

發明專利說明書 200426405

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92136562

※申請日期：92年12月23日

※IPC分類：G02B5/30

壹、發明名稱：

(中) 含碘型態之偏光膜，彼之製法，及使用彼之偏光板

(外) Iodine type polarizing film, method of producing the same and
polarizer using the same

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學工業股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(英)

地址：(中) 日本國大阪府中央區北浜四丁目五番三三號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 林秀樹

(英) HAYASHI, HIDEKI

地址：(中) 日本國東京都西東京市柳沢五一一二一一〇 住友柳沢寮二〇六號

(英)

2. 姓名：(中) 林成年

(英) HAYASHI, NARUTOSHI

地址：(中) 日本國愛媛縣新居浜市若水町一一五-三二四

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/01/16 ; 2003-008050 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書 200426405

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92136562

※申請日期：92年12月23日

※IPC分類：G02B 5/30

壹、發明名稱：

(中) 含碘型態之偏光膜，彼之製法，及使用彼之偏光板

(外) Iodine type polarizing film, method of producing the same and
polarizer using the same

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學工業股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(英)

地址：(中) 日本國大阪府中央區北浜四丁目五番三三號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 林秀樹

(英) HAYASHI, HIDEKI

地址：(中) 日本國東京都西東京市柳沢五一一二一一〇 住友柳沢寮二〇六號

(英)

2. 姓名：(中) 林成年

(英) HAYASHI, NARUTOSHI

地址：(中) 日本國愛媛縣新居浜市若水町一一五-三二四

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/01/16 ; 2003-008050 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係關於含碘型態之偏光膜，彼之製法，及使用含碘型態偏光膜的含碘型態之偏光板。

【先前技術】**(發明背景)**

偏光膜的製造一般是使二色性染色料的碘或二色性染料吸附及定位在聚乙烯膜中。在此偏光膜的至少一個表面上，以三乙醯基纖維素與類似者所製的保護膜與一黏著層壓層而得到偏光膜，且偏光膜用於液體展示及類似者。使用碘作為二色性染色料的偏光膜稱為含碘型態偏光膜，使用二色性染料作為二色性染色料的偏光膜則稱為含染料型態偏光膜。在其當中，含碘型態偏光膜表現較高的傳送性及較高的偏光程度，亦即比含染料型態偏光膜有更高的對比，因而使用廣泛。含碘型態偏光膜在如上述的光學特性中優於含染料型態偏光膜，然而，在光學耐受性上則比含染料型態偏光膜差，例如當含碘型態偏光膜置於乾及熱的狀態下，其傳送性降低且具含碘偏光膜的偏光板會變色。

另一方面，隨著最近液晶顯示器的使用及相關技術的發展領域的擴大，偏光板的需求越來越高。明確而言，需要具有更高傳送性與偏光程度的偏光板，例如具有更高對比及優異的熱抵抗性與濕熱抵抗性。為了符合這些需求，例如 JP 58-68008 A 建議一種以單軸向展開聚酯樹脂而獲

(2)

得的偏光膜，並使用彼作為基板。然而，其並不足以獲得同時在偏光使用性及耐受性上皆優異的偏光膜，而需要進一步增進。

再者，JP 2000-35512 A 建議以碘染色的聚乙烯醇膜浸滲含有鋅離子及碘化鉀的硼酸水性溶液，使偏光膜含有特定量的鋅，以加強偏光膜在高溫下的耐受性。

本發明者已研究出使用與上述專利不同的機構，加強以聚乙烯醇所製的含碘型態偏光膜的耐受性。本發明的目標是提供一種以聚乙烯醇所製、具有增進的耐受性的含碘型態偏光膜，提供彼之製法，進一步提供含此偏光膜、耐受性優異的偏光板。

本發明者已研究且最後發現在以展開、以碘染色、染色後以硼酸處理、並以水清洗製造含碘型態的偏光膜時，若皂素溶在並含在至少任何一種供碘染色用的含碘水性溶液、供硼酸處理用的含硼酸的水性溶液、及供清洗用的水中時，且若聚乙烯醇膜以含有皂素的水性溶液處理，則偏光膜會含有皂素，且偏光膜在乾及熱狀態下的變色會受到抑制。然後便完成了本發明。

【發明內容】

（發明總論）

亦即，依據本發明，提供一種碘吸附並定位在其內/其上的聚乙烯醇膜製的含碘型態偏光膜，其中聚乙烯醇膜含有皂素。

(3)

再者，依據本發明，提供一種製造該含碘型態偏光膜的方法，包含單軸向展開聚乙烯醇膜、聚乙烯醇膜在含有碘及碘化鉀的水性溶液中染色、聚乙烯醇膜染色後在含有硼酸的水性溶液中浸滲、浸滲後並以水清洗，其中至少一種選自由碘及碘化鉀的水性溶液、含有硼酸的水性溶液及清洗的水所組成群組中者含有皂素。

再者，依據本發明，也提供一種含有保護膜的含碘型態偏光板，以及含有皂素的上述含碘型態偏光膜。

【實施方式】

（較佳具體實例之詳細敘述）

以下將詳細說明本發明的較佳具體實例。含碘型態的偏光膜是以聚乙烯醇膜將碘吸附及定位而得。在本發明中，此偏光膜含有皂素。

構成偏光膜的聚乙烯醇膜是將聚乙烯乙酯皂化而得。聚乙烯乙酯的實例包含乙烯乙酯的同聚合物、乙烯乙酯與其他可與乙烯乙酯共聚合的單體的共聚合物、及其類似者。其他可與乙烯乙酯共聚合的單體包含不飽和羧酸、烯屬烴、乙烯醚、不飽和磺酸及其類似者。聚乙烯醇的皂化程度通常自約 85 至 100 莫耳%，較佳自約 98 至 100 莫耳%。此聚乙烯醇可改質，例如以醛類改質聚乙烯甲縮醛 (polyvinyl formal) 及聚乙烯縮醛 (polyvinyl acetyl)，也可使用其類似者。聚乙烯醇的聚合程度通常自約 1000 至 10000，較佳自約 1500 至 5000。

(4)

該聚乙 烯 醇 係 製 成 可 供 展 開 用 的 膜 ， 將 聚 乙 烯 醇 製 成 膜 的 方 法 不 需 特 別 限 制 ， 且 可 用 已 知 方 法 進 行 膜 的 製 造 。 以 聚 乙 烯 醇 製 成 的 膜 厚 度 供 展 開 使 用 並 不 需 特 別 限 制 ， 且 例 如 自 約 $5\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ ， 較 佳 自 約 $10\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。

含 碘 型 態 偏 光 膜 的 製 造 是 如 上 述 以 單 軸 向 展 開 聚 乙 烯 醇 膜 、 以 碘 染 色 聚 乙 烯 醇 膜 使 碘 吸 附 、 以 硼 酸 的 水 性 溶 液 處 理 吸 附 碘 的 聚 乙 烯 醇 膜 、 在 硼 酸 的 水 性 溶 液 處 理 後 以 水 清 洗 。

單 軸 向 展 開 可 在 以 碘 染 色 之 前 、 與 以 碘 染 色 同 時 、 或 在 以 碘 染 色 後 進 行 。 當 單 軸 向 展 開 是 在 以 碘 染 色 後 進 行 時 ， 此 單 軸 向 展 開 可 在 以 硼 酸 處 理 之 前 進 行 ， 或 在 以 硼 酸 處 理 當 中 進 行 。 再 者 ， 單 軸 向 展 開 也 可 在 這 些 多 個 步 驟 當 中 進 行 。 對 於 單 軸 向 展 開 ， 可 在 不 同 圓 周 速 度 下 的 滾 輪 之 間 進 行 單 軸 向 展 開 ， 或 是 使 用 熱 滾 輪 進 行 單 軸 向 展 開 。 再 者 ， 展 開 可 為 將 膜 在 空 氣 中 展 開 的 乾 式 展 開 ， 或 是 將 膜 在 溶 劑 中 膨 脹 的 條 件 下 的 濕 式 展 開 。 展 開 率 通 常 自 約 4 至 8 倍 。

碘 吸 附 進 入 聚 乙 烯 醇 膜 的 進 行 是 將 聚 乙 烯 醇 膜 浸 滲 在 含 有 碘 及 碘 化 鉀 的 水 性 溶 液 中 ， 使 膜 染 色 。 較 佳 的 是 聚 乙 烯 醇 膜 在 以 染 料 染 色 之 前 ， 先 浸 滲 在 水 中 。 含 有 碘 及 碘 化 鉀 的 水 性 溶 液 中 的 碘 含 量 自 約 100 份 水 重 量 的 0.01 至 1 份 ， 碘 化 鉀 含 量 自 約 100 份 水 重 量 的 0.5 至 20 份 。 此 水 性 溶 液 的 溫 度 自 約 20 至 約 40℃ ， 且 浸 滲 在 此 水 性 溶 液 中 的 時 間 自 約 20 至 1800 秒 。

(5)

在以碘染色之後用硼酸處理是將聚乙烯醇膜浸滲在硼酸水性溶液中，以碘染色。硼酸水性溶液中的硼酸含量通常自約 100 份水重量的 2 至 15 份重量，較佳自約 5 至 12 份重量。此硼酸水性溶液較佳含有碘化鉀。當硼酸水性溶液含有碘化鉀時，碘化鉀的量通常為 100 份水重量的 40 份重量或更低，較佳為 30 份重量或更低。在硼酸水性溶液中的浸滲時間通常自約 60 至約 1200 秒，較佳自約 150 至約 600 秒，進一步較佳自約 200 至約 400 秒。

以硼酸處理後的聚乙烯醇膜通常會以水清洗，以水清洗是將經硼酸處理的聚乙烯醇膜浸滲在水中加以進行。在以水清洗後，進行乾燥處理，以獲得碘在其內/其上吸附及定位的聚乙烯醇膜，即為含碘型態的偏光膜。

在本發明中，含碘型態的偏光膜中含有皂素。此時，皂素通常導入上述任何一種染色的含碘水性溶液中，或導入以下步驟。可採用的方法為在如上述以碘為主的偏光膜的製造程序中，皂素或含皂素的物質溶在至少一種含碘及碘化鉀的水性溶液、含硼酸供硼酸處理用的水性溶液、及供在硼酸處理後以水清洗的水中。在它們之間，較佳的方法為將皂素或含皂素的物質溶解在含有硼酸的水性溶液中，以使含碘型態的偏光膜含有皂素或含皂素的物質。

當在任何階段溶解皂素或含皂素的物質時，皂素的量通常自約 100 份水重量的 0.01 至 60 份重量，較佳自約 0.5 至 30 份重量，更佳自約 1 至 15 份重量。當皂素的量低於 100 份水重量的 0.01 份重量時，所得的偏光膜在乾

(6)

及熱狀態下的抑制變色效應可能不足。

皂素為分佈於植物界的配糖，且為含有甘草多環化合物的化合物總稱。也已知其水性溶液表現優異的發泡特性。皂素的獲得通常為萃取自含其的植物，且為市面中可得。用於本發明的皂素或含皂素的物質可為乾粉形式的粗萃取物，或為含有萃取溶劑諸如醇類及其類似者的液體製備物形式的粗萃取物，當偏光膜中含有皂素或含皂素的物質，可觀察到在乾及熱之類的狀態下有抑制變色的效應。皂素的純度並不需特別限制，且可為純化過的物質。可含有範圍內、不會干擾該皂素效應的少量添加劑，諸如穩定劑、保存劑及其類似者。

皂素的實例包含大豆皂素、茶皂素（茶籽的皂素）、皂樹皮皂素、糖蘿蔔皂素（甜菜皂素）、無患子皂素（無患子萃取粉）、紅蘿蔔皂素、熊草皂素（熊草泡沫萃取物）、優可優可(*Eucommia ulmoides*)（茶）皂素、粗蕃紅花油(*bastard saffron oil*)皂素、人參皂素、柴胡皂素、菠菜皂素及其類似者。此外，皂素也包含屬大豆皂素成分的大豆阿沙波間醇(*soysapogenol*)A、B、C、D、E 與 F、及蕃茄苷、苜蓿皂素、人參造甘(*ginsengoside*)部分 3 與 4、梅地卡間酸(*medicagenic acid*)、長青藤甘元(*hederagenin*)、甘草素迪吉通(*glycyrrhizin digitonin*)、露色寧酸(*lucernic acid*)、查尼酸(*zahnich acid*)及其類似者。皂素也包含這些分佈在植物界的化合物的天然改質衍生物。用於本發明的皂素不必受限於這些特例。這些皂素

(7)

可單獨使用或以其二種或多種組合使用。

在這些皂素中，較佳為茶皂素（茶籽的皂素）及皂樹皮皂素，且特別佳為皂樹皮皂素。皂樹皮皂素為得自皂樹樹皮的萃取物。

偏光膜中的皂素含量自約 0.01 至 30 重量%，較佳為 0.1 重量%或更高、且較佳為 25 重量%或更低。當此量太少時，所得偏光膜在乾及熱狀況下的抑制變色效應可能不足。

聚乙烯醇膜的偏光膜中的皂素定量可將偏光膜溶解在溶劑中，並使用逆相高效能液相層析儀分析其樣品，例如依據如「食品與農業科學期刊」，80 冊，2063-2068 頁(2000)，「免疫學期刊」，146 冊，431-437 頁(1991)中及其類似者所述的方法。

當因此得到含有皂素的偏光膜時，將保護膜壓層在其一個或二個表面上，以獲得偏光板。保護膜包括例如以諸如三乙醯基纖維素及二乙醯基纖維素的醋酸纖維素樹脂所製的膜、丙烯酸樹脂膜、聚酯樹脂膜、聚丙烯酸酯樹脂膜、聚醚砜樹脂膜、以含有環狀烯屬烴作為單體諸如冰片烯(norbornene)的環狀聚烯屬烴樹脂所製的膜、及其類者。保護膜的厚度通常自約 10 μ m 至 200 μ m。

在此偏光板上，已知各種官能層諸如防反光層、防炫光層、硬塗佈層及其類似者可設在一個表面上，即在保護膜的一個暴露的表面上。

(8)

實例

以下實例進一步說明本發明，但並非限制本發明的範疇。實例中顯示的直角色彩意為當通過偏光膜傳送軸的直線偏光指向偏光膜時的傳送光色彩。

實例 1

具有平均聚合程度約 2400、皂化程度 99.9 莫耳%或更高、且厚度為 $75\mu\text{m}$ 的聚乙烯醇膜在乾狀態下，以展開率為 5 將其單軸向展開，在維持拉緊情形下進一步浸滲於 60°C 純水中 1 分鐘。其次，於 28°C 、重量比為 0.15/5/100 的碘/碘化鉀/水的水性溶液中，將其浸滲 150 秒。之後，於 76°C 、重量比為 9.5/12/9.5/100 的皂素（皂樹皮皂素、得自 Kishida Kagaku K.K.）/碘化鉀/硼酸/水的水性溶液中，將其浸滲 300 秒。在以 15°C 純水清洗 3 秒鐘後，於 50°C 下乾燥，獲得的偏光膜其中碘已吸附並定位在聚乙烯醇內，且已進一步吸附皂樹皮皂素。依據以下的方法，將所得的偏光膜在乾及熱的狀況下，進行其耐受性的評估。

耐受性的評估方法

首先，使用光譜儀（Shimadzu 公司製造的 "UV-2000"）測量偏光膜的光譜傳送因子 $\tau(\lambda)$ 。由所得的光譜傳送因子 $\tau(\lambda)$ ，可獲得直角色彩 L^* 、 a^* 及 b^* 。其次，將此偏光膜置於 100°C 的乾環境下 14 小時，並進行耐受性測試。考量此偏光膜在耐受性測試之後，再次測量

(9)

光譜傳送因子 $\tau(\lambda)$ ，並由此獲得直角色彩 L^* 、 a^* 及 b^* 。由耐受性測試前後的直角色彩 L^* 、 a^* 及 b^* ，依據下式 (1) 至 (3)，獲得個別的差異 ΔL^* 、 Δa^* 及 Δb^* ，進一步依據下式 (4)，獲得總色彩差異 ΔE^* 。

$$\Delta L^* = (L^*)_{\text{後}} - (L^*)_{\text{前}} \quad (1)$$

$$\Delta a^* = (a^*)_{\text{後}} - (a^*)_{\text{前}} \quad (2)$$

$$\Delta b^* = (b^*)_{\text{後}} - (b^*)_{\text{前}} \quad (3)$$

在此，下標「前」意為耐受性測試之前的值，且下標「後」意為耐受性測試之後的值。

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (4)$$

當直角色彩 b^* 的差異值 Δb^* 以及總色彩差異 ΔE^* 較大時，則在乾及熱狀態下的變色程度便判定為較大。結果如表 1 所示。

實例 2

除了在 28°C 下以含碘及碘化鉀的水性溶液進行染色 360 秒、使用茶籽的皂素（得自 Wako 純化工業有限公司）作為皂素、以及在以碘染色後的硼酸處理溶液的組成為重量比 9.5/13/9.5/100 的茶籽皂素/碘化鉀/硼酸/水以外，進行如實例 1 相同的程序製造偏光膜。所得的偏光膜以與實例 1 相同的方式加以評估，結果如表 1 所示。

比較性實例 1

除了在 28°C 下以含碘及碘化鉀的水性溶液進行染色

(10)

47 秒、以及在隨後的硼酸處理浴液中未加入皂素以外，進行如實例 1 相同的程序製造偏光膜。所得的偏光膜以與實例 1 相同的方式加以評估，結果如表 1 所示。

表 1

實例編號	皂素	硼酸水性溶液 中的皂素量	Δb^*	ΔE^*
實例 1	皂樹皮	重量 9.5 份	0.37	1.57
實例 2	茶籽	重量 9.5 份	0.44	1.74
比較性實例 1	—	—	3.49	8.05

*1：水每 100 份重量的量

本發明的含碘型態偏光膜顯示在置於乾及熱狀態之後，可防止劣化而有優異的耐受性。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：含碘型態之偏光膜、彼之製法，及使用彼之偏光板

本發明的目標在於提供一種表現增進耐受性的聚乙烯醇膜的含碘型態偏光膜，及製造偏光膜的方法。提供一種將碘吸附及定位在其內/上的聚乙烯醇膜製的含碘型態偏光膜，其中聚乙烯醇膜含有皂素。此偏光膜的製造可藉由一種製造偏光膜的方法，其包含單軸向展開聚乙烯醇膜、聚乙烯醇膜在含有碘的水性溶液中染色、聚乙烯醇膜染色後在含有硼酸的水性溶液中浸滲、並在含有硼酸的水性溶液中浸滲後以水清洗，其中皂素溶解並含在上述以碘染色或之後步驟的水性溶液中。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：Iodine type polarizing film, method of producing the same and polarizer using the same

An object of the present invention is to provide an iodine type polarizing film of a polyvinyl alcohol film showing improved durability, and a method of producing the polarizing film. There is provided an iodine type polarizing film of a polyvinyl alcohol film in/on which iodine is adsorbed and oriented, wherein the polyvinyl alcohol film contains a saponin. This polarizing film can be produced by a method of producing a polarizing film comprising uniaxially stretching a polyvinyl alcohol film, dyeing the polyvinyl alcohol film in an aqueous solution containing iodine, impregnating the polyvinyl alcohol film after dyeing in an aqueous solution containing boric acid, and washing with water after the impregnation in an aqueous solution containing boric acid, wherein a saponin is dissolved and contained in the aqueous solutions of the above-mentioned iodine dyeing or later steps.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種將碘吸附及定位在其內/上的聚乙烯醇膜製的含碘型態偏光膜，其中聚乙烯醇膜含有皂素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含碘型態的偏光膜，其中皂素為皂樹皮皂素。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含碘型態的偏光膜，其中皂素為茶籽的皂素。

4. 一種製造含碘型態偏光膜的方法，包含單軸向展開聚乙烯醇膜、聚乙烯醇膜在含有碘及碘化鉀的水性溶液中染色、聚乙烯醇膜染色後在含有硼酸的水性溶液中浸滲、浸滲後並以水清洗聚乙烯醇膜，其中至少一種選自由碘及碘化鉀的水性溶液、含有硼酸的水性溶液及清洗的水所組成群組中者含有皂素。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中含硼酸的水性溶液含有皂素。

6. 一種含碘型態的偏光板，含有保護膜及如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項的含碘型態的偏光膜。

7. 如申請專利範圍第 6 項之含碘型態的偏光板，其中保護膜是在含碘型態偏光膜的至少一個表面上。

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無