

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/184082 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/30 (2006.01) *C08J 7/04* (2020.01)
B29C 55/06 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) *B29K 29/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006245

(22) 国際出願日: 2020年2月18日(18.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-042996 2019年3月8日(08.03.2019) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

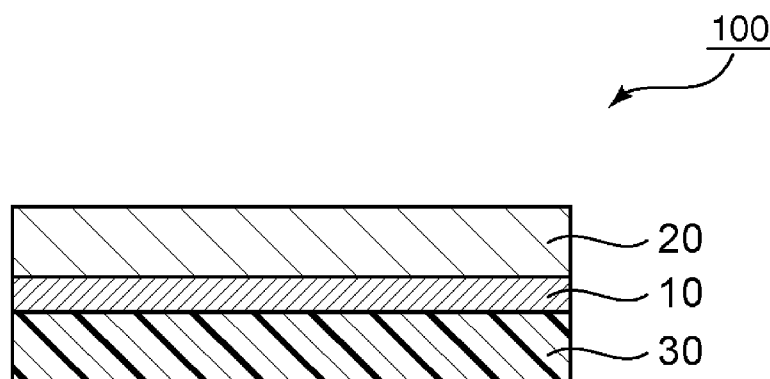
(72) 発明者: ▲黒▼原 かおる(KUROHARA Kaoru); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 後藤 周作(GOTO Shusaku); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 南川 善則(MINAMIKAWA Yoshinori); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 森崎 真由美(MORISAKI Mayumi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 靱 井 孝 文 (MOMII Takafumi); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 4 番 4 号 アクア堂島東館 7 階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: POLARIZING FILM, POLARIZING PLATE, AND POLARIZING FILM PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 偏光膜、偏光板、および該偏光膜の製造方法



(57) Abstract: Provided is a thin polarizing film that exhibits superior durability in a high-temperature, high-humidity environment. A polarizing film according to the present invention is formed from a polyvinyl-alcohol-based resin film containing iodine, has a thickness of 8 μm or less, and contains 5-350 ppm of an alcohol having a boiling point of less than 100°C. In one embodiment, the alcohol having a boiling point of less than 100°C is at least one alcohol selected from the group consisting of methanol, ethanol, n-propyl alcohol, and isopropyl alcohol. A polarizing plate according to the present invention has said polarizing film and a protective layer that is disposed at least on one side of the polarizing film.

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 薄型で、かつ、高温高湿環境下における耐久性に優れた偏光膜が提供される。本発明の偏光膜は、ヨウ素を含むポリビニルアルコール系樹脂フィルムで構成され、厚みが $8\mu\text{m}$ 以下であり、沸点が 100°C 未満のアルコールを $5\text{ppm}\sim 350\text{ppm}$ 含有する。1つの実施形態においては、沸点が 100°C 未満のアルコールは、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコールおよびイソプロピルアルコールからなる群から選択される少なくとも1つである。本発明の偏光板は、上記の偏光膜と、偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層とを有する。

明 細 書

発明の名称：偏光膜、偏光板、および該偏光膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、偏光膜、偏光板、および該偏光膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 代表的な画像表示装置である液晶表示装置には、その画像形成方式に起因して、液晶セルの両側に偏光膜が配置されている。偏光膜の製造方法としては、例えば、樹脂基材とポリビニルアルコール（PVA）系樹脂層とを有する積層体を延伸し、次に染色処理を施して、樹脂基材上に偏光膜を得る方法が提案されている（例えば、特許文献1）。このような方法によれば、厚みの薄い偏光膜が得られるため、近年の画像表示装置の薄型化に寄与し得るとして注目されている。しかし、薄型偏光膜においては、高温高湿環境下における耐久性のさらなる向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-343521号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、薄型で、かつ、高温高湿環境下における耐久性に優れた偏光膜、偏光板、およびそのような偏光膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の偏光膜は、ヨウ素を含むポリビニルアルコール系樹脂フィルムで構成され、厚みが8 μ m以下であり、沸点が100℃未満のアルコールを5 ppm～350 ppm含有する。

1つの実施形態においては、上記沸点が100℃未満のアルコールは、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコールおよびイソプロピルアルコ

ールからなる群から選択される少なくとも1つである。

本発明の別の局面によれば、偏光板が提供される。この偏光板は、上記の偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層とを有する。

本発明のさらに別の局面によれば、上記偏光膜の製造方法が提供される。この方法は、長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体とすること；該積層体を延伸および染色して、該ポリビニルアルコール系樹脂層を偏光膜とすること；および、該偏光膜に、沸点が100℃未満のアルコールを導入すること；を含む。

1つの実施形態においては、上記製造方法は、上記偏光膜を上記沸点が100℃未満のアルコールを含む処理液に浸漬することを含む。

1つの実施形態においては、上記製造方法は、上記偏光膜に上記沸点が100℃未満のアルコールを導入した後、上記積層体を加熱することをさらに含む。

1つの実施形態においては、上記延伸は水中延伸を含む。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、偏光膜に沸点が100℃未満のアルコールを導入することにより、薄型で、かつ、高温高湿環境下における耐久性に優れた偏光膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の1つの実施形態による偏光板の概略断面図である。

[図2]加熱ロールを用いた乾燥収縮処理の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態には限定されない。

[0009] A. 偏光膜

本発明の実施形態による偏光膜は、ヨウ素を含むポリビニルアルコール（PVA）系樹脂フィルムで構成され、厚みが8μm以下であり、沸点が100℃未満のアルコール（以下、低沸点アルコールと称する場合がある）を5

ppm～350 ppm含有する。偏光膜がこのような低沸点アルコールを所定量含有することにより、薄型で、かつ、高温高湿環境下における耐久性に優れた偏光膜を得ることができる。このような低沸点アルコールは、製造方法に関してC項で後述するように、代表的には水中延伸処理と乾燥収縮処理との間に偏光膜に導入され得る。このような低沸点アルコールを導入することにより、以下のメカニズムにより、高温高湿環境下における耐久性を向上させることができると推定される：(i) 乾燥収縮処理の際に低沸点アルコールに起因して乾燥効率が上がり、PVAの配向性が上がる；および(ii) 得られた偏光膜において低沸点アルコールに起因してPVA-ヨウ素錯体が安定化されるので、加湿時の光学特性の低下を抑制することができる。さらに、薄型偏光膜の製造においてはPVAの結晶化が十分でない場合があるところ、低沸点アルコールを導入することによりPVAの良好な結晶化を実現することができる。その結果、同じ単体透過率では従来型の（厚い）偏光子に比べてヨウ素濃度が格段に大きくヨウ素の安定性が不十分である薄型の偏光膜においても、高温高湿環境下における優れた耐久性を実現することができる。偏光膜中の低沸点アルコールの含有量は、例えば8 ppm～320 ppmであり、好ましくは20 ppm～200 ppmであり、より好ましくは40 ppm～150 ppmであり、さらに好ましくは50 ppm～120 ppmである。含有量が少なすぎると、低沸点アルコールの効果が得られない場合がある。含有量が多すぎると、製造時の導入量が多くなるので作業環境への揮発量が多くなり、安全上のリスクが高まる場合がある。

[0010] 低沸点アルコールの代表例としては、炭素数が1個～4個の低級モノアルコールが挙げられる。具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコールが挙げられる。低沸点アルコールは、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールである。これらは、沸点が低いので後述の乾燥工程における乾燥効率が向上し、得られる偏光膜の特性向上に有利である。

[0011] 偏光膜の厚みは、上記のとおり $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。偏光膜の厚みの下限は、1つの実施形態においては $1\text{ }\mu\text{m}$ であり得、別の実施形態においては $2\text{ }\mu\text{m}$ であり得る。

[0012] 偏光膜は、好ましくは、波長 380 nm ~ 780 nm のいずれかの波長で吸収二色性を示す。偏光膜の単体透過率は、好ましくは 42.0% 以上であり、より好ましくは 42.5% 以上であり、さらに好ましくは 43.0% 以上である。一方、単体透過率は、好ましくは 47.0% 以下であり、より好ましくは 46.0% 以下である。偏光膜の偏光度は、好ましくは 99.90% 以上であり、より好ましくは 99.95% 以上である。一方、偏光度は、好ましくは 99.998% 以下である。本発明の実施形態によれば、このように、高い単体透過率と高い偏光度とを両立させることができ、かつ、上記のように高温高湿環境下における優れた耐久性を実現することができる。上記単体透過率は、代表的には、紫外可視分光光度計を用いて測定し、視感度補正を行なったY値である。また、単体透過率は、偏光板の一方の表面の屈折率を 1.50 、もう一方の表面の屈折率を 1.53 に換算した時の値である。上記偏光度は、代表的には、紫外可視分光光度計を用いて測定して視感度補正を行なった平行透過率 T_p および直交透過率 T_c に基づいて、下記式により求められる。

$$\text{偏光度}(\%) = \{ (T_p - T_c) / (T_p + T_c) \}^{1/2} \times 100$$

[0013] 偏光膜は、温度 60°C および相対湿度 95% で 120 時間の耐久試験後の偏光度の変化量 ΔP が、好ましくは -0.70% 以上であり、より好ましくは -0.55% 以上であり、さらに好ましくは -0.20% 以上である。 ΔP の上限は例えば 0.0% 以上である場合があり、 ΔP は例えば 0.10% 以下であり得る。 ΔP は下記式で表される。

$$\Delta P = P_{120} - P_0$$

上記式において、 P_{120} は耐久試験後の偏光度であり、 P_0 は耐久試験前の偏光度（上記で説明した偏光度）である。すなわち、本発明の実施形態による

偏光膜は、高温高湿環境下において偏光度の減少が小さく、増加する場合もあるという特徴を有する。

[0014] 偏光膜は、単一の樹脂フィルムを用いて作製されてもよく、二層以上の積層体を用いて作製されてもよい。積層体を用いて得られる偏光膜の具体例としては、樹脂基材と当該樹脂基材に塗布形成されたPVA系樹脂層との積層体を用いて得られる偏光膜が挙げられる。樹脂基材と当該樹脂基材に塗布形成されたPVA系樹脂層との積層体を用いて得られる偏光膜は、例えば、PVA系樹脂溶液を樹脂基材に塗布し、乾燥させて樹脂基材上にPVA系樹脂層を形成して、樹脂基材とPVA系樹脂層との積層体を得ること；当該積層体を延伸および染色してPVA系樹脂層を偏光膜とすること；により作製され得る。本発明の実施形態においては、偏光膜に低沸点アルコールを導入する。これにより、上記のような高温高湿環境下における優れた耐久性を実現することができる。好ましくは、樹脂基材の片側に、ハロゲン化物とポリビニルアルコール系樹脂とを含むポリビニルアルコール系樹脂層を形成する。延伸は、代表的には積層体をホウ酸水溶液中に浸漬させて延伸することを含む。さらに、延伸は、必要に応じて、ホウ酸水溶液中での延伸の前に積層体を高温（例えば、95℃以上）で空中延伸することをさらに含み得る。加えて、本実施形態においては、好ましくは、積層体は、長手方向に搬送しながら加熱することにより幅方向に2%以上収縮させる乾燥収縮処理に供される。代表的には、本実施形態の製造方法は、積層体に、空中補助延伸処理と染色処理と水中延伸処理と乾燥収縮処理とをこの順に施すことを含む。補助延伸を導入することにより、熱可塑性樹脂上にPVAを塗布する場合でも、PVAの結晶性を高めることが可能となり、高い光学特性を達成することが可能となる。また、同時にPVAの配向性を事前に高めることで、後の染色工程や延伸工程で水に浸漬された時に、PVAの配向性の低下や溶解などの問題を防止することができ、高い光学特性を達成することが可能になる。さらに、PVA系樹脂層を液体に浸漬した場合において、PVA系樹脂層がハロゲン化物を含まない場合に比べて、ポリビニルアルコール分子の配向の乱れ

、および配向性の低下が抑制され得る。これにより、染色処理および水中延伸処理など、積層体を液体に浸漬して行う処理工程を経て得られる偏光膜の光学特性を向上し得る。さらに、乾燥収縮処理により積層体を幅方向に収縮させることにより、光学特性を向上させることができる。得られた樹脂基材／偏光膜の積層体はそのまま用いてもよく（すなわち、樹脂基材を偏光膜の保護層としてもよく）、樹脂基材／偏光膜の積層体から樹脂基材を剥離し、当該剥離面に目的に応じた任意の適切な保護層を積層して用いてもよい。偏光膜の製造方法の詳細については、C項で後述する。

[0015] B. 偏光板

図1は、本発明の1つの実施形態による偏光板の概略断面図である。偏光板100は、偏光膜10と、偏光膜10の一方の側に配置された第1の保護層20と、偏光膜10の他方の側に配置された第2の保護層30とを有する。偏光膜10は、上記A項で説明した本発明の偏光膜である。第1の保護層20および第2の保護層30のうち一方の保護層は省略されてもよい。なお、上記のとおり、第1の保護層および第2の保護層のうち一方は、上記の偏光膜の製造に用いられる樹脂基材であってもよい。

[0016] 第1および第2の保護層は、偏光膜の保護層として使用できる任意の適切なフィルムで形成される。当該フィルムの主成分となる材料の具体例としては、トリアセチルセルロース（TAC）等のセルロース系樹脂や、ポリエステル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエーテルスルホン系、ポリスルホン系、ポリスチレン系、ポリノルボルネン系、ポリオレフィン系、（メタ）アクリル系、アセテート系等の透明樹脂等が挙げられる。また、（メタ）アクリル系、ウレタン系、（メタ）アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂等も挙げられる。この他にも、例えば、シロキサン系ポリマー等のガラス質系ポリマーも挙げられる。また、特開2001-343529号公報（WO01/37007）に記載のポリマーフィルムも使用できる。このフィルムの材料としては、例えば、側鎖に置換または非置換

のイミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換または非置換のフェニル基ならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が使用でき、例えば、イソブテンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを有する樹脂組成物が挙げられる。当該ポリマーフィルムは、例えば、上記樹脂組成物の押出成形物であり得る。

[0017] 偏光板100を画像表示装置に適用したときに表示パネルとは反対側に配置される保護層（外側保護層）の厚みは、代表的には300 μ m以下であり、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは5 μ m～80 μ m、さらに好ましくは10 μ m～60 μ mである。なお、表面処理が施されている場合、外側保護層の厚みは、表面処理層の厚みを含めた厚みである。

[0018] 偏光板100を画像表示装置に適用したときに表示パネル側に配置される保護層（内側保護層）の厚みは、好ましくは5 μ m～200 μ m、より好ましくは10 μ m～100 μ m、さらに好ましくは10 μ m～60 μ mである。1つの実施形態においては、内側保護層は、任意の適切な位相差値を有する位相差層である。この場合、位相差層の面内位相差 $R_e(550)$ は、例えば110nm～150nmである。「 $R_e(550)$ 」は、23℃における波長550nmの光で測定した面内位相差であり、式： $R_e = (n_x - n_y) \times d$ により求められる。ここで、「 n_x 」は面内の屈折率が最大になる方向（すなわち、遅相軸方向）の屈折率であり、「 n_y 」は面内で遅相軸と直交する方向（すなわち、進相軸方向）の屈折率であり、「 n_z 」は厚み方向の屈折率であり、「 d 」は層（フィルム）の厚み（nm）である。

[0019] C. 偏光膜の製造方法

本発明の1つの実施形態による偏光膜の製造方法は、長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側にPVA系樹脂溶液を塗布および乾燥させてPVA系樹脂層を形成して積層体とすること；当該積層体を延伸および染色してPVA系樹脂層を偏光膜とすること；および、当該偏光膜に、低沸点アルコールを導入すること；を含む。低沸点アルコールを導入することにより、高温高湿環境下における耐久性に優れた偏光膜を実現することができる。好ましくは、PVA

A系樹脂溶液は、ハロゲン化物をさらに含む。好ましくは、上記製造方法は、積層体に、空中補助延伸処理と、染色処理と、水中延伸処理と、長手方向に搬送しながら加熱することにより幅方向に2%以上収縮させる乾燥収縮処理と、をこの順に施すことを含む。この場合、低沸点アルコールの導入は、好ましくは水中延伸処理と乾燥収縮処理との間に行われ得る。PVA系樹脂溶液（結果として、PVA系樹脂層）におけるハロゲン化物の含有量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部である。乾燥収縮処理は、加熱ロールを用いて処理することが好ましく、加熱ロールの温度は、好ましくは60℃～120℃である。乾燥収縮処理による積層体の幅方向の収縮率は、好ましくは2%以上である。このような製造方法によれば、上記A項で説明した偏光膜を得ることができる。特に、ハロゲン化物を含むPVA系樹脂層を含む積層体を作製し、上記積層体の延伸を空中補助延伸及び水中延伸を含む多段階延伸とし、延伸後の積層体を加熱ロールで加熱することにより、優れた光学特性（代表的には、単体透過率および単位吸光度）を有する偏光膜を得ることができる。

[0020] C-1. 積層体の作製

熱可塑性樹脂基材とPVA系樹脂層との積層体を作製する方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。好ましくは、熱可塑性樹脂基材の表面に、ハロゲン化物とPVA系樹脂とを含む塗布液を塗布し、乾燥することにより、熱可塑性樹脂基材上にPVA系樹脂層を形成する。上記のとおり、PVA系樹脂層におけるハロゲン化物の含有量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部である。

[0021] 塗布液の塗布方法としては、任意の適切な方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ナイフコート法（コンマコート法等）等が挙げられる。上記塗布液の塗布・乾燥温度は、好ましくは50℃以上である。

[0022] PVA系樹脂層の厚みは、好ましくは、3μm～40μm、さらに好まし

くは $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。

[0023] PVA系樹脂層を形成する前に、熱可塑性樹脂基材に表面処理（例えば、コロナ処理等）を施してもよいし、熱可塑性樹脂基材上に易接着層を形成してもよい。このような処理を行うことにより、熱可塑性樹脂基材とPVA系樹脂層との密着性を向上させることができる。

[0024] C-1-1. 熱可塑性樹脂基材

熱可塑性樹脂基材としては、任意の適切な熱可塑性樹脂フィルムが採用され得る。熱可塑性樹脂基材の詳細については、例えば特開2012-73580号公報に記載されている。当該公報は、その全体の記載が本明細書に参考として援用される。

[0025] C-1-2. 塗布液

塗布液は、上記のとおり、ハロゲン化物とPVA系樹脂とを含む。上記塗布液は、代表的には、上記ハロゲン化物および上記PVA系樹脂を溶媒に溶解させた溶液である。溶媒としては、例えば、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、各種グリコール類、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、好ましくは、水である。溶液のPVA系樹脂濃度は、溶媒100重量部に対して、好ましくは3重量部～20重量部である。このような樹脂濃度であれば、熱可塑性樹脂基材に密着した均一な塗布膜を形成することができる。塗布液におけるハロゲン化物の含有量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部である。

[0026] 塗布液に、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、界面活性剤等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、エチレングリコールやグリセリン等の多価アルコールが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、非イオン界面活性剤が挙げられる。これらは、得られるPVA系樹脂層の均一性や染色性、延伸性をより一層向上させる目的で使用され得る。

- [0027] 上記PVA系樹脂としては、任意の適切な樹脂が採用され得る。例えば、ポリビニルアルコールおよびエチレンービニルアルコール共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルをケン化することにより得られる。エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンー酢酸ビニル共重合体をケン化することにより得られる。PVA系樹脂のケン化度は、通常85モル%～100モル%であり、好ましくは95.0モル%～99.95モル%、さらに好ましくは99.0モル%～99.93モル%である。ケン化度は、JIS K 6726-1994に準じて求めることができる。このようなケン化度のPVA系樹脂を用いることによって、耐久性に優れた偏光膜が得られ得る。ケン化度が高すぎる場合には、ゲル化してしまうおそれがある。
- [0028] PVA系樹脂の平均重合度は、目的に応じて適切に選択し得る。平均重合度は、通常1000～10000であり、好ましくは1200～4500、さらに好ましくは1500～4300である。なお、平均重合度は、JIS K 6726-1994に準じて求めることができる。
- [0029] 上記ハロゲン化物としては、任意の適切なハロゲン化物が採用され得る。例えば、ヨウ化物および塩化ナトリウムが挙げられる。ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、およびヨウ化リチウムが挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ヨウ化カリウムである。
- [0030] 塗布液におけるハロゲン化物の量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部であり、より好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して10重量部～15重量部である。PVA系樹脂100重量部に対するハロゲン化物の量が20重量部を超えると、ハロゲン化物がブリードアウトし、最終的に得られる偏光膜が白濁する場合がある。
- [0031] 一般に、PVA系樹脂層が延伸されることによって、PVA系樹脂中のポリビニルアルコール分子の配向性が高くなるが、延伸後のPVA系樹脂層を、水を含む液体に浸漬すると、ポリビニルアルコール分子の配向が乱れ、配向性が低下する場合がある。特に、熱可塑性樹脂とPVA系樹脂層との積層

体をホウ酸水中延伸する場合において、熱可塑性樹脂の延伸を安定させるために比較的高い温度で上記積層体をホウ酸水中で延伸する場合、上記配向度低下の傾向が顕著である。例えば、PVAフィルム単体のホウ酸水中での延伸が60℃で行われることが一般的であるのに対し、A-PET（熱可塑性樹脂基材）とPVA系樹脂層との積層体の延伸は70℃前後の温度という高い温度で行われ、この場合、延伸初期のPVAの配向性が水中延伸により上がる前の段階で低下し得る。これに対して、ハロゲン化物を含むPVA系樹脂層と熱可塑性樹脂基材との積層体を作製し、積層体をホウ酸水中で延伸する前に空气中で高温延伸（補助延伸）することにより、補助延伸後の積層体のPVA系樹脂層中のPVA系樹脂の結晶化が促進され得る。その結果、PVA系樹脂層を液体に浸漬した場合において、PVA系樹脂層がハロゲン化物を含まない場合に比べて、ポリビニルアルコール分子の配向の乱れ、および配向性の低下が抑制され得る。これにより、染色処理および水中延伸処理など、積層体を液体に浸漬して行う処理工程を経て得られる偏光膜の光学特性を向上し得る。

[0032] C-2. 空中補助延伸処理

特に、高い光学特性を得るためには、乾式延伸（補助延伸）とホウ酸水中延伸を組み合わせる、2段延伸の方法が選択される。2段延伸のように、補助延伸を導入することにより、熱可塑性樹脂基材の結晶化を抑制しながら延伸することができ、後のホウ酸水中延伸において熱可塑性樹脂基材の過度の結晶化により延伸性が低下するという問題を解決し、積層体をより高倍率に延伸することができる。さらには、熱可塑性樹脂基材上にPVA系樹脂を塗布する場合、熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度の影響を抑制するために、通常の金属ドラム上にPVA系樹脂を塗布する場合と比べて塗布温度を低くする必要があり、その結果、PVA系樹脂の結晶化が相対的に低くなり、十分な光学特性が得られない、という問題が生じ得る。これに対して、補助延伸を導入することにより、熱可塑性樹脂上にPVA系樹脂を塗布する場合でも、PVA系樹脂の結晶性を高めることが可能となり、高い光学特性を達成

することが可能となる。また、同時にPVA系樹脂の配向性を事前に高めることで、後の染色工程や延伸工程で水に浸漬された時に、PVA系樹脂の配向性の低下や溶解などの問題を防止することができ、高い光学特性を達成することが可能になる。

[0033] 空中補助延伸の延伸方法は、固定端延伸（たとえば、テンター延伸機を用いて延伸する方法）でもよいし、自由端延伸（たとえば、周速の異なるロール間に積層体を通して一軸延伸する方法）でもよいが、高い光学特性を得るためには、自由端延伸が積極的に採用され得る。1つの実施形態においては、空中延伸処理は、上記積層体をその長手方向に搬送しながら、加熱ロール間の周速差により延伸する加熱ロール延伸工程を含む。空中延伸処理は、代表的には、ゾーン延伸工程と加熱ロール延伸工程とを含む。なお、ゾーン延伸工程と加熱ロール延伸工程の順序は限定されず、ゾーン延伸工程が先に行われてもよく、加熱ロール延伸工程が先に行われてもよい。ゾーン延伸工程は省略されてもよい。1つの実施形態においては、ゾーン延伸工程および加熱ロール延伸工程がこの順に行われる。また、別の実施形態では、テンター延伸機において、フィルム端部を把持し、テンター間の距離を流れ方向に広げることで延伸される（テンター間の距離の広がり延伸倍率となる）。この時、幅方向（流れ方向に対して、垂直方向）のテンターの距離は、任意に近づくように設定される。好ましくは、流れ方向の延伸倍率に対して、自由端延伸により近くなるように設定されうる。自由端延伸の場合、幅方向の収縮率 = $(1/\text{延伸倍率})^{1/2}$ で計算される。

[0034] 空中補助延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階で行う場合、延伸倍率は、各段階の延伸倍率の積である。空中補助延伸における延伸方向は、好ましくは、水中延伸の延伸方向と略同一である。

[0035] 空中補助延伸における延伸倍率は、好ましくは2.0倍～3.5倍である。空中補助延伸と水中延伸とを組み合わせた場合の最大延伸倍率は、積層体の元長に対して、好ましくは5.0倍以上、より好ましくは5.5倍以上、さらに好ましくは6.0倍以上である。本明細書において「最大延伸倍率」

とは、積層体が破断する直前の延伸倍率をいい、別途、積層体が破断する延伸倍率を確認し、その値よりも0.2低い値をいう。

[0036] 空中補助延伸の延伸温度は、熱可塑性樹脂基材の形成材料、延伸方式等に応じて、任意の適切な値に設定することができる。延伸温度は、好ましくは熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度（ T_g ）以上であり、さらに好ましくは熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度（ T_g ）+10℃以上、特に好ましくは T_g +15℃以上である。一方、延伸温度の上限は、好ましくは170℃である。このような温度で延伸することで、PVA系樹脂の結晶化が急速に進むのを抑制して、当該結晶化による不具合（例えば、延伸によるPVA系樹脂層の配向を妨げる）を抑制することができる。

[0037] C-3. 不溶化処理、染色処理および架橋処理

必要に応じて、空中補助延伸処理の後、水中延伸処理や染色処理の前に、不溶化処理を施す。上記不溶化処理は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬することにより行う。上記染色処理は、代表的には、PVA系樹脂層を二色性物質（代表的には、ヨウ素）で染色することにより行う。必要に応じて、染色処理の後、水中延伸処理の前に、架橋処理を施す。上記架橋処理は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬させることにより行う。不溶化処理、染色処理および架橋処理の詳細については、例えば特開2012-73580号公報（上記）に記載されている。

[0038] C-4. 水中延伸処理

水中延伸処理は、積層体を延伸浴に浸漬させて行う。水中延伸処理によれば、上記熱可塑性樹脂基材やPVA系樹脂層のガラス転移温度（代表的には、80℃程度）よりも低い温度で延伸し得、PVA系樹脂層を、その結晶化を抑えながら、高倍率に延伸することができる。その結果、優れた光学特性を有する偏光膜を製造することができる。

[0039] 積層体の延伸方法は、任意の適切な方法を採用することができる。具体的には、固定端延伸でもよいし、自由端延伸（例えば、周速の異なるロール間に積層体を通して一軸延伸する方法）でもよい。好ましくは、自由端延伸が

選択される。積層体の延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階で行う場合、後述の積層体の延伸倍率（最大延伸倍率）は、各段階の延伸倍率の積である。

[0040] 水中延伸は、好ましくは、ホウ酸水溶液中に積層体を浸漬させて行う（ホウ酸水中延伸）。延伸浴としてホウ酸水溶液を用いることで、PVA系樹脂層に、延伸時にかかる張力に耐える剛性と、水に溶解しない耐水性とを付与することができる。具体的には、ホウ酸は、水溶液中でテトラヒドロキシホウ酸アニオンを生成してPVA系樹脂と水素結合により架橋し得る。その結果、PVA系樹脂層に剛性と耐水性とを付与して、良好に延伸することができる、優れた光学特性を有する偏光膜を製造することができる。

[0041] 上記ホウ酸水溶液は、好ましくは、溶媒である水にホウ酸および／またはホウ酸塩を溶解させることにより得られる。ホウ酸濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～10重量部であり、より好ましくは2.5重量部～6重量部であり、特に好ましくは3重量部～5重量部である。ホウ酸濃度を1重量部以上とすることにより、PVA系樹脂層の溶解を効果的に抑制することができ、より高特性の偏光膜を製造することができる。なお、ホウ酸またはホウ酸塩以外に、ホウ砂等のホウ素化合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等を溶媒に溶解して得られた水溶液も用いることができる。

[0042] 好ましくは、上記延伸浴（ホウ酸水溶液）にヨウ化物を配合する。ヨウ化物を配合することにより、PVA系樹脂層に吸着させたヨウ素の溶出を抑制することができる。ヨウ化物の具体例は、上述のとおりである。ヨウ化物の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは0.05重量部～15重量部、より好ましくは0.5重量部～8重量部である。

[0043] 延伸温度（延伸浴の液温）は、好ましくは40℃～85℃、より好ましくは60℃～75℃である。このような温度であれば、PVA系樹脂層の溶解を抑制しながら高倍率に延伸することができる。具体的には、上述のように、熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度（T_g）は、PVA系樹脂層の形成と

の関係で、好ましくは60℃以上である。この場合、延伸温度が40℃を下回ると、水による熱可塑性樹脂基材の可塑化を考慮しても、良好に延伸できないおそれがある。一方、延伸浴の温度が高温になるほど、PVA系樹脂層の溶解性が高くなって、優れた光学特性が得られないおそれがある。積層体の延伸浴への浸漬時間は、好ましくは15秒～5分である。

[0044] 水中延伸による延伸倍率は、好ましくは1.5倍以上、より好ましくは3.0倍以上である。積層体の総延伸倍率は、積層体の元長に対して、好ましくは5.0倍以上であり、さらに好ましくは5.5倍以上である。このような高い延伸倍率を達成することにより、光学特性に極めて優れた偏光膜を製造することができる。このような高い延伸倍率は、水中延伸方式（ホウ酸水中延伸）を採用することにより、達成し得る。

[0045] C-5. 低沸点アルコールの導入

本発明の実施形態においては、水中延伸処理の後（および、代表的には後述する乾燥収縮処理の前）に、低沸点アルコールを導入する。低沸点アルコールの導入は、任意の適切な方式で行われ得る。例えば、低沸点アルコールを含む処理液に積層体を浸漬してもよく、積層体の偏光膜表面に低沸点アルコールを含む処理液を塗布してもよい。代表的には、低沸点アルコールの導入は浸漬により行われ得る。浸漬は、任意の適切な様式により行われ得る。例えば、洗浄処理の洗浄浴に低沸点アルコールを添加して処理液の浴としてもよく、洗浄浴の代わりに処理液の浴を用いてもよく、処理液の浴を洗浄浴とは別に設けてもよい。代表的には、洗浄処理の洗浄浴（洗浄液）に低沸点アルコールが添加され得る。処理液（洗浄液）の低沸点アルコール濃度は、好ましくは5重量%～35重量%である。

[0046] C-6. 乾燥収縮処理

上記乾燥収縮処理は、好ましくは、低沸点アルコールの導入後に行われ得る。低沸点アルコールの導入後に乾燥収縮処理を行うことにより、乾燥効率を上げることができ、結果として、PVAの配向性を上げることができる。

[0047] 乾燥収縮処理は、ゾーン全体を加熱して行うゾーン加熱により行っても良

いし、搬送ロールを加熱する（いわゆる加熱ロールを用いる）ことにより行う（加熱ロール乾燥方式）こともできる。好ましくは、その両方を用いる。加熱ロールを用いて乾燥させることにより、効率的に積層体の加熱カールを抑制して、外観に優れた偏光膜を製造することができる。具体的には、加熱ロールに積層体を沿わせた状態で乾燥することにより、上記熱可塑性樹脂基材の結晶化を効率的に促進させて結晶化度を増加させることができ、比較的低い乾燥温度であっても、熱可塑性樹脂基材の結晶化度を良好に増加させることができる。その結果、熱可塑性樹脂基材は、その剛性が増加して、乾燥によるPVA系樹脂層の収縮に耐え得る状態となり、カールが抑制される。また、加熱ロールを用いることにより、積層体を平らな状態に維持しながら乾燥できるので、カールだけでなくシワの発生も抑制することができる。この時、積層体は、乾燥収縮処理により幅方向に収縮させることにより、光学特性を向上させることができる。PVAおよびPVA／ヨウ素錯体の配向性を効果的に高めることができるからである。乾燥収縮処理による積層体の幅方向の収縮率は、好ましくは1%～10%であり、より好ましくは2%～8%であり、特に好ましくは4%～6%である。

[0048] 図2は、乾燥収縮処理の一例を示す概略図である。乾燥収縮処理では、所定の温度に加熱された搬送ロールR1～R6と、ガイドロールG1～G4とにより、積層体200を搬送しながら乾燥させる。図示例では、PVA樹脂層の面と熱可塑性樹脂基材の面を交互に連続加熱するように搬送ロールR1～R6が配置されているが、例えば、積層体200の一方の面（たとえば熱可塑性樹脂基材面）のみを連続的に加熱するように搬送ロールR1～R6を配置してもよい。

[0049] 搬送ロールの加熱温度（加熱ロールの温度）、加熱ロールの数、加熱ロールとの接触時間等を調整することにより、乾燥条件を制御することができる。加熱ロールの温度は、好ましくは60℃～120℃であり、さらに好ましくは65℃～100℃であり、特に好ましくは70℃～80℃である。このような温度であれば、得られる偏光膜の外観を良好に保つことができる。さ

らに、低沸点アルコールによる効果との相乗的な効果により、外観を維持しつつPVAの配向性を高めることができる。加えて、熱可塑性樹脂の結晶化度を良好に増加させて、カールを良好に抑制することができるとともに、耐久性に極めて優れた光学積層体を製造することができる。なお、加熱ロールの温度は、接触式温度計により測定することができる。図示例では、6個の搬送ロールが設けられているが、搬送ロールは複数個であれば特に制限はない。搬送ロールは、通常2個～40個、好ましくは4個～30個設けられる。積層体と加熱ロールとの接触時間（総接触時間）は、好ましくは1秒～300秒であり、より好ましくは1～20秒であり、さらに好ましくは1～10秒である。

[0050] 加熱ロールは、加熱炉（例えば、オーブン）内に設けてもよいし、通常の製造ライン（室温環境下）に設けてもよい。好ましくは、送風手段を備える加熱炉内に設けられる。加熱ロールによる乾燥と熱風乾燥とを併用することにより、加熱ロール間での急峻な温度変化を抑制することができ、幅方向の収縮を容易に制御することができる。熱風乾燥の温度は、好ましくは30℃～100℃である。このような温度であれば、得られる偏光膜の外観を良好に保つことができる。さらに、低沸点アルコールによる効果との相乗的な効果により、外観を維持しつつPVAの配向性を高めることができる。また、熱風乾燥時間は、好ましくは1秒～300秒である。熱風の風速は、好ましくは10m/s～30m/s程度である。なお、当該風速は加熱炉内における風速であり、ミニベーン型デジタル風速計により測定することができる。

[0051] C-7. その他

上記のようにして得られた熱可塑性樹脂基材／偏光膜の積層体は、そのまま偏光板として用いてもよく（熱可塑性樹脂基材を保護層として用いてもよく）；積層体の偏光膜表面に保護層を貼り合わせた後、熱可塑性樹脂基材を剥離して、保護層／偏光膜の構成を有する偏光板として用いてもよく；熱可塑性樹脂基材の剥離面に別の保護層を貼り合わせて、保護層／偏光膜／保護層の構成を有する偏光板として用いてもよい。

実施例

[0052] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。各特性の測定方法は以下の通りである。なお、特に明記しない限り、実施例および比較例における「部」および「%」は重量基準である。

(1) 厚み

干渉膜厚計（大塚電子社製、製品名「MCPD-3000」）を用いて測定した。

(2) 偏光膜のアルコール濃度

実施例および比較例で得られた偏光膜を 10 cm^2 に切り出し、測定試料とした。この測定試料を 20 mL ヘッドスペースバイアルに封入した後、ヘッドスペースサンプラー（HSS）にてエタノール含有サンプルは 175°C 、イソプロピルアルコール含有サンプルは 215°C で30分間加熱し、加熱後の気相部分 1 mL をガスクロマトグラフ（Agilent Technologies社製、製品名「6890N」）に注入して各アルコール種に該当するピーク面積から下記検量線を用いて含有アルコール量を算出した。

エタノール検量線

$$y = 4.743 \times 10^0 x + 3.105 \times 10^{-02}$$

イソプロピルアルコール検量線

$$y = 4.565 \times 10^0 x + 8.922 \times 10^{-03}$$

(3) 単体透過率および偏光度

実施例および比較例の偏光板（保護フィルム／偏光膜）について、紫外可視分光光度計（大塚電子製 LPF-200）を用いて測定した単体透過率 T_s 、平行透過率 T_p 、直交透過率 T_c をそれぞれ、偏光膜の T_s 、 T_p および T_c とした。これらの T_s 、 T_p および T_c は、JIS Z8701の2度視野（C光源）により測定して視感度補正を行なったY値である。なお、保護フィルムの屈折率は1.50であり、偏光膜の保護フィルムとは反対側の表面の屈折率は1.53であった。得られた T_p および T_c から、下記

式を用いて偏光度を求めた。

$$\text{偏光度 (\%)} = \{ (T_p - T_c) / (T_p + T_c) \}^{1/2} \times 100$$

次に、偏光板を温度 85℃および相対湿度 85%で 120 時間の耐久試験に供した。耐久試験後の直交透過率偏光度 P_{120} を上記と同様にして求めた。なお、耐久試験は、粘着剤層を介して偏光板の偏光膜側をガラス板に貼り合わせた試験サンプルを加湿オープンに投入することにより行った。

(4) 加湿耐久性

上記 (3) の耐久試験前後の偏光度 P_0 および P_{120} から、下記式を用いて ΔP を求めた。

$$\Delta P = P_{120} - P_0$$

ΔP は単体透過率によって変化するパラメータなので、比較する際は試験前の単体透過率が実質的に同一である偏光板で比較する必要がある。そのため、以下のように比較例 1 を基準として高温高湿環境下の耐久性を評価した。

◎：比較例 1 に対して ΔP が顕著に大きい（マイナス方向の絶対値が顕著に小さい）

○：比較例 1 に対して ΔP が大きい（マイナス方向の絶対値がより小さい）

△：比較例 1 に対して ΔP が同等

×：比較例 1 に対して ΔP が小さい（マイナス方向の絶対値がより大きい）

[0053] [実施例 1]

熱可塑性樹脂基材として、長尺状で、 T_g 約 75℃である、非晶質のイソフタル共重合ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：100 μm ）を用いた。樹脂基材の片面に、コロナ処理を施した。

ポリビニルアルコール（重合度 4200、ケン化度 99.2 モル%）およびアセトアセチル変性 PVA（日本合成化学工業社製、商品名「ゴーセファイマー Z410」）を 9：1 で混合した PVA 系樹脂 100 重量部に、ヨウ化カリウム 13 重量部を添加し、PVA 水溶液（塗布液）を調製した。

樹脂基材のコロナ処理面に、上記PVA水溶液を塗布して60℃で乾燥することにより、厚み13μmのPVA系樹脂層を形成し、積層体を作製した。

得られた積層体を、130℃のオーブン内で周速の異なるロール間で縦方向（長手方向）に2.4倍に自由端一軸延伸した（空中補助延伸処理）。

次いで、積層体を補助延伸軸方向15cm×10cmに切り出し、切り出した積層体片の短辺を専用の延伸治具で固定したものを液温30℃の不溶化浴（水100重量部に対して、ホウ酸を3重量部配合して得られたホウ酸水溶液）に30秒間浸漬させた（不溶化処理）。

次いで、液温30℃の染色浴（水100重量部に対して、ヨウ素とヨウ化カリウムを1：7の重量比で配合して得られたヨウ素水溶液）に、最終的に得られる偏光膜の単体透過率（Ts）が43.0%±0.2%となるように濃度を調整しながら60秒間浸漬させた（染色処理）。

次いで、液温30℃の架橋浴（水100重量部に対して、ヨウ化カリウムを3重量部配合し、ホウ酸を5重量部配合して得られたホウ酸水溶液）に30秒間浸漬させた（架橋処理）。

その後、積層体を、液温70℃のホウ酸水溶液（ホウ酸濃度4.0重量%、ヨウ化カリウム5.0重量%）に浸漬させながら、縦方向（長手方向）に総延伸倍率が5.5倍となるように一軸延伸を行った（水中延伸処理）。

その後、積層体を液温20℃の処理浴（ヨウ化カリウム3重量%、エタノール5重量%の水溶液）に3秒浸漬させ、積層体を洗浄するとともにPVA系樹脂層（偏光膜）にエタノールを導入した（洗浄処理およびエタノールの導入）。

その後、60℃に保たれたオーブン中で4分間乾燥させた（乾燥処理）。

このようにして、樹脂基材上に厚み5.0μmの偏光膜を形成した。偏光膜表面に、保護層（保護フィルム）としてのシクロオレフィン系フィルム（ZEON社製、製品名「G-Film」）をUV硬化型接着剤（厚み1.0μm）により貼り合わせ、その後、樹脂基材を剥離して保護層／偏光膜の構成

を有する偏光板を得た。得られた偏光板の偏光膜中のエタノール濃度は45 ppmであった。

[0054] 得られた偏光板（実質的には、偏光膜）について、単体透過率および ΔP を表1に示す。さらに、上記（4）の評価結果を併せて表1に示す。

[0055] [実施例2]

処理浴のエタノール濃度を20重量%としたこと以外は実施例1と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板（または偏光膜）を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0056] [実施例3]

処理浴のエタノール濃度を25重量%としたこと以外は実施例1と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板（または偏光膜）を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0057] [実施例4]

処理浴のエタノール濃度を2重量%としたこと以外は実施例1と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板（または偏光膜）を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0058] [実施例5]

実施例4と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を温度60℃および相対湿度95%で120時間の耐久試験に供し、 ΔP を得た。耐久試験の手順は上記（3）に記載のとおりであった。得られた ΔP について、以下のように比較例3（後述）を基準として耐久性を評価した。結果を表1に示す。

◎：比較例3に対して ΔP が顕著に大きい（マイナス方向の絶対値が顕著に小さい）

○：比較例3に対して ΔP が大きい（マイナス方向の絶対値がより小さい）

△：比較例3に対して ΔP が同等

×：比較例3に対して ΔP が小さい（マイナス方向の絶対値がより大

きい)

[0059] [実施例 6]

実施例 1 と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例 5 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

[0060] [実施例 7]

実施例 2 と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例 5 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

[0061] [実施例 8]

実施例 3 と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例 5 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

[0062] [実施例 9]

処理浴の浸漬時間を 10 秒間としたこと以外は実施例 3 と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例 5 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

[0063] [実施例 10]

偏光膜の単体透過率が $42.0\% \pm 0.2\%$ となるように染色浴の濃度を調整したこと、および、洗浄処理浴のアルコール種をイソプロピルアルコールとし、その濃度を 5 重量%としたこと以外は実施例 5 と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例 5 と同様の耐久試験に供し、以下の基準で評価した。結果を表 1 に示す。

◎：比較例 4 に対して ΔP が顕著に大きい（マイナス方向の絶対値が顕著に小さい）

○：比較例 4 に対して ΔP が大きい（マイナス方向の絶対値がより小さい）

△：比較例 4 に対して ΔP が同等

×：比較例 4 に対して ΔP が小さい（マイナス方向の絶対値がより大きい）

[0064] [実施例 11]

処理浴のイソプロピルアルコール濃度を20重量%としたこと以外は実施例10と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例10と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0065] [実施例12]

処理浴のイソプロピルアルコール濃度を25重量%としたこと以外は実施例10と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例10と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0066] [比較例1]

洗浄浴（洗浄液）に低沸点アルコールを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板（または偏光膜）を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0067] [比較例2]

洗浄浴（洗浄液）に低沸点アルコールを添加しなかったこと、および、乾燥効率を向上させるため偏洗浄後の乾燥オーブンの温度を130℃としたこと以外は実施例1と同様にして偏光板を作製した。しかし、加熱収縮に伴うフィルムのシワおよび／またはへこみにより評価可能な測定試料を得ることができなかった。

[0068] [比較例3]

比較例1と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例5と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0069] [比較例4]

偏光膜の単体透過率が42.0%±0.2%となるように染色浴の濃度を調整したこと以外は比較例1と同様にして偏光板を作製した。得られた偏光板を実施例10と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

[0070]

[表1]

	偏光膜 厚み(μm)	Ts(%)	アルコール	浴濃度 (重量%)	含有濃度 (ppm)	加湿耐久性	
						ΔP (%)	評価
実施例 1	5	43.1	エタノール	5	45	-0.52	○
実施例 2	5	43.3	エタノール	20	60	-0.18	◎
実施例 3	5	43.2	エタノール	25	110	-0.16	◎
実施例 4	5	43.0	エタノール	2	15	-0.51	○
実施例 5	5	43.0	エタノール	2	15	-0.13	○
実施例 6	5	43.1	エタノール	5	45	-0.09	◎
実施例 7	5	43.2	エタノール	20	60	-0.04	◎
実施例 8	5	43.1	エタノール	25	110	-0.06	◎
実施例 9	5	43.2	エタノール	25	310	-0.05	◎
実施例 10	5	42.1	イソプロピルアルコール	5	9.2	-0.00	○
実施例 11	5	42.1	イソプロピルアルコール	10	12	-0.00	○
実施例 12	5	41.9	イソプロピルアルコール	20	44	-0.00	○
比較例 1	5	43.2	なし	なし	0	-0.89	基準
比較例 2	5	43.0	なし	なし	0	評価不可	評価不可
比較例 3	5	43.1	なし	なし	0	-0.28	基準
比較例 4	5	42.0	なし	なし	0	-0.02	基準

*エタノールの沸点：78.29℃

*イソプロピルアルコールの沸点：82.5℃

[0071] [参考例 1]

厚み45 μmのPVA系樹脂フィルム（クラレ製、製品名「PS4500」）の長尺ロールを、ロール延伸機により総延伸倍率が6.0倍になるようにして長尺方向に一軸延伸しながら、同時に膨潤、染色、架橋および洗浄処理を施し、最後に乾燥処理を施すことにより厚み17 μmの偏光膜を作製した。すなわち、低沸点アルコールを導入しない厚型の偏光膜を作製した。偏光膜の両面に、保護層（保護フィルム）としてのシクロオレフィン系フィルム（ZEON社製、製品名「ZT12」）およびアクリル樹脂系フィルムをUV硬化型接着剤（厚み1.0 μm）によりそれぞれ貼り合わせ、さらにシクロオレフィン系フィルム表面に粘着剤層を設けて、保護層／偏光膜／保護層／粘着剤層の構成を有する偏光板を得た。次に、耐久試験の条件を温度65℃、相対湿度90%および試験時間500時間としたこと以外は実施例1と同様の評価に供し、以下の式にてΔPを得た。その結果を表2に示す。本参考例のΔPを基準として後述の参考例2の耐久性を評価した。

$$\Delta P = P_{500} - P_0$$

[0072] [参考例 2]

実施例1で使用したPVA系樹脂／樹脂基材の積層体の長尺ロールを、ロール延伸機により総延伸倍率が2.4倍になるようにして長尺方向に一軸延伸しながら、同時に膨潤、染色、架橋および洗浄処理を施し、最後に乾燥処

理を施すことにより厚み5 μm の偏光膜を作製した。すなわち、低沸点アルコールを導入しない薄型の偏光膜を作製した。偏光膜表面に、参考例1と同様に保護層に粘着剤層を設けて、保護層／偏光膜／保護層／粘着剤層の構成を有する偏光板を得た。この偏光版を使用したこと以外は参考例1と同様の評価に供し、以下の基準で評価した。その結果を表2に示す。

◎：参考例1に対して ΔP が顕著に大きい（マイナス方向の絶対値が顕著に小さい）

○：参考例1に対して ΔP が大きい（マイナス方向の絶対値がより小さい）

△：参考例1に対して ΔP が同等

×：参考例1に対して ΔP が小さい（マイナス方向の絶対値がより大きい）

[0073] [表2]

	偏光膜厚み(μm)	Ts (%)	アルコール	浴濃度(重量%)	含有濃度(ppm)	ΔP (%)	耐久性
参考例1	17	42.5	なし	なし	0	-0.02	基準
参考例2	5	42.6	なし	なし	0	-0.05	×

[0074] 表1から明らかなように、本発明の実施例の偏光板（偏光膜）は、低沸点アルコールを所定量含有することにより、高温高湿環境下における耐久性に優れている。さらに、表2から明らかなように、高温高湿環境下における耐久性は、薄型偏光膜に特有の課題であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明の偏光膜および偏光板は、液晶表示装置に好適に用いられる。

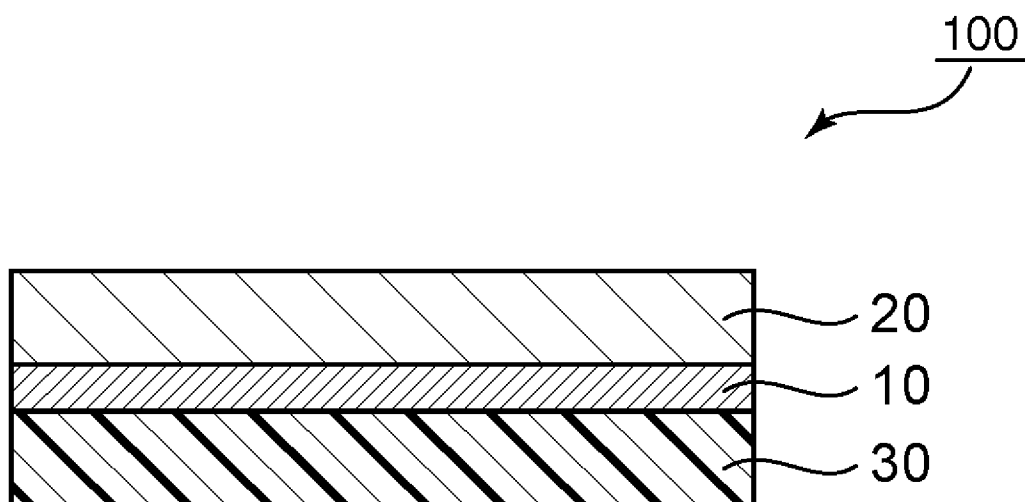
符号の説明

[0076] 10 偏光膜
20 第1の保護層
30 第2の保護層
100 偏光板

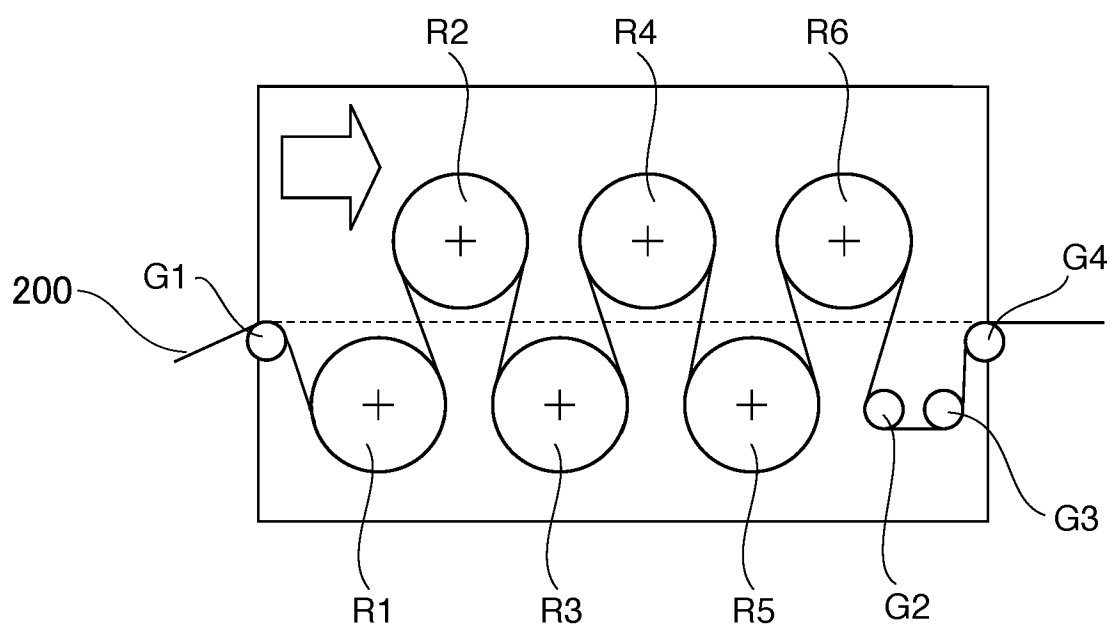
請求の範囲

- [請求項1] ヨウ素を含むポリビニルアルコール系樹脂フィルムで構成され、厚みが $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、沸点が 100°C 未満のアルコールを 5 ppm ～ 350 ppm 含有する、偏光膜。
- [請求項2] 前記沸点が 100°C 未満のアルコールが、メタノール、エタノール、 n -プロピルアルコールおよびイソプロピルアルコールからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の偏光膜。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層とを有する、偏光板。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の偏光膜の製造方法であって、
長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体とすること、
該積層体を延伸および染色して、該ポリビニルアルコール系樹脂層を偏光膜とすること、および
該偏光膜に、沸点が 100°C 未満のアルコールを導入すること、を含む、製造方法。
- [請求項5] 前記偏光膜を前記沸点が 100°C 未満のアルコールを含む処理液に浸漬することを含む、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記偏光膜に前記沸点が 100°C 未満のアルコールを導入した後、前記積層体を加熱することをさらに含む、請求項4または5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記延伸が水中延伸を含む、請求項4から6のいずれかに記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G02B5/30(2006.01)i, B29C55/06(2006.01)i, B32B7/023(2019.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2020.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, B29K29/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n
FI: G02B5/30, B29C55/06, B32B7/023, B32B27/30 102, C08J7/04 Z, G02F1/1335 510, B29K29/00, B29L9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G02B5/30, B29C55/06, B32B7/023, B32B27/30, C08J7/04, G02F1/1335, B29K29/00, B29L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-197510 A (NITTO DENKO CORP.) 28 August 2008, paragraphs [0005], [0006], [0013]-[0017], [0033], [0039]-[0048], [0056]-[0059]	1-7
Y	JP 2008-287207 A (NITTO DENKO CORP.) 27 November 2008, paragraphs [0012], [0048]-[0060]	1-7
Y	JP 6409142 B1 (NITTO DENKO CORP.) 17 October 2018, paragraphs [0002]-[0006], [0058], [0062]	1-7
A	US 2007/0107834 A1 (TSAI, Cheng-Hsin) 17 May 2007, entire text, all drawings	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06.04.2020

Date of mailing of the international search report
14.04.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006245

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-197510 A	28.08.2008	(Family: none)	
JP 2008-287207 A	27.11.2008	US 2008/0252973 A1 paragraphs [0014], [0050]-[0062] KR 10-2008-0093361 A CN 101290367 A TW 200900761 A	
JP 6409142 B1	17.10.2018	WO 2019/054269 A1 TW 201915524 A	
US 2007/0107834 A1	17.05.2007	TW 200718989 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/30(2006.01)i; B29C 55/06(2006.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i; B29K 29/00(2006.01)n; B29L 9/00(2006.01)n FI: G02B5/30; B29C55/06; B32B7/023; B32B27/30 102; C08J7/04 Z; G02F1/1335 510; B29K29/00; B29L9/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02B5/30; B29C55/06; B32B7/023; B32B27/30; C08J7/04; G02F1/1335; B29K29/00; B29L9/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-197510 A（日東電工株式会社）28.08.2008（2008-08-28） 段落0005-0006, 0013-0017, 0033, 0039-0048, 0056-0059	1-7
Y	JP 2008-287207 A（日東電工株式会社）27.11.2008（2008-11-27） 段落0012, 0048-0060	1-7
Y	JP 6409142 B1（日東電工株式会社）17.10.2018（2018-10-17） 段落0002-0006, 0058, 0062	1-7
A	US 2007/0107834 A1（TSAI, Cheng-Hsin）17.05.2007（2007-05-17） 全文全図	1-7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.04.2020		国際調査報告の発送日 14.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中村 説志 20 3206 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006245

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-197510	A	28.08.2008	(ファミリーなし)	
JP	2008-287207	A	27.11.2008	US 2008/0252973 A1	
				段落0014, 0050-0062	
				KR 10-2008-0093361 A	
				CN 101290367 A	
				TW 200900761 A	
JP	6409142	B1	17.10.2018	WO 2019/054269 A1	
				TW 201915524 A	
US	2007/0107834	A1	17.05.2007	TW 200718989 A	