



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107107404 B

(45) 授权公告日 2021.07.13

- (21) 申请号 201680004222.8  
(22) 申请日 2016.03.16  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107107404 A  
(43) 申请公布日 2017.08.29  
(30) 优先权数据  
2015-053815 2015.03.17 JP  
2015-084864 2015.04.17 JP  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.06.15  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/058217 2016.03.16  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/148160 JA 2016.09.22  
(73) 专利权人 三菱化学株式会社  
地址 日本东京都
- (72) 发明人 汤山和也 早川诚一郎 佐藤翔一  
枝泽敏行  
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
代理人 刘新宇 李茂家  
(51) Int.Cl.  
B29C 41/26 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01)  
G02B 5/30 (2006.01)  
(56) 对比文件  
CN 102257044 A, 2011.11.23  
CN 102257044 A, 2011.11.23  
JP 2006199927 A, 2006.08.03  
JP 2006327106 A, 2006.12.07  
JP 2002144355 A, 2002.05.21  
JP 2000202842 A, 2000.07.25  
审查员 房鑫卿

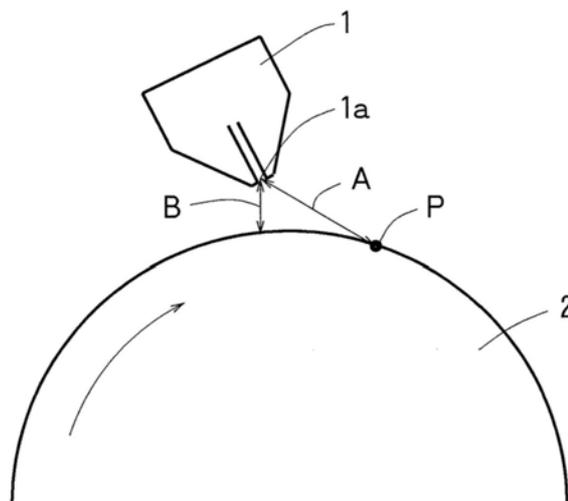
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

聚乙烯醇系薄膜、聚乙烯醇系薄膜的制造方法、偏振膜及偏振片

(57) 摘要

提供能够得到厚度变动少、偏光特性优异的偏振膜的聚乙烯醇系薄膜、以及偏振膜。该聚乙烯醇系薄膜的特征在于,其为厚度5~60 μm、宽度2m以上、长度2km以上的聚乙烯醇系薄膜,薄膜整面的厚度的变异系数为1%以下。



1. 一种聚乙烯醇系薄膜,其特征在于,其为厚度5~60 $\mu\text{m}$ 、宽度2m以上、长度2km以上的聚乙烯醇系薄膜,所述聚乙烯醇系薄膜由聚乙烯醇系树脂水溶液通过流延法制膜并连续干燥而得到,所述聚乙烯醇系树脂水溶液仅包含聚乙烯醇树脂、水和可任选添加的成分,所述可任选添加的成分为选自自由增塑剂和表面活性剂组成的组中的至少1种,并且,

所述薄膜整面的厚度的变异系数为1%以下,所述聚乙烯醇系薄膜的流动方向、即MD方向的厚度的变异系数为0.6%以下。

2. 根据权利要求1所述的聚乙烯醇系薄膜,其特征在于,所述聚乙烯醇系薄膜的厚度为30 $\mu\text{m}$ 以下,宽度为4m以上。

3. 一种聚乙烯醇系薄膜的制造方法,其特征在于,其是将聚乙烯醇系树脂的水溶液从T型缝模喷出到旋转的流延滚筒上来制膜,并连续地干燥而得到的聚乙烯醇系薄膜的制造方法,所述聚乙烯醇系薄膜由聚乙烯醇系树脂水溶液通过流延法制膜而得到,所述聚乙烯醇系树脂水溶液仅包含聚乙烯醇树脂、水和可任选添加的成分,所述可任选添加的成分为选自自由增塑剂和表面活性剂组成的组中的至少1种,并且,

所述薄膜整面的厚度的变异系数为1%以下,所述聚乙烯醇系薄膜的流动方向、即MD方向的厚度的变异系数为0.6%以下,自所述T型缝模向所述流延滚筒喷出的喷出方向与连接所述T型缝模喷出口和所述流延滚筒中心轴的平面所成的角度为40°以下,所述喷出方向为所述T型缝模内部的唇面朝向的方向。

4. 根据权利要求3所述的聚乙烯醇系薄膜的制造方法,其特征在于,自所述T型缝模至所述流延滚筒的滚筒表面的最短距离为2mm以下。

5. 根据权利要求3或4所述的聚乙烯醇系薄膜的制造方法,其特征在于,利用气刀使所述水溶液与所述流延滚筒接触的触线稳定化。

6. 一种偏振膜,其特征在于,由权利要求1或2所述的所述聚乙烯醇系薄膜形成。

7. 一种偏振片,其特征在于,其是在权利要求6所述的偏振膜的至少单面设置保护膜而成的。

## 聚乙烯醇系薄膜、聚乙烯醇系薄膜的制造方法、偏振膜及偏振片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯醇系薄膜。更详细而言,涉及能够得到厚度变动少、偏光特性优异的偏振膜的聚乙烯醇系薄膜、及所述聚乙烯醇系薄膜的制造方法、以及偏振膜、偏振片。

[0002] 以往,聚乙烯醇系薄膜如下制造:将聚乙烯醇系树脂溶解于水等溶剂来制备原液之后,通过溶液流延法(cast法)制膜,使用金属加热辊等进行干燥,从而制造。如此得到的聚乙烯醇系薄膜作为透明性、染色性优异的薄膜而用于许多用途,其有用的用途之一可列举出偏振膜。所述偏振膜用作液晶显示器的基本结构元件,近年来其使用扩展至要求高品质且高可靠性的设备。

[0003] 其中,随着液晶电视等的画面的大型化,需要与现有产品相比平坦性更优异且宽且长尺寸的薄型的偏振膜、以及作为其原卷的聚乙烯醇系薄膜。聚乙烯醇系薄膜由于厚度变动而不平坦时,偏振膜的厚度变动也变大,偏光性能的面内均匀性不足,或组装好的液晶单元中产生应力,引起液晶单元自身的变形、耐久性的降低。作为针对这种问题的对策,例如提出了将TD方向(宽度方向)的厚度变动为 $0.5\mu\text{m}/\text{mm}$ 以下的聚乙烯醇系薄膜用于偏振膜的制造(例如参照专利文献1)。另外,为了抑制厚度变动,提出了使用处于特定的位置关系的模具和金属辊对聚乙烯醇系薄膜进行制膜的方法(例如参照专利文献2。)

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-31720号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2002-144355号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,上述专利文献1中,TD方向的厚度变动相对于每1mm长度为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,但这只是1mm长度中的变动值,可以认为特别是总宽度为2m以上那样的宽薄膜的情况下上述变动值会大幅增大。进而,总长度为2km以上那样的长尺寸薄膜的情况下,所述TD方向的厚度变动会变得更大。

[0010] 另外,即便仅减少TD方向的厚度变动,从聚乙烯醇系薄膜卷放出薄膜来制造偏振膜时,由于MD方向(流动方向:长度方向)的厚度变动,在供于染色、拉伸、硼酸处理之类的各工序时也难以实现均匀处理,存在偏光度在偏振膜的面内变得不均匀的问题。

[0011] 上述专利文献2的实施例中,薄膜的TD方向的厚度变动为 $1.5\mu\text{m}$ ,但薄膜的厚度厚至 $75\mu\text{m}$ ,难以应对偏振膜的薄型化,在薄型化至 $60\mu\text{m}$ 以下时存在无法确保充分的厚度精度的问题。需要说明的是,薄膜的厚度为 $30\mu\text{m}$ 时,若薄膜的厚度变动为 $1.5\mu\text{m}$ ,则厚度变异系数为0.8%左右。

[0012] 另外,与上述专利文献1的情况同样地,即使仅减少TD方向的厚度变动,从聚乙烯醇系薄膜卷放出薄膜来制造偏振膜时,由于MD方向的厚度变动,在供于染色、拉伸、硼酸处

理之类的各工序时也难以实现均匀处理,存在偏光度在偏振膜的面内变得不均匀的问题。

[0013] 另外,聚乙烯醇系薄膜的厚度变动大而不平坦时,存在如下问题:难以卷取于成卷,在保管和输送中薄膜发生了吸湿时,波纹增大,在偏振膜制造前迫使薄膜的大部分被废弃。

[0014] 于是,本发明在这种背景下目的在于,提供能够得到厚度变动少、偏光特性优异的偏振膜的聚乙烯醇系薄膜、及所述聚乙烯醇系薄膜的制造方法、以及偏振膜、偏振片。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等鉴于上述情况而反复进行了深入研究,结果着眼于聚乙烯醇系薄膜的膜厚,发现通过将其变异系数控制得较小,能得到偏光特性优异的偏振膜,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明的第1主旨涉及一种聚乙烯醇系薄膜,其特征在于,其为厚度5~60 $\mu\text{m}$ 、宽度2m以上、长度2km以上的聚乙烯醇系薄膜,薄膜整面的厚度的变异系数为1%以下。

[0018] 另外,本发明的第2主旨涉及一种聚乙烯醇系薄膜的制造方法,其特征在于,其是将聚乙烯醇系树脂的水溶液从T型缝模喷出到旋转的流延滚筒上来制膜,并连续地干燥而得到的聚乙烯醇系薄膜的制造方法,薄膜整面的厚度的变异系数为1%以下。

[0019] 进而,本发明的第3主旨涉及一种偏振膜,其特征在于,由前述聚乙烯醇系薄膜形成。

[0020] 此外,本发明的第4主旨涉及一种偏振片,其特征在于,其是在前述偏振膜的至少单面设置保护膜而成的。

[0021] 发明的效果

[0022] 本发明的聚乙烯醇系薄膜由于厚度精度优异,因此能够得到偏光特性优异的偏振膜,尤其优选以薄型且长尺寸的偏振膜的原卷的形态来使用,能够得到偏光度在面内均匀的前述偏振膜。

## 附图说明

[0023] 图1为示出自T型缝模喷出口至流延滚筒表面的聚乙烯醇系树脂水溶液的喷出状态(飞行时间)的说明图。

[0024] 图2为示出聚乙烯醇系树脂水溶液向流延滚筒表面的着陆状态的说明图。

[0025] 图3为示出聚乙烯醇系树脂水溶液自T型缝模向流延滚筒喷出的喷出方向的说明图。

## 具体实施方式

[0026] 本发明的聚乙烯醇系薄膜的特征在于,其为厚度5~60 $\mu\text{m}$ 、宽度2m以上、长度2km以上的聚乙烯醇系薄膜,薄膜整面的厚度的变异系数为1%以下。

[0027] 此处,上述变异系数是通过以下的方法求出的。

[0028] <测定方法>

[0029] 首先,测定聚乙烯醇系薄膜的任意位置的厚度。

[0030] • 流动方向(MD方向)的测定使用Keyence公司制造的“分光干涉型膜厚计SI-T80”以0.3mm增量分别对于宽度方向(TD方向)的中央部和两端部这三个位置进行6万点测定。

[0031] • TD方向的测定使用山文电气株式会社制造的“连续膜厚计TOF-5R01”分别对于MD方向的前端部、中央部、末端部这三个位置进行4000点测定。

[0032] 接着,对于上述厚度的测定值,根据下述式计算标准偏差。

[0033] [数学式1]

[0034] **标准偏差(S.D.)** =  $\sqrt{(\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1))}$

[0035]  $\bar{x}$ : 平均值

[0036]  $x_i$ : 第i个值

[0037] n: 样品数

[0038] 最后根据以下的算式计算变异系数。

[0039] 变异系数(C.V.) =  $100 \times S.D. / \bar{x}$

[0040] 需要说明的是,本发明中,“薄膜整面”是指针对总长度、总宽度的测定,具体而言,对于MD方向,意味着中央部和两端部的最少三个位置,对于TD方向也意味着中央和两端部的最少三个位置。

[0041] 本发明的聚乙烯醇系薄膜的由上述方法得到的厚度的变异系数必须为1%以下、优选为0.7%以下、特别优选为0.5%以下、进一步优选为0.4%以下。厚度的变异系数大于1%时,偏振膜的性能恶化,无法实现本发明的目的。

[0042] 另外,上述厚度的变异系数的下限值通常为0.01%、优选为0.05%、特别优选为0.1%。

[0043] 上述那样的本发明的聚乙烯醇系薄膜优选为将聚乙烯醇系树脂的水溶液从T型缝模喷出至旋转的流延滚筒上来制膜,并连续地干燥而制造的。

[0044] 作为所述聚乙烯醇系树脂,通常可以使用未改性的聚乙烯醇系树脂、即将醋酸乙烯酯聚合得到的聚醋酸乙烯酯皂化而制造的树脂。根据需要,也可以使用将醋酸乙烯酯与少量(例如为10摩尔%以下、优选为5摩尔%以下)能跟醋酸乙烯酯共聚的成分的共聚物皂化而得到的树脂。作为能跟醋酸乙烯酯共聚的成分,例如可列举出不饱和羧酸(例如包括盐、酯、酰胺、腈等)、碳数2~30的烯烃类(例如,乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯等)、乙烯基醚类、不饱和磺酸盐等。另外,也可以使用将皂化后的羟基进行化学修饰而得到的改性聚乙烯醇系树脂。

[0045] 另外,作为聚乙烯醇系树脂,也可以使用侧链具有1,2-二醇结构的聚乙烯醇系树脂。所述侧链具有1,2-二醇结构的聚乙烯醇系树脂例如可以通过如下方法得到:(i)将醋酸乙烯酯与3,4-二乙酰氧基-1-丁烯的共聚物皂化的方法、(ii)将醋酸乙烯酯与碳酸乙烯基亚乙酯的共聚物皂化及脱羧的方法、(iii)将醋酸乙烯酯与2,2-二烷基-4-乙烯基-1,3-二氧杂环戊烷的共聚物皂化及脱缩酮化的方法、(iv)将醋酸乙烯酯与甘油单烯丙基醚的共聚物皂化的方法、等。

[0046] 聚乙烯醇系树脂的重均分子量优选为10万~30万、特别优选为11万~28万、进一步优选为12万~26万。所述重均分子量过小时,将聚乙烯醇系树脂制成光学薄膜时,存在难以得到充分光学性能的倾向,过大时,存在难以对聚乙烯醇系薄膜进行偏振膜制造时的拉伸的倾向。需要说明的是,上述聚乙烯醇系树脂的重均分子量为通过GPC-MALS法测定的重均分子量。

[0047] 本发明中使用的聚乙烯醇系树脂的平均皂化度通常优选为98摩尔%以上、特别优

选为99摩尔%以上、进一步优选为99.5摩尔%以上、尤其优选为99.8摩尔%以上。所述平均皂化度过小时,将聚乙烯醇系薄膜制成偏振膜时存在得不到充分光学性能的倾向。

[0048] 此处,本发明的平均皂化度根据JIS K 6726而测定。

[0049] 作为本发明中使用的聚乙烯醇系树脂,也可以组合使用改性种类、重均分子量、平均皂化度等不同的2种以上的树脂。

[0050] 使用上述聚乙烯醇系树脂制备聚乙烯醇系树脂水溶液,将该水溶液流延到旋转的流延滚筒(滚筒型辊)上,通过流延法进行制膜、干燥,从而能够连续地制造本发明的聚乙烯醇系薄膜,例如可以通过以下的工序制造。

[0051] (A) 通过流延法对薄膜进行制膜的工序。

[0052] (B) 对制膜而成的薄膜进行加热使其干燥的工序。

[0053] (C) 对干燥的薄膜进行切边后,卷取成卷的工序。

[0054] 以下,对前述工序(A)进行说明。

[0055] 工序(A)中,优选的是,对于上述聚乙烯醇系树脂,使用水等溶剂进行清洗,使用离心分离机进行脱水,制成含水率50重量%以下的聚乙烯醇系树脂湿饼。含水率过大时,存在难以制成期望的水溶液浓度的倾向。

[0056] 将所述聚乙烯醇系树脂湿饼溶解于温水、热水,制备聚乙烯醇系树脂水溶液。

[0057] 聚乙烯醇系树脂水溶液的制备方法没有特别限定,例如可以使用经加热的多螺杆挤出机来制备,此外,也可以在具备上下循环流发生型搅拌翼的溶解罐中投入前述聚乙烯醇系树脂湿饼,向罐中吹入水蒸气进行溶解,制备期望浓度的水溶液。

[0058] 聚乙烯醇系树脂水溶液中,从聚乙烯醇系薄膜的制膜性的观点出发,优选的是,除了聚乙烯醇系树脂之外还根据需要含有甘油、二甘油、三甘油、乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷等通常使用的增塑剂、非离子性、阴离子性、或阳离子性的表面活性剂。

[0059] 如此得到的聚乙烯醇系树脂水溶液的树脂浓度优选为15~60重量%、特别优选为17~55重量%、进一步优选为20~50重量%。所述树脂浓度过低时,干燥负荷变大,因此存在生产能力降低的倾向,过高时,粘度变得过高,存在难以实现均匀溶解的倾向。

[0060] 接着,所得到的聚乙烯醇系树脂水溶液进行脱泡处理。作为脱泡方法,可列举出静置脱泡、利用多螺杆挤出机的脱泡等方法。作为多螺杆挤出机,只要是具有排气孔的多螺杆挤出机,就没有特别限定,通常可以使用具有排气孔的双螺杆挤出机。

[0061] 脱泡处理之后,聚乙烯醇系树脂水溶液以一定量逐次向T型缝模中导入,喷出并流延至旋转的流延滚筒上,通过流延法进行制膜。

[0062] T型缝模出口的聚乙烯醇系树脂水溶液的温度优选为80~100℃、特别优选为85~98℃。

[0063] 所述聚乙烯醇系树脂水溶液的温度过低时,存在流动不良的倾向,过高时,存在发泡的倾向。

[0064] 所述的聚乙烯醇系树脂水溶液的粘度优选在喷出时为50~200Pa·s、特别优选为70~150Pa·s。

[0065] 所述水溶液的粘度过低时,存在流动不良的倾向,过高时,存在流延变得困难的倾向。

[0066] 从T型缝模向流延滚筒喷出的聚乙烯醇系树脂水溶液的喷出速度优选为0.5~5m/

分钟、特别优选为0.8~4m/分钟、进一步优选为1~3m/分钟。

[0067] 所述喷出速度过慢时,存在生产率降低的倾向,过快时,存在流延变得困难的倾向。

[0068] 另外,聚乙烯醇系树脂水溶液自T型缝模喷出口起至到达流延滚筒表面为止的飞行时间优选为0.1~0.7秒,从后述的拉伸应力和压缩应力的缓和的观点出发特别优选为0.2~0.6秒,从能够避免后述由环境导致的形状应变的观点出发,进一步优选为0.2~0.4秒。

[0069] 无论所述飞行时间过短,还是过长,均存在厚度变动增大的倾向。

[0070] 所述飞行时间可以利用自T型缝模1的喷出速度、自T型缝模1的喷出口1a至流延滚筒2的表面(接触点P)的距离A、T型缝模1的唇口开度、聚乙烯醇系树脂水溶液的粘度等来调节(参照图1)。

[0071] 本发明中,为了减少所得到的聚乙烯醇系薄膜的厚度变动,优选设定缓和与应力释放相伴的形状应变的时间和极力避免由环境导致的形状应变的时间。

[0072] 关于前者,例如,聚乙烯醇系树脂水溶液3从上方垂直喷出至旋转的流延滚筒2的顶点时,刚喷出后的聚乙烯醇系树脂水溶液3在流延滚筒侧R产生拉伸应力,在自由面侧S产生压缩应力(参照图2)。在短时间内水溶液与流延滚筒2接触时,两应力差导致厚度变动,但即便是较高粘度的聚乙烯醇系树脂水溶液3,若设置适当的应力缓和的时间,则能够减小对厚度变动的影响。本发明的飞行时间的下限值考虑所述应力缓和的时间来设定。

[0073] 所述流延滚筒的直径优选为2~5m、特别优选为2.4~4.5m、进一步优选为2.8~4m。

[0074] 所述直径过小时,存在干燥长度不足,难以实现速度的倾向,过大时,存在输送性降低的倾向。

[0075] 所述流延滚筒的宽度优选为2m以上、特别优选为3m以上、进一步优选为4m以上、尤其优选为5~6m。

[0076] 流延滚筒的宽度过小时,存在生产率降低的倾向。

[0077] 所述流延滚筒的旋转速度优选为3~50m/分钟、特别优选为4~40m/分钟、进一步优选为5~35m/分钟。

[0078] 所述旋转速度过慢时,存在生产率降低的倾向,过快时,存在干燥不充分的倾向。

[0079] 所述流延滚筒的表面温度优选为40~99℃、特别优选为60~97℃。

[0080] 所述表面温度过低时,存在干燥不良的倾向,过高时,存在发泡的倾向。

[0081] 接着,对前述工序(B)进行说明。工序(B)为对制膜而成的薄膜进行加热使其干燥的工序。

[0082] 利用流延滚筒制膜而成的薄膜的干燥可以通过使膜的表面与背面交替地与多个热辊接触而进行。热辊的表面温度通常为40~150℃、优选为50~140℃。所述表面温度过低时,存在干燥不良的倾向,过高时,过度干燥,存在导致波纹等外观不良的倾向。

[0083] 另外,热辊例如为表面经过镀硬铬处理或镜面处理的、直径0.2~2m的辊,通常使用2~30根、优选10~25根来进行干燥。

[0084] 本发明中,利用热辊的干燥后,优选对薄膜进行热处理。热处理温度优选为60~150℃、特别优选为70~140℃。热处理温度过低时,存在聚乙烯醇系薄膜的耐水性降低等而

导致相位差偏差的倾向,过高时,存在偏振膜制造时的拉伸性降低的倾向。作为所述热处理方法,例如可列举出与高温的热辊接触的方法、利用浮式干燥器进行的方法等。

[0085] 进行了干燥、根据需要的热处理薄膜经过前述工序(C)而成为产品(本发明的聚乙烯醇系薄膜)。工序(C)是将薄膜的两端切边,并卷取成卷的工序。

[0086] 需要说明的是,至此说明了制备聚乙烯醇系树脂水溶液,将该水溶液流延至旋转的流延滚筒(滚筒型辊)上,通过流延法进行制膜、干燥,从而制造聚乙烯醇系薄膜的方法,但也可以将聚乙烯醇系树脂水溶液流延至树脂薄膜上、或金属带上,进行制膜、干燥。

[0087] 于是,得到本发明的聚乙烯醇系薄膜。

[0088] 本发明的聚乙烯醇系薄膜的厚度必须为 $5\sim 60\mu\text{m}$ ,从薄型化的观点出发特别优选为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $5\sim 30\mu\text{m}$ ,从避免断裂的观点出发尤其优选为 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0089] 本发明的聚乙烯醇系薄膜的宽度必须为 $2\text{m}$ 以上,从大面积化的观点出发特别优选为 $3\text{m}$ 以上,从避免断裂的观点出发进一步优选为 $4\sim 6\text{m}$ 。

[0090] 本发明的聚乙烯醇系薄膜的长度必须为 $2\text{km}$ 以上,从大面积化的观点出发特别优选为 $3\text{km}$ 以上、进一步优选为 $4\text{km}$ 以上。

[0091] 需要说明的是,薄膜的长度的上限从避免断裂的观点出发优选为 $50\text{km}$ 以下、特别优选为 $40\text{km}$ 以下、进一步优选为 $30\text{km}$ 以下。

[0092] 如上所述,本发明的聚乙烯醇系薄膜的薄膜整面的厚度的变异系数为 $1\%$ 以下,从偏振膜的偏光性能的观点出发,薄膜的流动方向(MD方向)的厚度的变异系数优选为 $0.7\%$ 以下、特别优选为 $0.6\%$ 以下、进一步优选为 $0.5\%$ 以下。

[0093] 另外,从偏振膜的偏光性能的观点出发,宽度方向(TD方向)的厚度的变异系数优选为 $0.7\%$ 以下、特别优选为 $0.6\%$ 以下、进一步优选为 $0.5\%$ 以下。

[0094] 此处,聚乙烯醇系薄膜的厚度薄时,偏振膜制造时偏光度在流动方向上容易变得不均匀,原卷的流动方向(MD方向)的厚度精度变得重要。

[0095] 详细说明本发明的厚度变异系数。

[0096] 薄膜的厚度变异系数受到流延滚筒的平滑性、流延滚筒的均匀旋转、T型缝模狭缝的开口部的均匀性、聚乙烯醇系树脂水溶液的喷出精度、聚乙烯醇系树脂水溶液向流延滚筒的喷出角度、直至聚乙烯醇系树脂水溶液接触流延滚筒为止的时间和距离、聚乙烯醇系树脂水溶液与流延滚筒的稳定接触、流延滚筒、其后的热辊上的干燥条件等的制约。

[0097] 这些当中,聚乙烯醇系树脂水溶液与流延滚筒的稳定接触是重要的,接触线(触线)沿MD方向前后移动时,在薄膜的MD方向上产生厚度变动。另外,接触线沿TD方向上下波动时,在薄膜的TD方向上产生厚度变动。为了所述触线的稳定化,调整以下的[I]~[V]的方法有效,是优选的。

[0098] [I]“聚乙烯醇系树脂水溶液自T型缝模1的喷出口1a至流延滚筒2的表面(接触点P)的飞行距离A(参照图1)。”

[0099] 该飞行距离A越长,聚乙烯醇系树脂水溶液越容易受到流延滚筒2的旋转、环境的气流的影响,因此,理想的是,自喷出口1a至流延滚筒2的距离尽可能地接近。

[0100] 本发明中,自T型缝模1的喷出口1a至流延滚筒2的表面(接触点P)的最短距离B优选为 $2\text{mm}$ 以下、特别优选为 $1.5\text{mm}$ 以下、进一步优选为 $1\text{mm}$ 以下。所述最短距离B过大时,存在薄膜的厚度变动增大的倾向。

[0101] [II]“聚乙烯醇系树脂水溶液自T型缝模1向流延滚筒2喷出的喷出方向D(参照图3)。”

[0102] 聚乙烯醇系树脂水溶液自上方喷出并接触流延滚筒2为止,因重力而发生滴液时,触线容易紊乱。例如,接触点P处的流延滚筒2的切线与喷出方向D平行时,喷出液(聚乙烯醇系树脂水溶液)因重力而向下方滴落,难以进行平滑的接触。

[0103] 本发明中,自T型缝模1向流延滚筒2喷出的喷出方向(T型缝模内部的唇面朝向的方向)D与连接T型缝模1的喷出口1a和流延滚筒2的中心轴C的平面E所成的角度 $\theta$ 优选为 $40^\circ$ 以下、特别优选为 $1\sim 30^\circ$ 、进一步优选为 $2\sim 20^\circ$ 、尤其优选为 $3\sim 10^\circ$ 。所述角度 $\theta$ 过大时,存在薄膜的厚度变动增大的倾向。

[0104] [III]“气刀和/或气腔。”

[0105] 其为在树脂的挤出成形中用于强制性地使触线稳定化的常规方法。作为气刀、气腔,可以使用公知的方法。

[0106] [IV]“T型缝模的水平度。”

[0107] 由于要制膜的薄膜的宽度为2m以上,因此T型缝模的宽度也为2m以上。所述情况下,不能无视重力的影响,T型缝模使用刚性高的材质并以宽度方向上的T型缝模中央部不会偏移的方式悬挂的方法是有效的。

[0108] 本发明中,优选利用1根以上的吊带悬挂T型缝模,具体而言,T型缝模的宽度方向中央部的由重力导致的偏移优选为0.3mm以下、特别优选为0.2mm以下、进一步优选为0.1mm以下。为了减少所述偏移量,可列举出增加吊带的根数、或变更悬挂位置等方法。

[0109] [V]“流延滚筒的空间位移量。”

[0110] 当然,流延滚筒在空间上摇摆时,来自T型缝模的喷出液无法进行稳定接触。本发明中,向旋转的流延滚筒的上下、前后(MD方向)、左右(TD方向)的摇动分别优选为 $\pm 50\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $\pm 40\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $\pm 30\mu\text{m}$ 以下。所述摇动过大时,存在薄膜的厚度变动增大的倾向。为了减少流延滚筒的摇动,可列举出减少流延滚筒的重量、或提高电动机旋转精度之类的方法。

[0111] 本发明的聚乙烯醇系薄膜的厚度精度优异,适宜用作光学用的聚乙烯醇系薄膜,进而特别优选用作偏振膜用的原卷。

[0112] 以下,对使用本发明的聚乙烯醇系薄膜得到的偏振膜的制造方法进行说明。

[0113] 本发明的偏振膜如下制造:将上述聚乙烯醇系薄膜从卷上放出,沿水平方向输送,经过溶胀、染色、硼酸交联、拉伸、清洗、干燥等工序制造。

[0114] 溶胀工序在染色工序之前实施。通过溶胀工序,除了能够清洗聚乙烯醇系薄膜表面的污渍之外,还具有通过使聚乙烯醇系薄膜溶胀而防止染色不均等的效果。溶胀工序中,作为处理液,通常使用水。该处理液只要主成分为水,则也可以加入少量的碘化物、表面活性剂等添加物、醇等。溶胀浴的温度通常为 $10\sim 45^\circ\text{C}$ 左右,在溶胀浴中的浸渍时间通常为0.1~10分钟左右。

[0115] 染色工序通过使薄膜接触含有碘或二色性染料的液体来进行。通常使用碘-碘化钾的水溶液,碘的浓度为 $0.1\sim 2\text{g/L}$ 、碘化钾的浓度为 $1\sim 100\text{g/L}$ 是合适的。染色时间为30~500秒左右是实用的。处理浴的温度优选为 $5\sim 50^\circ\text{C}$ 。水溶液中,除了水溶剂之外,也可以含有少量与水具有相容性的有机溶剂。

[0116] 硼酸交联工序可以使用硼酸、硼砂等碘化合物来进行。碘化合物以水溶液或水-有机溶剂混合液的形态以10~100g/L左右的浓度来使用,从偏光性能的稳定化的观点出发优选在液体中共存碘化钾。优选处理时的温度为30~70℃左右、处理时间为0.1~20分钟左右,另外,也可以根据需要在处理中进行拉伸操作。

[0117] 拉伸工序优选沿单轴方向拉伸3~10倍、优选3.5~6倍。此时,拉伸方向的正交方向上也可以进行若干拉伸(防止宽度方向的收缩的水平或其以上的拉伸)。拉伸时的温度优选为40~170℃。进而,拉伸倍率最终设定为前述范围即可,拉伸操作不仅可以在一个阶段中实施,而且只要在制造工序的任意的范围的阶段中实施即可。

[0118] 清洗工序例如通过在水、碘化钾等碘化物水溶液中浸渍聚乙烯醇系薄膜来进行,可以去除薄膜的表面上产生的析出物。使用碘化钾水溶液时的碘化钾浓度可以为1~80g/L左右。清洗处理时的温度通常为5~50℃、优选为10~45℃。处理时间通常为1~300秒、优选为10~240秒。需要说明的是,也可以将水清洗与利用碘化钾水溶液的清洗适当组合来进行。

[0119] 干燥工序在大气中在40~80℃下进行1~10分钟即可。

[0120] 另外,偏振膜的偏光度优选为99.5%以上、更优选为99.8%以上。偏光度过低时,存在变得无法确保液晶显示器的对比度的倾向。

[0121] 需要说明的是,偏光度通常利用在将2张偏振膜以其取向方向为同一方向的方式重叠的状态下在波长 $\lambda$ 下测定的透光率( $H_{11}$ )及在将2张偏振膜以取向方向为互相正交的方向的方式重叠的状态下在波长 $\lambda$ 下测定的透光率( $H_1$ )、根据下述式来算出。

$$[0122] \quad ((H_{11} - H_1) / (H_{11} + H_1))^{1/2}$$

[0123] 进而,本发明的偏振膜的单体透射率优选为42%以上。所述单体透射率过低时,存在无法实现液晶显示器的高亮度化的倾向。

[0124] 单体透射率使用分光光度计测定偏振膜单体的透光率而得到的值。

[0125] 于是,得到本发明的偏振膜,本发明的偏振膜适合于制造颜色不均少的偏振片。

[0126] 以下,说明本发明的偏振片的制造方法。

[0127] 本发明的偏振膜在其单面或双面借助粘接剂粘贴光学各向同性的树脂薄膜作为保护膜而成为偏振片。作为保护膜,例如可列举出纤维素三乙酸酯、纤维素二乙酸酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、环烯烃聚合物、环烯烃共聚物、聚苯乙烯、聚醚砜、聚芳酯、聚-4-甲基戊烯、聚苯醚等的薄膜或片。

[0128] 粘贴方法利用公知的方法进行,例如,通过将液态的粘接剂组合物均匀地涂布在偏振膜、保护膜或者这两者后,粘贴两者并压接,加热、照射活性能量射线来进行。

[0129] 另外,对于偏振膜而言,为了实现薄膜化,也可以在其单面或两面涂布氨基甲酸酯系树脂、丙烯酸类树脂、脲醛树脂等固化性树脂并进行固化来代替上述保护薄膜,从而制成偏振片。

[0130] 由本发明得到的偏振膜、偏振片的厚度变异系数优异,无颜色不均且偏光性能的面内均匀性也优异,可优选地用于便携信息终端、个人电脑、电视、投影仪、标识系统、电子台式计算机、电子表、文字处理器、电子纸、游戏机、摄像机、照相机、电子相册、温度计、音响、汽车、机械类的仪表类等的液晶显示装置;太阳镜、防眩眼镜、立体眼镜、可穿戴显示器、显示器件(CRT、LCD、有机EL、电子纸等)用反射降低层、光通信仪器、医疗仪器、建筑材料、玩

具等。

[0131] 实施例

[0132] 以下,列举实施例来更具体地说明本发明,但本发明在不超出其主旨的范围内不限于以下的实施例。

[0133] 需要说明的是,例中表示为“份”、“%”时意味着重量基准。

[0134] 关于各物性,如下所述地求出。

[0135] (1) 厚度

[0136] 测定聚乙烯醇系薄膜的MD方向与TD方向的厚度。

[0137] • 流动方向(MD方向)的测定使用Keyence公司制造的“分光干涉型膜厚计SI-T80”以0.3mm增量分别对于宽度方向(TD方向)的中央部和两端部(自两端起20cm内侧)这3个位置进行6万点测定。

[0138] • TD方向的测定使用山文电气株式会社制造的“连续膜厚计TOF-5R01”分别对于MD方向的前端部、中央部、末端部这三个位置进行4000点测定。

[0139] (2) 厚度变异系数

[0140] 使用上述厚度的测定值,通过下述式进行计算。

[0141] [数学式2]

[0142] 变异系数(C.V.) =  $100 \times S.D. / x$

[0143] “标准偏差(S.D.) =  $\sqrt{(\sum (x_i - x)^2 / (n-1))}$ ”

[0144] x: 平均值

[0145]  $x_i$ : 第i个值

[0146] n: 样品数”

[0147] (3) 偏光度(%)

[0148] 从所得到的偏振膜的宽度方向的中央部切出拉伸方向200mm×宽度方向40mm的条状样品,使用大塚电子株式会社制造的“RETS-1100A”沿拉伸方向以10mm间隔测定10点的偏光度。

[0149] <实施例1>

[0150] (聚乙烯醇系薄膜的制造)

[0151] 加入重均分子量142000、皂化度99.8摩尔%的聚乙烯醇系树脂1000kg、水2000kg、作为增塑剂的甘油100kg,边搅拌边升温至150℃,进行浓度调整至树脂浓度25%,得到均匀溶解的聚乙烯醇系树脂水溶液。接着,将该聚乙烯醇系树脂水溶液供给至双螺杆挤出机并进行脱泡后,将水溶液温度设为95℃,从T型缝模喷出口以喷出速度2.5m/分钟流延到旋转的流延滚筒上,进行制膜。自T型缝模喷出口至流延滚筒表面的最短距离为2mm,自T型缝模向流延滚筒喷出的喷出方向(T型缝模内部的唇面朝向的方向)与连接T型缝模喷出口和流延滚筒中心轴的平面所成的角度为15°(参照表1)。

[0152] 接着,将所得到的薄膜从流延滚筒上剥离,进行使用热辊的干燥和使用浮式干燥器的热处理。接着,通过切边来裁剪两端部使得宽度成为4m,得到聚乙烯醇系薄膜。

[0153] 将所得到的聚乙烯醇系薄膜的特性示于表2。

[0154] 接着,使用上述得到的聚乙烯醇系薄膜,按照以下的要领得到偏振膜,进行以下的评价。将评价结果示于表3。

[0155] (偏振膜的制造)

[0156] 将所得到的聚乙烯醇系薄膜浸渍于水温25℃的水槽中并拉伸至1.7倍。接着,浸渍在包含碘0.5g/L、碘化钾30g/L的28℃水溶液中并拉伸至1.6倍,接着浸渍在硼酸40g/L、碘化钾30g/L的组成的水溶液(55℃)中同时单轴拉伸至2.1倍并进行硼酸处理。然后,用碘化钾水溶液进行清洗,干燥,得到总拉伸倍率5.8倍的偏振膜。将所得到的偏振膜的偏光特性示于表3。

[0157] <实施例2、3、5~7、比较例1~4>

[0158] 实施例1中,除了将薄膜制膜的条件如表1所示那样进行变更之外同样地进行,得到聚乙烯醇系薄膜,进而与实施例1同样地得到偏振膜。

[0159] 对于所得到的聚乙烯醇系薄膜和偏振膜,进行与实施例1同样的评价。将评价结果示于表2和表3。

[0160] <实施例4>

[0161] 实施例1中,将薄膜制膜的条件如表1所示那样进行变更,进而在水溶液的喷出时在水溶液的触线上部设置气刀(高度5mm、角度90°),从气刀以10kPa的空气压力喷出空气,使触线稳定化,除此之外与实施例1同样地进行,得到聚乙烯醇系薄膜,进而与实施例1同样地得到偏振膜。

[0162] 对于所得到的聚乙烯醇系薄膜和偏振膜,进行与实施例1同样的评价。将评价结果示于表2和表3。

[0163] [表1]

[0164]

	自T型缝模喷出口 至流延滚筒表面的 最短距离 (mm)	自T型缝模向流延滚筒喷出的喷出方向 (T型缝模内部的唇面朝向的方向) 与连接T型缝模喷出口和流延滚筒中心轴 的平面所成的角度 (°)
实施例1	2.0	15
实施例2	2.0	5
实施例3	1.5	35
实施例4	1.5	35
实施例5	0.8	35
实施例6	0.5	35
实施例7	0.5	5
比较例1	7.5	35
比较例2	5.0	35
比较例3	2.5	45
比较例4	2.5	40

[0165] [表2]

	薄膜卷的尺寸		MD方向的 厚度平均值 ( $\mu\text{m}$ )	MD方向 的厚度 标准偏差 ( $\mu\text{m}$ )	MD方向 的厚度 变异系数 (%)	TD方向 的厚度 平均值 ( $\mu\text{m}$ )	TD方向 的厚度 标准偏差 ( $\mu\text{m}$ )	TD方向 的厚度 变异系数 (%)
	宽度 (m)	长度 (km)						
实施例1	4	4	29.65	0.18	0.55	30.3	0.18	0.61
实施例2	4	4	29.63	0.17	0.53	29.3	0.16	0.55
实施例3	4	4	29.56	0.20	0.69	29.5	0.17	0.59
实施例4	4	4	29.44	0.17	0.58	29.5	0.14	0.47
实施例5	4	4	29.90	0.18	0.59	30.1	0.14	0.48
实施例6	4	4	29.47	0.17	0.56	30.5	0.13	0.44
实施例7	4	4	29.35	0.10	0.34	30.3	0.07	0.24
比较例1	4	4	30.25	0.43	1.42	31.0	0.47	1.52
比较例2	4	4	30.10	0.33	1.11	30.5	0.35	1.14
比较例3	4	4	30.17	0.30	1.00	30.8	0.44	1.13
比较例4	4	4	30.15	0.27	0.90	30.8	0.34	1.10

[0166] [表3]

	偏光度				单体透射率 (%)
	平均值 (%)	最大值 (%)	最小值 (%)	R (最大值-最小值) (%)	
实施例1	99.95	99.97	99.94	0.03	43.6
实施例2	99.96	99.97	99.95	0.02	43.6
实施例3	99.94	99.96	99.92	0.04	43.6
实施例4	99.95	99.96	99.94	0.02	43.6
实施例5	99.95	99.96	99.94	0.02	43.6
实施例6	99.96	99.97	99.96	0.01	43.6
实施例7	99.97	99.98	99.97	0.01	43.6
比较例1	99.92	99.97	99.90	0.07	43.6
比较例2	99.93	99.97	99.91	0.06	43.6
比较例3	99.94	99.96	99.91	0.05	43.6
比较例4	99.93	99.95	99.90	0.05	43.6

[0167] 实施例1~7的聚乙烯醇系薄膜即便为薄型、宽且长尺寸,MD方向、TD方向任一者的厚度变异系数也均为1%以下,因此所得到的偏振膜的偏光度在面内均匀,另一方面,比较例1~4的聚乙烯醇系薄膜的厚度的变异系数大,所得到的偏振膜的偏光度在面内不均匀。

[0168] 另外,可知,通过自T型缝模喷出口至流延滚筒表面的最短距离(mm)、自T型缝模向流延滚筒喷出的喷出方向(T型缝模内部的唇面朝向的方向)与连接T型缝模喷出口和流延滚筒中心轴的平面所成的角度( $^{\circ}$ )的调整、气刀的使用等,能够制造厚度变异系数小的聚乙

烯醇系薄膜。

[0171] 上述实施例中,示出了本发明的具体方式,但上述实施例只不过是单纯的例示,不做限定性解释。意图本领域技术人员显而易见的各种变形属于本发明的范围内。

[0172] 产业上的可利用性

[0173] 由本发明得到的偏振膜、偏振片的厚度变异系数优异,偏光性能的面内均匀性也优异,可优选地用于便携信息终端、个人电脑、电视、投影仪、标识系统、电子台式计算机、电子表、文字处理器、电子纸、游戏机、摄像机、照相机、电子相册、温度计、音响、汽车、机械类的仪表类等的液晶显示装置;太阳镜、防眩眼镜、立体眼镜、可穿戴显示器、显示器件(CRT、LCD、有机EL、电子纸等)用反射降低层、光通信仪器、医疗仪器、建筑材料、玩具等。

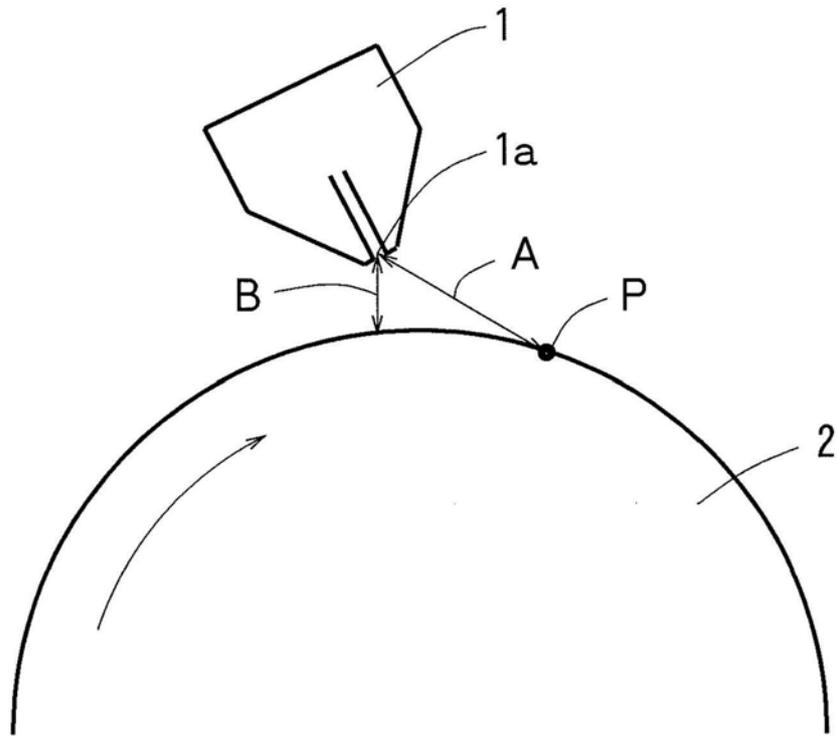


图1

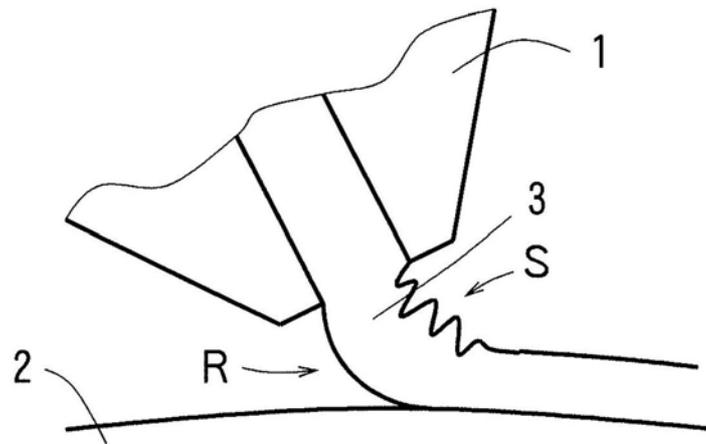


图2

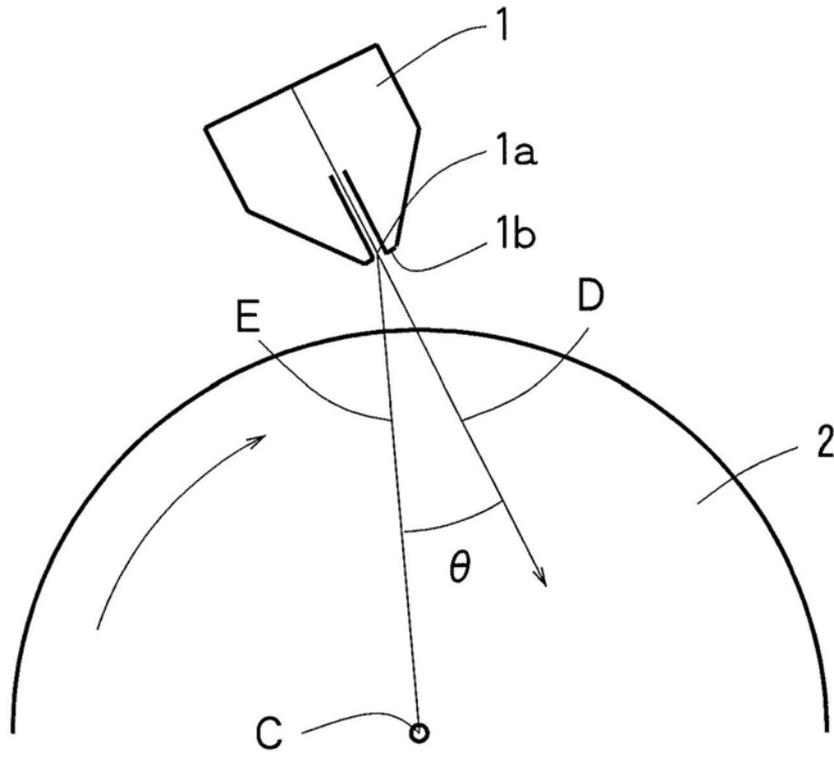


图3