

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成17年12月8日(2005.12.8)

【公開番号】特開2003-240958(P2003-240958A)

【公開日】平成15年8月27日(2003.8.27)

【出願番号】特願2002-340537(P2002-340537)

【国際特許分類第7版】

G 02 B 5/30

B 29 C 55/04

G 02 F 1/1335

// B 29 K 29:00

B 29 L 7:00

B 29 L 11:00

【F I】

G 02 B 5/30

B 29 C 55/04

G 02 F 1/1335 5 1 0

B 29 K 29:00

B 29 L 7:00

B 29 L 11:00

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月20日(2005.10.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】偏光フィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

二色性色素が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムからなり、膜厚が10μmを越え20μm未満の偏光フィルムであって、該偏光フィルムを70の純水に浸漬したときの切断時間が30秒以上400秒以下であることを特徴とする偏光フィルム。

【請求項2】

偏光フィルムを70の純水に浸漬したときの切断時間が50秒以上である請求項1に記載の偏光フィルム。

【請求項3】

ホウ素を5重量%以上含有する請求項1又は2に記載の偏光フィルム。

【請求項4】

二色性色素がヨウ素である請求項1～3のいずれかに記載の偏光フィルム。

【請求項5】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性色素を含む水溶液で染色する工程、二色性色素で染色された該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及び該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程を経て、該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素が吸着配向された偏光フィルムを製造する方法において、二色性色素を含む水溶液で処理する前のポリビニルアルコール系樹脂フィルムに、90～180の範囲の温度で熱処理を施し、かつ得られる偏光フィルムの膜厚が

10 μmを越え20 μm未満となるようにすることを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

【請求項6】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程が、二色性色素を含む水溶液で染色する工程の前に、乾式にて90～180 の範囲の温度で、前記熱処理を兼ねて行われる請求項5に記載の方法。

【請求項7】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性色素を含む水溶液で染色する工程、二色性色素で染色された該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及び該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程を経て、該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素が吸着配向された偏光フィルムを製造する方法において、原料のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの膜厚を一軸延伸によって20～30%の膜厚とする工程を有し、かつ得られる偏光フィルムの膜厚が10 μmを越え20 μm未満となるようにすることを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

【請求項8】

一軸延伸が、熱ロールによる乾式延伸で行われる請求項7に記載の方法。

【請求項9】

二色性色素を含む水溶液での染色が、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの両面を同時に該水溶液に接触させて行われる請求項5～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

ホウ酸水溶液での処理が、50 以上的温度で行われる請求項5～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、延伸前の膜厚の20～30%の膜厚となるように乾式にて90～180 の範囲の温度で一軸延伸し、次いで二色性色素を含む水溶液で染色し、二色性色素で染色された該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理し、かつ得られる偏光フィルムの膜厚が10 μmを越え20 μm未満となるようにすることを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素が吸着配向された偏光フィルム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素が吸着配向された偏光フィルムは、その少なくとも片面に保護フィルムが貼合された偏光板の形で、液晶表示素子の材料として広く用いられている。偏光フィルムに用いられる二色性色素としては、ヨウ素や二色性染料が知られており、通常は、このような二色性色素が吸着配向されたフィルムにホウ酸処理を施して、偏光フィルムとされている。

【0003】

偏光フィルムは通常、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性色素を含む水溶液で染色する工程、二色性色素で染色されたポリビニルアルコール系フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及びポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程を経て製造される。一軸延伸は、染色の前に行われることもあるし、染色と同時に行われることもあるし、染色後に行われることもある。一軸延伸を染色後に行う場合、この一軸延伸は、ホウ酸処理の前に行われることもあるし、ホウ酸処理中に行われることもある。

【0004】

ところで、偏光フィルムを構成するポリビニルアルコール系樹脂は、基本的に水溶性のポリマーであることから、二色性色素を含む水溶液中での染色処理又はその後のホウ酸水溶液での処理において、破断してしまうことがある。このような水溶液処理中の破断を抑

える目的で、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの片面に、物理的に丈夫なフィルムをラミネートしてから水溶液処理を行うことも知られている。例えば、特公昭 60-33245 号公報（特許文献 1）には、一軸延伸されたポリビニルアルコールフィルムの片面にセルロースアセテートブチレートフィルムをラミネートし、この状態で一軸延伸ポリビニルアルコールの露出面にヨウ素染色する例が示されている。

#### 【 0 0 0 5 】

しかしながら、このように延伸ポリビニルアルコールフィルムの片面に他のフィルムをラミネートすることは、工程が増えるために、経済的とはいえない。また、このように延伸ポリビニルアルコールフィルムの片面に他のフィルムをラミネートした状態で、二色性色素を含む水溶液で染色する場合には、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの片面側だけから二色性色素の吸着やホウ酸処理が行われるため、得られる偏光フィルムの光学特性が必ずしも充分でなかったり、耐湿熱性能が劣ったりするという問題もある。

#### 【 0 0 0 6 】

このようなことから、現在市販されている偏光フィルムの厚みはあまり薄くならず、20～35 μm の範囲におさまっている。しかし、この膜厚で満足されているわけではなく、液晶表示装置の薄肉化への要請から、偏光フィルムもさらに薄肉とすることが望まれている。

#### 【 0 0 0 7 】

また、現状の偏光フィルムの特性も決して満足できるものではなく、例えば、偏光フィルムに保護フィルムを貼合して偏光板とし、その光軸を製品の長辺方向に対して 45 度の角度にして、液晶表示装置に粘着剤層を介して貼り合わせたものを、80° で乾燥条件のような過酷な環境に置くと、偏光板の長辺及び短辺の中央エッジ付近に光モレが観察される、いわゆる「白抜け」という問題が生じる。偏光板の白抜けを軽減させる方法として、例えば、偏光フィルムの製造条件の改良などが提案されてきており、特開 2001-174634 号公報（特許文献 2）にはその一例が示されている。

#### 【 0 0 0 8 】

その他、特開平 10-111411 号公報（特許文献 3）や、特開 2000-338329 号公報（特許文献 4）にも、偏光フィルムあるいはその製造方法について、各種の提案がなされている。

#### 【 0 0 0 9 】

- 【特許文献 1】特公昭 60 - 33245 号公報
- 【特許文献 2】特開 2001 - 174634 号公報
- 【特許文献 3】特開平 10 - 111411 号公報
- 【特許文献 4】特開 2000 - 338329 号公報

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、偏光フィルムの製造方法を変えると、白抜けには効果があっても、その他の性能、例えば、光学特性、耐熱性、耐湿熱性などや、外観品位が犠牲になるケースが多かった。そこで本発明者らは、鋭意研究を行った結果、光学特性や光学耐久性を従来の偏光フィルムとほぼ同程度に保ったまま、白抜けの問題が解決され、しかも薄肉の偏光フィルムを開発し、本発明に到達した。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明によれば、二色性色素が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムからなり、膜厚が 10 μm を越え 20 μm 未満の偏光フィルムであって、その偏光フィルムを 70° の純水に浸漬したときの切断時間が 30 秒以上である偏光フィルムが提供される。

#### 【 0 0 1 2 】

このような、薄肉でしかも水中にて破断しにくい偏光フィルムの製造には、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性色素の水溶液に浸漬して染色する前に、所定の温度で熱処理を施すことが有効であることを見出した。そこで本発明によれば、ポリビニルアル

コール系樹脂フィルムを、二色性色素を含む水溶液で染色する工程、二色性色素で染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及びポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程を経て、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素が吸着配向された偏光フィルムを製造する方法において、二色性色素を含む水溶液で処理する前のポリビニルアルコール系樹脂フィルムに、90～180の範囲の温度で熱処理を施し、かつ得られる偏光フィルムの膜厚が10μmを越え20μm未満となるようにする偏光フィルムの製造方法が提供される。

## 【0013】

また、上記のような薄肉でしかも水中にて破断しにくい偏光フィルムの製造には、原料のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、その膜厚が延伸前に対して所定の比となるように一軸延伸することが有効であることも併せて見出した。そこで本発明によれば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性色素を含む水溶液で染色する工程、二色性色素で染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及びポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程を経て、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素が吸着配向された偏光フィルムを製造する方法において、原料のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの膜厚を一軸延伸によって20～30%の膜厚とする工程を有し、かつ得られる偏光フィルムの膜厚が10μmを越え20μm未満となるようにする偏光フィルムの製造方法も提供される。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに、二色性色素による染色及び一軸延伸を施して、その二色性色素をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに吸着配向させたものである。

## 【0015】

原料となるポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することにより得られるものが挙げられる。ポリ酢酸ビニル系樹脂には、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルのほか、酢酸ビニル及びこれと共に重合可能な他の単量体の共重合体などが含まれる。酢酸ビニルと共に重合可能な他の単量体としては、例えば、オレフィン類、不飽和カルボン酸類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類などが挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常85～100モル%、好ましくは98～100モル%の範囲であり、光学特性の面からさらに好ましくは99モル%以上である。ポリビニルアルコール系樹脂はさらに変性されていてもよく、かかる変性されたポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、アルデヒド類で変性されたポリビニルホルマールやポリビニルアセタールなどが挙げられる。

## 【0016】

ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、通常1,000～10,000、好ましくは1,500～10,000、さらに好ましくは2,000～10,000の範囲である。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムには、グリセリンなどの可塑剤を5～20重量%程度の範囲で含有させるのが好ましい。従来の方法では、膜厚が75μm前後のポリビニルアルコール系フィルム原反が用いられてきたが、本発明では、25～50μmのポリビニルアルコール系樹脂フィルムを原反として用いるのが好ましい。原反フィルムの膜厚は、より好ましくは30μm以上、また45μm以下である。

## 【0017】

偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性色素で染色して二色性色素を吸着させる工程、二色性色素が吸着されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及びポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程を経て、製造される。通常は、ホウ酸水溶液による処理後に水洗、乾燥が行われる。この偏光フィルムを偏光板とする場合はさらに、偏光フィルムの少なくとも片面に保護フィルムを貼合することになる。

## 【0018】

本発明における好ましい形態のように、従来よりも薄いポリビニルアルコール系樹脂フィルム原反を用いる場合、通常の方法では、偏光フィルムを製造する際の溶液処理においてフィルムの破断が生じやすい。そこで、このような破断を抑えるためには、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを後工程の溶液に浸漬する前に、90以上170以下の温度で熱処理を施すのが有効である。この際の熱処理の温度は、好ましくは100以上、さらには110以上であり、また好ましくは165以下、さらには160以下である。

#### 【0019】

このような熱処理を施すことで、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの片面に他のフィルムをラミネートしなくとも、後工程の溶液中で、あるいは後の乾燥工程で破断が生じにくく、光学特性や外観が従来の膜厚を有する偏光フィルムとほぼ同等の偏光フィルムとすることができます。この際の熱処理が不足すると、後工程の処理液中でフィルムが破断しやすくなり、一方で熱処理が過剰になると、染色されにくくなったり、フィルムが変色したりする。また、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの成膜乾燥時に前述の温度で熱処理を施しておけば、染色前にさらに熱処理を施す必要はない。

#### 【0020】

一方、乾式延伸が縦延伸の場合、延伸方向と直交するフィルムの幅方向の寸法変化をなるべく小さくして延伸し、延伸後の膜厚が延伸前の膜厚の20~30%となるようにすることでも、後工程におけるフィルムの破断を抑えることができる。テンター法のような横延伸を採用する場合には、延伸方向と直交するフィルムの幅方向の収縮が事実上ないので、この場合も、延伸による膜厚変化を上記の範囲とすることで、後工程におけるフィルムの破断を抑えることができる。

#### 【0021】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、二色性色素により染色されたのち、ホウ酸処理され、そして染色前、又は染色からホウ酸処理の間のいずれかの段階で一軸延伸され、偏光フィルムとなる。一軸延伸は、二色性色素による染色の前に行ってもよいし、染色と同時にあってもよいし、染色の後に行ってもよい。一軸延伸を染色後に行う場合には、この一軸延伸は、ホウ酸処理の前に行ってもよいし、ホウ酸処理中に行ってもよい。もちろん、これらの複数の段階で一軸延伸を行うことも可能である。一軸延伸するには、周速の異なるロール間で一軸に延伸してもよいし、熱ロールを用いて一軸に延伸してもよい。さらには、大気中で延伸を行う乾式延伸であってもよいし、溶剤で膨潤した状態で延伸を行う湿式延伸であってもよい。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを出発原料として、偏光フィルムになるまでのトータルの延伸倍率は、通常4~8倍であり、好ましくは4.5倍以上、さらには4.8倍以上であり、また好ましくは6.5倍以下、さらには6倍以下である。

#### 【0022】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性色素で染色するには、例えばこのフィルムを、二色性色素を含む水溶液に浸漬すればよい。この際、前述したように、予めポリビニルアルコール系樹脂フィルムに90以上170以下の温度で熱処理を施しておく、又は/及びその膜厚が20%以上30%以下となるように延伸処理を施しておけば、このポリビニルアルコール系樹脂フィルムに強化用の他のフィルムをラミネートしなくとも、二色性色素を含む水溶液による処理中や、その後のホウ酸水溶液による処理中の、フィルムの破断を抑制することができる。このため、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの両面を同時に、二色性色素を含む水溶液に接触させ、両面から二色性色素を吸着させることができるようになる。

#### 【0023】

二色性色素としてヨウ素を用いる場合には、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、ヨウ素及びヨウ化カリウムを含有する水溶液に浸漬すればよい。この水溶液におけるヨウ素の含有量は通常、水100重量部あたり0.01~0.5重量部程度であり、ヨウ化カリウムの含有量は通常、水100重量部あたり0.5~1.0重量部程度である。ヨウ素及び

ヨウ化カリウムを含有する染色浴の温度は、通常 20 ~ 40 度であり、またそこへの浸漬時間は、通常 30 ~ 300 秒程度である。

#### 【 0 0 2 4 】

二色性色素として二色性染料を用いる場合には、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性染料の水溶液に浸漬すればよい。この水溶液における二色性染料の含有量は通常、水 100 重量部あたり  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$  重量部程度である。二色性染料の水溶液においては、複数の二色性染料を同時に有していてもよい。また、この水溶液は、硫酸ナトリウムなどの無機塩を含有していてもよい。二色性染料を含有する染色浴の温度は、通常 20 ~ 80 度であり、そこへの浸漬時間は、通常 30 ~ 300 秒程度である。

#### 【 0 0 2 5 】

ホウ酸処理は、例えば、二色性色素により染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液に浸漬することにより行われる。ホウ酸水溶液におけるホウ酸含有量は、水 100 重量部あたり、通常 2 ~ 15 重量部程度であり、好ましくは 5 重量部以上、また好ましくは 12 重量部以下である。ホウ酸水溶液の温度は、通常 50 度以上であり、好ましくは 60 度以上、さらには 68 度以上であり、また好ましくは 85 度以下、さらには 80 度以下である。そこへの浸漬時間は、通常 100 ~ 1,200 秒程度であり、好ましくは 150 秒以上、さらには 200 秒以上であり、また好ましくは 600 秒以下、さらには 500 秒以下である。

#### 【 0 0 2 6 】

二色性色素がヨウ素である場合、ホウ酸水溶液は、ヨウ化カリウムを含有していてもよい。ヨウ化カリウムを含有する場合、その量は、水 100 重量部あたり、通常 2 ~ 20 重量部程度であり、好ましくは 5 重量部以上、また好ましくは 15 重量部以下である。

#### 【 0 0 2 7 】

ホウ酸処理されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、通常その後、水洗処理される。水洗処理は、例えば、ホウ酸処理後のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを水に浸漬することにより行われる。水洗処理における水の温度は、通常 5 ~ 40 度であり、浸漬時間は、通常 2 ~ 120 秒である。次いで乾燥処理されるが、乾燥処理の温度は、通常 100 度以下であり、好ましくは 40 度以上、また好ましくは 95 度以下である。乾燥処理の時間は、通常 120 ~ 600 秒程度である。

#### 【 0 0 2 8 】

前述した各種処理の条件は、フィルムが破断しない範囲で適宜選択されるが、得られる偏光フィルムの各種性能や外観が通常の偏光フィルムに劣らないように選択することが必要である。そこで本発明者らは、膜厚が  $10 \mu\text{m}$  を越え  $20 \mu\text{m}$  未満の偏光フィルムにおいては、70 度の純水に浸漬したときの切断時間  $T_s$  が 30 秒以上 400 秒以下となるようにすることによって、光学特性や耐湿熱性の良好な偏光フィルムとなることを見出した。この切断時間  $T_s$  は、好ましくは 300 秒以下、さらに好ましくは 240 秒以下であり、また好ましくは 50 秒以上である。この切断時間  $T_s$  が 30 秒を下回ると、工程中のフィルム破断頻度が高くなる傾向にあり、400 秒を越えると、初期光学特性が劣る傾向にある。

#### 【 0 0 2 9 】

ここで、上記の切断時間  $T_s$  は、次のようにして決定される。まず、偏光フィルム、すなわち、保護フィルムが貼合される前で、二色性色素が吸着配向された状態のフィルム自身を、延伸方向が長辺方向となるように  $5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  の短冊状に切る。この偏光フィルム短冊に  $0.245 \text{ N} / 5 \text{ mm}$  幅 ( $25 \text{ g f} / 5 \text{ mm}$  幅) となるように荷重をかけ、70 度の純水に浸漬する。このとき液は攪拌しない。この状態で、フィルムが切断するまでの時間を記録する。試験を 5 回行い、最長時間と最短時間を除いた 3 点の平均値を切断時間  $T_s$  (秒) とする。偏光フィルム製造工程とその偏光フィルムの少なくとも片面に保護フィルムを貼合する工程が連続しており、偏光フィルムをサンプリングすることが困難な場合には、保護フィルム貼合後に偏光フィルムをサンプリングしてもよい。その方法としては、保護フィルムを溶解するが、偏光フィルムを溶解したり膨潤させたりしない溶媒で、保護フィルムを溶解する方法などがある。保護フィルムがトリアセチルセルロースの場合、こ

のような溶媒としては、例えばジクロロメタンがある。

#### 【0030】

また、水中で破断しないようにしようとすると、概して偏光フィルムに含まれるホウ素量が少なくなる傾向にある。そこで、前述のように90～170の範囲の温度で熱処理を施すか、あるいは前述のように膜厚が20～30%となるように延伸処理を施した後、これらの処理を行わなければ破断する溶液条件で偏光フィルムを作製し、フィルム中のホウ素含有量を5重量%以上とすることによって、偏光フィルムの膜厚が薄いにもかかわらず、光学特性及び光学耐久性の良好な偏光フィルムとすることができます。偏光フィルム中のホウ素含有量は、好ましくは5.2重量%以上であり、さらに好ましくは5.5重量%以上である。ホウ素含有量の上限に特別な制限はないが、通常は7重量%程度までである。このように、偏光フィルム中のホウ素含有量を高めるためには、前述したホウ酸水溶液による処理を50以上の温度で行うのが有利である。このホウ酸処理温度は、好ましくは60以上、さらには68以上であり、また、好ましくは85以下、さらには80以下である。

#### 【0031】

本発明の偏光フィルムを製造するにあたり、第一の形態では、二色性色素を含む水溶液で処理する前のポリビニルアルコール系樹脂フィルムに、90～180の範囲の温度で熱処理を施す。この形態について、さらに詳しく説明する。

#### 【0032】

この形態を採用する場合には、まず上記の温度で熱処理を施した後、一軸延伸を、二色性色素を含む水溶液による染色と同時に湿式で行うか、二色性色素を含む水溶液による染色後に乾式で行うか、あるいは、二色性色素を含む水溶液による染色後のホウ酸処理と同時に湿式で行うことができる。もちろん一軸延伸は、これらのうち2又はそれ以上の段階に分けて行うこともできる。そして、最終的に得られる偏光フィルムの膜厚は、10μmを越え20μm未満となるようにする。また、二色性色素を含む水溶液による染色前に乾式で一軸延伸を行う場合には、この乾式延伸を上記の温度で行えば、熱処理と延伸が同時に行われるので、より効率的である。この場合の乾式延伸は、加熱雰囲気下、周速の異なる2本のロール間で一軸延伸する方法や、熱ロールを通過させることにより一軸延伸する方法などが採用できる。この場合も、最終的に得られる偏光フィルムの膜厚は、10μmを越え20μm未満となるようにする。

#### 【0033】

本発明の偏光フィルムを製造するにあたり、第二の形態は、原料のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの膜厚を一軸延伸によって20～30%に減少させる工程を備える。次に、この形態について、さらに詳しく説明する。

#### 【0034】

膜厚が上記範囲となる一軸延伸は、二色性色素による染色前に、乾式で行うのが有利である。この場合の乾式延伸にも、加熱雰囲気下、周速の異なる2本のロール間で一軸延伸する方法や、熱ロールを通過させることにより一軸に延伸する方法などが採用できる。特に、熱ロールによる乾式延伸は、延伸方向と直交するフィルムの幅方向の寸法変化が小さいことから、有利に採用される。

#### 【0035】

偏光フィルムの製造において湿式延伸を採用する場合、この湿式延伸は通常、二色性色素による染色浴中若しくはその後のホウ酸処理浴中で、又はその両者で行われ、その際に延伸後の膜厚がほぼそのまま、最終的に得られる偏光フィルムの膜厚となる。この場合、原料のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの膜厚は、延伸によって概ね30数%程度になる。一方、二色性色素による染色前に乾式延伸を行う方法を採用する場合、乾式延伸によって膜厚が減少したフィルムは、その後の二色性色素を含む水溶液中の染色処理及びホウ酸水溶液での処理により、延伸方向と直交するフィルムの幅方向に若干収縮し、乾式延伸直後よりはやや膜厚が増加した状態で、最終的な偏光フィルムとなる。本発明による膜厚が薄くてしかも水中で破断しにくい偏光フィルムは、このような最初に乾式延伸

を行う方法によって有利に製造される。この場合も、最終的に得られる偏光フィルムの膜厚は、 $10 \mu\text{m}$  を越え  $20 \mu\text{m}$  未満となるようにする。

#### 【0036】

また、二色性色素を含む水溶液で処理する前のポリビニルアルコール系樹脂フィルムに  $90 \sim 180$  の範囲の温度で熱処理を施すことと、原料のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの膜厚を一軸延伸によって  $20 \sim 30\%$  の膜厚とすることを同時に行うのは、一層有効である。そこで本発明の好ましい形態では、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、延伸前の膜厚の  $20 \sim 30\%$  の膜厚となるように乾式にて  $90 \sim 180$  の範囲の温度で一軸延伸し、次いで二色性色素を含む水溶液で染色し、二色性色素で染色された該ポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理し、かつ得られる偏光フィルムの膜厚が  $10 \mu\text{m}$  を越え  $20 \mu\text{m}$  未満となるようにすることにより、偏光フィルムが製造される。この場合も、乾式延伸は、熱ロール間で行うのが一層有利である。

#### 【0037】

かくして得られる偏光フィルムは、通常の偏光フィルムと同様、その片面又は両面に保護フィルムを積層し、偏光板として用いることができる。保護フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースやジアセチルセルロースのようなセルロースアセテート樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム、ポリアリレート樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン樹脂フィルム、熱可塑性環状ポリオレフィン樹脂フィルムなどが挙げられ、その厚みは通常  $30 \sim 200 \mu\text{m}$  程度である。保護フィルムの積層には、通常、透明で光学的に等方性の接着剤が用いられ、かかる接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール系接着剤が挙げられる。

#### 【0038】

また偏光板は、その表面に、ハードコート層、反射防止層、防眩層などの各種機能層を有していてもよい。

#### 【0039】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、得られた偏光フィルムは、以下の方法で評価した。

#### 【0040】

70 の純水に浸漬したときの切断時間  $T_s$  (秒) :

1. 偏光フィルム（保護フィルムを貼合する前の偏光子）を、延伸方向が長軸と平行になるように、 $5 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$  の短冊状に切る。
2. この偏光フィルム短冊に  $0.245 \text{ N} / 5 \text{ mm}$  幅 ( $25 \text{ g f} / 25 \text{ mm}$ ) となるように荷重をかけ、70 の純水中に浸漬する。このとき、液は攪拌しない。
3. この状態で、フィルムが切断するまでの時間を記録する。
4. 試験を5回行い、最長時間と最短時間を除いた3点平均値を、切断時間  $T_s$  (秒) とする。

#### 【0041】

##### 偏光度 (%) :

2枚の偏光フィルム（又は偏光板）を吸収軸が垂直になるように重ね合わせたときの分光スペクトルと、吸収軸が平行になるように重ね合わせたときの分光スペクトルを、それぞれC光源使用、 $400 \sim 700 \text{ nm}$  の間で  $10 \text{ nm}$  刻みに測定する。その値からJIS Z 8701に従ってY値を計算し、それぞれのY値を直交透過率  $T_c$  (%) 及び平行透過率  $T_p$  (%) とする。これらの値から、偏光度 (%) を下式で計算した。

#### 【0042】

$$\text{偏光度} (\%) = \sqrt{\frac{T_p - T_c}{T_p + T_c}} \times 100$$

#### 【0043】

##### 実施例 1

厚み37.9μmで、重合度2,400、ケン化度99.9モル%以上のポリビニルアルコールフィルムを、熱ロール温度115°で延伸倍率4.9倍に熱ロール延伸した。延伸後のフィルムの膜厚は8.6μmであり、これは、延伸前のフィルム膜厚の22.7%であった。この延伸フィルムを、水100重量部あたりヨウ素を0.06重量部及びヨウ化カリウムを5重量部それぞれ含有する28°の水溶液中に一定張力で60秒間浸漬した。次いで、水100重量部あたりホウ酸を8.3重量部及びヨウ化カリウムを6.5重量部それぞれ含有する温度71°のホウ酸水溶液に、張力一定で300秒間浸漬した。その後25°の純水で10秒間洗浄した。水洗後のフィルムを緊張状態に保ったまま、50°で300秒間乾燥し、膜厚12.5μmの偏光フィルムを得た。得られた偏光フィルムを70°の純水に浸漬したときの切断時間Tsは、77秒であった。

## 【0044】

この偏光フィルムの両面にポリビニルアルコール系接着剤を塗布し、それぞれの接着剤塗布面に、トリアセチルセルロースフィルムであって、表面がケン化処理された厚み8.0μmの保護フィルム（富士写真フィルム（株）製の“フジタックUV80”）を貼合し、60°で5分乾燥して、偏光板とした。この偏光板の偏光度は99.98%であった。

## 【0045】

この偏光板の片面にアクリル系粘着剤を塗布し、粘着剤付き偏光板とした。この粘着剤付き偏光板の吸収軸が長辺に対して45度方向となるように、200mm×150mmの長方形に切り取った。この偏光板2枚を透明なガラス板の両面にそれぞれクロスニコルとなるように貼合し、目視で観察した。ガラス板の両面に偏光板を貼合した部分は均一に黒く見え、光漏れは観察されなかった。この偏光板が貼合されたガラス板を80°の乾熱条件下で500時間放置した後、目視で観察したところ、偏光板の各辺中心付近の光漏れ（白抜け）は比較的小さかった。

## 【0046】

一方、上で得られた粘着剤付き偏光板1枚をガラスに貼合して、温度60°、相対湿度90%の雰囲気下に500時間放置し、放置前後の偏光度の差Pyを次式に従って算出したところ、Pyは-0.5であった。このPyは耐湿熱性の尺度となる。

## 【0047】

$$Py = \text{放置後の偏光度（%）} - \text{放置前の偏光度（%）}$$

## 【0048】

## 比較例1

原反のポリビニルアルコールを厚さ7.5μmのもの（重合度及びケン化度は実施例1と同じ）に変えた以外は、実施例1と同様の操作を行い、膜厚23.6μmの偏光フィルムを得た。この条件は、通常市販されている偏光フィルムの製造方法とほぼ同じである。こうして得られた偏光フィルムの切断時間Tsは、84秒であった。この偏光フィルムに、実施例1と同様に保護フィルムを貼合して偏光板とした。この偏光板の偏光度は99.98%であった。さらに、実施例1と同様に粘着剤層を付与して粘着剤付き偏光板とした後、実施例1と同様の方法で白抜けの評価を行った。その結果、実施例1よりも白抜けは大きかった。また、この例のPyは-0.4であり、実施例1の偏光フィルムが、通常市販されている偏光フィルムと同等の耐湿熱性を有していることが確認された。

## 【0049】

## 比較例2

実施例1と同じ原反フィルムを用い、熱ロール延伸せずに、実施例1と同じ溶液でヨウ素染色すると同時に2倍延伸した後、ホウ酸処理浴でトータル延伸倍率が5倍となるように一軸延伸を試みたが、ホウ酸処理浴での延伸中にフィルムが破断した。

## 【0050】

## 比較例3

ホウ酸を含有する水溶液での処理を71°で60秒とした以外は、実施例1と同様の操作を行い、膜厚11.3μmの偏光フィルムを得た。こうして得られた偏光フィルムの切断時間Tsは、520秒であった。この偏光フィルムに、実施例1と同様に保護フィルムを

貼合して偏光板とし、その偏光度を測定したところ、99.90%であり、通常品（例えば、比較例1のもの）と比較して、偏光度の低い偏光板であった。

【0051】

比較例4

ホウ酸を含有する水溶液での処理を76で300秒とした以外は、実施例1と同様の操作を行い、膜厚12.3μmの偏光フィルムを得た。こうして得られた偏光フィルムの切断時間Tsは、10秒であった。切断温度Tsを測定するサンプルを得るために同条件で複数回試験を行ったが、ほぼ2回に1回の割合で加工中にフィルムが破断し、加工安定性に欠けていた。

【0052】

【発明の効果】

本発明によれば、膜厚が薄くて、光学特性及び光学耐久性に優れ、しかもいわゆる白抜けの少ない偏光フィルムが提供される。また本発明の方法に従えば、このような膜厚が薄くて、光学特性及び光学耐久性に優れ、しかもいわゆる白抜けの少ない偏光フィルムを容易に製造することができる。