(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年5月22日(22.05.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/100871 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01)　*H01L 27/32* (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01)　*H01L 51/50* (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)　*H05B 33/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/044281

(22) 国際出願日：　2019年11月12日(12.11.2019)

(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 2018-212182　2018年11月12日(12.11.2018) JP
特願 2018-212183　2018年11月12日(12.11.2018) JP
特願 2019-155737　2019年8月28日(28.08.2019) JP

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

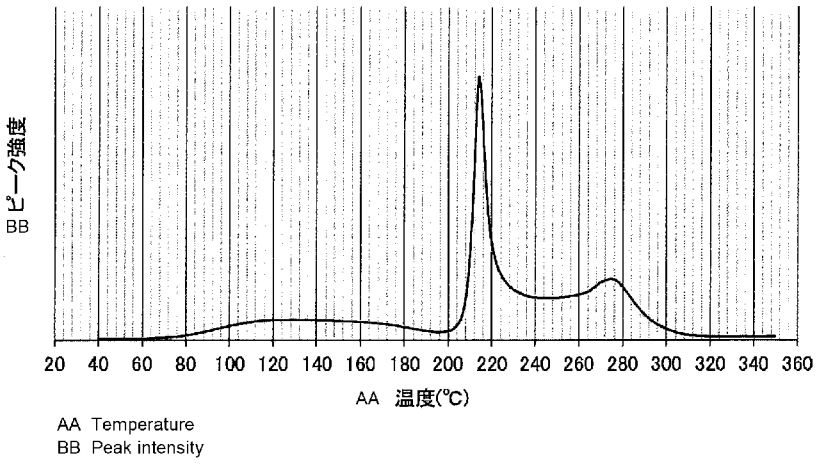
(72) 発明者: 山下　智弘 (**YAMASHITA,Tomohiro**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 黒田 拓馬 (**KURODA,Takuma**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 西谷 良宏 (**NISHITANI,Yoshihiro**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所 (**UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE**); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１３－９ 新大阪ＭＴビル１号館２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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** POLARIZATION MEMBRANE, POLARIZATION FILM, LAYERED POLARIZATION FILM, IMAGE DISPLAY PANEL, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称： 偏光膜、偏光フィルム、積層偏光フィルム、画像表示パネル、および画像表示装置



(57) **Abstract:** A polarization membrane that is formed by adsorbing and aligning iodine onto/on a polyvinyl alcohol film. The iodine concentration of the polarization membrane is 2 – 10 wt%. When the polarization membrane is subjected to evolved gas analysis in the presence of an inert gas at a rate of temperature increase of 10°C/min from a temperature of 40°C to a temperature of 350°C, the peak temperature at the maximum intensity detected for water is at least 210°C. The polarization membrane has a favorable initial degree of polarization and, in high-temperature environments, achieves excellent suppression of reductions in single-membrane transmittance caused by coloration of the polarization membrane.

WO 2020/100871 A1

［続葉有］

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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素が吸着配向して形成される偏光膜であって、ヨウ素濃度が２重量%以上１０重量%以下であり、かつ、発生ガス分析法において、不活性ガスの存在下、昇温速度が１０℃／分で、昇温範囲が４０℃から３５０℃までの条件にて、検出される水の最大強度のピーク温度が２１０℃以上である偏光膜。当該偏光膜は、初期の偏光度が良好であり、高温環境下において、偏光膜の着色による単体透過率の低下の抑制効果に優れる。

明　細　書

発明の名称 ：

偏光膜、偏光フィルム、積層偏光フィルム、画像表示パネル、および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、偏光膜、偏光フィルム、積層偏光フィルム、画像表示パネル、および画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶表示装置や有機ＥＬ表示装置等の各種画像表示装置に用いる偏光膜としては、高透過率と高偏光度を兼ね備えていることから、染色処理された（ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を含有する）ポリビニルアルコール系フィルムが用いられている。当該偏光膜は、ポリビニルアルコール系フィルムに、浴中にて、例えば、膨潤、染色、架橋、延伸等の各処理を施した後に、洗浄処理を施してから、乾燥することにより製造される。また前記偏光膜は、通常、その片面または両面にトリアセチルセルロース等の保護フィルムが接着剤を用いて貼合された偏光フィルム（偏光板）として用いられている。

[0003] 前記偏光フィルムは、必要に応じ、他の光学層を積層して積層偏光フィルム（光学積層体）として用いられ、前記偏光フィルムあるいは前記積層偏光フィルム（光学積層体）は、液晶セルや有機ＥＬ素子等の画像表示セルと、視認側における前面透明板（ウインドウ層）やタッチパネル等の前面透明部材との間に粘着剤層や接着剤層を介して貼合されて、上記の各種画像表示装置として用いられる（特許文献１）。

[0004] 近年、このような各種画像表示装置は、携帯電話やタブレット端末等のモバイル機器に加えて、カーナビゲーション装置やバックモニター等の車載用の画像表示装置としても使用される等、その用途は広がっている。これに伴い、前記画像表示装置には、従来要求されてきたよりも、より過酷な環境下

（例えば、高温環境下）における高い耐久性が求められており、そのような耐久性を確保することを目的とした画像表示装置が提案されている（特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－１０２３５３号公報

特許文献2：特開２０１８－１０１１１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ヨウ素系偏光膜を用いた偏光フィルムや積層偏光フィルムは、高温環境下に曝された場合に、偏光膜を構成するポリビニルアルコールが脱水反応によってポリエン化されることにより、偏光膜に着色が生じ、その単体透過率が低下する問題があった。

[0007] 本発明者らが、鋭意検討したところ、ヨウ素系偏光膜中に含まれるヨウ素が高温環境下でポリエン化を促進させることを見出した。よって、高温環境下における、偏光膜の着色による単体透過率の低下を抑制するためには、偏光膜中のヨウ素濃度（含有量）を減少させることは有効であるが、良好な偏光度を有する偏光膜を得ることが困難であった。

[0008] 以上のような事情に鑑み、本発明は、ヨウ素濃度が薄い偏光膜において、初期の偏光度が良好であり、高温環境下において、偏光膜の着色による単体透過率の低下の抑制効果に優れる偏光膜を提供することを目的とする。

[0009] また、本発明は、上記の偏光膜を用いた偏光フィルム、積層偏光フィルム、画像表示パネル、および画像表示装置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

[0010] すなわち、本発明は、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素が吸着配向して形成される偏光膜であって、ヨウ素濃度が２重量％以上１０重量％以下であり、かつ、発生ガス分析法において、不活性ガスの存在下、昇温速度

が１０℃／分で、昇温範囲が４０℃から３５０℃までの条件にて、検出される水の最大強度のピーク温度が２１０℃以上である偏光膜に関する。

[0011] また、本発明は、前記偏光膜の少なくとも一方の面に透明保護フィルムが貼り合わされている偏光フィルムに関する。

[0012] また、本発明は、前記偏光フィルムが光学層に貼り合わされている積層偏光フィルムに関する。

[0013] また、本発明は、画像表示セルに、前記偏光フィルム、または前記積層偏光フィルムが貼り合わされている画像表示パネルに関する。

[0014] また、本発明は、前記画像表示パネルの偏光フィルムまたは積層偏光フィルム側に、前面透明部材を備える画像表示装置に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の偏光膜における効果の作用メカニズムの詳細は不明な部分があるが、以下のように推定される。ただし、本発明は、この作用メカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0016] 本発明の偏光膜は、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素が吸着配向して形成されるヨウ素系偏光膜であり、ヨウ素濃度が２重量％以上１０重量％以下であり、かつ、発生ガス分析法において、不活性ガスの存在下、昇温速度が１０℃／分で、昇温範囲が４０℃から３５０℃までの条件にて、検出される水の最大強度のピーク温度が２１０℃以上である。上述のとおり、ヨウ素系偏光膜は、高温環境下でポリビニルアルコールの脱水反応によりポリエン化が生じるが、本発明の偏光膜は、この脱水反応が起こる温度を高温側、すなわち、発生ガス分析法にて検出（観測）される水の最大強度のピーク温度を２１０℃以上、に設定することにより、高温環境下において、偏光膜の着色による単体透過率の低下を抑制できるものである。さらには、本発明の偏光膜は、偏光膜中のヨウ素濃度を一定範囲に設定することにより、発生ガス分析法にて検出（観測）される水の最大強度のピーク温度を２１０℃以上に制御できながらも、初期の偏光度が良好になる。

[0017] とくに、近年、ヘッドアップディスプレイ（ＨＵＤ）と呼ばれる、車のフ

ロントガラスに画像を投影する画像表示方法が実用化されている。これらの画像表示方法には小型の液晶表示装置等が用いられ、液晶表示装置からの画像を、拡大鏡にて拡大し、フロントガラスに投影する方式が一般的である。このような方法においては、外光である太陽光が液晶表示装置に集光されるため、一般的な車載用画像表示装置の中でも、より高い耐熱性が求められており、１１０℃以上の高温耐久性が要求されている。よって、本発明の偏光膜は、高温環境下（例えば、１１０℃×５００時間の加熱耐久性試験）において、偏光膜の着色による単体透過率の低下を抑制できるため、有用である。

[0018] 一方、本発明者らは、ヨウ素含有のポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素が吸着配向して形成された偏光膜を、一定時間高温環境下に曝したところ、偏光膜からラジカルの発生を観測した。偏光膜がポリエン化によって着色するタイミングと、このラジカルが生成するタイミングとが酷似していたことから、偏光膜のポリエン化の進行によりラジカルが発生する現象が示唆された。したがって、偏光膜において、上述した脱水反応が起こる温度を高温側、すなわち、発生ガス分析法にて検出（観測）される水の最大強度のピーク温度を２１０℃以上、に設定するには、偏光膜にラジカル捕捉機能を有する化合物を含有させることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]試料としてヨウ素系偏光膜を用いた発生ガス分析法において、検出される水のピークを示すチャートの一例である。

発明を実施するための形態

[0020] ＜偏光膜＞

本発明の偏光膜は、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素が吸着配向して形成されるヨウ素系偏光膜であり、ヨウ素濃度が２重量％以上１０重量％以下であり、かつ、発生ガス分析法において、不活性ガスの存在下、昇温速度が１０℃／分で、昇温範囲が４０℃から３５０℃までの条件にて、検出される水の最大強度のピーク温度が２１０℃以上である。

[0021] 前記ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）系フィルムは、可視光領域において透光性を有し、ヨウ素を分散吸着するものを特に制限なく使用できる。また、通常、原反として用いる、ＰＶＡ系フィルムは、厚さが１～１００μｍ程度であることが好ましく、１～５０μｍ程度であることがより好ましく、幅が１００～５０００ｍｍ程度であることが好ましい。

[0022] 前記ポリビニルアルコール系フィルムの材料としては、ポリビニルアルコールまたはその誘導体が挙げられる。前記ポリビニルアルコールの誘導体としては、例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール；エチレン、プロピレン等のオレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、およびそのアルキルエステル、アクリルアミド等で変性したもの等が挙げられる。前記ポリビニルアルコールは、平均重合度が１００～１０，０００程度であることが好ましく、１，０００～１０，０００程度であることがより好ましく、１，５００～４，５００程度であることがさらに好ましい。また、前記ポリビニルアルコールは、ケン化度が８０～１００モル％程度であることが好ましく、９５モル％～９９．９５モル程度であることがより好ましい。なお、前記平均重合度および前記ケン化度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６に準じて求めることができる。

[0023] 前記ポリビニルアルコール系フィルムには、可塑剤や界面活性剤等の添加剤を含有していてもよい。前記可塑剤としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の、ポリオールおよびその縮合物等が挙げられる。前記添加剤の使用量は、特に制限はないが、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム中、２０重量％以下程度が好適である。

[0024] 前記偏光膜は、偏光膜の初期の偏光度を良好にし、かつ発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度を２１０℃以上に制御する観点から、前記ヨウ素濃度（含有量）が２重量％以上１０重量％以下である。前記偏光膜は、偏光膜の初期の偏光度を向上させる観点から、前記ヨウ素濃度（含有量）が、２．５重量％以上であることが好ましく、３重量％以上であるこ

とがより好ましく、そして、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度を２１０℃以上に制御する観点から、８重量％以下であることが好ましく、６重量％以下であることがより好ましい。

[0025] 前記偏光膜は、発生ガス分析法において、不活性ガスの存在下、昇温速度が１０℃／分で、昇温範囲が４０℃から３５０℃までの条件にて、検出される水の最大強度のピーク温度が２１０℃以上を示す。前記偏光膜は、ポリビニルアルコールの脱水反応が起こる温度を高温側、すなわち、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度を２１０℃以上、に設定することにより、高温環境下において、偏光膜の着色による単体透過率の低下を抑制できる。一方、上記の水の最大強度のピーク温度が２１０℃よりも低い場合、上述したヘッドアップディスプレイ（ＨＵＤ）のような車載の特殊用途の耐熱性の指標とされる加熱耐久性試験（１１０℃×５００時間）前後における偏光膜の単体透過率の変化量を０％以上５％以下に制御することが困難となる。

[0026] 図１は、上記の発生ガス分析法にて、検出される水のピークを示すチャートの一例であり、検出される水の最大強度のピーク温度が２１０℃以上である。

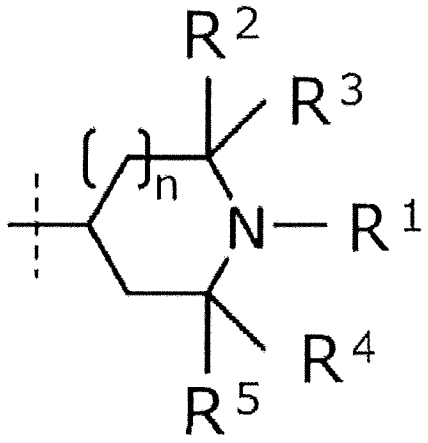
[0027] また、上記の発生ガス分析法は、ガスクロマトグラフィ装置と質量分析装置を不活性の金属キャピラリーなどで直結し、試料を昇温加熱した時に発生するガスをリアルタイムでモニターする分析方法であり、一般的に、ＥＧＡ／ＭＳ法、ＥＧＡ／ＴＯＦＭＳ法などと呼ばれる。

[0028] 前記偏光膜は、ラジカル捕捉機能を有する化合物を含むことが好ましい。前記ラジカル捕捉機能を有する化合物は、偏光膜のポリビニルアルコールが加熱にて生じるラジカルを捕捉して、ポリエン化の脱水反応が起こる温度を高温側に設定することができると推定される。前記ラジカル捕捉機能を有する化合物としては、例えば、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、イオウ系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒドロキシルアミン系、サルチル酸エステル系、トリアジン系の化合物などのラジカ

ル捕捉機能を有する化合物（例えば、酸化防止剤など）が挙げられる。前記ラジカル捕捉機能を有する化合物としては、ポリエン化の脱水反応が起こる温度を高温側に容易に設定することができる観点から、例えば、ニトロキシラジカル、またはニトロキシド基を有する化合物であることが好ましい。

[0029] 前記ニトロキシラジカル、またはニトロキシド基を有する化合物としては、室温、空気中で比較的に安定なラジカルを有する観点から、Ｎ－オキシル化合物（官能基として、Ｃ－Ｎ（－Ｃ）－Ｏ･を有する化合物（Ｏ･はオキシラジカルを示す））が挙げられ、公知のものが使用できる。Ｎ－オキシル化合物としては、例えば、以下の構造の有機基を有する化合物などが挙げられる。

[化1]

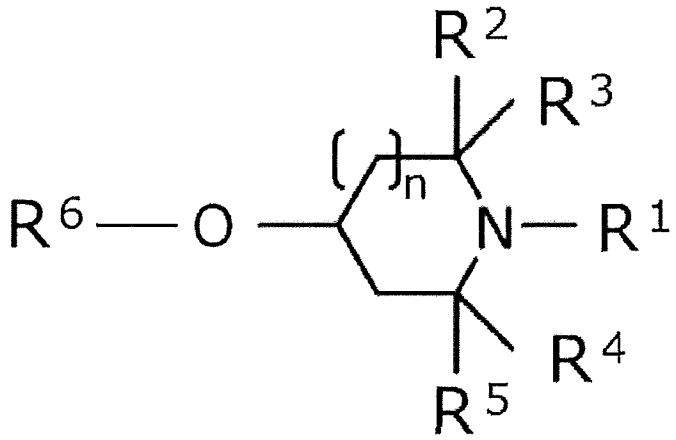


・・・（１）

（一般式（１）中、Ｒ[1]は、オキシラジカルを表し、Ｒ[2]からＲ[5]は、独立して、水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基を表し、ｎは０または１を表す。）なお、一般式（１）中の、点線部の左は任意の有機基を示す。

[0030] 上記の有機基を有する化合物としては、例えば、以下の一般式（２）～（５）で表される化合物などが挙げられる。

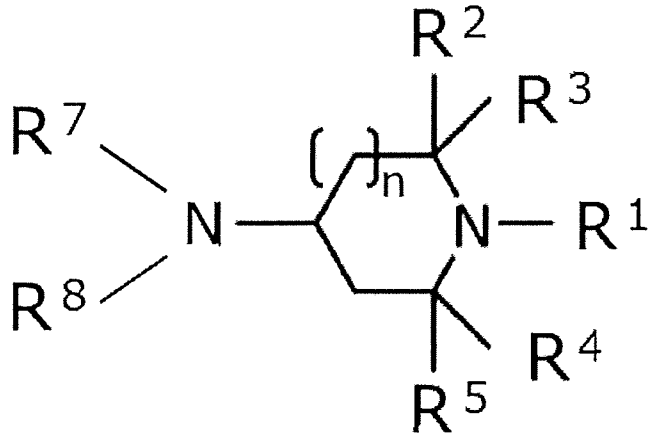
[化2]



・・・（２）

（一般式（２）中、Ｒ[1]～Ｒ[5]、およびｎは、上記と同様であり、Ｒ[6]は水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基、アシル基、もしくはアリール基を表し、ｎは０または１を表す。）

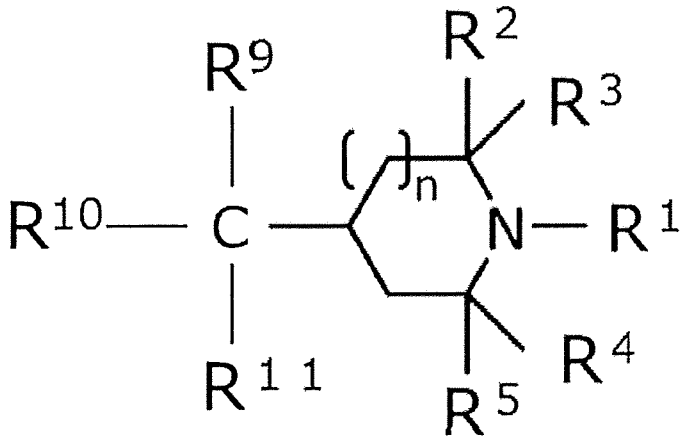
[化3]



・・・（３）

（一般式（３）中、Ｒ[1]からＲ[5]、およびｎは、上記と同様であり、Ｒ[7]およびＲ[8]は、独立して、水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基、アシル基、もしくはアリール基を表す。）

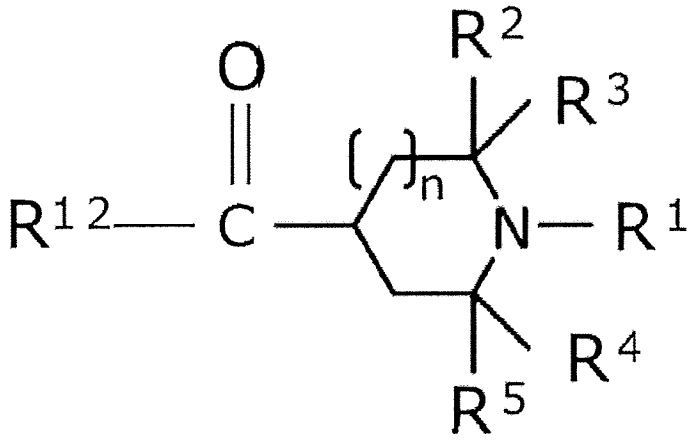
[化4]



・・・（４）

（一般式（４）中、Ｒ[1]からＲ[5]、およびｎは、上記と同様であり、Ｒ[9]からＲ[11]は、独立して、水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基、アシル基、アミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、もしくはアリール基を表す。）

[化5]



・・・（５）

（一般式（５）中、Ｒ[1]からＲ[5]、およびｎは、上記と同様であり、Ｒ[12]は、水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基、アミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、もしくはアリール基を表す。）

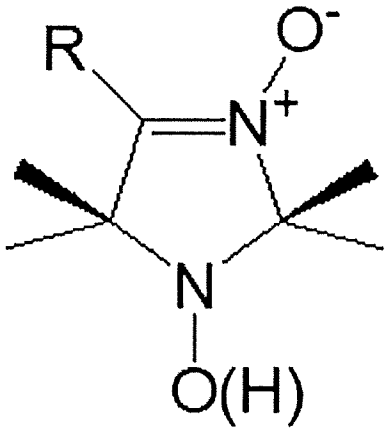
[0031] 前記一般式（１）～（５）中、Ｒ[2]からＲ[5]は、入手容易性の観点から、炭素原子数が１～６のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が１～３

のアルキル基であることがより好ましい。また、前記一般式（２）中、入手容易性の観点から、R^6は水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。また、前記一般式（３）中、入手容易性の観点から、R^7およびR^8は独立して水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。また、前記一般式（４）中、入手容易性の観点から、R^9からR^{11}は、水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基であることが好ましい。また、前記一般式（５）中、入手容易性の観点から、R^{12}は、ヒドロキシ基、アミノ基、またはアルコキシ基であることが好ましい。前記一般式（１）～（５）中、ｎは、入手容易性の観点から、１であることが好ましい。

[0032] また、前記Ｎ－オキシル化合物としては、例えば、特開２００３－６４０２２号公報、特開平１１－２２２４６２号公報、特開２００２－２８４７３７号公報、国際公開第２０１６／０４７６５５号などに記載されたＮ－オキシル化合物が挙げられる。

[0033] また、前記ニトロキシラジカル、またはニトロキシド基を有する化合物としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。

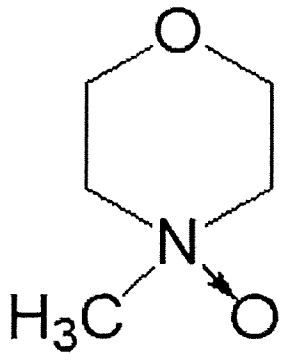
[化6]



・・・（６）

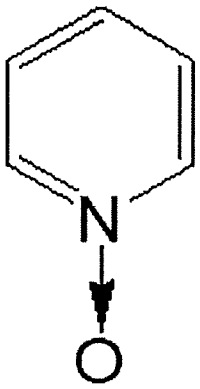
（一般式（６）中、Ｒは、水素原子、または炭素原子数が１～１０のアルキル基、アシル基、もしくはアリール基を表す。）

[化7]



・・・（７）

[化8]



・・・（８）

[0034] また、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物は、ポリエン化反応において発生するラジカルを効率よく捕捉できる観点から、分子量が、１０００以下であることが好ましく、５００以下であることがより好ましく、３００以下であることがさらに好ましい。

[0035] 前記ラジカル捕捉機能を有する化合物は、偏光膜の製造の際に水と共に効率よく偏光膜に染み込むことができる観点、偏光膜に高濃度に含侵できる観点、厚みが厚いポリビニルアルコール系フィルムを使用した場合でも短時間で含侵できるため、偏光膜の生産性を高くできる観点から、２５℃の水１００重量部に対して１重量部以上溶解できることが好ましく、２５℃の水１００重量部に対して２重量部以上溶解できることがより好ましく、２５℃の水１００重量部に対して５重量部以上溶解できることがさらに好ましい。

[0036] 前記偏光膜が、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物を含む場合、前記ラ

ジカル捕捉機能を有する化合物の含有量は、高温環境下における偏光膜の着色による単体透過率の低下を抑制する観点から、前記偏光膜中、０．００５重量％以上であることが好ましく、０．０１重量％以上であることがより好ましく、０．０２重量％以上であることがさらに好ましく、そして、外観の観点から、１５重量％以下であることが好ましく、１２重量％以下であることがより好ましく、１０重量％以下であることがさらに好ましい。

[0037] ＜偏光膜の製造方法＞

前記偏光膜の製造方法は、前記ポリビニルアルコール系フィルムに、任意の膨潤工程および洗浄工程と、少なくとも、染色工程、架橋工程、および延伸工程を施して得られる。前記偏光膜中に含まれる前記ヨウ素の含有量は、膨潤工程、染色工程、架橋工程、延伸工程および洗浄工程における各処理浴のいずれかに含まれる前記ヨウ素ならびにヨウ化カリウム等のヨウ化物等の濃度、上記の各処理浴による処理温度および処理時間によって制御できる。

[0038] また、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物を含む偏光膜を製造する場合、前記膨潤工程、前記洗浄工程、前記染色工程、前記架橋工程、および前記延伸工程のいずれか１つ以上の処理浴には、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物を含有すればよい。前記各処理浴のいずれかに含まれる前記ラジカル捕捉機能を有する化合物の濃度は、各処理の処理回数、処理時間、処理温度等の影響を受けるため一概に決定できないが、偏光膜中のラジカル捕捉機能を有する化合物の含有量を効率よく制御できる観点から、通常、０．０１重量％以上であることが好ましく、０．０５重量％以上であることがより好ましく、０．１重量％以上であることがさらに好ましく、そして、３０重量％以下であることが好ましく、２５重量％以下であることがより好ましく、２０重量％以下であることがさらに好ましい。

[0039] とくに、染色工程、架橋工程、および延伸工程を施した後に、洗浄工程を施す場合、洗浄工程は、染色工程、架橋工程、および延伸工程等での処理条件を考慮したうえで、ヨウ素や前記ラジカル捕捉機能を有する化合物等の成分をポリビニルアルコール系フィルムから溶出、あるいはポリビニルアルコ

ール系フィルムに吸着させることができる観点から、前記ヨウ素や、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物の含有量を所望の範囲に調整し易い。

[0040] さらに、前記膨潤工程、前記染色工程、前記架橋工程、前記延伸工程および前記洗浄工程における各処理浴には、亜鉛塩、ｐＨ調整剤、ｐＨ緩衝剤、その他塩類のような添加剤を含有していてもよい。前記亜鉛塩としては、例えば、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛等のハロゲン化亜鉛；硫酸亜鉛、酢酸亜鉛等の無機亜鉛塩等が挙げられる。前記ｐＨ調整剤としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の強酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強塩基が挙げられる。前記ｐＨ緩衝剤としては、例えば、酢酸、シュウ酸、クエン酸等のカルボン酸およびその塩や、リン酸、炭酸のような無機弱酸およびその塩が挙げられる。前記その他塩類としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化バリウム等の塩化物、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムのような硝酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムのような硫酸塩、およびアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩等が挙げられる。

[0041] 前記膨潤工程は、ポリビニルアルコール系フィルムを、膨潤浴中に浸漬する処理工程であり、ポリビニルアルコール系フィルムの表面の汚れやブロッキング剤等を除去でき、また、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色ムラを抑制できる。前記膨潤浴は、通常、水、蒸留水、純水等の水を主成分とする媒体が用いられる。前記膨潤浴は、常法に従って、界面活性剤、アルコール等が適宜に添加されていてもよい。

[0042] 前記膨潤浴の温度は、１０～６０℃程度であることが好ましく、１５～４５℃程度であることがより好ましく、１８～３０℃程度であることがさらに好ましい。また、前記膨潤浴への浸漬時間は、ポリビニルアルコール系フィルムの膨潤の程度が膨潤浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、５～３００秒間程度であることが好ましく、１０～２００秒間程度であることがより好ましく、２０～１００秒間程度であることがさらに好ましい。前記膨潤工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0043] 前記染色工程は、ポリビニルアルコール系フィルムを、染色浴（ヨウ素溶液）に浸漬する処理工程であり、ポリビニルアルコール系フィルムに、ヨウ素を吸着・配向させることができる。前記ヨウ素溶液は、通常、ヨウ素水溶液であることが好ましく、ヨウ素および溶解助剤としてヨウ化物を含有する。なお、前記ヨウ化物としては、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、前記偏光膜中のカリウムの含有量を制御する観点から、ヨウ化カリウムが好適である。

[0044] 前記染色浴中、ヨウ素の濃度は、０．０１～１重量％程度であることが好ましく、０．０２～０．５重量％程度であることがより好ましい。前記染色浴中、前記ヨウ化物の濃度は、０．０１～２０重量％程度であることが好ましく、０．０５～１０重量％程度であることがより好ましく、０．１～５重量％程度であることがさらに好ましい。

[0045] 前記染色浴の温度は、１０～５０℃程度であることが好ましく、１５～４５℃程度であることがより好ましく、１８～３０℃程度であることがさらに好ましい。また、前記染色浴への浸漬時間は、ポリビニルアルコール系フィルムの染色の程度が染色浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、１０～３００秒間程度であることが好ましく、２０～２４０秒間程度であることがより好ましい。前記染色工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0046] 前記架橋工程は、ポリビニルアルコール系フィルムを、ホウ素化合物を含む処理浴（架橋浴）中に浸漬する処理工程であり、ホウ素化合物によりポリビニルアルコール系フィルムが架橋して、ヨウ素分子または染料分子が当該架橋構造に吸着できる。前記ホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ砂等が挙げられる。前記架橋浴は、水溶液が一般的であるが、例えば、水との混和性のある有機溶媒および水の混合溶液であってもよい。また、前記架橋浴は、前記偏光膜中のカリウムの含有量を制御する観点から、

ヨウ化カリウムを含んでいてもよい。

[0047] 前記架橋浴中、前記ホウ素化合物の濃度は、１～１５重量％程度であることが好ましく、１．５～１０重量％程度であることがより好ましく、２～５重量％程度であることがより好ましい。また、前記架橋浴にヨウ化カリウムを使用する場合、前記架橋浴中、ヨウ化カリウムの濃度は、１～１５重量％程度であることが好ましく、１．５～１０重量％程度であることがより好ましく、２～５重量％程度であることがより好ましい。

[0048] 前記架橋浴の温度は、２０～７０℃程度であることが好ましく、３０～６０℃程度であることがより好ましい。また、前記架橋浴への浸漬時間は、ポリビニルアルコール系フィルムの架橋の程度が架橋浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、５～３００秒間程度であることが好ましく、１０～２００秒間程度であることがより好ましい。前記架橋工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0049] 前記延伸工程は、ポリビニルアルコール系フィルムを、少なくとも一方向に所定の倍率に延伸する処理工程である。一般には、ポリビニルアルコール系フィルムを、搬送方向（長手方向）に１軸延伸する。前記延伸の方法は特に制限されず、湿潤延伸法と乾式延伸法のいずれも採用できる。前記延伸工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。前記延伸工程は、偏光膜の製造において、いずれの段階で行われてもよい。

[0050] 前記湿潤延伸法における処理浴（延伸浴）は、通常、水、または水との混和性のある有機溶媒および水の混合溶液等の溶媒を用いることができる。前記延伸浴は、前記偏光膜中の前記カリウムの含有量を制御する観点から、ヨウ化カリウムを含んでいてもよい。前記延伸浴にヨウ化カリウムを使用する場合、当該延伸浴中、ヨウ化カリウムの濃度は、１～１５重量％程度であることが好ましく、２～１０重量％程度であることがより好ましく、３～６重量％程度であることがより好ましい。また、前記処理浴（延伸浴）には、延伸中のフィルム破断を抑制する観点から、前記ホウ素化合物を含むことができ、この場合、当該延伸浴中、前記ホウ素化合物の濃度は、１～１５重量％

程度であることが好ましく、１．５～１０重量％程度であることがより好ましく、２～５重量％程度であることがより好ましい。

[0051] 前記延伸浴の温度は、２５～８０℃程度であることが好ましく、４０～７５℃程度であることがより好ましく、５０～７０℃程度であることがさらに好ましい。また、前記延伸浴への浸漬時間は、ポリビニルアルコール系フィルムの延伸の程度が延伸浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、１０～８００秒間程度であることが好ましく、３０～５００秒間程度であることがより好ましい。なお、前記湿潤延伸法における延伸処理は、前記膨潤工程、前記染色工程、前記架橋工程、および前記洗浄工程のいずれか１つ以上の処理工程とともに施してもよい。

[0052] 前記乾式延伸法としては、例えば、ロール間延伸方法、加熱ロール延伸方法、圧縮延伸方法等が挙げられる。なお、前記乾式延伸法は、前記乾燥工程とともに施してもよい。

[0053] 前記ポリビニルアルコール系フィルムに施される総延伸倍率（累積の延伸倍率）は、目的に応じ適宜設定できるが、２～７倍程度であることが好ましく、３～６．８倍程度であることがより好ましく、３．５～６．５倍程度であることがさらに好ましい。

[0054] 前記洗浄工程は、ポリビニルアルコール系フィルムを、洗浄浴中に浸漬する処理工程であり、ポリビニルアルコール系フィルムの表面等に残存する異物を除去できる。前記洗浄浴は、通常、水、蒸留水、純水等の水を主成分とする媒体が用いられる。また、前記偏光膜中のカリウムの含有量を制御する観点から、前記洗浄浴にヨウ化カリウムを含んでいてもよく、この場合、前記洗浄浴中、ヨウ化カリウムの濃度は、１～１０重量％程度であることが好ましく、１．５～４重量％程度であることがより好ましく、１．８～３．８重量％程度であることがさらに好ましい。

[0055] 前記洗浄浴の温度は、５～５０℃程度であることが好ましく、１０～４０℃程度であることがより好ましく、１５～３５℃程度であることがさらに好ましい。また、前記洗浄浴への浸漬時間は、ポリビニルアルコール系フィル

ムの洗浄の程度が洗浄浴の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、１～１００秒間程度であることが好ましく、２～５０秒間程度であることがより好ましく、３～２０秒間程度であることがさらに好ましい。前記膨潤工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0056] 本発明の偏光膜の製造方法は、乾燥工程を設けてもよい。前記乾燥工程は、前記洗浄工程にて洗浄されたポリビニルアルコール系フィルムを、乾燥して偏光膜を得る工程であり、乾燥により所望の水分率を有する偏光膜が得られる。前記乾燥は、任意の適切な方法で行われ、例えば、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥が挙げられる。

[0057] 前記乾燥の温度は、２０～１５０℃程度であることが好ましく、２５～１００℃程度であることがより好ましい。また、前記乾燥の時間は、偏光膜の乾燥の程度が乾燥の温度の影響を受けるため一概に決定できないが、１０～６００秒間程度であることが好ましく、３０～３００秒間程度であることがより好ましい。前記乾燥工程は１回だけ実施されてもよく、必要に応じて複数回実施されてもよい。

[0058] 前記偏光膜は、偏光膜の初期の偏光度を確保させる観点から、厚みが５μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましく、１５μｍ以上であることがさらに好ましく、そして、加熱剥がれを防止する観点から、３０μｍ以下であることが好ましく、２２μｍ以下であることがより好ましい。とくに、厚みが８μｍ程度以下の偏光膜を得るためには、前記ポリビニルアルコール系フィルムとして、熱可塑性樹脂基材上に製膜されたポリビニルアルコール系樹脂層を含む積層体を用いる、以下の薄型の偏光膜の製造方法が適用できる。

[0059] ＜薄型の偏光膜の製造方法＞

薄型の偏光膜の製造方法は、長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側に、ポリビニルアルコール系樹脂（ＰＶＡ系樹脂）を含むポリビニルアルコール系樹脂層（ＰＶＡ系樹脂層）を形成して積層体とすること、および、積層体に、空中補助延伸処理と、染色処理と、水中延伸処理と、乾燥収縮処理と、をこの

順に施すことを含む。とくに、高い光学特性を有する偏光膜を得るためには、空中補助延伸処理（乾式延伸）と、ホウ酸水溶液中での水中延伸処理を組み合わせる、２段延伸の方法が選択される。

[0060] 前記積層体を作製する方法としては、任意の適切な方法が採用され、例えば、前記熱可塑性樹脂基材の表面に、前記ＰＶＡ系樹脂を含む塗布液を塗布し、乾燥することに方法が挙げられる。前記熱可塑性樹脂基材の厚みは、２０～３００μｍ程度であることが好ましく、５０～２００μｍ程度であることがより好ましい。前記ＰＶＡ系樹脂層の厚みは、３～４０μｍ程度であることが好ましく、３～２０μｍ程度であることがより好ましい。

[0061] 前記熱可塑性樹脂基材は、水を吸収して延伸応力を大幅に低下させ、高倍率に延伸することができる観点から、吸水率が０．２％程度以上であることが好ましく、０．３％程度以上であることがより好ましい。一方、前記熱可塑性樹脂基材は、熱可塑性樹脂基材の寸法安定性が著しく低下して、得られる偏光膜の外観が悪化するなどの不具合を防止することができる観点から、吸水率が３％程度以下であることが好ましく、１％程度以下であることがより好ましい。なお、前記吸水率は、例えば、前記熱可塑性樹脂基材の構成材料に変性基を導入することにより調整することができる。前記吸水率は、ＪＩＳ　Ｋ　７２０９に準じて求められる値である。

[0062] 前記熱可塑性樹脂基材は、ＰＶＡ系樹脂層の結晶化を抑制しながら、積層体の延伸性を十分に確保することができる観点から、ガラス転移温度（Ｔｇ）が１２０℃程度以下であることが好ましい。さらに、水による熱可塑性樹脂基材の可塑化と、水中延伸を良好に行うことを考慮すると、前記ガラス転移温度（Ｔｇ）が１００℃程度以下であることがより好ましく、９０℃程度以下であることがさらに好ましい。一方、熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度は、塗布液を塗布・乾燥する際に、熱可塑性樹脂基材が変形するなどの不具合を防止して、良好な積層体を作製することができる観点から、６０℃程度以上であることが好ましい。なお、前記ガラス転移温度は、例えば、前記熱可塑性樹脂基材の構成材料に変性基を導入する、結晶化材料を用いて加熱

する、ことにより調整することができる。前記ガラス転移温度（Ｔｇ）は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１に準じて求められる値である。

[0063] 前記熱可塑性樹脂基材の構成材料としては、任意の適切な熱可塑性樹脂が採用され得る。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等のエステル系樹脂、ノルボルネン系樹脂等のシクロオレフィン系樹脂、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、これらの共重合体樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系樹脂、非晶質（非晶性）のポリエチレンテレフタレート系樹脂が好ましく、さらに、熱可塑性樹脂基材は延伸性に極めて優れるとともに、延伸時の結晶化が抑制され得る観点から、非晶質（非晶性）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。非晶質（非晶性）のポリエチレンテレフタレート系樹脂としては、ジカルボン酸としてイソフタル酸および／またはシクロヘキサンジカルボン酸を含む共重合体や、グリコールとしてシクロヘキサンジメタノールやジエチレングリコールを含む共重合体が挙げられる。

[0064] 前記熱可塑性樹脂基材は、ＰＶＡ系樹脂層を形成する前に、表面処理（例えば、コロナ処理等）を施してもよいし、熱可塑性樹脂基材上に易接着層を形成してもよい。このような処理を行うことにより、熱可塑性樹脂基材とＰＶＡ系樹脂層との密着性を向上させることができる。また、前記熱可塑性樹脂基材は、ＰＶＡ系樹脂層を形成する前に、延伸されていてもよい。

[0065] 前記塗布液は、ＰＶＡ系樹脂を溶媒に溶解させた溶液である。前記溶媒としては、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、水が好ましい。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。前記塗布液のＰＶＡ系樹脂濃度は、熱可塑性樹脂基材に密着した均一な塗布膜を形成することができる観点から、溶媒１００重量部に対して、３～２０重量部程度であることが好ましい

。

[0066] 前記塗布液には、延伸によるポリビニルアルコール分子の配向性を向上させる観点から、ハロゲン化物が配合されていることが好ましい。前記ハロゲン化物としては、任意の適切なハロゲン化物が採用でき、例えば、ヨウ化物および塩化ナトリウム等が挙げられる。前記ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化リチウム等が挙げられ、ヨウ化カリウムが好ましい。前記塗布液中の前記ハロゲン化物の濃度は、ＰＶＡ系樹脂１００重量部に対して、５～２０重量部程度であることが好ましく、１０～１５重量部程度であることがより好ましい。

[0067] また、前記塗布液には、添加剤を配合してもよい。前記添加剤としては、例えば、エチレングリコールやグリセリン等の可塑剤；非イオン界面活性剤等の界面活性剤等が挙げられる。

[0068] 前記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、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。また、前記塗布液の乾燥温度は、５０℃程度以上であることが好ましい。

[0069] 前記空中補助延伸処理は、熱可塑性樹脂基材の結晶化を抑制しながら延伸することができるため、積層体を高倍率に延伸することができる。前記空中補助延伸処理の延伸方法は、固定端延伸（例えば、テンター延伸機を用いて延伸する方法）でもよいし、自由端延伸（例えば、周速の異なるロール間に積層体を通して一軸延伸する方法）でもよいが、高い光学特性を得る観点から、自由端延伸が好ましい。

[0070] 前記空中補助延伸における延伸倍率は、２～３．５倍程度であることが好ましい。前記空中補助延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階で行う場合、延伸倍率は、各段階の延伸倍率の積である。

[0071] 前記空中補助延伸における延伸温度は、熱可塑性樹脂基材の形成材料、延伸方式等に応じて、任意の適切な値に設定することができ、例えば、熱可塑

性樹脂基材のガラス転移温度（Ｔｇ）以上であることが好ましく、前記ガラス転移温度（Ｔｇ）＋１０℃以上であることがより好ましく、前記ガラス転移温度（Ｔｇ）＋１５℃以上であることがさらに好ましい。一方、延伸温度の上限は、ＰＶＡ系樹脂の結晶化が急速に進むのを抑制して、結晶化による不具合（例えば、延伸によるＰＶＡ系樹脂層の配向を妨げる）を抑制することができる観点から、１７０℃程度であることが好ましい。

[0072] 必要に応じて、前記空中補助延伸処理の後、染色処理や水中延伸処理の前に、不溶化処理を施してもよい。前記不溶化処理は、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し、水に浸漬した時のＰＶＡの配向低下を防止することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水１００重量部に対して、１～５重量部程度であることが好ましい。不溶化処理浴の液温は、２０～５０℃程度であることが好ましい。

[0073] 前記染色処理は、ＰＶＡ系樹脂層をヨウ素で染色することにより行う。当該吸着方法としては、例えば、ヨウ素を含む染色液にＰＶＡ系樹脂層（積層体）を浸漬させる方法、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、ヨウ素を含む染色液にＰＶＡ系樹脂層（積層体）を浸漬させる方法が好ましい。

[0074] 前記染色浴におけるヨウ素の配合量は、水１００重量部に対して、０．０５～０．５重量部程度であることが好ましい。ヨウ素の水に対する溶解度を高めるため、ヨウ素水溶液に前記ヨウ化物を配合することが好ましい。前記ヨウ化物の配合量は、水１００重量部に対して、０．１～１０重量部程度であることが好ましく、０．３～５重量部程度であることがより好ましい。染色浴の液温は、ＰＶＡ系樹脂の溶解を抑制するため、２０～５０℃程度であることが好ましい。また、浸漬時間は、ＰＶＡ系樹脂層の透過率を確保する観点から、５秒～５分程度であることが好ましく、３０秒～９０秒程度であることがより好ましい。良好な光学特性を有する偏光膜を得る観点から、ヨウ素水溶液におけるヨウ素およびヨウ化物の含有量の比が、１：５～１：２

０程度であることが好ましく、１：５～１：１０程度であることがより好ましい。

[0075] 必要に応じて、染色処理の後、水中延伸処理の前に、架橋処理を施してもよい。前記架橋処理は、代表的には、ホウ酸水溶液にＰＶＡ系樹脂層を浸漬させることにより行う。架橋処理を施すことにより、ＰＶＡ系樹脂層に耐水性を付与し、後の水中延伸で、高温の水中へ浸漬した際のＰＶＡの配向低下を防止することができる。当該ホウ酸水溶液のホウ酸濃度は、水１００重量部に対して、１～５重量部程度であることが好ましい。また、架橋処理を行う場合、さらに、架橋処理のおける架橋浴には前記ヨウ化物を配合することが好ましい。前記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。前記ヨウ化物の配合量は、水１００重量部に対して、１～５重量部程度であることが好ましい。架橋浴（ホウ酸水溶液）の液温は、２０～５０℃程度であることが好ましい。

[0076] 前記水中延伸処理は、積層体を延伸浴に浸漬させて行う。水中延伸処理によれば、上記熱可塑性樹脂基材やＰＶＡ系樹脂層のガラス転移温度（代表的には、８０℃程度）よりも低い温度で延伸でき、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。前記水中延伸処理の延伸方法は、固定端延伸（たとえば、テンター延伸機を用いて延伸する方法）でもよいし、自由端延伸（たとえば、周速の異なるロール間に積層体を通して一軸延伸する方法）でもよいが、高い光学特性を得る観点から、自由端延伸が好ましい。

[0077] 前記水中延伸処理は、ホウ酸水溶液中に積層体を浸漬させて行うこと（ホウ酸水中延伸）が好ましい。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。ホウ酸水溶液のホウ酸濃度は、水１００重量部に対して、１～１０重量部であることが好ましく、２．５～６重量部であることがより好ましい。また、前記延伸浴（ホウ酸水溶液）には、ヨウ化物を配合してもよい。延伸浴の液温は、４０～８５℃程度であることが好まし

く、６０℃～７５℃程度であることがより好ましい。積層体の延伸浴への浸漬時間は、１５秒～５分程度であることが好ましい。

[0078] 前記水中延伸における延伸倍率は、１．５倍程度以上であることが好ましく、３倍程度以上であることがより好ましい。

[0079] なお、積層体の総延伸倍率は、積層体の元長に対して、５倍程度以上であることが好ましく、５．５倍程度以上であることがより好ましい。

[0080] 前記乾燥収縮処理は、ゾーン全体を加熱して行うゾーン加熱により行ってもよく、搬送ロールを加熱する（いわゆる加熱ロールを用いる）ことにより行ってもよいが。好ましくは、その両方を用いる。加熱ロールを用いて乾燥させることにより、効率的に積層体の加熱カールを抑制して、外観に優れた偏光膜を製造することができ、また、積層体を平らな状態に維持しながら乾燥できるので、カールだけでなくシワの発生も抑制することができる。また、乾燥収縮処理の際、幅方向に収縮させることにより、得られる偏光膜の光学特性を向上させることができる観点から、乾燥収縮処理による積層体の幅方向の収縮率は、１～１０％程度であることが好ましく、２～８％程度であることがより好ましい。

[0081] 搬送ロールの加熱温度（加熱ロールの温度）、加熱ロールの数、加熱ロールとの接触時間等を調整することにより、乾燥条件を制御することができる。加熱ロールの温度は、６０～１２０℃程度であることが好ましく、６５～１００℃程度であることがより好ましく、７０～８０℃であることがさらに好ましい。熱可塑性樹脂の結晶化度を良好に増加させて、カールを良好に抑制することができる観点から、搬送ロールは、通常２個～４０個程度、好ましくは４個～３０個程度設けられる。積層体と加熱ロールとの接触時間（総接触時間）は、１～３００秒程度であることが好ましく、１～２０秒であることがより好ましく、１～１０秒であることがさらに好ましい。

[0082] 加熱ロールは、加熱炉内に設けてもよいし、通常の製造ライン（室温環境下）に設けてもよい。好ましくは、送風手段を備える加熱炉内に設けられる。加熱ロールによる乾燥と熱風乾燥とを併用することにより、加熱ロール間

での急峻な温度変化を抑制することができ、幅方向の収縮を容易に制御することができる。熱風乾燥の温度は、３０～１００℃程度であることが好ましい。また、熱風乾燥時間は、１～３００秒程度であることが好ましい。

[0083] 水中延伸処理の後、乾燥収縮処理の前に、洗浄処理を施すことが好ましい。前記洗浄処理は、代表的には、ヨウ化カリウム水溶液にＰＶＡ系樹脂層を浸漬させることにより行う。

[0084] また、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物を含む薄型の偏光膜を製造する場合、染色処理、水中延伸処理、不溶化処理、架橋処理、および洗浄処理のいずれか１つ以上の処理浴には、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物を含有すればよい。前記各処理浴のいずれかに含まれる前記ラジカル捕捉機能を有する化合物の濃度は、各処理の処理回数、処理時間、処理温度等の影響を受けるため一概に決定できないが、偏光膜中のラジカル捕捉機能を有する化合物の含有量を効率よく制御できる観点から、通常、０．０１重量％以上であることが好ましく、０．０５重量％以上であることがより好ましく、０．１重量％以上であることがさらに好ましく、そして、３０重量％以下であることが好ましく、２５重量％以下であることがより好ましく、２０重量％以下であることがさらに好ましい。

[0085] とくに洗浄処理を施す場合、洗浄処理は、染色処理、水中延伸処理等での処理条件を考慮したうえで、ヨウ素や前記ラジカル捕捉機能を有する化合物等の成分をポリビニルアルコール系フィルムから溶出、あるいはポリビニルアルコール系フィルムに吸着させることができる観点から、前記ヨウ素や、前記ラジカル捕捉機能を有する化合物の含有量を所望の範囲に調整し易い。

[0086] ＜偏光フィルム＞

本発明の偏光フィルムは、前記偏光膜の少なくとも一方の面に透明保護フィルムが貼り合わされているものである。

[0087] 前記透明保護フィルムは、特に制限されず、偏光フィルムに用いられている各種の透明保護フィルムを用いることができる。前記透明保護フィルムを構成する材料としては、例えば、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断

性、等方性等に優れる熱可塑性樹脂が用いられる。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、トリアセチルセルロール等のセルロールエステル系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロンや芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、シクロ系ないしはノルボルネン構造を有する環状ポリオレフィン系樹脂（ノルボルネン系樹脂）、ポリアリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、およびこれらの混合物があげられる。また、前記透明保護フィルムは、（メタ）アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコーン系等の熱硬化性樹脂または紫外線硬化型樹脂から形成される硬化層を用いることができる。これらの中でも、セルロールエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂が好適である。

[0088] 前記透明保護フィルムの厚さは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性等の作業性、薄層性等の観点から、１～５００μｍ程度であることが好ましく、１～３００μｍ程度あることがより好ましく、５～１００μｍ程度であることがさらに好ましい。

[0089] 前記透明保護フィルムを、前記偏光膜の両面に貼り合わせる場合、その両面の透明保護フィルムは、同じものであってもよく、異なっていてもよい。

[0090] 前記透明保護フィルムは、正面位相差が４０ｎｍ以上および／または、厚み方向位相差が８０ｎｍ以上の位相差を有する位相差板を用いることができる。正面位相差は、通常、４０～２００ｎｍの範囲に、厚み方向位相差は、通常、８０～３００ｎｍの範囲に制御される。前記透明保護フィルムとして位相差板を用いる場合には、当該位相差板が透明保護フィルムとしても機能するため、薄型化を図ることができる。

[0091] 前記位相差板としては、例えば、高分子素材を一軸または二軸延伸処理し

てなる複屈折性フィルム、液晶ポリマーの配向フィルム、液晶ポリマーの配向層をフィルムにて支持したもの等が挙げられる。位相差板の厚さは特に制限されないが、２０～１５０μｍ程度が一般的である。なお、位相差を有しない透明保護フィルムに前記位相板を貼り合わせて使用してもよい。

[0092] 前記透明保護フィルムには、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、離型剤、着色防止剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料、着色剤等の任意の適切な添加剤を含んでいてもよい。とくに、前記透明保護フィルムに紫外線吸収剤を含む場合、偏光フィルムの耐光性を向上できる。

[0093] 前記透明保護フィルムの偏光膜を貼り合わせない面には、ハードコート層、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層やアンチグレア層等の機能層を設けることができる。なお、上記ハードコート層、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層やアンチグレア層等の機能層は、保護フィルムそのものに設けることができるほか、別途、保護フィルムとは別体のものとして設けることもできる。

[0094] 前記偏光膜と前記透明保護フィルム、あるいは前記偏光膜と前記機能層は、通常、粘着剤層または接着剤層を介して貼り合わされる。

[0095] 前記粘着剤層を形成する粘着剤としては、偏光フィルムに用いられている各種の粘着剤を適用でき、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルポロリドン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤、セルロース系粘着剤等が挙げられる。これらの中でも、アクリル系粘着剤が好適である。

[0096] 粘着剤層を形成する方法としては、例えば、前記粘着剤を剥離処理したセパレータ等に塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した後に、偏光膜等に転写する方法、または前記粘着剤を偏光膜等に塗布し、乾燥して粘着剤層を形成する方法等が例示できる。前記粘着剤層の厚さは、特に制限されず、例えば、１～１００μｍ程度であり、２～５０μｍ程度であることが好ましい。

[0097] 前記接着剤層を形成する接着剤としては、偏光フィルムに用いられている

各種の接着剤を適用でき、例えば、イソシアネート系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ゼラチン系接着剤、ビニル系ラテックス系、水系ポリエステル等が挙げられる。これら接着剤は、通常、水溶液からなる接着剤（水系接着剤）として用いられ、０．５～６０重量％の固形分を含有してなる。

[0098] 前記水系接着剤は、架橋剤を含んでいてもよい。前記架橋剤としては、通常、接着剤を構成するポリマー等の成分と反応性を有する官能基を１分子中に少なくとも２つ有する化合物が用いられ、例えば、アルキレンジアミン類；イソシアネート類；エポキシ類；アルデヒド類；メチロール尿素、メチロールメラミン等のアミノ－ホルムアルデヒド等が挙げられる。接着剤中の架橋剤の配合量は、接着剤を構成するポリマー等の成分１００重量部に対して、通常、１０～６０重量部程度である。

[0099] 前記接着剤としては、上記の他、紫外線硬化型接着剤、電子線硬化型接着剤等の活性エネルギー線硬化型接着剤が挙げられる。前記活性エネルギー線硬化型接着剤としては、例えば、（メタ）アクリレート系接着剤が挙げられる。前記（メタ）アクリレート系接着剤における硬化性成分としては、例えば、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、ビニル基を有する化合物が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、炭素数が１～２０の鎖状アルキル（メタ）アクリレート、脂環式アルキル（メタ）アクリレート、多環式アルキル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。（メタ）アクリレート系接着剤は、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等の窒素含有モノマーを含んでいてもよい。（メタ）アクリレート系接着剤は、架橋成分として、トリプロピレングリコールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、環状トリメチロ

ールプロパンフォルマルアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、ＥＯ変性ジグリセリンテトラアクリレート等の多官能モノマーを含んでいてもよい。また、カチオン重合硬化型接着剤としてエポキシ基やオキセタニル基を有する化合物も使用することができる。エポキシ基を有する化合物は、分子内に少なくとも２個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されず、一般に知られている各種の硬化性エポキシ化合物を用いることができる。

[0100] 前記接着剤は、必要に応じて適宜の添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤、エチレンオキシド等の接着促進剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、染料、加工助剤、イオントラップ剤、酸化防止剤、粘着付与剤、充填剤、可塑剤、レベリング剤、発泡抑制剤、帯電防止剤、耐熱安定剤、耐加水分解安定剤等が挙げられる。

[0101] 前記接着剤の塗布は、前記透明保護フィルム側（または前記機能層側）、前記偏光膜側のいずれに行ってもよく、両者に行ってもよい。貼り合わせ後には、乾燥工程を施し、塗布乾燥層からなる接着剤層を形成する。前記乾燥工程の後には、必要に応じ、紫外線や電子線を照射することができる。前記接着剤層の厚さは、特に制限されず、水系接着剤等を用いる場合には、３０～５０００ｎｍ程度であることが好ましく、１００～１０００ｎｍ程度であることがより好ましく、紫外線硬化型接着剤、電子線硬化型接着剤等を用いる場合には、０．１～１００μｍ程度であることが好ましく、０．５～１０μｍ程度であることがより好ましい。

[0102] 前記透明保護フィルムと前記偏光膜、あるいは前記偏光膜と前記機能層は、表面改質処理層、易接着剤層、ブロック層、屈折率調整層等の介在層を介して積層されていてもよい。

[0103] 前記表面改質層を形成する表面改質処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、プライマー処理、ケン化処理等が挙げられる。

[0104] 前記易接着層を形成する易接着剤としては、例えば、ポリエステル骨格、

ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリウレタン骨格、シリコーン系、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリビニルアルコール骨格等を有する各種樹脂を含む形成材が挙げられる。前記易接着層は、通常、保護フィルムに予め設けておき、当該保護フィルムの易接着層側と偏光膜とを、前記粘着剤層または前記接着剤層により積層する。

[0105] 前記ブロック層は、透明保護フィルム等から溶出されるオリゴマーやイオン等の不純物が偏光膜中に移行（侵入）することを防止するため機能を有する層である。前記ブロック層は、透明性を有し、かつ透明保護フィルム等から溶出される不純物が防止できる層であればよく、ブロック層を形成する材としては、例えば、ウレタンプレポリマー系形成材、シアノアクリレート系形成材、エポキシ系形成材等が挙げられる。

[0106] 前記屈折率調整層は、前記透明保護フィルムと偏光膜等屈折率の異なる層間での反射に伴う透過率の低下を抑制するために設けられる層である。前記屈折率調整層を形成する屈折率調整材としては、例えば、シリカ系、アクリル系、アクリル－スチレン系、メラミン系等を有する各種樹脂及び添加剤を含む形成剤が挙げられる。

[0107] 前記偏光フィルムは、偏光度が９９．９８％以上であることが好ましく、偏光度が９９．９９％以上であることがより好ましい。

[0108] ＜積層偏光フィルム＞

本発明の積層偏光フィルム（光学積層体）は、前記偏光フィルムが光学層に貼り合わされているものである。前記光学層は特に限定はないが、例えば、反射板や半透過板、位相差板（１／２や１／４等の波長板を含む）、視角補償フィルム等の液晶表示装置等の形成に用いられることのある光学層を１層または２層以上用いることができる。前記積層偏光フィルムとしては、特に、前記偏光フィルムに更に反射板または半透過反射板が積層されてなる反射型偏光フィルムまたは半透過型偏光フィルム、前記偏光フィルムに更に位相差板が積層されてなる楕円偏光フィルムまたは円偏光フィルム、前記偏光フィルムに更に視角補償フィルムが積層されてなる広視野角偏光フィルム、

あるいは前記偏光フィルムに更に輝度向上フィルムが積層されてなる偏光フィルムが挙げられる。

[0109] 前記偏光フィルム、あるいは前記積層偏光フィルムの一方の面あるいは両方の面には、液晶セルや有機ＥＬ素子等の画像表示セルと、視認側における前面透明板やタッチパネル等の前面透明部材等の他の部材を貼り合わせるための接着剤層が付設されてもよい。当該接着剤層としては、粘着剤層が好適である。前記粘着剤層を形成する粘着剤は特に制限されないが、例えば、アクリル系重合体、シリコーン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエーテル、フッ素系やゴム系等のポリマーをベースポリマーとするものを適宜に選択して用いることができる。特に、アクリル系重合体を含む粘着剤のように、光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性と接着性を示し、耐候性や耐熱性等に優れるものが好ましく用いられる。

[0110] 前記偏光フィルムや前記積層偏光フィルムの片面または両面への粘着剤層の付設は、適宜な方式で行いうる。粘着剤層の付設としては、例えば、粘着剤溶液を調製し、それを流延方式や塗布方式等の適宜な展開方式で前記偏光フィルムや前記積層偏光フィルム上に直接付設する方式、あるいは、セパレータ上に粘着剤層を形成して、それを前記偏光フィルムや前記積層偏光フィルム上に移着する方式等が挙げられる。前記粘着剤層の厚さは、使用目的や接着力等に応じて適宜に決定でき、一般には１～５００μｍであり、５～２００μｍであることが好ましく、１０～１００μｍであることがより好ましい。このように、前記偏光フィルムや前記積層偏光フィルムの少なくとも一方の面に粘着剤層が設けられたものを、粘着剤層付き偏光フィルム、または粘着剤層付き積層偏光フィルムという。

[0111] 前記粘着剤層の露出面に対しては、実用に供するまでの間、その汚染防止等を目的にセパレータが仮着されてカバーされることが好ましい。これにより、通例の取扱状態で粘着剤層の汚染等が防止できる。前記セパレータとしては、例えば、プラスチックフィルム、ゴムシート、紙、布、不織布、ネット、発泡シートや金属箔、それらのラミネート体等の適宜な薄葉体を、必要

に応じシリコーン系や長鎖アルキル系、フッ素系や硫化モリブデン等の適宜な剥離剤でコート処理したもの等が用いられる。

[0112] ＜画像表示パネルおよび画像表示装置＞

本発明の画像表示パネルは、画像表示セルに、前記偏光フィルム、または前記積層偏光フィルムが貼り合わされているものである。また、本発明の画像表示装置は、前記画像表示パネルの偏光フィルムまたは積層偏光フィルム側（視認側）に、前面透明部材を備えるものである。

[0113] 前記画像表示セルとしては、例えば、液晶セルや有機ＥＬセル等が挙げられる。前記液晶セルとしては、例えば、外光を利用する反射型液晶セル、バックライト等の光源からの光を利用する透過型液晶セル、外部からの光と光源からの光の両者を利用する半透過半反射型液晶セルのいずれを用いてもよい。前記液晶セルが光源からの光を利用するものである場合、画像表示装置（液晶表示装置）は、画像表示セル（液晶セル）の視認側と反対側にも偏光フィルムが配置され、さらに光源が配置される。当該光源側の偏光フィルムと液晶セルとは、適宜の接着剤層を介して貼り合せられていることが好ましい。前記液晶セルの駆動方式としては、例えば、ＶＡモード、ＩＰＳモード、ＴＮモード、ＳＴＮモードやベンド配向（π型）等の任意なタイプのものを用いうる。

[0114] 前記有機ＥＬセルとしては、例えば、透明基板上に透明電極と有機発光層と金属電極とを順に積層して発光体（有機エレクトロルミネセンス発光体）を形成したもの等が好適に用いられる。前記有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、これらの発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体、あるいは正孔注入層、発光層、および電子注入層の積層体等、種々層構成が採用され得る。

[0115] 前記画像表示セルの視認側に配置される前面透明部材としては、例えば、前面透明板（ウインドウ層）やタッチパネル等が挙げられる。前記前面透明

板としては、適宜の機械強度および厚みを有する透明板が用いられる。このような透明板としては、例えば、アクリル系樹脂やポリカーボネート系樹脂のような透明樹脂板、あるいはガラス板等が用いられる。前記タッチパネルとしては、例えば、抵抗膜方式、静電容量方式、光学方式、超音波方式等の各種タッチパネルや、タッチセンサー機能を備えるガラス板や透明樹脂板等が用いられる。前記前面透明部材として静電容量方式のタッチパネルが用いられる場合、タッチパネルよりもさらに視認側に、ガラスや透明樹脂板からなる前面透明板が設けられることが好ましい。

[0116] 本発明の偏光膜は、初期の偏光度が良好であり、高温環境下において、偏光膜の着色による単体透過率の低下の抑制効果に優れるため、本発明の偏光膜、ならびに当該偏光膜を用いた偏光フィルム、積層偏光フィルム、画像表示パネル、および画像表示装置は、カーナビゲーション装置やバックモニター、ヘッドアップディスプレイ等の車載用の画像表示装置の用途に好適である。

実施例

[0117] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

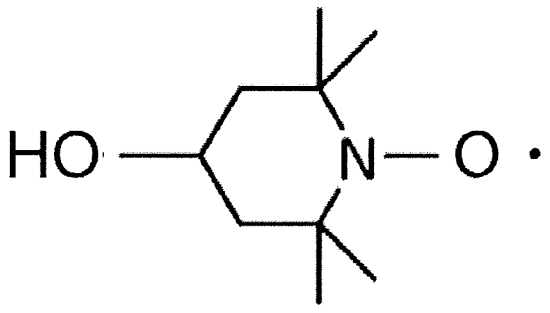
[0118] ＜実施例１＞

＜偏光膜の作製＞

平均重合度が２，４００、ケン化度が９９．９モル％、厚みが４５μｍであるポリビニルアルコールフィルムを用意した。ポリビニルアルコールフィルムを、周速比の異なるロール間で、２０℃の膨潤浴（水浴）中に３０秒間浸漬して膨潤しながら搬送方向に２．２倍に延伸し（膨潤工程）、続いて、３０℃の染色浴（水１００重量部に対して、ヨウ素とヨウ化カリウムを１：７の重量比で配合して得られたヨウ素水溶液）中で、最終的に得られる偏光膜のヨウ素濃度が３．１重量％となるように濃度を調整しながら３０秒間浸漬して染色しながら元のポリビニルアルコールフィルム（搬送方向に全く延伸していないポリビニルアルコールフィルム）を基準にして搬送方向に３．

３倍に延伸した（染色工程）。次いで、染色したポリビニルアルコールフィルムを、４０℃の架橋浴（ホウ酸濃度が３．５重量％、ヨウ化カリウム濃度が３．０重量％、硫酸亜鉛濃度が３．６重量％である水溶液）中で２８秒間浸漬して元のポリビニルアルコールフィルムを基準にして搬送方向に３．６倍まで延伸した（架橋工程）。さらに、得られたポリビニルアルコールフィルムを、６４℃の延伸浴（ホウ酸濃度が４．５重量％、ヨウ化カリウム濃度が５．０重量％、硫酸亜鉛濃度５．０重量％である水溶液）中で６０秒間浸漬して元のポリビニルアルコールフィルムを基準にして搬送方向に６．０倍まで延伸した（延伸工程）後、２７℃の洗浄浴（ヨウ化カリウム濃度が２．３重量％、ラジカル捕捉機能を有する化合物として、下記一般式（９）で表される化合物濃度が１．０重量％である水溶液）中で１０秒間浸漬した（洗浄工程）。洗浄したポリビニルアルコールフィルムを、４０℃で３０秒間乾燥して偏光膜を作製した。偏光膜のヨウ素濃度は、以下の測定方法にて求めた。また、得られた偏光膜は、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度が２１３℃であり、偏光膜中の下記一般式（９）で表される化合物の含有量が０．３重量％であり、偏光膜の厚みが１８μｍであった。

[化9]



・・・（９）

[0119] ［偏光膜中のヨウ素濃度（重量％）の測定方法］

偏光膜について、蛍光Ｘ線分析装置（リガク社製、商品名「ＺＳＸ－ＰＲＩＭＵＳ　ＩＶ」、測定径：φ２０ｍｍ）を用いて、下記式を用いてヨウ素濃度（重量％）を求めた。

ヨウ素濃度（ｗｔ％）＝１４．４７４×（蛍光Ｘ線強度）／（フィルム厚み）（ｋｃｐｓ／μｍ）なお、濃度を算出する際の係数は測定装置によって異なるが、当該係数は適切な検量線を用いて求めることができる。

[0120] ［発生ガス分析法］

偏光膜を加熱炉型パイロライザー（フロンティアラボ製、ＰＹ－２０２０ｉＤ）に導入し、発生したガスを直接ＴＯＦＭＳ（ＪＥＯＬ製、ＪＭＳ－Ｔ１００ＧＣＶ）に導入して発生ガス分析（ＥＧＡ／ＴＯＦＭＳ）法を行った。

［測定条件］

昇温条件：４０℃→＋１０℃/ｍｉｎ→３５０℃

インターフェイス：不活性フューズドシリカチューブ、２．５ｍ×０．１５ｍｍ　ｉｄ

キャリアーガス：Ｈｅ（１．０ｍＬ/ｍｉｎ）

注入口温度：３００℃

注入口：スプリット比　２０：１

インターフェイス温度：３００℃

質量分析計：ＴＯＦＭＳ

イオン化法：ＥＩ法

質量範囲：ｍ／ｚ＝１８

[0121] ［偏光膜中のラジカル捕捉機能を有する化合物の含有量（重量％）の測定方法］

偏光膜約２０ｍｇを採取、定量し、水１ｍＬ中で加熱溶解させた後、メタノール４．５ｍＬで希釈し、得られた抽出液をメンブレンフィルターでろ過し、ろ液をＨＰＬＣ（Ｗａｔｅｒｓ社製　ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ　Ｈ－ｃｌａｓｓ　Ｂｉｏ）を用いてラジカル捕捉機能を有する化合物の濃度を測定した。

[0122] ＜偏光フィルムの作製＞

接着剤として、アセトアセチル基を含有するポリビニルアルコール樹脂（

平均重合度が１，２００、ケン化度が９８．５モル％、アセトアセチル化度が５モル％）とメチロールメラミンとを重量比３：１で含有する水溶液を用いた。この接着剤を用いて、上記で得られた偏光膜の一方の面（画像表示装置セル側）に、（メタ）アクリル系樹脂（ラクトン環構造を有する変性アクリル系ポリマー）からなる厚み３０μｍの透明保護フィルム（日本触媒製、透湿度は１２５ｇ／（ｍ^2・２４ｈ））を、また、他方の面（視認側）に、トリアセチルセルロースフィルム（富士フィルム製、商品名「ＴＪ４０ＵＬ」）にＨＣを形成した厚み４７μｍの透明保護フィルム（透湿度は３８０ｇ／（ｍ^2・２４ｈ））をロール貼合機で貼り合わせた後、引き続きオーブン内で加熱乾燥（温度が９０℃、時間が１０分間）させて、偏光膜の両面に透明保護フィルムが貼り合わせられた偏光フィルムを作製した。

[0123] ［偏光度の評価］

偏光フィルムの偏光度は、分光光度計（日本分光製、製品名「Ｖ７１００」）を用いて測定することができる。偏光度の具体的な測定方法としては、偏光膜の平行透過率（Ｈ０）及び直交透過率（Ｈ９０）を測定し、式：偏光度（％）＝｛（Ｈ０－Ｈ９０）／（Ｈ０＋Ｈ９０）｝１／２×１００より求めることができる。平行透過率（Ｈ０）は、同じ偏光膜２枚を互いの吸収軸が平行となるように重ね合わせて作製した平行型積層偏光膜の透過率の値である。また、直交透過率（Ｈ９０）は、同じ偏光膜２枚を互いの吸収軸が直交するように重ね合わせて作製した直交型積層偏光膜の透過率の値である。なお、これらの透過率は、ＪＩＳ　Ｚ　８７０１－１９８２の２度視野（Ｃ光源）により、視感度補正を行ったＹ値である。結果を表１に示す。

[0124] ［高温環境下における単体透過率の評価］

上記で得られた偏光フィルムを、偏光膜の吸収軸が長辺と平行になるように５．０×４．５ｃｍのサイズに切断し、偏光フィルムの画像表示セル側の保護フィルム面に、厚み２０μｍのアクリル系粘着剤層を介してガラス板（疑似画像表示セル）を貼り合わせ、５０℃、０．５ＭＰａで１５分間オートクレーブ処理して、積層体を作製した。得られた積層体を、温度１１０℃の

熱風オーブン内に５００時間静置し、投入（加熱）前後の単体透過率（ΔＴｓ）を測定した。単体透過率は、分光光度計（日本分光製、製品名「Ｖ７１００」）を用いて測定し、以下の基準で評価した。なお、測定波長は、３８０～７００ｎｍ（５ｎｍ毎）である。結果を表１に示す。

ΔＴｓ（％）＝$Ｔｓ_{500}$－$Ｔｓ_{0}$

ここで、$Ｔｓ_{0}$は加熱前の積層体の単体透過率であり、$Ｔｓ_{500}$は５００時間加熱後の積層体の単体透過率である。前記ΔＴｓ（％）は、５≧ΔＴｓ（％）≧０であることが好ましく、３≧ΔＴｓ（％）≧０であることがより好ましい。

[0125] ［加熱剥がれの評価］

上記の積層体サンプルの１１０℃の熱風オーブン内に５００時間静置した後の外観を下記基準で目視にて評価した。結果を表１に示す。

○：わずかながら端部に剥がれ、または発泡があるが、実用上問題なし。

×：端部に著しい剥がれがあり、実用上問題あり。

[0126] ＜実施例２＞

＜偏光膜、偏光フィルムの作製＞

偏光膜の作製において、最終的に得られる偏光膜のヨウ素濃度が２．５重量％となるように染色浴のヨウ素濃度を調整したこと以外は、実施例１と同様の操作にて、偏光膜および偏光フィルムを作製した。得られた偏光膜は、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度が２１５℃であり、偏光膜中の上記一般式（９）で表される化合物の含有量が０．３重量％であり、偏光膜の厚みが１８μｍであった。

[0127] ＜実施例３＞

＜偏光膜、偏光フィルムの作製＞

偏光膜の作製において、厚みが７５μｍであるポリビニルアルコールフィルムを周速比の異なるロール間で、３５℃の膨潤浴（水浴）中に３０秒間浸漬して膨潤しながら搬送方向に２．２倍に延伸し（膨潤工程）、最終的に得られる偏光膜のヨウ素濃度が２．５重量％となるように染色浴のヨウ素濃度

を調整したこと以外は、実施例１と同様の操作にて、偏光膜および偏光フィルムを作製した。得られた偏光膜は、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度が２１３℃であり、偏光膜中の上記一般式（９）で表される化合物の含有量が０．１重量％であり、偏光膜の厚みが２８μｍであった。

[0128] ＜実施例４＞

＜偏光膜、偏光フィルムの作製＞

偏光膜の作製において、最終的に得られる偏光膜のヨウ素濃度が２．８重量％となるように染色浴のヨウ素濃度を調整したこと、また、洗浄工程の浴にラジカル捕捉機能を有する化合物として、上記一般式（９）の代わりに、上記一般式（８）で表される化合物を濃度が０．７重量％添加したこと以外は、実施例１と同様の操作にて、偏光膜および偏光フィルムを作製した。得られた偏光膜は、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度が２１３℃であり、偏光膜中の上記一般式（８）で表される化合物の含有量が０．２重量％であり、偏光膜の厚みが１８μｍであった。

[0129] ＜比較例１＞

＜偏光膜、偏光フィルムの作製＞

偏光膜の作製において、洗浄浴にラジカル捕捉機能を有する化合物として上記一般式（９）で表される化合物を添加しなかったこと以外は、実施例４と同様の操作にて、偏光膜および偏光フィルムを作製した。得られた偏光膜は、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度が２０７℃であり、偏光膜中の上記一般式（９）で表される化合物の含有量が０重量％であり、偏光膜の厚みが１８μｍであった。

[0130] ＜比較例２＞

＜偏光膜、偏光フィルムの作製＞

偏光膜の作製において、最終的に得られる偏光膜のヨウ素濃度が１．５重量％となるように染色浴のヨウ素濃度を調整し、また、洗浄浴にラジカル捕捉機能を有する化合物として上記一般式（９）で表される化合物を添加しな

かったこと以外は、実施例１と同様の操作にて、偏光膜および偏光フィルムを作製した。得られた偏光膜は、発生ガス分析法にて検出される水の最大強度のピーク温度が２１２℃であり、偏光膜中の上記一般式（９）で表される化合物の含有量が０重量％であり、偏光膜の厚みが１８μｍであった。

[0131] 上記で得られた実施例および比較例の偏光フィルムを用い、上記の［偏光度の評価］、［高温環境下における単体透過率の評価］、および［加熱剥がれの評価］を行った。結果を表１に示す。

[0132] [表1]

	偏光膜				評価		
	厚み（μm）	ヨウ素濃度（重量%）	ラジカル捕捉機能を有する化合物（重量%）	水の最大強度のピーク温度（℃）	偏光度（%）	ΔTs（%）	加熱剥がれ
実施例１	18	3.1	0.3	213	99.995	0.1	○
実施例２	18	2.5	0.3	215	99.994	0.2	○
実施例３	28	2.5	0.1	213	99.993	0.1	×
実施例４	18	2.8	0.2	213	99.995	0.2	○
比較例１	18	2.8	0	207	99.995	-3.1	○
比較例２	18	1.5	0	212	99.895	0.1	○

請求の範囲

[請求項1] ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素が吸着配向して形成される偏光膜であって、

ヨウ素濃度が２重量％以上１０重量％以下であり、かつ、

発生ガス分析法において、不活性ガスの存在下、昇温速度が１０℃／分で、昇温範囲が４０℃から３５０℃までの条件にて、検出される水の最大強度のピーク温度が２１０℃以上であることを特徴とする偏光膜。

[請求項2] 厚みが３０μｍ以下であることを特徴とする請求項１記載の偏光膜。

[請求項3] ラジカル捕捉機能を有する化合物を含むことを特徴とする請求項１または請求項２記載の偏光膜。

[請求項4] 前記ラジカル捕捉機能を有する化合物が、ニトロキシラジカル、またはニトロキシド基を有する化合物であることを特徴とする請求項３記載の偏光膜。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の偏光膜の少なくとも一方の面に透明保護フィルムが貼り合わされていることを特徴とする偏光フィルム。

[請求項6] 偏光度が９９．９８％以上であることを特徴とする請求項５記載の偏光フィルム。

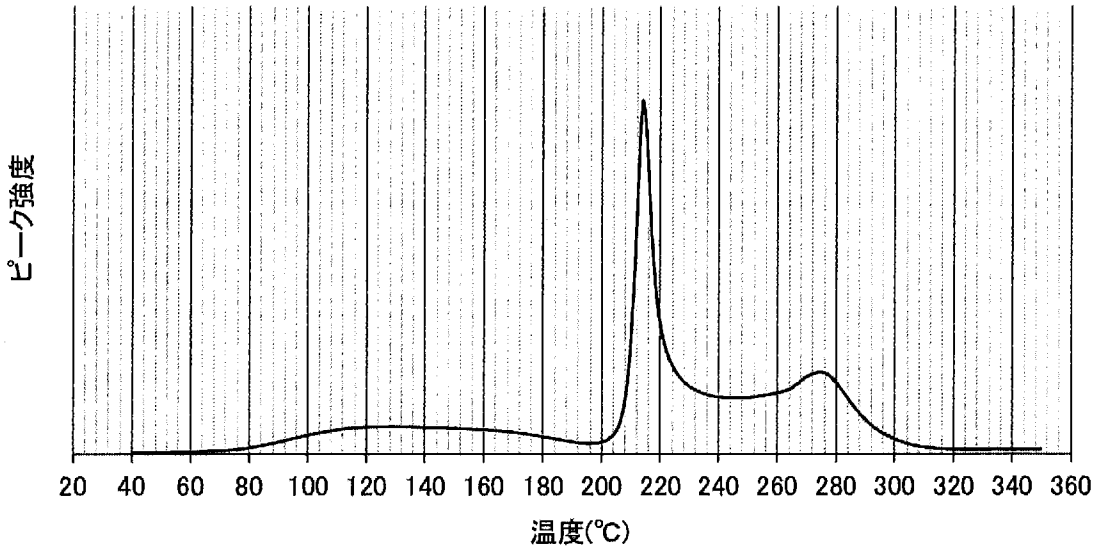
[請求項7] 請求項５または６記載の偏光フィルムが光学層に貼り合わされていることを特徴とする積層偏光フィルム。

[請求項8] 画像表示セルに、請求項５または６記載の偏光フィルム、または請求項７記載の積層偏光フィルムが貼り合わされていることを特徴とする画像表示パネル。

[請求項9] 請求項８記載の画像表示パネルの偏光フィルムまたは積層偏光フィルム側に、前面透明部材を備えることを特徴とする画像表示装置。

[請求項10] 車載用であることを特徴とする請求項９記載の画像表示装置。

[図1]


ピーク強度
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
温度(℃)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/044281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B32B7/023(2019.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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)
Int.Cl. G02B5/30, B32B7/023, G02F1/1335, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 Y	WO 2015/163224 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 29 October 2015, paragraphs [0005]-[0024], [0045]-[0080] & CN 106164719 A & KR 10-2016-0146651 A & TW 201602203 A	1,5-10 2-4
P,Y	JP 2019-109329 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 04 July 2019, paragraph [0030] & CN 109932763 A & KR 10-2019-0074227 A	2
Y	JP 2001-302868 A (KURARAY CO., LTD.) 31 October 2001, paragraphs [0005], [0007] (Family: none)	3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)	07 January 2019 (07.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/044281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	後藤邦夫, 増補 プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧, 増補 3刷, 東京：（株）化学工業社 , 1992, pp. 1303-1316, non-official translation (GOTO, Kunio, "Supplement: Practical use manual of additives for plastics and rubber", 3rd printing of supplement, Tokyo: KAGAKU KOGYOSHA KK)	3-4
Y	JP 2015-180910 A (FUJIFILM CORP.) 15 October 2015, paragraphs [0007]-[0008], [0038]-[0039], [0043] & US 2016/0341860 A1, paragraphs [0010]-[0015], [0064]-[0066], [0075]-[0076] & WO 2015/133188 A1 & CN 106062593 A	3-4
Y	JP 2005-338343 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 08 December 2005, paragraphs [0006]-[0007], [0014], [0029] & US 2005/0264726 A1, paragraphs [0006], [0017], [0035]-[0036], [0076] & KR 10-2006-0046121 A & CN 1702482 A & TW 200606476 A	3-4
P,A	WO 2018/235461 A1 (NITTO DENKO CORP.) 27 December 2018, paragraphs [0002]-[0080] & TW 201905509 A	1-10
P,A	WO 2019/103002 A1 (NITTO DENKO CORP.) 31 May 2019, paragraphs [0002]-[0053] (Family: none)	1-10
A	JP 2009-193047 A (NITTO DENKO CORP.) 27 August 2009, paragraphs [0153]-[0190] & US 2009/0185271 A1, paragraphs [0161]-[0200] & KR 10-2009-0079798 A & TW 200951511 A & CN 101487912 A	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０４４２８１

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, B32B7/023(2019.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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, B32B7/023, G02F1/1335, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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 Y	WO 2015/163224 A1 (日本化薬株式会社) 2015.10.29, 段落 0005-0024,0045-0080 & CN 106164719 A & KR 10-2016-0146651 A & TW 201602203 A	1,5-10 2-4
P, Y	JP 2019-109329 A (住友化学株式会社) 2019.07.04, 段落 0030 & CN 109932763 A & KR 10-2019-0074227 A	2
Y	JP 2001-302868 A (株式会社クラレ) 2001.10.31, 段落 0005,0007 (ファミリーなし)	3-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 １７．１２．２０１９	国際調査報告の発送日 ０７．０１．２０２０
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　３２０６ 中村　説志 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

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	後藤邦夫，増補　プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧，増補３刷，東京：(株) 化学工業社，1992，p.1303-1316	3-4
Y	JP 2015-180910 A (富士フイルム株式会社) 2015.10.15，段落 0007-0008,0038-0039,0043 & US 2016/0341860 A1,段落 0010-0015,0064-0066,0075-0076 & WO 2015/133188 A1 & CN 106062593 A	3-4
Y	JP 2005-338343 A (住友化学株式会社) 2005.12.08，段落 0006-0007,0014,0029 & US 2005/0264726 A1,段落 0006,0017,0035-0036,0076 & KR 10-2006-0046121 A & CN 1702482 A & TW 200606476 A	3-4
P，A	WO 2018/235461 A1 (日東電工株式会社) 2018.12.27，段落 0002-0080 & TW 201905509 A	1-10
P，A	WO 2019/103002 A1 (日東電工株式会社) 2019.05.31，段落 0002-0053 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-193047 A (日東電工株式会社) 2009.08.27，段落 0153-0190 & US 2009/0185271 A1,段落 0161-0200 & KR 10-2009-0079798 A & TW 200951511 A & CN 101487912 A	1-10