



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105209968 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201480024684. 7

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22) 申请日 2014. 04. 24

代理人 葛凡

(30) 优先权数据

2013-096175 2013. 05. 01 JP

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 10. 30

G02B 5/30(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/061561 2014. 04. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/178325 JA 2014. 11. 06

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 关口惠 古川裕道 山田直良

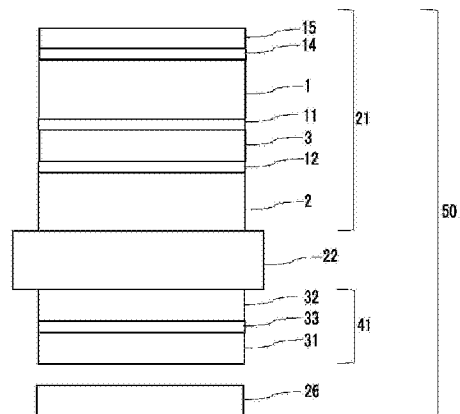
权利要求书1页 说明书49页 附图1页

(54) 发明名称

液晶显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种液晶显示装置,其能够抑制在高温高湿环境下保存后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀,该液晶显示装置包括:液晶单元,在2片玻璃基板之间设置有液晶层;前侧偏振片,设置在液晶单元的前侧;后侧偏振片,设置在液晶单元的后侧;以及背光,设置在后侧偏振片的后侧,前侧偏振片从与液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜,第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜,第一保护膜的Re为3000nm以上,第二保护膜在25℃、相对湿度60%下的平衡含水率为1~3%,且第二保护膜的与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的1.3倍以上。



1. 一种液晶显示装置,其包括:

液晶单元,在 2 片玻璃基板之间设置有液晶层;

前侧偏振片,设置在该液晶单元的前侧;

后侧偏振片,设置在该液晶单元的后侧;以及

背光,设置在该后侧偏振片的后侧,

所述前侧偏振片从与所述液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜,

所述前侧偏振片的所述第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜,

所述前侧偏振片的所述第一保护膜的面内方向的延迟 R_e 为 3000nm 以上,

所述前侧偏振片的所述第二保护膜在 25°C、相对湿度 60% 下的平衡含水率为 1~3%,

所述前侧偏振片的所述第二保护膜的与所述偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与所述偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.3 倍以上。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中,

所述前侧偏振片的所述第一保护膜的与所述偏振器的吸收轴正交的方向的弹性模量为与所述偏振器的吸收轴平行的方向的弹性模量的 1.5 倍以上 4 倍以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置,其中,

所述前侧偏振片的所述第二保护膜为含有(甲基)丙烯酸系树脂或纤维素酰化物树脂的膜。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的液晶显示装置,其中,

所述前侧偏振片的所述第二保护膜的与所述偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与所述偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.4 倍以上。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的液晶显示装置,其中,

所述后侧偏振片的所述液晶单元侧的保护膜的光弹性系数为 $11 \times 10^{12}/\text{Pa}$ 以下。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的液晶显示装置,其中,

所述后侧偏振片从与所述液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜,

所述后侧偏振片的所述第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜,

所述后侧偏振片的所述第一保护膜的面内方向的延迟 R_e 为 3000nm 以上,

所述后侧偏振片的所述第二保护膜为含有(甲基)丙烯酸系树脂或纤维素酰化物树脂的膜,

所述后侧偏振片的所述第二保护膜的与所述偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与所述偏振器的吸收轴方向平行的方向的收缩力的 1.3 倍以上。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的液晶显示装置,其中,

所述液晶显示装置的形成液晶单元的 2 片玻璃基板的厚度分别为 0.5mm 以下。

液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶显示装置。

背景技术

[0002] 液晶显示装置的基本的结构为在液晶单元的两侧设置有偏振片的结构。

[0003] 液晶显示装置的偏振片通常由包含使碘或染料进行了吸附取向的聚乙烯醇膜等的偏振器、及在该偏振器的表里两侧贴合的透明保护膜构成。作为偏振片保护膜,以乙酸纤维素为代表的纤维素酰化物系的偏振片保护膜因透明性高、可容易地确保与偏振器中所使用的聚乙烯醇的密合性而得到广泛使用。

[0004] 另一方面,近年来,作为偏振片保护膜,PET等聚酯树脂或(甲基)丙烯酸系树脂的使用正在增加。其背景在于粘接技术提升,且可确保与聚乙烯醇的密合性。

[0005] 近年来,随着液晶显示装置的用途扩大,对于液晶显示装置要求大尺寸及高品质的质感。为了减轻经大型化的液晶显示装置的重量,各种部件的厚度变薄,其中,玻璃基板的厚度已从以往的0.7mm变薄至0.5mm以下。另外,最近也正在研究厚度为0.3mm的玻璃基板等。

[0006] 在专利文献1中对将偏振片放置于高温环境下时的颜色不均匀或脱色进行了研究,发现通过分别调整对位于液晶单元的辨识侧的前面侧偏振片与位于其相反侧的背面侧偏振片进行了加湿处理时的吸水量,在放置于湿热环境下后,当点亮背光时可控制液晶面板的翘曲,对于改善显示不均匀有效。并且,还同时发现通过调整位于液晶单元的辨识侧的前面侧偏振片与位于其相反侧的背面侧偏振片各自的水分蒸发速度,在放置于湿热环境下后,当点亮背光时可控制液晶面板的翘曲,对于改善显示不均匀有效。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利公开2012-137723号公报

[0010] 发明的概要

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] 但是,在专利文献1中,虽然提出了针对放置于高温环境下的面板的翘曲或不均匀的改善方案,但未着眼于使用玻璃基板的厚度薄,例如0.5mm以下的液晶单元的液晶显示装置产生面板(在液晶单元的两侧设置有偏振片的方式)的翘曲、或伴随翘曲的显示不均匀(亮度分布不均匀、亮度不均匀)的问题。

[0013] 本发明所要解决的课题在于提供一种液晶显示装置,其能够抑制在构成液晶单元的玻璃基板的厚度薄(例如玻璃基板的厚度薄,例如0.5mm以下的大型(例如32英寸以上))的液晶显示装置中明显化的如下的问题,即,在高温高湿环境下保存后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 液晶显示装置的面板具有液晶单元与设置于液晶单元的两面的2片偏振片。若将

液晶显示装置放置于高湿环境下（例如，在 50℃、相对湿度 80% 下 10 日），则前侧及后侧的任一侧的偏振片均含水并溶胀。其后，若放置液晶显示装置并进行干燥，则所述含水并溶胀的偏振片干燥并收缩。在此，因将后侧的偏振片放置于气密性高于前侧的偏振片的环境中，等理由，前侧的偏振片更快地干燥，因此产生更大的收缩力，相对于此，后侧的偏振片的干燥慢，收缩力的产生小。本发明人等发现因该前侧的偏振片的收缩力与后侧的偏振片的收缩力的差而产生所述面板的翘曲，其结果，面板的四角与边框（bezel）接触等而产生面板四角的亮度不均匀（面板四角的漏光）。

[0016] 因此，本发明人等对减小前侧的偏振片的收缩力与后侧的偏振片的收缩力的差，而抑制面板四角的亮度不均匀的产生进行了努力研究，结果发现通过将液晶单元侧的偏振片保护膜收缩力比设为规定的值，而朝消除前侧的偏振片的收缩力的方向减小该收缩力，可减小前侧的偏振片的收缩力与后侧的偏振片的收缩力的差，从而可抑制面板的翘曲，并可抑制放置于湿热环境下后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀的产生。

[0017] 本发明是基于上述见解而完成的发明。

[0018] 即，上述课题通过以下结构的本发明来解决。

[0019] [1] 一种液晶显示装置，其包括：

[0020] 液晶单元，在 2 片玻璃基板之间设置有液晶层；

[0021] 前侧偏振片，设置在液晶单元的前侧；

[0022] 后侧偏振片，设置在液晶单元的后侧；以及

[0023] 背光，设置在后侧偏振片的后侧；

[0024] 前侧偏振片从与所述液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜，

[0025] 前侧偏振片的第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜，

[0026] 前侧偏振片的第一保护膜的面内方向的延迟 R_e 为 3000nm 以上，

[0027] 前侧偏振片的第二保护膜在 25℃、相对湿度 60% 下的平衡含水率为 1 ~ 3%，

[0028] 前侧偏振片的第二保护膜的与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.3 倍以上。

[0029] [2] 根据 [1] 所述的液晶显示装置，其中，优选与偏振器的吸收轴正交的方向的弹性模量为与偏振器的吸收轴平行的方向的弹性模量的 1.5 倍以上 4 倍以下。

[0030] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的液晶显示装置，其中，优选前侧偏振片的第二保护膜为含有（甲基）丙烯酸系树脂或纤维素酰化物树脂的膜。

[0031] [4] 根据 [1] ~ [3] 中任一项所述的液晶显示装置，其中，优选与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.4 倍以上。

[0032] [5] 根据 [1] ~ [4] 中任一项所述的液晶显示装置，其中，优选后侧偏振片的液晶单元侧的保护膜的光弹性系数为 $11 \times 10^{12}/\text{Pa}$ 以下。

[0033] [6] 根据 [1] ~ [5] 中任一项所述的液晶显示装置，其中，优选后侧偏振片从与所述液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜，

[0034] 后侧偏振片的第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜，

[0035] 后侧偏振片的第一保护膜的面内方向的延迟 R_e 为 3000nm 以上，

[0036] 后侧偏振片的第二保护膜为含有（甲基）丙烯酸系树脂或纤维素酰化物树脂的

膜,

[0037] 后侧偏振片的第二保护膜的与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与偏振器的吸收轴方向平行的方向的收缩力的 1.3 倍以上。

[0038] [7] 根据 [1] ~ [6] 中任一项所述的液晶显示装置,其中,优选形成液晶单元的 2 片玻璃基板的厚度分别为 0.5mm 以下。

[0039] 发明效果

[0040] 本发明的液晶显示装置能够抑制在高温高湿环境下保存后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀。

附图说明

[0041] 图 1 是表示本发明的液晶显示装置的一例的截面的概要图。

具体实施方式

[0042] 以下,对本发明的液晶显示装置进行详细说明。

[0043] 以下所记载的构成要件的说明有时是基于本发明的具有代表性的实施方式来进行,但本发明并不限定于这种实施方式。另外,在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围表示包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0044] [液晶显示装置]

[0045] 本发明的液晶显示装置中,包括:液晶单元,在 2 片玻璃基板之间设置有液晶层;前侧偏振片,设置在液晶单元的前侧;后侧偏振片,设置在液晶单元的后侧;以及背光,设置在后侧偏振片的后侧,前侧偏振片从与液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜,第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜,第一保护膜的 Re 为 3000nm 以上,第二保护膜在 25℃、相对湿度 60% 下的平衡含水率为 1~3%,第二保护膜的与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为相对于与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的收缩力的 1.3 倍以上。

[0046] 通过这种结构,本发明的液晶显示装置能够抑制在高温高湿环境下保存后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀。

[0047] 通常,因含有水分的偏振片在高湿环境下干燥的过程中收缩的力,而产生面板的翘曲,并产生亮度不均匀。在液晶显示装置的结构中,背光侧的密封度高,因此辨识侧的前偏振片比背光侧的后偏振片更强烈地收缩。偏振片的收缩力通过第一保护膜与偏振器及第二保护膜的收缩力的累计来决定。并且,面板的长度方向比宽度方向承受更大的力。其结果,面板以在面板的长度方向上弯曲成凹状的方式翘曲。

[0048] 为了减少该凹状的弯曲,必须抑制前偏振片的面板长度方向(通常,相当于保护膜 MD 方向、PVA 吸收轴方向)的收缩力、或增强后偏振片的面板长度方向(通常,相当于保护膜 TD 方向、PVA 透射轴方向)的收缩力。因此,作为保护膜,可通过减弱 MD 方向的收缩力,并增强 TD 方向的收缩力来减少面板翘曲。

[0049] 在本发明中,通过减弱第二保护膜的 MD 方向的收缩力,而获得本发明的效果。

[0050] 在此,前侧偏振片中,作为配置于液晶单元侧的第二保护膜,使用与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为相对于与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的收缩力的 1.3

倍以上的膜,由此能够抑制在高温高湿环境下保存后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀。本发明是利用:当使用平衡含水率为特定的范围的亲水性的膜时,若使其在某一方向(例如偏振器的吸收轴方向,即 MD 方向)上进行拉伸,则与不在拉伸方向(MD 方向)上进行拉伸的情况相比,放置于高湿环境下时的朝拉伸方向(MD 方向)的收缩力变小,使液晶面板在拉伸方向(MD 方向)上弯曲的力变小。一般认为收缩力与保护膜膜的膜厚 \times 弹性模量 \times 尺寸变化成比例。若使膜在某一方向(MD 方向)上进行拉伸,则在拉伸方向(MD 方向)的弹性模量变大而增大面板翘曲的方向上受到影响,但更进一步影响到拉伸方向(MD 方向)的湿度尺寸变化变小而减小面板翘曲的方向。在含水率高的亲水性膜的情况下,湿度尺寸变化变小的效果对于收缩力整体的贡献大于拉伸方向(MD 方向)的弹性模量变大的效果,因此可消除面向前侧偏振片的第一保护膜方向的拉伸方向(MD 方向)的翘曲。

[0051] 另一方面,前侧偏振片中,用作配置在与液晶单元侧相反侧的表面侧的第一保护膜的含有聚酯树脂的膜等疏水性膜为面内方向的延迟 Re 高、且具有各向异性的膜。通过使前侧偏振片的第一保护膜进行单轴拉伸,从而可容易地制成这种面内方向的延迟 Re 高、且具有各向异性的膜。作为使前侧偏振片的第一保护膜进行单轴拉伸的方向,并无特别限制,但若在与偏振器的吸收轴正交的方向(TD 方向)上进行拉伸,则与不在 TD 方向上进行拉伸的情况相比,放置于高湿环境下时的 TD 方向的收缩力变大,使液晶面板在 TD 方向上弯曲的力变大,而优选。即,就可减小使液晶面板在 MD 方向上弯曲的力、进一步抑制朝 MD 方向的面板翘曲而能够抑制在高温高湿环境下保存后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀的观点而言,优选使前侧偏振片的第一保护膜在与偏振器的吸收轴正交的方向(TD 方向)上进行拉伸。

[0052] < 构成 >

[0053] 将本发明的液晶显示装置的优选的一例的示意图示于图 1。

[0054] 图 1 所示的液晶显示装置 50 包括:液晶单元 22,在 2 片玻璃基板的厚度薄,例如厚度为 0.5mm 以下的玻璃基板(未图示)之间设置有液晶层;

[0055] 前侧偏振片 21,设置在液晶单元 22 的前侧;

[0056] 后侧偏振片 41,设置在液晶单元 22 的后侧;以及

[0057] 背光 26,设置在后侧偏振片 41 的后侧,

[0058] 前侧偏振片 21 从与所述液晶单元 22 相反侧的表面侧依次具有第一保护膜 1、偏振器 3、及第二保护膜 2。

[0059] 前侧(辨识侧)偏振片 21 优选包括:具有偏振性能的偏振器(图中的符号 3)、经由粘接层 1(图中的符号 11)而贴合于所述偏振器的一面的第一保护膜(图中的符号 1)、及经由粘接层 2(图中的符号 12)而贴合于所述偏振器的另一面的第二保护膜(图中的符号 2)。

[0060] 前侧偏振片优选以使第一保护膜的弹性模量高的方向,优选 TD 方向相对于与偏振器的吸收轴方向正交的方向一致的方式配置。并且,前侧偏振片优选以使第二保护膜的弹性模量高的方向,优选 MD 方向相对于偏振器的吸收轴方向一致的方式配置。

[0061] 作为后侧偏振片 41,并无特别限定,可为与前侧偏振片 21 相同的偏振片,也可为公知的偏振片。

[0062] 当将本发明的偏振片用于前侧偏振片与后侧偏振片两者时,因所述理由,前侧偏

振片的吸收轴方向 (MD 方向) 的收缩力减少, 经正交尼科耳配置的后侧偏振片的透射轴方向 (TD 方向) 的收缩力不减少或增加, 因此前侧偏振片与后侧偏振片的收缩力的差量变小, 即能够消除相对于液晶单元为相反方向上所产生的翘曲, 因此优选。

[0063] 即便在使用公知的偏振片的情况下, 也优选选择前侧偏振片与后侧偏振片的收缩力的差量变小的偏振片, 即能够消除相对于液晶单元为相反方向的翘曲的偏振片。

[0064] 液晶单元 22 的所述玻璃基板 (未图示) 的厚度优选 0.5mm 以下, 更优选 0.4mm 以下, 尤其优选 0.3mm 以下。

[0065] 液晶显示装置的形成可根据现有方式来进行。即, 液晶显示装置通常通过将液晶单元与偏振片或所述保护膜、及根据需要的照明系统等构成组件适宜组装后装入驱动电路等来形成, 但在本发明中, 除使用所述偏振片或所述保护膜这一点以外, 并无特别限定, 可根据现有方式。关于液晶单元, 例如也可使用 TN 型或 STN 型、 π 型、VA 型、IPS 型等任意类型的液晶单元。

[0066] 可形成将偏振片或所述保护膜配置于液晶单元的一侧或两侧的液晶显示装置、或将背光用于照明系统的液晶显示装置等适宜的液晶显示装置。在此情况下, 可将所述或所述保护膜设置在液晶单元的一侧或两侧。当将偏振片或所述保护膜设置在两侧时, 它们可以是相同的, 也可以是不同的。

[0067] 另外, 在形成液晶显示装置时, 例如可在适宜的位置上配置 1 层或 2 层以上的扩散板、防眩层、防反射膜、保护板、棱镜阵列、透镜阵列片、光扩散板、背光等适宜的组件。

[0068] 液晶显示装置优选具备后述的偏振片与液晶显示元件的液晶显示装置。在此, 液晶显示元件具有代表性的是具备将液晶封入至上下基板间的液晶单元, 通过施加电压来使液晶的取向状态变化而进行图像的显示的液晶面板, 此外, 也可对等离子显示面板、CRT 显示器、EL 显示器等公知的各种显示器应用本发明的偏振片。如此, 当将具有延迟高的第一保护膜的偏振片应用于液晶显示元件时, 可防止液晶显示元件的翘曲。

[0069] 在此, 彩虹状的色斑是因延迟高的第一保护膜的延迟与背光光源的发光光谱而产生的。以往, 作为液晶显示装置的背光光源, 使用冷阴极管或热阴极管等萤光管。冷阴极管或热阴极管等萤光灯的分光分布显示出具有多个峰值的发光光谱, 这些不连续的发光光谱合在一起而获得白色的光源。当光透射延迟高的膜时, 根据波长而显示出不同的透射光强度。因此, 若背光光源为不连续的发光光谱, 则仅特定的波长强烈地透射而产生彩虹状的色斑。

[0070] 本发明的液晶显示装置包含背光光源、及配置在 2 个偏振片之间的液晶单元作为构成部件。并且, 也可适宜具有这些以外的其他结构, 例如彩色滤光片、透镜膜、扩散片、防反射膜等。

[0071] 作为背光的结构, 可为将导光板或反射板等作为构成部件的边缘光 (edge light) 方式, 也可为直下型方式, 但在本发明中, 就改善彩虹色不均匀的观点而言, 优选使用白色发光二极管 (白色 LED) 作为液晶显示装置的背光光源。在本发明中, 所谓白色 LED 是指通过萤光体方式, 即将使用化合物半导体的发出蓝色光或紫外光的发光二极管与萤光体加以组合来发出白色的元件。作为萤光体, 有铋 - 铝 - 石榴石系的黄色萤光体或铯 - 铝 - 石榴石系的黄色萤光体等。其中, 由将使用化合物半导体的蓝色发光二极管与铋 - 铝 - 石榴石系黄色萤光体组合而成的发光元件构成的白色发光二极管具有连续且广泛的发光光谱, 并

且发光效率也优异,因此适合作为本发明的液晶显示装置的背光光源。另外,在此所谓发光光谱连续是指至少在可见光的区域中不存在光的强度变成零的波长。并且,通过本发明可广泛地利用消耗电力小的白色 LED,因此也能够实现节能化的效果。

[0072] 作为通过上述方式来抑制彩虹状的色斑的产生的机构,在国际公开 W02011/162198 号中有记载,该公报的内容可被编入至本发明中。

[0073] 配置有配置于入射光侧(光源侧)的偏振片、液晶单元、及配置于出射光侧(辨识侧)的偏振片的液晶显示装置优选配置于出射光侧的偏振片的射出光侧的偏振器保护膜为面内方向的延迟高的第一保护膜,而且配置于入射光侧的偏振片的入射光侧的偏振器保护膜也为面内方向的延迟高的第一保护膜。当在上述以外的位置上配置面内方向的延迟高的第一保护膜时,存在使液晶单元的偏振特性变化的情况。在无需偏振特性的部位,优选使用面内方向的延迟高的第一保护膜,因此优选用作这种特定的位置的偏振片的保护膜。

[0074] < 偏振片的朝液晶显示装置上的贴合方法 >

[0075] 作为将后述的偏振片朝液晶显示装置上贴合的方法,可使用公知的方法。也可使用卷对面板的制法,在提升生产率、成品率的方面优选。卷对面板制法记载于日本专利公开 2011-48381 号公报、日本专利公开 2009-175653 号公报、日本专利 4628488 号公报、日本专利 4729647 号公报、W02012/014602 号、W02012/014571 号等中,但并不限于这些。

[0076] { 前侧偏振片 }

[0077] 本发明的液晶显示装置中所使用的所述前侧偏振片从与所述液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜,前侧偏振片的第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜,前侧偏振片的第一保护膜的面内方向的延迟 R_e 为 3000nm 以上,前侧偏振片的第二保护膜在 25℃、相对湿度 60% 下的平衡含水率为 1 ~ 3%,前侧偏振片的第二保护膜的与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为相对于与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.3 倍以上。

[0078] < 结构 >

[0079] 前侧偏振片依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜。

[0080] 偏振片的形状不仅包括切断成可直接组装到液晶显示装置的大小的膜片形态的偏振片,也包括通过连续生产而制作成长条状,并卷绕成卷状的形态(例如,卷长为 2500m 以上或 3900m 以上的形态)的偏振片。为了用作大画面液晶显示装置,偏振片的宽度优选设为 1470mm 以上。

[0081] (其他层)

[0082] 前侧偏振片也可具有第一保护膜、偏振器、第二保护膜以外的其他层。作为所述其他层,可列举易粘接层、硬涂层或其他公知的功能层。偏振片优选以防止反光或抑制眩光、抑制刮痕等为目的,在第一保护膜上配置有易粘接层与硬涂层。

[0083] 图 1 表示用作前侧偏振片(图中的符号 21)的本发明的液晶显示装置(图中的符号 50)的一例。图 1 所示的前侧偏振片 21 为在第一保护膜(图中的符号 1)上配置有易粘接层(图中的符号 14)与硬涂层(图中的符号 15)的形态。

[0084] 作为其他公知的功能层,可列举防反射层、亮度强化层或前方散射层、防眩(antiglare)层等。关于防反射层、亮度强化层、前方散射层、防眩层、其他功能层,记载于日本专利公开 2007-86748 号公报的 [0257] ~ [0276] 中,能够制作以这些记载为基础功能化

的偏振片。并且,也可形成光学各向异性层作为其他功能层。

[0085] 以下,针对构成本发明的液晶显示装置中所使用的所述偏振片的偏振器、以及保护膜及这些的制造方法,说明优选的方式。

[0086] 作为所述偏振器,可使用通过现有公知的方法所制造的偏振器,优选聚乙烯醇系偏振器。例如使用:利用如碘的二色性染料对如下的膜进行处理后进行拉伸而成的偏振器;或对如氯乙烯的塑胶膜进行处理后使其进行取向而成的偏振器,所述膜由如聚乙烯醇或乙烯单元的含量为1~4摩尔%、聚合度为2000~4000、皂化度为99.0~99.99摩尔%的乙烯改性聚乙烯醇的亲水性聚合物构成。

[0087] 并且,作为通过以在基材上形成有聚乙烯醇层的层叠膜的状态实施拉伸及染色而获得10 μ m以下的偏振器膜的方法,可列举日本专利第5048120号公报、日本专利第5143918号公报、日本专利第5048120号公报、日本专利第4691205号公报、日本专利第4751481号公报、日本专利第4751486号公报,这些关于偏振器的公知的技术也可优选用于本发明的偏振片。

[0088] (偏振器的膜厚)

[0089] 偏振器的膜厚并无特别限定,但就偏振度与翘曲的观点而言,优选5 μ m以上30 μ m以下,更优选10 μ m以上20 μ m以下。若偏振器的膜厚为30 μ m以下,则偏振器的收缩力不会增加,贴合有该偏振器的液晶面板的翘曲不会变大,因此优选。另一方面,若偏振器的膜厚为5 μ m以上,则可充分地吸收透射偏振器的一侧的偏振的光,偏振度不会下降,因此优选。

[0090] <第一保护膜>

[0091] 前侧偏振片的第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜,面内方向的延迟 R_e 为3000nm以上。

[0092] (树脂)

[0093] 作为构成所述第一保护膜的材料,例如可使用透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、各向同性等优异的聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分。

[0094] 在第一保护膜中,除所述材料以外,也可含有1种以上任意的适当的添加剂。作为添加剂,例如可列举:紫外线吸收剂、粒子、滑剂、抗粘连剂、热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、耐光剂、耐冲击性改良剂、润滑剂、染料、颜料等。

[0095] 所述第一保护膜中的上述热塑性树脂的含量优选为50~100质量%,更优选为50~99质量%,进一步优选为60~98质量%,尤其优选为70~97质量%。当所述第一保护膜中的上述热塑性树脂的含量为50质量%以下时,存在热塑性树脂原本所具有的高透明性等无法充分地显现的问题。

[0096] 所述第一保护膜可为单层膜,也可为多层膜。并且,也可为对这些单层膜或多层膜的两面或一面实施表面处理而成的膜,该表面处理可为电晕处理,皂化处理,热处理,利用紫外线照射、电子束照射等进行的表面改性,也可为利用高分子或金属等的涂布或蒸镀等进行的薄膜形成。

[0097] 并且,为了提升与亲水性高分子层的密合性,也可形成主层(primary layer)(底涂层)等薄层。

[0098] - 聚酯膜 -

[0099] 所述第一保护膜优选含有聚酯树脂作为主成分。

[0100] 作为聚酯,例如可列举聚对苯二甲酸乙二酯、聚间苯二甲酸乙二酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、1,4-对苯二甲酸环己烷二甲酯,根据需要可使用这些的 2 种以上。其中,可优选使用聚对苯二甲酸乙二酯。

[0101] 聚对苯二甲酸乙二酯为具有源自作为二羧酸成分的对苯二甲酸的构成单元、及源自作为二醇成分的乙二醇的构成单元的聚酯,所有重复单元的 80 摩尔%以上可为对苯二甲酸乙二酯,也可以含有源自其他共聚成分的构成单元。作为其他共聚成分,可列举:间苯二甲酸、对 β -氧基乙氧基苯甲酸、4,4'-二羧基二苯基、4,4'-二羧基二苯甲酮、双(4-羧基苯基)乙烷、己二酸、癸二酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、1,4-二羧基环己烷等二羧酸成分,或丙二醇、丁二醇、新戊二醇、二甘醇、环己二醇、双酚 A 的环氧乙烷加成物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等二醇成分。这些二羧酸成分或二醇成分根据需要可将 2 种以上组合使用。并且,也可同时使用上述羧酸成分或二醇成分与对羟基苯甲酸等羟基羧酸。作为其他共聚成分,也可使用含有少量的酰胺键、氨基甲酸酯键、醚键、碳酸酯键等的二羧酸成分及/或二醇成分。作为聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法,可应用使对苯二甲酸与乙二醇、以及根据需要的其他二羧酸及/或其他二醇直接进行反应的所谓的直接聚合法,或使对苯二甲酸的二甲酯与乙二醇、以及根据需要的其他二羧酸的二甲酯及/或其他二醇进行酯交换反应的所谓的酯交换反应法等任意的制造方法。

[0102] 聚碳酸酯树脂

[0103] 所述第一保护膜也优选含有聚碳酸酯树脂作为主成分。

[0104] 可使用公知的树脂。例如可列举具有双酚 A 骨架的聚碳酸酯树脂,可优选使用通过界面聚合法或熔融聚合法来使二羟基成分与碳酸酯前驱体进行反应而获得的树脂,例如日本专利公开 2006-277914 号公报、日本专利公开 2006-106386 号公报、日本专利公开 2006-284703 号公报中所记载的树脂。作为市售品,可使用“Tarflon MD1500”(Idemitsu Kosan Co., Ltd. 制造)等。

[0105] 根据需要也可使用这些中的 2 种以上。

[0106] - 紫外线吸收剂 -

[0107] 在第一保护膜中,为了防止液晶显示器的液晶等因紫外线而劣化,也可含有紫外线吸收剂。紫外线吸收剂为具有紫外线吸收能力的化合物,只要能够承受第一保护膜的制造工序中所附加的热,则并无特别限定。

[0108] 作为紫外线吸收剂,具有有机系紫外线吸收剂与无机系紫外线吸收剂,但就透明性的观点而言,优选有机系紫外线吸收剂。作为有机系紫外线吸收剂,并无特别限定,例如可列举:苯并三唑系、环状亚胺酯系、二苯甲酮系等。就耐久性的观点而言,更优选苯并三唑系、环状亚胺酯系。另外,也可同时使用 2 种以上的紫外线吸收剂来使用。

[0109] 作为苯并三唑系的紫外线吸收剂,并不限于下述紫外线吸收剂,例如可列举:2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基甲基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基丙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基己基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-叔丁基-3'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲

基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-甲氧基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-氰基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-叔丁基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-硝基-2H-苯并三唑等。

[0110] 另外,作为市售品,例如可列举所述苯并三唑系紫外线吸收剂,根据需要可使用乳化剂、或直接分散于水中来使用。此外,作为水系的苯并三唑系紫外线吸收剂,可列举:New Coat UVA-204W(商品名,Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、SE-2538E(商品名,Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制)等。

[0111] 作为环状亚胺酯系的紫外线吸收剂,并不限定于下述紫外线吸收剂,例如可列举:2-甲基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-丁基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-苯基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-(1-或2-萘基)-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-(4-联苯)-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-对硝基苯基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-间硝基苯基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-对苯甲酰基苯基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-对甲氧基苯基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-邻甲氧基苯基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-环己基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2-对(或间)邻苯二甲酰亚胺苯基-3,1-苯并恶嗪-4-酮、N-苯基-4-(3,1-苯并恶嗪-4-酮-2-基)邻苯二甲酰亚胺、N-苯甲酰基-4-(3,1-苯并恶嗪-4-酮-2-基)苯胺、N-苯甲酰基-N-甲基-4-(3,1-苯并恶嗪-4-酮-2-基)苯胺、2-(对(N-甲基羰基)苯基)-3,1-苯并恶嗪-4-酮、2,2'-双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-乙烯基双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-四亚甲基双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-癸亚甲基(decamethylene)双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-(1,4-亚苯基)双[4H-3,1-苯并恶嗪-4-酮][另外,也称为2,2'-对亚苯基双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)]、2,2'-间亚苯基双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-(4,4'-二亚苯基)双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-(2,6-或1,5-伸萘基)双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'1-(2-甲基-对亚苯基)双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-(2-硝基-对亚苯基)双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-(2-氯-对亚苯基)双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、2,2'-(1,4-亚环己基)双(3,1-苯并恶嗪-4-酮)、1,3,5-三(3,1-苯并恶嗪-4-酮-2-基)苯、1,3,5-三(3,1-苯并恶嗪-4-酮-2-基)萘、2,4,6-三(3,1-苯并恶嗪-4-酮-2-基)萘、2,8-二甲基-4H,6H-苯并(1,2-d;5,4-d')双(1,3)-恶嗪-4,6-二酮、2,7-二甲基-4H,9H-苯并(1,2-d;4,5-d')双(1,3)-恶嗪-4,9-二酮、2,8-二苯基-4H,8H-苯并(1,2-d;5,4-d')双(1,3)-恶嗪-4,6-二酮、2,7-二苯基-4H,9H-苯并(1,2-d;4,5-d')双(1,3)-恶嗪-4,6-二酮、6,6'-双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-双(2-乙基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-亚甲基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-亚甲基双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-乙烯基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-乙烯基双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-丁烯基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-丁烯基双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-氧基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-氧基双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-磺酰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-磺酰基双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-羰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,6'-羰基双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、7,7'-亚甲基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、7,7'-亚甲基双

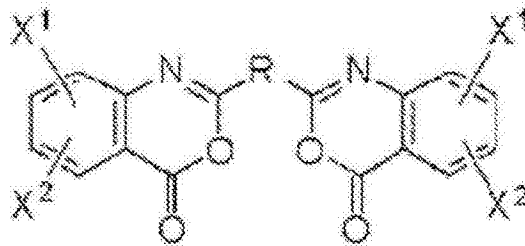
(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、7,7'-双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、7,7'-乙炔基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、7,7'-氧基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、7,7'-磺酰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、7,7'-羰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,7'-双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,7'-双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,7'-亚甲基双(2-甲基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)、6,7'-亚甲基双(2-苯基-4H,3,1-苯并恶嗪-4-酮)等。

[0112] 上述化合物之中,当考虑色调时,可优选使用难以带有黄色的苯并恶嗪酮系的化合物,作为其例,可更优选使用由下述通式(1)所表示的化合物。

[0113] [化1]

[0114] 通式(1)

[0115]



[0116] 上述通式(1)中,R表示2价的芳香族烃基,X¹及X²分别独立地为氢或选自以下的官能团群,但未必限定于这些。

[0117] 官能团群:烷基、芳基、杂芳基、卤素、烷氧基、芳氧基、羟基、羧基、酯基、硝基。

[0118] 在本发明中,由上述通式(1)所表示的化合物之中,尤其优选2,2'-(1,4-亚苯基)双[4H-3,1-苯并恶嗪-4-酮]。

[0119] 第一保护膜中所含有的紫外线吸收剂的量通常为10.0质量%以下,优选0.3~3.0质量%的范围内含有的量。当含有超过10.0质量%的量的紫外线吸收剂时,存在紫外线吸收剂渗出至表面,导致粘接性下降等表面功能性的恶化的问题。

[0120] 并且,在多层结构的第一保护膜的情况下,优选至少3层结构的第一保护膜,紫外线吸收剂优选调配至其中间层。通过将紫外线吸收剂调配至中间层,而可防止该化合物朝膜表面渗出,其结果,可维持膜的粘接性等特性。

[0121] (第一保护膜的特性)

[0122] - 相位差 -

[0123] 第一保护膜的面内方向的延迟Re(相位差值)优选3000nm以上,更优选3000~30000nm以上,尤其优选4000~20000nm,进一步优选6000nm以上15000nm以下。通过将面内相位差值设为3000nm以上,而存在将本发明的偏振片组装到液晶显示装置时难以辨识到彩虹状的不均匀的倾向。通过将面内相位差值设为30000nm以下,可进行薄膜化,从而可制成脆性及操作性优异的膜。

[0124] 彩虹状不均匀在从辨识侧观察自背光光源朝倾斜方向射入至如下的偏振片的光时显现,所述偏振片具有双折射大,具体而言Re为500nm以上且小于3000nm的聚合物膜作为保护膜,在将包含亮线光谱的例如冷阴极管般的光源作为背光的液晶显示装置中尤为明显。

[0125] 在此,当将具有连续的发光光谱的白色光源用作背光光源时,因难以辨识彩虹状

不均匀,因此优选第一保护膜的重光率 Re 在上述范围。

[0126] 彩虹状不均匀也可通过将表示 Re 、 R_{th} 的关系的 N_z 值设为适当的值而减少,根据彩虹状不均匀的减少效果及制造适应性, N_z 值的绝对值优选 2.0 以下,更优选 0.5 ~ 2.0,进一步优选 0.5 ~ 1.5。

[0127] 由于彩虹状不均匀因入射光而产生,因此通常在白色显示时被观察到。

[0128] 另外,第一保护膜的面内相位差值 Re 由下述式 (4) 表示。

$$[0129] \quad Re = (n_x - n_y) \times y_1 \cdots \cdots (4)$$

[0130] 其中, n_x 为第一保护膜的面内慢轴方向的折射率, n_y 为第一保护膜的面内快轴方向(与面内慢轴方向正交的方向)的折射率, y_1 为第一保护膜的厚度。

[0131] 所述第一保护膜的厚度方向的延迟 R_{th} 由下述式 (5) 表示。

$$[0132] \quad R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times y_1 \cdots \cdots (5)$$

[0133] 其中, n_z 为第一保护膜的厚度方向的折射率。

[0134] 并且,第一保护膜的 N_z 值优选 2.0 以下。另外,第一保护膜的 N_z 值由下述式 (6) 表示。

$$[0135] \quad N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \cdots \cdots (6)$$

[0136] 在本说明书中,波长 λ nm 下的 Re 、 R_{th} 及 N_z 能够以如下方式测定。

[0137] 使用两片偏振片,求出第一保护膜的取向轴方向,并以取向轴方向正交的方式切出 $4\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的长方形,而制成测定用样品。针对该样品,通过阿贝折射仪 (Atago Co., Ltd. 制, NAR-4T, 测定波长为 589nm) 来求出正交的双轴的折射率 (N_x, N_y)、及厚度方向的折射率 (N_z),并将所述双轴的折射率差的绝对值 ($|N_x - N_y|$) 设为折射率的各向异性 (ΔN_{xy})。第一保护膜的厚度 y_1 (nm) 是利用电测微计 (Feinpruf GmbH 制, Millitron1245D) 来进行测定,将单位换算成 nm。根据所测定的 N_x, N_y, N_z, y_1 的值来分别算出 Re, R_{th}, N_z 。

[0138] 上述 Re, R_{th} 可通过膜中所使用的所述热塑性树脂的种类、所述热塑性树脂与添加剂的量、延迟显现剂的添加、膜的膜厚、膜的拉伸方向与拉伸率等来调整。

[0139] - 透湿度 -

[0140] 膜的透湿度是根据 JISZ-0208,在 40°C 、相对湿度 90% 的条件下进行测定。

[0141] 若膜的膜厚厚,则透湿度变小,若膜厚薄,则透湿度变大。因此,在膜厚不同的样品中,必须将基准设为 $40 \mu\text{m}$ 来进行换算。膜厚的换算可根据下述数式来进行。

[0142] 数式: $40 \mu\text{m}$ 换算的透湿度 = 实际测定的透湿度 \times 实际测定的膜厚 (μm) / $40 (\mu\text{m})$ 。

[0143] 透湿度的测定方法可应用“高分子的物性 II”(高分子实验讲座 4 共立出版)的 285 页 ~ 294 页“蒸气透过量的测定(质量法、温度计法、蒸气压法、吸附量法)”中所记载的方法。

[0144] 就使膜疏水化的观点而言,第一保护膜的透湿度优选 $0 \sim 100\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$,更优选 $0 \sim 50\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$,进一步优选 $10 \sim 30\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 。

[0145] - 平衡含水率 -

[0146] 第一保护膜的含水率(平衡含水率)与膜厚无任何关系,在 25°C 、相对湿度 60% 下的含水率更优选小于 1 质量%,进一步优选小于 0.5 质量%。若为平衡含水率为 1 质量% 以上的高含水率的树脂,则在 MD 拉伸时可减少偏振器的吸收轴方向(MD 方向)的收缩力,

而优选。

[0147] 含水率的测定方法是利用水分测定器、试样干燥装置“CA-03”及“VA-05”{均为 Mitsubishi Chemical Co., Ltd. 制},并通过卡尔费休法(Karl-Fischer method)来对 7mm×35mm 的膜试样进行测定。可使水分量(g)除以试样质量(g)来算出。

[0148] - 弹性模量 -

[0149] 第一保护膜在偏振器的吸收轴方向(优选第一保护膜的搬送方向,即 MD 弹性模量方向)上的 25℃、相对湿度 60% 下的弹性模量并无特别限定,但优选 1.0GPa 以上且小于 4.0GPa,更优选 1.1GPa ~ 3.5GPa,进一步优选 1.2GPa ~ 3.0GPa。

[0150] 在此,所谓膜的搬送方向(MD 方向,长度方向),是指制作膜时的搬送方向(MD 方向);所谓宽度方向,是指相对于制作膜时的搬送方向正交的方向(垂直的方向,TD 方向)。在本发明的偏振片中,第一保护膜的搬送方向(MD 方向,长度方向)优选与所述偏振器的吸收轴平行。另外,本说明书中的平行不仅包括完全平行的形态,也包括从完全平行的形态偏离光学上可容许的程度的角度的形态。

[0151] 相对于第一保护膜的搬送方向垂直的方向(TD 方向)优选第一保护膜的面内的弹性模量的最大方向。关于保护膜的面内的弹性模量的最大方向,可使用音速测定装置“SST-2501, NOMURA SHOJI CO., LTD.”,针对在 25℃、相对湿度 60% 的气氛中湿度调整 2 小时以上的膜,在 25℃、相对湿度 60% 的气氛中,将 360 度方向分割为 32 份来测定音速,并将最大速度方向决定为面内的弹性模量的最大方向。

[0152] 膜的弹性模量可通过所述第一保护膜材料的热塑性树脂的种类或添加量、添加剂的选择(尤其是消光剂粒子的粒径、折射率、添加量)进行调整、或者还可通过膜制造条件(拉伸倍率等)进行调整。

[0153] 准备测定方向的长度为 200mm,宽度为 10mm 的试样,放置在 25℃、相对湿度 60% 的环境中 48 小时之后,即刻使用 TOYO SEIKI CO., LTD. 制的 Strogaph V10-C,将样品形状设为宽度 10mm、夹盘间长度 100mm 来测定弹性模量。

[0154] 另外,即便在贴附有偏振器、及第一保护膜与第二保护膜中的任一个或两个的情况下,也可取出膜单体来进行测定。作为膜单体的取出方法,例如可浸渍于热水等中使作为偏振器的聚乙烯醇软化后去除、或可机械式地剥离等后测定膜单体中的弹性模量。

[0155] 前侧偏振片的第一保护膜的与偏振器的吸收轴正交的方向的弹性模量相对于偏振器的吸收轴方向的弹性模量的弹性模量比优选 0.1 倍以上 4 倍以下,更优选 1 ~ 4 倍,尤其优选 2 ~ 3 倍。

[0156] - 湿度尺寸变化率比 -

[0157] 第一保护膜在 25℃、相对湿度 80% 的条件下静置 24 小时后,在 25℃、相对湿度 10% 的条件下静置 24 小时时的湿度尺寸变化优选与偏振器的吸收轴正交的方向的湿度尺寸变化相对于偏振器的吸收轴方向的湿度尺寸变化的湿度尺寸变化率比为 2.5 倍以下,更优选为 2 倍以下,尤其优选为 1 倍以下。

[0158] - 膜厚 -

[0159] 第一保护膜的厚度优选设为 10 ~ 200 μm,更优选设为 15 ~ 100 μm,尤其优选为 20 ~ 80 μm。若第一保护膜的厚度为 20 μm 以上,则存在容易操作的倾向,若厚度为 100 μm 以下,则存在可获得由薄壁化所引起的制造成本减少的优点的倾向。

[0160] (第一保护膜的制作方法)

[0161] 就将弹性模量控制在所述范围的观点而言,优选使所述第一保护膜在宽度方向上进行拉伸。作为第一保护膜的制作方法,并无特别限制。为了对所述第一保护膜赋予上述特性,优选通过以下的方法进行制造。

[0162] 首先,优选将第一保护膜中所使用的树脂(例如聚酯树脂)熔融挤出成膜状,利用铸造滚筒进行冷却固化而制成未拉伸膜后,若有必要,则涂布用于形成易粘接层的涂液,然后在聚酯膜的 $T_g \sim (T_g+60)^\circ\text{C}$ 的温度下,使该未拉伸膜在宽度方向上以变成 3 ~ 10 倍,优选为变成 3 倍 ~ 7 倍的方式进行拉伸。就使面内方向的延迟 R_e 显现得较大的观点而言,优选使所述第一保护膜在宽度方向上进行单轴拉伸。

[0163] 接着,优选在 140°C 以上 220°C 以下进行 1 ~ 60 秒钟的热处理(在此称为热固定)。所述热固定的温度更优选为 150°C 以上 220°C 以下,尤其优选为 150°C 以上且小于 220°C 。

[0164] 而且,优选在比热固定温度低 10 ~ 20°C 的温度下,在长度方向或 / 及宽度方向上收缩 0 ~ 20% 并且进行再热处理(称为弛缓处理)。在该方法中,因膜与辊接触的情况减少,因此与前述方法相比,难以在膜表面形成微小的损伤等,有利于应用在光学用途上。另外,将膜的玻璃转移温度标记为 T_g 。若热固定温度为 150°C 以上且小于 220°C ,则聚酯的取向方向的偏差变小,热尺寸变化也变小,因此难以产生硬涂层的剥离或破裂等。

[0165] <第二保护膜>

[0166] 前侧偏振片的第二保护膜在 25°C 、相对湿度 60% 下的平衡含水率为 1 ~ 3%,与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为相对于与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.3 倍以上。

[0167] 作为构成所述第二保护膜的材料,优选使用例如透明性、机械强度、热稳定性、水分阻断性、各向同性、拉伸性等优异的热塑性树脂。作为这种热塑性树脂的具体例,有后述的三乙酰纤维素等纤维素酰化物树脂、(甲基)丙烯酸系树脂。并且,为了提升与亲水性高分子层的密合性,也可形成主层(底涂层)等薄层。

[0168] (树脂)

[0169] 构成所述第二保护膜的材料并无特别限定。

[0170] 所述第二保护膜优选含有树脂,作为所述树脂,可使用公知的树脂,只要不违反本发明的主旨,则并无特别限制,可列举纤维素酰化物树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、环烯烃系树脂、聚酯系树脂,优选(甲基)丙烯酸系树脂或纤维素酰化物树脂,更优选纤维素酰化物树脂。

[0171] (1) 纤维素酰化物树脂

[0172] 以下,对可用于第二保护膜的纤维素酰化物树脂进行详细说明。

[0173] 纤维素酰化物的取代度是指存在于纤维素的构成单元(键结有 $(\beta)1,4$ -糖苷的葡萄糖)中的 3 个羟基经酰化的比例。可测定纤维素的构成单元的单位质量的键结脂肪酸量来算出取代度(酰化度)。在本发明中,纤维素体的取代度可通过如下方式而算出:使纤维素体溶解于经氘取代的二甲基亚砜等溶剂中后测定 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱,并根据酰基中的羰基碳的峰值强度比来求出。可将纤维素酰化物的残留羟基取代成与纤维素酰化物本身所具有的酰基不同的其他酰基后,通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 测定来求出。关于测定方法的详细情况,在手冢等(Carbohydrate. Res., 273(1995)83-91)中有记载。

[0174] 纤维素酰化物的总酰基取代度优选为 2.0 ~ 2.97, 更优选为 2.2 ~ 2.95, 尤其优选为 2.3 ~ 2.95。

[0175] 作为纤维素酰化物的酰基, 尤其优选为乙酰基、丙酰基、丁酰基, 更尤其优选乙酰基。

[0176] 在本发明中, 由 2 种以上的酰基构成的混合脂肪酸酯也可优选用作纤维素酰化物。在此情况下, 也优选乙酰基与碳数为 3 ~ 4 的酰基作为酰基。并且, 当使用混合脂肪酸酯时, 乙酰基的取代度优选小于 2.5, 更优选小于 1.9。另一方面, 碳数为 3 ~ 4 的酰基的取代度优选为 0.1 ~ 1.5, 更优选为 0.2 ~ 1.2, 尤其优选为 0.5 ~ 1.1。

[0177] 在本发明中, 可同时使用取代基及 / 或取代度不同的 2 种纤维素酰化物来混合使用, 也可通过后述的共流延法等来形成包含由不同的纤维素酰化物构成的多层的膜。

[0178] 而且, 日本专利公开 2008-20896 号公报的 [0023] ~ [0038] 中所记载的具有脂肪酸酰基与经取代或未经取代的芳香族酰基的混合酸酯也可优选用于本发明。

[0179] 纤维素酰化物优选具有 250 ~ 800 的质量平均聚合度, 进一步优选具有 300 ~ 600 的质量平均聚合度。

[0180] 并且, 纤维素酰化物优选具有 70000 ~ 230000 的数均分子量, 进一步优选具有 75000 ~ 230000 的数均分子量, 最优选具有 78000 ~ 120000 的数均分子量。

[0181] 纤维素酰化物可使用酸酐或酰氯化合物作为酰化剂来合成。当所述酰化剂为酸酐时, 使用有机酸 (例如乙酸) 或二氯甲烷作为反应溶剂。并且, 可使用如硫酸般的质子性催化剂作为催化剂。当酰化剂为酰氯化合物时, 可使用碱性化合物作为催化剂。在工业上最一般的合成方法中, 利用含有对应于乙酰基及其他酰基的有机酸 (乙酸、丙酸、丁酸) 或这些的酸酐 (乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐) 的混合有机酸成分对纤维素进行酯化来合成纤维素酯。

[0182] 在所述方法中, 利用如乙酸般的有机酸对如棉绒或木浆般的纤维素进行活化处理后, 在硫酸催化剂的存在下, 使用如上所述的有机酸成分的混合液进行酯化的情况多。通常相对于纤维素中所存在的羟基的量, 过量地使用有机酸酐成分。在该酯化处理中, 除酯化反应以外, 进行纤维素主链 (β)1,4-糖苷键) 的水解反应 (解聚反应)。若进行主链的水解反应, 则纤维素酯的聚合度下降, 所制造的纤维素酯膜的物性下降。因此, 如反应温度的反应条件优选考虑所获得的纤维素酯的聚合度或分子量后决定。

[0183] (2) (甲基) 丙烯酸系树脂

[0184] (甲基) 丙烯酸系树脂是包含甲基丙烯酸系树脂与丙烯酸系树脂两者的概念, 也包含丙烯酸酯 (acrylate) / 甲基丙烯酸酯 (methacrylate) 的衍生物、尤其是丙烯酸酯 (acrylate ester) / 甲基丙烯酸酯 (methacrylate ester) 的 (共) 聚合物。

[0185] 而且, 所述 (甲基) 丙烯酸系树脂除甲基丙烯酸系树脂、丙烯酸系树脂以外, 也包含主链上具有环结构的 (甲基) 丙烯酸系聚合物, 且包含具有内酯环的聚合物、具有琥珀酸酐环的马来酸酐系聚合物、具有戊二酸酐环的聚合物、含有戊二酰亚胺环的聚合物。

[0186] -(甲基) 丙烯酸系聚合物)-

[0187] 所述 (甲基) 丙烯酸系聚合物的重复结构单元并无特别限定。所述 (甲基) 丙烯酸系聚合物优选具有源自 (甲基) 丙烯酸酯单体的重复结构单元作为重复结构单元。

[0188] 作为所述 (甲基) 丙烯酸酯, 并无特别限定, 例如可列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯等丙烯酸酯, 甲基

丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸酯等,这些可仅使用 1 种,也可同时使用 2 种以上。这些之中,尤其就耐热性、透明性优异的观点而言,优选甲基丙烯酸甲酯。

[0189] 当将所述(甲基)丙烯酸酯用作主成分时,在充分地发挥本发明的效果方面,提供于聚合工序的单体成分中所述(甲基)丙烯酸酯的含有比例优选为 50 ~ 100 质量%,更优选为 70 ~ 100 质量%,进一步优选为 80 ~ 100 质量%,尤其优选为 90 ~ 100 质量%。

[0190] 将所述(甲基)丙烯酸酯作为主成分的树脂的玻璃转移温度 T_g 优选处于 80 ~ 120°C 的范围内。

[0191] 并且,将所述(甲基)丙烯酸酯作为主成分的树脂的重均分子量优选 50,000 ~ 500,000 的范围。

[0192] 为了提升柔软性来提高操作性,优选在(甲基)丙烯酸系树脂中调配橡胶弹性体粒子。橡胶弹性体粒子为含有橡胶弹性体的粒子,可为仅包含橡胶弹性体的粒子,也可为具有橡胶弹性体的层的多层结构的粒子,就膜的表面硬度或耐光性、透明性的观点而言,可优选地使用丙烯酸系弹性聚合物。

[0193] 含有丙烯酸系弹性聚合物的橡胶弹性体粒子可参考日本专利公开 2012-180422 号公报、日本专利公开 2012-032773 号公报、日本专利公开 2012-180423 号公报而获得。

[0194] 所述橡胶弹性体粒子的数均粒径优选 10 ~ 300nm 的范围,更优选 50 ~ 250nm 的范围。

[0195] 形成(甲基)丙烯酸系树脂膜的(甲基)丙烯酸系树脂组成物优选在透明的丙烯酸系树脂中调配 25 ~ 45 质量%的数均粒径为 10 ~ 300nm 的橡胶弹性体粒子。

[0196] - 在主链中具有环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物 -

[0197] (甲基)丙烯酸系聚合物之中,优选在主链中具有环结构的聚合物。通过将环结构导入至主链,而可提高主链的刚直性,并提升耐热性。

[0198] 本发明中,在主链中具有环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物之中,优选在主链中含有内酯环结构的聚合物、在主链中具有琥珀酸酐环的马来酸酐系聚合物、在主链中具有戊二酸酐环结构的聚合物、在主链中具有戊二酰亚胺环结构的聚合物的任一种。其中,更优选在主链中含有内酯环结构的聚合物、及在主链中具有戊二酰亚胺环结构的聚合物。

[0199] 依次对以下的这些主链中具有环结构的聚合物进行说明。

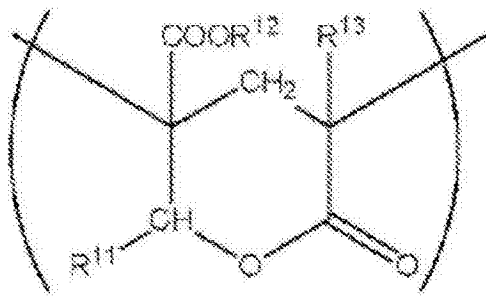
[0200] (2-1) 在主链中具有内酯环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物

[0201] 在主链中具有内酯环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物(以后也称为含有内酯环的聚合物)只要是在主链中具有内酯环的(甲基)丙烯酸系聚合物,则并无特别限定,但优选具有由下述通式(100)所表示的内酯环结构。

[0202] 通式(100):

[0203] [化 2]

[0204]



[0205] 通式 (100) 中, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分别独立地表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 20 的有机残基, 有机残基也可含有氧原子。

[0206] 在此, 作为碳原子数为 1 ~ 20 的有机残基, 优选甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基等。

[0207] 含有内酯环的聚合物的结构中的由上述通式 (100) 所表示的内酯环结构的含有比例优选为 5 ~ 90 质量%, 更优选为 10 ~ 70 质量%, 进一步优选为 10 ~ 60 质量%, 尤其优选为 10 ~ 50 质量%。通过将内酯环结构的含有比例设为 5 质量% 以上, 而存在所获得的聚合物的耐热性、及表面硬度提升的倾向, 通过将内酯环结构的含有比例设为 90 质量% 以下, 而存在所获得的聚合物的成型加工性提升的倾向。

[0208] 另外, 内酯环结构的含有比例可根据下述式来算出。

[0209] 内酯环的含有比例 (质量%) = $B \times A \times M_r / M_m$

[0210] (式中, B 为具有参与内酯环化的结构 (羟基) 的原料单体在用于该共聚的单体组成中的质量含有比例, M_r 为所生成的内酯环结构单元的式量, M_m 为具有参与内酯环化的结构 (羟基) 的原料单体的分子量, A 为内酯环化率)

[0211] 并且, 例如当环化反应伴随脱醇反应时, 内酯环化率可根据理论重量减少量、及由自重量减少开始前的 150°C 至聚合物的分解开始前的 300°C 为止之间的脱醇反应所产生的重量减少加热重量减少率来算出。

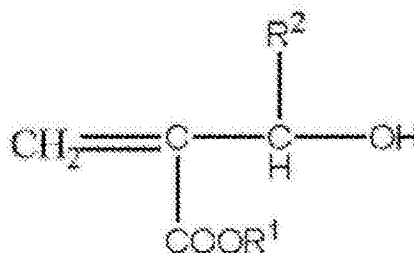
[0212] 具有内酯环结构的 (甲基) 丙烯酸系树脂的制造方法并无特别限定。具有内酯环结构的 (甲基) 丙烯酸系树脂优选通过如下方式而获得: 通过使下述的规定的单体进行聚合而获得在分子链中具有羟基与酯基的聚合物 (p) 后, 在 75°C ~ 120°C 的温度范围内对所获得的聚合物 (p) 进行加热处理, 由此进行将内酯环结构导入至聚合物中的内酯环化缩合。

[0213] 在聚合工序中, 通过进行含有由下述通式 (101) 所表示的单体成分的聚合反应, 而获得在分子链中具有羟基与酯基的聚合物。

[0214] 通式 (101) :

[0215] [化 3]

[0216]



[0217] (式中, R^1 及 R^2 分别独立地表示氢原子或碳数为 1 ~ 20 的有机残基)

[0218] 作为由通式 (101) 所表示的单体, 例如可列举: 2-(羟甲基) 丙烯酸甲酯、2-(羟甲基) 丙烯酸乙酯、2-(羟甲基) 丙烯酸异丙酯、2-(羟甲基) 丙烯酸正丁酯、2-(羟甲基) 丙烯酸叔丁酯等。这些之中, 优选 2-(羟甲基) 丙烯酸甲酯、2-(羟甲基) 丙烯酸乙酯, 就耐热性提升效果高的观点而言, 尤其优选 2-(羟甲基) 丙烯酸甲酯。由通式 (101) 所表示的单体可仅使用 1 种, 也可同时使用 2 种以上。

[0219] 提供于聚合工序中的单体成分中由通式 (101) 所表示的单体的含有比例具有就耐热性、耐溶剂性、表面硬度的观点而言优选的范围的下限值, 且具有就所获得的聚合物的成型加工性的观点而言优选的范围的上限值, 基于这些观点, 所述含有比例优选为 5 ~ 90 质量%, 更优选为 10 ~ 70 质量%, 进一步优选为 10 ~ 60 质量%, 尤其优选为 10 ~ 50 质量%。

[0220] 在提供于聚合工序中的单体成分中, 也可含有由通式 (101) 所表示的单体以外的单体。作为这种单体, 并无特别限定, 例如可优选列举: (甲基) 丙烯酸酯、含有羟基的单体、不饱和羧酸、由下述通式 (102) 所表示的单体。由通式 (101) 所表示的单体以外的单体可仅使用 1 种, 也可同时使用 2 种以上。

[0221] 含有内酯环的聚合物的重均分子量优选为 10,000 ~ 2,000,000, 更优选为 20,000 ~ 1,000,000, 尤其优选为 50,000 ~ 500,000。

[0222] 含有内酯环的聚合物在动态 TG 测定中的 150 ~ 300°C 的范围内的质量减少率优选 1% 以下, 更优选 0.5% 以下, 进一步优选 0.3% 以下。关于动态 TG 的测定方法, 可使用日本专利公开 2002-138106 号公报中所记载的方法。

[0223] 含有内酯环的聚合物因环化缩合反应率高, 因此在成型品的制造过程中脱醇反应少, 可避免因该醇而导致气泡或银纹 (silver streak) 进入至成型后的成型品中这一缺点。而且, 通过高环化缩合反应率, 而将内酯环结构充分地导入至聚合物中, 因此所获得的含有内酯环的聚合物具有高耐热性。

[0224] 当将含有内酯环的聚合物制成浓度为 15 质量% 的氯仿溶液时, 其着色度 (YI) 优选 6 为以下, 更优选为 3 以下, 进一步优选为 2 以下, 尤其优选 1 以下。若着色度 (YI) 为 6 以下, 则难以产生透明性因着色而受损等不良情况, 因此可优选在本发明中。

[0225] 含有内酯环的聚合物在热质量分析 (TG) 中的 5% 质量减少温度优选 330°C 以上, 更优选 350°C 以上, 进一步优选 360°C 以上。热质量分析 (TG) 中的 5% 质量减少温度为热稳定性的指标, 通过将其设为 330°C 以上, 而存在容易发挥充分的热稳定性的倾向。热质量分析可使用上述动态 TG 测定的装置。

[0226] 含有内酯环的聚合物的玻璃转移温度 (T_g) 优选为 115°C ~ 180°C, 更优选为 120°C ~ 170°C, 进一步优选为 125°C ~ 160°C。

[0227] (2-2) 在主链中具有琥珀酸酐环的马来酸酐系聚合物

[0228] 在主链中使琥珀酸酐结构形成于聚合物的分子链中 (聚合物的主骨架中), 由此对作为共聚物的 (甲基) 丙烯酸系树脂赋予高耐热性, 且玻璃转移温度 (T_g) 也变高, 因此优选。

[0229] 在主链中具有琥珀酸酐环的马来酸酐系聚合物的玻璃转移温度 (T_g) 优选 110°C ~ 160°C, 更优选 115°C ~ 160°C, 进一步优选 120°C ~ 160°C。

[0230] 并且,在主链中具有琥珀酸酐环的马来酸酐系聚合物的重均分子量优选 50,000 ~ 500,000 的范围。

[0231] 作为与所述(甲基)丙烯酸系树脂的共聚中所使用的所述马来酸酐单元,并无特别限制,可列举:日本专利公开 2008-216586 号、日本专利公开 2009-052021 号、日本专利公开 2009-196151 号、日本专利特表 2012-504783 号的各公报中所记载的马来酸改性树脂。

[0232] 另外,这些并不限定本发明。

[0233] 作为马来酸改性树脂的市售品,可优选使用作为马来酸改性 MAS 树脂(甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯共聚物)的 Asahi Kasei Chemicals Corporation 制 DELPET980N。

[0234] 并且,制造含有马来酸酐单元的(甲基)丙烯酸系树脂的方法并无特别限制,可使用公知的方法。

[0235] (2-3) 在主链中具有戊二酸酐环结构的聚合物

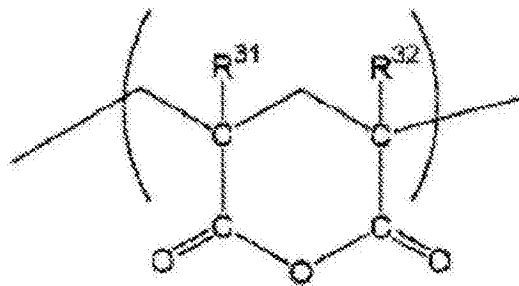
[0236] 所谓在主链中具有戊二酸酐环结构的聚合物,是指具有戊二酸酐单元的聚合物。

[0237] 具有戊二酸酐单元的聚合物优选具有由下述通式(300)所表示的戊二酸酐单元(以下,称为戊二酸酐单元)。

[0238] 通式(300):

[0239] [化 4]

[0240]



[0241] 通式(300)中, R^{31} 、 R^{32} 分别独立地表示氢原子或碳数为 1 ~ 20 的有机残基。另外,有机残基也可含有氧原子。 R^{31} 、 R^{32} 尤其优选相同或互不相同,且表示氢原子或碳数为 1 ~ 5 的烷基。

[0242] 具有戊二酸酐单元的聚合物优选含有戊二酸酐单元的(甲基)丙烯酸系聚合物。作为(甲基)丙烯酸系聚合物,就耐热性的观点而言,优选具有 120°C 以上的玻璃转移温度(T_g)。

[0243] 在主链中具有戊二酸酐环结构的聚合物的玻璃转移温度(T_g)优选为 110°C ~ 160°C,更优选为 115°C ~ 160°C,进一步优选为 120°C ~ 160°C。

[0244] 并且,在主链中具有戊二酸酐环结构的聚合物的重均分子量优选 50,000 ~ 500,000 的范围。

[0245] 作为相对于(甲基)丙烯酸系聚合物的戊二酸酐单元的含量,优选 5 ~ 50 质量%,更优选 10 ~ 45 质量%。通过设为 5 质量%以上,更优选设为 10 质量%以上,从而可获得耐热性提升的效果,而且还可获得耐候性提升的效果。

[0246] (2-4) 在主链中具有戊二酰亚胺环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物

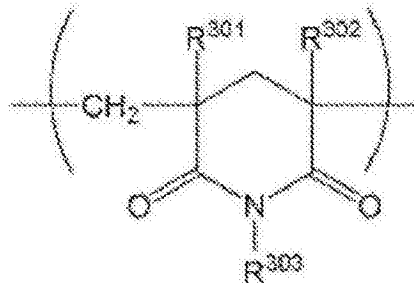
[0247] 在主链中具有戊二酰亚胺环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物(以后也称为戊二酰亚胺系树脂)通过在主链中具有戊二酰亚胺环结构,从而可显现出就光学特性或耐热性等

的观点而言优选的特性平衡。所述在主链中具有戊二酰亚胺环结构的(甲基)丙烯酸系聚合物优选含有戊二酰亚胺树脂,该戊二酰亚胺树脂至少具有 20 质量%以上的由下述通式(400)所表示的戊二酰亚胺单元。

[0248] 通式(400):

[0249] [化 5]

[0250]



[0251] (其中,式中, R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 独立地为氢或碳数为 1~12 个的未经取代或经取代的烷基、环烷基、芳基。)

[0252] 作为构成本发明中所使用的戊二酰亚胺系树脂的优选的戊二酰亚胺单元, R^{301} 、 R^{302} 为氢或甲基, R^{303} 为甲基或环己基。该戊二酰亚胺单元可为单一的种类,也可含有 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 不同的多个种类。

[0253] - 将(甲基)丙烯酸系聚合物作为主成分的偏振片保护膜的制作方法 -

[0254] 以下,详细说明对将(甲基)丙烯酸系聚合物作为主成分的热塑性树脂进行制膜的制造方法。

[0255] 将(甲基)丙烯酸系聚合物用作主成分来对偏振片保护膜进行制膜时,例如利用万能混合机(Omni Mixer)等现有公知的混合机对膜原料进行预掺合后,对所获得的混合物进行挤出混炼。在此情况下,用于挤出混炼的混合机并无特别限定,例如可使用单轴挤出机、双轴挤出机等挤出机或加压捏合机等现有公知的混合机。

[0256] 作为膜成型的方法,例如可列举:溶液浇铸法(溶液流延法)、熔融挤出法、压延法、压缩成型法等现有公知的膜成型法。这些膜成型法之中,尤其优选熔融挤出法。

[0257] 作为熔融挤出法,例如可列举 T 字模法、充气(inflation)法等,此时的成型温度只要对应于膜原料的玻璃转移温度而适宜调节即可,并无特别限定,例如优选为 150°C~350°C,更优选为 200°C~300°C。

[0258] 当利用 T 字模法进行膜成型时,可在公知的单轴挤出机或双轴挤出机的前端部安装 T 字模,卷取被挤出成膜状的膜,而获得卷状的膜。此时,适宜调整卷取辊的温度,在挤出方向上加以拉伸,由此也可进行单轴拉伸。并且,也可以通过使膜在与挤出方向垂直的方向上进行拉伸,而进行同时双轴拉伸、逐次双轴拉伸等。

[0259] 就 TD/MD 收缩力比的观点而言,将(甲基)丙烯酸系聚合物作为主成分的偏振片保护膜优选拉伸膜。在为拉伸膜的情况下,可为单轴拉伸膜或双轴拉伸膜的任一种。在为双轴拉伸膜的情况下,可为同时双轴拉伸膜或逐次双轴拉伸膜的任一种。当进行双轴拉伸时,机械强度提升,且膜性能提升。当(甲基)丙烯酸系聚合物为所述在主链中具有环状结构的(甲基)丙烯酸系聚合物时,通过混合其他热塑性树脂,即便进行拉伸,也可抑制相位差的增大,从而可获得保持光学各向同性的膜。

[0260] 将(甲基)丙烯酸系聚合物作为主成分而获得的偏振片保护膜的厚度优选为 $5\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。若厚度小于 $5\mu\text{m}$,则不仅膜的强度下降,而且若贴附于其他组件来进行耐久性试验,则有时卷缩变大。相反,若厚度超过 $80\mu\text{m}$,则不仅膜的透明性下降,而且透湿性变小,在贴附于其他组件时使用水系粘接剂的情况下,有时作为其溶剂的水的干燥速度变慢。

[0261] 也优选纤维素酰化物系树脂与上述(甲基)丙烯酸系树脂的混合树脂。纤维素酰化物系树脂与(甲基)丙烯酸系树脂的质量比优选为 $70 : 30 \sim 15 : 85$,更优选为 $70 : 30 \sim 30 : 70$,进一步优选为 $49 : 51 \sim 30 : 70$ 。

[0262] 与纤维素系树脂同时使用的(甲基)丙烯酸系树脂可为1种(甲基)丙烯酸的衍生物的均聚物,也可为2种以上的(甲基)丙烯酸的衍生物的共聚物,也可为与可与这些进行共聚的其他单体的共聚物。

[0263] 作为可与(甲基)丙烯酸的衍生物进行共聚的共聚成分,可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸等 α, β -不饱和酸类及马来酸、富马酸、衣康酸等含有不饱和基的二价羧酸类等不饱和酸类,苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基-对甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物类,丙烯腈、甲基丙烯腈等 α, β -不饱和腈类,内酯环单元,戊二酸酐单元,戊二酰亚胺单元,马来酸酐等不饱和羧酸酐类,马来酰亚胺、N-取代马来酰亚胺等马来酰亚胺类。

[0264] 作为与纤维素系树脂同时使用的(甲基)丙烯酸系树脂及(甲基)丙烯酸的衍生物、其他可进行共聚的单体,也可使用日本专利公开2009-122664号、日本专利公开2009-139661号、日本专利公开2009-139754号、日本专利公开2009-294262号、国际公开2009/054376号等各公报中所记载者。另外,这些并不限定本发明,这些可单独使用、或将2种以上组合使用。

[0265] 与纤维素系树脂同时使用的(甲基)丙烯酸系树脂的重均分子量 M_w 优选80000以上。若(甲基)丙烯酸系树脂的重均分子量 M_w 为80000以上,则机械强度高、制造膜时的操作适应性优异。就该观点而言,丙烯酸树脂的重均分子量 M_w 优选100000以上。并且,就提升与纤维素酯的相容性的观点而言,(甲基)丙烯酸系树脂的重均分子量 M_w 优选3000000以下,更优选2000000以下。

[0266] 作为与纤维素系树脂同时使用的(甲基)丙烯酸系树脂,也可使用市售的树脂。例如可列举Delpetd60N、80N(Asahi Kasei Chemicals Corporation制),DianalBR80、BR85、BR88、BR102(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.制),KT75(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA制)等,也可同时使用2种以上。

[0267] (添加剂)

[0268] 只要不违反本发明的主旨,则第二保护膜也可包含有机酸或其他用于偏振片保护膜的公知的添加剂。由此,可有助于湿度尺寸变化率的控制。添加剂的分子量并无特别限制,可优选地使用后述的添加剂。

[0269] 通过加入添加剂,除湿度尺寸变化率的控制以外,就膜的热性质、光学性质、机械性质的改善,赋予柔软性、赋予耐吸水性、降低水分透过率等膜改性的观点而言,也显示出有用的效果。

[0270] 例如作为机械性质的控制,可列举向膜中添加塑化剂,作为成为参考的塑化剂的

例子,可参考磷酸酯、柠檬酸酯、偏苯三甲酸酯、糖酯等已知的各种酯系塑化剂或国际公开第 2011/102492 手册的段落号 0042 至 0068 的聚酯系聚合物的记载。

[0271] 并且,作为光学性质的控制,紫外线或红外线的吸收能力的赋予可参考国际公开第 2011/102492 号的段落号 0069 至 0072 的记载,为了调整膜的相位差或控制显现性,可使用已知的延迟调整剂。由此,可有助于湿度尺寸变化率的控制。添加剂的分子量并无特别限制,可优选使用后述的添加剂。

[0272] 在第二保护膜中,除所述材料以外,也可含有 1 种以上任意的适当的添加剂。作为其他添加剂,例如可列举:紫外线吸收剂、抗氧化剂、滑剂、脱模剂、抗着色剂、阻燃剂、成核剂、抗静电剂、颜料、着色剂等。所述第二保护膜中的上述热塑性树脂的含量优选为 50 ~ 100 质量%,更优选为 50 ~ 99 质量%,进一步优选为 60 ~ 98 质量%,尤其优选为 70 ~ 97 质量%。当所述第二保护膜中的上述热塑性树脂的含量为 50 质量%以下时,存在热塑性树脂原本所具有的高透明性等无法充分地显现的问题。

[0273] (第二保护膜的 特性)

[0274] 平衡含水率

[0275] 第二保护膜的含水率(平衡含水率)与膜厚无任何关系,在 25℃、相对湿度 60% 下的含水率为 1 ~ 3 质量%。就使膜亲水化的观点而言,更优选为 1 ~ 2.5 质量%,进一步优选为 1.1 ~ 2.1 质量%。若为平衡含水率为 1 质量%以上的高含水率的树脂,则在 MD 拉伸时可减少偏振器的吸收轴方向(MD 方向)的收缩力,而优选。

[0276] - 弹性模量 -

[0277] 第二保护膜在偏振器的吸收轴方向(MD 方向)上的 25℃、相对湿度 60% 下的弹性模量优选为 2.0GPa 以上且小于 8.0GPa,更优选为 2.2GPa ~ 6.0GPa,进一步优选为 2.5GPa ~ 5.0GPa。

[0278] - 湿度尺寸变化率比 -

[0279] 第一保护膜在 25℃、相对湿度 80% 的条件下静置 24 小时后,在 25℃、相对湿度 10% 的条件下静置 24 小时时的湿度尺寸变化优选与偏振器的吸收轴正交的方向的湿度尺寸变化相对于与偏振器的吸收轴平行的方向的湿度尺寸变化的湿度尺寸变化率比为 3 倍以下,更优选为 1 ~ 3 倍,尤其优选为 1.1 ~ 2.7 倍。

[0280] - 收缩力比 -

[0281] 在所述前侧偏振片的第二保护膜中,与所述偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与所述偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力(TD/MD 的收缩力比)的 1.3 倍以上,更优选 1.4 倍以上,尤其优选 1.6 倍以上。若所述前侧偏振片的第二保护膜的与所述偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力小于与所述偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.3 倍,则存在产生面板翘曲、在高温高湿环境下保存后点亮背光时面板四角的亮度不均匀恶化、显示性能明显欠佳的情况。

[0282] 膜的收缩力与湿热处理后的弹性模量 × 膜厚 × 湿热处理后的湿度尺寸变化率成比例,可通过后述的实施例中所记载的方法来测定。

[0283] - 膜厚 -

[0284] 第二保护膜的厚度优选为 100 μm 以下,更优选为 10 ~ 80 μm,进一步优选为 10 ~ 60 μm,尤其优选为 10 ~ 40 μm。

[0285] < 易粘接层 >

[0286] 本发明的偏振片优选具有粘合剂层作为用于与其他部件粘接的易粘接层。例如，为了改良偏振器与第一保护膜粘接性，也可将偏振器侧易粘接层作为粘接层 1 的基底而用于第一保护膜的设置有偏振器的面。

[0287] (偏振器侧易粘接层)

[0288] 本发明中的偏振器侧易粘接层为用以提升与各种功能层的粘接性的层，例如可用于提升与各种粘接剂的粘接性，所述各种粘接剂用于将偏振器与聚酯膜贴合。

[0289] 为了提升聚酯膜与粘接剂层的粘接性，而对聚氨酯树脂或聚乙烯醇等化合物进行了研究。进一步持续研究的结果，判明在由聚氨酯树脂与聚乙烯醇的组合所形成的易粘接层中，粘接性较为提升。并且，另一方面，也对交联剂进行各种研究的结果，也判明通过将噁唑啉化合物与聚乙烯醇、或将噁唑啉化合物与聚氨酯树脂加以组合，并且对其组成比率进行设计，粘接性较为提升。综合这些结果，同时使用聚氨酯树脂、聚乙烯醇、噁唑啉化合物的结果，令人意外的是粘接性得到大幅度改善，且成功地形成可用作偏振器保护用的易粘接层。

[0290] 本发明中的偏振器侧易粘接层中所含有的聚氨酯树脂是指分子内具有聚氨酯树脂的高分子化合物。通常，聚氨酯树脂通过多元醇与异氰酸酯的反应来制作。作为多元醇，可列举聚碳酸酯多元醇类、聚酯多元醇类、聚醚多元醇类、聚烯烃多元醇类、丙烯酸多元醇类，这些化合物可单独使用，也可使用多种。

[0291] 聚碳酸酯多元醇类可通过脱醇反应而自多元醇类与碳酸酯化合物获得。作为多元醇类，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、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷等。作为碳酸酯化合物，可列举碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、碳酸乙烯酯等，作为由这些反应所获得的聚碳酸酯系多元醇类，例如可列举：聚(1,6-己烯基)碳酸酯、聚(3-甲基-1,5-亚戊基)碳酸酯等。

[0292] 作为聚酯多元醇类，可列举由多元羧酸(丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等)或这些的酸酐与多元醇(乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-己基-1,3-丙二醇、环己二醇、双羟基甲基环己烷、二甲醇苯、双羟基乙氧基苯、烷基二烷醇胺、内酯二醇等)的反应所获得的聚酯多元醇。

[0293] 作为聚醚多元醇类，可列举：聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚六亚甲基醚二醇等。

[0294] 为了提升与各种粘接剂层的粘接性，上述多元醇类之中，可更适宜地使用聚碳酸酯多元醇类。

[0295] 作为用于获得聚氨酯树脂的聚异氰酸酯化合物，可例示：甲苯二异氰酸酯、苯二甲

撑二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯， $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二甲撑二异氰酸酯等具有芳香环的脂肪族二异氰酸酯，亚甲基二异氰酸酯、丙烯基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯，环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、亚异丙基二环己基二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯等。这些可单独使用，也可同时使用多种。

[0296] 当合成聚氨酯树脂时可使用扩链剂，作为扩链剂，只要是具有 2 个以上与异氰酸酯基进行反应的活性基的扩链剂，则并无特别限制，通常可主要使用具有 2 个羟基或胺基的扩链剂。

[0297] 作为具有 2 个羟基的扩链剂，例如可列举：乙二醇、丙二醇、丁二醇等脂肪族二醇，苯二甲醇、双羟基乙氧基苯等芳香族二醇，新戊二醇羟基新戊酸酯等酯二醇之类的二醇类。并且，作为具有 2 个胺基的扩链剂，例如可列举：甲苯二胺、苯二甲胺、二苯基甲烷二胺等芳香族二胺，乙二胺、丙二胺、己二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、三甲基己二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺等脂肪族二胺，1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、二环己基甲烷二胺、亚异丙基环己基-4,4'-二胺、1,4-二胺基环己烷、1,3-双胺基甲基环己烷等脂环族二胺等。

[0298] 本发明中的聚氨酯树脂可为将溶剂作为介质的树脂，优选将水作为介质。当要使聚氨酯树脂分散或溶解于水时，有使用乳化剂的强制乳化型、将亲水性基导入至聚氨酯树脂中的自我乳化型或水溶型等。尤其，将离子基导入至聚氨酯树脂的骨架中来进行离聚物化的自我乳化型因液体的储存稳定性或所获得的易粘接层的耐水性、透明性、密合性优异而优选。并且，作为所导入的离子基，可列举羧基、磺酸、磷酸、麟酸、季铵盐等各种离子基，但优选羧基。作为将羧基导入至聚氨酯树脂中的方法，可在聚合反应的各阶段中采用各种方法。例如，在合成预聚物时，有将具有羧基的树脂用作共聚成分的方法，或将具有羧基的成分用作多元醇或聚异氰酸酯、扩链剂等的一成分的方法。尤其，优选使用含有羧基的二醇，根据该成分的添加量来导入所期望的量的羧基的方法。例如，可使二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、双-(2-羟基乙基)丙酸、双-(2-羟基乙基)丁酸等与用于聚氨酯树脂的聚合的二醇进行共聚。并且，该羧基优选利用氨、胺、碱金属类、无机碱类等进行中和而变成盐的形态。尤其优选氨、三甲胺、三乙胺。所述聚氨酯树脂可将在涂布后的干燥工序中失去了中和剂的羧基作用由其他交联剂所形成的交联反应点。由此，涂布前的液体状态下的稳定性优异，而且可进一步改善所获得的易粘接层的耐久性、耐溶剂性、耐水性、耐粘连性等。

[0299] 本发明中的偏振器侧易粘接层中所含有的聚乙烯醇是指具有聚乙烯醇部位的聚乙烯醇，例如也包括对聚乙烯醇部分地进行缩醛化或丁醛化等而成的改性化合物，可使用现有公知的聚乙烯醇。聚乙烯醇的聚合度并无特别限定，但使用通常为 100 以上，优选为 300 ~ 40000 的范围的聚合度。当聚合度小于 100 时，存在易粘接层的耐水性下降的情况。并且，聚乙烯醇的皂化度并无特别限定，但实用上使用 70 摩尔%以上，优选 70 ~ 99.9 摩尔%的范围的聚乙酸乙烯酯皂化物。

[0300] 本发明中的偏振器侧易粘接层中所含有的噁唑啉化合物是指分子内具有噁唑啉基的化合物。尤其优选含有噁唑啉基的聚合物，可单独为含有加成聚合性噁唑啉基的单体、或通过与其他单体的聚合来制作。含有加成聚合性噁唑啉基的单体可列举 2-乙烯基-2-噁

唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉等,可使用这些的1种或2种以上的混合物。这些之中,2-异丙烯基-2-噁唑啉在工业上也容易获得而优选。其他单体只要是可与含有加成聚合性噁唑啉基的单体进行共聚的单体,则并无限制,例如可列举(甲基)丙烯酸烷基酯(作为烷基,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基)等(甲基)丙烯酸酯类;丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、苯乙烯磺酸及其盐(钠盐、钾盐、铵盐、叔胺盐等)等不饱和羧酸类;丙烯腈、甲基丙烯腈等不饱和腈类;(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺(作为烷基,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基等)等不饱和酰胺类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等乙烯基醚类;乙烯、丙烯等 α -烯烃类;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯等含卤素 α 、 β -不饱和单体类;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等 α 、 β -不饱和芳香族单体等,可使用这些中的1种或2种以上的单体。

[0301] 另外,聚亚烷基二醇成分等的亲水性基少、噁唑啉基的量多时可期待涂膜强度的提升、耐湿热性的提升。

[0302] 源自聚氨酯树脂的化合物在偏振器侧易粘接层中所占的含量通常为10~80质量%,优选为15~75质量%,更优选为20~50质量%。当聚氨酯树脂的量脱离上述范围时,存在无法充分地获得聚酯膜与粘接剂层的粘接力的情况。

[0303] 源自聚乙烯醇的化合物在偏振器侧易粘接层中所占的含量通常为10~80质量%,优选为15~60质量%,更优选为20~50质量%。当小于10质量%时,因聚乙烯醇成分少而存在与粘接剂层的粘接性并不充分的情况,当超过80质量%时,因其他成分少而存在与聚酯膜的密合性并不充分的情况。

[0304] 源自噁唑啉化合物的化合物在偏振器侧易粘接层中所占的含量通常为10~80质量%,优选为15~60质量%,更优选为20~40质量%。当小于10质量%时,因交联成分少而存在易粘接层变脆弱、耐湿热性下降的情况,当超过80质量%时,因其他成分少而存在与聚酯膜的密合性、或与粘接剂层的粘接性并不充分的情况。

[0305] 在偏振器侧易粘接层中,为了提升涂布面状或透明性,也可同时使用聚酯树脂或聚乙烯醇以外的粘合剂聚合物。

[0306] 在本发明中,所谓“粘合剂聚合物”是指根据高分子化合物安全性评价流程图(1985年11月化学物质审议会主办),利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定所得的数均分子量(Mn)为1000以上的高分子化合物,且定义为具有造膜性。

[0307] 作为粘合剂聚合物的具体例,可列举:聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚乙烯(聚氯乙烯、氯乙烯乙酸乙烯酯共聚物等)、聚亚烷基二醇、聚亚烷基亚胺、甲基纤维素、羟甲基纤维素、淀粉类等。

[0308] 而且,在无损本发明的主旨的范围内,在偏振器侧易粘接层中也可同时使用噁唑啉化合物以外的交联剂。作为交联剂,可使用各种公知的树脂,例如可列举:三聚氰胺化合物、环氧化合物、异氰酸酯化合物、碳化二亚胺化合物等。

[0309] 所谓三聚氰胺化合物是指在化合物中具有三聚氰胺骨架的化合物。例如可使用:羟烷基化三聚氰胺衍生物、使羟烷基化三聚氰胺衍生物与醇进行反应来部分地或完全地醚

化而成的化合物及这些的混合物。作为用于醚化的醇,可适宜地使用甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等。并且,作为三聚氰胺化合物,可为单体或二聚体以上的多聚体的任一种,或者可使用这些的混合物。而且,可使用使三聚氰胺的一部分与脲等进行共缩合而成的化合物,为了提升三聚氰胺化合物的反应性,也可使用催化剂。

[0310] 作为环氧化合物,例如可列举:分子内含有环氧基的化合物、其预聚物及硬化物。例如可列举表氯醇与乙二醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、双酚 A 等的羟基或胺基的缩合物,有聚环氧化合物、二环氧化合物、单环氧化合物、缩水甘油胺化合物等。作为聚环氧化合物,例如可列举:山梨糖醇、聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、三缩水甘油基三(2-羟基乙基)异氰酸酯、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚,作为二环氧化合物,例如可列举:新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、聚丁二醇二缩水甘油醚,作为单环氧化合物,例如可列举:烯丙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚,作为缩水甘油胺化合物,可列举 N,N,N',N',-四缩水甘油基-间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基)环己烷等。

[0311] 作为异氰酸酯化合物,是指分子内具有异氰酸酯基的化合物,具体而言,可列举:六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、这些的嵌段体或衍生物等。

[0312] 这些交联剂之中,尤其通过同时使用环氧化合物,易粘接层变得牢固,可期待粘性或耐湿热性的提升。并且,当考虑应用于线上涂布等时,这些交联剂优选具有水溶性或水分散性。

[0313] 并且,为了改良易粘接层的粘连性、滑动性,在偏振器侧易粘接层中也可含有粒子,可列举二氧化硅、氧化铝、氧化金属等的无机粒子,或交联高分子粒子等有机粒子等。

[0314] 《易粘接层中所使用的其他添加剂》

[0315] 另外,在无损本发明的主旨的范围内,根据需要也可在偏振器侧易粘接层及硬涂层侧易粘接层中含有消泡剂、涂布性改良剂、增稠剂、有机系润滑剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、发泡剂、染料、颜料等。

[0316] 并且,根据需要也可在本发明中所使用的易粘接层用涂布组成物中含有界面活性剂、交联剂、分散剂、增稠剂、成膜助剂、抗粘连剂等。

[0317] 易粘接层中的各种成分的分析例如可通过 TOF-SIMS 等表面分析来进行。

[0318] 《易粘接层的制造方法》

[0319] 当通过线上涂布来设置易粘接层时,优选以将如下的涂布液涂布于聚酯膜上的要领来制造聚酯膜,上述涂布液是将所述一系列的化合物制成水溶液或水分散体,并以固体成分浓度为 0.1 ~ 50 质量%左右为基准进行调整而成。并且,在无损本发明的主旨的范围内,为了改良对于水的分散性、改良造膜性等而也可在涂布液中含有少量的有机溶剂。有机溶剂可仅为 1 种,也可适宜使用 2 种以上。

[0320] 本发明中的聚酯膜的偏振器侧易粘接层的膜厚通常为 0.002 ~ 1.0 μm ,更优选为 0.03 ~ 0.5 μm ,进一步优选为 0.04 ~ 0.2 μm 的范围。当膜厚小于 0.002 μm 时,有可能无法获得充分的粘接性,当膜厚超过 1.0 μm 时,存在外观或透明性、膜的粘连性恶化的可能

性。

[0321] 在本发明中,设置易粘接层的方法可使用反向凹版涂布、直接凹版涂布、辊涂、模涂、棒涂、帘涂等现有公知的涂覆方式。关于涂覆方式,在“涂布方式”(棋书店原崎勇次著1979年发行)中有记载例。

[0322] 在本发明中,在聚酯膜上形成易粘接层时的干燥及硬化条件并无特别限定,例如,当通过离线涂布来设置易粘接层时,通常宜以80~200℃、3~40秒钟,优选为100~180℃、3~40秒钟为目标进行热处理。

[0323] 另一方面,当通过线上涂布来设置易粘接层时,通常宜以70~280℃、3~200秒钟为目标进行热处理。

[0324] 并且,不论离线涂布或线上涂布,根据需要也可同时使用热处理与紫外线照射等活性能量线照射。也可事先对构成本发明中的层叠聚酯膜的聚酯膜实施电晕处理、等离子处理等表面处理。

[0325] 当将聚酯膜用作偏振片中的偏振器的保护膜时,通常经由用于使偏振器粘接于偏振器侧易粘接层侧的粘接剂来粘合偏振器。

[0326] 作为粘接剂,可使用现有公知的粘接剂,例如可列举:聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸丁酯等丙烯酸系化合物、具有缩水甘油基或环氧环己烷中所例示的脂环式环氧基的环氧系化合物等。

[0327] 优选将例如经单轴拉伸、且利用碘等进行了染色的聚乙烯醇作为偏振器而粘合于所制作的粘接剂层上。也可在偏振器的相反侧粘合保护膜或相位差膜等来制成偏振片。

[0328] 以下,对本发明的偏振片的制造方法进行说明。

[0329] <皂化处理>

[0330] 所述偏振片保护膜(第一保护膜、及第二保护膜)可通过进行碱皂化处理来赋予与如聚乙烯醇般的偏振器的材料的密合性,从而用作偏振片保护膜。

[0331] 关于皂化的方法,可使用日本专利公开2007-86748号公报的[0211]与[0212]中所记载的方法。

[0332] 例如对于所述偏振片保护膜的碱皂化处理优选通过如下的循环来进行:使膜表面浸渍于碱性溶液中后,利用酸性溶液进行中和,进行水洗后加以干燥。作为所述碱性溶液,可列举氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液,氢氧化离子的浓度优选处于0.1~5.0mol/L的范围内,更优选处于0.5~4.0mol/L的范围内。碱性溶液温度优选处于室温~90℃的范围内,更优选处于40~70℃的范围内。

[0333] 也可实施如日本专利公开平6-94915号公报、日本专利公开平6-118232号公报中所记载的易粘接加工来代替碱皂化处理。

[0334] <偏振器与保护膜的贴合工序>

[0335] 本发明的偏振片的制造方法包括:经由粘接层1而将第一保护膜贴合于具有偏振性能的偏振器的一面上的工序、及经由粘接层2而将第二保护膜贴合于偏振器的另一面上的工序。

[0336] 经由粘接层1而将第一保护膜贴合于偏振器的一面上的工序、及经由粘接层2而将第二保护膜贴合于偏振器的另一面上的工序可同时进行贴合,也可逐次进行贴合。其中,优选使经由粘接层1而将第一保护膜贴合于偏振器的一面上的工序、及经由粘接层2而将

第二保护膜贴合于偏振器的另一面上的工序同时进行,更优选利用卷对卷方式同时进行两个贴合工序。

[0337] 作为利用卷对卷方式同时进行两个贴合工序的方法,例如可使用日本专利公开 2012-203108 号公报中所记载的装置及方法,日本专利公开 2012-203108 号公报中所记载的内容可被编入至本发明中。

[0338] 日本专利公开 2012-203108 号公报中所记载的制造装置是以如下方式构成:一边连续地搬送偏振器,一边将第一保护膜贴合于偏振器的一面上,将第二保护膜贴合于偏振器的另一面上来制造偏振片,并卷取成卷取辊。典型而言,在偏振器的两面分别贴合保护膜。

[0339] 在偏振片的制造方法中,优选通过如下的方法来制作:对偏振片保护膜进行碱处理,并使用粘接剂来将其贴合于偏振器的两面。

[0340] 本发明的偏振片中,经由粘接层 1 来将所述偏振器与第一保护膜贴合,经由粘接层 2 来将所述偏振器与第二保护膜贴合。粘接层 1 及粘接层 2 优选含有硬化性的粘接剂。

[0341] 也可在第一保护膜偏振器侧设置偏振器侧易粘接层侧,并经由用于使偏振器粘接的粘接剂而将偏振器粘合于其上。

[0342] 作为用于将所述偏振片保护膜的处理面与偏振器贴合的粘接剂,可使用作为所述粘接层 1 及粘接层 2 的主成分所列举的粘接剂,例如可列举:聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛等的聚乙烯醇系粘接剂,或丙烯酸丁酯等的乙烯系乳胶等。

[0343] 作为粘接剂,可使用现有公知的粘接剂,例如可列举:聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸丁酯等丙烯酸系化合物、具有缩水甘油基或环氧环己烷中所例示的脂环式环氧基的环氧系化合物等。

[0344] (水系粘接剂)

[0345] 本发明的偏振片的粘接层 1 与粘接层 2 的主成分可为水系粘接剂(粘接层 1 与粘接层 2 为使水系粘接剂硬化而成的层),水系粘接剂更优选聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛,尤其优选聚乙烯醇。

[0346] (活性能量线硬化型粘接剂)

[0347] 粘接剂只要是硬化性,则可为从以往以来用于偏振片的制造的各种粘接剂,但就耐候性或聚合性等的观点而言,优选粘接层 1 及粘接层 2 含有通过活性能量线而硬化的粘接剂。另外,粘接剂通过硬化反应而变化成结构不同的粘接剂的硬化物的形态也包含在粘接层 1 及粘接层 2 含有粘接剂的形态中。例如,在粘接层 1 及粘接层 2 中,通过活性能量线而硬化的粘接剂完全地硬化,并变化成结构不同的粘接剂的硬化物的情况也包含在本发明中。

[0348] 通过活性能量线而硬化的粘接剂之中,优选含有阳离子聚合性的化合物,例如环氧化合物,更具体而言如日本专利公开 2004-245925 号公报中所记载的将分子内不具有芳香环的环氧化合物作为活性能量线硬化性成分的一种的活性能量线硬化型粘接剂。这种环氧化合物例如可为对以双酚 A 的二缩水甘油醚为代表例的芳香族环氧化合物的原料即芳香族聚羟基化合物进行核氢化,然后对其进行缩水甘油醚化而获得的氢化环氧化合物、分子内具有至少 1 个键结于脂环式环上的环氧基的脂环式环氧化合物、以脂肪族聚羟基化合物的缩水甘油醚为代表例的脂肪族环氧化合物等。并且,在活性能量线硬化型粘接剂中,除

了以环氧化合物为代表例的阳离子聚合性化合物以外,通常也调配聚合引发剂,尤其是通过活性能量线的照射而产生阳离子种或路易斯酸,并用于使阳离子聚合性化合物的聚合开始的光阳离子聚合引发剂。而且,也可调配通过加热来使聚合开始的热阳离子聚合引发剂,此外,也可调配光敏剂等各种添加剂。

[0349] 当在偏振器的两面贴合保护膜时,应用于各个保护膜的粘接剂的组成可相同,也可不同,但就生产性的观点而言,在可获得适度的粘接力这一前提下,优选两面均设为相同组成的粘接剂。即,本发明的偏振片优选粘接层 1 与粘接层 2 的组成相同。

[0350] 就在卷对卷中的制造适应性的观点而言,本发明的偏振片优选以偏振器的吸收轴与制造偏振片保护膜(第一保护膜、及第二保护膜)时与膜搬送方向正交的方向(TD 方向)实质上正交的方式层叠。在此,所谓实质上正交是指偏振器的吸收轴与偏振片保护膜的 TD 方向所形成的角为 $85^{\circ} \sim 95^{\circ}$, 优选 $89^{\circ} \sim 91^{\circ}$ 。若自正交的偏差为 5° 以内(优选 1° 以内),则偏振片正交尼科耳下的偏振度性能难以下降,且难以产生漏光,从而优选。

[0351] 在本发明中,设置粘接层 1 与粘接层 2 的方法可使用反向凹版涂布、直接凹版涂布、辊涂、模涂、棒涂、帘涂等现有公知的涂覆方式。关于涂覆方式,在“涂布方式”(棋书店原崎勇次著 1979 年发行)中有记载例。

[0352] 也可事先对第一保护膜及第二保护膜实施皂化处理、电晕处理、等离子处理等表面处理。

[0353] { 后侧偏振片 }

[0354] 作为后侧偏振片,并无特别限制。

[0355] 所述后侧偏振片中的液晶单元侧的保护膜存在双折射(R_e 、 R_{th}) 因由偏振器的收缩所产生的应力等而变化的情况。这种伴随应力的双折射的变化可作为光弹性系数来测定,本发明的液晶显示装置中,后侧偏振片优选液晶单元侧的保护膜的光弹性系数为 $11 \times 10^{12}/\text{Pa}$ 以下。光弹性系数的绝对值的范围优选为 $11 \times 10^{12}/\text{Pa}$ 以下,更优选为 $8 \times 10^{12}/\text{Pa}$ 以下,进一步优选为 $2 \times 10^{12}/\text{Pa}$ 以下。

[0356] 本发明的液晶显示装置中,后侧偏振片优选从与上述液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜。

[0357] 作为构成后侧偏振片的第一保护膜的材料,并无特别限制,可使用公知的材料。例如可列举:前侧偏振片的第一保护膜中所使用的聚酯树脂、或前侧偏振片的第二保护膜中所使用的树脂。

[0358] 后侧偏振片的第一保护膜优选含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜,更优选的形态与前侧偏振片的第一保护膜相同。

[0359] 后侧偏振片的第一保护膜的面内方向的延迟 R_e 优选为 3000nm 以上,更优选的形态与前侧偏振片的第一保护膜相同。

[0360] 后侧偏振片的第二保护膜优选含有(甲基)丙烯酸系树脂或纤维素酰化物树脂的膜,优选的形态与前侧偏振片的第二保护膜相同。

[0361] 后侧偏振片的第二保护膜优选与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为相对于与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的 1.3 倍以上,更优选的形态与前侧偏振片的第二保护膜相同。

[0362] 后侧偏振片的其他结构、或其他层、或其他特性、或制造方法的优选的范围与前侧

偏振片的其他结构、或其他层、或其他特性、或制造方法的优选的范围相同。

[0363] 实施例

[0364] 以下列举实施例与比较例来更具体地说明本发明的特征。只要不脱离本发明的主旨,则以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等可适当进行变更。因此,本发明的范围不应由以下所示的具体例进行限定性解释。

[0365] [制造例 1]

[0366] 通过以下的方法来制造 80 μm 的 TD 拉伸 PET(单层、加入有紫外线吸收剂)作为膜 1。

[0367] <原料聚酯的合成>

[0368] (原料聚酯 1)

[0369] 如以下所示,使用直接酯化法,并通过连续聚合装置来获得原料聚酯 1(Sb 催化剂系 PET),所述直接酯化法是使对苯二甲酸及乙二醇直接进行反应后将水蒸馏除去,进行酯化后,在减压下进行缩聚。

[0370] (1) 酯化反应

[0371] 用 90 分钟将高纯度对苯二甲酸 4.7 吨与乙二醇 1.8 吨混合来形成浆料,并以 3800kg/h 的流量连续地供给至第一酯化反应槽中。而且连续地供给三氧化锑的乙二醇溶液,以反应槽内温度 250℃,在搅拌下,以平均滞留时间约 4.3 小时进行反应。此时,连续添加三氧化锑,使 Sb 添加量以元素换算值计成为 150ppm。

[0372] 将该反应物移送至第二酯化反应槽中,在搅拌下,以反应槽内温度 250℃,平均滞留时间 1.2 小时进行反应。在第二酯化反应槽中连续供给乙酸镁的乙二醇溶液、及磷酸三甲酯的乙二醇溶液,使 Mg 添加量及 P 添加量以元素换算值计分别成为 65ppm、35ppm。

[0373] (2) 缩聚反应

[0374] 将以上所获得的酯化反应产物连续地供给至第一缩聚反应槽中,在搅拌下,以反应温度 270℃、反应槽内压力 20torr(2.67×10^3 MPa)、平均滞留时间约 1.8 小时进行缩聚。

[0375] 而且,移送至第二缩聚反应槽中,在该反应槽中,在搅拌下,以反应槽内温度 276℃、反应槽内压力 5torr(6.67×10^4 MPa)、滞留时间约 1.2 小时的条件进行反应(缩聚)。

[0376] 接着,进一步移送至第三缩聚反应槽中,在该反应槽中,以反应槽内温度 278℃、反应槽内压力 1.5torr(2.0×10^4 MPa)、滞留时间 1.5 小时的条件进行反应(缩聚),而获得反应物(聚对苯二甲酸乙二酯(PET))。

[0377] 接着,将所获得的反应物呈股线状喷出至冷水中,立即进行切割来制作聚酯的颗粒<截面:长径约 4mm,短径约 2mm,长度:约 3mm>。

[0378] 所获得的聚合物的固有粘度 $IV = 0.63$ 。将该聚合物设为原料聚酯 1。

[0379] 使原料聚酯膜 1 溶解于 1,1,2,2-四氯乙烷/苯酚(= 2/3[质量比])混合溶剂中,根据该混合溶剂中的 25℃ 下的溶液粘度来求出 IV。

[0380] (原料聚酯 2)

[0381] 将经干燥的紫外线吸收剂(2,2'-(1,4-亚苯基)双(4H-3,1-苯并恶嗪酮-4-酮))10 质量份、原料聚酯 1($IV = 0.63$)90 质量份混合,使用混炼挤出机,获得含有紫外线吸收剂的原料聚酯 2。

[0382] - 膜成型工序 -

[0383] 将原料聚酯 1 (90 质量份) 与含有紫外线吸收剂的原料聚酯 2 (10 质量份) 干燥至含水率为 20ppm 以下后, 投入至直径为 50mm 的单轴混炼挤出机 1 的料斗 1 中, 在挤出机 1 中熔融至 300℃。通过下述挤出条件, 经由齿轮泵、过滤器 (孔径为 20 μm) 而从模具中挤出。

[0384] 熔融树脂的挤出条件是将压力变动设为 1%, 将熔融树脂的温度分布设为 2%, 并自模具中挤出熔融树脂。具体而言, 相对于挤出机的筒内平均压力施加 1% 的背压, 并以温度相对于挤出机的筒内平均温度高 2% 的挤出机的配管温度进行加热。

[0385] 将从模具中挤出的熔融树脂挤出至将温度设定成 25℃ 的冷却浇铸滚筒上, 并利用静电施加法来使其密合于冷却浇铸滚筒。使用与冷却浇铸滚筒对置配置的剥取辊进行剥离, 而获得未拉伸聚酯膜 1。

[0386] (偏振器密合性改良用的 PET 用易粘接层的制作)

[0387] 以下述的比率将下述化合物混合, 而制作偏振器侧易粘接用的涂布液 P1。

[0388] (1) 共聚聚酯树脂 (A-1) 的合成

[0389]

对苯二甲酸二甲酯	194.2 质量份
间苯二甲酸二甲酯	184.5 质量份
二甲基-5-磺酸基间苯二甲酸钠	14.8 质量份
二甘醇	233.5 质量份
乙二醇	136.6 质量份
钛酸四-正丁酯	0.2 质量份

[0390] 添加上述化合物, 在 160℃ 至 220℃ 的温度下用 4 小时进行酯交换反应。接着, 升温至 255℃ 为止, 对反应系统缓慢地进行减压后, 在 30Pa 的减压下反应 1 小时 30 分钟, 而获得共聚聚酯树脂 (A-1)。

[0391] (2) 聚酯水分散体 (Aw-1) 的制作

[0392] 共聚聚酯树脂 (A-1) 30 质量份

[0393] 乙二醇正丁醚 15 质量份

[0394] 加入上述化合物, 在 110℃ 下进行加热、搅拌来使树脂溶解。在树脂完全地溶解后, 一边搅拌一边将水 55 质量份缓慢地添加至聚酯溶液中。添加后, 一边搅拌溶液一边冷却至室温为止, 而制成固体成分为 30 质量% 的乳白色的聚酯水分散体 (Aw-1)。

[0395] (3) 聚乙烯醇水溶液 (Bw-1) 的制作

[0396] 加入水 90 质量份, 一边进行搅拌一边缓慢地添加皂化度为 88% 且聚合度为 500 的聚乙烯醇树脂 (Kuraray Co., Ltd. 制) (B-1) 10 质量份。添加后, 一边搅拌溶液一边加热至 95℃ 为止, 而使树脂溶解。溶解后, 一边进行搅拌一边冷却至室温为止, 而制成固体成分为 10 质量% 的聚乙烯醇水溶液 (Bw-1)。

[0397] 具有以六亚甲基二异氰酸酯为原料的异氰尿酸酯结构的聚异氰酸酯化合物 (Asahi Kasei Chemicals Corporation. 制, DURANATE TPA) 100 质量份

丙二醇单甲醚乙酸酯 50 质量份

聚乙二醇单甲醚（平均分子量为 750）

30 质量份

[0398] 添加上述化合物，在氮气气氛下，以 70℃ 保持 4 小时。其后，使反应液温度下降至 50℃，并滴加甲基乙基酮肟 47 质量份。测定反应液的红外光谱，并确认异氰酸酯基的吸收消失，而获得固体成分为 75 质量% 的嵌段聚异氰酸酯水分散液 (C-1)。

[0399] 将下述的涂剂混合，而制成聚酯系树脂 (A) / 聚乙烯醇系树脂 (B) 的质量比成为 70/30 的偏振器侧易粘接用的涂布液 P1。

[0400]

水	40.61 质量%
异丙醇	30.00 质量%
聚酯水分散体 (Aw-1)	11.67 质量%
聚乙烯醇水溶液 (Bw-1)	15.00 质量%
嵌段异氰酸酯系交联剂 (C-1)	0.67 质量%
粒子（平均粒径为 100nm 的二氧化硅溶胶，固体成分浓度为 40 质量%）	1.25 质量%
催化剂（有机锡系化合物 固体成分浓度为 14 质量%）	0.3 质量%
界面活性剂（硅系、固体成分浓度为 10 质量%）	0.5 质量%

[0401] （朝聚酯膜的一面的易粘接层的涂布）

[0402] 利用逆转辊法，在未拉伸聚酯膜 1 的一侧将偏振器侧易粘接用涂布液 P1 以干燥后的涂布量成为 0.12g/m² 的方式进行调整，并且进行涂布。

[0403] 横向拉伸工序

[0404] （预热部）

[0405] 将预热温度设为 90℃，并加热至可进行拉伸的温度为止。

[0406] （拉伸部）

[0407] 将经易粘接层的涂布及预热的未拉伸聚酯膜 1 导入至拉幅机（横向拉伸机）上，一边利用夹具把持膜的端部，一边通过下述的方法、条件在 TD 方向（膜宽度方向、横向）上以下述的条件进行横向拉伸，而获得膜。

[0408] 《条件》

[0409] • 横向拉伸温度 :90℃

[0410] • 横向拉伸倍率 :4.3 倍

[0411] （热固定部）

[0412] 接着，一边将聚酯膜的膜面温度控制在下述范围，一边进行热固定处理。

[0413] < 条件 >

[0414] • 热固定温度 :180℃

[0415] • 热固定时间 :15 秒

[0416] （热松弛部）

[0417] 将热固定后的聚酯膜加热至下述的温度，而对膜进行松弛。

[0418] • 热松弛温度 :170℃

[0419] • 热松弛率 :TD 方向 (膜宽度方向、横向)2%

[0420] (冷却部)

[0421] 接着,以 50℃的冷却温度对热松弛后的聚酯膜进行冷却。

[0422] 将以所述方式获得的在偏振器侧带有 PET 用易粘接层的横向拉伸聚酯膜设为膜 1。

[0423] [制造例 2]

[0424] 通过以下的方法来制造 80 μm 的 TD 拉伸 PET (3 层共挤出、加入有紫外线吸收剂) 作为膜 2。

[0425] <膜 2 的制造>

[0426] -膜成型工序-

[0427] 将原料聚酯 1 (90 质量份) 与含有紫外线吸收剂的原料聚酯 2 (10 质量份) 干燥至含水率为 20ppm 以下后,投入至直径为 50mm 的单轴混炼挤出机 1 的料斗 1 中,在挤出机 1 中熔融至 300℃ (中间层 II 层)。

[0428] 并且,将 PET1 干燥至含水率为 20ppm 以下后,投入至直径为 30mm 的单轴混炼挤出机 2 的料斗 2 中,在挤出机 2 中熔融至 300℃ (外层 I 层、外层 III 层)。

[0429] 将这些 2 种聚合物熔融物分别经过齿轮泵、过滤器 (孔径为 20 μm) 后,利用 2 种 3 层合流块,以从挤出机 1 中挤出的聚合物变成中间层 (II 层)、从挤出机 2 中挤出的聚合物变成外层 (I 层及 III 层) 的方式进行层叠,通过模具呈片状地挤出。

[0430] 熔融树脂的挤出条件是将压力变动设为 1%,将熔融树脂的温度分布设为 2%,并从模具中挤出熔融树脂。具体而言,相对于挤出机的筒内平均压力施加 1% 的背压,并以温度相对于挤出机的筒内平均温度高 2% 的挤出机的配管温度进行加热。

[0431] 将从模具中挤出的熔融树脂挤出至将温度设定成 25℃ 的冷却浇铸滚筒上,并利用静电施加法来使其密合于冷却浇铸滚筒。使用与冷却浇铸滚筒对置配置的剥取辊进行剥离,而获得未拉伸聚酯膜 2。此时,以 I 层、II 层、III 层的厚度的比成为 10 : 80 : 10 的方式调整各挤出机的喷出量。

[0432] 针对所获得的未拉伸聚酯膜 2,以与制造例 1 相同的方法在偏振器侧进行 PET 用易粘接层的赋予及横向拉伸,而制造厚度为 80 μm 的膜 2。

[0433] [制造例 3]

[0434] 通过以下的方法来制造膜 3。

[0435] (聚合物溶液的制备)

[0436] 1] 纤维素酰化物

[0437] 使用取代度为 2.86 的乙酸钠的粉体。将纤维素酰化物加热至 120℃ 来进行干燥,使含水率变成 0.5 质量% 以下后,使用 20 质量份。

[0438] 2] 溶剂

[0439] 使用下述的溶剂 A。各溶剂的含水率为 0.2 质量% 以下。

[0440] • 溶剂 A 二氯甲烷 / 甲醇 / 丁醇 / 水 = 81.0/17.5/1.0/0.5 (质量比)

[0441] 3] 添加剂

[0442] 选择下述的添加剂 A-1,除此以外,使用下述的添加剂 M。当将纤维素酰化物设为

100 质量%时,使用 15 质量%的添加剂 A-1。

[0443] (具有重复单元的化合物)

[0444] • A-1:乙二醇/己二酸(1/1 摩尔比)的缩合物,数均分子量为 1000,羟基值为 112mgKOH/g

[0445] (其他添加剂)

[0446] • M:二氧化硅微粒子(粒子尺寸为 16nm)(0.02 质量份)

[0447] 4] 溶解

[0448] 使用下述的溶解工序 A 来进行溶胀、溶解。

[0449] • 溶解工序 A

[0450] 向具有搅拌叶片且冷却水在外周进行循环的 400 升的不锈钢制溶解槽中投入所述溶剂及添加剂,一边进行搅拌、分散,一边缓慢地添加所述纤维素酰化物。投入完成后,在室温下搅拌 2 小时,进行 3 小时溶胀后再次实施搅拌,而获得纤维素酰化物溶液。

[0451] 将经溶胀的溶液自槽中,利用带有护套的配管加热至 50℃,进而通过 2MPa 的加压化来加热至 90℃,使其完全溶解。加热时间为 15 分钟。此时,暴露在高温下的过滤器、壳体及配管利用哈氏合金(Hastelloy alloy)制且耐腐蚀性优异的、并使用具有使保温加热用的热介质流通的护套的过滤器、壳体及配管。

[0452] 接着,使温度下降至 36℃为止,而获得纤维素酰化物溶液。

[0453] 5] 过滤

[0454] 利用绝对过滤精度为 10 μm 的滤纸(#63, Toyo Roshi Kaisha, Ltd. 制)对所获得的纤维素酰化物溶液进行过滤,而且利用绝对过滤精度为 2.5 μm 的金属烧结过滤器(FH025, Pall Corporation 制)进行过滤而获得聚合物溶液。

[0455] (膜的制作)

[0456] 使用下述的制膜工序 A-1。通过该制膜工序所制造的纤维素酰化物膜的残留溶剂量均为 0.3 质量%以下。

[0457] • 制膜工序 A-1

[0458] 将所述聚合物溶液增温至 30℃,通过流延模头后流延至作为滚筒的镜面不锈钢支撑体上。将支撑体的温度设定成 -7℃,将流延速度设为 50m/分。将流延部整体的空间温度设定成 10℃。并且,在离流延部的终点部前 50cm 处,将进行流延并旋转而得的纤维素酰化物膜从滚筒上剥取,并利用针式拉幅机夹持两端。另外,根据下述式所算出的刚剥取后的网的残留溶剂量为 300 质量%。

[0459] 残留溶剂量(质量%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

[0460] [式中,M表示即将插入至拉伸区域之前的纤维素酰化物膜的质量,N表示在 110℃下对即将插入至拉伸区域之前的纤维素酰化物膜进行了 3 小时干燥时的质量]

[0461] 接着,在 100℃下对由针式拉幅机所保持的纤维素酰化物膜进行 5 分钟干燥后,从针式拉幅机上取下并将两边剪掉,进而在 120℃下一边进行辊搬送一边进行干燥 15 分钟,从而制成厚度为 40 μm 的膜 3。

[0462] [制造例 4]

[0463] 通过以下的方法来制造膜 4。

[0464] (纤维素酰化物溶液的制备)

[0465] 1] 纤维素酰化物

[0466] 使用所述纤维素酰化物 A。将纤维素酰化物 A 加热至 120℃ 来进行干燥,使含水率变成 0.5 质量%以下后,使用 20 质量份。

[0467] 2] 溶剂

[0468] 使用 80 质量份的所述溶剂 A。

[0469] 3] 添加剂

[0470] 选择下述的添加剂 A-1。其中,下述 A-1 的“添加量”表示将纤维素酰化物设为 100 质量%时的质量%。以变成 25 质量%的方式调整添加剂在纤维素酰化物溶液中的添加量。

[0471] (具有重复单元的化合物)

[0472] • A-1 :乙二醇 / 己二酸 (1/1 摩尔比) 的缩合物,数均分子量为 1000,羟基值为 112mgKOH/g

[0473] (其他添加剂)

[0474] • M1 :二氧化硅微粒子 (粒子尺寸为 16nm) (0.05 质量份)

[0475] 4] 溶解

[0476] 向具有搅拌叶片的 4000 升的不锈钢制溶解槽中投入所述溶剂及添加剂,一边进行搅拌、分散,一边缓慢地添加所述纤维素酰化物。投入完成后,在室温下搅拌 2 小时,进行 3 小时溶胀后再次实施搅拌,而获得纤维素酰化物溶液。

[0477] 另外,搅拌时使用以 5m/sec (剪切应力为 $5 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2 [4.9 \times 10^5 \text{N/m/sec}^2]$) 的圆周速度进行搅拌的高速分散机型 (dissolver type) 的偏芯搅拌轴、及中心轴上具有锚翼且以 1m/sec (剪切应力为 $1 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2 [9.8 \times 10^4 \text{N/m/sec}^2]$) 的圆周速度进行搅拌的搅拌轴。溶胀是停止高速搅拌轴,并使具有锚翼的搅拌轴的圆周速度变成 0.5m/sec 来实施。

[0478] 将经溶胀的溶液自槽中,利用带有护套的配管加热至 50℃,进而通过 1.2MPa 的加压化来加热至 90℃,使其完全溶解。加热时间为 15 分钟。此时,暴露于高温下的过滤器、壳体及配管利用哈氏合金 (注册商标) 制且耐腐蚀性优异的、并使用具有使保温加热用的热介质流通的护套的过滤器、壳体及配管。

[0479] 接着,使温度下降至 36℃ 为止,而获得纤维素酰化物溶液。

[0480] 在 80℃ 下,使以所述方式获得的浓缩前浓液在常压的槽内闪蒸 (flash),并利用冷凝器对经蒸发的溶剂进行回收分离。闪蒸后的浓液的固体成分浓度变成 24.8 质量%。另外,为了将经冷凝的溶剂再次用作制备工序的溶剂而转送至回收工序 (回收通过蒸馏工序与脱水工序等来实施)。在闪蒸槽中,使中心轴上具有锚翼的轴以 0.5m/sec 的圆周速度进行旋转,由此进行搅拌来进行消泡。槽内的浓液的温度为 25℃,槽内的平均滞留时间为 50 分钟。

[0481] 5] 过滤

[0482] 接着,最初在公称孔径为 10 μm 的烧结纤维金属过滤器中通过,然后在同样为 10 μm 的烧结纤维过滤器中通过。将过滤后的浓液温度调整成 36℃ 后储存在 2000L 的不锈钢制的储存槽内。

[0483] (膜的制作)

[0484] 1] 流延工序

[0485] 接着,输送储存槽内的浓液。为了将浓液的温度调整成 36℃,在流延模具上设置护套并将供给至护套内的导热介质的入口温度设为 36℃。

[0486] 在作业工序中,模具、分流器(Feed block)、配管均保温为 36℃。

[0487] 2) 流延模具

[0488] 模具的材质为具有奥氏体(austenite)相与铁素体(ferrite)相的混合组成的二相系不锈钢,且使用热膨胀系数为 $2 \times 10^{-6} (\text{℃}^{-1})$ 以下,并且在电解质水溶液中的强制腐蚀试验中具有与 SUS316 大致同等的耐腐蚀性的原材料。

[0489] 并且,在流延模具的模唇前端,使用通过喷涂法而形成有 WC 涂层的模具。并且,在一侧以 0.5ml/分将作为可使浓液溶解的溶剂的混合溶剂(二氯甲烷/甲醇/丁醇(83/15/2 质量份))供给至焊珠(bead)端部与狭缝的气液界面。

[0490] 3) 金属支撑体

[0491] 从模具中挤出的浓液利用作为滚筒的镜面不锈钢支撑体来作为支撑体。表面进行了铸镍及镀硬铬。使用将滚筒的表面粗糙度研磨至 $0.01 \mu\text{m}$ 以下、完全不存在 $50 \mu\text{m}$ 以上的针孔、 $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 的针孔为 1 个/ m^2 以下、且 $10 \mu\text{m}$ 以下的针孔为 2 个/ m^2 以下的支撑体。此时,将滚筒的温度设定成 -5℃ ,且以滚筒的圆周速度变成 50m/分的方式设定滚筒的转速。另外,当伴随流延而污染滚筒表面时,适宜实施清扫。

[0492] 4) 流延干燥

[0493] 接着,当在配置于设定成 15℃ 的空间内的滚筒上进行流延,并经冷却而凝胶化的浓液在滚筒上旋转了 320° 的时刻,将其作为凝胶化膜(网)而剥取。此时,相对于支撑体速度来调整剥取速度,并将拉伸倍率设定成 25%。拉伸开始时的残留溶剂量为 200 质量%。

[0494] 在此,残留溶剂量是根据下述式来算出。

[0495] 残留溶剂量(质量%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

[0496] [式中,M 表示网(膜)的质量,N 表示在 110℃ 下对网(膜)进行了 3 小时干燥时的质量]

[0497] 5) 拉幅机搬送、干燥工序条件

[0498] 经剥取的网一边利用具有针夹(pin clip)的拉幅机来固定两端,一边在干燥区域内被搬送,并通过干燥风来进行干燥。

[0499] 6) 后干燥工序条件

[0500] 在辊搬送区域内对通过前述的方法所获得的切边后的光学膜进一步进行干燥。该辊的材质为铝制或碳钢制,且在表面实施了镀硬铬。辊的表面形状使用平坦的形状与通过喷砂进行消光加工而成的形状。一边以 190N 的张力搬送所制作的光学膜,一边在 130℃ 下进行 10 分钟后热处理。

[0501] 7) 后处理、卷取条件

[0502] 将干燥后的光学膜冷却至 30℃ 以下后对两端进行切边。切边是在膜的左右两端部各设置 2 台(每一侧的切割装置数为 2 台)对膜端部进行切割的装置,而对膜端部进行切割。另外,在光学膜的两端进行滚花。滚花是通过自一侧起进行压花加工来赋予。如此,获得光学膜,并利用卷取机来卷取而制成膜 4。膜 4 的膜厚为 $40 \mu\text{m}$ 。

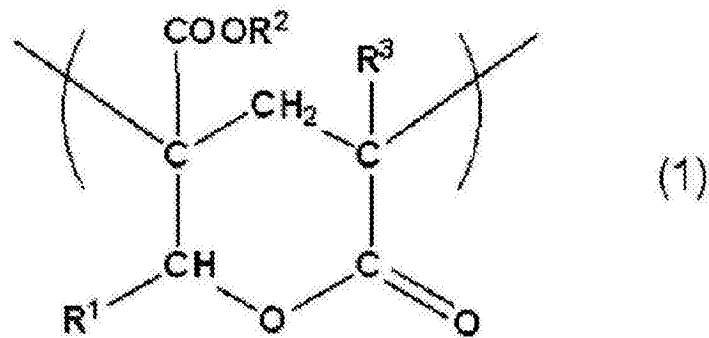
[0503] [制造例 5]

[0504] 通过以下的方法来制造膜 5。

[0505] 将含有由下述通式 (1) 所表示的内酯环结构的 (甲基) 丙烯酸系树脂 { 共聚单体质量比 = 甲基丙烯酸甲酯 / 2-(羟甲基) 丙烯酸甲酯 = 8/2, 内酯环化率约为 100%, 内酯环结构的含有比例为 19.4%, 重均分子量为 133000, 熔融流动速率为 6.5g/10 分 (240°C, 10kgf), T_g 为 131°C } 90 质量份、与丙烯腈 - 苯乙烯 (AS) 树脂 { Toyo-AS AS20, TOYO STYRENE Co., Ltd. 制 } 10 质量份的混合物, T_g 为 127°C 的颗粒供给至双轴挤出机中, 在约 280°C 下呈片状地进行熔融挤出, 而获得厚度为 160 μm 的具有内酯环结构的 (甲基) 丙烯酸系树脂片。在 160°C 的温度条件下, 将该未拉伸片在纵向 (搬送方向) 上拉伸至 2.0 倍, 并在横向 (与搬送方向垂直的方向) 上拉伸至 2.0 倍而获得膜 5 (厚度 : 40 μm)。

[0506] [化 6]

[0507]



[0508] 上述 (1) 中, R¹ 为氢原子, R² 及 R³ 为甲基。

[0509] [制造例 6]

[0510] 通过以下的方法来制造膜 6。

[0511] 在制作所述膜 5 时, 将拉伸倍率设为纵向 (搬送方向) 2.8 倍、横向 (与搬送方向垂直的方向) 2.0 倍, 除此以外, 以相同方式获得膜 6 (厚度 : 31 μm)。

[0512] [制造例 7]

[0513] 通过以下的方法来制造膜 7。

[0514] (纤维素酰化物溶液 A-1 的制备)

[0515] 将下述的组成物投入至混合槽中, 一边进行加热一边进行搅拌, 使各成分溶解来制备纤维素酰化物溶液 A-1。

[0516] { 纤维素酰化物溶液 A-1 组成 }

[0517]

纤维素酰化物 (乙酰基取代度为 2.86, 平均聚合度为 310)	100 质量份
磷酸三苯酯	5.0 质量份
磷酸联苯二苯酯	3.0 质量份
乙基邻苯二酰乙基乙醇酸酯	4.0 质量份
二氯甲烷	384 质量份
甲醇	69 质量份
丁醇	9 质量份

[0518] (消光剂分散液 B-1 的制备)

[0519] 将下述的组成物投入至分散机中,进行搅拌来使各成分溶解,而制备消光剂溶液(B-1)。

[0520] {消光剂分散液 B-1 组成}

[0521]

二氧化硅粒子分散液(平均粒径为 16nm)	10.0 质量份
“AEROSIL R972”, NIPPON AEROSIL CO., LTD. 制	
二氯甲烷	72.8 质量份
甲醇	3.9 质量份
丁醇	0.5 质量份
纤维素酰化物溶液 A-1	10.3 质量份

[0522] (紫外线吸收剂溶液 C-1 的制备)

[0523] 将下述的组成物投入至其他混合槽中,一边进行加热一边进行搅拌,使各成分溶解来制备紫外线吸收剂溶液 C-1。

[0524] {紫外线吸收剂溶液 C-1 组成}

[0525]

紫外线吸收剂(Tinuvin326 Ciba Japan 制)	4.0 质量份
紫外线吸收剂(Tinuvin328 Ciba Japan 制)	16.0 质量份
二氯甲烷	55.7 质量份
甲醇	10 质量份
丁醇	1.3 质量份
纤维素酰化物溶液 A-1	12.9 质量份

[0526] 以纤维素酰化物溶液 A-1 为 94.6 质量份,消光剂分散液 B-1 为 1.3 质量份,且相对于纤维素酰化物 100 质量份而使 Tinuvin328 变成 0.8 质量份、Tinuvin326 变成 0.2 质量份、磷酸三苯酯变成 5.0 质量份、磷酸联苯基二苯酯变成 3.0 质量份、乙基邻苯二酰乙基乙醇酸酯变成 4.0 质量份的方式,一边进行加热一边充分地搅拌来使各成分溶解,而制备浓液。

[0527] 将所获得的浓液增温至 30℃,通过流延模头后在作为滚筒的镜面不锈钢支撑体上进行流延。

[0528] 将支撑体的表面温度设定成 -5℃。

[0529] 将流延部整体的空间温度设定成 15℃。

[0530] 而且,在离流延部的终点部前 50cm 处,将进行流延并旋转而得的纤维素酰化物膜从滚筒上剥取,然后利用针式拉幅机夹持两端。

[0531] 刚剥取之后的纤维素酰化物网的残留溶剂量为 270%,及纤维素酰化物网的膜面温度为 5℃。

- [0532] 将由针式拉幅机保持的纤维素酰化物网搬送至干燥区域内。
- [0533] 在初期的干燥中吹送 45℃ 的干燥风。
- [0534] 接着,在 110℃ 下进行 5 分钟干燥,进一步在 140℃ 下进行 10 分钟干燥,在即将卷取之前对两端(总宽度的各 5%)进行切边后,在两端附加宽度为 10mm、高度为 50 μm 的增厚加工(滚花),然后卷取成 3000m 的辊状。
- [0535] 由此制成厚度为 80 μm 的膜 7。
- [0536] [制造例 8]
- [0537] 通过以下的方法来制造膜 8。
- [0538] (HC 层密合性改良用的 PET 用易粘接层的制作)
- [0539] 将下述化合物以下述的比率混合,而制成硬涂层侧易粘接层用的涂布液 H1。
- [0540] • 硬涂层侧易粘接层用的涂布液 H1
- [0541]

聚酯树脂: (IC)	60 质量份
丙烯酸树脂: (II)	25 质量份
三聚氰胺化合物: (VIB)	10 质量份
粒子: (VII)	5 质量份

- [0542] 以下表示所使用化合物的详细情况。
- [0543] • 聚酯树脂:(IC)
- [0544] 以下述组成的单体进行共聚而成的聚酯树脂的磺酸系水分散体
- [0545] 单体组成:(酸成分)对苯二甲酸/间苯二甲酸/间苯二甲酸-5-磺酸钠/(二醇成分)乙二醇/1,4-丁二醇/二甘醇=56/40/4//70/20/10(mol%)
- [0546] • 丙烯酸树脂:(II)
- [0547] 以下述组成的单体进行共聚而成的丙烯酸树脂的水分散体
- [0548] 丙烯酸乙酯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯/N-羟甲基丙烯酰胺/丙烯酸=65/21/10/2/2(质量%)的乳化聚合物(乳化剂:阴离子系表面活性剂)
- [0549] • 聚氨酯树脂:(IIIB)
- [0550] 利用三乙胺对预聚物进行中和,然后利用异佛尔酮二胺进行扩链而获得的聚氨酯树脂的水分散体,所述预聚物由包含 1,6-己二醇与碳酸二乙酯的数均分子量为 2000 的聚碳酸酯多元醇 400 质量份、新戊二醇 10.4 质量份、异佛尔酮二异氰酸酯 58.4 质量份、二羟甲基丁酸 74.3 质量份构成。
- [0551] • 三聚氰胺化合物:(VIB) 六甲氧基甲基三聚氰胺
- [0552] • 粒子:(VII) 平均粒径为 65nm 的二氧化硅溶胶
- [0553] (朝聚酯膜的两面的易粘接层的涂布)
- [0554] 利用逆转辊法,一边以干燥后的涂布量在任一面均变成 0.12g/m²的方式进行调整,一边将下述硬涂层侧易粘接层用的涂布液 H1 涂布于制造例 1 中所制造的未拉伸聚酯膜 1 的一侧,将制造例 1 中所制造的偏振器侧易粘接用的涂布液 P1 涂布于另一面。
- [0555] (在 PET 上制作 HC 层)
- [0556] 其后,以干燥膜厚变成 5 μm 的方式,将下述组成的混合涂液(丙烯酸-1)涂布于

两面涂布有易粘接层的膜的涂布有硬涂层侧易粘接层用的涂布液 H1 的面上, 并进行干燥, 然后照射紫外线来使其硬化而形成硬涂层。

[0557]

二季戊四醇六丙烯酸酯	85 质量份
2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯	15 质量份
光聚合引发剂 (商品名: Irgacure184, Ciba Speciality Chemical Inc. 制)	5 质量份
甲基乙基酮	200 质量份

[0558] 将如此获得的在未拉伸聚酯膜 1 的偏振器侧具有 PET 用易粘接层、在其相反侧的面上隔着硬涂层易粘接层而层叠有硬涂层的膜设为膜 8。

[0559] [制造例 101]

[0560] (偏振片 1 的制作)

[0561] 准备制造例 3 中所制造的乙酸纤维素膜即膜 3 作为第二偏振片保护膜, 使其在 1.5 当量的氢氧化钠水溶液中连续地通过, 并在 55℃ 下浸渍 2 分钟。在室温的水洗浴槽中进行清洗, 然后在 30℃ 下使用 0.1 当量的硫酸进行中和。再次在室温的水洗浴槽中进行清洗, 而且利用 100℃ 的暖风进行干燥。如此, 对作为乙酸纤维素膜的膜 3 的表面进行了皂化。

[0562] 接着, 根据日本专利公开 2001-141926 号公报的实施例 1, 使碘吸附于在搬送方向上进行了拉伸的聚乙烯醇膜来制作膜厚为 24 μm 的偏振器。该偏振器的吸收轴为与搬送方向平行的方向。

[0563] 将聚乙烯醇 (Kuraray Co., Ltd. 制偏振器 -117H) 3% 水溶液作为水系粘接剂, 将所述经皂化的乙酸纤维素膜即膜 3 及用作第一保护膜的带状 (长条状) 的膜 1 的涂布有偏振器侧易粘接层用的涂布液 P1 的面设为偏振器侧, 通过卷对卷, 并使偏振器处于中间而以带有 PET 用易粘接层的膜 1/PVA 偏振器 / 膜 3 的顺序进行贴合, 从而获得偏振器的两面由膜保护的偏振片 1。

[0564] [制造例 102、制造例 104、制造例 105、制造例 112 及制造例 113]

[0565] 在制造例 101 中, 如下述表 1 中所记载般变更第一保护膜、第二保护膜的 kind, 除此以外, 以与制造例 101 相同的方式, 通过卷对卷, 并利用水系粘接剂进行贴合, 而制成偏振片 2、偏振片 4、偏振片 5、偏振片 12 及偏振片 13。

[0566] 另外, 下述表 1 中, “TD60” 表示市售的纤维素酯膜 “TD60” (商品名, Fujifilm Corporation 制)。并且, 各纤维素酰化物膜在以与制造例 101 相同的方法进行皂化处理, 与偏振器进行贴合。

[0567] [制造例 103]

[0568] 在制造例 102 中, 如下述般设为在调换带有 PET 用易粘接层的膜 1 的 MD 方向与 TD 方向 (慢轴与偏振器吸收轴平行) 后, 利用手工进行批次粘贴的贴合方式, 除此以外, 以与制造例 101 相同的方式, 利用水系粘接剂进行贴合, 而制成带有 PET 用易粘接层的膜 1/PVA/膜 4 的结构偏振片 3。

[0569] < 利用手工的批次粘贴偏振片加工 >

[0570] 准备 1m×1m 的膜 3 作为偏振片保护膜, 使其在 1.5 当量的氢氧化钠水溶液中连续

地通过,并在 55℃下浸渍 2 分钟。在室温的水洗浴槽中进行清洗,然后在 30℃下使用 0.1 当量的硫酸进行中和。再次在室温的水洗浴槽中进行清洗,利用 100℃的暖风进行干燥。如此,对膜 3 的表面进行了皂化。

[0571] 接着,根据日本专利公开 2001-141926 号公报的实施例 1,使碘吸附于进行了拉伸的聚乙烯醇膜来制作膜厚为 24 μm 的偏振器。

[0572] 将所获得的偏振器裁剪成 1m×1m。

[0573] 将聚乙烯醇 (Kuraray Co., Ltd. 制的偏振器 -117H) 3% 水溶液作为粘接剂,将所述经皂化的膜 3 及裁剪成 1m×1m 的带有 PET 用易粘接层的膜 1 的涂布有偏振器侧易粘接层用的涂布液的面设为偏振器侧,使偏振器处于中间来进行贴合。此时,膜 3 是使膜 3 的搬送方向与偏振器的搬送方向一致来进行贴合,膜 1 是使拉伸方向(作为在制造膜 1 时与搬送方向正交的方向的方向)与偏振器的拉伸方向一致来进行贴合。获得偏振器的两面由膜保护的偏振片 3。

[0574] [制造例 106]

[0575] (偏振器的制作)

[0576] 根据日本专利公开 2001-141926 号公报的实施例 1,使碘吸附于在搬送方向上进行了拉伸的聚乙烯醇膜来制作膜厚为 24 μm 的偏振器。该偏振器的吸收轴为与搬送方向平行的方向。

[0577] (UV 粘接剂的制备 1)

[0578] 调配 2-羟基丙烯酸乙酯 100 质量份、甲苯二异氰酸酯 10 质量份及光聚合引发剂 (Irgacure907, BASF 制) 3 质量份来制备偏振片用粘接剂。将其设为粘接剂 1。

[0579] (偏振片的制作)

[0580] 以与制造例 101 相同的方式对制造例 6 中所获得的膜 6 的表面进行皂化。

[0581] 接着,使用微凹版涂布机(凹版辊:#300,旋转速度为 140% / 线速),以将用作第一保护膜的制造例 1 中所获得的膜 1 的易粘接层与偏振器之间的粘接层 1 的膜厚设为 3.0 μm,且用作第二保护膜的膜 6 的皂化处理面与偏振器之间的粘接层 2 的膜厚变成 3.0 μm 的方式,将粘接剂 1 涂覆于各膜上,而制成带有粘接剂的保护膜。接着,利用辊压机并通过卷对卷来将所述带有粘接剂的保护膜贴合于上述偏振器的两面。从经贴合的膜 6 侧照射紫外线来使粘接剂硬化,而将各层贴合。将线速设为 20m/min,将紫外线的累计光量设为 300mJ/cm²。以所述方式获得膜长度为 500m 且两面由第一保护膜及第二保护膜保护的偏振片。将该偏振片设为偏振片 6。

[0582] [制造例 107、制造例 110 及制造例 111]

[0583] 在制造例 106 中,如下述表 1 中所记载般变更第一保护膜、第二保护膜的品种,除此以外,以与制造例 106 相同的方式,通过卷对卷并利用 UV 粘接剂进行贴合,而制成偏振片 7、偏振片 10 及偏振片 11。

[0584] 另外,下述表 1 中,TD60 表示市售的纤维素酯膜 TD60 (Fujifilm Corporation 制)。并且,各纤维素酯化物膜在以与制造例 101 相同的方法进行皂化处理,与偏振器进行贴合。

[0585] 将制造例 101 ~ 113 中所获得的偏振片 1 ~ 13 的结构示于下述表 1。

[0586] [表 1]

[0587]

	第一保护膜			第二保护膜		贴合方式	粘接剂
	膜名	有无偏振器侧易粘接层	有无HC层	膜名	有无偏振器侧易粘接层		
偏振片 1	膜 1	有(PET 用)	无	膜 3	无	卷对卷	水系
偏振片 2	膜 1	有(PET 用)	无	膜 4	无	卷对卷	水系
偏振片 3	膜 1	有(PET 用)	无	膜 4	无	手工	水系
偏振片 4	TD60	无	无	膜 3	无	卷对卷	水系
偏振片 5	TD60	无	无	膜 4	无	卷对卷	水系
偏振片 6	膜 1	有(PET 用)	无	膜 6	无	卷对卷	UV
偏振片 7	TD60	无	无	膜 6	无	卷对卷	UV
偏振片 10	膜 1	有(PET 用)	无	膜 5	无	卷对卷	UV
偏振片 11	TD60	无	无	膜 5	无	卷对卷	UV
偏振片 12	膜 2	有(PET 用)	无	膜 3	无	卷对卷	水系
偏振片 13	膜 8	有(PET 用)	有	膜 3	无	卷对卷	水系

[0588] [实施例 1 ~ 3、实施例 11 ~ 14、实施例 21、实施例 31, 比较例 1、比较例 11 及比较例 31]

[0589] [液晶显示装置的制作]

[0590] 将市售的 IPS 型液晶电视机 (LG Electronics 制 42LS5600, 液晶单元的玻璃基板的厚度是上下均为 0.5mm) 的辨识侧的偏振片剥离, 如下述表 2 ~ 5 中所记载, 以粘合剂层变成液晶单元侧的方式贴附偏振片 1 ~ 13。以前侧 (辨识侧) 的偏振片的透射轴变成上下方向、且后侧 (背光侧) 的偏振片的透射轴变成左右方向的方式设为正交尼科耳配置。液晶单元中所使用的玻璃基板的厚度为 0.5mm。将所获得的液晶显示装置分别设为实施例 1 ~ 3、实施例 11 ~ 14、实施例 21、实施例 31、比较例 1、比较例 11 及比较例 31 的液晶显示装置。

[0591] [评价]

[0592] < 第一保护膜 (外膜) 的透湿度 >

[0593] 各第一保护膜的透湿度是通过 JIS0208 的方法, 求出在 40℃、相对湿度 90% 下经过 24 小时后的值。

[0594] 将所获得的各第一保护膜的透湿度记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0595] < 第一保护膜 (外膜) 的平衡含水率 >

[0596] 各第一保护膜的在 25℃、相对湿度 60% 下的平衡含水率是利用水分测定器、试样干燥装置 “CA-03” 及 “VA-05” { 均为 Mitsubishi Chemical Co., Ltd. 制 }, 并通过卡尔费

休法来对 7mm×35mm 的膜试样进行测定。使水分量 (g) 除以试样质量 (g) 来算出。

[0597] 将所获得的各第一保护膜 (外膜) 的平衡含水率记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0598] < 第一保护膜 (外膜) 的 Re >

[0599] (聚酯系膜)

[0600] 本说明书中所使用的聚酯系膜的 Re 通过以下的方法来测定。

[0601] 使用两片偏振片, 求出用作保护膜的膜的取向轴方向, 并以取向轴方向正交的方式切出 4cm×2cm 的长方形, 而制成测定用样品。针对该样品, 通过阿贝折射仪 (Atago Co., Ltd. 制, NAR-4T, 测定波长为 589nm) 来求出正交的双轴的折射率 (Nx, Ny)、及厚度方向的折射率 (Nz)。另外, 第一保护膜的厚度 d₁ (nm) 是利用电测微计 (Feinpruf GmbH 制, Millitron1245D) 来测定, 将单位换算成 nm。根据所测定的 Nx、Ny、Nz、d₁ 的值来算出 Re。

[0602] (纤维素系树脂膜、丙烯酸系膜的 Re)

[0603] 在本说明书中, 用作保护膜的纤维素系树脂膜、丙烯酸系膜的 Re 通过以下的方法来测定。

[0604] 在 25℃、相对湿度 60% 下对样品膜进行 24 小时湿度调整后, 使用自动双折射仪 (KOBRA-21ADH:0ji Scientific Instruments Co., Ltd. 制) 算出面内延迟值 (Re)。

[0605] 将所获得的第一保护膜 (内膜) 的 Re 记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0606] < 膜的弹性模量比 >

[0607] 准备测定方向的长度为 200mm、宽度为 10mm 的试样, 将试样在 25℃、相对湿度 60% 的环境中放置 24 小时之后, 即刻使用 TOYO SEIKI CO., LTD. 制的 Stograph V10-C, 将样品形状设为宽度为 10mm、夹盘间长度为 100mm 来测定各膜的弹性模量 (GPa)。

[0608] 弹性模量比通过下述式来算出。

[0609] 弹性模量比 = 膜的偏振器的透射轴方向的弹性模量 / 膜的偏振器的吸收轴方向的弹性模量

[0610] 另外, 在各实施例及比较例中, 偏振器的吸收轴方向为制作偏振片时的偏振器的 MD 方向, 偏振器的透射轴方向为制作偏振片时的偏振器的 TD 方向。

[0611] 将所获得的各膜的弹性模量比记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0612] < 膜的湿度尺寸变化率 >

[0613] 各膜的湿度尺寸变化率 [%] 能够以如下方式进行测定。

[0614] 针对膜, 准备长度为 12cm (测定方向)、宽度为 3cm 的试样, 在 25℃、相对湿度 60% 的环境下, 以 10cm 的间隔在该试样上穿出针孔, 将试样在 25℃、相对湿度 80% 的环境下放置 24 小时后, 利用针规来测定针孔的间隔的长度 (将测定值设为 LA1)。

[0615] 接着, 在 25℃、相对湿度 10% 的环境下放置 24 小时之后, 即刻利用针规来测定针孔的间隔的长度 (将测定值设为 LC0)。使用这些测定值并通过下述式来算出湿度尺寸变化率。

[0616] 湿度尺寸变化率 [%] = {(LA1[cm]-LC0[cm])/10[cm]} × 100

[0617] 湿度尺寸变化率比通过下述式来算出。

[0618] 湿度尺寸变化率比 = 膜的偏振器的透射轴方向的湿度尺寸变化率 / 膜的偏振器的吸收轴方向的湿度尺寸变化率

[0619] 另外, 在各实施例及比较例中, 偏振器的吸收轴方向为制作偏振片时的偏振器的

MD 方向,偏振器的透射轴方向为制作偏振片时的偏振器的 TD 方向。

[0620] 将所获得的各膜的湿度尺寸变化率比记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0621] < 第二保护膜 (内膜) 的收缩力比的算出方法 >

[0622] 根据从上述式算出的膜湿度尺寸变化率 (%) 与膜弹性模量 (GPa), 并根据下述式来算出膜收缩力 (N/m)。

[0623] 膜的偏振器的吸收轴方向的收缩力 (N/m) = 膜的偏振器的吸收轴方向的弹性模量 (GPa) × | 膜的偏振器的吸收轴方向的湿度尺寸变化率 (%) | × 膜厚度 (μm) × 10

[0624] 膜的偏振器的透射轴方向的收缩力 (N/m) = 膜的偏振器的透射轴方向的弹性模量 (GPa) × | 膜的偏振器的透射轴方向的湿度尺寸变化率 (%) | × 膜厚度 (μm) × 10

[0625] 收缩力比是使用上述值并通过下述式来算出。

[0626] 收缩力比 = 膜的偏振器的透射轴方向的收缩力 / 膜的偏振器的吸收轴方向的收缩力

[0627] 将所获得的第二保护膜 (内膜) 的收缩力比记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0628] < 保护膜的膜厚 >

[0629] 利用 SEM (扫描式电子显微镜) 观察所制造的偏振片的截面, 并测定第一保护膜、第二保护膜的膜厚。

[0630] 将所获得的保护膜的膜厚记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0631] < 后侧偏振片中所使用的第二保护膜的光弹性系数 >

[0632] 从所制作的后侧偏振片中所使用的第二保护膜切出 1cm × 5cm 的样品, 使用椭圆偏振光谱仪 (M-220, JASCO Corporation 制), 一边在 25℃ 下对样品施加应力, 一边测定膜面内的延迟值, 并根据延迟值与应力的函数的斜度来算出。

[0633] 将所获得的后侧偏振片中所使用的第二保护膜的光弹性系数记载于下述表 2 ~ 5 中。

[0634] [评价]

[0635] < 液晶面板的湿热经时后的四角的漏光 (四角的亮度不均匀) 的评价 >

[0636] 在 50℃、相对湿度 60% 下对所制作的实施例及比较例的液晶显示装置进行 72 小时热处理后, 在点亮液晶显示装置的背光的的状态下, 在 25℃、相对湿度 60% 下放置, 在 5 小时后的时间点评价面板的四角 (4 角) 的漏光, 并作为四角的亮度不均匀的评价。

[0637] 四角的亮度不均匀 (漏光) 评价是利用亮度测定用相机 “ProMetric” (Radiant Imaging Inc. 制造) 从画面正面拍摄黑色显示画面, 并根据整个画面的平均亮度与 4 角的漏光大部位的亮度差来进行评价。将所获得的结果记载于下述表 2 ~ 5 中。实用上, 必须为 A 评价、B 评价或 C 评价, 优选 A 评价或 B 评价, 更优选 A 评价。

[0638] (评价基准)

[0639] A : 未识别到面板 4 角的亮度不均匀 (漏光) (面板的亮度不均匀 (漏光) 为与初始状态相同的程度)。

[0640] B : 可容许在面板 4 角中的 1 ~ 2 角处识别到略微的亮度不均匀 (漏光)。

[0641] C : 可容许在面板 4 角中的 3 ~ 4 角处识别到略微的亮度不均匀 (漏光)。

[0642] D : 面板 4 角的亮度不均匀 (漏光) 强, 无法容许。

[0643] < 液晶面板的湿热经时后的圆形或椭圆形的漏光 (亮度不均匀) 的评价 >

[0644] 在 50℃、相对湿度 60% 下对所制作的实施例及比较例的液晶显示装置进行 72 小时热处理后,在点亮液晶显示装置的背光的状态下,在 25℃、相对湿度 60% 下放置,在 48 小时后的时间点评价面板中所出现的椭圆状的漏光,并作为湿热经时的圆形或椭圆形的亮度不均匀评价。

[0645] 亮度不均匀评价是利用亮度测定用相机“ProMetric”(Radiant Imaging Inc. 制)从画面斜向拍摄黑色显示画面,并根据整个画面的平均亮度与椭圆形状的内外的亮度差来进行评价。将所获得的结果记载于下述表 2 ~ 5 中。优选 A 评价、B 评价或 C 评价,更优选 A 评价或 B 评价,尤其优选 A 评价。

[0646] (评价基准)

[0647] A:未识别到圆形或椭圆形状的亮度不均匀(面板的漏光为与初始状态相同的程度)。

[0648] B:可容许在圆形或椭圆形状的亮度不均匀中的 1 ~ 2 角处识别到略微的漏光。

[0649] C:可容许在圆形或椭圆形状的亮度不均匀中的 3 ~ 4 角处识别到略微的漏光。

[0650] D:圆形或椭圆形状的亮度不均匀强。

[0651] [表 2]

[0652]

		比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	
偏振片编号		偏振片 8	偏振片 1	偏振片 2	偏振片 3	
前侧 偏振片	第一保护膜 (第 1 片)	种类	膜 1	膜 1	膜 1	膜 1 MDTD 调换
		透湿度[g/m ² /day]	20	20	20	20
		平衡含水率[%]	0.35	0.35	0.35	0.35
		Re[nm]	8100	8100	8100	8100
		弹性模量比	2.6	2.6	2.6	0.38
		湿度尺寸变化率[%]	0.63	0.63	0.63	1.6
		膜厚[μm]	80	80	80	80
	第二保护膜 (第 2 片)	种类	膜 7	膜 3	膜 4	膜 4
		拉伸倍率	1	1	1.23 (MD)	1
		平衡含水率[%]	1.81	2.03	2.03	2.03
		弹性模量比	0.77	0.75	0.6	0.6
		湿度尺寸变化率比	1.6	1.8	2.7	2.7
		内膜收缩力比 TD/MD	1.2	1.3	1.6	1.6
		膜厚[μm]	80	40	40	40
后侧 偏振片	第二保护膜 (第 3 片)	种类	膜 7	膜 3	膜 4	膜 4
		拉伸倍率	1	1	1.23 (MD)	1
		平衡含水率[%]	1.81	2.03	2.03	2.03
		弹性模量比	0.77	0.75	0.6	0.6
		湿度尺寸变化率比	1.6	1.8	2.7	2.7
		内膜收缩力比 TD/MD	1.2	1.3	1.6	1.6
		膜厚[μm]	80	40	40	40
		光弹性系数[10 ⁻¹² /Pa]	12	10.5	10.5	10.5
	第一保护膜 (第 4 片)	种类	膜 1	膜 1	膜 1	膜 1 MDTD 调换
		透湿度[g/m ² /day]	20	20	20	20
		平衡含水率[%]	0.35	0.35	0.35	0.35
		Re[nm]	8100	8100	8100	8100
		弹性模量比	2.6	2.6	2.6	0.38
		湿度尺寸变化率[%]	0.63	0.63	0.63	1.6
膜厚[μm]		80	80	80	80	
评价	湿热经时后的四角的亮度不均匀	D	C	B	C	
	湿热经时后的圆形或椭圆形的亮度不均匀	A	A	A	A	

[0653] [表 3]

[0654]

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	
前侧 偏振片	偏振片编号		偏振片 1	偏振片 2	偏振片 13	偏振片 12
	第一保护膜 (第 1 片)	种类	膜 1	膜 1	膜 8	膜 2
		透湿度 [g/m ² /day]	20	20	20	20
		平衡含水率 [%]	0.35	0.35	0.35	0.35
		Re [nm]	8100	8100	8100	8200
		弹性模量比	2.6	2.6	2.6	2.7
		湿度尺寸变化率 [%]	0.63	0.63	0.63	0.63
		膜厚 [μm]	80	80	80	80
	第二保护膜 (第 2 片)	种类	膜 3	膜 4	膜 3	膜 3
		拉伸倍率	1	1.23 (MD)	1	1
		平衡含水率 [%]	2.03	2.03	2.03	2.03
		弹性模量比	0.75	0.6	0.75	0.75
		湿度尺寸变化率比	1.8	2.7	1.8	1.8
		内膜收缩力比 TD/MD	1.3	1.6	1.3	1.3
膜厚 [μm]		40	40	40	40	
后侧 偏振片	偏振片编号		偏振片 4	偏振片 5	偏振片 4	偏振片 4
	第二保护膜 (第 3 片)	种类	膜 3	膜 4	膜 3	膜 3
		拉伸倍率	1	1	1	1
		平衡含水率 [%]	2.03	2.03	2.03	2.03
		弹性模量比	0.75	0.75	0.75	0.75
		湿度尺寸变化率比	1.8	1.8	1.8	1.8
		内膜收缩力比 TD/MD	1.3	1.3	1.3	1.3
		膜厚 [μm]	40	40	40	40
	光弹性系数 [10 ⁻¹² /Pa]	10.5	10.5	10.5	10.5	
	第一保护膜 (第 4 片)	种类	TD60	TD60	TD60	TD60
		透湿度 [g/m ² /day]	519	519	519	519
		平衡含水率 [%]	1.91	1.91	1.91	1.91
		Re [nm]	2	2	2	2
		弹性模量比	0.77	0.77	0.77	0.77
湿度尺寸变化率 [%]		1.6	1.6	1.6	1.6	
膜厚 [μm]		60	60	60	60	
评价	湿热经时的四角的亮度不均匀		B	A	B	B
	湿热经时的圆形或椭圆形的亮度不均匀		B	B	B	B

[0655] [表 4]

[0656]

		比较例 21	实施例 21	
前侧 偏振片	偏振片编号		偏振片 10	偏振片 6
	第一保护膜 (第 1 片)	种类	膜 1	膜 1
		透湿度 [g/m ² /day]	20	20
		平衡含水率 [%]	0.35	0.35
		Re [nm]	8100	8100
		弹性模量比	2.6	2.6
		湿度尺寸变化率 [%]	0.63	0.63
		膜厚 [μm]	80	80
	第二保护膜 (第 2 片)	种类	膜 5	膜 6
		拉伸倍率	1	1.4 (MD)
		平衡含水率 [%]	1.14	1.14
		弹性模量比	1	0.95
		湿度尺寸变化率比	1.1	1.4
		内膜收缩力比 TD/MD	1.1	1.4
膜厚 [μm]		40	31	
后侧 偏振片	偏振片编号		偏振片 10	偏振片 6
	第二保护膜 (第 3 片)	种类	膜 5	膜 6
		拉伸倍率	1	1.4 (MD)
		平衡含水率 [%]	1.14	1.14
		弹性模量比	1	0.95
		湿度尺寸变化率比	1.1	1.4
		内膜收缩力比 TD/MD	1.1	1.4
		膜厚 [μm]	40	31
	光弹性系数 [10 ⁻¹² /Pa]	-1	-1	
	第一保护膜 (第 4 片)	种类	膜 1	膜 1
		透湿度 [g/m ² /day]	20	20
		平衡含水率 [%]	0.35	0.35
		Re [nm]	8100	8100
		弹性模量比	2.6	2.6
湿度尺寸变化率 [%]		0.63	0.63	
膜厚 [μm]		80	80	
评价	湿热经时后的四角的亮度不均匀		D	B
	湿热经时后的圆形或椭圆形的亮度不均匀		A	A

[0657] [表 5]

[0658]

		比较例 31	实施例 31	
前侧 偏振片	偏振片编号		偏振片 10	偏振片 6
	第一保护膜 (第 1 片)	种类	膜 1	膜 1
		透湿度[g/m ² /day]	20	20
		平衡含水率[%]	0.35	0.35
		Re[μm]	8100	8100
		弹性模量比	2.6	2.6
		湿度尺寸变化率[%]	0.63	0.63
		膜厚[μm]	80	80
	第二保护膜 (第 2 片)	种类	膜 5	膜 6
		拉伸倍率	1	1.4 (MD)
		平衡含水率[%]	1.14	1.14
		弹性模量比	1	0.95
		湿度尺寸变化率比	1.1	1.4
		内膜收缩力比 TD/MD	1.1	1.4
膜厚[μm]		40	31	
后侧 偏振片	偏振片编号		偏振片 11	偏振片 7
	第二保护膜 (第 3 片)	种类	膜 5	膜 6
		拉伸倍率	1	1.4 (MD)
		平衡含水率[%]	1.14	1.14
		弹性模量比	1	0.95
		湿度尺寸变化率比	1.1	1.4
		内膜收缩力比 TD/MD	1.1	1.4
		膜厚[μm]	40	31
	第一保护膜 (第 4 片)	种类	TD60	TD60
		透湿度[g/m ² /day]	519	519
		平衡含水率[%]	1.91	1.91
		Re[μm]	2	2
		弹性模量比	0.77	0.77
		湿度尺寸变化率[%]	1.6	1.6
膜厚[μm]		60	60	
评价	湿热经时后的四角的亮度不均匀		D	B
	湿热经时后的圆形或椭圆形的亮度不均匀		A	A

[0659] 根据上述表 2~5,可知本发明的液晶显示装置在高温高湿环境下保存后点亮背光时面板四角的亮度不均匀得到抑制,且液晶显示装置的面板翘曲得到抑制。

[0660] 另一方面,根据比较例 1、比较例 21 及比较例 31,可知在前侧偏振片的第二保护膜中,当与所述偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力相对于所述偏振器的吸收轴方向的收缩力的收缩力比低在本发明中所规定的上限值时,无法抑制湿热经时后的四角的亮度不均匀,并产生液晶显示装置的面板翘曲。

[0661] 另外,所述表 2~5 中,第二保护膜的拉伸倍率表示偏振器的吸收轴方向(MD 方向)的拉伸倍率。

[0662] 符号说明

[0663] 1- 前侧偏振片的第一保护膜, 2- 前侧偏振片的第二保护膜, 3- 前侧偏振片的偏振器, 11- 粘接层 1, 12- 粘接层 2, 14- 易粘接层, 15- 硬涂层, 21- 前侧偏振片, 22- 液晶单元, 26- 背光, 41- 后侧偏振片, 31- 后侧偏振片的第一保护膜, 32- 后侧偏振片的第二保护膜, 33- 后侧偏振片的偏振器, 50- 液晶显示装置。

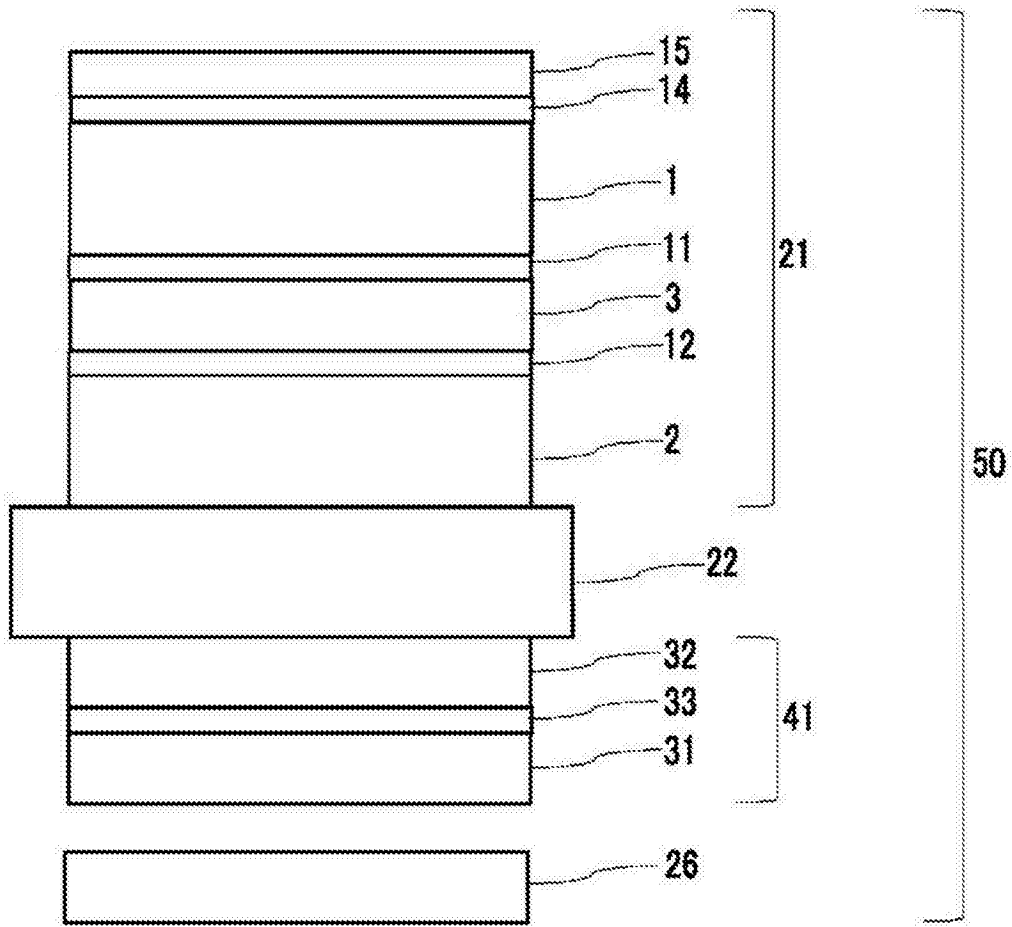


图 1

专利名称(译)	液晶显示装置		
公开(公告)号	CN105209968A	公开(公告)日	2015-12-30
申请号	CN201480024684.7	申请日	2014-04-24
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	关口惠 古川裕道 山田直良		
发明人	关口惠 古川裕道 山田直良		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/133528 G02B5/305 G02F1/133602 G02F2001/133302 G02F2001/133562 G02F2001/133567 G02F2201/50 G02F2201/54 G02F2202/28		
代理人(译)	葛凡		
优先权	2013096175 2013-05-01 JP		
其他公开文献	CN105209968B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种液晶显示装置，其能够抑制在高温高湿环境下保存后点亮背光时的面板四角的亮度不均匀，该液晶显示装置包括：液晶单元，在2片玻璃基板之间设置有液晶层；前侧偏振片，设置在液晶单元的前侧；后侧偏振片，设置在液晶单元的后侧；以及背光，设置在后侧偏振片的后侧，前侧偏振片从与液晶单元相反侧的表面侧依次具有第一保护膜、偏振器、及第二保护膜，第一保护膜为含有聚酯树脂或聚碳酸酯树脂作为主成分的膜，第一保护膜的Re为3000nm以上，第二保护膜在25°C、相对湿度60%下的平衡含水率为1~3%，且第二保护膜的与偏振器的吸收轴正交的方向的收缩力为与偏振器的吸收轴平行的方向的收缩力的1.3倍以上。

