

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810173851.0

[51] Int. Cl.

*G02B 5/30 (2006.01)*

*B32B 37/12 (2006.01)*

*B32B 27/06 (2006.01)*

*B32B 27/08 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年5月6日

[11] 公开号 CN 101424766A

[22] 申请日 2008.10.29

[21] 申请号 200810173851.0

[30] 优先权

[32] 2007.10.31 [33] JP [31] 2007-283609

[71] 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 武藤清 河村真一

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书1页 说明书22页

[54] 发明名称

偏振片的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种偏振片的制造方法，其中，在由聚乙烯醇类树脂构成的、尺寸变化率为2.7%以下的偏振膜的仅一个面上通过胶粘剂层来层压透明保护膜。在该偏振片的制造方法中，透明保护膜优选为乙酸纤维素类树脂膜，另外，优选在偏振膜的另一个面上形成由丙烯酸类树脂构成的粘合剂层。

1. 一种偏振片的制造方法，其中，在由聚乙烯醇类树脂构成的、尺寸变化率为 2.7%以下的偏振膜的仅一个面上通过胶粘剂层来层压透明保护膜。

2. 如权利要求 1 所述的偏振片的制造方法，其中，透明保护膜是乙酸纤维素类树脂膜。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的偏振片的制造方法，其中，在偏振膜的另一个面上形成由丙烯酸类树脂构成的粘合剂层。

## 偏振片的制造方法

### 技术领域

本发明涉及在由聚乙烯醇类树脂构成的偏振膜的仅一个面上通过胶粘剂层层压透明保护膜来制造偏振片的方法。

### 背景技术

偏振片作为液晶显示装置中的偏振光的供给元件、或者作为偏振光的检测元件被广泛应用。作为所述的偏振片，目前使用在由聚乙烯醇类树脂构成的偏振膜上胶粘有由三乙酰纤维素构成的透明保护膜的偏振片，但近年来，随着向液晶显示装置的笔记本型个人电脑或手机等移动设备的发展、或者向大型电视机的发展等，要求薄型轻量化。另外，由于通过便携化，使用场所涉及宽广范围，因此，同时也要求耐久性的提高。

偏振膜一般在聚乙烯醇类树脂中含浸以碘等为代表的二色性色素并以高倍率进行单轴拉伸来制造。因此，将偏振膜暴露于干热环境下时，产生伴随收缩的大的尺寸变化。例如，如日本特开平 6-109922 号公报(专利文献 1)的表 1 中所记载，测定在 100℃下将偏振膜加热 2 小时前后的尺寸变化率时，观察到超过 10%的大的收缩。因此，通常在偏振膜的双面上通过胶粘剂层等层压透明保护膜来制造偏振片，由此使偏振膜的尺寸变化降低。在专利文献 1 中，在表示出如上所述的高收缩率的偏振膜的双面上层压三乙酰纤维素膜，从而得到偏振片。在 100℃下将该偏振片加热 2 小时前后的尺寸变化率也记载在相同的表中，由此可知偏振片的收缩率为 2%以下，通过在双面上层压三乙酰纤维素膜来抑制收缩。

另外，在日本特开平 6-59123 号公报(专利文献 2)的表 1 中记载有

在 80℃下将在偏振膜的双面上层压有三乙酰纤维素膜的偏振片加热 4 小时前后的尺寸变化率，由此可知收缩率为 0.3%以下，仍然通过在双面上层压三乙酰纤维素膜来抑制收缩率。

但是，近年来，为了薄型轻量化，也要求在偏振膜的仅一个面上层压有透明保护膜的偏振片，这种偏振片在暴露于干燥环境下时，存在不能抑制偏振膜的收缩而容易产生不良的倾向。因此，如上所述，将通过胶粘剂贴合在偏振膜的仅一个面上层压有透明保护膜的偏振片而成的液晶单元暴露于干燥环境下时，有时偏振片端部的粘合剂剥离或偏振片端部隆起而使画面显示变形。

#### 发明内容

本发明是为了解决上述问题而进行的发明，其目的在于，提供一种可以制造偏振片的方法，所述偏振片是在由聚乙烯醇类树脂构成的偏振膜的仅一个面上通过胶粘剂层来层压透明保护膜而成，其耐久性优异。

本发明的偏振片的制造方法，其特征在于，在由聚乙烯醇类树脂构成的、尺寸变化率为 2.7%以下的偏振膜的仅一个面上通过胶粘剂层来层压透明保护膜。

本发明的偏振片的制造方法中的透明保护膜，优选为乙酸纤维素类树脂膜。

另外，在本发明的偏振片的制造方法中，优选在偏振膜的另一个面上形成由丙烯酸类树脂构成的粘合剂层。

根据本发明，与在由聚乙烯醇类树脂构成的偏振膜的双面上层压有透明保护膜的偏振片相比，可以使偏振片的厚度变薄的同时，制造有利于工业应用的耐久性优异的偏振片。

## 具体实施方式

在本发明的偏振片的制造方法中，在由聚乙烯醇类树脂构成的偏振膜的仅一个面上通过胶粘剂层来层压透明保护膜，由此制造偏振片。用于本发明的偏振膜，具体而言，是在聚乙烯醇类树脂膜上实施单轴拉伸及由二色性色素进行的染色处理并使该二色性色素进行吸附取向而成的偏振膜。本发明的偏振片的制造方法，基本上包含以下工序：(1)使用聚乙烯醇类树脂制作偏振膜的偏振膜制作工序；(2)使用胶粘剂贴合偏振膜和透明保护膜而得到层压膜的贴合工序；(3)使层压膜通过干燥炉而使其干燥的干燥工序。在本发明的偏振片的制造方法中，其特征在于，经过上述偏振膜制作工序而制作的、并用于贴合工序时的偏振膜的尺寸变化率为2.7%以下。下面，对各工序进行详细说明。

### (1) 偏振膜制造工序

构成偏振膜的聚乙烯醇类树脂，通常通过对聚乙酸乙烯酯类树脂进行皂化来得到。聚乙烯醇类树脂的皂化度通常为85摩尔%以上，优选为90摩尔%以上，更优选为99~100摩尔%。作为聚乙酸乙烯酯类树脂，除了作为乙酸乙烯酯的均聚物的聚乙酸乙烯酯以外，还可以列举乙酸乙烯酯和可以与其共聚的其它单体的共聚物、例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。作为可以与乙酸乙烯酯共聚的其它单体，可以列举例如：不饱和羧酸类、烯炔类、乙烯基醚类、不饱和磺酸类等。聚乙烯醇类树脂的聚合度通常在1000~10000的范围内，优选为1500~5000的范围内。

这些聚乙烯醇类树脂可以被改性，例如也可以使用由醛类进行改性而成的聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯醇缩丁醛等。作为偏振膜制造的起始材料，通常使用厚度20~100 $\mu\text{m}$ 、优选30~80 $\mu\text{m}$ 的聚乙烯醇类树脂膜的未拉伸膜。在工业上，膜的宽度为1500~4000mm是实用的。将该未拉伸膜按膨胀处理、染色处理、硼酸处理、水洗处理的顺序进行处理，在至硼酸处理的工序中实施单轴拉伸，最后进行

干燥而得到的偏振膜的厚度例如为 5~50 $\mu\text{m}$ 。

作为偏振膜的制作方法，大体上划分为两种制造方法。第 1 方法为如下方法：将聚乙烯醇类树脂膜在空气或惰性气体中进行单轴拉伸后，按膨胀处理工序、染色处理工序、硼酸处理工序及水洗处理工序的顺序进行溶液处理，最后进行干燥。第 2 方法为如下方法：将未拉伸的聚乙烯醇类树脂膜在水溶液中按膨胀处理工序、染色处理工序、硼酸处理工序及水洗处理工序的顺序进行溶液处理，在硼酸处理工序和/或其之前的工序中以湿式进行单轴拉伸，最后进行干燥。

在任一种方法中，单轴拉伸可以在 1 个工序中进行，也可以在 2 个以上工序中进行，但优选在多个工序中进行。拉伸方法可以采用公知的方法，例如有：在输送膜的两个夹持辊间施加周速差来进行拉伸的辊间拉伸、例如在日本专利第 2731813 号公报中所记载的热辊拉伸法、拉幅机拉伸法等。另外，基本上工序的顺序如上所述，对处理浴的数目或处理条件等没有制约。另外，也可以根据其它目的附加上述第 1 及第 2 的方法中没有记载的工序。作为所述的工序的例子，可以列举：在硼酸处理后利用不含有硼酸的碘化物水溶液进行的浸渍处理(碘化物处理)或利用不含硼酸而含有氯化锌等的水溶液进行的浸渍处理(锌处理)等。

膨胀处理工序根据膜表面的异物除去、膜中的增塑剂除去、下一工序中的易染色性的赋予、膜的增塑化等目的来进行。处理条件在可以达到这些目的的范围内、并且在不产生基材膜的极端溶解、失透现象等不良的范围内决定。在使预先在气体中拉伸而成的膜进行膨胀的情况下，在例如 20~70 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 30~60 $^{\circ}\text{C}$ 的水溶液中浸渍膜来进行。膜的浸渍时间为 30~300 秒、优选为 60~240 秒。在从开始使未拉伸的原始(原反)膜进行膨胀的情况下，在例如 10~50 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 20~40 $^{\circ}\text{C}$ 的水溶液中浸渍膜来进行。膜的浸渍时间为 30~300 秒、优选为 60~240 秒。

在膨胀处理工序中，膜沿宽度方向膨胀，不容易产生膜中出现皱褶等问题，因此，优选用扩幅辊(舒展辊)、螺旋辊、凸度轧辊、导布装置、弯辊、拉幅机布铗等公知的扩幅装置来除掉膜的皱褶，同时传送膜。为了使浴中的膜传送稳定化，用水中淋浴来控制膨胀浴中的水流，或并用 EPC(Edge Position Control 装置：对膜的端部进行检测并防止膜曲折的装置)等也是有用的。在本工序中，由于在膜的传送方向上膜也膨胀扩大，因此，为了使传送方向的膜的松弛消失，优选采用例如控制处理槽前后的传送辊的速度等的方法。另外，使用的膨胀处理浴除纯水以外，也可以使用在 0.01~0.1 重量%的范围内添加有硼酸(日本特开平 10-153709 号公报中记载)、氯化物(日本特开平 06-281816 号公报中记载)、无机酸、无机盐、水溶性有机溶剂、醇类等的水溶液。

利用二色性色素进行的染色处理工序，根据在膜上使二色性色素吸附、取向等目的来进行。处理条件在可以达到这些目的的范围内、并且在不产生基材膜的极端溶解、失透现象等不良的范围内决定。使用碘作为二色性色素的情况下，在例如 10~45℃、优选 20~35℃ 的温度条件下，使用按重量比计碘/碘化钾/水=0.003~0.2/0.1~10/100 浓度的水溶液，进行 30~600 秒、优选 60~300 秒的浸渍处理。也可以使用其它碘化物、例如碘化锌等来代替碘化钾。另外，也可以将其它碘化物与碘化钾并用。另外，也可以使碘化物以外的化合物、例如硼酸、氯化锌、氯化钴等共存。添加硼酸的情况下，在含有碘方面与下述的硼酸处理进行区别。只要是相对于水 100 重量份含有碘 0.003 重量份以上的物质，就可以看作是染色槽。

使用水溶性二色性染料作为二色性色素的情况下，在例如 20~80℃、优选 30~70℃ 的温度条件下，使用按重量比计二色性染料/水=0.001~0.1/100 的浓度的水溶液，进行 30~600 秒、优选 60~300 秒的浸渍处理。使用的二色性染料的水溶液可以含有染色助剂等，也可以含有例如硫酸钠等无机盐、表面活性剂等。二色性染料可以单独使用，也可以并用 2 种以上的二色性染料。

如上所述，可以在染色槽中使膜拉伸。拉伸是利用使染色槽前后的夹持辊具有周速差等的方法来进行。另外，与膨胀处理工序同样，也可以在染色浴中和/或浴出入口设置扩幅辊(舒展辊)、螺旋辊、凸度轧辊、导布装置、弯辊等。

硼酸处理通过在相对于水 100 重量份、含有硼酸 1~10 重量份的水溶液中浸渍用二色性色素染色而成的聚乙烯醇类树脂膜来进行。二色性色素为碘的情况下，优选含有碘化物 1~30 重量份。作为碘化物，可以列举：碘化钾、碘化锌等。另外，也可以使碘化物以外的化合物、例如氯化锌、氯化钴、氯化锆、硫代硫酸钠、亚硫酸钾、硫酸钠等共存。

硼酸处理是为了由交联引起的耐水化或色相调整(防止带蓝色等)等而实施。为了由交联引起的耐水化而进行硼酸处理的情况下，根据需要，除硼酸以外或与硼酸一起，也可以使用乙二醛、戊二醛等交联剂。需要说明的是，也有时用耐水化处理、交联处理、固定化处理等名称来称呼用于耐水化的硼酸处理。另外，也有时用补色处理、再染色处理等名称来称呼用于色相调整的硼酸处理。

该硼酸处理根据其目的适当变更硼酸及碘化物的浓度、处理浴的温度来进行。用于耐水化的硼酸处理、用于色相调整的硼酸处理没有进行特别区别，可以在下述条件下实施。在将原始膜进行膨胀处理、染色处理、硼酸处理的情况、且硼酸处理是以由交联而引起耐水化为目的的情况下，使用相对于水 100 重量份含有硼酸 3~10 重量份、碘化物 1~20 重量份的硼酸处理浴，通常在 50~70℃、优选 55~65℃ 的温度下进行。浸渍时间为 90~300 秒。需要说明的是，对预先拉伸而成的膜进行染色处理、硼酸处理时，硼酸处理浴的温度通常为 50~85℃、优选为 55~80℃。



在用于耐水化的硼酸处理后，也可以进行用于色相调整的硼酸处理。例如，在二色性染料为碘的情况下，为了该目的，使用相对于水100重量份含有硼酸1~5重量份、碘化物3~30重量份的硼酸处理浴，通常在10~45℃的温度下进行。浸渍时间通常为3~300秒，优选为10~240秒。接着用于色相调整的硼酸处理，与用于耐水化的硼酸处理相比较，通常在低硼酸浓度、高碘化物浓度、低温度下进行。

这些硼酸处理可以由多个工序构成，通常大多由2~5个工序来进行。此时，使用的各硼酸处理槽的水溶液组成、温度在上述的范围内，可以相同也可以不同。可以分别在多个工序中进行上述用于耐水化的硼酸处理、用于色相调整的硼酸处理。

需要说明的是，在硼酸处理工序中，可以与染色处理工序同样地进行膜的拉伸。最终的累积拉伸倍率为4~7倍，优选为4.5~6.5倍。在此所谓的累积拉伸倍率是指原始膜的长度方向标准长度在所有的拉伸处理结束之后的膜中变为多少长度，例如如果在原始膜中为1m的部分在全部的拉伸处理结束后的膜中变为5m，则此时的累积拉伸倍率为5倍。

在硼酸处理后进行水洗处理。水洗处理通过如下步骤进行，即，将为了耐水化和/或色相调整而进行硼酸处理后的聚乙烯醇类膜浸渍于水中，以水为淋浴进行喷雾，或者并用浸渍和喷雾。水洗处理中的水的温度通常为2~40℃，浸渍时间为2~120秒。

在此，在拉伸处理后的各自的工序中，可以进行张力控制使膜的张力分别实质上一定。具体而言，在染色工序中结束拉伸时，在之后的硼酸处理工序及水洗处理工序中进行张力控制。在染色处理工序的前工序中结束拉伸时，在含有染色处理工序及硼酸处理工序的以后的工序中进行张力控制。在硼酸处理工序由多个硼酸处理工序构成的情况下，优选：在最初或从最初至第2段的硼酸处理工序中拉伸上述膜，

在从进行了拉伸处理的硼酸处理工序的下一个硼酸处理工序至水洗工序的各个工序中进行张力控制；或者在从最初至第 3 段的硼酸处理工序中拉伸上述膜，在从进行了拉伸处理的硼酸处理工序的下一个硼酸处理工序至水洗工序的各个工序中进行张力控制；在工业上更优选：在最初或从最初至第 2 段的硼酸处理工序中拉伸上述膜，在从进行了拉伸处理的硼酸处理工序的下一个硼酸处理工序至水洗工序的各个工序中进行张力控制。需要说明的是，在硼酸处理后进行上述的碘化物处理或锌处理的情况下，可以对这些工序进行张力控制。

作为用于张力控制的夹持辊、用于控制膜的传送方向的导辊，可以使用橡胶辊、不锈钢制研磨辊、海绵橡胶辊等。作为橡胶辊，由 NBR 等构成，其硬度是用 JIS K 6301 的试验方法测定的 JIS 肖氏 C 刻度，优选为 60~90 度，进一步优选为 70~80 度，表面粗糙度用 JIS B 0601(表面粗糙度)的粗糙度曲线的局部峰顶的平均间隔 S 来表示，优选为 0.1~5S，进一步优选为 0.5~1S。作为不锈钢制研磨辊，由 SUS304、SUS316 等构成，从谋求膜厚的均匀化上考虑，其表面粗糙度用 JIS B 0601(表面粗糙度)的粗糙度曲线的局部峰顶的平均间隔 S 来表示、优选为 0.2~1S。作为海绵橡胶辊，海绵的硬度是用 JIS K 6301 的试验方法测定的 JIS 肖氏 C 刻度，优选为 20~60 度，进一步优选为 25~50 度，密度优选为 0.4~0.6g/cm<sup>3</sup>，进一步优选为 0.42~0.57g/cm<sup>3</sup>，另外表面粗糙度用 JIS B 0601(表面粗糙度)的粗糙度曲线的局部峰顶的平均间隔 S 来表示，优选为 10~30S，进一步优选为 15~25S。

从膨胀处理至水洗处理的各个工序中的张力可以相同，也可以不同。对张力控制中的膜的张力没有特别限定，在每单位宽度为 150~2000N/m、优选 600~1500N/m 的范围内进行适当设定。张力低于 150 N/m 时，在膜中容易形成皱褶等。另一方面，张力超过 2000N/m 时，产生由膜的断裂或轴承的磨损而引起的低寿命化等问题。另外，该每单位宽度的张力由在该工序的入口附近的膜宽度和张力检测器的张力值来算出。需要说明的是，进行张力控制时，有时不可避免进行

一些拉伸、收缩，但在本发明中，其不包括拉伸处理。

在偏振膜制造工序的最后进行干燥处理。干燥处理优选稍微改变张力而以多段来进行。但从设备上的制约等考虑，通常以 2~3 段进行。以 2 段进行的情况下，优选前段中的张力从 600~1500N/m 的范围、后段中的张力从 250~1200N/m 的范围进行设定。张力过大时，膜的断裂增多，当其过小时，皱褶的产生增多，因此不优选。另外，优选从 30~90℃ 的范围设定前段的干燥温度，从 50~100℃ 的范围设定后段的干燥温度。温度过高时，膜的断裂增多，另外光学特性降低，当温度过低时，条纹增多，因此不优选。干燥处理时间可以设定为例如 60~600 秒，各段中的干燥时间可以相同，也可以不同。时间过长时，在生产率方面不优选，时间过短时，干燥不充分，因此不优选。

在本发明的偏振片的制造方法中，由此在偏振膜的制作工序中得到的偏振膜的尺寸变化率为 2.7% 以下。需要说明的是，该偏振膜的尺寸变化率，使试验片的一边与偏振膜的拉伸轴方向平行，由相对于制成 100mm×100mm 大小的试验片的拉伸轴方向为垂直的方向(TD 方向)中的初期尺寸 A 和将该试验片在 85℃ 的干燥环境下保持 96 小时后的 TD 方向中的尺寸 B，利用下述式来算出。

$$\text{尺寸变化率(\%)} = (A - B) / A \times 100$$

在本发明的偏振片的制造方法中，在用于贴合工序时的偏振膜的尺寸变化率超过 2.7% 的情况下，将在偏振膜的单面上通过胶粘剂层层压有保护膜的偏振片在其偏振膜侧通过胶粘剂贴合到液晶单元等上，在此状态下暴露在干热环境下时，通过目视可以明显地观察到由偏振片端部的隆起而引起的图像显示的变形，另外，有时伴随该隆起，偏振片端部的胶粘剂剥离。

需要说明的是，通过目视的变形的程度，可以利用变形后的端部的隆起高度(端部中的最高顶部的高度与主要部分中的水平面的高度之

差)和变形距离(从端部至相对于主要部分中的水平面观察不到凹凸的领域的直线距离)来表示,隆起高度越高或变形距离越长,则观察到的变形越大。

在本发明的偏振片的制造方法中,用于贴合工序时的偏振膜的尺寸变化率优选为 1.5%以下,更优选为 1%以下。只要该尺寸变化率为 1%以下,则由目视几乎观察不到上述由偏振片端部的隆起而引起的图像显示的变形。需要说明的是,用于贴合工序时的偏振膜的尺寸变化率通常为 0%以上。

作为如上所述将用于贴合工序时的偏振膜的尺寸变化率降低的方法,例如可以列举选自如下方法中的任一种,所述方法为:在高温(优选 80~100℃)下将偏振膜进行干燥的方法;在低张力的状态(优选 250~400N/m)下、在上述高温下进行干燥的方法;升高聚乙烯醇类树脂膜的玻璃化转变温度(Tg)的方法(例如,减少聚乙烯醇类树脂膜中所含的增塑剂的量的方法、以及使制成均聚物时的玻璃化转变温度比聚乙烯醇类树脂的玻璃化转变温度高的单体进行共聚的方法);在不损害硼酸交联的效果的范围内减少偏振膜中的硼含量的方法(例如将硼酸处理至少分成 2 段进行并使最后的处理浴的硼酸浓度低于最初的处理浴的硼酸浓度的方法);促进由硼酸处理引起的交联的方法(例如提高硼酸处理的温度的方法及提高硼酸处理浴中的拉伸倍率的方法)等。

另外,在本发明的偏振片的制造方法中,经过偏振膜制作工序而得到的偏振膜,对其含水率没有特别限定,优选为 3~14 重量%的范围内,更优选为 3~10 重量%的范围内,特别优选为 3~8 重量%的范围内。在偏振膜的含水率低于 3 重量%的情况下,偏振膜变脆,容易沿拉伸方向裂开,操作容易变得困难,另外,在偏振膜的含水率超过 14 重量%的情况下,可能偏振膜在干热环境下变得容易收缩。另外,偏振膜的含水率例如可以由在 105℃干热下保持 1 小时前后的重量变化来算出。具有上述优选的范围内的含水率的偏振膜,可以通过控制例如偏振膜

的干燥温度及干燥时间来得到。

这样对聚乙烯醇类树脂膜实施单轴拉伸、利用二色性色素进行的染色处理以及硼酸处理，得到偏振膜。该偏振膜的厚度通常在 5~40 $\mu\text{m}$  的范围内。

## (2)贴合工序

在接下来的贴合工序中，在由上述的偏振膜制作工序得到的偏振膜的一个面上通过胶粘剂层来层压透明保护膜，做成偏振片。作为透明保护膜，可以列举例如：环烯烃类树脂膜、乙酸纤维素类树脂膜、如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯那样的聚酯类树脂膜、聚碳酸酯类树脂膜、丙烯酸类树脂膜、聚丙烯类树脂膜等在该领域中目前被广泛使用的膜。

可以用于本发明的偏振片中的透明保护膜的环烯烃类树脂，是具有由例如降冰片烯、多环降冰片烯类单体这样的环状烯烃(环烯烃)构成的单体单元的热塑性的树脂(也称为热塑性环烯烃类树脂)。在本发明中，环烯烃类树脂可以是上述环烯烃的开环聚合物或使用 2 种以上环烯烃的开环共聚物的加氢产物，也可以是环烯烃与链状烯烃、具有乙烯基的芳香族化合物等的加成聚合物。另外，引入有极性基团的环烯烃膜也是有效的。

使用环烯烃与链状烯烃或/和具有乙烯基的芳香族化合物等的加成聚合物时，作为链状烯烃，可以列举乙烯、丙烯等，另外，作为具有乙烯基的芳香族化合物，可以列举：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、核烷基取代苯乙烯等。在这样的共聚物中，由环烯烃构成的单体单元可以为 50 摩尔%以下(优选 15~50 摩尔%)。特别是使用环烯烃与链状烯烃与具有乙烯基的芳香族化合物的三元共聚物时，由环烯烃构成的单体单元可以如上所述设定为比较少的量。在所述的三元共聚物中，由链状烯烃构成的单体单元通常为 5~80 摩尔%，由具有乙烯基的芳香族化合物

构成的单体单元通常为 5~80 摩尔%。

环烯烃类树脂可以优选使用适宜的市售品，例如：Topas(Ticona 公司制造)、ARTON(JSR 株式会社制造)、ゼオノア (ZEONOR)(日本 Zeon 株式会社制造)、ゼオネックス(ZEONEX)(日本 Zeon 株式会社制造)、アベル(三井化学株式会社制造)等。在对这样的环烯烃类树脂进行制膜并形成膜时，可以适当使用溶剂流延法、熔融挤压法等公知的方法。另外，也可以使用例如エスシーナ(积水化学工业株式会社制造)、SCA40(积水化学工业株式会社制造)、ZEONOR 膜(株式会社 OPTES 制造)等预先进行制膜而成的环烯烃类树脂制的膜的市售品。

环烯烃类树脂膜可以是进行单轴拉伸或双轴拉伸而得到的膜。通过进行拉伸，可以赋予环烯烃类树脂膜任意的相位差值。拉伸通常在卷出膜辊的同时来进行，用加热炉向辊的行进方向、与该行进方向垂直的方向、或该双向进行拉伸。加热炉的温度通常可以采用环烯烃类树脂的玻璃化转变温度附近至玻璃化转变温度+100℃的范围。拉伸的倍率通常为 1.1~6 倍，优选为 1.1~3.5 倍。

环烯烃类树脂膜为辊状态时，膜之间胶粘而存在容易产生粘连的倾向，因此，通常贴合保护膜而做成辊卷。另外，环烯烃类树脂膜一般表面活性劣化，因此，优选在与偏振膜胶粘的表面上进行等离子体处理、电晕处理、紫外线照射处理、火焰(火炎处理)、皂化处理等表面处理。其中，优选可以比较容易地实施的等离子体处理、电晕处理。

另外，可以用于本发明的偏振片中的透明保护膜的乙酸纤维素类树脂，为纤维素部分或完全的乙酸酯化物，可以列举例如：三乙酰基纤维素、二乙酰基纤维素、纤维素乙酸丙酸酯等。

作为这种纤维素酯类树脂的膜，可以优选使用适宜的市售品，例如フジタック TD80(富士胶片株式会社制造)、フジタック TD80UF(富

士胶片株式会社制造)、フジタック TD80UZ(富士胶片株式会社制造)、KC8UX2M(コニカミノルタオプト株式会社制造)、KC8UY(コニカミノルタオプト株式会社制造)等。

另外,在本发明的偏振片中,也优选使用赋予了相位差特性的乙酸纤维素类树脂膜,作为所述的赋予了相位差特性的乙酸纤维素类树脂膜的市售品,可以列举:WV BZ 438(富士胶片株式会社制造)、KC4FR-1(コニカミノルタオプト株式会社制造)等。乙酸纤维素也称为乙酰基纤维素,也称为纤维素乙酸酯。

可以在乙酸纤维素类树脂膜的表面上根据用途实施防眩处理、硬涂层处理、抗静电处理、防反射处理等表面处理。另外,为了改善视角特性,可以形成液晶层等。另外,为了赋予相位差,可以使纤维素类树脂膜进行拉伸。另外,为了提高与偏振膜的胶粘性,该纤维素类树脂膜通常实施皂化处理。作为皂化处理,可以采用浸渍于如氢氧化钠或氢氧化钾这样的碱的水溶液中的方法。

用于本发明的偏振片的制造方法的透明保护膜,在上述中,优选乙酸纤维素类树脂膜。在偏振膜与保护膜的胶粘中,一直以来使用水系胶粘剂来进行,在透湿度高、从胶粘处理后的水系胶粘剂中有效地除去水分的方面,优选乙酸纤维素类树脂膜。另外,由于乙酸纤维素类树脂膜是作为偏振片的保护膜最常用的材料,因此也存在很多具有附加功能(通过形成表面处理层或液晶化合物等的涂层来赋予)的等级,易于开展各种用途。

透明保护膜为辊状态时,膜之间胶粘而存在容易产生粘连的倾向,因此,在辊端部实施凹凸加工,或在端部嵌入带状物,或贴合保护膜来制成辊卷。

优选透明保护膜的厚度薄的膜,当其过薄时,强度降低,加工

性差。另一方面，当其过厚时，产生透明性降低或层压后需要的养护时间变长等问题。因此，透明保护膜的适当的厚度例如为 5~200 $\mu\text{m}$ ，优选为 10~150 $\mu\text{m}$ ，更优选为 20~100 $\mu\text{m}$ 。

在本发明的偏振片的制造方法中，偏振膜和透明保护膜通过使用有水溶剂类胶粘剂、有机溶剂类胶粘剂、热熔类胶粘剂、无溶剂型胶粘剂等的胶粘剂层进行贴合。作为水溶剂类胶粘剂，可以列举例如：聚乙烯醇类树脂水溶液、水系二液型聚氨酯类乳液胶粘剂等，作为有机溶剂类胶粘剂，可以列举例如：一液型聚氨酯类胶粘剂、环氧类胶粘剂等。

将通过皂化处理等对与偏振膜的胶粘面进行亲水化处理后的醋酸纤维素类树脂膜用作透明保护膜时，优选使用聚乙烯醇类树脂水溶液作为胶粘剂。在作为胶粘剂使用的聚乙烯醇类树脂中，除了将作为醋酸乙烯酯的均聚物的聚醋酸乙烯酯进行皂化处理而得到的乙烯醇均聚物之外，还可以是将醋酸乙烯酯和可以与其共聚的其它单体的共聚物进行皂化处理而得到的乙烯醇类共聚物、进一步将这些羟基部分地进行改性而成的改性聚乙烯醇类聚合物等。在该胶粘剂中，可以作为添加剂添加多元醛、水溶性环氧化合物、三聚氰胺类化合物、锆化合物、锌化合物等。使用这种水系的胶粘剂时，由其得到的胶粘剂层通常为 1 $\mu\text{m}$  以下，即使用通常的光学显微镜观察截面，事实上也观察不到该胶粘剂层。

贴合偏振膜和透明保护膜的方法没有特别限制，例如可以列举如下方法，即：在偏振膜和/或透明保护膜的表面上均匀地涂布胶粘剂层，在涂布面上重叠另一张膜，利用辊等进行贴合并干燥。通常在其制备后，在 15~40 $^{\circ}\text{C}$  的温度下涂布胶粘剂，贴合温度为约 15~30 $^{\circ}\text{C}$  的范围。

### (3)干燥工序

使用水系胶粘剂时，在贴合偏振膜和透明保护膜后，为了除去水



系胶粘剂中所含的水，使层压膜进行干燥。通过连续地通过保持在适当的温度下的干燥炉来进行干燥。这种干燥没有特别限定，例如可以通过连续地通过干燥炉内的同时将干燥后的偏振片卷绕成辊状来进行。

干燥炉的温度优选设定为 30~60℃。通过本发明的制造方法制造的偏振片为仅在偏振膜的一个面上层压透明保护膜的结构，因此，干燥炉的温度超过 60℃时，有可能产生由偏振膜的收缩而引起的显著的弯曲。另外，干燥炉的温度低于 30℃时，存在偏振膜和透明保护膜之间容易剥离的倾向。干燥炉的温度更优选为 35℃以上。

干燥炉中的层压膜的滞留时间可以设定为例如 10~1000 秒，特别是从生产率方面考虑，优选为 60~750 秒，进一步优选为 150~600 秒。

干燥后也可以进一步在室温或比其略微高的温度、例如约 20~50℃的温度下养护约 12~600 小时。养护时的温度一般设定为比干燥时采用的温度低。

#### (4)偏振片制造中的其它工序

通过如上所述的本发明的制造方法制造的偏振片，优选在偏振膜的另一个面(即，与层压有透明保护膜的一侧的面相反侧的面)上形成由丙烯酸类树脂构成的胶粘剂层。该胶粘剂优选在 23~80℃的温度范围中具有 0.15~1MPa 的贮藏弹性模量，该胶粘剂层可以使用目前用于液晶显示装置的各种胶粘剂、例如丙烯酸类、橡胶类、聚氨酯类、硅酮类、聚乙烯醚等胶粘剂来形成。另外，可以使用能量线固化型、热固化型的胶粘剂，其中，优选以透明性、耐候性、耐热性等优异的丙烯酸类树脂作为基础聚合物的胶粘剂。

对丙烯酸类胶粘剂没有特别的限制，但优选使用(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙己酯

这样的(甲基)丙烯酸酯类基础聚合物或使用 2 种以上这些(甲基)丙烯酸酯等的共聚类基础聚合物。另外,在这些基础聚合物中共聚极性单体。作为极性单体,可以列举例如:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯这样的具有羧基、羟基、酰胺基、胺基、环氧基等官能团的单体。

这些丙烯酸类胶粘剂当然可以单独使用,但通常并用交联剂。作为交联剂,为 2 元或多元的金属盐时,可以例示在与羧基之间形成羧酸金属盐的交联剂;为多元胺化合物时,可以例示在与羧基之间形成酰胺键的交联剂;为聚环氧化合物或多元醇化合物时,可以例示在与羧基之间形成酯键的交联剂;为聚异氰酸酯化合物时,可以例示在与羧基之间形成酰胺键的交联剂等。其中,聚异氰酸酯化合物作为有机类交联剂被广泛使用。

能量线固化型粘合剂,具有接受紫外线或电子射线等能量射线的照射而固化的性质,并具有如下性质:在照射能量射线之前也具有粘合性,并粘附于膜等被粘附体上,通过能量射线的照射进行固化,从而可以调节粘附力。作为能量线固化型粘合剂,特别优选使用紫外线固化型粘合剂。能量线固化型粘合剂一般以丙烯酸类粘合剂和能量线聚合性化合物为主要成分。通常进一步配合交联剂,另外也可以根据需要配合光聚合引发剂或光敏感剂。

在粘合剂组合物中,除上述的基础聚合物及交联剂之外,根据需要,为了调节粘合剂的粘合力、凝聚力、粘性、弹性模量、玻璃化转变温度等,也可以配合例如作为天然物或合成物的树脂类、增粘树脂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、染料、颜料、消泡剂、腐蚀抑制剂、光聚合引发剂等适宜的添加剂。也可以进一步含有微粒,得到显示光散射性的粘合剂层。

粘合剂层的厚度优选为 1~40 $\mu\text{m}$ ，但为了得到作为本发明的目的的薄型偏振片，在不损害加工性、耐久性的特性的范围内，优选薄薄地涂布，从保持良好的加工性、且控制起偏器的尺寸变化方面考虑，更优选为 3~25 $\mu\text{m}$ 。粘合剂层过薄时，粘合性降低，当其过厚时，容易产生粘合性超出范围等不良状态。

用于本发明中的粘合剂层的形成的粘合剂优选如上所述，上述粘合剂在 23~80 $^{\circ}\text{C}$  的温度范围中的贮藏弹性模量均为 0.15~1MPa。用于通常的图像显示装置或其中的光学膜的压敏胶粘剂，其贮藏弹性模量最高为约 0.1MPa，与其相比，用于本发明的粘合剂的优选的贮藏弹性模量高至 0.15~1MPa。需要说明的是，可以使用市售的粘弹性测定装置、例如 DYNAMIC ANALYZER RDA II (REOMETRIC 公司制) 来进行测定。

在本发明的偏振片的制造方法中，通过使用具有上述范围内的比通常的粘合剂高的贮藏弹性模量的粘合剂，可以较小地抑制伴随在高温环境下产生的偏振膜收缩的尺寸变化，可以优选制造具有良好的耐久性的偏振片。

需要说明的是，在本发明的偏振片的制造方法中，作为在偏振膜上形成粘合剂层的方法没有特别限制，可以在偏振膜的另一个面上涂布含有以上述基础聚合物为主的各成分的溶液，并进行干燥而形成粘合剂层后，层压实施硅酮类等的脱模处理后的隔离层而得到，也可以在隔离层上形成粘合剂层后，转印到偏振膜上来进行层压。另外，在偏振膜上形成粘合剂层时，可以根据需要在偏振膜及粘合剂层的至少一个上实施密合处理、例如电晕处理等。需要说明的是，形成的粘合剂层的表面通常用实施脱模处理后的隔离层膜进行保护，隔离层膜在向液晶单元或其它光学膜等贴合该偏振片之前被剥离。

如上述那样制造的偏振片，可以在其保护膜面或粘合剂层面上层

压具有偏振片以外的光学性能的光学膜。作为所述的光学膜的例子，可以列举：在基材表面上涂布液晶性化合物并进行取向的光学补偿膜；将某种偏振光透过、并将与其显示相反性质的偏振光反射的反射型偏振膜；由聚碳酸酯类树脂构成的相位差膜；由环状聚烯烃类树脂构成的相位差膜；表面上具有凹凸形状的带防眩功能的膜；带防止表面反射功能的膜；表面上具有反射功能的反射膜；同时具有反射功能和透射功能的半透射反射膜等。作为相当于在基材表面上涂布液晶性化合物并进行取向的光学补偿膜的市售品，可以列举：WV膜(富士胶片株式会社制造)、NH膜(新日本石油株式会社制造)、NR膜(新日本石油株式会社制造)等。作为相当于将某种偏振光透过并将与其显示相反性质的偏振光反射的反射型偏振膜的市售品，例如可以列举：DBEF(可以从3M公司、在日本从住友3M株式会社得到)、APF(可以从3M公司、在日本从住友3M株式会社得到)等。另外，作为相当于由环状聚烯烃类树脂构成的相位差膜的市售品，例如可以列举：ARTON膜(JSR株式会社制造)、エスシーナ(积水化学工业株式会社制造)、ゼオノア膜(株式会社OPTES制造)等。

将这些其它的光学膜设置在上述偏振片的保护膜侧时，通常两者通过粘合剂来层压。在此时的粘合剂中可以使用与上述说明的同样的粘合剂，但贮藏弹性模量可以不那么大。另外，将其它光学膜设置在上述偏振片的粘合剂层侧时，利用该粘合剂层胶粘光学膜。此时，通常在该光学膜的外侧设置用于向液晶单元贴合的粘合剂层。

利用本发明的制造方法制造的带粘合剂层的偏振片，通常具有大型的辊材料或片材料的形态，为了得到具有所希望的形状和透射轴的偏振片，利用具有锐利的刃的切割工具来进行切割(切片)。因此，在切割而得到的偏振片切片上产生在外周端部偏振膜露出到外部的状态。

将该状态的偏振片切片用于例如热冲击试验等耐久性试验时，与一般使用的偏振片、即用纤维素类树脂膜等保护偏振膜的双面而成的

偏振片相比，存在容易产生剥离或裂缝这样的不良情况的倾向。为了避免这种不良情况，由本发明得到的偏振片切片优选快速切削法等连续地切割外周端面。

下面，利用实施例进一步详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。例中，只要没有特别说明，则表示含量或使用量的%及份为重量标准。

### <实施例 1>

#### (A)偏振膜的制作

将平均聚合度约为 2400、皂化度为 99.9 摩尔%以上、厚度为 75 $\mu\text{m}$  的聚乙烯醇膜以干式单轴拉伸至约 5 倍，再保持紧张状态，直接在 60 $^{\circ}\text{C}$  的纯水中浸渍 1 分钟，之后在 28 $^{\circ}\text{C}$  下在碘/碘化钾/水的重量比为 0.1/5/100 的水溶液中浸渍 60 秒。然后，在 72 $^{\circ}\text{C}$  下在碘化钾/硼酸/水的重量比为 10.5/7.5/100 的水溶液中浸渍 300 秒。接着，用 10 $^{\circ}\text{C}$  的纯水清洗 5 秒后，在 90 $^{\circ}\text{C}$  下干燥 180 秒，得到聚乙烯醇上吸附取向有碘的偏振膜。

#### (B)胶粘剂的制备

另外，在 100 份水中使完全皂化聚乙烯醇(クラレポバール 117H、株式会社クラレ制造)3 份、乙酰乙酰基改性聚乙烯醇(ゴーセファイマー Z-200、日本合成化学工业株式会社制造)3 份、氯化锌(由ナカライテスク株式会社销售)0.18 份、乙二醛(由ナカライテスク株式会社销售)1.4 份溶解，制备聚乙烯醇类树脂胶粘剂。

#### (C)偏振片的制作

将由实施皂化处理后的三乙酰基纤维素构成的厚度为 40 $\mu\text{m}$  的膜(KC4UY、コニカミノルタオプト株式会社制造)通过上述胶粘剂并利用夹持辊贴合在之前得到的偏振膜的一个面上。将贴合物的张力保持在 320N/m 的同时在 38 $^{\circ}\text{C}$  下干燥 5 分钟，得到偏振片。

#### (D)粘合剂层的形成

在丙烯酸丁酯和丙烯酸的共聚物中添加有聚氨酯丙烯酸酯低聚物及异氰酸酯类交联剂的粘合剂层，使用在实施脱模处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(隔离层)的脱模处理面上以 15 $\mu\text{m}$  的厚度形成的片状粘合剂，来形成粘合剂层。粘合剂层的贮藏弹性模量在 23 $^{\circ}\text{C}$  下为 0.41MPa，在 80 $^{\circ}\text{C}$  下为 0.22MPa。在如上所述制作成的偏振片的偏振膜的另一个面上贴合该片状粘合剂，得到带粘合剂层的偏振片。

#### (E)相位差膜的层压

在由降冰片烯类树脂的拉伸膜构成的、具有对于光的波长  $\lambda$  为  $\lambda/4$  的 140nm 的面内相位差、厚度为 25 $\mu\text{m}$  的相位差膜(エスシーナ膜、积水化学工业株式会社制造)的单面上，贴合片状的丙烯酸类粘合剂，得到带粘合剂层的相位差膜。该丙烯酸类粘合剂的贮藏弹性模量在 23 $^{\circ}\text{C}$  下为 0.05MPa，在 80 $^{\circ}\text{C}$  下为 0.04MPa。在由上述(D)制作成的带粘合剂层的偏振片的粘合剂面上，贴合上述带粘合剂层的相位差膜的相位差膜面(不形成粘合剂层的面)，制作赋予了相位差功能的带粘合剂层的偏振片。

将由上述(E)制得的赋予了相位差功能的带粘合剂层的偏振片切成 40mm $\times$ 40mm 的尺寸，以设置在相位差膜的外侧的粘合剂层贴合到玻璃上，作为评价样品。

#### <实施例 2~5 及比较例>

如表 1 所示，改变偏振膜的干燥温度和时间，制作偏振膜，与实施例 1 同样操作，制作带粘合剂层的偏振片。

#### <参考例>

将对聚乙烯醇膜实施染色处理、硼酸处理及水洗后的干燥条件变更为 90 $^{\circ}\text{C}$  下 140 秒，除此之外，与实施例 1 的(A)同样地操作，得到聚

乙烯醇上吸附取向有碘的偏振膜。在该偏振膜的双面上，通过由实施例 1 的(B)制备的聚乙烯醇类胶粘剂并利用夹持辊，贴合与实施例 1 的(C)中使用相同的由实施皂化处理后的三乙酰基纤维素构成的厚度 40 $\mu\text{m}$  的膜。将贴合物的张力保持在 320N/m 的同时，在 50 $^{\circ}\text{C}$  下干燥 5 分钟，得到偏振片。

在得到的偏振片的单面上贴合与实施例 1 的(E)中使用相同的、23 $^{\circ}\text{C}$  时的贮藏弹性模量为 0.05MPa、80 $^{\circ}\text{C}$  时的贮藏弹性模量为 0.04MPa 的丙烯酸类粘合剂膜，得到带粘合剂层的偏振片。在该粘合剂面上贴合在单面设置有与实施例 1 的(E)中使用相同的、23 $^{\circ}\text{C}$  时的贮藏弹性模量为 0.05MPa、80 $^{\circ}\text{C}$  时的贮藏弹性模量为 0.04MPa 的丙烯酸类粘合剂层的相位差膜的相位差膜面(不形成粘合剂层的面)，制作赋予了相位差功能的带粘合剂层的偏振片。

#### <评价试验>

在由实施例、比较例及参考例制作各偏振片时，从贴合到由三乙酰纤维素构成的膜上之前的偏振膜中切割 100mm $\times$ 100mm 的大小的试验片，以使试验片的一边与偏振膜的拉伸轴方向平行，由相对于该试验片的拉伸轴方向为垂直的方向(TD 方向)中的初期尺寸 A 和将该试验片在 85 $^{\circ}\text{C}$  的干燥环境下保持 96 小时后的 TD 方向中的尺寸 B，利用下述式来算出偏振膜的尺寸变化率。

$$\text{尺寸变化率(\%)}=(A-B)/A\times 100$$

另外，对于由实施例、比较例及参考例制作成的各带粘合剂层的偏振片，在 85 $^{\circ}\text{C}$  的干燥环境下保持 96 小时，成为偏振片端部的变形状态，测定 TD 方向中的端部的变形距离(从端部至相对于主要部分中的水平面观察不到凹凸的区域的直线距离)(mm)、TD 方向中的端部的隆起高度(端部中的最高顶部中的高度和主要部分中的水平面的高度之差)( $\mu\text{m}$ )，同时，目视观察该端部的变形并进行评价。将结果示于表 1。

表 1

	偏振膜		偏振片		
	干燥条件	尺寸变化率(%)	变形距离(mm)	隆起高度(μm)	变形
实施例 1	90℃ 180 秒	2.68	1.1	3.6	中
实施例 2	90℃ 180 秒 + 80℃ 300 秒	2.31	1.1	2.9	中
实施例 3	90℃ 180 秒 + 80℃ 1800 秒	1.24	1.0	1.9	小
实施例 4	90℃ 180 秒 + 80℃ 7200 秒	0.77	0.9	1.1	无
实施例 5	95℃ 152 秒	2.50	1.1	3.3	中
比较例	90℃ 140 秒	2.76	1.1	3.9	大
参考例	90℃ 140 秒	2.76	0.7	0.5	无

由表 1 所示的结果可知，如比较例那样，贴合透明保护膜之前的偏振膜的尺寸变化率超过 2.7% 时，变形大，通过目视观察可以看到反射光偏斜。另外，如参考例那样，在偏振膜的双面上贴合透明保护膜时，即使贴合之前的偏振膜的尺寸变化率大，变形也少。