



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118574876 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 30

(21) 申请号 202280086892.4

(22) 申请日 2022.12.27

(30) 优先权数据

2021-214551 2021.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/048148 2022.12.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127874 JA 2023.07.06

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 小林晋三 风藤修 矶崎孝德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 高旭轶 王伦伟

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

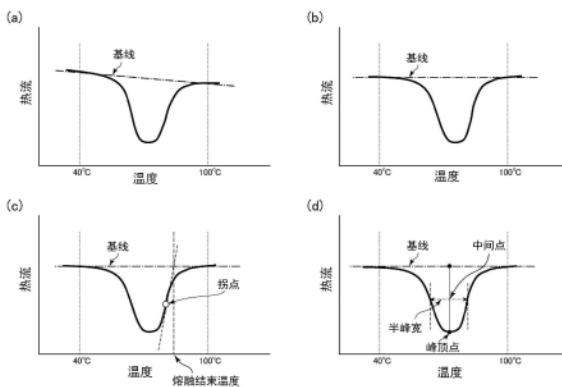
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

聚乙烯醇膜和聚乙烯醇膜的制造方法

(57) 摘要

提供即使在高温下也能够以高倍率拉伸的PVA膜及该PVA膜的制造方法。PVA膜,其中,用差示扫描量热仪在水存在下测定PVA膜的热流时,熔融结束温度为93°C以上且小于96°C。



1. 聚乙烯醇膜,其中,在水存在下用差示扫描量热仪对聚乙烯醇膜测定热流时,熔融结束温度为93°C以上且小于96°C。

2. 根据权利要求1所述的聚乙烯醇膜,其中,在水存在下用差示扫描量热仪对聚乙烯醇膜测定热流时,熔融峰的半峰宽为26.5°C以上。

3. 偏振膜,其由根据权利要求1或2所述的聚乙烯醇膜得到。

4. 聚乙烯醇膜的制造方法,其包含:制膜工序、干燥工序B、干燥工序C和干燥工序D,其中,

制膜工序是将挥发分数为90质量%以下的聚乙烯醇溶液喷出成膜状而制膜的工序,

干燥工序B是将挥发分数为20质量%以上且30质量%以下的聚乙烯醇膜在90°C ~ 95°C干燥的工序,

干燥工序C是将挥发分数为10质量%以上且20质量%以下的聚乙烯醇膜在80°C ~ 90°C干燥的工序,

干燥工序D是将挥发分数为5质量%以上且10质量%以下的聚乙烯醇膜在70°C ~ 80°C干燥的工序,

按照制膜工序、干燥工序B、干燥工序C、干燥工序D的顺序进行。

聚乙烯醇膜和聚乙烯醇膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高温水中的拉伸性良好的聚乙烯醇膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 液晶显示装置(LCD)可在笔记本电脑、液晶监视器、液晶电视、智能手机等用途中使用。作为该LCD的基本构成要素,可与具有光的开关功能的液晶一起使用具有光的透射和遮蔽功能的偏振片。

[0003] 偏振片形成为在偏振膜的两面或单面贴合三醋酸纤维素(TAC)膜或丙烯酸系膜、聚酯膜等保护膜的构成。

[0004] 对于偏振膜而言,在将聚乙烯醇(以下有时将“聚乙烯醇”简称为“PVA”)膜单轴拉伸而成的基质(单轴拉伸而取向的拉伸膜)上吸附有碘系色素(I_3^- 、 I_5^- 等)等二色性色素的偏振膜成为主流。这样的偏光膜可通过将预先含有二色性色素的PVA膜单轴拉伸、或在PVA膜的单轴拉伸的同时吸附二色性色素、或在将PVA膜单轴拉伸后吸附二色性色素等来制造。

[0005] 近年来,伴随液晶显示装置的用途的扩大等,寻求偏振性能的提高。为了提高偏振性能,重要的是提高成为偏振膜的基底的PVA膜的拉伸性。

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 为了提高PVA膜的拉伸性,提升拉伸温度是有效的手段之一。但是,对于现有技术的PVA膜,由于在高温下、高倍率的条件下多发生断裂,因此拉伸困难。本发明的课题在于提供一种能够以高倍率拉伸的PVA膜和该PVA膜的制造方法。

[0008] 用于解决课题的方案

[0009] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了深入的研究,从而完成了本发明。即,本发明为以下的[1]~[4]。

[0010] [1]聚乙烯醇膜,其在水存在下用差示扫描量热仪对聚乙烯醇膜测定热流时,熔融结束温度为 93°C 以上且小于 96°C ;

[0011] [2]如[1]所述的聚乙烯醇膜,其中,在水存在下用差示扫描量热仪对聚乙烯醇膜测定热流时,熔融峰的半峰宽为 26.5°C 以上;

[0012] [3]偏振膜,其由如[1]或[2]所述的聚乙烯醇膜得到;

[0013] [4]聚乙烯醇膜的制造方法,其包含:制膜工序、干燥工序B、干燥工序C和干燥工序D,其中,

[0014] 制膜工序是将挥发分数为90质量%以下的聚乙烯醇溶液喷出成膜状而制膜的工序,

[0015] 干燥工序B是将挥发分数为20质量%以上且30质量%以下的聚乙烯醇膜在 90°C ~ 95°C 干燥的工序,

[0016] 干燥工序C是将挥发分数为10质量%以上且20质量%以下的聚乙烯醇膜在 80°C ~

90°C干燥的工序

[0017] 干燥工序D是将挥发分数为5质量%以上且10质量%以下的聚乙烯醇膜在70°C~80°C干燥的工序,

[0018] 按照制膜工序、干燥工序B、干燥工序C、干燥工序D的顺序进行。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,提供能够以高倍率拉伸的PVA膜和该PVA膜的制造方法。

[0021] 附图的简单说明

[0022] 图1是用于说明熔融结束温度、熔融峰的半峰宽的确定方法的图。

具体实施方式

[0023] 在利用差示扫描量热仪(以下,有时将“差示扫描量热仪”简称为“DSC”)进行的含水PVA膜的分析中,可得到横轴为温度、纵轴为热流(HeatFlow(单位:W/g))的DSC曲线,通常在含水PVA膜的分析中,出现伴随PVA熔融的显著的熔融峰。

[0024] 本发明中的熔融结束温度是指所得DSC曲线的基线与熔融峰中DSC曲线的拐点处的切线的2个交点中的高温侧的交点的温度。

[0025] 另外,在本发明中,含水PVA膜是指如下述这样得到的PVA膜:用直径4mm的冲头冲切PVA膜,在不锈钢制的DSC用大容量盘中填充15mg,进而填充75mg的蒸馏水后,盖上盖子,在30°C下保持10分钟,使其吸水而得到PVA膜。该含水PVA膜相对于PVA膜100质量份包含50~500质量份的水。

[0026] 本发明的PVA膜是在水存在下测定PVA膜的热流时,熔融结束温度为93°C以上且小于96°C的PVA膜。关于熔融结束温度的确定方法,在后面叙述。

[0027] 本发明的PVA膜能够以高倍率拉伸的理由未必明确,但在熔融结束温度小于93°C的情况下,在高温下的高倍率的拉伸中PVA膜容易断裂。推测这是因为PVA膜中的结晶在高温下熔融,膜的强度容易降低。熔融结束温度优选为93.5°C以上,更优选为94°C以上,进一步优选为94.5°C以上,特别优选为95°C以上。另外,推测在熔融结束温度为96°C以上的情况下,即使在高温下的拉伸下,PVA膜中的结晶的熔融也变得不充分,张力过于变高,容易产生断裂。熔融结束温度优选小于95.8°C,更优选小于95.5°C,进一步优选小于95.3°C。

[0028] 作为得到在水存在下用差示扫描量热仪测定热流时的熔融结束温度成为93°C以上且小于96°C的PVA膜的方法,例如可举出下述方法:将挥发分数为90质量%以下的PVA溶液喷出成膜状而进行制膜,在PVA的挥发分数为20质量%以上且30质量%以下时在90°C~95°C进行干燥,在PVA的挥发分数为10质量%以上且20质量%以下时在80°C~90°C进行干燥,在PVA的挥发分数为5质量%以上且10质量%以下时在70°C~80°C进行干燥。

[0029] 作为本发明的PVA膜的熔融峰的半峰宽,优选为26.5°C以上,更优选为27.0°C以上。认为熔融峰的半峰宽与晶体尺寸的分布有一定程度的相关性,且认为熔融峰的半峰宽越宽,则晶体尺寸的分布也越宽。关于熔融峰的半峰宽的确定方法,在后面叙述。认为存在熔融峰的半宽度越宽,则拉伸时的张力越容易上升的倾向,因此拉伸时PVA分子变得容易取向,偏振性能变得容易提高。另一方面,若熔融峰的半峰宽过大,则二色性染料的染色性有时变低,因此熔融峰的半峰宽优选为28°C以下。作为得到在水存在下用差示扫描量热仪测定热流时的熔融峰的半峰宽成为26.5°C以上的PVA膜的方法,例如可以举出下述的方法:将

挥发分数为90质量%以下的PVA溶液喷出成膜状而进行制膜,在PVA的挥发分数为20质量%以上且30质量%以下时在90°C~95°C进行干燥,在PVA的挥发分数为10质量%以上且20质量%以下时在80°C~90°C进行干燥,在PVA的挥发分数为5质量%以下且10质量%以下时在70°C~80°C进行干燥。

[0030] 在本发明中,作为PVA,可以使用通过对将乙烯基酯系单体聚合而得到的乙烯基酯聚合物进行皂化而制造的聚合物。作为乙烯基酯系单体,可列举出例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、乙酸异丙烯酯等。这些之中,从PVA的制造的容易性、获得容易性、成本等方面考虑,优选醋酸乙烯酯。

[0031] 上述的乙烯基酯聚合物优选为使用1种或2种以上的乙烯基酯系单体而得到的聚合物,也可以为1种或2种以上的乙烯基酯系单体与能够与其共聚的其他单体的共聚物。

[0032] 作为能够与这样的乙烯基酯系单体共聚的其他单体,可列举出例如乙烯;丙烯、1-丁烯、异丁烯等碳原子数3~30的烯烃;丙烯酸或其盐;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯等丙烯酸酯;甲基丙烯酸或其盐;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯等甲基丙烯酸酯;丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺丙磺酸或其盐、丙烯酰胺丙基二甲胺或其盐、N-羟甲基丙烯酰胺或其衍生物等丙烯酰胺衍生物;甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙磺酸或其盐、甲基丙烯酰胺丙基二甲胺或其盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺或其衍生物等甲基丙烯酰胺衍生物;N-乙基甲酰胺、N-乙基乙酰胺、N-乙基吡咯烷酮等N-乙基酰胺;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等乙烯基醚;丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯等卤代乙烯;乙酸烯丙酯、烯丙基氯等烯丙基化合物;马来酸或其盐、酯或酸酐;衣康酸或其盐、酯或酸酐;乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基甲硅烷基化合物;乙酸异丙烯酯等。上述的乙烯基酯聚合物可以具有源自这些其他单体之中的1种或2种以上单体的结构单元。

[0033] 源自其他能够共聚的单体的结构单元在上述乙烯基酯聚合物中所占的比例只要不妨碍本发明的效果就未必被限制,但基于构成乙烯基酯聚合物的全部结构单元的摩尔数,优选为15摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。

[0034] 在发明中,PVA中的一部分羟基可以进行了交联,也可以为未经交联。另外,上述PVA中的一部分羟基可以与乙醛、丁醛等醛化合物等发生反应而形成缩醛结构,也可以不与这些化合物发生反应而不形成缩醛结构。

[0035] 在本发明中,对PVA的聚合度没有特别限制,作为聚合度的下限,从膜强度、光学性能等方面考虑,优选为800以上,更优选为1000以上,进一步优选为1500以上。另一方面,作为聚合度的上限,从PVA的生产率、PVA膜的生产率等方面考虑,优选为10000以下,更优选为5000以下,进一步优选为4000以下。此处,聚合度是指按照JIS K6726-1994的记载测定的平均聚合度(P_n)。预先使用氢氧化钠将未皂化的部分(残留乙酸基)完全皂化后,使用粘度计

求出与水的相对粘度,根据得到的特性粘度 $[\eta]$ 、通过以下的计算式计算出平均聚合度。

$$[0036] \quad P_A = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0037] 另外,PVA的皂化度优选为98摩尔%以上,更优选为99摩尔%以上。皂化度小于98摩尔%时,PVA膜的耐水性有可能变得不充分。此处,PVA的皂化度是指:相对于PVA所具有的通过皂化而能够转化成乙烯醇单元的结构单元(典型而言,为乙烯基酯系单体单元)和乙烯醇单元的总摩尔数,该乙烯醇单元的摩尔数所占的比例(摩尔%)。PVA的皂化度可按照JIS K6726-1994的记载进行测定。

[0038] 在本发明中,作为PVA膜中的PVA的含有率的上限,优选为100质量%,更优选为98质量%,进一步优选为96质量%。另一方面,作为上述PVA的含有率的下限,优选为50质量%,更优选为80质量%,进一步优选为85质量%。

[0039] 只要不损害本发明的效果,本发明的PVA膜可以包含任意的成分。作为任意的成分,可以举出表面活性剂、抗氧化剂、增塑剂、紫外线吸收剂、润滑剂、pH调节剂、着色剂、防腐剂、防霉剂、上述成分以外的其他高分子化合物、水分等其他成分。PVA膜可包含1种或2种以上的这些任意的成分。

[0040] 在本发明的PVA膜中进一步配混表面活性剂是优选的方式之一。通过配混表面活性剂,可以改善其操作性、提高制造PVA膜时的从制膜装置剥离的剥离性。对所使用的表面活性剂的种类没有特别限制,可以举出阴离子系表面活性剂或非离子系表面活性剂。

[0041] 作为阴离子系表面活性剂,可举出例如月桂酸钾等羧酸盐型;硫酸辛酯等硫酸酯型;十二烷基苯磺酸盐等磺酸盐型等。

[0042] 作为非离子系表面活性剂,可举出例如聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯油烯基醚等烷基醚型;聚氧乙烯辛基苯基醚等烷基苯基醚型;聚氧乙烯月桂酸酯等烷基酯型;聚氧乙烯月桂基氨基醚等烷基胺型;聚氧乙烯月桂酸酰胺等烷基酰胺型;聚氧乙烯聚氧丙烯醚等聚丙二醇醚型;月桂酸二乙醇酰胺、油酸二乙醇酰胺等烷醇酰胺型;聚氧亚烷基烯丙基苯基醚等烯丙基苯基醚型等。

[0043] 表面活性剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。这些表面活性剂中,从制膜时的剥离性的提高效果优异等考虑,优选为非离子系表面活性剂,特别更优选为烷醇酰胺型的表面活性剂,进一步优选为脂肪族羧酸(例如碳原子数为8~30的饱和或不饱和脂肪族羧酸等)的二乙醇酰胺(例如二乙醇酰胺等)。

[0044] 本发明的PVA膜中配混的表面活性剂的含量相对于100质量份PVA,优选为0.01质量份以上,更优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上。另外,优选为1质量份以下,更优选为0.5质量份以下,进一步优选为0.3质量份以下。若上述含量少于0.01质量份,则容易产生制造PVA膜时从制膜装置剥离的剥离性变得不良、或者在膜间产生粘连等问题。另一方面,若上述含量多于1质量份,则容易产生向膜表面的渗出、因表面活性剂的凝聚导致的膜外观恶化等问题。

[0045] 在本发明中,为了抑制由表面活性剂的氧化引起的着色/变质,优选添加抗氧化剂。对抗氧化剂的种类没有特别限制,可以例示酚系、亚磷酸酯系、硫酯系、苯并三唑系、受阻胺系等有机系抗氧化剂作为合适的物质。

[0046] 本发明的PVA膜中的抗氧化剂的含有率基于表面活性剂的质量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上。抗氧化剂的含有率基于表面活性剂的质量优选为3质量%

以下,更优选为1质量%以下。若抗氧化剂的含有率基于表面活性剂的质量小于0.01质量%,则有时不能使氧化的抑制效果持续更长时间,若超过3质量%,则抗氧化剂凝聚,作为PVA膜上的缺点出现,有可能损害外观。

[0047] 在本发明的PVA膜中进一步配混增塑剂是优选的形式之一。通过在PVA膜中配混增塑剂,柔软性提高,冲击强度等机械物性、二次加工时的工序通过性变好。作为优选的增塑剂,可举出多元醇,可举出例如乙二醇、甘油、二甘油、丙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、三羟甲基丙烷等多元醇等。这些增塑剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。这些增塑剂中,从将本发明的PVA膜拉伸并使用时的拉伸性提高效果等的观点考虑,优选为甘油。

[0048] 作为PVA膜中含有的增塑剂的含量,相对于PVA 100质量份,优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上。另外,作为增塑剂的含量,相对于PVA 100质量份,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下。若增塑剂的含量小于1质量份,则冲击强度等机械物性、拉伸性等的改善效果有可能变得不充分。另一方面,若增塑剂的含量超过30质量份,则有时会产生膜变得过于柔软而使操作性降低、或增塑剂在膜表面渗出而在膜间产生粘连现象等的问题。

[0049] 对本发明的PVA膜的厚度没有特别限制,可以根据用途设定为适当的厚度。具体而言,作为偏振膜的原料使用的情况下,作为平均厚度,优选为5~150 μm 的范围内。应予说明,PVA膜的平均厚度可以测定任意的10处(例如,位于沿PVA膜的宽度方向画出的直线上的任意的10处)的厚度,作为它们的平均值而求出。

[0050] 对本发明的PVA膜的宽度没有特别限制,可以根据PVA膜的用途、由其制造的偏振膜等光学膜的用途等而适当设定。近年来,从液晶电视、液晶监视器的大画面化发展的观点出发,若使PVA膜的宽度为2m以上、更优选为3m以上、进一步优选为4m以上,则适用于这些用途。另一方面,若PVA膜的宽度太过于大,则在制造偏振膜时容易变得难以均匀地进行单轴拉伸,因此PVA膜的宽度优选为7m以下。

[0051] 对本发明的PVA膜的形状没有特别限制,但从能够连续顺利地制造更均匀的PVA膜、同时在使用该PVA膜来制造偏振膜等光学膜等的情况下也可连续使用的观点出发,优选为长条的膜。长条的膜优选卷绕在圆筒状的芯上等而制成膜卷的形式。PVA膜的长度(流动方向的长度)没有特别限制,可以根据用途等而适当设定,但从在从膜卷连续开卷使用等的情况下,PVA膜的长度越长,越能减少切换膜卷时的损耗考虑,长度优选为500m以上,更优选为1000m以上,进一步优选为5000m以上,特别优选为8000m以上。对长度的上限没有特别限制,例如可以设为30000m以下。

[0052] 对本发明的PVA膜的形式没有特别限制,可以是单层的形式(单层膜),或者也可以例如是在热塑性树脂膜上通过涂布法等形成的PVA膜这样的层叠体的形式。

[0053] 本发明的PVA膜的溶胀度从偏振膜的生产率、性能的观点等考虑,优选为180~220%的范围内。PVA膜的溶胀度优选为180%以上,更优选为190%以上,进一步优选为195%以上。另外,PVA膜的溶胀度优选为220%以下,更优选为210%以下,进一步优选为205%以下。PVA膜的溶胀度例如可以通过提高热处理的温度而调整为更小的值。

[0054] 此处,本发明中的PVA膜的溶胀度是指通过下述式[I]求出的溶胀度。

[0055] 溶胀度(%) = $N/M \times 100$ [I]

[0056] (式中,N表示将从PVA膜采集的样品在30 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水中浸渍30分钟后,除去附着在

样品表面的水后的样品的质量(g),M表示将该样品在105°C的干燥机中干燥16小时后的样品的质量(g)。

[0057] 本发明的PVA膜的制造方法没有特别限定,可以通过公知的方法制造。例如,可以使用将PVA溶解在溶剂中的PVA溶液作为制膜原液,采用流延制膜法、湿式制膜法(向不良溶剂中喷出)、干湿式制膜法、凝胶制膜法(将PVA水溶液暂时冷却凝胶化后,提取去除溶剂而得到PVA膜的方法)、和它们的组合所产生的方法;将对含有溶剂的PVA熔融而得的物质作为制膜原液进行的熔融挤出制膜法等、任意的的方法。其中,流延制膜法和熔融挤出制膜法从可得到透明性高、着色少的PVA膜考虑是优选的,更优选流延制膜法。

[0058] 本发明的PVA膜的制造方法是包含制膜工序、干燥工序B、干燥工序C和干燥工序D的PVA膜的制造方法。

[0059] (制膜工序)

[0060] 本发明的PVA膜的制造方法中的制膜工序是将挥发分数为90质量%以下的PVA溶液喷出成膜状而进行制膜的工序。

[0061] PVA溶液是PVA及各成分与溶剂均匀混合而得的溶液,作为用于将PVA膜成膜的制膜原液而制备。对作为制膜原液的PVA溶液的制备方法没有限制,可以采用在溶解槽中使PVA在溶剂中溶解后,添加其他成分而使其均匀化的方法、或将PVA和溶剂、增塑剂的混合物供给到挤出机中并使其熔融后添加其他添加剂的方法等任意的的方法。

[0062] 作为上述溶剂,例如可以举出水、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、甘油、丙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、三羟甲基丙烷、乙二胺、二亚乙基三胺等。其中,从对环境造成的负荷小的观点和回收性的观点出发,优选水。上述溶剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0063] PVA溶液的挥发分数为90质量%以下。若PVA溶液的挥发分数高于90质量%,则粘度过于变低,在第1干燥辊上,PVA膜的厚度的均匀性容易受到损害。另一方面,对PVA溶液的挥发分数的下限没有特别限制,但若PVA溶液的挥发分数过低,则有时PVA溶液的粘度过于变高,难以过滤、脱泡,或者制膜本身变得困难,因此优选为50质量%以上。从以上观点出发,PVA溶液的挥发分数优选为50质量%以上,更优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。另外,从以上观点出发,PVA溶液的挥发分数优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下。

[0064] 此处,上述的PVA溶液的挥发分数是指利用下述式[II]算出的挥发分数。

[0065]
$$\text{PVA溶液的挥发分数(质量\%)} = \{(W_a - W_b) / W_a\} \times 100 \quad [\text{II}]$$

[0066] (式中,W_a表示PVA溶液的质量(g),W_b表示将W_a(g)的PVA溶液在105°C的干燥机中干燥16小时后的质量(g)。

[0067] 在将PVA溶液喷出成膜状时,优选使用例如T型缝模、料斗板、I型缝模、唇涂机模头等已知的膜状喷出装置(膜状流延装置),将PVA溶液喷出成膜状(流延)。

[0068] (干燥工序)

[0069] 已知PVA膜中的PVA的结晶厚度与制膜时的干燥温度有一定程度的相关性,存在干燥温度越高,则结晶厚度越大的倾向。在本发明中,尝试以制膜时的挥发分数为指标来调整干燥温度,发现通过根据挥发分数适当地调整干燥温度,可以调整熔融结束温度、熔融半峰宽,从而实现本发明。

[0070] 即,本发明的PVA膜的制造方法是包含将挥发分数为20质量%以上且30质量%以下的PVA膜在90°C~95°C干燥的干燥工序B、将挥发分数为10质量%以上且20质量%以下的PVA膜在80°C~90°C干燥的干燥工序C、将挥发分数为5质量%以上且10质量%以下的PVA膜在70°C~80°C干燥的干燥工序D的PVA膜的制造方法,其中,在制膜工序之后,按照干燥工序B、干燥工序C、干燥工序D的顺序进行。

[0071] 应予说明,当PVA溶液的挥发分率超过30质量%时,优选在本发明的制造方法中,在制膜工序和干燥工序B之间,包含使挥发分数降低到30质量%以下的干燥工序A。干燥工序A中的干燥温度优选为90°C以上,更优选为91°C以上。干燥工序A中的干燥温度优选为105°C以下,更优选为98°C以下。若干燥工序A的温度过于高,则膜面的缺点容易增加,若过低,则干燥所需的时间变长,生产效率降低。应予说明,如果是使PVA膜在辊上干燥的情况,则干燥工序A中的干燥温度是指该辊的表面温度。

[0072] 在干燥工序B中,当PVA膜的挥发分数为20质量%以上且30质量%以下时,干燥温度优选为90°C以上,更优选为92°C以上。在干燥工序B中,当PVA膜的挥发分数为20质量%以上且30质量%以下时,干燥温度优选为95°C以下,更优选为94°C以下。但是,在上述挥发分数的范围的状态时,不需要干燥温度始终为90~95°C,在上述挥发分数的范围的状态时,如果干燥温度即便暂时为90~95°C的状态,则也可得到本发明的PVA膜。但是,在干燥工序B中,PVA膜的挥发分数为20质量%以上且30质量%以下时,干燥温度为90~95°C的状态越长,则越容易得到本发明的PVA膜。具体而言,干燥温度为90~95°C的时间相对于PVA膜的挥发分数为20质量%以上且30质量%以下的时间优选为50%以上,更优选为70%以上,进一步优选为90%以上。应予说明,如果是使PVA膜在辊上干燥的情况,则干燥工序B中的干燥温度是指该辊的表面温度。

[0073] 在干燥工序C中,PVA膜的挥发分数为10质量%以上且20质量%以下时,干燥温度优选为80°C以上,更优选为82°C以上。在干燥工序C中,PVA膜的挥发分数为10质量%以上且20质量%以下时,干燥温度优选为90°C以下,更优选为88°C以下。但是,在上述挥发分数的范围的状态时,不需要干燥温度始终为80~90°C,在上述挥发分数的范围的状态时,如果干燥温度即便暂时为80~90°C的状态,则也可得到本发明的PVA膜。但是,在干燥工序C中,PVA膜的挥发分数为10质量%以上且20质量%以下时,干燥温度为80~90°C的状态越长,则越容易得到本发明的PVA膜。具体而言,干燥温度为80~90°C的时间相对于PVA膜的挥发分数为10质量%以上且20质量%以下的时间优选为50%以上,更优选为70%以上,进一步优选为90%以上。应予说明,如果是使PVA膜在辊上干燥的情况,则干燥工序C中的干燥温度是指该辊的表面温度。

[0074] 在干燥工序D中,PVA膜的挥发分数为5质量%以上且10质量%以下时,干燥温度优选为70°C以上,更优选为72°C以上。在干燥工序D中,PVA膜的挥发分数为5质量%以上且10质量%以下时,干燥温度优选为80°C以下,更优选为78°C以下。但是,在上述挥发分数的范围的状态时,不需要干燥温度始终为70~80°C,在上述挥发分数的范围的状态时,如果干燥温度即便暂时为70~80°C的状态,则也可得到本发明的PVA膜。但是,在干燥工序D中,PVA膜的挥发分数为5质量%以上且10质量%以下时,干燥温度为70~80°C的状态越长,则越容易得到本发明的PVA膜。具体而言,干燥温度为70~80°C的时间相对于PVA膜的挥发分数为5质量%以上且10质量%以下的时间优选为50%以上,更优选为70%以上,进一步优选为90%

以上。应予说明,如果是使PVA膜在辊上干燥的情况,则干燥工序D中的干燥温度是指该辊的表面温度。

[0075] (干燥方法)

[0076] 在本发明的PVA膜的制造方法的干燥工序中,对喷出成膜状的PVA溶液的干燥方法未必有限制,但从容易制造均匀的PVA膜考虑,优选为下述这样的方法:使用具有旋转轴相互平行的多个干燥辊的制膜装置,在该制膜装置的第一辊上喷出成膜状PVA溶液并开始干燥,在连接于该第一辊的下游侧的第二辊以后的干燥辊上进一步干燥而将PVA膜成膜。在该制膜装置中,干燥辊的数量优选为3个以上,更优选为4个以上,进一步优选为5个以上。另外,干燥辊的数量优选为30个以下。

[0077] 干燥辊优选由例如铁、不锈钢等的金属形成,特别更优选干燥辊的表面由不易腐蚀且具有镜面光泽的金属材料形成。为了提高干燥辊的耐久性,更优选使用将镍层、铬层、镍/铬合金层等以单层或2层以上组合并镀敷而得的干燥辊。

[0078] 在将膜干燥时,为了使膜的两面更均匀地干燥,优选以使与第一辊接触的面(以下有时简称为“第一辊接触面”)和与第一辊接触的面(以下有时简称为“第一辊非接触面”)在各干燥辊上交替相向的方式进行干燥。

[0079] 喷出成膜状的PVA溶液在第一辊上的干燥也可以仅通过来自第一辊的加热来进行,但从干燥的均匀性、干燥速度等方面考虑,优选在用第一辊加热的同时向第一辊非接触面喷吹热风而从PVA膜的两面进行干燥。

[0080] 在对位于第一辊上的PVA膜的第一辊非接触面喷吹热风时,优选对第一辊非接触面的整个区域喷吹风速为1m/秒以上的热风,更优选喷吹风速为2m/秒以上的热风,进一步优选喷吹风速为3m/秒以上的热风。优选对第一辊非接触面的整个区域喷吹风速为10m/秒以下的热风,更优选喷吹风速为8m/秒以下的热风。若喷吹到第一辊非接触面上的热风的风速过于小,则在周围的机器上产生水蒸气等露水,其滴到PVA膜上,有可能在PVA膜上产生缺陷。另一方面,若喷吹到第一辊非接触面上的热风的风速过于大,则PVA膜容易产生厚度不均。

[0081] 从干燥效率、干燥的均匀性等方面考虑,喷吹到PVA膜的第一辊非接触面上的热风的温度优选为50°C以上,更优选为70°C以上,进一步优选为80°C以上。从干燥效率、干燥的均匀性等方面考虑,喷吹到PVA膜的第一辊非接触面上的热风的温度优选为150°C以下,更优选为120°C以下,进一步优选为95°C以下。但是,当PVA膜在第一辊上挥发分数变为20~30质量%时,即从干燥工序A转移至干燥工序B的情况下,第一辊的表面温度和热风温度优选为低于95°C的温度。应予说明,关于作为本发明目的的熔融结束温度的控制,认为会强烈受到第一辊接触面的温度的影响。

[0082] 对用于向PVA膜的第一辊非接触面喷吹热风的方式没有特别限制,可以采用将风速均匀或温度均匀的热风均匀地向PVA膜的第一辊非接触面、优选整个该第一辊非接触面上喷吹的方式中的任意方式。其中,优选采用喷嘴方式、整流板方式或它们的组合等。热风向PVA膜的第一辊非接触面的喷吹方向可以是与第一辊非接触面相对的方向,也可以是大致沿着PVA膜的第一辊非接触面的圆周形状的方向(大致沿着第一辊的辊表面的圆周的方向),或者可以是除此之外的方向。

[0083] 另外,在第一辊上的PVA膜干燥时,优选排出由PVA膜产生的挥发成分和喷吹后的

热风。排气的方法没有特别限制,优选采用不会产生喷吹到PVA膜的第一辊非接触面上的热风的风速不均和温度不均的排气方法。

[0084] 将在第一辊上干燥过的PVA膜从第一辊上剥离,然后用第二辊干燥。此时,优选使PVA膜的第一辊非接触面与第二辊相向、接触,用第二辊干燥PVA膜。另外,从第一辊剥离时的PVA膜的挥发分数优选为30质量%以下。挥发分数超过30质量%的情况下,有可能剥离变得不均匀、产生厚度不均等的问题。从第一辊剥离时的PVA膜的挥发分数更优选为28质量%以下,进一步优选为26质量%以下,特别优选为24质量%以下。

[0085] 将用第二辊干燥过的PVA膜从第二辊剥离,根据在制膜装置中设置的干燥辊的数量等,通过第三辊、第四辊、第五辊、…等多个干燥辊依次干燥即可。

[0086] 从第二辊到最终辊为止的各干燥辊的表面温度根据PVA膜的挥发分数,而需要控制为本发明规定的温度直至挥发分数为5质量%为止。

[0087] 干燥至挥发分数成为5质量%以下的PVA膜可以根据适当的实施热处理。热处理可以使用热处理辊、其他公知的热处理装置进行。利用热处理辊实施热处理的情况下,热处理辊可以为1根或多根,但为了均匀地对膜的两面进行热处理,优选2根以上的热处理辊进行热处理。

[0088] 热处理辊的表面温度从适当地进行PVA的结晶化、得到耐热水性优异的PVA膜考虑,优选为90°C以上,更优选为100°C以上,进一步优选为110°C以上。另外,从提高所得的PVA膜的拉伸性的观点出发,热处理辊的表面温度优选为150°C以下,更优选为140°C以下,进一步优选为130°C以下。

[0089] 对热处理时间没有特别限制,但从能够顺利地制造目标的PVA膜考虑,优选为1秒以上,更优选为2秒以上。对热处理时间没有特别限制,但从能够顺利地制造目标的PVA膜考虑,优选为60秒以下,更优选为10秒以下。

[0090] 上述制膜装置根据需要也可以具有热风干燥装置、调湿装置等。

[0091] 如上所述得到的PVA膜根据需要,可以进行热风干燥、调湿处理,进行PVA膜两端部(边缘部)的切割等,最后以规定的长度卷绕成卷状,由此制成本发明的PVA膜。

[0092] 通过上述一系列的处理而最终得到的PVA膜的挥发分数优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上。最终得到的PVA膜的挥发分数优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下。

[0093] 通过使用本发明的PVA膜,可以得到本发明的偏振膜。该偏振膜具有优异的偏振性能。

[0094] 使用本发明的PVA膜制造偏振膜时的方法没有特别限制,可以采用公知的任何方法。例如可以举出对PVA膜进行染色并实施单轴拉伸、或对含有染料的PVA膜进行单轴拉伸的方法等。作为用于制造偏振膜的具体方法,可以举出对本发明的PVA膜实施染色、单轴拉伸、固定处理、干燥处理、进而根据需要的热处理的方法。染色和单轴拉伸的顺序没有特别限定,可以在单轴拉伸之前进行染色,也可以在单轴拉伸的同时进行染色,也可以在单轴拉伸之后进行染色。另外,单轴拉伸、染色等工序也可以重复多次。特别是将单轴拉伸分为2次以上进行时,容易进行均匀的拉伸,因此优选。

[0095] 作为PVA膜的染色中使用的染料,可以使用碘或二色性有机染料(例如直接黑17、19、154;直接棕44、106、195、210、223;直接红2、23、28、31、37、39、79、81、240、242、247;直接

蓝1、15、22、78、90、98、151、168、202、236、249、270；直接紫9、12、51、98；直接绿1、85；直接黄8、12、44、86、87；直接橙26、39、106、107等二色性染料)等。这些染料可以单独使用1种,或者组合使用2种以上。染色可通过使PVA膜浸渍在含有上述染料的溶液中进行,其处理条件、处理方法没有特别限制。

[0096] PVA膜的单轴拉伸可以通过湿式拉伸法或干热拉伸法中的任一者来进行,从所得偏振膜的性能和品质的稳定性的观点出发,优选为湿式拉伸法。作为湿式拉伸法,可列举出将PVA膜在纯水、包含添加剂、水性介质等各种成分的水溶液、或者分散有各种成分的水分散液中进行拉伸的方法。作为基于湿式拉伸法的单轴拉伸方法的具体例,可列举出:在包含硼酸的温水中进行单轴拉伸的方法;在含有上述染料的溶液中、在后述固定处理浴中进行单轴拉伸的方法等。另外,可以使用含水的PVA膜并在空气中进行单轴拉伸,也可以利用其他方法进行单轴拉伸。

[0097] 单轴拉伸时的拉伸温度没有特别限定,在进行湿式拉伸的情况下,优选为20°C以上,更优选为25°C以上,进一步优选采用30°C以上的温度。进行湿式拉伸的情况下,优选为90°C以下,更优选为70°C以下,进一步优选采用65°C以下的温度。进行干热拉伸的情况下,优选采用50~180°C范围内的温度。

[0098] 关于单轴拉伸处理的拉伸倍率(分多阶段进行单轴拉伸时为整体的拉伸倍率),从偏振性能的观点出发,优选拉伸至PVA膜即将断裂之前,具体而言,优选为4倍以上、更优选为5倍以上、进一步优选为5.5倍以上。拉伸倍率的上限只要是PVA膜不发生断裂就没有特别限制,但为了进行均匀的拉伸,优选为8.0倍以下。

[0099] 单轴拉伸后的PVA膜的厚度优选为1 μm 以上,特别优选为3 μm 以上。单轴拉伸后的PVA膜的厚度优选为30 μm 以下,特别优选为25 μm 以下。应予说明,该厚度可以测定任意5处的厚度,并作为其平均值而求出。

[0100] 在制造偏振膜时,为了使染料牢固地吸附于经单轴拉伸的PVA膜,多进行固定处理。固定处理一般广泛采用将PVA膜浸渍在添加有硼酸和/或硼化合物的固定处理浴中的方法。此时,根据需要可以在处理浴中添加碘化合物。

[0101] 优选将进行了单轴拉伸处理或者进行了单轴拉伸处理和固定处理的PVA膜进行干燥处理。干燥处理的温度优选为30°C以上,特别更优选为50°C以上。干燥处理的温度优选为150°C以下,特别更优选为140°C以下。关于干燥处理的温度,若干燥处理的温度过低,则所得偏振膜的尺寸稳定性容易降低,另一方面,若温度过高,则容易发生与PVA的分子取向错乱等相伴的偏振性能的降低。

[0102] 在如以上这样得到的偏振膜的两面或单面贴合光学透明且具有机械强度的保护膜,从而能够制成偏振板。作为此时的保护膜,使用三醋酸纤维素(TAC)膜、乙酸-丁酸纤维素(CAB)膜、丙烯酸系膜、聚酯系膜等。

[0103] 对于将偏振膜和保护膜贴合的方法没有特别限制,可以例示:将水系或溶剂系的粘接剂涂布在偏振膜与保护膜之间后进行贴合并干燥的方法;在偏振膜和保护膜中的任一者上涂布粘接剂并干燥后,将另一膜压接的方法;将活性能量射线固化粘接剂涂布在偏振膜与保护膜之间并贴合后照射活性能量射线的方法等,从操作性、环境负荷等的观点考虑,优选使用水系粘接剂、活性能量射线固化粘接剂的方法。

[0104] 为了提高与粘接剂的粘接力,上述保护膜的表面根据需要优选通过电晕处理、等

离子体处理、UV处理、火焰处理等公知的方法进行改性。另外,出于同样的目的,也优选在膜表面实施底漆涂敷等的易粘接加工。

[0105] 如上述那样得到的偏振片在被覆丙烯酸系等粘合剂后,可以贴合在玻璃基板上而作为液晶显示装置的部件使用。在将偏振片贴合于玻璃基板之前,也可以预先贴合相位差膜、视角提高膜、亮度提高膜等。

[0106] 实施例

[0107] 以下通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0108] 应予说明,将在以下的实施例和比较例中采用的各评价方法示于以下。

[0109] [PVA膜的差示扫描量热仪(DSC)的测定]

[0110] 用直径4mm的冲头冲切PVA膜,在不锈钢制的DSC用大容量盘中填充15mg。进而填充75mg的蒸馏水后,盖上盖子,在30°C下保持10分钟,制成PVA膜。使用TA INSTRUMENTS制的DSC Q2000型,以1°C/min的升温速度升温至110°C,进行差示扫描量热仪(DSC)的测定,得到横轴为温度、纵轴为热流(Heat Flow(W/g))的DSC曲线。对得到的DSC曲线进行基线修正,求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0111] 应予说明,熔融结束温度和熔融峰的半峰宽通过以下的步骤求出。

[0112] (1) 熔融结束温度

[0113] (i) 如图1(a)所示,画出将DSC曲线上的40°C和100°C的点连接的直线,将其作为基线。

[0114] (ii) 如图1(b)所示,修正DSC曲线,以使基线与DSC图的X轴(温度)平行(基线修正)。

[0115] (iii) 如图1(c)所示,在基线修正后的DSC曲线的比PVA的熔融峰的顶点靠高温侧的DSC曲线上,求出随着温度上升,DSC曲线上的各点的切线的斜率从增加转向减少的点、即拐点。

[0116] (iv) 如图1(c)所示,画出前述拐点处的对于DSC曲线的切线,求出该切线与基线相交的交点。

[0117] (v) 如图1(c)所示,将前述交点的温度设为熔融结束温度。

[0118] (2) 熔融峰的半峰宽

[0119] (i) 如图1(d)所示,画出通过基线修正后的DSC曲线的PVA的熔融峰的顶点、并与DSC图的X轴垂直的直线,求出该直线与前述基线的交点。

[0120] (ii) 如图1(d)所示,画出通过在前述垂直的直线上的与熔融峰顶点和基线交点等距离的点的、与DSC图的X轴平行的直线。

[0121] (iii) 如图1(d)所示,将该与X轴平行的直线与DSC曲线相交的两个交点间的距离(单位:°C)设为熔融峰的半峰宽。

[0122] [作为制膜原液的PVA溶液的挥发分数]

[0123] 在玻璃制的耐热容器中采集约10g PVA溶液后,密封耐热容器,测定除去了外部容器的PVA溶液的质量 W_a 至小数点后4位。接着,将该PVA溶液连同耐热容器一起放入105°C的电热干燥机中,在打开耐热容器的盖子的状态下干燥16小时后,测定除去了外部容器的干燥后的PVA溶液的质量 W_b 至小数点后4位。根据得到的质量 W_a 和 W_b ,通过下式[III]求出作为制膜原液的PVA溶液的挥发分数(质量%)。

[0124] PVA溶液的挥发分数(质量%) = $\{(W_a - W_b) / W_a\} \times 100$ [III]

[0125] [式中, W_a 表示PVA溶液的质量(g), W_b 表示将 W_a (g)的PVA溶液在105°C的电热干燥机中干燥16小时后的质量(g)]。

[0126] [辊表面温度]

[0127] 在制膜前实施辊表面温度的确认。以合计5个测定点排列在直线上的方式,将宽度方向中央的位置设为中央的测定点,在其两侧以10cm间隔分别将2点设为测定点,在辊的宽度方向上设定合计5个测定点。使用非接触式的表面温度计测定5个测定点的辊表面温度至小数点后1位。将5个测定点的辊表面温度的平均值作为辊表面温度。

[0128] (PVA膜的挥发分数)

[0129] 从PVA膜的宽度方向(TD)的中央部采集约5g膜,放入玻璃制的耐热容器中密闭。接着,测定除去了外部容器(耐热容器)的膜的质量 W_c 至小数点后4位。接着,将该膜连同耐热容器一起放入温度为50°C、压力为0.1kPa以下的真空干燥机中,在打开耐热容器的盖子的状态下干燥4小时后,测定该干燥后的质量 W_d 至小数点后4位。根据得到的质量 W_c 和 W_d ,通过下式[IV]求出PVA膜的挥发分数V。

[0130] V (质量%) = $\{(W_c - W_d) / W_c\} \times 100$ [IV]

[0131] [式中, V 表示PVA膜的挥发分数(质量%), W_c 表示PVA膜的样品质量(g), W_d 表示将PVA膜样品放入温度为50°C、压力为0.1kPa以下的真空干燥机中干燥4小时时的质量(g)。]

[0132] [7倍拉伸时的断裂数]

[0133] 从PVA膜卷的宽度方向中央部切下10张宽度5cm×长度9cm的样品。以在宽度5cm×长度5cm的范围能够进行拉伸试验的方式,将样品一张一张地安装在拉伸夹具上,并将样品在70°C的高温水中保持1分钟,然后以120mm/分钟的速度拉伸至7倍。重复10次拉伸试验,求出断裂样品的数量。

[0134] [实施例1]

[0135] 将包含PVA(皂化度99.9摩尔%、聚合度4000)100质量份、作为增塑剂的甘油9质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份、和水的挥发分数为75质量%的PVA溶液加热溶解而进行制备。将该PVA溶液过滤,将过滤而得的物质从T型模头向表面温度94°C的第一辊上喷出成膜状,干燥至挥发分数为20质量%(干燥工序A和干燥工序B)。应予说明,以5m/秒的速度向与第一辊的非接触面的整个膜面喷吹94°C的热风,促进干燥。接着,从第一辊剥离PVA膜,使第一辊非接触面与表面温度85°C的第二辊相向,干燥至挥发分数成为10质量%(干燥工序C)。进而,从第二辊剥离PVA膜,使第二辊非接触面与表面温度75°C的第三辊相向,干燥至挥发分数成为5质量%(干燥工序D)。然后,用表面温度110°C的热处理辊进行热处理后,卷绕成卷状,得到PVA膜(厚度30 μ m,宽度3m)。

[0136] 从得到的PVA膜的宽度方向中央部切取样品,在水存在下进行PVA膜的差示扫描量热仪(DSC)的测定。由得到的熔融曲线求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0137] 接着,评价PVA膜的7倍拉伸时的断裂数,结果断裂数为0。判断为拉伸后的膜具有弹力,产生取向所需的张力。

[0138] 将以上的结果汇总于表1中。

[0139] [实施例2]

[0140] 将包含PVA(皂化度99.3摩尔%、聚合度2400、乙烯2摩尔%改性)100质量份、作为

增塑剂的甘油9质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份、和水的挥发分数为70质量%的PVA溶液加热溶解而进行制备。将该PVA溶液过滤,将过滤而得的物质从T型模头向表面温度94°C的第一辊上喷出成膜状,干燥至挥发分数为20质量% (干燥工序A和干燥工序B)。应予说明,以5m/秒的速度向与第一辊的非接触面的整个膜面喷吹94°C的热风,促进干燥。接着,从第一辊剥离PVA膜,使第一辊非接触面与表面温度85°C的第二辊相向,干燥至挥发分数成为10质量% (干燥工序C)。进而,从第二辊剥离PVA膜,使第二辊非接触面与表面温度75°C的第三辊相向,干燥至挥发分数成为5质量% (干燥工序D)。然后,用表面温度110°C的热处理辊进行热处理后,卷绕成卷状,得到PVA膜(厚度60 μ m,宽度3m)。

[0141] 从得到的PVA膜的宽度方向中央部切取样品,在水存在下进行PVA膜的差示扫描量热仪(DSC)的测定。由得到的DSC曲线求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0142] 接着,评价PVA膜的7倍拉伸时的断裂数,结果断裂数为0。判断为拉伸后的膜具有弹力,产生取向所需的张力。

[0143] 将以上的结果汇总于表1中。

[0144] [实施例3]

[0145] 将包含PVA(皂化度99.9摩尔%、聚合度2400)100质量份、作为增塑剂的甘油9质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份、和水的挥发分数为75质量%的PVA溶液加热溶解而进行制备。将该PVA溶液过滤,将过滤而得的物质从T型模头向表面温度92°C的第一辊上喷出成膜状,干燥至挥发分数为20质量% (干燥工序A和干燥工序B)。应予说明,以5m/秒的速度向与第一辊的非接触面的整个膜面喷吹92°C的热风,促进干燥。接着,从第一辊剥离PVA膜,使第一辊非接触面与表面温度80°C的第二辊相向,干燥至挥发分数成为10质量% (干燥工序C)。进而,从第二辊剥离PVA膜,使第二辊非接触面与表面温度75°C的第三辊相向,干燥至挥发分数成为5质量% (干燥工序D)。然后,用表面温度110°C的热处理辊进行热处理后,卷绕成卷状,得到PVA膜(厚度60 μ m,宽度3m)。

[0146] 从得到的PVA膜的宽度方向中央部切取样品,在水存在下进行PVA膜的差示扫描量热仪(DSC)的测定。由得到的DSC曲线求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0147] 接着,评价PVA膜的7倍拉伸时的断裂数,结果断裂数为0。判断为拉伸后的膜具有弹力,产生取向所需的张力。

[0148] 将以上的结果汇总于表1中。

[0149] [实施例4]

[0150] 将包含PVA(皂化度99.9摩尔%、聚合度2400)100质量份、作为增塑剂的甘油9质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份、和水的挥发分数为75质量%的PVA溶液加热溶解而进行制备。将该PVA溶液过滤,将过滤而得的物质从T型模头向表面温度90°C的第一辊上喷出成膜状,干燥至挥发分数为20质量% (干燥工序A和干燥工序B)。应予说明,以5m/秒的速度向与第一辊的非接触面的整个膜面喷吹90°C的热风,促进干燥。接着,从第一辊剥离PVA膜,使第一辊非接触面与表面温度80°C的第二辊相向,干燥至挥发分数成为10质量% (干燥工序C)。进而,从第二辊剥离PVA膜,使第二辊非接触面与表面温度70°C的第三辊相向,干燥至挥发分数成为5质量% (干燥工序D)。然后,用表面温度110°C的热处理辊进行热处理后,卷绕成卷状,得到PVA膜(厚度60 μ m,宽度3m)。

[0151] 从得到的PVA膜的宽度方向中央部切取样品,在水存在下进行PVA膜的差示扫描量

热仪 (DSC) 的测定。由得到的DSC曲线求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0152] 接着,评价PVA膜的7倍拉伸时的断裂数,结果断裂数为1。判断为拉伸后的膜具有弹力,产生取向所需的张力。

[0153] 将以上的结果汇总于表1中。

[0154] [比较例1]

[0155] 将包含PVA(皂化度99.3摩尔%、聚合度2400、乙烯2摩尔%改性)100质量份、作为增塑剂的甘油9质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份、和水的挥发分数为70质量%的PVA溶液加热溶解而进行制备。将该PVA溶液过滤,将过滤而得的物质从T型模头向表面温度80°C的第一辊上喷出成膜状,干燥至挥发分数为20质量%(干燥工序A和干燥工序B)。应予说明,以5m/秒的速度向与第一辊的非接触面的整个膜面喷吹80°C的热风,促进干燥。接着,从第一辊剥离PVA膜,使第一辊非接触面与表面温度80°C的第二辊相向,干燥至挥发分数成为10质量%(干燥工序C)。进而,从第二辊剥离PVA膜,使第二辊非接触面与表面温度80°C的第三辊相向,干燥至挥发分数成为5质量%(干燥工序D)。然后,用表面温度110°C的热处理辊进行热处理后,卷绕成卷状,得到PVA膜(厚度30 μ m,宽度3m)。

[0156] 从得到的PVA膜的宽度方向中央部切取样品,在水存在下进行PVA膜的差示扫描量热仪(DSC)的测定。由得到的DSC曲线求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0157] 接着,评价PVA膜的7倍拉伸时的断裂数,结果断裂数为9。判断断裂了的膜具有粘合性,部分地溶解。

[0158] 将以上的结果汇总于表1中。

[0159] [比较例2]

[0160] 将包含PVA(皂化度99.9摩尔%、聚合度2400)100质量份、作为增塑剂的甘油9质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份、和水的挥发分数为65质量%的PVA溶液加热溶解而进行制备。将该PVA溶液过滤,将过滤而得的物质从T型模头向表面温度80°C的第一辊上喷出成膜状,干燥至挥发分数为20质量%(干燥工序A和干燥工序B)。应予说明,以5m/秒的速度向与第一辊的非接触面的整个膜面喷吹80°C的热风,促进干燥。接着,从第一辊剥离PVA膜,使第一辊非接触面与表面温度85°C的第二干燥辊相向,干燥至挥发分数成为10质量%(干燥工序C)。进而,从第2干燥辊剥离PVA膜,使第2干燥辊非接触面与表面温度75°C的第3干燥辊相向,干燥至挥发分数成为5质量%(干燥工序D)。然后,用表面温度110°C的热处理辊进行热处理后,卷绕成卷状,得到PVA膜(厚度30 μ m,宽度3m)。

[0161] 从得到的PVA膜的宽度方向中央部切取样品,在水存在下进行PVA膜的差示扫描量热仪(DSC)的测定。由得到的DSC曲线求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0162] 接着,评价利用上述方法得到的PVA膜的7倍拉伸时的断裂数,结果断裂数为8。判断断裂了的膜具有粘合性,部分地溶解。

[0163] 将以上的结果汇总于表1中。

[0164] [比较例3]

[0165] 将包含PVA(皂化度99.9摩尔%、聚合度2400)100质量份、作为增塑剂的甘油9质量份、作为表面活性剂的月桂酸二乙醇酰胺0.1质量份、和水的挥发分数为65质量%的PVA溶液加热溶解而进行制备。将该PVA溶液过滤,将过滤而得的物质从T型模头向表面温度98°C的第一辊上喷出成膜状,干燥至挥发分数为20质量%(干燥工序A和干燥工序B)。应予说明,

以5m/秒的速度向与第一辊的非接触面的整个膜面喷吹98°C的热风,促进干燥。接着,从第一辊剥离PVA膜,使第一辊非接触面与表面温度93°C的第二辊相向,干燥至挥发分数成为10质量%(干燥工序C)。进而,从第二辊剥离PVA膜,使第二辊非接触面与表面温度85°C的第三辊相向,干燥至挥发分数成为5质量%(干燥工序D)。然后,用表面温度110°C的热处理辊进行热处理后,卷绕成卷状,得到PVA膜(厚度30 μ m,宽度3m)。

[0166] 从得到的PVA膜的宽度方向中央部切取样品,在水存在下进行PVA膜的差示扫描量热仪(DSC)的测定。由得到的DSC曲线求出熔融峰温度和熔融结束温度、熔融峰的半峰宽。

[0167] 接着,评价PVA膜的7倍拉伸时的断裂数,结果断裂数为7。判断为断裂了的膜的粘合性少,但与实施例1~3的膜相比缺乏弹力。

[0168] 将以上的结果汇总于表1中。

[0169]

[表 1]

	PVA		干燥温度			熔融峰温度 (°C)	熔融结束 温度 (°C)	熔融峰的 半峰宽 (°C)	70°C水中 7倍拉伸时的 断裂数
	聚合度	乙烯改性 (摩尔%)	干燥工序 B (°C)	干燥工序 C (°C)	干燥工序 D (°C)				
实施例 1	4000	-	94	85	75	66.4	95.3	27.3	0
实施例 2	2400	2	94	85	75	76.2	95.1	26.7	0
实施例 3	2400	-	92	80	75	72.5	94.2	26.7	0
实施例 4	2400	-	90	80	70	72.5	93.2	26.4	1
比较例 1	2400	2	80	80	80	71.1	92.6	26.1	9
比较例 2	2400	-	80	85	75	70.6	92.8	25.3	8
比较例 3	2400	-	98	93	85	70.6	96.2	27.7	7

[0170] 由表1的实施例可知,根据本发明的PVA膜,能够在高温水中进行高倍率的拉伸。更具体地说,在熔融结束温度为93.2~95.3°C的实施例1~4中,70°C的温水中的7倍拉伸时的断裂数为0~1,可知可抑制以高倍率拉伸时的断裂的发生。另外,在实施例1~4中,通过将干燥工序B中的干燥温度设为90~94°C、将干燥工序C中的干燥温度设为80~85°C、将干燥工序D中的干燥温度设为70~75°C,能够得到熔融结束温度为93°C以上且小于96°C的PVA膜。另一方面,在熔融结束温度过于低或过于高的比较例的PVA膜中,在高温水中难以进行

高倍率的拉伸。更具体地说,在熔融结束温度小于93°C、96°C以上的比较例1~3中,70°C的温水中的7倍拉伸时的断裂数为7~9。另外,在比较例1、2中,将干燥工序B中的干燥温度设为小于90°C,因此熔融结束温度变得小于93°C。在比较例3中,由于将干燥工序B中的干燥温度设为95°C以上、将干燥工序C中的干燥温度设为90°C以上、将干燥工序D中的干燥温度设为80°C以上,因此熔融结束温度高于96°C。

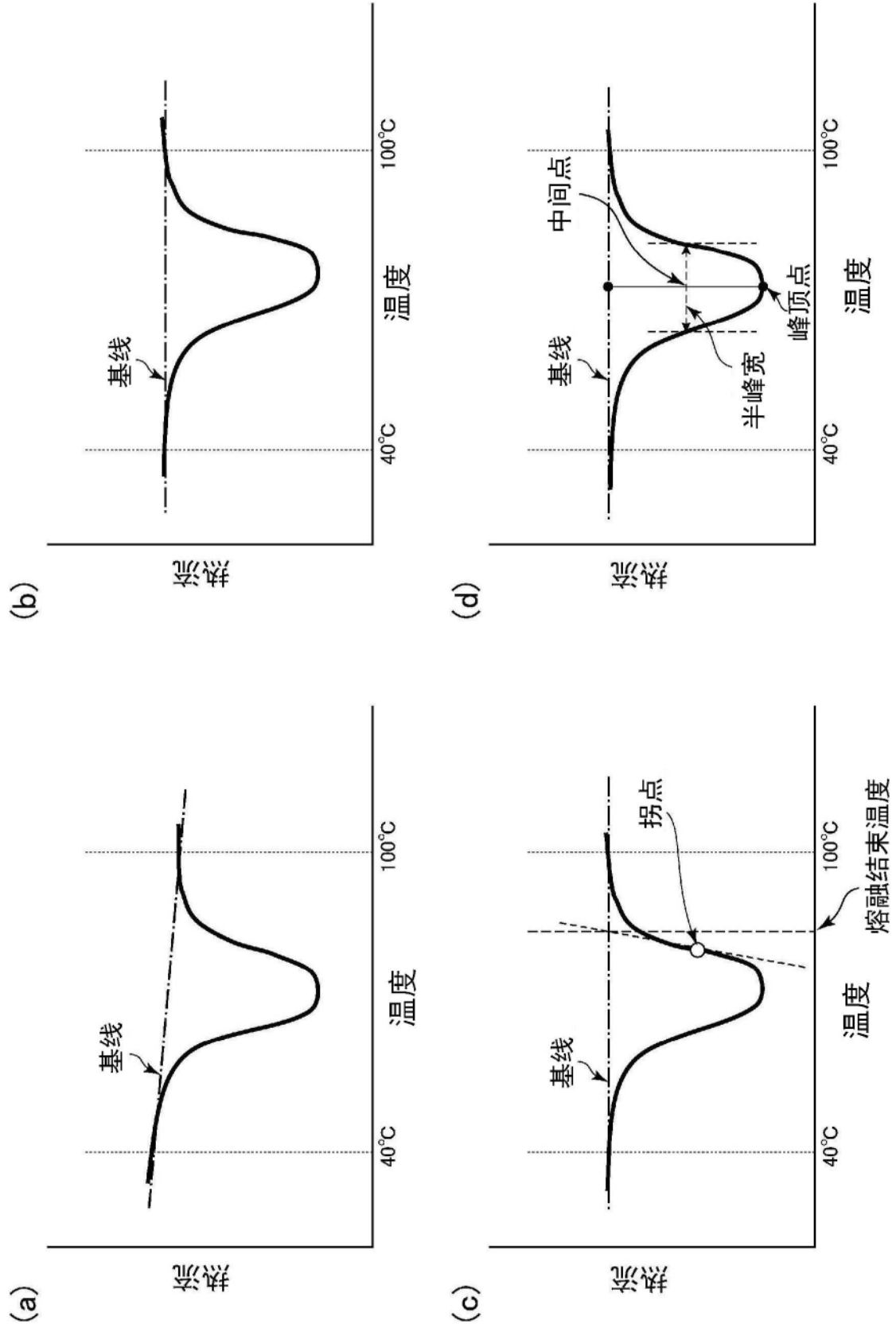


图1