

(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  
2018年10月11日(11.10.2018)



(10) 国際公開番号

**WO 2018/186243 A1**

(51) 国際特許分類:  
**G02B 5/30** (2006.01) **C08J 7/02** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012567

(22) 国際出願日: 2018年3月27日(27.03.2018)

(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 2017-073617 2017年4月3日(03.04.2017) 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: 三田 聡司(MITA Satoshi); 〒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 拓也(MORI Takuya); 〒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). 澤田 浩明(SAWADA Hiroaki); 〒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). 猿橋 友斗(SARUHASHI Yuto); 〒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). 池田 哲朗(IKEDA Tetsuro); 〒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: 靱 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, 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, 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))

(54) Title: POLARIZER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 偏光子の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polarizer production method with which dyeing can be performed more efficiently. This polarizer production method includes a step in which a solution including an iodide and an oxidant of iodine ions is used to dye a polyvinyl alcohol resin film. The oxidant is an ionic compound which comprises a cation and an anion. The standard electrode potential of any one among the anion and the cation is greater than that of iodine ions. As a result of using such a solution to perform dyeing, the polyvinyl alcohol resin film can be dyed more efficiently.

(57) 要約: 本発明は、より効率よく染色可能な偏光子の製造方法を提供することを目的とする。本発明の偏光子の製造方法は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、ヨウ化物およびヨウ素イオンに対する酸化剤を含む溶液を用いて染色する工程を含む。この酸化剤は、カチオンとアニオンとからなるイオン性化合物であって、該アニオンまたはカチオンのいずれか一方の標準電極電位がヨウ素イオンの標準電極電位よりも大きい。このような溶液を用いて染色することにより、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムをより効率よく染色することができる。

WO 2018/186243 A1

## 明 細 書

発明の名称： 偏光子の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、偏光子の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 液晶表示装置等の画像表示装置には、偏光子が用いられている。近年、画像表示装置の薄型化の要望が高まっている。そのため、偏光子についても、より薄型化が進められている。偏光子は、代表的には、ポリビニルアルコール（PVA）系樹脂フィルムをヨウ素等の二色性物質で染色することにより製造される（例えば、特許文献1および2）。厚みの薄い偏光子を製造する場合、樹脂フィルムの厚さも薄くなるため、十分に染色できない場合がある。そのため、樹脂フィルムをより効率よく染色可能な方法が求められている。

[0003] また、染色工程において、ヨウ素が昇華し染色溶液中のヨウ素濃度が時間と共に減少することが知られている。これは高濃度のヨウ素を含む染色溶液において特に顕著である。さらに、染色工程ではPVA系樹脂フィルムにヨウ素を移行させるため、染色溶液中のヨウ素濃度が低下する。そのため、染色工程を安定的かつ連続的に行うためには、染色溶液中のヨウ素濃度を適宜調整する必要がある。低下したヨウ素濃度を調製時のヨウ素濃度に戻すためには、染色工程で用いる染色溶液よりも高濃度のヨウ素が含まれた溶液を添加する必要がある。高濃度のヨウ素は、環境および人体への悪影響が懸念される。そのため、より簡便に染色溶液中のヨウ素含有量を調整する方法が求められている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5048120号公報

特許文献2：特開2013-156391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、PVA系樹脂フィルムをより効率よく染色可能な偏光子の製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明の偏光子製造方法は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、ヨウ化物およびヨウ素イオンに対する酸化剤を含む溶液を用いて染色する工程を含む。この酸化剤は、カチオンとアニオンとからなるイオン性化合物であって、該アニオンまたはカチオンのいずれか一方の標準電極電位がヨウ素イオンの標準電極電位よりも大きい。

1つの実施形態においては、上記アニオンまたはカチオンの標準電極電位は0.55V以上である。

1つの実施形態においては、上記溶液におけるヨウ化物の含有量は、溶媒100重量部に対して1重量部～40重量部である。

1つの実施形態においては、上記溶液における酸化剤の含有量は、溶媒100重量部に対して0.1重量部～10重量部である。

1つの実施形態においては、上記ヨウ化物と上記酸化剤とのモル比は2/1～50/1である。

1つの実施形態においては、上記酸化剤がカチオンとして3価の鉄イオンを含む。

1つの実施形態においては、上記酸化剤は硫酸第二鉄、塩化第二鉄、および、硝酸第二鉄からなる群より選択される少なくとも1種である。

1つの実施形態においては、上記偏光子の製造方法により得られる偏光子の厚みは10μm以下である。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、PVA系樹脂フィルムをより効率良く染色することがで

きる。具体的には、PVA系樹脂フィルムを、ヨウ化物およびヨウ素イオンに対する酸化剤を含む溶液を用いて染色する。その結果、溶液中でヨウ素イオンが酸化剤により酸化され、ポリヨウ素イオン（例えば、 $I_3^-$ イオン）が形成され、溶液に含まれるポリヨウ素イオンの含有量を効率良く高めることができる。この溶液を染色溶液として用いることにより、PVA系樹脂フィルムをより効率良く染色することができる。また、本発明の製造方法によれば、固体のヨウ素を用いることなくポリヨウ素イオンの含有量を高めることができる。そのため、染色溶液調製時のヨウ素による環境および人体への悪影響をも防止し得る。

### 発明を実施するための形態

[0008] 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。

[0009] 本発明の偏光子の製造方法は、PVA系樹脂フィルムを、ヨウ化物およびヨウ素イオンに対する酸化剤を含む溶液（以下、染色溶液ともいう）を用いて染色する工程を含む。この酸化剤は、カチオンとアニオンとからなるイオン性化合物であって、該アニオンまたはカチオンのいずれか一方の標準電極電位がヨウ素イオンの標準電極電位よりも大きい。この酸化剤により、ヨウ素イオンが酸化され、ポリヨウ素イオンが形成され得る。この染色溶液を用いて染色することにより、PVA系樹脂フィルムをより効率よく染色することができる。染色工程の詳細については、後述する。偏光子は、例えば、PVA系樹脂フィルムを、膨潤工程、染色工程、架橋工程、延伸工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより製造することができる。

[0010] PVA系樹脂フィルムを形成するPVA系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、エチレンー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。エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンー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%以上100モル%未満であり、好ましくは95.0モル%～99.99モル

％、さらに好ましくは99.0モル％～99.99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子を得ることができる。

[0011] PVA系樹脂の平均重合度は、目的に応じて適切に選択され得る。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。

[0012] PVA系樹脂フィルムの厚みは、特に制限はなく、所望の偏光子の厚みに応じて設定され得る。PVA系樹脂フィルムの厚みは、例えば、0.5 $\mu$ m～200 $\mu$ mである。本発明で用いる染色溶液は、PVA系樹脂フィルムを非常に効率良く染色することができる。したがって、例えば、PVA系樹脂フィルムが10 $\mu$ m未満であっても短時間で十分に染色することができ、偏光子として十分に機能し得る特性を付与することができる。

[0013] 1つの実施形態においては、PVA系樹脂フィルムは、基材上に形成されたPVA系樹脂層であってもよい。基材と樹脂層との積層体は、例えば、上記PVA系樹脂を含む塗布液を基材に塗布する方法、基材にPVA系樹脂フィルムを積層する方法等により得ることができる。基材としては、任意の適切な樹脂基材を用いることができ、例えば、熱可塑性樹脂基材を用いることができる。

[0014] 上記の通り、偏光子は、例えば、PVA系樹脂フィルムを、膨潤工程、染色工程、架橋工程、延伸工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより製造することができる。各工程は任意の適切なタイミングで行われる。また、必要に応じて、染色工程以外の任意の工程が省略されていてもよく、また複数の工程を同時に行ってもよく、それぞれの工程を複数回行ってもよい。以下、各工程について説明する。

[0015] 膨潤工程は、通常、染色工程の前に行われる。膨潤工程は、同じ浸漬浴の中で染色工程とともに行われてもよい。膨潤工程は、例えば、PVA系樹脂

フィルムを膨潤浴に浸漬することにより行われる。膨潤浴としては、任意の適切な液体を用いることができ、例えば、蒸留水、純水等の水が用いられる。膨潤浴は、水以外の任意の適切な他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、アルコール等の溶媒、界面活性剤等の添加剤、ヨウ化物等が挙げられる。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。好ましくは、ヨウ化カリウムが用いられる。膨潤浴の温度は、例えば、 $20^{\circ}\text{C}$ ～ $45^{\circ}\text{C}$ である。また、浸漬時間は、例えば、 $10$ 秒～ $300$ 秒である。

[0016] 延伸工程において、PVA系樹脂フィルムは、所望の性能および厚みに応じて、任意の適切な延伸倍率で延伸される。代表的には、PVA系樹脂フィルムは、元長に対して $3$ 倍～ $7$ 倍に一軸延伸される。延伸方向は、フィルムの長手方向（MD方向）であってもよく、フィルムの幅方向（TD方向）であってもよい。延伸方法は、乾式延伸であってもよく、湿式延伸であってもよく、これらを組み合わせてもよい。また、架橋工程、膨潤工程、染色工程等を行う際にPVA系樹脂フィルムを延伸してもよい。なお、延伸方向は、得られる偏光子の吸収軸方向に対応し得る。

[0017] 染色工程では、PVA系樹脂フィルムを、ヨウ化物およびヨウ素イオンに対する酸化剤等を含む溶液を用いて染色する。この酸化剤は、カチオンとアニオンとからなるイオン性化合物である。このアニオンまたはカチオンのいずれか一方の標準電極電位はヨウ素イオンの標準電極電位よりも大きい。上記の通り、この染色溶液では、ヨウ素イオンが酸化されることによりポリヨウ素イオンが形成される。その結果、染色溶液に含まれるポリヨウ素イオンの含有量が高くなり、効率良くPVA系樹脂フィルムを染色することができる。さらに、ヨウ素を水もしくはヨウ化物を含む水溶液に添加して染色溶液を調製する場合に比べて、少ないヨウ素使用量で染色溶液中のポリヨウ素イオンの含有量を高めることができる。そのため、染色溶液を調製する段階に

おけるヨウ素の使用量を低減することができ、染色溶液調製時の環境および人体への高濃度のヨウ素による悪影響をも防止し得る。また、本発明では、染色溶液中にヨウ素イオンに対する酸化剤を添加することにより、染色溶液中のヨウ素含有量を調整することができる。そのため、より簡便に染色溶液中のポリヨウ素イオンの含有量を適切に調整することができる。

[0018] 染色溶液に含まれるヨウ化物の含有量は、溶媒100重量部に対して好ましくは1重量部～40重量部であり、より好ましくは3重量部～30重量部である。ヨウ化物の含有量が上記の範囲であれば、染色溶液中に十分なポリヨウ素イオンを形成することができる。ヨウ化物としては、上記で例示したものをを用いることができる。好ましくはヨウ化カリウムである。

[0019] 本発明ではヨウ素イオンに対する酸化剤として、カチオンとアニオンとからなるイオン性化合物を用いる。酸化還元反応における酸化力または還元力の指標として、標準電極電位が知られている。酸化剤として用いるイオン性化合物は、アニオンまたはカチオンのいずれか一方の標準電極電位がヨウ素イオンの標準電極電位よりも大きい。具体的には、上記アニオンまたはカチオンの標準電極電位は、ヨウ素イオンの標準電極電位（0.536V）よりも大きい。上記アニオンまたはカチオンの標準電極電位は、好ましくは0.55V以上であり、より好ましくは0.60V以上である。ヨウ素イオンに対する酸化剤として好適に機能し得るからである。また、アニオンまたはカチオンの標準電極電位は、例えば、2.00V以下である。

[0020] 上記アニオンまたはカチオンとしては、例えば、 $\text{Fe}^{3+}$ （0.771V）、 $\text{Ag}^+$ （0.7991V）、 $\text{Ag}^{2+}$ （1.980V）、 $\text{Au}^+$ （1.83V）、 $\text{Au}^{3+}$ （1.52V）、 $\text{Co}^{3+}$ （1.92V）、 $\text{Cu}^{2+}$ （0.559V）、 $\text{Mn}^{3+}$ （1.5V）、 $\text{Pt}^{2+}$ （1.188V）等のカチオン、 $\text{Br}^{3-}$ （1.0503V）、 $\text{ClO}_3^-$ （0.622V）、 $\text{ClO}_2^-$ （0.681V）、 $\text{ClO}^-$ （0.890V）、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ （1.36V）、 $\text{NO}_3^-$ （0.835V、0.94V、0.9557V）、 $\text{MnO}_4^-$ （0.56V）等のアニオンが挙げられる。好ましくは三価の鉄イオン（ $\text{Fe}^{3+}$ ）である。三価の鉄

イオンは、ヨウ素イオンを酸化した後、二価の鉄イオンとして染色溶液中に存在する。三価の鉄イオンおよび二価の鉄イオンは、染色工程においてPVA系樹脂フィルムに取り込まれ得る。これらの鉄イオンはPVAを脱水する作用を有する。そのため、その後の工程でポリヨウ素イオンがPVA系樹脂フィルムから抜け出す作用を抑制することできる。その結果、PVA系樹脂フィルムの染色性がさらに向上し得るため好ましい。本明細書において、標準電極電位は標準圧力が1 atm、25℃の水溶液における値をいう。標準圧力が1 atm、25℃の水溶液における標準電極電位は、例えば、電気化学便覧 第6版 電気化学会編 発行元 丸善出版株式会社に記載されている。本明細書においては、上記電気化学便覧に記載の値を用いる。

[0021] 上記酸化剤としては、所望の標準電極電位となる電極反応が染色溶液中で起こるイオン性化合物であればよく、任意の適切な化合物を用いることができる。例えば、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、硝酸第二鉄等の $\text{Fe}^{3+}$ をカチオンとして含む化合物、過マンガン酸カリウム等の $\text{MnO}_4^-$ をアニオンとして含む化合物、塩化銅、硫酸銅等の $\text{Cu}^{2+}$ をカチオンとして含む化合物等が挙げられる。 $\text{Fe}^{3+}$ を含むことから、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、および、硝酸第二鉄からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。酸化剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 染色溶液における酸化剤の含有量は、溶媒100重量部に対して好ましくは0.1重量部～10重量部であり、より好ましくは0.5重量部～4重量部である。染色溶液における酸化剤の含有量は、染色溶液に含まれるヨウ化物の含有量に応じて決定され得る。

[0023] ヨウ化物と酸化剤とのモル比は、任意の適切な値に設定することができ、例えば、2/1～50/1であり、好ましくは10/1～50/1である。ヨウ化物と酸化剤とのモル比が上記の範囲内であれば、酸化剤がヨウ素イオンに対する酸化剤として十分に機能し得る。

[0024] ヨウ化物と酸化剤とは、任意の適切な組み合わせで用いることができる。

例えば、ヨウ化物としてヨウ化カリウムを、酸化剤として硫酸第二鉄を用いる組み合わせが、耐久性等の優れた特性を有する偏光子が得られるという点から好ましい。

[0025] 染色溶液の溶媒としては、任意の適切な溶媒を用いることができ、通常、水が用いられる。

[0026] 上記染色溶液は、ヨウ化物および酸化剤以外にも任意の適切な他の化合物を含んでいてもよい。例えば、染色溶液はヨウ素をさらに含んでいてもよい。染色溶液がヨウ素をさらに含む場合、染色溶液におけるヨウ素含有量は、例えば、溶媒100重量部に対して1重量部以下である。

[0027] 染色溶液に含まれるヨウ素イオン ( $I^-$ ) とポリヨウ素イオン ( $I_3^-$ ) との含有比率は、ヨウ素イオンの含有比率が大きい方が好ましい。ヨウ素イオンの含有比率が大きい場合、染色溶液からのヨウ素の昇華量が低減され得る。そのため、ヨウ素が昇華することによる環境、および、人体への影響を抑制することができる。染色溶液に含まれるヨウ素イオンおよびポリヨウ素イオンの含有比率は、染色溶液の吸光度の強度により評価することができる。

[0028] 染色溶液のヨウ素昇華量は、少ないほど好ましい。例えば、ヨウ素昇華量は  $1000 \mu g/L$  未満であり、好ましくは  $430 \mu g/L$  以下である。また、ヨウ素昇華量は、例えば、  $250 \mu g/L$  以下である。上記の通り、本発明で用いる染色溶液はヨウ化物と酸化剤とを含む。これにより、上記のヨウ素昇華量が実現され得る。なお、本明細書において、ヨウ素昇華量は実施例に記載の方法で得ることができる。

[0029] 染色方法としては、例えば、上記染色溶液にPVA系樹脂フィルムを浸漬させる方法、PVA系樹脂フィルムに当該染色溶液を塗工する方法、当該染色溶液をPVA系樹脂フィルムに噴霧する方法等が挙げられる。良好に染色することができることから、好ましくは染色溶液にPVA系樹脂フィルムを浸漬させる方法である。

[0030] 染色溶液の染色時の液温は、任意の適切な値に設定することができ、例えば、  $20^\circ C \sim 50^\circ C$  である。染色溶液にPVA系樹脂フィルムを浸漬させる

場合、浸漬時間は、例えば、1秒～1分である。

[0031] 架橋工程においては、通常、架橋剤としてホウ素化合物が用いられる。ホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸、ホウ砂等が挙げられる。好ましくは、ホウ酸である。架橋工程においては、ホウ素化合物は、通常、水溶液の形態で用いられる。

[0032] ホウ酸水溶液を用いる場合、ホウ酸水溶液のホウ酸濃度は、例えば、2重量%～15重量%であり、好ましくは3重量%～13重量%である。ホウ酸水溶液には、ヨウ化カリウム等のヨウ化物、硫酸亜鉛、塩化亜鉛等の亜鉛化合物をさらに含有させてもよい。

[0033] 架橋工程は、任意の適切な方法により行うことができる。例えば、ホウ素化合物を含む水溶液にPVA系樹脂フィルムを浸漬する方法、ホウ素化合物を含む水溶液をPVA系樹脂フィルムに塗布する方法、または、ホウ素化合物を含む水溶液をPVA系樹脂フィルムに噴霧する方法が挙げられる。ホウ素化合物を含む水溶液に浸漬することが好ましい。

[0034] 架橋に用いる溶液の温度は、例えば、25℃以上であり、好ましくは30℃～85℃、さらに好ましくは40℃～70℃である。浸漬時間は、例えば、5秒～800秒であり、好ましくは8秒～500秒である。

[0035] 洗浄工程は、水、または、上記ヨウ化物を含む水溶液を用いて行われる。代表的には、ヨウ化カリウム水溶液にPVA系樹脂フィルムを浸漬させることにより行う。洗浄工程における水溶液の温度は、例えば、5℃～50℃である。浸漬時間は、例えば、1秒～300秒である。

[0036] 乾燥工程は、任意の適切な方法により行うことができる。例えば、自然乾燥、送風乾燥、減圧乾燥、加熱乾燥等が挙げられ、加熱乾燥が好ましく用いられる。加熱乾燥を行う場合、加熱温度は、例えば、30℃～100℃である。また、乾燥時間は、例えば、10秒～10分間である。

[0037] 本発明の製造方法により得られる偏光子の厚みは、例えば、0.5μm～80μmであり、好ましくは0.6μm～20μmである。1つの実施形態においては、偏光子の厚みは、好ましくは0.8μm～10μmである。偏

光子の厚みは、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。上記の通り、本発明で用いる染色溶液は、効率良くPVA系樹脂フィルムを染色することができる。そのため、厚みが薄い偏光子であっても所望の単体透過率を十分に付与することができる。

[0038] 本発明の製造方法により得られる偏光子の単体透過率は、例えば、30%以上である。なお、単体透過率の理論上の上限は50%であり、実用的な上限は46%である。また、単体透過率( $T_s$ )は、JIS Z8701の2度視野(C光源)により測定して視感度補正を行なったY値であり、例えば、積分球付き分光光度計(日本分光株式会社製、製品名:V7100)を用いて測定することができる。また、偏光子の偏光度は、例えば、99.0%以上である。

[0039] 本発明の製造方法により得られる偏光子のヨウ素含有量は、例えば、5重量部～30重量部であり、好ましくは8重量部～25重量部である。上記の方法により偏光子を製造することにより、偏光子に含まれるヨウ素含有量を高めることができる。

## 実施例

[0040] 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。

### [0041] [実施例1]

熱可塑性樹脂基材として、吸水率0.75%、 $T_g$ 75℃の非晶質のイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート(IPA共重合PET)フィルム(厚み: $100\mu\text{m}$ )を用いた。基材の片面に、コロナ処理を施し、このコロナ処理面に、ポリビニルアルコール(重合度4200、ケン化度99.2モル%)およびアセトアセチル変性PVA(重合度1200、アセトアセチル変性度4.6%、ケン化度99.0モル%以上、日本合成化学工業社製、商品名「ゴーセファイマーZ200」)を9:1の比で含む水溶液を25℃で塗布および乾燥して、厚み $11\mu\text{m}$ のPVA系樹脂層を形成し、積層体

を作製した。

得られた積層体を、120℃のオーブン内で周速の異なるロール間で縦方向（長手方向）に2.0倍に自由端一軸延伸した（空中補助延伸）。

次いで、積層体を、液温30℃の不溶化浴（水100重量部に対して、ホウ酸を4重量部配合して得られたホウ酸水溶液）に30秒間浸漬させた（不溶化処理）。

次いで、積層体を30℃の染色溶液（水100重量部に対し、ヨウ化カリウム3.4重量部、および、硫酸第二鉄 $n$ 水和物0.8重量部を添加した水溶液）に30秒間浸漬させ、染色した（染色処理）。染色溶液におけるヨウ化物と酸化剤とのモル比は、13.3/1であった。なお、染色溶液に添加した硫酸第二鉄 $n$ 水和物については、ヨウ素滴定により平均6.7水和物であることを確認した。したがって、硫酸第二鉄 $n$ 水和物の平均分子量を520として、ヨウ化物とのモル比を算出した。

次いで、液温30℃の架橋浴（水100重量部に対して、ヨウ化カリウムを3重量部配合し、ホウ酸を3重量部配合して得られたホウ酸水溶液）に30秒間浸漬させた（架橋処理）。

その後、積層体を、液温70℃のホウ酸水溶液（水100重量部に対して、ホウ酸を4重量部配合し、ヨウ化カリウムを5重量部配合して得られた水溶液）に浸漬させながら、周速の異なるロール間で縦方向（長手方向）に総延伸倍率が5.5倍となるように一軸延伸を行った（水中延伸）。

その後、積層体を液温30℃の洗浄浴（水100重量部に対して、ヨウ化カリウム4重量部を配合して得られた水溶液）に10秒間浸漬させた（洗浄処理）。

その後、50℃のオーブンで120秒間乾燥させ、厚み5 $\mu$ mのPVA系樹脂層（偏光子）を有する積層体1を得た。

#### [0042] [実施例2]

染色溶液を水100重量部に対し、ヨウ化カリウム1.7重量部、および、硫酸第二鉄 $n$ 水和物0.4重量部を添加した水溶液（染色溶液におけるヨ

ウ化物と酸化剤とのモル比＝ $1.3 : 3 / 1$ ）とした以外は実施例 1 と同様にして、厚み  $5 \mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 2 を得た。

[0043] [実施例 3]

実施例 1 と同様にして、積層体を作製した。

得られた長尺の積層体を、テンター延伸機を用いて、 $140^{\circ}\text{C}$  で積層体の長手方向と直交する方向に 4.5 倍空中延伸した。

次いで、積層体を、 $30^{\circ}\text{C}$  の染色溶液（水 100 重量部に対し、ヨウ化カリウム 6.0 重量部、および、硫酸第二鉄 n 水和物 0.8 重量部を添加した水溶液）に 30 秒間浸漬させ、染色した（染色処理）。染色溶液におけるヨウ化物と酸化剤とのモル比は、 $2.3 : 5 / 1$  であった。

次いで、液温  $60^{\circ}\text{C}$  の架橋浴（水 100 重量部に対して、ヨウ化カリウムを 3 重量部配合し、ホウ酸を 3 重量部配合して得られたホウ酸水溶液）に 35 秒間浸漬させた（架橋処理）。

次いで、積層体を液温  $25^{\circ}\text{C}$  の洗浄浴（水 100 重量部に対して、ヨウ化カリウムを 4 重量部配合して得られた水溶液）に 10 秒間浸漬させた（洗浄処理）。

その後、 $60^{\circ}\text{C}$  のオーブンで 120 秒間乾燥させ、厚み  $2.5 \mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 3 を得た。

[0044] [実施例 4]

厚み  $7 \mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層を形成した積層体を用いたこと、および、染色溶液に含まれるヨウ化カリウムを 30 重量部（染色溶液におけるヨウ化物と酸化剤とのモル比＝ $4.6 : 9 / 1$ ）としたこと以外は実施例 3 と同様にして、厚み  $1.5 \mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 4 を得た。

[0045] [実施例 5]

染色溶液に含まれるヨウ化カリウムを 15.0 重量部（染色溶液におけるヨウ化物と酸化剤とのモル比＝ $2.3 : 5 / 1$ ）としたこと以外は実施例 4 と同様にして、厚み  $1.5 \mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 5 を得た。

## [0046] [実施例 6]

染色溶液に含まれるヨウ化カリウムを 10.0 重量部（染色溶液におけるヨウ化物と酸化剤とのモル比 = 15.6 / 1）としたこと以外は実施例 4 と同様に、厚み 1.5  $\mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 6 を得た。

## [0047] [実施例 7]

染色溶液に含まれるヨウ化カリウムを 7.0 重量部（染色溶液におけるヨウ化物と酸化剤とのモル比 = 11.0 / 1）としたこと以外は実施例 4 と同様に、厚み 1.5  $\mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 7 を得た。

## [0048] [実施例 8]

厚み 5  $\mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層を形成した積層体を用いたこと以外は実施例 5 と同様に、厚み 1.0  $\mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 8 を得た。

## [0049] [実施例 9]

厚み 4  $\mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層を形成した積層体を用いたこと以外は実施例 5 と同様に、厚み 0.8  $\mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 9 を得た。

## [0050] (参考例)

染色溶液を水 100 重量部に対し、ヨウ化カリウム 7 重量部、および、ヨウ素 1 重量部を添加した水溶液とした以外は実施例 4 と同様に、厚み 1.5  $\mu\text{m}$  の PVA 系樹脂層（偏光子）を有する積層体 10 を得た。

[0051] 実施例 1～9 および参考例で得られた積層体を用いて、PVA 系樹脂層（偏光子）の単体透過率、染色性、および、染色溶液のヨウ素昇華量を以下の方法により評価した。結果を表 1 に示す。

## 1. 単体透過率

積分球付き分光光度計（日本分光株式会社製、製品名：V7100）を用いて、積層体の単体透過率を測定した。

## 2. 染色性（染色指数）

得られた積層体のPVA系樹脂層（偏光子）の染色性を下記式から算出した染色指数で評価した。染色指数が高いほど、十分に染色されており、偏光子として高い機能を有することを示す。染色指数が0.4以上であれば偏光子として十分な機能を有することを示す。染色指数は、好ましくは1.5以上であり、より好ましくは2.0以上であり、さらに好ましくは2.5以上である。

[化1]

$$\text{染色指数} = \frac{1}{(\text{透過率}(\%) / 100) \times (\text{PVA系樹脂層(偏光子)の厚み}(\mu\text{m}))}$$

## 3. 染色溶液のヨウ素昇華量

窒素2Lを入れたテドラーバック（ジーエルサイエンス社製）に、各実施例および参考例で用いた染色溶液20mLを注入した。次いで、30℃の乾燥機で24時間加温した。その後、インピンジャーを用いて、テドラーバック内のガス1.5Lをヒドラジン吸収液（ヒドラジン水溶液、ヒドラジン濃度：0.05重量%）に捕集した。次いで、ヒドラジン吸収液を純水で1000倍に希釈し、イオンクロマトグラフィー装置（Thermo Scientific社製、製品名：ICS-3000）を用いて定量分析を行った。測定条件は以下の通りに行なった。

<測定条件>

分離カラム：Dionex Ion Pac AS18-fast（4mm×150mm）

ガードカラム：Dionex Ion Pac AG18-fast（4mm×30mm）

除去システム：Dionex AERS-500（エクスターナルモード）

検出器：電気伝導度検出器

溶離液：KOH水溶液（溶離液ジェネレーターEGC11）

溶離液流量：1.2 mL/min

試料注入量：250  $\mu$ L

[0052] [表1]

|      | 染色溶液   |                   | 偏光子              |              |      |     |
|------|--------|-------------------|------------------|--------------|------|-----|
|      | ヨウ素昇華量 | ヨウ化物／酸化剤<br>(モル比) | 厚み<br>( $\mu$ m) | 単体透過率<br>(%) | 染色指数 | 染色性 |
| 実施例1 | 270    | 13.3/1            | 5                | 42.0         | 0.48 | 良好  |
| 実施例2 | 140    | 13.3/1            | 5                | 44.0         | 0.45 | 良好  |
| 実施例3 | 210    | 23.5/1            | 2.5              | 35.0         | 1.60 | 良好  |
| 実施例4 | 150    | 46.9/1            | 1.5              | 38.2         | 1.75 | 良好  |
| 実施例5 | 240    | 23.5/1            | 1.5              | 38.0         | 1.75 | 良好  |
| 実施例6 | 390    | 15.6/1            | 1.5              | 38.0         | 1.75 | 良好  |
| 実施例7 | 630    | 11.0/1            | 1.5              | 37.9         | 1.76 | 良好  |
| 実施例8 | 240    | 23.5/1            | 1                | 42.0         | 2.38 | 良好  |
| 実施例9 | 240    | 23.5/1            | 0.8              | 43.0         | 2.91 | 良好  |
| 参考例  | 450    | —                 | 1.5              | 38.5         | 1.73 | 良好  |

[0053] 実施例1～9で得られた偏光子は、いずれも良好に染色されており、偏光子として十分に機能するものであった。また、実施例3～5、8および9では染色指数が1.5以上であり、かつ、染色溶液のヨウ素昇華量が250  $\mu$ g/L以下であり、環境負荷および人体への影響をも抑えることができるものであった。

### 産業上の利用可能性

[0054] 本発明の製造方法は、より効率良くPVA系樹脂フィルムを染色することができ、薄型であっても十分に染色された偏光子を提供することができる。本発明の製造方法により得られる偏光子は、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、携帯ゲーム機、カーナビゲーション、コピー機、プリンター、ファックス、時計、電子レンジ等の液晶パネルに幅広く適用させることができる。

### 請求の範囲

- [請求項1]       ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、ヨウ化物およびヨウ素イオンに対する酸化剤を含む溶液を用いて染色する工程を含む偏光子の製造方法であって、
- 該酸化剤が、カチオンとアニオンとを含むイオン性化合物であって、該アニオンまたはカチオンのいずれか一方の標準電極電位がヨウ素イオンの標準電極電位よりも大きい、偏光子の製造方法。
- [請求項2]       前記アニオンまたはカチオンの標準電極電位が0.55V以上である、請求項1に記載の偏光子の製造方法。
- [請求項3]       前記溶液におけるヨウ化物の含有量が、溶媒100重量部に対して1重量部～40重量部である、請求項1または2に記載の偏光子の製造方法。
- [請求項4]       前記溶液における酸化剤の含有量が、溶媒100重量部に対して0.1重量部～10重量部である、請求項1～3のいずれかに記載の偏光子の製造方法。
- [請求項5]       前記ヨウ化物と前記酸化剤とのモル比が2/1～50/1である、請求項1～4のいずれかに記載の偏光子の製造方法。
- [請求項6]       前記酸化剤がカチオンとして3価の鉄イオンを含む、請求項1から5のいずれかに記載の偏光子の製造方法。
- [請求項7]       前記酸化剤が硫酸第二鉄、塩化第二鉄、および、硝酸第二鉄からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項6に記載の偏光子の製造方法。
- [請求項8]       偏光子の厚みが10μm以下である、請求項1～7のいずれかに記載の偏光子の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012567

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B5/30 (2006.01) i, C08J7/02 (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, C08J7/02

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 | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

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<br>Y    | JP 31-003582 B1 (YODA, Hiroshi) 17 May 1956, page 1, left column, lines 2-18, examples 1, 2<br>(Family: none) | 1-5, 8<br>6, 7        |
| Y         | JP 07-104126 A (KURARAY CO., LTD.) 21 April 1995, paragraph [0006], examples 1-3<br>(Family: none)            | 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  
07.06.2018

Date of mailing of the international search report  
19.06.2018

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012567

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2010-008812 A (CHIBA INST OF TECHNOLOGY) 14<br>January 2010, paragraphs [0044], [0045]<br>(Family: none)                                                                                                        | 1-8                   |
| Y         | JP 2008-040251 A (NITTO DENKO CORPORATION) 21<br>February 2008, paragraphs [0021], [0022]<br>(Family: none)                                                                                                        | 1-8                   |
| Y         | JP 2006-215104 A (NITTO DENKO CORPORATION) 17<br>August 2006, paragraph [0039]<br>(Family: none)                                                                                                                   | 1-8                   |
| Y         | JP 2016-180164 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES,<br>LTD.) 13 October 2016, paragraph [0031]<br>& WO 2016/151949 A1 & CN 107429413 A                                                                                 | 1-8                   |
| A         | WO 2016/104741 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 30 June<br>2016, example 105<br>& US 2017/0254938 A1, example 105                                                                                                         | 1-8                   |
| A         | JP 2006-047978 A (NITTO DENKO CORPORATION) 16<br>February 2006, example 1<br>& US 2005/0285286 A1, example 1 & KR 10-2006-<br>0048693 A & TW 200600845 A & CN 1715968 A                                            | 1-8                   |
| A         | JP 2004-341503 A (NITTO DENKO CORPORATION) 02<br>December 2004, example 7<br>& US 2006/0227423 A1, example 7 & US 2010/0085641<br>A1 & WO 2004/095091 A1 & KR 10-2006-0009837 A & CN<br>1826542 A & TW 200502596 A | 1-8                   |

## 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, C08J7/02(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, C08J7/02

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 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 31-003582 B1（依田 博）1956.05.17,<br>第1頁左欄第2行乃至第18行、実施例1、2<br>（ファミリーなし） | 1-5, 8<br>6, 7 |
| Y               | JP 07-104126 A（株式会社クラレ）1995.04.21,<br>[0006]、実施例1-3<br>（ファミリーなし）       | 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

07.06.2018

国際調査報告の発送日

19.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

吉川 陽吾

20

9811

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<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2010-008812 A (学校法人千葉工業大学) 2010.01.14,<br>[0044]、[0045]<br>(ファミリーなし)                                                                                                              | 1－8            |
| Y                     | JP 2008-040251 A (日東電工株式会社) 2008.02.21,<br>[0021]、[0022]<br>(ファミリーなし)                                                                                                                | 1－8            |
| Y                     | JP 2006-215104 A (日東電工株式会社) 2006.08.17, [0039]<br>(ファミリーなし)                                                                                                                          | 1－8            |
| Y                     | JP 2016-180164 A (住友電気工業株式会社) 2016.10.13, [0031]<br>& WO 2016/151949 A1 & CN 107429413 A                                                                                             | 1－8            |
| A                     | WO 2016/104741 A1 (富士フイルム株式会社) 2016.06.30,<br>実施例105<br>& US 2017/0254938 A1, Example105                                                                                             | 1－8            |
| A                     | JP 2006-047978 A (日東電工株式会社) 2006.02.16, 実施例1<br>& US 2005/0285286 A1, Example1 & KR 10-2006-0048693 A<br>& TW 200600845 A & CN 1715968 A                                             | 1－8            |
| A                     | JP 2004-341503 A (日東電工株式会社) 2004.12.02, 実施例7<br>& US 2006/0227423 A1, Example7 & US 2010/0085641 A1<br>& WO 2004/095091 A1 & KR 10-2006-0009837 A & CN 1826542 A<br>& TW 200502596 A | 1－8            |