



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101706596 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200910178704. 7

JP 特开 2002-60505 A, 2002. 02. 26, 全文 .

(22) 申请日 2005. 12. 19

CN 1499224 A, 2004. 05. 26, 全文 .

(30) 优先权数据

审查员 崔秀艳

2004-381185 2004. 12. 28 JP

(62) 分案原申请数据

200580045152. 2 2005. 12. 19

(73) 专利权人 日本合成化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 大野秀树 千神昭彦 早川诚一郎

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

(51) Int. Cl.

G02B 5/30 (2006. 01)

B29C 41/26 (2006. 01)

B29C 41/46 (2006. 01)

B29L 7/00 (2006. 01)

B29K 29/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2002-28939 A, 2002. 01. 29, 全文 .

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

制备聚乙烯醇膜的方法

(57) 摘要

本发明提供聚乙烯醇膜, 其具有 3 μ m 或更大的宽度, 平面内延迟值为 30nm 或更低, 并且平面内延迟值的波动为 15nm 或更低。

1. 制备聚乙烯醇膜的方法,其包括:

通过流延法形成膜的步骤,和

通过多个各自具有表面温度为 40℃或更高的热辊热处理所述膜的步骤,

其中在所述热处理的步骤中,上述膜平面内的任意一个点与每个上述热辊的接触时间为 1 至 6 秒,热辊为 12 ~ 30 个,接触时间的总和为 30 ~ 100 秒,膜的传送速率为 4 ~ 15m/分钟,所述热辊的表面温度为 40 ~ 150℃,所述膜的加热后的水含量为 5wt%或更低,所述膜具有 3m 或更大的宽度。

2. 如权利要求 1 所述的制备聚乙烯醇膜的方法,其中所有上述热辊的各自直径为 150 至 500mm。

制备聚乙烯醇膜的方法

[0001] 本申请是申请日为 2005 年 12 月 19 日、申请号为 200580045152.2(PCT/JP2005/023238)、发明名称为“聚乙烯醇膜和使用它的偏振膜和偏振板”的中发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及聚乙烯醇膜。更具体地,本发明涉及具有低的双折射的聚乙烯醇膜及其制备方法,以及偏振膜和得自上述膜的偏振板,其在偏光度的平面内均匀性方面是优异的。

背景技术

[0003] 迄今为止,聚乙烯醇膜已经通过如下步骤制备:将基于聚乙烯醇的树脂溶解于例如水的溶剂中以制备储备溶液,随后通过溶液流延法(下文中称为流延法)形成膜,利用金属加热辊等干燥所述膜,和如果需要,将其经历热处理。由此获得的聚乙烯醇膜已经大量用作透明性和染色性优异的膜,并且偏振膜被例举为其有用的应用之一。这样的偏振膜已经用作液晶显示器的基本组成元件并且在近年来,其应用已经扩展到需要高清晰度和高可靠性的显示设备上。

[0004] 在这样的情况下,由于液晶电视等的屏幕尺寸扩大,希望具有比传统偏振膜的偏振性能,尤其是偏振性能的平面内均匀性更加优异的偏振膜。为了获得在偏振性能的平面内均匀性优异的偏振膜,重要的是待用作偏振膜的原膜的聚乙烯醇膜是光学上均匀的,并且尤其平面内延迟值的均匀性是重要的。作为一个解决方案,有人提出基于聚乙烯醇的聚合物膜,其中该膜的宽度为 2m 或更大,在宽度方向彼此间隔 1cm 的两点之间的延迟值的差为 5nm 或更低,并且在宽度方向彼此间隔 1m 的两点之间的延迟值的差为 50nm 或更低(例如参见专利文献 1)。另外,有人提出使用聚乙烯醇膜,其中在将其从流延基材上剥离时该膜的水含量被设定为至少 10wt%(例如参见专利文献 2)。

[0005] 顺便提及,在下文中,“延迟”指“平面内延迟值”除非另外说明。

[0006] 然而,即使通过这些公开的技术,所形成的聚乙烯醇膜的延迟不是常数并且在利用该聚乙烯醇膜作为原膜制备的偏振膜中可能出现不均匀性。关于专利文献 1 的聚乙烯醇膜,在其中膜宽为 2m 或更大的情况下,在所述膜上的两点之间的延迟差异为数十 nm,并因此该膜不能符合要获得光学均匀膜具有 3m 或更大的宽度的新要求。另外,由于所述延迟自身是大的,整个偏振板的光学设计变得复杂。

[0007] 通常,关于聚乙烯醇膜,其显示出所述延迟在两端增加和在中间部分降低的趋势。其原因之一为在所述膜的干燥步骤和热处理步骤过程中发生脱水收缩,并因而易于将应力赋予到所述膜的两端部分。所述应力由于所述膜的水含量降低而易于产生,并且该应力在所述水含量变为 20wt%或更低的步骤中,特别是在所述水含量变为 10wt%或更低的步骤中增加。

[0008] 另外,作为专利文献 2,当将其从流延基材上剥离时,所述膜的水含量低于

10wt%，在这种情况下，在剥离步骤之前所述延迟的不均匀性增加。

[0009] 由于所述膜变宽，在宽度方向所述延迟的不均匀性变得显著，并且在常用的具有宽度为 2m 的聚乙烯醇膜中，在两端和中央部分之间存在的延迟的不均匀性为约 10nm。由于所述膜的宽度变宽，在宽度方向中变得难于使所述延迟变平。这是具有宽度为 3m 或更大的光学均匀膜不能通过传统的方法制备的一个原因。

[0010] 专利文献 1 :JP-A-2002-28939

[0011] 专利文献 2 :JP-A-6-138319

发明内容

[0012] 要解决的技术问题

[0013] 本发明的目的是提供聚乙烯醇膜，其具有小的平面内延迟值和宽度方向平面内延迟值小的波动，其满足显示器面积增大和精细度增强的要求，以及提供偏振膜和进一步提供偏振板，其在偏光度的平面内均一性是优异的。

[0014] 技术方案

[0015] (1) 聚乙烯醇膜，其具有 3m 或更大的宽度，平面内延迟值为 30nm 或更低，并且在所述膜的宽度方向中平面内延迟值的波动为 15nm 或更低。

[0016] (2) 根据第 (1) 项的聚乙烯醇膜，其具有 30 至 70 μm 的厚度。

[0017] (3) 根据第 (1) 项的聚乙烯醇膜，其用作偏振膜的原膜。

[0018] (4) 制备聚乙烯醇膜的方法，其包括：

[0019] 通过流延法形成膜的步骤，和

[0020] 通过多个各自具有表面温度为 40°C 或更高的热辊热处理所述膜的步骤，

[0021] 其中在所述热处理的步骤中，上述膜平面内的任意一个点与每个上述热辊的接触时间为 1 至 6 秒。

[0022] (5) 根据第 (4) 项的制备聚乙烯醇膜的方法，其中上述膜平面内的任意一个点与每个上述热辊的接触时间的总和为 30 至 100 秒。

[0023] (6) 根据第 (4) 项的制备聚乙烯醇膜的方法，其中所有上述热辊的各自直径为 150 至 500mm。

[0024] (7) 制备聚乙烯醇膜的方法，其包括：

[0025] 通过流延法形成膜的步骤，和

[0026] 通过多个各自具有表面温度为 40°C 或更高的热辊热处理所述膜的步骤，

[0027] 其中在所述热处理的步骤中，上述膜平面内的任意一个点与每个上述热辊的接触时间为 1 至 6 秒，并且上述膜为根据第 (1) 项的聚乙烯醇膜。

[0028] (8) 根据第 (7) 项的制备聚乙烯醇膜的方法，其中上述膜平面内的任意一个点与每个上述热辊的接触时间的总和为 30 至 100 秒。

[0029] (9) 根据第 (7) 项的制备聚乙烯醇膜的方法，其中所有上述热辊的各自直径为 150 至 500mm。

[0030] (10) 由根据第 (1) 项的聚乙烯醇膜形成的偏振膜。

[0031] (11) 包含根据第 (10) 项的偏振膜和在上述偏振膜的至少一个表面上提供的保护膜的偏振板。

[0032] 有益效果

[0033] 由于本发明的聚乙烯醇具有低的平面内延迟值和在中平面内延迟值的小的波动,所述膜优选用作在制备偏光度的平面内均一性优异的偏振膜中的原膜。

具体实施方式

[0034] 本发明涉及聚乙烯醇膜,其具有 3m 或更大的宽度,平面内延迟值为 30nm 或更低,并且平面内延迟值的波动为 15nm 或更低。

[0035] 在本发明中,术语“所述膜的平面内延迟值为 N 或更低”指在所述膜表面的任何地方所述膜的平面内延迟值为 N 或更低。关于这一点,所述膜的平面内延迟值的评价通过测定在待测膜的宽度方向 (TD) 中多个测量点和测量在各自测量点处的延迟值而进行。所述延迟值为由 $(n_x - n_y) \times d$ 定义的值,其中在每个测量点处所述膜的平面内最大折射率由 n_x 表示,在垂直于 n_x 方向的方向中所述膜的折射率由 n_y 表示,并且所述膜的厚度由 d 表示。

[0036] 另外,术语“在所述膜的宽度方向中所述膜的平面内延迟值的波动”为在如上测量的膜的宽度方向中延迟值的最大值和最小值之间的差的绝对值。

[0037] 本发明的聚乙烯醇膜由基于聚乙烯醇的树脂通过在下文中提及的制备方法而制备。作为基于聚乙烯醇的树脂,通常采用由皂化聚乙酸乙烯酯制备的树脂,所述皂化聚乙酸乙烯酯通过乙酸乙烯酯的聚合而获得。然而,在本发明的聚乙烯醇膜中,所述树脂并不必然限制于此,并且还可以使用通过乙酸乙烯酯的共聚物与少量可与乙酸乙烯酯共聚的组分皂化获得的树脂。作为可与乙酸乙烯酯共聚的组分,可以提及的有不饱和羧酸(包括盐、酯、酰胺或腈);具有 2 至 30 个碳原子的烯烃(乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯,等);乙烯基醚;不饱和磺酸盐;等。

[0038] 本发明的基于聚乙烯醇的树脂的重均分子量没有特别限制,但通过凝胶渗透色谱法-低角度激光散射法(下文中称作 GPC-LALLS 法)测量的重均分子量优选为 120,000 至 300,000,更优选为 130,000 至 260,000,更优选为 140,000 至 200,000。当所述重均分子量低于 120,000 时,在所述聚乙烯醇膜被用作光学膜的情况下,不能获得足够的光学性能。当所述重均分子量超过 300,000 时,在所述聚乙烯醇膜被用作偏振膜的情况下,拉伸是困难的,并且因此难于工业生产。因此,这些情况不是优选的。

[0039] 另外,所述基于聚乙烯醇的树脂的皂化程度优选为 97 至 100mol%,更优选 98 至 100mol%,又优选为 99 至 100mol%。当所述皂化程度低于 97mol% 时,在所述基于聚乙烯醇的树脂被用作光学膜的情况下,不能获得足够的光学性能,因此这种情况不是优选的。

[0040] 本发明的聚乙烯醇膜的平面内延迟值为 30nm 或更低,优选 5 至 30nm,更优选 5 至 25nm,又优选 5 至 20nm。在所述聚乙烯醇膜被用作偏振膜的原膜的情况下,所述延迟值在拉伸步骤中显著增加。因此,在作为原膜的聚乙烯醇膜的平面内延迟值超过 30nm 的情况下,在形成的偏振膜和偏振板中整个膜自身的延迟的影响增加,并且液晶盒的光学设计变得复杂。另外,在所述原膜的平面内延迟值未被控制在特定范围的情况下,所述偏振膜的延迟值在每个产品上波动很大,并且制备具有稳定品质的液晶盒变得困难。另外,更优选所述膜具有较小的平面内延迟值。然而,在作为原膜的聚乙烯醇膜的平面内延迟值为小于 5nm 的情况下,必须非常严格地控制成膜条件,并且所述值受一些条件变化的影响,因此生产性趋于变差。

[0041] 另外,在宽度方向,本发明的聚乙烯醇膜的平面内延迟值的波动为 15nm 或更低,优选 10nm 或更低,更优选 7nm 或更低,又优选 5nm 或更低。另外,在所述膜宽度方向的平面内延迟值的波动的低限为 0(零),如由上述说明明显可见的。在所述宽度方向的延迟值的波动超过 15nm 的情况下,当所述膜被用作偏振膜的原膜时,所形成的偏振膜的偏光度的波动增加。另外,更优选在所述膜的宽度方向中的平面内延迟值的较小的波动。

[0042] 考虑到在制造偏振膜中的生产性,本发明的聚乙烯醇膜的宽度为 3m 或更大,优选 3.5m 或更大。另外,所述膜宽度的上限优选为 6m 或更低,因为当所述膜经历在生产所述偏振膜的单轴拉伸时,均匀拉伸有时是困难的。本发明的聚乙烯醇膜的厚度优选 30 至 100 μm ,更优选 40 至 90 μm ,特别优选 30 至 70 μm 。当所述厚度低于 30 μm 时,拉伸是困难的。当所述厚度超过 30 μm 时,在膜形成中的准确度降低。因此这种情况不是优选的。

[0043] 本发明的聚乙烯醇膜的光透过率优选 90% 或更高,更优选 91% 或更高。所述光透过率的上限为 95%。

[0044] 本发明的聚乙烯醇膜拉伸强度优选为 70N/mm² 或更高,更优选 75N/mm² 或更高。另外,所述拉伸强度的上限优选为 115N/mm² 或更低,更优选 110N/mm² 或更低。关于这一点,在本发明中的拉伸强度为通过将在 20°C 和 65% RH 的环境下湿度被控制的测试片经历在相同环境下拉伸速率为 1000mm/min 的拉伸试验而获得的拉伸强度。

[0045] 本发明的聚乙烯醇膜的完全溶解温度优选为 65°C 或更高,进一步优选为 65 至 90°C,更优选为 71 至 80°C。关于这一点,在本发明中的完全溶解温度为当将 2000ml 水放置于 2 升烧杯中并被温热至 30°C 的温度,然后将 2cm×2cm 的膜的碎片装入其中,并且在搅拌下将水温以 3°C / 分钟的速率升高时,所述膜完全溶解的温度。所述膜的碎片的厚度没有特别限制,只要其为 30 至 70 μm 。

[0046] 通常,所述聚乙烯醇膜的制备通过如下步骤进行:利用前述基于聚乙烯醇的树脂制备基于聚乙烯醇的树脂的水溶液,和通过将该水溶液在鼓式辊(drum roll)上流延形成膜,随后干燥和,如果需要,进行热处理。本发明的聚乙烯醇膜可以例如通过如下所述的制备方法制备。

[0047] 下文中将描述本发明的聚乙烯醇膜的制备方法。

[0048] 本发明的聚乙烯醇膜的制备方法包括如下步骤:通过流延法形成膜的步骤,和通过多个各自具有表面温度为 40°C 或更高的热辊热处理该膜的步骤,其中上述膜平面内的任意一个点与每个上述热辊的接触时间为 1 至 6 秒。

[0049] 关于这一点,上述“热处理的步骤”包括将膜干燥的步骤和所述膜在干燥后所经历的热处理的步骤。

[0050] 在本发明的聚乙烯醇膜的制备方法中,制备包含上述基于聚乙烯醇的树脂的基于聚乙烯醇的树脂的水溶液。基于聚乙烯醇的树脂的水溶液的浓度优选为 10 至 50wt%,特别选为 15 至 40wt%,特别选为 20 至 30wt%。当所述浓度低于 10wt% 时,干燥的负担变大并且因此生产能力变差。当所述浓度大于 50wt% 时,粘度太高以致于不能获得均匀的溶解。因此,这种情况不是优选的。

[0051] 另外,向所述基于聚乙烯醇的树脂的水溶液中,如果需要,可以加入常用的增塑剂,如甘油、二甘油、三甘油、乙二醇和三甘醇,和 / 或非离子型、阴离子型或阳离子型表面活性剂。

[0052] 在所述基于聚乙烯醇的树脂的水溶液的制备中,溶解所述树脂的温度条件优选为 50 至 200℃,更优选 100 至 150℃。当所述温度低于 50℃时,发动机的负荷变大。当所述温度超过 200℃时,所述基于聚乙烯醇的树脂出现降解。因此,这种情况不是优选的。另外,用于溶解所述树脂的时间优选为 1 至 20 小时,更优选 2 至 20 小时。当所述时间低于 1 小时时,溶解不充分。当所述时间超过 20 小时时,生产率是差的。因此,这种情况不是优选的。

[0053] 然后,将所形成的基于聚乙烯醇的树脂的水溶液经历消泡处理。作为所述消泡法,可以提及静置消泡、借助于多螺杆挤出机消泡,等。在本发明的制备方法中,优选借助于多螺杆挤出机的消泡方法。所述多螺杆挤出机没有特别限制,只要其为具有弯头 (bent) 的多螺杆挤出机,但通常使用具有弯头的双螺杆挤出机。

[0054] 借助于多螺杆挤出机进行的消泡处理随着将基于聚乙烯醇的树脂的水溶液在如下条件下进料到所述多螺杆挤出机中而进行,所述条件为在位于所述弯头部件处的树脂的温度为 100 至 200℃,进一步优选 110 至 150℃,和挤出机头的树脂压力优选为 2 至 100kg/cm²,进一步优选为 5 至 70kg/cm²。当在所述弯头部件处的树脂温度低于 100℃时,消泡是不充分的。当所述温度超过 200℃时,可能发生树脂的降解。另外,当所述挤出机头的树脂压力低于 2kg/cm² 时,消泡是不充分的。当所述压力超过 100kg/cm² 时,可能发生树脂在管道等处的泄漏,并且因此稳定生产变得不可能。

[0055] 在消泡处理后,将从所述多螺杆挤出机中放出的基于聚乙烯醇的树脂的水溶液通过特定量引入到 T 型狭缝模头中特定量。之后,将从所述狭缝模头排出的基于聚乙烯醇的树脂的水溶液流延并形成膜。

[0056] 作为所述 T 型狭缝模头,通常采用细长的矩形 T 型狭缝模头。

[0057] 另外,在所述 T 型狭缝模头的出口处的树脂温度优选为 80 至 100℃,更优选 85 至 98℃。当在所述 T 型狭缝模头的出口处的树脂温度低于 80℃时,流动性不充分。当所述温度超过 100℃时,形成气泡。因此,这种情况不是优选的。

[0058] 在流延所述基于聚乙烯醇的树脂的水溶液中,通常使用鼓式辊或环形带,但考虑到缠绕和延长、膜厚的均匀性,等,优选使用鼓式辊。

[0059] 在流延和例如在所述鼓式辊上形成膜的情况下,所述鼓式辊的旋转速率优选为 5 至 30m/分钟,特别优选为 6 至 20m/分钟。所述鼓式辊的表面温度优选为 70 至 99℃,更优选为 75 至 97℃。当所述鼓式辊的表面温度低于 70℃时,干燥是不充分的。当所述温度超过 99℃时,在所述膜中形成气泡。因此,这种情况不是优选的。所述鼓式辊的尺寸没有特别限制,只要形成具有宽度为 3m 或更大的膜,但例如,所述辊的直径优选为 3100 至 5000mm,更优选 3100 至 4000mm。

[0060] 在流延和在鼓式辊上成膜后所述膜的水含量优选为 10 至 30wt%,特别优选 15 至 25wt%。当所述水含量超过 30wt%时,所述膜难于从所述辊上剥离并且在干燥步骤上的负荷增加,因此这种情况不是优选的。另外,当所述含量低于 10wt%时,由于水的快速蒸发导致延迟增加,因此这种情况不是优选的。

[0061] 将通过上述步骤获得的形成膜后的膜利用将其前面和后面与所述热辊交替接触而进行干燥,并且然后,如果需要,进行热处理。在本发明中,所述热辊指待用于在利用鼓式辊流延和成膜的步骤之后的随后步骤中使用的辊,所述流延和成膜的步骤通过流延法和具有加热装置的和其表面温度为 40℃ 或更高的辊而进行。在所述辊的表面温度低于 40℃ 的

情况下,干燥效率是差的并且热辊的使用几乎没有意义。不具有加热装置和仅具有传送所述膜的功能的辊不符合本发明的热辊,即使当其表面温度超过40°C。另外,在所述热辊的圆周方向,所述膜和所述热辊之间的接触长度(下文中称为在圆周方向的接触长度)优选为圆周的四分之一或更多。在所述接触长度小于所述圆周的四分之一的情况下,干燥效率是差的并且热辊的使用几乎没有意义。

[0062] 通常,在所述聚乙烯醇膜的干燥步骤和热处理步骤中,发生膜的收缩。在将所述膜利用所述热辊进行加热的情况下,复合收缩应力可在所述膜与所述辊接触的过程中作用于流动方向和宽度方向两者之上,并且这种应力可产生所述延迟。另外,在每个辊的所述膜和辊之间的接触时间越长,所述延迟值和不均匀性约大。具体而言,由于所述膜和所述辊在所述辊的宽度方向的接触长度(下文中称为在宽度方向的接触长度)是大的,存在在所述应力增加的两端部分处所述延迟变大和在中央部分变小的倾向。关于这一点,在这种情况下的接触不必然意味着完全紧密的接触,还包括存在小的间隔(空气层)的情况。

[0063] 为了避免延迟不均匀这样的情况,必须降低每个辊的所述膜和辊之间的接触时间。所述接触长度自身不是关键。即使所述接触长度是长的,当所述膜在短时间内经过时,也不产生所述延迟。相反,即使所述接触长度是短的,当所述膜在所述辊上长时间加热时,所述延迟也会增加。因此,本发明聚乙烯醇膜的制备方法的要点是消除产生所述应力的时间。

[0064] 作为降低产生所述应力的时间的特定的方法包括缩短每个热辊的直径和增高传送速率。在施加于所述膜的热量在所有的制备步骤中恒定的情况下,所述热辊的直径的缩短指增加热辊的数量。这可能导致生产率降低的前兆,但所述生产率可通过增加传送速率而保持。另外,由于在所述辊之间 diligent 应力放松变为可能,具有不均匀延迟的膜可以良好收率获得。

[0065] 即,在本发明的聚乙烯醇膜的制备方法中,在热处理所述膜的步骤中,上述膜平面内的任意一个点与每个上述热辊的接触时间为1至6秒。所述接触时间优选1至5.5秒,更优选2至5秒,特别优选2至4.5秒。当所述接触时间小于1秒时,干燥倾向于不充分。当所述时间超过6秒时,在宽度方向中所述膜的延迟增加。关于这一点,所述接触时间可通过调节所述热辊的辊直径和所述膜的传送速率而控制。

[0066] 另外,上述膜平面内的任意一个点与每个热辊的接触时间的总和优选为30至100秒,更优选40至90秒,进一步优选50至80秒。当所述时间超过100秒时,所述膜的延迟增加,因此这种情况不是优选的。当所述时间小于30秒时,干燥是不充分的,因此这种情况不是优选的。

[0067] 另外,当然,所述接触时间取决于所述膜的传送速率。所述膜的传送速率优选为4至15m/分钟,更优选8至14m/分钟,特别优选9至13m/分钟。当所述速率小于4m/分钟时,生产率是差的。当所述速率超过15m/分钟时,干燥倾向于不充分。因此这种情况不是优选的。

[0068] 待在热处理所述膜的步骤中使用的热辊的总数优选为10至40个辊,更优选12至30个辊,特别优选13至25个辊。当所述数量小于10个辊时,干燥是不充分的。当所述数量超过40个辊时,设备的负荷增加。因此这种情况不是优选的。

[0069] 所述热辊的直径优选为150至500mm(外周长为471至1570mm),更优选200至

450mm(外周长为 628 至 1413mm),进一步优选 250 至 400mm(外周长为 785 至 1256mm)。当所述直径超过 500mm 时,所述延迟倾向于增加,因此这种情况不是优选的。同样,当所述直径小于 150mm 时,与所述膜的接触面积不充分并因此干燥效率倾向于是差的。所有的热辊优选具有在上述范围内的直径。

[0070] 另外,在所述膜和每个热辊之间的接触长度在圆周方向优选为 200 至 1400mm,更优选 300 至 1300mm,进一步优选 400 至 1200mm。

[0071] 所述热辊的宽度没有特别的限制,只要具有宽度为 3m 的膜可经受处理,并且所述宽度优选为 3100 至 5000mm,更优选 3200 至 4500mm,特别优选 3300 至 4200mm。

[0072] 另外,在每两个热辊之间的距离优选为 0.5 至 10mm,进一步优选 0.5 至 5mm。然而,在这种情况下,对于单独两个辊之间的距离不必须相同并且在单独两个辊之间的距离可以彼此不同。

[0073] 所述热辊的表面温度为 40°C 或更高,优选 40 至 150°C,更优选 50 至 120°C,特别优选 60 至 110°C。当所述表面温度低于 40°C 时,干燥能力是差的。当所述温度超过 150°C 时,可带来差的外观。因此这两种情况都不是优选的。所述热辊的表面温度不必须恒定。例如,所述温度可以在水含量较大时的干燥的初期较高,和在后期较低。另外,为了结晶等的目的进行的热处理还可利用具有逐步上升温度的热辊进行,并且所述膜可以利用具有逐步降低温度的热辊冷却。另外,在通过所述热辊进行干燥和热处理后,通过浮动法(floating method)进行热处理,其中所述膜从其两面用热空气进行加热。对于在这种情况下的热处理的温度适当地为 50 至 150°C 并且用于所述热处理的时间适当地为 10 至 120 秒。

[0074] 所述热辊的牵拉比例优选为 0.9 至 1.1,更优选 0.95 至 1.07,进一步优选 0.98 至 1.05。当所述比例小于 0.9 时,所述膜在所述传送时变松。当所述比例超过 1.1 时,所述延迟通过拉应力增加。因此这种情况不是优选的。

[0075] 在本发明中,所述牵拉比例为由如下表达式确定的数值:热辊的旋转速率(后期)/热辊的旋转速率(初期)。

[0076] 所述膜的水含量在热处理后,即干燥后(在进行所述热处理的情况下热处理后)优选为 5wt% 或更低,更优选 1 至 4wt%,进一步优选 2 至 3wt%。当所述含量超过 5wt%,在所述膜的贮存中倾向于带来差的外观。

[0077] 在本发明的聚乙烯醇膜的制备方法中,具有低的延迟,尤其是小的在宽度方向所述膜的平面内延迟值的波动的聚乙烯醇膜可通过明确所述膜和所述热辊在所述膜的热处理步骤中的接触时间而获得。

[0078] 另外,本发明的聚乙烯醇膜还可通过如下制备方法获得。

[0079] 即,本发明的聚乙烯醇膜还可通过包括如下步骤的方法获得,所述步骤为:从基于聚乙烯醇的树脂的水溶液通过流延法形成聚乙烯醇膜,并且干燥所述膜的步骤,和在疏水性液体中在温度为 50 至 150°C 下热处理已经经历干燥步骤的聚乙烯醇膜的步骤。

[0080] 通常,在将基于聚乙烯醇的树脂的水溶液流延和形成膜后通过干燥而获得的聚乙烯醇膜的热处理采用 50 至 150°C 的热空气或在 50 至 150°C 的辊筒(roll drum)上进行。然而,在上述制备方法中,替代目前的方法,将所述膜在疏水液体中在 50 至 150°C 的温度下进行热处理。

[0081] 在此的所述疏水液体没有特别限制,只要其在 50 至 150°C 的温度下是液体并且是

疏水的。优选所述疏水液体的导热性高于气体的导热性，例如空气的导热性，并且不会破坏所述聚乙烯醇膜。作为较优选的一种疏水液体，考虑到粘性、表面张力和耐腐蚀性，可以提及的是硅油。考虑到安全性和操作性质，特别优选地，可提及的是二甲基硅油和甲基苯基硅油。

[0082] 在用热空气进行热处理而可产生温度不均匀性是尽可能小的情况下，通过将所述膜与具有高于空气导热性的导热性的液体接触，整个膜可在均匀的温度下从两面进行热处理。另外，在所述膜中的水汽显著影响结晶性。在用热空气进行热处理中，在所述膜中的水汽通常释放到该体系的外面，所述水含量总是在变化，并且平面内不均匀性变大。因此，作为上述制备方法，通过在所述疏水液体中在特定温度范围内进行热处理，在所述膜中的水含量的改变可被尽可能抑制，并且所述水含量对结晶程度的影响可被降低以消除所述膜的不均匀热处理，并因此可使得所述膜的平面内和厚度方向的结晶程度均一化（表层的排除）。结果，可获得平面内延迟值的均一性优异的本发明的聚乙烯醇膜。

[0083] 在所述制备方法中热处理的温度范围优选为 50 至 150℃，更优选为 80 至 140℃，特别优选为 90 至 120℃。当所述温度低于 50℃时，所述结晶倾向于不充分。当所述温度超过 150℃时，所述结晶倾向于不受控制。热处理的时间优选为 5 秒至 5 分钟，进一步优选 10 秒至 1 分钟，特别优选 15 秒至 30 秒。当所述时间小于 5 秒时，所述结晶倾向于不充分。当所述时间超过 5 分钟时，所述生产率倾向于变差。所述热处理可通过利用用于热处理的多个池重复进行，或者可利用种类和温度不同的疏水液体进行多次。

[0084] 将在所述疏水液体中热处理后的膜用溶剂，如二甲苯、甲苯、环己烷、乙醚、二异丙醚、甲乙酮和甲基异丁基酮进行洗涤。所述洗涤优选在 0 至 70℃下进行，更优选在 10 至 50℃下进行。当所述温度低于 0℃时，洗涤倾向于不充分。当所述温度超过 70℃时，环境负荷倾向于增加。所述洗涤可利用多个洗涤池重复进行或者可利用种类和温度不同的溶剂进行多次。另外，如果需要，在所述洗涤之后，可通过热空气干燥所述膜表面上的溶剂。

[0085] 或者，本发明的聚乙烯醇膜还可通过如下制备方法获得。

[0086] 即，本发明的聚乙烯醇膜可通过包含如下步骤的制备方法获得，所述步骤为：通过流延法将基于聚乙烯醇的树脂的水溶液流延以形成膜以及将所述膜干燥的步骤，将所述聚乙烯醇膜在干燥步骤后根据需要经历热处理的步骤，将已经通过干燥步骤和热处理步骤加热的聚乙烯醇膜冷却至 50℃或更低的步骤，和将该冷却的聚乙烯醇膜在将膜卷绕到辊上之前加热至 50 至 100℃的步骤。

[0087] 上述干燥方法没有特别限制，并且例如，可通过将所述膜的前面和后面交替通过干燥辊而进行所述干燥。在利用该制备方法的情况下，所述干燥辊的直径优选 100 至 1000mm，更优选 150 至 900mm，特别优选 200 至 800mm。当所述干燥辊的直径小于 100mm 时，需要大量的辊。当所述直径超过 1000mm 时，膜的传送变得不稳定。因此，这些情况不是优选的。在利用所述制备方法的情况下，所述干燥辊的数量通常为 2 或 30 个辊。在利用所述制备方法的情况下，所述干燥辊的表面温度为 60 至 100℃，进一步优选 65 至 90℃。

[0088] 在干燥后，如果需要，将所形成的膜经历热处理。在利用所述制备方法的情况下，热处理的方法没有特别限制，并且例如其可通过浮动法或与一个或多个辊热接触法进行。

[0089] 在所述制备方法中，将如上所述的通过干燥处理和热处理而加热的膜冷却至 50℃或更低。

[0090] 所述冷却方法没有特别限制,并且例如,所述膜可通过用空气鼓风(浮动法)或用一个或多个辊的方法进行冷却。然而,为了避免由温度的快速下降导致的所述膜的双折射的增加,特别优选用空气鼓风法并且更优选用 10 至 40℃ 的空气鼓风法。所述冷却在高于露珠在所述膜上凝结的温度和低于组成所述膜的聚合物的分子链发生重排的温度下进行。即,所述冷却温度为 50℃ 或更低,优选 10 至 40℃,进一步优选 20 至 35℃。所述冷却时间没有特别限制,但当考虑到将热传导到所述膜的内部时,所述时间优选为 5 秒或更多,和优选为 3 分钟或更少,这时生产率没有降低。更优选 8 秒至 2 分钟,进一步优选 10 秒至 1 分钟。

[0091] 将冷却的聚乙烯醇的膜在卷绕到辊上之前加热至 50 至 100℃。

[0092] 所述加热方法没有特别限制,并且例如,可通过用空气鼓风的方法(浮动法)或用一个或多个辊的方法加热所述膜。然而,为了避免由快速降低温度导致的膜的双折射的增加,特别优选用热空气加热。所述加热在高于组成所述膜的聚合物的分子链发生重排的温度和低于发生结晶和产生新的应力应变的温度下进行。即,所述加热温度优选 50℃ 至 100℃,更优选 60 至 90℃,进一步优选 70 至 80℃。所述加热时间没有特别限制,但当考虑到将热传导至所述膜的内部时,所述时间优选 5 秒或更多并优选 3 分钟或更少,这时生产率没有降低。更优选 8 秒至 2 分钟,进一步优选 10 秒至 1 分钟。另外,考虑到生产率,在所述冷却步骤和所述加热步骤之间的时间,例如从当所述膜达到冷却温度的点到当所述膜达到第二个加热温度的点的时间,优选为 3 分钟内。

[0093] 在膜形成步骤过程中,在所述树脂内部产生的应力应变通过适当的热处理,优选通过重复热处理数次而降低。因此,在所述制备方法中,优选由冷却步骤和加热步骤组成的加热循环进行至少一次,优选 2 次至 5 次,更优选 3 至 4 次。据推测,由热循环导致的应力的松弛现象是由于组成所述聚合物的分子链重新排列成没有应变的稳定状态,并且所述聚合物内部的自由体积被重排以致于使应变松弛。结果,可获得在平面内延迟值的均匀性优异的本发明的聚乙烯醇膜。

[0094] 本发明的聚乙烯醇膜可通过上述每种制备方法获得。同样,也可采用其中将上述制备方法组合的制备方法。

[0095] 由于本发明的聚乙烯醇膜具有小的平面内延迟值和小的在宽度方向中平面内延迟值的波动,其优选在偏光度的平面内均匀性优异的偏振膜的生产中用作原膜。

[0096] 下文中将说明利用本发明的聚乙烯醇膜制备本发明偏振膜的方法。

[0097] 本发明的偏振膜通过通常的染色、拉伸、与硼酸交联、和热处理的步骤制备。作为制备所述偏振膜的方法,有如下方法:拉伸所述聚乙烯醇膜、通过将其浸渍到碘或二色性染料的溶液中进行染色、和随后用硼化合物处理的方法,同时拉伸和染色和随后用硼化合物处理的方法,用碘或二色性染料染色、拉伸、和随后用硼化合物处理的方法,染色和随后在硼化合物的溶液中拉伸的方法,以及类似方法,它们可被适当选择和使用。因此,所述聚乙烯醇膜(未拉伸的膜)可经历分别或同时进行拉伸、染色、和进一步用硼化合物处理。然而,考虑到生产率,希望在染色步骤和用硼化合物处理的步骤中的至少一个步骤中进行单轴拉伸。

[0098] 希望在单轴方向的优选 3 至 10 倍,进一步优选 3.5 至 6 倍的放大率下进行所述拉伸。在这种情况下,还可在垂直于拉伸方向的方向中轻微拉伸(拉伸到防止在宽度方向收

缩的一定程度或更高程度)。在拉伸中的温度优选 40 至 170°C。另外,拉伸放大率可最终设定在上述范围中并且拉伸操作可不仅在一个阶段进行,而且可在生产步骤中的任何阶段进行。

[0099] 所述聚乙烯醇膜的染色通常通过将所述膜与包含碘或二色性染料的液体接触而进行。通常,使用碘-碘化钾的水溶液并优选碘的浓度为 0.1 至 20g/L,碘化钾的浓度为 10 至 50g/L,碘化钾/碘的重量比为 20 至 100。染色时间实际为约 30 至 500 秒。用于处理的浴温度优选 5 至 50°C。除了水溶液,还可加入可与水相容的有机溶剂。作为所述接触的方法,可使用如浸渍、施加和喷雾的任何方法。

[0100] 经历染色处理的膜通常用硼化合物处理。作为所述硼化合物,硼酸或硼砂是实用的。所述硼化合物优选以水溶液或水-有机溶剂的混合溶液的形式使用,浓度为约 0.5 至 2mol/L。在该溶液中,共存少量的碘化钾实际上是理想的。作为所述处理方法浸渍法是理想的,但施加法或喷雾法也是可行的。在所述处理中的温度优选约 50 至 60°C,并且处理时间优选约 5 至 20 分钟。另外,如果需要,可在该处理中进行拉伸操作。

[0101] 由此获得的本发明的偏振膜可用作在其至少一个表面上具有保护膜的偏振板。所述保护膜优选为光学各向同性的聚合物膜或聚合物片。作为这样的保护膜,可以提及例如纤维素三乙酸酯、纤维素二乙酸酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚醚砜、聚亚芳基酯、聚-4-甲基戊烯、聚亚苯醚、环形聚烯烃或基于降冰片烯的聚烯烃,等的膜或片。

[0102] 另外,为了使所述膜变薄,替代上述保护膜,可向所述偏振膜上,在其一个或两个表面上施加可固化的树脂以进行层压,所述可固化的树脂如基于氨基甲酸酯的树脂,丙烯酸系树脂或脲醛树脂。

[0103] 所述偏振膜(包括具有保护膜或层压到至少一个表面上的可固化树脂的膜)有时,如果需要,通过通常已知的方法在其一个表面上形成透明的压敏粘着剂层后再投入实际使用。作为所述压敏粘着剂层,特别优选为主要包含丙烯酸酯如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸 2-乙基己质与 α -单烯属羧酸如丙烯酸、马来酸、衣康酸、甲基丙烯酸或巴豆酸的共聚物(包括其中加入乙烯基单体如丙烯腈、乙酸乙烯酯或苯乙烯的共聚物)的压敏粘着剂层,因为所述偏振膜的偏振性质不被抑制。然而,可以没有任何限制于此的方式使用具有透明性的任何压敏粘着剂,并且可使用基于聚乙烯基醚的压敏粘着剂或基于橡胶的压敏粘着剂。

[0104] 由此获得的本发明的偏振膜的偏光度优选为 99.5%或更高,更优选为 99.8%或更高。当所述偏光度小于 99.5%时,存在液晶显示器的对比度不能确保的倾向。关于这一点,所述偏振膜的偏光度的上限为 100%。

[0105] 顺便提及,在将两个偏振膜重叠以使得其定向方向相同的状态下,根据下述表达式从在波长 λ 下测量的光透射率 (H_{11}),和在将两个偏振膜重叠以使得其定向方向彼此垂直的状态下,从在波长 λ 下测量的光透射率 (H_1) 计算的偏光度。

[0106] $[(H_{11}-H_1)/(H_{11}+H_1)]^{1/2}$

[0107] 另外,在宽度方向中本发明的偏振膜的偏光度的波动优选为 0.5%或更小,更优选 0.3%或更小。当偏光度的波动超过 0.5%时,在液晶显示器中倾向于产生颜色的不均匀性。

[0108] 顺便提及,在本发明中“偏光度的波动”为定义为在宽度方向整个偏振膜的宽度下测量偏光度时偏光度的最大值和最小值之间的差(绝对值)的值。

[0109] 本发明的偏振膜的单独透光率优选为 43% 或更高, 特别优选为 44% 或更高。当所述透光率低于 43% 时, 倾向于不能获得液晶显示器的高亮度。关于这一点, 所述偏振膜的单独透光率的上限为 46%。

[0110] 本发明的偏振膜优选用于台式电子计算器、电子钟或表、文字处理器、个人电脑、手提式信息终端、液晶显示器装置如用于机动车和机器的设备、太阳镜、护目镜、3D 眼睛、用于显示器装置 (CRT、LCD 等) 的反射率降低层、医疗设备、建筑材料、玩具, 等。

[0111] 实施例

[0112] 下文中将参照实施例明确描述本发明, 但本发明不限于这些实施例, 除非其超出了要点。

[0113] 在实施例中, “份” 和 “%” 分别指 “重量份” 和 “重量%”, 除非另外说明。

[0114] (1) 重均分子量

[0115] 通过 GPC-LALLS 法在下述条件下进行测量

[0116] 1) GPC

[0117] 仪器: 由 Waters 生产的 224 型凝胶渗透色谱仪

[0118] 柱子: 由 Tosoh Corporation 生产的 TSK-gel-GMPW_{XL} (内径 8mm, 长度 30cm, 两根柱)

[0119] 溶剂: 0.1M Tris 缓冲溶液 (pH 7.9)

[0120] 流速: 0.5ml/分钟

[0121] 温度: 23°C

[0122] 样品浓度: 0.040%

[0123] 过滤: 由 Tosoh Corporation 生产的 0.45 μm MAISHORI DISKW-25-5

[0124] 注射量: 0.2ml

[0125] 检测灵敏度 (示差折射计检测器): 4 倍放大

[0126] 2) LALLS

[0127] 仪器: 由 Chromatrix 生产的 KMX-6 型低角度激光散射光度计

[0128] 温度: 23°C

[0129] 波长: 633nm

[0130] 第二位力系数 × 浓度: 0mol/g

[0131] 折光率随浓度的变化 (dn/dc): 0.159ml/g

[0132] 过滤器: 由 MILLIPORE 生产的 0.45 μm 过滤器 HAWP01300

[0133] 增益: 800mV

[0134] (2) 平面内延迟值

[0135] 将所得到的膜切割成宽 (TD 的长) 3000mm × 长 (MD 的长) 50mm 的大小以制备带状样品。在该形成的样品上, 利用 KOBRA-21SDH (由 Oji Scientific Instruments 生产) 在整个宽度内在宽度方向中在 10mm 的固定间隔下测定测量点, 并且测量在单独测量点下的该样品的平面内延迟值。表 2 显示得到的延迟值的范围, 平均值和所述延迟值的最大值和最小值之间的差的绝对值作为其波动。

[0136] (3) 偏光度

[0137] 将所得到的膜切割成宽 (TD 的长) 1000mm × 长 (MD 的长) 50mm 的大小以制备带状

样品。在该形成的样品上,利用多通道延迟测量系统(由 Otsuka Electronics Co., Ltd. 生产的 RETS-2000 ;波长 :550nm) 在整个宽度中在宽度方向中在 10mm 孔距下测量偏光度。表 2 显示所得到的偏光度的范围、平均值和所述延迟值的最大值和最小值之间的差的绝对值作为其波动。

[0138] 实施例 1

[0139] (聚乙烯醇膜的制备)

[0140] 在 200L 罐中放置 40kg 具有重均分子量为 142,000 和皂化程度为 99.8mol% 的基于聚乙烯醇的树脂、100kg 水、4.2kg 作为增塑剂的甘油和 42kg 作为脱模剂的聚氧乙烯-十二烷基胺,并将其在搅拌下整体加热至 150℃ 以获得均匀溶解的基于聚乙烯醇的树脂的水溶液,其树脂浓度为 25%。然后,在将形成的基于聚乙烯醇的树脂的水溶液加入到双螺杆挤出机中和进行消泡后,将该溶液从 T 型狭缝模头流延到鼓式辊上以形成膜。所述流延/膜形成条件如下:

[0141] 鼓式辊

[0142] 直径 :3m, 宽 :3.3m, 旋转速率 :10m/ 分钟, 表面温度 :90℃, 在 T 型狭缝模头的出口处的树脂温度 :95℃

[0143] 在膜形成后获得的膜的水含量为 23%。然后,将所述膜的前面和后面在下述条件下交替与热辊接触以进行干燥。

[0144] 热辊(干燥辊)

[0145] 直径 :350mm, 宽 :3.3m, 旋转速率 :10m/ 分钟, 表面温度 :80℃, 在所述膜和每个辊之间的接触长度 :550mm (接触时间为 3.3 秒)

[0146] 在所述膜和所述热辊之间的接触时间的总和为 59 秒。然后,进一步进行热处理(条件 :浮动干燥机 (120℃。长 6m)。在所述热处理后的所述膜的水含量为 4%。表 2 显示所形成的聚乙烯醇膜(宽 3m, 厚 50 μ m) 的延迟值。关于这一点,在所述膜的中央部分获得延迟的最小值和两端部分获得最大值。

[0147] (偏振膜的制备)

[0148] 将形成的聚乙烯醇膜在 30℃ 的由 0.2g/L 的碘和 15g/L 的碘化钾组成的水溶液中浸渍 240 秒,并且然后在具有组成为 60g/L 的硼酸和 30g/L 的碘化钾的水溶液(55℃) 中浸渍,同时在 4 倍的放大率下单轴拉伸。之后,将所述膜干燥以获得偏振膜。表 2 显示所形成的偏振膜的偏光度。[实施例 2 至 6, 对比例 1 和 2]

[0149] 除了示于表 1 中的条件,以与实施例 1 相同的方式获得聚乙烯醇膜和偏振膜。所述聚乙烯醇膜和所述偏振膜的性能示于表 2 中。

[0150] 表 1

[0151]

| | 热辊的直径 (mm) | 与每个热 辊的接触 长度 (mm) | 膜的传送 速率 (m/ 分钟) | 与每个辊的 接触时间 (秒) | 热辊的 数量 (辊) | 与热辊的接触 时间的总和 (秒) | 水含量 (wt%) |
|-------|---------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|------------------|------------------------|--------------|
| 实施例 1 | 350 | 550 | 10 | 3.3 | 18 | 59 | 4 |

| | | | | | | | |
|-------|-----|------|----|-----|----|-----|---|
| 实施例 2 | 350 | 550 | 8 | 4.1 | 20 | 82 | 3 |
| 实施例 3 | 350 | 550 | 6 | 5.5 | 13 | 72 | 3 |
| 实施例 4 | 350 | 550 | 12 | 2.8 | 25 | 70 | 4 |
| 实施例 5 | 450 | 710 | 12 | 3.6 | 20 | 72 | 4 |
| 实施例 6 | 450 | 710 | 8 | 5.3 | 18 | 95 | 2 |
| 对比例 1 | 640 | 1000 | 8 | 7.5 | 10 | 75 | 3 |
| 对比例 2 | 450 | 710 | 6 | 7.1 | 18 | 128 | 2 |

[0152] 表 2

| | 膜的延迟值 | | | 偏振膜的偏光度 | | |
|--------------|----------------|-------------|------------|----------------|-------------|------------|
| | 测量值的范围 (mm) | 平均值 (mm) | 波动 (mm) | 测量值的范围 (mm) | 平均值 (mm) | 波动 (mm) |
| 实施例 1 | 15 至 20 | 18 | 5 | 99.8 至 99.9 | 99.9 | 0.1 |
| 实施例 2 | 17 至 25 | 21 | 8 | 99.7 至 99.9 | 99.8 | 0.2 |
| [0153] 实施例 3 | 15 至 29 | 22 | 14 | 99.5 至 99.8 | 99.7 | 0.3 |
| 实施例 4 | 18 至 22 | 20 | 4 | 99.8 至 99.9 | 99.9 | 0.1 |
| 实施例 5 | 14 至 22 | 18 | 8 | 99.7 至 99.9 | 99.8 | 0.2 |
| 实施例 6 | 17 至 29 | 23 | 12 | 99.5 至 99.8 | 99.6 | 0.3 |
| 对比例 1 | 29 至 53 | 39 | 24 | 98.9 至 99.5 | 99.2 | 0.6 |
| 对比例 2 | 24 至 49 | 37 | 25 | 99.1 至 99.7 | 99.4 | 0.6 |

[0154] 尽管本发明已经参照其具体实施方案而详细说明,但对于本领域技术人员而言显而易见的是可在其中进行很多改变和修改,而不背离其主旨和范围。

[0155] 本申请基于 2004 年 12 月 28 日提交的日本专利申请 2004-381185,并且其内容通过引用并入本文中。

[0156] 工业实用性

[0157] 根据本发明,可获得具有小的平面内延迟值和小的在宽度方向的平面内延迟值的波动的聚乙烯醇膜。另外,由于本发明的聚乙烯醇具有优异的光学均匀性,所述膜优选用作在制备偏光度的平面内均匀性方面优异的偏振膜中的原膜。