(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
2015 年 5 月 28 日(28.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/076169 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080018

(22) 国際出願日: 2014 年 11 月 13 日(13.11.2014)

(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 2013-240638 2013 年 11 月 21 日(21.11.2013) 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: 大園　達也(OZONO, Tatsuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地　株式会社クラレ内 Okayama (JP). 高藤　勝啓(TAKAFUJI, Masahiro); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地　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).

(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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYVINYL ALCOHOL FILM

(54) 発明の名称 : ポリビニルアルコールフィルム

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a PVA film which itself has an excellent hue and from which a polarizing film can be easily produced, the polarizing film being capable of producing an LCD having excellent hues without requiring the use of an optical film having a low transmittance and being capable of producing an LCD having a bright screen. [Solution] A PVA film in which the minimum value of the following slopes is -0.84 to -0.783 N/mm^2·sec. The slopes are obtained in the following manner: a sample having a dimension of 3 cm in the width direction and cut out of the PVA film is set in an Autograph so that the chuck-to-chuck distance is 1.5 cm and that the sample is stretched in the lengthwise direction; the sample is immersed in 30°C water for 1 minute and then stretched in the water in the lengthwise direction at a rate of 240 %/min; the chuck-to-chuck distance is fixed at the time when the stress reached 11.1 N/mm^2; and the subsequent changes in stress with the lapse of time are measured to draw a graph by plotting time and stress as abscissa and ordinate, respectively, and the slopes at the points on the graph are determined.

(57) 要約: 【課題】それ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィルムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造でき、しかも画面の明るいＬＣＤを製造できる偏光フィルムを容易に製造することのできるＰＶＡフィルムを提供すること。 【解決手段】以下の傾きの最小値が－０．８４～－０．７８３Ｎ／ｍｍ^2・秒であるＰＶＡフィルム；ＰＶＡフィルムから切り出した幅方向３ｃｍのサンプルをチャック間距離１．５ｃｍで長さ方向に延伸されるようにオートグラフにセットし、３０℃の水中に１分間浸漬した後、当該水中で２４０％／分の速度で長さ方向に延伸し、応力が１１．１Ｎ／ｍｍ^{2}になった時点でチャック間距離を固定し、その後の応力の経時変化を、時間を横軸に、応力を縦軸にしてグラフにした際の、当該グラフ上の各点における傾きの最小値。

WO 2015/076169 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリビニルアルコールフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、色相に優れた偏光フィルムを容易に製造することのできるポリビニルアルコールフィルム、その製造方法、それを用いた偏光フィルムの製造方法、および、色相に優れ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、光の偏光状態を変化させる液晶と共に液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）の基本的な構成要素である。多くの偏光板は偏光フィルムの表面に三酢酸セルロース（ＴＡＣ）フィルムなどの保護膜が貼り合わされた構造を有しており、偏光板を構成する偏光フィルムとしてはポリビニルアルコールフィルム（以下、「ポリビニルアルコール」を「ＰＶＡ」と略記することがある）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）などのような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（特許文献１等を参照）。

[0003] ＬＣＤは、電卓および腕時計などの小型機器、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範囲において用いられるようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平５－２４５８５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで近年、消費電力低減のためバックライトの輝度を低くする要求があるが、従来の偏光フィルムを用いた場合には、別の光学フィルムを配置するなどして色相を補正する必要があり、当該光学フィルムの透過度が低いことなどに由来してＬＣＤの画面が暗くなる問題があった。一方、透過度の高い光学フィルムを用いた場合には、色相の補正を十分に行うことができない問題があった。

[0006] そこで本発明は、それ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィルムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造でき、しかも画面の明るいＬＣＤを製造できる偏光フィルム、および、当該偏光フィルムを容易に製造することのできるＰＶＡフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、水中で延伸した後の応力が特定の経時変化挙動を示すＰＶＡフィルムを用いると、それ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィルムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造でき、しかも画面の明るいＬＣＤを製造できる偏光フィルムを容易に製造することができること；けん化度および膨潤度が特定の範囲にあるＰＶＡフィルムを特定の条件下で熱処理すると、上記のＰＶＡフィルムが容易に製造されること；および、直線偏光に対してパラレルニコル状態に配置した際のｂ値とクロスニコル状態に配置した際のｂ値とが特定の関係を満たす偏光フィルムによれば、それ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィルムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造でき、しかも画面の明るいＬＣＤを製造することができることを見出し、当該知見に基づいて更に検討を重ねて本発明を完成させた。

[0008] すなわち本発明は、

［１］以下の傾きの最小値が－０．８４～－０．７８３Ｎ／ｍｍ^2・秒であるＰＶＡフィルム；

ＰＶＡフィルムから切り出した幅方向３ｃｍのサンプルをチャック間距離

１．５ｃｍで長さ方向に延伸されるようにオートグラフにセットし、３０℃の水中に１分間浸漬した後、当該水中で２４０％／分の速度で長さ方向に延伸し、応力が１１．１Ｎ／ｍｍ^{2}になった時点でチャック間距離を固定し、その後の応力の経時変化を、時間を横軸に、応力を縦軸にしてグラフにした際の、当該グラフ上の各点における傾きの最小値。

［２］ＰＶＡフィルムに含まれるＰＶＡのけん化度が９８～９９．５モル％である、上記［１］のＰＶＡフィルム；

［３］膨潤度が１８０～２２０％である、上記［１］または［２］のＰＶＡフィルム；

［４］偏光フィルム製造用の原反フィルムである、上記［１］～［３］のいずれか１つのＰＶＡフィルム；

［５］けん化度が９８～９９．５モル％のＰＶＡを含み、膨潤度が２５０％以上のＰＶＡフィルムを、１３５～１４８℃で熱処理する工程を含む、ＰＶＡフィルムの製造方法；

［６］０．５分以上熱処理する、上記［５］の製造方法；

［７］膨潤度が１８０～２２０％のＰＶＡフィルムの製造方法である、上記［５］または［６］の製造方法；

［８］上記［４］のＰＶＡフィルムを延伸する工程を含む、偏光フィルムの製造方法；

［９］直線偏光に対してパラレルニコル状態に配置した際のｂ値をＸとし、クロスニコル状態に配置した際のｂ値をＹとした際に、以下の式（Ｉ）を満たす偏光フィルム；

$$Y \geqq 1.9X - 8.3 \qquad (I)$$

［１０］以下の式（II）を満たす、上記［９］の偏光フィルム；

$$5 \geqq Y \geqq -5 \qquad (II)$$

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、それ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィル

ムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造でき、しかも画面の明るいＬＣＤを製造できる偏光フィルムとその製造方法、および、当該偏光フィルムを容易に製造することのできるＰＶＡフィルムとその製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

（ＰＶＡフィルム）

本発明のＰＶＡフィルムは、以下の傾きの最小値が－０．８４～－０．７８３Ｎ／ｍｍ^2・秒である。

ＰＶＡフィルムから切り出した幅方向３ｃｍのサンプルをチャック間距離１．５ｃｍで長さ方向に延伸されるようにオートグラフにセットし、３０℃の水中に１分間浸漬した後、当該水中で２４０％／分の速度で長さ方向に延伸し、応力が１１．１Ｎ／ｍｍ^{2}になった時点でチャック間距離を固定し、その後の応力の経時変化を、時間（単位：秒）を横軸に、応力（単位：Ｎ／ｍｍ^2）を縦軸にしてグラフにした際の、当該グラフ上の各点における傾き（接線の傾き）の最小値。

なお、応力は各時点での張力（単位：Ｎ）を当初のサンプルの断面積（３ｃｍ×ＰＶＡフィルムの厚み）（単位：ｍｍ^2）で除すことにより得られる。

[0011] 上記の傾きの最小値が上記の範囲外であると、得られる偏光フィルムの色相が低下する。本発明を何ら限定するものではないが、当該傾きの最小値と得られる偏光フィルムの色相とが関連することの理由としては次のようなことが考えられる。すなわち、上記の傾きの最小値は、そのＰＶＡフィルムを用いて実際に偏光フィルムを製造する際の延伸工程におけるＰＶＡ分子の微視的挙動と関連があり、そして、この微視的挙動が、ヨウ素系色素等の二色性色素の状態に影響を与えるためと考えられる。

得られる偏光フィルムの色相の観点から、当該傾きの最小値は－０．８２５Ｎ／ｍｍ^2・秒以上であることが好ましく、－０．８１５Ｎ／ｍｍ^2・秒以上であることがより好ましく、－０．８Ｎ／ｍｍ^2・秒以上であることがさらに好ましく、また、－０．７８６Ｎ／ｍｍ^2・秒以下であることが好ましく、

－０．７９Ｎ／ｍｍ^2・秒以下であることがより好ましく、－０．７９３Ｎ／ｍｍ^2・秒以下であることがさらに好ましい。

[0012] 本発明のＰＶＡフィルムに含まれるＰＶＡとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸イソプロペニル等のビニルエステルの１種または２種以上を重合して得られるポリビニルエステルをけん化することにより得られるものを使用することができる。上記のビニルエステルの中でも、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。

[0013] 上記のポリビニルエステルは、単量体として１種または２種以上のビニルエステルのみを用いて得られたものであることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、１種または２種以上のビニルエステルと、これと共重合可能な他の単量体との共重合体であってもよい。

[0014] 上記のビニルエステルと共重合可能な他の単量体としては、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２～３０のα－オレフィン；（メタ）アクリル酸またはその塩；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、（メタ）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（メタ）アクリルアミドまたはその誘導体等の（メタ）ア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；（メタ）ア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；不飽和スルホン酸などを挙げることができる。上記のポリビニルエステルは、前記した他の単量体の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。

[0015] 上記のポリビニルエステルに占める前記した他の単量体に由来する構造単位の割合は、ポリビニルエステル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、１０モル％以下、さらには５モル％以下であってもよい。

特に前記した他の単量体が、（メタ）アクリル酸、不飽和スルホン酸などのように、得られるＰＶＡの水溶性を促進する可能性のある単量体である場合には、偏光フィルムの製造過程においてＰＶＡが溶解するのを防止するために、ポリビニルエステルにおけるこれらの単量体に由来する構造単位の割合は、ポリビニルエステルを構成する全構造単位のモル数に基づいて、５モル％以下であることが好ましく、３モル％以下であることがより好ましい。

[0016] ＰＶＡは、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、１種または２種以上のグラフト共重合可能な単量体によって変性されたものであってもよい。当該グラフト共重合可能な単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸またはその誘導体；不飽和スルホン酸またはその誘導体；炭素数２～３０のα－オレフィンなどが挙げられる。ＰＶＡにおけるグラフト共重合可能な単量体に由来する構造単位（グラフト変性部分における構造単位）の割合は、ＰＶＡを構成する全構造単位のモル数に基づいて、５モル％以下であることが好ましい。

[0017] 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アセタール構造を形成していなくてもよい。

[0018] ＰＶＡの平均重合度は１，０００～９，５００の範囲内であることが好ましく、当該平均重合度は、１，５００以上であることがより好ましく、２，０００以上であることがさらに好ましく、また、９，２００以下であることがより好ましく、６，０００以下であることがさらに好ましい。平均重合度が１，０００以上であることにより、偏光フィルムの偏光性能が向上する。一方、平均重合度が９，５００以下であることにより、ＰＶＡの生産性が向上する。なお、ＰＶＡの平均重合度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６－１９９４の記載に準じて測定することができる。

[0019] ＰＶＡのけん化度は、９８～９９．５モル％の範囲内であることが好ましく、当該けん化度は９８．３モル％以上であることがより好ましく、９８．６モル％以上であることがさらに好ましく、９８．７モル％以上であることが特に好ましく、また、９９．３モル％以下であることがより好ましく、９９．１モル％以下であることがさらに好ましく、９９モル％未満であることが特に好ましい。ＰＶＡのけん化度が上記範囲内にあると、理由は必ずしも明らかではないが、それ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィルムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造でき、しかも画面の明るいＬＣＤを製造できる偏光フィルムを、より容易に製造することができることが判明した。なお、本明細書におけるＰＶＡのけん化度とは、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。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。

[0020] ＰＶＡフィルムは、それを延伸する際の延伸性向上の観点から可塑剤を含

むことが好ましい。当該可塑剤としては、例えば、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、ジグリセリン、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、ＰＶＡフィルムはこれらの可塑剤の１種または２種以上を含むことができる。これらの中でも、延伸性の向上効果の観点からグリセリンが好ましい。

[0021] ＰＶＡフィルムにおける可塑剤の含有量は、それに含まれるＰＶＡ１００質量部に対して、１～２０質量部の範囲内であることが好ましい。当該含有量が１質量部以上であることにより、ＰＶＡフィルムの延伸性をより向上させることができる。一方、当該含有量が２０質量部以下であることにより、ＰＶＡフィルムが柔軟になり過ぎて取り扱い性が低下するのを防止することができる。ＰＶＡフィルムにおける可塑剤の含有量はＰＶＡ１００質量部に対して２質量部以上であることがより好ましく、４質量部以上であることがさらに好ましく、５質量部以上であることが特に好ましく、また、１５質量部以下であることがより好ましく、１２質量部以下であることがさらに好ましい。

なお、偏光フィルムの製造条件などにもよるが、ＰＶＡフィルムに含まれる可塑剤は偏光フィルムを製造する際に溶出するなどするため、その全量が偏光フィルムに残存するとは限らない。

[0022] ＰＶＡフィルムは、必要に応じて、酸化防止剤、凍結防止剤、ｐＨ調整剤、隠蔽剤、着色防止剤、油剤、界面活性剤などの成分をさらに含んでいてもよい。

[0023] ＰＶＡフィルムにおけるＰＶＡの含有率は、所望とする偏光フィルムの調製のしやすさなどから、５０～９９質量％の範囲内であることが好ましく、当該含有率は、７５質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることがさらに好ましく、８５質量％以上であることが特に好ましく、また、９８質量％以下であることがより好ましく、９６質量％以下であることがさらに好ましく、９５質量％以下であることが特に好ましい。

[0024] 本発明のＰＶＡフィルムの厚みに特に制限はなく、目的とする偏光フィルムの厚みなどに応じて適宜設定することができる。具体的な厚みとしては、例えば、２～１００μｍの範囲内、さらには５～６５μｍの範囲内とすることができ、８～５０μｍの範囲内とすることもできる。

[0025] ＰＶＡフィルムの形状は特に制限されないが、偏光フィルムを製造する際に連続して使用することができることから長尺のＰＶＡフィルムであることが好ましい。長尺のＰＶＡフィルムの長さ（長さ方向の長さ）は特に制限されず、製造される偏光フィルムの用途などに応じて適宜設定することができ、例えば、１～２０，０００ｍの範囲内とすることができる。

[0026] ＰＶＡフィルムの幅は特に制限されず、製造される偏光フィルムの用途などに応じて適宜設定することができ、例えば０．１ｍ以上とすることができるが、近年、液晶テレビや液晶モニターの大画面化が進行している点から、ＰＶＡフィルムの幅を０．５ｍ以上、より好ましくは１．０ｍ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広すぎると実用化されている装置で偏光フィルムを製造する場合に均一に延伸することが困難になる傾向があることから、ＰＶＡフィルムの幅は７ｍ以下であることが好ましい。

[0027] 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く、当該膨潤度は１８５％以上であることがより好ましく、１９０％以上であることがさらに好ましく、１９５％以上であることが特に好ましく、また、２１５％以下であることがより好ましく、２１０％以下であることがさらに好ましく、２０５％以下であることが特に好ましい。ＰＶＡフィルムの膨潤度は、実施例において後述する方法により測定することができる。ＰＶＡフィルムの膨潤度は、例えば、熱処理の条件を強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。

[0028] （ＰＶＡフィルムの製造方法）

本発明のＰＶＡフィルムを製造するための方法に特に制限はないが、以下

に記載する本発明のＰＶＡフィルムの製造方法によれば、本発明のＰＶＡフィルムを容易に製造することができることから好ましい。すなわち、本発明のＰＶＡフィルムの製造方法は、けん化度が９８～９９．５モル％のＰＶＡを含み、膨潤度が２５０％以上のＰＶＡフィルムを用いて、これを１３５～１４８℃の範囲内の温度で熱処理する工程を含む。

[0029] 使用されるＰＶＡとしては、本発明のＰＶＡフィルムの説明において上記したのと同様のものとすることができるため、ここでは重複する記載を省略する。また、使用されるＰＶＡフィルムが任意成分として含むことのできる可塑剤やその他の成分、および、厚み等の形状などについても、本発明のＰＶＡフィルムの説明において上記したのと同様のものとすることができるため、ここでは重複する記載を省略する。

[0030] 熱処理に供されるＰＶＡフィルムの製造方法に特に制限はなく、従来公知の方法により製造することができる。具体的には、例えば、ＰＶＡが液体媒体中に溶解した製膜原液や、ＰＶＡおよび液体媒体を含みＰＶＡが溶融した製膜原液を用いて製膜することができる。

[0031] 製膜原液の調製に使用され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などを挙げることができ、これらのうちの１種または２種以上を使用することができる。そのうちでも、環境に与える負荷や回収性の点から水が好適に使用される。

[0032] 製膜原液の揮発分率（製膜時に揮発や蒸発によって除去される液体媒体などの揮発性成分の含有割合）は、製膜方法、製膜条件などによっても異なるが、一般的には、５０～９５質量％、さらには５５～９０質量％、特に６０～８５質量％であることが好ましい。製膜原液の揮発分率が低過ぎると、製膜原液の粘度が高くなり過ぎて、製膜原液調製時の濾過や脱泡が困難となり

、異物や欠点の少ないＰＶＡフィルムの製造が困難になる傾向がある。一方、製膜原液の揮発分率が高過ぎると、製膜原液の濃度が低くなり過ぎて、工業的なＰＶＡフィルムの製膜が困難になる傾向がある。

[0033] 熱処理に供されるＰＶＡフィルムを製膜する際の製膜方法としては、例えば、湿式製膜法、ゲル製膜法、流延製膜法、押出製膜法などを採用することができる。また、これらの組み合わせによる方法などを採用することもできる。以上の製膜方法の中でも流延製膜法または押出製膜法が、厚みおよび幅が均一で、物性の良好なＰＶＡフィルムが得られることから好ましく採用される。

[0034] 具体的な製膜方法としては、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を用いて、製膜原液を回転する加熱したロール（あるいはベルト）の周面上に均一に吐出し、このロール（あるいはベルト）上に吐出された膜の一方の面から揮発性成分を蒸発させて乾燥してＰＶＡフィルムとするか、あるいは、このように乾燥させた後、１個または複数個の回転する加熱したロールの周面上でさらに乾燥したり、熱風乾燥装置の中を通過させてさらに乾燥したりしてＰＶＡフィルムを製膜する方法が挙げられる。製膜後のＰＶＡフィルムは、巻き取り装置により一旦巻き取った後に必要に応じて巻き出すなどして後述する熱処理を施してもよいが、上記のようにして連続的に製膜されたＰＶＡフィルムに対して後述する熱処理を連続的に施した後に巻き取ってもよい。

[0035] 製膜に使用されるロールの表面温度としては、例えば、５０～１００℃とすることができる。また、製膜原液をベルト上に吐出する場合の乾燥温度としては、例えば、５０～１００℃とすることができる。

[0036] 熱処理に供されるＰＶＡフィルムの膨潤度は、本発明のＰＶＡフィルムをより容易に製造することができることから、３００％以上であることが好ましく、４００％以上であることがより好ましく、また、１，０００％以下であることが好ましい。熱処理に供されるＰＶＡフィルムの揮発分率としては、例えば１０質量％以下、さらには８質量％以下とすることができる。

[0037] 熱処理における温度は、本発明のＰＶＡフィルムをより容易に製造することができることから、１３７℃以上であることが好ましく、１３９℃以上であることがより好ましく、１４０℃を超えることがさらに好ましく、また、１４５℃以下であることが好ましい。

[0038] 熱処理時間に特に制限ないが、本発明のＰＶＡフィルムをより容易に製造することができることから、０．５分以上であることが好ましく、０．８分以上であることがより好ましく、また、３０分以下であることが好ましく、１５分以下であることがより好ましい。

[0039] （偏光フィルムの製造方法）

本発明のＰＶＡフィルムの用途に特に制限はないが、本発明のＰＶＡフィルムによれば、それ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィルムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造でき、しかも画面の明るいＬＣＤを製造できる偏光フィルムを容易に製造することができることから、偏光フィルム製造用の原反フィルムとして用いることが好ましい。

[0040] 本発明のＰＶＡフィルムを用いて偏光フィルムを製造する方法に特に制限はなく、本発明のＰＶＡフィルムを延伸する工程を含む方法により製造することができ、具体的には例えば、まずＰＶＡフィルムを、膨潤工程に供し、次いで染色工程に供し、必要に応じてさらに架橋工程に供し、その後延伸工程に供し、必要に応じてさらに固定処理工程および／または洗浄工程に供し、そして乾燥工程に供する方法により製造することができる。

[0041] 膨潤工程は、ＰＶＡフィルムを水に浸漬することにより行うことができる。水に浸漬する際の水の温度としては、２０～４０℃の範囲内であることが好ましく、当該温度は、２２℃以上であることがより好ましく、２５℃以上であることがさらに好ましく、また、３８℃以下であることがより好ましく、３５℃以下であることがさらに好ましい。当該温度を２０～４０℃の範囲内にすることでＰＶＡフィルムを効率良く膨潤させることができる。また、水に浸漬する時間としては、０．１～５分間の範囲内であることが好ましく、０．５～３分間の範囲内であることがより好ましい。０．１～５分間の範

囲内にすることでＰＶＡフィルムを効率良く膨潤させることができる。なお、水に浸漬する際の水は純水に限定されず、各種成分が溶解した水溶液であってもよいし、水と水性媒体との混合物であってもよい。

[0042] 染色工程における染色処理は、ＰＶＡフィルムを二色性色素を含む水溶液中に浸漬することにより行うことができる。当該二色性色素としては、ヨウ素系色素（I_3^-やI_5^-等）、二色性有機染料などが挙げられる。ヨウ素系色素は、例えば、ヨウ素（I_2）とヨウ化カリウムとを接触させることにより得ることができる。また、二色性有機染料としては、ダイレクトブラック　１７、１９、１５４；ダイレクトブラウン　４４、１０６、１９５、２１０、２２３；ダイレクトレッド　２、２３、２８、３１、３７、３９、７９、８１、２４０、２４２、２４７；ダイレクトブルー　１、１５、２２、７８、９０、９８、１５１、１６８、２０２、２３６、２４９、２７０；ダイレクトバイオレット　９、１２、５１、９８；ダイレクトグリーン　１、８５；ダイレクトイエロー　８、１２、４４、８６、８７；ダイレクトオレンジ　２６、３９、１０６、１０７などが挙げられる。これらの二色性色素の中でも、取り扱い性、入手性、偏光性能などの観点からヨウ素系色素が好ましい。なお、二色性色素は１種単独であっても２種以上であってもどちらでもよく、例えば、I_3^-およびI_5^-のように平衡混合物であってもよい。

[0043] 二色性色素を含む水溶液中における二色性色素の濃度は使用される二色性色素の種類などに応じて適宜設定することができ、例えば０．００１～１質量％の範囲内とすることができるが、二色性色素を含む水溶液としてヨウ素－ヨウ化カリウム水溶液を用いる場合には、ヨウ素系色素を効率良くＰＶＡフィルムに吸着させることができることから、使用されるヨウ素（I_2）の濃度として、０．０１～２質量％の範囲内であることが好ましく、０．０２～０．５質量％の範囲内であることがより好ましく、使用されるヨウ化カリウム（ＫＩ）の濃度として、上記使用されるヨウ素の質量に対する使用されるヨウ化カリウムの質量の割合として、１０～２００質量倍の範囲内であることが好ましく、１５～１５０質量倍の範囲内であることがより好ましい。二

色性色素を含む水溶液には、ホウ酸、ホウ砂等のホウ酸塩などのホウ素化合物を含んでいてもよい。二色性色素を含む水溶液の温度は、二色性色素を効率良くＰＶＡフィルムに吸着させることができることから、５～５０℃の範囲内であることが好ましく、１５～４０℃の範囲内であることがより好ましい。なお、二色性色素を予め含有させたＰＶＡフィルムを用いる場合には、染色工程を省略することができる。

[0044] ＰＶＡフィルムに対して架橋工程を行うことで、比較的高い温度で湿式延伸する際にＰＶＡが水へ溶出するのをより効果的に防止することができる。この観点から架橋工程は染色工程の後であって延伸工程の前に行うのが好ましい。架橋工程は、架橋浴として架橋剤を含む水溶液にＰＶＡフィルムを浸漬することにより行うことができる。当該架橋剤としては、ホウ酸、ホウ砂等のホウ酸塩などのホウ素化合物の１種または２種以上を使用することができる。架橋浴における架橋剤の濃度は１～１５質量％の範囲内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く、また、７質量％以下であることがより好ましく、６質量％以下であることがさらに好ましい。架橋剤の濃度が１～１５質量％の範囲内にあることで十分な延伸性を維持することができる。架橋浴はヨウ化カリウム等の助剤を含有してもよい。架橋浴の温度は、２０～５０℃の範囲内、特に２５～４０℃の範囲内とすることが好ましい。当該温度を２０～５０℃の範囲内にすることで効率良く架橋することができる。

[0045] ＰＶＡフィルムを延伸する際の延伸方法に特に制限はなく、湿式延伸法および乾式延伸法のうちのいずれで行ってもよい。湿式延伸法の場合は、ホウ酸、ホウ砂等のホウ酸塩などのホウ素化合物の１種または２種以上を含む水溶液中で行うこともできるし、上記した染色浴中や後述する固定処理浴中で行うこともできる。また乾式延伸法の場合は、室温のまま延伸を行ってもよいし、熱をかけながら延伸してもよいし、吸水後に延伸してもよい。これらの中でも、得られる偏光フィルムにおける幅方向の厚みの均一性の点から湿式延伸法が好ましく、ホウ酸水溶液中で延伸することがより好ましい。ホウ

酸水溶液中におけるホウ酸の濃度は０．５～６．０質量％の範囲内であることが好ましく、当該濃度は、１．０質量％以上であることがより好ましく、１．５質量％以上であることがさらに好ましく、また、５．０質量％以下であることがより好ましく、４．０質量％以下であることがさらに好ましい。ホウ酸の濃度が０．５～６．０質量％の範囲内にあることで幅方向の厚みの均一性に優れる偏光フィルムが得られる。上記したホウ素化合物を含む水溶液はヨウ化カリウムを含有してもよく、その濃度は０．０１～１０質量％の範囲内であることが好ましい。ヨウ化カリウムの濃度が０．０１～１０質量％の範囲内にあることで偏光性能がより良好な偏光フィルムが得られる。

[0046] ＰＶＡフィルムを延伸する際の温度は、５～９０℃の範囲内であることが好ましく、当該温度は、１０℃以上であることがより好ましく、また、８０℃以下であることがより好ましく、７０℃以下であることがさらに好ましい。当該温度が５～９０℃の範囲内であることで幅方向の厚みの均一性に優れる偏光フィルムが得られる。

[0047] ＰＶＡフィルムを延伸する際の延伸倍率は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、６倍以上であることがさらに好ましい。ＰＶＡフィルムの延伸倍率を上記の範囲内にすることで、偏光性能により優れる偏光フィルムが得られる。ＰＶＡフィルムの延伸倍率の上限は特に制限されないが、８倍以下であることが好ましい。ＰＶＡフィルムの延伸は一度に行っても、複数回に分けて行ってもどちらでもよいが、複数回に分けて行う場合には各延伸の延伸倍率を掛け合わせた総延伸倍率が上記範囲内にあればよい。なお、本明細書における延伸倍率は延伸前のＰＶＡフィルムの長さに基づくものであり、延伸をしていない状態が延伸倍率１倍に相当する。

[0048] ＰＶＡフィルムの延伸は、得られる偏光フィルムの性能の観点から一軸延伸が好ましい。ＰＶＡフィルムを延伸する場合における一軸延伸の方向に特に制限はなく、長さ方向への一軸延伸や横一軸延伸を採用することができるが、偏光性能により優れる偏光フィルムが得られることから長さ方向への一

軸延伸が好ましい。長さ方向への一軸延伸は、互いに平行な複数のロールを備える延伸装置を使用して、各ロール間の周速を変えることにより行うことができる。一方、横一軸延伸はテンター型延伸機を用いて行うことができる。

[0049] 固定処理工程は、主として、ＰＶＡフィルムへのヨウ素系色素の吸着を強固にするために行われる。固定処理工程は、延伸前、延伸中または延伸後のＰＶＡフィルムを固定処理浴に浸漬することにより行うことができる。固定処理浴としては、ホウ酸、ホウ砂等のホウ酸塩などのホウ素化合物の１種または２種以上を含む水溶液を使用することができる。また、必要に応じて、固定処理浴中にヨウ素化合物や金属化合物を添加してもよい。固定処理浴として使用されるホウ素化合物を含む水溶液中におけるホウ素化合物の濃度は、一般に０．１～１５質量％の範囲内、特に１～１０質量％の範囲内であることが好ましい。当該濃度を０．１～１５質量％の範囲内にすることでヨウ素系色素の吸着をより強固にすることができる。固定処理浴の温度は、１０～６０℃の範囲内、特に１５～４０℃の範囲内であることが好ましい。当該温度を１０～６０℃の範囲内にすることでヨウ素系色素の吸着をより強固にすることができる。

[0050] 洗浄工程は、フィルム表面の不要な薬品類や異物を除去したり、最終的に得られる偏光フィルムの光学的性能を調節したりするために行われることが多い。洗浄工程は、ＰＶＡフィルムを洗浄浴に浸漬させたり、ＰＶＡフィルムに洗浄液を散布したりすることによって行うことができる。洗浄浴や洗浄液としては水を使用することができ、これらにヨウ化カリウムを含有させてもよい。

[0051] 乾燥工程における乾燥の条件は特に制限されないが、３０～１５０℃の範囲内、特に５０～１３０℃の範囲内の温度で乾燥を行うのが好ましい。３０～１５０℃の範囲内の温度で乾燥することで寸法安定性に優れる偏光フィルムが得られやすい。

[0052] （偏光フィルム）

上記の偏光フィルムの製造方法によれば、直線偏光に対してパラレルニコル状態に配置した際のｂ値をＸとし、クロスニコル状態に配置した際のｂ値をＹとした際に、以下の式（Ｉ）を満たす偏光フィルムが得られ、当該偏光フィルムはそれ自体が色相に優れていて、透過度の低い光学フィルムを用いなくても色相に優れたＬＣＤを製造することができ、しかも画面の明るいＬＣＤを製造することができる。

Ｙ≧１．９Ｘ－８．３　　（Ｉ）

上記のＸおよびＹは以下の式（Ｉ’）を満たすことが好ましく、以下の式（Ｉ”）を満たすことがより好ましい。

Ｙ≧１．９Ｘ－８　　（Ｉ’）

Ｙ≧１．９Ｘ－７．５　　（Ｉ”）

なお、上記のＸおよびＹは分光光度計（例えば日本分光株式会社製「Ｖ７１００」等）を用いて求めることができ、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。

[0053] 上記のＹは、偏光フィルムの使用形態などにもよるが、以下の式（II）を満たすことが好ましく、以下の式（II’）を満たすことがより好ましく、以下の式（II”）を満たすことがさらに好ましい。

５≧Ｙ≧－５　　（II）

３．５≧Ｙ≧－３．５　　（II’）

３≧Ｙ≧－３　　（II”）

[0054] （使用形態）

偏光フィルムは、通常、その両面または片面に保護膜を貼り合わせて偏光板にして使用される。保護膜としては、光学的に透明でかつ機械的強度を有するものが挙げられ、具体的には例えば、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を使用することができる。また、貼り合わせの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を挙げることができるが、ＰＶＡ系接着剤が好適である。

実施例

[0055] 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、ＰＶＡフィルムを水中で延伸した後の応力の経時変化挙動（傾きの最小値）、ＰＶＡフィルムの膨潤度、および、パラレルニコル状態およびクロスニコル状態に配置した際の偏光フィルムのｂ値（ＸおよびＹ）の各測定方法を以下に示す。

[0056] ［ＰＶＡフィルムを水中で延伸した後の応力の経時変化挙動（傾きの最小値）］

以下の実施例または比較例で得られた熱処理後のＰＶＡフィルムの幅方向中央部から幅方向３ｃｍ×長さ方向５．５ｃｍの長方形のサンプルを切り出し、これをチャック間距離が１．５ｃｍで長さ方向に延伸されるようにオートグラフ（島津製作所製「ＡＧ－Ｉ」）にセットし、３０℃の水（純水）中に１分間浸漬した後、当該水中で２４０％／分の速度で長さ方向に延伸し、応力が１１．１Ｎ／ｍｍ^{2}になった時点でチャック間距離を固定し、その後の応力の経時変化を測定した。得られたデータを、時間（単位：秒）を横軸に、応力（単位：Ｎ／ｍｍ^2）を縦軸にしたグラフにし、当該グラフ上の各点における傾き（接線の傾き）のうちの最小値を求めた。

[0057] ［ＰＶＡフィルムの膨潤度］

測定対象となるＰＶＡフィルムから幅方向に１０ｃｍ、長さ方向に２０ｃｍの長方形のサンプルを切り出し、このサンプルをさらに幅が２～３ｍｍ、長さが２０ｃｍの短冊状にカットした。その後、これらの短冊状のサンプル全てを３０℃の１，０００ｇの蒸留水中にそのまま浸漬した。３０分間浸漬後に短冊状のサンプルを取り出し、遠心分離機（ＫＯＫＵＳＡＮ　ＸＥＭ－ＫＬ－５８８６）を用いて３，０００ｒｐｍで５分間遠心脱水し、脱水後の質量「Ｎ」（短冊状のサンプル全ての合計）を測定した。続いて、その短冊状のサンプルを１０５℃の乾燥機で１６時間乾燥した後、質量「Ｍ」（短冊状のサンプル全ての合計）を測定し、以下の式（III）により膨潤度を算出し

た。なお同様の測定を３回行い、その平均値を採用した。

膨潤度（％）　＝　１００　×　Ｎ／Ｍ　　（III）

[0058] ［パラレルニコル状態およびクロスニコル状態に配置した際の偏光フィルムのｂ値（ＸおよびＹ）］

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、偏光フィルムの長さ方向に４ｃｍの長方形のサンプルを採取し、積分球付き分光光度計（日本分光株式会社製「Ｖ７１００」）を用いて、このサンプルを当該分光光度計の偏光板に対してパラレルニコル状態に設置してｂ値を求め、この値をＸとした。次に、上記のサンプルを当該分光光度計の偏光板に対してクロスニコル状態に設置してｂ値を求め、この値をＹとした。なお、ｂ値の測定においては、ＪＩＳ　Ｚ　８７２２（物体色の測定方法）に準拠し、Ｃ光源、２°視野の可視光領域の視感度補正を行った。

[0059] ［実施例１］

ＰＶＡ（酢酸ビニルの単独重合体のけん化物、重合度２，４００、けん化度９８．９モル％）１００質量部、可塑剤としてグリセリン１０質量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム０．１質量部および水からなる揮発分率８５質量％の製膜原液を８０℃の金属ドラムに流延し、揮発分率（含水率）が５質量％になるまで乾燥して厚み３０μｍ、長さ１．５ｍ、幅３０ｃｍの長尺のＰＶＡフィルム（熱処理前のＰＶＡフィルム）とした。このＰＶＡフィルムの膨潤度は４８０％であった。

[0060] このＰＶＡフィルムを、温度１４２℃で１０分熱処理した。得られたＰＶＡフィルム（熱処理後のＰＶＡフィルム）の上記傾きの最小値は－０．７９６Ｎ／ｍｍ^2・秒であり、膨潤度は２００％であり、厚みは３０μｍであった。

[0061] 上記のＰＶＡフィルム（熱処理後のＰＶＡフィルム）に対して、膨潤工程、染色工程、架橋工程、延伸工程、固定処理工程および乾燥工程を行うことにより偏光フィルムを製造した。

すなわち、上記のＰＶＡフィルムを、温度３０℃の水中に１分間浸漬して

いる間に元の長さの２倍に長さ方向（ＭＤ）に一軸延伸（１段目延伸）した後、使用量としてヨウ素を０．０２質量％およびヨウ化カリウムを０．６質量％の濃度で水に混合してなる温度３０℃の染色浴に２分間浸漬している間に元の長さの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２．５質量％の濃度で含有する温度３２℃の架橋浴に２分間浸漬している間に元の長さの３．６倍まで長さ方向（ＭＤ）に一軸延伸（３段目延伸）し、さらにホウ酸を２．８質量％およびヨウ化カリウムを５質量％の濃度で含有する温度５７℃のホウ酸／ヨウ化カリウム水溶液中に浸漬している間に元の長さの６．２倍まで長さ方向（ＭＤ）に一軸延伸（４段目延伸）し、その後、ホウ酸を１．５質量％およびヨウ化カリウムを５質量％の濃度で含有する温度２２℃のヨウ化カリウム水溶液中に５秒間浸漬することによりフィルムを洗浄し、続いて６０℃の乾燥機で２４０秒間乾燥することにより、厚み１２μｍの偏光フィルムを製造した。得られた偏光フィルムを用いて、上記した方法により、ＸおよびＹを求めた。

以上の結果を表１に示した。

[0062] ［実施例２］

熱処理における温度を１４２℃から１３８℃に変更したこと以外は、実施例１と同様にしてＰＶＡフィルムおよび偏光フィルムを製造し、実施例１と同様の評価を行った。

以上の結果を表１に示した。

[0063] ［比較例１］

けん化度が９９．９モル％のＰＶＡを使用したこと以外は、実施例１と同様にしてＰＶＡフィルムおよび偏光フィルムを製造し、実施例１と同様の評価を行った。

以上の結果を表１に示した。

[0064] ［比較例２］

熱処理における温度を１４２℃から１２５℃に変更したこと以外は、比較例１と同様にしてＰＶＡフィルムおよび偏光フィルムを製造し、実施例１と

同様の評価を行った。

以上の結果を表１に示した。

[0065] ［比較例３］

熱処理における温度を１４２℃から１３３℃に変更したこと以外は、実施例１と同様にしてＰＶＡフィルムおよび偏光フィルムを製造し、実施例１と同様の評価を行った。

以上の結果を表１に示した。

[0066] [表1]

	PVA	熱処理		PVAフィルム		偏光フィルム		
	けん化度（モル%）	温度（℃）	時間（分）	傾きの最小値（N／mm^2・秒）	膨潤度（熱処理後）（%）	Y	X	1.9X－8.3
実施例1	98.9	142	10	－0.796	200	－2.84	2.40	－3.74
実施例2	98.9	138	10	－0.787	206	－2.93	2.35	－3.84
比較例1	99.9	142	10	－0.781	173	－3.48	2.57	－3.42
比較例2	99.9	125	10	－0.620	200	－3.47	2.55	－3.46
比較例3	98.9	133	10	－0.537	210	－4.01	2.29	－3.95

請求の範囲

[請求項1] 以下の傾きの最小値が－０．８４～－０．７８３Ｎ／ｍｍ^2・秒であるポリビニルアルコールフィルム。

ポリビニルアルコールフィルムから切り出した幅方向３ｃｍのサンプルをチャック間距離１．５ｃｍで長さ方向に延伸されるようにオートグラフにセットし、３０℃の水中に１分間浸漬した後、当該水中で２４０％／分の速度で長さ方向に延伸し、応力が１１．１Ｎ／ｍｍ^{2}になった時点でチャック間距離を固定し、その後の応力の経時変化を、時間を横軸に、応力を縦軸にしてグラフにした際の、当該グラフ上の各点における傾きの最小値。

[請求項2] ポリビニルアルコールフィルムに含まれるポリビニルアルコールのけん化度が９８～９９．５モル％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] 膨潤度が１８０～２２０％である、請求項１または２に記載のポリビニルアルコールフィルム。

[請求項4] 偏光フィルム製造用の原反フィルムである、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリビニルアルコールフィルム。

[請求項5] けん化度が９８～９９．５モル％のポリビニルアルコールを含み、膨潤度が２５０％以上のポリビニルアルコールフィルムを、１３５～１４８℃で熱処理する工程を含む、ポリビニルアルコールフィルムの製造方法。

[請求項6] ０．５分以上熱処理する、請求項５に記載の製造方法。

[請求項7] 膨潤度が１８０～２２０％のポリビニルアルコールフィルムの製造方法である、請求項５または６に記載の製造方法。

[請求項8] 請求項４に記載のポリビニルアルコールフィルムを延伸する工程を含む、偏光フィルムの製造方法。

[請求項9] 直線偏光に対してパラレルニコル状態に配置した際のｂ値をＸとし、クロスニコル状態に配置した際のｂ値をＹとした際に、以下の式（

Ｉ）を満たす偏光フィルム。

Ｙ≧１．９Ｘ－８．３　　（Ｉ）

[請求項10]　以下の式（II）を満たす、請求項９に記載の偏光フィルム。

５≧Ｙ≧－５　　(II)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/30(2006.01)i, *C08J5/18*(2006.01)i, *G02F1/1335*(2006.01)i

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)
G02B5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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 2010/071094 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraphs [0001], [0015], [0022], [0027] to [0038], [0047] to [0049], [0054] & CN 102257044 A & TW 201033273 A & KR 10-2011-0105803 A & CN 103992606 A & JP 5628025 B	1-8
X	JP 2012-082395 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), paragraphs [0021], [0040], [0050], [0055], [0065] (Family: none)	1-3,5-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 January 2015 (29.01.15)	10 February 2015 (10.02.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080018

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2014/050697 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), paragraphs [0071], [0081] & JP 5563725 B & TW 201416218 A	1-8
X	JP 2009-163202 A (Nitto Denko Corp.), 23 July 2009 (23.07.2009), paragraphs [0019], [0149] to [0150] & US 2010/0245727 A1 & WO 2009/075225 A1 & KR 10-2010-0087741 A & CN 101855578 A & TW 200930749 A	9-10
X	JP 2002-169024 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 June 2002 (14.06.2002), paragraphs [0003] to [0005], [0047] to [0053] & US 2002/0063243 A1 & KR 10-2002-0023154 A & TW 00I300857 B	9-10
X	JP 2004-226707 A (Kuraray Co., Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), paragraphs [0004] to [0007], [0038] to [0043] (Family: none)	9-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080018

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature stated below.

(Invention 1) claims 1-4 and 5-8

Claims 1-4 have a special technical feature which is "a poly(vinyl alcohol) film that gives a graph showing stress changes with the lapse of time in which the minimum value of the slopes is -0.84 to -0.783 $N/mm^2 \cdot sec$".

(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claims 5-8 have a technical feature which is "a process for producing a poly(vinyl alcohol) film, the process including a step in which a poly(vinyl alcohol) film comprising poly(vinyl alcohol) that has a degree of saponification of 98-99.5 mol% and having a degree of swelling of 250% or higher is heat-treated at 135-148°C", and are not an invention which includes all of the characterizing features of claim 1. Consequently, claims 5-8 do not fall under the same category as claim 1.

However, as a result of carrying out a search on claims 1-4, claims 5-8 are relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and it is efficient to carry out a search on said claims altogether, and therefore, claims 5-8 are classified into Invention 1 as well as claims 1-4.

(Invention 2) claims 9-10

Claims 9-10 have a technical feature which is "a polarizing film that satisfies expression (I) where X is the b value of the film disposed in a parallel Nicol state relative to linearly polarized light and Y is the b value of the film disposed in a cross Nicol state", and are not an invention which includes all of the characterizing features of claims 1-4 and 5-8. Consequently, claims 9-10 do not fall under the same category as claims 1-4 and 5-8.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 9-10 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claims 9-10 together with claims 1-4 and 5-8, and consequently, it is impossible to classify claims 9-10 into Invention 1.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８００１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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））

Int.Cl.　G02B5/30

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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 2010/071094 A1 (株式会社クラレ) 2010.06.24, [0001], [0015], [0022], [0027]－[0038], [0047]－[0049], [0054] & CN 102257044 A & TW 201033273 A & KR 10-2011-0105803 A & CN 103992606 A & JP 5628025 B	1-8
X	JP 2012-082395 A (株式会社クラレ) 2012.04.26, 【0021】, 【0040】, 【0050】, 【0055】, 【0065】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7

☑　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矛盾するものではなく、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
２９．０１．２０１５	１０．０２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　９６１０
後藤　亮治

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２９

Ｃ（続き）．　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
P,A	WO 2014/050697 A1 (株式会社クラレ) 2014.04.03, [0071], [0081] & JP 5563725 B & TW 201416218 A	1-8
X	JP 2009-163202 A (日東電工株式会社) 2009.07.23, 【0019】,【0149】－【0150】 & US 2010/0245727 A1 & WO 2009/075225 A1 & KR 10-2010-0087741 A & CN 101855578 A & TW 200930749 A	9-10
X	JP 2002-169024 A (住友化学工業株式会社) 2002.06.14, 【0003】－【0005】,【0047】－【0053】 & US 2002/0063243 A1 & KR 10-2002-0023154 A & TW 00I300857 B	9-10
X	JP 2004-226707 A (株式会社クラレ) 2004.08.12, 【0004】－【0007】,【0038】－【0043】（ファミリーなし）	9-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８００１８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する２の発明に区分される。

（発明１）請求項１－４及び５－８
請求項１－４は［応力の経時変化のグラフの傾きの最小値が－０．８４～－０．７８３Ｎ／ｍｍ２・秒であるポリビニルアルコールフィルム］との特別な技術的特徴を有している。

（特別ページへ続く）

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（第III欄の続き）

請求項５－８は［けん化度が９８～９９．５モル％のポリビニルアルコールを含み、膨潤度が２５０％以上のポリビニルアルコールフィルムを、１３５～１４８℃で熱処理する工程を含む、ポリビニルアルコールフィルムの製造方法］との技術的特徴を有しており、請求項１の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

しかしながら、請求項５－８は、請求項１－４について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明であり、まとめて調査を行うことが効率的であるから、請求項１－４と同じく、発明１に区分する。

（発明２）請求項９－１０

請求項９－１０は［直線偏光に対してパラレルニコル状態に配置した際のｂ値をＸとし、クロスニコル状態に配置した際のｂ値をＹとした際に、式（Ｉ）を満たす偏光フィルム］との技術的特徴を有しており、請求項１－４及び５－８の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

そして、請求項９－１０は、発明１に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項１－４及び５－８とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項９－１０を発明１に区分することはできない。