(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
2023年7月6日(06.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/127874 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/048148

(22) 国際出願日： 2022年12月27日(27.12.2022)

(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 2021-214551 2021年12月28日(28.12.2021) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 小林 晋三 (**KOBAYASHI Shinzo**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 風藤 修(**KAZETO Osamu**); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 磯崎 孝徳(**ISOZAKI Takanori**); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

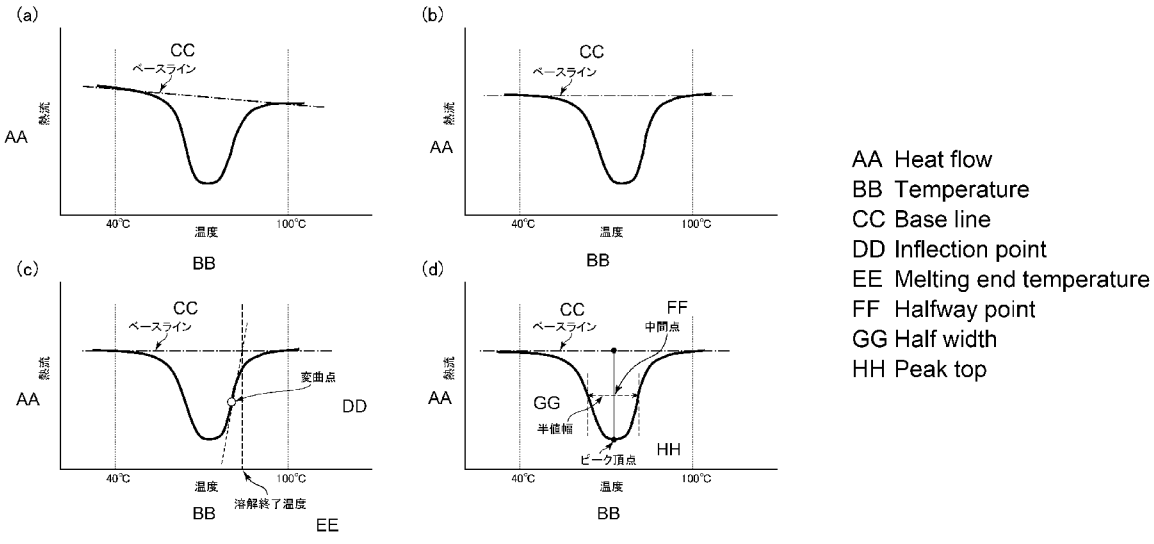
(74) 代理人:特許業務法人ライトハウス国際特許事務所(**LIGHTHOUSE INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1010032 東京都千代田区岩本町二丁目６番２号大和ビル８階 Tokyo (JP).

(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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) **Title:** POLYVINYL ALCOHOL FILM AND METHOD FOR PRODUCING POLYVINYL ALCOHOL FILM

(54) 発明の名称： ポリビニルアルコールフィルム、及びポリビニルアルコールフィルムの製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** The present invention provides: a PVA film which is able to be stretched at a high stretching ratio even at high temperatures; and a method for producing the PVA film. The present invention provides a PVA film which is characterized in that if the heat flow of this PVA film is measured by means of a differential scanning calorimeter in the presence of water, the melting end temperature thereof is not less than 93°C but less than 96°C.

(57) 要約：高温下であっても高倍率で延伸可能なＰＶＡフィルム、及びそのＰＶＡフィルムの製造方法を提供すること。示差走査熱量計で水の存在下でＰＶＡフィルムの熱流を測定したとき、溶解終了温度が９３℃以上９６℃未満であるＰＶＡフィルム。

［続葉有］

WO 2023/127874 A1

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, CV, 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, ME, 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))

明　細　書

発明の名称 ：

ポリビニルアルコールフィルム、及びポリビニルアルコールフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高温水中での延伸性が良好なポリビニルアルコールフィルムとその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置（ＬＣＤ）は、ノートパソコン、液晶モニター、液晶テレビ、スマートフォンなどの用途で用いられている。そのＬＣＤの基本的な構成要素として、光のスイッチング機能を有する液晶とともに、光の透過および遮蔽機能を有する偏光板が用いられている。

[0003] 偏光板は、偏光フィルムの両面、あるいは片面に、三酢酸セルロース（ＴＡＣ）フィルムやアクリルフィルム、ポリエステルフィルムなどの保護フィルムを貼り合わせた構成となっている。

[0004] 偏光フィルムは、ポリビニルアルコール（以下、「ポリビニルアルコール」を「ＰＶＡ」と略記することがある）フィルムを一軸延伸してなるマトリックス（一軸延伸して配向させた延伸フィルム）にヨウ素系色素（I_3^-やI_5^-等）などの二色性色素が吸着しているものが主流となっている。このような偏光フィルムは、二色性色素を予め含有させたＰＶＡフィルムを一軸延伸したり、ＰＶＡフィルムの一軸延伸と同時に二色性色素を吸着させたり、ＰＶＡフィルムを一軸延伸した後に二色性色素を吸着させたりするなどして製造される。

[0005] 近年、液晶表示装置の用途の拡大などに伴って、偏光性能の向上が求められている。偏光性能を向上させるためには、偏光フィルムの土台となるＰＶＡフィルムの延伸性の向上が重要である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ＰＶＡフィルムの延伸性を向上させるには、延伸温度を上げるのが有効な手段の一つである。しかしながら、従来技術のＰＶＡフィルムでは高温下で、高倍率の条件下では破断が多発するために延伸が困難である。本発明の課題は高倍率で延伸可能なＰＶＡフィルム、及びそのＰＶＡフィルムの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ね、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の［１］～［４］である。

［１］水の存在下でポリビニルアルコールフィルムについて示差走査熱量計で熱流を測定したときにおいて、溶解終了温度が９３℃以上９６℃未満である、ポリビニルアルコールフィルム；

［２］水の存在下でポリビニルアルコールフィルムについて示差走査熱量計で熱流を測定したときにおいて、溶解ピークの半値幅が２６．５℃以上である、［１］に記載のポリビニルアルコールフィルム；

［３］［１］又は［２］に記載のポリビニルアルコールフィルムから得られる偏光フィルム；

［４］製膜工程、乾燥工程Ｂ、乾燥工程Ｃ、及び乾燥工程Ｄを含むポリビニルアルコールフィルムの製造方法であって、

製膜工程は、揮発分率９０質量％以下のポリビニルアルコール溶液をフィルム状に吐出して製膜する工程であり、

乾燥工程Ｂは、揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のポリビニルアルコールフィルムを９０℃～９５℃で乾燥する工程であり、

乾燥工程Ｃは、揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のポリビニルアルコールフィルムを８０℃～９０℃で乾燥する工程であり、

乾燥工程Ｄは、揮発分率が５質量％以上１０質量％以下のポリビニルアルコールフィルムを７０℃～８０℃で乾燥する工程であり、

製膜工程、乾燥工程Ｂ、乾燥工程Ｃ、乾燥工程Ｄの順で行う、

ポリビニルアルコールフィルムの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、高倍率で延伸可能なＰＶＡフィルム、及びそのＰＶＡフィルムの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]溶解終了温度、溶解ピークの半値幅の特定方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0010] 示差走査熱量計（以下、「示差走査熱量計」を「ＤＳＣ」と略記することがある）による含水ＰＶＡフィルムの分析においては、横軸が温度で縦軸が熱流（Ｈｅａｔ　Ｆｌｏｗ（単位：Ｗ／ｇ））のＤＳＣ曲線が得られ、通常、含水ＰＶＡフィルムの分析においては、ＰＶＡの溶解に伴う顕著な溶解ピークが現れる。

本発明における溶解終了温度とは、得られたＤＳＣ曲線のベースラインと、溶解ピークにおけるＤＳＣ曲線の変曲点での接線との交点２つの内、高温側の交点の温度を指す。

[0011] また本発明において、含水ＰＶＡフィルムとは、ＰＶＡフィルムを直径４ｍｍのポンチで打ち抜き、ステンレススチール製のＤＳＣ用高容量Ｐａｎに１５ｍｇ充填して、さらに７５ｍｇの蒸留水を充填した後、蓋をし、３０℃で１０分間保持して、吸水させたＰＶＡフィルムを意味する。この含水ＰＶＡフィルムは、ＰＶＡフィルム１００質量部に対し、水を５０～５００質量部含むものである。

[0012] 本発明のＰＶＡフィルムは、水の存在下でＰＶＡフィルムの熱流を測定したときに、溶解終了温度が９３℃以上９６℃未満のＰＶＡフィルムである。溶解終了温度の特定方法については、後述する。

[0013] 本発明のＰＶＡフィルムが高倍率で延伸可能な理由は必ずしも明らかではないが、溶解終了温度が９３℃未満の場合、高温下での高倍率の延伸においてはＰＶＡフィルム破断しやすい。これはＰＶＡフィルム中の結晶が高温で

溶解してフィルムの強度が低下しやすいためと推定される。溶解終了温度は９３．５℃以上が好ましく、９４℃以上がより好ましく、９４．５℃以上がさらに好ましく、９５℃以上が特に好ましい。また、溶解終了温度が９６℃以上の場合、高温下での延伸でもＰＶＡフィルム中の結晶の溶解が不十分となり、張力が高くなりすぎて破断を生じるやすくなるものと推定される。溶解終了温度は９５．８℃未満が好ましく、９５．５℃未満がより好ましく、９５．３℃未満がさらに好ましい。

水の存在下で示差走査熱量計にて熱流を測定したときの溶解終了温度が９３℃以上９６℃未満となるＰＶＡフィルムを得る方法としては、例えば、揮発分率９０質量％以下のＰＶＡ溶液をフィルム状に吐出して製膜し、ＰＶＡの揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のときに９０℃～９５℃で乾燥し、ＰＶＡの揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のときに８０℃～９０℃で乾燥し、ＰＶＡの揮発分率が５質量％以上１０質量％以下のときに７０℃～８０℃で乾燥する方法があげられる。

[0014] 本発明のＰＶＡフィルムは、溶解ピークの半値幅としては２６．５℃以上であることが好ましく、２７．０℃以上がより好ましい。溶解ピークの半値幅は結晶サイズの分布とある程度の相関があると考えられ、溶解ピークの半値幅が広いほど結晶サイズの分布も広いと考えられる。溶解ピークの半値幅の特定方法については、後述する。溶解ピークの半値幅が広いほど延伸時の張力が上がりやすくなる傾向があり、そのため延伸時にＰＶＡ分子が配向しやすくなり、偏光性能が向上しやすくなると考えている。一方、溶解ピークの半値幅が大きすぎると二色性染料の染色性が低くなることがあるため、溶解ピークの半値幅は２８℃以下が好ましい。水の存在下で示差走査熱量計にて熱流を測定したときの溶解ピークの半値幅が２６．５℃以上となるＰＶＡフィルムを得る方法としては、例えば、揮発分率９０質量％以下のＰＶＡ溶液をフィルム状に吐出して製膜し、ＰＶＡの揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のときに９０℃～９５℃で乾燥し、ＰＶＡの揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のときに８０℃～９０℃で乾燥し、ＰＶＡの揮発分率

が５質量％以上１０質量％以下のときに７０℃～８０℃で乾燥する方法があげられる。

[0015] 本発明において、ＰＶＡとしては、ビニルエステル系モノマーを重合して得られるビニルエステル重合体をけん化することにより製造されたものを使用することができる。ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、酢酸イソプロペニル等を挙げることができ、これらの中でも、ＰＶＡの製造の容易性、入手容易性、コスト等の点から、酢酸ビニルが好ましい。

[0016] 上記のビニルエステル重合体は、１種または２種以上のビニルエステル系モノマーを用いて得られたものが好ましいが、１種または２種以上のビニルエステル系モノマーと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。

[0017] このようなビニルエステル系モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、エチレン；プロピレン、１－ブテン、イソブテン等の炭素数３～３０のオレフィン；アクリル酸またはその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル；アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、Ｎ－メチロ

ールアクリルアミドまたはその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、Ｎ－メチロールメタクリルアミドまたはその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルピロリドン等のＮ－ビニルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｉ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；イタコン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどを挙げることができる。上記のビニルエステル重合体は、これらの他のモノマーのうちの１種または２種以上に由来する構造単位を有することができる。

[0018] 上記のビニルエステル重合体に占める、他の共重合可能なモノマーに由来する構造単位の割合は、本発明の効果を妨げない限り必ずしも制限されないが、ビニルエステル重合体を構成する全構造単位のモル数に基づいて、１５モル％以下であることが好ましく、５モル％以下であることがより好ましい。

[0019] 本発明においてＰＶＡは、その水酸基の一部が架橋されていてもよいし、架橋されていなくてもよい。また上記のＰＶＡは、その水酸基の一部がアセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルデヒド化合物などと反応してアセタール構造を形成していてもよいし、これらの化合物と反応せずにアセタール構造を形成していなくてもよい。

[0020] 本発明において、ＰＶＡの重合度に特に制限はないが、重合度の下限とし

ては、フィルム強度や光学性能などの点から８００以上であることが好ましく、１０００以上であることがより好ましく、１５００以上であることがさらに好ましい。一方、重合度の上限としては、ＰＶＡの生産性やＰＶＡフィルムの生産性などの点から１００００以下であることが好ましく、５０００以下であることがより好ましく、４０００以下であることがさらに好ましい。ここで重合度とは、ＪＩＳ　Ｋ６７２６－１９９４の記載に準じて測定される平均重合度（P_A）を意味する。けん化されていない部分（残存酢酸基）をあらかじめ水酸化ナトリウムを用いて完全にけん化した後、粘度計を用いて水との相対粘度を求め、得られた極限粘度［η］から以下の計算式によって平均重合度を算出する。

$$P_A = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0021] また、ＰＶＡのけん化度は９８モル％以上であることが好ましく、９９モル％以上であることがより好ましい。けん化度が９８モル％未満の場合には、ＰＶＡフィルムの耐水性が不十分になるおそれがある。ここでＰＶＡのけん化度は、ＰＶＡが有する、けん化によってビニルアルコール単位に変換され得る構造単位（典型的にはビニルエステル系モノマー単位）とビニルアルコール単位との合計モル数に対して当該ビニルアルコール単位のモル数が占める割合（モル％）をいう。ＰＶＡのけん化度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６－１９９４の記載に準じて測定することができる。

[0022] 本発明において、ＰＶＡフィルムにおけるＰＶＡの含有率の上限としては、１００質量％が好ましく、９８質量％がより好ましく、９６質量％がさらに好ましい。一方、上記ＰＶＡの含有率の下限としては、５０質量％が好ましく、８０質量％がより好ましく、８５質量％がさらに好ましい。

[0023] 本発明のＰＶＡフィルムは、本発明の効果を損なわない限りにおいて、任意の成分を含むことができる。任意の成分としては、界面活性剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤、ｐＨ調整剤、着色剤、防腐剤、防黴剤、上記した成分以外の他の高分子化合物、水分などの他の成分が挙げられる。ＰＶＡフィルムはこれらの任意の成分を１種または２種以上を含むことがで

きる。

[0024] 本発明のＰＶＡフィルムにおいて、さらに界面活性剤を配合することが好ましい形態の一つである。界面活性剤を配合することで、その取り扱い性の改善や、ＰＶＡフィルムを製造する際の製膜装置からの剥離性を向上させることができる。使用する界面活性剤の種類に特に制限はないが、アニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0025] アニオン系界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸カリウム等のカルボン酸型；オクチルサルフェート等の硫酸エステル型；ドデシルベンゼンスルホネート等のスルホン酸型などが挙げられる。

[0026] ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル型；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル型；ポリオキシエチレンラウレート等のアルキルエステル型；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル等のアルキルアミン型；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド等のアルキルアミド型；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル等のポリプロピレングリコールエーテル型；ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド型；ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテル等のアリルフェニルエーテル型などが挙げられる。

[0027] 界面活性剤は１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。これらの界面活性剤の中でも、製膜時の剥離性の向上効果に優れることなどから、ノニオン系界面活性剤が好ましく、特にアルカノールアミド型の界面活性剤がより好ましく、脂肪族カルボン酸（例えば、炭素数８～３０の飽和または不飽和脂肪族カルボン酸など）のジアルカノールアミド（例えば、ジエタノールアミド等）がさらに好ましい。

[0028] 本発明のＰＶＡフィルムに配合する界面活性剤の含有量は、ＰＶＡ１００質量部に対して、０．０１質量部以上であることが好ましく、０．０２質量部以上であることがより好ましく、０．０５質量部以上であることがさらに

好ましい。また、１質量部以下であることが好ましく、０．５質量部以下であることがより好ましく、０．３質量部以下であることがさらに好ましい。上記含有量が０．０１質量部より少ないと、ＰＶＡフィルムを製造する際に製膜装置からの剥離性が不良になる、あるいはフィルム間でブロッキングを生じるなどの問題を生じやすくなる。一方、上記含有量が１質量部より多いと、フィルム表面へのブリードアウトや、界面活性剤の凝集によるフィルム外観の悪化などの問題を生じやすい。

[0029] 本発明において、界面活性剤の酸化による着色・変質を抑制するために、酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤の種類に特に制限はないが、フェノール系、ホスファイト系、チオエステル系、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系などの有機系酸化防止剤が好適な物として例示される。

本発明のＰＶＡフィルムにおける酸化防止剤の含有率は、界面活性剤の質量に基づいて０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましい。酸化防止剤の含有率は、界面活性剤の質量に基づいて３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましい。酸化防止剤の含有率が界面活性剤の質量に基づいて０．０１質量％未満であると酸化の抑制効果をより長期間にわたって持続させることができなくなる場合があり、３質量％を超えると酸化防止剤が凝集してＰＶＡフィルム上の欠点として現れて外観を損ねるおそれがある。

[0030] 本発明のＰＶＡフィルムにおいて、さらに可塑剤を配合することが、好ましい形態の一つである。ＰＶＡフィルムに可塑剤を配合することにより、柔軟性が向上し、衝撃強度等の機械的物性や二次加工時の工程通過性が良くなる。好ましい可塑剤としては多価アルコールが挙げられ、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールなどを挙げることができる。これらの可塑剤は１種を単独で使用しても２種以上を併用してもよい。これらの可

塑剤の中でも、本発明のＰＶＡフィルムを延伸して使用する際の延伸性向上効果などの観点から、グリセリンが好ましい。

[0031] ＰＶＡフィルムに含まれる可塑剤の含有量としては、ＰＶＡ１００質量部に対して１質量部以上であることが好ましく、３質量部以上であることがより好ましく、５質量部以上であることがさらに好ましい。また、可塑剤の含有量としては、ＰＶＡ１００質量部に対して３０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以下であることがより好ましく、１５質量部以下であることがさらに好ましい。可塑剤の含有量が１質量部未満であると、衝撃強度等の機械的物性や延伸性などの改善効果が不十分になるおそれがある。一方、可塑剤の含有量が３０質量部を超えると、フィルムが柔軟になりすぎて取り扱い性が低下したり、フィルム表面に可塑剤がブリードアウトし、フィルム間でブロッキング現象を生じるなどの問題を生じたりする場合がある。

[0032] 本発明のＰＶＡフィルムの厚みには特に制限はなく、用途に応じて適切な厚みに設定することができる。具体的には、偏光フィルムの原料として使用する場合には、平均厚みとして５～１５０μｍの範囲内であることが好ましい。なお、ＰＶＡフィルムの平均厚みは任意の１０箇所（例えば、ＰＶＡフィルムの幅方向に引いた直線上にある任意の１０箇所）の厚みを測定し、それらの平均値として求めることができる。

[0033] 本発明のＰＶＡフィルムの幅に特に制限はなく、ＰＶＡフィルムの用途や、それから製造される偏光フィルム等の光学フィルムの用途などに応じて適宜設定することができる。近年、液晶テレビや液晶モニターの大画面化が進んでいる点から、ＰＶＡフィルムの幅を２ｍ以上、より好ましくは３ｍ以上、さらに好ましくは４ｍ以上にしておくと、これらの用途に好適である。一方、ＰＶＡフィルムの幅があまりに大きすぎると偏光フィルムを製造する場合に一軸延伸を均一に行うことが困難になりやすいので、ＰＶＡフィルムの幅は７ｍ以下であることが好ましい。

[0034] 本発明のＰＶＡフィルムの形状に特に制限はないが、より均一なＰＶＡフィルムを連続して円滑に製造することができるとともに、それを用いて偏光

フィルム等の光学フィルムを製造する場合などにおいても連続して使用することができることから、長尺のフィルムであることが好ましい。長尺のフィルムは、円筒状のコアに巻き取るなどしてフィルムロールの形態とすることが好ましい。ＰＶＡフィルムの長さ（流れ方向の長さ）は特に制限はなく、用途などに応じて適宜設定することができるが、フィルムロールから連続的に巻き出して使用する場合などにおいてＰＶＡフィルムの長さが長いほどフィルムロールを切り替える際のロスを減らすことができることから、長さは５００ｍ以上であることが好ましく、１，０００ｍ以上であることがより好ましく、５，０００ｍ以上であることがさらに好ましく、８，０００ｍ以上であることが特に好ましい。長さの上限に特に制限はないが、例えば３０，０００ｍ以下とすることができる。

[0035] 本発明のＰＶＡフィルムの形態に特に制限はなく、単層の形態（単層フィルム）であっても、あるいは、例えば熱可塑性樹脂フィルム上にコート法などによって形成されたＰＶＡフィルムのように積層体の形態であってもよい。

[0036] 本発明のＰＶＡフィルムの膨潤度は、偏光フィルムの生産性や性能の観点などから、１８０～２２０％の範囲内であることが好ましい。ＰＶＡフィルムの膨潤度は、１８０％以上であることが好ましく、１９０％以上であることがより好ましく、１９５％以上であることがさらに好ましい。また、ＰＶＡフィルムの膨潤度は、２２０％以下であることが好ましく、２１０％以下であることがより好ましく、２０５％以下であることがさらに好ましい。ＰＶＡフィルムの膨潤度は、例えば、熱処理の温度を高くすることによって、より小さい値に調整することができる。

ここで、本発明におけるＰＶＡフィルムの膨潤度とは、下記の式［Ｉ］により求めた膨潤度をいう。

膨潤度（％） ＝ Ｎ／Ｍ × １００ ［Ｉ］

（式中、ＮはＰＶＡフィルムから採取したサンプルを３０℃の蒸留水中に３０分間浸漬後、サンプルの表面に付着した水を除去した後のサンプルの質量

（ｇ）を表し、Ｍはそのサンプルを１０５℃の乾燥機で１６時間乾燥した後のサンプルの質量（ｇ）を表す。）

[0037] 本発明のＰＶＡフィルムの製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができる。例えば、ＰＶＡを溶剤に溶解したＰＶＡ溶液を製膜原液として使用して、流延製膜法、湿式製膜法（貧溶媒中への吐出）、乾湿式製膜法、ゲル製膜法（ＰＶＡ水溶液を一旦冷却ゲル化した後、溶剤を抽出除去し、ＰＶＡフィルムを得る方法）、およびこれらの組み合わせによる方法や、溶剤を含有するＰＶＡを溶融したものを製膜原液として行う溶融押出製膜法など、任意の方法を採用することができる。これらの中でも、流延製膜法、および溶融押出製膜法が、透明性が高く着色の少ないＰＶＡフィルムが得られることから好ましく、流延製膜法がより好ましい。

[0038] 本発明のＰＶＡフィルムの製造方法は、製膜工程、乾燥工程Ｂ、乾燥工程Ｃ、及び乾燥工程Ｄを含むＰＶＡフィルムの製造方法である。

[0039]（製膜工程）

本発明のＰＶＡフィルムの製造方法における製膜工程とは、揮発分率９０質量％以下のＰＶＡ溶液をフィルム状に吐出して製膜する工程である。

[0040] ＰＶＡ溶液は、ＰＶＡおよび各成分が溶剤と均一に混合された溶液であり、ＰＶＡフィルムを製膜するための製膜原液として調製される。製膜原液であるＰＶＡ溶液の調製方法に制限はなく、溶解槽中でＰＶＡを溶剤に溶解させた後で、その他の成分を添加して均一化させる方法や、ＰＶＡと溶剤や可塑剤の混合物を押出機に供給して溶融させた後で他の添加剤を添加する方法など、任意の方法を採用できる。

[0041] 上記の溶剤としては、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、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等が挙げられる。これらの中で、環境に与える負荷が小さい点、及び回収性の点から水が好ましい。上記の溶剤

は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0042] ＰＶＡ溶液の揮発分率は、９０質量％以下である。ＰＶＡ溶液の揮発分率が９０質量％より高いと、粘度が低くなりすぎて、第１乾燥ロール上で、ＰＶＡフィルムの厚みの均一性が損なわれやすい。一方、ＰＶＡ溶液の揮発分率の下限に特に制限はないが、ＰＶＡ溶液の揮発分率が低すぎるとＰＶＡ溶液の粘度が高くなりすぎて濾過や脱泡が困難になったり、製膜自体が困難になったりする場合があるため、５０質量％以上であることが好ましい。以上の観点より、ＰＶＡ溶液の揮発分率は５０質量％以上であることが好ましく、５５質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることがさらに好ましい。また、以上の観点より、ＰＶＡ溶液の揮発分率は９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７５質量％以下であることがさらに好ましい。

ここで、上記のＰＶＡ溶液の揮発分率とは、下記式［ＩＩ］で算出した揮発分率をいう。

ＰＶＡ溶液の揮発分率（質量％）＝｛（Ｗａ－Ｗｂ）／Ｗａ｝×１００ ［ＩＩ］

（式中、ＷａはＰＶＡ溶液の質量（ｇ）を表し、ＷｂはＷａ（ｇ）のＰＶＡ溶液を１０５℃の乾燥機中で１６時間乾燥した後の質量（ｇ）を表す。）

[0043] ＰＶＡ溶液をフィルム状に吐出するにあたっては、例えば、Ｔ型スリットダイ、ホッパープレート、Ｉ型スリットダイ、リップコーターダイなどの既知の膜状吐出装置（膜状流延装置）を使用して、ＰＶＡ溶液をフィルム状に吐出（流延）することが好ましい。

[0044]（乾燥工程）

ＰＶＡフィルム中におけるＰＶＡの結晶厚みは製膜時の乾燥温度とある程度の相関があることが知られており、乾燥温度が高いほど結晶厚みが大きくなる傾向である。本発明では製膜時の揮発分率を指標として乾燥温度を調整することを試み、揮発分率に応じて乾燥温度を適切に調整することにより、溶解終了温度や溶解半値幅を調整することが可能であることを見出し、本発

明に至った。

[0045] すなわち、本発明のＰＶＡフィルムの製造方法は、揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のＰＶＡフィルムを９０℃～９５℃で乾燥する乾燥工程Ｂ、揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のＰＶＡフィルムを８０℃～９０℃で乾燥する乾燥工程Ｃ、揮発分率が５質量％以上１０質量％以下のＰＶＡフィルムを７０℃～８０℃で乾燥する乾燥工程Ｄを含むＰＶＡフィルムの製造方法であって、製膜工程の後で、乾燥工程Ｂ、乾燥工程Ｃ、乾燥工程Ｄの順に行う、ＰＶＡフィルムの製造方法である。

[0046] なお、ＰＶＡ溶液の揮発分率が３０質量％を超える場合、本発明の製造方法において、製膜工程と乾燥工程Ｂの間に、揮発分率を３０質量％以下に低下させる乾燥工程Ａを含むことが好ましい。乾燥工程Ａにおける乾燥温度は９０℃以上であることが好ましく、９１℃以上であることがより好ましい。乾燥工程Ａにおける乾燥温度は１０５℃以下であることが好ましく、９８℃以下であることがより好ましい。乾燥工程Ａの温度は高すぎると膜面の欠点が増加しやすくなり、低すぎると乾燥に要する時間が長くなって生産効率が低下する。なお、乾燥工程Ａにおける乾燥温度とは、ＰＶＡフィルムをロール上で乾燥させる場合であれば、該ロールの表面温度をいう。

[0047] 乾燥工程Ｂにおいて、ＰＶＡフィルムの揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のとき、乾燥温度は９０℃以上であることが好ましく、９２℃以上であることがより好ましい。乾燥工程Ｂにおいて、ＰＶＡフィルムの揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のとき、乾燥温度は９５℃以下であることが好ましく、９４℃以下であることがより好ましい。ただし、上記揮発分率の範囲の状態のときに常に乾燥温度が９０～９５℃である必要はなく、上記揮発分率の範囲の状態のときに一時的にでも乾燥温度が９０～９５℃の状態があれば本発明のＰＶＡフィルムが得られる。しかしながら、乾燥工程Ｂにおいて、ＰＶＡフィルムの揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のとき、乾燥温度は９０～９５℃である状態が長いほど、本発明のＰＶＡフィルムが得られやすい。具体的には、ＰＶＡフィルムの揮発分率が２０質量％以

上３０質量％以下である時間に対して、乾燥温度が９０～９５℃である時間が５０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましい。なお、乾燥工程Ｂにおける乾燥温度とは、ＰＶＡフィルムをロール上で乾燥させる場合であれば、該ロールの表面温度をいう。

[0048] 乾燥工程Ｃにおいては、ＰＶＡフィルムの揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のとき、乾燥温度は８０℃以上であることが好ましく、８２℃以上であることがより好ましい。乾燥工程Ｃにおいては、ＰＶＡフィルムの揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のとき、乾燥温度は９０℃以下であることが好ましく、８８℃以下であることがより好ましい。ただし、上記揮発分率の範囲の状態のときに常に乾燥温度が８０～９０℃である必要はなく、上記揮発分率の範囲の状態のときに一時的にでも乾燥温度が８０～９０℃の状態があれば本発明のＰＶＡフィルムが得られる。しかしながら、乾燥工程Ｃにおいて、ＰＶＡフィルムの揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のとき、乾燥温度は８０～９０℃である状態が長いほど、本発明のＰＶＡフィルムが得られやすい。具体的には、ＰＶＡフィルムの揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下である時間に対して、乾燥温度が８０～９０℃である時間が５０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましい。なお、乾燥工程Ｃにおける乾燥温度とは、ＰＶＡフィルムをロール上で乾燥させる場合であれば、該ロールの表面温度をいう。

[0049] 乾燥工程Ｄにおいては、ＰＶＡフィルムの揮発分率が５質量％以上１０質量％以下のとき、乾燥温度は７０℃以上であることが好ましく、７２℃以上であることがより好ましい。乾燥工程Ｄにおいては、ＰＶＡフィルムの揮発分率が５質量％以上１０質量％以下のとき、乾燥温度は８０℃以下であることが好ましく、７８℃以下であることがより好ましい。ただし、上記揮発分率の範囲の状態のときに常に乾燥温度が７０～８０℃である必要はなく、上記揮発分率の範囲の状態のときに一時的にでも乾燥温度が７０～８０℃の状

態があれば本発明のＰＶＡフィルムが得られる。しかしながら、乾燥工程Ｄにおいて、ＰＶＡフィルムの揮発分率が５質量％以上１０質量％以下のとき、乾燥温度は７０～８０℃である状態が長いほど、本発明のＰＶＡフィルムが得られやすい。具体的には、ＰＶＡフィルムの揮発分率が５質量％以上１０質量％以下である時間に対して、乾燥温度が７０～８０℃である時間が５０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましい。なお、乾燥工程Ｄにおける乾燥温度とは、ＰＶＡフィルムをロール上で乾燥させる場合であれば、該ロールの表面温度をいう。

[0050]（乾燥方法）

本発明のＰＶＡフィルムの製造方法の乾燥工程において、フィルム状に吐出されたＰＶＡ溶液の乾燥方法に必ずしも制限はないが、均一なＰＶＡフィルムを製造しやすい事から、回転軸が互いに平行な複数の乾燥ロールを備える製膜装置を使用し、当該製膜装置の第１ロール上にＰＶＡ溶液をフィルム状に吐出して乾燥を開始し、当該第１ロールの下流側に続く第２ロール以降の乾燥ロールでさらに乾燥してＰＶＡフィルムを製膜する方法が好ましい。当該製膜装置では、乾燥ロールの数は３個以上であることが好ましく、４個以上であることがより好ましく、５個以上であることがさらに好ましい。また、乾燥ロールの数は、３０個以下であることが好ましい。

[0051] 乾燥ロールは、例えば、鉄、ステンレスなどの金属から形成されていることが好ましく、特に乾燥ロールの表面が、腐食しにくく、しかも鏡面光沢を有する金属材料から形成されていることがより好ましい。乾燥ロールの耐久性を高めるために、ニッケル層、クロム層、ニッケル／クロム合金層などを単層または２層以上組み合わせてメッキした乾燥ロールを用いることがより好ましい。

[0052] フィルムを乾燥する際に、フィルムの両面をより均一に乾燥するため、第１ロールと接触する膜面（以下、「第１ロール接触面」と略記することがある）と、第１ロールと接触しない膜面（以下、「第１ロール非接触面」と略

記することがある）とが、各乾燥ロールで交互に対向するように乾燥することが好ましい。

[0053] フィルム状に吐出されたＰＶＡ溶液の第１ロール上での乾燥は第１ロールからの加熱のみによって行ってもよいが、第１ロールで加熱すると同時に第１ロール非接触面に熱風を吹き付けてＰＶＡフィルムの両面から乾燥を行うことが、乾燥の均一性、乾燥速度などの点から好ましい。

[0054] 第１ロール上にあるＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面に熱風を吹き付けるにあたっては、第１ロール非接触面の全領域に対して風速１ｍ／秒以上の熱風を吹き付けることが好ましく、風速２ｍ／秒以上の熱風を吹き付けることがより好ましく、風速３ｍ／秒以上の熱風を吹き付けることがさらに好ましい。第１ロール非接触面の全領域に対して風速１０ｍ／秒以下の熱風を吹き付けることが好ましく、風速８ｍ／秒以下の熱風を吹き付けることがより好ましい。第１ロール非接触面に吹き付ける熱風の風速が小さすぎると、周囲の機器に水蒸気などの結露が発生し、それがＰＶＡフィルムに滴下してＰＶＡフィルムに欠点が生じるおそれがある。一方、第１ロール非接触面に吹き付ける熱風の風速が大きすぎると、ＰＶＡフィルムに厚み斑が発生しやすくなる。

[0055] ＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面に吹き付ける熱風の温度は、乾燥効率、乾燥の均一性などの点から、５０℃以上であることが好ましく、７０℃以上であることがより好ましく、８０℃以上であることがさらに好ましい。ＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面に吹き付ける熱風の温度は、乾燥効率、乾燥の均一性などの点から、１５０℃以下であることが好ましく、１２０℃以下であることがより好ましく、９５℃以下であることがさらに好ましい。ただし、ＰＶＡフィルムが第１ロール上で揮発分率が２０～３０質量％になるとき、すなわち乾燥工程Ａから乾燥工程Ｂに移行する場合には、第１ロールの表面温度および熱風温度は９５℃より低い温度が好ましい。なお、本発明の目的である溶解終了温度の制御に関しては、第１ロール接触面の温度の影響を強く受けていると考えられる。

[0056] ＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面に熱風を吹き付けるための方式は特に制限されず、風速が均一あるいは温度が均一な熱風をＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面、好ましくはその全体に均一に吹き付けることができる方式のいずれもが採用できる。その中でもノズル方式、整流板方式またはそれらの組み合わせなどが好ましく採用される。ＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面への熱風の吹き付け方向は、第１ロール非接触面に対向する方向であっても、ＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面の円周形状にほぼ沿った方向（第１ロールのロール表面の円周にほぼ沿った方向）であっても、またはそれ以外の方向であってもよい。

[0057] また、第１ロール上でのＰＶＡフィルムの乾燥時に、ＰＶＡフィルムから発生した揮発分と吹き付けた後の熱風を排気することが好ましい。排気の方法は特に制限されないが、ＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面に吹き付ける熱風の風速斑および温度斑が生じない排気方法を採用することが好ましい。

[0058] 第１ロール上で乾燥されたＰＶＡフィルムは第１ロールから剥離されて、次に第２ロールで乾燥される。この時、ＰＶＡフィルムの第１ロール非接触面を第２ロールに対向・接触させて、第２ロールでＰＶＡフィルムを乾燥することが好ましい。また、第１ロールから剥離される時のＰＶＡフィルムの揮発分率は、３０質量％以下であることが好ましい。揮発分率が３０質量％を超える場合、剥離が不均一となって厚み斑などの問題を生じるおそれがある。第１ロールから剥離される時のＰＶＡフィルムの揮発分率は、２８質量％以下であることがより好ましく、２６質量％以下であることがさらに好ましく、２４質量％以下であることが特に好ましい。

[0059] 第２ロールで乾燥したＰＶＡフィルムは、第２ロールから剥離し、製膜装置に設けた乾燥ロールの数などに応じて、第３ロール、第４ロール、第５ロール、・・・などの複数の乾燥ロールによって順次乾燥すればよい。

[0060] 第２ロールから最終ロールまでの各乾燥ロールの表面温度は、ＰＶＡフィルムの揮発分率に応じて、揮発分率５質量％までは本発明で規定された温度

に制御する必要がある。

[0061] 揮発分率が５質量％以下にまで乾燥したＰＶＡフィルムは、適宜目的に応じて熱処理を施すことができる。熱処理は熱処理ロールやその他の公知の熱処理装置を使用して行うことができる。熱処理ロールによって熱処理を施す場合、熱処理ロールは１本であっても複数本であってもよいが、フィルムの両面を均一に熱処理するために、２本以上の熱処理ロールで熱処理することが好ましい。

[0062] 熱処理ロールの表面温度は、ＰＶＡの結晶化を適度に進行し、耐熱水性に優れたＰＶＡフィルムが得られることから、９０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましく、１１０℃以上であることがさらに好ましい。また、得られるＰＶＡフィルムの延伸性を向上させる観点から、熱処理ロールの表面温度は１５０℃以下であることが好ましく、１４０℃以下であることがより好ましく、１３０℃以下であることがさらに好ましい。

[0063] 熱処理時間に特に制限はないが、目的とするＰＶＡフィルムを円滑に製造することができることから、１秒以上であることが好ましく、２秒以上であることがより好ましい。熱処理時間に特に制限はないが、目的とするＰＶＡフィルムを円滑に製造することができることから、６０秒以下であることが好ましく、１０秒以下であることがより好ましい。

[0064] 上記の製膜装置は、必要に応じて、熱風乾燥装置、調湿装置などを有していてもよい。

[0065] 上記のようにして得られたＰＶＡフィルムは、必要に応じて、熱風乾燥や、調湿処理を行い、ＰＶＡフィルム両端部（耳部）のカットなどを行って、最後に所定の長さでロール状に巻き取ることにより本発明のＰＶＡフィルムとすることができる。

[0066] 上記した一連の処理によって最終的に得られるＰＶＡフィルムの揮発分率は１質量％以上であることが好ましく、２質量％以上であることがより好ましい。最終的に得られるＰＶＡフィルムの揮発分率は５質量％以下であるこ

とが好ましく、４質量％以下であることがより好ましい。

[0067] 本発明のＰＶＡフィルムを用いることにより、本発明の偏光フィルムが得られる。当該偏光フィルムは、優れた偏光性能を有する。

[0068] 本発明のＰＶＡフィルムを用いて偏光フィルムを製造する際の方法は特に制限されず、公知のいずれの方法を採用してもよい。例えば、ＰＶＡフィルムを染色して一軸延伸を施したり、染料を含有するＰＶＡフィルムを一軸延伸したりする方法などが挙げられる。偏光フィルムを製造するための具体的な方法としては、本発明のＰＶＡフィルムに対して、染色、一軸延伸、固定処理、乾燥処理、さらに必要に応じて熱処理を施す方法が挙げられる。染色と一軸延伸の順序は特に限定されず、一軸延伸の前に染色を行ってもよいし、一軸延伸と同時に染色を行ってもよいし、一軸延伸の後に染色を行ってもよい。また、一軸延伸、染色などの工程は複数回繰り返してもよい。特に一軸延伸を２回以上に分けて行うと均一な延伸を行いやすくなるため好ましい。

[0069] ＰＶＡフィルムの染色に用いる染料としては、ヨウ素または二色性有機染料（例えば、ＤｉｒｅｃｔＢｌａｃｋ １７、１９、１５４；ＤｉｒｅｃｔＢｒｏｗｎ ４４、１０６、１９５、２１０、２２３；ＤｉｒｅｃｔＲｅｄ ２、２３、２８、３１、３７、３９、７９、８１、２４０、２４２、２４７；ＤｉｒｅｃｔＢｌｕｅ １、１５、２２、７８、９０、９８、１５１、１６８、２０２、２３６、２４９、２７０；ＤｉｒｅｃｔＶｉｏｌｅｔ ９、１２、５１、９８；ＤｉｒｅｃｔＧｒｅｅｎ １、８５；ＤｉｒｅｃｔＹｅｌｌｏｗ ８、１２、４４、８６、８７；ＤｉｒｅｃｔＯｒａｎｇｅ ２６、３９、１０６、１０７などの二色性染料）などが使用できる。これらの染料は、１種を単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。染色は、上記染料が含有する溶液中にＰＶＡフィルムを浸漬させることにより行うことができるが、その処理条件や処理方法は特に制限されるものではない。

[0070] ＰＶＡフィルムの一軸延伸は、湿式延伸法または乾熱延伸法のいずれで行

ってもよいが、得られる偏光フィルムの性能および品質の安定性の観点から湿式延伸法が好ましい。湿式延伸法としては、ＰＶＡフィルムを、純水、添加剤や水性媒体等の各種成分を含む水溶液、または各種成分が分散した水分散液中で延伸する方法が挙げられる。湿式延伸法による一軸延伸方法の具体例としては、ホウ酸を含む温水中で一軸延伸する方法、上記した染料を含有する溶液中や、後記の固定処理浴中で一軸延伸する方法などが挙げられる。また、含水したＰＶＡフィルムを用いて空気中で一軸延伸してもよいし、その他の方法で一軸延伸してもよい。

[0071] 一軸延伸する際の延伸温度に特に限定はないが、湿式延伸する場合は好ましくは２０℃以上であり、より好ましくは２５℃以上であり、さらに好ましくは３０℃以上の温度が採用される。湿式延伸する場合は好ましくは９０℃以下であり、より好ましくは７０℃以下であり、さらに好ましくは６５℃以下の温度が採用される。乾熱延伸する場合は好ましくは５０～１８０℃の範囲内の温度が採用される。

[0072] 一軸延伸の延伸倍率（多段で一軸延伸を行う場合は全体の延伸倍率）は、偏光性能の点からＰＶＡフィルムが切断する直前まで延伸することが好ましく、具体的には４倍以上であることが好ましく、５倍以上であることがより好ましく、５．５倍以上であることがさらに好ましい。延伸倍率の上限はＰＶＡフィルムが破断しない限り特に制限はないが、均一な延伸を行うためには８．０倍以下であることが好ましい。

[0073] 一軸延伸後のＰＶＡフィルムの厚みは１μｍ以上であることが好ましく、特に３μｍ以上であることが好ましい。一軸延伸後のＰＶＡフィルムの厚みは３０μｍ以下であることが好ましく、特に２５μｍ以下であることが好ましい。なお当該厚みは、任意の５箇所の厚みを測定し、その平均値として求めることができる。

[0074] 偏光フィルムの製造にあたっては、一軸延伸されたＰＶＡフィルムへの染料の吸着を強固にするために、固定処理を行うことが多い。固定処理は、ホウ酸および／またはホウ素化合物を添加した固定処理浴中にＰＶＡフィルム

を浸漬する方法が一般に広く採用されている。その際に、必要に応じて処理浴中にヨウ素化合物を添加してもよい。

[0075] 一軸延伸処理、または一軸延伸処理と固定処理を行ったＰＶＡフィルムを乾燥処理することが好ましい。乾燥処理の温度は３０℃以上であることが好ましく、特に５０℃以上であることがより好ましい。乾燥処理の温度は１５０℃以下であることが好ましく、特に１４０℃以下であることがより好ましい。乾燥処理の温度が低すぎると、得られる偏光フィルムの寸法安定性が低下しやすくなり、一方、温度が高すぎるとＰＶＡの分子配向の乱れなどに伴う偏光性能の低下が発生しやすくなる。

[0076] 以上のようにして得られた偏光フィルムの両面または片面に、光学的に透明で、かつ機械的強度を有する保護フィルムを貼り合わせて偏光板にすることができる。その場合の保護フィルムとしては、三酢酸セルロース（ＴＡＣ）フィルム、酢酸・酪酸セルロース（ＣＡＢ）フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系フィルムなどが使用される。

[0077] 偏光フィルムと保護フィルムを貼り合せる方法に特に制限はないが、水系あるいは溶剤系の接着剤を偏光フィルムと保護フィルムの間に塗布した後で貼り合せて乾燥する方法や、偏光フィルムと保護フィルムのいずれか片方に接着剤を塗布して乾燥した後で他方のフィルムを圧着する方法、活性エネルギー線硬化接着剤を偏光フィルムと保護フィルムの間に塗布して貼り合せた後で活性エネルギー線を照射する方法などが例示され、取り扱い性や、環境負荷などの観点より、水系接着剤や、活性エネルギー線硬化接着剤を使用する方法が好ましい。

[0078] 上記保護フィルムの表面は、接着剤との接着力を向上させるため、必要に応じて、コロナ処理、プラズマ処理、ＵＶ処理、火炎処理などの公知の方法で改質することが好ましい。また、同様の目的で、プライマー塗工などの易接着加工をフィルム表面に施すことも好ましい。

[0079] 以上のようにして得られた偏光板は、アクリル系などの粘着剤を被覆した後、ガラス基板に貼り合わせて液晶ディスプレイ装置の部品として使用する

ことができる。偏光板をガラス基板に貼り合わせる前に、位相差フィルム、視野角向上フィルム、輝度向上フィルムなどを貼り合わせておいてもよい。

実施例

[0080] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例において採用された各評価方法を以下に示す。

[0081] ［ＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定］

ＰＶＡフィルムを直径４ｍｍのポンチで打ち抜き、ステンレススチール製のＤＳＣ用高容量Ｐａｎに１５ｍｇ充填した。さらに７５ｍｇの蒸留水を充填した後、蓋をし、３０℃で１０分間保持して、ＰＶＡフィルムとした。ＴＡインスツルメント製ＤＳＣ　Ｑ２０００型を用いて、１℃／ｍｉｎの昇温速度で１１０℃まで昇温し、示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行い、横軸が温度で、縦軸が熱流（Ｈｅａｔ　Ｆｌｏｗ（Ｗ／ｇ））のＤＳＣ曲線を得た。得られたＤＳＣ曲線をベースライン補正し、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

なお、溶解終了温度および溶解ピークの半値幅は以下の手順により求めた。

（１）溶解終了温度

（ｉ）図１（ａ）に示すように、ＤＳＣ曲線上の４０℃と１００℃の点を結ぶ直線を引き、これをベースラインとする。

（ｉｉ）図１（ｂ）に示すように、ベースラインがＤＳＣチャートのＸ軸（温度）と平行になるように、ＤＳＣ曲線を補正する（ベースライン補正）。

（ｉｉｉ）図１（ｃ）に示すように、ベースライン補正したＤＳＣ曲線の、ＰＶＡの溶解ピークの頂点より高温側のＤＳＣ曲線上において、温度が上がるにしたがって、ＤＳＣ曲線上の各点の接線の傾きが増加から減少に転ずる点、即ち変曲点を求める。

（ｉｖ）図１（ｃ）に示すように、前記変曲点におけるＤＳＣ曲線に対する

接線を引き、その接線がベースラインと交わる交点を求める。

（ｖ）図１（ｃ）に示すように、前記交点の温度を、溶解終了温度とする。

（２）溶解ピークの半値幅

（ｉ）図１（ｄ）に示すように、ベースライン補正したＤＳＣ曲線のＰＶＡの溶解ピークの頂点を通り、ＤＳＣチャートのＸ軸に垂直な直線を引き、この直線と前記ベースラインとの交点を求める。

（ｉｉ）図１（ｄ）に示すように、前記垂直な直線上で、溶解ピーク頂点とベースライン交点から等距離にある点を通る、ＤＳＣチャートのＸ軸に平行な直線を引く。

（ｉｉｉ）図１（ｄ）に示すように、このＸ軸に平行な直線がＤＳＣ曲線と交わる２つの交点間の距離（単位：℃）を溶解ピークの半値幅とする。

[0082] ［製膜原液であるＰＶＡ溶液の揮発分率］

ガラス製の耐熱容器にＰＶＡ溶液を約１０ｇ採取した後、耐熱容器を密閉し、風袋を除いたＰＶＡ溶液の質量Ｗａを小数点以下４桁まで測定した。続いて、そのＰＶＡ溶液を耐熱容器ごと１０５℃の電熱乾燥機中に入れ、耐熱容器のふたを開けた状態で１６時間乾燥した後、風袋を除いた乾燥後のＰＶＡ溶液の質量Ｗｂを小数点以下４桁まで測定した。得られた質量ＷａおよびＷｂから、以下の式［ＩＩＩ］によって、製膜原液であるＰＶＡ溶液の揮発分率（質量％）を求めた。

ＰＶＡ溶液の揮発分率（質量％）＝｛（Ｗａ－Ｗｂ）／Ｗａ｝×１００

［ＩＩＩ］

［式中、ＷａはＰＶＡ溶液の質量（ｇ）、ＷｂはＷａ（ｇ）のＰＶＡ溶液を１０５℃の電熱乾燥機中で１６時間乾燥した後の質量（ｇ）を示す。］

[0083] ［ロール表面温度］

製膜前にロール表面温度の確認を実施した。合計５つの測定点が直線上に並ぶように、幅方向中央の位置を中央の測定点として、その両側に１０ｃｍ間隔でそれぞれ２点を測定点として、ロールの幅方向に合計５つの測定点を設定した。非接触式の表面温度計を用いて５つの測定点のロール表面温度を

小数点以下１桁まで測定した。５つの測定点のロール表面温度の平均値を、ロール表面温度とした。

[0084] ［ＰＶＡフィルムの揮発分率］

ＰＶＡフィルムの幅方向（ＴＤ）中央部から、フィルム約５ｇを採取して、ガラス製の耐熱容器に入れて密閉した。続いて、風袋（耐熱容器）を除いたフィルムの質量Ｗｃを小数点以下４桁まで測定した。続いて、そのフィルムを耐熱容器ごと温度５０℃、圧力０．１ｋＰａ以下の真空乾燥機中に入れて、耐熱容器のふたを開けた状態で４時間乾燥した後、その乾燥後の質量Ｗｄを小数点以下４桁まで測定した。得られた質量ＷｃおよびＷｄから、以下の式［ＩＶ］によって、ＰＶＡフィルムの揮発分率Ｖを求めた。

Ｖ（質量％）＝｛（Ｗｃ－Ｗｄ）／Ｗｃ｝×１００　［ＩＶ］

［式中、ＶはＰＶＡフィルムの揮発分率（質量％）、ＷｃはＰＶＡフィルムのサンプル質量（ｇ）、ＷｄはＰＶＡフィルムサンプルを温度５０℃、圧力０．１ｋＰａ以下の真空乾燥機中に入れて４時間乾燥した時の質量（ｇ）を示す。］

[0085] ［７倍延伸時の破断数］

ＰＶＡフィルムロールの幅方向中央部から、幅５ｃｍ×長さ９ｃｍのサンプルを１０枚カットした。幅５ｃｍ×長さ５ｃｍの範囲が延伸試験できるように、１枚ずつサンプルを延伸治具に取り付け、サンプルを７０℃の高温水中で１分間保持した後、１２０ｍｍ／分の速度で７倍まで延伸した。延伸試験を１０回繰り返し、破断したサンプルの数を求めた。

[0086] ［実施例１］

ＰＶＡ（けん化度９９．９モル％、重合度４０００）１００質量部、可塑剤としてグリセリン９質量部、界面活性剤としてラウリン酸ジエタノールアミド０．１質量部、及び水からなる揮発分率７５質量％のＰＶＡ溶液を、加熱溶解して調製した。このＰＶＡ溶液をろ過したものを、表面温度９４℃の第１ロール上にＴダイからフィルム状に吐出し、揮発分率２０質量％まで乾燥した（乾燥工程Ａおよび乾燥工程Ｂ）。なお、第１ロールとの非接触面の

膜面全体に９４℃の熱風を５ｍ／秒の速度で吹き付けて、乾燥を促進した。次いで、第１ロールからＰＶＡフィルムを剥離し、第１ロール非接触面を表面温度８５℃の第２ロールに対向させて、揮発分率が１０質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｃ）。さらに、第２ロールからＰＶＡフィルムを剥離して、第２ロール非接触面を表面温度７５℃の第３ロールに対向させて、揮発分率が５質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｄ）。その後、表面温度１１０℃の熱処理ロールで熱処理を行った後、ロール状に巻き取り、ＰＶＡフィルム（厚み３０μｍ、幅３ｍ）を得た。

[0087] 得られたＰＶＡフィルムの幅方向中央部からサンプルを切り取り、水の存在下でＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行った。得られた溶解曲線から、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

[0088] 次いで、ＰＶＡフィルムの７倍延伸時の破断数を評価したところ、破断数は０であった。延伸後のフィルムには弾力があり、配向に必要な張力が発生していると判断した。

以上の結果を表１にまとめた。

[0089] ［実施例２］

ＰＶＡ（けん化度９９．３モル％、重合度２４００、エチレン２モル％変性）１００質量部、可塑剤としてグリセリン９質量部、界面活性剤としてラウリン酸ジエタノールアミド０．１質量部、及び水からなる揮発分率７０質量％のＰＶＡ溶液を、加熱溶解して調製した。このＰＶＡ溶液をろ過したものを、表面温度９４℃の第１ロール上にＴダイからフィルム状に吐出し、揮発分率２０質量％まで乾燥した（乾燥工程Ａおよび乾燥工程Ｂ）。なお、第１ロールとの非接触面の膜面全体に９４℃の熱風を５ｍ／秒の速度で吹き付けて、乾燥を促進した。次いで、第１ロールからＰＶＡフィルムを剥離し、第１ロール非接触面を表面温度８５℃の第２ロールに対向させて、揮発分率が１０質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｃ）。さらに、第２ロールからＰＶＡフィルムを剥離して、第２ロール非接触面を表面温度７５℃の第３ロ

ールに対向させて、揮発分率が５質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｄ）。その後、表面温度１１０℃の熱処理ロールで熱処理を行った後、ロール状に巻き取り、ＰＶＡフィルム（厚み６０μｍ、幅３ｍ）を得た。

[0090] 得られたＰＶＡフィルムの幅方向中央部からサンプルを切り取り、水の存在下でＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行った。得られたＤＳＣ曲線から、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

[0091] 次いで、ＰＶＡフィルムの７倍延伸時の破断数を評価したところ、破断数は０であった。延伸後のフィルムには弾力があり、配向に必要な張力が発生していると判断した。

以上の結果を表１にまとめた。

[0092] ［実施例３］

ＰＶＡ（けん化度９９．９モル％、重合度２４００）１００質量部、可塑剤としてグリセリン９質量部、界面活性剤としてラウリン酸ジエタノールアミド０．１質量部、及び水からなる揮発分率７５質量％のＰＶＡ溶液を、加熱溶解して調製した。このＰＶＡ溶液をろ過したものを、表面温度９２℃の第１ロール上にＴダイからフィルム状に吐出し、揮発分率２０質量％まで乾燥した（乾燥工程Ａおよび乾燥工程Ｂ）。なお、第１ロールとの非接触面の膜面全体に９２℃の熱風を５ｍ／秒の速度で吹き付けて、乾燥を促進した。次いで、第１ロールからＰＶＡフィルムを剥離し、第１ロール非接触面を表面温度８０℃の第２ロールに対向させて、揮発分率が１０質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｃ）。さらに、第２ロールからＰＶＡフィルムを剥離して、第２ロール非接触面を表面温度７５℃の第３ロールに対向させて、揮発分率が５質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｄ）。その後、表面温度１１０℃の熱処理ロールで熱処理を行った後、ロール状に巻き取り、ＰＶＡフィルム（厚み６０μｍ、幅３ｍ）を得た。

[0093] 得られたＰＶＡフィルムの幅方向中央部からサンプルを切り取り、水の存在下でＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行った。得られ

たＤＳＣ曲線から、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

[0094] 次いで、ＰＶＡフィルムの７倍延伸時の破断数を評価したところ、破断数は０であった。延伸後のフィルムには弾力があり、配向に必要な張力が発生していると判断した。

以上の結果を表１にまとめた。

[0095] ［実施例４］

ＰＶＡ（けん化度９９．９モル％、重合度２４００）１００質量部、可塑剤としてグリセリン９質量部、界面活性剤としてラウリン酸ジエタノールアミド０．１質量部、及び水からなる揮発分率７５質量％のＰＶＡ溶液を、加熱溶解して調製した。このＰＶＡ溶液をろ過したものを、表面温度９０℃の第１ロール上にＴダイからフィルム状に吐出し、揮発分率２０質量％まで乾燥した（乾燥工程Ａおよび乾燥工程Ｂ）。なお、第１ロールとの非接触面の膜面全体に９０℃の熱風を５ｍ／秒の速度で吹き付けて、乾燥を促進した。次いで、第１ロールからＰＶＡフィルムを剥離し、第１ロール非接触面を表面温度８０℃の第２ロールに対向させて、揮発分率が１０質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｃ）。さらに、第２ロールからＰＶＡフィルムを剥離して、第２ロール非接触面を表面温度７０℃の第３ロールに対向させて、揮発分率が５質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｄ）。その後、表面温度１１０℃の熱処理ロールで熱処理を行った後、ロール状に巻き取り、ＰＶＡフィルム（厚み６０μｍ、幅３ｍ）を得た。

[0096] 得られたＰＶＡフィルムの幅方向中央部からサンプルを切り取り、水の存在下でＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行った。得られたＤＳＣ曲線から、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

[0097] 次いで、ＰＶＡフィルムの７倍延伸時の破断数を評価したところ、破断数は１であった。延伸後のフィルムには弾力があり、配向に必要な張力が発生していると判断した。

以上の結果を表１にまとめた。

[0098] ［比較例１］

ＰＶＡ（けん化度９９．３モル％、重合度２４００、エチレン２モル％変性）１００質量部、可塑剤としてグリセリン９質量部、界面活性剤としてラウリン酸ジエタノールアミド０．１質量部、及び水からなる揮発分率７０質量％のＰＶＡ溶液を、加熱溶解して調製した。このＰＶＡ溶液をろ過したものを、表面温度８０℃の第１ロール上にＴダイからフィルム状に吐出し、揮発分率２０質量％まで乾燥した（乾燥工程Ａおよび乾燥工程Ｂ）。なお、第１ロールとの非接触面の膜面全体に８０℃の熱風を５ｍ／秒の速度で吹き付けて、乾燥を促進した。次いで、第１ロールからＰＶＡフィルムを剥離し、第１ロール非接触面を表面温度８０℃の第２ロールに対向させて、揮発分率が１０質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｃ）。さらに、第２ロールからＰＶＡフィルムを剥離して、第２ロール非接触面を表面温度８０℃の第３乾ロールに対向させて、揮発分率が５質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｄ）。その後、表面温度１１０℃の熱処理ロールで熱処理を行った後、ロール状に巻き取り、ＰＶＡフィルム（厚み３０μｍ、幅３ｍ）を得た。

[0099] 得られたＰＶＡフィルムの幅方向中央部からサンプルを切り取り、水の存在下でＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行った。得られたＤＳＣ曲線から、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

[0100] 次いで、ＰＶＡフィルムの７倍延伸時の破断数を評価したところ、破断数は９であった。破断したフィルムには粘着性があり、部分的に溶解していると判断した。

以上の結果を表１にまとめた。

[0101] ［比較例２］

ＰＶＡ（けん化度９９．９モル％、重合度２４００）１００質量部、可塑剤としてグリセリン９質量部、界面活性剤としてラウリン酸ジエタノールアミド０．１質量部、及び水からなる揮発分率６５質量％のＰＶＡ溶液を、加

熱溶解して調製した。このＰＶＡ溶液をろ過したものを、表面温度８０℃の第１乾燥ロール上にＴダイからフィルム状に吐出し、揮発分率２０質量％まで乾燥した（乾燥工程Ａおよび乾燥工程Ｂ）。なお、第１乾燥ロールとの非接触面の膜面全体に８０℃の熱風を５ｍ／秒の速度で吹き付けて、乾燥を促進した。次いで、第１乾燥ロールからＰＶＡフィルムを剥離し、第１ロール非接触面を表面温度８５℃の第２乾燥ロールに対向させて、揮発分率が１０質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｃ）。さらに、第２乾燥ロールからＰＶＡフィルムを剥離して、第２ロール非接触面を表面温度７５℃の第３乾燥ロールに対向させて、揮発分率が５質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｄ）。その後、表面温度１１０℃の熱処理ロールで熱処理を行った後、ロール状に巻き取り、ＰＶＡフィルム（厚み３０μｍ、幅３ｍ）を得た。

[0102] 得られたＰＶＡフィルムの幅方向中央部からサンプルを切り取り、水の存在下でＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行った。得られたＤＳＣ曲線から、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

[0103] 次いで、上記の方法にて得られたＰＶＡフィルムの７倍延伸時の破断数を評価したところ、破断数は８であった。破断したフィルムには粘着性があり、部分的に溶解していると判断した。

以上の結果を表１にまとめた。

[0104] ［比較例３］

ＰＶＡ（けん化度９９．９モル％、重合度２４００）１００質量部、可塑剤としてグリセリン９質量部、界面活性剤としてラウリン酸ジエタノールアミド０．１質量部、及び水からなる揮発分率６５質量％のＰＶＡ溶液を、加熱溶解して調製した。このＰＶＡ溶液をろ過したものを、表面温度９８℃の第１ロール上にＴダイからフィルム状に吐出し、揮発分率２０質量％まで乾燥した（乾燥工程Ａおよび乾燥工程Ｂ）。なお、第１ロールとの非接触面の膜面全体に９８℃の熱風を５ｍ／秒の速度で吹き付けて、乾燥を促進した。次いで、第１ロールからＰＶＡフィルムを剥離し、第１ロール非接触面を表

面温度９３℃の第２ロールに対向させて、揮発分率が１０質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｃ）。さらに、第２ロールからＰＶＡフィルムを剥離して、第２ロール非接触面を表面温度８５℃の第３ロールに対向させて、揮発分率が５質量％になるまで乾燥した（乾燥工程Ｄ）。その後、表面温度１１０℃の熱処理ロールで熱処理を行った後、ロール状に巻き取り、ＰＶＡフィルム（厚み３０μｍ、幅３ｍ）を得た。

[0105] 得られたＰＶＡフィルムの幅方向中央部からサンプルを切り取り、水の存在下でＰＶＡフィルムの示差走査熱量計（ＤＳＣ）の測定を行った。得られたＤＳＣ曲線から、溶解ピーク温度と溶解終了温度、溶解ピークの半値幅を求めた。

[0106] 次いで、ＰＶＡフィルムの７倍延伸時の破断数を評価したところ、破断数は７であった。破断したフィルムの粘着性は少ないが、実施例１～３のフィルムに比べ弾力に乏しいと判断した。

以上の結果を表１にまとめた。

[0107]

[表1]

	PVA		乾燥温度			溶解ピーク温度 (℃)	溶解終了温度 (℃)	溶解ピークの半値幅 (℃)	70℃水中7倍延伸時の破断数
	重合度	エチレン変性（モル%）	乾燥工程B (℃)	乾燥工程C (℃)	乾燥工程D (℃)				
実施例1	4000	–	94	85	75	66.4	95.3	27.3	0
実施例2	2400	2	94	85	75	76.2	95.1	26.7	0
実施例3	2400	–	92	80	75	72.5	94.2	26.7	0
実施例4	2400	–	90	80	70	72.5	93.2	26.4	1
比較例1	2400	2	80	80	80	71.1	92.6	26.1	9
比較例2	2400	–	80	85	75	70.6	92.8	25.3	8
比較例3	2400	–	98	93	85	70.6	96.2	27.7	7

[0108] 表１の実施例から明らかなように、本発明のＰＶＡフィルムによれば、高温水中で高倍率の延伸が可能であった。より具体的には、溶解終了温度が９３．２～９５．３℃の実施例１～４では、７０℃の温水中の７倍延伸時の破断数が０～１であり、高倍率で延伸した際の破断の発生が抑制されていることが分かる。また、実施例１～４では、乾燥工程Ｂにおける乾燥温度を９０～９４℃とし、乾燥工程Ｃにおける乾燥温度を８０～８５℃とし、乾燥工程Ｄにおける乾燥温度を７０～７５℃とすることで、溶解終了温度が９３℃以上９６℃未満のＰＶＡフィルムを得ることができた。一方、溶解完了温度が低すぎたり、あるいは高すぎたりした比較例のＰＶＡフィルムでは、高温水中で高倍率の延伸は困難であった。より具体的には、溶解終了温度が９３℃未満、９６℃以上の比較例１～３では、７０℃の温水中の７倍延伸時の破断数が７～９であった。また、比較例１、２では、乾燥工程Ｂにおける乾燥温度を９０℃未満としたため、溶解終了温度が９３℃未満となった。比較例３では、乾燥工程Ｂにおける乾燥温度を９５℃以上とし、乾燥工程Ｃにおける乾燥温度を９０℃以上とし、乾燥工程Ｄにおける乾燥温度を８０℃以上としたため、溶解終了温度が９６℃より高くなった。

請求の範囲

[請求項1] 水の存在下でポリビニルアルコールフィルムについて示差走査熱量計で熱流を測定したときにおいて、溶解終了温度が９３℃以上９６℃未満である、ポリビニルアルコールフィルム。

[請求項2] 水の存在下でポリビニルアルコールフィルムについて示差走査熱量計で熱流を測定したときにおいて、溶解ピークの半値幅が２６．５℃以上である、請求項１に記載のポリビニルアルコールフィルム。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のポリビニルアルコールフィルムから得られる偏光フィルム。

[請求項4] 製膜工程、乾燥工程Ｂ、乾燥工程Ｃ、及び乾燥工程Ｄを含むポリビニルアルコールフィルムの製造方法であって、

製膜工程は、揮発分率９０質量％以下のポリビニルアルコール溶液をフィルム状に吐出して製膜する工程であり、

乾燥工程Ｂは、揮発分率が２０質量％以上３０質量％以下のポリビニルアルコールフィルムを９０℃～９５℃で乾燥する工程であり、

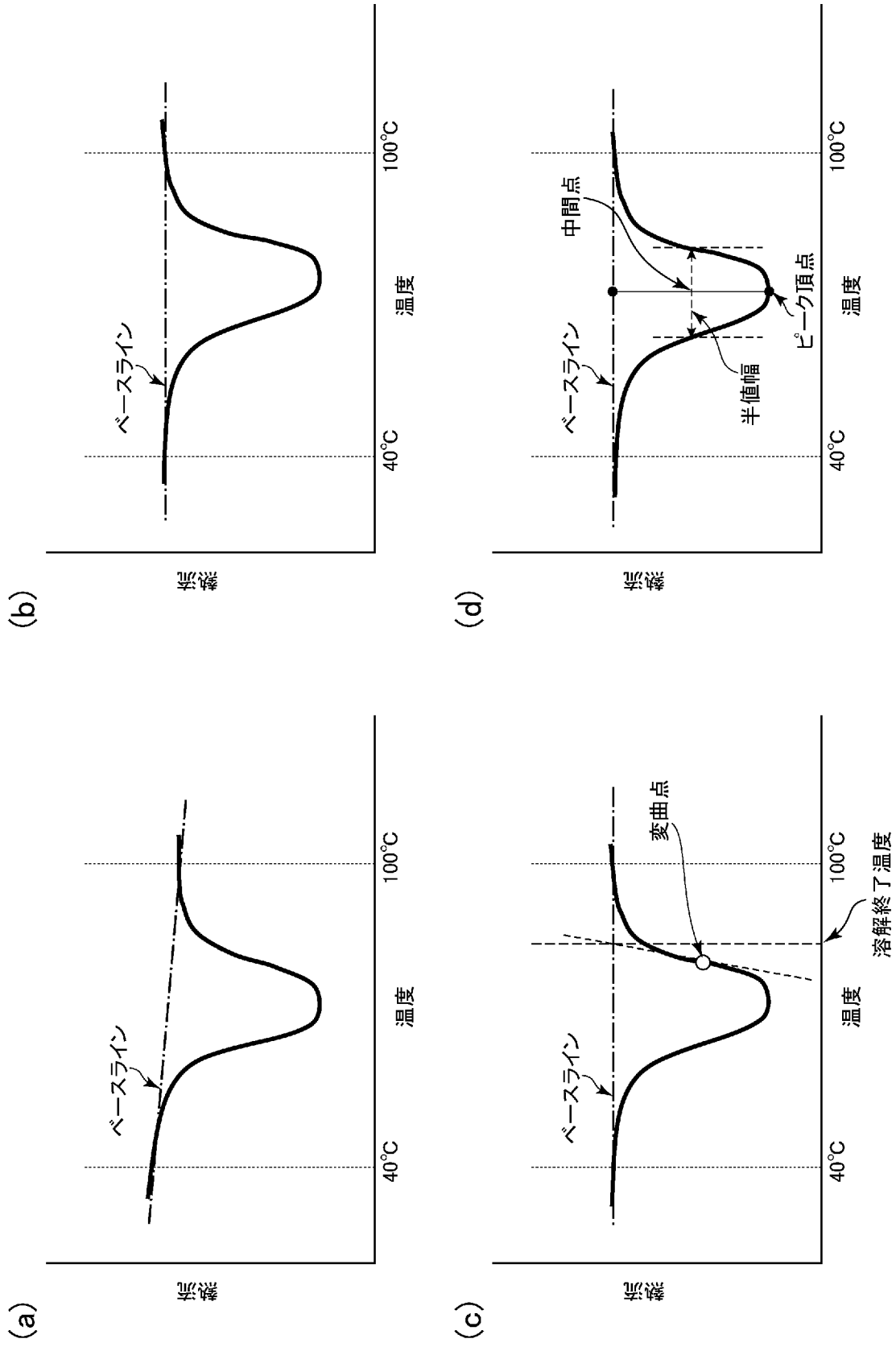
乾燥工程Ｃは、揮発分率が１０質量％以上２０質量％以下のポリビニルアルコールフィルムを８０℃～９０℃で乾燥する工程であり、

乾燥工程Ｄは、揮発分率が５質量％以上１０質量％以下のポリビニルアルコールフィルムを７０℃～８０℃で乾燥する工程であり、

製膜工程、乾燥工程Ｂ、乾燥工程Ｃ、乾燥工程Ｄの順で行う、

ポリビニルアルコールフィルムの製造方法。

[図1]


(a)
熱流
温度
40℃
100℃
ベースライン
(b)
熱流
温度
40℃
100℃
ベースライン
(c)
熱流
温度
40℃
100℃
ベースライン
変曲点
溶解終了温度
(d)
熱流
温度
40℃
100℃
ベースライン
中間点
半値幅
ピーク頂点

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/048148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i; ***G02B 5/30***(2006.01)i; ***G02F 1/1335***(2006.01)i
FI: C08J5/18 CEX; G02B5/30; G02F1/1335 510

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)

C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B29C55/00-55/30; B29C61/00-61/10; G02B5/30; G02F1/1335

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	WO 2019/054487 A1 (KURARAY CO) 21 March 2019 (2019-03-21) paragraphs [0084]-[0086], tables 1-2	1-4
A	JP 2012-032789 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD) 16 February 2012 (2012-02-16) examples	1-4
A	JP 10-325905 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD) 08 December 1998 (1998-12-08) claims, paragraph [0007]	1-4
A	WO 2012/132984 A1 (KURARAY CO) 04 October 2012 (2012-10-04) examples	1-4
A	WO 2013/146147 A1 (KURARAY CO) 03 October 2013 (2013-10-03) examples	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 March 2023	**20 March 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2022/048148

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/054487 A1	21 March 2019	KR 10-2020-0053523 A	
		CN 111405972 A	
		TW 201920393 A	
JP 2012-032789 A	16 February 2012	WO 2012/002194 A1	
		TW 201206959 A	
		CN 102834235 A	
		KR 10-2013-0012026 A	
JP 10-325905 A	08 December 1998	(Family: none)	
WO 2012/132984 A1	04 October 2012	CN 103442871 A	
		KR 10-2013-0124585 A	
		TW 201244914 A	
WO 2013/146147 A1	03 October 2013	KR 10-2013-0132667 A	
		CN 104169342 A	
		TW 201402661 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/048148

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 5/18(2006.01)i; G02B 5/30(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i
FI: C08J5/18 CEX; G02B5/30; G02F1/1335 510

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））

C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B29C55/00-55/30; B29C61/00-61/10; G02B5/30; G02F1/1335

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
X	WO 2019/054487 A1 (株式会社クラレ) 21.03.2019 (2019-03-21) [0084]-[0086], 表1-2	1-4
A	JP 2012-032789 A (日本合成化学工業株式会社) 16.02.2012 (2012-02-16) 実施例	1-4
A	JP 10-325905 A (日本合成化学工業株式会社) 08.12.1998 (1998-12-08) 特許請求の範囲, [0007]	1-4
A	WO 2012/132984 A1 (株式会社クラレ) 04.10.2012 (2012-10-04) 実施例	1-4
A	WO 2013/146147 A1 (株式会社クラレ) 03.10.2013 (2013-10-03) 実施例	1-4

☐ 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	国際調査報告の発送日
06.03.2023	20.03.2023

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）
深谷　陽子 4F 4516

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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/JP2022/048148

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/054487 A1	21.03.2019	KR 10-2020-0053523 A	
		CN 111405972 A	
		TW 201920393 A	
JP 2012-032789 A	16.02.2012	WO 2012/002194 A1	
		TW 201206959 A	
		CN 102834235 A	
		KR 10-2013-0012026 A	
JP 10-325905 A	08.12.1998	（ファミリーなし）	
WO 2012/132984 A1	04.10.2012	CN 103442871 A	
		KR 10-2013-0124585 A	
		TW 201244914 A	
WO 2013/146147 A1	03.10.2013	KR 10-2013-0132667 A	
		CN 104169342 A	
		TW 201402661 A	