【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】平成17年10月6日(2005.10.6)

【公開番号】特開2000-35512(P2000-35512A)
【公開日】平成12年2月2日(2000.2.2)
【出願番号】特願平10-203365
【国際特許分類第７版】
　Ｇ０２Ｂ　5/30
【ＦＩ】
　Ｇ０２Ｂ　5/30

【手続補正書】
【提出日】平成17年5月20日(2005.5.20)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【書類名】　明細書
【発明の名称】　偏光フィルムおよびその製造方法
【特許請求の範囲】
　【請求項１】
ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムであって、亜鉛を　０．１重量％～０．５重量％含有することを特徴とする偏光フィルム。
　【請求項２】
亜鉛を０．１重量％～０．４重量％含有する請求項１に記載の偏光フィルム。
　【請求項３】
請求項１に記載の偏光フィルムの片面または両面に保護フィルムが貼合されてなる偏光板。
　【請求項４】
ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、亜鉛イオンおよびヨウ化カリウムを含有するほう酸水溶液に、得られる偏光フィルムにおける亜鉛含有量が　０．１重量％～０．５重量％　となるように浸漬処理することを特徴とする請求項１に記載の偏光フィルムの製造方法。
　【請求項５】
ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムの両面に亜鉛イオンおよびヨウ化カリウムを含有するほう酸水溶液が接触するように浸漬処理する請求項４に記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
　【０００１】
　【発明の属する技術分野】
本発明は、偏光フィルムに関し、詳しくはヨウ素染色されたヨウ素系偏光フィルムに関する。本発明はまた、その偏光フィルムの製造方法にも関係している。
　【０００２】
　【従来の技術】
ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムからなる偏光フィルムは、染料系の偏光板と比較して高い透過率と高い偏光度とを兼ね備えていることから、その片面または両面にトリアセチルセルロースフィルムなどの保護フィルムが貼合された偏光板として、液晶表示装置、円偏光板などに用いられている。かかる偏光フィルムは、例えばポリ

ビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸し、ヨウ素を吸着配向させ、ほう酸含有水溶液中に浸漬することにより製造されている。

【０００３】

最近の液晶表示装置は、利用分野の拡大に合わせて、高温下で長期間に亙り使用される場合も多く、その場合に色相の変化の少ない液晶表示装置が求められている。それに伴い偏光フィルムには、高温下においても透過率変化が少なく耐久性に優れ、しかも透過率および偏光度の高いものが要求されるようになってきた。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、高温下においても十分な耐久性を示す、すなわち透過率変化の少ない偏光フィルムを開発するべく鋭意検討した結果、偏光フィルムに亜鉛塩を含有させるとともに亜鉛の含有量を所定の範囲に規定することにより、高温下における耐久性に優れた偏光フィルムを得ることができることを見出し、本発明に至った。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムであって、亜鉛を０．１重量％～０．５重量％含有することを特徴とする偏光フィルムを提供するものである。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明に適用されるヨウ素で染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、通常の偏光フィルムと同様に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸し、ヨウ素を吸着配向させ、ほう酸含有水溶液中に浸漬することにより製造されるものである。

【０００７】

ポリビニルアルコール系樹脂としては、通常、ポリビニルアルコールが使用され、その重合度は、１０００～１００００の範囲、好ましくは１５００～５０００の範囲である。ポリビニルアルコール系樹脂は通常、ケン化されたものが使用され、そのケン化度は通常８５～１００モル％、好ましくは９８～１００モル％の範囲である。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、かかるポリビニルアルコール系樹脂を製膜することにより製造される。製膜は公知の方法により行うことができる。一軸延伸前のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの厚みは通常５０μｍ～１５０μｍ程度である。

【０００８】

かかるポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸し、ヨウ素を吸着配向させ、ほう酸含有水溶液中に浸漬することにより偏光フィルムが得られる。一軸延伸は、ヨウ素染色の前、ヨウ素染色中、ヨウ素染色の後の何れで行ってもよい。また、ほう酸含有水溶液中に浸漬する際に一軸延伸されてもよい。ヨウ素染色の前に一軸延伸するには、熱ロールによる方法、周速の異なる二本のロールの間で一軸延伸する方法などの乾式延伸が採用できる。

【０００９】

ヨウ素染色は、例えばヨウ素およびヨウ化カリウムを含有する水溶液などのヨウ素溶液に浸漬することにより行われる。水溶液を用いる場合、その水溶液におけるヨウ素およびヨウ化カリウムの使用量は、通常、水１００重量部に対してヨウ素が０．０１～０．５重量部、ヨウ化カリウムが ０．５～１０重量部である。ヨウ素溶液の温度は、通常２０～５０℃程度である。浸漬時間は通常１０～３００秒程度の範囲である。かかるヨウ素染色によって、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素が吸着される。

【００１０】

ヨウ素染色の後、ほう酸水溶液への浸漬処理が行われる。ほう酸水溶液としては通常、ヨウ化カリウムを含有するほう酸水溶液が使用される。ヨウ化カリウムを含有するほう酸水溶液を用いることにより、着色の少ない偏光フィルム、すなわち、可視光のほぼ全波長域に亘って吸光度がほぼ一定の、いわゆるニュートラルグレーの偏光フィルムを得ること

ができる。ほう酸の使用量は、水１００重量部当り、通常２～１５重量部、好ましくは５～１２重量部であり、ヨウ化カリウムの使用量は水１００重量部当り、通常２～２０重量部、好ましくは５～１５重量部の範囲である。ほう酸水溶液の温度は例えば５０℃以上であり、好ましくは５０～８５℃の範囲である。浸漬時間は、例えば１００～１２００秒、好ましくは１５０～６００秒、さらに好ましくは２００～５００秒程度である。

【００１１】

本発明の偏光フィルムは、このようにして得られるヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムに亜鉛が特定量含有されているものである。亜鉛を含有させるには、例えば上記ヨウ素染色の前に亜鉛塩溶液に浸漬してもよいし、ヨウ素染色に使用するヨウ素溶液に亜鉛イオンを共存させておいてもよいし、ヨウ素染色後ほう酸水溶液への浸漬処理の前に亜鉛塩溶液に浸漬してもよいし、ほう酸水溶液への浸漬処理の後に亜鉛塩溶液に浸漬してもよいが、本発明で規定する亜鉛の含有量を満足する偏光フィルムが容易に製造し得る点で、ほう酸水溶液への浸漬処理の際に用いるほう酸水溶液に亜鉛イオンを含ませておくことにより行われることが好ましい。亜鉛イオンを含ませるには、ほう酸水溶液に亜鉛塩を溶解しておけばよい。ほう酸水溶液としてヨウ化カリウムを含有するほう酸水溶液を用いる場合には、ヨウ化カリウムおよび亜鉛イオンを含有するほう酸水溶液を用いればよい。

【００１２】

亜鉛塩としては、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などが挙げられる。亜鉛塩の使用量は、得られる偏光フィルムにおける亜鉛含有量が本発明で規定する量となるように、ヨウ素濃度、ヨウ化カリウム濃度、浸漬時間、浸漬温度などを勘案して適宜選択すればよく、例えばほう酸の使用量が水１００重量部当り２～１５重量部であり、ヨウ化カリウムの使用量が水１００重量部当り２～２０重量部であり、ほう酸水溶液の温度が５０～８５℃の範囲であり、浸漬時間が１００～１２００秒である場合には、亜鉛塩の使用量は水１００重量部当り１～５重量部、好ましくは ２～３．５重量部の範囲とすることにより、偏光フィルム中の亜鉛含有量を０．１重量％～０．４重量％とすることができる。通常は、ほう酸水溶液中の亜鉛濃度を大きくすると、得られる偏光フィルムにおける亜鉛含有量も大きくなる傾向にあるが、かかる亜鉛含有量は、ほう酸水溶液中のほう酸やヨウ化カリウムの使用量、浸漬時間、浸漬温度によっても変化する。

【００１３】

また、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをほう酸水溶液へ浸漬処理するに際しては、該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの片面に予め後述の保護フィルムを貼合した状態で浸漬処理することもあるが、亜鉛イオンを含有するほう酸水溶液へヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬処理することにより本発明の偏光フィルムを製造するには、かかる保護フィルムを貼合することなく、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムの両面が亜鉛イオンを含有するほう酸水溶液に接触するようにして浸漬処理することが好ましい。

【００１４】

その後、通常と同様に水洗し、乾燥することにより、本発明の偏光フィルムを得ることができる。かくして得られる偏光フィルムの厚みは通常１０～４０μｍである。

【００１５】

かくして得られる偏光フィルムにおいて、亜鉛の含有量は０．１重量％～０．５重量％の範囲であることが必要であり、好ましくは０．１重量％～０．３重量％程度の範囲である。亜鉛の含有量が０．１重量％未満であるか、０．５重量％を越えると、高温下での耐久性が低下し、透過率変化が大きくなる傾向にある。また、透過率の変化に加えて、クロスニコルとした際の色相の変化が少なくなる点で０．１重量％～０．４重量％、さらには ０．１５重量％～０．３５重量％程度の範囲が好ましい。亜鉛の含有量が０．１重量％未満であるか、０．４重量％ を越えると、高温下での色相の変化が大きくなる傾向にある。なお、偏光フィルムにおける亜鉛含有量は、偏光フィルム１００重量部に含まれる亜鉛の重量を％で示した数値である。

【００１６】

かかる本発明の偏光フィルムは、通常の偏光フィルムと同様に、その片面または両面に保護フィルムが貼合されて偏光板として使用される。保護フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースフィルム等のセルロースアセテート系フィルム、アクリル系樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム等のオレフィン系樹脂フィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、ポリアリレート系樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン系樹脂フィルムなどが挙げられ、その厚みは通常１０～２００μｍ、好ましくは４０～１００μｍ程度である。

【００１７】

かかる保護フィルムは接着剤層を介して本発明の偏光フィルムに貼合される。接着剤としては通常、光学的に等方性の接着剤が使用され、ポリビニルアルコール系接着剤などが好ましく使用される。

【００１８】

【発明の効果】

本発明の偏光フィルムは、高温かつ低湿度下においても透過率の変化が少なく耐久性に優れ、しかも偏光度が高い。そのため、これまでの偏光フィルムと比較して、より厳しい条件下で使用される液晶表示装置などに適用することができる。

【００１９】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において得た偏光フィルムは、以下の方法により高温、低湿度下における耐久性を評価した。

【００２０】

（１）耐久性の評価方法

得られた偏光フィルムの分光透過率τ（λ）を、λ＝４００nm～７００nmの波長領域で１０nmごとに測定し、計算式（１）

$$T=\frac{\int_{400}^{700} P(\lambda)\,y(\lambda)\,\tau(\lambda)\,d\lambda}{\int_{400}^{700} P(\lambda)\,y(\lambda)\,d\lambda} \qquad (1)$$

〔式中、Ｐ（λ）は標準光（Ｃ光源）の分光分布を示し、ｙ（λ）は２度視野等色関数を示す。〕

により透過率（Ｔ）を求め、これを透過率の初期値（T_0）とした。なお、分光透過率τ（λ）は、分光光度計（島津製作所製、ＵＶ－２２００）を用いて測定した。また、得られた偏光フィルムの分光透過率τ（λ）から、偏光フィルムをクロスニコルにしたときの色相（L^*、a^*、b^*）を求め、これを色相の初期値（L^*_0、a^*_0、b^*_0）とした。次いで、得られた偏光フィルムを乾燥下で９０℃のオーブンに入れて９６時間放置したのち、上記と同様にして透過率（Ｔ）および色相（L^*、a^*、b^*）を測定し、試験後の透過率（T_1）および試験後の色相（L^*_1、a^*_1、b^*_1）とした。

【００２１】

これらの値（T_1、T_0、b^*_1、b^*_0）を用いて、計算式（２）および計算式（３）

$$\Delta T = T_1 - T_0 \qquad (2)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \qquad (3)$$

から透過率変化（ΔＴ）および色相変化（Δb^*）を求め、その大きさから耐久性を判断した。

【００２２】

実施例１

ポリビニルアルコールフィルム〔厚み７５μｍ、重合度２４００、ケン化度 ９９.９％以上〕を乾式で一軸延伸（延伸倍率５倍）し、緊張状態を保ったままヨウ素およびヨウ化カリウムの水溶液〔水１００重量部当り、ヨウ素 ０.０５重量部、ヨウ化カリウム５重量部含有〕に２８℃で６０秒間浸漬した。次いでほう酸水溶液〔水１００重量部当り、ほう酸７.５重量部、ヨウ化カリウム６重量部および塩化亜鉛２.５重量部を含有する水溶液〕に７６℃で３００秒間浸漬した。その後、１５℃の純水を用いて１０秒間水洗し、５０℃で乾燥して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおける亜鉛の含有量は ０.２５重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００２３】

この偏光フィルムの両面にポリビニルアルコールを用いて保護板〔トリアセチルセルロースフィルム〕を貼合すれば、偏光板となる。

【００２４】

実施例２

ほう酸水溶液における塩化亜鉛の含有量を水１００重量部当り １.２５重量部とした以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおける亜鉛の含有量は ０.１３重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００２５】

この偏光フィルムの両面にポリビニルアルコールを用いて保護板〔トリアセチルセルロースフィルム〕を貼合すれば、偏光板となる。

【００２６】

比較例１

ほう酸水溶液に塩化亜鉛を含有させることなく操作した以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムには亜鉛は含まれていない。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００２７】

比較例２

ほう酸水溶液における塩化亜鉛の含有量を水１００重量部当り ０.５重量部とした以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおける亜鉛の含有量は ０.０５重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００２８】

比較例３

ほう酸水溶液における塩化亜鉛の含有量を水１００重量部当り５重量部とした以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおける亜鉛の含有量は ０.５５重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００２９】

比較例４

ほう酸水溶液として塩化亜鉛に代えて塩化マンガン（$MnCl_2 \cdot 4H_2O$）を用いた水溶液〔水１００重量部当り$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ を７.３重量部添加した。〕を用いた以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおけるマンガンの含有量は ０.２５重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００３０】

比較例５

ほう酸水溶液として塩化亜鉛に代えて塩化ニッケル（$NiCl_2$）を用いた水溶液〔水１００重量部当り$NiCl_2$を８.７重量部添加した。〕を用いた以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィ

ルムにおけるニッケルの含有量は ０．１８重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００３１】

比較例６

ほう酸水溶液として塩化亜鉛に代えて塩化鉄（$FeCl_2・4H_2O$）を用いた水溶液〔水１００重量部当り$FeCl_2・4H_2O$ を７．３重量部添加した。〕を用いた以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおけるニッケルの含有量は ０．２１重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００３２】

比較例７

ほう酸水溶液として塩化亜鉛に代えて塩化コバルト（$CoCl_2・4H_2O$）を用いた水溶液〔水１００重量部当り$CoCl_2・4H_2O$ を８．７重量部添加した。〕を用いた以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおけるコバルトの含有量は ０．１９重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００３３】

比較例８

ほう酸水溶液として塩化亜鉛に代えて塩化アルミニウム（$AlCl_3・6H_2O$）を用いた水溶液〔水１００重量部当り$AlCl_3・6H_2O$ を８．８重量部添加した。〕を用いた以外は、実施例１と同様に操作して偏光フィルム〔厚み約２０μｍ、ニュートラルグレー〕を得た。この偏光フィルムにおけるアルミニウムの含有量は ０．０７重量％であった。この偏光フィルムの評価結果を表１に示す。

【００３４】

【表１】

	亜鉛含有量[1)]（重量％）	ΔＴ	Δｂ*
実施例１	０．２５	－０．０５	＋０．０６
実施例２	０．１３	－０．０４	＋０．５３
比較例１	０	＋２．１	＋３．４８
比較例２	０．０５	＋０．０６	＋１．６１
比較例３	０．５５	－０．６２	－１．１
比較例４	（Ｍｎ）	＋０．２４	＋８．５４
比較例５	（Ｎｉ）	＋０．２８	＋８．９４
比較例６	（Ｆｅ）	－１．３	＋４．８２
比較例７	（Ｃｏ）	－０．０９	＋７．７３
比較例８	（Ａｌ）	－８．８	＋１．７４

[1)] 亜鉛含有量は、偏光フィルムにおける亜鉛の重量％を示す。

【００３５】

上記実施例１～２および比較例１～３で得た各偏光フィルムについて、亜鉛含有量（重量％）と色相変化（Δｂ* ）の絶対値との関係を図１に、亜鉛含有量（重量％）と透過率変化（ΔＴ）の絶対値との関係を図２に、それぞれ示した。

【図面の簡単な説明】

【図１】

実施例１～２および比較例１～３で得た偏光フィルムにおける亜鉛含有量と色相変化

（Δｂ*）の絶対値との関係を示す図である。

【図２】

実施例１～２および比較例１～３で得た偏光フィルムにおける亜鉛含有量と透過率変化（ΔＴ）の絶対値との関係を示す図である。

【手続補正２】

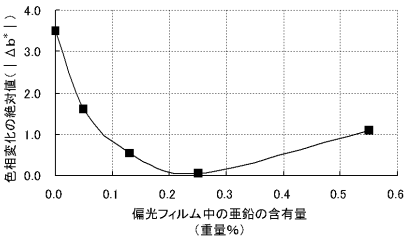
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図１】



【図２】

