(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201033659 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099100541 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 01 月 11 日
(51)Int. Cl.： *G02B5/30 (2006.01)* *C08L1/08 (2006.01)*
(30)優先權：2009/01/27 日本 2009-015924
(71)申請人：大賽璐氰特股份有限公司 (日本) DAICEL-CYTEC COMPANY, LTD. (JP)
日本
(72)發明人：清水邦雄 SHIMIZU, KUNIO (JP) ；中本政信 NAKAMOTO, MASANOBU (JP)
(74)代理人：何金塗；何秋遠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 28 頁

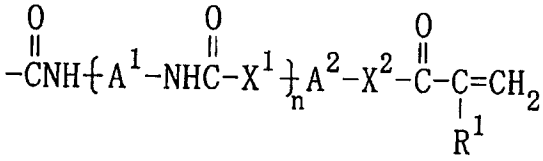
(54)名稱

偏光板及其製造方法

POLARIZING PLATE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

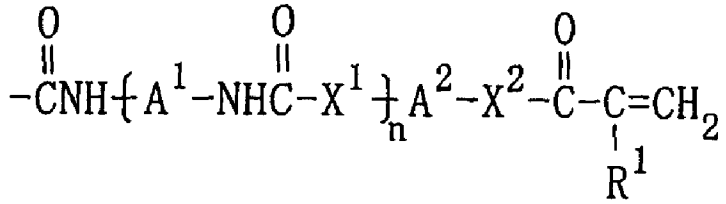
(57)摘要

提供一種偏光板，其保護膜為透明，即使施加應力其雙折射亦不易變化。本發明之偏光板，其具有偏光鏡之至少一面係由樹脂所構成之保護膜所保護之構造，其特徵在於：上述樹脂，係含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物之硬化物；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之羥基之部分，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。作為含有不飽和羧酸醯基之基，係可列舉下述式(1)所表示之基：



(1)

(式中，R^1 表示氫原子或碳數為 1 ～ 4 之烷基；A^1、A^2 為相同或相異，表示 2 價之有機基；X^1、X^2 為相同或相異，表示氧原子、硫原子、或-NR^2-基；R^2 表示氫原子或碳數為 1 ～ 6 之烷基；n 為 0 或 1)。



(1)

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201033659 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099100541 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 01 月 11 日
(51)Int. Cl.： *G02B5/30 (2006.01)* *C08L1/08 (2006.01)*
(30)優先權：2009/01/27 日本 2009-015924
(71)申請人：大賽璐氰特股份有限公司 (日本) DAICEL-CYTEC COMPANY, LTD. (JP)
日本
(72)發明人：清水邦雄 SHIMIZU, KUNIO (JP) ；中本政信 NAKAMOTO, MASANOBU (JP)
(74)代理人：何金塗；何秋遠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 28 頁

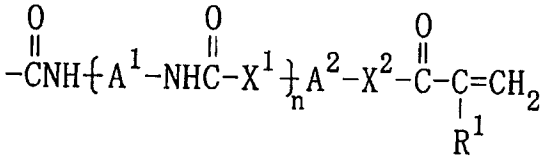
(54)名稱

偏光板及其製造方法

POLARIZING PLATE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

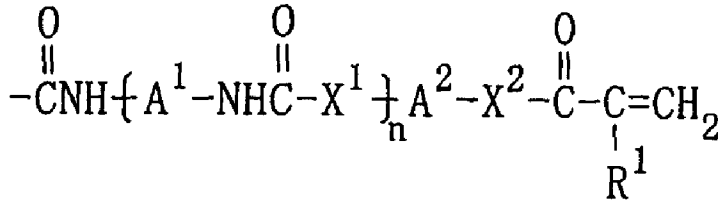
(57)摘要

提供一種偏光板，其保護膜為透明，即使施加應力其雙折射亦不易變化。本發明之偏光板，其具有偏光鏡之至少一面係由樹脂所構成之保護膜所保護之構造，其特徵在於：上述樹脂，係含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物之硬化物；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之羥基之部分，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。作為含有不飽和羧酸醯基之基，係可列舉下述式(1)所表示之基：



(1)

(式中，R^1 表示氫原子或碳數為 1 ～ 4 之烷基；A^1、A^2 為相同或相異，表示 2 價之有機基；X^1、X^2 為相同或相異，表示氧原子、硫原子、或-NR^2-基；R^2 表示氫原子或碳數為 1 ～ 6 之烷基；n 為 0 或 1)。



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用於液晶顯示裝置等之偏光板與其製造方法。

【先前技術】

偏光板係使用作爲液晶顯示裝置中偏光的供給元件，以及偏光的檢測元件。以往，偏光板係使用於摻雜碘等，並經延伸之由聚乙烯醇(PVA)膜所構成之偏光鏡的至少單面，黏接由三乙酸纖維素(TAC)所構成之保護膜者等。此時，若保護膜本身存在雙折射，則作爲偏光板的機能會大幅降低，故爲了防止其發生，目前已使用以溶劑鑄模法所製作之無光學異向性之 TAC 膜。

上述以往之偏光板中，爲使 PVA 膜高倍率延伸因而於緩和方向會產生較大的應力。保護膜需要具備耐受該應力之剛性，而將 TAC 用作保護膜時，於液晶電視等之大畫面用途中，於膜周邊部之偏光鏡的收縮應力有時會超出 TAC 的剛性而引起變形，使得起因於此所生成之 TAC 保護膜的雙折射導致褪色產生。

於特開 2005-92112 號公報中，作爲取代 TAC 保護膜者，已提案有活性能量線硬化型樹脂組成物之硬化物。根據該技術，可獲得雙折射較小、耐濕熱性優異之偏光板。然而，僅雙折射較小，於上述之偏光鏡的收縮應力較大處之雙折射仍會變化，使得作爲偏光板的機能受損。

先前技術文獻

〔專利文獻 1〕日本專利特開 2005-92112 號公報

【發明內容】

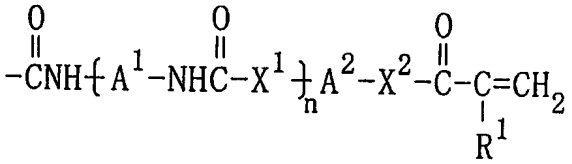
發明所欲解決之課題

本發明之目的在於提供一種保護膜爲透明，即使施加應力其雙折射亦不易變化之偏光板與其製造方法。

用以解決課題之手段

本發明者爲了達成上述目的而努力研究的結果發現：偏光鏡之至少一面藉由含有特定樹脂之活性能量線硬化型樹脂組成物之硬化物所構成之保護膜所保護之偏光板，其保護膜爲透明，即使施加應力其雙折射亦不易變化、而完成本發明。

亦即，本發明提供一種偏光板，其具有偏光鏡之至少一面係由樹脂所構成之保護膜所保護之構造，其特徵在於：上述樹脂，係含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物之硬化物；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之羥基之部分，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。上述含有不飽和羧酸醯基之基，係含有下述式(1)所表示之基：



(1)

(式中，R^1表示氫原子或碳數爲 1～4 之烷基；A^1、A^2爲相同或相異，表示 2 價之有機基；X^1、X^2爲相同或相異，表示氧原子、硫原子、或$-NR^2-$基；R^2表示氫原子或碳數爲

1～6之烷基；n爲0或1)。

上述纖維素衍生物，較佳爲選自甲基纖維素衍生物、乙基纖維素衍生物以及乙酸纖維素衍生物之至少1種。

本發明亦提供一種偏光板之製造方法，其特徵在於：於偏光鏡之至少一面，塗覆含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物，然後使該活性能量線硬化性樹脂組成物硬化而形成保護膜；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之羥基之部分，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。

發明效果

根據本發明之偏光板，因使用含有特定樹脂之活性能量線硬化型樹脂組成物之硬化物作爲偏光鏡之保護膜，故其保護膜爲透明，即使施加應力其雙折射亦不易變化。此外，雙折射亦小。根據本發明之製造方法，可簡單製造具備上述優異特性之偏光板。

【實施方式】

實施發明之形態

本發明之偏光板，其具有偏光鏡之至少一面係由樹脂所構成之保護膜所保護之構造。作爲偏光鏡並無特別限定，可使用摻雜有碘、二色性染料於聚乙烯醇(PVA)、其乙縮醛化物、乙烯-乙酸乙烯共聚物、其皂化物等之基材，加以延伸所得之膜、或該等經過交聯處理所得之膜等。該等之中，又以摻雜有碘之聚乙烯醇加以延伸所得之含碘聚乙烯醇膜、或該等經過硼酸等交聯而得者特佳。

本發明中，作爲構成保護膜之樹脂，係使用含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物之硬化物；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之羥基之部分，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。葡萄糖骨架之羥基之部分被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物可單獨使用或組合使用2種以上。此外，本說明書中，所謂活性能量線硬化型樹脂組成物，意指可形成因活性能量線的照射而形成硬化樹脂之組成物。

作爲葡萄糖骨架之羥基之部分被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物，只要爲分子內之葡萄糖骨架的2位、3位、6位羥基之部分被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之自由基硬化性之纖維素衍生物，則無特別限定。作爲不飽和羧酸醯基，可列舉丙烯醯基、甲基丙烯醯基、α-乙基丙烯醯基、α-丙基丙烯醯基、α-丁基丙烯醯基、丁烯酸醯基等之碳數爲3～10左右之不飽和羧酸醯基等。

作爲含有不飽和羧酸醯基之基的代表例，可列舉上述式(1)所表示之基。式(1)中，R^1表示氫原子或碳數爲1～4之烷基；A^1、A^2爲相同或相異，表示2價之有機基；X^1、X^2爲相同或相異，表示氧原子、硫原子、或$-NR^2-$基；R^2表示氫原子或碳數爲1～6之烷基；n爲0或1。

作爲R^1中碳數爲1～4之烷基，例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基等。作爲R^1，以氫原子或甲基特佳。

作爲 A^1、A^2中 2 價之有機基，可列舉 2 價之烴基、2 價之雜環基、或該等之基的 2 個以上直接或藉由 1 個或 2 個以上的連結基而結合之 2 價之基。

作爲 2 價之烴基，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸辛基、伸癸基、伸十二基等之直鏈狀或支鏈狀之碳數爲 1～20 之炔屬烴基；伸環戊基、伸環己基、伸環辛基、亞戊基、亞己基、伸金剛烷基(adamantanediyl)等之 3～15 員之 2 價脂環式烴基(伸環烷基、2 價交聯脂環式基等)；伸苯基、萘基等之伸芳基(arylene)；該等結合 2 個以上之 2 價之基等。

作爲 2 價之雜環基，可列舉氧雜環乙烷環、氧雜環丁烷環、氧雜環戊烷環、吡咯啶環、哌啶環、呋喃環、噻吩環、吡啶環、喹啉環等之含有至少 1 種選自氧原子、硫原子以及氮原子之雜原子之由芳香族性或非芳香族性之環去除 2 個氫原子後之基等。

2 價之烴基、2 價之雜環基亦可具有取代基。做爲該取代基，例如可列舉氟原子、氯原子等之鹵素原子；甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等之碳數爲 1～6 之烷基；三氟甲基等之碳數爲 1～6 之鹵烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基等之碳數爲 1～6 之烷氧基；乙醯、丙醯基、苯甲醯基等之碳數爲 1～10 之醯基；乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基、(甲基)丙烯醯氧基等之碳數爲 1～10 之醯氧基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等之碳數爲 2～6 之烷

氧基羰基；硝基；氰基等。

作爲上述連結基，可列舉-O-、-S-、-NR^3-、-CO-等。上述R^3表示氫原子或碳數爲1～6之烷基。

作爲R^2、R^3中碳數爲1～6之烷基，例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、已基等。

作爲上述葡萄糖骨架之部分羥基被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物，可列舉葡萄糖骨架之剩餘羥基之一部分或全部經醚化之纖維素醚衍生物、葡萄糖骨架之剩餘羥基之一部分或全部經有機酸酯化之纖維素有機酸酯衍生物、葡萄糖骨架之剩餘羥基之一部分或全部經無機酸酯化之纖維素無機酸酯衍生物、葡萄糖骨架之剩餘羥基之一部分或全部經胺甲酸酯化之纖維素胺甲酸酯衍生物、葡萄糖骨架之剩餘羥基之一部分或全部經乙縮醛化之纖維素乙縮醛衍生物等。

纖維素醚衍生物，包含甲基纖維素衍生物、乙基纖維素衍生物、羧甲基纖維素衍生物、氰乙基纖維素衍生物、羥乙基纖維素衍生物、羥丙基纖維素衍生物、乙基羥乙基纖維素衍生物等。纖維素有機酸酯衍生物，包含乙酸纖維素衍生物、乙酸丙酸酯纖維素、乙酸丁酸酯纖維素、乙酸苯甲酸酯纖維素衍生物等。無機酸酯纖維素衍生物，包含硝酸纖維素衍生物、硫酸纖維素衍生物等。胺甲酸酯纖維素衍生物，可列舉苯基胺甲酸酯纖維素衍生物等。

該等之中，又以纖維素醚衍生物、有機酸酯纖維素衍生物較佳；又以甲基纖維素衍生物、乙基纖維素衍生物、乙酸纖維素衍生物特佳。

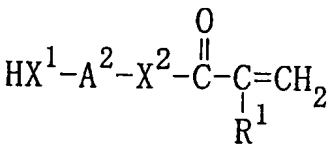
上述葡萄糖骨架之羥基之部分被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物中，含有不飽和羧酸醯基之基的取代度，例如可爲 0.1～1.0、較佳爲 0.2～0.6。此外，上述葡萄糖骨架之羥基之部分被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物中，含有不飽和羧酸醯基之基以外之取代基的取代度，例如可爲 2.0～2.9、較佳爲 2.4～2.8。該等之取代度，係顧及溶劑溶解性、使用性、光學特性等而加以適當選擇。

上述葡萄糖骨架之部分羥基被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物，可藉由習知之纖維素衍生物作爲原料，利用習知之反應來製造。

例如，葡萄糖骨架之部分羥基被上述式(1)所示之含有不飽和羧酸醯基之基(其中，式中 n=1)所取代之纖維素衍生物，例如可藉由將具有游離羥基之纖維素衍生物、下述式(2)所表示之聚異氰酸酯化合物、與下述式(3)所表示之不飽和羧酸衍生物加以反應來製造。

$$OCN-A^1-NCO \qquad (2)$$

(式中，A^1與上述相同)



(3)

(式中，R^1、A^2、X^1、X^2與上述相同)

作爲具有游離羥基之纖維素衍生物，係取代度低於3之各種纖維素衍生物，例如可列舉甲基纖維素、乙基纖維素、羧甲基纖維素、氰乙基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、乙基羥乙基纖維素等之纖維素醚；乙酸纖維素、乙酸丙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素、乙酸苯甲酸纖維素等之纖維素有機酸酯；硝酸纖維素、硫酸纖維素等之纖維素無機酸酯；纖維素苯基胺甲酸酯等之胺甲酸纖維素；乙縮醛纖維素等。該等之中，又以纖維素醚、纖維素有機酸酯較佳；又以甲基纖維素、乙基纖維素、乙酸纖維素特佳。

作爲式(2)所表示之聚異氰酸酯化合物，只要爲於分子內至少具有2個異氰酸酯基之化合物，則無特別限定。聚異氰酸酯化合物，例如包含脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯、芳香脂肪族聚異氰酸酯等。聚異氰酸酯化合物可單獨使用或組合使用2種以上。

作爲脂肪族聚異氰酸酯，例如可列舉1,5-五亞甲二異氰酸酯、1,6-六亞甲二異氰酸酯、2-甲基-1,5-五亞甲二異氰酸酯、3-甲基-1,5-五亞甲二異氰酸酯、2,4,4-三甲基-1,6-六亞甲二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亞甲二異氰酸酯、2,6-二異氰酸酯已酸甲酯、離胺酸二異氰酸酯等之脂肪族二

異氰酸酯等。

作爲脂環式聚異氰酸酯，例如可列舉 1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、3-異氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯、4,4´-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸酯甲基)環己烷、異佛酮二異氰酸酯、降莰烷二異氰酸酯等之脂環式二異氰酸酯等。

作爲芳香族聚異氰酸酯，例如可列舉間伸苯基二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、萘-1,4-二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、4,4´-二苯基二異氰酸酯、4,4´-二苯甲烷二異氰酸酯、2,4´-二苯甲烷二異氰酸酯、4,4´-二苯基醚二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯等。

作爲芳香脂肪族聚異氰酸酯，例如可列舉 1,3-苯二甲基二異氰酸酯、1,4-苯二甲基二異氰酸酯、ω,ω´-二異氰酸酯-1,4-二乙基苯、1,3-雙(1-異氰酸酯-1-甲基乙基)苯、1,4-雙(1-異氰酸酯-1-甲基乙基)苯、1,3-雙(α,α-二甲基異氰酸酯甲基)苯等之芳香脂肪族二異氰酸酯等。

作爲聚異氰酸酯化合物，若使用脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸酯或芳香脂肪族聚異氰酸酯，則可獲得變色較少之樹脂。此外，本發明中，作爲聚異氰酸酯化合物，可使用上述例示之脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸

酯、芳香族聚異氰酸酯、芳香脂肪族聚異氰酸酯之二聚體或三聚體、反應生成物或聚合物(例如，二苯甲烷二異氰酸酯之二聚體或三聚體、三羥甲基丙烷與二異氰酸甲苯酯構成之反應生成物、三羥甲基丙烷與六亞甲二異氰酸酯構成之反應生成物、聚亞甲基聚苯基異氰酸酯、聚醚聚異氰酸酯、聚酯聚異氰酸酯等)等。作爲聚異氰酸酯化合物，又以異佛酮二異氰酸酯等之脂環式二異氰酸酯特佳。

此外，作爲式(2)所表示之聚異氰酸酯化合物，可使用多元醇類與聚異氰酸酯進行反應所獲得之兩末端異氰酸酯胺基甲酸酯預聚物。多元醇類，包含一般之多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等。

作爲式(3)所表示之不飽和羧酸衍生物，例如可列舉 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥丁基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等之於末端具有羥基之(甲基)丙烯酸酯；2-胺乙基(甲基)丙烯酸酯等之於末端具有胺基之(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺；2-硫醇乙基(甲基)丙烯酸酯等之於末端具有硫醇基之(甲基)丙烯酸酯等。該等之中，又以 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯等之於末端具有羥基之(甲基)丙烯酸酯較佳。

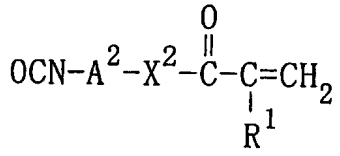
作爲具有游離羥基之纖維素衍生物、式(2)所表示之聚異氰酸酯化合物、式(3)所表示之不飽和羧酸衍生物的反應順序，可採用以下任一方法：(i)具有游離羥基之纖維素衍

生物與式(2)所表示之聚異氰酸酯化合物進行反應，生成於末端具有異氰酸酯基之纖維素衍生物之後，再將該反應生成物與式(3)所表示之不飽和羧酸衍生物進行反應；(ii)式(2)所表示之聚異氰酸酯化合物與式(3)所表示之不飽和羧酸衍生物進行反應，生成於末端具有異氰酸酯基之不飽和羧酸衍生物之後，再將該反應生成物與具有游離羥基之纖維素衍生物進行反應。(i)之方法中因最初反應時有產生膠化的疑慮，故以(ii)之方法較佳。

此外，具有游離羥基之纖維素衍生物，爲了防止聚異氰酸酯化合物的失活、以及系統的白濁，於用於反應之前進行脫水處理較佳。

上述各反應，可利用聚異氰酸酯化合物與具有活性氫之化合物反應時通常所使用之方法。反應係於乙酸丁酯等之適當的有機溶劑中進行。反應中亦可使用錫化合物等之觸媒。反應溫度，例如可爲 0～180℃、較佳爲 20～150℃左右。

此外，葡萄糖骨架之部分羥基被上述式(1)所表示之含有不飽和羧酸醯基之基(其中，式中 n=0)所取代之纖維素衍生物，例如可藉由將具有游離羥基之纖維素衍生物、與下述式(4)所表示之具有不飽和羧酸醯基與異氰酸酯基之化合物加以反應來製造。



(4)

(式中，R^1、A^2、X^2與上述相同)

作爲具有游離羥基之纖維素衍生物可使用上述之物。

作爲式(4)所表示之化合物的代表例，可列舉 2-(甲基)丙烯醯氧乙基異氰酸酯、2-〔2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基〕乙基異氰酸酯等。

本發明之活性能量線硬化型樹脂組成物中，可僅含有上述葡萄糖骨架之羥基之部分被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物來作爲活性能量線硬化性化合物，亦可進一步含有其他活性能量線硬化性化合物。作爲上述之其他活性能量線硬化性化合物，可列舉自由基硬化性化合物、陽離子硬化性化合物。

作爲自由基硬化性化合物，可列舉於分子內具有至少1個乙烯性雙鍵、且於聚合起始劑的存在下可藉由活性能量線(例如紫外線、可見光、電子線、X線等)的照射而聚合之化合物。作爲上述化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸第三-丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基已酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸苯氧乙酯、(甲基)丙烯酸降莰酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、(甲基) 丙烯醯基

嗎啉、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等之單官能(甲基)丙烯酸酯系單體；苯乙烯、α-甲苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、丙酸乙烯酯、安息香酸乙烯酯、N-乙烯吡咯烷酮、N-乙烯咪唑、N-乙烯己內醯胺等之乙烯系單體；1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A-二環氧丙基醚二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚A-二(甲基)丙烯酸酯等之2官能性(甲基)丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成三羥甲基丙烷之三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫二級胼等3官能以上之多官能性單體。該等之中，以2官能以上之多官能性單體較佳。該等之自由基硬化性化合物可單獨使用或組合使用2種以上。

此外，作爲自由基硬化性化合物，可使用(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯、(甲基)丙烯酸環氧酯、(甲基)丙烯酸丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸酯寡聚物。

作爲陽離子硬化性化合物，例如可列舉乙烯醚系化合物、環氧系化合物、氧雜環丁烷系化合物等。

作爲乙烯醚系化合物，例如可列舉環氧乙烷改質雙酚

A-二乙烯醚、環氧乙烷改質氫醌二乙烯醚等。

作爲環氧系化合物，例如可列舉 1,2-環氧環己烷、檸檬烯二環氧化合物、3,4-環氧環己基甲基-3’,4’-環氧環己烷羧酸酯、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷二環氧丙基醚、雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、聯苯A-二環氧丙基醚、聯苯F-二環氧丙基醚、聯苯S-二環氧丙基醚、氫化聯苯A-二環氧丙基醚等。

作爲氧雜環丁烷系化合物，可列舉 3-乙基-3-羥甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-(苯氧基甲基) 氧雜環丁烷、二〔(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基〕醚等。

本發明之活性能量線硬化型樹脂組成物中，除了活性能量線硬化性化合物之外，亦可含有熱硬化性化合物。

活性能量線硬化型樹脂組成物中之總硬化性化合物中所佔有之上述葡萄糖骨架之部分羥基被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物的比例，例如可爲 30 重量%以上、較佳爲 50 重量%以上、更佳爲 70 重量%以上、特佳爲 90 重量%以上。

此外，活性能量線硬化型樹脂組成物中，除了上述硬化性化合物之外，亦可配合光聚合起始劑，以及視需要亦可配合、光增感劑、光陽離子聚合起始劑、熱陽離子聚合起始劑、熱自由基聚合起始劑、光促進劑、光安定劑、紫外線吸收劑、調平劑、消泡劑等。

作爲光聚合起始劑，可視硬化手段之活性能量線的種

類加以適當選擇。作爲光聚合起始劑之例，可列舉苯乙酮、3-甲基苯乙酮、二苯基酮、4-氯二苯基酮、4,4-二胺基二苯基酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2,2-二甲氧基-2-苯乙酮、吨茀酮（Xanthone fluorenone）、苯甲醛、蒽醌、安息香乙醚、安息香丙醚、苯甲基二甲基縮酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、4-印黃酮、樟腦醌、2-甲基-1-〔4-(甲硫基)苯基〕-2-嗎啉基丙烷-1-酮等。

上述葡萄糖骨架之部分羥基被含有不飽和羧酸醯基之基所取代之纖維素衍生物於活性能量線硬化型樹脂組成物中的含量，相對於活性能量線硬化型樹脂組成物中固體成分全體(包含因硬化而固化之成分)，例如可爲 30～99.9 重量%、較佳爲 50～99.5 重量%、更佳爲 70～99 重量%、特佳爲 90～99 重量%。

光聚合起始劑於活性能量線硬化型樹脂組成物中的含量，相對於活性能量線硬化型樹脂組成物中固體成分全體(包含因硬化而固化之成分)，例如可爲 0.1～10 重量%、較佳爲 1～8 重量%左右。

本發明之偏光板，係藉由以下方式製造：於偏光鏡之至少一面，塗覆上述活性能量線硬化型樹脂組成物，然後使該活性能量線硬化型樹脂組成物硬化而形成保護膜。

作爲活性能量線硬化型樹脂組成物之塗覆方法，並無特別限定，可利用刮刀塗佈、線棒塗佈、狹縫塗佈、凹板塗佈等各種的塗覆方式。於塗覆時亦可使用溶劑來調整硬

化型樹脂組成物的黏度。

由活性能量線硬化型樹脂組成物所構成之塗膜，係藉由照射活性能量線進行硬化，以形成保護膜。作爲活性能量線，可列舉紫外線、可見光、電子線、X 射線等。該等之中，又以使用紫外線較佳。作爲紫外線的產生源，可列舉低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、化學燈、氙燈、黑光燈、金屬鹵素燈等。

保護膜的厚度，由薄型輕量性、保護性、處理性等之觀點來看，例如可爲 10～200μm、較佳爲 30～100μm。

本發明之偏光板，因使用含有具備不飽和羧酸醯基以及脂環式骨格之化合物與纖維素衍生物之活性能量線硬化型樹脂組成物之硬化物作爲偏光鏡之保護膜，故具有保護膜爲透明，即使施加應力其雙折射亦不易變化之主要好處。

實施例

以下，根據實施例對本發明進行更詳細的說明，但本發明並未限定於該等實施例中。此外，藉由以下方法進行硬化膜之光彈性係數以及相位差的測定、與玻璃轉移溫度的測定。

〔光彈性係數以及相位差的測定〕

製作厚度 100μm 的硬化膜，使用王子計測機器股份有限公司製之三維雙折射計(「KOBRA-WR」)進行測定。

〔玻璃轉移溫度的測定〕

於冷壓延鋼板(厚度 0.3mm×寬 20mm×長 50mm)上、塗佈

活性能量線硬化型樹脂組成物(厚度 40μm)、利用小型 UV 照射機(EYE GRAPHICS 股份有限公司製、「ECS-401GX」、額定電壓 200V、高壓水銀燈)自 11cm 的距離照射累計光量 350mJ／cm^2 的紫外線，製得活性能量線硬化型樹脂組成物的硬化膜。對該膜利用剛體振子型黏彈性測定裝置(A&D 股份有限公司製、「RPT-3000W」)、自 25℃升溫至 200℃，測定玻璃轉移溫度(Tg)。

合成例 1

將羥基價 32.9mgKOH／g 的乙基纖維素 80.4 重量份溶解於乙酸丁酯 723.6 重量份中，並一邊以 128℃餾出乙酸丁酯一邊進行乙基纖維素的脫水。餾出 124.8 重量份的乙酸丁酯與水的混合溶液之後、利用卡爾費雪水分測定儀(Karl Fischer Moisture Titrator)對乙基纖維素之乙酸丁酯溶液中的水分進行測定，結果水分爲 0.025 重量%。此外，脫水後、於乙基纖維素之乙酸丁酯溶液中添加餾出之部分的乙酸丁酯，將乙基纖維素的濃度調整爲 10 重量%。

於混合有氮與氧之雰圍下(氧濃度 5%)、將乙酸丁酯 38.06 重量份、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)100 重量份、二月桂酸二丁基錫 0.046 重量份〔相對於 IPDI 與 2-羥乙基丙烯酸酯(HEA)的反應物之濃度爲 300 重量 ppm 的量〕裝入燒瓶中混合，並升溫至 40℃。此時，歷經 1 小時滴加 HEA 52.25 重量份。當異氰酸酯濃度(溶液中之 NCO 濃度)爲 9.94 重量%之時，冷卻至室溫，製得含有(甲基)丙烯酸酯(異佛酮二

異氰酸酯 1 莫耳與 2-羥乙基丙烯酸酯 1 莫耳反應後於末端具有異氰酸酯基)之溶液。

於混合有氮與氧之雰圍下(氧濃度 5%)，將經脫水處理後之羥基價 32.9mgKOH／g 的乙基纖維素之乙酸丁酯溶液(10 重量%溶液)679 重量份、二月桂酸二丁基錫 0.0282 重量份裝入燒瓶中攪拌，並升溫至 100℃。將經調製後之含有(甲基)丙烯酸酯(於末端具有異氰酸酯基)之溶液 19.42 重量份歷經 1 小時滴加。之後，進行熟化，當異氰酸酯濃度爲 0.1 重量%以下之時，冷卻至室溫，製得含有纖維素衍生物(乙基纖維素之羥基被含有丙烯醯基之基取代)之溶液(固體成分 16.4 重量%)。

合成例 2

將乙酸纖維素(Daicel 化學工業製、L-20)於 150℃乾燥 24 小時，使乙酸纖維素中的水分成爲 0.86 重量%。此時之羥基價爲 97.13mgKOH／g。此乾燥之乙酸纖維素 35 重量份與環己酮 316 重量份、甲苯 65 重量份混合，以 155℃餾出環己酮、甲苯、與水的混合液之後，利用卡爾費雪水分測定儀(Karl Fischer Moisture Titrator)對乙酸纖維素之環己酮溶液中的水分進行測定，結果水分爲 0.015 重量%。此外，脫水後、將乙酸纖維素的濃度利用環己酮調整爲 10.9 重量%。

混合有氮與氧之雰圍下(氧濃度 5%)、將經脫水處理後之羥基價 97.13mgKOH／g 的乙酸纖維素之環己酮溶液(10.9

重量%溶液)211重量份裝入燒瓶中攪拌，並升溫至70℃。到達70℃後，添加異氰酸酯丙烯酸酯(2-丙烯醯氧基乙基異氰酸酯；昭和電工製、AOI-VM)4.6重量份。AOI-VM添加2小時後，將二月桂酸二丁基錫 0.08 重量份裝入燒瓶中攪拌，持續進行反應。之後，進行熟化，當異氰酸酯濃度爲0.1重量%以下之時，冷卻至室溫，製得含有纖維素衍生物(乙酸纖維素之羥基被含有丙烯醯基之基取代)之溶液(固體成分 12.8 重量%)。

實施例 1

於合成例1所製得之含有纖維素衍生物(乙基纖維素之羥基被含有丙烯醯基之基取代)之溶液 100 重量份中，混合1-羥基-環己基-苯基-酮 0.82 重量份，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 1。使用塗佈器將活性能量線硬化型樹脂組成物 1 於玻璃板上塗布 600μm 的膜厚，再以 80℃乾燥 1 小時之後，使用小型 UV 照射機(EYE GRAPHICS 股份有限公司製、「ECS-401GX」、額定電壓 200V、高壓水銀燈)自 11cm 的距離照射 3 次累計光量 500mJ／cm^2的紫外線，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物1的單獨硬化膜(厚度 98μm)。將所得之硬化膜的外觀以目視進行觀察，並測定光彈性係數以及相位差。

實施例 2

於合成例2所製得之含有纖維素衍生物(乙酸纖維素之羥基被含有丙烯醯基之基取代)之溶液 100 重量份中，混合

1-羥基-環己基-苯基-酮 0.82 重量份，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 2。使用塗佈器將活性能量線硬化型樹脂組成物 2 於玻璃板上塗布 600μm 的膜厚，再以 80℃乾燥 1 小時之後，使用小型 UV 照射機(EYE GRAPHICS 股份有限公司製、「ECS-401GX」、額定電壓 200V、高壓水銀燈)自 11cm 的距離照射 3 次累計光量 500mJ／cm^2的紫外線，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 2的單獨硬化膜(厚度 77μm)。將所得之硬化膜的外觀以目視進行觀察，並測定光彈性係數以及相位差。

比較例 1

將 10 重量%之羥基價 32.9mgKOH／g 的乙基纖維素之乙酸乙酯溶液 500 重量份、季戊四醇三丙烯酸酯 50 重量份、1-羥基-環己基-苯基-酮 5 重量份進行混合，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 3。使用塗佈器將活性能量線硬化型樹脂組成物 3 於玻璃板上塗布 550μm 的膜厚，再以 80℃乾燥 1 小時之後，以與實施例 1 相同的方式照射紫外線，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 3 的單獨硬化膜(厚度 100μm)。將所得之硬化膜的外觀以目視進行觀察，並測定光彈性係數以及相位差。

比較例 2

將 10 重量%之羥基價 32.9mgKOH／g 的乙基纖維素之乙酸乙酯溶液 500 重量份、二季戊四醇六丙烯酸酯 50 重量份、1-羥基-環己基-苯基-酮 5 重量份進行混合，獲得活性

能量線硬化型樹脂組成物 4。使用塗佈器將活性能量線硬化型樹脂組成物 4 玻璃板上塗布 550μm 的膜厚，再以 80℃乾燥 1 小時之後，以與實施例 1 相同的方式照射紫外線，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 4 的單獨硬化膜(厚度 100μm)。將所得之硬化膜的外觀以目視進行觀察，並測定光彈性係數以及相位差。

比較例 3

將 10 重量%之羥基價 32.9mgKOH／g 的乙基纖維素之乙酸乙酯溶液 500 重量份、季戊四醇乙氧基四丙烯酸酯 50 重量份、1-羥基-環己基-苯基-酮 5 重量份進行混合，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 5。使用塗佈器將活性能量線硬化型樹脂組成物 5 於玻璃板上塗佈 550μm 的膜厚，再以 80℃乾燥 1 小時之後，以與實施例 1 相同的方式照射紫外線，獲得活性能量線硬化型樹脂組成物 5 的單獨硬化膜(厚度 100μm)。將所得之硬化膜的外觀以目視進行觀察，並測定光彈性係數以及相位差。

實施例以及比較例所得之硬化膜的外觀、玻璃轉移溫度、光彈性係數以及相位差的測定結果示於表 1。表中，「－」表示無法測定。

表 1

	實施例		比較例		
	1	2	1	2	3
外觀	透明	透明	塗膜於彎曲、打孔時有裂痕	白濁	白濁
Tg(℃)	140	160	146	152	142
光彈性係數 ($\times 10^{-12} Pa^{-1}$)	16.7	14.1	—	—	—
相位差(nm)	13.6	0.4	—	—	—

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

201033659

發明專利說明書

PD1095809(9)

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：99100541

※申請日：99.1.11　　※IPC分類：G02B 5/30 (2006.01)
C08L 1/08 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

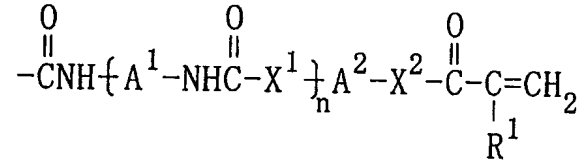
偏光板及其製造方法

POLARIZING PLATE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

提供一種偏光板，其保護膜爲透明，即使施加應力其雙折射亦不易變化。

本發明之偏光板，其具有偏光鏡之至少一面係由樹脂所構成之保護膜所保護之構造，其特徵在於：上述樹脂，係含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物之硬化物；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之羥基之部分，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。作爲含有不飽和羧酸醯基之基，係可列舉下述式(1)所表示之基：



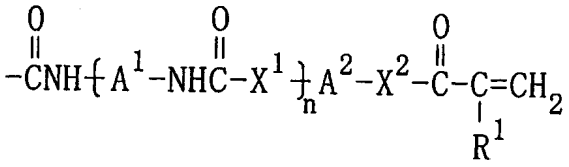
(1)

(式中，R^1表示氫原子或碳數爲1～4之烷基；A^1、A^2爲相同或相異，表示2價之有機基；X^1、X^2爲相同或相異，表示氧原子、硫原子、或$-NR^2-$基；R^2表示氫原子或碳數爲1～6之烷基；n爲0或1)。

三、英文發明摘要：

Provided is a polarizing plate with a transparent protective film, and the birefringence thereof does not easily vary even under stress.

The polarizing plate of the present invention has a structure that at least one surface of the polarizer is protected with a protective film consisted of resin. The resin is a cured article of an actinic-ray hardenable resin composition containing cellulose derivate, in which partial hydroxyl group of a glucose skeleton is replaced by a group containing a carboxylic acid acyl group. The group containing a carboxylic acid acyl group is represented by formula (1).



(1)

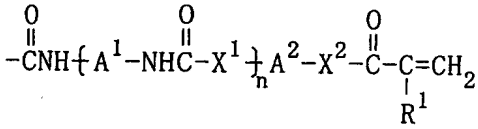
(In formula, R^1 represents hydrogen atom or C_{1-4} alkyl group; A^1 and A^2 represent the same or different divalent organic group; X^1 and X^2 represent the same or different oxygen atom, sulfur atom or $-NR^2-$ group; R^2 represents hydrogen atom or C_{1-6} alkyl group; n represents 0 or1.)

七、申請專利範圍：

1.一種偏光板，其具有偏光鏡之至少一面係由樹脂所構成之保護膜所保護之構造，其特徵在於：

上述樹脂，係含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物之硬化物；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之部分羥基，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。

2.如申請專利範圍第 1 項之偏光板，其中含有不飽和羧酸醯基之基，係下述式(1)所表示之基：



(1)

(式中，R^1表示氫原子或碳數爲 1～4 之烷基；A^1、A^2爲相同或相異，表示 2 價之有機基；X^1、X^2爲相同或相異，表示氧原子、硫原子、或$-NR^2-$基；R^2表示氫原子或碳數爲 1～6 之烷基；n 爲 0 或 1)。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之偏光板，其中纖維素衍生物係選自甲基纖維素衍生物、乙基纖維素衍生物、以及乙酸纖維素衍生物之至少 1 種。

4.一種偏光板之製造方法，其特徵在於：

於偏光鏡之至少一面，塗覆含有纖維素衍生物之活性能量線硬化性樹脂組成物，然後使該活性能量線硬化性樹脂組成物硬化而形成保護膜；該纖維素衍生物，其葡萄糖骨架之羥基之部分，係被含有不飽和羧酸醯基之基所取代。

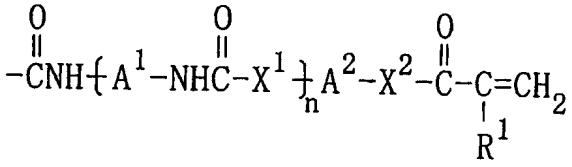
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)