



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111045136 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201910966905.7

(22)申请日 2019.10.12

(30)优先权数据

2018-194410 2018.10.15 JP

2019-115121 2019.06.21 JP

(71)申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 后藤周作 柳沼宽教

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王利波

(51)Int.Cl.

G02B 5/30(2006.01)

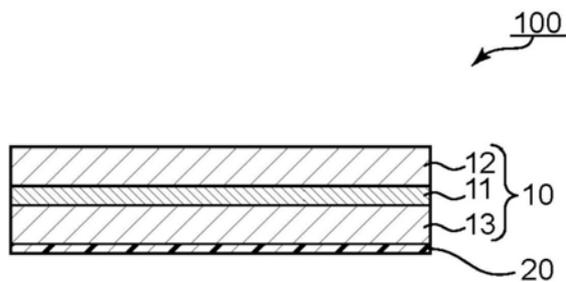
权利要求书1页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

带相位差层的偏振片及使用了该带相位差层的偏振片的图像显示装置

(57)摘要

本发明提供一种薄型、处理性优异、且光学特性优异的带相位差层的偏振片。本发明的带相位差层的偏振片具有偏振片和相位差层,该偏振片包含偏振膜和设置于该偏振膜的至少一侧的保护层。偏振膜由包含二色性物质的聚乙烯醇类树脂膜构成,其厚度为8 μm以下,单体透射率为44.5%以上,偏振度为99.0%以上。相位差层为液晶化合物的取向固定层。



1. 一种带相位差层的偏振片,其具有偏振片和相位差层,所述偏振片包含偏振膜和设置于该偏振膜的至少一侧的保护层,

该偏振膜由包含二色性物质的聚乙烯醇类树脂膜构成,其厚度为 $8\mu\text{m}$ 以下,单体透射率为44.5%以上,偏振度为99.0%以上,

该相位差层为液晶化合物的取向固定层。

2. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏振片,其单位重量为 $6.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的带相位差层的偏振片,其总厚度为 $60\mu\text{m}$ 以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的带相位差层的偏振片,其中,

所述相位差层为液晶化合物的取向固定层的单一层,

该相位差层的 $\text{Re}(550)$ 为 $100\text{nm}\sim 190\text{nm}$ 。

该相位差层的慢轴与所述偏振膜的吸收轴所成的角度为 $40^\circ\sim 50^\circ$ 。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的带相位差层的偏振片,其中,

所述相位差层具有第1液晶化合物的取向固定层与第2液晶化合物的取向固定层的层叠结构,

该第1液晶化合物的取向固定层的 $\text{Re}(550)$ 为 $200\text{nm}\sim 300\text{nm}$ ,其慢轴与所述偏振膜的吸收轴所成的角度为 $10^\circ\sim 20^\circ$ ,

该第2液晶化合物的取向固定层的 $\text{Re}(550)$ 为 $100\text{nm}\sim 190\text{nm}$ ,其慢轴与该偏振膜的吸收轴所成的角度为 $70^\circ\sim 80^\circ$ 。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的带相位差层的偏振片,其中,所述偏振膜在 $50\text{cm}^2$ 的区域内的单体透射率的最大值与最小值之差为0.2%以下。

7. 根据权利要求1~5中任一项所述的带相位差层的偏振片,其宽度为 $1000\text{mm}$ 以上,所述偏振膜的沿着宽度方向的位置中单体透射率的最大值与最小值之差为0.3%以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的带相位差层的偏振片,其中,所述偏振膜的单体透射率为45.0%以下,偏振度为99.9%以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的带相位差层的偏振片,其在所述相位差层的外侧进一步具有其它相位差层,该其它相位差层的折射率特性显示出 $n_z > n_x = n_y$ 的关系。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的带相位差层的偏振片,其在所述相位差层的外侧进一步具有导电层或带导电层的各向同性基材。

11. 一种图像显示装置,其具备权利要求1~10中任一项所述的带相位差层的偏振片。

12. 根据权利要求11所述的图像显示装置,其为有机电致发光显示装置或无机电致发光显示装置。

## 带相位差层的偏振片及使用了该带相位差层的偏振片的图像显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带相位差层的偏振片及使用了该带相位差层的偏振片的图像显示装置。

### 背景技术

[0002] 近年,以液晶显示装置及电致发光(EL)显示装置(例如,有机EL显示装置、无机EL显示装置)为代表的图像显示装置正在迅速普及。图像显示装置中,代表性地使用偏振片及相位差板。实际使用中,广泛使用将偏振片与相位差板一体化而成的带相位差层的偏振片(例如,专利文献1),最近,随着对图像显示装置的薄型化的期望增强,对带相位差层的偏振片的薄型化的期望也正在增强。另外,近年,对弯曲的图像显示装置和/或可弯曲或可弯折的图像显示装置的期望正在提高,对偏振片及带相位差层的偏振片也要求着进一步薄型化及进一步柔软化。以带相位差层的偏振片的薄型化为目的,进行了对厚度贡献大的偏振膜的保护层及相位差膜的薄型化。然而,如果对保护层及相位差膜进行薄型化,则偏振膜的收缩的影响相对变大,会发生图像显示装置翘曲及带相位差层的偏振片操作性降低这样的问题。

[0003] 为了解决如上所述的问题,需要对偏振膜也一起进行薄型化。然而,如果单纯地减薄偏振膜的厚度,则光学特性降低。更具体而言,存在折衷选择关系的偏振度和单体透射率中的一者或两者降低至实际使用上不允许的程度。其结果,带相位差层的偏振片的光学特性也变得不充分。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第3325560号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明为了解决上述现有问题而成,其主要目的在于,提供薄型、处理性优异、且光学特性优异的带相位差层的偏振片。

[0009] 解决问题的方法

[0010] 本发明的带相位差层的偏振片具有偏振片和相位差层,该偏振片包含偏振膜和设置于该偏振膜的至少一侧的保护层。该偏振膜由包含二色性物质的聚乙烯醇类树脂膜构成,其厚度为 $8\mu\text{m}$ 以下,单体透射率为44.5%以上,偏振度为99.0%以上。该相位差层为液晶化合物的取向固定层。

[0011] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏振片的单位重量为 $6.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

[0012] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏振片的总厚度为 $60\mu\text{m}$ 以下。

[0013] 在一个实施方式中,上述相位差层为液晶化合物的取向固定层的单一层,该相位

差层的Re (550) 为100nm~190nm,该相位差层的慢轴与上述偏振膜的吸收轴所成的角度为 $40^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。

[0014] 在一个实施方式中,上述相位差层具有第1液晶化合物的取向固定层与第2液晶化合物的取向固定层的层叠结构;该第1液晶化合物的取向固定层的Re (550) 为200nm~300nm,其慢轴与上述偏振膜的吸收轴所成的角度为 $10^{\circ}\sim 20^{\circ}$ ;该第2液晶化合物的取向固定层的Re (550) 为100nm~190nm,其慢轴与该偏振膜的吸收轴所成的角度为 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

[0015] 在一个实施方式中,上述偏振膜在 $50\text{cm}^2$ 的区域内的单体透射率的最大值与最小值之差为0.2%以下。

[0016] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏振片的宽度为1000mm以上,上述偏振膜的沿着宽度方向的位置中单体透射率的最大值与最小值之差为0.3%以下。

[0017] 在一个实施方式中,上述偏振膜的单体透射率为45.0%以下,偏振度为99.9%以下。

[0018] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏振片在上述相位差层的外侧进一步具有其它相位差层,该其它相位差层的折射率特性显示出 $n_z > n_x = n_y$ 的关系。

[0019] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏振片在上述相位差层的外侧进一步具有导电层或带导电层的各向同性基材。

[0020] 根据本发明的其它方面,提供一种图像显示装置,该图像显示装置具备上述的带相位差层的偏振片。

[0021] 在一个实施方式中,上述图像显示装置为有机电致发光显示装置或无机电致发光显示装置。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明,通过组合采用对聚乙烯醇(PVA)类树脂添加卤化物(代表性地为碘化钾)、包括气体氛围中辅助拉伸及水溶液中拉伸的2段拉伸、以及利用加热辊的干燥及收缩,可以得到薄型、且具有非常优异的光学特性的偏振膜。通过使用这样的偏振膜,可实现薄型、处理性优异、且光学特性优异的带相位差层的偏振片。

## 附图说明

[0024] 图1是本发明的一个实施方式的带相位差层的偏振片的示意剖面图。

[0025] 图2是本发明的另一个实施方式的带相位差层的偏振片的示意剖面图。

[0026] 图3是本发明的又一个实施方式的带相位差层的偏振片的示意剖面图。

[0027] 图4是示出用于本发明的带相位差层的偏振片的偏振膜的制造方法中使用了加热辊的干燥收缩处理的一例的示意图。

[0028] 符号说明

[0029] 10 偏振片

[0030] 11 偏振膜

[0031] 12 第1保护层

[0032] 13 第2保护层

[0033] 20 相位差层

[0034] 100 带相位差层的偏振片

- [0035] 101 带相位差层的偏振片  
[0036] 102 带相位差层的偏振片

### 具体实施方式

[0037] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限于这些实施方式。

[0038] (用语及符号的定义)

[0039] 本说明书中的用语及符号的定义如下。

[0040] (1) 折射率( $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ )

[0041] “ $n_x$ ”是面内的折射率达到最大的方向(即慢轴方向)的折射率,“ $n_y$ ”是在面内与慢轴正交的方向(即快轴方向)的折射率,“ $n_z$ ”是厚度方向的折射率。

[0042] (2) 面内相位差( $Re$ )

[0043] “ $Re(\lambda)$ ”是在23℃下以波长 $\lambda_{nm}$ 的光测得的面内相位差。例如“ $Re(550)$ ”是在23℃下以波长550nm的光测得的面内相位差。在将层(膜)的厚度设为 $d$ (nm)时,可通过式: $Re(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$ 求出 $Re(\lambda)$ 。

[0044] (3) 厚度方向的相位差( $R_{th}$ )

[0045] “ $R_{th}(\lambda)$ ”是在23℃下以波长 $\lambda_{nm}$ 的光测得的厚度方向的相位差。例如“ $R_{th}(550)$ ”是在23℃下以波长550nm的光测得的厚度方向的相位差。在将层(膜)的厚度设为 $d$ (nm)时,可通过式: $R_{th}(\lambda) = (n_x - n_z) \times d$ 求出 $R_{th}(\lambda)$ 。

[0046] (4)  $N_z$ 系数

[0047]  $N_z$ 系数通过 $N_z = R_{th}/Re$ 求出。

[0048] (5) 角度

[0049] 在本说明书中,提及角度时,该角度包括相对于基准方向为顺时针及逆时针这两者。因此,例如“45°”是指 $\pm 45^\circ$ 。

[0050] A. 带相位差层的偏振片的整体构成

[0051] 图1是本发明的一个实施方式的带相位差层的偏振片的示意剖面图。本实施方式的带相位差层的偏振片100具有偏振片10和相位差层20。偏振片10包含:偏振膜11、配置于偏振膜11的一侧的第1保护层12、以及配置于偏振膜11的另一侧的第2保护层13。根据目的,可以省略第1保护层12及第2保护层13中的一者。例如,相位差层20也能够作为偏振膜11的保护层发挥功能时,可省略第2保护层13。在本发明的实施方式中,偏振膜由包含二色性物质的聚乙烯醇类树脂膜构成。偏振膜的厚度为 $8\mu m$ 以下,单体透射率为44.5%以上,偏振度为99.0%以上。

[0052] 如图2所示,在另一个实施方式的带相位差层的偏振片101中,可以设置其它相位差层50和/或导电层或带导电层的各向同性基材60。其它相位差层50以及导电层或带导电层的各向同性基材60代表性地设置于相位差层20的外侧(与偏振片10相反的一侧)。其它相位差层的折射率特性代表性地显示出 $n_z > n_x = n_y$ 的关系。代表性地,从相位差层20侧起依次设置其它相位差层50以及导电层或带导电层的各向同性基材60。代表性地,其它相位差层50以及导电层或带导电层的各向同性基材60是根据需要设置的任意层,可省略其中任一者或两者。需要说明的是,为了方便起见,有时将相位差层20称为第1相位差层,将其它相位差层50称为第2相位差层。需要说明的是,在设置导电层或带导电层的各向同性基材的情况

下,带相位差层的偏振片可应用于在图像显示单元(例如有机EL单元)与偏振片之间导入有触摸传感器的、所谓内嵌触摸面板型输入显示装置。

[0053] 在本发明的实施方式中,第1相位差层20为液晶化合物的取向固定层。第1相位差层20可以为如图1及图2所示的取向固定层的单一层,也可以具有如图3所示的第1取向固定层21与第2取向固定层22的层叠结构。

[0054] 上述的实施方式可适宜组合,也可以由本领域技术人员对上述的实施方式中的构成要素进行显而易见的改变。例如,可以在图3的带相位差层的偏振片102设置第2相位差层50和/或导电层或带导电层的各向同性基材60。另外,例如可以将第2相位差层50的外侧设置带导电层的各向同性基材60的构成替换为光学等价的构成(例如,第2相位差层与导电层的层叠体)。

[0055] 本发明的实施方式的带相位差层的偏振片可进一步含有其它相位差层。其它相位差层的光学特性(例如,折射率特性、面内相位差、 $N_z$ 系数、光弹性系数)、厚度、配置位置等可根据目的适宜地设定。

[0056] 本发明的带相位差层的偏振片可以为片状,也可以为长条状。在本说明书中,“长条状”是指,长度相对于宽度足够长的细长形状,例如,包括长度相对于宽度为10倍以上、优选为20倍以上的细长形状。长条状带相位差层的偏振片可卷绕成卷状。

[0057] 实际使用时,可以设为在相位差层的与偏振片相反的一侧设置粘合剂层(未图示),带相位差层的偏振片可粘贴于图像显示单元。此外,优选在粘合剂层的表面暂时粘贴有剥离膜,直到将带相位差层的偏振片供于使用。通过暂时粘贴剥离膜,可以保护粘合剂层,并形成卷。

[0058] 带相位差层的偏振片的总厚度优选为 $60\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $55\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $40\mu\text{m}$ 以下。总厚度的下限例如可以为 $28\mu\text{m}$ 。根据本发明的实施方式,可以如此地实现非常薄的带相位差层的偏振片。这样的带相位差层的偏振片可具有非常优异的挠性及弯折耐久性。这样的带相位差层的偏振片可特别合适地用于弯曲的图像显示装置和/或可弯曲或可弯折的图像显示装置。需要说明的是,带相位差层的偏振片的总厚度是指,除了用于将偏振片与面板、玻璃等外部被粘附物密合的粘合剂层以外、构成带相位差层的偏振片的全部层的总厚度(即,带相位差层的偏振片的总厚度不包括用于将带相位差层的偏振片粘贴于图像显示单元等相邻构件的粘合剂层及可在其表面暂时粘贴的剥离膜的厚度)。

[0059] 本发明的实施方式的带相位差层的偏振片的单位重量例如为 $6.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下,优选为 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2\sim 6.0\text{mg}/\text{cm}^2$ ,更优选为 $3.0\text{mg}/\text{cm}^2\sim 5.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ,进一步优选为 $3.5\text{mg}/\text{cm}^2\sim 5.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。显示面板为薄型时,面板因带相位差层的偏振片的重量而稍有变形,存在发生显示不良的担忧,而根据具有 $6.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下的单位重量的带相位差层的偏振片,可防止这样的面板变形。另外,具有上述单位重量的带相位差层的偏振片即使在薄型化的情况下,处理性也良好,且可发挥非常优异的挠性及弯折耐久性。

[0060] 以下,对带相位差层的偏振片的构成要素更详细地进行说明。

[0061] B. 偏振片

[0062] B-1. 偏振膜

[0063] 如上所述,偏振膜11的厚度为 $8\mu\text{m}$ 以下,单体透射率为44.5%以上,偏振度为

99.0%以上。一般来说,单体透射率与吸光度相互间存在折衷选择的关系,如果提高单体透射率,则吸光度会降低,如果提高吸光度,则单体透射率会降低。因此,以往难以将满足单体透射率44.5%以上、且偏振度99.0%以上的光学特性的薄型偏振膜供于实际使用。使用具有单体透射率为44.5%以上、且偏振度为99.0%以上这样的优异的光学特性、且光学特性的偏差得到抑制的薄型偏振膜是本发明的特征之一。

[0064] 偏振膜的厚度优选为 $1\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0065] 偏振膜优选在波长 $380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ 的任一波长下显示出吸收二色性。偏振膜的单体透射率优选为45.0%以下。偏振膜的偏振度优选为99.2%以上、更优选为99.4%以上。另一方面,偏振度优选为99.9%以下。上述单体透射率代表性的是使用紫外可见分光光度计进行测定、并进行了可见度补正而得到的Y值。上述偏振度代表性的是基于使用紫外可见分光光度计进行测定并进行了可见度补正而得到的平行透射率 $T_p$ 及正交透射率 $T_c$ ,并通过下式求出。

[0066] 偏振度(%) =  $\{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$

[0067] 在一个实施方式中, $8\mu\text{m}$ 以下的薄型偏振膜的透射率代表性的是以偏振膜(表面的折射率:1.53)与保护膜(折射率:1.50)的层叠体为测定对象、使用紫外可见分光光度计而测定。根据偏振膜的表面的折射率和/或与保护膜的空气界面接触的表面的折射率,各层的界面的反射率变化,其结果,有时透射率的测定值变化。因此,例如,在使用折射率不为1.50的保护膜的情况下,可以根据与保护膜的空气界面接触的表面的折射率对透射率的测定值进行补正。具体而言,透射率的补正值C使用与保护膜和空气层的界面中的透射轴平行的偏振光的反射率 $R_1$ (透射轴反射率),用下式表示。

[0068]  $C = R_1 - R_0$

[0069]  $R_0 = ((1.50 - 1)^2 / (1.50 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$

[0070]  $R_1 = ((n_1 - 1)^2 / (n_1 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$

[0071] 其中, $R_0$ 是使用了折射率为1.50的保护膜的情况下的透射轴反射率, $n_1$ 是使用的保护膜的折射率, $T_1$ 是偏振膜的透射率。例如,在使用表面折射率为1.53的基材(环烯烃类膜、带硬涂层的膜等)作为保护膜的情况下,补正值C成为约0.2%。在该情况下,在通过测定得到的透射率中加上0.2%,由此可以换算为使用了表面折射率为1.50的保护膜的情况下的透射率。需要说明的是,根据基于上式进行的计算,使偏振膜的透射率 $T_1$ 变化2%时的补正值C的变化量为0.03%以下,偏振膜的透射率对补正值C的值带来的影响是有限的。另外,在保护膜具有除表面反射以外的吸收的情况下,可以根据吸收量进行适当的补正。

[0072] 在一个实施方式中,带相位差层的偏振片的宽度为1000mm以上,因此,偏振膜的宽度也为1000mm以上。在该情况下,偏振膜的沿着宽度方向的位置中单体透射率的最大值与最小值之差(D1)优选为0.3%以下、更优选为0.25%以下、进一步优选为0.2%以下。D1越小越优选,D1的下限可以为例如0.01%。D1为上述的范围内时,可在工业上制造具有优异的光学特性的带相位差层的偏振片。在另一实施方式中,偏振膜在 $50\text{cm}^2$ 的区域内的单体透射率的最大值与最小值之差(D2)优选为0.2%以下、更优选为0.1%以下、进一步优选为0.05%以下。D2越小越优选,D2的下限可以为例如0.01%。D2为上述的范围内时,可在将带相位差层的偏振片用于图像显示装置时抑制显示画面中的亮度不均。

[0073] 作为偏振膜,可采用任意适当的偏振膜。偏振膜代表性的是可使用两层以上的层叠

体制作。

[0074] 作为使用层叠体得到的偏振膜的具体例,可列举使用树脂基材与涂布形成于该树脂基材的PVA类树脂层的层叠体而得到的偏振膜。使用树脂基材与涂布形成于该树脂基材的PVA类树脂层的层叠体而得到的偏振膜可以通过下述方法制作:例如,将PVA类树脂溶液涂布于树脂基材,使其干燥,在树脂基材上形成PVA类树脂层,得到树脂基材与PVA类树脂层的层叠体;将该层叠体拉伸及染色,将PVA类树脂层制成偏振膜。在本实施方式中,拉伸代表性地包括将层叠体浸渍于硼酸水溶液中进行拉伸。此外,拉伸根据需要可进一步包括在硼酸水溶液中的拉伸之前将层叠体在高温(例如,95℃以上)下进行气体氛围中拉伸。得到的树脂基材/偏振膜的层叠体可以直接使用(即,可以将树脂基材作为偏振膜的保护层),可以将树脂基材从树脂基材/偏振膜的层叠体剥离,在该剥离面上层叠根据目的的任意适当的保护层而使用。这样的偏振膜的制造方法的详细情况记载于例如日本特开2012-73580号公报中。可将该公报的全部记载作为参考引用至本说明书中。

[0075] 偏振膜的制造方法代表性地包括:在长条状热塑性树脂基材的单侧形成含有卤化物和聚乙烯醇类树脂的聚乙烯醇类树脂层,制成层叠体;以及对上述层叠体依次实施气体氛围中辅助拉伸处理、染色处理、水溶液中拉伸处理、以及一边向长度方向运送一边进行加热从而使其在宽度方向上收缩2%以上的干燥收缩处理。由此,可提供厚度为8 $\mu$ m以下、单体透射率为44.5%以上、偏振度为99.0%以上、具有优异的光学特性且光学特性的偏差得到抑制的偏振膜。即,通过导入辅助拉伸,即使在热塑性树脂上涂布PVA时,也可以提高PVA的结晶性,可实现高的光学特性。另外,通过预先同时提高PVA的取向性,可以在之后的染色工序、拉伸工序中浸渍于水中时,防止PVA的取向性的降低、溶解等问题,可实现高的光学特性。此外,在将PVA类树脂层浸渍于液体中的情况下,与PVA类树脂层不含卤化物的情况相比,可抑制聚乙烯醇分子的取向紊乱及取向性的降低。由此,可提高通过在染色处理及水溶液中拉伸处理等、将层叠体浸渍于液体中而进行的处理工序得到的偏振膜的光学特性。此外,通过干燥收缩处理使层叠体在宽度方向上收缩,可以提高光学特性。

[0076] B-2. 保护层

[0077] 第1保护层12及第2保护层13可分别由能够作为偏振膜的保护层使用的任意适当的膜形成。作为成为该膜的主成分的材料的具体例,可列举三乙酸纤维素(TAC)等纤维素类树脂、聚酯类、聚乙烯醇类、聚碳酸酯类、聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚醚砜类、聚砜类、聚苯乙烯类、聚降冰片烯类、聚烯烃类、(甲基)丙烯酸类、乙酸酯类等的透明树脂等。另外,还可列举(甲基)丙烯酸类、氨基甲酸酯类、(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯类、环氧类、有机硅类等热固化型树脂或紫外线固化型树脂等。除此以外,还可列举例如硅氧烷类聚合物等玻璃质类聚合物。另外,也可以使用日本特开2001-343529号公报(W001/37007)中记载的聚合物膜。作为该膜的材料,可使用例如含有在侧链具有取代或非取代的酰亚胺基的热塑性树脂、和在侧链具有取代或非取代的苯基及腈基的热塑性树脂的树脂组合物,可列举例如:具有由异丁烯和N-甲基马来酰亚胺形成的交替共聚物、和丙烯腈-苯乙烯共聚物的树脂组合物。该聚合物膜可以是例如上述树脂组合物的挤出成形物。

[0078] 本发明的带相位差层的偏振片如后面所叙述,代表性地配置于图像显示装置的可视侧,第1保护层12代表性地配置于其可视侧。因此,根据需要,可以对第1保护层12实施硬涂处理、防反射处理、防粘附处理、防眩处理等表面处理。此外/或者,通过偏光太阳镜进行

视觉辨认的情况下,可以根据需要对第1保护层12实施改善视觉辨认性的处理(代表性地为赋予(椭)圆偏振功能、赋予超高相位差)。通过实施这样的处理,即使在通过偏光太阳镜等偏光镜片视觉辨认显示画面的情况下,也可以实现优异的视觉辨认性。因此,带相位差层的偏振片也可适用于可在室外使用的图像显示装置。

[0079] 第1保护层的厚度优选为 $5\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ ,更优选为 $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。需要说明的是,在实施表面处理的情况下,外侧保护层的厚度是包括表面处理层的厚度在内的厚度。

[0080] 在一个实施方式中,第2保护层13优选为光学各向同性。在本说明书中,“为光学各向同性”是指,面内相位差 $\text{Re}(550)$ 为 $0\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 、厚度方向的相位差 $\text{Rth}(550)$ 为 $-10\text{nm}\sim +10\text{nm}$ 。在一个实施方式中,第2保护层13可以是具有任意适当的相位差值的相位差层。在该情况下,相位差层的面内相位差 $\text{Re}(550)$ 例如为 $110\text{nm}\sim 150\text{nm}$ 。第2保护层的厚度优选为 $5\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ ,更优选为 $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。从薄型化及轻质化的观点考虑,优选可省略第2保护层。

[0081] B-3. 偏振膜的制造方法

[0082] 偏振膜可以通过包括下述工序的方法制作:例如,在长条状热塑性树脂基材的单侧形成含有卤化物和聚乙烯醇类树脂(PVA类树脂)的聚乙烯醇类树脂层(PVA类树脂层),制成层叠体;以及对层叠体依次实施气体氛围中辅助拉伸处理、染色处理、水溶液中拉伸处理、以及一边向长度方向运送一边进行加热从而使其在宽度方向上收缩2%以上的干燥收缩处理。相对于PVA类树脂100重量份,PVA类树脂层中的卤化物的含量优选为5重量份 $\sim$ 20重量份。干燥收缩处理优选利用加热辊进行处理,加热辊的温度优选为 $60^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 。利用干燥收缩处理的层叠体在宽度方向上的收缩率优选为2%以上。根据这样的制造方法,可得到上述B-1项中说明的偏振膜。特别是制作包含含有卤化物的PVA类树脂层的层叠体,对上述层叠体的拉伸进行包括气体氛围中辅助拉伸及水溶液中拉伸的多阶段拉伸,并用加热辊对拉伸后的层叠体进行加热,由此可得到具有优异的光学特性(代表性地为单体透射率及偏振度)、且光学特性的偏差得到抑制的偏振膜。具体而言,在干燥收缩处理工序中使用加热辊,由此可以一边运送层叠体,一边使层叠体整体均匀地收缩。由此,不仅可以提高得到的偏振膜的光学特性,而且可以稳定生产光学特性优异的偏振膜,可抑制偏振膜的光学特性(特别是单体透射率)的偏差。

[0083] B-3-1. 层叠体的制作

[0084] 作为制作热塑性树脂基材与PVA类树脂层的层叠体的方法,可采用任意适当的方法。优选对热塑性树脂基材的表面涂布含有卤化物和PVA类树脂的涂布液并干燥,由此在热塑性树脂基材上形成PVA类树脂层。如上所述,相对于PVA类树脂100重量份,PVA类树脂层中的卤化物的含量优选为5重量份 $\sim$ 20重量份。

[0085] 作为涂布液的涂布方法,可采用任意适当的方法。可列举例如:辊涂法、旋涂法、绕线式棒涂法、浸涂法、模涂法、淋涂法、喷涂法、刮涂法(刮刀式涂布法等)等。上述涂布液的涂布/干燥温度优选为 $50^\circ\text{C}$ 以上。

[0086] PVA类树脂层的厚度优选为 $3\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0087] 形成PVA类树脂层前,可以对热塑性树脂基材实施表面处理(例如,电晕处理等),可以在热塑性树脂基材上形成易粘接层。通过进行这样的处理,可以提高热塑性树脂基材

与PVA类树脂层的密合性。

[0088] B-3-1-1. 热塑性树脂基材

[0089] 热塑性树脂基材的厚度优选为 $20\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ ,更优选为 $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。小于 $20\mu\text{m}$ 时,存在难以形成PVA类树脂层的担忧。超过 $300\mu\text{m}$ 时,例如,在后面叙述的水溶液中拉伸处理中,热塑性树脂基材吸收水需要长时间,而且存在拉伸需要过大的负荷的担忧。

[0090] 热塑性树脂基材的吸水率优选为0.2%以上,进一步优选为0.3%以上。热塑性树脂基材吸收水,水发挥增塑剂那样的作用,可进行增塑。其结果,可大幅降低拉伸应力,可高倍率地进行拉伸。另一方面,热塑性树脂基材的吸水率优选为3.0%以下,进一步优选为1.0%以下。通过使用这样的热塑性树脂基材,可防止制造时热塑性树脂基材的尺寸稳定性显著降低、得到的偏振膜的外观恶化等不良情况。另外,可防止水溶液中拉伸时基材断裂、PVA类树脂层从热塑性树脂基材剥离。需要说明的是,热塑性树脂基材的吸水率例如可通过向构成材料导入改性基团而调整。吸水率是按照JIS K 7209而求出的值。

[0091] 热塑性树脂基材的玻璃化转变温度( $T_g$ )优选为 $120^\circ\text{C}$ 以下。通过使用这样的热塑性树脂基材,可以抑制PVA类树脂层的结晶化,并充分确保层叠体的拉伸性。此外,若考虑利用水进行的热塑性树脂基材的增塑、和良好地进行水溶液中拉伸,则更优选为 $100^\circ\text{C}$ 以下、进一步优选为 $90^\circ\text{C}$ 以下。另一方面,热塑性树脂基材的玻璃化转变温度优选为 $60^\circ\text{C}$ 以上。通过使用这样的热塑性树脂基材,可以在对上述含有PVA类树脂的涂布液进行涂布/干燥时,防止热塑性树脂基材变形(例如,发生凹凸、松弛、褶皱等)等不良情况,可以良好地制作层叠体。另外,可以在合适的温度(例如, $60^\circ\text{C}$ 左右)下良好地进行PVA类树脂层的拉伸。需要说明的是,热塑性树脂基材的玻璃化转变温度可通过例如使用向构成材料导入改性基团的结晶化材料并进行加热而调整。玻璃化转变温度( $T_g$ )是按照JIS K 7121而求出的值。

[0092] 作为热塑性树脂基材的构成材料,可采用任意适当的热塑性树脂。作为热塑性树脂,可列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂等酯类树脂、降冰片烯类树脂等环烯烃类树脂、聚丙烯等烯烃类树脂、聚酰胺类树脂、聚碳酸酯类树脂、它们的共聚物树脂等。这些中,优选降冰片烯类树脂、非晶质的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂。

[0093] 在一个实施方式中,优选使用非晶质的(未结晶化的)聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂。其中,特别优选使用非晶性的(不易结晶化的)聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂。作为非晶性的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂的具体例,可列举进一步含有间苯二甲酸和/或环己烷二羧酸作为二羧酸的共聚物、进一步含有环己烷二甲醇、乙二醇作为二醇的共聚物。

[0094] 在优选的实施方式中,热塑性树脂基材由具有间苯二甲酸单元的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂构成。这是因为这样的热塑性树脂基材的拉伸性非常优异,而且可抑制拉伸时的结晶化。认为这是因为通过导入间苯二甲酸单元,可以对主链赋予大的弯曲。聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂具有对苯二甲酸单元及乙二醇单元。相对于全部重复单元的总计,间苯二甲酸单元的含有比例优选为0.1摩尔%以上,进一步优选为1.0摩尔%以上。这是由于可得到拉伸性非常优异的热塑性树脂基材。另一方面,相对于全部重复单元的总计,间苯二甲酸单元的含有比例优选为20摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下。通过设定为这样的含有比例,可以在后面叙述的干燥收缩处理中良好地提高结晶度。

[0095] 热塑性树脂基材可预先(形成PVA类树脂层之前)被拉伸。在一个实施方式中,可对长条状热塑性树脂基材的横向进行拉伸。横向优选为与后面叙述的层叠体的拉伸方向正交

的方向。需要说明的是,本说明书中,“正交”是指,也包括实质上正交的情况。此处,“实质上正交”是指,包括为 $90^{\circ} \pm 5.0^{\circ}$ 的情况,优选为 $90^{\circ} \pm 3.0^{\circ}$ ,进一步优选为 $90^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$ 。

[0096] 相对于玻璃化转变温度( $T_g$ ),热塑性树脂基材的拉伸温度优选为 $T_g - 10^{\circ}\text{C} \sim T_g + 50^{\circ}\text{C}$ 。热塑性树脂基材的拉伸倍率优选为1.5倍 $\sim$ 3.0倍。

[0097] 作为热塑性树脂基材的拉伸方法,可采用任意适当的方法。具体而言,可以是固定端拉伸,可以是自由端拉伸。拉伸方式可以为干式,也可以为湿式。热塑性树脂基材的拉伸可以一阶段进行,也可以多阶段进行。在以多阶段进行的情况下,上述的拉伸倍率是各阶段的拉伸倍率之积。

[0098] B-3-1-2. 涂布液

[0099] 涂布液如上所述,含有卤化物和PVA类树脂。上述涂布液代表性地可以是将上述卤化物及上述PVA类树脂溶解于溶剂而得到的溶液。作为溶剂,可列举例如:水、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、各种二醇类、三羟甲基丙烷等多元醇类、乙二胺、二乙烯三胺等胺类。它们可以单独使用,或者可以将二种以上组合使用。这些中,优选水。相对于溶剂100重量份,溶液的PVA类树脂浓度优选为3重量份 $\sim$ 20重量份。如果为这样的树脂浓度,则可以形成与热塑性树脂基材密合的均匀的涂布膜。相对于PVA类树脂100重量份,涂布液中的卤化物的含量优选为5重量份 $\sim$ 20重量份。

[0100] 可以在涂布液中配合添加剂。作为添加剂,可列举例如:增塑剂、表面活性剂等。作为增塑剂,可列举例如:乙二醇、丙三醇等多元醇。作为表面活性剂,可列举例如:非离子表面活性剂。这些添加剂出于进一步提高得到的PVA类树脂层的均匀性、染色性、拉伸性的目的而使用。

[0101] 作为上述PVA类树脂,可采用任意适当的树脂。例如,可列举聚乙烯醇及乙烯-乙醇共聚物。聚乙烯醇可通过将聚乙酸乙烯酯皂化而得到。乙烯-乙醇共聚物通过将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化而得到。PVA类树脂的皂化度通常为85摩尔% $\sim$ 100摩尔%,优选为95.0摩尔% $\sim$ 99.95摩尔%,进一步优选为99.0摩尔% $\sim$ 99.93摩尔%。皂化度可以按照JIS K 6726-1994求出。通过使用这样的皂化度的PVA类树脂,可以得到耐久性优异的偏振膜。在皂化度过高的情况下,存在凝胶化的忧虑。

[0102] PVA类树脂的平均聚合度可以根据目的合适地选择。平均聚合度通常为1000 $\sim$ 10000,优选为1200 $\sim$ 4500,进一步优选为1500 $\sim$ 4300。需要说明的是,平均聚合度可以按照JIS K 6726-1994求出。

[0103] 作为上述卤化物,可采用任意适当的卤化物。可列举例如碘化物及氯化钠。作为碘化物,可列举例如碘化钾、碘化钠、及碘化锂。这些中,优选碘化钾。

[0104] 涂布液中的卤化物量相对于PVA类树脂100重量份优选为5重量份 $\sim$ 20重量份,相对于PVA类树脂100重量份更优选为10重量份 $\sim$ 15重量份。相对于PVA类树脂100重量份,卤化物量超过20重量份时,存在卤化物渗出、最终得到的偏振膜发生白浊的情况。

[0105] 一般而言,通过对PVA类树脂层进行拉伸,PVA类树脂中的聚乙烯醇分子的取向性提高,但如果将拉伸后的PVA类树脂层浸渍于含有水的液体中,则存在聚乙烯醇分子的取向紊乱、取向性降低的情况。特别是在将热塑性树脂基材与PVA类树脂层的层叠体在硼酸水溶液中拉伸的情况下,为了使热塑性树脂基材的拉伸稳定而以比较高的温度将上述层叠体在硼酸水溶液中拉伸时,上述取向度降低的倾向显著。例如,PVA膜单体在硼酸水溶液中的拉

伸通常在60℃下进行,与此相对,A-PET(热塑性树脂基材)与PVA类树脂层的层叠体的拉伸在70℃左右的温度这样的高的温度下进行,在该情况下,拉伸初期的PVA的取向性会在通过水溶液中拉伸而上升之前的阶段降低。与此相对,通过制作含有卤化物的PVA类树脂层与热塑性树脂基材的层叠体,并在将层叠体在硼酸水溶液中进行拉伸之前,在空气中进行高温拉伸(辅助拉伸),由此可促进辅助拉伸后的层叠体的PVA类树脂层中的PVA类树脂的结晶化。其结果,在将PVA类树脂层浸渍于液体的情况下,与PVA类树脂层不含卤化物的情况相比,可抑制聚乙烯醇分子的取向紊乱、及取向性降低。由此,可提高经过染色处理及水溶液中拉伸处理等、将层叠体浸渍于液体而进行的处理工序而得到的偏振膜的光学特性。

[0106] B-3-2. 气体氛围中辅助拉伸处理

[0107] 特别地,为了得到高的光学特性,选择将干式拉伸(辅助拉伸)与硼酸水溶液中拉伸组合的2阶段拉伸的方法。像2阶段拉伸那样,导入辅助拉伸,由此可在抑制热塑性树脂基材的结晶化的同时进行拉伸,可解决在后的硼酸水溶液中拉伸中因热塑性树脂基材的过度结晶化而导致拉伸性降低的问题,能够以更高的倍率对层叠体进行拉伸。此外,在热塑性树脂基材上涂布PVA类树脂时,为了抑制热塑性树脂基材的玻璃化转变温度的影响,与通常在金属鼓上涂布PVA类树脂的情况相比,需要降低涂布温度,其结果,会发生PVA类树脂的结晶化相对降低、不能得到充分的光学特性这样的问题。与此相对,通过导入辅助拉伸,即使在热塑性树脂上涂布PVA类树脂时,也可以提高PVA类树脂的结晶性,可实现高的光学特性。另外,通过同时事先提高PVA类树脂的取向性,在之后的染色工序、拉伸工序中浸渍于水中时,可防止PVA类树脂的取向性降低、溶解等问题,可实现高的光学特性。

[0108] 气体氛围中辅助拉伸的拉伸方法可以为固定端拉伸(例如,使用拉幅拉伸机进行拉伸的方法),也可以是自由端拉伸(例如,使层叠体通过圆周速度不同的辊间而进行单向拉伸的方法),为了得到高的光学特性,可积极地采用自由端拉伸。在一个实施方式中,气体氛围中拉伸处理包括一边将上述层叠体向其长度方向运送、一边通过加热辊间的圆周速度差进行拉伸的加热辊拉伸工序。气体氛围中拉伸处理代表性地包括区域拉伸工序和加热辊拉伸工序。需要说明的是,区域拉伸工序与加热辊拉伸工序的顺序没有限定,可以先进行区域拉伸工序,也可以先进行加热辊拉伸工序。可省略区域拉伸工序。在一个实施方式中,区域拉伸工序及加热辊拉伸工序依次进行。另外,在另一个实施方式中,在拉幅拉伸机中,把持膜端部,使拉幅机间的距离向传送方向扩展而拉伸(拉幅机间的距离的扩展成为拉伸倍率)。此时,宽度方向(相对于传送方向为垂直方向)上的拉幅机的距离任意地靠近设定。优选的是,可以相对于传送方向上的拉伸倍率、以更靠近自由端拉伸的方式设定。在自由端拉伸的情况下,通过宽度方向上的收缩率 $= (1/\text{拉伸倍率})^{1/2}$ 来计算。

[0109] 气体氛围中辅助拉伸可以一阶段进行,也可以多阶段进行。在以多阶段进行的情况下,拉伸倍率是各阶段的拉伸倍率之积。气体氛围中辅助拉伸中的拉伸方向优选与水溶液中拉伸的拉伸方向大致相同。

[0110] 气体氛围中辅助拉伸中的拉伸倍率优选为2.0倍~3.5倍。在组合气体氛围中辅助拉伸和水溶液中拉伸的情况下的最大拉伸倍率相对于层叠体的原长优选为5.0倍以上,更优选为5.5倍以上,进一步优选为6.0倍以上。在本说明书中,“最大拉伸倍率”是指,层叠体刚要断裂前的拉伸倍率,另外地,确认层叠体断裂的拉伸倍率,“最大拉伸倍率”是指比该值小0.2的值。

[0111] 气体氛围中辅助拉伸的拉伸温度可根据热塑性树脂基材的形成材料、拉伸方式等设定为任意适当的值。拉伸温度优选为热塑性树脂基材的玻璃化转变温度( $T_g$ )以上,进一步优选为热塑性树脂基材的玻璃化转变温度( $T_g$ )+10℃以上,特别优选为 $T_g$ +15℃以上。另一方面,拉伸温度的上限优选为170℃。通过在这样的温度下进行拉伸,可以抑制PVA类树脂的结晶化急速进行,可抑制由该结晶化导致的不良情况(例如,妨碍由拉伸带来的PVA类树脂层的取向)。气体氛围中辅助拉伸后的PVA类树脂的结晶化指数优选为1.3~1.8,更优选为1.4~1.7。PVA类树脂的结晶化指数可使用傅里叶变换红外分光光度计、通过ATR法来测定。具体而言,将偏振光作为测定光实施测定,利用得到的光谱中在 $1141\text{cm}^{-1}$ 及 $1440\text{cm}^{-1}$ 的强度,通过下式计算出结晶化指数。

[0112] 结晶化指数 =  $(I_c/I_r)$

[0113] 其中,

[0114]  $I_c$ : 使测定光入射而测定时在 $1141\text{cm}^{-1}$ 的强度

[0115]  $I_r$ : 使测定光入射而测定时在 $1440\text{cm}^{-1}$ 的强度。

[0116] B-3-3. 不溶化处理

[0117] 根据需要,在气体氛围中辅助拉伸处理之后、水溶液中拉伸处理、染色处理之前实施不溶化处理。上述不溶化处理代表性地通过将PVA类树脂层浸渍于硼酸水溶液中而进行。通过实施不溶化处理,可以对PVA类树脂层赋予耐水性,防止浸渍于水中时PVA的取向降低。该硼酸水溶液的浓度相对于水100重量份优选为1重量份~4重量份。不溶化浴(硼酸水溶液)的液温优选为20℃~50℃。

[0118] B-3-4. 染色处理

[0119] 上述染色处理代表性地通过用二色性物质(代表性地为碘)对PVA类树脂层进行染色而进行。具体而言,通过使碘吸附于PVA类树脂层而进行。作为该吸附方法,可列举例如:将PVA类树脂层(层叠体)浸渍于含有碘的染色液中的方法;对PVA类树脂层涂敷该染色液的方法;对PVA类树脂层喷雾该染色液的方法等。优选将层叠体浸渍于染色液(染色浴)的方法。这是因为碘可良好地吸附。

[0120] 上述染色液优选为碘水溶液。碘的配合量相对于水100重量份优选为0.05重量份~0.5重量份。为了提高碘对水的溶解度,优选在碘水溶液中配合碘化物。作为碘化物,可列举例如:碘化钾、碘化锂、碘化钠、碘化锌、碘化铝、碘化铅、碘化铜、碘化钡、碘化钙、碘化锡、碘化钛等。这些中,优选碘化钾。碘化物的配合量相对于水100重量份优选为0.1重量份~10重量份,更优选为0.3重量份~5重量份。为了抑制PVA类树脂的溶解,用染色液进行染色时的液温优选为20℃~50℃。在将PVA类树脂层浸渍于染色液中的情况下,为了确保PVA类树脂层的透射率,浸渍时间优选为5秒钟~5分钟,更优选为30秒钟~90秒钟。

[0121] 染色条件(浓度、液温、浸渍时间)可以最终得到的偏振膜的单体透射率为44.5%以上、且偏振度为99.0%以上的方式设定。作为这样的染色条件,优选使用碘水溶液作为染色液,将碘水溶液中的碘与碘化钾的含量之比设为1:5~1:20。碘水溶液中的碘与碘化钾的含量之比优选为1:5~1:10。由此,可得到具有如上所述的光学特性的偏振膜。

[0122] 在将层叠体浸渍于含有硼酸的处理浴的处理(代表性地为不溶化处理)之后连续进行染色处理时,通过将该处理浴中所含的硼酸混入染色浴,染色浴的硼酸浓度经时变化,其结果,染色性有时会变得不稳定。为了抑制如上所述的染色性的不稳定化,调整染色浴的

硼酸浓度的上限使得相对于水100重量份优选为4重量份、更优选为2重量份。另一方面,染色浴的硼酸浓度的下限相对于水100重量份优选为0.1重量份,更优选为0.2重量份,进一步优选为0.5重量份。在一个实施方式中,使用预先配合了硼酸的染色浴进行染色处理。由此,可降低上述处理浴的硼酸混入染色浴的情况下的硼酸浓度的变化比例。预先配合于染色浴中的硼酸的配合量(即,不来自于上述处理浴的硼酸的含量)相对于水100重量份优选为0.1重量份~2重量份,更优选为0.5重量份~1.5重量份。

#### [0123] B-3-5. 交联处理

[0124] 根据需要,在染色处理之后、水溶液中拉伸处理之前实施交联处理。上述交联处理代表性地通过将PVA类树脂层浸渍于硼酸水溶液中而进行。通过实施交联处理,可以对PVA类树脂层赋予耐水性,在之后的水溶液中拉伸中,可防止浸渍于高温的水中时的PVA的取向降低。该硼酸水溶液的浓度相对于水100重量份优选为1重量份~5重量份。另外,在上述染色处理后进行交联处理时,优选进一步配合碘化物。通过配合碘化物,可以抑制吸附于PVA类树脂层的碘的溶出。碘化物的配合量相对于水100重量份优选为1重量份~5重量份。碘化物的具体例如上所述。交联浴(硼酸水溶液)的液温优选为20℃~50℃。

#### [0125] B-3-6. 水溶液中拉伸处理

[0126] 水溶液中拉伸处理将层叠体浸渍于拉伸浴中而进行。根据水溶液中拉伸处理,可以在低于上述热塑性树脂基材、PVA类树脂层的玻璃化转变温度(代表性地为80℃左右)的温度下进行拉伸,可以在抑制PVA类树脂层的结晶化的同时以高倍率进行拉伸。其结果,可制造具有优异的光学特性的偏振膜。

[0127] 层叠体的拉伸方法可采用任意适当的方法。具体而言,可以是固定端拉伸,也可以是自由端拉伸(例如,使层叠体通过圆周速度不同的辊间而进行单向拉伸的方法)。优选选择自由端拉伸。层叠体的拉伸可以一阶段进行,也可以多阶段进行。在以多阶段进行的情况下,后面叙述的层叠体的拉伸倍率(最大拉伸倍率)为各阶段的拉伸倍率之积。

[0128] 水溶液中拉伸优选将层叠体浸渍于硼酸水溶液中而进行(硼酸水溶液中拉伸)。通过使用硼酸水溶液作为拉伸浴,可以对PVA类树脂层赋予能耐受拉伸时施加的张力的刚性、在水中不溶解的耐水性。具体而言,硼酸可在水溶液中生成四羟基硼酸阴离子、与PVA类树脂通过氢键进行交联。其结果,可以对PVA类树脂层赋予刚性和耐水性,良好地进行拉伸,可以制造具有优异的光学特性的偏振膜。

[0129] 上述硼酸水溶液优选通过在作为溶剂的水中溶解硼酸和/或硼酸盐而得到。硼酸浓度相对于水100重量份优选为1重量份~10重量份,更优选为2.5重量份~6重量份,特别优选为3重量份~5重量份。通过将硼酸浓度设为1重量份以上,可以有效地抑制PVA类树脂层的溶解,可制造更高特性的偏振膜。需要说明的是,还可以使用将除硼酸或硼酸盐以外的硼砂等硼化合物、乙二醛、戊二醛等溶解于溶剂而得到的水溶液。

[0130] 优选在上述拉伸浴(硼酸水溶液)中配合碘化物。通过配合碘化物,可以抑制吸附于PVA类树脂层的碘的溶出。碘化物的具体例如上所述。碘化物的浓度相对于水100重量份优选为0.05重量份~15重量份,更优选为0.5重量份~8重量份。

[0131] 拉伸温度(拉伸浴的液温)优选为40℃~85℃,更优选为60℃~75℃。如果为这样的温度,则可以抑制PVA类树脂层的溶解,并且以高倍率进行拉伸。具体而言,如上所述,出于与PVA类树脂层形成的关系考虑,热塑性树脂基材的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)优选为60℃以

上。在该情况下,拉伸温度低于40℃时,存在即使考虑由水带来的热塑性树脂基材的增塑、也不能良好地拉伸的担忧。另一方面,拉伸浴的温度越是高温,PVA类树脂层的溶解性越高,存在不能得到优异的光学特性的担忧。层叠体在拉伸浴中的浸渍时间优选为15秒钟~5分钟。

[0132] 利用水溶液中拉伸的拉伸倍率优选为1.5倍以上,更优选为3.0倍以上。层叠体的总拉伸倍率相对于层叠体的原长优选为5.0倍以上,进一步优选为5.5倍以上。通过实现这样高的拉伸倍率,可制造光学特性非常优异的偏振膜。这样高的拉伸倍率可通过采用水溶液中拉伸方式(硼酸水溶液中拉伸)来实现。

[0133] B-3-7.干燥收缩处理

[0134] 上述干燥收缩处理可以通过对整个区域加热而进行的区域加热来进行,也可以通过运送辊进行加热(使用所谓加热辊)来进行(加热辊干燥方式)。优选利用这两者。通过使用加热辊进行干燥,可高效地抑制层叠体的加热卷曲,从而制造外观优异的偏振膜。具体而言,通过将层叠体在沿着加热辊的状态下干燥,可以高效地促进上述热塑性树脂基材的结晶化,增加结晶度,即使在比较低的干燥温度下,也可以良好地增加热塑性树脂基材的结晶度。其结果,热塑性树脂基材的刚性增加,成为可耐受由干燥导致的PVA类树脂层的收缩的状态,可抑制卷曲。另外,通过使用加热辊,可以将层叠体一边保持在平坦的状态下一边干燥,因此,不仅能够抑制卷曲,还能抑制褶皱的产生。此时,通过干燥收缩处理而使层叠体在宽度方向上收缩,由此可提高光学特性。这是因为可有效地提高PVA及PVA/碘络合物的取向性。利用干燥收缩处理的层叠体在宽度方向上的收缩率优选为1%~10%,更优选为2%~8%,特别优选为4%~6%。通过使用加热辊,可以一边运送层叠体一边使其连续地在宽度方向上收缩,可以实现高的生产性。

[0135] 图4是示出干燥收缩处理的一例的示意图。在干燥收缩处理中,利用加热至给定温度的运送辊R1~R6、和引导辊G1~G4边运送层叠体200边使其干燥。在图示例子中,以交替地对PVA树脂层的面和热塑性树脂基材的面连续加热的方式配置运送辊R1~R6,但也可以例如仅对层叠体200的一面(例如热塑性树脂基材面)连续加热的方式配置运送辊R1~R6。

[0136] 通过调整运送辊的加热温度(加热辊的温度)、加热辊数、与加热辊的接触时间等,可以控制干燥条件。加热辊的温度优选为60℃~120℃,进一步优选为65℃~100℃,特别优选为70℃~80℃。可以良好地增加热塑性树脂的结晶度,良好地抑制卷曲,而且可以制造耐久性非常优异的光学层叠体。需要说明的是,加热辊的温度可以通过接触式温度计来测定。在图示例子中,设置了6个运送辊,但只要运送辊为多个,就没有特别限制。运送辊通常设置2个~40个,优选设置4个~30个。层叠体与加热辊的接触时间(总接触时间)优选为1秒钟~300秒钟,更优选为1~20秒钟,进一步优选为1~10秒钟。

[0137] 加热辊可设置于加热炉(例如烘箱)内,也可以设置于通常的制造线(室温环境下)。优选设置于具备送风机构的加热炉内。通过组合使用利用加热辊的干燥和热风干燥,可以抑制加热辊间的急剧的温度变化,可以容易地控制宽度方向上的收缩。热风干燥的温度优选为30℃~100℃。另外,热风干燥时间优选为1秒钟~300秒钟。热风的风速优选为10m/s~30m/s左右。需要说明的是,该风速是加热炉内的风速,可以通过迷你叶片型数字风速计来测定。

[0138] B-3-8.其它处理

[0139] 优选在水溶液中拉伸处理之后、干燥收缩处理之前实施清洗处理。上述清洗处理代表性地通过将PVA类树脂层浸渍于碘化钾水溶液中而进行。

[0140] C. 第1相位差层

[0141] 第1相位差层20如上所述,是液晶化合物的取向固定层。通过使用液晶化合物,可以使得到的相位差层的 $n_x$ 与 $n_y$ 之差与非液晶材料相比大幅增加,因此,可以大幅减小用于得到期望的面内相位差的相位差层的厚度。其结果是,可实现带相位差层的偏振片的进一步薄型化及轻质化。在本说明书中,“取向固定层”是指,液晶化合物在层内沿给定的方向取向、且其取向状态被固定了的层。需要说明的是,“取向固定层”如后面所叙述,是包括使液晶单体固化而得到的取向固化层的概念。在本实施方式中,代表性的是棒状的液晶化合物以沿相位差层的慢轴方向并列的状态发生了取向(均匀取向)。

[0142] 作为液晶化合物,可列举例如:液晶相为向列相的液晶化合物(向列型液晶)。作为这样的液晶化合物,可使用例如液晶聚合物、液晶单体。液晶化合物的液晶性的显现机理可以是溶致也可以是热致。液晶聚合物及液晶单体可以分别单独使用,也可以组合使用。

[0143] 在液晶化合物为液晶单体的情况,优选该液晶单体为聚合性单体及交联性单体。这是因为,通过使液晶单体聚合或交联(即固化),可以固定液晶单体的取向状态。使液晶单体取向后,例如,如果使液晶单体彼此聚合或交联,则由此可以固定上述取向状态。在此,通过聚合形成聚合物,通过交联形成3维网状结构,但它们为非液晶性。因此,形成的第1相位差层不会发生例如因液晶性化合物特有的温度变化导致的向液晶相、玻璃相、结晶相的转移。其结果,第1相位差层成为不受温度变化影响的、稳定性非常优异的相位差层。

[0144] 液晶单体显示出液晶性的温度范围根据其种类而不同。具体而言,该温度范围优选为40℃~120℃,进一步优选为50℃~100℃,最优选为60℃~90℃。

[0145] 作为上述液晶单体,可采用任意适当的液晶单体。可使用例如日本特表2002-533742(W000/37585)、EP358208(US5211877)、EP66137(US4388453)、W093/22397、EP0261712、DE19504224、DE4408171、及GB2280445等中记载的聚合性介晶化合物等。作为这样的聚合性介晶化合物的具体例,可列举例如BASF公司的商品名LC242、Merck公司的商品名E7、Wacker-Chem公司的商品名LC-Sillicon-CC3767。作为液晶单体,优选例如向列型液晶单体。

[0146] 液晶化合物的取向固定层可通过下述方法形成:对给定的基材的表面实施取向处理,在该表面涂敷包含液晶化合物的涂敷液,使该液晶化合物沿与上述取向处理对应的方向取向,固定该取向状态。在一个实施方式中,基材是任意合适的树脂膜,在该基材上形成的取向固定层可以转印至偏振片10的表面。在另一个实施方式中,基材可以为第2保护层13。在该情况下,省略转印工序,可在形成取向固定层(第1相位差层)之后连续地通过辊对辊进行层叠,因此,可进一步提高生产性。

[0147] 作为上述取向处理,可采用任意合适的取向处理。具体而言,可列举:机械取向处理、物理取向处理、化学取向处理。作为机械取向处理的具体例子,可列举摩擦处理、拉伸处理。作为物理取向处理的具体例子,可列举磁场取向处理、电场取向处理。作为化学取向处理的具体例子,可列举倾斜蒸镀法、光取向处理。各种取向处理的处理条件可以根据目的采用任意合适的条件。

[0148] 液晶化合物的取向可如下进行:根据液晶化合物的种类在显示出液晶相的温度下

进行处理。通过进行这样的温度处理，液晶化合物成为液晶状态，该液晶化合物相应于基材表面的取向处理方向来进行取向。

[0149] 在一个实施方式中，取向状态的固定如上所述地通过对取向的液晶化合物进行冷却而进行。在液晶化合物为聚合性单体或交联性单体的情况下，取向状态的固定可通过如上所述地对取向的液晶化合物实施聚合处理或交联处理而进行。

[0150] 液晶化合物的具体例及取向固定层的形成方法的详细情况记载于日本特开2006-163343号公报中。将该公报的记载作为参考引用至本说明书中。

[0151] 作为取向固定层的其它例子，可列举盘状液晶化合物在垂直取向、混合取向及倾斜取向中的任意状态下取向的方式。对于盘状液晶化合物而言，代表性的是，盘状液晶化合物的圆盘面与第1相位差层的膜面实质上垂直地取向。盘状液晶化合物实质上垂直是指，膜面与盘状液晶化合物的圆盘面所成的角度的平均值优选为 $70^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ，更优选为 $80^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ，进一步优选为 $85^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。盘状液晶化合物通常是指具有圆盘状的分子结构的液晶化合物，所述圆盘状的分子结构是将苯、1,3,5-三嗪、杯芳烃等这样的环状母核配置于分子的中心，并将直链的烷基、烷氧基、取代苯甲酰氧基等作为其侧链放射状地取代而成的结构。作为盘状液晶的代表例，可列举在C. Destrade等的研究报告、*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 71卷、111页(1981年)中记载的苯衍生物、苯并菲衍生物、三聚茛衍生物、酞菁衍生物、B. Kohne等的研究报告、*Angew. Chem.* 96卷、70页(1984年)中记载的环己烷衍生物、以及J. M. Lehn等的研究报告、*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1794页(1985年)、J. Zhang等的研究报告、*J. Am. Chem. Soc.* 116卷、2655页(1994年)中记载的氮杂冠醚类、苯基乙炔类这样的大环。作为盘状液晶化合物的其它具体例，可列举例如：日本特开2006-133652号公报、日本特开2007-108732号公报、日本特开2010-244038号公报中记载的化合物。将上述文献及公报的记载作为参考引用至本说明书。

[0152] 在一个实施方式中，第1相位差层20如图1及图2所示，为液晶化合物的取向固定层的单一层。第1相位差层20由液晶化合物的取向固定层的单一层构成时，其厚度优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ ，更优选为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。通过使用液晶化合物，能够以明显比树脂膜薄的厚度实现与树脂膜同等的膜内相位差。

[0153] 代表性地，第1相位差层的折射率特性显示出 $n_x > n_y = n_z$ 的关系。第1相位差层代表性地为了对偏振片赋予防反射特性而设置，在第1相位差层为取向固定层的单一层的情况下，可作为 $\lambda/4$ 波片发挥功能。在该情况下，第1相位差层的膜内相位差 $\text{Re}(550)$ 优选为 $100\text{nm}\sim 190\text{nm}$ ，更优选为 $110\text{nm}\sim 170\text{nm}$ ，进一步优选为 $130\text{nm}\sim 160\text{nm}$ 。需要说明的是，在此，“ $n_y = n_z$ ”不仅包括 $n_y$ 与 $n_z$ 完全相等的情况，还包括实质上相等的情况。因此，在不损害本发明效果的范围内，有时可以是 $n_y > n_z$ 或 $n_y < n_z$ 。

[0154] 第1相位差层的 $N_z$ 系数优选为 $0.9\sim 1.5$ ，更优选为 $0.9\sim 1.3$ 。通过满足这样的关系，在将得到的带相位差层的偏振片用于图像显示装置的情况下，可实现非常优异的反射色相。

[0155] 第1相位差层可以显示出相位差值与测定光的波长相应地变大的逆分散波长特性，也可以显示出相位差值与测定光的波长相应地变小的正的波长分散特性，还可以显示出相位差值几乎不随测定光的波长而变化的平坦的波长分散特性。在一个实施方式中，第1相位差层显示出逆分散波长特性。在该情况下，相位差层的 $\text{Re}(450)/\text{Re}(550)$ 优选为 $0.8$ 以

上且小于1,更优选为0.8以上且0.95以下。如果为这样的构成,则可以实现非常优异的防反射特性。

[0156] 第1相位差层20的慢轴与偏振膜11的吸收轴所成的角度 $\theta$ 优选为 $40^\circ\sim 50^\circ$ ,更优选为 $42^\circ\sim 48^\circ$ ,进一步优选为约 $45^\circ$ 。角度 $\theta$ 为这样的范围时,如上所述,通过将第1相位差层设为 $\lambda/4$ 波片,可得到具有非常优异的圆偏振特性(其结果是非常优异的防反射特性)的带相位差层的偏振片。

[0157] 在另一个实施方式中,第1相位差层20如图3所示,可具有第1取向固定层21与第2取向固定层22的层叠结构。在该情况下,第1取向固定层21及第2取向固定层22中的任一者可作为 $\lambda/4$ 波片发挥功能,另一者可作为 $\lambda/2$ 波片发挥功能。因此,第1取向固定层21及第2取向固定层22的厚度可以按照得到 $\lambda/4$ 波片或 $\lambda/2$ 波片的期望面内相位差的方式来进行调整。例如,第1取向固定层21作为 $\lambda/2$ 波片发挥功能、第2取向固定层22作为 $\lambda/4$ 波片发挥功能时,第1取向固定层21的厚度例如为 $2.0\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ ,第2取向固定层22的厚度例如为 $1.0\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 。在该情况下,第1取向固定层的面内相位差 $\text{Re}(550)$ 优选为 $200\text{nm}\sim 300\text{nm}$ ,更优选为 $230\text{nm}\sim 290\text{nm}$ ,进一步优选为 $250\text{nm}\sim 280\text{nm}$ 。关于单一层的取向固定层,第2取向固定层的面内相位差 $\text{Re}(550)$ 如上述所说明。第1取向固定层的慢轴与偏振膜的吸收轴所成的角度优选为 $10^\circ\sim 20^\circ$ ,更优选为 $12^\circ\sim 18^\circ$ ,进一步优选为约 $15^\circ$ 。第2取向固定层的慢轴与偏振膜的吸收轴所成的角度优选为 $70^\circ\sim 80^\circ$ ,更优选为 $72^\circ\sim 78^\circ$ ,进一步优选为约 $75^\circ$ 。如果为这样的构成,可得到接近理想的逆波长分散特性的特性,其结果,可实现非常优异的防反射特性。对于构成第1取向固定层及第2取向固定层的液晶化合物、第1取向固定层及第2取向固定层的形成方法、光学特性等,关于单一层的取向固定层如上述所说明。

#### [0158] D. 第2相位差层

[0159] 第2相位差层如上所述,可以是折射率特性显示出 $n_z > n_x = n_y$ 的关系的所谓负型C板。通过使用负型C板作为第2相位差层,可以良好地防止倾斜方向上的反射,可实现防反射功能的广视角化。在该情况下,第2相位差层的厚度方向的相位差 $\text{Rth}(550)$ 优选为 $-50\text{nm}\sim -300\text{nm}$ ,更优选为 $-70\text{nm}\sim -250\text{nm}$ ,进一步优选为 $-90\text{nm}\sim -200\text{nm}$ 、特别优选为 $-100\text{nm}\sim -180\text{nm}$ 。在此,“ $n_x = n_y$ ”不仅是 $n_x$ 与 $n_y$ 严格相等的情况,也包括 $n_x$ 与 $n_y$ 实质上相等的情况。即,第2相位差层的面内相位差 $\text{Re}(550)$ 可小于 $10\text{nm}$ 。

[0160] 具有 $n_z > n_x = n_y$ 的折射率特性的第2相位差层可由任意适当的材料形成。第2相位差层优选由包含固定为垂面排列取向的液晶材料的膜形成。可垂面排列取向的液晶材料(液晶化合物)可以是液晶单体,也可以是液晶聚合物。作为该液晶化合物及该相位差层的形成方法的具体例,可列举日本特开2002-333642号公报的[0020]~[0028]中记载的液晶化合物及该相位差层的形成方法。在该情况下,第2相位差层的厚度优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

#### [0161] E. 导电层或带导电层的各向同性基材

[0162] 导电层可通过任意适当的成膜方法(例如,真空蒸镀法、溅射法、CVD法、离子镀法、喷涂法等)在任意适当的基材上形成金属氧化物膜而形成。作为金属氧化物,可列举例如:氧化铟、氧化锡、氧化锌、铟-锡复合氧化物、锡-锑复合氧化物、锌-铝复合氧化物、铟-锌复合氧化物。其中,优选铟-锡复合氧化物(ITO)。

[0163] 导电层含有金属氧化物的情况下,该导电层的厚度优选为 $50\text{nm}$ 以下,更优选为

35nm以下。导电层的厚度的下限优选为10nm。

[0164] 导电层可以从上述基材转印至第1相位差层(或者,在存在第2相位差层的情况下为第2相位差层),将导电层单独作为带相位差层的偏振片的构成层,也可以制成与基材的层叠体(带导电层的基材),层叠于第1相位差层(或者,在存在第2相位差层的情况下为第2相位差层)。优选上述基材为光学各向同性,因此,导电层可作为带导电层的各向同性基材用于带相位差层的偏振片。

[0165] 作为光学各向同性的基材(各向同性基材),可采用任意适当的各向同性基材。作为构成各向同性基材的材料,可列举例如:以降冰片烯类树脂、烯炔类树脂等不具有共轭系的树脂为主骨架的材料;在丙烯酸类树脂的主链中具有内酯环、戊二酰亚胺环等环状结构的材料等。如果使用这样的材料,则形成各向同性基材时,可将伴随着分子链的取向而表现出的相位差抑制为较小水平。各向同性基材的厚度优选为50 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为35 $\mu\text{m}$ 以下。各向同性基材的厚度的下限例如为20 $\mu\text{m}$ 。

[0166] 可根据需要对上述导电层和/或上述带导电层的各向同性基材的导电层进行图案化。通过图案化,可形成导通部和绝缘部。其结果,可形成电极。电极可作为感知与触摸面板的接触的触摸传感器电极发挥功能。作为图案形成方法,可采用任意适当的方法。作为图案形成方法的具体例,可列举湿式蚀刻法、丝网印刷法。

#### [0167] F. 图像显示装置

[0168] 上述A项~E项中记载的带相位差层的偏振片可应用于图像显示装置。因此,本发明包括使用了这样的带相位差层的偏振片的图像显示装置。作为图像显示装置的代表例,可列举液晶显示装置、电致发光(EL)显示装置(例如,有机EL显示装置、无机EL显示装置)。本发明的实施方式的图像显示装置在其可视侧具备上述A项~E项中记载的带相位差层的偏振片。带相位差层的偏振片以相位差层成为图像显示单元(例如,液晶单元、有机EL单元、无机EL单元)侧的方式(偏振膜成为可视侧的方式)来进行层叠。在一个实施方式中,图像显示装置可以具有弯曲的形状(实质上为弯曲的显示画面)、和/或可弯曲或可弯折。在这样的图像显示装置中,本发明的带相位差层的偏振片的效果变得显著。

#### [0169] 实施例

[0170] 以下,通过实施例具体地对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。各特性的测定方法如下所述。需要说明的是,只要没有特别记载,则实施例及比较例中的“份”及“%”为重量基准。

##### [0171] (1) 厚度

[0172] 10 $\mu\text{m}$ 以下的厚度使用干涉膜厚计(大塚电子株式会社制、产品名“MCPD-3000”)测定。大于10 $\mu\text{m}$ 的厚度使用数字千分尺(Anritsu株式会社制、产品名“KC-351C”)测定。

##### [0173] (2) 单体透射率及偏振度

[0174] 对于实施例及比较例中使用的偏振膜/保护层的层叠体(偏振片),分别将使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制V-7100)测定的单体透射率 $T_s$ 、平行透射率 $T_p$ 、正交透射率 $T_c$ 作为偏振膜的 $T_s$ 、 $T_p$ 及 $T_c$ 。这些 $T_s$ 、 $T_p$ 及 $T_c$ 是通过JIS Z8701的2度视野(C光源)测定并进行了可见度补正而得到的Y值。需要说明的是,保护层的折射率为1.50,偏振膜的与保护层相反侧的表面的折射率为1.53。

[0175] 根据得到的 $T_p$ 及 $T_c$ ,通过下式求出偏振度P。

[0176] 偏振度 $P(\%) = \{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$

[0177] 需要说明的是,分光光度计可用大塚电子株式会社制LPF-200等进行同等的测定。作为一例,对于与下述实施例同样构成的偏振片的样品1~样品3,通过使用了V-7100及LPF-200的测定得到了单体透射率 $T_s$ 及偏振度 $P$ ,将它们的测定值示于表1。如表1所示,可知V-7100的单体透射率的测定值与LPF-200的单体透射率的测定值之差为0.1%以下,在使用任一分光光度计的情况下,都得到同等的测定结果。

[0178] [表1]

	样品1		样品2		样品3	
	$T_s(\%)$	$P(\%)$	$T_s(\%)$	$P(\%)$	$T_s(\%)$	$P(\%)$
LPF-200	41.82	99.997	43.27	99.991	44.82	98.669
V-7100	41.84	99.996	43.23	99.99	44.75	98.662

[0180] 需要说明的是,例如在将经过防眩(AG)的表面处理并具备具有扩散性能的粘合剂的偏振片作为测定对象的情况下,依赖于分光光度计,可得到不同的测定结果,在该情况下,基于用各个分光光度计测定同一偏振片时的测定值进行数值换算,由此可对依赖分光光度计的测定值之差进行补偿。

[0181] (3) 长条状的偏振膜的光学特性的偏差

[0182] 从用于实施例及比较例的偏振片中,沿着宽度方向等间隔地在5个位置分别切出测定样品,与上述(2)同样地测定了5个测定样品各自的中央部分的单体透射率。接着,计算出在各测定位置测定的单体透射率中、最大值与最小值之差,将该值设为长条状的偏振膜的光学特性的偏差。

[0183] (4) 单片状的偏振膜的光学特性的偏差

[0184] 从用于实施例及比较例的偏振片中,切出100mm×100mm的测定样品,求出单片状的偏振片(50cm<sup>2</sup>)的光学特性的偏差。具体而言,与上述(2)同样地测定了从测定样品的4条边各边的中点向内侧约1.5cm~2.0cm附近的位置及中央部分的共计5个位置的单体透射率。接下来,计算出在各测定位置测定的单体透射率中最大值与最小值之差,将该值设为单片状的偏振膜的光学特性的偏差。

[0185] (5) 翘曲

[0186] 将实施例及比较例中得到的带相位差层的偏振片切出110mm×60mm尺寸。此时,以偏振膜的吸收轴方向成为长边方向的方式切出。将切出的带相位差层的偏振片通过粘合剂贴合于尺寸120mm×70mm、厚度0.2mm的玻璃板,作为试验样品。将试验样品投入保持为85℃的加热烘箱中24小时,测定取出后的翘曲量。将玻璃板朝下,将试验样品静置于平面上时,将从该平面起最高的部分的高度作为翘曲量。

[0187] (6) 单位重量

[0188] 将实施例及比较例中得到的带相位差层的偏振片切出给定的尺寸,用重量(mg)除以面积(cm<sup>2</sup>),由此算出带相位差层的偏振片的每单位面积的重量(单位重量)。

[0189] (7) 耐弯折性

[0190] 将实施例及比较例中得到的带相位差层的偏振片切出50mm×100mm尺寸。此时,以偏振膜的吸收轴方向成为短边方向的方式切出。使用带有恒温恒湿室的耐折试验机(YUASA

公司制、CL09type-D01),在20℃、50%RH的条件下,将切出的带相位差层的偏振片供于弯折试验。具体而言,将带相位差层的偏振片以相位差层侧成为外侧的方式在与吸收轴方向平行的方向上重复弯折,测定直到产生成为显示不良那样的裂纹、剥离、膜的断裂等为止的弯折次数,按照以下的基准进行了评价(弯折直径:2mm $\phi$ )。

[0191] <评价基准>

[0192] 小于1万次:不良

[0193] 1万次以上且小于3万次:良

[0194] 3万次以上:优

[0195] [实施例1]

[0196] 1. 偏振膜的制作

[0197] 作为热塑性树脂基材,使用了长条状、吸水率为0.75%、T<sub>g</sub>为约75℃的非晶质的间苯二甲酸共聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度:100 $\mu$ m)。对树脂基材的一面实施了电晕处理。

[0198] 在将聚乙烯醇(聚合度4200、皂化度99.2摩尔%)及乙酰乙酰基改性PVA(日本合成化学工业株式会社制、商品名“GOHSEFIMER Z410”)以9:1混合而成的PVA类树脂100重量份中,添加碘化钾13重量份,将得到的混合物溶于水中,制备了PVA水溶液(涂布液)。

[0199] 在树脂基材的电晕处理面上涂布上述PVA水溶液,并在60℃下干燥,由此形成厚度13 $\mu$ m的PVA类树脂层,制作了层叠体。

[0200] 在130℃的烘箱内中、在圆周速度不同的辊间,将得到的层叠体在纵向(长度方向)上自由端单向拉伸至2.4倍(气体氛围中辅助拉伸处理)。

[0201] 接着,将层叠体浸渍于液温40℃的不溶化浴(相对于水100重量份配合了硼酸4重量份而得到的硼酸水溶液)中30秒钟(不溶化处理)。

[0202] 接着,在液温30℃的染色浴(相对于水100重量份,将碘与碘化钾以1:7的重量比配合而得到的碘水溶液)中,以最终得到的偏振膜的单体透射率(T<sub>s</sub>)成为44.5%以上的方式一边调整浓度一边浸渍了60秒钟(染色处理)。

[0203] 接着,在液温40℃的交联浴(相对于水100重量份,配合碘化钾3重量份、配合硼酸5重量份而得到的硼酸水溶液)中浸渍了30秒钟(交联处理)。

[0204] 然后,一边将层叠体浸渍于液温70℃的硼酸水溶液(硼酸浓度4.0重量%),一边在圆周速度不同的辊间,以在纵向(长度方向)上总拉伸倍率成为5.5倍的方式进行了单向拉伸(水溶液中拉伸处理)。

[0205] 然后,将层叠体浸渍于液温20℃的清洗浴(相对于水100重量份,配合碘化钾4重量份而得到的水溶液)(清洗处理)。

[0206] 然后,一边在保持为90℃的烘箱中进行干燥,一边与表面温度保持为75℃的SUS制加热辊接触约2秒钟(干燥收缩处理)。通过干燥收缩处理层叠体在宽度方向上的收缩率为2%。

[0207] 这样一来,在树脂基材上形成了厚度5 $\mu$ m的偏振膜。

[0208] 2. 偏振片的制作

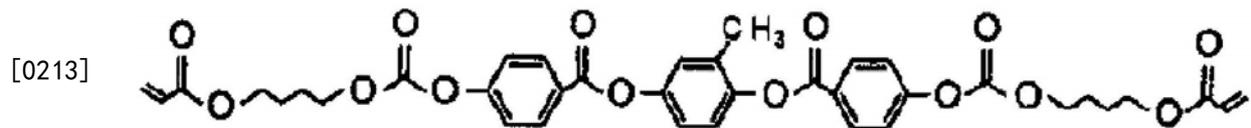
[0209] 在上述得到的偏振膜的表面(与树脂基材相反侧的面)上,通过紫外线固化型粘接剂贴合了丙烯酸类膜(表面折射率1.50、40 $\mu$ m)作为保护层。具体而言,以固化型粘接剂的总

厚度成为 $1.0\mu\text{m}$ 的方式进行涂敷,使用辊机进行了贴合。然后,从保护层侧照射UV光线,使粘接剂固化。接下来,将两端部切口后,剥离树脂基材,得到了具有保护层/偏振膜的构成的长条状偏振片(宽: $1300\text{mm}$ )。偏振片(实质上为偏振膜)的单体透射率为 $44.54\%$ 、偏振度为 $99.703\%$ 。此外,长条状的偏振膜的光学特性的偏差为 $0.18\%$ ,单片状的偏振膜的光学特性的偏差为 $0.05\%$ 。

[0210] 3. 构成相位差层的第1取向固定层及第2取向固定层的制作

[0211] 将显示出向列液晶相的聚合性液晶(BASF公司制:商品名“PaliocolorLC242”、由下式表示)10g、和对该聚合性液晶化合物的光聚合引发剂(BASF公司制:商品名“IRGACURE 907”)3g溶解于甲苯40g,制备了液晶组合物(涂敷液)。

[0212] [化学式1]



[0214] 使用摩擦布(rubbing cloth)对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(厚度 $38\mu\text{m}$ )表面进行摩擦,实施了取向处理。贴合于偏振片时,使取向处理的方向相对于偏振膜的吸收轴的方向从可视侧观察成为 $15^\circ$ 方向。通过棒涂机将上述液晶涂敷液涂敷于该取向处理表面,在 $90^\circ\text{C}$ 下加热干燥2分钟,由此使液晶化合物取向。使用金属卤化物灯,对如此形成的液晶层照射 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的光,使该液晶层固化,由此,在PET膜上形成了液晶取向固定层A。液晶取向固定层A的厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 、面内相位差 $\text{Re}(550)$ 为 $270\text{nm}$ 。此外,液晶取向固定层A具有 $n_x > n_y = n_z$ 的折射率分布。

[0215] 变更涂敷厚度,并将取向处理方向设为相对于偏振膜的吸收轴的方向从可视侧观察成为 $75^\circ$ 方向,除此以外,与上述同样地在PET膜上形成了液晶取向固定层B。液晶取向固定层B的厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 、面内相位差 $\text{Re}(550)$ 为 $140\text{nm}$ 。此外,液晶取向固定层B具有 $n_x > n_y = n_z$ 的折射率分布。

[0216] 4. 带相位差层的偏振片的制作

[0217] 在上述2.中得到的偏振片的偏振膜表面依次转印上述3.中得到的液晶取向固定层A及液晶取向固定层B。此时,以偏振膜的吸收轴与取向固定层A的慢轴所成的角度成为 $15^\circ$ 、偏振膜的吸收轴与取向固定层B的慢轴所成的角度成为 $75^\circ$ 的方式进行了转印(贴合)。需要说明的是,各个转印(贴合)通过上述2.中使用的紫外线固化型粘接剂(厚度 $1.0\mu\text{m}$ )来进行。这样一来,得到具有保护层/粘接层/偏振膜/粘接层/相位差层(第1取向固定层/粘接层/第2取向固定层)的构成的带相位差层的偏振片。得到的带相位差层的偏振片的总厚度为 $52\mu\text{m}$ 。将得到的带相位差层的偏振片供于上述(5)~(7)的评价。翘曲量为 $1.8\text{mm}$ 。

[0218] [实施例2]

[0219] 使用了厚度 $20\mu\text{m}$ 的丙烯酸类膜作为保护层,除此以外,与实施例1同样地制作了带相位差层的偏振片。得到的带相位差层的偏振片的总厚度为 $32\mu\text{m}$ 。将得到的带相位差层的偏振片供于与实施例1同样的评价。翘曲量为 $1.5\text{mm}$ 。

[0220] [实施例3]

[0221] 使用了厚度 $25\mu\text{m}$ 的三乙酸纤维素(TAC)膜作为保护层,除此以外,与实施例1同样地制作了带相位差层的偏振片。得到的带相位差层的偏振片的总厚度为 $37\mu\text{m}$ 。将得到的带

相位差层的偏振片供于与实施例1同样的评价。翘曲量为1.3mm。

[0222] [比较例1]

[0223] 1.起偏镜的制作

[0224] 准备了平均聚合度为2400、皂化度为99.9摩尔%、厚度为30 $\mu\text{m}$ 的聚乙烯醇类树脂膜。一边将聚乙烯醇膜浸渍于20 $^{\circ}\text{C}$ 的溶胀浴(水浴)中30秒钟使其溶胀,一边在圆周速度比不同的辊间、于运送方向拉伸至2.4倍(溶胀工序),接着,在30 $^{\circ}\text{C}$ 的染色浴(碘浓度为0.03重量%、碘化钾浓度为0.3重量%的水溶液)中,一边以最终拉伸后的单体透射率成为期望的的方式浸渍并染色,以原来的聚乙烯醇膜(在运送方向上完全未拉伸的聚乙烯醇膜)为基准,于运送方向拉伸至3.7倍(染色工序)。此时的浸渍时间约为60秒钟。接下来,一边将染色后的聚乙烯醇膜在40 $^{\circ}\text{C}$ 的交联浴(硼酸浓度为3.0重量%、碘化钾浓度为3.0重量%的水溶液)中浸渍,一边以原来的聚乙烯醇膜为基准,于运送方向拉伸至4.2倍(交联工序)。进一步,将得到的聚乙烯醇膜在64 $^{\circ}\text{C}$ 的拉伸浴(硼酸浓度为4.0重量%、碘化钾浓度为5.0重量%的水溶液)中浸渍50秒钟,以原来的聚乙烯醇膜为基准于运送方向拉伸至6.0倍(拉伸工序),然后在20 $^{\circ}\text{C}$ 的清洗浴(碘化钾浓度为3.0重量%的水溶液)中浸渍5秒钟(清洗工序)。将清洗后的聚乙烯醇膜在30 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2分钟,制作了起偏镜(厚度12 $\mu\text{m}$ )。

[0225] 2.偏振片的制作

[0226] 作为粘接剂,使用了以重量比3:1含有具有乙酰乙酰基的聚乙烯醇树脂(平均聚合度为1200、皂化度为98.5摩尔%、乙酰乙酰基化率为5摩尔%)和羟甲基三聚氰胺的水溶液。使用该粘接剂并利用辊贴合机在上述得到的起偏镜的一面贴合厚度为25 $\mu\text{m}$ 的带硬涂层的三乙酸纤维素(TAC)膜,并在起偏镜的另一面贴合厚度为25 $\mu\text{m}$ 的TAC膜后,在烘箱内加热干燥(温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 、时间为5分钟),制作了具有保护层1(厚度25 $\mu\text{m}$ )/粘接层/起偏镜/粘接层/保护层2(厚度25 $\mu\text{m}$ )的构成的偏振片。

[0227] 3.带相位差层的偏振片的制作

[0228] 在上述2.中得到的偏振片的保护层2的表面,与实施例1同样地依次转印液晶取向固定层A及液晶取向固定层B,制作了具有保护层1/粘接层/起偏镜/粘接层/保护层2/粘接层/相位差层(第1取向固定层/粘接层/第2取向固定层)的构成的带相位差层的偏振片。得到的带相位差层的偏振片的总厚度为68 $\mu\text{m}$ 。将得到的带相位差层的偏振片供于与实施例1同样的评价。翘曲量为4.2mm。

[0229] [比较例2]

[0230] 未在PVA水溶液(涂布液)中添加碘化钾,将气体氛围中辅助拉伸处理中的拉伸倍率设为1.8倍,并且在干燥收缩处理中不使用加热辊,除此以外,与实施例1同样地尝试了偏振膜的制作,但在染色处理及水溶液中拉伸处理中,PVA类树脂层溶解,不能制作偏振膜。因此,也不能制作带相位差层的偏振片。

[0231] [比较例3]

[0232] 1.偏振片的制作

[0233] 使用了厚度25 $\mu\text{m}$ 的TAC膜作为保护层,除此以外,与实施例1同样地得到了具有保护层/偏振膜的构成的长条状偏振片(宽:1300mm)。

[0234] 2.构成相位差层的相位差膜的制作

[0235] 2-1.聚酯碳酸酯类树脂的聚合

[0236] 使用由2台具备搅拌叶片及被控制为100℃的回流冷却器的立式反应器构成的分批聚合装置进行了聚合。加料双[9-(2-苯氧基羰基乙基)芴-9-基]甲烷29.60质量份(0.046mol)、异山梨醇(ISB)29.21质量份(0.200mol)、螺二醇(SPG)42.28质量份(0.139mol)、碳酸二苯酯(DPC)63.77质量份(0.298mol)及作为催化剂的乙酸钙1水合物 $1.19 \times 10^{-2}$ 质量份( $6.78 \times 10^{-5}$ mol)。将反应器内进行了减压氮气置换后,用热介质进行加热,在内温达到100℃的时刻开始搅拌。升温开始40分钟后,使内温达到220℃,且在控制保持该温度的同时开始减压,在达到220℃后90分钟达到了13.3kPa。将聚合反应的同时副产出的苯酚蒸气导入至100℃的回流冷却器中,将苯酚蒸气中所含若干量的单体成分返回至反应器中,而未冷凝的苯酚蒸气则导入至45℃的冷凝器中进行了回收。将氮气导入第1反应器中暂时恢复至大气压后,将第1反应器内经低聚物化的反应液转移至第2反应器中。接着,开始第2反应器内的升温及减压,使其在50分钟达到内温240℃、压力0.2kPa。然后,进行聚合直至成为给定的搅拌动力。在达到给定动力的时刻,向反应器中导入氮气,恢复压力,将生成的聚酯碳酸酯类树脂挤出至水中,将线料切断,得到了颗粒。

### [0237] 2-2. 相位差膜的制作

[0238] 将得到的聚酯碳酸酯类树脂(颗粒)在80℃下真空干燥5小时后,使用具备单螺杆挤出机(东芝机械株式会社制、气缸设定温度:250℃)、T型模(宽度200mm、设定温度:250℃)、冷硬轧辊(设定温度:120~130℃)及卷取机的制膜装置制作了厚度135μm的长条状树脂膜。将得到的长条状树脂膜在宽度方向以拉伸温度133℃、拉伸倍率2.8倍进行拉伸,得到了厚度53μm的相位差膜。得到的相位差膜的Re(550)为141nm、Re(450)/Re(550)为0.82、Nz系数为1.12。

### [0239] 3. 带相位差层的偏振片的制作

[0240] 在上述1.中得到的偏振片的偏振膜表面,利用丙烯酸类粘合剂(厚度5μm)贴合上述2.中得到的相位差膜。此时,以使偏振膜的吸收轴与相位差膜的慢轴成为45°的角度的方式进行了贴合。这样一来,得到了具有保护层/粘接层/偏振膜/粘合剂层/相位差层的构成的带相位差层的偏振片。得到的带相位差层的偏振片的总厚度为89μm。将得到的带相位差层的偏振片供于上述(6)及(7)的评价。

[0241] 将实施例1~3、比较例1及3中得到的带相位差层的偏振片的构成及各评价结果示于表2。

[0242] [表2]

[0243]

	偏振膜 厚度 ( $\mu\text{m}$ )	保护层形成 材料/厚度 ( $\mu\text{m}$ )	相位差层	总厚度 ( $\mu\text{m}$ )	单位重量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	翘曲量 ( $\text{mm}$ )	耐弯折性
实施例1	5	丙烯酸类/ 40	LC取向固定层	52	6.08	1.8	良
实施例2	5	丙烯酸类/ 20	LC取向固定层	32	3.85	1.5	优
实施例3	5	TAC/ 25	LC取向固定层	37	4.90	1.3	优
比较例1	12	TAC2层 25+25	LC取向固定层	68	8.63	4.2	不良
比较例3	5	TAC/ 25	聚酯碳酸酯膜	89	10.61	N/D	不良

[0244] [评价]

[0245] 根据表2及实施例1与比较例2的比较可以明确,本发明的实施例的带相位差层的偏振片是薄型的,其可抑制加热试验后的翘曲,并且光学特性优异。另外,通过使带相位差层的偏振片的每单位面积的重量为给定值以下,耐弯折性得到提高。

[0246] 工业实用性

[0247] 本发明的带相位差层的偏振片可适合用作液晶显示装置、有机EL显示装置及无机EL显示装置用的圆偏振片。

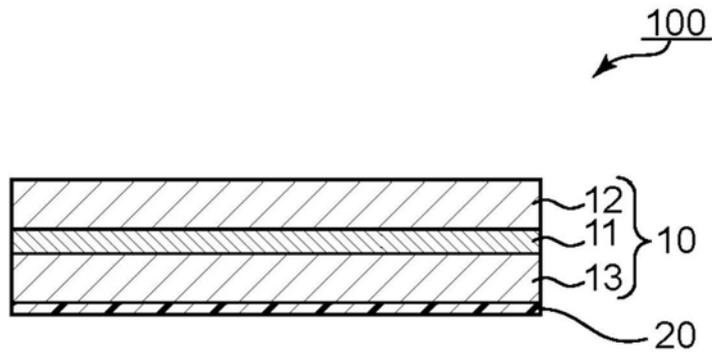


图1

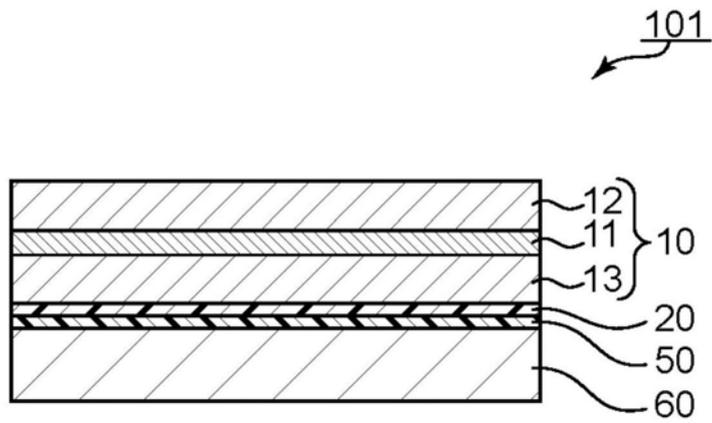


图2

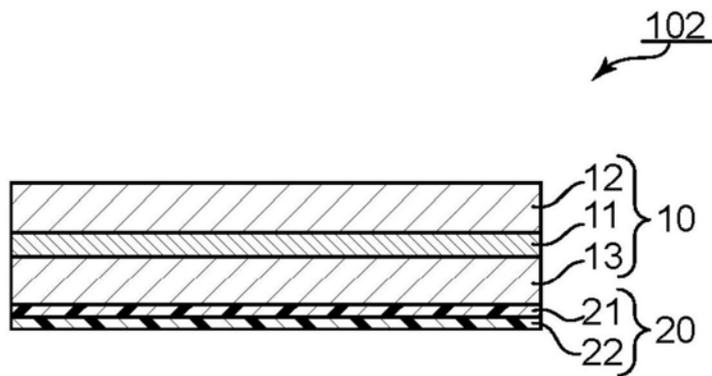


图3

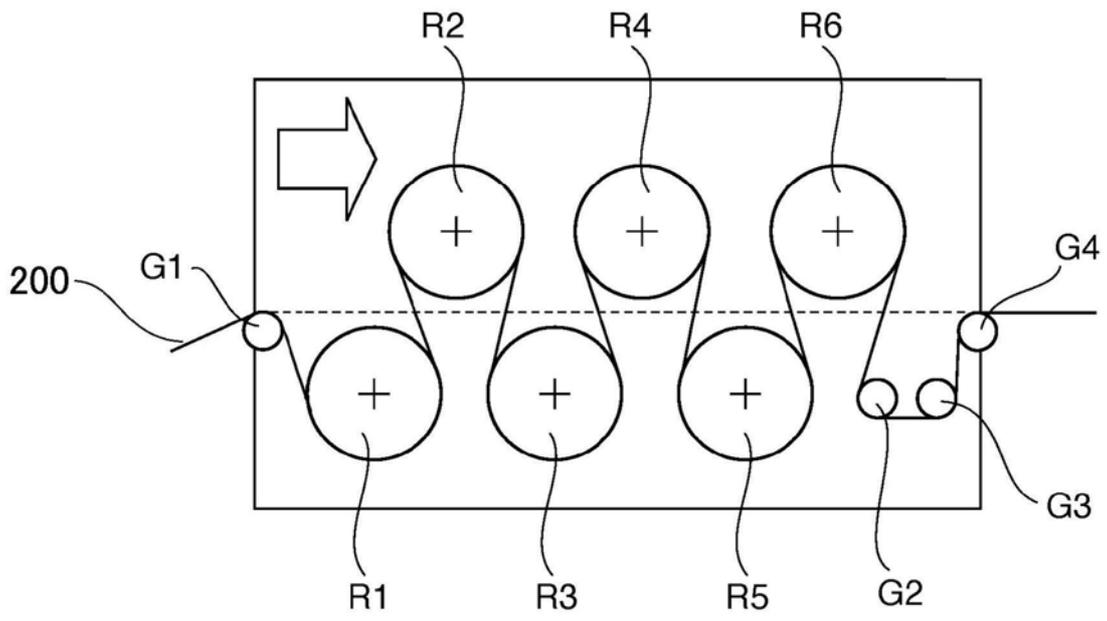


图4