1866S”、“CIP-2048S”及び“CIP-2064S”、 みどり化学（株）から販売されている“DPI-101”、

“DPI-102”、“DPI-103”、“DPI-105”、“MPI-103”、“MPI-105”、“BBI-101”、“BBI-102”、“BBI-103”、“BBI-105”、“TPS-101”、“TPS-102”、“TPS-103”、“TPS-105”、“MDS-103”、“MDS-105”、“DTS-102”及び“DTS-103”、 ローディア社から販売されている“PI-2074”などを挙げることができる。

【００８３】

これらの光カチオン重合開始剤は、それぞれ単独で使用してもよいし、あるいは２種以上を混合して使用してもよい。これらのなかでも、特に芳香族スルホニウム塩は、３００nm以上の波長領域でも紫外線吸収特性を有することから、硬化性に優れ、良好な機械的強度を与え、また偏光フィルムと保護フィルムの間の良好な密着性を有する硬化物を与えることができるため、好ましく用いられる。

【００８４】

光カチオン重合開始剤の配合量は、エポキシ化合物やオキセタン化合物を包含するカチオン重合性化合物の合計１００重量部に対して、通常 ０.５重量部～２０重量部であり、好ましくは１重量部～６重量部である。光カチオン重合開始剤の配合量が少ないと、硬化が不十分になり、機械的強度や偏光フィルムと保護フィルムの間の接着性を低下させる傾向にある。一方、光カチオン重合開始剤の配合量が多すぎると、硬化物中のイオン性物質が増加することで硬化物の吸湿性が高くなり、得られる接着剤層の耐久性能が低下する可能性がある。

【００８５】

また、硬化性接着剤は、上記エポキシ化合物とともに、あるいはエポキシ化合物及びオキセタン化合物とともに、ラジカル重合性である（メタ）アクリル系化合物を含有してもよい。（メタ）アクリル系化合物を併用することにより、接着剤層の硬度や機械的強度を高める効果が期待でき、さらには硬化性接着剤の粘度や硬化速度などの調整がより一層容易に行えるようになる。

【００８６】

（メタ）アクリル系化合物としては、分子内に少なくとも１個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーや、官能基含有化合物を２種以上反応させて得られ、分子内に少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する（メタ）アクリレートオリゴマーなどの（メタ）アクリロイルオキシ基含有化合物を挙げることができる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。２種以上併用する場合、（メタ）アクリレートモノマーが２種以上であってもよいし、（メタ）アクリレートオリゴマーが２種以上であってもよいし、もちろん、（メタ）アクリレートモノマーの１種以上と（メタ）アクリレートオリゴマーの１種以上とを併用してもよい。なお、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【００８７】

上記の（メタ）アクリレートモノマーには、分子内に１個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する単官能（メタ）アクリレートモノマー、分子内に２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する２官能（メタ）アクリレートモノマー、及び分子内に３個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能（メタ）アクリレートモノマーがある。

【００８８】

単官能（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－又は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、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（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、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（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、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレ

ート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

【００８９】

単官能（メタ）アクリレートモノマーとして、カルボキシル基含有の（メタ）アクリレートモノマーを用いてもよい。　カルボキシル基含有の単官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシ－Ｎ′，Ｎ′－ジカルボキシメチル－ｐ－フェニレンジアミン、４－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリット酸などが挙げられる。

【００９０】

２官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類、ポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類、ハロゲン置換アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類、脂肪族ポリオールのジ（メタ）アクリレート類、水添ジシクロペンタジエン又はトリシクロデカンジアルカノールのジ（メタ）アクリレート類、ジオキサングリコール又はジオキサンジアルカノールのジ（メタ）アクリレート類、　ビスフェノールＡ又はビスフェノールＦのアルキレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート類、ビスフェノールＡ又はビスフェノールＦのエポキシジ（メタ）アクリレート類などが代表的である。

【００９１】

２官能（メタ）アクリレートモノマーのより具体的な例を挙げれば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、シリコーンジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのジ（メタ）アクリレート、２，２－ビス［４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシシクロヘキシル］プロパン、水添ジシクロペンタジエニルジ（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、１，３－ジオキサン－２，５－ジイルジ（メタ）アクリレート〔別名：ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート〕、ヒドロキシピバルアルデヒドとトリメチロールプロパンとのアセタール化合物〔化学名：２－（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）－５－エチル－５－ヒドロキシメチル－１，３－ジオキサン〕のジ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレートなどがある。

【００９２】

３官能以上の多官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、グリセリントリ（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、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（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）アクリレート等の３官能以上の脂肪族ポリオールのポリ（メタ）アクリレートが代表的なものであり、その他、３官能以上のハロゲン置換ポリオールのポリ（メタ）アクリレート、グリセリンのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパ

ンのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、１，１，１－トリス［（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシ］プロパン、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート類などが挙げられる。

【００９３】

一方、（メタ）アクリレートオリゴマーには、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーなどがある。

【００９４】

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとは、分子内にウレタン結合（－ＮＨＣＯＯ－）及び少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物である。具体的には、分子内に少なくとも１個の（メタ）アクリロイルオキシ基及び少なくとも１個の水酸基をそれぞれ有する水酸基含有（メタ）アクリレートモノマーとポリイソシアネートとのウレタン化反応生成物や、ポリオール類をポリイソシアネートと反応させて得られる末端イソシアナト基含有ウレタン化合物と、分子内に少なくとも１個の（メタ）アクリロイルオキシ基及び少なくとも１個の水酸基をそれぞれ有する（メタ）アクリレートモノマーとのウレタン化反応生成物などであり得る。

【００９５】

上記ウレタン化反応に用いられる水酸基含有（メタ）アクリレートモノマーとしては、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、２－ヒドロキシブチル（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、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００９６】

かかる水酸基含有（メタ）アクリレートモノマーとのウレタン化反応に供されるポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、これらジイソシアネートのうち芳香族のイソシアネート類を水素添加して得られるジイソシアネート（例えば、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネートなど）、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジベンジルベンゼントリイソシアネート等のジ－又はトリ－イソシアネート、及び、上記のジイソシアネートを多量化させて得られるポリイソシアネートなどが挙げられる。

【００９７】

また、ポリイソシアネートとの反応により末端イソシアナト基含有ウレタン化合物とするために用いられるポリオール類としては、芳香族、脂肪族及び脂環式のポリオールのほか、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどを使用することができる。脂肪族及び脂環式のポリオールとしては、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジメチロールヘプタン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、グリセリン、水添ビスフェノールＡなどが挙げられる。

【００９８】

ポリエステルポリオールは、上記したポリオール類と多塩基性カルボン酸又はその無水物との脱水縮合反応により得られるものである。多塩基性カルボン酸又はその無水物の例を、無水物でありうるものに「（無水）」を付して表すと、（無水）コハク酸、アジピン酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸などがある。

【００９９】
ポリエーテルポリオールは、ポリアルキレングリコールのほか、上記したポリオール類又はジヒドロキシベンゼン類とアルキレンオキサイドとの反応により得られるポリオキシアルキレン変性ポリオールなどであり得る。
【０１００】
ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマーとは、分子内にエステル結合と少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物である。具体的には、（メタ）アクリル酸、多塩基性カルボン酸又はその無水物、及びポリオールを用いた脱水縮合反応により得ることができる。脱水縮合反応に用いられる多塩基性カルボン酸又はその無水物の例を、無水物でありうるものに「（無水）」を付して表すと、（無水）コハク酸、アジピン酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などがある。また、脱水縮合反応に用いられるポリオールとしては、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジメチロールヘプタン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、グリセリン、水添ビスフェノールＡなどが挙げられる。
【０１０１】
エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーは、ポリグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸との付加反応により得ることができ、分子内に少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有している。付加反応に用いられるポリグリシジルエーテルとしては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルなどが挙げられる。
【０１０２】
硬化性接着剤に（メタ）アクリル系化合物を配合する場合、その量は、活性エネルギー線硬化性化合物全体の量を基準に、２０重量％以下、さらには１０重量％以下とすることが好ましい。（メタ）アクリル系化合物の配合量が多くなると、偏光フィルムと保護フィルムとの間の密着性を低下させる傾向にある。
【０１０３】
硬化性接着剤が上記の如き（メタ）アクリル系化合物などのラジカル重合性化合物を含有する場合は、光ラジカル重合開始剤が配合されることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、活性エネルギー線の照射により、（メタ）アクリル系化合物などのラジカル重合性化合物の重合を開始できるものであればよく、従来公知のものを用いることができる。光ラジカル重合開始剤の具体例を挙げれば、アセトフェノン、３－メチルアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、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、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－オン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン等のアセトフェノン系開始剤；ベンゾフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４，４′－ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系開始剤；ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインエーテル系開始剤；４－イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系開始剤；その他、キサントン、フルオレノン、カンファーキノン、ベンズアルデヒド、アントラキノンなどがある。
【０１０４】
光ラジカル重合開始剤の配合量は、（メタ）アクリル系化合物などのラジカル重合性化合物１００重量部に対して、通常 ０.５重量部～２０重量部であり、好ましくは１重量部～６重量部である。光ラジカル重合開始剤の量が少ないと、硬化が不十分になり、機械的強度や偏光フィルムと保護フィルムとの接着性が低下する傾向にある。また、光ラジカル重合開始剤の量が多すぎると、硬化性接着剤中の活性エネルギー線硬化性化合物（エポキ

シ化合物を含むカチオン重合性の硬化性化合物及び（メタ）アクリル系化合物などのラジカル重合性化合物）が相対的に少なくなり、得られる接着剤層の耐久性能が低下する可能性がある。

【０１０５】

硬化性接着剤は、必要に応じてさらに光増感剤を含有することができる。光増感剤を配合することで、カチオン重合及び／又はラジカル重合の反応性が向上し、接着剤層の機械的強度や偏光フィルムと保護フィルムとの間の接着性を向上させることができる。光増感剤としては、例えば、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ及びジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。光増感剤のより具体的な例を挙げると、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、及びα，α－ジメトキシ－α－フェニルアセトフェノンのようなベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、２，４－ジクロロベンゾフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４，４′－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、及び４，４′－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン誘導体；２－クロロチオキサントン、及び２－イソプロピルチオキサントンのようなチオキサントン誘導体；２－クロロアントラキノン、及び２－メチルアントラキノンのようなアントラキノン誘導体；Ｎ－メチルアクリドン、及びＮ－ブチルアクリドンのようなアクリドン誘導体；その他、α，α－ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物、ハロゲン化合物などが挙げられる。これらの光増感剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いてもよい。光増感剤は、活性エネルギー線硬化性化合物全体を１００重量部として、０.１重量部～２０重量部の割合で配合するのが好ましい。

【０１０６】

硬化性接着剤には、高分子に通常使用されている公知の高分子添加剤を添加することもできる。例えば、フェノール系やアミン系のような一次酸化防止剤、イオウ系の二次酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤（ＨＡＬＳ）、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、又はベンゾエート系のような紫外線吸収剤などが挙げられる。

【０１０７】

さらに硬化性接着剤は、必要に応じて溶剤を含んでもよい。溶剤は、硬化性接着剤を構成する成分の溶解性を考慮して、適宜選択される。一般に用いられる溶剤としては、ｎ－ヘキサンやシクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；トルエンやキシレンのような芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、及びｎ－ブタノールのようなアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノンのようなケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチルのようなエステル類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、及びブチルセロソルブのようなセロソルブ類；塩化メチレンやクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。溶剤の配合割合は、成膜性などの加工上の目的による粘度調整などの観点から適宜決定される。また、塗布したときの平滑性を上げるため、レベリング剤を配合するのも有効である。

【０１０８】

［偏光フィルムの別の面に積層される保護フィルム］

先述のとおり、偏光フィルム１の一方の面にシクロオレフィン系樹脂フィルム３を貼合した場合、偏光フィルムのもう一方の面には、別の熱可塑性樹脂からなる保護フィルム６を貼合することができる。熱可塑性樹脂からなる保護フィルム６も、偏光フィルム１に接着剤を介して貼合される。この保護フィルム６は、例えば、酢酸セルロース系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂など、当分野において従来から保護フィルムの形成材料として広く用いられている適宜の材料で構成することができる。量産性や接着性の観点から、これらのなかでも酢酸セルロース系樹脂フィルムを保護フィルムとして用いることが好ましい。表面処理層を設けることの容易性及び光学特性の観点からも、酢酸セルロース系樹脂フィルムが保護フィルムとして好ましく用いられる。

【０１０９】
酢酸セルロース系樹脂フィルムは、セルロースの部分又は完全酢酸エステル化物からなるフィルムであって、例えばトリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルムなどが挙げられる。このような酢酸セルロース系樹脂フィルムとしては、適宜の市販品、例えば、富士フイルム（株）から販売されている“フジタック TD80 ”、“フジタック TD80UF ”及び“フジタック TD80UZ ”、コニカミノルタオプト（株）から販売されている“KC8UX2M ”、“KC8UY ”及び“KC4UEW ”（以上、いずれも商品名）などを用いることができる。
【０１１０】
偏光フィルム１と保護フィルム６との貼合に用いる接着剤は、特に限定されず、先に偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３との貼着に用いる接着剤として掲げた各種のものを同様に用いることができるが、上記シクロオレフィン系樹脂フィルム３に用いられる接着剤と同じものを用いるほうが好ましい。接着剤を用いたこれらのフィルムの貼着にあたっては、接着性を向上させるために、保護フィルム６の接着面に、先述した接着性向上のための表面処理を適宜施してもよい。保護フィルム６を酢酸セルロース系樹脂フィルムで構成し、水系接着剤を用いて偏光フィルム１に貼着する場合には、その酢酸セルロース系樹脂フィルムに施す好ましい表面処理の一つとして、ケン化処理を挙げることができる。ケン化処理は、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリの水溶液にフィルムを浸漬することによって行われる。
【０１１１】
保護フィルム６は、薄いほうが好ましいものの、薄すぎると強度が低下し、加工性に劣る傾向にあり、一方で厚すぎると、透明性が低下したり偏光板の重量が大きくなったりする傾向にある。このような観点からすると、保護フィルムの厚みは、それを酢酸セルロース系樹脂で構成する場合、通常１０μm～２００μm、好ましくは２０μm～１５０μm、より好ましくは３０μm～１００μmである。
【０１１２】
保護フィルム６は、偏光フィルム１に貼着される面と反対側の面に、防眩処理、ハードコート処理、帯電防止処理、反射防止処理などの表面処理が施されていてもよい。
【０１１３】
［偏光板の製造方法］
次に、本発明に係る偏光板の製造方法について説明する。先述のとおり本発明では、偏光フィルム１に接着剤を介してシクロオレフィン系樹脂フィルム３を貼合し、偏光板を製造する。その際、シクロオレフィン系樹脂フィルム３と接着剤層８の間には、シクロオレフィン系樹脂からなるプライマー層４を介在させる。所望なら、偏光フィルム１の片面にシクロオレフィン系樹脂フィルム３を貼合し、偏光フィルム１の他面には、別の熱可塑性樹脂からなる保護フィルム６を、やはり接着剤を介して貼合することができる。
【０１１４】
そこでこの偏光板は、以下の（ｉ）～（iii） の工程を経て製造することができる。偏光フィルム１の片面にシクロオレフィン系樹脂フィルム３を貼合し、偏光フィルム１の他面には、別の熱可塑性樹脂からなる保護フィルム６を貼合する場合には、さらに、以下の（iv）の工程を採用する。
【０１１５】
（ｉ） シクロオレフィン系樹脂フィルム３の表面に、プライマー用塗工液を塗工する塗工工程、
（ii） 上記プライマー用塗工液に含まれる有機溶剤を乾燥させてプライマー層４を形成する乾燥工程、
（iii） プライマー層４が形成されたシクロオレフィン系樹脂フィルム３を、そのプライマー層４が貼合面となるように接着剤を介して偏光フィルム１に貼合する第一貼合工程、
（iv） 上記偏光フィルム１のシクロオレフィン系樹脂フィルム３が貼合された面と反対側の面に、接着剤を介して熱可塑性樹脂フィルムからなる保護フィルム６を貼合する第二

貼合工程。

【０１１６】

上記の塗工工程（ｉ）においては、先述のプライマー用塗工液を塗工する方法が用いられる。そのために用いる塗工法は、流延法、マイヤーバーコート法、グラビアコート法、カンマコート法、ドクターブレード法、ダイコート法、ディップコート法、噴霧法など、公知の方法が採用できる。プライマー層を形成する面は、シクロオレフィン系樹脂フィルム３の片面であっても両面であってもよいが、偏光フィルム１に貼合される面には、この処理が施されるようにする。また、プライマー用塗工液の塗工に先立って、シクロオレフィン系樹脂フィルムの表面に、先述の表面処理を施し、濡れ性を向上させてもよい。

【０１１７】

塗工工程（ｉ）で用いるプライマー用塗工液は、適切な厚みで均一なプライマー層４が得られる程度の濃度及び粘度とすればよい。例えば、シクロオレフィン系樹脂の濃度が１重量％～２０重量％程度となるように、また２５℃における粘度が１,０００mPa・sec 以下となるようにするのが適当である。

【０１１８】

次に、上記の乾燥工程（ii）においては、プライマー用塗工液に含有される有機溶剤を乾燥させる。自然乾燥でも構わないが、熱をかけて乾燥させる場合は、フィルムの変形を防ぐ観点から、シクロオレフィン系樹脂フィルム３のガラス転移点以下の温度で乾燥することが好ましい。この乾燥工程（ii）は、例えば、塗布工程（ｉ）においてプライマー用塗工液が塗布された面に風を当てながら乾燥するといったように、塗布工程（ｉ）と並行して行うこともできる。

【０１１９】

上記の第一貼合工程（iii） においては、プライマー層４が形成されたシクロオレフィン系樹脂フィルム３を、そのプライマー層４が貼合面となるように、接着剤を介して偏光フィルム１に貼合する。ここでの貼合方法は、通常一般に知られているものでもよく、例えば、流延法、マイヤーバーコート法、グラビアコート法、カンマコーター法、ドクターブレード法、ダイコート法、ディップコート法、噴霧法などによって、偏光フィルム１の接着面及び／又はそこに貼合されるシクロオレフィン系樹脂フィルム３上のプライマー層４に接着剤を塗布し、両者を重ね合わせる方法が採用できる。ここで流延法とは、被塗布物であるフィルムを、概ね垂直方向、概ね水平方向、又は両者の間の斜め方向に移動させながら、その表面に接着剤を流下して拡布させる方法である。接着剤を塗布した後、偏光フィルム１とシクロオレフィン系樹脂フィルム３をニップロールなどにより挟んで、貼り合わせる。フィルム間に接着剤を滴下した後、ロールなどで加圧して均一に押し広げる方法を採用する場合、用いるロールの材質は金属やゴムなどであることができ、２本のロールの間を通すときに用いる各ロールは、同じ材質であっても異なる材質であってもよい。

【０１２０】

偏光フィルム１に接着剤を介してシクロオレフィン系樹脂フィルム３を貼合した後、水系接着剤を用いた場合は乾燥することにより、また硬化性接着剤を用いた場合は活性エネルギー線を照射することにより、接着剤を硬化させて接着剤層８とする。乾燥処理は、例えば、熱風を吹き付けることにより行うことができる。その温度は、通常４０℃～１００℃の範囲内、好ましくは６０℃～１００℃の範囲内である。乾燥時間は、通常２０秒間～１,２００秒間である。 一方、硬化性接着剤に適用される活性エネルギー線は、紫外線、電子線、Ｘ線、可視光線などであることができるが、一般には紫外線が好ましく用いられる。活性エネルギー線は、接着剤の硬化に必要な強度及び量で照射すればよい。

【０１２１】

偏光フィルム１の、シクロオレフィン系樹脂フィルム３が貼合される面とは反対側の面に、別の熱可塑性樹脂からなる保護フィルム６を貼合する場合は、さらに上記の第二貼合工程（iv）が行われる。この工程においては、上記した第一貼合工程（iii） と同様の方法が採用できる。第二貼合工程（iv）は、上記の第一貼合工程（iii） と同時に行われることが好ましい。

【０１２２】
乾燥又は硬化後に得られる接着剤層８，９の厚みは、通常０.０１μｍ～５μｍ程度であるが、水系接着剤を用いた場合は１μｍ以下とすることができる。一方、硬化性接着剤を用いた場合でも、２μｍ以下とするのが好ましい。接着剤層８，９が薄すぎると、接着が不十分になるおそれがあり、一方で接着剤層が厚すぎると、偏光板の外観不良を生じる可能性がある。
【０１２３】
［偏光板に好適に設けられるその他の層］
本発明の偏光板では、偏光フィルム１に貼合されたシクロオレフィン系樹脂フィルム３の偏光フィルム１とは反対側の面に、粘着剤層を設けることができる。この粘着剤層は、この偏光板の液晶セルへの貼合、他の機能性フィルム、例えば位相差フィルムへの貼合、その他の層への貼合に用いることができる。粘着剤には、アクリル系ポリマーや、シリコーン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテルなどをベースポリマーとしたものを用いることができる。なかでも、アクリル系粘着剤のように、光学的な透明性に優れ、適度な濡れ性や凝集力を保持し、接着性にも優れ、さらには耐候性や耐熱性などを有し、加熱や加湿の条件下で浮きや剥がれなどの剥離問題を生じないものを選択して用いることが好ましい。アクリル系粘着剤においては、メチル基やエチル基やブチル基などの炭素数が２０以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸のアルキルエステルと、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルなどからなる官能基含有アクリル系モノマーとを、ガラス転移温度が好ましくは２５℃以下、さらに好ましくは０℃以下となるように配合した、重量平均分子量が１０万以上のアクリル系共重合体が、ベースポリマーとして有用である。
【０１２４】
粘着剤層の形成は、例えば、トルエンや酢酸エチルのような有機溶剤に上記したベースポリマーをはじめとする粘着剤組成物を溶解又は分散させて１０重量％～４０重量％の溶液を調製し、プロテクトフィルム上に粘着剤層を形成しておき、それを偏光板上に移着することで粘着剤層を形成する方式などにより、行うことができる。粘着剤には上記したベースポリマーのほか、架橋剤を配合するのが一般的である。さらに、液晶セルへの貼合を意図する場合は、シランカップリング剤を配合することも好ましい。粘着剤層の厚さは、その接着力などに応じて決定されるが、通常は１μｍ～５０μｍの範囲である。
【０１２５】
粘着剤には必要に応じて、ガラス繊維、ガラスビーズ、樹脂ビーズ、金属粉などの無機粉末などからなる充填剤、顔料、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などが配合されていてもよい。紫外線吸収剤には、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などがある。
【実施例】
【０１２６】
以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。例中、使用量ないし含有量を表す％及び部は、特に断りのない限り重量基準である。
【０１２７】
［製造例１］偏光フィルムの作製
平均重合度約２,４００、ケン化度９９.９モル％以上で厚さ７５μｍのポリビニルアルコールフィルムを、３０℃の純水に浸漬した後、ヨウ素／ヨウ化カリウム／水の重量比が０.０２／２／１００の水溶液に３０℃で浸漬した。その後、ヨウ化カリウム／ホウ酸／水の重量比が１２／５／１００の水溶液に ５６.５℃で浸漬した。引き続き、８℃の純水で洗浄した後、６５℃で乾燥して、ポリビニルアルコールにヨウ素が吸着配向された厚さ約３０μｍの偏光フィルムを得た。延伸は、主に、ヨウ素染色及びホウ酸処理の工程で行い、トータル延伸倍率は５.３倍であった。

【０１２８】
［製造例２］水系接着剤の調製
アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール〔商品名“ゴーセファイマー Z-200”、日本合成化学工業（株）製、４％水溶液の粘度＝１２．４mPa・sec、ケン化度＝９９．１モル％〕を純水に溶解し、１０％濃度の水溶液を調製した。このアセトアセチル基変性ポリビニルアルコール水溶液と、架橋剤となるグリオキシル酸ナトリウムとを、前者：後者の固形分重量比が １：０．１となるように混合し、さらに水１００部に対してアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールが ２．５部となるように純水で希釈して、水系接着剤を調製した。
【０１２９】
［製造例３］紫外線硬化性接着剤の調製
以下の各成分を混合して、紫外線硬化性接着剤を調製した。なお、光カチオン重合開始剤として用いた“UVACURE 1590”は、プロピレンカーボネート溶液の形で販売元のダイセル・サイテック（株）から入手したものであるが、以下ではその有効成分量で表示した。
【０１３０】
（紫外線硬化性接着剤）
３，４－エポキシシクロヘキシルメチル ３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート〔ダイセル化学（株）製の“セロキサイド 2021P”〕 ７５部
ビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル〔東亞合成（株）製の“アロンオキセタン OXT-221〕 ２５部
４，４′－ビス（ジフェニルスルホニオ）ジフェニルスルフィド ビスヘキサフルオロホスフェート系の光カチオン重合開始剤〔ダイセル・サイテック（株）製の“UVACURE 1590”〕 ２．５部
シリコーン系レベリング剤〔東レ・ダウコーニング（株）製の“SH710”〕 ０．２部
【０１３１】
［製造例４］プライマー用塗工液の調製
後記する実施例１で用いたのと同じ延伸シクロオレフィン系樹脂フィルム〔商品名“ゼオノアフィルム”、日本ゼオン（株）製〕をシクロヘキサンに溶解し、５％濃度のプライマー用塗工液を調製した。
【０１３２】
［実施例１］
（Ａ）シクロオレフィン系樹脂フィルムへのプライマー層の形成
面内位相差値が９０nm、厚み方向位相差値が７９nmで、厚みが２２．７μmの延伸シクロオレフィン系樹脂フィルム〔商品名“ゼオノアフィルム”、日本ゼオン（株）製〕の片面に、塗工機〔第一理化（株）製のバーコーター〕を用いて、製造例４で調製したプライマー用塗工液を塗工し、自然乾燥させて、そのプライマー用塗工液に含有される溶剤（シクロヘキサン）を除去した。そして膜厚測定器〔（株）ニコン製の“ZC-101”）を用いて、プライマー層形成後のシクロオレフィン系樹脂フィルムの膜厚を測定し、その値とプライマー層形成前のフィルム膜厚との差をプライマー層の膜厚とした。これらの結果を表１に示した。また、プライマー層形成後のフィルムの位相差値を、王子計測機器（株）製の位相差測定装置“KOBRA 21ADH ”を用いて測定したところ、面内位相差値及び厚み方向位相差値とも、プライマー層形成前に比べ、ほとんど変化がなかった。このシクロオレフィン系樹脂フィルムのプライマー層にコロナ処理を施して、偏光フィルムの一方の面に貼合する保護フィルムとした。
【０１３３】
（Ｂ）もう一方の面に貼合する保護フィルム
厚さ４０μm の酢酸セルロース系樹脂フィルム〔商品名“KC4UEW”、コニカミノルタオプト（株）製〕の片面にコロナ処理を施して、偏光フィルムのもう一方の面に貼合する保護フィルムとした。
【０１３４】

（Ｃ）偏光板の作製

製造例１で作製した偏光フィルムの両面に、製造例２で調製した水系接着剤を２３℃の雰囲気下で塗布し、一方の接着剤塗布面には、上記（Ａ）でプライマー層を形成してコロナ処理を施した延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムを、他方の接着剤塗布面には、上記（Ｂ）でコロナ処理を施した酢酸セルロース系樹脂フィルムを、それぞれのコロナ処理面が偏光フィルムとの貼合面となるように、貼付装置〔フジプラ（株）製の“LPA3301 ”〕を用いて貼合した。これを８０℃で５分乾燥して、偏光板を作製した。

【０１３５】

（Ｄ）接着力の評価

上記（Ｃ）で作製した偏光板のシクロオレフィン系樹脂フィルム表面にコロナ処理を施した後、そのコロナ処理面にアクリル系粘着剤シートを貼合した。得られた粘着剤付き偏光板を幅２５mm、長さ約２００mmの試験片に裁断した。その試験片の粘着剤面をソーダガラスに貼合した後、オートクレーブ中、圧力５kgf／cm^2、温度５０℃で２０分間の加圧処理を行い、さらに温度２３℃、相対湿度６０％の雰囲気下で１日放置した。この状態で、万能引張り試験機〔（株）島津製作所製の“AG-1”〕を用い、試験片の長さ方向一端（幅２５mmの一辺）にある酢酸セルロース系樹脂フィルムと偏光フィルムをつかみ、温度２３℃、相対湿度６０％の雰囲気下、クロスヘッドスピード（つかみ移動速度）２００mm／分で、９０°剥離試験（JIS K 6854-1:1999 「接着剤－はく離接着強さ試験方法－第１部：９０度はく離」に準拠する）を行い、シクロオレフィン系樹脂フィルムと偏光フィルムとの間の接着力を評価した。結果を表１に示した。

【０１３６】

［実施例２］

プライマー用塗工液を塗工するときに用いるバーコーターの番手を変更する以外は、実施例１の（Ａ）と同様にして、延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムの片面にプライマー層を形成した。こうしてプライマー層を形成した後のフィルムの面内位相差値及び厚み方向位相差値も、プライマー層形成前に比べ、ほとんど変化がなかった。さらに、そのプライマー層の表面にコロナ処理を施して、偏光フィルムの一方の面に貼合する保護フィルムとした。その後は実施例１の（Ｂ）～（Ｄ）と同様にして偏光板を作製し、評価した。プライマー層形成後のフィルム膜厚、プライマー層の膜厚、及び得られた偏光板のシクロオレフィン系樹脂フィルムと偏光フィルムとの間の接着力を表１にまとめた。

【０１３７】

［比較例１］

プライマー層を形成していない延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムを用い、その片面にコロナ処理を施して、偏光フィルムの一方の面に貼合する保護フィルムとした以外は、実施例１の（Ｂ）～（Ｄ）と同様にして偏光板を作製し、評価した。用いたシクロオレフィン形樹脂フィルムの膜厚、及び得られた偏光板のシクロオレフィン系樹脂フィルムと偏光フィルムとの間の接着力を表１にまとめた。

【０１３８】

【表１】

例 No.	ｼｸﾛｵﾚﾌｨﾝ系樹脂ﾌｨﾙﾑの膜厚 *	ﾌﾟﾗｲﾏｰ層の膜厚	偏光ﾌｨﾙﾑ／ｼｸﾛｵﾚﾌｨﾝ系樹脂ﾌｨﾙﾑの接着力
実施例１	２３．０μｍ	０．３μｍ	１．６５Ｎ／25mm
〃　２	２３．２μｍ	０．５μｍ	１．００Ｎ／25mm
比較例１	２２．７μｍ	－	０．２２Ｎ／25mm

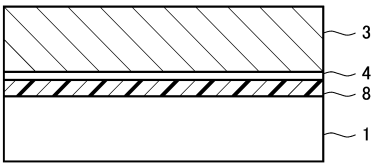
＊　実施例１及び２は、プライマー層形成後の膜厚

【０１３９】
［実施例３］
実施例２と同様にしてプライマー層を形成した延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムのプライマー層にコロナ処理を施して、偏光フィルムの一方の面に貼合する保護フィルムとした。偏光フィルムのもう一方の面に貼合する保護フィルムは、実施例１の（Ｂ）に示したのと同じコロナ処理を施した酢酸セルロース系樹脂フィルムを用いた。
【０１４０】
そして、延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムのコロナ処理が施されたプライマー層、及び酢酸セルロース系樹脂フィルムのコロナ処理面に、それぞれ製造例３で調製した紫外線硬化性接着剤を塗布した。その後、製造例１で作製した偏光フィルムの一方の面には延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムの上記接着剤面を、偏光フィルムのもう一方の面には酢酸セルロース系樹脂フィルムの上記接着剤面を、それぞれ貼合し、延伸シクロオレフィン系樹脂フィルム側から紫外線を照射して接着剤を硬化させ、偏光板を作製した。得られた偏光板について、実施例１の（Ｄ）と同様にして評価し、結果を表２に示した。
【０１４１】
［比較例２］
プライマー層を形成していない延伸シクロオレフィン系樹脂フィルムを用い、その片面にコロナ処理を施して、偏光フィルムの一方の面に貼合する保護フィルムとした以外は、実施例３と同様にして偏光板を作製し、評価した。結果を表２に示した。
【０１４２】
【表２】

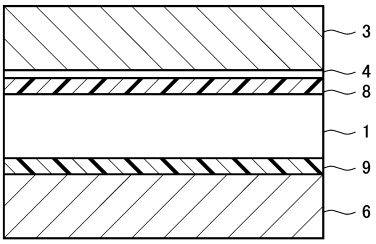
例 No.	偏光ﾌｨﾙﾑ／ｼｸﾛｵﾚﾌｨﾝ系樹脂ﾌｨﾙﾑの接着力
実施例３（プライマー層あり）	０．６８Ｎ／25㎜
比較例２（プライマー層なし）	０．２５Ｎ／25㎜

【０１４３】
表１及び表２からわかるように、プライマー層を形成していないシクロオレフィン系樹脂フィルムを用いた比較例１及び２では、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムの間の接着力が低い。これに対し、シクロオレフィン系樹脂フィルムの表面に、シクロオレフィン系樹脂からなるプライマー層を形成し、そこに接着剤を介して偏光フィルム貼合した実施例１～３では、偏光フィルムとシクロオレフィン系樹脂フィルムの間の接着力が格段に高まっている。
【符号の説明】
【０１４４】
１……偏光フィルム、
３……シクロオレフィン系樹脂フィルム、
４……プライマー層、
６……保護フィルム、
８，９……接着剤層。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００９－１７５７２１（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１７１７０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０８６２１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０２Ｂ　　５／３０