



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112711087 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 202011151981.1

(22) 申请日 2020.10.23

(30) 优先权数据

2019-194431 2019.10.25 JP

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 徐维廷 林鸿棋 郭建生

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int.Cl.

G02B 5/30 (2006.01)

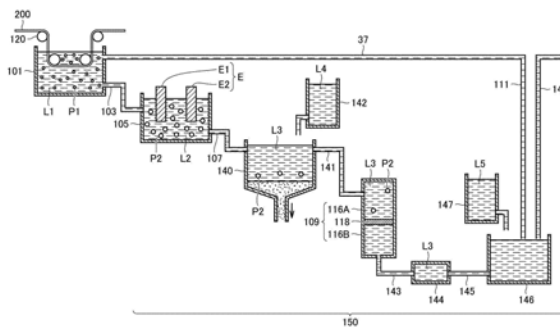
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

偏振膜的制造方法及制造装置

(57) 摘要

本发明提供一种能够一边使处理偏振膜的前体的处理溶液充分地保持清洁状态一边制造偏振膜的偏振膜的制造方法及制造装置。一种偏振膜的制造方法,其包含:用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;和使处理偏振膜的前体之后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序,所述偏振膜的制造方法还包含调节处理偏振膜的前体之后的第1溶液的pH值的第一pH调节工序以及调节第2溶液的pH值的第二pH调节工序中的至少任一工序。



1. 一种偏振膜的制造方法,其包含:
用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;和
通过使处理所述偏振膜的前体之后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序,
所述偏振膜的制造方法还包含调节处理所述偏振膜的前体之后的第1溶液的pH值的第一pH调节工序以及调节所述第2溶液的pH值的第二pH调节工序中的至少任一工序。
2. 根据权利要求1所述的偏振膜的制造方法,其中,所述第1溶液为用于对所述偏振膜的前体进行染色的含碘(I₂)溶液。
3. 根据权利要求1或2所述的偏振膜的制造方法,其还包含通过对所述第2溶液进行曝气沉淀处理而分离为第3溶液和沉淀物的曝气沉淀工序。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的偏振膜的制造方法,其还包含对所述第3溶液进行过滤处理的过滤工序。
5. 根据权利要求3或4所述的偏振膜的制造方法,其还包含调节所述第2溶液及所述第3溶液中的至少任一者的碘浓度的工序。
6. 根据权利要求3~5中任一项所述的偏振膜的制造方法,其还包含进行所述第2溶液及所述第3溶液中的至少任一者的金属浓度分析的工序。
7. 一种偏振膜的制造装置,其具备:
收容处理偏振膜的前体的第1溶液的第1溶液处理槽、和
与处理所述偏振膜的前体之后的第1溶液接触而形成第2溶液的电极组,
所述偏振膜的制造装置还具备向处理所述偏振膜的前体之后的第1溶液中添加pH调节剂的机构、以及向所述第2溶液中添加pH调节剂的机构中的至少任一机构。
8. 根据权利要求7所述的偏振膜的制造装置,其还具备收容所述第2溶液、分离为第3溶液和沉淀物的曝气沉淀槽。
9. 根据权利要求8所述的偏振膜的制造装置,其还具备收容所述第3溶液、包含添加碘(I₂)的机构的碘浓度调节槽。
10. 根据权利要求7~9中任一项所述的偏振膜的制造装置,其具备金属浓度分析装置。
11. 一种偏振膜的制造方法,其为使碘吸附于聚乙烯醇系树脂膜而制造偏振膜的偏振膜的制造方法,
所述偏振膜的制造方法包含使电极组与含碘的溶液接触的工序,
所述电极组的阳极含有铁。
12. 根据权利要求11所述的偏振膜的制造方法,其中,在交联工序中实施使电极组与所述含碘的溶液接触的工序。
13. 一种偏振膜的制造方法,其为使碘吸附于聚乙烯醇系树脂膜而制造偏振膜的偏振膜的制造方法,
所述偏振膜的制造方法包含:
使电极组与含碘的溶液接触的工序;和
测定接触所述电极组后的所述含碘的溶液中的三碘离子浓度的工序。

偏振膜的制造方法及制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及偏振膜的制造方法,进一步地,还涉及偏振膜的制造装置。

背景技术

[0002] 专利文献1提出了一种方法,其在偏振膜的制造方法中,对处理偏振膜的前体之后的处理溶液进行电解处理,从而一边使处理溶液保持清洁一边制造偏振膜。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2019-053294号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 在处理偏振膜的前体的工序中,偏振膜的前体在实施拉伸处理后变得比较容易破碎,并且当前体通过染色槽时脱落的碎块(日文:碎体)有时会散布到处理溶液内。这种碎块有时会使得到的偏振膜的膜面产生缺陷,因此除去处理溶液内的碎块而使处理溶液维持清洁的状态这一点极为重要。在专利文献1记载的制造方法中,从电解处理中所用的电极溶出的金属离子等会残留在处理溶液中,因此有不能使处理溶液充分地保持清洁的担忧。

[0008] 另外,在用含碘的溶液处理偏振膜的前体的工序中,有时含碘的溶液由于空气氧化而使三碘离子浓度上升。若三碘离子浓度上升,则吸附于聚乙烯醇树脂膜时形成的碘-聚乙烯醇络合物的量增加,结果是有偏振膜的透射率下降之虞。另外,有时为了降低三碘离子浓度而添加亚硫酸钾,但是若硫酸盐存在于偏振膜中,则从耐久性的观点出发是不理想的。

[0009] 本发明的目的在于,提供可以一边使处理偏振膜的前体的处理溶液充分地保持清洁状态一边制造偏振膜的偏振膜的制造方法及制造装置。

[0010] 本发明的另一目的在于,提供可以降低处理偏振膜的前体的工序中所用的含碘的溶液中的三碘离子浓度的偏振膜的制造方法。

[0011] 用于解决课题的方案

[0012] [1]一种偏振膜的制造方法,其包含:

[0013] 用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;和

[0014] 通过使处理上述偏振膜的前体之后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序,

[0015] 所述偏振膜的制造方法还包含调节处理上述偏振膜的前体之后的第1溶液的pH值的第一pH调节工序以及调节上述第2溶液的pH值的第二pH调节工序中的至少任一工序。

[0016] [2]根据[1]所述的偏振膜的制造方法,其中,上述第1溶液为用于对上述偏振膜的前体进行染色的含碘(I₂)溶液。

[0017] [3]根据[1]或[2]所述的偏振膜的制造方法,其还包含通过对上述第2溶液进行曝气沉淀处理而分离为第3溶液和沉淀物的曝气沉淀工序。

- [0018] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的偏振膜的制造方法,其还包含对上述第3溶液进行过滤处理的过滤工序。
- [0019] [5]根据[3]或[4]所述的偏振膜的制造方法,其还包含调节上述第2溶液及上述第3溶液中的至少任一者的碘浓度的工序。
- [0020] [6]根据[3]~[5]中任一项所述的偏振膜的制造方法,其还包含进行上述第2溶液及上述第3溶液中的至少任一者的金属浓度分析的工序。
- [0021] [7]一种偏振膜的制造装置,其具备:
- [0022] 收容处理偏振膜的前体的第1溶液的第1溶液处理槽、和与处理上述偏振膜的前体之后的第1溶液接触而形成第2溶液的电极组,
- [0023] 所述偏振膜的制造装置还具备向处理上述偏振膜的前体之后的第1溶液中添加pH调节剂的机构、以及向上述第2溶液中添加pH调节剂的机构中的至少任一机构。
- [0024] [8]根据[7]所述的偏振膜的制造装置,其还具备收容上述第2溶液、分离为第3溶液和沉淀物的曝气沉淀槽。
- [0025] [9]根据[8]所述的偏振膜的制造装置,其还具备收容上述第3溶液、包含添加碘(I₂)的机构的碘浓度调节槽。
- [0026] [10]根据[7]~[9]中任一项所述的偏振膜的制造装置,其具备金属浓度分析装置。
- [0027] [11]一种偏振膜的制造方法,其为使碘吸附于聚乙烯醇系树脂膜而制造偏振膜的偏振膜的制造方法,
- [0028] 所述偏振膜的制造方法包含使电极组与含碘的溶液接触的工序,
- [0029] 上述电极组的阳极含有铁。
- [0030] [12]根据[11]所述的偏振膜的制造方法,其中,通过交联工序来实施使电极组与上述含碘的溶液接触的工序。
- [0031] [13]一种偏振膜的制造方法,其为使碘吸附于聚乙烯醇系树脂膜而制造偏振膜的偏振膜的制造方法,
- [0032] 所述偏振膜的制造方法包含:
- [0033] 使电极组与含碘的溶液接触的工序;和
- [0034] 测定接触上述电极组后的上述含碘的溶液中的三碘离子浓度的工序。
- [0035] 发明效果
- [0036] 根据本发明,能够提供可一边使处理偏振膜的前体的处理溶液充分地保持清洁状态一边制造偏振膜的偏振膜的制造方法及制造装置。

附图说明

- [0037] 图1为概要地示出偏振膜的制造装置中的前体处理部的一例的图。
- [0038] 图2为概要地示出偏振膜的制造装置中的电解处理部的一例的图。
- [0039] 图3为概要地示出偏振膜的制造装置中的析出槽的一例的图。
- [0040] 图4为概要地示出偏振膜的制造装置中的析出槽的溢流装置的一例的图。
- [0041] 附图标记说明
- [0042] 12放出辊、14溶胀槽、16染色槽、18交联槽、20清洗槽、21干燥炉、22卷取辊、30溢流

装置、31排水板、32箱体部、37,137循环系统、101第1溶液处理槽、103第1通路、105析出槽、107第2通路、109过滤装置、111第7通路、116A第1槽部分、116B第2槽部分、118过滤膜、120引导辊、130,133通路、140曝气沉淀槽、141第3通路、142pH调节剂层、143第4通路、144金属浓度分析装置、145第5通路、146碘浓度调节槽、147碘溶液槽、148第6通路、200偏振膜的前体、200'偏振膜、318过滤构件、E电极组、E1第1电极元件、E2第2电极元件、L1第1溶液、L2第2溶液、L3第3溶液、L4 pH调节剂、L5碘溶液、P1第1碎块、P2第2碎块。

具体实施方式

[0043] 以下,边参照附图边说明本发明的实施方式,但是本发明不受以下的实施方式限定。在以下的全部附图中,为了便于理解各构成要素而适当调整了比例尺来显示,附图所示的各构成要素的比例尺与实际的构成要素的比例尺可能不一致。

[0044] <偏振膜的制造方法>

[0045] (第一实施方式)

[0046] 本发明的第一实施方式的偏振膜的制造方法是包含:用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;和通过使处理偏振膜的前体之后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序的偏振膜的制造方法(以下,也称为第一制造方法)。

[0047] 第一制造方法还包含调节处理偏振膜的前体之后的第1溶液的pH值的第一pH调节工序以及调节上述第2溶液的pH值的第二pH调节工序中的至少任一工序。

[0048] [前体处理工序]

[0049] 前体处理工序为用第1溶液处理偏振膜的前体(以下,也简称为前体)的工序。前体处理工序例如可包含:将前体浸渍于染色槽而进行染色的染色工序;和将染色工序后的前体浸渍于收容含有交联剂的处理液的交联槽而进行交联处理的交联工序。第1溶液可以为染色槽中使用的、用于对偏振膜的前体进行染色的药液,例如含有碘、解离的碘离子的水溶液,也可以为交联槽中使用的用于进行交联处理的溶液,例如含有硼酸、碘化钾、碘化锌或其组合的溶液。作为染色液,可以为使用染料的染色液,也可以为含有作为二色性色素的偶氮染料等的染色液。

[0050] 前体处理工序可以进一步包含上述以外的其它工序。其具体例为:将染色工序前的前体浸渍于收容含有水的处理液的溶胀槽的溶胀工序;将交联工序后的前体浸渍于清洗槽的清洗工序;以及清洗工序后的干燥工序。另外,可以在前体处理工序的任意1个以上阶段、更具体而言在溶胀工序前至交联工序为止的任意1个以上阶段的拉伸工序中对前体进行单轴拉伸处理,优选在至染色工序为止的任意1个以上阶段的拉伸工序中对前体进行单轴拉伸处理。

[0051] (偏振膜的前体)

[0052] 偏振膜的前体的材料含有聚乙烯醇(PVA)或其它适当的材料。作为偏振膜的前体,例如可以为聚乙烯醇系树脂膜。聚乙烯醇系树脂膜可以为长条状。聚乙烯醇可通过对聚乙烯醇进行皂化而形成。根据几种实施方式,聚乙烯醇系树脂膜可以为乙酸乙烯酯的均聚物、或乙酸乙烯酯与其它单体的共聚物,上述其它单体可以为不饱和羧酸类、烯炔类、不饱和磺酸类、或乙烯基醚类等。

[0053] 在几种实施方式中,聚乙烯醇被改性,例如为利用醛类进行改性而得的聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩乙醛、或聚乙烯醇缩丁醛等。在几种实施方式中,偏振膜的前体的厚度为约15 μm 以上且100 μm 以下。

[0054] (溶胀工序)

[0055] 溶胀工序可以为进行将前体浸渍在收容含有水的处理液的溶胀槽中的处理的工序。溶胀工序可以除去前体表面的异物和前体中的增塑剂等,并且有助于后续的染色处理和交联处理的实施。

[0056] (染色工序)

[0057] 染色工序可以为进行将前体浸渍在收容含有染色剂的处理液的染色槽中的处理的工序。染色剂可以使用二色性色素或其它适当的水溶性二色性染料。为了进一步提高染色处理的效果,染色槽中使用的处理液例如可以含有硼酸等其它添加物。

[0058] 在几种实施方式中,染色剂可以含有碘(I_2)和碘化钾。染色槽中使用的处理液可以为用于对偏振膜的前体进行染色的含碘(I_2)溶液。染色槽中使用的处理液例如可以为相对于水100质量份含有0.003质量份以上且0.3质量份以下的碘和0.1质量份以上且10质量份以下的碘化钾的水溶液。染色处理的温度例如可以为10 $^{\circ}\text{C}$ 以上且50 $^{\circ}\text{C}$ 以下,染色处理的时间例如可以为10秒以上且600秒以下。染色槽内的处理液例如可含有基于聚乙烯醇的析出物等、偏振膜的前体的析出物,上述析出物例如可含有已溶解的聚乙烯醇与硼酸发生作用而产生的不溶性碎屑等。

[0059] (交联工序)

[0060] 交联工序可以为进行使染色工序后的前体浸渍在收容含有交联剂的处理液的交联槽中的处理的工序。交联剂可以使用硼酸。交联槽中所用的处理液可以进一步含有光学调整剂。若改变光学调整剂的浓度,则可以调整偏振膜的色相。光学调整剂可以使用碘化钾、碘化锌、或其组合。

[0061] 交联槽中所用的处理液例如可以为相对于水100质量份含有0.3质量份以上且10质量份以下的硼酸和1质量份以上且30质量份以下的碘化钾的水溶液。交联处理的温度例如可以为10 $^{\circ}\text{C}$ 以上且70 $^{\circ}\text{C}$ 以下,交联处理的时间例如可以为10秒以上且600秒以下。

[0062] 可以具备多个交联工序。

[0063] 另外,在交联工序后,为了调整偏振膜的色相,可以实施使前体浸渍在不含硼酸而含有光学调整剂的液体中的工序(以下,有时称为色相调整工序)。

[0064] 交联槽内的处理液例如可含有基于聚乙烯醇的析出物等、偏振膜的前体的析出物,上述析出物例如可含有已溶解的聚乙烯醇与硼酸发生作用而产生的不溶性碎屑等。

[0065] (拉伸工序)

[0066] 拉伸工序可以为进行单轴拉伸处理的工序,所述单轴拉伸处理在通过溶胀槽、染色槽和/或交联槽时进行。单轴拉伸处理可以为在空中进行拉伸的干式拉伸、在槽中进行拉伸的湿式拉伸中的任一者,也可以是这两者。单轴拉伸处理例如可以为在2个夹持辊间设置圆周速度差而进行纵向单轴拉伸的辊间拉伸、热辊拉伸、拉幅机拉伸等,优选为辊间拉伸。在溶胀工序至交联工序之间,前体所积累的拉伸倍率((在两个以上阶段中进行拉伸处理时,它们的累积拉伸倍率))可以为例如3倍以上且8倍以下。

[0067] (清洗工序)

[0068] 清洗工序中,可以进行使交联工序后的前体浸渍在收容于清洗槽的处理液(清洗液)中的处理。清洗液除了可以为水(例如纯水)以外,还可以为添加了醇类之类的水溶性有机溶剂的水溶液。清洗液的温度例如可以为5℃以上且40℃以下左右。

[0069] (干燥工序)

[0070] 干燥工序中,可以对清洗工序后的前体进行干燥。可以通过一边持续地输送清洗工序后的前体一边将该前体导入干燥工序而实施干燥处理,由此得到偏振膜。

[0071] [电解处理工序]

[0072] 电解处理工序可以为对处理偏振膜的前体之后的第1溶液实施电解处理的工序。电解处理例如可以为电凝法。作为电凝法中的一例,为通过电流使由电极溶出的金属氢氧化物、或金属离子与碎块发生絮凝而形成凝聚体的工序。第1碎块通过形成尺寸更大的第2碎块而在后述的曝气沉淀工序和过滤工序中变得容易除去。第1溶液可以在后述的第一pH调节工序中进行pH调节。

[0073] 第1碎块可包含由于偏振膜的前体从第1溶液通过而带来的不期望的碎块和水溶性的高分子,例如从偏振膜的前体脱落、溶出或析出的碎屑、添加物、以及处理槽内的有机异物等。在前体为聚乙烯醇系树脂膜时,第1碎块可包含聚乙烯醇(PVA)的碎屑、小分子的低聚物。分布于第1溶液内的第1碎块的粒径范围例如可以为10nm以上且1000nm以下。这里所说的第1碎块可以为溶解于水的状态,也可以为不溶于水的固体状态,还可以为凝聚而呈胶束状分散的状态。溶液中的PVA的含量的检测方式可以为总有机碳含量(TOC)的推测计算方式。

[0074] 电解处理可以在设置有电极组的收容第1溶液的析出槽中进行。电极组例如可以具备可分别为正电极和负电极的、极性相反的第1电极元件和第2电极元件。第1电极元件和第2电极元件的材质可以为包含例如铁(Fe)、铝(Al)、镍(Ni)、铜(Cu)等合适的导电材质等的金属的材料,以及碳等非金属材料。因为通过电解反应生成与第1碎块形成凝聚体的金属化合物,因此优选至少一个电极由包含金属的材料构成。

[0075] 在析出槽中,第1电极元件及第2电极元件在浸渍于第1溶液的同时通过与第1溶液接触并施加电压而流过电流,由电极成分在第1溶液中生成水溶性的金属化合物,生成的金属化合物与第1碎块发生絮凝而形成第2碎块,可以形成包含第2碎块的第2溶液。电极组的电流值可通过要处理的量来适当调整,例如可以为0.2安培以上且100安培以下,优选为1安培以上且80安培以下。当电流值在上述范围内时,可以使第2溶液中的解离离子浓度高效地达到最适值。第2碎块的粒径范围可以为例如2 μm 以上且10 μm 以下。

[0076] 在第1溶液不含硼酸成分时,也可以在析出槽中对第1溶液进行电解处理反应,在第1碎块上使之电凝而形成第2碎块。另外,作为析出槽使第1碎块凝聚而形成第2碎块的机制,据推测机制如下:在于电极组流通电流而进行析出处理期间,第1溶液中的水分子与电极组发生化学反应从而由第1电极元件或第2电极元件(包含金属材质)形成金属氢氧化物作为凝聚剂,第1碎块与金属氢氧化物发生絮凝,因此体积变大而成为第2碎块。

[0077] [第一pH调节工序]

[0078] 第一pH调节工序可以为调节处理偏振膜的前体之后的第1溶液的pH值的工序。第一pH调节工序可以配置在前体处理工序与电解处理工序之间,也可以包含在电解处理工序中。通过进行第1溶液的pH调节,可以使未形成第2碎块的水中所溶解的金属浓度保持在较

低状态。

[0079] 当在前体处理工序与电解处理工序之间配置第一pH调节工序时,例如可以在收容处理偏振膜的前体之后的第1溶液的第一pH调节槽中进行pH调节。当在电解处理工序中包含第一pH调节工序时,例如可以在上述的析出槽中进行pH调节。第一制造方法可以包含第一pH调节工序及后述的第二pH调节工序两者,或者不含后述的第二pH调节工序而包含第一pH调节工序。

[0080] 第1溶液的进行pH调节前的pH值例如通常小于7,优选为3以上且6.5以下,更优选为3.5以上且6以下。

[0081] 作为调节pH值的方法,可列举例如向第1溶液中添加pH调节剂的方法等。pH调节剂可以为碱性溶液。作为碱性溶液,可列举例如氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)水溶液等。当使用氢氧化钾水溶液时,氢氧化钾浓度例如可以为1质量%以上且30质量%以下。在第一pH调节工序中,处理偏振膜的前体之后的第1溶液的pH调节后的pH值例如可以为5以上且9以下,优选为6以上且8.5以下。

[0082] [第二pH调节工序]

[0083] 第二pH调节工序可以为调节电解处理后的第2溶液的pH值的工序。第二pH调节工序可以配置在电解处理工序后。第一制造方法具有后述的曝气沉淀工序的情况下,可以在曝气沉淀工序中包含第二pH调节工序,也可以在曝气沉淀工序后包含第二pH调节工序。通过进行第2溶液的pH调节,可以降低电解处理工序中从电极组溶出到第2溶液中、并溶解在溶液中的状态的金属浓度。第一制造方法可以不包含第一pH调节工序而包含第二pH调节工序。

[0084] 当第二pH调节工序被配置在电解处理后时,例如可以在收容第2溶液的第二pH调节槽中进行pH调节。当曝气沉淀工序中包含第二pH调节工序时,例如可以在后述的曝气沉淀槽中进行pH调节。

[0085] 在将第二pH调节工序配置在曝气沉淀工序后时,第二pH调节工序例如可以配置在后述的曝气沉淀工序与后述的过滤工序之间、或后述的过滤工序与后述的碘浓度调节工序之间。

[0086] 当第一制造方法不含第一pH调节工序时,第2溶液的进行pH调节前的pH值例如通常小于7,优选为3以上且6.5以下,更优选为3.5以上且6以下。

[0087] 作为调节pH值的方法,可列举例如向第2溶液添加pH调节剂的方法等。pH调节剂可以为碱性溶液。碱性溶液及其浓度适用第二pH调节工序的说明中的例示及优选范围。不论有无第一pH调节工序,在第二pH调节工序中,第2溶液的、pH调节后的pH值例如可以为5以上且9以下,优选为6以上且8.5以下。

[0088] [曝气沉淀工序]

[0089] 第一制造方法可以在电解处理后进一步包含曝气沉淀工序。曝气沉淀工序可以为通过对第2溶液进行曝气沉淀处理而分离为第3溶液和沉淀物的工序。曝气沉淀处理可以在收容第2溶液的曝气沉淀槽中进行。通过使第2溶液暴露于大气,在电极组含铁(Fe)时,可以使通过电解处理而生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 通过曝气而成为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,由此变得容易沉淀。沉淀物包含上述的第2碎块。

[0090] 沉淀结束后,可以收集上层液作为第3溶液。第3溶液可以包含第2碎块,但是在第2

碎块的量多时会成为后述的过滤工序中堵塞过滤器的原因,因此尽量少为好。

[0091] [过滤工序]

[0092] 第一制造方法可以在曝气沉淀工序后进一步包含过滤工序。过滤工序可以为对第3溶液进行过滤处理的工序。通过对第3溶液进行过滤处理,可以除去第3溶液所含的第2碎块。过滤处理可以通过使第3溶液通过过滤膜来进行。

[0093] 过滤膜具有过滤孔,其孔径的大小只要为可以阻挡第2碎块的大小即可,例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,或者可以为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。另外,过滤膜的过滤孔小于第2碎块,但可以选择使用大于第1碎块的尺寸,在此,过滤孔的尺寸较大的过滤膜的成本较低,且有效的工作寿命长,可以在经过较长的工作时间后再进行定期维护。另外,对于过滤膜,也可以选择使用过滤孔小于第1碎块的尺寸,能够将第1碎块及第2碎块都除去。

[0094] [碘浓度调节工序]

[0095] 第一制造方法可以进一步包含调节第2溶液及第3溶液中的至少任一者的碘浓度的碘浓度调节工序。电解处理后,药液内的碘(I_2)被还原为碘离子(I^-)。可以向第2溶液及第3溶液中的至少任一者中添加碘溶液而使碘浓度达到规定的浓度。碘溶液可以为碘水溶液。碘水溶液中的碘浓度例如可以为10质量%以上且90质量%以下,优选为20质量%以上且80质量%以下。

[0096] 在调节第2溶液的碘浓度的情况下,碘浓度的调节可以在电解处理工序和曝气沉淀工序之间进行。在调节第3溶液的碘浓度的情况下,碘浓度的调节可以在曝气沉淀工序后进行。

[0097] 碘溶液的添加例如可以在收容第2溶液或第3溶液的碘浓度调节槽中进行。可以将碘浓度调节槽中调节碘浓度后的第2溶液和第3溶液向储藏槽或染色槽输送。

[0098] [溶液中金属浓度分析工序]

[0099] 第一制造方法可以进一步包含对第2溶液及第3溶液中的至少任一者进行金属浓度分析的工序。通过金属浓度分析,可以得到从电解处理槽的电极组溶解的金属浓度。金属浓度例如可以为金属离子浓度和金属氢氧化物浓度等。在电极组含铁时,通过金属浓度分析可以测量第2溶液中和第3溶液中的铁浓度。

[0100] 金属浓度分析例如可以通过安装于输送第2溶液或第3溶液的配管的XRF(荧光X射线)分析装置来进行。另外,可以利用ICP-OES(电感耦合等离子体发光分析)对取自第3溶液的样品进行金属浓度分析。

[0101] 第一制造方法可以为连续的制造方法。连续循环的系统可以将第1溶液中的第1碎块的含量控制在制造工序管理可允许的范围,使第1溶液维持在规定的清洁度,避免不期望的PVA碎块附着在偏振膜的前体的表面而导致结构缺陷的品质问题等,提高制品的良品率。

[0102] 作为第一制造方法的具体方式,例如可以为依次包含下述工序的偏振膜的制造方法:用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;调节处理偏振膜的前体之后的第1溶液的pH值的第一pH调节工序;使调节pH值后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序;曝气沉淀工序;过滤工序;和碘浓度调节工序。

[0103] 作为第一制造方法的另一具体方式,例如可以为依次包含下述工序的偏振膜的制造方法:用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;使调节pH值后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序;调节第2溶液的pH值的第二pH调

节工序;曝气沉淀工序;过滤工序;碘浓度调节工序;和溶液中的金属浓度分析工序。

[0104] 作为第一制造方法的又一具体方式,例如可以为依次包含下述工序的偏振膜的制造方法:用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;使调节碘浓度后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序;曝气沉淀工序;过滤工序;碘浓度调节工序;和调节第2溶液的pH值的第二pH调节工序。

[0105] 作为第一制造方法的又一具体方式,例如可以为依次包含下述工序的偏振膜的制造方法:用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;使调节碘浓度后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序;曝气沉淀工序;过滤工序;调节第2溶液的pH值的第二pH调节工序;和碘浓度调节工序。

[0106] 作为第一制造方法的又一具体方式,例如为依次包含下述工序的偏振膜的制造方法:用第1溶液处理偏振膜的前体的前体处理工序;调节处理偏振膜的前体之后的第1溶液的pH值的第一pH调节工序;使调节pH值后的第1溶液与电极组接触而进行析出处理,由此形成第2溶液的电解处理工序;调节第2溶液的pH值的第二pH调节工序;曝气沉淀工序;过滤工序;和碘浓度调节工序。

[0107] (第二实施方式)

[0108] 本发明的第二实施方式的偏振膜的制造方法是使碘吸附于聚乙烯醇系树脂膜而制造偏振膜的偏振膜的制造方法,其为包含使电极组与含碘的溶液接触的工序的偏振膜的制造方法(以下,也称为第二制造方法)。

[0109] 含碘的溶液通过与空气接触而被氧化,其结果是生成三碘离子。可以对含碘的溶液适当地选择电极组,阳极优选为包含选自铁、铝、镍和铜中的金属的电极组。通过与这些电极组接触,可以降低三碘离子浓度。为了从上述阳极表面形成稳定的离子并且电解反应不被伴随电解反应而生成的化学种所阻碍,而进一步优选含有铁。需要说明的是,作为另一电极(阴极),可以使用通常用于电解反应的电极,从能够稳定地进行电解反应的角度出发,优选为碳电极或含有金属的电极,从使电解反应稳定地持续的观点出发,更优选过渡金属。阳极和阴极所含的金属可以为同种也可以为不同种。本发明中,阳极是指电位高的电极。

[0110] 第二制造方法可以包含前体处理工序。关于前体处理工序,适用上述的第一制造方法中的前体处理工序的说明。使电极组与含碘的溶液接触的工序优选通过交联工序来实施。

[0111] (第三实施方式)

[0112] 本发明的第三实施方式的偏振膜的制造方法是使碘吸附于聚乙烯醇系树脂膜而制造偏振膜的偏振膜的制造方法,其为包含:使电极组与含碘的溶液接触的工序;以及测定接触电极组后的含碘的溶液中的三碘离子浓度的工序的偏振膜的制造方法(以下,也称为第三制造方法)。

[0113] 第三制造方法可以包含前体处理工序。关于前体处理工序,适用上述的第一制造方法中的前体处理工序的说明。使电极组与含碘的溶液接触的工序优选在交联工序中实施。

[0114] 接触电极组后的含碘的溶液中的三碘离子浓度优选处于规定的范围内。例如,在交联槽中,三碘离子浓度优选为1mM以下,更优选为0.1mM以下,进一步优选为0.05mM以下。

[0115] 为了实现三碘离子浓度的管理,可以测定上述接触电极组后的含碘的溶液中的三

碘离子浓度。三碘离子浓度的测定可以为设置于制造装置中、与槽直接连接而测定浓度的在线测定,也可以为取出槽中液体并进行浓度测定的离线测定。其测定方法没有特别限定,但从即使存在其它杂质也能够稳定地定量等角度出发,优选利用紫外-可见吸收光谱法的测定。具体而言,可列举实施例所示的方法等。

[0116] <偏振膜的制造装置>

[0117] 本发明的另一方式的偏振膜的制造装置具备:收容处理偏振膜的前体的第1溶液的第1溶液处理槽;和与处理偏振膜的前体之后的第1溶液进行电解反应而形成第2溶液的电极组,还具备向处理偏振膜的前体之后的第1溶液中添加pH调节剂的机构以及向第2溶液中添加pH调节剂的机构中的至少任一机构。

[0118] 偏振膜的制造装置可以具备处理偏振膜的前体的前体处理部和电解处理部。图1示出处理偏振膜的前体的前体处理部的一例。图1所示的前体处理部具备放出辊12、溶胀槽14、染色槽16、交联槽18、清洗槽20、干燥炉21、以及卷取辊22。第1溶液处理槽可以为染色槽16或交联槽18。

[0119] 偏振膜的前体200在利用放出辊12进行展开后,通过引导辊120的引导和输送沿着箭头所示的方向依次通过各处理槽和处理设备。由此形成的偏振膜200'可以被再次卷取在卷取辊22上。

[0120] 偏振膜的前体、第1溶液、第2溶液和pH调节剂以及各槽、装置的制造条件适用上述的偏振膜的制造方法的说明中的例示。

[0121] 偏振膜的前体200首先被引导辊120引导至溶胀槽14,从而可以对偏振膜的前体200进行溶胀处理。接着,偏振膜的前体200被引导辊120引导至染色槽16,从而对偏振膜的前体200进行染色处理。偏振膜的前体200接着被引导辊120引导至交联槽18,从而对偏振膜的前体200进行交联处理。可以对偏振膜的前体200进行拉伸处理。拉伸处理可以在通过溶胀槽14、染色槽16和/或交联槽18时进行。若举出例子,可以使设置在溶胀槽14的入口的引导辊120与设置在溶胀槽14的出口的引导辊120之间存在圆周速度差而进行单轴拉伸处理。

[0122] 图2示出第1溶液处理槽101和电解处理部。第1溶液处理槽101的槽液为第1溶液L1。引导辊120对偏振膜的前体200进行输送而使其通过第1溶液处理槽101内的第1溶液L1。第1溶液处理槽101可以为图1所示的染色槽106和/或交联槽108。第1溶液处理槽101可以与循环系统37连通。

[0123] 循环系统37可以具备第1通路103、电解处理部150、和第7通路111。

[0124] 电解处理部150可以具备析出槽105、第2通路107、曝气沉淀槽140、第3通路141、pH调节剂槽142、第4通路143、过滤装置109、金属浓度分析装置144、第5通路145、碘浓度调节槽146、碘溶液槽147、第6通路148。第1通路103、第2通路107、第3通路141、第4通路143、第5通路145、第6通路148分别与各槽或各装置等连通并且可以使用泵(未图示)使溶液流通。

[0125] 第1碎块P1可以通过析出槽105中的电解处理而形成尺寸更大的第2碎块P2。

[0126] 析出槽105内设置有电极组E。电极组E例如具备分别作为正电极和负电极的、极性相反的第1电极元件E1和第2电极元件E2。第1电极元件E1和第2电极元件E2可以含有上述的偏振膜的制造方法的说明中所例示的材料。

[0127] 析出槽105可以具备循环系统,以提高电解处理的效率。图3所示的循环系统137中,可以在析出槽105中存储有第1溶液L1且具备电极组E和至少一个溢流装置30。溢流装置

30可以具备排水板31和通路130(例如排水管)。溢流装置30的排水板31的位置可以调整为低于溶液的液面,从而可以在导入溶液的同时经由通路130排出到析出槽105外部的循环系统137。在此,通过在循环系统137中设置过滤装置109,第2溶液L2中的第2碎块P2被过滤,且第2溶液L2经由通路133返送至析出槽105中使用。

[0128] 如图4所示,溢流装置30可以具备箱体部32。排水板31可以可动地配置在箱体部32的至少一侧,由此可以根据溶液的液面而调整排水板31的位置。

[0129] 在另一个实施例中,溢流装置30可以进一步具备过滤构件318。过滤构件318以可拆卸方式配置在箱体部32内。过滤构件318例如可以为过滤网和过滤膜等。过滤构件318通过大致过滤除去碎块而进一步提高过滤除去碎块的效率。过滤膜的过滤孔的孔径例如为1 μ m以上且10 μ m以下、或2 μ m以上且5 μ m以下。

[0130] 曝气沉淀槽140可以将第2溶液L2暴露于大气。在曝气沉淀槽140中沉淀的沉淀物被送至固液分离装置(未图示),作为上层液的第3溶液L3通过第3通路141而向过滤装置109输送。过滤装置109可以具备第1槽部分116A、第2槽部分116B、以及过滤膜118。过滤膜118设置于第1槽部分116A与第2槽部分116B之间,可以对来自第1槽部分116A的第3溶液L3进行过滤。

[0131] 图2所示的电解处理部中,曝气沉淀槽140中具备作为向第2溶液添加pH调节剂L4的机构的pH调节剂槽142。通过将pH调节剂L4从pH调节剂槽142添加到曝气沉淀槽140,可以调节曝气沉淀槽140中的第2溶液L2的pH。作为向第2溶液添加pH调节剂L4的机构,例如也可以在析出槽105与曝气沉淀槽140之间设置具备pH调节剂槽142的pH调节槽,来代替如图2那样在曝气沉淀槽140中设置pH调节剂槽142。

[0132] 本发明的又一实施方式中,析出槽105中具备作为向第1溶液添加pH调节剂L4的机构的pH调节剂槽142,另外也可以在第1溶液处理槽101与析出槽105之间设置具备pH调节剂槽142的pH调节槽。

[0133] 用过滤装置109处理后的第3溶液L3在通过金属浓度分析装置144之后,通过利用碘浓度调节槽146添加碘(I₂)从而碘浓度被调节。收容于碘溶液槽147的碘溶液L5适用上述的偏振膜的制造方法中的碘溶液L5的例示和优选范围。接着,调节碘浓度后的第3溶液L3可以通过第6通路148而向碘储藏罐(未图示)输送,另外也可以通过第7通路111而送至第1溶液处理槽。在第3溶液L3被送至第1溶液处理槽时,可以也在第1溶液处理槽中进行金属浓度分析。通过测定含有第3溶液L3的第1溶液处理槽的金属浓度,处理偏振膜的前体的处理溶液的管理更容易进行。

[0134] 本发明的偏振膜的制造装置可以为连续的制造装置。即,可以一边在电解处理部150中净化溶液一边进行偏振膜的前体200的处理,因此有生产效率优异的倾向。

[0135] 【实施例】

[0136] 以下通过实施例进一步详细地说明本发明。例中的“%”和“份”只要没有特别声明则为质量%和质量份。

[0137] [PVA除去率]

[0138] 求出第2溶液的总有机碳含量,求出其相对于从碘染色槽取出的第1溶液的总有机碳含量的减少率。总有机碳含量可使用总有机碳含量(TOC)分析计来测定。

[0139] [铁离子浓度]

[0140] 通过ICP-OES (电感耦合等离子体发光分析) 来进行铁离子浓度分析。

[0141] [三碘离子浓度的测定方法]

[0142] 使用紫外-可见分光光度计 (UV-2450, Shimadzu), 测量将吸收波长设为350nm的碘的极大吸收峰, 从而测定三碘离子浓度 (M)。

[0143] <实施例1>

[0144] 将处理偏振膜的前体 (聚乙烯醇系树脂膜) 之后的第1溶液 (I₂:0.03份、KI:1.5份) 从碘染色槽取出。取出的第1溶液的pH为5~6。向该第1溶液添加KOH水溶液 (KOH浓度:20%) 而将pH调节为9 (第一pH调节工序)。接着, 对第1溶液在1.0安培下进行12分钟电解凝聚反应从而得到第2溶液 (电解处理工序)。测定得到的第2溶液的pH, 结果为7.5。PVA除去率为26%, 水溶液中的铁离子浓度为检测限以下。

[0145] <实施例2>

[0146] 在实施例1的第一pH调节工序中, 代替将pH调节为9而将pH调节为10, 除此以外与实施例1同样地进行, 得到第2溶液。测定得到的第2溶液的pH, 结果为8.3。PVA除去率为25%, 水溶液中的铁离子浓度为检测限以下。

[0147] <实施例3>

[0148] 在实施例1的第一pH调节工序中, 代替将pH调节为9而将pH调节为11, 除此以外与实施例1同样地进行, 得到第2溶液。测定得到的第2溶液的pH, 结果为8.5。PVA除去率为22%, 水溶液中的铁离子浓度为检测限以下。

[0149] <比较例1>

[0150] 不进行实施例1中的第一pH调节工序而进行电解处理工序, 除此以外与实施例1同样地进行, 得到第2溶液。测定得到的第2溶液的pH, 结果为3.4。PVA除去率为20%, 水溶液中的铁离子浓度为60ppm。

[0151] 将实施例1~3及比较例1的结果示于表1。

[0152] 【表1】

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
[0153]	pH				
	电解处理前	9	10	11	5~6
	电解处理后	7.5	8.3	8.5	3.4
	铁离子浓度 (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	60
	PVA 除去率 (%)	26	25	22	20

[0154] <实施例4>

[0155] 向65℃的纯水中加入硼酸、碘化钾而使硼酸浓度为3.4%、碘化钾浓度为10%, 由此制备溶液。溶液刚制备后为透明的溶液, 30分钟后溶液带有黄色, 三碘离子浓度由于空气氧化而上升。将作为阳极侧电极的铁浸渍于上述溶液, 将作为阴极侧电极的铁浸渍于上述交联处理的溶液, 施加1安培的电流45秒钟而进行电解处理。测定电解处理后的上述溶液的铁离子浓度, 结果降低至 0.02×10^{-4} M。没有硫酸盐的积累。

[0156] <实施例5>

[0157] 使用铝板作为阳极侧电极, 除此以外与实施例4同样地进行。

[0158] <实施例6>

[0159] 使用铜板作为阳极侧电极,除此以外与实施例4同样地进行。

[0160] <实施例7>

[0161] 使用镍板作为阳极侧电极,除此以外与实施例4同样地进行。

[0162] <比较例2>

[0163] 代替浸渍电极进行电解处理而添加亚硫酸钾1%水溶液,除此以外与实施例4同样地进行。测定三碘离子浓度,结果可以降低至 $0.03 \times 10^{-4}\text{M}$,但是有硫酸盐的积累。

[0164] 将实施例4~7及比较例2的结果示于表2。

[0165] 【表2】

	阳极电极	三碘离子浓度 ($\times 10^{-4}\text{M}$)		电解处理后 有无硫酸盐 的积累
		电解处理前 (或亚硫酸钾添加前)	电解处理后 (或亚硫酸钾添加后)	
[0166] 实施例 4	铁	4.24	0.02	无
实施例 5	铝	4.25	1.36	无
实施例 6	铜	4.27	2.65	无
实施例 7	镍	4.21	2.43	无
比较例 2	-	4.27	0.03	有

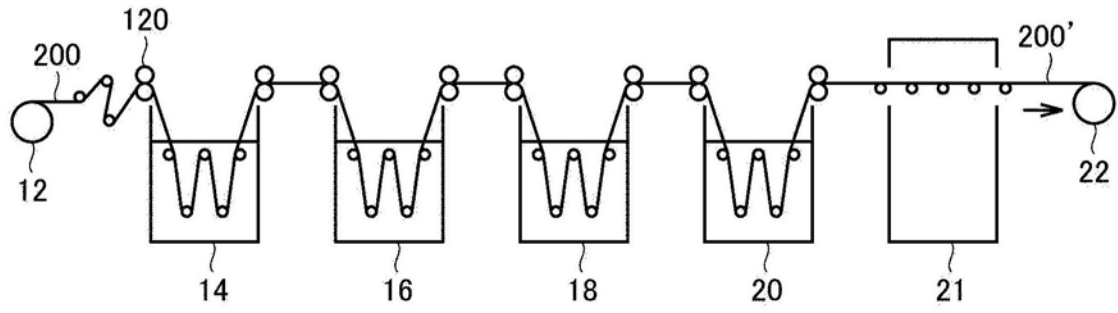


图1

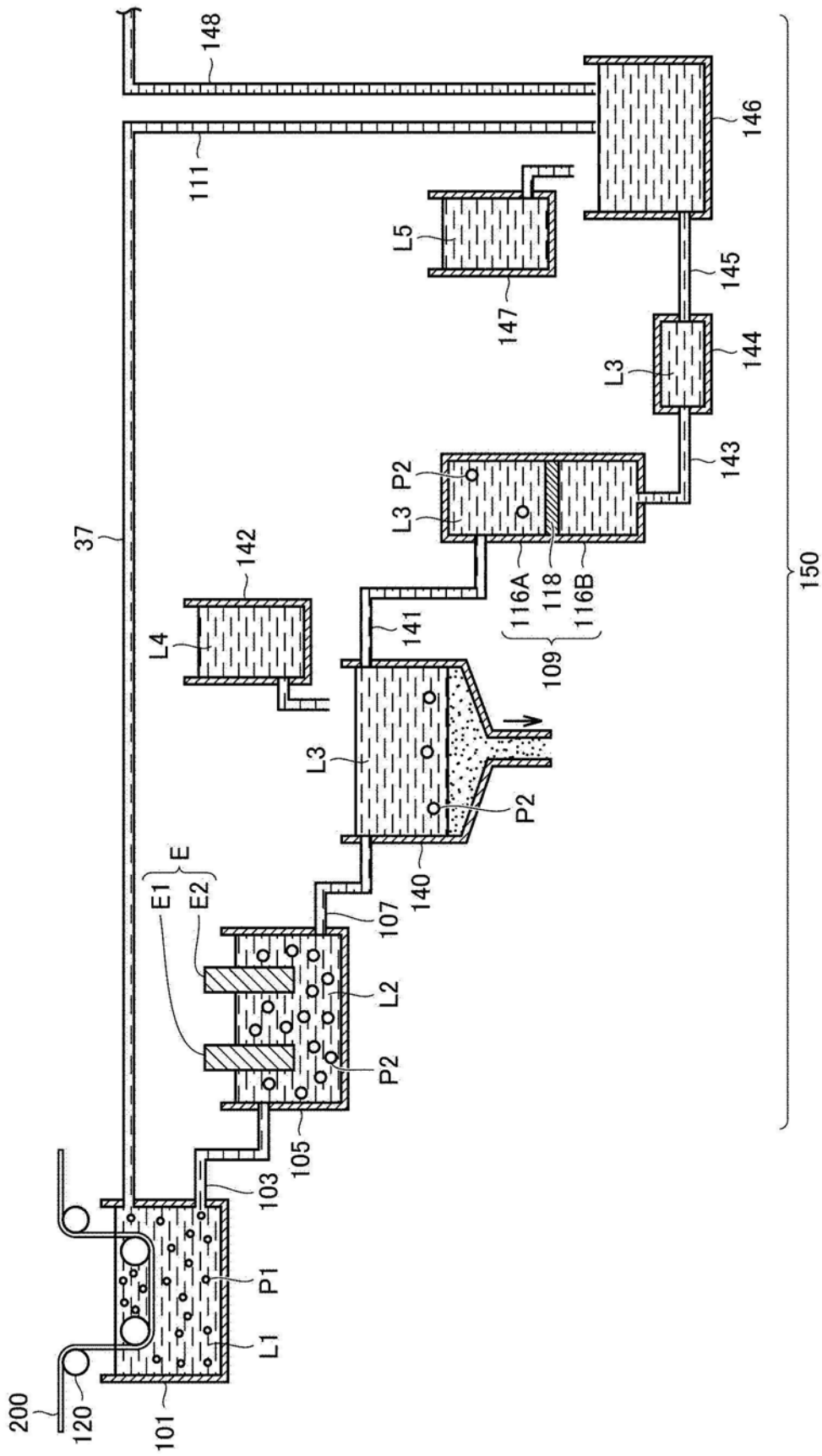


图2

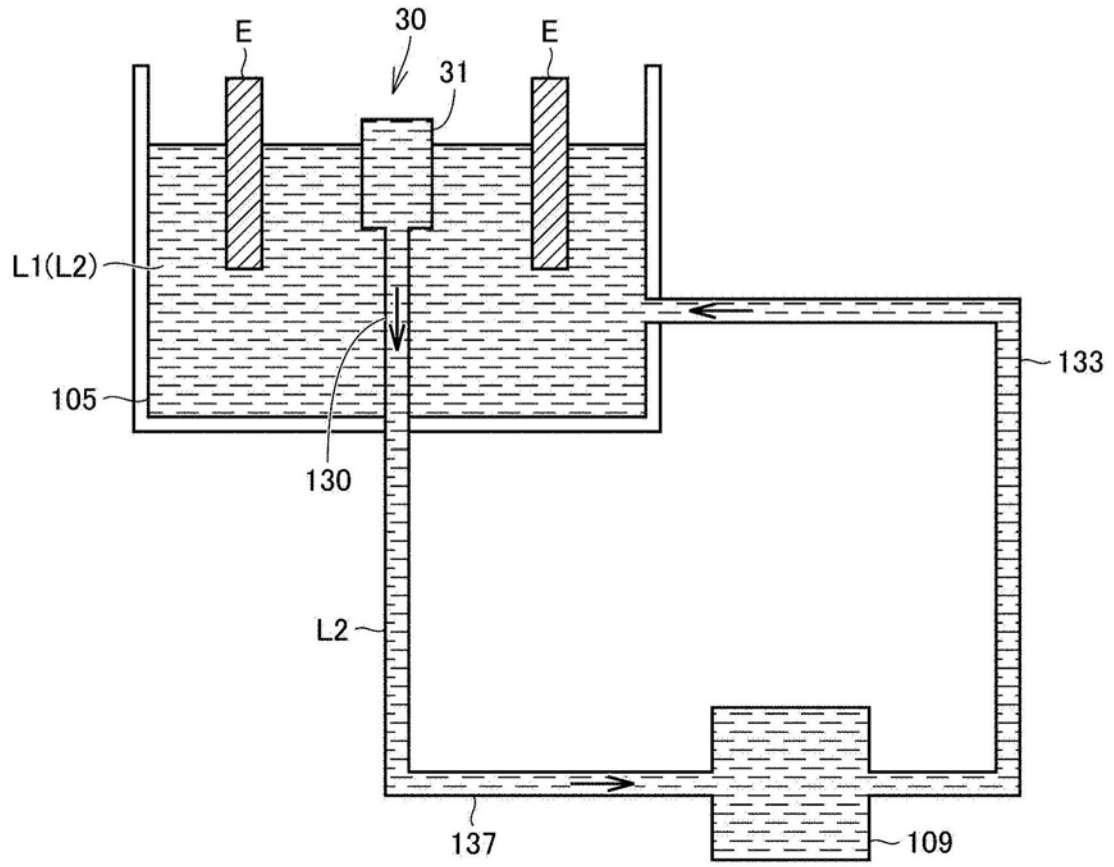


图3

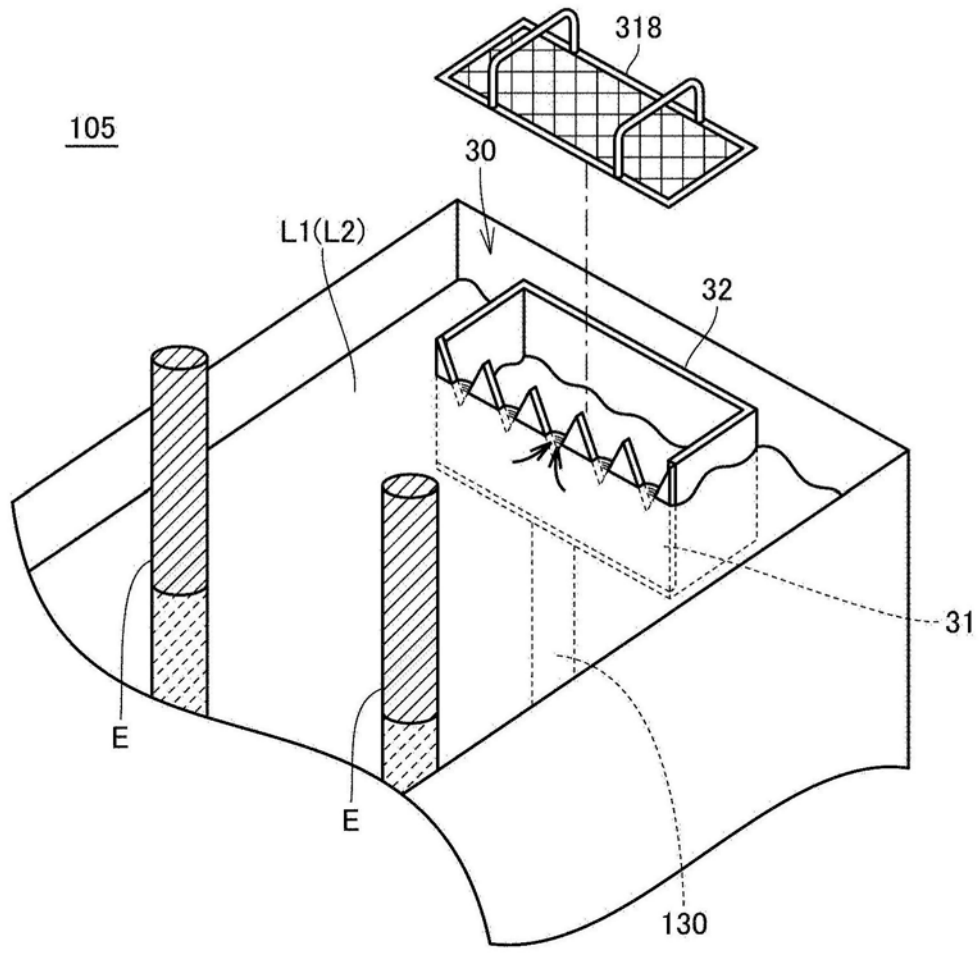


图4