

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/170525

発行日 平成30年10月18日 (2018.10.18)

(43) 国際公開日 平成29年10月5日 (2017.10.5)

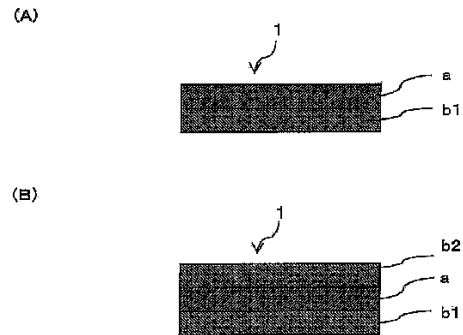
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H149
HO1L 27/32 (2006.01)	HO1L 27/32	2H291
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 A	3K107
HO5B 33/02 (2006.01)	HO5B 33/02	4F100
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510	5G435
審査請求 有 予備審査請求 未請求		(全 49 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2018-508059 (P2018-508059)	(71) 出願人 000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/012598	
(22) 国際出願日 平成29年3月28日 (2017.3.28)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-66358 (P2016-66358)	(74) 代理人 110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(32) 優先日 平成28年3月29日 (2016.3.29)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 石原 康隆 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
	(72) 発明者 上野 友徳 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
	(72) 発明者 岸 敦史 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
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブル偏光膜、その製造方法および画像表示装置

(57) 【要約】

本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10μm以下のポリビニルアルコール系偏光子を有し、かつ、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向にU字状に伸縮を繰り返すU字伸縮試験を施した後に、いずれの方向にも割れ、折れ跡及び光抜けがないことを特徴とするフレキシブル偏光膜に関する。本発明のフレキシブル偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光子を用いているにも拘わらず、高度な柔軟性（フレキシブル性）を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み $10\ \mu\text{m}$ 以下のポリビニルアルコール系偏光子を有し、かつ、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向に U 字状に伸縮を繰り返す U 字伸縮試験を施した後において、いずれの方向にも割れ、折れ跡及び光抜けがないことを特徴とするフレキシブル偏光膜。

【請求項 2】

前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する方向に捻回させる捻回試験を施した後において、割れ、折れ跡及び光抜けがないことを特徴とする請求項 1 記載のフレキシブル偏光膜。

10

【請求項 3】

前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向に折り曲げて保持する折り曲げ保持試験を施した後において、いずれの方向にも折り曲げ形状が保持されると共に、割れが生じないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 4】

前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向への剛軟性試験において、剛軟度 (mm) が $60\ \text{mm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

20

【請求項 5】

引張試験において、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向に対して直交する方向の引張強度が $5\ \text{N}/10\ \text{mm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 6】

前記ポリビニルアルコール系偏光子は、単体透過率 T 及び偏光度 P によって表される光学特性が、下記式

$$P > - (10^0 \cdot 929T - 42 \cdot 4 - 1) \times 100 \quad (\text{ただし、} T < 42.3) \text{、又は}$$

$P > 99.9$ (ただし、 $T < 42.3$) の条件を満足するように構成されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

30

【請求項 7】

前記ポリビニルアルコール系偏光子の両面に、前記ポリビニルアルコール系偏光子に密着した補強膜を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 8】

少なくとも片面の前記補強膜の厚みが $15\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 7 記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 9】

前記ポリビニルアルコール系偏光子の第 1 の片面に厚み $15\ \mu\text{m}$ 以下の第 1 補強膜を有し、他方の第 2 の片面に厚み $15\ \mu\text{m}$ 以下の第 2 補強膜を有することを特徴とする請求項 8 記載のフレキシブル偏光膜。

40

【請求項 10】

前記第 1 補強膜と第 2 補強膜の厚み差が $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 9 記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 11】

前記ポリビニルアルコール系偏光子の厚みに対する、補強膜の厚みの比は 0.4 以上であることを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 12】

50

前記補強膜は、23における圧縮弾性率が1MPa以上であることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項13】

前記補強膜は、実質的に配向していないことを特徴とする請求項7～12のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項14】

前記補強膜が、樹脂膜であることを特徴とする請求項7～13のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項15】

前記樹脂膜は、熱硬化型樹脂または活性エネルギー線硬化型樹脂の形成物であることを特徴とする請求項14記載のフレキシブル偏光膜。

10

【請求項16】

請求項14または15記載のフレキシブル偏光膜の製造方法であって、

ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10μm以下のポリビニルアルコール系偏光子を準備する工程(1)、

前記ポリビニルアルコール系偏光子の両面に、樹脂成分または樹脂膜を構成することができる硬化性成分を含む液状物を塗工し、その後、当該液状物を固化または硬化することにより、補強膜を形成する工程(2)を含むことを特徴とするフレキシブル偏光膜の製造方法。

20

【請求項17】

請求項1～15のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜を有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブル偏光膜およびその製造方法に関する。前記フレキシブル偏光膜はこれ単独で、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表示装置などの画像表示装置を形成しうる。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置には、その画像形成方式から液晶パネル表面を形成するガラス基板の両側に偏光子を配置することが必要不可欠である。偏光子としては、一般的には、ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなるポリビニルアルコール系偏光子が用いられている。しかし、ポリビニルアルコール系偏光子は、単体では脆く、裂け易いという問題がある。特に、ポリビニルアルコール系偏光子は、ポリビニルアルコール系樹脂が配向する方向(吸収軸方向)に平行に裂けやすく、例えば、吸収軸方向に収縮させるような外力が加わったりすると、いとも簡単に裂けてしまう。

30

【0003】

そのため、ポリビニルアルコール系偏光子は、その片面または両面に透明保護フィルムを貼り合わせた偏光フィルムとして用いられていることが一般的である。

40

【0004】

その他の偏光子としては、ポリビニルアルコール系偏光子の他に、グリッド偏光子が知られている(特許文献1,2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-316495号公報

【特許文献2】特開2007-232792号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、ポリビニルアルコール系偏光子を用いた一般的な偏光フィルムは、透明保護フィルムが貼り合されているために剛性（コシ）を有しており、柔軟性（フレキシブル性）に欠けている。そのため、当該偏光フィルムに捻りを加えたりした場合には、フィルム全体に割れが発生したり、折れた痕（折れ跡）が残ったり、また前記偏光子に光抜けが発生するなどして用途が制約されていた。一方、グリッド偏光子は、柔軟性を有するものであるが、汎用性に欠けるものであった。

【0007】

本発明は、ポリビニルアルコール系偏光子を用いているにも拘わらず、高度な柔軟性を有するフレキシブル偏光膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

10

【0008】

また本発明は、前記フレキシブル偏光膜を有する画像表示装置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】

本願発明者らは、鋭意検討の結果、下記のフレキシブル偏光膜等により上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

【0010】

即ち本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10 μ m以下のポリビニルアルコール系偏光子を有し、かつ、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向にU字状に伸縮を繰り返すU字伸縮試験を施した後において、いずれの方向にも割れ、折れ跡及び光抜けがないことを特徴とするフレキシブル偏光膜、に関する。

20

【0011】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する方向に捻回させる捻回試験を施した後において、割れ、折れ跡及び光抜けがないことが好ましい。

【0012】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向に折り曲げて保持する折り曲げ保持試験を施した後において、いずれの方向にも折り曲げ形状が保持されると共に、割れが生じないことが好ましい。

30

【0013】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向への剛軟性試験において、剛軟度（mm）が60mm以下であることが好ましい。

【0014】

前記フレキシブル偏光膜において、引張試験における、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向に対して直交する方向の引張強度が5N/10mm以上であることが好ましい。

40

【0015】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系偏光子は、単体透過率T及び偏光度Pによって表される光学特性が、下記式

$$P > - (10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100 \quad (\text{ただし、} T < 42.3) \text{、又は}$$

、
 $P > 99.9 \quad (\text{ただし、} T < 42.3)$ の条件を満足するように構成されたものであることが好ましい。

【0016】

50

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系偏光子の両面に、前記ポリビニルアルコール系偏光子に密着した補強膜を有することが好ましい。少なくとも片面の前記補強膜の厚みが15 μm以下であることが好ましい。

【0017】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系偏光子の第1の片面に厚み15 μm以下の第1補強膜を有し、他方の第2の片面に厚み15 μm以下の第2補強膜を有することが好ましい。前記第1補強膜と第2補強膜の厚み差が10 μm以下であることが好ましい。

【0018】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系偏光子の厚みに対する、補強膜の厚みの比は0.4以上であることが好ましい。

10

【0019】

前記フレキシブル偏光膜において、前記補強膜は、23における圧縮弾性率が1MPa以上であることが好ましい。

【0020】

前記フレキシブル偏光膜において、前記補強膜は、実質的に配向していないものを用いることができる。

【0021】

前記フレキシブル偏光膜において、前記補強膜として、樹脂膜を用いることができる。前記樹脂膜は、熱硬化型樹脂または活性エネルギー線硬化型樹脂の形成物であることが好ましい。

20

【0022】

また、本発明は、前記フレキシブル偏光膜の製造方法であって、ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10 μm以下のポリビニルアルコール系偏光子を準備する工程(1)、

前記ポリビニルアルコール系偏光子の両面に、樹脂成分または樹脂膜を構成することができる硬化性成分を含む液状物を塗工し、その後、当該液状物を固化または硬化することにより、補強膜を形成する工程(2)を含むことを特徴とするフレキシブル偏光膜の製造方法、に関する。

30

【0023】

また本発明は、前記フレキシブル偏光膜を有する画像表示装置、に関する。

【発明の効果】

【0024】

本発明のフレキシブル偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光子を用いるものであり、汎用性を満足することができる。また、ポリビニルアルコール系偏光子は、厚み10 μm以下であり、薄型化されている点でも好適である。

【0025】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、単体では脆く、裂け易いポリビニルアルコール系偏光子を用いているにも拘わらず、高度な柔軟性を有しており、捻りを加えて形状に変形を行った場合にもフィルム全体に割れが発生したり、折れた痕(折れ跡)が残ったり、前記偏光子に光抜けを生じることがない。また、本発明のフレキシブル偏光膜は、伸縮、折り曲げ等の種々の変形に対する柔軟性を有することができる。このように、本発明のフレキシブル偏光膜は当該偏光膜自身がフレキシブル性を有しており、通常のポリビニルアルコール系偏光子が単体では引張破断応力が顕著に小さくなり実質的に取り扱いが不可能であるのに対して、薄くてハンドリング性が良い。

40

【0026】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、柔軟性を生かして、他部材と併用したり、または貼り合せて用いたりする場合にもフレキシブル性を有しており、前記偏光子のクラックを抑制可能であり、各種用途に利用することができる。そのため、フレキシブル偏光膜単

50

体での用途拡大やプロセス中における許容度の拡大等により使用用途が大幅に広がる。そのため、本発明のフレキシブル偏光膜は、偏光子の代替として、例えば、従来の偏光子では脆さ、裂け易さゆえに適用できなかった設計に対応することができ、偏光フィルム（偏光子に透明保護フィルムを設けたもの）の代替として、例えば、従来の偏光フィルムが有する剛性から適用できなかった種々の変形形状に対応することができ、用途展開の拡大を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明のフレキシブル偏光膜の概略断面図の一例である。

【図2】U字伸縮試験におけるU字の状態を示す概略図である。

10

【図3】捻回試験における捻回の状態を示す概略図である。

【図4】折り曲げ保持試験における折り曲げの状態を示す概略図である。

【図5】剛軟性試験における剛軟度を示す概略図である。

【図6】引張試験を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下に本発明のフレキシブル偏光膜を説明する。本発明のフレキシブル偏光膜はポリビニルアルコール系偏光子を有する。

【0029】

<ポリビニルアルコール系偏光子>

20

ポリビニルアルコール系偏光子は、ポリビニルアルコール系樹脂が一方向（吸収軸方向）に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなるものである。ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、部分ホルマール化ポリビニルアルコール、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化物等が挙げられる。偏光子は、前記ポリビニルアルコール系樹脂を用いたポリビニルアルコール系フィルムに、ヨウ素や二色性染料の二色性色素を吸着させて一軸延伸することにより得ることができる。

【0030】

ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素又は二色性色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硫酸亜鉛、塩化亜鉛等を含んでも良いし、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。延伸はヨウ素又は二色性色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良いし、また延伸してからヨウ素又は二色性色素で染色しても良い。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液や水浴中でも延伸することができる。

30

【0031】

ポリビニルアルコール系偏光子はホウ酸を含有していることが延伸安定性や光学耐久性の点から好ましい。また、前記偏光子に含まれるホウ酸含有量は、光抜けの発生抑制の観点から、偏光子全量に対して25重量%以下であるのが好ましく、さらには20重量%以下であるのが好ましく、さらには18重量%以下、さらには16重量%以下であることが好ましい。一方、偏光子の延伸安定性や光学耐久性の観点から、偏光子全量に対するホウ酸含有量は10重量%以上であることが好ましく、さらには12重量%以上であることが好ましい。

40

【0032】

本発明では、厚み10 μ m以下のポリビニルアルコール系偏光子を用いる。ポリビニルアルコール系偏光子の厚みが10 μ mを超える場合には、十分な柔軟性を得ることが困難

50

である。前記偏光子の厚みは薄型化および柔軟性の観点から $8\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、さらには $7\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $6\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。一方、偏光子の厚みは $2\ \mu\text{m}$ 以上、さらには $3\ \mu\text{m}$ 以上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いため熱衝撃に対する耐久性に優れる。

【0033】

薄型の偏光子としては、代表的には、

特許第4751486号明細書、

特許第4751481号明細書、

特許第4815544号明細書、

特許第5048120号明細書、

国際公開第2014/077599号パンフレット、

国際公開第2014/077636号パンフレット、

等に記載されている薄型偏光子またはこれらに記載の製造方法から得られる薄型偏光子を挙げることができる。

10

【0034】

前記偏光子は、単体透過率 T 及び偏光度 P によって表される光学特性が、次式

$P > - (10^{0.929T - 42.4} - 1) \times 100$ (ただし、 $T < 42.3$)、又は、
 $P > 99.9$ (ただし、 $T < 42.3$) の条件を満足するように構成されている。前記条件を満足するように構成された偏光子は、一義的には、大型表示素子を用いた液晶テレビ用のディスプレイとして求められる性能を有する。具体的にはコントラスト比 $1000:1$ 以上かつ最大輝度 $500\ \text{cd}/\text{m}^2$ 以上である。他の用途としては、例えば有機EL表示装置の視認側に貼り合される。

20

【0035】

一方、前記条件を満足するように構成された偏光子は、構成する高分子(例えばポリビニルアルコール系分子)が高い配向性を示すため、厚み $10\ \mu\text{m}$ 以下であることと相俟って、偏光子の吸収軸方向に直交する方向(透過軸方向)の引張破断応力が顕著に小さくなる。その結果、例えば、一般的な偏光フィルムでは、光抜けが偏光子の吸収軸方向に生じる可能性が極めて高い。本発明のフレキシブル偏光膜は、このような厚み $10\ \mu\text{m}$ 以下の衝撃に弱いポリビニルアルコール系偏光子を用いているにも拘わらず、優れた柔軟性を有する。

30

【0036】

前記薄型偏光子としては、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、特許第4751486号明細書、特許第4751481号明細書、特許第4815544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、特に特許第4751481号明細書、特許第4815544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。これら薄型偏光子は、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って得ることができる。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。

40

【0037】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、具体的には実施例に示す、U字伸縮試験を施した後において、割れ、折れ跡の発生及び光抜けがないことを特徴とする。U字伸縮試験は、ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向(吸収軸方向)およびその直交方向(透過軸方向)にU字状での無負荷での折り曲げ性に係る柔軟性を示す指標である。本発明のフレキシブル偏光膜は、U字伸縮試験において、割れ、折れ跡の発生及び光抜けを抑えることで、吸収軸方向および透過軸方向のいずれの方向にも優れた無負荷での折り曲げ性に関わる柔軟性を有することが分かる。

50

【0038】

本発明のフレキシブル偏光膜は、具体的には実施例に示す捻回試験を施した後において、ポリビニルアルコール系偏光子に割れ、折れ跡の発生及び光抜けを抑制できることが好ましい。捻回試験は、割れ、折れ跡の発生及び光抜けの生じ易いポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向（吸収軸方向）の捻り状態における柔軟性を示す指標である。本発明のフレキシブル偏光膜は、捻回試験において、割れ、折れ跡の発生及び光抜けがなく、捻り状態において優れた柔軟性を有することが分かる。

【0039】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、具体的には実施例に示す、折り曲げ保持試験を施した後において、折り曲げ形状が保持されると共に割れを抑制することが好ましい。折り曲げ保持試験は、ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向（吸収軸方向）およびその直交方向（透過軸方向）に折り曲げて屈曲した状態におかれた場合にも、フレキシブル偏光膜は、原状を維持することができる保持性に係る柔軟性を示す指標である。本発明のフレキシブル偏光膜は、折り曲げ保持試験において折り曲げ形状が保持されると共に割れが抑えられることで、吸収軸方向および透過軸方向のいずれの方向にも優れた保持性を有することが分かる。

10

【0040】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、具体的には実施例に示す、剛軟性試験において、剛軟度（mm）が60mm以下を満足することが好ましい。剛軟性試験は、ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向（吸収軸方向）およびその直交方向（透過軸方向）の曲げ追従性（曲げに対する低抵抗性）に係る柔軟性を示す指標である。本発明のフレキシブル偏光膜は、前記剛軟度が60mm以下であり、曲げ追従性（曲げに対する低抵抗性）に係る柔軟性を有することが分かる。なお、前記剛軟度（mm）の前記柔軟性を示す指標であり、50mm以下が好ましく、さらには40mm以下が好ましい。一方、剛軟度（mm）の下限については特に制限はない。

20

【0041】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、具体的には実施例に示す、引張試験において、引張強度が5N/10mm以上を満足することが好ましい。引張試験は、ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向（吸収軸方向）に対して直交する方向（透過軸方向）の強度を示す指標である。本発明のフレキシブル偏光膜は、前記引張強度が5N/10mm以上を満足することで、透過軸方向に強度を有することが分かる。なお、前記引張強度は、強度の観点からは7N/10mm以上が好ましく、さらには10N/10mm以上が好ましい。

30

【0042】

以下に、本発明のフレキシブル偏光膜の一例について、図1を参照しながら説明する。

本発明のフレキシブル偏光膜は、例えば、ポリビニルアルコール系偏光子の両面に、補強膜を有するものを用いることができる。図1のフレキシブル偏光膜1は、ポリビニルアルコール系偏光子1の第1の片面に第1補強膜b1を有し、他方の第2の片面には第2補強膜b2を有する。本発明のフレキシブル偏光膜1において、第1補強膜b1および第2補強膜b2は、前記ポリビニルアルコール系偏光子1に、直接、設けられている。

40

【0043】

本発明のフレキシブル偏光膜1は、前記U字伸縮試験における柔軟性を有するものであり、ポリビニルアルコール系偏光子aの片面または両面に透明保護フィルム等を有し、前記柔軟性を満足することができない通常の偏光フィルムとは明らかに区別されるものである。

【0044】

<補強膜>

補強膜の厚さは、薄層化および柔軟性の観点から15μm以下であるのが好ましく、さらには10μm以下であるのが好ましく、さらには7μm以下であるのが好ましい。一方、補強膜の厚さは、柔軟性および強度の観点から、1μm以上であるのが好ましく、さら

50

には3 μm 以上が好ましく、さらには5 μm 以上であるのが好ましい。

【0045】

また、ポリビニルアルコール系偏光子の厚み (t_1) に対する、補強膜の厚み (t_2) の比 (t_2/t_1) は、柔軟性および強度の点から0.4以上であることが好ましく、さらには0.6以上が好ましく、さらには0.8以上であるのが好ましい。一方、前記比 (t_2/t_1) は、薄層化の点から、2.0以下であるのが好ましく、さらには1.5以下であるのが好ましく、さらには1.2以下であるのが好ましい。

【0046】

前記補強膜は、ポリビニルアルコール系偏光子1の両面に第1補強膜b1および第2補強膜b2を有する場合は、片面にのみ補強膜を有する場合よりも、前記U字伸縮試験、捻回試験等における柔軟性をより満足でき、また、引張試験における強度を満足することができる点から好ましい。

10

【0047】

ポリビニルアルコール系偏光子1の両面の第1補強膜b1および第2補強膜b2の各補強膜の厚さは、同じでもよく、異なってもよいが、第1補強膜b1と第2補強膜b2の厚みの差は、通常時(フレキシブル偏光膜のみの状態で放置している状態)および柔軟性試験(U字伸縮試験等の各種の試験)におけるフレキシブル偏光膜中の応力を均一(対称)にし、強度および柔軟性を確保しやすいことから10 μm 以下であることが好ましく、さらには7 μm 以下が好ましく、さらには5 μm 以下であるのが好ましく、特に、同じ厚さであることが好ましい。

20

【0048】

前記補強膜は、23における圧縮弾性率が1MPa以上であることが、強度の点から好ましい。さらには前記補強膜の圧縮弾性率は10MPa以上であるのが好ましく、さらには100MPa以上であるのが好ましい。一方、前記補強膜層の圧縮弾性率が大きくなると硬くなりすぎて柔軟性が悪くなる傾向があるため、前記圧縮弾性率は10GPa以下であるのが好ましく、さらには1GPa以下であるのが好ましい。

【0049】

前記補強膜は、各種の形成材から形成することができる。補強膜は、例えば、樹脂材料をポリビニルアルコール系偏光子に塗布することにより形成することができるし、SiO₂等の無機酸化物をポリビニルアルコール系偏光子にスパッタリング法等により蒸着することで形成することもできる。補強膜は、簡便に形成する観点から、樹脂材料から形成される樹脂膜であることが好ましい。

30

【0050】

前記補強膜は、配向していてもよく、配向していなくともよく、いずれも用いることができる。前記補強膜が配向していると位相差が発生しポリビニルアルコール系偏光子の光学特性が変わってしまうため、前記偏光子の光学特性を維持する場合には、実質的に配向していない補強膜であるのが好ましい。実質的に配向していないとは、偏光子の配向に起因して補強膜内部に配向は存在するものの積極的に補強膜を配向させる処理を施していない状態をいう。実施的に配向していない補強膜は、例えば、ポリビニルアルコール系偏光子に、樹脂膜の形成材料を塗布することにより形成することができる。一方、前記補強膜として、配向しているものを用いることができる。配向している補強膜は、位相差を発現しており光学補償膜等として利用することもできる。

40

【0051】

前記補強膜の形成材料としては、ポリビニルアルコール系偏光子との密着が可能な材料である限り特に制限されず、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、PVA系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂等を挙げることができる。これら樹脂材料は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらの中でもポリウレタン系樹脂、PVA系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂からなる群から選択される1種以上が好ましく、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂がより好

50

ましい。

【0052】

前記補強膜は、前記偏光子の表面、前記樹脂成分または樹脂を構成することができる硬化性成分を含む液状物を塗工し、その後、当該液状物を固化または硬化することにより形成することができる。また、前記液状物である塗工液の形態は、液状を示すものであれば特に制限はなく、水系、水分散系、溶剤系、無溶剤のいずれでもよい。

【0053】

なお、前記形成材には、補強膜の機能を阻害しない範囲で添加剤を含有することができる。例えば、シランカップリング剤、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのポリエーテル化合物、着色剤、顔料等の粉体、染料、界面活性剤、可塑剤、粘着性付与剤、帯電防止剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状、箔状物等を使用する用途に応じて適宜添加することができる。また、制御できる範囲内で、還元剤を加えてのレドックス系を採用してもよい。

【0054】

前記液状物（塗工液）は、粘度が低い方が有利である。前記粘度は、25 で測定した値が2000 mPa・s以下であるのが好ましく、さらには1000 mPa・s以下であるのが好ましく、さらには500 mPa・s以下であるのが好ましく、さらには100 mPa・s以下であるのが好ましい。

【0055】

前記補強膜の形成にあたり、前記樹脂成分を含む液状物を塗工した後は、当該樹脂成分に種類に応じて固化させる。前記樹脂成分を含む液状物は、前記樹脂成分を溶剤に溶解した溶液または分散させた分散液であり、例えば、水系の溶液、水分散系の分散液、または溶剤系の溶液として用いられる。前記固化は、前記液状物中から溶剤を除去することにより樹脂層を形成することをいう。

【0056】

前記水分散系の分散液として、水系樹脂エマルションを用いることができる。水系樹脂エマルションは、水（分散媒）中に乳化しているエマルション樹脂粒子を含有するものである。本発明の補強膜は、前記水系樹脂エマルションを含む形成材を偏光子に直接塗布し、乾燥することで形成することができる。

【0057】

前記エマルション樹脂を構成する樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができる。これらの中でも、本発明では、光学的透明性に優れ、耐候性や耐熱性等に優れる点から、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。

【0058】

前記水系樹脂エマルションとしては、例えば、大成ファインケミカル社製の商品名：SE 2915E（UV吸収材含有のアクリルエマルション）、東亜合成社製の商品名：アロンA 104、アロンA 106等が挙げられる。

【0059】

一方、前記透明樹脂層の形成にあたり、樹脂を構成することができる硬化性成分を含む液状物を塗工した後は、当該硬化性成分の種類に応じて、当該硬化性成分が樹脂を形成することができる硬化を施す。前記樹脂を構成することができる硬化性成分を含む液状物は、前記硬化性成分が液状物を呈するものであれば、無溶剤系で用いることができる。また、前記液状物は、前記硬化性成分を溶剤に溶解した溶液を用いることができる。なお、前記硬化性成分が液状物を呈する場合にも溶液として用いることができる。前記溶剤としては、用いる硬化性成分に応じて適宜に選択することができる。例えば、前記硬化性成分として、アクリル系樹脂を形成するアクリル系モノマーを用いる場合、エポキシ樹脂を形成するエポキシ系モノマーを用いる場合には、前記硬化性成分を含む液状物に活性エネルギー線照射（紫外線照射）等による硬化を施すことができる。

10

20

30

40

50

【0060】

補強膜について、樹脂を構成することができる硬化性成分を含有する硬化型形成材において説明する。硬化性成分としては、電子線硬化型、紫外線硬化型、可視光線硬化型等の活性エネルギー線硬化型と熱硬化型に大別することができる。さらには、紫外線硬化型、可視光線硬化型は、ラジカル重合硬化型とカチオン重合硬化型に区分出来る。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。前記ラジカル重合硬化型の硬化性成分は、熱硬化型の硬化性成分として用いることができる。

【0061】

ラジカル重合硬化型形成材

前記硬化性成分としては、例えば、ラジカル重合性化合物が挙げられる。ラジカル重合性化合物は、(メタ)アクリロイル基、ビニル基等の炭素-炭素二重結合のラジカル重合性の官能基を有する化合物が挙げられる。これら硬化性成分は、単官能ラジカル重合性化合物または二官能以上の多官能ラジカル重合性化合物のいずれも用いることができる。また、これらラジカル重合性化合物は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。これらラジカル重合性化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好適である。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。

【0062】

単官能ラジカル重合性化合物

単官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド基を有する(メタ)アクリルアミド誘導体が挙げられる。(メタ)アクリルアミド誘導体は、偏光子との密着性を確保するうえで、また、重合速度が速く生産性に優れる点で好ましい。(メタ)アクリルアミド誘導体の具体例としては、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；アミノメチル(メタ)アクリルアミド、アミノエチル(メタ)アクリルアミド等のN-アミノアルキル基含有(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；メルカプトメチル(メタ)アクリルアミド、メルカプトエチル(メタ)アクリルアミド等のN-メルカプトアルキル基含有(メタ)アクリルアミド誘導体；などが挙げられる。また、(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としては、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。

【0063】

前記(メタ)アクリルアミド誘導体のなかでも、偏光子との密着性の点から、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が好ましく、特に、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

【0064】

また、単官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、(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

10

20

30

40

50

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。

【0065】

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)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート；

10

ベンジル(メタ)アクリレート等のアラルキル(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、等の多環式(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；等が挙げられる。

20

【0066】

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)アクリレート等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)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート；

30

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等のエポキシ基含有(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)アクリレート等のハロゲン含有(メタ)アクリレート；

ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；

40

3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3-メチル-オキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3-エチル-オキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3-ブチル-オキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3-ヘキシル-オキセタニルメチル(メタ)アクリレート等のオキセタン基含有(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)アクリレート等が挙げられる。

【0067】

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

50

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。

【0068】

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等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、ビニルモルホリン等の窒素含有複素環を有するビニル系モノマー等が挙げられる。

【0069】

また、単官能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。

【0070】

多官能ラジカル重合性化合物

また、二官能以上の多官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、トリプロピレンジリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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変性ジグリセリントetra(メタ)アクリレート等の(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、M-306(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)等が挙げられる。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等が挙げられる。

【0071】

ラジカル重合性化合物は、偏光子との密着性と光学耐久性を両立させる観点から、単官

能ラジカル重合性化合物と多官能ラジカル重合性化合物を併用することが好ましい。通常は、ラジカル重合性化合物 100 重量%に対して、単官能ラジカル重合性化合物 3 ~ 80 重量%と多官能ラジカル重合性化合物 20 ~ 97 重量%の割合で併用することが好ましい。

【0072】

ラジカル重合硬化型形成材の態様

ラジカル重合硬化型形成材は、活性エネルギー線硬化型または熱硬化型の形成材として用いることができる。活性エネルギー線に電子線等を用いる場合には、当該活性エネルギー線硬化型形成材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。一方、前記硬化性成分を熱硬化性成分として用いる場合には、当該形成材は熱重合開始剤を含有するのが好ましい。

10

【0073】

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、-ヒドロキシ-、'-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、-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；メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、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-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド系化合物；1-フェノン-1,1-プロパンジオン-2-(o-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；チオキサゾン、2-クロロチオキサゾン、2-メチルチオキサゾン、2,4-ジメチルチオキサゾン、イソプロピルチオキサゾン、2,4-ジクロロチオキサゾン、2,4-ジエチルチオキサゾン、2,4-ジイソプロピルチオキサゾン、ドデシルチオキサントンなどのチオキサゾン系化合物；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。

20

30

【0074】

前記光重合開始剤の配合量は、硬化性成分(ラジカル重合性化合物)の全量100重量部に対して、20重量部以下である。光重合開始剤の配合量は、0.01~20重量部であるのが好ましく、さらには、0.05~10重量部、さらには0.1~5重量部であるのが好ましい。

【0075】

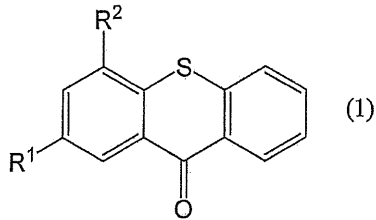
前記硬化型形成材を、硬化性成分としてラジカル重合性化合物を含有する可視光線硬化型で用いる場合には、特に380nm以上の光に対して高感度な光重合開始剤を用いることが好ましい。380nm以上の光に対して高感度な光重合開始剤については後述する。

40

【0076】

前記光重合開始剤としては、下記一般式(1)で表される化合物；

【化 1】



(式中、R¹およびR²は-H、-CH₂CH₃、-iPrまたはClを示し、R¹およびR²は同一または異なっても良い)を単独で使用するか、あるいは一般式(1)で表される化合物と後述する380nm以上の光に対して高感度な光重合開始剤とを併用することが好ましい。一般式(1)で表される化合物を使用した場合、380nm以上の光に対して高感度な光重合開始剤を単独で使用した場合に比べて密着性に優れる。一般式(1)で表される化合物の中でも、R¹およびR²が-CH₂CH₃であるジエチルチオキサントンが特に好ましい。当該形成材中の一般式(1)で表される化合物の組成比率は、硬化性成分の全量100重量部に対して、0.1~5重量部であることが好ましく、0.5~4重量部であることがより好ましく、0.9~3重量部であることがさらに好ましい。

【0077】

また、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、硬化性成分の全量100重量部に対して、通常0~5重量部、好ましくは0~4重量部、最も好ましくは0~3重量部である。

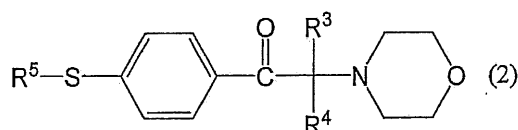
【0078】

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。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-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(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。

【0079】

特に、光重合開始剤として、一般式(1)の光重合開始剤に加えて、さらに下記一般式(2)で表される化合物；

【化 2】



(式中、R³、R⁴およびR⁵は-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-iPrまたはClを示し、R³、R⁴およびR⁵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(2)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。

【0080】

< 活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物と、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤 >

上記活性エネルギー線硬化型形成材において、ラジカル重合性化合物として、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場合には、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤と組み合わせて用いるのが好ましい。

【0081】

水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤として、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。前記ラジカル重合開始剤は、チオキサントン系ラジカル重合開始剤であることが好ましい。チオキサントン系ラジカル重合開始剤としては、例えば上記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。一般式(1)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などが挙げられる。一般式(1)で表される化合物の中でも、R¹およびR²が-CH₂CH₃であるジエチルチオキサントンが特に好ましい。

【0082】

上記活性エネルギー線硬化型形成材において、活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物と、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤を含有する場合には、硬化性成分の全量を100重量%としたとき、前記活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物を1~50重量%、およびラジカル重合開始剤を、硬化性成分の全量100重量部に対して0.1~10重量部含有することが好ましい。

【0083】

熱重合開始剤

熱重合開始剤としては、補強膜の形成の際には熱開裂によって重合が開始しないものが好ましい。例えば、熱重合開始剤としては、10時間半減期温度が65以上、さらには75~90であるものが好ましい。なお、この半減期とは、重合開始剤の分解速度を表す指標であり、重合開始剤の残存量が半分になるまでの時間をいう。任意の時間で半減期を得るための分解温度や、任意の温度での半減期時間に関しては、メーカーカタログなどに記載されており、たとえば、日本油脂株式会社の「有機過酸化物カタログ第9版(2003年5月)」などに記載されている。

【0084】

熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル(10時間半減期温度:64)、過酸化ベンゾイル(10時間半減期温度:73)、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(10時間半減期温度:90)、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート(10時間半減期温度:49)、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート(10時間半減期温度:51)、t-ブチルパーオキシネオデカノエート(10時間半減期温度:48)、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド(10時間半減期温度:64)、ジ-n-オクタノイルパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(10時間半減期温度:66)、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド(10時間半減期温度:73)、t-ブチルパーオキシイソブチレート(10時間半減期温度:81)、1,1-ジ(t-ヘキシル

10

20

30

40

50

パーオキシ)シクロヘキサン等の有機系過酸化物があげられる。

【0085】

また、熱重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(10時間半減期温度:67)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(10時間半減期温度:67)、1,1-アゾビス-シクロヘキサン-1-カルボニトリル(10時間半減期温度:87)などのアゾ系化合物があげられる。

【0086】

熱重合開始剤の配合量は、硬化性成分(ラジカル重合性化合物)の全量100重量部に対して、0.01~20重量部である。熱重合開始剤の配合量は、さらには0.05~10重量部、さらには0.1~3重量部であるのが好ましい。

10

【0087】

カチオン重合硬化型形成材

カチオン重合硬化型形成材の硬化性成分としては、エポキシ基やオキセタニル基を有する化合物が挙げられる。エポキシ基を有する化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されず、一般に知られている各種の硬化性エポキシ化合物を用いることができる。好ましいエポキシ化合物として、分子内に少なくとも2個のエポキシ基と少なくとも1個の芳香環を有する化合物(芳香族系エポキシ化合物)や、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個は脂環式環を構成する隣り合う2個の炭素原子との間で形成されている化合物(脂環式エポキシ化合物)等が例として挙げられる。

20

【0088】

光カチオン重合開始剤

カチオン重合硬化型形成材は、硬化性成分として以上説明したエポキシ化合物及びオキセタン化合物を含有し、これらはいずれもカチオン重合により硬化するものであることから、光カチオン重合開始剤が配合される。この光カチオン重合開始剤は、可視光線、紫外線、X線、電子線等の活性エネルギー線の照射によって、カチオン種又はルイス酸を発生し、エポキシ基やオキセタニル基の重合反応を開始する。

【0089】

<その他の成分>

本発明に係る硬化型形成材は、下記成分を含有することが好ましい。

30

【0090】

<アクリル系オリゴマー>

本発明に係る活性エネルギー線硬化型形成材は、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型形成材中にアクリル系オリゴマーを含有することで、前記補強膜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、補強膜と、偏光子との界面応力を低減することができる。硬化収縮を十分に抑制するためには、硬化性成分の全量100重量部に対して、アクリル系オリゴマーの含有量は、20重量部以下であることが好ましく、15重量部以下であることがより好ましい。形成材中のアクリル系オリゴマーの含有量が多すぎると、該形成材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、硬化性成分の全量100重量部に対して、アクリル系オリゴマーを3重量部以上含有することが好ましく、5重量部以上含有することがより好ましい。

40

【0091】

活性エネルギー線硬化型形成材は、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、かつ補強膜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、補強膜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

50

(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。

【0092】

<光酸発生剤>

上記活性エネルギー線硬化型形成材において、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型形成材に、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、補強膜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(3)で表すことができる。

【0093】

一般式(3)

【化3】



(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。)

【0094】

光酸発生剤を構成する好ましいオニウム塩の具体例としては、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、SbCl₆⁻、BiCl₅⁻、SnCl₆⁻、ClO₄⁻、ジチオカルバメートアニオン、SCN⁻より選ばれるアニオンとからなるオニウム塩である。

【0095】

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」、「WPA G-281」、「WPA G-567」、「WPA G-596」(以上、和光純薬社製)が光酸発生剤の好ましい具体例として挙げられる。

【0096】

光酸発生剤の含有量は、硬化性成分の全量100重量部に対して、10重量部以下であり、0.01~10重量部であることが好ましく、0.05~5重量部であることがより好ましく、0.1~3重量部であることが特に好ましい。

【0097】

前記硬化型の形成材による補強膜の形成は、偏光子の面に、硬化型形成材を塗工し、その後、硬化することにより行う。

【0098】

偏光子は、上記硬化型形成材を塗工する前に、表面改質処理を行ってもよい。具体的な処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、ケン化処理による処理などが挙げられる。

【0099】

硬化型形成材の塗工方式は、当該硬化型形成材の粘度や目的とする厚みによって適宜に選択される。塗工方式の例として、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)、パ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。その他、塗工には、ディッピング方式などの方式を適宜に使用することができる。

【0100】

<形成材の硬化>

前記硬化型形成材は、活性エネルギー線硬化型形成材または熱硬化型形成材として用いられる。活性エネルギー線硬化型形成材では、電子線硬化型、紫外線硬化型、可視光線硬化型の態様で用いることができる。

【0101】

活性エネルギー線硬化型

活性エネルギー線硬化型形成材では、偏光子に活性エネルギー線硬化型形成材を塗工した後、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型形成材を硬化して補強膜を形成する。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、補強膜側から照射する。

【0102】

電子線硬化型

電子線硬化型において、電子線の照射条件は、上記活性エネルギー線硬化型形成材を硬

10

20

30

40

50

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10 kV ~ 250 kVである。加速電圧が5 kV未満の場合、電子線が補強膜最深部まで届かず硬化不足となるおそれがあり、加速電圧が300 kVを超えると、試料を通る浸透力が強すぎて、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 ~ 100 kGy、さらに好ましくは10 ~ 75 kGyである。照射線量が5 kGy未満の場合は、接着剤が硬化不足となり、100 kGyを超えると、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。

【0103】

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。

10

【0104】

紫外線硬化型、可視光線硬化型

活性エネルギー線として、波長範囲380 nm ~ 450 nmの可視光線を含むもの、特に波長範囲380 nm ~ 450 nm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。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 ~ 440 nm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380 nmより短波長の紫外線を遮断して用いることもできる。

20

【0105】

熱硬化型

一方、熱硬化型形成材では、偏光子に塗布した後に、加熱することにより、熱重合開始剤により重合を開始して、硬化物層(補強膜)を形成する。加熱温度は、熱重合開始剤に応じて設定されるが、60 ~ 200 程度、好ましくは80 ~ 150 である。

【0106】

また、前記補強膜を形成する材料として、例えば、シアノアクリレート系形成材、エポキシ系形成材、またはイソシアネート系形成材を用いることができる。

30

【0107】

シアノアクリレート系形成材としては、例えば、メチル - シアノアクリレート、エチル - シアノアクリレート、ブチル - シアノアクリレート、オクチル - シアノアクリレート等のアルキル - シアノアクリレート、シクロヘキシル - シアノアクリレート、メトキシ - シアノアクリレート等があげられる。シアノアクリレート系形成材としては、例えば、シアノアクリレート系接着剤として用いられるものを用いることができる。

【0108】

エポキシ系形成材は、エポキシ樹脂単体で用いてもよいし、エポキシ硬化剤を含有してもよい。エポキシ樹脂を単体で用いる場合には、光重合開始剤を添加し活性エネルギー線を照射することで硬化させる。エポキシ系形成材としてエポキシ硬化剤を添加する場合には、例えば、エポキシ系接着剤として用いられるものを用いることができる。エポキシ系形成材の使用形態は、エポキシ樹脂とその硬化剤を含有してなる1液型として用いることもできるが、エポキシ樹脂に硬化剤を配合する2液型として用いられる。エポキシ系形成材は、通常、溶液として用いられる。溶液は溶剤系であってもよいし、エマルション、コロイド分散液、水溶液等の水系であってもよい。

40

【0109】

エポキシ樹脂としては、分子内に2個以上のエポキシ基を含有する各種化合物を例示でき、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族系エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル系エポキシ樹脂などがあげ

50

られる。また、エポキシ樹脂は、エポキシ当量や官能基数に応じて適宜に決定することができるが、耐久性の観点よりエポキシ当量500以下のものが好適に用いられる。

【0110】

エポキシ樹脂の硬化剤は特に制限されず、フェノール樹脂系、酸無水物系、カルボン酸系、ポリアミン系等の各種のものを使用できる。フェノール樹脂系の硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、キシリレンフェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が用いられる。酸無水物系の硬化剤としては；無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等があげられ、カルボン酸系の硬化剤としてはピロメリット酸、トリメリット酸等のカルボン酸類及びビニルエーテルを付加したブロックカルボン酸類があげられる。また、エポキシ系二液形成材としては、例えば、エポキシ樹脂とポリチオールとの二液からなるもの、エポキシ樹脂とポリアミドの二液からなるものなどを用いることができる。

10

【0111】

硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂との当量により異なるが、エポキシ樹脂100重量部に対して、30～70重量部、さらには40～60重量部とするのが好ましい。

【0112】

さらに、エポキシ系形成材には、エポキシ樹脂およびその硬化剤に加えて、各種の硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤としては、例えば、各種イミダゾール系化合物及びその誘導体、ジシアンジアミド等があげられる。

20

【0113】

イソシアネート系形成材としては、粘着剤層の形成において架橋剤として用いるものがあげられる。イソシアネート系架橋剤としては、少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物を使用できる。例えば、前記ポリイソシアネート化合物をイソシアネート系形成材として使用できる。詳しくは、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-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、1,3-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、m-イソプロペニル-ジメチルベンジルイソシアネート、メチレンビス4-フェニルイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネートまたはこれらの2量体やイソシアヌル酸トリス(6-インシアネートヘキシル)などの3量体、さらにはこれらのピウレットやトリメチロールプロパンなどの多価アルコールや多価アミンと反応させたものなどがあげられる。またイソシアネート系架橋剤としては、イソシアヌル酸トリス(6-インシアネートヘキシル)などのイソシアネート基を3個以上有するものが好ましい。イソシアネート系形成材としては、例えば、イソシアネート系接着剤として用いられるものがあげられる。

30

【0114】

イソシアネート系形成材のなかでも、本発明では、分子構造的に環状構造(ベンゼン環、シアヌレート環、イソシアヌレート環等)が構造中で占める割合の大きなリジットな構造のものを使用することが好ましい。イソシアネート系形成材としては、例えば、トリメチロールプロパン-トリ-トリレンジイソシアネート、トリス(ヘキサメチレンジイソシアネート)イソシアヌレート等が好ましく用いられる。

40

【0115】

なお前記イソシアネート系架橋剤は、末端イソシアネート基に保護基を付与したものをを用いることもできる。保護基としてはオキシムやラクタムなどがある。イソシアネート基を保護したものは、加熱することによりイソシアネート基から保護基を解離させ、イソシアネート基が反応するようになる。

【0116】

さらにイソシアネート基の反応性をあげるために反応触媒を用いることができる。反応触媒は特に制限されないが、スズ系触媒またはアミン系触媒が好適である。反応触媒は1種または2種以上を用いることができる。反応触媒の使用量は、通常、イソシアネート系架橋剤100重量部に対して、5重量部以下で使用される。反応触媒量が多いと、架橋反

50

応速度が速くなり形成材の発泡が起こる。発泡後の形成材を使用しても十分な接着性は得られない。通常、反応触媒を使用する場合には、0.01～5重量部、さらには0.05～4重量部が好ましい。

【0117】

スズ系触媒としては、無機系、有機系のいずれも使用できるが有機系が好ましい。無機系スズ系触媒としては、例えば、塩化第一スズ、塩化第二スズ等があげられる。有機系スズ系触媒は、メチル基、エチル基、エーテル基、エステル基などの骨格を有する脂肪族基、脂環族基などの有機基を少なくとも1つ有するものが好ましい。例えば、テトラ-n-ブチルスズ、トリ-n-ブチルスズアセテート、n-ブチルスズトリクロライド、トリメチルスズハイドロオキサイド、ジメチルスズジクロライド、ジブチルスズジラウレート、等があげられる。

10

【0118】

またアミン系触媒としては、特に制限されない。例えば、キノクリジン、アミジン、ジアザピシクロウンデセンなどの脂環族基等の有機基を少なくとも1つ有するものが好ましい。その他、アミン系触媒としては、トリエチルアミン等があげられる。また前記以外の反応触媒としては、ナフテン酸コバルト、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイド等が例示できる。

【0119】

イソシアネート系形成材は、通常、溶液として用いられる。溶液は溶剤系であってもよいし、エマルション、コロイド分散液、水溶液等の水系であってもよい。有機溶剤としては、形成材を構成する成分を均一に溶解すれば特に制限はない。有機溶剤としては、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等があげられる。なお、水系にする場合にも、例えば、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類を配合することもできる。水系にする場合には、分散剤を用いたり、イソシアネート系架橋剤に、カルボン酸塩、スルホン酸塩、4級アンモニウム塩等のイソシアネート基と反応性の低い官能基や、ポリエチレングリコール等の水分散性成分を導入することにより行うことができる。

20

【0120】

シアノアクリレート系形成材、エポキシ系形成材、またはイソシアネート系形成材による補強膜の形成（硬化）は、前記形成材の種類に応じて適宜に選択することができるが、通常は、30～100程度、好ましくは50～80で、0.5～15分間程度乾燥することにより行う。なお、シアノアクリレート系形成材の場合には、硬化が早いため、前記時間より短い時間により、補強膜を形成することができる。

30

【0121】

また、前記補強膜を形成する材料としては、ポリウレタンを用いることができる。ポリウレタンは、高分子ポリオール化合物および/または低分子ポリオールとイソシアネート化合物の反応物をとイソシアネート化合物との反応物を用いることが好ましい。なお、前記ポリウレタンには、高分子ポリオール化合物とイソシアネート化合物の他に、さらに、鎖延長剤として低分子のポリアミノ化合物および/またはポリオール化合物を反応させることができる。

40

【0122】

前記高分子ポリオール化合物は、重量平均分子量100～4000であって、1分子中に水酸基を2個またはそれ以上有するものが好ましく、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが用いられる。前記高分子ポリオール化合物としては、重量平均分子量が500～4000が好ましく、さらには600～3500であることが好ましく、1000～3000であることがより好ましい。

【0123】

ポリエーテルポリオールとしては、脂肪族ポリエーテルポリオールや芳香族ポリエーテルポリオールがあげられる。より具体的には、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール

50

などの2価アルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価アルコールなどの低分子ポリオールに、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフランなどを付加重合させてなるポリエーテルが用いられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0124】

ポリエステルポリールとしては、脂肪族ポリエステルポリオールや芳香族ポリエステルポリオールがあげられる。より具体的には、上記の2価アルコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルコールと、アジピン酸、アゼライン酸、セパチン酸などの2塩基酸との重縮合物からなるポリエステルが用いられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0125】

また、分子の両末端に水酸基を有する、ポリブタジエン、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレンなどのポリジエン系ポリオール類、分子の両末端に水酸基を有する、ポリブタジエン水添物、ポリイソブレン水添物、ポリイソブチレンなどのポリオレフィン系ポリオール類などもあげられる。

【0126】

また、前記鎖延長剤として用いられるポリアミノ化合物としては、脂肪族ポリアミノ化合物や芳香族ポリアミノ化合物があげられる。より具体的には、たとえば、エチレンジアミン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MOCA)、ジエチルトルエンジアミン(DETDA)、4,4'-ビス-(sec-ブチル)ジフェニルメタン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ヘキサレンジアミン、イソホロンジアミンなどがあげられる。なかでも、エチレンジアミンなどが好ましい。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

20

【0127】

また、前記低分子ポリオール、鎖延長剤として用いられるポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリールに例示した低分子ポリオールが挙げられる。

【0128】

前記鎖延長剤は、上記高分子ポリオール化合物100重量部に対して0.1~10重量部用いられることが好ましく、0.5~7重量部用いられることがより好ましく、1~5重量部用いられることがさらに好ましい。鎖延長剤の使用により、十分に分子量をあげて、耐久性を向上させることができる。

30

【0129】

前記イソシアネート化合物は、イソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート(イソシアネート化合物)であり、前記イソシアネート系形成材と同様のものを用いることができる。また、イソシアネート化合物は、前記ポリエステルポリールに例示した低分子ポリオールと、前記例示のイソシアネート化合物とを予め反応させた、ウレタンプレポリマーとして用いることもできる。

【0130】

また、これらポリイソシアネートのイソシアネート基と水酸基とを反応させるため、触媒として、ジブチル錫ジラウレート、オクト工酸錫、1,4-ジアザビスクロ(2,2,2)オクタンなどを用いるのが望ましい。

40

【0131】

ポリウレタンによる補強膜の形成(硬化)は、通常、予め調製したポリウレタンの液状物(塗工液)を偏光子に塗布することにより行ってもよく、または前記高分子ポリオール化合物とイソシアネート化合物を含有する組成物を偏光子に塗布した後に、硬化させた反応物としてポリウレタンにより補強膜を形成してもよい。補強膜の形成は、通常は、30~100程度、好ましくは50~80で、0.5~15分間程度乾燥することにより行うこいことができる。

50

【 0 1 3 2 】

また、前記補強膜の形成（硬化：これを初期硬化という）の後には、アニール処理を施してもよい。アニール処理は、特に、イソシアネート系形成剤、ポリウレタン系形成材等において、初期硬化後もイソシアネートが十分に反応していない場合（補強膜中に反応基が残留する状態）において反応を促進することを目的に実施することができる。アニール処理は、乾燥条件または加湿条件のいずれの雰囲気でも行うことができる。アニール処理温度は、上記初期硬化時の条件と同様に30～100程度、好ましくは50～80である。アニール処理時間に特に制限はない。

【 0 1 3 3 】

なお、ポリウレタンの重量平均分子量は、3万～20万であることが好ましく、4～15万であることがより好ましく、5～13万であることがさらに好ましい。

【 0 1 3 4 】

（重量平均分子量の測定）

高分子ポリオール化合物、ポリウレタンの重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）方下記条件にて測定した。

分析装置：東ソー製、HLC-8120GPC。

カラム：東ソー製、G7000HXL+GMHXL+GMHXL。

カラムサイズ：各7.8mm×30cm 計90cm。

カラム温度：40。

流速：0.8ml/min。

注入量：100μl。

溶離液：テトラヒドロフラン。

検出器：示唆屈折計。

標準試料：ポリスチレン。

【 0 1 3 5 】

また、補強膜の形成材料として、イソシアネート基、エポキシ基等のPVAと共有結合を形成することができる官能基を有し、かつ、（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の炭素-炭素二重結合のラジカル重合性の官能基を有する化合物を用いることができる。前記化合物としては、例えば、2-イソシアナトエチルアクリレート（昭和電工社製、製品名カレンズAOI）、1,1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（昭和電工社製、カレンズBEI）等が挙げられる。また、前記化合物としては、ジイソシアネート化合物を構成成分とする重合体と、水酸基含有水酸基含有（メタ）アクリレートとの反応物等を用いることができる。かかる反応物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートと1,6-ジイソシアナトヘキサンを構成成分とする重合体との反応物（BA SF社製、製品名ラロマーLR9000）等が挙げられる。

【 0 1 3 6 】

前記化合物は、イソシアネート基、エポキシ基等の官能基を有することから、前記イソシアネート系形成剤等と同様に熱硬化により補強膜を形成することができ、さらには、アニール処理を施すことができる。また、前記化合物は、ラジカル重合性の官能基を有するため、ラジカル重合硬化型形成材に係る、活性エネルギー線硬化型または熱硬化型の形成材として用いることができる。ラジカル重合硬化型形成材として用いる場合には、前記化合物は、他のラジカル重合性化合物を併用することができる。

【 0 1 3 7 】

また、補強膜は、硬化性成分を含有しない形成材から形成されていてもよく、例えば前記ポリビニルアルコール系樹脂を主成分として含有する形成材から形成されてもよい。補強膜を形成するポリビニルアルコール系樹脂は、「ポリビニルアルコール系樹脂」である限り、偏光子が含有するポリビニルアルコール系樹脂と同一でも異なってもよい。

【 0 1 3 8 】

前記ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコールが挙げられる。ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルをケン化することにより得られる。また、

ポリビニルアルコール系樹脂としては、酢酸ビニルと共重合性を有する単量体との共重合体のケン化物が挙げられる。前記共重合性を有する単量体がエチレンの場合には、エチレン-ビニルアルコール共重合体を得られる。また、前記共重合性を有する単量体としては、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸およびそのエステル類；エチレン、プロピレン等の-オレフィン、(メタ)アリルスルホン酸(ソーダ)、スルホン酸ソーダ(モノアルキルマレート)、ジスルホン酸ソーダアルキルマレート、N-メチロールアクリルアミド、アクリルアミドアルキルスルホン酸アルカリ塩、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリドン誘導体等が挙げられる。これらポリビニルアルコール系樹脂は一種を単独で又は二種以上を併用することができる。前記補強膜の結晶融解熱量を30mj/mg以上に制御して、耐湿熱性や耐水性を満足させる観点から、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られたポリビニルアルコールが好ましい。

10

【0139】

前記ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、例えば、95%以上のものを用いることができるが、前記補強膜の結晶融解熱量を30mj/mg以上に制御して、耐湿熱性や耐水性を満足させる観点からは、ケン化度は99.0%以上が好ましく、さらには99.7%以上が好ましい。ケン化度は、ケン化によりビニルアルコール単位に変換され得る単位の中で、実際にビニルアルコール単位にケン化されている単位の割合を表したものであり、残基はビニルエステル単位である。ケン化度は、JIS K 6726-1994に準じて求めることができる。

20

【0140】

前記ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、例えば、500以上のものを用いることができるが、前記補強膜の結晶融解熱量を30mj/mg以上に制御して、耐湿熱性や耐水性を満足させる観点からは、平均重合度は、1000以上が好ましく、さらには1500以上が好ましく、さらには2000以上が好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度はJIS-K6726に準じて測定される。

【0141】

また前記ポリビニルアルコール系樹脂としては、前記ポリビニルアルコールまたはその共重合体の側鎖に親水性の官能基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂を用いることができる。前記親水性の官能基としては、例えば、アセトアセチル基、カルボニル基等が挙げられる。その他、ポリビニルアルコール系樹脂をアセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化等した変性ポリビニルアルコールを用いることができる。

30

【0142】

前記ポリビニルアルコール系樹脂を主成分として含有する形成材には、硬化性成分(架橋剤)等を含むことができる。補強膜または形成材(固形分)中のポリビニルアルコール系樹脂の割合は、80重量%以上であるのが好ましく、さらには90重量%以上、さらには95重量%以上であるのが好ましい。但し、前記形成材には、補強膜の結晶融解熱量を30mj/mg以上に制御しやすい観点から、硬化性成分(架橋剤)を含有しないことが好ましい。

40

【0143】

架橋剤としては、ポリビニルアルコール系樹脂と反応性を有する官能基を少なくとも2つ有する化合物を使用できる。たとえば、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレン基とアミノ基を2個有するアルキレンジアミン類；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トリレンジイソシアネートアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-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およびこれらのケトオキシムブロック物またはフェノールブロック物等のイソシアネート類；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、グリセリンジまた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

50

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等のエポキシ類；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、ブチルアルデヒド等のモノアルデヒド類；グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクンジアルデヒド、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等のジアルデヒド類；メチロール尿素、メチロールメラミン、アルキル化メチロール尿素、アルキル化メチロール化メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの縮合物等のアミノ・ホルムアルデヒド樹脂；アジピン酸ジヒドラジド、シユウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのジカルボン酸ジヒドラジド；エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジンなどの水溶性ジヒドラジンがあげられる。これらのなかでもアミノ・ホルムアルデヒド樹脂や水溶性ジヒドラジンが好ましい。アミノ・ホルムアルデヒド樹脂としてはメチロール基を有する化合物が好ましい。なかでもメチロール基を有する化合物である、メチロールメラミンが特に好適である。

10

【0144】

前記硬化性成分（架橋剤）は、耐水性向上の観点から用いることができるが、その割合は、ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して、20重量部以下、10重量部以下、5重量部以下であるのが好ましい。

【0145】

前記形成材は、前記ポリビニルアルコール系樹脂を溶媒に溶解させた溶液として調整される。溶媒としては、例えば、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドN-メチルピロリドン、各種グリコール類、アルコール類等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上組み合わせ用いることができる。これらの中でも、溶剤として水を用いた水溶液として用いるのが好ましい。前記形成材（例えば水溶液）における、前記ポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、特に制限はないが、塗工性や放置安定性等を考慮すれば、0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%である。

20

【0146】

なお、前記形成材（例えば水溶液）に配合できる添加剤としては、例えば、可塑剤、界面活性剤等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、エチレングリコールやグリセリン等の多価アルコールが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、非イオン界面活性剤が挙げられる。

30

【0147】

前記補強膜は、前記形成材を、偏光子に、塗布して乾燥することにより形成することができる。塗布操作は特に制限されず、任意の適切な方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ナイフコート法（コンマコート法等）等各種手段を採用できる。

【0148】**<表面処理層>**

本発明のフレキシブル偏光膜の片面または両面には、表面処理層を設けることができる。前記表面処理層としては、ハードコート層、防眩処理層、反射防止層、スティッキング防止層などが挙げられる。前記表面処理層としては、ハードコート層であることが好ましい。ハードコート層の形成材料としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱または放射線により硬化する材料を用いることができる。前記材料としては、熱硬化型樹脂や紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂等の放射線硬化性樹脂があげられる。これらのなかでも、紫外線照射による硬化処理にて、簡単な加工操作にて効率よく硬化樹脂層を形成することができる紫外線硬化型樹脂が好適である。これら硬化型樹脂としては、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、アミド系、シリコーン系、エポキシ系、メラミン系等の各種のものがあ

40

50

げられ、これらのモノマー、オリゴマー、ポリマー等が含まれる。

【0149】

また、前記表面処理層としては、視認性の向上を目的とした防眩処理層や反射防止層を設けることができる。また前記ハードコート層上に、防眩処理層や反射防止層を設けることができる。防眩処理層の構成材料としては特に限定されず、例えば放射線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂等を用いることができる。反射防止層としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム等が用いられる。反射防止層は複数層を設けることができる。その他、表面処理層としては、スティッキング防止層等が挙げられる。

【0150】

前記表面処理層の厚さは、表面処理層の種類によって適宜に設定することができるが、一般的には0.1~100 μm であるのが好ましい。例えば、ハードコート層の厚さは、0.5~20 μm であることが好ましい。

【0151】

<粘着剤層>

本発明のフレキシブル偏光膜の片面または両面には粘着剤層を設けることができる。粘着剤層の形成には、適宜な粘着剤を用いることができ、その種類について特に制限はない。粘着剤としては、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルピロリドン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤、セルロース系粘着剤などがあげられる。

【0152】

これら粘着剤のなかでも、光学的透明性に優れ、適宜な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性に優れるものが好ましく使用される。このような特徴を示すものとしてアクリル系粘着剤が好ましく使用される。

【0153】

粘着剤層を形成する方法としては、例えば、前記粘着剤を剥離処理したセパレータなどに塗布し、重合溶剤などを乾燥除去して粘着剤層を形成した後にフレキシブル偏光膜に転写する方法、またはフレキシブル偏光膜に前記粘着剤を塗布し、重合溶剤などを乾燥除去して粘着剤層を偏光子に形成する方法などにより作製される。なお、粘着剤の塗布にあたっては、適宜に、重合溶剤以外の一種以上の溶剤を新たに加えてもよい。

【0154】

粘着剤層の厚さは、特に制限されず、例えば、1~100 μm 程度である。好ましくは、2~50 μm 、より好ましくは2~40 μm であり、さらに好ましくは、5~35 μm である。

【0155】

前記粘着剤層が露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート(セパレータ)で粘着剤層を保護してもよい。

【0156】

<表面保護フィルム>

また、本発明のフレキシブル偏光膜には、表面保護フィルムを設けることができる。表面保護フィルムは、通常、基材フィルムおよび粘着剤層を有し、当該粘着剤層を介してフレキシブル偏光膜を保護する。

【0157】

表面保護フィルムの基材フィルムとしては、検査性や管理性などの観点から、等方性を有する又は等方性に近いフィルム材料が選択される。そのフィルム材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂のような透明なポリマーがあげられる。これらのなかでもポリエステル系樹脂が好ましい。基材フィルムは、1

10

20

30

40

50

種または2種以上のフィルム材料のラミネート体として用いることもでき、また前記フィルムの延伸物を用いることもできる。基材フィルムの厚さは、一般的には、500 μ m以下、好ましくは10~200 μ mである。

【0158】

表面保護フィルムの粘着剤層を形成する粘着剤としては、(メタ)アクリル系ポリマー、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粘着剤を適宜に選択して用いることができる。透明性、耐候性、耐熱性などの観点から、アクリル系ポリマーをベースポリマーとするアクリル系粘着剤が好ましい。粘着剤層の厚さ(乾燥膜厚)は、必要とされる粘着力に応じて決定される。通常1~100 μ m程度、好ましくは5~50 μ mである。

10

【0159】

なお、表面保護フィルムには、基材フィルムにおける粘着剤層を設けた面の反対面に、シリコン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理などの低接着性材料により、剥離処理層を設けることができる。

【0160】

<他の光学層>

本発明のフレキシブル偏光膜は、偏光子又は偏光フィルム(偏光子に透明保護フィルムを設けたもの)の代替として、従来の偏光子や偏光フィルムでは適用できなかった種々の用途展開の拡大を図ることができ、例えば他の光学層と積層した光学フィルムとしても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、本発明のフレキシブル偏光膜を、偏光子の代替として用いる場合には、偏光子の保護に用いられる保護フィルム(位相差フィルム、輝度向上フィルム、拡散フィルム等も含む)を用いることができ、偏光フィルムの代替として用いる場合には、反射板や半透過板、位相差フィルム(1/2や1/4などの波長板を含む)、視角補償フィルムなど、液晶表示装置や有機EL表示装置といった画像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。

20

【0161】

<介在層>

前記光学層とフレキシブル偏光膜は接着剤層、粘着剤層、下塗り層(プライマー層)などの介在層を介して積層することができる。この際、介在層により両者を空気間隙なく積層することが望ましい。

30

【0162】

本発明のフレキシブル偏光膜又はそれを用いた光学フィルムは液晶表示装置、有機EL表示装置などの各種画像表示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、液晶セルと本発明のフレキシブル偏光膜又はそれを用いた光学フィルム、及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み込むことなどにより形成されるが、本発明のフレキシブル偏光膜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IPS型、VA型などの任意なタイプのものを用いうるが、特にIPS型に好適である。

40

【実施例】

【0163】

以下に、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明は以下に示した実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部および%はいずれも重量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て23、65%RHである。

【0164】

<偏光子A0の作製>

吸水率0.75%、Tg75の非晶質のイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート(IPA共重合PET)フィルム(厚み:100 μ m)基材の片面に、コロナ処理を施し、このコロナ処理面に、ポリビニルアルコール(重合度4200、ケン化度99.2

50

モル%)およびアセトアセチル変性PVA(重合度1200、アセトアセチル変性度4.6%、ケン化度99.0モル%以上、日本合成化学工業社製、商品名「ゴーセファイマーZ200」)を9:1の比で含む水溶液を25で塗布および乾燥して、厚み11μmのPVA系樹脂層を形成し、積層体を作製した。

得られた積層体を、120のオープン内で周速の異なるロール間で縦方向(長手方向)に2.0倍に自由端一軸延伸した(空中補助延伸処理)。

次いで、積層体を、液温30の不溶化浴(水100重量部に対して、ホウ酸を4重量部配合して得られたホウ酸水溶液)に30秒間浸漬させた(不溶化処理)。

次いで、液温30の染色浴に、偏光板が所定の透過率となるようにヨウ素濃度、浸漬時間を調整しながら浸漬させた。本実施例では、水100重量部に対して、ヨウ素を0.2重量部配合し、ヨウ化カリウムを1.0重量部配合して得られたヨウ素水溶液に60秒間浸漬させた(染色処理)。

次いで、液温30の架橋浴(水100重量部に対して、ヨウ化カリウムを3重量部配合し、ホウ酸を3重量部配合して得られたホウ酸水溶液)に30秒間浸漬させた(架橋処理)。

その後、積層体を、液温70のホウ酸水溶液(水100重量部に対して、ホウ酸を4重量部配合し、ヨウ化カリウムを5重量部配合して得られた水溶液)に浸漬させながら、周速の異なるロール間で縦方向(長手方向)に総延伸倍率が5.5倍となるように一軸延伸を行った(水中延伸処理)。

その後、積層体を液温30の洗浄浴(水100重量部に対して、ヨウ化カリウムを4重量部配合して得られた水溶液)に浸漬させた(洗浄処理)。

以上により、厚み5μmの偏光子を含む光学フィルム積層体を得た。

【0165】

<偏光子A1~A2の作製>

上記の偏光子A0の作製において、製造条件を表1に示すように変えたこと以外は偏光子A0の作製と同様にして、偏光子A1~A2を作製した。偏光子A0~A2の厚み、光学特性(単体透過率、偏光度)、ホウ酸濃度を表1に示す。

【0166】

10

20

【表 1】

	ポリビニルアルコール系偏光子			PVA系樹脂層の厚み(μm)	空中補助延伸倍率	染色浴		水中延伸浴			洗浄浴		
	厚み(μm)	単体透過率T(%)	偏光度P(%)			ヨウ素の配合量(重量部)	ヨウ化カリウムの配合量(重量部)	浸漬時間	ホウ酸	ヨウ化カリウムの配合量(重量部)		延伸倍率	総延伸倍率
偏光子A0	5	42.8	99.99	16	2.0倍	0.2部	1.0部	60秒	4.0部	5部	2.75倍	5.5倍	ヨウ化カリウムの配合量(重量部) 4部
偏光子A1	7	42.8	99.99	16	2.0倍	0.2部	1.0部	60秒	4.0部	5部	2.75倍	5.5倍	4部
偏光子A2	3	42.8	99.99	16	2.0倍	0.2部	1.0部	60秒	4.0部	5部	2.75倍	5.5倍	4部

10

20

30

40

< 偏光子 B 1 (厚さ 12 μm の偏光子) の作製 >

平均重合度 2400、ケン化度 99.9 モル% の厚み 30 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、総延伸倍率が 6 倍となるように延伸を行った。延伸後に、40 のオープンにて 3 分間乾燥を行い、偏光子 B 1 を得た。得られた偏光子 B 1 の厚みは 12 μm であった。得られた偏光子 B 1 の光学特性は、透過率 42.8 %、偏光度 99.99 % であった。

【0168】

< 偏光子 B 2 (厚さ 23 μm の偏光子) の作製 >

平均重合度 2400、ケン化度 99.9 モル% の厚み 75 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 のオープンにて 3 分間乾燥を行い、偏光子 B 2 を得た。得られた偏光子 B 2 の厚みは 23 μm であった。得られた偏光子 B 2 の光学特性は、透過率 42.8 %、偏光度 99.99 % であった。

【0169】

< 補強膜の形成材料 >

(1) ポリウレタン系材料

トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンよりなるウレタンプレポリマー (東ソー社製, コロネート L) 50 部に、ポリカーボネートポリオール (住化バイエルウレタン社製, デスモフェン C3100XP) 50 部、ジオクチルスズジラウレート系触媒 (東京ファインケミカル社製, エンプライザー OL-1) 0.1 部を加え、溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いて、固形分濃度 35 % に調整した塗工液を得た。

【0170】

(2) UV 硬化系材料

ウレタンアクリレートオリゴマー (日本合成化学社製, 紫光 UV1700TL) 50 部に、2-ヒドロキシエチルアクリレートと 1,6-ジイソシアナトヘキサンを構成成分とする重合物との反応物 (BASF 社製, 製品名 ラロマー LR9000) 50 部、光開始剤 (BASF 社製, IRGACURE 907) 3 部を加え、溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いて、固形分濃度 35 % に調整した塗工液を得た。

【0171】

(3) 水系樹脂エマルジョン材料

アクリルエマルジョン (大成ファインケミカル社製の商品名: SE 2915E) に、溶媒として純水を加えて固形分濃度 30 % に調整した塗工液を得た。

【0172】

< 保護フィルム (アクリル) および接着剤 >

厚み 20 μm のラクトン環構造を有する (メタ) アクリル樹脂フィルムの易接着処理面にコロナ処理を施して用いた。

【0173】

上記の保護フィルム (アクリル) に適用する接着剤として、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド (HEAA) 40 重量部とアクリロイルモルホリン (ACMO) 60 重量部と光開始剤「IRGACURE 819」(BASF 社製) 3 重量部を混合し、紫外線硬化型接着剤を調製した。

【0174】

実施例 1 (フレキシブル偏光膜の作製)

上記で得られた偏光子 A 0 (厚み 5 μm の偏光子を含む光学フィルム積層体) の偏光子 (第 1 面) に、上記補強膜のポリウレタン系材料 (1) をワイヤーバーコーターを用いて、硬化後の厚みが 5 μm になるように塗工した後、60、10 分の条件下で初期硬化さ

10

20

30

40

50

せ、その後さらに60℃、12時間の条件下でアニール処理を施すことで第1補強膜を形成した。次いで、前記第1補強膜上に、表面保護フィルム（日東電工製，RP301）を貼り合せた後に、前記光学フィルム積層体の非晶性PET基材を剥離した。その後、偏光子（剥離面である第2面）に、上記補強膜のポリウレタン系材料（1）をワイヤーバーコーターを用いて、硬化後の厚みが5μmになるように塗工した後、60℃、10分の条件下で初期硬化させ、その後さらに60℃、12時間の条件下でアニール処理を施すことで、第2補強膜を形成した。その後、第1補強膜上に貼り合わせていた表面保護フィルム取り外すことで、偏光子の両面に補強膜を有するフレキシブル偏光膜を得た。

【0175】

実施例2～4

実施例1において、偏光子の種類、補強膜の厚みを表2に示すように変えたこと以外は、実施例1と同様にして、偏光子の両面に補強膜を有するフレキシブル偏光膜を作製した。

【0176】

実施例5（フレキシブル偏光膜の作製）

上記で得られた偏光子A0（厚み5μmの偏光子を含む光学フィルム積層体）の偏光子（第1面）に、上記補強膜のUV硬化系材料（2）をワイヤーバーコーターを用いて、硬化後の厚みが5μmになるように塗工した後、60℃で1分加熱した。加熱後の塗布膜に高圧水銀ランプにて積算光量300mJ/cm²の紫外線を照射して、第1補強膜を形成した。次いで、前記第1補強膜上に表面保護フィルム（日東電工製，RP301）を貼り合せた後に、前記光学フィルム積層体の非晶性PET基材を剥離した。その後、偏光子（剥離面である第2面）に、上記補強膜のUV硬化系材料（2）をワイヤーバーコーターを用いて、硬化後の厚みが5μmになるように塗工した後、60℃で1分加熱した。加熱後の塗布膜に高圧水銀ランプにて積算光量300mJ/cm²の紫外線を照射することで、第2補強膜を形成した。その後、第1補強膜上に貼り合わせていた表面保護フィルム取り外すことで、偏光子の両面に補強膜を有するフレキシブル偏光膜を得た。

【0177】

実施例6（フレキシブル偏光膜の作製）

上記で得られた偏光子A0（厚み5μmの偏光子を含む光学フィルム積層体）の偏光子（第1面）に、上記補強膜の水系樹脂エマルジョン材料（3）をワイヤーバーコーターを用いて、硬化後の厚みが5μmになるように塗工した後、80℃、5分の条件下で硬化させ、第1補強膜を形成した。次いで、前記第1補強膜上に、表面保護フィルム（日東電工製，RP301）を貼り合せた後に、前記光学フィルム積層体の非晶性PET基材を剥離した。その後、偏光子（剥離面である第2面）に、上記補強膜の水系樹脂エマルジョン材料（3）をワイヤーバーコーターを用いて、硬化後の厚みが5μmになるように塗工した後、80℃、5分の条件下で硬化させ、第2補強膜を形成した。その後、第1補強膜上に貼り合わせていた表面保護フィルム取り外すことで、偏光子の両面に補強膜を有するフレキシブル偏光膜を得た。

【0178】

比較例1～3

実施例1において、偏光子の種類、補強膜の厚みを表2に示すように変えたこと以外は、実施例1と同様にして、偏光子の両面に補強膜を有する補強膜を有する偏光膜を作製した。

【0179】

比較例4（片保護偏光フィルムの作製）

上記で得られた偏光子A0（厚み5μmの偏光子を含む光学フィルム積層体）の偏光子（第1面）に、上記紫外線硬化型接着剤を硬化後の接着剤層の厚みが1μmになるように塗布し、上記保護フィルム（アクリル）を貼合せたのち、活性エネルギー線として、紫外線を照射し、接着剤を硬化させた。紫外線照射は、ガリウム封入メタルハライドランプ、照射装置：Fusion UV Systems, Inc社製のLight HAMME

10

20

30

40

50

R10、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、紫外線の照度は、Solatell社製のSola-Checkシステムを使用して測定した。次いで、光学フィルム積層体の非晶性PET基材を剥離して、片保護偏光フィルムを得た。

【0180】

比較例5

実施例1において、第1補強膜を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして、偏光子の片面にのみ第2補強膜を有するフレキシブル偏光膜を作製した。

【0181】

比較例6

実施例1において、第2補強膜を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして、偏光子の片面にのみ第1補強膜を有するフレキシブル偏光膜を作製した。

【0182】

上記実施例で得られたフレキシブル偏光膜および比較例で得られた補強膜を有する偏光膜、片保護偏光フィルムについて、サンプルを調製して下記評価を行った。結果を表2に示す。なお、比較例7乃至9では、偏光子A0、A1、B1の単体について評価した。膜厚が薄い偏光子A0、A1は脆く、単体での評価は剛軟性以外は測定不能であった。評価は23、65%RHの条件で行った。

【0183】

< 偏光子の単体透過率Tおよび偏光度P >

得られた偏光膜の単体透過率Tおよび偏光度Pを、積分球付き分光透過率測定器（村上色彩技術研究所のDot-3c）を用いて測定した。

なお、偏光度Pは、2枚の同じ偏光フィルムを両者の透過軸が平行となるように重ね合わせた場合の透過率（平行透過率：Tp）および、両者の透過軸が直交するように重ね合わせた場合の透過率（直交透過率：Tc）を以下の式に適用することにより求められるものである。偏光度P（%）= {（Tp - Tc）/（Tp + Tc）}^{1/2} × 100

各透過率は、グランテラプリズムを通して得られた完全偏光を100%として、JIS Z8701の2度視野（C光源）により視感度補整したY値で示したものである。

【0184】

< 圧縮弾性率の測定 >

圧縮弾性率の測定には、TI900 TriboIndenter（Hysitron社製）を使用した。得られた補強膜付き偏光子（偏光膜）を10mm×10mmのサイズに裁断しTriboIndenter備付の支持体に固定し、ナノインデンテーション法により圧縮弾性率の測定を行った。その際、使用圧子が透明層の中心部付近を押し込むように位置を調整した。測定条件を以下に示す。

使用圧子：Berkovich（三角錐型）

測定方法：単一押し込み測定

測定温度：23

押し込み深さ設定：100nm

【0185】

< U字伸縮試験 >

ユアシステム機器社製の面状体無負荷U字伸縮試験機（製品名：本体DLDM111LH及び治具：面状体無負荷U字伸縮試験治具）を用いて行った。

50mm（吸収軸方向）×100mm（透過軸方向）の矩形物1（サンプル）の両端部x、y（50mm）を、前記試験機の支持部21、22に両面テープ（図示せず）で固定した後、前記矩形物1の片面側（第1面）が内側にU字状になるような伸縮を下記条件で行い、前記矩形物を折り曲げた（透過軸方向の第1面側の折り曲げ）。U字伸縮の一過程の状態を図2に示す。U字伸縮では、折り曲げR（曲げ半径）が0になるように設定し、平面の状態から、矩形物1（サンプル）が二つ折り状態で接触するまで折り曲げた。前記折り曲げは、両端部x、yを支持部の作動により両端部x、yの接触を行うとともに、矩

10

20

30

40

50

形物 1 (サンプル) の他の部分は別途設置されている板部 2 3、2 4 により両外側から無負荷で挟み込むようにして接触させた。

また、前記伸縮による折り曲げは、前記矩形物の他の片面側 (第 2 面) についても内側に U 字状になるような伸縮を前記同様に行った (透過軸方向の第 2 面側の折り曲げ)。

さらに、前記伸縮による折り曲げは、50 mm (透過軸方向) × 100 mm (吸収軸方向) の矩形物 (サンプル) についても、第 1 面および第 2 面が内側に U 字状になるような伸縮を前記同様に行った (吸収軸方向の第 1 面側および第 2 面側の折り曲げ)。

伸縮速度 : 30 rpm

折り曲げ R : 0

伸縮回数 : 100 回

U 字伸縮試験のサンプルの状態を、目視により下記基準で評価した。

○ : 前記透過軸方向の第 1 面側および第 2 面側の折り曲げ、吸収軸方向の第 1 面側および第 2 面側の折り曲げの、いずれの折り曲げにおいても、割れおよび光抜けは発生しなかった。かつ、折れ跡の残りはなかった。

× : 前記透過軸方向の第 1 面側および第 2 面側の折り曲げ、吸収軸方向の第 1 面側および第 2 面側の折り曲げの、いずれかの折り曲げにおいて、割れもしくは光抜けが発生した。または、折れ跡が確認された。

【0186】

< 捻回試験 >

ユアシステム機器社製の面状体無負荷捻回試験機 (製品名 : 本体 TCDM111LH 及び治具 : 面状体無負荷捻回試験治具) を用いて行った。

100 mm (吸収軸方向) × 150 mm (透過軸方向) の矩形物 1 (サンプル) の両短辺を、前記試験機の捻回用クリップ 11、12 で挟み固定した後、一方の短辺はクリップ 12 で固定したまま、もう一方の短辺側のクリップ 11 を下記条件で捻回した。捻回の状態を図 3 に示す。

捻回速度 : 10 rpm

捻回角度 : 45 度

捻回数 : 100 回

捻回試験後のサンプルの状態を、目視により下記基準で評価した。

○ : 割れおよび光抜けは発生しなかった。かつ、折れ跡の残りはなかった。

○ : 割れおよび光抜けは発生しなかった。しかし折れ跡が残っていた

× : 割れおよび光抜けが発生した。かつ、折れ跡が残っていた。

【0187】

上記 U 字伸縮試験、捻回試験における割れ、折れ跡及び光抜け基準は下記のとおりである。

“割れ” は、サンプル (フレキシブル偏光膜、補強膜を有する偏光膜、または片保護偏光フィルムを構成する全層又はその一部の層) に貫通して、裂けまたはクラックが発生していることを示す。

“折れ跡” は、サンプル (フレキシブル偏光膜、補強膜を有する偏光膜、または片保護偏光フィルムを構成する全層又はその一部の層) に、折り曲げや局所的な負荷により、負荷除去後も残留する視認可能な跡が発生していることを示す。

“光抜け” は、偏光子自体に裂けまたはクラックが発生していることを示す。光抜けの確認は、試験後のサンプル (フレキシブル偏光膜、補強膜を有する偏光膜、または片保護偏光フィルムを構成する全層) と他の通常の偏光フィルムを、クロスニコルの状態でガラスの両面に貼り合せ、バックライト等の光を透かすことを行った。

【0188】

< 折り曲げ保持試験 >

200 mm (吸収軸方向) × 300 mm (透過軸方向) の矩形物 1 (サンプル) を水平な台 31 に設置した。次いで、前記矩形物 1 を透過軸方向 (長軸方向) に 3 つ折りとした後、最上部の全面に荷重がかかるように 100 g の荷重 32 を掛けて、5 分間放置した。

10

20

30

40

50

折り曲げの状態を図4に示す。その後、前記荷重32を除いた。

また、200mm(透過軸方向)×300mm(吸収軸方向)の矩形物(サンプル)についても、前記同様の操作(但し、サンプルは吸収軸方向(長軸方向)に3つ折りとした)を行った。

折り曲げ保持試験後にサンプルが3つ折り状態を保持しているかを目視で確認すると共に、3つ折り形状が維持されていた場合には、サンプルを元の状態(平面)の状態に戻して、目視により下記基準で評価した。評価は透過軸方向長辺および吸収軸方向長辺のサンプルについてそれぞれ3回行った。

○:いずれのサンプルでも3つ折り形状が保持されると共に割れはなく元の状態が維持された(保持性有り)。

×:いずれかのサンプルで3つ折り形状が保持されなかった。または、3つ折り形状は保持されていたが、荷重時に割れが生じた(保持性なし)。

なお、“割れ”の判断は上記U字伸縮試験、捻回試験と同じである。

【0189】

<剛軟性試験>

安田精機製作所製のNo.476のカンチレバー型柔軟度試験機を用いた。また、本試験では静電気の影響を排除するため、試験に用いるサンプル等を適切に除電して行った。

50mm(吸収軸方向)×150mm(透過軸方向)の矩形物1(サンプル)を、頂部が平面(50mm×150mm:サンプルと同じサイズ)で、長辺の一端に45°の斜面を持ち、断面が台形の滑らかなSUS板台41の頂面に、収まるように設置した(図5参照)。サンプルの設置は透過軸方向に斜面があるように行った。

前記サンプルを、押し出し速度10mm/secで、斜面側に静かに滑らせ移動させた(1)。サンプルの先端が斜面に初めて接した箇所でサンプルの移動を止めた(2)。頂部が平面においてサンプルが移動した距離L(mm)を測定した。

50mm(透過軸方向)×150mm(吸収軸方向)の矩形物(フレキシブル偏光膜のサンプル)について、前記同様の操作(但し、サンプルの設置は吸収軸方向に斜面があるようにした)を行った。

剛軟度(mm)は、透過軸方向長辺および吸収軸方向長辺のサンプルについてそれぞれ第1面を上側の場合および第2面を上側とした場合の2パターンについてそれぞれ3回、最短直線距離L(mm)を測定(合計12サンプル)し、それらの算術平均値とした。

また12サンプルのいずれか1回以上の測定において、サンプルの変形やカールにより測定不可能なサンプルがあった場合には、そのサンプルは測定不可と判定とした。

【0190】

<引張試験>

多目的試験片裁断機(ダンベル)にて、10mm(吸収軸方向)×150mm(透過軸方向)の所定形状に裁断してサンプル(フレキシブル偏光膜のサンプル)を作成した。

前記サンプルについて、島津製作所製のオートグラフAG-ISを使用して、引張速度:50mm/minで、引張試験を実施した。

前記サンプルは、透過軸方向の両辺の側をクランプ51、52に固定し(初期クランプ間の距離53は50mm)、一方のクランプ52側を引張ることにより行った(図6参照)。

引張強度は3回測定した結果の算術平均値とした。

【0191】

10

20

30

40

【表 2】

	ポリビニルアルコール系 偏光子		補強膜						評価					
	種類	厚み (μm)	第1補強膜			第2補強膜			折り曲げ保持試験 吸収軸 長辺	透過軸 長辺	捻回試験 吸収軸方向	U字伸縮試験 吸収軸方向、 透過軸方向	剛軟性試験 吸収軸方向、 透過軸方向の 剛軟度の 平均値 (mm)	引張試験 透過軸方向、 引張強度 ($\text{N}/10\text{mm}$)
			種類	厚み (μm)	圧縮弾性率 (MPa)	種類	厚み (μm)	圧縮弾性率 (MPa)						
実施例1	A0	5	ポリウレタン系材料	5	100	ポリウレタン系材料	5	100	○	○	○	○	40	15
実施例2	A0	5	ポリウレタン系材料	3	100	ポリウレタン系材料	3	100	○	○	○	○	37	7
実施例3	A1	7	ポリウレタン系材料	5	100	ポリウレタン系材料	5	100	○	○	○	○	45	15
実施例4	A2	3	ポリウレタン系材料	5	100	ポリウレタン系材料	5	100	○	○	○	○	35	15
実施例5	A0	5	UV硬化材料	5	1000	UV硬化材料	5	1000	○	○	○	○	50	18
実施例6	A0	5	水系樹脂エマルジョン材料	5	150	水系樹脂エマルジョン材料	5	150	○	○	○	○	40	15
実施例7	A0	5	-	-	-	ポリウレタン系材料	5	100	○	○	△	△	30	3
実施例8	A0	5	ポリウレタン系材料	5	100	-	-	-	○	○	△	△	30	3
比較例1	B1	12	ポリウレタン系材料	5	100	ポリウレタン系材料	5	100	x	x	x	x	80	20
比較例2	B2	23	ポリウレタン系材料	5	100	ポリウレタン系材料	5	100	x	x	x	x	150	35
比較例3	B2	23	ポリウレタン系材料	10	100	ポリウレタン系材料	10	100	x	x	x	x	150	38
比較例4	A0	5	アクリルフィルム	20	-	-	-	-	x	x	x	x	測定不可	25
比較例5	A0	5	-	-	-	-	-	-	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	10	測定不可
比較例6	A1	7	-	-	-	-	-	-	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	20	測定不可
比較例7	B1	12	-	-	-	-	-	-	○	x	x	x	40	10

10

20

30

40

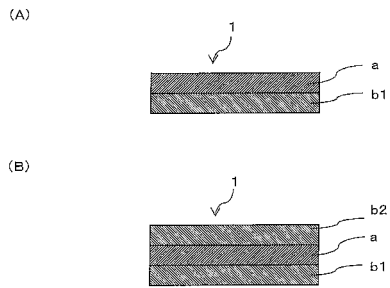
【符号の説明】

【 0 1 9 2 】

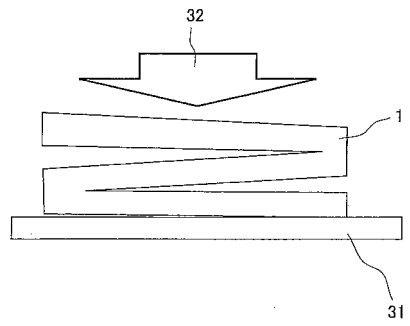
50

- 1 フレキシブル偏光膜
- a 透明保護フィルム
- b 1 第 1 補強膜
- b 2 第 2 補強膜

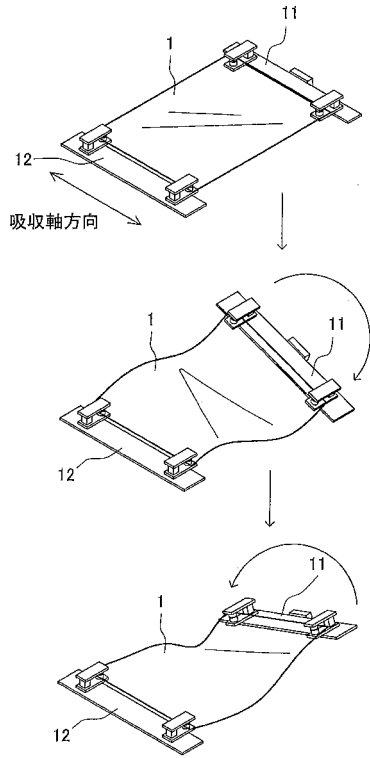
【 図 1 】



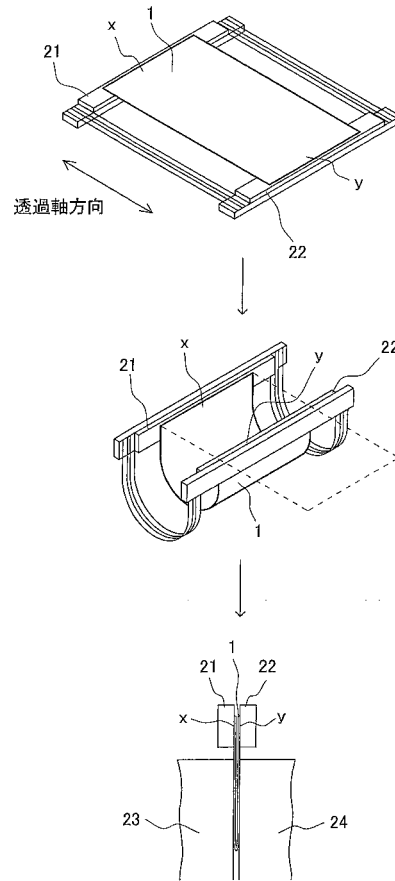
【 図 2 】



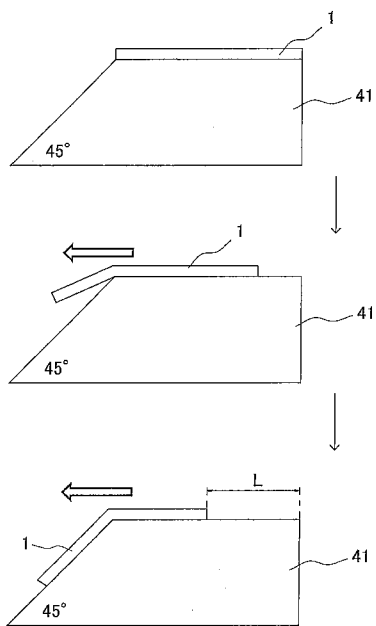
【 図 3 】



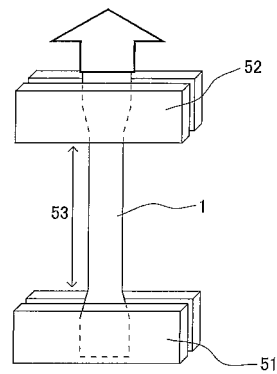
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【手続補正書】

【提出日】平成30年6月27日(2018.6.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10 μ m以下のポリビニルアルコール系偏光子を有し、かつ、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向に折り曲げて保持する折り曲げ保持試験を施した後において、いずれの方向にも折り曲げ形状が保持されると共に、割れが生じないことを特徴とするフレキシブル偏光膜。

【請求項2】

前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する方向に捻回させる捻回試験を施した後において、割れ、折れ跡及び光抜けがないことを特徴とする請求項1記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項3】

前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向にU字状に伸縮を繰り返すU字伸縮試験を施した後において、いずれの方向にも割れ、折れ跡及び光抜けがないことを特徴とする請求項1または2記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項4】

前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向への剛軟性試験において、剛軟度(mm)が60mm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項5】

引張試験において、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向に対して直交する方向の引張強度が5N/10mm以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項6】

前記ポリビニルアルコール系偏光子は、単体透過率T及び偏光度Pによって表される光学特性が、下記式

$$P > - (10^0 \cdot 929T - 42.4 - 1) \times 100 \text{ (ただし、 } T < 42.3 \text{)、又は}$$

$P > 99.9 \text{ (ただし、 } T < 42.3 \text{)}$ の条件を満足するように構成されたものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項7】

前記ポリビニルアルコール系偏光子の片面または両面に、前記ポリビニルアルコール系偏光子に密着した補強膜を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項8】

少なくとも片面の前記補強膜の厚みが15 μ m以下であることを特徴とする請求項7記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項9】

前記ポリビニルアルコール系偏光子の第1の片面に厚み15 μ m以下の第1補強膜を有し、他方の第2の片面に厚み15 μ m以下の第2補強膜を有することを特徴とする請求項8記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 10】

前記第1補強膜と第2補強膜の厚み差が10 μ m以下であることを特徴とする請求項9記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 11】

前記ポリビニルアルコール系偏光子の厚みに対する、補強膜の厚みの比は0.4以上であることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 12】

前記補強膜は、23における圧縮弾性率が1MPa以上であることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 13】

前記補強膜は、実質的に配向していないことを特徴とする請求項7～12のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 14】

前記補強膜が、樹脂膜であることを特徴とする請求項7～13のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 15】

前記樹脂膜は、熱硬化型樹脂または活性エネルギー線硬化型樹脂の形成物であることを特徴とする請求項14記載のフレキシブル偏光膜。

【請求項 16】

請求項14または15記載のフレキシブル偏光膜の製造方法であって、
ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10 μ m以下のポリビニルアルコール系偏光子を準備する工程(1)、

前記ポリビニルアルコール系偏光子の片面または両面に、樹脂成分または樹脂膜を構成することができる硬化性成分を含む液状物を塗工し、その後、当該液状物を固化または硬化することにより、補強膜を形成する工程(2)を含むことを特徴とするフレキシブル偏光膜の製造方法。

【請求項 17】

請求項1～15のいずれかに記載のフレキシブル偏光膜を有する画像表示装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

即ち本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10 μ m以下のポリビニルアルコール系偏光子を有し、かつ、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向および前記配向方向に対して直交する方向に折り曲げて保持する折り曲げ保持試験を施した後において、いずれの方向にも折り曲げ形状が保持されると共に、割れが生じないことを特徴とするフレキシブル偏光膜、に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方

向および前記配向方向に対して直交する方向にU字状に伸縮を繰り返すU字伸縮試験を施した後において、いずれの方向にも割れ、折れ跡及び光抜けがないことが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

前記フレキシブル偏光膜において、前記ポリビニルアルコール系偏光子の片面または両面に、前記ポリビニルアルコール系偏光子に密着した補強膜を有することが好ましい。少なくとも片面の前記補強膜の厚みが15 μm以下であることが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

また、本発明は、前記フレキシブル偏光膜の製造方法であって、

ポリビニルアルコール系樹脂が一方向に配向し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂にヨウ素又は二色性色素が吸着配向してなる厚み10 μm以下のポリビニルアルコール系偏光子を準備する工程(1)、

前記ポリビニルアルコール系偏光子の片面または両面に、樹脂成分または樹脂膜を構成することができる硬化性成分を含む液状物を塗工し、その後、当該液状物を固化または硬化することにより、補強膜を形成する工程(2)を含むことを特徴とするフレキシブル偏光膜の製造方法、に関する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

【図1】本発明のフレキシブル偏光膜の概略断面図の一例である。

【図2】折り曲げ保持試験における折り曲げの状態を示す概略図である。

【図3】捻回試験における捻回の状態を示す概略図である。

【図4】U字伸縮試験におけるU字の状態を示す概略図である。

【図5】剛軟性試験における剛軟度を示す概略図である。

【図6】引張試験を示す概略図である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、具体的には実施例に示す、折り曲げ保持試験を施した後において、折り曲げ形状が保持されると共に割れないことを特徴とする。折り曲げ保持試験は、ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向(吸収軸方向)およびその直交方向(透過軸方向)に折り曲げて屈曲した状態におかれた場合にも、フレキシブ

ル偏光膜は、原状を維持することができる保持性に係る柔軟性を示す指標である。本発明のフレキシブル偏光膜は、折り曲げ保持試験において折り曲げ形状が保持されると共に割れが抑えられることで、吸収軸方向および透過軸方向のいずれの方向にも優れた保持性を有することが分かる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

また、本発明のフレキシブル偏光膜は、具体的には実施例に示す、U字伸縮試験を施した後において、割れ、折れ跡の発生及び光抜けを抑制できることが好ましい。U字伸縮試験は、ポリビニルアルコール系樹脂が配向する配向方向（吸収軸方向）およびその直交方向（透過軸方向）にU字状での無負荷での折り曲げ性に係る柔軟性を示す指標である。本発明のフレキシブル偏光膜は、U字伸縮試験において、割れ、折れ跡の発生及び光抜けを抑えることで、吸収軸方向および透過軸方向のいずれの方向にも優れた無負荷での折り曲げ性に関わる柔軟性を有することが分かる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

以下に、本発明のフレキシブル偏光膜の一例について、図1を参照しながら説明する。

本発明のフレキシブル偏光膜は、例えば、ポリビニルアルコール系偏光子の片面または両面に、補強膜を有するものを用いることができる。図1(A)のフレキシブル偏光膜1は、ポリビニルアルコール系偏光子aの第1の片面にのみ第1補強膜b1を有する場合である。また、図1(B)のフレキシブル偏光膜1は、ポリビニルアルコール系偏光子1の第1の片面に第1補強膜b1を有し、他方の第2の片面には第2補強膜b2を有する場合である。本発明のフレキシブル偏光膜1において、第1補強膜b1および/または第2補強膜b2は、前記ポリビニルアルコール系偏光子1に、直接、設けられている。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

本発明のフレキシブル偏光膜1は、前記折り曲げ保持試験における柔軟性を有するものであり、ポリビニルアルコール系偏光子aの片面または両面に透明保護フィルム等を有し、前記柔軟性を満足することができない通常の偏光フィルムとは明らかに区別されるものである。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 6 】

前記補強膜は、ポリビニルアルコール系偏光子 1 の両面に第 1 補強膜 b 1 および第 2 補強膜 b 2 を有する場合は、片面にのみ補強膜を有する場合よりも、前記折り曲げ保持試験、U 字伸縮試験、捻回試験等における柔軟性をより満足でき、また、引張試験における強度を満足することができる点から好ましい。

【 手続補正 1 2 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 8 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 8 0 】

実施例 7

実施例 1 において、第 1 補強膜を設けなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、偏光子の片面にのみ第 2 補強膜を有するフレキシブル偏光膜を作製した。

【 手続補正 1 3 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 8 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 8 1 】

実施例 8

実施例 1 において、第 2 補強膜を設けなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、偏光子の片面にのみ第 1 補強膜を有するフレキシブル偏光膜を作製した。

【 手続補正 1 4 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 8 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 8 2 】

上記実施例で得られたフレキシブル偏光膜および比較例で得られた補強膜を有する偏光膜、片保護偏光フィルムについて、サンプルを調製して下記評価を行った。結果を表 2 に示す。なお、比較例 5 乃至 7 では、偏光子 A 0、A 1、B 1 の単体について評価した。膜厚が薄い偏光子 A 0、A 1 は脆く、単体での評価は剛軟性以外は測定不能であった。評価は 2 3 、 6 5 % R H の条件で行った。

【 手続補正 1 5 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 8 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 8 5 】

< U 字伸縮試験 >

ユアシステム機器社製の面状体無負荷 U 字伸縮試験機（製品名：本体 DLDM111LH 及び治具：面状体無負荷 U 字伸縮試験治具）を用いて行った。

5 0 m m（吸収軸方向）× 1 0 0 m m（透過軸方向）の矩形物 1（サンプル）の両端部 x、y（5 0 m m）を、前記試験機の支持部 2 1、2 2 に両面テープ（図示せず）で固定した後、前記矩形物 1 の片面側（第 1 面）が内側に U 字状になるような伸縮を下記条件で

行い、前記矩形物を折り曲げた（透過軸方向の第1面側の折り曲げ）。U字伸縮の一過程の状態を図4に示す。U字伸縮では、折り曲げR（曲げ半径）が0になるように設定し、平面の状態から、矩形物1（サンプル）が二つ折り状態で接触するまで折り曲げた。前記折り曲げは、両端部x、yを支持部の作動により両端部x、yの接触を行うとともに、矩形物1（サンプル）の他の部分は別途設置されている板部23、24により両外側から無負荷で挟み込むようにして接触させた。

また、前記伸縮による折り曲げは、前記矩形物の他の片面側（第2面）についても内側にU字状になるような伸縮を前記同様に行った（透過軸方向の第2面側の折り曲げ）。

さらに、前記伸縮による折り曲げは、50mm（透過軸方向）×100mm（吸収軸方向）の矩形物（サンプル）についても、第1面および第2面が内側にU字状になるような伸縮を前記同様に行った（吸収軸方向の第1面側および第2面側の折り曲げ）。

伸縮速度 : 30rpm

折り曲げR : 0

伸縮回数 : 100回

U字伸縮試験のサンプルの状態を、目視により下記基準で評価した。

○：前記透過軸方向の第1面側および第2面側の折り曲げ、吸収軸方向の第1面側および第2面側の折り曲げの、いずれの折り曲げにおいても、割れおよび光抜けは発生しなかった。かつ、折れ跡の残りはなかった。

×：前記透過軸方向の第1面側および第2面側の折り曲げ、吸収軸方向の第1面側および第2面側の折り曲げの、いずれかの折り曲げにおいて、割れもしくは光抜けが発生した。または、折れ跡が確認された。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0188】

<折り曲げ保持試験>

200mm（吸収軸方向）×300mm（透過軸方向）の矩形物1（サンプル）を水平な台31に設置した。次いで、前記矩形物1を透過軸方向（長軸方向）に3つ折りとした後、最上部の全面に荷重がかかるように100gの荷重32を掛けて、5分間放置した。折り曲げの状態を図2に示す。その後、前記荷重32を除いた。

また、200mm（透過軸方向）×300mm（吸収軸方向）の矩形物（サンプル）についても、前記同様の操作（但し、サンプルは吸収軸方向（長軸方向）に3つ折りとした）を行った。

折り曲げ保持試験後にサンプルが3つ折り状態を保持しているかを目視で確認すると共に、3つ折り形状が維持されていた場合には、サンプルを元の状態（平面）の状態に戻して、目視により下記基準で評価した。評価は透過軸方向長辺および吸収軸方向長辺のサンプルについてそれぞれ3回行った。

○：いずれのサンプルでも3つ折り形状が保持されると共に割れはなく元の状態が維持された（保持性有り）。

×：いずれかのサンプルで3つ折り形状が保持されなかった。または、3つ折り形状は保持されていたが、荷重時に割れが生じた（保持性なし）。

なお、“割れ”の判断は上記U字伸縮試験、捻回試験と同じである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/012598
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G02B5/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, G02F1/1335 (2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(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, B32B7/02, B32B27/30, G02F1/1335, G09F9/00, H05B33/02, H05B33/14 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	JP 2016-033215 A (Nitto Denko Corp.), 10 March 2016 (10.03.2016), paragraphs [0104] to [0105], [0137] to [0139] & US 2016/0161652 A1 paragraphs [0112] to [0113], [0143] to [0145] & WO 2014/203995 A1 & TW 201506122 A & KR 10-2016-0023781 A & CN 105518092 A	1-17
Y	JP 11-183726 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 09 July 1999 (09.07.1999), paragraphs [0001], [0004], [0014] to [0021] (Family: none)	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 22 May 2017 (22.05.17)		Date of mailing of the international search report 30 May 2017 (30.05.17)
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/JP2017/012598

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 2007-009056 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), paragraph [0053] (Family: none)	1-17
Y	JP 2006-291173 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraph [0043] & TW 200635738 A	1-17

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 1 2 5 9 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(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, B32B7/02, B32B27/30, G02F1/1335, G09F9/00, H05B33/02, H05B33/14			
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	JP 2016-033215 A (日東電工株式会社) 2016.03.10, [0104] - [0105], [0137] - [0139] & US 2016/0161652 A1, [0112]-[0113], [0143]-[0145] & WO 2014/203995 A1 & TW 201506122 A & KR 10-2016-0023781 A & CN 105518092 A	1-17	
Y	JP 11-183726 A (日本合成化学工業株式会社) 1999.07.09, [0001], [0004], [0014] - [0021] (ファミリーなし)	1-17	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 22.05.2017		国際調査報告の発送日 30.05.2017	
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) 関口 英樹	20 4841
		電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 1 2 5 9 8
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 2007-009056 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.01.18, [0 0 5 3] (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2006-291173 A (日本合成化学工業株式会社) 2006.10.26, [0 0 4 3] & TW 200635738 A	1-17

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
G 0 9 F 9/00 (2006.01)	G 0 9 F	9/00	3 1 3	
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	G 0 9 F	9/00	3 2 3	
	B 3 2 B	27/30	1 0 2	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

F ターム(参考) 2H149 AA02 AA18 AB24 BA02 BA12 FA03W FA08X FA13X FA14X FD02
 FD31 FD34 FD35 FD47
 2H291 FA22X FA22Z FA95X FA95Z FB03 FB04 FC05 FC08 FC33 FC42
 3K107 AA01 BB01 CC32 CC41 EE26
 4F100 AK01B AK21A AK51 BA02 BA03 BA06 EH462 EJ082 EJ42 EJ98
 GB41 JB13B JB14B JK02A JK07B JK14 JK17A JN01A JN10A
 5G435 AA07 AA14 BB05 BB12 EE13 FF05 HH18 HH20 KK07

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。