



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105144840 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201480014037. 8

B32B 23/20(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 01. 16

G02B 1/10(2015. 01)

(30) 优先权数据

G02B 5/30(2006. 01)

2013-048587 2013. 03. 12 JP

G09F 9/30(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01L 27/32(2006. 01)

2015. 09. 11

H01L 51/50(2006. 01)

H05B 33/10(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/050636 2014. 01. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/141734 JA 2014. 09. 18

(71) 申请人 柯尼卡美能达株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木真一郎

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张涛

(51) Int. Cl.

H05B 33/02(2006. 01)

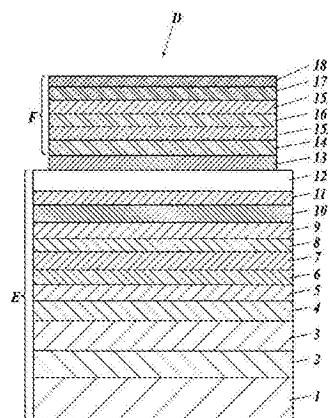
权利要求书2页 说明书59页 附图7页

(54) 发明名称

有机电致发光显示装置及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种具备在低湿环境下及高湿环境下制作时的耐卷曲特性及平面性优异的薄膜的偏振片,且显示不均耐性优异的有机电致发光显示装置和其制造方法。本发明的有机电致发光显示装置的特征在于,在有机电致发光元件单元上具有偏振片,所述偏振片自所述有机电致发光元件单元面侧依次具有相位差膜、起偏镜、保护膜、及硬涂层,所述保护膜含有具有特定的平均乙酰基取代度的纤维素乙酸酯,水溶胀率在特定的范围内,膜厚在 10 ~ 50 μm 的范围内。



1. 一种有机电致发光显示装置,其在有机电致发光元件单元上具有偏振片,其中,所述偏振片具有从所述有机电致发光元件单元侧起按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序叠层而成的结构,

所述保护膜满足:

- (1) 含有平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分,
- (2) 在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内,
- (3) 膜厚在 10 ~ 50 μm 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中,所述相位差膜为以聚碳酸酯或环烯烃为主要成分的膜。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜的膜厚在 15 ~ 35 μm 的范围内。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述起偏镜的膜厚在 2 ~ 15 μm 的范围内。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,对所述保护膜宽度方向上的 10 个位置进行测定而得到的水溶胀率的变异系数为 0.5% 以下。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜和所述起偏镜的至少一面通过紫外线固化型粘接剂贴合在一起。

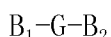
7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述相位差膜和所述起偏镜的至少一面通过紫外线固化型粘接剂贴合在一起。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜含有糖酯。

9. 根据权利要求 8 所述的有机电致发光显示装置,其中,所述糖酯的平均酯取代度在 5.0 ~ 7.5 的范围内。

10. 根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜含有下述通式 (1) 所示的多元醇酯,

通式 (1)



式中, B_1 和 B_2 分别独立地表示脂肪族或芳香族单羧酸残基, G 表示碳原子数为 2 ~ 12 的直链或具有支链结构的亚烷基二醇残基。

11. 根据权利要求 10 所述的有机电致发光显示装置,其中,所述通式 (1) 所示的多元醇酯中的 B_1 和 B_2 均为碳原子数在 1 ~ 10 范围内的脂肪族单羧酸残基。

12. 一种有机电致发光显示装置的制造方法,其是在有机电致发光元件单元上具有偏振片的有机电致发光显示装置的制造方法,该方法包括,

从所述有机电致发光元件单元侧起,按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序进行叠层,从而制作偏振片,

所述保护膜满足:

- (1) 以平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分,
- (2) 将所述保护膜在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率调整为 0.2 ~ 1.0% 的范围内,

(3) 将膜厚调整为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内。

13. 根据权利要求 12 所述的有机电致发光显示装置的制造方法, 其中, 所述相位差膜是以聚碳酸酯或环烯烃为主要成分的膜。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的有机电致发光显示装置的制造方法, 其中, 将所述保护膜通过至少沿长度方向 (MD 方向) 拉伸, 然后沿宽度方向 (TD 方向) 拉伸来制造拉伸后的保护膜, 从而对所述保护膜实施相对于拉伸前的面积比为 $1.3 \sim 1.7$ 倍的拉伸处理。

15. 根据权利要求 12 ~ 14 中任一项所述的有机电致发光显示装置的制造方法, 其中, 成膜所述保护膜, 利用防湿片包覆叠层为卷状而成的叠层体卷的表面, 在 50°C 以上的条件下实施 3 天以上的熟化处理后, 形成硬涂层。

16. 根据权利要求 15 所述的有机电致发光显示装置的制造方法, 其中, 在形成所述硬涂层后, 对所述硬涂层实施表面处理。

17. 根据权利要求 12 ~ 16 中任一项所述的有机电致发光显示装置的制造方法, 其中, 利用紫外线固化型粘接剂将所述保护膜和所述起偏镜的至少一面贴合在一起, 从而制造偏振片。

18. 根据权利要求 12 ~ 17 中任一项所述的有机电致发光显示装置的制造方法, 其中, 利用紫外线固化型粘接剂将所述相位差膜和所述起偏镜的至少一面贴合在一起, 从而制造偏振片。

有机电致发光显示装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光显示装置及其制造方法。更详细而言,涉及一种具备由薄膜的保护膜和薄膜的起偏镜构成且平面性优异的偏振片,并且显示不均耐性优异的有机电致发光显示装置和其制造方法。

背景技术

[0002] 具有在电极间设置发光层并对其施加电压而使其发光的有机电致发光元件的有机电致发光显示装置(以下,也称为有机 EL 显示装置)正作为平面型照明、光纤用光源、液晶显示器用背光源、液晶投影机用背光源、显示器装置等的各种光源积极地进行研究、开发。该有机电致发光元件(以下,也称为有机 EL 元件)特别是在上述利用领域中,在发光效率、低电压驱动、轻量、低成本的方面表现出优异的特性,因此为近年来极受关注的发光元件。

[0003] 近年来,由于要求显示器的大型化和薄型化,因此,在有机 EL 显示装置中基于防反射用途而具有配置了 $\lambda/4$ 相位差膜的偏振片时,偏振片也要求薄膜化,具体而言,对构成偏振片的起偏镜和用作偏振片用保护膜的保护膜要求薄膜化。然而,从减薄偏振片的观点考虑,若减薄作为保护膜的纤维素酯膜,则存在膜强度和平面性降低的问题,特别是,制成厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下的薄膜时,会引起膜物性的降低,因此,会对实现偏振片的薄膜化造成阻碍。

[0004] 另一方面,为了改善具有如上所述的薄膜的保护膜的偏振片的强度,尝试了改善起偏镜和保护膜的粘接性和增大偏振片用的保护膜的强度等。例如提出有一种透明性、尺寸稳定性优异,使用具备低吸湿性的树脂即丙烯酸树脂和纤维素酯树脂改善了作为丙烯酸树脂缺陷的脆性且适于偏振片保护膜的含有丙烯酸树脂的纤维素酯膜(例如参照专利文献 1)。但是,确认到含有该丙烯酸树脂的纤维素酯膜与起偏镜的密合性低,平面性也不充分。

[0005] 另一方面,公开了一种以省略纤维素酯膜的皂化工序而简化偏振片的制造工序为目的,经由紫外线固化型粘接剂贴合起偏镜和纤维素酯膜的方法(例如参照专利文献 2 及 3)。根据这些方法,即使在高温高湿等苛刻的环境条件下,起偏镜(偏光膜)也不易产生脱色,可得到耐久性高的偏振片。

[0006] 然而,已经确认在利用紫外线固化型粘接剂粘接并贴合如上所述的薄膜的保护膜即纤维素酯膜和薄膜的起偏镜的情况下,赋予的紫外线固化型粘接剂的一部分渗透至纤维素酯膜内部,其结果,在紫外线照射时于紫外线固化型粘接层产生固化不均,在纤维素酯膜面整体上产生耐湿性高的区域和低的区域。

[0007] 其结果表明,若将具有这样的特性的偏振片装入有机 EL 显示装置,则耐湿性劣化,在湿气(水分)自外部空气渗透的区域中,起偏镜受到损伤,偏振度在面整体中降低,显现显示不均。特别是,确认到在将起偏镜和纤维素酯膜薄膜化时,这样的紫外线固化型粘接剂的粘接不均所致的耐湿性变动现象明显地显现出来。

[0008] 另一方面,在有机 EL 显示装置中,存在外光被电极反射,图像发白的问题。为了防止该问题,例如在日本特开平 9-127885 号公报等中公开了一种在观看侧设置圆偏振片的方法,该圆偏振片是将具有可见光波长的 $1/4$ 的相位差值的相位差膜(以后,称为 $\lambda/4$ 相位差膜)和起偏镜贴合在一起得到的。

[0009] 当前,作为相位差膜,除纤维素酯膜以外,还可使用聚碳酸酯膜及环烯烃膜等。

[0010] 在使用纤维素酯膜作为相位差膜的情况下,夹住起偏镜而使用的保护膜多为纤维素酯膜,在构成偏振片时,由于两者的膜的伸缩性近似,因此,卷曲平衡不会被破坏,可维持优异的平面性,其结果,在偏振片和有机电致发光元件单元的贴合等方面不会产生问题。

[0011] 与此相对,确认到在为了防止水分等对起偏镜的影响而应用防湿性优异的聚碳酸酯膜或者环烯烃膜等耐吸湿性膜作为相位差膜的情况下,由于与作为保护膜的纤维素酯膜的吸湿性存在差异,因此产生卷曲平衡的破坏及平面性的降低,在贴合这样的平面性差的偏振片和有机电致发光元件单元而制作有机电致发光显示装置时,显示画面产生显示不均。该显示不均由通过应用聚碳酸酯膜等作为相位差膜而产生的卷曲平衡的破坏引起,产生卷曲的保护膜即纤维素酯膜的表面微细地变形,在该区域大量分布水。特别是从耐损伤性的观点考虑,在作为保护膜的纤维素酯膜上设有硬涂层时,自硬涂层表面进入到纤维素酯膜中的微量的水分通过硬涂层的叠层被捕获到纤维素酯中,不易再次向表面飞散,因此,在纤维素酯膜中存在大量的水分,结果光学特性产生分布(不均)。

[0012] 另外,聚碳酸酯膜及环烯烃膜等与纤维素酯膜不同,存在在皂化后无法利用水胶(聚乙烯醇类粘接剂)粘接的问题。

[0013] 正在研究对如上所述的使用了聚碳酸酯膜或环烯烃膜的偏振片中产生的卷曲进行改善的方法。例如公开了一种通过在环烯烃膜的表面或者内部含有具有特定形状的粒子来减少偏振片的卷曲的方法(例如参照专利文献 4)。另外,进行了将用于偏振片的膜间的弹性模量之比调整在特定范围内来改良卷曲特性的尝试(例如参照专利文献 5)。

[0014] 然而,上述方法均为对不易因水伸缩的环烯烃膜进行研究的改良方法,且为控制弹性模量等物理特性的方法,这些方法中完全未考虑因构成偏振片时的水分造成的影响。

[0015] 因此,期望开发一种不易受到水分的影响、平面性(耐卷曲性)优异、安装在有机电致发光显示装置中时不会产生显示不均的偏振片。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献 1:国际公开第 2009/047924 号

[0019] 专利文献 2:日本特开 2010-230806 号公报

[0020] 专利文献 3:日本特开 2012-208187 号公报

[0021] 专利文献 4:日本特开 2009-210850 号公报

[0022] 专利文献 5:日本特开 2008-003126 号公报

发明内容

[0023] 发明所要解决的技术问题

[0024] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其解决的技术问题在于提供一种具备在低湿环境下及高湿环境下制作时的耐卷曲特性及平面性优异的薄膜偏振片,且显示不均耐性优异

的有机电致发光显示装置及其制造方法。

[0025] 用于解决技术问题的技术方案

[0026] 本发明人鉴于上述技术问题进行了潜心研究,结果发现一种有机电致发光显示装置,通过该有机电致发光显示装置,可实现平面性优异、显示不均耐性优异的有机电致发光显示装置,完成了本发明,所述有机电致发光显示装置在有机电致发光元件单元上具有偏振片,其中,所述偏振片具有从所述有机电致发光元件单元面侧其按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序叠层而成的结构,对所述保护膜(以下,也称为纤维素酯膜)而言,(1)含有平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 的范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分,(2)在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内,(3)膜厚在 10 ~ 50 μm 的范围内。

[0027] 即,本发明的上述技术问题可通过下述的方案解决。

[0028] 1. 一种有机电致发光显示装置,其在有机电致发光元件单元上具有偏振片,其中,

[0029] 所述偏振片具有从所述有机电致发光元件单元面侧起按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序叠层而成的结构,

[0030] 对所述保护膜而言,

[0031] (1) 含有平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 的范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分,

[0032] (2) 在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内,

[0033] (3) 膜厚在 10 ~ 50 μm 的范围内。

[0034] 2. 根据第一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述相位差膜为以聚碳酸酯或环烯烃为主要成分的膜。

[0035] 3. 根据第一项或第二项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜的膜厚在 15 ~ 35 μm 的范围内。

[0036] 4. 根据第一项~第三项中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述起偏镜的膜厚在 2 ~ 15 μm 的范围内。

[0037] 5. 根据第一项~第四项中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,对所述保护膜的宽度方向上的 10 个位置的水溶胀率进行测定而得到的变异系数为 0.5% 以下。

[0038] 6. 根据第一项~第五项中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜和所述起偏镜的至少一面由紫外线固化型粘接剂贴合在一起。

[0039] 7. 根据第一项~第六项中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述相位差膜和所述起偏镜的至少一面由紫外线固化型粘接剂贴合在一起。

[0040] 8. 根据第一项~第七项中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜含有糖酯。

[0041] 9. 根据第八项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述糖酯的平均酯取代度在 5.0 ~ 7.5 的范围内。

[0042] 10. 根据第一项~第九项中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述保护膜含有下述通式(1)所示的多元醇酯。

[0043] 通式(1)

[0044] B_1-G-B_2

[0045] [式中, B_1 和 B_2 分别独立地表示脂肪族或芳香族单羧酸残基。G表示碳原子数为2~12的直链或具有支链结构的亚烷基二醇残基。]

[0046] 11. 根据第十项所述的有机电致发光显示装置,其中,所述通式(1)所示的多元醇酯中的 B_1 和 B_2 均为碳原子数在1~10的范围内的脂肪酸单羧酸残基。

[0047] 12. 一种有机电致发光显示装置的制造方法,其是在有机电致发光元件单元上具有偏振片的有机电致发光显示装置的制造方法,其中,

[0048] 从所述有机电致发光元件单元面侧起按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序进行叠层,从而制作偏振片,

[0049] 对所述保护膜而言,

[0050] (1) 以平均乙酰基取代度在2.60~2.95的范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分,

[0051] (2) 将所述保护膜在23℃的纯水中浸渍1小时后的水溶胀率调整为0.2~1.0%的范围内,

[0052] (3) 将膜厚调整为10~50 μm 的范围内。

[0053] 13. 根据第十二项所述的有机电致发光显示装置的制造方法,其中,所述相位差膜为以聚碳酸酯或环烯烃为主要成分的膜。

[0054] 14. 根据第十二项或第十三项所述的有机电致发光显示装置的制造方法,其中,将所述保护膜至少沿长度方向(MD方向)拉伸,然后,沿宽度方向(TD方向)拉伸而制造,实施相对于拉伸前的面积比为1.3~1.7倍的拉伸处理。

[0055] 15. 根据第十二项~第十四项中任一项所述的有机电致发光显示装置的制造方法,其中,成膜所述保护膜,利用防湿片包覆叠层为卷状而成的叠层体卷的表面,在50℃以上的条件下实施3天以上的熟化处理后,形成硬涂层。

[0056] 16. 根据第十五项所述的有机电致发光显示装置的制造方法,其中,在形成所述硬涂层后,对所述硬涂层实施表面处理。

[0057] 17. 根据第十二项~第十六项中任一项所述的有机电致发光显示装置的制造方法,其中,利用紫外线固化型粘接剂贴合所述保护膜和所述起偏镜的至少一面来制造偏振片。

[0058] 18. 根据第十二项~第十七项中任一项所述的有机电致发光显示装置的制造方法,其中,利用紫外线固化型粘接剂贴合所述相位差膜和所述起偏镜的至少一面来制造偏振片。

[0059] 发明效果

[0060] 通过本发明的上述方案,可提供具备在低湿环境下及高湿环境下制作时的耐卷曲特性及平面性优异的薄膜偏振片,且显示不均耐性优异的有机电致发光显示装置及其制造方法。

附图说明

[0061] 图1为表示本发明的有机电致发光显示装置的结构的一个例子的概略剖面图。

[0062] 图2为表示可合适地用于本发明的纤维素酯膜的制作的溶液流延成膜方法的胶浆制备工序、流延工序及干燥工序的一个例子的示意图。

[0063] 图3为表示用于本发明的倾斜拉伸拉幅机的一个例子的示意图。

[0064] 图 4 为表示用于本发明制造方法的拉幅机的导轨轨道（导轨图案）的一个例子的概略图。

[0065] 图 5A 为表示可应用于本发明的拉伸装置的一个例子（将长条膜从送出装置送出并进行倾斜拉伸的例子）的概略图。

[0066] 图 5B 为表示可应用于本发明的拉伸装置的其它例子（将长条膜从送出装置送出并进行倾斜拉伸的其它例子）的概略图。

[0067] 图 5C 为表示可应用于本发明的拉伸装置的其它例子（将长条膜从送出装置送出并进行倾斜拉伸的其它例子）的概略图。

[0068] 图 6A 为表示可应用于本发明的拉伸装置的一个例子（将成膜装置中成膜的膜连续地进行倾斜拉伸的例子）的概略图。

[0069] 图 6B 为表示可应用于本发明的拉伸装置的其它例子（将成膜装置中成膜的膜连续地进行倾斜拉伸的其它例子）的概略图。

[0070] 图 7 为本发明的纤维素酯膜的辊叠层体的包装形态的一个例子的示意图。

具体实施方式

[0071] 本发明的有机电致发光显示装置为在有机电致发光元件单元上具有偏振片的有机电致发光显示装置，其中，所述偏振片具有从所述有机电致发光元件单元面侧其按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序叠层而得到的结构，对所述保护膜而言，(1) 含有平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 的范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分，(2) 在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内，(3) 膜厚在 10 ~ 50 μm 的范围内。该特征为与本发明权利要求 1 ~ 权利要求 18 的发明共有的技术特征。

[0072] 作为本发明的更优选的实施方式，从可实现高防湿性，可抑制湿度等对起偏镜的影响的观点考虑，优选上述相位差膜为以聚碳酸酯或环烯烃作为主要成分的膜。

[0073] 另外，通过将上述保护膜的膜厚设在 15 ~ 35 μm 的范围内或将上述起偏镜的膜厚设在 2 ~ 15 μm 的范围内，可进一步得到薄膜的偏振片，从该观点考虑优选。

[0074] 另外，对上述保护膜的宽度方向的 10 个位置的水溶胀率进行测定而得到的变异系数为 0.5% 以下可得到均匀性更高的偏振片，故优选。

[0075] 另外，通过适当选择或组合下述各构成方案，可得到在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内的保护膜，从该观点考虑优选。

[0076] a) 上述保护膜和上述起偏镜的至少一面由紫外线固化型粘接剂贴合；

[0077] b) 上述相位差膜和上述起偏镜的至少一面由紫外线固化型粘接剂贴合；

[0078] c) 上述保护膜含有糖酯；

[0079] d) 上述糖酯的平均酯取代度在 5.0 ~ 7.5 的范围内；

[0080] e) 上述保护膜含有上述通式 (1) 所示的多元醇酯；

[0081] f) 上述通式 (1) 所示的化合物中的 B_1 和 B_2 均为碳原子数在 1 ~ 10 的范围内的脂肪族单羧酸残基。

[0082] 另外，本发明的有机电致发光显示装置的制造方法是在有机电致发光元件单元上具有偏振片的有机电致发光显示装置的制造方法，其中，从所述有机电致发光元件单元面侧起，按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序构成所述偏振片，对所述保护膜而言，

(1) 含有平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 的范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分, (2) 将所述保护膜在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率调整为 0.2 ~ 1.0% 的范围内, (3) 膜厚在 10 ~ 50 μm 的范围内。

[0083] 另外, 从起偏镜的耐湿性的观点考虑, 上述相位差膜优选为含有聚碳酸酯或环烯烃作为主要成分的膜。

[0084] 另外, 作为本发明的有机电致发光显示装置的制造方法, 通过进一步适当选择或组合下述方案, 可得到在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内的保护膜。

[0085] 1) 将上述保护膜至少沿长度方向 (MD 方向) 拉伸, 然后, 沿宽度方向 (TD 方向) 拉伸而制造, 实施相对于拉伸前的面积比计为 1.3 ~ 1.7 倍的拉伸处理的方案;

[0086] 2) 成膜上述保护膜, 利用防湿片包覆叠层为卷状而成的叠层体卷的表面, 在 50℃ 以上的条件下实施 3 天以上的熟化处理后, 形成硬涂层的方案;

[0087] 3) 在形成上述硬涂层后对硬涂层表面实施表面处理的方案;

[0088] 4) 将上述保护膜和上述起偏镜的至少一面利用紫外线固化型粘接剂贴合在一起从而制造偏振片的方案; 或者,

[0089] 5) 将上述相位差膜和上述起偏镜的至少一面利用紫外线固化型粘接剂贴合在一起从而制造偏振片的方案。

[0090] 关于根据本发明中规定的上述技术方案, 可得到本发明的目标效果的原因, 其机理详细情况并未完全明确, 推测如下。

[0091] 近年来, 考虑偏振片的稳定性提高或者各种环境下的耐久性, 就偏振片的结构而言, 主要采用纤维素酯膜作为表面侧的保护膜, 在有机电致发光元件侧, 开始使用由聚碳酸酯树脂、环烯烃树脂、或者丙烯酸树脂等吸湿性低的树脂构成的膜作为相位差膜。

[0092] 然而, 若如上所述, 当设置夹持起偏镜作为表面侧的保护膜的纤维素酯膜、作为相位差膜的聚碳酸酯膜、环烯烃等时, 在伸缩性受湿度影响很大的纤维素酯膜和伸缩性受湿度影响极小的由聚碳酸酯膜、环烯烃等构成的相位差膜之间, 伸缩特性产生差异, 两者的卷曲平衡破坏, 结果会损伤平面性。

[0093] 在贴合这样的平面性差的偏振片和有机电致发光元件单元而形成有机电致发光显示装置的情况下, 如上所述, 显然显示画面会产生显示不均。该显示不均通过应用聚碳酸酯膜等作为相位差膜, 产生卷曲平衡的破坏, 纤维素酯膜的表面因产生的卷曲而微细地变形, 在该区域大量分布水。特别是从耐损伤性的观点考虑, 在采用纤维素酯膜上设有硬涂层的结构的情况下, 推测通过该硬涂层, 进一步抑制水分的飞散而残留于纤维素酯膜表面, 由此, 导致光学特性产生分布 (不均) 的结果。

[0094] 对诱发上述现象的原因进行了分析, 结果发现, 着眼于以往几乎没有研究过的纤维素酯膜的水溶胀率并将该水溶胀率控制在 0.2 ~ 1.0% 的范围这样的特定条件内, 可解决上述技术问题。

[0095] 即, 通过对纤维素酯膜赋予不易在水中溶胀的特性, 不易受到制造偏振片的工序的湿度环境或构成偏振片后的偏振片内残留的水分等产生的影响, 结果不会产生卷曲, 可得到平面性优异的偏振片, 通过有机电致发光显示装置具备该偏振片, 可大幅改良由平面性的劣化引起的显示不均。

[0096] 本发明人详细研究了本发明中对纤维素酯膜赋予低水溶胀性的方法,结果发现,就纤维素酯膜的构成而言,通过向膜中添加特定的增塑剂,可抑制层内的水溶胀率。更详细而言,判明优选使用糖酯作为增塑剂。若进一步进行研究,则判明通过使用糖酯中平均酯取代度调整在 5.0 ~ 7.5 的范围内的糖酯,进一步显现其效果。

[0097] 另外,发现作为其它的增塑剂,有效的是应用上述通式 (1) 所示的多元醇酯。

[0098] 另一方面,对本发明的保护膜的制作条件详细地进行了研究,结果发现,作为第一方法,有效的是在成膜纤维素酯膜后,至少沿长度方向 (MD 方向) 进行拉伸后或者进行拉伸的同时沿宽度方向 (TD 方向) 拉伸来制造,实施相对于拉伸前的面积比为 1.3 ~ 1.7 倍的拉伸处理。

[0099] 另外,采用以下方法,可使膜层内的增塑剂进一步在表面侧取向,结果可抑制水分自表面浸入,所述方法是:以长条状态成膜本发明的纤维素酯膜后,叠层为卷状而成,然后将该叠层体卷的外周利用防湿片包覆,在 50℃ 以上的条件下实施 3 天以上的熟化处理。此外,通过实施上述熟化处理,可抑制宽度方向上的水溶胀率的分布的扩大 (变异系数)。

[0100] 另外认为,在形成偏振片时,通过使用紫外线固化型粘接剂将纤维素酯膜与起偏镜或者相位差膜和起偏镜进行贴合,在构成偏振片时,可显现因外部环境变化产生的应力缓和效果,结果可抑制卷曲的发生。此外,在采用聚碳酸酯膜、环烯烃膜等作为相位差膜的情况下,通过使用紫外线固化型粘接剂与起偏镜贴合,可得到密合性优异的偏振片。

[0101] 以下,对本发明及其构成要素、及用于实施本发明的实施方式・方案进行详细的说明。需要说明的是,在本发明中示出的“~”以含有其前后所记载的数值作为下限值及上限值的含义使用。

[0102] 《有机电致发光显示装置的大致构成》

[0103] 图 1 为表示本发明的有机电致发光显示装置的构成的一个例子的概略剖面图。

[0104] 本发明的有机 EL 显示装置主要在有机 EL 元件单元上具有偏振片,该偏振片从有机 EL 元件单元面侧其按照相位差膜、起偏镜、保护膜及硬涂层的顺序叠层而成。

[0105] 在图 1 中,构成本发明的有机 EL 显示装置 D 的代表性的有机 EL 元件单元 E 通过在使用了玻璃后聚酰亚胺等的基板 1 上依次叠层 TFT2、金属电极 3、ITO4、空穴传输层 5、发光层 6、缓冲层 7、阴极 8、ITO9、绝缘层 10、粘合剂层 C11 及密封玻璃 (也称为表面层) 12 而构成。

[0106] 在如上所述构成的有机 EL 元件单元 E 上配置有偏振片 F。

[0107] 如图 1 所示,作为一个例子,偏振片 F 具有如下结构:在有机 EL 元件单元 E 上隔着粘合剂层 13 依次配置有相位差膜 14、紫外线固化型粘接剂层 15A、起偏镜 16、紫外线固化型粘接剂层 15B、具备本发明中规定的特性的保护膜 17 及硬涂层 18。另外,也可以根据需要在硬涂层 18 上设置作为表面处理层的防反射层、防眩层等各功能层。

[0108] 《偏振片》

[0109] 首先,对构成本发明的有机电致发光显示装置 D 的偏振片 F 的各构成要素的详细说明。

[0110] 本发明的偏振片 F 的主要构成要素为相位差膜 14、起偏镜 16、保护膜 17 及硬涂层 18。

[0111] [保护膜]

[0112] [纤维素乙酸酯]

[0113] 本发明的保护膜的特征在于,以平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 范围内的纤维素乙酸酯作为主要成分而构成。本发明中所谓的主要成分是指构成纤维素酯膜的纤维素酯中平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 范围内的纤维素乙酸酯所占的比率为 60 质量%以上,优选为 80 质量%以上,进一步优选为 95 质量%以上。

[0114] 用于保护膜的纤维素乙酸酯为平均乙酰基取代度在 2.60 ~ 2.95 的范围内的三乙酰纤维素。另外,作为平均乙酰基取代度,优选在 2.80 ~ 2.94 的范围内。纤维素酯中的乙酰基取代度可依据 ASTM-D817-96 进行测定而求得。

[0115] 在本发明中,若应用的纤维素乙酸酯的平均乙酰基取代度为 2.60 以上,则成膜时的流延适应性高,即使制成膜也可实现操作性优异等特性。

[0116] [水溶胀率]

[0117] 本发明的保护膜的特征之一在于,将其在 23℃ 的纯水中浸渍 1 小时后的水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内。

[0118] 在本发明的保护膜中,若水溶胀率在 0.2 ~ 1.0% 的范围内,则可得到与用作相位差膜的聚碳酸酯膜或环烯烃膜近似的伸缩性,即使在各种温湿度环境下也不会产生卷曲平衡的破坏,可实现优异的平面性。

[0119] 作为本发明的保护膜的水溶胀率,使用依据下述的方法测得的值。

[0120] 1) 将保护膜裁切成 5cm×5cm 的尺寸。

[0121] 2) 将裁切的膜片在 23℃、55% RH 的环境下放置 24 小时后,使用下述的膜厚测定装置对膜厚测定 10 点,求出其算出平均值,将其设为膜厚 A。

[0122] 3) 接着,将膜片在浸渍于 23℃ 的纯水中的状态下放置 1 小时。

[0123] 4) 1 小时后,将膜片从纯水中取出,将附着于其表面的水分用纸巾 (kintowel) (日本制纸 CRECIA 公司制造) 擦除后,在 23℃、55% RH 的环境下静置 5 分钟。

[0124] 5) 将膜片从纯水中取出 5 分钟后,通过同样的方法开始测定膜厚,从取出后 5 分钟到取出后 10 分钟为止的 5 分钟内对膜片的膜厚测定 10 点。

[0125] 6) 求出测定的 10 点的膜厚的算术平均值,将其设为膜厚 B。

[0126] 7) 根据通过上述方法测得的膜厚 A 和膜厚 B,使用下式 (1) 求出保护膜的水溶胀率。

[0127] 式 (1)

[0128] 保护膜的水溶胀率 (%) = [(膜厚 B - 膜厚 A) / 膜厚 A] × 100

[0129] 作为膜厚测定装置,使用 (株) 尼康制造的 “DIGIMICRO MH-15M” 和 “Counter TC-101”,将最小读取值设定为 0.01 μm 进行测定。

[0130] 另外,在本发明的保护膜 (纤维素乙酸酯膜) 中,对宽度方向上的 10 个位置进行测得而得到的水溶胀率的变异系数优选为 0.5% 以下。

[0131] 本发明中所谓的水溶胀率的变异系数可由下式 (2) 求出。

[0132] 式 (2)

[0133] 水溶胀率的变异系数 (%) = (水溶胀率的标准偏差 / 水溶胀率的平均值) × 100

[0134] 具体而言,可通过与上述方法同样地,对保护膜的宽度方向 (TD 方向) 的 10 个位置测定水溶胀率并求出其算术平均值即水溶胀率的平均值和水溶胀率的标准偏差而算出

水溶胀率的变异系数。

[0135] 在本发明中,关于将本发明的保护膜(纤维素乙酸酯膜)的水溶胀率及其变异系数控制为本发明中规定的范围内的方法,没有特别限定,如上所述可通过适当选择或组合下述所示的方法类来实现。以下示出可应用于本发明的控制方法,但本发明并不限于以下所示的方法。

[0136] 作为本发明的保护膜的构成,

[0137] 作为第一方法,判明优选使用糖酯作为增塑剂。若进一步进行研究,则使用糖酯中平均酯取代度调整为 5.0 ~ 7.5 的范围内的糖酯。

[0138] 作为第二方法,应用上述通式(1)所示的多元醇酯作为增塑剂,进一步优选为通式(1)所示的化合物中的 B_1 及 B_2 均为碳原子数在 1 ~ 10 的范围内的烷基。

[0139] 作为第三方法,在构成偏振片时,使用紫外线固化型粘接剂将保护膜与起偏镜或相位差膜和起偏镜贴合。

[0140] 另外,作为本发明的保护膜的制造条件,

[0141] 作为第四方法,在成膜保护膜后,至少沿长度方向(MD方向)进行拉伸后或者进行拉伸的同时沿宽度方向(TD方向)拉伸来制造,实施相对于拉伸前的面积比为 1.3 ~ 1.7 倍的拉伸处理。

[0142] 作为第五方法,在以长条状态成膜本发明的保护膜后,叠层为卷状而成,然后,将该叠层体卷的外周利用防湿片包覆,在 50℃ 以上的条件下实施 3 天以上的熟化处理,通过该方法来使膜层内的增塑剂进一步在表面侧取向。通过应用该方法,可抑制水成分从表面浸入,此外,可抑制宽度方向上水溶胀率的分布的扩大(变异系数)。

[0143] 另外,上述的各技术的详细情况在后文详述。

[0144] [膜厚]

[0145] 本发明的保护膜的膜厚的特征在于,在 15 ~ 50 μm 的范围内,进一步优选在 15 ~ 35 μm 的范围内。若保护膜的膜厚为 15 μm 以上,则可得到具备充分的刚度、操作性优异的特性。另一方面,若为 50 μm 以下,则容易制作薄膜偏振片。

[0146] [分子量]

[0147] 另外,上述三乙酰纤维素的数均分子量(M_n)优选在 125000 ~ 155000 的范围内,进一步优选在 129000 ~ 152000 的范围内。另外,重均分子量(M_w)优选在 265000 ~ 310000 的范围内。重均分子量(M_w)相对于数均分子量(M_n)的比例(M_w/M_n)优选在 1.9 ~ 2.1 的范围内。

[0148] 上述平均分子量(M_n 、 M_w)可分别通过凝胶渗透色谱来测定。测定条件如下所述。

[0149]

溶剂: 二氯甲烷

柱: 将 Shodex K806、K805、K803G(昭和电工(株)制造的色谱柱 3 根连接后使用)

柱温: 25℃

试样浓度: 0.1 质量%

检测器: RI Model 504(GL Science 公司制造)

泵: L6000(日立制作所(株)制造)

流量: 1.0ml/min

校正曲线: 使用标准聚苯乙烯 STK 标准聚苯乙烯(东曹(株)制造)Mw = 500~2800000 的 13 个样品得到的校正曲线。13 个样品优选大致等间隔使用。

[0150] 本发明的纤维素乙酸酯可通过惯用的方法、例如硫酸催化剂法、乙酸法、二氯甲烷法等制备方法来制造,原材料没有特别限定,可以举出:棉绒、木材纸浆(针叶树来源、阔叶树来源)、洋麻等。另外,由它们得到的三乙酰纤维素可分别以任意的比例混合使用。另外,本发明的纤维素乙酸酯例如也可参考日本特开平 10-45804 号公报、日本特开 2005-281645 号公报等中记载的方法来合成。

[0151] 另外,纤维素乙酸酯膜的具体制造方法的详细情况在后文说明。

[0152] [添加剂]

[0153] (糖酯)

[0154] 在本发明的保护膜(纤维素乙酸酯膜)中,优选含有纤维素酯以外的糖酯。

[0155] 作为本发明的糖酯,优选具有 1 个以上且 12 个以下吡喃糖环或呋喃糖环中的至少 1 种,且将其结构中的全部或者部分 OH 基酯化而成的酯化合物。

[0156] 本发明的糖酯为含有呋喃糖环或吡喃糖环中的至少任一者的化合物,可以为单糖,也可以为 2~12 个糖结构连接而成的多糖。而且,糖酯优选将糖结构所具有的 OH 基的至少一个酯化而成的化合物。在本发明的糖酯中,平均酯取代度更优选在 5.0~7.5 的范围内。

[0157] 作为可应用于本发明的糖酯没有特别限制,但可以举出下述通式(A)所示的糖酯。

[0158] 通式(A)

[0159] $(\text{HO})_m\text{-G-(O-C(=O)-R}^2)_n$

[0160] 上述通式(A)中,G表示单糖类或二糖类的残基, R^2 表示脂肪族基团或芳香族基团,m为直接键合于单糖类或二糖类的残基的羟基的总数,n为直接键合于单糖类或二糖类的残基的 $-(\text{O-C(=O)-R}^2)$ 基的总数, $3 \leq m+n \leq 8$, $n \neq 0$ 。

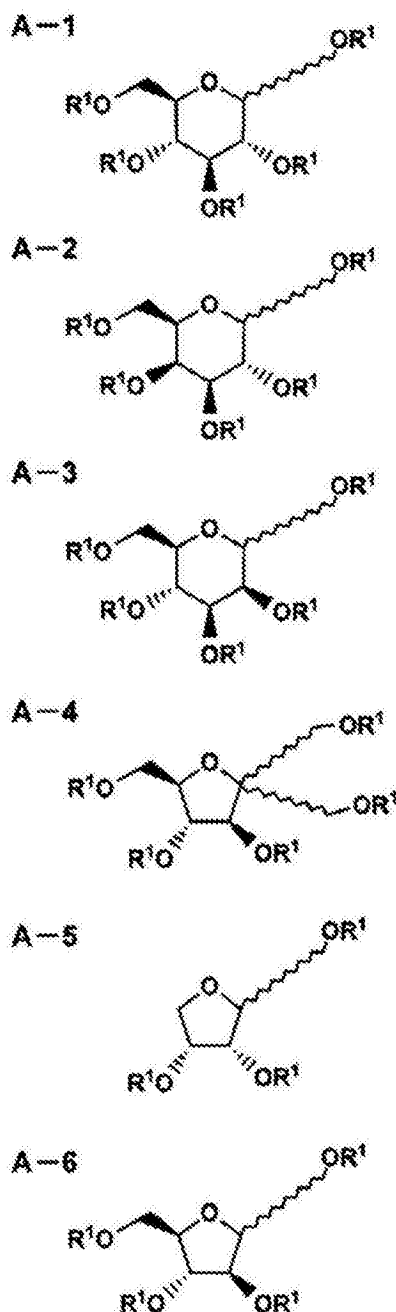
[0161] 已知具有通式(A)所示结构的糖酯难以分离成羟基数(m)、 $-(\text{O-C(=O)-R}^2)$ 基数(n)固定的单一种类的化合物,而是形成式中的m、n不同的成分多种混合而成的化合物。因此,作为羟基数(m)、 $-(\text{O-C(=O)-R}^2)$ 基数(n)各自发生变化的混合物的性能很重要,在本发明的保护膜的情况下,优选平均酯取代度在 5.0~7.5 的范围内的糖酯。

[0162] 在上述通式 (A) 中, G 表示单糖类或二糖类的残基。作为单糖类的具体例, 例如可以举出 : 阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、半乳糖、塔罗糖、核糖、阿拉伯糖、木糖、来苏糖等。

[0163] 以下, 示出通式 (A) 所示的糖酯中具有单糖类残基的化合物的具体例, 但本发明并不限于这些例示的化合物。

[0164] [化学式 1]

[0165]



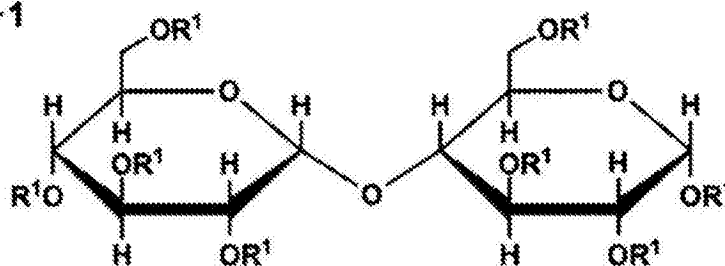
[0166] 另外, 作为二糖类残基的具体例, 例如可以举出 : 海藻糖、蔗糖、麦芽糖、纤维二糖、龙胆二糖、乳糖、异海藻糖等。

[0167] 以下, 示出通式 (A) 所示的糖酯中具有二糖类残基的化合物的具体例, 但本发明并不限于这些例示的化合物。

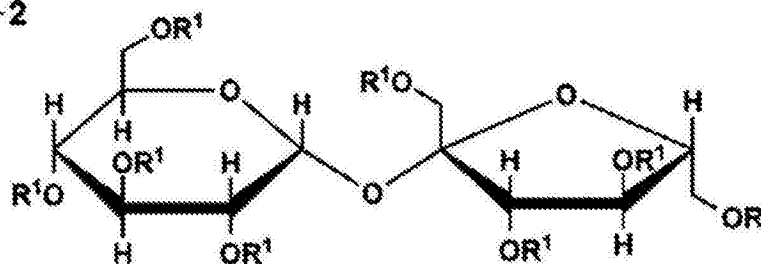
[0168] [化学式 2]

[0169]

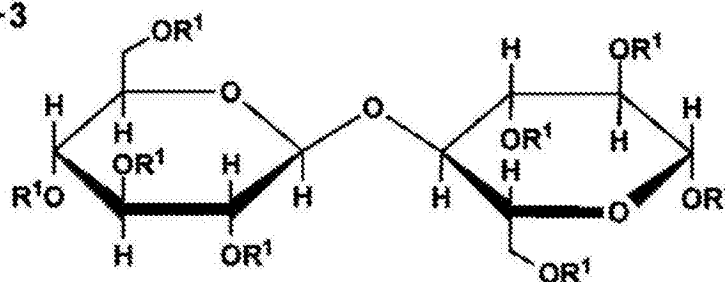
B-1



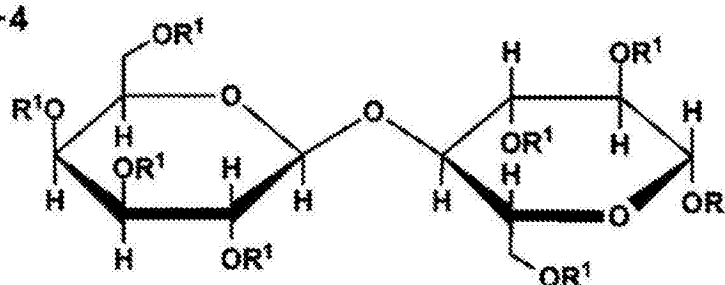
B-2



B-3



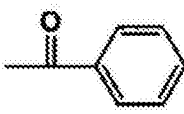
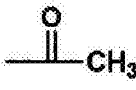
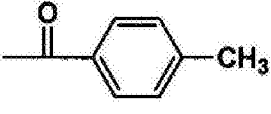
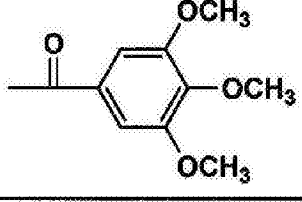
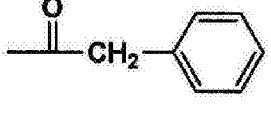
B-4



[0170] 在通式 (A) 中, R^2 表示脂肪族基团或芳香族基团。在此, 脂肪族基团及芳香族基团可分别独立地具有取代基。

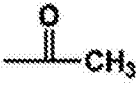
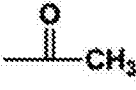
[0171] 另外, 通式 (A) 中, m 为直接键合于单糖类或二糖类的残基的羟基的总数, n 为直接键合于单糖类或二糖类的残基的 $-(O-C(=O)-R^2)$ 基的总数。而且, 必须是 $3 \leq m+n \leq 8$, 优选 $4 \leq m+n \leq 8$ 。另外, $n \neq 0$ 。需要说明的是, 在 n 为 2 以上的情况下, $-(O-C(=O)-R^2)$ 基可相同, 也可以相互不同。

[0172] R^2 的定义中的脂肪族基团可以为直链, 也可以为支链, 还可以为环状, 优选碳原子数 1 ~ 25 的脂肪族基团, 更优选 1 ~ 20 的脂肪族基团, 特别优选 2 ~ 15 的脂肪族基团。作为脂肪族基团的具体例, 例如可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、二环辛基、金刚烷基、正

化合物名	糖残基	取代基 1 (R ¹ 基)		取代基 2 (R ¹ 基)	
		结构	取代基 (n)	结构	取代基 (m)
a 1	B-2		8	—H	0
a 2			7		1
a 3			6		2
a 4			5		3
b 1	A-1		5	—H	0
b 2			4		1
b 3			3		2
b 4			2		3
c 1	B-1		8	—H	0
c 2			7		1
c 3			6		2
c 4			5		3
d 1	A-5		3	—H	0
d 2			2		1
d 3			1		2
e 1	A-1		5	—H	0
e 2			4		1
e 3			3		2
e 4			2		3

[0179] [化学式 4]

[0180]

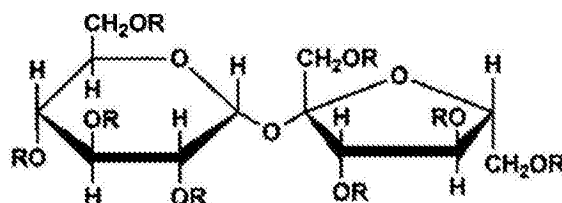
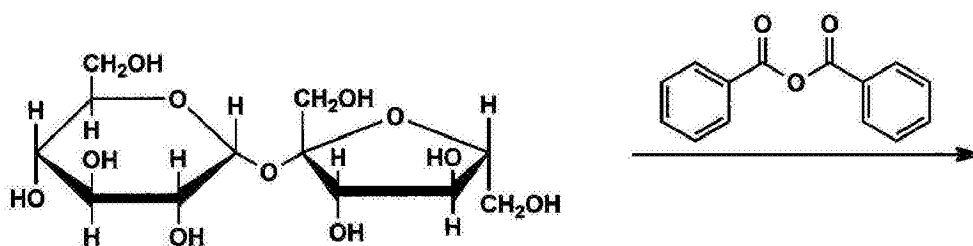
化合物名	糖残基	取代基 1 (R ¹ 基)		取代基 2 (R ¹ 基)	
		结构	取代基 (n)	结构	取代基 (m)
f 1	B-2		8	—H	0
f 2			7		1
f 3			6		2
f 4			5		3
g 1	B-2		8		0
g 2			7		1
g 3			6		2
g 4			5		3

[0181] <合成例:通式 (A) 所示的糖酯的合成例>

[0182] 以下,示出可应用于本发明的糖酯的合成的一个例子。

[0183] [化学式 5]

[0184]



R
(取代基)

例示化合物A-1	—H	
	(0)	(8)
例示化合物A-2	—H	
	(1)	(7)
例示化合物A-3	—H	
	(2)	(6)
例示化合物A-4	—H	
	(3)	(5)
例示化合物A-5	—H	
	(4)	(4)

[0185] 在具备搅拌装置、回流冷凝器、温度计及氮气导入管的四口烧瓶中分别装入蔗糖 34.2g (0.1 摩尔)、苯甲酸酐 180.8g (0.8 摩尔)、吡啶 379.7g (4.8 摩尔), 在搅拌下一边从氮气导入管鼓入氮气一边进行升温, 在 70℃ 下进行 5 小时酯化反应。接着, 将烧瓶内减压至 $4 \times 10^2 \text{Pa}$ 以下, 在 60℃ 下蒸馏除去过量的吡啶后, 将烧瓶内减压至 $1.3 \times 10^2 \text{Pa}$ 以下, 升温至 120℃, 蒸馏除去苯甲酸酐、生成的大部分苯甲酸。接着, 接着添加甲苯 1L、0.5 质量% 的碳酸钠水溶液 300g, 在 50℃ 下搅拌 30 分钟, 静置, 分取甲苯层。最后, 在分取的甲苯层中添加水 100g, 在常温下水洗 30 分钟后, 分取甲苯层, 在减压下 ($4 \times 10^2 \text{Pa}$ 以下)、在 60℃ 下蒸馏除去甲苯, 得到化合物 A-1、A-2、A-3、A-4 及 A-5 的混合物。利用 HPLC 及 LC-MASS 分析得到的混合物, 结果 A-1 为 7 质量%, A-2 为 58 质量%, A-3 为 23 质量%, A-4 为 9 质量%, A-5 为 3 质量%, 糖酯的平均酯取代度为 6.57。另外, 通过硅胶柱色谱对得到的部分混合物

进行精制,由此分别得到纯度的 A-1、A-2、A-3、A-4 及 A-5。

[0186] [多元醇酯]

[0187] 在本发明的保护膜中,优选含有下述通式(1)所示的多元醇酯。

[0188] 通式(1)

[0189] B_1-G-B_2

[0190] 上述通式(1)中, B_1 和 B_2 分别独立地表示脂肪族或芳香族单羧酸残基。 G 表示碳原子数为2~12的直链或具有支链结构的亚烷基二醇残基。

[0191] 通式(1)中, G 表示由碳原子数为2~12的直链或具有支链结构的亚烷基二醇衍生的二价基团。

[0192] 对 G 中的由碳原子数为2~12的亚烷基二醇衍生的二价基团的例子而言,可以举出由乙二醇、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、及1,12-十八烷二醇等衍生的二价基团。亚烷基二醇混合使用二种以上也是优选的方式。

[0193] 通式(1)中, B_1 和 B_2 分别独立地表示由含芳香环单羧酸或脂肪族单羧酸衍生的一价基团。

[0194] 由含芳香环单羧酸衍生的一价基团中含芳香环单羧酸为分子内含有芳香环的羧酸,不仅可以是芳香环与羧基直接键合而成的羧酸,还包括芳香环经由亚烷基等与羧基键合而成的羧酸。由含芳香环单羧酸衍生的一价基团的例子包括由苯甲酸、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、苯基乙酸、3-苯基丙酸等衍生的一价基团。上述化合物中,优选苯甲酸及对甲苯酸。

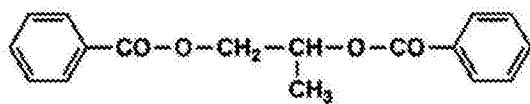
[0195] 由脂肪族单羧酸衍生的一价基团的例子包含由乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、己酸、癸酸、十二酸、硬脂酸、油酸等衍生的一价基团。其中,优选由烷基部分的碳原子数为1~10的烷基单羧酸衍生的一价基团,更优选乙酰基(由乙酸衍生的一价基团)。

[0196] 以下,示出可应用于本发明的多元醇酯的具体例,但本发明并不限于这些例示的化合物。

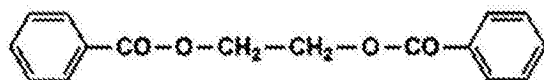
[0197] [化学式6]

[0198]

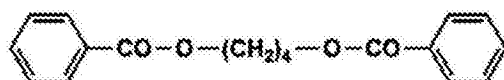
1-1



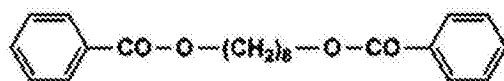
1-2



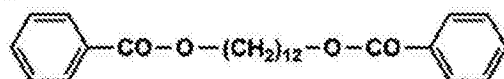
1-3



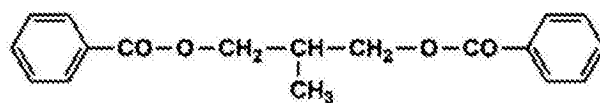
1-4



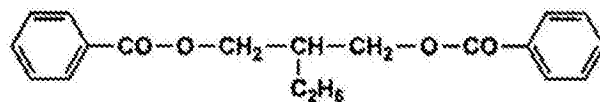
1-5



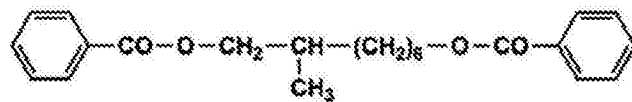
1-6



1-7



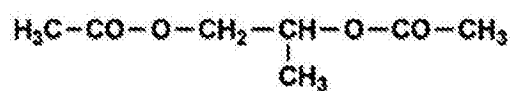
1-8



[0199] [化学式 7]

[0200]

1—9



1—10



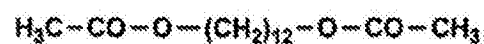
1—11



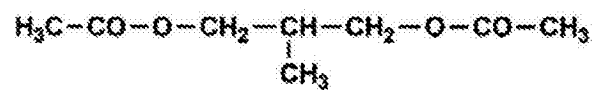
1—12



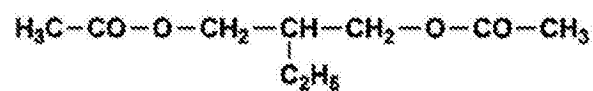
1—13



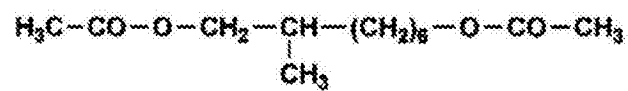
1—14



1—15



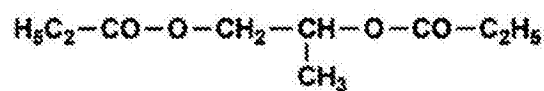
1—16



[0201] [化学式 8]

[0202]

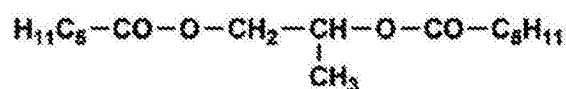
1-17



1-18



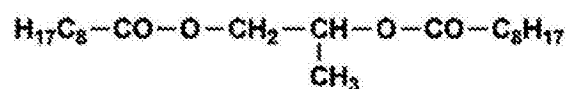
1-19



1-20



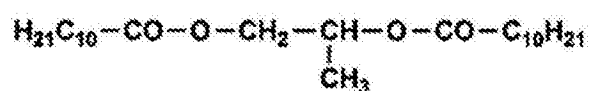
1-21



1-22



1-23



1-24



[0203] 具有本发明的通式 (1) 所示的结构的多元醇酯的含量优选相对于保护膜为 0.5 ~ 5 质量% 的范围内, 该含量更优选 1 ~ 3 质量% 的范围内, 该含量特别优选 1 ~ 2 质量% 的范围内。

[0204] 具有本发明的通式 (1) 所示的结构的多元醇酯可依据现有公知的通常的合成方法合成。

[0205] [其它的添加剂]

[0206] 在本发明的保护膜中, 可在不破坏本发明的目标效果的范围内使用现有公知的添加剂。

[0207] 以下, 对代表性的其它添加剂进行说明。

[0208] (聚酯)

[0209] 在本发明中,作为增塑剂之一,可使用糖酯以外的聚酯。

[0210] 作为可应用于本发明的糖酯以外的聚酯没有特别限制,但可以使用下述通式(2)所示的聚酯化合物。

[0211] 从其增塑效果考虑,在本发明的保护膜中,该聚酯的含量优选在1~20质量%的范围内,更优选2~10质量%的范围内。

[0212] 通式(2)

[0213] $B_3-(G_2-A)_n-G_2-B_4$

[0214] 上述通式(2)中, B_3 和 B_4 分别独立地表示脂肪族单羧酸残基或芳香族单羧酸残基。 G_2 表示碳原子数为2~12的亚烷基二醇残基、碳原子数为6~12的芳基二醇残基或碳原子数为4~12的氧亚烷基二醇残基。 A 表示碳原子数为4~12的亚烷基二羧酸残基或碳原子数为6~12的芳基二羧酸残基。 n 表示1以上的整数。

[0215] 在本发明中,在聚酯为含有使二羧酸和二醇反应而得到的重复单元的聚酯的情况下, A 表示酯中的羧酸残基, G_2 表示醇残基。

[0216] 构成聚酯的二羧酸为芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸或脂环式二羧酸,优选为芳香族二羧酸。二羧酸可以为1种,也可以为2种以上的混合物。特别优选混合芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸。

[0217] 构成聚酯的二醇为芳香族二醇、脂肪族二醇或脂环式二醇,优选为脂肪族二醇,更优选为碳原子数为1~4的二醇。二醇可以为1种,也可以为2种以上的混合物。

[0218] 其中,优选含有使至少含有芳香族二羧酸的二羧酸和碳原子数为1~8的二醇反应而得到的重复单元,更优选含有使含有芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸的二羧酸与碳原子数为1~8的二醇反应而得到的重复单元。

[0219] 聚酯分子的两末端可以封端,也可以不封端,但从降低保护膜的延迟值相对于温度湿度变化而产生的变动的观点考虑,优选封端。

[0220] 在通式(2)中,作为构成 A 的亚烷基二羧酸的具体例,可以举出:由1,2-乙烷二羧酸(琥珀酸)、1,3-丙烷二羧酸(戊二酸)、1,4-丁烷二羧酸(己二酸)、1,5-戊烷二羧酸(庚二酸)、1,8-辛烷二羧酸(癸二酸)等衍生的二价基团。作为构成 A 的亚烯基二羧酸的具体例,可以举出:马来酸、富马酸等。作为构成 A 的芳基二羧酸的具体例,可以举出:1,2-苯二羧酸(邻苯二甲酸)、1,3-苯二羧酸、1,4-苯二羧酸、1,5-萘二羧酸等。

[0221] A 可以为1种,也可以组合2种以上。其中, A 优选碳原子数为4~12的亚烷基二羧酸和碳原子数8~12的芳基二羧酸的组合。

[0222] 通式(2)中的 G_2 表示由碳原子数为2~12的亚烷基二醇衍生的二价基团、由碳原子数为6~12的芳基二醇衍生的二价基团、或碳原子数为4~12的氧亚烷基二醇衍生的二价基团。

[0223] 对 G_2 中由碳原子数为2~12的亚烷基二醇衍生的二价基团的例子而言,可以举出由乙二醇、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、及1,12-十八烷二醇等衍生的二价基团。

[0224] 对 G_2 中的由碳原子数为6~12的芳基二醇衍生的二价基团的例子而言,可以举出由1,2-二羟基苯(邻苯二酚)、1,3-二羟基苯(间苯二酚)、1,4-二羟基苯(对苯二酚)等衍生的二价基团。对 G 中的由碳原子数为4~12的氧亚烷基二醇衍生的二价基团的例子而言,可以举出:由二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等衍生的二价基团。

[0225] G_2 可以为1种,也可以组合2种以上。其中, G_2 优选碳原子数为2~12的亚烷基二醇。

[0226] 通式(2)中的 B_3 和 B_4 各自为由含芳香环单羧酸或脂肪族单羧酸衍生的一价基团。

[0227] 由含芳香环单羧酸衍生的一价基团中的含芳香环单羧酸是分子内含有芳香环的羧酸,不仅可以是芳香环与羧基直接键合而成的羧酸,也包括芳香环经由亚烷基等与羧基键合而成的羧酸。由含芳香环单羧酸衍生的一价基团的例子包含由苯甲酸、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、苯基乙酸、3-苯基丙酸等衍生的一价基团。上述化合物中,优选苯甲酸及对甲苯酸。

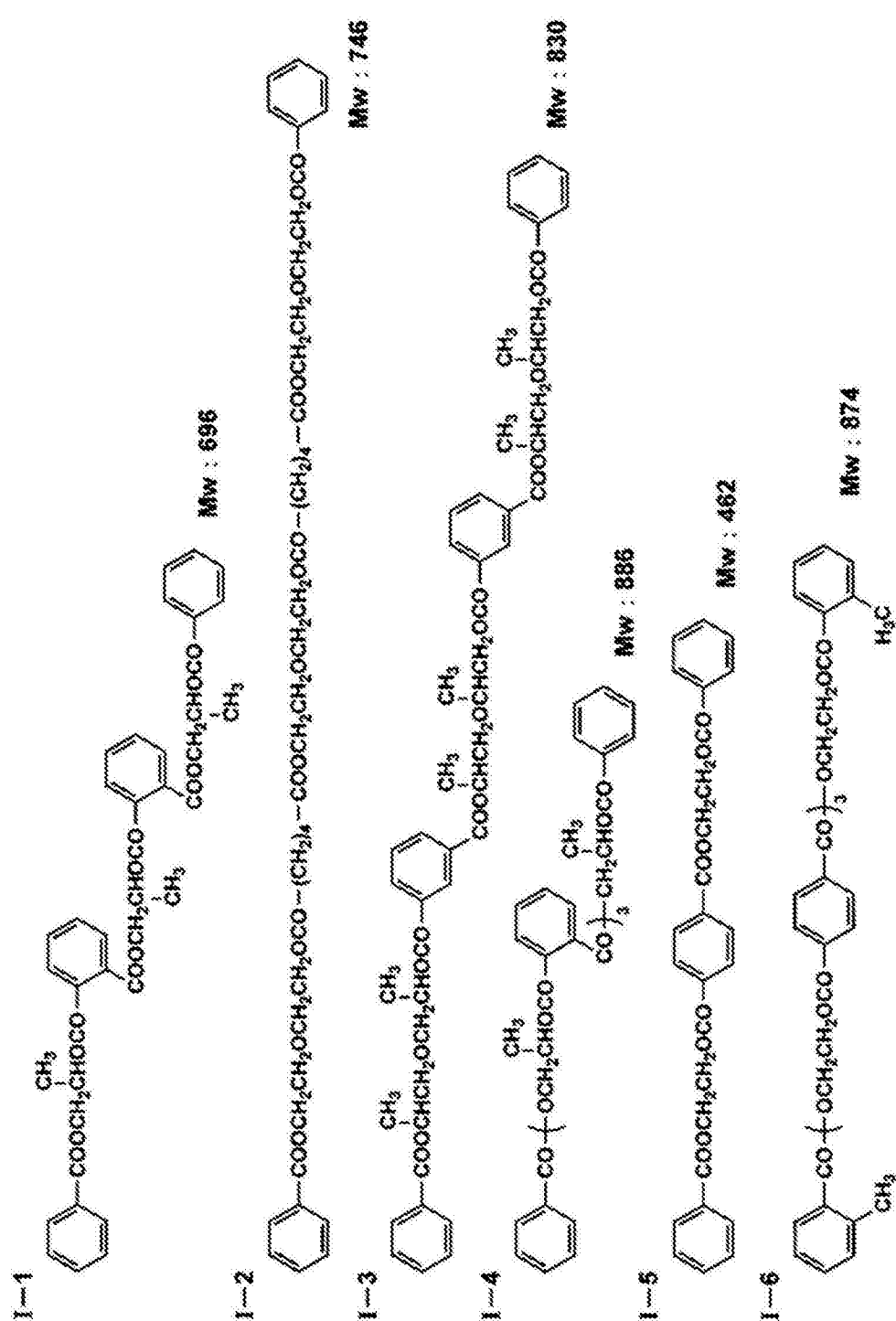
[0228] 由脂肪族单羧酸衍生的一价基团的例子包含由乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、己酸、癸酸、十二烷酸、硬脂酸、油酸等衍生的一价基团。其中,优选由烷基部分的碳原子数为1~3的烷基单羧酸衍生的一价基团,更优选乙酰基(由乙酸衍生的一价基团)。

[0229] 本发明的聚酯的重均分子量优选在500~3000的范围内,更优选在600~2000的范围内。重均分子量可通过上述凝胶渗透色谱(GPC)测定。

[0230] 以下,示出具有通式(2)所示的结构 of 聚酯的具体例,但并不限定于此。

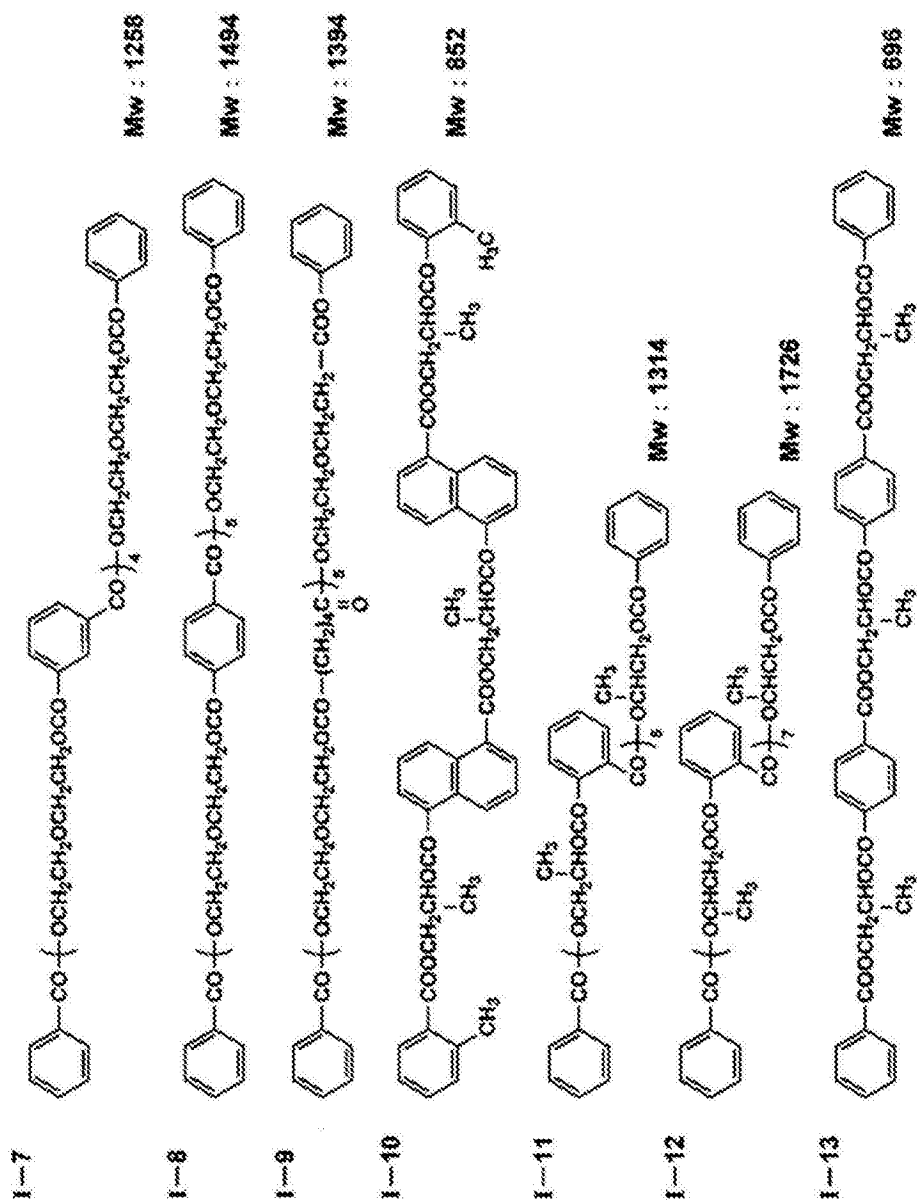
[0231] [化学式9]

[0232]



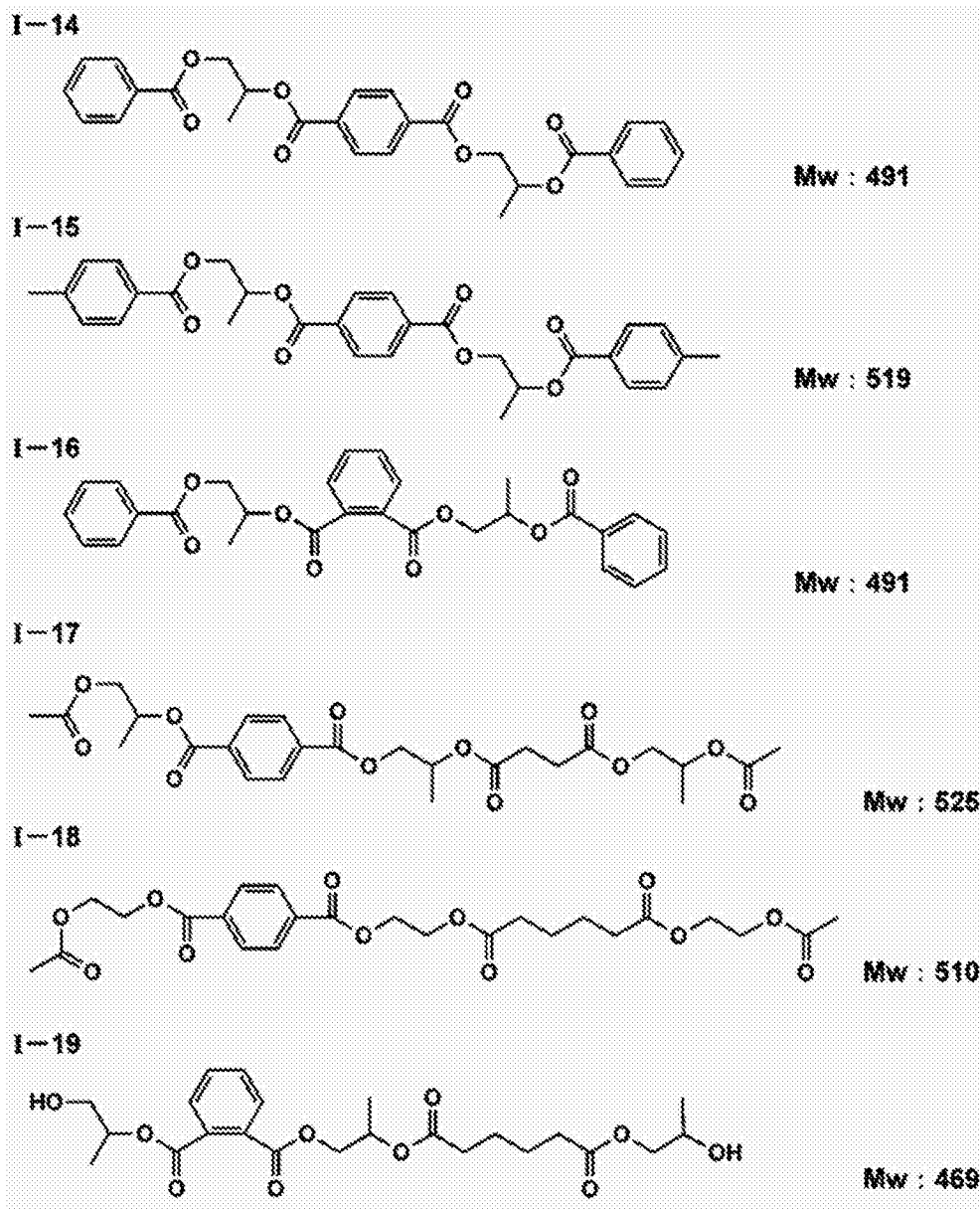
[0233] [化学式 10]

[0234]



[0235] [化学式 11]

[0236]



[0237] 以下记载上述说明的聚酯的具体的合成例。

[0238] < 聚酯 P1 >

[0239] 将乙二醇 180g、邻苯二甲酸酐 278g、己二酸 91g、苯甲酸 610g 和 0.191g 的作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中，在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 230℃，一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后，在 200℃ 下减压蒸馏除去未反应的乙二醇，由此得到聚酯 P1。聚酯 P1 的酸值为 0.20 (KOHmg/g)，数均分子量为 450。

[0240] < 聚酯 P2 >

[0241] 将 1,2-丙二醇 251g、邻苯二甲酸酐 244g、己二酸 103g、苯甲酸 610g 和作为酯化催化剂的 0.191g 的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中，在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 230℃，一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后，在 200℃ 下减压蒸馏除去未反应的 1,2-丙二醇，由此得到聚酯 P2。聚酯 P2 的酸值为 0.10 (KOHmg/g)，数均分子量为 450。

[0242] < 聚酯 P3>

[0243] 将 1,4- 丁二醇 330g、邻苯二甲酸酐 244g、己二酸 103g、苯甲酸 610g 和作为酯化催化剂的 0.191g 的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中,在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 230℃,一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后,在 200℃下减压蒸馏除去未反应的 1,4- 丁二醇,由此得到聚酯 P3。聚酯 P3 的酸值为 0.50 (KOHmg/g),数均分子量为 2000。

[0244] < 聚酯 P4>

[0245] 将 1,2- 丙二醇 251g、对苯二甲酸酐 354g、苯甲酸 610g 和作为酯化催化剂的 0.191g 的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中,在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 230℃,一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后,在 200℃下减压蒸馏除去未反应的 1,2- 丙二醇,由此得到聚酯 P4。聚酯 P4 的酸值为 0.10 (KOHmg/g),数均分子量为 400。

[0246] < 聚酯 P5>

[0247] 将 1,2- 丙二醇 251g、对苯二甲酸酐 354g、对甲苯酸 680g 和作为酯化催化剂的 0.191g 的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中,在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 230℃,一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后,在 200℃下减压蒸馏除去未反应的 1,2- 丙二醇,由此得到聚酯 P5。聚酯 P5 的酸值为 0.30 (KOHmg/g),数均分子量为 400。

[0248] < 聚酯 P6>

[0249] 将 1,2- 丙二醇 180g、己二酸 292g 和作为酯化催化剂的 0.191g 的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中,在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 200℃,一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后,在 200℃下减压蒸馏除去未反应的 1,2- 丙二醇,由此得到聚酯 P6。聚酯 P6 的酸值为 0.10 (KOHmg/g),数均分子量为 400。

[0250] < 聚酯 P7>

[0251] 将乙二醇 160g、己二酸 292g 和作为酯化催化剂的 0.191g 的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中,在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 200℃,一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后,在 200℃下减压蒸馏除去未反应的乙二醇,由此得到聚酯 P7。聚酯 P7 的酸值为 0.10 (KOHmg/g),数均分子量为 1000。

[0252] < 聚酯 P8>

[0253] 将乙二醇 251g、邻苯二甲酸酐 244g、癸二酸 200g、苯甲酸 610g 和作为酯化催化剂的 0.191g 的钛酸四异丙酯添加于具备温度计、搅拌器、回流冷凝管的 2L 的四口烧瓶中,在氮气流中一边搅拌一边缓慢升温至 230℃,一边观察聚合度一边进行脱水缩合反应。反应结束后,在 200℃下减压蒸馏除去未反应的乙二醇,由此得到聚酯 P8。聚酯 P8 的酸值为 0.50 (KOHmg/g),数均分子量为 2000。

[0254] 上述说明的聚酯在保护膜中的含量优选为 1 ~ 20 质量%的范围,更优选为 1.5 ~ 15 质量%的范围。

[0255] (磷酸酯化合物)

[0256] 在本发明的保护膜中,可以使用磷酸酯化合物。作为磷酸酯化合物,可以举出:三

芳基磷酸酯、二芳基磷酸酯、单芳基磷酸酯、芳基膦酸化合物、芳基膦氧化物化合物、缩合芳基磷酸酯、卤代烷基磷酸酯、含卤素缩合磷酸酯、含卤素缩合膦酸酯、含卤素亚磷酸酯等。

[0257] 作为具体的磷酸酯化合物,可以举出:三苯基磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、苯基膦酸、三(β -氯乙基)磷酸酯、三(二氯丙基)磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯等。

[0258] (乙醇酸的酯类)

[0259] 另外,在本发明的保护膜中,作为多元醇酯类的一种,可使用乙醇酸的酯类(乙醇酸酯化合物)。

[0260] 作为可应用于本发明的乙醇酸酯化合物没有特别限定,但可优选使用烷基邻苯二甲酰基烷基乙醇酸酯类。

[0261] 作为烷基邻苯二甲酰基乙醇酸烷基酯类,例如可以举出:邻苯二甲酸(甲酯)乙醇酸甲酯、邻苯二甲酸(乙酯)乙醇酸乙酯、邻苯二甲酸(丙酯)乙醇酸丙酯、邻苯二甲酸(丁酯)乙醇酸丁酯、邻苯二甲酰基乙醇酸辛酯、邻苯二甲酸(甲酯)乙醇酸乙酯、邻苯二甲酸(乙酯)乙醇酸甲酯、邻苯二甲酸(乙酯)乙醇酸丙酯、邻苯二甲酸(甲酯)乙醇酸丁酯、邻苯二甲酸(乙酯)乙醇酸丁酯、邻苯二甲酸(丁酯)乙醇酸甲酯、邻苯二甲酸(丁酯)乙醇酸乙酯、邻苯二甲酸(丙酯)乙醇酸丁酯、邻苯二甲酸(丁酯)乙醇酸丙酯、邻苯二甲酸(甲酯)乙醇酸辛酯、邻苯二甲酸(乙酯)乙醇酸辛酯、邻苯二甲酸(辛酯)乙醇酸甲酯、邻苯二甲酸(辛酯)乙醇酸乙酯等,优选为邻苯二甲酸(乙酯)乙醇酸乙酯。

[0262] (紫外线吸收剂)

[0263] 本发明的保护膜作为配置于有机电致发光显示装置的表面侧(可见侧)的保护膜使用,从提高耐光性的观点考虑,优选含有紫外线吸收剂。添加紫外线吸收剂的目的在于,通过吸收400nm以下的紫外线来提高耐光性,特别是波长370nm下的透过率为10%以下,更优选为5%以下,进一步优选为2%以下。

[0264] 作为本发明中可优选使用的紫外线吸收剂,可以举出:苯并三唑类紫外线吸收剂、二苯甲酮类紫外线吸收剂、三嗪类紫外线吸收剂等,特别优选为苯并三唑类紫外线吸收剂及二苯甲酮类紫外线吸收剂。

[0265] 作为可应用于本发明的紫外线吸收剂,例如有5-氯-2-(3,5-二仲丁基-2-羟基苯基)-2H-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、2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮、2,4-苄氧基二苯甲酮等,另外,有Tinuvin109、Tinuvin171、Tinuvin234、Tinuvin326、Tinuvin327、Tinuvin328、Tinuvin928等Tinuvin类,这些均为BASF日本公司制造的市售品,可优选使用。其中,优选无卤素的紫外线吸收剂。

[0266] 此外,具有1,3,5-三嗪环的化合物等盘状化合物也可优选用作紫外线吸收剂。

[0267] 本发明的保护膜优选含有二种以上紫外线吸收剂。

[0268] 另外,作为紫外线吸收剂,也可以优选使用高分子紫外线吸收剂,可特别优选使用日本特开平6-148430号中记载的聚合物型的紫外线吸收剂。另外,紫外线吸收剂优选不具有卤素基团。

[0269] 对紫外线吸收剂的添加方法而言,可以将紫外线吸收剂溶解于甲醇、乙醇、丁醇等醇及二氯甲烷、乙酸甲酯、丙酮、二氧戊环等有机溶剂或者它们的混合溶剂中之后添加到胶浆中、或直接添加到胶浆组成中。

[0270] 另外,对紫外线吸收剂而言,如无机粉末那样不会溶解于有机溶剂的紫外线吸收剂使用溶解器或砂磨机分散机将其分散在有机溶剂和纤维素酯(纤维素乙酸酯)的溶液中之后添加在胶浆中。

[0271] 紫外线吸收剂的使用量根据紫外线吸收剂的种类、使用条件等而不同,但在保护膜干燥膜厚为 15 ~ 50 μm 的情况下,优选相对于保护膜在 0.5 ~ 10 质量%的范围,进一步优选在 0.6 ~ 4 质量%的范围。

[0272] (抗氧化剂)

[0273] 抗氧化剂也被称为劣化防止剂。在将有机电致发光显示装置等在高湿高温的状态下长时间放置的情况下,有时引起保护膜的劣化。

[0274] 抗氧化剂例如具有延缓或防止由于保护膜中残留溶剂量中所含的卤素或磷酸类增塑剂的磷酸等对保护膜的分解作用,因此,优选含有在本发明的保护膜中。

[0275] 作为可应用于本发明的抗氧化剂,可优选使用受阻酚类化合物,例如可以举出:2,6-二叔丁基对甲酚、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-异氰脲酸酯等。

[0276] 特别优选2,6-二叔丁基对甲酚、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]。另外,例如也可以组合使用N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]肼等肼类的金属钝化剂或三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯等磷类加工稳定剂。

[0277] 这些化合物的添加量相对于纤维素酯(纤维素乙酸酯),优选以质量比例计在 1ppm ~ 1.0% 的范围内,进一步优选在 10 ~ 1000ppm 的范围内。

[0278] (微粒(消光剂))

[0279] 为了提高表面的滑爽性,也可以根据需要在本发明的保护膜中含有微粒(消光剂)。

[0280] 微粒可以为无机微粒也可以为有机微粒。无机微粒的例子包含二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、碳酸钡、滑石、粘土、烧结高岭土、烧结硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁及磷酸钙等。其中,优选二氧化硅及氧化锆,为了减少得到的膜的雾度增大,更优选二氧化硅。

[0281] 二氧化硅的微粒也可从市售品获得,例如包含 Aerosil R972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600、NAX50(以上为日本 Aerosil(株)制造)、Seaho Star KE-P10、KE-P30、KE-P50、KE-P100(以上日本催化剂(株)制造)等。其中,由于 Aerosil R972V、NAX50、Seaho Star KE-P30 等可保持得到的膜的浊度使其较低,同时可降低摩擦系数,故特别优选。

[0282] 微粒的一次粒径优选在 5 ~ 50nm 的范围内,更优选在 7 ~ 20nm 的范围内。一次粒径大的微粒提高得到的膜的滑爽性的效果大,但透明性容易降低。因此,可以含有粒径处

于 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 的范围内的二次凝聚体（二次粒子）的形式的微粒。微粒的一次粒子或其二次凝聚体的大小可以以倍率 50 万 $\sim$ 200 万倍的透射型电子显微镜来观察一次粒子或二次凝聚体，求出 100 个一次粒子或二次凝聚体的粒径的平均值。

[0283] 微粒的含量优选相对于纤维素酯（纤维素乙酸酯）在 0.05 $\sim$ 1.0 质量% 的范围内，更优选在 0.1 $\sim$ 0.8 质量% 的范围内。

[0284] [保护膜的制作方法]

[0285] 作为本发明的保护膜即纤维素乙酸酯膜的制造方法，可以使用吹塑法、T 型模法、压延法、切削法、流延法、乳液法、热压法等制造方法，从抑制着色、抑制杂质缺陷、抑制分模线等光学缺陷等观点考虑，作为优选的成膜方法，可选择溶液流延成膜法和熔融流延成膜法，从可得到具备期望的水溶胀率的保护膜的观点考虑，特别优选溶液流延法。

[0286] [溶液流延成膜法]

[0287] 以下，对利用溶液流延法制造本发明的保护膜的制造例进行说明。

[0288] 在利用溶液流延法制造本发明的保护膜的情况下，对于形成胶浆有用的有机溶剂只要为同时溶解纤维素酯（纤维素乙酸酯）及其它化合物的有机溶剂就可没有限制地使用。

[0289] 例如，作为氯类有机溶剂，可以举出二氯甲烷，作为非氯类有机溶剂，可以举出：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、丙酮、四氢呋喃、1,3-二氧戊环、1,4-二噁烷、环己酮、甲酸乙酯、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-六氟-1-丙醇、1,3-二氟-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、硝基乙烷等，可优选使用二氯甲烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮。

[0290] 在胶浆中，除上述有机溶剂以外，优选含有 1 $\sim$ 40 质量% 的碳原子数为 1 $\sim$ 4 的直链或支链状的脂肪族醇。若胶浆中该脂肪族醇的比率变高时，则湿膜发生凝胶化，容易从金属支承体剥离，另外，该脂肪族醇的比例少时，也具有促进非氯类有机溶剂对纤维素酯（纤维素乙酸酯）及其它化合物的溶解的作用。在本发明的保护膜的成膜中，从可提高得到的保护膜的面内的水溶胀率的均匀性，使宽度方向上的水溶胀率的变异系数为 0.5% 以下的方面考虑，可应用使用醇浓度在 0.5 $\sim$ 4.0 质量% 的范围内的胶浆进行成膜的方法。

[0291] 特别优选在含有二氯甲烷及碳原子数 1 $\sim$ 4 的直链或支链状的脂肪族醇的溶剂中以合计 15 $\sim$ 45 质量% 的范围溶解纤维素酯（纤维素乙酸酯）及其它化合物而得到的胶浆组合物。

[0292] 作为碳原子数 1 $\sim$ 4 的直链或支链状的脂肪族醇，可以举出：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇。其中，从胶浆的稳定性、沸点也较低、干燥性也好等方面考虑，优选乙醇。

[0293] 以下，对本发明的保护膜的优选成膜方法进行说明。

[0294] 1) 溶解工序

[0295] 溶解工序是如下工序：在以纤维素酯（纤维素乙酸酯）的良溶剂为主的有机溶剂中，一边在溶解釜中搅拌该纤维素酯（纤维素乙酸酯）、视情况添加的可优选用于本发明的添加剂即糖酯、缩聚物（聚酯）、多元醇酯、或其它化合物，一边进行溶解而制备胶浆的工序、或者

[0296] 在该纤维素酯（纤维素乙酸酯）溶液中混合糖酯、聚酯、多元醇酯、或其它的化合

物溶液而制备主溶解液的胶浆的工序。

[0297] 纤维素酯（纤维素乙酸酯）、可优选用于本发明的添加剂即糖酯、聚酯、多元醇酯、或其它化合物的溶解中，可采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、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 号公报中所记载的利用冷却溶解法进行的方法、日本特开平 11-21379 号公报中所记载的在高压下进行溶解的方法等各种溶解方法，特别优选在主溶剂的沸点以上加压来进行溶解的方法。

[0298] 作为胶浆中的纤维素酯（纤维素乙酸酯）的浓度没有特别限制，但优选在 10 ~ 40 质量% 的范围内。在溶解中或溶解后的胶浆中加入添加剂进行溶解及分散后，用过滤材料进行过滤、脱泡，通过送液泵输送到下一工序。

[0299] 作为过滤条件，优选使用捕集粒径在 0.5 ~ 5 μm 的范围内，且滤水时间在 10 ~ 25sec/100ml 的范围内的过滤材料。

[0300] 在该方法中，对作为消光剂的微粒进行分散时残存的凝聚物、添加主胶浆时产生的凝聚物，可以通过使用捕集粒径为 0.5 ~ 5 μm 且滤水时间为 10 ~ 25sec/100ml 的过滤材料仅除去凝聚物。在主胶浆中，粒子的浓度与添加液相比也足够稀，因此，在过滤时，凝聚物彼此也不会粘住而导致滤压急剧上升。

[0301] 图 2 为示意性地表示本发明中优选的溶液流延成膜方法的胶浆制备工序、流延工序及干燥工序的一个例子的图。

[0302] 对各种添加剂而言，在投料釜 341 中制备或者准备后，利用泵 343 从投料釜 341 向过滤器 344 送液，通过过滤器 344 除去较大的凝聚物后，向添加剂的储料釜 342 送液。然后，从各添加剂的储料釜 342 向主胶浆溶解釜 301 添加各种添加液。

[0303] 然后，主胶浆由泵 302 向主过滤器 303 送液进行过滤，从导管 316 向其中在线添加其它管线中制备的紫外线吸收剂添加液。另外，省略紫外线吸收剂添加液的制备工序的详细说明。

[0304] 在许多情况下，有时在主胶浆中含有 10 ~ 50 质量% 左右的回炉料。

[0305] 所谓回炉料，是将保护膜细粉碎而成的膜片，可使用在对保护膜进行成膜时产生的切掉膜的两侧部分时得到的膜端部、因擦伤等而超出膜的标准纤维素酯膜片。

[0306] 另外，作为胶浆制备中所使用的树脂的原料，可优选使用预先将纤维素酯（纤维素乙酸酯）及其它化合物等进行颗粒化而成的材料。

[0307] 2) 流延工序

[0308] 流延工序如下工序：将胶浆通过送液泵（例如加压型定量齿轮泵）送液到加压模头 330，从加压模头狭缝将胶浆流延在无限循环的环形金属带、例如不锈钢带或旋转的金属滚筒等的金属支承体 331 上的流延位置。

[0309] 优选可以调整模头的口模部分的狭缝形状，容易实现均匀膜厚的加压模头。加压模头包括衣架模头或 T 型模头等，均可优选使用。金属支承体 331 的表面为镜面。为了提高成膜速度，可以在金属支承体 331 上设置 2 个以上加压模头，将胶浆量分割开来从而叠层涂设。或者，也优选通过同时流延多种胶浆的共流延法而得到叠层结构的膜。

[0310] 3) 溶剂蒸发工序

[0311] 溶剂蒸发工序为在流延用支承体 331 上对湿膜（以下，将在流延用支承体上流延

胶浆而形成的胶浆膜称为湿膜)进行加热,使溶剂蒸发的工序。

[0312] 使溶剂蒸发有如下方法:从湿膜侧吹风的方法或从支承体的背面通过液体进行传热的方法、通过辐射热从正反面进行传热的方法等,背面液体传热方法的干燥效率良好,优选。另外,也可优选使用组合这些方法的方法。优选使流延后的金属支承体 331 上的湿膜在 40 ~ 100℃的气氛下、在支承体上干燥。为了维持 40 ~ 100℃的气氛,优选使该温度的暖风接触湿膜的上表面或通过红外线等手段进行加热。

[0313] 从面品质、透湿性、剥离性的观点考虑,优选在 30 ~ 120 秒钟以内将该湿膜从金属支承体 331 上剥离。

[0314] 4) 剥离工序

[0315] 剥离工序是将在金属支承体 331 上蒸发溶剂了的湿膜在剥离位置 333 进行剥离的工序。被剥离后的湿膜送到下一工序。

[0316] 金属支承体 331 上的剥离位置 333 处的温度优选在 10 ~ 40℃的范围,进一步优选在 11 ~ 30℃的范围。

[0317] 另外,剥离时的金属支承体 331 上的湿膜在剥离时的残留溶剂量优选根据干燥条件的强弱、金属支承体 331 的长度等在 50 ~ 120 质量%的范围进行剥离,在残留溶剂量更多的时刻进行剥离的情况下,若湿膜过于柔软,则剥离时损伤平面性,或容易产生剥离张力所引起的表面凹凸不平、纵条纹,因此,兼顾经济速度和品质来确定剥离时的残留溶剂量。

[0318] 湿膜的残留溶剂量由下述式(4)定义。

[0319] 式(4)

[0320]
$$\text{残留溶剂量}(\%) = (\text{湿膜的加热处理前质量} - \text{湿膜的加热处理后质量}) / (\text{湿膜的加热处理后质量}) \times 100$$

[0321] 另外,所谓测定残留溶剂量时的加热处理表示以 115℃进行 1 小时的加热处理。

[0322] 剥离金属支承体和膜时的剥离张力通常在 196 ~ 245N/m 的范围内,但在剥离时容易产生褶皱的情况下,优选以 190N/m 以下的张力进行剥离。

[0323] 在本发明中,优选将该金属支承体 331 上的剥离位置 333 处的温度设在 -50 ~ 40℃的范围内,更优选设在 10 ~ 40℃的范围内,最优选设在 15 ~ 30℃的范围内。

[0324] 5) 干燥及拉伸工序

[0325] 对从金属支承体 331 剥离而得到的湿膜进行干燥。湿膜的干燥可以利用上下配置的多个辊一边输送湿膜一边使其干燥,也可以利用夹具固定湿膜的两端部并一边输送一边使其干燥。

[0326] 湿膜的干燥方法可以为利用热风、红外线、加热辊及微波等进行干燥的方法,从简便的方面考虑,优选利用热风进行干燥的方法。湿膜的干燥温度设为 40 ~ 250℃左右,优选设在 40 ~ 160℃的范围内。

[0327] 本发明的保护膜通过至少沿长度方向(MD 方向)进行拉伸后或者进行拉伸的同时沿宽度方向(TD 方向)拉伸来制造,实施相对于拉伸前的面积比为 1.3 ~ 1.7 倍的拉伸处理。

[0328] 湿膜的拉伸是沿长度方向(MD 方向)拉伸后,沿宽度方向(TD 方向)拉伸的双轴拉伸。双轴拉伸也包含沿一个方向拉伸、使另一方向的张力松弛而收缩的方式。

[0329] 6) 压花加工工序

[0330] 本发明的保护膜是膜厚在 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 的范围这样的薄膜,因此,在将保护膜叠层为卷状而成的状态保管时,担心卷偏移或光学品质(膜面均质性)的劣化,但通过进行压花加工,可有效地防止这些缺陷。

[0331] 所谓压花部是指在卷绕长条状膜之前,为了防止卷绕的膜彼此的背面和表面完全面彼此密合,在膜的两端部附加微小的由连续的凹凸构成的一定宽度的花纹。在使膜的一面(例如上面)凸状地突出时,在该膜的另一面(例如下面)与所述凸状对应地相对形成凹状。

[0332] 7) 卷绕工序

[0333] 卷绕工序是湿膜中的残留溶剂量为 2 质量%以下后以保护膜的形式通过卷绕机 337 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。特别优选在残留溶剂量为 $0.00 \sim 0.10$ 质量%的范围卷绕。

[0334] 卷绕方法只要使用一般使用的卷绕方法即可,有恒转矩法、恒张力法、锥度张力法(taper tension method)、内部应力一定的程序张力控制法(program tension control method)等,只要适当选择使用这些方法即可。

[0335] 本发明的保护膜优选为长条膜,具体而言表示 $100\text{m} \sim 10000\text{m}$ 左右的膜,特别优选为卷绕长度为 5000m 以上的保护膜的叠层体卷。另外,膜的宽度优选为 $1 \sim 4\text{m}$,更优选为 $1.4 \sim 3\text{m}$ 。

[0336] 8) 辊叠层体的熟化处理

[0337] 优选方式之一是:上述方法制作的保护膜的叠层体卷在经过对外周部实施包装加工后,在 50°C 以上的条件下实施 3 天以上的熟化处理,由此可实现作为保护膜所期望的水溶胀率及宽度方向上的水溶胀率的变异系数。

[0338] 本发明的保护膜的叠层体卷优选利用包装用树脂膜,特别是在包装用树脂膜上蒸镀了铝的防湿膜来包装外周部后,形成将卷绕轴部分用绳子或橡胶带固定的保管形态。

[0339] 图 7 以示意图表示本发明的保护膜的叠层体卷包装形态的一个例子的示意图。

[0340] 在图 7 所示的本发明保护膜(纤维素酯膜)的叠层体卷包装形态 210 的具体例中,优选如下形态:将在筒状的卷芯 201 上卷绕成卷状的保护膜的周面及左右两侧面整体利用片状的包装材料 203 包覆,使包装材料 203 在卷圆周方向上的两端部互相叠合,在这些包装材料 203 的端部彼此的接合部分贴附胶带 204,包装材料 203 端部彼此的接触部分实质上没有间隙,防止碎屑等向内部侵入,并且,从卷状膜的左右两端部向外侧突出的卷芯 201 的两端部 201a 的周面和包装材料 203 的左右两端部的接合部分利用绳子或橡胶带 205 固定,卷芯两端部 201a 的周面和包装材料 203 的左右两端部之间实质上有微小的间隙,形成较松的密闭状态。与以往那样将左右两端部用胶带固定多层使内部形成密闭状态而实质上没有间隙的情况相比,将卷绕轴部分用绳或者橡胶带固定的形态在保管中或输送中辊体可以进行适度的吸湿及放湿,可提高光学膜的光学特性及物性的均匀性,因而为优选的方式。

[0341] 作为这样的包装材料 203,可以举出:聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃系合成树脂的膜、或聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类合成树脂的膜等。另外,从维持防湿性的观点考虑,包装材料 203 的厚度优选为 $10 \mu\text{m}$ 以上,另外,从刚性等操作方面的观点考虑,优选为 $100 \mu\text{m}$ 以下。另外,包装材料 203 的防湿性随着构成包装材料 203 的合成树脂膜的厚度发生变化,因此,通过调整合成树脂膜的厚度,可适当调整包装材料 203 的防

湿性。

[0342] 在此,作为包装材料 203 的防湿度,若 JIS Z0208 中所规定的每 1 天的透湿度为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则可实现期望的水溶胀率及宽度方向上的水溶胀率的变异系数,此外,可防止卷绕形状的劣化和异物故障,不易产生由其引起的损伤,故优选。

[0343] 另外,在本发明的保护膜的叠层体卷的包装形态 200 中,优选将保护膜的叠层体卷利用 JIS Z 0208 中所规定的每 1 天的透湿度为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下的包装材料 203 进行包装,另外,更优选利用透湿度为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下的包装材料 203 进行包装。其原因是可更进一步抑制膜在保管及输送等的物流状态下保管时的劣化(卷绕形状的劣化、膜彼此的粘合故障的发生及异物故障)。

[0344] 另外,作为 JIS Z 0208 中所规定的每 1 天的透湿度为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下、或者 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下的包装材料 203,例如可以举出:聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃类合成树脂膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类合成树脂膜叠层而成的复合材料、或者在这些膜上蒸镀铝等金属或者贴金属薄膜并叠层的复合材料等。从维持防湿性的观点考虑,由这些复合材料构成的包装材料 203 的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,另外,从刚性等操作方面的观点考虑,优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。而且,包装材料 203 的防湿性根据复合材料的厚度发生变化,因此,通过调整厚度,可适当调整包装材料 203 的防湿性。

[0345] 特别是聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃类合成树脂膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类合成树脂膜叠层而成的复合材料、或者在这些膜上蒸镀铝等金属或者贴金属薄膜而构成叠层体的复合材料可得到高防湿性,此外材料轻量,因此,在操作方面可特别优选利用。

[0346] 上述包装材料 203 通过在本发明的保护膜的叠层体卷上卷绕成至少 1 层,可显现上述效果,但优选为卷绕 2 层以上的包装形态,从可实现期望的水溶胀率及宽度方向上的水溶胀率的变异系数的观点考虑,优选在这样的形态且 50°C 以上的条件下实施 3 天以上的熟化处理。

[0347] 以上述包装形态包装的本发明的保护膜的辊叠层体即使在仓库中长期保管或储备、或利用船舶的输送中,也不会发生卷绕形状的劣化,可提供具有均匀的马氏体硬度的保护膜。

[0348] [起偏镜]

[0349] 作为本发明的偏振片的主要构成要素的偏光膜为仅通过一定方向的极化面的光的元件,目前已知的代表性起偏镜为聚乙烯醇类偏光膜。聚乙烯醇类偏光膜包括对聚乙烯醇类膜进行碘染色而成的膜和进行二色性染料染色而成的膜。

[0350] 作为起偏镜,可以使用将聚乙烯醇水溶液成膜、对其进行单轴拉伸后染色、或在染色后进行单轴拉伸,然后,优选用硼化合物进行了耐久性处理的起偏镜。起偏镜的膜厚大致在 $2\sim 30\mu\text{m}$ 的范围内,在本发明中, $2\sim 15\mu\text{m}$ 的范围内的起偏镜为优选的方式。

[0351] 另外,也可优选使用日本特开 2003-248123 号公报、日本特开 2003-342322 号公报等中所记载的乙烯单元平均含量 $1\sim 4$ 摩尔%、聚合度 $2000\sim 4000$ 、皂化化度 $99.0\sim 99.99$ 摩尔%的范围内的乙烯改性聚乙烯醇。其中,可优选使用热水切断温度为 $66\sim 73^\circ\text{C}$ 的乙烯改性聚乙烯醇膜。使用了该乙烯改性聚乙烯醇膜的起偏镜的偏光性能及耐久性能优异、而且颜色不均少,可特别优选应用于大型液晶显示装置。

[0352] 另外,也优选通过日本特开 2011-100161 号公报、日本专利第 4691205 号公报、日本专利 4751481 号公报、日本专利第 4804589 号公报等中记载的方法制作涂布型起偏镜并与本发明的保护膜贴合而制作偏振片。

[0353] [紫外线固化型粘接剂]

[0354] 本发明的偏振片的特征在于,上述说明的保护膜即纤维素酯膜和起偏镜的至少一面通过紫外线固化型粘接剂贴合。

[0355] 另外,优选后述的相位差膜和起偏镜同样地利用紫外线固化型粘接剂贴合。

[0356] 在本发明中,在贴合保护膜和起偏镜时、或者贴合相位差膜和起偏镜时采用紫外线固化型粘接剂,能够以高生产率得到平面性优异的特性。

[0357] [紫外线固化型粘接剂的组成]

[0358] 作为可应用于本发明的偏振片的制作的紫外线固化型粘接剂组合物,已知通过光自由基聚合而得到的光自由基聚合型组合物、通过光阳离子聚合而得到的光阳离子聚合型组合物、以及通过光自由基聚合及光阳离子聚合而得到的混合型组合物。

[0359] 作为光自由基聚合型组合物,已知有日本特开 2008-009329 号公报中记载的以特定比例包含:含有羟基或羧基等极性基团的自由基聚合性化合物及不含极性基团的自由基聚合性化合物的组合物等。自由基聚合性化合物特别优选为具有可进行自由基聚合的乙烯性不饱和键的化合物。具有可进行自由基聚合的乙烯性不饱和键的化合物的优选例子包含具有(甲基)丙烯酰基的化合物。具有(甲基)丙烯酰基的化合物的例子包含 N 取代(甲基)丙烯酰胺类化合物、(甲基)丙烯酸酯类化合物等。(甲基)丙烯酰胺是指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0360] 另外,作为光阳离子聚合型组合物,可以举出:日本特开 2011-028234 号公报中所公开那样的由(α)阳离子聚合性化合物、(β)光阳离子聚合引发剂、(γ)对波长比 380nm 长的光显示极大吸收的光敏化剂、及(δ)茚类光敏化助剂的各成分构成的紫外线固化型粘接剂组合物。但是,也可以使用其以外的紫外线固化型粘接剂。

[0361] (前处理工序)

[0362] 前处理工序为对保护膜和起偏镜的粘接面进行易粘接处理的工序。在起偏镜的两面分别粘接保护膜 A 及保护膜 B 的情况下,对各个保护膜的与起偏镜的粘接面进行易粘接处理。作为易粘接处理,可以举出:电晕处理、等离子体处理等。

[0363] (紫外线固化型粘接剂的涂布工序)

[0364] 作为紫外线固化型粘接剂的涂布工序,在起偏镜和保护膜的粘接面中的至少一面涂布上述紫外线固化型粘接剂。在起偏镜或保护膜的表面直接涂布紫外线固化型粘接剂时,其涂布方法没有特别限定。例如可以利用刮板、线棒、模涂机、逗号涂布机、凹版涂布机等各种湿式涂布方式。另外,也可利用在起偏镜和保护膜之间流延紫外线固化型粘接剂后,利用辊等加压而均匀地压展的方法。

[0365] (贴合工序)

[0366] 通过上述的方法涂布紫外线固化型粘接剂后,在贴合工序中进行处理。在该贴合工序中,例如在之前涂布工序中对起偏镜的表面涂布紫外线固化型粘接剂时,在其上叠合保护膜。另外,采用首先在保护膜的表面涂布紫外线固化型粘接剂的方式时,在其上叠合起偏镜。另外,在起偏镜和保护膜之间流延紫外线固化型粘接剂时,在该状态下叠合起偏镜

和保护膜。在起偏镜的两面粘接保护膜及后述的相位差膜的情况,即两面均使用紫外线固化型粘接剂的情况下,在起偏镜的两面分别经由紫外线固化型粘接剂叠合保护膜及相位差膜。而且,通常在该状态下从两面(在起偏镜的单面叠合保护膜的情况下为起偏镜侧和保护膜侧,另外,在起偏镜的两面叠合保护膜及相位差膜的情况下,为其两面的保护膜及相位差膜侧)利用加压辊等夹住而加压。加压辊的材质可使用金属或橡胶等。两面所配置的加压辊可以为相同的材质,也可以为不同的材质。

[0367] (固化工序)

[0368] 在固化工序中,对未固化的紫外线固化型粘接剂照射紫外线,使含有阳离子聚合性化合物(例如环氧化合物或氧杂环丁烷化合物)或自由基聚合性化合物(例如丙烯酸酯类化合物、丙烯酰胺类化合物等)的紫外线固化型粘接剂层固化,使经由紫外线固化型粘接剂叠合的起偏镜和保护膜、或者起偏镜和相位差膜粘接。在起偏镜的单面贴合保护膜的情况下,活性能量线可以从起偏镜侧或保护膜侧的任一侧照射。另外,在起偏镜的两面贴合保护膜及相位差膜的情况下,有效的是,在起偏镜的两面分别经由紫外线固化型粘接剂贴合保护膜及相位差膜的状态下,照射紫外线,使两面的紫外线固化型粘接剂同时固化。

[0369] 紫外线的照射条件只要是可将应用于本发明的紫外线固化型粘接剂固化的条件即可,可采用任意的适当条件。紫外线的照射量以累积光量计优选为 $50 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$,进一步优选为 $100 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ 。

[0370] 在以连续的在线方式进行偏振片的制造工序的情况下,线速度取决于粘接剂的固化时间,但优选在 $1 \sim 500 \text{ m/min}$ 的范围内,更优选在 $5 \sim 300 \text{ m/min}$ 的范围内,进一步优选在 $10 \sim 100 \text{ m/min}$ 的范围内。若线速度为 1 m/min 以上,则可确保生产率,或可以抑制对保护膜的损伤,可制作耐久性优异的偏振片。另外,若线速度为 500 m/min 以下,则紫外线固化型粘接剂的固化变得充分,可形成具备目标硬度,且粘接性优异的紫外线固化型粘接剂层。

[0371] [相位差膜]

[0372] 本发明的偏振片的特征在于,具有保护膜及起偏镜以及相位差膜。

[0373] 一般而言,作为可用于制备相位差膜的树脂材料,可使用纤维素类树脂(例如纤维素酯膜等)、丙烯酸类树脂、聚碳酸酯类树脂、环烯烃类树脂等,在本发明中,尤其优选使用以聚碳酸酯或环烯烃为主要成分的膜,特别优选以聚碳酸酯为主要成分的膜。

[0374] 本发明中所谓的主要成分是指构成相位差膜的树脂成分中,聚碳酸酯或环烯烃所占的比率为 60 质量%以上,优选为 80 质量%以上,进一步优选为 95 质量%以上。

[0375] <聚碳酸酯树脂>

[0376] 可用于制备用作本发明相位差膜的含有聚碳酸酯的膜中的聚碳酸酯树脂可以举出通过芳香族二元酚和碳酸酯前体的反应而得到的芳香族聚碳酸酯。

[0377] 对于本发明中使用的芳香族聚碳酸酯,只要是能得到膜所要求的诸特性的芳香族聚碳酸酯即可,没有特别限制。通常被称为聚碳酸酯的高分子材料是指可使用缩聚反应作为合成方法,主链以碳酸键连接的物质的总称,其中,通常是指由酚衍生物与光气、碳酸二苯酯等进行缩聚而得到的物质。通常可优选选择以被称为双酚 A 的 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷作为双酚成分的重复单元所示的芳香族聚碳酸酯,通过适当选择各种双酚衍生物,可构成芳香族聚碳酸酯共聚物。

[0378] 作为构成聚碳酸酯类树脂的共聚成分,除上述说明的双酚-A 以外,还可以举出:

双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、9,9-双(4-羟基苯基)芴、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)-2-苯基乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双(4-羟基苯基)二苯基己烷、双(4-羟基苯基)硫化物、双(4-羟基苯基)砜、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷等。

[0379] 另外,还可以使用含有对苯二甲酸或间苯二甲酸成分作为其一部分的芳香族聚酯碳酸酯。通过将这样的构成单元用于由双酚-A构成的芳香族聚碳酸酯的构成成分的一部分,可改良芳香族聚碳酸酯的性质、例如耐热性、溶解性,这样的共聚物也可在本发明中使用。

[0380] 除上述说明的以外,例如日本特开2006-131660号公报、日本特开2006-143832号公报、日本特开2006-232897号公报、日本特开2008-163107号公报、日本特开2008-222965号公报、日本特开2008-285638号公报、日本特开2010-134232号公报、日本特开2010-241883号公报、日本特开2010-261008号公报、日本特开2011-148942号公报、日本特开2011-168742号公报等中所记载的聚碳酸酯类树脂也可适当选择使用。

[0381] <环烯烃聚合物>

[0382] 作为本发明的相位差膜,优选使用由环烯烃聚合物构成的含有环烯烃的膜。

[0383] 可应用于本发明的环烯烃聚合物由含有脂环式结构的聚合物树脂构成。优选的环烯烃聚合物为使环状烯烃聚合或共聚而成的树脂。作为环状烯烃,例如可以举出:降冰片烯、二环戊二烯、四环十二碳烯、乙基四环十二碳烯、乙叉四环十二碳烯、四环[7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}]十三碳-2,4,6,11-四烯等多环结构的不饱和烃及其衍生物;环丁烯、环戊烯、环己烯、3,4-二甲基环戊烯、3-甲基环己烯、2-(2-甲基丁基)-1-环己烯、环辛烯、3a,5,6,7a-四氢-4,7-桥亚甲基-1H-茚、环庚烯、环戊二烯、环己二烯等单环结构的不饱和烃及其衍生物等。这些环状烯烃也可以具有极性基团作为取代基。作为极性基团,例如可以举出:羟基、羧基、烷氧基、环氧基、缩水甘油基、氧羰基、羰基、氨基、酯基、羧酸酐基等,特别优选酯基、羧基或羧酸酐基。

[0384] 优选的环烯烃聚合物也可以为加成共聚有环状烯烃以外单体而成的环烯烃聚合物。作为可加成共聚的单体,例如可以举出:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯等乙烯或 α -烯烃;1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯等二烯等。

[0385] 环状烯烃可通过加聚反应或易位开环聚合反应而得到。通常在催化剂的存在下进行聚合反应。

[0386] 作为加聚用催化剂,例如可以举出:由钒化合物和有机铝化合物构成的聚合催化剂等。

[0387] 作为开环聚合用催化剂,可以举出:由钨、铈、钪、钕、钽、铂等金属的卤化物、硝酸盐或乙酰丙酮化合物和还原剂构成的聚合催化剂;或者由钛、钒、锆、钨、钼等金属的卤化物或乙酰丙酮化合物、和有机铝化合物构成的聚合催化剂等。

[0388] 聚合温度、压力等条件没有特别限定,通常在-50~100℃的聚合温度、0~490N/cm²的聚合压力下进行聚合。

[0389] 环烯烃聚合物优选采用在环状烯烃发生聚合或共聚后进行加氢反应,使分子中的不饱和键转化为饱和键的方法。加氢反应在公知的氢化催化剂的存在下吹入氢气来进行。

[0390] 作为氢化催化剂,可以举出:乙酸钴/三乙基铝、乙酰丙酮合镍/三异丁基铝、二氯二茂钛/正丁基锂、二茂钴省二氯化物/仲丁基锂、四丁氧基钛酸酯/二甲基镁之类的过渡金属化合物/烷基金属化合物组合而成的均相催化剂;镍、钯、铂等非均相金属催化剂;镍/二氧化硅、镍/硅藻土、镍/氧化铝、钯/碳、钯/二氧化硅、钯/硅藻土、钯/氧化铝之类的将金属催化剂担载在载体上而成的非均相固体担载催化剂等。

[0391] 或者,作为环烯烃聚合物,还可以举出下述降冰片烯类聚合物。降冰片烯类聚合物优选具有降冰片烯骨架作为重复单元,作为其具体例,例如可优选使用日本特开昭62-252406号公报、日本特开昭62-252407号公报、日本特开平2-133413号公报、日本特开昭63-145324号公报、日本特开昭63-264626号公报、日本特开平1-240517号公报、日本特开昭57-8815号公报、日本特开平5-2108号公报、日本特开平5-39403号公报、日本特开平5-43663号公报、日本特开平5-43834号公报、日本特开平5-70655号公报、日本特开平5-279554号公报、日本特开平6-206985号公报、日本特开平7-62028号公报、日本特开平8-176411号公报、日本特开平9-241484号公报、日本特开2001-277430号公报、日本特开2003-139950号公报、日本特开2003-14901号公报、日本特开2003-161832号公报、日本特开2003-195268号公报、日本特开2003-211588号公报、日本特开2003-211589号公报、日本特开2003-268187号公报、日本特开2004-133209号公报、日本特开2004-309979号公报、日本特开2005-121813号公报、日本特开2005-164632号公报、日本特开2006-72309号公报、日本特开2006-178191号公报、日本特开2006-215333号公报、日本特开2006-268065号公报、日本特开2006-299199号公报等中所记载的降冰片烯类聚合物,但并不限于这些降冰片烯类聚合物。需要说明的是,这些降冰片烯类聚合物可单独使用,也可以组合使用2种以上。另外,环烯烃聚合物也可从市售品获得,具体而言,可优选使用日本Zeon(株)制造的ZEONEXE、Zeonor(以上为商品名)、JSR(株)制造的Arton(商品名)、三井化学(株)制造的Apel(商品名、APL8008T、APL6509T、APL6013T、APL5014DP、APL6015T)等。

[0392] 环烯烃聚合物的分子量可根据使用目的适宜选择,以通过环己烷溶液(在聚合物树脂不溶解的情况下为甲苯溶液)的凝胶渗透色谱法测得的聚异戊二烯或聚苯乙烯换算的重均分子量计,通常在5000~500000的范围,优选在8000~200000的范围,更优选在10000~100000的范围,此时,成形体的机械强度及成形加工性高度平衡,优选。

[0393] 在应用环烯烃聚合物作为相位差膜的情况下,如以往那样在对表面进行皂化后无法利用水糊(聚乙烯醇类粘接剂)进行粘接,因此,有效的是通过紫外线固化型粘接剂贴合起偏镜和相位差膜的方法。

[0394] (相位差膜的拉伸处理)

[0395] 本发明的相位差膜优选相对于膜长度方向进行倾斜拉伸而得到的膜。

[0396] 将长条的未拉伸膜进行倾斜拉伸时,优选使用可倾斜拉伸的装置(倾斜拉伸拉幅机)。作为可应用于本发明的倾斜拉伸拉幅机,优选为如下膜拉伸装置:通过使轨道图案多样地变化,可自如地设定膜的取向角,另外,可以使膜的取向轴遍及膜宽度方向且左右均等地高精度取向,并且可以高精度控制膜的厚度和延迟。在此所谓的取向角是指通过膜中的树脂分子的拉伸而取向的方向。

[0397] 图3为可应用于制造本发明的倾斜拉伸膜的可倾斜拉伸的拉幅机的示意图。但是,其为一个例子,本发明并不限于此。

[0398] 通过拉幅机入口侧的引导辊 108-1 控制了方向的未拉伸膜 100 在右侧的膜保持开始点 102-1、左侧的膜保持开始点 102-2 的位置被把持件（也称为夹具夹持部）担载，通过拉幅机 104 沿右侧的膜保持装置的轨迹 103-1、左侧的膜保持装置的轨迹 103-2 所示的倾斜方向输送、拉伸，通过右侧的膜保持结束点 105-1、左侧的膜保持结束点 105-2 释放把持，通过拉幅机出口侧的引导辊 108-2 控制输送而形成倾斜拉伸膜 106。图中，未拉伸膜以膜的行进方向 107-1 与膜的拉伸方向 109 之间的角度（称为取向角 θ ）进行倾斜拉伸，以膜的卷绕方向 107-2 卷绕。

[0399] 在本发明中，最靠近倾斜拉伸拉幅机入口部的引导辊 108-1 的主轴位置和倾斜拉伸拉幅机的入口部的把持件之间的距离 X_1 、 X_2 优选在 20 ~ 100cm 的范围，通过保持该距离，可在夹持膜时保持膜的平面，使长度方向的取向角 θ 和延迟这样的光学特性稳定。优选在 20 ~ 60cm 的范围，进一步优选在 20 ~ 40cm 的范围。在此， X_1 为引导辊 108-1 的主轴位置和位于右侧的膜保持开始点 102-1 的把持件（夹具夹持部）之间的距离， X_2 为引导辊 108-1 的主轴位置和位于左侧的膜保持开始点 102-2 的把持件（夹具夹持部）之间的距离。

[0400] X_1 、 X_2 可以为 $X_1 = X_2$ 或 $X_1 \neq X_2$ 中的任一者，但优选为 $X_1 = X_2$ 。在本发明中， X_1 、 X_2 均优选在上述 20 ~ 100cm 的范围。

[0401] 最靠近倾斜拉伸拉幅机入口部的引导辊 108-1 的主轴位置和倾斜拉伸拉幅机的入口部的把持件之间的距离比 100cm 短时，可保持倾斜拉伸膜的取向角 θ 的均匀性，优选。所谓取向角 θ 为将长度方向设为 0° 时的上述取向角。

[0402] 为了将最靠近倾斜拉伸拉幅机入口部的引导辊 108-1 的主轴位置和倾斜拉伸拉幅机的把持件之间的距离控制在上述范围，可以举出：采用可对导辊及夹具夹持部进行位置调整的机构、将把持件的输送方向的长度设为 1 ~ 5 英寸（1 英寸为 2.54cm）、将最靠近倾斜拉伸拉幅机入口部的引导辊 108-1 的直径设为 1 ~ 20cm 的范围、采用可在倾斜拉伸拉幅机的入口部附近进一步设置辊的机构。

[0403] 本发明的倾斜拉伸的光学膜的制造中，优选使用上述可倾斜拉伸的拉幅机来进行，该拉幅机为在利用烘箱获得的加热环境下相对于长条膜的前进方向（膜宽度方向的中点的移动方向）沿倾斜方向对长条膜进行扩宽的装置。该拉幅机具备烘箱、用于输送膜的把持件行进的左右一对导轨和在该导轨上行进的多个把持件。将从膜辊送出，且依次向拉幅机入口部供给的膜的两端用把持件把持，向烘箱内导入膜，在拉幅机的出口部从把持件中释放膜。从把持件释放的膜卷绕于卷芯。一对导轨分别具有环状的连续轨道，在拉幅机的出口部释放了对膜的把持的把持件在外侧行进并依次返回到入口部。

[0404] 另外，拉幅机的导轨形状可以根据对要制造的拉伸膜赋予的取向角、拉伸倍率等，采取左右非对称的形状，用手动或自动微调。在本发明中，拉伸长条的光学膜，取向角 θ 可以在相对于拉伸后的卷绕方向为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 的范围内设定为任意的角度。在本发明中，拉幅机的把持件和前后的把持件保持一定间隔，以一定速度行进。

[0405] 把持件的行进速度可适宜选择，但通常在 10 ~ 100m/分钟的范围。左右一对的把持件的行进速度之差通常为行进速度的 1% 以下，优选为 0.5% 以下，更优选为 0.1% 以下。这是因为，若在拉伸工序出口在膜的左右存在前进速度差，则在拉伸工序出口产生褶皱、偏斜，因此，要求左右的把持件的速度差实质上为相同速度。在一般的拉幅机装置等中，根据驱动链条的链轮的齿的周期、驱动马达的频率等，存在产生秒以下等级的速度不均，经常产

生几%的不均,但这不属于本发明所说的速度差。

[0406] 另外,用于本发明的倾斜拉伸拉幅机优选可以自由地设定各导轨部及导轨连结部的位置,因此,设定任意的入口宽度及出口宽度时,可以设定为与其相应的拉伸倍率(后述的图4的○部为连结部的一个例子。)

[0407] 在用于本发明的倾斜拉伸拉幅机中,对限制把持件的轨迹的导轨经常要求大的弯曲率。从避免急剧的弯曲引起的把持件彼此的干涉、或者局部的应力集中的目的考虑,优选在弯曲部将把持件的轨迹制成圆弧。

[0408] 图4表示可用于本发明的倾斜拉伸的光学膜的制造的拉幅机的导轨的轨道(导轨图案)的一个例子。未拉伸膜在拉幅机入口处的前进方向DR1(图3中的膜的进给方向107-1)与拉伸后的膜在拉幅机出口侧的前进方向DR2(图3中的膜的卷绕方向107-2)不同,由此在具有较大的取向角 θ 的拉伸膜中也可得到宽幅且均匀的光学特性。送出角度 θ_i 为拉幅机入口处的前进方向DR1和拉伸后的膜在拉幅机出口侧的前进方向DR2所成的角度。

[0409] 在本发明中,对光学膜的辊体而言,为了制造优选在 $30^\circ \sim 60^\circ$ 的范围的方向具有取向角 θ 的膜,送出角度 θ_i 优选在 $30^\circ < \theta_i < 60^\circ$ 范围进行设定,更优选在 $35^\circ < \theta_i < 55^\circ$ 范围进行设定。通过将送出角度 θ_i 设为上述范围,得到的膜的宽度方向的光学特性的不均变得良好(变小)。

[0410] 光学膜在拉幅机入口(符号a的位置)通过左右的把持件依次把持其两端(两侧),伴随把持件的行另外行进。在拉幅机入口(符号a的位置),沿大致垂直于膜前进方向(DR1)的方向上相互对置的左右的把持件CL、CR在图3中例示那样的左右非对称的导轨上行进,在具有预热区域、拉伸区域、冷却区域的烘箱中通过。在此,所谓大致垂直表示将上述相互对置的把持件CL、CR连接而得到的直线与膜送出方向DR1所成的角度在 $90 \pm 1^\circ$ 以内。

[0411] 各区域的温度基于光学膜的玻璃化温度 T_g 来设定,预热区域的温度、拉伸区域的温度、保持区域的温度及冷却区域的温度分别优选设定在 $T_g \sim (T_g + 30)^\circ\text{C}$ 的温度范围内。

[0412] 作为在膜的宽度方向上使残留溶剂浓度存在梯度的方法,主要可通过调整干燥条件来进行,例如可通过调整将上述暖风送入恒温室内的喷嘴的开口度或将加热器排列于宽度方向并控制加热条件的方法来进行。

[0413] 预热区域、拉伸区域、保持区域及冷却区域的长度可适宜选择,相对于拉伸区域的总长,预热区域的长度通常在 $1.0 \sim 1.5$ 倍的范围内,固定区域的长度通常在 $0.5 \sim 1.0$ 倍的范围内。

[0414] 另外,为了防止上述拉伸膜的褶皱或偏斜的发生,优选在拉伸时保持膜的支承性,使膜存在挥发分率为5体积%以上的状态,并进行拉伸后,一边收缩一边降低挥发分率。保持膜的支承性是指在不损伤膜的膜性的情况下把持两侧缘。关于挥发分率,可以在拉伸操作工序中始终维持5体积%以上的状态,也可以仅限在拉伸操作工序的一部分的区间里维持挥发分率为5体积%以上的状态。在后者的情况下,优选以入口位置为起算点,使总拉伸区间的50%以上的区间达到挥发分率为12体积%以上的状态。总之,优选在拉伸前存在挥发分率为12体积%以上的状态。在此,所谓挥发分率(单位:体积%)表示单位体积膜中所含的挥发成分的体积,采用挥发成分体积除以膜体积而得到的值。

[0415] 关于上述各种本发明的倾斜拉伸的制造图案,在图 5A ~图 5C 中示出将长条膜从送出装置送出并进行倾斜拉伸的工序例,另外,在图 6A 及图 6B 中示出在成膜装置中对膜进行成膜的工序之后连续地在线进行倾斜拉伸的工序例。

[0416] 在各图中分别示出膜送出装置 110、输送方向变更装置 111、卷绕装置 112、成膜装置 113。

[0417] 膜送出装置 110 优选可滑动或旋回从而以相对于倾斜拉伸拉幅机入口为规定角度送出所述膜,或这膜送出装置 110 可滑动,通过输送方向变更装置 111 向倾斜拉伸拉幅机入口送出上述膜。

[0418] [硬涂层]

[0419] 本发明的偏振片的特征之一在于,在保护膜上设置硬涂层。

[0420] 通过在由薄膜构成的保护膜上设置表面硬度高的硬涂层,可提高作为偏振片的相对于外压的耐性。

[0421] 在可应用于本发明的硬涂层中,优选含有活性光线固化型树脂。即,本发明的硬涂层优选以通过照射紫外线或电子束这样的活性光线经由交联反应而固化的树脂为主要成分而构成的层。

[0422] 作为活性光线固化型树脂,可优选使用含有具有乙烯性不饱和双键的单体的成分,通过照射紫外线或电子束这样的活性光线使其固化而形成活性光线固化型树脂层。作为活性光线固化型树脂,可以举出紫外线固化型树脂或电子束固化型树脂等作为代表性的树脂,通过紫外线照射而固化的树脂从机械性膜强度(耐擦伤性、铅笔硬度等)优异的方面考虑是优选的。

[0423] 作为紫外线固化型树脂,例如可优选使用紫外线固化型丙烯酸酯类树脂、紫外线固化型氨基丙烯酸酯类树脂、紫外线固化型聚酯丙烯酸酯类树脂、紫外线固化型环氧丙烯酸酯类树脂、紫外线固化型多元醇丙烯酸酯类树脂、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类树脂。

[0424] 作为紫外线固化型丙烯酸酯类树脂,优选多官能丙烯酸酯。作为该多官能丙烯酸酯,优选例如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。在此,所谓多官能丙烯酸酯为在分子中具有 2 个以上丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基的化合物。

[0425] 作为多官能丙烯酸酯的单体,例如可优选举出乙二醇二丙烯酸酯、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、季戊四醇三/四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、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。

[0426] 这些可从市售品获得,例如可以举出:Adeka Optomer N系列((株)ADEKA制造);Sanrad H-601、RC-750、RC-700、RC-600、RC-500、RC-611、RC-612(以上为三洋化成工业(株)制造);SP-1509、SP-1507、Aronix M-6100、M-8030、M-8060、Aronix M-215、Aronix M-315、Aronix M-313、Aronix M-327(以上为东亚合成(株)制造)、NK-酯A-TMM-3L、NK-酯AD-TMP、NK-酯ATM-35E、NK-酯ATM-4E、NK酯A-DOG、NK酯A-IBD-2E、A-9300、A-9300-1CL(以上为新中村化学工业(株)制造)、Light Acrylate TMP-A、PE-3A(以上为共荣社化学(株)制造)等。

[0427] 另外,也可以使用单官能丙烯酸酯。作为单官能丙烯酸酯,例如可以举出:丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、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、丙烯酸四氢糠基酯、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。这样的单官能丙烯酸酯可以从日本化成工业(株)、新中村化学工业(株)及大阪有机化学工业(株)等获得。

[0428] 另外,为了促进活性线固化型树脂的固化,优选在硬涂层中含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂量的含量优选光聚合引发剂:活性线固化型树脂=20:100~0.01:100的范围。作为光聚合引发剂,具体而言,可以举出:烷基苯酮类、苯乙酮、二苯甲酮、羟基二苯甲酮、米蚩酮、 α -酰肼酯、噻吨酮等及它们的衍生物,但并不特别限定于这些光聚合引发剂。

[0429] 这样的光聚合引发剂可以使用市售品,例如可以举出:BASF日本(株)制造的Irgacure 184、Irgacure 907、Irgacure 651等作为优选的例示化合物。

[0430] 硬涂层可以如下设置:将上述形成硬涂层的成分利用有机溶剂等进行稀释而制备硬涂层组合物(以下,也称为硬涂层形成用涂布液),将该硬涂层组合物在构成偏振片地保护膜上涂布、干燥、固化。从而设置硬涂层。

[0431] 作为硬涂层的膜厚,以平均膜厚计在0.05~20 μm 的范围内,优选在1~10 μm 的范围内。硬涂层的涂布方法可以使用凹版涂布机、浸渍涂布机、逆向涂布机、线棒涂布机、模涂机、喷墨法等公知的湿式涂布方法。可通过使用这些涂布方法涂布形成硬涂层的硬涂层形成用涂布液,在涂布后进行干燥,照射紫外线,进一步根据需要在紫外线照射后进行加热处理而形成。

[0432] 作为紫外线照射用的光源,只要为产生紫外线的光源就可没有限制地使用。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。

[0433] 照射条件根据各种灯的不同而不同,活性线的照射量通常为50~1000 mJ/cm^2 ,优选在50~500 mJ/cm^2 的范围内。

[0434] [表面处理层:功能性层]

[0435] 在本发明的偏振片中,可以在保护膜上叠层硬涂层,另外,根据需要在其表面赋予功能性层。

[0436] 例如可以举出下述的构成。

[0437] 保护膜/硬涂层/低折射率层

[0438] 保护膜 / 硬涂层 / 高折射率层 / 低折射率层

[0439] 保护膜 / 硬涂层 / 高折射率层 / 低折射率层 / 高折射率层 / 低折射率层

[0440] 作为上述高折射率层或者低折射率层的构成,可采用由现有已知的防反射膜的形成中所使用的公知构成形成的高折射率层或者低折射率层。

[0441] 《有机电致发光显示装置》

[0442] 本发明的偏振片的特征在于,与有机电致发光元件单元一起构成有机电致发光显示装置(有机 EL 显示装置)。

[0443] 本发明的有机 EL 显示装置 D 如图 1 中例示其构成所示,在基板 1 上具有 TFT2、金属电极 3、ITO4、空穴传输层 5、发光层 6、缓冲层 7、阴极 8、ITO9、绝缘层 10、粘合剂层 A、密封玻璃,从而形成有机 EL 元件单元 E,在有机 EL 元件单元 E 上经由粘合层 B(13) 设置本发明的偏振片 F 而构成有机 EL 显示装置 D。此时,需要夹住起偏镜将保护膜 17 配置于表面侧(可见侧),将相位差膜 14 配置于有机 EL 元件单元 E 侧。

[0444] 通常,有机 EL 显示装置在透明基板上依次叠层金属电极、有机发光层和透明电极而形成作为发光体的元件(有机 EL 元件)。在此,有机发光层为各种有机薄膜的叠层体,例如已知有由三苯基胺衍生物等构成的空穴注入层和蒽等荧光性的有机固体构成的发光层的叠层体、或者这样的发光层和由茈萸衍生物等构成的电子注入层的叠层体、或者这些空穴注入层、发光层及电子注入层的叠层体等具有各种组合的构成。

[0445] 有机 EL 显示装置以如下原理发光:对透明电极和金属电极施加电压,向有机发光层注入空穴和电子,通过这些空穴和电子的再结合而产生的能量激发荧光发光物质或磷光发光物质,所激发的荧光物质或磷光物质返回到基态时放射光。中途再结合的机理与通常的二极管相同,由此也可以预测,电流和发光强度相对于施加电压显示伴有整流性的较强的非线性。

[0446] 在有机 EL 显示装置中,为了导出有机发光层的发光,至少一个电极必须是透明的,通常使用氧化铟锡(ITO)等透明导电体形成的透明电极作为阳极。另一方面,为了容易进行电子注入而提高发光效率,在阴极使用功函数小的物质是非常重要的,通常使用 Mg-Ag、Al-Li 等金属电极。

[0447] 在这样构成的有机 EL 显示装置中,有机发光层由厚度 10nm 左右的极薄的膜形成。因此,有机发光层也与透明电极相同,基本完全透过光。其结果是,非发光时从透明基板的表面入射、透过透明电极和有机发光层被金属电极反射的光再次向透明基板的表面侧射出,因此从外部观察时,可见有机 EL 显示装置的显示面如镜面。

[0448] 在因施加电压而发光的有机发光层的表面侧具备透明电极,同时在有机发光层的背面侧具备金属电极的含有有机 EL 元件的有机 EL 显示装置中,通过在透明电极的表面侧(观看侧)设置圆偏振片,透过其的光透过透明基板、透明电极、有机薄膜,在金属电极处反射,再次透过有机薄膜、透明电极、透明基板,通过圆偏振片再次成为直线偏振光,因此,该直线偏振光与偏振片的偏振方向正交,由此无法通过偏振片。其结果,可完全遮蔽金属电极的镜面。

[0449] 本发明的偏振片与本发明的保护膜一起使用并采用经过倾斜拉伸的 $\lambda/4$ 相位差膜作为相位差膜,从而优选用于有机电致发光显示装置的有机电致发光用偏振片。

[0450] 实施例

[0451] 以下,举出实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,在实施例中,虽然使用“%”这样的表述,只要没有特别说明,则表示“质量%”。

[0452] 实施例 1

[0453] 《保护膜:纤维素酯膜的制作》

[0454] [纤维素酯膜 1 的制作]

[0455] (微粒分散稀释液的制备)

[0456] 将 10 质量份的 Aerosil 972V(日本 Aerosil 公司制造,一次平均粒径:16nm、表观比重 90g/L)和 90 质量份的乙醇的混合液利用分散器搅拌混合 30 分钟后,使用作为高压式分散机的 Manton Gaulin 型均质器使其分散,制备微粒分散液。

[0457] 在得到的微粒分散液中一边搅拌一边投入 88 质量份的二氯甲烷,使用分散器搅拌混合 30 分钟进行稀释。将得到的溶液使用 Advantec 东洋公司制聚丙烯线绕式滤芯过滤器产品编号:TCW-1N-PPS(过滤精度:1 μm)进行过滤,得到微粒分散稀释液。

[0458] (在线添加液的制备)

[0459] 将作为紫外线吸收剂的 15 质量份的 Tinuvin 928(2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、BASF 日本公司制造)和 100 质量份的二氯甲烷投入密闭容器,加热搅拌使其完全溶解后进行过滤。在得到的紫外线吸收剂溶液中一边搅拌一边加入 36 质量份的上述微粒分散稀释液并进一步搅拌 30 分钟,然后一边搅拌一边加入 6 质量份的纤维素酯 1(平均乙酰基取代度=2.90、Mn=90000、Mw=152000、Mw/Mn=1.7)并进一步搅拌 60 分钟。将得到的溶液使用日本精线(株)制 Fine Met NF 过滤,得到在线添加液。过滤材料使用公称过滤精度 20 μm 的材料。

[0460] (胶浆 1 的制备)

[0461] 将下述的各成分投入密闭容器,一边加热及搅拌一边使其完全溶解。将得到的溶液使用安积滤纸(株)制的安积滤纸 No. 24 过滤,得到主胶浆 1。

[0462] <主胶浆 1 的组成>

[0463]

纤维素乙酸酯 1(平均乙酰基取代度=2.90、Mn=90000、Mw=152000、Mw/Mn=1.7)	83.5 质量份
多元醇酯(通式(1)化合物): 例示化合物 1-10	1.5 质量份
糖酯: BzSc(苄基蔗糖)、平均酯取代度=6.0	10.0 质量份
聚酯: 聚酯 P1	5.0 质量份
二氯甲烷	430 质量份
乙醇	11 质量份

[0464] 将 100 质量份的上述主胶浆 1 和 2.5 质量份的在线添加液利用在线混合机(东丽公司制造的静止型管内混合机 Hi-Mixer、SWJ)充分混合而得到胶浆 1。制备的胶浆 1 中的醇(乙醇)浓度为 2.0 质量%。

[0465] (成膜工序)

[0466] 将得到的胶浆 1 使用图 2 所示那样的带方式的流延装置在胶浆 1 的液温度 35℃、

宽度 1.95m 的条件且最终膜厚为 20 μm 的条件下均匀地流延在不锈钢带支承体上。在不锈钢带支承体上,使得到的胶浆膜中的有机溶剂蒸发至残留溶剂量为 100 质量%而形成湿膜后,将湿膜从不锈钢带支承体上剥离。将得到的湿膜在 35℃ 下进一步干燥,然后,以宽度 1.90m 的方式进行切割。然后,将湿膜在 160℃ 的条件下进行逐次拉伸。具体而言,使用夹压辊沿长度方向(MD 方向)拉伸 1.1 倍,接着,使用拉幅机沿宽度方向(TD 方向)拉伸 1.3 倍。面积比下的拉伸倍率为 1.43 倍。拉伸开始时的湿膜的残留溶剂量为 2.0 质量%。然后,将得到的膜一边在干燥装置内以多个辊输送一边在 120℃ 下干燥 15 分钟,然后,切成 2.4m 宽度,将长度 4000m、厚度 20 μm 的长条的纤维素酯膜 1 沿长度方向卷绕成卷状,制作卷状叠层体 1。

[0467] (叠层辊体的熟化处理)

[0468] 依据图 7 中记载的方法制作包装形态 210 的叠层卷体 1A。

[0469] 使用在厚度 50 μm 的聚乙烯树脂膜上蒸镀有铝的防湿膜包装材料 203 将叠层卷体 1 的外周包装 2 层,将卷芯端部 201a 用橡皮筋 205 固定,制作叠层卷体 1A。

[0470] 接着,在 50℃ 的恒温环境下对制作的叠层卷体 1A 实施 3 天熟化处理,制作纤维素酯膜 1。

[0471] [纤维素酯膜 2 ~ 38 的制作]

[0472] 在上述纤维素酯膜 1 的制作中,将胶浆制备时的纤维素酯膜的种类、多元醇酯的种类、糖酯的种类(平均酯取代度变化)、聚酯的种类、有无其它添加剂,有无熟化处理、拉伸条件及膜厚变更为表 1 及表 2 中记载的条件,除此以外,同样地制作纤维素酯膜 2 ~ 38。

[0473]

[表 1]

纤维素 酯膜编号	胶浆组成											拉伸条件			膜厚 (μm)	* 3
	* A		添加剂													
	编号	* 1	通式 (I) 化合物		糖酯			聚酯		其它添加剂		MD 方向 (倍)	TD 方向 (倍)	拉伸 倍率		
			例示 化合物	添加量 (质量%)	种类	* 2	添加量 (质量%)	例示 编号	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)					
1	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
2	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	8	有
3	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	10	有
4	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	15	有
5	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	25	有
6	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	30	有
7	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	40	有
8	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	55	有
9	1	2.90	—	—	—	—	—	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
10	1	2.90	—	—	—	—	—	—	—	EPEG	5.0	1.1	1.3	1.43	20	有
11	1	2.90	—	—	—	—	—	—	—	TPP/BDP	2.5/2.5	1.1	1.3	1.43	20	有
12	1	2.90	1-10	1.5	—	—	—	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
13	1	2.90	1-1	1.5	—	—	—	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
14	1	2.90	—	—	iPrAcSc	6.0	—	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
15	1	2.90	—	—	iPrAcSc	7.8	—	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
16	1	2.90	1-10	1.5	—	—	—	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
17	1	2.90	1-10	1.5	—	—	—	P2	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
18	1	2.90	1-10	1.5	—	—	—	P8	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
19	1	2.90	—	—	BzSc	4.5	10.0	P1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有

*A: 纤维素乙酸酯

*1: 平均乙酰基取代度

*2: 糖酯化合物的平均酯取代度

*3: 有无在叠层卷状态下进行了熟化处理

[0474]

[表 2]

纤维素 缩醛编号	胶袋组成										拉伸条件				膜厚 (μm)	* 3
	* A		添加剂													
	编号	* 1	通式 (I) 化合物		糖醛			聚酯		其它添加剂		MD 方向 ($^{\circ}$)	TD 方向 ($^{\circ}$)	拉伸 倍率		
			例示 化合物	添加量 (质量%)	种类	* 2	添加量 (质量%)	例示 编号	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)					
20	1	2.90	—	—	BzSc	5.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
21	1	2.90	—	—	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
22	1	2.90	—	—	BzSc	7.5	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
23	1	2.90	—	—	BzSc	7.7	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
24	1	2.90	—	—	AsSc	7.8	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
25	1	2.90	1-10	1.5	AsSc	7.8	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
26	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 2	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
27	1	2.90	1-1	1.5	—	—	—	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
28	1	2.90	1-1	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
29	1	2.90	1-1	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 2	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有
30	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.1	1.21	20	有
31	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.2	1.32	20	有
32	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.2	1.2	1.44	20	有
33	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.2	1.3	1.56	20	有
34	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.4	1.1	1.54	20	有
35	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.2	1.4	1.68	20	有
36	1	2.90	—	—	—	—	—	P 1	5.0	—	—	1.2	1.5	1.80	20	有
37	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	无
38	2	2.10	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P 1	5.0	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有

*A: 纤维素乙酸酯
*1: 平均乙酰基取代度
*2: 糖醛化合物的平均糖醛取代度
*3: 有无在叠层卷状态下进行了熟化处理

[0475] 另外,表 1 及表 2 中以缩写记载的各添加剂的详细情况如下所述。
[0476] BzSc : 苄基蔗糖 (化学式 3 中记载的化合物 a-1 ~ a-4 的混合物)
[0477] iPrAcSc : 异丙基乙酰基蔗糖 (化学式 4 中记载的化合物 g-1 ~ g-4 的混合物)

[0478] EPEG :乙醇酸酯化合物 (邻苯二甲酸 (乙酯) 乙醇酸乙酯)

[0479] TPP :磷酸三苯酯

[0480] BDP :联苯二苯基磷酸酯

[0481] 纤维素乙酸酯 2 :平均乙酰基取代度 = 2.45、重均分子量 $M_w = 151000$ 、数均分子量 $M_n = 100000$ 、 $M_w/M_n = 1.5$

[0482] 《纤维素酯膜的特性值的评价》

[0483] 关于上述制作的长度 4000m 的各纤维素酯膜,在距外周部 1000m 的位置采取评价用试样 (长度 10cm、宽度 2.4m),进行下述的各评价。

[0484] [水溶胀率及其变异系数的测定]

[0485] 依据下述的方法对取得的试样的宽度方向 (2.4m) 测定随机选择的 10 个位置的水溶胀率,求出其算术平均值。

[0486] 1) 对于宽度 2.4m 的纤维素酯膜,在宽度方向上均匀间隔的位置采取 10 片 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 尺寸的试片。

[0487] 2) 将取得的各试片在 23°C 、55% RH 的环境下放置 24 小时后,使用下述的膜厚测定装置测定各自的膜厚,将其设为膜厚 A。

[0488] 3) 接着,将各试片在浸渍于 23°C 的纯水中的状态下放置 1 小时。

[0489] 4) 1 小时后,将试片从纯水中取出,将附着于其表面的水分用纸巾 (kintowel) (日本制纸 CRECIA 公司制造) 擦除后,在 23°C 、55% RH 的环境下静置 5 分钟。

[0490] 5) 将试片从纯水中取出后 5 分钟,通过同样的方法开始测定膜厚,从取出后 5 分钟到取出后 10 分钟为止的 5 分钟内对各试片的膜厚进行测定,将其设为膜厚 B。

[0491] 6) 关于通过上述测得的各个试片的膜厚 A 和膜厚 B,使用下式 (1) 求出各试片的水溶胀率,最后,求出 10 个位置水溶胀率的算术平均值,将其设为纤维素酯膜的水溶胀率。

[0492] 式 (1)

[0493] 各试片的水溶胀率 (%) = $[(\text{膜厚 B} - \text{膜厚 A}) / \text{膜厚 A}] \times 100$

[0494] 作为膜厚测定装置,使用 (株) 尼康制造的 “DIGIMICRO MH-15M” 和 “Counter TC-101”,将最小读取值设定为 $0.01\ \mu\text{m}$ 进行测定。

[0495] 接着,由在宽度方向的 10 个位置测得的各试片的水溶胀率 (%) 依据下式 (2) 求得水溶胀率的变异系数。

[0496] 式 (2)

[0497] 水溶胀率的变异系数 (%) = $(\text{水溶胀率的标准偏差} / \text{水溶胀率的平均值}) \times 100$

[0498] 将通过以上得到的各测定结果示于表 3。

[0499] [表 3]

[0500]

纤维素酯膜编号	水溶胀特性	
	水溶胀率 (%)	变异系数 (%)
1	0.4	0.5
2	0.5	0.4
3	0.3	0.2
4	0.4	0.5
5	0.3	0.3
6	0.4	0.3
7	0.4	0.4
8	0.6	0.7
9	1.3	0.6
10	2.0	0.8
11	1.4	0.8
12	1.0	0.6
13	0.9	0.7
14	1.0	0.6
15	0.9	0.8
16	0.8	0.5
17	0.8	0.5
18	0.8	0.5
19	0.7	0.6
20	0.4	0.5
21	0.3	0.4
22	0.6	0.6
23	0.7	0.6
24	1.0	0.6
25	0.8	0.4
26	0.2	0.2
27	0.9	0.8
28	0.7	0.6
29	0.5	0.6
30	1.6	0.9
31	1.0	0.6
32	0.5	0.4
33	0.7	0.4
34	0.6	0.5
35	0.9	0.5
36	2.2	0.7
37	1.0	0.9
38	1.3	0.8

[0501] 《带硬涂层的纤维素酯膜的制备》

[0502] 依据下述的方法对上述实施了熟化处理的保护膜即纤维素酯膜 1 ~ 38 形成硬涂

层,制作带硬涂层的纤维素酯膜。

[0503] 使用微凹版涂布机在各纤维素酯膜上涂布硬涂层涂布液,在 70℃下干燥后,一边进行氮排气形成氧浓度为 1.0 体积%以下的气氛一边使用紫外线灯以照射部的照度为 100mW/cm²、照射量为 0.15J/cm²使涂布层固化,形成干式膜厚为 9 μm 的硬涂层,所述硬涂层涂布液通过利用孔径 0.4 μm 的聚丙烯制成的过滤器对下述硬涂层涂布组合物进行过滤来制备。

[0504] [硬涂层涂布组合物]

[0505] (氟-硅氧烷接枝聚合物 1 的制备)

[0506] 以下示出氟-硅氧烷接枝聚合物 1 的制备中使用的原材料的市售品名。

[0507] 自由基聚合性氟树脂 (A):CEFRAL COAT CF-803(羟值=60、数均分子量=15000、Central 硝子株式会社制造)

[0508] 单末端自由基聚合性聚硅氧烷 (B):Silaplane FM-0721(数均分子量=5000、Chisso 株式会社制造)

[0509] 自由基聚合引发剂:Perbutyl 0(叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、日本油脂株式会社制造)

[0510] 固化剂:Sumidule N3200(六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲型预聚物、住化 Bayer Urethane 株式会社制造)

[0511] <自由基聚合性氟树脂 (A) 的合成>

[0512] 在具备机械式搅拌装置、温度计、冷凝器及干燥氮气导入口的玻璃制成的反应器中放入 CEFRAL COAT CF-803(1554 质量份)、二甲苯(233 质量份)、及甲基丙烯酸 2-异氰酸酯基乙酯(6.3 质量份),在干燥氮气氛下加热至 80℃。在 80℃下反应 2 小时,通过取样物的红外吸收光谱确认异氰酸酯的吸收消失后,取出反应混合物,经由氨酯键得到 50 质量%的自由基聚合性氟树脂 (A)。

[0513] <接枝聚合物的制备>

[0514] 在具备机械式搅拌装置、温度计、冷凝器及干燥氮气导入口的玻璃制成的反应器中放入上述合成的自由基聚合性氟树脂 (A)(26.1 质量份)、二甲苯(19.5 质量份)、乙酸正丁酯(16.3 质量份)、甲基丙烯酸甲酯(2.4 质量份)、甲基丙烯酸正丁酯(1.8 质量份)、甲基丙烯酸月桂酯(1.8 质量份)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(1.8 质量份)、FM-0721(5.2 质量份)、及 Perbthyl 0(0.1 质量份),在氮气氛中加热至 90℃后,在 90℃下保持 2 小时。追加 Perbthyl 0(0.1 份),进一步在 90℃下保持 5 小时,由此得到重均分子量为 171000 的 35 质量%氟-硅氧烷接枝聚合物 1 的溶液。

[0515] (硬涂层形成用涂布液 1 的制备)

[0516] 添加、搅拌并混合下述的各材料,制备硬涂层形成用涂布液 1。

[0517]

季戊四醇三丙烯酸酯	20.0 质量份
季戊四醇四丙烯酸酯	50.0 质量份
二季戊四醇六丙烯酸酯	30.0 质量份
二季戊四醇五丙烯酸酯	30.0 质量份
Irgacure 184(BASF 日本公司制造)	5.0 质量份
Irgacure 907(BASF 日本公司制造)	10.0 质量份
氟-硅氧烷接枝聚合物 1(35 质量%)	5.0 质量份
季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)	2.5 质量份
丙二醇单甲基醚	10 质量份
乙酸甲酯	20 质量份
丙酮	20 质量份
甲基乙基酮	60 质量份
环己酮	20 质量份

[0518] 《防反射处理 1 后的纤维素酯膜 1 的制备 :AL 加工处理》

[0519] 使用在上述纤维素酯膜 1 上形成了硬涂层的各试样,使用日本特开 2006-299373 号公报中所记载的大气压等离子体处理装置对硬涂层表面进行利用大气压等离子体处理的表面处理,其中,将电极间隙设为 0.5mm,向放电空气供给氮气为 80.0 体积%、氧气为 20.0 体积%的放电气体,以 100kHz 进行放电。

[0520] 接着,依据下述方法叠层高折射率层及低折射率层,制作作为 AL 加工膜的纤维素酯膜 1A。该 AL 加工了的纤维素酯膜 1A 使用于后述的偏振片 44 中。

[0521] (高折射率层的形成)

[0522] 准备在纤维素酯膜 1 的硬涂层上涂设高折射率层时,首先制备微粒分散液 A,接着制备高折射率层形成用涂布液。

[0523] 在经过大气压等离子体处理后的硬涂层上模涂下述高折射率层形成用涂布液,在温度 70℃下干燥后,一边进行氮排气形成氧浓度为 1.0 体积%以下的气氛一边以高压水银灯照射 0.2J/cm²的紫外线,以固化后的膜厚为 120nm 的方式设置高折射率层。高折射率层的折射率为 1.60。

[0524] <微粒分散液 A 的制备>

[0525] 在甲醇分散的铈复氧化物胶体(铈酸锌溶胶、固体成分 60%、商品名:CELNAX CX-Z610M-F2、日产化学工业株式会社制造)6.0kg 中一边搅拌一边缓慢添加异丙醇 12.0kg,制备微粒分散液 A。

[0526] <高折射率层形成用涂布液>

[0527]

PGME(丙二醇单甲基醚)	40 质量份
异丙醇	25 质量份
甲基乙基酮	25 质量份
季戊四醇三丙烯酸酯	0.9 质量份
季戊四醇四丙烯酸酯	1.0 质量份
聚酯丙烯酸酯(商品名: U-4HA、新中村化学工业公司制造)	0.6 质量份
微粒分散液 A	20 质量份
Irgacure 184(BASF 日本公司制造)	0.4 质量份
Irgacure 907(BASF 日本公司制造)	0.2 质量份
FZ-2207(10%丙二醇单甲基醚溶液、日本 Unicar 公司制造)	0.4 质量份

[0528] (低折射率层的形成)

[0529] 准备在上述形成了的高折射率层上形成低折射率层时,首先制备中空二氧化硅微粒 1 的异丙醇分散液、以及四乙氧基硅烷水解物 A,低折射率层形成用涂布液 1。

[0530] <中空二氧化硅微粒 1 的异丙醇分散液的制备>

[0531] 工序(a):将平均粒径 5nm、 SiO_2 浓度 20 质量%的二氧化硅溶胶 100g 和纯水 1900g 的混合物加温至 80℃。该反应母液的 pH 为 10.5,在该母液中同时添加以 SiO_2 计为 0.98 质量%的硅酸钠水溶液 9000g 和以 Al_2O_3 计为 1.02 质量%的铝酸钠水溶液 9000g。其间,将反应液的温度保持为 80℃。反应液的 pH 在刚添加后上升至 12.5,然后几乎没有变化。添加结束后,将反应液冷却至室温,利用超滤膜清洗,制备固体成分浓度为 20 质量%的 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液。

[0532] 工序(b):在该核粒子分散液 500g 中加入纯水 1700g 并加温至温度 98℃,一边保持该温度一边添加将硅酸钠水溶液利用阳离子交换树脂进行脱碱而得到的硅酸液(SiO_2 浓度 3.5 质量%) 3000g,得到形成了第一二氧化硅包覆层的核粒子的分散液。

[0533] 工序(c):接着,在利用超滤膜清洗而使固体成分浓度变为 13 质量%的形成了第一二氧化硅包覆层的核粒子分散液 500g 中加入纯水 1125g,再滴加浓盐酸(35.5%) 形成 pH1.0,进行脱铝处理。接着,一边加入 pH3 的盐酸水溶液 10L 和纯水 5L 一边利用超滤膜分离溶解的铝盐,制备除去形成了第一二氧化硅被覆层的核粒子的构成成分的一部分的 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 多孔质粒子的分散液。

[0534] 工序(d):然后,将上述多孔质粒子分散液 1500g、纯水 500g、乙醇 1,750g、及 28% 氨水 626g 的混合液加温至温度 35℃后,添加硅酸乙酯(SiO_2 28 质量%) 104g,利用硅酸乙酯的水解缩聚物包覆形成了第一二氧化硅包覆层的多孔质粒子的表面,形成第二二氧化硅包覆层。接着,使用超滤膜制备将溶剂替换为异丙醇的固体成分 20 质量%的中空二氧化硅微粒 1 的分散液。

[0535] <四乙氧基硅烷水解物 A 的制备>

[0536] 混合四乙氧基硅烷 230g(商品名:KBE04、信越化学工业公司制造)和乙醇 440g,在其中添加 2%乙酸水溶液 120g 后,在室温(25℃)下搅拌 28 小时,由此制备四乙氧基硅烷水解物 A。

[0537] <低折射率层形成用涂布液 1 的制备>

[0538]

丙二醇单甲基醚	430 质量份
异丙醇	430 质量份
四乙氧基硅烷水解物 A(固体成分 21%换算)	120 质量份
γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名: KBM503、信越化学工业公司制造)	3.0 质量份
中空二氧化硅微粒 1 的异丙醇分散液(平均粒径 45nm、粒径变异系数 30%)	60 质量份
乙基乙酰乙酸合铝·二异丙酯(川研精细化学公司制造)	3.0 质量份

[0539]

FZ-2207(10%丙二醇单甲基醚溶液、日本 Unicar 公司制造)
3.0 质量份

[0540] 在高折射率层上模涂上述制备的低折射率层形成用涂布液 1,在温度 80℃下干燥后,一边进行氮排气形成氧浓度为 1.0 体积%以下的气氛一边以高压水银灯照射 0.15J/cm² 的紫外线,以膜厚为 86nm 的方式设置低折射率层。另外,低折射率层的折射率为 1.38。

[0541] 《防反射处理 2 后的纤维素酯膜的制作:LR 加工》

[0542] 在上述防反射处理 1 后的纤维素酯膜(AL 加工)的制作中,在硬涂层上仅形成上述低折射率层,除此以外,同样地制作防反射处理 2(LR 加工)后的纤维素酯膜 1B。该进行 LR 加工的纤维素酯膜 1B 使用于后述的偏振片 43 中。

[0543] 《起偏镜的制作》

[0544] 将平均聚合度 2400、皂化度 99.9 摩尔%的厚度 75 μ m 的聚乙烯醇膜在 30℃的温水中浸渍 60 秒使其溶胀。接着,将溶胀后的聚乙烯醇膜浸渍于碘/碘化钾(质量比=0.5/8)的浓度 0.3%的水溶液,一边拉伸至 3.5 倍一边染色。然后,将进行了染色的聚乙烯醇膜在 65℃的硼酸酯水溶液中以拉伸倍率 37.5 倍进行拉伸,然后,将得到的聚乙烯醇膜在 40℃的烘箱中干燥 3 分钟,制作厚度 2 μ m 的起偏镜。接着,适当调整拉伸倍率,除此以外,同样地制作厚度 5 μ m、10 μ m、15 μ m、20 μ m 的各起偏镜。

[0545] 《紫外线固化型粘接剂液的制备》

[0546] 混合下述各成分后,进行脱泡,制备紫外线固化型粘接剂液 1。另外,三芳基铈六氟磷酸盐以 50%碳酸亚丙酯溶液的形式添加,下述示出三芳基铈六氟磷酸盐的固体分量。

[0547]

3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯	45 质量份
EPOLEAD GT-301(Diacel 化学公司制成的脂环式环氧树脂)	40 质量份
1,4-丁二醇二缩水甘油醚	15 质量份
三芳基硫六氟磷酸盐	2.3 质量份
9,10-二丁氧基蒽	0.1 质量份
1,4-二乙氧基萘	2.0 质量份

[0548] 《相位差膜的制备》

[0549] 《相位差膜 1 的制备》

[0550] 依据国际公开第 2010/053212 号的实施例 1 中记载的方法,使用聚碳酸酯树脂(商品名 AD-5503、 $T_g = 145^\circ\text{C}$ 、粘均分子量 $M = 15200$)形成厚度 $50\ \mu\text{m}$ 的由聚碳酸酯构成的膜后,使用本申请说明书的图 3 中记载的倾斜拉伸装置在 150°C 下沿倾斜方向进行 2.0 倍的拉伸,制作厚度 $25\ \mu\text{m}$ 的相位差膜 1。

[0551] 《相位差膜 2 的制作》

[0552] 依据日本特开 2007-108280 号公报的实施例 1 中记载的方法,使用聚酯树脂和聚碳酸酯树脂的掺混物进行成膜,拉伸使用本申请说明书的图 3 中记载的倾斜拉伸装置在 150°C 下沿倾斜方向进行 2.0 倍的拉伸,制作 $25\ \mu\text{m}$ 的由聚酯和聚碳酸酯构成的相位差膜 2。

[0553] 《相位差膜 3 的制作》

[0554] 依据日本特开 2004-233666 号公报的制造例 1 中记载的方法,使用降冰片烯类树脂(Zeonor1420;日本 Zeon 公司制造; $T_g = 136^\circ\text{C}$)及苯乙烯类树脂(苯乙烯-马来酸酐共聚树脂;DYLARK D332;NOVA Chemicals 公司制造; $T_g = 131^\circ\text{C}$),叠层降冰片烯类树脂及苯乙烯类树脂层,拉伸使用本申请说明书的图 3 中记载的倾斜拉伸装置在 150°C 下沿倾斜方向进行 1.7 倍的拉伸,制作厚度 $25\ \mu\text{m}$ 的环烯烃聚合物/苯乙烯聚合物共流延的相位差膜 3。

[0555] 《相位差膜 4 的制作》

[0556] 依据日本特开 2004-233666 号公报的制造例 2(3) 中记载的方法,以降冰片烯类树脂(Zeonor 1420;日本 Zeon 公司制造; $T_g = 136^\circ\text{C}$)作为材料,拉伸倍率设为 1.4 倍、膜的宽度方向和取向轴所成的角度平均设为 30° ,得到厚度 $25\ \mu\text{m}$ 的长条的倾斜拉伸的相位差膜 4。该倾斜拉伸的相位差膜 4 在波长 550nm 处测得的延迟为 137.5nm,慢轴和膜的宽度方向所成的角度为 30° 。

[0557] 《偏振片的制作》

[0558] [偏振片 1 的制作]

[0559] 依据下述的方法,制作包含图 1 中记载的构成的偏振片 F。括号内的数值表示图 1 中记载的各构成要素的编号。

[0560] 首先,作为相位差膜 (14),使用上述制作的相位差膜 1(聚碳酸酯膜),对其表面实施电晕放电处理。另外,电晕放电处理的条件设为电晕输出强度 2.0kW、线速度 18m/分钟。接着,利用棒涂机以固化后的膜厚约为 $3\ \mu\text{m}$ 的方式在相位差膜 (105) 的电晕放电处理面上

涂敷上述制备的紫外线固化型粘接剂液 1, 形成紫外线固化型粘接剂层 (15A)。在得到的紫外线固化型粘接剂层 (15A) 上贴合上述制作的聚乙烯醇-碘系的起偏镜 (16、厚度 $2\mu\text{m}$)。

[0561] 接着, 使用上述制作的具有硬涂层 (18) 的纤维素酯膜 1 (详细的构成记载于表 1) 作为纤维素酯膜 (17), 并对未形成硬涂层的面实施电晕放电处理。电晕放电处理的条件设为电晕输出强度 2.0kW、速度 18m/分钟。

[0562] 接着, 利用棒涂机以固化后的膜厚约为 $3\mu\text{m}$ 的方式在纤维素酯膜 1 (17) 的电晕放电处理面上涂敷上述制备的紫外线固化型粘接剂液 1, 形成紫外线固化型粘接剂层 (15B)。

[0563] 在该紫外线固化型粘接剂层 (15B) 上贴合起偏镜 (16), 该起偏镜 (16) 贴合在相位差膜 (14) 的单面, 得到由相位差膜 (14)/紫外线固化型粘接剂层 (15A)/起偏镜 (16)/紫外线固化型粘接剂层 (15B)/纤维素酯膜 (17)·硬涂层 (18) 叠层而成的叠层体 (偏振片 F)。此时, 以相位差膜 (14) 的慢轴和起偏镜 (16) 的吸收轴互相垂直的方式进行贴合。

[0564] 使用带有带输送机的紫外线照射装置 (灯使用 Fusion UV Systems 公司制造的 DValue) 以累积光量为 $750\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式从该叠层体的两面侧照射紫外线, 使各个紫外线固化型粘接剂层 (15A 及 15B) 固化, 制作总膜厚为 $62\mu\text{m}$ 的偏振片 1 (F)。

[0565] [偏振片 2~5 的制作]

[0566] 在上述偏振片 1 的制作中, 将起偏镜的膜厚变更为表 4 中记载的条件, 除此以外, 同样地制作偏振片 2~5。

[0567] [偏振片 6~42 的制作]

[0568] 在上述偏振片 2 的制作中, 将带硬涂层的保护膜分别变更为表 4 及表 5 中记载的带硬涂层的保护膜, 除此以外, 同样地制作偏振片 6~42。

[0569] [偏振片 43 及 44 的制作]

[0570] 在上述偏振片 2 的制作中, 将带硬涂层的保护膜 1 分别变更为防反射处理 2 后的纤维素酯膜 1B(LR 加工)、防反射处理 1 后的纤维素酯膜 1A(AL 加工), 除此以外, 同样地制作使用实施了表面处理的保护膜的偏振片 43 及 44。

[0571] [偏振片 45~47 的制作]

[0572] 在上述偏振片 2 的制作中, 分别使用相位差膜 2~4 代替相位差膜 1, 除此以外, 同样地制作偏振片 45~47。

[0573] [制作环境不同的偏振片的制作]

[0574] 在包含上述构成的偏振片 1~47 的制作中, 制作全部工序在 23°C 、20% RH 的低湿环境下制作的偏振片的 A 系列 (1A~47A) 和全部工序在 23°C 、80% RH 的高湿环境下制作的偏振片的 B 系列 (1B~47B) 这二种偏振片。

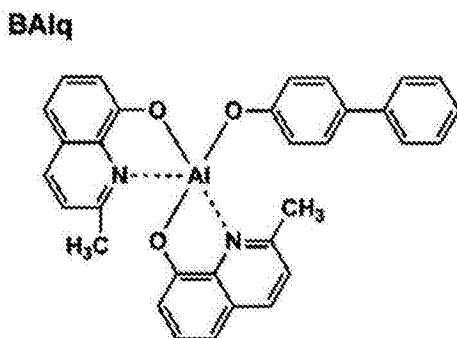
[0575] 《偏振片的评价》

[0576] 对于上述制作的偏振片 1A~47A(A 系列: 在低湿环境下制作) 和 1B~47B(B 系列: 在高湿环境下制作), 依据下述所示的方法进行平面性 (卷曲耐性) 的评价。

[0577] [平面性的评价]

[0578] 将上述制作的各偏振片裁切成 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 后, 将该试样在 23°C 、55% RH 的环境下静置于非吸水性的水平基板上, 目视观察 4 个角随着卷曲而翘起的程度, 依据下述基准进行平面性的评价。另外, 作为卷曲特性, 在为正卷曲的情况下, 直接静置, 在负卷曲的情况下, 将配置面翻转过来, 必须以形成凹状的状态进行判定。

- [0579] ◎ :完全未确认到 4 个角随着卷曲而发生翘起
- [0580] ○ :4 个角中,在一处确认到微小的翘起,但大致维持平面状态
- [0581] △ :在 4 个角中确认到较弱的翘起,但实用上为可允许的品质
- [0582] × :在 4 个角中确认到明显的浮起,为实用上有问题的品质
- [0583] [薄膜适应性的评价]
- [0584] 测定制作的各偏振片的总膜厚,依据下述基准进行薄膜适应性的评价。若为△以上的等级,则认定为对于有机电致发光显示装置的薄型化的要求,满足作为偏振片的适应性。
- [0585] ○ :偏振片的总膜厚低于 75 μm
- [0586] △ :偏振片的总膜厚为 75 μm 以上且低于 90 μm
- [0587] × :偏振片的层膜厚为 86 μm 以上
- [0588] 将通过以上得到的评价结果示于后述的表 4 及表 5。
- [0589] 《有机电致发光显示装置的制作》
- [0590] [有机 EL 显示装置 1A 及 1B 的制作]
- [0591] (有机 EL 元件的制作)
- [0592] 接着,通过以下的步骤制作各有机 EL 元件。
- [0593] 有机 EL 元件如下制备:在玻璃基板上设置 TFT,在其上通过溅射法形成厚度 80nm 的由铬构成的反射电极,在反射电极上以溅射法将 ITO 形成厚度 40nm 的膜作为阳极,在阳极上使用聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)以溅射法形成厚度 80nm 的空穴传输层,在形成的空穴传输层上使用阴影掩模以 100nm 的膜厚形成 RGB 各自的发光层。红色发光层中,共蒸镀作为主体的三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)和作为发光性化合物的 4-(二氰亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)(质量比 99:1),以 100nm 的厚度形成。绿色发光层中,共蒸镀作为主体的 Alq_3 和作为发光性化合物的香豆素 6(Coumarin6)(质量比 99:1),以 100nm 的厚度形成。蓝色发光层中,共蒸镀作为主体的 BA1q 和作为发光性化合物的二萘嵌苯(质量比 90:10),以厚度 100nm 形成。
- [0594] [化学式 12]
- [0595]



[0596] 另外,通过真空蒸镀法以 4nm 的厚度在发光层上对钙进行成膜作为可有效地注入电子这样的功函数低的第一阴极(也称为缓冲层),在第一阴极上以 2nm 的厚度对铝进行成膜作为第二阴极(也简称为阴极)。在此,用作第二阴极的铝具有在通过溅射法对其上所形成的透明电极进行成膜时防止作为第一阴极的钙发生化学变质的作用。如上形成有机发光层单元。

[0597] 接着,通过溅射法在阴极上以 80nm 的厚度成膜透明导电膜。在此,使用 ITO 膜作为透明导电膜。另外,通过利用 CVD 法在透明导电膜上成膜 200nm 的二氧化硅而形成绝缘膜,在其上使用粘合剂片粘接密封玻璃(厚度 1mm),得到以密封玻璃为表面层的有机 EL 元件。密封玻璃的平均折射率为 1.51。

[0598] 在上述制作的偏振片 1A 的相位差膜面侧,使用下述粘合剂片 A 转印粘合剂层 A(图 1 的 13),在该粘合剂层 A 上贴合上述制作的有机 EL 元件的表面层侧,制作有机 EL 显示装置 1A。同样,使用偏振片 1B 制作有机 EL 显示装置 1B。

[0599] (粘合剂片 A 的制作)

[0600] <粘合剂涂布液 A 的制作>

[0601] 在具备冷却管、氮导入管、温度计、滴液漏斗、搅拌装置的反应容器中,将丙烯酸 2-乙基己酯 49 份(质量份,以下相同)、丙烯酸苯氧基乙酯 50 份、丙烯酸 1 份及 AIBN0.2 份与溶剂一起放入,在室温下进行 1 小时氮回流后,在该氮气流下将温度升温至 60℃使其反应 4 小时,接着升温至 80℃使其熟化 2 小时,得到丙烯酸类共聚物的溶液。

[0602] 接着,在由上述丙烯酸类共聚物溶液构成的粘合剂中添加作为交联剂的三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯加成物(日本聚氨酯公司制造、Coronate L)1 份(固体),形成粘合剂涂布液 A。

[0603] (涂布、玻璃片的贴合)

[0604] 利用涂布器将上述粘合剂涂布液 2 涂布在厚度 38 μm 的经有机硅处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(剥离片)上,使其在 130℃下干燥 3 分钟,形成厚度 25 μm 的粘合剂层 A,在该粘合层上粘接厚度为 38 μm 的经有机硅处理聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(剥离片),得到粘合剂片 A。粘合剂片 A 的粘合剂层 A 的平均折射率为 1.48。

[0605] [有机 EL 显示装置 2A ~ 47A、2B ~ 47B 的制备]

[0606] 在上述有机 EL 显示装置 1A 的制作中,使用偏振片 2A ~ 47A 代替偏振片 1A,除此以外,同样地制作有机 EL 显示装置 2A ~ 47A。同样,在上述有机 EL 显示装置 1B 的制作中,使用偏振片 2B ~ 47B 代替偏振片 1B,除此以外,同样地制作有机 EL 显示装置 2B ~ 47B。

[0607] 《有机 EL 显示装置的评价》

[0608] 对于上述制作的有机 EL 显示装置,依据下述的方法进行显示不均耐性的评价。

[0609] [显示不均耐性的评价]

[0610] 对于上述制作各有机 EL 显示装置,以驱动电压 10V 使整面白色发光,目视观察是否发生不均,依据下述基准评价显示不均耐性。

[0611] ◎:从画面的正面观察的情况,以及以与画面的法线成 45° 的角度观察的情况均完全未确认到显示不均的发生

[0612] ○:从画面的正面观察的情况、以及以与画面的法线成 45° 的角度观察的情况均基本上未确认到显示不均的发生

[0613] △:从画面的正面观察时没有显示不均,但以与画面的法线成 45° 的角度观察时观察到较弱的不均

[0614] ×:从任何方向观察均有明显的显示不均。

[0615] 将通过以上得到的评价结果示于表 4 及表 5。

[0616]

[表 4]

[0617]

有机EL 显示装置 编号	偏振片 编号	相位差 膜编号	起偏镜 厚度 (μm)	纤维素酯膜 编号	硬涂层	表面处理 功能层	偏振片的评价			有机EL显示装置的评价		备注	
							平面性		薄膜 透应性	显示不均耐性			
							*4	*5		*4	*5		
1	1	相位差1	2	1	有	—	◎	○	○	○	△	本发明	
2	2	相位差1	5	1	有	—	◎	◎	○	○	○	○	本发明
3	3	相位差1	10	1	有	—	◎	◎	○	◎	◎	◎	本发明
4	4	相位差1	15	1	有	—	○	○	△	○	○	○	本发明
5	5	相位差1	20	1	有	—	△	△	△	○	○	○	本发明
6	6	相位差1	5	2	有	—	×	×	○	×	×	×	比较例
7	7	相位差1	5	3	有	—	○	◎	○	○	○	○	本发明
8	8	相位差1	5	4	有	—	◎	◎	○	◎	◎	◎	本发明
9	9	相位差1	5	5	有	—	◎	◎	○	◎	◎	◎	本发明
10	10	相位差1	5	6	有	—	◎	◎	△	○	○	○	本发明
11	11	相位差1	5	7	有	—	◎	○	△	○	○	○	本发明
12	12	相位差1	5	8	有	—	△	×	×	△	△	×	比较例
13	13	相位差1	5	9	有	—	△	×	△	△	△	×	比较例
14	14	相位差1	5	10	有	—	×	×	○	×	×	×	比较例
15	15	相位差1	5	11	有	—	△	×	○	△	△	×	比较例
16	16	相位差1	5	12	有	—	△	△	○	○	○	○	本发明
17	17	相位差1	5	13	有	—	△	△	○	○	○	○	本发明
18	18	相位差1	5	14	有	—	△	△	○	○	○	○	本发明
19	19	相位差1	5	15	有	—	△	△	○	△	△	△	本发明
20	20	相位差1	5	16	有	—	○	△	○	◎	◎	○	本发明
21	21	相位差1	5	17	有	—	○	△	○	◎	◎	○	本发明
22	22	相位差1	5	18	有	—	○	△	○	◎	◎	○	本发明
23	23	相位差1	5	19	有	—	△	△	○	○	○	△	本发明
24	24	相位差1	5	20	有	—	○	△	○	◎	◎	○	本发明

*4: 在低湿环境下制作偏振片时的平面性 (卷曲特性) A 系列

*5: 在高湿环境下制作偏振片时的平面性 (卷曲特性) B 系列

[表 5]

有机 EL 显示装置 编号	偏振片 编号	相位差膜 编号	起偏镜 厚度 (μm)	纤维素酯膜 编号	硬涂层	表面处理 功能层	偏振片的评价			有机 EL 显示装置的评价			备注				
							平面性	薄膜 适应性	显示不均性	显示不均性	显示不均性	显示不均性					
														* 4	* 5	* 4	* 5
25	25	相位差 1	5	21	有	—	○	○	◎	◎	○	○	本发明				
26	26	相位差 1	5	22	有	—	○	△	○	○	○	○	○	本发明			
27	27	相位差 1	5	23	有	—	△	△	○	○	○	○	○	本发明			
28	28	相位差 1	5	24	有	—	△	○	○	○	◎	◎	◎	本发明			
29	29	相位差 1	5	25	有	—	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明			
30	30	相位差 1	5	26	有	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明			
31	31	相位差 1	5	27	有	—	△	△	○	○	○	△	△	本发明			
32	32	相位差 1	5	28	有	—	○	○	○	○	○	○	○	本发明			
33	33	相位差 1	5	29	有	—	○	○	○	○	○	○	○	本发明			
34	34	相位差 1	5	30	有	—	△	×	○	△	△	×	×	比较例			
35	35	相位差 1	5	31	有	—	○	△	○	○	○	○	○	本发明			
36	36	相位差 1	5	32	有	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明			
37	37	相位差 1	5	33	有	—	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明			
38	38	相位差 1	5	34	有	—	○	△	○	○	○	○	○	本发明			
39	39	相位差 1	5	35	有	—	△	△	○	○	○	△	△	本发明			
40	40	相位差 1	5	36	有	—	△	×	○	△	△	×	×	比较例			
41	41	相位差 1	5	37	有	—	○	△	○	○	○	○	○	本发明			
42	42	相位差 1	5	38	有	—	△	×	○	△	△	×	×	比较例			
43	43	相位差 1	5	1B	有	LR	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明			
44	44	相位差 1	5	1A	有	AL	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明			
45	45	相位差 2	5	1	有	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明			
46	46	相位差 3	5	1	有	—	◎	○	◎	◎	◎	○	○	本发明			
47	47	相位差 4	5	1	有	—	◎	○	◎	◎	◎	○	○	本发明			

*4: 在低湿环境下制作偏振片时的平面性 (卷曲特性) A 系列

*5: 在高湿环境下制作偏振片时的平面性 (卷曲特性) B 系列

[0618] 由表 4 及表 5 中记载的结果明确可知, 由本发明中规定的方案形成的偏振片即使在低湿环境下或者高湿环境下制作时, 保护膜的水溶胀率也被控制在特定的条件, 可抑制

卷曲的发生,平面性优异。另外,通过在有机电致发光显示装置中安装具有这样特性的偏振片,可得到显示不均耐性优异的有机电致发光元件。

[0619] 工业上的可利用性

[0620] 本发明的有机电致发光显示装置具备在低湿环境下及高湿环境下制作的耐卷曲特性及平面性优异的薄膜的偏振片,具备显示不均耐性优异的特性,可优选用作平面型照明、光纤用光源、液晶显示器用背光源、液晶投影机用背光源、显示器装置等的各种光源。

[0621] 符号说明

[0622] 1 基板

[0623] 2 TFT

[0624] 3 金属电极

[0625] 4 IT0

[0626] 5 空穴传输层

[0627] 6 发光层

[0628] 7 缓冲层

[0629] 8 阴极

[0630] 9 IT0

[0631] 10 绝缘层

[0632] 11 粘合剂层 C

[0633] 12 密封玻璃

[0634] 13 粘合剂层

[0635] 14 相位差膜

[0636] 15A、15B 紫外线固化型粘接剂层

[0637] 16 起偏镜

[0638] 17 保护膜

[0639] 18 硬涂层

[0640] D 有机电致发光显示装置

[0641] E 有机 EL 元件单元

[0642] F 偏振片

[0643] 100 未拉伸膜

[0644] 102-1 右侧的膜保持开始点

[0645] 102-2 左侧的膜保持开始点

[0646] 103-1 右侧的膜保持装置的轨迹

[0647] 103-2 左侧的膜保持装置的轨迹

[0648] 104 拉幅机

[0649] 105-1 右侧的膜保持结束点

[0650] 105-2 左侧的膜保持结束点

[0651] 106 倾斜拉伸膜

[0652] 107-1 膜的传送方向

[0653] 107-2 膜的卷绕方向

- [0654] 108-1 拉幅机入口侧的引导辊
- [0655] 108-2 拉幅机出口侧的引导辊
- [0656] 109 膜的拉伸方向
- [0657] DR1 送出方向
- [0658] DR2 卷绕方向
- [0659] θ_i 送出角度（送出方向和卷绕方向所成的角度）
- [0660] CR、CL 把持件
- [0661] W_o 拉伸前的膜的宽度
- [0662] W 拉伸后的膜的宽度
- [0663] 110 膜送出装置
- [0664] 111 输送方向变更装置
- [0665] 112 卷绕装置
- [0666] 201 卷芯
- [0667] 201a 卷芯的两端部
- [0668] 203 包装材料
- [0669] 204 胶带
- [0670] 205 绳或橡胶带
- [0671] 210 保护膜（纤维素乙酸酯膜）的叠层体卷的包装形态
- [0672] 301 溶解釜
- [0673] 303、306、312、315 过滤器
- [0674] 304、313 储料釜
- [0675] 305、314 送液泵
- [0676] 308、316 导管
- [0677] 310 紫外线吸收剂进料釜
- [0678] 320 合流管
- [0679] 321 混合机
- [0680] 330 加压模头
- [0681] 331 金属带
- [0682] 332 湿膜
- [0683] 333 剥离位置
- [0684] 334 拉幅机拉伸装置
- [0685] 335 干燥装置
- [0686] 341 进料釜
- [0687] 342 储料釜
- [0688] 343 泵
- [0689] 344 过滤器

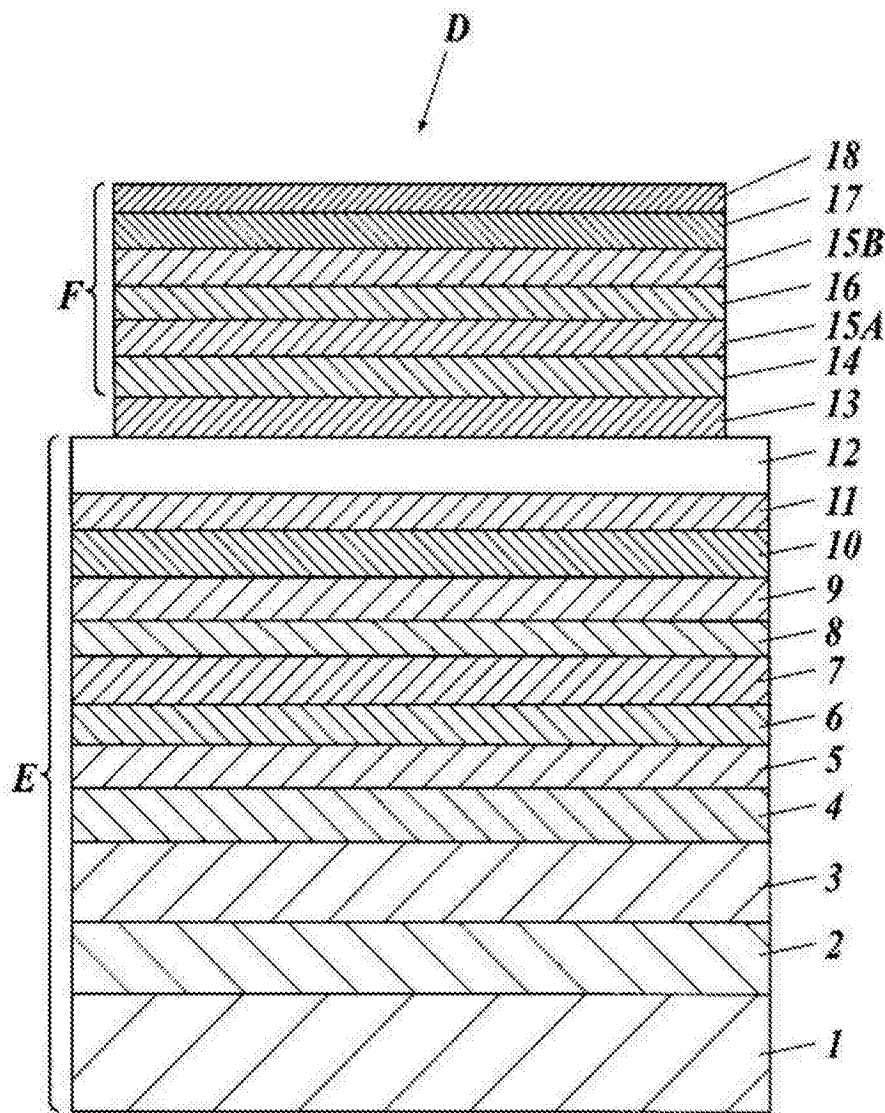


图 1

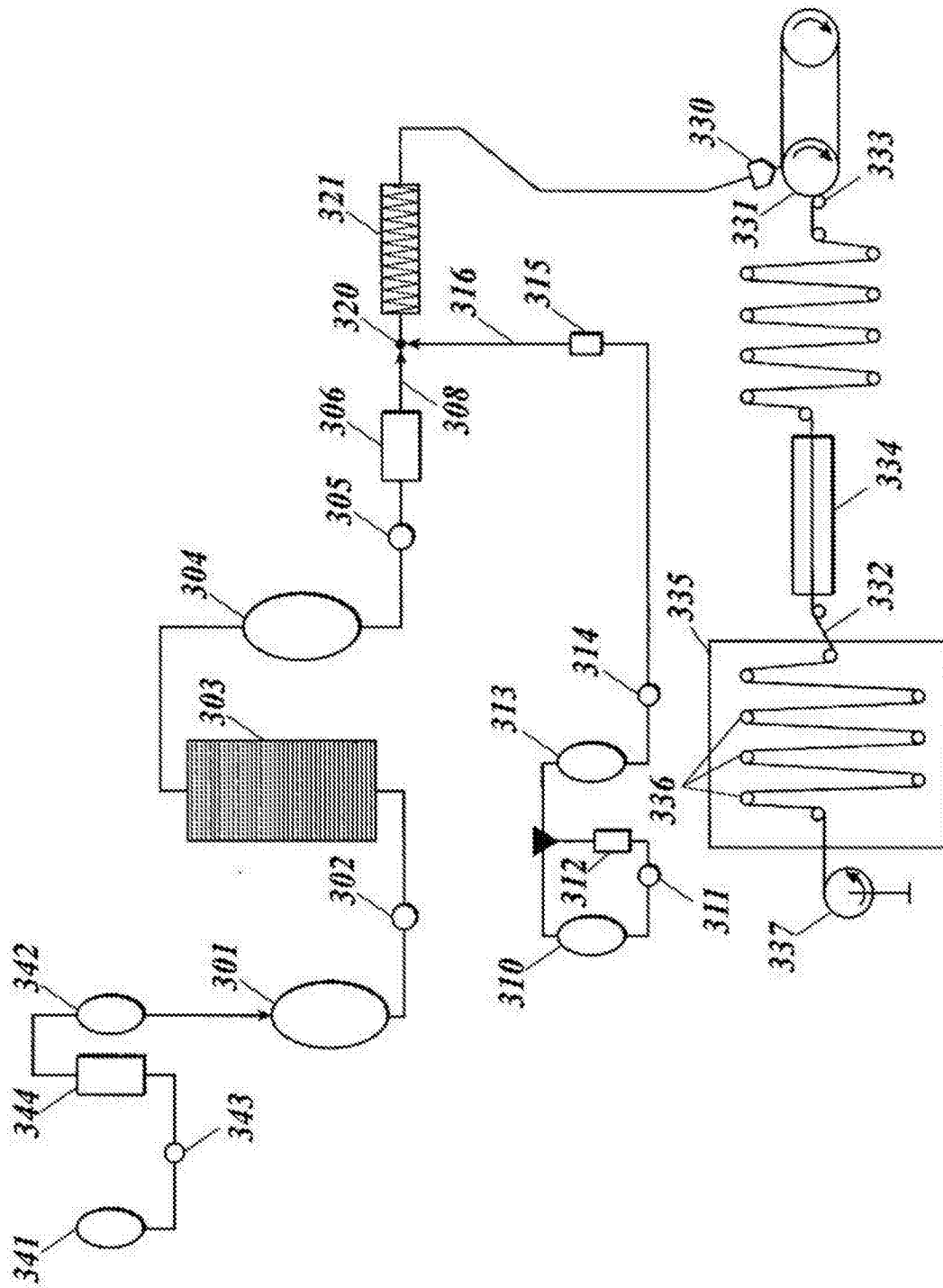


图 2

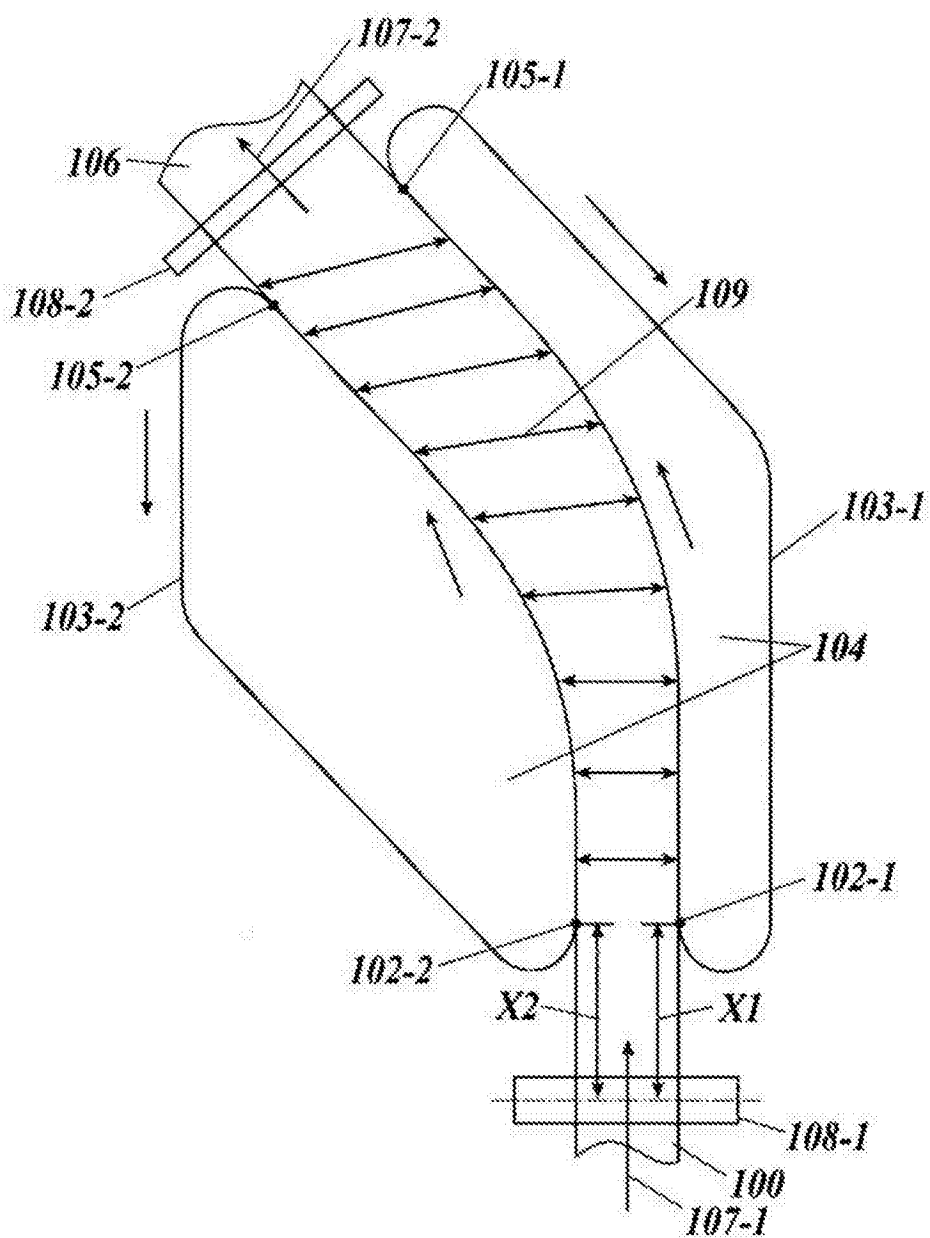


图 3

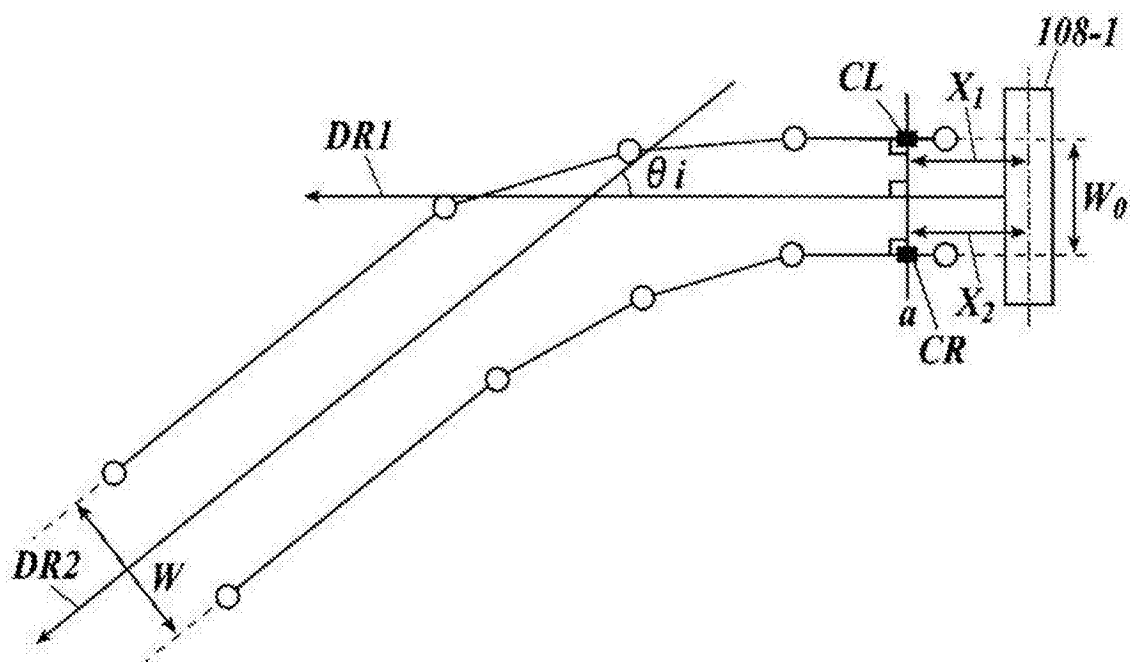


图 4

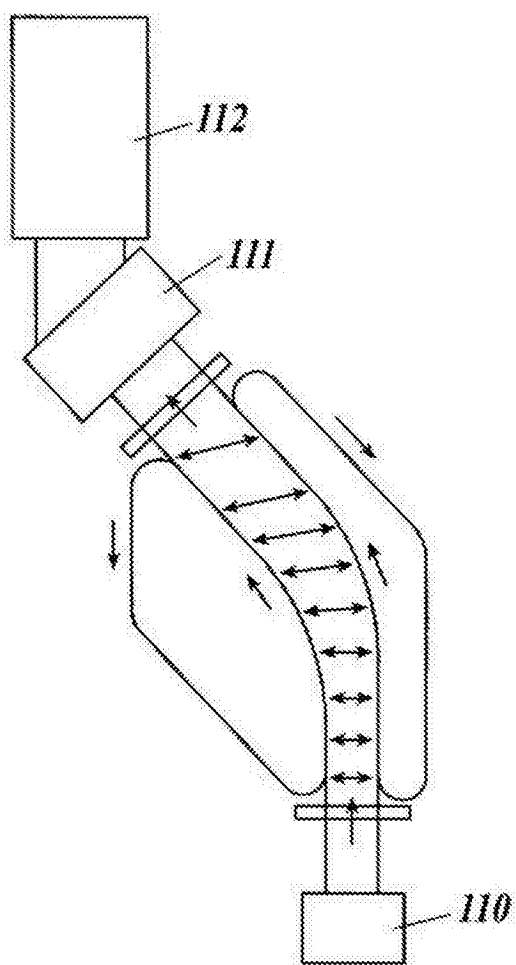


图 5A

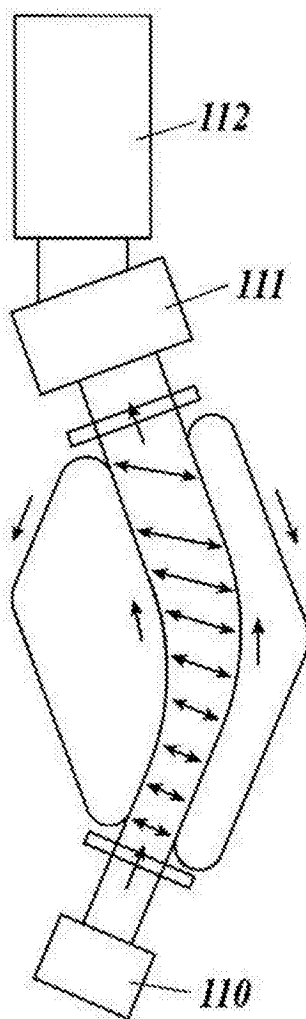


图 5B

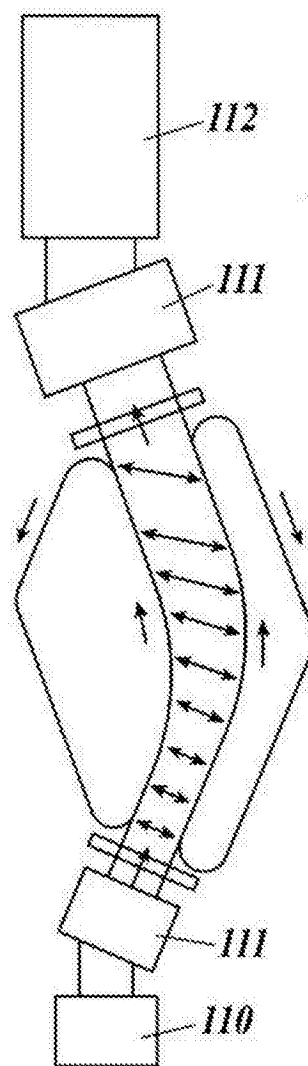


图 5C

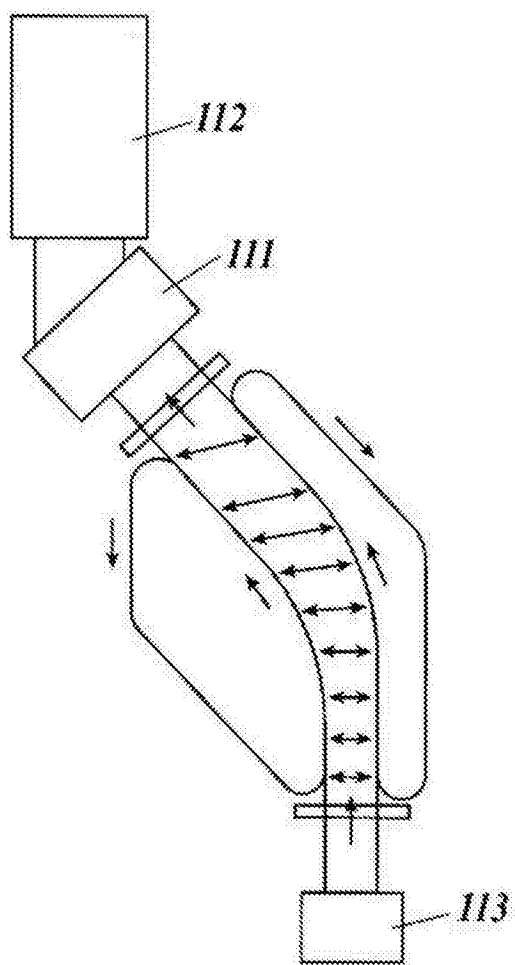


图 6A

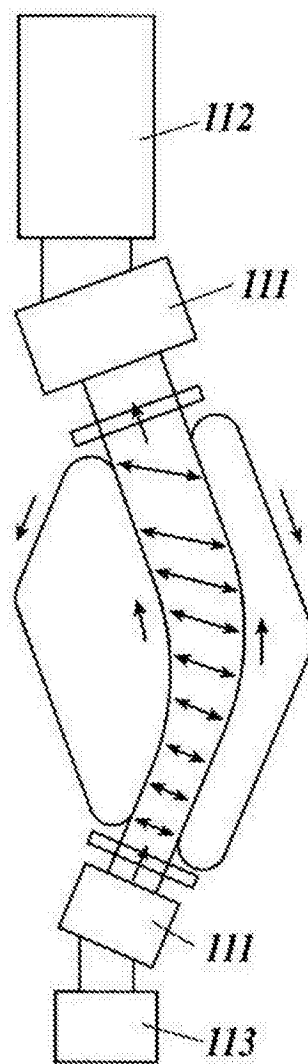


图 6B

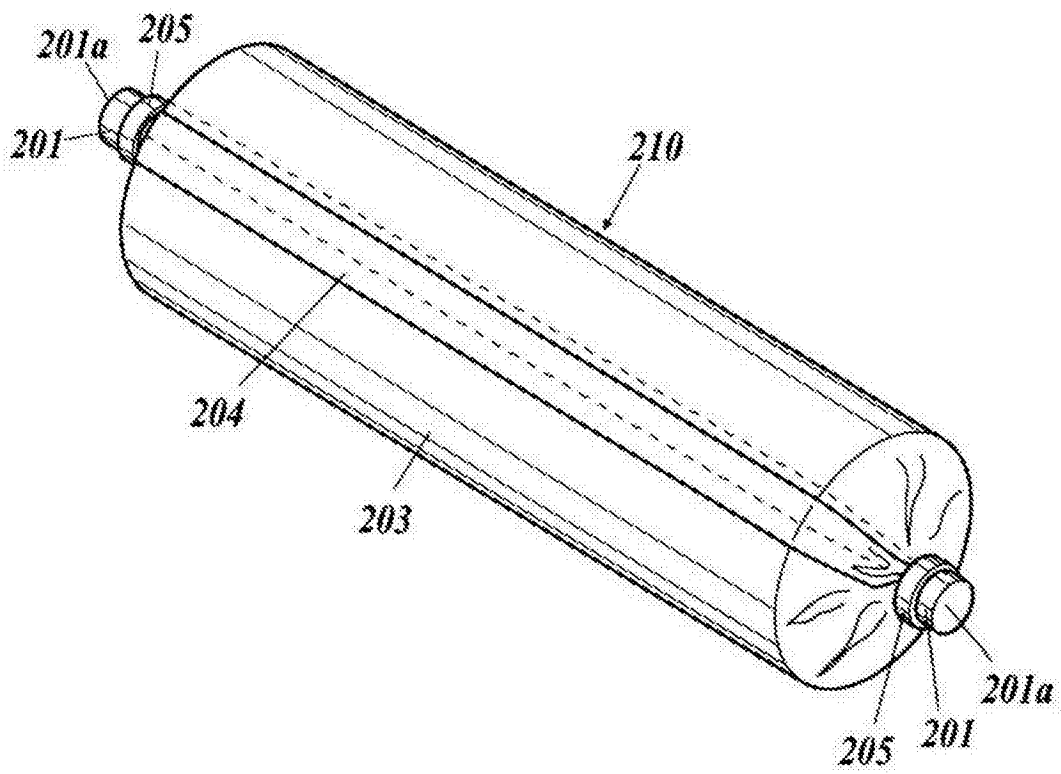


图 7

专利名称(译)	有机电致发光显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	CN105144840A	公开(公告)日	2015-12-09
申请号	CN201480014037.8	申请日	2014-01-16
[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	铃木真一郎		
发明人	铃木真一郎		
IPC分类号	H05B33/02 B32B23/20 G02B1/10 G02B5/30 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	B32B23/20 B32B27/08 B32B27/32 B32B27/365 G02B1/105 G02B5/3083 H01L51/5281 G02B1/14 G02B1/04 G02B1/18 H01L51/0035 H01L51/005 H01L51/0093 H01L51/5253 H01L51/56 H01L2251/558		
代理人(译)	张涛		
优先权	2013048587 2013-03-12 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种具备在低湿环境下及高湿环境下制作时的耐卷曲特性及平面性优异的薄膜的偏振片，且显示不均耐性优异的有机电致发光显示装置和其制造方法。本发明的有机电致发光显示装置的特征在于，在有机电致发光元件单元上具有偏振片，所述偏振片自所述有机电致发光元件单元面侧依次具有相位差膜、起偏镜、保护膜、及硬涂层，所述保护膜含有具有特定的平均乙酰基取代度的纤维素乙酸酯，水溶胀率在特定的范围内，膜厚在10～50μm的范围内。

