



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102313923 B

(45) 授权公告日 2014.07.09

(21) 申请号 201110260710.4

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011.09.05

JP 特开 2003-43257 A, 2003.02.13, 说明书摘要.

(30) 优先权数据

2010-197413 2010.09.03 JP

JP 特开 2001-343521 A, 2001.12.14, 全文.

2011-064786 2011.03.23 JP

JP 特开平 10-288709 A, 1998.10.27, 说明书第 17, 30-31 段.

(73) 专利权人 日东电工株式会社  
地址 日本大阪府

审查员 刘宝荣

(72) 发明人 后藤周作 喜多川丈治 宫武稔  
森智博 上条卓史(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 曹立莉

(51) Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01)

权利要求书8页 说明书35页 附图26页

G02B 1/10 (2006.01)

B32B 23/08 (2006.01)

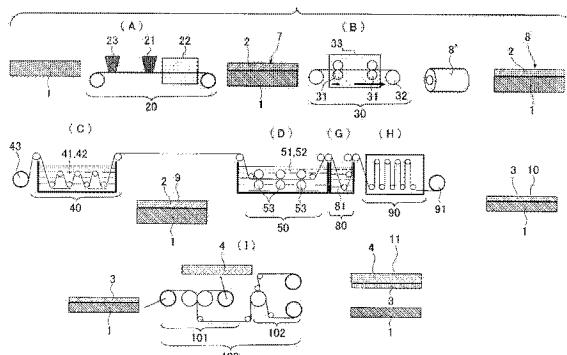
B32B 7/12 (2006.01)

(54) 发明名称

偏振膜、含有偏振膜的光学膜叠层体及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种偏振膜及包含该偏振膜的光学膜叠层体。所述光学膜叠层体包含连续带状的由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料、和成膜在所述基体材料上的偏振膜，所述偏振膜由聚乙二醇类树脂形成，在所述偏振膜中，二色性物质发生了取向，其中，所述偏振膜的厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下，且在将单体透射率设为T、将偏振度设为P时，所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性：  
 $P > -(10^{0.929T-42.4}-1) \times 100$  (其中， $T < 42.3$ )，及  
 $P \geq 99.9$  (其中， $T \geq 42.3$ )，所述偏振膜通过由气体氛围中的辅助拉伸和硼酸水溶液中拉伸构成的2阶段拉伸而形成。



1. 一种偏振膜，其特征在于，其为由聚乙烯醇类树脂形成的连续带状偏振膜，在所述偏振膜中，二色性物质发生了取向，

所述连续带状偏振膜的厚度为  $10 \mu m$  以下，且在将单体透射率设为 T、将偏振度设为 P 时，所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性：

$$P > - (10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100, \text{ 其中, } T < 42.3,$$

$$P \geq 99.9, \text{ 其中, } T \geq 42.3,$$

所述连续带状偏振膜通过利用由气体氛围中的辅助拉伸和硼酸水溶液中拉伸构成的 2 阶段拉伸工序对包含成膜在基体材料上的所述聚乙烯醇类树脂层的叠层体进行拉伸而形成，所述基体材料由处于无定形状态的结晶性酯类热塑性树脂形成，且所述气体氛围中的辅助拉伸在保持所述基体材料的所述无定形状态的温度下进行。

2. 一种光学功能膜叠层体，其特征在于，其是如下形成的：在权利要求 1 所述的连续带状偏振膜的一个面上通过粘接剂贴合光学功能膜，在另一个面上形成粘合剂层，并且隔着所述粘合剂层剥离自由地叠层分离膜。

3. 一种光学功能膜叠层体，其特征在于，其是如下形成的：在权利要求 1 所述的连续带状偏振膜的一个面上通过粘接剂贴合第一光学功能膜、在另一个面上通过粘接剂贴合第二光学功能膜，形成叠层体，并且在所形成的叠层体的上表面隔着粘合剂层剥离自由地叠层分离膜。

4. 权利要求 3 所述的光学功能膜叠层体，其特征在于，所述第一光学功能膜为 TAC 膜、即三乙酸纤维素类膜，所述第二光学功能膜为具有  $nx > nz > ny$  的三维折射率的双轴性相位差膜。

5. 权利要求 3 所述的光学功能膜叠层体，其特征在于，所述第一光学功能膜为丙烯酸类树脂膜，所述第二光学功能膜为  $\lambda / 4$  相位差膜，并且所述偏振膜的吸收轴与所述  $\lambda / 4$  相位差膜的慢轴之间的贴合角度为  $45 \pm 1^\circ$ 。

6. 一种光学膜叠层体，其特征在于，其包含连续带状的由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料、和成膜在所述基体材料上的偏振膜，所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成，在所述偏振膜中，二色性物质发生了取向，

其中，所述偏振膜的厚度为  $10 \mu m$  以下，且在将单体透射率设为 T、将偏振度设为 P 时，所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性：

$$P > - (10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100, \text{ 其中, } T < 42.3,$$

$$P \geq 99.9, \text{ 其中, } T \geq 42.3,$$

所述偏振膜通过利用由气体氛围中的辅助拉伸和硼酸水溶液中拉伸构成的 2 阶段拉伸工序对包含成膜在基体材料上的聚乙烯醇类树脂层的叠层体进行拉伸而形成，所述基体材料由处于无定形状态的结晶性酯类热塑性树脂形成，且所述气体氛围中的辅助拉伸在保持所述基体材料的所述无定形状态的温度下进行。

7. 一种光学膜叠层体，其特征在于，其是如下形成的：在权利要求 6 所述的光学膜叠层体中所含的所述偏振膜的未成膜在所述基体材料上的面上，隔着粘合剂层剥离自由地叠层分离膜。

8. 一种光学膜叠层体，其特征在于，其是如下形成的：在权利要求 6 所述的光学膜叠层体中所含的所述偏振膜的未成膜在所述基体材料上的面上通过粘接剂贴合光学功能膜，在

所述光学功能膜上形成粘合剂层，并隔着所述粘合剂层剥离自由地叠层分离膜。

9. 权利要求 8 所述的光学膜叠层体，其特征在于，所述光学功能膜为具有  $nx > ny > nz$  的三维折射率的双轴性相位差膜。

10. 一种拉伸叠层体，其特征在于，其包含由取向的聚乙烯醇类树脂形成的拉伸中间产物，且该拉伸叠层体用于制造光学膜叠层体，

所述光学膜叠层体包含连续带状的由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料、和成膜在所述基体材料上的偏振膜，所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成，在所述偏振膜中，二色性物质发生了取向，所述偏振膜的厚度为  $10 \mu m$  以下，且在将单体透射率设为 T、将偏振度设为 P 时，所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性：

$$P > - (10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100, \text{ 其中, } T < 42.3,$$

$$P \geq 99.9, \text{ 其中, } T \geq 42.3,$$

其中，所述由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料使用的是经过了气体氛围中的辅助拉伸的结晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯，所述气体氛围中的辅助拉伸是在保持所述基体材料的无定形状态的温度范围进行的；

所述聚乙烯醇类树脂使用的是结晶度为 28% 以上且 35% 以下、及取向函数被设定为 0.15 以上且 0.35 以下的聚乙烯醇类树脂。

11. 一种制造光学膜叠层体的方法，其特征在于，其是制造在连续带状的由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料上成膜有偏振膜的光学膜叠层体的方法，所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成，在所述偏振膜中，二色性物质发生了取向，该方法包括如下工序：

形成拉伸叠层体的工序，对包含基体材料和成膜在该基体材料上的聚乙烯醇类树脂层的叠层体进行气体氛围中的辅助拉伸，形成包含由取向的聚乙烯醇类树脂形成的拉伸中间产物的拉伸叠层体，其中所述基体材料由处于无定形状态的结晶性酯类热塑性树脂形成，所述气体氛围中的辅助拉伸在保持所述基体材料的所述无定形状态的温度下进行；

形成着色叠层体的工序，通过使二色性物质吸附在所述拉伸叠层体中，形成包含着色中间产物的着色叠层体，所述着色中间产物由二色性物质发生了取向的聚乙烯醇类树脂层形成；以及

形成光学膜叠层体的工序，通过对所述着色叠层体进行硼酸水溶液中拉伸，形成包含厚度  $10 \mu m$  以下的偏振膜的光学膜叠层体，所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成，且所述偏振膜中，二色性物质发生了取向。

12. 权利要求 11 所述的方法，其特征在于，在将单体透射率设定为 T、将偏振度设定为 P 时，所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性：

$$P > - (10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100, \text{ 其中, } T < 42.3,$$

$$P \geq 99.9, \text{ 其中, } T \geq 42.3.$$

13. 权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸倍率为 3.5 倍以下。

14. 权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸倍率为 3.5 倍以下。

15. 权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述气体氛围中的辅助拉伸在聚乙烯醇类树脂的玻璃化转变温度以上的温度进行。

16. 权利要求 12 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸在聚乙烯醇类树脂的玻璃化转变温度以上的温度进行。

17. 权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸在聚乙烯醇类树脂的玻璃化转变温度以上的温度进行。

18. 权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸在聚乙烯醇类树脂的玻璃化转变温度以上的温度进行。

19. 权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

20. 权利要求 12 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

21. 权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

22. 权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

23. 权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

24. 权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

25. 权利要求 17 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

26. 权利要求 18 所述的方法,其特征在于,所述气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 80℃～120℃ 的范围。

27. 权利要求 11～26 中任一项所述的方法,其特征在于,所述着色叠层体是通过将所述拉伸叠层体浸渍在二色性物质的染色液中而形成的。

28. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述染色液以水为溶剂、且碘浓度为 0.12～0.30 重量 % 的范围。

29. 权利要求 11～26 中任一项所述的方法,其特征在于,还包括下述第一不溶化工序:在将所述拉伸叠层体浸渍在二色性物质的染色液中之前,对所述拉伸叠层体所包含的所述拉伸中间产物实施不溶化。

30. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,还包括下述第一不溶化工序:在将所述拉伸叠层体浸渍在二色性物质的染色液中之前,对所述拉伸叠层体所包含的所述拉伸中间产物实施不溶化。

31. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,还包括下述第一不溶化工序:在将所述拉伸叠层体浸渍在二色性物质的染色液中之前,对所述拉伸叠层体所包含的所述拉伸中间产物实施不溶化。

32. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,所述第一不溶化工序为在液温低于或等于 40℃ 的硼酸水溶液中浸渍所述拉伸叠层体的工序。

33. 权利要求 11～26 中任一项所述的方法,其特征在于,通过在硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸,形成厚度为 10 μm 以下的所述偏振膜。

34. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,通过在硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸,形成厚度为  $10 \mu\text{m}$  以下的所述偏振膜。

35. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,通过在硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸,形成厚度为  $10 \mu\text{m}$  以下的所述偏振膜。

36. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,通过在硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸,形成厚度为  $10 \mu\text{m}$  以下的所述偏振膜。

37. 权利要求 32 所述的方法,其特征在于,通过在硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸,形成厚度为  $10 \mu\text{m}$  以下的所述偏振膜。

38. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法,其特征在于,还包括下述第二不溶化工序:在所述硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸之前,对所述着色叠层体实施不溶化处理。

39. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,还包括下述第二不溶化工序:在所述硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸之前,对所述着色叠层体实施不溶化处理。

40. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,还包括下述第二不溶化工序:在所述硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸之前,对所述着色叠层体实施不溶化处理。

41. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,还包括下述第二不溶化工序:在所述硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸之前,对所述着色叠层体实施不溶化处理。

42. 权利要求 32 所述的方法,其特征在于,还包括下述第二不溶化工序:在所述硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸之前,对所述着色叠层体实施不溶化处理。

43. 权利要求 33 所述的方法,其特征在于,还包括下述第二不溶化工序:在所述硼酸水溶液中对所述着色叠层体进行拉伸之前,对所述着色叠层体实施不溶化处理。

44. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法,其特征在于,由所述气体氛围中的辅助拉伸和所述硼酸水溶液中拉伸构成的所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上。

45. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,由所述气体氛围中的辅助拉伸和所述硼酸水溶液中拉伸构成的所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上。

46. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,由所述气体氛围中的辅助拉伸和所述硼酸水溶液中拉伸构成的所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上。

47. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,由所述气体氛围中的辅助拉伸和所述硼酸水溶液中拉伸构成的所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上。

48. 权利要求 32 所述的方法,其特征在于,由所述气体氛围中的辅助拉伸和所述硼酸水溶液中拉伸构成的所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上。

49. 权利要求 33 所述的方法,其特征在于,由所述气体氛围中的辅助拉伸和所述硼酸水溶液中拉伸构成的所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上。

50. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,由所述气体氛围中的辅助拉伸和所述硼酸水溶液中拉伸构成的所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上。

51. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60°C 以上。

52. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60°C 以上。

53. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60℃以上。

54. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60℃以上。

55. 权利要求 32 所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60℃以上。

56. 权利要求 33 所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60℃以上。

57. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60℃以上。

58. 权利要求 44 所述的方法,其特征在于,用于进行所述硼酸水溶液中拉伸的硼酸水溶液的液温为 60℃以上。

59. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

60. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

61. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

62. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

63. 权利要求 32 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

64. 权利要求 33 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

65. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

66. 权利要求 44 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

67. 权利要求 51 所述的方法,其特征在于,在以自由端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 7.5 倍以下。

68. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

69. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

70. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

71. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

72. 权利要求 32 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅

助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

73. 权利要求 33 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

74. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

75. 权利要求 44 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

76. 权利要求 51 所述的方法,其特征在于,在以固定端单向进行所述气体氛围中的辅助拉伸时,所述着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上且 8.5 倍以下。

77. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

78. 权利要求 27 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

79. 权利要求 28 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

80. 权利要求 29 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

81. 权利要求 32 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

82. 权利要求 33 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

83. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

84. 权利要求 44 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

85. 权利要求 51 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

86. 权利要求 59 所述的方法,其特征在于,还包括下述工序:利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液,对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进

行洗涤，所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成，且所述偏振膜中，二色性物质发生了取向。

87. 权利要求 68 所述的方法，其特征在于，还包括下述工序：利用液温低于或等于 40℃ 的温度的含有碘化物盐的洗涤液，对包含厚度 10 μm 以下的偏振膜的所述光学膜叠层体进行洗涤，所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成，且所述偏振膜中，二色性物质发生了取向。

88. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

89. 权利要求 27 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

90. 权利要求 28 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

91. 权利要求 29 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

92. 权利要求 32 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

93. 权利要求 33 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

94. 权利要求 38 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

95. 权利要求 44 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

96. 权利要求 51 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

97. 权利要求 59 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

98. 权利要求 68 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

99. 权利要求 77 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

100. 权利要求 11 ~ 26 中任一项所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

101. 权利要求 27 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

102. 权利要求 28 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

103. 权利要求 29 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

104. 权利要求 32 所述的方法，其特征在于，还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

105. 权利要求 33 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

106. 权利要求 38 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

107. 权利要求 44 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

108. 权利要求 51 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

109. 权利要求 59 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

110. 权利要求 68 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

111. 权利要求 77 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

112. 权利要求 88 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的所述偏振膜的另一面上通过粘接剂叠层光学功能膜的工序。

113. 权利要求 100 所述的方法,其特征在于,还包括在所述光学功能膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。

## 偏振膜、含有偏振膜的光学膜叠层体及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及偏振膜、含有偏振膜的光学膜叠层体及其制造方法。更详细而言，本发明涉及含有厚度  $10 \mu\text{m}$  以下的偏振膜的光学膜叠层体、及制造该光学膜叠层体的方法，所述偏振膜由成膜在结晶性酯类热塑性树脂基体材料上的聚乙烯醇类树脂形成，所述聚乙烯醇类树脂中，二色性物质发生了取向。

### 背景技术

[0002] 已知有通过对聚乙烯醇类树脂（以下称为“PVA 类树脂”）层实施染色处理及拉伸处理，来制造吸附有二色性物质、并使二色性物质发生了取向的偏振膜、即所谓的起偏器（以下称为“偏振膜”）的方法。

[0003] 但是，不能利用通常的单层体来制造由 PVA 类树脂形成的厚度  $10 \mu\text{m}$  以下的偏振膜。这是因为，所使用的单层体的厚度为  $30 \mu\text{m}$  以下。如后面所叙述，PVA 类树脂为亲水性树脂。对于由厚度为  $30 \mu\text{m}$  以下的 PVA 类树脂形成的单层体而言，在染色工序和 / 或拉伸工序中，在处理时通常会受到溶解和 / 或断裂等的影响。即，制造具有均匀的厚度及稳定的光学特性的例如厚度为  $10 \mu\text{m}$  以下的偏振膜的技术课题仍旧没有解决。

[0004] 因此，提出了如图 24 的简图所示的使用热塑性树脂基体材料的偏振膜的制造方法。使用了热塑性树脂基体材料的偏振膜制造方法与采用 PVA 类树脂的单层体的偏振膜制造方法相比，可以进一步薄膜化，由此，可以制造更均匀的薄型偏振膜，在这一方面备受关注。尽管如此，例如厚度为  $10 \mu\text{m}$  以下的偏振膜仍然没有实用化。其中所提出的具体例在后面叙述。

[0005] 对于贴合在液晶单元的表面和背面的用于液晶显示装置的偏振膜而言，采用由单层体构成的偏振膜的制造方法制造时，可如下进行：如日本特开 2005-266325 号公报（专利文献 1）所公开的那样，使  $60 \sim 80 \mu\text{m}$  厚的 PVA 类树脂单层体经过例如具有不同圆周速度的多组辊的传输装置，通过浸渍于染色液中使二色性物质吸附在由 PVA 类树脂形成的单层体中，然后在  $60^\circ\text{C}$  左右的水溶液中进行拉伸。这是由单层体制造的偏振膜，其厚度为  $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 。目前，利用该方法制造的偏振膜具有单体透射率 42% 以上、偏振度 99.95% 以上的光学特性，作为偏振膜已被应用于大型电视用途。

[0006] 但由于 PVA 类树脂为亲水性的，因此，偏振膜对于温度、湿度的变化敏感，其容易因周围的环境变化而发生伸缩，因而容易产生裂缝。因此，为了抑制伸缩、减轻温度及湿度的影响，就电视用偏振膜而言，通常使用在偏振膜的两面贴合有作为保护膜的  $40 \sim 80 \mu\text{m}$  的 TAC（三乙酸纤维素类）膜的叠层体。

[0007] 尽管如此，在使用由单层体构成的偏振膜的情况下，由于偏振膜的薄膜化有限，因此难以完全抑制伸缩，包含这样的偏振膜的光学膜叠层体在隔着粘接层或粘合层被贴合在其它光学膜或液晶单元等构件上时，会导致在各构件上产生由偏振膜的伸缩引起的应力。该应力会成为液晶显示装置发生显示不均的原因。该显示不均是由于偏振膜的收缩应力所引起的对上述构件产生光弹性或上述构件的变形，因此，为了减少该显示不均的发生，所使

用的构件限于例如低光弹性、低双折射的材料。另外,由于偏振膜的收缩应力会引起光学膜叠层体从液晶单元上剥离等,因此,要求使用高粘接力的粘合剂。但是,使用这样的高粘接力的粘合剂时,在重新加工性等方面存在问题。这是由单层体构成的偏振膜的技术问题。

[0008] 因此,要求能够代替难以进行薄膜化的由单层体构成的偏振膜的制造的偏振膜的制造方法。但是,使例如厚度为 50 μm 以下的 PVA 类树脂层经过具有不同圆周速度的多组辊的传输装置,在 60℃左右的水溶液中进行拉伸来制造具有 10 μm 以下的均匀厚度的偏振膜时,由亲水性高分子组合物形成的 PVA 类树脂层会伴随拉伸而发生薄膜化,随之会引发溶解或无法承受拉伸张力而发生断裂。

[0009] 因此,作为新的偏振膜的制造方法,提出了专利文献 2 ~ 5 所示的制造方法。在该制造方法中,通过在具有厚度的热塑性树脂基体材料上成膜 PVA 类树脂层,并将成膜的 PVA 类树脂层与热塑性树脂基体材料一体地拉伸,来制成偏振膜。具体而言,所述制造方法相当于参考例 1、参考例 2 或参考例 3。即,对于相当于参考例 1 或参考例 2 的制造方法而言,其是使用例如设置在烘箱中的拉伸装置、在通常 60℃ ~ 110℃ 的温度下对由热塑性树脂基体材料与 PVA 类树脂层构成的叠层体进行气体氛围中的拉伸,然后,通过染色使二色性物质吸附在通过拉伸而取向的 PVA 类树脂层中。对于相当于参考例 3 的制造方法而言,其是通过染色使二色性物质吸附在由热塑性树脂基体材料和 PVA 类树脂层构成的叠层体所包含的 PVA 类树脂层中,然后,将包含吸附有二色性物质的 PVA 类树脂层的叠层体在通常 60℃ ~ 110℃ 的温度下进行气体氛围中的拉伸。以上是专利文献 2 ~ 5 所公开的制造二色性物质在其中发生了取向的偏振膜的方法。这些方法作为使用了热塑性树脂基体材料的偏振膜的制造方法,为迄今为止被提出的制造方法。图 25 是本发明人等通过实证试验来验证专利文献 2 ~ 5 公开的偏振膜具有怎样的光学特性的结果。

[0010] 就采用这样的制造方法制成的偏振膜而言,从大型显示元件的薄膜化、显示不均的消除、产废量的减少等观点考虑,是大有应用前景的。但是,迄今为止,利用这样的制造方法制成的偏振膜仍然没有被实用化。可认为其原因是,如示出参考例 1 ~ 3 的偏振膜的光学特性的图 25 所示,由偏光性能表征的光学特性仍始终处于较低水平,实现光学特性高的偏振膜的技术课题依然未得到解决。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1 :日本特开 2005-266325 号公报

[0014] 专利文献 2 :日本专利 4279944 号公报

[0015] 专利文献 3 :日本特开 2001-343521 号公报

[0016] 专利文献 4 :日本特公平 8-12296 号公报

[0017] 专利文献 5 :美国专利 4,659,523 号说明书

[0018] 非专利文献 1 :H. W. Siesler, Adv. Polym. Sci., 65, 1 (1984)

## 发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 专利文献 2 ~ 5 公开了使用热塑性树脂基体材料稳定地制造偏振膜的技术。但是,满足液晶电视用显示器所要求的对比度 1000 : 1 以上、最大亮度 500cd/m<sup>2</sup> 以上的光学

特性且具有例如  $10 \mu m$  以下的均匀厚度的偏振膜, 迄今为止尚未实现。

[0021] 对于该技术问题而言, 欲仅通过如下所示的简单方法来解决是存在较大障碍的。迄今为止被提出的制造方法都是在气体氛围中的高温环境下将包含热塑性树脂基体材料和形成在其上的 PVA 类树脂层的叠层体进行拉伸的方法。从根本上讲, 在高温环境下进行气体氛围中的理由在于, 热塑性树脂基体材料及形成在其上的 PVA 类树脂在低于各自的玻璃化转变温度  $T_g$  的温度下不能进行拉伸。顺便要说明的是, PVA 类树脂的  $T_g$  为  $75 \sim 80^\circ C$ 。作为酯类热塑性树脂的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的  $T_g$  为  $80^\circ C$ 。

[0022] 因此, 包含热塑性树脂基体材料与 PVA 类树脂层的叠层体要在高于它们的玻璃化转变温度的高温下进行拉伸。当然, 通过拉伸, 会提高 PVA 类树脂的取向性。由 PVA 类树脂形成的偏振膜的偏光性能取决于吸附有碘这样的二色性物质的 PVA 类树脂的取向性。PVA 类树脂的取向性越高, 由 PVA 类树脂形成的偏振膜的偏光性能越好。

[0023] 但是, 不论是烯烃类还是酯类, 一般而言, 结晶性树脂均会因加热温度的高低或拉伸取向而使高分子排列、促进结晶化。通过结晶化, 树脂的物性发生各种变化。典型情况是, 通过结晶化, 其实际上变得无法拉伸。例如, 在结晶性 PET 的情况下, 即使为无定形 PET, 在  $120^\circ C$  附近结晶化速度也会急剧上升, 在  $130^\circ C$  下变得无法拉伸。热塑性树脂的一般的材料特性的概述在后面叙述。

[0024] 本发明的目的在于, 提供一种光学膜叠层体及其制造方法, 所述光学膜叠层体包含厚度  $10 \mu m$  以下且具有高光学特性的偏振膜, 该偏振膜由成膜在结晶性酯类热塑性树脂基体材料上的聚乙烯醇类树脂形成, 在所述聚乙烯醇类树脂中, 二色性物质发生了取向。

[0025] 本发明人等为了改善偏振膜的薄膜化和偏振膜的光学特性而进行了深入研究。结果发明了含有二色性物质发生了取向的聚乙烯醇类树脂形成的厚度  $10 \mu m$  以下的偏振膜的光学膜叠层体及其制造方法。偏振膜的薄膜化通过将结晶性酯类热塑性树脂基体材料与形成在该基体材料上的 PVA 类树脂层一体地进行拉伸来实现。

[0026] 根据本发明人等的研究及分析, 并未发现有使用结晶性 PET 作为热塑性树脂基体材料、对包含形成在结晶性 PET 基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体进行自由端单向拉伸至拉伸倍率达到 5 倍以上的事例。本发明人等对此进行尝试, 直至实现本发明。

[0027] 参见图 18 的示意图。图 18 是基于实验示出结晶性 PET 及 PVA 类树脂各自的拉伸温度与可拉伸倍率之间的相对关系的示意图。图 18 的实线表示结晶性 PET 的可拉伸倍率随拉伸温度的变化。就结晶性 PET 而言, 其玻璃化转变 温度  $T_g$  为  $80^\circ C$ , 在该温度以下的温度下无法进行拉伸。参见图 19 的示意图。图 19 表示伴随着温度在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的  $T_g$  与熔点  $T_m$  之间发生的变化, 结晶性 PET 的结晶化速度发生变化的状态。由图 19 可知, 对于在  $80^\circ C \sim 110^\circ C$  左右处于无定形状态的结晶性 PET 而言, 其在  $120^\circ C$  左右发生急剧结晶化。另外, 由图 18 可知, 对于结晶性 PET 的情况, 采用自由端单向气体氛围中的拉伸时的可拉伸倍率的上限为 5.5 倍。而且, 可以使用的拉伸温度被限定在结晶性 PET 处于无定形状态的  $80^\circ C \sim 120^\circ C$  的温度范围。

[0028] 参考例 1 ~ 3 为气体氛围中的自由端单向拉伸的实验例。这些例子均为通过对在  $200 \mu m$  厚的结晶性 PET 基体材料上成膜有  $7 \mu m$  厚的 PVA 层的叠层体进行气体氛围中的拉伸而形成的厚度  $3.3 \mu m$  的偏振膜。这些例子的拉伸温度各不相同, 参考例 1 的拉伸温度为  $110^\circ C$ , 参考例 2 的拉伸温度为  $100^\circ C$ , 参考例 3 的拉伸温度为  $90^\circ C$ 。值得注意的是可拉伸

倍率。参考例 1 的拉伸倍率的极限为 4.0 倍, 参考例 2 及参考例 3 为 4.5 倍。由于最终会导致叠层体本身发生断裂, 因此不能进行超过上述拉伸倍率极限的拉伸处理。但就该结果而言, 不能否定在结晶性 PET 基体材料上成膜的 PVA 类树脂层本身的可拉伸倍率所带来的影响。

[0029] 其中, 参见图 18 的虚线。该虚线代表 PVA 类树脂的可拉伸倍率。PVA 类树脂的玻璃化转变温度  $T_g$  为  $75 \sim 80^{\circ}\text{C}$ , 在该温度以下的温度下无法对由 PVA 类树脂形成的单层体进行拉伸。由图 18 可知, 采用气体氛围中的自由端单向拉伸时, 由 PVA 类树脂形成的单层体的可拉伸倍率以 5.0 倍为限。基于此, 本发明人等得出了下述结论。即, 由结晶性 PET 及 PVA 类树脂各自的拉伸温度及可拉伸倍率的关系可知, 包含成膜在结晶性 PET 基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体在  $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$  的拉伸温度范围内进行气体氛围中的自由端单向拉伸时的可拉伸倍率以  $4.0 \sim 5.0$  倍为限。

[0030] 参考例 1 ~ 3 均通过  $4.0 \sim 4.5$  倍的拉伸处理来形成经过了薄膜化且 PVA 类树脂层中吸附有碘的着色叠层体, 所述 PVA 类树脂层中, PVA 类树脂的分子发生了取向。具体而言, 通过将拉伸叠层体浸渍在液温  $30^{\circ}\text{C}$  的含有碘及碘化钾的染色液中任意时间, 使碘吸附在拉伸叠层体所含有的 PVA 类树脂层中, 并使构成最终生成的偏振膜的 PVA 类树脂层的单体透射率为  $40 \sim 44\%$ 。另外, 通过对薄膜化之后的 PVA 类树脂层中的碘吸附量进行调整, 形成单体透射率和偏振度不同的各种偏振膜。图 25 是示出参考例 1 ~ 3 的光学特性的图。成膜 在结晶性 PET 基体材料上的 PVA 类树脂层通过气体氛围中的拉伸, PVA 类树脂的分子发生一定程度的取向。另一方面, 推测气体氛围中的拉伸会促进 PVA 类树脂分子的结晶化、进而会阻碍非晶部分的取向。

[0031] 于是, 在本发明之前, 本发明人等开发了比较例所示的偏振膜及其制造方法。其是基于下述令人吃惊的发现而完成的, 即, 其着眼于在玻璃化转变温度  $T_g$  以下的拉伸温度下也能够对包含成膜在 PET 基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体进行拉伸这样的水的增塑剂功能。已经确认, 通过该方法, 能够使包含成膜在 PET 基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体的拉伸倍率达到 5.0 倍。推测拉伸倍率的极限为 5.0 倍是因 PET 基体材料而产生的限制。该方法相当于在本申请人的申请 PCT/JP2010/001460 中公开的实施例 1。

[0032] 参照图 20。图 20 是本发明人等基于上述研究结果而开发出的清楚地表示出本发明的气体氛围中的高温拉伸倍率与总拉伸倍率之间关系的图。横轴是利用自由端单向拉伸进行拉伸温度  $130^{\circ}\text{C}$  的气体氛围中的拉伸时的拉伸倍率。纵轴的总拉伸倍率是综合拉伸倍率, 其表示: 将气体氛围中的高温拉伸前的长度即原长作为 1 时, 经过下述包含自由端单向气体氛围中的拉伸的两阶段拉伸处理后, 最终拉伸为原长的多少倍。例如, 利用拉伸温度  $110^{\circ}\text{C}$  的气体氛围中的拉伸的拉伸倍率为 2 倍、其后的拉伸倍率为 3 倍时, 则综合拉伸倍率为 6 倍 ( $2 \times 3 = 6$ )。气体氛围中的拉伸之后的第二段的拉伸方法为拉伸温度  $65^{\circ}\text{C}$  的硼酸水溶液中的自由端单向拉伸。

[0033] 将在浸渍于硼酸水溶液中的同时进行拉伸的处理定义为“硼酸水溶液中拉伸”。

[0034] 另外, 综合拉伸倍率是用气体氛围中的拉伸时的拉伸倍率与硼酸水溶液中拉伸时的拉伸倍率的乘积表示的值, 以下, 将综合拉伸倍率称为“总拉伸倍率”。

[0035] 本发明人等通过组合上述两种拉伸方法, 可以得到图 20 所示的以下结果。

[0036] 图 20 的实线表示结晶性 PET 的可拉伸倍率。就结晶性 PET 的总拉伸倍率而言,

在直接进行硼酸水溶液中拉伸而不进行气体氛围中的拉伸（即气体氛围中的拉伸为1倍）时，结晶性PET的总拉伸倍率的极限为5.0倍。进行5.0倍以上的拉伸时，结晶性PET发生断裂。但是，此时显示为结晶性PET的最小拉伸倍率。预先的气体氛围中的拉伸时的拉伸倍率越大，结晶性PET的总拉伸倍率越大。而且，可拉伸倍率超过10倍。

[0037] 与此相对，图20的虚线表示PVA的可拉伸倍率。在直接进行硼酸水溶液中拉伸而不进行气体氛围中的拉伸（即气体氛围中的拉伸为1倍）时，PVA类树脂的拉伸倍率为代表最大倍率的7倍。但是，气体氛围中的拉伸时的拉伸倍率越大，PVA类树脂的总拉伸倍率越小。由图20可知，在预先的气体氛围中的拉伸时的拉伸倍率为3倍时，PVA类树脂的总拉伸倍率低于6倍。欲使PVA的综合拉伸倍率为6倍时，PVA发生断裂。不能对包含成膜在结晶性PET基体材料上的PVA类树脂层的叠层体进行拉伸的原因在于，根据预先的气体氛围中的拉伸倍率的大小，由结晶性PET基体材料转变为PVA类树脂层。

[0038] 这里，参见图21的示意图。图21是基于实验示出结晶性PET及PVA类树脂的气体氛围中的拉伸的拉伸温度、与气体氛围中的拉伸和硼酸水溶液中拉伸的总的可拉伸倍率之间的关系的示意图。横轴表示在气体氛围中预先拉伸至2倍时的温度。纵轴表示将由在预先拉伸至2倍的结晶性PET和成膜在该结晶性PET上的PVA类树脂层构成的叠层体在拉伸温度65°C的硼酸水溶液中进一步拉伸的总的可拉伸倍率。

[0039] 让我们关注图18的示意图的结晶性PET的可拉伸倍率的不同。对于采用单独的气体氛围中的拉伸的结晶性PET的可拉伸倍率的峰而言，在100°C为5.5倍，在120°C也能够拉伸3.5倍左右。与此相对，在高温的气体氛围环境下预先拉伸至2倍的结晶性PET通过与硼酸水溶液中拉伸组合，在100～110°C形成峰。此时的总的可拉伸倍率为8.5倍。该情况显示：硼酸水溶液中拉伸的可拉伸倍率为4.0倍（即 $2 \times 4 = 8$ ）以上。另外显示：在120°C下预先拉伸至2倍的结晶性PET发生结晶化，在拉伸温度65°C的硼酸水溶液中最先不能拉伸。

[0040] 如后所述，本发明可以通过气体氛围中的拉伸及硼酸水溶液中拉伸这两种拉伸方法的组合来创造。两种拉伸方法的组合并不是简单的组合。本发明人等经过长期而深入的研究，发现了下述的令人惊讶的结果：通过该组合，能够使下述的2个技术问题同时得到解决，进而完成了本发明。

[0041] 迄今为止，存在被认为不能解决的两个技术问题。第一个技术问题是，对于PVA类树脂取向性的提高具有影响的拉伸倍率及拉伸温度，很大程度上受到用于在其上成膜PVA类树脂的热塑性树脂基体材料的制约。第二个技术问题是，即使可以消除拉伸倍率及拉伸温度的制约，由于PVA类树脂或PET等结晶性树脂的结晶化和可拉伸性为对立的物性，因此，PVA类树脂的拉伸会受到PVA类树脂的结晶化的限制。

[0042] 第一个问题如下所述。如图18所示，使用热塑性树脂基体材料制造偏振膜时的限制，是由拉伸温度在PVA类树脂的玻璃化转变温度Tg(75～80°C)以上、可拉伸倍率的极限为4.5～5.0倍这样的PVA类树脂的特性引起的。使用结晶性PET作为热塑性树脂基体材料时，拉伸温度限定为80～120°C。可以认为，通过叠层体的气体氛围中的拉伸，使该叠层体中所含的成膜在结晶性PET上的PVA类树脂层发生薄膜化后，所得偏振膜仍然不可避免地受到这样的限制。

[0043] 因此，本发明人等基于水的增塑剂功能的发现，提出一种可替代气体氛围中的拉

伸的硼酸水溶液中拉伸方法。但即使通过拉伸温度为 60 ~ 85℃ 的硼酸水溶液中拉伸,也无法避免由结晶性 PET 基体材料引起的可拉伸倍率为 5.0 这样的限制。由此, PVA 类树脂分子的取向性提高受到限制,结果导致薄膜化后的偏振膜的光学特性也受到限制。这就是第一个技术问题。

[0044] 可结合图 22 所示的示意图对第一个技术问题的解决方法进行说明。图 22 由 2 个关联图构成。一个是示出作为热塑性树脂基体材料使用的结晶性 PET 的取向性的图,另一个是示出结晶性 PET 的结晶度的图。这两个图的横轴均表示气体氛围中的拉伸与硼酸水溶液中拉伸的总的可拉伸倍率。图 22 的虚线表示仅进行硼酸水溶液中拉伸时的可拉伸倍率。结晶性 PET 的取向性在拉伸倍率 4.0 倍左右达到最大。结晶度在拉伸倍率为 4 ~ 5 倍时急剧上升。

[0045] 因此,即使为硼酸水溶液中拉伸,拉伸倍率也以 5.0 倍为限。此时,取向性达到上限,拉伸张力急剧上升。与此相对,图 22 的实线代表经过下述拉伸后的结果:预先在拉伸温度 110℃ 下进行气体氛围中的自由端单向拉伸、并使拉伸倍率达到 2 倍,然后,进行拉伸温度 65℃ 的硼酸水溶液中拉伸。结晶性 PET 的结晶度未发生急剧升高,这与仅进行硼酸水溶液中拉伸的情况不同。其结果,总的可拉伸倍率可以提高至 7 倍。此时,取向性达到上限,拉伸张力急剧升高。由图 21 可知,这是采用气体氛围中的自由端单向拉伸作为第 1 阶段的拉伸方法的结果。相对而言,如果采用后述的利用固定端单向拉伸进行的气体氛围中的拉伸,则总的可拉伸倍率可达到 8.5 倍。

[0046] 通过解决第一个技术问题,可以消除由结晶性 PET 基体材料引起的对于拉伸倍率的限制,使总拉伸达到高倍率化,由此可以提高 PVA 的取向性。由此,可使偏振膜的光学特性得到明显改善。但光学特性的改善并不仅限于此。这是通过解决第二技术问题而实现的。

[0047] 第二个技术问题如下所述。PVA 类树脂及 PET 等结晶性树脂的特征之一是:通常具有可通过加热、拉伸取向使高分子排列而促进结晶化的性质。PVA 类树脂的拉伸受到作为结晶性树脂的 PVA 类树脂的结晶化的限制。一般来说,结晶化和可拉伸性是对立的物性,PVA 类树脂的结晶化的提高会妨碍 PVA 类树脂的取向性。这就是第二个技术问题。可结合图 23 对解决该技术问题的方法进行说明。图 23 中用实线和虚线示出了基于 2 个实验结果计算出的 PVA 类树脂的结晶度与 PVA 类树脂的取向函数之间的关系。

[0048] 图 23 中的实线示出了下述试样的 PVA 类树脂的结晶度与 PVA 类树脂的取向函数之间的关系。首先,作为试样,在相同条件下准备了 5 个包含成膜在结晶性 PET 基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体。对于准备的 5 个包含 PVA 类树脂层的叠层体,分别通过气体氛围中的拉伸在不同的拉伸温度 80℃、95℃、105℃、110℃ 及 115℃ 下进行了拉伸,并使它们达到相同的拉伸倍率 1.8 倍,由此制作了包含 PVA 类树脂层的拉伸叠层体。对制作的各个拉伸叠层体中所含的 PVA 类树脂层的结晶度和 PVA 的取向函数进行了测定及解析。测定方法及解析方法的详细情况如后所述。

[0049] 图 23 中的虚线与实线的情况相同,示出了下述试样中的 PVA 类树脂的结晶度与 PVA 类树脂的取向函数之间的关系。首先,在相同条件下制作了 5 个包含成膜在结晶性 PET 基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体,作为试样。对于所准备的 5 个包含 PVA 类树脂层的叠层体,分别通过气体氛围中的拉伸、在相同的拉伸温度 110℃ 下进行了拉伸,并使它们分

别达到不同的拉伸倍率 1.5 倍、1.8 倍、2.0 倍、2.2 倍及 2.5 倍,由此制作了包含 PVA 类树脂层的拉伸叠层体。通过后述方法对制作的各个拉伸叠层体中所含的 PVA 类树脂层的结晶度和 PVA 的取向函数进行了测定及解析。

[0050] 由图 23 中的实线可以确认,越是将气体氛围中的拉伸的拉伸温度设定为高温的拉伸叠层体中所含的 PVA 类树脂层,其 PVA 的取向性越高。另外,由图 23 中的虚线还可以确认,越是将气体氛围中的拉伸的拉伸倍率设定为高倍率的拉伸叠层体中所含的 PVA 类树脂层,其 PVA 类树脂的取向性越高。通过在进行第 2 阶段的硼酸水溶液中拉伸之前预先使 PVA 类树脂的取向性提高、即预先提高 PVA 类树脂的结晶度,结果也可以提高硼酸水溶液中拉伸后的 PVA 类树脂的取向性。此外,由后述的实施例的 T-P 图还可确认到下述结果:通过提高 PVA 类树脂的取向性,也可以提高多碘离子的取向性。

[0051] 通过预先将第 1 阶段的气体氛围中的拉伸的拉伸温度设定为高温、或预先将拉伸倍率设定为更高倍率,可获得下述的意想不到的结果:能够进一步提高经第 2 阶段的硼酸水溶液中拉伸而制作的 PVA 类树脂层的 PVA 类树脂分子的取向性。

[0052] 第一个技术问题的解决方法为:预先通过第 1 阶段的气体氛围中的拉伸对包含成膜在结晶性 PET 基体材料上成膜的 PVA 类树脂层的叠层体进行预备或辅助的拉伸,并通过第 2 阶段的硼酸水溶液中拉伸,从而使 PVA 类树脂层拉伸至高倍率而不受结晶性 PET 基体材料的拉伸倍率的限制,由此来充分提高 PVA 的取向性。

[0053] 另外,第二个技术问题的解决方法为:预先将第 1 阶段的气体氛围中的拉伸的拉伸温度预备或辅助性地设定于更高温度、或将拉伸倍率预备或辅助性地设定于更高倍率,由此带来下述意想不到的结果:进一步提高经第 2 阶段的硼酸水溶液中拉伸而制作的 PVA 类树脂层的 PVA 分子的取向性。在任一情况下,均可将第 1 阶段的气体氛围中的拉伸作为第 2 阶段的硼酸水溶液中拉伸的预备或辅助的气体氛围中的拉伸方法。

[0054] 以下,将第 1 阶段的“气体氛围中的拉伸”定义为“气体氛围中的辅助拉伸”,以区别于已经定义的第 2 阶段的硼酸水溶液中拉伸。

[0055] 在本发明中,所述“气体氛围中的拉伸”是指,未浸渍在水中或水溶液中,而是在气体氛围中进行的拉伸;所述“辅助拉伸”是指,在进行第 2 阶段的拉伸之前进行的“前阶段的拉伸”。

[0056] 作为通过进行“气体氛围中的辅助拉伸”来解决特别是第二个技术问题的机理,可推测如下。正如图 23 所确认的那样,气体氛围中的辅助拉伸越是在高温下、或是越以高倍率进行,气体氛围中的辅助拉伸后的 PVA 类树脂的取向性越高。其主要原因可推测为:越是高温或高倍率,就越能够在 PVA 类树脂的结晶化得到促进的同时实现拉伸,这样,可以在局部产生交联点的同时进行拉伸。由此,可提高 PVA 类树脂的取向性。通过在进行硼酸水溶液中拉伸之前预先进行气体氛围中的辅助拉伸来提高 PVA 类树脂的取向性,在浸渍于硼酸水溶液中时,可使硼酸与 PVA 类树脂更容易交联,从而在硼酸成为结点的同时实施拉伸。这样,在硼酸水溶液中拉伸后,PVA 类树脂的取向性也得到提高。

[0057] 本发明的实施方式如下所述。

[0058] 本发明的第一方式涉及一种连续带状偏振膜,其由聚乙烯醇类树脂形成,在所述偏振膜中,二色性物质发生了取向,

[0059] 所述连续带状偏振膜的厚度为  $10 \mu m$  以下,且在将单体透射率设为 T、将偏振度设

为 P 时,所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性:

[0060]  $P > -(10^{0.929T-42.4}-1) \times 100$  (其中,  $T < 42.3$ ),

[0061]  $P \geq 99.9$  (其中,  $T \geq 42.3$ ),

[0062] 所述连续带状偏振膜通过利用由气体氛围中的辅助拉伸和硼酸水溶液中拉伸构成的 2 阶段拉伸工序对包含成膜在基体材料上的所述聚乙烯醇类树脂层的叠层体进行拉伸而形成,所述基体材料由处于无定形状态的结晶性酯类热塑性树脂形成,且所述气体氛围中的辅助拉伸在保持所述基体材料的所述无定形状态的温度下进行。二色性物质可以是碘或碘与有机染料的混合物中的任一种。

[0063] 对于将单体透射率设定为 T、将偏振度设定为 P 时的光学特性值处于由上述不等式表示的范围的偏振膜而言,从根本意义上来说,其具有作为使用了大型显示元件的液晶电视用显示器所要求的性能。具体地,对比度为 1000 : 1 以上且最大亮度为 500cd/m<sup>2</sup> 以上。以下,将其称为“要求性能”。作为其它用途,如后所述,其用于贴合在有机 EL 显示器面板的观看侧的光学功能膜叠层体中。

[0064] 用于液晶单元的情况下,必须是背光侧和观看侧的任一侧的偏振膜的偏光性能至少在该范围的偏振膜。另外,使用偏振度 P 为 99.9% 以下的偏振膜作为背光侧和观看侧中的任一侧的偏振膜时,作为另一侧的偏振膜,无论使用偏光性能如何优异的偏振膜,均难以达到要求性能。

[0065] 在第一实施方式中,可以如下地形成光学功能膜叠层体:通过粘接剂在所述偏振膜的连续带状的一个面上贴合光学功能膜,在另一个面上形成粘合剂层,并隔着所述粘合剂层在所述偏振膜上剥离自由地叠层分离膜(セパレータ)。此时,光学功能膜可以为 TAC(三乙酸纤维素类)膜。

[0066] 在第一实施方式中,还可以如下地形成光学功能膜叠层体:通过粘接剂在所述偏振膜的连续带状的一个面上贴合第一光学功能膜,并通过粘接剂在另一个面上形成第二光学功能膜,形成叠层体,然后在所形成的叠层体上隔着粘合剂层剥离自由地叠层分离膜。此时,可以使第一光学功能膜为 TAC(三乙酸纤维素类)膜,使第二光学功能膜为具有  $n_x > n_z > n_y$  的三维折射率的双轴性相位差膜。

[0067] 另外,还可以使第一光学功能膜为丙烯酸类树脂膜、使第二光学功能膜为  $\lambda/4$  相位差膜,并使所述偏振膜的吸收轴与  $\lambda/4$  相位差膜的慢轴的贴合角度为  $45 \pm 1^\circ$ 。

[0068] 本发明的第二实施方式涉及一种光学膜叠层体,其包含连续带状的由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料、和成膜在所述基体材料上的偏振膜,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,在所述偏振膜中,二色性物质发生了取向,

[0069] 其中,所述偏振膜的厚度为 10 μm 以下,且在将单体透射率设为 T、将偏振度设为 P 时,所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性:

[0070]  $P > -(10^{0.929T-42.4}-1) \times 100$  (其中,  $T < 42.3$ ),

[0071]  $P \geq 99.9$  (其中,  $T \geq 42.3$ ),

[0072] 所述偏振膜通过利用由气体氛围中的辅助拉伸和硼酸水溶液中拉伸构成的 2 阶段拉伸工序对包含成膜在基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体进行拉伸而形成,所述基体材料由处于无定形状态的结晶性酯类热塑性树脂形成,且所述气体氛围中的辅助拉伸在保持所述基体材料的无定形状态的温度下进行。

[0073] 在第二实施方式中,所述基体材料的厚度优选为成膜的 PVA 类树脂层的厚度的 6 倍以上,更优选为 7 倍以上。所述基体材料的厚度为 PVA 类树脂层的厚度的 6 倍以上时,不会产生下述的不良情况:在制造工序中进行搬运时的膜强度变弱、发生断裂这样的搬运性问题,在用作液晶显示器的背光侧和观看侧中任一侧的偏振膜时的偏振膜的卷边性及转印性等问题。

[0074] 参照图 1。图 1 是确认在所述基体材料的厚度与 PVA 类树脂层的涂布厚度(偏振膜厚度)之间是否产生不良情况的图。如图 1 所示,在 5 倍左右的厚度下,可能在搬运性方面产生问题。另一方面,厚度 10 μm 以上的偏振膜可能在断裂耐久性方面产生问题。

[0075] 在第二实施方式中,偏振膜的厚度优选为 10 μm 以下。参照图 2。对于厚度为 3 ~ 10 μm 以下的偏振膜而言,由代表偏振膜的偏光性能的图 2 的 T-P 图可以确认,厚度为 3 μm、8 μm、10 μm 的各偏振膜的偏光性能不存在显著差异,具有满足上述不等式的光学特性。图 2 至少表明:厚度不超过 10 μm 的偏振膜不存在断裂耐久性产生问题的隐患,可获得满足要求性能的光学特性。

[0076] 在第二实施方式中,所述基体材料优选为透明树脂,从而可以形成对偏振膜的一面加以保护的光学功能膜。而且,二色性物质可以是碘或碘与有机染料的混合物中的任一种。

[0077] 对于已经定义的“气体氛围中的辅助拉伸”及“硼酸水溶液中拉伸”而言,“气体氛围中的辅助拉伸”没有限定,具体是指第一阶段的使用烘箱等加热装置、“在气体氛围中于高温进行拉伸的处理”。另外,“硼酸水溶液中拉伸”没有限定,具体是指第二阶段的“一边浸渍于硼酸水溶液中、一边进行拉伸的处理”。

[0078] 在第二实施方式中,可以如下地形成光学膜叠层体:在所述光学膜叠层体所包含的偏振膜的未成膜在所述基体材料上的面上,隔着粘合剂层剥离自由地叠层分离膜。此时,由于所述基体材料成为偏振膜的保护膜,所以树脂基体材料必须是透明的。

[0079] 在第二实施方式中,可以如下地形成光学膜叠层体:在光学膜叠层体所包含的偏振膜的未成膜在所述基体材料上的面上,通过粘接剂贴合光学功能膜,并在所述光学功能膜上形成粘合剂层,然后隔着所述粘合剂层剥离自由地叠层分离膜。此时,可以使光学功能膜为具有  $n_x > n_y > n_z$  的三维折射率的双轴性相位差膜。

[0080] 本发明的第三实施方式涉及一种拉伸叠层体,其包含由取向的 PVA 类树脂形成的拉伸中间产物,且该拉伸叠层体用于制造光学膜叠层体,

[0081] 所述光学膜叠层体包含连续带状的由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料、和成膜在所述基体材料上的偏振膜,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,在所述偏振膜中,二色性物质发生了取向,其中,所述偏振膜的厚度为 10 μm 以下,且在将单体透射率设为 T、将偏振度设为 P 时,所述偏振膜具有满足下述条件的光学特性:

[0082]  $P > -(10^{0.929T-42.4}-1) \times 100$  (其中,  $T < 42.3$ ) ,

[0083]  $P \geq 99.9$  (其中,  $T \geq 42.3$ ) ,

[0084] 其中,所述基体材料使用的是经过了气体氛围中的辅助拉伸的结晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯,所述气体氛围中的辅助拉伸是在保持所述基体材料的无定形状态的温度范围进行的;所述 PVA 树脂使用的是结晶度为 28% 以上且 35% 以下、及取向函数被设定为 0.15 以上且 0.35 以下的 PVA 树脂。在此,与第二实施方式同样地,所述基体材料的厚度优选为

PVA 类树脂层的厚度的 6 倍以上,更优选为 7 倍以上。另外,优选所述基体材料为能够形成对偏振膜的一面加以保护的光学功能膜的透明树脂。

[0085] 本发明的第四实施方式涉及一种制造光学膜叠层体的方法,其是制造在连续带状的由结晶性酯类热塑性树脂形成的基体材料上成膜有偏振膜的光学膜叠层体的方法,所述偏振膜由 PVA 类树脂形成,在所述偏振膜中,二色性物质发生了取向,该方法包括如下工序:

[0086] 形成拉伸叠层体的工序,对包含基体材料和成膜在该基体材料上的 PVA 类树脂层的叠层体进行气体氛围中的辅助拉伸,形成包含由取向的 PVA 类树脂形成的拉伸中间产物的拉伸叠层体,其中所述基体材料由处于无定形状态的结晶性酯类热塑性树脂形成,所述气体氛围中的辅助拉伸在保持所述基体材料的所述无定形状态的温度下进行;

[0087] 形成着色叠层体的工序,通过使二色性物质吸附在所述拉伸叠层体中,形成包含着色中间产物的着色叠层体,所述着色中间产物由二色性物质发生了取向的聚乙烯醇类树脂层形成;以及

[0088] 形成光学膜叠层体的工序,通过对所述着色叠层体进行硼酸水溶液中拉伸,形成包含厚度  $10 \mu\text{m}$  以下的偏振膜的光学膜叠层体,所述偏振膜由聚乙烯醇类树脂形成,且所述偏振膜中,二色性物质发生了取向。

[0089] 在第四实施方式中,可以包含下述制造光学膜叠层体方法,所述光学膜叠层体所包含的偏振膜具有如下光学特性:

[0090] 将单体透射率设定为 T、将设定为偏振度 P 时,满足下述条件,

[0091]  $P > -(10^{0.929T-42.4} - 1) \times 100$  (其中,  $T < 42.3$ ),

[0092]  $P \geq 99.9$  (其中,  $T \geq 42.3$ )。

[0093] 在第四实施方式中,还可以包括如下工序:通过在所述基体材料上涂敷 PVA 类树脂并进行干燥,在所述基体材料上成膜 PVA 类树脂层的工序。

[0094] 在第四实施方式中,优选使气体氛围中的辅助拉伸的拉伸倍率为 3.5 倍以下,使拉伸温度为 PVA 类树脂的玻璃化转变温度以上。另外,更优选使气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为  $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

[0095] 在第四实施方式中,可以通过将由气体氛围中的辅助拉伸而形成的包含取向的 PVA 类树脂层的拉伸叠层体浸渍在二色性物质碘的染色液中,由此形成包含其中的碘发生了取向的 PVA 类树脂层的着色叠层体,但并不限于此。另外,碘的染色液优选以水为溶剂、且碘浓度为  $0.12 \sim 0.30$  重量% 的范围。

[0096] 在第四实施方式中,由气体氛围中的辅助拉伸而形成的拉伸叠层体优选在浸渍于染色液之前预先进行不溶化。具体为如下的工序:通过将拉伸叠层体浸渍于液温不超过  $40^{\circ}\text{C}$  的硼酸水溶液中 30 秒钟,使拉伸叠层体中所含的 PVA 分子发生了取向的 PVA 类树脂层进行不溶化。对于本工序中的硼酸水溶液而言,相对于 100 重量份水,含有硼酸 3 重量份。

[0097] 对拉伸叠层体进行不溶化的工序所要求的技术课题为,至少在染色工序中,不使拉伸叠层体中所含的 PVA 类树脂层溶解。将其作为第一不溶化时,可以将在硼酸水溶液中拉伸之前对包含二色性物质发生了取向的 PVA 类树脂层的着色叠层体进行不溶化的工序作为第二不溶化。具体来说,与第一不溶化同样地,通过将着色叠层体浸渍在液温不超过  $40^{\circ}\text{C}$  的硼酸水溶液中 30 秒钟,使着色叠层体中所含的 PVA 分子发生了取向的 PVA 类树脂层

进行不溶化。对于本工序的硼酸水溶液而言，相对于 100 重量份水，含有硼酸 3 重量份。第一不溶化及第二不溶化均在第四实施方式中对最终制造的光学膜叠层体中所含的偏振膜的光学特性产生影响。

[0098] 在第四实施方式中，优选由气体氛围中的辅助拉伸和硼酸水溶液中拉伸构成的着色叠层体的总拉伸倍率为 5.0 倍以上，且硼酸水溶液的液温为 60℃以上。另外，在以自由端单向进行气体氛围中的辅助拉伸时，成膜在所述基体材料上的 PVA 类树脂层的最终的总拉伸倍率优选为 5 倍以上且 7.5 倍以下，在以固定端单向进行气体氛围中的辅助拉伸时，成膜在所述基体材料上的 PVA 类树脂层的最终的总拉伸倍率优选为 5 倍以上且 8.5 倍以下。

[0099] 在第四实施方式中，还可以包含下述工序：利用液温不超过 40℃的包含碘化物盐的洗涤液，对包含由二色性物质发生了取向的聚乙烯醇类树脂形成的厚度 10 μm 以下的偏振膜的光学膜叠层体进行洗涤。此外，还可以包含将洗涤后的光学膜叠层体在 50℃以上且 100℃以下的温度下进行干燥的工序。

[0100] 在第四实施方式中，还可以包含下述工序：在经过干燥的光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的偏振膜的另一面上，隔着粘合剂层叠层分离膜（セパレータフィルム）。或者，还可以进一步包含下述工序：在经过干燥的光学膜叠层体中所含的成膜在所述基体材料上的偏振膜的另一面上，通过粘接剂叠层光学功能膜。此外，还可以包含在叠层后的光学功能膜的另一面上通过粘合剂叠层分离膜的工序。此时，光学功能膜可以为具有  $n_x > n_y > n_z$  的三维折射率的双轴性相位差膜。

## 附图说明

- [0101] 图 1 是示出相对于 PVA 层的厚度（或偏振膜厚）的树脂基体材料的适当厚度的图。
- [0102] 图 2 为厚 3 μm、8 μm、10 μm 的偏振膜的偏光性能的比较图。
- [0103] 图 3 是单体透射率和偏振度的 T-P 曲线的示意图。
- [0104] 图 4 是示出偏振膜的要求性能的范围的图。
- [0105] 图 5 是基于二色性比来表示偏振膜 1 ~ 7 的偏光性能的理论值的图。
- [0106] 图 6 是由染色浴的碘浓度不同引起的 PVA 类树脂层的溶解情况比较表。
- [0107] 图 7 是由染色浴的碘浓度不同引起的由 PVA 类树脂层形成的偏振膜的偏光性能的比较图。
- [0108] 图 8 是实施例 1 ~ 4（有无不溶化处理）的偏振膜的偏光性能的比较图。
- [0109] 图 9 是光学膜叠层体的不包括不溶化处理的制造工序的简图。
- [0110] 图 10 是光学膜叠层体的包括不溶化处理的制造工序的简图。
- [0111] 图 11 是经过偏振膜的贴合 / 转印工序的光学膜叠层体的式样图。
- [0112] 图 12 是经过偏振膜的贴合 / 转印工序的光学功能膜叠层体的式样图。
- [0113] 图 13 是实施例 4 ~ 5（在结晶性 PET 基体材料上所形成的 PVA 层的厚度不同）的偏振膜的偏光性能的比较图。
- [0114] 图 14 是实施例 4、6 ~ 7（气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率不同）的偏振膜的偏光性能的比较图。
- [0115] 图 15 是实施例 4、8 ~ 9（气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度不同）的偏振膜的偏

光性能的比较图。

[0116] 图 16 是实施例 4、10 ~ 12(总拉伸倍率不同) 的偏振膜的偏光性能的比较图。

[0117] 图 17 是实施例 13 ~ 15(气体氛围中的固定端辅助拉伸的总拉伸倍率不同) 的偏振膜的偏光性能的比较图。

[0118] 图 18 是示出结晶性 PET 和 PVA 类树脂各自的气体氛围中的拉伸时的拉伸温度与可拉伸倍率之间的相对关系的示意图。

[0119] 图 19 是示出结晶性 PET 伴随着温度在玻璃化转变温度  $T_g$  与熔点温度  $T_m$  之间的变化而产生的结晶化速度的变化的示意图。

[0120] 图 20 是示出基于结晶性 PET 和 PVA 类树脂各自的气体氛围中的辅助拉伸与硼酸水溶液中拉伸的组合的气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率与总的 可拉伸倍率之间的相对关系的示意图。

[0121] 图 21 是示出对结晶性 PET 和 PVA 类树脂预先实施拉伸倍率 2 倍的气体氛围中的辅助拉伸时、气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度与总的可拉伸倍率之间的相对关系的示意图。

[0122] 图 22 是示出作为热塑性树脂基体材料使用的结晶性 PET 的取向性和结晶度相对于总的可拉伸倍率的关系的示意图。

[0123] 图 23 是示出 PVA 类树脂的结晶度与 PVA 类树脂的取向函数之间的相对关系的图。

[0124] 图 24 是使用热塑性树脂基体材料制造的偏振膜的制造工序的简图。

[0125] 图 25 是示出参考例 1 ~ 3 的偏振膜的偏光性能的图。

[0126] 图 26 是实施例 1 ~ 15 中制造的偏振膜、或包含偏振膜的光学膜叠层体的制造条件的一览表。

[0127] 符号说明

[0128] 1 结晶性 PET 基体材料

[0129] 2 PVA 类树脂层

[0130] 3 偏振膜

[0131] 4 光学功能膜

[0132] 7 包含 PVA 类树脂层的叠层体

[0133] 8 拉伸叠层体

[0134] 8' 拉伸叠层体的卷

[0135] 8" 经过不溶化的拉伸叠层体

[0136] 9 着色叠层体

[0137] 9' 经过交联的着色叠层体

[0138] 10 光学膜叠层体

[0139] 11 光学功能膜叠层体

[0140] 12 光学膜叠层体(式样 1)

[0141] 13 光学膜叠层体(式样 2)

[0142] 14 光学功能膜叠层体(式样 3)

[0143] 15 光学功能膜叠层体(式样 4)

[0144] 16 粘合剂

- [0145] 17 分离膜
- [0146] 18 粘接剂
- [0147] 20 叠层体制作装置
- [0148] 21 涂敷机构
- [0149] 22 干燥机构
- [0150] 23 表面改性处理装置
- [0151] 30 气体氛围中的辅助拉伸处理装置
- [0152] 31 拉伸机构
- [0153] 32 卷绕装置
- [0154] 33 烘箱
- [0155] 40 染色装置
- [0156] 41 染色液
- [0157] 42 染色浴
- [0158] 43 连续抽出装置
- [0159] 50 硼酸水溶液中的硼酸水溶液中拉伸处理装置
- [0160] 51 硼酸水溶液
- [0161] 52 硼酸浴
- [0162] 53 拉伸机构
- [0163] 60 不溶化处理装置
- [0164] 61 硼酸不溶化水溶液
- [0165] 70 交联处理装置
- [0166] 71 硼酸交联水溶液
- [0167] 80 洗涤装置
- [0168] 81 洗涤液
- [0169] 90 干燥装置
- [0170] 91 卷绕装置
- [0171] 100 贴合 / 转印装置
- [0172] 101 连续抽出 / 贴合装置
- [0173] 102 卷绕 / 转印装置
- [0174] 200 IPS 型液晶电视用显示器面板
- [0175] 201 表面处理层
- [0176] 202 IPS 液晶单元
- [0177] 300 VA 型液晶电视用显示器面板
- [0178] 301 双轴性相位差膜 ( $nx > ny > nz$ )
- [0179] 302 VA 液晶单元
- [0180] 400 IPS 型液晶电视用显示器面板
- [0181] 401 TAC(三乙酸纤维素类)膜
- [0182] 402 IPS 液晶单元
- [0183] 500 IPS 型液晶电视用显示器面板

- [0184] 501 双轴性相位差膜 ( $n_x > n_z > n_y$ )
- [0185] 502 IPS 液晶单元
- [0186] 600 有机 EL 显示器面板
- [0187] 601 丙烯酸类树脂膜
- [0188] 602  $\lambda / 4$  相位差膜
- [0189] 603 有机 EL 面板
- [0190] (A) 叠层体制作工序
- [0191] (B) 气体氛围中的辅助拉伸工序
- [0192] (C) 染色工序
- [0193] (D) 硼酸水溶液中的硼酸水溶液中拉伸工序
- [0194] (E) 第一不溶化工序
- [0195] (F) 包含第二不溶化的交联工序
- [0196] (G) 洗涤工序
- [0197] (H) 干燥工序
- [0198] (I) 贴合 / 转印工序

### 具体实施方式

[0199] 作为本发明的背景技术,针对由本发明中使用的热塑性树脂基体材料的材料特性和偏振膜的偏光性能表征的光学特性进行技术说明。

[0200] 在此,对本发明中使用的热塑性树脂的一般材料特性进行概述。

[0201] 热塑性树脂可大致分为:高分子处于有序排列的结晶状态的树脂,和高分子不具有有序排列、或仅有极少一部分具有有序排列的无定形或非晶状态的树脂。将前者称为结晶状态、后者称为无定形或非晶状态。相应地,将具有可形成结晶状态的性质的热塑性树脂称为结晶性树脂,将不具有这样的性质的热塑性树脂称为非晶性树脂。另一方面,无论是结晶性树脂还是非晶性树脂,将不处于结晶状态的树脂或未达到结晶状态的树脂称为无定形或非晶质树脂。这里,将无定形或非晶质的树脂与具有可形成结晶状态的性质的非晶性树脂区别使用。

[0202] 作为结晶性树脂,包括例如:包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)在内的烯烃类树脂;及包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)在内的酯类树脂。结晶性树脂的特征之一是具有下述性质:通常,高分子会因加热、拉伸取向而发生排列,从而促进结晶化。树脂的物性因结晶化程度不同而发生各种变化。另一方面,即使对于例如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)这样的结晶性树脂,也可以通过阻碍由加热处理、拉伸取向引起的高分子排列来抑制结晶化。将结晶化受到抑制的这些聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)称为非晶性聚丙烯、非晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯,并将它们分别统称为非晶性烯烃类树脂、非晶性酯类树脂。例如,对于聚丙烯(PP)的情况而言,通过使其成为不具有有规立构性的无规立体结构,可制成立晶化受到抑制的非晶性聚丙烯(PP)。此外,对于例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的情况,通过使用间苯二甲酸、1,4-环己烷二甲醇这样的改性基团作为聚合单体进行共聚,即,通过使用阻碍聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的结晶化的分子进行共聚,可制成立晶化受到抑制的非晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

另外,在作为多元羧酸(二羧酸)和多元醇(二醇)的缩聚物的酯类树脂中,作为本发明中所使用的结晶性酯类树脂,可以列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)等。这些结晶性酯类树脂具有在制成膜状时容易发生结晶化的性质,但在保持无定形状态的温度下进行气体氛围中的辅助拉伸时,具有拉伸性而不会快速地发生结晶化,因此,可以作为热塑性树脂基体材料使用。如果在成膜时发生结晶化,则膜的拉伸性当然要降低。为了确保膜的拉伸性,要抑制成膜时的结晶化,因此,优选使用在无定形(非晶质)的状态下成膜的树脂。为了提高膜的加工性/拉伸性,本发明中使用的结晶性酯类树脂可以配合增塑剂或弹性体。作为增塑剂,可列举例如邻苯二甲酸酯类及其缩聚物、己二酸等的脂肪酸酯及其缩聚物、聚酯类增塑剂、环氧类增塑剂、苯乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、三联苯化合物及其取代衍生物等。另外,作为弹性体,可列举苯乙烯类、烯烃类、丙烯酸类、氯乙烯类、聚氨酯类、酯类、尼龙类等。

[0203] 以下,针对可应用于大型液晶显示元件的偏振膜的光学特性进行概述。

[0204] 所述偏振膜的光学特性,事实上是指用偏振度P和单体透射率T表征的偏光性能。偏振膜的偏振度P与单体透射率T之间通常处于折衷(trade off)关系。这两个光学特性值可利用T-P图表示。在T-P图中,经作图而得到的线越位于单体透射率高的右方及偏振度高的上方,则偏振膜的偏光性能越优异。

[0205] 参见图3的简图。理想的光学特性为T=50%、P=100%的情况。T值越低则P值越易提高、T值越高则P值越难提高。因此,在使用热塑性树脂基体材料制造的厚度10μm以下的偏振膜的情况下,位于由图3作出的线所划定的范围的单体透射率T及偏振度P是目前或将来作为大型显示元件等的偏振膜性能所要求的光学特性。

[0206] 单体透射率T的理想值为T=50%,但在光透过偏振膜时,在偏振膜与空气的界面处会发生部分光反射的现象。考虑到该反射现象的情况下,由于单体透射率T仅减少与反射相当的量,因此实际上能达到的T值的最大值为45~46%左右。

[0207] 另外,偏振度P可转换为偏振膜的对比度(CR)。例如99.95%的偏振度P相当于偏振膜的对比度为2000:1。将该偏振膜用于液晶电视用单元的两侧时,显示器的对比度为1050:1。这里,显示器的对比度低于偏振膜的对比度的原因在于,在元件内部会发生消偏振。

[0208] 消偏振是由下述原因引起的:透过背光侧的偏振膜而照射进来的光在透过元件内部时,会因滤色器中的颜料、液晶分子层、TFT(薄膜晶体管)的存在而发生光的散射和/或反射,导致部分光的偏光状态发生变化。偏振膜及显示器的对比度中任一者越大时,液晶电视的反差越优异,越容易观看。

[0209] 另外,偏振膜的对比度定义为平行透射率Tp除以垂直透射率Tc而得到的值。与此相对,可以将显示器的对比度定义为最大亮度除以最小亮度而得到的值。所述最小亮度,是呈全黑显示时的亮度。对于假定为通常的视听环境的液晶电视的情况,以0.5cd/m<sup>2</sup>以下的最小亮度为要求标准。超过该值,则色彩再现性降低。另外,所述最大亮度,是呈全白显示时的亮度。对于假定为通常的视听环境的液晶电视的情况,使用最大亮度在450~550cd/m<sup>2</sup>范围内的显示器。低于该值,则由于显示变暗,液晶电视的视觉辨认性下降。

[0210] 使用大型显示元件的液晶电视用显示器所要求的性能如下:对比度为1000:1

以上、且最大亮度为  $500\text{cd}/\text{m}^2$  以上。将其称为要求性能。图 4 的线 1 ( $T < 42.3\%$ ) 及线 2 ( $T \geq 42.3\%$ ) 表示偏振膜偏光性能的临界值, 其是为达到该要求性能所必须的值。该线是基于图 5 所示的背光侧与观看侧的偏振膜的组合、通过下述模拟而求出的。

[0211] 液晶电视用显示器的对比度和最大亮度可基于光源(背光单元)的光量、配置于背光侧和观看侧的 2 个偏振膜的透射率、元件的透射率、背光侧和观看侧的 2 个偏振膜的偏振度、元件的消偏振率而计算出。通过使用常规液晶电视的光源的光量( $10,000\text{cd}/\text{m}^2$ )、元件的透射率(13%)、及消偏振率(0.085%)基础数值, 将各种偏光性能的偏振膜组合, 并针对每个组合算出液晶电视用显示器的对比度和最大亮度, 可导出满足要求性能的图 4 的线 1 及线 2。计算中所使用的式子如下。

[0212] 式(1)是用来求算显示器的对比度的式子, 式(2)是用来求算显示器的最大亮度的式子。式(3)是用来求算偏振膜的二色性比的式子。

[0213] 式(1) : $\text{CRD} = L_{\max}/L_{\min}$

[0214] 式(2) : $L_{\max} = (\text{LB} \times T_p - (\text{LB}/2 \times k_{1B} \times DP/100)/2 \times (k_{1F} - k_{2F})) \times T_{cell}/100$

[0215] 式(3) :

[0216]  $\text{DR} = A_{k_2}/A_{k_1} = \log(k_2)/\log(k_1) = \log(T_s/100 \times (1-P/100)/T_{PVA})/\log(T_s/100 \times (1+P/100)/T_{PVA})$

[0217] 其中,

[0218]  $L_{\min} = (\text{LB} \times T_c + (\text{LB}/2 \times k_{1B} \times DP/100)/2 \times (k_{1F} - k_{2F})) \times T_{cell}/100$

[0219]  $T_p = (k_{1B} \times k_{1F} + k_{2B} \times k_{2F})/2 \times T_{PVA}$

[0220]  $T_c = (k_{1B} \times k_{2F} + k_{2B} \times k_{1F})/2 \times T_{PVA}$

[0221]  $k_1 = T_s/100 \times (1+P/100)/T_{PVA}$

[0222]  $k_2 = T_s/100 \times (1-P/100)/T_{PVA}$

[0223] CRD : 显示器的对比度

[0224]  $L_{\max}$  : 显示器的最大亮度

[0225]  $L_{\min}$  : 显示器的最小亮度

[0226] DR : 偏振膜的二色性比

[0227]  $T_s$  : 偏振膜的单体透射率

[0228] P : 偏振膜的偏振度

[0229]  $k_1$  : 第 1 主透射率

[0230]  $k_2$  : 第 2 主透射率

[0231]  $k_{1F}$  : 观看侧偏振膜的  $k_1$

[0232]  $k_{2F}$  : 观看侧偏振膜的  $k_2$

[0233]  $k_{1B}$  : 背光侧偏振膜的  $k_1$

[0234]  $k_{2B}$  : 背光侧偏振膜的  $k_2$

[0235]  $A_{k_1}$  : 偏振膜的透射轴方向的吸光度

[0236]  $A_{k_2}$  : 偏振膜的吸收轴方向的吸光度

[0237] LB : 光源的光量( $10000\text{cd}/\text{m}^2$ )

[0238]  $T_c$  : 偏振膜的垂直透射率(观看侧偏振片与背光侧偏振片的组合)

[0239]  $T_p$  : 偏振膜的平行透射率(观看侧偏振片与背光侧偏振片的组合)

[0240] Tcell :元件的透射率 (13%)

[0241] DP :元件的消偏振率 (0.085%)

[0242]  $T_{PVA}$  :未吸附碘的 PVA 膜的透射率 (0.92)。

[0243] 图 4 的线 1 ( $T < 42.3\%$ ) 可由图 5 的偏振膜 3 的偏光性能导出。在图 5 的偏振膜 3 中, 偏光性能以坐标 ( $T$ 、 $P$ ) = (42.1%、99.95%) 表示的点 D(空心圆) 的偏振膜 D 在用于液晶电视用显示器的背光侧和观看侧这两侧时, 能够达到要求性能。

[0244] 然而, 即使同为偏振膜 3, 将单体透射率低(更暗)的偏光性能不同的 3 个偏振膜 A ( $T = 40.6\%$ ,  $P = 99.998\%$ )、B ( $T = 41.1\%$ ,  $P = 99.994\%$ )、或 C ( $T = 41.6\%$ ,  $P = 99.98\%$ ) 用于背光侧和观看侧这两侧时, 也并非均能达到要求性能。使用偏振膜 A、B 或 C 作为背光侧和观看侧中任一侧的偏振膜的情况下, 为了达到要求性能, 作为另一侧的偏振膜, 须使用属于偏振膜 4 的偏振膜 E、属于偏振膜 5 的偏振膜 F、或属于偏振膜 7 的偏振膜 G 这样的与偏振膜 3 相比单体透射率高、且偏振度至少在 99.9% 以上的偏光性能优异的偏振膜。

[0245] 偏振膜 1 ~ 7 的偏光性能可基于式 (3) 算出。通过使用式 (3), 可由作为偏振膜的偏光性能的指标的二色性比 (DR) 求出单体透射率  $T$  和偏振度  $P$ 。所述二色性比, 是指偏振膜的吸收轴方向的吸光度除以透射轴方向的吸光度而得到的值。该数值越高, 则代表偏光性能越优异。例如, 经计算, 偏振膜 3 是具有二色性比约为 94 的偏光性能的偏振膜。

[0246] 此外, 作为背光侧和观看侧中任一侧的偏振膜, 使用偏光性能比偏振膜 3 差的例如属于偏振膜 1 的偏振膜 H (41.0%、99.95%) 或属于偏振膜 2 的偏振膜 J (42.0%、99.9%) 的情况下, 由式 (1)、(2) 可知, 为了达到要求性能, 作为另一侧的偏光膜, 必须使用属于偏振膜 6 的偏振膜 I (43.2%、99.95%) 或属于偏振膜 7 的偏振膜 K (42.0%、99.998%) 这样的与偏振膜 3 相比偏光性能更为优异的偏振膜。

[0247] 为了实现液晶电视用显示器的要求性能, 背光侧和观看侧中任一侧的偏振膜的偏光性能至少比偏振膜 3 优异。图 4 的线 1 ( $T < 42.3\%$ ) 示出其下限值。另一方面, 图 4 的线 2 ( $T \geq 42.3\%$ ) 示出偏振度  $P$  的下限值。使用偏振度  $P$  为 99.9% 以下的偏振膜作为背光侧和观看侧中任一侧的偏振膜的情况下, 作为另一侧的偏光膜, 无论使用偏光性能多么优异的偏振膜, 也无法达到要求性能。

[0248] 作为结论, 要实现使用大型显示元件的液晶电视用显示器所要求的偏光性能时, 其最低条件为: 背光侧和观看侧中任一侧的偏振膜是偏光性能至少在超过线 1 ( $T < 42.3\%$ ) 及线 2 ( $T \geq 42.3\%$ ) 所示范围内的偏振膜, 具体而言, 是具有优于偏振膜 3 的偏光性能、偏振度为 99.9% 以上的偏振膜。

[0249] 此外, 在使用热塑性树脂基体材料制造由 PVA 类树脂形成的偏振膜的方法中, 本发明的第三实施方式中的第 1 及第 2 不溶化方法作为重要的技术问题之一, 如下所述。

[0250] 在不使拉伸中间产物(或拉伸叠层体)中所含的 PVA 类树脂层溶解于染色液的情况下使碘吸附于 PVA 类树脂层中, 绝不是很容易的。在偏振膜的制造中, 使碘吸附于经过薄膜化的 PVA 类树脂层中是重要的技术课题。通常, 通过使用染色工序中使用的染色液的碘浓度在 0.12 ~ 0.25 重量% 范围内的碘浓度不同的多个染色液、并使浸渍时间恒定, 来对 PVA 类树脂层中的碘吸附量进行调整。就这样的常规染色处理而言, 在制造偏振膜的情况下, 由于会发生 PVA 类树脂层的溶解, 因此无法进行染色。这里, 所述浓度, 是指相对于溶液

总量的配合比例。另外,所述碘浓度,是指相对于溶液总量的碘的配合比例,不包括以例如碘化钾等碘化物的形式添加的碘的量。本说明书的后续内容中,浓度及碘浓度这样的技术用语也采用同样的含义。

[0251] 由图 6 所示的实验结果可知,该技术问题可通过使二色性物质碘的浓度为 0.3 重量% 或其以上来解决。具体如下:使用碘浓度不同的染色液对包含由 PVA 类树脂层形成的拉伸中间产物的拉伸叠层体进行染色,并调节其浸渍时间,由此来制作包含着色中间产物的着色叠层体,并通过进行硼酸水溶液中拉伸来制作具有各种偏光性能的各偏振膜。

[0252] 参见图 7。由图 7 可以确认,碘浓度分别调整为 0.2 重量%、0.35 重量%、0.5 重量% 而制作的偏振膜的偏光性能并不存在显著差别。需要说明的是,在包含着色中间产物的着色叠层体的制作中,为了实现稳定、均匀性优异的着色,相比于加大碘浓度、仅以短暂的浸渍时间进行染色,更优选以较稀薄的浓度确保稳定的浸渍时间。

[0253] 参见图 8。可见,本发明的第三实施方式中的第 1 不溶化及第 2 不溶化(以下称为“第 1 不溶化及第 2 不溶化”)均会对最终制造的偏振膜的光学特性造成影响。图 8 可视为是第 1 不溶化及第 2 不溶化对于经过薄膜化的 PVA 类树脂层的作用的分析结果。图 8 示出了基于满足使用大型显示元件的液晶电视用显示器所要求的要求性能的 4 个实施例 1 ~ 4 而制造的各偏振膜的光学特性。

[0254] 实施例 1 为未经第 1 不溶化及第 2 不溶化工序而制造的偏振膜的光学特性。与此相对,实施例 2 示出了未经第 1 不溶化工序、仅进行了第 2 不溶化处理的偏振膜的光学特性;实施例 3 示出了未经第 2 不溶化工序、仅进行了第 1 不溶化处理的偏振膜的光学特性;实施例 4 示出了进行了第 1 不溶化及第 2 不溶化处理的偏振膜的光学特性。

[0255] 本发明的实施方式中,可不经第 1 不溶化及第 2 不溶化工序而制造出满足要求性能的偏振膜。但是,如图 8 所示,实施例 1 的未经不溶化处理的偏振膜的光学特性低于实施例 2 ~ 4 中任一偏振膜的光学特性。

[0256] 分别将它们的光学特性值进行比较后发现,光学特性以实施例 1 < 实施例 3 < 实施例 2 < 实施例 4 的顺序依次增高。实施例 1 及实施例 2 中,均使用了碘浓度设定为 0.3 重量%、碘化钾浓度设定为 2.1 重量% 的染色液。与此相对,实施例 3 及实施例 4 中使用的是碘浓度设定为 0.12 ~ 0.25 重量%、碘化钾浓度在 0.84 ~ 1.75 重量% 范围内变化的多个染色液。

[0257] 实施例 1 与实施例 3 的组和实施例 2 与实施例 4 的组之间的显著差异在于,前者的着色中间产物未经不溶化处理,而后的着色中间产物经过了不溶化处理。实施例 4 中,不仅是硼酸处理前的着色中间产物,对于染色处理前的拉伸中间产物也实施了不溶化处理。通过第 1 不溶化及第 2 不溶化处理,可使偏振膜的光学特性得到进一步提高。

[0258] 由图 7 可知,使偏振膜的光学特性提高的机理并非在于染色液的碘浓度,而是由第 1 不溶化及第 2 不溶化处理达到的效果。可以将这一认识作为本发明的制造方法中的第 3 个技术问题及其解决方法。

[0259] 本发明的实施方式中,第 1 不溶化是用于使拉伸中间产物(或拉伸叠层体)中所含的经过薄膜化的 PVA 类树脂层不发生溶解的处理。与此相对,包括在交联工序中的第 2 不溶化是包括着色稳定化和不溶化的处理,所述着色稳定化使得在后续工序的液温 75°C 的硼酸水溶液中拉伸的过程中,对着色中间产物(或着色叠层体)中所含的 PVA 类树脂层进

行着色的碘不发生溶出；所述不溶化使得经过薄膜化的 PVA 类树脂层不发生溶解。

[0260] 但如果省略第 2 不溶化工序，则在液温 75℃的硼酸水溶液中拉伸的过程中，吸附在 PVA 类树脂层中的碘的溶出加速，由此还会加速 PVA 类树脂层的溶解。为了避免这种情况，需要在将着色中间产物（或着色叠层体）浸渍于液温低于 65℃的硼酸水溶液中的同时进行拉伸。

[0261] 结果，由于无法充分发挥水的增塑剂功能，因而无法充分实现着色中间产物（或着色叠层体）中所含的 PVA 类树脂层的软化。因此，着色中间生成物（或着色叠层体）也会因硼酸水溶液中拉伸而发生断裂。当然，也无法得到 PVA 类树脂层的规定的总拉伸倍率。

[0262] [制造工序的概要]

[0263] 参见图 9。图 9 是不具有不溶化处理工序的包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的制造工序的简图。这里，针对包含基于实施例 1 得到的偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的制造方法进行概述。

[0264] 作为结晶性酯类热塑性树脂基体材料，制作了结晶性聚对苯二甲酸乙二醇酯（以下称为“结晶性 PET”）的连续带状的基体材料。如下所述地制作了包含玻璃化转变温度为 80℃的连续带状的结晶性 PET 基体材料 1 和玻璃化转变温度为 80℃的 PVA 层 2 的叠层体 7。

[0265] [叠层体制作工序 (A)]

[0266] 首先，准备了 200 μm 厚的结晶性 PET 基体材料 1、和将聚合度 1000 以上、皂化度 99% 以上的 PVA 粉末溶解于水中而得到的浓度 4～5 重量% 的 PVA 水溶液。接着，在具备涂敷机构 21、干燥机构 22 及表面改性处理装置 23 的叠层体制作装置 20 中，将 PVA 水溶液涂布在 200 μm 厚的结晶性 PET 基体材料 1 上，并在 50～60℃的温度下进行干燥，从而在结晶性 PET 基体材料 1 上 成膜了 7 μm 厚的 PVA 层 2。以下，将由此得到的叠层体称为“在结晶性 PET 基体材料上成膜有 PVA 层的叠层体 7”、“包含 PVA 层的叠层体 7”、或简称为“叠层体 7”。

[0267] 包含 PVA 层的叠层体 7 经过包括气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸的两阶段拉伸工序的下述工序，最终制造了 3 μm 厚的偏振膜 3。

[0268] [气体氛围中的辅助拉伸工序 (B)]

[0269] 通过第 1 阶段的气体氛围中的辅助拉伸工序 (B)，将包含 7 μm 厚的 PVA 层 2 的叠层体 7 与结晶性 PET 基体材料 1 一体地拉伸，制成了包含 5 μm 厚的 PVA 层 2 的“拉伸叠层体 8”。具体而言，在烘箱 33 内设置有拉伸机构 31 的气体氛围中的辅助拉伸处理装置 30 中，使包含 7 μm 厚的 PVA 层 2 的叠层体 7 经过拉伸温度环境设定于 130℃的烘箱 33 的拉伸机构 31，进行自由端单向拉伸，并使拉伸倍率达到 1.8 倍，从而制作了拉伸叠层体 8。该步骤中，利用共同设置于烘箱 30 中的卷绕装置 32 进行卷绕，可以制造出拉伸叠层体 8 的卷 8'。

[0270] 在此，针对自由端拉伸和固定端拉伸进行概述。对于长条状膜，如果沿输送方向拉伸，则膜会沿着与拉伸方向垂直的方向、即宽度方向发生收缩。自由端拉伸是指进行拉伸而不抑制该收缩的方法。另外，所述纵向单向拉伸，是仅沿纵向进行拉伸的拉伸方法。自由端单向拉伸通常与一边抑制在与拉伸方向垂直的方向上发生的收缩一边进行拉伸的固定端单向拉伸形成对比。通过该自由端单向的拉伸处理，叠层体 7 中所含的 7 μm 厚的 PVA 层 2 转变为 PVA 分子发生了取向的 5 μm 厚的 PVA 层 2。

[0271] [染色工序 (C)]

[0272] 接着,通过染色工序 (C),制作了在PVA分子发生了取向的 $5\mu\text{m}$ 厚的PVA层2中吸附有二色性物质碘的着色叠层体9。具体而言,如下所述地制作了着色叠层体9:在具有染色液41的染色浴42的染色装置40中,通过将由共同设置于染色装置40中的连续抽出装置43连续抽出的拉伸叠层体8在液温 $30^\circ\text{C}$ 的含碘及碘化钾的染色液41中浸渍任意时间,使得最终形成的构成偏振膜3的PVA层的单体透射率达到 $40\sim44\%$ ,从而制作了在拉伸叠层体8的发生取向的PVA层2'中吸附有碘的着色叠层体9。

[0273] 在本工序中,为了不使拉伸叠层体8中所含的PVA层2溶解,将染色液41制成了以水为溶剂、且碘浓度为0.30重量%的水溶液。另外,对于染色液41,使得用于将碘溶解于水中的碘化钾浓度达到2.1重量%。碘和碘化钾的浓度比为1:7。更具体而言,通过将拉伸叠层体8在碘浓度0.30重量%、碘化钾浓度2.1重量%的染色液41中浸渍60秒钟,制作了在PVA分子发生了取向的 $5\mu\text{m}$ 厚的PVA层2'中吸附了碘的着色叠层体9。实施例1中,通过改变拉伸叠层体8在碘浓度0.30重量%、碘化钾浓度2.1重量%的染色液41中的浸渍时间,来调整碘吸附量,使得最终生成的偏振膜3的单体透射率达到 $40\sim44\%$ ,从而制作了单体透射率和偏振度不同的各种着色叠层体9。

[0274] [硼酸水溶液中拉伸工序 (D)]

[0275] 通过第2阶段的硼酸水溶液中拉伸工序,进一步对包含碘发生了取向的PVA层2的着色叠层体9进行拉伸,从而制作了包含构成偏振膜3的、碘发生了取向的 $3\mu\text{m}$ 厚的PVA层的光学膜叠层体10。具体而言,在具备硼酸水溶液51的硼酸浴52和拉伸机构53的硼酸水溶液中拉伸处理装置50中,将由染色装置40连续抽出的着色叠层体9浸渍于包含硼酸和碘化钾且设定于液温 $65^\circ\text{C}$ 的拉伸温度环境中的硼酸水溶液51中,然后使其在设置于硼酸水溶液中处理装置50中的拉伸机构53中经过,进行自由端单向拉伸,并使拉伸倍率达到3.3倍,从而制作了光学膜叠层体10。

[0276] 更具体而言,对硼酸水溶液51进行调整,使得相对于100重量份水,包含硼酸4重量份、碘化钾5重量份。本工序中,首先将碘吸附量经过调整后的着色叠层体9在硼酸水溶液51中浸渍5~10秒钟。然后,直接使该着色叠层体9在硼酸水溶液中处理装置50中的拉伸机构53、即周速不同的多组辊间通过,对其进行30~90秒钟的自由端单向拉伸,并使拉伸倍率达到3.3倍。通过该拉伸处理,着色叠层体9中所含的PVA层转变为吸附的碘以多碘离子络合物形式发生了单向高级次取向的 $3\mu\text{m}$ 厚的PVA层。该PVA层构成光学膜叠层体10的偏振膜3。

[0277] 如上所述,在实施例1中,对在结晶性PET基体材料1上成膜有 $7\mu\text{m}$ 厚的PVA层2的叠层体7在拉伸温度 $110^\circ\text{C}$ 下进行气体氛围中的辅助拉伸,制成拉伸叠层体8,接着,对拉伸叠层体8进行染色,制成着色叠层体9,然后,在拉伸温度65度下对着色叠层体9进行硼酸水溶液中拉伸,从而制作了包含 $3\mu\text{m}$ 厚的PVA层的光学膜叠层体10,其中,所含的PVA层与结晶性PET基体材料一体地经过拉伸、且其总拉伸倍率为5.94倍。经过上述的两阶段拉伸,成膜在结晶性PET基体材料1上的PVA层2中的PVA分子发生高级次取向,从而可制作包含构成偏振膜3的 $3\mu\text{m}$ 厚的PVA层的光学膜叠层体10,且在所含的PVA层中,经染色而吸附的碘以多碘离子络合物形式发生了单向高级次取向。优选通过随后的洗涤、干燥、转印工序,来完成光学膜叠层体10的制作。对于洗涤工序(G)、干燥工序(H)以及转印工序

(I) 的详细情况,基于组合了不溶化处理工序的实施例 4,与制造工序一起进行说明。

[0278] [其它制造工序的概要]

[0279] 参见图 10。图 10 为具有不溶化处理工序的包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的制造工序的简图。在此,基于实施例 4 对包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的制造方法进行概述。如图 10 所示,可以将基于实施例 4 的制造方法设想为:在基于实施例 1 的制造工序中组合了染色工序前的第 1 不溶化工序和硼酸水溶液中拉伸工序前的包含第 2 不溶化的交联工序的制造工序。本工序中所组合的叠层体的制作工序 (A)、气体氛围中的辅助拉伸工序 (B)、染色工序 (C)、以及硼酸水溶液中拉伸工序 (D) 与基于实施例 1 的制造工序相同。因而省略对该部分的说明,仅针对染色工序前的第 1 不溶化工序和硼酸水溶液中拉伸工序前的包含第 2 不溶化的交联工序进行说明。

[0280] [第一不溶化工序 (E)]

[0281] 第 1 不溶化工序是染色工序 (C) 之前的不溶化工序 (E)。与实施例 1 的制造工序相同,在叠层体的制作工序 (A) 中,制作在非晶性 PET 基体材料 1 上成膜有  $7 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层 2 的叠层体 7,接着,在气体氛围中的辅助拉伸工序 (B) 中,对包含  $7 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层 2 的叠层体 7 进行气体氛围中的辅助拉伸,从而制作了包含  $5 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层 2 的拉伸叠层体 8。然后,在第 1 不溶化工序 (E) 中,对拉伸叠层体 8 实施不溶化处理,制作了经过不溶化的拉伸叠层体 8。当然,经过不溶化的拉伸叠层体 8 包含经过不溶化的 PVA 层 2。以下,将其称为“经过不溶化的拉伸叠层体 8”。

[0282] 具体而言,在具备硼酸不溶化水溶液 61 的不溶化处理装置 60 中,将拉伸叠层体 8 在液温  $30^\circ\text{C}$  的硼酸水溶液 61 中浸渍 30 秒钟。该工序的硼酸水溶液 61 中,相对于 100 重量份水,含有硼酸 3 重量份。本工序的目的在于,实施用于至少在其后即将进行的染色工序 (C) 中使拉伸叠层体 8 中所含的  $5 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层不发生溶解的不溶化处理。

[0283] 通过对拉伸叠层体 8 进行不溶化处理,并在染色工序 (C) 中,准备使碘浓度在与实施例 1 的情况不同的  $0.12 \sim 0.25$  重量% 范围内改变的各种染色液,使用这些染色液,将经过不溶化的拉伸叠层体 8 在染色液中浸渍恒定时间,来调整碘吸附量,并使最终生成的偏振膜的单体透射率达到  $40 \sim 44\%$ ,从而制作了单体透射率和偏振度不同的各种着色叠层体 9。即使浸渍于碘浓度  $0.12 \sim 0.25$  重量% 的染色液中,经过不溶化的拉伸叠层体 8 中所含的 PVA 层也未发生溶解。

[0284] [包含第 2 不溶化的交联工序 (F)]

[0285] 基于下述目的,可以认为,包含第 2 不溶化的交联工序 (F) 是包括第 2 不溶化工序的工序。交联工序的目的在于:第 1, 不溶化, 使着色叠层体 9 中所含的 PVA 层在后续工序的硼酸水溶液中拉伸工序 (D) 中不发生溶解;第 2, 着色稳定化, 使对 PVA 层着色的碘不发生溶出;第 3, 结点的生成, 通过使 PVA 层的分子之间发生交联来生成结点。其中, 第 2 不溶化用以实现所述第 1 和第 2 个目的。

[0286] 交联工序 (F) 是硼酸水溶液中拉伸工序 (D) 之前的工序。通过对在染色工序 (C) 中制作的着色叠层体 9 进行交联, 来制作经过交联的着色叠层体 9'。经过交联的着色叠层体 9' 包含经过交联的 PVA 层 2。具体而言, 通过在具备包含硼酸和碘化钾的水溶液(以下称为“硼酸交联水溶液”)71 的交联处理装置 70 中, 将着色叠层体 9 在  $40^\circ\text{C}$  的硼酸交联水溶液 71 中浸渍 60 秒钟, 并使吸附有碘的 PVA 分子之间发生交联, 由此来制作经过

交联的着色叠层体 9'。该工序的硼酸交联水溶液中,相对于 100 重量份水,包含硼酸 3 重量份、碘化钾 3 重量份。

[0287] 在硼酸水溶液中拉伸工序 (D) 中,将经过交联的着色叠层体 9' 浸渍于 75℃的硼酸水溶液中进行自由端单向拉伸、并使拉伸倍率达到 3.3 倍,由此来制作光学膜叠层体 10。通过该拉伸处理,着色叠层体 9' 中所含的吸附有碘的 PVA 层 2 转变为吸附的碘以多碘离子络合物形式发生了单向高级次取向的 3 μm 厚的 PVA 层 2。该 PVA 层构成光学膜叠层体 10 的偏振膜 3。

[0288] 在实施例 4 中,首先,制作在结晶性 PET 基体材料 1 上成膜有 7 μm 厚的 PVA 层 2 的叠层体 7,然后,通过拉伸温度 110℃的气体氛围中的辅助拉伸,对叠层体 7 进行自由端单向拉伸、并使拉伸倍率达到 1.8 倍,从而制作了拉伸叠层体 8。通过将制作的拉伸叠层体 8 在液温 30℃的硼酸水溶液中浸渍 30 秒钟,使拉伸叠层体中所含的 PVA 层不溶化。由此得到经过不溶化的拉伸叠层体 8"。

[0289] 将经过不溶化的拉伸叠层体 8" 浸渍于液温 30℃的含碘及碘化钾的染色液中,制成了在经过不溶化的 PVA 层中吸附有碘的着色叠层体 9。将包含吸附有碘的 PVA 层的着色叠层体 9 在 40℃的硼酸水溶液中浸渍 60 秒钟,使吸附有碘的 PVA 层的 PVA 分子之间发生了交联。由此得到经过交联的着色叠层体 9'。将经过交联的着色叠层体 9' 在包含硼酸和碘化钾的液温 75℃的硼酸交联水溶液中浸渍 5~10 秒钟,然后,通过硼酸水溶液中拉伸,进行自由端单向拉伸、并使拉伸倍率达到 3.3 倍,从而制作了光学膜叠层体 10。

[0290] 如上所述,实施例 4 通过由气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸构成的两阶段拉伸、和由浸渍于染色浴之前的不溶化及进行硼酸水溶液中拉伸之前进行的交联构成的前处理,使成膜于结晶性 PET 基体材料 1 上的 PVA 层 2 中的 PVA 分子发生高级次取向,并通过染色使碘切实地吸附于 PVA 分子,从而可稳定地制作包含吸附的碘以多碘离子络合物形式发生了单向高级次取向的构成偏振膜的 3 μm 厚的 PVA 层的光学膜叠层体 10。

#### [0291] [洗涤工序 (G)]

[0292] 在硼酸水溶液中拉伸工序 (D) 中,对实施例 1 或 4 的着色叠层体 9 或经过交联的着色叠层体 9' 进行拉伸处理,并将其从硼酸水溶液 51 中取出。优选直接将取出的包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 保持其状态送至洗涤工序 (G)。洗涤工序 (G) 的目的在于洗去附着于偏振膜 3 的表面的不需要的残留物。也可省去洗涤工序 (G),直接将取出的包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 送入干燥工序 (H)。但如果该洗涤处理不充分,则在将光学膜叠层体 10 干燥后,硼酸可能从偏振膜 3 中析出。具体而言,将光学膜叠层体 10 送入洗涤装置 80,在不使偏振膜 3 的 PVA 发生溶解的情况下将其在液温 30℃的包含碘化钾的洗涤液 81 中浸渍 1~10 秒钟。洗涤液 81 中的碘化钾浓度为 0.5~10 重量%左右。

#### [0293] [干燥工序 (H)]

[0294] 将经过洗涤的光学膜叠层体 10 送入干燥工序 (H),并在此进行干燥。接着,利用共同设置于干燥装置 90 中的卷绕装置 91 将经过干燥的光学膜叠层体 10 卷绕成连续带状的光学膜叠层体 10,来制作包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的卷。作为干燥工序 (H),可采用任意的适宜方法,例如,可采用自然干燥、送风干燥、加热干燥。在实施例 1 及实施例 4 中,均在烘箱的干燥装置 90 中,于 60℃的暖风中干燥了 240 秒钟。

#### [0295] [贴合 / 转印工序 (I)]

[0296] 对于包含在结晶性 PET 基体材料上成膜的  $3 \mu\text{m}$  厚的偏振膜 3 的光学膜叠层体 10，可以精加工成光学膜叠层体 10 的卷，并在贴合 / 转印工序 (I) 中，对该卷同时进行如下所述的贴合处理和转印处理。制造的偏振膜 3 在经过由拉伸实现的薄膜化之后，其厚度仅为  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  左右。很难以单层体的形式对偏振膜 3 进行处理。因此，以下述形式对偏振膜 3 进行处理：通过使偏振膜 3 成膜在结晶性 PET 基体材料上，以光学膜叠层体 10 的形式加以处理，或者，通过利用粘接剂贴合 / 转印于其它光学功能膜 4 上，以光学功能膜叠层体 11 的形式加以处理。

[0297] 在图 9 或图 10 所示的贴合 / 转印工序 (I) 中，一边利用粘接剂将连续带状的光学膜叠层体 10 中所含的偏振膜 3 和光学功能膜 4 加以贴合，一边进行卷绕，在该卷绕工序中，一边将偏振膜 3 转印于光学功能膜 4 上，一边剥离结晶性 PET 基体材料，由此来制作光学功能膜叠层体 11。具体而言，利用贴合 / 转印装置 100 中所含的连续抽出 / 贴合装置 101，连续抽出光学膜叠层体 10，并利用卷绕 / 转印装置 102 将连续抽出的光学膜叠层体 10 的偏振膜 3 转印于光学功能膜 4 上，同时，将偏振膜 3 从基体材料 1 上剥离，从而制作光学功能膜叠层体 11。

[0298] 在干燥工序 (H) 中，利用卷绕装置 91 制作的光学膜叠层体 10、或利用贴合 / 转印工序 (I) 制作的光学功能膜叠层体 11 包括各种变形。

[0299] 参见图 11 及图 12。图 11 及图 12 是以典型的式样 1 ~ 4 示出了各种光学膜叠层体 10 或光学功能膜叠层体 11 的变形的图。表示式样 1 及式样 2 的图 11(1)、(2) 为显示出与图 9 或图 10 所示的光学膜叠层体 10 不同的变形的光学膜叠层体 12 及光学膜叠层体 13 的简略剖视图。

[0300] 光学膜叠层体 12 是在光学膜叠层体 10 的偏振膜 3 上隔着粘合剂层 16 叠层有分离膜 17 的叠层体。将结晶性 PET 基体材料 1 作为保护膜时，如图 11(1) 的具体例 1 所示，上述叠层体可以作为例如用于 IPS 型液晶电视用显示器面板 200 的背光侧和观看侧的光学膜叠层体。此时，在 IPS 液晶单元 202 的两侧，隔着粘合剂层 16 贴合有光学膜叠层体。在该结构中，通常在观看侧的结晶性 PET 基体材料 1 的表面成膜有表面处理层 201。

[0301] 光学膜叠层体 13 是在光学膜叠层体 10 的偏振膜 3 上隔着粘接剂层 18 叠层有光学功能膜 4、在光学功能膜 4 上隔着粘合剂层 16 叠层有分离膜 17 的叠层体。就光学膜叠层体 13 而言，将光学功能膜 4 设定为三维折射率为  $n_x > n_y > n_z$  的双轴性相位差膜 301 时，如图 11(2) 的具体例 2 所示，其可以用作例如 VA 型液晶电视用显示器面板 300 的背光侧和观看侧中所使用的光学功能膜叠层体。此时，在 VA 液晶单元 302 的两侧隔着粘合剂层 16 贴合光学膜叠层体。在该结构中，一般在观看侧的结晶性 PET 基体材料 1 的表面成膜表面处理层 201。光学膜叠层体 12 及 13 的特征在于，均不从偏振膜 3 上剥离结晶性 PET 基体材料 1，而是直接以例如发挥作为偏振膜 3 的保护膜的功能的方式使用。

[0302] 式样 3 及式样 4 为示出与图 9 或图 10 所示的光学功能膜叠层体 11 不同的变化的光学功能膜叠层体 14 及光学功能膜叠层体 15 的简略剖面图。光学功能膜叠层体 14 在通过粘接剂 18 被转印到光学功能膜 4 上的偏振膜 3 的剥离了结晶性 PET 基体材料 1 的面的相反面上，隔着粘合剂层 16 叠层分离膜 17。就光学功能膜叠层体 14 而言，将光学功能膜 4 作为 TAC 膜 401 的保护膜时，如图 12(1) 的具体例 3 所示，上述叠层体可以作为例如用于 IPS 型液晶电视用显示器面板 400 的背光侧和观看侧的光学功能膜叠层体使用。此时，在

IPS 液晶单元 402 的两侧,隔着粘合剂层 16 贴合有光学膜叠层体。在该结构中,通常在观看侧的 TAC 膜 401 的表面成膜有表面处理层 201。

[0303] 光学功能膜叠层体 15 是在通过第 1 粘接剂 18 转印在光学功能膜 4 的偏振膜 3 的剥离了结晶性 PET 基体材料 1 的面的相反面上,通过第 2 粘接剂 18 叠层第 2 光学功能膜 5 而形成叠层体,并在所形成的叠层体上通过粘合剂 16 叠层有分离膜 17 而得到的。就光学功能膜叠层体 15 而言,使光学功能膜 4 为 TAC 膜 401、并使第 2 光学功能膜 5 为三维折射率成  $nx > nz > ny$  关系的双轴性相位差膜 501 时,如图 12(2) 的具体例 4 所示,上述叠层体可以作为例如用于 IPS 型液晶电视用显示器面板 500 的背光侧的光学功能膜叠层体使用。此时,在 IPS 液晶单元 502 的背光侧,隔着粘合剂层 16 贴合有光学膜叠层体。光学功能膜叠层体 14 及 15 均具有下述特征:使用的是将偏振膜 3 转印于光学功能膜 4 上、并同时将结晶性 PET 基体材料 1 剥离而形成的叠层体。

[0304] 进一步,就上述光学功能膜叠层体 15 而言,使第 2 光学功能膜为  $\lambda / 4$  相位差膜 602 时,还可以将该叠层体作为用以防止显示装置的表面反射以及在显示装置内的部件界面处发生的反射的反射防止用膜(圆偏振光板)使用。具体而言,使光学功能膜 4 为丙烯酸类树脂膜 601、使第 2 光学功能膜 5 为  $\lambda / 4$  相位差膜 602,并使偏振膜 3 的吸收轴与  $\lambda / 4$  相位差膜 602 的慢轴的贴合角度为  $45 \pm 1^\circ$  时,如图 12(2) 的具体例 5 所示,这样的叠层体可以作为例如用于有机 EL 显示器 600 的反射防止用膜使用。此时,在有机 EL 面板 603 的观看侧,隔着粘合剂层 16 贴合有光学功能膜叠层体。在该结构中,通常在观看侧的丙烯酸类树脂膜 601 的表面成膜有表面处理层 201。光学功能膜叠层体 14 及 15 均具有下述特征:使用的是将偏振膜 3 转印于光学功能膜 4、并同时将结晶性 PET 基体材料 1 剥离而形成的叠层体。

[0305] 构成这些光学功能膜叠层体 11、14、15 及光学膜叠层体 12、13 的各层的光学功能膜 4 并不限定于上述膜。作为光学功能膜 4,可以列举 TAC 膜或由丙烯酸类树脂构成的偏振膜保护膜、双轴性相位差膜(例如,三维折射率为  $nx > ny > nz$ 、 $nx > nz > ny$  等)、或单轴性相位差膜(例如,三维折射率为  $nx = ny > nz$ 、 $nx = nz > ny$  等)等相位差膜、亮度提高膜、扩射膜等。另外,也可以将它们粘合多片使用。此外,所使用的粘合剂 16 或粘接剂 18 可以使用任意的适当的粘合剂或粘接剂。代表性的粘合剂层为丙烯酸类粘合剂,代表性的粘接剂层为乙烯醇类粘接剂。

[0306] [各种制造条件下获得的偏振膜的光学特性]

[0307] (1) 利用不溶化工序得到的偏振膜的光学特性的提高(实施例 1 ~ 4)

[0308] 已经使用图 8 进行了说明。根据结合图 8 的说明已确认:基于实施例 1 ~ 4 制造的各个偏振膜均可克服本发明的技术问题,它们的光学特性满足本发明的目的,即,满足使用大型显示元件的液晶电视用光学显示器所要求的要求性能。另外,由图 8 可知,实施例 1 的未实施不溶化处理的偏振膜的光学特性低于实施了第 1 不溶化处理和/或第 2 不溶化处理的实施例 2 ~ 4 中的任一偏振膜的光学特性。

[0309] 将各偏振膜的光学特性加以比较后发现,它们的光学特性以下述顺序依次提高:(实施例 1) < (仅实施了第 1 不溶化处理的实施例 3) < (仅实施了第 2 不溶化处理的实施例 2) < (实施了第 1 不溶化处理及第 2 不溶化处理的实施例 4)。对于在包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的制造工序中采用包括第 1 不溶化工序和/或第 2 不溶化工序的制造方

法制造的偏振膜、或包含偏振膜的光学膜叠层体而言，它们的光学特性可得到进一步提高。

[0310] (2) PVA 类树脂层的厚度产生的对偏振膜的光学特性的影响（实施例 4、5）

[0311] 在实施例 4 中，将厚度 7  $\mu\text{m}$  的 PVA 层进行拉伸，最终在光学膜叠层体中所含的 PVA 层为 3  $\mu\text{m}$  厚，与此相对，在实施例 5 中，将厚度 12  $\mu\text{m}$  的 PVA 层进行拉伸，最终在光学膜叠层体中所含的 PVA 层为 5  $\mu\text{m}$  厚。除这一点之外，实施例 5 在与实施例 4 同样的条件下制偏振膜。

[0312] 参见图 13。基于实施例 4 及 5 的制造方法得到的偏振膜的各光学特性没有显著差异。可以认为，该结果表明：PVA 类树脂层的厚度不会对所得偏振膜的光学特性带来影响。

[0313] (4) 气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率引起的偏振膜的光学特性的提高（实施例 4、6、7）

[0314] 在实施例 4 中，第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸及第二阶段的硼酸水溶液中拉伸各自的拉伸倍率分别为 1.8 倍及 3.3 倍，与此相对，在实施例 6 中，各自的拉伸倍率分别为 1.5 倍及 4.0 倍，在实施例 7 中，各自的拉伸倍率分别为 2.5 倍及 2.4 倍。除这一点之外，这些实施例在包括例如拉伸温度 110°C、液温 75°C 的硼酸水溶液在内的与实施例 4 同样的条件下制造了偏振膜。实施例 6 及 7 的总拉伸倍率为 6.0 倍，与实施例 4 的总拉伸倍率 5.94 倍相当。

[0315] 参见图 14。实施例 6 及 7 的偏振膜均与实施例 4 的情况相同，可克服本发明的技术问题，具有满足作为本发明的目的的要求性能的光学特性。将这些偏振膜的光学特性加以比较可知，它们的光学特性以下述顺序依次增高：实施例 6 < 实施例 4 < 实施例 7。这表明：将第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率设定为 1.5 倍～2.5 倍的范围内的情况下，即使在将通过第 2 阶段的硼酸水溶液中拉伸而得到的最终的总拉伸倍率设定为相同程度时，其光学特性也能够提高至第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸设定为高拉伸倍率的偏振膜那样的程度。

[0316] 在包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的制造工序中，通过将第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸设定为高拉伸倍率，可显著提高所制造的包含偏振膜的光学膜叠层体的光学特性。

[0317] (5) 气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸温度引起的偏振膜的光学特性的提高（实施例 4、8、9）

[0318] 在实施例 4 中，将气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸温度设定为 110°C，与此相对，在实施例 8 及 9 中，将各自的气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸温度分别设定为 95°C、105°C。均为高于 PVA 的玻璃化转变温度 Tg(80°C) 的温度。除这一点之外，在包括例如气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率为 1.8 倍、硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率为 3.3 倍在内的与实施例 4 同样的条件下制造了偏振膜。实施例 4 的气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸温度为 110°C。包括实施例 4 在内，这些实施例外除 95°C 或 105°C 的拉伸温度不同以外，其它制造条件完全相同。

[0319] 参见图 15。实施例 8 及 9 的偏振膜均可克服本发明的技术问题，具有满足作为本发明的目的的要求性能的光学特性。将这些偏振膜的光学特性加以比较可知，它们的光学特性以下述顺序依次增高：实施例 8 < 实施例 9 < 实施例 4。这表明：在设定温度环境使得第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸温度高于玻璃化转变温度 80°C、且从 95°C 至

110℃依次升高的情况下,即使在将通过第二阶段的硼酸水溶液中拉伸而得到的最终的总拉伸倍率设定为相同倍率时,其光学特性也能够提高至第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸温度设定为更高温度的偏振膜那样的程度。

[0320] 在包含偏振膜3的光学膜叠层体10的制造工序中,通过将第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度设定为更高温度,可以使制造的包含偏振膜的光学膜叠层体的光学特性显著提高。

[0321] (6) 总拉伸倍率引起的偏振膜的光学特性的提高(实施例4、10~12)

[0322] 在实施例4中,第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率为1.8倍、及第二阶段的硼酸水溶液中拉伸倍率为3.3倍,与此相对,在实施例10~12中,仅使它们的硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率分别为2.8倍、3.1倍、3.6倍。

[0323] 这表示,实施例10~12的总拉伸倍率分别设定为5.04倍(约5倍)、5.58倍(约5.5倍)、6.48倍(约6.5倍)。实施例4的总拉伸倍率为5.94倍(约6倍)。包括实施例4在内,这些实施例除去5倍、5.5倍、6.0倍、6.5倍的总拉伸倍率不同之外,其它制造条件完全相同。

[0324] 参见图16。实施例4、10~12的偏振膜均可克服本发明的技术问题,具有满足作为本发明的目的的要求性能的光学特性。将这些偏振膜的光学特性加以比较可知,它们的光学特性以下述顺序依次增高:实施例10<实施例11<实施例4<实施例12。这表明:在将第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率均设定为1.8倍、仅将第二阶段的硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率设定为2.8倍~3.6倍、并使得总拉伸倍率以5倍、5.5倍、6.0倍、6.5倍的顺序依次增高的情况下,其光学特性可提高至最终的总拉伸倍率设定为更高的偏振膜那样的程度。

[0325] 在包含偏振膜3的光学膜叠层体10的制造工序中,通过将由气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸构成的总拉伸倍率设定为更高,可以使制造的包含偏振膜的光学膜叠层体的光学特性显著提高。

[0326] (7) 由气体氛围中的固定端单向辅助拉伸的总拉伸倍率引起的偏振膜的光学特性的提高(实施例13~15)

[0327] 除了下述区别点之外,实施例13~15在与实施例4相同的条件下制造了光学膜叠层体。区别点在于气体氛围中的辅助拉伸的拉伸方法。在实施例4中,采用的是自由端单向的气体氛围中的辅助拉伸方法,而与此相对,在实施例13~15中,均采用了固定端单向的气体氛围中的辅助拉伸方法。

[0328] 这些实施例均将气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率设定为1.8倍,仅将各自的硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率设定为3.3倍、3.9倍、4.4倍。因此,就各自的总拉伸倍率而言,在实施例13的情况下为5.94倍(约6倍),在实施例14的情况下为7.02倍(约7倍),另外,在实施例15的情况下为7.92倍(约8倍)。就实施例13~15而言,除这一点之外,其它制造条件完全相同。

[0329] 参见图17。实施例13~15的偏振膜均可克服本发明的技术问题,具有满足作为本发明的目的的要求性能的光学特性。将这些偏振膜的光学特性加以比较可知,它们的光学特性以下述顺序依次增高:实施例13<实施例14<实施例15。这表明:在将气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率均设定为1.8倍、仅将硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率设定为3.3

倍、3.9 倍、4.4 倍、并使得总拉伸倍率以 6 倍、7 倍、8 倍的顺序依次增高的情况下，其光学特性可提高至最终的总拉伸倍率设定为更高的偏振膜那样的程度。

[0330] 在包含偏振膜 3 的光学膜叠层体 10 的制造工序中，通过将由固定端单轴的气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸构成的总拉伸倍率设定为更高，可以使制造的包含偏振膜的光学膜叠层体的光学特性显著提高。此外还确认到：在第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸中使用固定端单轴拉伸方法的情况下，与在第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸中使用自由端单轴拉伸方法的情况下相比，可以进一步提高最终的总拉伸倍率。

### [0331] 实施例

[0332] 将实施例 1～15 中制造的偏振膜或包含偏振膜的光学膜叠层体的制造条件的一览表整理在图 26 中。

#### [0333] [ 实施例 1 ]

[0334] 作为结晶性酯类热塑性树脂基体材料，使用无定形聚对苯二甲酸乙二醇 酯膜 (A-PET) (三菱树脂株式会社制造的 NoVaclear、玻璃化转变温度为 80℃) (以下，称为“结晶性 PET”。) 的连续带状的基体材料，通过下述方法制作了由结晶性 PET 基体材料和聚乙烯醇 (以下称为“PVA”) 层构成的叠层体。另需说明的是，PVA 的玻璃化转变温度为 80℃。

[0335] 准备了厚 200 μm 的结晶性 PET 基体材料、和将聚合度 1000 以上、皂化度 99% 以上的 PVA 粉末溶解于水中而得到的浓度 4～5 重量% 的 PVA 水溶液。接着，在上述厚 200 μm 的结晶性 PET 基体材料上涂布 PVA 水溶液，在 50～60℃ 的温度下干燥，在结晶性 PET 基体材料上成膜了厚 7 μm 的 PVA 层。以下，将其称为“在结晶性 PET 基体材料上成膜有 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体”或“包含 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体”、或简称为“叠层体”。

[0336] 使包含 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体经过包括气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸的两阶段拉伸工序的下述工序，制造了 3 μm 厚的偏振膜。经过第一阶段的气体氛围中的辅助拉伸工序，将包含 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体与结晶性 PET 基体材料一体地进行拉伸，形成了包含 5 μm 厚 PVA 层的拉伸叠层体。以下称其为“拉伸叠层体”。具体而言，拉伸叠层体通过下述方法得到：使包含 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体经过拉伸装置，该拉伸装置设置在设定于 110℃ 的拉伸温度环境中的烘箱中，对该叠层体的自由端进行单向拉伸，使得拉伸倍率达到 1.8 倍。通过该拉伸处理，拉伸叠层体中所含的 PVA 层转变为 PVA 分子发生了取向的 5 μm 厚的 PVA 层。

[0337] 接着，通过染色工序，形成了在 PVA 分子发生了取向的 5 μm 厚的 PVA 层中吸附有碘的着色叠层体。以下称其为“着色叠层体”。具体而言，着色叠层体通过下述方法得到：将拉伸叠层体在液温 30℃ 的含碘及碘化钾的染色液中浸渍任意时间，使得最终生成的构成偏振膜的 PVA 层的单体透射率达到 40～44%，由此，使碘吸附于拉伸叠层体所含有的 PVA 层中。在本工序中，染色液以水为溶剂，并使碘浓度在 0.12～0.30 重量% 的范围内、碘化钾浓度在 0.7～2.1 重量% 的范围内。碘和碘化钾的浓度比为 1：7。

[0338] 另需说明的是，为了将碘溶解于水中，须存在碘化钾。更具体而言，通过将拉伸叠层体在碘浓度 0.30 重量%、碘化钾浓度 2.1 重量% 的染色液中浸渍 60 秒钟，制成在 PVA 分子发生了取向的 5 μm 厚的 PVA 层中吸附有碘的着色叠层体。在实施例 1 中，通过改变拉伸叠层体在碘浓度 0.30 重量%、碘化钾浓度 2.1 重量% 的染色液中的浸渍时间来调整碘吸附量，使得最终生成的偏振 膜的单体透射率达到 40～44%，从而形成了单体透射率和偏振

度不同的各种着色叠层体。

[0339] 接着,通过第二阶段的硼酸水溶液中拉伸工序,进一步对着色叠层体连同结晶性 PET 基体材料一起一体地进行拉伸,制成包含  $3 \mu\text{m}$  厚的构成偏振膜的 PVA 层的光学膜叠层体。以下称其为“光学膜叠层体”。具体而言,光学膜叠层体通过下述方法得到:使着色叠层体经过拉伸装置,该拉伸装置设置在设定于包含硼酸和碘化钾的液温范围为  $60 \sim 85^\circ\text{C}$  的硼酸水溶液中的处理装置中,对该着色叠层体的自由端进行单向拉伸,使得拉伸倍率达到 3.3 倍。更具体而言,硼酸水溶液的液温为  $65^\circ\text{C}$ 。此外,相对于 100 重量份水,使硼酸含量为 4 重量份、碘化钾含量为 5 重量份。

[0340] 在本工序中,首先将碘吸附量经过调整的着色叠层体在硼酸水溶液中浸渍  $5 \sim 10$  秒钟。然后,使该着色叠层体直接在设置于处理装置中的拉伸装置、即周速不同的多组辊间通过,对其自由端单向拉伸  $30 \sim 90$  秒钟,使得拉伸倍率达到 3.3 倍。通过该拉伸处理,着色叠层体中含有的 PVA 层转变为吸附的碘以多碘离子络合物形式发生了单向高级次取向的  $3 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层。该 PVA 层构成光学膜叠层体的偏振膜。

[0341] 如上所述,实施例 1 如下所述地制成了光学膜叠层体:首先,通过对在结晶性 PET 基体材料上成膜有  $7 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层的叠层体进行拉伸温度  $110^\circ\text{C}$  的气体氛围中的辅助拉伸,来形成拉伸叠层体,然后,通过对拉伸叠层体进行染色而制成了着色叠层体,然后再通过对着色叠层体进行拉伸温度  $65^\circ\text{C}$  的硼酸水溶液中拉伸、并使总拉伸倍率达到 5.94 倍,从而制成与结晶性 PET 基体材料一体地经过了拉伸的包含  $3 \mu\text{m}$  厚 PVA 层的光学膜叠层体。通过上述的两阶段拉伸,可使在结晶性 PET 基体材料上成膜的 PVA 层的 PVA 分子发生高级次取向,生成包含构成偏振膜的  $3 \mu\text{m}$  厚 PVA 层的光学膜叠层体,且所述 PVA 层中经染色而吸附的碘以多碘离子络合物形式发生了单向高级次取向。

[0342] 虽不是光学膜叠层体制造中的必要工序,但也进行了下述洗涤工序:将光学膜叠层体从硼酸水溶液中取出,利用碘化钾水溶液对在结晶性 PET 基体材料上成膜的  $3 \mu\text{m}$  厚 PVA 层的表面所附着的硼酸进行洗涤。然后,通过利用  $60^\circ\text{C}$  暖风的干燥工序对经过洗涤后的光学膜叠层体进行了干燥。需要说明的是,洗涤工序是用以消除硼酸析出等外观不良的工序。

[0343] 通过同样不是光学膜叠层体制造中的必要工序的贴合和 / 或转印工序,一边将粘接剂涂布于在结晶性 PET 基体材料上成膜的  $3 \mu\text{m}$  厚 PVA 层的表面,一边贴合  $80 \mu\text{m}$  厚的三乙酸纤维素膜,然后再将结晶性 PET 基体材料剥离,从而将  $3 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层转印在  $80 \mu\text{m}$  厚的三乙酸纤维素膜上。

#### [0344] [实施例 2]

[0345] 实施例 2 与实施例 1 的情况相同,首先,制成在结晶性 PET 基体材料上成膜有  $7 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层的叠层体,然后,通过对包含  $7 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层的叠层体进行气体氛围中的辅助拉伸来制成倍率达到 1.8 倍的拉伸叠层体,然后,通过将拉伸叠层体浸渍于液温  $30^\circ\text{C}$  的含碘及碘化钾的染色液中,以制成包含吸附有碘的 PVA 层的着色叠层体。

[0346] 实施例 2 包含与实施例 1 不同的下述交联工序。该交联工序为:通过将着色叠层体在  $40^\circ\text{C}$  的硼酸水溶液中浸渍 60 秒钟,对吸附有碘的 PVA 层的 PVA 分子之间实施交联处理。在本工序的硼酸水溶液中,相对于 100 重量份水,使硼酸含量为 3 重量份、碘化钾含量为 3 重量份。

[0347] 实施例 2 的交联工序谋求至少 3 个技术效果。第 1 效果是 : 使着色叠层体中所含的经过薄膜化的 PVA 层在后续工序的硼酸水溶液中拉伸中不发生溶解的不溶化效果。第 2 效果是 : 使对 PVA 层着色的碘不发生溶出的着色稳定化效果。第 3 效果是 : 通过使 PVA 层的分子之间发生交联来生成结点的结点生成效果。

[0348] 接着,实施例 2 中,通过将经过交联的着色叠层体浸渍于温度比实施例 1 的拉伸温度 65℃ 高的 75℃ 的硼酸水溶液拉伸浴中,进行与实施例 1 的情况相同的拉伸,并使拉伸倍率达到 3.3 倍,从而制成了光学膜叠层体。另外,实施例 2 的洗涤工序、干燥工序、贴合和 / 或转印工序均与实施例 1 的情况相同。

[0349] 需要说明的是,为了使硼酸水溶液中拉伸工序之前的交联工序所谋求的技术效果变得更为显著,将实施例 1 的未交联的着色叠层体浸渍于拉伸温度 70 ~ 75℃ 的硼酸水溶液拉伸浴时,着色叠层体中所含的 PVA 层在硼酸水溶液拉伸浴中发生了溶解,无法实施拉伸。

[0350] [ 实施例 3 ]

[0351] 实施例 3 与实施例 1 的情况相同,首先,制成在结晶性 PET 基体材料上成膜有 7 μ m 厚的 PVA 层的叠层体,然后,通过对包含 7 μ m 厚的 PVA 层的叠层体进行气体氛围中的辅助拉伸来制成拉伸倍率达到 1.8 倍的拉伸叠层体。

[0352] 实施例 3 包含与实施例 1 不同的下述不溶化工序。该不溶化工序为 : 通过将拉伸叠层体在液温 30℃ 的硼酸水溶液中浸渍 30 秒钟,对拉伸叠层体中所含的 PVA 分子发生了取向的 PVA 层进行不溶化。在本工序的硼酸水溶液中,相对于 100 重量份水,使硼酸含量为 3 重量份。实施例 3 的不溶化工序所谋求的技术效果是 : 使拉伸叠层体中所含的 PVA 层至少在后续工序的染色工序中不发生溶解的不溶化效果。

[0353] 接着,实施例 3 与实施例 1 的情况同样地,通过将经过不溶化的拉伸叠层体浸渍于液温 30℃ 的含碘及碘化钾的染色液中,制成了包含吸附有碘的 PVA 层的着色叠层体。然后,通过将制成的着色叠层体浸渍于与实施例 1 的拉伸温度相同的 65℃ 的硼酸水溶液拉伸浴中,进行与实施例 1 的情况相同的拉伸,并使拉伸倍率达到 3.3 倍,从而制成了光学膜叠层体。另外,实施例 3 的洗涤工序、干燥工序、贴合和 / 或转印工序均与实施例 1 的情况相同。

[0354] 需要说明的是,为了使染色工序之前的不溶化工序所谋求的技术效果变得更为显著,实施了下述方法 : 首先,通过对实施例 1 的未经不溶化的拉伸叠层体进行染色而制成着色叠层体,再将制成的着色叠层体浸渍于拉伸温度 70 ~ 75℃ 的硼酸水溶液拉伸浴中,此时,着色叠层体中所含的 PVA 层如实施例 2 所示地,在硼酸水溶液拉伸浴中发生了溶解,无法实施拉伸。

[0355] 接着,在以水为溶剂、并使染色液的碘浓度为 0.12 ~ 0.25 重量 %、其它条件相同的染色液中,对实施例 1 的没有进行不溶化的拉伸叠层体进行浸渍,在该情况下,拉伸叠层体中所含的 PVA 层在染色浴中溶解,不能进行染色。但是,在使用有实施例 3 的经过不溶化的拉伸叠层体的情况下,即使将染色液的碘浓度设定为 0.12 ~ 0.25 重量 %,PVA 层也不发生溶解,可以对 PVA 层进行染色。

[0356] 在染色液的碘浓度为 0.12 ~ 0.25 重量 % 时也能够进行对 PVA 层的染色的实施例 3 中,通过使拉伸叠层体在染色液中的浸渍时间恒定、并在实施例 1 所示的一定范围内改变染色液的碘浓度及碘化钾浓度,来调整碘吸附量,使最终生成的偏振膜的单体透射率为

40～44%，从而制作了单体透射率和偏振度不同的各种着色叠层体。

[0357] [实施例 4]

[0358] 实施例 4 通过在实施例 1 的制造工序中加入了实施例 3 的不溶化工序和实施例 2 的交联工序的制造工序，来制作光学膜叠层体。首先，制成在结晶性 PET 基体材料上成膜有 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体，然后，通过气体氛围中的辅助拉伸，对包含 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体的自由端进行单向拉伸、并使拉伸倍率达到 1.8 倍，制作了拉伸叠层体。

[0359] 在实施例 4 中，与实施例 3 的情况同样地，通过对制成的拉伸叠层体进行在液温 30℃ 的硼酸水溶液中浸渍 30 秒钟的不溶化工序，对拉伸叠层体中所含的 PVA 分子发生了取向的 PVA 层进行不溶化。与实施例 3 的情况同样地，实施例 4 中还通过进一步将包含经过不溶化的 PVA 层的拉伸叠层体浸渍在液温 30℃ 的含碘及碘化钾的染色液中，来制成包含吸附有碘的 PVA 层的着色叠层体。

[0360] 在实施例 4 中，与实施例 2 的情况同样地，通过进行将制成的着色叠层在 40℃ 的硼酸水溶液中浸渍 60 秒钟的交联工序，来使吸附有碘的 PVA 层的 PVA 分子之间发生交联。接着，在实施例 4 中，通过将经过交联的着色叠层体在拉伸温度比实施例 1 的拉伸温度 65℃ 高的 75℃ 的硼酸水溶液拉伸浴中浸渍 5～10 秒钟，进行与实施例 2 的情况相同的自由端单向拉伸、并使拉伸倍率达到 3.3 倍，从而制作了光学膜叠层体。另外，实施例 4 的洗涤工序、干燥工序、贴合和 / 或转印工序均与实施例 1～3 的情况相同。

[0361] 另外，与实施例 3 的情况相同，实施例 4 的染色液的碘浓度即使为 0.12～0.25 重量%，PVA 层也不发生溶解。在实施例 4 中，通过使拉伸叠层体在染色液中的浸渍时间恒定、并在实施例 1 所示的一定范围内改变染色液的碘浓度及碘化钾浓度，来调整碘吸附量，使得最终生成的偏振膜的单体透射率为 40～44%，从而制作了单体透射率和偏振度不同的各种着色叠层体。

[0362] 如上所述，实施例 4 如下所述地制成光学膜叠层体：首先，制成在结晶性 PET 基体材料上成膜有 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体，然后，通过气体氛围中的辅助拉伸，对包含 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体的自由端进行单向拉伸、并使拉伸倍率达到 1.8 倍，制成了拉伸叠层体。通过将制成的拉伸叠层体在液温 30℃ 的硼酸水溶液中浸渍 30 秒钟，对拉伸叠层体中所含的 PVA 层进行了不溶化。通过将包含经过不溶化的 PVA 层的拉伸叠层体浸渍于液温 30℃ 的含有碘及碘化钾的染色液中，制成了在经过不溶化的 PVA 层中吸附有碘的着色叠层体。通过将包含吸附有碘的 PVA 层的着色叠层体在 40℃ 的硼酸水溶液中浸渍 60 秒钟，使吸附有碘的 PVA 层的 PVA 分子之间发生交联。将包含经过交联的 PVA 层的着色叠层体在含有硼酸和碘化钾的液温 75℃ 的硼酸水溶液拉伸浴中浸渍 5～10 秒钟，然后，通过硼酸水溶液中拉伸对其自由端进行单向拉伸、并使拉伸倍率达到 3.3 倍，从而制作了光学膜叠层体。

[0363] 由此，在实施例 4 中，通过进行由气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸构成的两阶段拉伸、和由在浸渍于染色浴中之前进行的不溶化和在硼酸水溶液中拉伸之前进行的交联构成的前处理，可使在结晶性 PET 基体材料上成膜的 PVA 层的 PVA 分子发生高级次取向，稳定地制成包含构成偏振膜的 3 μm 厚 PVA 层的光学膜叠层体，且所述 PVA 层中通过染色而切实地吸附于 PVA 分子的碘以多碘离子络合物形式发生了单向高级次取向。

[0364] [实施例 5]

[0365] 除了下述区别点之外，实施例 5 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。

所述区别点在于，在结晶性 PET 基体材料上成膜的 PVA 层的厚度。实施例 4 中，利用了 7  $\mu\text{m}$  厚的 PVA 层，而在最终的光学膜叠层体中所含的 PVA 层为 3  $\mu\text{m}$  厚。与此相对，实施例 5 中，利用了 12  $\mu\text{m}$  厚的 PVA 层，而在最终的光学膜叠层体中所含的 PVA 层为 5  $\mu\text{m}$  厚。

[0366] [实施例 6]

[0367] 除了下述区别点之外，实施例 6 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于，改变气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸各自的拉伸倍率，使得总拉伸倍率为 6 倍或接近于 6 倍的值。在实施例 4 中，气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸各自的拉伸倍率分别为 1.8 倍及 3.3 倍。与此相对，在实施例 6 中，各自的拉伸倍率分别为 1.5 倍及 4.0 倍。

[0368] [实施例 7]

[0369] 除了下述区别点之外，实施例 7 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于，改变气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸各自的拉伸倍率，使得总拉伸倍率达到 6 倍。在实施例 7 中，气体氛围中的辅助拉伸及硼酸水溶液中拉伸各自的拉伸倍率分别为 2.5 倍及 2.4 倍。

[0370] [实施例 8]

[0371] 除了下述区别点之外，实施例 8 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于，在实施例 4 的情况下，气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 110°C，与此相对，在实施例 8 的情况下，气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 95°C。

[0372] [实施例 9]

[0373] 除了下述区别点之外，实施例 9 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于，在实施例 4 的情况下，气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 110°C，与此相对，在实施例 9 的情况下，气体氛围中的辅助拉伸的拉伸温度为 105°C。

[0374] [实施例 10]

[0375] 除了下述区别点之外，实施例 10 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于，在实施例 4 的情况下，气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率为 1.8 倍、且硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率为 3.3 倍，与此相对，在实施例 10 的情况下，仅使硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率变化为 2.8 倍。由此，相对于实施例 4 中约 6 倍（准确来讲，为 5.94 倍）的总拉伸倍率，实施例 10 中的总拉伸倍率约为 5 倍（准确来讲，为 5.04 倍）。

[0376] [实施例 11]

[0377] 除了下述区别点之外，实施例 11 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于，在实施例 4 的情况下，气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率为 1.8 倍、且硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率为 3.3 倍，与此相对，在实施例 11 的情况下，仅使硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率变化为 3.1 倍。由此，相对于实施例 4 中约 6 倍（准确来讲，为 5.94 倍）的总拉伸倍率，实施例 11 中的总拉伸倍率约为 5.5 倍（准确来讲，为 5.58 倍）。

[0378] [实施例 12]

[0379] 除了下述区别点之外，实施例 12 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于，在实施例 4 的情况下，气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率为 1.8 倍、且硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率为 3.3 倍，与此相对，在实施例 12 的情况下，仅使硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率变化为 3.6 倍。由此，相对于实施例 4 中约 6 倍（准确来讲，为 5.94

倍)的总拉伸倍率,实施例 12 中的总拉伸倍率约为 6.5 倍(准确来讲,为 6.48 倍)。

[0380] [实施例 13]

[0381] 除了下述区别点之外,实施例 13 在与实施例 4 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于气体氛围中的辅助拉伸的拉伸方法。在实施例 4 中,通过气体氛围中的辅助拉伸,对其自由端进行单向拉伸使得拉伸倍率达到 1.8 倍。与此相对,在实施例 13 中,通过进行固定端单向干式辅助拉伸使得拉伸倍率达到 1.8 倍。

[0382] [实施例 14]

[0383] 除了下述区别点之外,实施例 14 在与实施例 13 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于,在实施例 13 的情况下,气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率为 1.8 倍、且硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率为 3.3 倍,与此相对,在实施例 14 的情况下,仅使硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率变化为 3.9 倍。由此,相对于实施例 13 中约 6 倍(准确来讲,为 5.94 倍)的总拉伸倍率,实施例 14 中的总拉伸倍率约为 7 倍(准确来讲,为 7.02 倍)。

[0384] [实施例 15]

[0385] 除了下述区别点之外,实施例 15 在与实施例 13 相同的条件下制造了光学膜叠层体。所述区别点在于,在实施例 13 的情况下,气体氛围中的辅助拉伸时的拉伸倍率为 1.8 倍、且硼酸水溶液中拉伸的拉伸倍率为 3.3 倍,与此相对,在实施例 15 的情况下,仅使硼酸水溶液中拉伸倍率变化为 4.4 倍。由此,相对于实施例 13 中约 6 倍(准确来讲,为 5.94 倍)的总拉伸倍率,实施例 15 中的总拉伸倍率约为 8 倍(准确来讲,为 7.92 倍)。

[0386] [比较例]

[0387] 比较例中,在 200 μm 厚的 PET 基体材料上涂敷 PVA 水溶液并使其干燥,形成在 PET 基体材料上成膜有 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体。接着,将叠层体浸渍在液温 30°C 的含有碘及碘化钾的染色液中,由此制成了包含吸附有碘的 PVA 层的着色叠层体。具体而言,着色叠层体通过如下方法得到:将叠层体在液温 30°C 的含有 0.3 重量% 浓度的碘及 2.1 重量% 浓度的碘化钾的染色液中浸渍任意时间,使得最终制成的偏振膜的 PVA 层的单体透射率为 40~44%,从而使碘吸附在叠层体所含有的 PVA 层中。接着,通过将拉伸温度设定为 60°C 的硼酸水溶液中的硼酸水溶液中拉伸,对包含吸附有碘的 PVA 层的着色叠层体进行自由端单向拉伸,使得拉伸倍率为 5.0 倍。由此,制作了各种包含与 PET 树脂基体材料一体地经过拉伸的 3 μm 厚 PVA 层的光学膜叠层体。

[0388] [参考例 1]

[0389] 参考例 1 中,作为树脂基体材料,使用无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(以下,称为“结晶性 PET”)的连续带状的基体材料,在 200 μm 厚的结晶性 PET 基体材料上涂敷 PVA 水溶液并使其干燥,制成了在结晶性 PET 基体材料上成膜有 7 μm 厚的 PVA 层的叠层体。结晶性 PET 的玻璃化转变温度为 80°C。接着,通过设定为 110°C 的气体氛围中的拉伸,对制成的叠层体进行自由端单向拉伸,使得拉伸倍率为 4.0 倍,制成了拉伸叠层体。通过该拉伸处理,拉伸叠层体中所含的 PVA 层转变为 PVA 分子发生了取向的 3.3 μm 厚的 PVA 层。参考例 1 的情况下,在设定为拉伸温度 110°C 的气体氛围中的拉伸中,无法将叠层体拉伸至 4.0 倍以上。

[0390] 另外,需要注意的是,“设定为 110°C 的气体氛围中的拉伸”为单独的拉伸,不是用于 2 阶段拉伸的气体氛围中的辅助拉伸。以下,参考例 2、3 的情况也相同。

[0391] 通过下述的染色工序,将拉伸叠层体制成在 PVA 分子发生了取向的  $3.3 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层中吸附有碘的着色叠层体。具体而言,着色叠层体通过下述方法得到:将拉伸叠层体在液温  $30^\circ\text{C}$  的含碘及碘化钾的染色液中浸渍任意时间,使得最终制成的构成偏振膜的 PVA 层的单体透射率达到  $40 \sim 44\%$ ,由此,使碘吸附于拉伸叠层体所含有的 PVA 层中。这样,通过对 PVA 分子发生了取向的 PVA 层的碘吸附量进行调整,制成了单体透射率和偏振度不同的各种着色叠层体。

[0392] 接着,对制作的着色叠层体进行交联处理。具体而言,通过在液温  $40^\circ\text{C}$  的硼酸水溶液中浸渍 60 秒钟,对着色叠层体实施了交联处理,在所述硼酸水溶液中,相对于 100 重量份水,含有硼酸 3 重量份、碘化钾 3 重量份。在参考例 1 中,经过交联处理的着色叠层体相当于实施例 4 的光学膜叠层体。因此,洗涤工序、干燥工序、贴合和 / 或转印工序均与实施例 4 的情况相同。

[0393] [参考例 2]

[0394] 与参考例 1 的情况相同,参考例 2 中使用结晶性 PET 基体材料作为树脂基体材料,制作了在  $200 \mu\text{m}$  厚的结晶性 PET 基体材料上成膜有  $7 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层的叠层体。接着,通过设定为  $100^\circ\text{C}$  的气体氛围中的拉伸,对制作的叠层体的自由端进行单向拉伸,并使拉伸倍率达到 4.5 倍,从而制作了拉伸叠层体。通过该拉伸处理,拉伸叠层体中所含的 PVA 层转变为 PVA 分子发生了取向的  $3.3 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层。在参考例 2 的情况下,在拉伸温度  $100^\circ\text{C}$  的气体氛围中的拉伸中,无法将叠层体拉伸至 4.5 倍以上。

[0395] 接着,由拉伸叠层体制作了着色叠层体。着色叠层体通过下述方法得到:将拉伸叠层体在液温  $30^\circ\text{C}$  的含碘及碘化钾的染色液中浸渍任意时间,使得最终制成的构成偏振膜的 PVA 层的单体透射率达到  $40 \sim 44\%$ ,由此,使碘吸附 在拉伸叠层体所含有的 PVA 层中。与参考例 1 的情况相同,参考例 2 中通过对 PVA 分子发生了取向的 PVA 层的碘吸附量进行调整,制成了单体透射率和偏振度不同的各种着色叠层体。

[0396] 然后,对制作的着色叠层体进行交联处理。具体而言,通过在液温  $40^\circ\text{C}$  的硼酸水溶液中浸渍 60 秒钟,对着色叠层体实施了交联处理,在所述硼酸水溶液中,相对于 100 重量份水,含有硼酸 3 重量份、碘化钾 3 重量份。在参考例 2 中,经过交联处理的着色叠层体相当于实施例 4 的光学膜叠层体。因此,洗涤工序、干燥工序、贴合和 / 或转印工序均与实施例 4 的情况相同。

[0397] [参考例 3]

[0398] 与参考例 1 或 2 的情况相同,参考例 3 中使用结晶性 PET 基体材料作为树脂基体材料,制作了在  $200 \mu\text{m}$  厚的结晶性 PET 基体材料上成膜有  $7 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层的叠层体。接着,将制作的叠层体在液温  $30^\circ\text{C}$  的含碘及碘化钾的染色液中浸渍任意时间,使得最终制成的构成偏振膜的 PVA 层的单体透射率达到  $40 \sim 44\%$ ,由此,制作了各种叠层体所含有的 PVA 层中吸附有碘的着色叠层体。

[0399] 然后,通过设定为  $90^\circ\text{C}$  的气体氛围中的拉伸,对制作的着色叠层体进行自由端单向拉伸,并使拉伸倍率达到 4.5 倍,从而由着色叠层体制作了相当于偏振膜的包含吸附有碘的 PVA 层的拉伸叠层体。通过该拉伸处理,由着色叠层体制作的拉伸叠层体中所含的吸附有碘的 PVA 层转变为 PVA 分子发生了取向的  $3.3 \mu\text{m}$  厚的 PVA 层。在参考例 3 的情况下,在拉伸温度设定为  $90^\circ\text{C}$  的气体氛围中的拉伸中,无法将叠层体拉伸至 4.5 倍以上。

- [0400] [测定方法]
- [0401] [厚度的测定]
- [0402] 使用数字测微仪 (Anritsu 公司制造的 KC-351C) 测定了结晶性 PET 基体材料及 PVA 层的厚度。
- [0403] [透射率及偏振度的测定]
- [0404] 使用紫外可见分光光度计 (日本分光公司制造的 V7100) 测定了偏振膜的单体透射率 T、平行透射率 T<sub>p</sub>、垂直透射率 T<sub>c</sub>。这些 T、T<sub>p</sub>、T<sub>c</sub> 是经过 JISZ 8701 的二度视野 (C 光源) 测定并经可见度补正而得到的 Y 值。
- [0405] 利用上述透射率,通过下式求出了偏振度 P。
- [0406] 偏振度 P(%) =  $\{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \times 100$
- [0407] (PVA 的取向函数的评价方法)
- [0408] 测定装置使用的是傅立叶变换红外分光光度计 (FT-IR) (Perkin Elmer 公司制造,商品名 :“SPECTRUM2000”)。以偏振光为测定光,通过衰减全反射分光 (ATR :attenuated total reflection) 测定对乙烯醇树脂层表面进行了评价。取向函数的计算按照下述程序进行。在使测定偏振光与拉伸方向成 0° 和 90° 的状态下实施了测定。利用所得光谱在 2941cm<sup>-1</sup> 的吸收强度,按照下述记载的 (式 4) (参见非专利文献 1) 进行了计算。另外,下述强度 I 采用的是,以 3330cm<sup>-1</sup> 为参比峰时的 2941cm<sup>-1</sup>/3330cm<sup>-1</sup> 值。需要说明的是,f = 1 时为完全取向、f = 0 时为无规。另外,2941cm<sup>-1</sup> 处的峰可认为是由 PVA 的主链 (-CH<sub>2</sub>-) 振动引起的吸收。
- [0409] (式 4)  $f = (3 < \cos^2 \theta > - 1) / 2$
- [0410]  $= [(R-1)(R_0+2)] / [(R+2)(R_0-1)]$
- [0411]  $= (1-D) / [c(2D+1)]$
- [0412]  $= -2 \times (1-D) / (2D+1)$
- [0413] 其中,
- [0414]  $c = (3\cos^2 \beta - 1) / 2$
- [0415]  $\beta = 90\text{deg}$
- [0416]  $\theta$  :分子链相对于拉伸方向所成的角度
- [0417]  $\beta$  :跃迁偶极矩相对于分子链轴所成的角度
- [0418]  $R_0 = 2\cot^2 \beta$
- [0419]  $1/R = D = (I_{\perp}) / (I_{//})$
- [0420] (PVA 的取向程度越高则 D 值越大。)
- [0421]  $I_{\perp}$  :从垂直于拉伸方向的方向入射偏振光并进行测定时的吸收强度
- [0422]  $I_{//}$  :从平行于拉伸方向的方向入射偏振光并进行测定时的吸收强度
- [0423] (PVA 的结晶度的评价方法)
- [0424] 测定装置使用的是傅立叶变换红外分光光度计 (FT-IR) (Perkin Elmer 公司制造,商品名 :“SPECTRUM2000”)。以偏振光为测定光,通过衰减全反射分光 (ATR :attenuated total reflection) 测定对乙烯醇树脂层表面进行了评价。结晶度的计算按照下述程序进行。在使测定偏振光与拉伸方向成 0° 和 90° 的状态下实施了测定。利用所得光谱在 1141cm<sup>-1</sup> 及 1440cm<sup>-1</sup> 的强度,按照下式进行了计算。事先确认 1141cm<sup>-1</sup> 的强度大小与结晶

部分的量存在相关性的事实,以  $1440\text{cm}^{-1}$  为参比峰,通过下式计算出结晶化指数。(式 6) 进一步,使用结晶度已知的 PVA 样品,事先制作结晶化指数与结晶度的校正曲线,利用校正曲线、由结晶化指数计算出结晶度。

[0425] (式 5) 结晶度 =  $63.8 \times (\text{结晶化指数}) - 44.8$

[0426] (式 6) 结晶化指数 =  $((I(1141\text{cm}^{-1})0^\circ + 2 \times I(1141\text{cm}^{-1})90^\circ) / 3) / ((I(1440\text{cm}^{-1})0^\circ + 2 \times I(1440\text{cm}^{-1})90^\circ) / 3)$

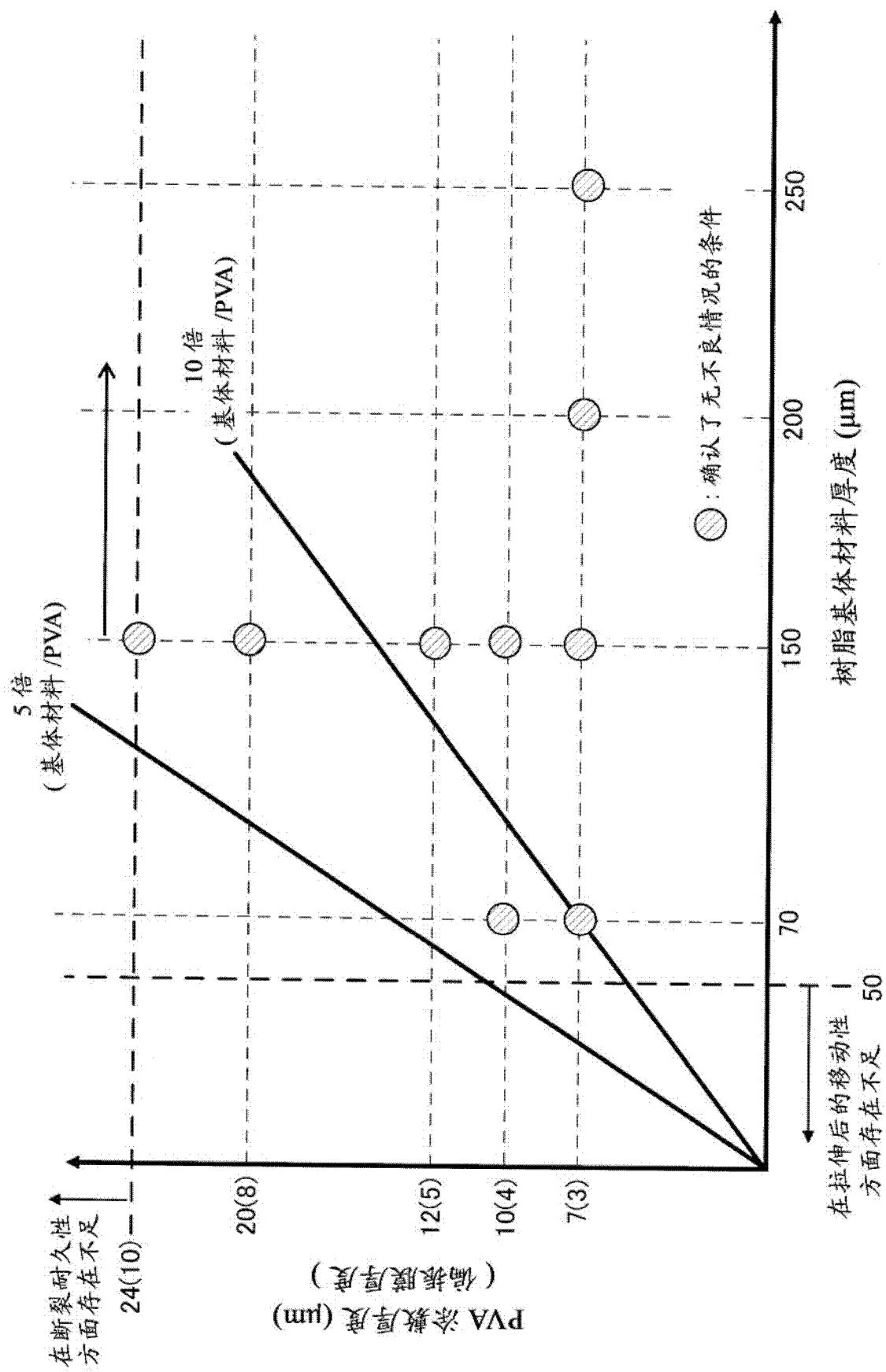
[0427] 其中,

[0428]  $I(1141\text{cm}^{-1})0^\circ$  : 从平行于拉伸方向的方向入射偏振光并进行测定时  $1141\text{cm}^{-1}$  处的强度

[0429]  $I(1141\text{cm}^{-1})90^\circ$  : 从垂直于拉伸方向的方向入射偏振光并进行测定时  $1141\text{cm}^{-1}$  处的强度

[0430]  $I(1440\text{cm}^{-1})0^\circ$  : 从平行于拉伸方向的方向入射偏振光并进行测定时  $1440\text{cm}^{-1}$  处的强度

[0431]  $I(1440\text{cm}^{-1})90^\circ$  : 从垂直于拉伸方向的方向入射偏振光并进行测定时  $1440\text{cm}^{-1}$  处的强度。



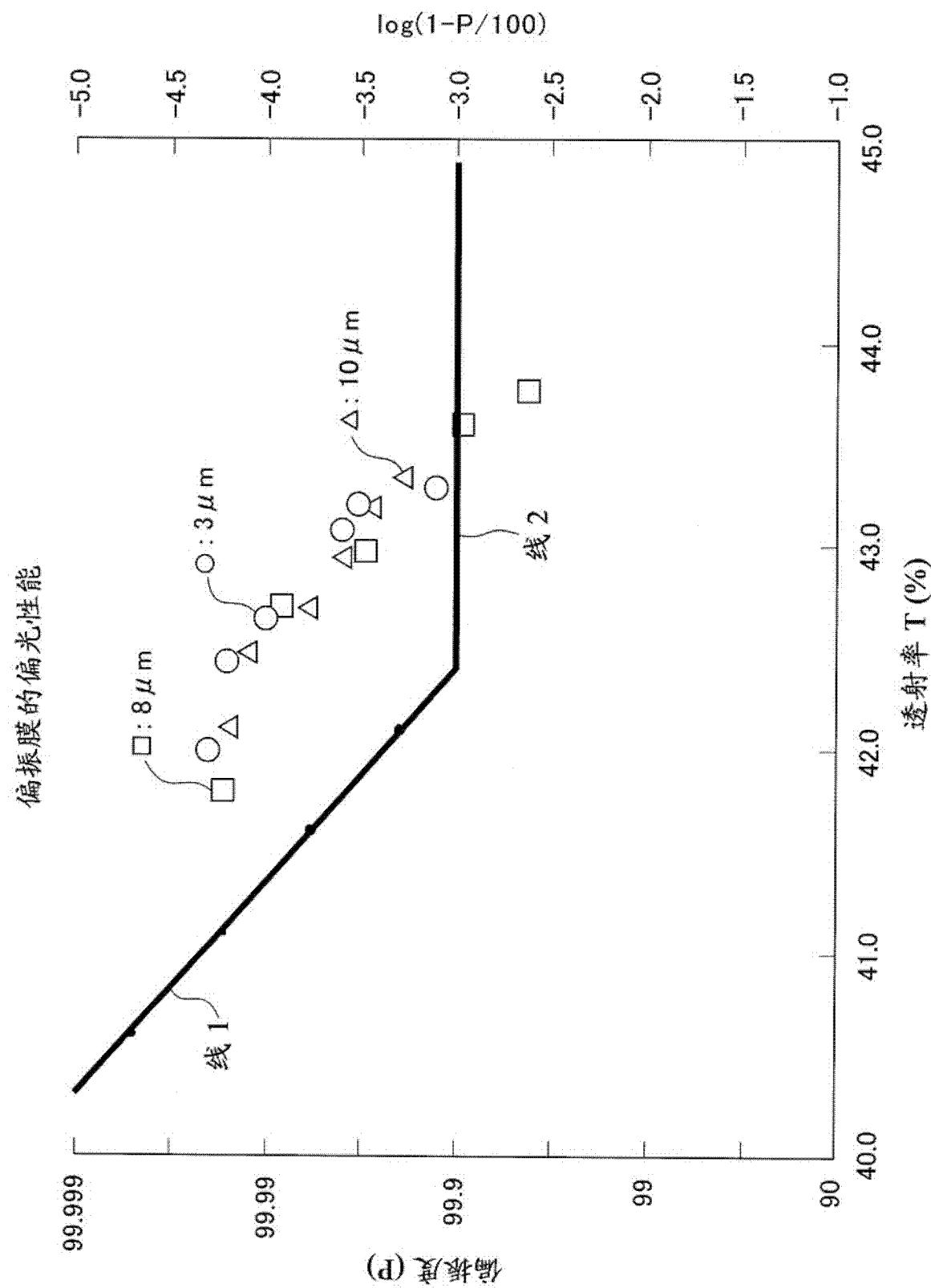


图 2

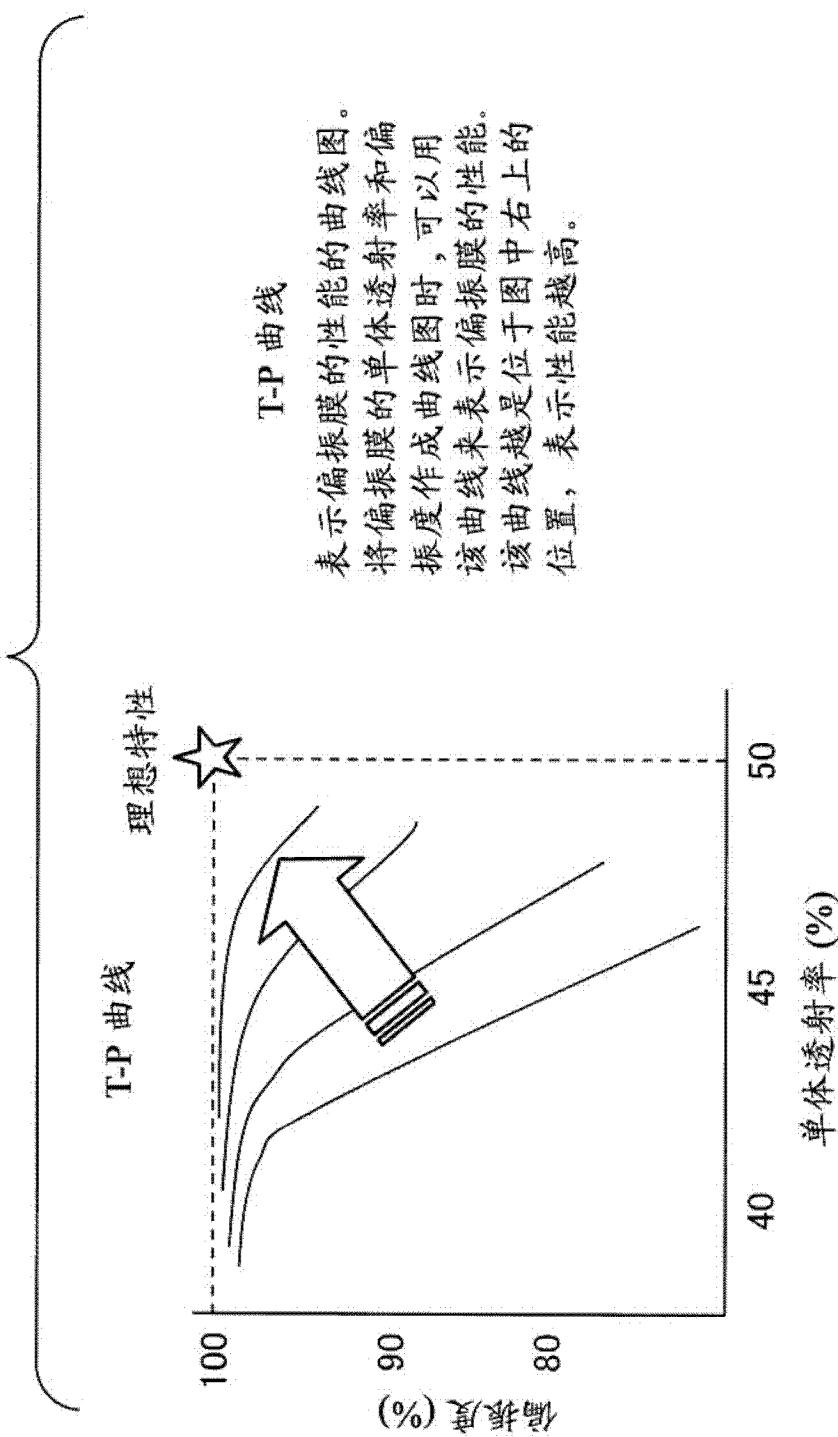


图 3

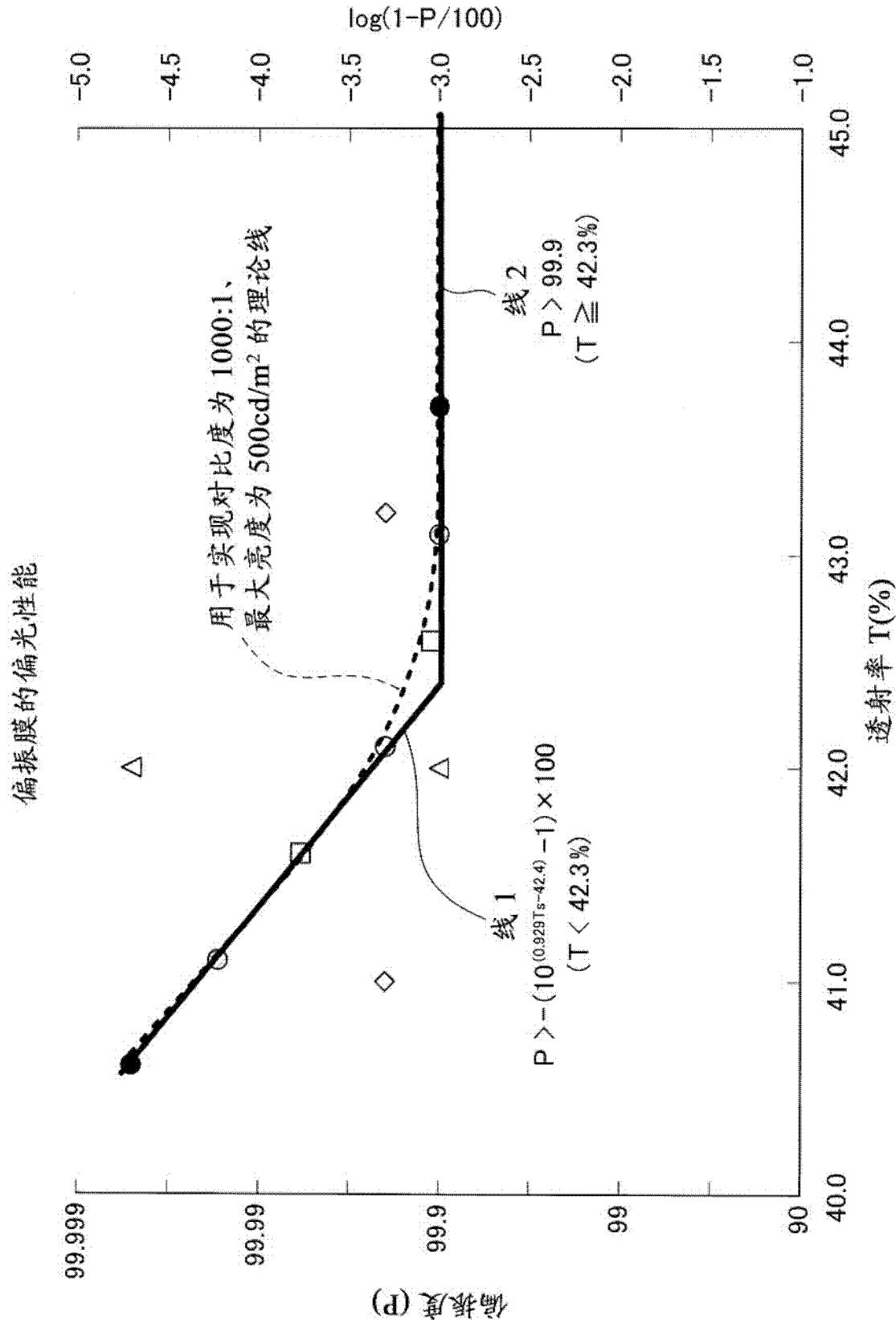


图 4

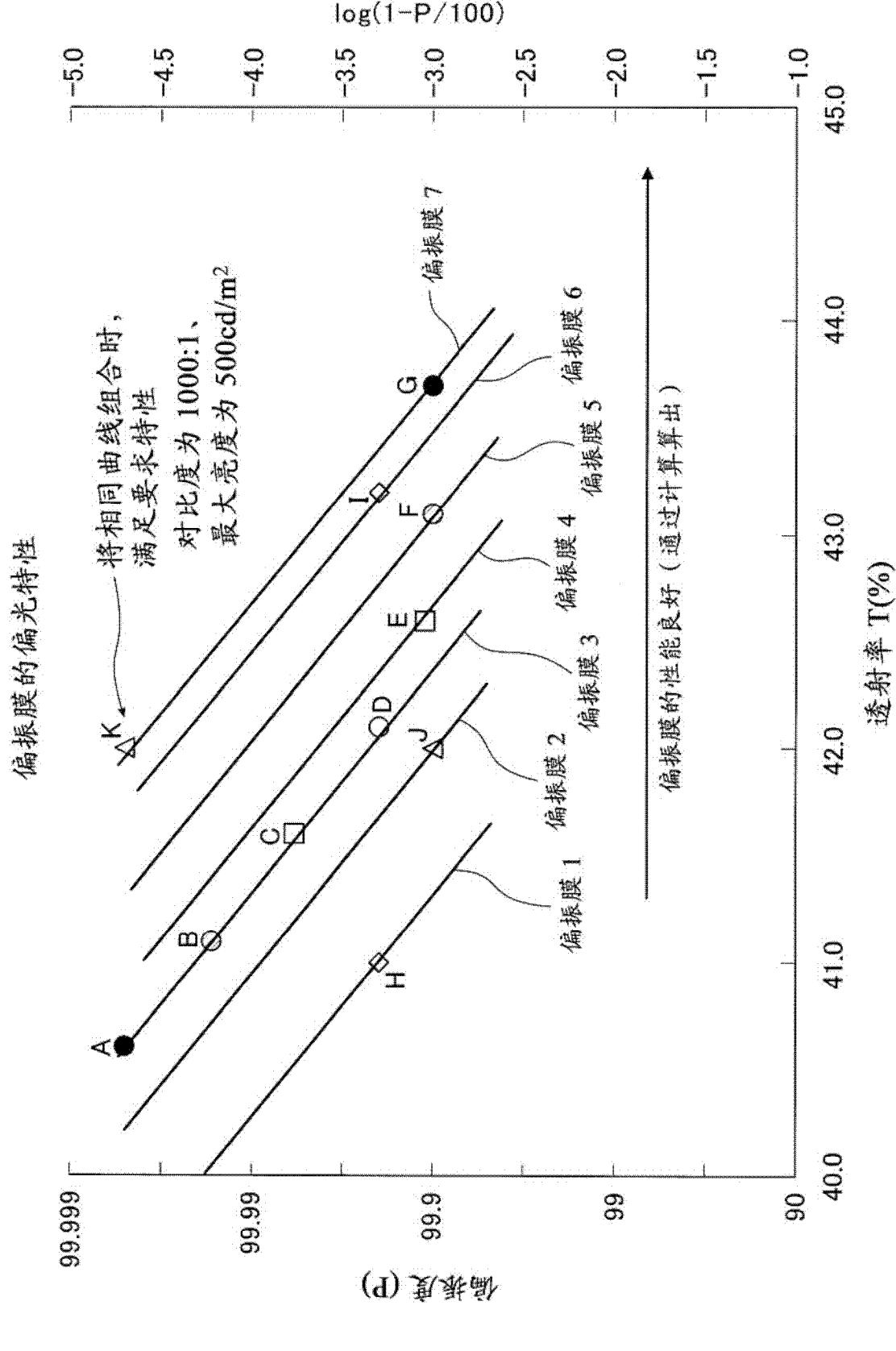


图 5

条件	染色浴的碘浓度(重量%)				0.30~
	0.10	0.15	0.20	0.25	
评价结果	X	X	X	X	O
	PVA 在染色浴中发生溶解	PVA 在染色浴中发生溶解	PVA 在染色浴中发生溶解	PVA 在染色浴中发生溶解	PVA 不溶解

&lt;实验内容&gt;

- ※ 树脂基体材料 : 结晶性 PET
- ※ PVA 类树脂层的厚度 :  $7 \mu\text{m}$
- ※ 气体氛围中的拉伸条件 :  $110^\circ\text{C}$  1.8倍
- ※ 第 1 不溶化工序 : 无
- ※ 染色工序 : 液温  $30^\circ\text{C}$ 、碘浓度 0.1 重量 %~1.0 重量 %
- ※ 包含第 2 不溶化的交联工序 : 有
- ※ 硼酸水溶液中拉伸条件 :  $75^\circ\text{C}$  3.3倍

图 6

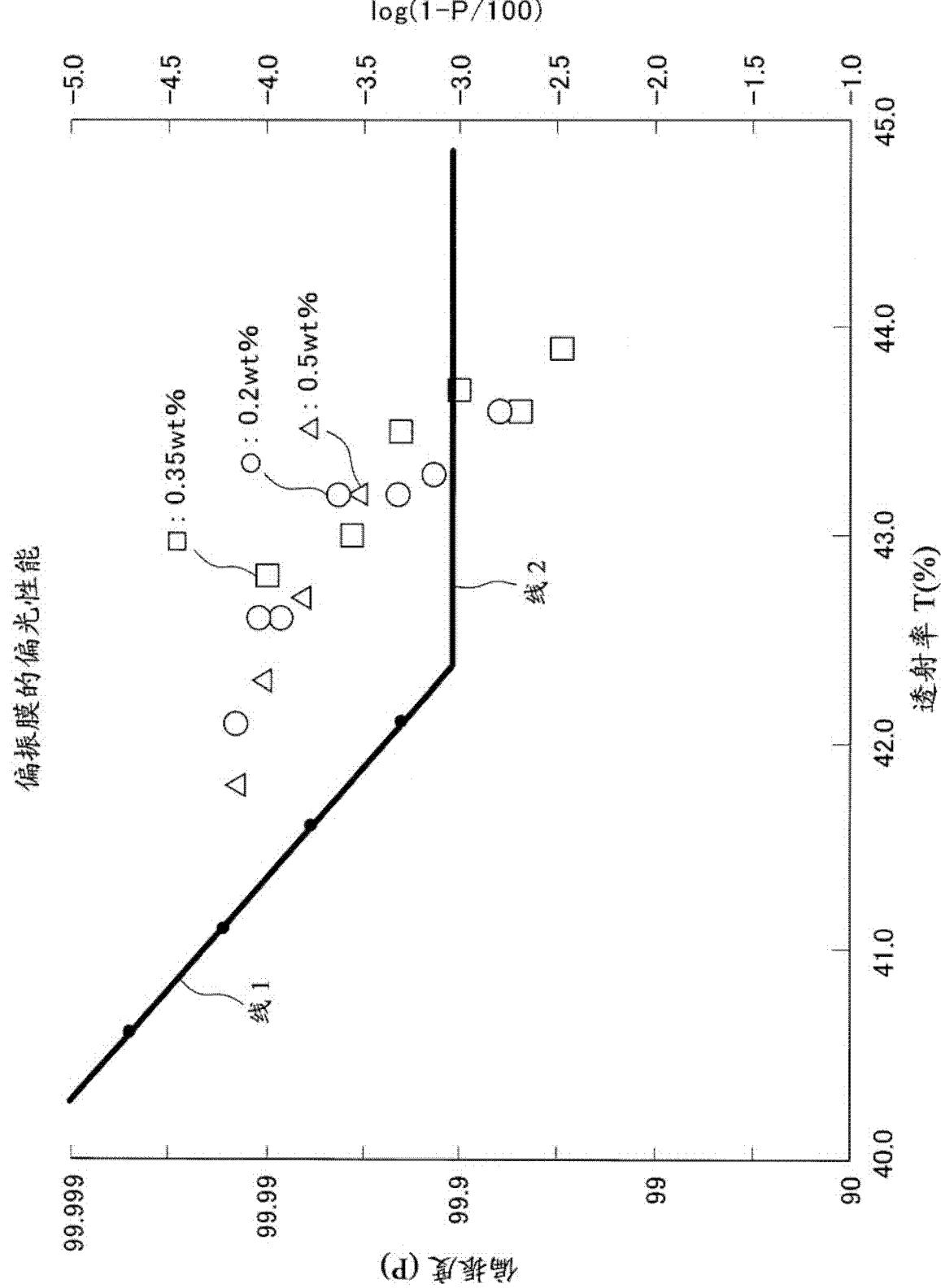


图 7

偏振膜的偏光性能

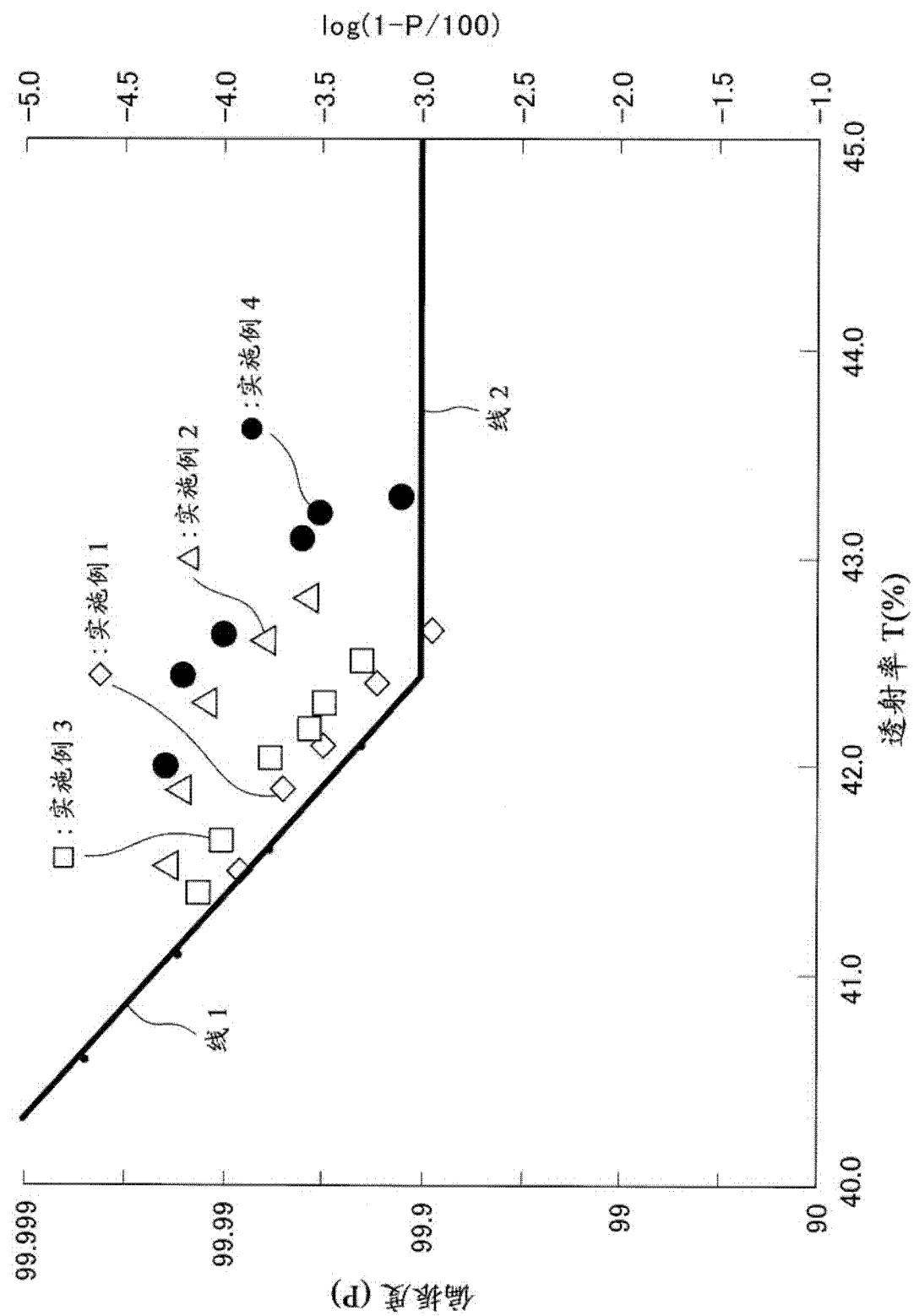


图 8

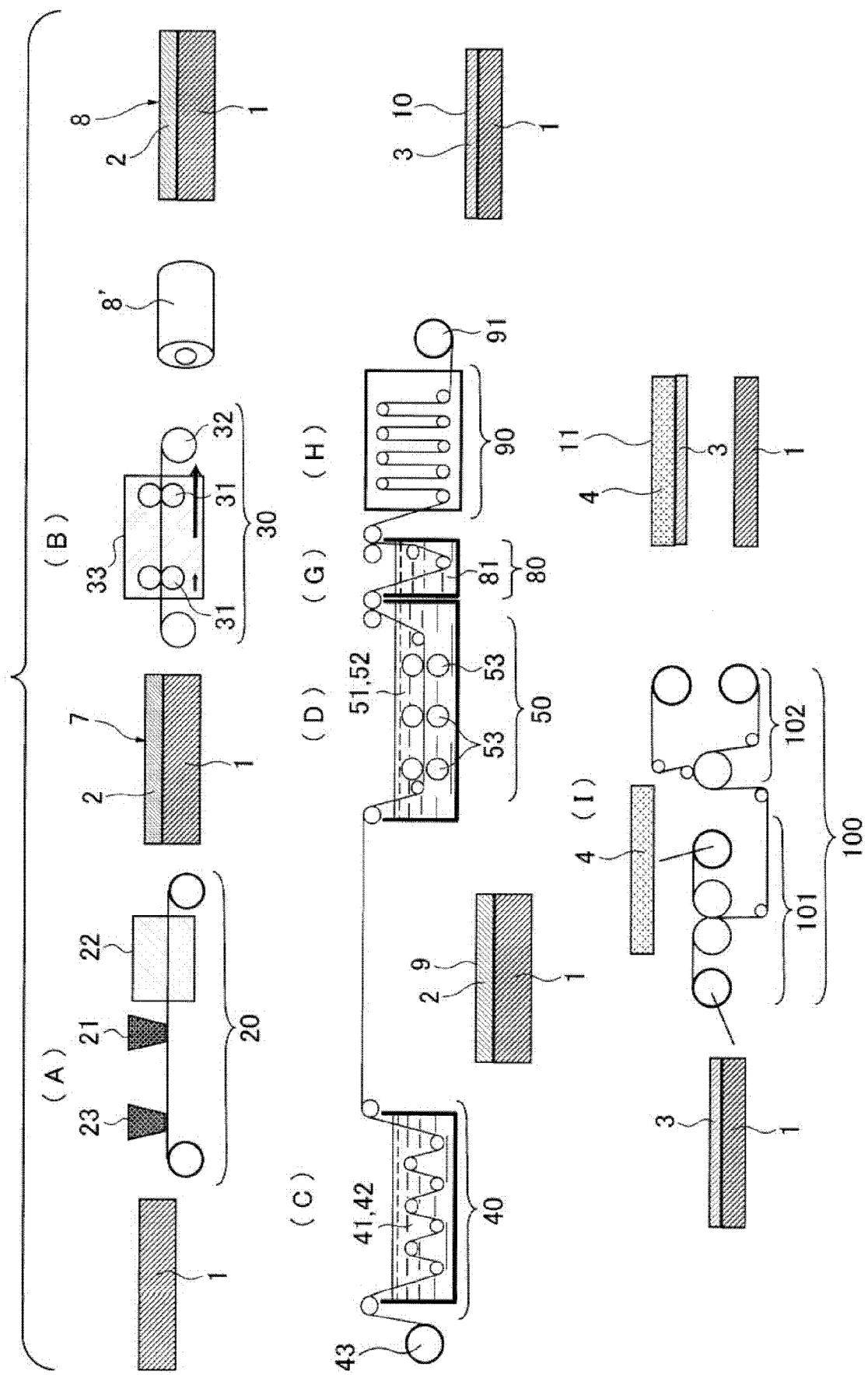


图 9

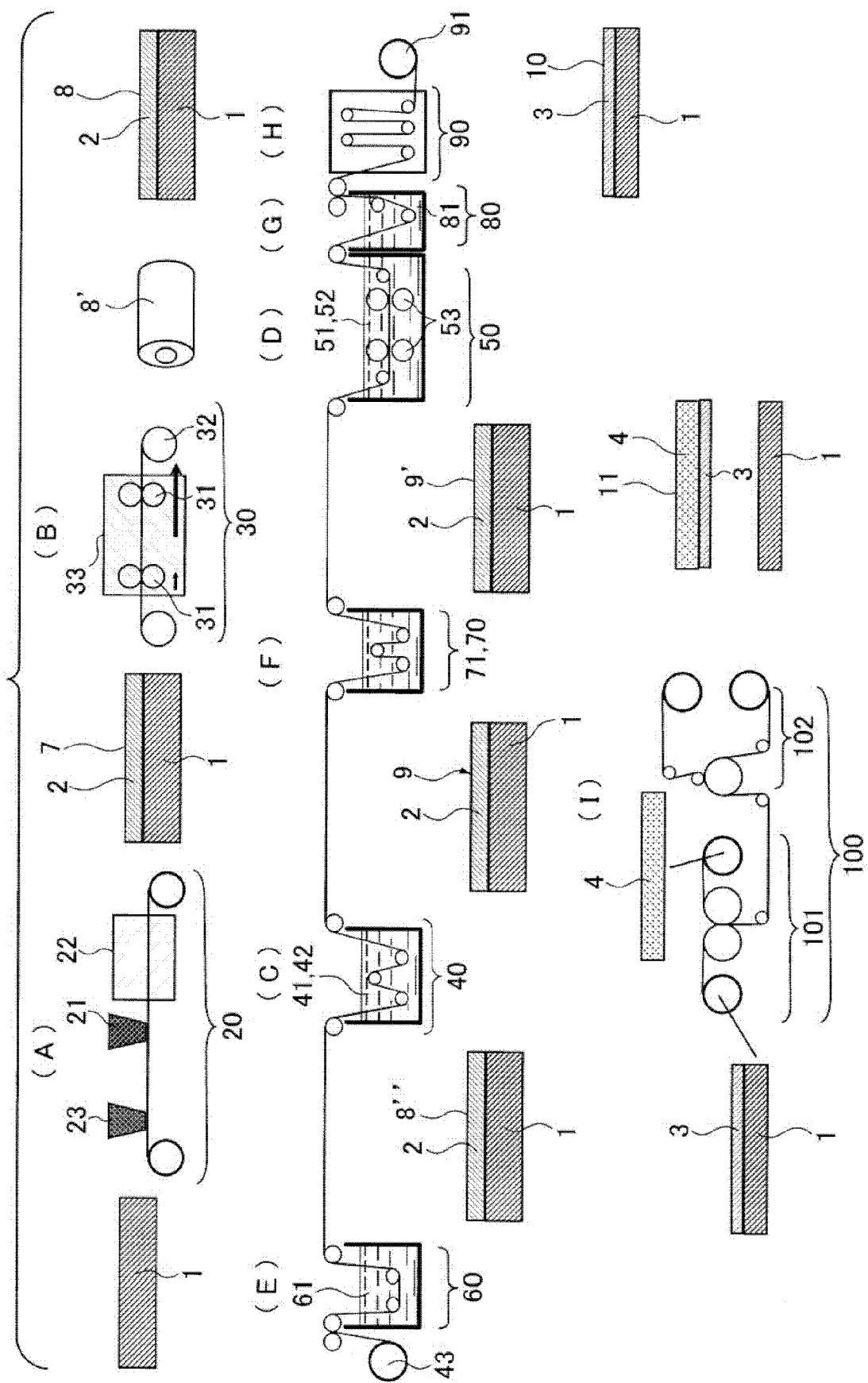
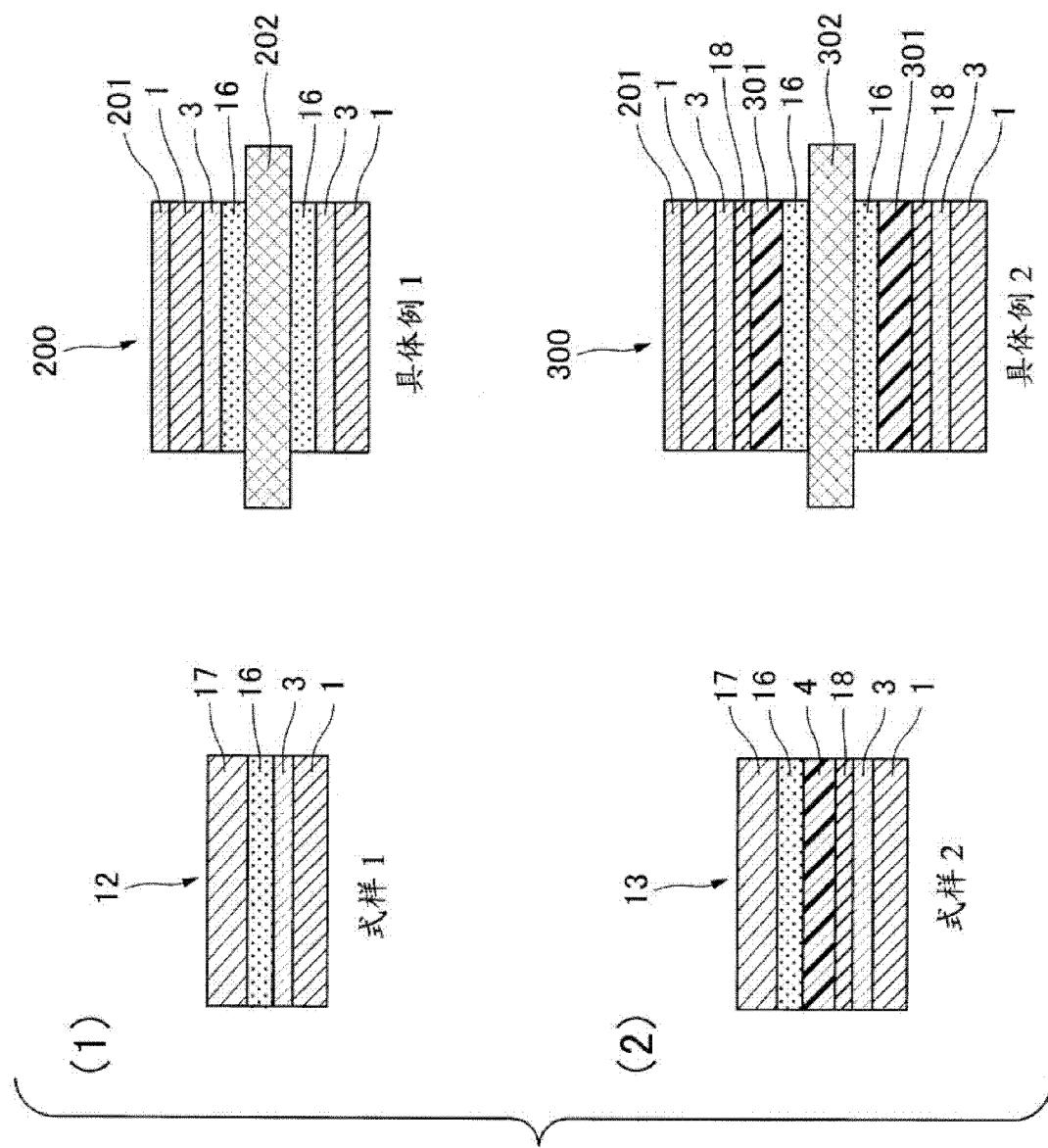


图 10



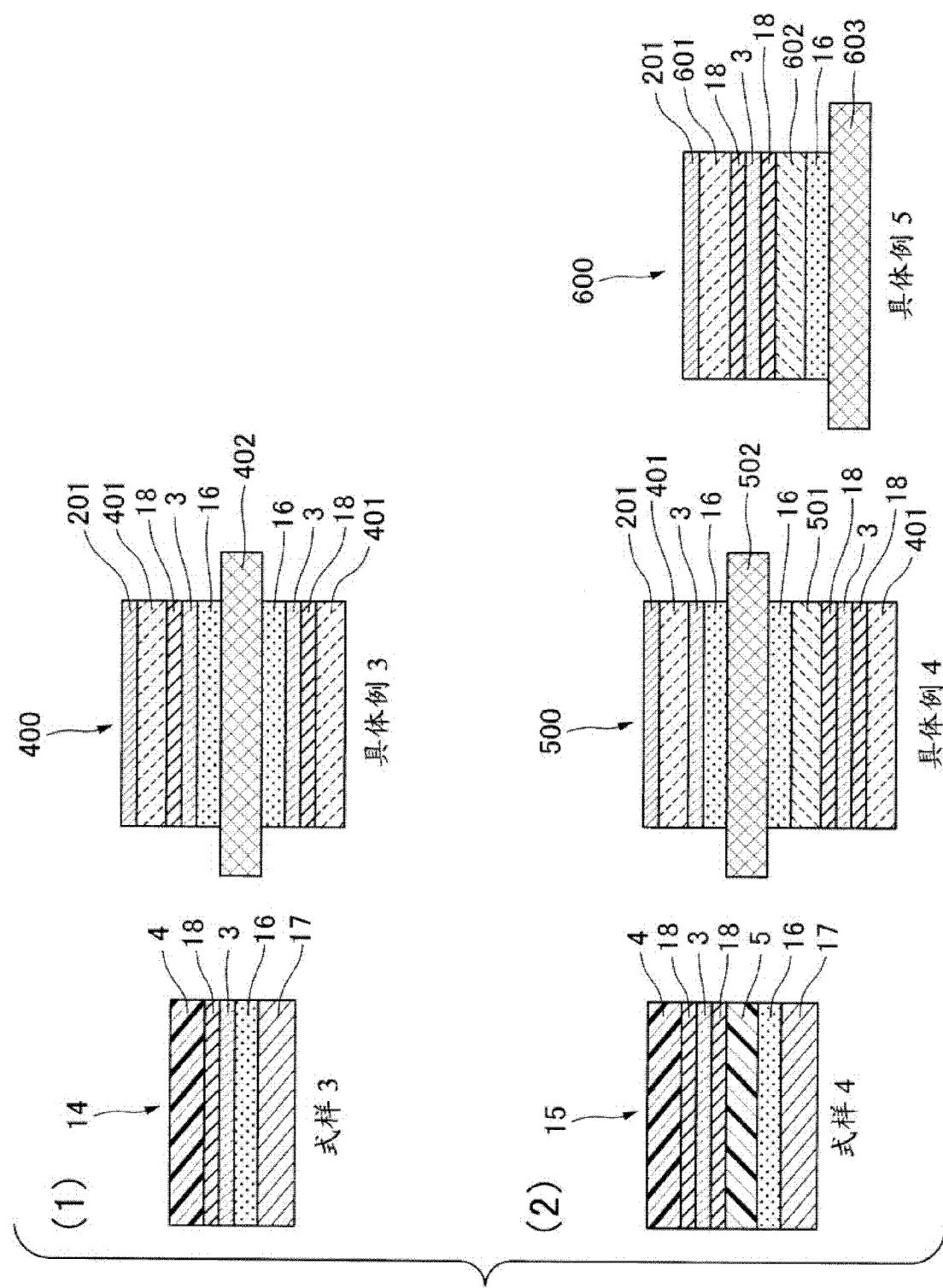


图 12

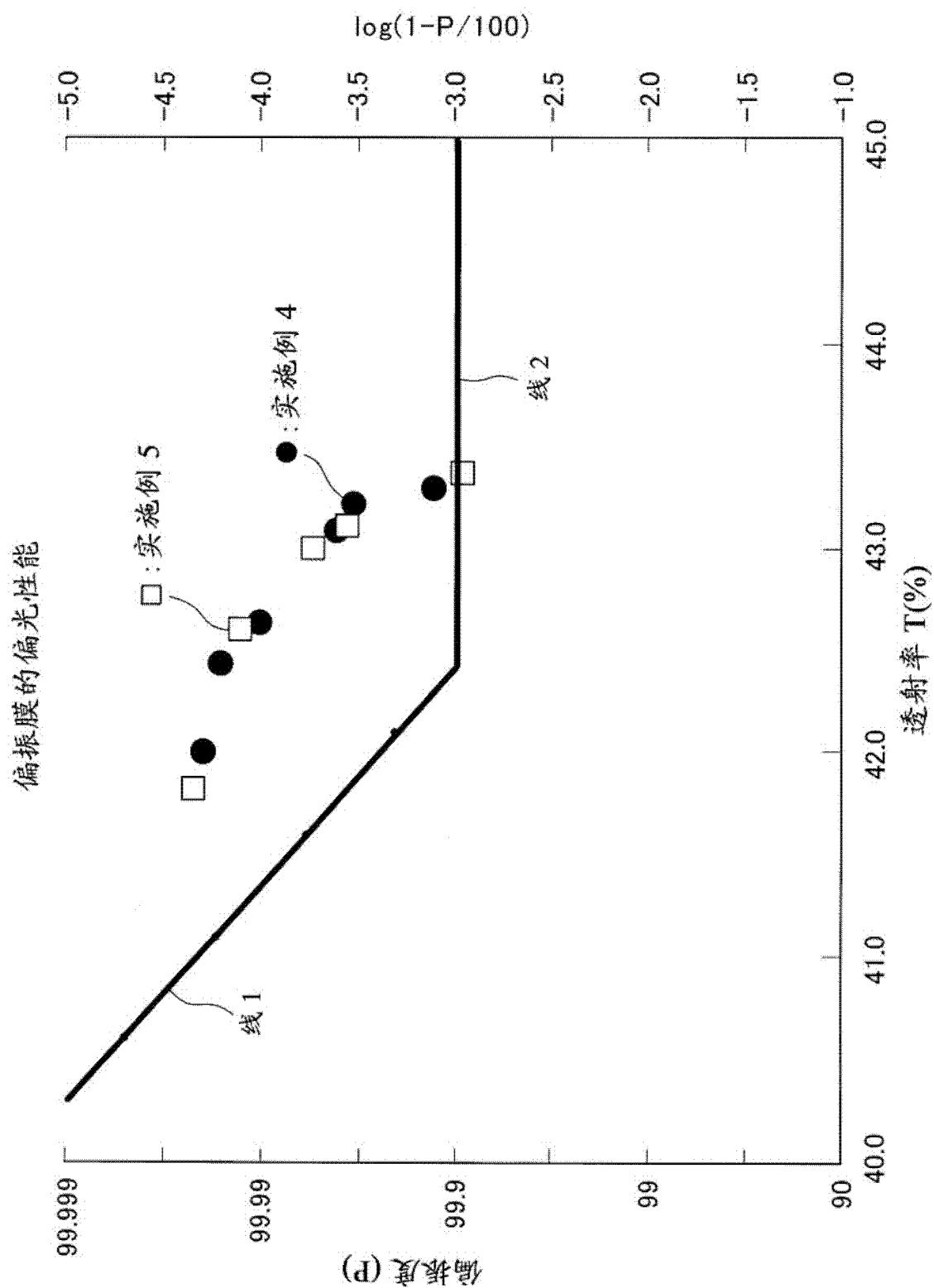


图 13

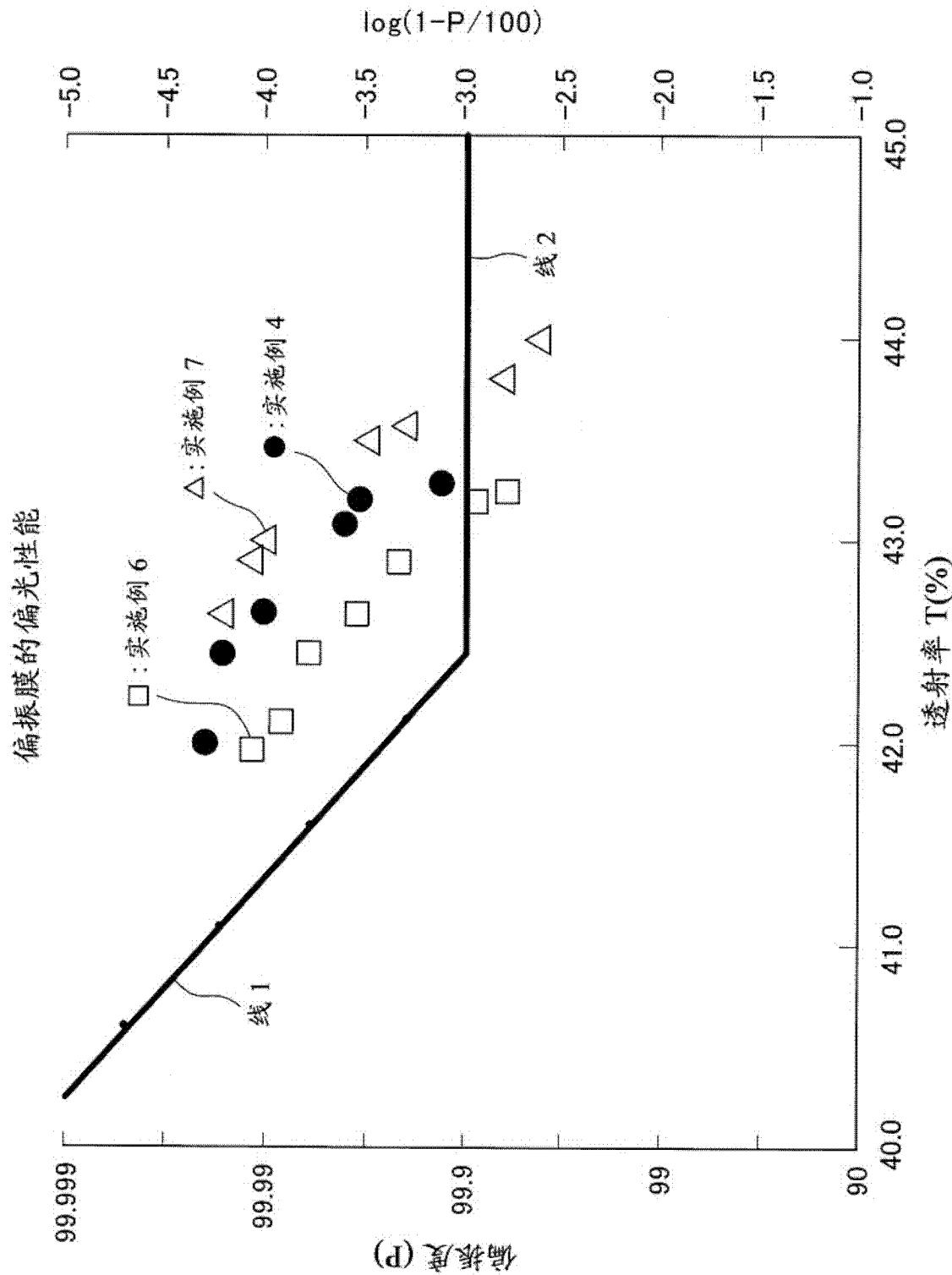


图 14

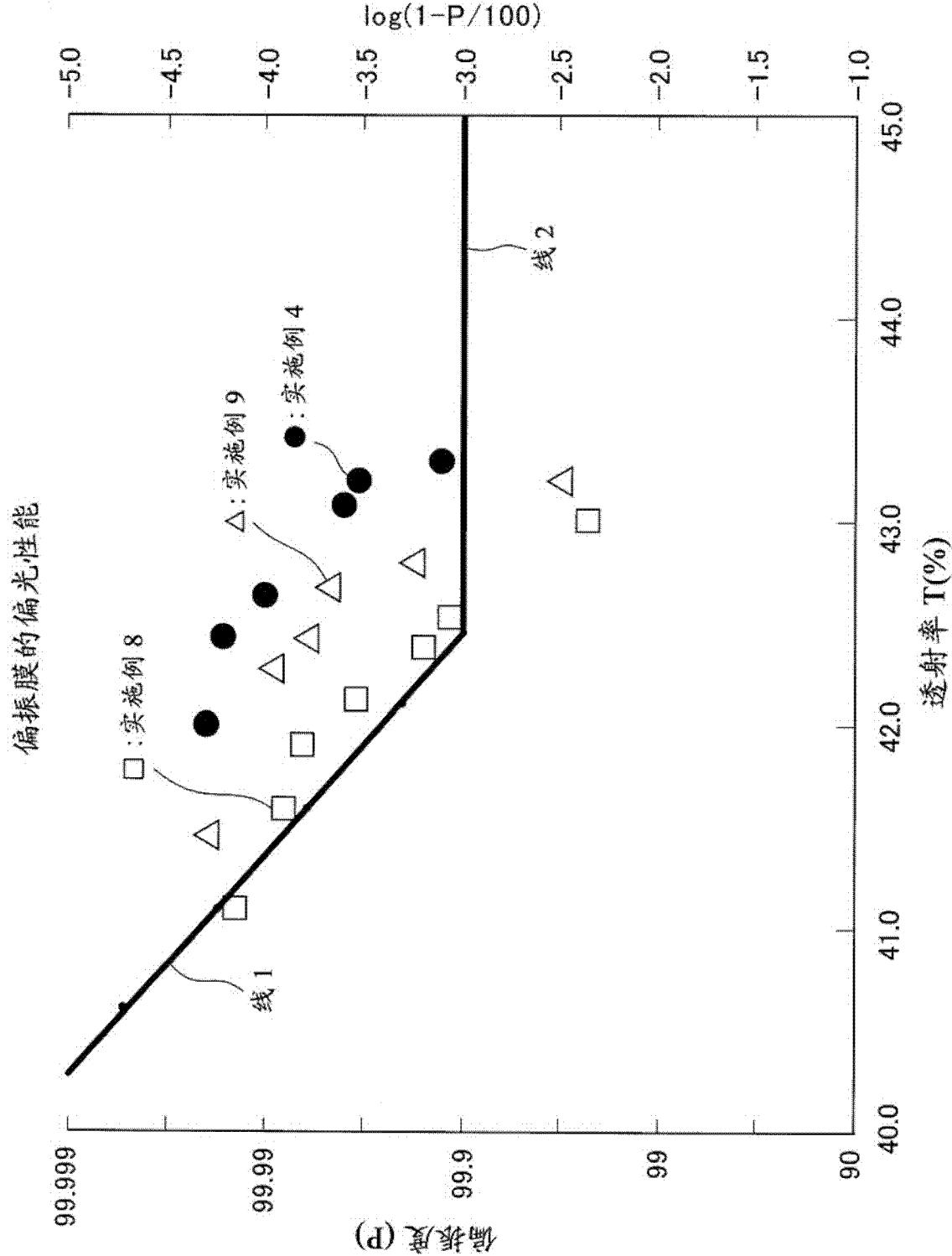


图 15

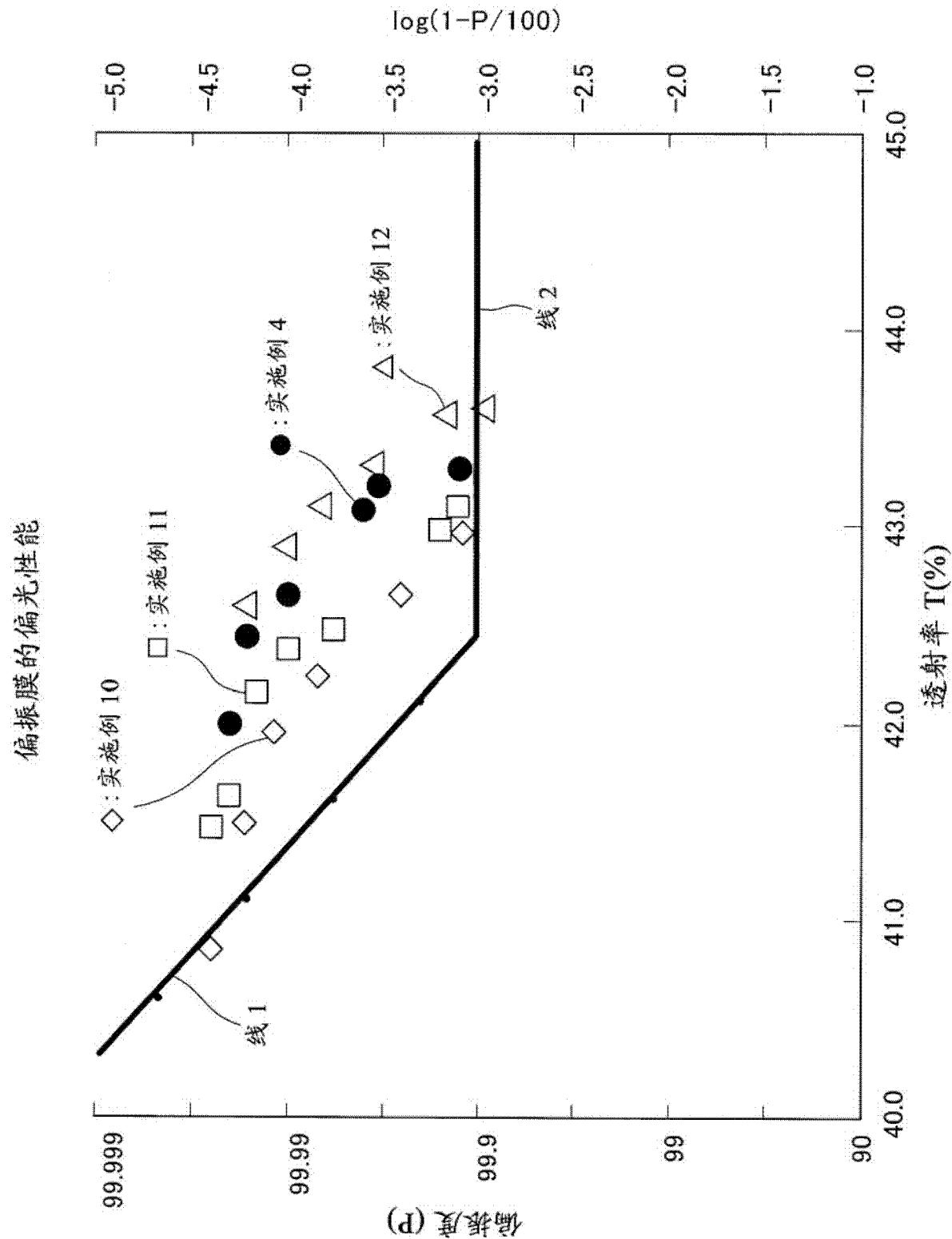


图 16

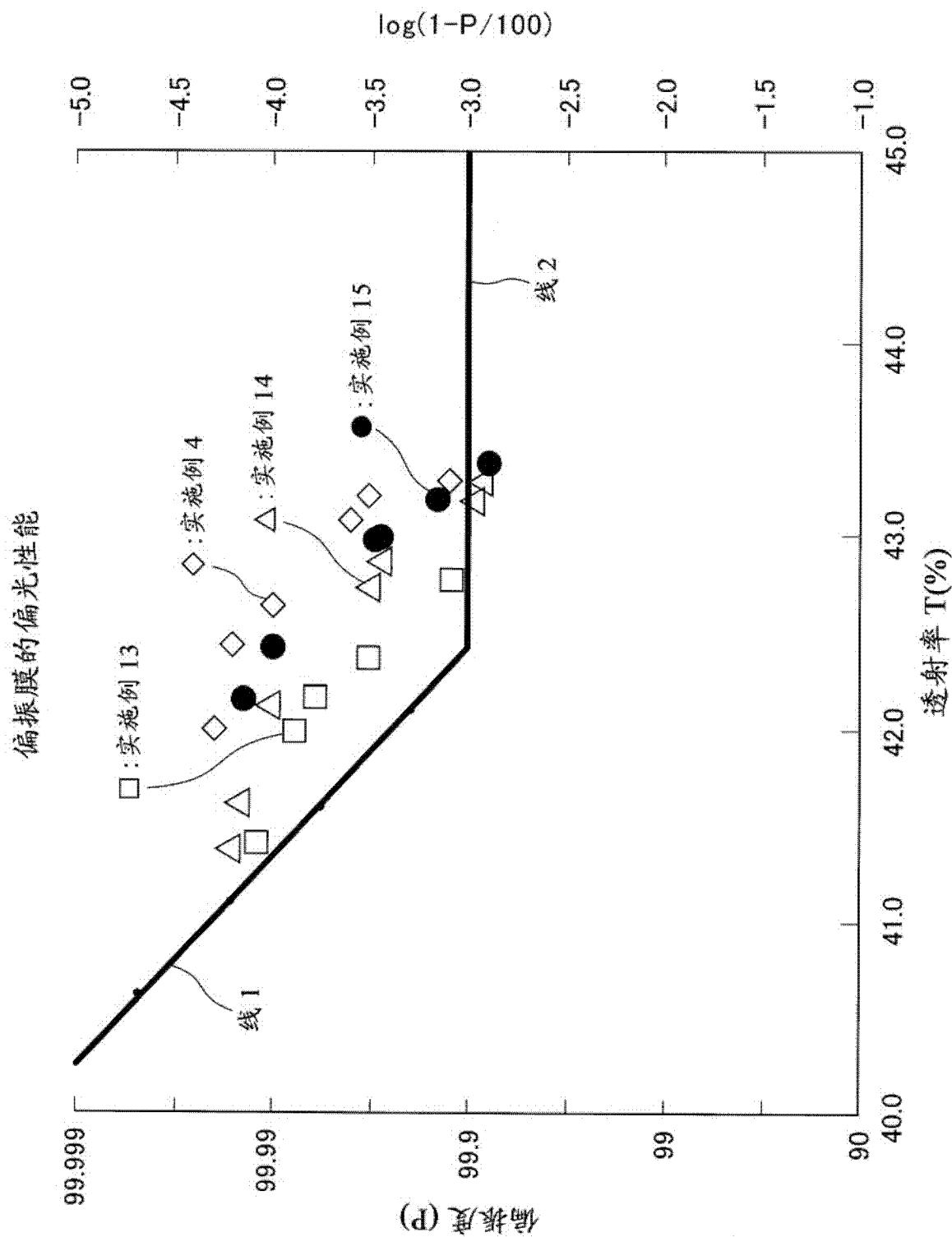


图 17

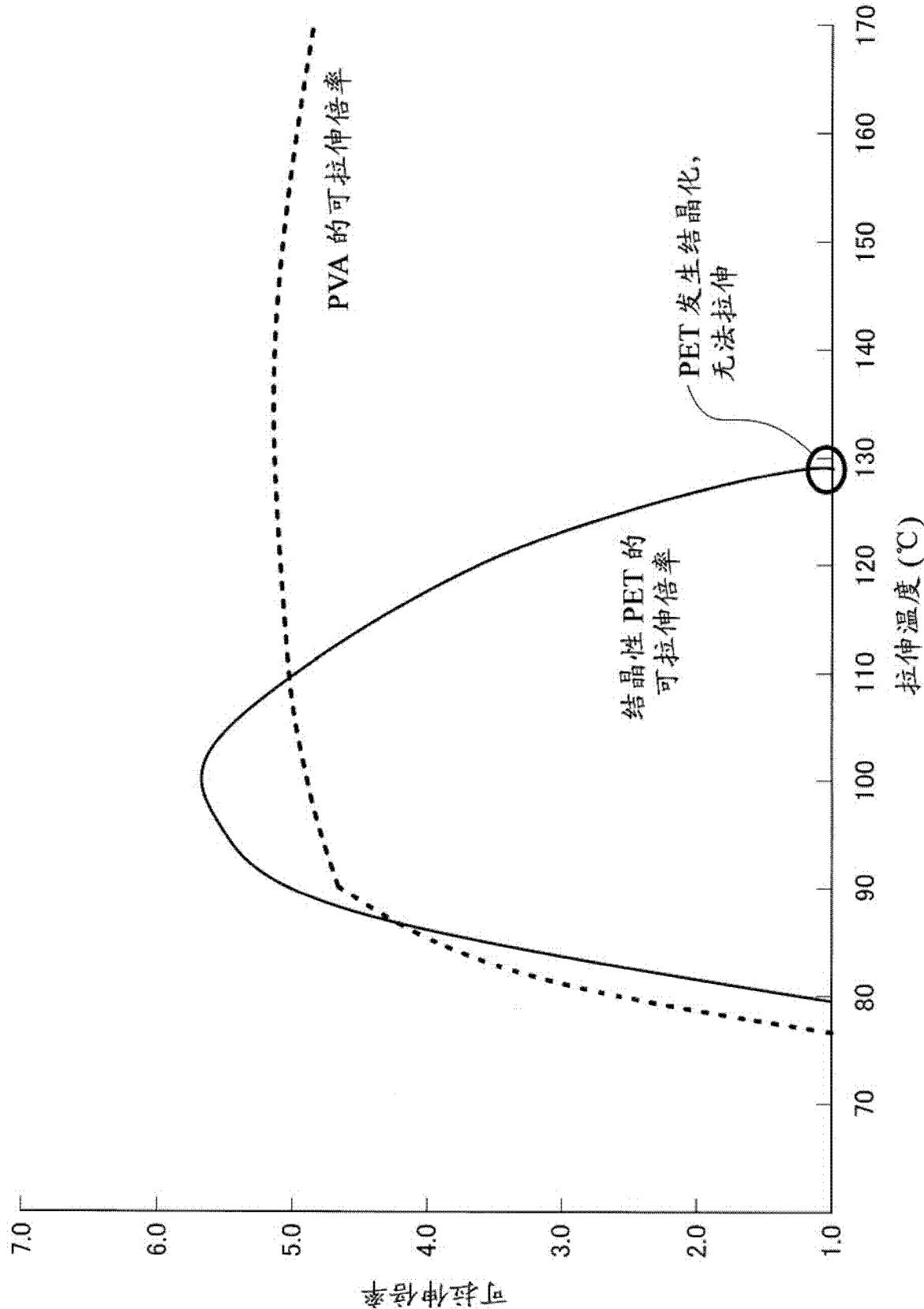


图 18

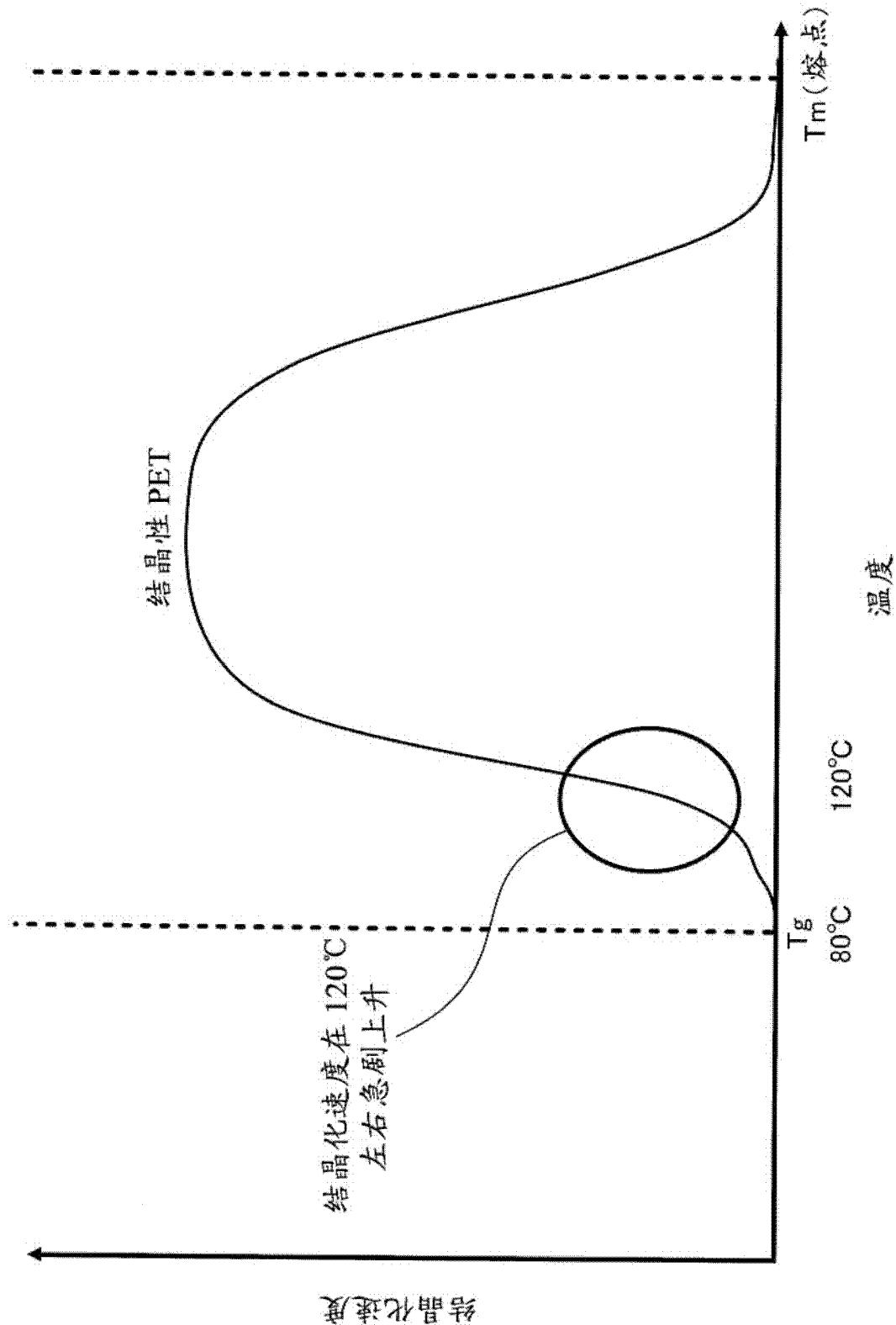


图 19

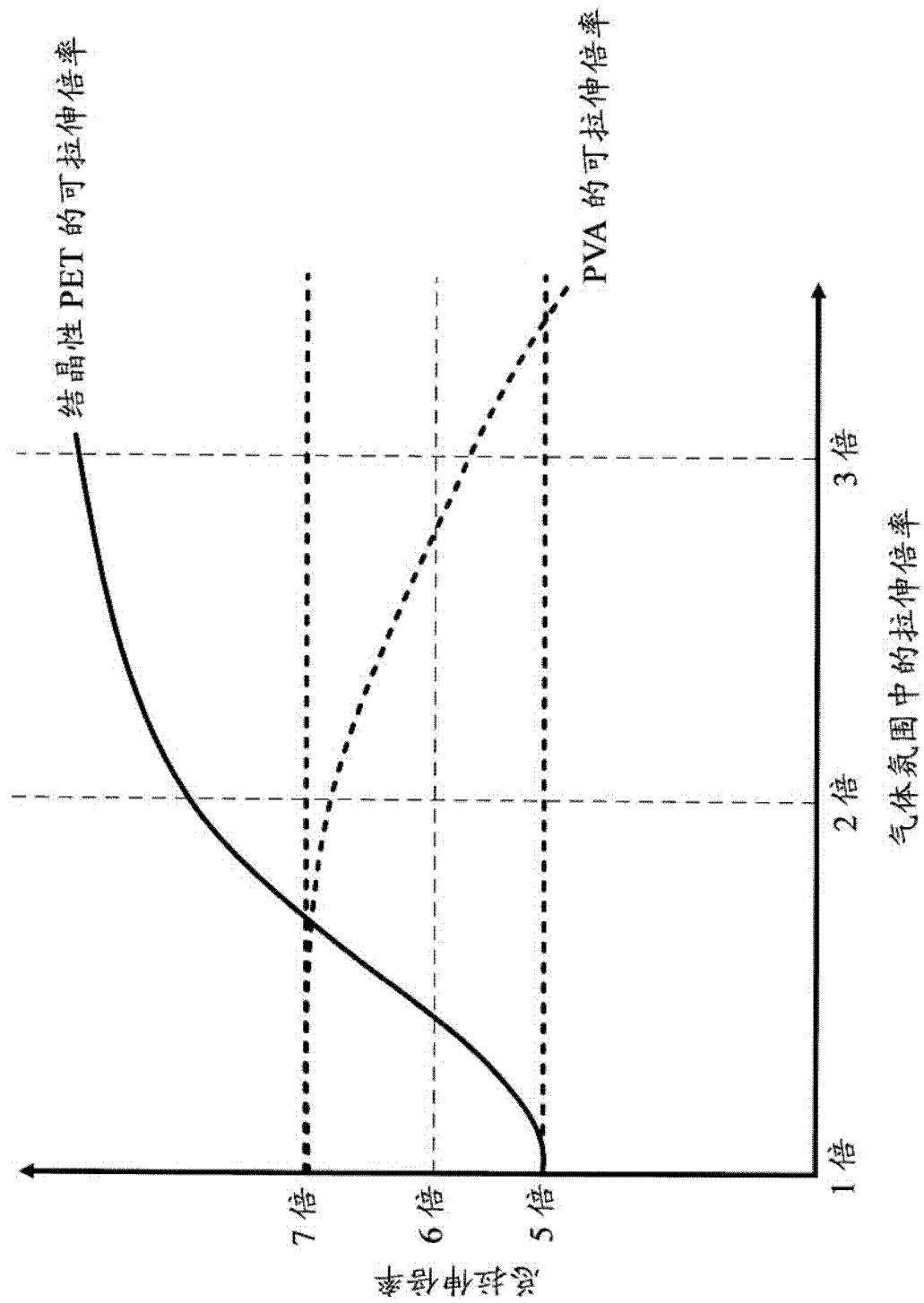


图 20

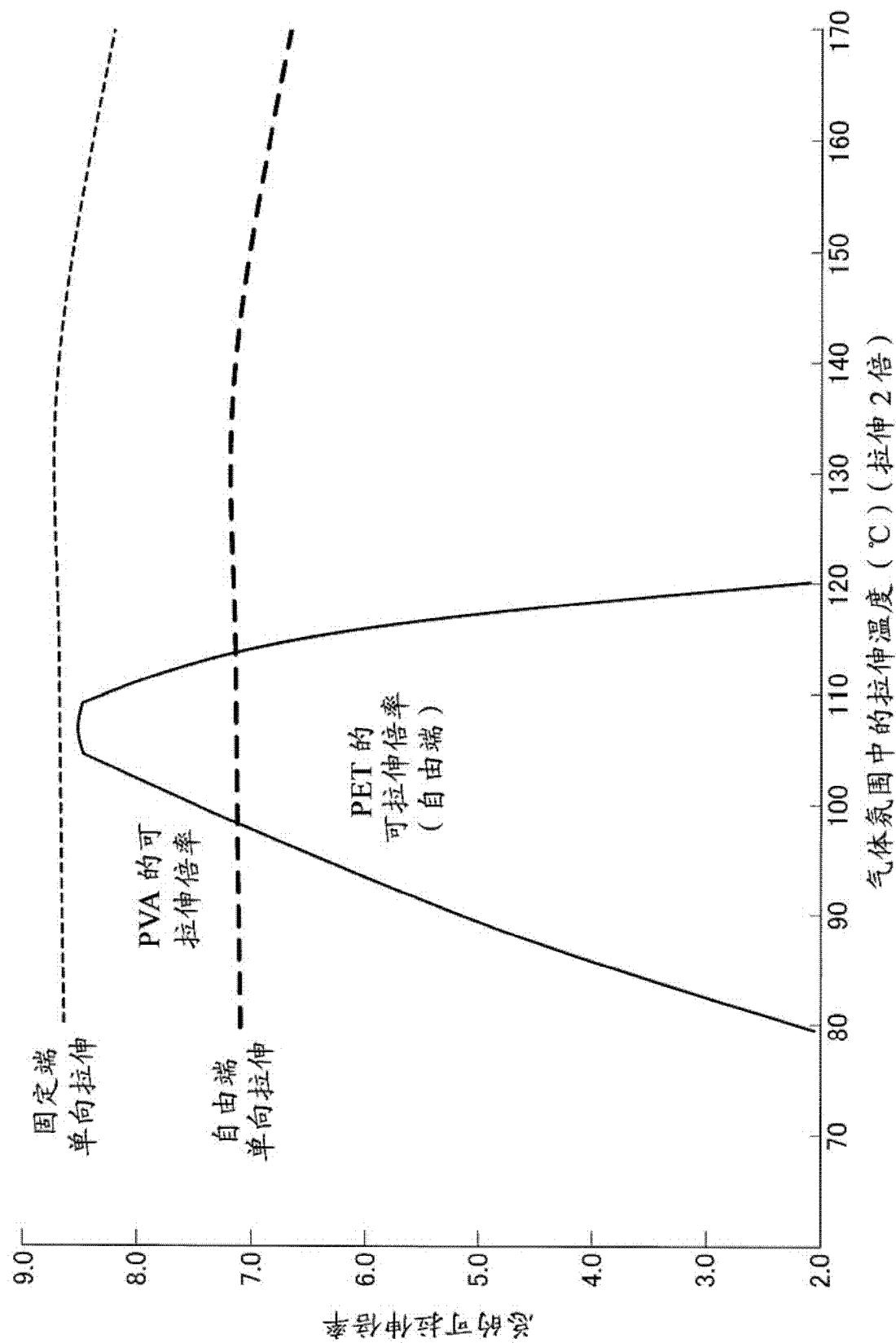


图 21

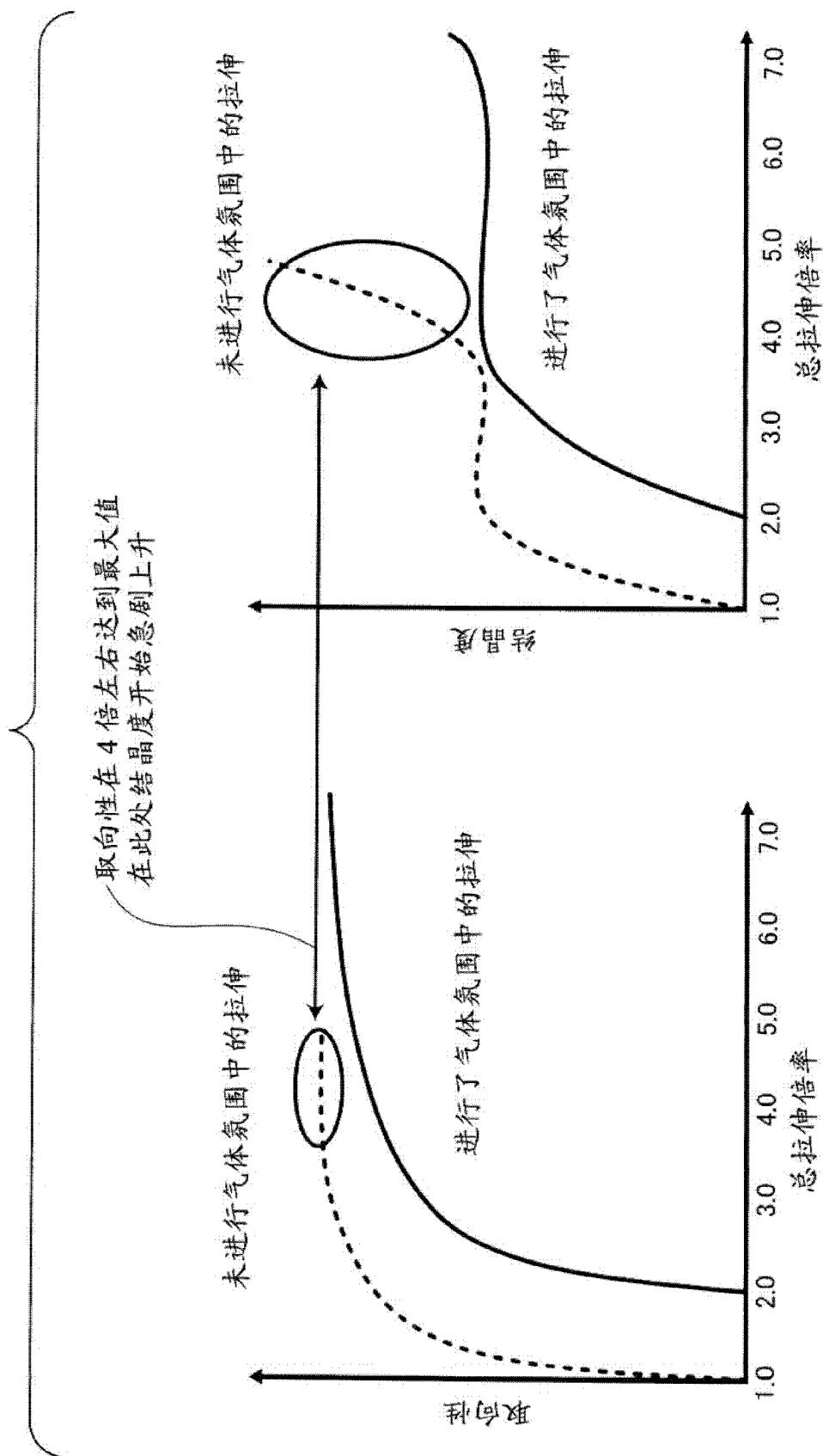


图 22

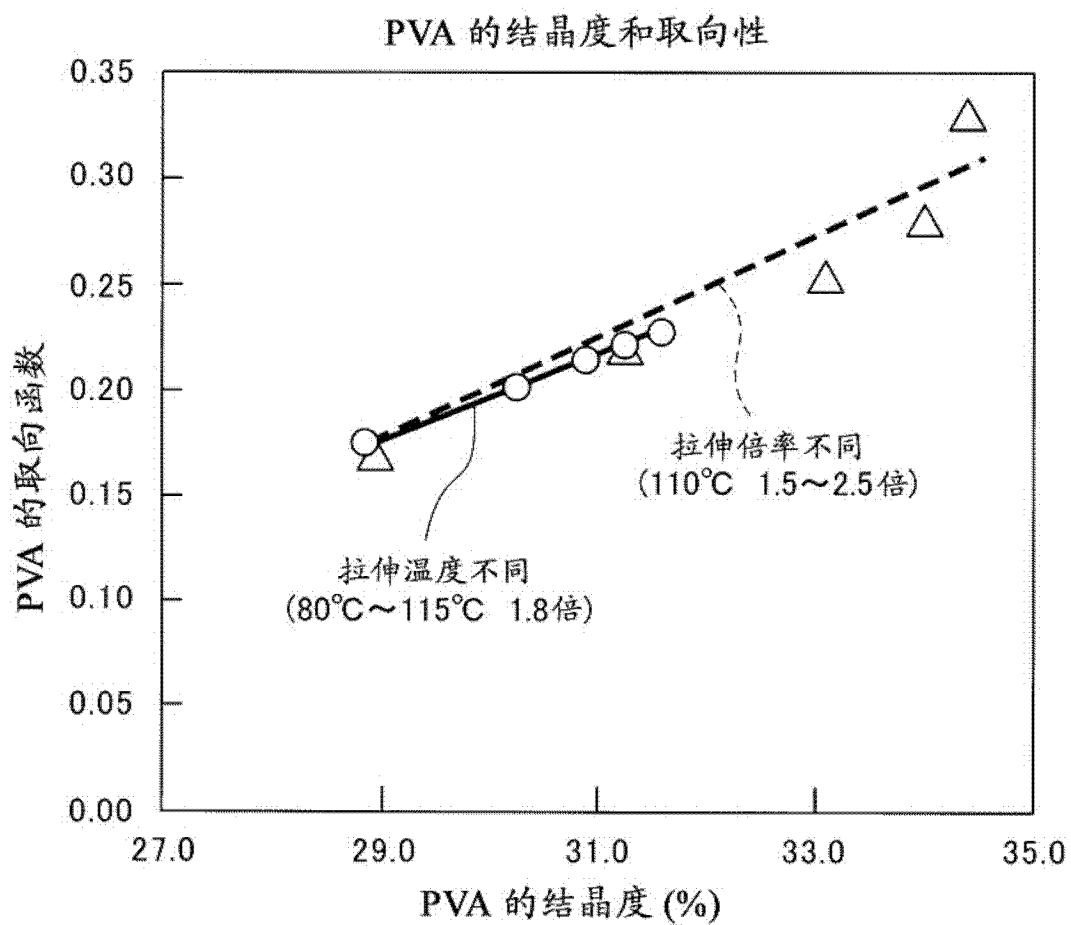


图 23

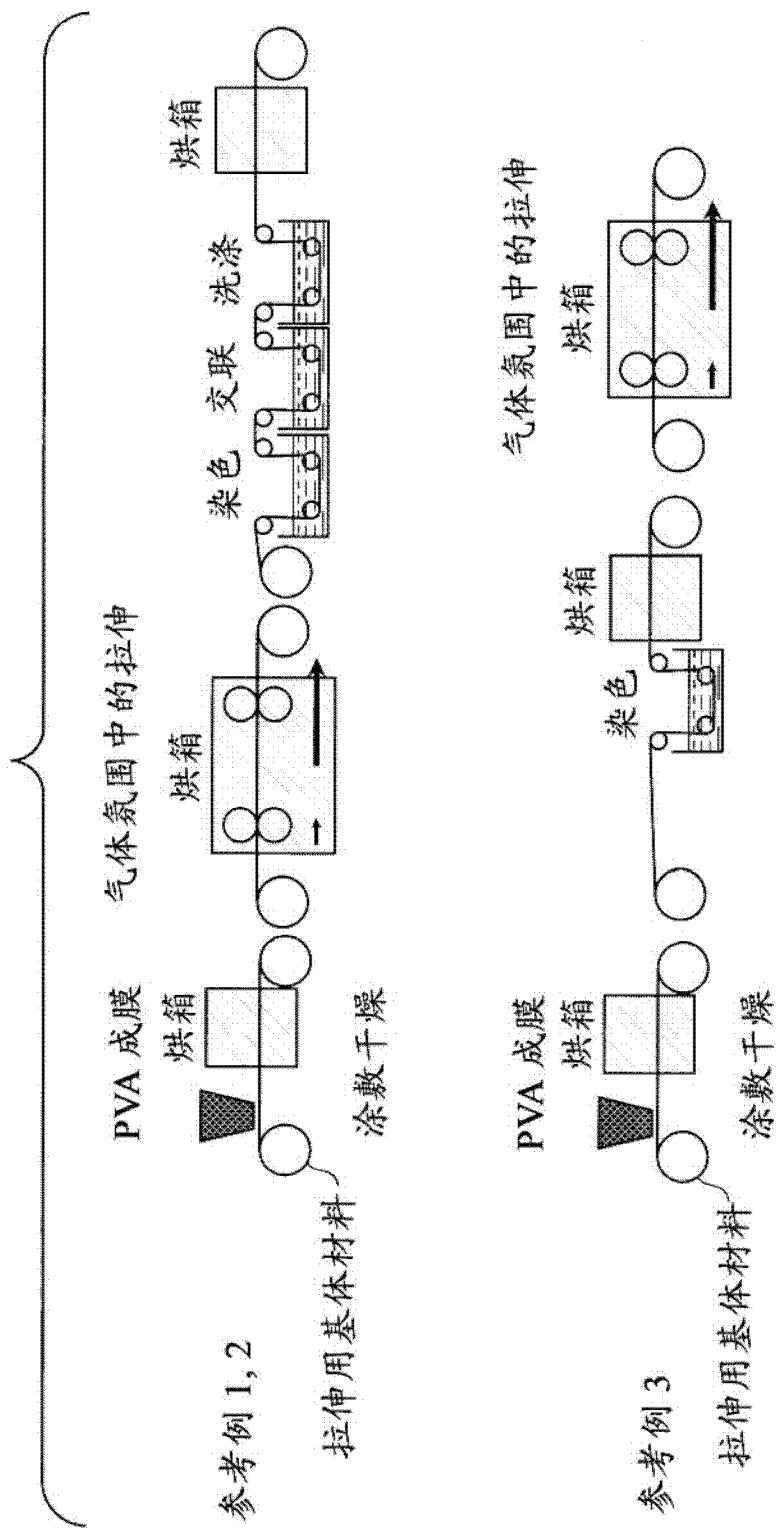


图 24

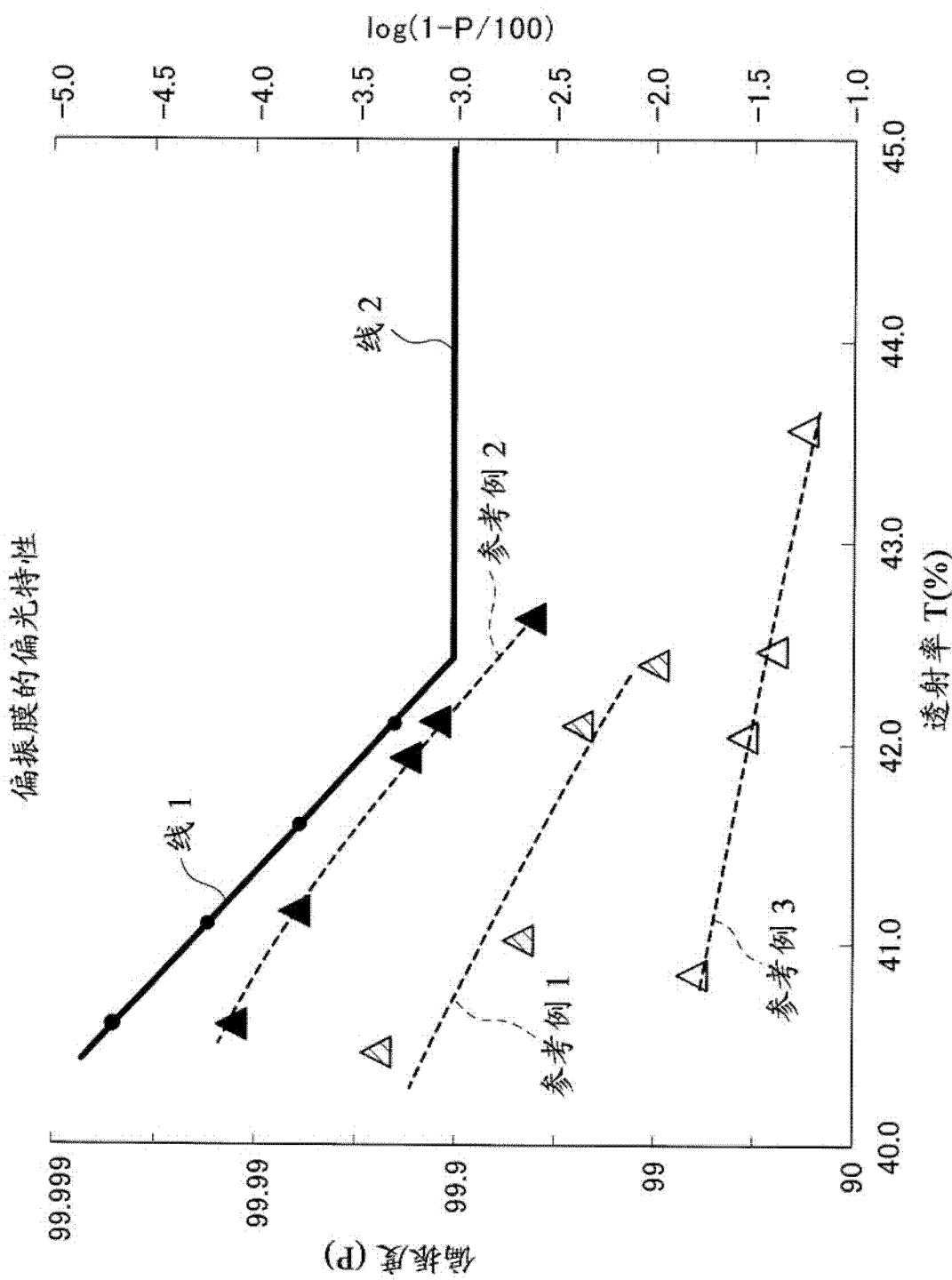


图 25

实施序号	目的	热塑性树脂基材材料	PVA厚度(μm)	气体氛围中的拉伸				染色工序碘浓度(w%)	第1不溶化工序	第2不溶化工序	硼酸水溶液中拉伸温度(℃)	倍率(倍)	总拉伸倍率(倍)	起偏器厚度	
				温度(℃)	倍率(倍)	方法	宽度残留率(%)								
1	A-PE T	A-PE T	7	115	1, 8	自由端	6.5	5	无	0, 3	无	6.5	3, 3	5, 9	3
2	不溶化工序不同	A-PE T	7	115	1, 8	自由端	6.5	5	无	0, 3	有	7.5	3, 3	5, 9	3
3	A-PE T	A-PE T	7	115	1, 8	自由端	6.5	5	有	0, 12~0,	无	6.5	3, 3	5, 9	3
4	基准	A-PE T	7	115	1, 8	自由端	6.5	5	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 3	5, 9	3
5	厚度不同	A-PE T	12	115	1, 8	自由端	6.5	9	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 3	5, 9	5
6	气体氛围中的高温拉伸倍率不同	A-PE T	7	115	1, 5	自由端	7.5	6	有	0, 12~0,	有	7.5	4, 0	6, 0	3
7	A-PE T	A-PE T	7	115	2, 5	自由端	5.5	4	有	0, 12~0,	有	7.5	2, 4	6, 0	3
8	气体氛围中的高温拉伸倍率不同	A-PE T	7	95	1, 8	自由端	7.5	5	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 3	5, 9	3
9	总拉伸倍率不同	A-PE T	7	105	1, 8	自由端	7.0	5	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 3	5, 9	3
10	A-PE T	A-PE T	7	115	1, 8	自由端	6.5	5	有	0, 12~0,	有	7.5	2, 8	5, 0	3
11	A-PE T	A-PE T	7	115	1, 8	自由端	6.5	5	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 1	5, 5	3
12	A-PE T	A-PE T	7	115	1, 8	自由端	6.5	5	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 6	6, 4	3
13	气体氛围中的固定端高温度总高温度倍率不同	A-PE T	7	115	1, 8	固定端	10.0	4	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 3	5, 9	2
14	A-PE T	A-PE T	7	115	1, 8	固定端	10.0	4	有	0, 12~0,	有	7.5	3, 9	7, 0	2
15	A-PE T	A-PE T	7	115	1, 8	固定端	10.0	4	有	0, 12~0,	有	7.5	4, 4	7, 9	2

图 26