(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
2023年1月19日(19.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/286491 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C09J 129/04* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/022724

(22) 国際出願日： 2022年6月6日(06.06.2022)

(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 2021-115778 2021年7月13日(13.07.2021) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福田 謙一 (**FUKUDA, Kenichi**); 〒9390641 富山県下新川郡入善町下上野４０－１ 株式会社サンリッツ内 Toyama (JP). 佐藤 翔太 (**SATO, Shota**); 〒9390641 富山県下新川郡入善町下上野４０－１ 株式会社サンリッツ内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外(**NAKAYAMA, Tohru** et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称： 偏光板の製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a method for producing a polarizing plate, the method being capable of improving the water resistance of an adhesive layer that is arranged between a polarizing element and a protective film. The present invention provides a method for producing a polarizing plate, the method comprising: an adhesive preparation step in which an adhesive that forms an adhesive layer is prepared; and a bonding step in which a polarizing element and a transparent protective film are bonded to each other by applying the adhesive to the surface of at least one of the polarizing element and the transparent protective film. The adhesive preparation step comprises: a preparation step for obtaining an aqueous solution A that contains a polyvinyl alcohol resin; a first addition step for obtaining an aqueous solution B by adding a urea compound to the aqueous solution A; and a second addition step for obtaining an adhesive by adding a dialdehyde to the aqueous solution B. The bonding step is carried out such that the time that elapsed from the addition of the dialdehyde to the aqueous solution B is 100 hours or less.

(57) 要約：本発明は、偏光素子と保護フィルムとの間の接着剤層における耐水性を向上できる偏光板の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、接着剤層を形成する接着剤を調製する接着剤調製工程と、接着剤を偏光素子及び透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して偏光素子と透明保護フィルムとを貼合する貼合工程と、を有し、前記接着剤調製工程は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、前記水溶液Ａに尿素系化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、前記水溶液Ｂにジアルデヒドを添加して接着剤を得る第２添加工程と、を含み、前記貼合工程は、前記水溶液Ｂに前記ジアルデヒドを添加してからの経過時間が１００時間以下となるように行う、偏光板の製造方法を提供する。

WO 2023/286491 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 偏光板の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、偏光板の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　液晶表示装置（ＬＣＤ）は、液晶テレビだけでなく、パソコン、携帯電話等のモバイル、カーナビ等の車載用途にも広く用いられている。通常、液晶表示装置は、液晶セルの両側に粘着剤で偏光板を貼合した液晶パネルを有し、バックライトからの光を液晶パネルで制御することにより表示が行われている。近年では、有機ＥＬ表示装置も液晶表示装置と同様にテレビ、携帯電話等のモバイル、カーナビ等の車載用途で広く用いられている。有機ＥＬ表示装置では、外光が金属電極（陰極）で反射され鏡面のように視認されることを抑止するために、画像表示パネルの視認側表面に円偏光板（偏光素子とλ／４板を含む積層体）が配置される場合がある。

[0003]　偏光板において、偏光素子と保護フィルムとの接着には、良好な接着性が得られることからポリビニルアルコール系樹脂接着剤が用いられる。特許文献１（特開２００９－４２３８３号公報）には、ポリビニルアルコール系樹脂およびオキシジルコニウム塩の重量比を特定の範囲に調整した接着剤により、偏光素子と保護フィルムとの間の接着性および耐温水性を向上できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００９－４２３８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　本発明は、偏光素子と保護フィルムとの貼合にポリビニルアルコール系樹脂を含む接着剤を用いる偏光板の製造方法において、偏光素子と保護フィル

ムとの間の接着剤層における耐水性を向上できる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

[0006] 本発明は、以下に例示する偏光板の製造方法を提供する。

〔１〕 ポリビニルアルコール系樹脂層に二色性色素を吸着配向させた偏光素子と、前記偏光素子の少なくとも一方の面に接着剤層を介して積層された透明保護フィルムと、を有する偏光板の製造方法であって、

前記接着剤層を形成する接着剤を調製する接着剤調製工程と、

前記接着剤を前記偏光素子及び前記透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して前記偏光素子と前記透明保護フィルムとを貼合する貼合工程と、を有し、

前記接着剤調製工程は、

ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、

前記水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、

前記水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る第２添加工程と、を含み、

前記第１化合物は、尿素、尿素誘導体、チオ尿素、及びチオ尿素誘導体からなる群より選択される少なくとも１種であり、前記第２化合物はジアルデヒドであり、

前記貼合工程は、前記水溶液Ｂに前記第２化合物を添加してからの経過時間が１００時間以下となるように行う、偏光板の製造方法。

〔２〕 ポリビニルアルコール系樹脂層に二色性色素を吸着配向させた偏光素子と、前記偏光素子の少なくとも一方の面に接着剤層を介して積層された透明保護フィルムと、を有する偏光板の製造方法であって、

前記接着剤層を形成する接着剤を調製する接着剤調製工程と、

前記接着剤を前記偏光素子及び前記透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して前記偏光素子と前記透明保護フィルムとを貼合する貼合工程と、を有し、

前記接着剤調製工程は、

ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、

前記水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、

前記水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る第２添加工程と、

を含み、

前記第１添加工程及び前記第２添加工程の少なくとも一方で第３化合物も添加し、

前記第１化合物は、尿素、尿素誘導体、チオ尿素、及びチオ尿素誘導体からなる群より選択される少なくとも１種であり、前記第２化合物はジアルデヒドであり、前記第３化合物はジカルボン酸であり、

前記貼合工程は、前記水溶液Ｂに前記第２化合物を添加してからの経過時間が２００時間以下となるように行う、偏光板の製造方法。

〔３〕　前記接着剤において、前記第１化合物の含有量が、前記ポリビニルアルコール系樹脂１００質量部に対して０．１質量部以上４００質量部以下である、〔１〕または〔２〕に記載の偏光板の製造方法。

〔４〕　前記接着剤において、前記第２化合物の含有量が、前記第１化合物１質量部に対して０．０３質量部以上２０質量部以下である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の偏光板の製造方法。

〔５〕　前記ジアルデヒドはグリオキサールである、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の偏光板の製造方法。

〔６〕　前記接着剤において、前記第３化合物の含有量が、前記ポリビニルアルコール系樹脂１００質量部に対して０．０１質量部以上４００質量部以下である、〔２〕に記載の偏光板の製造方法。

〔７〕　前記接着剤層は、厚みが０．０１μｍ以上７μｍ以下である、〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の偏光板の製造方法。

発明の効果

[0007]　本発明に係る偏光板の製造方法によると、偏光素子と保護フィルムとの間の接着剤層における耐水性を向上できる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態を説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0009] ［偏光板の製造方法］

本実施形態の製造方法は、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、「ＰＶＡ系樹脂」ともいう。）を含む層に二色性色素を吸着配向させた偏光素子と、前記偏光素子の少なくとも一方の面に接着剤層を介して積層された透明保護フィルムと、を有する偏光板の製造方法であって、前記接着剤層を形成する接着剤を調製する接着剤調製工程と、前記接着剤を前記偏光素子及び前記透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して前記偏光素子と前記透明保護フィルムとを貼合する貼合工程と、を有する。偏光素子の両面に接着剤層を介して透明保護フィルムが貼り合わされている偏光板の製造方法において、偏光素子両面の接着剤層の内、少なくとも偏光素子片面の接着剤層、好ましくは偏光素子両面の接着剤層が、前記接着剤層調製工程で調製された接着剤を用いて形成されたものである。

[0010] ＜第１態様＞

本発明にかかる偏光板の製造方法の第１態様において、前記接着剤調製工程は、ＰＶＡ系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、前記水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、前記水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る第２添加工程と、を含み、前記貼合工程は、前記水溶液Ｂに前記第２化合物を添加してからの経過時間（以下、「経過時間Ｔ１」ともいう。）が１００時間以下となるように行う。経過時間Ｔ１を１００時間以下とすることにより、耐水性の高い接着剤層を有する偏光板を製造することができる。

[0011] （第１化合物）

第１化合物は、尿素、尿素誘導体、チオ尿素及びチオ尿素誘導体からなる群より選択される少なくとも１種である。第１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。第１化合物には水溶性のも

のと難水溶性のものがあるが、どちらの第１化合物も使用することができる。難水溶性の第１化合物を水溶性接着剤に用いる場合は、接着剤層を形成後、ヘイズ上昇などが起きないように分散方法を工夫することが好ましい。第１化合物を含むことにより、偏光素子の透過率の低下を抑制することができる。偏光素子の透過率の低下は、偏光素子を構成するＰＶＡ系樹脂が脱水によってポリエン化されることが原因の一つであると推測される。接着剤層に含まれる第１化合物が偏光素子に移行することによりポリエン化を抑制する効果があるものと推測される。

[0012] （尿素誘導体）

尿素誘導体は、尿素分子の４つの水素原子の少なくとも１つが、置換基に置換された化合物である。この場合、置換基に特に制限はないが、炭素原子、水素原子および酸素原子よりなる置換基であることが好ましい。

[0013] 尿素誘導体の具体例として、１置換尿素として、メチル尿素、エチル尿素、プロピル尿素、ブチル尿素、イソブチル尿素、Ｎ－オクタデシル尿素、２－ヒドロキシエチル尿素、ヒドロキシ尿素、アセチル尿素、アリル尿素、２－プロピニル尿素、シクロヘキシル尿素、フェニル尿素、３－ヒドロキシフェニル尿素、（４－メトキシフェニル）尿素、ベンジル尿素、ベンゾイル尿素、ｏ－トリル尿素、ｐ－トリル尿素が挙げられる。

[0014] ２置換尿素として、１，１－ジメチル尿素、１，３－ジメチル尿素、１，１－ジエチル尿素、１，３－ジエチル尿素、１，３－ビス（ヒドロキシメチル）尿素、１，３－ｔｅｒｔ－ブチル尿素、１，３－ジシクロヘキシル尿素、１，３－ジフェニル尿素、１，３－ビス（４－メトキシフェニル）尿素、１－アセチル－３－メチル尿素、２－イミダゾリジノン（エチレン尿素）、テトラヒドロ－２－ピリミジノン（プロピレン尿素）が挙げられる。

[0015] ４置換尿素として、テトラメチル尿素、１，１，３，３－テトラエチル尿素、１，１，３，３－テトラブチル尿素、１，３－ジメトキシ－１，３－ジメチル尿素、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロ－２（１Ｈ）－ピリミジノンが挙げられる

。

[0016] （チオ尿素誘導体）

チオ尿素誘導体は、チオ尿素分子の４つの水素原子の少なくとも１つが、置換基に置換された化合物である。この場合、置換基に特に制限はないが、炭素原子、水素原子および酸素原子よりなる置換基であることが好ましい。

[0017] チオ尿素誘導体の具体例として、１置換チオ尿素として、Ｎ－メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、プロピルチオ尿素、イソプロピルチオ尿素、１－ブチルチオ尿素、シクロヘキシルチオ尿素、Ｎ－アセチルチオ尿素、Ｎ－アリルチオ尿素、（２－メトキシエチル）チオ尿素、Ｎ－フェニルチオ尿素、（４－メトキシフェニル）チオ尿素、Ｎ－（２－メトキシフェニル）チオ尿素、Ｎ－（１－ナフチル）チオ尿素、（２－ピリジル）チオ尿素、ｏ－トリルチオ尿素、ｐ－トリルチオ尿素が挙げられる。

[0018] ２置換チオ尿素として、１，１－ジメチルチオ尿素、１，３－ジメチルチオ尿素、１，１－ジエチルチオ尿素、１，３－ジエチルチオ尿素、１，３－ジブチルチオ尿素、１，３－ジイソプロピルチオ尿素、１，３－ジシクロヘキシルチオ尿素、Ｎ，Ｎ－ジフェニルチオ尿素、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルチオ尿素、１，３－ジ（ｏ－トリル）チオ尿素、１，３－ジ（ｐ－トリル）チオ尿素、１－ベンジル－３－フェニルチオ尿素、１－メチル－３－フェニルチオ尿素、Ｎ－アリル－Ｎ’－（２－ヒドロキシエチル）チオ尿素、エチレンチオ尿素が挙げられる。

[0019] ３置換チオ尿素として、トリメチルチオ尿素が挙げられ、４置換チオ尿素として、テトラメチルチオ尿素、１，１，３，３－テトラエチルチオ尿素が挙げられる。

[0020] 第１化合物の中では、層間充填構成の画像表示装置に用いた時に、高温環境下での透過率の低下が抑制されて、かつ偏光度の低下が少ない点（クロス抜けが抑制される点）で、尿素誘導体またはチオ尿素誘導体が好ましく、尿素誘導体がより好ましい。尿素誘導体の中でも、１置換尿素または２置換尿素であることが好ましく、１置換尿素であることがより好ましい。２置換尿

素には１，１－置換尿素と１，３－置換尿素があるが、１，３－置換尿素がより好ましい。

[0021] （第２化合物）

第２化合物は、ジアルデヒドである。第２化合物であるジアルデヒドは、架橋剤として働くことができる。ジアルデヒドとしては、例えば、グリオキサール、プロパンジアール（マロンジアルデヒド）、ブタンジアール（スクシンアルデヒド）などが挙げられる。特に、構造が簡潔で反応性に富むグリオキサールが好ましい。以下、グリオキサールについて説明する場合があるが、ジアルデヒドとしては、上述のように従来公知のものを用いることが可能であり、グリオキサールに限定するものでない。

[0022] ＜接着剤調製工程＞

接着剤調製工程は、ＰＶＡ系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、前記水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、前記水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る第２添加工程と、を含む。

[0023] ＜準備工程＞

準備工程では、水にＰＶＡ系樹脂を添加して攪拌して水溶液Ａを得る。ＰＶＡ系樹脂の平均重合度は、接着性の点から、好ましくは１００以上５５００以下程度、さらに好ましくは１０００以上４５００以下である。平均鹸化度は、接着性の点から、好ましくは８５モル％以上１００モル％以下程度であり、さらに好ましくは９０モル％以上１００モル％以下である。

[0024] ＰＶＡ系樹脂としては、アセトアセチル基を含有するものが好ましく、その理由は、ＰＶＡ系樹脂層と保護フィルムとの密着性に優れ、耐久性に優れているからである。アセトアセチル基含有ＰＶＡ系樹脂は、例えばＰＶＡ系樹脂とジケテンとを任意の方法で反応させることにより得られる。アセトアセチル基含有ＰＶＡ系樹脂のアセトアセチル基変性度は、代表的には０．１モル％以上であり、好ましくは０．１モル％以上２０モル％以下程度である。水溶液Ａの樹脂濃度は、好ましくは０．１質量％以上１５質量％以下であり、さらに好ましくは０．５質量％以上１０質量％以下である。

[0025] 水溶液Ａを調製するために用いられる水は、純水、超純水、井水、水道水など特に制限されないが、形成される接着剤層の均一性、透明性を保持する観点からは、純水または超純水が好ましい。水溶液Ａは、第１添加工程に供される。水溶液Ａは、調製後すぐに第１添加工程に供されてもよく、またはしばらく保管した後に第１添加工程に供されてもよい。水溶液Ａを保管する場合に、保管環境は、好ましくは、温度１０℃以上４０℃以下、相対湿度３０ＲＨ％以上９０ＲＨ％以下である。保管期間は、特に限定されないが、例えば１０分以上保管してもよく、６０日以下保管することができ、好ましくは３０日以下保管とし、さらに好ましくは１０日以下の保管とする。

[0026] ＜第１添加工程＞

第１添加工程では、水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る。第１化合物の含有量は、ＰＶＡ系樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上４００質量部以下であり、より好ましくは１質量部以上２００質量部以下であり、さらに好ましくは３質量部以上１００質量部以下である。０．１質量部未満では、高温環境下での偏光素子のポリエン化の抑制効果が充分でない場合がある。一方、４００質量部を超える場合には、偏光板調製後に第１化合物が析出して、ヘイズが上昇する場合がある。水溶液Ａに第１化合物を添加した後に、よく攪拌して水溶液Ｂを得ることが好ましい。

[0027] ＜第２添加工程＞

第２添加工程では、水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る。第２化合物の含有量は、ＰＶＡ系樹脂１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上６０質量部以下であり、より好ましくは１．５質量部以上５０質量部以下であり、さらに好ましくは２質量部以上４５質量部以下である。１質量部未満では、耐水性の向上効果が充分でない場合がある。一方、６０質量部を超える場合には、接着剤の調液安定性が低下する場合がある。

[0028] 接着剤において、第２化合物であるジアルデヒドの含有量は、第１化合物である尿素系化合物１質量部に対して、好ましくは２０質量部以下であり、より好ましくは１５質量部以下であり、さらに好ましくは１０質量部以下で

あり、下限は限定されないが例えば０．０３質量部以上である。接着剤における尿素系化合物とジアルデヒドの含有比が上述の範囲内であることにより、尿素系化合物による耐水性の向上効果とジアルデヒドによる接着性の向上効果とを両立させやすくなる。ジアルデヒドによる接着性の向上効果により、耐水性の向上効果が得られると解される。尿素系化合物１質量部に対してジアルデヒドが２０質量部を超えて含まれる場合、尿素系化合物による高温耐久性の向上効果が十分に発揮されない場合がある。接着剤における尿素系化合物とジアルデヒドの含有比と、接着剤層における尿素系化合物とジアルデヒドの含有比とは同じであるとみなすことができる。

[0029] 接着剤は、ＰＶＡ系樹脂、第１化合物、及び第２化合物以外に他の添加剤を含むものであってもよい。他の添加剤としては、ジアルデヒド以外の他の架橋剤、可塑剤、シランカップリング剤、帯電防止剤、微粒子など、従来公知の適宜の添加剤が添加されてもよい。他の添加剤の添加のタイミングは限定されることはなく、準備工程、第１添加工程、第２添加工程、等において添加することができる。

[0030] 接着剤は、水を含むことができる。水の添加のタイミングは限定されることはなく、準備工程、第１添加工程、第２添加工程、等において水を添加することができる。

[0031] 接着剤は、有機溶剤を含有することもできる。有機溶剤は、水と混和性を有する点でアルコール類が好ましく、アルコール類の中でもメタノール又はエタノールであることがより好ましい。接着剤がメタノールを含有する場合、接着剤のメタノールの濃度は、好ましくは１０質量％以上７０質量％以下であり、より好ましくは１５質量％以上６０質量％以下であり、さらに好ましくは２０質量％以上６０質量％以下である。メタノールの濃度が１０質量％以上であることにより、高温環境下でのＰＶＡ系樹脂のポリエン化をより抑制しやすくなる。また、メタノールの含有率が７０質量％以下であることにより、色相の悪化を抑制することができる。尿素誘導体の一部は水に対する溶解度が低い反面、アルコール類に対する溶解度は十分なものがある。そ

の場合は、尿素系化合物をアルコール類に溶解させて、尿素系化合物のアルコール溶液を調製した後、尿素系化合物のアルコール溶液をＰＶＡ水溶液に添加し、接着剤を調製することも好ましい態様の一つである。

[0032] ＜貼合工程＞

貼合工程では、接着剤調製工程にて調製した接着剤を偏光素子及び透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して偏光素子と透明保護フィルムとを貼合する。貼合工程は、接着剤調製工程の第２添加工程において、水溶液Ｂに第２化合物を添加してからの経過時間（以下、「経過時間Ｔ１」ともいう。）が１００時間以下となるように行う。貼合工程では、より具体的には偏光素子及び透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤を塗布し、偏光素子と透明保護フィルムとを接着剤層を介して貼合し、その後に接着剤層を硬化又は乾燥させる。経過時間Ｔ１は、第２添加工程において水溶液Ｂに第２化合物を添加してから、貼合工程において偏光素子と透明保護フィルムとを接着剤層を介して貼合するまでに経過する時間を意味し、接着剤層を乾燥させるために要する時間は含めないものとする。経過時間Ｔ１が１００時間以下であることにより、優れた耐水性を有する接着剤層を得ることができる。

[0033] 経過時間Ｔ１は、好ましくは９０時間以下であり、より好ましくは８０時間以下である。経過時間Ｔ１は、水溶液Ｂに第２化合物を添加した後に充分攪拌することが望ましいことから、例えば１分以上、５分以上、又は１０分以上であってもよい。

[0034] 接着剤の塗布時の厚みは、任意の値に設定され得、例えば乾燥後に、所望の厚みを有する接着剤層が得られるように設定できる。接着剤から構成される接着剤層の厚みは、好ましくは０．０１μｍ以上７μｍ以下であり、より好ましくは０．０１μｍ以上５μｍ以下であり、さらに好ましくは０．０１μｍ以上２μｍ以下であり、最も好ましくは０．０１μｍ以上１μｍ以下である。塗布方法は特に限定されず、ロール法、噴霧法、浸漬法等の各種手段を採用できる。

[0035] 接着剤を塗布した後は、偏光素子と透明保護フィルムをロールラミネーター等により貼り合わせる。貼り合わせた後に乾燥を行い乾燥させた接着剤層を形成する。乾燥温度は、例えば５～１５０℃であり、好ましくは３０～１２０℃であり、乾燥時間は例えば１２０秒以上であり、好ましくは３００秒以上である。

[0036] 接着剤調製工程、接着剤を塗布する工程、偏光素子と透明保護フィルムを貼り合わせる工程は、温度を管理することが好ましい、例えば、２０～５０℃の範囲で管理することが好ましい。温度を管理することにより、接着剤層の耐水性をより向上させることができる。

[0037] 偏光素子の両面に接着剤層を介して透明保護フィルムが貼り合わされている構成において、偏光素子両面の接着剤層の内、偏光素子片面の接着剤剤層については、上記接着剤調製工程により調製される接着剤とは異なる他の接着剤を用いて形成されたものであってもよい。他の接着剤としては、活性エネルギー線硬化型接着剤が例示される。

[0038] （活性エネルギー線硬化型接着剤）

活性エネルギー線硬化型接着剤は、紫外線等の活性エネルギー線を照射することによって硬化する接着剤であり、例えば重合性化合物及び光重合性開始剤を含む接着剤、光反応性樹脂を含む接着剤、バインダー樹脂及び光反応性架橋剤を含む接着剤等を挙げることができる。重合性化合物としては、光硬化性エポキシ系モノマー、光硬化性アクリル系モノマー、光硬化性ウレタン系モノマー等の光重合性モノマー、及びこれらモノマーに由来するオリゴマー等を挙げることができる。上記光重合開始剤としては、紫外線等の活性エネルギー線を照射して中性ラジカル、アニオンラジカル、カチオンラジカルといった活性種を発生する物質を含む化合物を挙げることができる。

[0039] ＜偏光板＞

偏光板は、ポリビニルアルコール系樹脂層に二色性色素を吸着配向させた偏光素子と、前記偏光素子の少なくとも一方の面に接着剤層を介して積層された透明保護フィルムと、を有する。偏光板は、含水率が調整されているも

のであってもよく、好ましくは下記の（ａ）及び（ｂ）の少なくとも一方の特徴を有する。

（ａ）偏光素子の含水率が、温度２０℃相対湿度３０％の平衡含水率以上、かつ温度２０℃相対湿度７０％の平衡含水率以下である。

（ｂ）偏光板の含水率が、温度２０℃相対湿度３０％の平衡含水率以上、かつ温度２０℃相対湿度７０％の平衡含水率以下である。

[0040] ＜偏光素子＞

ＰＶＡ系樹脂を含む層（以下、「ＰＶＡ系樹脂層」とも称す。）に二色性色素を吸着配向させた偏光素子としては、周知の偏光素子を用いることができる。偏光素子としては、ＰＶＡ系樹脂フィルムを二色性色素で染色し、一軸延伸することによって得られる延伸フィルムや、基材フィルム上にＰＶＡ系樹脂を含む塗布液を塗布して形成した塗布層を有する積層フィルムを用いて、塗布層を二色性色素で染色し、積層フィルムを一軸延伸することによって得られる延伸層が挙げられる。延伸は二色性色素で染色した後に行ってもよいし、染色しながら延伸してもよいし、延伸してから染色してもよい。

[0041] ＰＶＡ系樹脂は、ポリ酢酸ビニル系樹脂を鹸化することによって得られる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルのほか、酢酸ビニルとこれに共重合可能な他の単量体との共重合体が挙げられる。共重合可能な他の単量体としては、例えば不飽和カルボン酸類、エチレン等のオレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類等が挙げられる。

[0042] ＰＶＡ系樹脂層は、ホウ素吸着率が５．７０質量％以上であるＰＶＡ系樹脂から形成されることが好ましい。すなわち、染色や延伸を施す前の原料の段階におけるＰＶＡ系樹脂のホウ素吸着率が５．７０質量％以上である。このようなＰＶＡ系樹脂を用いることで、例えば温度１０５℃の高温環境下に晒したときであっても透過率が低下しにくくなる。また、ＰＶＡ系樹脂のホウ素吸着率は１０質量％以下であることが好ましい。このようなＰＶＡ系樹脂を用いて、偏光素子を作製することで、ホウ酸処理槽中のホウ酸濃度を高

濃度とすることなく、またホウ酸処理による処理時間も短縮することもでき、所望の偏光素子が得られやすくなり、偏光素子の生産性も高めることができる。ＰＶＡ系樹脂のホウ素吸着率が１０質量％以下とすると、ＰＶＡ系樹脂層へホウ素が適量取り込まれ、偏光素子の収縮力を小さくしやすい。その結果、画像表示装置に組み込んだ際に、前面板等の他の部材と偏光板との間で剥離が生じるなどの不具合が生じにくくなる。ＰＶＡ系樹脂のホウ素吸着率は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0043] ＰＶＡ系樹脂のホウ素吸着率は、ＰＶＡ系樹脂中の、分子鎖同士の間隔や結晶構造を反映している特性である。ホウ素吸着率が５．７０質量％以上であるＰＶＡ系樹脂は、ホウ素吸着率が５．７０質量％未満であるＰＶＡ系樹脂に比べて、分子鎖同士の間隔が広く、ＰＶＡ系樹脂の結晶が少ないと考えられる。そのため、ＰＶＡ系樹脂層中へホウ素、第１金属イオン、第２金属イオンが入り込みやすくなり、高温環境下において、ポリエン化が防止されやすくなると推定される。

[0044] ＰＶＡ系樹脂のホウ素吸着率は、例えば、偏光素子を製造する前の段階でＰＶＡ系樹脂に対して、熱水処理、酸性溶液処理、超音波照射処理、放射線照射処理などの事前処理を行うことにより調整することができる。これらの処理により、ＰＶＡ系樹脂中の、分子鎖同士の間隔を広げたり、結晶構造を破壊したりすることができる。熱水処理としては、例えば、３０℃～１００℃の純水に１秒～９０秒浸漬させ、乾燥させる処理が挙げられる。酸性溶液処理としては、例えば、１０質量％～２０質量％の濃度のホウ酸水溶液に１秒～９０秒浸漬させ、乾燥させる処理が挙げられる。超音波処理としては、例えば、２０～２９ｋｃの周波数の超音波を、２００Ｗ～５００Ｗの出力で３０秒～１０分照射する処理が挙げられる。超音波処理は、水などの溶媒中で行うことができる。

[0045] ＰＶＡ系樹脂の鹸化度は、好ましくは８５モル％以上、より好ましくは９０モル％以上、さらに好ましくは９９モル％以上１００モル％以下である。ＰＶＡ系樹脂の重合度としては、例えば１０００以上１００００以下、好ま

しくは１５００以上５０００以下である。ＰＶＡ系樹脂は変性されていてもよく、例えばアルデヒド類で変性されたポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等でもよい。

[0046] 偏光素子の厚みは、好ましくは３μｍ以上３５μｍ以下、より好ましくは４μｍ以上３０μｍ以下、さらに好ましくは５μｍ以上２５μｍ以下である。偏光素子の厚みが３５μｍ以下であることにより、高温環境下でＰＶＡ系樹脂のポリエン化が光学特性の低下に与える影響を抑制することができる。偏光素子の厚みが３μｍ以上であることにより所望の光学特性を達成する構成とすることが容易となる。

[0047] 偏光素子は、好ましくは、第１化合物及び第２化合物を含む。本実施形態において、偏光素子と透明保護フィルムとが、第１化合物及び第２化合物を含有する接着剤から形成される接着剤層によって貼合されていることから、接着剤層から移行した第１化合物の一部と第２化合物の一部とが偏光素子に含まれている可能性がある。偏光素子中の第１化合物及び第２化合物は、偏光素子の製造過程で添加されたものを含んでいてもよい。第１化合物及び第２化合物を含む接着剤層を備えることにより、偏光板を高温環境下に晒しても透過率が低下しにくくなる。また、第１化合物及び第２化合物を含む接着剤層を備えることにより、偏光板を高温環境下に晒しても偏光度の低下を抑制することができる。二つの偏光板をクロスニコルの関係となるように配置して用いた場合に、偏光板の偏光度が低下すると、光抜け（以下、「クロス抜け」とも称する）が生じやすくなるが、本発明によると高温環境下に晒しても偏光度が低下しにくくなるため、クロス抜けも抑制しやすくなる。偏光素子に含まれる第１化合物と第２化合物の相乗効果によりＰＶＡ系樹脂のポリエン化が抑制されるためと推定される。

[0048] 偏光素子の製造時に、第１化合物及び第２化合物を含有させる方法としては、第１化合物及び／又は第２化合物を含有する処理溶媒に、ＰＶＡ系樹脂層を浸漬する方法、又は処理溶媒をＰＶＡ系樹脂層に噴霧、流下もしくは滴下する方法が挙げられる。この中でも、第１化合物と第２化合物との両方を

含有する処理溶媒にＰＶＡ系樹脂層を浸漬させる方法が好ましく用いられる。第１化合物と第２化合物の具体的な例は、上述の接着剤に含有させるものとして例示されているものが挙げられる。

[0049] 第１化合物及び第２化合物を含む処理溶媒にＰＶＡ系樹脂層を浸漬させる工程は、後述の偏光素子の製造方法における膨潤、延伸、染色、架橋、洗浄等の工程と同時に行ってもよいし、これらの工程とは別に設けてもよい。ＰＶＡ系樹脂層に第１化合物及び第２化合物を含有させる工程は、ＰＶＡ系樹脂層をヨウ素で染色した後に行なうことが好ましく、染色後の架橋工程と同時に行うことがより好ましい。このような方法によれば、色相変化が小さく、偏光素子の光学特性への影響を小さくすることができる。

[0050] 偏光素子に第１化合物と第２化合物を含有させるために、偏光素子の製造時における添加と接着剤への添加との両方を行ってもよい。例えば、接着剤として第１化合物及び第２化合物を含有するものを用いるとともに、偏光素子の製造時においても、第１化合物及び第２化合物の少なくとも一つが添加されていてもよい。

[0051] 偏光素子は、通常カリウムイオン（「第１金属イオン」ともいう）を含有し、さらにカリウムイオン以外の他の金属イオン（「第２金属イオン」ともいう）を含有していることが好ましい。偏光素子における第２金属イオンの含有率は、好ましくは０．０５質量％以上１０．０質量％以下であり、より好ましくは０．０５質量％以上８．０質量％以下であり、さらに好ましくは０．１質量％以上６．０質量％以下である。偏光素子の第２金属イオン含有率が１０．０質量％を超える場合には、高温高湿環境での偏光度が低下する場合がある。また、第２金属イオンの含有率が０．０５質量％未満の場合には、高温環境での耐久性の向上効果が十分でない場合がある。なお、偏光素子における第２金属イオンの含有率は、たとえば高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma:ＩＣＰ）発光分光分析法により、偏光素子の質量に対する金属元素の質量分率（質量％）として算出することができる。金属元素は、偏光素子中に、金属イオンまたはそれがポリビニルアルコール系

樹脂の構成要素と架橋構造を形成した状態で存在すると考えられるが、ここでいう第２金属イオンの含有率は、金属原子としての値である。

[0052] 第２金属イオンは、カリウムイオン以外の金属イオンであれば限定されることなく、好ましくはアルカリ金属以外の金属のイオンであり、特に色調調整や耐久性付与の点からコバルト、ニッケル、亜鉛、クロム、アルミニウム、銅、マンガン、鉄などの遷移金属の金属イオンの少なくとも１種を含むことが好ましい。これら金属イオンのなかでも、色調調整や耐熱性付与などの点から亜鉛イオンが好ましい。

[0053] 偏光素子のホウ素の含有率は、好ましくは２．４質量％以上である。また、ホウ素の含有率は、好ましくは３．９質量％以上８．０質量％以下、より好ましくは４．２質量％以上７．０質量％以下、さらに好ましくは４．４質量％以上６．０質量％以下である。偏光素子のホウ素含有率が８．０質量％を超える場合には、偏光素子の収縮力が大きくなり、画像表示装置に組み込んだ際に貼り合わされる前面板等の他の部材との間で剥離が生じるなどの不具合が生じることがある。また、ホウ素の含有率が２．４質量％未満の場合には、所望する光学特性を達成できないことがある。なお、偏光素子におけるホウ素の含有率は、たとえば高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma:ＩＣＰ）発光分光分析法により、偏光素子の質量に対するホウ素の質量分率（質量％）として算出することができる。ホウ素は、偏光素子中に、ホウ酸またはそれがポリビニルアルコール系樹脂の構成要素と架橋構造を形成した状態で存在すると考えられるが、ここでいうホウ素の含有率は、ホウ素原子（Ｂ）としての値である。

[0054] 偏光素子のホウ素の含有率が、２．４質量％以上８．０質量％以下であることで層間充填構成の画像表示装置の構成要素として高温環境下に晒した場合でも透過率の低下が一層抑制される。これは、偏光素子は、ホウ素の含有率が、２．４質量％以上８．０質量％以下である場合に、高温環境下でもポリエン化が生じにくくなり透過率の低下が抑制されることによるものと推測される。

[0055] 偏光素子におけるカリウムイオンの含有率は、高温環境下における偏光素子の光学特性の低下を抑制する観点から、０．２８質量％以上であることが好ましく、０．３２質量％以上であることがより好ましく、０．３４質量％以上であることがさらに好ましく、そして、高温環境下における色相変化を抑制する観点から、０．６０質量％以下であることが好ましく、０．５５質量％以下であることがより好ましく、０．５０質量％以下であることがさらに好ましい。カリウムイオンの含有率は、第２金属イオンの含有率と同様の方法で測定することができ、ここでいうカリウムイオンの含有率は、カリウム原子としての値である。

[0056] （偏光素子の製造方法）

偏光素子の製造方法は特に限定されないが、予めロール状に巻かれたＰＶＡ系樹脂フィルムを送り出して延伸、染色、架橋等を行って作製する方法（以下、「製造方法１」とする。）やＰＶＡ系樹脂を含む塗布液を基材フィルム上に塗布して塗布層であるＰＶＡ系樹脂層を形成し、得られた積層体を延伸する工程を含む方法（以下、「製造方法２」とする。）が典型的である。

[0057] 製造方法１は、ＰＶＡ系樹脂フィルムを一軸延伸する工程、ＰＶＡ系樹脂フィルムをヨウ素等の二色性色素で染色して二色性色素を吸着させる工程、二色性色素が吸着されたＰＶＡ系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及びホウ酸水溶液による処理後に水洗する工程を経て製造することができる。

[0058] 膨潤工程は、ＰＶＡ系樹脂フィルムを膨潤浴中に浸漬する処理工程である。膨潤工程により、ＰＶＡ系樹脂フィルムの表面の汚れやブロッキング剤等を除去できるほか、ＰＶＡ系樹脂フィルムを膨潤させることで染色ムラを抑制できる。膨潤浴には、通常、水、蒸留水、純水等の水を主成分とする媒体が用いられる。膨潤浴は、常法に従って界面活性剤、アルコール等が適宜に添加されていてもよい。偏光素子のカリウムの含有率を制御する観点から、膨潤浴にヨウ化カリウムを使用してもよく、この場合、膨潤浴中のヨウ化カリウムの濃度は、１．５質量％以下であることが好ましく、１．０質量％以

下であることがより好ましく、０．５質量％以下であることがさらに好ましい。

[0059] 膨潤浴の温度は、１０℃以上６０℃以下程度であることが好ましく、１５℃以上４５℃以下程度であることがより好ましく、１８℃以上３０℃以下程度であることがさらに好ましい。膨潤浴への浸漬時間は、ＰＶＡ系樹脂フィルムの膨潤の程度が膨潤浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、５秒以上３００秒以下程度であることが好ましく、１０秒以上２００秒以下程度であることがより好ましく、２０秒以上１００秒以下程度であることがさらに好ましい。膨潤工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0060] 染色工程は、ＰＶＡ系樹脂フィルムを染色浴（ヨウ素溶液）に浸漬する処理工程であり、ＰＶＡ系樹脂フィルムにヨウ素等の二色性色素を吸着及び配向させることができる。ヨウ素溶液は、通常、ヨウ素水溶液であることが好ましく、ヨウ素及び溶解助剤としてヨウ化物を含有する。ヨウ化物としては、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化鉛、ヨウ化銅、ヨウ化バリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化錫、ヨウ化チタン等が挙げられる。これらの中でも、偏光素子中のカリウムの含有率を制御する観点から、ヨウ化カリウムが好適である。

[0061] 染色浴中のヨウ素の濃度は、０．０１質量％以上１質量％以下程度であることが好ましく、０．０２質量％以上０．５質量％以下程度であることがより好ましい。染色浴中のヨウ化物の濃度は、０．０１質量％以上１０質量％以下程度であることが好ましく、０．０５質量％以上５質量％以下程度であることがより好ましく、０．１質量％以上３質量％以下程度であることがさらに好ましい。

[0062] 染色浴の温度は、１０℃以上５０℃以下程度であることが好ましく、１５℃以上４５℃以下程度であることがより好ましく、１８℃以上３０℃以下程度であることがさらに好ましい。染色浴への浸漬時間は、ＰＶＡ系樹脂フィルムの染色の程度が染色浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが

、１０秒以上３００秒以下程度であることが好ましく、２０秒以上２４０秒以下程度であることがより好ましい。染色工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0063] 架橋工程は、染色工程にて染色されたＰＶＡ系樹脂フィルムを、ホウ素化合物を含む処理浴（架橋浴）中に浸漬する処理工程であり、ホウ素化合物によりポリビニルアルコール系樹脂フィルムが架橋して、ヨウ素分子又は染料分子が当該架橋構造に吸着できる。ホウ素化合物としては、例えばホウ酸、ホウ酸塩、ホウ砂等が挙げられる。架橋浴は、水溶液が一般的であるが、水との混和性のある有機溶媒及び水の混合溶液であってもよい。架橋浴は、偏光素子中のカリウムの含有率を制御する観点から、ヨウ化カリウムを含むことが好ましい。

[0064] 架橋浴中、ホウ素化合物の濃度は、１質量％以上１５質量％以下程度であることが好ましく、１．５質量％以上１０質量％以下程度であることがより好ましく、２質量％以上５質量％以下程度であることがより好ましい。架橋浴にヨウ化カリウムを使用する場合、架橋浴中のヨウ化カリウムの濃度は、１質量％以上１５質量％以下程度であることが好ましく、１．５質量％以上１０質量％以下程度であることがより好ましく、２質量％以上５質量％以下程度であることがより好ましい。

[0065] 架橋浴の温度は、２０℃以上７０℃以下程度であることが好ましく、３０℃以上６０℃以下程度であることがより好ましい。架橋浴への浸漬時間は、ＰＶＡ系樹脂フィルムの架橋の程度が架橋浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、５秒以上３００秒以下程度であることが好ましく、１０秒以上２００秒以下程度であることがより好ましい。

架橋工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0066] 延伸工程は、ＰＶＡ系樹脂フィルムを、少なくとも一方向に所定の倍率に延伸する処理工程である。一般には、ＰＶＡ系樹脂フィルムを、搬送方向（長手方向）に１軸延伸する。延伸の方法は特に制限されず、湿潤延伸法と乾

式延伸法のいずれも採用できる。延伸工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。延伸工程は、偏光素子の製造において、いずれの段階で行われてもよい。

[0067] 湿潤延伸法における処理浴（延伸浴）は、通常、水又は水との混和性のある有機溶媒及び水の混合溶液等の溶媒を用いることができる。延伸浴は、偏光素子中のカリウムの含有率を制御する観点から、ヨウ化カリウムを含むことが好ましい。延伸浴にヨウ化カリウムを使用する場合、延伸浴中のヨウ化カリウムの濃度は、１質量％以上１５質量％以下程度であることが好ましく、２質量％以上１０質量％以下程度であることがより好ましく、３質量％以上６質量％以下程度であることがより好ましい。処理浴（延伸浴）には、延伸中のフィルム破断を抑制する観点から、ホウ素化合物を含むことができる。ホウ素化合物を含む場合、延伸浴中のホウ素化合物の濃度は、１質量％以上１５質量％以下程度であることが好ましく、１．５質量％以上１０質量％以下程度であることがより好ましく、２質量％以上５質量％以下程度であることがより好ましい。

[0068] 延伸浴の温度は、２５～８０℃であることが好ましく、４０～８０℃であることがより好ましく、５０～７５℃であることがさらに好ましく、６５～７５℃であることが特に好ましい。延伸浴への浸漬時間は、ＰＶＡ系樹脂フィルムの延伸の程度が延伸浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、１０秒以上８００秒以下程度であることが好ましく、３０秒以上５００秒以下程度であることがより好ましい。湿潤延伸法における延伸処理は、膨潤工程、染色工程、架橋工程及び洗浄工程のいずれか１つ以上の処理工程とともに施してもよい。

[0069] 乾式延伸法としては、例えば、ロール間延伸方法、加熱ロール延伸方法、圧縮延伸方法等が挙げられる。なお、乾式延伸法は、乾燥工程とともに施してもよい。

[0070] ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに施される総延伸倍率（累積の延伸倍率）は、目的に応じ適宜設定できるが、２倍以上７倍以下程度であること

が好ましく、３倍以上６．８倍以下程度であることがより好ましく、３．５倍以上６．５倍以下程度であることがさらに好ましい。

[0071] 洗浄工程は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、洗浄浴中に浸漬する処理工程であり、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの表面等に残存する異物を除去できる。洗浄浴は、通常、水、蒸留水、純水等の水を主成分とする媒体が用いられる。また、偏光素子中のカリウムの含有率を制御する観点から、洗浄浴にヨウ化カリウムを使用することが好ましく、この場合、洗浄浴中、ヨウ化カリウムの濃度は、１質量％以上１０質量％以下程度であることが好ましく、１．５質量％以上４質量％以下程度であることがより好ましく、１．８質量％以上３．８質量％以下程度であることがさらに好ましい。

[0072] 洗浄浴の温度は、５℃以上５０℃以下程度であることが好ましく、１０℃以上４０℃以下程度であることがより好ましく、１５℃以上３０℃以下程度であることがさらに好ましい。洗浄浴への浸漬時間は、ＰＶＡ系樹脂フィルムの洗浄の程度が洗浄浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、１秒以上１００秒以下程度であることが好ましく、２秒以上５０秒以下程度であることがより好ましく、３秒以上２０秒以下程度であることがさらに好ましい。洗浄工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0073] さらに、上記した工程の中で、または上記した工程とは別の工程として、金属イオン処理工程を有していることが好ましい。金属イオン処理工程は、第２金属イオンの金属塩を含む水溶液に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬することにより行う。金属イオン処理工程により、第２金属イオンをポリビニルアルコール系樹脂フィルム中に含有させる。

[0074] 第２金属イオンは、カリウムイオン以外の金属イオンであれば限定されることなく、好ましくはアルカリ金属以外の金属のイオンであり、特に色調調整や耐久性付与の点からコバルト、ニッケル、亜鉛、クロム、アルミニウム、銅、マンガン、鉄などの遷移金属の金属イオンの少なくとも１種を含むこ

とが好ましい。これら金属イオンのなかでも、色調調整や耐熱性付与などの点から亜鉛イオンが好ましい。亜鉛塩としては、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などが挙げられる。

[0075] 金属イオン処理工程には、金属塩溶液が用いられる。以下、金属イオン処理工程のなかでも、亜鉛塩水溶液を用いた場合の代表例として、亜鉛含有溶液への浸漬処理について説明する。

[0076] 亜鉛塩水溶液中の亜鉛イオンの濃度は、０．１～１０質量％程度、好ましくは０．３～７質量％の範囲である。また、亜鉛塩溶液はヨウ化カリウム等によりカリウムイオンおよびヨウ素イオンを含有させた水溶液を用いるのが亜鉛イオンを含浸させやすく好ましい。亜鉛塩溶液中のヨウ化カリウム濃度は０．１～１０質量％程度、さらには０．２～５質量％とするのが好ましい。

[0077] 亜鉛含有溶液への浸漬処理にあたり、亜鉛塩溶液の温度は、通常１５～８５℃程度、好ましくは２５～７０℃である。浸漬時間は通常１～１２０秒程度、好ましくは３～９０秒間の範囲である。亜鉛含有溶液への浸漬処理にあたっては、亜鉛塩溶液の濃度、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの亜鉛塩溶液への浸漬温度、浸漬時間等の条件を調整することによりポリビニルアルコール系樹脂フィルムにおける亜鉛含有量が前記範囲になるように調整する。亜鉛含有溶液への浸漬処理をいつ行うかは特に制限されない。亜鉛含有液への浸漬処理を単独で行ってもよいし、染色浴、架橋浴、延伸浴中に、亜鉛塩を共存させておいて、染色工程、架橋工程、延伸工程の少なくとも一つの工程と同時に行ってもよい。

[0078] 乾燥工程は、洗浄工程にて洗浄されたＰＶＡ系樹脂フィルムを、乾燥して偏光素子を得る工程である。乾燥は任意の適切な方法で行われ、例えば自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥が挙げられる。

[0079] 製造方法２は、ＰＶＡ系樹脂を含む塗布液を基材フィルム上に塗布する工程、得られた積層フィルムを一軸延伸する工程、一軸延伸された積層フィルムのＰＶＡ系樹脂層を二色性色素で染色することにより吸着させて偏光素子

とする工程、二色性色素が吸着されたフィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及びホウ酸水溶液による処理後に水洗する工程を経て製造することができる。偏光素子を形成するために用いる基材フィルムは、偏光素子の保護層として用いてもよい。必要に応じて、基材フィルムを偏光素子から剥離除去してもよい。

[0080] ＜透明保護フィルム＞

本実施形態において用いられる透明保護フィルム（以下、単に「保護フィルム」とも称す。）は、偏光素子の少なくとも片面に接着剤層を介して貼り合わされる。この透明保護フィルムは偏光素子の片面又は両面に貼り合わされるが、両面に貼り合わされていることが好ましい。

[0081] 保護フィルムは、同時に他の光学的機能を有していてもよく、複数の層が積層された積層構造に形成されていてもよい。保護フィルムの膜厚は光学特性の観点から薄いものが好ましいが、薄すぎると強度が低下し加工性に劣る。適切な膜厚としては、５μｍ以上１００μｍ以下であり、好ましくは１０μｍ以上８０μｍ以下であり、より好ましくは１５μｍ以上７０μｍ以下である。

[0082] 保護フィルムは、セルロースアシレート系フィルム、ポリカーボネート系樹脂からなるフィルム、ノルボルネン等のシクロオレフィン系樹脂からなるフィルム、（メタ）アクリル系重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂系フィルム等のフィルムを用いることができる。ＰＶＡ接着剤等の水系接着剤を用いて偏光素子の両面に保護フィルム貼合する場合、透湿度の点で少なくとも片側の保護フィルムはセルロースアシレート系フィルム又は（メタ）アクリル系重合体フィルムのいずれかであることが好ましく、中でもセルロースアシレートフィルムが好ましい。

[0083] 少なくとも一方の保護フィルムは、視野角補償等の目的で位相差機能を備えていてもよい。その場合、保護フィルム自身が位相差機能を有していてもよく、位相差層を別に有していてもよく、両者の組み合わせであってもよい。位相差機能を備えるフィルムは、接着剤を介して直接偏光素子に貼合され

てもよいが、偏光素子に貼合された別の保護フィルムを介して粘着剤又は接着剤を介して貼合された構成であってもよい。

[0084] ＜第２態様＞

本発明にかかる偏光板の製造方法の第２態様において、前記接着剤調製工程は、ＰＶＡ系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、前記水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、前記水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る第２添加工程と、を含み、前記貼合工程は、前記水溶液Ｂに前記第２化合物を添加してからの経過時間（以下、「経過時間Ｔ２」ともいう。）が２００時間以下となるように行う。第２態様は、第１態様とは、前記第１添加工程及び前記第２添加工程の少なくとも一方で第３化合物を添加することと、経過時間Ｔ２の範囲とが異なる。以下、第２態様において、第１態様とは異なる点のみを説明する。

[0085] 第３化合物を第１添加工程において添加する場合、第３化合物は、第１化合物を添加する前、後、又は同時に水溶液Ａへ添加されることができる。第３化合物を第２添加工程において添加する場合、第３化合物は、第２化合物を添加する前、後、又は同時に水溶液Ｂへ添加されることができる。

[0086] 第２態様では、接着剤が第３化合物を含むことにより、前記貼合工程を行うまでの経過時間Ｔ２について第１形態の経過時間Ｔ１よりも長く設定することができる。第２態様では、経過時間Ｔ２が２００時間以下であれば優れた耐水性を有する接着剤層を得ることができる。接着剤が第３化合物を含むことにより、接着剤中での第２化合物の分解を抑制することができ、接着剤のポットライフを向上させることができるためであると推測される。

[0087] 経過時間Ｔ２は、第２添加工程において水溶液Ｂに第２化合物を添加してから、貼合工程において偏光素子と透明保護フィルムとを接着剤層を介して貼合するまでに経過する時間を意味し、接着剤層を乾燥させるために要する時間は含めないものとする。

[0088] 経過時間Ｔ２は、好ましくは１９０時間以下であり、より好ましくは１８０時間以下である。経過時間Ｔ２は、水溶液Ｂに第２化合物を添加した後に

充分攪拌することが望ましいことから、例えば１分以上、５分以上、１０分以上であってもよい。

[0089] （第３化合物）

第３化合物は、ジカルボン酸である。ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、酒石酸、グルタミン酸、リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、２，５－ピリジンジカルボン酸、３，５－ピリジンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、オキサロ酢酸、メチルフマル酸、２，６－ピリジンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸又は酒石酸を用いることが好ましい。これらジカルボン酸は、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。

[0090] 接着剤中において、第３化合物の含有量は、ＰＶＡ系樹脂１００質量部に対して、例えば０．０１質量部以上４００質量部以下であり、好ましくは０．０５質量部以上５０質量部以下であり、より好ましくは０．１質量部以上１０質量部以下である。０．０１質量部未満では、ポットライフの向上効果が充分でない場合や、高温環境下での偏光素子のポリエン化の抑制効果が充分でない場合がある。一方、４００質量部を超える場合には、偏光板作製後に第３化合物が析出する場合がある。

[0091] 接着剤において、第３化合物の含有量は、第２化合物であるジアルデヒド１質量部に対して、好ましくは０．００１質量部以上１００質量部以下であり、好ましくは０．０１質量部以上８０質量部以下である。０．００１質量部未満では、ポットライフの向上効果が充分でない場合がある。一方、１００質量部を超える場合には、偏光板作製後に第３化合物が析出する場合がある。

[0092] 第３化合物は、第１態様で説明した第１化合物及び第２化合物と同様に、偏光素子に含まれていてもよい。偏光素子に第３化合物を含有させる方法は、第１態様で説明した第１化合物及び第２化合物を含有させる方法と同じ方法を適用することができる。

[0093] ［画像表示装置の構成］

上記のようにして製造された偏光板は、液晶表示装置や有機ＥＬ表示装置等の各種画像表示装置に用いられる。画像表示装置について、偏光板の両面が空気層以外の層、具体的には粘着剤層等の固体層が接するように構成されている層間充填構成である場合には、高温環境下で透過率が低下しやすい。本実施形態の偏光板を用いた画像表示装置においては、層間充填構成であっても、高温環境下での偏光板の透過率の低下を抑制することができる。画像表示装置としては、画像表示セルと、画像表示セルの視認側表面に積層された第１粘着剤層と、第１粘着剤層の視認側表面に積層された偏光板とを有する構成が例示される。かかる画像表示装置は、偏光板の視認側表面に積層された第２粘着剤層と、第２粘着剤層の視認側表面に積層された透明部材とをさらに有してもよい。特に、本実施形態の偏光板は、画像表示装置の視認側に透明部材が配置され、偏光板と画像表示セルとが第１粘着剤層により貼り合わされ、偏光板と透明部材とが第２粘着剤層により貼り合わせられた層間充填構成を有する画像表示装置に好適に用いられる。本明細書においては、第１粘着剤層及び第２粘着剤層のいずれか一方又は両者を、単に「粘着剤層」と称する場合がある。なお、偏光板と画像表示セルとの貼り合わせに用いられる部材、及び偏光板と透明部材との貼り合わせに用いられる部材としては、粘着剤層に限定されることはなく接着剤層であってもよい。

[0094] ＜画像表示セル＞

画像表示セルとしては、液晶セルや有機ＥＬセルが挙げられる。液晶セルとしては、外光を利用する反射型液晶セル、バックライト等の光源からの光を利用する透過型液晶セル、外部からの光と光源からの光の両者を利用する半透過半反射型液晶セルのいずれを用いてもよい。液晶セルが光源からの光

を利用するものである場合、画像表示装置（液晶表示装置）は、画像表示セル（液晶セル）の視認側と反対側にも偏光板が配置され、さらに光源が配置される。光源側の偏光板と液晶セルとは、適宜の粘着剤層を介して貼り合せられていることが好ましい。液晶セルの駆動方式としては、例えばＶＡモード、ＩＰＳモード、ＴＮモード、ＳＴＮモードやベンド配向（π型）等の任意なタイプのものを用い得る。

[0095] 有機ＥＬセルとしては、透明基板上に透明電極と有機発光層と金属電極とを順に積層して発光体（有機エレクトロルミネセンス発光体）を形成したもの等が好適に用いられる。有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えばトリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、これらの発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体、あるいは正孔注入層、発光層及び電子注入層の積層体等、種々の層構成が採用され得る。

[0096] ＜画像表示セルと偏光板の貼り合せ＞

画像表示セルと偏光板との貼り合せには、粘着剤層（粘着シート）が好適に用いられる。中でも、偏光板の一方の面に粘着剤層が付設された粘着剤層付き偏光板を画像表示セルと貼り合わせる方法が、作業性等の観点から好ましい。偏光板への粘着剤層の付設は、適宜な方式で行い得る。その例としては、トルエンや酢酸エチル等の適宜な溶剤の単独物又は混合物からなる溶剤にベースポリマー又はその組成物を溶解あるいは分散させた１０質量％以上４０質量％以下程度の粘着剤溶液を調製し、それを流延方式や塗工方式等の適宜な展開方式で偏光板上に直接付設する方式、セパレータ上に粘着剤層を形成してそれを偏光板に移着する方式等が挙げられる。

[0097] ＜粘着剤層＞

粘着剤層は、１層又は２層以上からなってもよいが、好ましくは１層からなる。粘着剤層は、（メタ）アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ウレタン系樹脂、エステル系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂を主成分とする粘着剤組成物から構成することができる。中でも、透明性、耐候性、

耐熱性等に優れる（メタ）アクリル系樹脂をベースポリマーとする粘着剤組成物が好適である。粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化型又は熱硬化型であってもよい。

[0098] 粘着剤組成物に用いられる（メタ）アクリル系樹脂（ベースポリマー）としては、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステルの１種又は２種以上をモノマーとする重合体又は共重合体が好適に用いられる。ベースポリマーには、極性モノマーを共重合させることが好ましい。極性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸化合物、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル化合物、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート化合物、グリシジル（メタ）アクリレート化合物等の、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基等を有するモノマーを挙げることができる。

[0099] 粘着剤組成物は、上記ベースポリマーのみを含むものであってもよいが、通常は架橋剤をさらに含有する。架橋剤としては、２価以上の金属イオンであって、カルボキシル基との間でカルボン酸金属塩を形成する金属イオン、カルボキシル基との間でアミド結合を形成するポリアミン化合物、カルボキシル基との間でエステル結合を形成するポリエポキシ化合物又はポリオール、カルボキシル基との間でアミド結合を形成するポリイソシアネート化合物が例示される。中でも、ポリイソシアネート化合物が好ましい。

[0100] 活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、紫外線や電子線のような活性エネルギー線の照射を受けて硬化する性質を有しており、活性エネルギー線照射前においても粘着性を有してフィルム等の被着体に密着させることができ、活性エネルギー線の照射によって硬化して密着力の調整ができる性質を有する。活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、紫外線硬化型であることが好ましい。活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、ベースポリマー、架橋剤に加えて、活性エネルギー線重合性化合物をさらに含有する。必要に応じ

て、光重合開始剤、光増感剤等を含有させてもよい。

[0101] 粘着剤組成物は、光散乱性を付与するための微粒子、ビーズ（樹脂ビーズ、ガラスビーズ等）、ガラス繊維、ベースポリマー以外の樹脂、粘着性付与剤、充填剤（金属粉やその他の無機粉末等）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、着色剤、消泡剤、腐食防止剤、光重合開始剤等の添加剤を含むことができる。

[0102] 粘着剤層は、上記粘着剤組成物の有機溶剤希釈液を基材フィルム、画像表示セル又は偏光板の表面上に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。基材フィルムは、熱可塑性樹脂フィルムであることが一般的であり、その典型的な例として、離型処理が施されたセパレートフィルムを挙げることができる。セパレートフィルムは、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアレート等の樹脂からなるフィルムの粘着剤層が形成される面に、シリコーン処理等の離型処理が施されたものであることができる。

[0103] セパレートフィルムの離型処理面に粘着剤組成物を直接塗布して粘着剤層を形成し、このセパレートフィルム付粘着剤層を偏光板の表面に積層してもよい。偏光板の表面に粘着剤組成物を直接塗布して粘着剤層を形成し、粘着剤層の外面にセパレートフィルムを積層してもよい。

[0104] 粘着剤層を偏光板の表面に設ける際には、偏光板の貼合面及び／又は粘着剤層の貼合面に、プラズマ処理、コロナ処理等の表面活性化処理を施すことが好ましく、コロナ処理を施すことがより好ましい。

[0105] また、第２セパレートフィルム上に粘着剤組成物を塗布して粘着剤層を形成し、形成された粘着剤層上にセパレートフィルムを積層した粘着剤シートを準備し、この粘着剤シートから第２セパレートフィルムを剥離した後のセパレートフィルム付粘着剤層を偏光板に積層してもよい。第２セパレートフィルムは、セパレートフィルムよりも粘着剤層との密着力が弱く、剥離し易いものが用いられる。

[0106] 粘着剤層の厚みは、特に限定されないが、例えば１μｍ以上１００μｍ以

下であることが好ましく、３μｍ以上５０μｍ以下であることがより好ましく、２０μｍ以上であってもよい。

[0107] ＜透明部材＞

画像表示装置の視認側に配置される透明部材としては、透明板（ウインドウ層）やタッチパネル等が挙げられる。透明板としては、適宜の機械強度及び厚みを有する透明板が用いられる。このような透明板としては、例えばポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂やポリカーボネート系樹脂のような透明樹脂板、あるいはガラス板等が挙げられる。透明板の視認側には反射防止層などの機能層が積層されていても構わない。また、透明板が透明樹脂板の場合は、物理強度を上げるためにハードコート層や、透湿度を下げるために低透湿層が積層されていても構わない。タッチパネルとしては、抵抗膜方式、静電容量方式、光学方式、超音波方式等の各種タッチパネルや、タッチセンサー機能を備えるガラス板や透明樹脂板等が用いられる。透明部材として静電容量方式のタッチパネルが用いられる場合、タッチパネルよりもさらに視認側に、ガラス又は透明樹脂板からなる透明板が設けられることが好ましい。

[0108] ＜偏光板と透明部材との貼り合せ＞

偏光板と透明部材との貼り合せには、粘着剤又は活性エネルギー線硬化型接着剤が好適に用いられる。粘着剤が用いられる場合、粘着剤の付設は適宜な方式で行い得る。具体的な付設方法としては、例えば、前述の画像表示セルと偏光板の貼り合せで用いた粘着剤層の付設方法が挙げられる。

[0109] 活性エネルギー線硬化型接着剤を用いる場合、硬化前の接着剤溶液の広がりを防止する目的で、画像表示パネル上の周縁部を囲むようにダム材が設けられ、ダム材上に透明部材を載置して、接着剤溶液を注入する方法が好適に用いられる。接着剤溶液の注入後は、必要に応じて位置合わせ及び脱泡が行われた後、活性エネルギー線が照射されて硬化が行われる。

実施例

[0110] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質量とその割合、操作等は本発明の趣旨を逸脱しない限り適

宜変更することができる。従って、本発明は以下の実施例に限定され制限されるものではない。

[0111] （１）偏光素子の厚さの測定：

株式会社ニコン製のデジタルマイクロメーター“MH-15M”を用いて測定した。

[0112] （２）偏光板の視感度補正偏光度、視感度補正単体透過率、色相の測定：

積分球付き分光光度計〔日本分光株式会社製の「Ｖ７１００」、２度視野；Ｃ光源〕を用いて測定した。

[0113] （３）ホウ素含有率の測定：

偏光素子０．２ｇを１．９質量％のマンニトール水溶液２００ｇに溶解させた。次いで、得られた水溶液を１モル／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、中和に要した水酸化ナトリウム水溶液の量と検量線との比較により、偏光素子のホウ素含有率を算出した。

[0114] （４）亜鉛イオン含有率の測定：

精秤した偏光素子に硝酸を加え、マイルストーンゼネラル製マイクロ波試料前処理装置（ＥＴＨＯＳ　Ｄ）で酸分解して得られた溶液を測定液とした。亜鉛イオン含有率は、アジレントテクノロジー製ＩＣＰ発光分光分析装置（５１１０　ＩＣＰ－ＯＥＳ）で測定液の亜鉛濃度を定量し、偏光素子質量に対する亜鉛質量で算出した。

[0115] （５）ＰＶＡ系樹脂フィルムのホウ素吸着率の測定：

１００ｍｍ四方に裁断したＰＶＡ系樹脂フィルムを、３０℃の純水に６０秒間浸漬し、その後、ホウ酸５部を含む６０℃の水溶液に１２０秒浸漬させた。ホウ酸水溶液から取り出したＰＶＡ系樹脂フィルムを８０℃オーブンで１１分間乾燥した。２３℃５５％ＲＨの環境で２４時間調湿し、ホウ素含有ＰＶＡフィルムを得た。こうして得られたホウ素含有ＰＶＡ系樹脂フィルム０．２ｇを、１．９質量％のマンニトール水溶液２００ｇに溶解させた。次いで、得られた水溶液を１モル／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、中和に要した水酸化ナトリウム水溶液の量と検量線との比較により、ＰＶＡ系

樹脂フィルムのホウ素含有率を算出した。こうして得られたＰＶＡ系樹脂フィルムのホウ素含有率を、ＰＶＡ系樹脂フィルムのホウ素吸着率として用いた。

[0116] （偏光素子１の作製）

ホウ素吸着率が５．７１質量％である厚さ３０μｍのポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、２１．５℃の純水に７９秒浸漬した後（膨潤処理）、ヨウ化カリウム／ホウ酸／水の質量比が２／２／１００であり、ヨウ素を１．０ｍＭ含む、２３℃の水溶液に１５１秒浸漬した（染色工程）。その後、ヨウ化カリウム／ホウ酸／水の質量比が２．５／４／１００である、６８．５℃の水溶液に７６秒浸漬した（第１架橋工程）。引き続き、ヨウ化カリウム／ホウ酸／塩化亜鉛／水の質量比が３／５．５／０．６／１００である、４５℃の水溶液に１１秒浸漬した（第２架橋工程、金属イオン処理工程）。その後、洗浄浴に浸漬させて洗浄し（洗浄工程）、３８℃で乾燥して（乾燥工程）、ポリビニルアルコールにヨウ素が吸着配向された厚み１２μｍの偏光素子を得た。延伸は、主に、染色工程および第１架橋工程の工程で行い、トータル延伸倍率は５．８５倍であった。得られた偏光素子の亜鉛イオン含有率は０．１７質量％、ホウ素含有率は４．６２質量％であった。

[0117] （接着剤用のＰＶＡ溶液の調製）

アセトアセチル基を含有する変性ＰＶＡ系樹脂（三菱ケミカル株式会社製：ゴーセネックスＺ－４１０）５０ｇを９５０ｇの純水に溶解し、９０℃で２時間加熱後、常温に冷却し、接着剤用のＰＶＡ溶液を得た（準備工程）。

[0118] （偏光板用の接着剤１の調製）

準備工程で得たＰＶＡ溶液に尿素と純水とを添加して攪拌し（第１添加工程）、尿素の添加から９６時間後に、市販のグリオキサール溶液（グリオキサール濃度４０質量％）と純水とを添加して攪拌し接着剤１を得た（第２添加工程）。接着剤１の組成は表１に示す通りとした。

[0119] （偏光板用の接着剤２の調製）

準備工程で得たＰＶＡ溶液（ＰＶＡ濃度３．０質量％）に尿素とマレイン

酸と純水とを添加して攪拌し（第１添加工程）、尿素の添加から９６時間後に、市販のグリオキサール溶液（グリオキサール濃度４０質量％）と純水とを添加して攪拌し接着剤２を得た（第２添加工程）。接着剤２の組成は表１に示す通りとした。

[0120] [表1]

種類	PVA含有量 （接着剤100質量部当たり）	グリオキサール含有量 （PVA100質量部当たり）	尿素含有量 （PVA100質量部当たり）	マレイン酸含有量 （PVA100質量部当たり）
接着剤１	3.0質量部	10.0質量部	30.0質量部	－
接着剤２	3.0質量部	10.0質量部	30.0質量部	0.33質量部

[0121] （セルロースアシレートフィルムの鹸化）

市販のセルロースアシレートフィルムＴＪ４０ＵＬ（富士フイルム株式会社製：膜厚４０μｍ）を、５５℃に保った１．５ｍｏｌ／ＬのＮａＯＨ水溶液（鹸化液）に２分間浸漬し、フィルムを水洗した。その後、フィルムを２５℃の０．０５ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液に３０秒浸漬し、更に水洗浴を３０秒流水下に通して、フィルムを中性の状態にした。そして、エアナイフによる水切りを３回繰り返した。水を落とした後、フィルムを７０℃の乾燥ゾーンに１５秒間滞留させて乾燥し、鹸化処理したフィルムを作製した。

[0122] （偏光板１ａ、１ｂ、１ｃの作製）

上記で調製し、その後所定の時間保管した接着剤１を介して、偏光素子１の両面に鹸化処理したセルロースアシレートフィルムを、ロール貼合機を用いて貼合した。貼合後に、８０℃で５分間乾燥し、偏光板１ａ、１ｂ、１ｃをそれぞれ得た。経過時間Ｔ１は、接着剤１の調製時にグリオキサールを添加してから、ロール貼合機から乾燥前の偏光板１ａ、１ｂ、１ｃが取り出されるまでの時間である。経過時間Ｔ１が、表２に記載の時間となるように接着剤１を保管して用いた。

[0123] （偏光板２ａ、２ｂ、２ｃの作製）

上記で調製し、その後所定の時間保管した接着剤２を介して、偏光素子１の両面に鹸化処理したセルロースアシレートフィルムを、ロール貼合機を用いて貼合した。貼合後に、８０℃で５分間乾燥し、偏光板２ａ、２ｂ、２ｃ

をそれぞれ得た。経過時間Ｔ２は、接着剤２の調製時にグリオキサールを添加してから、ロール貼合機から乾燥前の偏光板２ａ、２ｂ、２ｃが取り出されるまでの時間である。経過時間Ｔ２が、表３に記載の時間となるように接着剤１を保管して用いた。

[0124] （偏光板（偏光素子）の含水率の調整）

上記で得られた偏光板１ａ、１ｂ、１ｃ、２ａ、２ｂ、２ｃを温度２０℃で、相対湿度３０％、３５％、４０％、４５％、５０％又は５５％の条件で、７２時間保管した。保管６６時間、６９時間及び７２時間でカールフィッシャー法を用いて、含水率を測定した。何れの湿度条件でも、保管６６時間、６９時間、７２時間で含水率の値が変わらなかった。したがって、各偏光板の含水率は、本実験例で用いられる７２時間の保管環境の平衡含水率と同じになっているとみなすことができる。偏光板の含水率が、ある保管環境で平衡に達したときは、偏光板中の偏光素子の含水率も同様に、その保管環境で平衡に達したとみなすことができる。また、偏光板中の偏光素子の含水率が、ある保管環境で平衡に達したときは、偏光板の含水率も同様に、その保管環境で平衡に達したとみなすことができる。

[0125] （偏光板１ａ、１ｂ、１ｃ、２ａ、２ｂ、２ｃの含水率の調整）

偏光板１ａ、１ｂ、１ｃ、２ａ、２ｂ、２ｃの含水率が、温度２０℃相対湿度５５％の環境の平衡含水率となるように、温度２０℃で相対湿度５５％の条件で７２時間保管して、偏光板１ａ、１ｂ、１ｃ、２ａ、２ｂ、２ｃの含水率を調整した。

[0126] ＜耐水性評価（温水浸漬試験）＞

本実施例の耐水性試験は特開２００９－０２５７２８号公報［００６０］に記載の耐水性試験に準じて行った。

上記で作製した偏光板の片面にアクリル系粘着剤（リンテック株式会社製、品番：＃７）を形成し、さらに偏光板の吸収軸方向（延伸方向）を長辺として５０ｍｍ×２０ｍｍの大きさに短冊状に裁断し、長辺方向の寸法を正確に測定した。ここで、評価サンプルは、偏光素子に吸着されたヨウ素に起因

して、全面にわたって均一に特有の色を呈している。

このサンプルの一方の短辺側を、把持具で把持し、長手方向の８割ほどを６０℃の水槽に浸漬し、４時間保持した。その後、サンプルを水槽から取り出し、水分を拭き取った。温水の浸漬により偏光板の偏光素子は収縮する。この偏光素子の収縮の程度をサンプル短辺の中央における、サンプルの端（保護フィルムの端）から収縮した偏光素子の端までの距離を測定することにより、以下の基準で、３段階評価した。結果を表２、表３に示す。

サンプルの端から偏光素子の端までの距離が１ｍｍ以下のもの

：Ａ

サンプルの端から偏光素子の端までの距離が１ｍｍを超え３ｍｍ以下のもの：Ｂ

サンプルの端から偏光素子の端までの距離が３ｍｍより大きいもの

：Ｃ

[0127] [表2]

偏光板		接着剤	耐水性
種類	経過時間T1	種類	
偏光板1a	24時間	接着剤1	A
偏光板1b	72時間	接着剤1	B
偏光板1c	120時間	接着剤1	C

[0128] 接着剤に第１化合物（尿素）及び第２化合物（グリオキサール）を含む偏光板は、経過時間Ｔ１が１００時間以内であることにより耐水性に優れていることがかわる。

[0129] [表3]

偏光板		接着剤	耐水性
種類	経過時間T2	種類	
偏光板2a	72時間	接着剤2	A
偏光板2b	120時間	接着剤2	B
偏光板2c	240時間	接着剤2	C

[0130] 接着剤に第１化合物（尿素）、第２化合物（グリオキサール）、及び第３化合物（マレイン酸）を含む偏光板は、経過時間Ｔ２が２００時間以内であることにより耐水性に優れていることがわかる。また、表１及び表２に示す結果を対比すると、接着剤に、第１化合物（尿素）及び第２化合物（グリオキサール）に加えて、さらに第３化合物（マレイン酸）を含むことにより、耐水性に優れた偏光板を提供するために許容される経過時間を長くできることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] ポリビニルアルコール系樹脂層に二色性色素を吸着配向させた偏光素子と、前記偏光素子の少なくとも一方の面に接着剤層を介して積層された透明保護フィルムと、を有する偏光板の製造方法であって、

前記接着剤層を形成する接着剤を調製する接着剤調製工程と、

前記接着剤を前記偏光素子及び前記透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して前記偏光素子と前記透明保護フィルムとを貼合する貼合工程と、を有し、

前記接着剤調製工程は、

ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、

前記水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、

前記水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る第２添加工程と、を含み、

前記第１化合物は、尿素、尿素誘導体、チオ尿素、及びチオ尿素誘導体からなる群より選択される少なくとも１種であり、前記第２化合物はジアルデヒドであり、

前記貼合工程は、前記水溶液Ｂに前記第２化合物を添加してからの経過時間が１００時間以下となるように行う、偏光板の製造方法。

[請求項2] ポリビニルアルコール系樹脂層に二色性色素を吸着配向させた偏光素子と、前記偏光素子の少なくとも一方の面に接着剤層を介して積層された透明保護フィルムと、を有する偏光板の製造方法であって、

前記接着剤層を形成する接着剤を調製する接着剤調製工程と、

前記接着剤を前記偏光素子及び前記透明保護フィルムの少なくとも一方の表面に塗布して前記偏光素子と前記透明保護フィルムとを貼合する貼合工程と、を有し、

前記接着剤調製工程は、

ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶液Ａを得る準備工程と、

前記水溶液Ａに第１化合物を添加して水溶液Ｂを得る第１添加工程と、

前記水溶液Ｂに第２化合物を添加して接着剤を得る第２添加工程と、を含み、

前記第１添加工程及び前記第２添加工程の少なくとも一方で第３化合物も添加し、

前記第１化合物は、尿素、尿素誘導体、チオ尿素、及びチオ尿素誘導体からなる群より選択される少なくとも１種であり、前記第２化合物はジアルデヒドであり、前記第３化合物はジカルボン酸であり、

前記貼合工程は、前記水溶液Ｂに前記第２化合物を添加してからの経過時間が２００時間以下となるように行う、偏光板の製造方法。

[請求項3] 前記接着剤において、前記第１化合物の含有量が、前記ポリビニルアルコール系樹脂１００質量部に対して０．１質量部以上４００質量部以下である、請求項１または２に記載の偏光板の製造方法。

[請求項4] 前記接着剤において、前記第２化合物の含有量が、前記第１化合物１質量部に対して０．０３質量部以上２０質量部以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の偏光板の製造方法。

[請求項5] 前記ジアルデヒドはグリオキサールである、請求項１～４のいずれか１項に記載の偏光板の製造方法。

[請求項6] 前記接着剤において、前記第３化合物の含有量が、前記ポリビニルアルコール系樹脂１００質量部に対して０．０１質量部以上４００質量部以下である、請求項２に記載の偏光板の製造方法。

[請求項7] 前記接着剤層は、厚みが０．０１μｍ以上７μｍ以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載の偏光板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/022724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/30(2006.01)i; ***C09J 11/06***(2006.01)i; ***C09J 129/04***(2006.01)i
FI: G02B5/30; C09J129/04; C09J11/06

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; C09J11/06; C09J129/04; B32B1/00-43/00; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2020/250649 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 17 December 2020 (2020-12-17) paragraphs [0013]-[0015], [0044], [0051]-[0052], [0054]-[0055], [0070], [0073]-[0079], [0087], [0091]-[0097]	1-7
A	WO 2021/095541 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 20 May 2021 (2021-05-20) entire text	1-7
A	JP 2010-134448 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD) 17 June 2010 (2010-06-17) entire text	1-7
A	JP 3-64703 A (TORAY IND INC) 20 March 1991 (1991-03-20) entire text	1-7
A	JP 2003-315537 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 06 November 2003 (2003-11-06) entire text	1-7
P, A	WO 2022/075148 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 14 April 2022 (2022-04-14) entire text	1-7

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 August 2022	**23 August 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/022724

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2022/075146 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 14 April 2022 (2022-04-14) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/022724

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/250649 A1	17 December 2020	CN 113906321 A	
		KR 10-2022-0019757 A	
		TW 202108390 A	
		JP 2020-204641 A	
WO 2021/095541 A1	20 May 2021	CN 114746780 A	
		KR 10-2022-0103738 A	
		TW 202124146 A	
		JP 2021-81716 A	
JP 2010-134448 A	17 June 2010	(Family: none)	
JP 3-64703 A	20 March 1991	(Family: none)	
JP 2003-315537 A	06 November 2003	(Family: none)	
WO 2022/075148 A1	14 April 2022	JP 2022-60766 A	
WO 2022/075146 A1	14 April 2022	JP 2022-60763 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/022724

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02B 5/30(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 129/04(2006.01)i
FI: G02B5/30; C09J129/04; C09J11/06

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））

G02B5/30; C09J11/06; C09J129/04; B32B1/00-43/00; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/02

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	WO 2020/250649 A1 (住友化学株式会社) 17.12.2020 (2020-12-17) 段落[0013]-[0015],[0044],[0051]-[0052],[0054]-[0055],[0070],[0073]-[0079],[0087],[0091]-[0097]	1-7
A	WO 2021/095541 A1 (住友化学株式会社) 20.05.2021 (2021-05-20) 全文	1-7
A	JP 2010-134448 A (日本合成化学工業株式会社) 17.06.2010 (2010-06-17) 全文	1-7
A	JP 3-64703 A (東レ株式会社) 20.03.1991 (1991-03-20) 全文	1-7
A	JP 2003-315537 A (住友化学工業株式会社) 06.11.2003 (2003-11-06) 全文	1-7
P, A	WO 2022/075148 A1 (住友化学株式会社) 14.04.2022 (2022-04-14) 全文	1-7
P, A	WO 2022/075146 A1 (住友化学株式会社) 14.04.2022 (2022-04-14) 全文	1-7

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.08.2022	23.08.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
植野　孝郎 20 9209
電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/022724

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/250649 A1	17.12.2020	CN 113906321 A	
		KR 10-2022-0019757 A	
		TW 202108390 A	
		JP 2020-204641 A	
WO 2021/095541 A1	20.05.2021	CN 114746780 A	
		KR 10-2022-0103738 A	
		TW 202124146 A	
		JP 2021-81716 A	
JP 2010-134448 A	17.06.2010	（ファミリーなし）	
JP 3-64703 A	20.03.1991	（ファミリーなし）	
JP 2003-315537 A	06.11.2003	（ファミリーなし）	
WO 2022/075148 A1	14.04.2022	JP 2022-60766 A	
WO 2022/075146 A1	14.04.2022	JP 2022-60763 A	