

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-120975
(P2022-120975A)

(43)公開日

令和4年8月19日(2022. 8. 19)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/30 (2006. 01)	G 0 2 B 5/30	2 H 1 4 9
G 0 2 F 1/1335 (2006. 01)	G 0 2 F 1/1335 5 1 0	2 H 2 9 1
G 0 2 F 1/13363 (2006. 01)	G 0 2 F 1/13363	4 F 1 0 0
C 0 8 L 29/04 (2006. 01)	C 0 8 L 29/04 Z	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/07 (2006. 01)	C 0 8 K 5/07	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2021-18062(P2021-18062)
(22)出願日 令和3年2月8日(2021. 2. 8)

(71)出願人 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(74)代理人 110001195
弁理士法人深見特許事務所
(72)発明者 加藤 慎也
愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内
(72)発明者 出▲崎▼ 光
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内
Fターム(参考) 2H149 AA01 AB12 AB13 BA02 BA15
DA04 DA12 EA03 FA03W FA03Z
FA12Y FA12Z FD21 FD23 FD25

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 偏光板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 偏光子及び位相差層の耐久性がともに向上した偏光板を得る。

【解決手段】 二色性アゾ色素を含む偏光子10と、第一硬化物層20と、第二硬化物層30と、重合性液晶化合物の硬化物を含む位相差層40とがこの順に接して積層され、前記第一硬化物層は、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層であり、前記第二硬化物層は、カチオン重合性組成物の硬化物層である、偏光板100が提供される。

【選択図】 図1

図1

100



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

二色性アゾ色素を含む偏光子と、第一硬化物層と、第二硬化物層と、重合性液晶化合物の硬化物を含む位相差層とがこの順に接して積層され、

前記第一硬化物層は、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層であり、

前記第二硬化物層は、カチオン重合性組成物の硬化物層である、偏光板。

【請求項 2】

前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含む、請求項 1 に記載の偏光板。

【請求項 3】

前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、85モル%以上100モル%以下である、請求項 1 又は 2 に記載の偏光板。

【請求項 4】

前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、1000以上5000以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 5】

前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、アルデヒド化合物を含まない、又はポリビニルアルコール系樹脂 100 質量部に対してアルデヒド化合物を 8.0 質量部以下含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 6】

前記カチオン重合性組成物は、オキセタン化合物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 7】

前記カチオン重合性組成物は、エポキシ化合物をさらに含む、請求項 6 に記載の偏光板。

【請求項 8】

前記カチオン重合性組成物は、前記エポキシ化合物 100 質量部に対して前記オキセタン化合物を 10 質量部以上 2000 質量部以下含む、請求項 7 に記載の偏光板。

【請求項 9】

前記カチオン重合性組成物は、光増感剤をさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 10】

前記位相差層は、4分の1波長板層を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の偏光板を含む画像表示装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、偏光板に関し、この偏光板を含む画像表示装置にも関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、画像表示装置において、画像表示パネルの視認側に反射防止性能を有する光学積層体を配置して、外来光の反射による視認性の低下を抑制する方法が採用されている。反射防止性能を有する光学積層体として、偏光子及び位相差層を含む円偏光板が知られている。

【0003】

画像表示装置を過酷な環境下で用いると、偏光子の光学特性が低下しやすいという問題がある。特開 2013 - 105036 号公報には、偏光子中のホウ酸含有量を高くすることにより、耐久性に優れた偏光子が得られることが記載されている。

10

20

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-105036号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

また、過酷な環境下では、位相差層の光学特性も低下しやすい。本発明は、偏光子及び位相差層の耐久性がともに向上した偏光板及びこれを備える画像表示装置を提供することを目的とする。

10

【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及び画像表示装置を提供する。

[1] 二色性アゾ色素を含む偏光子と、第一硬化物層と、第二硬化物層と、重合性液晶化合物の硬化物を含む位相差層とがこの順に接して積層され、

前記第一硬化物層は、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層であり、

前記第二硬化物層は、カチオン重合性組成物の硬化物層である、偏光板。

[2] 前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含む、[1]に記載の偏光板。

[3] 前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、85モル%以上100モル%以下である、[1]又は[2]に記載の偏光板。

20

[4] 前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、1000以上5000以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の偏光板。

[5] 前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、アルデヒド化合物を含まない、又はポリビニルアルコール系樹脂100質量部に対してアルデヒド化合物を8.0質量部以下含む、[1]～[4]のいずれかに記載の偏光板。

[6] 前記カチオン重合性組成物は、オキセタン化合物を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の偏光板。

30

[7] 前記カチオン重合性組成物は、エポキシ化合物をさらに含む、[6]に記載の偏光板。

[8] 前記カチオン重合性組成物は、前記エポキシ化合物100質量部に対して前記オキセタン化合物を10質量部以上2000質量部以下含む、[7]に記載の偏光板。

[9] 前記カチオン重合性組成物は、光増感剤をさらに含む、[1]～[8]のいずれかに記載の偏光板。

[10] 前記位相差層は、4分の1波長板層を含む、[1]～[9]のいずれかに記載の偏光板。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載の偏光板を含む画像表示装置。

【発明の効果】

40

【0007】

本発明によれば、偏光子及び位相差層の耐久性がともに向上した偏光板、並びにこれを備える画像表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の偏光板の一例を模式的に示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の全ての図面においては、各構成要素を理解し易くするため

50

に縮尺を適宜調整して示しており、図面に示される各構成要素の縮尺と実際の構成要素の縮尺とは必ずしも一致しない。

【 0 0 1 0 】

< 偏光板 >

図 1 を参照しながら本発明に係る偏光板を説明する。本発明に係る偏光板 1 0 0 は、二色性アゾ色素を含む偏光子 1 0 と、第一硬化物層 2 0 と、第二硬化物層 3 0 と、重合性液晶化合物の硬化物を含む位相差層 4 0 とがこの順に接して積層されている。偏光板 1 0 0 は、例えば直線偏光子と位相差層とを備える円偏光板である。本明細書において、円偏光板は楕円偏光板を含む。円偏光板は、画像表示装置中で反射防止機能を有し得る。

【 0 0 1 1 】

偏光子に含まれる二色性アゾ色素は、直線性が高いため偏光性能に優れる偏光子の作製に好適であるが、ごく少量の色素の偏光子外への拡散であっても偏光子の光学特性を低下させ得る。特に高温環境下ではこの拡散は顕著であり、偏光子が劣化しやすいという問題があった。二色性アゾ色素を含む偏光子と、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層である第一硬化物層と、カチオン重合性組成物の硬化物層である第二硬化物層と、がこの順に接する構成を有する偏光板は、二色性アゾ色素の拡散（特に熱拡散）を抑制することができ、偏光子の耐久性を向上させることができる。本発明に係る偏光板は、例えば温度 8 5 の高温環境下に置いた場合であっても、偏光板の偏光度の変化量が 1 . 0 未満である。

10

【 0 0 1 2 】

一方で、重合性液晶化合物の硬化物を含む位相差層は、高温高湿等の環境下ではモノマーが拡散しやすく、位相差層が劣化しやすいという問題があった。重合性液晶化合物の硬化物を含む位相差層と第二硬化物層とが接して積層されることにより、モノマーの拡散を抑制することができ、位相差層の耐久性を向上させることができる。本発明に係る偏光板は、例えば温度 6 5 相対湿度 9 0 % の高温高湿の環境下に置いた場合であっても、4 分の 1 波長板の波長 5 5 0 n m における位相差値の変化量が 2 . 5 n m 未満である。

20

【 0 0 1 3 】

光学積層体は、平面視において、例えば方形形状であってよく、好ましくは長辺と短辺とを有する方形形状であり、より好ましくは長方形である。光学積層体を構成する各層は、角部が R 加工されたり、端部が切り欠き加工されたり、穴あき加工されたりしていてもよい。

30

【 0 0 1 4 】

光学積層体は、例えば画像表示装置等に用いることができる。画像表示装置は特に限定されず、例えば有機エレクトロルミネッセンス（有機 E L ）表示装置、無機エレクトロルミネッセンス（無機 E L ）表示装置、液晶表示装置、電界発光表示装置等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

[偏光子]

偏光子は、二色性アゾ色素を吸着させた延伸フィルム、又は重合性液晶化合物及び二色性アゾ色素を含む組成物の硬化物であってよい。

【 0 0 1 6 】

二色性アゾ色素を吸着させた延伸フィルムとしては、例えばポリビニルアルコール（以下、「PVA」と略すこともある。）系樹脂フィルムを二色性アゾ色素を含む二色性色素で染色し、一軸延伸して得られた偏光子を用いることができる。

40

【 0 0 1 7 】

ポリビニルアルコール系樹脂は、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン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、酢酸ビニルとそれに共重合可能な他の単量体との共重合体が用いられる。酢酸ビニルに共重合可能な他の単量体としては、例えば不飽和カルボン酸系化合物、オレフィン系化合物、ビニルエーテル系化合物、不飽和スルホン系化合物、アンモニウム基を有する（メタ）アクリルアミド系化合物が挙げられる。

50

【 0 0 1 8 】

ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常85モル%以上100モル%以下程度であり、好ましくは98モル%以上である。ポリビニルアルコール系樹脂は変性されていてもよく、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等も使用することができる。ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、通常1000以上10000以下であり、好ましくは1500以上5000以下である。ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、JIS K 6726(1994)に準拠して求めることができる。平均重合度が1000未満では好ましい偏光性能を得ることが困難であり、10000超ではフィルム加工性に劣ることがある。

【 0 0 1 9 】

その他のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを含む直線偏光板の製造方法としては、まず基材フィルムを用意し、基材フィルム上にポリビニルアルコール系樹脂等の樹脂の溶液を塗布し、溶媒を除去する乾燥等を行って基材フィルム上に樹脂層を形成する工程を含む方法を挙げることができる。基材フィルムの樹脂層が形成される面には、予めプライマー層を形成することができる。プライマー層の材料としては、直線偏光子に用いられる親水性樹脂を架橋した樹脂等を挙げることができる。

10

【 0 0 2 0 】

基材フィルムとしては、例えばシクロポリオレフィン系樹脂フィルム；トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等の樹脂を含む酢酸セルロース系樹脂フィルム；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の樹脂を含むポリエステル系樹脂フィルム；ポリカーボネート系樹脂フィルム；(メタ)アクリル系樹脂フィルム；ポリプロピレン系樹脂フィルム等、当分野において公知の熱可塑性樹脂フィルムを挙げることができる。基材フィルムの厚みは、薄型化の観点から、通常100 μ m以下であり、好ましくは80 μ m以下であり、より好ましくは60 μ m以下であり、さらに好ましくは40 μ m以下であり、なおさらに好ましくは30 μ m以下であり、また、通常5 μ m以上であり、好ましくは10 μ m以上である。

20

【 0 0 2 1 】

熱可塑性樹脂フィルム上にハードコート層が形成されていてもよい。ハードコート層は、熱可塑性樹脂フィルムの一側の面に形成されていてもよいし、両面に形成されていてもよい。ハードコート層を設けることにより、硬度及び耐スクラッチ性を向上させた熱可塑性樹脂フィルムとすることができる。

30

【 0 0 2 2 】

次いで、必要に応じて樹脂層の水分等の溶媒量を調整し、その後、基材フィルム及び樹脂層を一軸延伸し、続いて、樹脂層を二色性色素で染色して二色性色素を樹脂層に吸着配向させる。必要に応じて二色性色素が吸着配向した樹脂層をホウ酸水溶液で処理し、ホウ酸水溶液を洗い落とす洗浄工程を行う。これにより、二色性色素が吸着配向された樹脂層である偏光子が製造される。各工程には公知の方法を採用できる。

【 0 0 2 3 】

基材フィルム及び樹脂層の一軸延伸は、染色の前に行ってもよいし、染色中に行ってもよいし、染色後のホウ酸処理中に行ってもよく、これら複数の段階においてそれぞれ一軸延伸を行ってもよい。基材フィルム及び樹脂層は、MD方向(フィルム搬送方向)に一軸延伸してもよく、この場合、周速の異なるロール間で一軸に延伸してもよいし、熱ロールを用いて一軸に延伸してもよい。また、基材フィルム及び樹脂層は、TD方向(フィルム搬送方向に垂直な方向)に一軸延伸してもよく、この場合、いわゆるテンター法を使用することができる。また、基材フィルム及び樹脂層の延伸は、大気中で延伸を行う乾式延伸であってもよいし、溶剤にて樹脂層を膨潤させた状態で延伸を行う湿式延伸であってもよい。偏光子の性能を発現するためには延伸倍率は4倍以上であり、5倍以上であることが好ましく、特に5.5倍以上が好ましい。延伸倍率の上限は特にはないが、破断等を抑制する観点から8倍以下が好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

50

上記方法で作製した偏光子は、基材フィルムを剥離して、又は基材フィルムとともに直線偏光子として用いてもよい。上記方法によれば、基材フィルムを剥離することができるため、直線偏光子の薄型化が可能となる。

【0025】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを含む偏光子の厚さは、例えば2 μm以上40 μm以下である。偏光子の厚さは5 μm以上であってもよく、20 μm以下、15 μm以下、さらには10 μm以下であってもよい。

【0026】

偏光子は、例えば基材フィルム上に形成した配向膜上に、重合性液晶化合物及び二色性アゾ色素を含む組成物を塗布し、重合性液晶化合物を重合して硬化させることによって形成することもできる。基材フィルム上に、重合性液晶化合物及び二色性アゾ色素を含む組成物を塗布して塗膜を形成し、この塗膜を基材フィルムとともに延伸することによって、偏光子を形成してもよい。基材フィルムの材料及び厚みは、上述した熱可塑性樹脂フィルムの材料及び厚みと同様であってもよい。偏光子は、基材フィルムを剥離除去せずに直線偏光子として用いてもよく、基材フィルムを偏光子から剥離除去して直線偏光子としてもよい。

10

【0027】

重合性液晶化合物は、重合性反応基を有し、かつ、液晶性を示す化合物である。重合性反応基は、重合反応に関与する基であり、光重合性反応基であることが好ましい。光重合性反応基は、光重合開始剤から発生した活性ラジカルや酸等によって重合反応に関与し得る基をいう。光重合性官能基としては、ビニル基、ビニルオキシ基、1-クロロビニル基、イソプロペニル基、4-ビニルフェニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、オキシラニル基、オキセタニル基等が挙げられる。中でも、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基、オキシラニル基及びオキセタニル基が好ましく、アクリロイルオキシ基がより好ましい。重合性液晶化合物の種類は特に限定されず、棒状液晶化合物、円盤状液晶化合物、及びこれらの混合物を用いることができる。重合性液晶化合物の液晶性は、サーモトロピック性液晶でもリオトロピック性液晶でもよく、相秩序構造としてはネマチック液晶でもスメクチック液晶でもよい。

20

【0028】

重合性液晶化合物及び二色性色素を含む組成物、及びこの組成物を用いた偏光子の製造方法としては、特開2013-37353号公報、特開2013-33249号公報、特開2017-83843号公報等に記載のものを例示することができる。偏光子を形成するための組成物は、重合性液晶化合物及び二色性色素に加えて、溶媒、重合開始剤、架橋剤、レベリング剤、酸化防止剤、可塑剤、増感剤等の添加剤をさらに含んでもよい。これらの成分は、それぞれ1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0029】

重合開始剤は、重合性液晶化合物の重合反応を開始し得る化合物であり、より低温条件下で重合反応を開始できる観点から、光重合性開始剤が好ましい。具体的には、光の作用により活性ラジカル又は酸を発生できる光重合開始剤が挙げられ、中でも、光の作用によりラジカルを発生する光重合開始剤が好ましい。重合開始剤の含有量は、重合性液晶化合物の総量100重量部に対して、好ましくは1質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは3質量部以上8質量部以下である。この範囲内であると、重合性基の反応が十分に進行し、かつ、液晶化合物の配向状態を安定化させやすい。

40

【0030】

上述の方法で作製した偏光子の厚みは、通常10 μm以下であり、好ましくは0.5 μm以上8 μm以下であり、より好ましくは1 μm以上5 μm以下である。

【0031】

偏光子は配向膜を有したまま第一硬化物層が積層されていてもよい。配向膜としては、配向角の精度及び品質、並びに、偏光板の耐水性及び屈曲性等の観点から光配向膜が好ま

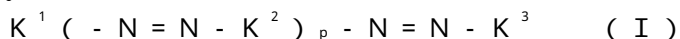
50

しい。配向膜の厚みは、好ましくは10 nm以上5000 nmであり、より好ましくは1000 nm以下であり、500 nm以下であってもよく、300 nm以下であってもよい。

【0032】

(二色性アゾ色素)

二色性アゾ色素としては、モノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素、テトラキシアゾ色素及びスチルベンアゾ色素等が挙げられ、ビスアゾ色素及びトリスアゾ色素が好ましく、例えば式(I)で表される化合物(以下、「化合物(I)」ともいう。)が挙げられる。



10

[式(I)中、 K^1 及び K^3 は、互いに独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基又は置換基を有していてもよい1価の複素環基を表わす。 K^2 は、置換基を有していてもよいp-フェニレン基、置換基を有していてもよいナフタレン-1,4-ジイル基又は置換基を有していてもよい2価の複素環基を表わす。pは1~4の整数を表わす。pが2以上の整数である場合、複数の K^2 は互いに同一でも異なってもよい。可視域に吸収を示す範囲で-N=N-結合が-C=C-、-COO-、-NHCO-、-N=CH-結合に置き換わっていてもよい。]

【0033】

1価の複素環基としては、例えばキノリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、チエノチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール等の複素環化合物から1個の水素原子を除いた基が挙げられる。2価の複素環基としては、前記複素環化合物から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

20

【0034】

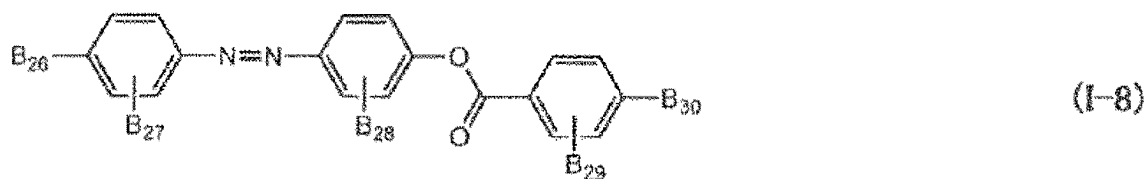
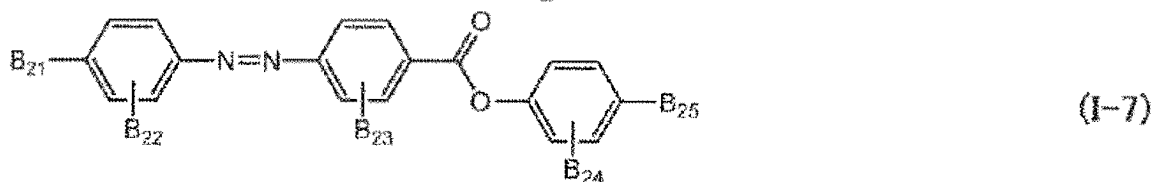
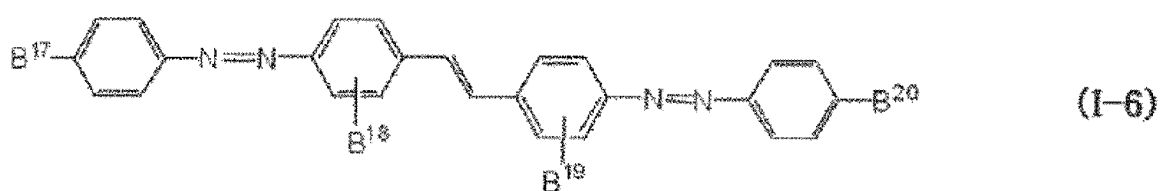
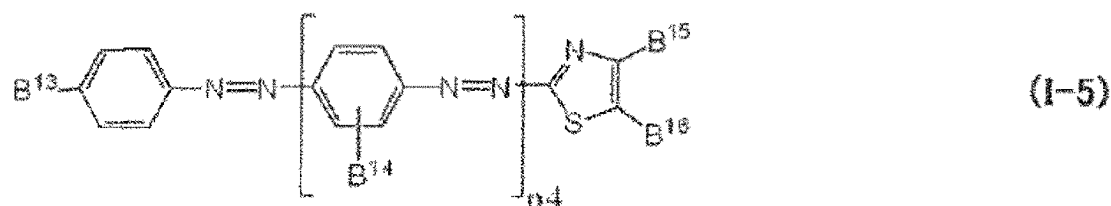
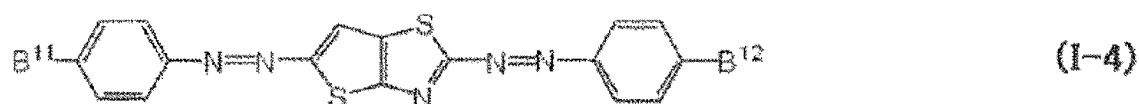
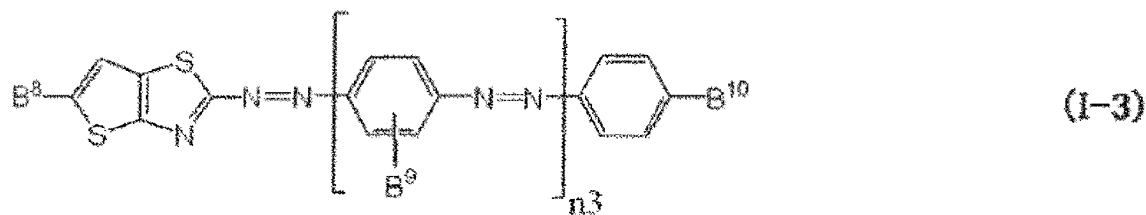
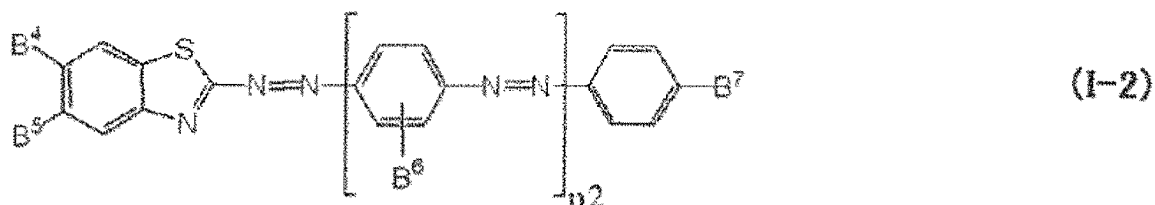
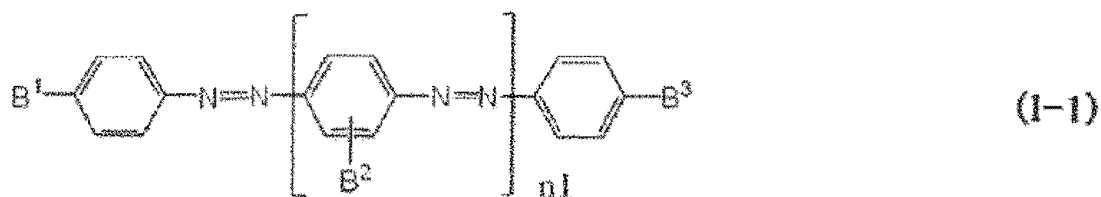
K^1 及び K^3 におけるフェニル基、ナフチル基及び1価の複素環基、並びに K^2 におけるp-フェニレン基、ナフタレン-1,4-ジイル基及び2価の複素環基が任意に有する置換基としては、炭素数1~4のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；トリフルオロメチル基等の炭素数1~4のフッ化アルキル基；シアノ基；ニトロ基；ハロゲン原子；アミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジノ基等の置換又は無置換アミノ基(置換アミノ基とは、炭素数1~6のアルキル基を1つ又は2つ有するアミノ基、あるいは2つの置換アルキル基が互いに結合して炭素数2~8のアルカンジイル基を形成しているアミノ基を意味する。無置換アミノ基は-NH₂である。)等が挙げられる。

30

【0035】

化合物(I)の中でも、以下の式(I-1)~式(I-8)のいずれかで表される化合物が好ましい。

【化 1】



[式 (I - 1) ~ (I - 8) 中、

B 1 ~ B 3 0 は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基 (置換アミノ基及び

無置換アミノ基の定義は前記のとおり)、塩素原子又はトリフルオロメチル基を表わす。

$n_1 \sim n_4$ は、互いに独立に 0 ~ 3 の整数を表わす。

n_1 が 2 以上である場合、複数の B^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、

n_2 が 2 以上である場合、複数の B^6 は互いに同一でも異なっていてもよく、

n_3 が 2 以上である場合、複数の B^9 は互いに同一でも異なっていてもよく、

n_4 が 2 以上である場合、複数の B^{14} は互いに同一でも異なっていてもよい。]

【0036】

二色性アゾ色素の重量平均分子量は、通常 300 以上 2000 以下であり、好ましくは 400 以上 1000 以下である。二色性アゾ色素の重量平均分子量が上記上限値以下であるとき、二色性アゾ色素は動きやすく、偏光子外へと拡散しやすくなる。このような場合であっても、二色性アゾ色素を含む偏光子とポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層である第一硬化物層とがこの順に接する構成を有する偏光板は、二色性アゾ色素の拡散（特に熱拡散）を抑制することができ、偏光子の耐久性を向上させることができる。

10

【0037】

偏光子が重合性液晶化合物を有するとき、二色性アゾ色素の含有量は、例えば重合性液晶化合物 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 50 質量部以下であり、好ましくは 0.1 質量部以上 20 質量部以下であり、より好ましくは 0.1 質量部以上 12 質量部以下である。二色性色素の含有量が、この範囲内であるとき、重合性液晶化合物の配向を乱し難く、高い配向秩序度を有する偏光子を得ることができる。

20

【0038】

[第一硬化物層]

第一硬化物層は、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層である。ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層である第一硬化物層は、偏光子からの二色性アゾ色素の拡散を防ぐことができる。ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層である第一硬化物層は、偏光子の表面を保護するとともに、耐熱性にも優れている。第一硬化物層は、通常、偏光子への接着性を有する。

【0039】

ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂は、部分ケン化ポリビニルアルコールや完全ケン化ポリビニルアルコールのほか、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、メチロール基変性ポリビニルアルコール、アミノ基変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール系樹脂を含んでもよい。ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂は、偏光子の劣化を抑制する観点からはアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含むことが好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂は、市販のポリビニルアルコール系樹脂を用いてもよい。市販品としては、例えば株式会社クラレから販売されている部分ケン化ポリビニルアルコールである「PVA-403」、カルボキシル基変性部分ケン化ポリビニルアルコールである「KL-506」及び「KL-318」、三菱ケミカル株式会社から販売されているアセトアセチル基変性部分ケン化ポリビニルアルコール「Z-100」、「Z-200」、「Z-300」等が挙げられる。

30

40

【0040】

ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常 85 モル%以上 100 モル%以下程度であり、好ましくは 90 モル%以上であり、95 モル%以上であってもよく、98 モル%以上であってもよい。

【0041】

ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、通常 1000 以上 5000 以下であり、好ましくは 1500 以上 3000 以下であり、2000 以下であってもよく、1500 以下であってもよい。平均重合度がこの範囲にあるとき、偏光子の劣化を良好に抑制することができる。

【0042】

50

ポリビニルアルコール系樹脂組成物に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の固形分の質量に対して、好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。ポリビニルアルコール系樹脂組成物の固形分が全てポリビニルアルコール系樹脂（すなわち、100質量%）であってもよい。ポリビニルアルコール系樹脂組成物の固形分とは、ポリビニルアルコール系樹脂組成物に溶媒が含まれる場合、ポリビニルアルコール系樹脂組成物から溶媒を除いた成分の合計量を意味する。

【0043】

ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物を作製する際の塗布性及び取扱性が良好となることから、ポリビニルアルコール系樹脂組成物は溶媒を含むことが好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂組成物における溶媒としては、水又は水と親水性有機溶媒（例えばアルコール溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒等）との混合溶媒が挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂組成物が溶媒を含む場合、その固形分は、好ましくは1質量%以上30質量%以下であり、より好ましくは2質量%以上10質量%以下である。

10

【0044】

ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、必要に応じて、安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、表面調整剤、架橋剤等の添加剤を含んでよい。添加剤は単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。添加剤の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の固形分の質量に対して、好ましくは0.1質量%以上10質量%以下程度である。

【0045】

架橋剤の例を挙げると、アミン化合物、アルデヒド化合物、メチロール化合物、水溶性エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、多価金属塩等がある。ポリビニルアルコール系樹脂を接着成分とする場合は、グリオキサールをはじめとするアルデヒド化合物、メチロールメラミンをはじめとするメチロール化合物、水溶性エポキシ樹脂等が、架橋剤として用いることができる。水溶性エポキシ樹脂は、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアルキレンポリアミンとアジピン酸等のジカルボン酸との反応物であるポリアミドポリアミンに、エピクロロヒドリンを反応させて得られるポリアミドエポキシ樹脂であることができる。水溶性エポキシ樹脂の市販品の例を挙げると、田岡化学工業株式会社から販売されている「スミレーズレジジン（登録商標）650（30）」がある。ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、架橋剤を含まなくてもよい。ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、偏光子の劣化を抑制する観点からは、ポリビニルアルコール系樹脂100質量部に対してアルデヒド化合物の含有量が好ましくは8.0質量部以下であり、より好ましくは5.0質量部以下であり、アルデヒド化合物を含まなくてもよい。

20

30

【0046】

ポリビニルアルコール系樹脂組成物は、ポリビニルアルコール系樹脂、及び必要に応じて添加剤等を溶媒に溶解することにより調製することができる。ポリビニルアルコール系樹脂組成物を偏光子の一方の表面上に塗布し、溶媒を乾燥除去することによりポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層である第一硬化物層を得ることができる。

【0047】

第一硬化物層の厚みは、好ましくは0.1 μm 以上10 μm 以下、より好ましくは0.3 μm 以上2 μm 以下である。第一硬化物層の厚みが上記範囲内であると、偏光子からの二色性色素の拡散を効果的に抑制するとともに、偏光板の薄型化が可能となる。

40

【0048】

[位相差層]

位相差層は、1層であってもよく2層以上であってもよい。位相差層は、位相差層を支持する基材フィルム、複数の位相差層を貼合する粘着剤層等を有していてもよい。位相差層は、さらに配向膜を含んでもよい。位相差層は、4分の1波長板層を含むことが好ましく、さらに2分の1波長板層又はポジティブC層の少なくともいずれかを含んでいてもよい。位相差層が2分の1波長板層を含む場合、直線偏光子側から順に2分の1波長板層及び4分の1波長板層を積層する。位相差層がポジティブC層を含む場合、直線偏光子側か

50

ら順に4分の1波長板層及びポジティブC層を積層してもよく、直線偏光子側から順にポジティブC層及び4分の1波長板層を積層してもよい。位相差層の厚みは、例えば0.1 μm以上10 μm以下であり、好ましくは0.5 μm以上8 μm以下であり、より好ましくは1 μm以上6 μm以下である。

【0049】

位相差層は、重合性液晶化合物の硬化物を含む。位相差層は、重合性液晶化合物を含む組成物を基材フィルムに塗布し硬化させることにより形成することができる。基材フィルムと塗布層との間に配向膜を形成してもよい。基材フィルムの材料及び厚みは、上記熱可塑性樹脂フィルムの材料及び厚みと同じであってよい。位相差層は、配向膜及び基材フィルムを有する形態で偏光板に組み込まれてもよい。位相差層のうち、偏光子と対向する表面が、重合性液晶化合物の硬化物を含む層であることが好ましい。位相差層の偏光子と対向する表面は、位相差を発現する層の表面であってよく、配向膜であってよい。

10

【0050】

位相差層は、重合性液晶化合物の硬化物を含む層以外に、樹脂フィルムから形成した層を含んでもよい。樹脂フィルムとしては、上述の熱可塑性樹脂フィルムであってよい。

【0051】

位相差を発現する液晶層は、公知の液晶化合物を用いて形成することができる。重合性液晶化合物を含む組成物に含まれる液晶化合物の種類は特に限定されず、棒状液晶化合物、円盤状液晶化合物、及びこれらの混合物を用いることができる。重合性液晶化合物を含む組成物は、高分子液晶化合物を含んでもよい。液晶化合物としては、例えば特表平11-513019号公報、特開2005-289980号公報、特開2007-108732号公報、特開2010-244038号公報、特開2010-31223号公報、特開2010-270108号公報、特開2011-6360号公報、特開2011-207765号公報、特開2016-81035号公報、国際公開第2017/043438号及び特表2011-207765号公報に記載の液晶化合物が挙げられる。

20

【0052】

重合性液晶化合物を含む組成物は、液晶化合物以外に、重合開始剤、重合性モノマー、界面活性剤、溶剤、密着改良剤、可塑剤、配向剤等が含まれていてもよい。重合性液晶化合物を含む組成物の塗布方法としては、ダイコーティング法等の公知の方法が挙げられる。重合性液晶化合物を含む組成物の硬化方法としては、活性エネルギー線（例えば紫外線）を照射する等の公知の方法が挙げられる。

30

【0053】

偏光子の吸収軸と位相差層の遅相軸とが所定の角度となるように、偏光子と位相差層とが配置された偏光板は、反射防止機能を有する、すなわち円偏光板として機能し得る。位相差層が4分の1波長板層を含む場合、偏光子の吸収軸と4分の1波長板層の遅相軸とのなす角度は、 $45^\circ \pm 10^\circ$ であることができる。位相差層は正波長分散性を有していてもよく、逆波長分散性を有していてもよい。4分の1波長板層は、好ましくは逆波長分散性を有する。

【0054】

配向膜は、これらの配向膜上に形成される位相差を発現する液晶層に含まれる重合性液晶化合物を所望の方向に液晶配向させる、配向規制力を有する。配向膜としては、配向性ポリマーで形成された配向性ポリマー膜、光配向ポリマーで形成された光配向性ポリマー膜、膜表面に凹凸パターンや複数のグルブ（溝）を有するグルブ配向膜を挙げることができる。配向膜の厚みは、通常0.01 μm以上10 μm以下であり、0.01 μm以上5 μm以下であることが好ましい。

40

【0055】

配向性ポリマー膜は、配向性ポリマーを溶剤に溶解した組成物を基材フィルムに塗布して溶剤を除去し、必要に応じてラビング処理をして形成することができる。配向規制力は、配向性ポリマーの表面状態やラビング条件によって任意に調整することが可能である。

【0056】

50

光配向性ポリマー膜は、光反応性基を有するポリマー又はモノマーと溶剤とを含む組成物を基材フィルムに塗布し、偏光を照射することによって形成することができる。この場合、配向規制力は、光配向性ポリマーに対する偏光照射条件等によって任意に調整することが可能である。

【 0 0 5 7 】

グルブ配向膜は、例えば感光性ポリイミド膜表面にパターン形状のスリットを有する露光用マスクを介して露光、現像等を行って凹凸パターンを形成する方法、表面に溝を有する板状の原盤に、活性エネルギー線硬化性樹脂の未硬化の膜を形成し、この膜を基材フィルムに転写して硬化する方法、基材フィルムに活性エネルギー線硬化性樹脂の未硬化の層を形成し、この層に、凹凸を有するロール状の原盤を押し当てる等により凹凸を形成して硬化させる方法等によって形成することができる。

10

【 0 0 5 8 】**[第二硬化物層]**

第二硬化物層は、カチオン重合性組成物の硬化物層である。第二硬化物層は、通常、第一硬化物層との接着性及び位相差層との接着性を有する。第二硬化物層 3 0 は隣接する第一硬化物層 2 0 と位相差層 4 0 とを貼合することができる。カチオン重合性組成物の硬化物層である第二硬化物層は、位相差層からの未重合モノマーの拡散を防ぐことができる。カチオン重合性組成物の硬化物層である第二硬化物層は、位相差層の表面を保護するとともに、耐水性にも優れる。位相差層が粘着剤層やラジカル重合性第二硬化物層によって偏光子又は第一硬化物層に貼合される場合、位相差層からのモノマーの拡散を抑制することが困難である。二色性色素及び未重合モノマーの遮断性に優れるポリビニルアルコール系樹脂を、疎水性のカチオン重合性樹脂によって保護することができるため、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層である第一硬化物層にカチオン重合性組成物の硬化物層である第二硬化物層が接して積層されることで、偏光子の耐久性をより向上させ、また薄型化された偏光板を得ることができる。

20

【 0 0 5 9 】

カチオン重合性組成物に含まれるカチオン重合性化合物は、紫外線、可視光、電子線、X線等の活性エネルギー線の照射又は加熱によりカチオン重合反応が進行し、硬化する化合物又はオリゴマーをいい、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニル化合物等を例示することができる。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。カチオン重合性組成物は、重合性化合物としてカチオン重合性化合物に加えてラジカル重合性化合物を含有していてもよい。ラジカル重合性化合物は、例えば光の照射により光ラジカル重合開始剤から発生したラジカル種により重合反応を開始し得る化合物である。

30

【 0 0 6 0 】

カチオン重合性組成物に含まれるカチオン重合性化合物の含有量は、カチオン重合性組成物の総質量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 8 0 質量部以上 1 0 0 質量部以下、より好ましくは 9 0 質量部以上 9 9 . 5 質量部以下、さらに好ましくは 9 5 質量部以上 9 9 質量部以下である。カチオン重合性化合物の含有量がこの範囲にあると、耐水性に優れ、二色性色素の偏光子外への拡散防止効果にも優れる第二硬化物層を得ることができる。

40

【 0 0 6 1 】

カチオン重合性組成物は重合性化合物として環状エーテル構造を有する重合性化合物を含むことが好ましい。環状エーテル構造としては、オキシラン環、オキセタン環及びテトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環等が挙げられる。中でも、位相差層からのモノマーの拡散抑制及び耐水性の観点から、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造を有する重合性化合物を含むことが好ましく、オキセタン化合物を含むことがより好ましい。

【 0 0 6 2 】

オキセタン化合物は、分子内に 1 つ以上のオキセタニル基（オキセタン環）を有する化合物であり、脂肪族化合物、脂環式化合物又は芳香族化合物のいずれであってもよい。オキセタニル基を 1 つ有するオキセタン化合物としては、例えば 3 - エチル - 3 - ヒドロキ

50

シメチルオキシタン、2 - エチルヘキシルオキシタン、3 - エチル - 3 - (フェノキシメチル) オキシタン、3 - (シクロヘキシルオキシ) メチル - 3 - エチルオキシタン等が挙げられる。また、2 つ以上のオキシタニル基を有するオキシタン化合物としては、例えば 1, 4 - ビス〔{(3 - エチルオキシタン - 3 - イル) メトキシ} メチル〕ベンゼン(「キシリレンビスオキシタン」ともいわれる。)、ビス(3 - エチル - 3 - オキシタニルメチル) エーテル等が挙げられる。これらのオキシタン化合物は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。オキシタン化合物は、カチオン重合性化合物の主成分として用いてもよいし、エポキシ化合物と併用してもよい。

【0063】

オキシタン化合物は、分子内に 2 つ以上のオキシタニル基を有するオキシタン化合物を含むことが好ましい。このようなオキシタン化合物を含むことにより、架橋密度が高く緻密な硬化物を得ることができ、第一硬化物層との組み合わせにおいて偏光子からの二色性色素の拡散を効果的に抑制し、経時的な光学性能の変化を生じ難い偏光板を得ることができる。

10

【0064】

オキシタン化合物の含有量は、カチオン重合性組成物に含まれる全重合性化合物の総量 100 質量部に対して、例えば 10 質量部以上であってよく、好ましくは 30 質量部以上、より好ましくは 40 質量部以上、さらに好ましくは 45 質量部以上、特に好ましくは 50 質量部以上である。オキシタン化合物の含有量が上記下限値以上であると、耐熱性及び耐湿熱性により優れた第二硬化物層となるため、第一硬化物層との組み合わせにおいて、偏光板の耐水性、耐熱性及び耐湿熱性を効果的に向上させることができる。これにより、経時的な光学性能の変化を生じ難い偏光板を得ることができる。オキシタン化合物の含有量は、カチオン重合性組成物に含まれる全重合性化合物の総量 100 質量部に対して、好ましくは 90 質量部以下、より好ましくは 85 質量部以下、さらに好ましくは 80 質量部以下である。また、オキシタン化合物の含有量は、上述の下限値と上限値の組み合わせであってよく、カチオン重合性組成物に含まれる全重合性化合物の総量 100 質量部に対して、好ましくは 30 質量部以上 90 質量部以下、より好ましくは 40 質量部以上 85 質量部以下である。オキシタン化合物の含有量は、カチオン重合性組成物の総量 100 質量部に対して、例えば 25 質量部以上であり、好ましくは 35 質量部以上、より好ましくは 40 質量部以上であり、例えば 100 質量部以下であってよく、好ましくは 90 質量部以下、より好ましくは 85 質量部以下である。

20

30

【0065】

カチオン重合性組成物は、重合性化合物として、オキシタン化合物に加えてさらにエポキシ化合物を含むことが好ましい。エポキシ化合物とは、分子内に 1 個以上、好ましくは 2 個以上のエポキシ基を有する化合物である。カチオン重合性組成物は、エポキシ化合物 100 質量部に対してオキシタン化合物を好ましくは 10 質量部以上 2000 質量部以下含み、より好ましくは 30 質量部以上 1000 質量部以下含み、さらに好ましくは 30 質量部以上 500 質量部含む。

【0066】

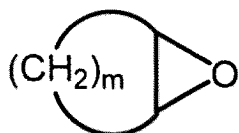
エポキシ化合物は、1 種のみを単独で使用してもよいし 2 種以上を併用してもよい。エポキシ化合物としては、脂環式エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、水素化エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等を挙げることができる。中でも、耐候性、硬化速度及び接着性の観点から、エポキシ化合物は、脂環式エポキシ化合物又は脂肪族エポキシ化合物を含むことが好ましく、脂環式エポキシ化合物を含むことがより好ましい。

40

【0067】

脂環式エポキシ化合物は、脂環式環に結合したエポキシ基を分子内に 1 個以上有する化合物であり、好ましくは脂環式環に結合したエポキシ基を分子内に 2 個以上有する。「脂環式環に結合したエポキシ基」とは、下記式 (II) で示される構造における橋かけの酸素原子 - O - を意味する。下記式 (I) 中、m は 2 ~ 5 の整数である。

【化2】



(II)

【0068】

上記式 (II) における $(\text{CH}_2)_m$ 中の 1 個又は複数個の水素原子を取り除いた形の基が他の化学構造に結合している化合物が、脂環式エポキシ化合物となり得る。 $(\text{CH}_2)_m$ 中の 1 個又は複数個の水素原子は、メチル基やエチル基のような直鎖状アルキル基で適宜置換されていてもよい。

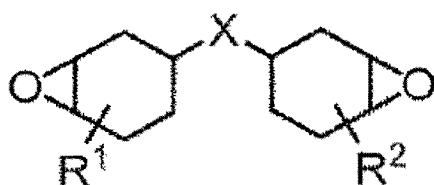
10

【0069】

硬化物のガラス転移温度が高くなる観点から、エポキシシクロペンタン構造〔上記式 (II) において $m = 3$ のもの〕や、エポキシシクロヘキサン構造〔上記式 (II) において $m = 4$ のもの〕を有する脂環式エポキシ化合物が好ましく、下記式 (IIA) で表される脂環式ジエポキシ化合物がより好ましい。下記式 (IIA) で表される脂環式ジエポキシ化合物含むカチオン重合性組成物の硬化物層である第二硬化物層は、ガラス転移温度が高くなり、高温における色素の拡散を抑えることができる。

【0070】

【化3】



(IIA)

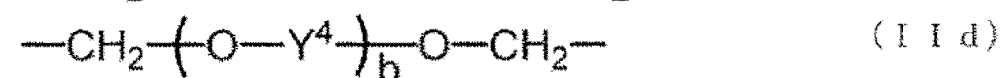
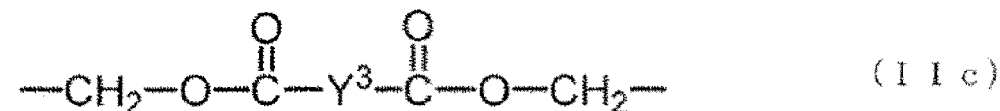
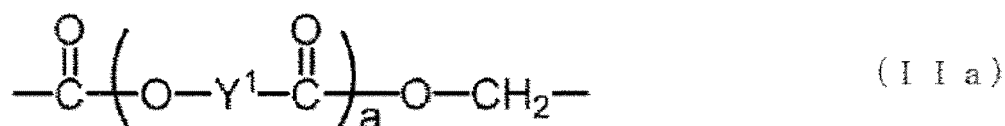
式 (IIA) 中、 R^1 及び R^2 は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、アルキル基の炭素数が 3 以上である場合は脂環式構造を有していてもよい。炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は直鎖又は分枝アルキル基であってよく、脂環式構造を有するアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

【0071】

式 (IIA) 中、X は酸素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基又は下記式 (IIa) ~ (II d) のいずれかで示される基を表す。炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 2 - ジイル基等が挙げられる。

30

【化4】



【0072】

式 (IIA) 中の X が、式 (II a) ~ (II d) のいずれかで示される基である場合、各式における $Y^1 \sim Y^4$ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基であり、アルカンジイル基が炭素数 3 以上である場合は脂環式構造を有していてもよい。a 及び b は各

々独立に 0 ~ 20 の整数を表す。

【 0 0 7 3 】

脂環式エポキシ化合物としては、例えば以下の A ~ M の化合物が挙げられる。なお、後の段落に示す化学式 A ~ M は、それぞれ化合物 A ~ M に対応するものである。

A : 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、

B : 3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル 3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、

C : エチレンビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、

D : ビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、

10

E : ビス (3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、

F : ジエチレングリコールビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルエーテル)、

G : エチレングリコールビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルエーテル)、

H : 2 , 3 , 1 4 , 1 5 - ジエポキシ - 7 , 1 1 , 1 8 , 2 1 - テトラオキサトリスピロ [5 . 2 . 2 . 5 . 2 . 2] ヘンイコサン、

I : 3 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) - 8 , 9 - エポキシ - 1 , 5 - ジオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン、

J : 4 - ビニルシクロヘキセンジオキサイド、

K : リモネンジオキサイド、

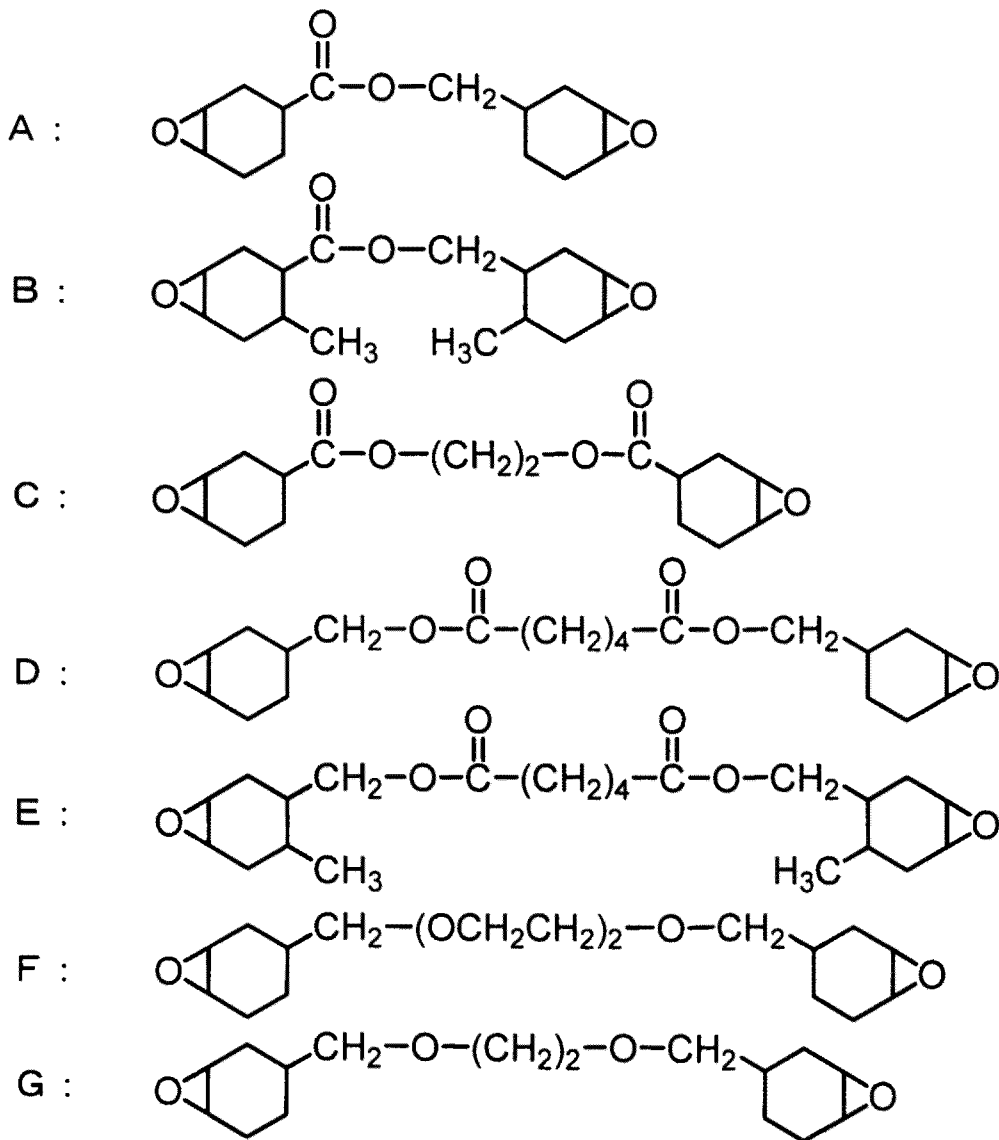
L : ビス (2 , 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、

20

M : ジシクロペンタジエンジオキサイド。

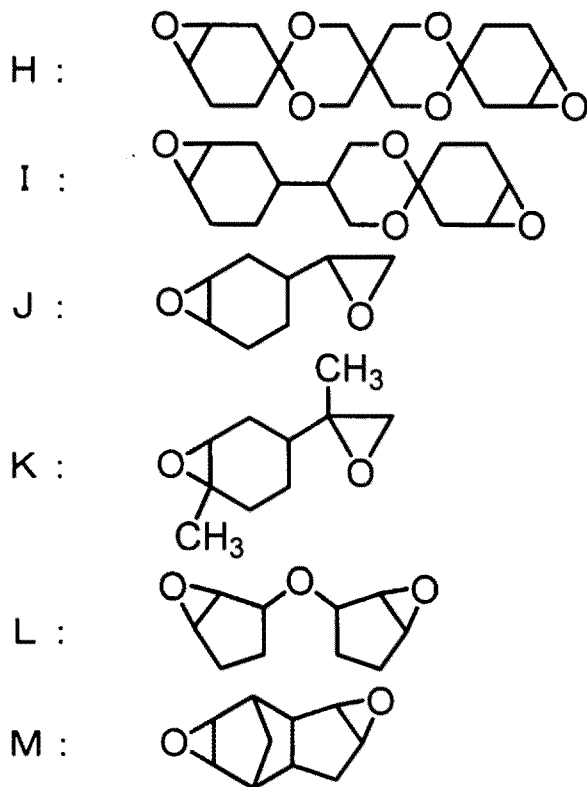
【 0 0 7 4 】

【化5】



【0075】

【化6】



【0076】

入手が容易であることから、脂環式エポキシ化合物は3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサノールが好ましい。また、色素の拡散を効果的に抑制できるという観点から、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサノール付加物が好ましい。脂環式エポキシ化合物は、1種の脂環式エポキシ化合物を単独で用いても、異なる複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0077】

脂環式エポキシ化合物の含有量は、カチオン重合性組成物に含まれる全重合性化合物の総量100質量部に対して、好ましくは1質量部以上80質量部以下、より好ましくは3質量部以上70質量部以下、さらに好ましくは3質量部以上60質量部以下である。脂環式エポキシ化合物の含有量がこの範囲にあるとき、紫外線等の活性エネルギー線の照射による硬化が速やかに進行し、耐熱及び耐湿熱性に優れ、かつ、十分な硬さの硬化物層(第二硬化物層)を形成することができる。

【0078】

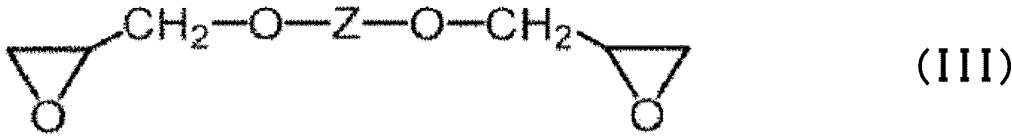
脂肪族エポキシ化合物は、脂肪族炭素原子に結合するエポキシ環を分子内に少なくとも1個有する化合物であり、好ましくはエポキシ環を分子内に2個以上有する。脂肪族エポキシ化合物は、例えば脂肪族炭素原子に結合するオキシラン環(3員の環状エーテル)を分子内に少なくとも1個有し、好ましくは2個以上有する。脂肪族エポキシ化合物としては、例えばブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等の単官能のエポキシ化合物；1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等の2官能のエポキシ化合物；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等の3官能以上のエポキシ化合物；4-ビニルシクロヘキサジオキサイド、リモネンジオキサイド等の、脂環式環に直接結合するエポキシ基1個と、脂肪族炭素原子に結合するオキシラン環とを有するエポキシ化合物等がある。

【0079】

粘度が低く、塗布し易いカチオン重合性組成物を得ることができる観点からは、下記式

(I I I) で表される、脂肪族炭素原子に結合するオキシラン環を分子内に 2 個有する 2 官能のエポキシ化合物 (「脂肪族ジエポキシ化合物」ともいう。) が好ましい。

【化 7】



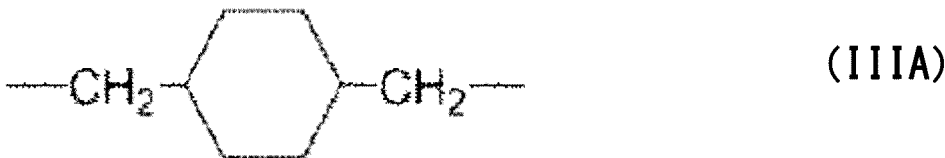
〔式 (I I I) 中、Z は炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基、炭素数 3 もしくは 4 のアルキリデン基、2 価の脂環式炭化水素基、又は式 $-C_mH_{2m}-Z^1-C_nH_{2n}-$ で示される 2 価の基を表す。- Z¹ - は、- O -、- CO - O -、- O - CO -、- SO₂ -、- S O - 又は C O - を表し、m 及び n は各々独立に 1 以上の整数を表す。ただし、m 及び n の合計は 9 以下である。

10

【 0 0 8 0 】

2 価の脂環式炭化水素基は、例えば炭素数 4 ~ 8 の 2 価の脂環式炭化水素基であってよく、例えば下記式 (I I I A) で示される 2 価の残基等が挙げられる。

【化 8】



【 0 0 8 1 】

式 (I I I) で示される化合物の具体例としては、アルカンジオールのジグリシジルエーテル；繰り返し数 4 程度までのオリゴアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；脂環式ジオールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

式 (I I I) で示される脂肪族ジエポキシ化合物を形成し得るジオール (グリコール) としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、3, 5 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール等のアルカンジオール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のオリゴアルキレングリコール；シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール等が挙げられる。

30

【 0 0 8 3 】

粘度が低く、塗布しやすいカチオン重合性組成物を得る観点から、脂肪族エポキシ化合物としては、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを含むことが好ましい。光学性能を維持できる点では、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルが好ましい。脂肪族エポキシ化合物としては、1 種の脂肪族エポキシ化合物を単独で用いても、異なる複数種を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 0 8 4 】

カチオン重合性組成物が脂肪族エポキシ化合物を含む場合、脂肪族エポキシ化合物の含有量は、カチオン重合性組成物に含まれる全重合性化合物の総量 1 0 0 質量部に対して、

50

例えば1質量部以上90質量部以下であってよく、好ましくは1質量部以上40質量部以下、より好ましくは3質量部以上30質量部以下、さらに好ましくは5質量部以上20質量部以下、特に好ましくは7質量部以上15質量部以下である。脂肪族エポキシ化合物の含有量がこの範囲にあるとき、粘度が低く、塗布しやすいカチオン重合性組成物とすることができる。

【0085】

芳香族エポキシ化合物は、分子内に芳香族環とエポキシ基とを有する化合物である。その具体例は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ化合物又はそのオリゴマー；フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ヒドロキシベンズアルデヒドフェノールノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型のエポキシ樹脂；2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタンのグリシジルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル等の多官能型のエポキシ化合物；エポキシ化ポリビニルフェノール等の多官能型のエポキシ樹脂を含む。

10

【0086】

カチオン重合性組成物の低粘度化の観点から、芳香族エポキシ化合物は、フェノール類のグリシジルエーテル、アルコール性水酸基を2つ以上有する芳香族化合物のグリシジルエーテル化物、多価フェノール類のグリシジルエーテル化物、安息香酸類のグリシジエステル、多塩基酸類のグリシジエステル、スチレンオキシド又はジビニルベンゼンのエポキシ化物の群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。カチオン重合性組成物の硬化性を向上させることから、芳香族エポキシ化合物としては、エポキシ当量が80～500であるものが好ましい。芳香族エポキシ化合物として、1種の芳香族エポキシ化合物を単独で用いても、異なる複数種を組み合わせて用いてもよい。

20

【0087】

芳香族エポキシ化合物としては、市販品を用いることができ、例えばデナコールEX-121、デナコールEX-141、デナコールEX-142、デナコールEX-145、デナコールEX-146、デナコールEX-147、デナコールEX-201、デナコールEX-203、デナコールEX-711、デナコールEX-721、オンコートEX-1020、オンコートEX-1030、オンコートEX-1040、オンコートEX-1050、オンコートEX-1051、オンコートEX-1010、オンコートEX-1011、オンコート1012（以上、ナガセケムテックス社製）；オグソールPG-100、オグソールEG-200、オグソールEG-210、オグソールEG-250（以上、大阪ガスケミカル社製）；HP4032、HP4032D、HP4700（以上、DIC社製）；ESN-475V（新日鉄住金化学社製）；エピコートYX8800、jER828EL（三菱化学社製）；マーブルーフG-0105SA、マーブルーフG-0130SP（日油社製）；エピクロンN-665、エピクロンHP-7200（以上、DIC社製）；EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、XD-1000、NC-3000、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、NC-7000L（以上、日本化薬社製）；アデカグリシロールED-501、アデカグリシロールED-502、アデカグリシロールED-509、アデカグリシロールED-529、アデカレジンEP-4000、アデカレジンEP-4005、アデカレジンEP-4100、アデカレジンEP-4901（以上、ADEKA社製）；TECHMORE VG-3101L、EPOX-MKR710、EPOX-MKR151（以上、プリンテック社製）等が挙げられる。

30

40

【0088】

カチオン重合性組成物が芳香族エポキシ化合物を含む場合、カチオン重合性組成物が疎水性の樹脂となり、これにより得られる硬化物層（第二硬化物層）も疎水性となる。このため、高温高湿下において外部からの水分の侵入を防ぎ、偏光子に含まれる二色性色素の移動を効果的に抑制することができる。

50

【 0 0 8 9 】

芳香族エポキシ化合物の含有量は、カチオン重合性組成物に含まれる全重合性化合物の総量100質量部に対して、好ましくは1質量部以上70質量部以下であり、より好ましくは5質量部以上60質量部以下であり、さらに好ましくは7質量部以上55質量部以下であり、特に好ましくは10質量部以上50質量部以下である。芳香族エポキシ化合物の含有量がこの範囲にあるとき、第二硬化物層の疎水性を向上でき、高温高湿条件での偏光子外への二色性色素の拡散をより効果的に抑制することができる。

【 0 0 9 0 】

水素化エポキシ化合物は、脂環式環を有するポリオールグリシジルエーテルであり、芳香族ポリオールを触媒の存在下、加圧下で芳香環に選択的に水素化反応を行うことにより得られる核水添ポリヒドロキシ化合物をグリシジルエーテル化したものであることができる。芳香族ポリオールの具体例は、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール型化合物；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ヒドロキシベンズアルデヒドフェノールノボラック樹脂等のノボラック型樹脂；テトラヒドロキシジフェニルメタン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ポリビニルフェノール等の多官能型の化合物を含む。芳香族ポリオールの芳香環に水素化反応を行って得られる脂環式ポリオールにエピクロロヒドリンを反応させることにより、グリシジルエーテルとすることができる。水素化エポキシ化合物の中でも好ましいものとして、水素化されたビスフェノールAのジグリシジルエーテルが挙げられる。

【 0 0 9 1 】

カチオン重合性組成物は、上記以外の他の硬化性化合物をさらに含むことができる。他の硬化性化合物は、その具体例は、ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルトエステル化合物のような上記以外の他のカチオン重合性化合物である。

【 0 0 9 2 】

カチオン重合性組成物は、重合を開始させるための重合開始剤を含有することが好ましい。重合開始剤は、光重合開始剤であっても、熱重合開始剤であってもよい。例えばカチオン重合性組成物がオキセタン化合物、エポキシ化合物等を重合性化合物として含む場合、重合開始剤に光カチオン重合開始剤を用いることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

光カチオン重合開始剤は、可視光線、紫外線、X線又は電子線のような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、カチオン重合性化合物の重合反応を開始させるものである。光カチオン重合開始剤は、光で触媒的に作用するため、重合性化合物に混合しても保存安定性や作業性に優れる。活性エネルギー線の照射によりカチオン種又はルイス酸を生じる化合物として、例えば芳香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩のようなオニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、鉄-アレーン錯体等を挙げることができる。

【 0 0 9 4 】

芳香族ヨードニウム塩は、ジアリールヨードニウムカチオンを有する化合物であり、当該カチオンとして、典型的にはジフェニルヨードニウムカチオンを挙げることができる。芳香族スルホニウム塩は、トリアリールスルホニウムカチオンを有する化合物であり、当該カチオンとして、典型的にはトリフェニルスルホニウムカチオン、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオ)ジフェニルスルフィドカチオン等を挙げることができる。芳香族ジアゾニウム塩は、ジアゾニウムカチオンを有する化合物であり、当該カチオンとして、典型的にはベンゼンジアゾニウムカチオンを挙げることができる。鉄-アレーン錯体は、典型的にはシクロペンタジエニル鉄(II)アレーンカチオン錯塩である。

【 0 0 9 5 】

上記カチオンは、アニオン(陰イオン)と対になって光カチオン重合開始剤を構成する。光カチオン重合開始剤を構成するアニオンとしては、特殊リン系アニオン[(Rf)_nPF_{6-n}]⁻、ヘキサフルオロホスフェートアニオンPF₆⁻、ヘキサフルオロアンチ

10

20

30

40

50

モネートアニオン SbF_6^- 、ペンタフルオロヒドロキシアントモニートアニオン $SbF_5(OH)^-$ 、ヘキサフルオロアーセネートアニオン AsF_6^- 、テトラフルオロボレートアニオン BF_4^- 、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオン $B(C_6F_5)_4^-$ 等が挙げられる。中でも、重合性化合物の硬化性及び得られる第二硬化物層の安全性の観点から、光カチオン重合開始剤が特殊リン系アニオン $[(R_f)_nPF_6-n]^-$ 、ヘキサフルオロホスフェートアニオン PF_6^- であることが好ましい。

【0096】

光カチオン重合開始剤は、1種を単独で用いても、異なる複数種を組み合わせ用いてもよい。中でも、芳香族スルホニウム塩は、300nm付近の波長領域でも紫外線吸収特性を有することから硬化性に優れ、良好な機械的強度や接着強度を有する硬化物をもたらすことができるため好ましい。

10

【0097】

カチオン重合性組成物における重合開始剤の含有量は、重合性化合物100質量部に対して、通常、0.5質量部以上10質量部以下であり、好ましくは6質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。重合開始剤の含有量がこの範囲内であるとき、重合性化合物を十分に硬化させることができ、得られる硬化物から構成される硬化物層に高い機械的強度及び接着強度を与えることができる。

【0098】

カチオン重合性組成物は、必要に応じて硬化性組成物に一般的に用いられる添加剤を含むことができる。そのような添加剤としては、例えばイオントラップ剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、重合促進剤(ポリオール等)、増感剤、増感助剤、光安定剤、粘着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動調整剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、シランカップリング剤、色素、帯電防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

20

【0099】

増感剤としては、例えば光増感剤が挙げられる。光増感剤は、光カチオン重合開始剤が示す極大吸収波長よりも長い波長に極大吸収を示し、光カチオン重合開始剤による重合開始反応を促進させる化合物である。また、光増感助剤は、光増感剤の作用を一層促進させる化合物である。光増感剤、光増感助剤を配合することにより、偏光板がUV透過性の低いフィルムを含む場合においても、所望の性能を有する硬化層を形成することができる。

30

【0100】

光増感剤は、例えば380nmよりも長い波長の光に極大吸収を示す化合物であることが好ましい。かかる光増感剤としては、以下に記載のアントラセン系化合物等が挙げられる。

- 9,10-ジメトキシアントラセン、
- 9,10-ジエトキシアントラセン、
- 9,10-ジプロポキシアントラセン、
- 9,10-ジイソプロポキシアントラセン、
- 9,10-ジブトキシアントラセン、
- 9,10-ジペンチルオキシアントラセン、
- 9,10-ジヘキシルオキシアントラセン、
- 9,10-ビス(2-メトキシエトキシ)アントラセン、
- 9,10-ビス(2-エトキシエトキシ)アントラセン、
- 9,10-ビス(2-ブトキシエトキシ)アントラセン、
- 9,10-ビス(3-ブトキシプロポキシ)アントラセン、
- 2-メチル-又は2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、
- 2-メチル-又は2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、
- 2-メチル-又は2-エチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、
- 2-メチル-又は2-エチル-9,10-ジイソプロポキシアントラセン、
- 2-メチル-又は2-エチル-9,10-ジブトキシアントラセン、
- 2-メチル-又は2-エチル-9,10-ジペンチルオキシアントラセン、

40

50

2 - メチル - 又は 2 - エチル - 9 , 1 0 - ジヘキシルオキシアントラセン。

【 0 1 0 1 】

レベリング剤は、硬化性組成物の流動性を調整し、該組成物を塗布して得られる塗膜をより平坦にする機能を有する添加剤であり、例えばシランカップリング剤等のシリコーン系、ポリアクリレート系及びパーフルオロアルキル系のレベリング剤が挙げられる。レベリング剤として市販品を用いてもよい。

【 0 1 0 2 】

レベリング剤の含有量は、重合性化合物 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 1 質量部以上 5 質量部以下であり、より好ましくは 0 . 0 5 質量部以上 3 質量部以下である。レベリング剤の含有量が、この範囲内であるとき、第二硬化物層がより平滑となる傾向にある。

10

【 0 1 0 3 】

第二硬化物層の厚みは、好ましくは 0 . 1 μm 以上 1 0 μm 以下、より好ましくは 0 . 2 μm 以上 2 μm 以下である。第二硬化物層の厚みがこの範囲内であるとき、位相差層に対する保護機能及び偏光子からの二色性色素の拡散防止機能をさらに発揮し得るとともに、偏光板の薄型化が可能となる。

【 0 1 0 4 】

第二硬化物層は、偏光子 1 0 に接して設けられた第一硬化物層 2 0 の表面又は位相差層 4 0 の表面に未硬化の第二硬化物層形成用組成物を塗工し、あるいは第一硬化物層 2 0 と位相差層 4 0 の間に未硬化の第二硬化物層形成用組成物を滴下して、未硬化の第二硬化物層形成用組成物を介して第一硬化物層 2 0 が設けられた偏光子 1 0 と位相差層 4 0 とを重ね、例えば貼合ロール等を用いて上下から押圧して貼合後、第二硬化物層形成用組成物を硬化させて形成することができる。硬化は、活性エネルギー線を照射して硬化させるか（活性エネルギー線硬化性組成物の場合）、又は加熱して硬化させる（熱硬化性組成物の場合）ことにより行うことができる。活性エネルギー線は、偏光子 1 0 側から照射してもよいし、位相差層 4 0 側から照射してもよい。

20

【 0 1 0 5 】

未硬化の第二硬化物層形成用組成物の塗工には、例えばドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等の種々の塗工方式が利用できる。また、貼合する層間に接着剤を流延させる方式を採用することもできる。

30

【 0 1 0 6 】

活性エネルギー線の照射条件は、上記活性エネルギー線硬化型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 ~ 3 0 0 kV であり、さらに好ましくは 1 0 kV ~ 2 5 0 kV である。加速電圧が 5 kV 未満の場合、電子線が活性エネルギー線硬化型組成物まで届かず硬化不足となるおそれがあり、加速電圧が 3 0 0 kV を超えると、試料を通る浸透力が強すぎて電子線が跳ね返り、フィルムや偏光子に損傷を与えるおそれがある。照射線量としては、5 ~ 1 0 0 kGy、さらに好ましくは 1 0 ~ 7 5 kGy である。照射線量が 5 kGy 未満の場合は、活性エネルギー線硬化型組成物が硬化不足となり、1 0 0 kGy を超えると、位相差層に損傷を与え、機械的強度の低下や黄変を生じ、所望の光学特性を得ることができない。

40

【 0 1 0 7 】

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。

【 0 1 0 8 】

紫外線硬化型において、活性エネルギー線硬化型組成物への光照射強度は、組成ごとに決定されるものであって特に限定されないが、1 0 ~ 1 0 0 0 mJ / cm^2 であることが好ましい。光照射強度が 1 0 mJ / cm^2 未満であると、反応時間が長くなりすぎ、1 0 0 0 mJ / cm^2 を超えると、光源から輻射される熱及び接着剤の重合時の発熱により、組成物の構成材料の黄変を生じる可能性がある。なお、照射強度は、好ましくは波長 4 0 0 nm 以下の波長領域における強度であり、さらに好ましくは波長 2 8 0 ~ 3 2 0 nm の

50

波長領域における強度である。このような光照射強度で1回あるいは複数回照射して、その積算光量を、好ましくは $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $100\sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように設定する。上記組成物への積算光量が $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満であると、重合開始剤由来の活性種の発生が十分でなく、組成物の硬化が不十分となる。一方でその積算光量が $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超えると、照射時間が非常に長くなり、生産性向上には不利なものとなる。この際、使用するフィルムの種類や組成物の組み合わせなどによって、どの波長領域(UVA($320\sim 390\text{ nm}$)やUVB($280\sim 320\text{ nm}$)など)での積算光量が必要かは異なる。

【0109】

本発明における活性エネルギー線の照射により組成物の重合硬化を行うために用いる光源は、特に限定されないが、例えば低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ、ガリウムランプ、エキシマレーザー、波長範囲 $380\sim 440\text{ nm}$ を発光するLED光源、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプが挙げられる。エネルギーの安定性や装置の簡便さという観点から、波長 400 nm 以下に発光分布を有する紫外光源であることが好ましい。

10

【0110】

活性エネルギー線硬化性組成物を用いる場合においても、活性エネルギー線の照射と同時に、又は活性エネルギー線の照射後に加熱処理を行ってもよい。組成物の塗工層を形成する前に、貼合面の一方又は両方に対して、ケン化処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、プライマー処理、アンカーコーティング処理のような易接着処理を施してもよい。

20

【0111】

第二硬化物層のガラス転移温度は、例えば 0 以上であり、 20 以上又は 50 以上であってもよい。第二硬化物層のガラス転移温度は、例えば 150 以下である。

【0112】

第二硬化物層のガラス転移温度は、次の手順で算出できる。2枚の厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ の環状ポリオレフィン系樹脂の延伸フィルムの間第二硬化物層を形成する。示差走査熱量計(DSC、T A Instruments社製)に上記の測定用試料が入った容器をセットし、窒素ガスをパージしながら、 20 から -60 まで降温し、 -60 に達してから1分間保持した後、 -60 から 150 まで 10 /分の昇温速度で昇温し、 150 に達したら直ちに 20 まで降温した。そして、 -60 から 150 まで昇温するときのDSC曲線から、JIS K 7121-1987「プラスチックの転移温度測定方法」に規定される中間点ガラス転移温度を求め、これを第二硬化物層のガラス転移温度とした。

30

【0113】

第二硬化物層の温度 30 における貯蔵弾性率は、偏光板の耐久性向上の観点から、好ましくは 100 MPa 以上、さらに好ましくは 1000 MPa 以上、より好ましくは 1500 MPa 以上、特に好ましくは 2000 MPa 以上である。一方、第二硬化物層の貯蔵弾性率が大きすぎると、接着剤硬化層が硬くなりすぎて、偏光板の加工性が低下することがある。このため、接着剤硬化層の温度 30 における貯蔵弾性率は、好ましくは 1000 MPa 以下、より好ましくは 8000 MPa 以下、さらに好ましくは 5000 MPa 以下である。

40

【0114】

第二硬化物層の温度 80 における貯蔵弾性率は、例えば 10 MPa 以上又は 20 MPa 以上であり、 100 MPa 以上又は 1000 MPa 以上であることが好ましい。第二硬化物層の温度 80 における貯蔵弾性率は、 5000 MPa 以下であることが好ましく、 4000 MPa 以下であることがより好ましく、 3500 MPa 以下であることがさらに好ましい。

【0115】

50

第二硬化物層の貯蔵弾性率は次の手順で算出することができる。2枚の厚み50 μ mの環状ポリオレフィン系樹脂フィルムの中に第二硬化物層を形成する。これを5mm \times 30mmの大きさに裁断し、一方の環状ポリオレフィン系樹脂フィルムを剥がして、樹脂フィルム付き第二硬化物層を得る。この樹脂フィルム付き第二硬化物層をその長辺が引張り方向となるように、アイティー計測制御(株)製の動的粘弾性測定装置「DVA-220」を用いてつかみ具の間隔2cmで把持し、引張りと収縮の周波数を10Hz、昇温速度を10 $^{\circ}$ /分に設定して昇温していき、各温度における貯蔵弾性率を求める。

【0116】

<光学積層体の製造方法>

光学積層体の製造方法は、特に限定されない。一形態は、偏光子の表面にポリビニルアルコール系樹脂組成物を塗布し、硬化させて第一硬化物層を形成する工程と、偏光子の表面に形成された第一硬化物層と位相差層とをカチオン重合性組成物を介在させて積層し、カチオン重合性組成物を硬化させて第二硬化物層を形成する工程と、を有する。

10

【0117】

<画像表示装置>

画像表示装置は、画像表示パネルと、上記の偏光板とを含む。画像表示装置において、上記の偏光板は、例えば画像表示パネルの前面(視認側)に配置して構成することができる。画像表示パネルは特に限定されず、例えば液晶表示パネル、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)表示パネル、無機エレクトロルミネッセンス(無機EL)表示パネル、プラズマ表示パネル、電界放射型表示パネル等が挙げられる。円偏光板を有機EL表示装置の視認側に配置して、画像表示装置を構成してもよい。

20

【0118】

本発明に係る画像表示装置は、スマートフォン、タブレット等のモバイル機器、テレビ、デジタルフォトフレーム、電子看板、測定器や計器類、事務用機器、医療機器、電算機器等として用いることができる。本発明に係る画像表示装置は、過酷な環境で用いられる場合であっても耐久性に優れたものである。

【実施例】**【0119】**

以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。本実施例では、次に示す偏光子、第一硬化物層、第二硬化物層及び位相差層を用いて偏光板を作製した。

30

【0120】

<実施例1の積層体の作製>

[基材フィルム付き偏光子の作製]

38 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)製フィルムの片面にハードコート層を有するフィルムを基材フィルムとして用いた。基材フィルムのハードコート層側表面をコロナ処理後、光配向膜を形成した。光配向膜上に重合性液晶化合物、二色性アゾ色素、重合開始剤、レベリング剤及び溶剤を混合して得た偏光子形成用組成物を塗布し、乾燥及びUV照射を行い、偏光子を形成した。さらに、基材フィルム側にプロテクトフィルムを貼合した。

40

【0121】

[第一硬化物層の形成]

作製した基材フィルム付き偏光子の偏光子側表面にコロナ処理を行い、硬化後の膜厚が1.0 μ mとなるように、ポリビニルアルコール系樹脂組成物をバーコート法(速度30mm/秒)により塗布した。コロナ処理の条件は、出力800W、処理速度10m/分、1回であった。ポリビニルアルコール系樹脂組成物としては、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名「Z-220」、三菱ケミカル株式会社)を純水で調製した組成物を用いた。Z-220の詳細を表1に示す。ポリビニルアルコール系樹脂組成物の塗布層を100 $^{\circ}$ で2分間乾燥して、第一硬化物層付き偏光子を得た。

【0122】

50

〔位相差層の準備〕

位相差層として、第1保護フィルム/配向膜/4分の1波長板層/粘着剤層/ポジティブC層/配向膜/第2保護フィルムが積層された一体品を準備した。4分の1波長板層及びポジティブC層は、それぞれ重合性液晶化合物を含む組成物を配向膜上に塗布し、乾燥及びUV照射を行い硬化させた層である。第1保護フィルムは厚み100 μm のPETフィルム、第2保護フィルムは厚み38 μm のPETフィルムであった。

【0123】

〔第一硬化物層付き偏光子と位相差層との貼合〕

第一硬化物層付き偏光子の第一硬化物層側表面及び位相差層の第1保護フィルムを剥離した表面にコロナ処理を行った。コロナ処理の条件は、出力800W、処理速度10m/分、1回であった。コロナ処理を施した第一硬化物層面と位相差層面との間に紫外線硬化型のカチオン重合性組成物を塗布しながらラミネーターを用いて両積層体を接着させた。第二硬化物層の厚みは1.5 μm であった。ラミネート条件は速度2.5m/分であった。紫外線は、紫外線照射装置を用いてUVB400mj/cm²で1回照射した。ランプはフュージョンUVシステムズ社製の「Hバルブ」を使用した。紫外線照射時の環境は、温度23 相対湿度55%RHであった。以上により、二色性アゾ色素を含む偏光子と、第一硬化物層と、第二硬化物層と、重合性液晶化合物の硬化物を含む位相差層とがこの順に接して積層された実施例1の偏光板を得た。

10

【0124】

（カチオン重合性組成物の調製）

カチオン重合性組成物は、下記表2に示される各成分を、表2に示す配合割合（単位は質量部）で混合した後、脱泡して調製した。なお、カチオン重合開始剤（B-1）は、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、表2はその固形分量で示した。ガラス転移温度及び貯蔵弾性率は、上述の〔第二硬化物層〕の記載に従って測定した。

20

【0125】

＜実施例2～7の積層体の作製＞

第一硬化物層に用いられたポリビニルアルコール系樹脂組成物として、表1に示す製品名「Z-200」を使用したこと以外は、実施例1と同じ方法で、実施例2の偏光板を作製した。ポリビニルアルコール系樹脂組成物に表3に示す配合量でグリオキザールをさらに添加したこと以外は、実施例2と同じ方法で、実施例3～6の偏光板を作製した。第一硬化物層に用いられたポリビニルアルコール系樹脂組成物として、表1に示す製品名「PVA117」を使用したこと以外は、実施例1と同じ方法で、実施例7の偏光板を作製した。

30

【0126】

【表1】

樹脂名	変性	重合度	ケン化度 mol%	粘度 4%・20℃ mPa・s	製造
Z-220	アセトアセチル	1100	90.5-92.5	11.5-15.0	三菱ケミカル株式会社
Z-200	アセトアセチル	1100	99.5以上	13.3-14.3	三菱ケミカル株式会社
PVA117	-	1700	98-99	25.0-31.0	株式会社クラレ

【0127】

【表 2】

化合物	含有量
A-1	32.5
A-2	7.5
A-3	60
B-1	2.25
C-1	2
ガラス転移温度	140
温度 30℃における貯蔵弾性率 (MPa)	2300
温度 80℃における貯蔵弾性率 (MPa)	1400

【0128】

表 2 中の化合物は、次のとおりである。

(カチオン重合性化合物 (A))

A - 1 : 3', 4' - エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (商品名: CEL2021P、株式会社ダイセル製)

A - 2 : 2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1 - プタノールの 1, 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル)シクロヘキサン付加物 (商品名: EHPE3150、株式会社ダイセル製)

A - 3 : 3 - エチル - 3 { [(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メトキシ]メチル } オキセタン (商品名: OXT-221、東亜合成株式会社製)

(カチオン重合開始剤 (B))

B - 1 : 「CPI-100P」、サンアプロ株式会社製、50 質量% 溶液

(光増感助剤 (C))

C - 1 : 1, 4 - ジエトキシナフタレン

【0129】

< 比較例 1 の積層体の作製 >

比較例 1 として、第一硬化物層及び第二硬化物層を有さず、偏光子と位相差層とが粘着剤層を介して貼合された積層体を準備した。まず、粘着剤層として厚み 5 μm のアクリル系粘着剤層が軽剥離性フィルムと重剥離性フィルムとの間に設けられた粘着シートを準備した。実施例 1 に記載の基材フィルム付き偏光子の偏光子側と、粘着シートの軽剥離性フィルムを剥離した面とを貼合した。貼合前に偏光子表面は出力 800 W、処理速度 10 m / 分で 1 回、粘着剤層表面は出力 280 W、処理速度 10 m / 分で 3 回コロナ処理を施した。実施例 1 に記載の位相差層の第 1 保護フィルムを剥離した面と、粘着シートの重剥離シートを剥離した面とを貼合した。貼合前に位相差層表面は出力 800 W、処理速度 10 m / 分で 1 回、粘着剤層表面は出力 280 W、処理速度 10 m / 分で 3 回コロナ処理を施した。これにより、比較例 1 の積層体を得た。特に記載した以外の方法は、実施例 1 と同じである。

【0130】

< 比較例 2 の積層体の作製 >

比較例 2 として、第二硬化物層を有さず、第一硬化物層付き偏光子と位相差層とが粘着剤層を介して貼合された積層体を準備した。比較例 2 の積層体は、偏光子として実施例 2 の第一硬化物層付き偏光子を用いたこと以外は、比較例 1 の積層体の製造方法と同じ方法で得られた。簡潔には、実施例 1 に記載の第一硬化物層付き偏光子の第一硬化物層側に粘着剤層を積層し、さらに粘着剤層の第一硬化物層と反対側に実施例 1 に記載の位相差層の 4 分の 1 波長板層側を積層した。

【0131】

20

30

40

50

< 比較例 3 の積層体の作製 >

比較例 3 として、第一硬化物層付き偏光子と位相差層とが第二硬化物層及び粘着剤層を介して貼合された積層体を得た。まず、実施例 2 の第一硬化物層付き偏光子を準備した。第一硬化物層付き偏光子の第一硬化物層側にコロナ処理を施し、コロナ処理面と、コロナ処理を施していないシクロオレフィンフィルムとの間にカチオン重合性組成物を塗布しながらラミネーターを用いて両積層体を接着させた。紫外線照射して組成物を硬化して第二硬化物層を形成した後、シクロオレフィンフィルムを剥離した。次に、偏光子の第二硬化物層側と比較例 1 の粘着シートの軽剥離性フィルムを剥離した面とを貼合した。さらに、実施例 1 に記載の位相差層の第 1 保護フィルムを剥離した面と、粘着シートの重剥離シートを剥離した面とを貼合した。以上により、比較例 3 の積層体を得た。特に記載した以外の方法は、実施例 1 又は比較例 1 と同じである。

10

【 0 1 3 2 】

< 偏光子及び位相差層の耐久性評価 >

実施例及び比較例の積層体から第 2 保護フィルムを剥離し、厚みが 15 μm のアクリル系粘着剤シート（セパレートフィルム付き）と貼合した。この積層体を 30 mm \times 30 mm のサイズに裁断し、セパレートフィルムを剥がして、コーニング社製の無アルカリガラス（商品名：イーグル X G、40 mm \times 40 mm \times 厚さ 0.7 mm）に貼合し、温度 50 でオートクレーブ処理を実施したサンプルを用意した。

【 0 1 3 3 】

[偏光度の測定]

各サンプルを、高温（温度 85 ドライ）条件に設定したオープン内に 168 時間放置した。オープンに投入する前の視感度補正偏光度（ $P_y 1$ ）（%）とオープン内に 168 時間放置した視感度補正偏光度（ $P_y 2$ ）（%）を分光光度計（日本分光製の V - 7100）で測定して、変化量である P_y を以下の式に基づいて算出した。

$$P_y = |P_y 2 - P_y 1|$$

下記の基準に基づいて P_y を評価した。

- A : 偏光度の変化量 P_y が 0.5 未満
- B : 偏光度の変化量 P_y が 0.5 以上 1.0 未満
- C : 偏光度の変化量 P_y が 1.0 以上

20

【 0 1 3 4 】

[位相差値の測定]

上記と同じ方法で、試験用サンプルを用意した。各サンプルを、高温高湿条件（温度 65、相対湿度 90% RH）に設定したオープン内に 168 時間放置した。オープンに投入する前の波長 550 nm における面内位相差値（ $R_e 1$ ）（nm）とオープン内に 168 時間放置した後の波長 550 nm における面内位相差値（ $R_e 2$ ）（nm）を位相差測定装置 K O B R A - W P R（王子計測機器株式会社製）で測定して、変化量である R_e を以下の式に基づいて算出した。

$$R_e = |R_e 2 - R_e 1|$$

下記の基準に基づいて R_e を評価した。

- A : 位相差値の変化量 R_e が 0.5 未満
- B : 位相差値の変化量 R_e が 0.5 以上 2.5 未満
- C : 位相差値の変化量 R_e が 2.5 以上

40

【 0 1 3 5 】

[温水浸漬試験]

上記と同じ方法で偏光板が無アルカリガラスに積層されたサンプルを準備した。サンプルは、偏光子の吸収軸を長辺として 50 mm \times 20 mm 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。このサンプルの 1 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、3 分間保持した。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子は収縮する。この偏光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（ガラスの端）から収縮した偏光子

50

の端までの距離を測定した。得られた測定値を以下の基準で評価した。

A：サンプルの端から偏光子の端までの距離が3mm以下

B：サンプルの端から偏光子の端までの距離が3mmより大きい

【0136】

【表3】

	第一硬化物層			第二硬化物層	粘着剤層	ΔPy (80℃)	ΔRe (65℃,90%)	温水浸漬 試験 (60℃)
	PVA系 樹脂	架橋剤						
		名称	配合量					
実施例1	Z-220	-	-	カチオン重合性組成物	-	A	A	A
実施例2	Z-200	-	-	カチオン重合性組成物	-	A	A	A
実施例3	Z-200	グリオキザール	2.3	カチオン重合性組成物	-	A	A	A
実施例4	Z-200	グリオキザール	4.6	カチオン重合性組成物	-	A	A	A
実施例5	Z-200	グリオキザール	9.2	カチオン重合性組成物	-	B	A	A
実施例6	Z-200	グリオキザール	46	カチオン重合性組成物	-	B	A	A
実施例7	PVA117	-	-	カチオン重合性組成物	-	A	A	B
比較例1	-			-	アクリル系 粘着剤	C	C	-
比較例2	Z-200	-	-	-	アクリル系 粘着剤	C	C	A
比較例3	Z-200	-	-	カチオン重合性組成物	アクリル系 粘着剤	A	C	A

【0137】

偏光子と第一硬化物層と第二硬化物層と位相差層とがこの順に接して積層され、第一硬化物層がポリビニルアルコール系樹脂組成物の硬化物層であり、第二硬化物層がカチオン重合性組成物の硬化物層である偏光板は、温度85℃での ΔPy が小さく、高温下での偏光子の色素拡散が抑制されていると考えられる。また、このような偏光板は、温度65℃、相対湿度90%RHでの ΔRe が小さく、高温高湿下での位相差層のモノマー拡散が抑制されていると考えられる。さらに、ポリビニルアルコール系樹脂組成物がアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを含むとき、耐水性も向上していることがわかった。

【符号の説明】

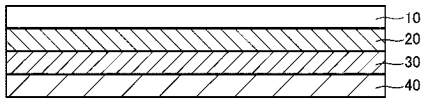
【0138】

100 偏光板、10 偏光子、20 第一硬化物層、30 第二硬化物層、40 位相差層。

【 図 1 】

図1

100



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
B 3 2 B 7/023 (2019.01)	B 3 2 B	7/023	
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B	27/30	1 0 2

F ターム(参考) 2H291 FA22X FA30X FA40X FB02 FB05 FB22 FC05 FC08 FC32 FC33 GA23 LA04 LA06 LA11
PA07 PA42 PA44 PA53
4F100 AH02C AK21B AK41D AK42A AK53C AL05B AL05C AL06B AS00D BA04 BA07 BA10A BA10D CA13A
CA30C EH46B EJ08B EJ08C EJ08D EJ42B EJ55A EJ86B GB41 JA07B JB13C JK12A JN10A JN18D
YY00B YY00C
4J002 BE021 EE016 FD146 GP00