

(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2011-150313

(P2011-150313A)

(43) 公開日 平成23年8月4日(2011.8.4)

| | | |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
| GO2B 5/30 (2006.01) | GO2B 5/30 | 2H149 |
| GO2F 1/1335 (2006.01) | GO2F 1/1335 510 | 2H191 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-278824 (P2010-278824)
 (22) 出願日 平成22年12月15日 (2010.12.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-288802 (P2009-288802)
 (32) 優先日 平成21年12月21日 (2009.12.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 河村 真一
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
 株式会社内
 Fターム(参考) 2H149 AA02 AB01 AB23 BA02 BA12
 BB05 BB07 BB13 CA02 EA12
 FA03W FA04Z FA51W FA63 FB01
 FD21 FD29 FD47
 2H191 FA22 FA94 FA95 FB02 FC05
 FC08 FC37 FD35 GA22 GA23
 LA40

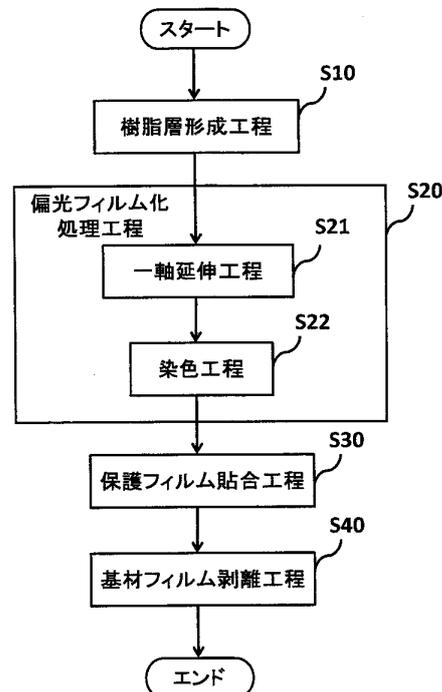
(54) 【発明の名称】 偏光板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜でかつ高性能な偏光板の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の偏光版の製造方法は、融点が110以上の基材フィルムの表面上にポリビニルアルコール系樹脂の樹脂層を形成して積層フィルムとする工程(S10)、当該樹脂層に偏光フィルム化処理を施し偏光フィルムとする工程(S20)、当該偏光フィルム面に保護フィルムを貼合する工程(S30)、当該基材フィルムを上記積層フィルムから剥離する工程(S40)をこの順に備え、工程(S20)は、上記積層フィルムを、上記基材フィルムの融点の-30から+5の温度範囲で、5倍超の延伸倍率となるように一軸延伸する工程(S21)、および上記樹脂層を二色性物質で染色する工程(S22)を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

融点が 110 以上の基材フィルムの一方向の表面上にポリビニルアルコール系樹脂からなる樹脂層を形成して積層フィルムとする樹脂層形成工程、

前記樹脂層に偏光フィルム化処理を施して偏光フィルムとする偏光フィルム化処理工程

、
前記偏光フィルムの前記基材フィルム側の面とは反対側の面に保護フィルムを貼合する保護フィルム貼合工程、

前記基材フィルムを前記積層フィルムから剥離する基材フィルム剥離工程をこの順に備え、

前記偏光フィルム化処理工程は、前記積層フィルムを、前記基材フィルムの融点の - 30 から + 5 の温度範囲で、5 倍超の延伸倍率となるように一軸延伸する一軸延伸工程、および前記樹脂層を二色性物質で染色する染色工程を含む、偏光板の製造方法。

【請求項 2】

前記樹脂層形成工程において、前記基材フィルムの一方向の表面上にポリビニルアルコール系樹脂溶液を塗工して前記樹脂層を形成する、請求項 1 に記載の偏光板の製造方法。

【請求項 3】

前記樹脂層形成工程において、前記樹脂層を厚さが 3 μm 超かつ 30 μm 以下となるように形成する、請求項 1 または 2 に記載の偏光板の製造方法。

【請求項 4】

前記基材フィルムが、ポリプロピレン系樹脂からなる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【請求項 5】

前記樹脂層を形成する前記ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度が 93.0 モル%以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【請求項 6】

前記樹脂層を形成する前記ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度が 98.0 モル%以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【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】**

偏光板は、液晶表示装置における偏光の供給素子として、また偏光の検出素子として、広く用いられている。かかる偏光板として、従来より、ポリビニルアルコール系樹脂からなる偏光フィルムにトリアセチルセルロースからなる保護フィルムを接着したものが使用されているが、近年、液晶表示装置のノート型パーソナルコンピュータや携帯電話などモバイル機器への展開、さらには大型テレビへの展開などに伴い、薄肉軽量化が求められている。

【0003】

偏光板は、通常、偏光フィルムを 2 枚の保護フィルムで挟む構成となっているが、偏光板の薄肉化のために、保護フィルムを 2 枚から 1 枚に減らしたり（特許文献 1）、あるいは保護フィルムの厚みを薄くしたりする方法が提案されてきた。

【0004】

しかしながら、偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂のフィルム原反（通常、厚み 75 μm 程度）を延伸、染色して製造しており、延伸後のフィルムの厚みは、通常 30 μm 程度である。これ以上の薄膜化は、延伸時のフィルムが破断し易くなる等の生産性の問題があり困難であった。

【0005】

10

20

30

40

50

そこで特許文献2に示すように、基材上に直接ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液をコーティングすることでポリビニルアルコール層を設ける方法がある。基材上へのコーティングにより形成するために、ポリビニルアルコール系樹脂のフィルム原反を用いる場合よりも格段に薄いポリビニルアルコール層が得られ、基材とポリビニルアルコール層が一体となっているため延伸時の破断が少ないというメリットがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-181042号公報

【特許文献2】特開2000-338329号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献2では、延伸温度を基材フィルムの軟化点を基準として設定しているため、ポリビニルアルコール系樹脂のフィルムを単独で延伸する場合と比較して、延伸温度を低くせざるを得ず、高倍率の延伸が困難であった。結果として、延伸倍率が5倍以下と比較的低倍率となっているため、得られる偏光板の性能が十分でないという問題点があった。

【0008】

本発明は、薄膜でかつ高性能な偏光板の製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の偏光版の製造方法は、融点が110以上の基材フィルム的一方の表面上にポリビニルアルコール系樹脂からなる樹脂層を形成して積層フィルムとする樹脂層形成工程、当該樹脂層に偏光フィルム化処理を施し偏光フィルムとする偏光フィルム化処理工程、当該偏光フィルムの上記基材フィルム側の面とは反対側の面に保護フィルムを貼合する保護フィルム貼合工程、当該基材フィルムを上記積層フィルムから剥離する基材フィルム剥離工程をこの順に備え、上記偏光フィルム化処理工程は、上記積層フィルムを、上記基材フィルムの融点の-30から+5の温度範囲で、5倍超の延伸倍率となるように一軸延伸する一軸延伸工程、および上記樹脂層を二色性物質で染色する染色工程を含む。

30

【0010】

上記樹脂層形成工程において、上記基材フィルム的一方の表面上にポリビニルアルコール系樹脂溶液を塗工して上記樹脂層を形成することが好ましい。

【0011】

上記樹脂層形成工程において、厚さが3 μ m超かつ30 μ m以下となるように上記樹脂層を形成することが好ましい。

【0012】

上記基材フィルムとして、好ましくはポリプロピレン系樹脂からなるフィルムを用いる。

【0013】

上記樹脂層を形成する上記ポリビニルアルコール系樹脂は、ケン化度が93.0モル%以上であることが好ましい。たとえば、上記ポリビニルアルコール系樹脂として、ケン化度が98.0モル%以上のものを選択することができる。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造方法によれば、薄くて光学性能の良好な偏光板が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の偏光板の製造方法を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

50

【0016】

以下、図面を参照して本発明の偏光板の製造方法の好ましい実施形態を詳細に説明する。

【0017】

図1は、本発明の偏光板の製造方法を示すフローチャートである。図1に示すように、本発明の偏光板の製造方法は、融点が110以上の基材フィルムの一側の表面上にポリビニルアルコール系樹脂からなる樹脂層を形成して積層フィルムとする樹脂層形成工程(S10)、上記樹脂層に偏光フィルム化処理を施し偏光フィルムとする偏光フィルム化処理工程(S20)、上記偏光フィルムの基材フィルム側の面とは反対側の面に保護フィルムを貼合する保護フィルム貼合工程(S30)、基材フィルムを積層フィルムから剥離する基材フィルム剥離工程(S40)をこの順に備える。偏光フィルム化処理工程(S20)は、積層フィルムを、基材フィルムの融点の-30から+5の温度範囲で、5倍超の延伸倍率となるように一軸延伸する一軸延伸工程(S21)、および樹脂層を、二色性物質で染色する染色工程(S22)を含む。偏光フィルム化処理工程(S20)において、一軸延伸工程(S21)および染色工程(S22)は、この順に限定されることはなく、染色工程(S22)の後に一軸延伸工程(S21)を行っても、一軸延伸工程(S21)と染色工程(S22)とを同時に行ってもよい。

10

【0018】

[基材フィルム]

本発明で用いられる基材フィルムの材料としては、たとえば、透明性、機械的強度、熱安定性、延伸性などに優れる熱可塑性樹脂が用いられる。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、セルローストリアセテート等のセルロースエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂(ノルボルネン系樹脂)、ポリアリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、およびこれらの混合物、共重合体などが挙げられる。基材フィルムは、上述の樹脂1種類のみを用いた単層であっても構わないし、樹脂を2種類以上をブレンドしたものであっても構わない。もちろん、単層でなく多層膜を形成していても構わない。

20

【0019】

セルロースエステル系樹脂は、セルロースと脂肪酸のエステルである。このようセルロースエステル系樹脂の具体例としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルローストリプロピオネート、セルロースジプロピオネートなどが挙げられる。これらの中でも、セルローストリアセテートが特に好ましい。セルローストリアセテートは多くの製品が市販されており、入手容易性やコストの点でも有利である。セルローストリアセテートの市販品の例としては、フジタック(登録商標)TD80(富士フィルム(株)製)、フジタック(登録商標)TD80UF(富士フィルム(株)製)、フジタック(登録商標)TD80UZ(富士フィルム(株)製)、フジタック(登録商標)TD40UZ(富士フィルム(株)製)、KC8UX2M(コニカミノルタオプト(株)製)、KC4UY(コニカミノルタオプト(株)製)などが挙げられる。

30

40

【0020】

ポリエステル系樹脂は、エステル結合を有するポリマーであり、主に、多価カルボン酸と多価アルコールの重縮合体である。用いられる多価カルボン酸は、主に2価のジカルボン酸が用いられ、たとえば、イソフタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、ナフタレンジカルボン酸ジメチルなどがある。また、用いられる多価アルコールも主に2価のジオールが用いられ、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

【0021】

ポリエステル系樹脂の具体例としては、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、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリトリメチレ

50

ンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチルナフタレート、などが挙げられる。これらのブレンド樹脂や、共重合体も好適に用いることが出来る。

【0022】

ポリカーボネート系樹脂は、カルボナート基を介してモノマー単位が結合されたポリマーからなるエンジニアリングプラスチックであり、高い耐衝撃性、耐熱性、難燃性を有する樹脂である。また、高い透明性を有することから光学用途でも好適に用いられる。光学用途では光弾性係数を下げるためにポリマー骨格を修飾したような変性ポリカーボネートと呼ばれる樹脂や、波長依存性を改良した共重合ポリカーボネートなども市販されており、好適に用いることが出来る。

10

【0023】

このようなポリカーボネート樹脂は広く市販されており、たとえば、バンライト（登録商標）（帝人化成（株））、ユーピロン（登録商標）（三菱エンジニアリングプラスチック（株））、SDポリカ（登録商標）（住友ダウ（株））、カリバー（登録商標）（ダウケミカル（株））などが挙げられる。

【0024】

ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられ、安定的に高倍率に延伸しやすく好ましい。また、プロピレンにエチレンを共重合することで得られるエチレン-プロピレン共重合体などを用いることも出来る。共重合は他の種類のモノマーでも可能であり、プロピレンに共重合可能な他種のモノマーとしては、たとえば、エチレン、 α -オレフィンを挙げることができる。 α -オレフィンとしては、炭素数4以上の α -オレフィンが好ましく用いられ、より好ましくは、炭素数4~10の α -オレフィンである。炭素数4~10の α -オレフィンの具体例を挙げれば、たとえば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等の直鎖状モノオレフィン類；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の分岐状モノオレフィン類；ビニルシクロヘキサンなどである。プロピレンとこれに共重合可能な他のモノマーとの共重合体は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。共重合体中の当該他のモノマー由来の構成単位の含有率は、「高分子分析ハンドブック」（1995年、紀伊国屋書店発行）の第616頁に記載されている方法に従い、赤外線（IR）スペクトル測定を行なうことにより求めることができる。

20

30

【0025】

上記のなかでも、ポリプロピレン系樹脂フィルムを構成するポリプロピレン系樹脂として、プロピレンの単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、および、プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0026】

また、ポリプロピレン系樹脂フィルムを構成するポリプロピレン系樹脂の立体規則性は、実質的にアイソタクチックまたはシンジオタクチックであることが好ましい。実質的にアイソタクチックまたはシンジオタクチックの立体規則性を有するポリプロピレン系樹脂からなるポリプロピレン系樹脂フィルムは、その取扱い性が比較的良好であるとともに、高温環境下における機械的強度に優れている。

40

【0027】

環状ポリオレフィン系樹脂としては、好ましくはノルボルネン系樹脂が用いられる。環状ポリオレフィン系樹脂は、環状オレフィンを重合単位として重合される樹脂の総称であり、たとえば、特開平1-240517号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報等に記載されている樹脂が挙げられる。具体例としては、環状オレフィンの開環（共）重合体、環状オレフィンの付加重合体、環状オレフィンとエチレン、プロピレン等の α -オレフィンとその共重合体（代表的にはランダム共重合体）、およびこれらを不飽和カルボン酸やその誘導体で変性したグラフト重合体、ならびにそれらの

50

水素化物などが挙げられる。環状オレフィンの具体例としては、ノルボルネン系モノマーが挙げられる。

【0028】

環状ポリオレフィン系樹脂としては種々の製品が市販されている。具体例としては、T o p a s (登録商標) (T i c o n a社製)、アートン(登録商標) (J S R (株)製)、ゼオノア(Z E O N O R) (登録商標) (日本ゼオン(株)製)、ゼオネックス(Z E O N E X) (登録商標) (日本ゼオン(株)製)、アベル(登録商標) (三井化学(株)製)が挙げられる。

【0029】

(メタ)アクリル系樹脂としては、任意の適切な(メタ)アクリル系樹脂を採用し得る。たとえば、ポリメタクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸メチル-スチレン共重合体(M S樹脂など)、脂環族炭化水素基を有する重合体(たとえば、メタクリル酸メチル-メタクリル酸シクロヘキシル共重合体、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸ノルボルニル共重合体など)が挙げられる。好ましくは、ポリ(メタ)アクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸C₁-₆アルキルが挙げられる。(メタ)アクリル系樹脂として、より好ましくは、メタクリル酸メチルを主成分(50~100重量%、好ましくは70~100重量%)とするメタクリル酸メチル系樹脂が用いられる。

10

20

【0030】

基材フィルムには、上記の熱可塑性樹脂の他に、任意の適切な添加剤が添加されていてもよい。このような添加剤としては、たとえば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、離型剤、着色防止剤、難燃剤、核剤、帯電防止剤、顔料、および着色剤などが挙げられる。基材フィルム中の上記にて例示した熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは50~100重量%、より好ましくは50~99重量%、さらに好ましくは60~98重量%、特に好ましくは70~97重量%である。基材フィルム中の熱可塑性樹脂の含有量が50重量%未満の場合、熱可塑性樹脂が本来有する高透明性等が十分に発現されないおそれがあるからである。

【0031】

基材フィルムは、融点が110 以上のものを用いる。好ましくは、融点が130 以上のものを用いる。基材フィルムの融点が110 未満であると、後述する一軸延伸工程(S 2 1)において、基材フィルムが融解しやすく延伸温度を十分に上げることができず、5倍超の延伸が困難になるためである。基材フィルムの融点とは、I S O 3 1 4 6に基づいて昇温速度10 / m i mで測定した値である。

30

【0032】

基材フィルムの厚さは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性等の作業性の点から1~500 μ mが好ましく、1~300 μ mがより好ましく、さらには5~200 μ mが好ましい。基材フィルムの厚さは、5~150 μ mが最も好ましい。

【0033】

基材フィルムは、樹脂層との密着性を向上させるために、少なくとも樹脂層が形成される側の表面に、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理等を行ってもよい。また密着性を向上させるために、基材フィルムの樹脂層が形成される側の表面にプライマー層等の薄層を形成してもよい。

40

【0034】

[プライマー層]

プライマー層としては、基材フィルムとポリビニルアルコール樹脂層との両方にある程度強い密着力を発揮する材料であれば特に限定されない。たとえば、透明性、熱安定性、延伸性などに優れる熱可塑性樹脂が用いられる。具体的にはアクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂が挙げられるがこれに限定されるものではない。

50

【 0 0 3 5 】

プライマー層を構成する樹脂は、溶媒に溶解した状態で用いてもよい。樹脂の溶解性により、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、塩化メチレン、トリクロロエチレン、クロロホルムの如き塩素化炭化水素類、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類など、一般的な有機溶媒を用いることもできる。ただ、有機溶媒を含む溶液を用いてプライマー層を形成すると基材を溶解させてしまうこともあるので、基材の溶解性も考慮して溶媒を選択するのが好ましい。環境への影響を考慮すると水を溶媒とする塗工液からプライマー層を形成するのが好ましい。中でも、密着性がよいポリビニルアルコール系樹脂は好ましく用いられる。

10

【 0 0 3 6 】

プライマー層として使用されるポリビニルアルコール系樹脂としては、たとえば、ポリビニルアルコール樹脂およびその誘導体が挙げられる。ポリビニルアルコール樹脂の誘導体としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタールなどの他、ポリビニルアルコール樹脂をエチレン、プロピレン等のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のアルキルエステル、アクリルアミドなどで変性したものが挙げられる。上述のポリビニルアルコール系樹脂材料の中でも、ポリビニルアルコール樹脂を用いるのが好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

プライマー層の強度を上げるために上記の熱可塑性樹脂に架橋剤を添加してもよい。樹脂に添加する架橋剤は、有機系、無機系など公知のものを使用することができる。使用する熱可塑性樹脂に対して、より適切なものを適宜選択すればよい。たとえば、エポキシ系、イソシアネート系、ジアルデヒド系、金属系の架橋剤を選択することができる。エポキシ系の架橋剤としては、一液硬化型のものや二液硬化型のもののいずれも用いることができる。エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジまたはトリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジリアニン、ジグリシジリアミン等のエポキシ類が挙げられる。

30

【 0 0 3 8 】

イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパン-トリレンジイソシアネートアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタントリイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、及びこれらのケトオキシムブロック物またはフェノールブロック物等のイソシアネート類が挙げられる。

40

【 0 0 3 9 】

ジアルデヒド系の架橋剤としては、グリオキサール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、マレインジアルデヒド、フタルジアルデヒド等が挙げられる。

40

【 0 0 4 0 】

金属系の架橋剤としては、例えば、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物が挙げられ、金属の種類は特に限定されず適宜選択すればよい。金属塩、金属酸化物、金属水酸化物としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、ニッケル、ジルコニウム、チタン、珪素、ホウ素、亜鉛、銅、バナジウム、クロム、スズ等の二価以上の原子価を有する金属の塩及びその酸化物、水酸化物が挙げられる。

40

【 0 0 4 1 】

有機金属化合物とは金属原子に、直接有機基が結合しているか、または、酸素原子や窒素原子などを介して有機基が結合している構造を、分子内に少なくとも1個有する化合物である。有機基とは、少なくとも炭素元素を含む官能基を意味し、例えば、アルキル基、

50

アルコキシ基、アシル基などであることができる。また、結合とは共有結合だけを意味するものではなく、キレート状化合物などの配位による配位結合であってもよい。

【0042】

上記金属有機化合物の好適な例としては、チタン有機化合物、ジルコニウム有機化合物、アルミニウム有機化合物、および珪素有機化合物が挙げられる。これら金属有機化合物は、一種類のみを用いてもよく、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0043】

上記チタン有機化合物の具体例としては、例えば、テトラノルマルブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラメチルチタネート等のチタンオルソエステル類；チタンアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート、ポリチタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、チタンエチルアセトアセテート等のチタンキレート類；ポリヒドロキシチタンステアレート等のチタンアシレート類；等が挙げられる。

【0044】

上記ジルコニウム有機化合物の具体例としては、例えば、ジルコニウムノルマルプロピレート、ジルコニウムノルマルブチレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムモノアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテート等が挙げられる。

【0045】

上記アルミニウム有機化合物の具体例としては、例えば、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウム有機酸キレート等が挙げられる。上記珪素有機化合物の具体例としては、例えば、上述したチタン有機化合物およびジルコニウム有機化合物で例示した配位子を有する化合物が挙げられる。

【0046】

上記の低分子架橋剤の他にも、メチロール化メラミン樹脂、やポリアミドエポキシ樹脂などの高分子系の架橋剤なども用いることができる。かかるポリアミドエポキシ樹脂の市販品としては、住化ケムテックス(株)から販売されている「スミレーズ(登録商標)レジン650(30)」や「スミレーズ(登録商標)レジン675」(いずれも商品名)などがある。

【0047】

熱可塑性樹脂としてポリビニルアルコール系樹脂を使用する場合は、ポリアミドエポキシ樹脂、メチロール化メラミン、ジアルデヒド、金属キレート架橋剤などが特に好ましい。

【0048】

プライマー層を形成するために用いる熱可塑性樹脂と架橋剤の割合は、樹脂100重量部に対して、架橋剤0.1~100重量部程度の範囲から、樹脂の種類や架橋剤の種類などに応じて適宜決定すればよく、とりわけ0.1~50重量部程度の範囲から選択するのが好ましい。また、プライマー層用塗工液は、その固形分濃度が1~25重量%程度となるようにするのが好ましい。

【0049】

プライマー層の厚みは、0.05~1 μ mが好ましい。さらに好ましくは0.1~0.4 μ mである。0.05 μ mより薄くなると基材フィルムとポリビニルアルコール層との密着力向上の効果が小さく、1 μ mより厚くなると、偏光板が厚くなるため好ましくない。

【0050】

プライマー層の形成にあたり、使用する塗工方式は特に制限されるものでなく、ワイヤーコーティング法、リバーコート法、グラビアコーティング等のロールコーティング法、ダイコート法、カンマコート法、リップコート法、スピンコーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法、

10

20

30

40

50

などを公知の方法から適宜選択して採用できる。

【0051】

[樹脂層形成工程]

図1に示す樹脂層形成工程(S10)においては、基材フィルムの一方向の表面上にポリビニルアルコール系樹脂からなる樹脂層を形成する。ポリビニルアルコール系樹脂としては、たとえば、ポリビニルアルコール樹脂およびその誘導体が挙げられる。ポリビニルアルコール樹脂の誘導体としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタールなどの他、ポリビニルアルコール樹脂をエチレン、プロピレン等のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のアルキルエステル、アクリルアミドなどで変性したものが挙げられる。上述のポリビニルアルコール系樹脂材料の中でも、ポリビニルアルコール樹脂を用いるのが好ましい。

10

【0052】

ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、100~10000が好ましく、1000~10000がより好ましい。特に、1500~8000がより好ましく、さらには2000~5000であることが最も好ましい。ここでいう平均重合度もJIS K 6726(1994)によって定められた方法によって求められる数値である。平均重合度が100未満では好ましい光学特性を得るのが困難である。10000超では水への溶解性が悪化し樹脂層の形成が困難になってしまう。

【0053】

本発明に用いるポリビニルアルコール系樹脂は、ケン化度であることが好ましい。ケン化度の範囲は、80.0モル%~100.0モル%であるものが好ましく、90.0モル%~99.5モル%の範囲であるものがより好ましく、さらには93.0モル%~99.5モル%の範囲が好ましい。たとえば、98.0モル%~99.5モル%のポリビニルアルコール系樹脂を用いることができる。ケン化度が80.0モル%未満では、好ましい光学特性を得るのが困難である。

20

【0054】

ここでいうケン化度とは、ポリビニルアルコール系樹脂の原料であるポリ酢酸ビニル系樹脂に含まれる酢酸基がケン化工程により水酸基に変化した割合をユニット比(モル%)で表したものであり、下記式で定義される数値である。JIS K 6726(1994)で規定されている方法で求めることができる。

30

【0055】

$$\text{ケン化度(モル\%)} = (\text{水酸基の数}) \div (\text{水酸基の数} + \text{酢酸基の数}) \times 100$$

ケン化度が高いほど、水酸基の割合が高いことを示しており、すなわち結晶化を阻害する酢酸基の割合が低いことを示している。

【0056】

また、本発明に用いるポリビニルアルコール系樹脂は、一部が変性されている変性ポリビニルアルコールでもよい。例えば、ポリビニルアルコール系樹脂をエチレン、プロピレン等のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のアルキルエステル、アクリルアミドなどで変性したものが挙げられる。変性の割合は30モル%未満であることが好ましく、10%未満であることがより好ましい。30モル%を超える変性を行った場合には、二色性色素を吸着しにくくなり、偏光性能が低くなってしまふ不具合を生じる。

40

【0057】

このような特性を有するポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば(株)クラレ製のPVA124(ケン化度:98.0~99.0モル%)、PVA117(ケン化度:98.0~99.0モル%)、PVA117H(ケン化度:99.5モル%以上)、例えば日本合成化学工業(株)製のAH-26(ケン化度:97.0~98.8モル%)、AH-22(ケン化度:97.5~98.5モル%)、NH-18(ケン化度:98.0~99.0モル%)、およびN-300(ケン化度:98.0~99.0モル%)；例えば日本酢ビ・ポパール(株)のJC-33(ケン化度:99.0モル%以上)、JP-45(

50

ケン化度：86.5～89.5モル%）、JF-17（ケン化度：98.0～99.0モル%）、JF-17L（ケン化度：98.0～99.0モル%）およびJF-20（ケン化度：98.0～99.0モル%）、などが挙げられ、本発明において好適に用いることができる。

【0058】

上述のポリビニルアルコール系樹脂中には、必要に応じて、可塑剤、界面活性剤等の添加剤が添加されていてもよい。可塑剤としては、ポリオールおよびその縮合物などを用いることができ、たとえばグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどが例示される。添加剤の配合量は、特に制限されないがポリビニルアルコール系樹脂中20重量%以下とするのが好適である。

10

【0059】

樹脂層の厚みは、3 μ m超かつ30 μ m以下が好ましく、さらには5～20 μ mが好ましい。3 μ m以下であると延伸後に薄くなりすぎて染色性が著しく悪化してしまい、30 μ mを超えると、偏光板の厚みが厚くなるので好ましくない。

【0060】

本発明における樹脂層は、好ましくは、ポリビニルアルコール系樹脂の粉末を良溶媒に溶解させて得たポリビニルアルコール系樹脂溶液を基材フィルム的一方の表面上に塗工し、溶剤を蒸発させることにより形成される。樹脂層をこのように形成することにより、薄く形成することが可能となる。ポリビニルアルコール系樹脂溶液を基材フィルムに塗工する方法としては、ワイヤーバーコーティング法、リバーコーティング法、グラビアコーティング等のロールコーティング法、ダイコート法、カンマコート法、リップコート法、スピニング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法などを公知の方法から適宜選択して採用できる。乾燥温度は、たとえば50～200であり、好ましくは60～150である。乾燥時間は、たとえば2～20分である。

20

【0061】

なお、本発明における樹脂層は、ポリビニルアルコール系樹脂からなる原反フィルムを基材フィルム的一方の表面上に貼着することにより形成することも可能である。

【0062】

[偏光フィルム化処理工程]

(一軸延伸工程)

図1に示す一軸延伸工程(S21)では、基材フィルムおよび樹脂層からなる積層フィルムを、積層フィルムの元長に対して、5倍超の延伸倍率となるように一軸延伸する。好ましくは、5倍超かつ1.7倍以下の延伸倍率となるように一軸延伸する。さらに好ましくは5倍超かつ8倍以下の延伸倍率となるように一軸延伸する。延伸倍率が5倍以下だと、ポリビニルアルコール系樹脂からなる樹脂層が十分に配向しないため、結果として、偏光フィルムの偏光度が十分に高くない。一方、延伸倍率が1.7倍を超えると延伸時の積層フィルムの破断が生じ易くなると同時に、積層フィルムの厚みが必要以上に薄くなり、後工程での加工性・ハンドリング性が低下するおそれがある。一軸延伸工程(S21)における延伸処理は、一段での延伸に限定されることはなく多段で行うこともできる。多段で行う場合は、延伸処理の全段を合わせて5倍超の延伸倍率となるように延伸処理を行う。

40

【0063】

本発明における一軸延伸工程(S21)においては、積層フィルムの長手方向に対して行う縦延伸処理が好ましい。縦延伸方式としては、ロール間延伸方法、圧縮延伸方法、テンターを用いた延伸方法などが挙げられる。延伸処理は、縦延伸処理に限定されることはなく、斜め延伸処理等であってもよい。

【0064】

また、延伸処理は、湿潤式延伸方法と乾式延伸方法のいずれも採用できるが、乾式延伸

50

方法を用いる方が、積層フィルムを延伸する際の温度を広い範囲から選択することができる点で好ましい。

【0065】

本発明においては、基材フィルムの融点の - 30 から + 5 の温度範囲で延伸処理を行う。さらに好ましくは、基材フィルムの融点の - 25 から融点の温度範囲で延伸処理を行う。延伸温度を基材フィルムの融点の - 30 より低くすると、5倍超の高倍率延伸が困難になる。延伸温度が基材フィルムの融点の + 5 を超えると、基材フィルムの融解により延伸が困難となるため好ましくない。なお、延伸温度は上記範囲内であって、さらに好ましくは120以上である。延伸温度が120以上の場合、5倍超の高延伸倍率であっても延伸処理に困難性を伴わないからである。延伸処理の温度調整は、通常、加熱炉の温度調整による。

10

【0066】

(染色工程)

図1に示す染色工程(S22)では、積層フィルムの樹脂層を、二色性物質で染色する。二色性物質としては、たとえば、ヨウ素や有機染料などが挙げられる。有機染料としては、たとえば、レッドBR、レッドLR、レッドR、ピンクLB、ルビンBL、ボルドーGS、スカイブルーLG、レモンイエロー、ブルーBR、ブルー2R、ネイビーRY、グリーンLG、バイオレットLB、バイオレットB、ブラックH、ブラックB、ブラックGSP、イエロー3G、イエローR、オレンジLR、オレンジ3R、スカーレットGL、スカーレットKGL、コンゴレッド、プリリアントバイオレットBK、スプラブルーG、スプラブルーGL、スプラオレンジGL、ダイレクトスカイブルー、ダイレクトファーストオレンジS、ファーストブラックなどが使用できる。これらの二色性物質は、一種類でも良いし、二種類以上を併用して用いても良い。

20

【0067】

染色工程は、たとえば、上記二色性物質を含有する溶液(染色溶液)に、基材フィルムおよび樹脂層からなる積層フィルム全体を浸漬することにより行う。染色溶液としては、上記二色性物質を溶媒に溶解した溶液を使用できる。染色溶液の溶媒としては、一般的には水が使用されるが、水と相溶性のある有機溶媒がさらに添加されても良い。二色性物質の濃度としては、0.01~10重量%であることが好ましく、0.02~7重量%であることがより好ましく、0.025~5重量%であることが特に好ましい。

30

【0068】

二色性物質としてヨウ素を使用する場合、染色効率をより一層向上できることから、さらにヨウ化物を添加することが好ましい。このヨウ化物としては、たとえば、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、ヨウ化チタンなどが挙げられる。これらヨウ化物の添加割合は、染色溶液において、0.01~20重量%であることが好ましい。ヨウ化物の中でも、ヨウ化カリウムを添加することが好ましい。ヨウ化カリウムを添加する場合、ヨウ素とヨウ化カリウムの割合は重量比で、1:5~1:100の範囲にあることが好ましく、1:6~1:80の範囲にあることがより好ましく、1:7~1:70の範囲にあることが特に好ましい。

40

【0069】

染色溶液への積層フィルムの浸漬時間は、特に限定されないが、通常は15秒~15分間の範囲であることが好ましく、20秒~6分間であることがより好ましい。また、染色溶液の温度は、10~60の範囲にあることが好ましく、20~40の範囲にあることがより好ましい。

【0070】

染色工程は、積層フィルムのポリビニルアルコール系樹脂からなる樹脂層に、二色性物質を吸着させて、二色性物質を配向させる。染色工程(S22)は、一軸延伸工程(S21)の前、同時または後に行うことができるが、ポリビニルアルコール系樹脂からなる樹脂層に吸着させた二色性物質を良好に配向させる点から、積層フィルムに一軸延伸工程(

50

S 2 1) を施した後に行うのが好ましい。

【 0 0 7 1 】

(その他の工程)

図 1 に示す偏光フィルム化処理工程 (S 2 0) において、一軸延伸工程 (S 2 1) および染色工程 (S 2 2) に加えて、架橋工程を行うことができる。架橋工程は、たとえば、架橋剤を含む溶液 (架橋溶液) 中に積層フィルムを浸漬することにより行うことができる。架橋剤としては、従来公知の物質を使用することができる。たとえば、ホウ酸、ホウ砂等のホウ素化合物や、グリオキザール、グルタルアルデヒドなどが挙げられる。これらは一種類でも良いし、二種類以上を併用しても良い。

【 0 0 7 2 】

架橋溶液として、架橋剤を溶媒に溶解した溶液を使用できる。溶媒としては、たとえば水が使用できるが、さらに、水と相溶性のある有機溶媒を含んでも良い。架橋溶液における架橋剤の濃度は、これに限定されるものではないが、1 ~ 20 重量 % の範囲にあることが好ましく、5 ~ 15 重量 % であることがより好ましい。

【 0 0 7 3 】

架橋溶液中には、ヨウ化物を添加してもよい。ヨウ化物の添加により、樹脂層の面内における偏光特性をより均一化させることができる。ヨウ化物としては、たとえば、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、ヨウ化チタンが挙げられる。ヨウ化物の含有量は、0 . 0 5 ~ 1 5 重量 %、より好ましくは 0 . 5 ~ 8 重量 % である。

【 0 0 7 4 】

架橋溶液への積層フィルムの浸漬時間は、通常、15 秒 ~ 20 分間であることが好ましく、30 秒 ~ 15 分間であることがより好ましい。また、架橋溶液の温度は、10 ~ 80 の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

架橋工程は、架橋剤を染色溶液中に配合することにより、架橋工程と染色工程 (S 2 2) とを同時に行うこともできる。また、架橋工程と一軸延伸工程 (S 2 1) とを同時に行ってもよい。

【 0 0 7 6 】

偏光フィルム化処理工程 (S 2 0) においては、最後に洗浄工程および乾燥工程を行うことが好ましい。洗浄工程としては、水洗浄処理を施すことができる。水洗浄処理は、通常、イオン交換水、蒸留水などの純水に一軸延伸工程 (S 2 1) および染色工程 (S 2 2) を経た積層フィルムを浸漬することにより行うことができる。水洗浄温度は、通常 3 ~ 50、好ましくは 4 ~ 20 の範囲である。浸漬時間は通常 2 ~ 300 秒間、好ましくは 3 秒 ~ 240 秒間である。

【 0 0 7 7 】

洗浄工程は、ヨウ化物溶液による洗浄処理と水洗浄処理を組み合わせてもよく、適宜にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロパノール等の液体アルコールを配合した溶液を用いることもできる。

【 0 0 7 8 】

洗浄工程の後に、乾燥工程を施すことが好ましい。乾燥工程として、任意の適切な方法 (たとえば、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥) を採用しうる。たとえば、加熱乾燥の場合の乾燥温度は、通常、20 ~ 95 であり、乾燥時間は、通常、1 ~ 15 分間程度である。以上の偏光フィルム化処理工程 (S 2 0) により、樹脂層が偏光フィルムとしての機能を有することになる。本明細書においては、偏光フィルム化処理工程 (S 2 0) を経た樹脂層を偏光フィルムとも言う。

【 0 0 7 9 】

[保護フィルム貼合工程]

図 1 に示す保護フィルム貼合工程 (S 3 0) では、偏光フィルムの基材フィルム側の面

10

20

30

40

50

とは反対側の面に保護フィルムを貼合する。保護フィルムを貼合する方法としては、粘着剤で偏光フィルムと保護フィルムを貼合する方法、接着剤で偏光フィルム面と保護フィルムを貼合する方法が挙げられる。

【0080】

(保護フィルム)

本発明に用いられる保護フィルムとしては、光学機能を有さない単なる保護フィルムであってもかまわないし、位相差フィルムや輝度向上フィルムといった光学機能を併せ持つ保護フィルムであってもかまわない。保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、環状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のような樹脂からなる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のような樹脂からなる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、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など、当分野において従来より広く用いられてきているフィルムを挙げることができる。

10

【0081】

環状ポリオレフィン系樹脂としては、適宜の市販品、例えば、Topas (登録商標) (Ticona社製)、アトロン (登録商標) (JSR (株) 製)、ゼオノア (ZEONOR) (登録商標) (日本ゼオン (株) 製)、ゼオネックス (登録商標) (ZONEX) (日本ゼオン (株) 製)、アベル (登録商標) (三井化学 (株) 製) を好適に用いることができる。このような環状ポリオレフィン系樹脂を製膜してフィルムとする際には、溶剤キャスト法、溶融押出法などの公知の方法が適宜用いられる。また、エスシーナ (登録商標) (積水化学工業 (株) 製)、SCA40 (積水化学工業 (株) 製)、ゼオノア (登録商標) フィルム (株) オプテス製) などの予め製膜された環状ポリオレフィン系樹脂製のフィルムの市販品を用いてもよい。

20

【0082】

環状ポリオレフィン系樹脂フィルムは、一軸延伸または二軸延伸されたものであってもよい。延伸することで、環状ポリオレフィン系樹脂フィルムに任意の位相差値を付与することができる。延伸は、通常、フィルムロールを巻き出しながら連続的に行われ、加熱炉にて、ロールの進行方向、その進行方向と垂直の方向、またはその両方へ延伸される。加熱炉の温度は、通常、環状ポリオレフィン系樹脂のガラス転移温度近傍からガラス転移温度 + 100 までの範囲である。延伸の倍率は、一つの方向につき通常 1.1 ~ 6 倍、好ましくは 1.1 ~ 3.5 倍である。

30

【0083】

環状ポリオレフィン系樹脂フィルムは、一般に表面活性が劣るため、偏光フィルムと接着させる表面には、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、フレーム (火炎) 処理、ケン化処理などの表面処理を行うのが好ましい。中でも、比較的容易に実施可能なプラズマ処理、コロナ処理が好適である。

【0084】

酢酸セルロース系樹脂フィルムとしては、適宜の市販品、たとえば、フジタック (登録商標) TD80 (富士フィルム (株) 製)、フジタック (登録商標) TD80UF (富士フィルム (株) 製)、フジタック (登録商標) TD80UZ (富士フィルム (株) 製)、フジタック (登録商標) TD40UZ (富士フィルム (株) 製)、KC8UX2M (コニカミノルタオプト (株) 製)、KC4UY (コニカミノルタオプト (株) 製) を好適に用いることができる。

40

【0085】

酢酸セルロース系樹脂フィルムの表面には、視野角特性を改良するために液晶層などを形成してもよい。また、位相差を付与するため酢酸セルロース系樹脂フィルムを延伸させたものでもよい。酢酸セルロース系樹脂フィルムは、偏光フィルムとの接着性を高めるため、通常はケン化処理が施される。ケン化処理としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリの水溶液に浸漬する方法が採用できる。

50

【0086】

上述したような保護フィルムは、ロール状態にあると、フィルム同士が接着してブロッキングを生じ易い傾向にあるので、好ましくは、ロール端部に凹凸加工を施したり、端部にリボンを挿入したり、プロテクトフィルムを貼合したりして、ロール巻きされる。

【0087】

保護フィルムの厚みは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。一方、厚すぎると、透明性が低下したり、積層後に必要な養生時間が長くなったりするなどの問題が生じる。したがって、保護フィルムの厚みは、90 μm 以下が好ましく、より好ましくは5 ~ 60 μm である。また、市場からはパネル、モジュールを含めた薄型化への要求があるため、偏光板に関しても薄さが求められていることから、偏光フィルムと保護フィルムの合計の厚みが100 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは90 μm 以下、さらに好ましくは80 μm 以下である。

10

【0088】

また、保護フィルム表面に、直接、ハードコート層、防眩層、反射防止層などの光学層を形成することもできる。保護フィルム表面にこれらの光学層を形成する方法はとくに限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0089】

(粘着剤)

保護フィルムと偏光フィルムとの貼合に用いられる粘着剤は、通常、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、シリコン系樹脂などをベースポリマーとし、そこに、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物などの架橋剤を加えた組成物からなる。さらに微粒子を含有して光散乱性を示す粘着剤層とすることもできる。

20

【0090】

粘着剤層の厚みは1 ~ 40 μm であることが好ましいが、加工性、耐久性の特性を損なわない範囲で、薄く塗るのが好ましく、より好ましくは3 ~ 25 μm である。3 ~ 25 μm であると良好な加工性を有し、かつ偏光フィルムの寸法変化を押さえる上でも好適な厚みである。粘着剤層が1 μm 未満であると粘着性が低下し、40 μm を超えると粘着剤はみ出すなどの不具合を生じ易くなる。

【0091】

粘着剤により保護フィルムを偏光フィルムに貼合する方法においては、保護フィルム面に粘着剤層を設けた後、偏光フィルムに貼合してもよいし、偏光フィルム面に粘着剤層を設けた後、ここに保護フィルムを貼合してもよい。

30

【0092】

粘着剤層を形成する方法は特に限定されるものではなく、保護フィルム面、もしくは偏光フィルム面に、上記したベースポリマーをはじめとする各成分を含む溶液を塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した後、保護フィルムと偏光フィルムとを貼り合わせてもよいし、セパレータ上に粘着剤層を形成した後、保護フィルム面もしくは偏光フィルム面に転写して積層してもよい。また、粘着剤層を保護フィルムもしくは偏光フィルム面に形成する際には必要に応じて保護フィルムもしくは偏光フィルム面、または粘着剤の片方若しくは両方に密着処理、たとえば、コロナ処理等を施してもよい。

40

【0093】

(接着剤)

保護フィルムと偏光フィルムとの貼合に用いられる接着剤は、たとえば、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液、水系二液型ウレタン系エマルジョン接着剤などを用いた水系接着剤が挙げられる。保護フィルムとしてケン化処理などで親水化処理された酢酸セルロース系フィルムを用いる場合、偏光フィルムとの貼合用の水系接着剤として、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液が好適に用いられる。接着剤として用いるポリビニルアルコール系樹脂には、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルをケン化処理して得られるビニルアルコールホモポリマーのほか、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をケン化処理して得られるビニルアルコール系共重合体、さらにはそれらの水酸基を部

50

分的に変性した変性ポリビニルアルコール系重合体などがある。水系接着剤には、多価アルデヒド、水溶性エポキシ化合物、メラミン系化合物、ジルコニア化合物、亜鉛化合物などが添加剤として添加されてもよい。このような水系の接着剤を用いた場合、それから得られる接着剤層は、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以下となり、通常の光学顕微鏡で断面を観察しても、その接着剤層は事実上観察されない。

【0094】

水系接着剤を用いて偏光フィルムと保護フィルムとを貼合する方法は特に限定されるものではなく、たとえば偏光フィルムおよび/または保護フィルムの表面に接着剤を均一に塗布し、塗布面にもう一方のフィルムを重ねてロールなどにより貼合し、乾燥する方法などが挙げられる。通常、接着剤は、その調製後、 $15\sim 40$ の温度下で塗布され、貼合温度は、通常 $15\sim 30$ の範囲である。

10

【0095】

水系接着剤を使用する場合は、偏光フィルムと保護フィルムとを貼合した後、水系接着剤中に含まれる水を除去するため、積層フィルムを乾燥させる。乾燥炉の温度は、 $30\sim 90$ が好ましい。 30 未満であると偏光フィルム面と保護フィルム面が剥離しやすくなる傾向がある。 90 以上であると熱によって光学性能が劣化するおそれがある。乾燥時間は $10\sim 1000$ 秒とすることができる。

【0096】

乾燥後はさらに、室温またはそれよりやや高い温度、たとえば、 $20\sim 45$ 程度の温度で $12\sim 600$ 時間程度養生しても良い。養生のときの温度は、乾燥時に採用した温度よりも低く設定されるのが一般的である。

20

【0097】

また偏光フィルムと保護フィルムを貼合する際の接着剤として、光硬化性接着剤を用いることもできる。光硬化性接着剤としては、たとえば、光硬化性エポキシ樹脂と光カチオン重合開始剤との混合物などを挙げることができる。

【0098】

偏光フィルムと保護フィルムを光硬化性接着剤にて貼合する方法としては、従来公知の方法を用いることができ、たとえば、流延法、マイヤーバーコート法、グラビアコート法、カンマコーター法、ドクタープレート法、ダイコート法、ディップコート法、噴霧法などにより、偏光フィルムおよび/または保護フィルムの接着面に接着剤を塗布し、両者を重ね合わせる方法が挙げられる。流延法とは、被塗布物である偏光フィルムまたは保護フィルムを、概ね垂直方向、概ね水平方向、または両者の間の斜め方向に移動させながら、その表面に接着剤を流下して拡布させる方法である。

30

【0099】

偏光フィルムまたは保護フィルムの表面に接着剤を塗布した後、偏光フィルムおよび保護フィルムを接着剤塗布面を介してニップロールなどで挟んで貼り合わせるにより接着される。また、偏光フィルムと保護フィルムとを重ね合わせた状態で偏光フィルムと保護フィルムとの間に接着剤を滴下した後、この積層フィルムをロール等で加圧して均一に押し広げる方法も好適に使用することができる。この場合、ロールの材質としては金属やゴム等を用いることが可能である。さらに、偏光フィルムと保護フィルムとの間に接着剤を滴下した後、この積層フィルムをロールとロールとの間に通し、加圧して押し広げる方法も好ましく採用される。この場合、これらロールは同じ材質であってもよく、異なる材質であってもよい。上記ニップロール等を用いて貼り合わされた後の接着剤層の、乾燥または硬化前の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下かつ $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

40

【0100】

偏光フィルムおよび/または保護フィルムの接着表面には、接着性を向上させるために、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、フレーム(火炎)処理、ケン化処理などの表面処理を適宜施してもよい。ケン化処理としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリの水溶液に浸漬する方法が挙げられる。

【0101】

50

接着剤として光硬化性樹脂を用いた場合は、偏光フィルムと保護フィルムとを接合後、活性エネルギー線を照射することによって光硬化性接着剤を硬化させる。活性エネルギー線の光源は特に限定されないが、波長400nm以下に発光分布を有する活性エネルギー線が好ましく、具体的には、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、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などが好ましく用いられる。

【0102】

光硬化性接着剤への光照射強度は、光硬化性接着剤の組成によって適宜決定され、特に限定されないが、重合開始剤の活性化に有効な波長領域の照射強度が $0.1 \sim 6000 \text{ mW/cm}^2$ であることが好ましい。照射強度が 0.1 mW/cm^2 以上である場合、反応時間が長くなりすぎず、 6000 mW/cm^2 以下である場合、光源から輻射される熱および光硬化性接着剤の硬化時の発熱によるエポキシ樹脂の黄変や偏光フィルムの劣化を生じるおそれが少ない。光硬化性接着剤への光照射時間は、硬化させる光硬化性接着剤に応じて適用されるものであって特に限定されないが、上記の照射強度と照射時間との積として表される積算光量が $10 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ となるように設定されることが好ましい。光硬化性接着剤への積算光量が 10 mJ/cm^2 以上である場合、重合開始剤由来の活性種を十分量発生させて硬化反応をより確実に進行させることができ、 10000 mJ/cm^2 以下である場合、照射時間が長くなりすぎず、良好な生産性を維持できる。なお、活性エネルギー線照射後の接着剤層の厚みは、通常 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上でかつ $2 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上でかつ $1 \mu\text{m}$ 以下である。

10

20

【0103】

活性エネルギー線の照射によって光硬化性接着剤を硬化させる場合、偏光フィルムの偏光度、透過率および色相、ならびに保護フィルムの透明性など、偏光板の諸機能が低下しない条件で硬化を行うことが好ましい。

【0104】

[基材フィルム剥離工程]

本発明の偏光板の製造方法では、図1に示すように、保護フィルムを偏光フィルムに貼合する保護フィルム貼合工程(S30)の後、基材フィルム剥離工程(S40)を行う。基材フィルム剥離工程(S40)では、基材フィルムを積層フィルムから剥離する。基材フィルムの剥離方法は特に限定されるものでなく、通常の粘着剤付偏光板で行われる剥離フィルムの剥離工程と同様の方法で剥離できる。保護フィルム貼合工程(S30)の後、そのまま剥離してもよいし、保護フィルムを貼合工程(S30)の後、一度ロール状に巻き取った後、後工程で巻き出しながら剥離してもよい。

30

【0105】

[他の光学層]

以上のようにして製造される本発明の偏光板は、実用に際して他の光学層を積層した光学フィルムとして用いることができる。また、上記保護フィルムがこれらの光学層の機能を有していてもよい。他の光学層の例としては、ある種の偏光光を透過し、それと逆の性質を示す偏光光を反射する反射型偏光フィルム、表面に凹凸形状を有する防眩機能付きフィルム、表面反射防止機能付きフィルム、表面に反射機能を有する反射フィルム、反射機能と透過機能とを併せ持つ半透過反射フィルム、視野角補償フィルムが挙げられる。

40

【0106】

ある種の偏光光を透過し、それと逆の性質を示す偏光光を反射する反射型偏光フィルムに相当する市販品としては、例えばDBEF(3M社製、住友スリーエム(株)から入手可能)、APF(3M社製、住友スリーエム(株)から入手可能)が挙げられる。視野角補償フィルムとしては基材表面に液晶性化合物が塗布され、配向されている光学補償フィルム、ポリカーボネート系樹脂からなる位相差フィルム、環状ポリオレフィン系樹脂からなる位相差フィルムが挙げられる。基材表面に液晶性化合物が塗布され、配向されている光学補償フィルムに相当する市販品としては、WVフィルム(富士フィルム(株)製)、

50

NHフィルム（新日本石油（株）製）、NRフィルム（新日本石油（株）製）などが挙げられる。また、環状ポリオレフィン系樹脂からなる位相差フィルムに相当する市販品としては、アトロン（登録商標）フィルム（JSR（株）製）、エスシーナ（登録商標）（積水化学工業（株）製）、ゼオノア（登録商標）フィルム（（株）オプテス製）などが挙げられる。

【実施例】

【0107】

以下、実施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。

【0108】

[実施例1]

（基材フィルム）

基材フィルムとして、厚み110 μ mの未延伸のランダムポリプロピレン（PP）フィルム（融点：138 $^{\circ}$ C）を用いた。

【0109】

（プライマー層の形成）

ポリビニルアルコール粉末（日本合成化学工業（株）製、平均重合度1100、ケン化度99.5モル%、商品名：Z-200）を95 $^{\circ}$ Cの熱水に溶解させ濃度3重量%の水溶液を調整した。得られた水溶液に架橋剤（住友化学（株）製、商品名：スミレーズ（登録商標）レジン650）をポリビニルアルコール粉末6重量部に対して5重量部を混ぜた。得られた混合水溶液をコロナ処理を施した基材フィルム上に塗工し、80 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させ厚み0.2 μ mのプライマー層を形成した。

【0110】

（樹脂層の形成）

ポリビニルアルコール粉末（クラレ（株）製、平均重合度2400、ケン化度98.0~99.0モル%）を95 $^{\circ}$ Cの熱水中に溶解させ濃度8重量%のポリビニルアルコール水溶液を調整した。得られた水溶液を上記プライマー層の上に塗工し80 $^{\circ}$ Cで20分間乾燥させ、基材フィルム、プライマー層、樹脂層からなる三層の積層フィルムを作成した。この時樹脂層の厚みは7.9 μ mであった。

【0111】

（偏光フィルム化処理工程）

上記積層フィルムをテンター装置を用いて加熱温度120~136 $^{\circ}$ Cの範囲で縦方向の自由端一軸延伸により5.8倍に延伸し延伸フィルムを得た。その後、延伸フィルムを60 $^{\circ}$ Cの温浴に60秒浸漬し、30 $^{\circ}$ Cのヨウ素とヨウ化カリウムの混合水溶液に300秒浸漬した後、10 $^{\circ}$ Cの純水で余分なヨウ素液を洗い流した。次いで76 $^{\circ}$ Cのホウ酸とヨウ化カリウムの混合水溶液に600秒浸漬させた。その後10 $^{\circ}$ Cの純水で4秒間洗浄し、最後に50 $^{\circ}$ Cで300秒間乾燥させ基材フィルム付き偏光フィルムを得た。

【0112】

（保護フィルム貼合工程、基材フィルム剥離工程）

上記基材フィルム付き偏光フィルムの基材フィルム側の面とは反対側の面にポリビニルアルコール系接着剤を塗布した後に保護フィルム（コニカ（株）製、膜厚40 μ m、TAC）を貼合し、保護フィルム、偏光フィルム、プライマー層、基材フィルムの四層からなる偏光板を得た。得られた偏光板から基材フィルムを剥離した。基材フィルムは容易に剥離され、保護フィルム、偏光フィルム、プライマー層の三層からなる偏光板を得た。

【0113】

（光学特性測定）

基材フィルムを剥離して得られた保護フィルム、偏光フィルム、プライマー層の三層からなる偏光板の光学特性を、積分球付き分光光度計（日本分光株式会社製、V7100）にて測定した。波長380nm~780nmの範囲においてMD透過率とTD透過率を求め、式（1）、式（2）に基づいて各波長における単体透過率、偏光度を算出し、さらに

10

20

30

40

50

J I S Z 8 7 0 1 の 2 度 視 野 (C 光 源) に よ り 視 感 度 補 正 を 行 い、 視 感 度 補 正 単 体 透 過 率 (T y) お よ び 視 感 度 補 正 偏 光 度 (P y) を 求 め た。

【 0 1 1 4 】

上 記 に お い て、「 M D 透 過 率 」 と は、 グ ラ ン ト ム ソ ン プ リ ズ ム か ら 出 る 偏 光 の 向 き と 偏 光 板 サ ン プ ル の 透 過 軸 を 平 行 に し た と き の 透 過 率 で あり、 式 (1)、 式 (2) に お い て は 「 M D 」 と 表 す。 ま た、「 T D 透 過 率 」 と は、 グ ラ ン ト ム ソ ン プ リ ズ ム か ら 出 る 偏 光 の 向 き と 偏 光 板 サ ン プ ル を 透 過 軸 を 直 交 に し た と き の 透 過 率 で あり、 式 (1)、 式 (2) に お い て は 「 T D 」 と 表 す。

【 0 1 1 5 】

$$\text{単体透過率}(\%) = (MD + TD) / 2 \quad \text{式(1)}$$

$$\text{偏光度}(\%) = \{ (MD - TD) / (MD + TD) \}^{1/2} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

実 施 例 1 の 偏 光 板 に お い て、 T y、 P y は それ ぞ れ T y : 4 1 . 4 %、 P y : 9 9 . 9 9 % で あ っ た。 表 1 に 結 果 を 示 す。

【 0 1 1 6 】

[実 施 例 2]

実 施 例 1 に お い て 延 伸 倍 率 を 5 . 5 倍 に し た 以 外 は、 実 施 例 1 と 同 様 の 方 法 で 実 施 例 2 の 偏 光 板 を 得 た。 実 施 例 2 の 偏 光 板 に お い て、 T y、 P y は それ ぞ れ T y : 4 1 . 5 %、 P y : 9 9 . 9 9 % で あ っ た。 表 1 に 結 果 を 示 す。

【 0 1 1 7 】

[実 施 例 3]

実 施 例 1 に お い て 基 材 フ ィ ル ム と し て 未 延 伸 の ホ モ ポ リ プ ロ ピ レ ン (P P) フ ィ ル ム (融 点 : 1 6 3) を 用 い た こ と、 延 伸 前 の 樹 脂 層 の 厚 み を 1 4 μ m に し た こ と、 延 伸 時 の 加 熱 温 度 を 1 4 0 ~ 1 6 0 と し た 以 外 は、 実 施 例 1 と 同 様 の 方 法 で 実 施 例 3 の 偏 光 板 を 得 た。 実 施 例 3 の 偏 光 板 に お い て、 T y、 P y は それ ぞ れ T y : 4 1 . 9 %、 P y : 9 9 . 9 8 % で あ っ た。 表 1 に 結 果 を 示 す。

【 0 1 1 8 】

[実 施 例 4]

実 施 例 3 に お い て ポ リ ビ ニ ル ア ル コ ー ル 粉 末 (日 本 合 成 化 学 (株) 製、 平 均 重 合 度 2 2 0 0、 ケ ン 化 度 9 7 . 5 ~ 9 8 . 5 モ ル %) を 用 い た こ と、 延 伸 前 の 樹 脂 層 の 厚 み を 1 1 μ m に し た こ と、 3 0 の ヨ ウ 素 と ヨ ウ 化 カ リ ウ ム の 混 合 水 溶 液 に 1 5 0 秒 浸 漬 し た 以 外 は、 実 施 例 3 と 同 様 の 方 法 で 実 施 例 4 の 偏 光 板 を 得 た。 実 施 例 4 の 偏 光 板 に お い て、 T y、 P y は それ ぞ れ T y : 4 2 . 3 %、 P y : 9 9 . 9 7 % で あ っ た。 表 1 に 結 果 を 示 す。

【 0 1 1 9 】

[実 施 例 5]

実 施 例 3 に お い て ポ リ ビ ニ ル ア ル コ ー ル 粉 末 (日 本 酢 ビ ・ ポ バ ー ル (株) 製、 平 均 重 合 度 3 3 0 0、 ケ ン 化 度 9 3 . 5 ~ 9 5 . 5 モ ル %) を 用 い た こ と、 延 伸 前 の 樹 脂 層 の 厚 み を 1 0 μ m に し た こ と、 3 0 の ヨ ウ 素 と ヨ ウ 化 カ リ ウ ム の 混 合 水 溶 液 に 2 5 秒 浸 漬 し た こ と、 7 6 の ホ ウ 酸 と ヨ ウ 化 カ リ ウ ム の 混 合 水 溶 液 に 6 0 秒 浸 漬 さ せ た こ と 以 外 は 実 施 例 3 と 同 様 の 方 法 で 実 施 例 5 の 偏 光 板 を 得 た。 実 施 例 5 の 偏 光 板 に お い て、 T y、 P y は それ ぞ れ T y : 4 1 . 1 %、 P y : 9 9 . 9 9 % で あ っ た。 表 1 に 結 果 を 示 す。

【 0 1 2 0 】

[比 較 例 1]

実 施 例 1 に お い て 延 伸 前 の 樹 脂 層 の 厚 み を 3 . 0 μ m に し た こ と、 延 伸 倍 率 を 5 . 0 倍 に し た こ と 以 外 は、 実 施 例 1 と 同 様 の 方 法 で 比 較 例 1 の 偏 光 板 を 得 た。 比 較 例 1 の 偏 光 板 に お い て、 T y、 P y は それ ぞ れ T y : 4 1 . 8 %、 P y : 9 9 . 7 5 % で あ っ た。 表 1 に 結 果 を 示 す。

【 0 1 2 1 】

[比 較 例 2]

実 施 例 1 に お い て 延 伸 前 の 樹 脂 層 の 厚 み を 3 . 0 μ m に し た こ と、 延 伸 倍 率 を 4 . 0 倍 に し た こ と 以 外 は、 実 施 例 1 と 同 様 の 方 法 で 比 較 例 2 の 偏 光 板 を 得 た。 比 較 例 2 の 偏 光 板

10

20

30

40

50

において、 T_y 、 P_y はそれぞれ $T_y : 40.9\%$ 、 $P_y : 99.66\%$ であった。表1に結果を示す。

【0122】

[比較例3]

実施例1において、延伸時の加熱温度を75 ~ 79とした以外は、実施例1と同様の方法で自由端一軸延伸を試みたが、4倍程度延伸された時点で積層フィルムが破断した。

【0123】

【表1】

| | 延伸前樹脂層の厚み (μm) | 延伸温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 延伸倍率 (倍) | PVAのケン化度 (モル%) | 単体透過率 $T_y(\%)$ | 偏光度 $P_y(\%)$ |
|------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------------|--------------------|------------------|
| 実施例1 | 7.9 | 120~136 | 5.8 | 98.0~99.0 | 41.4 | 99.99 |
| 実施例2 | 7.9 | 120~136 | 5.5 | 98.0~99.0 | 41.5 | 99.99 |
| 実施例3 | 14 | 140~160 | 5.8 | 98.0~99.0 | 41.9 | 99.98 |
| 実施例4 | 11 | 140~160 | 5.8 | 97.5~98.5 | 42.3 | 99.97 |
| 実施例5 | 10 | 140~160 | 5.8 | 93.5~95.5 | 41.1 | 99.99 |
| 比較例1 | 3.0 | 120~136 | 5.0 | 98.0~99.0 | 41.8 | 99.75 |
| 比較例2 | 3.0 | 120~136 | 4.0 | 98.0~99.0 | 40.9 | 99.66 |
| 比較例3 | 7.9 | 75~79 | — | 98.0~99.0 | — | — |

10

【0124】

液晶表示装置に用いられる偏光板の T_y 、 P_y の目標値はそれぞれ $T_y : 40\%$ 以上、 $P_y : 99.9\%$ 以上であり、実施例1~5で得られた偏光板は、この目標を十分に満足するものであった。

20

【図1】

