

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3327423号
(P3327423)

(45)発行日 平成14年9月24日(2002.9.24)

(24)登録日 平成14年7月12日(2002.7.12)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

請求項の数 3 (全 5 頁)

<p>(21)出願番号 特願平5-287608</p> <p>(22)出願日 平成5年10月21日(1993.10.21)</p> <p>(65)公開番号 特開平7-120616</p> <p>(43)公開日 平成7年5月12日(1995.5.12)</p> <p>審査請求日 平成10年11月11日(1998.11.11)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73)特許権者 000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト</p> <p>(72)発明者 北村 秀一 茨木市中津町21-2</p> <p>(72)発明者 登森 賢彦 箕面市粟生新家3-25-8</p> <p>(72)発明者 中島 寛幸 枚方市香里ヶ丘8-12-2</p> <p>審査官 森内 正明</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 偏光フィルムの製造法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコール系原反フィルムを一軸延伸して偏光フィルムを製造するに当たり、原反フィルムとして厚みが30～100μmであり、かつ、熱水中での完溶温度(X)と平衡膨潤度(Y)との関係が下式で示される範囲であるポリビニルアルコール系フィルムを用い、かつ染色処理工程で1.2～2倍に、さらにホウ素化合物処理工程で2～6倍にそれぞれ一軸延伸することを特徴とする偏光フィルムの製造法。

$$Y > -0.0667X + 6.73 \quad \dots (I)$$

$$X \leq 65 \quad \dots (II)$$

但し、X：2cm×2cmのフィルム片の熱水中での完溶温度()

Y：20 の恒温水槽中に、10cm×10cmのフィルム片を15分間浸漬し膨潤させた後、105 で2時

2

間乾燥を行った時に下式浸漬後のフィルムの重量/乾燥後のフィルムの重量より算出される平衡膨潤度(重量分率)

【請求項2】 完溶温度が65～90 であるポリビニルアルコール系原反フィルムを用いることを特徴とする請求項1記載の製造法。

【請求項3】 平均重合度が2600以上のポリビニルアルコール系原反フィルムを用いることを特徴とする請求項1記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐久性及び偏光性能に優れ、かつ製造時の安定性に優れた偏光フィルムの製造法に関する。

【0002】

10

【従来の技術】近年、卓上電子計算機、電子時計、ワープロ、自動車や機械類の計器類等に液晶表示装置が用いられ、これらに伴い偏光板の需要も増大している。特に、計器類や台所まわりの家庭電化製品においては苛酷な条件下で使用される場合が多く、高耐久性及び高偏光度のフィルムが要請されている。

【0003】現在、知られている代表的な偏光フィルムとしてはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがあり、これらはポリビニルアルコールの水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久化処理を行うことによって製造されている。

【0004】しかし、上記のポリビニルアルコール系偏光フィルムの場合、ヨウ素染色品は偏光性能は良好であるが耐湿性や耐熱性が劣り、高湿度雰囲気下や高熱雰囲気下にさらされると偏光度の低下いわゆる耐久性が劣る難点があり、一方染料染色品は逆に偏光性能は劣るが耐久性は優れているという利点を持っている。このように、ポリビニルアルコール系偏光フィルムは一長一短があるので、その最終用途の必要性能に応じて適宜使い分けることが余儀なくされるのが実情である。従って、偏光性能と耐久性のいずれもが優れたポリビニルアルコール系偏光フィルムが開発できれば、その用途の拡大を含めて非常に有用であるといえる。

【0005】そこで、本出願人は、上記課題を解決するために、ポリビニルアルコール系原反フィルムを染色工程及びホウ素化合物処理工程の少なくとも一方の工程において、一軸延伸して偏光フィルムを製造する際に、原反フィルムとして厚みが30～100μmで、かつ熱水中での完溶温度が65～90のPVA系フィルムを用いることを提案した(特開平4-173125号公報)。該方法により、高温、高湿状態での耐久性が改善され、長期間放置してもその偏光度が変化しない偏光フィルムが得られた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者等が更に検討を重ねた結果、特開平4-173125号公報では、確かに高温、高湿での耐久性に優れた偏光フィルムが得られてはいるものの、ポリビニルアルコール系原反フィルムの厚み、熱水中における完溶温度の規定だけでは偏光性能や耐久性等が安定しない、即ち、製造条件のわずかな変動において製品の偏光度にバラツキが生じたりすることがあり、細心の工程管理が必要とされるということが判明した。

【0007】又、該公報における製造法については、一軸延伸が最終的に7.2倍までの偏光フィルムを作製し*

$$\text{平衡膨潤度(重量分率)} = \frac{\text{浸漬後のフィルムの重量}}{\text{乾燥後のフィルムの重量}}$$

以下、本発明について具体的に説明する。

【0010】本発明の偏光フィルムは、ポリビニルアル

* 実験を行っているが、生産工程において精度良く延伸倍率を制御することは容易ではなく、該工程中に延伸が7.2倍を越えてしまうと、フィルムが切断したり、亀裂が生じたりする等の問題が発生したりして、この点でもその生産管理には十分な注意を払わなければならない。即ち、偏光フィルム製造時に、特にフィルムの延伸時において工程中避けることの難しい延伸過剰にも耐え得るだけの原反フィルムが要求されるようになってきた。そのため、高度の偏光性能や耐久性能をもち、しかも上記のような延伸過剰となった時にもフィルム切れのない、つまり高延伸倍率に耐え得る優れた偏光フィルムの製造法の開発が望まれているのである。

【0008】

【課題を解決するための手段】しかるに、本発明者等がかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリビニルアルコール系原反フィルムを一軸延伸して偏光フィルムを製造するに当たり、原反フィルムとして厚みが30～100μmであり、かつ熱水中での完溶温度(X)と平衡膨潤度(Y)との関係が下式で示される範囲であるポリビニルアルコール系フィルムを用い、かつ染色処理工程で1.2～2倍に、さらにホウ素化合物処理工程で2～6倍にそれぞれ一軸延伸するとき、特に平均重合度が2600以上のポリビニルアルコール系フィルムを用いる場合、上記の目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

$$Y > -0.0667X + 6.73 \quad \dots (I)$$

$$X \leq 65 \quad \dots (II)$$

但し、X: 2cm×2cmのフィルム片の熱水中での完溶温度()

Y: 20の恒温水槽中に、10cm×10cmのフィルム片を15分間浸漬し膨潤させた後、105で2時間乾燥を行った時に下式浸漬後のフィルムの重量/乾燥後のフィルムの重量より算出される平衡膨潤度(重量分率)

【0009】本発明のかかる効果は上記したようにポリビニルアルコール系フィルムとして特定の厚み及び特定の完溶温度(X)と平衡膨潤度(Y)との関係を有し、好ましくは高重合度品を用いることによって得られるものである。尚、本発明でいう完溶温度(X)は、21ピーカーに2000mlの水を入れ、30に昇温した後、2cm×2cmのフィルム片を投入し攪拌しながら3/分の速度で水温を上昇させ、フィルムが完全に溶解する温度で定義される。又、平衡膨潤度(Y)は、20の恒温水槽中に10cm×10cmのフィルム片を15分間浸漬し膨潤させた後、105で2時間乾燥を行った時、次式により算出される。

コール系樹脂フィルムの一軸延伸フィルムである。ポリビニルアルコールは通常、酢酸ビニルを重合したポリ酢

酸ビニルをケン化して製造されるが、本発明では必ずしもこれに限定されるものではなく、少量の不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有していても良い。ポリビニルアルコールにおける平均ケン化度は 85 ~ 100 モル%、好ましくは 98 ~ 100 モル%が実用的である。本発明の効果を得るためには、平均重合度が 2600 以上、好ましくは 3500 ~ 5000 が有利である。2600 未満では顕著な効果は得難い。

【0011】該ポリビニルアルコールは公知の方法に従って製膜される。ポリビニルアルコールを水、有機溶剤、水/有機溶剤混合溶剤等に溶解し流延する方法が一般的である。溶液の濃度は 5 ~ 20 重量%程度が実用的である。その他、ポリビニルアルコールの溶液を凝固浴中に導入してフィルム化するいわゆるゲル製膜法等も実施可能である。原反フィルムとしてその膜厚は 30 ~ 100 μm 、好ましくは 50 ~ 90 μm が必要である。30 μm 以下では延伸不能となり、100 μm 以上では膜厚精度が低下し不相当である。

【0012】かつ、該フィルムは熱水中での完溶温度（X）と平衡膨潤度（Y）との関係が前述した通り下式で示される範囲でなければならない。

$$Y > -0.0667X + 6.73 \quad \dots (I)$$

$$X \leq 65 \quad \dots (II)$$

かかる特定のフィルムはポリビニルアルコール系フィルムの製膜時の乾燥条件、あるいは製膜後の熱処理条件等を調製することにより作製できるが、いずれにしてもかかる性質をもつフィルムを用いることによってのみ、一軸延伸が実施可能となり、製造時の安定性や生産性などが向上するといった本発明の効果を顕著に示す偏光フィルムが得られるのである。熱水中での完溶温度としては（II）式に示すように 65 以上、好ましくは 65 ~ 90、更に好ましくは 71 ~ 80 である。

【0013】完溶温度が 65 以下のフィルムでは延伸時にフィルムが一部溶解したり劣化が起こったりして実用ならず、一方 90 以上のフィルムでは充分な延伸が行われなかったり、延伸時のトラブルが発生し易くなったりする。又、完溶温度が上記範囲であっても、（I）式で示す平衡膨潤度が上式範囲外のフィルムでは、偏光フィルムの偏光性能、耐久性能、更には製造時の製造安定性等が低下する等の問題が発生し、目的とする偏光フィルムが得難くなるのである。

【0014】上記の原反フィルムを延伸及び染色、ホウ素化合物処理して偏光フィルムを製造するのであるが、本発明では染色工程およびホウ素化合物処理工程の両工程中に一軸延伸を実施する。

【0015】フィルムへのヨウ素染色つまり偏光素子の吸着はフィルムに偏光素子を含有する液体を接触させることによって行われる。通常はヨウ素 - ヨウ化カリの水

溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は 0.1 ~ 2 g/l、ヨウ化カリの濃度は 10 ~ 50 g/l、ヨウ素/ヨウ化カリの重量比は 20 ~ 100 が適当である。染色時間は 30 ~ 500 秒程度が実用的である。処理浴の温度は 30 ~ 80 が好ましい。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。接触手段としては浸漬が好ましいが、塗布、噴霧等の任意の手段も適用できる。

【0016】染色処理されたフィルムは次いでホウ素化合物によって処理される。ホウ素化合物としてはホウ酸、ホウ砂が実用的である。ホウ素化合物は水溶液又は水 - 有機溶媒混合液の形で濃度 0.5 ~ 2 モル/l 程度で用いられ、液中には少量のヨウ化カリを共存させるのが実用上望ましい。処理法は浸漬法が望ましいが勿論塗布法、噴霧法も実施可能である。処理時の温度は 50 ~ 70 程度、処理時間は 5 ~ 20 分程度が好ましい。

【0017】本発明では、前述した如く一軸延伸においては、染色処理工程およびホウ素化合物処理工程の両工程中に一軸延伸するもので、延伸倍率は最終的には 2 ~ 8 倍、好ましくは 3 ~ 6 倍にすることが実用的で、染色処理工程で 1.2 ~ 2 倍、好ましくは 1.2 ~ 1.5 倍、ホウ素化合物処理工程で 2 ~ 6 倍、好ましくは 2 ~ 4 倍一軸延伸する。かかる範囲に延伸するにはロール延伸、テンター延伸等が任意に実施されるが、通常前者が行われる。ロール延伸は一段式、多段式のいずれも実施可能である。

【0018】このようにして得られた偏光フィルムは、その両面あるいは片面に光学的透明度と機械的強度に優れた保護フィルムを貼合、乾燥して偏光板として使用される。保護フィルムとしては従来から知られているセルロースアセテート系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルエーテルケトン系フィルム、ポリスルホン系フィルムが挙げられる。

【0019】

【作用】本発明は、偏光フィルムの耐久性及び偏光性能の安定性に優れ、かつ偏光フィルムの製造時における製造安定性に非常に優れた製造法であり、該方法により得られる偏光フィルムはかかる特性を利用して液晶表示体の用途に用いられ、特に車両用途、各種工業計器類、家庭用電化製品の表示等に有用である。

【0020】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。又、本発明でいう偏光度は

【数 1】

$$\sqrt{\frac{H_{11}-H_1}{H_{11}+H_1}} \times 100 (\%)$$

で示され、 H_{11} は 2 枚の偏光フィルムサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が同一方向になるように重ね合わせた状態で分光光度計を用いて測定した透過率 (%)、 H_1 は 2 枚のサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が互いに直交する方向になるように重ね合わせた状態で測定した透過率 (%) である。更に本発明では偏光性及び耐久性に関する性能をまとめて耐湿熱性ということで評価を行った。

【0021】実施例 1

平均重合度 3800、ケン化度 99.5 モル% のポリビニルアルコールを水に溶解し、濃度 8.0% の水溶液を得た。該液をポリエチレンテレフタレート上に流延後、30 で 24 時間風乾して膜厚 80 μm 、完溶温度 (X) 71.6、平衡膨潤度 (Y) 2.4 (該平衡膨潤度は本願規定の (I) より算出される $Y > 1.95$ を満足するものである) のフィルムとした。該フィルムを 10 cm 幅に切断してチャックに装着した。フィルムをヨウ素 0.2 g/l、ヨウ化カリ 60 g/l よりなる水溶液中に 30 にて 240 秒浸漬し、同時に 1.2 倍に一軸延伸し、次いでホウ酸 60 g/l、ヨウ化カリ 30 g/l の組成の水溶液に浸漬すると共に、同時に 6 倍に一軸延伸しつつ 5 分間にわたってホウ酸処理を行った。最後に室温で 24 時間乾燥した。

【0022】これより得られた偏光フィルムについて、水中退色温度、即ち偏光フィルムを水中に浸漬し、水温を 2~3 / 分の割合で昇温した時に、偏光フィルムが完全に退色する温度を測定することにより、耐湿熱性を評価した。水中退色温度が 60 以上の偏光フィルムは耐湿熱性に優れており、高耐久の偏光フィルムであるといえる。又、上記工程において、フィルムの染色後、該フィルムをホウ酸処理中 6.4 倍に一軸延伸しても、フィルムの切断や亀裂は見られなかった。

*

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
完溶温度 (X) ()	71.6	72.0	74.5	75.3
平衡膨潤度 (Y)	2.4	2.2	1.6	1.6
(Y) の範囲 < 計算値 >	$Y > 1.95$	$Y > 1.93$	$Y > 1.76$	$Y > 1.71$
水中退色温度 ()	63	62	52	54

【0027】

【発明の効果】本発明では、原反フィルムとして特定の完溶温度及び平衡膨潤度を有するポリビニルアルコール系フィルムを使用し、さらに少なくともホウ素化合物処

* 【0023】実施例 2

平均重合度 2600、ケン化度 99.5 モル% のポリビニルアルコールを用いて得られる原反フィルムを 40 で 24 時間風乾した後、90 で 3 時間熱処理して完溶温度 (X) 72、平衡膨潤度 (Y) 2.2 (該平衡膨潤度は本願規定の (I) より算出される $Y > 1.93$ を満足するものである) のフィルムとした以外は実施例 1 と同様に偏光フィルムを製造した。これより得られた偏光フィルムについて、実施例 1 と同様に耐湿熱性を評価し、又、実施例 1 と同様にホウ酸処理中 6.4 倍に一軸延伸しても、フィルムの切断や亀裂は見られなかった。

【0024】比較例 1

実施例 1 において、ポリビニルアルコールの原反フィルムを 60 で 24 時間乾燥して、完溶温度 (X) 74.5、平衡膨潤度 (Y) 1.6 (該平衡膨潤度は本願規定の (I) より算出される $Y > 1.76$ の範囲外である) のフィルムとした以外は同様に偏光フィルムを製造した。これより得られた偏光フィルムについて、実施例 1 と同様に耐湿熱性を評価し、又、実施例 1 と同様にホウ酸処理中に一軸延伸したところ延伸倍率が 6 倍を越えたところで、フィルムの切断が見られた。

【0025】比較例 2

実施例 2 において、ポリビニルアルコールの原反フィルムを 70 で 24 時間乾燥した後、100 で 3 時間熱処理して完溶温度 (X) 75.3、平衡膨潤度 (Y) 1.6 (該平衡膨潤度は本願規定の (I) より算出される $Y > 1.71$ の範囲外である) のフィルムとした以外は同様に偏光フィルムを製造した。これより得られた偏光フィルムについて、実施例 1 と同様に耐湿熱性を評価し、又、実施例 1 と同様にホウ酸処理中に一軸延伸したところ延伸倍率が 6 倍を越えたところで、フィルムの切断が見られた。実施例、比較例の結果をまとめて表 1 に示す。

【0026】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
完溶温度 (X) ()	71.6	72.0	74.5	75.3
平衡膨潤度 (Y)	2.4	2.2	1.6	1.6
(Y) の範囲 < 計算値 >	$Y > 1.95$	$Y > 1.93$	$Y > 1.76$	$Y > 1.71$
水中退色温度 ()	63	62	52	54

理工程中で一軸延伸することによって、偏光フィルムの偏光性能及び耐久性能に優れ、かつ偏光フィルム製造時の安定性に非常に優れた効果を示す。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平 5 - 245857 (J P , A)
特開 平 5 - 23216 (J P , A)
特開 平 6 - 313809 (J P , A)
特開 平 6 - 289223 (J P , A)
特開 平 4 - 173125 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
G02B 5/30