(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
2019年10月3日(03.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/189693 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01)　　*C08F 118/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/013872

(22) 国際出願日：　2019年3月28日(28.03.2019)

(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 2018-070375　2018年3月30日(30.03.2018)　JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 西村　洋平 (**NISHIMURA, Yohei**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 日下 康成(**KUSAKA, Yasunari**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中島 奈未(**NAKAJIMA, Nami**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

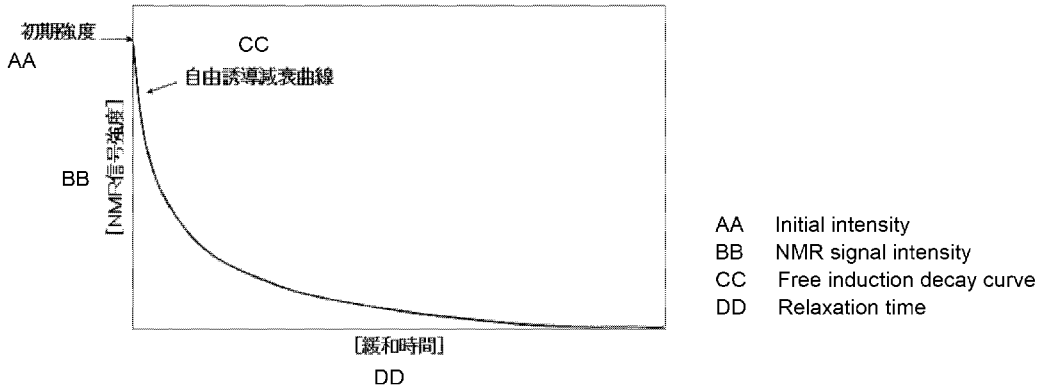
(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル８階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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,

(54) **Title:** POLY(VINYL ALCOHOL) FILM AND PRODUCTION METHOD FOR POLARIZING FILM

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

［図1］



(57) **Abstract:** The present invention relates to a poly(vinyl alcohol) film which comprises a vinyl-alcohol-based polymer and which, when immersed in 60 ° C water for 2 hours and then examined by the pulse NMR solid-echo method at 60 ° C, has an NMR signal intensity at the time of 0.10 milliseconds of 78% or less of the initial intensity. From the poly(vinyl alcohol)-based film of the present invention can be produced a polarizing film which has satisfactory polarizing performance and is less apt to decrease in polarizing performance even under high-humidity conditions.

(57) 要約：本発明は、ビニルアルコール系重合体を含むポリビニルアルコールフィルムであって、６０℃の水に２時間浸漬した後のポリビニルアルコールフィルムを測定試料として、パルスＮＭＲを用いて６０℃でＳｏｌｉｄ Ｅｃｈｏ法で測定した０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下である、ポリビニルアルコールフィルムである。 本発明のポリビニルアルコール系フィルムによれば、偏光性能を良好にしつつ、高湿度下においても偏光性能が低下し難い偏光フィルムを製造できる。

WO 2019/189693 A1

［続葉有］

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, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

ポリビニルアルコールフィルム、及び偏光フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば偏光フィルムを形成するために使用されるポリビニルアルコールフィルム、及びポリビニルアルコールフィルムから偏光フィルムを形成するための製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶表示装置等では、ポリビニルアルコール（以下、「ＰＶＡ」ということもある）フィルムにより形成された偏光フィルムが広く用いられている。偏光フィルムは、一般的には、ＰＶＡフィルムを一軸延伸により延伸し、かつ染色してその染色をホウ素化合物などで固定処理することで得られる。

[0003] 例えば、特許文献１には、フィルム幅が２ｍ以上であり、幅方向に１ｃｍ離れた２点間のレターデーション差が５ｎｍ以下であり、かつ幅方向に１ｍ離れた２点間のレターデーション差が５０ｎｍ以下である、偏光フィルム用のＰＶＡフィルムが開示されている。特許文献１において、ＰＶＡのけん化度は、偏光性能と耐久性との観点から、９５モル％以上であることが好ましく、９９．５モル％以上であることが最も好ましいとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第３４２２７５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１に記載されるＰＶＡフィルムは、けん化度を高くすることで、偏光フィルムの偏光性能が良好になる。しかし、該ＰＶＡフィルムを用いて製造した偏光フィルムは、高湿度下において偏光性能が低下するという点で

改善の余地があった。

そこで、本発明は、偏光性能を良好にしつつ、高湿度下において偏光性能が低下し難い偏光フィルムを製造できる、ＰＶＡフィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討の結果、一定条件下で水に浸漬した後のパルスＮＭＲ測定において、０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下である、ＰＶＡフィルムが上記課題を解決できることを見出し、以下の本発明を完成させた。

本発明は、次の［１］～［８］を提供するものである。

［１］ビニルアルコール系重合体を含むポリビニルアルコールフィルムであって、６０℃の水に２時間浸漬した後のポリビニルアルコールフィルムを測定試料として、パルスＮＭＲを用いて６０℃でＳｏｌｉｄ　Ｅｃｈｏ法で測定した０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下である、ポリビニルアルコールフィルム。

［２］前記ビニルアルコール系重合体のけん化度が９９モル％以上である上記[１]に記載のポリビニルアルコールフィルム。

［３］前記ビニルアルコール系重合体の重合度が１５００以上４０００以下である上記[１]又は[２]に記載のポリビニルアルコールフィルム。

［４］可塑剤を含有する上記[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。

［５］偏光フィルム用である上記[１]～[４]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。

［６］上記[１]～[５]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を用いて偏光フィルムを製造する偏光フィルムの製造方法。

［７］前記ポリビニルアルコールフィルムを染色する工程と、前記ポリビニルアルコールフィルムを延伸する工程と、染色した前記ポリビニルアルコールフィルムに対して固定処理を行う工程とを備える、上記[６]に記載の偏光

フィルムの製造方法。

［８］前記ポリビニルアルコールフィルムを延伸した後に、前記固定処理を行う、上記[７]に記載の偏光フィルムの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明のＰＶＡフィルムを用いることで、偏光性能を良好にしつつ、高湿度下においても偏光性能が低下し難い偏光フィルムを製造できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]パルスＮＭＲ測定における自由誘導減衰曲線を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について、より詳細に説明する。

［ＰＶＡフィルム］

本発明のＰＶＡフィルムは、６０℃の水に２時間浸漬した後のＰＶＡフィルムを測定試料として、パルスＮＭＲを用いて６０℃でＳｏｌｉｄ　Ｅｃｈｏ法で測定（以下、「特定条件下でのパルスＮＭＲ測定」ともいう）した０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下となるＰＶＡフィルムである。

なお、０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度とは、パルスＮＭＲの測定開始から、０．１０ミリ秒経過した時点でのＮＭＲ信号強度を意味する。測定試料を作製するための水としては、重水を用いる。重水を用いると、測定試料を作製した後、そのままパルスＮＭＲ測定が可能であるため、測定時の操作性に優れる。

[0010] 一般的に、ＰＶＡフィルムは、パルスＮＭＲにより測定すると、１Ｈのスピン－スピン緩和の自由誘導減衰曲線が得られる。該自由誘導減衰曲線は、図１に示すように、縦軸をＮＭＲ信号強度、横軸を時間をとし、ＮＭＲ信号強度が測定開始時の初期強度から時間と共に減衰していくことを示す曲線である。なお、横軸の時間は、測定開始からの時間の経過を表し、緩和時間ともいう。

一般に、パルスＮＭＲ測定において、ＮＭＲ信号強度の減衰の度合いが大きいと、ＰＶＡフィルム中に、分子運動性が低く、硬い成分が多く存在することを意味する。一方、ＮＭＲ信号強度の減衰の度合いが小さいと、ＰＶＡフィルム中に、分子運動性が高く、柔らかい成分が多く存在することを意味する。

[0011] 本発明のＰＶＡフィルムは、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において、０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下となるＰＶＡフィルムである。すなわち、本発明のＰＶＡフィルムは、高湿度下に置いた後であっても、ＮＭＲ信号強度が一定時間内に大きく減衰するものであり、このことはＰＶＡフィルム内に分子運動性が低く、硬い成分が比較的多く存在することを意味する。特定条件下のパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％を越える場合は、得られる偏光フィルムの高湿度下における偏光性能が低下しやすくなる。

[0012] 偏光性能を良好にしつつ、高湿度下における偏光性能がより良好な偏光フィルムを得る観点から、上記条件で測定される０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度は初期強度の７８％以下であることが好ましく、７５％以下であることがより好ましい。

また、上記条件で測定される０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度は初期強度の４５％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましい。５０％以上であると、ＰＶＡフィルムが硬くなりすぎず、偏光フィルムを製造する際に延伸等する場合に破断し難くなる。

なお、本発明のＰＶＡフィルムを用いることで、高湿度下においてより偏光性能が低下し難い偏光フィルムを得られる理由は定かではないが、結晶成分などの比較的硬い成分が一定量存在することにより、高湿度下でも構造が維持され、偏光フィルムを製造する際に用いるヨウ素などの染料がＰＶＡフィルム内に保持されやすいためと推察される。

[0013] なお、本発明では、パルスＮＭＲ測定において、含水率が変化することによる評価結果のずれを抑制するため、ＰＶＡフィルムを２３℃、５０％ＲＨ

の恒温室で４８時間養生した後、特定条件の下、パルスＮＭＲ測定する。

また、ＰＶＡフィルムは、単体で養生すると端部の湾曲が発生することがある。湾曲が発生すると、フィルムを短冊状にカットして測定用のＮＭＲ管に導入する際、サンプルの均一性が大きく損なわれ、磁場の不均一性による見かけの緩和時間の減少による誤差の発生や測定領域の導入量が少なくなるという問題がある。その問題を回避するため、ＰＶＡフィルムは、特定のＵＶ剥離テープ（積水化学工業株式会社製、商品名「ＳＥＬＦＡ－ＳＥ」）で固定したうえで養生する。特定のＵＶ剥離テープに固定したうえで養生することで、高い固定性と低糊残り性及び易剥離性が得られ、評価結果のバラつきを抑えることができる。

ＰＶＡフィルムとＵＶ剥離テープの固定は、ラミネーターを用いて行うことができる。この際、ラミネーターロールへのＰＶＡフィルム及びＵＶ剥離テープの貼り付きや巻き込みによる破損を防止するため、ＰＶＡフィルム及びＵＶ剥離テープを厚み１ミリ以下のＳＵＳ板、ボール紙などの硬い基板と、基材に挟みこんでラミネートするとよい。基材としては、ＰＶＡフィルム及びＵＶ剥離テープに貼りつかない剥離フィルムなどを用いる。また、固定の際、皺および湾曲を低減する目的のため、ＵＶ剥離テープのロールの幅方向とＰＶＡフィルムの長手方向とが垂直になるように貼り合わせる。なお、ＰＶＡフィルムの長手方向は、ＰＶＡフィルムをＮＭＲ管へ導入する際に短冊状にカットするときのカット方向（短冊状のフィルムの長手方向）と同じ方向である。

養生後に皺が発生した場合はＵＶ剥離テープを照射工程を経てはがした後、一度ラミネーターでＰＶＡフィルムの皺を伸ばし、再度新しいＳＥＬＦＡ－ＳＥを用いて貼りあわせて固定し、上記の養生工程を行い、皺がなくなるまでこの操作を繰り返すことで本評価を実施することができる。

パルスＮＭＲの測定方法の詳細は、実施例で説明する。

[0014] （ＰＶＡ系重合体）

本発明のＰＶＡフィルムは、ビニルアルコール系重合体（「ＰＶＡ系重合

体」ともいう）を含む。ＰＶＡ系重合体は、ビニルエステルを重合し、得られたポリマーをけん化、すなわち加水分解することにより得られる。本発明に用いるＰＶＡ系重合体のけん化度は、９９モル％以上であることが好ましい。

けん化度を９９モル％以上とすると、ＰＶＡフィルムの強度が高くなり、また、偏光フィルムを製造する工程において使用される染色溶液、固定処理液などにＰＶＡフィルムが溶けにくくなり、偏光性能の高い偏光フィルムを得やすくなる。

これら観点からけん化度は、９９．２モル％以上が好ましく、９９．４モル％以上が好ましい。また、けん化度は、１００モル％以下であればよいが、ＰＶＡフィルムの取り扱い性の観点から９９．９モル％以下がより好ましく、９９．７モル％以下がさらに好ましい。

けん化度の調整方法は特に限定されないが、けん化、すなわち加水分解条件により適宜調整することができる。なお、けん化度とは、ＪＩＳ Ｋ ６７２６に準拠して測定することにより得られた値である。なお、ＰＶＡフィルムは、例えばメタノールでのソックスレー抽出を複数サイクル（例えば、１００サイクル）行うことで、可塑剤等を洗浄することでＰＶＡ系重合体のけん化度を測定できる。

[0015] ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ絡酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどを用いることができる。これらの中では酢酸ビニルが好ましい。

[0016] ＰＶＡ系重合体は、未変性ＰＶＡであってもよいし、変性ＰＶＡであってもよいが、未変性ＰＶＡが好ましい。変性ＰＶＡでは、上記したビニルエステルを重合して得られるポリマーを、ビニルエステルと他のモノマーとの共重合体とするとよい。ここで使用する他のモノマー、すなわち共重合されるコモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、１−ブテン、イソブテ

ンなどのオレフィン類、（メタ）アクリル酸及びその塩、（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２-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸エステル類、アクリルアミド、ｎ-メチルアクリルアミド、Ｎ-エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ-ジメチルアクリルアミド、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩などの（メタ）アクリルアミド誘導体、Ｎ-ビニルピロリドンなどのＮ-ビニルアミド類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ-プロピルビニルエーテル、ｉ-プロピルビニルエーテル、ｎ-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物、マレイン酸及びその塩またはそのエステル、イタコン酸及びその塩またはそのエステル、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物、酢酸イソプロピニルなどが挙げられる。これらコモノマーは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

これらコモノマーを共重合し、変性ＰＶＡとする場合、変性量は１５モル％以下であることが好ましく、より好ましくは５モル％以下である。

[0017] 本発明において、ＰＶＡ系重合体の重合度は、好ましくは１５００以上４０００以下である。重合度が上記範囲内であると、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７５％以下となるＰＶＡフィルムを得やすくなる。また、下限値以上とすることで、偏光フィルムを製造する工程において使用される染色溶液、固定処理液などにＰＶＡフィルムが溶けにくくなり、偏光性能の高い偏光フィルムを得やすくなる。また、上限値以下とすることで、ＰＶＡの溶媒に対する溶解性が高くなり、成膜しやすくなる。

ＰＶＡ系重合体の重合度は、上記した観点から、より好ましくは２３００以上、さらに好ましくは２５００以上であり、また、より好ましくは３５０

０以下、さらに好ましくは３０００以下である。なお、ＰＶＡ系重合体の重合度は、ＪＩＳ Ｋ ６７２６に準拠して測定できる。なお、ＰＶＡフィルムは、例えばメタノールでのソックスレー抽出を複数サイクル（例えば、１００サイクル）行うことで、可塑剤等を洗浄することでＰＶＡ系重合体の重合度を測定できる。

[0018] ＰＶＡフィルムにおけるＰＶＡ系重合体の含有量は、ＰＶＡフィルム全量基準で、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、さらに好ましくは７５質量％以上である。ＰＶＡ系重合体の含有量をこれら下限値以上とすることで、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下となるＰＶＡフィルムを得やすくなる。

また、ＰＶＡフィルムにおけるＰＶＡ系重合体の含有量は、１００質量％以下であればよいが、一定量以上の可塑剤を含有させるために、好ましくは９７質量％以下、より好ましくは９５質量％以下である。

[0019] ＰＶＡフィルムは、上記ＰＶＡ系重合体以外の成分を含有してもよく、可塑剤、界面活性剤、防腐剤、消泡剤などの添加剤を含有してもよく、好ましくは可塑剤を含有する。

[0020] （可塑剤）

可塑剤としては、多価アルコールが好適に用いられる。多価アルコールとしては、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを挙げることができる。ここで、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールとしては、平均分子量２００以上６００以下、好ましくは平均分子量２５０以上５００以下のものを使用できる。

[0021] 可塑剤として使用される多価アルコールは１種のみが添加されてもよく、２種以上が添加されてもよい。上記した中では、グリセリン、ポリエチレン

グリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、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が好ましく、グリセリン、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパンがより好ましく、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパンが特に好ましい。

[0022] ＰＶＡフィルムにおける可塑剤の含有量は、ＰＶＡ系重合体１００質量部に対して１質量部以上２５質量部以下が好ましい。下限値以上とすることで、染色性や延伸性が良好となる。一方で、上限値以下とすることで、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下となるＰＶＡフィルムを得やすくなり、また、ＰＶＡフィルムが柔軟になりすぎることを防止し、例えば、染色や延伸時の取扱い性が低下することを防止する。

可塑剤の含有量は、ＰＶＡ系重合体１００質量部に対して、より好ましくは３質量部以上、更に好ましくは６質量部以上であり、より好ましくは２０質量部以下、更に好ましくは１６質量部以下である。

[0023] また、界面活性剤としては、特に限定されず、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などが挙げられる。ＰＶＡフィルムにおける界面活性剤の含有量は、ＰＶＡ系重合体１００質量部に対して、例えば０．１質量部以上１質量部以下である。

防腐剤としては、イソチアゾロン化合物、グルタルアルデヒド及び第四級アンモニウム化合物等が挙げられる。ＰＶＡフィルムにおける防腐剤の配合量は、ＰＶＡ系重合体１００質量部に対して、例えば０．１質量部以上１質量部以下である。

[0024] ＰＶＡフィルムの厚さは、特に限定されないが、延伸した後において、偏光フィルムとして適切な厚さとなるように、例えば、５μｍ以上２００μｍ以下、好ましくは１０μｍ以上４０μｍ以下である。厚みの測定は、特に限定されないが、ミツトヨ社製マイクロメーター「MDH-25M」で測定範囲の平均値を取ることで測定できる。

本発明のＰＶＡフィルムは、様々な用途に使用可能であるが、後述するように、偏光フィルム用であることが好ましい。

[0025] ［ＰＶＡフィルムの製造方法］

本発明のＰＶＡフィルムは、上記ＰＶＡ系重合体を、又は上記ＰＶＡ系重合体に可塑剤などの添加剤を加えたＰＶＡ組成物を、成膜することで得ることができる。ＰＶＡフィルムは、より具体的には、ＰＶＡ系重合体又はＰＶＡ組成物を溶媒により希釈して得たＰＶＡ溶液を、支持体上に塗布などして、乾燥することで得ることができる。

[0026] ここで使用する溶媒としては、ＰＶＡ系重合体を溶解し得る限り特に限定されない。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、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどを挙げられる。また、上記した可塑剤として使用される多価アルコールを溶媒として使用してもよい。これら溶媒は、１種単独で用いてもよいし、また２種以上を併用してもよい。

[0027] 上記ＰＶＡ溶液におけるＰＶＡ系重合体の濃度は、特に限定されないが、３質量％以上４０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは、７質量％以上２０質量％以下である。また、下限値以上とすることで、乾燥時間が必要以上に長くなることを防止できる。さらに、上記濃度を上限値以下とすることで、溶液を塗布、流延などしやすくなる。

[0028] また、溶媒としては、上記した中では、水を使用することが好ましい。水の使用量は、ＰＶＡ系重合体に対して、質量基準で、好ましくは１．１倍以上３０倍以下、より好ましくは、４倍以上１５倍以下である。

[0029] 上記ＰＶＡ溶液は、ＰＶＡ系重合体、及び必要に応じて使用される可塑剤などの添加剤を溶媒に配合して加熱させ、その加熱環境下で、一定時間保持することで作製する。作製されたＰＶＡ溶液中には、ＰＶＡ系重合体、及び適宜配合された可塑剤などの添加剤が溶解する。

ここで、加熱された溶液の温度は、溶媒の沸点未満の温度であればよく、例えば、８０℃以上１００℃未満が好ましく、９０℃以上９７℃以下が好ま

しい。また、これら温度にＰＶＡ溶液が保持される時間は、好ましくは１時間以上、より好ましくは１時間３０分以上であり、また、好ましくは３時間以下、より好ましくは２時間３０分以下である。

[0030] ＰＶＡ溶液は、上記のように所定温度で一定時間保持した後冷却される。冷却する際の降温速度は、好ましくは１．５℃／分以上５℃／分以下、より好ましくは２．５℃／分以上３．５℃／分以下である。ＰＶＡ溶液は、例えば、２０℃以上５０℃以下まで、好ましくは３０℃以上４０℃以下まで冷却する。

本発明においては、所定の温度でＰＶＡ溶液を一定時間保持することで、ＰＶＡ系重合体、又はＰＶＡ系重合体及び可塑剤が溶媒中に適切に溶解される。そして、その溶液を上記のように比較的速い降温速度で冷却する。このような降温速度条件とし、かつ後述する乾燥条件を採用すると、ＰＶＡ系重合体が、高湿度下でも構造を維持しやすい特異な結晶構造を形成しやすいと推定される。その結果、高湿度下であっても偏光性能が低下し難い偏光フィルムが得られると考えられる。また、上記した結晶の生成に基づき、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下になると考えられる。

[0031] 上記の温度まで冷却されたＰＶＡ溶液は、支持体上に塗布する。ＰＶＡ溶液の支持体への塗布は、公知の塗布方法で行えばよく、流延などで行ってもよい。支持体としては、塗布されたＰＶＡ溶液を表面に維持し、かつ成膜により得られたＰＶＡフィルムを支持し得る限り特に限定されない。このような支持体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル系樹脂などの樹脂フィルムでもよいし、ガラス板、金属板などの樹脂フィルム以外の支持体でもよい。

[0032] 支持体の上に塗布されたＰＶＡ溶液は、加熱乾燥されることで成膜され、ＰＶＡフィルムが得られる。加熱乾燥は、例えば、８０℃以上１００℃以下の温度で、１時間以上３時間以下行い、好ましくは８５℃以上９５℃以下の温度で１時間３０分以上２時間３０分間以下行うとよい。このような乾燥条

件でＰＶＡフィルムを成膜することで、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下となるＰＶＡフィルムを得やすくなる。支持体上に成膜されたＰＶＡフィルムは、適宜支持体から剥離されるとよい。

[0033] ＰＶＡフィルムにおいては、例えばＰＶＡフィルムの原料を調整することで、具体的には、ＰＶＡ系重合体のけん化度、重合度、可塑剤の配合の有無、可塑剤の配合量、可塑剤の種類などを調整することで、本発明のＰＶＡフィルムが得やすくなる。本製造方法は、これらＰＶＡフィルムの原料に加えて、製造条件も調整することで、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下となるＰＶＡフィルムを得やすくすることができる。具体的には、ＰＶＡ溶液を、上記したように比較的高い温度で一定時間保持した後、比較的速い降温速度で冷却して塗布し、さらに、塗布後に、比較的高温かつ長時間の乾燥条件で乾燥させて、ＰＶＡフィルムを得ることで、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定値を所定のものとすることができる。

ＰＶＡフィルムの製造方法は、ＰＶＡ系重合体が高湿度下でも構造を維持しやすい特異な結晶構造を形成して、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度を初期強度の７８％以下にできる限り、上記した方法に限定されない。例えば、押出機を用いた押出成形によりＰＶＡフィルムを成膜する際には、押出機における製造条件を調整することで、０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度を７８％以下にすることができる。

[0034] ［偏光フィルムの製造］

本発明の偏光フィルムの製造方法は、上記したＰＶＡフィルムを用いて偏光フィルムを製造する方法である。具体的には、上記ＰＶＡフィルムを染色する染色工程と、ＰＶＡフィルムを延伸する延伸工程と、染色したＰＶＡフィルムに対して固定処理を行う固定処理工程とを備える。

本製造方法では、ＰＶＡフィルムの延伸は、ＰＶＡフィルムを染色した後

に行ってもよいし、染色しながら行ってもよいし、染色する前に行ってもよいが、染色しながら行うことが好ましい。また、固定処理は、染色後に行う処理であるが、延伸と同時に行ってもよいし、延伸した後に行ってもよいが、延伸した後に行うことが好ましい。

[0035] （染色工程）

ＰＶＡフィルムの染色は、染料を用いて行うとよい。染料としては、ヨウ素とヨウカリウムの混合物、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２，２３，２８，３１，３７，３９，７９，８１，２１０，２４２，２４７、ダイレクトブルー１，１５，２２，７８，９０，０８，１５１，１５８，２０２，２３６，２４９，２７０、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などの二色性染料を用いることができる。上記染料は１種のみを用いてもよく、２種以上の染料を併用してもよい。

[0036] 染色は、上記染料を含有する染料溶液中にＰＶＡフィルムを浸漬する方法、ＰＶＡフィルムに染料溶液を塗工する方法などにより行うとよいが、染料溶液に浸漬させる方法が好ましい。また、染料溶液において、染料を希釈させる溶媒は、染料を溶解できればよいが、水であることが好ましい。染料溶液における染料の濃度は、例えば０．５質量％以上２０質量％以下、好ましくは１質量％以上１０質量％以下である。

染色は、上記ＰＶＡの製造方法において支持体上に形成されたＰＶＡフィルムを、支持体から剥離してから行うことが好ましいが、支持体上に形成されたＰＶＡフィルムに対して、剥離せずにそのまま行ってもよい。

[0037] （延伸工程）

ＰＶＡフィルムの延伸は、ＰＶＡフィルムを一軸延伸することにより行う。一軸延伸の方法は、湿式延伸法または乾熱延伸法のいずれあってもよいが、湿式延伸法が好ましい。

湿式延伸法は、温水中で延伸を行う方法であり、上記した染料溶液中で染色しながら行ってもよいし、後述する固定処理液中で固定処理しながら行ってもよいが、染色溶液中で行うことが好ましい。乾熱延伸法は、空気中で輻射加熱、熱風加熱、熱板加熱、ロール加熱などにより加熱しなら延伸する方法である。

本発明のＰＶＡフィルムは、湿式延伸法を適用しても、皺及び合着が生じ難く、生産性が良好となる。

[0038] ＰＶＡフィルムの延伸は、染色と同様に、上記ＰＶＡの製造方法において支持体上に形成されたＰＶＡフィルムを、支持体から剥離してＰＶＡフィルム単体に対して行うことが好ましい。ただし、延伸は、支持体が樹脂フィルムである場合には、ＰＶＡフィルムを支持体から剥離せずに、支持体とＰＶＡの積層体に対して行ってもよい。

延伸するときのＰＶＡフィルムの温度（延伸温度）は、延伸方式などにより異なるが、例えば２０℃以上１８０℃以下で行うとよい。

中でも、ＰＶＡフィルム単体を、湿式延伸する場合には、例えば２０℃以上８０℃以下の温度で行うことが好ましい。また、ＰＶＡフィルム単体を乾熱延伸する場合は、例えば５０℃以上１８０℃以下の範囲の温度で行うとよい。一方で、樹脂フィルムからなる支持体に支持された状態で（すなわち、支持体とＰＶＡフィルムの積層体を）延伸する場合、樹脂フィルムが延伸される温度以上であり、かつ、支持体の劣化や分解が起こらない温度以下で行うとよい。

[0039] ＰＶＡフィルムの延伸倍率は、４倍以上が好ましく、５倍以上がより好ましい。延伸倍率を高めることにより、偏光フィルムの偏光性能を高めることができる。

ＰＶＡフィルムの延伸倍率は、８倍以下が好ましく、７倍以下がより好ましい。これら上限値以下とすることで、ＰＶＡフィルムを破断することなく、均一に延伸することができる。

[0040] （固定処理工程）

偏光フィルムの製造においては、ＰＶＡフィルムを染色した後に、染料をＰＶＡフィルムに確実に固定化するための固定処理を行う。固定処理は、公知の方法で行うとよく、例えば、ホウ酸及びホウ素化合物の少なくとも１種を含有する固定処理液中にＰＶＡフィルムを浸漬することにより行うとよい。固定処理液は、ホウ酸及びホウ素化合物の少なくとも１種を水に溶解した溶液などが挙げられる。固定処理液において、ホウ酸及びホウ素化合物の合計量の濃度は、例えば、０．５質量％以上２０質量％以下、好ましくは１質量％以上１０質量％以下である。

固定処理における固定処理液の温度は、特に限定されず、例えば、２０～９０℃である。固定処理は、染色後に延伸と同時に行ってもよいし、延伸後に行ってもよいが、延伸後に行うことが好ましい。

[0041] 本製造方法では、上記のように染色、延伸、及び固定処理を行うことで偏光フィルムが得られるが、染色、延伸、及び固定処理後、ＰＶＡフィルムを乾燥するとよい。また、乾燥する前にＰＶＡフィルムは、必要に応じて水洗するとよい。乾燥は、自然乾燥により行ってもよいが、乾燥速度を高めるには、加熱乾燥してもよい。

[0042] 本発明の偏光フィルムは、例えば、偏光フィルムの両面または片面に保護膜を積層し偏光板として使用される。保護膜としては、三酢酸セルロース（ＴＥＣ）フィルム、酢酸・酪酸セルロース（ＣＥＢ）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用いることができる。保護膜を偏光フィルムに貼り合わせるための接着剤としては、ＰＶＡ系接着剤やウレタン系接着剤などを用いることができるが、ＰＶＡ系接着剤が好ましい。また、偏光フィルムは、各種用途に使用でき、例えば液晶表示装置用途などに使用可能である。

[0043] 本発明のＰＶＡフィルムは、特定条件下でのパルスＮＭＲ測定において０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下であることで、得られる偏光フィルムの偏光性能が良好で、かつ高湿度下での偏光性能の低下が少ない。

実施例

[0044] 本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0045] 本実施例における測定方法及び評価方法は以下の通りである。

（１）パルスＮＭＲ

実施例、比較例で得られたＰＶＡフィルムのフィルムサンプルは、ラミネーター（ラミーコーポレーション製のラミネーターＨＯＴＤＯＧ Ｌｅｏｎ１３ＤＸ）を用いて、設定温度を６０℃、速度５に設定して、ＵＶ剥離テープ（積水化学工業株式会社製、商品名「ＳＥＬＦＡ－ＳＥ」）に貼りあわせて固定した。該固定したＰＶＡフィルムを２３℃、５０％ＲＨの恒温室で４８時間養生した。ラミネーターによるＰＶＡフィルムとＵＶ剥離テープとの固定は、両者を厚み１ミリ以下のＳＵＳ板と厚み５０μｍの離形処理ＰＥＴフィルムで挟んで実施した。

なお、固定の際、ＵＶ剥離テープのロールの幅方向とＰＶＡフィルムの長手方向とが垂直になるように貼り合わせた。なお、ＰＶＡフィルムの長手方向は、ＰＶＡフィルムをＮＭＲ管へ導入する際に短冊状にカットするときのカット方向（短冊状のフィルムの長手方向）と同じ方向である。

固定したフィルムサンプルをＵＶ照射装置「株式会社オーク製作所製、装置型式：ＪＬ－４３００－３、ランプ型式：ＩＭＬ－４０００」を用いて照射面でのエネルギーが１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように波長３６５ｎｍの紫外線を照射することで、ＵＶ剥離テープをフィルムサンプルから剥離させた。

なお、含水量の低いフィルムサンプルは、ＵＶ剥離テープで固定して養生すると、皺が寄ることがある。養生後に皺が発生した場合は一度ＵＶ剥離テープを照射工程を経てはがした後、一度ラミネーターでＰＶＡフィルムの皺を伸ばし、再度新しいＳＥＬＦＡ－ＳＥを用いて貼りあわせて固定し、上記の養生工程を行い、皺がなくなるまでこの操作を繰り返せばよい。

[0046] ＵＶ剥離テープから剥離した養生後のＰＶＡフィルムを長さ１５ｍｍの短

冊状にカットした。そのフィルムサンプルを直径１０ｍｍのガラス製のサンプル管（ＢＲＵＫＥＲ製、品番１８２４５１１、１０ｍｍ径長さ１８０ｍｍ、フラットボトム）に垂直に充填した。測定は以下のとおり行った。サンプル約３００ｍｇに６０℃に加温した重水（Ｄｅｕｔｅｅｒｉｕｍ　ｏｘｉｄｅ　９９．９　ａｔｏｍ　％Ｄ）を２mL加え、６０℃に設定したテンパリングユニット（ＢＲＵＫＥＲ製「サンプルオートメーション」に付随した恒温槽）内で２時間加温した。その後、サンプル管をパルスＮＭＲ装置（ＢＲＵＫＥＲ製、「ｔｈｅ　ｍｉｎｉｓｐｅｃ　ｍｑ２０」）に設置した。測定は６０℃でＳｏｌｉｄ　Ｅｃｈｏ法で行った。

得られた自由誘導減衰曲線の０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度の初期強度に対する比率を評価した。

＜Ｓｏｌｉｄ　Ｅｃｈｏ法＞

Ｓｃａｎｓ：１２８ｔｉｍｅｓ

Ｒｅｃｙｃｌｅ　Ｄｅｒａｙ：１ｓｅｃ

Ａｃｑｕｉｓｉｔｉｏｎ　ｓｃａｌｅ：１ｍｓ

[0047] （２）偏光度の測定

各実施例、比較例で得られた偏光フィルムの偏光度Ｐを、株式会社島津製作所製の分光光度計「ＵＶ－３１０１ＰＣ」を用いて下記式にて評価した。ＹＰ(パラレル透過率)及びＹＣ(クロス透過率)は、フィルムの伸長方向に平行及び垂直に互いに重ね合わせたフィルムの透過率である。

偏光度Ｐ（％）＝｛（ＹＰ－ＹＣ）／（ＹＰ＋ＹＣ）｝$^{1/2}$×１００

［偏光度の判定基準］

Ａ：偏光度が９９以上

Ｂ：偏光度が９０以上、９９未満

Ｃ：偏光度が９０未満

[0048] （３）偏光度の耐久性

各実施例、比較例で得られた偏光フィルムを温度５０℃、湿度８０ＲＨ％のチャンバ内に７２時間置いた後に、該フィルムの偏光度Ｐ’を上記偏光度

Ｐと同様の方法で求めた。下記の偏光度の変化率に基づいて偏光度の耐久性を評価した。

［偏光度の耐久性］

Ａ（耐久性良い）：１００×（偏光度Ｐ－偏光度Ｐ’）／偏光度Ｐが０％以上５０％未満

Ｂ（耐久性悪い）：１００×（偏光度Ｐ－偏光度Ｐ’）／偏光度Ｐが５０％以上

[0049] （４）延伸性

各実施例、比較例において、延伸時にＰＶＡフィルムが全く破れなかった場合を「Ａ」、延伸時にＰＶＡフィルムが３回に１回以上破れた場合を「Ｂ」として評価した。

[0050] （合成例１）

［ＰＶＡ１（けん化度９９．５モル％、重合度２７００）］

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器内に、酢酸ビニルモノマー２０００質量部及びメタノール２００質量部を加え、窒素ガスを３０分間吹き込んで窒素置換した後、反応器を６０℃にて３０分間加熱した。次いで、重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．４質量部を添加した後、６０℃にて４時間反応させた。反応時間終了後、反応液を冷却した。冷却後に重合率を測定したところ、重合率は２９％であった。次いで、減圧下で、残留する酢酸ビニルモノマーをメタノールとともに除去する操作を、メタノールを追加しながら行い、ポリ酢酸ビニル５０質量％を含むメタノール溶液を得た。このメタノール溶液に、酢酸ビニルに対して０．０８ｍｏｌ％の水酸化ナトリウム量となるように水酸化ナトリウムのメタノール溶液を加え、４０℃でけん化を行った。得られた固形分を粉砕し、メタノールによる洗浄を行った後、乾燥することによりＰＶＡ１を得た。得られたＰＶＡ１をＪＩＳ Ｋ６７２６に準拠してけん化度及び重合度を測定したところ、９９．５モル％および２７００であった。

[0051] （合成例２）

［ＰＶＡ２（けん化度９８．５モル％、重合度１２００）］

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器内に、酢酸ビニルモノマー２０００質量部及びメタノール２００質量部を加え、窒素ガスを３０分間吹き込んで窒素置換した後、反応器を６０℃にて３０分間加熱した。次いで、重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．６５質量部を添加した後、６０℃にて４時間反応させた。反応時間終了後、反応液を冷却した。冷却後に重合率を測定したところ、重合率は３５％であった。次いで、減圧下で、残留する酢酸ビニルモノマーをメタノールとともに除去する操作を、メタノールを追加しながら行い、ポリ酢酸ビニル５０質量％を含むメタノール溶液を得た。このメタノール溶液に、酢酸ビニルに対して０．０７ｍｏｌ％の水酸化ナトリウム量となるように水酸化ナトリウムのメタノール溶液を加え、４０℃でけん化を行った。得られた固形分を粉砕し、メタノールによる洗浄を行った後、乾燥することによりＰＶＡ２を得た。得られたＰＶＡ２をＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠してけん化度及び重合度を測定したところ、９８．５モル％および１２００であった。

[0052] （実施例１）

（ＰＶＡフィルムの製造）

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器内に２５℃で水１０００質量部投入し攪拌しながらＰＶＡ１を１００質量部、分子量４００のポリプロピレングリコール１０質量部を投入し、混合液を９５℃まで昇温し、９５℃で２時間維持して、ＰＶＡ１とポリプロピレングリコールを水に溶解させた。その後、３℃／分の降温速度で混合液（ＰＶＡ溶液）を、３５℃まで冷却した。３５℃に冷却したＰＶＡ溶液を厚み７ｍｍのガラス板上に塗布し、９０℃で２時間乾燥させた後、ガラス板から剥離し厚さが３０μｍのＰＶＡフィルムを得た。得られたフィルムを１０ｇ切り出し、メタノールでのソックスレー抽出を１００サイクル行った後、得られた樹脂をＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠してけん化度及び重合度を測定したところ、９９．５モル％および２７００であった。

[0053] （偏光フィルムの製造）

次に、得られたＰＶＡフィルムを、２５℃にて６０秒間、ヨウ素（I_2）及びヨウ化カリウム（ＫＩ）を溶解した水溶液中に浸漬しつつ延伸倍率５倍で延伸した。水溶液においてヨウ素、ヨウ化カリウム及び水はそれぞれ、０．４質量部、４０質量部及び１０００質量部であった。その後、ＰＶＡフィルムを、２５℃で５分間、濃度４．０質量％のホウ酸水溶液に浸漬し、水溶液から引き上げた後、水洗をし、次いで、７０℃設定のオーブンで乾燥を行い、偏光フィルムを得た。

[0054] （実施例２）

（ＰＶＡフィルムの製造）

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器内に２５℃で水１０００質量部投入し攪拌しながらＰＶＡ１を１００質量部、グリセリン８質量部を投入し、混合液を９５℃まで昇温し、９５℃で２時間維持して、ＰＶＡ１とグリセリンを水に溶解させた。その後、３℃／分の降温速度で混合液（ＰＶＡ溶液）を３５℃まで冷却した。３５℃に冷却したＰＶＡ溶液を厚みに７ｍｍのガラス板上に塗布し、９０℃で２時間乾燥させた後、ガラス板から剥離し厚さが３０μｍのＰＶＡフィルムを得た。

（偏光フィルムの製造）

次に、得られたフィルムを用いて実施例１と同様に偏光フィルムを製造した。

[0055] （実施例３）

可塑剤であるポリプロピレングリコールを配合しなかった以外は、実施例１と同様にして偏光フィルムを得た。

[0056] （実施例４）

可塑剤であるポリプロピレングリコールをトリメチロールプロパンに変更した以外は、実施例１と同様にして偏光フィルムを得た。

[0057] （比較例１）

（ＰＶＡフィルムの製造）

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器内に２５℃で水１０００質量部投入し攪拌しながらＰＶＡ２を１００質量部、分子量４００のポリプロピレングリコール３０質量部を投入し、混合液を９５℃まで昇温し、９５℃で２時間維持して、ＰＶＡ２を水に溶解させた。その後、１℃／分の降温速度で混合液（ＰＶＡ溶液）を、３５℃まで冷却した。３５℃に冷却したＰＶＡ溶液を厚み７ｍｍのガラス板上に塗布し、８０℃で１時間乾燥させた後、ガラス板から剥離し厚さが３０μｍのＰＶＡフィルムを得た。得られたフィルムを１０ｇ切り出し、メタノールでのソックスレー抽出を１００サイクル行った後、得られた樹脂をＪＩＳ Ｋ６７２６に準拠してけん化度及び重合度を測定したところ、９８．５モル％および１２００であった。

（偏光フィルムの製造）

次に、得られたフィルムを用いて実施例１と同様に偏光フィルムを製造した。

[0058] （比較例２）

（ＰＶＡフィルムの製造）

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器内に２５℃で水１０００質量部投入し攪拌しながらＰＶＡ１を１００質量部、分子量４００のポリプロピレングリコール１０質量部を投入し、混合液を９５℃まで昇温し、９５℃で２時間維持して、ＰＶＡ１とポリプロピレングリコールを水に溶解させた。その後、３℃／分の降温速度で混合液（ＰＶＡ溶液）を、５０℃まで冷却した。５０℃に冷却したＰＶＡ溶液を厚み７ｍｍのガラス板上に塗布し、９０℃で０．５時間乾燥させた後、ガラス板から剥離し厚さが３０μｍのＰＶＡフィルムを得た。得られたフィルムを１０ｇ切り出し、メタノールでのソックスレー抽出を１００サイクル行った後、得られた樹脂をＪＩＳ Ｋ６７２６に準拠してけん化度及び重合度を測定したところ、９９．５モル％および２７００であった。

[0059] （偏光フィルムの製造）

次に、得られたフィルムを用いて実施例１と同様に偏光フィルムを製造し

た。

[0060] [表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
PVA溶液配合（質量部）	PVA	100	100	100	100	100	100
	可塑剤	10	8	0	10	30	10
	水	1000	1000	1000	1000	1000	1000
PVA物性	ケン化度（モル%）	99.5	99.5	99.5	99.5	98.5	99.5
	重合度	2700	2700	2700	2700	1200	2700
可塑剤	種類	PPG400	グリセリン	—	トリメチロールプロパン	PPG400	PPG400
製造条件	昇温条件	RT→95℃	RT→95℃	RT→95℃	RT→95℃	RT→95℃	RT→95℃
	保持時間	2時間保持	2時間保持	2時間保持	2時間保持	2時間保持	2時間保持
	降温条件	3℃/分で35℃まで下げる	3℃/分で35℃まで下げる	3℃/分で35℃まで下げる	3℃/分で35℃まで下げる	1℃/分で35℃まで下げる	3℃/分で50℃まで下げる
	塗布（支持体）	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板
	乾燥条件	90℃ 2時間	90℃ 2時間	90℃ 2時間	90℃ 2時間	80℃ 1時間	90℃ 0.5時間
パルスNMR	NMR信号強度（*1）	65	73	48	75	83	85
評価結果	偏光度	A	A	A	A	A	A
	偏光耐久性	A	A	A	A	B	B
	延伸性	A	A	B	A	A	A

（*1）初期強度に対する0.10ミリ秒後の強度（%）

[0061] 以上の実施例に示すように、本発明の要件を満足するＰＶＡフィルムを用

いて製造した偏光フィルムは偏光性能及び偏光耐久性が優れたものとなった。

請求の範囲

[請求項1] ビニルアルコール系重合体を含むポリビニルアルコールフィルムであって、

６０℃の水に２時間浸漬した後のポリビニルアルコールフィルムを測定試料として、

パルスＮＭＲを用いて６０℃でＳｏｌｉｄ　Ｅｃｈｏ法で測定した０．１０ミリ秒時点のＮＭＲ信号強度が初期強度の７８％以下である、ポリビニルアルコールフィルム。

[請求項2] 前記ビニルアルコール系重合体のけん化度が９９モル％以上である請求項１に記載のポリビニルアルコールフィルム。

[請求項3] 前記ビニルアルコール系重合体の重合度が１５００以上４０００以下である請求項１又は２に記載のポリビニルアルコールフィルム。

[請求項4] 可塑剤を含有する請求項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。

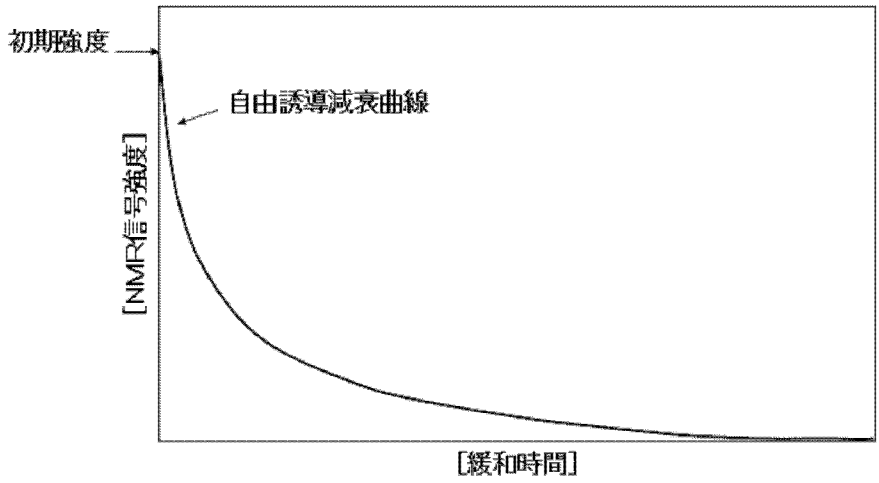
[請求項5] 偏光フィルム用である請求項１～４のいずれか１項に記載のポリビニルアルコールフィルム。

[請求項6] 請求項１～５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を用いて偏光フィルムを製造する偏光フィルムの製造方法。

[請求項7] 前記ポリビニルアルコールフィルムを染色する工程と、前記ポリビニルアルコールフィルムを延伸する工程と、染色した前記ポリビニルアルコールフィルムに対して固定処理を行う工程とを備える、請求項６に記載の偏光フィルムの製造方法。

[請求項8] 前記ポリビニルアルコールフィルムを延伸した後に、前記固定処理を行う、請求項７に記載の偏光フィルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/013872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08F118/08(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, C08F118/08

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	WO 2015/020046 A1 (KURARAY CO., LTD.) 12 February 2015, paragraphs [0001], [0021]-[0026], [0067], [0069], [0087]-[0094], [0097]-[0109] & TW 201509955 A & CN 105408783 A & KR 10-2016-0041921 A	1-8
A	JP 2018-28662 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 22 February 2018, paragraphs [0029]-[0038] & CN 107728247 A & KR 10-2018-0018365 A & TW 201809034 A	1-8

☒ 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
30 May 2019 (30.05.2019)	11 June 2019 (11.06.2019)

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/JP2019/013872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-242342 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05 December 2013, paragraphs [0090]-[0122] (Family: none)	1-8
A	JP 2004-279651 A (NITTO DENKO CORP.) 07 October 2004, paragraph [0090] (Family: none)	1-8
A	JP 2015-38168 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 26 February 2015, paragraphs [0036]-[0044] (Family: none)	1-8
A	JP 2012-82313 A (KURARAY CO., LTD.) 26 April 2012, paragraphs [0039]-[0047] (Family: none)	1-8
A	JP 2009-221462 A (KURARAY CO., LTD.) 01 October 2009, paragraphs [0072]-[0118] & JP 2009-221461 A & JP 2013-177646 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１３８７２

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, C08F118/08(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, C08F118/08

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	WO 2015/020046 A1 (株式会社クラレ) 2015.02.12, 段落[0001],[0021]-[0026],[0067],[0069],[0087]-[0094], [0097]-[0109] & TW 201509955 A & CN 105408783 A & KR 10-2016-0041921 A	1-8
A	JP 2018-28662 A (住友化学株式会社) 2018.02.22, 段落[0029]-[0038] & CN 107728247 A & KR 10-2018-0018365 A & TW 201809034 A	1-8

☑　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 ３０．０５．２０１９	国際調査報告の発送日 １１．０６．２０１９
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　７８６０ 清水　督史 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
A	JP 2013-242342 A（積水化学工業株式会社）2013.12.05, 段落[0090]-[0122]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2004-279651 A（日東電工株式会社）2004.10.07, 段落[0090]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2015-38168 A（日本合成化学工業株式会社）2015.02.26, 段落[0036]-[0044]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2012-82313 A（株式会社クラレ）2012.04.26, 段落[0039]-[0047]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2009-221462 A（株式会社クラレ）2009.10.01, 段落[0072]-[0118] & JP 2009-221461 A & JP 2013-177646 A	1-8