



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I888588 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：110123971

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl. :            **C08J5/18**    **(2006.01)**                    **B29C41/26**    **(2006.01)**  
                           **G02B5/30**    **(2006.01)**                    **B29K29/00**    **(2006.01)**  
                           **B29L7/00**    **(2006.01)**                    **B29L11/00**    **(2006.01)**

(30)優先權：2020/06/30        日本                                    2020-112279

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：練苧喬士 NERIO, TAKASHI (JP)；岡本稔 OKAMOTO, MINORU (JP)；清水沙也加 SHIMIZU, SAYAKA (JP)；風藤修 KAZETO, OSAMU (JP)

(74)代理人：王彥評

(56)參考文獻：

TW    201514222A

審查人員：鄭凱育

申請專利範圍項數：7 項        圖式數：1        共 41 頁

(54)名稱

聚乙烯醇薄膜、及使用其之光學薄膜之製造方法

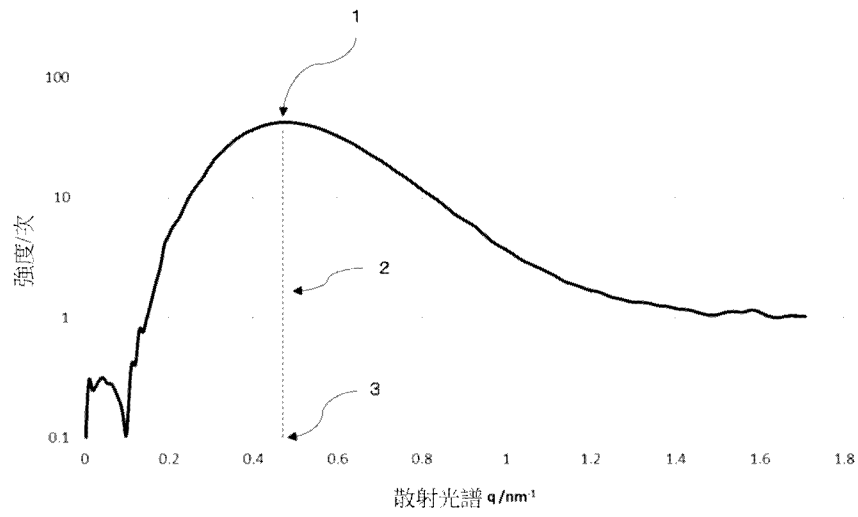
(57)摘要

提供一種即使厚度薄之情形，亦可在製造光學薄膜時的膨潤步驟中抑制膨潤皺紋產生之 PVA 薄膜、及使用這樣的 PVA 薄膜之光學薄膜之製造方法。

本發明之聚乙烯醇薄膜，係從在水/甲醇混合溶劑中(體積比率：2/8)進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_s$ 、與從在浸漬於前述混合溶劑前進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_a$  滿足下式。

$$0.15 \leq (D_s - D_a) / D_a < 0.3$$

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

1: 散射曲线之峰頂

2: 設定在散射曲线之峰頂的散射光譜  $q$  時的輔助線

3: 在散射曲线之峰頂的散射光譜  $q$



I888588

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

聚乙烯醇薄膜、及使用其之光學薄膜之製造方法

### 【中文】

提供一種即使厚度薄之情形，亦可在製造光學薄膜時的膨潤步驟中抑制膨潤皺紋產生之 PVA 薄膜、及使用這樣的 PVA 薄膜之光學薄膜之製造方法。

本發明之聚乙烯醇薄膜，係從在水/甲醇混合溶劑中(體積比率：2/8)進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_s$ 、與從在浸漬於前述混合溶劑前進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_a$  滿足下式。

$$0.15 \leq (D_s - D_a) / D_a < 0.3$$

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1: 散射曲線之峰頂

2: 設定在散射曲線之峰頂的散射光譜  $q$  時的輔助線

3: 在散射曲線之峰頂的散射光譜  $q$

【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

聚乙烯醇薄膜、及使用其之光學薄膜之製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於聚乙烯醇薄膜、及使用其之光學薄膜之製造方法。

### 【先前技術】

【0002】具有光之穿透及遮蔽功能的偏光板，係與使光之偏光狀態變化的液晶同為液晶顯示器(LCD)之基本構成要素。LCD已在計算機及手錶等小型機器、筆記型電腦、液晶監視器、液晶彩色投影機、液晶電視、車用導航系統、行動電話、在室內外使用之測量儀器等的廣範圍中使用。此等LCD之應用領域之中，液晶電視和液晶監視器等係大型化和薄型化有進展，而伴隨所使用的玻璃之薄型化，從收縮應力的觀點來看，對於偏光板亦要求薄型化。

【0003】偏光板通常藉由以下方法製造：對於聚乙烯醇薄膜(以下有時將「聚乙烯醇」簡稱為「PVA」)施加染色步驟、延伸步驟(單軸延伸步驟)、及因應需要之進一步利用硼化合物等的固定處理步驟而製造偏光薄膜後，於該偏光薄膜之表面貼合三乙酸纖維素(TAC)薄膜等保護膜。因此，為了達成偏光板之薄型化，而要求使用更薄的PVA薄膜來製造薄型的偏光薄膜。以具體的PVA薄膜之厚度而言，係要求作成 $60\mu\text{m}$ 以下，進一步要求作成 $50\mu\text{m}$ 以下。

【0004】專利文獻 1 中記載了藉由使用使利用小角度 X 光散射法所求出之長週期與非晶部之厚度成為特定範圍之 PVA 薄膜，而可得到偏光性能(偏光度、單體穿透率)之面內均一性優異，且對應大面積化、高精細化之偏光膜。又，專利文獻 2 中記載了藉由使用在水中之結晶長週期為特定範圍的 PVA 薄膜，而可製造長波長區域之吸光度高，而且偏光度高的偏光薄膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本特開 2006-188655 號公報

[專利文獻 2]WO2013/146147 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】然而，在以往周知的 PVA 薄膜，若為了謀求偏光薄膜等光學薄膜之薄型化而使 PVA 薄膜之厚度變薄，則在製造偏光薄膜等光學薄膜時的延伸步驟中，容易發生 PVA 薄膜之破裂。亦即，若 PVA 薄膜之厚度薄，則在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟時，於 PVA 薄膜產生膨潤皺紋，接著在延伸步驟時，以該膨潤皺紋作為起點而容易發生 PVA 薄膜之破裂。此處，膨潤皺紋係指由於 PVA 薄膜因膨潤步驟之水而膨潤所產生之皺紋。

【0007】因此，本發明之目的係提供一種即使厚度薄之情形，亦可在製造光學薄膜時的膨潤步驟中抑制膨

潤皺紋產生之 PVA 薄膜、及使用這樣的 PVA 薄膜之光學薄膜之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0008】發明人等著眼於在 PVA 薄膜之膨潤前後的結晶結構、尤其結晶長週期之變化而潛心探討的結果，發現藉由使 PVA 薄膜浸漬至水/甲醇混合溶劑前後的結晶長週期之變化量、與浸漬前的結晶長週期之比成為特定範圍，而可在製造光學薄膜等偏光薄膜時的膨潤步驟中抑制於 PVA 薄膜產生膨潤皺紋，其結果，可在延伸步驟中抑制 PVA 薄膜破裂。然後基於該知識進一步反覆進行探討而完成了本發明。

【0009】亦即，本發明係關於下述[1]~[6]。

[1]一種 PVA 薄膜，其係從在水/甲醇混合溶劑中(體積比率：2/8)進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_s$ 、與從在浸漬於前述混合溶劑前進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_a$  滿足下式；

$$0.15 \leq (D_s - D_a) / D_a < 0.3 ;$$

[2]如[1]所記載之 PVA 薄膜，其中前述結晶長週期  $D_s$  為 12.0~16.0nm；

[3]如[1]或[2]所記載之 PVA 薄膜，其中薄膜之平均厚度為 15~60 $\mu$ m；

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之 PVA 薄膜，其為光學薄膜製造用之胚材薄膜；

[5]一種光學薄膜之製造方法，其中將如[1]至[4]中任一項所記載之 PVA 薄膜進行單軸延伸；

[6]如[5]所記載之光學薄膜之製造方法，其包含使 PVA 薄膜膨潤之膨潤步驟。

[發明之效果]

【0010】若藉由本發明之 PVA 薄膜，則可提供一種即使厚度薄之情形，亦可在製造光學薄膜時的膨潤步驟中抑制於 PVA 薄膜產生膨潤皺紋之 PVA 薄膜。因此，若藉由本發明之 PVA 薄膜，則可在製造光學薄膜時的延伸步驟中抑制 PVA 薄膜破裂，且生產性良好地製造薄型的光學薄膜。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖 1]在小角度 X 光散射測定所得之散射曲線中，設定峰頂之散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  時的參考圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0012】以下針對本發明進行具體說明。

【0013】

<PVA 薄膜>

(小角度 X 光散射測定)

本發明之 PVA 薄膜，係從在水/甲醇混合溶劑中(體積比率：2/8)進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_s$ 、與從在浸漬於前述混合溶劑前進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_a$  滿足  $0.15 \leq (D_s - D_a)/D_a < 0.3$  之式。

【0014】在小角度 X 光散射測定，係解析對試料照

射 X 光時，因在原子周圍的電子而 X 光散射或干涉所發生的繞射。尤其，可藉由解析在  $2\theta < 10^\circ$  以下的低角區域出現之繞射，而評價測定對象的試料之結構，通常認為可評價數 nm ~ 數十 nm 左右的大小之結構。例如可評價為測定對象的試料之結晶長週期（在聚合物中無規地存在之結晶間距離之平均值）。

【0015】一般若對規律地排列之物質入射 X 光，則 X 光會散射。散射之 X 光會互相干涉，且在特定的方向相長。若按照布拉格定律，則在將  $d$  設為光柵間距離、將  $\theta$  設為布拉格角、將  $\lambda$  設為 X 光之波長時，僅在滿足  $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$  之布拉格定律的方向會觀測到該散射所致之繞射 X 光。

【0016】PVA 薄膜中有 PVA 之分子鏈為經折疊之狀態的結晶部（層狀結晶）、與 PVA 之分子鏈未折疊而為鬆開之狀態的非晶部存在。而且，本發明係將結晶部（層狀結晶）彼此的結晶間距離之平均值當作結晶長週期。該結晶長週期可從對於 PVA 薄膜進行小角度 X 光散射測定所得之散射曲線之繞射波峰求出。而且，通常已知：PVA 薄膜為光學薄膜製造用之胚材薄膜之情形，源自該結晶長週期的繞射波峰會出現在散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  為  $0.5\text{nm}^{-1}$  附近。

#### 【0017】

（結晶長週期之計算）

在本發明，係如下述般製備小角度 X 光散射測定之對象的 PVA 薄膜，並作為測定樣品。首先，將測定對象

的 PVA 薄膜，無寬度方向(TD 方向)、機械流動方向(MD 方向)之區別地裁切為數片  $2\text{cm}\times 1\text{cm}$  之尺寸。將該經裁切之 PVA 薄膜以溫度  $20^{\circ}\text{C}$ 、溼度 65%之條件保管 24 小時後，於測定槽(cell)積層 10 片，作為測定樣品。此處，從在將該測定樣品在空氣(溫度  $20^{\circ}\text{C}$ 、溼度 65%)中進行小角度 X 光散射測定時所得之散射曲線所求出的結晶長週期，即為後述的結晶長週期  $D_a$ 。又，將同樣地裁切為數片  $2\text{cm}\times 1\text{cm}$  之尺寸之 PVA 薄膜浸漬於水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)24 小時後，在以該混合溶劑填滿之測定槽積層 10 片，作為測定樣品。此處，從在對於該測定樣品進行小角度 X 光散射測定時所得之散射曲線所求出的結晶長週期，即為後述的結晶長週期  $D_s$ 。

【0018】在測定樣品之製備中，測定槽係使用厚度  $7.5\mu\text{m}$  之 Kapton 薄膜作為入射光側與反射光側之窗材，將窗材間の間隔設為約  $1.5\text{mm}$ 。可藉由作成這樣的結構，而將測定樣品密閉於測定槽中。又，可藉由使用該測定槽，而以下述測定裝置中的通常測定之配置，來將測定對象的 PVA 薄膜配置於該混合溶劑中。

【0019】在本發明中，小角度 X 光散射測定係藉由奈米尺度 X 光結構評價裝置「Nano Viewer」(Rigaku 股份有限公司製)而進行。測定條件如下。

#### 【0020】

穿透測定

X 光：CuK $\alpha$  線

波長：0.15418 nm

輸出：40 kV-20 mA

第 1 狹縫： $\phi 0.4$  mm

第 2 狹縫： $\phi 0.2$  mm

第 3 狹縫： $\phi 0.45$  mm

檢測器：半導體 2 次元檢測器 PILATUS-100K(測定面積 =  $33.5 \times 83.8$  mm)

像素尺寸：0.172 mm 角

鏡頭長：1004.51 mm

光束截捕器徑：4 mm

X 光曝光時間：1 小時

測定模式：通常測定

環境溫度：室溫 (20°C)

【0021】在 PVA 薄膜之小角度 X 光散射測定，由於來自狹縫等裝置、X 光通過部分之空氣、槽內部之溶劑的散射重疊於來自 PVA 薄膜的散射，而必須將此等散射作為背景而進行修正。因此，從測定測定樣品所得之散射強度減去另外算出之上述背景之散射強度，以進行修正。再者，從 2 次元檢測器所測定之小角度 X 光散射之散射強度影像，將相對於散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  之散射強度於方位角方向進行積分，導出散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  與散射強度  $I(q)$  之一次元輪廓之關係，而得到散射曲線。

【0022】如上述，在 PVA 薄膜之小角度 X 光散射測定中，源自 PVA 薄膜之結晶長週期的繞射波峰，係出現在散射曲線中散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  為  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  附近。在本發

明中，從該繞射波峰之峰頂之散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  之值算出結晶長週期  $D_s$  及結晶長週期  $D_a$ 。此處，該峰頂係在散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  為 0.2 以上 1.0 以下之範圍中，散射曲線成為朝上凸起之反曲點(參照圖 1)。

【0023】從上述所求出之散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  之值求出結晶長週期  $D_s$  及結晶長週期  $D_a$  之式如下。

$$\text{結晶長週期 (nm)} = 2\pi/q$$

【0024】在本發明中，從在水/甲醇混合溶劑中(體積比率：2/8)進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_s$ 、與從在浸漬於前述混合溶劑之前進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_a$  滿足  $0.15 \leq (D_s - D_a)/D_a < 0.3$  之式為重要的。

【0025】此處， $(D_s - D_a)/D_a$  意指浸漬於水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)前後的結晶長週期之增加率。可藉由在水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)中進行小角度 X 光散射測定，而評價將 PVA 薄膜浸漬於水時的膨潤初期之結晶溶解狀態。 $(D_s - D_a)/D_a$ (以下有時稱為「結晶長週期之增加率」)之上限係以 0.3 為較佳，以 0.25 為更佳。 $(D_s - D_a)/D_a$  之下限係以 0.15 為較佳，以 0.18 為更佳。由於當結晶長週期之增加率過大時，PVA 薄膜會因水等溶劑而膨潤，而 PVA 薄膜中的層狀結晶間之距離容易變廣。亦即，認為當結晶長週期之增加率過大時，PVA 薄膜中的非晶部會變得容易攝入水等溶劑。因此，在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，PVA 薄膜變得容易攝入膨潤處理浴所包含之水的結果，PVA 薄膜

容易變廣且變得容易產生膨潤皺紋。另一方面，認為當結晶長週期之增加率過小時，PVA 薄膜中的非晶部難以攝入水等溶劑。其結果，有在製造偏光薄膜等光學薄膜時的延伸步驟中，PVA 薄膜之延伸張力變高，變得容易發生 PVA 薄膜之破裂之虞。

【0026】在本發明中，從在浸漬於水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)前進行之小角度 X 光散射測定所求出之 PVA 薄膜之結晶長週期  $D_a$ ，係以 10.0nm 以上為較佳。又，結晶長週期  $D_a$  係以 15.0nm 以下為較佳。此處，結晶長週期  $D_a$  係浸漬於水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)之前，即在空氣中(溫度 20°C、溼度 65%)進行小角度 X 光散射測定而求出。結晶長週期  $D_a$  係以 11.0nm 以上為更佳。結晶長週期  $D_a$  係以 14.0nm 以下為更佳。若結晶長週期  $D_a$  小於 10.0nm，則推定為 PVA 薄膜中的層狀結晶之厚度小的結晶結構。若層狀結晶之厚度小，則在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，在使 PVA 薄膜浸漬於膨潤處理浴時，PVA 薄膜中的層狀結晶之微晶變得易於溶解的結果，PVA 薄膜變得柔軟，且有變得容易產生膨潤皺紋之虞。另一方面，若結晶長週期  $D_a$  大於 15.0nm，則推定為 PVA 薄膜中的層狀結晶之厚度大的、或層狀結晶間之距離長且非晶部多的結晶結構。前者之情形，會有在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，PVA 薄膜中的層狀結晶未充分溶解，而在延伸步驟中 PVA 薄膜之延伸張力變得過高之虞。後者之情形，會有在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，在使

PVA 薄膜浸漬於膨潤處理浴時，PVA 薄膜中的非晶部容易攝入膨潤處理浴所包含之水，且 PVA 薄膜變廣而易於產生膨潤皺紋之虞。

【0027】在本發明中，從在水/甲醇混合溶劑中(體積比率：2/8)進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_s$ ，係以 12.0nm 以上為較佳。又，結晶長週期  $D_s$  係以 16.0nm 以下為較佳。結晶長週期  $D_s$  係以 13.0nm 以上為更佳。結晶長週期  $D_s$  係以 15.0nm 以下為更佳。若結晶長週期  $D_s$  大於 16.0nm，則有 PVA 薄膜或從該 PVA 薄膜所得之偏光薄膜等光學薄膜在吸溼時，PVA 之分子鏈容易變廣，PVA 薄膜或光學薄膜之耐溼熱性惡化之虞。另一方面，若結晶長週期  $D_s$  小於 12.0nm，則有在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，在使 PVA 薄膜浸漬於膨潤處理浴時，PVA 薄膜中的非晶部難以攝入膨潤處理浴中所包含之水，在延伸步驟中 PVA 薄膜之延伸張力變得過高之虞。

【0028】在本發明中，調整結晶長週期  $D_s$  及結晶長週期  $D_a$ ，將結晶長週期之增加率控制為上述範圍之方法可列舉：(1)藉由將薄膜製膜時之吐出、乾燥、加熱條件的控制，而調整 PVA 之結晶狀態之方法；(2)藉由 PVA 的種類(皂化度、改質量等)，而調整 PVA 之分子鏈彼此的相互作用之程度，且調整 PVA 薄膜中的非晶部之擴展之方法；(3)藉由塑化劑的添加等，而調整層狀結晶之尺寸之方法；(4)藉由交聯劑的添加等，而調整 PVA 之分子鏈間之交聯結構，且調整 PVA 之結晶狀態

或非晶部之擴展之方法；及以此等之組合來調整之方法。

【0029】當藉由上述(1)之方法而將結晶長週期之增加率控制為上述範圍時，將薄膜製膜時的吐出條件，係例如以將製膜原液之揮發分率設為 10 質量%以上 40 質量%以下為較佳，又，膜狀吐出裝置之出口的剪切速率，係以  $75\text{s}^{-1}$  以上  $1000\text{s}^{-1}$  以下為較佳。又，將薄膜製膜時的乾燥條件，係例如流延製膜原液之支撐體之表面溫度，係以  $110^{\circ}\text{C}$  以下為較佳，噴吹至支撐體上的 PVA 膜的非接觸面側之熱風之溫度，係以  $150^{\circ}\text{C}$  以下為較佳，乾燥爐之溫度或乾燥輥之平均溫度(乾燥輥之表面溫度之平均值)，係以  $110^{\circ}\text{C}$  以下為較佳。將薄膜製膜時的加熱條件，係例如以熱處理輥之表面溫度為  $135^{\circ}\text{C}$  以下為較佳。

【0030】當藉由上述(2)之方法而將結晶長週期之增加率控制為上述範圍時，PVA 之皂化度係例如以 85 莫耳%以上 95 莫耳%以下為較佳。又，PVA 之改質量(以聚乙烯醇單元以外的單體改質之比例)，係例如以 0.3 莫耳%以上 8 莫耳%以下為較佳。

【0031】當藉由上述(3)之方法而將結晶長週期之增加率控制為上述範圍時，塑化劑之含量係以相對於 100 質量份的 PVA 而言為 2 質量份以上 20 質量份以下為較佳。又，就塑化劑而言，係以使用乙二醇、甘油、二乙二醇、二甘油為較佳。

【0032】

## (PVA)

作為本發明之 PVA 薄膜所含有的 PVA，可使用：藉由將聚合乙烯酯單體所得之乙烯酯聚合物進行皂化所製造的聚合物。就乙烯酯單體而言，可列舉例如：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、三甲基乙酸乙烯酯、維沙狄克酸乙烯酯等。上述之中，就乙烯酯單體而言，又以乙酸乙烯酯為較佳。

【0033】 乙烯酯聚合物並未特別限定，但以僅使用 1 種或 2 種以上的乙烯酯單體作為單體所得之聚合物為較佳，以僅使用 1 種乙烯酯單體作為單體所得之聚合物為更佳。此外，乙烯酯聚合物亦可為 1 種或 2 種以上的乙烯酯單體、及可與 1 種或 2 種以上的乙烯酯單體共聚合的其它單體之共聚合物。

【0034】 就該其它單體而言，可列舉例如：乙烯；丙烯、1-丁烯、異丁烯等碳數 3~30 之烯烴；丙烯酸或其鹽；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸或其鹽；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯等甲基丙烯酸酯；丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯

胺、二丙酮丙烯醯胺、丙烯醯胺丙磺酸或其鹽、丙烯醯胺丙基二甲基胺或其鹽、N-羥甲基丙烯醯胺或其衍生物等丙烯醯胺衍生物；甲基丙烯醯胺、N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺丙磺酸或其鹽、甲基丙烯醯胺丙基二甲基胺或其鹽、N-羥甲基甲基丙烯醯胺或其衍生物等甲基丙烯醯胺衍生物；N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基吡咯啉酮等 N-乙烯基醯胺；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、三級丁基乙烯基醚、十二基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等乙烯基醚；丙烯腈、甲基丙烯腈等氰乙烯；氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯等鹵化乙烯基；乙酸烯丙酯、氯丙烯等烯丙基化合物；馬來酸或其鹽、酯或者酸酐；伊康酸或其鹽、酯或者酸酐；乙烯基三甲氧基矽烷等乙烯基矽基化合物；乙酸異丙烯酯等。此外，乙烯酯聚合物可具有源自上述的其它單體之中 1 種或 2 種以上的結構單元。

**【0035】** 乙烯酯聚合物中源自其它單體的結構單元所佔之比例(以下有時稱為「改質度」)，只要不妨礙本發明之效果則未必被限制，但亦有基於構成乙烯酯聚合物之全結構單元之莫耳數，而以 15 莫耳%以下為較佳，以 5 莫耳%以下為更佳，以 1 莫耳%以下為進一步較佳，以 0.1 莫耳%以下為更進一步較佳之情形。

**【0036】** PVA 之聚合度並未特別限制，但以 1,000 以上為較佳。又，PVA 之聚合度係以 8,000 以下為較佳。

PVA 之聚合度從提高所得之光學薄膜之光學性能(透光性、偏光性等)及耐溼熱性的觀點來看，係以 1,500 以上為更佳，以 2,000 以上為更佳。另一方面，PVA 之聚合度從提高 PVA 之生產性的觀點來看，係以 5,000 以下為更佳，以 4,000 以下為進一步較佳。

【0037】此處，聚合度意指根據 JIS K 6726-1994 之記載所測定之平均聚合度。亦即，在本發明中，聚合度(Po)係將 PVA 之殘存乙酸基再皂化並精製後，從在 30°C 之水中所測定之極限黏度  $[\eta]$ (公合/g)，藉由下式而求出。

$$\text{聚合度 } P_o = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

【0038】在本發明中，PVA 之皂化度之下限係以 98.7 莫耳%為較佳，以 99.0 莫耳%為更佳，以 99.5 莫耳%為進一步較佳，以 99.8 莫耳%為特佳，以 99.9 莫耳%為較佳。藉由皂化度為上述下限以上，而可得到光學性能及耐溼熱性優異的光學薄膜。另一方面，皂化度之上限並未特別限制，但從 PVA 之生產性的觀點來看，皂化度之上限係以 99.99 莫耳%為較佳。

【0039】此處，PVA 之皂化度係指相對於可藉由皂化而變換為乙烯醇單元之結構單元(典型而言為乙烯酯單體單元)與乙烯醇單元之合計莫耳數，而乙烯醇單元之莫耳數所佔之比例(莫耳%)。PVA 之皂化度可根據 JIS K 6726-1994 之記載而測定。

【0040】本發明之 PVA 薄膜可單獨含有 1 種 PVA，亦可含有聚合度、皂化度及改質度等互相不同的 2 種以

上的 PVA。

【0041】PVA 薄膜中的 PVA 之含量之比例之上限並未特別限制。另一方面，PVA 之含量之比例之下限，係以 50 質量%為較佳，以 80 質量%為更佳，以 85 質量%為進一步較佳。

【0042】

(塑化劑)

本發明之 PVA 薄膜係以包含塑化劑為較佳。可藉由 PVA 薄膜包含塑化劑，而在製造偏光薄膜等光學薄膜時的延伸步驟中，提高 PVA 薄膜之延伸性。就塑化劑而言，係以多元醇為較佳。就多元醇而言，可列舉：乙二醇、甘油、丙二醇、二乙二醇、二甘油、三乙二醇、四乙二醇、三羥甲基丙烷等。此等之中，從延伸性之提升效果的觀點來看，又以甘油為較佳。塑化劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上而使用。

【0043】可藉由調整 PVA 薄膜中的塑化劑之含量，而調整層狀結晶之量或層狀結晶之尺寸。雖然亦因 PVA 之分子鏈的一次結構而異，但相較於通常不包含塑化劑之 PVA 薄膜而言，包含少量的塑化劑之 PVA 薄膜因熱處理而結晶成長變得容易進行。推定這是因為：藉由少量的塑化劑，而 PVA 薄膜中的 PVA 分子變得容易活動，且變得容易採取能量上更安定的結晶結構。而且，若 PVA 薄膜之結晶成長進行，則 PVA 薄膜中的層狀結晶之尺寸變大，且結晶長週期  $D_a$  有變大之傾向。另一方面，若 PVA 薄膜包含過量的塑化劑，則會變得容易阻

礙結晶成長。推定這是因為：與 PVA 分子之羥基進行相互作用的塑化劑之量變多，PVA 分子間的相互作用變弱。又，若 PVA 薄膜包含塑化劑，則非晶部變得容易吸水，且結晶長週期之增加率有變大之傾向。

【0044】從將 PVA 薄膜中的層狀結晶之尺寸調整為適當的範圍，調整結晶長週期  $D_a$  及結晶長週期之增加率的觀點來看，塑化劑之含量係相對於 100 質量份的 PVA，而以 3 質量份以上為較佳。又，塑化劑之含量係相對於 100 質量份的 PVA，而以 20 質量份以下為較佳。塑化劑之含量相對於 100 質量份的 PVA 而小於 2 質量份之情形、及大於 20 質量份之情形，皆有 PVA 薄膜中的層狀結晶之尺寸變得過小之傾向。其結果，有結晶長週期  $D_a$  變小，PVA 薄膜之結晶長週期之增加率成為規定的範圍外之虞。塑化劑之含量係相對於 100 質量份的 PVA，而以 5 質量份以上為更佳，以 8 質量份以下為進一步較佳。又，塑化劑之含量係以 17 質量份以上為更佳，以 15 質量份以下為進一步較佳。

#### 【0045】

(界面活性劑)

本發明之 PVA 薄膜係以包含界面活性劑為較佳。藉由使用包含界面活性劑之製膜原液而製造 PVA 薄膜，而 PVA 薄膜製膜性提升。其結果，在抑制 PVA 薄膜之厚度不均之發生的同時，PVA 薄膜由使用於製膜的金屬輓和帶之剝離變得容易。當從包含界面活性劑之製膜原液製造 PVA 薄膜時，所得之 PVA 薄膜中含有界面活性

劑。

【0046】界面活性劑之種類並未特別限定，但從PVA薄膜由金屬輥和帶之剝離性的觀點等來看，係以陰離子性界面活性劑及非離子性界面活性劑為較佳。

【0047】就陰離子性界面活性劑而言，可列舉例如：月桂酸鉀等羧酸型；聚氧乙烯月桂醚硫酸鹽、硫酸辛酯等硫酸酯型；苯磺酸十二酯等磺酸型等。

【0048】就非離子性界面活性劑而言，可列舉例如：聚氧乙烯油醚等烷基醚型；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；聚氧乙烯月桂基胺基醚等烷基胺型；聚氧乙烯月桂酸醯胺等烷基醯胺型；聚氧乙烯聚氧丙烯醚等聚丙二醇醚型；月桂酸二乙醇醯胺、油酸二乙醇醯胺等烷醇醯胺型；聚氧化烯烯丙基苯基醚等烯丙基苯基醚型等。

【0049】界面活性劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上而使用。

【0050】當 PVA 薄膜包含界面活性劑時，PVA 薄膜中的界面活性劑之含量之下限係以相對於 100 質量份的 PVA 而言為 0.01 質量份為較佳，以 0.02 質量份為更佳，以 0.05 質量份為進一步較佳。藉由使界面活性劑之含量成為上述下限以上，而 PVA 薄膜之製膜性及剝離性更提升。另一方面，PVA 薄膜中的界面活性劑之含量之上限，係以相對於 100 質量份的 PVA 而言為 0.5 質量份為較佳，以 0.3 質量份為更佳，以 0.2 質量份為進一步較佳。可藉由使界面活性劑之含量成為上述上限以下，而

抑制：界面活性劑滲出至 PVA 薄膜之表面而產生結塊，操作性降低。

**【 0051 】**

(其它添加劑等)

本發明之 PVA 薄膜中亦可因應需要而進一步適當含有：填充劑、銅化合物等加工安定劑、耐候性安定劑、著色劑、紫外線吸收劑、光安定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、阻燃劑、其它熱塑性樹脂、潤滑劑、香料、除泡劑、除臭劑、增量劑、剝離劑、脫模劑、補強劑、交聯劑、防黴劑、防腐劑、結晶化速度延遲劑等添加劑。

**【 0052 】** 本發明之 PVA 薄膜中的 PVA、塑化劑及界面活性劑之合計所佔之比例，亦有以 80 質量%以上為較佳，以 90 質量%以上為更佳，以 95 質量%以上為進一步較佳，以 99 質量%以上為更進一步較佳之情形。可藉由本發明之 PVA 薄膜實質上由 PVA、塑化劑及界面活性劑所構成，而於使用本發明之 PVA 薄膜而製造偏光薄膜時，得到偏光性能優異的偏光薄膜。

**【 0053 】**

(形狀・物性等)

本發明之 PVA 薄膜係作為光學薄膜之材料而使用之所謂的光學薄膜製造用之胚材薄膜。但是，本發明之 PVA 薄膜並不限定於作成輓狀者。

**【 0054 】** 本發明之 PVA 薄膜之平均厚度並未特別限制。就 PVA 薄膜之平均厚度之下限而言，係以 1 $\mu$ m 為較佳，以 5 $\mu$ m 為更佳，以 10 $\mu$ m 為進一步較佳，以 15 $\mu$ m

為特佳。可藉由平均厚度為上述下限以上，而在製造偏光薄膜等光學薄膜時的延伸步驟中，抑制 PVA 薄膜之破裂。另一方面，作為 PVA 薄膜之平均厚度之上限，係以  $60\mu\text{m}$  為較佳，以  $50\mu\text{m}$  為更佳，以  $45\mu\text{m}$  為進一步較佳，以  $35\mu\text{m}$  為更進一步較佳。可藉由平均厚度為上述上限以下，而充分發揮本發明之效果。此外，「平均厚度」係指在任意 5 點測定之厚度之平均值(以下關於平均厚度亦相同)。

【0055】本發明之 PVA 薄膜可為由 1 層 PVA 層構成的單層薄膜，亦可為包含 1 層 PVA 層的多層薄膜。但是，使用本發明之 PVA 薄膜作為偏光薄膜製造用之胚材薄膜之情形等，係以單層薄膜為較佳。包含本發明之 PVA 薄膜作為多層薄膜之 PVA 層之情形，PVA 層之平均厚度之下限係以  $1\mu\text{m}$  為較佳，以  $5\mu\text{m}$  為更佳，以  $10\mu\text{m}$  為進一步較佳，以  $15\mu\text{m}$  為特佳。可藉由平均厚度為上述下限以上，而在製造偏光薄膜等光學薄膜時的延伸步驟中，抑制 PVA 薄膜之破裂。又，就 PVA 層之平均厚度之上限而言，係以  $60\mu\text{m}$  為較佳，以  $50\mu\text{m}$  為更佳，以  $45\mu\text{m}$  為進一步較佳，以  $35\mu\text{m}$  為更進一步較佳。可藉由平均厚度為上述上限以下，而充分發揮本發明之效果。

【0056】多層薄膜係指具有 2 層以上的層之薄膜。多層薄膜之層數可為 5 層以下，亦可為 3 層以下。就多層薄膜而言，可列舉具有基材樹脂層與 PVA 層之積層結構的積層薄膜。基材樹脂層之平均厚度係例如以  $20\mu\text{m}$

以上為較佳。又，基材樹脂層之平均厚度，係例如以  $500\mu\text{m}$  以下為較佳。多層薄膜中的基材樹脂層，係以可與 PVA 層一同進行單軸延伸者為較佳。就構成基材樹脂層之樹脂而言，可使用聚酯、聚烯烴等。其中又以非晶質聚酯為較佳，可理想地使用聚對苯二甲酸乙二酯、及使間苯二甲酸、1,4-環己烷二甲醇等共聚成分與聚對苯二甲酸乙二酯共聚合而成的非晶質聚酯。在基材樹脂層與 PVA 層之間，亦可設置黏接劑層。

【0057】本發明之 PVA 薄膜之寬度並未特別限制，可因應其用途等而決定。例如，PVA 薄膜之寬度之下限係以 3m 為較佳。藉由寬度之下限為 3m，適合近年來有大畫面化進展之液晶電視和液晶監視器之用途。尤其若藉由本發明之 PVA 薄膜，則可在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，抑制於 PVA 薄膜產生膨潤皺紋，因此可在製造製造難度高的寬度 3m 以上的光學薄膜時理想地使用。另一方面，PVA 薄膜之寬度之上限係以 7m 為較佳。可藉由使寬度之上限成為 7m，而於以經實用化之裝置來製造偏光薄膜等光學薄膜之情形，有效率地進行延伸處理(單軸延伸處理)。

【0058】本發明之 PVA 薄膜之膨潤度從所得之光學薄膜之生產性和光學性能的觀點等來看，係以 140% 以上為較佳。又，本發明之 PVA 薄膜之膨潤度係以 400% 以下為較佳。膨潤度之下限係以 170% 為更佳，以 180% 為進一步較佳，以 190% 為特佳。又，膨潤度之上限係以 220% 為更佳，以 210% 為進一步較佳。PVA 薄膜之膨

潤度，係例如可藉由提高 PVA 薄膜之熱處理之溫度而調整為更小的值。

【0059】此處，「PVA 薄膜之膨潤度」係指藉由下式而求出之值。

$$\text{膨潤度}(\%) = 100 \times N/M$$

式中，N 係表示將從 PVA 薄膜採取之樣品浸漬於 30°C 之蒸餾水中 30 分鐘後，去除表面之水後的樣品之質量(g)。M 係表示將該樣品以 105°C 之乾燥機乾燥 16 小時後的樣品之質量(g)。

【0060】本發明之 PVA 薄膜通常是實質上未延伸的薄膜(非延伸薄膜、未延伸薄膜)。又，PVA 薄膜之面內相位差係以 100nm 以下為較佳，以 50nm 以下為更佳。通常可藉由將本發明之 PVA 薄膜進行延伸處理(單軸延伸處理或雙軸延伸處理)等，而得到光學薄膜。

【0061】若根據本發明之 PVA 薄膜，則可在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，抑制於 PVA 薄膜產生膨潤皺紋，且可生產性良好地製造薄型的偏光薄膜等光學薄膜。就可藉由本發明之 PVA 薄膜而製造之光學薄膜而言，可列舉：偏光薄膜、相位差薄膜、視角提升薄膜、亮度提升薄膜等，以偏光薄膜為較佳。

#### 【0062】

#### <PVA 薄膜之製造方法>

在本發明中，PVA 薄膜之製膜方法可藉由下述方法而製膜：使用對 PVA 添加溶劑、添加劑等並使其均一化而成的製膜原液，而藉由流延製膜法、溼式製膜法(吐

出至不良溶劑中)、乾溼式製膜法、凝膠製膜法(將製膜原液暫時冷卻凝膠化後,萃取去除溶劑,得到PVA系聚合物薄膜之方法)、或者此等之組合來製膜之方法;藉由使用擠製機等而得到上述製膜原液並將其從T模等擠出而製膜之熔融擠製製膜法和吹氣成形法等;任意方法。此等之中,又因流延製膜法及熔融擠製製膜法因可生產性良好地得到均質的薄膜而較佳。以下針對PVA薄膜之流延製膜法或熔融擠製製膜法進行說明。

【0063】當以流延製膜法或熔融擠製製膜法來將PVA薄膜製膜時,上述的製膜原液藉由膜狀地流延至金屬輥和金屬帶等支撐體之上,且進行加熱而去除溶劑,而固化並薄膜化。經固化之薄膜可從支撐體剝離,因應需要而藉由乾燥輥、乾燥爐等而進行乾燥,進一步因應需要而進行熱處理,藉由捲繞而得到輥狀之長條的PVA薄膜。

【0064】流延至支撐體上之製膜原液(以下有時稱為「PVA膜」),其結晶化會於支撐體上及在此後的乾燥步驟被加熱乾燥的期間進行。尤其製膜原液以揮發分率(水分率)高的狀態加熱,藉此而製膜原液(PVA膜)中的PVA之分子鏈之運動性變高,結晶化就進行。其結果,PVA薄膜中的層狀結晶之量變多,結晶長週期 $D_a$ 有變小之傾向。此處,若乾燥速度過快,則PVA薄膜之結晶化就不會充分進行,而層狀結晶之量變少,結晶長週期 $D_a$ 有變大之傾向。另一方面,若乾燥速度過慢,則PVA薄膜之結晶成長進行,層狀結晶之尺寸變大,結晶

長週期  $D_a$  有變大之傾向。又，在乾燥時，若賦予的熱量過多，則 PVA 薄膜中的層狀結晶之尺寸變大，有結晶長週期  $D_a$  變得過大、或結晶長週期之增加率變得過小之傾向。

【0065】製膜原液之揮發分率(在製膜時等因揮發和蒸發而被去除之溶劑等揮發性成分之比例)係以 50 質量%以上為較佳，以 55 質量%以上為更佳。又，製膜原液之揮發分率係以 90 質量%以下為較佳，以 80 質量%以下為更佳。若揮發分率小於 50 質量%，則有製膜原液之黏度變高，PVA 薄膜之製膜變得困難之情形。另一方面，若揮發分率大於 90 質量%，則黏度變低且 PVA 薄膜之厚度之均一性容易受損。

【0066】此處，本發明中的「製膜原液之揮發分率」係指藉由下式而求出之揮發分率。

$$\text{製膜原液之揮發分率(質量\%)} = \{(W_a - W_b) / W_a\} \times 100$$

(式中， $W_a$  表示製膜原液之質量(g)， $W_b$  表示將  $W_a$ (g)之製膜原液在 105°C之電熱乾燥機中乾燥 16 小時時的質量(g))。

【0067】製膜原液之製備方法並無特別限制，可列舉例如：在溶解槽(tank)等使 PVA 與塑化劑、界面活性劑等添加劑溶解之方法；或在使用單軸或雙軸擠製機而將含水狀態的 PVA 熔融混練時，與塑化劑、界面活性劑等一同熔融混練之方法等。

【0068】以流延製膜法或熔融擠製製膜法將 PVA 薄膜製膜之情形，上述的製膜原液係從膜狀吐出裝置膜狀

地流延至金屬輥和金屬帶等支撐體之上，且進行加熱而去除溶劑，藉此而固化並薄膜化。

【0069】本發明之 PVA 薄膜，係浸漬於水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)前後的結晶長週期之增加率在特定的範圍內。推定該增加率受到存在於 PVA 薄膜中的層狀結晶間之非晶部中的 PVA 之分子鏈的纏繞程度之影響。因此，可藉由調整製膜原液承受強烈剪力之膜狀吐出裝置之出口的剪切速率，而控制 PVA 薄膜之結晶長週期之增加率。從這樣的觀點來看，膜狀吐出裝置之出口的剪切速率係以  $75\text{s}^{-1}$  以上為較佳，以  $100\text{s}^{-1}$  以上為更佳，以  $125\text{s}^{-1}$  以上為進一步較佳。又，膜狀吐出裝置之出口的剪切速率係以  $1000\text{s}^{-1}$  以下為較佳， $900\text{s}^{-1}$  以下為更佳， $800\text{s}^{-1}$  以下為進一步較佳。若剪切速率為上述範圍外，則有在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，PVA 薄膜中的非晶部過度攝入膨潤處理浴所包含之水的傾向。

【0070】在本發明中，膜狀吐出裝置之出口的剪切速率，於通常的 T 模和 I 模之情形，係指在模唇中的製膜原液流路之壁面的剪切速率，能以下式計算。

$$\gamma=6Q/Wh^2$$

此處， $\gamma$  意指在壁面的剪切速率( $\text{s}^{-1}$ )，W 意指模唇之寬度(cm)，h 意指模唇之開度(cm)，Q 意指製膜原液從模唇之吐出速度( $\text{cm}^3/\text{s}$ )。

【0071】流延製膜原液之支撐體之表面溫度係以  $50^\circ\text{C}$  以上為較佳。又，流延製膜原液之支撐體之表面溫

度係以 110°C 以下為較佳。當表面溫度小於 50°C 時，有製膜原液之乾燥所需要的時間變長且生產性降低之傾向。另一方面，當表面溫度大於 110°C 時，有變得容易因發泡等而於 PVA 薄膜之膜面發生異常之傾向。又，因急速地乾燥製膜原液，而 PVA 薄膜之結晶化未充分進行，而層狀結晶之量變少，結晶長週期  $D_a$  會有變大之傾向。從容易調節 PVA 薄膜之結晶長週期之增加率的觀點來看，支撐體之表面溫度係以 60°C 以上為較佳，以 65°C 以上為更佳。又，支撐體之表面溫度係以 100°C 以下為較佳，以 95°C 以下為更佳。

【0072】亦可於在支撐體上加熱 PVA 膜之同時，對於 PVA 膜的非接觸面側之全區域均一地噴吹風速 1~10m/秒之熱風，而調節乾燥速度。噴吹至非接觸面側之熱風之溫度，從乾燥效率和乾燥之均一性等的觀點來看，係以 50°C 以上為較佳，以 70°C 以上為更佳。又，從乾燥效率和乾燥之均一性等的觀點來看，噴吹至非接觸面側之熱風之溫度係以 150°C 以下為較佳，以 120°C 以下為更佳。

【0073】PVA 膜係在支撐體上較佳為乾燥至揮發分率 5~50 質量%後，進行剝離，且因應需要而進一步乾燥。乾燥之方法並無特別限制，可列舉乾燥爐和接觸乾燥輥之方法。當以多個乾燥輥使其乾燥時，因薄膜之一面與另一面交互接觸乾燥輥會使兩面均一化，而較佳。乾燥輥之數量係以 3 個以上為較佳，以 4 個以上為更佳，以 5 個以上為進一步較佳。又，乾燥輥之數量係以

30 個以下為進一步較佳。乾燥爐之溫度或乾燥輥之平均溫度(乾燥輥之表面溫度之平均值)，係以 110°C 以下為較佳，以 100°C 以下為更佳，以 90°C 以下為更佳，以 85°C 以下為進一步較佳。若乾燥爐之溫度或乾燥輥之平均溫度過高，則有 PVA 薄膜之結晶成長進行，PVA 薄膜中的層狀結晶之尺寸變大之傾向。其結果，有結晶長週期  $D_a$  變大，結晶長週期之增加率變得過小之虞。另一方面，乾燥爐之溫度或乾燥輥之平均溫度係以 40°C 以上為較佳，以 45°C 以上為更佳，以 50°C 以上為進一步較佳。若乾燥爐之溫度或乾燥輥之平均溫度過低，則有 PVA 薄膜之結晶成長變得不充分，PVA 薄膜中的層狀結晶之尺寸變小之傾向。其結果，有結晶長週期  $D_a$  變得過小、或結晶長週期之增加率變得過大之虞。

【0074】可因應需要而對於乾燥後的 PVA 薄膜進一步進行熱處理。可藉由進行熱處理，而調整 PVA 薄膜之強度、膨潤度、雙折射率等。用以進行熱處理之熱處理輥之表面溫度，係以 60°C 以上為較佳。又，熱處理輥之表面溫度，係以 135°C 以下為較佳，以 130°C 以下為更佳。若熱處理輥之表面溫度過高，則賦予的熱量過多而 PVA 薄膜中的層狀結晶之尺寸變大，有結晶長週期  $D_a$  變得過大、或結晶長週期之增加率變得過小之傾向。

【0075】如此所製造之 PVA 薄膜，係因應需要而進一步進行調溼處理、薄膜兩端部(耳部)之裁切等，在圓筒狀的芯之上捲繞為輥狀，經防溼包裝而成為製品。

【0076】藉由上述一系列的處理而最終得到之 PVA

薄膜之揮發分率未必限定，但 PVA 薄膜之揮發分率係以 1 質量%以上為較佳，以 2 質量%以上為更佳。又，PVA 薄膜之揮發分率係以 5 質量%以下為較佳，以 4 質量%以下為更佳。

【0077】此外，當本發明之 PVA 薄膜為多層薄膜時，例如可藉由將製膜原液塗布於基材樹脂薄膜(基材樹脂層)上而製造多層薄膜。此時，為了改善 PVA 層與基材樹脂層之間的黏接性，亦可將基材樹脂薄膜之表面改質、或於基材樹脂薄膜之表面塗布黏接劑。

#### 【0078】

<光學薄膜之製造方法>

本發明之光學薄膜之製造方法具備將上述的 PVA 薄膜進行單軸延伸之步驟。以下，作為光學薄膜之製造方法之一例，而列舉偏光薄膜之製造方法並具體說明。

【0079】就偏光薄膜之製造方法而言，可列舉具備下述步驟之方法：將 PVA 薄膜分別進行染色之染色步驟、進行單軸延伸之延伸步驟、及因應需要而進一步使其膨潤之膨潤步驟、使其交聯之交聯步驟、進行固定處理之固定處理步驟、進行洗淨之洗淨步驟、使其乾燥之乾燥步驟、進行熱處理之熱處理步驟等。此時，就各步驟之順序而言，並未特別限定，但例如可依照膨潤步驟、染色步驟、交聯步驟、延伸步驟、固定處理步驟等順序進行。又，亦可同時進行 1 個或 2 個以上的步驟，亦可將各步驟進行 2 次或其以上。尤其，本發明之 PVA 薄膜由於可抑制在膨潤步驟之膨潤皺紋之產生，因此作

為用於具有膨潤步驟的偏光薄膜之製造方法的薄膜而為有用的。

【0080】膨潤步驟可藉由將 PVA 薄膜浸漬於包含水等之膨潤處理浴而進行。膨潤處理浴之溫度係以 20°C 以上為較佳，以 22°C 以上為更佳，以 25°C 以上為進一步較佳。又，膨潤處理浴之溫度係以 55°C 以下為較佳，以 50°C 以下為更佳，以 45°C 以下為進一步較佳。又，浸漬於膨潤處理浴之時間係例如以 0.1 分鐘以上為較佳，以 0.5 分鐘以上為更佳。浸漬於膨潤處理浴之時間，係例如以 5 分鐘以下為較佳，以 3 分鐘以下為更佳。此外，使用於膨潤處理浴之水並未限定於純水，可為經溶解各種成分之水溶液，亦可為水與水性介質之混合物。

【0081】染色步驟可藉由使 PVA 薄膜接觸包含二色性色素之溶液(染色處理浴)而進行。就二色性色素而言，通常使用碘系色素。就染色之時機而言，可為單軸延伸前、單軸延伸時及單軸延伸後的任一階段。就染色處理浴而言，係以含有碘-碘化鉀之溶液為較佳，該溶液係以水溶液為較佳。染色處理浴中的碘之濃度，係以 0.01 質量%以上為較佳。又，碘之濃度係以 0.5 質量%以下為較佳。碘化鉀之濃度係以 0.01 質量%以上為較佳。又，碘化鉀之濃度係以 10 質量%以下為較佳。又，染色處理浴之溫度係以 20°C 以上為較佳，以 25°C 以上為更佳。染色處理浴之溫度係以 50°C 以下為較佳，以 40°C 以下為更佳。染色時間係以 0.2 分鐘以上為較佳。又，染色時間係以 5 分鐘以下為較佳。

【0082】可藉由進行使 PVA 薄膜中的 PVA 交聯之交聯步驟，而有效地抑制在高溫下進行溼式延伸時 PVA 溶出至水。從該觀點來看，交聯步驟係以在染色步驟之後且延伸步驟之前進行為較佳。交聯步驟可藉由將 PVA 薄膜浸漬於包含交聯劑之水溶液(交聯處理浴)而進行。就交聯劑而言，可使用硼酸、硼砂等硼酸鹽等硼化合物之 1 種或 2 種以上。交聯處理浴中的交聯劑之濃度係以 1 質量%以上為較佳，以 1.5 質量%以上為更佳，以 2 質量%以上為進一步較佳。又，交聯劑之濃度係以 15 質量%以下為較佳，以 7 質量%以下為更佳，以 6 質量%以下為進一步較佳。可藉由交聯劑之濃度在上述範圍內，而充分維持 PVA 薄膜之延伸性。交聯處理浴亦可含有碘化鉀等。交聯處理浴之溫度係以 20°C 以上為較佳，以 25°C 以上為更佳。又，交聯處理浴之溫度係以 60°C 以下為較佳，以 55°C 以下為更佳。可藉由使溫度於上述範圍內，而有效率地交聯 PVA 薄膜。

【0083】將 PVA 薄膜進行單軸延伸之延伸步驟，可進行溼式延伸法或乾式延伸法之任一者。溼式延伸法之情形，可在包含硼酸之水溶液(延伸處理浴)中進行，亦可在上述的染色處理浴中、或後述的固定處理浴中進行。又，乾式延伸法之情形，可就在室溫(25°C)下進行延伸，亦可一邊加熱一邊延伸，亦可使用吸水後的 PVA 薄膜而在空氣中進行。此等之中，從可朝寬度方向均一性高地延伸來看，又以溼式延伸法為較佳，以在延伸處理浴中進行單軸延伸為更佳。延伸處理浴中的硼酸之濃

度係以 0.5 質量%以上為較佳，以 1.0 質量%以上為更佳，以 1.5 質量%以上為進一步較佳。又，硼酸之濃度係以 6.0 質量%以下為較佳，以 5.0 質量%以下為更佳，以 4.0 質量%以下為進一步較佳。又，延伸處理浴亦可含有碘化鉀，碘化鉀之濃度係以 0.01 質量%以上為較佳。又，碘化鉀之濃度係以 10 質量%以下為較佳。單軸延伸中的延伸溫度係以 30°C以上為較佳，以 40°C以上為更佳，以 50°C以上為進一步較佳。又，單軸延伸中的延伸溫度係以 90°C以下為較佳，以 80°C以下為更佳，以 75°C以下為進一步較佳。

【0084】單軸延伸中的延伸倍率(從非延伸的 PVA 薄膜算起之總延伸倍率)，從所得之偏光薄膜之偏光性能的觀點來看，係以 5 倍以上為較佳，以 5.5 倍以上為更佳。延伸倍率之上限並未特別限制，但延伸倍率係以 8 倍以下為較佳。

【0085】將長條的 PVA 薄膜進行單軸延伸之情形的單軸延伸之方向並無特別限制，可採用朝長度方向之單軸延伸和橫向單軸延伸。從可得到偏光性能優異的偏光薄膜來看，以朝長度方向之單軸延伸為較佳。朝長度方向之單軸延伸，可藉由使用具備互相平行的多個輓之延伸裝置，改變各輓間之周速而進行。另一方面，橫向單軸延伸可使用拉幅機型延伸機而進行。

【0086】在製造偏光薄膜時，為了使二色性色素(碘系色素等)對 PVA 薄膜之吸附堅固，而可在延伸步驟之後進行固定處理步驟。就使用於固定處理之固定處理浴

而言，可使用包含硼酸、硼砂等硼化合物之 1 種或 2 種以上的水溶液。又，亦可因應需要而於固定處理浴中添加碘化合物和金屬化合物。固定處理浴中的硼化合物之濃度係以 2 質量%以上為較佳，以 3 質量%以上為更佳。又，硼化合物之濃度係以 15 質量%以下為較佳，以 10 質量%以下為更佳。可藉由使硼化合物之濃度於上述範圍內，而使二色性色素之吸附更堅固。固定處理浴之溫度係以 15°C 以上為較佳，以 25°C 以上為更佳。又，固定處理浴之溫度係以 60°C 以下為較佳，以 40°C 以下為更佳。

【0087】洗淨步驟通常是將薄膜浸漬於蒸餾水、純水、水溶液等而進行。此時，從偏光性能提升的觀點來看，係以使用含有碘化鉀等碘化物作為助劑之水溶液(洗淨處理浴)為較佳。碘化物之濃度係以 0.5 質量%以上為較佳。又，碘化物之濃度係以設為 10 質量%以下為較佳。又，洗淨處理浴之溫度係以 5°C 以上為較佳，以 10°C 以上為更佳，以 15°C 以上為進一步較佳。又，洗淨處理浴之溫度係以 50°C 以下為較佳，以 45°C 以下為更佳，以 40°C 以下為進一步較佳。可藉由使洗淨處理浴之溫度成為上述範圍，而更提高偏光性能。

【0088】乾燥步驟之條件並未特別限制，但 PVA 薄膜之乾燥溫度係以 30°C 以上為較佳，以 50°C 以上為更佳。又，PVA 薄膜之乾燥溫度係以 150°C 以下為較佳，以 130°C 以下為更佳。藉由在上述範圍內的溫度下進行乾燥，而容易得到尺寸安定性優異的偏光薄膜。

【0089】此外，相位差薄膜等偏光薄膜以外的光學薄膜亦可藉由具備將本發明之 PVA 薄膜進行單軸延伸之步驟的方法而製造。具體的製造方法係除了使用本發明之 PVA 薄膜以外，可採用以往周知的方法。

【0090】如上述般進行所得之偏光薄膜，通常在其兩面或單面貼合光學上透明且具有機械強度之保護膜而作成偏光板來使用。就保護膜而言，可使用三乙酸纖維素(TAC)薄膜、環烯烴聚合物(COP)薄膜、乙酸·丁酸纖維素(CAB)薄膜、丙烯酸系薄膜、聚酯系薄膜等。又，就用來貼合之黏接劑而言，可列舉 PVA 系黏接劑、胺基甲酸酯系黏接劑、丙烯酸酯系紫外線硬化型黏接劑等。亦即，偏光板具有偏光薄膜、與在該偏光薄膜之單面或兩面直接或介隔黏接劑層而積層之保護膜。

【0091】偏光板係例如可在塗布丙烯酸系等黏著劑後，貼合於玻璃基板而作為 LCD 之零件使用。此外，偏光板亦可進一步貼合相位差薄膜、視角提升薄膜、亮度提升薄膜等。

[實施例]

【0092】於以下藉由實施例等而具體說明本發明，但本發明並未因以下的實施例而受到任何限定。此外，在以下的實施例及比較例中採用之評價項目與其方法如下。

【0093】

(1)PVA 薄膜之結晶長週期  $D_s$  及  $D_a$

以前述的方法，針對以下的實施例及比較例所得之

PVA 薄膜，在浸漬至水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)之前後進行小角度 X 光測定。具體而言，首先將 PVA 薄膜無寬度方向(TD 方向)、機械流動方向(MD 方向)之區別地裁切為數片 2cm×1cm 之尺寸。將該經裁切之 PVA 薄膜以溫度 20℃、溼度 65%之條件保管 24 小時後，於測定槽積層 10 片，作為測定樣品。對於該測定樣品，在空氣(溫度 20℃、溼度 65%)中進行小角度 X 光散射測定，得到散射曲線。從在該散射曲線之峰頂的散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  之值，如下式般求出結晶長週期  $D_a$ 。

$$\text{結晶長週期 } D_a(\text{nm})=2\pi/q$$

【0094】又，將以下的實施例及比較例所得之 PVA 薄膜無寬度方向(TD 方向)、機械流動方向(MD 方向)之區別地裁切為數片 2cm×1cm 之尺寸。將該經裁切之 PVA 薄膜浸漬於水/甲醇混合溶劑(體積比率：2/8)24 小時後，在以該混合溶劑填滿之測定槽積層 10 片，作為測定樣品。對於該測定樣品，進行小角度 X 光散射測定，得到散射曲線。從在該散射曲線之峰頂的散射光譜  $q(\text{nm}^{-1})$  之值，如下式般求出結晶長週期  $D_s$ 。

$$\text{結晶長週期 } D_s(\text{nm})=2\pi/q$$

【0095】

## (2)PVA 薄膜之膨潤度

以前述的方法，求出以下的實施例及比較例中所得之 PVA 薄膜之膨潤度。

【0096】

## (3)PVA 薄膜之膨潤皺紋評價

使用切割以下的實施例及比較例中所得之 PVA 薄膜而得之寬度 65cm 的薄膜輥，評價膨潤皺紋。首先，從薄膜輥送出 PVA 薄膜後，在 33°C 之純水(膨潤處理浴)中於 MD 方向延伸 2.0 倍。然後，在包含 0.03 質量%的碘、0.7 質量%的碘化鉀之 32°C 之水溶液(染色處理浴)中以總延伸倍率成為 2.4 倍的方式延伸。此時，觀察膨潤處理浴之出口的 PVA 薄膜之膨潤皺紋之產生狀況，利用以下的基準評價。

A：幾乎未產生膨潤皺紋

B：產生 3~4 條膨潤皺紋，但在染色處理浴中消失

C：產生強烈的膨潤皺紋，在染色處理浴中亦觀察到膨潤皺紋

#### 【0097】

#### (4)偏光薄膜之光學性能

使用以下的實施例及比較例中所得之 PVA 薄膜而製作偏光薄膜。首先，在 25°C 之純水(膨潤處理浴)中將 PVA 薄膜於 MD 方向延伸 2.0 倍後，在包含 0.03 質量%的碘、0.7 質量%的碘化鉀之 32°C 之水溶液(染色處理浴)中以總延伸倍率成為 2.4 倍的方式延伸。接著，在包含 2.6 質量%的硼酸之 32°C 之水溶液(交聯處理浴)中以總延伸倍率成為 3.0 倍的方式延伸，進一步在包含 2.8 質量%的硼酸、5.0 質量%的碘化鉀之 58°C 之水溶液(延伸處理浴)中延伸至總延伸倍率成為 6.0 倍為止。接著，浸漬於包含 1.5 質量%的硼酸、2.5 質量%的碘化鉀之 22°C 之水溶液(洗淨處理浴)中 5 秒鐘，以 80°C 之乾燥爐使其乾燥

4 分鐘。

【0098】從所得之偏光薄膜之寬度方向(TD 方向)的中央部，採取在偏光薄膜之機械流動方向(MD 方向)為 4cm、在寬度方向(TD 方向)為 1.5cm 之長方形的測定樣品。對於該測定樣品，使用附積分球之分光光度計(日本分光股份有限公司製「V7100」)，根據 JIS Z8722(物體色之測定方法)，在進行 C 光源、2°視野之可見光區域的發光因數(luminosity factor)修正後，測定單體穿透率及偏光度。

#### 【0099】

##### (5)偏光薄膜之耐溼熱性

將以下的實施例及比較例中所得之偏光薄膜固定於金屬框，使用附積分球之分光光度計(日本分光股份有限公司製「V7100」)，根據 JIS Z8722(物體色之測定方法)，在進行 C 光源、2°視野之可見光區域的發光因數修正後，測定單體穿透率( $T_0$ )。再者，將固定於金屬框之偏光薄膜在 60°C90%RH 之環境下溼熱處理 12 小時後，以同樣的條件以分光光度計測定穿透率( $T_{12}$ )。將溼熱處理後的穿透度之減少量( $T_0-T_{12}$ ：%)當作耐溼熱性之指標。

#### 【0100】

##### <實施例 1>

製備揮發分率 73 質量%之製膜原液，其中包含藉由將聚乙酸乙烯酯皂化所得之 PVA(皂化度 99.9 莫耳%、聚合度 2400)100 質量份、作為塑化劑之甘油 9 質量份、

作為界面活性劑之月桂酸二乙醇醯胺 0.1 質量份、及水。將過濾該製膜原液而成者從 T 模以剪切速率  $207\text{s}^{-1}$  膜狀地吐出至支撐體(表面溫度  $90^{\circ}\text{C}$ )上，在支撐體上，對於與支撐體的非接觸面之全體以  $5\text{m/秒}$  之速度噴吹  $85^{\circ}\text{C}$  之熱風而進行乾燥。其次，從支撐體剝離，以 PVA 薄膜之一面與另一面交互接觸各乾燥輥的方式，在從第 1 乾燥輥起至即將熱處理輥之前的最終乾燥輥(第 19 乾燥輥)為止之間進一步乾燥後，從最終乾燥輥剝離。此時，使從第 1 乾燥輥起至最終乾燥輥為止之各乾燥輥之表面溫度之平均值成為  $55^{\circ}\text{C}$ 。最後以表面溫度  $110^{\circ}\text{C}$  之熱處理輥進行熱處理後，捲繞為輥狀而得到 PVA 薄膜(厚度  $45\mu\text{m}$ 、寬度  $3.3\text{m}$ )。

【0101】對於所得之 PVA 薄膜進行小角度 X 光散射測定的結果，結晶長週期  $D_a$  為  $12.1\text{nm}$ ，結晶長週期  $D_s$  為  $14.5\text{nm}$ ，結晶長週期之增加率為  $0.20$ 。又，測定 PVA 薄膜之膨潤度的結果，為  $195\%$ 。

【0102】使用所得之 PVA 薄膜而評價膨潤皺紋的結果，幾乎未產生在膨潤處理浴之膨潤皺紋，為 A 評價。接著，製作偏光薄膜而測定光學性能的結果，為穿透率  $44.1\%$ 、偏光度  $99.831\%$ 。又，評價偏光薄膜之耐溼熱性的結果，12 小時後的穿透率為  $49.9\%$ 、穿透率變化量為  $5.8\%$ 。

### 【0103】

<實施例 2、實施例 3 及比較例 1>

除了如表 1 般變更塑化劑量及製造條件以外，係與

實施例 1 同樣地進行而得到 PVA 薄膜。

【 0104 】

<比較例 2>

除了使用皂化度 99.2 莫耳 %、聚合度 2400 之 PVA，如表 1 般變更塑化劑量及製造條件以外，係與實施例 1 同樣地進行而得到 PVA 薄膜。

【 0105 】 將所得之 PVA 薄膜之評價結果示於表 1。

【 0106 】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
PVA 改質	無改質	無改質	無改質	無改質	無改質
聚合度	2400	2400	2400	2400	2400
皂化度[莫耳%]	99.9	99.9	99.9	99.9	99.2
塑化劑量[質量%/PVA]	9	12	12	14	12
製造條件					
揮發分率[質量%]	73	66	66	72	66
剪切速率[s <sup>-1</sup> ]	207	405	207	207	207
支撐體溫度[°C]	90	85	85	90	85
從第 1 乾燥輥起至最終乾燥輥 為止之平均溫度[°C]	55	61	61	70	61
熱處理輥溫度[°C]	110	110	108	104	110
結晶長週期					
Da[nm]	12.1	13.5	12.9	12.6	12.0
Ds[nm]	14.5	16.4	16.5	16.8	16.6
增加率(Ds-Da)/Da	0.20	0.21	0.28	0.33	0.38
薄膜物性					
膨潤度[%]	195	202	205	197	205
膨潤皺紋	A	A	B	C	C
光學性能					
穿透率[%]	44.1	43.9	43.8	43.8	43.9
偏光度[%]	99.831	99.899	99.924	99.935	99.889
耐溼熱性					
12 小時後的穿透率[%]	49.9	50.2	50.2	50.3	52.3
穿透率變化量[%]	5.8	6.3	6.4	6.5	8.4

【 0107 】 從表 1 可知，若藉由本發明之 PVA 薄膜，

則即使厚度為  $45\mu\text{m}$  之較薄的情形，亦可在製造偏光薄膜等光學薄膜時的膨潤步驟中，抑制於 PVA 薄膜產生膨潤皺紋。其結果，可在製造偏光薄膜等光學薄膜時的延伸步驟中，抑制 PVA 薄膜破裂，可生產性良好地製造薄型的偏光薄膜等光學薄膜。尤其若藉由結晶長週期  $D_s$  為  $16\text{nm}$  以下之實施例 1 的 PVA 薄膜，則所得之偏光薄膜之耐溼熱性特別優異。

**【符號說明】**

**【0108】**

- 1: 散射曲線之峰頂
- 2: 設定在散射曲線之峰頂的散射光譜  $q$  時的輔助線
- 3: 在散射曲線之峰頂的散射光譜  $q$

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚乙烯醇薄膜，其係從在水/甲醇混合溶劑中(體積比率：2/8)進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_s$ 、與從在浸漬於該混合溶劑前進行之小角度 X 光散射測定所求出之結晶長週期  $D_a$  滿足下式；

$$0.15 \leq (D_s - D_a) / D_a < 0.3。$$

【請求項 2】如請求項 1 之聚乙烯醇薄膜，其中該結晶長週期  $D_s$  為 12.0~16.0nm。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之聚乙烯醇薄膜，其中薄膜之平均厚度為 15~60 $\mu$ m。

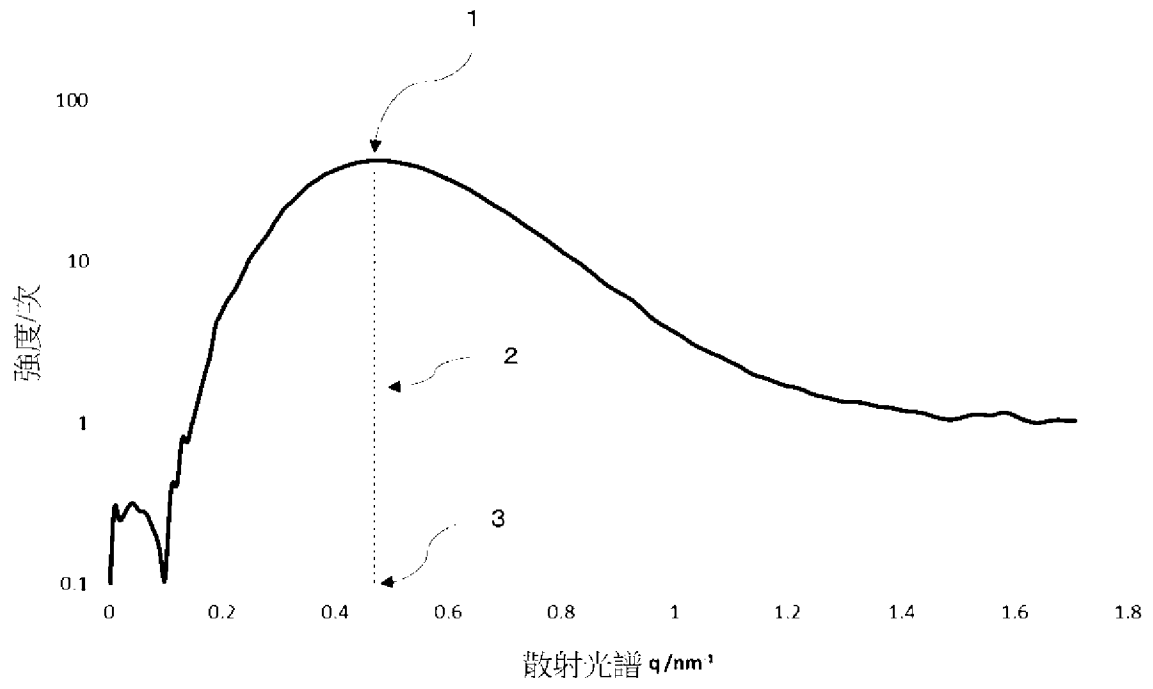
【請求項 4】如請求項 1 或 2 之聚乙烯醇薄膜，其為光學薄膜製造用之胚材薄膜。

【請求項 5】如請求項 3 之聚乙烯醇薄膜，其為光學薄膜製造用之胚材薄膜。

【請求項 6】一種光學薄膜之製造方法，其中將如請求項 1 至 5 中任一項之聚乙烯醇薄膜進行單軸延伸。

【請求項 7】如請求項 6 之光學薄膜之製造方法，其包含使聚乙烯醇薄膜膨潤之膨潤步驟。

【發明圖式】



【圖 1】