



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104081262 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201380006227.0

(22)申请日 2013.01.18

(30)优先权数据

2012-013646 2012.01.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/050878 2013.01.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/111670 JA 2013.08.01

(73)专利权人 柯尼卡美能达株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 别宫启史 梅田博纪

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 贾成功

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

G02F 1/13363(2006.01)

G06F 3/041(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011071075 A1, 2011.06.16,

JP 特开2006-344163 A, 2006.12.21,

JP 特开2012-8255 A, 2012.01.12,

CN 101506693 A, 2009.08.12,

CN 101243337 A, 2008.08.13,

审查员 刘志玲

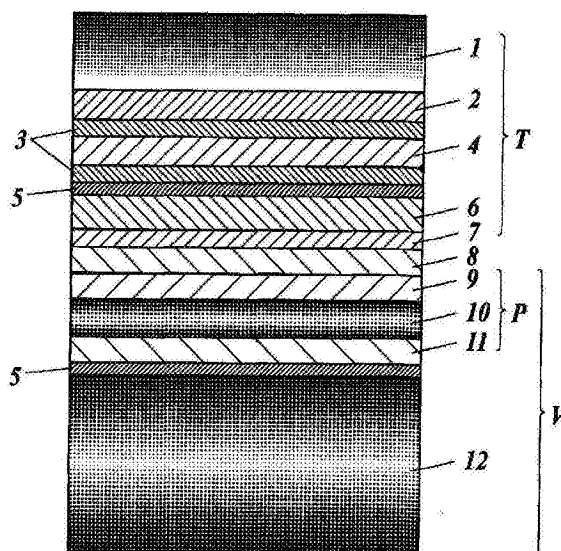
权利要求书1页 说明书37页 附图1页

(54)发明名称

带触摸面板的液晶显示装置

(57)摘要

本发明的课题在于提供带触摸面板的液晶显示装置,其具有对于玻璃基板的开裂的防飞散功能、控制带触摸面板的液晶显示装置整体的内部中所含的水分而没有触摸面板模块和液晶显示面板间的贴合部位的剥离、面板的翘曲。本发明的带触摸面板的液晶显示装置,为具有触摸面板模块和液晶显示面板的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,(1)该触摸面板模块具有在最表面的玻璃基板上格子状形成了的透明导电膜、且在该透明导电膜上具有厚度15~60 μ m的范围内的纤维素酯膜A,(2)该液晶显示面板在最表面具有纤维素酯膜B,(3)该纤维素酯膜A和该纤维素酯膜B彼此经由粘合层C而贴合。



1. 一种带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,其为具有触摸面板模块和液晶显示面板的带触摸面板的液晶显示装置,

(1)该触摸面板模块具有在最表面的玻璃基板上以格子状形成了的透明导电膜,且在该透明导电膜上具有厚度 $15\sim 60\mu\text{m}$ 的范围内的纤维素酯膜A,

(2)该液晶显示面板在最表面具有纤维素酯膜B,

(3)该纤维素酯膜A和该纤维素酯膜B彼此经由粘合层C而贴合。

2. 如权利要求1所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,所述纤维素酯膜B的厚度为 $10\sim 40\mu\text{m}$ 的范围内。

3. 如权利要求1或2所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,所述纤维素酯膜A在与液晶显示面板相接触的侧具有含有丙烯酸类树脂的硬涂层。

4. 如权利要求1所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,所述纤维素酯膜A含有乙酰基取代度为 $2.0\sim 2.5$ 的范围内的二醋酸纤维素。

5. 如权利要求1所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,所述纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o ,在温度 23°C 、相对湿度 $55\%\text{RH}$ 的环境下、利用光波长 590nm 的测定中,为 $0\sim 100\text{nm}$ 的范围内。

6. 如权利要求1所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,所述纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o ,在温度 23°C 、相对湿度 $55\%\text{RH}$ 的环境下、利用光波长 590nm 的测定中,为 $105\sim 160\text{nm}$ 的范围内;该纤维素酯膜A倾斜而被贴合以使得该纤维素酯膜A的滞相轴相对于偏振片的吸收轴形成 $45^\circ\pm 10^\circ$ 或 $135^\circ\pm 10^\circ$ 的角度。

带触摸面板的液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及在手机、标牌中使用的带触摸面板的液晶显示装置,更详细而言,涉及具有对于玻璃基板的开裂的防飞散功能、没有触摸面板模块和液晶显示面板间的贴合部位的剥离的带触摸面板的液晶显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,伴随手机、便携终端机或个人电脑等的各种电子设备被高功能化、多样化,作为向这些电子设备的输入手段之一,正在积极地进行触摸面板的使用。触摸面板有各种方式的面板,但作为为透光性且可以在电子设备的液晶显示面板前面经由粘合剂层而安装的触摸面板,有静电容量型触摸面板模块。

[0003] 以往,在便携终端设备的信息显示部的表面,从为了容易看到被显示的信息、使得即使掉落也不破坏的观点考虑,使用透光性高的塑料板。但是,便携终端设备要求薄型化及轻量化,使该塑料板变薄时,强度不足。为了消除该问题,在信息显示部的表面,近年来使用强化玻璃基板。

[0004] 但是,仅以强化玻璃基板来使用时,在使便携终端设备掉落时,存在玻璃基板破损、玻璃基板飞散这样的问题。因此,使用贴合于强化玻璃基板的表面而防止飞散的防玻璃飞散膜。一般而言,为廉价且具有防飞散效果的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为防玻璃飞散膜而使用。PET膜一般而言由于与粘合剂层的密合性低,因此为了使密合性提高,利用设置了被称为易粘接层的薄膜的带易粘接层的PET膜。

[0005] 另外,PET膜有时因为折射率的关系而产生干涉条纹,为了改善这种状况,正在研究将带粘合剂层的三乙酰基纤维素膜作为保护膜而贴合于玻璃基板的最表面来防止该玻璃基板的飞散(例如参照专利文献1。)

[0006] 另一方面,在静电容量型触摸面板模块中,有时在透明的基板上形成由透明导电膜形成的在X方向进行延伸的X电极图案、形成在有其它的透明导电膜形成的在Y方向进行延伸的Y电极图案。通过触摸面板的表面的用手指接触,X电极图案和Y电极图案接触,通过该X及Y电极图案检测在其位置的静电容量的变化。

[0007] 具有这样的二层的透明导电膜、而且触摸面成为玻璃面的构成的静电容量型触摸面板模块,具有在二层的透明导电膜上使用透明的光学的双面胶带(OCA)或填充剂进一步粘贴另一张玻璃基板的构成。

[0008] 但是,要求更轻量化及电池容量的空间确保,专利文献2中所公开的静电容量型触摸面板模块,具备相互进行正交的方向的二层的透明导电膜、且将玻璃基板作为触摸面,但仅使用一张玻璃基板。因此以整体成为薄型为目的。

[0009] 但是,将专利文献2所公开的仅具有一张玻璃基板的薄型的静电容量型触摸面板经由粘合层等而与液晶显示面板贴合时,产生触摸面板整体的内部所含的水分难以脱落、在该粘合层的贴合部位产生剥离、可见性劣化、或面板翘曲这样的问题。

[0010] 现有技术文献

- [0011] 专利文献
[0012] 专利文献1:日本特开2011-209512号公报
[0013] 专利文献2:日本特开2011-186717号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明是鉴于上述问题・状况而作出的,其解决课题在于,提供一种带触摸面板的液晶显示装置,其具有对于玻璃基板的开裂的防玻璃飞散功能、排出或捕捉带触摸面板的液晶显示装置整体的内部中所含的水分,没有触摸面板模块和液晶显示面板间的贴合部位的剥离、面板的翘曲。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人,为了解决上述课题,在对上述问题的原因等进行研究的过程中发现:通过上述触摸面板模块具有在透明导电膜上具有特定的厚度的纤维素酯膜、上述液晶显示面板在最表面具有纤维素酯膜、该触摸面板模块的纤维素酯膜和该液晶显示面板的纤维素酯膜彼此经由粘合层而贴合的构成,通过纤维素酯膜的优异的透湿性而排出或捕捉模块整体的水分,形成没有因水分原因而产生的粘合层的贴合部位的剥离、面板的翘曲的带触摸面板的液晶显示装置,直至完成了本发明。

[0018] 即,本发明的上述课题通过以下的手段来解决。

[0019] 1.一种带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,其为具有触摸面板模块和液晶显示面板的带触摸面板的液晶显示装置,

[0020] (1)该触摸面板模块具有在最表面的玻璃基板上以格子状形成了的透明导电膜,且在该透明导电膜上具有厚度15~60 μ m的范围内的纤维素酯膜A,

[0021] (2)该液晶显示面板在最表面具有纤维素酯膜B,

[0022] 该纤维素酯膜A和该纤维素酯膜B彼此经由粘合层C而贴合。

[0023] 2.如第1项所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,上述纤维素酯膜B的厚度为10~40 μ m的范围内。

[0024] 3.如第1项或第2项所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,上述纤维素酯膜A在与液晶显示面板相接触的侧具有含有丙烯酸类树脂的硬涂层。

[0025] 4.如第1项~第3项的任一项所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,上述纤维素酯膜A含有乙酰基取代度为2.0~2.5的范围内的二醋酸纤维素。

[0026] 5.如第1项~第4项的任一项所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,对于上述纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o 而言,在温度23℃、相对湿度55%RH的环境下、利用光波长590nm的测定中,为0~100nm的范围内。

[0027] 6.如第1项~第4项的任一项所述的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,对于上述纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o 而言,在温度23℃、相对湿度55%RH的环境下、利用光波长590nm的测定中,为105~160nm的范围内;该纤维素酯膜A倾斜而被贴合以使得以该纤维素酯膜A的滞相轴相对于上述偏振片的吸收轴形成 $45^\circ \pm 10^\circ$ 或 $135^\circ \pm 10^\circ$ 的方向。

[0028] 发明的效果

[0029] 通过本发明的上述手段,可以提供带触摸面板的液晶显示装置,其具有对于玻璃

基板的开裂的防飞散功能、排出或捕捉带触摸面板的液晶显示装置整体的内部中所含的水分而没有触摸面板模块和液晶显示面板间的贴合部位的剥离、面板的翘曲。

[0030] 对于本发明的效果的显现机制乃至作用机制不明确,但如以下推测。

[0031] 本发明的带触摸面板的液晶显示装置的特征在于,其为触摸面板模块具有厚度15~60 μm 的范围内的纤维素酯膜A、且液晶显示面板也具有纤维素酯膜B的、在内部具备2张纤维素酯膜的液晶显示装置。由于纤维素酯具有羟基,因此,该纤维素酯膜具有捕捉且排出水分这样的优异的透湿性。因此推定为:与纤维素酯以外的其它种类的树脂膜相比,通过使用纤维素酯膜,可以排出或捕捉水分而缓和水分对将触摸面板模块和液晶显示面板进行贴合的粘合层的影响,格外改善触摸面板模块和液晶显示面板间的贴合部位的剥离故障、面板的翘曲。

附图说明

[0032] 图1是本发明的带触摸面板的液晶显示装置的模式图。

具体实施方式

[0033] 本发明的带触摸面板的液晶显示装置为具有触摸面板模块和液晶显示面板的带触摸面板的液晶显示装置,其特征在于,

[0034] (1)该触摸面板模块具有在最表面的玻璃基板上以格子状形成了的透明导电膜、且在该透明导电膜上具有厚度15~60 μm 的范围内的纤维素酯膜A,

[0035] (2)该液晶显示面板在最表面具有纤维素酯膜B,

[0036] 该纤维素酯膜A和该纤维素酯膜B彼此经由粘合层C而贴合。

[0037] 该特征为与上述手段1~手段6的手段涉及的发明通用的技术的特征。

[0038] 从本发明的带触摸面板的液晶显示装置内部的水分的排出性或捕捉性的观点及柔软性、薄膜化、轻量化的观点考虑,上述液晶显示面板的最表面的纤维素酯膜B的厚度优选为10~40 μm 的范围内。

[0039] 在本发明中,稍微厚地规定了纤维素酯膜A的膜厚,这是因为,使对于玻璃基板的开裂的防飞散功能为充分,同时,更容易排出或捕捉从与外部环境相接触的触摸面板模块侧浸透的水分。

[0040] 另外,上述纤维素酯膜A具有含有丙烯酸类树脂的硬涂层,通过膜表面的丙烯酸类树脂,与粘合层中所含的粘合剂的亲和性升高,密合性提高,进一步抑制贴合部的剥离,因此优选。

[0041] 进而,上述纤维素酯膜A含有乙酰基取代度为2.0~2.5的范围内的二醋酸纤维素,更容易排出或捕捉水分,因此优选,进而,可以通过拉伸操作等而赋予所期望的相位差。

[0042] 另外,上述纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o 在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度55%RH的环境下,在利用光波长590nm的测定中,为0~100nm的范围内,由于显示的裸眼观察时的可见性提高,因此优选。

[0043] 另外,上述纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o 在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度55%RH的环境下,在利用光波长590nm的测定中,为105~160nm的范围内,该纤维素酯膜A的滞相轴相对于偏振片的吸收轴在 $45^{\circ} \pm 10^{\circ}$ 或 $135^{\circ} \pm 10^{\circ}$ 的方向倾斜而贴合时,戴上偏光太阳镜而观察显

示装置的显示时的可见性提高,优选。赋予上述范围的相位差、与安装于液晶显示面板的偏振片的组合来制成圆偏振片,由此提高偏光太阳镜可见性。

[0044] 以下,对本发明和其构成要素、及用于实施本发明的方式・样式进行详细的说明。予以说明,在本申请中,“~”以含有在其前后记载的数值作为下限值及上限值的意思来使用。

[0045] <带触摸面板的液晶显示装置>

[0046] 用图1对具有本发明的纤维素酯膜A及B的带触摸面板的液晶显示装置的构成的一例进行说明。

[0047] 本发明涉及的触摸面板模块,以格子状的透明导电膜作为基本的构成,所述透明导电膜从表面侧具有玻璃基板1、在该玻璃基板的一个表面上形成的第1电极图案2、以覆盖第1电极图案上地在上述表面上形成的透明的绝缘膜3、在该绝缘膜上形成且配置于与第1电极图案的延长方向正交的方向的第2电极图案4、由以覆盖第2电极图案上地在上述表面上形成的透明的绝缘膜构成的保护膜3。上述玻璃基板的表面成为触摸面。

[0048] 本发明涉及的纤维素酯膜A6,在上述透明导电膜上经由粘合层5而贴合,构成触摸面板模块T,进一步经由本发明涉及的粘合层C8与液晶显示面板12的最表面的纤维素酯膜B9贴合,构成液晶显示部V。在液晶显示面板上贴合偏振片P,偏振膜10通过纤维素酯膜B9和保护膜11而被夹持。在纤维素酯膜A上设置硬涂层的情况下,硬涂层7与粘合层C8相接触。

[0049] 即,本发明的带触摸面板的液晶显示装置的基本的构成,形成从表面侧玻璃基板、透明导电膜、纤维素酯膜A、粘合层、具有纤维素酯膜B的偏振片、液晶显示面板的各自贴合的构成。

[0050] 最初,对本发明涉及的纤维素酯膜以外的各要素进行说明。

[0051] (玻璃基板)

[0052] 本发明涉及的玻璃基板,由强化玻璃的片材构成,只要是平板用的玻璃基板,就没有特别限定,可使用光学用的合成石英玻璃、强化玻璃等。以往从轻量化的观点考虑,有时使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚碳酸酯树脂(PC)其它工程塑料树脂或降冰片烯等的环状烯烃系树脂等的树脂片材,但均在可见性、高级感、强度的方面存在问题,强化玻璃的片材在剥出的状态下使用。

[0053] 然而,仅以强化玻璃基板使用时,存在在使便携终端设备掉落时玻璃基板破损、玻璃基板飞散的问题。因此,研究了在该强化玻璃基板的表面贴合带粘合剂层的防玻璃飞散膜而防止玻璃基板的飞散。可列举例如将廉价且具有防飞散效果的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、专利文献1中所公开的那样的三乙酰基纤维素膜贴合于表面的技术,但由于均为贴合于玻璃基板表面的防飞散膜,因此并不是以作为本发明的效果的防飞散效果为目的的同时还以带触摸面板的液晶显示装置内的水分的排出或捕捉效果为目的。

[0054] 强化玻璃基板的厚度没有特别限制,优选为30~800 μm 的范围,从兼备强度和轻量化方面考虑,优选为50~600 μm 的范围。

[0055] (透明导电膜)

[0056] 透明导电膜主体为静电容量方式的膜,由在基板表面形成的第1电极图案及第2电极图案和配置于这些电极图案之间的透明的绝缘膜构成。透明的绝缘膜没有特别限制,可使用例如 SiO_2 等。

[0057] 第1电极图案及第2电极图案由ITO(铟-锡氧化物)或IZO(铟-锌氧化物)等的透明导电材料或金属细线构成。特别是从导电性、透明性的观点考虑,可使用ITO。

[0058] 第1电极图案例如排列有在纵方向(X方向)进行延伸的导电图案,第2电极图案例如排列有在横方向(Y方向)进行延伸的电极图案而形成格子状的导电膜。该导电膜可以通过将基材上掩蔽为电极图案形状、通过碱蚀刻处理而形成电极图案的方法、或对基板进行规定的激光照射而连续地将导电膜进行图案化来设置。

[0059] 在第1电极图案及第2电极图案的端部,配置有没有图示的取出电极。用户通过用手指、笔等按压玻璃基板表面,第2电极图案与玻璃基板上的第1电极图案接触。为经由端部的取出电极而电气地检测该接触、由此检测被按压的位置的构成。在玻璃基板的第1电极图案上,也可以根据需要配置点状的间隔物。

[0060] (偏振片)

[0061] 使用了本发明的纤维素酯膜B的偏振片,在与浸渍于碘溶液中并拉伸而制作的偏振膜的液晶单元相反侧的面,具有纤维素酯膜B。该纤维素酯膜B优选通过以完全皂化聚乙烯醇等作为主要成分的水系的粘接剂而贴合于偏振膜。

[0062] 对于该纤维素酯膜B的厚度而言,从水分的排出性或捕捉性的观点及柔软性、薄膜化及轻量化的观点考虑,优选为10~40 μm 的范围内。

[0063] 所谓作为偏振片的主要的构成要素的偏振膜,为仅使一定方向的极化面的光通过的元件,现在已知的代表性的偏振膜,为聚乙烯醇系偏振膜,其具有使聚乙烯醇系膜染色了碘的偏振膜和染色了二色性染料的偏振膜,但并不限定于此。

[0064] 例如,偏振膜可使用将聚乙烯醇水溶液进行制膜、将其进行单轴拉伸而染色、或在染色之后进行单轴拉伸后、优选用硼化合物进行了耐久性处理的偏振膜。就偏振膜的膜厚而言,优选使用5~30 μm 的范围、优选8~15 μm 的范围的偏振膜。

[0065] 对相对于上述偏振膜而贴合于另一个面的保护膜没有特别限制,优选为三醋酸纤维素膜,另外,除此之外,也优选使用所谓的具有相位差的光学补偿膜(相位差膜)而形成可以扩大视角的偏振片。这些偏振片例如可以用日本特开2002-71957号的方法来制作。

[0066] 作为进一步优选使用的市售的偏振片保护膜,可列举KC8UX2MW、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC4UEW、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC4FR-1、KC4FR-2、KC8UE及KC4UE(Konica Minolta Advanced Layers(株)制)等。

[0067] (液晶显示面板)

[0068] 作为液晶显示面板,可优选使用反射型、透射型、半透射型液晶显示装置或TN型、STN型、OCB型、VA型、IPS型及ECB型等的各种驱动方式的液晶显示装置。

[0069] (粘合层C)

[0070] 为了贴合本发明的纤维素酯膜A和纤维素酯膜B而使用的粘合剂,优选含有热固化性树脂、紫外线(UV)固化性树脂或化学固化性树脂、光学上为透明的自不必说、显示适当的粘弹性、粘合特性的粘合剂。

[0071] 作为具体的粘合剂,可以列举丙烯酸系共聚物、环氧系树脂、聚氨酯、有机硅系聚合物、聚醚、缩丁醛系树脂、聚酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、合成橡胶等的粘接剂或粘合剂等。在本发明中,优选为可通过热固化法、光固化法、化学反应等而形成膜、使其固化的粘合剂,其中,对于丙烯酸系共聚物、环氧系树脂而言,最容易控制粘合物性,且透明性、耐候性、

耐久性等优异而可以优选使用。

[0072] 上述粘合剂既可以为1液型,也可以为在使用前混合2液以上而使用的类型。另外上述粘合剂既可以为以有机溶剂为介质的溶剂系,也可以为作为以水为主要成分的介质的乳胶型、胶态分散液型、水溶液型等的水系,还可以为无溶剂型。上述粘合剂液的浓度,根据粘合后的膜厚、涂布机、涂布条件等适当确定即可,通常为0.1~50质量%的范围。

[0073] 本发明涉及的粘合层的厚度优选为0.1~100 μm 的范围,优选为0.5~50 μm 的范围,特别优选为0.5~30 μm 的范围。在进行涂布的情况下,粘合剂的25℃下的粘度一般为1000~6000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ 的范围,优选为2000~4000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ 的范围、例如为3000~4000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ 的范围。在此,粘度为使用例如トキメック(东京计器)公司的B型粘度计BH II、静置后使转子旋转30秒而读取的值。完全地固化后的粘接剂树脂的杨氏模量(E)优选为1~100MPa、例如5~20MPa的范围。

[0074] 作为粘合剂的储能模量,25℃下的储能模量优选为 $1.0\times 10^4\sim 1.0\times 10^8\text{Pa}$ 的范围,更优选为 $1.5\times 10^5\sim 1.0\times 10^7\text{Pa}$ 的范围。粘合剂的储能模量为 $1.0\times 10^4\text{Pa}$ 以上时,可得到充分的剪切加工适应性及高的铅笔硬度,当为 $1.0\times 10^8\text{Pa}$ 以下时,可得到充分的粘合力。就粘合层的储能模量的测定而言,在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜支承体上形成了粘合层成形组合物之后,将其剥离,对该粘合剂层通过动态粘弹性测定装置(レオメトリック公司制的“ARES”)、以升温模式(升温速度5℃/分钟、频率10Hz)测定25℃的储能模量。

[0075] 作为丙烯酸系粘合剂,可列举使(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯等的碳数1~20丙烯酸烷基酯的一种或两种以上和可以与上述丙烯酸烷基酯共聚的(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等的官能团单体的共聚物与异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、氮丙啶系交联剂、金属螯合物系交联剂等的交联剂反应而形成的物质。

[0076] 作为环氧系树脂粘合剂,可以列举使用将紫外线光固化性的环氧树脂用有机硅弹性体改性、加入了沉淀二氧化硅作为无机填充材料的树脂组合物,例如可以使用Edmund Optics公司的“NORLAND光学粘接剂NOA68”或ソニーケミカル&インフォメーションデバイス公司的“光学弹性树脂(Super View Resin)”。

[0077] 为了促进上述粘合剂的光固化,优选进一步含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂的配合量,优选以质量比计在光聚合引发剂:粘合剂=20:100~0.01:100的范围内含有。

[0078] 作为光聚合引发剂,具体而言,可以列举烷基苯甲酮系、苯乙酮、二苯甲酮、羟基二苯甲酮、米蚩酮、 α -阿米罗基酯(α -アミロキシムエステル)、噻吨酮等及它们的衍生物,但并不特别限定于这些。这些物质可以使用市售的物质,例如作为优选的例示,可列举BASFジャパン(株)制的イルガキュア184、イルガキュア907、イルガキュア651等。

[0079] 作为设置粘合层的方法,优选通过涂布设置含有上述粘合剂的组合物,例如可列举棒涂法、刀涂法、辊涂法、刮刀涂敷法、模压涂布法、照相凹版涂敷法、幕涂法、喷墨法等以往公知的方法。

[0080] 在热固化的情况下,优选在干燥机内施加80℃以上的加热,加热时间可适当设定。

[0081] 作为UV固化处理的光源,只要是产生紫外线的光源,就可以没有限制地使用。例

如可以使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、碳弧灯、金属卤化物灯、氙灯等。

[0082] 照射条件因各自的灯而不同,活性线的照射量通常为 $50\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围,优选为 $50\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围。另外作为UV固化后的加热处理温度,优选 80°C 以上。

[0083] 在本发明中,优选在上述触摸面板模块的纤维素酯膜A上设置上述粘合层之后,与偏振片贴合前在表面层叠剥离片材。

[0084] 剥离片材可以使用各种剥离片材,代表性地由在表面具有剥离性的基材片材构成。作为基材片材,可列举聚酯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂等的膜、在这些膜中配合了填料等的填充剂的膜、合成纸等。另外,可列举玻璃纸、白土涂布纸、上质纸等的纸基材。

[0085] 为了使基材片材的表面具有剥离性,在其表面通过涂布等附着热固化性有机硅树脂、紫外线固化型有机硅树脂等的剥离剂。剥离剂的涂布量优选 $0.03\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的范围。对于剥离片材而言,将具有剥离剂的表面与上述粘合层相接触而层叠。

[0086] <膜的吸水率、透湿性的测定>

[0087] 本发明的特征在于,通过纤维素酯膜的优异的透湿性,排出或捕捉组件整体的水分而实现没有因水分起因而产生的粘合层的贴合部位的剥离、面板的翘曲的带触摸面板的液晶显示装置。因此,膜的吸水率及透湿度变得重要,可以成为纤维素酯膜的设计的主要因素。通过以下的方法进行膜的吸水率及透湿性的测定。

[0088] 膜的吸水率,可以基于JIS K7209-1984(塑料的吸水率及沸腾水吸水率试验方法)求出厚度 $40\mu\text{m}$ 换算的膜的吸水率(%)。对于本发明涉及的纤维素酯膜的优选的吸水率而言,通过上述方法进行测定时,为 $1.5\sim 6.0\%$ 的范围。纤维素酯膜A特别优选为 $4.0\sim 6.0\%$ 的范围。

[0089] 另外,膜的透湿度,可以基于JIS Z0208测定厚度 $40\mu\text{m}$ 换算的膜的透湿度。对于本发明涉及的纤维素酯膜的优选的透湿度而言,通过上述方法进行测定时,成为 $700\sim 2000\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}(40^\circ\text{C}、90\%\text{RH试验})$ 的范围。纤维素酯膜A特别优选为 $700\sim 1500\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 的范围。

[0090] 在纤维素酯膜的情况下,吸水率及透湿性,可根据纤维素酯的种类、使用的增塑剂等添加剂的种类、含量及膜厚等而调整,其中,纤维素酯的种类是支配性的。

[0091] <纤维素酯膜>

[0092] 接着对本发明涉及的纤维素酯膜A及纤维素酯膜B进行说明。予以说明,对于纤维素酯膜A及纤维素酯膜B通用的项目,有时简单地称为纤维素酯膜。

[0093] 对于本发明涉及的纤维素酯膜A及纤维素酯膜B中所含的纤维素酯树脂、其它添加剂等的材料,可以为不同,也可以为相同的物质,该纤维素酯膜A的厚度为 $15\sim 60\mu\text{m}$ 的范围内,在呈现防玻璃飞散功能及水分的排出或捕捉功能方面是必要的。当低于 $15\mu\text{m}$ 时,防玻璃飞散性及水分的排出性或捕捉性贫乏,当超过 $60\mu\text{m}$ 时,柔软性差,容易产生面板的翘曲,成为不适于薄膜化、轻量化的膜。

[0094] 对于纤维素酯膜B的厚度,如上所述,在水分的排出性或捕捉性和薄膜化的观点方面,优选为 $10\sim 40\mu\text{m}$ 的范围内,在防止面板的翘曲、柔软性及轻量化的观点方面,进一步优选与纤维素酯膜A相比为薄膜。

[0095] (纤维素酯)

[0096] 可以在本发明的纤维素酯膜A及纤维素酯膜B中使用的纤维素酯树脂,优选为选自(二、三)醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸邻苯二甲酸纤维素及邻苯二甲酸纤维素中的至少一种。

[0097] 其中,特别优选的纤维素酯可列举(二、三)醋酸纤维素、乙酸丙酸纤维素或乙酸丁酸纤维素。其中,从水分控制的观点考虑,本发明涉及的纤维素酯膜A优选为二醋酸纤维素。

[0098] 三醋酸纤维素优选使用乙酰基取代度为2.6~2.95的范围的三醋酸纤维素,进一步优选的是乙酰基取代度为2.8~2.9的范围的三醋酸纤维素。

[0099] 二醋酸纤维素优选使用乙酰基取代度为2.0~2.5的范围的二醋酸纤维素。作为市售品,可列举(株)ダイセル制的L20、L30、L40、L50、イーストマンケミカルジャパン(株)制的Ca398-3、Ca398-6、Ca398-10、Ca398-30、Ca394-60S等。特别是乙酰基取代度为2.2~2.45的范围的二醋酸纤维素,透湿性高,从水分的排出性或捕捉性和相位差赋予的观点考虑,优选。

[0100] 乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素等的混合低级脂肪酸酯具有碳原子数2~4的酰基作为取代基,将乙酰基的取代度设为X、将丙酰基或丁酰基的取代度设为Y时,优选为含有同时满足下述式(I)及(II)的纤维素酯的纤维素树脂。

[0101] 式(I) $2.6 \leq X+Y \leq 3.0$

[0102] 式(II) $1.0 \leq X \leq 2.5$

[0103] 其中,特别优选使用乙酸丙酸纤维素,其中,为 $1.9 \leq X \leq 2.5$,优选为 $0.1 \leq Y \leq 0.9$ 。没有被上述酰基取代的部分通常作为羟基(氢氧基)存在。这些物质可以用公知的方法来合成。上述酰基的取代度的测定方法可以根据ASTM-D817-96进行测定。

[0104] 进而,本发明中使用的纤维素酯,优选使用数均分子量(M_n)为60000以上且低于180000、重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n)之比 M_w/M_n 为1.5~5.5的范围的纤维素酯,特别优选为2.0~5.0的范围、进一步优选为2.5~5.0的范围、进一步优选为3.0~5.0的范围的纤维素酯。

[0105] 纤维素酯的数均分子量(M_n)及分子量分布(M_w)可以使用高速液相色谱法来进行测定。测定条件如以下。

[0106] 溶剂:二氯甲烷

[0107] 柱:Shodex K806、K805、K803G

[0108] (连接了3根昭和电工(株)制而使用)

[0109] 柱温度:25℃

[0110] 试样浓度:0.1质量%

[0111] 检测器:RI ModeI 504(GL科学公司制)

[0112] 泵:L6000(日立制作所(株)制)

[0113] 流量:1.0mL/min

[0114] 校正曲线:使用利用标准聚苯乙烯STK standard聚苯乙烯(東ソー(株)制) $M_w=1000000\sim500$ 的13个样品的校正曲线。13个样品优选大致以等间隔来使用。

[0115] 本发明中使用的纤维素酯的原料纤维素,可以为木材浆,也可以为棉籽绒,木材浆可以为针叶树,也可以为阔叶树,更优选针叶树。从制膜时的剥离性的方面考虑,优选使用棉籽绒。由这些物质制作的纤维素酯可以适当混合,或者单独使用。

[0116] 例如,可以以来自棉籽绒的纤维素酯:来自木材浆(针叶树)的纤维素酯:来自木材浆(阔叶树)的纤维素酯的比率为100:0:0、90:10:0、85:15:0、50:50:0、20:80:0、10:90:0、0:100:0、0:0:100、80:10:10、85:0:15、40:30:30而使用。

[0117] 在本发明中,纤维素酯树脂优选在20mL的纯水(电导率0.1 μ S/cm以下,PH6.8)中投入1g、在25℃、1hr、氮氛围下进行搅拌时的PH为6~7的范围及电导率为1~100 μ S/cm的范围。

[0118] (添加剂)

[0119] 在纤维素酯膜中,为了提高透湿性及组合物的流动性、膜的柔软性,也可以并用增塑剂。作为增塑剂,可列举邻苯二甲酸酯系、脂肪酸酯系、偏苯三酸酯系、磷酸酯系、聚酯系、糖酯系、丙烯酸系聚合物等。其中,从透湿性的观点考虑,优选使用聚酯系、及糖酯系聚合物的增塑剂。聚酯系增塑剂,与邻苯二甲酸二辛酯等的邻苯二甲酸酯系的增塑剂相比,非转移性、耐提取性优异。

[0120] 通过根据用途选择或并用这些增塑剂,可以应用于广范围的用途。

[0121] 作为丙烯酸系聚合物,优选为丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或共聚物。作为丙烯酸酯的单体,例如可以列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯(异、正)、丙烯酸丁酯(正、异、仲、叔)、丙烯酸戊酯(正、异、仲)、丙烯酸己酯(正、异)、丙烯酸庚酯(正、异)、丙烯酸辛酯(正、异)、丙烯酸壬酯(正、异)、丙烯酸十四烷酯(正、异)、丙烯酸(2-乙基己基)酯、丙烯酸(ϵ -己内酯)酯、丙烯酸(2-羟基乙基)酯、丙烯酸(2-羟基丙基)酯、丙烯酸(3-羟基丙基)酯、丙烯酸(4-羟基丁基)酯、丙烯酸(2-羟基丁基)酯、丙烯酸(2-甲氧基乙基)酯、丙烯酸(2-乙氧基乙基)酯等或将上述丙烯酸酯变更为甲基丙烯酸酯的物质。丙烯酸系聚合物可以为上述单体的均聚物或共聚物,但优选具有丙烯酸甲基酯单体单元30质量%以上,另外,优选具有甲基丙烯酸甲酯单体单元40质量%以上。特别优选为丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯的均聚物。

[0122] 聚酯系增塑剂,为一元至四元的羧酸和一元至六元的醇的反应物,主要使用使二元羧酸和二醇反应而得到的物质。作为代表的二元羧酸,可列举戊二酸、衣康酸、己二酸、邻苯二甲酸、壬二酸、癸二酸等。另外,聚酯系增塑剂的优选为芳香族末端酯系增塑剂。作为芳香族末端酯系增塑剂,优选具有使邻苯二甲酸、己二酸、至少一种苯单羧酸及至少一种碳数2~12的亚烷基二醇反应而形成的结构的酯化合物,作为最终的化合物的结构,只要具有己二酸残基及邻苯二甲酸残基即可,在制造酯化合物时,可以以二羧酸的酸酐或酯化物的形式来使其反应。

[0123] 作为苯单羧酸成分,例如有苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、邻甲苯酸、间甲苯酸、对甲苯酸、二甲基苯甲酸、乙基苯甲酸、正丙基苯甲酸、氨基苯甲酸、乙酰氧基苯甲酸等,最优选为苯甲酸。另外,这些物质可以分别作为一种或两种以上的混合物使用。

[0124] 作为碳数2~12的亚烷基二醇成分,可列举乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、2,2-二乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基戊烷)、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基庚烷)、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十八烷二醇等。其中,特别优选为1,2-丙二醇。这些二醇可以作为一种或两种以上的混合物使

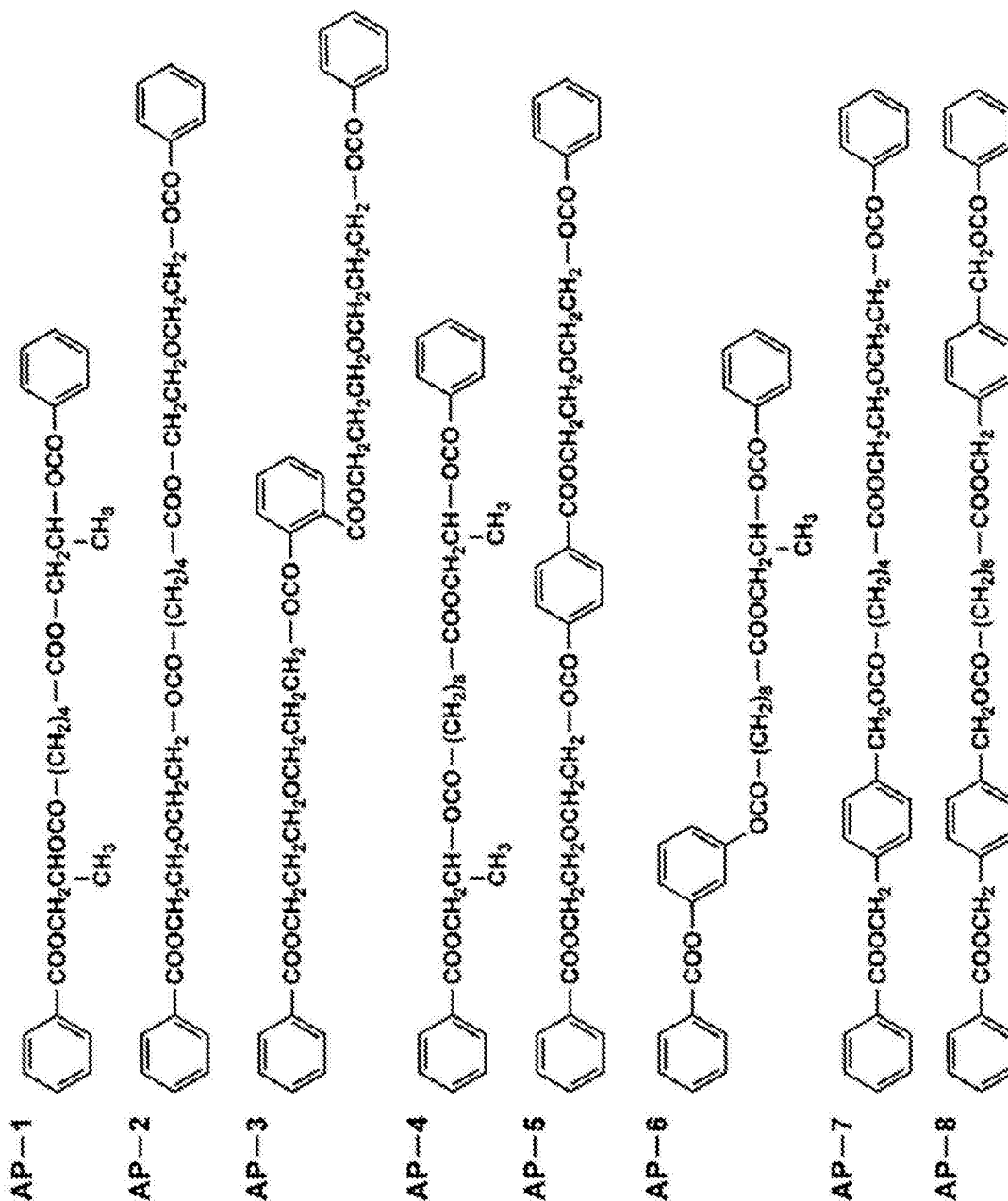
用。

[0125] 芳香族末端酯系增塑剂,可以为低聚酯、聚酯的类型的任一种,分子量可以为100~10000的范围,优选为350~3000的范围。另外,酸值为1.5mgKOH/g以下、羟基(氢氧基)值为25mgKOH/g以下、更优选酸值为0.5mgKOH/g以下、羟基(氢氧基)值为15mgKOH/g以下。

[0126] 具体而言,可列举以下所示的化合物等,但并不限于这些物质。

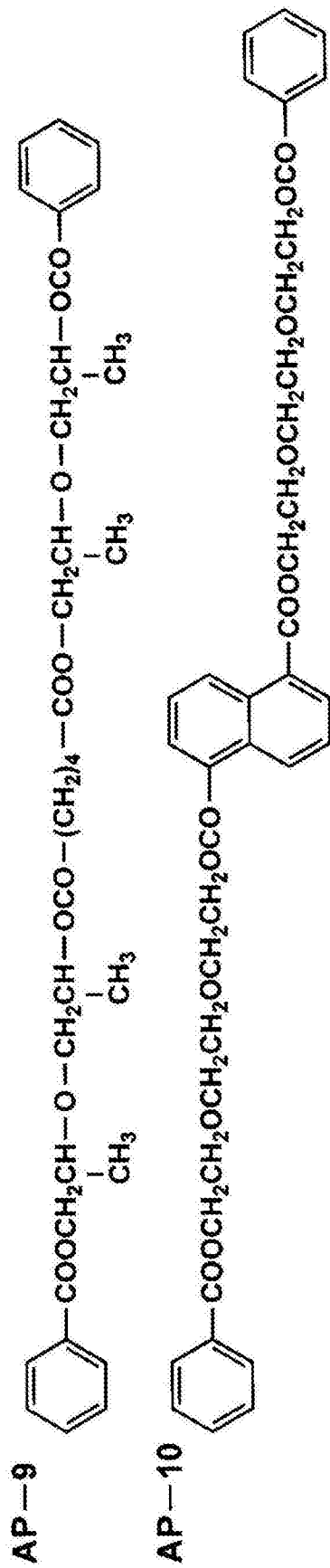
[0127] [化1]

[0128]



[0129] [化2]

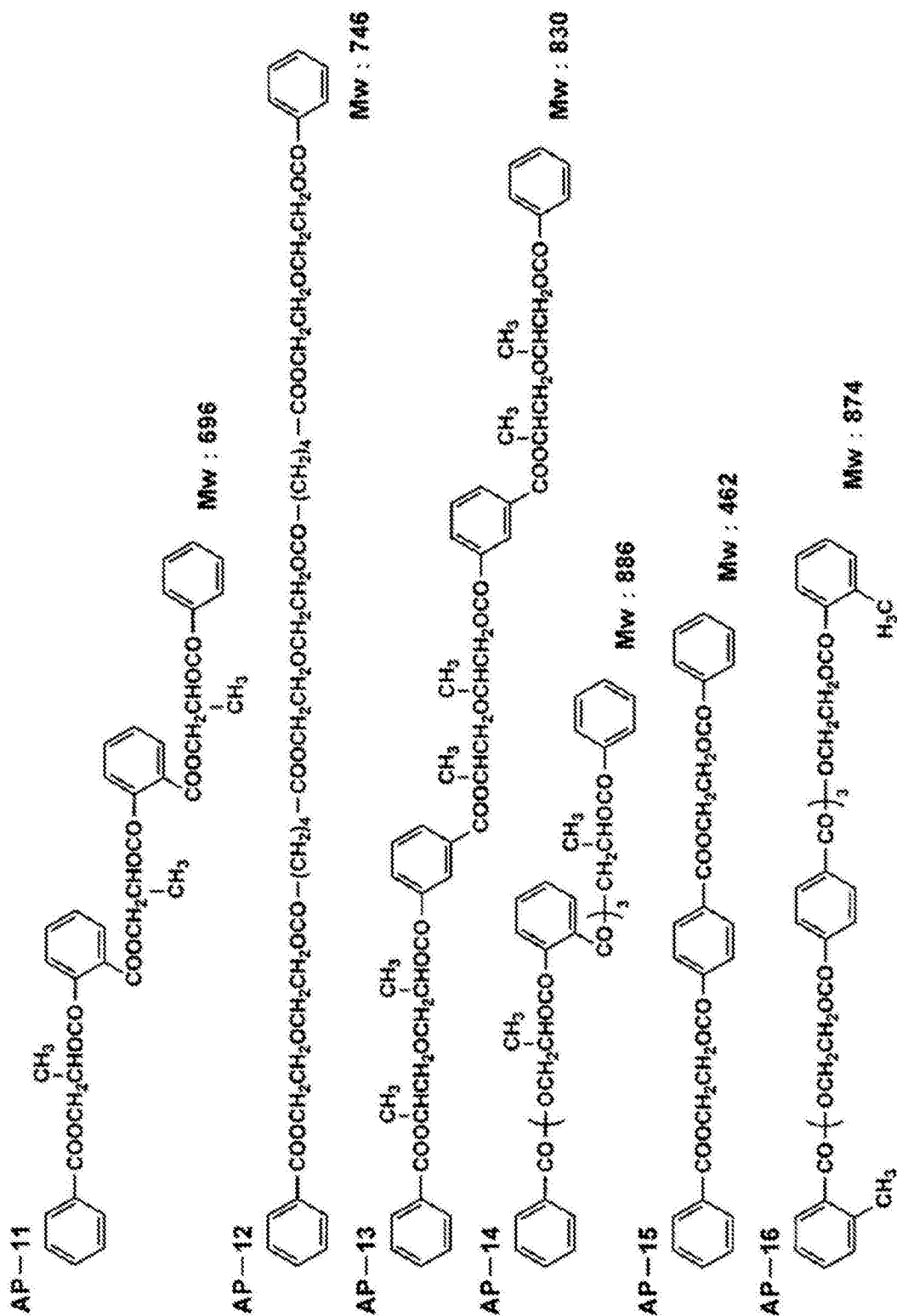
[0130]



[0131]

[化3]

[0132]

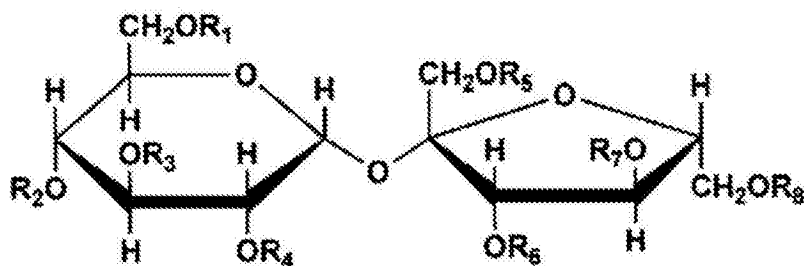


[0133] 作为糖酯系化合物,为纤维素酯以外的酯、为将下述单糖、二糖、三糖或低聚糖等的糖的OH基的全部或一部分进行了酯化的化合物,作为更具体的例示,可以列举通式(1)表示的化合物等。

[0134] [化4]

[0135] 通式(4)

[0136]

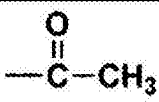
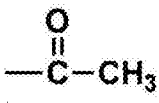
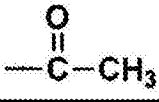
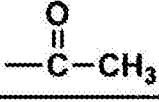
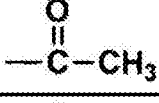
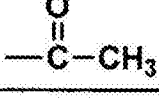
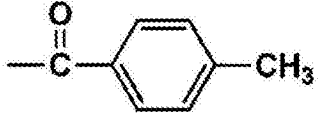
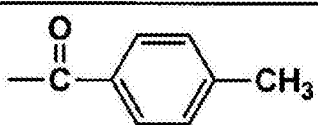
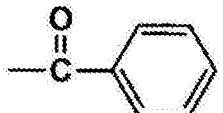
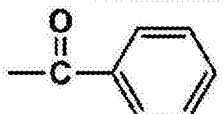
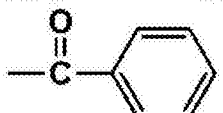


[0137] (式中, $R_1 \sim R_8$ 表示氢原子、取代或无取代的碳数 2~22 的烷基羰基、或取代或无取代的碳数 2~22 的芳基羰基, $R_1 \sim R_8$ 可以相同, 也可以不同。)

[0138] 以下, 更具体地示出由通式(1)所示的化合物(化合物 1-1~化合物 1-23), 并不限定于这些。予以说明, 在下表中在平均取代度低于 8.0 的情况下, $R_1 \sim R_8$ 中的任一个表示氢原子。

[0139] [化5]

[0140]

化合物编号	$R_1 \sim R_8$	平均取代度
1-1		6.0
1-2		6.1
1-3		6.5
1-4		6.9
1-5		7.0
1-6		8.0
1-7		6.1
1-8		6.5
1-9		6.9
1-10		6.1
1-11		6.5
1-12		6.9

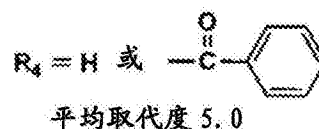
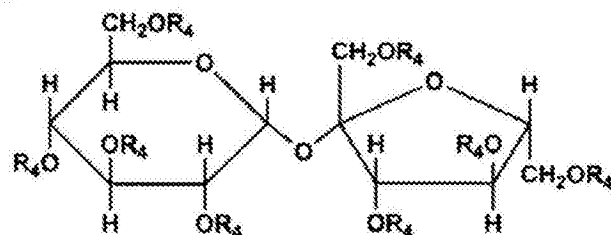
[0141] [化6]

化合物编号	$R_1 \sim R_8$	平均取代度
1-13	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.1
1-14	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.5
1-15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.9
1-16	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	6.1
1-17	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	6.5
1-18	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	6.9
1-19	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	6.1
1-20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	6.5
1-21	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	6.9

[0142]

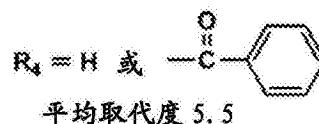
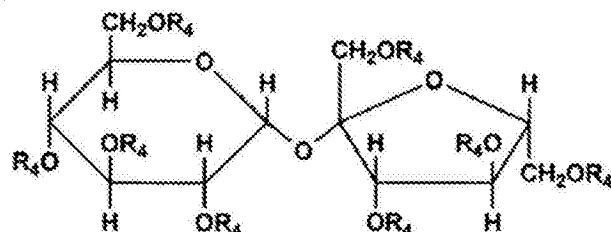
[0143] [化7]

1-22



[0144]

1-23



[0145] 这些增塑剂,优选相对于纤维素酯膜100质量份添加0.5~30质量份的范围。

[0146] (相位差调整剂)

[0147] 对于纤维素酯膜而言,为了调整相位差,也可以使用例如日本特开2003-344655号公报中记载的由通式(I)~(IV)表示的化合物、日本特开2005-134884号公报中记载的由通式(IV)表示的化合物、日本特开2004-109657号公报的[化1]~[化11]中记载的化合物等的相位差提高剂。通过使用这些相位差调整剂,即使在比较缓慢的拉伸条件下也得到所期望的相位差,可以降低断裂等的故障。

[0148] 在本发明中,相位差调整剂相对于纤维素酯膜优选添加0.1~10质量%的范围,进一步优选添加0.5~5质量%的范围,进一步优选添加1~5质量%的范围。这些物质可以并用两种以上。

[0149] (抗氧化剂)

[0150] 纤维素酯膜也优选含有抗氧化剂。

[0151] 优选的抗氧化剂为磷系或酚系,更优选同时组合磷系和酚系。

[0152] 以下,对可以在本发明中优选使用的抗氧化剂进行说明。

[0153] 〈酚系抗氧化剂〉

[0154] 在本发明中,优选使用酚系的抗氧化剂,特别优选使用受阻酚化合物。

[0155] 在受阻酚化合物的具体例中,包括正十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、正十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-乙酸酯、正十八烷基3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、正己基3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基苯甲酸酯、正十二烷基3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基苯甲酸酯、新-十二烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、十二烷基β-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、乙基α-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)异丁酸酯、十八烷基α-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)异丁酸酯、十八烷基α-(4-羟基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2-(正辛基硫代)乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯甲酸酯、2-(正辛基硫代)乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯基乙酸酯、2-(正十八烷基硫代)乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯基乙酸酯、2-(正十八烷基硫代)乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯甲酸酯、2-(2-羟基乙基硫代)乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、二乙二醇双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯、2-(正十八烷基硫代)乙基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、硬脂

酰胺-N,N-双-[亚乙基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、正丁基亚氨基-N,N-双-[亚乙基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2-(2-硬脂酰氧基乙基硫代)乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2-(2-硬脂酰氧基乙基硫代)乙基-7-(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)庚酸酯、1,2-丙二醇双-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、乙二醇双-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、新戊二醇双-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、乙二醇双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸酯)、甘油-1-正十八酸酯-2,3-双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸酯)、季戊四醇-四-[3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]、1,1,1-三羟甲基乙烷-三-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、山梨糖醇六-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2-羟基乙基-7-(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2-硬脂酰氧基乙基-7-(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)庚酸酯、1,6-正己二醇-双[(3',5'-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇-四(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢肉桂酸酯)。上述类型的受阻酚化合物例如从BASFジャパン(株)中以“Irganox1076”及“Irganox1010”的商品名被市售。

[0156] 〈磷系抗氧化剂〉

[0157] 作为磷系抗氧化剂,可以使用亚磷酸酯(phosphite)、亚膦酸酯(phosphonite)、次亚膦酸酯(phosphinite)或叔膦(phosphane)等的磷系化合物。作为磷系化合物,可以使用以往已知的化合物。例如优选日本特开2002-138188号、日本特开2005-344044第0022~0027段落、日本特开2004-182979号第0023~0039段落、日本特开平10-306175号、日本特开平1-254744号、日本特开平2-270892号、日本特开平5-202078号、日本特开平5-178870号、日本特表2004-504435号、日本特表2004-530759号及日本特愿2005-353229号公报的说明书中记载的物质。

[0158] 磷系化合物的添加量,相对于树脂100质量份通常为0.01~10质量份的范围,优选为0.05~5质量份的范围,进一步优选为0.1~3质量份的范围。

[0159] 作为磷系化合物,除由上述通式表示的化合物之外,可列举三苯基亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、苯基二异癸基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(二壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、10-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-叔丁基二苯并[d,f][1.3.2]二氧杂磷酯、三癸基亚磷酸酯等单亚磷酸酯系化合物;4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-二-三癸基亚磷酸酯)、4,4'-异亚丙基-双(苯基-二-烷基(C12~C15)亚磷酸酯)等二亚磷酸酯系化合物;三苯基亚膦酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)[1,1-联苯]-4,4'-二基双亚膦酸酯、四(2,4-二-叔丁基-5-甲基苯基)[1,1-联苯]-4,4'-二基双亚膦酸酯等的亚膦酸酯系化合物;三苯基次亚膦酸酯、2,6-二甲基苯基二苯基次亚膦酸酯等的次亚膦酸酯系化合物;三苯基膦、三(2,6-二甲氧基苯基)膦等的膦系化合物等。

[0160] 上述类型的磷系化合物,例如由住友化学株式会社以“Sumiizer GP”的商品名被市售,由株式会社ADEKA以“ADK STAB PEP-24G”、“ADK STAB PEP-36”及“ADK STAB3010”的商品名被市售,BASFジャパン株式会社以“IRGAFOS P-EPQ”的商品名被市售,由堺化学工业株式会社以“GSY-P101”的商品名被市售。

[0161] 〈其它的抗氧化剂〉

[0162] 另外,可列举二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二(十四烷基)-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇基四(3-月桂基硫代丙酸酯)等的硫系抗氧化剂、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)乙基]-4,6-二-叔戊基苯基丙烯酸酯等的耐热加工稳定剂、日本特公平08-27508号记载的3,4-二氢-2H-1-苯并吡喃系化合物、3,3'-螺二色满系化合物、1,1-螺茛满系化合物、吗啉、硫代吗啉、硫代吗啉氧化物、硫代吗啉二氧化物、部分结构中具有哌嗪骨架的化合物、日本特开平03-174150记载的二烷氧基苯系化合物等的氧清除剂等。这些抗氧化剂的部分结构可以悬挂于聚合物的一部分或规则地悬挂于聚合物,可以导入于增塑剂、酸捕捉剂、紫外线吸收剂等的添加剂的分子结构的一部分。

[0163] 在本发明中,抗氧化剂优选添加0.1~10质量%的范围,进一步优选添加0.5~5质量%的范围,进一步优选添加1~5质量%的范围。这些物质可以并用两种以上。

[0164] (其它添加剂)

[0165] 在本发明涉及的纤维素酯膜中,除上述的化合物等之外,可以根据目的含有各种化合物等作为添加剂。

[0166] 〈酸捕捉剂〉

[0167] 作为酸捕捉剂,优选含有美国专利第4,137,201号说明书中记载的作为酸捕捉剂的环氧化合物。这样的作为酸捕捉剂的环氧化合物,在该技术领域中为已知的,包含各种聚乙二醇的二缩水甘油醚、特别是通过每聚乙二醇1摩尔约为8~40摩尔的环氧乙烷等的缩合而衍生的聚乙二醇、甘油的二缩水甘油醚等的金属环氧化合物(例如在氯乙烯聚合物组合物中及与氯乙烯聚合物组合物一起一直以来被利用的化合物)、环氧化醚缩合生成物、双酚A的二缩水甘油醚(即4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷)、环氧化不饱和脂肪酸酯(特别是2~22的碳原子的脂肪酸的4~2个左右的碳原子的烷基的酯(例如丁基环氧基硬脂酸酯)等)及各种环氧化长链脂肪酸甘油三酯等(例如由环氧化大豆油等组合物代表、可以例示的环氧化植物油及其它的不饱和天然油(这些物质有时被称为环氧化天然甘油酯或不饱和脂肪酸,这些脂肪酸一般含有12~22个碳原子))。

[0168] 〈光稳定剂〉

[0169] 作为光稳定剂,可列举受阻胺光稳定剂(HALS)化合物,其为已知的化合物,例如,如美国专利第4,619,956号说明书的第5~11栏及美国专利第4,839,405号说明书的第3~5栏中所记载的那样,含有2,2,6,6-四烷基哌啶化合物或它们的酸加成盐或它们和金属化合物的络合物。进而,可以使用日本特开2007-63311号公报中所记载的光稳定剂。

[0170] 〈紫外线吸收剂〉

[0171] 作为紫外线吸收剂,优选从防止紫外线引起的劣化的观点考虑、波长370nm以下的紫外线的吸收能力优异、且从液晶显示性的观点考虑、波长400nm以上的可见光的吸收少的紫外线吸收剂。可以列举例如:羟基二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、水杨酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、镍络盐系化合物等,但优选二苯甲酮系化合物、着色少的苯并三唑系化合物。另外,也可以使用日本特开平10-182621号公报、日本特开平8-337574号公报记载的紫外线吸收剂、日本特开平6-148430号公报记载的高分子紫外线吸收剂。

[0172] 作为苯并三唑系化合物的具体例,可以列举2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、

2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氢邻苯二甲酰亚胺甲基)-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2-亚甲基双(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚)、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-(1-甲基-1-苯基乙基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基)苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(直链及侧链十二烷基)-4-甲基苯酚、辛基-3-[3-叔丁基-4-羟基-5-(氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯和2-乙基己基-3-[3-叔丁基-4-羟基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯的混合物等,但并不限于这些。

[0173] 另外,作为市售品,可列举チヌビン(TINUVIN)326、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)900、チヌビン(TINUVIN)928、チヌビン(TINUVIN)360(均为BASFジャパン公司制)、LA31(ADEKA公司制)、Sumisorb250(住友化学公司制)、RUVA-100(大塚化学制)。

[0174] 作为二苯甲酮系化合物的具体例,可以列举2,4-二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、双(2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯基甲烷)等,但并不限于这些。

[0175] 在本发明中,紫外线吸收剂优选添加0.1~20质量%的范围,进一步优选添加0.5~10质量%的范围,进一步优选添加1~5质量%的范围。这些物质可以并用两种以上。

[0176] 〈消光剂〉

[0177] 在本发明涉及的纤维素酯膜中,在适用性、强度提高的观点方面,优选添加消光剂等微粒,作为微粒,可列举无机化合物的微粒或有机化合物的微粒。消光剂尽可能优选微粒的消光剂,作为微粒,例如可以列举二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、高岭土、滑石、烧成硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、磷酸钙等的无机微粒、交联高分子微粒。其中,由于二氧化硅可以降低树脂基板的雾度,因此优选。如二氧化硅这样的微粒许多情况下通过有机物而被表面处理,这样的微粒可以降低树脂基板的雾度,因此优选。

[0178] 作为表面处理中优选的有机物,可列举卤硅烷类、烷氧基硅烷类、硅氮烷、硅氧烷等。微粒的平均粒径大,则润滑性效果大,相反,平均粒径小,则透明性优异。

[0179] 另外,微粒的二次粒子的平均粒径为0.05~1.0 μ m的范围。优选的微粒的二次粒子的平均粒径优选为5~50nm,进一步优选为7~14nm。这些微粒在纤维素酯膜中、在纤维素酯膜表面形成0.01~1.0 μ m的凹凸,因此优选使用。微粒在纤维素酯膜中的含量相对于纤维素酯优选0.005~0.3质量%的范围。

[0180] 作为二氧化硅的微粒,可以列举日本アエロジル(株)制的アエロジル(AEROSIL)200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等,优选为アエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812。这些微粒也可以并用2种以上。在并用两种以上的情况下,可以以任意的比例混合而使用。该情况下,可以将平均粒径、材质不同的微粒、例如アエロジル200V和R972V在以质量比计为0.1:99.9~99.9:0.1的范围使用。

[0181] 作为上述消光剂而使用的纤维素酯膜中的微粒的存在,也可以作为其它目的用于纤维素酯膜的强度提高来使用。

[0182] (利用溶液流延法的纤维素酯膜的制造)

[0183] 对本发明涉及的纤维素酯膜的优选的制造方法进行说明。但是,并不限于此。

[0184] (1)溶解工序

[0185] 为在以相对于纤维素酯树脂的良溶剂为主的有机溶剂中、在溶解釜中将纤维素酯树脂、其它添加剂和/或返材(返材)等一边搅拌、一边溶解、形成胶浆的工序。

[0186] 在纤维素酯树脂的溶解中,可以使用在常压下进行的方法、在主溶剂的沸点以下进行的方法、在主溶剂的沸点以上加压而进行的方法、用日本特开平9-95544号公报、日本特开平9-95557号公报或日本特开平9-95538号公报中记载那样的冷却溶解法进行的方法、在日本特开平11-21379号公报中记载那样的高压下进行的方法等各种溶解方法,特别优选为在主溶剂的沸点以上加压而进行的方法。

[0187] 所谓返材,为将膜细细地粉碎的物质,是指在将膜制膜时产生的、切掉膜的两侧部分的物质、由于擦伤等超出规格的膜整卷,其也可再使用。

[0188] (2)流延工序

[0189] 为将胶浆通过送液泵(例如加压型定量齿轮泵)而送液到加压模头、在无限地进行转移的环形的金属带、例如不锈钢带或者旋转的金属鼓等的金属支承体上的流延位置从加压模头狭缝将胶浆流延的工序。

[0190] 优选可以调整模头的口模部分的狭缝形状、容易使膜厚均匀的加压模头。在加压模头中,有衣架型模头、T型模头等,均可优选使用。金属支承体的表面成为镜面。为了提高制膜速度也可以在金属支承体上设置2台以上加压模头、将胶浆量分开而做成多层。或者也优选通过同时流延多种胶浆的共流延法来得到层叠结构的膜。

[0191] (3)溶剂蒸发工序

[0192] 为将网状物(将在流延用支承体上流延胶浆、形成了的胶浆膜称为网状物)在流延用支承体上进行加热、使溶剂蒸发的工序。

[0193] 为了使溶剂蒸发,有从网状物侧吹风的方法和/或从支承体的背面通过液体来进行传热的方法、通过辐射热从表背进行传热的方法等,但背面液体传热方法的干燥效率良好,优选。另外,也优选组合这些的方法来使用。优选将流延后的支承体上的网状物在40~100℃的范围的氛围下、在支承体上使其干燥。为了维持在40~100℃的范围的氛围下,优选在网状物上面暴露于该温度的暖风或通过红外线等的手段来进行加热。

[0194] 从面品质、透湿性、剥离性的观点考虑,优选在30~120秒以内将该网状物从支承体剥离。

[0195] (4)剥离工序

[0196] 为在金属支承体上将溶剂蒸发了的网状物在剥离位置进行剥离的工序。将剥离了的网状物送入下一工序。

[0197] 金属支承体上的剥离位置处的温度优选为10~40℃的范围,进一步优选为11~30℃的范围。

[0198] 予以说明,剥离的时刻的金属支承体上的网状物的剥离时残留溶剂量,优选根据干燥条件的强弱、金属支承体的长度等而在50~120质量%的范围内进行剥离,但在残留溶剂量更多的时刻剥离的情况下,网状物过软时,剥离时损坏平面性,容易产生由剥离张力引起的表面凹凸不平、纵条纹,因此,以经济速度和品质的平衡来确定剥离时的残留溶剂量。

[0199] 网状物的残留溶剂量用下述式定义。

[0200] 残留溶剂量(%)=(网状物的加热处理前质量-网状物的加热处理后质量)/(网状物的加热处理后质量) $\times 100$

[0201] 予以说明,所谓测定残留溶剂量时的加热处理,表示在115℃下进行1小时的加热处理。

[0202] 将金属支承体和膜剥离时的剥离张力,通常为196~245N/m的范围,但在剥离时容易出现皱褶的情况下,优选以190N/m以下的张力剥离,进一步优选在可以剥离的最低张力~166.6N/m、接着最低张力~137.2N/m的范围内剥离,特别优选在最低张力~100N/m的范围剥离。

[0203] 在本发明中,优选使该金属支承体上的剥离位置的温度为-50~40℃的范围,更优选为10~40℃的范围,最优选为15~30℃的范围。

[0204] (5)干燥及拉伸工序

[0205] 剥离后,使用将网状物交替通过在干燥装置内配置了多个的辊而进行输送的干燥装置、和/或用夹子夹住网状物的两端而输送的拉幅机拉伸装置来将网状物进行干燥。

[0206] 对于干燥手段而言,一般向网状物的两面吹热风,但也有代替风而暴露微波来进行加热的手段。过于急剧的干燥容易损坏完成的膜的平面性。利用高温的干燥可从残留溶剂为8质量%以下左右进行。通过全体,干燥大概在40~250℃的范围进行。特别优选在40~160℃的范围进行干燥。

[0207] 使用拉幅机拉伸装置的情况下,优选使用可以通过拉幅机的左右把持装置将膜的把持长(从把持开始至把持结束的距离)左右且独立地控制的装置。另外,在拉幅机工序中,为了改善平面性,也优选有意地形成具有不同的温度的区段。

[0208] 另外,也优选在不同的温度区段之间设置中性区域以使得各自的区段不引起干涉。

[0209] 予以说明,拉伸操作可以多阶段地分开而实施,也优选在流延方向、宽度方向实施双轴拉伸。另外,在进行双轴拉伸的情况下,既可以同时进行双轴拉伸,也可以阶段性地实施。

[0210] 该情况下,所谓阶段性,例如,既可以依次进行拉伸方向不同的拉伸,也可以将同一方向的拉伸分开成多阶段、且在其任一阶段施加不同方向的拉伸。即,例如,也可以为如下的拉伸步骤。

[0211] • 在流延方向拉伸-在宽度方向拉伸-在流延方向拉伸-在流延方向拉伸 • 在宽度方向拉伸-在宽度方向拉伸-在流延方向拉伸-在流延方向拉伸

[0212] 另外,在同时双轴拉伸中,也包含在一个方向拉伸、使另一者缓和张力而收缩的情况。同时双轴拉伸的优选的拉伸倍数,可以在宽度方向、长度方向均为 $\times 1.01$ 倍~ $\times 1.5$ 倍的范围采用。

[0213] 进行拉幅机的情况下的网状物的残留溶剂量,优选在拉幅机开始时为20~100质量%的范围,且优选一边施加拉幅机、一边进行干燥直到网状物的残留溶剂量达到10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0214] 进行拉幅机的情况下的干燥温度优选为30~160℃的范围,进一步优选为50~150℃的范围,最优选为70~140℃的范围。

[0215] 在拉幅机工序中,从提高膜的均匀性的观点考虑,优选氛围的宽度方向的温度分

布小,拉幅机工序中的宽度方向的温度分布,优选 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内,更优选 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内,最优选 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内。

[0216] (6)卷绕工序

[0217] 为网状物中的残留溶剂量成为2质量%以下后、作为膜通过卷绕机进行卷绕的工序,通过使残留溶剂量为0.4质量%以下,可以得到尺寸稳定性良好的膜。特别优选在0.00~0.10质量%的范围进行卷绕。

[0218] 卷绕方法只要采用一般使用的方法即可,有定转矩法、定张力法、锥形张力法、内部应力一定的程序张力控制法等,可使用这些方法。

[0219] 本发明的纤维素酯膜优选为长条膜,具体而言,表示100~5000m左右的膜,通常为以卷状提供的形态的膜。另外,膜的宽度优选为1.3~4m的范围,更优选为1.4~3m的范围。

[0220] (利用熔融流延法的纤维素酯膜的制造)

[0221] 对通过熔融流延法来制造本发明涉及的纤维素酯膜的情况进行说明。

[0222] 〈熔融粒料制造工序〉

[0223] 熔融挤出中使用的含有树脂的组合物,通常优选预先进行混炼而粒料化。

[0224] 粒料化可以为公知的方法,例如,可以将由干燥了的热塑性树脂和热收缩材料等构成的添加剂用进料器供给至挤出机,使用单螺杆或双螺杆的挤出机进行混炼,从模头中以丝束状挤出,进行水冷或空气冷却,进行切割。

[0225] 对于原材料而言,在挤出之前进行干燥,在防止原材料的分解方面是重要的。特别是由于纤维素酯容易吸湿,因此优选用除湿热干燥机或真空干燥机在70~140 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内干燥3小时以上、使水分率为200ppm以下、进而100ppm以下。

[0226] 添加剂,既可以供给至挤出机,也可以分别用各自的进料器供给。抗氧化剂等少量的添加剂,为了均匀地混合,优选事前进行混合。

[0227] 抗氧化剂的混合,既可以在固体彼此中混合,也可以根据需要将抗氧化剂溶解于溶剂,含浸于热塑性树脂而混合,或者也可以进行喷雾而混合。

[0228] 真空诺塔混合机等可以同时干燥和混合,因此优选。另外,来自进料器部或模头的出口等与空气接触的情况下,优选形成为除湿空气或进行了除湿的 N_2 气等的氛围下。

[0229] 挤出机,优选在抑制剪切力、以树脂不劣化(分子量降低、着色、凝胶生成等)地可粒料化地尽量在低温下进行加工。例如,双螺杆挤出机的情况下,优选使用深沟类型的螺杆在同方向使其旋转。从混炼的均匀性方面考虑,优选啮合类型。

[0230] 使用如以上那样得到的粒料进行膜的制膜。也可以不进行粒料化而将原材料的粉末直接用进料器供给至挤出机,直接进行膜的制膜。

[0231] 〈从模头向冷却辊挤出熔融混合物的工序〉

[0232] 首先,对于制作了的粒料而言,使用单螺杆或双螺杆类型的挤出机,使挤出时的熔融温度 T_m 为200~300 $^{\circ}\text{C}$ 左右,用叶盘型的过滤器等进行过滤而除去杂质后,从T型模头以膜状共挤出,在冷却辊上进行固化,一边与弹性接触辊挤压、一边流延。

[0233] 从供给加料斗向挤出机导入时,优选设为真空下或减压下或惰性气体氛围下而防止氧化分解等。予以说明, T_m 为挤出机的模头出口部分的温度。

[0234] 在模头上附着损伤、增塑剂的凝结物等的杂质时,有时产生条纹状的缺陷。将这样的缺陷也称为模头线,但为了减少模头线等的表面的缺陷,优选形成为在从挤出机至模头

的配管上树脂的滞留部变得非常少这样的结构。优选使用在模头的内部、唇部尽力没有伤痕等的物质。

[0235] 对于挤出机、模头等与熔融树脂接触的内面而言,优选实施减小表面粗糙度、或使用表面能量低的材质等而熔融树脂难以附着的表面加工。具体而言,可列举将进行了硬铬镀敷、陶瓷喷镀了的内面进行研磨以使得表面粗糙度达到0.2S以下。

[0236] 对冷却辊没有特别限制,为高刚性的金属辊且具有在内部可控制温度的热介质或冷介质流动的结构,其大小没有限定,只要是对于被熔融挤出的膜进行冷却而言为充分的大小即可,通常冷却辊的直径为100mm~1m左右。

[0237] 冷却辊的表面材质可列举碳钢、不锈钢、铝、钛等。而且为了提高表面的硬度或改进与树脂的剥离性,优选实施硬铬镀敷、镍镀敷、非品质铬镀敷等、陶瓷喷镀等的表面处理。

[0238] 冷却辊表面的表面粗糙度,以Ra计优选设为0.1μm以下,进一步优选设为0.05μm以下。辊表面越为平滑,得到的膜的表面也越平滑地形成。当然,进行了表面加工的表面优选进一步研磨、形成上述的表面粗糙度。

[0239] 作为弹性接触辊,可以使用如日本特开平03-124425号、日本特开平08-224772号、日本特开平07-100960号、日本特开平10-272676号、W097/028950号、日本特开平11-235747号、日本特开2002-36332号、日本特开2005-172940号或日本特开2005-280217号公报中所记载的那样的表面为薄膜金属套筒包覆硅橡胶辊。

[0240] 从冷却辊剥离膜时,优选控制张力而防止膜的变形。

[0241] 上述剥离以后的工序与上述溶液流延法同样。

[0242] (光学特性)

[0243] 纤维素酯膜,优选其总光线透射率为90%以上,更优选为93%以上。另外,作为现实的上限,为99%左右。雾度值优选为2%以下,更优选为1.5%以下。总光线透射率、雾度值可以根据JIS K7361及JIS K7136进行测定。

[0244] 为了达到用该总光线透射率表示的优异的透明性,不导入吸收可见光的添加剂、共聚成分、或通过高精度过滤来除去聚合物中的杂质、使膜内部的光的扩散或吸收降低是有效的。另外,通过缩小制膜时的膜接触部(冷却辊、压延辊、鼓、带、溶液制膜中的涂布基材、输送辊等)的表面粗糙度而缩小膜表面的表面粗糙度、缩小树脂、添加剂等的折射率来降低膜表面的光的扩散、反射是有效的。

[0245] 另外,在提高可见性方面,优选:纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o ,在温度23℃、相对湿度55%RH的环境下、在利用光波长590nm的测定中,为0~100nm的范围。

[0246] 厚度方向的相位差值 R_t 没有特别限定,优选为-10~100nm的范围。

[0247] 而且,纤维素酯膜A的面内相位差值 R_o ,在温度23℃、相对湿度55%RH的环境下、在利用光波长590nm的测定中,为105~160nm的范围,优选倾斜而贴合该纤维素酯膜A以使得该纤维素酯膜A的滞相轴 相对于上述偏振片的吸收轴形成 $45^\circ \pm 10^\circ$ 或 $135^\circ \pm 10^\circ$ 的方向。通过以这样的配置进行贴合,可以将偏振片进行圆偏振片化,佩戴了偏光太阳镜时的可见性大幅度提高。

[0248] 该情况的厚度方向的相位差值 R_t 没有特别限定,优选为70~400nm的范围。

[0249] R_o 及 R_t 为由下述式(i)及(ii)定义的值。

[0250] 式(i): $R_o = (n_x - n_y) \times d$

[0251] 式(ii): $R_t = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$

[0252] (式中, n_x 表示基材膜面内的滞相轴方向的折射率, n_y 表示在基材膜面内与滞相轴正交的方向的折射率, n_z 表示基材膜的厚度方向的折射率, d 表示基材膜的厚度(nm)。)

[0253] 上述相位差值,可以使用例如KOBRA-21AWR(王子计测机器(株))进行测定。

[0254] 上述优选的相位差值,可以根据前述的增塑剂的种类、添加量及膜的膜厚、拉伸条件等而调整,特别是可以通过将宽度方向的拉伸倍率设为30%以上的拉伸条件而赋予。

[0255] (硬涂层)

[0256] 本发明涉及的纤维素酯膜A,在改善与粘合层的密合性方面,优选具有含有丙烯酸类树脂的硬涂层。另外,同样地,从与粘合层的密合性的观点考虑,也优选在与纤维素酯膜B的偏振膜相反侧的面具有硬涂层。

[0257] 以下,对硬涂层进行说明。

[0258] 〈活性能量线固化型树脂〉

[0259] 本发明涉及的硬涂层,例如优选由活性能量线固化型树脂构成,因此,在本实施方式中的硬涂层组合物中优选含有活性能量线固化型丙烯酸类树脂。

[0260] 所谓活性能量线固化型,是指通过紫外线、电子线这样的活性线照射经过交联反应等而固化的树脂,具体而言,为具有烯属不饱和基团的树脂。更具体而言,优选使用紫外线固化型氨基甲酸酯丙烯酸酯系树脂、紫外线固化型聚酯丙烯酸酯系树脂、紫外线固化型环氧丙烯酸酯系树脂、紫外线固化型多元醇丙烯酸酯系树脂或紫外线固化型环氧树脂等。其中,优选紫外线固化型丙烯酸酯系树脂。

[0261] 作为紫外线固化型丙烯酸酯系树脂,优选为多官能丙烯酸酯。作为该多官能丙烯酸酯,优选选自季戊四醇多官能丙烯酸酯、二季戊四醇多官能丙烯酸酯、季戊四醇多官能甲基丙烯酸酯及二季戊四醇多官能甲基丙烯酸酯构成的组。在此,所谓多官能丙烯酸酯,为分子中具有2个以上的丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基的化合物。

[0262] 作为多官能丙烯酸酯的单体,优选列举例如乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、五甘油三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、五甘油三甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、甘油三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、活性能量线固化型的异氰脲酸酯衍生物等。作为这些多官能丙烯酸酯可以使用市售品,可以得到季戊四醇三/四丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制、A-TMM-3L等)、季戊四醇三丙烯酸酯(共荣公司化学制、PE-3A)等。予以说明,这些化合物可以分别单独使用或将两种以上混合而使用。

[0263] 作为活性能量线固化型树脂的异氰脲酸酯衍生物,只要是具有在异氰脲酸骨架中键合了1个以上的烯属不饱和基团的结构化合物即可,没有特别限制,优选为同一分子

内具有3个以上的烯属不饱和基团及1个以上的异氰脲酸酯环的化合物。

[0264] 作为这样的异氰脲酸三丙烯酸酯化合物也可以使用市售品,可列举例如新中村化学工业株式会社制A-9300等。作为异氰脲酸二丙烯酸酯化合物的市售品,可列举例如东亚合成株式会社制アロニックスM-215等。作为异氰脲酸三丙烯酸酯化合物及异氰脲酸二丙烯酸酯化合物的混合物,可列举例如东亚合成株式会社制アロニックスM-315、アロニックスM-313等。作为 ϵ -己内酯改性的活性能量线固化型的异氰脲酸酯衍生物,可以列举作为 ϵ -己内酯改性三-(丙烯酸氧基乙基)异氰脲酸酯的新中村化学工业株式会社制A-9300-1CL、东亚合成株式会社制アロニックスM-327等,但并不限于这些。

[0265] 另外,作为活性能量线固化型树脂可以使用单官能丙烯酸酯。作为单官能丙烯酸酯,可列举丙烯酸异冰片酯、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯、丙烯酸异硬脂酯、丙烯酸苄酯、乙基卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸二十二烷基酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸环己酯等。作为单官能丙烯酸酯,可以从新中村化学工业株式会社、大阪有机化学工业株式会社等中得到。这些化合物分别单独使用或将2种以上混合而使用。另外,可以为上述单体的二聚物、三聚物等的低聚物。

[0266] 进而,作为活性能量线固化型树脂,可以使用氨基甲酸酯丙烯酸酯。作为氨基甲酸酯丙烯酸酯,例如可以使用荒川化学工业(株)制的ビームセツ575CB、共荣公司化学制的UA-306H等的市售品。

[0267] 对于如上所述的多官能丙烯酸酯的粘度而言,优选25℃下的粘度为3000mPa·s以下,进一步优选为1500mPa·s以下。特别优选为1000mPa·s以下。作为这样的低粘度树脂,可以列举甘油三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等。予以说明,上述粘度为使用E型粘度计在25℃的条件下测定的值。

[0268] 对于硬涂层组合物中的上述活性能量线固化型树脂的配合量而言,将组合物整体设为100质量份时,通常为10~99质量份的范围,优选为35~99质量份的范围。活性能量线固化型树脂的配合量少时,不能充分地得到硬涂层的膜强度。另外,配合量多时,产生用后述的公知的涂布方法涂布时的膜厚均匀性、涂布条纹等的故障,因此不优选。

[0269] 〈阳离子聚合性化合物〉

[0270] 硬涂层可以进一步含有阳离子聚合性化合物,所谓阳离子聚合性化合物,只要是通过能量活性线照射或热而引起阳离子聚合而进行树脂化的化合物,均可以使用。具体而言,可列举环氧基、环状醚基、环状缩醛基、环状内酯基、环状硫醚基、螺环原酸酯化合物、乙烯基氧基等。其中,具有环氧基或乙烯基醚基等的官能团的化合物在本发明中优选使用。作为具有环氧基或乙烯基醚基的阳离子聚合性化合物,例如可列举苯基缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、乙烯基环己烯二氧化物、柠檬烯二氧化物、3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷羧酸酯、双-(6-甲基-3,4-环氧基环己基)己二酸酯、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、二乙二醇二乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚等。另外,作为环氧化合物,也可以使用聚合物化合物。

[0271] 在硬涂层组合物中含有上述阳离子聚合性化合物的情况下,对于硬涂层组合物中的阳离子聚合性化合物的配合量而言,将组合物整体设为100质量份时,通常为1~90质量份的范围、优选1~50质量份的范围。

[0272] 〈微粒〉

[0273] 硬涂层也可以含有微粒。作为微粒,可列举无机微粒和有机微粒。作为无机粒子,可以列举二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锡、氧化铟、ITO、氧化锌、氧化锆、氧化镁、碳酸钙、碳酸钙、滑石、粘土、烧成高岭土、烧成硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁及磷酸钙。作为有机粒子,可以列举聚甲基丙烯酸丙烯酸甲酯树脂粉末、丙烯酸类苯乙烯系树脂粉末、聚甲基丙烯酸甲酯树脂粉末、硅系树脂粉末、聚苯乙烯系树脂粉末、聚碳酸酯树脂粉末、苯并胍胺系树脂粉末、三聚氰胺系树脂粉末、聚烯烃系树脂粉末、聚酯系树脂粉末、聚酰胺系树脂粉末、聚酰亚胺系树脂粉末、或聚氟化乙烯系树脂粉末等。对于这些微粒的平均粒径而言,从硬涂层涂布组合物的稳定性、澄清性考虑,优选30~200nm的范围。或者可在硬涂层中含有粒径不同的2种以上的微粒。

[0274] 〈其它添加剂、硬涂层的制造方法〉

[0275] 在硬涂层中,为了促进上述活性能量线固化型树脂的固化,优选进一步含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂的配合量,以质量比计,优选在光聚合引发剂:活性能量线固化型树脂=20:100~0.01:100的范围内含有。

[0276] 作为光聚合引发剂,具体而言,可以列举烷基苯甲酮系、苯乙酮、二苯甲酮、羟基二苯甲酮、米蚩酮、 α -阿米罗基酯(α -アミロキシムエステル)、噻吨酮等及它们的衍生物,但并不特别限定于这些。这些物质可以使用市售的物质,例如,作为优选的例示,可列举BASFジャパン(株)制的イルガキュア184、イルガキュア907、イルガキュア651等。

[0277] 另外,硬涂层可以含有与上述的紫外线吸收剂同样的紫外线吸收剂。

[0278] 而且,硬涂层也可以由二层以上构成。在设置二层以上的硬涂层的情况下,与纤维素酯膜相接触的硬涂层的膜厚优选为0.05~2 μ m的范围。二层以上的层叠可以以同时多层形成。所谓同时多层,是指不经过干燥工序而在纤维素酯膜上湿对湿地(wet on wet)涂布二层以上的硬涂层来形成硬涂层。为了在第1硬涂层上不经过干燥工序而湿对湿地层叠第2硬涂层,可以通过挤出涂敷机依次进行多层、或用具有多个狭缝的狭缝式模头进行同时多层。

[0279] 另外,作为硬涂层的制作方法,在容易得到硬涂层和纤维素酯膜的层间密合方面,优选以下的方法将溶胀了或用进行一部分溶解的溶剂稀释了纤维素酯膜的硬涂层涂布组合物在纤维素酯膜上涂布、干燥、固化而设置的方法。

[0280] 作为溶胀或一部分溶解纤维素酯膜的溶剂,优选为含有酮和/或乙酸酯的溶剂。具体而言,作为酮,可以列举甲基乙基酮、丙酮、环己酮等。另外,作为乙酸酯,可以列举乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯等。在硬涂层涂布组合物中作为其它溶剂,也可以含有醇系溶剂。

[0281] 硬涂层涂布组合物的涂布量,以湿膜厚计优选为0.1~40 μ m的范围,进一步优选0.5~30 μ m的范围。另外,以干膜厚计优选平均膜厚5~20 μ m左右、优选7~12 μ m的范围。

[0282] 硬涂层可以通过使用照相凹版涂敷机、浸渍涂敷机、反向涂敷机、线棒涂敷机、模压(挤出)涂敷机、喷墨法等公知的涂布方法将形成硬涂层的硬涂涂布组合物进行涂布、涂布后进行干燥并照射活性线(也称为UV固化处理)、进一步根据需要在UV固化后进行加热处理来形成。作为UV固化后的加热处理温度,优选为80℃以上,进一步优选为100℃以上,特别优选为120℃以上。通过这样的高温下进行UV固化后的加热处理,硬涂层的机械的强度(耐擦性、铅笔硬度)进一步变得良好。

[0283] 在对硬涂层赋予防眩性的情况下,优选通过减速干燥区间的干燥温度为80℃以上的高温处理而进行。进一步优选减速干燥区间的温度为95℃以上、130℃以下。通过将减速干燥区间的温度设为高温处理,在硬涂层的形成时在涂膜树脂中产生对流,因此,其结果在硬涂层表面容易显现微细的表面粗糙,也容易得到后述的算术平均粗糙度Ra,从这些方面考虑,优选。

[0284] 一般而言,干燥工艺已知如果干燥开始、则从干燥速度为一定的状态向缓慢地进行减少的状态变化,将干燥速度为一定的区间称为恒率干燥区间、将干燥速度进行减少的区间称为减速干燥区间。在恒率干燥区间中流入的热量全部在涂膜表面的溶剂蒸发中被消耗,涂膜表面的溶剂变少时,蒸发面从表面移动到内部而进入减速干燥区间。认为其以后涂膜表面的温度上升、接近于热风温度,因此紫外线固化型树脂组合物的温度上升、树脂粘度降低而流动性增加。

[0285] 作为UV固化处理的光源,只要是产生紫外线的光源,就可以没有限制地使用。例如可以使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、碳弧灯、金属卤化物灯、氙灯等。

[0286] 照射条件因各自的灯而不同,活性线的照射量通常为50~1000mJ/cm²的范围,优选为50~300mJ/cm²的范围。

[0287] 另外,在照射活性线时,优选一边向膜的输送方向赋予张力一边进行,进一步优选一边向宽度方向也赋予张力一边进行。赋予的张力通常为30~500N/m的范围,优选为30~300N/m的范围。赋予张力的方法没有特别限定,可以在背辊上向输送方向赋予张力,也可以用拉幅机向宽度方向或双轴方向赋予张力。由此可以进一步得到平面性优异的膜。

[0288] 在硬涂层中,为了赋予抗静电性,也可以含有导电剂,作为优选的导电剂,可列举金属氧化物粒子或 π 共轭系导电性聚合物。另外,离子液体也作为导电性化合物而优选使用。

[0289] 氟-硅氧烷接枝聚合物,是指至少使氟系树脂与含有硅氧烷和/或有机硅氧烷单体的聚硅氧烷和/或有机聚硅氧烷接枝化而得到的共聚物的聚合物。作为市售品,可以列举富士化成工业株式会社制的ZX-022H、ZX-007C、ZX-049、ZX-047-D等。

[0290] 有机硅系表面活性剂,为将硅油的甲基的一部分取代为亲水性基团的表面活性剂。作为亲水性基团,有聚醚、聚甘油、吡咯烷酮、甜菜碱、硫酸盐、磷酸盐、季盐等。作为有机硅表面活性剂的具体商品,例如可列举SH200、BY16-873、PRX413(二甲基硅油;东丽道康宁有机硅(株)制)、SH203、SH230、SF8416(烷基改性硅油;东丽道康宁有机硅(株)制)、SF8417、BY16-208、BY16-209、BY16-849、BY16-872、FZ-2222、FZ-2207(二甲基聚硅氧烷·聚环氧乙烷直链状嵌段共聚物;日本Unicar(株)制的FZ系列)、KF-101、KF-102、KF-105(环氧基改性硅油;信越化学工业公司制)、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-333、BYK-331、BYK-337(聚醚改性硅油、BYK-Chemie·日本公司制)等,但并不限于这些。

[0291] 另外,这些成分,相对于涂布液中的固体成分,优选在0.01~5 质量%的范围添加。

[0292] (硬涂层的表面形状)

[0293] 对于本发明涉及的硬涂层面而言,从以长条膜卷绕了时的防粘连效果、与纤维素酯膜、粘合层的密合性优异的方面考虑,算术平均粗糙度Ra优选为4~20nm的范围。

[0294] 算术平均粗糙度Ra为基于JIS B0601:1994的规定、用光学干涉式表面粗糙度计(RST/PLUS、WYKO公司制)测定的值。

[0295] 另外,凹凸平均间隔Sm优选3~40 μm 的范围。另外,该硬涂层的算术平均粗糙度Ra和上述纤维素酯膜的硬涂层涂设面的凹凸平均间隔Sm的比率(Ra/Sm)优选为 $2 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-3}$ 的范围。

[0296] Sm,与算术平均粗糙度Ra同样,可以基于JIS B0601:1994的规定、用光学干涉式表面粗糙度计(RST/PLUS、WYKO公司制)测定。

[0297] 为了使算术平均粗糙度Ra为上述范围,可以使用压入铸模而在表面形成突起的方法、混杂SP值(溶解度参数)不同的树脂而形成表面凹凸的方法、用旋量分解或核生成等而形成突起的方法。

[0298] 予以说明,作为在突起形成中使用的铸模辊,可以从凹凸细的铸模辊至粗的铸模辊来适当进行选择而应用,可以使用花纹、粗糙(マツ)状、两面凸出的透镜状、球状的凹凸规则地或随机地排列的铸模辊。

[0299] 另外,就本发明的硬涂膜的雾度值而言,从澄清性考虑,对于1张值的值而言,在得到充分的亮度、高的对比度方面,优选1%以下。

[0300] <功能性层>

[0301] 本发明涉及的纤维素酯膜A及纤维素酯膜B,除硬涂层外,可以设置背涂层、防反射层及防眩层等的功能性层。

[0302] (背涂层)

[0303] 在与本发明涉及的纤维素酯膜的设置了硬涂层的侧相反的侧的面,为了防止卷曲、粘连,可以设置背涂层。

[0304] 从防止卷曲、防粘连的方面考虑,可以在背涂层中添加二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、碳酸钡、滑石、粘土、烧成高岭土、烧成硅酸钙、氧化锡、氧化铟、氧化锌、ITO、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁及磷酸钙等的粒子。

[0305] 背涂层中所含的粒子,相对于粘合剂优选为0.1~50质量%的范围。设置了背涂层的情况下的雾度的增加优选为0.5%以下,特别优选为0.1%以下。作为粘结剂,优选纤维素酯树脂。另外,在用于形成背涂层的涂布组合中,优选含有醇类、酮类和/或乙酸酯类糖的溶剂。

[0306] (防反射层)

[0307] 本发明涉及的纤维素酯膜,也可以在硬涂层的上层涂设防反射层而作为具有防外光反射功能的防反射膜来使用。

[0308] 防反射层,优选考虑折射率、膜厚、层的数、层顺序等而层叠以使得反射率通过光学干涉而减少。防反射层,优选与作为支承体的保护膜相比折射率低的低折射率层、或者将与作为支承体的保护膜相比折射率高的高折射率层和低折射率层进行组合而构成。特别优选为由三层以上的折射率层构成的防反射层,优选使用将从支承体侧折射率不同的三层按中折射率层(与支承体相比折射率高、与高折射率层相比折射率低的层)/高折射率层/低折射率层的顺序层叠的层构成。或者,也优选使用交替层叠了二层以上的高折射率层和二层以上的低折射率层的四层以上的层构成的防反射层。

[0309] 作为防反射膜的层构成,考虑如下所述的构成,但并不限于此。

[0310] 纤维素酯膜/硬涂层/低折射率层

[0311] 纤维素酯膜/硬涂层/中折射率层/低折射率层

[0312] 纤维素酯膜/硬涂层/中折射率层/高折射率层/低折射率层

[0313] 纤维素酯膜/硬涂层/高折射率层(导电性层)/低折射率层

[0314] 纤维素酯膜/硬涂层/防眩性层/低折射率层

[0315] (低折射率层)

[0316] 低折射率层优选含有二氧化硅系微粒,其折射率在23℃、波长550nm测定中优选为1.30~1.45的范围。

[0317] 低折射率层的膜厚优选为5nm~0.5μm的范围,进一步优选为10nm~0.3μm的范围,最优选为30nm~0.2μm的范围。

[0318] 对于低折射率层形成用组合物,作为二氧化硅系微粒,特别优选具有外壳层、内部含有多孔质或空洞的粒子的至少一种以上。特别是该具有外壳层、内部为多孔质或空洞的粒子,优选为中空二氧化硅系微粒。

[0319] 予以说明,在低折射率层形成用组合物中,可以一并含有由下述通式(OSi-1)表示的有机硅化合物或其水解物或其缩聚物。

[0320] 通式(OSi-1):Si(OR)₄

[0321] 由上述通式表示的有机硅化合物,式中,R表示碳数1~4的烷基。具体而言,优选使用四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷等。

[0322] 此外,可以添加溶剂,根据需要添加硅烷偶联剂、固化剂、表面活性剂等。另外,也可以含有以在35~80质量%的范围含有氟原子、且含有交联性或聚合性的官能团的含氟化合物为主的具有热固化性和/或光固化性的化合物。具体而言,为含氟聚合物或含氟溶胶凝胶化合物等。作为含氟聚合物,除例如含全氟烷基硅烷化合物[例如(十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷]的水解物、脱水缩合物之外,可列举以含氟单体单元和交联反应性单元为构成单元的含氟共聚物。此外,可以添加溶剂,根据需要添加硅烷偶联剂、固化剂、表面活性剂等。

[0323] (高折射率层)

[0324] 高折射率层的折射率,优选在23℃、波长550nm测定中将折射率调整为1.4~2.2的范围。另外,高折射率层的厚度优选为5nm~1μm的范围,进一步优选为10nm~0.2μm的范围,最优选为30nm~0.1μm的范围。调整折射率的手段,可以通过添加金属氧化物微粒等来达到。另外,使用的金属氧化物微粒的折射率优选为1.80~2.60的范围,进一步优选为1.85~2.50的范围。

[0325] 金属氧化物微粒的种类没有特别限定,可以使用具有选自Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P及S中的至少一种元素的金属氧化物,这些金属氧化物微粒可以掺杂Al、In、Sn、Sb、Nb、卤元素、Ta等的微量的原子。另外,可以为这些物质的混合物。在本发明中,其中,特别优选将选自氧化锆、氧化铈、氧化锡、氧化锌、氧化铟-锡(ITO)、铈掺杂氧化锡(ATO)及铈酸锌中的至少一种金属氧化物微粒作为主要成分来使用。特别优选含有铈酸锌粒子。

[0326] 这些金属氧化物微粒的一次粒子的平均粒径为10~200nm的范围,特别优选为10~150nm的范围。金属氧化物微粒的平均粒径,可以由利用扫描电子显微镜(SEM)等的电子

显微镜照片来进行测量。也可以通过利用动态光散射法、静态光散射法等粒度分布计等来进行测量。粒径过小时,容易凝集,分散性劣化。粒径过大时,雾度显著地上升,不优选。金属氧化物微粒的形状,优选为米粒状、球形状、立方体状、纺锤形、针状或者不定形状。

[0327] 金属氧化物微粒也可以利用有机化合物进行表面处理。通过将金属氧化物微粒的表面用有机化合物进行表面修饰,在有机溶剂中的分散稳定性提高,分散粒径的控制变得容易,且也可以抑制随时间的凝集、沉降。因此,优选的有机化合物的表面修饰量相对于金属氧化物粒子为0.1~5质量%的范围、更优选0.5~3质量%的范围。在用于表面处理的有机化合物的实例中,含有多元醇、链烷醇胺、硬脂酸、硅烷偶联剂及钛酸酯偶联剂。其中,优选硅烷偶联剂。可以组合二种以上的表面处理。另外高折射率层也可以含有 π 共轭系导电性聚合物。所谓 π 共轭系导电性聚合物,只要是主链由 π 共轭系构成的有机高分子,就可以使用。可列举例如:聚噻吩类、聚吡咯类、聚苯胺类、聚亚苯基类、聚乙炔类、聚亚苯基亚乙烯基类、多并苯类、聚噻吩亚乙烯基类及它们的共聚物。从聚合的容易程度、稳定性方面考虑,优选为聚噻吩类、聚苯胺类、聚乙炔类。

[0328] π 共轭系导电性聚合物,即使是在无取代的状态下也可得到充分的导电性、对粘合剂树脂的溶解性,但为了进一步提高导电性、溶解性,可以导入烷基、羧基、磺基、烷氧基、羟基、氰基等的官能团。

[0329] 另外,也可以含有离子性化合物。作为离子性化合物,可列举由咪唑鎓系、吡啶鎓系、脂环式胺系、脂肪族胺系、脂肪族磷系的阳离子和 BF_4^- 、 PF_6^- 等的无机离子系、 CF_3SO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3CO_2^- 等的氟系的阴离子构成的化合物等。就该聚合物和粘合剂的比率而言,相对于聚合物100质量份,优选粘合剂为10~400质量份的范围,特别优选相对于聚合物100质量份,粘合剂为100~200质量份的范围。

[0330] 实施例

[0331] 以下,列举实施例来具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。予以说明,在实施例中,使用“份”或者“%”的表示,只要没有特殊说明,表示“质量份”或“质量%”。

[0332] 实施例1

[0333] <触摸面板模块的制作>

[0334] 在强化玻璃上通过溅射法将ITO膜进行成膜以使得厚度达到20nm,用蚀刻而形成X方向的第1电极图案。

[0335] 接着,作为配置在电极图案之间的绝缘层,使用溅射法将 SiO_2 进行成膜以使得厚度达到200nm,在其上用溅射将ITO膜进行成膜以使得厚度达到20nm,用蚀刻在Y方向形成第2电极图案。进而在其上作为绝缘层,使用溅射法将 SiO_2 进行成膜以使得达到厚度200nm。

[0336] 经由通过在形成了的ITO的X方向及Y方向的电极图案上分别涂布及烧结Ag糊而制作了引线,连接于控制电路。

[0337] 接着,在第2电极图案上经由粘合层贴合在下述条件下制作了纤维素酯膜A1,制作触摸面板模块1。

[0338] 粘合层使用丙烯酸系粘合剂。

[0339] <纤维素酯树脂>

[0340] 以下,实施例中使用的纤维素酯树脂的种类、内容如下述。

[0341] CE-1:二醋酸纤维素(乙酰基取代度2.45、 M_w 30万)

- [0342] CE-2:二醋酸纤维素(乙酰基取代度2.15、Mw30万)
- [0343] CE-3:二醋酸纤维素(乙酰基取代度2.35、Mw30万)
- [0344] CE-4:乙酸丙酸纤维素(乙酰基取代度1.9、丙酰基取代度0.45、Mw28万)
- [0345] CE-5:乙酸丙酸纤维素(乙酰基取代度1.9、丙酰基取代度0.95、Mw29万)
- [0346] CE-6:三醋酸纤维素(乙酰基取代度2.88、Mw32万)
- [0347] 〈纤维素酯膜A1的制作〉
- [0348] 〈微粒分散液1〉
- [0349] 二氧化硅微粒(アエロジルR972V日本アエロジル(株)制)
- [0350] 11质量份
- [0351] 乙醇 89质量份
- [0352] 将以上物质用溶解器搅拌混合50分钟后,用マントンゴーリン进行分散。
- [0353] 〈微粒添加液1〉
- [0354] 一边在加入了二氯甲烷的溶解罐中充分搅拌,一边缓慢地添加微粒分散液1。进而,用磨碎机进行分散以使得二次粒子的粒径达到规定的大小。将其用日本精线(株)制的ファインメッシュNF进行过滤,制备微粒添加液1。
- [0355] 二氯甲烷 99质量份
- [0356] 微粒分散液1 5质量份
- [0357] 〈主胶浆A〉
- [0358] 制备下述组成的主胶浆A。首先,在加压溶解罐中添加二氯甲烷和乙醇。接着,在加入了溶剂的加压溶解罐中一边搅拌纤维素乙酸酯,一边投入。一边将其进行加热、搅拌,一边完全地溶解。将其使用安积滤纸(株)制的安积滤纸No.244进行过滤,制备主胶浆A。

二氯甲烷 340 质量份

乙醇 64 质量份

CE-1 二醋酸纤维素

- [0359] **(平均乙酰基取代度 2.45、MW30 万)** 100 质量份
- 聚酯系化合物 AP-16** 6 质量份
- 糖酯化合物 1-3** 6 质量份
- 粒子添加液 1** 1 质量份

[0360] 将以上物质投入密闭容器中,一边搅拌一边溶解而制备胶浆。接着,使用环形带流延装置,将胶浆在温度33℃下以1500mm宽度在不锈钢带支承体上均匀地流延。不锈钢带的温度控制在30℃。

[0361] 在不锈钢带支承体上使溶剂蒸发直到流延(cast)了的膜中的残留溶剂量达到75%,接着以剥离张力130N/m从不锈钢带支承体上剥离。

[0362] 一边施加160℃的热,一边将剥离了的纤维素酯膜使用拉幅机在宽度方向拉伸10%。拉伸开始时的残留溶剂为15%。接着,一边将干燥区域用多个辊输送,一边使干燥结束。干燥温度为130℃,输送张力设为100N/m。干燥后,以1.5m宽度进行分切,在膜两端实施宽度10mm、高度10μm的滚花加工,卷绕成卷状,得到干燥膜厚50μm的纤维素酯膜A1。卷长为

5200m。

[0363] 纤维素酯膜A1的相位差通过上述测定法来测定,结果,面内相位差 R_o 为20nm。

[0364] 〈纤维素酯膜A2~A7的制作〉

[0365] 如表1记载的那样使树脂(种类、取代度)、膜厚变化,除此之外与纤维素酯膜A1同样地制作纤维素酯膜A2~A7。

[0366] 〈COP膜的制作〉

[0367] 作为比较膜,使用环烯烃膜(商品名:ゼオノア、厚度 $30\mu\text{m}$ 、日本セオン(株)制)。

[0368] 〈PC膜〉

[0369] 作为比较膜,使用聚碳酸酯膜(商品名:PURE ACE C110-75、厚度 $75\mu\text{m}$ 、帝人化成公司制)。

[0370] 〈PET膜〉

[0371] 作为比较膜,使用带易粘接层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(商品名:PET50T600E、厚度 $50\mu\text{m}$ 、三菱树脂公司制)。

[0372] 〈偏振片的制作〉

[0373] 〈纤维素酯膜B1的制作〉

[0374] 〈主胶浆B〉

[0375] **二氯甲烷** **340 质量份**

乙醇 **64 质量份**

三醋酸纤维素(乙酰基取代度 2.88、MW32 万) **100 质量份**

[0376] **聚酯系化合物 AP-2** **6 质量份**

糖酯化合物 1-23 **6 质量份**

TINUVIN 928 (BASF ジャパン (株) 制) **3 质量份**

微粒添加液 1 **1 质量份**

[0377] 将以上物质投入密闭容器中,一边进行加热、搅拌,一边完全地溶解,使用安积滤纸(株)制的安积滤纸No.24进行过滤,制备主胶浆B。

[0378] 接着,使用带流延装置,在不锈钢带支承体上均匀地流延。在不锈钢带支承体上使溶剂蒸发直到残留溶剂量达到100%,从不锈钢带支承体上剥离。在 35°C 下使溶剂蒸发,将纤维素酯膜的网状物以1.15m宽度进行分切,一边用拉幅机在宽度方向拉伸15%,一边在 160°C 的干燥温度下进行干燥。其后,在 120°C 的干燥装置内一边用多个辊输送,一边干燥15分钟后,以1.5m宽度进行分切,在膜两端实施宽度10mm、高度 $5\mu\text{m}$ 的滚花加工,卷绕到卷芯,得到纤维素酯膜B1。纤维素酯膜B1的膜厚为 $30\mu\text{m}$,卷长为5000m。

[0379] 利用下述测定法测定纤维素酯膜B1的相位差,结果,面内相位差值 R_o 为5nm。

[0380] 同样地如表1记载的那样,仅变更膜厚而制作纤维素酯膜B2及B3。

[0381] 接着,使用制作了的纤维素酯膜B1而制作偏振片。

[0382] (a)偏振膜的制作

[0383] 将在皂化度99.95摩尔%、聚合度2400的聚乙烯醇(以下,简称为PVA。)100质量份中含浸了甘油10质量份及水170质量份的溶液进行熔融混炼、脱泡后,从T型模头在金属辊上熔融挤出、进行制膜。其后进行干燥・热处理,得到PVA膜。

[0384] 得到的PVA膜的平均厚度为25 μm ,水分率为4.4%,膜宽度为3m。接着,将得到的PVA膜按预溶胀、染色、利用湿式法的单轴拉伸、固定处理、干燥、热处理的顺序连续地进行处理而制作偏振膜。即,将PVA膜在温度30℃的水中浸泡30秒而预溶胀,在碘浓度0.4g/升、碘化钾浓度40g/升的温度35℃的水溶液中浸泡3分钟。接着,在硼酸浓度4%的50℃的水溶液中、在施加于膜的张力为700N/m的条件下进行单轴拉伸至6倍,在碘化钾浓度40g/升、硼酸浓度40g/升、氯化锌浓度10g/升的温度30℃的水溶液中浸渍5分钟而进行固定处理。其后,取出PVA膜,在温度40℃下进行热风干燥,进一步在温度100℃下进行5分钟热处理。得到的偏振膜的平均厚度为13 μm ,对于偏光性能,透射率为43.0%,偏光度为99.5%,二色性比为40.1。

[0385] (b)偏振片的制作

[0386] 根据下述工序1~4,在偏振膜的两面贴合纤维素酯膜B1而制作偏振片。

[0387] 工序1:将前述的偏振膜在固体成分2质量%的聚乙烯醇粘接剂溶液的贮存槽中浸渍1~2秒。

[0388] 工序2:将纤维素酯膜B1在下述条件下实施碱处理。接着,用工序1在聚乙烯醇粘接剂溶液中浸渍偏振膜。轻轻地除掉附着于浸渍了的偏振膜的过剩的粘接剂,将该偏振膜用纤维素酯膜B1从两面夹入、进行层叠配置,制作卷状的偏振片。

[0389] (碱处理)

[0390]	皂化工序	2.5mol/L-KOH	50℃	120 秒
	水洗工序	水	30℃	60 秒
	中和工序	10 质量%HC1 水溶液	30℃	45 秒
	水洗工序	水	30℃	60 秒

[0391] 皂化处理后,按水洗、中和、水洗的顺序进行,接着,在100℃下进行干燥。

[0392] 工序3:将层叠物用二个进行旋转的辊以20~30N/cm²的压力、以约2m/min的速度贴合。此时,注意不要进入气泡。

[0393] 工序4:将工序3中制作了的试样在温度100℃的干燥机中干燥处理5分钟,制作卷状的偏振片。

[0394] 同样地,如表1记载的那样,分别使用纤维素酯膜B2及B3及COP膜、PC膜及PET膜而制作偏振片。

[0395] 〈液晶显示面板的制作〉

[0396] 就液晶显示面板而言,从市售的带触摸面板的液晶显示装置中将触摸面板模块和贴合于液晶单元的偏振片深深地剥离。

[0397] 接着,将上述制作了的偏振片经由含有丙烯酸系粘合剂的粘合层贴合于液晶单元而制作液晶显示面板。

[0398] 在触摸面板模块的纤维素酯膜A1的表面涂布ソニーケミカル&インフォメーション

デバイス公司制的SVR1240。

[0399] 接着,经由涂布了的SVR1240而与表记液晶显示面板的纤维素酯膜B1贴合,对一部分照射紫外线而临时固定。检查在界面是否产生气泡后,对整体照射紫外线而完全使其固化,将触摸面板模块和液晶显示面板进行正式固定,制作带触摸面板的液晶显示装置1。

[0400] 同样地使用表1的纤维素酯膜的组合及COP膜、PC膜及PET膜而制作带触摸面板的液晶显示装置2~10。

[0401] <膜的吸水率、透湿性的测定>

[0402] 就膜的吸水率而言,基于JIS K 7209-1984(塑料的吸水率及沸腾水吸水率试验方法),求出换算为厚度40 μ m的各膜的吸水率(%)。

[0403] 就膜的透湿性而言,基于JIS Z0208,测定换算为厚度40 μ m的各膜的透湿度。单位为g/m²/24hr(40℃、90%RH试验)。

[0404] <带触摸面板的液晶显示装置的评价>

[0405] (1)耐久剥离

[0406] 将制作的带触摸面板的液晶显示装置以30分钟间隔实施在相对湿度50%RH的环境下、从-20℃到80℃的温度变化200循环。通过目视观察取出了的液晶显示装置的触摸面板模块和液晶显示面板间的粘合层的贴合处的变化。

[0407] ○:没有变化

[0408] △:边缘稍有剥离

[0409] ×:边缘以外也剥离

[0410] (2)显示面板翘曲

[0411] 确认在60℃90%的条件下将带触摸面板的显示装置连续点亮了100小时时的显示面板的翘曲量。就翘曲量而言,在平面的台上放置显示装置,测定距离面板的翘曲部的最大的部分的台的高度。

[0412] ○:端部的翘曲量低于1mm

[0413] △:端部的翘曲量为1~1.5mm以下

[0414] ×:端部的翘曲量超过1.5mm

[0415] (3)防飞散性

[0416] 在长度150mm×宽度170mm×厚度1mm的玻璃板上贴合纤维素酯膜A后,在高度10mm的台上配置由该玻璃板和纤维素酯膜A构成的层叠体以使得纤维素酯膜A成为向上(与上述的台相反侧的方向)、离该层叠体的长边方向的一端为10mm的部分(一端部)成为以拱形浮起的状态,相对于其一端部,从高度30cm使直径31.75mm的铁球掉落,通过目视观察玻璃的飞散状况。

[0417] 膜没有裂开的情况评价为○,膜裂开的情况评价为×。

[0418]

[表 1]

带触摸面板的 液晶显示装置 No.	膜A					膜B					评价			备注		
	CE膜No.	树脂	种类	取代度	膜厚 (μm)	吸水率 (%)	※ 透湿度	CE膜No.	树脂	膜厚 (μm)	吸水率 (%)	※ 透湿度	耐久 剥离		面板 翘曲	防飞 散性
1	A 1	CE-1	DAC	2.45	40	5.7	1000	B 1	CE-6	30	2.2	900	○	○	○	本发明
2	A 2	CE-2	DAC	2.15	30	5.9	1500	B 2	CE-6	20	1.5	1000	○	○	○	本发明
3	A 3	CE-3	DAC	2.35	30	5.7	1200	B 3	CE-6	40	3.1	800	○	△	○	本发明
4	A 4	CE-4	CAP	2.35	40	4.2	1000	B 1	CE-6	30	2.2	900	○	○	○	本发明
5	A 5	CE-5	CAP	2.85	60	4.1	750	B 3	CE-6	40	3.1	800	○	○	○	本发明
6	A 6	CE-6	TAC	2.88	60	4.4	800	B 3	CE-6	40	3.1	800	○	○	○	本发明
7	A 7	CE-6	TAC	2.88	80	4.7	700	B 1	CE-6	30	2.2	900	○	×	○	比较例
8	—	COP	—	—	30	0.01	10	—	COP	30	0.01	10	×	×	○	比较例
9	—	PC	—	—	75	0.3	60	—	PC	75	0.3	60	×	×	○	比较例
10	—	PET	—	—	50	0.4	20	—	PET	50	0.4	20	×	×	○	比较例

(注：纤维素酯膜
※透湿度($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$)

[0419] 由表1的内容得知：使用了本发明涉及的纤维素酯膜A、纤维素酯膜B的带触摸面板的液晶显示装置，相对于比较例的COP膜、PC膜及PET膜，在触摸面板模块和液晶显示面板间

的粘合层C没有剥离,面板的翘曲、防玻璃飞散性也优异。

[0420] 对于使纤维素酯膜B的厚度比纤维素酯膜A的厚度还厚的水准(No.3)而言,面板翘曲量稍微大。

[0421] 实施例2

[0422] 〈硬涂层的涂设〉

[0423] 在上述制作的纤维素酯膜A1~A6上,使用挤出涂敷机涂布分别将下述的硬涂层组合物1用孔径0.4 μ m的聚丙烯制过滤器过滤了的组合物,在温度80℃下干燥后,进行氮清洗以使得形成氧浓度为1.0体积%以下的氛围,同时使用紫外线灯以照射部的照度为100mW/cm²、使照射量为0.25J/cm²地使涂布层固化,形成干膜厚3 μ m的硬涂层1,进行卷绕,制作卷状的硬涂膜A1H~A6H。

[0424] 〈硬涂层组合物1〉

[0425] 将下述材料进行搅拌、混合,作为硬涂层涂布组合物1。

[0426] 季戊四醇三/四丙烯酸酯

[0427]

(NK 酯 A-TMM-3L、新中村化学工业(株)制) 50 质量份

氨基甲酸酯丙烯酸酯(ビームセット 575CB、荒川化学工业(株)制) 50 质量份

イルガキュア 184 (BASF ジャパン(株)制) 2 质量份

聚醚改性聚二甲基硅氧烷

(BYK-UV3510、ビュッケーミー・ジャパン(株)制) 1 质量份

环己酮 10 质量份

甲基乙基酮 93 质量份

[0428] 使用制作的硬涂膜A1H~A6H,与实施例1同样地制作触摸面板模块,经由SVR1240将该触摸面板模块与液晶显示面板贴合。

[0429] 将组装了制作的硬涂膜A1H~A6H的带触摸面板的显示装置在相对湿度90%RH的环境下从-20℃至80℃以30分钟间隔实施300循环的强制劣化循环试验,结果,实施例1中制作的带触摸面板的液晶显示装置1~6在面板上稍微看到翘曲,但在使用了硬涂膜A1H~A6H的带触摸面板的液晶显示装置中,完全没有看到剥离及翘曲。

[0430] 实施例3

[0431] 在纤维素酯膜A1的制作中,用拉幅机在宽度方向拉伸网状物45%,除此之外同样地制作纤维素酯膜C1。

[0432] 通过下述测定法测定纤维素酯膜C1的相位差,结果,面内相位差值Ro为145nm。

[0433] (相位差膜的评价)

[0434] (滞相轴的方向)

[0435] 通过阿贝折射率计(1T)对膜试样在温度23℃、相对湿度55%RH的环境下测定光波长590nm下的面内的平均折射率,求出滞相轴的方向。

[0436] (相位差:延迟的测定)

[0437] 面内延迟值 R_o 通过以下的式求出。

[0438] 式(i): $R_o = (n_x - n_y) \times d$ (nm)

[0439] 在此, d 为膜的厚度(nm), 折射率为 n_x (滞相轴方向的折射率)、 n_y (在膜面内相对于滞相轴为直角的方向的折射率)。

[0440] 上述延迟值 R_o 使用自动双折射率计KOBRA-21AWR(王子计测机器(株))来测定。

[0441] 使用制作的纤维素酯膜C1, 制作以该纤维素酯膜C1的滞相轴相对于液晶显示面板的偏振片的吸收轴成为 45° 地预先将滞相轴倾斜而贴合了的触摸面板模块, 与实施例1同样地制作带触摸面板的液晶显示装置。

[0442] 佩戴偏光太阳镜而观察液晶显示部, 结果, 实施例1中制作的带触摸面板的液晶显示装置1的一部分图像没有看到, 但本实施例中制作的带触摸面板的液晶显示装置的图像没有欠缺, 可见性良好。

[0443] 产业上的可利用性

[0444] 本发明的带触摸面板的液晶显示装置, 由于对于玻璃基板的开裂的防飞散功能和没有触摸面板模块和液晶显示面板间的贴合部位的剥离、面板的翘曲, 因此可以应用于广泛的带触摸面板的液晶显示装置。

[0445] 符号的说明

[0446] 1 玻璃基板

[0447] 2 第1电极图案

[0448] 3 绝缘层

[0449] 4 第2电极图案

[0450] 5 粘合层

[0451] 6 纤维素酯膜A

[0452] 7 硬涂层

[0453] T 触摸面板模块

[0454] 8 粘合层C

[0455] 9 纤维素酯膜B

[0456] 10 偏振膜

[0457] 11 保护膜

[0458] P 偏振片

[0459] 12 液晶显示面板

[0460] V 液晶显示部

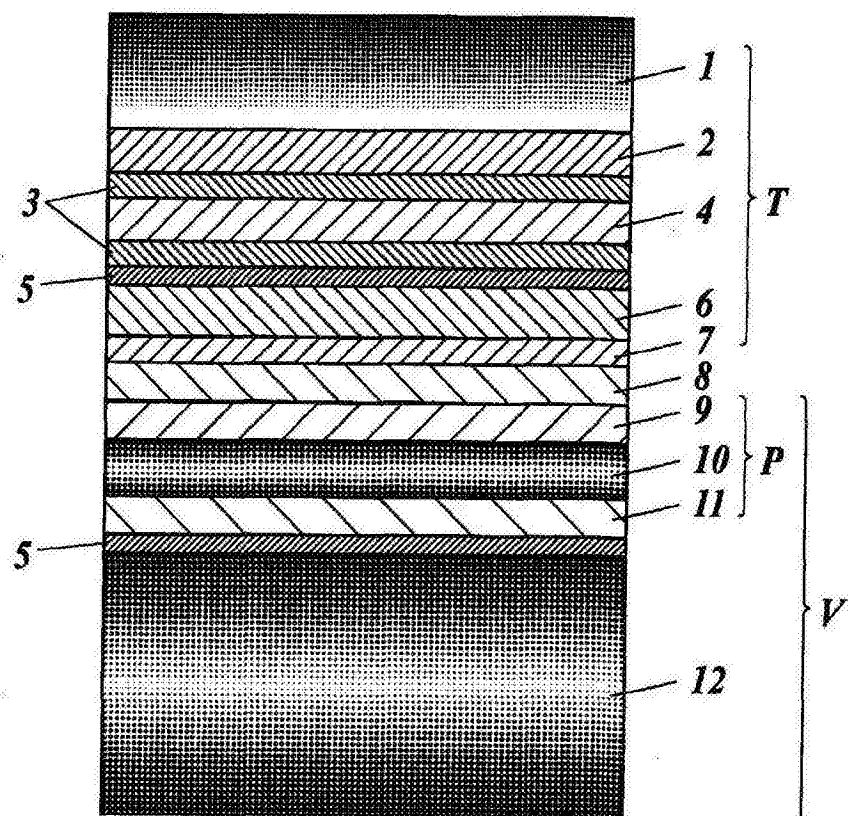


图 1

专利名称(译)	带触摸面板的液晶显示装置		
公开(公告)号	CN104081262B	公开(公告)日	2016-08-17
申请号	CN201380006227.0	申请日	2013-01-18
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达株式会社		
[标]发明人	别宫启史 梅田博纪		
发明人	别宫启史 梅田博纪		
IPC分类号	G02F1/1333 G02B5/30 G02F1/13363 G06F3/041		
CPC分类号	G06F3/041 G02F1/133502 G02F2202/28		
代理人(译)	贾成功		
审查员(译)	刘志玲		
优先权	2012013646 2012-01-26 JP		
其他公开文献	CN104081262A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的课题在于提供带触摸面板的液晶显示装置，其具有对于玻璃基板的开裂的防飞散功能、控制带触摸面板的液晶显示装置整体的内部中所含的水分而没有触摸面板模块和液晶显示面板间的贴合部位的剥离、面板的翘曲。本发明的带触摸面板的液晶显示装置，为具有触摸面板模块和液晶显示面板的带触摸面板的液晶显示装置，其特征在于，(1)该触摸面板模块具有在最表面的玻璃基板上格子状形成了的透明导电膜、且在该透明导电膜上具有厚度15~60μm的范围内的纤维素酯膜A，(2)该液晶显示面板在最表面具有纤维素酯膜B，(3)该纤维素酯膜A和该纤维素酯膜B彼此经由粘合层C而贴合。

