

(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
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/010031 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) *C09J 133/00* (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070141
- (22) 国際出願日: 2015年7月14日(14.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2014-146061 2014年7月16日(16.07.2014) JP
 特願 2015-062990 2015年3月25日(25.03.2015) JP
 特願 2015-139729 2015年7月13日(13.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 齊藤 武士(SAITO, Takeshi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 白男川 美紀(SHIRAOGAWA, Miki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 岡田 康彰(OKADA, Yasuaki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山崎 達也(YAMASAKI, Tatsuya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 池田 哲朗(IKEDA, Tetsurou); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 岡本 昌之(OKAMOTO, Masayuki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLARIZING FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 偏光フィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: In this polarizing film, in which a transparent protective film is laminated to at least one surface of a polarizer with an adhesive therebetween, the adhesive layer is formed from a cured product obtained by radiating active energy rays at an active-energy-ray-curable adhesive composition, the active-energy-ray-curable adhesive composition contains component A, which has a logPow—representing an octanol/water distribution coefficient—of -1 to 1, and component B, which has a logPow of 2 to 7. Furthermore, the concentration of component A is higher at the polarizer side in the adhesive layer. The polarizing film exhibits high adhesive strength when the polarizer and transparent protective film are laminated, and is provided with an adhesive layer having superior water resistance.

(57) 要約: 偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層された偏光フィルムであって、接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成されたものであり、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、オクタノール/水分分配係数を表すlogPowが-1~1であるA成分と、logPowが2~7であるB成分とを含有し、さらに接着剤層において偏光子側でのA成分の濃度が高い偏光フィルム。当該偏光フィルムは、偏光子および透明保護フィルムを積層させる際に高い接着力を示し、かつ耐水性に優れた接着剤層を備える。



WO 2016/010031 A1

明 細 書

発明の名称：偏光フィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層された偏光フィルムおよびその製造方法に関する。当該偏光フィルムはこれ単独で、またはこれを積層した光学フィルムとして液晶表示装置（LCD）、有機EL表示装置、CRT、PDPなどの画像表示装置を形成しうる。

背景技術

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

[0003] 偏光子としては、高透過率、高偏光度を有することから、例えばポリビニルアルコール（以下、単に「PVA」ともいう）にヨウ素を吸着させ、延伸した構造のヨウ素系偏光子が最も一般的に広く使用されている。一般的に偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系の材料を水に溶かしたいわゆる水系接着剤によって、偏光子の両面に透明保護フィルムを貼り合わせたものが用いられている（下記特許文献1および特許文献2）。透明保護フィルムとしては、透湿度の高いトリアセチルセルロースなどが用いられる。前記水系接着剤を用いた場合（いわゆるウェットラミネーション）には、偏光子と透明保護フィルムとを貼り合わせた後に、乾燥工程が必要となる。

[0004] 一方、前記水系接着剤の代わりに、活性エネルギー線硬化型接着剤が提案されている。活性エネルギー線硬化型接着剤を用いて偏光フィルムを製造する場合には、乾燥工程を必要としないため、偏光フィルムの生産性を向上さ

せることができる。例えば、本発明者らにより、N-置換アミド系モノマーを硬化性成分として使用した、ラジカル重合型の活性エネルギー線硬化型接着剤が提案されている（下記特許文献3および特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006-220732号公報
特許文献2：特開2001-296427号公報
特許文献3：特開2012-052000号公報
特許文献4：特開2012-068593号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献3および4に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤を用いて形成された接着剤層は、例えば60℃温水に6時間浸漬後の色抜け、ハガレの有無を評価する耐水性試験に関しては、十分クリア可能である。しかしながら近年では、偏光フィルム用接着剤に対し、例えば水に浸漬（飽和）させた後の端部爪剥がしを行った場合のハガレの有無を評価する、より過酷な耐水性試験をクリアできる程の、さらなる耐水性の向上が求められつつある。したがって、特許文献3および4に記載の活性エネルギー線硬化型接着剤も含めて、現在まで報告されている偏光フィルム用接着剤については、耐水性の点でさらなる改良の余地があるのが実情であった。
- [0007] ところで、近年では有機高分子材料に対し、二律背反的な特性を要求されることも多く、単一の有機高分子材料ではかかる要求特性を満たすことが困難になっているのが実情である。二律背反的な要求特性を満足させるために、有機高分子材料に異なる性質を有する異種材料を加え、複合化する技術が多くの分野で提案されている。接着技術においては、例えば異なる2種の被着体を接着させる場合、各々の被着体との接着性を高めるために、接着剤層を2層構造となるように形成することが考えられる。しかしながら、接着剤

層を2層構造に形成した場合、その界面に応力が集中し、接着剤層の接着力が低下する恐れがある。特に近年、薄型化が要求される偏光フィルム用接着剤では、接着剤層を2層構造とする技術の確立は困難であり、本発明者らが知り得る限り、そのような報告例は無い。

[0008] 上記のとおり、特に薄型化が要求される偏光フィルム用接着剤の分野においては、偏光子および透明保護フィルムの異なる2種の被着体を接着させる際、接着性を高めつつ耐水性を高める技術を開発することは困難であるのが実情であった。

[0009] 本発明は、上記課題解決のために開発されたものであり、偏光子および透明保護フィルムを積層させる際に高い接着力を示し、かつ耐水性に優れた接着剤層を備える偏光フィルムおよびそ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

[0010] 偏光フィルムの部材である偏光子と透明保護フィルムとは、例えば親水性の観点からも異なる特性を示すため、これら被着体を積層させるための接着剤層を2層構造に形成することは、両被着体との接着力向上の観点からは有利であるが、接着剤層内での界面剥離などにより、却って接着力低下の恐れがあることは前記のとおりである。

[0011] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、接着剤層を2層構造とするのではなく、接着剤層において偏光子側での親水性成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造を有するものとすることにより、偏光子との接着性を高めつつ、接着剤層の耐水性を向上できることを見出した。本発明はかかる発見に基づき完成されたものであり、下記構成を備える。

[0012] 即ち本発明は、偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層された偏光フィルムであって、前記接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成されたものであり、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、オクタノール／水分配係数を表す $\log P_{ow}$ が $-1 \sim 1$ である A 成分

と、 $\log Pow$ が2～7であるB成分とを含有し、前記接着剤層は、前記偏光子側での前記A成分の濃度が高いことを特徴とする偏光フィルム、に関する。

[0013] 本発明に係る偏光フィルムが備える接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成され、かかる活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、オクタノール／水分配係数を表す $\log Pow$ が-1～1であるA成分と、 $\log Pow$ が2～7であるB成分とを含有する。接着剤層の被着体である偏光子、特にポリビニルアルコール系偏光子は親水性を示すが、本発明に係る接着剤層は、偏光子側でのA成分の濃度が高く、かかるA成分は $\log Pow$ が-1～1であって、高い親水性を示す。このため、接着剤層の偏光子側界面では、偏光子と特に親和性の強い親水性を示すA成分が多く偏在するため、接着剤層と偏光子とが強固に接着することになる。一方、本発明に係る偏光フィルムが備える接着剤層は、偏光子側でのA成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造を有するため、偏光子側でのA成分の濃度が高い反面、透明保護フィルム側では、 $\log Pow$ が2～7であって、高い疎水性を示すB成分の濃度が高くなる。透明保護フィルムは、偏光子に比して疎水性であるため、本発明に係る偏光フィルムが備える接着剤層は、透明保護フィルムとも強固に接着するとともに、耐水性が向上する。

[0014] なお、本発明者らが知り得る限り、近年薄型化が要求される偏光フィルムが備える接着剤層において、偏光子側での親水性成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造を採用した例は存在しない。

[0015] 本発明に係る偏光フィルムの接着剤層において、偏光子側でのA成分の濃度が高くなる点、さらには偏光子側でのA成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造を有する点は、例えば飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS) を利用することにより確認することができる。TOF-SIMSの原理は、超高真空下で試料に一次イオンビ

ーム（例えば $1 \text{ E } 12 \text{ ions/cm}^2$ 以下）を照射すると、試料の最表面（深さ数 Å 程度）のみから二次イオンが放出され、二次イオンを飛行時間型（TOF型）質量分析計へ導入することにより、質量スペクトルが得られる。この原理を利用して、試料最表面に存在する元素組成や化合物の化学構造の情報が得られる。さらに本発明においては、接着剤層において、偏光子側での A 成分の濃度が高くなる点、さらには偏光子側での A 成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造を有する点を確認するため、クラスターイオンエッチング法を利用することができる。

[0016] 以下に、「クラスターイオンエッチング法」について説明する。例えば単原子イオンビーム（ Ar^+ 、 Cs^+ など）をエッチングイオンとして用いた一般的なエッチング法を利用して、接着剤層の表面をエッチングした場合、接着剤層表面の分子構造が破壊され、ダメージ層が形成される。この場合、TOF-SIMS を利用して該表面の質量スペクトルを得ようとしても、ダメージ層の影響で、接着剤層の表面の正確な質量スペクトルを測定することができない。一方、「Ar ガスクラスターイオン（ Ar_n^+ ）」をエッチングイオンとして用いた「クラスターイオンエッチング法」を利用する場合、エッチング後の接着剤層の表面に付与されるダメージが低くなり、ダメージ層が形成されないため、エッチング後の接着剤層の表面は、エッチング前の該表面の分子構造を保持している。したがって、TOF-SIMS を利用することにより、正確に接着剤層の表面の質量スペクトルを測定することができる。

[0017] 図 1 に TOF-SIMS を利用した、接着剤層において偏光子側での A 成分の濃度が高くなる点を評価する方法を示す概略図を示す。図 1 の (1) は、本発明に係る偏光フィルムの一例を示し、かかる偏光フィルムでは、偏光子 1 の両面に接着剤層 3 を介して透明保護フィルム 2 が積層されている。まず、(1) で示す偏光フィルムの透明保護フィルム 2（図 1 の (1) では上側透明保護フィルム 2）をマイクロトームで水平切削し、接着剤層 3 に接する透明保護フィルム 2 の厚みを薄くする ((11))。次に、(111) に示

すとおりに、TOF-SIMSを利用し、薄く切削された透明保護フィルム2の表面の質量スペクトルを測定することで、該表面の組成を分析する。次に、(IV)に示すとおりに、「クラスターイオンエッチング法」を利用して、薄く切削された透明保護フィルム2表面をエッチングした後、TOF-SIMSを利用し、該表面の組成を分析する。さらに(V)に示すとおりに、「クラスターイオンエッチング法」を利用して、透明保護フィルム2表面をエッチングすることにより、接着剤層3の、透明保護フィルム2側の表面を析出させ、TOF-SIMSを利用し、該表面の組成を分析する。これ以降、「クラスターイオンエッチング法」を利用したエッチング処理と、TOF-SIMSを利用し、析出した接着剤層3の表面の組成の分析とを繰り返し、最終的に偏光子表面に到達するまでエッチング処理と接着剤層3（さらには偏光子1）の表面の組成の分析を継続して行う。上記で説明した手法により、接着剤層において、偏光子側でのA成分の濃度が高くなる点、さらには偏光子側でのA成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造を有する点を確認することができる。

[0018] 上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記A成分として(メタ)アクリルアミド誘導体を含む場合、さらには前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記B成分として多官能(メタ)アクリレートを含む場合、接着剤層の偏光子および透明保護フィルムとの接着性および耐水性がより高まるため好ましい。

[0019] 上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、(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むことが好ましい。また、上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、ヒドロキシル基含有光重合開始剤を含むことが好ましい。活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、非重合性の(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む場合、偏光子および透明保護フィルム間に介在する接着剤組成物の成分の偏在が進行し易くなり、接着剤層において、A成分の濃度が偏光子側でより高くなり易

い。また、重合開始剤としてヒドロキシル基含有光重合開始剤を含有する場合、偏光子側のA成分の濃度が高い接着剤層への溶解性が高まり、接着剤層の硬化性が高まる。これらの結果、接着剤層の偏光子および透明保護フィルムとの接着性および耐水性がさらに高まるため好ましい。

[0020] 上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも1種の有機金属化合物を含有することが好ましい。

[0021] 接着剤層を介して偏光子に透明保護フィルムが積層された偏光フィルムが結露環境下に曝された場合に、特に接着剤層と偏光子との間の接着剥離が発生するメカニズムの一つとしては以下のように推定可能である。まず、保護フィルムを透過した水分が接着剤層中に拡散し、偏光子界面側に該水分が拡散する。ここで、従来の偏光フィルムでは、接着剤層と偏光子との間の接着力に対し、水素結合および／またはイオン結合の寄与度が大きい、偏光子界面側に拡散した水分により、界面での水素結合およびイオン結合が解離し、その結果、接着剤層と偏光子との接着力が低下する。これにより、結露環境下では接着剤層と偏光子との間の接着剥離が発生する場合があった。

[0022] 一方、本発明に係る偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも1種の有機金属化合物を含有する場合、かかる有機金属化合物は、水分の介在により活性な金属種となり、その結果、有機金属化合物が偏光子、および接着剤層を構成する活性エネルギー線硬化性成分の両方と強固に相互作用する。これにより、偏光子と接着剤層との界面に水分が存在しても、これらが有機金属化合物を介して強固に相互作用しているため、偏光子と接着剤層との間の接着耐水性が飛躍的に向上する。

[0023] 上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が含有する前記有機金属化合物の金属がチタンであることが好ましい。

[0024] 上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属アルコキシドを含有し、前記金属アル

コキシドが有する有機基の炭素数が6以上であることが好ましい。

[0025] 上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属キレートを含有し、前記金属キレートが有する有機基の炭素数が4以上であることが好ましい。

[0026] 上記偏光フィルムにおいて、粘度が15 mPa・s以上であるアルコキシシラン基含有化合物を含有することが好ましい。接着剤層を形成する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、粘度が15 mPa・s以上であるアルコキシシラン基含有化合物を含有する場合に、偏光子と接着剤層との間の接着耐水性が向上する理由としては、以下の点が考えられる。保護フィルムを水分が透過し、接着剤層中に水分が拡散する場合、偏光子と接着剤層との界面において、化合物が有するアルコキシシラン基が水分の介在によりシラノール基となり、偏光子表面に存在する水酸基やカルボキシル基などの官能基と共有結合を形成する。さらに、アルコキシシラン基含有化合物の粘度が15 mPa・s以上（高分子量）である場合、接着剤組成物の重合前段階では流動性が保たれつつ、組成物の重合途中段階ではポリマー化しつつある接着剤組成物とアルコキシシラン基含有化合物の適度な非相溶性が生じ、低粘度（低分子量）のアルコキシシラン基含有化合物に比べて、より被着体界面に偏在しやすくなる傾向がある。したがって、仮に配合量を低く設定しても、粘度が15 mPa・s以上であるアルコキシシラン基含有化合物が偏光子面側に偏在することにより、偏光子と接着剤層との間に、より多くの水素結合および／またはイオン結合、さらには共有結合が形成され、偏光子と接着剤層との間の接着耐水性が飛躍的に向上する。

[0027] 上記偏光フィルムにおいて、前記アルコキシシラン基含有化合物の主鎖が、アクリル系ポリマー構造であることが好ましい。

[0028] 上記偏光フィルムにおいて、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させて得られる接着剤層の、25℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^7 Pa以上であることが好ましい。

[0029] 本発明に係る偏光フィルムは、例えば、前記偏光子および前記透明保護フ

ィルムの少なくとも一方の面に、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する塗工工程と、前記偏光子および前記透明保護フィルムとを貼り合わせる貼合工程と、前記偏光子面側または前記透明保護フィルム面側から活性エネルギー線を照射して、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させることにより得られた前記接着剤層を介して、前記偏光子および前記透明保護フィルムを接着させる接着工程とを含む製造方法により製造することができる。特に、本発明に係る偏光フィルムの製造方法においては、前記塗工工程後、前記接着工程までの間、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度を15～40℃に調整すると、接着剤層において、A成分の濃度が偏光子側でより高くなり易いため好ましい。前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度を15～40℃に調整するためには、例えばフィルムを搬送する室内の温度、ガイドロールの温度を調整する等の方法によって、接着剤組成物を塗布するフィルムの温度を調整することによっても調整することができる。

[0030] 本発明に係る偏光フィルムは、前記接着工程後に形成される前記接着剤層が、前記偏光子側での前記A成分の濃度が高い点が特徴である。本発明に係る偏光フィルムは、例えば下記製造方法；

偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層された偏光フィルムの製造方法であって、前記接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成されたものであり、前記偏光子の貼合面に、オクタノール／水分配係数を表す $\log P_{ow}$ が-1～1であるA成分を含有する第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第1塗工工程と、前記透明保護フィルムの貼合面に、 $\log P_{ow}$ が2～7であるB成分を含有する第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第2塗工工程と、前記偏光子および前記透明保護フィルムとを貼り合わせる貼合工程と、前記偏光子面側または前記透明保護フィルム面側から活性エネルギー線を照射して、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させることにより得られた前記接着剤層

を介して、前記偏光子および前記透明保護フィルムを接着させる接着工程とを含み、前記接着工程後に形成される前記接着剤層は、前記偏光子側での前記A成分の濃度が高いことを特徴とする偏光フィルムの製造方法、によっても製造可能である。

- [0031] なお、接着剤層を2層構造に形成した場合、その界面に応力が集中し、接着剤層の接着力が低下する恐れがあることは前記のとおりである。一方、該製造方法によれば、第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物と第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が流動性がある状態で貼り合わされるため、2層間においてある程度の相溶化が進むため2層構造を形成せず、偏光子側において、高い親水性を示すA成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造を形成する。そのため、第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物と第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物間での界面剥離は起こらず、偏光子と透明保護フィルムとは良好な接着性を有し、かつ偏光フィルムは良好な耐水性を有する。
- [0032] 上記偏光フィルムの製造方法において、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも1種の有機金属化合物を含有することが好ましい。
- [0033] 上記偏光フィルムの製造方法において、前記第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物を含有することが好ましい。
- [0034] 上記偏光フィルムの製造方法において、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が含有する前記有機金属化合物の金属がチタンであることが好ましい。
- [0035] 上記偏光フィルムの製造方法において、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属アルコキシドを含有し、前記金属アルコキシドが有する有機基の炭素数が6以上であることが好ましい。
- [0036] 上記偏光フィルムの製造方法において、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属キレート含有し、前記金

属キレートが有する有機基の炭素数が4以上であることが好ましい。

[0037] 上記偏光フィルムの製造方法において、粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であるアルコキシシラン基含有化合物を含有することが好ましい。

[0038] 上記偏光フィルムの製造方法において、前記アルコキシシラン基含有化合物の主鎖が、アクリル系ポリマー構造であることが好ましい。

[0039] 上記偏光フィルムの製造方法において、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させて得られる接着剤層の、 25°C における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0040] [図1] TOF-SIMSを利用した接着剤層における成分傾斜構造の評価方法を示す概略図

発明を実施するための形態

[0041] 本発明に係る偏光フィルムは、偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層されたものであり、接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成される。

[0042] 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、電子線硬化型、紫外線硬化型、可視光線硬化型などに大別することができる。さらには、紫外線硬化型、可視光線硬化型接着剤は、ラジカル重合硬化型接着剤とカチオン重合型接着剤に区分出来る。本発明において、波長範囲 $10 \text{ nm} \sim 380 \text{ nm}$ 未満の活性エネルギー線を紫外線、波長範囲 $380 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の活性エネルギー線を可視光線として表記する。

[0043] ラジカル重合硬化型接着剤を構成する化合物としては、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

わせて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。本発明において使用する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、主成分として(メタ)アクリロイル基を有する化合物を含有することが好ましく、具体的には活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の全量を100重量%としたとき、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を50重量%以上含有することが好ましく、80重量%以上含有することがより好ましい。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。

[0044] <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、偏光子や各種の透明保護フィルムとの接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。

[0045] 前記（メタ）アクリルアミド誘導体のなかでも、偏光子や各種の透明保護フィルムとの接着性の点から、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、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。

[0046] 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；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、

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。

[0047] 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、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジル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；3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、3-メチルーオキセタニルメチル（メタ）アクリレート、3-エチルーオキセタニルメチル（メタ）アクリ

レート、3-ブチルーオキシタニルメチル（メタ）アクリレート、3-ヘキシルーオキシタニルメチル（メタ）アクリレート等のオキシタン基含有（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブチロラクトン（メタ）アクリレート、などの複素環を有する（メタ）アクリレートや、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコール（メタ）アクリル酸付加物、p-フェニルフェノール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0048] また、単官能ラジカル重合性化合物としては、（メタ）アクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのカルボキシル基含有モノマーが挙げられる。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] <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、トリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ) アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル(メタ) アクリレート、ジオキサングリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、EO変性ジグリセリントトラ(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(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。

[0052] 本発明に係る接着剤層は、偏光子側でのA成分の濃度が高い。そして、接着剤層において、A成分に関し成分傾斜構造を実現するために、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、オクタノール/水分配係数を表す $\log P_{ow}$ が $-1 \sim 1$ であるA成分と、 $\log P_{ow}$ が $2 \sim 7$ であるB成分とを含有する。

[0053] オクタノール/水分配係数($\log P_{ow}$)は、物質の親油性を表す指標であり、オクタノール/水の分配係数の対数値を意味する。 $\log P_{ow}$ が高いということは親油性であることを意味し、即ち、吸水率が低いことを意味する。 $\log P_{ow}$ 値は測定することも可能(JIS-Z-7260記載のフラスコ浸とう法)だが、計算によって算出することもできる。本明細書では、ケンブリッジソフト社製Chem Draw Ultraで計算された $\log P_{ow}$ 値を用いる。

[0054] $\log P_{ow}$ が $-1 \sim 1$ であるA成分としては、前記記載のラジカル重合性化合物のうち、 $\log P_{ow}$ が $-1 \sim 1$ である化合物を任意に使用可能であるが、具体的には例えばヒドロキシエチルアクリルアミド(商品名「HEAA」、興人社製、 $\log P_{ow}$; -0.56)、N-ビニルホルムアミド(商品名「ビームセット770」、荒川化学社製、 $\log P_{ow}$; -0.25)、アクリロイルモルフォリン(商品名「ACMO」、興人社製、 $\log P_{ow}$; -0.20)、 γ ブチロラクトンアクリレート(商品名「GBLA」、大阪有機化学工業社製、 $\log P_{ow}$; 0.19)、アクリル酸2量体(商品名「 β -CEA」、ダイセル社製、 $\log P_{ow}$; 0.2)、N-ビニルピロリドン(商品名「NVP」、日本触媒社製、 $\log P_{ow}$; 0.24)、アセトアセトキシエチルメタクリレート(商品名「AAEM」、日本合成化学社製、 $\log P_{ow}$; 0.27)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(商品名「HEA」、大阪有機化学工業社製、 $\log P_{ow}$; 0.28)

）、グリシジルメタクリレート（商品名「ライトエステルG」、共栄社化学製、Log Pow；0.57）、ジメチルアクリルアミド（商品名「DMAA」、興人社製、Log Pow；0.58）、テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル（商品名「ビスコート#150D」、大阪有機化学工業社製、Log Pow；0.60）、4-ヒドロキシブチルアクリレート（商品名「4-HBA」、大阪有機化学工業社製、Log Pow；0.68）、アクリル酸（商品名「アクリル酸」、三菱化学社製、Log Pow；0.69）、トリエチレングリコールジアクリレート（商品名「ライトアクリレート3EG-A」、共栄社化学社製、Log Pow；0.72）などが挙げられる。これらの中でも、本発明においてはLog Powが-1～1であるA成分として、（メタ）アクリルアミド誘導体を使用することが好ましく、さらにはヒドロキシエチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、またはジメチルアクリルアミドの使用が好ましい。（メタ）アクリルアミド誘導体以外では、4-ヒドロキシブチルアクリレートの使用が好ましい。

[0055] 接着剤層の接着力と耐水性とを向上するためには、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の全量を100重量%としたとき、Log Powが-1～1であるA成分の含有量は、5～50重量%であることが好ましく、10～45重量%であることがより好ましい。

[0056] Log Powが2～7であるB成分としては、前記記載のラジカル重合性化合物のうち、Log Powが2～7である化合物を任意に使用可能であるが、具体的には例えばジシクロペンテニルアクリレート（商品名「ファンクリルFA-511AS」、日立化成社製、Log Pow；2.26）、アクリル酸ブチル（商品名「アクリル酸ブチル」、三菱化学社製、Log Pow；2.35）、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（商品名「ライトアクリレート1.6HX-A」、共栄社化学社製、Log Pow；2.43）、ジシクロペンタニルアクリレート（商品名「ファンクリルFA-513AS」、日立化成社製、Log Pow；2.58）、ジメチロールトリシ

クロデカンジアクリレート（商品名「ライトアクリレートDCP-A」、共栄社化学社製、Log Pow；3.05）、イソボルニルアクリレート（商品名「ライトアクリレートIB-XA」、共栄社化学社製、Log Pow；3.27）、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールアクリル酸付加物（商品名「ライトアクリレートHPP-A」、共栄社化学社製、Log Pow；3.35）、1,9-ノナンジオールジアクリレート（商品名「ライトアクリレート1,9ND-A」、共栄社化学社製、Log Pow；3.68）、*o*-フェニルフェノールEO変性アクリレート（商品名「ファンクリルFA-301A」、日立化成社製、Log Pow；3.98）、2-エチルヘキシルオキセタン（商品名「アロンオキセタンOXT-212」、東亜合成社製、Log Pow；4.24）、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル（商品名「JER828」、三菱化学社製、Log Pow；4.76）、ビスフェノールA EO6モル変性ジアクリレート（商品名「FA-326A」、日立化成社製、Log Pow；4.84）、ビスフェノールA EO4モル変性ジアクリレート（商品名「FA-324A」、日立化成社製、Log Pow；5.15）、ビスフェノールA PO2モル変性ジアクリレート（商品名「FA-P320A」、日立化成社製、Log Pow；6.10）、ビスフェノールA PO3モル変性ジアクリレート（商品名「FA-P323A」、日立化成社製、Log Pow；6.26）、ビスフェノールA PO4モル変性ジアクリレート（商品名「FA-P324A」、日立化成社製、Log Pow；6.43）などが挙げられる。これらの中でも、本発明においてはLog Powが2~7であるB成分として、多官能（メタ）アクリレートを使用することが好ましく、さらには1,6-ヘキサジオールジアクリレート）、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールアクリル酸付加物、1,9-ノナンジオールジアクリレート、2-エチルヘキシルオキセタン、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA EO6モル変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO4モル変性ジアクリレート、ビス

フェノールA PO2モル変性ジアクリレート、ビスフェノールA PO3モル変性ジアクリレート、またはビスフェノールA PO4モル変性ジアクリレートの使用が好ましい。

[0057] 接着剤層の接着力と耐水性とを向上するためには、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の全量を100重量%としたとき、 $\log Pow$ が2~7であるB成分の含有量は、30~95重量%であることが好ましく、40~80重量%であることがより好ましい。

[0058] 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、活性エネルギー線に電子線などを用いる場合には、当該活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は光重合開始剤を含有することは必要ではないが、活性エネルギー線に紫外線または可視光線を用いる場合には、光重合開始剤を含有するのが好ましい。

[0059] <光重合開始剤>

ラジカル重合性化合物を用いる場合の光重合開始剤は、活性エネルギー線によって適宜に選択される。紫外線または可視光線により硬化させる場合には紫外線または可視光線開裂の光重合開始剤が用いられる。前記光重合開始剤としては、例えば、ベンジル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物；4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの芳香族ケトン化合物；メト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-ホルノプロパン-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

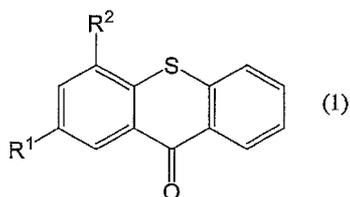
物；1-フェノン-1，1-プロパンジオン-2-（*o*-エトキシカルボニル）オキシムなどの光活性オキシム系化合物；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2，4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2，4-ジクロロチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、2，4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物；カンファークイノン；ハロゲン化ケトン；アシルホスフィノキシド；アシルホスフォナートなどがあげられる。

[0060] 前記光重合開始剤の配合量は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の全量を100重量%としたとき、20重量%以下である。光重合開始剤の配合量は、0.01~20重量%であるのが好ましく、さらには、0.05~10重量%、さらには0.1~5重量%であるのが好ましい。

[0061] また本発明の偏光フィルム用硬化型接着剤を、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。

[0062] 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；

[0063] [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を使用した場合に比べて接着性に優れる。一般式(1)で表される化合

物の中でも、 R^1 および R^2 が $-CH_2CH_3$ であるジエチルチオキサントンが特に好ましい。接着剤組成物中の一般式(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。

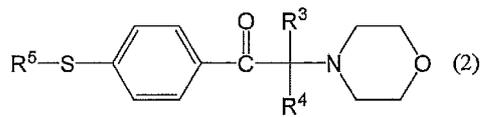
[0064] また、必要に応じて重合開始助剤を添加することが好ましい。重合開始助剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどが挙げられ、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルが特に好ましい。重合開始助剤を使用する場合、その添加量は、硬化性成分の全量100重量部に対して、通常0~5重量部、好ましくは0~4重量部、最も好ましくは0~3重量部である。

[0065] また、必要に応じて公知の光重合開始剤を併用することができる。UV吸収能を有する透明保護フィルムは、380nm以下の光を透過しないため、光重合開始剤としては、380nm以上の光に対して高感度な光重合開始剤を使用することが好ましい。具体的には、2-メチルー1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムなどが挙げられる。

[0066] 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；

[0067]

[化2]



(式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{iPr}$ または Cl を示し、 R^3 、 R^4 および R^5 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。

[0068] 本発明においては、上記光重合開始剤の中でも、ヒドロキシル基含有光重合開始剤を使用することが好ましい。活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、重合開始剤としてヒドロキシル基含有光重合開始剤を含有する場合、偏光子側のA成分の濃度が高い接着剤層への溶解性が高まり、接着剤層の硬化性が高まる。ヒドロキシル基を有する光重合開始剤としては、例えば2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン(商品名「DAROCUR 1173」、BASF社製)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名「IRGACURE 184」、BASF社製)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(商品名「IRGACURE 2959」、BASF社製)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン(商品名「IRGACURE 127」、BASF社製)などが挙げられる。特に1-

ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(A成分)の濃度が高い接着剤層への溶解性が特に優れるためより好ましい。

[0069] <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接着剤組成物において、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。かかる構成によれば、特に高湿度環境または水中から取り出した直後(非乾燥状態)であっても、偏光フィルムの有する接着剤層の接着性が著しく向上する。この理由は明らかでは無いが、以下の原因が考えられる。つまり、活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物は、接着剤層を構成する他のラジカル重合性化合物とともに重合しつつ、接着剤層中のベースポリマーの主鎖および/または側鎖に取り込まれ、接着剤層を形成する。かかる重合過程において、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤が存在すると、接着剤層を構成するベースポリマーが形成されつつ、活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物から、水素が引き抜かれ、メチレン基にラジカルが発生する。そして、ラジカルが発生したメチレン基とPVAなどの偏光子の水酸基とが反応し、接着剤層と偏光子との間に共有結合が形成される。その結果、特に非乾燥状態であっても、偏光フィルムの有する接着剤層の接着性が著しく向上するものと推測される。

[0070] 本発明においては、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、 R^1 および R^2 が $-CH_2CH_3$ であるジエチルチオキサントンが特に好ましい。

[0071] 上記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物において、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。

[0072] 上述のとおり、本発明においては、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤の存在下で、活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物のメチレン基にラジカルを発生させ、かかるメチレン基とPVAなどの偏光子の水酸基とが反応し、共有結合を形成する。したがって、活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物のメチレン基にラジカルを発生させ、かかる共有結合を十分に形成するために、硬化性成分の全量を100重量%としたとき、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%含有するのが好ましく、さらには3～30重量%含有することがより好ましい。耐水性を十分に向上させて非乾燥状態での接着性を向上させるには活性メチレン基を有するラジカル重合性化合物は1重量%以上とするのが好ましい。一方、50重量%を超えると、接着剤層の硬化不良が発生する場合がある。また、水素引き抜き作用のあるラジカル重合開始剤は、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く、さらには0.3～9重量部含有することがより好ましい。水素引き抜き反応が十分に進行させるには、ラジカル重合開始剤を0.1重量部以上用いることが好ましい。一方場合があり、10重量部を超えると、組成物中で完全に溶解しない場合がある。

[0073] <カチオン重合硬化型接着剤>

カチオン重合硬化型接着剤の硬化性成分としては、エポキシ基やオキセタン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。ただし接着剤層において、A成分に関し成分傾斜構造を実現するために、カチオン重合硬化型接着剤を使用する場合であっても、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、オクタノール／水分配係数を表す $\log P_{ow}$ が $-1 \sim 1$ であるA成分と、 $\log P_{ow}$ が $2 \sim 7$ であるB成分とを含有する必要がある。

[0074] <光カチオン重合開始剤>

カチオン重合硬化型接着剤は、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。

[0075] <金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも1種の有機金属化合物>

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

[0076] 本発明に係る偏光フィルム用硬化型接着剤組成物が、有機金属化合物として金属アルコキシドを含有する場合、金属アルコキシドが有する有機基の炭素数が4以上のものを使用することが好ましく、6以上のものを含有することがより好ましい。炭素数が3以下であると、接着剤組成物のポットライフが短くなるとともに、接着耐水性の向上効果が低くなる場合がある。炭素数が6以上の有機基としては例えば、オクトキシ基が挙げられ、好適に使用可能である。好適な金属アルコキシドの例としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、ターシャリーアミルチタネート、テトラターシャリーブチルチタネート、テトラスデアリルチタネート、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラオクトキシド、ジルコニウムテトラターシャリーブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、アルミニウムsecブチレート、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプレピレート、アルミニウムブチレート、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリブチレート、モノsecブトキシアルミニウムジイソプロピレート、などが挙げられる。なかでも、テトラオクチルチタネートが好ましい。

[0077] 本発明に係る偏光フィルム用硬化型接着剤組成物が、有機金属化合物として金属キレート含有する場合、金属キレートが有する有機基の炭素数が4以上のものを含有することが好ましい。炭素数が3以下であると、接着剤組成物のポットライフが短くなるとともに、接着耐水性の向上効果が低くなる場合がある。炭素数が4以上の有機基としては例えば、アセチルアセトナート基、エチルアセトアセテート基、イソステアレート基、オクチレングリコレート基などが挙げられる。これらの中でも、接着剤層の接着耐水性向上の観点から、有機基としてアセチルアセトナート基またはエチルアセトアセテート基が好ましい。好適な金属キレートの例としては、例えば、チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、ポリヒドロキシチタンステ

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

セテートが好ましい。

[0078] 本発明で使用可能な有機金属化合物として、上記以外にオクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫などの有機カルボン酸金属塩、アセチルアセトン亜鉛キレート、ベンゾイルアセトン亜鉛キレート、ジベンゾイルメタン亜鉛キレート、アセト酢酸エチル亜鉛キレートなどの亜鉛キレート化合物などが挙げられる。

[0079] <その他の成分>

本発明に係る活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、下記成分を含有しても良い。

[0080] <粘度が15 mPa・s以上であるアルコキシシラン基含有化合物>

粘度が15 mPa・s以上であるアルコキシシラン基含有化合物としては、アルコキシシラン基を含有する低分子量化合物よりも高分子量の化合物が使用され、特に、側鎖および／または分子末端にアルコキシシラン基を含有する重合体、あるいはオリゴマー型アルコキシシラン基含有化合物が好適に使用可能である。

[0081] 側鎖および／または分子末端にアルコキシシラン基を含有する重合体としては、主鎖が(メタ)アクリル系ポリマー構造のものが好適に使用可能である。アクリル系ポリマーを構成する(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ドデシル

、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリルなどの(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。本発明において、(メタ)アクリルとは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味し、「(メタ)」は以下同様の意味である。

[0082] 側鎖および/または分子末端にアルコキシシラン基を含有する重合体の粘度は15 mPa・s以上であり、より好ましくは10000 mPa・s以上であり、さらに好ましくは100000 mPa・s以上である。粘度の上限は特に限定されないが、作業性などを考慮した場合、2000000 mPa・s以下が好ましい。

[0083] オリゴマー型アルコキシシラン基含有化合物としては、低分子量アルコキシシラン基含有化合物の加水分解縮合物が挙げられる。低分子量アルコキシシラン基含有化合物の加水分解縮合物としては市販品も好適に使用可能である、例えば、信越化学工業株式会社製のX-41-1059A、X-24-9590、KR-516、X-41-1805、KR513、X-40-9296、KR-511、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、KR-401N、X-40-9227、KR-510、KR-9218、KR-213などが挙げられる。

[0084] オリゴマー型アルコキシシラン基含有化合物の粘度は15 mPa・s以上であり、より好ましくは20 mPa・s以上であり、さらに好ましくは25 mPa・s以上である。粘度の上限は特に限定されないが、作業性などを考慮した場合、100000 mPa・s以下が好ましい。

[0085] 本発明において、粘度が15 mPa・s以上であるアルコキシシラン基含有化合物の含有割合は、活性エネルギー線硬化性成分の全量100重量部に対して、0.2~15重量部の範囲が好ましく、0.5~10重量部であることが好ましく、0.8~5重量部であることがさらに好ましい。15重量

部を超える配合量の場合、接着剤組成物の保存安定性が悪化したり、偏光子や保護フィルムに接着するための成分の比率が相対的に不足し接着性が低下するおそれがある。また0.2重量部未満の場合は接着耐水性の効果が十分発揮されないためである。

[0086] <アクリル系オリゴマー>

本発明において使用する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、前記ラジカル重合性化合物に係る硬化性成分、あるいはカチオン重合硬化型接着剤に加えて、(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接着剤組成物が、非重合性の(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場合、偏光子および透明保護フィルム間に介在する接着剤組成物の成分の偏在が進行し易くなり、偏光子側でのA成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造がより得られ易くなる。このため、接着剤層の偏光子および透明保護フィルムとの接着性および耐水性がさらに高まるため好ましい。さらに、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物中にアクリル系オリゴマー成分を含有することで、該組成物に活性エネルギー線を照射・硬化させる際の硬化収縮を低減し、接着剤と、偏光子および透明保護フィルムなどの被着体との界面応力を低減することができる。その結果、接着剤層と被着体との接着性の低下を抑制することができる。硬化物層(接着剤層)の成分傾斜構造をより確実に得るために、さらには硬化収縮を十分に抑制するためには、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の全量を100重量%としたとき、アクリル系オリゴマーの含有量を5~30重量%とすることが好ましく、10~20重量%とすることがより好ましい。

[0087] 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、塗工時の作業性や均一性を考慮した場合、低粘度であることが好ましいため、(メタ)アクリルモノマーを重合してなるアクリル系オリゴマー(A)も低粘度であることが好ましい。低粘度であ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、5

000以下のものが特に好ましい。一方、偏光子および透明保護フィルム間に介在する接着剤組成物の成分の偏在をより進行させるためには、アクリル系オリゴマー（A）の重量平均分子量（Mw）が500以上であることが好ましく、1000以上であることがより好ましく、1500以上であることが特に好ましい。アクリル系オリゴマー（A）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）、ヒドロキシル基含有（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（A）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。

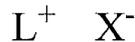
[0088] アクリル系オリゴマー（A）が液体である場合は、接着剤組成物への溶解性を考慮する必要がないため好適に用いられる。アクリル系オリゴマー（A）は、ガラス転移温度（T_g）が25℃未満の場合に通常液体である。また、接着剤組成物との相溶性と接着剤層中の成分の偏在を両立するためには、アクリル系オリゴマー（A）は極性官能基を含有することが好ましい。極性官能基としてはヒドロキシル基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシリル基などが挙げられる。具体的に例えば、「ARUFON UHシリーズ」、「ARUFON UCシリーズ」、「ARUFON UFシリーズ」、「ARUFON UGシリーズ」、「ARUFON USシリーズ」（いずれも東亜合成社製）などが挙げられる。中でも、偏光子との相互作用による接着性の向上が見込まれることから、エポキシ基を含有することが好ましい。具体的に例えば、「ARUFON UG-4000」、「ARUFON UG-4010」（いずれも東亜合成社製）が挙げられる。

[0089] <光酸発生剤>

上記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物において、光酸発生剤を含有することができる。上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に、光酸発生剤を含有する場合、光酸発生剤を含有しない場合に比べて、接着剤層の耐水性および耐久性を飛躍的に向上することができる。光酸発生剤は、下記一般式(3)で表すことができる。

[0090] 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。)

[0091] 上記した例示アニオンの中で、一般式(3)中のカウンターアニオン X^- として特に好ましいものとしては、 PF_6^- 、 SbF_6^- および AsF_6^- が挙げられ、特に好ましくは、 PF_6^- 、 SbF_6^- が挙げられる。

[0092] したがって、本発明で使用可能な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、「サイラキュアーUVI-6992」、「サイラキュアーUVI-6974」(以上、ダウ・ケミカル日本株式会社製)、「アデカオプトマーSP150」、「アデカオプトマーSP152」、「アデカオプトマーSP170」、「アデカオプトマーSP172」(以上、株式会社ADEKA製)、「IRGACURE250」(チバスペシャルティーケミカルズ社製)、「CI-5102」、「CI-2855」(以上、日本曹達社製)、「サンエイドSI-60L」、「サンエイドSI-80L」、「サンエイドSI-100L」、「サンエイドSI-110L」、「サンエイドSI-180L」(以上、三新化学社製)、「CPI-100P」、「CP

「I-100A」（以上、サンアプロ株式会社製）、「WP I-069」、「WP I-113」、「WP I-116」、「WP I-041」、「WP I-044」、「WP I-054」、「WP I-055」、「WPAG-281」、「WPAG-567」、「WPAG-596」（以上、和光純薬社製）が本発明の光酸発生剤の好ましい具体例として挙げられる。

[0093] 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。

[0094] <アルコキシ基、エポキシ基いずれかを含む化合物>

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

[0095] （エポキシ基を有する化合物及び高分子）

分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物又は分子内に2個以上のエポキシ基を有する高分子（エポキシ樹脂）を用いる場合は、エポキシ基との反応性を有する官能基を分子内に二つ以上有する化合物を併用してもよい。ここでエポキシ基との反応性を有する官能基とは、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、メルカプト基、1級又は2級の芳香族アミノ基等が挙げられる。これらの官能基は、3次元硬化性を考慮して、一分子中に2つ以上有することが特に好ましい。

[0096] 分子内に1個以上のエポキシ基を有する高分子としては、例えば、エポキシ樹脂が挙げられ、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから誘導されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンから誘導されるビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂

脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂や4官能型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂等があり、これらのエポキシ樹脂はハロゲン化されていてもよく、水素添加されていてもよい。市販されているエポキシ樹脂製品としては、例えばジャパンエポキシレジン株式会社製のJERコート828、1001、801N、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、DIC株式会社製のエピクロン830、EXA835LV、HP4032D、HP820、株式会社ADEKA製のEP4100シリーズ、EP4000シリーズ、EPUシリーズ、ダイセル化学株式会社製のセロキサイドシリーズ（2021、2021P、2083、2085、3000等）、エポリードシリーズ、EHPEシリーズ、新日鐵化学社製のYDシリーズ、YDFシリーズ、YDCNシリーズ、YDBシリーズ、フェノキシ樹脂（ビスフェノール類とエピクロルヒドリンより合成されるポリヒドロキシポリエーテルで両末端にエポキシ基を有する；YPシリーズ等）、ナガセケムテックス社製のデナコールシリーズ、共栄社化学社製のエポライトシリーズ等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は、2種以上を併用してもよい。

[0097] （アルコキシ基を有する化合物及び高分子）

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

[0098] アルコキシ基、エポキシ基いずれかを含む化合物の配合量は、硬化性成分の全量100重量部に対して、通常、30重量部以下であり、組成物中の化合物の含有量が多すぎると、接着性が低下し、落下試験に対する耐衝撃性が悪化する場合がある。組成物中の化合物の含有量は、20重量部以下である

ことがより好ましい。一方、耐水性の点から、組成物中、化合物を2重量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。

[0099] <シランカップリング剤>

本発明の偏光フィルム用硬化型接着剤が活性エネルギー線硬化性硬化型の場合には、シランカップリング剤は、活性エネルギー線硬化性の化合物を使用することが好ましいが、活性エネルギー線硬化性でなくても同様の耐水性を付与することができる。

[0100] シランカップリング剤の具体例としては、活性エネルギー線硬化性の化合物としてビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0101] 好ましくは、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

[0102] 活性エネルギー線硬化性ではないシランカップリング剤の具体例としては、アミノ基を有するシランカップリング剤(D1)が好ましい。アミノ基を有するシランカップリング剤(D1)の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチ

ルジエトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -（2-（2-アミノエチル）アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（6-アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（N-エチルアミノ）-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、（2-アミノエチル）アミノメチルトリメトキシシラン、N, N'-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン等のアミノ基含有シラン類；N-（1, 3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン等のケチミン型シラン類を挙げることができる。

[0103] アミノ基を有するシランカップリング剤（D1）は、1種のみを用いてもよく、複数種を組み合わせて用いても良い。これらのうち、良好な接着性を確保するためには、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（1, 3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミンが好ましい。

[0104] シランカップリング剤の配合量は、硬化性成分の全量100重量部に対して、0.01~20重量部の範囲が好ましく、0.05~15重量部であることが好ましく、0.1~10重量部であることがさらに好ましい。20重量部を超える配合量の場合、接着剤の保存安定性が悪化し、また0.1重量部未満の場合は耐水接着性の効果が十分発揮されないためである。

[0105] 上記以外の活性エネルギー線硬化性ではないシランカップリング剤の具体

例としては、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イミダゾールシランなどが挙げられる。

[0106] <ビニルエーテル基を有する化合物>

本発明の偏光フィルム用硬化型接着剤組成物がビニルエーテル基を有する化合物を含有する場合、偏光子と接着剤層との接着耐水性が向上するため好ましい。かかる効果が得られる理由は明らかではないが、ビニルエーテル基を有する化合物が有するビニルエーテル基が偏光子と相互作用することにより、偏光子と接着剤層との接着力が高まることが理由の一つであると推測される。偏光子と接着剤層との接着耐水性をさらに高めるためには、ビニルエーテル基を有する化合物はビニルエーテル基を有するラジカル重合性化合物であることが好ましい。また、ビニルエーテル基を有する化合物の含有量は、硬化性成分の全量100重量部に対して0.1~19重量部含有することが好ましい。

[0107] <ケト-エノール互変異性を生じる化合物>

本発明の偏光フィルム用硬化型接着剤組成物には、ケト-エノール互変異性を生じる化合物を含有させることができる。例えば、架橋剤を含む接着剤組成物または架橋剤を配合して使用され得る接着剤組成物において、上記ケト-エノール互変異性を生じる化合物を含む態様を好ましく採用することができる。これにより、有機金属化合物配合後における接着剤組成物の過剰な粘度上昇やゲル化、ならびにマイクロゲル物の生成を抑制し、該組成物のポットライフを延長する効果が実現され得る。

[0108] 上記ケト-エノール互変異性を生じる化合物としては、各種の β -ジカルボニル化合物を用いることができる。具体例としては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、3,5-ヘプタンジオン、2-メチルヘキサ-3,5-ジオン、6-メチルヘプタン-2,4-ジオン、2,6-ジメチル

ヘプタン-3, 5-ジオンなどの β -ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸tert-ブチルなどのアセト酢酸エステル類；プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸イソプロピル、プロピオニル酢酸tert-ブチルなどのプロピオニル酢酸エステル類；イソブチリル酢酸エチル、イソブチリル酢酸エチル、イソブチリル酢酸イソプロピル、イソブチリル酢酸tert-ブチルなどのイソブチリル酢酸エステル類；マロン酸メチル、マロン酸エチルなどのマロン酸エステル類；などが挙げられる。なかでも好適な化合物として、アセチルアセトンおよびアセト酢酸エステル類が挙げられる。かかるケト-エノール互変異性を生じる化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0109] ケト-エノール互変異性を生じる化合物の使用量は、例えば有機金属化合物1重量部に対して0.05重量部～10重量部、好ましくは0.2重量部～3重量部（例えば0.3重量部～2重量部）とすることができる。上記化合物の使用量が有機金属化合物1重量部に対して0.05重量部未満であると、十分な使用効果が発揮され難くなる場合がある。一方、該化合物の使用量が有機金属化合物1重量部に対して10重量部を超えると、有機金属化合物に過剰に相互作用しすぎて目的とする耐水性を発現しにくくなる場合がある。

[0110] <上記以外の添加剤>

また、本発明で使用する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、その他の任意成分として各種の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーあるいはオリゴマー；フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4

ーメチルフェノールなどの重合禁止剤；重合開始助剤；レベリング剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；無機充填剤；顔料；染料などを挙げることができる。

[0111] 上記の添加剤は、硬化性成分の全量100重量部に対して、通常0～10重量部、好ましくは0～5重量部、最も好ましくは0～3重量部である。

[0112] <接着剤の粘度>

本発明で使用する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、前記硬化性成分を含有するが、当該接着剤組成物の粘度は、塗工性の観点から、25℃において100cp以下であるのが好ましい。一方、本発明の偏光フィルム用硬化型接着剤が25℃において100cpを超える場合には、塗工時に接着剤の温度をコントロールして、100cp以下に調整して用いることもできる。粘度のより好ましい範囲は1～80cp、最も好ましくは10～50cpである。粘度は東機産業社製のE型粘度計TVE22LTを使用して測定することができる。

[0113] また本発明で使用する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、安全性の観点から、前記硬化性成分として皮膚刺激の低い材料を使用することが好ましい。皮膚刺激性は、P.I.Iという指標で判断することができる。P.I.Iは皮膚障害の度合いを示すものとして広く用いられ、ドレーズ法により測定される。測定値は0～8の範囲で表示され、値が小さいほど刺激性は低いと判断されるが、測定値の誤差が大きいため参考値として捉えるのが良い。P.I.Iは、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、最も好ましくは2以下である。

[0114] 本発明に係る偏光フィルムは、偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層されたものであり、接着剤層が、偏光子側でのA成分の濃度が高いことが特徴である。接着剤層の厚み方向の濃度分布は、例えば、クラスターイオンを用いたエッチングと、TOF-SIMS測定を交互に繰り返すことによって解析することができる。具体的には、接着剤組成物の各成分に特有の二次イオンを選定し、該二次イオンの厚み方向の

強度比を比較することによって、厚み方向部位に偏在する成分を特定することができる。評価は、接着剤層厚み方向中心部における $\log P o w$ が $-1 \sim 1$ である A 成分の割合を 1 としたときの、接着剤層の偏光子側界面での A 成分の比率を算出する。接着剤層の偏光子側界面での A 成分の比率が 1 より大きい場合、接着剤層は、偏光子側での A 成分の濃度が高いことを意味する。偏光子側界面での A 成分の比率は、好ましくは 1.05 以上、より好ましくは 1.10 以上、最も好ましくは 1.20 以上である。

[0115] <接着剤層>

活性エネルギー線硬化型接着剤組成物により形成された接着剤層の厚みは、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ になるように制御することが好ましい。接着剤層の厚みは $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ であるのがより好ましく、さらには $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましい。接着剤層の厚さを $0.1 \mu\text{m}$ 以上とすることは、接着剤層の凝集力により接着不良の発生や、ラミネート時に外観不良（気泡）が生じることを抑えるうえで好ましい。一方、接着剤層が $3 \mu\text{m}$ より厚くなると、偏光フィルムが耐久性を満足できないおそれがある。

[0116] また、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、これにより形成される接着剤層の T_g が 60°C 以上になるように選択されることが好ましく、さらには 70°C 以上であることが好ましく、さらには 75°C 以上、さらには 100°C 以上、さらには 120°C 以上であることが好ましい。一方、接着剤層の T_g が高くなりすぎると偏光フィルムの屈曲性が低下することから、接着剤層の T_g は 300°C 以下、さらには 240°C 以下、さらには 180°C 以下にすることが好ましい。 T_g （ガラス転移温度）は、TAインスツルメンツ製の動的粘弾性測定装置 RSA III を用い以下の測定条件で測定される。

[0117] サンプルサイズ：幅 10mm 、長さ 30mm 、

クランプ距離 20mm 、

測定モード：引っ張り、周波数： 1Hz 、昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{分}$

動的粘弾性の測定を行い、 $\tan \delta$ のピークトップの温度 T_g として採用した。

- [0118] また、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、これにより形成される接着剤層の貯蔵弾性率が70℃以下の領域で 1.0×10^6 Pa以上となるように設計されることが好ましい。さらには 1.0×10^7 Pa以上であることがより好ましい。接着剤層の貯蔵弾性率は、偏光フィルムにヒートサイクル（-40℃から80℃など）をかけた際の偏光子クラックに影響し、貯蔵弾性率が低い場合、偏光子クラックの不具合が発生しやすい。高い貯蔵弾性率を有する温度領域は、80℃以下がより好ましく、90℃以下が最も好ましい。貯蔵弾性率は T_g （ガラス転移温度）と同時に、TAインスツルメンツ製の動的粘弾性測定装置RSAIIIを用い同様の測定条件で測定される。動的粘弾性の測定を行い、貯蔵弾性率（ E' ）の値を採用した。
- [0119] 本発明に係る偏光フィルムは、例えば、偏光子および透明保護フィルムの少なくとも一方の面に、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する塗工工程と、偏光子および前記透明保護フィルムを貼り合わせる貼合工程と、偏光子面側または透明保護フィルム面側から活性エネルギー線を照射して、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させることにより得られた接着剤層を介して、偏光子および透明保護フィルムを接着させる接着工程とを含む偏光フィルムの製造方法、により製造可能である。
- [0120] ただし、本発明に係る接着剤層において、偏光子側でのA成分の濃度を高くするためには、前記塗工工程後、前記接着工程までの間、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度を15～40℃に調整することが好ましい。かかる温度条件の設定が好ましい理由は以下のとおりである。
- [0121] 接着剤層において、偏光子側でのA成分の濃度を高くするためには、塗工工程後、貼合工程までの間に、つまり接着剤組成物が重合開始前のモノマー成分で構成されている段階で、A成分およびB成分の成分傾斜構造が形成される必要がある。一般に、2成分以上を含有する組成物の温度が高いと、成分同士が相溶し易くなり、その結果、成分傾斜構造は得られ難くなる。このため、本発明に係る偏光フィルムの製造方法においては、塗工工程後、接着工程までの間、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度を15～40℃

に調整することにより、A成分およびB成分が完全には相溶しなくなり、結果としてA成分およびB成分の成分傾斜構造が形成され易くなる。A成分およびB成分の成分傾斜構造をより確実に形成するためには、塗工工程後、接着工程までの間、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度を20～35℃に調整することがより好ましく、23～32℃に調整することがさらに好ましい。

[0122] なお、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度を上記範囲内に設定する方法としては、例えば各工程を実施する際の雰囲気温度を上記範囲内に設定する方法が挙げられる。

[0123] また、本発明に係る偏光フィルムは、下記製造方法；

偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層された偏光フィルムの製造方法であって、前記接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成されたものであり、前記偏光子の貼合面に、オクタノール／水分配係数を表す $\log P_{ow}$ が-1～1であるA成分を含有する第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第1塗工工程と、前記透明保護フィルムの貼合面に、 $\log P_{ow}$ が2～7であるB成分を含有する第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第2塗工工程と、前記偏光子および前記透明保護フィルムを貼り合わせる貼合工程と、前記偏光子面側または前記透明保護フィルム面側から活性エネルギー線を照射して、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させることにより得られた前記接着剤層を介して、前記偏光子および前記透明保護フィルムを接着させる接着工程とを含み、前記接着工程後に形成される前記接着剤層が、前記偏光子側での前記A成分の濃度が高いことを特徴とする偏光フィルムの製造方法、によっても製造することができる。

[0124] 前記製造方法では、偏光子の貼合面に、オクタノール／水分配係数を表す $\log P_{ow}$ が-1～1であるA成分を含有する第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第1塗工工程と、透明保護フィルムの貼合面に、

log Powが2~7であるB成分を含有する第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第2塗工工程と、を有する。これにより、接着工程後に形成される接着剤層が、偏光子側でのA成分の濃度がさらに高まることになるとともに、偏光子側でのA成分の濃度が高くなるような成分傾斜構造をより確実に有することになる。かかる成分傾斜構造をさらに確実に形成するためには、偏光子の貼合面に塗工する第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の全量を100重量%としたとき、log Powが-1~1であるA成分の含有量を、50~95重量%とすることが好ましく、60~80重量%とすることがより好ましい。同様に、透明保護フィルムの貼合面に塗工する第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の全量を100重量%としたとき、log Powが2~7であるB成分の含有量を、50~95重量%とすることが好ましく、60~80重量%とすることがより好ましい。また、第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物と第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物との割合は、それぞれの塗布厚みの比として、5:95~50:50であることが好ましく、10:90~40:60であることがより好ましい。

[0125] 本発明に係る偏光フィルムの製造方法において、偏光子、透明保護フィルムは、上記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する前に、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。

[0126] 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の塗工方式は、組成物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）、バリリバースコーター、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。

[0127] 上記のように塗工した活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を介して、偏光子と透明保護フィルムとを貼り合わせる。偏光子と透明保護フィルムの貼

り合わせは、ロールラミネーターなどにより行う事ができる。

[0128] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも1種の有機金属化合物を含有することが好ましい。また、前記第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物を含有することが好ましい。また、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が含有する前記有機金属化合物の金属がチタンであることが好ましい。

[0129] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属アルコキシドを含有し、前記金属アルコキシドが有する有機基の炭素数が6以上であることが好ましく、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属キレート含有し、前記金属キレートが有する有機基の炭素数が4以上であることが好ましい。

[0130] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させて得られる接着剤層の、25℃における貯蔵弾性率が 1.0×10^7 Pa以上であることが好ましい。

[0131] <接着剤の硬化>

本発明で使用する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、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。活性エネルギー線硬化型接着剤組成物としては、可視光線硬化型接着剤組成物が生産性の観点から好ましい。

[0132] 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物では、偏光子と透明保護フィルムとを貼り合わせた後に、活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）を照射し、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化して接着剤層を形成する。活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）の照射方向は、任意の適切な方向から照射することができる。好ましくは、透明保護フィルム側から照射する。偏光子側から照射すると、偏光子が活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）によって劣化するおそれがある。

[0133] 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

型接着剤組成物を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。例えば、電子線照射は、加速電圧が好ましくは5 kV～300 kVであり、さらに好ましくは10 kV～250 kVである。加速電圧が5 kV未満の場合、電子線が接着剤まで届かず硬化不足となるおそれがあり、加速電圧が300 kVを超えると、試料を通る浸透力が強すぎて、透明保護フィルムや偏光子にダメージを与えるおそれがある。照射線量としては、5～100 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、透明保護フィルムや偏光子にダメージを与え、機械的強度の低下や黄変を生じ、所定の光学特性を得ることができない。

[0134] 電子線照射は、通常、不活性ガス中で照射を行うが、必要であれば大気中や酸素を少し導入した条件で行ってもよい。透明保護フィルムの材料によるが、酸素を適宜導入することによって、最初に電子線があたる透明保護フィルム面にあえて酸素阻害を生じさせ、透明保護フィルムへのダメージを防ぐことができ、接着剤にのみ効率的に電子線を照射させることができる。

[0135] 本発明に係る偏光フィルムの製造方法では、活性エネルギー線として、波長範囲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。紫外線硬化型、可視光線硬化型において、紫外線吸収能を付与した透明保護フィルム（紫外線不透過型透明保護フィルム）を使用する場合、およそ380 nmより短波長の光を吸収するため、380 nmより短波長の光は活性エネルギー線硬化型接着剤に到達せず、その重合反応に寄与しない。さらに、透明保護フィルムによって吸収された380 nmより短波長の光は熱に変換され、透明保護フィルム自体が発熱し、偏光フィルムのカール・シワなど不良の原因となる。そのため、本発明において紫外線硬化型、可視光線硬化型を採用する場合、活性エネルギー線発生装置として380 nmより短波長の光を発光しない装置を使用することが好ましく、より具体的には、波長範囲380～440 nmの積算照度と波長範囲250～3

70 nmの積算照度との比が100:0~100:50であることが好ましく、100:0~100:40であることがより好ましい。本発明に係る活性エネルギー線としては、ガリウム封入メタルハライドランプ、波長範囲380~440 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。偏光子と透明保護フィルムとの間の接着剤層の接着性能を高めつつ、偏光フィルムのカールを防止するためには、ガリウム封入メタルハライドランプを使用し、かつ380 nmより短波長の光を遮断可能なバンドパスフィルターを介して得られた活性エネルギー線、またはLED光源を使用して得られる波長405 nmの活性エネルギー線を使用することが好ましい。

[0136] 紫外線硬化型または可視光線硬化型において、紫外線または可視光線を照射後に活性エネルギー線硬化型接着剤を加温すること（照射後加温）も好ましく、その場合40℃以上に加温することが好ましく、50℃以上に加温することがより好ましい。

[0137] 本発明に係る活性エネルギー線硬化型接着剤は、特に偏光子と波長365 nmの光線透過率が5%未満である透明保護フィルムとを接着する接着剤層を形成する場合に好適に使用可能である。ここで、本発明に係る活性エネルギー線硬化型接着剤は、上述した一般式(1)の光重合開始剤を含有することによって、UV吸収能を有する透明保護フィルム越しに紫外線を照射して、接着剤層を硬化形成することができる。よって、偏光子の両面にUV吸収能を有する透明保護フィルムを積層した偏光フィルムにおいても、接着剤層を硬化させることができる。ただし、当然ながら、UV吸収能を有さない透明保護フィルムを積層した偏光フィルムにおいても、接着剤層を硬化させることができる。なお、UV吸収能を有する透明保護フィルムとは、380 n

mの光に対する透過率が10%未満である透明保護フィルムを意味する。

[0138] 透明保護フィルムへのUV吸収能の付与方法としては、透明保護フィルム中に紫外線吸収剤を含有させる方法や、透明保護フィルム表面に紫外線吸収剤を含有する表面処理層を積層させる方法が挙げられる。

[0139] 紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、従来公知のオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物、トリアジン系化合物などが挙げられる。

[0140] 偏光子と透明保護フィルムを貼り合わせた後に、活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）を照射し、活性エネルギー線硬化型接着剤を硬化して接着剤層を形成する。偏光子と透明保護フィルムを貼り合わせる際の偏光子の水分率は通常1%以上、好ましくは3%以上、より好ましくは5%以上である。また、偏光子水分率が高すぎる場合、貼り合わせ後に偏光子中の水分が接着剤層へ移動し、接着剤組成物中のlog POWが2~7であるB成分が層分離することで外観不良を生じるため好ましくない。偏光子水分率は18%以下が好ましく、より好ましくは15%以下、最も好ましくは12%以下である。偏光子水分率は、得られた偏光子から、180mm×500mmのサンプルを切り出し、その初期重量（W（g））を測定した。そのサンプルを120℃の乾燥機内で6時間放置した後、乾燥後重量（D（g））を測定した。これらの測定値より、下記式により水分率を求めた。

$$\text{水分率 (\%)} = \{ (W - D) / W \} \times 100$$

活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）の照射方向は、任意の適切な方向から照射することができる。好ましくは、透明保護フィルム側から照射する。偏光子側から照射すると、偏光子が活性エネルギー線（電子線、紫外線、可視光線など）によって劣化するおそれがある。

[0141] 本発明に係る偏光フィルムを連続ラインで製造する場合、ライン速度は、接着剤の硬化時間によるが、好ましくは1~500m/min、より好ましくは5~300m/min、さらに好ましくは10~100m/minであ

る。ライン速度が小さすぎる場合は、生産性が乏しい、または透明保護フィルムへのダメージが大きすぎ、耐久性試験などに耐えうる偏光フィルムが作製できない。ライン速度が大きすぎる場合は、接着剤の硬化が不十分となり、目的とする接着性が得られない場合がある。

[0142] なお、本発明の偏光フィルムは、偏光子と透明保護フィルムが、上記活性エネルギー線硬化型接着剤の硬化物層により形成された接着剤層を介して貼り合されるが、透明保護フィルムと接着剤層の間には、易接着層を設けることができる。易接着層は、例えば、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリウレタン骨格、シリコン系、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリビニルアルコール骨格などを有する各種樹脂により形成することができる。これらポリマー樹脂は1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。また易接着層の形成には他の添加剤を加えてもよい。具体的にはさらには粘着付与剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤などを用いてもよい。

[0143] 易接着層は、通常、透明保護フィルムに予め設けておき、当該透明保護フィルムの易接着層側と偏光子とを接着剤層により貼り合わせる。易接着層の形成は、易接着層の形成材を透明保護フィルム上に、公知の技術により塗工、乾燥することにより行われる。易接着層の形成材は、乾燥後の厚み、塗工の円滑性などを考慮して適当な濃度に希釈した溶液として、通常調整される。易接着層は乾燥後の厚みは、好ましくは0.01~5 μm 、さらに好ましくは0.02~2 μm 、さらに好ましくは0.05~1 μm である。なお、易接着層は複数層設けることができるが、この場合にも、易接着層の総厚みは上記範囲になるようにするのが好ましい。

[0144] <偏光子>

偏光子は、特に制限されず、各種のものを使用できる。偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルムなどの親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料などの二色性材料を吸

着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物などポリエチレン系配向フィルムなどが挙げられる。これらのなかでもポリビニルアルコール系フィルムとヨウ素などの二色性物質からなる偏光子が好適である。これら偏光子の厚みは特に制限されないが、一般的に80 μ m程度以下である。

[0145] ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の3~7倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色の前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸してもよし、また延伸してからヨウ素で染色してもよい。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液中や水浴中でも延伸することができる。

[0146] また本発明で使用する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、偏光子としては厚みが10 μ m以下の薄型の偏光子を用いた場合、その効果（高温高湿下の過酷な環境における光学耐久性を満足する）を顕著に発現することができる。上記厚みが10 μ m以下の偏光子は、厚みが10 μ mを超える偏光子に比べて相対的に水分の影響が大きく、高温高湿下の環境において光学耐久性が十分でなく、透過率上昇や偏光度低下が起こりやすい。即ち、上記10 μ m以下の偏光子を本発明の接着剤層で積層した場合、過酷な高温高湿下の環境において偏光子への水の移動が抑制されることによって、偏光フィルムの透過率上昇、偏光度低下などの光学耐久性の悪化を顕著に抑制することができる。偏光子の厚みは薄型化の観点から言えば1~7 μ mであるのが好ましい。このような薄型の偏光子は、厚みムラが少なく、視認性が優れてお

り、また寸法変化が少なく、さらには偏光フィルムとしての厚みも薄型化が図れる点が好ましい。

[0147] 薄型の偏光子としては、代表的には、特開昭51-069644号公報や特開2000-338329号公報や、WO2010/100917号パンフレット、PCT/JP2010/001460の明細書、または特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載されている薄型偏光膜を挙げることができる。これら薄型偏光膜は、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、PVA系樹脂ともいう）層と延伸用樹脂基材を積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法による得ることができる。この製法であれば、PVA系樹脂層が薄くても、延伸用樹脂基材に支持されていることにより延伸による破断などの不具合なく延伸することが可能となる。

[0148] 前記薄型偏光膜としては、積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法の中でも、高倍率に延伸できて偏光性能を向上させることのできる点で、WO2010/100917号パンフレット、PCT/JP2010/001460の明細書、または特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載のあるようなホウ酸水溶液中で延伸する工程を含む製法で得られるものが好ましく、特に特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書に記載のあるホウ酸水溶液中で延伸する前に補助的に空中延伸する工程を含む製法により得られるものが好ましい。

[0149] 上記のPCT/JP2010/001460の明細書に記載の薄型高機能偏光膜は、樹脂基材に一体に製膜される、二色性物質を配向させたPVA系樹脂からなる厚みが7 μ m以下の薄型高機能偏光膜であって、単体透過率が42.0%以上および偏光度が99.95%以上の光学特性を有する。

[0150] 上記薄型高機能偏光膜は、少なくとも20 μ mの厚みを有する樹脂基材に、PVA系樹脂の塗布および乾燥によってPVA系樹脂層を生成し、生成されたPVA系樹脂層を二色性物質の染色液に浸漬して、PVA系樹脂層に二

色性物質を吸着させ、二色性物質を吸着させたPVA系樹脂層を、ホウ酸水溶液中において、樹脂基材と一体に総延伸倍率を元長の5倍以上となるように延伸することによって、製造することができる。

[0151] また、二色性物質を配向させた薄型高機能偏光膜を含む積層体フィルムを製造する方法であって、少なくとも $20\mu\text{m}$ の厚みを有する樹脂基材と、樹脂基材の片面にPVA系樹脂を含む水溶液を塗布および乾燥することによって形成されたPVA系樹脂層とを含む積層体フィルムを生成する工程と、樹脂基材と樹脂基材の片面に形成されたPVA系樹脂層とを含む前記積層体フィルムを、二色性物質を含む染色液中に浸漬することによって、積層体フィルムに含まれるPVA系樹脂層に二色性物質を吸着させる工程と、二色性物質を吸着させたPVA系樹脂層を含む前記積層体フィルムを、ホウ酸水溶液中において、総延伸倍率が元長の5倍以上となるように延伸する工程と、二色性物質を吸着させたPVA系樹脂層が樹脂基材と一体に延伸されたことにより、樹脂基材の片面に、二色性物質を配向させたPVA系樹脂層からなる、厚みが $7\mu\text{m}$ 以下、単体透過率が 42.0% 以上かつ偏光度が 99.95% 以上の光学特性を有する薄型高機能偏光膜を製膜させた積層体フィルムを製造する工程を含むことで、上記薄型高機能偏光膜を製造することができる。

[0152] 上記の特願2010-269002号明細書や特願2010-263692号明細書の薄型偏光膜は、二色性物質を配向させたPVA系樹脂からなる連続ウェブの偏光膜であって、非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層を含む積層体が空中補助延伸とホウ酸水中延伸とからなる2段延伸工程で延伸されることにより、 $10\mu\text{m}$ 以下の厚みにされたものである。かかる薄型偏光膜は、単体透過率を T 、偏光度を P としたとき、 $P > (10^{0.929T-42.4-1}) \times 100$ (ただし、 $T < 42.3$)、および $P \geq 99.9$ (ただし、 $T \geq 42.3$)の条件を満足する光学特性を有するようになされたものであることが好ましい。

[0153] 具体的には、前記薄型偏光膜は、連続ウェブの非晶性エステル系熱可塑性

樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層に対する空中高温延伸によって、配向されたPVA系樹脂層からなる延伸中間生成物を生成する工程と、延伸中間生成物に対する二色性物質の吸着によって、二色性物質（ヨウ素またはヨウ素と有機染料の混合物が好ましい）を配向させたPVA系樹脂層からなる着色中間生成物を生成する工程と、着色中間生成物に対するホウ酸水中延伸によって、二色性物質を配向させたPVA系樹脂層からなる厚みが10 μ m以下の偏光膜を生成する工程とを含む薄型偏光膜の製造方法により製造することができる。

- [0154] この製造方法において、空中高温延伸とホウ酸水中延伸とによる非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層の総延伸倍率が、5倍以上になるようにするのが望ましい。ホウ酸水中延伸のためのホウ酸水溶液の液温は、60 $^{\circ}$ C以上とすることができる。ホウ酸水溶液中で着色中間生成物を延伸する前に、着色中間生成物に対して不溶化処理を施すのが望ましく、その場合、液温が40 $^{\circ}$ Cを超えないホウ酸水溶液に前記着色中間生成物を浸漬することにより行うのが望ましい。上記非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材は、イソフタル酸を共重合させた共重合ポリエチレンテレフタレート、シクロヘキサジメタノールを共重合させた共重合ポリエチレンテレフタレートまたは他の共重合ポリエチレンテレフタレートを含む非晶性ポリエチレンテレフタレートとすることができ、透明樹脂からなるものであることが好ましく、その厚みは、製膜されるPVA系樹脂層の厚みの7倍以上とすることができる。また、空中高温延伸の延伸倍率は3.5倍以下が好ましく、空中高温延伸の延伸温度はPVA系樹脂のガラス転移温度以上、具体的には95 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ Cの範囲であるのが好ましい。空中高温延伸を自由端一軸延伸で行う場合、非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層の総延伸倍率が、5倍以上7.5倍以下であるのが好ましい。また、空中高温延伸を固定端一軸延伸で行う場合、非晶性エステル系熱可塑性樹脂基材に製膜されたPVA系樹脂層の総延伸倍率が、5倍以上8.5倍以下であるのが好ましい。

- [0155] 更に具体的には、次のような方法により、薄型偏光膜を製造することができる。
- [0156] イソフタル酸を6 mol%共重合させたイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（非晶性PET）の連続ウェブの基材を作製する。非晶性PETのガラス転移温度は75℃である。連続ウェブの非晶性PET基材とポリビニルアルコール（PVA）層からなる積層体を、以下のように作製する。ちなみにPVAのガラス転移温度は80℃である。
- [0157] 200 μm厚の非晶性PET基材と、重合度1000以上、ケン化度99%以上のPVA粉末を水に溶解した4～5%濃度のPVA水溶液とを準備する。次に、200 μm厚の非晶性PET基材にPVA水溶液を塗布し、50～60℃の温度で乾燥し、非晶性PET基材に7 μm厚のPVA層が製膜された積層体を得る。
- [0158] 7 μm厚のPVA層を含む積層体を、空中補助延伸およびホウ酸水中延伸の2段延伸工程を含む以下の工程を経て、3 μm厚の薄型高機能偏光膜を製造する。第1段の空中補助延伸工程によって、7 μm厚のPVA層を含む積層体を非晶性PET基材と一体に延伸し、5 μm厚のPVA層を含む延伸積層体を生成する。具体的には、この延伸積層体は、7 μm厚のPVA層を含む積層体を130℃の延伸温度環境に設定されたオーブンに配備された延伸装置にかけ、延伸倍率が1.8倍になるように自由端一軸に延伸したものである。この延伸処理によって、延伸積層体に含まれるPVA層を、PVA分子が配向された5 μm厚のPVA層へと変化させる。
- [0159] 次に、染色工程によって、PVA分子が配向された5 μm厚のPVA層にヨウ素を吸着させた着色積層体を生成する。具体的には、この着色積層体は、延伸積層体を液温30℃のヨウ素およびヨウ化カリウムを含む染色液に、最終的に生成される高機能偏光膜を構成するPVA層の単体透過率が40～44%になるように任意の時間、浸漬することによって、延伸積層体に含まれるPVA層にヨウ素を吸着させたものである。本工程において、染色液は、水を溶媒として、ヨウ素濃度を0.12～0.30重量%の範囲内とし、

ヨウ化カリウム濃度を0.7～2.1重量%の範囲内とする。ヨウ素とヨウ化カリウムの濃度の比は1対7である。ちなみに、ヨウ素を水に溶解するにはヨウ化カリウムを必要とする。より詳細には、ヨウ素濃度0.30重量%、ヨウ化カリウム濃度2.1重量%の染色液に延伸積層体を60秒間浸漬することによって、PVA分子が配向された5 μ m厚のPVA層にヨウ素を吸着させた着色積層体を生成する。

[0160] さらに、第2段のホウ酸水中延伸工程によって、着色積層体を非晶性PET基材と一体にさらに延伸し、3 μ m厚の高機能偏光膜を構成するPVA層を含む光学フィルム積層体を生成する。具体的には、この光学フィルム積層体は、着色積層体をホウ酸とヨウ化カリウムを含む液温範囲60～85℃のホウ酸水溶液に設定された処理装置に配備された延伸装置にかけ、延伸倍率が3.3倍になるように自由端一軸に延伸したものである。より詳細には、ホウ酸水溶液の液温は65℃である。それはまた、ホウ酸含有量を水100重量部に対して4重量部とし、ヨウ化カリウム含有量を水100重量部に対して5重量部とする。本工程においては、ヨウ素吸着量を調整した着色積層体をまず5～10秒間ホウ酸水溶液に浸漬する。しかる後に、その着色積層体をそのまま処理装置に配備された延伸装置である周速の異なる複数の組のロール間に通し、30～90秒かけて延伸倍率が3.3倍になるように自由端一軸に延伸する。この延伸処理によって、着色積層体に含まれるPVA層を、吸着されたヨウ素がポリヨウ素イオン錯体として一方向に高次に配向した3 μ m厚のPVA層へと変化させる。このPVA層が光学フィルム積層体の高機能偏光膜を構成する。

[0161] 光学フィルム積層体の製造に必須の工程ではないが、洗浄工程によって、光学フィルム積層体をホウ酸水溶液から取り出し、非晶性PET基材に製膜された3 μ m厚のPVA層の表面に付着したホウ酸をヨウ化カリウム水溶液で洗浄するのが好ましい。しかる後に、洗浄された光学フィルム積層体を60℃の温風による乾燥工程によって乾燥する。なお洗浄工程は、ホウ酸析出などの外観不良を解消するための工程である。

[0162] 同じく光学フィルム積層体の製造に必須の工程というわけではないが、貼合せおよび／または転写工程によって、非晶性PET基材に製膜された3 μ m厚のPVA層の表面に接着剤を塗布しながら、80 μ m厚のトリアセチルセルロースフィルムを貼合せたのち、非晶性PET基材を剥離し、3 μ m厚のPVA層を80 μ m厚のトリアセチルセルロースフィルムに転写することもできる。

[その他の工程]

上記の薄型偏光膜の製造方法は、上記工程以外に、その他の工程を含み得る。その他の工程としては、例えば、不溶化工程、架橋工程、乾燥（水分率の調節）工程等が挙げられる。その他の工程は、任意の適切なタイミングで行い得る。

[0163] 上記不溶化工程は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬させることにより行う。不溶化処理を施すことにより、PVA系樹脂層に耐水性を付与することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～4重量部である。不溶化浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは20℃～50℃である。好ましくは、不溶化工程は、積層体作製後、染色工程や水中延伸工程の前に行う。

[0164] 上記架橋工程は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬させることにより行う。架橋処理を施すことにより、PVA系樹脂層に耐水性を付与することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～4重量部である。また、上記染色工程後に架橋工程を行う場合、さらに、ヨウ化物を配合することが好ましい。ヨウ化物を配合することにより、PVA系樹脂層に吸着させたヨウ素の溶出を抑制することができる。ヨウ化物の配合量は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～5重量部である。ヨウ化物の具体例は、上述のとおりである。架橋浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは20℃～50℃である。好ましくは、架橋工程は上記第2のホウ酸水中延伸工程の前に行う。好ましい実施形態においては、染色工程、架橋工程および第2のホウ酸水中延伸工程をこの

順で行う。

[0165] <透明保護フィルム>

上記偏光子の片面または両面に設けられる透明保護フィルムを形成する材料としては、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロースやトリアセチルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系ポリマー、ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）などのスチレン系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマーなどが挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロ系ないしはノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミドなどのアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、または上記ポリマーのブレンド物なども上記透明保護フィルムを形成するポリマーの例として挙げられる。透明保護フィルム中には任意の適切な添加剤が1種類以上含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、離型剤、着色防止剤、難燃剤、核剤、帯電防止剤、顔料、着色剤などが挙げられる。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは50～100重量%、より好ましくは50～99重量%、さらに好ましくは60～98重量%、特に好ましくは70～97重量%である。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量が50重量%以下の場合、熱可塑性樹脂が本来有する高透明性などが十分に発現できないおそれがある。

[0166] また、透明保護フィルムとしては、特開2001-343529号公報（

WO 01 / 37007) に記載のポリマーフィルム、例えば、(A) 側鎖に置換および／または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換および／または非置換フェニルならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が挙げられる。具体例としてはイソブチレンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体とを含有する樹脂組成物のフィルムが挙げられる。フィルムは樹脂組成物の混合押出品などからなるフィルムを用いることができる。これらのフィルムは位相差が小さく、光弾性係数が小さいため偏光フィルムの歪みによるムラなどの不具合を解消することができ、また透湿度が小さいため、加湿耐久性に優れる。

[0167] 上記偏光フィルムにおいて、前記透明保護フィルムの透湿度が $150 \text{ g} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下であることが好ましい。かかる構成によれば、偏光フィルム中に空気中の水分が入り難く、偏光フィルム自体の水分率変化を抑制することができる。その結果、保存環境により生じる偏光フィルムのカールや寸法変化を抑えることができる。

[0168] 上記偏光子の片面または両面に設けられる透明保護フィルムを形成する材料としては、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましく、特に透湿度が $150 \text{ g} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下であるものがより好ましく、 $140 \text{ g} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下のものが特に好ましく、 $120 \text{ g} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下のものさらに好ましい。透湿度は、実施例に記載の方法により求められる。

[0169] 前記低透湿度を満足する透明保護フィルムの形成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；アリレート系樹脂；ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ポリマー、シクロ系ないしはノルボルネン構造を有する環状オレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、またはこれらの混合体を用いることができる。前記樹脂のなかでも、ポリカーボネ

ート系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂が好ましく、特に、環状ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂が好ましい。

[0170] 透明保護フィルムの厚みは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性などの作業性、薄層性などの点より1～100 μm 程度である。特に1～80 μm が好ましく、3～60 μm がより好ましい。

[0171] なお、偏光子の両面に透明保護フィルムを設ける場合、その表裏で同じポリマー材料からなる透明保護フィルムを用いてもよく、異なるポリマー材料などからなる透明保護フィルムを用いてもよい。透明保護フィルムの組み合わせとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルムと環状ポリオレフィン系樹脂フィルム、（メタ）アクリル系樹脂フィルムと環状ポリオレフィン系樹脂フィルム、（メタ）アクリル系樹脂フィルムと（メタ）アクリル系樹脂フィルムの組み合わせが透湿度の観点から好ましい。偏光子の両面に透湿度が小さい透明保護フィルムを設けることで偏光フィルム中に水分が入り難く、特に耐水性に優れた偏光フィルムが得られる。

[0172] 上記透明保護フィルムの偏光子を接着させない面には、ハードコート層、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層ないしアンチグレア層などの機能層を設けることができる。なお、上記ハードコート層、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層やアンチグレア層などの機能層は、透明保護フィルムそのものに設けることができるほか、別途、透明保護フィルムとは別体のものとして設けることもできる。

[0173] <光学フィルム>

本発明の偏光フィルムは、実用に際して他の光学層と積層した光学フィルムとして用いることができる。その光学層については特に限定はないが、例えば反射板や半透過板、位相差板（1/2や1/4などの波長板を含む）、視角補償フィルムなどの液晶表示装置などの形成に用いられることのある光学層を1層または2層以上用いることができる。特に、本発明の偏光フィルムに更に反射板または半透過反射板が積層されてなる反射型偏光フィルムま

たは半透過型偏光フィルム、偏光フィルムに更に位相差板が積層されてなる楕円偏光フィルムまたは円偏光フィルム、偏光フィルムに更に視角補償フィルムが積層されてなる広視野角偏光フィルム、あるいは偏光フィルムに更に輝度向上フィルムが積層されてなる偏光フィルムが好ましい。

[0174] 偏光フィルムに上記光学層を積層した光学フィルムは、液晶表示装置などの製造過程で順次別個に積層する方式にても形成することができるが、予め積層して光学フィルムとしたものは、品質の安定性や組立作業などに優れていて液晶表示装置などの製造工程を向上させうる利点がある。積層には粘着層などの適宜な接着手段を用いる。上記の偏光フィルムやその他の光学フィルムの接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて適宜な配置角度とすることができる。

[0175] 前述した偏光フィルムや、偏光フィルムを少なくとも1層積層されている光学フィルムには、液晶セルなどの他部材と接着するための粘着層を設けることもできる。粘着層を形成する粘着剤は特に制限されないが、例えばアクリル系重合体、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエーテル、フッ素系やゴム系などのポリマーをベースポリマーとするものを適宜に選択して用いることができる。特に、アクリル系粘着剤の如く光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性などに優れるものが好ましく用いる。

[0176] 粘着層は、異なる組成または種類などのものの重畳層として偏光フィルムや光学フィルムの片面または両面に設けることもできる。また両面に設ける場合に、偏光フィルムや光学フィルムの表裏において異なる組成や種類や厚みなどの粘着層とすることもできる。粘着層の厚みは、使用目的や接着力などに応じて適宜に決定でき、一般には1~500 μm であり、1~200 μm が好ましく、特に1~100 μm が好ましい。

[0177] 粘着層の露出面に対しては、実用に供するまでの間、その汚染防止などを目的にセパレータが仮着されてカバーされる。これにより、通例の取扱状態で粘着層に接触することを防止できる。セパレータとしては、上記厚み条件

を除き、例えばプラスチックフィルム、ゴムシート、紙、布、不織布、ネット、発泡シートや金属箔、それらのラミネート体などの適宜な薄葉体を、必要に応じシリコン系や長鎖アルキル系、フッ素系や硫化モリブデンなどの適宜な剥離剤でコート処理したものなどの、従来に準じた適宜なものを用いる。

[0178] <画像表示装置>

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

[0179] 液晶セルの片側または両側に偏光フィルムまたは光学フィルムを配置した液晶表示装置や、照明システムにバックライトあるいは反射板を用いたものなどの適宜な液晶表示装置を形成することができる。その場合、本発明による偏光フィルムまたは光学フィルムは液晶セルの片側または両側に設置することができる。両側に偏光フィルムまたは光学フィルムを設ける場合、それらは同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層または2層以上配置することができる。

実施例

[0180] 以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明の実施形態はこれらに限定されない。

[0181] 製造例 1

<ポリビニルアルコール系偏光子X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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ のオープンにて3分間乾燥を行い、ポリビニルアルコール系偏光子X（厚み23 μm ）を得た。

[0182] 製造例2

<ポリビニルアルコール系薄型偏光子Yの作製>

薄型偏光子Yを作製するため、まず、非晶性PET基材に24 μm 厚のPVA層が製膜された積層体を延伸温度130 $^{\circ}\text{C}$ の空中補助延伸によって延伸積層体を生成し、次に、延伸積層体を染色によって着色積層体を生成し、さらに着色積層体を延伸温度65度のホウ酸水中延伸によって総延伸倍率が5.94倍になるように非晶性PET基材と一体に延伸された10 μm 厚のPVA層を含む光学フィルム積層体を生成した。このような2段延伸によって非晶性PET基材に製膜されたPVA層のPVA分子が高次に配向され、染色によって吸着されたヨウ素がポリヨウ素イオン錯体として一方向に高次に配向されたポリビニルアルコール系薄型偏光子Yを構成する、厚さ10 μm のPVA層を含む光学フィルム積層体を生成することができた。

[0183] <透明保護フィルム>

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

送方向と直交する方向に150℃の雰囲気下に延伸して、厚み40μm（透湿度58g/m²/24h）の透明保護フィルムAを得た。

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

透明保護フィルムC：厚み80μmのPETフィルム（東洋紡績社製，透湿度13g/m²/24h）の貼合面にウレタン樹脂を使用して易接着処理を施したものを使用した。

[0184] <透明保護フィルムの透湿度>

透湿度の測定は、JIS Z0208の透湿度試験（カップ法）に準じて測定した。直径60mmに切断したサンプルを約15gの塩化カルシウムを入れた透湿カップにセットし、温度40℃、湿度90%R.H.の恒温機に入れ、24時間放置した前後の塩化カルシウムの重量増加を測定することで透湿度（g/m²/24h）を求めた。

[0185] <活性エネルギー線>

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

[0186] 実施例1~5および比較例1~2

（活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の調製）

表1に記載の配合表に従い、各成分を混合して50℃で1時間攪拌し、実施例1~5および比較例1~2に係る活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を得た。

[0187] （偏光フィルムの作製）

上記透明保護フィルムA、BまたはC上に、実施例1~5または比較例1

～2に係る活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を、MCDコーター（富士機械社製）（セル形状：ハニカム、グラビアロール線数：1000本／inch、回転速度140％／対ライン速）を用いて、表1に記載の接着剤層厚みになるように塗工し、偏光子Xを使用する場合は、その両面に透明保護フィルムをロール機で貼り合わせた。一方、薄型偏光子Yを使用する場合は、PVA層との反対面のみ透明保護フィルムをロール機で貼り合わせた。その後、貼り合わせた透明保護フィルム側（偏光子Xを使用する場合は両側）から、IRヒーターを用いて50℃に加温し、上記可視光線を両面に照射して実施例1～5および比較例1～2に係る活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させた後、70℃で3分間熱風乾燥して、偏光子の両側に透明保護フィルムを有する偏光フィルムを得た。貼り合わせのライン速度は25m／minで行った。

[0188] 上記実施例および比較例で得られた、偏光フィルムについて以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0189] <接着剤層の成分傾斜構造の確認>

透明保護フィルムを機械的に切削し接着剤層を露出させた後、クラスターイオンを用いたエッチングと、TOF-SIMS測定を交互に繰り返すことによって、接着剤層の厚み方向分析を実施した。TOF-SIMSはアルバック・ファイ社製「TRIFTV」を使用した。各成分に特有の二次イオンを選定し、該二次イオンの厚み方向の強度比を比較することによって、厚み方向部位に偏在する成分を特定した。評価は、接着剤層厚み方向中心部におけるlogPowが-1～1であるA成分の割合を1としたときの、接着剤層の偏光子側界面でのA成分の比率を算出することにより行った。接着剤層の偏光子側界面でのA成分の比率が1より大きい場合、接着剤層は、偏光子側でのA成分の濃度が高いことを意味する。評価結果を表1に示す。

[0190] <活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度測定>

接着剤組成物が塗布された透明保護フィルムの表面をFLIR社製サーモグラフィー「FLIR-E49001」にて測定した。なお、塗布された接

着剤層は透明保護フィルムに対して非常に薄膜であるため、接着剤組成物の温度は、塗布後直ちに透明保護フィルムと同等になるものと推定可能である。

[0191] <接着力>

各例で得られた偏光フィルムを偏光子の延伸方向と平行に200mm、直行方向に20mmの大きさに切り出し、透明保護フィルムと偏光子との間にカッターナイフで切り込みを入れ、偏光フィルムをガラス板に貼り合わせた。テンシロンにより、90度方向に透明保護フィルムと偏光子とを剥離速度500mm/minで剥離し、その剥離強度を測定した。また、剥離後の剥離面の赤外吸収スペクトルをATR法によって測定し、剥離界面を下記の基準に基づき評価した。

- A：透明保護フィルムの凝集破壊
- B：透明保護フィルム／接着剤層間の界面剥離
- C：接着剤層／偏光子間の界面剥離
- D：偏光子の凝集破壊

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

[0192] <接着耐久性（温水浸漬試験）>

各例で得られた偏光フィルムを、偏光子の延伸方向に50mm、垂直方向に25mmの長方形にカットした。かかる偏光フィルムを60℃の温水に6時間浸漬した後、剥れた長さを拡大鏡にて目視で測定した。測定は剥離が起こった部分の断面からの垂直距離の最大値とした（mm）。

[0193] <接着耐久性（耐水剥離力）>

各例で得られた偏光フィルムを偏光子の延伸方向と平行に200mm、直行方向に20mmの大きさに切り出した。当該偏光フィルムを23℃の純水に24時間浸漬した後に、純水中から取り出し乾いた布で拭き取った後、透明保護フィルムと偏光子との間にカッターナイフで切り込みを入れ、偏光フィルムをガラス板に貼り合わせた。純水中から取り出してから評価までを1分以内に行った。以後は、上記<接着力>と同様の評価を行った。

[0194]

[表1]

材料	LogPow	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
親水性成分 (LogPowが-1~1) (メタ)アクリル 基を有する 化合物 疎水性成分 (LogPowが2~7) LogPowが1~2の成分 アクリル系オリゴマー ニカトールX-1000 ラジカル重合開始剤	4HBA	35			37			57
	HEAA		10	10		7	37	
	ACMO		34	34			37	
	7アンクリルPA-511AS	9			37			
	7イネクリル-HDCP-A	3.05				49		
	7イネクリル-1,9ND-A	3.68		35		30		
	7アンクリルPA-P324A	6.43	40					
	7ロニックAM-220	1.68			20			37
	7ロニックAM-5700	1.17				12		
	ARUFON LG-4010		10	15	15			
漆工工程~貼合工程までの接着剤組成物(空開気)温度 偏光フィルム	IRGACURE 907	3			3		3	
	KAYACURE DETX-S	3			3		3	
	IRGACURE184		6	6				
LogPow=1~10の成分の膜厚中央に対する 偏光子界面の存在比	偏光子	23℃	32℃	33℃	26℃	28℃	28℃	25℃
	保護フィルム1	偏光子X	偏光子X	偏光子X	薄型偏光子Y	薄型偏光子Y	偏光子X	薄型偏光子Y
評価	接着力	保護フィルム2	保護フィルムB	保護フィルムB	保護フィルムA	保護フィルムA	保護フィルムA	保護フィルムA
	接着耐水性	接着剤層厚み	保護フィルムC	保護フィルムC	保護フィルムA	保護フィルムA	保護フィルムB	保護フィルムA
		0.8 μm	1.0 μm	0.7 μm	1.4 μm	1.0 μm	0.6 μm	1.5 μm
		1.10	1.22	1.30	1.18	1.20	1.01	1.03
		△ (A・C)	○ (A)	△ (A・C)	△ (A・C)	○ (A)	○ (A)	○ (A)
		○ (A)	○ (A)	○ (A)				
		0.3	0.1	0.3	0.6	1.6	2.6	3.6
		△ (A・C)	○ (A)	○ (A)	△ (A・C)	○ (C)	× (C)	× (C)

[0195] 表1中、使用した化合物は、

4HBA ; 4-ヒドロキシブチルアクリレート、 $\log P_{ow} = 0.68$
、大阪有機化学工業社製、

HEAA : ヒドロキシエチルアクリルアミド、 $\log P_{ow} = -0.56$
、興人社製、

ACMO : アクリロイルモルホリン、 $\log P_{ow} = 0.20$ 、興人社製
、

ファンクリルFA511AS ; ジシクロペンテニルアクリレート、 $\log P_{ow} = 2.26$ 、日立化成社製、

ライトアクリレートDCP-A : トリシクロデカンジメタノールジアクリ
レート、 $\log P_{ow} = 3.05$ 、共栄社化学社製、

ライトアクリレート1,9ND-A : 1,9-ノナンジオールジアクリレ
ート、 $\log P_{ow} = 3.68$ 、共栄社化学社製、

ファンクリルFA-P324A : ビスフェノールA P O 4 モル変性ジア
クリレート、 $\log P_{ow} = 6.43$ 、日立化成社製、

アロニックスM-220 : トリプロピレングリコールジアクリレート、 $\log P_{ow} = 1.68$ 、東亜合成社製、

アロニックスM-5700 : 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルア
クリレート、 $\log P_{ow} = 1.17$ 、東亜合成社製、

ARUFON UG-4010 : (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、東亜合成社製、

ニカノールY-1000 : キシレン樹脂、フドー社製

IRGACURE 907 ; 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、BASF社製、

KAYACURE DETX-S ; ジエチルチオキサントン、日本化薬社
製、

IRGACURE 184 ; 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
、BASF社製、を示す。

[0196] 実施例 6

以下の化合物を含有する活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を調整した。

第1 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物（液粘度 10 mPa・s / 25 °C）；HEAA 94 重量%、IRGACURE 907 3 重量%、KAYACURE DETX-S 3 重量%

第2 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物（液粘度 350 mPa・s / 25 °C）；ライトアクリレート 1, 9ND-A 94 重量%、IRGACURE 907 3 重量%、KAYACURE DETX-S 3 重量%

[0197] （偏光フィルムの作製）

薄型偏光子 Y の、PVA 層面に、第1 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工した（接着剤層厚み 0.3 μm）。また、透明保護フィルム A の貼合面に、第2 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工し（接着剤層厚み 0.7 μm）、そしてこれらをロール機で貼り合わせた。第1 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物と第2 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物との割合は 30 : 70 である。その後、貼り合わせた透明保護フィルム側から、IRヒーターを用いて 50 °C に加温し、上記可視光線を両面に照射して第1 および第2 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させた後、70 °C で 3 分間熱風乾燥して、偏光子の両側に透明保護フィルムを有する偏光フィルムを得た。貼り合わせのライン速度は 25 m / min で行った。

[0198] 上記実施例 6 で得られた、偏光フィルムについて、薄型偏光子 Y および透明保護フィルム A に対する接着力の評価を行った。また、薄型偏光子 Y に対する第1 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の接触角、および透明保護フィルム Y に対する第2 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の接触角の評価を行った。なお、接触角の評価については、JIS-K 6768 に基づいて行った。評価結果を表 2 に示す。

[0199]

[表2]

	材料	実施例6
偏光フィルム構成	薄型偏光子Y	
	第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物	HEAA(LogPow;-0.56)
		IRGACURE 907
		KAYACURE DETX-S
	透明保護フィルムA	
評価	第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物	ライゾグレート1,9ND-A(LogPow;3.68)
		IRGACURE 907
		KAYACURE DETX-S
	薄型偏光子Yに対する第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の接触角	94
	透明保護フィルムAに対する第2活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の接触角	3
接着力		3
		○ (A)

[0200] <貯蔵弾性率>

貯蔵弾性率は、T A インスツルメンツ製動的粘弾性測定装置 R S A I I I を用い以下の測定条件で測定した。

サンプルサイズ：幅 10 mm、長さ 30 mm、

クランプ距離 20 mm、

測定モード：引っ張り、周波数：1 Hz、昇温速度：5 °C / 分

動的粘弾性の測定を行い、貯蔵弾性率の 25 °C での測定値とした。

[0201] 実施例 7 ~ 15 および比較例 3

(活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の調製)

表 3 に記載の配合表に従い、各成分を混合して 50 °C で 1 時間攪拌し、実施例 7 ~ 15 および比較例 3 に係る活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を得た。

[0202]

[表3]

	アジカル酸化性単量体					有機金属化合物					ビニルエーテル化合物	光酸発生剤	接着剤			接着剤の特性			水浸漬後の接着力[N/16mm]		
	IEAA	4HDA	ACMO	TPGDA	1,6ND-A	D20	ZA65	アミンレート M	有機チタニウム TA-30	有機チタニウム TC-750			有機チタニウム TC-100	YBEEA	CPI-100P	パレルン吸収率 (%)	パレルン吸収率 (25℃) (Pa)	TAC	判定	アクリル	判定
実施例7	12.5		39.5		48	0.5						YBEEA		9.9	1.2×10 ³	0.55	○	0.21	○	○	
実施例8		18	37	15	30	3								9.8	0.9×10 ³	0.65	○	0.20	○	○	
実施例9	12.5		39.5		48		1							9.9	1.2×10 ³	0.46	○	0.18	○	○	
実施例10	12.5		39.5		48		1							9.9	1.2×10 ³	0.52	○	0.21	○	○	
実施例11	12.5		39.5		48			1						9.9	1.2×10 ³	0.77	○	0.20	○	○	
実施例12	12.5		39.5		48				1					9.9	1.2×10 ³	0.73	○	0.19	○	○	
実施例13	12.5		39.5		48					1				9.9	1.2×10 ³	0.59	○	0.19	○	○	
実施例14	12.5		39.5		48	1						2.5	1	9.9	1.1×10 ³	0.69	○	0.18	○	○	
実施例15	12.5		39.5		48							1.0	1	9.9	1.1×10 ³	0.67	○	0.21	○	○	
比較例3	12.5		39.5		48									9.9	1.2×10 ³	0.11	×	0.06	×	×	

[0203] 表3中、使用した化合物は、

TPGDA：トリプロピレングリコールジアクリレート、東亜合成社製（

アロニックスM-220)、

金属アルコキシドおよび金属キレートは、

TC-750: アセト酢酸エチルキレート (有機基の炭素数6)、マツモトファインケミカル社製;

TC-100: チタンアセチルアセトナート (有機基の炭素数5)、マツモトファインケミカル社製;

TA-30: チタンオクトキシド (有機基の炭素数8)、マツモトファインケミカル社製;

D20: チタンブトキシド (有機基の炭素数4)、信越シリコーン社製;

ZA65: ジルコニウムブトキシド (有機基の炭素数4)、マツモトファインケミカル社製;

アルミキレートM: アルキルアセトアセテートジイソプロピレート (有機基の炭素数4以上)、川研ファインケミカル社製;

を示し、

ビニルエーテル化合物は、

VEEA: アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、日本触媒社製、を示し、

光酸発生剤は、

CPI-100P、サンアプロ社製;

を示す。

[0204] 実施例16~19および比較例4~7

(活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の調製)

表4に記載の配合表に従い、各成分を混合して50℃で1時間攪拌し、実施例16~19および比較例4~7に係る活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を得た。

[0205]

[表4]

	ラジカル重合性単量体			アルコキシシラン基含有化合物			金属添加剤	ビニルエーテル	光酸発生剤	接着剤層物性		水浸漬後の接着力 [N/15mm]			
	HEAA	ACMO	1,9N-DA	種類	粘度 【mPa·s】	部数				バルク吸収率 (%)	貯蔵弾性率(25°C) (Pa)	TAC	判定	アクリル	判定
実施例16	20	37	43	TAポリマー-SA100S	220000	1	D20	VEEA	CPI-100P	9.8	1.1×10 ⁹	0.74	○	0.26	○
実施例17	20	37	43	X-MAP SA110S	500000	1	1			9.8	1.1×10 ⁹	0.71	○	0.18	○
実施例18	20	37	43	X-40-9225	100	1	1			9.8	1.1×10 ⁹	0.63	○	0.18	○
実施例19	20	37	43	KR-213	16	1	1			9.8	1.1×10 ⁹	0.74	○	0.03	×
比較例4	20	37	43	KC-89S	5	1	1			9.8	1.1×10 ⁹	0.13	×	0.04	×
比較例5	20	37	43	KC-89S	5	2.5	1			9.8	1.1×10 ⁹	0.09	×	0.01	×
比較例6	20	37	43	KBM403	3	1	1			9.8	1.1×10 ⁹	0.27	×	0.07	×
比較例7	20	37	43	KBM403	3	2.5	1			9.8	1.1×10 ⁹	0.19	×	0.11	×

[0206] 表4中、アルコキシシラン基含有化合物は、
TAポリマーSA100S：主鎖（メタ）アクリル系ポリマータイプ、カ

ネカ社製

X-MAP SA110S : 主鎖 (メタ) アクリル系ポリマータイプ、カ
ネカ社製

X-40-9225 : オリゴマー型アルコキシシラン基含有化合物、信越
シリコーン社製、

KR-213 : オリゴマー型アルコキシシラン基含有化合物、信越シリ
コーン社製、

KC-89S : 低分子量アルコキシシラン基含有化合物、信越シリコーン
社製、

KBM403 : 低分子量アルコキシシラン基含有化合物、信越シリコーン
社製、

を示す。

請求の範囲

- [請求項1] 偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層された偏光フィルムであって、
- 前記接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成されたものであり、
- 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物は、オクタノール／水分配係数を表す $\log Pow$ が $-1 \sim 1$ である A 成分と、 $\log Pow$ が $2 \sim 7$ である B 成分とを含有し、
- 前記接着剤層は、前記偏光子側での前記 A 成分の濃度が高いことを特徴とする偏光フィルム。
- [請求項2] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記 A 成分として（メタ）アクリルアミド誘導体を含有する請求項 1 に記載の偏光フィルム。
- [請求項3] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記 B 成分として多官能（メタ）アクリレートを含有する請求項 1 または 2 に記載の偏光フィルム。
- [請求項4] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、（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請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の偏光フィルム。
- [請求項5] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、ヒドロキシル基含有光重合開始剤を含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の偏光フィルム。
- [請求項6] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の偏光フィルム。
- [請求項7] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が含有する前記有機金属化合物の金属がチタンである請求項 6 に記載の偏光フィルム。
- [請求項8] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物

として前記金属アルコキシドを含有し、前記金属アルコキシドが有する有機基の炭素数が6以上である請求項6または7に記載の偏光フィルム。

[請求項9] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属キレート含有し、前記金属キレートが有する有機基の炭素数が4以上である請求項6または7に記載の偏光フィルム。

[請求項10] 粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であるアルコキシシラン基含有化合物を含有する請求項1～9のいずれかに記載の偏光フィルム。

[請求項11] 前記アルコキシシラン基含有化合物の主鎖が、アクリル系ポリマー構造である請求項10に記載の偏光フィルム。

[請求項12] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させて得られる接着剤層の、 25°C における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以上である請求項1～11のいずれかに記載の偏光フィルム。

[請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法であって、

前記偏光子および前記透明保護フィルムの少なくとも一方の面に、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する塗工工程と、

前記偏光子および前記透明保護フィルムを貼り合わせる貼合工程と、

前記偏光子面側または前記透明保護フィルム面側から活性エネルギー線を照射して、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させることにより得られた前記接着剤層を介して、前記偏光子および前記透明保護フィルムを接着させる接着工程とを含み、

前記塗工工程後、前記接着工程までの間、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物の温度を $15 \sim 40^\circ\text{C}$ に調整することを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

[請求項14] 偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが積層された偏光フィルムの製造方法であって、

前記接着剤層は、活性エネルギー線硬化型接着剤組成物に活性エネルギー線を照射して得られた硬化物層により形成されたものであり、

前記偏光子の貼合面に、オクタノール／水分配係数を表す $\log Pow$ が $-1 \sim 1$ である A 成分を含有する第 1 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第 1 塗工工程と、

前記透明保護フィルムの貼合面に、 $\log Pow$ が $2 \sim 7$ である B 成分を含有する第 2 活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を塗工する第 2 塗工工程と、

前記偏光子および前記透明保護フィルムを貼り合わせる貼合工程と、

前記偏光子面側または前記透明保護フィルム面側から活性エネルギー線を照射して、前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させることにより得られた前記接着剤層を介して、前記偏光子および前記透明保護フィルムを接着させる接着工程とを含み、

前記接着工程後に形成される前記接着剤層が、前記偏光子側での前記 A 成分の濃度が高いことを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

[請求項15] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記 A 成分として（メタ）アクリルアミド誘導体を含有する請求項 14 に記載の偏光フィルムの製造方法。

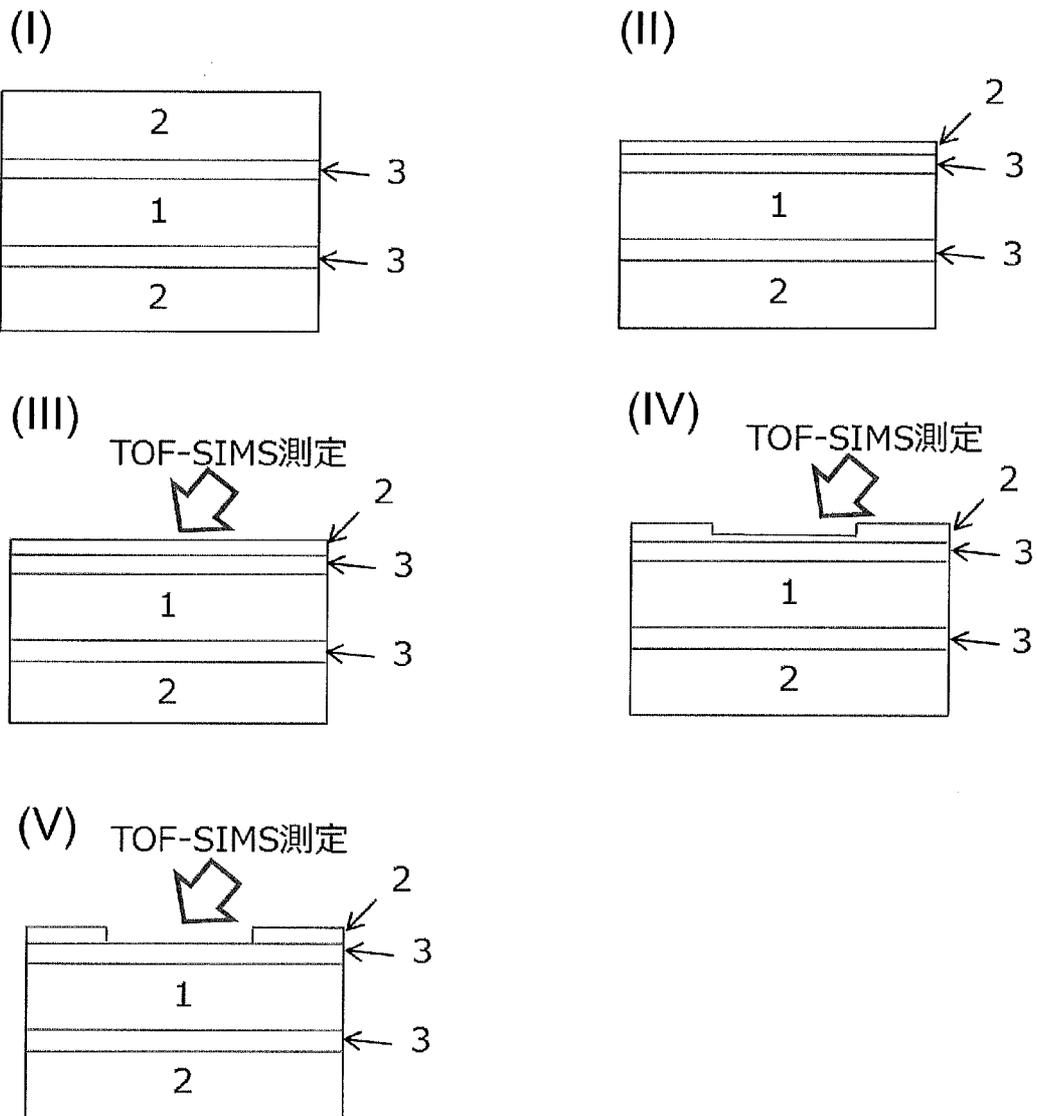
[請求項16] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記 B 成分として多官能（メタ）アクリレートを含有する請求項 14 または 15 に記載の偏光フィルムの製造方法。

[請求項17] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、（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請求項 14 ～ 16 のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。

[請求項18] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、ヒドロキシル基含有光重合開始剤を含有する請求項 14 ～ 17 のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。

- [請求項19] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、金属アルコキシドおよび金属キレートからなる群より選択される少なくとも1種の有機金属化合物を含有する請求項14～18のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。
- [請求項20] 前記第1活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物を含有する請求項19に記載の偏光フィルムの製造方法。
- [請求項21] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が含有する前記有機金属化合物の金属がチタンである請求項19または20に記載の偏光フィルムの製造方法。
- [請求項22] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属アルコキシドを含有し、前記金属アルコキシドが有する有機基の炭素数が6以上である請求項19～21のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。
- [請求項23] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が、前記有機金属化合物として前記金属キレート含有し、前記金属キレートが有する有機基の炭素数が4以上である請求項19～22のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。
- [請求項24] 粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であるアルコキシシラン基含有化合物を含有する請求項14～23のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。
- [請求項25] 前記アルコキシシラン基含有化合物の主鎖が、アクリル系ポリマー構造である請求項24に記載の偏光フィルムの製造方法。
- [請求項26] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤組成物を硬化させて得られる接着剤層の、 25°C における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以上である請求項17～21のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>G02B5/30(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i</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) <i>G02B5/30, C09J1/00-5/00, 9/00-201/10</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2015</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2015</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2015</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X A	JP 2013-178466 A (Kohjin Holdings Co., Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), paragraphs [0065], [0068]; example 20 (Family: none)	1-5, 13 6-12, 14-26												
A	JP 2013-112715 A (Toagosei Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), entire text (Family: none)	1-26												
A	JP 2013-112693 A (Toagosei Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), entire text (Family: none)	1-26												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 11 September 2015 (11.09.15)		Date of mailing of the international search report 06 October 2015 (06.10.15)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070141

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-318814 A (Nitto Denko Corp.), 12 December 1997 (12.12.1997), entire text (Family: none)	6-9, 19-23
A	JP 2013-216765 A (Cheil Industries Inc.), 24 October 2013 (24.10.2013), paragraphs [0014] to [0034] & KR 10-2013-0113916 A	10-11, 24-25
A	JP 2009-292917 A (Seiko Epson Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), paragraphs [0121] to [0126]; fig. 6 (Family: none)	14-26
P, X	JP 5703476 B1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 22 April 2015 (22.04.2015), paragraphs [0026], [0104], [0135] to [0156] & WO 2015/002269 A1 & TW 201512284 A	1-5, 13
P, X	WO 2015/030203 A1 (Nitto Denko Corp.), 05 March 2015 (05.03.2015), examples 2 to 3 & JP 2015-64575 A & TW 201514269 A	1-5, 13

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. G02B5/30, C09J1/00 - 5/00, 9/00 - 201/10</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2013-178466 A（興人ホールディングス株式会社）2013.09.09, [0065], [0068], 実施例 20（ファミリーなし）</td> <td>1-5, 13 6-12, 14-26</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-112715 A（東亜合成株式会社）2013.06.10, 全文（ファミリーなし）</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-112693 A（東亜合成株式会社）2013.06.10, 全文（ファミリーなし）</td> <td>1-26</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2013-178466 A（興人ホールディングス株式会社）2013.09.09, [0065], [0068], 実施例 20（ファミリーなし）	1-5, 13 6-12, 14-26	A	JP 2013-112715 A（東亜合成株式会社）2013.06.10, 全文（ファミリーなし）	1-26	A	JP 2013-112693 A（東亜合成株式会社）2013.06.10, 全文（ファミリーなし）	1-26
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X A	JP 2013-178466 A（興人ホールディングス株式会社）2013.09.09, [0065], [0068], 実施例 20（ファミリーなし）	1-5, 13 6-12, 14-26												
A	JP 2013-112715 A（東亜合成株式会社）2013.06.10, 全文（ファミリーなし）	1-26												
A	JP 2013-112693 A（東亜合成株式会社）2013.06.10, 全文（ファミリーなし）	1-26												
<p><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。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.09.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.10.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>後藤 亮治</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3271</p>	<p>20</p> <p>9610</p>												

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
A	JP 09-318814 A (日東電工株式会社) 1997. 12. 12, 全文 (ファミリーなし)	6-9, 19-23
A	JP 2013-216765 A (チェイル インダストリーズ インコーポレイテッド) 2013. 10. 24, [0014] - [0034] & KR 10-2013-0113916 A	10-11, 24-25
A	JP 2009-292917 A (セイコーエプソン株式会社) 2009. 12. 17, [0121] - [0126], 図 6 (ファミリーなし)	14-26
P, X	JP 5703476 B1 (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2015. 04. 22, [0026], [0104], [0135] - [0156] & WO 2015/002269 A1 & TW 201512284 A	1-5, 13
P, X	WO 2015/030203 A1 (日東電工株式会社) 2015. 03. 05, 実施例 2-3 & JP 2015-64575 A & TW 201514269 A	1-5, 13