



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410003000.3

[43] 公开日 2004 年 12 月 1 日

[11] 公开号 CN 1550795A

[22] 申请日 2004. 1. 14

[21] 申请号 200410003000.3

[30] 优先权

[32] 2003. 1. 16 [33] JP [31] 8050/2003

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 林秀树 林成年

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 郭广迅

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 碘型偏振膜其制备方法以及使用该
偏振膜的偏振器

[57] 摘要

本发明的目的是提供聚乙烯醇膜的碘型偏振膜, 其表现出改进的耐久性, 以及制备偏振膜的方法。提供碘被吸附和取向在聚乙烯醇膜中/上的碘型偏振膜, 其中聚乙烯醇膜含有皂角苷。可以通过制备偏振膜的方法制备此偏振膜, 该方法包括单轴拉伸聚乙烯醇膜, 在含有碘的水溶液中将聚乙烯醇膜染色, 染色后将聚乙烯醇膜浸渍在含有硼酸的水溶液中, 并在浸渍于含有硼酸的水溶液之后用水清洗, 其中皂角苷被溶解并包含在上述碘染色步骤或随后步骤的水溶液中。

-
1. 碘被吸附和取向在聚乙烯醇膜中/上的碘型偏振膜, 其中聚乙烯醇膜含有皂角苷。
 - 5 2. 根据权利要求1所述的碘型偏振膜, 其中皂角苷是皂树皂角苷。
 3. 根据权利要求1所述的碘型偏振膜, 其中皂角苷是茶果皂角苷。
 4. 制备碘型偏振膜的方法, 包括单轴拉伸聚乙烯醇膜, 将聚乙烯醇膜在含有碘和碘化钾的水溶液中染色, 染色后将聚乙烯醇膜浸渍在含有硼酸的水溶液中, 并在浸渍后用水清洗聚乙烯醇膜, 其中皂角苷包含在至少一种选自如下的物
10 质中: 含有碘和碘化钾的水溶液、含有硼酸的水溶液、以及用于清洗的水。
 5. 根据权利要求4所述的方法, 其中含有硼酸的水溶液含有皂角苷。
 6. 碘型偏振器, 其包括保护膜和根据权利要求1-3中任意一项所述的碘型偏振膜。
 7. 根据权利要求6所述的碘型偏振器, 其中保护膜在碘型偏振膜的至少一
15 个表面上。

碘型偏振膜，其制备方法
以及使用该偏振膜的偏振器

5

技术领域

本发明涉及碘型偏振膜 (iodine type polarizing film)，其制备方法，以及使用碘型偏振膜的碘型偏振器。

背景技术

10 通常通过允许作为二向色染色物质的碘，或者二向色染料在聚乙烯膜中吸附和取向来制备偏振膜。在此偏振膜的至少一个表面上，由三乙酰纤维素等制得的保护膜用粘合层层压，以得到偏振膜，并且偏振膜被用作液态显示器(liquid display)等。用碘作为二向色染色物质的偏振膜被称为碘型偏振膜，用二向色染料作为二向色染色物质的偏振膜被称为染料型偏振膜。在这些偏振膜中，碘型偏振膜表现
15 出较高的透射率和较高的偏振度，即，与染料型偏振膜相比更高的对比度，因此被广泛使用。如上所述，碘型偏振膜的光学性能比染料型偏振膜好，然而，其光学耐久性比染料型偏振膜差，和例如，当碘型偏振膜被保持在干燥和热的条件下时，其透射率减小并且具有碘偏振膜的偏振器脱色。

另一方面，随着近来被用作液晶显示器领域的扩大以及相关技术的发展，对
20 偏振器的要求变得更高。特别地，需要具有较高的透射率和偏振度，例如，具有较高的对比度以及耐热性和耐湿热性优异的偏振器。为了满足这些要求，例如，JP58-68008A，公开了通过单轴拉伸聚酯树脂并用它作为基质而得到偏振膜。然而，其不足以得到偏振能力和耐久性都优异的偏振膜，需要进一步改进。

另外，JP2000-35512A 公开了用碘染色的聚乙烯醇膜被浸渍在含有锌离子和
25 碘化钾的硼酸水溶液中，使得偏振膜含有特定数量的锌以提高偏振膜在高温下的耐久性。

发明内容

本发明人已经研究，通过不同于上述专利的方法，以提高由聚乙烯醇制得的碘型偏振器的耐久性。本发明的目的是提供由聚乙烯醇制得的具有改进耐久性的
30 碘型偏振膜，提供其制备方法，进一步提供包括该偏振膜且耐久性优异的偏振器。

本发明人已经研究并因此发现，在通过拉伸、用碘染色、染色后用硼酸处理并用水清洗而制备碘型偏振膜的过程中，如果皂角苷被溶解并包含在：用于碘染色的含有碘的水溶液；用于硼酸处理的含有硼酸的水溶液和用作清洗的水的至少任何一种中，并且如果用含有皂角苷的水溶液处理聚乙烯醇膜，则偏振膜可以含有皂角苷，并且能够抑制偏振膜在干燥和热的条件下脱色。并从而完成发明。

即，根据本发明，其提供碘被吸附和取向在聚乙烯醇膜中/上的碘型偏振膜，其中聚乙烯醇膜含有皂角苷。

另外，根据本发明，其提供制备这种碘型偏振膜的方法，该方法包括单轴拉伸聚乙烯醇膜，将聚乙烯醇膜在含有碘和碘化钾的水溶液中染色，染色后将聚乙烯醇膜浸渍在含有硼酸的水溶液中，并在浸渍后用水清洗，其中皂角苷被包含在至少一种选自如下的物质中：含有碘和碘化钾的水溶液、含有硼酸的水溶液以及用于清洗的水。

此外，根据本发明，其还提供包括保护膜和上述含有皂角苷的碘型偏振膜的碘型偏振器。

本发明的优选实施方案将在下面详细说明。通过将碘在聚乙烯醇膜中吸附和取向而得到碘型偏振膜。在本发明中，该偏振膜含有皂角苷。

构成偏振膜的聚乙烯醇膜通过将聚醋酸乙烯酯皂化而得到。聚醋酸乙烯酯的例子，包括醋酸乙烯酯的均聚物、醋酸乙烯酯和其它与醋酸乙烯酯可共聚的单体的共聚物等。其它与醋酸乙烯酯可共聚的单体包括不饱和羧酸、烯烃、乙烯醚、不饱和磺酸等。聚乙烯醇的皂化度通常为约 85-100mol%，优选为约 98-100mol%。该聚乙烯醇可以被改性，例如，也可以使用醛改性的聚乙烯醇缩甲醛和聚乙烯醇缩乙醛（polyvinyl acetyl）等。聚乙烯醇的聚合度通常为约 1000-10000，优选为约 1500-5000。

这样的聚乙烯醇形成用于拉伸的膜。聚乙烯醇形成膜的方法没有特别限制，并且可以通过已知的方法进行成膜。由聚乙烯醇制得并用于拉伸的膜的厚度没有特别限制，例如，为约 5 μ m-150 μ m，优选为约 10 μ m-150 μ m。

如上所述，通过单轴拉伸聚乙烯醇膜，用碘将聚乙烯醇膜染色以使得碘被吸附，用硼酸水溶液处理碘吸附的聚乙烯醇膜，在用硼酸水溶液处理之后用水清洗来制备碘型偏振膜。

可以在用碘染色之前、同时或之后进行单轴拉伸。当在用碘染色之后进行单

轴拉伸时，可以在用硼酸处理之前或期间进行单轴拉伸。另外，单轴拉伸也可以在这些多个步骤期间进行。对于单轴拉伸，拉伸可以在不同圆周速度的辊（rou）之间单轴进行，或使用热辊使拉伸单轴进行。另外，拉伸可以是在空气中拉伸膜的干拉伸，或是在用溶剂溶胀膜的条件下拉伸膜的湿拉伸。拉伸比通常为约 4-8 5 倍。

通过将聚乙烯醇膜浸渍在含有碘和碘化钾的水溶液中以给薄膜染色，来进行碘在聚乙烯醇膜中的吸附。可优选在用染料干燥之前，聚乙烯醇膜浸渍在水中。在含有碘和碘化钾的水溶液中碘的含量是每 100 重量份水为约 0.01-1 重量份，和碘化钾的含量是每 100 重量份水为约 0.5-20 重量份。该水溶液的温度为约 20-约 10 40℃，在该水溶液中的浸渍时间为约 20-约 1800 秒。

在采用碘染色之后，用碘染色的聚乙烯醇膜通过将其浸渍在硼酸水溶液中而使用硼酸进行处理。在硼酸水溶液中硼酸的含量通常是每 100 重量份水为约 2-15 重量份，优选为约 5-12 重量份。优选地，此硼酸水溶液含有碘化钾。当硼酸水溶液含有碘化钾时，碘化钾的量通常是每 100 重量份水为 40 重量份或更少，优选为 15 30 重量份或更少。在硼酸水溶液中的浸渍时间通常为约 60-约 1200 秒，优选为约 150-约 600 秒，进一步优选为约 200-约 400 秒。

用硼酸处理后的聚乙烯醇膜通常用水清洗。通过将用硼酸处理的聚乙烯醇膜浸渍在水中而用水进行清洗。用水清洗后，进行干燥处理，以得到碘被吸附和取向在其中/其上的聚乙烯醇膜，即，碘型偏振膜。

在本发明中，皂角苷包含在碘型偏振膜中。在这种情况下，通常在上述的在含有碘的水溶液中染色或在其之后的步骤的任何一个步骤中引入皂角苷。在制备上述碘基偏振膜的方法中，可以采用这样的方法，其中皂角苷或含皂角苷物质被溶解在：含有碘和碘化钾的水溶液、含有硼酸的水溶液（用作硼酸处理）、和水（用作硼酸处理后的水清洗）的至少一种中。在这些方法中，优选是这样的方法， 25 其中皂角苷或含皂角苷物质被溶解在含硼酸的水溶液中，以使得皂角苷或含皂角苷物质包含在碘型偏振膜中。

当皂角苷或含皂角苷物质在任何一个步骤中被溶解时，皂角苷的量通常是每 100 重量份水为 0.01-60 重量份，优选为约 0.5-30 重量份，更优选为约 1-15 重量份。当皂角苷的量少于每 100 重量份水为 0.01 重量份时，在干燥和热的条件下，不足 30 以对得到的偏振膜产生抑制脱色效果。

皂角苷是分布在植物领域中的苷，并且皂角苷是含有作为苷元 (aglycone) 的多环化合物的一类化合物的总称。同样已知其水溶液表现出显著的发泡性能。皂角苷通常是作为含有皂角苷的植物的抽提物而得到，并且可以商购。本发明中所用的皂角苷或含皂角苷物质可以是干燥粉末形式的粗抽提物，或者是含有例如
5 醇等抽提溶剂的液态制剂形式的粗抽提物，当皂角苷或含皂角苷物质包含在偏振膜中时，就可以观察到在干燥和热等条件下的抑制脱色效果。皂角苷的纯度没有特别限制，其可以是纯化的物质。可以在不影响皂角苷效果的小量范围内含有添加剂，例如稳定剂和保存剂等。

皂角苷的例子包括大豆皂角苷，茶皂角苷 (茶果皂角苷)，皂树皂苷，浆皂
10 角苷 (beat saponin) (甜菜皂角苷)，无患子皂角苷 (soapberry saponin) (无患子提取粉末)，胡萝卜皂角苷，旱叶草皂角苷 (旱叶草发泡抽提物)，杜仲 (茶) 皂角苷，粗的藏花油皂角苷，人参皂角苷，柴胡根皂角苷 (bupleuri radix saponin)，菠菜皂角苷等。另外，皂角苷也包括作为大豆皂角苷成分的大豆皂草精醇 A、B、C、D、E 和 F，和番茄苷，苜蓿皂角苷，人参糖苷 (ginsengoside) 级分 3 和 4，
15 苜蓿酸 (medicagenic acid)，常春 (藤苷) 配基，甘草素毛地黄 (glycyrrhizin digitoning)，紫花苜蓿酸 (luceminc acid)，zahnac 酸 (zahnac acid) 等。皂角苷还包括分布在植物领域中的这些化合物的天然改性衍生物。本发明中使用的皂角苷不一定限制于这些特定的例子。这些皂角苷可以单独使用或两个或多个结合使用。

20 在这些皂角苷中，优选茶皂角苷 (茶果皂角苷) 和皂树皂角苷，特别优选皂树皂角苷。皂树皂角苷得自皂树树皮的提取物。

在偏振膜中皂角苷的含量为约 0.01-30wt%，优选为 0.1wt%或更多和优选为 25wt%或更少。当量太小时，在干燥和热的条件下，不足以对得到的偏振膜产生抑制脱色效果。

25 根据，例如，描述在 Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol.80, p.2063-2068 (2000)，Journal of Immunology, Vol.146, p.431-437 (1991) 等的方法，通过将偏振膜溶解在溶剂中，并用反相高效液相色谱分析其试样，给聚乙烯醇膜的偏振膜中的皂角苷定量。

在这样得到的含有皂角苷的偏振膜上，保护膜层压在偏振膜的一个表面或两
30 个表面上，以得到偏振器。保护膜包括，例如，由醋酸纤维素树脂 (如三乙酰纤

纤维素和二乙酰纤维素)制得的膜、丙烯酸类树脂膜、聚酯树脂膜、多芳基化物树脂膜、聚醚砜树脂膜、由含有作为单体的环烯烃(例如降冰片烯)的环状聚烯烃树脂制得的膜等等。保护膜的厚度通常为约 10 μ m-200 μ m。

- 可以在偏振器的一面上,即,在保护膜的暴露面上,提供已知的各种功能层,
5 例如防反射层、防眩层、硬涂层等。

具体实施方式

下列实施例将进一步说明本发明,但并不限制发明的范围。实施例中所示的正交色调(orthogonal hue)是指,当穿过偏振膜透射轴的直的偏振光,对准偏振膜时透射光的色调。

10 实施例 1

- 平均聚合度为约 2400,皂化度为 99.9mol%或更大,以及厚度为 75 μ m 的聚乙烯醇膜在干燥条件下以拉伸比为 5 被单轴拉伸,接着被浸渍在 60 $^{\circ}$ C 的纯水中 1 分钟,同时保持拉紧。接下来,其被浸渍在 28 $^{\circ}$ C 的水溶液中 150 秒,该水溶液具有碘/碘化钾/水的重量比为 0.15/5/100。此后,其被浸渍 76 $^{\circ}$ C 的水溶液中 300 秒,
15 该水溶液具有皂角苷(皂树皂角苷,得自于 Kishida Kagaku K.K.)/碘化钾/硼酸/水的重量比为 9.5/12/9.5/100。在用 15 $^{\circ}$ C 的纯水清洗 3 秒钟后,其在 50 $^{\circ}$ C 下被干燥,以得到碘已在聚乙烯醇中吸附和取向,并且进一步皂树皂角苷已经被吸附的偏振膜。根据下面的方法,在干燥和热的条件下使所得的偏振膜经受其耐久性的评定。
<评定耐久性的方法>

- 20 首先,用分光光度计[Shimadzu Corp.制造的“UV-2200”]测量偏振膜的光谱透射系数 $\tau(\lambda)$ 。由所得到的光谱透射系数 $\tau(\lambda)$ 获得正交色调 L^* , a^* 和 b^* 。接下来,将该偏振膜在 100 $^{\circ}$ C 的干燥气氛中保持 14 小时,进行耐久性测试。对于耐久性测试后的偏振膜,重新测量光谱透射系数 $\tau(\lambda)$,并由此获得正交色调 L^* , a^* 和 b^* 。根据下列公式(1)-(3),由耐久性测试之前和之后的正交色调 L^* ,
25 a^* 和 b^* 得到各自的差值 ΔL^* , Δa^* 和 Δb^* ,进一步,根据下列公式(4)得到总的色差 ΔE^* 。

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

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

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

- 30 这里,下标“之前”是指耐久性测试之前的值,下标“之后”是指耐久性测

试之后的值。

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

当正交色调 b^* 的差值 Δb^* 和总的色差 ΔE^* 较大时，在干燥和热的条件下的脱色度判断为较大。结果示于表 1 中。

5 实施例 2

进行实施例 1 中同样的步骤制备偏振膜，区别在于在 28℃ 下用含有碘和碘化钾的水溶液进行染色 360 秒，茶果皂角苷（得自于 Wako Pure Chemical Industries Ltd.）被用作皂角苷，以及用碘染色后的硼酸处理浴的组合物是茶果皂角苷/碘化钾/硼酸/水的重量比为 9.5/13/9.5/100 的水溶液。用实施例 1 中同样的方法评定所得

10 的偏振膜，结果示于表 1 中。

对比例 1

进行实施例 1 中同样的步骤制备偏振膜，区别在于在 28℃ 下用含有碘和碘化钾的水溶液进行染色 47 秒，以及在随后的硼酸处理浴中不加入皂角苷。用实施例 1 中同样的方法评定所得的偏振膜，结果示于表 1 中。

15 表 1

实施例号	皂角苷	硼酸水溶液中 皂角苷的量	Δb^*	ΔE^*
实施例 1	皂树	9.5 重量份	0.37	1.57
实施例 2	茶果	9.5 重量份	0.44	1.74
对比例 1	—	—	3.49	8.05

*1: 每 100 重量份水的量

本发明的碘型偏振膜表现出在保持于干燥和热的条件后的抗劣化性 (prevention of deterioration)，优异的耐久性。