



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201825580 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 16 日

---

(21)申請案號：106139166 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl. :            **C08L23/28 (2006.01)**                    **C08K5/103 (2006.01)**  
                           **G02B1/14 (2015.01)**                    **G02B1/12 (2006.01)**  
                           **G02B5/30 (2006.01)**

(30)優先權：2016/11/22        日本                                    2016-226920  
                   2017/10/18        日本                                    2017-201764

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)  
                   日本

(72)發明人：齊藤武士 SAITO, TAKESHI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無    申請專利範圍項數：7 項    圖式數：0        共 70 頁

---

(54)名稱

光學薄膜用硬化型樹脂組成物、光學薄膜及其製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種光學薄膜用硬化型樹脂組成物，其可用在至少包含聚乙烯醇系偏光件之光學薄膜用途上，而且即便在結露環境下或浸漬於水中這類嚴苛條件下仍可形成光學耐久性優異之硬化物層。一種光學薄膜用硬化型樹脂組成物，含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)。聚氯化烯烴(B)之氯含有率宜為 25~50 重量%，且活性能量線硬化性成分(A)與聚氯化烯烴(B)之重量比宜為 100:1~100:40。

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

光學薄膜用硬化型樹脂組成物、光學薄膜及其製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明是有關一種光學薄膜用硬化型樹脂組成物、以及於聚乙烯醇系偏光件之至少單面積層有光學薄膜用硬化型樹脂組成物的硬化物層之光學薄膜及其製造方法。該光學薄膜可形成液晶顯示裝置(LCD)、有機EL顯示裝置、CRT及PDP等影像顯示裝置。

### 【先前技術】

【0002】液晶顯示裝置於時鐘、行動電話、PDA、筆記型電腦、電腦用螢幕、DVD播放器及TV等用途上的市場正急速地擴張。液晶顯示裝置是經由液晶之切換(Switching)使偏光狀態可視化，基於其顯示原理會使用偏光件。特別是在TV等用途上，益趨追求高亮度、高對比、廣視角，而益趨追求偏光薄膜之高穿透率、高偏光度、高色再現性等。

【0003】作為偏光件，因具有高穿透率、高偏光度，故碘系偏光件最普遍廣為使用，其是例如令聚乙烯醇(以下亦簡稱「PVA」)吸附碘並延伸而成之結構。一般而言偏光薄膜是使用藉由所謂水系接著劑在偏光件兩面貼合透明保護薄膜而成之物，而該水系接著劑是將聚乙烯醇系材料溶於水而成者(下述專利文獻1)。透明保護薄膜是使用透濕

度高的三醋酸纖維素等。使用前述水系接著劑時(即所謂濕式積層)，在將偏光件與透明保護薄膜貼合後需要乾燥步驟。

**【0004】** 另一方面，已提出一種活性能量線硬化性接著劑，以取代前述水系接著劑。使用活性能量線硬化性接著劑製造偏光薄膜時，因不需乾燥步驟，故可提升偏光薄膜之生產性。例如，本發明人等已提出使用N-取代醯胺系單體作為硬化性成分的自由基聚合型之活性能量線硬化性接著劑(下述專利文獻2)。

**【0005】** 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2001-296427號公報

專利文獻2：日本專利特開2012-052000號公報

## **【發明內容】**

**【0006】** 發明概要

發明欲解決之課題

在關於譬如於60℃的溫水中浸漬6小時後評估有無脫色、剝落之耐水性試驗，使用專利文獻2所記載之活性能量線硬化性接著劑而形成的接著劑層完全可通過試驗。然而，近年來對於光學薄膜用接著劑逐漸要求更進一步提升耐水性為以下程度：可通過譬如於水中浸漬(飽和)後進行剝掀端部時評估有無剝落之更加嚴苛的耐水性試驗的程度。因此，包含專利文獻2所記載的活性能量線硬化性接著劑在內，就迄今已提出之光學薄膜用接著劑而言，其實

際情況是在耐水性這一點上仍有進一步改良的空間。

**【0007】** 如上所述，對於光學薄膜，市場期望有更高的光學耐久性，而期望有光學薄膜之光學耐久性，尤其是在85°C、85%RH等嚴苛加濕條件下光學特性的變化仍少之光學薄膜。目前就光學耐久性而言，與水系接著劑相較之下，活性能量線硬化性接著劑雖較為優異，但對於以往公知之活性能量線硬化性接著劑尚有進一步改善的空間。

**【0008】** 本發明是有鑑於上述實情研發而成者，目的在於提供一種光學薄膜用硬化型樹脂組成物，其可用在至少包含聚乙烯醇系偏光件之光學薄膜用途上，而且即便在結露環境下或浸漬於水中這類嚴苛條件下仍可形成光學耐久性優異之硬化物層。

**【0009】** 並且，本發明之目的還在於提供一種光學耐久性優異之光學薄膜，其於聚乙烯醇系偏光件之至少單面積層有該光學薄膜用硬化型樹脂組成物的硬化物層。

**【0010】** 用以解決課題之手段

本發明人等為解決上述課題，針對使接著劑層等硬化物層積層於聚乙烯醇系偏光件後，源自偏光件之碘化合物所造成之硬化物層的被染色性進行了研討。其結果，發現到藉由在硬化物層中添加特定成分，並將硬化物層直接積層於聚乙烯醇系偏光件上，便可解決上述課題。

**【0011】** 即，本發明是有關一種含活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)之光學薄膜用硬化型樹脂組成物。

【0012】上述光學薄膜用硬化型樹脂組成物中，前述聚氯化烯烴(B)之氯含有率宜為25~50重量%。

【0013】上述光學薄膜用硬化型樹脂組成物中，前述活性能量線硬化性成分(A)與聚氯化烯烴(B)之重量比宜為100:1~100:40。

【0014】此外，本發明還有關一種光學薄膜，其是於聚乙烯醇系偏光件之至少單面積層有一光學薄膜用硬化型樹脂組成物的硬化物層，且該光學薄膜用硬化型樹脂組成物含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)。

【0015】上述光學薄膜宜為於前述聚乙烯醇系偏光件之至少單面隔著前述硬化物層積層有透明保護薄膜者。

【0016】上述光學薄膜宜為於前述聚乙烯醇系偏光件之單面積層有前述硬化物層，且於另一面積層有透明保護薄膜者。

【0017】並且，本發明是有關一種光學薄膜之製造方法，該光學薄膜於聚乙烯醇系偏光件之至少單面具備一硬化物層，且該硬化物層是將光學薄膜用硬化型樹脂組成物硬化而得；該光學薄膜之製造方法之特徵在於：前述光學薄膜用硬化型樹脂組成物含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)；且該製造方法包含下述步驟：塗敷步驟，於前述聚乙烯醇系偏光件之至少單面直接塗敷前述光學薄膜用硬化型樹脂組成物；及硬化步驟，從前述聚乙烯醇系偏光件面側或前述光學薄膜用硬化型樹脂組成物之塗敷面側照射活性能量線，使前述光學薄膜用硬化型樹脂組

成物硬化。

### 【0018】發明效果

聚乙烯醇系偏光件一般是將聚乙烯醇以濕式或乾式作單軸延伸，並利用碘化合物進行染色及利用交聯劑進行交聯而製造。今構成硬化物層之硬化型樹脂組成物中含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)時，所得之硬化物層其源自聚乙烯醇系偏光件之碘化合物所造成之被染色性明顯降低，且其可作為抑制來自偏光件之碘化合物之游離及擴散的保護層而發揮功用。其結果，將本發明之硬化型樹脂組成物使用於至少具備聚乙烯醇系偏光件之光學薄膜用途上，尤其是使用於偏光薄膜用途時，光學薄膜，特別是偏光薄膜的光學耐久性明顯提升。

【0019】如前所述，本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物的硬化物層，其源自聚乙烯醇系偏光件之碘化合物所造成之被染色性明顯降低，且其作為聚乙烯醇系偏光件之保護層可有效發揮功用。因此，即便在不於聚乙烯醇系偏光件上積層透明保護薄膜的情況下，本發明之光學薄膜的光學耐久性仍優異。並且，本發明之光學薄膜中，即使在以前述硬化物層為接著劑層而積層透明保護薄膜的情況下，因接著劑層會作為保護層有效發揮功用，故不論透明保護薄膜之種類為何，光學薄膜之光學耐久性皆優異。

### 【實施方式】

#### 【0020】用以實施發明之形態

本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物含有活性能

量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)。

**【0021】** <活性能量線硬化性成分(A)>

可於本發明中使用的活性能量線硬化性成分(A)可大致區分為電子射線硬化性、紫外線硬化性及可見光線硬化性。並且，作為硬化形態，可區分為自由基聚合硬化型樹脂組成物與陽離子聚合性樹脂組成物。本發明中是將波長範圍在10nm~小於380nm之活性能量線標記為紫外線，且將波長範圍在380nm~800nm之活性能量線標記為可見光線。特別是，可於本發明中使用的活性能量線硬化性成分(A)是以利用380nm~450nm的可見光線之可見光線硬化性尤佳。

**【0022】** <1：自由基聚合硬化性化合物>

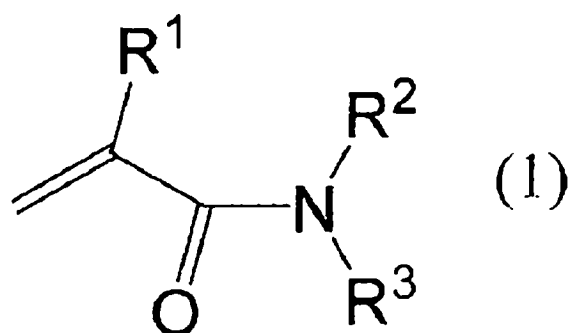
自由基聚合性化合物可舉如具有(甲基)丙烯醯基、乙烯基等含碳-碳雙鍵之自由基聚合性官能基的化合物。該等硬化性成分可使用單官能自由基聚合性化合物或雙官能以上之多官能自由基聚合性化合物中任一者。此外，上述自由基聚合性化合物可單獨使用1種或可將2種以上組合使用。作為該等自由基聚合性化合物，以譬如具有(甲基)丙烯醯基之化合物為合宜。另，本發明中，所謂(甲基)丙烯醯是指丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基，以下「(甲基)」同義。具有(甲基)丙烯醯基之化合物可舉例如具有(甲基)丙烯醯胺基之(甲基)丙烯醯胺衍生物、或具有(甲基)丙烯醯氧基之(甲基)丙烯酸酯。具有(甲基)丙烯醯基之化合物雖舉例如下，但其可為各種選擇而使用，並無特別限定。本發明

之活性能量線硬化型樹脂組成物中，自由基聚合性化合物之含量宜在10重量%以上。

**【0023】** <<單官能自由基聚合性化合物>>

作為單官能自由基聚合性化合物可舉例譬如下述通式(1)所示之化合物：

[化學式1]



(惟， $R^1$ 為氫原子或甲基， $R^2$ 及 $R^3$ 分別獨立為氫原子、烷基、羥烷基、烷氧基烷基或環狀醚基，且 $R^2$ 及 $R^3$ 亦可形成環狀雜環)。烷基、羥烷基及/或烷氧基烷基之烷部分之碳數並無特別限定，可舉例如1~4個者。此外， $R^2$ 及 $R^3$ 亦可形成之環狀雜環可舉例如N-丙烯醯基咪啉。

**【0024】** 作為通式(1)所示化合物之具體例，可舉例如N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-己基(甲基)丙烯醯胺等含N-烷基的(甲基)丙烯醯胺衍生物；N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基-N-丙烷基(甲基)丙烯醯胺等含N-羥烷基的(甲基)丙烯醯胺衍生物；N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-乙氧基甲基丙烯醯胺等含N-烷氧基的(甲

基)丙烯醯胺衍生物等。並且，作為含環狀醚基的(甲基)丙烯醯胺衍生物，可舉例(甲基)丙烯醯胺基的氮原子形成為雜環之含雜環的(甲基)丙烯醯胺衍生物，其可列舉譬如N-丙烯醯基咪啉、N-丙烯醯基哌啶、N-甲基丙烯醯基哌啶及N-丙烯醯基吡咯啶等。由反應性佳之點、可獲得高彈性率之硬化物之點及對偏光件之接著性優異之點來看，其等當中又可適宜使用N-羥乙基丙烯醯胺或N-丙烯醯基咪啉。

**【0025】** 由偏光件與硬化性樹脂層之接著性及耐水性提升，尤其是在透過接著劑層接著偏光件與透明保護薄膜時的接著性及耐水性提升，更進一步由聚合速度快而造成的生產性提升之觀點來看，硬化性樹脂組成物中，通式(1)所記載之化合物含量宜為1~50重量%，更宜為3~20重量%。特別是，若通式(1)所記載之化合物含量過多，硬化物之吸水率會變高而有耐水性惡化的情形。

**【0026】** 此外，本發明中所使用之硬化性樹脂組成物除通式(1)所示化合物之外，亦可含有其他的單官能自由基聚合性化合物作為硬化性成分。作為單官能自由基聚合性化合物可舉例如具有(甲基)丙烯醯氧基之各種(甲基)丙烯酸衍生物。具體而言，可舉例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、2-甲基-2-硝基丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸第三戊酯、3-戊基(甲基)丙烯酸酯、2,2-二甲基丁基(甲基)

丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、4-甲基-2-丙基戊基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸正十八烷酯等(甲基)丙烯酸(碳數1~20)烷基酯類。

【0027】又，前述(甲基)丙烯酸衍生物，可舉例如(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯等(甲基)丙烯酸環烷酯；(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸芳烷酯；(甲基)丙烯酸-2-異苸酯、(甲基)丙烯酸-2-降苸基甲酯、(甲基)丙烯酸-5-降苸烯-2-基-甲酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基-2-降苸基甲酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯等多環式(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基丁酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、烷基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等含烷氧基或苯氧基的(甲基)丙烯酸酯等等。在將本發明之樹脂組成物作為偏光薄膜之接著劑使用時，由對保護薄膜之密著性的觀點看來，宜含有(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、烷基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等含烷氧基或苯氧基的(甲基)丙烯酸酯。相對於樹脂組成物，其含量宜為1重量%~30重量%。

【0028】又，作為前述(甲基)丙烯酸衍生物，可舉如(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)

丙烯酸-4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸-8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸-10-羥基癸酯、(甲基)丙烯酸-12-羥基月桂酯等(甲基)丙烯酸羥基烷酯；丙烯酸[4(羥甲基)環己基]甲酯、環己烷二甲醇一(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基-3-苯氧基丙酯等含羥基的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羥基丁酯環氧丙基醚等含環氧基的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸十七氟癸酯、(甲基)丙烯酸-3-氯-2-羥基丙酯等含鹵素的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯等(甲基)丙烯酸烷基胺基烷酯；(甲基)丙烯酸-3-氧雜環丁烷基甲酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基-氧雜環丁烷基甲酯、(甲基)丙烯酸-3-乙基-氧雜環丁烷基甲酯、(甲基)丙烯酸-3-丁基-氧雜環丁烷基甲酯、(甲基)丙烯酸-3-己基-氧雜環丁烷基甲酯等含氧雜環丁烷基的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸丁內酯等具有雜環的(甲基)丙烯酸酯；及羥基三甲基乙酸新戊二醇(甲基)丙烯酸加成物、(甲基)丙烯酸對苯基苯酚酯等等。其中，2-羥-3-苯氧基丙基丙烯酸酯因與各種保護薄膜之接著性優異，故較佳。

【0029】又，單官能自由基聚合性化合物可列舉為：(甲基)丙烯酸、羧乙基丙烯酸酯、羧戊基丙烯酸酯、伊康酸、馬來酸、延胡索酸、巴豆酸、異巴豆酸等含有羧基之

單體。

【0030】又，作為單官能自由基聚合性化合物，可舉例如N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基- $\epsilon$ -己內醯胺、甲基乙烯基吡咯啉酮等內醯胺系乙烯基單體；乙烯基吡啶、乙烯基哌啉酮、乙烯基嘧啶、乙烯基哌嗪、乙烯基吡嗪、乙烯基吡咯、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑、乙烯基咪啉等具有含氮雜環之乙烯系單體等等。

【0031】若使樹脂組成物含有上述化合物中具有高極性之含羥基之(甲基)丙烯酸酯、含羧基之(甲基)丙烯酸酯或含磷酸基之(甲基)丙烯酸酯等，對各種基材之密著力便會提升。相對於樹脂組成物，含羧基之(甲基)丙烯酸酯的含量宜為1重量%~30重量%。其含量過多時，硬化物之吸水率會變高而有耐水性惡化的情形。相對於樹脂組成物，含羧基的(甲基)丙烯酸酯的含量宜為1重量%~20重量%。其含量過多時，偏光薄膜之光學耐久性會降低，故不佳。含磷酸基之(甲基)丙烯酸酯可舉例如2-(甲基)丙烯醯氧基乙基酸式磷酸酯；相對於樹脂組成物，其含量宜為0.1重量%~10重量%。含量過多時，偏光薄膜之光學耐久性會降低，故不佳。

【0032】又，單官能自由基聚合性化合物，可使用具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物。具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物是在末端或分子中具有(甲基)丙烯醯基等活性雙鍵基且具有活性亞甲基之化合物。舉例言之，活性亞甲基可列舉為：乙醯乙醯基、烷氧基丙二醯基或氰

基乙醯基等。且，前述活性亞甲基是以乙醯乙醯基為佳。具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物之具體例可舉如2-乙醯乙醯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙醯乙醯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙醯乙醯氧基-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯等乙醯乙醯氧基烷基(甲基)丙烯酸酯；2-乙氧基丙二醯基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-氰基乙醯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-(2-氰基乙醯氧基乙基)丙烯醯胺、N-(2-丙醯基乙醯氧基丁基)丙烯醯胺、N-(4-乙醯乙醯氧基甲基苄基)丙烯醯胺、N-(2-乙醯乙醯基胺基乙基)丙烯醯胺等。而，具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物是以乙醯乙醯氧基烷基(甲基)丙烯酸酯為佳。

**【0033】** <<多官能自由基聚合性化合物>>

又，作為雙官能以上的多官能自由基聚合性化合物，可舉例如多官能(甲基)丙烯醯胺衍生物之N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A環氧乙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A環氧丙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二環氧丙基醚二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯、二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇

四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、EO改質二甘油四(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸與多元醇的酯化物、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙氧基)苯基]芴。作為具體例，是以ARONIX M-220(東亞合成公司製)、LIGHT-ACRYLATE 1,9ND-A(共榮社化學公司製)、LIGHT-ACRYLATE DGE-4A(共榮社化學公司製)、LIGHT-ACRYLATE DCP-A(共榮社化學公司製)、SR-531(Sartomer公司製)、CD-536(Sartomer公司製)等為佳。此外，因應需要，可舉例如各種環氧基(甲基)丙烯酸酯、胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯或各種(甲基)丙烯酸酯系單體等。另，多官能(甲基)丙烯酸醯胺衍生物除聚合速度快且生產性優異之外，在將樹脂組成物作成硬化物時之交聯性優異，故宜含於硬化性樹脂組成物中。

**【0034】** 從兼顧與偏光件和各種透明保護薄膜之接著性、以及在嚴酷環境下之光學耐久性的觀點而言，自由基聚合性化合物是以併用單官能自由基聚合性化合物及多官能自由基聚合性化合物為佳。另，單官能自由基聚合性化合物之液體黏度相對較低，使之含有於樹脂組成物中，便能降低樹脂組成物的液體黏度。此外，單官能自由基聚合性化合物具有能表現各種機能之官能基的情況較多，使之含有於樹脂組成物中，便能使樹脂組成物及/或樹脂組成物之硬化物表現各種機能。多官能自由基聚合性化合物因能使樹脂組成物之硬化物產生3維交聯，故宜使之含有於

樹脂組成物中。單官能自由基聚合性化合物與多官能自由基聚合性化合物之比，是宜相對於100重量份之單官能自由基聚合性化合物，以10重量份至1000重量份之範圍混合多官能自由基聚合性化合物。

**【0035】 <2：陽離子聚合硬化性樹脂組成物>**

作為在陽離子聚合硬化性樹脂組成物中所使用的陽離子聚合性化合物，可分類為在分子內具有1個陽離子聚合性官能基的單官能陽離子聚合性化合物、及在分子內具有2個以上陽離子聚合性官能基的多官能陽離子聚合性化合物。單官能陽離子聚合性化合物之液體黏度相對較低，使之含有於樹脂組成物中，便能降低樹脂組成物的液體黏度。又，單官能陽離子聚合性化合物具有能表現各種機能之官能基的情況較多，使之含有於樹脂組成物中，便能使樹脂組成物及/或樹脂組成物之硬化物表現各種機能。多官能陽離子聚合性化合物因能使樹脂組成物之硬化物產生3維交聯，故宜使之含有於樹脂組成物中。單官能陽離子聚合性化合物與多官能陽離子聚合性化合物之比，是宜相對於100重量份之單官能陽離子聚合性化合物，以10重量份至1000重量份之範圍混合多官能陽離子聚合性化合物。作為陽離子聚合性官能基，可舉例如環氧基和氧雜環丁烷基、乙烯基醚基。作為具環氧基之化合物，可舉出脂肪族環氧化合物、脂環式環氧化合物、芳香族環氧化合物，本發明之陽離子聚合硬化性樹脂組成物以含有脂環式環氧化合物尤佳，因其硬化性和接著性優異。作為脂環式環氧化

合物，可舉如3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯的己內酯改質物、三甲基己內酯改質物或戊內酯改質物等，具體而言，可舉出CELLOXIDE 2021、CELLOXIDE 2021A、CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085(以上，DAICEL化學工業(股)製)、Cyacure UVR-6105、Cyacure UVR-6107、Cyacure 30、R-6110(以上，DOW CHEMICAL日本(股)製)等。具氧雜環丁烷基之化合物有改善本發明之陽離子聚合硬化性樹脂組成物之硬化性、降低該組成物之液體黏度等效果，故宜含有該化合物。作為具有氧雜環丁烷基之化合物，可舉如3-乙基-3-羥甲基氧雜環丁烷、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲氧基甲基]苯、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧雜環丁烷、二[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲基]醚、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧雜環丁烷、苯酚酚醛清漆氧雜環丁烷等、及市售之ARON OXETANE OXT-101、ARON OXETANE OXT-121、ARON OXETANE OXT-211、ARON OXETANE OXT-221、ARON OXETANE OXT-212(以上，東亞合成公司製)等。具乙烯基醚基之化合物有改善本發明之陽離子聚合硬化性樹脂組成物之硬化性、降低該組成物之液體黏度等效果，故宜含有該化合物。作為具乙烯基醚基之化合物，可舉如2-羥乙基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、4-羥丁基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、環己烷二甲

醇二乙烯基醚、環己烷二甲醇單乙烯基醚、三環癸烷乙烯基醚、環己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、新戊四醇型四乙烯基醚等。

【0036】本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物除了含有活性能量線硬化性成分(A)，也含有聚氯化烯烴(B)。

【0037】〈聚氯化烯烴(B)〉

因用於光學薄膜用途，故本發明之硬化型樹脂組成物在光學上必須是透明的，作為聚烯烴系樹脂，選擇可溶於活性能量線硬化性成分(A)且不會產生層分離或沉澱之聚氯化烯烴(B)是非常重要的。未施以氯化之聚烯烴對於藉由活性能量線的照射而硬化之化合物(A)的溶解性明顯較低，故不佳。

【0038】本發明中所使用之聚氯化烯烴(B)可舉例如氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、丙烯酸改質或胺甲酸酯改質聚氯化烯烴(B)等。

【0039】聚氯化烯烴(B)中的氯含有率宜為25~50重量%，更宜為30~45重量%。若低於25重量%，其對於藉由活性能量線的照射而硬化之化合物(A)的溶解性降低，而有變得難以形成在光學上是透明的組成物的情形。若超過50重量%，在作成偏光薄膜時的嚴酷加濕條件下之光學特性的變化變大，而有變得無法獲得本發明效果的情形。聚氯化烯烴(B)中的氯含量可依據JIS-K7229進行測量。更具體地說，可用譬如「氧燒瓶燃燒法」進行測定，前述氧燒

瓶燃燒法是在氧氣體環境下使含氯樹脂燃燒，並以水吸收所產生之氣體氯後，藉由滴定而定量。

【0040】又，聚氯化烯烴(B)之重量平均分子量以3,000~100,000為佳，以5,000~80,000更佳，而以使用10,000~20,000之範圍者最佳。若聚氯化烯烴(B)之分子量過低，在作成活性能量線硬化型樹脂組成物之硬化物時會有耐水性未充分提升的情形。此外，若分子量過高，則對於藉由活性能量線的照射而硬化之化合物(A)的溶解性明顯降低，而有變得難以形成在光學上是透明的組成物的情形。

【0041】就聚氯化烯烴(B)而言，可入手之市售品可舉例如SUPERCHLON系列(日本製紙化學公司製)、HARDLEN系列(東洋紡公司製)、ELASLEN系列(昭和電工公司製)等。

【0042】可入手之市售品之中，更宜使用SUPERCHLON系列(日本製紙化學公司製)之「SUPERCHLON 814HS」、「SUPERCHLON 390S」、「SUPERCHLON 3228S」、「SUPERCHLON 803MW」、「SUPERCHLON 803L」、「SUPERCHLON B」、HARDLEN系列(東洋紡公司製)之「HARDLEN 16-LP」、「HARDLEN 15-LP」、「HARDLEN CY-9124P」、ELASLEN系列(昭和電工公司製)之「ELASLEN 404B」、「ELASLEN 402B」、「ELASLEN 401A」等，尤其「SUPERCHLON 814HS」因對於藉由活性能量線的照射

而硬化之化合物(A)的溶解性優異，且在作成偏光薄膜時的嚴酷加濕條件下光學特性之穩定性平衡優異，而更可適當使用。

**【0043】** 本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物中，藉由活性能量線的照射而硬化之化合物(A)與聚氯化烯烴(B)之重量比宜為100:1~100:40。聚氯化烯烴(B)之重量比過少時，會有本發明之效果即嚴酷加濕條件下之光學特性的變化變大的情形。另一方面，聚氯化烯烴(B)之重量比過多時，其與藉由活性能量線的照射而硬化之化合物(A)的相溶性降低，而有無法形成在光學上是透明的活性能量線硬化型樹脂組成物的情形。而，藉由活性能量線的照射而硬化之化合物(A)與聚氯化烯烴(B)之重量比較宜為100:3~100:30，且最宜為100:5~100:15。

**【0044】** <自由基聚合硬化性樹脂組成物之態樣>

本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物亦可說是活性能量線硬化性樹脂組成物。活性能量線硬化性樹脂組成物在將電子射線等用作活性能量線時，該活性能量線硬化性樹脂組成物不一定要含有光聚合起始劑，而在將紫外線或可見光線用作活性能量線時，則宜含有光聚合起始劑。

**【0045】** <<光聚合起始劑>>

在使用自由基聚合性化合物時，光聚合起始劑可依照活性能量線來作適當選擇。在藉由紫外線或可見光線使其硬化時，是使用紫外線或可見光線開裂之光聚合起始劑。作為前述光聚合起始劑，可舉例如二苯乙二酮、二苯基酮、

苯甲醯苯甲酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯基酮等二苯基酮系化合物；4-(2-羥基乙氧基)苯基(2-羥基-2-丙基)酮、 $\alpha$ -羥基- $\alpha, \alpha'$ -二甲基苯乙酮、2-甲基-2-羥基苯丙酮、 $\alpha$ -羥基環己基苯基酮等芳香族酮化合物；甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)-苯基]-2-咪啉丙烷-1等的苯乙酮系化合物；苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚、苯偶姻丁基醚、茴香偶姻甲基醚等的苯偶姻醚系化合物；苄基二甲縮酮等芳香族縮酮系化合物；2-萘磺醯氯等芳香族磺醯氯系化合物；1-苯酮-1,1-丙二酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟等的光活性肟系化合物；9-氧硫吡啶(thioxanthone)、2-氯-9-氧硫吡啶、2-甲基-9-氧硫吡啶、2,4-二甲基-9-氧硫吡啶、異丙基-9-氧硫吡啶、2,4-二氯-9-氧硫吡啶、2,4-二乙基-9-氧硫吡啶、2,4-二異丙基-9-氧硫吡啶、十二基-9-氧硫吡啶等的9-氧硫吡啶系化合物；樟腦醯；鹵化酮；醯基氧化磷；醯基磷酸酯等。

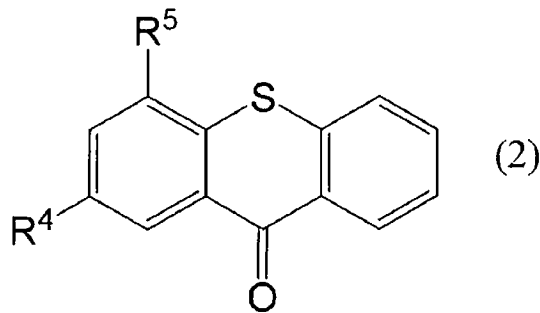
【0046】相對於硬化性樹脂組成物之總量，前述光聚合起始劑之摻混量是在20重量%以下。光聚合起始劑之摻混量宜為0.01~20重量%，且更宜為0.05~10重量%，進而為0.1~5重量%。

【0047】又，在將本發明中使用之硬化性樹脂組成物作成含有自由基聚合性化合物作為硬化性成分之可見光線硬化性來使用時，尤宜使用對380nm以上的光有高感度之光聚合起始劑。對380nm以上的光有高感度之光聚合起始

劑將於後詳述。

【0048】前述光聚合起始劑宜單獨使用下述通式(2)所示化合物，或者併用通式(2)所示化合物與後述對380nm以上的光有高感度之光聚合起始劑：

[化學式2]



(式中， $R^4$ 及 $R^5$ 表示-H、 $-CH_2CH_3$ 、 $-iPr$ 或Cl，且 $R^4$ 及 $R^5$ 可相同或相異)。在使用有通式(2)所示化合物時，接著性優於單獨使用對380nm以上的光有高感度之光聚合起始劑的情形。通式(2)所示化合物當中，以 $R^4$ 及 $R^5$ 為 $-CH_2CH_3$ 時之二乙基9-氧硫吡嗪尤佳。硬化性樹脂組成物中，相對於硬化性樹脂組成物之總量，通式(4)所示化合物之組成比率以0.1~5重量%為佳，以0.5~4重量%較佳，而0.9~3重量%更佳。

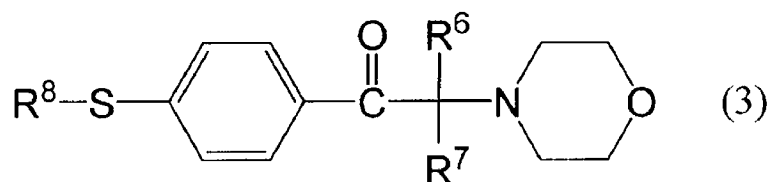
【0049】又，宜因應需要而添加聚合起始助劑。作為聚合起始助劑可舉例如三乙胺、二乙胺、N-甲基二乙醇胺、乙醇胺、4-二甲胺苯甲酸、4-二甲胺苯甲酸甲酯、4-二甲胺苯甲酸乙酯、4-二甲胺苯甲酸異戊酯等，尤宜為4-二甲胺苯甲酸乙酯。使用聚合起始助劑時，其添加量相對於硬化性樹脂組成物之總量，一般為0~5重量%，並以0~4

重量%為佳，0~3重量%為最佳。

【0050】又，可因應需要而併用周知之光聚合起始劑。具有UV吸收能的透明保護薄膜不會穿透380nm以下的光線，因此光聚合起始劑宜使用對380nm以上的光線有高感度之光聚合起始劑。具體而言，可舉例如2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-咪啉丙-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉苯基)-丁-1-酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、雙( $\eta$  5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦等。

【0051】特別是，光聚合起始劑除了通式(2)之光聚合起始劑之外，還宜使用下述通式(3)所示化合物：

[化學式3]



(式中， $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 表示-H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{iPr}$ 或Cl，且 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 可相同或相異)。作為通式(3)所示化合物，可適當使用亦屬市售品的2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-咪啉丙-1-酮(商品名：IRGACURE907，製造商：BASF)。除此之外，2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉苯基)-丁-1-酮(商品名：IRGACURE369，製造商：BASF)、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-

丁酮(商品名：IRGACURE379，製造商：BASF)由於感度高，因此較為理想。

**【0052】** < 具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物、以及具有奪氫作用之自由基聚合起始劑 >

上述活性能量線硬化性樹脂組成物中，當使用具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物作為自由基聚合性化合物時，宜與具有奪氫作用之自由基聚合起始劑組合使用。藉由前述結構，則特別是即便剛從高濕度環境或水中取出(非乾燥狀態)，偏光薄膜所具有的接著劑層之接著性仍有顯著提升。該理由並未究明，但可推測為以下原因。即，具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物一邊與構成接著劑層之其他自由基聚合性化合物一起聚合，一邊被納入接著劑層中基礎聚合物的主鏈及/或支鏈，而形成接著劑層。於前述聚合過程中，一旦存在具奪氫作用之自由基聚合起始劑，就會一邊形成構成接著劑層之基礎聚合物，一邊從具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物奪氫，而在亞甲基產生自由基。於是，產生自由基之亞甲基會與PVA等偏光件之羥基反應，而在接著劑層與偏光件之間形成共價鍵。就其結果可推知特別是即便在非乾燥狀態下，偏光薄膜所具有之接著劑層之接著性仍會明顯提升。

**【0053】** 於本發明中，具有奪氫作用之自由基聚合起始劑可舉例如9-氧硫吡嗪系自由基聚合起始劑、二苯基酮系自由基聚合起始劑等。前述自由基聚合起始劑是以9-氧硫吡嗪系自由基聚合起始劑為佳。作為9-氧硫吡嗪系自由

基聚合起始劑，可舉例如上述通式(2)所示化合物。通式(2)所示化合物之具體例可舉出9-氧硫吡啶系、二甲基-9-氧硫吡啶系、二乙基-9-氧硫吡啶、異丙基-9-氧硫吡啶系、氯-9-氧硫吡啶系等。通式(2)所示化合物當中，以R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>為-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>時之二乙基-9-氧硫吡啶尤佳。

**【0054】** 上述活性能量線硬化性樹脂組成物中，在含有具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物、與具有奪氫作用之自由基聚合起始劑的情況下，將硬化性成分之總量設為100重量%時，宜含有1~50重量%之前述具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物，且宜相對於硬化性樹脂組成物之總量，含有0.1~10重量%之自由基聚合起始劑。

**【0055】** 如上述，於本發明中，在具有奪氫作用之自由基聚合起始劑存在下，於具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物之亞甲基產生自由基，而前述亞甲基與PVA等偏光件之羥基反應形成共價鍵。因此，為了在具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物之亞甲基產生自由基，並充分形成前述共價鍵，在將硬化性成分之總量設為100重量%時，具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物以含有1~50重量%為佳，進而以含有3~30重量%較佳。為使耐水性充份提升並增進非乾燥狀態下之接著性，具有活性亞甲基之自由基聚合性化合物宜設為1重量%以上。另一方面，若超過50重量%，就會出現接著劑層硬化不良的情況。此外，相對於硬化性樹脂組成物之總量，具有奪氫作用之自由基聚合起始劑是以含有0.1~10重量%為佳，更以含有0.3~9重

量%較佳。為使奪氫反應充分地進行，宜使用0.1重量%以上的自由基聚合起始劑。另一方面，若超過10重量%，就會有未完全溶解於組成物中的情況。

#### 【0056】 <光陽離子聚合起始劑>

陽離子聚合硬化性樹脂組成物含有選自於以上所說明之具環氧基的化合物、具氧雜環丁烷基的化合物、具乙烯基醚基的化合物中之至少1種化合物以作為硬化性成分，其等任一種均可經由陽離子聚合而硬化，所以可摻混光陽離子聚合起始劑。該光陽離子聚合起始劑藉由可見光線、紫外線、X射線、電子射線等活性能量線之照射，產生陽離子種或路易士酸，引發環氧基與氧雜環丁烷基的聚合反應。光陽離子聚合起始劑可使用光酸產生劑及光鹼產生劑，且適合使用後述之光酸產生劑。又，本發明所使用之硬化性樹脂組成物要採用可見光線硬化性者時，宜使用特別對380nm以上的光具有高感度之光陽離子聚合起始劑，但光陽離子聚合起始劑一般而言是在300nm附近或比其更短的波長區域顯示極大吸收值的化合物，所以可藉由摻混對較其長之波長區域(具體而言為比380nm更長的波長)的光顯示極大吸收值之光敏化劑，來感應在其附近波長的光，而促進源自光陽離子聚合起始劑之陽離子種或酸的產生。作為光敏化劑，可舉例如蔥化合物、芘化合物、羰基化合物、有機硫化合物、過硫化物、氧化還原系化合物、偶氮及重氮化合物、鹵素化合物及光還原性色素等，其等亦可將2種類以上混合使用。尤其蔥化合物因光敏化效果

優異而甚為理想，具體而言，可舉如 ANTHRACURE UVS-1331、ANTHRACURE UVS-1221(川崎化成公司製)。光敏化劑的含量以0.1重量%~5重量%為佳，0.5重量%~3重量%較佳。

**【0057】** <其他成分>

本發明中使用之硬化性樹脂組成物宜含有下述成分。

**【0058】** <丙烯酸系寡聚物>

本發明中使用之活性能量線硬化性樹脂組成物，除了前述自由基聚合性化合物之硬化性成分之外，還可含有(甲基)丙烯酸單體聚合而成之丙烯酸系寡聚物。藉由活性能量線硬化性樹脂組成物含有成分，可在對該組成物照射活性能量線使其硬化時降低硬化收縮，而可降低與接著劑、偏光件及透明保護薄膜等被黏著體之界面應力。其結果，可抑制接著劑層與被黏著體的接著性低減。為能充分抑制硬化物層(接著劑層)的硬化收縮，相對於硬化性樹脂組成物之總量，丙烯酸系寡聚物的含量以20重量%以下為佳，15重量%以下較佳。若硬化性樹脂組成物中丙烯酸系寡聚物的含量過多，在對該組成物照射活性能量線時的反應速度會急遽降低，而有硬化不良的情況。另一方面，相對於硬化性樹脂組成物之總量，丙烯酸系寡聚物以含有3重量%以上為佳，含有5重量%以上較佳。

**【0059】** 考慮到塗敷時的作業性和均勻性時，活性能量線硬化性樹脂組成物是以低黏度為佳，所以(甲基)丙烯酸單體聚合而成之丙烯酸系寡聚物亦以低黏度為佳。作為

低黏度並可防止接著劑層硬化收縮的丙烯酸系寡聚物，以重量平均分子量(Mw)在15000以下者為佳，而10000以下更佳，5000以下尤佳。另一方面，為能充分抑制硬化物層(接著劑層)之硬化收縮，丙烯酸系寡聚物之重量平均分子量(Mw)是在500以上為佳，1000以上更佳，1500以上尤佳。作為構成丙烯酸系寡聚物之(甲基)丙烯酸單體，具體而言，可舉例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-硝基丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸S-丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸第三戊酯、(甲基)丙烯酸-3-戊酯、(甲基)丙烯酸-2,2-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸-4-甲基-2-丙基戊酯、N-十八基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸(碳數1~20)烷酯類；以及例如(甲基)丙烯酸環烷酯(例如，(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯等)、(甲基)丙烯酸芳烷酯(例如，(甲基)丙烯酸苄酯等)、多環式(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸-2-異茨酯、(甲基)丙烯酸-2-降茨基甲酯、(甲基)丙烯酸-5-降茨烯-2-基-甲酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基-2-降茨基甲酯等)、含羥基的(甲基)丙烯酸酯類(例如(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥丙酯、2,3-二羥丙基甲基-丁基(甲基)丙烯酸酯等)、含烷氧基或苯氧基的(甲基)丙烯酸酯類((甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-

乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧乙酯等)、含環氧基的(甲基)丙烯酸酯類(例如,(甲基)丙烯酸環氧丙酯等)、含鹵素的(甲基)丙烯酸酯類(例如(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸十七氟癸酯等)、(甲基)丙烯酸烷基胺基烷酯(例如二甲基胺基乙(甲基)丙烯酸酯等)等。該等(甲基)丙烯酸酯可單獨使用或將2種以上併用。作為丙烯酸系寡聚物之具體例,可舉出東亞合成公司製「ARUFON」、綜研化學公司製「ACTFLOW」、BASF JAPAN公司製「JONCRYL」等。

#### 【0060】<光酸產生劑>

上述活性能量線硬化性樹脂組成物中,可含有光酸產生劑。上述活性能量線硬化性樹脂組成物中含有光酸產生劑時,相較於不含光酸產生劑之情況,可躍進地提升接著劑層之耐水性及耐久性。光酸產生劑可以下述通式(4)來表示。

#### 【0061】通式(4)

[化學式4]



(惟， $L^+$ 表示任意的鎊陽離子；又， $X^-$ 表示選自於由 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 $BiCl_5^-$ 、 $SnCl_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、二硫胺甲酸鹽陰離子、 $SCN^-$ 所構成群組中的相對陰離子)。

【0062】接著，說明通式(4)中的相對陰離子 $X^-$ 。

【0063】通式(4)中的相對陰離子 $X^-$ 原理上並無特別限制，而以非親核性陰離子為佳。當相對陰離子 $X^-$ 為非親核性陰離子時，因不易使共存於分子內的陽離子或所併用之各種材料之親核反應發生，結果便能提升通式(4)所示光酸產生劑本身或使用有其之組成物的歷時穩定性。在此所謂的非親核性陰離子是指引發親核反應的能力較低之陰離子。作為上述陰離子，可舉例如 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 $BiCl_5^-$ 、 $SnCl_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、二硫胺甲酸鹽陰離子、 $SCN^-$ 等。

【0064】作為本發明之光酸產生劑之理想具體例，具體而言可舉例如「Cyracure-UVI-6992」、  
「Cyracure-UVI-6974」(以上為日本陶氏化學(Dow Chemical)股份有限公司製)、  
「ADEKA OPTOMER SP150」、  
「ADEKA OPTOMER SP152」、  
「ADEKA OPTOMER SP170」、  
「ADEKA OPTOMER SP172」(以上為艾迪科(ADEKA)股份有限公司製)、  
「IRGACURE250」(汽巴精化(Ciba Specialty

Chemicals)公司製)、「CI-5102」、「CI-2855」(以上為日本曹達公司製)、「SANEIDO SI-60L」、「SANEIDO SI-80L」、「SANEIDO SI-100L」、「SANEIDO SI-110L」、「SANEIDO SI-180L」(以上為三新化學公司製)、「CPI-100P」、「CPI-100A」(以上為三亞普羅(SAN-APRO)股份有限公司製)、「WPI-069」、「WPI-113」、「WPI-116」、「WPI-041」、「WPI-044」、「WPI-054」、「WPI-055」、「WPAG-281」、「WPAG-567」、「WPAG-596」(以上為和光純藥公司製)。

【0065】相對於硬化性樹脂組成物之總量，光酸產生劑之含量為10重量%以下，且以0.01~10重量%為佳，0.05~5重量%更佳，0.1~3重量%尤佳。

【0066】<光鹼產生劑>

光鹼產生劑是一可藉由紫外線或可見光線等光照射而使分子結構產生變化或分子開裂，作為自由基聚合性化合物或環氧樹脂的聚合反應之觸媒來發揮功能，生成1種以上鹼性物質之化合物。鹼性物質為譬如2級胺或3級胺。作為光鹼產生劑，可舉例如上述 $\alpha$ -胺苯乙酮化合物、上述脞酯化合物；或具有醯氧基亞胺基，N-甲醯基化芳香族胺基、N-醯基化芳香族胺基、硝基苄基胺甲酸酯基、烷氧基苄基胺甲酸酯基等取代基的化合物。其中又以脞酯化合物較佳。

【0067】具有醯氧基亞胺基之化合物可舉出譬如

O,O' -琥珀酸二苯乙酮肟、O,O' -琥珀酸二萘乙酮肟、二苯甲酮肟丙烯酸酯-苯乙烯共聚物。

【0068】作為具有N-甲醯基化芳香族胺基、N-醯基化芳香族胺基之化合物，可舉例如二-N-(對甲醯胺基)二苯基甲烷、二-N(對乙醯胺基)二苯基甲烷、二-N-(對苯甲醯胺)二苯基甲烷、4-甲醯胺基二苯乙烯、4-乙醯胺基二苯乙烯、2,4-二甲醯胺基二苯乙烯、1-甲醯胺基萘、1-乙醯胺基萘、1,5-二甲醯胺基萘、1-甲醯胺基蔥、1,4-二甲醯胺基蔥、1-乙醯胺基蔥、1,4-二甲醯胺基蔥醌、1,5-二甲醯胺基蔥醌、3,3' -二甲基-4,4' -二甲醯胺基聯苯、4,4' -二甲醯胺基二苯基酮。

【0069】作為具有硝基苄基胺甲酸酯基、烷氧基苄基胺甲酸酯基之化合物，可舉例如雙{(2-硝基苄基)氧基}羰基}二胺基二苯基甲烷、2,4-二{(2-硝基苄基)氧基}二苯乙烯、雙{(2-硝基苄基氧基)羰基}己烷-1,6-二胺及m-二甲苯胺{(2-硝基-4-氯苄基)氧基}醯胺}。

【0070】光鹼產生劑宜為肟酯化合物及 $\alpha$ -胺苯乙酮化合物之至少任1種，更宜為肟酯化合物。作為 $\alpha$ -胺苯乙酮化合物，尤其以具有2個以上的氮原子者為佳。

【0071】作為其他的光鹼產生劑，亦可使用WPBG-018(商品名：9-anthrylmethyl N,N'-diethylcarbamate)，WPBG-027(商品名：(E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine)，WPBG-082(商品名：

guanidinium 2-(3-benzoylphenyl)propionate) ,  
WPBG-140( 商 品 名 : 1-(anthraquinon-2-yl)ethyl  
imidazolecarboxylate)等光鹼產生劑。

**【0072】** <含烷氧基或環氧基之任一者之化合物>

對於上述活性能量線硬化性樹脂組成物，可於活性能量線硬化性樹脂組成物中併用光酸產生劑與含烷氧基或環氧基之任一者之化合物。

**【0073】** (具有環氧基之化合物及高分子)

使用分子內具有1個以上環氧基之化合物或分子內具有2個以上環氧基之高分子(環氧樹脂)時，亦可併用分子內具有2個以上與環氧基有反應性之官能基的化合物。此處所謂與環氧基有反應性之官能基，可舉如羧基、酚性羥基、巰基、1級或2級芳香族胺基等。考慮到3維硬化性，該等官能基是以在一分子中具有2個以上尤佳。

**【0074】** 作為在分子內具有1個以上的環氧基之高分子，可舉例如環氧樹脂，由雙酚A與表氯醇所衍生之雙酚A型環氧樹脂、由雙酚F與表氯醇所衍生之雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚F酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、二苯基醚型環氧樹脂、氫醌型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萸型環氧樹脂、3官能型環氧樹脂、4官能型環氧樹脂等多官能型環氧樹脂、環氧丙基酯型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂、海因(hydantoin)型環氧樹脂、異三聚氰酸酯型

環氧樹脂、脂肪族鏈狀環氧樹脂等，該等環氧樹脂亦可被鹵素化，亦可被氫化。市售的環氧樹脂製品，可舉例如 Japan Epoxy Resins 股份公司製的 JERCoat 828、1001、801N、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、DIC 股份公司製的 Epiclon830、EXA835LV、HP4032D、HP820、股份公司 ADEKA 製的 EP4100 系列、EP4000 系列、EPU 系列、DAICEL 化學股份公司製的 CELLOXIDE 系列(2021、2021P、2083、2085、3000 等)、EPOLEAD 系列、EHPE 系列、新日鐵化學公司製的 YD 系列、YDF 系列、YDCN 系列、YDB 系列、苯氧基樹脂(為由雙酚類及表氯醇所合成之聚羥基聚醚並在兩末端具有環氧基；YP 系列等)、NAGASE CHEMTEX 公司製的 DENACOL 系列、共榮社化學公司製的 Epolite 系列等，惟不限於此。該等環氧基樹脂亦可併用 2 種以上。

**【0075】(具有烷氧基之化合物及高分子)**

作為分子內具有烷氧基之化合物，只要是分子內具有 1 個以上之烷氧基者就無特別限制，可使用周知之物。此種化合物，可舉如三聚氰胺化合物、胺基樹脂、矽烷偶合劑等作為代表。

**【0076】**相對於硬化性樹脂組成物之總量，含烷氧基與環氧基中任一者之化合物之摻混量通常為 30 重量% 以下，組成物中化合物的含量若過多，接著性就會降低，對於落下試驗之耐衝擊性會有惡化的狀況。組成物中化合物的含量是以 20 重量% 以下較佳。另一方面，從耐水性之觀

點來看，組成物中，化合物宜含有2重量%以上，而含有5重量%以上較佳。

**【0077】** <矽烷偶合劑>

在本發明中使用之硬化性樹脂組成物是活性能量線硬化性硬化性的情形下，矽烷偶合劑宜使用活性能量線硬化性的化合物，但即便不是活性能量線硬化性，亦能夠賦予同樣的耐水性。

**【0078】** 矽烷偶合劑的具體例方面，作為活性能量線硬化性的化合物可舉如乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等。

**【0079】** 適宜的是3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。

**【0080】** 不屬於活性能量線硬化性之矽烷偶合劑的具體例方面，則以具有胺基之矽烷偶合劑(D1)為佳。具有胺基之矽烷偶合劑(D1)的具體例，可舉如 $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基三異丙氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基甲基二

乙氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基甲基二乙氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基三異丙氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-(2-胺乙基)胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(6-胺己基)胺丙基三甲氧基矽烷、3-(N-乙胺基)-2-甲基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -脲丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -脲丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、N-苄基- $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、N-乙烯基苄基- $\gamma$ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-環己基胺甲基三乙氧基矽烷、N-環己基胺甲基二乙氧基甲基矽烷、N-苯基胺甲基三甲氧基矽烷、(2-胺乙基)胺甲基三甲氧基矽烷、N,N'-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺等含胺基的矽烷類；N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺等酮亞胺(ketimine)型矽烷類。

【0081】具有胺基之矽烷偶合劑(D1)可僅使用1種，亦可將多種組合使用。其等之中，為了確保良好的接著性，係以 $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -(2-胺乙基)胺丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺為佳。

【0082】相對於硬化性樹脂組成物之總量，矽烷偶合劑之摻混量以0.01~20重量%之範圍為佳，0.05~15重量%較佳，0.1~10重量%更佳。因為摻混量超過20重量%時，

硬化性樹脂組成物之儲存穩定性會惡化，而低於0.1重量%時則會無法充分發揮接著耐水性之效果。

【0083】上述以外非屬活性能量線硬化性的矽烷偶合劑之具體例，可舉如3-脲丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-巰丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、咪唑矽烷等。

【0084】〈具乙烯基醚基之化合物〉

本發明中使用之硬化性樹脂組成物在含有具乙烯基醚基之化合物時，偏光件與接著劑層之接著耐水性會提升，故甚為理想。獲得該效果之理由雖尚不明朗，但可推測出理由之一是由於化合物所具有之乙烯基醚基與偏光件相互作用，而提高了偏光件與接著劑層之接著力。為能使偏光件與接著劑層之接著耐水性進一步提高，化合物宜為具乙烯基醚基之自由基聚合性化合物。此外，相對於硬化性樹脂組成物之總量，化合物之含量以含有0.1~19重量%為佳。

【0085】〈會產生酮-烯醇互變異構性之化合物〉

本發明中使用之硬化性樹脂組成物中可含有會產生酮-烯醇互變異構性之化合物。例如，在含有交聯劑之硬化性樹脂組成物中或在可摻混交聯劑使用之硬化性樹脂組成物中，可適於採用包含上述會產生酮-烯醇互變異構性之化合物的態樣。藉此，在摻混有機金屬化合物後硬化性樹脂組成物的黏度過度上升或膠化現象、以及微凝膠物的生成

會受到抑制，而能實現延長該組成物之使用期限的效果。

【0086】作為上述會產生酮-烯醇互變異構性之化合物，可使用各種 $\beta$ -二羰基化合物。具體例可舉如乙醯丙酮、2,4-己二酮、3,5-庚二酮、2-甲基己-3,5-二酮、6-甲基庚-2,4-二酮、2,6-二甲基庚-3,5-二酮等的 $\beta$ -二酮類；乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸異丙酯、乙醯乙酸第三丁酯等乙醯乙酸酯類；丙醯基乙酸乙酯、丙醯基乙酸乙酯、丙醯基乙酸異丙酯、丙醯基乙酸第三丁酯等丙醯基乙酸酯類；異丁醯基乙酸乙酯、異丁醯基乙酸異丙酯、異丁醯基乙酸第三丁酯等異丁醯基乙酸酯類；丙二酸甲酯、丙二酸乙酯等丙二酸酯類等。其中適宜的化合物可舉如乙醯丙酮及乙醯乙酸酯類。所述會產生酮-烯醇互變異構性之化合物可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

【0087】會產生酮-烯醇互變異構性之化合物的使用量，係例如相對於1重量份之有機金屬化合物為0.05重量份~10重量份，較佳為0.2重量份~3重量份(例如0.3重量份~2重量份)。上述化合物之使用量相對於1重量份之有機金屬化合物若低於0.05重量份，就會有難以發揮充分使用效果的情形。另一方面，該化合物之使用量相對於1重量份之有機金屬化合物若超過10重量份，就會對有機金屬化合物有過剩的相互作用，而作為目的之耐水性會有難以表現之情況。

【0088】〈聚輪烷(polyrotaxane)〉

本發明之硬化性樹脂組成物中可含有聚輪烷。上述聚

輪烷具有環狀分子、貫穿該環狀分子的開口部之直鏈狀分子及封端基，該封端基係被配置於該直鏈狀分子兩端以使該環狀分子不會從該直鏈狀分子脫離。且環狀分子宜具有活性能量線硬化性之官能基。

【0089】環狀分子係於其開口部以穿刺狀包接有直鏈狀分子，並可在直鏈狀分子上移動之分子，其只要具有活性能量線聚合性基，則無特別限定。另，本說明書中，「環狀分子」之「環狀」意指實質上為「環狀」。亦即，只要能在直鏈狀分子上移動，環狀分子亦可非完全閉環。

【0090】環狀分子之具體例可列舉環狀聚醚、環狀聚酯、環狀聚醚胺、環狀聚胺等環狀聚合物；及 $\alpha$ -環糊精、 $\beta$ -環糊精、 $\gamma$ -環糊精等環糊精。其中，就較容易取得且能夠選擇多種封端基之觀點看來，其宜為 $\alpha$ -環糊精、 $\beta$ -環糊精、 $\gamma$ -環糊精等環糊精。環狀分子亦可於聚輪烷中或接著劑中混雜有2種以上。

【0091】本發明所用之聚輪烷中，上述環狀分子具有活性能量線聚合性基。藉此，即使在聚輪烷與活性能量線硬化性成分反應而硬化後，仍可獲得交聯點可動之接著劑。具有環狀分子之活性能量線聚合性基只要是可與上述活性能量線硬化性化合物聚合之基即可，可舉例如(甲基)丙烯醯基及(甲基)丙烯醯氧基等自由基聚合性基。

【0092】使用環糊精作為環狀分子時，活性能量線聚合性基較佳為透過任意適當之連接子而被導入至環糊精之羟基。聚輪烷於1分子中所具有之活性能量線聚合性基的

數量宜為2個~1280個，較佳為50個~1000個，更佳為90個~900個。

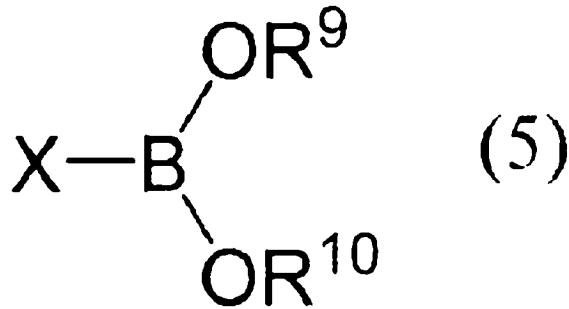
**【0093】** 環狀分子中宜導入有疏水性修飾基。藉由導入疏水性修飾基，可提升與活性能量線硬化性成分之相溶性。並且，因賦予了疏水性，故在用於偏光薄膜時可防止水浸入接著劑層與偏光件之界面，而可更進一步提升耐水性。作為疏水性修飾基，可列舉聚酯鏈、聚醯胺鏈、烷基鏈、氧伸烷基鏈、醚鏈等。作為具體例，可舉出WO2009/145073之[0027]~[0042]中記載之基。

**【0094】** 將含聚輪烷之樹脂組成物作為接著劑使用之偏光薄膜，其耐水性優異。偏光薄膜之耐水性提升的理由尚不明確，但可作以下推測。亦即，推測是因聚輪烷的環狀分子之可動性從而交聯點可移動(所謂滑輪效應)，藉此對硬化後之接著劑賦予柔軟性，而增加對偏光件表面凹凸之密著性，結果便防止了水侵入偏光件與接著劑層之界面。此外，還推測藉由聚輪烷具有疏水性修飾基而對接著劑賦予疏水性這一點，亦有助於防止水侵入偏光件與接著劑層之界面。

**【0095】** 相對於樹脂組成物，聚輪烷的含量宜為2重量%~50重量%。

**【0096】** 前述硬化性樹脂組成物可含有下述通式(5)所示化合物：

[化學式5]



(惟，X為含有選自於由乙烯基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基醚基、環氧基、氧雜環丁烷基及巰基所構成群組中之至少1種反應性基之官能基，R<sup>9</sup>及R<sup>10</sup>分別獨立表示亦可具有氫原子或取代基之脂肪族烴基、芳基或雜環基)。通式(5)記載之化合物容易與聚乙烯醇系偏光件所具有之羥基形成酯鍵。並且、前述通式(5)記載之化合物還更具有含反應性基的X，透過X所含之反應性基而可與硬化性樹脂組成物中含有之其他硬化性成分反應。即，硬化性樹脂層所具有之硼酸基及/或硼酸酯基會透過與偏光件所具有之羥基共價鍵結而強固地接著。藉此，即便偏光件與硬化性樹脂層之界面有水分存在，其等仍透過不僅氫鍵結及/或離子鍵結，還透過共價鍵結而強固地相互作用，故偏光件與硬化性樹脂層之間的接著耐水性會有飛躍性的提升。從提升偏光件與硬化物層之接著性及耐水性的觀點，尤其是從在透過接著劑層來接著偏光件與透明保護薄膜的情況下提升接著性及耐水性的觀點來看，硬化型樹脂組成物中，通式(5)記載之化合物含量以0.001~50重量%為佳，0.1~30重量%較佳，1~10重量%尤

佳。

**【0097】** <有機金屬化合物>

本發明之硬化性樹脂組成物同時含有選自於由金屬烷氧化物及金屬螯合物所構成群組中之至少1種有機金屬化合物和具有聚合性官能基及羧基之聚合性化合物時，偏光件與接著劑層之接著耐水性提升，故較佳。有機金屬化合物會因夾雜水分而成為活性之金屬種，結果有機金屬化合物會與偏光件及構成接著劑層之活性能量線硬化性成分兩方強固地相互作用。藉此，即便偏光件與接著劑層之界面有水分存在，其等仍透過有機金屬化合物而強固地相互作用，故偏光件與接著劑層之間的接著耐水性會飛躍性地提升。有機金屬化合物對接著劑層之接著性及耐水性提升方面雖助益甚大，但含有該化合物的組成物因液體穩定性會變得不穩定，導致有使用期限變短、生產性惡化的傾向。推測其原因之一是有機金屬化合物的反應性高，其與組成物中微量含有的水分接觸將引發水解反應與自縮合反應，結果會自體凝聚而讓組成物液白濁化(產生凝集物、相分離、沈澱)。然而於組成物中同時含有有機金屬化合物和具有聚合性官能基及羧基之聚合性化合物時，會抑制有機金屬化合物的水解反應與自縮合反應，而能使組成物中有機金屬化合物的液體穩定性飛躍性地提升。有機金屬化合物之比率宜為組成物總量之0.05~15重量%，較佳為0.1~10重量%。因在摻混量超過15重量%的情況下，會有組成物之儲存穩定性惡化、用以接著於偏光件或保護薄膜之成分

的比率相對不足而接著性降低之虞。而且在低於0.05重量%的情況下，接著耐水性之效果會無法充分發揮。硬化型接著劑組成物中，令有機金屬化合物之總量為 $\alpha$  (mol)時，具有合性官能基及羧基之聚合性化合物含量在 $0.25\alpha$  (mol)以上為佳，在 $0.35\alpha$  (mol)以上更佳，在 $0.5\alpha$  (mol)以上尤佳。具有合性官能基及羧基之聚合性化合物含量低於 $0.25\alpha$  (mol)時，會有有機金屬化合物之穩定化不足、水解反應與自縮合反應進行而使用期限縮短的狀況。另，相對於有機金屬化合物之總量 $\alpha$  (mol)之聚合性化合物含量上限並無特別限定，可舉例如 $4\alpha$  (mol)左右。

**【0098】** <上述以外的添加劑>

又，本發明中使用之硬化性樹脂組成物可在不損及本發明之目的及效果的範圍內，摻混各種添加劑作為其他任意成分。作為此種添加劑，可舉如環氧樹脂、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚胺甲酸酯、聚丁二烯、聚氯丁二烯、聚醚、聚酯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、石油樹脂、二甲苯樹脂、酮樹脂、纖維素樹脂、氟系寡聚物、聚矽氧系寡聚物、聚硫醚系寡聚物等聚合物或寡聚物；啡噻嗪、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚等聚合抑制劑；聚合引發助劑；調平劑；濕潤性改良劑；界面活性劑；可塑劑；紫外線吸收劑；無機填充劑；顏料；染料等。

**【0099】** 相對於硬化性樹脂組成物之總量，上述添加劑通常為0~10重量%，並宜為0~5重量%，最佳為0~3重量%。

**【0100】** <光學薄膜用硬化型樹脂組成物>

本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物當中，將該組成物硬化而得之硬化物浸漬於23℃的純水中24小時後，其總體吸水率宜為10重量%以下。總體吸水率是以下式表示。

$$\text{式：} \{(M2-M1)/M1\} \times 100(\%) ;$$

惟，M1：浸漬前之硬化物重量；M2：浸漬後之硬化物重量

藉由將總體吸水率設為10重量%以下，則偏光薄膜置於嚴苛的高溫高濕環境下時，水朝向偏光件之移動就受到抑制，而能抑制偏光件的穿透率上升和偏光度的降低。從令偏光薄膜之接著劑層在高溫嚴苛環境下之光學耐久性變得更好的觀點來看，前述總體吸水率宜為5重量%以下，更以3重量%以下為佳，1重量%以下最佳。另一方面，在偏光件與透明保護薄膜貼合之際，偏光件已保有一定量之水分，故該硬化型接著劑與偏光件所含水分接觸時，會產生塌凹、氣泡等外觀不良。為能抑制外觀不良，該硬化型接著劑宜可吸收一定量的水分。更具體而言，總體吸水率宜為0.01重量%以上，更宜為0.05重量%以上。

**【0101】** 本發明中使用之硬化型樹脂組成物的黏度宜為3~100mPa·s，更宜為5~50mPa·s，最宜為10~30mPa·s。硬化性樹脂組成物的黏度高時，塗佈後的表面平滑性貧乏而會產生外觀不良，故不佳。本發明中使用之硬化性樹脂組成物，可加熱或冷卻該組成物並調整為較佳範圍的黏度後再行塗佈。

【0102】本發明之硬化型樹脂組成物是以辛醇/水分配係數(以下稱logPow值)較高者為佳。logPow值是表示物質親油性的指標，意指辛醇/水之分配係數的對數值。logPow高代表親油性，即意味著吸水率低。logPow值雖可測定(JIS-Z-7260記載之燒瓶浸透法)，惟亦可藉由根據偏光薄膜用硬化型接著劑之構成成分(硬化性成分等)即各化合物之構造進行計算而算出。本說明書中，是使用藉由Cambridgesoft公司製ChemDraw Ultra所計算出的logPow值。

以上述計算值為基礎，本發明中偏光薄膜用硬化型接著劑的logPow值可藉由下述式進行計算。

$$\text{硬化型接著劑的logPow} = \sum (\text{logPow}_i \times W_i)$$

logPow<sub>i</sub>：硬化型接著劑之各成分的logPow值

W<sub>i</sub>：(i成分之莫耳數)/(硬化型接著劑之各成分之總莫耳數)

進行上述計算時，硬化型接著劑之各成分當中，聚合起始劑或光酸產生劑等不會形成硬化物(接著劑層)骨架之成分會被排除於上述計算之成分外。本發明之偏光薄膜用硬化型接著劑的logPow值是以1以上為佳，較佳為1.5以上，最佳為2以上。藉此便可提高接著耐水性或加濕耐久性。另一方面，本發明之偏光薄膜用硬化型接著劑的logPow值通常為8以下左右，而宜為5以下，更宜為4以下。若該logPow值過高，則會如前述變得容易產生塌凹或氣泡等外觀不良，故不佳。

【0103】此外，本發明之硬化型樹脂組成物以實質上不含揮發性溶劑為佳。因實質上不含揮發性溶劑，便不需加熱處理，不僅生產性優異還可抑制熱能所導致的偏光件光學特性降低，故較為理想。所謂「實質上不含」是指譬如令硬化型樹脂組成物之總量為100重量%以下時含有低於5重量%，尤其是指含有低於2重量%者。

【0104】此外，硬化型樹脂組成物宜以所形成之硬化物層，尤其是接著劑層的T<sub>g</sub>在60°C以上之方式來作選擇，更宜為70°C以上，更宜為75°C以上，更宜為100°C以上，更宜為120°C以上。另一方面，接著劑層的T<sub>g</sub>若變得過高，偏光薄膜之可撓性就會降低，故接著劑層的T<sub>g</sub>宜為300°C以下，更宜為240°C以下，更宜為180°C以下。T<sub>g</sub><玻璃轉移溫度>是使用TA INSTRUMENTS製之動態黏彈性測定裝置RSAIII並依下列測定條件進行測定。

樣本尺寸：寬10mm、長30mm，

鉗夾距離20mm，

測定模式：拉伸，頻率：1Hz，升溫速度：5°C/分鐘，進行動態黏彈性測定，採用作為tan $\delta$ 之峰頂的溫度T<sub>g</sub>。

【0105】此外，硬化型樹脂組成物經前述而形成之硬化物層，尤其是接著劑層的儲存彈性模數在25°C下宜為 $1.0 \times 10^7$ Pa以上，而 $1.0 \times 10^8$ Pa以上較佳。黏著劑層之儲存彈性模數宜為 $1.0 \times 10^3$ Pa~ $1.0 \times 10^6$ Pa。接著劑層的儲存彈性模數會影響到對偏光薄膜實施熱循環(從-40°C~80°C等)時的偏光件裂痕，儲存彈性模數低時，就容易產生偏光

件裂痕之不良狀況。具有高儲存彈性模數之溫度區域是以80°C以下較佳，90°C以下最佳。儲存彈性模數是與 $T_g < \text{玻璃轉移溫度} >$ 同時使用TA INSTRUMENTS製之動態黏彈性測定裝置RSAIII，依相同測定條件進行測定。進行動態黏彈性之測定，而採用儲存彈性模數( $E'$ )之值。

【0106】又，本發明之硬化型樹脂組成物因具有硬化性成分，將該硬化型樹脂組成物硬化後，通常會發生硬化收縮。硬化收縮率是表示由樹脂組成物形成接著劑層時硬化收縮比率的指標。接著劑層之硬化收縮率若變大，則在將硬化型樹脂組成物硬化並形成接著劑層時，會發生界面變形而出現接著不良的情形，故宜將其抑制。由上述觀點來看，具有本發明效果之樹脂組成物硬化所得之硬化物，其上述硬化收縮率宜為10%以下。且前述硬化收縮率宜低，前述硬化收縮率是以8%以下為佳，更以5%以下為佳。前述硬化收縮率是以日本專利特開2013-104869號公報所記載之方法來測定，具體而言是以實施例記載之利用Sentech公司製硬化收縮感測器之方法來測定。

【0107】又，從安全性之觀點來看，本發明中使用之硬化型樹脂組成物是以使用皮膚刺激較低之材料作為前述硬化性成分為佳。皮膚刺激性可用P.I.I指標來判斷。P.I.I是廣泛使用之表示皮膚損害程度的指標，以崔氏試驗(Draize法)測定。測定值是以0~8的範圍表示，值越小則判定為刺激性越低，然而測定值之誤差大，故作為參考值就好。P.I.I宜為4以下，較佳為3以下，最佳為2以下。

**【0108】** <光學薄膜>

本發明之硬化型樹脂組成物可適合用於光學薄膜用途，尤其適合用於至少具備聚乙烯醇系偏光件之偏光薄膜用途。以下，作為光學薄膜之一例，是舉偏光薄膜為例予以說明。

**【0109】** <偏光薄膜>

本發明之偏光薄膜是於聚乙烯醇系偏光件之至少單面積層有光學薄膜用硬化型樹脂組成物之硬化物層，且該光學薄膜用硬化型樹脂組成物含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)。又，該偏光薄膜亦可更進一步積層有透明保護薄膜。其可為譬如於聚乙烯醇系偏光件之至少單面隔著光學薄膜用硬化型樹脂組成物之硬化物層積層有透明保護薄膜者，亦可為於聚乙烯醇系偏光件之單面積層有該硬化物層，且於另一面積層有透明保護薄膜者。

**【0110】** 此外，本發明之偏光薄膜亦可為具備黏著劑層者。黏著劑層可積層於任意位置，可譬如於聚乙烯醇系偏光件上積層前述硬化物層後，再於其上形成黏著劑層，亦可於聚乙烯醇系偏光件之一面積層前述硬化物層，並於另一面積層黏著劑層。或者亦可將黏著劑層積層於由偏光件/前述硬化物層/保護薄膜所構成之偏光薄膜之前述保護薄膜側。如上述，而可將黏著劑層積層於偏光薄膜之任意位置上。

**【0111】** 將聚乙烯醇系偏光件、本發明組成物之硬化物層、透明保護薄膜及黏著劑層積層而得之偏光薄膜厚度

宜為 $150\mu\text{ m}$ 以下，更宜為 $100\mu\text{ m}$ 以下。偏光薄膜厚度過厚時，在高溫高濕下的尺寸變化變大，且會產生顯示不均之不良狀況，故不佳。

【0112】上述硬化性樹脂組成物所形成之硬化物層，尤其是接著劑層的厚度宜為 $0.01\sim 3.0\mu\text{ m}$ 。硬化物層的厚度過薄時，硬化物層的凝聚力不足而剝離力會降低，故不佳。硬化物層的厚度過厚時，對偏光薄膜之截面施加應力時變得容易發生剝離，而會發生衝擊所造成的剝落不良，故不佳。硬化物層的厚度以 $0.1\sim 2.5\mu\text{ m}$ 較佳， $0.5\sim 1.5\mu\text{ m}$ 最佳。

【0113】偏光件並無特別限制，可使用各種偏光件。作為偏光件，可舉例如使聚乙烯醇系薄膜、部份縮甲醛化聚乙烯醇系薄膜、乙烯-醋酸乙烯共聚物系部份皂化薄膜等親水性高分子薄膜吸附碘或二色性染料等之二色性材料並進行單軸延伸而成者，及聚乙烯醇之脫水處理物或聚氯乙烯之脫鹽酸處理物等多烯系配向薄膜等。其等之中，又以由聚乙烯醇系薄膜與碘等二色性物質所構成之偏光件為佳。其等偏光件之厚度宜為 $2\sim 30\mu\text{ m}$ ，更宜為 $4\sim 20\mu\text{ m}$ ，最宜為 $5\sim 15\mu\text{ m}$ 。偏光件之厚度薄時，光學耐久性會降低而不佳。偏光件之厚度厚時，在高溫高濕下的尺寸變化變大，且會產生顯示不均之不良狀況，故不佳。

【0114】將聚乙烯醇系薄膜以碘染色再單軸延伸而成之偏光件舉例來說可以下述方式製作：將聚乙烯醇浸漬到碘之水溶液藉此染色，再延伸到原長之 $3\sim 7$ 倍。亦可因

應需求將其浸漬於硼酸、碘化鉀等的水溶液中。此外亦可因應需求在染色前將聚乙烯醇系薄膜浸漬於水中進行水洗。藉由水洗聚乙烯醇系薄膜，可洗淨聚乙烯醇系薄膜表面的污垢及抗結塊劑，除此以外藉由使聚乙烯醇系薄膜膨潤亦有防止染色參差等不均的效果。延伸可在使用碘染色之後進行，亦可以邊染色邊進行延伸，又，亦可進行延伸之後，使用碘進行染色。且亦可在硼酸、碘化鉀等的水溶液中或水浴中進行延伸。

**【0115】** 又，關於本發明中使用之活性能量線硬化性樹脂組成物，若使用厚度 $10\mu\text{ m}$ 以下之薄型偏光件作為偏光件時，可顯著發揮其效果(滿足在高溫高濕下之嚴苛環境中之光學耐久性)。上述厚度 $10\mu\text{ m}$ 以下之偏光件相較於厚度超過 $10\mu\text{ m}$ 之偏光件，相對來說水分之影響較大，高溫高濕下之環境中的光學耐久性不夠充分，容易引起穿透率上升或偏光度降低。亦即，以本發明之總體吸水率在10重量%以下的接著劑層積層有上述 $10\mu\text{ m}$ 以下之偏光件時，在嚴酷的高溫高濕下的環境中水往偏光件的移動會受到抑制，從而能夠顯著抑制如偏光薄膜的穿透率上升及偏光度降低等光學耐久性的劣化。偏光件之厚度從薄型化之觀點而言，是以 $1\sim 7\mu\text{ m}$ 為佳。此種薄型之偏光件的厚度不均情況較少，視辨性優異，且尺寸變化小，而且作成偏光薄膜的厚度亦可謀求薄型化，由此觀點來看甚為理想。

**【0116】** 薄型偏光件代表性地可列舉記載於日本專利特開昭 51-069644 號公報、或日本專利特開

2000-338329 號公報、WO2010/100917 號手冊、PCT/JP2010/001460 號的說明書、或日本專利特願2010-269002號說明書或日本專利特願2010-263692號說明書的薄型偏光膜。該等薄型偏光膜可藉由包含有將聚乙烯醇系樹脂(以下，也稱PVA系樹脂)層與延伸用樹脂基材在積層體的狀態下延伸的步驟與染色的步驟之製法製得。若為該製法，即使PVA系樹脂層很薄，也可利用延伸用樹脂基材的支持而延伸，且不會因延伸造成破斷等不良狀況。

【0117】作為前述薄型偏光膜，在包含有在積層體之狀態下延伸的步驟與染色的步驟之製法中，從可高倍率地延伸來提高偏光性能之觀點來看，較理想的是利用如WO2010/100917 號手冊、PCT/JP2010/001460 之說明書、或是日本專利特願2010-269002號說明書或日本專利特願2010-263692號說明書中所記載之包含有在硼酸水溶液中延伸之步驟的製法所製得者，特別理想的是利用如日本專利特願2010-269002號說明書或日本專利特願2010-263692號說明書中所記載之包含有在硼酸水溶液中延伸前進行輔助性空中延伸之步驟的製法所製得者。

【0118】透明保護薄膜宜為透明性、機械強度、熱穩定性、水分遮斷性及各向同性等優異者。可舉如：聚對酞酸乙二酯及聚萘二甲酸乙二酯等聚酯系聚合物；二乙醯纖維素及三乙醯纖維素等纖維素系聚合物；聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系聚合物；聚苯乙烯及丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS樹脂)等苯乙烯系聚合物；以及聚碳酸酯系聚合物等。

又，亦可列舉下述聚合物作為形成上述透明保護薄膜之聚合物之例：聚乙烯、聚丙烯、具有環狀系乃至降莖烯結構之聚烯烴、如乙烯-丙烯共聚物之聚烯烴系聚合物、氯乙烯系聚合物、尼龍及芳香族聚醯胺等醯胺系聚合物、亞胺系聚合物、砜系聚合物、聚醚砜系聚合物、聚醚醯酮系聚合物、聚伸苯硫系聚合物、乙烯醇系聚合物、氯化亞乙烯系聚合物、乙烯醇縮丁醛系聚合物、芳酯系聚合物、聚甲醛系聚合物、環氧系聚合物或上述聚合物之摻合物等。透明保護薄膜中亦可含有1種以上的任意適當添加劑。添加劑可舉如紫外線吸收劑、抗氧化劑、滑劑、可塑劑、離型劑、著色防止劑、難燃劑、核劑、抗靜電劑、顏料、著色劑等。透明保護薄膜中，上述熱可塑性樹脂含量宜為50~100重量%，較佳為50~99重量%，更佳為60~98重量%，特佳為70~97重量%。透明保護薄膜中上述熱可塑性樹脂含量在50重量%以下時，會有無法充分發揮熱可塑性樹脂原有的高透明性等之虞。

**【0119】** 作為透明保護薄膜， $T_g$ (玻璃轉移溫度)宜為 $115^{\circ}\text{C}$ 以上，較宜為 $120^{\circ}\text{C}$ 以上，更宜為 $125^{\circ}\text{C}$ 以上，尤宜為 $130^{\circ}\text{C}$ 以上。藉由 $T_g$ 在 $115^{\circ}\text{C}$ 以上而可成為偏光薄膜之耐久性優異者。上述透明保護薄膜的 $T_g$ 上限值並無特別限定，從成形性等的觀點來看，宜為 $170^{\circ}\text{C}$ 以下。

**【0120】** 偏光件、透明保護薄膜亦可在積層上述硬化型樹脂組成物之前實施表面改質處理。尤其偏光件以在塗佈硬化性樹脂組成物或貼合之前，對偏光件表面實施表面

改質處理為佳。表面改質處理可列舉電暈處理、電漿處理及ITRO處理(火焰矽烷處理)等處理，尤以電暈處理為佳。藉由實施電暈處理，可在偏光件表面生成羰基或胺基等極性官能基，而提升與硬化性樹脂層之密著性。並且，因灰化效果而可除去表面異物，且可減輕表面凹凸，故能作成外觀特性優異之偏光薄膜。

【0121】對偏光件施行表面改質處理時，宜以使偏光件表面之表面粗度(Ra)成為0.6nm以上之方式施行。前述表面粗度(Ra)以0.8nm以上為佳，1nm以上更佳。藉此令前述表面粗度(Ra)在0.6nm以上，在偏光薄膜之製造步驟中，即便使偏光件表面接觸導輓時，仍可良好地輸送偏光件。另，若前述表面粗度(Ra)變得過大時耐溫水性會變差，故前述表面粗度(Ra)宜為10nm以下，更宜為5nm以下。

【0122】前述表面粗度(Ra)之測定是以算出平均粗度(表面凹凸的平均值)來表示表面粗度之參數。表面粗度(Ra)之測定是利用Veeco公司製之原子力顯微鏡(AFM)Nanoscope IV以Tapping模式測定而得之值。懸臂支架是使用譬如Metrology Probe探針：Tap300(RTESP型)。測量範圍為1 $\mu$  m四方。

【0123】本發明之光學薄膜，尤其是偏光薄膜，可利用下述製造方法進行製造。

一種光學薄膜之製造方法，該光學薄膜於聚乙烯醇系偏光件之至少單面具備一硬化物層，且該硬化物層是將光學薄膜用硬化型樹脂組成物硬化而得；該光學薄膜之製造

方法之特徵在於：光學薄膜用硬化型樹脂組成物含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)；且該製造方法包含下述步驟：塗敷步驟，於聚乙烯醇系偏光件之至少單面直接塗敷光學薄膜用硬化型樹脂組成物；及硬化步驟，從聚乙烯醇系偏光件面側或光學薄膜用硬化型樹脂組成物之塗敷面側照射活性能量線，使光學薄膜用硬化型樹脂組成物硬化。

【0124】塗敷光學薄膜用硬化型樹脂組成物的方法可視硬化型樹脂組成物之黏度或作為目的之厚度不同而適當選擇，可舉例如逆轉式塗佈機、凹版塗佈機(直接、逆轉或平版)、棒逆轉式塗佈機、輥塗佈機、鑄模塗佈機、棒塗佈機、刮棒式塗佈機等。

【0125】通常，在積層2片薄膜時，通例是在一側的薄膜貼合面上塗佈接著劑組成物並積層，但藉由在兩側的薄膜貼合面上塗敷接著劑層之後再行積層，便可製得外觀品級優異之積層薄膜。塗敷方法是以後計量塗敷方式為宜。本發明中「後計量塗敷方式」是指對液膜施加外力去除過剩液體，而獲得預定塗敷膜厚的方式。本發明之偏光薄膜之製造方法中，在對由硬化型樹脂組成物構成之液膜施加所述外力時，會撥除存在於貼合面之污物或塵埃之類的異物等。作為後計量塗敷方式之具體例，可列舉凹版輥筒塗敷方式、順輥(forward roll)塗敷方式、氣刀塗敷方式、桿式/棒式塗敷方式等，惟從異物去除精度或塗佈膜厚均勻性等觀點來看，本發明中，前述塗敷方式是以使用了

凹版輥筒的凹版輥筒塗敷方式為佳。

【0126】透過如上述塗敷後之硬化型樹脂組成物，便可使偏光件與透明保護薄膜相貼合。偏光件與透明保護薄膜之貼合可使用輥壓積層器來進行。要於偏光件兩面積層保護薄膜之方法可選自以下方法：貼合偏光件與1片保護薄膜後再貼合另1片保護薄膜之方法；以及，同時貼合偏光件與2片保護薄膜之方法。於貼合時產生的夾入氣泡會因採用前者之方法，亦即採用貼合偏光件與1片保護薄膜後再貼合另1片保護薄膜之方法，而顯著減低，故較為理想。

【0127】硬化步驟中使用的活性能量線可大致區別為電子射線硬化性、紫外線硬化性及可見光線硬化性。本發明中，將波長範圍10nm~小於380nm之活性能量線記為紫外線、將波長範圍380nm~800nm之活性能量線記為可見光線。在製造本發明之偏光薄膜時，尤宜利用380nm~450nm之可見光線。

【0128】本發明之偏光薄膜是於偏光件直接塗敷光學薄膜用硬化型樹脂組成物，並因應需要於偏光件之光學薄膜用硬化型樹脂組成物的塗敷面積層及貼合透明保護薄膜後，照射活性能量線(電子射線、紫外線、可見光線等)，使活性能量線硬化性樹脂組成物硬化而形成接著劑層。活性能量線(電子射線、紫外線、可見光線等)之照射方向可從任意適當方向照射。較理想的是從偏光件之光學薄膜用硬化型樹脂組成物的塗敷面側、或從透明保護薄膜側進行

照射。若從偏光件側進行照射，則有偏光件會因活性能量線(電子射線、紫外線、可見光線等)而劣化之虞。

**【0129】** 關於電子射線硬化性，電子射線之照射條件只要是可將上述光學薄膜用硬化型樹脂組成物硬化的條件，則可採用任意適當條件。例如，電子射線照射時，加速電壓宜為5kV~300kV，更宜為10kV~250kV。加速電壓低於5kV時，電子射線會無法到達光學薄膜用硬化型樹脂組成物而有硬化不足之虞；加速電壓超過300kV時，通過試料之滲透力會過強，而有對透明保護薄膜或偏光件造成傷害之虞。照射線量為5~100kGy，較佳為10~75kGy。照射線量低於5kGy時，光學薄膜用硬化型樹脂組成物會硬化不足；超過100kGy時，會對透明保護薄膜或偏光件造成傷害，使得機械強度降低或產生黃變，而無法獲得預定之光學特性。

**【0130】** 電子射線照射通常於惰性氣體中進行照射，然而，若有必要，則亦可於大氣中或導入了少量氧的條件下進行。雖因透明保護薄膜的材料而定，惟藉由適當導入氧可在電子射線一開始接觸的透明保護薄膜面上特意地產生氧阻障，防止透明保護薄膜受損，並能有效率地只對接著劑照射電子射線。

**【0131】** 本發明之偏光薄膜之製造方法中，活性能量線以使用包含有波長範圍380nm~450nm之可見光線的射線為佳，特別是以使用波長範圍380nm~450nm之可見光線的照射量最多之活性能量線為佳。紫外線硬化性、可見

光線硬化性當中，若使用賦予了紫外線吸收能之透明保護薄膜(紫外線不穿透型透明保護薄膜)時，因會吸收波長比約380nm短之光，波長比380nm短之光無法到達活性能量線硬化性樹脂組成物，對其聚合反應沒有幫助。此外，被透明保護薄膜吸收之波長比380nm短之光會轉換成熱能，透明保護薄膜本身會發熱，而成為偏光薄膜產生捲曲、皺紋等不良之原因。因此，本發明中採用紫外線硬化性、可見光線硬化性時，作為活性能量線產生裝置，是以使用不發出波長比380nm短之光之裝置為佳，更具體來說，以波長範圍380~440nm之積算照度與波長範圍250~370nm之積算照度的比宜為100:0至100:50，較佳為100:0至100:40。作為本發明之活性能量線，宜為封入鎵之金屬鹵素燈、發出波長範圍380~440nm之LED光源。或者，可使用低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、白熱燈泡、氙燈、鹵素燈、碳弧燈、金屬鹵素燈、螢光燈、鎢絲燈、鎵燈、準分子雷射或太陽光等包含紫外線與可見光線之光源，亦可用帶通濾波器將波長比380nm短之紫外線遮蔽來使用。為了提高偏光件與透明保護薄膜之間之接著劑層的接著性能，同時防止偏光薄膜捲曲，宜使用封入鎵之金屬鹵素燈並透過可遮蔽波長比380nm短之光之帶通濾波器而得到的活性能量線、或使用LED光源而得到之波長405nm的活性能量線。

**【0132】** 本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物尤其可適用於形成可接著偏光件與波長365nm之光線穿透

率低於5%之透明保護薄膜的接著劑層。此時，本發明之光學薄膜用硬化型樹脂組成物藉由含有上述通式(2)之光聚合起始劑，隔著具有UV吸收能之透明保護薄膜而照射紫外線時，可硬化形成接著劑層。因此，即便對於在偏光件兩面積層了具有UV吸收能之透明保護薄膜而成的偏光薄膜，亦可使接著劑層硬化。而理所當然，對於積層了不具有UV吸收能之透明保護薄膜而成的偏光薄膜，亦可使接著劑層硬化。此外，所謂具有UV吸收能之透明保護薄膜，意指對於380nm之光的穿透率低於10%的透明保護薄膜。

**【0133】** 作為對透明保護薄膜賦予UV吸收能之方法，可舉如使紫外線吸收劑含於透明保護薄膜中之方法、與在透明保護薄膜表面積層含有紫外線吸收劑之表面處理層之方法。

**【0134】** 作為紫外線吸收劑之具體例，可舉例如周知之氧二苯基酮系化合物、苯并三唑系化合物、柳酸酯系化合物、二苯基酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、鎳錯合鹽系化合物、三吡啶系化合物等。

**【0135】** 關於紫外線硬化性或可見光線硬化性，較佳為在照射紫外線或可見光線之前將光學薄膜用硬化型樹脂組成物加溫(照射前加溫)，此時以加溫至40°C以上為佳，加溫至50°C以上較佳。此外，在照射紫外線或可見光線之後將光學薄膜用硬化型樹脂組成物加溫(照射後加溫)亦適宜，此時以加溫至40°C以上為佳，加溫至50°C以上較佳。

**【0136】** 本發明之偏光薄膜在連續生產線上製造

時，生產線速度依據硬化型樹脂組成物之硬化時間而定，惟以 5~100m/min 為佳，並以 10~50m/min 較佳，20~30m/min 更佳。生產線速度過低時，會缺乏生產性，或對透明保護薄膜造成過大傷害，而無法製作出可承受耐久性試驗等的偏光薄膜。生產線速度過大時，硬化性樹脂組成物的硬化會不足，而有無法獲得作為目的之接著性的情況。

**【0137】** 本發明之偏光薄膜在實際使用時，可作為與其他光學層積層而成之光學薄膜來使用。該光學層方面並無特別限定，可使用1層或2層以上之例如反射板及半穿透板、相位差板(包含1/2及1/4等波長板)、視角補償薄膜等會用於形成液晶顯示裝置等的光學層。尤佳的是於本發明之偏光薄膜上再積層反射板或半穿透反射板而成的反射型偏光薄膜或半穿透型偏光薄膜、於偏光薄膜上再積層相位差板而成的橢圓偏光薄膜或圓偏光薄膜、於偏光薄膜上再積層視角補償薄膜而成的廣視角偏光薄膜、或於偏光薄膜上再積層增亮薄膜而成的偏光薄膜。

**【0138】** 於偏光薄膜積層了上述光學層而成之光學薄膜，亦可在液晶顯示裝置等之製造過程中以依序各別積層之方式形成，但預先積層成光學薄膜者在品質穩定性與組裝作業等方面較具優勢，有改善液晶顯示裝置等之製造步驟的優點。可使用黏著層等適當的接著手段進行積層。上述偏光薄膜及其他光學層在接著時，其等之光學軸可因應作為目的之相位差特性等製成適當的配置角度。

【0139】在前述偏光薄膜、或積層有至少1層偏光薄膜之光學薄膜上，亦可設置用於與液晶單元等其他部件接著之黏著層。形成黏著層之黏著劑並無特別限制，可適當選擇並使用丙烯酸系聚合物、聚矽氧系聚合物、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚醚、氟系與橡膠系等聚合物作為基礎聚合物。尤佳的是可使用如同丙烯酸系黏著劑般地顯示出優異光學透明性以及適度濡濕性、凝聚性與接著性等之黏著特性並且具有優異耐候性及耐熱性等之物。

【0140】黏著層可以不同組成或種類等之層的重疊層形式設置於偏光薄膜、光學薄膜之單面或兩面。又，在設置於兩面之情形下，於偏光薄膜或光學薄膜之表裡亦可作成組成或種類或厚度等相異的黏著層。黏著層之厚度可因應使用目的與接著力等來作適宜決定，一般為1~100 $\mu$ m，宜為5~30 $\mu$ m，尤宜為10~20 $\mu$ m。

【0141】對於黏著層之露出面，在供實際使用為止之間，以防止其受污染為目的，可用分離件(separator)暫時貼附並覆蓋。藉此，可防止在一般操作狀態下接觸到黏著層。作為分離件，除了上述厚度條件外，可使用依循習知之適宜物品，例如可使用將塑膠薄膜、橡膠薄片、紙、布、不織布、網、發泡薄片或金屬箔、及該等之積層體等適宜的薄片物因應需要以聚矽氧系或長鏈烷系、氟系或硫化鉬等適宜的剝離劑進行塗佈處理而成者。

【0142】本發明之偏光薄膜或光學薄膜，可適宜使用在液晶顯示裝置等各種裝置的形成等等。液晶顯示裝置的

形成可依循習知來進行。即，液晶顯示裝置一般是藉由將液晶單元與偏光薄膜或光學薄膜及因應需求的照明系統等構成零件適當組裝並安裝驅動電路等而形成，在本發明中，除使用本發明之偏光薄膜或光學薄膜此點以外無特別限定，可依習知為準。關於液晶單元，可使用譬如TN型或STN型、 $\pi$ 型等任意型式。

**【0143】**可形成液晶單元之單側或兩側配置了偏光薄膜或光學薄膜而成的液晶顯示裝置、或是使用了背光或反射板作為照明系統等適當的液晶顯示裝置。此時，本發明之偏光薄膜或光學薄膜可配置於液晶單元之單側或兩側。於兩側配置偏光薄膜或光學薄膜時，其等可為相同，亦可為相異。此外，於形成液晶顯示裝置時，可在適當位置上配置1層或2層以上之諸如擴散板、防眩層、抗反射膜、保護板、稜鏡陣列、透鏡陣列片、光擴散板、背光等適當零件。

**【0144】 實施例**

以下記載本發明之實施例，惟本發明之實施形態不受限於此。

**【0145】 (硬化型樹脂組成物之調製)**

將90重量份之1,9-壬二醇二丙烯酸酯(共榮社化學公司製「LIGHT ACRYLATE 1,9ND-A」)、10重量份之聚氯化烯烴(日本製紙化學公司製「SUPERCHLON 814HS(氯含有率41重量%)」)及3重量份之作為光聚合起始劑之BASF公司製「IRGACURE907」，以攪拌機攪拌3

小時，製得硬化型樹脂組成物A。另，硬化型樹脂組成物A中，活性能量線硬化性成分(A)即1,9-壬二醇二丙烯酸酯與聚氯化烯烴(B)即SUPERCHLON 814HS之重量比為100:11。

【0146】將100重量份之1,9-壬二醇二丙烯酸酯(共榮社化學公司製「LIGHT ACRYLATE 1,9ND-A」)、及3重量份之作為光聚合起始劑之BASF公司製「IRGACURE907」，以攪拌機攪拌3小時，製得硬化型樹脂組成物B。

【0147】將75重量份之1,9-壬二醇二丙烯酸酯(共榮社化學公司製「LIGHT ACRYLATE 1,9ND-A」)、25重量份之聚氯化烯烴(日本製紙化學公司製「SUPERCHLON 814HS(氯含有率41重量%)」)及3重量份之作為光聚合起始劑之BASF公司製「IRGACURE907」，以攪拌機攪拌3小時，製得硬化型樹脂組成物C。另，硬化型樹脂組成物C中，活性能量線硬化性成分(A)即1,9-壬二醇二丙烯酸酯與聚氯化烯烴(B)即SUPERCHLON 814HS之重量比為100:33。

【0148】將99重量份之1,9-壬二醇二丙烯酸酯(共榮社化學公司製「LIGHT ACRYLATE 1,9ND-A」)、1重量份之聚氯化烯烴(日本製紙化學公司製「SUPERCHLON 3228S(氯含有率28重量%)」)及3重量份之作為光聚合起始劑之BASF公司製「IRGACURE907」，以攪拌機攪拌3小時，製得硬化型樹脂組成物D。另，硬化型樹脂組成物

D中，活性能量線硬化性成分(A)即1,9-壬二醇二丙烯酸酯與聚氯化烯烴(B)即SUPERCHLON 3228S之重量比為100:1。

【0149】將99.9重量份之1,9-壬二醇二丙烯酸酯(共榮社化學公司製「LIGHT ACRYLATE 1,9ND-A」)、0.1重量份之聚氯化烯烴(東洋紡公司製「HARDLEN CY-9124P(氯含有率24重量%)」)及3重量份之作為光聚合起始劑之BASF公司製「IRGACURE907」，以攪拌機攪拌3小時，製得硬化型樹脂組成物E。另，硬化型樹脂組成物E中，活性能量線硬化性成分(A)即1,9-壬二醇二丙烯酸酯與聚氯化烯烴(B)即HARDLEN CY-9124P之重量比為100:0.1。

【0150】(偏光件之製作)

作為樹脂基材，是準備厚度100 $\mu$  m且Tg75 $^{\circ}$ C之具有7莫耳%的異酞酸單元之非晶質聚對酞酸乙二酯薄膜(以下稱之為PET薄膜)。並對該薄膜表面施行了電暈處理(58W/m<sup>2</sup>/min)。

準備添加有1重量%的乙醯乙醯基改質PVA(日本合成化學工業公司製、商品名：GOHSEFIMER Z200、平均聚合度：1200、皂化度：98.5莫耳%以上、乙醯乙醯基化度：5%)之PVA(平均聚合度：4200、皂化度：99.2莫耳%)，並調製PVA系樹脂為5.5重量%之水溶液。對樹脂基材的電暈處理面以乾燥後的膜厚為9 $\mu$  m的方式塗佈該水溶液，並在60 $^{\circ}$ C的氣體環境下利用熱風乾燥乾燥10分鐘，而在樹脂

基材上形成厚度 $9\mu\text{ m}$ 之PVA系樹脂層。如此一來即製作出積層體。

首先將所製得之積層體於空氣中在 $130^{\circ}\text{C}$ 下延伸為1.8倍(空中輔助延伸)。

接著，將積層體浸漬於液溫 $30^{\circ}\text{C}$ 的硼酸水溶液中30秒，以使PVA系樹脂層不溶解化。本步驟的硼酸水溶液是令硼酸含量相對於100重量份的水為3重量份。

接著，將積層體於液溫 $30^{\circ}\text{C}$ 之含碘及碘化鉀之染色液中浸漬染色任意時間，以使所製得之偏光膜的單體穿透率為40~44%。染色液是以水為溶劑，並令碘濃度在0.1~0.4重量%的範圍內，令碘化鉀濃度在0.7~2.8重量%的範圍內，且令碘與碘化鉀之濃度比為1:7。

接下來，將積層體浸漬於 $30^{\circ}\text{C}$ 的硼酸水溶液中60秒，以對吸附有碘之PVA樹脂層施行交聯處理。本步驟的硼酸水溶液是令硼酸含量相對於100重量份的水為3重量份，且令碘化鉀含量相對於100重量份的水為3重量份。

並且，於硼酸水溶液中以 $70^{\circ}\text{C}$ 之延伸溫度將積層體在與先前之空中輔助延伸相同方向上延伸為3.05倍(最終延伸倍率5.50倍)。本步驟的硼酸水溶液是令硼酸含量相對於100重量份的水為4重量份，且令碘化鉀含量相對於100重量份的水為5重量份。

然後，以碘化鉀含量是作成相對於100重量份的水為4重量份之水溶液來洗淨積層體後，利用 $60^{\circ}\text{C}$ 之溫風乾燥，而製得PET薄膜與 $3.7\mu\text{ m}$ 的偏光膜之積層體。

**【0151】(透明保護薄膜)**

以雙軸捏合機在 220 °C 下混合日本專利特開 2010-284840 號公報之製造例 1 中記載的醯亞胺化 MS 樹脂 100 重量份及三吡啶系紫外線吸收劑(艾迪科(ADEKA)公司製、商品名：T-712)0.62 重量份，製作樹脂珠。將所製得之樹脂珠在 100.5kPa、100 °C 下乾燥 12 小時，再以單軸擠製機在塑模溫度 270 °C 下從 T 型模擠出，成形為薄膜狀(厚度 160 μ m)。並且於 150 °C 的氣體環境下將該薄膜在其輸送方向上延伸(厚度 80 μ m)，接著塗佈含水性胺甲酸乙酯樹脂之易接著劑之後，於 150 °C 的氣體環境下在與薄膜輸送方向正交之方向上延伸，而製得厚度 40 μ m(透濕度 58 g/m<sup>2</sup>/24h)之透明丙烯酸醯薄膜。

**【0152】<加濕耐久性試驗>**

將所製得之偏光薄膜置於 85 °C、85 % RH 的環境下 250 小時後，使用附積分球之分光光度計(日本分光(股)製之 V7100)測定投入前和投入後之偏光度，求出偏光度之變化量  $\Delta P(\%) = |(投入前之偏光度(\%)) - (投入後之偏光度(\%))|$ 。且判斷為偏光度之變化量  $\Delta P$  越小，在嚴酷加濕環境下之光學耐久性越優異。

**【0153】(實施例 1)**

對所製得之偏光膜(與 PET 薄膜相反之側的面上)，隔著硬化型樹脂組成物 A 貼合了透明丙烯酸醯薄膜。具體而言，是使用 MCD 塗佈機(富士機械公司製、網孔形狀：蜂巢狀、凹版輥筒線數：1000 條/inch、轉速 140 %/對線速)

在透明丙烯酸醯薄膜上塗敷硬化型樹脂組成物A，以使厚度為 $1.0\mu\text{m}$ ，並使用輥壓機貼合。貼合之生產線速度是設為 $25\text{m}/\text{min}$ 。

之後，從丙烯酸醯系薄膜側照射上述可見光線，使硬化型樹脂組成物硬化。接著，在 $70^{\circ}\text{C}$ 下熱風乾燥3分鐘而製得偏光薄膜。

耐久性試驗後的偏光度之變化量 $\Delta P$ 為 $0.02\%$ 。

**【0154】(比較例1)**

將硬化型樹脂組成物A變更為活性能量線硬化性樹脂組成物B，除此之外與實施例1同樣地進行。

耐久性試驗後的偏光度之變化量 $\Delta P$ 為 $0.21\%$ 。

**【0155】(實施例2)**

將硬化型樹脂組成物A變更為活性能量線硬化性樹脂組成物C，除此之外與實施例1同樣地進行。

耐久性試驗後的偏光度之變化量 $\Delta P$ 為 $0.02\%$ 。

**【0156】(實施例3)**

將硬化型樹脂組成物A變更為活性能量線硬化性樹脂組成物D，除此之外與實施例1同樣地進行。

耐久性試驗後的偏光度之變化量 $\Delta P$ 為 $0.11\%$ 。

**【0157】(實施例4)**

將硬化型樹脂組成物A變更為活性能量線硬化性樹脂組成物E，除此之外與實施例1同樣地進行。

耐久性試驗後的偏光度之變化量 $\Delta P$ 為 $0.16\%$ 。

**【0158】[表1]**

組成物名稱		實施例1 組成物A	比較例1 組成物B	實施例2 組成物C	實施例3 組成物D	實施例4 組成物E	
光學薄膜用 硬化樹脂組成物	活性羧基綠硬化成分(A)	90	100	75	99	99.9	
	聚氧乙烯稀釋(B)	1,9-正-丙醇二丙稀酸酐					
		SUPERCHLON 814HS(氣含有率41重量%)	10		25		
		SUPERCHLON 3228S(氣含有率28重量%)				1	
其他成分	HARDLEN CY-9124P(氣含有率24重量%)					0.1	
	IRGACURE 907	3	3	3	3	3	
活性羧基綠硬化成分(A)與聚氧乙烯稀釋(B)之重量比		100 : 10	100 : 0	100 : 33	100 : 1	100 : 0.1	
偏光度之變化率 ΔP(%)		0.02%	0.21%	0.02%	0.11%	0.16%	

【0159】由上述實施例1~4及比較例1之結果可知，當偏光薄膜用硬化型樹脂組成物同時含有活性能量線硬化性成分(A)與聚氯化烯烴(B)時，隔著其硬化物層於偏光件上積層有透明保護薄膜之偏光薄膜的偏光度之變化量明顯被抑制地較低，而光學耐久性優異。



201825580

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

光學薄膜用硬化型樹脂組成物、光學薄膜及其製造方法

### 【中文】

本發明之目的在於提供一種光學薄膜用硬化型樹脂組成物，其可用在至少包含聚乙烯醇系偏光件之光學薄膜用途上，而且即便在結露環境下或浸漬於水中這類嚴苛條件下仍可形成光學耐久性優異之硬化物層。一種光學薄膜用硬化型樹脂組成物，含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)。聚氯化烯烴(B)之氯含有率宜為25~50重量%，且活性能量線硬化性成分(A)與聚氯化烯烴(B)之重量比宜為100:1~100:40。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種光學薄膜用硬化型樹脂組成物，含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)。

【第2項】 如請求項1之光學薄膜用硬化型樹脂組成物，其中前述聚氯化烯烴(B)之氯含有率為25~50重量%。

【第3項】 如請求項1或2之光學薄膜用硬化型樹脂組成物，其中前述活性能量線硬化性成分(A)與聚氯化烯烴(B)之重量比為100:1~100:40。

【第4項】 一種光學薄膜，是於聚乙烯醇系偏光件之至少單面積層有一光學薄膜用硬化型樹脂組成物的硬化物層，且該光學薄膜用硬化型樹脂組成物含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)。

【第5項】 如請求項4之光學薄膜，其於前述聚乙烯醇系偏光件之至少單面隔著前述硬化物層積層有透明保護薄膜。

【第6項】 如請求項4之光學薄膜，其於前述聚乙烯醇系偏光件之單面積層有前述硬化物層，且於另一面積層有透明保護薄膜。

【第7項】 一種光學薄膜之製造方法，該光學薄膜於聚乙烯醇系偏光件之至少單面具備一硬化物層，且該硬化物層是將光學薄膜用硬化型樹脂組成物硬化而得；

該光學薄膜之製造方法之特徵在於：

前述光學薄膜用硬化型樹脂組成物含有活性能量線硬化性成分(A)及聚氯化烯烴(B)；

且該製造方法包含下述步驟：

塗敷步驟，於前述聚乙烯醇系偏光件之至少單面直接塗敷前述光學薄膜用硬化型樹脂組成物；及

硬化步驟，從前述聚乙烯醇系偏光片面側或前述光學薄膜用硬化型樹脂組成物之塗敷面側照射活性能量線，使前述光學薄膜用硬化型樹脂組成物硬化。