



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101718885 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 14

(21) 申请号 200910206122. 5

B32B 37/12(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 10. 09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2008-261917 2008. 10. 08 JP

US 2007/0159577 A1, 2007. 07. 12, 全文.

CN 101258432 A, 2008. 09. 03, 全文.

(73) 专利权人 住友化学株式会社

审查员 王策

地址 日本东京都

(72) 发明人 九内雄一郎 武藤清 前田智久

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蒋亭 王玉玲

(51) Int. Cl.

G02B 5/30(2006. 01)

G02F 1/1335(2006. 01)

B32B 23/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

高对比度偏振片及液晶显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种偏振片,其特征在于,含有在聚乙烯醇系树脂膜上吸附有二色性染料且该二色性染料发生取向的偏光膜,所述偏光膜的用下述式(1)定义的各波长的偏光膜单体对比度($S_{CR}(\lambda)$),满足下述式(2)及(3)的关系, $S_{CR}(\lambda) = T_{//}(\lambda)/T_{\perp}(\lambda) \cdots (1)$ 在此, $T_{//}(\lambda) = 0.5 \times [T_p(\lambda)^2 + T_c(\lambda)^2]/100T_{\perp}(\lambda) = T_p(\lambda) \times T_c(\lambda)/100$, $T_p(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm的直线偏振光为平行尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%), $T_c(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm的直线偏振光为正交尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%),均是在通过分光光度计的偏振光紫外可见吸收光谱测定中得到的测定值, $[(S_{CR}(550) + S_{CR}(600))/2] \geq 30,000 \cdots (2)$ $3,000 \leq S_{CR}(450) < 30,000 \cdots (3)$ 。

1. 一种偏振片,其特征在于,含有在聚乙烯醇系树脂膜上吸附有二色性染料且该二色性染料发生取向的偏光膜,

所述偏光膜的用下述式(1)定义的波长 λ nm 处的偏光膜单体对比度 $S_{CR}(\lambda)$,满足下述式(2)及(3)的关系,

$$S_{CR}(\lambda) = T_{//}(\lambda)/T_{\perp}(\lambda) \quad \cdots (1)$$

在此,

$$T_{//}(\lambda) = 0.5 \times [T_p(\lambda)^2 + T_c(\lambda)^2] / 100$$

$$T_{\perp}(\lambda) = T_p(\lambda) \times T_c(\lambda) / 100,$$

$T_p(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm 的直线偏振光为平行尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%), $T_c(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm 的直线偏振光为正交尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%),均是在通过分光光度计的偏振光紫外可见吸收光谱测定中得到的测定值,

$$[(S_{CR}(550) + S_{CR}(600)) / 2] \geq 30,000 \quad \cdots (2)$$

$$3,000 \leq S_{CR}(450) < 30,000 \quad \cdots (3)。$$

2. 根据权利要求1所述的偏振片,其特征在于,借助胶粘剂层在所述偏光膜的一个面上层叠有乙酸纤维素系树脂膜,借助胶粘剂层在另一个面上层叠环烯烃系树脂膜。

3. 根据权利要求1所述的偏振片,其特征在于,借助胶粘剂层在所述偏光膜的一个面上层叠乙酸纤维素系树脂膜,在另一个面上层叠可以剥离的自粘性保护膜。

4. 根据权利要求2或者3所述的偏振片,其特征在于,所述胶粘剂层是由水系的胶粘剂形成的。

5. 根据权利要求1所述的偏振片,其特征在于,用于含有背光源和液晶单元的液晶显示装置,

所述液晶显示装置,在以仅将液晶单元放置在所述背光源上、并将背光源点亮的状态下进行测定的光谱中,蓝色的发光峰波长 B_{max} 及红色的发光峰波长 R_{max} 满足下述式(4),

$$(R_{max}550) < (550 - B_{max}) \quad \cdots (4)。$$

6. 一种偏振片的制造方法,其特征在于,是权利要求2~4中所述的偏振片的制造方法,在水分率9%以上的偏光膜的两面层叠膜,层叠后立刻在40秒以内70℃以上的温度下进行加热处理,

偏光膜的水分率,以由Fuji work公司制的红外线水分率计IM-3SCV MODEL-1900(L)测定的值为基础,通过下述式求出,

$$\text{水分率} = (1/28) \times (1.2145 \times \text{测定值} - 941.662)。$$

7. 一种液晶显示装置,其特征在于,含有背光源和液晶单元和权利要求1所述的偏振片,

在以仅将液晶单元放置在所述背光源上、并将背光源点亮的状态下进行测定的光谱中,蓝色的发光峰波长 B_{max} 及红色的发光峰波长 R_{max} 满足下述式(4),

$$(R_{max} - 550) < (550 \sim B_{max}) \quad \cdots (4)。$$

高对比度偏振片及液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及显示清晰的高对比度液晶显示装置、以及在其中使用的偏振片。

背景技术

[0002] 偏光膜作为在聚乙烯醇系树脂膜上吸附有二色性染料并使该二色性染料发生取向而得到的膜,被广泛利用。此外,已知有以碘为二色性染料的碘系偏光膜、以二色性直接染料为二色性染料的染料系偏光膜等。这些偏光膜通常借助由聚乙烯醇系树脂的水溶液形成的胶粘剂而在其一面或两面贴合三乙酰纤维素或环烯烃等透明保护膜,制成偏振片。

[0003] 偏振片作为液晶显示装置用光学部件被广泛使用。液晶显示装置作为液晶电视、个人电脑用监视器、笔记本电脑、移动电话等的显示画面,其市场正在扩大。特别是移动电话正在各年龄层中普及,其进步也非常显著。特别是要求具有轻量化、薄膜化、低成本化,同时还要求其显示品质提高。另外,液晶电视目前的普及率在显著扩展,其也在要求成本降低的同时,还要求显示品质的提高。

[0004] 在这样的显示品质中有所谓对比度的特性,这是由下式定义的数值。显示装置的对比度 = (白色显示时的辉度) / (黑色显示时的辉度)

[0005] 在这里,辉度是指用市售的辉度计等测定的亮度的指标,是能够用例如(株)拓普康(TOPCON)等销售的色彩辉度计(BM-5A)、分光放射计(SR-UL1)等测定的值。这些是设法施以被称为可见度修正的修正而与人眼的感受性相统合的数值。关于可见度修正,如后所述。如果对比度高,则黑白变得清晰,得到更清晰的图像,所以在该领域通常被用作视觉辨认度的指标。

[0006] 作为用于使该对比度提高的手法之一,有使作为液晶显示装置的必需构件的偏振片的偏光性能提高的方法。这里所说的偏光性能,主要是指被称为单体透射率和偏光度的数值,是用下述式定义的数值。

[0007] 单体透射率(λ) = $0.5 \times (T_p(\lambda) + T_c(\lambda))$

[0008] 偏光度(λ)

[0009] = $100 \times (T_p(\lambda) - T_c(\lambda)) / (T_p(\lambda) + T_c(\lambda))$

[0010] 在这里, $T_p(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm的直线偏振光为平行尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%), $T_c(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm的直线偏振光为正交尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%),均是在通过分光光度计的偏振光紫外可见吸收光谱测定中得到的测定值。另外,对于按各波长求出的单体透射率(λ)及偏光度(λ)分别施以称之为可见度修正的感受性修正而得的值,称为可见度修正单体透射率(T_y)及可见度修正偏光度(P_y)。关于可见度修正,如后详述。 T_y 、 P_y 例如可以通过日本分光(株)制的分光光度计(型号:V7100)等简便测定。

[0011] 迄今为止,尚有改进偏振片的 P_y 、 T_y 的余地,所以通过 P_y 的提高等来使偏振片的偏光性能提高,由此使液晶显示装置的对比度提高,但在最近,偏振片的偏光性能也大致饱和,正在接近理论上的极限值,由偏光性能引起的大幅提高处于无法指望的状况。如果是由

V7100 测定的 T_y 、 P_y 值,则近年来最好的种类的偏振片的偏光性能为 $P_y = 99.996\%$ 、 $T_y = 42.5\%$ 左右,但稳定生产在此基础上性能得到进一步提高的偏振片是有实际困难的。现状是例如,在提高偏光度时透射率降低而变暗,反之在提高透射率时偏光度降低等,难以使它们二者同时成立。

[0012] 但是,另一方面,实际情况是对液晶显示装置的对比度提高的要求依然不断高涨,可以说从根本上摆脱如上所述的改进方法的新见解带来的突破是必须的。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于,提供一种对比度高于以往的液晶显示装置。另外,其目的还在于,提供用于实现该目的的偏振片、以及制造该偏振片的方法。

[0014] 本发明人等为了解决上述课题,追溯到所谓对比度的数值的原理、原则而进行潜心研究,结果发现,就以迄今为止的对偏振片单品的评价为基础的指标即可见度修正单体透射率或可见度修正偏光度等的见解而言,注意到无法实现在其以上的高对比度化的理由,在理解了液晶显示装置的发光特性的基础上,对偏振片的各波长的特性进行规定,由此得到前所未有地提高作为液晶显示装置的对比度的划时代方法,从而完成了本发明。具体而言,注意到重要的是使背光源的发光波长特性及偏振片的偏光膜单体对比度 (S_{CR}) 的波长依赖性为某种特定关系,从而完成了本发明。另外,还成功得到用于制造具有这样的特性的偏振片的方法。

[0015] 即,本发明的偏振片,是含有在聚乙烯醇系树脂膜上吸附有二色性染料且使该二色性染料发生取向的偏光膜的偏振片,其特征在于,所述偏光膜的用下述式 (1) 定义的各波长的偏光膜单体对比度 ($S_{CR}(\lambda)$),满足下述式 (2) 及 (3) 的关系。

$$[0016] \quad S_{CR}(\lambda) = T_{//}(\lambda)/T_{\perp}(\lambda) \quad \cdots (1)$$

[0017] (在这里,

$$[0018] \quad T_{//}(\lambda) = 0.5 \times [T_p(\lambda)^2 + T_c(\lambda)^2]/100$$

$$[0019] \quad T_{\perp}(\lambda) = T_p(\lambda) \times T_c(\lambda)/100$$

[0020] $T_p(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm 的直线偏振光为平行尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%), $T_c(\lambda)$ 是与入射的波长 λ nm 的直线偏振光为正交尼科尔关系时测定的偏光膜的透射率(%),均是在通过分光光度计的偏振光紫外可见吸收光谱测定中得到的测定值。)

$$[0021] \quad [(S_{CR}(550) + S_{CR}(600))/2] \geq 30,000 \quad \cdots (2)$$

$$[0022] \quad 3,000 \leq S_{CR}(450) < 30,000 \quad \cdots (3)$$

[0023] 本发明的偏振片优选借助胶粘剂层在上述偏光膜的一个面上层叠乙酸纤维素系树脂膜,并借助胶粘剂层在另一个面上层叠环烯烃系树脂膜而成的偏振片;或借助胶粘剂层在上述偏光膜的一个面上层叠乙酸纤维素系树脂膜,并借助粘合剂层在另一个面上层叠可以剥离的自粘性保护膜而成的偏振片。另外,优选上述胶粘剂层是由水系的胶粘剂形成的。

[0024] 另外,本发明的偏振片是在含有背光源和液晶单元的液晶显示装置中使用的偏振片,就上述液晶显示装置而言,在以仅将液晶单元放置在上述背光源上并将背光源点亮的状态下进行测定的光谱中,优选蓝色的发光峰波长 (B_{max}) 及红色的发光峰波长 (R_{max}) 满

足下述式 (4)。

$$[0025] \quad (R_{\max} - 550) < (550 - B_{\max}) \quad \cdots (4)$$

[0026] 另外,本发明涉及上述偏振片的制造方法,其是在水分率 9% 以上的偏光膜的两面层叠膜,层叠后立刻在 40 秒以内 70℃ 以上的温度下进行加热处理,偏光膜的水分率,以由 Fuji work 公司制的红外线水分率计 IM-3SCV MODEL-1900 (L) 测定的值为基础,通过下述式求出,

$$[0027] \quad \text{水分率} = (1/28) * (1.2145 * \text{测定值} - 941.662)。$$

[0028] 进而,本发明涉及含有背光源和液晶单元和上述偏振片的液晶显示装置,其特征在于,在以仅将液晶单元放置在上述背光源上并将背光源点亮的状态下进行测定的光谱中,蓝色的发光峰波长 ($B_{\max}$) 及红色的发光峰波长 ($R_{\max}$) 满足下述式 (4)。

$$[0029] \quad (R_{\max} - 550) < (550 - B_{\max}) \quad \cdots (4)$$

[0030] 本发明的偏振片,即便偏振片单体的可见度修正偏光度 (P_y)、可见度修正单体透射率 (T_y) 与以往的偏振片相同,但在用于具有背光源及液晶单元 (滤色器) 的发光波长特性的液晶显示装置的情况下,与使用以往的偏振片的情况相比可以大幅提高该液晶显示装置的画面对比度。

附图说明

[0031] 图 1 是表示将滤色器放置在 CCFL 类型的背光源上进行测定得到的发光光谱的一例的曲线图。

[0032] 图 2 是表示将滤色器放置在 LED 类型的背光源上进行测定得到的发光光谱的一例的曲线图。

[0033] 图 3 是表示可见度修正曲线的一例的曲线图。

[0034] 图 4 是表示在以往的偏振片中使用的偏光膜的正交透射率光谱的曲线图。

[0035] 图 5 是表示在本发明的偏振片中使用的偏光膜的正交透射率光谱的曲线图。

[0036] 图 6 是表示与图 4 相同的偏光膜的偏光膜单体对比度的曲线图。

[0037] 图 7 是表示与图 5 相同的偏光膜的偏光膜单体对比度的曲线图。

具体实施方式

[0038] 以下,具体说明本发明。

[0039] 在通常的液晶显示装置中,如果研究从背光源通过液晶单元的滤色器而发出的光,所有波长并不相同,依各波长而存在强弱。其强弱由源自背光源的发光光谱和滤色器的设计来决定。

[0040] 背光源根据类型在某种程度上决定发光光谱的形状,其形状因其种类而不同。例如有,具有如图 1 所示的发光光谱的冷阴极管 (Cold Cathode Fluorescent Lamp :CCFL) 类型的形状,具有如图 2 所示的发光光谱的发光二极管 (Light Emitting Diode :LED) 等。由于各自的发光原理不同,光谱形状也在某种程度上具有特征性。

[0041] 另外,另一方面,液晶单元的滤色器的设计在显示装置的呈色中比较重要,所以各公司的设计有所不同。通常大多由红 (R)、绿 (G)、蓝 (B) 三种颜色构成。

[0042] 值得注意的是,在通过背光源和液晶单元 (滤色器) 的组合产生的光谱中, R、G、B

三种颜色的峰波长 $R_{\max}$ 、 $G_{\max}$ 、 $B_{\max}$ 并不一定能等间隔设计。这是作为显示装置的呈色的问题,源自背光源的波长特性和滤色器。例如,在使用了白色 LED 的移动电话等的情况下,如果考虑到呈色的观点、背光源的特性,优选 $B_{\max}$ 为 450nm 左右, $G_{\max}$ 为 550nm 左右, $R_{\max}$ 为 600nm 左右。

[0043] 对 $R_{\max}$ (红色的发光峰波长)、 $G_{\max}$ (绿色的发光峰波长)、 $B_{\max}$ (蓝色的发光峰波长) 的定义进行描述,移动电话等之类的 LED 背光源类型的设备,如图 2 所示具有清晰的峰,非常容易判断,但就在大型液晶电视等中看到的 CCFL 类型的背光源而言,如图 1 所示,存在着一种颜色由微细的多个峰构成的情况。 $B_{\max}$ 成为在峰位置位于 380 ~ 500nm 之间的发光峰内、积分面积最大的峰。干扰 (noise) 之类的微细跳跃等不计数为峰,根据需要进行合适的近似正态分布等的匹配 (fitting) 方法来决定峰位置即可。同样地, $G_{\max}$ 从峰位置在 500 ~ 570nm 的范围中选择即可, $R_{\max}$ 从峰位置在 570 ~ 700nm 的范围中选择即可。

[0044] 在这里,采用可见度修正的见解。关于人眼的感受性,对波长大致为 550nm 的光的感受性最高,越是远离该波长的光,感受性就越差。考虑了这一点概念就是可见度修正的概念,使图 3 所示的左右对称的正态分布型的修正曲线与实际的光谱相乘,算出可见度修正辉度。该修正曲线的峰位于 550nm 的位置,是指该波长的光对辉度计或人眼的感受性最高,反之,越是距离 550nm 远的波长,感受性就越是降低。例如,如果将 550nm 处的可见度修正率设为 1.0,则在 450nm 处,仅为 0.04 以下的比率,即,即便发光量相同,但波长 450nm 的光经测量也仅为波长 550nm 的光的 1/25 的辉度。

[0045] 如果考虑到这些而重新观察背光源,550nm 至 $B_{\max}$ 之间为 100nm 左右的间隔,而 550nm 至 $R_{\max}$ 之间仅为 50nm 左右。即,为下述式 (4) 的关系。

$$[0046] \quad (R_{\max}-550) < (550-B_{\max}) \quad \cdots (4)$$

[0047] 这是指即在测定辉度的数值的情况下,与红色光相比,蓝色光经测定非常弱。换言之,与蓝色的峰相比,红色的峰对辉度的贡献非常高。

[0048] 该趋势特别是在将白色 LED 等用于背光源的移动电话或 PDA 等之类的可移动用途时,由于从其原理出发,能限制长波长侧的峰,所以上述式 (4) 的关系在大多数情况下都更显著。但是,在用 CCFL 等设计的大型 TV 等中,从呈色等观点出发,也大多优选满足 (4) 式的情况,有相同的趋势。

[0049] 本发明是适用于具有如上所述的背光源的液晶显示装置中的偏振片,通过使其设计为考虑了波长依赖性的设计,可以在不使偏振片的 T_y 或 P_y 提高的情况下,飞跃性地提高显示装置的对比度。

[0050] 这对于适用于这样的显示装置中的偏振片来说,显示出各波长的重要度不同,在与上述的背光源组合的情况下,重视红色区域的偏光性能是非常有效的。

[0051] 当前的偏振片,从任何角度来说都存在以关注可见光的全部波长区域的形式追求偏光性能的趋势。特别是作为以往的偏光性能的指标的可见度修正单体透射率或可见度修正偏光度,顾名思义,是实施可见度修正的数值。该可见度修正即为图 3 的曲线本身。就该指标而言,例如,无论是具有如图 4 所示的正交透射率 ($T_p(\lambda)$) 的光谱的 (在 B、G、R 全部波长中具有比较均匀的正交透射率的) 偏振片,还是具有如图 5 所示的正交透射率 ($T_p(\lambda)$) 的光谱的 (在 G、R 波长处的透射率低而在 B 波长处的透射率高的) 偏振片,感受性以 550nm 为中心对称性地减低,所以在施以可见度修正的情况下,成为均相等的数值。

[0052] 但是,在考虑了如上所述的背光源、滤色器的特性的情况下,红色波长区域对辉度有更大的贡献,所以可以说更优选图 5 所示的类型的偏振片。

[0053] 要想提高可见度修正偏光度,有必要在全部波长区域内使偏光度整体提高,所以就正在接近理论上的极限值的当前状况下,是相当难的,但当在所谓从图 4 的类型向图 5 的类型的改进的方向性方面切换视点时,其中有可改进的余地,这可以成为较大的突破。

[0054] 图 6、7 分别是表示具有图 4、5 所示的正交透射率 $T_c(\lambda)$ 的光谱的偏光膜的用上式 (1) 定义的偏光膜单体对比度 ($S_{CR}(\lambda)$) 的曲线图。偏光膜单体对比度 ($S_{CR}(\lambda)$),与其说是所谓正交透射率、偏光度等的指标,倒不如说是在将两个偏振片重叠的状态下自然光的透射率的最大值相对于最小值的比率,所以认为是与实际的液晶显示装置的对比度的优劣更接近的指标。

[0055] (偏光膜单体对比度的测定方法)

[0056] 以下,记载了偏光膜单体对比度 ($S_{CR}(\lambda)$) 的测定方法。

[0057] <测定装置>

[0058] 作为 $T_p(\lambda)$ 、 $T_c(\lambda)$ 的测定装置,使用分光光度计。为了更准确地评价 $T_c(\lambda)$ 值,有必要使用可以测至更高吸光度区域的分光光度计,在本发明中,有必要使用可以测定吸光度为 7 ~ 8 左右的装置。作为这样的分光光度计,可以举出日本分光(株)制的分光光度计(型号:V7100)等。

[0059] 作为使直线偏振光入射的方法,通常已知有使用由方解石等构成的偏振棱镜的方法,在本发明中,使偏振棱镜的消光比为 10^{-5} 以下。

[0060] <测定样品>

[0061] 偏振片大多是在偏光膜的一面或两面贴合有透明保护膜,但透明保护膜具有相位差特性,在按照其慢轴既不平行于偏光膜的吸收轴也不正交于吸收轴的方式贴合的情况下,入射的直线偏振光因透明保护膜的相位差特性而成为椭圆偏振光,会无法正确测定上述 $T_p(\lambda)$ 、 $T_c(\lambda)$ 。在评价这样的偏振片的情况下,有必要使透明保护膜从偏振片分离后进行测定。在透明保护膜实质上不具有相位差特性时,在透明保护膜即便具有相位差特性但按照其慢轴平行或正交于偏光膜的吸收轴的方式贴合时,即便不使透明保护膜从偏振片上分离,也能准确测定上述 $T_p(\lambda)$ 、 $T_c(\lambda)$ 。

[0062] <测定>

[0063] 使用上述分光光度计,使直线偏振光(波长 λ nm)入射到偏光膜,以各波长分别测出在与直线偏振光为平行尼科尔关系时测定的透射率(平行透射率: $T_p(\lambda)$)、为正交尼科尔关系时测定的透射率(正交透射率: $T_c(\lambda)$)。进而从已测得的 $T_p(\lambda)$ 、 $T_c(\lambda)$ 按照上述式 (1) 求出 $S_{CR}(\lambda)$ 。

[0064] (偏光膜的特性)

[0065] 关于在本发明的液晶显示装置中使用的偏振片的特性,有必要是由上述式 (1) 定义的各波长的偏光膜单体对比度 ($S_{CR}(\lambda)$) 满足下述式 (2) 的关系的偏振片。

[0066]
$$[(S_{CR}(550)+S_{CR}(600))/2] \geq 30,000 \quad \cdots (2)$$

[0067] 在这里,就上述式 (2) 中 $[(S_{CR}(550)+S_{CR}(600))/2]$ 为 30000 以上、优选为 40000 以上的偏振片而言,显示装置的对比度变好。相反,在低于 30000 的情况下,会发生无法得到显示装置的对比度的不良情况。 $S_{CR}(550)$ 和 $S_{CR}(600)$ 分别单独优选为 30000 以上,更优选

为 40000 以上。

[0068] 从具有如图 6 所示的 $S_{CR}(\lambda)$ 特性的偏振片变换成具有图 7 所示的 $S_{CR}(\lambda)$ 特性的类型的偏振片,由此 550nm、600nm 处的 S_{CR} 增高,而在 450nm 附近的 S_{CR} 反而降低,成为如下的关系。

[0069] $[(S_{CR}(550)+S_{CR}(600))/2] > S_{CR(450)}$

[0070] 这是因为,例如在是吸附有碘且使碘发生取向的偏光膜的情况下,通过后述的高温高湿处理,偏光膜中的碘当中 I_5 的比例增加,由此高波长侧的吸收增加,与此相伴 I_3 的比例减少,由此低波长侧的吸收减少。需要说明的是,通过高温高湿处理也会有所谓碘自身的取向度多少有上升的现象,认为由此导致了整体的 S_{CR} 的上升。

[0071] 如上所述,即便波长在 B(蓝色)区域的偏光膜单体对比度降低,当用于蓝色的贡献少的 LED 背光源或滤色器时,只要考虑可见度修正就几乎没有问题,所以波长在 R(红色)、G(绿色)区域的偏光膜单体对比度优先,这会使液晶显示装置的画面的对比度升高。

[0072] 这立足于与以往的偏振片所要求的所谓 T_y 、 P_y 的视点完全不同的视点,追求显示装置的对比度特性,目前的现状是,在偏光性能接近理论上的极限值的偏振片的研发当中,可以说是向显示装置的高对比度化的突破。

[0073] (偏振片的制作方法)

[0074] 本发明的偏振片例如可以如下所示进行制作,但并不限于此。

[0075] (1) 偏光膜制作工序

[0076] 构成偏光膜的聚乙烯醇系树脂,通常通过将聚乙酸乙烯酯系树脂皂化而得到。聚乙烯醇系树脂的皂化度通常是 85 摩尔%以上,优选 90 摩尔%以上,更优选 99 ~ 100 摩尔%。作为聚乙酸乙烯酯系树脂,除了作为乙酸乙烯酯均聚物的聚乙酸乙烯酯以外,还可以举出乙酸乙烯酯和可以与其共聚的其他单体的共聚物等,例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。作为可以与乙酸乙烯酯共聚的其它单体,可以举出例如不饱和羧酸类、烯炔类、乙烯基醚类、不饱和磺酸类等。聚乙烯醇系树脂的聚合度通常是 1000 ~ 10000 的范围内,优选 1500 ~ 5000 的范围内。

[0077] 这些聚乙烯醇系树脂可以被改性,例如还可以使用经醛类改性的聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯醇缩丁醛等。通常,作为制造偏光膜的起始材料,使用厚 20 ~ 100 μm 、优选 30 ~ 80 μm 的聚乙烯醇系树脂膜的未拉伸膜。膜宽为 1500 ~ 4000mm 在工业上具有实用性。对该未拉伸膜依照溶胀处理、染色处理、硼酸处理、水洗处理的顺序实施处理,通过直至硼酸处理为止的工序实施单轴拉伸,最后实施干燥,如此得到的偏光膜的厚度例如为 5 ~ 50 μm 。

[0078] 作为偏光膜的制作方法,大致分成两种制造方法。关于第一方法,是在空气或惰性气体中对聚乙烯醇系树脂膜实施单轴拉伸,然后依照溶胀处理、染色处理、硼酸处理和水洗处理的顺序实施溶液处理,最后进行干燥的方法。关于第二方法,是在水溶液中依照溶胀处理、染色处理、硼酸处理和水洗处理的顺序对未拉伸的聚乙烯醇系树脂膜实施溶液处理,通过硼酸处理工序和 / 或其之前的工序以湿式进行单轴拉伸,最后进行干燥的方法。

[0079] 在任意方法中,单轴拉伸可以通过一道工序进行,也可以通过两道以上的工序进行。拉伸方法可以采用公知的方法,有例如在运送膜的两个夹辊之间使其具有不同的圆周速度来进行拉伸的辊间拉伸、例如在专利第 2731813 号记载的热辊拉伸法、拉幅机拉伸法

等。另外,基本上工序的顺序如上所述,但对处理浴的数量、处理条件等没有限制。另外,也可以基于其他目的附加在上述第一及第二方法中未记载的工序。作为该工序的例子,可以举出在硼酸处理之后利用不含硼酸的碘化物水溶液的浸渍处理(碘化物处理)或利用不含硼酸而含有氯化锌等的水溶液的浸渍处理(锌处理)等。

[0080] 溶胀处理工序可以以膜表面的异物除去、膜中的增塑剂除去、在下一道工序中赋予易染色性、膜的增塑化等为目的来进行。在能够实现这些目的的范围且在基材膜不发生极端的溶解、失透等不良情况的范围内来决定处理条件。在使预先在气体中拉伸的膜溶胀的情况下,例如将膜浸渍在 20 ~ 70℃、优选 30 ~ 60℃ 的水溶液中而进行。膜的浸渍时间为 30 ~ 300 秒,优选 60 ~ 240 秒。当一开始使未拉伸的原始膜(原反フィルム)溶胀时,例如将膜浸渍在 10 ~ 50℃、优选 20 ~ 40℃ 的水溶液中而进行。膜的浸渍时间为 30 ~ 300 秒,优选 60 ~ 240 秒。

[0081] 在溶胀处理工序中,容易发生膜在宽度方向上溶胀而褶皱进入到膜中等问题,所以优选加宽辊(膨胀辊)、螺旋辊、中凸辊、导布装置、元宝筋、拉幅布铗(tenter clip)等公知的加宽装置在取消膜褶皱的同时运送膜。为了使浴中的膜运送稳定化,通过水中喷淋来控制溶胀浴中的水流,或者并用 EPC(边缘位置控制(Edge Position Control)装置:检测出膜的端部并防止膜的蠕行的装置)等也是有用的。在本工序中,膜在膜的运送方向上也发生溶胀扩大,所以为了消除运送方向上的膜的松弛,例如优选谋求对处理槽前后的运送辊的速度进行控制等的手段。另外,使用的溶胀处理浴除了使用纯水之外,还可以使用在 0.01 ~ 0.1 重量%的范围内添加了硼酸(记载于特开平 10-153709 号公报中)、氯化物(记载于特开平 06-281816 号公报中)、无机酸、无机盐、水溶性有机溶剂、醇类等而得的水溶液。

[0082] 通过二色性染料的染色处理工序,其进行目的是在膜上吸附有二色性染料并使该二色性染料发生取向等。在能够实现这些目的的范围且在基材膜不发生极端的溶解、失透等不良情况的范围内来决定处理条件。在使用碘作为二色性染料的情况下,在例如 10 ~ 45℃、优选 20 ~ 35℃ 的温度条件下,使用以重量比计为碘 / 碘化钾 / 水 = 0.003 ~ 0.2/0.1 ~ 10/100 的浓度的水溶液,进行 30 ~ 600 秒、优选 60 ~ 300 秒的浸渍处理。可以使用其他碘化物、例如碘化锌等来代替碘化钾。另外,可以将其他碘化物与碘化钾并用。进而,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。在添加硼酸的情况下,在含碘这一点上与下述的硼酸处理区别开来。只要是相对于水 100 重量份含有碘 0.003 重量份以上,就可以看作是染色槽。

[0083] 在使用水溶性二色性染料作为二色性染料的情况下,在例如 20 ~ 80℃、优选 30 ~ 70℃ 的温度条件下,使用以重量比计为二色性染料 / 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,可以含有例如硫酸钠等无机盐、表面活性剂等。可以仅使用一种二色性染料,还可以并用 2 种以上的二色性染料。

[0084] 如上所述,可以在染色槽中对膜进行拉伸。拉伸利用使染色槽前后的夹辊具有圆周速度差等方法来进行。另外,与溶胀处理工序一样,也可以在染色浴中和 / 或浴出入口处设置加宽辊(膨胀辊)、螺旋辊、中凸辊、导布装置、元宝筋等。

[0085] 关于硼酸处理,通过将已被二色性染料染色的聚乙烯醇系树脂膜浸渍在相对于水

100 重量份含有硼酸 1 ~ 10 重量份的水溶液中进行。在二色性染料为碘时,优选含有碘化物 1 ~ 30 重量份。作为碘化物,可以举出碘化钾、碘化锌等。另外,还可以使碘化物以外的化合物例如氯化锌、氯化钴、氯化镓、硫代硫酸钠、亚硫酸钾、硫酸钠等共存。

[0086] 硼酸处理的实施目的在于,实现基于交联的耐水化、色调调整(防止带蓝色等)等。在进行硼酸处理以实现基于交联的耐水化的情况下,根据需要,除了硼酸之外,可以连同硼酸一起使用乙二醛、戊二醛等交联剂。需要说明的是,用于耐水化的硼酸处理有时也会被称为耐水化处理、交联处理、固定化处理等名称。另外,用于色调调整的硼酸处理有时也会被称为补色处理、再染色处理等名称。

[0087] 该硼酸处理可以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、用于色调调整的硼酸处理未被特别区别,可以在下述的条件下实施。在对原始膜实施溶胀处理、染色处理、硼酸处理的情况下,在硼酸处理的实施目的是基于交联的耐水化的情况下,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,在对预先经拉伸的膜实施染色处理、硼酸处理的情况下,硼酸处理浴的温度通常为 50 ~ 85℃,优选 55 ~ 80℃。

[0088] 在用于耐水化的硼酸处理之后,可以进行用于色调调整的硼酸处理。例如,在二色性染料为碘的情况下,出于该目的,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 10 ~ 240 秒。接下来的用于色调调整的硼酸处理与用于耐水化的硼酸处理相比,通常在低硼酸浓度、高碘化物浓度、低温下进行。

[0089] 这些硼酸处理可以由多道工序构成,通常多通过 2 ~ 5 道工序来进行。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,可以相同或不同。可以分别用多道工序进行上述用于耐水化的硼酸处理、用于色调调整的硼酸处理。

[0090] 需要说明的是,在硼酸处理工序中,可以与染色处理工序一样进行膜的拉伸。最终的累计拉伸倍率为 4 ~ 7 倍,优选 4.5 ~ 6.5 倍。这里所说的累计拉伸倍率是指原始膜的长度方向基准长度在全部的拉伸处理结束后的膜中成为何种程度的长度,例如,如果在原始膜中 1m 长的部分在全部的拉伸处理结束后的膜中成为 5m 长,则此时的累计拉伸倍率为 5 倍。

[0091] 在硼酸处理之后,进行水洗处理。水洗处理是为了耐水化和 / 或色调调整而进行了硼酸处理的聚乙烯醇系树脂膜浸渍于水中,将水以喷淋的方式喷雾,或并用浸渍和喷雾,由此来进行。水洗处理中的水温通常为 2 ~ 40℃,浸渍时间为 2 ~ 120 秒。

[0092] 在这里,在拉伸处理后的各工序中,可以按照使膜的张力分别实质上恒定的方式进行张力控制。具体而言,在以染色处理工序结束拉伸的情况下,通过以后的硼酸处理工序及水洗处理工序进行张力控制。在以染色处理工序的前工序结束拉伸的情况下,以包括染色处理工序及硼酸处理工序的以后的工序进行张力控制。在硼酸处理工序由多道硼酸处理工序构成的情况下,优选以最初或从最初至第二阶段为止的硼酸处理工序拉伸上述膜,在从已进行拉伸处理的硼酸处理工序的下一道硼酸处理工序起直至水洗工序为止的各工序中分别进行张力控制;或以从最初至第三阶段为止的硼酸处理工序拉伸上述膜,在从已进行拉伸处理的硼酸处理工序的下一道硼酸处理工序起直至水洗工序为止的各工序中分别

进行张力控制,但在工业上更优选以最初或从最初至第二阶段为止的硼酸处理工序拉伸上述膜,在从已进行拉伸处理的硼酸处理工序的下一道硼酸处理工序起直至水洗工序为止的各工序中分别进行张力控制。需要说明的是,当在硼酸处理之后进行上述的碘化物处理或锌处理时,也可以对这些工序进行张力控制。

[0093] 作为用于张力控制的夹辊、用于控制膜的运送方向的导向辊,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,优选由 NBR 等构成,且其硬度利用 JIS 邵氏 C 标尺以 JIS K6301 的试验方法测定为 60 ~ 90 度,进一步优选为 70 ~ 80 度。作为不锈钢制研磨辊,优选由 SUS304、SUS316 等构成,因为可以实现膜厚的均匀化。作为海绵橡胶辊,优选海绵的硬度利用 JIS 邵氏 C 标尺以 JIS K6301 的试验方法测定为 20 ~ 60 度,进一步优选为 25 ~ 50 度,密度为 0.4 ~ 0.6g/cm³,进一步优选为 0.42 ~ 0.57g/cm³。

[0094] 自溶胀处理至水洗处理为止的各工序中的张力可以相同或不同,对施向张力控制中的膜的张力没有特别限定,在每单位宽度 150 ~ 2000N/m、优选 600 ~ 1500N/m 的范围内适当设定。如果张力低于 150N/m,膜变得容易形成皱褶等。另一方面,如果张力超过 2000N/m,会发生由膜的断裂、轴承的磨耗引起的低寿命化等问题。另外,该每单位宽度的张力由该工序的入口附近的膜宽度和张力检测器的张力值算出。需要说明的是,在进行张力控制的情况下,不可避免地会有发生若干拉伸、收缩的情况,但在本发明中,其不包括在拉伸处理中。

[0095] 在偏光膜制作工序的最后,进行干燥处理。干燥处理优选一点点改变张力并以多个阶段进行,但出于设备上的限制等,通常以 2 ~ 3 个阶段进行。在以 2 个阶段进行的情况下,优选前段的张力在 600 ~ 1500N/m 的范围内设定,后段的张力在 250 ~ 1200N/m 的范围内设定。如果张力过大,则膜断裂的情况增多,如果过小,则发生褶皱的情况增多,所以不优选。另外,优选前段的干燥温度在 30 ~ 90℃ 的范围内设定,后段的干燥温度在 40 ~ 100℃ 的范围内设定。如果温度过高,则膜断裂的情况增多,另外光学特性降低,如果过低,则褶皱增多,所以不优选。干燥处理温度例如可以为 60 ~ 600 秒,各阶段的干燥时间可以相同或不同。如果时间过长,则在生产率方面不优选,如果时间过短,则干燥不充分,所以不优选。

[0096] 如此,对聚乙烯醇系树脂膜实施单轴拉伸、基于二色性染料的染色处理及硼酸处理,得到偏光膜。该偏光膜的厚度通常为 5 ~ 40 μm 的范围内。

[0097] (2) 向偏光膜赋予满足式 (2)、(3) 的特性的方法

[0098] 本发明的偏振片所使用的偏光膜具有下述式 (2) 所示的特性。具有本特性的偏光膜通过在特定的环境下保持偏光膜来获得。即,需要在偏光膜的至少在流动方向(吸收轴方向)上的收缩被抑制的状态下且高温高湿度环境下进行保持。

[0099]
$$[(S_{CR(550)} + S_{CR(600)})/2] \geq 30,000 \quad \cdots (2)$$

[0100] 在偏光膜的收缩未被抑制的状态下,经单轴拉伸而制作的偏光膜大大收缩而失去偏光性能。关于偏光膜的收缩被抑制的状态,可以举出在使偏光膜保持张力的状态下且在高温高湿槽中保持的方法、在水分率高的偏光膜的两面层叠膜并在偏光膜的高水分状态下赋予高温的方法等。前者的张力为 $15 \times 10^4 \text{N/m}^2 \sim 1500 \times 10^4 \text{N/m}^2$,更优选 $150 \times 10^4 \text{N/m}^2 \sim 1200 \times 10^4 \text{N/m}^2$ 。如果低于 $15 \times 10^4 \text{N/m}^2$,则偏光性能容易丧失,如果为 $1500 \times 10^4 \text{N/m}^2$ 以上,则容易断裂。

[0101] 在后者的情况下,通过在偏光膜的两面层叠后述的透明保护膜等膜来抑制偏光膜

的收缩。另外,该方法仅仅是对层叠的偏振片进行加热而将偏光膜置于高温高湿下,所以当在高温高湿环境下保持偏光膜时,没有必要设置高温高湿槽,比较简便,所以优选。

[0102] 高温高湿环境下是指温度为 40℃~90℃且湿度为 50%~95% RH 的环境,更优选的范围是温度为 60℃~80℃且湿度为 60%~90% RH 的环境。在温度不到 40℃的情况下,或者在湿度不到 50% RH 的情况下,温湿度不充分,所以难以得到式 (3) 记载的特性。在温度为 90℃以上时,偏光膜明显劣化而容易发蓝,在湿度为 95% RH 以上时,变得容易结露。

[0103] 暴露于高温高湿环境下的时间为 10 秒~1200 秒,更优选为 20 秒~600 秒。如果时间短,则无法获得足够的处理效果,如果过长,则偏光膜明显劣化而容易发蓝,所以不优选。

[0104] 关于在偏光膜的两面层叠膜而在偏光膜的水分高的状态下赋予高温的方法,难以将偏光膜所暴露的温湿度环境数值化,所以对贴合后赋予高温时的条件进行规定。该温度为 70℃以上,优选为 75℃以上,另外通常为 100℃以下,优选 90℃以下。如果温度过低,则无法得到足够的处理效果,如果过高,则偏光膜明显劣化而容易发蓝,所以不优选。

[0105] 该处理在贴合后立刻在 40 秒以内、优选 30 秒以内、更优选 20 秒以内赋予高温。如果直至赋予高温的时间长,则偏光膜的水分降低,难以得到处理效果。

[0106] 贴合后赋予高温的时间为 10 秒~1200 秒,更优选 20 秒~600 秒。如果时间短,则无法获得足够的处理效果,如果过长,则偏光膜明显劣化而容易发蓝,所以不优选。

[0107] 水分率高的偏光膜是指水分率为 9%以上、优选 10%以上的偏光膜。如果低于 9%,即便在偏光膜的两面层叠膜后赋予高温,也难以得到处理效果。如果水分率过高,当在偏光膜的两面层叠膜时,会发生褶皱等,所以不优选。作为水分率的上限,通常为 20%以下,更优选为 15%以下。

[0108] 偏光膜的水分率,以由 Fuji work 公司制的红外线水分率计 IM-3SCV MODEL-1900 (L) 测定的值为基础通过下述式求出。

[0109] 水分率 = $(1/28) * (1.2145 * \text{测定值} - 941.662)$

[0110] 另外,本式是由水分率不同的偏光膜的水分率计数值、和根据 105℃ 1hr 热处理前后的水分量变化而得到的水分率的值大致成为直线关系所得到的关系式。

[0111] 具有上述的优选范围内的水分率的偏光膜,可以通过控制例如偏光膜的干燥温度和干燥时间来得到。低水分率的偏光膜可以通过降低干燥炉的温度、和 / 或缩短干燥时间来得到,高水分率的偏光膜可以通过升高干燥炉的温度和 / 或延长干燥时间来得到。

[0112] 在本发明中,在想要得到式 (3) 的性能的情况下,在偏光膜的两面层叠膜并在偏光膜的水分高的状态下赋予高温的方法中,上述温度、时间、水分率的组合是重要的。

[0113] 干燥后,进而可以在室温或比室温稍高的温度例如 20 ~ 50℃左右的温度下熟化 12 ~ 600 小时左右。熟化时的温度通常设定成低于干燥时采用的温度。

[0114] (3) 透明保护膜等膜向偏光膜的层叠

[0115] 作为在偏光膜的两面层叠透明保护膜等膜的方法,可以借助胶粘剂层或直接层叠膜。当仅在偏光膜的一面层叠膜时,即便随后赋予高温也难以在高湿度环境下保持偏光膜,所以不优选。

[0116] 膜的层叠可以使用辊等各单面地逐次或者两面同时贴合偏光膜和膜。从制造效率方面来看,优选两面同时贴合。贴合温度通常在 15 ~ 30℃左右的范围。在借助胶粘剂层层

叠的情况下,例如可以举出在偏光膜和 / 或透明保护膜的表面均匀涂布胶粘剂,在涂布面上重叠另一个膜并通过辊等贴合、进行干燥的方法等。通常,胶粘剂是在其制备后于 15 ~ 40℃ 的温度下涂布。

[0117] 借助胶粘剂时的胶粘剂,可以使用水溶剂系胶粘剂、有机溶剂系胶粘剂、热熔融系胶粘剂、无溶剂型胶粘剂等。作为水溶剂系胶粘剂,例如可以举出聚乙烯醇系树脂水溶液、水系双组分型聚氨酯系乳胶胶粘剂等,作为有机溶剂系胶粘剂,例如可以举出双组分型聚氨酯系胶粘剂等,作为无溶剂型胶粘剂,例如可以举出单组分型聚氨酯系胶粘剂、环氧系胶粘剂等。

[0118] 在使用聚乙烯醇系树脂水溶液的情况下,在用作胶粘剂的聚乙烯醇系树脂中,除了有对作为乙酸乙烯酯的均聚物的聚乙酸乙烯酯实施皂化处理而得到的乙烯醇均聚物之外,还有对乙酸乙烯酯和可以与其共聚的其他单体的共聚物实施皂化处理而得到的乙烯醇系共聚物,进而还有将它们的羟基部分改性得到的改性聚乙烯醇系聚合物等。在该胶粘剂中,可以添加多元醛、水溶性环氧化合物、三聚氰胺系化合物、氧化锆化合物、锌化合物等作为添加剂。在使用这样的水系胶粘剂的情况下,从其得到的胶粘剂层通常为 1 μm 以下,即使用普通的光学显微镜观察截面,事实上也观察不到该胶粘剂层。

[0119] 作为胶粘剂,也可以使用光固化型胶粘剂。作为光固化型胶粘剂,例如可以举出向环氧树脂、丙烯酸树脂、氧杂环丁烷树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯醇树脂等中添加自由基聚合型引发剂和 / 或阳离子聚合型引发剂而得到的胶粘剂。其中,优选向脂环式环氧树脂和不具有脂环式结构的环氧树脂的混合物中添加阳离子聚合型引发剂而得到的胶粘剂。

[0120] 在使用光固化型胶粘剂接合偏光膜和贴合于其上的膜的情况下,接合后,通过照射活性能量线来使光固化型胶粘剂固化。对活性能量线的光源没有特别限定,但优选在波长 400nm 以下具有发光分布的活性能量线,具体而言,优选使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、化学用灯、黑光灯、微波激发水银灯、金属卤化物灯等。向光固化型胶粘剂的光照射强度,根据该光固化型胶粘剂的组成而适当决定,没有特别限定,但优选对聚合引发剂的活化有效的波长区域的照射强度为 0.1 ~ 6000mW/cm²。在该照射强度为 0.1mW/cm² 以上时,反应时间不会过长,在为 6000mW/cm² 以下时,由从光源辐射的热及在光固化型胶粘剂的固化时的发热导致的环氧树脂的黄变、偏光膜的劣化发生的可能性小。向光固化型胶粘剂的光照射时间,按照各个要固化的光固化型胶粘剂来进行控制,没有特别限定,但优选设定成以上述的照射强度和照射时间的积表示的累计光量为 10 ~ 10000mJ/cm²。在向光固化型胶粘剂的累计光量为 10mJ/cm² 以上时,可以产生足够量的源自聚合引发剂的活性种,而使固化反应更确实可靠地进行,在为 10000mJ/cm² 以下时,照射时间不会过长,可以维持良好的生产率。需要说明的是,照射活性能量线之后的胶粘剂层的厚度通常为 0.001 ~ 5 μm 左右,优选 0.01 μm 以上,另外,优选为 2 μm 以下,进一步优选为 1 μm 以下。

[0121] 在利用活性能量线的照射而使光固化型胶粘剂固化的情况下,优选在偏光膜的偏光度、透射率及色调等偏振片的诸功能不会降低的条件下,进行固化。

[0122] 当在偏光膜的两面层叠膜时,在借助胶粘剂层使其层叠的情况下,膜优选为透明保护膜。

[0123] 作为透明保护膜,例如可以举出环烯烃系树脂膜,乙酸纤维素系树脂膜,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之类的聚酯系树脂膜,聚碳

酸酯系树脂膜,丙烯酸系树脂膜,聚丙烯系树脂膜等一直以来在本领域广泛使用的膜。

[0124] 环烯烃系树脂,可以使用适宜的市售品,优选使用例如 Topas(Ticona 公司制)、ARTON(JSR(株)制)、ZEONOR(日本 ZEON(株)制)、ZEONEX(日本 ZEON(株)制)、APEL(三井化学(株)制)等。在将这样的环烯烃系树脂进行制膜而得到膜时,可以适当地使用溶剂流延法、熔融挤压法等公知的方法。此外,还可以使用例如 エスシーナ(积水化学工业(株)制)、SCA40(积水化学工业(株)制)、Zeonor Film(Optronics 公司制)等经预先制膜的环烯烃系树脂制膜的市售品。

[0125] 环烯烃系树脂膜可以是经单轴拉伸或双轴拉伸的膜。可以通过拉伸对环烯烃系树脂膜赋予任意相位差。拉伸通常边将膜卷筒开卷边连续进行,用加热炉向卷筒的前进方向、与其前进方向垂直的方向、或该两个方向拉伸。加热炉的温度通常采用自环烯烃系树脂的玻璃化转变温度附近至玻璃化转变温度 +100℃ 的范围。拉伸倍率通常为 1.1 ~ 6 倍,优选 1.1 ~ 3.5 倍。

[0126] 在环烯烃系树脂膜是经拉伸的膜的情况下,其拉伸方向为任意方向,但相对于膜的流向,通常为 0°、45°、90°。拉伸方向为 0° 的膜的相位差特性多带有完全单轴性,拉伸方向为 45°、90° 的膜的相位差特性多带有弱双轴性。其特性会影响显示装置的视角,根据应用的液晶显示装置的类型或复合偏振片的类型适时选择即可。相位差值通常使用称之为 $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 等的相位差值为好,如果为 $\lambda/4$,则多为 90 ~ 170nm 的相位差范围,如果为 $\lambda/2$,则多为 200 ~ 300nm 的相位差范围。

[0127] 环烯烃系树脂膜如果为卷筒状态,存在膜彼此粘合而容易发生粘连的趋势,所以通常贴合保护膜而成为膜卷筒。另外,环烯烃系树脂膜通常表面活性差,所以优选对与偏光膜粘合的表面实施等离子体处理、电晕放电处理、紫外线照射处理、火焰处理、皂化处理等表面处理。其中,优选可以较容易地实施的等离子体处理、电晕放电处理。

[0128] 在透明保护膜中使用的乙酸纤维素系树脂,是纤维素的部分或完全乙酸酯化物,例如可以举出三乙酰纤维素、二乙酰纤维素、乙酸丙酸纤维素等。

[0129] 作为这样的纤维素酯系树脂的膜,可以适当使用合适的市售品,例如 FUJITAC TD80(富士胶片公司制)、FUJITAC TD80UF(富士胶片公司制)、FUJITAC TD80UZ(富士胶片公司制)、KC8UX2M(KONICA MINOLTA OPTO 公司制)、KC4UY(KONICA MINOLTA OPTO 公司)等。

[0130] 另外,还适合使用已赋予了相位差特性的乙酸纤维素系树脂膜,作为该已被赋予相位差特性的乙酸纤维素系树脂膜的市售品,可以举出 WV BZ438(富士胶片公司制)、KC4FR-1(KONICA MINOLTA OPTO 公司制)等。乙酰纤维素被称为乙酰纤维素,也被称为纤维素乙酸酯。

[0131] 关于纤维素系树脂膜,尤其是在使用水系胶粘剂使其与偏光膜层叠的情况下,为了提高与偏光膜的胶粘性,实施皂化处理。作为皂化处理,可以采用在氢氧化钠或氢氧化钾之类的碱水溶液中浸渍的方法。

[0132] 对环烯烃系树脂膜、乙酸纤维素系树脂膜的表面,可以根据需要实施防眩处理、硬涂处理、防静电处理、防反射处理等表面处理。另外,为了改进视角特性,可以形成液晶层等。

[0133] 当在偏光膜的两面层叠膜时,膜更优选使其至少一个面为透湿度低的树脂膜。如

果透湿度低,则在层叠并赋予高温时,偏光膜变得容易在高湿度环境下保持。

[0134] 在优选的透湿度在 40℃ 90% RH 环境下为 400 (g/m² · 24hr) 以下,优选为 300g 以下,更优选为 100g 以下,进一步优选为 50g 以下。

[0135] 透明保护膜如果为卷筒状态,存在膜彼此粘合而容易发生粘连的趋势,所以通常对卷筒端部实施凹凸加工,或向端部插入带状物,或贴合保护膜而成为膜卷筒。

[0136] 透明保护膜的厚度优选较薄,但如果过薄,则强度降低,加工性劣化。另一方面,如果过厚,会发生透明性降低、层叠后必需的熟化时间延长等问题。因此,透明保护膜的适当厚度例如为 5 ~ 200 μm,优选为 10 ~ 150 μm,更优选为 20 ~ 100 μm。

[0137] 当在偏光膜的两面直接层叠膜时,膜优选为可以剥离的保护膜。保护膜在例如向偏振片的偏光膜面形成粘合剂层时等,在不再必要的阶段被剥离。

[0138] 保护膜和偏光膜之间的剥离力为 0.01 ~ 5N/25mm,优选 0.01 ~ 2N/25mm,更优选 0.01 ~ 0.5N/25mm。如果剥离力不到 0.01N/25mm,则偏光膜和保护膜之间的密合力小,所以保护膜会发生部分剥离。另外,如果剥离力超过 5N/25mm,则从偏光膜剥离保护膜变得困难,所以不优选。

[0139] 作为保护膜的材质,可以优选使用容易操作且某种程度的透明性得到确保的、聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯系树脂等,作为保护膜,可以使用将它们中的 1 种或 2 种以上成形为单层或多层状的膜。

[0140] 作为这样的保护膜,具体而言,可以举出在聚乙烯树脂膜表面形成有粘合剂层的 SUNYTECT (由 (株) SUN A 化研销售)、在聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂膜表面形成有粘合剂层的 E-MASK (日东电工 (株) 制)、在聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂膜表面形成有粘合剂层的 マスク (藤森工业 (株) 制) 等市售品。

[0141] 其中,单独对偏光膜具有粘合性的自粘性的保护膜,由于没有必要对保护膜表面的粘合剂层提供保护,所以比较简便,能够更好地使用。作为对上述偏光膜示出合适的剥离力的自粘性树脂膜的市售品,例如可以举出由聚乙烯树脂构成的トレック (东丽 (株) 制) 等。

[0142] 需要说明的是,透明保护膜优选鱼眼等缺陷少的。如果有缺陷,则形状被转印到偏光膜上,会成为偏光膜的缺陷。

[0143] 如上所述制造的偏振片,可以在其保护面或粘合剂层面上层叠偏振片以外的具有光学功能的光学膜。作为该光学膜的例子,可以举出在基材表面涂布液晶性化合物且该液晶性化合物发生了取向的光学补偿膜、透过某种偏振光并反射性质与其相反的偏振光的反射型偏光膜、由聚碳酸酯系树脂形成的相位差膜、由环状聚烯烃系树脂形成的相位差膜、表面具有凹凸形状的带有防眩功能的膜、带有表面防反射功能的膜、表面具有反射功能的反射膜、同时具有反射功能和透过功能的半透半反膜等。作为与在基材表面涂布液晶性化合物且该液晶性化合物发生了取向的光学补偿膜相当的市售品,可以举出 WV 膜 (富士胶片 (株) 制)、NH 膜 (新日本石油 (株) 制)、NR 膜 (新日本石油 (株) 制) 等。作为与透过某种偏振光并反射性质与其相反的偏振光的反射型偏光膜相当的市售品,可以举出例如 DBEF (3M 公司制,在日本可由住友 3M 公司获得)、APF (3M 公司制,在日本可由住友 3M 公司获得)。另外,作为与由环状聚烯烃系树脂形成的相位差膜相当的市售品,可以举出例如 ARTON 膜 (JSR (株) 制)、エスツーナ (积水化学工业 (株) 制)、ZEONOR 膜 (Optronics 公

司制)等。

[0144] 当在上述的偏振片的保护膜侧设置这样的其他光学膜时,通常两者借助粘合剂层叠。此时的粘合剂可以使用与上面说明的粘合剂相同的粘合剂,储藏弹性模量可以没有那么大。另外,当在上述的偏振片的粘合剂层侧设置其他光学膜时,通过该粘合剂层粘合光学膜。此时,在该光学膜的外侧设置用于向液晶单元贴合的粘合剂层侧是通例。

[0145] 通过本发明的制造方法制造的带有粘合剂层的偏振片,通常具有大型卷筒材料、片材的形态,为了得到具有需要的形状和透射轴的偏振片,利用具有利刃的切断工具将其切断(チップカット)。为此,切断得到的偏振片小片(チップ),出现偏光膜在外周端部向外部露出的状态。

[0146] 将该状态的偏振片小片用于例如热冲击试验等耐久性试验时,与通常使用的偏振片,即与用纤维素系树脂膜等保护偏光膜的两面而得到的偏振片相比,有容易产生所谓剥离或裂纹的不良情况的趋势。为了避免这样的不良情况,在本发明中获得的偏振片小片,优选利用快速切削法等连续切削外周端面。

[0147] (偏振片向液晶单元的贴合)

[0148] 利用如上所述的制造方法制造的偏振片,借助粘合剂层而与液晶显示装置的液晶单元贴合。

[0149] 这样的粘合剂层,通常使用一直以来在液晶单元和偏振片的贴合中使用的各种粘合剂例如丙烯酸系、橡胶系、聚氨酯系、硅酮系、聚乙烯基醚等粘合剂而形成的层。另外,可以使用能量线固化型、热固化型的粘合剂,其中,优选以透明性、耐气候性、耐热性等出色的丙烯酸系树脂为基础聚合物的丙烯酸系粘合剂。

[0150] 关于粘合剂层,在直接形成于偏光膜表面时,优选在 23 ~ 80℃ 的温度范围内具有 0.15 ~ 1MPa 的储藏弹性模量,在其他情况下,可以不具有这样的高弹性模量。

[0151] 对丙烯酸系粘合剂没有特别限定,可以适当使用(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-乙基己酯之类的(甲基)丙烯酸酯系基础聚合物,使用这些(甲基)丙烯酸酯等两种以上的共聚系基础聚合物。进而,在这些基础聚合物中共聚有极性单体。作为极性单体,例如可以举出(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、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯之类的具有羧基、羟基、酰胺基、胺基、环氧基等官能团的单体。

[0152] 这些丙烯酸系粘合剂当然可以单独使用,但通常并用交联剂。作为交联剂,可以例示出为 2 价或多价金属盐且在其与羧基之间形成羧酸金属盐的物质、为聚胺化合物且在其与羧基之间形成酰胺键的物质、为聚环氧化合物或多元醇化合物且在其与羧基之间形成酯键的物质、为聚异氰酸酯化合物且在其与羧基之间形成酰胺键的物质等。其中,聚异氰酸酯化合物作为有机系交联剂被广泛使用。

[0153] 能量线固化型粘合剂具有接受紫外线或电子射线等能量线的照射而发生固化的性质,是具有如下性质的粘合剂:在能量线照射之前具有粘合性而与膜等被粘物密合、通过能量线的照射发生固化而能够调整密合力。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通常以丙烯酸系粘合剂和能量线聚合性化合物为主成分。通常进而配合交联剂,另外,根据需要还可以配合光聚合引发剂、光敏剂。

[0154] 在粘合剂组合物中,除了上述基础聚合物及交联剂之外,根据需要,为了对粘合剂的粘合力、凝聚力、粘性、弹性模量、玻璃化转变温度等进行调整,还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、防腐剂、光聚合引发剂等合适的添加剂。进而可以使其含有微粒,制成具有光散射性的粘合剂层。

[0155] 粘合剂层的厚度优选为 $1 \sim 40 \mu\text{m}$,但为了实现本发明的目的,即得到薄型偏振片,优选在不损害加工性、耐久性的范围内薄薄地涂布,从保持良好的加工性且抑制偏振器的尺寸变化的观点出发,更优选为 $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 。如果粘合剂层过薄,则粘合性降低,如果过厚,则容易发生粘合性外溢等不良情况。

[0156] 直接形成在偏光膜表面上的粘合剂,如上所述优选在 $23 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度范围内的储藏弹性模量均为 $0.15 \sim 1\text{MPa}$ 。在普通的图像显示装置或该装置使用的光学膜中使用的压敏胶粘剂,其储藏弹性模量至多不过 0.1MPa 左右,与其相比,在本发明中使用的粘合剂的优选储藏弹性模量成为 $0.15 \sim 1\text{MPa}$ 的高值。需要说明的是,储藏弹性模量可以使用市售的粘弹性测定装置例如 DYNAMIC ANALYZER RDA II (REOMETRIC 公司制) 进行测定。

[0157] 需要说明的是,在本发明的偏振片的制造方法中,作为在偏光膜上形成粘合剂层的方法,没有特别限制,可以在偏光膜的另一个面上涂布含有上述的以基础聚合物为代表的各成分的溶液,进行干燥而形成了粘合剂层,然后层叠硅酮系等已实施脱模处理的隔离物而得到,还可以在隔离物上形成粘合剂层后转印到偏光膜上而进行层叠。另外,当在偏光膜上形成粘合剂层时,可以根据需要对偏光膜及粘合剂层的至少一方实施密合处理,例如可以实施电晕放电处理等。需要说明的是,所形成的粘合剂层的表面通常被已实施脱模处理的隔离膜保护,隔离膜在将该偏振片贴合于液晶单元、其他光学膜等之前被剥离。

[0158] 实施例

[0159] 以下,示出实施例和比较例,对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于这些例子。

[0160] [实施例 1]

[0161] (偏光膜的制作)

[0162] 将平均聚合度约 2400、皂化度 99.9 摩尔%以上且厚度 $75 \mu\text{m}$ 的聚乙烯醇膜,于干式下实施单轴拉伸并拉伸约 5 倍,进而保持成紧张状态,此时浸渍于 60°C 的纯水中 1 分钟后,在 28°C 下浸渍于碘 / 碘化钾 / 水的重量比为 $0.1/5/100$ 的水溶液中 60 秒。之后,在 72°C 浸渍于碘化钾 / 硼酸 / 水的重量比为 $10.5/7.5/100$ 的水溶液中 300 秒。接着,用 10°C 的纯水洗涤 5 秒后,在保持 400N 的张力的状态下,在 60°C 干燥 75 秒,接着在 75°C 干燥 30 秒,得到水分率为 10.9% 的吸附有碘且碘被取向的偏光膜。

[0163] (胶粘剂的制备)

[0164] 另外,在 100 重量份的水中,溶解羧基改性聚乙烯醇 (KURARAY POVAL KL318 ((株) 可乐丽制)) 3 重量份、水溶性聚酰胺环氧树脂 (SUMIREZ RESIN650 (Sumitomo chemtex 公司制)) (固体成分浓度 30% 的水溶液) 1.5 重量份,制备以聚乙烯醇系树脂为主成分的水系胶粘剂 (A)。另外,制备羧基改性聚乙烯醇为 2 重量份、水溶性聚酰胺环氧树脂为 1.0 重量份的胶粘剂 (B)。

[0165] (偏振片的制作)

[0166] 在先前得到的偏光膜的一个面上,使用上述胶粘剂 (A),用夹辊贴合已实施皂化处

理的由三乙酰纤维素形成的厚度为 40 μm 的膜 (KC4UY、KONICA MINOLTA OPTO 公司制), 另外, 在另一个面上, 使用上述胶粘剂 (B), 用夹辊贴合已预先实施电晕放电处理的降冰片烯系树脂制的相位差膜 (Zeonor Film ZD14-141158-A1340 (Optronics 公司制)、厚度 32 μm)。边将贴合物的张力保持成 430N/m, 边在室温下自贴合后经过了 5 秒, 然后按顺序连续进行 60°C 下 11 秒、80°C 下 141 秒、70°C 下 93 秒的干燥, 得到偏振片。

[0167] [实施例 2]

[0168] (偏光膜的制作)

[0169] 在 40°C 下干燥 60 秒, 在 50°C 下干燥 25 秒, 除此之外, 与实施例 1 一样得到水分率为 13.9% 的偏光膜。

[0170] (偏振片的制作)

[0171] 边将贴合物的张力保持成 430N/m, 边在室温下自贴合后经过了 4 秒, 然后按顺序连续进行 60°C 下 9 秒、80°C 下 113 秒、70°C 下 75 秒的干燥, 除此之外, 与实施例 1 一样, 得到偏振片。

[0172] [实施例 3]

[0173] (偏光膜的制作)

[0174] 在 40°C 下干燥 60 秒, 在 50°C 下干燥 25 秒, 除此之外, 与实施例 1 一样得到水分率为 13.9% 的偏光膜。

[0175] (偏振片的制作)

[0176] 边将贴合物的张力保持成 430N/m, 边在室温下自贴合后经过了 4 秒, 然后按顺序连续进行 60°C 下 9 秒、90°C 下 39 秒、80°C 下 74 秒、70°C 下 75 秒的干燥, 除此之外, 与实施例 1 一样, 得到偏振片。

[0177] [比较例 1]

[0178] (偏光膜的制作)

[0179] 在 90°C 下干燥 106 秒, 除此之外, 与实施例 1 一样得到水分率为 8.7% 的偏光膜。

[0180] (偏振片的制作)

[0181] 边将贴合物的张力保持成 430N/m, 边在室温下自贴合后经过了 4 秒, 然后按顺序连续进行 50°C 下 10 秒、65°C 下 43 秒、80°C 下 83 秒、70°C 下 84 秒的干燥, 除此之外, 与实施例 1 一样, 得到偏振片。

[0182] [比较例 2]

[0183] (偏光膜的制作)

[0184] 与实施例 1 一样得到水分率为 10.6% 的偏光膜。

[0185] (偏振片的制作)

[0186] 边将贴合物的张力保持成 430N/m, 边在室温下自贴合后经过了 4 秒, 然后按顺序连续进行 50°C 下 10 秒、65°C 下 43 秒、80°C 下 167 秒的干燥, 除此之外, 与实施例 1 一样, 得到偏振片。

[0187] [比较例 3]

[0188] (偏光膜的制作)

[0189] 在 90°C 下干燥 106 秒, 除此之外, 与实施例 1 一样得到水分率为 8.7% 的偏光膜。

[0190] (偏振片的制作)

[0191] 边将贴合物的张力保持成 430N/m,边在室温下自贴合后经过了 4 秒,然后按顺序连续进行 50℃下 10 秒、70℃下 43 秒、80℃下 83 秒、90℃下 84 秒的干燥,除此之外,与实施例 1 一样,得到偏振片。

[0192] [各偏振片的 S_{CR} 的测定]

[0193] 关于在上述实施例 1 ~ 3 及比较例 1 ~ 3 中得到的偏振片样品,在剥离相位差膜且贴合有实质上不具有相位差特性的三乙酰纤维素膜的状态下,用日本分光(株)制的分光光度计(型号:V7100),测定波长 450nm、550nm、600nm 处的各偏振片的 S_{CR} 。结果示于表 2。

[0194] (液晶显示装置的对比度评价)

[0195] 对某种由白色 LED 背光源和 VA 型的液晶单元构成的移动电话模块(不含偏振片的状态)的发光光谱进行测定,求出 B_{max} 和 R_{max} ,将其结果示于表 1。上述移动电话模块的 B_{max} 和 R_{max} 满足上述式(4)。在该模块的液晶单元的两面贴合在实施例 1 ~ 3 及比较例 1 中制作的偏振片,用 TOPCON 公司制的分光放射计(SR-UL1),对装入了该模块的液晶显示装置(移动电话)的液晶画面的对比度进行测定。结果示于表 2。使用了实施例 1 ~ 3 的偏振片的液晶显示装置,获得良好的对比率,而使用了比较例的偏振片的液晶显示装置,与实施例相比,仅能得到低对比率

[0196] 表 1

[0197]

	B_{max} (nm)	R_{max} (nm)	$550-B_{max}$ (nm)	$R_{max}-550$ (nm)
LED 背光源 + 液晶单元	450	600	100	50

[0198] 表 2

[0199]

	可见度修正 偏光度	可见度修正 单体透射率	$S_{CR}(450)$	$S_{CR}(550)$	$S_{CR}(600)$	$[S_{CR}(550) + S_{CR}(600)] / 2$	显示装置的 对比度
实施例1	99.9962	42.4	10738	40815	37984	39400	610
实施例2	99.9963	42.0	9335	46648	47041	46845	623
实施例3	99.9962	42.1	8568	48757	49164	48961	631
比较例1	99.9962	42.1	20608	19882	23498	21690	571
比较例2	99.9972	42.3	26590	27540	27560	27550	—
比较例3	99.9965	41.9	22560	21345	23560	22453	—

[0200] 产业上的可利用性

[0201] 本发明的偏振片,即便偏振片单体的可见度修正偏光度 (P_y)、可见度修正单体透射率 (T_y) 与以往的偏振片相同,但在用于具有背光源及液晶单元(滤色器)的发光波长特性的液晶显示装置的情况下,可以使该液晶显示装置的画面的对比度与使用了以往的偏振片的情况相比大幅度提高。

发光强度(a.u.)

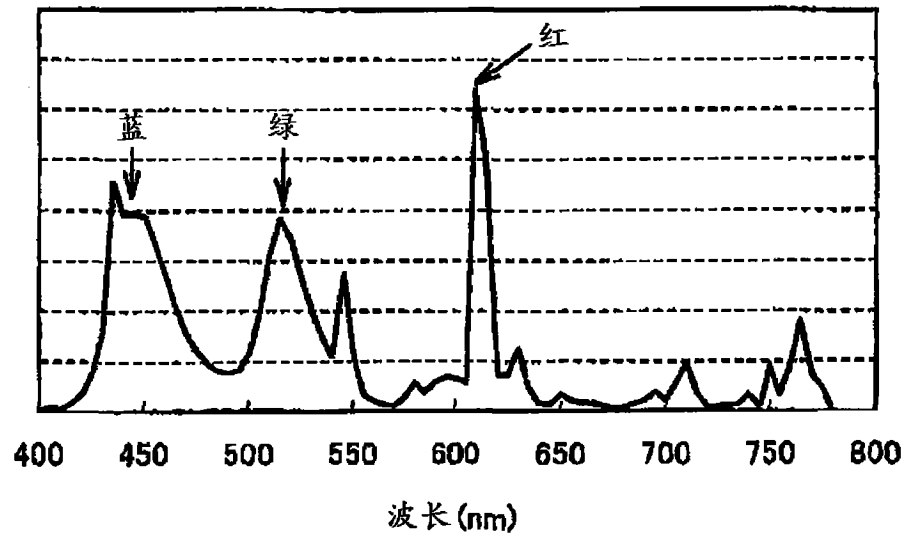


图 1

发光强度(a.u.)

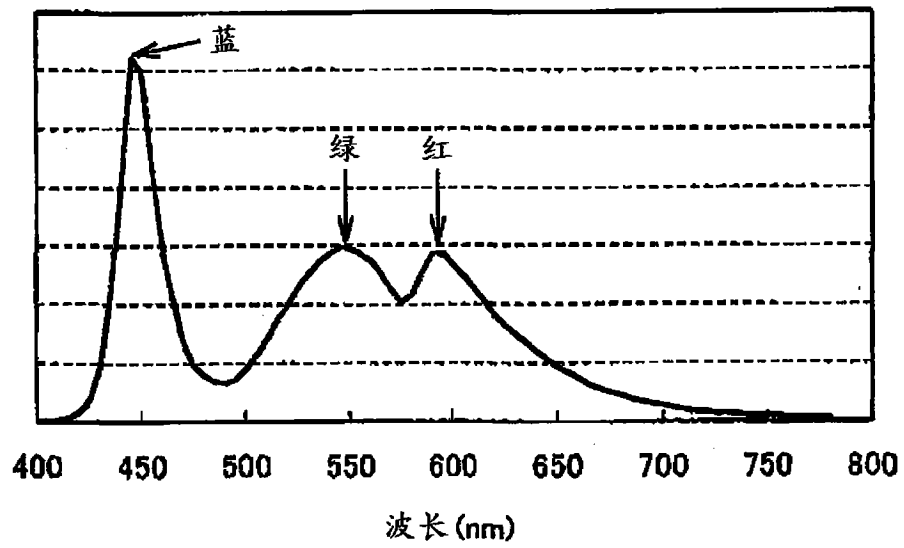


图 2

强度比 (a.u.)

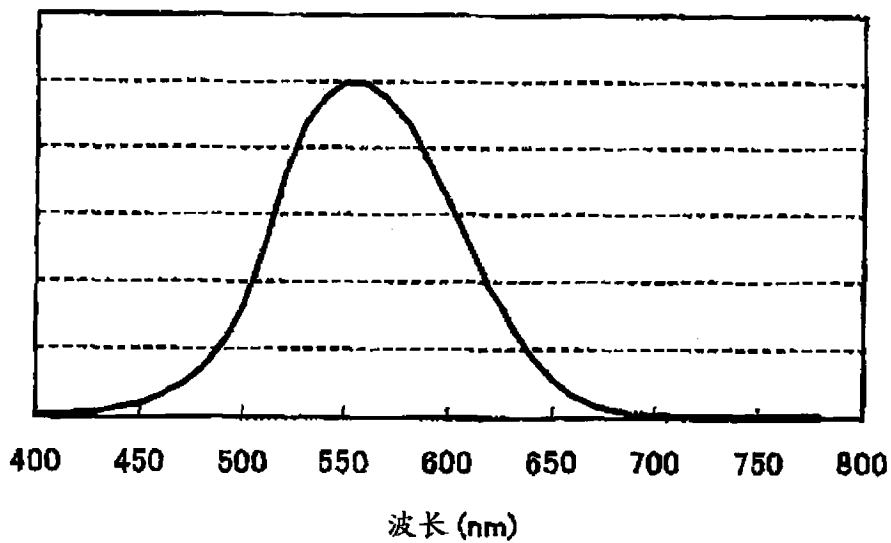


图 3

正交透射率 (%)

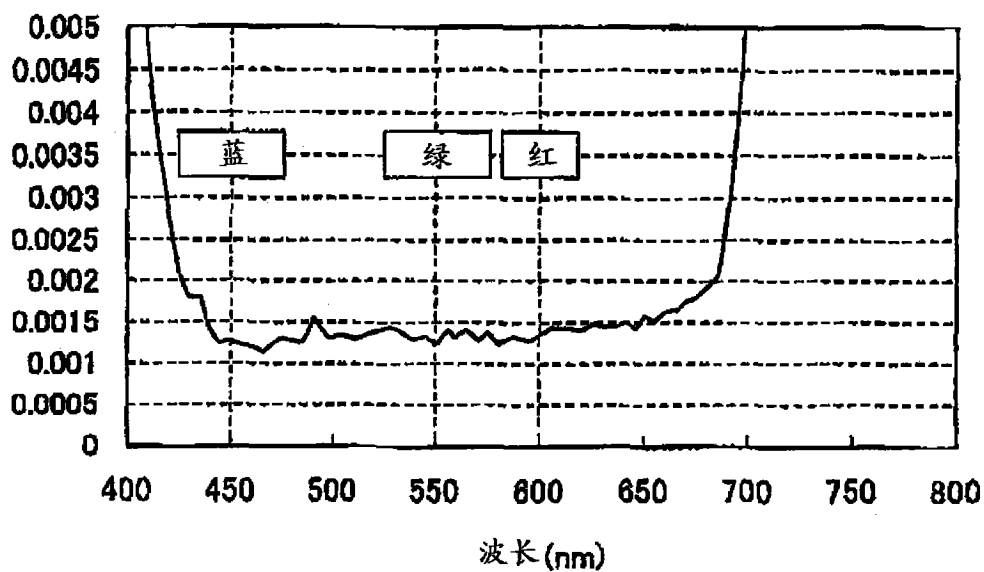


图 4

正交透射率 (%)

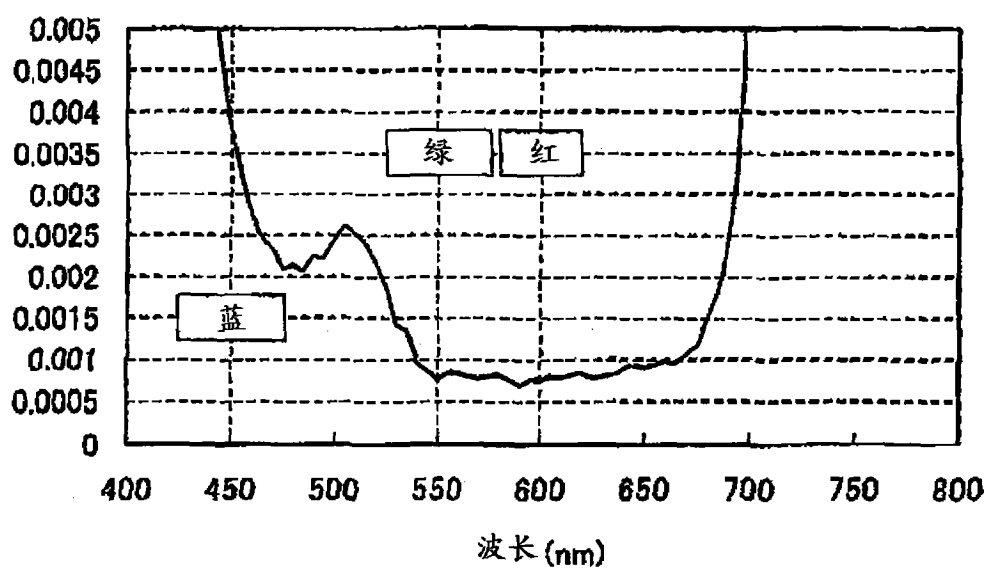


图 5

偏振片单体对比度 (SOR)

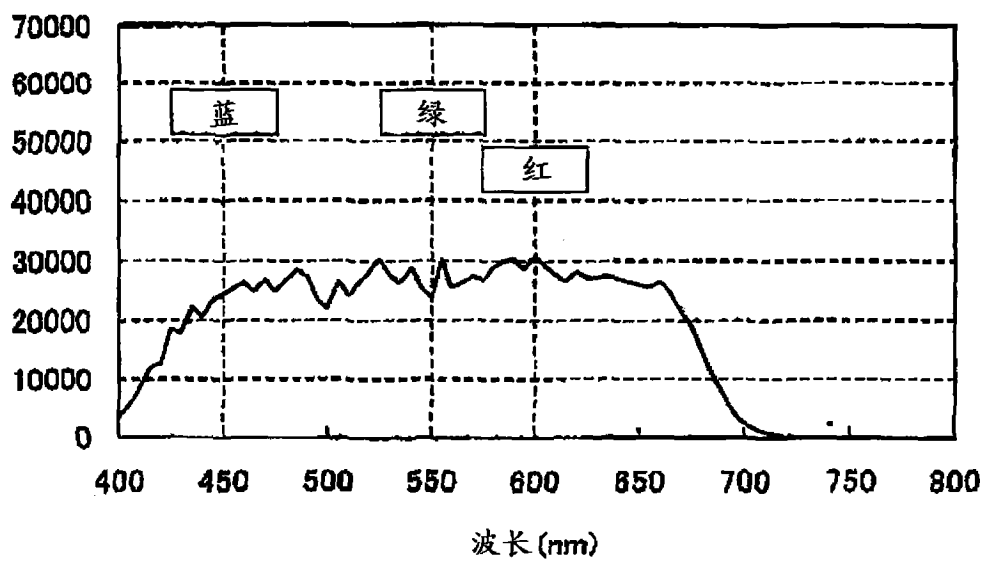


图 6

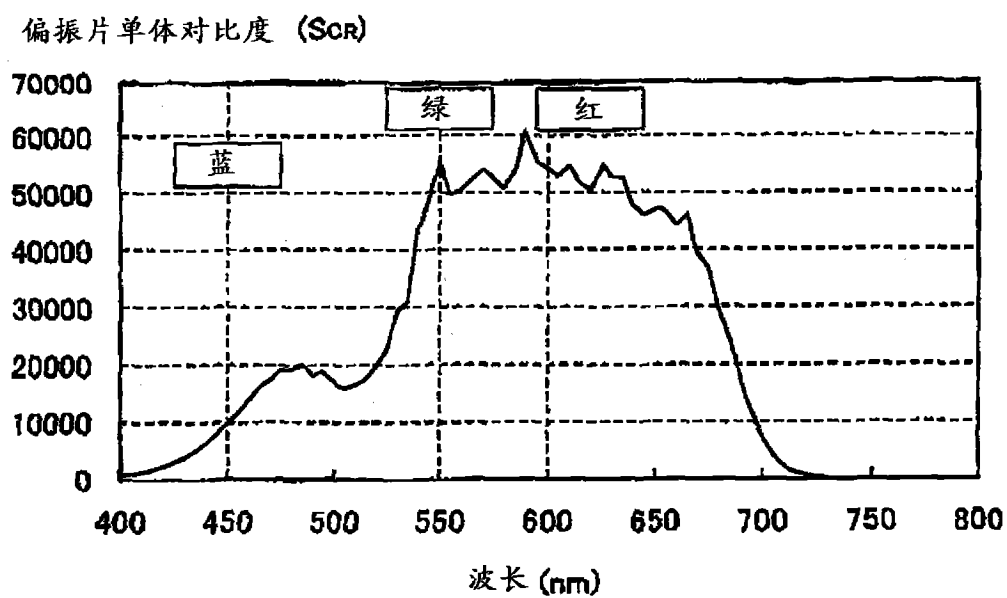


图 7