



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108780173 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201780015963.0

(22) 申请日 2017.02.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108780173 A

(43) 申请公布日 2018.11.09

(30) 优先权数据  
2016-049936 2016.03.14 JP  
2016-238514 2016.12.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.09.07

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/006357 2017.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/159233 JA 2017.09.21

(73) 专利权人 住友化学株式会社  
地址 日本国东京都

(72) 发明人 九内雄一郎 小林直子

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 葛凡

(51) Int.Cl.  
G02B 5/30 (2006.01)  
B29C 55/02 (2006.01)  
B29K 29/00 (2006.01)  
B29L 9/00 (2006.01)  
B29L 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2001343522 A, 2001.12.14  
CN 103238089 A, 2013.08.07  
JP 2010168120 A, 2010.08.05  
JP 2016024364 A, 2016.02.08  
US 2006270292 A1, 2006.11.30  
US 2001044009 A1, 2001.11.22  
CN 101792535 A, 2010.08.04  
CN 104122616 A, 2014.10.29  
CN 101392071 A, 2009.03.25

审查员 史敏峰

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

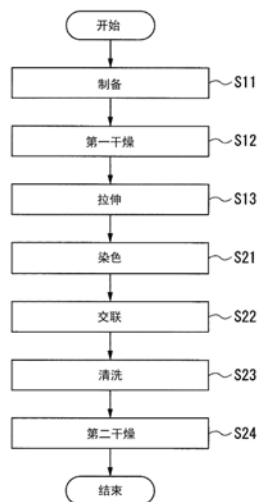
树脂膜的制造方法和偏振膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种在制成偏振膜时显示出高偏振性能的树脂膜的制造方法和使用了树脂膜的偏振膜的制造方法。一种树脂膜的制造方法，其具备：成膜工序，从聚乙烯醇系树脂溶液的涂膜中减少水，形成以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜；以及拉伸工序，将上述未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸，得到上述未拉伸膜经拉伸而成的带状的树脂膜，在上述成膜工序结束后至利用上述拉伸工序对上述未拉伸膜进行拉伸为止的期间，上述未拉伸膜所暴露的温度T1与下述式(1)所示的上述未拉伸膜的玻璃化转变温度A1的关系满足下述式(2)。T1(°C) < A1(°C) + 4(°C) … (2) (其中，“未拉伸膜的

含水率”为质量分率)。

$$A1(°C) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{未拉伸膜的含水率})} - 273 \quad \dots (1)$$



CN 108780173 B

1. 一种树脂膜的制造方法,其具备:

成膜工序,从聚乙烯醇系树脂溶液的涂膜中减少水,形成以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜;以及

拉伸工序,将所述未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸,得到所述未拉伸膜经拉伸而成的带状的树脂膜,

在所述成膜工序结束后至利用所述拉伸工序对所述未拉伸膜进行拉伸为止的期间,所述未拉伸膜所暴露的温度T1与下述式(1)所示的所述未拉伸膜的玻璃化转变温度A1的关系满足下述式(2),

[数学式1]

$$A1(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{未拉伸膜的含水率})} - 273 \quad \dots (1)$$

$$T1 < A1 + 4^{\circ}\text{C} \quad \dots (2)$$

其中,T1和A1的单位为 $^{\circ}\text{C}$ ,"未拉伸膜的含水率"为质量分率。

2. 根据权利要求1所述的树脂膜的制造方法,其中,在所述成膜工序中,所述减少水之前的所述涂膜的含水率大于30质量%,在所述减少水的过程中,所述涂膜的含水率为30质量%时的水的去除速度为0.01质量%/秒~1.8质量%/秒。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂膜的制造方法,其中,在所述成膜工序中,所述减少水之前的所述涂膜的含水率大于30质量%,在所述减少水的过程中,所述涂膜的含水率为30质量%~10质量%时的水的平均去除速度为0.01质量%/秒~1.8质量%/秒。

4. 一种偏振膜的制造方法,其具备:

成膜工序,从聚乙烯醇系树脂溶液的涂膜中减少水,形成以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜;

拉伸工序,将所述未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸,得到所述未拉伸膜经拉伸而成的带状的树脂膜;以及

染色工序,将所述树脂膜一边沿着长度方向传送一边用二色性物质染色后,将被所述二色性物质染色的所述树脂膜浸渍于包含交联剂的交联浴中,

在所述成膜工序结束后至利用所述拉伸工序对所述未拉伸膜进行拉伸为止的期间,所述未拉伸膜所暴露的温度T1与下述式(1)所示的所述未拉伸膜的玻璃化转变温度A1的关系满足下述式(2),

[数学式2]

$$A1(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{未拉伸膜的含水率})} - 273 \quad \dots (1)$$

$$T1 < A1 + 4^{\circ}\text{C} \quad \dots (2)$$

其中,T1和A1的单位为 $^{\circ}\text{C}$ ,"未拉伸膜的含水率"为质量分率。

5. 根据权利要求4所述的偏振膜的制造方法,其中,在所述拉伸工序结束后至利用所述染色工序对所述树脂膜进行染色为止的期间,所述树脂膜所暴露的温度T2与下述式(3)所示的所述树脂膜的玻璃化转变温度A2的关系满足下述式(4),

[数学式3]

$$A_2(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{树脂膜的含水率})} - 273 \quad \dots (3)$$

$$T_2 < A_2 + 4^{\circ}\text{C} \quad \dots (4)$$

其中,  $T_2$ 和 $A_2$ 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ , “树脂膜的含水率”为质量分率。

6. 根据权利要求4或5所述的偏振膜的制造方法, 其中, 在所述成膜工序中, 一边将带状的基材膜沿着长度方向传送, 一边对所述基材膜的至少一个面涂布所述聚乙烯醇系树脂溶液, 由此形成所述涂膜。

7. 根据权利要求4或5所述的偏振膜的制造方法, 其中, 所述偏振膜的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下。

8. 根据权利要求4或5所述的偏振膜的制造方法, 其中, 在所述成膜工序中, 所述减少水之前的所述涂膜的含水率大于30质量%, 在所述减少水的过程中, 所述涂膜的含水率为30质量%时的水的去除速度为 $0.01\text{质量\%/秒} \sim 1.8\text{质量\%/秒}$ 。

9. 根据权利要求4或5所述的偏振膜的制造方法, 其中, 在所述成膜工序中, 所述减少水之前的所述涂膜的含水率大于30质量%, 在所述减少水的过程中, 所述涂膜的含水率为30质量%~10质量%时的水的平均去除速度为 $0.01\text{质量\%/秒} \sim 1.8\text{质量\%/秒}$ 。

10. 一种偏振膜的制造方法, 其具备:

拉伸工序, 将以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸, 得到所述未拉伸膜经拉伸而成的树脂膜; 以及

染色工序, 将所述树脂膜一边沿着长度方向传送一边用二色性物质染色后, 将被所述二色性物质染色的所述树脂膜浸渍于包含交联剂的交联浴中,

在所述拉伸工序结束后至利用所述染色工序对所述树脂膜进行染色为止的期间, 所述树脂膜所暴露的温度 $T_2$ 与下述式(3)所示的所述树脂膜的玻璃化转变温度 $A_2$ 的关系满足下述式(4),

[数学式4]

$$A_2(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{树脂膜的含水率})} - 273 \quad \dots (3)$$

$$T_2 < A_2 + 4^{\circ}\text{C} \quad \dots (4)$$

其中,  $T_2$ 和 $A_2$ 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ , “树脂膜的含水率”为质量分率。

## 树脂膜的制造方法和偏振膜的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂膜的制造方法和偏振膜的制造方法。

### 背景技术

[0002] 偏振板在以液晶显示装置为代表的图像显示装置等中广泛地应用。作为偏振板，通常为在利用二色性色素对树脂膜进行染色而成的偏振膜的单面或双面贴合保护膜而得的构成。成为偏振膜的原料的树脂膜可以通过从含有聚乙烯醇系树脂的涂膜中将水干燥、并进行拉伸而制作（例如日本特开2014-059564号公报（专利文献1）、日本特许第5390053号公报（专利文献2））。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特开2014-059564号公报

[0006] 专利文献2：日本特许第5390053号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 对偏振膜用的树脂膜要求经拉伸、染色而制成偏振膜时显示出高偏振性能。为此，在从上述涂膜中干燥去除水时，期望使涂膜中生成充分量的包含聚乙烯醇系树脂的结晶核，形成致密的晶体结构。然而，在该涂膜干燥后至拉伸树脂膜为止的期间、或者树脂膜拉伸后至对经拉伸的树脂膜进行染色为止的期间，会有晶体生长、致密的晶体结构紊乱的情况。因此，为了在制成偏振膜时显示出高偏振性能，需要在该期间内抑制晶体的生长，保持致密的晶体结构。

[0009] 本发明是鉴于上述情况而作出的，其目的在于，提供一种在制成偏振膜时显示出高偏振性能的树脂膜的制造方法和使用了树脂膜的偏振膜的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 本发明的一个方案提供一种树脂膜的制造方法，其具备：成膜工序，从聚乙烯醇系树脂溶液的涂膜中减少水，形成以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜；以及拉伸工序，将未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸，得到未拉伸膜经拉伸而成的带状的树脂膜，在成膜工序结束后至利用拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间，未拉伸膜所暴露的温度T1与下述式(1)所示的未拉伸膜的玻璃化转变温度A1的关系满足下述式(2)。

[0012] [数学式1]

$$[0013] \quad A1(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{未拉伸膜的含水率})} - 273 \quad \dots (1)$$

$$[0014] \quad T1(^{\circ}\text{C}) < A1(^{\circ}\text{C}) + 4(^{\circ}\text{C}) \quad \dots (2)$$

[0015] (其中，“未拉伸膜的含水率”为质量分率)

[0016] 在本发明的一个方案中，在成膜工序中，优选的是，减少水之前的涂膜的含水率大

于30质量%，在减少水的过程中，涂膜的含水率为30质量%时的水的去除速度为0.01~1.8质量%/秒。

[0017] 在本发明的一个方案中，在成膜工序中，优选的是，减少水之前的涂膜的含水率大于30质量%，在减少水的过程中，涂膜的含水率为30~10质量%时的水的平均去除速度为0.01~1.8质量%/秒。

[0018] 本发明的一个方案提供一种偏振膜的制造方法，其具备：成膜工序，从聚乙烯醇系树脂溶液的涂膜中减少水，形成以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜；拉伸工序，将未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸，得到未拉伸膜经拉伸而成的带状的树脂膜；以及染色工序，一边将树脂膜沿着长度方向传送一边用二色性物质染色后，将被二色性物质染色的树脂膜浸渍于包含交联剂的交联浴中，在成膜工序结束后至利用拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间，未拉伸膜所暴露的温度T1与下述式(1)所示的未拉伸膜的玻璃化转变温度A1的关系满足下述式(2)。

[0019] [数学式2]

$$[0020] \quad A1(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{未拉伸膜的含水率})} - 273 \quad \dots (1)$$

$$[0021] \quad T1(^{\circ}\text{C}) < A1(^{\circ}\text{C}) + 4(^{\circ}\text{C}) \quad \dots (2)$$

[0022] (其中，“未拉伸膜的含水率”为质量分率)

[0023] 在本发明的一个方案中，优选的是，在拉伸工序结束后至利用染色工序对树脂膜进行染色为止的期间，树脂膜所暴露的温度T2与下述式(3)所示的树脂膜的玻璃化转变温度A2的关系满足下述式(4)。

[0024] [数学式3]

$$[0025] \quad A2(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{树脂膜的含水率})} - 273 \quad \dots (3)$$

$$[0026] \quad T2(^{\circ}\text{C}) < A2(^{\circ}\text{C}) + 4(^{\circ}\text{C}) \quad \dots (4)$$

[0027] (其中，“树脂膜的含水率”为质量分率)

[0028] 在本发明的一个方案中，在成膜工序中，优选的是，一边将带状的基材膜沿着长度方向传送，一边对基材膜的至少一个面涂布聚乙烯醇系树脂溶液，对至少一个面层叠未拉伸膜。

[0029] 在本发明的一个方案中，优选的是，偏振膜的厚度为10μm以下。

[0030] 在本发明的一个方案中，在成膜工序中，优选的是，减少水之前的涂膜的含水率大于30质量%，在减少水的过程中，涂膜的含水率为30质量%时的水的去除速度为0.01~1.8质量%/秒。

[0031] 在本发明的一个方案中，在成膜工序中，优选的是，减少水之前的涂膜的含水率大于30质量%，在减少水的过程中，涂膜的含水率为30~10质量%时的水的平均去除速度为0.01~1.8质量%/秒。

[0032] 本发明的一个方案提供一种偏振膜的制造方法，其具备：拉伸工序，将以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸，得到未拉伸膜经拉伸而成的树脂膜；以及染色工序，将树脂膜一边沿着长度方向传送一边用二色性物质染色后，将被二色性物质染色的树脂膜浸渍于包含交联剂的交联浴中，在拉伸工序结束后至

利用染色工序对树脂膜进行染色为止的期间,树脂膜所暴露的温度T2与下述式(3)所示的树脂膜的玻璃化转变温度A2的关系满足下述式(4)。

[0033] [数学式4]

$$[0034] \quad A2(^{\circ}\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{树脂膜的含水率})} - 273 \quad \dots (3)$$

[0035]  $T2(^{\circ}\text{C}) < A2(^{\circ}\text{C}) + 4(^{\circ}\text{C}) \quad \dots (4)$

[0036] (其中,“树脂膜的含水率”为质量分率)

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明的一个方案,可提供在制成偏振膜时显示出高偏振性能的树脂膜的制造方法和使用了树脂膜的偏振膜的制造方法。

### 附图说明

[0039] 图1是示出使用本发明的第一实施方式所述的树脂膜得到的偏振膜的制造方法的流程图。

[0040] 图2是示出使用本发明的第二实施方式所述的树脂膜得到的偏振膜的制造方法的流程图。

[0041] 图3是对于本发明的实施例和比较例,绘制所得未拉伸膜的含水率与玻璃化转变温度的关系而得的图。

### 具体实施方式

[0042] <第一实施方式>

[0043] 以下,对于本发明的第一实施方式所述的树脂膜的制造方法和使用了树脂膜的偏振膜的制造方法,参照图1并适当使用符号进行说明。图1是示出使用本发明的第一实施方式所述的树脂膜得到的偏振膜的制造方法的流程图。

[0044] [树脂膜的制造方法]

[0045] 本实施方式所述的树脂膜的制造方法具备:包含步骤S11和S12的成膜工序、以及包含步骤S13的拉伸工序。

[0046] (成膜工序)

[0047] 本实施方式所述的成膜工序具备步骤S11和步骤S12。

[0048] 在步骤S11的制备处理中,将聚乙烯醇系树脂(以下记为PVA系树脂)的粉末、粉碎物或切割物等用溶剂溶胀后,将溶胀了的PVA系树脂进行加热搅拌,制备PVA系树脂溶液。PVA系树脂溶液中的PVA系树脂的浓度优选为3~40质量%,更优选为10~30质量%。

[0049] 作为未拉伸膜的形成材料、即PVA系树脂,可以使用将聚乙酸乙烯酯系树脂进行皂化而得的产物。作为聚乙酸乙烯酯系树脂,例如除了乙酸乙烯酯的均聚物即聚乙酸乙烯酯之外,还可举出乙酸乙烯酯与可共聚的其他单体的共聚物等。

[0050] 作为可与乙酸乙烯酯共聚的其他单体,可举出例如不饱和羧酸类、烯炔类、乙烯基醚类、不饱和磺酸类、具有铵基的丙烯酰胺类等。

[0051] 本实施方式中使用的PVA系树脂优选为完全皂化品。本实施方式的PVA树脂的皂化度优选为80.0摩尔%以上且99.5摩尔%以下,更优选为90.0摩尔%以上且99.5摩尔%以

下,进一步优选为94.0摩尔%以上且99.0摩尔%以下。若PVA系树脂的皂化度小于80.0摩尔%,则制成偏振膜时会有耐水性、耐湿热性降低的情况。另外,若PVA系树脂的皂化度大于99.5摩尔%,则会有在偏振膜的制造工序中染色速度变慢、生产率降低并且无法得到具有充分偏振性能的偏振膜的情况。

[0052] 本实施方式中,PVA系树脂的皂化度(单位:摩尔%)是指,用单元比(单位:摩尔%)来表示作为PVA系树脂原料的聚乙酸乙烯酯系树脂所含的乙酰基经皂化工序而变为羟基的比例,是由下述式(S1)所定义的数值。该数值可根据由JIS K 6726(1994)所规定的方法求出。

[0053] 皂化度=(羟基数)/(羟基数+乙酰基数) $\times$ 100 …(S1)

[0054] PVA系树脂的皂化度越高,则表示羟基的比例越高,即表示阻碍结晶化的乙酰基的比例越低。

[0055] 另外,在本实施方式中使用的PVA系树脂也可以为一部分经改性的改性PVA。例如,可举出将PVA系树脂用乙烯、丙烯等烯烃、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等不饱和羧酸、不饱和羧酸的烷基酯、丙烯酰胺等进行改性而得的产物等。改性的比例优选小于30摩尔%,更优选小于10摩尔%。在进行超过30摩尔%的改性的情况下,会有难以吸附二色性色素、制成偏振膜时的偏振性能变低的情况。

[0056] 本实施方式中的PVA系树脂的平均聚合度没有特别限定,优选为100~10000,更优选为1500~8000,进一步优选为2000~5000。PVA系树脂的平均聚合度可与皂化度同样地通过JIS K 6726(1994)规定的方法求出。

[0057] 作为具有这种特性的PVA系树脂,可举出例如Kuraray Co.,Ltd.制的PVA124(皂化度:98.0~99.0摩尔%)、PVA117(皂化度:98.0~99.0摩尔%)、PVA624(皂化度:95.0~96.0摩尔%)和PVA617(皂化度:94.5~95.5摩尔%);例如日本合成化学工业株式会社制的AH-26(皂化度:97.0~98.8摩尔%)、AH-22(皂化度:97.5~98.5摩尔%)、NH-18(皂化度:98.0~99.0摩尔%)和N-300(皂化度:98.0~99.0摩尔%);例如Japan VAM&POVALCo.,Ltd.的JC-33(皂化度:99.0摩尔%以上)、JM-33(皂化度:93.5~95.5摩尔%)、JM-26(皂化度:95.5~97.5摩尔%)、JP-45(皂化度:86.5~89.5摩尔%)、JF-17(皂化度:98.0~99.0摩尔%)、JF-17L(皂化度:98.0~99.0摩尔%)和JF-20(皂化度:98.0~99.0摩尔%)等。

[0058] 在本实施方式所述的成膜工序中,在步骤S11的制备处理之后,接着进行步骤S12的第一干燥处理。在第一干燥处理中,从PVA系树脂溶液的涂膜中减少水,形成以PVA系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜。

[0059] 在步骤S12的第一干燥处理中,可以使用以往公知的装置。作为以往公知的装置,可举出例如具备旋转轴相互平行的多个干燥辊的装置。在该装置的1个干燥辊上喷出在步骤S11中得到的PVA系树脂溶液并形成涂膜。接下来,使用该干燥辊和在该干燥辊更下游侧的其他干燥辊,从该涂膜中减少水,形成包含PVA系树脂的未拉伸膜。

[0060] 本实施方式所述的第一干燥处理可以通过加热而进行,也可以根据需要在减压条件下进行。作为通过加热将PVA系树脂溶液进行干燥的方法,可举出例如暖风干燥等。

[0061] 在本实施方式所述的成膜工序中,PVA系树脂溶液的涂膜的含水率优选大于30质量%。此时,在第一干燥处理中,该涂膜的含水率为30质量%时的水的去除速度优选为0.01~1.8质量%/秒。另外,作为上述以外的条件,含水率为30~10质量%时的水的平均去除速

度优选为0.01~1.8质量%/秒。由此,能够在涂膜中以充分的量生成包含PVA系树脂的结晶核。

[0062] 第一干燥处理中的干燥温度和干燥时间根据PVA系树脂溶液的涂膜的含水率、该含水率下的水的去除速度或平均去除速度来确定即可。干燥温度例如优选为50~200℃,更优选为60~150℃。

[0063] 通过在上述条件下进行第一干燥处理,在PVA系树脂溶液的涂膜中,包含PVA系树脂的结晶核增加,结晶核的密度变高。如此地,通过形成致密的晶体结构,在之后的染色工序中将树脂膜用二色性物质进行染色时,在晶体的附近形成由二色性物质和PVA系树脂形成的络合物。该络合物稳定且取向性高,因此有助于制成偏振膜时的偏振性能的提高。

[0064] 由此地,通过形成致密的晶体结构而能够提高制成偏振膜时的偏振性能。然而,在成膜工序结束后至利用后述的拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间,会有未拉伸膜的晶体结构发生变化的情况。

[0065] 一般而言,若PVA系树脂等具有结晶性的热塑性树脂(以下有时简称为“结晶性树脂”)达到其玻璃化转变温度以上的温度,则晶体生长。然而,若结晶性树脂的含水率变高,则水发挥增塑剂的作用,因此,结晶性树脂在比本来的玻璃化转变温度更低的温度下发生软化,结晶性树脂中的分子链的移动变多。由此,通过分子链发生重排,会有晶体在比本来的玻璃化转变温度更低的温度下生长、结晶度变高的情况。若结晶性树脂中的晶体生长,则非晶部在结晶性树脂的质量中所占的比例减少,因此,非晶部的含水率相对增加。

[0066] 因此,结晶化得以推进的结晶性树脂的玻璃化转变温度比本来的玻璃化转变温度更低。由此,晶体在比本来的玻璃化转变温度更低的温度下生长,结晶度进一步提高。

[0067] 因此,在本实施方式中,为了抑制这种未拉伸膜的晶体生长、维持在制成偏振膜时的偏振性能,如以下所示地规定制造条件。即,规定在成膜工序结束后至利用后述的拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间内的、未拉伸膜所暴露的温度T1与由未拉伸膜的含水率求出的玻璃化转变温度A1的关系,对于满足该规定的未拉伸膜实施拉伸处理。

[0068] (拉伸工序)

[0069] 本实施方式所述的拉伸工序具备步骤S13。

[0070] 在步骤S13的拉伸处理中,将在步骤S12中得到的未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸,形成未拉伸膜经拉伸而成的带状的树脂膜。

[0071] 在本实施方式中,在成膜工序结束后至利用拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间,未拉伸膜所暴露的温度T1(单位:℃)与下述式(1)所示的未拉伸膜的玻璃化转变温度A1(单位:℃)的关系满足下述式(2)。进而,温度T1与未拉伸膜的玻璃化转变温度A1的关系更优选为 $T1 < A1$ 。

[0072] [数学式5]

$$[0073] \quad A1(℃) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{未拉伸膜的含水率})} - 273 \quad \dots (1)$$

$$[0074] \quad T1(℃) < A1(℃) + 4(℃) \quad \dots (2)$$

[0075] (其中,“未拉伸膜的含水率”为质量分率)

[0076] 通过满足上述关系,能够抑制未拉伸膜中的PVA系树脂的晶体生长。由此,能够充分减少未拉伸膜中的PVA系树脂的晶体,因此能够获得在制成偏振膜时的偏振性能高的偏

振膜。需要说明的是,温度T1是指,在成膜工序结束后至利用拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间内的、未拉伸膜所暴露的最高温度。

[0077] 在本实施方式中,在成膜工序结束后至利用拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的时间通常为1秒以上,也可以为1天以上,另外,从能够抑制晶体生长的方面出发,通常为3个月以下。该时间包括:例如将未拉伸膜从成膜工序向拉伸工序进行线传送的时间;以及,在结束成膜工序后,将未拉伸膜暂时卷绕成卷并传送至下一工序,从卷中卷出未拉伸膜为止的时间。

[0078] 本实施方式的拉伸处理中的拉伸优选为干式单轴拉伸。本实施方式所述的拉伸工序中的拉伸倍率优选大于5倍且为17倍以下,更优选大于5倍且为8倍以下。

[0079] 在本实施方式中,可以在进行拉伸处理前以成为期望含水率的方式进行调湿处理。作为调湿处理的方法,可举出例如在已调节至期望的湿度和温度的房间内放置未拉伸膜的方法、或者使未拉伸膜通过已调节至期望的湿度和温度的调湿炉的方法等。在调湿处理中,根据拉伸前的未拉伸膜的状态,可以增加未拉伸膜的含水率(加湿),也可以减少含水率(干燥)。

[0080] 根据以上所述的构成,可以提供能够获得具有高偏振性能的偏振膜的树脂膜的制造方法。

[0081] [偏振膜的制造方法]

[0082] 以下,对于本发明的第一实施方式所述的偏振膜的制造方法,参照图1并适当使用符号进行说明。

[0083] 本实施方式所述的使用了树脂膜的偏振膜的制造方法具备:包含步骤S11和步骤S12的成膜工序、包含步骤S13的拉伸工序、包含步骤S21和步骤S22的染色工序、包含步骤S23的清洗工序、以及包含步骤24的干燥工序。在图1中,步骤S11~S13与本实施方式所述的树脂膜的制造方法是共通的。因此,对于染色工序之前标注相同的符号,省略详细说明。

[0084] (染色工序)

[0085] 本实施方式所述的染色工序具备步骤S21和步骤S22。

[0086] 在步骤S21的染色处理中,将树脂膜一边沿着长度方向传送一边用二色性物质染色,使二色性物质吸附取向,形成染色膜。

[0087] 在步骤S22的交联处理中,将在步骤S21中用二色性物质染色了的树脂膜(以下称为染色膜)用交联剂进行交联,形成交联膜。

[0088] 本实施方式所述的染色处理通过使树脂膜浸渍于包含二色性物质的液体(以下称为染色浴)中而进行。作为该染色浴,可以使用将上述二色性物质溶解于溶剂而得的溶液。作为染色浴的溶剂,例如优选为水。也可以在染色浴中进一步添加与水具有相容性的有机溶剂。作为有机溶剂的具体例,可举出甲醇、乙醇、丙醇或甘油等。

[0089] 对于在本实施方式中使用的二色性物质,可举出例如碘或作为偏振膜用色素而公知的二色性有机染料。作为二色性有机染料,包括例如Red BR、Red LR、RedR、Pink LB、Rubin BL、Bordeaux GS、Sky Blue LG、Lemon Yellow、Blue BR、Blue 2R、Navy RY、Green LG、Violet LB、Violet B、Black H、Black B、Black GSP、Yellow 3G、Yellow R、Orange LR、Orange 3R、Scarlet GL、Scarlet KGL、Congo Red、Brilliant Violet BK、SupraBlue G、SupraBlue GL、SupraOrange GL、Direct Sky Blue、Direct Fast Orange S、Fast Black。

二色性色素可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0090] 染色浴中的二色性物质的浓度优选为0.01~10质量%,更优选为0.02~7质量%。

[0091] 作为二色性物质而使用碘的情况下,为了提高染色效率,优选在包含碘的染色浴中进一步添加碘化物。作为碘化物,可举出例如碘化钾、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,优选添加碘化钾。另外,染色浴也可以包含交联剂。

[0092] 染色浴中的碘化物的浓度优选为0.01~20质量%。在包含碘的染色浴中添加碘化钾的情况下,碘与碘化钾的比例以质量比计优选为1:5~1:100,更优选为1:6~1:80。

[0093] 染色浴的温度优选为10~60℃,更优选为20~40℃。

[0094] 在本实施方式所述的染色工序中,在染色处理之后,接着使染色膜浸渍于包含交联剂的液体(以下称为交联浴)中,进行制成交联膜的交联处理。

[0095] 作为在本实施方式中使用的交联剂,优选硼化合物、乙二醛或戊二醛,更优选硼化合物。作为硼化合物,可举出例如硼酸、硼砂等。交联剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0096] 作为本实施方式的交联浴,可以使用将交联剂溶解于溶剂而得的溶液。作为溶剂,例如优选为水。在交联浴中也可进一步包含与水具有相容性的有机溶剂。作为有机溶剂的具体例,与上述同样。交联浴中的交联剂的浓度优选为1~20质量%,更优选为6~15质量%。

[0097] 本实施方式的交联浴可以进一步包含碘化物。通过在交联浴中添加碘化物,能够使所得偏振膜的面内的偏振性能均匀化。作为碘化物的具体例,与上述同样。

[0098] 交联浴中的碘化物的浓度优选为0.05~15质量%,更优选为0.5~8重量%。

[0099] 交联浴的温度优选为10~90℃。

[0100] 在本实施方式中,在拉伸工序结束后至利用染色工序对树脂膜进行染色为止的期间,树脂膜所暴露的温度T2(单位:℃)与下述式(3)所示的树脂膜的玻璃化转变温度A2(单位:℃)的关系优选满足下述式(4)。这是根据与规定在本实施方式所述的成膜工序结束后至利用拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间内的、未拉伸膜所暴露的温度T1与未拉伸膜的玻璃化转变温度A1的关系同样的理由。进而,温度T2与树脂膜的玻璃化转变温度A2的关系更优选为T2<A2。

[0101] [数学式6]

$$[0102] \quad A2(^\circ\text{C}) = \frac{47972}{134 + 224 \times (\text{树脂膜的含水率})} - 273 \quad \dots (3)$$

$$[0103] \quad T2(^\circ\text{C}) < A2(^\circ\text{C}) + 4(^\circ\text{C}) \quad \dots (4)$$

[0104] (其中,“树脂膜的含水率”为质量分率)

[0105] 通过满足上述关系,在拉伸工序结束后至利用染色工序对树脂膜进行染色为止的期间,能够抑制树脂膜中的PVA系树脂的晶体生长。由此,能够充分减小树脂膜中的PVA系树脂的晶体,因此,能够得到在制成偏振膜时的偏振性能高的偏振膜。需要说明的是,温度T2是指,在拉伸工序结束后至利用染色工序对树脂膜进行染色为止的期间内的、树脂膜所暴露的最高温度。

[0106] 在本实施方式中,在拉伸工序结束后至利用染色工序对树脂膜进行染色为止的时

间通常为1秒以上,也可以为1天以上,另外,从能够抑制晶体生长的方面出发,通常为3个月以下。该时间包括:例如将树脂膜从拉伸工序向染色处理或交联处理进行线传送的时间;以及,在结束拉伸工序后,将树脂膜暂时卷绕成卷并传送至下一工序,从卷中卷出树脂膜为止的时间。

[0107] (清洗工序)

[0108] 本实施方式所述的清洗工序具备步骤S23。

[0109] 在步骤S23的清洗处理中,将在步骤S22中得到的交联膜进行清洗。

[0110] 本实施方式所述的清洗处理通过将交联膜浸渍于离子交换水、蒸馏水之类的纯水(以下称为清洗浴)而进行。由此,能够减少交联膜中所残留的化学试剂、例如剩余的二色性物质、未反应的交联剂。清洗浴中也可以进一步包含与水具有相容性的有机溶剂。作为有机溶剂的具体例,与上述同样。

[0111] 清洗温度优选为3~50℃,更优选为4~20℃。

[0112] 需要说明的是,本实施方式所述的清洗处理可以为利用包含碘化物的水溶液进行的清洗处理,也可以将利用包含碘化物的水溶液进行的清洗处理与利用纯水进行的清洗处理加以组合。作为碘化物的具体例,与上述同样。通过在清洗浴中包含碘化物,能够调节所得偏振膜的色相。另外,清洗浴也可以包含交联剂,为了防止因交联剂向膜表面析出所导致的缺陷,相对于水100质量份,添加量优选为1质量份以下。

[0113] 清洗浴中的碘化物的浓度优选为1~15质量%。

[0114] (干燥工序)

[0115] 本实施方式所述的干燥工序具备步骤S24。

[0116] 在步骤S24的第二干燥处理中,对在步骤S23中清洗了的交联膜进行干燥。

[0117] 本实施方式所述的第二干燥处理可以采用以往公知的方法,可举出例如自然干燥、送风干燥、加热干燥等。例如在加热干燥的情况下,干燥温度优选为20~95℃。若干燥温度过低,则干燥时间变长,制造效率降低。

[0118] 另一方面,若干燥温度过高,则所得偏振膜劣化,偏振性能和色相恶化。另外,干燥时间优选为2~20分钟。由此得到偏振膜。

[0119] 需要说明的是,本实施方式所述的偏振膜的制造方法与本实施方式所述的树脂膜的制造方法的成膜工序是共通的,可以省略该成膜工序。即,在本实施方式所述的偏振膜的制造方法中,也可以从下述拉伸工序开始实施:准备以聚乙烯醇系树脂作为形成材料的带状的未拉伸膜,将该未拉伸膜一边沿着长度方向传送一边拉伸,得到未拉伸膜经拉伸而成的树脂膜的拉伸工序。在这种情况下,在拉伸工序结束后至利用染色工序对树脂膜进行染色为止的期间,树脂膜所暴露的温度T2(单位:℃)与上述式(3)所示的树脂膜的玻璃化转变温度A2(单位:℃)的关系满足上述式(4)。

[0120] 根据以上那样的构成,可提供能够得到具有高偏振性能的偏振膜的偏振膜的制造方法。

[0121] [偏振板的制造方法]

[0122] 在本实施方式中,通过使用粘接剂在利用上述方法所制造的偏振膜的至少一个面上贴合保护膜,从而得到层叠有偏振膜和保护膜的偏振板。

[0123] (保护膜)

[0124] 作为本实施方式所述的偏振板的保护膜的材料,优选透明性、机械强度、热稳定性、隔水性、各向同性等优异的热塑性树脂。作为热塑性树脂,可举出例如三乙酰纤维素等乙酰纤维素系树脂、环烯烃系树脂、环烯烃系共聚树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系树脂、聚丙烯、聚乙烯等非环状烯烃系树脂或它们的混合物等。

[0125] 上述保护膜的厚度优选为1~200 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~100 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为10~50 $\mu\text{m}$ 。

[0126] 需要说明的是,本实施方式中,在偏振膜的双面设置保护膜的情况下,其双面可以使用包含相同树脂材料的保护膜,也可以使用包含不同树脂材料的保护膜。

[0127] (粘接剂)

[0128] 作为本实施方式所述的偏振板的粘接剂,可举出例如水系粘接剂或活性能量射线固化性粘接剂。作为水系粘接剂,可举出例如使聚乙烯醇系树脂溶解或分散于水而得的粘接剂。作为活性能量射线固化性粘接剂,可举出例如含有通过照射紫外线、可见光、电子束、X射线之类的活性能量射线而固化的固化性化合物的粘接剂。

[0129] 作为活性能量射线固化性粘接剂,由于示出良好的粘接性,因此优选使用包含阳离子聚合性的固化性化合物、自由基聚合性的固化性化合物中的任一者或这二者的活性能量射线固化性粘接剂组合物。活性能量射线固化性粘接剂可以进一步包含用于引发上述固化性化合物的固化反应的阳离子聚合引发剂或自由基聚合引发剂。

[0130] 作为阳离子聚合性的固化性化合物,可举出例如环氧系化合物(分子内具有1个或2个以上环氧基的化合物)、氧杂环丁烷系化合物(分子内具有1个或2个以上氧杂环丁烷环的化合物)、或者它们的组合。

[0131] 作为自由基聚合性的固化性化合物,可举出例如(甲基)丙烯酸系化合物(分子内具有1个或2个以上的(甲基)丙烯酰氧基的化合物)、自由基聚合性的具有双键的其他乙烯基系化合物、或者它们的组合。

[0132] 活性能量射线固化性粘接剂可以根据需要而含有阳离子聚合促进剂、离子捕获剂、抗氧化剂、链转移剂、增粘剂、热塑性树脂、填充剂、流动调节剂、增塑剂、消泡剂、抗静电剂、流平剂、溶剂等添加剂。

[0133] 以下,对本实施方式所述的偏振板的制造方法进行说明。使用活性能量射线固化性粘接剂来贴合保护膜的情况下,借助活性能量射线固化性粘接剂将保护膜层叠于偏振膜上。接下来,照射紫外线、可见光、电子束、X射线之类的活性能量射线,使包含活性能量射线固化性粘接剂的粘接剂层固化。作为活性能量射线,优选为紫外线,作为该情况的光源,可以使用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、化学灯、黑光灯、微波激发汞灯、金属卤化物灯等。

[0134] 另一方面,使用水系粘接剂来贴合保护膜的情况下,借助水系粘接剂将保护膜层叠于偏振膜上后,使其加热干燥即可。

[0135] 对于本实施方式的偏振板,为了提高与粘接剂的粘接性,可以对偏振膜或保护膜或二者进行表面处理。作为表面处理,可举出例如电晕处理、等离子体处理、火焰处理、紫外线处理、底涂处理、皂化处理、基于溶剂的涂布和干燥的溶剂处理。

[0136] 另外,也可以在保护膜的与偏振膜相反一侧的表面形成硬涂层、防眩层、防反射层、抗静电层、防污层等表面处理层(涂层)。

[0137] 根据以上那样的构成,由于具备本实施方式所述的偏振膜,因此可提供示出高偏振性能的偏振板。

[0138] <第二实施方式>

[0139] 以下,对于本发明的第二实施方式所述的树脂膜的制造方法和使用了树脂膜的偏振膜的制造方法,参照图2并适当使用符号进行说明。图2是示出使用本发明的第二实施方式所述的树脂膜得到的偏振膜的制造方法的流程图。

[0140] 如图2所示,本实施方式所述的树脂膜的制造方法和使用了树脂膜的偏振膜的制造方法与图1所示的第一实施方式的步骤S11~S13和步骤S21~S24是共通的。第一实施方式与第二实施方式的不同在于,在第一实施方式的成膜工序中,在步骤S11与步骤S12之间包含步骤S31。因此,在本实施方式中,对于与第一实施方式共通的染色工序以后的工序标注相同的符号,省略详细说明。

[0141] (成膜工序)

[0142] 本实施方式所述的成膜工序具备步骤S11、步骤S31和步骤S12。

[0143] 在步骤S31的涂布处理中,一边将带状的基材膜沿着长度方向传送,一边在基材膜的至少一个面涂布在步骤S11中制备的PVA系树脂溶液。由此,在基材膜的至少一个面形成涂布层。

[0144] 在步骤S12的第一干燥处理中,从在步骤S31中得到的涂布层中减少水,形成在基材膜的至少一个面层叠未拉伸膜而得的层叠体。

[0145] 作为在本实施方式中使用的基材膜,可以使用以往作为偏振膜的保护膜所用的膜,作为基材膜的形成材料,可以使用例如透明性、机械强度、热稳定性、隔水性、各向同性、拉伸性等优异的热塑性树脂。

[0146] 作为这种热塑性树脂,可举出例如链状聚烯烃系树脂、环状聚烯烃系树脂(降冰片烯系树脂)等聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、三乙酸纤维素、二乙酸纤维素等纤维素酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚乙酸乙烯酯系树脂、聚芳酯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚醚砜系树脂、聚砜系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、或者它们的混合物。另外,也可以将使上述树脂的单体进行共聚而得的共聚物用作基材膜的形成材料。这些之中,优选聚丙烯等聚烯烃系树脂、非晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂。

[0147] 本实施方式中的基材膜由1种或2种以上的热塑性树脂形成。基材膜可以为由1个树脂层形成的单层结构,也可以为层叠有多个树脂层的多层结构。基材膜优选由在成膜工序之后进行的拉伸工序中能够在对于将未拉伸膜进行拉伸而言合适的拉伸温度下进行拉伸的树脂形成。

[0148] 在不损害本发明的效果的范围内,基材膜也可以含有紫外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、增塑剂、脱模剂、防着色剂、阻燃剂、成核剂、抗静电剂、颜料或着色剂等添加剂。

[0149] 本实施方式中,从强度、处理性等方面出发,基材膜的厚度优选为1~500 $\mu\text{m}$ ,更优选为1~300 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为5~200 $\mu\text{m}$ ,特别优选为5~150 $\mu\text{m}$ 。

[0150] 本实施方式中,作为PVA系树脂溶液的涂布方法,可以采用以往公知的方法。作为以往公知的方法,可举出例如线棒涂布法、反向涂布、凹版涂布等辊涂法、模涂法、逗点涂布法、唇涂法、丝网涂布法、喷泉涂布法、浸渍法、喷涂法等。PVA系树脂溶液可以仅涂布于基材

膜的一个面,也可以涂布于双面。

[0151] 为了提高所得层叠体的基材膜与未拉伸膜的密合性,在步骤S11与步骤S31之间,可以至少对要形成涂布层的一侧的基材膜的表面实施表面处理。作为这种表面处理,可举出例如电晕处理、等离子体处理或火焰(flame)处理等。另外,出于同样的目的,也可以在基材膜上借助底涂层等形成涂布层。

[0152] 作为底涂层的形成材料,可以使用例如透明性、机械强度、热稳定性、隔水性、各向同性、拉伸性等优异的热塑性树脂。作为这种热塑性树脂,可举出例如(甲基)丙烯酸系树脂、聚乙烯醇系树脂等。

[0153] 作为底涂层的形成材料,从能够对所得层叠体的基材膜与未拉伸膜这二者发挥良好的密合性的方面出发,优选聚乙烯醇系树脂,更优选聚乙烯醇树脂。

[0154] 作为底涂层的形成方法,可举出例如将上述树脂与溶剂的混合溶液涂布于基材膜的表面后,使其干燥的方法。作为溶剂,只要能够溶解上述树脂,就没有特别限定,优选为水。作为底涂层的涂布方法,与PVA系树脂溶液的涂布方法同样。形成底涂层时的干燥温度优选为50~200℃,更优选为60~150℃。作为溶剂而包含水的情况下,干燥温度优选为80℃以上。

[0155] 对于底涂层而言,为了提高其强度,也可以含有交联剂。作为交联剂的具体例,可举出例如环氧系、异氰酸酯系、二醛系、金属系或高分子系的交联剂。作为金属系的交联剂,可举出例如金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、有机金属化合物等。作为底涂层的形成材料,在采用聚乙烯醇系树脂的情况下,可以合适地使用聚酰胺环氧树脂、羟甲基化三聚氰胺树脂、二醛系交联剂、金属螯合化合物系交联剂等。

[0156] 底涂层的厚度优选为0.05~1μm左右,更优选为0.1~0.4μm。若底涂层的厚度比0.05μm薄,则会有无法充分地获得基材膜与未拉伸膜的密合性的情况。

[0157] 在本实施方式所述的成膜工序中,在涂布处理之后,接着进行从层叠体中的涂布层中减少水而制成未拉伸膜的第一干燥处理。

[0158] 本实施方式所述的第一干燥处理可以与第一实施方式同样地通过加热进行,也可以根据需要在减压条件下进行。作为通过加热对PVA系树脂溶液进行干燥的方法,可举出例如利用热辊的干燥或暖风干燥等。

[0159] 在本实施方式所述的成膜工序中,层叠体中的涂布层的含水率优选大于30质量%。此时,在第一干燥处理中,该涂膜的含水率为30质量%时的水的去除速度优选为0.01~1.8质量%/秒。另外,作为上述以外的条件,含水率为30~10质量%时的水的平均去除速度优选为0.01~1.8质量%/秒。由此,在涂布层中能够以充分的量生成包含PVA系树脂的结晶核。

[0160] (拉伸工序)

[0161] 本实施方式所述的拉伸工序具备步骤S13。

[0162] 在步骤S13的拉伸处理中,对在步骤S12中得到的层叠体进行拉伸,形成层叠有由基材膜经拉伸而得的拉伸基材膜和在拉伸基材膜的至少一个面形成的树脂膜的层叠膜。

[0163] 在本实施方式所述的拉伸工序中,在成膜工序结束后至利用拉伸工序对未拉伸膜进行拉伸为止的期间,未拉伸膜所暴露的温度T1(单位:℃)与上述式(1)所示的未拉伸膜的玻璃化转变温度A1(单位:℃)的关系与第一实施方式同样。由此,能够抑制未拉伸膜中的

PVA系树脂的晶体生长。由此,能够充分减小未拉伸膜中的PVA系树脂的晶体,因此,能够获得在制成偏振膜时的偏振性能高的偏振膜。

[0164] 在本实施方式中,在成膜工序结束后至利用拉伸工序将未拉伸膜进行拉伸为止的时间通常为1秒以上,也可以为1天以上,另外,从能够抑制晶体生长的方面出发,通常为3个月以下。该时间包括:例如将未拉伸膜从成膜工序向拉伸工序进行线传送的时间;以及,在结束成膜工序后,将未拉伸膜暂时卷绕成卷并传送至下一工序,从卷中卷出未拉伸膜为止的时间。

[0165] 本实施方式所述的拉伸处理中的拉伸倍率根据期望的偏振性能进行合适选择即可,相对于层叠体的原长度优选大于5倍且为17倍以下,更优选大于5倍且为8倍以下。若拉伸倍率为5倍以下,则PVA系树脂的取向性不充分,因此会有在制成偏振膜时无法获得充分的偏振性能的担心。另一方面,若拉伸倍率大于17倍,则会有容易发生层叠膜的破裂、且层叠膜的厚度比期望的厚度薄、在后续工序中的加工性和处理性降低的担心。

[0166] 若拉伸倍率为上述范围内,则拉伸处理也可以多阶段地进行。该情况下,可以将多阶段的拉伸处理全部在染色工序之前连续地进行,也可以将第二阶段以后的拉伸处理与染色工序中的染色处理或交联处理或这二者同时进行。在这种方案中,例如可以将第一阶段的拉伸以干式进行、将拉伸倍率设为大于1.1倍且为3.0倍以下,并将第二阶段的拉伸在水中、将拉伸倍率设为2倍以上且5倍以下。

[0167] 拉伸处理可以是沿着层叠体的长度方向(层叠体的传送方向)拉伸的纵向拉伸,也可以是沿着层叠体的宽度方向拉伸的横向拉伸、或者斜向拉伸等。作为纵向拉伸方式,可举出使用辊进行拉伸的辊间拉伸、压缩拉伸、使用了夹钳(夹具)的拉伸等。作为横向拉伸方式,可举出拉幅法等。拉伸处理可以采用湿式拉伸方法、干式拉伸方法中的任一种,使用干式拉伸方法的情况因能够从宽范围中选择拉伸温度而优选。

[0168] 拉伸温度只要设定为层叠体显示出可拉伸这一程度的流动性的温度以上即可,优选为80~160℃,更优选为90~150℃,进一步优选为100~130℃。

[0169] 层叠膜中的树脂膜的厚度优选为3~30μm,更优选为5~20μm。在本实施方式中,通过使树脂膜的厚度为上述范围内,在染色工序中易于利用二色性物质进行染色,制成偏振膜时的偏振性能优异。

[0170] 在本实施方式中,为了使层叠膜中的树脂膜不溶化,也可以在拉伸处理之后接着进行不溶化处理。不溶化处理可以通过使层叠膜浸渍于包含交联剂的溶液(以下称为不溶化浴)中进行。作为不溶化浴所含的交联剂,与第一实施方式的交联处理所使用的交联剂同样。作为不溶化浴的溶剂,例如优选为水。在不溶化浴中也可以进一步包含与水具有相容性的有机溶剂。作为有机溶剂的具体例,与上述同样。

[0171] 不溶化浴中的交联剂的浓度优选为1~4质量%。另外,不溶化浴的温度优选为25℃以上,更优选为30~85℃,进一步优选为30~60℃。使层叠膜浸渍于该不溶化浴的时间优选为5~800秒钟,更优选为8~500秒钟。

[0172] 在本实施方式所述的拉伸工序之后接着进行的染色工序、清洗工序和干燥工序与第一实施方式同样。由此地,得到在基材膜的表面层叠有偏振膜的偏振性层叠膜。

[0173] 根据本实施方式,与第一实施方式同样地提供在制成偏振膜时显示出高偏振性能的偏振膜的制造方法。另外,在本实施方式中,由于能够将未拉伸膜与基材膜一同拉伸而制

成树脂膜,因此,与将包含PVA系树脂的膜单独拉伸的以往的树脂膜的制造方法和偏振膜的制造方法相比,易于得到薄型的偏振膜。即,利用本实施方式所述的偏振膜的制造方法得到的偏振膜的厚度优选为10 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为7 $\mu\text{m}$ 以下。

[0174] 特别是,对于厚度为10 $\mu\text{m}$ 以下的偏振膜而言,与厚度大于10 $\mu\text{m}$ 的偏振膜相比,偏振膜表面存在的由二色性物质和PVA系树脂形成的络合物多,因此,不能忽视对偏振性能造成的影响。在本实施方式中,在涂布层干燥后至将基材膜上的未拉伸膜进行拉伸为止的期间、或者在拉伸后至将树脂膜进行染色为止的期间,通过对上述膜所暴露的温度与上述膜的玻璃化转变温度的关系进行管理,能够抑制上述膜中的晶体生长,将制成偏振膜时的偏振性能保持得很高且加以维持。

[0175] [偏振板的制造方法]

[0176] 在本实施方式中,使用粘接剂在利用上述方法制造的偏振性层叠膜的偏振膜上、即偏振膜的与基材膜相反一侧的表面上贴合保护膜,由此可得到在单面施加了保护膜的偏振性层叠膜。在本实施方式中使用的保护膜和粘接剂与第一实施方式同样。

[0177] 需要说明的是,关于偏振性层叠膜,在基材膜的双面具备偏振膜的情况下,在双面的偏振膜上分别贴合保护膜。此时,可以使用包含相同树脂材料的保护膜,也可以使用包含不同树脂材料的保护膜。

[0178] 在本实施方式中,通过在单面施加了保护膜的偏振性层叠膜上剥离基材膜,可得到在单面施加了保护膜的偏振板。

[0179] 需要说明的是,关于该偏振性层叠膜,在基材膜的双面具备偏振膜、且该两个偏振膜贴合有保护膜的情况下,对于每1张偏振性层叠膜,可以得到2张在单面施加了保护膜的偏振板。

[0180] 作为剥离基材膜的方法,可以采用与以往的具备粘合剂的偏振板所进行的间隔物(剥离膜)的剥离工序同样的方法。

[0181] 通过使用粘接剂在单面施加了保护膜的偏振板的偏振膜上、即与已经贴合的保护膜相反一侧的表面上贴合保护膜,从而可得到双面施加了保护膜的偏振板。作为此时使用的保护膜和粘接剂的具体例,与上述同样。

[0182] 根据以上那样的构成,由于具备本实施方式所述的偏振膜,因此可提供显示出高偏振性能的偏振板。

[0183] <变形例>

[0184] 需要说明的是,本发明的技术范围不限于上述实施方式,在不损害本发明效果的范围内,可以施加各种变更。

[0185] 在第一实施方式和第二实施方式中,在第一干燥处理中,使用具备旋转轴相互平行的多个干燥辊的装置。此时,也可以在多个干燥辊的下游侧设置热处理辊。由此,在本实施方式所述的拉伸工序前,能够使包含PVA系树脂的结晶核增加,或者使拉伸中的膜的拉伸性提高。

[0186] 在第一实施方式和第二实施方式中,染色工序在拉伸工序之后进行,但也可以在拉伸工序之前进行、或者同时进行这些工序。

[0187] 另外,在第一实施方式和第二实施方式的染色工序中,交联处理在染色处理之前进行,但也可以通过将交联剂配合于染色浴中,从而与染色处理同时进行。另外,也可以使

用组成不同的2种以上的交联浴,分别进行2次以上的交联处理。

[0188] 在第一实施方式和第二实施方式中,在单面施加了保护膜的偏振板的偏振膜上、或者双面施加了保护膜的偏振板的保护膜中的任一者上,也可以层叠用于将偏振板贴合于其他构件(例如,应用于液晶显示装置时的液晶单元)的粘合剂层。形成粘合剂层的粘合剂由在基质聚合物中加入了交联剂的粘合剂组合物形成。作为基质聚合物,可举出例如(甲基)丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、有机硅系树脂等。作为交联剂,可举出例如异氰酸酯化合物、环氧化合物、氮丙啶化合物等。也可以在该粘合剂组合物中进一步含有微粒来制成显示出光散射性的粘合剂层。粘合剂层的厚度优选为1~40 $\mu\text{m}$ ,更优选为3~25 $\mu\text{m}$ 。

[0189] 另外,在单面施加了保护膜的偏振板的偏振膜上、或者双面施加了保护膜的偏振板的保护膜中的任一者上,也可以层叠其他的光学层。作为其他的光学层,可举出反射型偏振膜、带防表面反射功能的膜、表面具有反射功能的反射膜、兼具反射功能和透射功能的半透射反射膜、视角补偿膜等。具有通过本实施方式的制造方法得到的偏振膜的偏振板能够合适地用于显示装置的观察侧和背面侧。

[0190] 实施例

[0191] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0192] <制造例(层叠体的制造)>

[0193] [基材膜]

[0194] 制作在包含含有约5重量%乙烯单元的丙烯/乙烯无规共聚物的树脂层的两侧配置包含作为丙烯均聚物的均聚聚丙烯的树脂层而成的3层结构的长条的膜,作为基材膜。基材膜通过使用多层挤出成形机的共挤出成形而制作。

[0195] 作为丙烯/乙烯无规共聚物和均聚聚丙烯,使用以下材料。

[0196] 丙烯/乙烯无规共聚物:住友(注册商标)NOBRENE(注册商标)W151、住友化学株式会社制、熔点=138 $^{\circ}\text{C}$

[0197] 均聚聚丙烯:住友(注册商标)NOBRENE(注册商标)FLX80E4、住友化学株式会社制、熔点=163 $^{\circ}\text{C}$

[0198] 所得基材膜的总厚度为90 $\mu\text{m}$ ,各层的厚度比(FLX80E4/W151/FLX80E4)为3/4/3。

[0199] [底涂层形成工序]

[0200] 使PVA粉末(日本合成化学工业株式会社制、商品名:Z-200、平均聚合度1100、皂化度99.5摩尔%)溶解于95 $^{\circ}\text{C}$ 的热水,制备3质量%的PVA水溶液。在所得的PVA水溶液中混合相对于PVA粉末6重量份为5重量份的交联剂(住友化学株式会社制、商品名:Sumirez Resin(注册商标)650),制成粘接剂。

[0201] 使用微型凹版涂布机将所得粘接剂涂布于已实施电晕处理的基材膜的表面。通过使涂布后的基材膜在80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥10分钟,形成厚度为0.2 $\mu\text{m}$ 的底涂层。

[0202] [成膜工序]

[0203] 使PVA粉末(Kuraray Co.,Ltd.制、商品名:PVA124、平均聚合度2400、皂化度98.0~99.0摩尔%)溶解于95 $^{\circ}\text{C}$ 的热水中,制备7.5质量%的PVA水溶液。使用模涂机将所得PVA水溶液涂布于形成有底涂层的基材膜的表面。通过使涂布后的基材膜在80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,形成厚度9.2 $\mu\text{m}$ 的包含聚乙烯醇的树脂层。含水率为30质量%时的水的去除速度为1.20质量%/秒,含水率为30~10质量%之间的水的平均去除速度为1.21质量%/秒。

- [0204] 由此地,制作了依次层叠有基材膜、底涂层、树脂层的3层结构的层叠体。
- [0205] <层叠体的保管试验>
- [0206] [实施例1~9、比较例1~6]
- [0207] 将在制造例中制作的层叠体在被管理为表1所示的温度(单位:°C)和层叠体中的未拉伸膜的含水率(单位:质量分率)的湿热环境下保管2星期。
- [0208] 对于各实施例和各比较例的层叠体的未拉伸膜,分别求出保管开始时和保管结束时的结晶化指数(峰值比)X,算出由保管结束后的结晶化指数减去保管开始时的结晶化指数而得的结晶化指数差 $\Delta X$ 。此时,结晶化指数差 $\Delta X$ 越大,则意指保管时未拉伸膜中的晶体越生长。需要说明的是,树脂层的结晶化指数(峰值比)X利用以下的方法求出。
- [0209] [结晶化指数(峰值比)X的计算方法]
- [0210] 首先,利用傅里叶变换红外分光光度计(Varian Inc.制、Varian640-IR),使用透射法来测定保管前后的层叠体所含的树脂层的红外分光光谱。此时,分辨率设定为 $0.5\text{cm}^{-1}$ ,累计次数为16次。
- [0211] 接下来,由所得的红外分光光谱求出波数 $1141\text{cm}^{-1}$ 和 $1440\text{cm}^{-1}$ 下的吸光度,基于下述式(S2)算出结晶化指数(峰值比)X。需要说明的是,波数 $1141\text{cm}^{-1}$ 的峰值对应于包含PVA系树脂的晶体,波数 $1440\text{cm}^{-1}$ 的峰值对应于参考。
- [0212] 结晶化指数(峰值比)X= $A_{1141}/A_{1440}\cdots$ (S2)
- [0213] (式(S2)中, $A_{1141}$ 和 $A_{1440}$ 分别表示波数 $1141\text{cm}^{-1}$ 和 $1440\text{cm}^{-1}$ 下的吸光度。)
- [0214] [表1]

[0215]

	皂化度 (mol%)	温度 (°C)	未拉伸膜的含水率 (质量分率)	AI (°C)	保管开始时的 结晶化指数	保管结束后的 结晶化指数	结晶化指数差 $\Delta X$	判定
实施例1	97	4	0.090	38	0.992	1.006	0.014	○
实施例2	97	30	0.038	64	0.992	1.025	0.033	○
实施例3	97	30	0.042	62	0.992	1.040	0.048	○
实施例4	97	30	0.052	56	0.992	1.034	0.042	○
实施例5	97	40	0.003	83	0.992	1.008	0.016	○
实施例6	97	40	0.006	81	0.992	1.019	0.027	○
实施例7	97	40	0.043	61	0.992	1.043	0.051	○
实施例8	99	40	0.053	56	0.982	1.018	0.026	○
实施例9	97	60	0.000	85	0.992	1.035	0.043	○
比较例1	97	30	0.158	10	0.992	1.068	0.076	×
比较例2	97	40	0.168	7	0.992	1.095	0.103	×
比较例3	99	40	0.095	36	0.982	1.071	0.079	×
比较例4	97	60	0.062	51	0.992	1.071	0.079	×
比较例5	97	60	0.260	-23	0.992	1.061	0.069	×
比较例6	97	60	0.303	-35	0.992	1.087	0.095	×

[0216] 根据以下基准对各实施例和各比较例的层叠体的保管试验的结果进行评价。满足下述式(2)者记为“○”，不满足下述式(2)者记为“×”。

[0217]  $T1(°C) < AI(°C) + 4(°C) \dots (2)$

[0218] 表1中示出各实施例和各比较例的层叠体的保管开始时和保管结束时的结晶化指数X、以及结晶化指数差 $\Delta X$ 。另外，图3中示出了对于实施例和比较例，将所得未拉伸膜的含水率与玻璃化转变温度的关系进行绘制而得的图。图3中的曲线示出了结晶化度为0%时的未拉伸膜的含水率与玻璃化转变温度的关系。另外，图3所示的“○”和“×”对应于表1所示

的“○”和“×”。

[0219] 如表1所示可知:在各实施例中,由层叠体的未拉伸膜的含水率求出的玻璃化转变温度A1(单位:°C)与保管温度T1(单位:°C)的关系满足上述式(2)。此时的结晶化指数差 $\Delta X$ 小于0.053。另一方面,可知:在各比较例中,由层叠体的未拉伸膜的含水率求出的玻璃化转变温度A1与保管温度T1的关系不满足上述式(2)。

[0220] 此时的结晶化指数差 $\Delta X$ 为0.053以上。

[0221] <偏振膜的制造>

[0222] [拉伸工序]

[0223] 对于在各实施例和各比较例中保管的层叠体,使用浮动纵向单轴拉伸装置在150°C下实施5.3倍的自由端单轴拉伸,得到层叠膜。层叠膜中的树脂膜的厚度为5.1 $\mu\text{m}$ 。

[0224] [染色工序]

[0225] 相对于水100质量份,配合碘0.6质量份、碘化钾10.0质量份而制备碘水溶液(染色浴)。使层叠膜在液温调节至30°C的染色浴中浸渍180秒,由此用碘染色,制成染色膜。

[0226] 接下来,相对于水100质量份配合硼酸10.4质量份,制备硼酸水溶液。在液温调节至78°C的硼酸水溶液中浸渍120秒。进而,相对于水100质量份,配合硼酸5.0质量份、碘化钾12.0质量份,制备水溶液(交联浴)。在液温调节至65°C的交联浴中浸渍60秒,由此实施交联处理,制成交联膜。

[0227] [清洗工序和干燥工序]

[0228] 将所得的交联膜在液温调节至10°C的纯水中浸渍10秒,进行清洗。清洗后立即使用鼓风机去除表面所附着的水分,使其干燥。由此,得到在基材膜的表面具备偏振膜的偏振性层叠膜。

[0229] <偏振膜的偏振性能的评价>

[0230] 由各实施例和各比较例的层叠体制作偏振膜,评价偏振性能。在表1中,可知:使用结晶化指数差 $\Delta X$ 小于0.053的层叠体、即实施例的层叠体所制作的偏振膜与使用比较例的层叠体所制作的偏振膜相比,显示出高偏振性能。可认为这是因为:能够抑制保管时未拉伸膜中的晶体生长,能够保持致密的晶体结构。

[0231] 由以上内容确认了本发明是有用的。

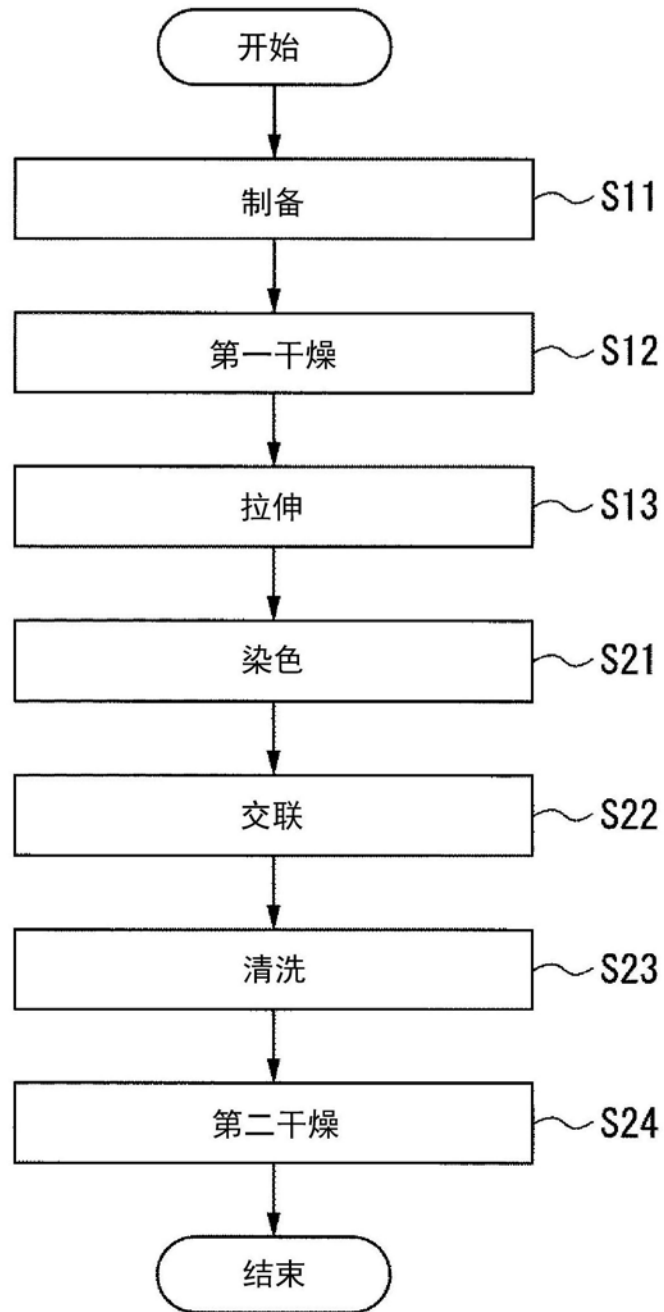


图1

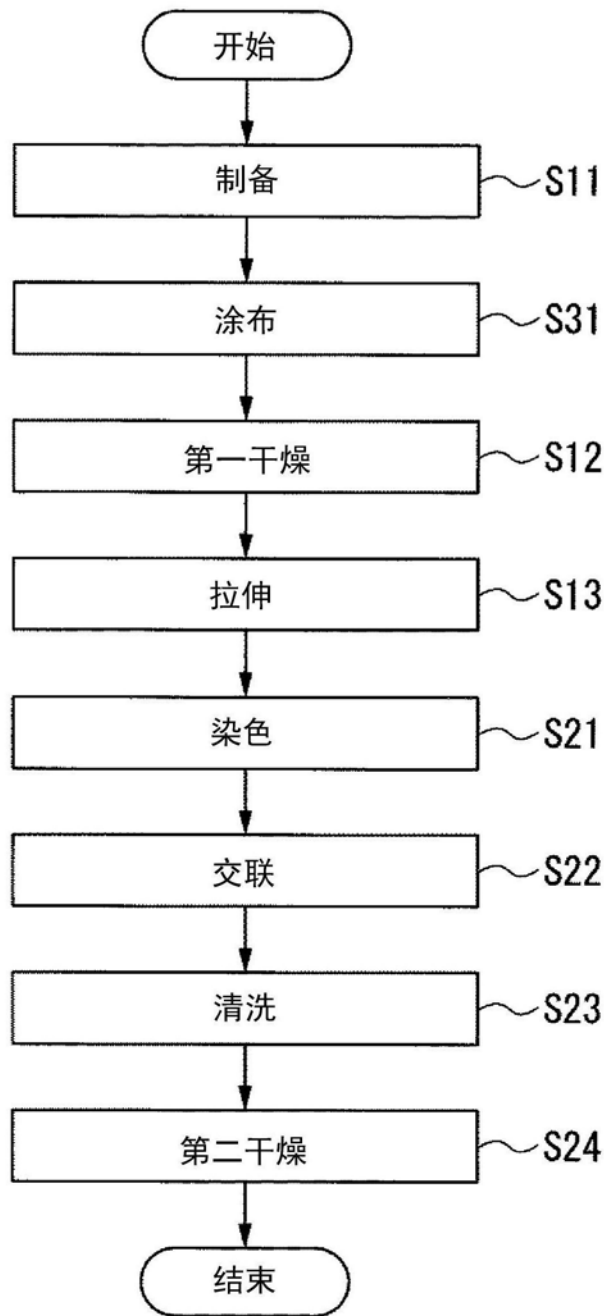


图2

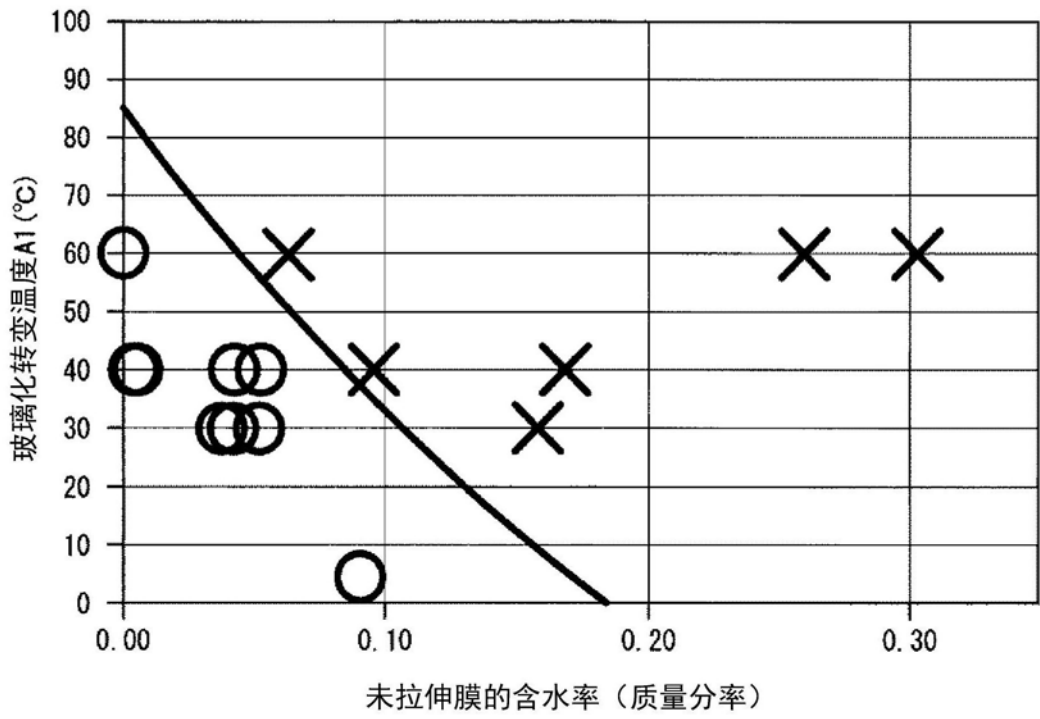


图3