



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112840249 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 29

(21) 申请号 201980067858.0

(22) 申请日 2019.10.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112840249 A

(43) 申请公布日 2021.05.25

(30) 优先权数据
2018-193994 2018.10.15 JP
2019-183679 2019.10.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/039636 2019.10.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/080184 JA 2020.04.23

(73) 专利权人 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 友久宽
清水享

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.
G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

H10K 50/85 (2023.01)

H10K 59/10 (2023.01)

H05B 33/02 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102368100 A, 2012.03.07

WO 2018135360 A1, 2018.07.26

CN 104950368 A, 2015.09.30

JP 2012032418 A, 2012.02.16

JP 2006111797 A, 2006.04.27

WO 2017073638 A1, 2017.05.04

US 2011222155 A1, 2011.09.15

CN 107924010 A, 2018.04.17

JP 2014238532 A, 2014.12.18

JP 2017161606 A, 2017.09.14

JP 2014010291 A, 2014.01.20

CN 102177449 A, 2011.09.07

CN 108351459 A, 2018.07.31

CN 108139526 A, 2018.06.08

CN 102313923 A, 2012.01.11

CN 105891930 A, 2016.08.24

审查员 毛文峰

权利要求书1页 说明书25页 附图2页

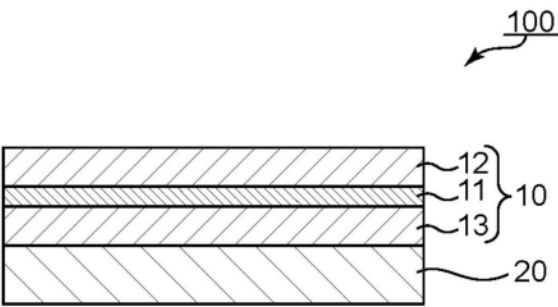
(54) 发明名称

带相位差层的偏光板及使用其的图像显示
装置

(57) 摘要

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光板。本发明的带相位差层的偏光板具有偏光板与相位差层,该偏光板包含偏光膜与位于偏光膜的至少一侧的保护层。偏光膜由含有二色性物质的聚乙烯醇系树脂薄膜构成,其厚度为8 μm以下、单体透过率为44.0%以上、偏光度为99.50%以上。相位差层的Re (550) 为

100nm~190nm, Re (450) /Re (550) 为0.8以上且小于1。相位差层的慢轴与偏光膜的吸收轴形成的角度为40°~50°。



1. 一种带相位差层的偏光板的制造方法, 其中, 所述带相位差层的偏光板具有偏光板与相位差层, 该偏光板包含偏光膜与位于该偏光膜的至少一侧的保护层,

该偏光膜由含有二色性物质的聚乙烯醇系树脂薄膜构成, 该偏光膜的厚度为 $8\mu\text{m}$ 以下、单体透过率为44.0%以上、偏光度为99.50%以上,

该相位差层的 $\text{Re}(550)$ 为 $100\text{nm}\sim 190\text{nm}$, $\text{Re}(450)/\text{Re}(550)$ 为0.8以上且小于1,

该相位差层的慢轴与该偏光膜的吸收轴形成的角度为 $40^\circ\sim 50^\circ$,

所述制造方法包括: 在长条状的热塑性树脂基材的单侧形成包含碘化物或氯化钠和聚乙烯醇系树脂的聚乙烯醇系树脂层而制作层叠体; 以及, 对该层叠体依次实施空中辅助拉伸处理、染色处理、水中拉伸处理和干燥收缩处理而得到该偏光膜, 其中, 所述干燥收缩处理通过将层叠体一边沿长边方向输送一边在加热炉内使用加热辊从而在宽度方向上收缩2%~10%,

该层叠体与该加热辊的总接触时间为1~20秒,

该加热辊的温度为 $65^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其中, 所述保护层由三醋酸纤维素系树脂薄膜构成。

3. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其中, 所述相位差层由聚碳酸酯系树脂薄膜构成。

4. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其中, 所述偏光膜的 50cm^2 的区域内的单体透过率的最大值与最小值的差为0.2%以下。

5. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其中, 所述偏光膜的宽度为 1000mm 以上, 所述偏光膜的沿宽度方向的位置的单体透过率的最大值与最小值的差为0.3%以下。

6. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其中, 所述偏光膜的单体透过率为44.5%以下、偏光度为99.95%以下。

7. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其还包括: 在所述相位差层的外侧设置另外的相位差层, 该另外的相位差层的折射率特性显示 $n_z > n_x = n_y$ 的关系。

8. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其还包括: 在所述相位差层的外侧设置导电层或带导电层的各向同性基材。

9. 根据权利要求1所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其中, 所述带相位差层的偏光板为长条状,

所述制造方法包括: 利用辊对辊层叠长条状的偏光膜和长条状的相位差层, 所述长条状的偏光膜在纵长方向上具有吸收轴, 所述长条状的相位差层为在相对于纵长方向呈 $40^\circ\sim 50^\circ$ 的角度的方向上具有慢轴的斜向拉伸薄膜。

10. 根据权利要求9所述的带相位差层的偏光板的制造方法, 其包括: 将所述长条状的带相位差层的偏光板卷绕成卷状。

带相位差层的偏光板及使用其的图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及带相位差层的偏光板及使用其的图像显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,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迅速普及。图像显示装置中,代表性的是使用偏光板及相位差板。在实际应用中,广泛使用将偏光板与相位差板一体化而成的带相位差层的偏光板(例如专利文献1),这种情况下,随着最近对于图像显示装置薄型化的需求增强,对于带相位差层的偏光板的薄型化需求也在增强。此外,近年来对于弯曲的图像显示装置和/或可挠曲或可弯折的图像显示装置的需求提高,这种情况下,对于偏光板及带相位差层的偏光板也要求进一步的薄型化及进一步的柔软化。出于将带相位差层的偏光板薄型化的目的,正在推进对厚度的贡献较大的偏光膜的保护层及相位差薄膜的薄型化。但是,若将保护层及相位差薄膜薄型化,则偏光膜的收缩的影响会相对变大,会产生图像显示装置翘曲及带相位差层的偏光板的操作性降低的问题。

[0003] 为了解决上述的问题,偏光膜也需要一并进行薄型化。但是,若仅减薄偏光膜的厚度,则光学特性会降低。更具体而言,处于折衷关系的偏光度与单体透过率中的一者或两者会降低至实际应用上无法容许的程度。其结果,带相位差层的偏光板的光学特性也会变得不充分。

[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] 本发明是为了解决上述以往的问题而做出的,其主要目的在于,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光板。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明的带相位差层的偏光板具有偏光板与相位差层,该偏光板包含偏光膜与位于该偏光膜的至少一侧的保护层。该偏光膜由含有二色性物质的聚乙烯醇系树脂薄膜构成,其厚度为 $8\mu\text{m}$ 以下、单体透过率为44.0%以上、偏光度为99.50%以上。该相位差层的 $\text{Re}(550)$ 为 $100\text{nm}\sim 190\text{nm}$, $\text{Re}(450)/\text{Re}(550)$ 为0.8以上且小于1,该相位差层的慢轴与该偏光膜的吸收轴形成的角度为 $40^\circ\sim 50^\circ$ 。

[0011] 在一个实施方式中,上述保护层由弹性模量为 3000MPa 以上的基材构成。

[0012] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏光板的总厚度为 $90\mu\text{m}$ 以下,正面反射色相为3.5以下,上述保护层由弹性模量为 3000MPa 以上的树脂薄膜构成。

[0013] 在一个实施方式中,上述保护层由三醋酸纤维素系树脂薄膜构成。

[0014] 在一个实施方式中,上述偏光板包含上述偏光膜与仅配置于上述偏光膜的一侧的上述保护层,上述相位差层借助粘合剂层贴合于上述偏光膜。

[0015] 在一个实施方式中,上述相位差层由聚碳酸酯系树脂薄膜构成。

[0016] 在一个实施方式中,上述相位差层由具有40 μm 以下的厚度的聚碳酸酯系树脂薄膜构成。

[0017] 在一个实施方式中,上述偏光膜的50 cm^2 的区域内的单体透过率的最大值与最小值的差为0.2%以下。

[0018] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏光板的宽度为1000mm以上,上述偏光膜的沿宽度方向的位置的单体透过率的最大值与最小值的差为0.3%以下。

[0019] 在一个实施方式中,上述偏光膜的单体透过率为44.5%以下、偏光度为99.95%以下。

[0020] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏光板在上述相位差层的外侧还具有另外的相位差层,该另外的相位差层的折射率特性显示 $n_z > n_x = n_y$ 的关系。

[0021] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏光板在上述相位差层的外侧还具有导电层或带导电层的各向同性基材。

[0022] 在一个实施方式中,上述带相位差层的偏光板为长条状,上述偏光膜在纵长方向上具有吸收轴,上述相位差层为在相对于纵长方向呈 $40^\circ \sim 50^\circ$ 的角度的方向上具有慢轴的斜向拉伸薄膜。在一个实施方式中,上述带相位差层的偏光板卷绕成卷状。

[0023] 根据本发明的另一方面,提供一种图像显示装置。该图像显示装置具备上述带相位差层的偏光板。

[0024] 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。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,通过组合采用对聚乙烯醇(PVA)系树脂添加卤化物(代表性的是为碘化钾)、包含空中辅助拉伸及水中拉伸的两阶段拉伸、以及利用加热辊进行的干燥及收缩,可以得到虽然为薄型但具有极其优异的光学特性的偏光膜。通过使用这样的偏光膜,可以实现薄型、处理性优异且光学特性优异的带相位差层的偏光板。

附图说明

[0027] 图1为本发明的一个实施方式的带相位差层的偏光板的示意截面图。

[0028] 图2为本发明的另一个实施方式的带相位差层的偏光板的示意截面图。

[0029] 图3为示出本发明的带相位差层的偏光板所使用的偏光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。

具体实施方式

[0030] 以下说明本发明的实施方式,但本发明不受这些实施方式限定。

[0031] (术语及符号的定义)

[0032] 本说明书中的术语及符号的定义如下。

[0033] (1) 折射率(n_x 、 n_y 、 n_z)

[0034] “ n_x ”为面内的折射率成为最大的方向(即慢轴方向)的折射率,“ n_y ”为在面内与慢轴正交的方向(即快轴方向)的折射率,“ n_z ”为厚度方向的折射率。

[0035] (2)面内相位差(Re)

[0036] “ $Re(\lambda)$ ”为在23℃下以波长 λ nm的光测得的面内相位差。例如,“ $Re(550)$ ”为在23℃下以波长550nm的光测得的面内相位差。 $Re(\lambda)$ 在将层(薄膜)的厚度设为 d (nm)时,通过式: $Re(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$ 来求出。

[0037] (3)厚度方向的相位差(Rth)

[0038] “ $Rth(\lambda)$ ”为在23℃下以波长 λ nm的光测得的厚度方向的相位差。例如,“ $Rth(550)$ ”为在23℃下以波长550nm的光测得的厚度方向的相位差。 $Rth(\lambda)$ 在将层(薄膜)的厚度设为 d (nm)时,通过式: $Rth(\lambda) = (n_x - n_z) \times d$ 来求出。

[0039] (4) N_z 系数

[0040] N_z 系数可以通过 $N_z = Rth/Re$ 来求出。

[0041] (5)角度

[0042] 在本说明书中提及角度时,该角度包含相对于基准方向的顺时针方向及逆时针方向两个方向的角度。因此,例如“45°”是指 $\pm 45^\circ$ 。

[0043] A.带相位差层的偏光板的整体构成

[0044] 图1是本发明的一个实施方式的带相位差层的偏光板的示意截面图。本实施方式的带相位差层的偏光板100具有偏光板10与相位差层20。偏光板10包含:偏光膜11、配置于偏光膜11的一侧的第1保护层12、及配置于偏光膜11的另一侧的第2保护层13。也可根据目的而省略第1保护层12及第2保护层13中的一者。例如,在相位差层20可作为偏光膜11的保护层发挥功能时,也可省略第2保护层13。在本发明的实施方式中,偏光膜由含有二色性物质的聚乙烯醇系树脂薄膜构成。偏光膜的厚度为8 μ m以下,单体透过率为44.0%以上、偏光度为99.50%以上。

[0045] 如图2所示,在另一个实施方式的带相位差层的偏光板101中,也可以设有另外的相位差层50以及/或者导电层或带导电层的各向同性基材60。另外的相位差层50以及导电层或带导电层的各向同性基材60代表性的是设置于相位差层20的外侧(与偏光板10相反的一侧)。另外的相位差层代表性的是折射率特性显示 $n_z > n_x = n_y$ 的关系。另外的相位差层50以及导电层或带导电层的各向同性基材60代表性的是从相位差层20侧起依次设置。另外的相位差层50以及导电层或带导电层的各向同性基材60代表性的是为根据需要设置的任意的层,可省略任一者或两者。需要说明的是,为了方便,有时会将相位差层20称为第1相位差层,将另外的相位差层50称为第2相位差层。需要说明的是,在设置有导电层或带导电层的各向同性基材时,带相位差层的偏光板可以应用于在图像显示单元(例如有机EL单元)与偏光板之间组入触控传感器而成的所谓内触控面板型输入显示装置。

[0046] 本发明的实施方式中,第1相位差层20的 $Re(550)$ 为100nm~190nm, $Re(450)/Re(550)$ 为0.8以上且小于1。进而,第1相位差层20的慢轴与偏光膜11的吸收轴形成的角度为40°~50°。

[0047] 上述实施方式可以适当组合,也可以对上述实施方式的构成要素施加本领域中显而易见的改变。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的构成替换为在光学上等效的构成(例如第2相位差层与导电层的层叠体)。

[0048] 本发明的实施方式的带相位差层的偏光板也可以进一步包含其它相位差层。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、配置位置等可以根据目的适当设定。

[0049] 本发明的带相位差层的偏光板可以为薄片状也可以为长条状。本说明书中,“长条状”是指相对于宽度而言长度足够长的细长形状,例如,包含相对于宽度而言长度为10倍以上、优选为20倍以上的细长形状。长条状的带相位差层的偏光板可以卷绕成卷状。带相位差层的偏光板为长条状时,偏光板及相位差层也为长条状。此时,偏光膜优选在纵长方向上具有吸收轴。第1相位差层优选为在相对于纵长方向呈 $40^\circ \sim 50^\circ$ 的角度的方向上具有慢轴的斜向拉伸薄膜。偏光膜及第1相位差层为这样的构成时,能够通过辊对辊制作带相位差层的偏光板。

[0050] 在实际使用中,在相位差层的与偏光板相反的一侧设置粘合剂层(未图示),使带相位差层的偏光板可以贴附于图像显示单元。进而,优选在粘合剂层的表面上临时粘接剥离薄膜直至带相位差层的偏光板供于使用为止。通过临时粘接剥离薄膜,可以在保护粘合剂层的同时形成卷。

[0051] 带相位差层的偏光板的正面反射色相($\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$)优选为3.5以下,更优选为3.0以下。正面反射色相在上述范围内时,能够抑制不期望的着色等,结果,可以获得反射特性优异的带相位差层的偏光板。

[0052] 带相位差层的偏光板的总厚度优选为 $140\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $120\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $90\mu\text{m}$ 以下,再进一步优选为 $85\mu\text{m}$ 以下。总厚度的下限例如可以为 $30\mu\text{m}$ 。根据本发明的实施方式,可以实现这样的极薄的带相位差层的偏光板。这样的带相位差层的偏光板可以具有极其优异的挠性及弯折耐久性。这样的带相位差层的偏光板可以特别适宜地应用于弯曲的图像显示装置和/或可挠曲或弯折的图像显示装置。需要说明的是,带相位差层的偏光板的总厚度是指,不包括用于使带相位差层的偏光板与面板或玻璃等外部被粘物密合的粘合剂层在内,构成带相位差层的偏光板的所有层的厚度的总和(即,带相位差层的偏光板的总厚度不包含用于将带相位差层的偏光板贴附于图像显示单元等邻接构件的粘合剂层及可临时粘接于其表面的剥离薄膜的厚度)。

[0053] 以下,针对带相位差层的偏光板的构成要素进行更详细的说明。

[0054] B. 偏光板

[0055] B-1. 偏光膜

[0056] 偏光膜11如上所述厚度为 $8\mu\text{m}$ 以下、单体透过率为44.0%以上、偏光度为99.50%以上。通常,单体透过率和偏光度彼此为折衷的关系,在提高单体透过率时,偏光度会降低,在提高偏光度时,单体透过率会降低。因此,以往,难以将满足单体透过率44.0%以上、且偏光度99.50%以上的光学特性的薄型的偏光膜供于实际应用。使用单体透过率为44.0%以上、且偏光度为99.50%以上的具有优异的光学特性、并且抑制了光学特性的不均的薄型的偏光膜是本发明的特征之一。

[0057] 偏光膜的厚度优选为 $1\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。

[0058] 偏光膜优选在波长380nm~780nm的任意波长下显示吸收二色性。偏光膜的单体透过率优选为44.5%以下。偏光膜的偏光度优选为99.70%以上、更优选为99.80%以上。另一

方面,偏光度优选为99.95%以下。上述单体透过率代表性的是使用紫外可见分光光度计来测定并进行视感度校正而得到的Y值。上述偏光度代表性的是基于使用紫外可见分光光度计来测定并进行视感度校正而得到的平行透过率 T_p 及正交透过率 T_c ,通过下述式来求得。

$$[0059] \quad \text{偏光度}(\%) = \{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$$

[0060] 在一个实施方式中,8 μm 以下的薄型的偏光膜的透过率代表性的是以偏光膜(表面的折射率:1.53)与保护薄膜(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来测定。根据偏光膜表面的折射率和/或保护薄膜的与空气界面接触的表面的折射率,各层的界面处的反射率会发生变化,其结果,有时透过率的测定值会发生变化。因此,例如,在使用折射率不是1.50的保护薄膜时,也可以根据保护薄膜的与空气界面接触的表面的折射率来校正透过率的测定值。具体而言,透过率的校正值C使用保护薄膜与空气层的界面处的与透过轴平行的偏振光的反射率 R_1 (透过轴反射率),利用以下的式子来表示。

$$[0061] \quad C = R_1 - R_0$$

$$[0062] \quad R_0 = ((1.50 - 1)^2 / (1.50 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$$

$$[0063] \quad R_1 = ((n_1 - 1)^2 / (n_1 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$$

[0064] 这里, R_0 为使用折射率为1.50的保护薄膜时的透过轴反射率, n_1 为所使用的保护薄膜的折射率, T_1 为偏光膜的透过率。例如,在使用表面折射率为1.53的基材(环烯烃系薄膜、带硬涂层的薄膜等)作为保护薄膜时,校正量C为约0.2%。此时,将通过测定而得到的透过率加上0.2%,从而能够换算成使用折射率为1.50的保护薄膜时的透过率。需要说明的是,根据基于上述式的计算,使偏光膜的透过率 T_1 变化2%时的校正值C的变化量为0.03%以下,偏光膜的透过率对校正值C的的影响是有限的。此外,在保护薄膜具有表面反射以外的吸收时,可以根据吸收量来进行适当的校正。

[0065] 在1个实施方式中,带相位差层的偏光板的宽度为1000mm以上,因此,偏光膜的宽度也为1000mm以上。该情况下,偏光膜的沿宽度方向的位置的单体透过率的最大值与最小值的差(D1)优选为0.3%以下、更优选为0.29%以下、进一步优选为0.28%以下。D1越小越优选,D1的下限例如可以为0.01%。D1在上述范围内时,能够工业化地生产具有优异的光学特性的带相位差层的偏光板。在其它的实施方式中,偏光膜的50 cm^2 的区域内的单体透过率的最大值与最小值的差(D2)优选为0.2%以下、更优选为0.15%以下、进一步优选为0.1%以下。D2越小越优选,D2的下限例如可以为0.01%。D2在上述范围内时,能够抑制在将带相位差层的偏光板用于图像显示装置时显示画面中的亮度不均。

[0066] 作为偏光膜,可以采用任意适当的偏光膜。偏光膜代表性的是可以使用两层以上的层叠体来制作。

[0067] 作为使用层叠体获得的偏光膜的具体例,可以举出使用树脂基材与在该树脂基材上涂布形成的PVA系树脂层的层叠体而得到的偏光膜。使用树脂基材与在该树脂基材上涂布形成的PVA系树脂层的层叠体而得到的偏光膜例如可以通过以下方式来制作:将PVA系树脂溶液涂布于树脂基材,使其干燥而在树脂基材上形成PVA系树脂层,获得树脂基材与PVA系树脂层的层叠体;对该层叠体进行拉伸及染色而将PVA系树脂层制成偏光膜。本实施方式中,拉伸代表性的是包括:使层叠体浸渍在硼酸水溶液中进行拉伸。进而,拉伸根据需要可以进一步包括:在硼酸水溶液中进行拉伸之前在高温(例如95 $^{\circ}\text{C}$ 以上)下对层叠体进行空中拉伸。可以直接使用所得到的树脂基材/偏光膜的层叠体(即,也可以将树脂基材作为偏

光膜的保护层),也可以从树脂基材/偏光膜的层叠体剥离树脂基材并在该剥离面上层叠适应于目的的任意适当的保护层来使用。这样的偏光膜的制造方法的详细内容例如记载在日本特开2012-73580号公报中。本说明书中援用该公报整体的记载作为参考。

[0068] 偏光膜的制造方法代表性的是包括:在长条状热塑性树脂基材的单侧形成含有卤化物与聚乙烯醇系树脂的聚乙烯醇系树脂层,从而制成层叠体;以及,对上述层叠体依次实施空中辅助拉伸处理、染色处理、水中拉伸处理和干燥收缩处理,该干燥收缩处理通过将上述层叠体边沿长边方向输送边进行加热而使其在宽度方向上收缩2%以上。由此,可以提供厚度为8 μm 以下、单体透过率为44.0%以上、偏光度为99.50%以上的具有优异的光学特性、并且抑制了光学特性的不均的偏光膜。即,通过导入辅助拉伸,即使在将PVA涂布在热塑性树脂上时也能够提高PVA的结晶性,能够实现高的光学特性。此外,通过同时事先提高PVA的取向性,可以防止在之后的染色工序或拉伸工序中浸渍在水中时PVA的取向性降低或溶解等问题,可以实现高的光学特性。进而,在将PVA系树脂层浸渍在液体中时,与PVA系树脂层不包含卤化物的情况相比,能够抑制聚乙烯醇分子的取向紊乱及取向性的降低。由此,可以提高经由染色处理及水中拉伸处理等将层叠体浸渍在液体中来进行的处理工序而获得的偏光膜的光学特性。进而,通过干燥收缩处理使层叠体在宽度方向上收缩,从而可以提高光学特性。

[0069] B-2.保护层

[0070] 第1保护层12及第2保护层13分别由可以作为偏光膜的保护层使用的任意适当的薄膜形成。对于成为该薄膜的主成分的材料的具体例,可以举出三醋酸纤维素(TAC)等纤维素系树脂、聚酯系、聚乙烯醇系、聚碳酸酯系、聚酰胺系、聚酰亚胺系、聚醚砜系、聚砜系、聚苯乙烯系、聚降冰片烯系、聚烯烃系、(甲基)丙烯酸系、乙酸酯系等透明树脂等。此外,还可以举出(甲基)丙烯酸系、氨基甲酸酯系、(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯系、环氧系、有机硅系等热固化型树脂或紫外线固化型树脂等。其它还可以举出例如硅氧烷系聚合物等玻璃质系聚合物。此外,也可以使用日本特开2001-343529号公报(W001/37007)所记载的聚合物薄膜。作为该薄膜的材料,例如可以使用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以及腈基的热塑性树脂的树脂组合物,例如可以举出具有由异丁烯与N-甲基马来酰亚胺构成的交替共聚物及丙烯腈-苯乙烯共聚物的树脂组合物。该聚合物薄膜例如可以为上述树脂组合物的挤出成形物。在一个实施方式中,保护层(特别是视觉识别侧的保护层)包含TAC系树脂。通过使用TAC系树脂薄膜作为保护层,可以提高弯折耐久性。

[0071] 本发明的带相位差层的偏光板如后所述代表性的是配置在图像显示装置的视觉识别侧,第1保护层12代表性的是配置在其视觉识别侧。因此,第1保护层12也可以根据需要实施硬涂处理、防反射处理、防粘连处理、防眩处理等表面处理。进而/或者,第1保护层12也可以根据需要实施用于改善隔着偏光太阳镜进行视觉识别时的视觉识别性的处理(代表性的是赋予(椭)圆偏光功能、赋予超高相位差)。通过实施这样的处理,即使隔着偏光太阳镜等偏光透镜视觉识别显示画面时,也能够实现优异的视觉识别性。因此,带相位差层的偏光板也可以适宜优选用于可在室外使用的图像显示装置。

[0072] 第1保护层的厚度优选为5 μm ~80 μm ,更优选为10 μm ~40 μm ,进一步优选为10 μm ~35 μm 。需要说明的是,在实施表面处理时,外侧保护层的厚度是包括表面处理层的厚度在内

的厚度。

[0073] 在一个实施方式中,第2保护层13优选在光学上为各向同性。本说明书中“在光学上为各向同性”是指面内相位差 $Re(550)$ 为 $0\text{nm}\sim 10\text{nm}$,厚度方向的相位差 $Rth(550)$ 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。此时,相位差层的面内相位差 $Re(550)$ 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 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。从薄型化及轻量化的观点出发,优选可以省略第2保护层。

[0074] B-3. 偏光膜的制造方法

[0075] 偏光膜例如可以经由包含以下工序的方法而制作:在长条状的热塑性树脂基材的单侧形成聚乙烯醇系树脂层(PVA系树脂层)而制作层叠体,该聚乙烯醇系树脂层含有卤化物与聚乙烯醇系树脂(PVA系树脂);以及,对层叠体依次实施空中辅助拉伸处理、染色处理、水中拉伸处理及干燥收缩处理,该干燥收缩处理通过将层叠体一边沿长边方向输送一边加热从而使其在宽度方向上收缩2%以上。PVA系树脂层中的卤化物的含量相对于PVA系树脂100重量份优选为5重量份 \sim 20重量份。干燥收缩处理优选使用加热辊进行处理,加热辊的温度优选为 $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。基于干燥收缩处理的层叠体的宽度方向的收缩率优选为2%以上。根据这样的制造方法,可以获得在上述B-1项中说明的偏光膜。尤其是通过制作包含含有卤化物的PVA系树脂层的层叠体,将上述层叠体的拉伸设为包含空中辅助拉伸及水中拉伸的多阶段拉伸,并利用加热辊对拉伸后的层叠体进行加热,从而能够获得具有优异的光学特性(代表性的是单体透过率及偏光度)、并且光学特性的不均得到抑制的偏光膜。具体而言,通过在干燥收缩处理工序中使用加热辊,能够边输送层叠体边遍及层叠体整体地均匀收缩。由此,不仅能够提高得到的偏光膜的光学特性,而且能够稳定地生产光学特性优异的偏光膜,能够抑制偏光膜的光学特性(特别是单体透过率)的不均。

[0076] B-3-1. 层叠体的制作

[0077] 作为制作热塑性树脂基材与PVA系树脂层的层叠体的方法,可采用任意适当的方法。优选的是:通过在热塑性树脂基材的表面涂布包含卤化物和PVA系树脂的涂布液,并进行干燥,从而在热塑性树脂基材上形成PVA系树脂层。如上所述,PVA系树脂层中的卤化物的含量优选相对于PVA系树脂100重量份为5重量份 \sim 20重量份。

[0078] 作为涂布液的涂布方法,可以采用任意适当的方法。可以举出例如辊涂法、旋涂法、线棒涂布法、浸涂法、模涂法、帘涂法、喷涂法、刀涂法(逗点涂布法等)等。上述涂布液的涂布/干燥温度优选为 50°C 以上。

[0079] PVA系树脂层的厚度优选为 $3\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0080] 在形成PVA系树脂层之前,可以对热塑性树脂基材实施表面处理(例如电晕处理等),也可以在热塑性树脂基材上形成易粘接层。通过进行这种处理,能够提高热塑性树脂基材与PVA系树脂层的密合性。

[0081] B-3-1-1. 热塑性树脂基材

[0082] 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 $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。若小于 $20\mu\text{m}$,则有可能难以形成PVA系树脂层。若超过 $300\mu\text{m}$,则例如在后述的水中拉伸处理中,有可能热塑性树脂基材吸水需要长时间且拉伸需要过大的负荷。

[0083] 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

脂基材会吸收水,水可发挥增塑剂的作用而进行增塑化。其结果,能够大幅降低拉伸应力,能够拉伸至高倍率。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。通过使用这种热塑性树脂基材,能够防止如下的不良情况:在制造时热塑性树脂基材的尺寸稳定性显著降低,所得偏光膜的外观恶化等不良情况。此外,能够防止在水中拉伸时基材断裂或者PVA系树脂层自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可以通过例如向构成材料中导入改性基团来调整。吸水率是按照JIS K 7209而求出的值。

[0084] 热塑性树脂基材的玻璃化转变温度(T_g)优选为120℃以下。通过使用这种热塑性树脂基材,能够抑制PVA系树脂层的结晶化,且充分地确保层叠体的拉伸性。进而,若考虑到由水实现的热塑性树脂基材的增塑化且良好地进行水中拉伸,则更优选为100℃以下、更进一步优选为90℃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℃以上。通过使用这种热塑性树脂基材,在涂布包含上述PVA系树脂的涂布液并干燥时,能够防止热塑性树脂基材发生变形(发生例如凹凸、松弛、褶皱等)等不良情况,良好地制作层叠体。此外,能够以适合的温度(例如60℃左右)良好地进行PVA系树脂层的拉伸。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中导入改性基团的结晶化材料进行加热来调整。玻璃化转变温度(T_g)是按照JIS K 7121求出的值。

[0085] 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,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂等酯系树脂、降冰片烯系树脂等环烯烃系树脂、聚丙烯等烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯系树脂、它们的共聚物树脂等。这些之中,优选为降冰片烯系树脂、非晶质的聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂。

[0086] 在一个实施方式中,优选使用非晶质的(未经结晶化的)聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂。其中,特别优选使用非晶性的(难以结晶化的)聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂。作为非晶性的聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂的具体例,可以举出还包含间苯二甲酸和/或环己烷二羧酸作为二羧酸的共聚物;还包含环己烷二甲醇、二乙二醇作为二醇的共聚物。

[0087] 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系树脂构成。这是因为:这种热塑性树脂基材的拉伸性极其优异,且拉伸时的结晶化受到抑制。认为这是因为,通过导入间苯二甲酸单元,从而对主链赋予大的挠曲。聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂具有对苯二甲酸单元和乙二醇单元。间苯二甲酸单元的含有比例相对于全部重复单元的总和优选为0.1摩尔%以上、进一步优选为1.0摩尔%以上。这是因为:能够获得拉伸性极其优异的热塑性树脂基材。另一方面,间苯二甲酸单元的含有比例相对于全部重复单元的总和优选为20摩尔%以下、更优选为10摩尔%以下。通过设定为这种含有比例,在后述干燥收缩处理中能够良好地增加结晶度。

[0088] 热塑性树脂基材可以预先(在形成PVA系树脂层之前)进行拉伸。在一个实施方式中,沿着长条状的热塑性树脂基材的横向进行了拉伸。横向优选为与后述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”还包括实质上正交的情况。这里,“实质上正交”包括 $90^\circ \pm 5.0^\circ$ 的情况,优选为 $90^\circ \pm 3.0^\circ$ 、进一步优选为 $90^\circ \pm 1.0^\circ$ 。

[0089] 热塑性树脂基材的拉伸温度与玻璃化转变温度(T_g)相比优选为 $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ 。热塑性树脂基材的拉伸倍率优选为1.5倍 \sim 3.0倍。

[0090] 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,也可以是自由端拉伸。拉伸方式可以是干式,也可以是湿式。热塑性树脂基材的拉伸可以通过一个阶段来进行,也可以通过多个阶段来进行。通过多个阶段进行时,上述拉伸倍率为各阶段的拉伸倍率之积。

[0091] B-3-1-2. 涂布液

[0092] 如上所述,涂布液包含卤化物和PVA系树脂。上述涂布液代表性的是为使上述卤化物和上述PVA系树脂溶解于溶剂而得的溶液。作为溶剂,可列举出例如水、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、乙二醇、二乙烯三胺等胺类。它们可以单独使用或组合使用两种以上。这些之中,优选为水。溶液的PVA系树脂浓度相对于溶剂100重量份优选为3重量份~20重量份。如果是这种树脂浓度,则能够形成密合于热塑性树脂基材的均匀涂布膜。涂布液中的卤化物的含量优选相对于PVA系树脂100重量份为5重量份~20重量份。

[0093] 可以向涂布液中配混添加剂。作为添加剂,可列举出例如增塑剂、表面活性剂等。作为增塑剂,可列举出例如乙二醇、甘油等多元醇。作为表面活性剂,可列举出例如非离子表面活性剂。它们可出于进一步提高所得PVA系树脂层的均匀性、染色性、拉伸性的目的来使用。

[0094] 作为上述PVA系树脂,可以采用任意适当的树脂。可以举出例如聚乙烯醇及乙烯-乙醇共聚物。聚乙烯醇可以通过将聚乙酸乙烯酯皂化而得到。乙烯-乙醇共聚物可以通过将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化而得到。PVA系树脂的皂化度通常为85摩尔%~100摩尔%,优选为95.0摩尔%~99.95摩尔%,更优选为99.0摩尔%~99.93摩尔%。皂化度可以按照JIS K 6726-1994而求得。通过使用这样的皂化度的PVA系树脂,可以获得耐久性优异的偏光膜。皂化度过高时,有发生凝胶化的担心。

[0095] PVA系树脂的平均聚合度可根据目的来适当选择。平均聚合度通常为1000~10000,优选为1200~4500、进一步优选为1500~4300。需要说明的是,平均聚合度可以按照JIS K 6726-1994来求出。

[0096] 作为上述卤化物,可采用任意适当的卤化物。可列举出例如碘化物和氯化钠。作为碘化物,可以举出例如碘化钾、碘化钠和碘化锂。这些之中,优选为碘化钾。

[0097] 涂布液中的卤化物的量优选相对于PVA系树脂100重量份为5重量份~20重量份,更优选相对于PVA系树脂100重量份为10重量份~15重量份。若卤化物的量相对于PVA系树脂100重量份超过20重量份,则有时卤化物渗出,最终得到的偏光膜发生白浊。

[0098] 一般而言,由于PVA系树脂层被拉伸,因此PVA系树脂中的聚乙烯醇分子的取向性变高,若将拉伸后的PVA系树脂层浸渍于含水的液体,则有时聚乙烯醇分子的取向紊乱,取向性降低。尤其是,将热塑性树脂基材与PVA系树脂层的层叠体在硼酸水溶液中进行拉伸的情况下,为了使热塑性树脂基材的拉伸稳定而将上述层叠体在较高温度下在硼酸水溶液中进行拉伸的情况下,上述取向度降低的倾向明显。例如,通常PVA薄膜自身在硼酸水溶液中的拉伸在60℃下进行,与此相对,A-PET(热塑性树脂基材)与PVA系树脂层的层叠体的拉伸在70℃左右的温度这样的高温下来进行,该情况下,拉伸初期的PVA的取向性有可能在通过水中拉伸提高之前的阶段中降低。与此相对,通过制作包含卤化物的PVA系树脂层与热塑性树脂基材的层叠体,在将层叠体在硼酸水溶液中进行拉伸之前先在空气中进行高温拉伸(辅助拉伸),从而能够促进辅助拉伸后的层叠体的PVA系树脂层中的PVA系树脂的结晶化。

其结果,在将PVA系树脂层浸渍于液体的情况下,与PVA系树脂层不含卤化物的情况相比,能够抑制聚乙烯醇分子的取向紊乱和取向性的降低。由此,能够提高历经染色处理和水中拉伸处理等将层叠体浸渍于液体来进行的处理工序而得到的偏光膜的光学特性。

[0099] B-3-2. 空中辅助拉伸处理

[0100] 尤其是,为了获得高的光学特性,选择将干式拉伸(辅助拉伸)与硼酸水溶液中的拉伸加以组合的两阶段拉伸方法。通过如两阶段拉伸那样地导入辅助拉伸,能够边抑制热塑性树脂基材的结晶化边拉伸,能够解决在后续的硼酸水溶液中的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,能够将层叠体拉伸至更高倍率。进而,在热塑性树脂基材上涂布PVA系树脂时,为了抑制热塑性树脂基材的玻璃化转变温度的影响,与通常在金属转筒上涂布PVA系树脂的情况相比需要降低涂布温度,其结果,可能产生PVA系树脂的结晶化相对变低、得不到充分光学特性的问题。与此相对,通过导入辅助拉伸,即便在热塑性树脂上涂布PVA系树脂的情况下,也能够提高PVA系树脂的结晶性,能够实现高的光学特性。此外,通过同时事先提高PVA系树脂的取向性,能够防止在后续的染色工序、拉伸工序中浸渍于水时PVA系树脂的取向性降低、溶解等问题,能够实现高的光学特性。

[0101] 空中辅助拉伸的拉伸方法可以是固定端拉伸(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之间进行单向拉伸的方法),为了获得高光学特性,可积极地采用自由端拉伸。在一个实施方式中,空中拉伸处理包括将上述层叠体一边沿着其长边方向进行输送一边利用加热辊之间的圆周速度差进行拉伸的加热辊拉伸工序。代表性的是,空中拉伸处理包括区段拉伸工序和加热辊拉伸工序。需要说明的是,区段拉伸工序和加热辊拉伸工序的顺序没有限定,可以先进行区段拉伸工序,也可以先进行加热辊拉伸工序。可以省略区段拉伸工序。在一个实施方式中,依次进行区段拉伸工序和加热辊拉伸工序。此外,在其它实施方式中,在拉幅拉伸机中,通过握持薄膜端部并将拉幅机之间的距离沿着移动方向扩展来进行拉伸(拉幅机之间的距离的扩展成为拉伸倍率)。此时,宽度方向(与移动方向垂直的方向)的拉幅机的距离以任意接近的方式来设定。优选能够以更接近自由端拉伸的方式对移动方向的拉伸倍率进行设定。在自由端拉伸的情况下,通过宽度方向的收缩率 $= (1/\text{拉伸倍率})^{1/2}$ 来计算。

[0102] 空中辅助拉伸可通过一个阶段来进行,也可以通过多个阶段来进行。在通过多个阶段来进行的情况下,拉伸倍率为各阶段的拉伸倍率之积。空中辅助拉伸中的拉伸方向优选与水中拉伸的拉伸方向大致相同。

[0103] 空中辅助拉伸中的拉伸倍率优选为2.0倍~3.5倍。将空中辅助拉伸与水中拉伸加以组合时的最大拉伸倍率相对于层叠体的原长度优选为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。本说明书中,“最大拉伸倍率”是指层叠体即将断裂之前的拉伸倍率,是指另行确认层叠体发生断裂的拉伸倍率,且比该值低0.2的值。

[0104] 空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、拉伸方式等而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℃。通过以这种温度进行拉伸,能够抑制PVA系树脂的结晶化的快速进行,抑制由该结晶化导致的不良情况(例如妨碍基于拉伸的PVA系树脂层的取向)。空中辅助拉伸后的PVA系树脂的结晶化指数优选为1.3~1.8,较优选为1.4~1.7。PVA系树

脂的结晶化指数可以用傅立叶变换红外光谱仪,通过ATR法进行测定。具体而言,是以偏振光作为测定光来实施测定,并使用所得光谱的 1141cm^{-1} 及 1440cm^{-1} 的强度,按照下述式算出结晶化指数。

[0105] 结晶化指数 = (I_c/I_R)

[0106] 其中,

[0107] I_c : 入射测定光进行测定时的 1141cm^{-1} 的强度,

[0108] I_R : 入射测定光进行测定时的 1440cm^{-1} 的强度。

[0109] B-3-3. 不溶化处理

[0110] 根据需要,在空中辅助拉伸处理之后且水中拉伸处理、染色处理之前实施不溶化处理。代表性的是,上述不溶化处理通过将PVA系树脂层浸渍于硼酸水溶液来进行。通过实施不溶化处理,能够对PVA系树脂层赋予耐水性,防止浸渍于水时的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~4重量份。不溶化浴(硼酸水溶液)的液温优选为 20°C ~ 50°C 。

[0111] B-3-4. 染色处理

[0112] 上述染色处理代表性的是通过将PVA系树脂层用二色性物质(代表性的是碘)染色来进行。具体而言,通过使碘吸附于PVA系树脂层来进行。作为该吸附方法,可列举出例如使PVA系树脂层(层叠体)浸渍于包含碘的染色液的方法、将该染色液涂覆于PVA系树脂层的方法、将该染色液喷雾至PVA系树脂层的方法等。优选使层叠体浸渍于染色液(染色浴)的方法。这是因为碘能够良好地吸附。

[0113] 上述染色液优选为碘水溶液。碘的配混量相对于水100重量份优选为0.05重量份~0.5重量份。为了提高碘在水中的溶解度,优选向碘水溶液中配混碘化物。作为碘化物,可以举出例如碘化钾、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。这些之中,优选为碘化钾。碘化物的配混量相对于水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系树脂的溶解,染色液的染色时的液温优选为 20°C ~ 50°C 。使PVA系树脂层浸渍于染色液时,为了确保PVA系树脂层的透过率,浸渍时间优选为5秒~5分钟,更优选为30秒~90秒。

[0114] 染色条件(浓度、液温、浸渍时间)可以以最终得到的偏光膜的单体透过率为44.0%以上、且偏光度为99.50%以上的方式来设定。作为这种染色条件,优选的是: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比设为1:5~1:20。碘水溶液中的碘与碘化钾的含量比优选为1:5~1:10。由此,能够得到具有上述那样的光学特性的偏光膜。

[0115] 在将层叠体浸渍于含有硼酸的处理浴的处理(代表性的是不溶化处理)之后连续进行染色处理时,因该处理浴所含的硼酸混入至染色浴而导致染色浴的硼酸浓度经时性变化,其结果,染色性有时不稳定。为了抑制上述那样的染色性的不稳定化,染色浴的硼酸浓度的上限以相对于水100重量份优选达到4重量份、更优选达到2重量份的方式进行调整。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,使用预先配混有硼酸的染色浴来进行染色处理。由此,能够降低上述处理浴的硼酸混入至染色浴时的硼酸浓度的变化比例。预先配混至染色浴中的硼酸的配混量(即,不源自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。

[0116] B-3-5. 交联处理

[0117] 根据需要,在染色处理之后且水中拉伸处理之前实施交联处理。代表性的是,上述交联处理通过使PVA系树脂层浸渍于硼酸水溶液来进行。通过实施交联处理,能够对PVA系树脂层赋予耐水性,在后续的水中拉伸中,能防止浸渍于高温水中时的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。此外,在上述染色处理后进行交联处理时,优选还配混碘化物。通过配混碘化物,能够抑制PVA系树脂层所吸附的碘的溶出。碘化物的配混量相对于水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℃。

[0118] B-3-6. 水中拉伸处理

[0119] 水中拉伸处理通过使层叠体浸渍于拉伸浴来进行。通过水中拉伸处理,能够以比上述热塑性树脂基材、PVA系树脂层的玻璃化转变温度(代表性的是为80℃左右)低的温度进行拉伸,能够将PVA系树脂层在抑制其结晶化的同时拉伸至高倍率。其结果,能够制造具有优异光学特性的偏光膜。

[0120] 层叠体的拉伸方法可以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(例如将层叠体通过圆周速度不同的辊之间来进行单向拉伸的方法)。优选选择自由端拉伸。层叠体的拉伸可以通过一个阶段来进行,也可以通过多个阶段来进行。通过多个阶段进行时,后述层叠体的拉伸倍率(最大拉伸倍率)为各阶段的拉伸倍率之积。

[0121] 水中拉伸优选使层叠体浸渍在硼酸水溶液中进行(硼酸水溶液中的拉伸)。通过使用硼酸水溶液作为拉伸浴,能够对PVA系树脂层赋予可耐受拉伸时施加的张力的刚性和不溶解于水的耐水性。具体而言,硼酸可通过在水溶液中生成四羟基硼酸根阴离子并借助氢键与PVA系树脂进行交联。其结果,能够对PVA系树脂层赋予刚性和耐水性,从而良好地进行拉伸,能够制造具有优异光学特性的偏光膜。

[0122] 上述硼酸水溶液优选通过使硼酸和/或硼酸盐溶解于作为溶剂的水来获得。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。通过使硼酸浓度为1重量份以上,能够高效地抑制PVA系树脂层的溶解,能够制造更高特性的偏光膜。需要说明的是,也可以使用除了硼酸或硼酸盐之外还将硼砂等硼化合物、乙二醛、戊二醛等溶解于溶剂而得的水溶液。

[0123] 优选将碘化物配混至上述拉伸浴(硼酸水溶液)中。通过配混碘化物,能够抑制PVA系树脂层所吸附的碘的溶出。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。

[0124] 拉伸温度(拉伸浴的液温)优选为40℃~85℃、更优选为60℃~75℃。如果是这种温度,则能够既抑制PVA系树脂层的溶解又拉伸至高倍率。具体而言,如上所述,热塑性树脂基材的玻璃化转变温度(Tg)出于与PVA系树脂层的形成的关系优选为60℃以上。该情况下,若拉伸温度小于40℃,则即使考虑由水实现的热塑性树脂基材的增塑化,也有可能无法良好地拉伸。另一方面,拉伸浴的温度越是高温,则PVA系树脂层的溶解性越是变高,有可能得不到优异的光学特性。层叠体在拉伸浴中的浸渍时间优选为15秒~5分钟。

[0125] 基于水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度优选为5.0倍以上,进一步优选为5.5倍以上。通过实现这种高拉伸倍率,能够制造光学特性极其优异的偏光膜。这种高拉伸倍率可通过采用水中拉伸

方式(硼酸水溶液中的拉伸)来实现。

[0126] B-3-7.干燥收缩处理

[0127] 上述干燥收缩处理可通过将区段整体加热而进行的区段加热来进行,也可以通过将输送辊加热(使用所谓的加热辊)来进行(加热辊干燥方式)。优选使用这两者。通过使用加热辊使其干燥,能够高效地抑制层叠体的加热卷曲,从而制造外观优异的偏光膜。具体而言,通过在使层叠体沿着加热辊的状态下进行干燥,能够高效地促进上述热塑性树脂基材的结晶化而使结晶度增加,即便是较低的干燥温度,也能够使热塑性树脂基材的结晶度良好地增加。其结果,热塑性树脂基材的刚性增加,呈现可耐受由干燥导致的PVA系树脂层收缩的状态,卷曲受到抑制。此外,通过使用加热辊,能够将层叠体在维持平坦状态的同时进行干燥,因此,不仅能够抑制卷曲,还能够抑制褶皱的发生。此时,层叠体通过干燥收缩处理而在宽度方向上收缩,从而能够提高光学特性。这是因为:能够高效地提高PVA和PVA/碘络合物的取向性。基于干燥收缩处理的层叠体的宽度方向的收缩率优选为1%~10%,更优选为2%~8%,特别优选为4%~6%。通过使用加热辊,能够使层叠体在输送的同时连续地在宽度方向上收缩,能够实现高生产率。

[0128] 图3是示出干燥收缩处理的一例的示意图。在干燥收缩处理中,借助被加热至规定温度的输送辊R1~R6和导辊G1~G4,使层叠体200在输送的同时进行干燥。图示例中,以交替地连续加热PVA树脂层的面和热塑性树脂基材的面的方式配置有输送辊R1~R6,但例如也可以以仅连续地加热层叠体200的一个面(例如热塑性树脂基材面)的方式配置输送辊R1~R6。

[0129] 通过调整输送辊的加热温度(加热辊的温度)、加热辊的数量、与加热辊接触的时间等,能够控制干燥条件。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℃。能够使热塑性树脂的结晶度良好地增加,能够良好地抑制卷曲,且能够制造耐久性极其优异的光学层叠体。需要说明的是,加热辊的温度可利用接触式温度计进行测定。图示例中,设置有6个输送辊,但输送辊只要为多个就没有特别限定。输送辊通常设置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~300秒,更优选为1~20秒,进一步优选为1~10秒。

[0130] 加热辊可以设置在加热炉(例如烘箱)内,也可以设置于通常的生产线(室温环境下)。优选设置在具备送风手段的加热炉内。通过组合使用基于加热辊的干燥和热风干燥,能够抑制加热辊之间的急剧的温度变化,能够容易地控制宽度方向的收缩。热风干燥的温度优选为30℃~100℃。此外,热风干燥时间优选为1秒~300秒。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,可通过迷你叶片型数字风速计进行测定。

[0131] B-3-8.其它处理

[0132] 优选在水中拉伸处理之后且在干燥收缩处理之前,实施清洗处理。上述清洗处理代表性的是通过使PVA系树脂层浸渍在碘化钾水溶液中进行。

[0133] C.第1相位差层

[0134] 第1相位差层20可以根据目的具有任意适当的光学特性和/或机械特性。第1相位差层20代表性的是具有慢轴。在一个实施方式中,第1相位差层20的慢轴与偏光膜11的吸收轴形成的角度 θ 如上所述,为40°~50°,优选为42°~48°,更优选为约45°。只要角度 θ 在这样

的范围内,则通过如后所述将第1相位差层制成 $\lambda/4$ 板,可以获得具有非常优异的圆偏光特性(结果为非常优异的防反射特性)的带相位差层的偏光板。

[0135] 第1相位差层优选折射率特性示出 $n_x > n_y \geq n_z$ 的关系。第1相位差层代表性的是为了赋予偏光板防反射特性而设置,在一个实施方式中可以作为 $\lambda/4$ 板发挥功能。此时,第1相位差层的内相位差 $\text{Re}(550)$ 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,这里,“ $n_y = n_z$ ”不只是 n_y 与 n_z 完全相等的情况,还包含实质上相等的情况。因此,在不损害本发明效果的范围内有时成为 $n_y < n_z$ 的情形。

[0136] 第1相位差层的 N_z 系数优选为 $0.9 \sim 3$,更优选为 $0.9 \sim 2.5$,进一步优选为 $0.9 \sim 1.5$,特别优选为 $0.9 \sim 1.3$ 。通过满足这样的关系,在将所得的带相位差层的偏光板用于图像显示装置时,可以实现非常优异的反射色相。

[0137] 第1相位差层可以显示相位差值随测定光的波长变大的逆色散波长特性,也可以显示相位差值随测定光的波长变小的正波长色散特性,还可以显示相位差值几乎不随测定光的波长变化的平坦的波长色散特性。在一个实施方式中,第1相位差层示出逆色散波长特性。此时,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。若为这样的构成,则可以实现非常优异的防反射特性。

[0138] 第1相位差层包含光弹性系数的绝对值优选为 $2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{N}$ 以下、更优选为 $2.0 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{N} \sim 1.5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{N}$ 、进一步优选为 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N} \sim 1.2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{N}$ 的树脂。光弹性系数的绝对值只要在这样的范围内,则加热时产生收缩应力时不易产生相位差变化。其结果,可以良好地防止所得图像显示装置的热不均。

[0139] 第1相位差层代表性的是由树脂薄膜的拉伸薄膜构成。在一个实施方式中,第1相位差层的厚度优选为 $70\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $45\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ 。第1相位差层的厚度只要为这样的范围,则可以良好地抑制加热时的卷曲,同时可以良好地调整贴合时的卷曲。此外,在如后所述第1相位差层由聚碳酸酯系树脂薄膜构成的实施方式中,第1相位差层的厚度优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,进一步优选为 $20\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。第1相位差层通过由具有这样的厚度的聚碳酸酯系树脂薄膜构成,可以抑制卷曲发生,并且还可以有助于提高弯折耐久性及反射色相。

[0140] 第1相位差层20可以由可满足上述特性的任意适当的树脂薄膜构成。作为这样的树脂的代表例,可以举出聚碳酸酯系树脂、聚酯碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、聚乙烯醇缩醛系树脂、聚芳酯系树脂、环状烯烃系树脂、纤维素系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚醚系树脂、聚苯乙烯系树脂、丙烯酸系树脂。这些树脂可以单独使用,也可以组合(例如共混、共聚)来使用。第1相位差层由显示逆色散波长特性的树脂薄膜构成时,可以适宜使用聚碳酸酯系树脂或聚酯碳酸酯系树脂(以下有时仅称为聚碳酸酯系树脂)。

[0141] 作为上述聚碳酸酯系树脂,只要可以获得本发明的效果,则可以使用任意适当的聚碳酸酯系树脂。例如,聚碳酸酯系树脂包含源自苐系二羟基化合物的结构单元、源自异山梨醇系二羟基化合物的结构单元及源自选自由脂环式二醇、脂环式二甲醇、二、三或聚乙二醇、以及亚烷基二醇或螺二醇组成的组中的至少1种二羟基化合物的结构单元。优选的是,聚碳酸酯系树脂包含源自苐系二羟基化合物的结构单元、源自异山梨醇系二羟基化合物的结构单元,并且包含源自脂环式二甲醇的结构单元和/或源自二、三或聚乙二醇的结构单

元;更优选的是,包含源自苐系二羟基化合物的结构单元、源自异山梨醇系二羟基化合物的结构单元及源自二、三或聚乙二醇的结构单元。聚碳酸酯系树脂也可以根据需要包含有源自其它二羟基化合物的结构单元。需要说明的是,本发明可以适宜使用的聚碳酸酯系树脂的详细内容例如记载在日本特开2014-10291号公报、日本特开2014-26266号公报、日本特开2015-212816号公报、日本特开2015-212817号公报、日本特开2015-212818号公报中,而本说明书援用该记载作为参考。

[0142] 前述聚碳酸酯系树脂的玻璃化转变温度优选为110℃以上且150℃以下,更优选为120℃以上且140℃以下。玻璃化转变温度若过低,耐热性有变差的倾向,可能会在薄膜成形后发生尺寸变化,或者有时会降低所得有机EL面板的图像品质。玻璃化转变温度若过高,则有时薄膜成形时的成形稳定性变差,或者有时损害薄膜的透明性。需要说明的是,玻璃化转变温度可以按照JIS K7121(1987)来求得。

[0143] 前述聚碳酸酯系树脂的分子量可以用比浓粘度表示。比浓粘度使用二氯甲烷作为溶剂,将聚碳酸酯浓度精密配制成0.6g/dL后,在温度20.0℃±0.1℃下用乌氏粘度管进行测定。比浓粘度的下限通常优选为0.30dL/g,更优选为0.35dL/g。比浓粘度的上限通常优选为1.20dL/g,更优选为1.00dL/g,进一步优选为0.80dL/g。比浓粘度若小于前述下限值,则有时产生成形品的机械强度变小的问题。另一方面,比浓粘度若大于前述上限值,则成形时的流动性会降低,有时产生生产率、成形性降低的问题。

[0144] 作为聚碳酸酯系树脂薄膜,也可以使用市售薄膜。作为市售品的具体例,可以举出帝人株式会社制的商品名“PURE-ACE WR-S”、“PURE-ACE WR-W”、“PURE-ACE WR-M”、日东电工株式会社制的商品名“NRF”。

[0145] 第1相位差层20例如可以通过对由上述聚碳酸酯系树脂形成的薄膜进行拉伸而得到。作为由聚碳酸酯系树脂形成薄膜的方法,可以采用任意适当的成形加工法。作为具体例,可以举出:压缩成形法、传递成形法、注射成形法、挤出成形法、吹塑成形法、粉末成形法、FRP成形法、浇铸涂覆法(例如流延法)、压延成形法、热压制法等。优选挤出成形法或浇铸涂覆法。这是因为,可以提高所得薄膜的平滑性,可以获得良好的光学均匀性。成形条件可以根据所使用的树脂的组成、种类、相位差层所期望的特性等来适当设定。需要说明的是,如上所述,聚碳酸酯系树脂在市面上有很多薄膜制品在销售,因此,可以将该市售薄膜直接供于拉伸处理。

[0146] 树脂薄膜(未拉伸薄膜)的厚度可以根据第1相位差层所期望的厚度、所期望的光学特性、后述拉伸条件等设定成任意适当的值。优选为50μm~300μm。

[0147] 上述拉伸可以采用任意适当的拉伸方法、拉伸条件(例如拉伸温度、拉伸倍率、拉伸方向)。具体而言,可以单独使用自由端拉伸、固定端拉伸、自由端收缩、固定端收缩等各种拉伸方法,也可以同时使用或逐次使用。关于拉伸方向,也可以沿长度方向、宽度方向、厚度方向、斜向等各种方向或维度进行。拉伸的温度相对于树脂薄膜的玻璃化转变温度(Tg)优选为Tg-30℃~Tg+60℃,更优选为Tg-10℃~Tg+50℃。

[0148] 通过适当选择上述拉伸方法、拉伸条件,可以获得具有上述所期望的光学特性(例如折射率特性、面内相位差、Nz系数)的相位差薄膜。

[0149] 在一个实施方式中,相位差薄膜可以通过将树脂薄膜进行单向拉伸或固定端单向拉伸来制作。作为固定端单向拉伸的具体例,可以举出使树脂薄膜沿着长边方向移动,同时

沿宽度方向(横向)进行拉伸的方法。拉伸倍率优选为1.1倍~3.5倍。

[0150] 在另一个实施方式中,相位差薄膜可以通过将长条状的树脂薄膜沿着相对于长边方向呈上述角度 θ 的方向连续进行斜向拉伸来制作。通过采用斜向拉伸,可以获得相对于薄膜的长边方向具有角度 θ 的取向角(在角度 θ 的方向上具有慢轴)的长条状拉伸薄膜,例如在与偏光膜层叠时可以采用辊对辊,从而可以简化制造工序。需要说明的是,角度 θ 可以为带相位差层的偏光板中偏光膜的吸收轴与相位差层的慢轴形成的角度。角度 θ 如上所述,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° 。

[0151] 作为斜向拉伸所用的拉伸机,可以举出例如拉幅式拉伸机,其对横向和/或纵向附加左右不同的速度的输送力或拉伸力或牵引力。拉幅式拉伸机有横向单向拉伸机、同时双向拉伸机等,只要可以将长条状的树脂薄膜连续地进行斜向拉伸,则可以使用任意适当的拉伸机。

[0152] 通过在上述拉伸机中对左右的速度分别进行适当控制,可以获得具有上述所期望的面内相位差且在上述所期望的方向上具有慢轴的相位差层(实质上为长条状的相位差薄膜)。

[0153] 上述薄膜的拉伸温度会根据相位差层所期望的面内相位差值及厚度、所使用的树脂的种类、所使用的薄膜的厚度、拉伸倍率等而变化。具体而言,拉伸温度优选为 $T_g-30^{\circ}\text{C}\sim T_g+30^{\circ}\text{C}$,更优选为 $T_g-15^{\circ}\text{C}\sim T_g+15^{\circ}\text{C}$,最优选为 $T_g-10^{\circ}\text{C}\sim T_g+10^{\circ}\text{C}$ 。通过以这样的温度进行拉伸,在本发明中可以获得具有适合的特性的第1相位差层。需要说明的是, T_g 为薄膜的构成材料的玻璃化转变温度。

[0154] D. 第2相位差层

[0155] 第2相位差层如上所述,可以为折射率特性显示 $n_z > n_x = n_y$ 的关系的所谓正C板(Positive C-plate)。通过使用正C板作为第2相位差层,可以良好地防止斜向的反射,可以使防反射功能广视角化。此时,第2相位差层的厚度方向的相位差 $R_{th}(550)$ 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 $-100\text{nm}\sim -180\text{nm}$ 。这里,“ $n_x = n_y$ ”不仅包含 n_x 与 n_y 严格相等的情况,还包含 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 $R_e(550)$ 可以小于 10nm 。

[0156] 具有 $n_z > n_x = n_y$ 的折射率特性的第2相位差层可以由任意适当的材料形成。第2相位差层优选由包含被固定为垂面取向的液晶材料的薄膜形成。可以进行垂面取向的液晶材料(液晶化合物)可以为液晶单体也可以为液晶聚合物。作为该液晶化合物及该相位差层的形成方法的具体例,可以举出日本特开2002-333642号公报的段落[0020]~[0028]中记载的液晶化合物及该相位差层的形成方法。此时,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 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0157] E. 导电层或带导电层的各向同性基材

[0158] 导电层可以利用任意适当的成膜方法(例如真空蒸镀法、溅射法、CVD法、离子镀膜法、喷雾法等),将金属氧化物膜成膜在任意适当的基材上来形成。作为金属氧化物,可以举出例如铟氧化物、锡氧化物、锌氧化物、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。其中优选为铟锡复合氧化物(ITO)。

[0159] 导电层包含金属氧化物时,该导电层的厚度优选为 50nm 以下,更优选为 35nm 以下。导电层的厚度的下限优选为 10nm 。

[0160] 导电层可以由上述基材转印至第1相位差层(或者,若存在第2相位差层则为第2相位差层)而以导电层自身作为带相位差层的偏光板的构成层,也可以以与基材的层叠体(带导电层的基材)的形式层叠在第1相位差层(或者,若存在第2相位差层则为第2相位差层)。优选的是,上述基材在光学上为各向同性,因此,导电层可以作为带导电层的各向同性基材用于带相位差层的偏光板。

[0161] 作为在光学上为各向同性的基材(各向同性基材),可以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,可以举出例如以降冰片烯系树脂或烯烃系树脂等不具有共轭系的树脂为主骨架的材料、在丙烯酸系树脂的主链中具有内酯环或戊二酰亚胺环等环状结构的材料等。若使用这样的材料,则可以在形成各向同性基材时将伴随分子链取向而产生的相位差抑制得较小。各向同性基材的厚度优选为50 μm 以下,更优选为35 μm 以下。各向同性基材的厚度的下限例如为20 μm 。

[0162] 上述导电层和/或上述带导电层的各向同性基材的导电层可以根据需要进行图案化。通过图案化,可以形成导通部与绝缘部。作为结果,可以形成电极。电极可以作为用于感知对触控面板的接触的触控传感器电极发挥功能。作为图案化方法,可以采用任意适当的方法。作为图案化方法的具体例,可以举出湿式蚀刻法、丝网印刷法。

[0163] F. 图像显示装置

[0164] 上述A项至E项所记载的带相位差层的偏光板可以应用于图像显示装置。因此,本发明包含使用这样的带相位差层的偏光板的图像显示装置。作为图像显示装置的代表例,可以举出液晶显示装置、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视觉识别侧具备上述A项至E项所记载的带相位差层的偏光板。带相位差层的偏光板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(偏光膜成为视觉识别侧的方式)层叠。在一个实施方式中,图像显示装置具有弯曲的形状(实质上为弯曲的显示画面),和/或可以挠曲或弯折。在这样的图像显示装置中,本发明的带相位差层的偏光板的效果显著。

[0165] 实施例

[0166] 以下,利用实施例来具体说明本发明,但本发明不受这些实施例限定。各特性的测定方法如下所述。此外,只要无特别记载,实施例及比较例中的“份”及“%”为重量基准。

[0167] (1) 厚度

[0168] 10 μm 以下的厚度使用干涉膜厚计(大冢电子株式会社制,制品名“MCPD-3000”)进行测定。大于10 μm 的厚度使用数字测微器(Anritsu公司制,产品名“KC-351C”)测定。

[0169] (2) 单体透过率及偏光度

[0170] 对于实施例及比较例中使用的偏光膜/保护层的层叠体(偏光板),使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制V-7100)进行测定,并将测得的单体透过率 T_s 、平行透过率 T_p 、正交透过率 T_c 分别作为偏光膜的 T_s 、 T_p 及 T_c 。这些 T_s 、 T_p 及 T_c 是利用JIS Z8701的2度视野(C光源)进行测定并进行视感度校正所得的Y值。需要说明的是,保护层的折射率为1.50、偏光膜的与保护层相反一侧的表面的折射率为1.53。

[0171] 由得到的 T_p 及 T_c 通过下述式求出偏光度P。

[0172] 偏光度P(%) = $\{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$

[0173] 需要说明的是,分光光度计也可以利用大冢电子株式会社制LPF-200等进行同等

的测定。作为一例,将对与下述实施例同样的构成的偏光板的样品1~样品3通过使用V-7100及LPF-200进行的测定而得到的单体透过率Ts及偏光度P的测定值示于表1。如表1所示,V-7100的单体透过率的测定值与LPF-200的单体透过率的测定值的差为0.1%以下,可知,在使用任意分光光度计的情况下均得到同等的测定结果。

[0174] [表1]

	样品 1		样品 2		样品 3	
	Ts (%)	P (%)	Ts (%)	P (%)	Ts (%)	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

[0176] 需要说明的是,例如将具备具有防眩(AG)的表面处理、扩散性能的粘合剂的偏光板作为测定对象时,根据分光光度计而会得到不同的测定结果,但是在该情况下,通过基于利用各个分光光度计对同一偏光板进行测定时的测定值进行数值换算,能够补偿取决于分光光度计的测定值的差。

[0177] (3) 长条状的偏光膜的光学特性的不均

[0178] 从实施例及比较例使用的偏光板沿着宽度方向等间隔地在5个位置切取测定样品,与上述(2)同样地操作来测定5个各测定样品的中央部分的单体透过率。接着,算出各测定位置中测得的单体透过率中的最大值和最小值的差,将该值作为长条状的偏光膜的光学特性的不均。

[0179] (4) 单片状的偏光膜的光学特性的不均

[0180] 从实施例及比较例使用的偏光板中切取100mm×100mm的测定样品,求出单片状的偏光板(50cm²)的光学特性的不均。具体而言,与上述(2)同样地操作,测定距离测定样品的4条边的各边的中点靠内侧约1.5cm~2.0cm附近的位置及中央部分共计5处的单体透过率。接着,算出各测定位置中测得的单体透过率中的最大值和最小值的差,将该值作为单片状的偏光膜的光学特性的不均。

[0181] (5) 翘曲

[0182] 将实施例及比较例中所得的带相位差层的偏光板裁切成110mm×60mm的尺寸。此时,以偏光膜的吸收轴方向为长边方向的方式进行裁切。借助粘合剂将裁切出的带相位差层的偏光板贴合在120mm×70mm尺寸、厚度0.2mm的玻璃板,制成试验样品。将试验样品投入保持在85℃的加热烘箱中24小时,测定取出后的翘曲量。将使玻璃板朝下地将试验样品静置在平面上时距离该平面最高的部分的高度作为翘曲量。

[0183] (6) 弯折耐久性

[0184] 将实施例及比较例中所得的带相位差层的偏光板裁切成50mm×100mm的尺寸。此时,以偏光膜的吸收轴方向为短边方向的方式进行裁切。使用带恒温恒湿箱的耐折试验机(YUASA公司制,CL09 type-D01),在20℃50%RH的条件下将裁切出的带相位差层的偏光板供于弯折试验。具体而言,将带相位差层的偏光板以相位差层侧为外侧的方式沿与吸收轴方向平行的方向反复弯折,测定直至产生会造成像显示不良的裂痕、剥落或薄膜断裂等为止的弯折次数,按照以下基准进行评估(弯折直径:2mmφ)。

[0185] <评估基准>

[0186] 低于1万次:不良

[0187] 1万次以上且低于3万次:良

[0188] 3万次以上:优

[0189] (7) 正面反射色相

[0190] 将实施例及比较例所得的带相位差层的偏光板使用无紫外线吸收功能的丙烯酸系粘合剂贴合在反射板(TORAY FLIM公司制,商品名“DMS-X42”;反射率86%,无偏光板时的反射色相 $a^*=-0.22$ 、 $b^*=0.32$)上,制作测定试样。此时,贴合成带相位差层的偏光板的相位差板侧与反射板相对向。对该测定试样用分光测色计(Konica Minolta制CM-2600d)以SCE方式测定,并将 a^* 及 b^* 的值代入($\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$)而求出正面反射色相。

[0191] (8)弹性模量

[0192] 将测定对象的薄膜基于JIS K6734:2000成形为平行部宽度10mm、长度40mm的拉伸试验哑铃状薄膜,按照JIS K7161:1994进行拉伸试验,求出拉伸弹性模量。这里,长度方向通常与偏光膜的拉伸方向一致。

[0193] [实施例1]

[0194] 1. 偏光膜的制作

[0195] 作为热塑性树脂基材,使用长条状且吸水率0.75%、 T_g 约75℃的非晶质间苯二甲酸共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(厚度:100 μm)。对树脂基材的单面实施电晕处理。

[0196] 在以9:1混合聚乙烯醇(聚合度4200,皂化度99.2摩尔%)及乙酰乙酰基改性PVA(日本合成化学工业公司制,商品名“GOHSEFIMER Z410”)而成的PVA系树脂100重量份中添加碘化钾13重量份后,溶解在水中,制备PVA水溶液(涂布液)。

[0197] 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 μm 的PVA系树脂层,制作层叠体。

[0198] 将所得的层叠体在130℃的烘箱内在不同圆周速度的辊间沿纵向(长边方向)自由端单向拉伸至2.4倍(空中辅助拉伸处理)。

[0199] 接着,使层叠体浸渍在液温40℃的不溶化浴(相对于水100重量份配混4重量份的硼酸而得的硼酸水溶液)中30秒(不溶化处理)。

[0200] 接着,一边对液温30℃的染色浴(相对于水100重量份,以1:7的重量比配混碘与碘化钾而获得的碘水溶液)以最终所得的偏光膜的单体透过率(T_s)为44.0%以上的方式调整浓度一边浸渍在其中60秒(染色处理)。

[0201] 接着,浸渍在液温40℃的交联浴(相对于水100重量份,配混3重量份的碘化钾并配混5重量份的硼酸而获得的硼酸水溶液)中30秒(交联处理)。

[0202] 然后,一边使层叠体浸渍在液温70℃的硼酸水溶液(硼酸浓度4.0重量%)中,一边在圆周速度不同的辊间沿纵向(长边方向)进行单向拉伸以使得总拉伸倍率达到5.5倍(水中拉伸处理)。

[0203] 其后,使层叠体浸渍在液温20℃的清洗浴(相对于水100重量份,配混4重量份的碘化钾而得的水溶液)中(清洗处理)。

[0204] 其后,一边在保持在90℃的烘箱中干燥,一边接触表面温度保持在75℃的SUS制加热辊约2秒(干燥收缩处理)。基于干燥收缩处理的层叠体的宽度方向的收缩率为5.2%。

[0205] 如上操作,在树脂基材上形成厚度5.0 μm 的偏光膜。

[0206] 2. 偏光板的制作

[0207] 在上述所得的偏光膜的表面(与树脂基材相反的一侧的面)借助紫外线固化型粘接剂贴合带硬涂层(折射率1.53)的环烯烃系薄膜(厚度:28 μm ,弹性模量:2100MPa)作为保护层。具体而言,以固化型粘接剂的总厚度为1.0 μm 的方式进行涂覆,并使用辊压机进行贴合。其后,从保护层侧照射UV光线使粘接剂固化。接着,将两端部切割后,将树脂基材剥离,获得具有保护层/粘接层/偏光膜的构成的长条状偏光板(宽度:1300mm)。偏光板(实质上为偏光膜)的单体透过率为44.12%、偏光度为99.929%。进而,长条状的偏光膜的光学特性的不均为0.27%、单片状的偏光膜的光学特性的不均为0.10%。

[0208] 3. 构成相位差层的相位差薄膜的制作

[0209] 3-1. 聚酯碳酸酯系树脂的聚合

[0210] 使用由2台具备搅拌叶片及控制成100℃的回流冷凝器的直立式反应器构成的分批聚合装置进行聚合。加入双[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一水合物 1.19×10^{-2} 质量份(6.78×10^{-5} mol)。将反应器内进行减压氮气置换后,利用热介质进行加热,并在内部温度达到100℃的时间点开始搅拌。在升温开始40分钟后使内部温度达到220℃,以保持该温度的方式进行控制并同时开始减压,使得在达到220℃起90分钟后成为13.3kPa。将伴随聚合反应而副产的苯酚蒸气导入到100℃的回流冷凝器,使苯酚蒸气中所含的少许量的单体成分返回至反应器,并将未冷凝的苯酚蒸气导入到45℃的冷凝器中回收。将氮气导入到第1反应器中暂时使其恢复到大气压后,将第1反应器内的经低聚物化的反应液移至第2反应器。接着,开始进行第2反应器内的升温及减压,并在50分钟后成为内温240℃、压力0.2kPa。其后,进行聚合直到达到规定的搅拌动力。在达到规定动力的时间点将氮气导入到反应器中使压力恢复,并将所生成的聚酯碳酸酯系树脂挤出至水中,裁切线料而得到粒料。

[0211] 3-2. 相位差薄膜的制作

[0212] 将所得的聚酯碳酸酯系树脂(粒料)在80℃下真空干燥5小时后,使用具备单螺杆挤出机(东芝机械公司制,缸筒设定温度:250℃)、T型模(宽200mm,设定温度:250℃)、冷却辊(设定温度:120~130℃)及卷取机的薄膜制膜装置,制作厚度130 μm 的长条状树脂薄膜。将所得长条状树脂薄膜以可以获得规定的相位差的方式一边调整一边进行拉伸,获得厚度48 μm 的相位差薄膜。拉伸条件在宽度方向上为拉伸温度143℃,拉伸倍率2.8倍。所得相位差薄膜的 $\text{Re}(550)$ 为141nm, $\text{Re}(450)/\text{Re}(550)$ 为0.86,且 N_z 系数为1.12。

[0213] 4. 带相位差层的偏光板的制作

[0214] 在上述2.中得到的偏光板的偏光膜表面借助丙烯酸系粘合剂(厚度5 μm)贴合上述3.中得到的相位差薄膜。此时,以使偏光膜的吸收轴与相位差薄膜的慢轴形成45°的角度的方式贴合。如上操作,获得具有保护层/粘接层/偏光膜/粘合剂层/相位差层的构成的带相位差层的偏光板。所得的带相位差层的偏光板的总厚度为87 μm 。将所得的带相位差层的偏光板供于上述(5)及(6)的评价。翘曲量为3.4mm。将结果示于表2。

[0215] [实施例2]

[0216] 1. 偏光膜的制作

[0217] 调整染色液的浓度,使得偏光膜的单体透过率(T_s)为44.0%,除此以外,与实施例1同样操作,在树脂基材上形成厚度 $5.0\mu\text{m}$ 的偏光膜。

[0218] 2.偏光板的制作

[0219] 使用上述1.中得到的偏光膜,除此以外,与实施例1同样操作,制作具有保护层/粘接层/偏光膜的构成的偏光板。偏光板(实质上为偏光膜)的单体透过率为44.0%、偏光度为99.960%。

[0220] 3.构成相位差层的相位差薄膜的制作

[0221] 以成为144nm的方式拉伸相位差薄膜的Re(550),除此以外,与实施例1同样操作,得到相位差薄膜。

[0222] 4.带相位差层的偏光板的制作

[0223] 在上述2.所得的偏光板的偏光膜的表面上,与实施例1同样操作,贴合上述3.所得的相位差薄膜,制作具有保护层/粘接层/偏光件/粘合剂层/相位差层的构成的带相位差层的偏光板。得到的带相位差层的偏光板的总厚度为 $87\mu\text{m}$ 。将得到的带相位差层的偏光板供于上述(5)~(7)的评价。将结果示于表2。

[0224] [实施例3-1]

[0225] 1.偏光膜的制作

[0226] 与实施例2同样操作,在树脂基材上形成厚度 $5.0\mu\text{m}$ 的偏光膜。

[0227] 2.偏光板的制作

[0228] 使用带硬涂层的三醋酸纤维素(TAC)薄膜(硬涂层厚度 $7\mu\text{m}$,TAC厚度 $25\mu\text{m}$,弹性模量:3600MPa)作为保护层,除此之外,与实施例1同样操作,制作具有保护层/粘接层/偏光膜的构成的偏光板。偏光板的单体透过率为44.0%、偏光度为99.960%。

[0229] 3.构成相位差层的相位差薄膜的制作

[0230] 将除了熔融混炼0.7质量份的PMMA之外与实施例1同样操作而获得的聚酯碳酸酯系树脂(粒料)在 80°C 下真空干燥5小时,然后,使用具备单螺杆挤出机(东芝机械公司制,缸筒设定温度: 250°C)、T型模(宽200mm,设定温度: 250°C)、冷却辊(设定温度: $120\sim 130^\circ\text{C}$)及卷取机的薄膜制膜装置,制作厚度 $105\mu\text{m}$ 的长条状树脂薄膜。将所得的长条状树脂薄膜以获得规定相位差的方式一边调整一边在 138°C 下沿宽度方向拉伸2.8倍,获得厚度 $38\mu\text{m}$ 的相位差薄膜。所得相位差薄膜的Re(550)为144nm,Re(450)/Re(550)为0.86。

[0231] 4.带相位差层的偏光板的制作

[0232] 在上述2.中得到的偏光板的偏光膜表面借助丙烯酸系粘合剂(厚度 $5\mu\text{m}$)贴合上述3.中得到的相位差薄膜。此时,以偏光膜的吸收轴与相位差薄膜的慢轴形成 45° 的角度的方式贴合。如上操作,获得具有保护层/粘接层/偏光膜/粘合剂层/相位差层的构成的带相位差层的偏光板。所得的带相位差层的偏光板的总厚度为 $81\mu\text{m}$ 。将所得的带相位差层的偏光板供于上述(5)~(7)的评价。将结果示于表2。

[0233] [实施例3-2]

[0234] 将与实施例3-1同样操作而得到的厚度 $105\mu\text{m}$ 的长条状聚酯碳酸酯树脂薄膜以获得规定的相位差的方式一边调整一边沿宽度方向拉伸,获得厚度 $38\mu\text{m}$ 的相位差薄膜。所得相位差薄膜的Re(550)为140nm。

[0235] 除了使用上述相位差薄膜作为相位差层之外,与实施例3-1同样操作,获得具有保

护层/粘接层/偏光膜/粘合剂层/相位差层的构成的带相位差层的偏光板。所得的带相位差层的偏光板的总厚度为81 μm 。将所得的带相位差层的偏光板供于与实施例3-1同样的评价。将结果示于表2。

[0236] [比较例1]

[0237] 1. 偏光件的制作

[0238] 准备平均聚合度为2,400、皂化度为99.9摩尔%且厚度为30 μm 的聚乙烯醇系树脂薄膜。一边在圆周速度比不同的辊间将聚乙烯醇薄膜浸渍在20℃的溶胀浴(水浴)中30秒钟使其溶胀,一边沿输送方向拉伸至2.4倍(溶胀工序),接着一边在30℃的染色浴(碘浓度为0.03重量%且碘化钾浓度为0.3重量%的水溶液)中,以最终拉伸后的单体透过率成为所期望的的方式浸渍并染色,一边以原本的聚乙烯醇薄膜(完全未沿输送方向拉伸的聚乙烯醇薄膜)为基准沿输送方向拉伸至3.7倍(染色工序)。此时的浸渍时间约60秒。接着,一边将经染色的聚乙烯醇薄膜在40℃的交联浴(硼酸浓度为3.0重量%且碘化钾浓度为3.0重量%的水溶液)中浸渍,一边以原本的聚乙烯醇薄膜为基准沿输送方向拉伸至4.2倍为止(交联工序)。进而,将所得聚乙烯醇薄膜在64℃的拉伸浴(硼酸浓度为4.0重量%且碘化钾浓度为5.0重量%的水溶液)中浸渍50秒,并以原本的聚乙烯醇薄膜为基准沿输送方向拉伸至6.0倍为止(拉伸工序)后,在20℃的清洗浴(碘化钾浓度为3.0重量%的水溶液)中浸渍5秒(清洗工序)。将经清洗的聚乙烯醇薄膜在30℃下干燥2分钟而制作偏光件(厚度12 μm)。

[0239] 2. 偏光板的制作

[0240] 作为粘接剂,使用以下水溶液:含有含乙酰乙酰基的聚乙烯醇树脂(平均聚合度1,200,皂化度98.5摩尔%,乙酰乙酰基化度5摩尔%)与羟甲基三聚氰胺的水溶液。以粘接剂层的厚度成为0.1 μm 的方式使用该粘接剂,利用辊贴合机在上述所得的偏光件的一面贴合带硬涂层的三醋酸纤维素(TAC)薄膜(硬涂层厚度7 μm ,TAC厚度25 μm ,弹性模量:3600MPa),并在偏光件的另一面贴合厚度为25 μm 的TAC薄膜后,在烘箱内进行加热干燥(温度为60℃,时间为5分钟),制作具有保护层1(厚度32 μm)/粘接层/偏光件/粘接层/保护层2的构成的偏光板。

[0241] 3. 带相位差层的偏光板的制作

[0242] 在上述2.中得到的偏光板的保护层2的表面,与实施例1同样操作而贴合相位差薄膜,制作具有保护层1/粘接层/偏光件/粘接层/保护层2/粘合剂层/相位差层的构成的带相位差层的偏光板。所得的带相位差层的偏光板的总厚度为122 μm 。将所得的带相位差层的偏光板供于与实施例2同样的评价。翘曲量为5.3mm。

[0243] [比较例2]

[0244] 1. 偏光件的制作

[0245] 与比较例1同样操作而制作偏光件(厚度12 μm)。

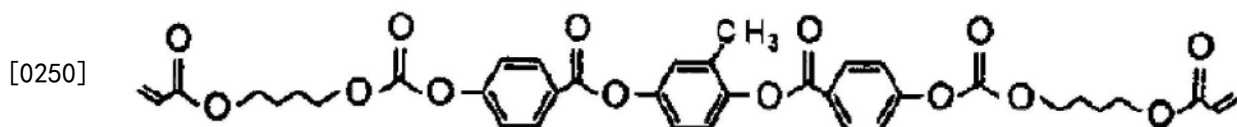
[0246] 2. 偏光板的制作

[0247] 与比较例1同样操作,制作具有保护层1(厚度32 μm)/粘接层/偏光件/粘接层/保护层2(厚度25 μm)的构成的偏光板。

[0248] 3. 构成相位差层的第1取向固化层及第2取向固化层的制作

[0249] 将显示向列型液晶相的聚合性液晶(BASF公司制:商品名“Paliocolor LC242”,以下述式表示)10g与针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中,制备液晶组合物(涂覆液)。



[0251] 使用摩擦布摩擦聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(厚度38 μm)表面,实施取向处理。取向处理的方向设为在贴合至偏光板时从视觉识别侧观看时相对于偏光件的吸收轴方向呈15°的方向。利用棒涂机将上述液晶涂覆液涂覆至该取向处理表面,并在90℃下进行2分钟加热干燥,由此使液晶化合物取向。使用金属卤化物灯以1mJ/cm²的光照射由此形成的液晶层,使该液晶层固化,由此在PET薄膜上形成液晶取向固化层A。液晶取向固化层A的厚度为2.5 μm ,面内相位差Re(550)为270nm。进而,液晶取向固化层A具有 $n_x > n_y = n_z$ 的折射率分布。

[0252] 变更涂覆厚度,并将取向处理方向设为从视觉识别侧观看时相对于偏光件的吸收轴方向呈75°方向,除此之外,与上述同样操作,在PET薄膜上形成液晶取向固化层B。液晶取向固化层B的厚度为1.5 μm ,面内相位差Re(550)为140nm。进而,液晶取向固化层B具有 $n_x > n_y = n_z$ 的折射率分布。此外,液晶取向固化层A及B的Re(450)/Re(550)为1.11。

[0253] 4.带相位差层的偏光板的制作

[0254] 在上述2.中得到的偏光板的保护层2侧的表面依次转印在上述3.中得到的液晶取向固化层A及液晶取向固化层B。此时,以偏光件的吸收轴与取向固化层A的慢轴形成的角度成为15°且偏光件的吸收轴与取向固化层B的慢轴形成的角度成为75°的方式进行转印(贴合)。需要说明的是,各转印(贴合)借助紫外线固化型粘接剂(厚度1 μm)来进行。如上操作,获得具有保护层1/粘接层/偏光件/粘接层/保护层2/粘接层/相位差层(第1取向固化层/粘接层/第2取向固化层)的构成的带相位差层的偏光板。所得的带相位差层的偏光板的总厚度为75 μm 。将所得的带相位差层的偏光板供于与实施例2同样的评价。将结果示于表2。

[0255] [比较例3]

[0256] 1.偏光膜的制作

[0257] 使得偏光膜的单体透过率(Ts)为43.0%,除此以外,与实施例1同样操作,在树脂基材上形成厚度5.0 μm 的偏光膜。

[0258] 2.偏光板的制作

[0259] 在上述获得的偏光膜表面(与树脂基材相反的一侧的面)借助紫外线固化型粘接剂贴合丙烯酸系薄膜(表面折射率1.50,20 μm)作为保护层。具体而言,以固化型粘接剂的总厚度为1.0 μm 的方式进行涂覆,并使用辊压机进行贴合。其后,从保护层侧照射UV光线使粘接剂固化。接着,将两端部切割后,将树脂基材剥离,获得具有保护层/粘接层/偏光膜的构成的长条状偏光板(宽度:1300mm)。偏光板(实质上为偏光膜)的单体透过率为43.0%、偏光度为99.995%。

[0260] 3.带相位差层的偏光板的制作

[0261] 与比较例2同样操作,在上述2.中得到的偏光板的偏光膜表面依次转印与比较例2同样操作而获得的液晶取向固化层A及液晶取向固化层B。如上操作,获得具有保护层/粘接层/偏光膜/粘接层/相位差层(第1取向固化层/粘接层/第2取向固化层)的构成的带相位差层的偏光板。所得的带相位差层的偏光板的总厚度为32 μm 。将所得的带相位差层的偏光板

供于与实施例2同样的评价。将结果示于表2。

[0262] [表2]

[0263]

	保护层		偏光膜			相位差层				总厚度	褶曲量	正面反射色相 SCI, D65光源			弯曲 耐久性
	材料	弹性模量(Td) (Mpa)	厚度 (μm)	Ts (%)	偏光度	材料	Re(550) (nm)	厚度 (μm)	Re(450)/ Re(550)	μm	mm	a*	b*	$\sqrt{(a^2+b^2)}$	
实施例1	COP-HC	2100	5.0	44.1	99.929	PEC薄膜	141	48	0.86	87	3.4	-	-	-	不良
实施例2	COP-HC	2100	5.0	44.0	99.960	PEC薄膜	144	48	0.86	87	3.4	0.04	-3.00	3.00	不良
实施例3-1	TAC-HC	3600	5.0	44.0	99.960	PEC薄膜	144	38	0.86	81	3.2	0.01	-2.91	2.91	优
实施例3-2	TAC-HC	3600	5.0	44.0	99.960	PEC薄膜	140	38	0.86	81	3.2	1.15	-0.62	1.31	优
比较例1	TAC-HC/TAC	3600	12	43.5	99.979	PEC薄膜	144	48	0.86	122	5.3	-0.07	-1.59	1.59	不良
比较例2	TAC-HC/TAC	3600	12	43.5	99.979	液晶固化层	270/140	6	1.11	75	4.2	2.15	-4.15	4.67	不良
比较例3	丙烯酸系	2300	5.0	43.0	99.995	液晶固化层	270/140	6	1.11	32	1.6	2.82	-3.04	4.15	优
比较例4	COP-HC	2100	-	-	-	PEC薄膜	141	48	0.86	-	-	-	-	-	-

[0264] [比较例4]

[0265] 在PVA水溶液(涂布液)中未添加碘化钾、将空中辅助拉伸处理中的拉伸倍率设为1.8倍、及在干燥收缩处理中未使用加热辊,除此以外,与实施例1同样操作,尝试制作偏光膜,但是,在染色处理及水中拉伸处理中PVA系树脂层发生溶解,无法制作偏光膜。因此,也无法制作带相位差层的偏光板。

[0266] [评价]

[0267] 比较实施例和比较例时可以明确,本发明的实施例的偏光膜的光学特性优异、并且能够显著抑制加热试验后的翘曲。此外,可知,通过与由聚碳酸酯系树脂(包含聚酯碳酸酯系树脂)薄膜构成的相位差层组合使用,可以获得优异的反射色相。进而,通过将聚碳酸酯系树脂减薄至40 μm 以下、使偏光板的层厚为85 μm 以下,进而使用弹性模量为3000MPa以上的基材、优选TAC薄膜作为保护层,从而可以进一步提高弯折特性。另一方面,比较例3的带相位差层的偏光板为薄型且加热试验后的翘曲得到显著抑制,但反射色相大,在显示特性方面是不能令人满意的。

[0268] 产业上的可利用性

[0269] 本发明的带相位差层的偏光板可以适宜用作液晶显示装置、有机EL显示装置及无机EL显示装置用的圆偏光板。

[0270] 附图标记说明

[0271] 10 偏光板

[0272] 11 偏光膜

[0273] 12 第1保护层

[0274] 13 第2保护层

[0275] 20 相位差层

[0276] 100 带相位差层的偏光板

[0277] 101 带相位差层的偏光板

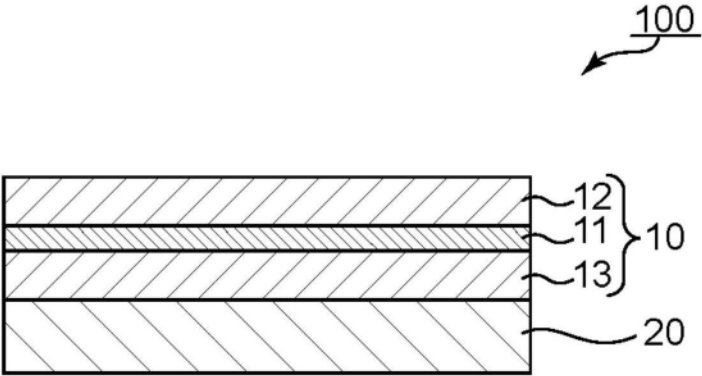


图1

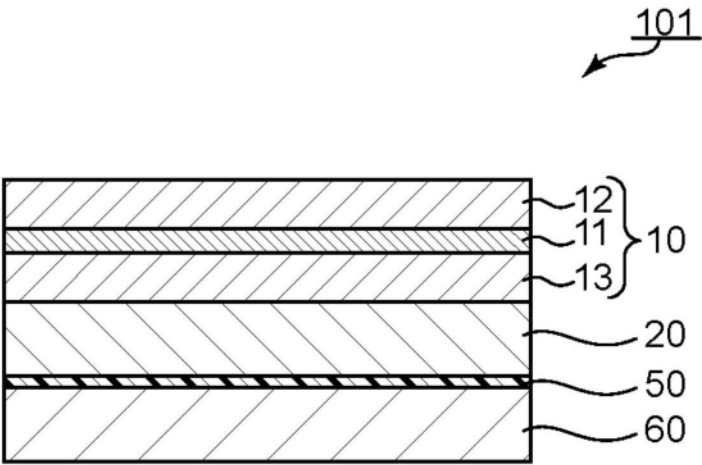


图2

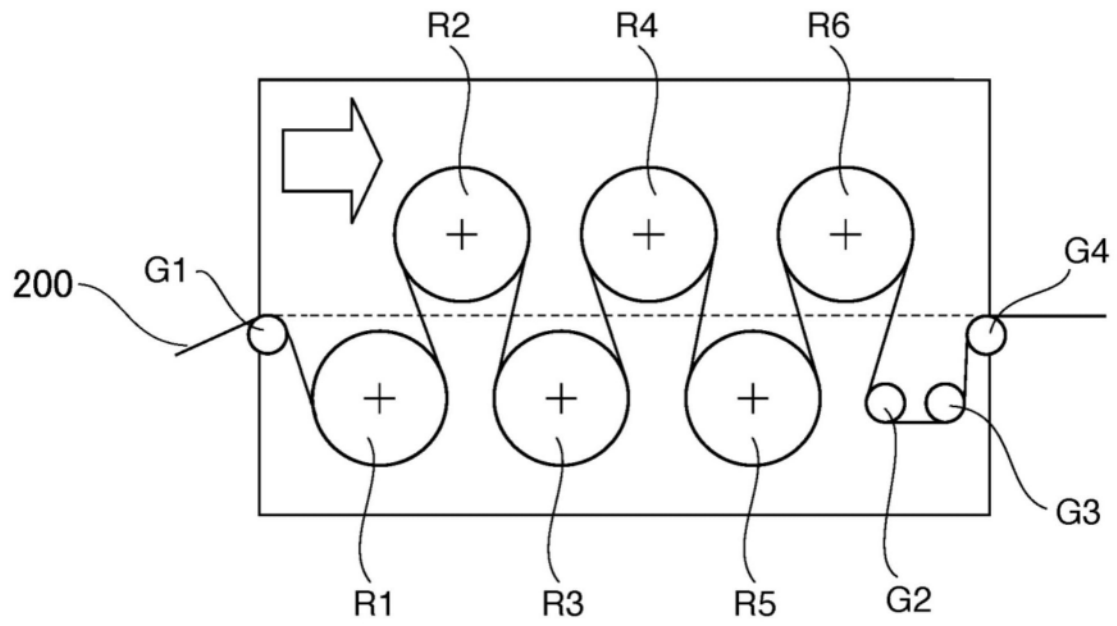


图3