

(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2012-149262

(P2012-149262A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	4 J040
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-51526 (P2012-51526)</p> <p>(22) 出願日 平成24年3月8日 (2012.3.8)</p> <p>(62) 分割の表示 特願2007-122698 (P2007-122698) の分割</p> <p>原出願日 平成19年5月7日 (2007.5.7)</p>	<p>(71) 出願人 000162434 協立化学産業株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号</p> <p>(74) 代理人 110001508 特許業務法人 津国</p> <p>(74) 代理人 100078662 弁理士 津国 肇</p> <p>(74) 代理人 100131808 弁理士 柳橋 泰雄</p> <p>(74) 代理人 100119079 弁理士 伊藤 佐保子</p> <p>(74) 代理人 100132540 弁理士 生川 芳徳</p> <p>(74) 代理人 100125106 弁理士 石岡 隆</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】非常に強い照度の光を照射したり、光照射後に加熱をしたりする必要がない、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を用いてフィルムを貼り合わせてなる積層フィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を用いたフィルムを貼り合わせてなる積層フィルムの製造方法であって、フィルム間に存在する光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を40以上の温度に加温し、これに光を照射して硬化させてフィルムを接着することを含む方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

芳香族エポキシ樹脂（成分 A）、脂肪族エポキシ樹脂（成分 B）、脂環式エポキシ樹脂（成分 C 1）及び / 又はオキセタン化合物（成分 C 2）並びに光重合開始剤（成分 D）を含む光硬化型エポキシ樹脂系接着剤。

【請求項 2】

前記成分 B が、脂肪族多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルである請求項 1 記載の光硬化型エポキシ樹脂系接着剤。

【請求項 3】

前記成分 C 1 が、

ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、

1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン、

1, 2 : 8, 9 ジエポキシリモネン、及び

3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の脂環式エポキシ樹脂である請求項 1 又は 2 記載の光硬化型エポキシ樹脂系接着剤。

【請求項 4】

前記成分 D が、スルホニウム塩系化合物、ヨウドニウム塩化合物系及びジアゾニウム塩系化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の光硬化型エポキシ樹脂系接着剤。

【請求項 5】

前記光硬化型エポキシ樹脂系接着剤の 25 における粘度が 200 mPa・s 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の光硬化型エポキシ樹脂系接着剤。

【請求項 6】

偏光板製造用である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の光硬化型エポキシ樹脂系接着剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、広い分野において使用できる積層フィルムの製造方法、詳細には、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を用いたフィルムの貼り合わせからなる積層フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

積層フィルムは、自動車、航空機、電気・電子機器を含む広い分野において用いられている。特に、近年では、電気・電子機器における積層フィルムは、ますます多様で高度化している。積層フィルムの多様化、高度化とともに、積層フィルムの製造方法に関しても、製造される積層フィルムの品質を維持しながら、生産性の向上、歩留りの向上、装置の簡略化、自動化などが求められている。

【0003】

例えば、光学部材や液晶表示装置において用いられる偏光板は、ポリビニルアルコール（PVA）系偏光子フィルムの両面に保護フィルムもしくは光学補償フィルムを接着剤で貼り合せて製造されるのが一般的である。かかる接着剤として、水系接着剤や有機溶剤系の接着剤が使用されてきたが、これらに代わりに、近年、非水系、非有機溶剤系である非溶剤系接着剤、特に光硬化型エポキシ樹脂系接着剤が使用されるようになってきている。

【0004】

従来、接着剤として光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を用いる積層フィルムの製造においては、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を十分に硬化するために、強い照度の光を照射して照射熱や反応熱で硬化反応を加速するか、あるいは、光照射後にオープン等により加熱して硬化反応を完結（アフターキュア）する必要があった。光硬化型エポキシ樹脂系接着剤

10

20

30

40

50

は光照射されると、それに含まれる光重合開始剤（触媒）が活性化し、酸を発生する。この酸が光硬化型エポキシ樹脂のエポキシ基と反応し、エポキシ基が開環してカルボカチオンが生成する。このカルボカチオンが次々とエポキシ樹脂のエポキシ基と反応してエポキシ樹脂系接着剤が硬化する。ところが、カルボカチオンとエポキシ基の反応は常温では起こりにくい反応であるため、強い照度の光を照射するか、あるいは、光照射後にオープン等により加熱して、カルボカチオンとエポキシ基の反応を加速又は完結する必要があった。

【0005】

強い照度の光を照射すると、光が熱に変わり、例えば、偏光子フィルムの場合には、ヨウ素などで染色したポリビニルアルコールフィルム（偏向子フィルム）からヨウ素抜けが起こったり、あるいは偏光子フィルムや保護フィルム又は光学補償フィルムが変形したりして、品質が劣化する。

10

【0006】

また、光照射後にオープン等で加熱する場合には、加熱オープン等の加熱装置が必要となり、特にラインスピードが速い場合には、加熱オープンが非常に長くなり、ランニングコストが上昇し、設備投資費用がかさんでくる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を十分に硬化するために強い照度の光を照射したり、光照射後に加熱（アフターキュア）をしたりする必要がない、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を用いたフィルムの貼り合わせからなる積層フィルムの製造方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上述した課題を解決すべく鋭意検討したところ、光を照射する前に光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を特定の温度に加熱することにより前記課題を達成できることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明によれば、以下の1～4の発明が提供される。

30

【0010】

(1) 光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を用いたフィルムの貼り合わせからなる積層フィルムの製造方法であって、フィルム間に存在する光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を40以上の温度に加熱し、これに光を照射して硬化させてフィルムを接着することを含む方法。

【0011】

(2) 光カチオン硬化型エポキシ樹脂系接着剤を用いて偏光子フィルムと保護フィルム及び/又は光学補償フィルムとを貼り合わせてなるフィルムの接着方法であって、フィルム間に存在する光カチオン硬化型エポキシ樹脂系接着剤を40以上でかつ前記フィルムの耐熱温度以下の温度に加熱し、これに光を照射して硬化させてフィルムを接着することを含む方法。

40

【0012】

(3) 加熱温度が40～120である、(1)又は(2)に記載の方法。

【0013】

(4) 光が400nm以下の波長の光の少なくとも一部がカットされた紫外線である、(1)～(3)のいずれか1項に記載の方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造方法によれば、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤を十分に硬化させるために強い照度の光を照射したり、あるいは、光照射後に加熱（アフターキュア）をしたりする必要がないので、品質が良好な偏光板のような積層フィルムを、簡便かつ効率的に製造で

50

きる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明で使用する光硬化型エポキシ樹脂系接着剤は、光硬化型エポキシ樹脂と光重合開始剤を含むが、その他に慣用の添加成分を含んでもよい。

【0017】

光硬化型エポキシ樹脂は、一般に使用される光硬化型エポキシ樹脂であれば特に限定されず、例えば、芳香族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が含まれる。

10

【0018】

芳香族エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0019】

脂肪族エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルを用いることができる。脂肪族エポキシ樹脂の例として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコ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、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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン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などが挙げられる。また、ブタジエン系エポキシ樹脂、イソプレン系エポキシ樹脂などの不飽和脂肪酸エポキシも用いることができる。トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテルは、粘度が低い点で好ましい。脂肪族エポキシ樹脂の市販品には、例えば、共栄社化学(株)製エポライト100MF(トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル)、ナガセケムテックス(株)製EX-321L(トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル)がある。

20

30

【0020】

脂環式エポキシ樹脂は、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、その例として、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、1,2:8,9ジエポキシリモネン、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3、'4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートなどが挙げられる。これらは、ダイセル化学工業(株)より、商品名CEL2000、CEL3000、CEL2021Pで市販されている。

【0021】

本発明における光硬化型エポキシ樹脂として、上記したエポキシ樹脂を単独で用いてもよいし、複数種のエポキシ樹脂を任意の配合割合で混合して用いてもよい。

40

【0022】

本発明における光重合開始剤は、可視光線、紫外線、X線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、カチオン又はルイス酸を発生し、エポキシ基の重合を開始するものであれば、特に限定されない。光重合開始剤の例として、スルホニウム塩、ヨウドニウム塩、ジアゾニウム塩が挙げられる。

【0023】

スルホニウム系の例として、例えば、
トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、
トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
トリフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

50

4, 4' - ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド ビスヘキサフルオロホスフェート、
 4, 4' - ビス〔ジ(- ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド ビスヘキサフルオロアンチモネート、
 4, 4' - ビス〔ジ(- ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィド ビスヘキサフルオロホスフェート、
 7 - 〔ジ(p - トルイル)スルホニオ〕 - 2 - イソプロピルチオキサントン ヘキサフルオロアンチモネート、
 7 - 〔ジ(p - トルイル)スルホニオ〕 - 2 - イソプロピルチオキサントン テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 4 - フェニルカルボニル - 4' - ジフェニルスルホニオ - ジフェニルスルフィド ヘキサフルオロホスフェート、
 4 - (p - tert - ブチルフェニルカルボニル) - 4' - ジフェニルスルホニオ - ジフェニルスルフィド ヘキサフルオロアンチモネート、
 4 - (p - tert - ブチルフェニルカルボニル) - 4' - ジ(p - トルイル)スルホニオ - ジフェニルスルフィド テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
 などが挙げられる。

10

【0024】

ヨードニウム塩系の例として、例えば、
 ジフェニルヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、
 ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
 ジ(4 - ノニルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート
 などが挙げられる。

20

【0025】

ジアゾニウム塩の例として、例えば
 ベンゼンジアゾニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
 ベンゼンジアゾニウム ヘキサフルオロホスフェート
 などが挙げられる。

30

【0026】

光重合開始剤の市販品として、旭電化工業(株)製のアデカオプトマーSP - 150及びSP - 170、ロディア(株)製のPI2074、日本化薬(株)のカヤラッドPCI - 220等が挙げられる。

【0027】

これらの光重合開始剤は、光硬化型エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5 ~ 20質量部、好ましくは1 ~ 10質量部を使用する。光重合開始剤は、それぞれ単独で使用しても、又は二種以上を使用してもよい。

【0028】

本発明における光硬化型エポキシ樹脂系接着剤は、必要によりオキセタン化合物を含むことができる。オキセタン化合物は、分子内に4員環エーテル、すなわちオキセタン環を有する化合物である。オキセタン化合物の例として、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、1, 4 - ビス〔{(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メトキシ}メチル〕ベンゼン、3 - エチル - 3 - (フェノキシメチル)オキセタン、ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル)オキセタン)、3 - エチル - 〔{(3 - トリエトキシシリルプロポキシ)メチル}オキセタン、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタンなどが挙げられる。これらのオキセタン化合物の中でも、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル)オキセタンが好ましい。オキセタン化合物の市販品には、例えば、東亜合成(株)から市販されている、商品名OXT - 101(3 - エチル - 3 - ヒドロキ

40

50

シメチルオキシタン)、OXT-211(3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシタン)、OXT-221(ジ[1-エチル(3-オキシタニル)]メチルエーテル)、OXT-212(3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシタン)がある。

【0029】

本発明において、オキシタン化合物は、光硬化型エポキシ樹脂100質量部に対して、50質量部以下の量で使用する。オキシタン化合物は、それぞれ単独で使用しても、又は二種以上を使用してもよい。

【0030】

本発明における光硬化型エポキシ樹脂系接着剤は、更に、必要に応じて光増感剤を併用することができる。光増感剤を使用することで、反応性が向上し、硬化物の機械強度や接着強度を向上させることができる。光増感剤としては、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過氧化物、レドックス系化合物、アゾ及びジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。光増感剤の例として、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -ジメトキシ- β -フェニルアセトフェノンのようなベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンのようなチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノンのようなアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドンのようなアクリドン誘導体；9,10-ジブトキシアントラセンのようアントラセン誘導体；その他、 α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられるが、これらに限定されない。また、これらは、単独で使用しても、又は二種以上を使用してもよい。光増感剤の市販品には、例えばカヤキュアDET X-S(日本化薬(株)製)などが挙げられる。光増感剤の量は、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤100質量部に対して、0.01~20質量部、好ましくは0.1~5質量部である。

【0031】

本発明における光硬化型エポキシ樹脂系接着剤には、更に、本発明の効果を損なわない限り、上記以外の添加剤、例えばフィラー、酸化防止剤、シランカップリング剤を配合することができる。

【0032】

フィラーの例として、タルク、シリカ、マイカ等の無機フィラーや、ポリプロピレン、ポリエチレン等の樹脂フィラーが挙げられる。

【0033】

酸化防止剤としては、例えばジブチルヒドロキソトルエン(BHT)、イルガノックス1010、イルガノックス1035FF、イルガノックス565などが挙げられる。

【0034】

シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、*p*-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン等が挙げられる。

【0035】

シランカップリング剤の市販品には、例えばエポキシ系(例KBM403、KBM303)、ビニル系(KBM1003)、アクリル系シランカップリング剤(KBM503)

10

20

30

40

50

、3-エチル(トリエトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン(TESOX(東亜合成(株)製))などが挙げられる。

【0036】

本発明における光硬化型エポキシ樹脂系接着剤は、好ましくは、粘度が200mPa・s(25)以下、さらに好ましくは150mPa・s(25)以下である。粘度が低い程、塗布が行い易く、また接着剤層の塗布厚みが薄くでき、例えば偏光板に保護フィルムまたは光学補償フィルムを貼り付けるのに使用した場合には、偏光板の外観も良好なものになる。高粘度の接着剤も使用できるが、その場合には塗布量を少なくする。

【0037】

本発明で使用するフィルムは、少なくとも1つのフィルムが光を透過するフィルムでなければならない。このような光透過性フィルムとして、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、アクリル系フィルム、ポリアミド系フィルム、ポリイミド系フィルム、非結晶性ポリオレフィン系フィルム、シクロオレフィン系フィルム、PVA系フィルム、セルロース系フィルム等が挙げられる。

10

【0038】

非結晶性ポリオレフィン系樹脂は、通常、ノルボルネンや多環ノルボルネン系モノマーのような環状ポリオレフィンの重合単位を有するものであり、環状オレフィンと鎖状環状オレフィンとの共重合体であってもよい。市販されている非結晶性ポリオレフィン系樹脂として、JSR(株)の商品名アトン、日本ゼオン(株)のZEONEX、ZEONOR、三井化学(株)のAPO、アペルなどがある。

20

【0039】

本発明において、光を透過しないフィルムと組み合わせて、光を透過しないフィルムも、例えば積層フィルムの基材フィルムとして使用できる。このような光を透過しないフィルムとして、例えば着色や遮光のために、着色顔料、着色染料、カーボンブラック、無機粒子又は高分子微粒子を含有しているような樹脂、450nm以下の波長領域で光透過性のないポリイミドフィルムなどが挙げられる。

【0040】

本発明における各フィルムの厚みは特に限定されず、用途に応じて、各種の厚みのフィルムを使用できる。

【0041】

積層フィルムが偏光板の場合、PVA系の偏光子フィルムや、トリアセチルセルロース等のセルロース系フィルム、シクロオレフィン系フィルムなど保護フィルム又は光学補償フィルムが使用できる。

30

【0042】

本発明において、基材フィルムへの光硬化型エポキシ樹脂系接着剤の塗工方法は、特に限定されず、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、グラビアコーターなどを用いた方法を含む。また、本発明におけるフィルムのラミネートは、金属ロール、ゴムロール等を用いて行うことができ、その際のラミネート圧力は、0~5Mpaであり得る。

【0043】

本発明における積層フィルムは、2層、3層、4層、5層、6層又はそれ以上のフィルムからなる積層構造を有し得る。

40

【0044】

本発明においては、フィルムの貼り合わせ側の面にコロナ処理、プラズマ処理、エキシマ処理、UV処理などを施したものを使用してもよい。

【0045】

本発明における光硬化型エポキシ樹脂系接着剤の加温温度は、40以上であることが必要である。加温温度の上限は、被着体フィルムの耐熱温度であり、被着体フィルムの耐熱性に依存するので一概に限定できないが、例えば120である。ここで、フィルムの耐熱温度は、フィルムを60秒間、ある温度下に置いたときに、加熱前と比べて、実質的

50

に、フィルムの変形（反り、変形）がなくかつフィルムの光学的特性（透過率、偏光度）が劣化しないような温度のうち最高の温度をいう。接着剤の加温温度が40以下では、光照射による光硬化型エポキシ樹脂の硬化が十分ではなく、本発明の効果を達成できない。接着剤の加温温度は、好ましくは50～100、より好ましくは60～80である。

【0046】

本発明における光硬化型エポキシ樹脂系接着剤の加温は、例えば、近赤外線ハロゲンランプ、遠赤外線ヒーター、熱風、ホットプレート、加熱ローラーなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0047】

本発明における光とは、可視光線、紫外線、X線、電子線などの活性エネルギー線をいい、好ましくは紫外線である。光照射は、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ等を用いて行うことができる。紫外線を用いる場合には、フィルムの劣化を最少とするため、400nm以下、好ましくは390nm以下の波長の光の少なくとも一部、より好ましくは400nm以下、好ましくは390nm以下の波長の光の全部を含まない紫外線が好ましい。このような紫外線は、例えば、紫外線ランプと被着体フィルムとの間に近赤外線カットフィルタや310又は390nm以下の波長の光をカットする光学フィルタを用いることにより得ることができる。かかる光学フィルタとしては、石英ガラス、熱線カットフィルタ（IRCF）、310nm以下カットフィルタ、320nmカットフィルタ、340nmカットフィルタ、390nmカットフィルタ、ソーダライムガラス、400～450nmバンドパスフィルタ等が挙げられる。

【0048】

本発明における光の照射は、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤の温度が40以上を有しているときに行う。本発明における光の照射強度は、目的とする接着剤や樹脂フィルムによって異なり、限定されないが、光重合開始剤の活性化に有効な波長領域の照射強度が10～500mW/cm²であるのが好ましい。光の照射時間は、使用する光硬化性エポキシ樹脂の種類やフィルムの材質によって異なり、限定されないが、照射強度と照射時間との積として表される積算光量が100～3000mJ/cm²（波長405nm）、好ましくは700～2000mJ/cm²（波長405nm）となるようにする。

【実施例】

【0049】

以下に、本発明を実施例により示すが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0050】

製造例A～F 光硬化型エポキシ樹脂系接着剤の調製

以下の原材料をポリエチレン製容器に計量して加え、攪拌機で混合・攪拌して均一な光硬化型エポキシ樹脂系接着剤（粘度：150mPa/s（25℃））を得た。

【0051】

10

20

30

【表 1】

原材料	配合量(質量部)					
100MF					100	100
CEL2000	100	100				
CEL3000			100	100		
N740	10	10	10	10		
850S					10	10
CEL2021P	10	10	10	10	10	10
KBM403	1	1	1	1	1	1
SP-172	3		3		3	
CPI-101A		3		3		3
DBA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
記号	A	B	C	D	E	F

10

【0052】

100MF：トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、共栄社化学（株）

エピクロンEXA-850S：4,4'-ジグリシジルオキシ-2,2'-ジフェニルプロパン、大日本インキ化学（株）

エピクロンN740：フェノールノボラック型エポキシオリゴマー、大日本インキ化学（株）

CEL2000：1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、ダイセル化学工業（株）

CEL3000：1,2:8,9ジエポキシリモネン、ダイセル化学工業（株）

CEL2021P：3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ダイセル化学工業（株）

CPI-101A：光重合触媒、サンアプロ（株）

SP-172：光重合触媒、（株）ADEKA

KBM403：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）

DBA：9,10-ジプトキシアントラセン、川崎化成工業（株）

20

30

【0053】

実施例1～6及び比較例1～3 積層フィルム（偏光板）の製造

一軸延伸し、ヨウ素で染色したポリビニルアルコール偏光子フィルムの片面にトリアセチルセルロースフィルムを、他の片面に非結晶性ポリオレフィン系樹脂フィルム（日本ゼオン（株）製のゼオノアフィルム）を製造例で調製した光硬化性エポキシ樹脂系接着剤（記号：A）を介して貼り合わせて、3層構造のフィルムを得た。得られた3層構造のフィルムを、赤外線ランプを用いて、室温（25）、30、40、50、60、70、80、100、120及び140に加熱した後、直ちにメタルハライドランプ（アイグラフィックス社製）を用いて、照射強度200mW/cm²（405nm）、積算光量1000mJ/cm²（405nm）で光の照射を行って積層フィルムを得た。積層フィルム間の接着剤層は、1～3μm程度の厚みで均一であった。これらは電子顕微鏡によって確認した。

40

【0054】

表2に、材料温度、UV照射後の接着剤の状態、UV照射後の積層フィルムの変形、積層フィルムの耐久特性、耐湿試験後の光学特性を示す。

【0055】

【表 2】

実施例又は比較例	材料温度 (°C)	UV照射後の接着剤の状態	UV照射後のフィルムの変形	耐湿試験後の耐久特性	耐湿試験後の光学特性
比較例 1	25	液状で硬化不十分	なし	×	-
比較例 2	30	液状で硬化不十分	なし	×	-
実施例 1	40	△	なし	×	-
実施例 2	50	○	なし	×	-
実施例 3	60	◎	なし	△	やや劣化
実施例 4	70	◎	なし	△	変化なし
実施例 5	80	○	僅かに反り	△	変化なし
実施例 6	100	○	大きく反り	×	-
比較例 3	140	剥がれ	大きく変形	×	-

10

【0056】

20

材料温度：UV照射直前の接着剤の温度（加温温度）

UV照射後の接着剤の状態：

以下の基準で評価した。

液状で硬化不十分：液体状態で硬化が不十分であり、接着していない

剥がれ：フィルムが剥がれている

：接着しているが強度はやや弱い。（～100g/25mm）

：接着しており、強度も中程度（100～200g/25mm）

：接着しており、強度も十分（200g/25mm～）

【0057】

30

UV照射後のフィルムの変形：肉眼で観察した。

【0058】

耐湿試験後の耐久特性：

積層フィルムを60～90%の条件の耐湿試験槽に500時間放置した後の外観（色抜けやフィルム変性）を以下の基準で評価した。

×：はがれや変形、偏光子部分の色抜けが強く起きる。

：はがれや変形、偏光子部分の色抜けが起きる。

：偏光子部分の色抜けが極くわずかに起きるが、はがれや変形が起きない。

：はがれや変形、偏光子部分の色抜けが起きない。

【0059】

耐湿試験後の光学特性：

40

耐湿試験前及び後の積層フィルムについて、偏光度と透過率を測定し、それらの劣化（耐湿試験前の積層フィルムの値からの低下）で評価した。

*被着体材料の変性（変形、耐久特性、光学特性）については熱のみならず、紫外線によっても劣化を生じた。

【0060】

表2から、40～70に加温したのち光照射して硬化すると、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤が十分に硬化して良好な接着性を示すとともに、フィルムの変形もほとんどないことが分かる。一方、加温温度が25、30の場合には、フィルムの変形はないものの、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤が硬化不十分もしくは未硬化で、接着性が極不良であった。また、材料温度が80～100以上の場合には、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤

50

が十分に硬化して良好な接着性を示すが、フィルムがわずかに反った。また100 超の場合には、光硬化型エポキシ樹脂系接着剤が十分に硬化して良好な接着性を示すが、フィルムが大きく変性した。

【0061】

光硬化性樹脂接着剤B～Fについて同様の検討を行ったところ、接着性に多少の相違はあるものの、ほぼ同様の結果が得られた。

【0062】

なお、加温を赤外線ランプに代えてホットプレートで行った場合、又は熱風で行った場合にも、上記と同様な性能の積層フィルムが得られた。

【0063】

実施例7～13及び比較例4～6 積層フィルムの製造

実施例1～6及び比較例1～3の積層フィルムの製造において、メタルハライドランプと被着体フィルム間に、波長390nm以下の光をカットする光学フィルタ（アイグラフィックス社製）を配置して光を照射した。実施例1～6及び比較例1～3と同様にして、それぞれ実施例7～13及び比較例4～6の積層フィルムを得た。

【0064】

【表3】

実施例又は比較例	材料温度(°C)	UV照射後の接着剤の状態	UV照射後のフィルムの変形	耐湿試験後の耐久特性	耐湿試験後の光学特性
比較例4	25	液状で硬化不十分	なし	×	-
比較例5	30	液状で硬化不十分	なし	×	-
実施例7	40	△	なし	△	やや劣化
実施例8	50	○	なし	○	わずかに劣化
実施例9	60	◎	なし	◎	変化無
実施例10	70	◎	なし	◎	変化無
実施例11	80	◎	なし	◎	変化無
実施例12	100	◎	なし	△	やや劣化
実施例13	120	○	僅かに反り	△	やや劣化
比較例6	140	○	変形	×	-

【0065】

表3から、波長390nm以下の光をカットする光学フィルタをメタルハライドランプと被着体の間に配置すると、これを配置しない場合に比べ、偏光子およびフィルムの変性も少なく、良好な接着性と耐久特性をもつ積層フィルムが得られた。390nm以下の波長カットフィルタに代えて、320nm以下の波長カットフィルタ、340nm以下の波長カットフィルタ又は370nm以下の波長カットフィルタを使用しても同様の結果が得られたが、390nm以下の波長カットフィルタの使用が最も構成フィルムへの影響が少なかった。光学フィルタの使用により、120 に加温した場合のフィルムの変形は抑制できたが、140 に加温した場合のフィルムの変形は抑制できなかった。

【0066】

比較例7～12 積層フィルムの製造

実施例 1 と同様にして、3 層構造のフィルムを得た。得られた 3 層構造フィルムを、加温せずに、メタルハライドランプ（アイグラフィックス社製）を用いて、照射強度 500 mW/cm²（405 nm）、積算光量 500、1000、2000 及び 3000 mJ/cm²（405 nm）で光の照射を行って積層フィルムを得た。さらに、積算光量 2000 及び 3000 mJ/cm²（405 nm）の場合には、メタルハライドランプと被着体フィルムの上に配置した波長 390 nm 以下の光をカットする光学フィルタ（アイグラフィックス社製）を用いて光照射を行い、積層フィルムを得た。

【0067】

【表 4】

実施例又は比較例	光学フィルタ	UVの積算光量 (mJ/cm ² (405 nm))	UV照射後の接着剤の状態	UV照射後のフィルムの変形
比較例 7	なし	500	液状で硬化不十分	なし
比較例 8	なし	1000	液状で硬化不十分	なし
比較例 9	なし	2000	○	変形
比較例 10	あり	2000	○	変形
比較例 11	なし	3000	◎	変形
比較例 12	あり	3000	◎	変形

10

20

【0068】

表 4 から、光照射前に加温をしない場合には、光の照射光量を増減しても、接着性に優れかつフィルムの変形のない積層フィルムを得ることはできなかった。

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明は、自動車、航空機、電気・電子機器を含む広い産業分野において使用される積層フィルムの製造に用いることができる。また、速硬化性・速接着性を有したプロセスであるため、製造速度の向上や、加熱プロセスの削減に大きく寄与する。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100149412

弁理士 安藤 雅俊

(74)代理人 100151367

弁理士 柴 大介

(74)代理人 100116919

弁理士 齋藤 房幸

(72)発明者 熊倉 昌義

千葉県木更津市潮見 4 - 1 8 - 2 協立化学産業株式会社木更津 R & D センター内

(72)発明者 尾上 慎弥

千葉県木更津市潮見 4 - 1 8 - 2 協立化学産業株式会社木更津 R & D センター内

Fターム(参考) 4J040 EC001 EC031 EC051 EC261 GA11 JA02 JB02 JB07 KA13 LA01

LA07 LA08 LA10 MA10 MB03 NA18