

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5117639号
(P5117639)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012. 10. 26)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 9 C 41/24 (2006. 01)**C 0 8 J** 5/18 (2006. 01)**G 0 2 B** 5/30 (2006. 01)**B 2 9 K** 29/00 (2006. 01)**B 2 9 L** 7/00 (2006. 01)**B 2 9 C** 41/24**C 0 8 J** 5/18 C E X**G 0 2 B** 5/30**B 2 9 K** 29/00**B 2 9 L** 7/00

請求項の数 7 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-529043 (P2012-529043)

(86) (22) 出願日 平成24年3月19日 (2012. 3. 19)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2012/056976

(87) 国際公開番号 W02012/132984

(87) 国際公開日 平成24年10月4日 (2012. 10. 4)

審査請求日 平成24年8月2日 (2012. 8. 2)

(31) 優先権主張番号 特願2011-71793 (P2011-71793)

(32) 優先日 平成23年3月29日 (2011. 3. 29)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(74) 代理人 100093377

弁理士 辻 良子

(72) 発明者 森 保二郎

岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
会社クラレ内

(72) 発明者 風藤 修

岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
会社クラレ内

(72) 発明者 日笠 慎太郎

岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコール系重合体フィルムおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式 (I) および (II) を満足することを特徴とするポリビニルアルコール系重合体フィルム。

$$\frac{n(MD)_{Ave} - 0.1 \times 10^{-3}}{n(TD)_{Ave}} \times 10^{-3} \leq \frac{n(MD)_{Ave} + 0.25 \times 10^{-3}}{n(TD)_{Ave}} \quad (I)$$

$$n(TD)_{Ave} \leq 2.5 \times 10^{-3} \quad (II)$$

[上記式中、 $n(MD)_{Ave}$ は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの機械流れ方向の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値を示し、 $n(TD)_{Ave}$ は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの幅方向の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値を示す。]

【請求項 2】

下記の式 (III) を満足する、請求項 1 に記載のポリビニルアルコール系重合体フィルム。

$$1.3 \times 10^{-3} \leq \frac{n(MD)_{Ave}}{n(TD)_{Ave}} \leq 2.0 \times 10^{-3} \quad (III)$$

【請求項 3】

厚みが 30 ~ 65 μm の範囲内にある、請求項 1 または 2 に記載のポリビニルアルコール系重合体フィルム。

【請求項 4】

ポリビニルアルコール系重合体フィルムの製造方法であって、

(a) 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乾燥ロール上にポリビニルアルコール系重合体を含む製膜原液を膜状に吐出して部分乾燥した後にそれに続く乾燥ロールで更に乾燥して製膜し；その際に、

(b) 第1乾燥ロールの周速(S_1)に対するポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)の比(S_T/S_1)を0.990~1.050にし；

(c) ポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)に対する最終乾燥ロールの周速(S_L)の比(S_L/S_T)を0.960~0.980にし；

(d) 第1乾燥ロールの周速(S_1)に対する最終乾燥ロールの周速(S_L)の比(S_L/S_1)を0.970~1.010にする；

ことを特徴とするポリビニルアルコール系重合体フィルムの製造方法。

【請求項5】

第1乾燥ロールから剥離するときのポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率が17~30質量%である、請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】

各乾燥ロールのロール表面温度が65℃以上である、請求項4または5に記載の製造方法。

【請求項7】

ポリビニルアルコール系重合体を含む製膜原液の揮発分率が60~75質量%であり、第1乾燥ロールのロール表面温度が80~120℃であり、第1乾燥ロールの周速(S_1)が8~25m/分である、請求項4~6のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムおよびその製造方法、並びに当該フィルムから製造した偏光フィルムに関する。より詳細には、本発明は、高い限界延伸倍率を有して高倍率で延伸してもフィルムが破断しにくく、フィルムの破断に伴う延伸作業の中断などを生ずることなく、偏光性能などの光学性能に優れる延伸フィルムを高い歩留まりで、生産性よく製造することのできるポリビニルアルコール系重合体フィルムおよびその製造方法、並びに当該フィルムから製造した偏光フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

光の透過および遮蔽機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶などとともに液晶表示装置(LCD)の重要な構成要素である。この液晶表示装置の適用分野も、開発初期の頃の電卓および腕時計などの小型機器から、ノートパソコン、液晶モニター、液晶カラープロジェクター、液晶テレビ、車載用ナビゲーションシステム、携帯電話、屋内外で用いられる計測機器などの広い範囲に広がっており、特に液晶モニターや液晶テレビなどでは大画面化が進んでいる。

【0003】

偏光板は、一般に、ポリビニルアルコール系重合体フィルムを一軸延伸した後にヨウ素や二色性染料を用いて染色処理する方法、ポリビニルアルコール系重合体フィルムを染色して一軸延伸した後にホウ素化合物で固定処理を行う方法、前記いずれかの方法において染色と同時に固定処理を行う方法などによって偏光フィルムを製造し、それにより得られた偏光フィルムの片面または両面に三酢酸セルロースフィルムや酢酸・酪酸セルロースフィルムなどの保護膜を貼り合わせて製造される。

【0004】

近年、液晶表示装置の用途の拡大などに伴って、表示品質の高級化に加えて、一層のコストダウンや、取り扱い性の更なる向上が求められている。コストダウンの面からは、偏光フィルムを製造する際の生産スピードを向上させること、ポリビニルアルコール系重合

10

20

30

40

50

体フィルムを延伸する際の延伸切れ（破断）を防いで破断ロスを低減して歩留まりを向上させると共にフィルムの破断に伴う延伸作業や延伸・染色作業の中断を防ぐことなどが必要である。

偏光フィルムを製造する際の生産性の向上の1つとして、偏光フィルムを製造する際の乾燥時間の短縮化が求められており、かかる点から、偏光フィルム用の原反フィルムとして、従来は厚みが75 μm 程度のポリビニルアルコール系重合体フィルムが一般に用いられてきたが、近年、厚みが70 μm よりも薄い、一層薄膜化したポリビニルアルコール系重合体フィルムが求められている。

しかしながら、ポリビニルアルコール系重合体フィルムが薄くなるほど、高倍率で延伸したときに破断が生じ易いという問題があり、かかる点から、限界延伸倍率が高くて、薄くても、破断を生ずることなく高倍率で延伸することができ、それによって従来品と同等以上の偏光性能を有する偏光フィルムを、良好な作業性で、高い歩留りで、低コストで、生産性よく製造することのできるポリビニルアルコール系重合体フィルムが求められている。

【0005】

従来、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの延伸性の向上や延伸時の均一性の向上、ポリビニルアルコール系重合体フィルムを延伸して得られる偏光フィルムにおける偏光性能や耐久性の向上などを目的として、ポリビニルアルコール系重合体を含む原液を用いて乾燥しながら製膜するに当って、製膜ドロ（製膜に用いるロール間におけるポリビニルアルコール系重合体膜の搬送速度の比）の調整、製膜時のポリビニルアルコール系重合体膜の水分率の調整などが行われてきた。

【0006】

そのような従来技術としては、（1）一軸延伸したときに十分に分子配向した延伸フィルムが得られるようにするために、ポリビニルアルコール系重合体フィルムを製造するための製膜操作を、1以下の製膜ドロを採用して、製膜張力を限りなく低くして行う方法（特許文献1、特にその段落[0008]～[0009]、実施例など）；（2）高倍率の延伸が可能なポリビニルアルコール系重合体フィルムを得ることを目的として、ドラム製膜機を用いてポリビニルアルコール系重合体フィルムを製造する際に、[得られたポリビニルアルコール系重合体フィルムの巻き取り速度] / [製膜原料が供給される最上流に位置するドラムの速度]を、0.8～1.3にする方法（特許文献2）；（3）高倍率の延伸が可能なポリビニルアルコール系重合体フィルムを得ることを目的として、ドラム製膜機を用いてポリビニルアルコール系重合体フィルムを製造する際の乾燥工程において、フィルムの揮発分率が10重量%以下となる時点の工程速度 R_c と最終巻き取り速度 R_f の速度比（ R_f / R_c ）を0.9～1.1にする方法（特許文献3）などが知られている。

【0007】

また、（4）大面積においても均一な光学性能を有する幅広な偏光フィルムを製造できるポリビニルアルコール系フィルムを得るために、ポリビニルアルコール膜の揮発分が10%以下となっている工程に位置する乾燥ロールの速度（ R_c ）と巻取速度（ R_f ）との速度比（ R_f / R_c ）を0.9～1.1に制御し、乾燥工程の温度斑を小さくするなどして、MD方向の引張伸度（ S_M ）とTD方向の引張伸度（ S_T ）との比（ S_M / S_T ）が0.7～1.3のポリビニルアルコール系フィルムを製造する方法（特許文献4）；（5）大面積においても均一な光学性能を有する幅広な偏光フィルムを製造できるポリビニルアルコール系フィルムを得るために、ポリビニルアルコール膜の揮発分が10～50重量%に到達した時点で、最上流側に位置するドラムからポリビニルアルコール膜を剥離すると共に、最上流側に位置するドラムの速度 V_1 と、ポリビニルアルコール膜の揮発分がはじめて10重量%未満となった工程に位置するドラムの速度 V_2 の速度比 V_2 / V_1 を1.0～1.3にする方法（特許文献5）が知られている。

【0008】

更に、（6）均一な一軸延伸が可能で延伸したときに微細なクラックやボイドのない延

10

20

30

40

50

伸フィルムを与える特定のスキン層／コア層／スキン層からなるポリビニルアルコール系重合体フィルムを得るために、ポリビニルアルコール系重合体を含む揮発分率50～90質量%の原液を第1乾燥ロールで加熱すると同時に第1乾燥ロールに接触していないポリビニルアルコール系重合体膜面に所定の条件下で熱風を吹き付け、揮発分率が15～30質量%になった時点でポリビニルアルコール系重合体膜を第1乾燥ロールから剥離して第2乾燥ロールに接触させて乾燥し、その際に、第1乾燥ロールの周速(S_1)と第2乾燥ロールの周速(S_2)の比(S_2/S_1)を1.000～1.100にする方法(特許文献6)などが知られている。

【0009】

しかしながら、上記した特許文献1～6には、ポリビニルアルコール系重合体フィルム、特にフィルム厚みの薄いポリビニルアルコール系重合体フィルムを高倍率で一軸延伸したときに、フィルムに破断が生じないようにするための方策、特にフィルムの限界延伸倍率をより一層向上させるための方策については開示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平6-136151号公報

【特許文献2】特開2001-315141号公報

【特許文献3】特開2001-315146号公報

【特許文献4】特開2002-30164号公報

【特許文献5】特開2002-79531号公報

【特許文献6】特開2005-324355号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】「高分子サイエンス One Point 10 高分子の光物性」, 初版第3刷, 共立出版株式会社, 2007年12月15日, p. 19-21

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、限界延伸倍率が高くて、破断を生ずることなく高倍率で延伸することができ、それによって従来品と同等以上の光学性能を有する偏光フィルムなどの延伸フィルムを、良好な作業性で、高い歩留りで、低コストで、生産性よく製造することのできるポリビニルアルコール系重合体フィルムを提供することである。

特に、本発明の目的は、偏光フィルムの製造に従来用いられているポリビニルアルコール系重合体フィルムよりも薄くても高い限界延伸倍率を有していて、高倍率で延伸したときに破断を生ずることなく円滑に一軸延伸することができて従来よりも薄い延伸フィルムにすることができるとともに、偏光フィルムを製造する際の乾燥時間を一層短縮して、偏光フィルムをより生産性よく製造することのできるポリビニルアルコール系重合体フィルムを提供することである。

更に、本発明の目的は、前記した優れた特性を有するポリビニルアルコール系重合体フィルムを高い生産性で円滑に連続して製造することのできる方法を提供することである。

また、本発明の目的は、前記ポリビニルアルコール系重合体フィルムよりなる偏光フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の目的を達成すべく本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの機械流れ方向(長さ方向)の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値と幅方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値とが特定の関係を満たすようにすると共に、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの幅方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値を特定の数値範囲にすると、フィルムの限界延伸倍率が高くな

10

20

30

40

50

って、高倍率で延伸してもフィルムの破断が生じにくくなり、偏光性能などの光学性能に優れる偏光フィルムなどの延伸フィルムを、延伸作業を中断することなく、高い歩留まりで、低コストで、生産性よく製造できることを見出した。また、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの機械流れ方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値を特定の数値範囲にすると、フィルムの限界延伸倍率が一層向上することを見出した。

特に、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの機械流れ方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値と幅方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値とが特定の関係を満たし、且つ幅方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値が特定の範囲にある前記したポリビニルアルコール系重合体フィルムは、当該フィルムの厚みが、偏光フィルムの製造に従来一般に用いられてきたポリビニルアルコール系重合体フィルム
10
の厚みよりも薄い、30～65 μm程度の厚みであっても、高い限界延伸倍率を有しているために、破断を生ずることなく、高倍率で円滑に一軸延伸することができ、それによって偏光フィルムの製造時の一層の薄膜化が可能で、偏光フィルムを製造する際の乾燥時間を一層短縮できることを見出した。

【0014】

そして、本発明者らは、高い限界延伸倍率を有する前記したポリビニルアルコール系重合体フィルムは、ポリビニルアルコール系重合体を含む製膜原液を複数の乾燥ロールを備える製膜装置の第1乾燥ロール上に吐出した後、当該複数の乾燥ロールで順次乾燥して製膜し、その際に、第1乾燥ロールの周速に対するポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速の比を特定の数値範囲にし、ポリビニル
20
アルコール系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速に対する最終乾燥ロールの周速の比を特定の数値範囲にし、第1乾燥ロールの周速に対する最終乾燥ロールの周速の比を特定の数値範囲にすることによって、高い生産性で円滑に連続して製造できることを見出した。

【0015】

また、本発明者らは、上記の方法で限界延伸倍率の高いポリビニルアルコール系重合体フィルムを製造するに当っては、第1乾燥ロールから剥離するときのポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率を特定の数値範囲にすることが好ましいこと、各乾燥ロールのロール表面温度が65℃以上であることが好ましいこと、更に、ポリビニルアルコール系重合体を含む製膜原液の揮発分率を60～75質量%にし且つ第1乾燥ロールのロール表面
30
温度を80～120℃にすると、第1乾燥ロールの周速を8m/分以上の高速にしても、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの機械流れ方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値と幅方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値とが特定の関係を満たし、且つ幅方向の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値が所定の数値範囲にある、限界延伸倍率の高いポリビニルアルコール系重合体フィルムが円滑に生産性よく製造できることを見出し、それらの知見に基づいて更に検討を重ねて本発明を完成した。

【0016】

すなわち、本発明は、

(1) 下記の式(I)および(II)を満足することを特徴とするポリビニルアルコール系重合体フィルムである。
40

$$\frac{n(MD)_{Ave} - 0.1 \times 10^{-3}}{n(TD)_{Ave}} \leq \frac{n(MD)_{Ave} + 0.25 \times 10^{-3}}{n(TD)_{Ave}} \quad (I)$$

$$n(TD)_{Ave} \leq 2.5 \times 10^{-3} \quad (II)$$

[上記式中、 $n(MD)_{Ave}$ は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの機械流れ方向の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値を示し、 $n(TD)_{Ave}$ は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの幅方向の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値を示す。]

そして、本発明は、

(2) 下記の式(III)を満足する、前記(1)のポリビニルアルコール系重合体フィルム、
50

$1.3 \times 10^{-3} \leq n(MD)_{Ave} \leq 2.0 \times 10^{-3}$ (III); および、
 (3) 厚みが $30 \sim 65 \mu m$ の範囲内にある、前記(1)または(2)のポリビニルアルコール系重合体フィルム;
 である。

【0017】

更に、本発明は、

(4) ポリビニルアルコール系重合体フィルムの製造方法であって、

(a) 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乾燥ロール上にポリビニルアルコール系重合体を含む製膜原液を膜状に吐出して部分乾燥した後にそれに続く乾燥ロールで更に乾燥して製膜し; その際に、

(b) 第1乾燥ロールの周速(S_1)に対するポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)の比(S_T / S_1)を $0.990 \sim 1.050$ にし;

(c) ポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)に対する最終乾燥ロールの周速(S_L)の比(S_L / S_T)を $0.960 \sim 0.980$ にし;

(d) 第1乾燥ロールの周速(S_1)に対する最終乾燥ロールの周速(S_L)の比(S_L / S_1)を $0.970 \sim 1.010$ にする;

ことを特徴とするポリビニルアルコール系重合体フィルムの製造方法である。

【0018】

そして、本発明は、

(5) 第1乾燥ロールから剥離するときのポリビニルアルコール系重合体膜の揮発分率が17~30質量%である、前記(4)の製造方法;

(6) 各乾燥ロールのロール表面温度が $65^\circ C$ 以上である、前記(4)または(5)の製造方法; および、

(7) ポリビニルアルコール系重合体を含む製膜原液の揮発分率が $60 \sim 75$ 質量%であり、第1乾燥ロールのロール表面温度が $80 \sim 120^\circ C$ であり、第1乾燥ロールの周速(S_1)が $8 \sim 25 m/min$ である、前記(4)~(6)のいずれかの製造方法;

である。

そして、本発明は、

(8) 前記(1)~(3)のいずれかのポリビニルアルコール系重合体フィルムから製造した偏光フィルムである。

【発明の効果】

【0019】

本発明のポリビニルアルコール系重合体フィルムは、高い限界延伸倍率を有しているため、延伸フィルムを製造する際に、高倍率で一軸延伸しても、フィルムの破断が生じにくく、それによって、偏光性能などの光学性能に優れる偏光フィルムなどの延伸フィルムを、延伸作業を中断することなく、高い歩留まりで、低コストで、生産性よく製造することができる。

特に、本発明のポリビニルアルコール系重合体フィルムは、フィルムの厚みが、偏光フィルムなどを製造するために従来一般に用いられてきたポリビニルアルコール系重合体フィルムの厚みよりも薄い、 $30 \sim 65 \mu m$ 程度の厚みであっても、高い限界延伸倍率を有しているために、破断を生ずることなく、高倍率で円滑に一軸延伸することができ、それに伴って延伸フィルムを製造する際の一層の薄膜化が可能になり、偏光フィルムなどを製造する際の乾燥時間の一層の短縮化およびそれによる生産性の向上が可能になる。

また、近年、偏光フィルム用の原反フィルムとして、長さが $1000 m$ を超えるポリビニルアルコール系重合体フィルムも用いられているが、本発明のポリビニルアルコール系重合体フィルムは高い限界延伸倍率を有しているため、従来のものよりも一層高倍率で延伸することができ、それによってポリビニルアルコール系重合体フィルムからの偏光フィルムの取得量を従来よりも多くすることができる。

本発明の製造方法を採用することによって、上記した優れた特性を有する本発明のポリビニルアルコール系重合体フィルムを高い生産性で円滑に連続して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの $n(MD)_{Ave}$ を測定する際の試料の採取方法を示す概略図である。

【図2】図2は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの $n(TD)_{Ave}$ を測定する際の試料の採取方法を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に、本発明について詳細に説明する。

一般に、ポリビニルアルコール系重合体などの透明なポリマーを用いて製造した透明なフィルムでは、ポリマー鎖がずり応力による塑性変形や歪みなどによって流れ方向（機械流れ方向：長さ方向）に配向してポリマーを構成する原子団の分極方向がマクロ的に揃い、それによってポリマー特有の複屈折が生ずる（非特許文献1）。

ポリビニルアルコール系重合体フィルムにおける機械流れ方向の複屈折率 $[n(MD)]$ は下記の式 [i] から求められ、また幅方向の複屈折率 $[n(TD)]$ は下記の式 [ii] から求められる。

$$n(MD) = nMD - n_z \quad [i]$$

$$n(TD) = nTD - n_z \quad [ii]$$

〔式中、 nMD はフィルムの機械流れ方向（長さ方向）の屈折率、 nTD はフィルムの幅方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を示す。〕

非特許文献1に記載されているように、ポリビニルアルコール系重合体などの透明なポリマーを使用して製造したフィルムでは、フィルムを形成しているポリマー鎖が機械流れ方向（長さ方向）に配向しやすく、上記した特許文献1～6に記載されているポリビニルアルコール系重合体フィルムを含めて、ポリビニルアルコール系重合体フィルムでは、一般に「機械流れ方向の複屈折率 $[n(MD)]$ 」>「幅方向の複屈折率 $[n(TD)]$ 」という関係、すなわち、機械流れ方向の複屈折率 $[n(MD)]$ の方が幅方向の複屈折率 $[n(TD)]$ よりも大きくなりやすい。

【0022】

それに対して、本発明のポリビニルアルコール系重合体フィルムは、下記の式 (I) および (II) を満足するという点で、従来のポリビニルアルコール系重合体フィルムとは異なっている。

$$\frac{n(MD)_{Ave} - 0.1 \times 10^{-3}}{n(TD)_{Ave}} \leq \frac{n(MD)_{Ave} + 0.25 \times 10^{-3}}{n(TD)_{Ave}} \quad (I)$$

$$n(TD)_{Ave} \geq 2.5 \times 10^{-3} \quad (II)$$

〔上記式中、 $n(MD)_{Ave}$ は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの機械流れ方向の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値を示し、 $n(TD)_{Ave}$ は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムの幅方向の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値を示す。〕

【0023】

すなわち、上記の式 (I) にみるように、本発明のポリビニルアルコール系重合体フィルム（以下「ポリビニルアルコール」を「PVA」ということがある）では、PVA系重合体フィルムの機械流れ方向（PVA系重合体フィルムを連続製膜する際のライン方向）〔以下「長さ方向（MD）」ということがある〕の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値である「 $n(MD)_{Ave}$ 」が、PVA系重合体フィルムの幅方向（長さ方向と直角の方向）〔以下「幅方向（TD）」ということがある〕の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値である「 $n(TD)_{Ave}$ 」と同等もしくはある程度小さいか、または、「 $n(TD)_{Ave}$ 」を超えとしてもその量が僅かになっている。

更に、本発明のPVA系重合体フィルムは、当該式(I)と共に、上記の式(II)を満足しているという点にも特徴を有している。

【0024】

本発明のPVA系重合体フィルムは、上記の式(I)および(II)を満足することによって、フィルムの厚みが従来よりも薄い場合にも、高い限界延伸倍率を有し、それによって、偏光フィルムなどの延伸フィルムの製造時に高倍率で一軸延伸してもフィルムの破断が生じにくくなり、フィルムの破断に伴う延伸作業の中断を招くことなく、偏光性能などの光学性能に優れる、薄膜化した延伸フィルムを、高い歩留まりで生産性よく製造することができる。

上記の式(I)から外れると、PVA系重合体フィルムの限界延伸倍率が低くなり、高倍率で一軸延伸したときにフィルムの破断が生じ易くなり、特にフィルムの厚みが薄いときに破断が生じ易い。

本発明のPVA系重合体フィルムは、下記の式(I')を満足することが好ましく、下記の式(I'')を満足することがより好ましく、下記の式(I''')を満足することが更に好ましい。

$$\frac{n(MD)_{Ave} - 0.05 \times 10^{-3}}{3 \times 10^{-3}} \quad n(TD)_{Ave} \quad n(MD)_{Ave} + 0.2 \quad (I')$$

$$\frac{n(MD)_{Ave}}{n(TD)_{Ave}} \quad n(MD)_{Ave} + 0.2 \times 10^{-3} \quad (I'')$$

$$\frac{n(MD)_{Ave} + 0.05 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3}} \quad n(TD)_{Ave} \quad n(MD)_{Ave} + 0.1 \quad (I''') \quad 20$$

【0025】

また、前記した式(II)の範囲から外れて、PVA系重合体フィルムの $n(TD)_{Ave}$ が 2.5×10^{-3} を超えると、PVA系重合体フィルムの限界延伸倍率が低くなって、PVA系重合体フィルムを長さ方向(MD)に高倍率で延伸しにくくなり、光学性能に優れる延伸フィルムが得られにくくなる。

$n(TD)_{Ave}$ を過度に小さくするためにはPVA系重合体フィルムの製造時に幅方向の乾燥収縮を許容する必要性が生じてPVA系重合体フィルムの有効幅収率が低下する傾向があることから、本発明のPVA系重合体フィルムは、 $n(TD)_{Ave}$ が $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-3}$ の範囲にあることが好ましく、 $1.6 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ の範囲にあることがより好ましい。

【0026】

本発明のPVA系重合体フィルムは、上記の式(I)および(II)に加えて、下記の式(III)を更に満足することが好ましい。

$$1.3 \times 10^{-3} \quad n(MD)_{Ave} \quad 2.0 \times 10^{-3} \quad (III)$$

PVA系重合体フィルムの $n(MD)_{Ave}$ が 2.0×10^{-3} 以下であることにより、PVA系重合体フィルムの限界延伸倍率が一層高くなり、PVA系重合体フィルムを長さ方向(MD)に高倍率で延伸しやすくなり、光学性能に優れる延伸フィルムがより容易に得られる。一方、PVA系重合体フィルムの $n(MD)_{Ave}$ を 1.3×10^{-3} 未満にするためには、乾燥ロールの周速比を大きく低下させる必要があるため製膜時に乾燥ロール間でPVA系重合体膜にたるみが生じ易くなる傾向がある。

本発明のPVA系重合体フィルムは、 $n(MD)_{Ave}$ が $1.4 \times 10^{-3} \sim 1.95 \times 10^{-3}$ の範囲にあることがより好ましく、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.9 \times 10^{-3}$ の範囲にあることが更に好ましい。

【0027】

なお、PVA系重合体フィルムでは、フィルムの幅方向(TD)で $n(MD)_{Ave}$ および/または $n(TD)_{Ave}$ の値に変動があることが多く、特に幅方向の両端部では $n(MD)_{Ave}$ が高くなり易いが、少なくともPVA系重合体フィルムの幅方向(TD)の中央部で式(I)および(II)を、好ましくは式(I)~(III)を満たしていればよく、PVA系重合体フィルムの幅方向(TD)の中心部を中心とする幅方向(TD)の8

10

20

30

40

50

割以上の部分の全域で式 (I) および (II) を、好ましくは式 (I) ~ (III) を満たすことが好ましい。式 (I) および (II) を満たさない PVA 系重合体フィルムの幅方向 (TD) の両端部は、PVA 系重合体フィルムを長さ方向 (MD) に延伸する前に切断して除去 (耳取り) することができる。

【0028】

PVA 系重合体フィルムの「 $n(MD)_{Ave}$ 」[PVA 系重合体フィルムの長さ方向 (MD) の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値] および「 $n(TD)_{Ave}$ 」[PVA 系重合体フィルムの幅方向 (TD) の複屈折率を当該フィルムの厚み方向に平均化した値] は、以下の方法で測定することができる。

【0029】

《1》 $n(MD)_{Ave}$ の測定法：

(ここでは、PVA 系重合体フィルムの幅方向 (TD) の中央部における $n(MD)_{Ave}$ の測定法を例示する。)

(i) PVA 系重合体フィルムの長さ方向 (MD) の任意の位置で、図 1 の (a) に示すように、フィルムの幅方向 (TD) における中央部から $MD \times TD = 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の大きさの細片を切り出し、その細片を厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ の PET フィルムで両側を挟み、それを更に木枠に挟んでマイクロトーム装置に取り付ける。

(ii) 次に、前記で採取した細片を、図 1 の (b) に示すように (PET フィルムおよび木枠は図示せず)、細片の長さ方向 (MD) と平行に $10\text{ }\mu\text{m}$ 間隔でスライスし、図 1 の (c) に示す観察用のスライス片 ($MD \times TD = 2\text{ mm} \times 10\text{ }\mu\text{m}$) を 10 個作製する。このスライス片の中から、スライス面が平滑で且つスライス厚み斑のないスライス片 5 個を選び、それぞれをスライドガラス上に載せてマイクロスコープ (キーエンス社製) でスライス厚みを測定する。なお、観察は接眼 10 倍、対物 20 倍 (トータル 200 倍) の視野で行う。

(iii) 次いで、スライス面が観察できるように、スライス片を図 1 の (d) のように倒してスライス面を上向きとしてスライドガラス上に載せてカバーガラスとシリコンオイル (屈折率 1.04) で封じ、二次元光弾性評価システム「PA-micro」(株式会社フォトニククラティス製) を用いてスライス片 5 個のレタデーションを測定する。

(iv) 各スライス片のレタデーション分布を「PA-micro」の測定画面に表示した状態で、スライス片を横切るように当初のフィルムの表面に垂直な線を引き、その線分上でライン解析を行ってフィルムの厚み方向のレタデーション分布データを取得する。なお、観察は接眼 10 倍、対物 20 倍 (トータル 200 倍) の視野で行う。また、スライス片上で線分の通る位置が変わることによる誤差を抑えるため、線幅を 300 画素としてレタデーションの平均値を採用する。

(v) 上記で得られたフィルムの厚み方向のレタデーション分布の値をマイクロスコープで測定した厚みで除してフィルムの厚み方向の複屈折率 $n(MD)$ 分布を求め、当該フィルムの厚み方向の複屈折率 $n(MD)$ 分布の平均値を採る。スライス片 5 個について求めたそれぞれのフィルムの厚み方向の複屈折率 $n(MD)$ 分布の平均値を更に平均して、「 $n(MD)_{Ave}$ 」とする。

【0030】

《2》 $n(TD)_{Ave}$ の測定法：

(ここでは、PVA 系重合体フィルムの幅方向 (TD) の中央部における $n(TD)_{Ave}$ の測定法を例示する。)

(i) PVA 系重合体フィルムの長さ方向 (MD) の任意の位置で、図 2 の (a) に示すように、フィルムの幅方向 (TD) における中央部から $MD \times TD = 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の大きさの細片を切り出し、その細片を厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ の PET フィルムで両側を挟み、それを更に木枠に挟んでマイクロトーム装置に取り付ける。

(ii) 次に、前記で採取した細片を、図 2 の (b) に示すように (PET フィルムおよび木枠は図示せず)、細片の幅方向 (TD) と平行に $10\text{ }\mu\text{m}$ 間隔でスライスし、図 2 の (c) に示す観察用のスライス片 ($MD \times TD = 10\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ mm}$) を 10 個作製する。

このスライス片の中から、スライス面が平滑で且つスライス厚み斑のないスライス片 5 個を選び、それぞれをスライドガラス上に載せてマイクロスコップ（キーエンス社製）でスライス厚みを測定する。なお、観察は接眼 10 倍、対物 20 倍（トータル 200 倍）の視野で行う。

（iii） 次いで、スライス面が観察できるように、スライス片を図 2 の（d）のように倒してスライス面を上向きとしてスライドガラス上に載せてカバーガラスとシリコンオイル（屈折率 1.04）で封じ、二次元光弾性評価システム「PA-micro」（株式会社フォトニックス製）を用いてスライス片 5 個のレタデーションを測定する。

（iv） 各スライス片のレタデーション分布を「PA-micro」の測定画面に表示した状態で、スライス片を横切るように当初のフィルムの表面に垂直な線を引き、その線分上でライン解析を行ってフィルムの厚み方向のレタデーション分布データを取得する。なお、観察は接眼 10 倍、対物 20 倍（トータル 200 倍）の視野で行う。また、スライス片上で線分の通る位置が変わることによる誤差を抑えるため、線幅を 300 画素としてレタデーションの平均値を採用する。

（v） 上記で得られたフィルムの厚み方向のレタデーション分布の値をマイクロスコップで測定した厚みで除してフィルムの厚み方向の複屈折率 $n(TD)$ 分布を求め、当該フィルムの厚み方向の複屈折率 $n(TD)$ 分布の平均値を採る。スライス片 5 個について求めたそれぞれのフィルムの厚み方向の複屈折率 $n(TD)$ 分布の平均値を更に平均して、「 $n(TD)_{Ave}$ 」とする。

【0031】

本発明の PVA 系重合体フィルムの厚みは、5 ~ 150 μm の範囲にすることができるが、偏光フィルム用の原反として用いる場合などにおいては、30 ~ 65 μm にすることが好ましい。本発明の PVA 系重合体フィルムは高い限界延伸倍率を有しているため、フィルム厚を、従来偏光フィルム用原反として用いられることの多かった厚みが 75 μm 程度の PVA 系重合体フィルムよりも薄い、前記 30 ~ 65 μm にした場合に、フィルムの破断を生ずることなく高倍率で延伸することができ、それによって従来品と同等以上の偏光性能などの光学特性を有する延伸フィルムを高い歩留りで、円滑に生産性よく製造することができ、しかも厚みが 30 ~ 65 μm の PVA 系重合体フィルムを高倍率で延伸することによって、延伸後のフィルムの厚みを従来よりも一層薄くすることができるとともに、偏光フィルムを製造する際の乾燥時間を短くすることができ、偏光フィルムの製造速度を向上させることができる。

PVA 系重合体フィルムの厚みが厚すぎると、偏光フィルムを製造する際に乾燥が速やかに行われにくくなり、一方、PVA 系重合体フィルムの厚みが薄すぎると、偏光フィルムを製造するための一軸延伸時にフィルムの破断が生じ易くなる。

【0032】

本発明の PVA 系重合体フィルムの幅は特に制限されないが、近年、液晶テレビやモニターが大画面化しているので、それらに有効に用い得るようにするために幅は 2 m 以上であることが好ましく、3 m 以上であることがより好ましく、4 m 以上であることが更に好ましい。また、現実的な生産機で偏光板を製造する場合に、フィルムの幅が大き過ぎると均一な一軸延伸が困難になることがあるので、PVA 系重合体フィルムの幅は 8 m 以下であることが好ましい。

【0033】

本発明の PVA 系重合体フィルムは、その質量膨潤度が 180 ~ 250 % であることが好ましく、185 ~ 240 % であることがより好ましく、190 ~ 230 % であることが更に好ましい。PVA 系重合体フィルムの質量膨潤度が低すぎると、延伸しにくくなり、光学性能に優れる延伸フィルムを製造することが困難になる傾向があり、一方、質量膨潤度が高すぎると、延伸時の工程通過性が悪化したり、高耐久性の偏光フィルムが得られなくなることがある。

ここでいう質量膨潤度とは、PVA 系重合体フィルムを 30 の蒸留水中に 30 分間浸漬した際の質量を、前記浸漬後 105 で 16 時間乾燥した後の質量で除して得られる値

10

20

30

40

50

の百分率を意味し、具体的には以下の実施例に記載する方法により測定することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明の P V A 系重合体フィルムを形成する P V A 系重合体としては、例えば、ビニルエステルを重合して得られるポリビニルエステルをけん化して得られる P V A、P V A の主鎖にモノマーをグラフト共重合させた変性 P V A 系重合体、ビニルエステルとモノマーを共重合させた変性ポリビニルエステルをけん化することにより製造した変性 P V A 系重合体、未変性 P V A または変性 P V A 系重合体の水酸基の一部をホルマリン、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類で架橋したいわゆるポリビニルアセタール樹脂などを挙げることができる。

10

本発明の P V A 系重合体フィルムを形成する P V A 系重合体が変性 P V A 系重合体である場合は、P V A 系重合体における変性量は 1 5 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。

【 0 0 3 5 】

P V A 系重合体の製造に用いられる前記のビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、ラウリン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどを挙げることができる。これらのビニルエステルは、単独でまたは組み合わせて使用することができる。これらのビニルエステルのうち、酢酸ビニルが生産性の観点から好ましい。

【 0 0 3 6 】

20

また、前記したモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテンなどの炭素数 2 ~ 3 0 のオレフィン類 (- オレフィンなど) ; 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などのアクリル酸エステル類 (例えば、アクリル酸の炭素数 1 ~ 1 8 アルキルエステル) ; 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などのメタクリル酸エステル類 (例えば、メタクリル酸の炭素数 1 ~ 1 8 アルキルエステル) ; 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など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など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 - ビニルピロリドンなどの N - ビニルアミド類 ; 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などのビニルエーテル類 ; アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類 ; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類 ; 酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物 ; マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、その塩またはそのエステルなどの誘導体 ; ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物 ; 酢酸イソプロペニル ; 不飽和スルホン酸またはその誘導体などを挙げることができる。これらの中でも - オレフィンが好ましく、特にエチレンが好ましい。

30

40

【 0 0 3 7 】

本発明の P V A 系重合体フィルムを形成する P V A 系重合体の平均重合度は、得られる

50

偏光フィルムの偏光性能および耐久性などの点から、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましく、2000以上が更に好ましい。一方、PVA系重合体の平均重合度の上限は、均質なPVA系重合体フィルムの製造の容易性、延伸性などの点から8000以下が好ましく、特に6000以下が好ましい。

ここで、本明細書におけるPVA系重合体の「平均重合度」とは、JIS K6726 - 1994に準じて測定される平均重合度をいい、PVA系重合体を再けん化し、精製した後に30の水中で測定した極限粘度から求められる。

【0038】

本発明のPVA系重合体フィルムを形成するPVA系重合体のけん化度は、得られる偏光フィルムの偏光性能および耐久性などの点から、95.0モル%以上が好ましく、98.0モル%以上がより好ましく、99.0モル%以上が更に好ましく、99.3モル%以上が最も好ましい。

10

ここで、本明細書におけるPVA系重合体の「けん化度」とは、けん化により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系重合体のけん化度は、JIS K6726 - 1994の記載に準じて測定することができる。

【0039】

本発明のPVA系重合体フィルムの製法は特に限定されず、上記した式(I)および(II)を満たすPVA系重合体フィルムを製造し得る方法であればいずれの方法で製造してもよいが、本発明のPVA系重合体フィルムは、

20

(a) 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乾燥ロール上にPVA系重合体を含む製膜原液を膜状に吐出して部分乾燥した後にそれに続く乾燥ロールで更に乾燥して製膜し；その際に、

(b) 第1乾燥ロールの周速(S_1)に対する、PVA系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)の比(S_T/S_1)を0.990~1.050にし；

(c) PVA系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)に対する、最終乾燥ロールの周速(S_L)の比(S_L/S_T)を0.960~0.980にし；

30

(d) 第1乾燥ロールの周速(S_1)に対する、最終乾燥ロールの周速(S_L)の比(S_L/S_1)を0.970~1.010にする；

ことからなる、本発明の製造方法によって、高い生産性で円滑に連続して製造することができる。

【0040】

上記した本発明のPVA系重合体フィルムの製造方法について以下により具体的に説明する。

PVA系重合体を含む製膜原液は、PVA系重合体を液体媒体と混合して溶液にしたり、液体媒体などを含むPVA系重合体ペレットなどを溶融して熔融液にしたりすることによって調製することができる。

40

PVA系重合体の液体媒体への溶解、液体媒体などを含むPVA系重合体ペレットの溶融は、攪拌式混合装置、溶融押出機などを使用して行うことができる。

その際に用いる液体媒体としては、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、エチレンジアミン、ジエレントリアミンなどを挙げることができ、これらの液体媒体は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも水、ジメチルスルホキシド、または両者の混合物が好ましく用いられ、特に水がより好ましく用いられる。

【0041】

PVA系重合体の液体媒体への溶解や溶融の促進、フィルム製造時の工程通過性の向上、得られるPVA系重合体フィルムの延伸性向上などの点から、製膜原液に可塑剤を添加

50

することが好ましい。

可塑剤としては多価アルコールが好ましく用いられ、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などを挙げることができる。これらの中でも延伸性の向上効果に優れる点から、グリセリン、ジグリセリンおよびエチレングリコールのうちの１種または２種以上が好ましく使用される。

【 0 0 4 2 】

可塑剤の添加量は、PVA系重合体１００質量部に対して０～３０質量部が好ましく、３～２５質量部がより好ましく、５～２０質量部が特に好ましい。可塑剤の添加量がPVA系重合体１００質量部に対して３０質量部を超えると、得られるPVA系重合体フィルムが柔らかくなりすぎて取り扱い性が低下する場合がある。

10

【 0 0 4 3 】

PVA系重合体フィルムを製造する際の乾燥ロールからの剥離性の向上、得られるPVA系重合体フィルムの取り扱い性などの点から、製膜原液に界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤の種類としては特に限定はないが、アニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤が好ましく用いられる。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸カリウムなどのカルボン酸型、オクチルサルフェートなどの硫酸エステル型、ドデシルベンゼンスルホネートなどのスルホン酸型のアニオン性界面活性剤が好適である。

20

また、ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなど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など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など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など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など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などのポリプロピレングリコールエーテル型、オレイン酸ジエタノールアミドなど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などのアリルフェニルエーテル型のノニオン性界面活性剤が好適である。これらの界面活性剤は１種を単独でまたは２種以上を組み合わせることができる。

【 0 0 4 4 】

30

界面活性剤の添加量は、PVA系重合体１００質量部に対して０．０１～１質量部が好ましく、０．０２～０．５質量部がより好ましく、０．０５～０．３質量部が特に好ましい。０．０１質量部より少ないと、製膜性、剥離性の向上効果が現れにくくなることがあり、一方、１質量部より多いと、界面活性剤がフィルム表面に溶出してブロッキングの原因になり、取り扱い性が低下する場合がある。

【 0 0 4 5 】

製膜原液は、本発明のPVA系重合体フィルムの特性を阻害しない範囲で、各種添加剤、例えば、安定化剤（例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、相溶化剤、ブロッキング防止剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、分散剤、流動化剤、抗菌剤などを含んでいてもよい。これらの添加剤は、１種を単独でまたは２種以上を組み合わせることができる。

40

【 0 0 4 6 】

PVA系重合体フィルムの製造に用いる製膜原液の揮発分率は、６０～７５質量％が好ましく、６５～７０質量％がより好ましい。製膜原液の揮発分率が６０質量％より小さいと、製膜原液の粘度が高くなって濾過や脱泡が困難となる他、製膜自体が困難となる場合がある。一方、製膜原液の揮発分率が７５質量％より大きいと、粘度が低くなり過ぎてPVA系重合体フィルムの厚みの均一性が損なわれる場合がある。

ここで、本明細書でいう「製膜原液の揮発分率」とは、下記の式〔iii〕により求めた揮発分率をいう。

$$\text{製膜原液の揮発分率（質量％）} = \{ (W a - W b) / W a \} \times 100 \quad [iii]$$

50

[式中、 W_a は製膜原液の質量 (g)、 W_b は W_a (g) の製膜原液を 105 の電熱乾燥機中で 16 時間乾燥した後の質量 (g) を示す。]

【 0047 】

PVA系重合体フィルムの製造に用いる、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、5～30個であることが更に好ましい。

複数の乾燥ロールは、例えば、ニッケル、クロム、銅、鉄、ステンレススチールなどの金属から形成されていることが好ましく、特にロール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。また、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。

10

複数の乾燥ロールにおける各乾燥ロールのロール表面温度は65℃以上であることが好ましく、75℃以上であることがより好ましい。また、各乾燥ロールのロール表面温度は、最終工程またはそれに近い工程で熱処理ロールとして用いることのできる乾燥ロールのロール表面温度については100℃以上、より好ましくは100～120℃であることが好ましいが、それ以外の乾燥ロールのロール表面温度は100℃以下であることが好ましい。

【 0048 】

本発明で使用する製膜装置は、必要に応じて、複数の乾燥ロールに続いて、熱風炉式の熱風乾燥装置、熱処理装置、調湿装置などを有していてもよい。

20

【 0049 】

製膜装置の第1乾燥ロール上にPVA系重合体を含む製膜原液を膜状に吐出するに当たっては、例えば、T型スリットダイ、ホッパープレート、I-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系重合体を含む製膜原液を第1乾燥ロール上に膜状に吐出（流延）する。

第1乾燥ロール上に膜状に吐出したPVA系重合体を含む液は、第1乾燥ロール上で乾燥して、PVA系重合体膜の揮発分率が好ましくは17～30質量%、より好ましくは17～29質量%、更に好ましくは18～28質量%になった時点で第1乾燥ロールから剥離する。

第1乾燥ロールから剥離する際のPVA系重合体膜の揮発分率が17質量%未満であると、 $n(TD)_{Ave}$ に対する $n(MD)_{Ave}$ の値が大きくなって式(Ⅰ)を満たさなくなる傾向があり、一方、第1乾燥ロールから剥離する際のPVA系重合体膜の揮発分率が30質量%を超えると、第1乾燥ロールからの剥離が困難になって場合によっては破断したり、ムラが発生しやすくなったりする傾向がある。

30

【 0050 】

ここで、本明細書における「PVA系重合体膜またはPVA系重合体フィルムの揮発分率」とは、下記の式[iv]により求めた揮発分率をいう。

$$A(\text{質量}\%) = \{ (W_c - W_d) / W_c \} \times 100 \quad [iv]$$

[式中、 A は、PVA系重合体膜またはPVA系重合体フィルムの揮発分率 (質量%)、 W_c はPVA系重合体膜またはPVA系重合体フィルムから採取したサンプルの質量 (g)、 W_d は前記サンプル W_c (g) 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。]

40

【 0051 】

PVA系重合体、グリセリンなどの多価アルコール（可塑剤）、界面活性剤および水を用いて調製した製膜原液から形成されるPVA系重合体膜またはPVA系重合体フィルムでは、前記した「温度50℃、圧力0.1kPa以下で4時間」という条件下で乾燥したときには主として水のみが揮発し、水以外の他の成分の殆どは揮発せずにPVA系重合体膜またはPVA系重合体フィルム中に残留するので、PVA系重合体膜またはPVA系重合体フィルムの揮発分率は、PVA系重合体膜またはPVA系重合体フィルム中に含まれている水分量（水分率）を測定することにより求めることができる。

50

【 0 0 5 2 】

第1乾燥ロールでの乾燥に当っては、均一乾燥性、乾燥速度などの点から、第1乾燥ロールのロール表面温度は80～120であることが好ましく、85～105であることがより好ましく、93～99であることが更に好ましい。第1乾燥ロールの表面温度が120を超えるとフィルムが発泡し易くなり、一方、80未満では第1乾燥ロール上での乾燥が不十分となり、剥離不良の原因となり易い。

第1乾燥ロールの周速(S_1)は、均一乾燥性、乾燥速度およびPVA系重合体フィルムの生産性などの点から、8～25m/分であることが好ましく、11～23m/分であることがより好ましく、14～22m/分であることが更に好ましい。第1乾燥ロールの周速(S_1)が8m/分未満であると生産性が低下するとともに、複屈折が大きくなり易く好ましくない。一方、第1乾燥ロールの周速(S_1)が25m/分を超えると第1乾燥ロール上での乾燥が不十分となり易く好ましくない。

10

【 0 0 5 3 】

膜状に吐出したPVA系重合体を含む製膜原液の第1乾燥ロール上での部分乾燥は、第1乾燥ロールからの熱のみによって行ってもよいが、第1乾燥ロールで加熱すると同時に第1乾燥ロールに接触していない膜面(以下「第1乾燥ロール非接触面」ということがある)に熱風を吹き付けて、PVA系重合体膜の両面から熱を与えて乾燥を行うことが、均一乾燥性、乾燥速度などの点から好ましい。

第1乾燥ロール上にあるPVA系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面に熱風を吹き付けるに当っては、第1乾燥ロール非接触面の全領域に対して風速1～10m/秒の熱風を吹き付けることが好ましく、風速2～8m/秒の熱風を吹き付けることがより好ましく、風速3～8m/秒の熱風を吹き付けることが更に好ましい。

20

第1乾燥ロール非接触面に吹き付ける熱風の風速が小さ過ぎると、本発明で目的としている限界延伸倍率の高いPVA系重合体フィルムが得られにくくなるとともに、第1乾燥ロール上での乾燥時に水蒸気などの結露が発生し、その水滴がPVA系重合体膜に滴下して最終的に得られるPVA系重合体フィルムにおける欠陥が生じ易くなる。一方、第1乾燥ロール非接触面に吹き付ける熱風の風速が大き過ぎると、本発明で目的としている限界延伸倍率の高いPVA系重合体フィルムが得られにくくなるとともに、最終的に得られるPVA系重合体フィルムに厚み斑が発生し、それに伴って染色斑の発生などのトラブルが発生し易くなる。

30

【 0 0 5 4 】

PVA系重合体膜の第1乾燥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、50～150であることが好ましく、70～120であることがより好ましく、80～95であることが更に好ましい。またPVA系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面に吹き付ける熱風の露点温度は10～15であることが好ましい。PVA系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面に吹き付ける熱風の温度が低すぎると、乾燥効率、均一乾燥性などが低下し易く、一方、高すぎると発泡が生じ易くなる。

【 0 0 5 5 】

PVA系重合体膜の第1乾燥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、風速が均一で且つ温度が均一な熱風をPVA系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面、好ましくはその全体に均一に吹き付け得る方式のいずれもが採用でき、そのうちでもノズル方式、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系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面への熱風の吹き付け方向は、第1乾燥ロール非接触面に対向する方向であっても、PVA系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面の円周形状にほぼ沿った方向(第1乾燥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。

40

【 0 0 5 6 】

また、第1乾燥ロール上でのPVA系重合体膜の乾燥時に、乾燥によってPVA系重合体膜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系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面に吹き付ける熱風の風

50

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。

【0057】

第1乾燥ロール上で好ましくは揮発分率17～30質量%にまで乾燥したPVA系重合体膜を第1乾燥ロールから剥離し、今度は、PVA系重合体膜の第1乾燥ロール非接触面を第2乾燥ロールに対向させて第2乾燥ロールで乾燥するのが好ましい。

第1乾燥ロールの周速(S_1)に対する第2乾燥ロールの周速(S_2)の比(S_2/S_1)は、1.005～1.090であることが好ましく、1.010～1.080であることがより好ましい。比(S_2/S_1)が1.005未満であると、第1乾燥ロールからのPVA系重合体膜の剥離点が不均一となり易く、幅方向の複屈折率斑が大きくなり、光学用フィルム原反として使用することができなくなることがある。また、比(S_2/S_1)が1.090を超えると高い限界延伸倍率を有する本発明のPVA系重合体フィルムが得られにくくなる。

【0058】

第2乾燥ロールでの乾燥に当っては、均一乾燥性、乾燥速度などの点から、第2乾燥ロールのロール表面温度は65～100であることが好ましく、65～98であることがより好ましく、75～96であることが更に好ましい。

【0059】

第2乾燥ロールで乾燥したPVA系重合体膜を、第2乾燥ロールから剥離し、製膜装置に設けた乾燥ロールの数などに応じて、第3乾燥ロール、第4乾燥ロール、第5乾燥ロール、・・・などの複数の乾燥ロールによって順次乾燥する。

その際に、本発明では、第1乾燥ロールの周速(S_1)に対する、PVA系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)の比(S_T/S_1)が0.990～1.050になるようにして、PVA系重合体膜にかかる張力を調節しながら乾燥を行う。ここで、「PVA系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロール」とは、乾燥ロール上でPVA系重合体膜の揮発分率が13質量%になった場合には当該乾燥ロールを意味し、2つの乾燥ロール間で揮発分率が13質量%になった場合には当該2つの乾燥ロールのうち、後に位置する乾燥ロールを意味する。比(S_T/S_1)を前記した範囲にすることによって、PVA系重合体膜の揮発分率が13質量%になるまでの乾燥工程において、フィルムのたるみや巻き付きなどのトラブルを発生することなく、長さ方向(MD)の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値[$n(MD)_{Ave}$]および幅方向(TD)の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値[$n(TD)_{Ave}$]が、上記の式(I)および(II)、更には上記の式(III)を満足する本発明のPVA系重合体フィルムを円滑に製造することができる。

PVA系重合体フィルムを製造する際の前記した比(S_T/S_1)は、1.000～1.045であることが好ましい。

【0060】

本発明では、揮発分率が13質量%になったPVA系重合体膜を後続の乾燥ロールで更に乾燥してPVA系重合体フィルムを製造する。その際に、本発明では、PVA系重合体膜の揮発分率が13質量%になったときの乾燥ロールの周速(S_T)に対する、最終の乾燥ロールの周速(S_L)の比(S_L/S_T)を、0.960～0.980の範囲にしながら乾燥を行う。比(S_L/S_T)を前記した範囲にすることによって、最終的なPVA系重合体フィルムを得るまでの乾燥工程において、フィルムのたるみや巻き付きなどのトラブルを発生することなく、長さ方向(MD)の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値[$n(MD)_{Ave}$]および幅方向(TD)の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値[$n(TD)_{Ave}$]が、上記の式(I)および(II)、更には上記の式(III)を満足する本発明のPVA系重合体フィルムを円滑に製造することができる。

PVA系重合体フィルムを製造する際の前記した比(S_L/S_T)は、0.963～0.976であることが好ましい。

【0061】

また、上記した方法でPVA系重合体フィルムを製造するに当っては、PVA系重合体

フィルムの長さ方向 (MD) の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値 $[n(MD)_{Ave}]$ および幅方向 (TD) の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値 $[n(TD)_{Ave}]$ は、第 1 乾燥ロールの周速 (S_1) と最終乾燥ロールの周速 (S_L) の比 (S_L/S_1) に応じて変動する。上記の式 (I) および (II)、更には上記の式 (III) を満足する本発明の PVA 系重合体フィルムを円滑に製造するために、第 1 乾燥ロールの周速 (S_1) に対する、最終乾燥ロールの周速 (S_L) の比 (S_L/S_1) を $0.970 \sim 1.010$ の範囲にすることが必要であり、 $0.972 \sim 1.008$ の範囲にすることが好ましく、 $0.975 \sim 1.006$ の範囲にすることがより好ましい。それによって、上記の式 (I) および (II)、更には上記の式 (III) を満足する PVA 系重合体フィルムを、シワやたるみの発生を抑制しながら円滑に製造することができる。

10

【0062】

上記した本発明の製造方法において、最終乾燥ロールまたは最終に近い乾燥ロールと最終乾燥ロールは、その表面温度を高くして熱処理ロールとして用いてもよい。乾燥ロールを熱処理ロールとして使用する場合は、ロール表面温度は $90 \sim 140$ が好ましく、 $100 \sim 130$ がより好ましい。

また、乾燥ロールとは別に、熱処理装置を設けてもよい。

【0063】

第 1 乾燥ロールから最終乾燥ロールに至る過程で PVA 系重合体膜を乾燥する際の加熱方向に特に制限はないが、PVA 系重合体膜をより均一に乾燥することができることから、PVA 系重合体膜の任意の部分における表面と裏面とが、第 1 乾燥ロールから最終乾燥ロールまでの各乾燥ロールに交互に接触するように乾燥するのが好ましい。

20

【0064】

上記の乾燥処理を行った PVA 系重合体フィルムは、必要に応じて、熱処理、調湿処理などを行い、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 系重合体フィルムを得ることができる。

上記した一連の処理によって最終的に得られる PVA 系重合体フィルムの揮発分率は $1 \sim 5$ 質量% の範囲にあることが好ましく、 $2 \sim 4$ 質量% の範囲にあることがより好ましい。

【0065】

本発明の PVA 系重合体フィルムから偏光フィルムを製造するには、例えば、PVA 系重合体フィルムを染色、一軸延伸、固定処理、乾燥処理、更に必要に応じて熱処理を行えばよい。染色と一軸延伸の順序は特に限定されず、一軸延伸処理の前に染色処理を行ってもよいし、一軸延伸処理と同時に染色処理を行ってもよいし、または一軸延伸処理の後に染色処理を行ってもよい。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。

30

【0066】

PVA 系重合体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、Direct Black 17、19、154; Direct Brown 44、106、195、210、223; Direct Red 2、23、28、31、37、39、79、81、240、242、247; Direct Blue 1、15、22、78、90、98、151、168、202、236、249、270; Direct Violet 9、12、51、98; Direct Green 1、85; Direct Yellow 8、12、44、86、87; Direct Orange 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使用することができる。染色は、通常、PVA 系重合体フィルムを上記染料を含有する溶液中に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。

40

【0067】

PVA 系重合体フィルムを長さ方向 (MD) に延伸する一軸延伸は、湿式延伸法または乾熱延伸法のいずれで行ってもよい。湿式延伸法により一軸延伸する場合は、ホウ酸を含む温水中で一軸延伸してもよいし、前記した染料を含有する溶液中や後記固定処理浴中で

50

一軸延伸してもよいし、吸水後のPVA系重合体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。一軸延伸処理の際の延伸温度は特に限定されないが、PVA系重合体フィルムを温水中で延伸（湿式延伸）する場合は好ましくは30～90、より好ましくは40～70、更に好ましくは45～65の温度が採用され、乾熱延伸する場合は50～180の温度が好ましく採用される。また、一軸延伸処理の延伸倍率（多段で一軸延伸を行う場合は合計の延伸倍率）は、偏光性能の点からフィルムが切断する直前までできるだけ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更に好ましい。延伸倍率の上限は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。

10

延伸後のフィルム（偏光フィルム）の厚みは、5～35 μ m、特に20～30 μ mであることが好ましい。

【0068】

偏光フィルムの製造に当っては、一軸延伸された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処理浴中に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。

【0069】

一軸延伸処理、または一軸延伸処理と固定処理を行ったフィルムを次いで乾燥処理（熱処理）するのが好ましい。乾燥処理（熱処理）の温度は30～150、特に50～140であることが好ましい。乾燥処理（熱処理）の温度が低過ぎると、得られる偏光フィルムの寸法安定性が低下し易くなり、一方、高すぎると染料の分解などに伴う偏光性能の低下が発生し易くなる。

20

【0070】

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、光学的に透明で且つ機械的強度を有する保護膜を貼り合わせて偏光板にすることができる。その場合の保護膜としては、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。また、保護膜を貼り合わせるための接着剤としては、PVA系接着剤やウレタン系接着剤などが一般に使用されており、そのうちでもPVA系接着剤が好ましく用いられる。

30

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際に、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同時に貼り合わせてもよい。

【実施例】

【0071】

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

以下の実施例および比較例において、製膜原液の揮発分率、PVA膜またはPVAフィルムの揮発分率（水分率）、PVAフィルムの各物性、および偏光フィルムの光学性能は以下の方法により測定した。

40

【0072】

（1）製膜原液の揮発分率：

上記した方法にしたがって、上記の式[iii]により求めた。

（2）PVA膜またはPVAフィルムの揮発分率（水分率）：

上記した方法にしたがって、上記の式[iv]により求めた。

なお、PVA膜またはPVAフィルムの揮発分率（水分率）の測定は、乾燥ロールから取り出したPVA膜またはPVAフィルムの幅方向（TD）中央部から採取したサンプルを用いて行った。

【0073】

50

(3) PVAフィルムの $n(MD)_{Ave}$:

PVAフィルムの幅方向(TD)の中央部における $n(MD)_{Ave}$ を「《1》 $n(MD)_{Ave}$ の測定法」の項目において上記した方法により求め、これをPVAフィルムの $n(MD)_{Ave}$ とした。

(4) PVAフィルムの $n(TD)_{Ave}$:

PVAフィルムの幅方向(TD)の中央部における $n(TD)_{Ave}$ を「《2》 $n(TD)_{Ave}$ の測定法」の項目において上記した方法により求め、これをPVAフィルムの $n(TD)_{Ave}$ とした。

【0074】

(5) PVAフィルムの質量膨潤度 :

PVAフィルムを1.5gとなるようにカットし、30の蒸留水1000g中に30分間浸漬し、30分間浸漬後にPVAフィルムを取り出し、濾紙で表面の水を吸い取った後、その質量(W_e)を測定した。続いてそのPVAフィルムを105の乾燥機で16時間乾燥した後、その質量(W_f)を測定した。得られた質量 W_e および W_f から、以下の式[v]によって、PVAフィルムの質量膨潤度を求めた。

$$\text{質量膨潤度}(\%) = (W_e / W_f) \times 100 \quad [v]$$

【0075】

(6) PVAフィルムの限界延伸倍率 :

以下の実施例または比較例で得られた延伸前のPVAフィルムの幅方向(TD)の中央部から長さ方向(MD)×幅方向(TD)=10cm×5cmの試験片を採取し、当該試験片の長さ方向の両端を、延伸部分のサイズが長さ方向(MD)×幅方向(TD)=5cm×5cmとなるように延伸治具に固定し、30の水中に38秒間浸漬している間に12cm/分の延伸速度で元の長さの2.2倍に長さ方向(MD)に一軸延伸(1段目延伸)した後、ヨウ素を0.03質量%およびヨウ化カリウムを3質量%の濃度で含有する温度30のヨウ素/ヨウ化カリウム水溶液中に90秒間浸漬している間に12cm/分の延伸速度で元の長さの3.3倍まで長さ方向(MD)に一軸延伸(2段目延伸)し、次いでホウ酸を3質量%およびヨウ化カリウムを3質量%の濃度で含有する温度30のホウ酸/ヨウ化カリウム水溶液中に約20秒間浸漬している間に12cm/分の延伸速度で元の長さの3.6倍まで長さ方向(MD)に一軸延伸(3段目延伸)し、続いてホウ酸を4質量%およびヨウ化カリウムを約5質量%の濃度で含有する温度約60のホウ酸/ヨウ化カリウム水溶液中に浸漬しながら12cm/分の延伸速度で試験片が破断するまで長さ方向(MD)に一軸延伸し、試験片が破断したときの延伸倍率(元の長さに対する破断時の長さの比)を読み取った。

同じPVAフィルムについて、上記した延伸試験を5回行って、その平均値をとってPVAフィルムの限界延伸倍率(倍)とした。

【0076】

(7) 偏光フィルムの光学性能 :

(i) 透過率 :

以下の実施例または比較例で得られた偏光フィルムの幅方向の中央部から、偏光フィルムの配向方向に平行に1.5cm×1.5cmの正方形のサンプルを2枚採取し、それぞれについて日立製作所製の分光光度計V-7100(積分球付属)を用いて、JIS Z 8722(物体色の測定方法)に準拠し、C光源、2度視野の可視光領域の視感度補正を行い、1枚の偏光フィルムサンプルについて、延伸軸方向に対して45度傾けた場合の光の透過率と-45度傾けた場合の光の透過率を測定して、それらの平均値(Y_1)を求めた。

もう一枚の偏光フィルムサンプルについても、前記と同様にして45度傾けた場合の光の透過率と-45度傾けた場合の光の透過率を測定して、それらの平均値(Y_2)を求めた。

前記で求めた Y_1 と Y_2 を平均して偏光フィルムの透過率(Y)(%)とした。

(ii) 偏光度 :

上記 (i) で採取した 2 枚の偏光フィルムサンプルを、その配向方向が平行になるように重ねた場合の光の透過率 (Y)、および配向方向が直交するように重ねた場合の光の透過率 (Y) を、上記透過率の測定方法と同様の方法にて測定し、下記の式 [vi] から偏光度 (V) (%) を求めた。

$$\text{偏光度 (} V \text{) (\%)} = \{ (Y - Y) / (Y + Y) \}^{1/2} \times 100 \quad [\text{vi}]$$

(iii) 透過率 44 . 25 % における偏光度 :

下記の実施例および比較例に記載するように、各実施例または比較例において、2 段目延伸時におけるヨウ素 / ヨウ化カリウム水溶液中への浸漬時間を変更して製造した 5 枚の偏光フィルムのそれぞれについて上記した方法で透過率 (Y) および偏光度 (V) を求め、各実施例または比較例ごとに、透過率 (Y) を横軸、偏光度 (V) を縦軸として 5 つの点をグラフにプロットして近似曲線を求め、当該近似曲線から、透過率 (Y) が 44 . 25 % であるときの偏光度 (V) の値を求めた。

【 0077 】

《 実施例 1 》

(1) PVA フィルムの製造 :

(i) ポリ酢酸ビニルをけん化することにより得られた PVA (けん化度 99 . 9 モル %、重合度 2400) 100 質量部、グリセリン 12 質量部、ラウリン酸ジエタノールアミド 0 . 1 質量部および水からなる揮発分率 66 質量 % の製膜原液を T ダイから第 1 乾燥ロール (表面温度 93 、周速 (S_1) 16 . 7 m / 分) 上に膜状に吐出し、第 1 乾燥ロール上で、第 1 乾燥ロール非接触面の全体に 90 の熱風を 5 m / 秒の風速で吹き付けながら水分率 18 質量 % になるまで乾燥し、次いで第 1 乾燥ロールから剥離して、PVA 膜の任意の部分における表面と裏面とが各乾燥ロールに交互に接触するように第 2 乾燥ロール以降の乾燥をロール表面温度約 85 で行い、最後に表面温度 108 の最終乾燥ロール (熱処理ロール) で熱処理を行った後、巻き取って PVA フィルム (厚み 60 μ m、幅 3 m、揮発分率 3 質量 %) を得た。この実施例 1 では揮発分率が 13 質量 % になったときの乾燥ロールは第 7 乾燥ロールであった。

この実施例 1 では、() 第 1 乾燥ロールの周速 (S_1) に対する、揮発分率が 13 質量 % になったときの乾燥ロール (第 7 乾燥ロール) の周速 (S_T) の比 (S_T / S_1) を 1 . 000 とし ; () 揮発分率が 13 質量 % になったときの乾燥ロール (第 7 乾燥ロール) の周速 (S_T) に対する、最終乾燥ロールの周速 (S_L) の比 (S_L / S_T) を 0 . 974 とし ; () 第 1 乾燥ロールの周速 (S_1) に対する、第 2 乾燥ロールの周速 (S_2) の比 (S_2 / S_1) を 1 . 030 とし ; () 揮発分率が 13 質量 % になったときの乾燥ロール (第 7 乾燥ロール) の周速 (S_T) に対する、次の乾燥ロール (第 8 乾燥ロール) の周速 (S_{T+1}) の比 (S_T / S_{T+1}) を 0 . 998 とし ; () 第 1 乾燥ロールの周速 (S_1) に対する、最終乾燥ロールの周速 (S_L) の比 (S_L / S_1) を 0 . 975 として、PVA フィルムを製造した。

(ii) 上記 (i) で得られた PVA フィルムの $n(MD)_{Ave}$ 、 $n(TD)_{Ave}$ 、質量膨潤度および限界延伸倍率を上記した方法で測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

【 0078 】

(2) 偏光フィルムの製造 :

(i) 上記 (1) で得られた PVA フィルムの幅方向 (TD) の中央部から長さ方向 (MD) \times 幅方向 (TD) = 10 cm \times 5 cm の試験片を採取し、当該試験片の長さ方向の両端を、延伸部分のサイズが長さ方向 (MD) \times 幅方向 (TD) = 5 cm \times 5 cm となるように延伸治具に固定し、温度 30 の水中に 38 秒間浸漬している間に 12 cm / 分の延伸速度で元の長さの 2 . 2 倍に長さ方向 (MD) に一軸延伸 (1 段目延伸) した後、ヨウ素を 0 . 03 質量 % およびヨウ化カリウムを 3 質量 % の濃度で含有する温度 30 のヨウ素 / ヨウ化カリウム水溶液中に 60 秒間浸漬している間に 12 cm / 分の延伸速度で元の長さの 3 . 3 倍まで長さ方向 (MD) に一軸延伸 (2 段目延伸) し、次いでホウ酸を 3 質量 % およびヨウ化カリウムを 3 質量 % の濃度で含有する温度 30 のホウ酸 / ヨウ化カ

リウム水溶液中に約 20 秒間浸漬している間に 12 cm / 分の延伸速度で元の長さの 3 . 6 倍まで長さ方向 (MD) に一軸延伸 (3 段目延伸) し、続いてホウ酸を 4 質量% およびヨウ化カリウムを約 5 質量% の濃度で含有する温度約 60 のホウ酸 / ヨウ化カリウム水溶液中に浸漬しながら 12 cm / 分の延伸速度で上記で測定した PVA フィルムの限界延伸倍率の直前の延伸倍率まで長さ方向 (MD) に一軸延伸 (4 段目延伸) した後、ヨウ化カリウムを 3 質量% の濃度で含有するヨウ化カリウム水溶液中に 10 秒間浸漬してヨウ素イオン含浸処理を行い、その後 60 の乾燥機で 4 分間乾燥して、偏光フィルム (厚み約 21 μm) を製造した。

これにより得られた偏光フィルムの透過率 (Y) および偏光度 (V) を上記した方法で求め、横軸を透過率 (Y) および縦軸を偏光度 (V) とするグラフにその点をプロットした。

10

【0079】

(ii) 上記 (i) において、2 段目延伸時の温度 30 のヨウ素 / ヨウ化カリウム水溶液中への浸漬時間を 60 秒間から 75 秒間に変えたこと以外は上記 (i) と同じ操作を行って [各延伸段階での延伸速度はいずれも上記 (i) と同じ 12 cm / 分]、偏光フィルム (厚み約 21 μm) を製造した。

これにより得られた偏光フィルムの透過率 (Y) および偏光度 (V) を上記した方法で求め、上記 (i) のグラフにその点をプロットした。

(iii) 上記 (i) において、2 段目延伸時の温度 30 のヨウ素 / ヨウ化カリウム水溶液中への浸漬時間を 60 秒間から 90 秒間に変えたこと以外は上記 (i) と同じ操作を行って [各延伸段階での延伸速度はいずれも上記 (i) と同じ 12 cm / 分]、偏光フィルム (厚み約 21 μm) を製造した。

20

これにより得られた偏光フィルムの透過率 (Y) および偏光度 (V) を上記した方法で求め、上記 (i) のグラフにその点をプロットした。

(iv) 上記 (i) において、2 段目延伸時の温度 30 のヨウ素 / ヨウ化カリウム水溶液中への浸漬時間を 60 秒間から 105 秒間に変えたこと以外は上記 (i) と同じ操作を行って [各延伸段階での延伸速度はいずれも上記 (i) と同じ 12 cm / 分]、偏光フィルム (厚み約 21 μm) を製造した。

これにより得られた偏光フィルムの透過率 (Y) および偏光度 (V) を上記した方法で求め、上記 (i) のグラフにその点をプロットした。

30

(v) 上記 (i) において、2 段目延伸時の温度 30 のヨウ素 / ヨウ化カリウム水溶液中への浸漬時間を 60 秒間から 120 秒間に変えたこと以外は上記 (i) と同じ操作を行って [各延伸段階での延伸速度はいずれも上記 (i) と同じ 12 cm / 分]、偏光フィルム (厚み約 21 μm) を製造した。

これにより得られた偏光フィルムの透過率 (Y) および偏光度 (V) を上記した方法で求め、上記 (i) のグラフにその点をプロットした。

(vi) 上記 (i) ~ (v) でグラフにプロットした 5 つの点の近似曲線をグラフ上にひいて、当該近似曲線から、透過率 (Y) が 44 . 25 % であるときの偏光度 (V) の値を求めたところ、下記の表 1 に示すように、99 . 98 であった。

【0080】

40

《実施例 2 ~ 5》

(1) 実施例 1 において、PVA フィルムを製造する際の製膜条件を、下記の表 1 に記載するように変えて、実施例 1 の (1) と同様にして PVA フィルムを製造した。ただし、実施例 2 においては、製膜原液として、ポリ酢酸ビニルをけん化することにより得られた PVA (けん化度 99 . 9 モル%、重合度 2400) 100 質量部、グリセリン 12 質量部、ラウリン酸ジエタノールアミド 0 . 1 質量部および水からなる揮発分率 73 質量% の製膜原液を使用した。

これにより得られた各 PVA フィルムの $n(\text{MD})_{\text{Ave}}$ 、 $n(\text{TD})_{\text{Ave}}$ 、質量膨潤度および限界延伸倍率を上記した方法で測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

50

(2) 上記(1)で得られた各PVAフィルムの幅方向(TD)の中央部から採取した長さ方向(MD)×幅方向(TD)=10cm×5cmの試験片を用いて、実施例1の(2)と同じ操作を行って、各実施例ごとに5種類の偏光フィルムを製造し、それぞれの偏光フィルムの透過率(Y)および偏光度(V)を求め、横軸を透過率(Y)および縦軸を偏光度(V)とするグラフにその点をプロットし、グラフにプロットした5つの点の近似曲線をグラフ上にひいて、当該近似曲線から、透過率(Y)が44.25%であるときの偏光度(V)の値を求めたところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0081】

《比較例1～5》

(1) 実施例1において、PVAフィルムを製造する際の製膜条件を、下記の表2に記載するように変えて、実施例1の(1)と同様にしてPVAフィルムを製造した。

これにより得られた各PVAフィルムの $n(MD)_{Ave}$ 、 $n(TD)_{Ave}$ 、質量膨潤度および限界延伸倍率を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られた各PVAフィルムの幅方向(TD)の中央部から採取した長さ方向(MD)×幅方向(TD)=10cm×5cmの試験片を用いて、実施例1の(2)と同じ操作を行って、各比較例ごとに5種類の偏光フィルムを製造し、それぞれの偏光フィルムの透過率(Y)および偏光度(V)を求め、横軸を透過率(Y)および縦軸を偏光度(V)とするグラフにその点をプロットし、グラフにプロットした5つの点の近似曲線をグラフ上にひいて、当該近似曲線から、透過率(Y)が44.25%であるときの偏光度(V)の値を求めたところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0082】

【表1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
製膜原液の揮発分率(質量%)	66	73	66	66	66
第1乾燥ロール					
温度(°C)	93	85	93	85	78
周速(S ₁)(m/分)	16.7	11.0	16.7	12.3	12.3
剥離時の揮発分率(質量%)	18	23	18	21	28
揮発分率13質量%のロール番号	第7	第5	第7	第5	第8
最終ロール(熱処理ロール)の温度(°C)	108	109	108	109	109
乾燥ロールの周速比					
S _L /S ₁ (全体)	0.975	1.006	0.986	1.006	1.006
S _T /S ₁	1.000	1.045	1.012	1.045	1.030
S _L /S _T	0.974	0.963	0.974	0.963	0.976
S ₂ /S ₁	1.030	1.050	1.030	1.050	1.050
S _T /S _{T+1}	0.998	0.990	0.998	0.990	0.998
PVAフィルムの物性					
厚み(μm)	60	60	60	60	60
揮発分率(質量%)	3	3	3	3	3
Δn(MD) _{Ave}	1.5×10 ⁻³	1.6×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³
Δn(TD) _{Ave}	1.6×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³
限界延伸倍率(倍)	6.94	6.82	6.72	6.94	6.80
質量膨潤度(%)	212	207	206	205	210
偏光フィルムの物性					
偏光度(透過度44.25%の時)(%)	99.98	99.97	99.97	99.98	99.98

【 0 0 8 3 】

【 表 2 】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
製膜原液の揮発分率(質量%)	66	66	66	66	66
第1乾燥ロール					
温度(°C)	85	93	93	85	85
周速(S_1)(m/分)	12.3	19	12.3	11.0	11.0
剥離時の揮発分率(質量%)	21	24	18	19	19
揮発分率13質量%のロール番号	第5	第9	第5	第15	第15
最終ロール(熱処理ロール)の温度(°C)	109	108	109	108	108
乾燥ロールの周速比					
S_L/S_1 (全体)	1.034	0.969	1.088	0.982	0.979
S_T/S_1	1.074	1.002	1.089	0.986	0.986
S_L/S_T	0.963	0.967	0.999	0.996	0.993
S_2/S_1	1.080	1.030	1.100	1.030	1.030
S_T/S_{T+1}	0.990	0.996	0.990	0.993	0.990
PVAフィルムの物性					
厚み(μm)	60	60	60	60	60
揮発分率(質量%)	3	3	3	3	3
$\Delta n(\text{MD})_{\text{Ave}}$	2.0×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.7×10^{-3}
$\Delta n(\text{TD})_{\text{Ave}}$	1.8×10^{-3}	1.7×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}
限界延伸倍率(倍)	6.62	6.52	6.38	5.96	6.16
質量膨潤度(%)	206	213	207	207	206
偏光フィルムの物性					
偏光度(透過度44.25%の時)(%)	99.96	99.96	99.95	99.93	99.94

【 0 0 8 4 】

上記の表1および表2にみるように、実施例1～5のPVAフィルムは、 $n(\text{MD})_{\text{Ave}}$ [PVAフィルムの長さ方向(MD)の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値]および $n(\text{TD})_{\text{Ave}}$ [PVAフィルムの幅方向(TD)の複屈折率をフィルムの厚み方向に平均化した値]が式(I)および(II)を満たしていることにより、6.72～6.94という高い限界延伸倍率を有しており、しかも実施例1～5のPVAフィルムから得られた偏光フィルムは、従来の偏光フィルムと同等以上の優れた偏光性能を有している。

それに対して、比較例1～4のPVAフィルムは式(I)を満たしておらず、そして比較例4および5のPVAフィルムは式(II)を満たしていないために、実施例1～5のPVAフィルムに比べて、いずれも、限界延伸倍率が低い。

【 0 0 8 5 】

PVA系重合体フィルムから偏光フィルムを製造する際には、通常、延伸時のフィルムの破断を回避するために限界延伸倍率よりも幾分低い延伸倍率で一軸延伸が行われるが、実施例1～5のPVAフィルムの限界延伸倍率がいずれも6.72以上と高いことによって、実施例1～5のPVAフィルムは、当該実施例の条件で偏光フィルムを製造した場合に6倍以上の高い延伸倍率で一軸延伸を行うことができ、6.5倍以上の高い延伸倍率で一軸延伸を行ってもフィルムの破断を生ずることなく、円滑に延伸することができる。

それに対して、比較例1～5のPVAフィルムのうち、比較例4のPVAフィルムは限界延伸倍率が6よりも小さいために、当該比較例の条件で偏光フィルムを製造した場合に6倍以上の延伸倍率で一軸延伸することはできず、延伸した場合にはフィルムが破断し易く、また比較例1～3および5のPVAフィルムも6倍以上の延伸倍率で一軸延伸するに

はフィルムの破断の点で心配がある。

【 0 0 8 6 】

また、偏光フィルム用の原反フィルムでは、1巻の長さが1000m以上のものもあるが、例えば、全長1000mのPVA系重合体フィルムでは、その限界延伸倍率が0.1ポイント(0.1倍)上昇するということは、一軸延伸して得られる延伸フィルムの長さが100m($1000\text{m} \times 0.1\text{倍} = 100\text{m}$)増すことになって、同じ長さの原反フィルムから、より多くの偏光フィルムが得られる。

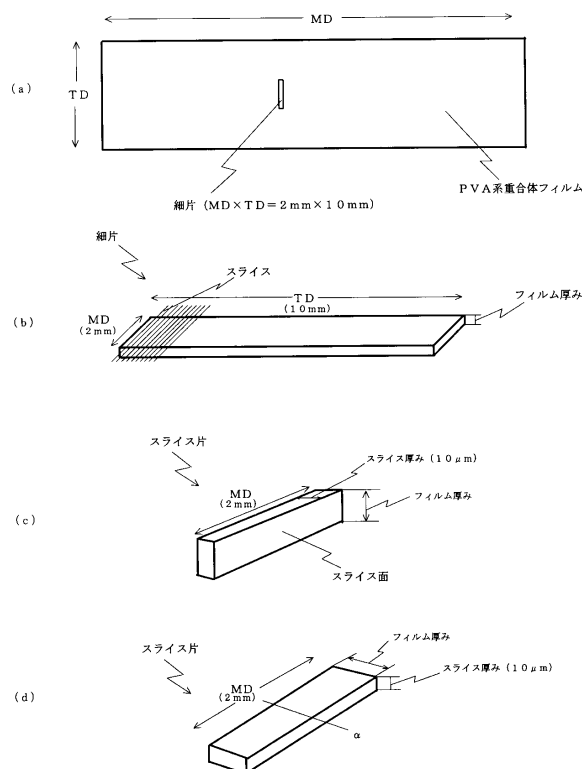
このことを、実施例1～5についてみると、実施例1～5のPVAフィルムは、比較例1～5のPVAフィルムに比べて、限界延伸倍率が0.10～0.98ポイント(倍)も高いから、例えば、PVAフィルムの長さが1000mであるとする、それを用いて上記実施例の条件で偏光フィルムを製造した場合に、偏光フィルムの長さが、比較例1～5のPVAフィルムを用いた場合に比べて、100～980mも長くなることになり、より多くの偏光フィルムを得ることができる。

【産業上の利用可能性】

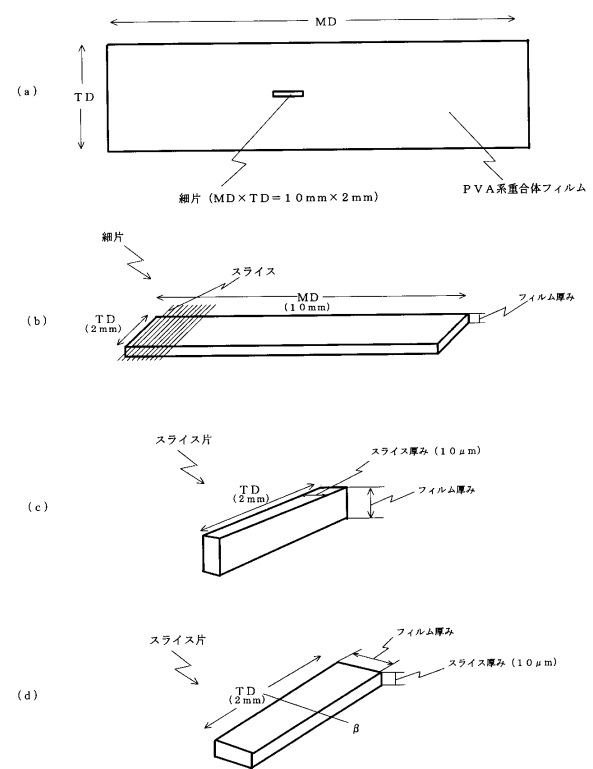
【 0 0 8 7 】

本発明のPVA系重合体フィルムは、フィルムの厚みが30～65 μm 程度と薄い場合であっても、高い限界延伸倍率を有していて、偏光フィルムなどを製造する際に高倍率で一軸延伸しても、フィルムの破断が生じにくいため、偏光性能などの光学性能に優れた偏光フィルムなどの延伸フィルムを、延伸作業を中断することなく、高い歩留まりで、しかも従来よりも短縮された乾燥時間で生産性良く製造することができるので、偏光フィルムなどの延伸フィルムを製造するための原反フィルムとして極めて有用であり、そして、本発明の製造方法は、当該本発明のPVA系重合体フィルムを高い生産性で円滑に連続して製造するための方法として有用である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 11/00 (2006.01) B 2 9 L 11:00

(72)発明者 勝野 良治
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

審査官 増田 亮子

(56)参考文献 特開2005-324355(JP,A)
特開2002-60505(JP,A)
特開2007-137042(JP,A)
特開2009-13368(JP,A)
特開2006-257236(JP,A)
特開2012-66572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C 41/00-41/52
C08J 5/18
G02B 5/30