

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003838 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/023703

(22) 国際出願日: 2017年6月28日(28.06.2017)

(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 2016-130846 2016年6月30日(30.06.2016) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP). 株式会社ポラテクノ(POLATECHNO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9440101 新潟県上越市板倉区稲増字下川原192-6 Niigata (JP).

(72) 発明者: 狩野 浩和 (KARINO Hirokazu); 〒9440101 新潟県上越市坂倉区稲増字下川原192-6 株式会社ポラテクノ内 Niigata (JP). 矢内 彰雄(YANAI Akio); 〒9440101 新潟県上越市坂倉区稲増字下川原192-6 株式会社ポ

ラテクノ内 Niigata (JP). 田中 純平(TANAKA Junpei); 〒9440101 新潟県上越市坂倉区稲増字下川原192-6 株式会社ポラテクノ内 Niigata (JP). 望月 典明(MOCHIZUKI Noriaki); 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 浅村 特許事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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,

(54) Title: HIGHLY DURABLE POLARIZING PLATE, IMAGE DISPLAY DEVICE USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称: 高耐久性の偏光板及びこれを用いた画像表示装置、並びに偏光板の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a high-performance polarizing plate which has high transmittance, high degree of polarization and high contrast, while exhibiting high heat durability, especially high wet heat durability; an image display device which is provided with this polarizing plate; and a method for producing a polarizing plate. The present invention provides a polarizing plate which is provided with: a polarizing element film that is a stretched film of a hydrophilic polymer, on which a dichroic dye is adsorbed; a transparent protective layer that is provided on both surfaces or one surface of the polarizing element film; and at least one acrylic resin layer that is arranged between the polarizing element film and the protective layer. This polarizing plate is configured such that the acrylic resin layer is obtained by curing a polymerizable resin composition so that the thickness after curing is 5-10 μm , said polymerizable resin composition containing a photopolymerization initiator and a (meth)acrylate component which contains a (meth)acrylate (A) having a hydroxyl group, and which has a total hydroxyl number of 95-120 mgKOH/g.

(57) 要約: 高透過率、高偏光度、及び高コントラストを示す高性能な偏光板であって、かつ高い熱耐久性、特に高い湿熱耐久性を示す偏光板、及びこれを備える画像表示装置、並びに偏光板の製造方法を提供することを目的とする。二色性色素を吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜と、前記偏光素膜の両面又は片面に設けられた透明な保護層と、前記偏光素膜と前記保護層との間に、アクリル系樹脂層を少なくとも1層とを備える偏光板であって、前記アクリル系樹脂層が、硬化後の厚みが5~10 μm であり、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を含む(メタ)アクリレート成分と、光重合開始剤とを含有する重合性樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリレート成分の全水酸基価が95~120 mg KOH/gである重合性樹脂組成物を硬化させてなる層である、偏光板を提供する。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

高耐久性の偏光板及びこれを用いた画像表示装置、並びに偏光板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐久性を向上させた偏光板及びこれを用いた画像表示装置、並びに偏光板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 偏光素膜は一般に、二色性色素である二色性染料及び／又はヨウ素をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに吸着・配向させて製造される。この偏光素膜の少なくとも片面に接着剤層を介してトリアセチルセルロースなどからなる保護フィルムを貼合して偏光板とされ、液晶表示装置などに用いられる。

[0003] ヨウ素を用いた偏光板はヨウ素系偏光板と呼ばれる。一方、二色性染料を用いた偏光板は染料系偏光板と呼ばれる。ヨウ素系偏光板は、染料系偏光板に比べ、高透過率で高偏光度、すなわち高コントラストを示すことから、一般的な液晶モニター、液晶テレビ、スマートフォン、携帯電話、タブレット端末などに広く用いられている。しかし、ヨウ素系偏光板は光学特性の面では染料系偏光板に勝っているものの、光学耐久性の面では染料系偏光板に大きく劣っており、例えば、ヨウ素系偏光板を高温多湿下に放置すると脱色し、偏光度が大きく低下するなどの問題が生じていた。また、染料系偏光板であっても、用途に応じ、更なる高耐久性が望まれている。

[0004] ヨウ素偏光板の耐久性を改善するため、保護フィルムを用いること（例えば、特許文献1及び2）や、乾熱耐久性、湿熱耐久性を向上させるため、トリアセチルセルロースの保護フィルムを接着する接着剤を改質すること（例えば、特許文献3及び4）が記載されている。このように、保護フィルム又は接着剤によって偏光板の乾熱耐久性及び湿熱耐久性を向上させる技術が知

られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－5836号公報

特許文献2：特開2001－272534号公報

特許文献3：特開2004－12578号公報

特許文献4：特開2001－166139号公報

特許文献5：特開2003－185842号公報

特許文献6：特開2004－77579号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、これらの技術による湿熱耐久性の改善は、未だ充分ではなく、また、安価で簡易的な偏光板の湿熱耐久性の向上が切望されている。

[0007] さらに、偏光板の耐久性を向上させる技術として、偏光素膜の片面にエネルギー線重合性化合物によって形成された保護層を有する偏光板が知られている（例えば、特許文献5及び6）。しかし、特許文献5及び6の処方のように偏光素膜の片面にエネルギー線重合性化合物によって形成された保護層を有するだけでは湿熱耐久性が不十分であって、その保護層の膜厚によっては重合性化合物の未硬化モノマーが増えて、逆に湿熱耐久性及び乾熱耐久性が低下し、かつ、密着性が不十分であるという問題点がある。また、公知の技術であるハードコート層などの樹脂硬化層を有する偏光板はあるが、ハードコート層などの樹脂層を設けるだけでは高度に湿熱耐久性が向上するとは限らず、乾熱耐久性試験で変色する等劣化が激しい偏光板になっていた。

[0008] 従って、本発明は、新規な偏光板であって、好ましくは高透過率、高偏光度、及び／又は高コントラストを示し、より好ましくは高い熱耐久性、特に高い湿熱耐久性を示す偏光板、及びこれを備える画像表示装置、並びに偏光板の製造方法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

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、偏光素膜と保護層との間に、特定のアクリル系樹脂層を設けるという低コストで簡易な方法により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の(1)～(10)に関する。

(1)

二色性色素を吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜と、
前記偏光素膜の両面又は片面に設けられた透明な保護層と、
前記偏光素膜と前記保護層との間に、アクリル系樹脂層を少なくとも1層と
を備える偏光板であって、

前記アクリル系樹脂層が、硬化後の厚みが $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を含む(メタ)アクリレート成分と、光重合開始剤とを含有する重合性樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリレート成分の全水酸基価が $95 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ である重合性樹脂組成物を硬化させてなる層である、偏光板。

(2)

二色性色素を吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜と、
前記偏光素膜の両面又は片面に設けられた透明な保護層と、
前記偏光素膜と前記保護層との間に、アクリル系樹脂層を少なくとも1層と
を備える偏光板であって、

前記アクリル系樹脂層が、硬化後の厚みが $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を含む(メタ)アクリレート成分と、光重合開始剤とを含有する重合性樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリレート成分の全水酸基価が $100 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ である重合性樹脂組成物を硬化させてなる層である、偏光板。

(3)

前記水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)が(メタ)アクリロイル基を3つ以上有し、及び／又は、前記(メタ)アクリレート成分が(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレート(B)をさらに含有しており、前記(メタ)アクリレート成分全体における(メタ)アクリロイル基の数の平均値が3以上である(1)又は(2)に記載の偏光板。

(4)

前記(メタ)アクリレート(B)がペンタエリスリトール骨格を有する(3)に記載の偏光板。

(5)

前記保護層が、トリアセチルセルロースフィルムである(1)～(4)のいずれか一項に記載の偏光板。

(6)

前記トリアセチルセルロースフィルムが、ポリエステルを含有するトリアセチルセルロースフィルムである(5)に記載の偏光板。

(7)

前記ポリエステルを含有するトリアセチルセルロースフィルムが、面内位相差がゼロであり、厚み方向の位相差がゼロである(6)に記載の偏光板。
ここで、位相差がゼロとは、面内位相差 $-10\text{ nm}\sim+10\text{ nm}$ 、厚み方向の位相差 $-10\text{ nm}\sim+10\text{ nm}$ の範囲までを含むものとする。

(8)

(1)～(7)のいずれか一項に記載の偏光板を備える画像表示装置。

(9)

水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を含む(メタ)アクリレート成分と、光重合開始剤とを含有し、前記(メタ)アクリレート成分の全水酸基価が $95\sim120\text{ mg KOH/g}$ である重合性樹脂組成物に溶剤を混合して塗布液を調製する工程と、

前記塗布液を透明な保護層に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜を不活性ガス雰囲気下又は低酸素雰囲気下で硬化してアクリル系樹脂層を形成する工程と、

前記アクリル系樹脂層上に、二色性色素を吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜を積層する工程と

を含む、偏光板の製造方法であって、

前記溶剤が、前記保護層を溶解せず、Fedorsによる溶解度パラメータが10以上であり、沸点が100℃以上の溶剤Iと、前記保護層を溶解し、沸点が100℃以上である溶剤IIとを、溶剤I／溶剤IIが60／40～90／10の質量比で含む混合物である、

製造方法。

(10)

前記アクリル樹脂層を形成する工程と、前記偏光素膜を積層する工程との間に、前記アクリル系樹脂層をアルカリ性水溶液で処理し、水又は酸性水溶液で中和処理をして乾燥する工程と、乾燥後の前記アクリル系樹脂層及び／又は前記保護層に水系接着剤を塗布する工程とをさらに含む請求項9に記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明は、高透過率、高偏光度、及び高コントラストを示す高性能な偏光板であって、かつ高い熱耐久性、特に高い湿熱耐久性を示す偏光板、及びこれを備える画像表示装置、並びに偏光板の製造方法を提供することができる。本発明に係る偏光板は、偏光素膜として高温多湿環境に弱いヨウ素系偏光素膜を備える場合であっても、湿熱環境下、例えば温度60℃、相対湿度90％の条件下で、偏光素膜の脱色が少なく、透過率変化及び偏光度の低下が少ない。さらに、本発明に係る偏光板は、アクリル系樹脂層が熱又は湿度によって変色を起こさないという特性も有する。

発明を実施するための形態

[0012] [偏光板]

本発明に係る偏光板は、偏光素膜と、偏光素膜の片面又は両面に設けられ

た透明保護層と、偏光素膜と保護層との間に設けられたアクリル系樹脂層を少なくとも1層とを備えることを特徴とする。

[0013] 偏光素膜は、二色性色素を吸着し延伸された親水性高分子より得られる偏光素膜である。親水性高分子フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂、アミロース系樹脂、デンプン系樹脂、セルロース系樹脂、及びポリアクリル酸塩系樹脂が挙げられ、それらの樹脂をキャスト等で製膜したものをを用いることができる。偏光素膜の種類としては、ヨウ素及び二色性染料等の二色性色素を吸着させて一軸延伸したもの、及び、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等によるポリエーテル系配向フィルムであっても良い。これらのなかでもポリビニルアルコール系樹脂フィルムと、ヨウ素や二色性染料等の二色性色素とから構成される偏光素膜が好ましい。偏光素膜の厚さは特に制限されないが、一般的に、5～80 μm 程度である。

[0014] 偏光素膜を構成するポリビニルアルコール系樹脂は、公知の方法で作製することができ、特に限定されるものではない。ポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することにより得ることができる。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ほか、酢酸ビニル及びこれと共重合可能な他の単量体の共重合体などが挙げられる。酢酸ビニルに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、オレフィン類、ビニルエーテル類、及び不飽和スルホン酸類などが挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常85～100モル%が好ましく、95モル%以上がより好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂は、さらに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やポリビニルアセタールなども使用できる。ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、通常1,000～10,000が好ましく、1,500～5,000がより好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂を製膜したものが、ポリビニルアルコール系フィルムとして用いられる。

[0015] 得られるポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素や質量部二色性染料等の二色性色素で染色し、一軸延伸して偏光素膜を作製する。偏光素膜は、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム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2～7倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてポリビニルアルコール系フィルムをホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬しても良い。例えば、ポリビニルアルコール系フィルムを、膨潤させた後に、フィルムを保持しながらヨウ素、ヨウ化カリウム、及びホウ酸を含有した溶液に浸漬し、さらに、ホウ酸を約3%含有する50℃の水溶液中で5倍に延伸することが好ましい。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可塑剤を除去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性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いし、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でも延伸することができる。

[0016] ポリビニルアルコール系フィルムは、二色性色素以外にも、ホウ酸、ホウ砂及びホウ酸アンモニウムなどのホウ素化合物、グリオキザール及びグルタルアルデヒド、ジアルデヒド澱粉などの多価アルデヒド、ビウレット型、イソシアヌレート型及びブロック型などの多価イソシアネート系化合物、チタニウムオキシサルフェイトなどのチタニウム系化合物、エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリアミドエピクロルヒドリン、過酸化コハク酸、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カルシウム、ベンゾインエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル及びグリセリンジグリシジルエーテル等少なくとも1種以上の架橋剤、又は耐水化剤を含有しても良い。例えば、ホウ酸を架橋剤として含有させる場合、ホウ酸の含有量は、ポリビニルアルコール系フィルムにおいて10～33重量%が良く、好ましくは18～30重量%、さらに好ましくは20～26重量%であることが良い。

[0017] ポリビニルアルコール系フィルムは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物、又は無機金属を含有しても良い。例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化コバルト、ヨウ化亜鉛、塩化亜鉛、塩化カリウム、塩化ナトリウム、フッ化亜鉛4水和物、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム、フッ化カリウムジルコニウム、フッ化カリウムチタン、フッ化カルシウム、フッ化クロム3水和物、フッ化ジルコニウムカリウム、フッ化水素アンモニウム、フッ化水素ナトリウム、フッ化水素カリウム、フッ化水素酸、フッ化錫、フッ化ストロンチウム、フッ化セシウム、フッ化鉛、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化ランタン塩化アンモニウム、及び塩化マグネシウムなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。ポリビニルアルコール系フィルムは、以上に示された物質に含まれる1種以上のハロゲンイオン、又は無機金属イオンを含有していても良い。

[0018] 偏光素膜の両面又は片面には、透明保護層が設けられる。透明な保護層は、ポリマーの塗布によって層を形成させるか、又はフィルムのラミネート層として設けることができる。透明保護層を形成する透明ポリマー又はフィルムとしては、機械的強度が高く、熱安定性が良好な透明ポリマー又はフィルムが好ましい。透明保護層として用いる物質として、例えば、トリアセチルセルロースが好ましい。

[0019] トリアセチルセルロースフィルムには、通常、膜の靱性を付与したり硬さを調整したりするために各種可塑剤が添加されている。例えば、リン酸系可塑剤、ベンゾエート系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などが挙げられるが、耐久性の点からベンゾエート系可塑剤が好ましく、ポリエステル系可塑剤がより好ましい。可塑剤は各種可塑剤を混合しても使用できる。さらに、耐光性を付与するために、紫外線吸収剤が添加されていてもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等が好ましい。

[0020] 保護層は、トリアセチルセルロースフィルムの他に、例えば、ジアセチルセルロースのようなセルロースアセテート樹脂又はそのフィルム、アクリル

樹脂又はそのフィルム、ポリ塩化ビニル樹脂又はそのフィルム、ポリエステル樹脂又はそのフィルム、ポリアリレート樹脂又はそのフィルム、ノルボルネンのような環状オレフィンをモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂又はそのフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロ系又はノルボルネン骨格を有するポリオレフィン又はその共重合体、主鎖又は側鎖がイミド及び／又はアミドである樹脂又はポリマー又はそのフィルムなどが挙げられる。保護層として液晶性を有する樹脂又はそのフィルムなどを設けても良い。

[0021] 保護層の厚みは、例えば、 $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0022] 偏光素膜と保護層との間には、アクリル系樹脂層が少なくとも1層設けられている。偏光素膜の両面に保護層が設けられている場合は、偏光素膜の一方の面と第1の保護層との間、及び偏光素膜の他方の面と第2の保護層との間の各々又は一方のみにアクリル系樹脂層が設けられていてよい。具体的には、保護層／アクリル系樹脂層／偏光素膜／保護層、及び、保護層／アクリル系樹脂層／偏光素膜／アクリル系樹脂層／保護層のいずれの層構成であり得る。各層の間には、接着剤よりなる接着層が設けられていてもよい。本発明に係る偏光板は、アクリル系樹脂層を少なくとも1層備えることにより、耐久性が向上している。

[0023] アクリル系樹脂層は、(メタ)アクリレート成分と、光重合開始剤とを少なくとも含有する重合性樹脂組成物を硬化させてなる。(メタ)アクリレート成分は、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を含有し、任意に(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレート(B)をさらに含有する。本明細書において、(メタ)アクリレートは、アクリレート及び／又はメタクリレートを表すものとする。同様に、(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を表すものとする。

[0024] (メタ)アクリレート成分(溶剤を除く)の全水酸基価は、 $95 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $100 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $100 \sim 110 \text{ mg KOH/g}$ 、もっとも好ましくは $105 \sim 110 \text{ mg}$

KOH/gである。重合性樹脂組成物中の（メタ）アクリレート成分の水酸基価をこの範囲内に抑えることにより、アクリル系樹脂層の保護フィルムへの密着性及び偏光素膜との接着性を引き出すことができる。アクリル系樹脂層は、保護フィルム側、偏光素膜側共に密着性が良好であるため、偏光板に優れた耐久性を付与することができる。（メタ）アクリレート成分全体の水酸基価が上記範囲に入っている限りにおいて、（メタ）アクリレート成分は、水酸基を有さない（メタ）アクリレート化合物をさらに含有してもよい。

[0025] 重合性樹脂組成物の固形分換算での水酸基価は、以下の式（１）により求めることができる。

[数1]

$$\frac{17 \times \text{OH基数}}{\text{樹脂の平均分子量}} \times \frac{1}{17} \times 56.11 \times 1000 = \text{水酸基価 (mg KOH/g)} \quad \cdots \text{式(1)}$$

式（１）において、樹脂の平均分子量は、（メタ）アクリレート成分に含まれる（メタ）アクリレートそれぞれの分子量と配合比から算出した（メタ）アクリレート混合物の平均分子量を表す。例えば、（メタ）アクリレート成分が、分子量 M_A の（メタ）アクリレート（A）を X_A 重量%、分子量 M_B の（メタ）アクリレート成分（B）を X_B 重量%含む場合、樹脂の平均分子量 M は、 $M = M_A \times X_A / 100 + M_B \times X_B / 100$ で表される。（メタ）アクリレート成分がその他の（メタ）アクリレートを含む場合も同様に配合比に基づいて平均分子量を算出することができる。

[0026] 水酸基を含有する（メタ）アクリレート（A）としては、例えば、EHC変性ブチルアクリレート（長瀬産業（株）製 DENACOL DA-151）、グリセロールメタクリレート（日油（株）製 BLEMME GLM）、2-ヒドロキシー3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド（日油（株）製 BLEMME QA）、EO変性燐酸アクリレート（共栄社化学（株）製 LIGHTESTER P-A）、EO変性フタル酸アクリレート（大阪有機化学工業（株）製 VISCOAT 2308）、EO、PO変性フタル酸メタクリレート（共栄社化学（株）製

L I G H T E S T E R H O) 、アクリル化イソシアヌレート (東亜合成 (株) 製 A R O N I X M - 2 1 5) 、 E O 変性ビスフェノール A ジアクリレート (共栄社化学 (株) 製 E P O X Y E S T E R 3 0 0 0 A) 、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート (サートマー社製 S R - 3 9 9) 、グリセロールジメタクリレート (長瀬産業 (株) 製 D E N A C O L D M - 8 1 1) 、グリセロールアクリレート (日油 (株) 製 B L E M M E R G A M) 、グリセロールジメタクリレート (日油 (株) 製 B L E M M E R G M R) 、 E C H 変性グリセロールトリアクリレート (長瀬産業 (株) 製 D E N A C O L D A - 3 1 4) 、 E C H 変性 1 , 6 -ヘキサンジオールジアクリレート (日本化薬 (株) 製 K A Y A R A D R - 1 6 7) 、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製 K A Y A R A D P E T - 3 0) 、ステアリン酸変性ペンタエルスリトールジアクリレート (東亜合成 (株) 製 A R O N I X M - 2 3 3) 、 E C H 変性フタル酸ジアクリレート (長瀬産業 (株) 製 D E N A C O L D A - 7 2 1) 、トリグリセロールジアクリレート (共栄社化学 (株) 製 E P O X Y E S T E R 8 0 M F A) 、 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、及び 4 -ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0027] 水酸基を有する (メタ) アクリレート (A) は、これらの化合物のうち、多官能 (メタ) アクリレートであることが好ましく、水酸基に加え、 (メタ) アクリロイル基を 3 つ以上を有する (メタ) アクリレートであることがより好ましい。水酸基と (メタ) アクリロイル基を 3 つ以上とを有する (メタ) アクリレートとしては、ペンタエリスリトールトリアクリレート (水酸基価 = 1 8 8 m g K O H / g) 、及びジペンタエリスリトールペンタアクリレート (1 0 7 m g K O H / g) が好ましい。

[0028] 水酸基を含有する (メタ) アクリレート (A) の重合性樹脂組成物中の含有量は、重合性樹脂組成物の固形分中に、好ましくは 5 0 ~ 9 9 重量%であり、より好ましくは 7 0 ~ 9 9 重量%である。

[0029] 重合性樹脂組成物は、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレート(B)をさらに含有してもよい。(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレート(B)としては、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD PET-30)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD PET-40)、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート(サートマー社製 SR-367)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD DPHA)、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD D-310)、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD D-320)、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD D-330)、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD DPCA-20、日本化薬(株)製 KAYARAD DPCA-60、日本化薬(株)製 KAYARAD DPCA-120)、トリメチロールプロパントリアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD TMPTA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(サートマー社製 SR-350)、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(サートマー社製 SR-355)、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD R-604)、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(サートマー社製 SR-450)、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(日本化薬(株)製 KAYARAD TPA-シリーズ)又はECH変性トリメチロールプロパントリアクリレート(長瀬産業(株)製 DENACOL DA-321)、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート(東亜合成(株)製 ARONIX M315)、エピクロルヒドリン(ECH)変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(EO)変性グリセロールトリ(メタ)アクリレー

ト、プロピレンオキシド（PO）変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、EO変性リン酸トリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、シリコンヘキサ（メタ）アクリレート、ジオールとポリイソシアネートと水酸基を有する（メタ）アクリレートとの反応物であるウレタンアクリレート、活性水素（水酸基、アミン等）を有する多官能（メタ）アクリレートとポリイソシアネート化合物の反応物である多官能ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0030] （メタ）アクリロイル基を3つ以上有する（メタ）アクリレート（B）の重合性樹脂組成物中の含有量は、重合性樹脂組成物の固形分中に、好ましくは50～99重量%であり、より好ましくは70～99重量%である。

[0031] （メタ）アクリレート成分全体における（メタ）アクリロイル基の数の平均値は、3～6であることが好ましい。（メタ）アクリロイル基の数の平均値が上記範囲であることにより、膜の硬度が高く、塗工工程中で傷が出来にくく、かつ、偏光板の耐久性を向上させることが出来る効果がある。

[0032] （メタ）アクリレート成分は、（メタ）アクリル成分の水酸基価が上記範囲に入る限り、水酸基を有する（メタ）アクリレート（A）、及び（メタ）アクリロイル基を3つ以上有する（メタ）アクリレート（B）の他にも、その他の（メタ）アクリレートを任意の割合でさらに含有することができる。

[0033] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、及びベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類；アセトフェノン、2，2-ジエトキシー-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシー-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び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-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチ

ルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、及び2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、及び2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、及び4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイドなどのホスフィンオキサイド類等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

[0034] 重合性樹脂組成物において、光重合開始剤の含有量は、重合性樹脂組成物の固形分中に、好ましくは0.5～10重量%であり、より好ましくは1～7重量%である。

[0035] 光重合開始剤は、硬化促進剤と併用することもできる。併用しうる硬化促進剤としては、例えばトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、2-メチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミノエステル、EPAなどのアミン類、及び2-メルカプトベンゾチアゾールなどの水素供与体が挙げられる。硬化促進剤の使用量は、重合性樹脂組成物の固形分中に、好ましくは0～5重量%である。

[0036] 上記重合性樹脂組成物を硬化させてなるアクリル系樹脂層は、水酸基を有しているため、トリアセチルセルロースとの密着性が向上すると共に、ケン化処理後の偏光素膜との接着性が向上している。

[0037] アクリル系樹脂層の厚みは5～10 μm であり、好ましくは5～8 μm である。アクリル系樹脂層の厚みをこの範囲とすることにより、偏光板の耐久性を向上させることが出来るという効果がある。アクリル系樹脂層の厚みが10 μm 超であると、偏光板が厚くなるばかりか、アクリル系樹脂層と偏光素子を接着する場合、接着剤層の乾燥不良等が発し得るため、好ましくない

。

[0038] 本発明に係る偏光板は、湿熱環境下において、偏光素膜の偏光度低下を抑えることができると同時にホウ酸濃度の低下を抑えることができる。湿熱環境下での偏光素膜におけるホウ酸濃度の低下を抑えることで湿熱耐久性が向上する。

[0039] [偏光板の製造方法]

偏光板の製造方法は、（１）上記重合性樹脂組成物に溶剤を混合して塗布液を調製する塗布液調製工程と、（２）塗布液を保護層に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、（３）塗布膜を硬化してアクリル系樹脂層を形成するアクリル系樹脂層形成工程と、（４）アクリル系樹脂層上に、二色性色素が吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜を積層する積層工程とを含む。

[0040] 塗布液調製工程（１）では、溶剤を、上記重合性樹脂組成物に混合する。溶剤は、上記保護層を溶解せず、Fedorsによる溶解度パラメータ（SP値）が10以上23以下であり、沸点が100℃以上である溶剤Ⅰと、上記保護層を溶解し、沸点が100℃以上である溶剤Ⅱとの混合物であり、混合物における溶剤Ⅰ／溶剤Ⅱの質量比は、60／40～90／10である。ここで、「保護層を溶解する」は、保護層に溶剤を塗布した際に、保護層が溶ける、膨潤する、又は白化する、などがおこること、つまり溶剤によって保護層の平面性や光学特性に影響を与えていることを意味し、「保護層を溶解しない」は、保護層に溶剤を接触させても、保護層が溶ける、膨潤する、又は白化する、などがおこらないこと、つまり溶剤によって保護層の平面性や光学特性の影響がないことを意味する。溶剤ⅠのSP値が10未満であると、保護層との相溶性が悪く、ハジキ（cissing）の問題を生じたり（例：トルエン、キシレン）、基材侵食のため、膜が曇る（例：メチルエチルケトン：MEK）、密着性に影響する（メチルイソブチルケトン：MIBK）等の問題点がある。また、溶剤Ⅰ及び溶剤Ⅱの沸点が100℃未満である場合、保護膜への密着の効果が出なかったり、乾燥が早く良好な面

性が得られない場合がある。

[0041] 溶剤Ⅰとしては、例えば、*n*-ブタノール（*SP*＝10.86、*BP*＝117.7℃）、*n*-ペンタノール（*SP*＝10.46、*BP*＝138℃）、2-エチル-1-ブタノール（*SP*＝10.02、*BP*＝147℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（*SP*＝11.35、*BP*＝120℃）、エトキシエタノール（*SP*＝11.51、*BP*＝135℃）、及びジアセトンアルコール（*SP*＝11.7、*BP*＝167.9℃）などが挙げられる。

[0042] 溶剤Ⅰの使用量としては、重合性樹脂組成物の固形分100質量部に対して、好ましくは50～90質量部であり、より好ましくは60～80重量部である。溶剤Ⅰの使用量が多すぎると保護層との密着性が得られず、少なすぎると、偏光素膜との接着性が得られない場合がある。また、溶剤Ⅰの沸点が低すぎると、乾燥が早く良好な面性が得られない場合がある。

[0043] 溶剤Ⅱとしては、例えば、酢酸-*n*-ブチル（*SP*＝8.42、*BP*＝126℃）、ジイソブチルケトン（*SP*＝7.96、*BP*＝168℃）、メチルイソブチルケトン（*SP*＝8.21、*BP*＝116.7℃）、シクロペンタノン（*SP*＝9.67、*BP*＝131℃）、シクロヘキサノン（*SP*＝9.8、*BP*＝155.7℃）、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（*SP*＝8.7、*BP*＝146℃）などが挙げられる。

[0044] 溶剤Ⅱの使用量としては、重合性樹脂組成物の固形分100質量部に対して、10～50質量部であり、好ましくは、20～40質量部である。溶剤Ⅱの使用量が多すぎると、保護膜への侵食性が強すぎ、内部からの剥がれを生じたり、偏光素膜との接着性にも影響する場合がある。また、溶剤Ⅱの使用量が少ないと保護膜との密着性に問題が出る可能性がある。

[0045] 塗布液は、重合性樹脂組成物を溶剤Ⅰ及び溶剤Ⅱの混合物に混合し、溶解、濾過することにより得ることが出来る。塗布液において、溶剤を除いた重合性樹脂成分100%の全水酸基価が100～200mg KOH/gであることが重要である。重合性樹脂成分の主成分としてアクリロイル基を3つ

以上有する（メタ）アクリレートを使用することが好ましく、重合性樹脂成分全体の（メタ）アクリロイル基の平均官能基数が3以上であることが好ましい。

[0046] 塗布膜形成工程（2）では、塗布液を保護層に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する。保護層上に塗布液を塗布する方法として、特に限定されないが、例えば、スピコート方式、ワイヤーバー（又はメイヤーバー）方式、グラビアコート方式、マイクログラビア方式、リバースグラビア方式、リバースマイクログラビア方式、ダイコーター方式、バキュームダイ方式、リップダイ方式、ディップ方式、フロー方式、及びスリットダイ方式などが挙げられる。塗布膜は、溶剤乾燥後及び硬化後の厚みが5～10 μm となるように形成することが好ましい。

[0047] 乾燥は、例えば、30～100℃にて、1～5分行い、好ましくは、40～70℃で1～2分行う。乾燥温度が低かったり、乾燥時間が短いと、形成する塗布膜中に溶剤が残存し、欠点や密着性に悪影響を及ぼす場合がある。また、乾燥温度が高くと、光重合開始剤が溶剤と一緒に揮発し、硬化性が不十分となる可能性がある。

[0048] アクリル系樹脂層形成工程（3）では、塗布膜を硬化してアクリル系樹脂層を形成する。この工程により、アクリル樹脂層を保護層上に形成することができる。硬化は、乾燥後の塗布膜に、放射線を照射することにより行う。使用する放射線としては、例えば、紫外線、電子線などが挙げられる。紫外線により硬化させる場合、光源としては、例えば、キセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ハイパーメタルハライドランプなどを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置、ランプの本数などを調整する。照射量は、例えば、100～1500 mJ/cm^2 程度が好ましい。

[0049] 、

硬化は、不活性ガス雰囲気下又は低酸素雰囲気下で行う。不活性ガス雰囲気としては、例えば、窒素置換をした環境が好ましい。不活性ガス雰囲気及

び低酸素雰囲気における酸素濃度は、好ましくは50～10000ppmであり、より好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。不活性ガス雰囲気下又は低酸素雰囲気下で硬化を行わないと、偏光素膜との接着性に影響が出る。表面がしっかり硬化していないことにより、内部の低分子物が移行し、密着不良を起こすことが予想されている。

[0050]、

これまでは、保護フィルムの種類により偏光素膜との密着性が得られない場合や、偏光素膜との接着において、一般的な水系接着剤を使用しても接着しない問題があったが（例えば、特許第4947699号公報）、本発明に係る偏光板では、保護フィルムと偏光素膜との両方に対して密着性に優れたアクリル系樹脂層を保護層と偏光素膜との間に設けることにより、簡易に、これまで密着性が不良であった保護層であっても密着したり、従来よりも接着性を高めることができる。また、アクリル系樹脂層は、水系接着剤との接着性も良好である。

[0051]、

また、形成されたアクリル系樹脂層は、位相差をゼロにしたトリアセチルセルロースフィルムに対する密着性と、偏光素膜に対する接着性との両方に優れている。ゼロ位相差を特徴とするトリアセチルセルロースフィルムと一般的なトリアセチルセルロースフィルムでは溶剤の侵食性に大きな差があり、共通の重合性樹脂組成物にて基材密着性と偏光素膜接着性を双方のフィルムで達成するのは非常に困難であったにも拘らず、水酸基価の範囲、樹脂、溶剤の選定、及び硬化条件の最適化により達成することが可能となった。

[0052] 続いて、保護層上に設けられたアクリル系樹脂層は、アルカリ性水溶液によって処理することが好ましい。具体的には、pH11以上のアルカリ性水溶液によって40℃以上で10分以上処理する。この処理により、アクリル系樹脂層と、ポリビニルアルコール系フィルムから構成される偏光素膜との水系接着剤を使用した際の接着性が向上する。アルカリ性水溶液で処理した後に、水又は酸性水溶液で中和処理を行い、その後乾燥処理したものをを用い

ることが好ましい。

[0053] 積層工程（４）では、保護層上に設けられたアクリル系樹脂層上に、偏光素膜を積層する。積層工程により、保護層／アクリル系樹脂層／偏光素膜がこの順に積層された偏光板を得ることができる。

[0054] 積層には、接着剤を用いることが好ましい。接着剤としては公知の接着剤を用いることができ、特に限定されない。接着剤は、例えば、ポリビニルアルコール系、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系の接着剤であり、好ましくは、一般的に使用されており、かつ、安価で、偏光素子の基材として用いているポリビニルアルコール系フィルムと密着性が非常に高いポリビニルアルコール系等の水系接着剤がよい。接着剤の添加物として、亜鉛化合物、塩化物、ヨウ化物等を０．１～１０重量％程度の濃度で含有させることもできる。ポリビニルアルコール系接着剤として、例えば、GOHSENO L NH-26（日本合成化学工業（株）製）、EXCEVAL RS-2117（（株）クラレ製）、及びGOHSEFIMER Z-200（日本合成化学工業（株）製）などが挙げられるが、これに限定されるものではない。接着剤には、クリオキザール、グルタルアルデヒドなどの架橋剤、及び／又は耐水化剤を添加しても良い。また、接着剤に硫酸、酢酸、塩酸、ギ酸、硫酸アルミニウム及び塩化アルミニウムなどの酸性物質を０．０００１～２０重量％の濃度で含有させることが好ましく、０．０２～５重量％を含有させることがより好ましい。ポリビニルアルコール系接着剤には、無水マレイン酸－イソブチレン共重合体を混合することができ、さらに架橋剤を混合させることができる。無水マレイン酸－イソブチレン共重合体として、例えば、ISOBAM #18（（株）クラレ製）、ISOBAM #04（（株）クラレ製）、アンモニア変性ISOBAM #104（（株）クラレ製）、アンモニア変性ISOBAM #110（（株）クラレ製）、イミド化ISOBAM #304（（株）クラレ製）、イミド化ISOBAM #310（（株）クラレ製）などが挙げられる。無水マレイン酸－イソブチレン共重合体と併用する架橋剤としては水溶性多価エポキシ化合物を用いることができ

る。水溶性多価エポキシ化合物としては、例えば、DENACOL EX-521（ナガセケムテックス（株）製）及びTETRAD-C（三菱ガス化学（株）製）などが挙げられる。偏光素膜と保護層上に設けたアクリル系樹脂層を接着剤で貼り合せた後、適した温度で乾燥又は熱処理を適宜行う。

[0055] 積層工程（４）の後には、（５ａ）偏光素膜上に保護層を積層する工程、又は、（５ｂ）偏光素膜上に、保護層上に設けられたアクリル系樹脂層を積層する工程をさらに行うことが好ましい。

工程（５ａ）では、積層工程（４）で得られた積層体（保護層／アクリル系樹脂層／偏光素膜）における偏光素膜上に、好ましくは接着剤を用いて、もう１枚の保護層を積層させる。これにより、保護層／アクリル系樹脂層／（接着層／）偏光素膜／（接着層／）保護層の層構成の偏光板を得ることができる。

工程（５ｂ）では、上記工程（１）～（３）で得られる保護層とアクリル系樹脂層との積層体をさらに１組準備し、積層工程（４）で得られた積層体（保護層／アクリル系樹脂層／偏光素膜）における偏光素膜上に、偏光素膜とアクリル系樹脂層が隣接するように積層する。積層には接着剤を用いることが好ましい。工程（５ｂ）により、保護層／アクリル系樹脂層／（接着層／）偏光素膜／（接着層／）アクリル系樹脂層／保護層の層構成を有する偏光板を得ることができる。

工程（５ａ）及び（５ｂ）で用いる接着剤は、上述したものと同一ものを用いることができる。

[0056] 得られた偏光板の一方の表面、具体的には、表示装置に貼り合わせた後に非露出面となる保護層の表面に、各種機能層及び／又は粘着剤層を設けることもできる。粘着剤層を設けることによって、各種機能層、液晶又は有機エレクトロルミネッセンスなどの表示装置に偏光板を貼り合わせることができる。各種機能層は、位相差を制御する層やタッチパネルであり得る。

[0057] 偏光板の保護層の露出面には、反射防止層や防眩層、ハードコート層、視野角改善及び／又はコントラスト改善のための液晶塗工層など、公知の各種

機能性層を積層させてもよい。各種機能性を有する層を作製するには塗工方法が好ましいが、その機能を有するフィルムを接着剤又は粘着剤を介して貼合せても良い。

- [0058] 本発明に係る偏光板は、湿熱環境下、例えば温度60℃、相対湿度90%RHにおいて透過率変化及び偏光度の低下が少なく、過酷な条件下でも信頼性が高い。よって、本発明は、ディスプレイ用偏光板、特に液晶ディスプレイに適した高透過率、高コントラスト、かつ湿熱耐久性の高い偏光板を提供することができる。本発明に係る偏光板を用いたディスプレイは信頼性が高い、長期的に高コントラストで、かつ、高い色再現性を有するディスプレイとなる。

実施例

- [0059] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

- [0060] [作製例1]

ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD PET-30）95質量部、IRGACURE 184（BASF社製）5質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル（SP値：11.35、沸点：120℃）70質量部、シクロペンタノン（SP値：9.67、沸点：131℃）30質量部を攪拌混合し、紫外線硬化型の塗布液を得た。塗布液中の重合性成分の水酸基価は、105mg KOH/gであった。

- [0061] 塗布液を保護層として準備したゼロ位相差変性トリアセチルセルロースフィルム（富士フイルム（株）製 ZRD60SL、以下ZTAC）及びトリアセチルセルロースフィルム（タックブライト社製 P960GL、以下TAC）の各々の片面に硬化後の膜厚が5μmになるように塗工した。溶剤を40～70℃で2分乾燥後、窒素雰囲気下（酸素濃度1%以下）、高圧水銀灯（積算光量500mJ/cm²）にて硬化させ、アクリル系樹脂層を形成した。硬化後、2Nの水酸化カリウム水溶液にて、30℃4分間のアルカリ処

理を行い、水洗、乾燥を行った。

[0062] 次いで、厚みが45 μm 、重合度2400、ケン化度99%以上のポリビニルアルコール系フィルム（（株）クラレ製 VF-PE）を30℃の温水で膨潤させた後、ヨウ素、ヨウ化カリウム及びホウ酸を含有した水溶液で染色を行った。染色されたフィルムを、ホウ酸を3重量%含有している溶液中で5倍に延伸し、延伸後、ヨウ化カリウムを2重量%含有する水溶液に浸漬した。ヨウ化カリウム水溶液に15秒浸漬したフィルムを、70℃の乾燥機にて10分間乾燥し、偏光素膜とした。得られた偏光素膜の両面に、先に準備したアクリル系樹脂層－保護層を、PVA系接着剤を用いて以下の構成にしたがってラミネートし、偏光板を得た。得られた偏光板の層構成は、TAC／樹脂層／接着層／偏光素膜／接着層／樹脂層／ZTACとなった。

[0063] [作製例2]

ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD PET-30）95質量部に代えて、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート（サートマー社製 SR399）95質量部を用いた点以外は作製例1と同様にして、偏光板を得た。塗布液中の重合性成分の水酸基価は、107mg KOH/gであった。

[0064] [作製例3]

作製例1で用いた塗布液に代えて、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD DPHA）48重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD PET-30）28質量部、トリシクロデカンアクリレート（日立化成（株）製 FA-513AS）19質量部、IRGACURE 184（BASF社製）5質量部、トルエン（SP値：9.1、沸点：97℃）70質量部、シクロペンタノン（SP値：9.6、沸点：131℃）30質量部を攪拌混合して得た塗布液を用いた点以外は作

製例 1 と同様にして偏光板を得た。塗布液中の重合性成分の水酸基価は、 60 mg KOH/g であった。

[0065] [作製例 4]

硬化後の膜厚が $3.5 \mu\text{m}$ となるように塗布液を塗工した点以外は作製例 1 と同様にして偏光板を得た。

[0066] [作製例 5]

塗布液の溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル（S P 値： 11.2 、沸点： 120°C ） 70 質量部及びシクロペンタノン（S P 値： 9.6 、沸点： 131°C ） 30 質量部に代えて、メチルエチルケトン（S P 値： 9 、沸点： 79.6°C ） 85 質量部及びシクロペンタノン（S P 値： 9.6 、沸点： 131°C ） 30 質量部を用いた点以外は、作製例 1 と同様にして偏光板を得た。

[0067] [作製例 6]

ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD PET-30） 95 質量部に代えて、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD PET-30） 85.5 質量部及びジシクロペンタジエニルジアクリレート（日本化薬（株）製 R-684） 9.5 質量部を用いた点以外は、作製例 1 と同様にして偏光板を得た。塗布液中の重合性成分の水酸基価は、 95 mg KOH/g であった。

[0068] [作製例 7]

ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD PET-30） 95 質量部に代えて、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物（日本化薬（株）製 KAYARAD DPHA） 95 質量部を用いた点以外は作製例 1 と同様にして偏光板を得た。塗布液中の重合性成分の水酸基価は、 42 mg KOH/g

であった。

[0069] [作製例 8]

窒素雰囲気下（酸素濃度 1 % 以下）に代えて、空気中で、高圧水銀灯を用いて硬化させた点以外は作製例 1 と同様にして偏光板を得た。

[0070] [作製例 9]

アクリル系樹脂層を設けない点以外は作製例 1 と同様にして偏光板を得た。

[0071] [評価 1]

作製例 1 ～ 8 で得られた偏光板について、保護層とアクリル系樹脂層との密着性、及び偏光素膜とアクリル系樹脂層との接着性を確認した。

[0072] <保護層とアクリル系樹脂層の密着性>

日本工業規格 J I S - K 5 6 0 0 - 5 - 6 にしたがって保護層とアクリル系樹脂層の密着性を評価した。具体的には、作製例 1 ～ 8 で得られた偏光板のアクリル系樹脂層（ハードコート層）に 1 mm 間隔で 1 0 0 個のマスをカッターで作製し、ニチバン社製 C E L L O T A P E（登録商標）C T - 2 4 をしっかり密着させた後、9 0 度方向に一気に剥がした。1 0 0 個のマス目のうち 1 0 0 個とも良好に密着したままである場合は「○」とし、マス目の剥がれが発生した場合は「×」と評価し、表 1 に示した。

[0073] <偏光素膜とアクリル系樹脂層との接着性>

以下の試験法にしたがって偏光素膜とアクリル系樹脂層との接着性を評価した。

作製例 1 ～ 8 の偏光板を粘着剤にてガラスに固定し、偏光板の端部から、カッターを偏光素膜とアクリル系樹脂層の間に入れて剥がそうとした。偏光素膜とアクリル系樹脂層とが剥がれてない又は剥がれにくい場合は「○」とし、偏光素膜とアクリル系樹脂層とが容易に剥がれた場合は「×」と評価し、表 1 に示した。

[0074] 作製例 1 ～ 8 の偏光板における 2 種の保護層とアクリル系樹脂層との密着性、及び、偏光素膜とアクリル系樹脂層との接着性の結果を表 1 に示した。

[0075] [表1]

	樹脂の OH価	溶剤	TAC		ZTAC	
			基材密着性	素膜接着性	基材密着性	素膜接着性
作製例1	105	PGM CPN	○	○	○	○
作製例2	107	PGM CPN	○	○	○	○
作製例3	60	MEK CPN	○	×	○	×
作製例4	105	PGM CPN	○	○	○	○
作製例5	105	MEK CPN	○	○	×	×
作製例6	95	PGM CPN	○	○	○	×
作製例7	42	PGM CPN	×	×	×	×
作製例8	105	PGM CPN	○	○	○	×

PGM：プロピレングリコールモノメチルエーテル（SP値：11.3、沸点：120℃）

MEK：メチルエチルケトン（SP値：9、沸点：79.6℃）

CPN：シクロペンタノン（SP値：9.7、沸点：131℃）

[0076] 表1の結果より、水酸基価が95未満であった作製例3及び7では、偏光素膜との接着性、保護層（基材）の密着性が出ない結果となった。膜厚が3.5 μm と低い作製例4は、密着性及び接着性は問題がなかった。溶剤を基材侵食性の強いMEKに変更した作製例5では、ZTACへの侵食が強すぎて密着性、接着性共に不良であった。硬化時に窒素置換を行わなかった作製例9では、ZTACでの偏光素膜接着性が不良であった。

[0077] [評価2]

密着性が比較的良好であった作製例1、2、4、6、8、及び9について、乾熱試験及び湿熱試験を行い、その前後の透過率（単体透過率 Y_s 、平行位透過率 Y_p 、直交位透過率 Y_c 、）、偏光度 P_y 、及びコントラスト CR の変化を確認した。

[0078] （透過率 T_s 、 T_p 及び T_c ）

各偏光板について、分光光度計（日本分光（株）製 “V7100”）を用いて、各波長における、透過率 T_s 、 T_p 及び T_c を測定した。ここで、

透過率 T_s は、測定試料を 1 枚で測定した際の各波長の分光透過率である。

また、透過率 T_p は、測定試料 2 枚をその吸収軸方向が平行となるように重ねて合わせて測定した際の各波長の分光透過率であり、透過率 T_c は、測定試料 2 枚をその吸収軸方向が直交するように重ねて合わせて測定した際の各波長の分光透過率である。

[0079] (単体透過率 Y_s 、平行位透過率 Y_p 及び直交位透過率 Y_c)

各測定試料について、単体透過率 Y_s 、平行位透過率 Y_p 及び直交位透過率 Y_c をそれぞれ求めた。単体透過率 Y_s 、平行位透過率 Y_p 及び直交位透過率 Y_c は、400～700 nm の波長領域で、所定波長間隔 $d\lambda$ (ここでは 10 nm) おきに求めた上記透過率 T_s 、 T_p 及び T_c のそれぞれについて、JIS Z 8722:2009 に従って視感度に補正した透過率である。具体的には、上記透過率 T_s 、 T_p 及び T_c を下記式 (I) ~ (IV) に代入して、それぞれ算出した。なお、下記式 (I) ~ (IV) 中、 P_λ は標準光 (C 光源) の分光分布を表し、 y_λ は 2 度視野等色関数を表す。また、単体透過率 Y_s を Y_{s0} として表 2 に示す。

[数2]

$$Y_s (\%) = \frac{\int_{400}^{700} P_\lambda \cdot y_\lambda \cdot T_s \cdot d\lambda}{\int_{400}^{700} P_\lambda \cdot y_\lambda \cdot d\lambda} \quad \dots \text{式(II)}$$

[数3]

$$Y_p (\%) = \frac{\int_{400}^{700} P_\lambda \cdot y_\lambda \cdot T_p \cdot d\lambda}{\int_{400}^{700} P_\lambda \cdot y_\lambda \cdot d\lambda} \quad \dots \text{式(III)}$$

[数4]

$$Y_c (\%) = \frac{\int_{400}^{700} P_\lambda \cdot y_\lambda \cdot T_c \cdot d\lambda}{\int_{400}^{700} P_\lambda \cdot y_\lambda \cdot d\lambda} \quad \dots \text{式(IV)}$$

[0080] [偏光度 ρ_y]

各測定試料について、偏光度 ρ_y を求めた。偏光度 ρ_y は、下記式 (V) に上記平行位透過率 Y_p 及び直交位透過率 Y_c を代入して算出した。結果を

表 1 に示す。

$$\rho_y = \{ (Y_p - Y_c) / (Y_p + Y_c) \}^{1/2} \times 100 \quad \cdots \text{式}$$

(V)

[0081] (コントラストCR)

コントラストCRは、平行位透過率 Y_p 及び直交位透過率 Y_c から、下記式(VI)により求めた。

$$CR = Y_p / Y_c \quad \cdots \text{式(VI)}$$

[0082] <乾熱試験>

乾熱試験では、偏光板を、温度 95°C の乾熱条件下に500時間放置した。乾熱試験の前と後での透過率、及び偏光度を測定した。その結果を表2に示す。

表2において、 Y_{s0} は初期透過率、 ρ_0 は初期偏光度、 Y_{s-Dry} は乾熱試験後の透過率、 $\rho-Dry$ は乾熱試験後の偏光度、 ΔY_s は初期から乾熱試験後での透過率変化量、 $\Delta \rho$ は初期から乾熱試験後での偏光度変化量を示す。

[0083] [表2]

	Y_{s0}	ρ_0	Y_{s-Dry}	$\rho-Dry$	ΔY_s	$\Delta \rho$
作製例1	41.599	99.998	42.630	99.993	1.031	-0.005
作製例2	41.530	99.997	42.635	99.989	1.105	-0.008
作製例4	41.599	99.997	42.608	99.990	1.009	-0.007
作製例6	41.531	99.993	42.676	99.987	1.145	-0.006
作製例8	41.514	99.998	42.595	99.993	1.080	-0.005
作製例9	41.505	99.997	42.264	99.989	0.759	-0.009

[0084] 表2の結果より、各偏光板について、乾熱試験後の透過率、偏光度の大きな変化は認められなかった。

[0085] <湿熱試験>

湿熱試験では、偏光板を、温度 60°C 、相対湿度90%の湿熱雰囲気中で、500時間放置した。湿熱試験の前と後での透過率及び偏光度を測定した。その結果を表3に示す。

表3において、 Y_{s0} は初期透過率、 ρ_0 は初期偏光度、 Y_{s-Wet} は

湿熱試験後の透過率、 $\rho - \text{Wet}$ は湿熱試験後の偏光度、 ΔY_s は初期から湿熱試験後での透過率変化量、 $\Delta \rho$ は初期から湿熱試験後での偏光度変化量を示す。

[0086] [表3]

	Y_s0	$\rho 0$	$Y_s\text{-Wet}$	$\rho\text{-Wet}$	ΔY_s	$\Delta \rho$
作製例1	41.542	99.997	43.258	99.993	1.716	-0.004
作製例2	41.455	99.997	43.173	99.986	1.719	-0.011
作製例4	41.538	99.993	43.704	99.959	2.166	-0.034
作製例6	41.366	99.991	43.940	99.906	2.574	-0.086
作製例8	41.639	99.998	43.611	99.985	1.972	-0.013
作製例9	41.511	99.996	43.539	99.964	2.029	-0.033

[0087] 表3の結果より、作製例1、2、及び8は、湿熱試験前後の透過率及び偏光度の変化が小さく、劣化が抑えられていることが示された。作製例4、6、及び9の湿熱試験前後の透過率変化が大きく、劣化したことが示された。

[0088] 作製例1、2、4、6、8、及び9における乾熱試験前後及び湿熱試験前後のコントラストを測定した結果を表4に示す。表4において、 Y_p は初期平行位透過率、 Y_c は初期直交位透過率を表し、 CR は初期コントラストを表す。 $CR - \text{Dry}$ は乾熱試験後のコントラストを、 $CR - \text{Wet}$ は湿熱試験後のコントラストを示す。

[0089] [表4]

	Y_p	Y_c	CR	$CR\text{-Dry}$	$CR\text{-Wet}$
作製例1	34.614	0.0008	44377	13158	15044
作製例2	34.944	0.0010	34431	8702	7447
作製例4	34.613	0.0012	29584	9630	2478
作製例6	34.499	0.0025	13636	7671	1070
作製例8	34.473	0.0005	63957	14182	6781
作製例9	34.456	0.0010	34251	8085	2795

[0090] 表4の結果より、乾熱試験及び湿熱試験の両試験において、いずれも全体的なコントラストの低下は認められたが、作製例4、6、及び9では湿熱試験において特に大きな低下が見られた。作製例8は全体的な数値は大きいものの、Z T A Cへの偏光素膜素膜の密着性が悪いことから、湿熱試験で差が出たものとする。

[0091] 表 1 ～ 4 の結果をまとめると、作製例 1 及び 2 の偏光板は、湿熱試験前後での透過率及び偏光度の劣化が小さく、かつ乾熱試験後及び湿熱試験後のコントラストの低下も大きくなかった。よって、作製例 1 及び 2 の偏光板は、湿熱耐久性が向上していることが示された。一方、作製例 4、6、及び 9 は、湿熱試験後の透過率及び偏光度の劣化が大きかった。作製例 8 は、湿熱試験後の透過率の劣化は大きくなかったものの、湿熱試験後及び乾熱試験後のコントラストの低下が著しかった。

また、ゼロ位相差を特徴とするトリアセチルセルロースフィルムと一般的なトリアセチルセルローフィルムでは溶剤の侵食性に大きな差があり、共通の重合性樹脂組成物にて基材密着性と偏光素膜接着性を双方のフィルムで達成するのは非常に困難であったにも拘らず、水酸基価の範囲、樹脂、溶剤の選定、及び硬化条件が特定の範囲に最適化された作製例 1、2、及び 4 は、双方のフィルムで達成することができた。

請求の範囲

- [請求項1] 二色性色素を吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜と、
前記偏光素膜の両面又は片面に設けられた透明な保護層と、
前記偏光素膜と前記保護層との間に、アクリル系樹脂層を少なくとも1層と
を備える偏光板であって、
前記アクリル系樹脂層が、硬化後の厚みが $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を含む(メタ)アクリレート成分と、光重合開始剤とを含有する重合性樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリレート成分の全水酸基価が $95 \sim 120 \text{mg KOH/g}$ である重合性樹脂組成物を硬化させてなる層である、偏光板。
- [請求項2] 二色性色素を吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜と、
前記偏光素膜の両面又は片面に設けられた透明な保護層と、
前記偏光素膜と前記保護層との間に、アクリル系樹脂層を少なくとも1層と
を備える偏光板であって、
前記アクリル系樹脂層が、硬化後の厚みが $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を含む(メタ)アクリレート成分と、光重合開始剤とを含有する重合性樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリレート成分の全水酸基価が $100 \sim 120 \text{mg KOH/g}$ である重合性樹脂組成物を硬化させてなる層である、偏光板。
- [請求項3] 前記水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)が(メタ)アクリロイル基を3つ以上有し、及び／又は、前記(メタ)アクリレート成分が(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレート(B)をさらに含有しており、前記(メタ)アクリレート成分全体における(メタ)アクリロイル基の数の平均値が3以上である請求項1

又は 2 に記載の偏光板。

[請求項4] 前記（メタ）アクリレート（B）がペンタエリスリトール骨格を有する請求項 3 に記載の偏光板。

[請求項5] 前記保護層が、トリアセチルセルロースフィルムである請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の偏光板。

[請求項6] 前記トリアセチルセルロースフィルムが、ポリエステルを含有するトリアセチルセルロースフィルムである請求項 5 に記載の偏光板。

[請求項7] 前記ポリエステルを含有するトリアセチルセルロースフィルムが、面内位相差がゼロであり、厚み方向の位相差がゼロである請求項 6 に記載の偏光板。ここで、位相差がゼロとは、面内位相差 $-10\text{ nm} \sim +10\text{ nm}$ 、厚み方向の位相差 $-10\text{ nm} \sim +10\text{ nm}$ の範囲までを含むものとする。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の偏光板を備える画像表示装置。

[請求項9] 水酸基を有する（メタ）アクリレート（A）を含む（メタ）アクリレート成分と、光重合開始剤とを含有し、前記（メタ）アクリレート成分の全水酸基価が $95 \sim 120\text{ mg KOH/g}$ である重合性樹脂組成物に溶剤を混合して塗布液を調製する工程と、

前記塗布液を透明な保護層に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜を不活性ガス雰囲気下又は低酸素雰囲気下で硬化してアクリル系樹脂層を形成する工程と、

前記アクリル系樹脂層上に、二色性色素を吸着した親水性高分子の延伸フィルムである偏光素膜を積層する工程と

を含む、偏光板の製造方法であって、

前記溶剤が、前記保護層を溶解せず、Fedors による溶解度パラメータが 10 以上であり、沸点が 100°C 以上の溶剤 I と、前記保護層を溶解し、沸点が 100°C 以上である溶剤 II とを、溶剤 I / 溶

剤ⅠⅠが60／40～90／10の質量比で含む混合物である、
製造方法。

[請求項10] 前記アクリル樹脂層を形成する工程と、前記偏光素膜を積層する工程との間に、前記アクリル系樹脂層をアルカリ性水溶液で処理し、水又は酸性水溶液で中和処理をして乾燥する工程と、乾燥後の前記アクリル系樹脂層及び／又は前記保護層に水系接着剤を塗布する工程とをさらに含む請求項9に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, G02F1/1335

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
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 Y	WO 2015/163224 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 29 October 2015 (29.10.2015), paragraphs [0036] to [0037], [0068] & CN 106164719 A & KR 10-2016-0146651 A & TW 201602203 A	1-5, 8 6-7, 9-10
Y	JP 2012-48214 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims; paragraphs [0022] to [0044], [0175] to [0206] (Family: none)	6-7

☒ 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
17 August 2017 (17.08.17)

Date of mailing of the international search report
05 September 2017 (05.09.17)

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/JP2017/023703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-237789 A (Nitto Denko Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), paragraphs [0036] to [0041], [0086] & US 2013/0029118 A1 paragraphs [0089] to [0100], [0200] & WO 2011/129354 A1 & TW 201213841 A & CN 102844684 A & KR 10-2013-0057413 A	9-10
A	WO 2010/095447 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims; paragraphs [0071] to [0084] & TW 201035604 A	1-10
A	JP 2003-98352 A (Nitto Denko Corp.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims; paragraphs [0074] to [0089] & US 2003/0021025 A1 claims; paragraphs [0087] to [0106] & TW 234666 B & KR 10-2003-0009222 A & CN 1399148 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017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 Y	WO 2015/163224 A1（日本化薬株式会社）2015.10.29 [0036]-[0037], [0068] & CN 106164719 A & KR 10-2016-0146651 A & TW 201602203 A	1-5, 8 6-7, 9-10
Y	JP 2012-48214 A（コニカミノルタオプト株式会社）2012.03.08 [特許請求の範囲], [0022]-[0044], [0175]-[0206] （ファミリー無し）	6-7

☒ 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

17.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

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）

廣田 健介

20

3807

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-237789 A (日東電工株式会社) 2011. 11. 24 [0036]-[0041], [0086] & US 2013/0029118 A1 ([0089]-[0100], [0200]) & WO 2011/129354 A1 & TW 201213841 A & CN 102844684 A & KR 10-2013-0057413 A	9-10
A	WO 2010/095447 A1 (日本化薬株式会社) 2010. 08. 26 [請求の範囲], [0071]-[0084] & TW 201035604 A	1-10
A	JP 2003-98352 A (日東電工株式会社) 2003. 04. 03 [特許請求の範囲], [0074]-[0089] & US 2003/0021025 A1 (Claims, [0087]-[0106]) & TW 234666 B & KR 10-2003-0009222 A & CN 1399148 A	1-10