

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 29/04
G02B 5/30



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01115588.4

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196743C

[22] 申请日 2001.4.30 [21] 申请号 01115588.4
[30] 优先权
[32] 2000. 5. 1 [33] JP [31] 132207/2000
[32] 2000. 5. 2 [33] JP [31] 133362/2000
[71] 专利权人 可乐丽股份有限公司
地址 日本国冈山县
[72] 发明人 榛田滋行 矶崎孝德 藤原直树
审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 聚乙烯醇类聚合物膜及偏振光膜
[57] 摘要

本发明涉及一种聚乙烯醇类聚合物膜，10cm 角的聚乙烯醇类聚合物膜在 1 升 50℃水中放置 4 小时聚乙烯醇类聚合物的溶出量为 1 至 100ppm 的聚乙烯醇类聚合物膜。相对于聚乙烯醇碱金属化合物的含量小于或等于 0.5 重量%的聚乙烯醇类膜。以及用其制造的偏振光膜。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚乙烯醇类聚合物膜的制造方法，用于制造下述聚乙烯醇类聚合物膜，将 10cm 角的所述聚乙烯醇类聚合物膜在 1 升的 50℃ 水中放置 4 小时后的聚乙烯醇类聚合物的溶出量为 1~100ppm，其特征在于，所述方法包括对一种制膜原料进行制膜得到所述聚乙烯醇类聚合物膜，在所述方法中，所述制膜原料含有片状聚乙烯醇类聚合物和多元醇，其中相对于 100 重量份的聚乙烯醇类聚合物，含有 1~30 重量份的多元醇，所述片状聚乙烯醇类聚合物是用重量浴比为 1~100、温度为 10~90℃ 的水洗净 30 秒以上得到的，所述制膜原料中碱金属化合物的含有量相对于聚乙烯醇类聚合物为小于或等于 0.5 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的聚乙烯醇类聚合物膜的制造方法，其特征在于，所述碱金属化合物为乙酸钠。

3. 如权利要求 1 所述的聚乙烯醇类聚合物膜的制造方法，其特征在于，所述方法包括在 150℃ 以下的温度配制碱金属化合物的含有量相对于聚乙烯醇类聚合物为小于或等于 0.5 重量%的制膜原料后，进行制膜。

聚乙烯醇类聚合物膜及偏振光膜

本发明涉及瑕点数少、作为偏振光膜的制造原料使用的聚乙烯醇类聚合物膜，以及用其制造的偏振光膜。

具有光透过以及遮蔽性能的偏振光片，且同时具有光开关性能的液晶是液晶显示器(LCD)的基本组成要素。这种液晶显示器的适用领域，从开发初期的适合台式电子计算机以及手表等小型机器，近年来扩大到便携式电脑、文字处理机、彩色液晶放映机、车载用导航系统、液晶电视、个人以及室内外的计测机器等宽广的范围，人们一直寻求品质高瑕点少的偏振光片。

偏振光片的组成一般是将聚乙烯醇类聚合物膜(以下将聚乙烯醇类聚合物简称“PVA”，聚乙烯醇类聚合物膜简称“PVA膜”)单轴延伸染色，在染色后单轴延伸后，用硼化合物进行固定处理(在染色和固定处理或单轴延伸与固定处理同时进行的情况下)，在偏振光膜上贴上三乙酸纤维素(TAC)膜或乙酸丁酸纤维素(CAB)等保护膜。

上述偏振光板和具有光开关性能的液晶在使用时，可以表示白黑等的两种颜色，通过和颜色滤光片一起使用，可以实现颜色的显示。为了提高液晶显示器的颜色再现性，以没有颜色滤光片的状态，需要具有白色更白，黑色更黑的颜色，这需要这种偏振光板上不需要的着色要少。

可是，PVA膜进行延伸时，在干式延伸情况下的染色工艺和硼化合物的固定处理工艺中，以及湿式延伸的情况下再加上延伸前的溶胀工艺和延伸工艺中，PVA膜中的PVA的一部分会

溶解。溶解的 PVA 在槽内析出并在 PVA 膜和偏振光膜上附着，在 PVA 膜上和偏振光膜上析出瑕点，偏振光膜的收获率降低。而且，不析出任意溶解的 PVA，造成废水处理费用提高的问题。

而且，作为偏振光膜原料的 PVA 膜的现有产品，在制造偏振光膜时需要进行加热处理，存在容易出现不需要着色的问题。特别是干式延伸法制造偏振光板时，容易产生黄色等不需要的着色。因此，期望在进行加热处理制造偏振光膜时，得到不需要着色少的 PVA 膜。

因此，本发明的目的在于提供用作瑕点少偏振光膜的制造原料的 PVA 膜，以及用该 PVA 膜制造的偏振光膜。

且本发明进一步的目的是，不需要着色少，可用作偏振光膜原料的 PVA 膜以及用该 PVA 膜制造的偏振光膜。

为了达到上述目的，本发明的 PVA 膜中，10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃ 水中放置 4 小时时的 PVA 的溶出量为 1~100ppm。

本发明所 PVA 膜在制造偏振光膜时的各个工艺(染色、固定处理、溶胀、延伸等工艺)中，PVA 的溶出量少，使用这种 PVA 膜，能够高收获率地达到瑕点数少的偏振光膜。而且，废水处理简单。

并且，本发明的 PVA 膜，通过对于聚乙烯醇使碱金属化合物的含量小于或等于 0.5 重量%，可减少不需要的着色。

本发明的 PVA 膜的制造方法的特征在于，制膜时使用的 PVA 原料中，相对于 PVA，碱金属化合物的含有量小于或等于 0.5 重量%，而且优选在 150℃ 以下的温度下配制的制膜原料。

用上述 PVA 膜确实得到了本发明目的的偏振光膜。

下述，详细说明了本发明。

本发明中应用的 PVA，可以是通过将乙烯树脂聚合所得的聚乙烯树脂皂化制造的。而且，可使用的上述 PVA 例如为不饱和羧酸或其衍生物、不饱和磺酸或其衍生物与碳原子数 2~30 的 α -烯烃等小于 15 摩尔%比例接枝共聚合的改性 PVA、以及乙烯树脂和不饱和羧酸或其衍生物、不饱和磺酸或其衍生物与碳原子数 2~30 的 α -烯烃等小于 15 摩尔%比例共聚合的改性聚乙烯树脂皂化制造的改性 PVA、以及未改性或改性 PVA 与甲醛、丁醛、苯甲醛等醛类氢氧基的一部分交联得到的聚乙烯乙缩醛树脂等。

上述乙烯基酯例如为乙酸乙烯基酯、甲酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、戊酸乙烯基酯、己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、硬脂酸乙烯基酯、苯甲酸乙烯基酯等，以及上述两种以上的化合物。

另一方面，使用的改性 PVA 低聚物，主要是以 PVA 改性为目的的，可能与上述乙烯基酯共聚合的共聚物，本发明旨在没有损害的范围内使用上述低聚物。这种共聚物例如可以使用乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯等的烯烃类；丙烯酸及其盐；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-乙基己基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯等丙烯酸酯类；甲基丙烯酸及其盐；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-乙基己基酯、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类；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、丙烯酰胺丙烷磺酸及其盐、丙

烯酰胺丙基甲基胺及其盐、N-羟甲基丙烯酰胺及其衍生物等丙烯酰胺的衍生物；甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙烷磺酸及其盐、甲基丙烯酰胺丙基甲基胺及其盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺及其衍生物等甲基丙烯酰胺的衍生物；N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮等 N-乙烯基胺类；甲基乙烯基酯、乙基丙烯基酯、正丙基乙烯基酯、异丙基乙烯基酯、正丁基乙烯基酯、异丁基乙烯基酯、叔丁基乙烯基酯、十二烷基乙烯基酯、硬脂酸基乙烯基酯等乙烯基酯类；丙烯腈、甲基丙烯腈等的腈类；氯乙烯、二氯乙烯、氟化乙烯、二氟化乙烯等卤化乙烯类；乙酸烯丙基酯、氯化烯丙基酯等的烯丙基化合物；顺丁烯二酸及其盐或其酯；衣康酸及其盐或其酯；乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷化合物；乙酸异丙烯酯等。其中优选 α -烯烃，特别优选乙烯。

改性 PVA 的改性量优选小于 15 摩尔%。

从溶出量和耐久性的角度考虑，PVA 的皂化度优选大于 97 摩尔%，较优选大于 98 摩尔%，更优选大于 99 摩尔%，特别最优选大于 99.5 摩尔%。

上述皂化度，用被皂化乙烯醇单位中所转换的单位占实际被皂化单元的单位比例表示。而且，PVA 的皂化度，是用 JIS 记载的方法进行测定。

从 PVA 的溶出量的角度和 PVA 膜的强度的角度考虑，PVA 的聚合度应大于 1000，从偏振光性能角度考虑，聚合度优选大于 1500，更优选大于 2000，最优选大于 2500。PVA 聚合度的上限为小于 8000，优选小于 6000。

上述 PVA 的聚合度采用 JIS K 6726 中的标准测定。即将 PVA

再皂化、精制后，在 30℃的水中测定极限粘度从而求出聚合度。

将下述制膜用 PVA 溶液和调整工艺前的片状的含水 PVA 中的 PVA 在水或者温水中洗净，事先除去容易溶解出的 PVA 是非常重要的。在不损害本发明目的的范围内，洗净水或温水中优选含有乙酸和甲醇、甘油等有机溶剂和增塑剂和表面活性剂。

用来洗净的水或者温水的温度大于 10℃小于 90℃，优选大于 20℃小于 80℃，更优选大于 25℃小于 70℃，最优选大于 30℃小于 60℃。水的温度小于 10℃时，很难充分洗净溶出物，另一方面，温水的温度超过 90℃时，洗净中的 PVA 的溶出量大损失增加，而且 PVA 彼此粘着，下一步的溶解工艺操作困难，应避免上述两种情况。

PVA 片对水或者温水的重量浴比，优选大于 1，更优选大于 1.5，最优选大于 2。浴比小于 1 时，水或者温水的量少于进行充分洗净的量，PVA 的溶出量被减少，效果不明显。而且浴比的上限为小于 100。就是说浴比超过 100 时，洗净效果未见大的改善，浪费水或温水，不经济。

PVA 的洗净时间(从 PVA 片与水接触至去除掉液体之间的时间)应在 30 秒以上，优选 1 分钟以上，更优选 5 分钟以上，最优选 10 分钟以上。

对 PVA 的洗净方法没有特别的限制，例如将在网上和带上的 PVA 片用水或温水淋洗后去除液体的方法；将水和温水和 PVA 片分批注入塔或者槽中，静置或搅拌后去除液体的方法；将水或者温水和 PVA 片连续注入塔或者槽，用逆流或者顺流洗净(可伴随搅拌)后去除液体的方法等。

对洗净后去除液体的方法没有特别的限制，例如用离心机、真空脱水、压滤机、辊和带等压榨、用网状的多孔板和布和无

纺布等重力分离，倾析等。

在不有损本发明的范围内，去除液体后的 PVA 片表面可以残存一些附着水和分离水等洗净水，最好从 PVA 片中分离除去洗净时使用的水。

使用洗净完的 PVA 片制造 PVA 膜的制造方法中，使用用溶剂溶解的 PVA 片的 PVA 溶液，采用流延制膜法、湿式制膜法(从不良溶剂中排出)、凝胶制膜法(PVA 水溶液一旦冷却凝胶化后，去除溶剂，得到 PVA 膜的方法)、以及上述各种组合方法制造，PVA 片中含有水的含水 PVA(可含有有机溶剂)是采用熔融挤压制膜法等制造方法进行熔融挤压。其中优选流延制膜法以及熔融挤压制膜法，它们能得到良好的偏振光膜。

在制造 PVA 膜时使用的溶解洗净完的 PVA 片的溶剂，例如二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、二丙三醇、丙二醇、二甲基二醇、三乙基二醇、四乙基二醇、三甲基丙烷、乙二胺、二乙基三胺、丙三醇、水等，其中可以使用一种或两种以上的溶剂。其中优选使用水、二甲基亚砷、或者二甲基亚砷的混合溶剂。

PVA 膜制造时使用的 PVA 溶液或者含水 PVA 中 PVA 的比例可以为 3~70 重量%，优选 10~60 重量%，更优选 13~55 重量%，最优选 15~50 重量%。这种 PVA 溶液或者含水 PVA 中，必要时可以含有增塑剂、表面活性剂、二色染料等。

PVA 膜制造时使用的增塑剂，优选是添加多醇的。可使用的多醇例如乙二醇、丙三醇、丙二醇、二乙基二醇、二丙三醇、三乙基二醇、四乙基二醇、三甲基丙烷等，其中可使用一种或两种以上的增塑剂。其中为了提高延伸效果，优选使用二丙二醇、乙二醇和丙三醇。

对 100 重量份的 PVA 优选添加 1~30 重量份、更优选 3~25 重量份，最优选 5~20 重量份的多醇。少于 1 重量份时，会出现染色性和延伸性差的情况，多于 30 重量份时，容易造成 PVA 膜柔软，出现不容易处理的情况。

在 PVA 膜的制造时，优选添加表面活性剂的。对表面活性剂的种类没有特别的限制，优选阴离子或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂中，优选例如：月桂酸钾等的羧酸盐型、辛基硫酸酯的硫酸型、十二烷基苯磺酸盐等的磺酸盐型阴离子表面活性剂。非离子表面活性剂优选例如：聚氧乙烯基油酸酯等的烷基酯类、聚氧乙烯辛基苯基酯等的烷基苯基酯类、聚氧乙烯月桂基酯等的烷基酯类、聚氧乙烯月桂基氨基酯等的烷基胺类、聚氧乙烯月桂酸酰胺等的烷基酰胺类、聚氧乙烯聚氧丙烯酯等的聚丙二醇酯类、油酸二乙醇酰胺等的烷醇酰胺型、聚氧亚烷基芳基苯基酯等的芳基苯基酯类非离子表面活性剂。可使用一种或两种以上组合的表面活性剂。

表面活性剂的添加量为对 100 重量份的 PVA 使用 0.01~1 重量份、优选 0.02~0.5 重量份、优选 0.05~0.3 重量份表面活性剂。少于 0.01 重量份时，会出现延伸性提高和染色性提高的不好的情况，多于 1 重量份时，会由于 PVA 膜表面溶出、阻染的原因，出现不容易处理的情况。

为了减少 PVA 膜的溶出量，在制造上述 PVA 膜时，可同时进行前述的洗净工艺，优选在制膜后进行充分的干燥。

本发明的 PVA 膜，10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时的 PVA 的溶出量为 1 至 100ppm。优选为 5 至 80ppm，更优选为 10 至 60ppm。PVA 溶出量超过 100ppm 的情况下，槽内的 PVA 的溶出量且 PVA 膜和偏振光膜上析出的 PVA

的量多，很难得到瑕点数少的偏振光膜，废水处理时会出现问题。且 PVA 溶出量小于 1ppm 的情况下，需要非常大量的预备洗净水，不仅不经济，在制膜干燥后必须进行高度的热处理，单轴延伸性差，无法得到良好的偏振光膜。

PVA 溶出量的测定方法如下述。10cm 角的 PVA 膜，在 1 升的 50℃ 的蒸馏水中放置 4 小时，此提取液用碘-碘化钾溶液显色，10 分钟内用岛津制作公司的分光光度计 UV1200，在所显示的最大吸收峰测定吸光度。PVA 的聚合度和皂化度等所显示的最大吸收峰所示的波长不同(一般存在于 650~700nm 附近)，采用事先除去 PVA 膜中的添加剂等精制 PVA 或 PVA 原料制作成测量曲线，从样品测得的吸光度确定 PVA 的溶出量(提取液中的 PVA 浓度)。

碘-碘化钾溶液显色方法如下述。将 40g 的硼酸和 1000ml 的离子交换水溶液溶解的硼酸水溶液 450ml，与 12.7g 的碘化钾、25g 的碘在 100ml 的离子交换水中溶解的碘-碘化钾水溶液 90ml 混合，加入 300ml 离子交换水稀释，在 20℃ 下制成显色试剂。在带塞的三角烧瓶中，在 20℃ 的冷却下加入 10ml 提取液，10ml 的显色试剂混合，在 20℃ 下放置 15 分钟。而且在提取液中 PVA 的浓度过高的情况下，必要时，可将提取液用离子交换水稀释。

本发明的 PVA 膜中的碱金属化合物的含有率相对于 PVA 膜优选小于或等于 0.5 重量%，更优选小于或等于 0.3 重量%，进一步优选小于或等于 0.1 重量%。碱金属化合物的含有量超过 0.5 重量%时，在干热延伸等工艺的加热之时偏振光膜会出现着色。从着色点考虑，PVA 中的碱金属化合物的浓度低较好，从工业实施的角度考虑，优选下限为 0.001 重量%。

适用于本发明的 PVA 膜的碱金属化合物, 是含有锂、钠、钾等的碱金属的化合物, 例如乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、酒石酸钠、乳酸钠、磷酸钠等。本文中, 从对 PVA 膜着色的影响以及容易程度, 优选控制乙酸钠的含有量。

为了使本发明的 PVA 膜中的碱金属化合物的含有量在 0.5 重量%以下, 优选 0.3 重量%以下, 更优选 0.1 重量%以下, 制膜原料中使用的 PVA 原料中的碱金属化合物的含有量为在 0.5 重量%以下, 优选 0.3 重量%以下, 更优选 0.1 重量%以下。为了使 PVA 原料中的碱金属化合物的含有量降低, 例如优选可将 PVA 原料用如乙酸水溶液等的酸性水溶液充分洗净后, 用水等的溶剂充分洗净。

在本发明中, 含有 PVA 的制膜原料可优选在 150℃以下的温度下配制使用, 并制造 PVA 膜。其中配制制膜原料时的处理温度(用溶剂溶解 PVA 原料的温度或者含水 PVA 的熔融温度), 对所得偏振光膜的色泽产生影响。配制制膜原料时的处理温度超过 150℃时, 得到的 PVA 膜带黄色, 而且上述 PVA 膜制造的偏振光膜有时带黄色。配制制膜原料时的处理温度优选在 150℃以下, 更优选在 140℃以下。

而且, 在 PVA 膜干燥工艺中的干燥温度, 优选在 150℃以下, 更优选在 140℃以下。干燥温度超过 150℃时, 得到的 PVA 膜有时带黄色。

PVA 膜的厚度为 5~150 μm , 优选 20~100 μm , 更优选 30~90 μm , 最优选 35~80 μm 。

从本发明的 PVA 膜制造偏振光膜时, 例如应对 PVA 膜进行染色、单轴延伸、固定处理、干燥处理, 必要时优选进行相应的热处理, 对染色、单轴延伸、固定处理的操作顺序没有特别

的限制。而且优选进行二次或二次以上的单轴延伸。

在单轴延伸前、单轴延伸时、单轴延伸后的任何一个阶段都可进行染色。染色使用的染料例如：碘-碘化钾；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 等二色染料，可使用上述一种或两种以上的混合物。通常染色时是将 PVA 膜在含有上述染料的溶液中进行常规的浸渍、PVA 膜混合制膜等，对其中的处理条件和处理方法没有特别的限制。

对温水中(优选含有上述染料的溶液中和下述固定处理液中)或者吸水后的 PVA 膜，可使用单轴延伸、湿式延伸或干热延伸法在空气中进行延伸。对延伸温度没有特别的限定，PVA 膜在温水中延伸(湿式延伸)的情况下，延伸温度优选 30~90℃，或者在干热延伸的情况下，延伸温度优选 50~180℃。而且单轴延伸的延伸倍数(多段单轴延伸情况下的合计延伸倍数)，从偏振光性能的角度上看优选 4 倍以上，更优选 5 倍以上。对延伸倍数的上限没有特别的限制，优选在 8 倍以下都可容易地得到均一的延伸。延伸后的膜厚度优选 3~75 μm，更优选 5~50 μm。

为了达到使 PVA 膜牢固地吸附上述染料的目的，大多进行固定处理。通常在固定处理使用的处理浴中，添加硼酸和/或硼化合物。而且，必要时处理浴中优选添加碘化合物。

上述 PVA 膜的干燥处理优选在 30~150℃下进行，更优选在 50~150℃下进行。

从上述制造的偏振光膜，通常其双面或者一面是光学透明

的，同时在偏振光板上粘贴具有机械强度的保护膜。可使用三乙酸纤维素(TAC)膜、乙酸丁酸纤维素(CAB)、丙烯酸类膜、聚酯类膜等。而且，为了粘贴可使用粘着剂，例如 PVA 类粘着剂和氨基甲酸乙酯类粘着剂，其中优选 PVA 类粘着剂。

由本发明的 PVA 膜制造得到的偏振光膜的色泽，根据 JIS Z 8719(C 光源、2 度视野)测定单体的色泽时， a^* 值优选为 -1.6 至 $+1.6$ ，更优选 -1.5 至 $+1.5$ 。 b^* 值优选为 -3.0 至 $+3.0$ ，更优选 -1.5 至 $+1.5$ 。

下述，通过举出实施例具体说明本发明，本发明并不受这些实施例的任何限制。而且，实施例中的二色比、色泽是通过下述方法评价的。

二色比

使用二色比作为所得偏振光膜偏振光性能的评价指标。上述二色比是采用日本电子机械工业协会规格(EIAJ)LD-201-1983 标准，使用分光光度计、C 光源、2 度视野测定，通过下述公式计算求得测定、计算出的透过率 $T_s(\%)$ 和偏振光度 $P(\%)$ 。

$$\text{二色比} = \log(T_s/100 - T_s/100 \times P/100) / \log(T_s/100 + T_s/100 \times P/100)$$

色泽

根据 JIS Z 8719(C 光源、2 度视野)测定色泽。

实施例 1

在温度 40°C 的温水中，以 PVA 片重量浴比 3，洗净 15 分钟。上述 PVA 膜皂化度 99.9 摩尔%、聚合度 1750。将上述 PVA 100 重量份和甘油 10 重量份配制成含有 PVA 浓度为 15 重量%的水溶液。而后，将此水溶液在 90°C 的金属辊上流延制膜干燥，而且在 100°C 的金属辊上干燥，得到厚度 $75\mu\text{m}$ 的 PVA 膜。

从此 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 50ppm。

将上述 PVA 膜按照预备溶胀、染色、单轴延伸、干燥、热处理的顺序进行处理而制造成偏振光膜。即，将上述 PVA 膜在 30℃的水中浸渍 5 分钟预备溶胀，在碘浓度 0.4g/升、碘化钾浓度 40g/升的 35℃的水溶液中浸渍 3 分钟。接着，在硼酸浓度 4%的 40℃水溶液中进行 5.3 倍的单轴延伸，在碘化钾浓度 40g/升、硼酸浓度 40g/升、氯化亚铅浓度 10g/升的 30℃的水溶液中浸渍 5 分钟进行固定处理。此后，取出 PVA 膜，确定长度，在 40℃下热风干燥，并在 100℃进行 5 分钟热处理。

由此得到的偏振光膜的厚度为 22 μm ，透射度 43.3%，偏振光度 98.5%，二色比 33.3。而且上述 PVA 膜用于连续的偏振光膜制造时，未见 PVA 膜析出的瑕点。

实施例 2

在温度 35℃的温水中，以 PVA 片重量浴比 4，洗净 2 小时去掉溶液。上述 PVA 膜皂化度 99.9 摩尔%、聚合度 4000。按上述 PVA 100 重量份和甘油 10 重量份配制成 40 重量%PVA 水溶液的量加入水在挤压机中熔融混合，在 90℃从金属辊模中熔融挤压出，得到厚度 75 μm 的 PVA 膜。

从此 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 40ppm。

将上述 PVA 膜按照预备溶胀、染色、单轴延伸、干燥、热处理的顺序进行处理制造成偏振光膜。即，将上述 PVA 膜在 30℃的水中浸渍 5 分钟预备溶胀，在碘浓度 0.4g/升、碘化钾浓度 40g/升的 35℃的水溶液中浸渍 3 分钟。接着，在硼酸浓度 4%的 40℃水溶液中进行 5.5 倍的单轴延伸，在碘化钾浓度 40g/升、硼酸

浓度 40g/升、氯化亚铅浓度 10g/升的 30℃的水溶液中浸渍 5 分钟进行固定处理。此后，取出 PVA 膜，确定长度，在 40℃下热风干燥，并在 100℃进行 5 分钟热处理。

由此得到的偏振光膜的厚度为 22 μm，透射度 43.0%，偏振光度 99.6%，二色比 41.7。而且上述 PVA 膜用于连续的偏振光膜制造时，未见 PVA 膜析出的瑕点。

比较例 1

在实施例 1 中，除了对 PVA 膜不洗净以外，得到相同的 PVA 膜。

从此 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 200ppm。

对上述 PVA 膜进行与实施例 1 相同的处理。得到的偏振光膜的厚度为 23 μm，透射度 43.2%，偏振光度 98.5%，二色比 32.8，从性能角度未出现问题。而且在偏振光膜生产的初期，制造总产量无问题，连续制造偏振光膜时，分散地见到偏振光膜上析出 PVA 的瑕点，偏振光膜的收获率慢慢降低。

比较例 2

与实施例 1 相比，除了没有添加甘油，代替在 100℃的金属辊上干燥而进行 190℃下的热处理外，采用相同的方法，得到 PVA 膜。

从此 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 0.5ppm。

对上述 PVA 膜进行与实施例 1 相同的处理，延伸中经常出现断裂，无法得到稳定的偏振光膜。

比较例 3

在温度 5℃的水中，以 PVA 片重量浴比 0.8，洗净 5 分钟。

上述 PVA 为：膜皂化度 99.6 摩尔%、聚合度 4000。按上述 PVA 100 重量份和甘油 10 重量份配制成 50 重量%PVA 水溶液的量加入水，在挤压机中熔融混合之外，与实施例 2 相同，得到 PVA 膜。

从该 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 150ppm。

对上述 PVA 膜进行与实施例 2 相同的处理。得到厚度 22 μm 的偏振光膜。而且透射度为 42.5%，偏振光度 99.7%，二色比为 40.6。而且在偏振光膜生产的初期，可顺利制造，连续制造偏振光膜时，分散地见到偏振光膜上析出 PVA 的瑕点，偏振光膜的收获率慢慢降低。

实施例 3

将乙酸钠含量 2.4 重量%的 PVA 片(皂化度 99.9 摩尔%，聚合物 4000)100 重量份，在 35℃的 2500 重量份的蒸馏水中浸渍 24 小时后，进行离心脱水。得到的 PVA 片的乙酸钠含量相对于 PVA 为 0.1 重量%。该 PVA 含水片 200 重量份、及甘油 15 重量份和水，在 120℃的槽中溶解，制造挥发物质 90 重量%的 PVA。该 PVA 溶液通过热交换机冷却到 100℃后，在 95℃的金属滚筒上流延制膜干燥，得到宽 1.2m 平均厚度 75 μm ，乙酸钠含量相对于 PVA 为 0.1 重量%的 PVA 膜。从此 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 8ppm。

将上述 PVA 膜按照单轴延伸、染色、固定处理、干燥、热处理的顺序进行处理并制造成偏振光膜。即将上述 PVA 膜在 110℃进行 4.5 倍的单轴延伸。为了保持此单轴延伸的 PVA 膜的拉伸状态，在碘浓度 0.8g/升、碘化钾浓度 50g/升、硼酸 40g/升

的 40℃的水溶液中浸渍 1 分钟。接着，在碘化钾浓度 60g/升、硼酸浓度 70g/升的 65℃的水溶液中浸渍 5 分钟进行固定处理。在 20℃的蒸馏水中冲洗 10 秒钟后，确定长度，在 40℃下热风干燥，并在 100℃进行 5 分钟热处理。

由此得到的偏振光膜的横向中心部的厚度为 35 μm，透射度 44.0%，偏振光度 99.2%，二色比 42.8。根据 JIS Z 8719(C 光源，2 度视野)，测定单体的色泽，a*为 -1.2，b*值为 +0.8。

实施例 4

将乙酸钠含量 1.9 重量%的 PVA 片(皂化度 99.9 摩尔%，聚合物 2400)100 重量份，在 30℃的 10000 重量份的蒸馏水中浸渍 24 小时后，进行离心脱水。得到的 PVA 片的乙酸钠含量相对于 PVA 为 0.03 重量%。该含水 PVA 片 200 重量份、及甘油 15 重量份和水，浸含挥发物质 70 重量%的含水片，在最高温度 130℃的挤压机中加热熔融。通过热交换机冷却到 100℃后，在 95℃的金属滚筒上熔融挤压制膜、干燥。得到宽 1.2m 平均厚度 75 μm，乙酸钠含量相对于 PVA 为 0.03 重量%的 PVA 膜。从此 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50℃水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 2ppm。

将上述 PVA 膜按照单轴延伸、染色、固定处理、干燥、热处理的顺序进行处理制造成偏振光膜。即，将上述 PVA 膜在 100℃进行 4.5 倍的单轴延伸。为了保持此单轴延伸的 PVA 膜的拉伸状态，在碘浓度 0.8g/升、碘化钾浓度 50g/升的 40℃的水溶液中浸渍 1 分钟。接着，在碘化钾浓度 60g/升、硼酸浓度 70g/升的 65℃的水溶液中浸渍 5 分钟进行固定处理。在 20℃的蒸馏水中冲洗 10 秒钟后，确定长度，在 40℃下热风干燥，并在 100℃进行 5 分钟热处理。

由此得到的偏振光膜的横向中心部的厚度为 $35\ \mu\text{m}$ ，透射度 43.5%，偏振光度 99.1%，二色比 38.6。根据 JIS Z 8719(C 光源，2 度视野)，测定单体的色泽， a^* 为 -1.0， b^* 值为 +0.4。

比较例 4

将由乙酸钠含量 1.9 重量%的 PVA 片(皂化度 99.9 摩尔%，聚合物 2400)100 重量份、及甘油 15 重量份和水制得的挥发物质 70 重量%的含水片，在最高温度 130°C 的挤压机中加热熔融。通过热交换机冷却到 100°C 后，在 95°C 的金属滚筒上熔融挤压制膜，干燥。此后得到宽 1.2m 平均厚度 $75\ \mu\text{m}$ ，乙酸钠含量相对于 PVA 为 1.9 重量%的 PVA 膜。从此 PVA 膜上切出 10cm 角的 PVA 膜，在 1 升 50°C 水中放置 4 小时时 PVA 的溶出量为 180ppm。

将上述 PVA 膜按照单轴延伸、染色、固定处理、干燥、热处理的顺序进行处理制造成偏振光膜。即，将上述 PVA 膜在 110°C 进行 4.5 倍的单轴延伸。为了保持此单轴延伸的 PVA 膜的拉伸状态，在碘浓度 0.8g/升，碘化钾浓度 50g/升的 40°C 的水溶液中浸渍 1 分钟。接着，在碘化钾浓度 60g/升、硼酸浓度 70g/升的 65°C 的水溶液中浸渍 5 分钟进行固定处理。在 20°C 的蒸馏水中冲洗 10 秒钟后，确定长度，在 40°C 下热风干燥，并在 100°C 进行 5 分钟热处理。

由此得到的偏振光膜的横向中心部的厚度为 $35\ \mu\text{m}$ ，透射度 42.8%，偏振光度 98.9%，二色比 33.3。根据 JIS Z 8719(C 光源，2 度视野)，测定单体的色泽， a^* 为 -1.8， b^* 值为 +3.8。

以上说明了本发明的优选实施例，本领域技术人员通过本说明书，很容易在此范围内进行种种变更和修改。