(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 10 月 22 日(22.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/159343 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060615

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 14 日(14.04.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

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

(72) 発明者: 上条　卓史(KAMIJO, Takashi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内 Osaka (JP). 森　智博(MORI, Tomohiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内 Osaka (JP).

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

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

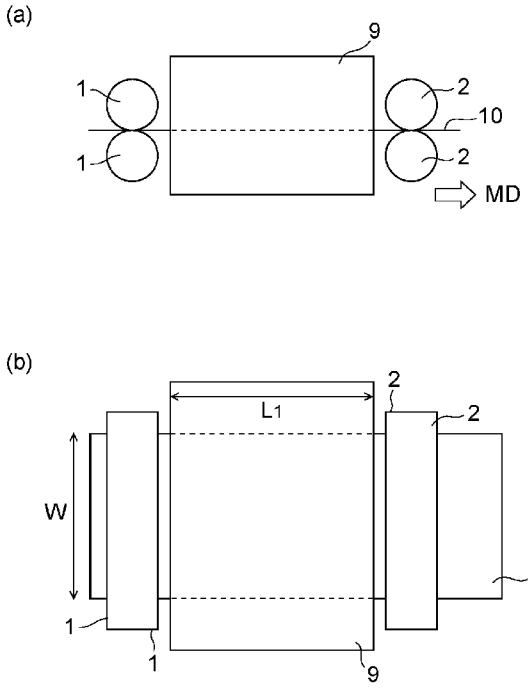
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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**: METHOD FOR MANUFACTURING STRETCHED LAMINATE

(54) 発明の名称 : 延伸積層体の製造方法



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a stretched laminate that can be produced with high efficiency while guaranteeing the optical characteristics of the polarizing film obtained therewith. A method for manufacturing a stretched laminate according to the present invention comprises: a step of manufacturing a laminate (10) by forming a polyvinyl alcohol-based resin layer (12) on an elongated polyester resin based material (11); a step of stretching the laminate (10) in air at 100°C or less using the difference between the circumferential speeds of rollers while transferring the laminate (10) in a longitudinal direction; and a step of heating the stretched laminate to 110°C or more. In the stretching step, the relationship of $L_1 / W \geq 0.3$ is satisfied; where L_1 represents a stretched distance, and W represents the width (W) of the laminate (10).

(57) 要約:　得られる偏光膜の光学特性を確保しながら、高い生産性を達成し得る延伸積層体を提供すること。　本発明の延伸積層体の製造方法は、長尺状のポリエステル系樹脂基材１１上にポリビニルアルコール系樹脂層１２を形成して積層体１０を作製する工程と、積層体１０を長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により１００℃以下で空中延伸する工程と、この延伸された積層体を１１０℃以上に加熱する工程とを含む。上記延伸工程において、延伸間距離Ｌ１と、積層体１０の幅Ｗとは、Ｌ１／Ｗ≧０．３の関係を満足する。

WO 2015/159343 A1

明　細　書

発明の名称 ： 延伸積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、延伸積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 代表的な画像表示装置である液晶表示装置は、その画像形成方式に起因して、液晶セルの両側に偏光膜が配置されている。近年、偏光膜の薄膜化が望まれていることから、例えば、特定の熱可塑性樹脂基材とポリビニルアルコール系樹脂層との積層体を、空中延伸し、さらにホウ酸水溶液中で延伸することにより偏光膜を得る方法が提案されている（例えば、特許文献１）。このような方法によれば、積層体を高倍率に延伸することができ、優れた光学特性を有する偏光膜が得られる。

[0003] ところで、偏光膜を製造する際、延伸により延伸方向と略垂直方向に収縮することが一般的に知られており、収縮することで光学特性が向上し得ることが知られている。しかし、収縮率が高すぎると、所望のサイズ（製品幅）を有する偏光膜が得られず、例えば、高速生産に十分に対応できないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１２－７３５８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、得られる偏光膜の光学特性を確保しながら、高い生産性を達成し得る延伸積層体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の延伸積層体の製造方法は、長尺状のポリエステル系樹脂基材上に

ポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体を作製する工程と、該積層体を長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により１００℃以下で空中延伸する工程と、該延伸された積層体を１１０℃以上に加熱する工程とを含み、該延伸工程において、延伸間距離L_1と、該積層体の幅Wとが、L_1／W≧０．３の関係を満足する。

好ましい実施形態においては、上記空中延伸の延伸倍率が１．４倍以上である。

好ましい実施形態においては、上記加熱工程において上記積層体を長手方向に延伸する。この延伸は、好ましくは、実質的に固定端一軸延伸である。

好ましい実施形態においては、上記加熱工程において、上記積層体を長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により延伸し、該延伸間距離L_2と、該延伸直前の積層体の幅W’とが、Ｌ／W’≦０．１２の関係を満足する。

好ましい実施形態においては、１．７倍～２．３倍に延伸する。

本発明の別の局面によれば、延伸積層体が提供される。この延伸積層体は、上記製造方法により製造される。

本発明のさらに別の局面によれば、偏光膜の製造方法が提供される。この偏光膜の製造方法は、上記延伸積層体を用いる。

好ましい実施形態においては、上記延伸積層体をホウ酸水溶液中で延伸する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、長尺状のポリエステル系樹脂基材上にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して得られた積層体を、１００℃以下で自由端延伸した後、１１０℃以上で加熱することにより、高い生産性を達成し、かつ、優れた光学特性を有する偏光膜を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の好ましい実施形態による積層体の部分断面図である。

[図2]本発明の空中延伸工程の一例を示す概略図である。

[図3]本発明の加熱工程の一例を示す概略図である。

[図4]本発明の偏光膜の製造方法の一例を示す概略図である。

[図5]本発明の製造方法により得られた偏光膜を用いた光学フィルム積層体の概略断面図である。

[図6]本発明の製造方法により得られた偏光膜を用いた光学機能フィルム積層体の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態には限定されない。

Ａ．製造方法

本発明の延伸積層体の製造方法は、長尺状のポリエステル系樹脂基材上にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体を作製する工程と、この積層体を長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により１００℃以下で空中延伸する工程と、この延伸された積層体を１１０℃以上に加熱する工程とを含む。以下、各々の工程について説明する。

[0010] Ａ－１．積層体の作製工程

図１は、本発明の好ましい実施形態による積層体の部分断面図である。積層体１０は、ポリエステル系樹脂基材１１とポリビニルアルコール系樹脂層１２とを有する。積層体１０は、長尺状のポリエステル系樹脂基材にポリビニルアルコール系樹脂層１２を形成することにより作製される。ポリビニルアルコール系樹脂層１２の形成方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。好ましくは、ポリエステル系樹脂基材１１上に、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、「ＰＶＡ系樹脂」という）を含む塗布液を塗布し、乾燥することにより、ＰＶＡ系樹脂層１２を形成する。

[0011] 上記ポリエステル系樹脂基材の延伸前の厚みは、好ましくは２０μｍ～３００μｍ、より好ましくは５０μｍ～２００μｍである。２０μｍ未満であると、ＰＶＡ系樹脂層の形成が困難になるおそれがある。３００μｍを超えると、延伸に過大な負荷を要するおそれがある。

[0012] ポリエステル系樹脂基材の形成材料としては、非晶質の（結晶化していな

い）ポリエチレンテレフタレート系樹脂が好ましく用いられる。中でも、非晶性の（結晶化しにくい）ポリエチレンテレフタレート系樹脂が特に好ましく用いられる。非晶性のポリエチレンテレフタレート系樹脂の具体例としては、ジカルボン酸としてイソフタル酸をさらに含む共重合体や、グリコールとしてシクロヘキサンジメタノールをさらに含む共重合体が挙げられる。

[0013] ポリエステル系樹脂基材のガラス転移温度（Ｔｇ）は、好ましくは１７０℃以下、より好ましくは１２０℃以下、さらに好ましくは８０℃以下である。一方、ポリエステル系樹脂基材のガラス転移温度は、好ましくは６０℃以上である。なお、ガラス転移温度（Ｔｇ）は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１に準じて求められる値である。

[0014] ポリエステル系樹脂基材は、予め（ＰＶＡ系樹脂層を形成する前）、延伸されていてもよい。１つの実施形態においては、長尺状のポリエステル系樹脂基材の横方向に延伸されている。横方向は、好ましくは、後述の積層体の延伸方向に直交する方向である。なお、本明細書において、「直交」とは、実質的に直交する場合も包含する。ここで、「実質的に直交」とは、９０°±５．０°である場合を包含し、好ましくは９０°±３．０°、さらに好ましくは９０°±１．０°である。

[0015] ポリエステル系樹脂基材の延伸温度は、ガラス転移温度（Ｔｇ）に対し、好ましくはＴｇ－１０℃～Ｔｇ＋５０℃である。ポリエステル系樹脂基材の延伸倍率は、好ましくは１．５倍～３．０倍である。

[0016] ポリエステル系樹脂基材の延伸方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体的には、固定端延伸でもよいし、自由端延伸でもよい。延伸方式は、乾式でもよいし、湿式でもよい。ポリエステル系樹脂基材の延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階で行う場合、上述の延伸倍率は、各段階の延伸倍率の積である。

[0017] 上記ＰＶＡ系樹脂層を形成するＰＶＡ系樹脂としては、任意の適切な樹脂が採用され得る。例えば、ポリビニルアルコール、エチレン－ビニルアルコール共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルをケ

ン化することにより得られる。エチレン－ビニルアルコール共重合体は、エチレン－酢酸ビニル共重合体をケン化することにより得られる。ＰＶＡ系樹脂のケン化度は、通常８５モル％～１００モル％であり、好ましくは９５．０モル％～９９．９５モル％、さらに好ましくは９９．０モル％～９９．９３モル％である。ケン化度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６－１９９４に準じて求めることができる。このようなケン化度のＰＶＡ系樹脂を用いることによって、耐久性に優れた偏光膜が得られ得る。ケン化度が高すぎる場合には、ゲル化してしまうおそれがある。

[0018] ＰＶＡ系樹脂の平均重合度は、目的に応じて適切に選択し得る。平均重合度は、通常１０００～１００００であり、好ましくは１２００～４５００、さらに好ましくは１５００～４３００である。なお、平均重合度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６－１９９４に準じて求めることができる。

[0019] 上記塗布液は、代表的には、上記ＰＶＡ系樹脂を溶媒に溶解させた溶液である。溶媒としては、例えば、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、各種グリコール類、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、好ましくは、水である。溶液のＰＶＡ系樹脂濃度は、溶媒１００重量部に対して、好ましくは３重量部～２０重量部である。このような樹脂濃度であれば、ポリエステル系樹脂基材に密着した均一な塗布膜を形成することができる。

[0020] 塗布液に、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、界面活性剤等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、エチレングリコールやグリセリン等の多価アルコールが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、非イオン界面活性剤が挙げられる。これらは、得られるＰＶＡ系樹脂層の均一性や染色性、延伸性をより一層向上させる目的で使用され得る。

[0021] 塗布液の塗布方法としては、任意の適切な方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、ディッ

プコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ナイフコート法（コンマコート法等）等が挙げられる。

[0022] 上記塗布液の乾燥温度は、好ましくは５０℃以上である。

[0023] ＰＶＡ系樹脂層の延伸前の厚みは、好ましくは３μｍ～２０μｍである。

[0024] ＰＶＡ系樹脂層を形成する前に、ポリエステル系樹脂基材に表面処理（例えば、コロナ処理等）を施してもよいし、ポリエステル系樹脂基材上に易接着層を形成してもよい。このような処理を行うことにより、ポリエステル系樹脂基材とＰＶＡ系樹脂層との密着性を向上させることができる。

[0025] 図示しないが、ポリエステル系樹脂基材１１のＰＶＡ系樹脂層１２が形成されていない側には、任意の適切な機能層が形成されていてもよい。好ましい実施形態においては、機能層は、耐熱性を有する。耐熱性を有することにより、例えば、ポリエステル系樹脂基材のガラス転移温度以上の温度が積層体にかけられた場合であっても、製造に用いられるロールに積層体（樹脂基材）が貼り付くのを防止して、優れた耐ブロッキング性を実現することができる。

[0026] 上記機能層は、例えば、導電性材料およびバインダー樹脂を含む帯電防止層である。このような構成によれば、優れた耐ブロッキング性を実現し、製造効率を向上させることができる。また、帯電防止性に優れ得る。

[0027] 上記導電性材料としては、任意の適切な導電性材料が用いられ得る。好ましくは、導電性ポリマーが用いられる。導電性ポリマーとしては、例えば、ポリチオフェン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリジアセチレン系重合体、ポリイン系重合体、ポリフェニレン系重合体、ポリナフタレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリアントラセン系重合体、ポリピレン系重合体、ポリアズレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリフラン系重合体、ポリセレノフェン系重合体、ポリイソチアナフテン系重合体、ポリオキサジアゾール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリチアジル系重合体、ポリフェニレンビニレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体、ポリアセン系重合体、ポリフェナントレン系重合体、ポリペリナフタレン系重合体等

が挙げられる。これらは単独で、または２種以上を組み合わせて用いられる。好ましくは、ポリチオフェン系重合体が用いられる。中でも、水性溶媒に溶解または分散可能な、ポリチオフェン系重合体が用いられる。

[0028] 上記ポリチオフェン系重合体を構成するチオフェンとしては、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン等が挙げられる。

[0029] 帯電防止層における導電性材料の含有量は、好ましくは１重量％～１０重量％、より好ましくは３重量％～８重量％である。また、導電性材料の含有量は、後述のバインダー樹脂１００重量部に対して、好ましくは１重量部～５０重量部、さらに好ましくは２重量部～２０重量部である。

[0030] 上記バインダー樹脂としては、任意の適切な樹脂が用いられる。好ましくは、上記樹脂基材との密着性と柔軟性とを兼ね備え、水性溶媒に溶解または分散可能な樹脂が用いられる。バインダー樹脂の具体例としては、（メタ）アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂（例えば、ポリ乳酸系樹脂）、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、シアノアクリル樹脂、ポリアミド系樹脂（例えば、ナイロン）等が挙げられる。好ましくは、ポリウレタン系樹脂が用いられる。バインダー樹脂はカルボキシル基を有することが好ましい。カルボキシル基を有することにより、樹脂基材との密着性に優れた帯電防止層を得ることができる。

[0031] 帯電防止層におけるバインダー樹脂の含有量は、好ましくは５０重量％～９９重量％、より好ましくは７０重量％～９５重量％である。

[0032] 帯電防止層は、代表的には、上記樹脂基材に、上記導電性材料およびバインダー樹脂を含む樹脂組成物を塗布し、乾燥することにより設けられる。樹脂組成物は、好ましくは、水性である。

[0033] 上記樹脂組成物は、好ましくは、架橋剤を含む。架橋させることにより、得られる帯電防止層に耐水性を付与することができる。その結果、例えば、後述の水中延伸を良好に行うことができる。当該架橋剤は、任意の適切な架橋剤が採用され得る。例えば、架橋剤としては、カルボキシル基と反応し得

る基を有するポリマーが好ましく用いられる。カルボキシル基と反応し得る基としては、例えば、有機アミノ基、オキサゾリン基、エポキシ基、カルボジイミド基等が挙げられる。好ましくは、架橋剤は、オキサゾリン基を有する。

[0034] 上記ポリマーとしては、例えば、アクリル系ポリマー、スチレン・アクリル系ポリマー等が挙げられる。好ましくは、アクリル系ポリマーである。アクリル系ポリマーを用いることにより、水性の樹脂組成物に安定的に相溶し得る。

[0035] 上述したように、樹脂組成物は、好ましくは水性である。樹脂組成物におけるバインダー樹脂の濃度は、好ましくは１．５重量％～１５重量％、さらに好ましくは２重量％～１０重量％である。樹脂組成物の架橋剤（固形分）の含有量は、バインダー樹脂（固形分）１００重量部に対して、好ましくは１重量部～３０重量部、さらに好ましくは３重量部～２０重量部である。

[0036] 樹脂組成物の塗布方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。例えば、上記塗布液の塗布方法と同様の方法が採用される。乾燥温度としては、好ましくは５０℃以上、さらに好ましくは６０℃以上である。一方、乾燥温度は、樹脂基材のガラス転移温度（Ｔｇ）＋３０℃以下であることが好ましく、さらに好ましくはＴｇ以下である。

[0037] 帯電防止層の厚みは、好ましくは０．１μｍ～１０μｍ、さらに好ましくは０．２μｍ～２μｍである。

[0038] 帯電防止層の表面抵抗値は、好ましくは１０×10^{13}Ω／□未満、より好ましくは１０×10^{11}Ω／□未満、さらに好ましくは１０×10^{10}Ω／□未満である。

[0039] 帯電防止層は、好ましくは、延伸処理が施されている。延伸処理により、帯電防止層にひび割れによる凹凸形状を形成することができる。その結果、滑り性が付与され、より優れた耐ブロッキング性を実現することができる。当該延伸処理は、好ましくは、樹脂基材にＰＶＡ系樹脂層を形成する前に行う（上記ポリエステル系樹脂基材の延伸と兼ねる）。

[0040] 帯電防止層の表面の算術平均粗さＲａは、好ましくは１０ｎｍ以上である。一方、帯電防止層の算術平均粗さＲａは、好ましくは１００ｎｍ以下である。なお、算術平均粗さＲａは、ＪＩＳ　Ｂ０６０１に準じて求めることができる。

[0041] Ａ－２．空中延伸工程

上記空中延伸工程では、上記積層体をその長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により延伸する。具体的には、ロール間の周速差により積層体に張力を付与し、長手方向に一軸延伸する。

[0042] 図２は、空中延伸工程の一例を示す概略図であり、（ａ）は正面から見た図であり、（ｂ）は上から見た図である。図示例では、積層体の搬送方向（ＭＤ）に所定の間隔をあけて、ロール対１，１とロール対２，２とが設けられており、それぞれのロール対により積層体１０は挟持されている。ロール１とロール２とは異なる周速で回転しており、下流側のロール２は上流側のロール１よりも周速が大きく設定されている。

[0043] 延伸温度への加熱手段としては、任意の適切な手段が採用され得る。図示例では、ロール１とロール２との間にオーブン９が設けられている。延伸温度は、１００℃以下であり、好ましくは９５℃以下である。一方、空中延伸の延伸温度は、好ましくは７０℃以上である。なお、空中延伸工程における延伸温度（積層体の温度）は、例えば、温度測定用ステッカーや熱電対を用いて確認することができる。

[0044] ロール１およびロール２は、延伸間距離L_1と、積層体の幅（空中延伸直前における）Ｗとが、$L_1/W \geqq 0.3$の関係を満足するように設けられており、好ましくは、$0.4 \leqq L_1/W \leqq 2.0$の関係を満足する。このような関係を満足することで、自由端延伸とすることができる。自由端延伸は、通常、一方向のみに延伸する延伸方法を意味する。積層体をある一方向に延伸すると、当該延伸方向に対して略垂直方向に積層体が収縮し得るが、この収縮を抑制することなく延伸する方法を自由端延伸という。なお、本明細書において「延伸間距離」とは、ロール間の周速差により張力が付加されている距離

をいう。また、上記所定の延伸温度に加熱されている距離でもある。例えば、図示例においては、オーブン９の搬送方向の長さが延伸間距離L_1に相当する。

[0045] 積層体の幅Wは、代表的には、５００ｍｍ～６０００ｍｍであり、好ましくは１０００ｍｍ～５０００ｍｍである。

[0046] 空中延伸の延伸倍率は、積層体の元長に対して、好ましくは１．４倍以上、より好ましくは１．５倍以上である。一方、空中延伸の延伸倍率は、好ましくは２．２倍以下、より好ましくは２．０倍以下である。

[0047] 上記温度で自由端延伸することにより、収縮を抑制しながら、ＰＶＡ系樹脂の配向性を向上させることができる。ＰＶＡ系樹脂の配向性を向上させることにより、後述のホウ酸水中延伸後においてもＰＶＡ系樹脂の配向性を向上させ得る。具体的には、予め、本工程によりＰＶＡ系樹脂の配向性を向上させておくことで、ホウ酸水中延伸の際にＰＶＡ系樹脂がホウ酸と架橋し易くなり、ホウ酸が結節点となった状態で延伸されることで、ホウ酸水中延伸後もＰＶＡ系樹脂の配向性が高くなるものと推定される。その結果、優れた光学特性を有する偏光膜を作製することができる。

[0048] Ａ－３．加熱工程

加熱工程では、上記空中延伸された積層体を１１０℃以上に加熱する。加熱温度は、好ましくは１２０℃以上である。一方、加熱温度は好ましくは１６０℃以下である。空中延伸された積層体をこのような温度で加熱することにより、ＰＶＡ系樹脂の結晶性を向上させることができる。結晶性を向上させることにより、後述の水中延伸において、ＰＶＡ系樹脂層が水に溶解して配向性が低下するのを防止することができる。その結果、優れた光学特性を有する偏光膜を作製することができる。

[0049] 上記加熱温度への加熱手段としては、任意の適切な手段が採用され得る。具体的には、加熱は、例えば、加熱雰囲気下で積層体を搬送して行ってもよく（熱風乾燥方式）、搬送ロールを加熱して（いわゆる熱ロールを用いて）行ってもよく（熱ロール乾燥方式）、これらを併用してもよい。好ましくは

、熱ロールを用いて積層体を加熱する。熱ロールを用いることにより、熱による積層体の収縮を抑制することができる。

[0050] 図３は、加熱工程の一例を示す概略図であり、（ａ）は正面から見た図であり、（ｂ）は上から見た図である。図示例では、温度制御可能な第１のロール３、第２のロール４および第３のロール５が搬送方向に沿って所定の間隔をあけて設けられている。これらのロールの表面は、例えば、積層体が貼り付くのを防止することを目的として、表面処理（例えば、メッキ処理）が施されている。図示例では、積層体１０は、その一方の面（例えば、ＰＶＡ系樹脂層側）が第１のロール３および第３のロール５と接触し、もう一方の面（例えば、基材側）が第２のロール４と接触して搬送されている。上流側の第１のロール３および第２のロール４は、上記加熱温度に加熱されて熱ロールとされており、積層体１０は上側からも下側からも加熱される。第３のロール５は、任意の適切な温度に設定され得るが、例えば、積層体のガラス転移温度（Ｔｇ）以下に設定して、積層体を冷却する。このように冷却することで、積層体にシワが発生する（例えば、トタン状に波打った状態となる）のを抑制することができる。冷却ロールの温度は、例えば、３０℃～６０℃である。なお、図示例では、３本のロールを用いているが、用いるロールの数、熱ロールの数や配置等の各種条件は、適宜、変更可能であることはいうまでもない。

[0051] １つの実施形態においては、加熱工程において積層体を長手方向に延伸する。代表的には、積層体をその長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により延伸する。図３に示す例では、加熱された第１のロール３と第２のロール４とにより積層体を延伸する。具体的には、第１のロール３と第２のロール４とは異なる周速で回転しており、下流側の第２のロール４は上流側の第１のロール３よりも周速が大きく設定されている。

[0052] 加熱工程における延伸は、実質的に固定端一軸延伸であることが好ましい。具体的には、延伸方向に対して略垂直方向への積層体の収縮を抑制しながら延伸することが好ましい。加熱工程において固定端一軸延伸することによ

り、幅残存率の向上に寄与し得る。また、例えば、幅方向端部が幅方向中央部に比べて収縮により厚みが厚くなるなどの不具合を防止して、幅方向において厚みを均一にすることができる。上記図示例では、例えば、第１のロール３および第２のロール４は、その延伸間距離Ｌ$_2$と、当該延伸直前の積層体１０の幅Ｗ’とが、Ｌ$_2$／Ｗ’≦０．１２の関係を満足するように設けられており、好ましくは、Ｌ$_2$／Ｗ≦０．０６の関係を満足する。このような関係を満足させることにより、固定端一軸延伸を実現し得る。延伸間距離Ｌ$_2$は、第１のロール３から離れて第２のロール４に接するまでの距離をいう。なお、当該延伸では、第１のロールおよび第２のロールから離間している際にも、積層体は実質的に上記加熱温度に保持され得る。

[0053] 加熱工程における延伸の延伸倍率は、好ましくは１．０倍を超え１．４倍以下である。

[0054] Ａ－４．延伸積層体

本発明の延伸積層体は、積層体の元長に対して、１．５倍～２．５倍に延伸されていることが好ましく、より好ましくは１．７倍～２．３倍である。この延伸倍率は、加熱工程において延伸を行う場合は、空中延伸工程の延伸倍率と加熱工程の延伸倍率との積に相当し、加熱工程において延伸を行わない場合は、空中延伸工程の延伸倍率に相当する。本発明により得られる延伸積層体を用いることにより、例えば、上記積層体を後述の水中延伸のみで延伸するよりも、最終的により高い延伸倍率を達成することができる。具体的には、延伸積層体のポリエステル系樹脂基材は、配向を抑制しながら延伸されている。配向性が高いほど延伸張力が大きくなり、安定的な延伸が困難となったり、樹脂基材が破断したりするが、配向が抑制されていることで、最終的により高い延伸倍率を達成することができる。その結果、優れた光学特性（例えば、偏光度）を有する偏光膜を作製することができる。

[0055] Ｂ．使用方法

本発明の延伸積層体は、代表的には、偏光膜の製造に供される。具体的には、本発明の延伸積層体は、そのＰＶＡ系樹脂層を偏光膜とするための処理

が、適宜施される。偏光膜とするための処理としては、例えば、延伸処理、染色処理、不溶化処理、架橋処理、洗浄処理、乾燥処理等が挙げられる。なお、これらの処理の回数、順序等は、特に限定されない。

[0056] Ｂ－１．水中延伸

好ましい実施形態においては、上記延伸積層体を水中延伸（ホウ酸水中延伸）する。具体的には、上記積層体の延伸方向と平行な方向に水中延伸する。水中延伸によれば、上記樹脂基材やＰＶＡ系樹脂層のガラス転移温度（代表的には、８０℃程度）よりも低い温度で延伸し得、ＰＶＡ系樹脂層を、その結晶化を抑えながら、高倍率に延伸することができる。その結果、優れた光学特性（例えば、偏光度）を有する偏光膜を作製することができる。なお、本明細書において「平行な方向」とは、０°±５．０°である場合を包含し、好ましくは０°±３．０°、さらに好ましくは０°±１．０°である。

[0057] 延伸積層体の延伸方法は、任意の適切な方法を採用することができる。具体的には、固定端延伸でもよいし、自由端延伸でもよい。延伸積層体の延伸方向は、実質的には、上記空中延伸の延伸方向（長手方向）である。延伸積層体の延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。

[0058] 水中延伸は、好ましくは、ホウ酸水溶液中に延伸積層体を浸漬して行う（ホウ酸水中延伸）。延伸浴としてホウ酸水溶液を用いることで、ＰＶＡ系樹脂層に、延伸時にかかる張力に耐える剛性と、水に溶解しない耐水性とを付与することができる。具体的には、ホウ酸は、水溶液中でテトラヒドロキシホウ酸アニオンを生成してＰＶＡ系樹脂と水素結合により架橋し得る。その結果、ＰＶＡ系樹脂層に剛性と耐水性とを付与して、良好に延伸することができ、優れた光学特性（例えば、偏光度）を有する偏光膜を作製することができる。

[0059] 上記ホウ酸水溶液は、好ましくは、溶媒である水にホウ酸および／またはホウ酸塩を溶解させることにより得られる。ホウ酸濃度は、水１００重量部に対して、好ましくは１重量部～１０重量部である。ホウ酸濃度を１重量部以上とすることにより、ＰＶＡ系樹脂層の溶解を効果的に抑制することがで

き、より高特性の偏光膜を作製することができる。なお、ホウ酸またはホウ酸塩以外に、ホウ砂等のホウ素化合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等を溶媒に溶解して得られた水溶液も用いることができる。

[0060] 後述の染色処理により、予め、ＰＶＡ系樹脂層に二色性物質（代表的には、ヨウ素）が吸着されている場合、好ましくは、上記延伸浴（ホウ酸水溶液）にヨウ化物を配合する。ヨウ化物を配合することにより、ＰＶＡ系樹脂層に吸着させたヨウ素の溶出を抑制することができる。ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化鉛、ヨウ化銅、ヨウ化バリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化錫、ヨウ化チタン等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ヨウ化カリウムである。ヨウ化物の濃度は、水１００重量部に対して、好ましくは０．０５重量部～１５重量部、より好ましくは０．５重量部～８重量部である。

[0061] 水中延伸の延伸温度（延伸浴の液温）は、好ましくは４０℃～８５℃、より好ましくは５０℃～８５℃である。このような温度であれば、ＰＶＡ系樹脂層の溶解を抑制しながら高倍率に延伸することができる。具体的には、上述のように、ポリエステル系樹脂基材のガラス転移温度（Ｔｇ）は、ＰＶＡ系樹脂層の形成との関係で、好ましくは６０℃以上である。この場合、延伸温度が４０℃を下回ると、水によるポリエステル系樹脂基材の可塑化を考慮しても、良好に延伸できないおそれがある。一方、延伸浴の温度が高温になるほど、ＰＶＡ系樹脂層の溶解性が高くなって、優れた光学特性が得られないおそれがある。延伸積層体の延伸浴への浸漬時間は、好ましくは１５秒～５分である。

[0062] 上記ポリエステル系樹脂基材と水中延伸（ホウ酸水中延伸）とを組み合わせることにより、高倍率に延伸することができ、優れた光学特性（例えば、偏光度）を有する偏光膜を作製することができる。具体的には、最大延伸倍率は、上記積層体の元長に対して（延伸積層体の延伸倍率を含めて）、好ましくは５．０倍以上、より好ましくは５．５倍以上、さらに好ましくは６．

０倍以上である。本明細書において「最大延伸倍率」とは、延伸積層体が破断する直前の延伸倍率をいい、別途、延伸積層体が破断する延伸倍率を確認し、その値よりも０．２低い値をいう。なお、上記ポリエステル系樹脂基材を用いた積層体の最大延伸倍率は、水中延伸を経た方が空中延伸のみで延伸するよりも高くなり得る。

[0063] Ｂ－２．その他

上記染色処理は、代表的には、ＰＶＡ系樹脂層を二色性物質で染色する処理である。好ましくは、ＰＶＡ系樹脂層に二色性物質を吸着させることにより行う。当該吸着方法としては、例えば、二色性物質を含む染色液にＰＶＡ系樹脂層（延伸積層体）を浸漬する方法、ＰＶＡ系樹脂層に当該染色液を塗工する方法、当該染色液をＰＶＡ系樹脂層に噴霧する方法等が挙げられる。好ましくは、二色性物質を含む染色液に延伸積層体を浸漬する方法である。二色性物質が良好に吸着し得るからである。

[0064] 上記二色性物質としては、例えば、ヨウ素、二色性染料が挙げられる。好ましくは、ヨウ素である。二色性物質としてヨウ素を用いる場合、上記染色液は、ヨウ素水溶液である。ヨウ素の配合量は、水１００重量部に対して、好ましくは０．１重量部～０．５重量部である。ヨウ素の水に対する溶解度を高めるため、ヨウ素水溶液にヨウ化物を配合することが好ましい。ヨウ化物の具体例は、上述のとおりである。ヨウ化物の配合量は、水１００重量部に対して、好ましくは０．０２重量部～２０重量部、より好ましくは０．１重量部～１０重量部、さらに好ましくは０．７重量部～３．５重量部である。染色液の染色時の液温は、ＰＶＡ系樹脂の溶解を抑制するため、好ましくは２０℃～５０℃である。染色液にＰＶＡ系樹脂層を浸漬する場合、浸漬時間は、ＰＶＡ系樹脂層の透過率を確保するため、好ましくは５秒～５分である。また、染色条件（濃度、液温、浸漬時間）は、最終的に得られる偏光膜の偏光度もしくは単体透過率が所定の範囲となるように、設定することができる。１つの実施形態においては、得られる偏光膜の偏光度が９９．９８％以上となるように、浸漬時間を設定する。別の実施形態においては、得られ

る偏光膜の単体透過率が４０％～４４％となるように、浸漬時間を設定する。

[0065] 好ましくは、染色処理は上記水中延伸の前に行う。

[0066] 上記不溶化処理は、代表的には、ホウ酸水溶液にＰＶＡ系樹脂層を浸漬することにより行う。不溶化処理を施すことにより、ＰＶＡ系樹脂層に耐水性を付与することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水１００重量部に対して、好ましくは１重量部～４重量部である。不溶化浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは２０℃～５０℃である。好ましくは、不溶化処理は、上記水中延伸や上記染色処理の前に行う。

[0067] 上記架橋処理は、代表的には、ホウ酸水溶液にＰＶＡ系樹脂層を浸漬することにより行う。架橋処理を施すことにより、ＰＶＡ系樹脂層に耐水性を付与することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水１００重量部に対して、好ましくは１重量部～４重量部である。また、上記染色処理後に架橋処理を行う場合、さらに、ヨウ化物を配合することが好ましい。ヨウ化物を配合することにより、ＰＶＡ系樹脂層に吸着させたヨウ素の溶出を抑制することができる。ヨウ化物の配合量は、水１００重量部に対して、好ましくは１重量部～５重量部である。ヨウ化物の具体例は、上述のとおりである。架橋浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは２０℃～５０℃である。好ましくは、架橋処理は上記水中延伸の前に行う。好ましい実施形態においては、染色処理、架橋処理および水中延伸をこの順で行う。

[0068] 上記洗浄処理は、代表的には、ヨウ化カリウム水溶液にＰＶＡ系樹脂層を浸漬することにより行う。上記乾燥処理における乾燥温度は、好ましくは３０℃～１００℃である。

[0069] 図４は、偏光膜の製造方法の一例を示す概略図である。延伸積層体１０’を、繰り出し部１０１から繰り出し、ロール１１１および１１２によってホウ酸水溶液の浴１１０中に浸漬した後（不溶化処理）、ロール１２１および１２２によって二色性物質（ヨウ素）およびヨウ化カリウムの水溶液の浴１２０中に浸漬する（染色処理）。次いで、ロール１３１および１３２によっ

てホウ酸およびヨウ化カリウムの水溶液の浴１３０中に浸漬する（架橋処理）。その後、延伸積層体１０’を、ホウ酸水溶液の浴１４０中に浸漬しながら、速比の異なるロール１４１および１４２で縦方向（長手方向）に張力を付与して延伸する（水中延伸）。水中延伸した延伸積層体１０’を、ロール１５１および１５２によってヨウ化カリウム水溶液の浴１５０中に浸漬し（洗浄処理）、乾燥処理に供する（図示せず）。その後、延伸積層体１０’を巻き取り部１６０にて巻き取る。

[0070] Ｃ．偏光膜

上述のとおり、本発明の延伸積層体に上記各処理を施すことにより上記樹脂基材上に偏光膜が形成される。この偏光膜は、実質的には、二色性物質が吸着配向されたＰＶＡ系樹脂膜である。偏光膜の厚みは、好ましくは１０μｍ以下であり、より好ましくは７μｍ以下、さらに好ましくは５μｍ以下である。一方、偏光膜の厚みは、好ましくは０．５μｍ以上、より好ましくは１．５μｍ以上である。偏光膜は、好ましくは、波長３８０ｎｍ～７８０ｎｍのいずれかの波長で吸収二色性を示す。偏光膜の単体透過率は、好ましくは４０．０％以上、より好ましくは４１．０％以上、さらに好ましくは４２．０％以上である。偏光膜の偏光度は、好ましくは９９．８％以上、より好ましくは９９．９％以上、さらに好ましくは９９．９５％以上である。

[0071] 上記偏光膜の使用方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体的には、上記樹脂基材と一体となった状態で使用してもよいし、上記樹脂基材から他の部材に転写して使用してもよい。

[0072] Ｄ．光学積層体

本発明の光学積層体は、上記偏光膜を有する。図５（ａ）および（ｂ）は、本発明の好ましい実施形態による光学フィルム積層体の概略断面図である。光学フィルム積層体１００は、樹脂基材１１’と偏光膜１２’と粘着剤層１３とセパレータ１４とをこの順で有する。光学フィルム積層体２００は、樹脂基材１１’と偏光膜１２’と接着剤層１５と光学機能フィルム１６と粘着剤層１３とセパレータ１４とをこの順で有する。本実施形態では、上記樹

脂基材を得られた偏光膜１２’から剥離せずに、そのまま光学部材として用いている。樹脂基材１１’は、例えば、偏光膜１２’の保護フィルムとして機能し得る。

[0073] 図６（ａ）および（ｂ）は、本発明の別の好ましい実施形態による光学機能フィルム積層体の概略断面図である。光学機能フィルム積層体３００は、セパレータ１４と粘着剤層１３と偏光膜１２’と接着剤層１５と光学機能フィルム１６とをこの順で有する。光学機能フィルム積層体４００では、光学機能フィルム積層体３００の構成に加え、第２の光学機能フィルム１６’が偏光膜１２’とセパレータ１４との間に粘着剤層１３を介して設けられている。本実施形態では、上記樹脂基材は取り除かれている。

[0074] 本発明の光学積層体を構成する各層の積層には、図示例に限定されず、任意の適切な粘着剤層または接着剤層が用いられる。粘着剤層は、代表的にはアクリル系粘着剤で形成される。接着剤層としては、代表的にはビニルアルコール系接着剤で形成される。上記光学機能フィルムは、例えば、偏光膜保護フィルム、位相差フィルム等として機能し得る。

実施例

[0075] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、各特性の測定方法は以下の通りである。

１．厚み

デジタルマイクロメーター（アンリツ社製、製品名「ＫＣ－３５１Ｃ」）を用いて測定した。

２．ガラス転移温度（Ｔｇ）

ＪＩＳ　Ｋ　７１２１に準じて測定した。

[0076] ［実施例１］

水系ウレタン樹脂（第一工業製薬（株）製、商品名：スーパーフレックス２１０Ｒ、固形分：３５％）、オキサゾリン系架橋剤（日本触媒（株）製、商品名：エポクロスＷＳ７００、固形分：２５％）、導電材（アグファ製、

商品名：オルガコンＬＢＳ、固形分：１．２％）、濃度１％のアンモニア水および水を、重量比９．０３：１．００：１８．１：０．０６０：３９．５で混合した混合液を調製した。

得られた混合液を、厚み２００μｍで長尺状の非晶質ポリエチレンテレフタレート（Ａ－ＰＥＴ）フィルム（Ｔｇ：７０℃、三菱樹脂社製、商品名：ＳＨ０４６）の一方の面に、乾燥後の厚みが１μｍとなるように塗布した。

続いて、Ａ－ＰＥＴフィルムをその長手方向に搬送しながら、１１５℃で横方向に２倍に延伸した。

次に、Ａ－ＰＥＴフィルムのもう一方の面に、ポリビニルアルコール（重合度：４２００、ケン化度：９９．２モル％）の水溶液を塗布し、６０℃で乾燥して、厚み１０μｍのＰＶＡ系樹脂層を形成した。

このようにして、幅（Ｗ）１５００ｍｍの積層体を得た。

[0077] （延伸積層体の作製）

図２に示すように、温度調節可能なオーブン（搬送方向の長さ$Ｌ_1$：９００ｍｍ、$Ｌ_1$／Ｗ：０．６）の入口と出口のそれぞれに設けられたロール対に得られた積層体を挟持させ、これらのロール間に周速差を持たせて長手方向に１．５倍に延伸した（空中延伸工程）。その際、オーブンの温度・風量を適宜調整し、延伸時の積層体の最高到達温度を８８℃とした。なお、延伸時の積層体の温度（最高到達温度）は、積層体の表面にヒートラベル（ミクロン株式会社製、品番：６Ｒ－６５もしくは６Ｒ－９９）を貼付しておくことにより確認した。

続いて、図３に示すように、表面にハードクロムメッキが施され、温度制御可能な３本の鉄ロールに積層体を通過させた。ここで、積層体のＰＶＡ系樹脂層面を第１のロールおよび第３のロールに接触させ、もう一方の面（基材側）を第２のロールに接触させた。第１のロールおよび第２のロールの表面温度を１２０℃とし、第３のロールの表面温度を５０℃とした。第１のロールと第２のロールとは周速差を持たせなかった。第１のロールを通過する直前の積層体の幅W’は１２２０ｍｍであり、第１のロールから積層体が離

れて第２のロールに接するまでの距離Ｌ$_2$は３７ｍｍであり、Ｌ$_2$／Ｗ’は０．０３であった。

このようにして、延伸積層体を得た。

[0078] 得られた延伸積層体を、液温３０℃のホウ酸３重量％水溶液（不溶化浴）に、３０秒間浸漬した（不溶化処理）。

続いて、液温３０℃の染色浴（水にヨウ素とヨウ化カリウムとを重量比１：７で配合して得られたヨウ素水溶液）に、最終的に得られる偏光膜の単体透過率（Ｔｓ）が４０～４４％となるように浸漬した（染色処理）。

続いて、液温３０℃のホウ酸３重量％、ヨウ化カリウム３重量％を含む水溶液（架橋浴）に３０秒間浸漬した（架橋処理）。

その後、積層体を、液温７０℃でホウ酸４重量％、ヨウ化カリウム５重量％含む水溶液中で、周速の異なる複数セットのロール間で、縦方向（長手方向）に破断する直前まで一軸延伸した（ホウ酸水中延伸）。

その後、液温３０℃のヨウ化カリウム４重量％水溶液（洗浄浴）に浸漬した後、６０℃の温風で乾燥した（洗浄・乾燥処理）。

このようにして、厚み４．５μｍの偏光膜を得た。

[0079] ［実施例２－１］

延伸積層体の作製に際し、延伸倍率を１．８倍としたこと以外は、実施例１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．１μｍであった。

[0080] ［実施例２－２］

以下のようにして、延伸積層体を作製したこと以外は、実施例１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．０μｍであった。

（延伸積層体の作製）

図２に示すように、温度調節可能なオーブン（搬送方向の長さＬ$_1$：９００ｍｍ、Ｌ$_1$／Ｗ：０．６）の入口と出口のそれぞれに設けられたロール対に得られた積層体を挟持させ、これらのロール間に周速差を持たせて長手方向に１．６倍に延伸した（空中延伸工程）。その際、オーブンの温度・風量を適

宜調整し、延伸時の最高到達温度を８８℃とした。

続いて、図３に示すように、表面にハードクロムメッキが施され、温度制御可能な３本の鉄ロールに積層体を通過させた（加熱工程）。ここで、積層体のＰＶＡ系樹脂層面を第１のロールおよび第３のロールに接触させ、もう一方の面（基材側）を第２のロールに接触させた。第１のロールおよび第２のロールの表面温度を１２０℃とし、第３のロールの表面温度を５０℃とした。第１のロールと第２のロールとの間で周速差を持たせて１．１３倍に延伸した。また、第１のロールを通過する直前の積層体の幅W’は１１６０ｍｍであり、第１のロールから積層体が離れて第２のロールに接するまでの距離L_2は３５ｍｍであり、L_2／W’は０．０３であった。

[0081] ［実施例２－３］

延伸積層体の作製に際し、空中延伸工程における延伸倍率１．４倍とし、加熱工程における延伸倍率を１．２９倍としたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．０μｍであった。

[0082] ［実施例３－１］

延伸積層体の作製に際し、延伸倍率を２．０倍としたこと以外は、実施例１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．０μｍであった。

[0083] ［実施例３－２］

延伸積層体の作製に際し、空中延伸工程における延伸倍率１．８倍とし、加熱工程における延伸倍率を１．１１倍としたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、３．９μｍであった。

[0084] ［実施例３－３］

延伸積層体の作製に際し、空中延伸工程における延伸倍率１．６倍とし、加熱工程における延伸倍率を１．２５倍としたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、３．９μｍであった。

[0085] ［実施例４］

延伸積層体の作製に際し、延伸倍率を２．２倍としたこと以外は、実施例

１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．１μｍであった。

[0086] ［実施例５］

延伸積層体の作製に際し、延伸倍率を２．５倍としたこと以外は、実施例１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．１μｍであった。

[0087] ［実施例６－１］

延伸積層体の作製に際し、空中延伸時の最高到達温度が９９℃となるようにオーブンの温度調節をしたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．２μｍであった。

[0088] ［実施例６－２］

延伸積層体の作製に際し、空中延伸時の最高到達温度が７１℃となるようにオーブンの温度調節をしたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、３．６μｍであった。

[0089] ［実施例６－３］

延伸積層体の作製に際し、加熱工程において第１のロールおよび第２のロールの表面温度を１１０℃としたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．０μｍであった。

[0090] ［実施例６－４］

延伸積層体の作製に際し、加熱工程において第１のロールおよび第２のロールの表面温度を１３０℃としたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．０μｍであった。

[0091] ［実施例６－５］

延伸積層体の作製に際し、空中延伸工程においてオーブンの搬送方向の長さL_1を６００ｍｍ（L_1／Ｗ：０．４）としたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．０μｍであった。

[0092] ［実施例６－６］

延伸積層体の作製に際し、加熱工程において延伸間距離L_2を１１５ｍｍ（

L_2／W’を０．１）としたこと以外は、実施例２－２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、３．９μｍであった。

[0093] （比較例１）

延伸積層体の作製に際し、加熱工程を行わなかったこと以外は、実施例１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．５μｍであった。

[0094] （比較例２）

延伸積層体の作製に際し、加熱工程を行わなかったこと以外は、実施例２－１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．１μｍであった。

[0095] （比較例３）

延伸積層体の作製に際し、加熱工程を行わなかったこと以外は、実施例３－１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．０μｍであった。

[0096] （比較例４）

延伸積層体の作製に際し、加熱工程を行わなかったこと以外は、実施例４と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．１μｍであった。

[0097] （比較例５）

延伸積層体の作製に際し、加熱工程を行わなかったこと以外は、実施例５と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．１μｍであった。

[0098] （比較例６）

空中延伸時の最高到達温度が１２１℃となるようにオーブンの温度調節をしたこと以外は、比較例１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．３μｍであった。

[0099] （比較例７）

空中延伸時の最高到達温度が１２１℃となるようにオーブンの温度調節を

したこと以外は、比較例２と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．５μｍであった。

[0100] （比較例８）

空中延伸時の最高到達温度が１２１℃となるようにオーブンの温度調節をしたこと以外は、比較例３と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．４μｍであった。

[0101] （比較例９）

空中延伸時の最高到達温度が１２１℃となるようにオーブンの温度調節をしたこと以外は、比較例４と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．６μｍであった。

[0102] （比較例１０）

空中延伸時の最高到達温度が１２１℃となるようにオーブンの温度調節をしたこと以外は、比較例５と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは、４．３μｍであった。

[0103] （比較例１１）

延伸積層体の作製に際し、テンター方式の延伸機（Ｂｒｕｃｋｎｅｒ社製、製品名「ＫＡＲＯ　ＩＶ」）を用いて２．０倍の固定端一軸延伸により空中延伸したこと、空中延伸時の最高到達温度が１２１℃となるようにオーブンの温度調節をしたこと、および、加熱工程を行わなかったこと以外は、実施１と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の厚みは２．８μｍであった。

[0104] 各実施例および比較例において、得られた延伸積層体および偏光膜の延伸前の積層体に対する幅残存率を測定した。測定結果を、最大延伸倍率（延伸前の積層体に対する）とともに表１に示す。

[0105] 各実施例および比較例で得られた偏光膜の偏光度を測定した。偏光度の測定に際し、得られた偏光膜の表面に接着剤（日本合成社製のゴーセファイマーＺ２００の３％水溶液）を塗布し、厚み８０μｍのトリアセチルセルロース（ＴＡＣ）フィルム（富士フイルム社製、商品名「ＴＤ８０ＵＬ」、厚み

８０μｍ）を貼り合わせ、６０℃で５分間加熱した後、基材（Ａ－ＰＥＴフィルム）を剥離した。このように、偏光膜をＴＡＣフィルムに転写して、偏光度の測定に供した。

偏光度の測定方法は以下のとおりであり、偏光度９９．９９％における単体透過率の結果を表１に示す。

（偏光度の測定方法）

紫外可視分光光度計（日本分光社製、製品名「Ｖ７１００」）を用いて、偏光膜の単体透過率（Ｔｓ）、平行透過率（Ｔｐ）および直交透過率（Ｔｃ）を測定し、偏光度（Ｐ）を次式により求めた。

偏光度（Ｐ）（％）＝｛（Ｔｐ－Ｔｃ）／（Ｔｐ＋Ｔｃ）｝$^{1/2}$×１００

なお、上記Ｔｓ、ＴｐおよびＴｃは、ＪＩＳ　Ｚ　８７０１の２度視野（Ｃ光源）により測定し、視感度補正を行ったＹ値である。

[0106] [表1]

		延伸積層体								水中延伸		単体
		空中延伸			加熱(延伸)			合計	幅残存率	最大	幅残存率	透過率
		倍率	L_1/W	温度	倍率	L_2/W'	温度	延伸倍率	(%)	延伸倍率	(%)	(%)
実施例	1	1.5	0.6	88	1.00	0.03	120	1.5	81.0	5.4	40.7	42.4
	2-1	1.8	0.6	88	1.00	0.03	120	1.8	74.7	6.0	40.3	43.0
	2-2	1.6	0.6	88	1.13	0.03	120	1.8	76.3	6.0	41.2	42.8
	2-3	1.4	0.6	88	1.29	0.03	120	1.8	77.8	6.0	42.0	42.8
	3-1	2.0	0.6	88	1.00	0.03	120	2.0	71.6	6.0	41.5	43.0
	3-2	1.8	0.6	88	1.11	0.03	120	2.0	72.9	6.0	42.3	42.9
	3-3	1.6	0.6	88	1.25	0.03	120	2.0	74.3	6.0	43.1	42.8
	4	2.2	0.6	88	1.00	0.03	120	2.2	67.6	6.0	40.6	42.7
	5	2.5	0.6	88	1.00	0.03	120	2.5	63.5	6.0	40.0	42.7
	6-1	1.6	0.6	99	1.13	0.03	120	1.8	72.0	6.0	38.9	42.9
	6-2	1.6	0.6	71	1.13	0.03	120	1.8	83.5	6.0	45.1	42.2
	6-3	1.6	0.6	88	1.13	0.03	110	1.8	75.4	6.0	40.7	42.8
	6-4	1.6	0.6	88	1.13	0.03	130	1.8	77.0	6.0	41.6	42.9
	6-5	1.6	0.4	88	1.13	0.03	120	1.8	77.8	6.0	42.0	42.5
	6-6	1.6	0.6	88	1.13	0.1	120	1.8	74.8	6.0	40.4	42.7
比較例	1	1.5	0.6	88	－	－	－	1.5	81.6	5.4	41.1	40.5
	2	1.8	0.6	88	－	－	－	1.8	74.5	6.0	40.2	41.0
	3	2.0	0.6	88	－	－	－	2.0	70.7	6.0	41.0	41.1
	4	2.2	0.6	88	－	－	－	2.2	67.4	6.0	40.5	41.1
	5	2.5	0.6	88	－	－	－	2.5	63.2	6.0	39.8	41.0
	6	1.5	0.6	121	－	－	－	1.5	76.0	5.4	38.2	42.5
	7	1.8	0.6	121	－	－	－	1.8	68.0	6.0	36.7	42.8
	8	2.0	0.6	121	－	－	－	2.0	64.0	6.0	37.1	43.0
	9	2.2	0.6	121	－	－	－	2.2	60.0	6.0	36.0	43.2
	10	2.5	0.6	121	－	－	－	2.5	56.0	5.4	35.3	42.7
	11	2.0	－	121	－	－	－	2.0	100	6.5	55.0	41.1

[0107] 各実施例では幅残存率も単体透過率も高いのに対し、比較例１－５，１１では単体透過率が低く、比較例６－１０では幅残存率が低い。なお、最大延伸倍率が５．４倍の実施例１、比較例１、比較例６および比較例１０のうち、実施例１、比較例１および比較例６ではＡ－ＰＥＴフィルムの延伸性が十分でなく、比較例１０ではＰＶＡ系樹脂層の延伸性が十分でない。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明の延伸積層体は、偏光膜の製造に好適に用いられる。得られる偏光膜は、高い光学特性を有し、例えば、液晶パネルや有機ＥＬパネルに好適に用いられ得る。

符号の説明

[0109]

１	ロール
２	ロール
３	第１のロール
４	第２のロール
５	第３のロール
９	オーブン
１０	積層体
１０’	延伸積層体
１１	ポリエステル系樹脂基材
１２	ＰＶＡ系樹脂層

請求の範囲

[請求項1] 長尺状のポリエステル系樹脂基材上にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体を作製する工程と、

該積層体を長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により１００℃以下で空中延伸する工程と、

該延伸された積層体を１１０℃以上に加熱する工程とを含み、

該延伸工程において、延伸間距離L_1と、該積層体の幅Wとが、L_1／W≧０．３の関係を満足する、

延伸積層体の製造方法。

[請求項2] 前記空中延伸の延伸倍率が１．４倍以上である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記加熱工程において前記積層体を長手方向に延伸する、請求項１に記載の製造方法。

[請求項4] 前記延伸が、実質的に固定端一軸延伸である、請求項３に記載の製造方法。

[請求項5] 前記加熱工程において、前記積層体を長手方向に搬送しながら、ロール間の周速差により延伸し、該延伸間距離L_2と、該延伸直前の積層体の幅W’とが、Ｌ／W’≦０．１２の関係を満足する、請求項３または４に記載の製造方法。

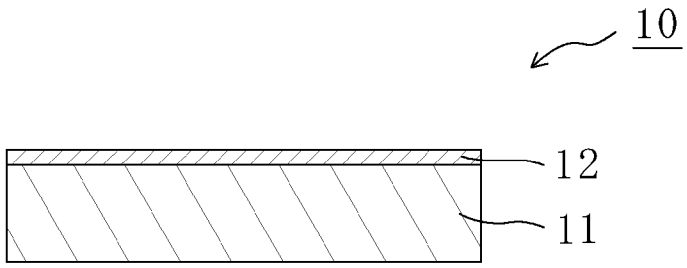
[請求項6] １．７倍～２．３倍に延伸する、請求項１に記載の製造方法。

[請求項7] 請求項１に記載の製造方法により製造される、延伸積層体。

[請求項8] 請求項７に記載の延伸積層体を用いる、偏光膜の製造方法。

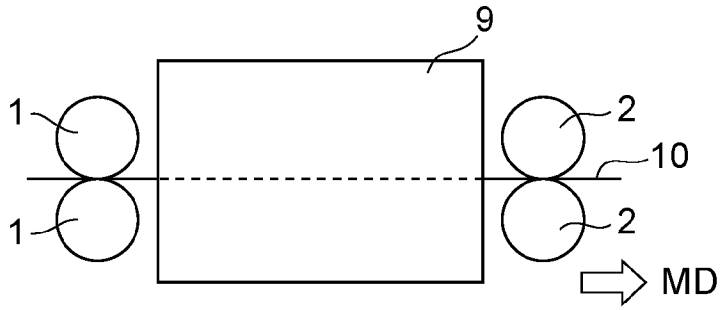
[請求項9] 前記延伸積層体をホウ酸水溶液中で延伸する、請求項８に記載の製造方法。

[図1]

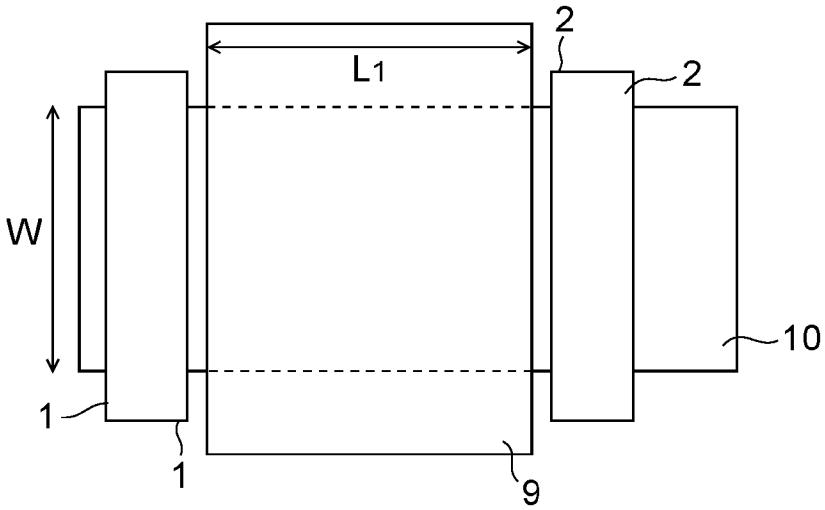


[図2]

(a)

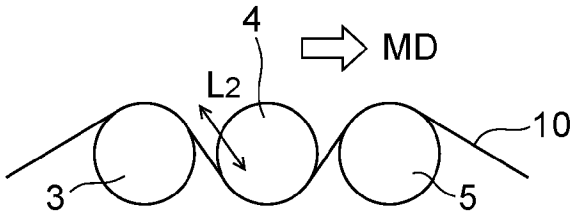


(b)

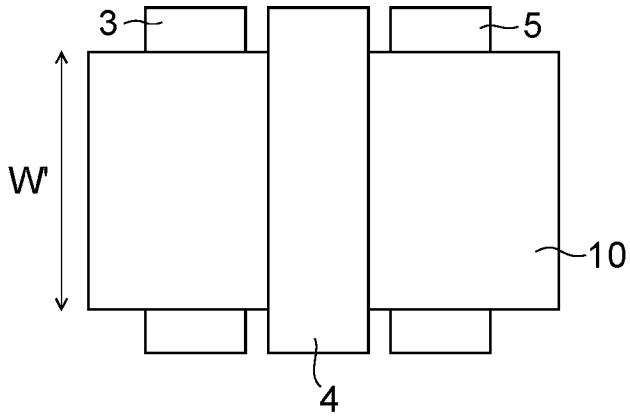


[図3]

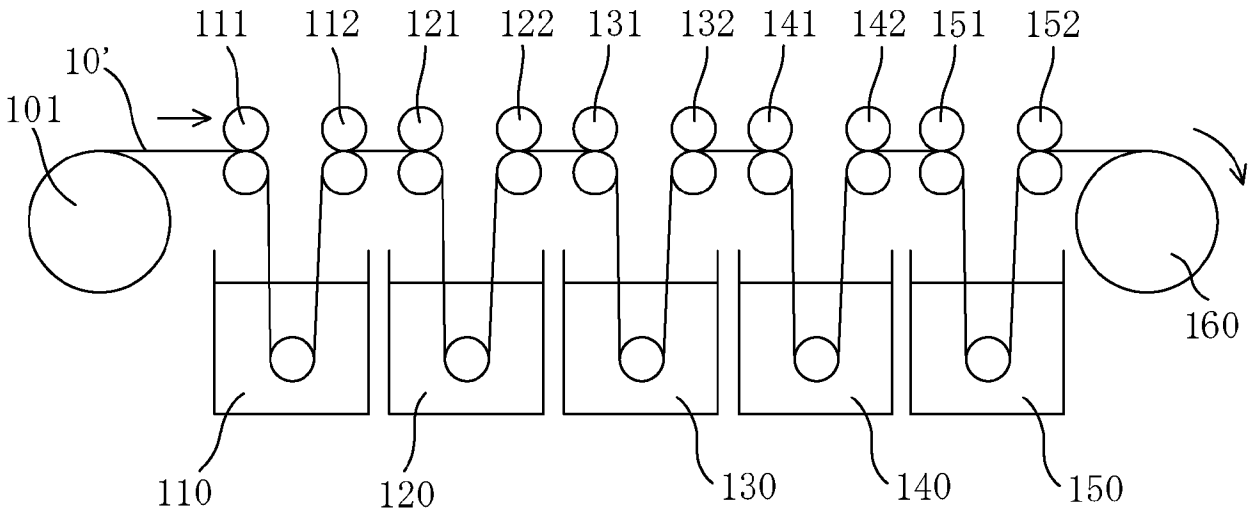
(a)


4
MD
L2
10
3
5

(b)

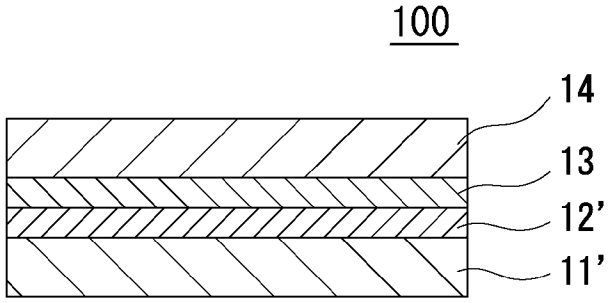

3
5
W'
10
4

[図4]

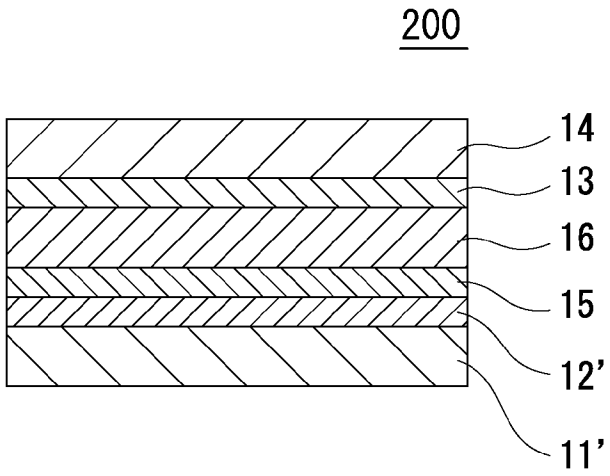

111
112
121
122
131
132
141
142
151
152
10'
101
160
110
120
130
140
150

[図5]

(a)

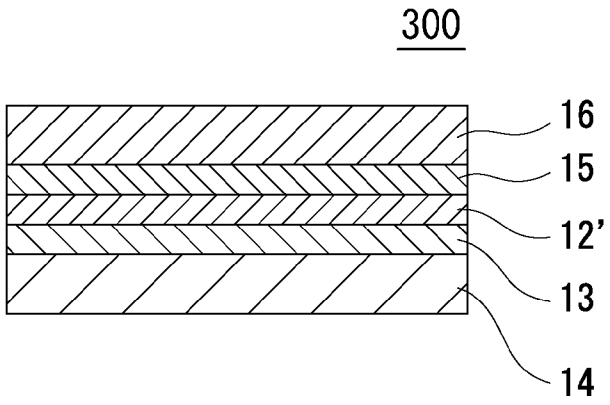


(b)

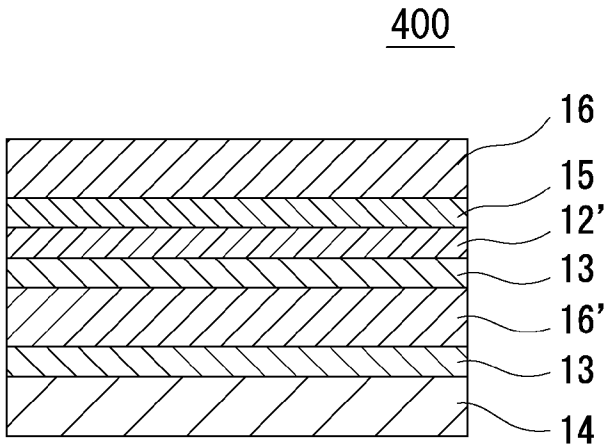


[図6]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/30(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, G02F1/1335

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2012/074063 A1 (Nitto Denko Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), paragraphs [0011], [0015], [0020] to [0021], [0027] to [0029], [0040] to [0042], [0054], [0067], [0075]; fig. 1 & JP 2013-11847 A & US 2013/0249129 A1 & CN 103238089 A & TW 201231275 A	1-2,6-9 3-5
Y A	US 4659523 A (American Hoechst Corp.), 21 April 1987 (21.04.1987), column 2, lines 10 to 57; column 3, line 67 to column 4, line 4; examples 1 to 4 (Family: none)	1-2,6-8 3-5,9

☒ 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
02 July, 2014 (02.07.14)	15 July, 2014 (15.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060615

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2012/096079 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 July 2012 (19.07.2012), paragraphs [0020], [0028] to [0030]; paragraph [0150], table 1 & JP 2012-145766 A & TW 201231277 A	1-2,6-9 3-5
A	JP 2002-326278 A (Nitto Denko Corp.), 12 November 2002 (12.11.2002), entire text; all drawings & US 2003/0062645 A1 & KR 10-2002-0085832 A & CN 1384396 A	1-9
A	JP 2004-341515 A (Nitto Denko Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), paragraphs [0006], [0012], [0019], [0113] & US 2004/0212885 A1 & TW 261119 B & KR 10-0755763 B1 & CN 1550797 A	1-9
A	US 4388375 A (American Hoechst Corp.), 14 June 1983 (14.06.1983), column 2, lines 19 to 63; column 4, lines 8 to 49 (Family: none)	1-9
A	JP 2013-190464 A (Konica Minolta, Inc.), 26 September 2013 (26.09.2013), paragraphs [0069] to [0072], [0099] (Family: none)	1-9
E,A	JP 2014-074786 A (Nitto Denko Corp.), 24 April 2014 (24.04.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６０６１５

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, 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, 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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	WO 2012/074063 A1（日東電工株式会社）2012.06.07, [0011]、[0015]、[0020] － [0021]、[0027] － [0029]、[0040] － [0042]、[0054]、[0067]、[0075]、図１ & JP 2013-11847 A & US 2013/0249129 A1 & CN 103238089 A & TW 201231275 A	1-2,6-9 3-5
Y A	US 4659523 A (American Hoechst Corporation) 1987.04.21, 第２欄第１０－５７行目、第３欄第６７行目－第４欄第４行目、実施例１－４（ファミリーなし）	1-2,6-8 3-5,9

☑　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
０２．０７．２０１４	１５．０７．２０１４

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　５０６３
最首　祐樹
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
Ｙ Ａ	WO 2012/096079 A1 (住友化学株式会社) 2012.07.19, [0020]、[0028]－[0030]、[0150] [表１] & JP 2012-145766 A & TW 201231277 A	1-2,6-9 3-5
Ａ	JP 2002-326278 A (日東電工株式会社) 2002.11.12, 全文、全図 & US 2003/0062645 A1 & KR 10-2002-0085832 A & CN 1384396 A	1-9
Ａ	JP 2004-341515 A (日東電工株式会社) 2004.12.02, 【0006】、【0012】、【0019】、【0113】 & US 2004/0212885 A1 & TW 261119 B & KR 10-0755763 B1 & CN 1550797 A	1-9
Ａ	US 4388375 A (American Hoechst Corporation) 1983.06.14, 第２欄第１９－６３行目、第４欄第８－４９行目（ファミリーなし）	1-9
Ａ	JP 2013-190464 A (コニカミノルタ株式会社) 2013.09.26, 【0069】－【0072】、【0099】（ファミリーなし）	1-9
Ｅ，Ａ	JP 2014-074786 A (日東電工株式会社) 2014.04.24, 全文、全図（ファミリーなし）	1-9